

Jerzy Stopa*, Piotr Such*, Stanisław Rychlicki*

BADANIA TEORETYCZNE I LABORATORYJNE SORPCJI TRIAZYNY W OŚRODKU POROWATYM

1. WSTĘP

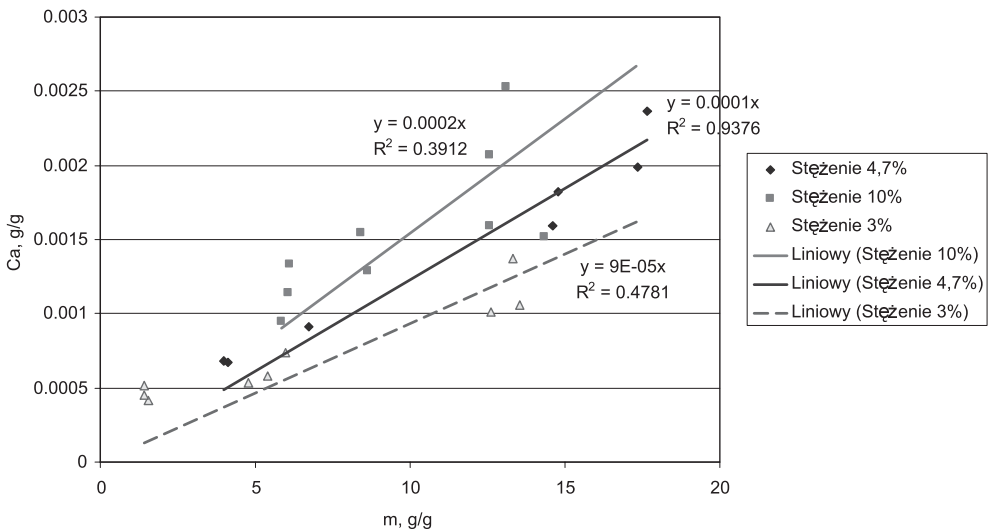
W polach naftowych i magazynach gazu ziemnego duży problem dla systemów produkcji mogą stwarzać beztlenowe bakterie redukujące siarkę SRB (*Sulfate Reducing Bacteria*) [2, 3]. Ich metabolicznym produktem ubocznym jest siarkowodór (H_2S), który łącząc się z jonami żelaza tworzy osady siarczku żelaza (Fe_xS_y). Żrące i kolmatacyjne właściwości tych materiałów mogą utrudnić procesy wydobywania ropy/gazu lub zatłaczania wody, zwiększyć współczynnik korozji wyposażenia odwiertu, urządzeń napowierzchniowych i przesyłowych, a w przypadku magazynów gazu obniżyć jakość przechowywanego gazu oraz podnieść koszty wszelkich operacji związanych z wydobywaniem i zatłaczaniem. Skuteczna kontrola bakterii siarkowych jest jednym z priorytetów operacyjnych w zarządzaniu PMG. Według doniesień literaturowych [1, 4] zastosowanie dezynfekcji z wykorzystaniem biocydów pozwala na rozwiązanie tego problemu, jednakże technologia stosowania biostatyków nie jest ostatecznie dopracowana, zwłaszcza w przypadku aplikacji bezpośrednio do złoża, gdyż na skutek występowania szeregu zjawisk (jak sorpcja, reakcje chemiczne, dyfuzja i dyspersja [5]) koncentracja biostatyku osiągnięta w warunkach złożowych różni się znacznie od koncentracji we wtłaczanym roztworze. Z tego względu niezwykle istotne jest wyznaczenie pojemności sorpcyjnej skał w stosunku do biostatyku. W artykule omówione zostały rezultaty prac badawczych przeprowadzonych wspólnie przez zespół INiG w Krakowie oraz WWNiG AGH. Badania laboratoryjne wykonano w INiG na materiale rdzeniowym pochodzącym ze środowiska złożowego jednego z podziemnych magazynów gazu w Polsce. W ramach pracy przedstawiono oryginalną metodykę prowadzenia i interpretacji eksperymentów laboratoryjnych oraz określono pojemność sorpcyjną skał w zależności od stężenia składnika aktywnego, jakim była sym-triazyna, w roztworze. Znajomość tego parametru jest niezbędna do wyznaczenia zależności pomiędzy ilością zatłoczonego biocydu a stężeniem biocydu w skale [7].

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

2. WYNIKI BADAŃ SORPCJI TRIAZYNY NA SKAŁACH PMG WIERZCHOWICE

Próbki skalne w postaci rdzeni pobranych z otworów wstępnie nasycano solanką. Następnie zatłaczano biocyd w postaci roztworu triazyny. Ostatnim etapem było wyparcie płynów z próbki gazem. W celu wyznaczenia ilości biocydu zabsorbowanego przez próbkę, ekstrahowano go z przestrzeni porowej próbek skalnych, a pozostałość rozpuszczalnika odparowywano pod strumieniem azotu lub pod promiennikiem ciepła.

Przeprowadzono serie pomiarowe dla trzech stężeń biocydu w alkoholu metylowym: 4,7% (stężenie bazowe, aktualnie stosowane na PMG Wierzchowice), 3% oraz 10%. Otrzymane stężenia, jak również ilości zatłaczanego roztworu, przeliczono na 1,00 gram masy skały. Z pomiarów otrzymywano stężenie objętościowe triazyny. Mając daną jej gęstość przeliczano ilość zaabsorbowanego biocydu z objętości na masę i normalizowano na 1 gram próbki, otrzymując Ca – masę zabsorbowanej triazyny przypadającą na 1 gram masy próbki. Ilość przetłoczonego roztworu również przeliczano na 1 gram próbki (wartość m na osi poziomej). Wyniki wszystkich serii pomiarowych zamieszczono na rysunku 1.



Rys. 1. Zestawienie wyników pomiarów sorpcji triazyny na próbkach skał z PMG Wierzchowice z zaznaczeniem linii trendów

Na podstawie analizy wyników pomiarów autorzy stwierdzili, że „podstawowym procesem kumulującym biocyd w skale będzie jego absorpcja na ściankach porów. Dominuje ona zdecydowanie, począwszy od objętości biocydu porównywalnych z podwójną objętością przestrzeni porowej (udział pozostałych procesów jest porównywalny z błędami metody dla poszczególnych punktów). Zgodnie z teorią sorpcji, w warstwach zawodnionych istnieje krzywa równowagi, zwana izotermą sorpcji, podająca zależność pomiędzy masą zabsorbowaną w 1 g skały Ca oraz stężeniem roztworu przepływającego w porach C [4, 6].

Efekt ten jest widoczny również w analizowanych eksperymentach, co pokazano na rysunku 1, gdzie zmienna niezależna m oznacza masę przetłoczonego roztworu o danej koncentracji triazyny w przeliczeniu na 1 g próbki, wielkość m jest proporcjonalna do czasu trwania eksperymentu t .

Zakładając, że istnieje pewna maksymalna pojemność sorpcyjna jednostki masy skały, można stwierdzić, że względna zmiana masy zabsorbowanej w czasie dt jest proporcjonalna do pozostałej „wolnej” pojemności $1-Ca$. Przy powyższym założeniu można napisać następujące równanie różniczkowe kinetyki sorpcji triazyny

$$\frac{1}{Ca} \frac{dCa}{dt} = a - bCa \quad (1)$$

gdzie a, b są stałymi współczynnikami.

Zakładając dalej, że dla $t < 0$ $Ca = 0$ oraz że zjawisko sorpcji rozpoczyna się równocześnie z rozpoczęciem przepływu roztworu przez próbkę, można formalnie postawić warunek początkowy w postaci $Ca(0) = C0$. Równanie (1) z zadaniem warunkiem początkowym ma rozwiązanie postaci

$$Ca(a, b, C0, t) = \frac{a \cdot C0}{b \cdot C0 + (a - b \cdot C0) \cdot \exp(-at)} \quad (2)$$

Ponieważ dla stałej prędkości przepływu masa przetłoczonego roztworu m jest proporcjonalna do czasu, zmienna t może być zastąpiona przez zmienną m (co spowoduje zmianę wartości liczbowych współczynników a, b)

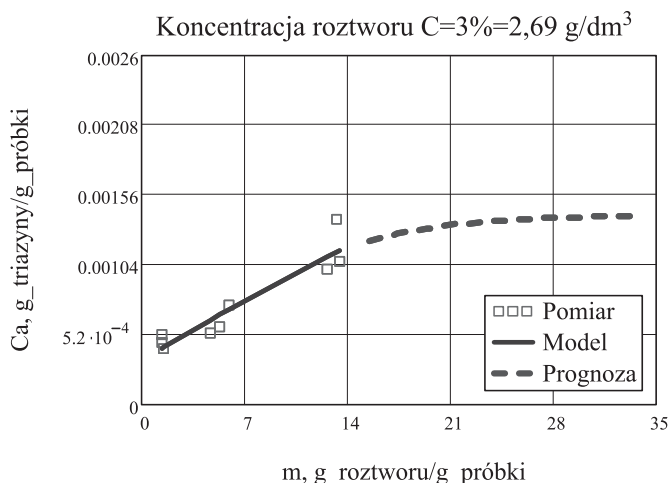
Wg proponowanego modelu, maksymalna pojemność sorpcyjna wynosi

$$\lim_{m \rightarrow \infty} Ca = \frac{a}{b} \quad (3)$$

Nieznane współczynniki a, b i $C0$ wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów dopasowując rozwiązanie (3) do danych pomiarowych. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 1 oraz na przykładowym rysunku 2, gdzie przedłużono dopasowane krzywe całkowite poza obszar pomiarowy w celu pokazania maksymalnej pojemności sorpcyjnej.

Tabela 1
Interpretacja wyników pomiarów

C [g/dm ³]	Ca_{max} [mg/g]	a	b
2,69	1,403	0,192	136,77
4,03	2,432	0,199	81,94
8,97	2,498	0,191	76,64



Rys. 2. Porównanie wartości eksperymentalnych z teoretycznymi. Prognoza pokazuje maksymalną pojemność sorpcyjną próbki

Na rysunku 2 na osi odciętych przedstawiono masę przefiltrowanego roztworu w przeliczeniu na 1 gram próbki, zaś na osi rzędnych masę triazyiny zabsorbowaną przez próbkę, również w przeliczeniu na 1 gram próbki.

3. PODSUMOWANIE

W artykule dokonano interpretacji metodami modelowania matematycznego, wyników badań laboratoryjnych wykonanych na rdzeniach skalnych. Zaproponowano model matematyczny sorpcji triazyiny na skałach. Zjawisko to odgrywa kluczową rolę w transporcie biocydu w złożu. Na podstawie eksperymentów laboratoryjnych wyznaczono maksymalną pojemność sorpcyjną skał w stosunku do triazyiny.

LITERATURA

- [1] Littmann E.S., McLean T.L.: *Chemical Control of Biogenic H₂S in Producing Formations*. SPE-16218, 1987
- [2] Nasr-El-Din H.A., Rosser H.R., Al-Jawfi M.S.: *Formation Damage Resulting from Biocide/Corrosion Inhibitor Squeeze Treatments*. SPE 58803, 2000
- [3] Rincón Pedro R., McKee John P., Tarazón Carola E., Benton Vinccler C.A. Luis A. Guevara: *Biocide Stimulation in Oilwells for Downhole Corrosion Control and Increasing Production*. SPE 87562, 2004

- [4] Voulvoulis N., Scrimshaw M.D., Lester J.N.: *Partitioning of selected antifouling biocides in the aquatic environment*. Marine Environmental Research, 53, 2002, 1–16
- [5] Steward P.S., Raquepas J.B.: *Implication of reaction-diffusion theory for the disinfection of microbial biofilms by reactive antimicrobial agents*. Chemical Eng. Sc., 50, 19, 1995, 3099–3104
- [6] Zheng Ch., Bennet G.D.: *Applied Contaminant Transport Modeling*. New York, John Wiley and Sons Inc. 2002
- [7] Stopa J.: *Effective concentration of the biocide injected for chemical control of biogenic H₂S in producing formations*. Acta Montanistica Slovaca, R. 11, 2006, 189–192