



Geologiczna sekwestracja mieszanin gazów kwaśnych

Geological sequestration of acid gases mixtures

Mgr inż. Katarzyna Suchodolska^{*)}

Treść: W artykule omówiono problematykę geologicznej sekwestracji gazów kwaśnych. Celem pracy jest przegląd aktualnego stanu badań oraz dyskusja nad rezultatami dotychczasowych prac nad wpływem gazów kwaśnych na głębokie systemy hydrogeochemiczne. W artykule zwrócono uwagę na interakcje w systemie gaz – woda – skała zachodzące w wyniku iniekcji gazów kwaśnych. Przedstawiono wyniki reakcji rozpuszczania gazów kwaśnych w wodach formacyjnych oraz ich reakcji z matrycą skalną (np. zmiany składu petrograficznego, przepuszczalności i porowatości ośrodka skalnego oraz pH wód złożowych).

Abstract: This paper describes the topic of geological sequestration of acid gases. The aim of this study is to elaborate the impact of acid gases on the deep hydrogeochemical systems. The paper also highlights the interaction of the gas - water – rock system, occurring as a result of acid gas injection. Moreover, it presents the results of the dissolution of acid gases in the formation waters and their reaction with the rock matrix (e.g. changes of petrographic composition, permeability, porosity of the rock and pH of water reservoir).

Słowa kluczowe:

sekwestracja geologiczna, dwutlenek węgla, siarkowodór, gazy kwaśne

Key words:

geological sequestration, carbon dioxide, hydrogen sulfide, acid gases

1. Wprowadzenie

Zaostrzenie wymagań dotyczących emisji gazów kwaśnych (np. dwutlenek węgla, siarkowodór, tlenki siarki) do atmosfery (np. Ustawa Prawo Ochrony Środowiska z dn. 27.04.2001 r., Rozporządzenie, MŚ z dn. 4.08.2003 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji Dz. U.03.163.1584 z dn. 18.09.2003 r., Rozporządzenie MŚ z dn. 26 lipca 2002 r. w sprawie rodzajów instalacji mogących powodować znaczne zanieczyszczenie poszczególnych elementów przyrodniczych albo środowiska jako całości Dz. U. Nr 122 poz. 1055, Rozporządzenie MŚ z dn. 5 grudnia 2002 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu Dz. U. Nr 1 poz. 12) wymusza na przedsiębiorstwach zastosowanie metod ich unieszkodliwiania [28,29,30,31]. Jedną z nich jest iniekcja gazów kwaśnych do głębokich formacji geologicznych, tj. głębokich wodonośnych poziomów solankowych lub złóż węglowodorów.

Oddziaływanie gazów kwaśnych ze skałami jest w ostatnich dekadach przedmiotem wnikliwych badań. Szerokie zainteresowanie tą problematyką związane jest z przekonaniem o konieczności ograniczenia efektu cieplarnianego. Ponadto, w przypadku dwutlenku węgla wiąże się to z możliwością wykorzystania go w procesie intensyfikacji wy-

dobycia gazu oraz ropy naftowej, również z zastosowaniem energetyzowanych cieczy szczelinujących. Możliwe jest także zatłaczanie mieszanin gazów kwaśnych pochodzących z procesu wyładzania eksploatowanego gazu ziemnego [13]; rozważane są także możliwości geologicznego składowania gazowych produktów odpadowych z podziemnego zgazowania węgla. Rezultaty badań eksperymentalnych i modelowych przeprowadzonych dla wybranych skał GZW sugerują, że kosekwestracja CO₂ z H₂S może prowadzić do uzyskania korzystniejszego efektu środowiskowego (dzięki mineralnemu wiązaniu obydwu gazów w matrycy skalnej), niż w przypadku indywidualnej sekwestracji każdego z tych gazów. Uzyskanie tego (sekwestracja), bądź przeciwnego (desekwestracja) efektu uzależnione jest od składu mineralogicznego skał [13].

Zastosowanie mieszanin gazów kwaśnych może być bardziej opłacalne z ekonomicznego punktu widzenia, ponieważ koszty separacji i kompresji CO₂ ze źródeł punktowych, szacuje się na około 75% całkowitych kosztów geologicznej sekwestracji [6]. Antropogeniczne źródła siarki w atmosferze to np. procesy spalania paliw kopalnych, instalacje oczyszczania gazu ziemnego, wskutek czego do atmosfery emitowany jest dwutlenek siarki SO₂. Ponadto emitowany do atmosfery siarkowodór ulega utlenieniu do tlenku siarki (VI) SO₃, który w reakcji z wodą tworzy kwas siarkowy H₂SO₄ odpowiedzialny za powstawanie kwaśnych deszczy.

Ważnych informacji dotyczących wpływu mieszanin gazów kwaśnych (CO₂ z H₂S lub CO₂ z SO₂) na procesy se-

^{*)} Pol. Śl. Instytut Geologii Stosowanej, Wydz. Górnictwa i Geologii, Gliwice

kwestracji dostarczyły badania m.in. Bacona i in. [1], Bachu i in. [2, 5], Guntera i in. [9], Knaussa i in. [10], Xu i in. [21], Mandalaparty i in. [17] oraz Zhanga i in. [23].

Obecnie metoda geologicznej sekwestracji gazów kwaśnych jest stosowana głównie w USA i Kanadzie, gdzie istnieje wiele małych instalacji zatłaczania gazów kwaśnych do złóż węglowodorów. Pierwsza z tych instalacji - Chevron Acheson Site w prowincji Alberta, została uruchomiona już w 1989 roku i funkcjonuje do dzisiaj. Jest w niej zatłaczany zarówno czysty dwutlenek węgla lub siarkowodor, jak również ich mieszaniny – tzw. gazy brudne (ok. 89,8% CO₂ i 10,2% H₂S). W Stanach Zjednoczonych funkcjonuje około 20 instalacji, z których najbardziej znana to Anadarko Petroleum Corporation Brady Gas Plant w Rock Springs (Wyoming). Iniekowana mieszanina składa się z ok. 85% CO₂ i 15% H₂S [6].

Bogate doświadczenia w zakresie zatłaczania gazów kwaśnych do złóż ropy naftowej i gazu ziemnego posiada także polski przemysł nafty i gazu. Szerokie prace w tym zakresie prowadzili: Lubaś, Stopa [15], Warchoń [16] oraz Szott, Gołąbek i Miłek [19]. W połowie lat dziewięćdziesiątych XX w. uruchomiono dwie przemysłowe instalacje powrotnego zatłaczania gazów kwaśnych do stref złożowych – Kamień Pomorski i Borzęcin. W zatłaczanym gazie, poza dwutlenkiem węgla znajduje się siarkowodor w ilości od 4 do 15 %. Ponadto w Polsce w szerokim zakresie prowadzone są badania sekwestracji czystego CO₂ w strukturach geologicznych. Kompleksowym projektem obejmującym te zagadnienia był Narodowy Program „Rozpoznawanie formacji i struktur do bezpiecznego geologicznego składowania CO₂ wraz z ich programem monitorowania” [20].

Kompleksowe badania przydatności solankowych warstw wodonośnych dla geologicznego składowania CO₂ w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym prowadzili Labus i Bujok [11, 12]. Problematyką składowania CO₂ w poziomach wodonośnych rejonu Bełchatowa zajmowali się Labus, Tarkowski i Wdowin [14]. Ocena mechanizmów pułapkowania gazów oraz pojemności ich składowania w strukturach geologicznych została przeprowadzona na podstawie modelowania hydrochemicznego i badań eksperymentalnych interakcji w systemie gaz – woda – skała. W projektach uwzględniono: reakcje zatłoczonego CO₂ z matrycą skalną, symulacje krótkotrwałych i długotrwałych procesów hydrochemicznych w celu obserwacji zachowania się CO₂ w okresie tysięcy lat (w tym procesy i tempo rozpuszczania CO₂ w wodzie, zmiany pH wód porowych, rozpuszczanie i krystalizacja minerałów).

2. Właściwości fizyczne i chemiczne dwutlenku węgla i siarkowodoru

Tworząc instalacje do geologicznej sekwestracji gazów kwaśnych, należy wziąć pod uwagę szereg czynników, takich jak: lepkość, gęstość, entalpia, entropia, przewodność cieplna oraz inne wielkości charakterystyczne dla tych gazów. Wybrane właściwości fizyczne CO₂ i H₂S podano w tabeli 1.

W roztworach wodnych, dwutlenek węgla występuje w kilku formach. Pierwszym etapem migracji CO₂ do wód jest rozpuszczanie



Rozpuszczony gaz może reagować z wodą, tworząc kwas węglowy

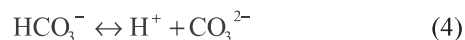


który ulega dwustopniowej dysocjacji

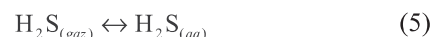
Tablica 1. Właściwości fizyczne siarkowodoru i dwutlenku węgla [6, 25, 26]

Table 1. Physical properties of hydrogen sulphide and carbon dioxide [6, 25, 26]

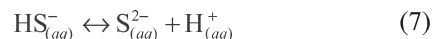
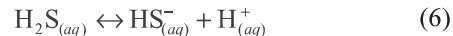
	H ₂ S	CO ₂	Jednostka
Masa cząsteczkowa	34,08	44,01	g/mol
Temperatura krytyczna	100	31,1	°C
Ciśnienie krytyczne	89,37	73,83	bar
Gęstość krytyczna	346	468	kg/m ³
Temp. w punkcie potrójnym	-86,5	-56,6	°C
Ciśnienie w punkcie potrójnym	89,37	5,185	bar
Punkt wrzenia	-60,4	-78,4	°C
FAZA GAZOWA			
Gęstość gazu (1,013 bar, punkt sublimacji)	1,93	2,81	kg/m ³
Gęstość gazu (1,013 bar, 15°C)	1,45	1,87	kg/m ³
Współczynnik ściśliwości (1,013 bar, 15°C)	0,9915	0,9942	-
Ciężar właściwy (1,013 bar, 21°C)	1,177	1,521	N/m ³
Objętość właściwa (1,013 bar, 21°C)	0,699	0,547	m ³ /kg
Pojemność cieplna przy stałym ciśn. (1bar, 25°C)	0,034	0,037	kJ(mol,K)
Lepkość (1,013 bar, 0°C)	0,01179	0,01372	cP
Współczynnik przewodności cieplnej (1,013 bar, 0°C)	12,98	14,65	mW/(m·K)
FAZA CIEKŁA			
Gęstość cieczy (1,013 bar, punkt wrzenia)	914,9	1032	kg/m ³
FAZA STAŁA			
Gęstość ciała stałego	nie występuje	1562	kg/m ³



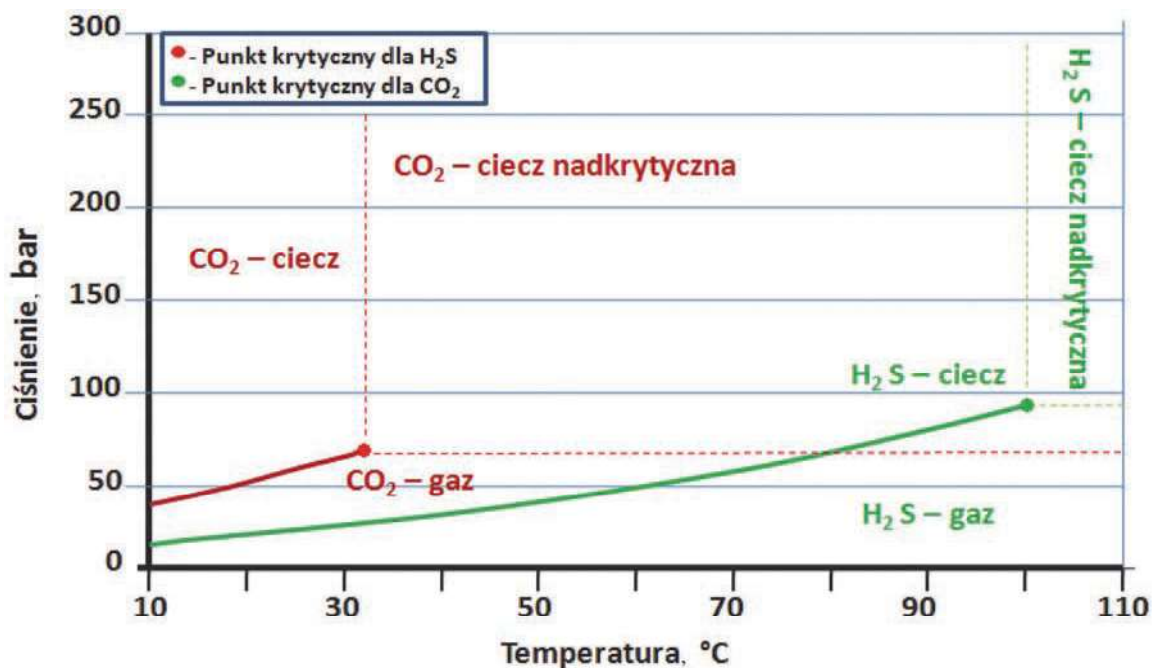
Podobnie jak w przypadku dwutlenku węgla, siarkowodor w postaci gazowej łatwo rozpuszcza się w wodzie



Następnie rozpuszczony siarkowodor ulega dwustopniowej dysocjacji



Forma w jakiej występują CO₂ i H₂S zależy od ciśnienia i temperatury (rys. 1). Na podstawie poniższych diagramów fazowych można oszacować, w jaki sposób CO₂ i H₂S będą zachowywać się w danej formacji geologicznej. Szczególną uwagę należy zwrócić na umiejscowienie punktów krytycznych dla CO₂ i H₂S. Siarkowodor w postaci nadkrytycznej będzie tworzył się w warunkach wyższych temperatur i ciśnienia niż wymagane są dla nadkrytycznego dwutlenku węgla. W przypadku kosekwestracji preferencyjne rozpuszczanie H₂S (w porównaniu do CO₂), może zmusić CO₂ do pozostania w fazie nadkrytycznej, zmniejszając w ten sposób możliwości mineralnego wiązania, a tym samym podwyższając ryzyko długotrwałego składowania. Nie jest to bezpośrednio związane z formą nadkrytyczną gazu, jednakże w przypadku wystąpienia nieszczelności – w pierwszej kolejności nastąpi wyciek nadkrytycznego CO₂ zgromadzonego w stropie formacji zbiornikowej.



Rys. 1. Diagram fazowy dla dwutlenku węgla i siarkowodoru [27]

Fig. 1. Phase diagram of carbon dioxide and hydrogen sulfide [27]

3. Mechanizmy pułpkowania gazów kwaśnych

Składowanie gazów kwaśnych w wodonośnych poziomach solankowych opiera się na kilku mechanizmach pułpkowania. Pułpkowanie strukturalne – w zbiorniku występuje tzw. wolny dwutlenek węgla (nierozpuszczony w wodach formacyjnych). Zarówno wolny CO_2 jak i H_2S są lżejsze od wody, co powoduje ich przemieszczanie się ku stropowi. Proces ten zatrzymuje się w momencie napotkania tzw. pułapek strukturalnych, na przykład nieprzepuszczalnych warstw skalnych, zapobiegając dalszemu przemieszczaniu się CO_2 ku górze i jego akumulacji bezpośrednio poniżej. Drugim mechanizmem jest pułpkowanie hydrodynamiczne – rozpuszczony i wolny CO_2 i H_2S są transportowane w przestrzeni porowej dzięki powolnej filtracji wód złożowych. Trzecim jest pułpkowanie rezydualne – CO_2 i H_2S zostają uwięzione w przestrzeni porowej, wskutek działania sił kapilarnych. Przedostatnim etapem jest pułpkowanie jonowe, które polega na pojawieniu się w roztworze, jaki stanowią wody jonowe, jonów: HCO_3^- , CO_3^{2-} itp. Ostatnim i najbardziej pożądanym z punktu widzenia bezpieczeństwa składowania, jest pułpkowanie mineralne – na tym etapie pojawiają się nowe minerały węglanowe lub siarczki, np. kalcyt lub piryt. [7, 8, 18].

4. Wpływ gazów kwaśnych na głębokie systemy hydrogeochemiczne

Wiele ośrodków badawczych podejmuje aktualnie tematykę geologicznej sekwestracji mieszanin gazów kwaśnych jako alternatywy dla składowania gazów o składzie jednorodnym. Zainteresowanie tą tematyką, wynika przede wszystkim z możliwości znacznego obniżenia kosztów geologicznej sekwestracji. Dotychczasowe doświadczenia zdobyte w ramach zabiegów intensyfikacji produkcji ropy (EOR) dowodzą, iż takie działania mogą być bezpieczne i uzasadnione ekonomicznie. Należy jednak zwrócić szczególną uwagę na zmiany zachodzące w systemie gaz – woda – skała. Zatlaczane gazy kwaśne mogą ulegać rozpuszczeniu w wodach formacyjnych

oraz reagować z matrycą skalną, wywołując zmiany składu petrograficznego oraz przepuszczalności, co może prowadzić do poprawy lub pogorszenia parametrów filtracyjnych ośrodka repozytorium, jak i skał uszczelniających.

Tematykę zatlaczania gazów kwaśnych do wyeksploatowanych złóż węglowodorów w zachodniej Kanadzie podejmował m.in. Bachu i in. [3,4]. W celu oszacowania rozprzestrzenienia i kształtu pióropusza zatlaczanych gazów w formacji Alberta Basin, autorzy wykorzystali metodę analityczną, posługując się danymi uzyskanymi podczas 24 operacji zatlaczania mieszanin gazów kwaśnych (10% H_2S + 84% CO_2 oraz 77% H_2S + 17% CO_2). Na tej podstawie sformułowano wniosek, że gazy kwaśne będą rozprzestrzeniały się w strefie 150 – 2100 m od otworu iniekcyjnego, a migracja najszybciej będzie postępowała w stropowej części zbiornika.

Pionierską rolę w dziedzinie zatlaczania gazów kwaśnych do złóż węglowodorów odegrał polski przemysł nafty i gazu. Prace dotyczące migracji gazów kwaśnych w strefie wodnej i gazowej oraz ich wpływu na wzrost wydobycia gazu rodzimego prowadzili m. in. Lubaś, Stopa, Szott, Gołąbek i Miłek (np. [15, 16, 19]).

Na terenie kraju od połowy lat dziewięćdziesiątych funkcjonują dwie instalacje powrotnego zatlaczania gazów kwaśnych. Pierwsza z nich, będąca najdłuższą pracującą instalacją sekwestracyjną w Europie, jest zlokalizowana na złożu gazu ziemnego Borzęcin, gdzie zatloczono ok. 3 mln m^3 gazu zawierającego CO_2 i H_2S . Zatlaczane gazy (w ilości 60% CO_2 i 15% H_2S) pochodzą z procesu odsiarczania gazu. Druga instalacja znajduje się na złożu ropy Kamień Pomorski. Metodę wypierania węglowodorów poprzez iniekcję gazu (zawierającego 4% CO_2 i 15% H_2S) wdrożono ze względu na znaczne ilości ropy naftowej pozostającej w złożu. Dzięki uruchomieniu instalacji powrotnej iniekcji gazów kwaśnych współczynnik szczyrpania złoża wynosi obecnie ponad 40% [15].

Symulacje numeryczne procesów migracji gazów kwaśnych w wodach podścielających złożo Borzęcin przeprowadził Szott i in. [19]. Wyniki wskazują, że migracja CO_2 do otworów eksploatacyjnych następuje znacznie szybciej niż H_2S . Różnica ta maleje wraz z czasem. Ponadto migracja

gazów kwaśnych w strefie zawodnionej jest ograniczona i praktycznie nie wpływa na rozprzestrzenienie zatłoczonego gazu w strukturze, natomiast stagnacyjny charakter wód złożowych wpływa na pionowy przepływ gazów do strefy gazonośnej, a następnie ich przemieszczenie w kierunku poziomym do odwiertów wydobywczych.

Modelowanie geochemiczne interakcji gazów kwaśnych (CO_2 , H_2S , SO_2) z matrycą skalną wodonosnych formacji piaskowcowych i węglanowych w Basenie Alberta (Kanada) było także przedmiotem prac Guntera i in. [9]. W modelowaniu uwzględniono: średni skład mineralny matrycy skalnej - wspólny dla skał piaskowcowych i węglanowych (tabela 2) i skład chemiczny wody złożowej (tabela 3). Pierwotna porowatość efektywna warstw wodonosnych wynosiła 12%.

Tablica 2. Skład mineralny matrycy skalnej wodonosnych formacji węglanowych i piaskowcowych w Basenie Alberta [9]

Table 2. Mineral composition of the rock matrix of carbonate and sandstone aquifers formation in Alberta Basin [9]

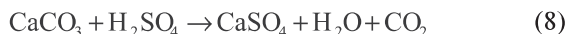
Skład mineralny matrycy skalnej, %	
Kwarc	87
Glaukonit	5
Kaolinit	2
Skalenie potasowe	2
Plagioklasy	1
Kalcyt	1
Dolomit	1
Sydyryt	1

Tablica 3. Skład chemiczny wody złożowej formacji węglanowych i piaskowcowych w Basenie Alberta [9]

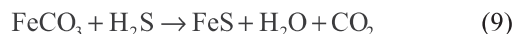
Table 3. Water chemistry of carbonate and sandstone formation in Alberta Basin [9]

Skład mineralny solanki, mg/l	
Na+	28,8
K+	690
Ca ²⁺	2970
Mg ²⁺	578
HCO ₃ ⁻	198
Cl ⁻	51,6
SO ₄ ²⁻	366
pH	7,2

Przeprowadzone symulacje miały na celu oszacowanie zmian geochemicznych w zbiornikach w wyniku oddziaływania mieszanin: $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$ oraz $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$. Maksymalne ciśnienie iniekcji gazów wynosiło 260 bar przy temperaturze 54°C. Dwutlenek siarki ulegał rozpuszczeniu w wodzie tworząc H_2SO_3 , który w obecności O_2 utleniał się do H_2SO_4 . W przypadku zbiornika węglanowego reakcje z gazami kwaśnymi zachodziły bardzo szybko – równowaga jonowa roztworu została ponownie osiągnięta w ciągu 1 doby. Przy mieszaninie $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$ następował spadek pH wody złożowej do wartości 4 oraz podwyższenie stężenia jonów SO_4^{2-} w roztworze. Ciśnienie p_{CO_2} wzrastało od 0,01 do 80 bar. Zaobserwowano zmiany w matrycy skalnej w wyniku reakcji kalcytu z kwasem siarkowym (VI) – uwalniane do roztworu jony Ca^{2+} łączą się z jonami SO_4 tworząc minerały wtórne: anhydryt lub gips



Natomiast w przypadku mieszaniny $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ pH spadło do 5, ciśnienie p_{CO_2} wzrastało od 0,01 do 100 barów, natomiast ciśnienie $p_{\text{H}_2\text{S}}$ uległo obniżeniu z 30 do 0,03 bara. Poprzez rozpad sydyrytu, uwolnione były jony Fe^{2+} , które wchodziły w reakcję z H_2S tworząc pirotyn



W przypadku reakcji gazów kwaśnych ($\text{CO}_2 + \text{SO}_2$ i $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$) z wodonosnymi warstwami piaskowcowymi potrzeba setek lat, aby osiągnięta została ponowna równowaga jonowa. Słabo reaktywne krzemiany powodowały wzrost odczynu wody złożowej do pH 8, zmniejszenie ciśnienia p_{CO_2} z 80 do 0,02 i $p_{\text{H}_2\text{S}}$ z 30 do 0,03 bara. Rozkładowi ulegał annit ($\text{KFe}^{2+}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$) (uwolnione do roztworu jony Fe^{2+} uczestniczyły w tworzeniu sydyrytu) oraz kaolinit i albit (uwolnione jony Al^{3+} brały udział w tworzeniu muskowitu). Obecne w matrycy skalnej minerały krzemianowe nie mają wpływu na wychwytywanie rozpuszczonego SO_4 , pośredniczą jednak przy uwalnianiu CO_2 z minerałów węglanowych poprzez pułapkowanie go w formie sydyrytu.

W trakcie symulacji obejmującej okres kilku miesięcy zaobserwowano wzrost porowatości piaskowców równy 5% objętości przestrzeni porowej, co świadczy o poważnej skali zmian przepuszczalności warstwy wodonosnej. Na podstawie przeprowadzonego modelowania sformułowano tezę iż reakcje, w których obok węglanów uczestniczą zasadowe glinokrzemiany i krzemiany, będą wpływać na skład kwaśnych cieczy i mogą w sposób efektywny pozostawić je bezpiecznymi z punktu widzenia środowiskowego. Ponadto warstwy wodonosne zawierające w swoim składzie duże ilości kwarcu będą zachowywać się obojętnie względem gazów kwaśnych.

Cennym źródłem informacji w zakresie zmian matrycy skalnej na skutek iniekcji gazów kwaśnych do wodonosnych warstw piaskowcowych w Gulf Coast (USA) jest praca Xu i in. [21], którzy do oceny skutków oddziaływania mieszanin gazów kwaśnych na skały piaskowcowe wykorzystali modelowanie komputerowe. Symulacje zostały przeprowadzone na dwóch rodzajach mieszanin: CO_2 (98,1%) + H_2S (1,9%) i CO_2 (96,5%) + SO_2 (3,5%), przy temperaturze 75 °C, ciśnieniu 200 bar, w czasie 10 000 lat od momentu zakończenia iniekcji gazów. W modelowaniu uwzględniono następujące parametry: skład mineralny matrycy skalnej (tabela 4) oraz skład chemiczny solanki w formacjach piaskowcowych (tabela 5). Pierwotna porowatość efektywna skał zbiornikowych wynosiła 30%.

Tablica 4. Skład mineralny matrycy skalnej formacji piaskowcowych w Gulf Coast [21]

Table 4. Mineral composition of the rock matrix of carbonate formation in Gulf Coast [21]

Skład mineralny matrycy skalnej, %	
Kwarc	58
Oligoklaz	19,8
Kaolinit	2,02
Skalenie potasowe	8,2
Illit	1,0
Kalcyt	1,93
Na-smektyt	4,0
Chloryt	4,55
Hematyt	0,5

Tablica 5. Skład chemiczny wody złożowej formacji piaskowcowych w Gulf Coast [21]

Table 5. Water chemistry of carbonate formation in Gulf Coast [21]

Skład mineralny solanki, mg/l	
Na ⁺	22,77
K ⁺	236,73
Ca ²⁺	249,71
Mg ²⁺	0,09
Fe ^{2+/3+}	0,16
Cl ⁻	35,46
SiO _{2(aq)}	54,14
HCO ₃ ⁻	6,05
Al ³⁺	0,0004
pH	6,7

Na podstawie symulacji stwierdzono wyraźne zmiany pH wód porowych. W przypadku mieszanin zawierających CO₂ i H₂S wartość pH po iniekcji wynosiła około 3,6 i była zbliżona do uzyskiwanej podczas wtłaczania czystego CO₂; po okresie 1000 lat od zakończenia iniekcji odczyn osiągał wartość 6. Sytuacja diametralnie ulegała zmianie przy iniekcji mieszaniny CO₂ i SO₂, co było wynikiem reakcji dwutlenku siarki z wodą:



Powstanie kwasu siarkowego prowadzi do silnego zakwaszenia (pH bliskie zera) strefy wokół otworu iniekcyjnego w odległości 50 – 200 m. W omawianej strefie dominują procesy wytrącania siarczanów. Znaczna część SO₂ zostaje wychwycona przez krystalizację alunitu (KAl₃(SO₄)₂(OH)₆). Kwas siarkowy reaguje z kalcytem, reakcja (8), co prowadzi do wytrącania anhydrytu. Wytrącenie anhydrytu i alunitu powoduje unieruchomienie większości siarczanów generowanych w początkowej fazie iniekcji gazów, w strefie obniżonego pH. Poza strefą zakwaszoną dominują procesy wytrącania minerałów węglanowych (kalcyt, ankeryt, dawsonit).

Praca Xu i in. [21] sugeruje, że pierwotny kalcyt obecny w matrycy skalnej poziomu wodonośnego, uległ degradacji w okresie 100 lat po iniekcji, w odległości 50 m od otworu tłoczego – dla CO₂ oraz 180 m – dla mieszaniny CO₂/SO₂. Głównymi minerałami wychytującymi CO₂ są: ankeryt powstający po 100 latach od iniekcji oraz dawsonit – po 4000 latach. Przy mieszaninie CO₂/SO₂ synteza ankerytu ograniczona była wyłącznie do strefy zakwaszonej. Uzyskane wyniki potwierdziły przypuszczenia, iż na skutek interakcji w systemie gaz – woda – skała, zmiana ulega porowatość, zarówno w przypadku zatłaczania H₂S, jak i SO₂. Znaczące zmiany porowatości występują w strefie zakwaszonej, gdzie dominuje rozpuszczanie minerałów (od wartości początkowej 30% do 43% po 100 latach). Niemniej jednak – w strefie mineralnego wiązania CO₂ porowatość maleje do 28% (przy mieszaninie CO₂ + SO₂) i jest kontrolowana przez procesy krystalizacji węglanów.

Wyniki uzyskane przez Xu i in. [21] pokrywają się z przedstawionymi w pracy Knauss i in. [10], którzy przeprowadzili symulacje komputerowe dla wodonośnych skał piaskowcowych formacji Frio w Teksasie. Uzyskane wyniki nie wykazały negatywnego oddziaływania mieszanin CO₂/H₂S na proces iniekcji. Stwierdzono natomiast, iż w rezultacie zatłaczania CO₂ z SO₂ następuje krystalizacja minerałów siarczanowych (głównie anhydrytu) w ilości wystarczającej do zmniejszenia skuteczności zatłaczania gazów w zasięgu 200 m od otworu iniekcyjnego).

Modelowanie numeryczne iniekcji CO₂ (99%) i SO₂ (1%) do piaskowcowych i dolomitycznych formacji solankowych Zachodniej Wirginii zaprezentowano w pracy Bacon i in. [1], gdzie przedstawiono efekty trwającej 4 lata iniekcji gazów kwaśnych oraz ich interakcje z matrycą skalną dla okresu 100 lat po zakończeniu zatłaczania. Pierwotny skład skał był następujący:

	Formacja dolomityczna	Formacja piaskowcowa
Anhydryt	2%	2%
Dolomit	88%	8%
Kalcyt	2%	2%
Kwarc	8%	88%

Porowatość efektywna obu formacji oszacowano na 8 – 10%. W wyniku zatłaczania gazów kwaśnych nastąpiło rozpuszczenie kalcytu (wzór 8) i, w mniejszym stopniu, dolomitu oraz wytrącenie wtórnego anhydrytu (dla formacji piaskowcowych – wzrost zawartości w matrycy skalnej do 14,2%, dla formacji dolomitycznych – do 60,5%). Jednakże wytrącenie anhydrytu nie spowodowało istotnych zmian porowatości i przepuszczalności matrycy skalnej.

Mandalaparty i in. [17] wykonali badania eksperymentalne z wykorzystaniem próbek piaskowców z formacji Berea oraz Bedford (USA). Eksperyment był przeprowadzony z wykorzystaniem czystego CO₂ oraz mieszaniny 90% CO₂ i 10% SO₂, w czasie 37 dni. Jego celem była obserwacja zmian mineralogicznych matrycy skalnej oraz chemizmu wód złożowych, jak również sprawdzenie czy zatłaczany SO₂ ma wpływ na proces iniekcji. Badania przeprowadzono w temperaturze 100°C przy ciśnieniu 40 bar. W początkowej fazie eksperymentu obserwowano rozpuszczenie kalcytu i dolomitu oraz minerałów krzemianowych (plagioklazów i mikroklinu). Rozpuszczenie minerałów węglanowych (kalcytu, dolomitu) powodowało wzrost stężenia jonów Ca²⁺ w solance, co w konsekwencji prowadziło do wiązania SO₄²⁻ w postaci anhydrytu, basanitu (CaSO₄·0,5H₂O) i gipsu (tab. 6).

Po 14 dniach eksperymentu nastąpił spadek pH z 7 do 1,9, natomiast po 37 dniach pH wynosiło 2,48.

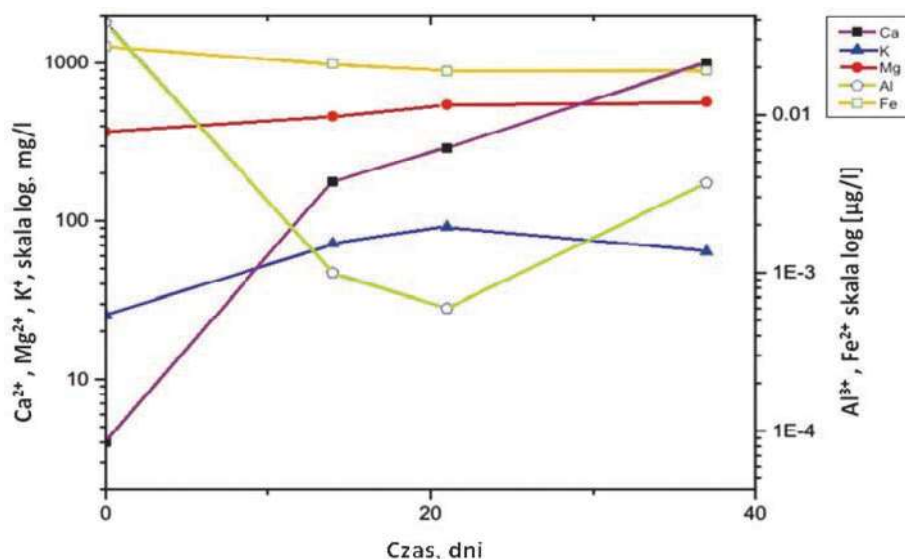
Tablica 6. Zmiany składu mineralnego matrycy skalnej wodonośnych formacji piaskowcowych formacji Berea i Bedford [17]

Table 6. Changes in composition of minerals of sandstone formations in Berea and Bedford [17]

Minerały	Skład mineralny matrycy skalnej [%]		
	Pierwotny	Po 14 dniach	Po 37 dniach
Kwarc	18,8	15	22
Andezyn	17	10	15
Dolomit	12,1	8	8
Kalcyt	17,6	4	2
Chloryt	16	13,9	13
Mikroklina	18	14	23,7

Mandalaparty i in. [17] zwracają również uwagę na zmianę chemizmu wód złożowych w czasie iniekcji mieszaniny CO₂ z SO₂ (rys. 2). Najbardziej istotne zmiany dostrzegane są w zawartości jonów Ca²⁺. Ich stężenie wzrosło o około 80% (w wyniku rozpuszczania kalcytu i dolomitu). Warto zaznaczyć, iż jest to 1,5 raza większy przyrost niż w przypadku iniekcji czystego CO₂.

Efekty iniekcji gazów kwaśnych do dolomitycznej formacji Wabamun (Zachodnia Kanada) przedstawiono w pracy Bachu i in. [5]. Operacja zatłaczania gazów kwaśnych (50% CO₂ + 50% H₂S), pochodzących z oczyszczania ropy i gazu ziemnego została rozpoczęta w 1994 roku. Od tego



Rys. 2. Zmiana koncentracji głównych jonów w wodzie złożowej piaskowcowych formacji Berea i Bedford [17]

Fig. 2. Changes in concentrations of the principal ions in water of sandstone formation in Berea and Bedford [17]

czasu zatłoczono ponad 60 tys. ton gazów kwaśnych. Wody podziemne formacji Wabamun mają charakter stagnujących, w związku z tym tempo migracji gazów szacuje się na 0,1 – 1 m rocznie. Autorzy uważają, że gaz zostanie uwięziony poprzez mechanizmy sekwestracji mineralnej.

Modelowanie numeryczne zatłaczania mieszanin $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ do wodonośnych formacji piaskowcowych Basenu Songliao (Chiny) oraz skał węglanowych formacji Ohio (USA) przeprowadzili Zhang i in. [24]. Autorzy w modelowaniu uwzględnili skład matrycy skalnej piaskowców (tabela 7) i skał węglanowych (tabela 8). Porowatość efektywna obu formacji wynosiła 30%. Symulacje przeprowadzono w warunkach temperatury 50°C , przy ciśnieniu 120 bar.

Tablica 7. Skład mineralny matrycy skalnej wodonośnych formacji piaskowcowych w basenie Sangliao [23]

Table 7. Mineral composition of the rock matrix of sandstone formation in Sangliao Basin [23]

Skład mineralny matrycy skalnej [%]	
Albit	41,5
Kalcyt	3
Chalcedon	25,8
Chloryt	2,7
Illit	2,8
Kaolinit	0,9
Skalenie	23,3

Tablica 8. Skład mineralny matrycy skalnej wodonośnych formacji węglanowych w Ohio [22]

Table 8. Water chemistry of carbonate formation in Ohio [22]

Skład mineralny matrycy skalnej [%]	
Kalcyt	39
Dołomit	60
Syderyt	1

Wyniki pracy Zhang i in. [24] wykazały, że iniekcja mieszaniny gazów CO_2 i H_2S zmniejsza tempo reakcji dwutlenku węgla (w porównaniu do iniekcji czystego CO_2). Rozpuszczanie CO_2 i H_2S obniża pH wód porowych, w rezultacie następuje rozpuszczanie i krystalizacja faz mineralnych. Rozpuszczanie chlorytu ($\text{Mg}_{2,5}\text{Fe}_{2,5}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), dostarcza jonów Fe^{2+} i Mg^{2+} dla późniejszej krystalizacji ankerytu ($\text{CaMg}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}(\text{CO}_3)_2$) i pirytu.

Skały węglanowe są mniej korzystne z punktu widzenia mineralnej sekwestracji CO_2 , gdyż w wyniku rozpuszczania węglanów, tj. dolomitu i syderytu wzrasta stężenie $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ w solance, a w konsekwencji proces rozpuszczania $\text{CO}_{2(\text{gaz})}$ zostaje zahamowany. Skały te są natomiast korzystne dla mineralnego wiązania H_2S – obecność krzemianów bogatych w żelazo lub minerałów węglanowych może w znaczny sposób ułatwić pułapkowanie H_2S w postaci mineralnej.

5. Wnioski

Procesy sekwestracji gazów kwaśnych do głębokich systemów hydrochemicznych są obecnie przedmiotem zainteresowania wielu ośrodków badawczych na całym świecie, w tym także w Polsce. Dotychczasowe efekty prac naukowych dostarczyły istotnych informacji odnośnie migracji zatłaczanych gazów kwaśnych ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ i CO_2/SO_2) oraz ich interakcji w systemie gaz – woda – skała (aneks 1). Nadal jednak istnieje wiele wątpliwości dotyczących bezpieczeństwa geologicznego składowania tych gazów, z uwagi na ograniczoną liczbę instalacji przemysłowych (np. Sleipner, In Salah, Chevron Acheson Site, Borzęcin, Ketzin). Ponadto w badaniach naukowych dominują prace modelowe, natomiast liczba prac eksperymentalnych jest dotychczas ograniczona. W celu uniknięcia niekorzystnych konsekwencji środowiskowych będących wynikiem iniekcji gazów kwaśnych, poza symulacjami numerycznymi niezwykle istotne jest przeprowadzanie badań eksperymentalnych, które umożliwiają ocenę zmian środowiska hydrochemicznego formacji pod kątem przepuszczalności, pojemności sekwestracijnej oraz bezpieczeństwa.

Aneks 1. Tabełaryczne zestawienie wyników wybranych programów badań sekwestracji gazów kwaśnych
Annex 1. Summary of the selected research programs of acid gases sequestration

Literatura	Metodyka badań	Matryca skalna	Mieszanka gazów	Transformacje faz mineralnych	Efekty strukturalne i procesy chemiczne - -wpływ na technologię
Gunter i in. (2000)	Modelowanie	Wodonośne formacje węglanowe i piaskowcowe w Basenie Alberta (Kanada)	CO ₂ /SO ₂	<ul style="list-style-type: none"> - Rozpuszczanie pierwotnych minerałów węglanowych np. kalcytu - Krystalizacja anhydrytu i gipsu 	<ul style="list-style-type: none"> - Wzrost porowatości skał piaskowcowych z 12 do 17%. - Reakcje węglanów z glinokrzemianami i krzemianami będą odgrywać znaczącą rolę przy ustalaniu składu zatłaczanego gazu kwaśnego. - Krzemianowe warstwy wodonośne zawierające w swoim składzie duże ilości kwarcu będą zachowywać się obojętnie względem gazów kwaśnych. - Ze względu na wzrost ciśnienia CO₂ i możliwość wycieku – wodonośne warstwy węglanowe nie są korzystne dla procesów sekwestracji gazów kwaśnych.
			CO ₂ /H ₂ S	<ul style="list-style-type: none"> - Rozpad syderytu, krystalizacja pirotynu 	
Knauss i in. (2005)	Modelowanie	Wodonośne poziomy piaskowcowe formacji Frio (USA)	CO ₂ /H ₂ S CO ₂ /SO ₂	<ul style="list-style-type: none"> - Krystalizacja minerałów siarczanowych, głównie anhydrytu 	<ul style="list-style-type: none"> - Brak negatywnego oddziaływania mieszanin CO₂/H₂S na proces iniekcji. - Iniekcja CO₂/SO₂ powoduje zmniejszenie skuteczności zatłaczania gazów poprzez krystalizację minerałów siarczanowych.
Xu i in. (2007)	Modelowanie	Wodonośne formacje piaskowcowe w Gulf Coast (USA)	96,5% CO ₂ i 3,5% SO ₂	<ul style="list-style-type: none"> - Rozpuszczenie kalcytu, krystalizacja anhydrytu i alunitu 	<ul style="list-style-type: none"> - W promieniu 50-150 m od otworu iniekcyjnego, dominują procesy wytrącania siarczanów. - Zatłaczanie SO₂ powoduje w otoczeniu punktu iniekcji wzrost porowatości od wartości początkowej 0,3 do 0,43 po około 100 latach. - Poza strefą obniżonego pH porowatość kontrolowana jest przez procesy krystalizacji węglanów i osiąga 0,28 w warunkach zatłaczania zarówno czystego CO₂, jak i mieszaniny CO₂/SO₂.
			98,1% CO ₂ i 1,9% H ₂ S	<ul style="list-style-type: none"> - Krystalizacja pirytu 	
Bachu i in. (2008)	Studium przypadku	Dolomityczna formacja Wabamun (USA)	50% CO ₂ + 50% H ₂ S		<ul style="list-style-type: none"> - Rozpuszczalność mieszaniny gazów rośnie wraz z udziałem H₂S, który rozpuszcza się w wodzie szybciej od CO₂, co prowadzi do pozostania CO₂ w fazie nadkrytycznej, zwiększając w ten sposób ryzyko wycieku.
Bacon i in. (2009)	Modelowanie	Piaskowcowe i dolomityczne poziomy solankowe Zachodniej Wirginii (USA)	CO ₂ (99%) i SO ₂ (1%)	<ul style="list-style-type: none"> - Reakcje rozpuszczenia kalcytu i dolomitu, - Wytrącanie anhydrytu 	<ul style="list-style-type: none"> - Nie zaobserwowano istotnych zmian porowatości i przepuszczalności matrycy skalnej.
Zhang i in. (2011)	Modelowanie	Wodonośne formacje piaskowcowe Basenu Songliao (Chiny) oraz skał węglanowych formacji Ohio (USA)	CO ₂ /H ₂ S	<ul style="list-style-type: none"> - Reakcje rozpuszczania chlorytu, dolomitu i syderytu. - Krystalizacja pirytu i ankerytu 	<ul style="list-style-type: none"> - W porównaniu do formacji zbudowanych z krzemianów, skały węglanowe są mniej korzystne dla sekwestracji CO₂. Przeciwnie niż w przypadku CO₂, obecność skał krzemianowych, bogatych w żelazo lub skał węglanowych sprzyja mineralnemu wiązaniu H₂S.
Mandalaparty i in. (2010)	Eksperyment	Piaskowiec z formacji Berea oraz Bedford (USA)	90% CO ₂ i 10% SO ₂	<ul style="list-style-type: none"> - Reakcje rozpuszczania min. węglanowych (kalcyt, dolomit) i minerałów krzemianowych (plagioklasy, mikroklin) - Krystalizacja anhydrytu, basanitu i gipsu 	<ul style="list-style-type: none"> - Obniżenie pH z 7 do do 2,48. - Krystalizacja minerałów siarczanowych może prowadzić do cementacji porów i ograniczenia możliwości zatłaczania gazów. - Stężenie Ca²⁺ w solance wzrosło o około 80% - jest to 1,5 razy większy przyrost niż w przypadku iniekcji czystego CO₂

Praca została opublikowana w ramach projektu sfinansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/05/B/ST10/00416.

Literatura

1. Bacon D. H., Sass B. M., Bhargava M., Sminchak J., Gupta N.: Reactive transport modeling of CO₂ and SO₂ injection into deep saline formations and their effect on the hydraulic properties of host rocks. In: 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Washington, USA, 16-20 November, 2008.
2. Bachu, S., Gunter W.D.: Overview of acid-gas injection operations in western Canada. Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Vancouver, B.C. Canada September 5-9 2004.
3. Bachu, S., Haug, K.: In-situ characteristics of acid-gas injection operations in the Alberta basin, western Canada: Demonstration of CO₂ geological storage. The CO₂ Capture and Storage Project (CCP), for CO₂ Storage in Deep Geologic Formations for Climate Change Mitigation. S.M. Benson (ed) Vol. 2. Elsevier, London 2005 p. 867-876.
4. Bachu, S., Nordbotten, J.M., Celia, M.A.: Evaluation of the spread of acid-gas plumes injected in deep saline aquifers in western Canada as an analogue for CO₂ injection into continental sedimentary basins. Greenhouse Gas Control Technologies 2005 Nr 7, p.479-487.
5. Bachu S., Buschkuehle M., Haug K., Michael K.: Subsurface characterization of the Pembina-Wabamun acid gas injection area. Special report 093. Energy Resources Conservation Board 2008.
6. Carroll J. J.: Acid Gas Injection and Carbon Dioxide Sequestration. Scrivener Publishing LLC, Canada 2010.
7. Damen K.: Reforming Fossil Fuel Use. The Merits, Costs and Risks of Carbon Dioxide Capture and Storage. Doctoral thesis Utrecht University, Amsterdam 2007.
8. Gaus I.: Role and impact of CO₂-rock interactions during CO₂ storage in sedimentary rocks. International Journal of Greenhouse Gas Control 2010 Nr 4 p. 73-89.
9. Gunter, W.D., Perkins, E.H., Hutcheon, I.: Aquifer disposal of acid gases: modelling of water-rock reactions for trapping of acid wastes. Appl. Geochem. 2000 Nr. 15 p. 1085-1095.
10. Knauss K. G., Johnson J. W., Steefel C. I.: Evaluation of the impact of CO₂, co-contaminant gas, aqueous fluid and reservoir rock interactions on the geologic sequestration of CO₂. Chemical Geology 2005 Nr. 217 p. 339-350.
11. Labus K.: Phenomena at interface of saline aquifer and claystone cap-rock under conditions of CO₂ storage. Annales Societatis Geologorum Poloniae 2012, vol. 82: 255-262. IF 1,18.
12. Labus K., Bujok P.: CO₂ mineral sequestration mechanisms and capacity of saline aquifers of the Upper Silesian Coal Basin (Central Europe) - Modeling and experimental verification. Energy 2011 Nr. 36: 4974-4982 IF 3,487.
13. Labus K., Suchodolska K.: Rezultaty badań eksperymentalnych i modelowania hydrogeochemicznego efektów interakcji między gazami kwaśnymi (CO₂ i H₂S) a środowiskiem geologicznym wybranych skał GZW. „Przeгляд Geologiczny” 2015 vol. 63, Nr 10/2, s. 887-892.
14. Labus K., Tarkowski R., Wdowin M.: Assessment of CO₂ sequestration capacity based on hydrogeochemical model of Water-Rock-Gas interactions in the potential storage site within the Bełchatów area (Poland). Gosp. Sur. Min. 2010 T. XXVI. Z. 2. pp 69-84.
15. Lubaś J., Stopa J.: Doświadczenia i osiągnięcia górnictwa naftowego w zakresie zatłaczania gazów kwaśnych do stref złożowych - Polish oil industry's experience and achievements on underground disposal of acid gas. „Polityka Energetyczna” 2003, t. 6, z. spec. s. 345-355.
16. Lubaś J., Warchol M., Krepulec P., Wolnowski T.: Greenhouse gas sequestration in aquifers saturated by natural gases. „Gospodarka Surowcami Mineralnymi” 2008 Nr. 24, p. 299-308.
17. Mandalaparty P., Deo M., Moore J., McPherson B.: Carbon Dioxide Sequestration: Effect of the Presence of Sulfur Dioxide on the Mineralogical Reactions and on the Injectivity of CO₂+SO₂ Mixtures. Report, January 2010; DOE Award Number: DE-FC26-06NT42808, University of Utah.
18. Michael K., Buschkuehle B.E.: Acid-gas injection at West Stoddart, British Columbia: An analogue for the detailed hydrogeological characterization of a CO₂ sequestration site. Journal of Geochemical Exploration 2006 Nr. 89 p. 280-283.
19. Szott W., Gołqbek A., Milek K.: Symulacyjne badanie procesów sekwestracji gazów kwaśnych w wodach podścielających złoża naftowe. Prace Instytutu Nafty i Gazu, 2009, t. 165.
20. Wójcicki A. (praca zbiorowa): Rozpoznawanie formacji i struktur do bezpiecznego geologicznego składowania CO₂ wraz z ich programem monitorowania. Warszawa 2012.
21. Xu T., Apps J. A., Pruess K., Yamamoto H.: Numerical modeling of injection and mineral trapping of CO₂ with H₂S and SO₂ in a sandstone formation. Chemical Geology 2007 Nr. 242 p. 319-346.
22. Zeraf, B., Saylor B. Z., Matisoff G.: Computer simulation of CO₂ trapped through mineral precipitation in the Rose Run Sandstone, Ohio. Appl. Geochem., 2006 Nr. 21, p. 223-240.
23. Zhang W., Li Y., Xu T., Cheng H., Zheng Y., Xiong P.: Longterm variations of CO₂ trapped in different mechanisms in deep saline formations: A case study of the Songliao Basin, China. Int. J. Greenh. Gas Control 2009, Nr. 3, p. 161-180.
24. Zhang W., Xu T., Li Y.: Modeling of fate and transport of co-injection of H₂S with CO₂ in deep saline formations. Journal of Geophysical Research 2011; 116: B02202.
25. [Online] AIR LIQUIDE 2013 <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?LanguageID=11&GasID=26>
25. [Online] AIR LIQUIDE 2013 <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?LanguageID=11&CountryID=19&Formula=&GasID=59&UNNumber=>
26. [Online] Alberta Geological Survey 2013, http://www.ags.gov.ab.ca/co2_h2s/acidgas_charts.html
27. [Online] Ustawa Prawo Ochrony Środowiska z dn. 27.04.2001 r. <http://dziennikustaw.gov.pl/du/2015/1434>
29. [Online] Rozporządzenie MŚ z dn. 4.08.2003 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji Dz.U.03.163.1584 z dn. 18.09.2003 r. <http://www.environet.eu/pub/econ/ener/emis.htm>
31. [Online] Rozporządzenie MŚ z dn. 26 lipca 2002 r. w sprawie rodzajów instalacji mogących powodować znaczne zanieczyszczenie poszczególnych elementów przyrodniczych albo środowiska jako całości Dz.U. Nr 122 poz. 1055 <http://isip.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20021221055>
33. [Online] Rozporządzenie MŚ z dn. 5 grudnia 2002 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu Dz.U. 2003 Nr 1 poz. 12) <http://isip.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=WDU20030010012>