

**Piotr Jakubowicz\*, Teresa Steliga\*, Waldemar Bąk\*\***

## **ANALIZA WPLYWU WYTYPOWANYCH ZANIECZYSZCZEŃ NA PROCES ZATŁACZANIA WÓD ZŁOŻOWYCH I ŚCIEKÓW DO HORYZONTÓW CHŁONNYCH**

### **1. WSTĘP**

Eksploracja złóż ropy naftowej i gazu ziemnego, oprócz pozyskiwania węglowodorów, powoduje również wydobywanie na powierzchnię wód złożowych, których zagospodarowanie staje się poważnym problemem dotyczącym coraz większą ilość kopalń. Zawartość związków chemicznych rozpuszczonych w wodach waha się w szerokich granicach, a ich chemiczny charakter zależy od charakterystyki kolektora (warunków hydrogeologicznych).

Wody złożowe ulegają dodatkowo zanieczyszczeniu stosowanymi środkami chemicznymi wspomagającymi proces eksploatacji takimi jak: metanol, glikole, detergenty, inhibitory korozji i wydzielania parafiny, środki przeciwdziałające pienieniu itp.

Duży wkład w stopień zanieczyszczenia wód złożowych mają także składniki ropy naftowej lub kondensatów gazolinowych, które mogą występować w postaci emulsji, warstwy na powierzchni wody, lub mogą być zaadsorbowane na powierzchni osadów i zawiesin zawartych w wodach złożowych.

Głównymi sposobami zagospodarowania wydobytych wód złożowych są:

- zatłaczanie do nieprodukcyjnych horyzontów chłonnych,
- odprowadzanie do powierzchniowych cieków wodnych i ziemi.

Sporadycznie i na niewielką skalę stosuje się także:

- zatłaczanie do złóż produkcyjnych w celu zwiększenia stopnia sczerpania,
- wywóz do oczyszczalni ścieków.

Zatłoczenie odpadowych wód złożowych i ścieków kopalnianych do horyzontów chłonnych, oprócz niewątpliwych korzyści ekologicznych związanych z bezodpadowym

---

\* Instytut Nafty i Gazu O/Krosno

\*\* Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo S.A. O/Sanok

usunięciem szkodliwych substancji z aktywnej biosfery, zapewnią również znaczną redukcję kosztów związaną z możliwością wykorzystania istniejącej infrastruktury technicznej.

Zagospodarowanie wód i ścieków poprzez ich zatłoczenie do złóż, stwarza konieczność spełnienia wymagań stawianych przez obowiązujące przepisy dotyczące bezzbiornikowego magazynowania odpadów oraz kontrolowania i modyfikacji parametrów zatłaczanych wód w celu ochrony odwiertów chłonnych przed uszkodzeniem strefy przyodwiertowej, a co za tym idzie ograniczeniem ilości odpadów (wód złożowych i ścieków eksploatacyjnych) możliwych do zdeponowania w złożu [1, 2].

## **2. WYBRANE PROBLEMY ZATŁACZANIA WÓD ZŁOŻOWYCH**

Biorąc pod uwagę obowiązujące przepisy prawne oraz zjawiska fizykochemiczne towarzyszące zatłaczaniu wód do horyzontów chłonnych, najefektywniejszym sposobem usuwania wydobytych wód złożowych z aktywnej biosfery byłoby zatłaczanie ich do złoża, z którego zostały wydobyte, bez zmiany ich składu chemicznego i własności fizycznych, a jedynie po usunięciu osadów i zawiesin. Zatłaczanie w zbliżony sposób możliwe jest jedynie w nowych kopalniach, które zostały zaprojektowane i są eksploatowane w sposób uniemożliwiający kontakt wydobytych wód z powietrzem oraz w tych, w których nie są stosowane żadne środki chemiczne ani podwyższona temperatura w celu usprawnienia wydobywania mediów złożowych i oddzielenia wody.

Takie rozwiązanie praktycznie nie jest możliwe do zastosowania na większości kopalń ropy naftowej i gazu ziemnego. Zwłaszcza w przypadku zatłaczania na podstawie uzyskanej koncesji na magazynowanie odpadów płynnych w górotworze, konieczne jest stosowanie modyfikacji składu wód i ścieków w celu ochrony strefy przyodwiertowej przed kolmatacją i wydłużenia maksymalnego czasu pracy odwiertu chłonnego.

Strefa przyodwiertowa warstwy chłonnej stanowi najbardziej newralgiczny obszar, w którym zachodzą zjawiska mające decydujący wpływ na charakter pracy odwiertu chłonnego. Do zjawisk o negatywnym wpływie na pracę odwiertu chłonnego należy zaliczyć:

- przytykanie strefy przyodwiertowej i zmniejszanie chłonności złoża spowodowane niedostatecznym oczyszczeniem zatłaczanych wód złożowych z ciał stałych,
- wydzielanie się produktów reakcji pomiędzy wprowadzaną wodą, a warstwą chłonną,
- tworzenie się emulsji w strefie przyodwiertowej,
- wydzielanie się gazów wprowadzonych z wodą złożową,
- rozwój mikroorganizmów.

Rozpatrując proces zatłaczania wydobytych wód złożowych do horyzontu chłonnego Krasne i uwzględniając zarówno rodzaj zatłaczanych substancji, warunki panujące w kolektorze skalnym, jak i zawarte w koncesji pozwolenie na deponowanie poszczególnych rodzajów zanieczyszczeń w górotworze wytypowano kilka grup substancji stwarzających szczególne zagrożenie dla prawidłowej pracy odwiertu zatłaczającego.

Głównym składnikiem przyczyniającym się do kolmatacji strefy przyodwiertowej, a co za tym idzie do skrócenia czasu pracy i obniżenia ilości wód i odpadów możliwych do zatłoczenia danym odwiertem są zawiesiny. Składają się one zarówno z materiału skalnego

(iły, drobiny skalne, piasek, pyły, koloidalna krzemionka i inne zanieczyszczenia mechaniczne) jak i z tlenków i wodorotlenków metali (zwłaszcza żelaza i manganu) powstających i wytrącających się z roztworu pod wpływem zmian chemicznych i fizycznych, jakie zachodzą w trakcie eksploatacji złoża i magazynowania wód złożowych.

Zawiesiny zawarte w niedostatecznie oczyszczonej wodzie mogą bezpośrednio osadzać się na najbardziej podatnej na uszkodzenie (kolmatację) powierzchni ścian odwiertu w horyzoncie chłonnym. Zawiesiny o rozmiarach mniejszych od rozmiarów porów kolektora skalnego mogą przemieszczać się w głębsze warstwy złoża i poprzez grawitacyjne osiadanie lub adsorpcję na ścianach porów ograniczać przepuszczalność kolektora [3, 4].

Drugą ważną grupą substancji stwarzających zagrożenie dla bezawaryjnej pracy odwiertu chłonnego są jony metali, a zwłaszcza żelaza i manganu. Metale te występujące w wodach podziemnych w formie zredukowanej, w wyniku zmian parametrów fizykochemicznych wywołanych zarówno procesami związanymi z wydobywaniem, magazynowaniem, jak i powtórny zatłoczeniem do złoża (zmiany ciśnienia i temperatury, rozgazowanie, zmiany potencjału elektrochemicznego i pH, a także dodatek różnych substancji chemicznych) mogą bądź to tworzyć zawiesiny i roztwory koloidalne, bądź też w formie jonowej brać udział w skomplikowanych procesach zachodzących w złożu.

Innym rodzajem substancji mogących wywierać szkodliwy wpływ na pracę odwiertu zatłaczającego są jony węglanowe i wodorowęglanowe oraz w mniejszym stopniu siarczany. Aniony te w połączeniu z dużą zawartością wapnia mogą w pewnych warunkach (wzrost zasadowości, wzrost temperatury) powodować wytrącanie się osadów trudno rozpuszczalnego węglanu wapnia, lub brać udział w procesach zachodzących w złożu. W przypadku obecności w wodzie węglów rozpuszczalnych związków baru obecność jonów siarczanowych będzie powodowała wytrącanie się praktycznie nierozpuszczalnego (niemożliwego do usunięcia) siarczanu baru.

Substancje ropopochodne mogą stanowić potencjalne zagrożenie dla prawidłowego przebiegu procesu zatłaczania wód w horyzonty chłonne powodując powstawanie emulsji z wodą blokującej strukturę porową kolektora skalnego i ograniczającej tym samym przepuszczalność strefy przyodwiertowej. W wodach zatłaczanych do złoża krasne znajdują się jednak pewne ilości środków powierzchniowo czynnych (pozostałości substancji czynnych ze świec usprawniających usuwanie wody z odwiertów eksploatujących gaz ziemny). Środki te powodują zmniejszenie napięcia powierzchniowego na granicy fazy wodnej oraz węglodorowej i tym samym umożliwiają lepsze mieszanie się tych faz zapobiegając powstawaniu emulsji. Dodatkowo ich obecność zwiększa zwilżalność powierzchni skały złożowej ułatwiając w ten sposób przepływ cieczy przez ośrodek porowaty.

Podobnie obecność metanolu w wodach złożowych, którego ilość wzrasta zwłaszcza w okresie zimowym, może potencjalnie wywoływać procesy wytrącania osadów soli z wody złożowej poprzez obniżenie iloczynu rozpuszczalności (widoczne zwłaszcza w przypadku wód z dużym udziałem wapnia i jonów siarczanowych lub siarkowodoru). W przypadku wód zatłaczanych do złoża Krasne niekorzystny wpływ metanolu nie powinien być widoczny przy jego stężeniach nieprzekraczających kilku procent. Niewielkie ilości metanolu działają korzystnie w procesach zatłaczania powodując podobnie jak środki powierzchniowo czynne obniżenie napięcia powierzchniowego wody i zwiększenie zwilżalności skał złożowych.

### 3. OKREŚLENIE WPLYWU ZANIECZYSZCZEŃ NA PRZEBIEG PROCESU ZATŁACZANIA Z WYKORZYSTANIEM PROGRAMU AQUACHEM

AquaChem jest w pełni zintegrowanym pakietem zaprojektowanym do analizy graficznej i numerycznej oraz modelowania danych hydrogeochemicznych. Zawiera rozbudowaną bazę współczynników geochemicznych, co pozwala na wszechstronną interpretację, wizualizację i modelowanie danych dotyczących składu chemicznego próbek wód podziemnych. Wbudowane narzędzia analityczne zawierają wiele równań i wzorów umożliwiających interpretację i opis danych wód geochemicznych. Zakres tych funkcji obejmuje zarówno podstawowe przekształcenia jednostek i bilans ładunkowy, jak również bardziej złożone analizy statystyczne i obliczenia geotermiczne.

Program AquaChem posłużył do wykonania symulacji procesów zachodzących w wodach odpadowych. Ze względu na fakt użycia w zastosowanych kalkulatorach danych doświadczalnych z innych układów odniesienia, należy w przyszłości przeprowadzić badania mające na celu ustalenie dokładniejszych zależności zachowania się układu zatłaczania wód złożowych do złoża Krasne z danymi uzyskanymi z symulacji komputerowych.

Wykorzystując program AquaChem dokonano porównania zawartości głównych składników (Na, Ca, Mg, Cl, HCO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>) w próbkach analizowanych wód odpadowych.

**Tabela 1**

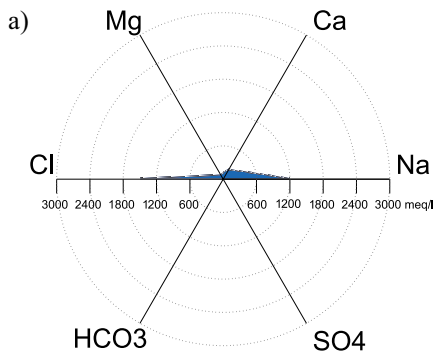
Obliczone współczynniki korelacji oraz odległości Euklidesa

Próbka wody	Współczynnik korelacji	Odległość Euklidesa
Woda złożowa P	1,0	0,0
Woda złożowa Te	1,0	5926,465
Woda złożowa Tr	1,0	28817,020
Woda zatłaczana I	1,0	6123,367
Woda zatłaczana II	1,0	28817,020
Woda zatłaczana III	0,999	6261,156

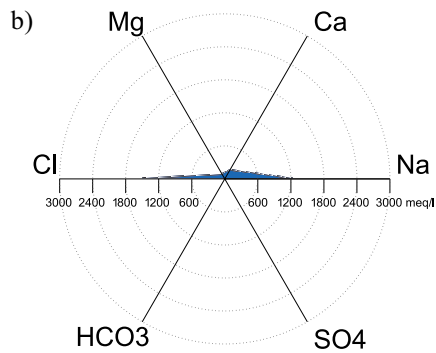
Współczynnik korelacji (stanowiący raczej funkcję współczynników niż absolutnych wartości) zbliżony do jedności świadczy o podobieństwie głównych składników próbek (tab. 1).

Obliczone wartości odległości Euklidesa dla poszczególnych próbek są zróżnicowane, co świadczy o dużej zmienności zawartości poszczególnych składników w próbkach.

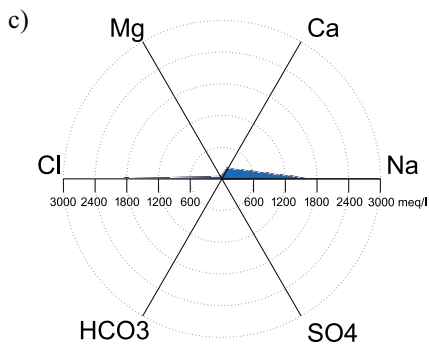
Zamieszczone poniżej wykresy radialne (rys. 1a–f) przedstawiają oszacowanie zmian składu wody zatłaczanej do złoża Krasne (woda przeznaczona do zatłaczania oraz wody złożowe z poszczególnych kopalń wytypowanych do badań), z których wynika, że zmiany zawartości głównych składników są dosyć wyraźne, jednak nie wpływające na ogólny charakter wód zatłaczanych.



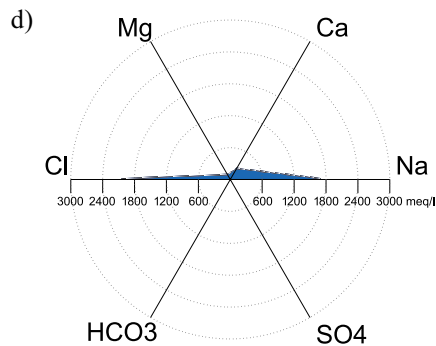
Woda zatłaczana (24.11.2006)



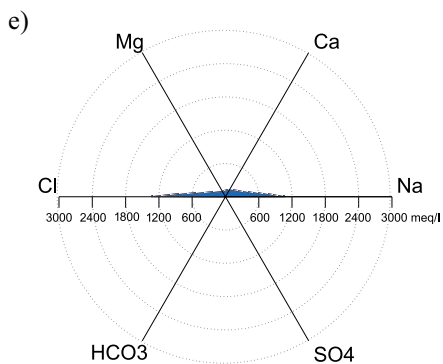
Woda zatłaczana (24.01.2007)



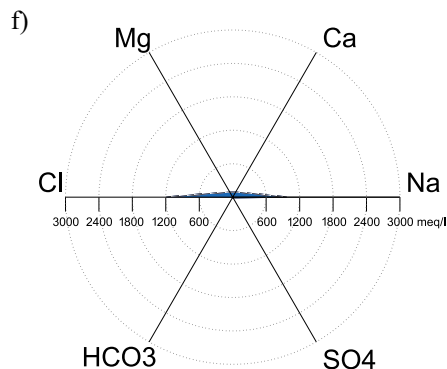
Woda zatłaczana (23.04.2007)



Woda złożowa Tr



Woda złożowa P



Woda złożowa Te

**Rys. 1.** Oszacowanie zmian składu wody zatłaczanej do złoża Krasne  
Objaśnienia w tekście

Dla analizowanych wód złożowych wykonano symulację przypuszczalnego pochodzenia. Wyniki symulacji geologicznego pochodzenia analizowanych wód były zbliżone – wody złożowe są prawdopodobnie pochodzenia morskiego, a ich skład został zmodyfikowany zachodzącymi procesami wietrzenia wapieni i/lub krzemianów.

Opierając się na zamieszczonych w programie AquaChem kalkulatorach, wykonano symulacje możliwości wytrącania się osadów węglanowych oraz korozyjności wody zatłaczanej do złoża Krasne z wykorzystaniem indeksu nasycenia Langeliera, indeksu stabilności Ryznara oraz indeksu Larsona–Skolda.

**Indeks nasycenia Langeliera (LSI)** stanowi równowagowy model opracowany na podstawie teoretycznej definicji saturacji i stosowany jest jako wskaźnik stopnia nasycenia wody w odniesieniu do węglanu wapnia. LSI może być interpretowany jako zmiana pH wymagana do doprowadzenia wody do równowagi.

Jeżeli woda znajduje się w obszarze granicznym (LSI jest bliskie zeru) nawet niewielkie zmiany składu czy temperatury wody, albo częściowe odparowanie może spowodować wytrącanie się osadów.

**Indeks stabilności Ryznara (RSI)** pozwala na określenie współzależności danych doświadczalnych dotyczących wytrącania osadów (kamienia kotłowego) w systemach wodociągowych oraz zagrożenia korozją z własnościami chemicznymi wody. Podobnie jak indeks Langeliera RSI bazuje na teoretycznej definicji nasycenia. RSI pozwala na ustalenie ilościowej zależności pomiędzy stanem nasycenia węglanem wapnia i procesem tworzenia osadów.

**Indeks Larsona–Skolda** – opisuje korozyjność wody względem stali miękkiej. Indeks bazuje na doświadczalnym określaniu korozji rurociągów transportujących wodę. Indeks może stanowić dobre narzędzie w przewidywaniu agresywności wody. Zastosowanie Indeksu Larsona-Skolda do wód zasadowych wykracza poza zakres danych wyjściowych.

Przeprowadzone symulacje wykazały, że w przypadkach wszystkich analizowanych wód złożowych możliwe jest wytrącanie osadów węglanu wapnia (tab. 2). Obliczone wartości pH nasycenia względem węglanu wapnia dla poszczególnych wód wynoszą od 5,34 do 5,75.

Uzyskane bardzo wysokie wartości indeksu Larsona-Skolda świadczą raczej o przekroczeniu zakresu kalkulatora, niż o rzeczywistych własnościach korozyjnych próbek wody, jednak należy zwrócić uwagę na problem korozji armatury odwiertu ze względu na duże prawdopodobieństwo kolmatacji strefy przyodwiertowej związkami żelaza.

Obliczenia parametrów wód złożowych zostały dokonane na niewielkim materiale badawczym. W przypadku rozpoczęcia i prowadzenia stałego monitoringu parametrów procesu zatłaczania oraz składu wód i odpadów ciekłych możliwe będzie rozszerzenie zakresu symulacji i interpretacji wyników badań. Doświadczalna weryfikacja uzyskiwanych danych symulacyjnych pozwoli na modyfikację i dopasowanie parametrów pracy programu AquaChem do warunków panujących podczas prowadzonego procesu zatłaczania odpadów ciekłych do złoża.

**Tabela 2**

Wartości indeksów opisujących przewidywane własności korozyjne oraz możliwości wytrącania osadów węglanowych

Próbka wody	pH saturacji	LSI	RSI	Larson-Skold Indeks	Uwagi
Woda złożowa Tr	5,60	0,46	5,14	672,69	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , wysoka tendencja tworzenia osadów, wysoki współczynnik korozyjności
Woda złożowa P	5,42	0,58	4,83	212,9	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , podwyższona tendencja tworzenia osadów, wysoki współczynnik korozyjności
Woda złożowa Te	5,72	0,47	5,26	261,89	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , wysoka tendencja tworzenia osadów, wysoki współczynnik korozyjności
Woda zatłaczana I	5,74	0,56	5,19	456,44	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , wysoka tendencja tworzenia osadów, wysoki współczynnik korozyjności
Woda zatłaczana II	5,75	0,95	4,80	326,05	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , podwyższona tendencja tworzenia osadów, wysoki współczynnik korozyjności
Woda zatłaczana III	5,34	0,88	4,45	308,79	Możliwość tworzenia osadów CaCO <sub>3</sub> , podwyższona tendencja tworzenia osadów, wysoki współczynnik korozyjności

#### 4. PROPONOWANY ZAKRES MODYFIKACJI INSTALACJI UZDATNIAJĄCEJ WODY ZŁOŻOWE DO ZATŁOCZENIA

Na podstawie zgromadzonych danych analitycznych i symulacyjnych oraz po przeprowadzeniu badań laboratoryjnych zaproponowano następujący przebieg uzdatniania wód przed ich zatłoczeniem do złoża:

1. Zastosowanie napowietrzania drobnopęcherzykowego (dyspergatory wykonane w INiG) pozwalającego na wyflotowanie zdyspergowanych substancji ropopochodnych oraz utlenienie jonów metali (zwłaszcza żelaza i manganu) pozwalające na usunięcie ich z roztworu w postaci osadów [5, 6].
2. Zastosowanie koagulacji wspomaganą flokulacją w celu usunięcia zanieczyszczeń z wód złożowych. Przeprowadzone badania pozwoliły na zaproponowanie zastosowania nowego koagulantu – polichlorku glinu. Środek ten oprócz znacznego obniżenia dawki koniecznej do oczyszczenia ścieków, charakteryzuje się efektywnym działa-

niem w szerokim zakresie pH, co w przypadku badanych wód pozwoliło na rezygnację z etapu korekcji odczynu ścieków [7, 8].

Zastosowanie wytypowanego w badaniach laboratoryjnych flokulanta (Magnafloc 1011) umożliwia znaczne zmniejszenie uzyskiwanej objętości i poprawę struktury osadów pokoagulacyjnych oraz znaczne przyspieszenie procesu ich sedymentacji [9].

3. Etap sedymentacji osadów pokoagulacyjnych pozwala na oddzielenie wytrąconych osadów od ścieków i wód złożowych przeznaczonych do zatłoczenia.
4. Etap filtracji – zaproponowano wykorzystanie filtrów workowych o zdolności do zatrzymywania cząstek wielkości 10  $\mu\text{m}$  w celu usunięcia pozostałych osadów i zawiesin ze ścieków przed zatłoczeniem do złoża. Zastosowanie etapu sedymentacji pozwala na obniżenie ilości ciał stałych (osadów i zawiesin) zatrzymywanych przez filtry, co przekłada się na wydłużenie czasu pracy filtrów i obniżenie kosztów filtracji.
5. W celu ochrony przed korozją armatury odwiertu należy stosować odpowiednie inhibitory, dzięki czemu ograniczone zostanie niebezpieczeństwo kolmatacji strefy przyodwiertowej związkami żelaza.
6. Należy również kontynuować ochronę odwiertu przed nadmiernym rozwojem mikroorganizmów stosując biocydy dobrane w odrębnych badaniach.

Zastosowanie proponowanych zmian i modyfikacji instalacji przygotowania wód i ścieków do zatłoczenia powinno zabezpieczyć strefę przyodwiertową przed szybką kolmatacją i wydłużyć bezawaryjną pracę odwiertu chłonnego.

## LITERATURA

- [1] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach (tekst jednolity Dz. U. 2007, Nr 39, poz. 251) z późniejszymi zmianami
- [2] Rychlicki S., Solecki T., Stopa J.: *Wielokryterialna ocena otworów chłonnych dla bezzbiornikowego magazynowania substancji w górotworze*. Materiały konferencyjne, VIII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna, vol. II, AGH, 1997, s. 343–351
- [3] Lauzon R.V.: *Chemical Balance Stops Formation Damage*. Oil and Gas J., 1983
- [4] Yao K.M., Habibian M.T., O'Melia C.R.: *Water and Waste Water Filtration: Concepts and Application*. Envir. Sci. and Tech., No 11, 1971
- [5] Kustroń J. i in.: *Badania i opracowanie ekspertyzy urzędzeń do odolejania ścieków*. Pat. PL Nr 142371, 1988
- [6] Steliga T., Jaukbowicz P.: *Nowe rozwiązania technologiczne w procesach oczyszczania ścieków z kopalń ropy i gazu w przepływowej instalacji*. Bezpieczeństwo pracy i ochrona środowiska w górnictwie, Miesięcznik WUG, Nr 9, 2005
- [7] Jankowska M.: *Nowe poglądy na proces koagulacji*. GWiTS, Nr 10, 1994
- [8] Rak M., Świdarska-Bróż M.: *Znaczenie alkaliczności koagulantów glinowych w intensyfikacji agresywności kwasowęglowej wody*. Archiwum Ochrony Środowiska, vol. 30, no. 2, 2004, s. 39–49
- [9] Steliga T., Jakubowicz P.: *Technologia oczyszczania ścieków eksploatacyjnych w instalacji przepływowej*. Nieftianoje chozjajstwo, Nr 5, 2006, s. 141–143