

Józef Such

Instytut Nafty i Gazu, Oddział Krosno

Możliwości wykorzystania znaczników chemicznych w krajowym górnictwie nafty i gazu

Wstęp

Znaczniki (ang. *tracers*) są substancjami stosowanymi dla identyfikacji określonego procesu oraz uzyskania informacji o charakterze jego przebiegu. W związku z tym, określony cel testu wymusza odpowiedni sposób doboru ich zachowania. Z jednej strony, powinny one zachowywać się pod względem mechanicznym podobnie jak badana substancja, np. woda złożowa, ropa lub gaz, a z drugiej – powinny się od nich zdecydowanie różnić właściwościami chemicznymi tak, aby była możliwość ich identyfikacji.

Przeprowadzone rozpoznanie literaturowe w tym zakresie pokazało, że najwięcej przeprowadzonych badań z wykorzystaniem znaczników chemicznych miało miejsce w złożach geotermalnych, w oceanografii oraz w badaniach migracji wód gruntowych, natomiast bardzo ograniczona jest informacja o zakresie wykorzystania znaczników

chemicznych w światowym górnictwie naftowym [13]. W latach 2002–2005 realizowany był 5. Unijny Program pod przewodnictwem Narodowego Centrum Naukowego Grecji, z udziałem placówek naukowych Norwegii, Węgier i Hiszpanii, dotyczący doboru bezpiecznej, chemicznej technologii znacznikowej dla badania złóż w przemyśle naftowym. Wykorzystania podobnego rodzaju znaczników w geotermii dotyczyła również konferencja organizowana w Wilnie, w lutym 2008 r. Wszystko to wskazuje, że problem stosowania bezpiecznych znaczników jest w fazie ciągłego rozwoju.

Ze względu na to, że problematyka stosowania znaczników i analizy uzyskiwanych wyników to zagadnienia mało znane w naszej praktyce naftowej – poświęcono im nieco więcej uwagi, wykorzystując literaturowe dane i wyniki przeprowadzonych testów laboratoryjnych.

Przegląd i charakterystyka właściwości znaczników stosowanych dotychczas w światowym przemyśle naftowym

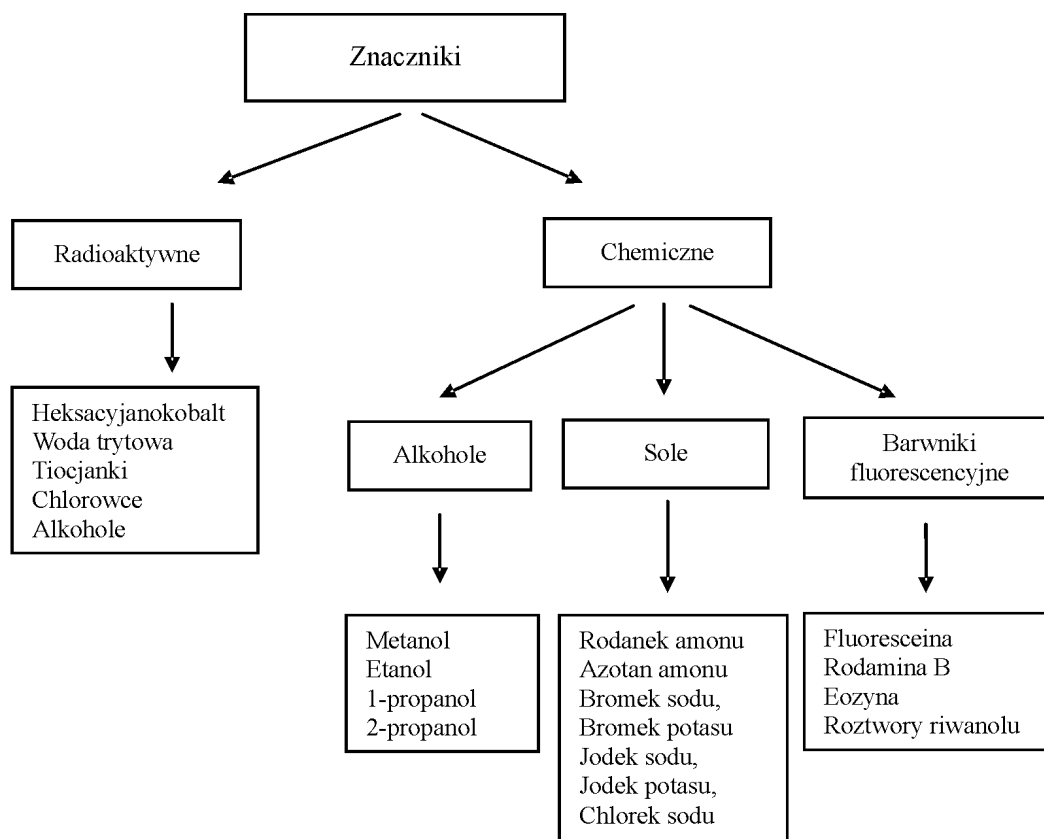
Generalnie znaczniki dzielą się na dwie grupy: radioaktywne i chemiczne. Znaczniki radioaktywne wykrywane są drogą pomiaru ich promieniotwórczości – zwykle promieni beta lub gamma. Izotopy promieniotwórcze mają duże zalety, gdyż są bardzo łatwo wykrywalne w niewielkich koncentracjach i mają znikome straty w złożu spowodowane adsorpcją na skale. Jednak bieżąca obsługa, proces zatłaczania, kontrola i analiza testu muszą być prowadzone przez wyspecjalizowane firmy. Jako znacznik, szeroko stosowana na złożach jest woda trytowa.

Ilość znaczników radioaktywnych do stosowania przeważnie w złożach nawadnianych jest ograniczona głównie z dwóch powodów:

- ze względu na odpowiednie właściwości wymagane przez środowisko złożowe,
- muszą mieć właściwości atomowe umożliwiające ich monitorowanie.

Stosowane obecnie znaczniki promieniotwórcze pokazane są na schemacie w podgrupie radioaktywnych (rysunek 1) oraz w tablicy 1 [13].

W literaturze od czasu do czasu pojawiają się komentarze na temat stosowania tych znaczników. Ogólnie stwierdza się, że nie są one „idealne” – wbrew oczekiwaniom. Niektórzy sugerują, że woda trytowa może tracić tryt w złożu przez wymianę z jonami wodoru, pochodzącymi z wody złożowej lub innego źródła. Inne sugestie mówią, że znaczniki



Rys. 1. Ogólny podział znaczników

Tablica 1. Wykaz stosowanych znaczników radioaktywnych w światowym przemyśle naftowym [13]

Znacznik (jon)	Oznaczenie	Radioaktywny izotop
Heksacyjanokobalt	$\text{Co}(\text{CN})_6^{--}$	^{60}Co , ^{58}Co , ^{57}Co , ^{14}C
Woda trytowa	HTO	^3H
Tiocjanki	SCN^-	^{14}C , ^{35}S
Chlorowce	Cl^- , I^-	^{36}Cl , ^{125}I
Alkohole	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{OH}$	^3H , ^{14}C

anionowe przemieszczają się „energiczniej” niż znaczniki obojętne.

W historii naszego krajowego przemysłu naftowego, w roku 1971 stosowane były badania znacznikowe na złożu Osobnica, dla określenia kierunków rozchodzenia się zatłaczanej wody w złożu i prędkości filtracji, przy pomocy wody zawierającej promieniotwórczy izotop wodoru – tryt H^3 , oraz w 1972 r., w celu określenia profilu chłonności otworów zatłaczających wodę w prowadzonym nawadnianiu złoża. Zadanie realizowane było przez Zakład Automatyki i Radiometrii w Instytucie Naftowym. Znacznikiem był wówczas promieniotwórczy roztwór wodny zawierający Zr^{95} . Próbkę do badań przygotowywano według zaleceń Międzynarodowej Agencji Atomowej w Wiedniu,

a pomiary stężenia trytu w pobieranych próbkach wody prowadzono na Uniwersytecie Jagiellońskim w Krakowie. Jak widać, tego rodzaju badania wymagają współpracy specjalistycznych jednostek i są obwarowane szeregiem przepisów – ze względu na bezpieczeństwo prac oraz ochronę środowiska złożowego i powierzchniowego. Według naszego rozeznania, znaczniki te nie są łatwo akceptowane do wykorzystania w naszym przemyśle wydobywania ropy naftowej i gazu ziemnego; zdecydowanie większą uwagę koncentruje się na znacznikach chemicznych.

Do chemicznych znaczników należą te, które mogą być identyfikowane i mierzone – ilościowo lub jakościowo – parametrami analitycznymi (np. przewodnością lub współczynnikiem załamania światła). Jako rozpuszczalne w wodzie, są one dodawane do strumienia zatłaczanej wody. Muszą też być substancjami normalnie nieobecnymi ani w niej, ani w płynie złożowym. W idealnym przypadku znaczniki nie powinny wchodzić w reakcję ze skałą złożową, ani z płynami złożowymi. W czasie testu, stężenie znacznika powinno być określane w wydobywanej wodzie złożowej z odwiertów, w bezpośrednim sąsiedztwie otworu zatłaczającego. Znaczniki mogą być zatłaczane nieprzerwanie przez dłuższy czas lub impulsowo, przy ich zwiększonym stężeniu.

Główne cechy znaczników chemicznych przeznaczonych do testów złożowych

W testach złożowych stosuje się znaczniki o określonych właściwościach i cechach zapewniających realizację postawionego zadania testowego. Należą do nich:

- nietoksyczność,
- łatwa dostępność i proste stosowanie,
- dobra rozpuszczalność w wodzie, niska granica wykrywalności,
- brak lub niska jego naturalna koncentracja w złożu,
- pomijalny wpływ warunków złożowych na właściwości transportowe (gęstość, lepkość, pH i inne),
- stabilność lub znana charakterystyka degradacji,
- brak chemicznej reakcji z wodą i gruntem.

Projekt testu wymaga założenia podstawowych jego wielkości i parametrów, określających:

- liczbę znaczników i ich rodzaj,
- wymaganą ilość znacznika,
- rodzaj przepływu w złożu (nieustalony lub ustalony),
- czas trwania testu,
- sposób dozowania znacznika (zatłaczanie, filtracja, wykorzystanie pakera dla izolacji horyzontu),
- pobór próbek i ich analizy (częstotliwość poboru, zabezpieczenie próbek, metody analizy).

Zasadniczo wyróżnia się trzy typy znaczników należących do grupy znaczników chemicznych, wykorzystywanych w środowiskach wodnych, tj.: alkohole, sole oraz barwniki fluorescencyjne.

Alkohole

Dla obserwacji ruchu wody stosowane są wodorozpuszczalne alkohole, takie jak: metanol (alkohol metylowy), etanol (alkohol etylowy), 1-propanol (alkohol n-propylowy) i 2-propanol (alkohol izopropylowy). Z wyjątkiem 2-propanolu, mają one skłonności do biodegradacji i powinny być stosowane z biocydami – zwykle w koncentracji ok. 50 mg/kg. Również pobierane próbki wody powinny przed analizą być zadawane biocydem. Zalety stosowania alkoholi:

- ww. alkohole są całkowicie mieszalne z wodą,
- w czasie jednej analizy można oznaczyć kilka znaczników,
- są produktami względnie tanimi.

Wady:

- ulegają biodegradacji,
- propanol jest częściowo rozpuszczalny w ropie,
- alkohole są łatwopalne i mogą być niebezpieczne (toksyczny metanol),

- czasami mogą być obecne w złożu, w pozostałościach płynów zabiegowych.

Alkohole stosowane jako znaczniki muszą być analizowane w laboratorium metodą chromatograficzną, przez wykwalifikowany personel. Według rozpoznania literaturowego, w testach często używany jest metanol. Zalecane warunki jego stosowania to temperatura złożowa powyżej 100°C – kiedy częściowo przechodzi on w fazę gazową. Wówczas metanol może być w próbkach gazu analizowany metodą chromatograficzną (GC) lub spektrometryczną (EPA-Method 524.2, NCASI Method DI/MEOH-94.03) [7, 8]. W naszych krajowych warunkach, według przeprowadzonego rozeznania, brak jest możliwości wykonania analizy chromatograficznej pod takim kątem.

Sole

Najczęściej stosowanymi solami są:

- rodatek amonu (NH_4SCN),
- azotan amonu (NH_4NO_3),
- bromek sodu lub potasu (NaBr lub KBr),
- jodek sodu lub potasu (NaI lub KI),
- chlorek sodu (NaCl).

Sposób pomiaru koncentracji tych znaczników w wodnych roztworach opiera się na specjalistycznych metodach analitycznych wykonywanych w laboratoriach. W warunkach polowych pomiary takie nie są łatwe do przeprowadzenia [12]. Szczególna uwaga musi być kierowana w stronę porównania wielkości koncentracji jonów w wodzie złożowej z zawartymi w znaczniku. Również adsorpcja tych jonów na powierzchni skały złożowej determinuje skalę wykorzystania wodorozpuszczalnych soli.

Sole zbudowane są z dwóch grup: anionowej i kationowej, które dają dwie różne postacie po rozpuszczeniu w wodzie (np. chlorek sodu po rozpuszczeniu w wodzie daje kationy sodu i aniony chloru). Każdy jon jest znacznikiem i należy go analizować i wykrywać oddzielnie według określonych, analitycznych metod (takie metodyki podaje między innymi Halliburton [12] – światowa korporacja zajmująca się obsługą serwisową pól naftowych). Ich wysoka zawartość w wodzie może całkowicie zakłócać pomiary koncentracji znacznika w pobieranych próbkach i w takich warunkach uniemożliwiać wykorzystanie go.

Wszystkie te zalety i wady powinny być brane pod uwagę przy wyborze odpowiedniej substancji. Tablica 2 podaje wielkości rozpuszczalności i zalecanych koncentracji do zatłaczania dla powyższych soli.

Tablica 2. Zalecane stężenia i rozpuszczalności znaczników solnych [12]

Znacznik	Rozpuszczalność w wodzie destylowanej [kg/m ³]	Zalecana koncentracja do zatłaczania [kg/m ³]
Rodanek amonu (NH ₄ SCN)	0,4	0,2
Azotan amonu (NH ₄ NO ₃)	1,3	0,2
Bromek sodu (NaBr)	0,3	0,1
Bromek potasu (KBr)	0,2	0,1
Jodek sodu (NaI)	0,5	0,1
Jodek potasu (KI)	0,4	0,2
Chlorek sodu (NaCl)	0,1	0,05

Rozpuszczalność znaczników w solance złożowej będzie mniejsza od podanej w powyższej tablicy rozpuszczalności w wodzie destylowanej. Przed zastosowaniem należy sprawdzić rozpuszczalność stosowanego znacznika w solance złożowej oraz czas potrzebny na jego całkowite rozpuszczenie. Zalecana do zatłaczania (podana w tablicy w kolumnie trzeciej) koncentracja znacznika może być uważana za koncentrację startową.

Barwniki fluorescencyjne

Barwniki fluorescencyjne, stosowane jako znaczniki, mogą być wykrywalne w roztworach w małych koncentracjach, chociaż są znacznie bardziej adsorbowane przez skałę w porównaniu z radioaktywnymi. Według danych [12], powinny one być stosowane w przypadku, kiedy czas łączności pomiędzy odwiertem zatłaczającym i produkcyjnym wynosi nie więcej niż 5 dni.

Stosowane w testach fluoresceina i rodamina B należą do związków fluorescencyjnych mających zdolność selektywnej absorpcji i emisji światła o określonej długości fali. Fluoresceina posiada jednak większe zalety w porównaniu z innymi barwnikami, tj.: niską sorpcję oraz przyjazny, brylantowo-zielony kolor zabarwienia wody – dający dobre efekty wizualne i fotograficzne, wzrokowo łatwo wykrywalne w czasie eksperymentu [10]. Do wad należy zaliczyć: rozpad fluoresceiny pod wpływem światła, podobieństwo jej fluorescencji do fluorescencji innych naturalnych materiałów obecnych w ropie (np. związki aromatyczne i heterocykliczne) oraz szybki spadek intensywności barwy fluorescencji przy pH roztworu poniżej 5,5. Najlepsze wyniki fluorescencyjne osiąga się przy pH zawartym w przedziałach pomiędzy 6 a 10.

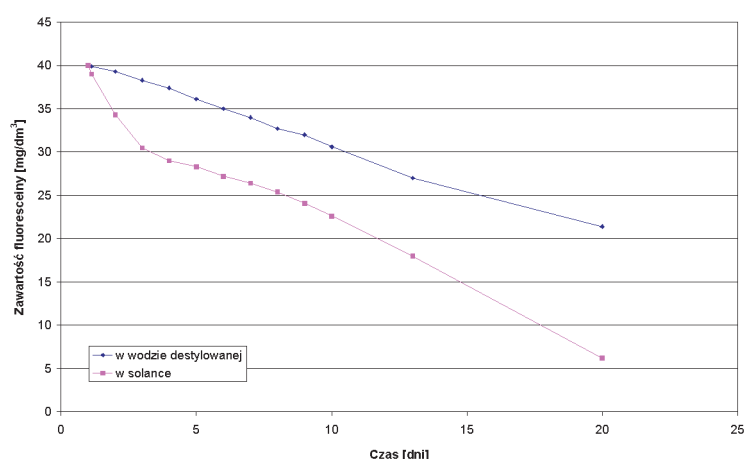
Fluorescencja nie jest parametrem stałym dla danej substancji, istnieje bowiem wiele czynników wpływających na jej obniżenie (wygaszanie fluorescencji), takich jak: temperatura, światło, stężenie substancji fluoryzującej, wysokość pH roztworu, obecność tlenu i innych substancji wygaszających fluorescencję.

Wpływ światła na wielkość biodegradacji fluoresceiny badano w roztworach o stężeniu 40 mg/dm³; w wodzie destylowanej i solance. Badane próbki testowane były w warunkach oddziaływania światła dziennego. Uzyskane wyniki pokazano na rysunku 2.

Generalnie uważa się, że barwniki fluorescencyjne są nietrwałe. Właściwość tę potwierdza zależność przedstawiona na rysunku 2, uzyskana w wyniku testu

laboratoryjnego. Już w pierwszym dniu sporządzenia roztworu zawartość fluoresceiny spada. W roztworze fluoresceiny w solance proces jej rozkładu następuje szybciej, aniżeli w roztworze sporządzonym na bazie wody destylowanej. Po 20 dniach od momentu przygotowania roztworu zawartość fluoresceiny spada o 46,5% w roztworze na bazie wody destylowanej oraz o 84,5% w roztworze na bazie solanki [11].

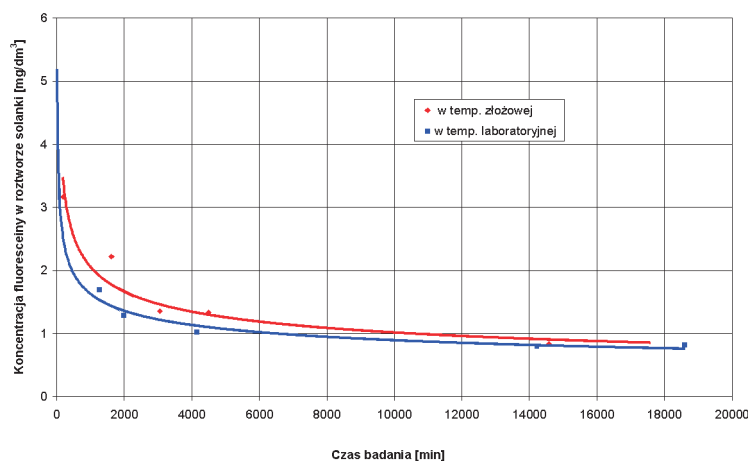
Wpływ temperatury i ciśnienia na trwałość fluoresceiny w roztworze solanki oraz wielkość adsorpcji w ośrodku porowatym badano w termostatycznej komorze ciśnieniowej, gdzie w bezpośrednim kontakcie znajdowały się okruchy rdzeni skalnych i roztwór znacznika, utrzymywany pod ciśnieniem poduszką azotu. Badania prowadzone były w dwóch temperaturach, tj. w temperaturze laboratoryjnej 25°C i 126°C oraz ciśnieniu 45 MPa. W czasie testu pobierane były próbki solanki, mierzona ilościowa koncentracja fluoresceiny (spektrofotometrem Lambda 20 firmy Perkin Emer) oraz prowadzona jakościowa ocena w świetle ultrafioletowym. Zadaniem testu była ocena trwałości stosowanego roztworu fluoresceiny w wa-



Rys. 2. Degradacja fluoresceiny w warunkach światła dziennego [11]

runkach podwyższonej temperatury i adsorpcji fluoresceiny w ośrodku porowatym. W tak prowadzonym badaniu uzyskiwano sumaryczny efekt tych zjawisk. Zaobserwowano znaczny spadek zawartości fluoresceiny w solance przez początkowe 3 dni badania. Po tym okresie następował ustabilizowany, znacznie wolniejszy spadek. Po czasie ponad 12 dni stwierdzono jeszcze koncentrację fluoresceiny w roztworze w wysokości $0,8 \text{ mg/dm}^3$. Zmiany koncentracji w czasie badania w temperaturze laboratoryjnej i złożowej pokazuje rysunek 3.

Przeprowadzone badania wskazują, że na kontakcie z okruchami skalnymi w warunkach ciśnieniowych i w temperaturze złożowej zachodzi mniejsza sorpcja fluoresceiny niż w temperaturze laboratoryjnej. W warunkach tego samego ciśnienia koncentracja fluoresceiny w solance w temperaturze laboratoryjnej jest nieco mniejsza od koncentracji w temperaturze 126°C . Podobne wnioski można wyciągnąć z badania na tzw. cienkiej rurce, opisanego w późniejszym rozdziale, podczas którego w czasie wypłukiwania wodą destylowaną odzyskiwano koncentrację fluoresceiny w wysokości



Rys. 3. Zmiany koncentracji fluoresceiny w solance, w czasie badania w komorze ciśnieniowej

$3,25 \text{ mg/dm}^3$. Zatem warunki podwyższonej temperatury i ciśnienia nie eliminują wykorzystania roztworu fluoresceiny do testów złożowych.

Spośród czynników mających wpływ na zachowanie się fluoresceiny największą rolę odgrywa degradacja pod wpływem jasnego światła, później zmiana pH roztworu, a najmniejszy wpływ wywiera zmiana temperatury [10].

Rola znaczników w górnictwie naftowym

W branży naftowej znaczniki stosowane są w celu:

- oszacowania resztkowego nasycenia złoża ropą,
- lokalizacji i orientacji szczelin w złożach szczelinowych,
- identyfikacji i kierunku przepływu mediów w złożu; również tych zatłaczanych,
- lokalizacji nieciągłości złoża i uskoków,
- identyfikacji stref chłonnych.

Wyboru jednego lub wielu różnych znaczników dla któregoś określonego zadania należy dokonać w oparciu o ich charakterystykę i posiadane parametry, tzn.:

- stopień adsorpcji znacznika w skale złożowej,
- jego termiczną stabilność,
- sposób pomiaru koncentracji w roztworze,
- koszt i bezpieczeństwo stosowania,
- dostępność znacznika.

Znaczniki w górnictwie naftowym stosowane są dla określenia, najogólniej mówiąc, średnich i charakterystycznych właściwości zjawiska w ośrodku porowatym. Główne parametry możliwe do uzyskania ze znacznikowego testu to:

- prędkość przemieszczania się płynów,
- czynna objętość porów,
- objętościowy udział faz oraz ich nasycenie w ośrodku porowatym,

- geometria przepływu,
- geometria rozkładu porów,
- efektywność oczyszczania strefy przyodwiertowej (np. po zabiegach),
- przewodność hydrauliczna w zależności od nasycenia cieczą.

Nie wszystkie parametry są bezpośrednim wynikiem testu; niektóre uzyskiwane są jako wynik jego interpretacji lub dopasowania modelu symulacyjnego.

Test znacznikowy jest prostą metodą dla poznania rozkładu wewnętrznych przepływów w ośrodku porowatym lub szczelinowym. Dla prawidłowego przeprowadzenia badania należy dobrze rozpoznać jego cel. Po pierwsze czy zachodzi konieczność rozróżnienia i identyfikacji, czy np. właściwości lub warunki przepływu mają być rozpoznawane. Sukces końcowy testu zależy od sprecyzowania celu jego stosowania i właściwego doboru odpowiedniego wskaźnika. Np. założmy, że mamy za zadanie identyfikację dwóch celów, tj. czy dwie warstwy piaskowca mają hydrauliczny kontakt lub jaka jest prędkość przemieszczania się wody w warstwie wodonośnej? Dla przypadku pierwszego wystarczy ocenić jakościowo obecność znacznika w badanej warstwie, zaś w drugim,

analiza wymaga znajomości dokładnej krzywej przepływowych zmian stężenia znacznika. Jakościowa analiza daje jednoznaczną odpowiedź typu: jest komunikacja lub jej nie ma. W przypadku negatywnej odpowiedzi należy zwrócić uwagę na fakt, czy znacznik nie został całkowicie zaadsorbowany lub czy rzeczywiście brak jest komunikacji hydraulicznej [12].

W światowym górnictwie naftowym najbardziej rozpowszechnione są testy ze znacznikami chemicznymi prowadzone w jednym odwiercie (tzw. SWCT – *Single Well Chemical Tracer*) lub pomiędzy odwiertami (np. zasilającym i eksploatacyjnym) w czasie procesu nawadniania złoża [6]. Wszystkie testy SWCT przebiegają w bardzo typowy sposób. Do złoża, poprzez eksploatacyjny odwier

zatłaczany jest płyn (zwykle woda), zawierający znacznik chemiczny. Powstały pierścień reagującego płynu ze znacznikiem wtłaczany jest w dalsze strefy złoża przez zatłoczenie dodatkowych objętości płynu. Wówczas odwier zamyka się na okres przebiegu hydrolizy aktywnego znacznika. Po wznowieniu eksploatacji odwier produkuje płyn, który poddawany jest analizie na zawartość znacznika. Oznacza się koncentrację produktu reakcji, tj. alkoholu i nie przereagowanego estru [6].

SWCT jest metodą *in situ* stosowaną dla określenia niżej wymienionych parametrów:

- resztkowego nasycenia kolektora ropą [4],
- ilości wody związanej w złożu S_{wc} [1],
- oceny efektywności procesów IOR [2, 3].

Znaczniki dla testów pomiędzy otworami

Testy pomiędzy otworami stosowane są w czasie prowadzonych wtórnych i trzecich metod wydobywania; szczególnie w czasie nawadniania złoża lub zatłaczania gazu, dla oceny anomalii przepływu i weryfikacji spodziewanych barier geologicznych [9]. Mogą być one wykorzystywane również w tzw. testach pilotowych, obejmujących tylko część złoża. W większości złóż przepływ mediów ma charakter anizotropowy. Struktura złoża jest przeważnie warstwowa i często zawiera znaczne niejednorodności na kierunku przepływu wody. W wyniku tego prognoza kierunku przepływu wody zarówno w procesie eksploatacji, jak i w trakcie stosowania metod wtórnych jest znacznie utrudniona. Znaczniki stosowane są również w szcerpanych złożach ropy naftowej, dla monitorowania aktualnego udziału wody w przepływie w złożu.

Ważnym celem wykorzystania znaczników jest możliwość identyfikacji źródła wody. Idealny znacznik dla wody musi spełniać zasadniczo dwa warunki:

- przemieszczać się z wodą z prędkością równą prędkości zatłaczanej wody,
- musi być łatwy do identyfikacji i pomiaru ilościowego w roztworze.

Im odstępstwa od wskazanych warunków są większe tym wykorzystanie znacznika jest bardziej ograniczone.

Trwałość znaczników zależy od rodzaju skały złożowej, w której się znajdują. Każdy kolektor złożowy ma określone cechy, które wpływają na właściwości znaczników. Powierzchnia skały złożowej ma przeważnie charakter kationowy i zawiera różne ilości ilu – również o ujemnym ładunku. Płyny złożowe nasycające skałę, współistniejące w złożu, mogą być również znacznym zbiorowiskiem bakterii. W takich warunkach dobrym znacznikiem jest

ten, który nie wykazuje opóźnienia w przepływie czy ilościowych strat, jako wyniku reakcji ze złożem. W warunkach złożowych, na skutek sił elektrostatycznych jony dodatnie z roztworu absorbowane są na ujemnie naładowanej powierzchni skały. Taka wymiana zachodzi do momentu osiągnięcia równowagi elektrostatycznej. Lokalnej równowadze sprzyjają małe rozmiary porów skały i niskie prędkości przepływu wody w złożu. Zjawiska te powodują, że znacznik przemieszcza się wolniej niż woda. W przypadku gdy proces elektrostatyczny jest nieodwracalny lub gdy na skutek kontaktu z bakteriami obecnymi w płynie złożowym zmieniają się właściwości chemiczne otoczenia – część lub cały znacznik może nie być wydobyty z wodą. W tym przypadku znacznik nie jest gromadzony na powierzchni, a pomimo to jego stężenie może być obniżone do wielkości niezauważalnych.

Trudno jest o idealny znacznik, który spełniałby wszystkie wymagania. Dlatego w niektórych przypadkach dopuszczalne jest stosowanie znaczników tylko częściowo spełniające te wymagania. W przypadkach złoża szczelinowego, gdzie stosunek wielkości powierzchni do objętości jest relatywnie niski, a prędkości przepływu są raczej duże, zupełnie bezpiecznie jako znaczniki mogą być stosowane barwniki, pomimo strat w wyniku absorpcji w złożu; zwłaszcza jeśli chodzi o określenie źródła i kierunku przepływu, identyfikację barier lub przepuszczalnych uskoków.

Duże opóźnienia w przepływie znacznika powodują jego nadmierne rozcieńczenie i wynikające z tego problemy z jego detekcją. Reasumując, znaczniki dla przepływu wody powinny być idealne. Podstawowymi materiałami znacznikowymi powinny być anionowe lub neutralne substancje dobrze rozpuszczalne w wodzie, nie reagujące chemicznie

czy fizycznie z pozostałymi materiałami pochodzącymi ze złoża. To wyklucza stosowanie kationów oraz dużych spolaryzowanych cząsteczek – takich jak barwniki lub łatwo

redukowalne lub aktywne substancje. W niektórych wyżej opisanych przypadkach, w testach pomiędzy otworami stosowane są znaczniki promieniotwórcze.

Możliwości i cele wykorzystania znaczników w krajowym górnictwie naftowym, w oparciu o badania laboratoryjne

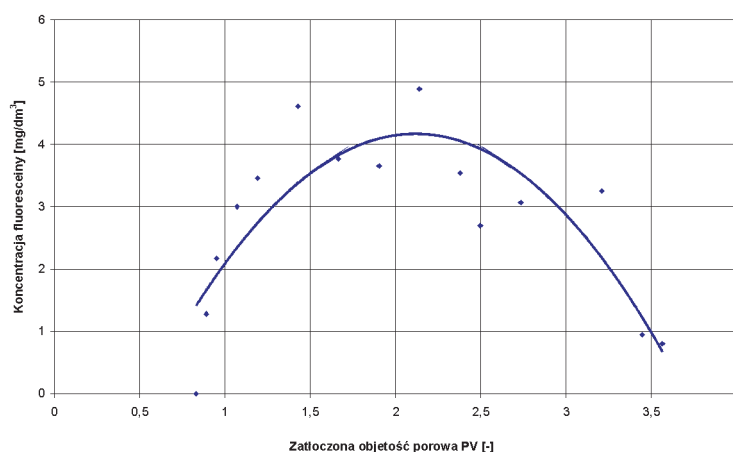
Dotychczas w krajowym górnictwie naftowym, według wiadomości posiadanych przez autora tego artykułu, znaczniki (oprócz złoża Osobnica) nie były stosowane w testach opisanych powyżej. W chwili obecnej konieczność stosowania metod wtórnych na złożach ropy naftowej oraz istniejące problemy z likwidacją wydobywanej solanki złożowej stwarzają perspektywy wykorzystania znaczników w tych procesach, w celu:

- obserwacji kierunku przepływu zatłaczanej wody; zarówno w czasie nawadniania złoża, jak i jej usuwania,
- oceny stopnia nasycenia złoża węglowodorami lub wodą złożową, dla oszacowania możliwości zwiększenia stopnia odzysku ropy z eksploatowanych złóż – zwłaszcza karpackich,
- oceny kierunku zwiększonej migracji wód złożowych w procesie eksploatacji węglowodorów,
- kierunku migracji zatłaczanych gazów kwaśnych w czasie ich powrotnego zatłaczania do złoża,
- oceny efektywności stosowanych zabiegów polepszających stan strefy przyodwiertowej.

Należy w tym miejscu podkreślić, że zwłaszcza jeśli chodzi o stare złoża – występują zasadnicze trudności związane ze stanem technicznym odwiertów oraz jakością udostępnienia złoża. W tym zakresie, przy obecnym stanie zainteresowania złożami wyeksploatowanymi, nie istnieją realne szanse wykorzystania znaczników. Natomiast w odniesieniu do nowych złóż ropy naftowej, gdzie przewiduje się stosowanie metod zwiększających wydobywanie, w planach prac nad złożem jest miejsce dla stosowania znaczników (np. złożo BMB – *Barnówko-Mostno-Buszewo*).

Dla oceny możliwości wykorzystania fluoresceiny w złożach gazowych pod kątem określenia kierunku migracji powrotnie zatłaczanych wód złożowych do strefy wodnej, przeprowadzone zostały laboratoryjne badania na modelu złoża – tzw. cienkiej rurce. Na takim zestawie badawczym, będącym częścią zestawu aparatury PVT, przeprowadzono badania interakcji fluoresceiny z ośrodkiem porowatym i płynami złożowymi w czasie przepływu, w warunkach symulujących przepływ w złożu. Ośrodek porowaty w cienkiej rurce nasycony był solanką złożową. W przyjętych warunkach

złożowych; tj. ciśnienia 45 MPa i temperatury 126°C, wytłaczano tę solankę roztworem wskaźnikowym na bazie wody destylowanej o koncentracji fluoresceiny 5 mg/dm³ w ilości 2,3 PV, gdzie PV jest objętością porów złoża (*Pore Volume*). Obserwowano zachodzące zjawisko adsorpcji i rozcieńczenia fluoresceiny w czasie przepływu przez ośrodek porowaty. Na wyjściu z rurki pobierane były próbki solanki, do oceny stężenia wskaźnika. Po zatłoczeniu roztworu wskaźnikowego w ilości ok. 0,8 PV pojawiła się solanka z fluoresceiną, przy czym w miarę wzrostu ilości odbieranej solanki wzrasta również stężenie wskaźnika w pobieranych próbkach. Zjawisko wymywania znacznika symulowano, wypierając solanką z ośrodka porowatego jego roztwór. Badając stężenie fluoresceiny w czasie zatłaczania można było obserwować zjawisko wymywania jej z ośrodka porowatego. Czas trwania testu: zatłaczanie roztworu wskaźnikowego – 3 godz., wymywanie wskaźnika – 2 godz. Uzyskane wyniki przedstawia rysunek 4.



Rys. 4. Zmiany koncentracji fluoresceiny w czasie testu na fizycznym modelu złoża

Z uzyskanych wyników widać, że w czasie zatłaczania wskaźnika do ośrodka nasyconego solanką złożową wzrasta jego stężenie w wydobywanej solance. Praktycznie po przetłoczeniu dwóch objętości PV następuje przepływ przez ośrodek porowaty roztworu wskaźnika o początkowym stężeniu. Obserwowane jest również wymywanie wskaźnika z tego ośrodka solanką złożową, w trakcie jej zatłaczania do fizycznego modelu złoża. Badanie po-

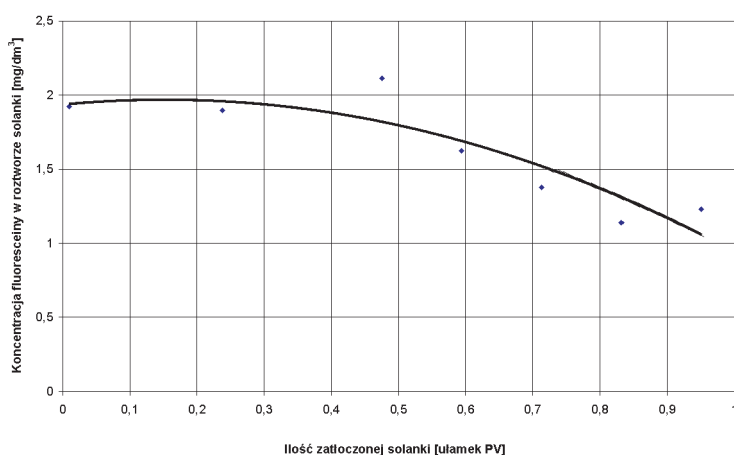
twierdza więc możliwość zastosowania tego wskaźnika do kontroli ruchu wody w złożu.

W podobny sposób przeprowadzono badanie z wykorzystaniem roztworu wskaźnika sporządzonego na bazie solanki złożowej o koncentracji $4,5 \text{ mg/dm}^3$. Sposób przeprowadzenia testu opisano poniżej:

- ośrodek porowaty rurki nasycono roztworem znacznika, przetłaczając dwie objętości porowe PV,
- stężenie fluoresceiny po tym przetłoczeniu w pobranej próbce wynosiło $1,923 \text{ mg/dm}^3$,
- wytłaczano roztwór ze złoża solanką, przetłaczając jedną objętość porową PV,
- w trakcie wypłukiwania znacznika pobierane były próbki do oznaczenia jego stężenia w roztworze,
- czas trwania testu: 3 dni.

Uzyskane wyniki przedstawia rysunek 5.

Uzyskane w tym badaniu wyniki potwierdzają możliwość wykorzystania fluoresceiny jako znacznika dla badania ruchu wody złożowej.



Rys. 5. Zmiany stężenia fluoresceiny w czasie wypłukiwania roztworu z fizycznego modelu złoża

Określenie potrzebnej ilości znacznika

Każdemu otworowi zatłaczającemu przypisać można określoną objętość porów V w obszarze jego oddziaływania. Przy założeniu, że znacznik będzie rozpuszczony w całej tej objętości można obliczyć jego ilość; z uwzględnieniem nasycenia złoża wodą, wymaganego stężenia znacznika i współczynnika bezpieczeństwa od 2 do 5 [12].

Przed rozpoczęciem testu należy sprawdzić rozpuszczalność fluoresceiny w próbkach wody złożowej.

Ilość barwnika do zastosowania zależy w każdym przypadku od jego rozpuszczalności. Sugerowaną wielkością

wyjściową jest $0,5 \text{ kg}$ barwnika do odwiertu zatłaczającego od 30 do 80 m^3 wody/dobę. Proponowaną częstotliwość poboru próbek do badań, w zależności od spodziewanego czasu reakcji, pokazano w tablicy 3 [według 12].

Tablica 3. Częstotliwość poboru próbek wody do badań

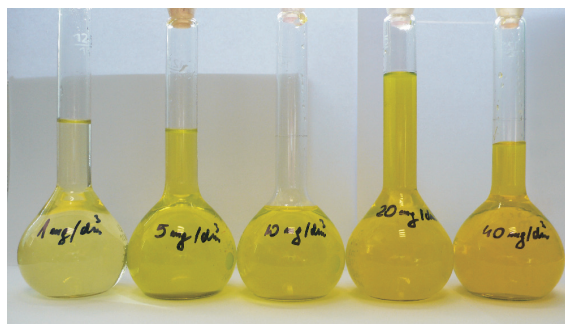
Oczekiwany czas reakcji	Częstotliwość poboru próbek
1 dzień	1 do 2 godziny
2 dni	2 do 3 godziny
3 dni	4 do 8 godzin
4 do 7 dni	8 do 16 godzin
1 do 2 tygodni	1 dziennie
2 do 4 tygodni	co drugi dzień
1 lub więcej miesięcy	1 tygodniowo

Z przeprowadzonych badań laboratoryjnych wynika, że w czasie bezpośredniego zatłaczania do ośrodka porowatego roztworu znacznikowego z fluoresceiną obserwuje się jego

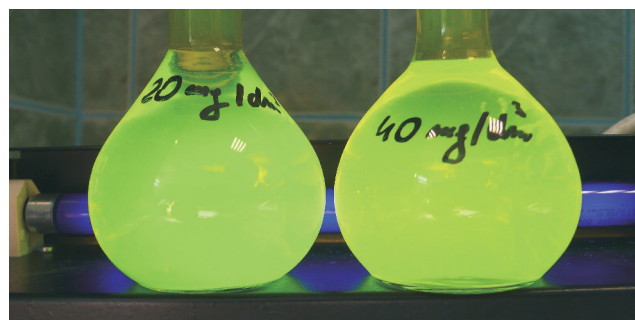
znaczną adsorpcję. Dalsze zatłaczanie solanki do takiego ośrodka powoduje wymywanie fluoresceiny i wzrost jej stężenia w wydobywanym roztworze. Sugeruje to możliwość stosowania takiego znacznika okresowo. Z literatury z tego zakresu wynika, że stosowane jest jednorazowe zatłoczenie roztworu ze znacznikiem chemicznym, po czym prowadzone są analizy pobieranych próbek. Dla przypadku roztworu z fluoresceiną zaleca się (na podstawie uzyskiwanych wyników laboratoryjnych) naprzemiangle stosowanie roztworu fluoresceiny z zatłaczaną solanką – zachodzić będzie wówczas dodatkowo wymywanie zaadsorbowanej fluoresceiny. W warunkach laboratoryjnych stężenie fluoresceiny można oceniać metodą jakościową, przez wizualne porównanie

(w świetle nadfioletowym) intensywności zabarwienia warstw jednakowej grubości badanego roztworu, ze skalą wzorców fluoresceiny o znanym stężeniu. Na podstawie dopasowania do skali wzorców można uzyskać wynik zawartości fluoresceiny w badanym płynie. Próbki roztworów wzorcowych o stężeniu fluoresceiny $1, 5, 10, 20$ i $40 \text{ [mg/dm}^3]$ w świetle dziennym pokazano na rysunku 6, a ich fluorescencje – na rysunku 7.

W przypadku, kiedy wystarczają jakościowe oznaczenia potwierdzające lub negujące obecność użytego wskaźnika w pobranej próbce badanego roztworu, wystarczy zaobserwować fluorescencję, bądź jej brak, w świetle nadfioletowym. Brak fluorescencji analizowanego płynu świadczy o tym, że nie zawiera on fluoresceiny.



Rys. 6. Roztwory wzorcowe fluoresceiny o różnych stężeniach, w świetle dziennym [11]



Rys. 7. Fluorescencja roztworów wzorcowych o stężeniach 20 i 40 [mg/dm³] [11]

Podsumowanie i wnioski

Znaczники chemiczne są szeroko stosowane w testach jednootworowych, tzw. SWCT, dla oceny stopnia nasycenia mediami złożowymi strefy przyodwiertowej otworu. Stosowane w testach pomiędzy odwiertami, dostarczają między innymi informacji o stanie hydrodynamicznej łączności pomiędzy nimi oraz o kierunkach migracji wody złożowej i gazu w czasie zatłaczania do złoża.

Znaczники chemiczne wymagają stosowania wysoko specjalistycznych układów chromatograficznych do analizy ich stężenia w pobieranych próbkach płynów złożowych.

Najprostsze w stosowaniu (szczególnie w oceanografii i geotermii) są barwniki fluorescencyjne z grupy znaczników chemicznych.

Do analizy stężenia wymagają one prostych metod spektrofotometrycznych lub wizualnej obserwacji zjawiska fluorescencji. Najbardziej rozpowszechniona jest fluoresceina.

Przeprowadzone testy laboratoryjne w warunkach temperaturowo-ciśnieniowych z wykorzystaniem fluoresceiny wykazały możliwość jej zastosowania w celu oceny migracji zatłaczanej solanki do złoża. Dostępne przykłady literaturowe wskazują na stosowanie roztworów znaczników w okresie dużego zawodnienia ropy (tzw. *water cut*), sięgającego 90%. Takie warunki pozwalały uzyskiwać duże prędkości przepływu wody w złożu i krótkie czasy przejścia znacznika [5, 9].

Artykuł nadesłano do Redakcji 23.03.2010 r. Przyjęto do druku 27.04.2010 r.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodowski

Literatura

- [1] Chemical Tracers, Inc. Technical Bulletin: Connate Water Testing, www.chemtracers.com
- [2] Chemical Tracers, Inc. Technical Bulletin: Fractional Flow Testing, www.chemtracers.com
- [3] Chemical Tracers, Inc. Technical Bulletin: One-Spot IOR Process Testing, www.chemtracers.com
- [4] Chemical Tracers, Inc. Technical Bulletin: Residual Oil Testing, www.chemtracers.com
- [5] Chemical Tracers, Inc., Single Well Chemical Tracer Testing Services, <http://www.chemtracers.com/slides/slswc.ppt>
- [6] Deans H.A., Carlisle Ch.: *Single-Well Chemical Tracers Test Handbook*. Chemical Tracers, Inc., Laramie, Wyoming.
- [7] EPA METHOD 524.2 *Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry*; http://www.caslab.com/EPA-Method-524_2/
- [8] NCASI (National Council for Air and Stream Improvement, Inc); *Methods Manual (02.B.005): Method DI/MEOH-94.03 Methanol in Process Liquids and Wastewaters by GC/FID*; <http://www.ncasi.org/Publications/>
- [9] Patra W.: *Zakačka indikatora, kak odin iz effektivnykh metodov kontrolâ i upravleniâ razrabotkoj neftianych mestoroždenij*. Prace INiG Nr 137, s. 813–820, 2006.
- [10] Smith S.A., Pretorius W.A.: *The conservative behaviour of fluorescein*. www.wrc.org.za
- [11] Such J., Kluk D., Masłowski M. i in.: *Dobór znaczników do monitorowania migracji płynów w procesach zatłaczania mediów do złoża BMB*. Archiwum INiG, 2008.
- [12] Water Management – identification and treatment of water control problems for improved reservoir recovery efficiency, <http://www.halliburton.com>
- [13] Zemel B.: *Tracers in the oil field*. Elsevier Science, 1995.



Mgr inż. Józef SUCH – pracownik naukowo-techniczny Instytutu Nafty i Gazu Oddział w Krośnicach. Absolwent Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Specjalizuje się w zagadnieniach eksploatacji złóż ropy i gazu ziemnego, inżynierii złożowej i interpretacji testów otworowych.