

Piotr Such*, Anna Turkiewicz*, Piotr Kapusta*, Jerzy Stopa,
Stanisław Rychlicki****

ZASTOSOWANIE BIOCYDÓW W CELU OGRANICZENIA ROZWOJU FLORY BAKTERYJNEJ W PMG

1. WSTĘP

Technologia zatłaczania biocydów jest stosowana od kilku lat na obiekcie PMG Wierzchowice. Jej opracowanie było odpowiedzią na pojawienie się biogenego siarkowodoru w magazynowanym gazie, w związku z aktywnością metaboliczną bakterii redukujących siarczany SRB (*Sulphate Reducing Bacteria*). W pierwszym roku stosowania obejmowała jednoetapowe dozowanie biocydu z grupy dodigenów (pochodne amin czwartorzędowych) o stężeniu 0,5÷1% objętości.

W następnych latach zastosowano technologię dwuetapową:

- 1) zatłaczanie biocydu (2÷3% objętości),
- 2) zatłaczanie neutralizatora siarkowodoru.

Aby uniknąć uodpornienia się mikroorganizmów na stosowany środek, wprowadzono inny biocyd, tym razem był to Biostat. W ostatnim roku powrócono do jednoetapowego dozowania biocydu o stężeniu 4,6÷4,8% objętości (ponownie biocyd z grupy dodigenów). Ilości stosowanych środków (tj. biocydu i neutralizatora siarkowodoru) były ściśle skorelowane z liczbą SRB w wodzie złożowej oraz ze stężeniem siarkowodoru w gazie i wodach złożowych.

2. BADANIA MIKROBIOLOGICZNE

W badaniach mikrobiologicznych zrealizowanych w ramach wieloletnich prac badawczych nad biomonitoringiem środowiska złożowego PMG Wierzchowice stwierdzono występowanie czynnika biologicznego w mediach złożowych, który jest źródłem powstawania

* Instytut Nafty i Gazu

** Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

i gromadzenia się siarkowodoru w strukturze magazynowej Podziemnego Magazynu Gazu w Wierzchowicach. Problemy związane z generowaniem H_2S w warunkach złożowych są znane zarówno w krajowym, jak i światowym przemyśle naftowym [1, 4, 5]. W Zakładzie Mikrobiologii Instytutu Nafty i Gazu w latach 90. została opracowana technologia stosowania środków chemicznych do neutralizacji siarkowodoru w środowisku złożowym PMG [3]. Na podstawie wyników monitoringowych badań mikrobiologicznych i chemicznych mediów złożowych (w tym metodą GC z użyciem detektora PDF) w każdym cyklu eksploatacyjnym, począwszy od pierwszego cyklu pracy PMG Wierzchowice, metoda neutralizacji siarkowodoru była wielokrotnie modyfikowana, łącznie z synergicznym zastosowaniem efektywnych preparatów ograniczających niekorzystne procesy biochemiczne. Jednym z efektywnych (pod względem wymaganego działania antibakteryjnego) preparatów jest biocyd oparty na symtriazinie. Biocyd ten został zastosowany jako środek do likwidacji niekorzystnych procesów biogennych w poprzednich cyklach eksploatacji PMG.

Prace badawcze, omówione w artykule, zostały przeprowadzone przez zespół INiG w Krakowie. Badania laboratoryjne wykonano na materiale rdzeniowym pochodzącym ze środowiska złożowego PMG w Wierzchowicach. W ramach pracy zrealizowano badania nad efektywnością działania biocydu Biostat, którego składnikiem aktywnym jest symtriazyzna, w zakresie zwalczania bakterii produkujących siarkowodór w warunkach złożowych. Testy bakteriologiczne zostały wykonane w odniesieniu do wyselekcjonowanych szczepów o wysokiej aktywności metabolicznej, należących do drobnoustrojów anaerobowych z grupy SRB. W badaniach zastosowano materiał biologiczny wyizolowany w ostatnich kilku cyklach eksploatacyjnych z płynów złożowych PMG Wierzchowice. Oszacowano minimalne stężenie biocydu Biostat, przy którym zachowuje on skuteczność w zakresie działania antibakteryjnego.

Stwierdzono, że bakterie SRB w przypadku pierwszej serii testowej zostały zlikwidowane przy stężeniu biocydu 0,02% objętościowych (200 ppm). Przy stężeniach w granicach $0,05 \div 0,1\%$ obj. obserwuje się stopniowy zanik aktywnych komórek bakteryjnych. W drugiej serii testowej z udziałem silniejszych szczepów całkowity zanik aktywności metabolicznej obserwuje się przy stężeniu preparatu 0,03% obj. (300 ppm).

Należy zaznaczyć, że istnieje znacząca różnica pomiędzy stężeniem „progowym” biocydu, przy którym bakterie z grupy SRB giną w warunkach laboratoryjnych, a stężeniem o wartości wystarczającej, aby efektywnie walczyć ze skażeniem w określonym środowisku złożowym. Opierając się na dotychczasowych doświadczeniach w tym zakresie, do zastosowania przemysłowego dobiera się zazwyczaj stężenia co najmniej 10-krotnie wyższe.

3. TESTY ZATŁACZANIA BIOCYDU

Zaprojektowano testy doświadczalne, symulujące zatłaczanie biocydu do PMG Wierzchowice. Pełna kontrola procesów zachodzących w próbkach skalnych, do których zatłaczano biocyd, wymagała utrzymania podczas testów temperatury i ciśnienia złożowego, pomiaru ilości roztworu, zatłaczanego do próbki skalnej oraz pomiaru ilości biocydu, który osadził się w próbce podczas testu. Pomiar wszystkich tych parametrów, z wyjątkiem po-

miaru ilości biocydu pozostałego w próbce, zapewniał stosowany w testach zestaw pomiarowy TEMCO [2, 6]. Do pomiaru ilości biocydu w skale oracowano i przetestowano chromatograficzną metodę pomiaru

Metodyka oznaczania biocydu w próbkach skalnych

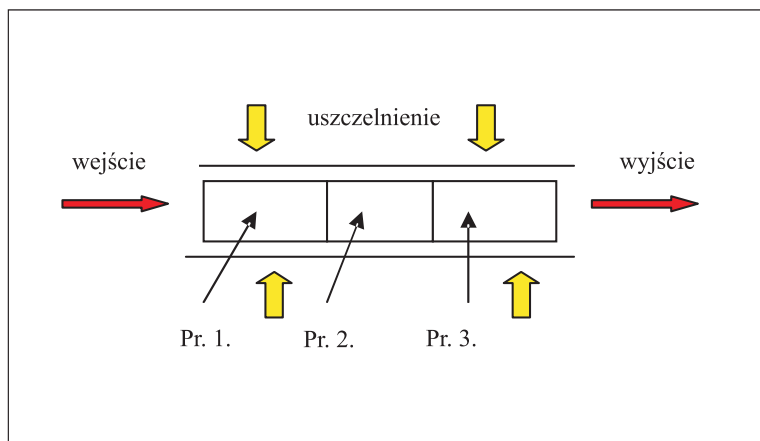
W celu przygotowania próbki biocydu do oznaczenia chromatograficznego, ekstrahowano go z przestrzeni porowej próbek skalnych. Przetestowano aceton i metanol jako rozpuszczalniki. Aceton oprócz biocydu wypłukiwał ze skały dodatkowo inne składniki, co wpływało na zwiększenie masy ekstraktu i zafałszowanie obrazu chromatograficznego. Z tych powodów wybrano metanol, jako czynnik ekstrahujący w dalszych eksperymentach oznaczania biocydu.

Do ekstrakcji stosowano 100 ml metanolu, a czas jej trwania wynosił sześć godzin. Po skończeniu procesu ekstrakcji odparowywano pozostałość rozpuszczalnika pod strumieniem azotu lub pod lampą tak, aby temperatura odparowania nie przekraczała 50°C.

Otrzymane po odparowaniu próbki były ważone i poddawane analizie na chromatografii gazowej. Rzetelność i powtarzalność metody została przetestowana w serii próbnej

4. EKSPERYMENT

Wykonano badania symulujące pracę PMG podczas zatłaczania gazu. Próbkę wstępnie nasycono wodą złożową (etap odbioru gazu i podchodzenia wody w PMG). Następnie zatłaczano biocyd. Ostatnim etapem było wyparcie płynów z próbki gazem (zatłaczanie gazu do PMG) [2]. Geometrię pomiaru i sposób jego realizacji przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Geometria pomiaru

Pomiary wykonano przy pomocy aparatu TEMCO umożliwiającego dostarczanie na próbkę wszystkich płynów złożowych oraz na utrzymywanie ciśnienia i temperatury złożowej.

W każdym pomiarze stosowano jednocześnie trzy próbki (Pr. 1– Pr. 3) typu plug, każda o długości jednego cala. Dzięki temu otrzymywano łączną pojemność przestrzeni porowej rzędu $3,5\div 6\text{ cm}^3$. Pobocznice próbek uszczelniano. Płyny złożowe podawano za pomocą precyzyjnych pomp dozujących. Weryfikowano ilość roztworu, ciśnienia (wyjścia i wejścia, temperaturę, czas pomiaru). Pomiar kończono, kiedy zatłaczanie gazu osiągnęło stan ustalony (stała różnica ciśnień wyjście wejście przy stałej ilości zatłaczanego gazu w czasie).

Przeprowadzone eksperymenty miały odpowiedzieć na szereg pytań:

- jaki jest mechanizm rozprowadzania biocydu,
- jakie są relacje czasowe przy zatłaczaniu biocydu,
- czy istnieje jakieś stężenie maksymalne nasycenia biocydem skały zbiornikowej,
- czy uda się wyliczyć współczynnik absorpcji.

Przeprowadzono serie pomiarowe dla trzech stężeń biocydu w alkoholu metylowym: 4,7% (stężenie bazowe, aktualnie stosowane na PMG Wierzchowice), 3% oraz 10%. Dla stężenia 4,7% wykonano badania zależności czasowych.

Przeprowadzono badania, rozpoczynając od 1 cm^3 zatłaczanego biocydu. Następnymi wartościami były 3, 5, 6, 9, 12, 20 cm^3 i dalej, aż do osiągnięcia wartości nasycenia ilości biocydu, który zostawał w próbce. Otrzymane stężenia, jak również ilości zatłaczanego roztworu przeliczono na 1 gram skały.

Przetestowano następujące czasowe reżimy: standardowo gaz zatłaczano po 5 minutach od przepuszczenia przez próbki określonej ilości biocydu. Następnie wykonano serię z opóźnieniem 1 godziny i 12 godzin.

Z pomiarów otrzymywano stężenie objętościowe triazyny. Mając daną jej gęstość przeliczano ilość zaabsorbowanego biocydu z objętości na masę i normalizowano na 1 gram próbki. Ilość roztworu również przeliczano na 1 gram próbki [7].

Analiza wyników pozwala na wydzielenie dwóch mechanizmów zatrzymujących biocyd w skale:

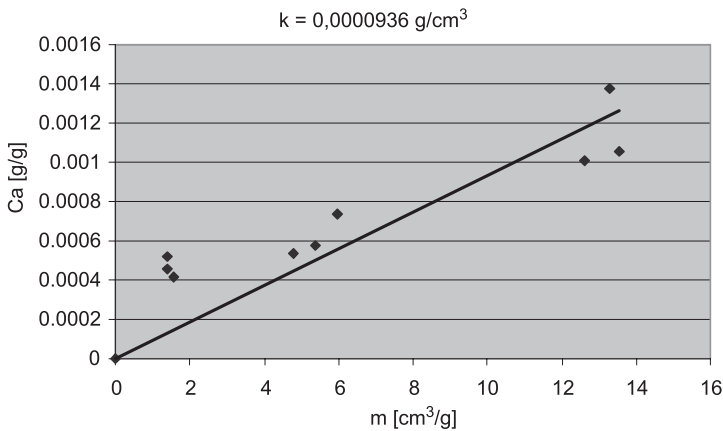
1) Mieszanie się roztworu biocydu z wodą rezydualną.

Przy zatłaczaniu gazu, nawet po ustaleniu się warunków przepływu, w skałach zostaje woda rezydualna. Jej zawartości oscyluje w granicach $25\div 40\%$ dla skał zbiornikowych. Mieszanie się płynów będzie mieć miejsce w porach, które nie biorą udziału w przepływie niedyfuzyjnym. Dlatego też wkład tego procesu będzie niezależny od ilości biocydu przepływającego przez skałę i bardziej będzie zależał od parametrów wykształcenia przestrzeni porowej. Wartość średnia ilości biocydu w próbce związanego z tym procesem została oszacowana na $0,00012\text{ g/cm}^3$.

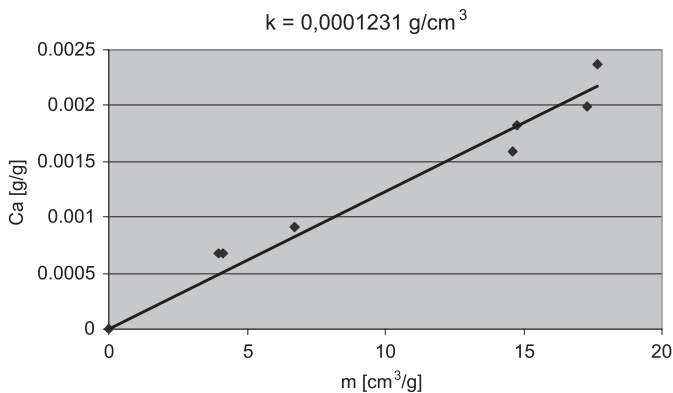
Oznacza to, że dla objętości zatłaczanego biocydu mniejszych od objętości przestrzeni porowej wkład tego procesu wynosi $30\div 40\%$, zaś blisko wartości nasycenia jego udział spada do $5\div 7\%$.

2) Absorpcja na ściankach porów.

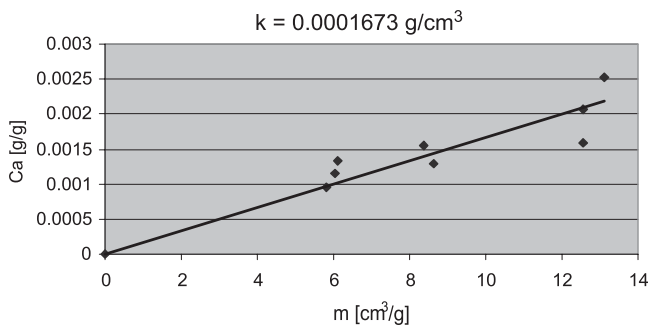
Podstawowym procesem kumulującym biocyd w skale będzie jego absorpcja na ściankach porów. Dominuje ona zdecydowanie, począwszy od objętości biocydu porównywalnych z podwójną objętością przestrzeni porowej (udział pozostałych procesów jest porównywalny z błędami metody dla poszczególnych punktów). Proces przebiega w taki sposób, że niezależnie od stężenia roztworu, stężenie biocydu w skale C_a rośnie w funkcji objętości przetłoczonego roztworu m , przeliczonego ma jednostkę masy próbki, początkowo liniowo, aż do osiągnięcia wartości nasycenia. Pokazano to na rysunkach 2–4 dla różnych stężeń roztworu biocydu.



Rys. 2. Otrzymane wyniki badań sorpcji triazyny na próbkach skał z PMG Wierchowice dla stężenia 3% = 2,69 g/dm³



Rys. 3. Otrzymane wyniki badań sorpcji triazyny na próbkach skał z PMG Wierchowice dla stężenia 4,7% = 4,03 g/dm³



Rys. 4. Otrzymane wyniki badań sorpcji triazyny na próbkach skał z PMG Wierchowice dla stężenia 10% = 8,97 g/dm³

5. PODSUMOWANIE

W pracy omówiono podstawy stosowania metody zatłaczania biocydu do PMG. Podsumowano wyniki wykonanych do tej pory badań. Przeprowadzono badania skuteczności działania biocydu na bakterie produkujące siarkowodor (oszacowano minimalne stężenie biocydu, przy którym zachowuje on skuteczność). Następnie przeprowadzono testy zatłaczania biocydu do złoża w celu wyznaczenia zależności: ilość zatłoczonego biocydu – stężenie biocydu w skale wraz z wyjaśnieniem procesów zachodzących podczas zatłaczania.

LITERATURA

- [1] Brown F.G.: *Microbes: The practical and environmental safe solution to production problems, enhanced production, and enhanced oil recovery*. Midland, Texas, USA, SPE Permian Basin Oil and Gas Recovery Conf., 1992, 251–259
- [2] Darlak B., Kruczek J., Leśniak G., Such P.: *Metodyka pomiaru i interpretacja krzywych przepływów fazowych skał zbiornikowych dla ropy naftowej i gazu ziemnego*. Praca zbiorowa, J. Kruczek, P. Such, (red.), Prace IGNiG 1995, 86, 108
- [3] Niewiadomska A., Turkiewicz A.: *Sposób przeciwdziałania procesom powstawania biogenego H_2S w warunkach podziemnego magazynowania gazu ziemnego*. Patent RP nr 186202, 2003
- [4] 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
- [5] Sarkar A.K. et al.: *Transport of bacteria in porous media*. Biotechnol. and Bioengin., 44, 1994, 489–497
- [6] Such P., Kruczek J.: *Pomiary przepuszczalności fazowej i matematyczna ekstrapolacja otrzymanych wyników*. Przegląd Geologiczny, 43, 1995, 291–294
- [7] Voulvoulis N., Scrimshaw M.B., Lester J.N.: *Patroning of selected antifouling biocides in the aquatic environment*. Marine Environmental Researches, 53, 2002, 1–16