

Anna Turkiewicz, Sławomir Falkowicz, Piotr Kapusta

Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Wpływ biocydów i neutralizatorów siarkowodoru na zmiany przepuszczalności skały zbiornikowej

Celem badań było określenie, czy i jakim stopniu mogą wystąpić zmiany przepuszczalności skały zbiornikowej w wyniku oddziaływania środków chemicznych przeznaczonych do eliminacji procesów biogennych oraz neutralizacji siarkowodoru wytworzonego w złożu, na przykładzie PMG Swarzów. Do badań laboratoryjnych wytypowano preparaty chemiczne przeznaczone do zastosowania w warunkach podziemnego magazynowania gazu, z uwzględnieniem ich oddziaływania synergicznego. Wnioski z pracy badawczej przyczynią się do optymalizacji procesu stosowania biocydów i H₂S Scavengers, a tym samym do poprawy jakości gazu ziemnego przechowywanego w szcerpanych złożach.

Effect of biocides and H₂S Scavengers on permeability changes of reservoir rocks

Paper reports impact of selected antibacterial substances on initial permeability of formation rocks. Biocides and H₂S Scavengers are using for control of hydrogen sulfide (H₂S) production by SRB very often. Selected antibacterial substances are candidates for control of H₂S in Swarzew Underground Gas Storage. Results of formation damage tests allowed us to choose the best biocides. Based of these results new product for H₂S control in UGS will be proposed. Application of efficient biocides improved the quality of stored gas.

Wstęp

Zmiany przepuszczalności skały zbiornikowej w strefie przyodwiertowej są spowodowane przez wiele czynników, z których najważniejszym jest filtracja płuczki wiertniczej do przewierczanych skał [4, 10]. Wnikanie płuczki wiertniczej lub filtratu płuczki do strefy przyodwiertowej powoduje zmniejszenie przepuszczalności skał w tej strefie. Efektywność eksploatacji złoża ropy naftowej lub gazu ziemnego w dużym stopniu zależy od stanu strefy przyodwiertowej odwiertów eksploatacyjnych.

Najważniejsze czynniki powodujące powstanie zmian w strefie przyodwiertowej to:

- międzykrystaliczne i wewnątrzkrystaliczne pęcznienie ładu zawartego w skale zbiornikowej,
- tworzenie się emulsji w przestrzeni porowej (w wysokich temp.),
- efekty kapilarne i zjawiska molekularno-powierzchniowe,
- wytrącanie nierozpuszczalnych osadów w porach, podczas zetknięcia się zasadowego filtratu z silnie zmineralizowaną wodą złożową,
- wypadanie związków smolisto-asfaltowych.

Oprócz opisanych powyżej czynników na uwagę zasługują także zjawiska o innym charakterze. Na-

leżą do nich procesy biogenne. Jednym z czynników wpływających na procesy kolmatacji skał zbiornikowych jest działalność mikroorganizmów, jak również związane z nią nagromadzenie się biomasy bakteryjnej i produktów metabolizmu drobnoustrojów. W środowisku złożowym procesom kolmatacji fizycznej oraz chemicznej często towarzyszy biologiczna kolmatacja skał zbiornikowych [3, 4, 13]. Należy zwrócić uwagę, że problematyka biologicznego blokowania skalnych przestrzeni porowych obejmuje w praktyce wiele różnych dziedzin, do których należą przede wszystkim zagadnienia przeciwdziałania skażeniom formacji wodonośnych, usuwania ścieków, wytwarzania zbiorników wodnych oraz wtórnych metod wydobycia ropy naftowej.

Na ważny dla procesów kolmatacji element, jakim jest transport komórek bakteryjnych i ich możliwości rozwoju w ośrodkach porowatych, istotny wpływ mają właściwości adhezyjne bakterii, które rozwijając się w tych warunkach wytwarzają tzw. biofilm [15] – cienką warstwę na powierzchni skał, zawierającą bakterie oraz cząstki materii nieorganicznej.

Adhezja bakteryjna zachodzi przede wszystkim przy udziale związków polisacharydowych [5, 12, 14],

wytwarzanych przez błonę komórkową (są to kwaśne polisacharydy pierwszorzędowe). Następnie tworzą się trwałe wiązania o charakterze włóknistej siateczki, łączącej komórki ze sobą oraz ułatwiającej im przylegania do podłoża (polisacharydy drugorzędowe). Siły adsorpcji bakterii do ścian porów są z reguły tak duże, że przepływające przez skałę płyny nie są w stanie ich usunąć. W rezultacie działalności drobnoustrojów, poprzez wzrost biomasy oraz nagromadzenie się metabolitów, dochodzi do kolmatacji złoża [1].

Jest dowiedzione, że drobne cząsteczki oraz bakterie występujące w wodzie złożowej mogą blokować pory, jak również tworzyć osad filtracyjny na ścianach otworu wiertniczego i szczelin perforacyjnych. Nagromadzenie w środowisku skalnym bakteryjnych produktów metabolizmu oraz biomasy często powoduje także zmiany morfologii przestrzeni porowej, a w konsekwencji – zmiany porowatości i przepuszczalności skały zbiornikowej. Stwierdzono, że rozwój bakterii jest uzależniony przede wszystkim od ilości substancji odżywczych, które znajdują się w zatłaczanej wodzie, a tylko w niewielkim stopniu zależy od początkowej ilości bakterii [3]. Maksimum rozwoju mikroorganizmów, a więc również tworzenia się biofilmu, występuje bardzo blisko otworu i prowadzi do zmniejszenia przepuszczalności skały.

Omawiając zagadnienia dotyczące procesu kolmatacji skał zbiornikowych typu porowego należałoby zwrócić uwagę także na procesy odwrotne (czyli dekolmatację – odzyskanie pierwotnej przepuszczalności skały), które w praktyce przemysłowej dotyczą procesów związanych z likwidacją uszkodzeń przepuszczalności złoża, powstałych w trakcie dowiercania złoża płuczkami sporządzonymi na bazie związków polimerowych [2, 12]. W ramach prac Instytutu Nafty i Gazu przeprowadzono badania mające na celu określenie zmian przepuszczalności skał zbiornikowych w wyniku oddziaływania płuczek polimerowych, zawierających aktywne mikroorganizmy. W oparciu o wyniki tych badań można stwierdzić, że wyselekcjonowane kultury bakteryjne rozkładają polimery płuczkowe i tym samym zmniejszają stopień uszkodzenia strefy przyodwiertowej. Można zauważyć pozytywny

wpływ procesów mikrobiologicznych, przebiegających w warunkach kontrolowanych (tj. z udziałem określonych grup bakterii), na przepuszczalność skał zbiornikowych. Parametr ten jest szczególnie ważny z punktu widzenia eksploatacji złóż węglowodorów, ponieważ decyduje o możliwościach przepływu oraz szeroko rozumianej efektywności wydobywania ropy naftowej i gazu ziemnego.

Jak wspomniano, podczas przewiercania poziomów skał zbiornikowych złóż węglowodorów, w wyniku oddziaływania na nie fazy stałej i ciekłej, pochodzącej z płuczki wiertniczej, następuje zmniejszenie przepuszczalności skał w strefie przyodwiertowej. Charakter oraz wielkość uszkodzeń ośrodka skalnego zależy głównie od właściwości fizykochemicznych płuczki wiertniczej oraz typu skały zbiornikowej i od jej składu mineralogicznego. Zmniejszenie przepuszczalności skał porowatych, zawierających minerały ilaste, następuje nie tylko w wyniku wnikania w nie fazy stałej, ale również w następstwie hydratacji (pęcznienia) i przemieszczania się minerałów ilastych. Ogólnie należy stwierdzić, że problem uszkodzeń ośrodka porowatego pojawia się często, a zjawiska tego rodzaju mogą mieć poważne konsekwencje; w skrajnych przypadkach prowadzące nawet do uznania danego poziomu perspektywicznego za nieproduktywny. Przy omawianiu procesów kolmatacji o działaniu fizykochemicznym, jak również biologicznym, należy stwierdzić, że szczególnie istotne w tej tematyce są zagadnienia związane z przepływem mediów złożowych. Ogólnie można zauważyć, że przepływ węglowodorów będzie trwał dotąd, aż energia złożowa stanie się tak mała, że nie będzie w stanie pokonać oporów przepływu skały zbiornikowej. Można stwierdzić, że na przebieg tego procesu najczęściej mają wpływ cząstki przewiercanej skały, związki nieorganiczne i organiczne zawarte w płuczkach wiertniczych lub cieczach zabiegowych, a także związki polimerowe oraz biopolimerowe. Szczególnie interesujący w ostatnich latach jest aspekt biochemiczny tych zagadnień. Procesy chemiczne i biologiczne są ze sobą powiązane, a ich rozdział często jest trudny. Zjawiska te mają charakter złożony i często w środowisku skał zbiornikowych zachodzą one równocześnie [1, 3].

Cel i zakres pracy

W latach 2007/2008 w Instytucie Nafty i Gazu w Krakowie zrealizowano pracę badawczą, której celem było określenie czy i w jakim stopniu wystąpią zmia-

ny przepuszczalności skały zbiornikowej, w wyniku oddziaływania środków chemicznych przeznaczonych do eliminacji procesów biogennych oraz neutralizacji

siarkowodoru wytworzonego w złożu, na przykładzie PMG Swarzędów. Niniejsza praca obejmowała:

1. Dobór i sporządzenie roztworów preparatów chemicznych typu biocyd-neutralizator H_2S – przeznaczonych do badań laboratoryjnych.
2. Przygotowanie materiału rdzeniowego i oznaczenie przepuszczalności początkowej rdzeni.
3. Nasączenie i inkubacja rdzeni skalnych w określonych warunkach testowych.
4. Pomiary zmian przepuszczalności po wymaganym okresie inkubacji rdzeni (3 serie pomiarowe).
5. Analiza i interpretacja danych uzyskanych z badań laboratoryjnych z użyciem rdzeni piaskowcowych oraz porównanie danych dla poszczególnych preparatów.
6. Ocena stopnia oddziaływania testowanych środków chemicznych na skałę zbiornikową oraz ich wpływu na produkcję odwiertów eksploatacyjnych.
7. Opracowanie wyników badań, w odniesieniu do zabiegów przemysłowych z zastosowaniem biocydów i neutralizatorów siarkowodoru na obiekcie PMG Swarzędów.

Materiał badawczy i metodyka badań

Materiał badawczy

Badania laboratoryjne przeprowadzono na materiale najbardziej zbliżonym do skały zbiornikowej PMG Swarzędów. Pomiary przeprowadzono na rdzeniach piaskowca, wyciętych z piaskowca Szydłowieckiego. Jest to piaskowiec barwy żółtej, średnio zwięzły, o luźnym szkieletie ziarnowym. Ziarna detrytyczne są dobrze obtoczone i dobrze wysortowane, a większość porów stanowią pory o średnicach od 100 μm do 200 μm . Spoiwo ziaren piaskowca stanowią głównie związki żelaza oraz minerały ilaste – kaolinit, minerał mieszano-pakietowy illit/smektyt oraz sporadycznie cement kwarcowy. Agregat żelazisto-ilasty pokrywa ziarna i większe skupienia w postaci mostków pomiędzy ziarnami. Regeneracyjny cement kwarcowy narasta również na powierzchniach pokrytych wcześniej związkami żelaza. Skład mineralny piaskowca przedstawia się następująco:

- kwarc (95%), kaolinit, illit, metamorficzne związki żelaza,
- frakcja ilasta $< 0,2 \mu m$ – kaolinit, illit, illit/smektyt,
- porowatość ok. 22%.

W badaniach wykorzystywano rdzenie o przepuszczalności skutecznej dla gazu, w granicach od 900 mD do 1100 mD (0,9-1,1 μm^2).

Sporządzono 65 roztworów biocydów oraz neutralizatorów H_2S , a badania obejmowały 9 typów preparatów, różniących się składem chemicznym. W celach porównawczych przeanalizowane zostały próbki kontrolne, tj. rdzenie nasączone metanolem, stanowiącym nośnik dla testowanych substancji.

W ramach serii I przebadano neutralizator HSW 82165 oraz biocyd BIOSTAT (roztwory o stężeniach od 1 do 10% obj.). Badano także łączne oddziaływanie



Fot. 1. Przykładowy rdzeń piaskowcowy użyty do badania zmian przepuszczalności

powyższych preparatów, w roztworach o łącznych stężeniach od 2 do 10% obj. Seria II obejmowała testy neutralizatorów SULFA CLEAR 8411C i SULFA CLEAR 8256, roztwory o stężeniach od 1 do 10% obj., a także testy łącznego działania ww. środków chemicznych na skałę zbiornikową (roztwory o łącznych stężeniach od 2 do 10% obj.). W serii III przebadano biocyd DODIGEN WS 180 (roztwory o stężeniach od 1 do 5% obj.), neutralizator HSW 82165 w łącznym działaniu z biocydem DODIGEN WS 180 (roztwory o stężeniach od 2 do 10% obj.) oraz neutralizator SULFA CLEAR 8256 w połączeniu z biocydem DODIGEN WS 180 (roztwory o łącznych stężeniach od 2 do 10%).

Aparatura pomiarowa

Badania laboratoryjne, w zakresie uszkodzenia przepuszczalności próbek skały zbiornikowej pod wpływem oddziaływania roztworów biocydów oraz neutralizatorów siarkowodoru, wykonano przy użyciu:

- prasy filtracyjnej HTHP (OFI USA),

- przepuszczalnościomierza firmy TEMCO do pomiarów przepuszczalności gazem.

Użyta aparatura pozwala na prowadzenie testów w następujących warunkach (nazywanych dalej symulowanymi warunkami złożowymi):

- temperatura pomiarów: do 150°C,
- symulowane ciśnienie skał nakładu: do 21 MPa,
- symulowane ciśnienie złożowe (różnicowe): do 17,5 MPa.



Fot. 2. Aparat firmy TEMCO używany w pracach doświadczalnych do pomiaru przepuszczalności rdzeni skalnych

Wszystkie pomiary przeprowadzono w symulowanych warunkach złożowych, zgodnie z procedurami pomiarowymi, które stosowane są w renomowanych laboratoriach światowych.

Wyniki i interpretacja

Zestawienie wyników badań laboratoryjnych

Jak wspomniano wcześniej, w ramach pracy wykonano trzy serie badań laboratoryjnych, które obejmowały oznaczenia zmian przepuszczalności naturalnych rdzeni piaskowcowych, w wyniku oddziaływania

Metodyka badań

Pierwszy etap badań polegał na uzyskaniu nieredukowalnego (S_{wi}) nasycenia próbek piaskowca wodą złożową i składał się z następujących punktów:

- I. Ekstrakcja próbek według obowiązujących procedur:
 - nasycenie próbki rdzenia wodą złożową (2% roztwór NaCl). Próbki skał sezonowano w 2% wodnym roztworze NaCl przez okres 5 dni,
 - uzyskanie nieredukowalnego nasycenia wodą złożową przez usunięcie, z próbki, solanki gazem (azot),
 - pomiar przepuszczalności początkowej próbki dla gazu k_0 .
- II. Symulacja procesu zatłaczania biocydu i odbioru gazu z magazynu:
 - przez rdzenie przetłaczano roztwór biocydu lub neutralizatora H_2S , przy ciśnieniu różnicowym 0,7 MPa, w temperaturze 35°C, w ilości ok. 20 objętości porowych próbki,
 - rdzenie sezonowano w roztworze testowym przez okres 60 dni w temperaturze 40°C,
 - pomiar przepuszczalności końcowej dla gazu k_{kb} , po sezonowaniu w określonym roztworze i ocena zmiany (uszkodzenia) przepuszczalności UP_B po działaniu biocydu/neutralizatora.

Utrata przepuszczalności UP , zdefiniowana jako procentowy spadek przepuszczalności początkowej próbki po filtracji do jej przestrzeni porowej cieczy wiertniczych lub zabiegowych – w tym przypadku roztworu biocydu lub neutralizatora, wyrażona jest wzorem:

$$UP = \left(1 - \frac{k_k}{k_0}\right) \cdot 100 [\%] \quad (1)$$

gdzie:

k_k – przepuszczalność końcowa skały [mD],

k_0 – przepuszczalność początkowa (nieuszkodzonej skały porowatej) [mD].

Jeżeli przepuszczalność uszkodzonej skały $k_k = 0$, to utrata przepuszczalności wynosi 100%.

preparatów chemicznych przeznaczonych do likwidacji biogenych procesów tworzenia się siarkowodoru i neutralizacji H_2S , w warunkach PMG Swarzędz. Do badanych środków chemicznych należały biocydy (substancje antybakteryjne), a także neutralizatory – zmiatacze siarkowodoru (substancje typu H_2S Sca-

vengers). Powyższe preparaty chemiczne zostały przebadane w różnych stężeniach, co umożliwiło określenie zmian i tendencji towarzyszących tym zmianom dla poszczególnych preparatów. Obliczono wartości średnie dla wykonanych pomiarów. Zostały przeprowadzone analizy prób kontrolnych z zastosowaniem nośnika (dla badanych w pracy biocydów i H₂S Scavengers), czyli metanolu. Poniżej przedstawiono przykładowe wyniki pomiarów dla wytypowanych preparatów typu biocyd-neutralizator siarkowodoru. Przedstawiono także wyniki badań zmian przepuszczalności pod wpływem synergicznego działania biocydu, w połączeniu z neutralizatorem.

Zaprezentowane poniżej tabele obrazują zmiany przepuszczalności dla dotychczas stosowanych w warunkach PMG Swarżów biocydów i neutralizatorów H₂S, jak również tych środków, które nie były dotąd stosowane. W przyszłości potencjalnie można byłoby je zastosować w celu poprawy jakości gazu i wyeliminowania pozostałości biogenego siarkowodoru w strukturze magazynowej.

W artykule omówiono wyniki pomiarów zmian przepuszczalności skał strefy przyodwiertowej, spowodowanych oddziaływaniem biocydów oraz neutralizatorów H₂S, jak również zmiany przepuszczalności, które stwierdzono w wyniku łącznego, tj. synergicznego działania w/w preparatów chemicznych. W przykładowych zestawieniach tabelarycznych (tablice 1-3) zamieszczono wyniki pomiarów zmian przepuszczalności UP_B prób piaskowca, po zadziałaniu na nie roztworami wytypowanych biocydów i neutralizatorów siarkowodoru.

W oparciu o przeprowadzone badania laboratoryjne stwierdzono zmiany początkowej przepuszczalności rdzeni k_0 we wszystkich przypadkach. Na podstawie uzyskanych danych wykonano obliczenia i oszacowano wpływ zmian przepuszczalności na wydajność odwiertów PMG. Obliczenia były oparte na kilku założeniach, które przedstawiono poniżej.

Jeżeli otworem eksploatowany jest gaz, to w stanie pseudoustalonym wydatek, z jakim będzie prowadzona eksploatacja gazu q_{gN} można przedstawić wzorem:

$$q_{gN} = \frac{(p_z^2 - p_{dr}^2) h k k_{rg} (S_{wi})}{183,64 \mu_g z T \left[\ln \left(\frac{r_e}{r_w} \right) - 0,75 + S \right]} \quad (2)$$

gdzie:

q_{gN} – wielkość wydobycia gazu [m³/min],

- m – lepkość dynamiczna płynu: wody lub gazu w warunkach złożowych [cP],
- h – miąższość pokładu eksploatowanego [m],
- p_z – średnie ciśnienie złożowe [at],
- p_{dr} – ciśnienie denne ruchowe [at],
- k – przepuszczalność absolutna złoża [mD],
- $k_{r(S)}$ – przepuszczalność względna w funkcji nasycenia,
- r_e, r_w – promień drenażu i promień otworu [m],
- z – współczynnik ściśliwości gazu,
- T – temperatura złożowa [K],
- S – skin.

W przypadku uszkodzenia przepuszczalności strefy przyodwiertowej produkcja otworu spadnie do wartości q_d , a iloraz tych wartości (tzw. FE – Flow Efficiency) można przedstawić w postaci:

$$FE = q_d / q_{gN} = \frac{\ln \left(\frac{r_e}{r_w} \right) - 0,75}{\left[\ln \left(\frac{r_e}{r_w} \right) - 0,75 + S \right]} \quad (3)$$

Typowy promień drenażu r_e najczęściej mieści się w przedziale 200-400 metrów, więc wyrażenie (3) można przedstawić w postaci:

$$q_d / q_{gN} = \frac{7}{[7 + S]} \quad (4)$$

Potrzebną do obliczeń wielkość S (skin factor) obliczono według formuły (4):

$$S = \left(\frac{k_0}{k_{kb}} - 1 \right) \cdot \ln \frac{r_d}{r_w} \quad (5)$$

gdzie:

- r_d – promień uszkodzenia strefy przyodwiertowej [m],
- r_w – promień otworu eksploatacyjnego [m].

W praktyce eksploatacyjnej PMG Swarżów roztwory biocydu lub neutralizatora podawane są do otworów najczęściej w zatłaczanym gazie i w związku z tym trudno z wystarczającą pewnością określić zasięg tak podanego środka chemicznego. W warunkach laboratoryjnych INiG w Krakowie nie ma technicznych możliwości symulowania wiernie tego procesu.

Jak wspomniano powyżej, roztwór biocydu/neutralizatora był zatłaczany do rdzenników w prasie filtracyjnej, co symuluje klasyczny zabieg zatłaczania na chłonność. Na podstawie dostarczonych danych zło-

Tablica 1. Wyniki badań zmian przepuszczalności piaskowca pod wpływem roztworów neutralizatora siarkowodoru – seria I/01

Nr próbki	Stężenie neutralizatora	Przepuszczalność początkowa k_0 [mD]	Przepuszczalność końcowa po zast. roztworu k_{0s} [mD]	Utrata przepuszczalności po zast. roztworu UP_B [%]	FE	Skin
1.	1% HSW 82165	1203	1202	0,1	1,00	0,00
2.	2% HSW 82165	890	878	1,3	0,99	0,04
3.	3% HSW 82165	1220	1190	2,5	0,99	0,07
4.	4% HSW 82165	1100	1058	3,8	0,98	0,11
5.	5% HSW 82165	878	802	8,7	0,96	0,26
6.	6% HSW 82165	1140	1002	12,1	0,95	0,37
7.	7% HSW 82165	1190	1028	13,6	0,94	0,43
8.	8% HSW 82165	1430	1176	17,8	0,92	0,58
9.	9% HSW 82165	1520	1189	21,8	0,90	0,75
10.	10% HSW 82165	1536	1167	24,0	0,89	0,86
Wartość średnia dla serii I/01				10,57	0,95	0,35

Tablica 2. Wyniki badań zmian przepuszczalności piaskowca pod wpływem roztworów biocydu – seria I/02

Nr próbki	Stężenie biocydu	Przepuszczalność początkowa k_0 [mD]	Przepuszczalność końcowa po zast. roztworu k_{0s} [mD]	Utrata przepuszczalności po zast. roztworu UP_B [%]	FE	Skin
11.	1% BIOSTAT	1220	1005	17,6	0,92	0,58
12.	2% BIOSTAT	808	684	15,3	0,93	0,49
13.	3% BIOSTAT	1440	1221	15,2	0,94	0,49
14.	4% BIOSTAT	1120	982	12,3	0,95	0,38
15.	5% BIOSTAT	1200	1129	5,9	0,98	0,17
16.	6% BIOSTAT	1050	1045	0,5	1,00	0,01
17.	7% BIOSTAT	1244	1250	-0,5	1,00	-0,01
18.	8% BIOSTAT	1110	1162	-4,7	1,02	-0,12
19.	9% BIOSTAT	980	1038	-5,9	1,02	-0,15
20.	10% BIOSTAT	1047	1119	-6,9	1,03	-0,17
Wartość średnia dla serii I/02				4,88	0,98	0,17

Tablica 3. Wyniki badań zmian przepuszczalności piaskowca pod wpływem roztworów neutralizatora siarkowodoru i biocydu – seria I/03

Nr próbki	Stężenie neutralizatora i biocydu	Przepuszczalność początkowa k_0 [mD]	Przepuszczalność końcowa po zast. roztworu k_{0s} [mD]	Utrata przepuszczalności po zast. roztworu UP_B [%]	FE	Skin
21.	1% HSW 82165 + 1% BIOSTAT	1087	1020	6,2	0,98	0,18
22.	2% HSW 82165 + 2% BIOSTAT	1060	1001	5,6	0,98	0,16
23.	3% HSW 82165 + 3% BIOSTAT	975	989	-1,4	1,01	-0,04
24.	4% HSW 82165 + 4% BIOSTAT	1150	1229	-6,9	1,03	-0,17
25.	5% HSW 82165 + 5% BIOSTAT	1090	1196	-9,7	1,04	-0,24
Wartość średnia dla serii I/03				-1,24	1,01	-0,02

zowych, takich jak miąższość interwału i porowatość oraz używanych w zabiegu ilości stosowanych roztworów, zasięg strefy uszkodzenia do obliczeń przyjęto

na poziomie 1,2 metra. Wielkość skin efektu i co za tym idzie wielkość FE przedstawiono w zestawieniach tabelarycznych 1-3.

Interpretacja danych uzyskanych z badań laboratoryjnych oraz porównanie danych dla poszczególnych preparatów

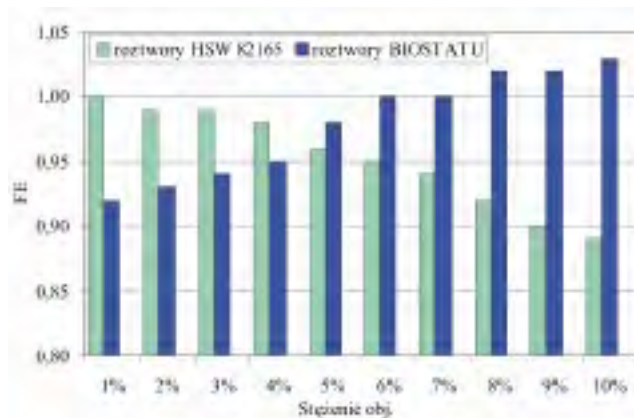
Seria I

Seria obejmowała analizy zmian przepuszczalności rdzeni spowodowanych działaniem roztworów neutralizatora HSW 82165, BIOSTATU, jak również łącznego oddziaływania dwóch środków: HSW 82165 i BIOSTATU. Wyniki badań ujęte w tablicy 1, dotyczące neutralizatora HSW 82165, wykazały brak wpływu roztworów 1-4%-owych na efektywność eksploatacji – wartość FE wahała się w granicach 0,98-1,00. W pozostałych roztworach, o stężeniach powyżej 4%, wartość uszkodzenia przepuszczalności materiału skalnego uległa zwiększeniu wraz ze wzrostem stężenia preparatu i wynosiła od 8,7 do 24,0%. Jednocześnie obliczony wskaźnik efektywności przepływu FE dla danych warunków wynosił odpowiednio od 0,96 do 0,89. Tak więc w przypadku użycia HSW 82165, w stężeniu od 5 do 10% obj., maksymalne możliwe obniżenie efektywności eksploatacji gazu może wynosić średnio ok. 7% (wartość FE ok. 0,93). Jest to wartość niewielka, jednakże przy wzrastających stężeniach preparatu należy spodziewać się dalszego obniżenia wartości FE.

W następnym zestawieniu tabelarycznym (tablica 2) zostały ujęte wyniki badań biocydu BIOSTAT. Wartość średnia uszkodzenia przepuszczalności dla wszystkich badanych prób wynosiła 4,88%, natomiast wskaźnik FE osiągnął wartość 0,98 (która mieści się w granicach wartości świadczących o braku istotnego wpływu testowanego preparatu na przepuszczalność skały). Analizując uzyskane wyniki oznaczeń należy jednak zauważyć, że wraz ze wzrostem stężenia biocydu następuje pewien wzrost wartości FE. Wyniki te sugerują, że użycie badanego biocydu w wyższych stężeniach nie powoduje niekorzystnych zmian w środowisku skały zbiornikowej. I tak, w przedziale stężeń (w granicach od 1 do 4% obj.) uzyskane wartości utraty przepuszczalności skały wynosiły odpowiednio od ok. 17 do ok. 12%, przy czym wartość FE kształtowała się w granicach od 0,92 do 0,95. Rezultaty te świadczą o tym, że w ww. zakresie stężeń maksymalne obniżenie efektywności eksploatacji może w skrajnym przypadku wynosić od 5 do 8%. Są to wartości niewielkie i w praktyce przemysłowej nie powinny sprawiać widocznego ekonomicznie problemu.

W przypadku wyższych stężeń (powyżej 7% obj.) nie obserwuje się żadnych niepożądanych zmian, a nawet można zauważyć pewną poprawę przepuszczalności badanych próbek skały zbiornikowej. Obserwowany efekt jest najprawdopodobniej związany z korzystnymi, powierzchniowo-czynnymi właściwościami biocydu BIOSTAT, który w porównaniu z innymi środkami chemicznymi zdecydowanie pozytywnie oddziaływał na skałę zbiornikową, nawet przy zastosowaniu go w stosunkowo wysokich stężeniach.

Poniżej przedstawiono graficznie zmiany wskaźnika efektywności przepływu (FE), na podstawie danych uzyskanych w serii I (rysunek 1).



Rys. 1. Wyniki zmian efektywności przepływu (FE) pod wpływem działania na skałę zbiornikową neutralizatora siarkowodoru HSW 82165 i biocydu BIOSTAT

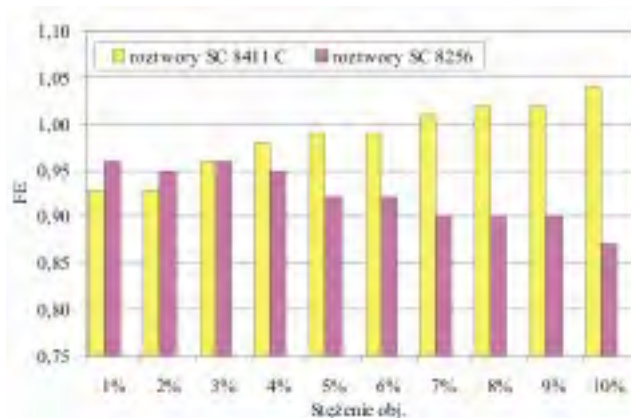
Kolejne zestawienie tabelaryczne (tablica 3) ilustruje łączne działanie neutralizatora HSW 82165 oraz biocydu BIOSTAT. Obliczona wartość średnia zmian przepuszczalności dla wszystkich testowanych roztworów o zróżnicowanych stężeniach wynosi -1,24%, co świadczy o korzystnym synergicznym wpływie badanych preparatów na skałę zbiornikową. Średnia wartość FE jest zbliżona do 1,00, co sugeruje brak utraty przepuszczalności materiału skalnego. W tej serii analitycznej zaznaczyła się nawet tendencja świadcząca o stopniowej poprawie przepuszczalności wraz ze wzrostem stężeń dwóch analizowanych środków chemicznych, za co odpowiedzialny jest biocyd (jak wskazują wyniki badań). Generalnie należy stwierdzić, że synergiczne działanie

biocydu BIOSTAT oraz neutralizatora HSW 82165 było bardziej korzystne dla właściwości filtracyjnych skały zbiornikowej niż użycie samego biocydu. Wniosek ten jest interesujący, ponieważ działanie synergiczne tych dwóch preparatów było tak silne, że nastąpiła poprawa przepuszczalności dzięki użyciu BIOSTATU, pomimo że sam neutralizator H₂S przy wysokich stężeniach powoduje obniżenie wartości FE.

Seria II

Seria II obejmuje analizy nowego preparatu – neutralizatora SULFA CLEAR 8411 C, SULFA CLEAR 8256 oraz SULFA CLEAR 8256, w działaniu synergicznym z biocydem BIOSTAT, ujęte w tablicach 4-6. Analizując wyniki badań neutralizatora SC 8411 C, należy zwrócić uwagę, że wartość średnia zmian przepuszczalności dla wszystkich próbek o różnicowanych stężeniach wynosiła ok. 2,8%, a wartość średnia efektywności eksploatacji FE wynosiła 0,99. Wartości te można klasyfikować jako nieistotne dla przebiegu eksploatacji gazu. W ramach kolejnej serii pomiarów na uwagę zasługują wyniki zmian przepuszczalności pod wpływem roztworów 1-2% obj., które spowodowały ok. 15-16%-owe uszkodzenie przepuszczalności, przy czym wartość FE wynosiła 0,93. Powyższe wyniki świadczą o tym, że w skrajnych warunkach obniżenie efektywności przepływu gazu może wynosić maksymalnie 7%. W pozostałych próbkach, wraz ze wzrostem stężenia neutralizatora SULFA CLEAR 8411 C nastąpiło zmniejszenie niekorzystnego efektu, a przy najwyższych stężeniach miała miejsce nawet niewielka poprawa przepuszczalności materiału skalnego. Efekt ten jest szczególnie widoczny w stężeniu 10% obj., przy którym wartość UP_B wynosiła -12%.

W następnej serii pomiarów zastosowano neutralizator siarkowodoru SULFA CLEAR 8256. W tym przypadku zaobserwowano odwrotną tendencję, ponieważ ze wzrostem stężenia preparatu nastąpił stopniowy wzrost uszkodzenia przepuszczalności badanych rdzeni; od wartości UP_B w granicach ok. 10%, do wartości 28%. Wartość średnia uszkodzenia przepuszczalności wynosi ok. 18%, a obliczony średni wskaźnik FE dla tej serii wynosi 0,92. Oznacza to, że maksymalna utrata przepuszczalności skały zbiornikowej w skrajnych warunkach może osiągnąć wartość 8%, jednakże w praktyce przemysłowej efekt ten może być dużo mniejszy i nie powinien w sposób istotny wpływać na eksploatację. Omawiane wyniki serii drugiej poniżej zostały przedstawione w formie graficznej (rysunek 2).



Rys. 2. Wyniki zmian efektywności przepływu (FE) pod wpływem działania neutralizatorów siarkowodoru SULFA CLEAR 8411 C i SULFA CLEAR 8256 na skałę zbiornikową

Następna seria pomiarów dotyczyła łącznego działania SC 8256 i BIOSTATU. Wszystkie badane próbki wykazały utratę przepuszczalności w granicach ok. 24-28%. Wartość średnia utraty przepuszczalności wynosiła ok. 26%, a średni wskaźnik FE wynosił 0,88. Można zauważyć, że w tym przypadku zmiana przepuszczalności była większa niż w poprzedniej serii. W ekstremalnych warunkach obniżenie efektywności eksploatacji gazu mogłoby wynosić do 12%. W praktyce nie jest to wartość wysoka, nie mniej jednak, w porównaniu z innymi testowanymi preparatami, łączne działanie ww. biocydu i neutralizatora H₂S w tym przypadku jest niekorzystne dla skały zbiornikowej. Należy zwrócić uwagę, że w omawianej serii analitycznej w znaczący sposób przeważało działanie preparatu SC 8256 (ponieważ, jak wykazały badania laboratoryjne, sam BIOSTAT nie powodował efektu utraty przepuszczalności ośrodka skalnego).

Seria III

Omawiając trzecią serię analityczną, dotyczącą wpływu biocydu DODIGEN WS 180 na przepuszczalność skały zbiornikowej, należy stwierdzić, że wszystkie uzyskane wyniki badań wskazują na pewną utratę przepuszczalności. Była ona niewielka w przypadku niskich stężeń, a następnie wzrastała wraz ze wzrostem stężenia biocydu. Zakres uzyskanych wartości UP_B wynosił od ok. 9% do ok. 29%, przy czym wartość średnia wynosiła ok. 21%. Ta seria oznaczeń wykazała wyższy stopień utraty przepuszczalności, w porównaniu z poprzednim przebadanym preparatem antybakteryjnym o nazwie BIOSTAT. Wpływ biocydu DODIGEN WS 180 na efektywność eksploatacji gazu w odzwierciedla współczynnik FE, który w tej serii

wynosił ok. 0,9, natomiast średnia wartość SKIN wynosiła 0,84.

W dalszej części pracy zestawiono wyniki oznaczeń zmian przepuszczalności pod wpływem łącznego oddziaływania neutralizatora HSW 82165 oraz DODIGENU WS 180. Otrzymane wyniki wskazują na utratę przepuszczalności prób rdzeni w granicach od ok. 14% do ok. 29%, przy czym wystąpiły niewielkie wahania wartości parametru UP_B . Ogólnie jednak można stwierdzić, że wraz ze wzrostem stężeń ww. preparatów następuje zmniejszenie utraty przepuszczalności skały zbiornikowej. Uzyskana wartość średnia UP_B wynosiła ok. 22%, a FE – 0,9. Są to wartości niższe niż wartości dotyczące synergicznego działania neutralizatora SC 8256 i BIOSTATU.

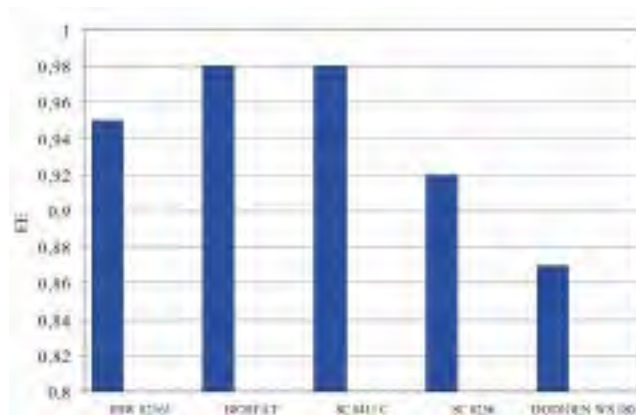
Kolejna seria analiz dotyczyła łącznego oddziaływania na skałę zbiornikową neutralizatora siarkowodoru SULFA CLEAR 8256 oraz DODIGENU WS 180. W tym przypadku można zauważyć stopniowy wzrost utraty przepuszczalności, od ok. 14 do 39%. Wskaźnik FE dla tej serii wynosił w granicach od 0,86 do 0,94, natomiast wartości średnie UP_B w tym przypadku wynosiły ok. 6%, a FE – 0,88. W omawianej serii oznaczeń stwierdzono najwyższy spośród przeanalizowanych prób stopień utraty przepuszczalności badanej skały zbiornikowej.

W ramach pracy wykonano także pomiary prób kontrolnych. Średnia utrata przepuszczalności dla rdzeni piaskowcowych użytych do badań laboratoryjnych wynosiła -0,35%, a obliczony średni wskaźnik FE był równy 1,00. Powyższe wyniki świadczą o braku istotnych zmian przepuszczalności materiału skalnego w przypadku stosowania samego nośnika (tj. metanolu, w którym rozpuszczane są preparaty chemiczne – biocydy oraz neutralizatory siarkowodoru).

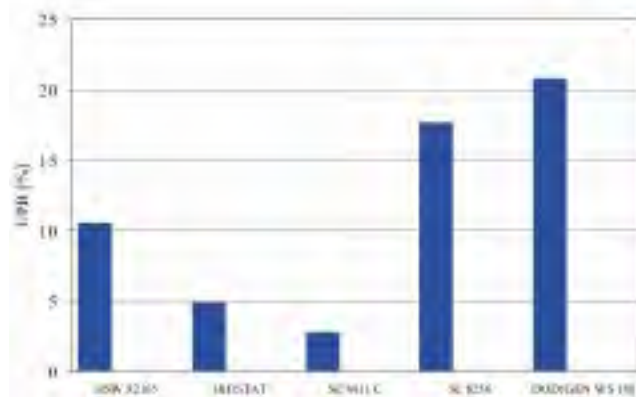
Obok postaci graficznej przedstawiono średnie wartości efektywności przepływu dla wszystkich badanych preparatów, a także uśrednione wartości uszkodzeń przepuszczalności skały zbiornikowej (rysunki 3, 4).

Ocena stopnia oddziaływania badanych środków chemicznych na skałę zbiornikową i ich wpływu na produkcję odwiertów eksploatacyjnych

Poniżej przedstawiono próbę oszacowania wpływu badanych roztworów na produktywność odwiertów eksploatacyjnych. Jak już wcześniej wspomniano, badania były podzielone na trzy serie pomiarowe, co związane było ze składem sporządzonych roztworów



Rys. 3. Wartości średnie efektywności przepływu (FE) działania neutralizatorów siarkowodoru HSW 82165, SC 8411 C, SC 8256 oraz biocydów BIOSTAT i DODIGEN WS 180 na skałę zbiornikową



Rys. 4. Wartości średnie uszkodzeń przepuszczalności UP_B pod wpływem działania neutralizatorów siarkowodoru HSW 82165, SC 8411 C, SC 8256 oraz biocydów BIOSTAT i DODIGEN WS 180 na skałę zbiornikową

biocydów oraz neutralizatorów H_2S . Dla każdej serii obliczono i uśredniono wyniki oznaczeń, i w oparciu o uzyskane dane przeprowadzono zbiorczą analizę oraz interpretację rezultatów omawianej pracy badawczej.

Ogólnie można stwierdzić, że wyniki pomiarów najczęściej wskazują na spadek przepuszczalności materiału skalnego, jednak w niektórych przypadkach odnotowano odwrotny (korzystny) efekt, w postaci wzrostu przepuszczalności badanych próbek. Większość testowanych biocydów i neutralizatorów w niewielkim stopniu uszkadza przepuszczalność badanych prób rdzeni – wartości te zamykają się w przedziale od -1,27% do 28%, natomiast wartości skrajne wynoszą od -12% do 39%.

Zjawisko uszkodzenia przepuszczalności można tłumaczyć pęcznieniem minerałów ilastych zawartych w piaskowcach, pod wpływem działania biocydów oraz neutralizatorów H_2S . Biocydy i neutralizatory siarko-

wodoru wykazały się gorszymi od zastosowanej solanki zdolnościami inhibitowania ilów. Oszacowany wpływ tego uszkodzenia na produktywność odwiertu jest jednak stosunkowo niewielki (tabl. 1-3, kolumna 6 i 7). Jak wspomniano wcześniej, nie będzie to miało większego wpływu na zdolności produktywne odwiertów PMG. Przeprowadzone badania wykazały, że maksymalny spadek produktywności odwiertu zanotowano na poziomie 20%, czego przykładem jest użyty w najwyższym stężeniu biocyd wraz z neutralizatorem (seria nr III), gdzie $FE = 0,8$. Należy nadmienić, że dwa badane środki chemiczne, w przypadku których uzyskano najwyższe wyniki, nie były stosowane w PMG Swarzów w postaci łącznej. Jedynie w początkowej fazie wdrożeń technologii INiG zatłoczono bardzo zbliżony pod względem chemicznym produkt DODIGEN WS 180-2, w niskim stężeniu, tj. w granicach 1-2% obj. Jak wykazały badania laboratoryjne, roztwory biocydu mieszczące się w tym zakresie stężeń nie powodują żadnych zagrożeń dla skał strefy przyodwiertowej.

Analizując wyniki uzyskane ze wszystkich oznaczeń należy stwierdzić, że wielkość wyliczonego SKINU zamyka się w przedziale od -0,29 do 1,76, co w konsekwencji daje niewielkie spadki produktywności odwiertu. Wielkość FE wyliczono na poziomie od 1 (czyli nie ma zmian) do 0,8 w przypadku serii III/03. Należy również zaznaczyć, że większość obliczonych wartości FE kształtuje się w granicach ok. 0,98-1,00, tak więc

efektywność przepływu dla gazu w tych przypadkach nie ulega zmianie pod wpływem stosowanych lub proponowanych środków chemicznych.

Badania laboratoryjne, ze względów technicznych, przeprowadzono symulując proces zatłaczania biocydu na chłonność. W ten sposób częściowo podmieniano solankę (w warunkach złożowych jest to tzw. woda nieredukowalna S_{wi}), na roztwór biocydu lub neutralizatora H_2S w przestrzeni porowej piaskowca, w dużo większym stopniu niż ma to miejsce w rzeczywistości. Biocyd lub neutralizator praktycznie w całości wypełniał otwartą przestrzeń porową piaskowca. Tak więc pomierzone wielkości uszkodzeń przepuszczalności skały osiągnęły największe możliwe wartości.

Jak wskazują prace badawcze, nie we wszystkich badanych próbkach zaobserwowano utratę przepuszczalności rdzeni piaskowcowych. Niektóre wyniki analiz świadczą o korzystnym wpływie stosowanych preparatów na przepuszczalność skały zbiornikowej. Zjawisko to jest najprawdopodobniej związane z określonymi właściwościami, tj. powierzchniowo-czynnym charakterem chemicznym danego biocydu lub neutralizatora i korzystnym, synergicznym działaniem dwóch testowanych preparatów w tym zakresie. Powyższe konkluzje pozwalają stwierdzić, iż zastosowane biocydy oraz neutralizatory H_2S nie spowodują znaczącego „ekonomicznie” uszkodzenia przepuszczalności skał strefy przyodwiertowej w otworach PMG Swarzów.

Opracowanie wyników badań w odniesieniu do zabiegów przemysłowych z zastosowaniem biocydów i neutralizatorów H_2S na obiekcie PMG Swarzów

Procesy o podłożu mikrobiologicznym dotyczą różnych dziedzin przemysłu, w tym również przemysłu naftowego. Bakterie, które wykorzystują związki siarkowe stanowią dość rozpowszechnioną grupę drobnoustrojów „związanych” z poszukiwaniem, wydobywaniem oraz magazynowaniem węglowodorów. Problemy tego rodzaju pojawiają się w wielu złożach na świecie, a walka z zagrożeniami mikrobiologicznymi nie zawsze daje szybkie i spektakularne rezultaty. Problemy te są w wielu przypadkach dość trudne do rozwiązania, i jak dotąd w literaturze nie ma sprawdzonych i radykalnych sposobów, aby całkowicie wyeliminować wpływ mikroorganizmów na złożę (co w zasadzie w 100% nie jest możliwe, ponadto pociągałoby za sobą zbyt duże koszty i niewymierne zagrożenie dla środowiska). Jest natomiast możliwe znaczne ograniczenie oraz kontrolowanie tych procesów, co w efekcie powinno prowadzić

do zminimalizowania niekorzystnych zjawisk i utrzymania stężenia H_2S w gazie na niskim, dopuszczalnym poziomie.

Jak wiadomo, wytwarzanie siarkowodoru przez bakterie SRB w warunkach podziemnego magazynowania gazu jest czynnikiem szczególnie niekorzystnym ze względów ekonomicznych i w dużym stopniu utrudnia prawidłową eksploatację, obniżając jakość magazynowanego surowca energetycznego. W początkowym stadium pracy PMG Swarzów procesy te nie stwarzały realnego zagrożenia, jednak w miarę dalszej eksploatacji, w kolejnych cyklach eksploatacyjnych (począwszy od 10. cyklu pracy magazynu) zaistniała potrzeba, aby zastosować określone środki prewencyjne, zmierzające do ograniczenia niekorzystnych procesów biogenych, a także towarzyszących im procesów chemicznych, w środowisku złożowym podziemnych

zbiorników gazu. Poniżej scharakteryzowano efekty działania poszczególnych preparatów w warunkach PMG Swarzów.

Biocyd DODIGEN WS 180

Preparaty z grupy DODIGENÓW były stosowane w początkowej fazie zabiegów ograniczania procesów biologicznego powstawania siarkowodoru w PMG, w kilku kolejnych cyklach w latach 90. Efekty działania tych preparatów były bardzo korzystne, jednak ich działanie nie było aż tak długotrwałe, aby utrzymać niską zawartość H₂S przez następnych kilkanaście lat. W związku z tym pojawiła się konieczność zmiany dotychczas stosowanych środków oraz udoskonalenia technologii. W wyniku wielostronnych badań laboratoryjnych wytypowano inny efektywny preparat (różniący się budową chemiczną), w celu zastosowania go na skalę przemysłową na obiekcie PMG Swarzów.

Biocydy z omawianej grupy preparatów antybakteryjnych, w tym badany w ramach niniejszej pracy biocyd DODIGEN WS 180, reprezentują pod względem chemicznym grupę amin czwartorzędowych.

Biocyd BIOSTAT

Biocyd BIOSTAT był stosowany przez kilka cykli eksploatacyjnych z bardzo dobrym efektem. Badania laboratoryjne potwierdziły jego dostatecznie silne własności antybakteryjne w likwidacji bakterii SRB, jak również dodatkowe własności w zakresie neutralizacji wytworzonego wcześniej siarkowodoru. Ponadto, jak wykazały badania, biocyd ten wykazuje również korzystne działanie na skałę zbiornikową.

Wyniki badań przeprowadzonych w INiG, działania tego biocydu, wykazały jego bardzo wysoką skuteczność w odniesieniu do bakterii aerobowych oraz anaerobowych, które wyizolowano ze środowiska złożowego. Produkt ten wykazał najwyższą aktywność biobójczą, w porównaniu z innymi testowanymi preparatami o zbliżonych właściwościach. Metodę oceny skuteczności działania biocydu przedstawiono w zgłoszeniu patentowym INiG nr P. 347 674 oraz w formie publikacji [8, 9]. Sposób zastosowania ww. produktu biobójcze-

go w warunkach podziemnego magazynowania gazu został szczegółowo opisany w patencie nr P. 186 202. Składnikiem czynnym omawianego biocydu BIOSTAT jest symtriazyna.

Neutralizator siarkowodoru HSW 82165

Aby wzmocnić działanie biocydu w warunkach podziemnego magazynowania gazu wprowadzono następną modyfikację w prowadzonych zabiegach przemysłowych na obiekcie PMG Swarzów, polegającą na zastosowaniu neutralizatora siarkowodoru (H₂S Scavenger).

W tym celu przebadano pod względem mikrobiologicznym i chemicznym kilka preparatów oraz wytypowano najbardziej efektywny neutralizator H₂S firmy BAKER PETROLITE, o nazwie handlowej HSW 82165. Preparat ten był stosowany również do powierzchniowego odsiarczania gazu ziemnego, wydobywanego z PMG Swarzów. Aby w przyszłości uniknąć negatywnych efektów w przypadku zastosowania różnych preparatów chemicznych w połączeniu (interakcji) oraz aby zdobyć wiedzę na temat ich współdziałania, w ramach niniejszej pracy przeprowadzono kilka serii oznaczeń, obejmujących wpływ ww. preparatów w postaci połączonej w jednym roztworze, na zmiany przepuszczalności kolektora skalnego.

Neutralizatory SULFA CLEAR 8256 i 8411 C

Seria II badań laboratoryjnych wykonanych w ramach niniejszej pracy obejmowała analizy nowych preparatów – neutralizatorów SULFA CLEAR 8411 C i SULFA CLEAR 8256. Przeprowadzono również badania preparatu SULFA CLEAR 8256 w działaniu synergicznym z biocydem BIOSTAT.

W serii III przeanalizowano neutralizator SC 8256 i biocyd DODIGEN WS 180, pod kątem ich wpływu na zmiany przepuszczalności skały zbiornikowej. Powyższe środki chemiczne przetestowano jako nowe preparaty proponowane do zastosowania na obiekcie PMG Swarzów, w celu likwidacji pozostałości biogenego H₂S w strukturze magazynowej lub ich ewentualnego zastosowania w powierzchniowym odsiarczaniu gazu ziemnego.

Podsumowanie

Należy podkreślić, że proces usuwania biogenego siarkowodoru, który przez okres wielu lat gromadził

się w strukturze PMG w początkowych cyklach eksploatacyjnych, jest procesem skomplikowanym i dość

trudnym w realizacji. Wymaga on wielu innowacyjnych rozwiązań – zarówno od autorów powyższych metod, jak również ze strony Zleceniodawców, którzy decydują o technicznych aspektach zabiegów przemysłowych z zastosowaniem biocydów i neutralizatorów siarkowodoru (H_2S Scavengers) w warunkach podziemnych magazynów gazu, wytworzonych w szcerpanych złożach. Procesy te dotyczą nie tylko PMG Swarzów, ale i pozostałych krajowych obiektów magazynowania gazu [8, 9, 11, 16]. Problemy biologicznego skażenia tego typu obiektów są również spotykane w innych krajach [6, 7] i zaznaczają się szczególnie po okresie długoletniej eksploatacji. Prace badawcze dotyczące eliminacji

biogenego siarkowodoru bezpośrednio w złożu oraz wdrażane technologie należą do działań o charakterze nowatorskim i, jak wspomniano wcześniej, wymagają ciągłych udoskonaleń i modyfikacji.

Niniejsza praca powinna przyczynić się do poszerzenia wiedzy na temat wpływu stosowanych w warunkach PMG (lub proponowanych do zastosowania) środków chemicznych przeznaczonych do eliminacji siarkowodoru na skałę zbiornikową, a tym samym także, pośrednio, na przebieg eksploatacji podziemnego magazynu gazu. Informacje pochodzące z badań laboratoryjnych powinny być w przyszłości pomocne przy optymalizacji ww. zabiegów przemysłowych.

Wnioski końcowe

1. Opracowana i zastosowana metodyka badawcza umożliwiła dokonanie oceny wpływu biocydów i neutralizatorów siarkowodoru na przepuszczalność skały zbiornikowej, w odniesieniu do warunków Podziemnego Magazynu Gazu w Swarzowie.
2. Na podstawie przeprowadzonych badań laboratoryjnych można zauważyć, że spośród testowanych preparatów najbardziej korzystny wpływ na przepuszczalność skały zbiornikowej odnotowano w przypadku biocydu BIOSTAT, natomiast najmniej korzystne było oddziaływanie neutralizatora siarkowodoru SC 8256 w połączeniu biocydem DO-DIGEN WS 180. Niekorzystny efekt zaznaczył się jednak tylko w próbkach o najwyższych stężeniach ww. preparatów, w których maksymalny stwierdzony spadek produktywności odwiertu zanotowano na poziomie 20% (wartość FE = 0,8). W próbkach o stężeniach poniżej 5% obj. wartość wskaźnika FE mieściła się w granicach od 0,96 do 0,87, co świadczy o niewielkich potencjalnych zmianach efektywności przepływu w przypadku zastosowania tego typu roztworów.
3. Ogólnie można stwierdzić, że wyniki pomiarów najczęściej wykazały obniżenie przepuszczalności badanych próbek skalnych, jednak większość przetestowanych preparatów (biocydów oraz neutralizatorów H_2S) tylko w minimalnym stopniu uszkadza przepuszczalność rdzeni piaskowcowych.
4. Zjawisko nieznacznego uszkodzenia przepuszczalności można najprawdopodobniej tłumaczyć pęcznieniem minerałów ilastych, zawartych w piaskowcach, pod wpływem działania biocydów oraz neutralizatorów H_2S . Niektóre badane preparaty wykazały się gorszymi od zastosowanej solanki zdolnościami inhibowania ilów. Oszacowany wpływ tego uszkodzenia na produktywność odwiertów jest jednak stosunkowo niewielki i nie będzie miał znacznego wpływu na zdolności produktywne odwiertów.
5. Wielkości wyliczonych wartości SKIN zamykają się w przedziale od -0,29 do 1,76, co w konsekwencji daje nieznaczne, a w niektórych przypadkach minimalne spadki produktywności odwiertów. Dla większości pomiarów wyliczone wielkości FE wynoszą ok. 1 (tj. brak zmian), natomiast najniższa wartość FE wynosi 0,8. Należy zaznaczyć, że w większości próbek, dla których obliczone wartości FE kształtują się w granicach ok. 0,98-1,00, efektywność przepływu dla gazu nie ulega zmianie pod wpływem stosowanych lub proponowanych do zastosowania środków chemicznych.
6. W tych próbkach, w których zaobserwowano korzystny wpływ stosowanych preparatów chemicznych (np. biocydu BIOSTAT) na przepuszczalność skały zbiornikowej, zjawisko to jest prawdopodobnie związane z powierzchniowo-czynnym charakterem chemicznym danego preparatu, jak również z korzystnym, synergicznym działaniem dwóch testowanych preparatów w tym zakresie.
7. Powyższe konkluzje pozwalają stwierdzić, iż zastosowane biocydy oraz neutralizatory siarkowodoru są bezpieczne dla złoża i nie spowodują znaczącego „ekonomicznie” uszkodzenia przepuszczalności skał strefy przyodwiertowej w otworach PMG Swarzów.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Józef Raczkowski

Literatura

- [1] Baveye P., et al.: *Environmental impact and mechanisms of the biological clogging of saturated soils and aquifer materials*. New York, USA, Cornell University, Ithaca, Apr. 1997.
- [2] Beihoffer T.W., et al.: *Cationic polymer drilling fluid can sometimes replace oil – based mud*. Oil and Gas Journ., 16, 1992.
- [3] Cusack F., Brown D.R., Costerton J.W., Clementz D.M.: *Field and laboratory studies of microbial/fires plugging of water injection wells: mechanism, diagnosis, and removal*. Journ. of Petrol. Sci. and Engin., 1, 1987.
- [4] Falkowicz S., Kapusta P.: *Biological control of formation damage*. Louisiana, USA, SPE Int. Symp. and Exhibit., nr 73792, 2002.
- [5] Lappan R.E., Fogler H.S.: *Effect of bacterial polysaccharide production on formation damage*. Soc. of Petrol. Engin., May, 1992.
- [6] Maurer O.: *Etude de la distribution des especes soufrees et de la formation de l'hydrogene sulfure dans les stockages de gaz naturel en aquifere*. France, Ecole Nationale Des Ponts Et Chaussees, 1992.
- [7] Mc Govern-Traa, et al.: *Sulphate-reducing bacteria in live reservoir core and drilling muds*. World Expro 1996.
- [8] Niewiadomska A., Turkiewicz A.: *Sposób przeciwdziałania procesom powstawania biogenego H₂S w warunkach podziemnego magazynowania gazu ziemnego*. Patent nr 186202, 2003.
- [9] Niewiadomska A.: *Badania procesów mikrobiologicznych w PMG Swarzędów i metody zapobiegania powstawaniu biologicznego H₂S*. Nafta-Gaz nr 11, 1994.
- [10] Raczkowski J.: *Technologia płuczek wiertniczych*. Katowice, Wyd. Śląsk 1981.
- [11] Raczkowski J., Turkiewicz A., Kapusta P.: *Elimination of Biogenic Hydrogen Sulfide in Underground Gas Storage: A Case Study*. Houston, Texas, USA, SPE ATCE, nr 89906, 2004.
- [12] Sarkar A.K., et al.: *Transport of bacteria in porous media*. Biotechnol. and Bioengin., 44, 489-497, 1994.
- [13] Smith G.A., et al.: *Effects of oil and gas well – drilling fluids on the biomass and community structure of microbiota that colonize sands in running sea water*. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 11(1), 17-23, 1982.
- [14] Spark I., et al.: *Effects of microbes on deeply buried hydrocarbon reservoirs*. Clay Minerals, 35: 5-12, 2000.
- [15] Stewart T.L., Fogler H.S.: *Biomass plug development and propagation in porous media*. Biotechnol. Bioeng., 5, 353-363, 2001.
- [16] Turkiewicz A.: *Zagrożenia mikrobiologiczne w środowisku złożowym podziemnych magazynów gazu*. III Konf. Nauk. Politechniki Łódzkiej nt.: „Rozkład i korozja mikrobiologiczna materiałów technicznych”. Łódź 2003, 85-89.



Dr Piotr KAPUSTA – absolwent Wydziału Biologii i Nauk o Ziemi Uniwersytetu Jagiellońskiego. Adiunkt w Instytucie Nafty i Gazu, kierownik Zakładu Mikrobiologii INiG. Zainteresowania badawcze: bioremediacja, mikrobiologia złóż ropy naftowej i gazu ziemnego.



Dr Anna TURKIEWICZ – absolwentka Wydziału Biologii i Nauk o Ziemi Uniwersytetu Jagiellońskiego. Adiunkt w Instytucie Nafty i Gazu, kierownik techniczny Zakładu Mikrobiologii INiG. Autorka ok. 50 publikacji naukowych, w tym patentów z zakresu PMG. Specjalizacja: mikrobiologia płynów złożowych i biodegradacja płynów wiertniczych.

Dr inż. Sławomir FALKOWICZ – absolwent AGH w Krakowie. Obecnie zatrudniony na stanowisku adiunkta w Zakładzie Inżynierii Naftowej INiG w Krakowie. Autor i współautor wielu publikacji krajowych i zagranicznych, opracowań przemysłowych, patentów oraz wdrożeń. Obecnie specjalizuje się w ocenie niektórych właściwości skał zbiornikowych oraz projektowaniu zabiegów mikrobiologicznej obróbki odwiertów i stymulacji złóż ropy naftowej.