

PRZEGLĄD METOD INTENSYFIKACJI WYDOBYCIA KOPALIN I UWARUNKOWAŃ ZWIĘKSZENIA CHŁONNOŚCI ODWIERTÓW

REVIEW OF METHODS FOR INTENSIFICATION OF MINE EXPLOITATION AND CONDITIONS OF INCREASING INJECTION WELL EFFICIENCY

Ewa Krogulec, Katarzyna Sawicka, Sebastian Zabłocki - Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski

Metody intensyfikacji wydobywania są to zabiegi wykonywane w odwiertach, mające na celu zwiększenie dopływu do odwiertu, zmniejszonego lub ograniczonego na skutek przyczyn naturalnych oraz prac wiertniczych i eksploatacyjnych. Stosowane metody i zabiegi intensyfikacji mają na celu oczyszczenie samego odwiertu oraz polepszenie właściwości filtracyjnych utworów w otoczeniu, co daje możliwość znaczącego wzrostu produktywności i ekonomiczności całego złoża. Obecnie w Polsce najpowszechniej stosowane jest kwasowanie matrycy skalnej. Jest to metoda chemiczna, która umożliwia zarówno poprawę warunków eksploatacji złoża, jak i chłonności odwiertu poprzez likwidację skutków kolmatacji w otworze oraz zwiększenie przepuszczalności poziomu złożowego. Najważniejsze, z punktu widzenia hydrogeologii, są efekty kwasowania wyrażone poprzez wzrost wartości parametrów przepuszczalności k_p i porowatości efektywnej skał potwierdzone badaniami polowymi oraz laboratoryjnymi. Osobnym problemem jest jednak utrzymanie raz osiągniętej intensyfikacji wydobywania lub poprawionej chłonności odwiertu, co wiąże się z koniecznością rozpoznania cech hydrochemicznych płynów występujących w złożu, składu chemicznego matrycy skalnej i stosowanego płynu w zabiegach intensyfikacji, dlatego ocena i prognoza zjawiska kolmatacji powinna być realizowana przy zastosowaniu modelowania hydrogeochemicznego z wykorzystaniem specjalistycznych programów dedykowanych dla modelowania procesów chemicznych w roztworach o wysokiej sile jonowej. Modelowanie hydrogeochemiczne, zrealizowane w oparciu o znajomość podstawowych czynników fizykochemicznych, w konkretnych warunkach geologicznych (złożowych) mających zasadniczy wpływ na korozyjność roztworu, w sposób ilościowy umożliwia ocenę korozyjności wraz ze zmianą zakresu temperatury i odczynu pH. Symulacje na modelach hydrogeochemicznych charakteru procesów chemicznych powinny poprzedzać bezpośrednio badania testowe zabiegu kwasowania w otworze w warunkach in situ.

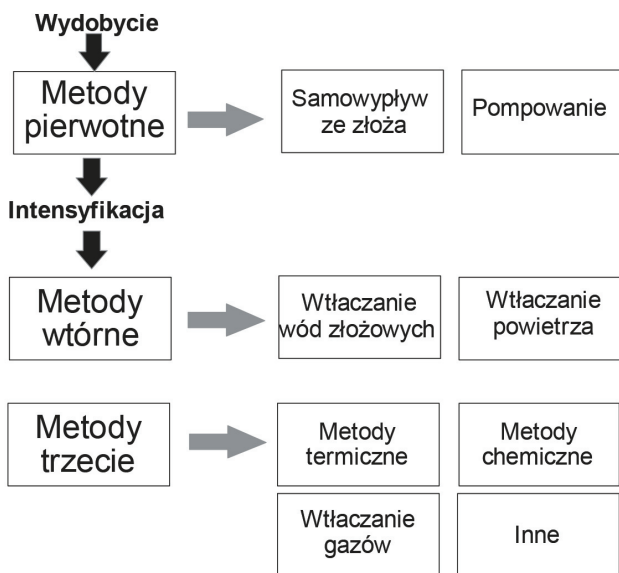
Słowa kluczowe: metody intensyfikacji wydobywania, wtłaczanie wód, kwasowanie, warunki hydrochemiczne

The main purpose of intensification performed in boreholes, is an increase the inflow, reduced or limited due to natural or mine work causes. The applied methods of intensification are conducted to clean the well and improving the filtration parameters, which gives the possibility of a significant increase in the productivity of the entire deposit. The acidizing of the rock matrix is most commonly used in Poland at present. It is a chemical method that allows both the improvement of deposit exploitation conditions and effectiveness of well injection by eliminating the effects of clogging and increasing the permeability of deposits. The most important, from the hydrogeological point of view, are the effects of acidizing expressed through the increase in the values of permeability k_p and effective porosity confirmed by field and laboratory tests. A separate problem, however, is the maintenance of the achieved intensification or the improved effectiveness of well injection, which requires the recognition of hydrochemical features of deposit fluid, chemical composition of the rock matrix and the fluid used in intensification operations, therefore the assessment and prognosis of the clogging should be carried out using hydrogeochemical models with the use of programs dedicated to the modeling of chemical processes in solutions with high ionic strength. Hydrogeochemical modeling, based on the knowledge of basic physico-chemical factors in specific geological conditions has a fundamental meaning for proper definition of the fluid corrosivity and its quantitative assessment with the temperature and pH changes. Simulations of chemical processes should be preceded by direct in-situ tests before acidizing.

Keywords: methods of intensification of exploitation, water injection, acidizing, hydrochemical conditions

Wstęp

W problematyce związanej z eksploatacją węglowodorów ze złóż wyróżnić można trzy główne grupy metod intensyfikacji wydobycia i udostępniania złóż (Rychlicki S. i in., 2011): metody pierwotne, metody wtórne oraz metody trzecie (rys. 1). Metody pierwotne opierają się na samoczynnym wypływie ze złoża lub częściej, na prowadzeniu wydobycia poprzez pompowanie ze względu na niewystarczająco wysokie ciśnienie panujące w złożu. Na etapie poszukiwania i rozpoznawania złóż określa się stopień możliwego szczypania pierwotnych zasobów złoża metodami pierwszymi. Dla złóż gazu ziemnego zazwyczaj wynosi on ok. 90%, dla ropy naftowej od kilku do 20%, rzadko osiągając wartości rzędu 60%. W warunkach najczęstszego występowania złóż węglowodorów na terenie Niżu Polskiego w skałach dolomitu głównego, obliczenia symulacyjne wskazują na stopień możliwego szczypania średnio 20%, przy czym najwyższy jest w części wschodniej - do 32%. Po wykonaniu odwiertów uzupełniających może wzrosnąć do ok. 23% (Lubaś J. i in., 2012).



Rys. 1. Metody wydobycia i intensyfikacji (Rychlicki S. i in., 2011, zmienione)

Fig. 1. Methods of exploitation and intensification (Rychlicki S. i in., 2011, changed)

Ze względu na konieczność zwiększenia opłacalności wydobycia, stosowanie metod wtórnych, jest obecnie powszechne, choć nadal niewystarczające, dlatego największy nacisk w badaniach laboratoryjnych kładziony jest na rozwój metodyki grupy metod trzecich, w tym najczęściej stosowanego kwasowania odwiertów i formacji złożowych, zaliczanego do metod chemicznych. Na mniejszą skalę natomiast są wykorzystywane metody termiczne, takie jak (Biały E., Kasza P., 2011): stymulacja parą, cykliczne zatłaczanie gorącej wody lub pary czy spalanie w złożu oraz inne metody intensyfikacji – mikrobiologiczne (Kapusta P., Turkiewicz A., 2005), mechaniczne (Frodyma A., Wilk Z., 2007; Górski W., 2007) i elektryczne (Rychlicki S. i in., 2011).

Właczanie wód złożowych

W warunkach polskich intensyfikacja wydobycia jest bardzo często realizowana poprzez właczanie wód złożowych

w obrębie złoża (wewnątrzstrefowe) lub poza nim (pozakonturowe), a zazwyczaj realizowane jest w obrębie tej samej koncesji i prowadzone w formie obiegu zamkniętego, realizując zarówno eksploatację kopaliny, jak i właczanie wód złożowych po ich przejściu przez separatory. W technice właczania konieczne jest utrzymanie odpowiednich ciśnień, aby włączana woda nie spowodowała tworzenia się tzw. przebitek wodnych i przedwczesnego zawodnienia odwiertów.

Przy włączaniu wewnątrzkonturowym otwory chłonne występują w granicach konturu ropa – woda, a optymalne systemy rozmieszczenia odwiertów eksploatacyjnych realizowane są liniowo, pięciopunktowo lub siedmiopunktowo. Właczanie pozakonturowe lokalizuje odwierty chłonne są poza konturem ropa – woda, w strefie wody okalającej, gdzie odległość między rzędem otworów zasilających i eksploatacyjnych nie powinna przekraczać od 200 do 300 metrów (Liszka K., 1972).

Proces ponownego właczania wód do tej samej formacji powodować może problemy eksploatacyjne ze względu na zmiany fizykochemiczne jakie przeszła solanka. Zjawisko spadku chłonności odwiertu powodujące wzrost ciśnienia właczania występuje powszechnie, zwłaszcza przy instalacjach geotermalnych, rzutując bezpośrednio na koszt pozyskania energii (Tomaszewska B., 2008; Waligóra J. i in., 2016). Stopniowemu spadkowi chłonności warstwy złożowej, mimo stosowanych intensywnych zabiegów oczyszczających solanki, towarzyszy malejąca moc cieplna ciepłowni geotermalnej. Złaczanie schłodzonych wód termalnych jest kłopotliwe, choć mniej w przypadku szczelinowych skał węglanowych niż skał piaskowcowych typu porowego (Noga B. i in., 2011; Tomaszewska B., 2008).

Na zjawisko spadku wielkości wydobycia lub chłonności składa się korozja stalowych rur okładzinowych oraz kolmatacja warstwy złożowej (Banaś J. i in. 2007). Kolmatacja wynika ze zmian warunków natlenienia, zmiany potencjału utleniająco-redukcyjnego, pH i temperatury, w efekcie czego wytrącają się w trudno rozpuszczalne sole, tlenki i wodorotlenki żelaza i manganu, krzemionka opalowa, siarczki żelaza, manganu i węglany. Odwrócenie kierunku zachodzenia tych procesów wymaga rozpoznania cech hydrochemicznych włączanych płynów i występujących w złożu oraz składu chemicznego macierzy skalnej. Najczęściej powstającymi związkami wtórnego wytrącania są: węglan wapnia, siarczany baru, siarczany strontu, tlenki i siarczki żelaza i manganu (Noga B. i in., 2011).

Określenie aktywności poszczególnych jonów w roztworze wód zasolonych wymaga przeprowadzenia geochemicznego modelowania specyficznego w programie PHREEQC z wykorzystaniem dedykowanej bazy pitzer.dat (Parkhurst D.L., Apello T., 2013). Programem z bazą danych opartej na teorii Pitzera jest także program DownHole SAT, który został zaprojektowany specjalnie dla modelowania procesów chemicznych w cieczach o bardzo wysokiej mineralizacji (solankach) i dedykowany dla przemysłu naftowego i geotermalnego. W modelowaniu geochemicznym istotne są dwa indykatory wytrącania osadów z wód złożowych lub płynów zabiegowych (Shutemov D., 2013):

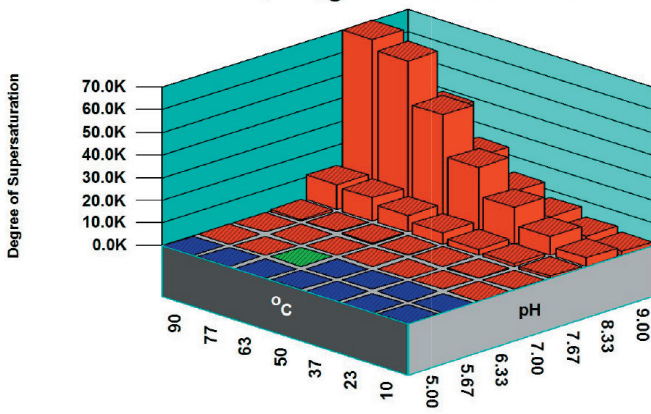
- poziom nasycenia (SL- Saturation Level), czyli stosunek iloczynu aktywności form jonowych (IAP, ion activity product) i stałej równowagi reakcji w danej temperaturze (K_{sp});

- chwilowy nadmiar wolnych faz mineralnych (FIME - Free Ion Momentary Excess), lub inaczej strącaniem do równowagi (Precipitation to Equilibrium), określający potencjalną ilość

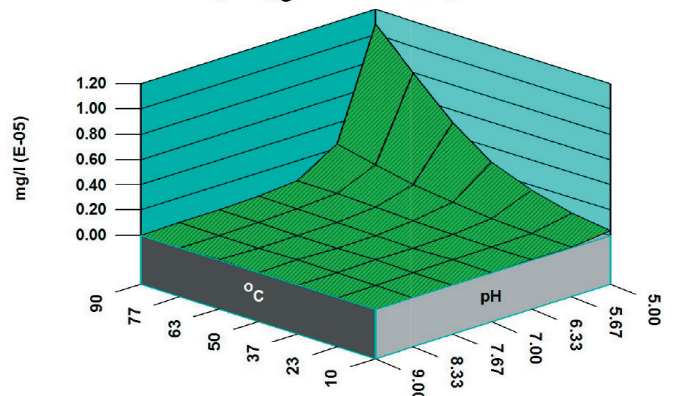
Tab. 1. Fazy mineralne wykorzystywane do modelowania wytrącania lub rozpuszczania w odwiertach i skałach złożowych
 Tab. 1. Mineral phases used for modeling of precipitation or dissolving in boreholes and deposit formations

NAZWA MINERAŁU/ZWIĄZKU	SATURATION LEVEL (SL)	FREE ION MOMENTARY EXCESS (FIME)
Kalcyt	Calcite (CaCO_3)	Calcite (CaCO_3)
Aragonit	Aragonite (CaCO_3)	Aragonite (CaCO_3)
Witeryt	Witherite (BaCO_3)	Witherite (BaCO_3)
Stroncjanit	Strontianite (SrCO_3)	Strontianite (SrCO_3)
Magnezyt	Magnesite (MgCO_3)	Magnesite (MgCO_3)
Anhydryt	Anhydrite (CaSO_4)	Anhydrite (CaSO_4)
Gips	Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
Baryt	Barite (BaSO_4)	Barite (BaSO_4)
Celestyt	Celestite (SrSO_4)	Celestite (SrSO_4)
Fluoryt	Fluorite (CaF_2)	Fluorite (CaF_2)
Fosforan wapnia	Calcium phosphate	Calcium phosphate
Hydroksyapatyt	Hydroxyapatite	Hydroxyapatite
Krzemionka	Silica (SiO_2)	Silica (SiO_2)
Brucyt	Brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)	Brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)
Krzemian magnezu	Magnesium silicate	Magnesium silicate
Wodorotlenek żelaza	Iron hydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)	Iron hydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)
Strengit	Strengite ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Strengite ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
Syderyt	Siderite (FeCO_3)	Siderite (FeCO_3)
Halit	Halite (NaCl)	Halite (NaCl)
Tenardyt	Thenardite (Na_2SO_4)	Thenardite (Na_2SO_4)
Siarczyk żelaza	Iron sulfide (FeS)	Iron sulfide (FeS)

Fe(OH)₃ Saturation Level



Fe(OH)₃ Momentary Excess



Rys. 2. Wartości indykatorów wytrącania osadu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ z płynu szczelinującego formację łupków zależnie od temperatury i odczynu pH płynu (przy ciśnieniu 0 bar)
 Fig. 2. Values of precipitation indicators for $\text{Fe}(\text{OH})_3$ from fluid fracturing shale gas formation in relation to the temperature and pH of fluid (at a pressure of 0 bar)

osadu (w mg/L), która musi się natychmiastowo wytrącić, żeby doprowadzić roztwór do równowagi.

Obliczenia wartości obu indykatorów wytrącania powinny być przeprowadzane równolegle dla ok. 20 faz mineralnych (tab. 1), które najczęściej ulegają wytrącaniu z wód towarzyszących złożom ropy naftowej i gazu ziemnego oraz z różnego typu solanek geotermalnych (Ferguson R.J., 2013). Wodorotlenki żelaza są osadem powszechnie wytrącającym się ze względu na zmianę pH, temperatury, czy wartości potencjału utleniająco-redukcyjnego. Zależność ta możliwa jest do zobrazowania w wyniku przeprowadzonego modelowania geochemicznego, z określeniem bezpiecznych zakresów bądź sygnalizacją po-

tencjalnych problemów dla obliczonych parametrów (rys. 2), gdzie kolor niebieski oznacza zakres bezpieczny, a czerwony - konieczność podjęcia zaradczych środków (kolor zielony – zakres nieznacznie zagrożony).

Wtlaczanie gazów

Spośród gazów zatłaczanych do górotworu celem intensyfikacji wydobywania, najczęściej stosowanymi są: dwutlenek węgla, azot, gaz ziemny, powietrze, siarkowodór. Zabieg wtlaczania gazów może być jednocześnie realizowany z metodami chemicznymi, np. kwasowaniem.

Termin metody trzeciej, odnoszący się do intensyfikacji wydobycia ropy naftowej, wprowadzony został przez Society Petroleum Engineering (SPE) jako Enhanced Oil Recovery (EOR), który odnosi się do szeregu metod termicznych, chemicznych jak i wtlaczania gazów (Rychlicki S. i in., 2011). W Karpatach wdrożono do tej pory z wymienionych metod m.in.: wewnątrzstrefowe spalanie, metodę mikrobiologiczną oraz wtlaczanie gazów. Zabiegi te umożliwiają uzyskanie stopnia szczyrpania na poziomie 33% zasobów geologicznych, a szacuje się nawet uzyskanie wskaźnika 40% (Lubaś J. i in., 2012).

Intensyfikacja wydobycia węglowodorów obecnie jest realizowana najczęściej poprzez sprawdzoną technologię - zatłaczanie dwutlenku węgla, prowadzoną m.in. na 74 złożach ropy w USA, umożliwiającą jednocześnie zmagazynowanie 32 Mt CO₂/rok, pochodzącego ze zbiorników naturalnych oraz antropogenicznych (Tarkowski R., Uliasz-Misiak B., 2003).

Wtlaczanie CO₂ do złóż ropy (CO₂-EOR) jest korzystne nie tylko ze względu na podtrzymanie ciśnienia złożowego, lecz także zwiększenie objętości ropy, zmniejszenie jej gęstości i lepkości, ułatwiając jej przemieszczanie się w złożu, czy wejście w reakcje geochemiczne głównie ze skałami węglanowymi (Rychlicki S. i in., 2011).

Metody chemiczne

Kwasowanie skał strefy przyodwiertowej celem zmniejszenia kolmatacji stosowane jest od końca XIX wieku, obecnie jest to jedna z popularniejszych metod intensyfikacji wydobycia (Ghommam et al., 2015). Najstarsze patenty związane z zabiegami kwasowania zdefiniowały podstawy teoretyczne powszechnie dziś stosowanych zabiegów intensyfikacji wydobycia lub zwiększenia chłonności odwiertów. Najczęściej stosowane ciecze kwasujące to kwas solny (HCl), mieszanina kwasu solnego z kwasem fluorowym (HCl+HF), kwas azotowy (HNO₃), kwasy organiczne, takie jak kwas octowy (CH₃COOH), kwas mrówkowy (HCOOH) oraz dobrze rozpuszczalne sole kwasu fluorowego lub kwasów organicznych. Zalecane stężenie kwasu solnego to 2-25% wagowych, najczęściej stosowane w zabiegach jest stężenie 15%. Dla innych kwasów preferowane stężenia mieszczą się w zakresie od 1 do 30% wagowych (U.S. Patent no. 3252904, 1966).

W zabiegu kwasowania ważne jest ograniczenie straty cieczy kwasującej do formacji skalnej i opóźnienie reakcji pomiędzy skałą a kwasem. W tym celu stosowane są różnego rodzaju emulsje kwasowe na bazie ropy lub oleju opałowego oraz inne dodatki, np.: ograniczone usieciowane poliuretany, polistyreny, sulfoniany, poliakryloamidy, poliwinylotoluenosulfoniany, poliwinylpirolidony, poliwinylomorfolinon i poliamoniowy akrylan (U.S. patent no. 3842911, 1974; U.S. patent no. 4482016, 1984; Masłowski M., 2010).

Oprócz wymienionych wyżej substancji przy kwasowaniu stosowane są także inhibitory korozji (formalina, związki siarkowe, azotowe), które mają na celu ograniczenie korozji rur w odwiercie i zapobieganie powstawaniu szlamu w procesie kwasowania. Jedną ze stosowanych mieszanin hamujących korozję jest alkohol propargilowy i cellosolve, przy czym alkohol propargilowy jest obecny w zakresie od około 80-90% wagowych w stosunku do masy całej mieszaniny, która zawiera także dodatkowe składniki - poliglikol, pochodne aminy, żywicę fenolofomaldehydową i zasady smołowe (U.S. Patent no. 4698168, 1987).

Obecnie rozwój metod kwasowania umożliwia stosowanie bardziej zaawansowanych metod wykonywania tego zabiegu, jak na przykład kwasowanie matrycowe, które stosuje się przede wszystkim w celu usunięcia uszkodzenia przepuszczalności strefy przyodwiertowej, oraz wzrostu przepuszczalności skały poza strefą uszkodzenia (Masłowski M., 2010). Proces kwasowania w skałach węglanowych opiera się na selektywnym rozpuszczaniu materiału skalnego, czego efektem jest tworzenie się wysoko przepuszczalnych kanałów, tzw. otworów robaczkowych (Kalia N., Balakotaiah V., 2007; Li et al., 2017). Przy szybkiej reakcji kwasu ze skałą powstaje tylko niewielka liczba kanałków, dlatego konieczne jest wydłużanie czasu reakcji poprzez: stosowanie dodatków chemicznych obniżających szybkość reakcji, metodę żelowania roztworów kwasowych, sieciowanie, metodę emulgowania roztworów kwasowych w cieczach węglowodorowych (Kasza P., 2007; Zalewska J. i in., 2010).

Idea kwasowania matrycowego polega na ograniczeniu dla cieczy kwasującej dostępności stref o najwyższej przepuszczalności (spękania i szczeliny), które będą penetrowane w pierwszej kolejności, a tym samym wydłużeniu czasu reakcji między cieczą a skałą, umożliwiając bardziej równomierne oddziaływanie zabiegu. Czasowa blokada stref o większej przepuszczalności może być realizowana poprzez zastosowanie techniki wtlaczania azotu w trakcie zabiegu kwasowania, który wypełnia te strefy. Zaletą tej metody są niskie koszty wynikające z braku konieczności stosowania bardziej złożonych związków chemicznych i łatwej dostępności sprzętu do tego zabiegu (Masłowski M., 2010).

Wskaźnikiem najczęściej stosowanym do opisu efektywności procesu kwasowania jest współczynnik stymulacji SI (Stimulation Index), czyli stosunek współczynnika przepuszczalności po kwasowaniu k_k [mD] do współczynnika przepuszczalności przed kwasowaniem k_p [mD], zgodnie ze wzorem (1) (tab. 2):

$$SI = \frac{k_k}{k_p} [-] \quad (1)$$

Wyniki badań określające wzrost przepuszczalności po procesie kwasowania w warunkach laboratoryjnych najczęściej analizowane są metodą mikrotomografii rentgenowskiej (micro-CT), dostarczając informacji o anizotropii przestrzeni porowej skał zbiornikowych (Zalewska J. i in., 2010).

W systemach geotermalnych utrzymanie określonej chłonności otworu wymaga stałej kontroli jakości cieczy wtlaczanej do górotworu, co gwarantuje zabieg miękkiego kwasowania, mający na celu chemiczne usuwanie produktów wytrącania się związków chemicznych. Metoda polega na zatłaczaniu do otworu kwasu solnego w tej samej ilości jak przy standardowym kwasowaniu, lecz czas zatłaczania jest znacznie dłuższy. Zabiegi tego typu dają jednak rezultaty jedynie w trakcie dozowania kwasu lub krótko po zakończeniu, w związku z czym stosowane są też procedury tzw. super miękkiego kwasowania, polegające na ciągłym kwasowaniu otworów chłonnych z dodatkami zapobiegającymi wytrącaniu się niepożądanych związków chemicznych: antyskalanta i dyspergatora (Biernat H. i in., 2011; Noga B. i in., 2011). Ilość stosowanego kwasu powinna w przeliczeniu odpowiadać do 25% zasadowości wody termalnej, co zapewnia utrzymanie pH, potencjału utleniająco-redukcyjnego, temperatury i ciśnienia, właściwych dla ograniczenia wytrącania z wody grup osadów charakterystycznych dla roztworu zmienionego eksploatacją (Noga B. i in., 2011).

Tab. 2. Zmiany przepuszczalności skał węglanowych wynikające z zastosowanych procesów kwasowania
 Tab. 2. Rock permeability changes after acidizing processes

Typ skały	Sposób kwasowania	Przepuszczalność przed kwasowaniem k_p [mD]	Przepuszczalność po kwasowaniu k_k [mD]	Współczynnik stymulacji SI	Źródło
wapień pińczowski (95% CaCO ₃)	roztwór 2% NH ₄ Cl do nasycenia oraz 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji	48,14	6535,00	135,8	Masłowski M., 2010
wapień pińczowski (95% CaCO ₃)	roztwór 2% NH ₄ Cl do nasycenia, azot, następnie 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji	35,25	7561,86	214,5	Masłowski M., 2010
wapień pińczowski (95% CaCO ₃)	roztwór 2% NH ₄ Cl do nasycenia oraz 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji i azot w stosunku 1:1	16,77	6284	374,7	Masłowski M., 2010
dolomit (90% CaMg(CO ₃) ₂)	2% roztworem NH ₄ Cl do nasycenia oraz 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji	1,0	319,0	319,0	Zalewska J. i in., 2010.
dolomit (89% CaMg(CO ₃) ₂)	2% roztworem NH ₄ Cl do nasycenia oraz 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji	1,6	1937,0	1210,6	Zalewska J. i in., 2010.

Podsumowanie

Przedstawiony przegląd metod intensyfikacji metod wydobycia wiązany jest obecnie głównie z dwiema metodami. Pierwsza z nich dotyczy właczania wód złożowych do górotworu, jako produktu ubocznego eksploatacji złóż ropy i gazu lub właczania schłodzonych wód geotermalnych, pozostających w obiegu zamkniętym. Wymienione wyżej przykłady muszą uwzględniać konieczność stosowania zabiegów kwasowania stref przyodwiertowych w celu utrzymania odpowiednio: ciśnienia w złożu zapewniającego wysoki stopień szcerpania

złoża lub niskiego ciśnienia właczania w celu zapewnienia opłacalności funkcjonowania systemu geotermalnego. We wszystkich przypadkach konieczne jest przeprowadzenie badań podstawowych, takich jak rozpoznanie składu chemicznego wód i skał złożowych, określenie warunków środowiska właczania cieczy oraz przeprowadzenie hydrogeochemicznych badań modelowych przy użyciu dedykowanych programów. Najnowsze badania wskazują również na możliwość zastosowania bardziej złożonych metod, z których należy wymienić właczanie określonych gazów stymulujących proces kwasowania, czy łączenie metod termicznych z kwasowaniem.

Literatura

- [1] Banaś Jacek, Mazurkiewicz Bogusław, Solarski Wojciech, *Ochrona przed korozją systemów eksploatacji wód geotermalnych*, Technika Poszukiwań Geologicznych, Geotermia, Zrównoważony Rozwój, 2007, Nr 2, s. 13–21
- [2] Białe Elżbieta, Kasza Piotr, *O rozwoju stymulacji wydobycia w polskim górnictwie naftowym*, Wiek Nafty, Krosno, 2011, nr 3-4/2011 (75), s.3-7
- [3] Biernat Henryk, Kulik Stanisław, Noga Bogdan, Kosma Zbigniew, *Próba zapobiegania kolmatacji geotermalnych otworów zatłaczających w wyniku zastosowania super miękkiego kwasowania*, Modelowanie Inżynierskie, 2011, ISSN 1896-771X, 42, s.59-66
- [4] Ferguson R.J., *The Pot of Gold at the End of the Rainbow: The Chemistry of Shale Gas Fracturing and Flowback Systems*. French Creek Software, Inc., 2013, <http://www.frenchcreeksoftware.com/online-library/>
- [5] Frodyma Antoni, Wilk Zenon, *Metody perforacji kumulacyjnej w udostępnianiu złóż węglowodorów*, Wiertnictwo, Nafta, Gaz, Kraków, 2007, Tom 24, Zeszyt 2, s. 733-755
- [6] Ghommema Mehdi, Zhaoa Weishu, Dyerb Steve, Qiua Xiangdong, Bradya Dominic, *Carbonate acidizing: Modeling, analysis, and characterization of wormhole formation and propagation*, Journal of Petroleum Science and Engineering, Volume 131, July 2015, Pages 18-33, doi.org/10.1016/j.petrol.2015.04.021

- [7] Górski Witold, *Wykonywanie zabiegów intensyfikacji wydobywania ropy naftowej*. Poradnik, Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom 2007, s.49
- [8] Kalia Nitika, Balakotaiah Vemuri, *Modeling and analysis of wormhole formation in reactive dissolution of carbonate rocks*, Chemical Engineering Science, Volume 62, Issue 4, February 2007, Pages 919-928, doi.org/10.1016/j.ces.2006.10.021
- [9] Kapusta Piotr, Turkiewicz Anna, *Mikrobiologia w przemyśle naftowym*, NAFTA-GAZ, 2005, nr 1/2005
- [10] Kasza Piotr, *Zmniejszenie szybkości reakcji dla zwiększenia efektywności zabiegów kwasowania złóż węglanowych o wysokiej temperaturze*, Wiertnictwo, Nafta, Gaz, Kraków, 2007, Tom 24, Zeszyt 1, s. 263-268
- [11] Li Yongming, Liao Yi, Zhao Jinzhou, Peng Yu, Pu Xuan, *Simulation and analysis of wormhole formation in carbonate rocks considering heat transmission process*, Journal of Natural Gas Science and Engineering, Volume 42, June 2017, Pages 120-132, doi.org/10.1016/j.jngse.2017.02.048
- [12] Liszka Kazimierz, *Eksploatacja złóż ropy naftowej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa – Kraków, 1972. s.310
- [13] Lubaś Jan, Szott Wiesław, Dziadkiewicz Mariusz, *Analiza możliwości zwiększenia stopnia szcerpania zasobów złóż ropy naftowej w Polsce*, NAFTA-GAZ, 2012, nr 8/2012, s. 481-489
- [14] Masłowski Mateusz, *Testy laboratoryjne symulacji procesu selektywnego kwasowania złóż z udziałem azotu*, NAFTA-GAZ, 2010, nr 4/2010, s. 257-266
- [15] Noga Bogdan, Biernat Henryk, Martyka Piotr, Kulik Stanisław, Zieliński Bogusław, Marianowski Jan, Nalikowski Arkadiusz, *Analiza poprawy efektywności działania ciepłowni geotermalnej w Pyrzycach w wyniku zastosowania modyfikacji odczynu pH zatłaczanej wody termalnej*, Technika Poszukiwań Geologicznych, Geotermia, Zrównoważony Rozwój, 2013, Nr 1, s. 59-71
- [16] Parkhurst David L., Appelo Tony, *Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 – A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*. U. S. Geological Survey, 2013, Techniques and Methods, book 6, chap. A43, s. 497
- [17] Rychlicki Stanisław, Stopa Jerzy, Uliasz-Misiak Barbara, Zawisza Ludwik, *Kryteria typowania złóż do zastosowania zaawansowanej metody wydobywania ropy naftowej poprzez zatłaczanie CO₂*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 2011, Tom 27, Zeszyt 3, s.125-140
- [18] Shutemov Danila, *Modeling and Management of Scale Potential in an Oil Field Production Network*, Norwegian University of Science and Technology, 2013, <http://www.divaportal.org/smash/get/diva2:648700/FULLTEXT01.pdf>
- [19] Tarkowski Radosław, Uliasz-Misiak Barbara, *Podziemne magazynowanie dwutlenku węgla*, Przegląd Geologiczny, 2003, 51, s. 402–409
- [20] Tomaszewska Barbara, *Prognozowanie kolmatacji instalacji geotermalnych metodą modelowania geochemicznego*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 2008, Tom 24, Zeszyt 2/3, s. 399-407
- [21] Waligóra Jan, Jakóbczyk-Karpierz Sabina, Witkowski Andrzej, *Zastosowanie modelowania geochemicznego w badaniach nad przyczynami kolmatacji filtru otworu chłonnego uzdrowiska „Ustroń”*, VII Konferencja Naukowa - Modelowanie Przepływu Wód Podziemnych, 2016, s. 195-201
- [22] Zalewska Jadwiga, Dohnalik Marek, Kaczmarczyk Jan, Masłowski Mateusz, Biały Elżbieta, *Wizualizacja kanałków robaczkowych, wywołanych zabiegiem kwasowania rdzeni wiertniczych, uzyskana metodą mikrotomografii rentgenowskiej*, NAFTA-GAZ, 2010, nr 9/2010, s. 774-781
- [23] *Acidizing and hydraulic fracturing of wells*, U.S. Patent no. 3252904, 1966
- [24] *Method of fracture acidizing a well formation*, U.S. Patent no. 3842911, 1974
- [25] *Acidizing with chemically heated weak acid*, U.S. Patent no. 4482016, 1984
- [26] *Corrosion inhibitor for well acidizing treatments*, U.S. Patent no. 4698168, 1987