DOI: 10.18668/NG.2016.07.04

Sławomir Szuflita

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Badania laboratoryjne oddziaływania gazów kwaśnych na skałę zbiornikową w procesach sekwestracji CO_2

Stopień oddziaływania dwutlenku węgla na skały zbiornikowe jest bardzo ważnym elementem przy planowaniu procesu sekwestracji. W celu oceny wpływu CO_2 na skały zbiornikowe zaprojektowano i wykonano specjalistyczne stanowisko badawcze umożliwiające poddanie rzeczywistych próbek skał zbiornikowych oddziaływaniu CO_2 w warunkach dynamicznych. Eksperymenty wykonano dla dwóch piaskowców (piaskowiec węglowiecki, czerwony spągowiec) oraz dolomitu głównego. Dla każdej próbki (zarówno przed, jak i po eksperymencie) wykonane zostały badania podstawowych parametrów petrofizycznych, skład mineralogiczny oraz mikrotomografia rentgenowska. Na koniec dokonano analizy porównawczej otrzymanych wyników i tym samym określono wpływ oddziaływania gazów kwaśnych na badane skały.

Słowa kluczowe: sekwestracja, długotrwałe oddziaływanie CO_2, rozpuszczalność CO_2 w solance.

Laboratory studies on the impact of acid gas reservoir rock in the process of CO_2 sequestration

Interaction of carbon dioxide (CO_2) on the reservoir rock is a very important element in sequestration planning. Therefore, in order to assess the impact of CO_2 on the reservoir rock, a specialized test stand was designed and manufactured. It allowed the submission of actual samples of reservoir rock under the influence of CO_2 in dynamic conditions. Experiments were done for two sandstone and one dolomite. For each sample (both before and after the experiment) were performed tests of the basic petrophysical parameters, mineralogical composition and x-ray microtomography. Finally a comparative analysis of the results was carried out, thereby the effect of the impact of acid gases on the studied rocks was specified.

Key words: sequestration, long-term CO_2 experiments, CO_2 brine interaction, solubility of CO_2 in brine.

Wstęp

Zatłaczany do podziemnych struktur dwutlenek węgla oddziałuje na skałę zbiornikową i występujące w niej płyny złożowe. CO_2 ulega rozpuszczeniu w płynie złożowym, a następnie reaguje z minerałami zawartymi w matrycy skalnej. Opisywane zjawisko ma znaczenie szczególnie w przypadku zatłaczania gazów kwaśnych do podziemnych poziomów solankowych, jak i struktur naftowych. Brak odpowiednich badań i niewiedza mogą doprowadzić do przykrych w skutkach i nieodwracalnych zjawisk. Dlatego w celu oceny wpływu CO_2 na skały zbiornikowe zaprojektowano i wykonano specjalistyczne stanowisko badawcze umożliwiające poddanie rzeczywistych próbek skał zbiornikowych oddziaływaniu CO_2 rozpuszczonego w solance w warunkach ciśnienia i temperatury złożowej. Do tego celu wykorzystano materiały skalne pochodzące z terenów reprezentujących największe struktury naftowe w Polsce, tj: piaskowiec węglowiecki z przedgórza Karpat, czerwony spągowiec z obszaru niecki poznańskiej, a także dolomit główny.

W perspektywie stale rosnącej emisji CO_2 do atmosfery coraz bardziej realnym staje się sekwestracja CO_2 do podziemnych struktur geologicznych. Zatłaczany dwutlenek węgla w pierwszej kolejności rozpuszcza się w płynie złożowym,

a następnie oddziałuje na skałę złożową. Rozpoznanie zachodzących zjawisk w skałach zbiornikowych jest bardzo istotne dla podziemnego zatłaczania/składowania dwutlenku węgla.

Reakcje chemiczne dwutlenku węgla w procesach sekwestracji

Oddziaływanie CO_2 dotyczy m.in.: kinetyki rozpuszczania się CO_2, mineralnego wiązania, pojawiania się nowych faz mineralnych, przemieszczania się CO_2 w złożu. Znajomość tych zjawisk umożliwia optymalizację zatłaczania gazu, a niewiedza może doprowadzić do niepowodzenia procesu podziemnego składowania dwutlenku węgla [8].

W przypadku składowania CO_2 pod ciśnieniem przekraczającym ciśnienie krytyczne 7,38 MPa i w temperaturze górotworu ponad 31,1°C przechodzi on w stan nadkrytyczny, który powoduje wzrost jego gęstości, a tym samym zwiększa ilość zmagazynowaną w jednostce objętości. Ważnym czynnikiem efektywności składowania CO_2 jest zapewnienie warunków nadkrytycznych: głębokość składowania powinna być większa niż 800 m.

Zatłaczany CO_2 w pierwszej kolejności ulega rozpuszczeniu w płynach złożowych (najczęściej solance). Proces ten prowadzi do powstania roztworu kwasu węglowego, a tym samym powoduje zmianę pH. Poniżej przedstawiono typowy przebieg reakcji chemicznych zachodzących podczas zatłaczania CO_2 [7].

$CO_2 + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3$ – rozpuszczanie i powstawanie kwasu węglowego,

$H_2CO_3 \quad H^+ + HCO_3^-$ – dysocjacja kwasu węglowego,

$CO_2 + CaCO_3 + H_2O \Leftrightarrow Ca_2^+ + 2HCO_3^-$ – reakcja towarzysząca dysocjacji kwasu węglowego.

W przypadku obecności jonów metali w solance dodatkowo mają miejsce reakcje jonowe [2]. W tablicy 1 zestawiono minerały mogące brać udział w reakcjach w procesie sekwestracji CO_2.

Wymienione poniżej reakcje chemiczne mogą mieć znaczący wpływ na procesy sekwestracji CO_2.

$$Ca^{2+} + HCO_3^- \Leftrightarrow CaCO_3\downarrow + H^+$$
$$Mg^{2+} + HCO_3^- \Leftrightarrow MgCO_3\downarrow + H^+$$
$$Fe^{2+} + HCO_3^- \Leftrightarrow FeCO_3\downarrow + H^+$$

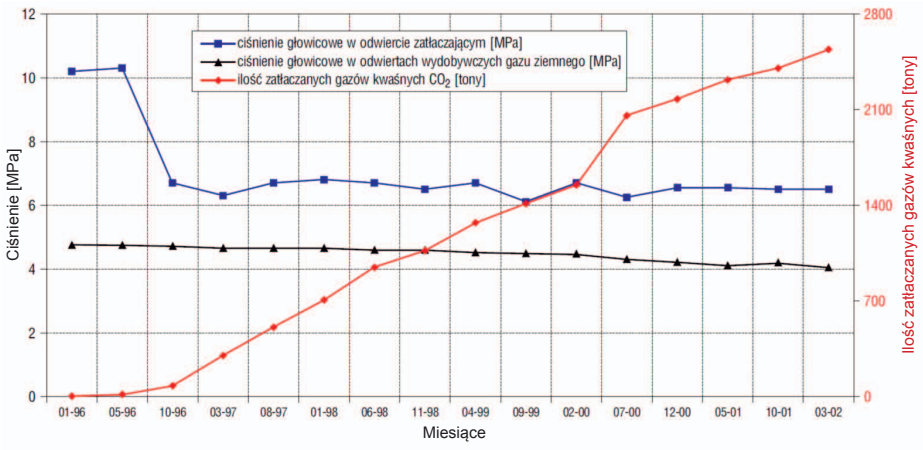
Minerały z grupy siarczków i węglanów, spotykane w skałach osadowych będących również skałami zbiornikowymi, ulegają bardzo szybko rozpuszczeniu. Jest to obserwowane głównie w pobliżu odwiertów zatłaczających. Proces ten odnotowano na jedynej tego typu instalacji w Polsce.

Od stycznia 1996 roku do dziś działa pierwsza w Europie instalacja przemysłowego składowania gazów kwaśnych wydzielanych podczas eksploatacji złoża gazu ziemnego [5, 6]. W instalacji tej zatłaczany do górotworu gaz pochodzi z aminowego oczyszczania gazu ziemnego. Proces w Borzęcinie polega na wydobyciu gazu i odseparowaniu od niego składników kwaśnych (CO_2 i H_2S). Oddzielone gazy są powrotnie zatłaczane do strefy zawodnionej, podścielającej złoże gazu ziemnego. Instalacja z powodzeniem działa do dnia dzisiejszego i stała się rzeczywistym poligonem badań i doświadczeń. Analizując przebieg zmian parametrów złożowych w strefie przyodwiertowej (rysunek 1), stwierdzono, że po trzech miesiącach i iniekcji około 18 tys. Nm^3 gazu nastąpił spadek ciśnienia zatłaczania z początkowego 10,4 MPa przez 8,4 do 6,6 MPa. Można przypuszczać, że – ze względu na dużą koncentrację CO_2 w zatłaczanych gazach – powstający kwas węglowy rozpuścił lepiszcze i częściowo matrycę skał złożowych, zmniejszając w efekcie opory przepływu zatłaczanego gazu [4, 5]. Jest to potwierdzeniem szybkiego oddziaływania dwutlenku węgla na osadową skałę zbiornikową.

Kolejnym ważnym czynnikiem w sekwestracji CO_2 są właściwości solanki. Mineralizacja solanki ma zdecydowany wpływ na zdolność rozpuszczania się w niej gazu. Wyraźnie dowodzą tego uzyskane wyniki badań przeprowadzonych w INiG – PIB, dotyczące rozpuszczalności użytych gazów węglowodorowych i CO_2 w solankach i w wodzie destylowanej. Solanki o niższym stopniu mineralizacji, a co za tym

Tablica 1. Minerały skałotwórcze mogące brać udział w reakcji z CO_2 [10]

Nazwa Minerału	Wzór sumaryczny
Plagiokłaz	$Ca[Al_2Si_2O_8]$
Oliwin	$Mg_2SiO_4 – Fe_2SiO_4$
Piroksen (enstatyt)	$(Mg, Fe)_2Si_2O_6$
Piroksen (augit)	$(Ca, Mg, Fe(II), Al)_2(Si, Al)_2O_6$
Hornblenda	$Ca_2Na_{0-1}(Mg, Fe(II))_{3-5}(Al, Fe(III))_{2-0}[Si_{6-8}Al_{2-0}O_{22}](O, OH)_2$
Węglany – amfibole-termolit	$Ca_2Na_{0-1}(Mg, Fe(II))_{3-5}(Al, Fe(III))_{2-0}[Si_{6-8}Al_{2-0}O_{22}](O, OH)_2$
Miki-flogopit	$K_2(Mg, Fe(II))_6[Si_6Al_{,2}O_{20}](OH)_4$
Miki-biotyt	$K_2(Mg, Fe(II))_{6-4}(Fe(III),Al)_{0-2}[Si_{6-5}Al_{,2-3}O_{20}](OH)_{4-2}$
Serpentyn	$Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$
Chloryt	$(Mg, Al, Fe(II))_{12}[(Si, Al)_8O_{20}](OH)_{16}$
Illit	$K_{1-1.5}(Fe(III), Al, Fe(II),Mg)_{4.0}[Si_{7-6.5}Al_{,1-1.5}O_{20}](OH)_4$
Smektyt	$(1/2Ca,Na)_{0.7}(Al, Mg, Fe)_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4.nH_2O$



Rys. 1. Parametry procesu powrotnego zatłaczania gazów kwaśnych do zawodnionych stref złożowych Kopalni Gazu Ziemnego Borzęcin w latach 1996–2002 [5]

idzie – o niższej gęstości, charakteryzują się większą zdolnością do rozpuszczania CO_2. Lepsze rozpuszczanie gazu w wodzie zachodzi przy niższych temperaturach. Wraz ze wzrostem temperatury rozpuszczalność gazu spada, lecz powyżej 100°C zaczyna rosnąć. Porównanie rozpuszczalności gazów w wodzie destylowanej i solance stanowi cenny materiał naukowy i potwierdza fakt dużego wpływu mineralizacji na zdolność rozpuszczania się gazu w wodzie, w każdych warunkach ciśnienia i temperatury [9].

W pobliżu odwiertu zatłaczającego minerały węglanowe rozpuszczają się pod wpływem oddziaływania CO_2. Na szybkość rozpuszczania mają wpływ ciśnienie, temperatura, mineralizacja, skład solanki i przede wszystkich czas oddziaływania na strefę przyodwiertową. W dalszej odległości od odwiertu rozpuszczone minerały mogą wytrącać się z solanki nasyconej CO_2 na skutek zmian pH, temperatury i ciśnienia. Tempo rozpuszczania skał węglanowych jest większe w porównaniu z minerałami glinokrzemianowymi.

Długoterminowe zatłaczanie CO_2 do górotworu może mieć pozytywny efekt w postaci strącania węglanów, a tym samym polepszenia bezpieczeństwa składowania. Natomiast rozpuszczanie skaleni silnie związane jest z pH solanki nasyconej CO_2 w warunkach złożowych [1, 3].

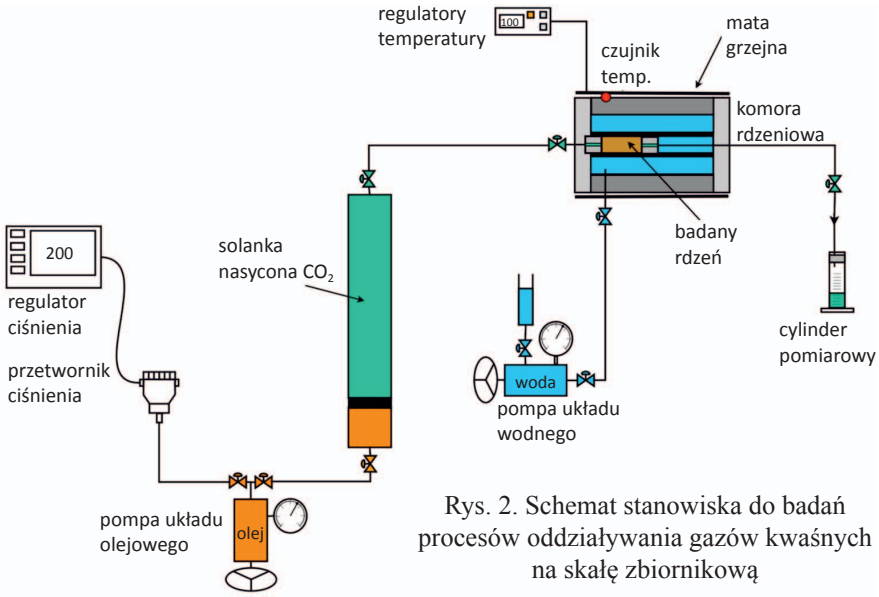
Minerały ilaste mogą reagować tylko z CO_2 w fazie nadkrytycznej i tylko w przypadku długoterminowego kontaktu (czas eksperymentu – 365 dni). W trakcie badań krótkoterminowych zachodzące zmiany bywają trudne do zaobserwowania [1].

Wielu autorów twierdzi, że następuje przekształcanie krzemionki, na skutek oddziaływania na nią CO_2, w minerały węglanowe (karbonizację), czyli proces, w którym minerały zawierające wapń, magnez i potas przekształcają się w stabilne węglany. Nie zmienia to jednak faktu, że przeprowadzali oni swoje eksperymenty w warunkach statycznych, wykorzystując do tego celu komory ciśnieniowe, w których umieszczali badany materiał skalny, a następnie wtłaczali CO_2 lub CO_2 i solankę (najczęściej syntetyczną). Jedynie K. Zemke w 2009 roku zastosował solankę nasyconą nadkrytycznym CO_2. Wykazał on przemiany w materiale skalnym minerałów z grupy biotytu, plagioklazu, skaleni alkaicznych oraz węglanów [11].

W niniejszym opracowaniu wykorzystana została specjalistyczna komora ciśnieniowa, która dzięki swej unikatowej konstrukcji umożliwiała przetłaczanie płynu (solanka nasycona nadkrytycznym CO_2) oddziałującego na materiał skalny.

Badania laboratoryjne

Badania oddziaływania CO_2 na skały zbiornikowe przeprowadzone zostały w warunkach laboratoryjnych. Analiza materiału skalnego odbywała się na specjalnie do tego celu skonstruowanym stanowisku badawczym (rysunek 2), umożliwiającym odtworzenie rzeczywistych warunków ciśnienia i temperatury złożowej. Kolejną bardzo ważną cechą wykorzystanej komory ciśnieniowej była możliwość cyklicznej wymiany solanki nasyconej CO_2. Tak przeprowadzony eksperyment umożliwił odtworzenie warunków, jakim są poddawane skały w strefie przyodwiertowej.



Rys. 2. Schemat stanowiska do badań procesów oddziaływania gazów kwaśnych na skałę zbiornikową

Próbki skalne poddano kompleksowym badaniom przed i po eksperymencie. Pozwoliły one określić:

- przepuszczalność,
- porowatość,
- skład mineralogiczny (zmiany w składzie),
- wizualizacje struktury porowej – mikrotomografia rentgenowska.

Przeprowadzenie tych badań – zarówno przed, jak i po eksperymencie – umożliwiło dokonanie analizy porównawczej zmierzonych parametrów.

Badania rozpuszczalności CO_2 w solance złożowej pochodzącej z odwiertu Porażyn-2A

Pomiary rozpuszczalności dwutlenku węgla w wodzie złożowej Porażyn-2A prowadzono z wykorzystaniem nowoczesnej bezrtęciowej aparatury PVT do badań właściwości fazowych płynów złożowych.

W prezentowanych badaniach eksperymentalnych określono rozpuszczalność CO_2 w solance złożowej. Ponadto wyznaczono izotermy rozpuszczalności dwutlenku węgla w wodzie złożowej. Badania wykonano w dwóch temperaturach, tj.: 30 i 100°C. W tablicy 2 zestawiono główne parametry wody złożowej wykorzystanej we wszystkich przeprowadzonych eksperymentach.

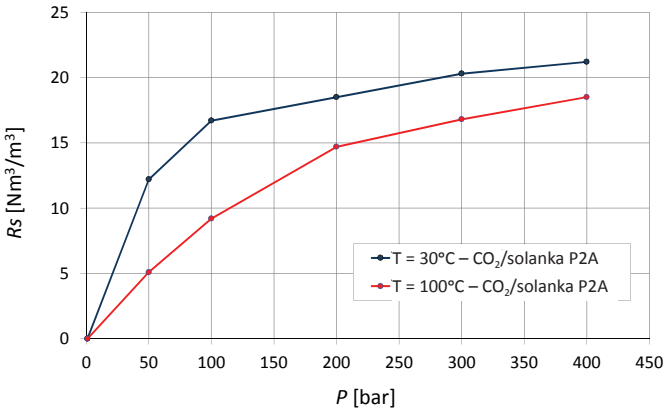
Tablica 2. Wyniki pomiarów i oznaczeń chemicznych wody złożowej Porażyn-2A

Oznaczenie	Woda złożowa Porażyn-2A
Gęstość w 20°C [g/cm^3]	1,132
Odczyn pH	5,66
Sucha pozostałość [g/dm^3]	211,3
Chlorki [g/dm^3]	120,5
Siarczany [mg/dm^3]	218
Ca [mg/dm^3]	27 850
K [mg/dm^3]	1 638
Mg [mg/dm^3]	1 036
Na [mg/dm^3]	39 220

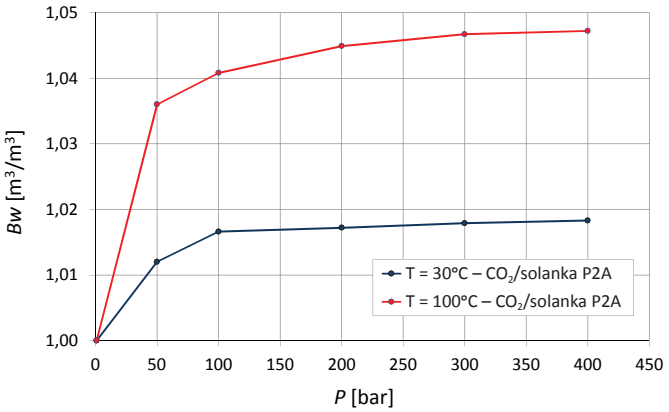
Zwiększona zdolność dwutlenku węgla do rozpuszczania się w wodzie pozwoliła na dokonanie pewnych dodatkowych pomiarów wolumetrycznych badanego płynu, dzięki czemu określono współczynniki objętościowe solanki nasyconej CO_2 w zadanych warunkach ciśnienia i temperatury.

Uzyskane zbiorcze wyniki badań rozpuszczalności zilustrowano na rysunkach 3 i 4. Najwyższe wartości rozpuszczalności osiągnięto podczas kontaktowania CO_2 z wodą złożową Porażyn w temperaturze 30°C (Rs_{CO_2} = 21,2 Nm^3/m^3). Zdolność CO_2 do rozpuszczania się w temperaturze 100°C była niższa o około 13% (Rs_{CO_2} = 18,5 Nm^3/m^3).

Można także stwierdzić, że w przebadanym zakresie ciśnień i temperatur lepsze rozpuszczanie gazu w solance zachodzi przy niższych temperaturach oraz wysokim ciśnieniu.



Rys. 3. Rozpuszczalność CO_2 w wodzie złożowej Porażyn-2A [9]



Rys. 4. Współczynnik objętościowy solanki Porażyn-2A nasycanej CO_2 [9]

Badania laboratoryjne oddziaływania CO_2 rozpuszczonego w solance Porażyn-2A na różne skały zbiornikowe

Z materiału skalnego wycinano koronką (w płaszczyźnie poziomej) walce o średnicy 1". Długość pojedynczego kawałka rdzenia przygotowanego do badań wynosiła 50÷65 mm. Po wycięciu rdzenie były oczyszczane. W aparacie Soxhleta wielokrotnie przemywano je w zamkniętym procesie odparowania i skraplania substancji stanowiącej rozpuszczalnik. Oczyszczone rdzenie osuszano, pozostawiając w suszarce na okres kilku godzin w temperaturze 105°C.

Dopiero tak przygotowany materiał skalny poddawany był kolejnym badaniom.

W pierwszej kolejności odcięte zostały pięciomilimetrowe fragmenty każdego z rdzeni, a następnie określono ich skład mineralogiczny. Dla pozostałych fragmentów wykonane zostały pomiary przepuszczalności i porowatości. Ostatnim badaniem przed przystąpieniem do właściwego eksperymentu była mikrotomografia rentgenowska mająca na celu zobrazowanie struktury porowej badanych próbek.

Przeprowadzenie eksperymentu polegało na umieszczeniu próbki skalnej w komorze rdzeniowej. Następnie cały układ wypełniono solanką nasyconą CO_2 (Pnas = 200 bar). Dla bezpieczeństwa przed rozgazowaniem przez cały czas trwania eksperymentu w układzie utrzymywano stałe ciśnienie – około 20 bar powyżej ciśnienia nasycenia solanki. We wszystkich eksperymentach użyta została solanka pochodząca z odwiertu Porażyn-2A.

Eksperyment 1

Do wykonania pierwszego eksperymentu wykorzystano rdzeń oznaczony numerem 2273 (materiał skalny reprezentujący piaskowiec węglowiecki), o dobrych wartościach przepuszczalności i porowatości. Rdzeń nasycono odpowiednio przygotowaną solanką pochodzącą z odwiertu Porażyn-2A (P_{nasCO2} = 200 bar). W czasie 30-dniowego eksperymentu przez rdzeń przetłoczono 54 PV (objętości porowej rdzenia) solanki nasyconej CO_2, stale utrzymując ciśnienie 220 bar i temperaturę 30°C. Wyniki badań próbki skalnej piaskowca węglowieckiego przedstawiono w tablicach 3, 4 i 5.

W przypadku piaskowca węglowieckiego wykazano nieznaczną zmianę w zawartości kwarcu, zmniejszenie ilości minerałów ilastych, miki i illitu (tablica 4). Zawartość skaleni potasowych uległa ponad dwukrotnemu zwiększeniu. Na uwagę zasługują niewykazane w składzie plagioklazy oraz anhydryt, których niewielkie ilości odnotowano przed eksperymentem.

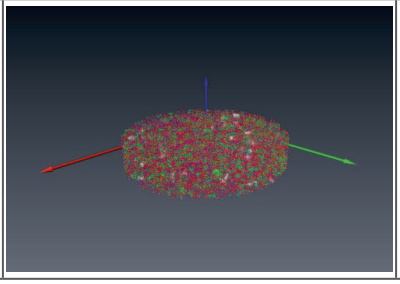
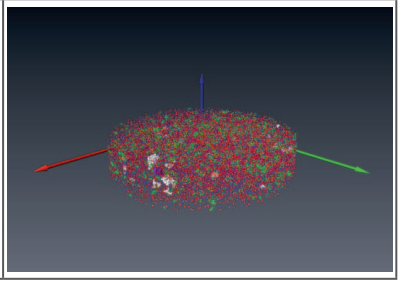
Tablica 3. Wyniki badań petrofizycznych próbki piaskowca węglowieckiego

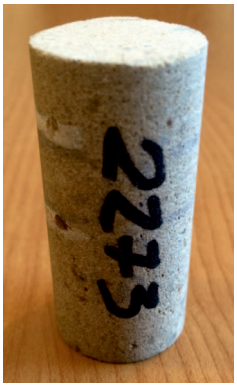
	Współczynnik przepuszczalności	Współczynnik porowatości efektywnej	Objętość przestrzeni porowej	Gęstość szkieletowa skał	Masa rdzenia
	[mD]	[%]	[cm^3]	[g/cm^3]	[g]
2273 przed eksperymentem	26,91	12,16	3,710	2,641	73,120
2273 po eksperymencie	22,96	11,86	3,730	2,632	72,990
2273 wartość zmian	–3,95	–0,30	0,020	–0,010	–0,130
2273 zmiana parametru wyrażona w %	14,70	2,50	0,500	0,300	0,200

Tablica 4. Zmiany zawartości minerałów dla próbki piaskowca węglowieckiego przed i po eksperymencie

Kwarc [%]	Plagioklazy [%]	Skaleń potasowy [%]	Anhydryt [%]	Miki + illit [%]	Suma [%]	Suma minerałów ilastych [%]
Przed eksperymentem						
82,7	1,3	3,4	3,7	8,9	100,0	8,9
Po eksperymencie						
85,2	0,0	8,7	0,0	6,1	100,0	6,1

Tablica 5. Wyniki mikrotomografii rentgenowskiej dla piaskowca węglowieckiego

Piaskowiec węglowiecki		
	Przed	Po
Zmiana porowatości	2,8%	1,7%
Obrazy struktury porowej		



Rys. 5. Rdzeń piaskowca węglowieckiego przygotowany do badań

Na powyższych wykresach przedstawiono obraz struktury porowej sklasyfikowanej według objętości wydzielonych podsystemów porów. Kolorystyka odpowiada następującym zakresom objętości: kolor żółty 1÷9 wokseli, niebieski 10÷99 wokseli, czerwony 100÷999 wokseli, zielony 1000÷9999 wokseli, biały 10 000÷99 999 wokseli, fioletowy 100 000÷400 000 wokseli, różowy – powyżej 400 000 wokseli. Rozmiar woksela dla badanej próbki wynosił 15 × 15 ×15 μm^3.

Eksperyment 2

Do wykonania eksperymentu nr 2 wykorzystano rdzeń oznaczony symbolem CS2 (materiał skalny reprezentujący czerwony spągowiec) o niskich wartościach przepuszczalności i dobrej porowatości. Rdzeń nasycono tak jak poprzednio solanką pochodzącą z odwiertu Porażyn-2A.

W czasie 30-dniowego eksperymentu przez rdzeń przetłoczono 56 PV (objętości porowej rdzenia) solanki nasyconej CO_2, stale utrzymując ciśnienie 220 bar i temperaturę 100°C. Wyniki badań próbki skalnej czerwonego spągowca przedstawiono w tablicach 6,7 i 8.

W badanej próbce rdzenia czerwonego spągowca wykazano niewielką zmianę w zawartości kwarcu, plagioklazu i dolomitu. Wzrosła zawartość anhydrytu i miki z illitem. Zmniejszyła się tylko ilość skaleni potasowych (tablica 7). Po eksperymencie nie wykazano obecności pirytu i chlorytu, których niewielkie ilości odnotowano przed eksperymentem.

Na powyższych wykresach przedstawiono obraz struktury porowej sklasyfikowanej według objętości wydzielonych podsystemów porów. Kolorystyka odpowiada następującym zakresom objętości: kolor żółty 1÷9 wokseli, niebieski 10÷99 wokseli, czerwony 100÷999 wokseli, zielony 1000÷9999 wokseli, biały 10 000÷99 999 wokseli, fioletowy 100 000÷400 000 wokseli, różowy – powyżej 400 000 wokseli. Rozmiar woksela dla badanej próbki wynosił 15 × 15 ×15 μm^3.

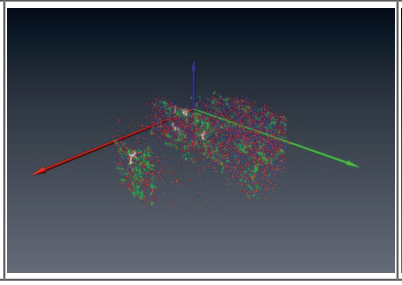
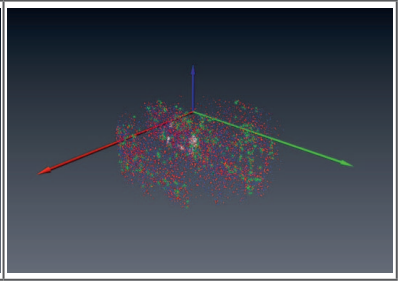
Tablica 6. Wyniki badań petrofizycznych próbki czerwonego spągowca

	Współczynnik przepuszczalności	Współczynnik porowatości efektywnej	Objętość przestrzeni porowej	Gęstość szkieletowa skał	Masa rdzenia
	[mD]	[%]	[cm^3]	[g/cm^3]	[g]
CS2 przed eksperymentem	5,187	8,23	1,968	2,631	57,710
CS2 po eksperymencie	1,620	9,38	2,199	2,646	56,240
CS2 wartość zmian	–3,570	1,15	0,230	0,020	–1,4700
CS2 zmiana parametru wyrażona w %	–68,80	14,00	11,700	0,600	–2,500

Tablica 7. Zmiany zawartości minerałów dla próbki czerwonego spągowca przed i po eksperymencie

Kwarc [%]	Plagioklazy [%]	Skaleń potasowy [%]	Dolomit [%]	Piryt [%]	Anhydryt [%]	Miki + illit [%]	Chloryt [%]	Suma [%]	Suma minerałów ilastych [%]
Przed eksperymentem									
68,2	5,3	10,2	4,9	0,9	1,0	9,0	0,5	100,0	9,5
Po eksperymencie									
66,6	5,9	8,3	4,8	0,0	3,6	10,8	0,0	100,0	10,8

Tablica 8. Wyniki mikrotomografii rentgenowskiej dla czerwonego spągowca

Nr próbki CS2 – 19596		
	Przed	Po
Zmiana porowatości	0,3%	0,3%
Obrazy struktury porowej		

Rys. 8. Rdzeń czerwonego spągowca przygotowany do badań

Eksperyment 3

Do wykonania eksperymentu nr 3 wykorzystano rdzeń oznaczony symbolem B75 (materiał skalny reprezentujący dolomit główny) o dobrych wartościach przepuszczalności i porowatości. Rdzeń nasycono analogicznie jak w poprzednich eksperymentach odpowiednio przygotowaną solanką pochodzącą z odwiertu Porażyn-2A.

W czasie 30-dniowego eksperymentu przez rdzeń przetłoczono 52 PV (objętości porowej rdzenia) solanki nasyconej CO_2, stale utrzymując ciśnienie 220 bar i temperaturę 100°C. Wyniki badań próbki skalnej czerwonego spągowca przedstawiono w tablicach 9, 10 i 11 .

Próbka dolomitu głównego po przeprowadzonym badaniu składu nie wykazała znaczących zmian zawartości badanych minerałów (tablica 10). Zmniejszyła się ilość anhydrytu oraz halitu. W badanym rdzeniu nie wykazano w składzie minerałów ilastych. Zarejestrowane zmiany dla badanej próbki nie przekroczyły 1,1%.

Na powyższych wykresach przedstawiono obraz struktury porowej sklasyfikowanej według objętości wydzielonych podsystemów porów. Kolorystyka odpowiada następującym zakresom objętości: kolor żółty 1÷9 wokseli, niebieski 10÷99 wokseli, czerwony 100÷999 wokseli, zielony 1000÷9999 wokseli, biały 10 000÷99 999 wokseli, fioletowy 100 000÷400 000 wokseli, różowy – powyżej 400 000 wokseli. Rozmiar woksela dla badanej próbki wynosił 15 × 15 ×15 μm^3.

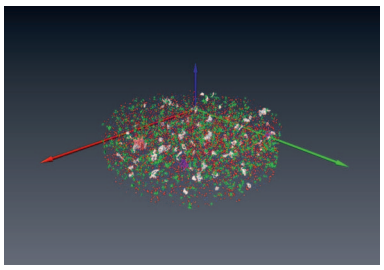
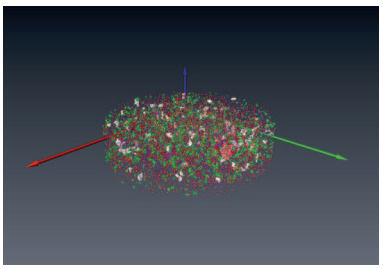
Tablica 9. Wyniki badań petrofizycznych próbki dolomitu głównego

	Współczynnik przepuszczalności	Współczynnik porowatości efektywnej	Objętość przestrzeni porowej	Gęstość szkieletowa skał	Masa rdzenia
	[mD]	[%]	[cm^3]	[g/cm^3]	[g]
B75 przed eksperymentem	19,21	22,45	6,468	2,813	62,870
B75 po eksperymencie	19,96	22,16	6,377	2,793	62,570
B75 wartość zmian	0,75	–0,29	–0,091	–0,020	–0,300
B75 zmiana parametru wyrażona w %	3,90	1,30	1,400	0,700	0,500

Tablica 10. Zmiany zawartości minerałów dla próbki dolomitu głównego przed i po eksperymencie

Kwarc [%]	Dolomit [%]	Anhydryt [%]	Halit [%]	SUMA [%]	Σ il [%]
Przed eksperymentem					
1,1	94,4	3,1	1,4	100,0	0,0
Po eksperymencie					
1,2	95,3	2,7	0,8	100,0	0,0

Tablica 11. Wyniki mikrotomografii rentgenowskiej dla czerwonego spągowca

Nr próbki B75		
	Przed	Po
Zmiana porowatości	1,0%	1,3%
Obrazy struktury porowej		

Rys. 11. Rdzeń dolomitu głównego przygotowany do badań

Wnioski

Do przeprowadzonych badań odziaływania gazów kwaśnych na skałę zbiornikową wykorzystano trzy próbki. Reprezentantem przedgórza Karpat był piaskowiec węglowiecki (próbka oznaczona numerem 2273). Druga próbka to dolomit główny – przedstawiciel największego złoża ropy naftowej w Polsce, trzecia – czerwony spągowiec jako reprezentant

złoża solanki nasyconej metanem w niecce poznańskiej. Wyniki badań przepuszczalności i porowatości próbek skalnych (przed i po przeprowadzonym eksperymencie) wykazały dobre i bardzo dobre własności kolektorskie. W przypadku próbki piaskowca węglowieckiego współczynnik przepuszczalności zmniejszył się o 14,5%, a porowatość zmalała o 2,5%. Podobny efekt uzyskano dla próbki skalnej reprezentującej czerwony spągowiec, w przypadku którego zarejestrowano znaczący spadek (o 68%) przepuszczalności, a także poprawę porowatości o 14%. Zmniejszenie przepuszczalności dla obu próbek piaskowcowych najprawdopodobniej spowodowane było spęcznieniem iłów.

Przepuszczalność rdzenia dolomitu głównego uległa polepszeniu o 4%, zaś porowatość nie zmieniła się. Fakt ten potwierdziły doniesienia z przemysłu dotyczące zatłaczania gazów kwaśnych do odwiertu B-28 na złożu Borzęcin, gdzie po około trzech miesiącach uzyskano polepszenie chłonności odwiertu, czego odzwierciedleniem był spadek ciśnienia zatłaczania.

Wyniki badań różnic w składzie mineralogicznym, przed i po przeprowadzonym eksperymencie oddziaływania CO_2 na próbki skał zbiornikowych, należy interpretować z dużą ostrożnością. Badania pojedynczych rdzeni wiertniczych przy dużej zmienności w obrębie próbki mogą nie być reprezentatywne. Należy również pamiętać, że analizowany materiał skalny przed i po eksperymencie nie jest dokładnie taki sam, choć został wycięty z jednego fragmentu rdzenia. Powyższe rozważania potwierdzają badania z wykorzystaniem mikrotomografii rentgenowskiej, które nie wykazały znaczącego wpływu eksperymentu na strukturę porową materiału skalnego. W przypadku piaskowca węglowieckiego (tablica 5) zauważono nieznaczny spadek porowatości (spadek o 1,1%). Próbka czerwonego spągowca (tablica 8) nie uległa żadnym zmianom. Dla próbki dolomitu głównego (tablica 11) zaobserwowano niewielki wzrost porowatości (zmiana o zaledwie 0,3%), co świadczy o nieznacznym oddziaływaniu CO_2 (rozpuszczonego w solance) na badaną skałę.

Przebadane próbki nie wykazały znaczących różnic w składzie mineralogicznym, potwierdzając tym samym dobre własności magazynowe.

Wykonane eksperymenty pozwoliły na zbadanie wpływu rozpuszczonych gazów kwaśnych w solance na skałę zbiornikową. Były to pierwsze tego typu badania, w trakcie których cyklicznie przetłaczano przez rdzeń solankę z rozpuszczonym CO_2. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów zbadane próbki (reprezentujące kolektory magazynowe) jednoznacznie można uznać za odpowiednie do podziemnego magazynowania CO_2.

Na podstawie pomiarów przeprowadzonych w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej INiG – PIB stwierdzono, że największy wpływ na wyniki ma rozrzut statystyczny wyników, który określono na poziomie 0,25% pomierzonej wielkości.

Badania skał metodą mikrotomografii rentgenowskiej oraz analizy składu mineralnego skał wykonano w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej INiG – PIB.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2016, nr 7, s. 520–527, DOI: 10.18668/NG.2016.07.04

Artykuł nadesłano do Redakcji 1.12.2015 r. Zatwierdzono do druku 7.04.2016 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Badania laboratoryjne oddziaływania gazów kwaśnych na skałę zbiornikową w procesach sekwestracji CO_2* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 25/KB/15, nr archiwalny: DK-4100-25/15.

Literatura

[1] Credos A., Bildstein O., Julien M., Rayn J., Petronin J. C., Lilo M., Pozo C., Geniaut G.: *Experimental and modeling study of geochemical reactivity between clayey caproks and CO_2 I geological storage conditions*. Energy Procedia 2009, s. 3445–3452.

[2] Gunter W. D., Wiwchar B.: *Perkins Aquifer disposal of CO_2-rich greenhouse gases: extension of the time scale of experiment for CO_2-sequestering reactions by geochemical modeling*. *Mineral*. Petrol. 1997, vol. 59, s. 121–140.

[3] Kampman N. J.: *Fluid-Rock Interactions in a Carbon Storage Site Analogue, Green River, Utah*. A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy 2010.

[4] Lubaś J.: *Pionierskie doświadczenia Polski w zakresie sekwestracji dwutlenku węgla*. Przegląd Geologiczny 2007, nr 8, s. 663–665.

[5] Lubaś J.: *Pierwsza europejska przemysłowa instalacja sekwestracji CO_2*. Nafta-Gaz 2008, nr 1, s. 49–51.

[6] Lubaś J., Szott W., Jakubowicz P.: *Effects of acid reinjection on CO_2 concentration in natural gas produced from Borzęcin reservoir*. Nafta-Gaz 2012, nr 7, s. 405–410.

[7] Ortoleva P. J., Dove P., Richter F.: *Geochemical perspectives on CO_2 sequestration, Manuscript prepared for US Department of Energy Workshop on "Terrestrial Sequestration of CO_2 – An Assessment of Research Needs"*. Gaithersburg, Maryland, 1998.

[8] Tarkowski R., Menecki M.: *Badania oddziaływania CO_2 na mezozoiczne skały zbiornikowe w celu określenia ich przydatności do geologicznej sekwestracji dwutlenku węgla*. Instytut Gospodarki Surowcami mineralnymi i Energią PAN. Kraków 2009.

[9] Warnecki M.: *Rozpuszczalność CO_2 i rodzimym gazów ziemnych w solance złożowej*. Nafta-Gaz 2010, nr 1, s. 19–26.

[10] Xu T., Apps A., Pruess K.: *Numerical simulation of CO_2 disposal by mineral traping in deep aquifers*. Applied Geochemistry 2004, nr 19, s. 917–936.

[11] Zemke K., Kummerow J., Wandrey M.: *Petrophisical laboratory investigations of carbon dioxide storage in subsurface saline aquifer in Ketzin/Germany within the scope of CO_2 Sink*. International Journal of Greenhouse Gas Control 2010, s. 990–999.

Mgr inż. Sławomir SZUFLITA
Asystent w Zakładzie Badania Złóż Ropy i Gazu.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: *szuflita@inig.pl*