Analiza możliwości pozyskiwania pozabilansowych zasobów gazu ziemnego z nasyconych poziomów solankowych w procesach sekwestracji CO₂

Analysis of additional gas production possibility from deep saline aquifers in the process of CO₂ sequestration

Marcin Warnecki

Analiza możliwości pozyskiwania pozabilansowych zasobów gazu ziemnego z nasyconych poziomów solankowych w procesach sekwestracji CO₂

Analysis of additional gas production possibility from deep saline aquifers in the process of CO₂ sequestration

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Redaktor naukowy: dr Wiesław Szott Recenzent: prof. nzw. dr hab. inż. Jan Lubaś

DOI: 10.18668/PN2016.211

Wydawca: Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy ul. Lubicz 25A 31-503 Kraków

Redaktor wydania: Agnieszka J. Kozak Korekta językowa: Katarzyna Wróbel Skład i łamanie, DTP, projekt okładki: Paweł Noszkiewicz

Druk i oprawa: Drukarnia K&K reklama i poligrafia ul. Zakopiańska 9, 30-418 Kraków

Nakład: 70 egz.

Copyright © 2016 INiG - PIB Kraków, ul. Lubicz 25A, Poland

ISSN 2353-2718, ISBN 978-83-65649-16-4

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej publikacji nie może być, bez uprzedniej pisemnej zgody wydawcy, gromadzona w systemach zbierania informacji, transmitowana lub reprodukowana, włączając w to fotokopie, fotografie, zapis magnetyczny lub inny.

Prenumeratę i wysyłkę prac naukowo-badawczych oraz materiałów informacyjnych prowadzi redakcja.

Spis treści

Streszczenie	
Abstract	13

prowadzenie16

 Studium dotychczas przeprowadzonych badań w zakresie sekwestracji CO₂ w głębokich solankowych poziomach 	
wodonośnych nasyconych gazem ziemnym	
1.1. Rodzaje solankowych poziomów wodonośnych nasyconych gazem ziemnym	
1.2. Możliwości pozyskiwania gazu z solankowych poziomów wodonośnych	25
1.3. Gaz ziemny w poziomach solankowych Niżu Polskiego	43
1.4. Konkluzje	
2. Charakterystyka geologiczno-złożowa megastruktury	
niecki poznańskiej – potencjalnego obiektu sekwestracyjnego	49
2.1. Zarys budowy geologicznej niecki poznańskiej na tle geologii basenu permskiego	
2.2. Skały macierzyste węglowodorów zakumulowanych w osadach czerwonego spągowca basenu polskiego	
2.3. Ogólna charakterystyka złóż węglowodorów w osadach czerwonego spągowca basenu polskiego	

2.4. Struktura wodonośna niecki poznańskiej jako ogromny rezerwuar rozpuszczonego gazu ziemnego oraz potencjalny obiekt sekwestracyjny	
3. Określenie właściwości fazowych mieszanin strefy przejściowej powstałych podczas procesu zatłaczania CO ₂ do poziomów solankowych nasyconych gazem ziemnym	71
3.1. Aparatura badawcza	
3.2. Rodzimy gaz złożowy Ujazd-15	
3.3. Rodzimy gaz złożowy Porażyn-2A	80
3.4. Ditlenek węgla – CO ₂	
3.5. Mieszaniny gazu złożowego Ujazd-15 i CO2	
3.6. Mieszaniny gazu złożowego Porażyn-2A i CO ₂	
4. Badanie procesów spęcznienia wód akifera podczas nasycania go CO₂ oraz rozpuszczalności gazów w solankach	
4.1. Określenie współczynnika spęcznienia – <i>swelling test</i>	
4.2. Badania rozpuszczalności rodzimych gazów ziemnych i CO ₂ w solance złożowej	
5. Modelowanie i analiza procesu wypierania gazu ziemnego rozpuszczonego w warstwach wodonośnych skały zbiornikowej zatłaczanym CO2	
5.1. Badanie na fizycznym modelu złoża – bez ośrodka porowatego	
5.2. Modelowanie procesu wypierania gazu ziemnego na fizycznym modelu ośrodka porowatego	
5.3. Badanie procesów wypierania gazu ziemnego na symulacyjnym modelu ośrodka porowatego	

6. Określenie efektywności procesu wypierania, oszacowanie ilości gazu ziemnego możliwego do wydobycia	
6.1. Paproć–Cicha Góra – obszar niecki wybrany do modelowania numerycznego	
6.2. Opis i założenia symulacji numerycznej procesu zatłaczania CO2 z równoczesnym odbiorem wypieranego gazu ziemnego	
6.3. Symulacje procesów sekwestracji CO2 z równoczesnym odbiorem wypieranego gazu ziemnego	
7. Wnioski	
Literatura	
Spis rysunków i tabel	

Streszczenie

W ciągu ostatnich kilku dekad wzrosła koncentracja gazów cieplarnianych w atmosferze, co wzbudziło zaniepokojenie z powodu możliwych do wywołania zmian klimatycznych. Uważa się, że gazy cieplarniane zatrzymują ciepło emitowane z powierzchni Ziemi w dolnych warstwach atmosfery, czego skutkiem jest globalne ocieplenie. Emisja ditlenku węgla (CO₂) odpowiada za około $\frac{3}{3}$ obserwowanego procesu globalnego ocieplenia. W ciągu ostatnich 150 lat stężenie ditlenku węgla w atmosferze wzrosło z 280 ppm do około 400 ppm. Stało się tak głównie w wyniku spalania paliw kopalnych. Efektywne korzystanie z alternatywnych źródeł energii proponuje się jako pierwsze podejście do obniżenia poziomu CO₂ w atmosferze.

W minionym dziesięcioleciu geologiczne składowanie ditlenku węgla szczegółowo badano w kontekście nowego rozwiązania umożliwiającego ograniczenie koncentracji węgla w atmosferze. Idea ta polega na wychwytywaniu CO₂ ze źródeł emisji, a następnie zatłaczaniu go do głębokich formacji geologicznych.

Istnieją różne metody składowania:

- zatłaczanie CO₂ do sczerpanych złóż ropy i gazu;
- zatłaczanie CO₂ do pokładów węgla;
- zatłaczanie CO₂ do głębokich solankowych poziomów wodonośnych.

Poziomy wodonośne mają najwyższą szacowaną pojemność sekwestracyjną. Niejednokrotnie błędnie uważa się, że solankowe poziomy wodonośne cechuje niska wartość ekonomiczna. Jednak niektóre z nich mogą być istotnym źródłem energii, gdyż zawierają rozpuszczony w wodzie metan i/lub ciepło geotermalne. Pozyskanie tej energii może pomóc zrównoważyć koszty wychwytywania i składowania ditlenku węgla (CCS).

W naszym kraju produkcja energii elektrycznej odbywa się głównie poprzez spalanie węgla – ok. 85%. W związku z tym technologie niskiej emisji CO_2 z jego przechwytywaniem

i bezpiecznym magazynowaniem są w Polsce wysoce pożądane. Głębokie solankowe poziomy wodonośne stanowią największy znany obecnie potencjał sekwestracyjny ditlenku węgla, lecz w przeciwieństwie do wgłębnych struktur naftowych stopień ich geologicznego rozpoznania jest znacznie mniejszy. W istniejących poziomach solankowych nasyconych gazem ziemnym szczelność (na przestrzeni czasu geologicznego) potwierdzona jest występowaniem niewielkich złóż gazu w lokalnych kumulacjach struktury. Typując przyszłe poziomy geologiczne do podziemnego składowania CO₂ w Polsce, należy uwzględnić utwory permskie zalegające na obszarze Niżu Polskiego. Szczególną uwagę zwraca megastruktura niecki poznańskiej, wypełnionej utworami czerwonego spągowca rozciągającymi się na powierzchni ok. 5000 km². Piaskowce te stanowią rozległy poziom solankowy nasycony gazem ziemnym. W lokalnych kulminacjach struktury powstały złoża gazu ziemnego. Jak wyliczono, megastruktura niecki poznańskiej w poziomach solankowych czerwonego spą gowca może zawierać zasoby rozpuszczonego gazu ziemnego w ilości 120 mld Nm³, a więc na poziomie obecnie udokumentowanych zasobów gazu ziemnego w Polsce [21].

Już w latach 70. rozważano różne metody pozyskania rozpuszczonego gazu. Jedną z ciekawszych późniejszych propozycji jest prezentowana koncepcja składowania w tych poziomach CO₂. Gaz ten cechuje dobra rozpuszczalność w wodach złożowych, znacznie większa (ok. 10-krotnie) od rozpuszczalności gazów ziemnych. W trakcie procesu sekwestracji CO₂ powinien zatem zachodzić proces wypierania rozpuszczonych w solankach rodzimych gazów ziemnych i ich migracja do wyżejległych kulminacji, które stanowią złoża gazu ziemnego. Następowałby więc proces naturalnego uzupełnienia zasobów uwolnionym gazem ziemnym z możliwością jego późniejszego wydobycia [36].

Monografia składa się z 7 rozdziałów.

Rozdział 1 to przegląd literaturowy dotyczący badanego zagadnienia. Zaprezentowano w nim wiele koncepcji i wynalazków mających na celu umożliwienie pozyskiwania gazu ziemnego zawartego w głębokich poziomach solankowych. Są to techniki polegające głównie na wydobyciu nasyconej solanki na powierzchnię, a następnie odseparowaniu z niej rozpuszczonego gazu. Opisano również kilka projektów badawczych prowadzonych w Polsce i za granicą.

Rozdział 2 dotyczy geologii. Zawiera ogólną charakterystykę geologiczną polskiej części basenu czerwonego spągowca i struktury niecki poznańskiej – jako potencjalnego krajowego obiektu sekwestracyjnego. W rozdziale opisano proponowaną koncepcję pozyskiwania gazu ziemnego poprzez zatłaczanie CO₂ bezpośrednio do nasyconych poziomów solankowych w procesie sekwestracji CO₂.

Rozdział 3 przedstawia opis i wyniki kompleksowych badań właściwości fazowych mieszanin powstałych podczas zatłaczania CO₂ do solanek zawierających metanowy gaz

ziemny. Badania prowadzono z użyciem aparatury PVT firm Chandler i Ruska w złożowych warunkach ciśnienia i temperatury. Opisano użytą aparaturę, przedstawiono metodykę badań, w końcu zaprezentowano uzyskane rezultaty testów PVT gazów rodzimych (Ujazd-15, Porażyn-2A), ditlenku węgla i ich mieszanin pośrednich.

Rozdział 4 zawiera opis i wyniki badań dotyczących zjawiska pęcznienia solanki wskutek zatłaczania do niej CO₂ (ang. *swelling test*). Przedstawiono również rezultaty badań rozpuszczalności gazów ziemnych i CO₂ w solankach złożowych i wodzie destylowanej.

Rozdział 5 przedstawia szczegółową charakterystykę i wyniki eksperymentów prowadzonych na fizycznych modelach złoża. Doświadczenia wykonywano w złożowych warunkach ciśnienia i temperatury. Pierwszy omówiony eksperyment przeprowadzono na fizycznym modelu złoża nie uwzględniającym zjawiska porowatości. Kolejne eksperymenty pozwoliły zbliżyć się do bardziej rzeczywistych warunków, tj. były wykonywane w ośrodku porowatym. Testy udowodniły, że możliwe jest pozyskanie dodatkowych ilości gazu ziemnego poprzez wyparcie ich ze środowiska wodnego.

Rozdział 6 opisuje numeryczny geologiczny model złoża, którym posłużono się w symulacjach procesu desorpcji gazu ziemnego z głębokich poziomów wodonośnych i geologicznej sekwestracji CO₂. Przedstawiono specyfikację modelu symulacyjnego łącznie z parametrami petrofizycznymi, właściwościami płynu złożowego i ich wzajemnym oddziaływaniem. Symulacje numeryczne wykorzystujące specjalistyczne oprogramowanie (Eclipse firmy Schlumberger) były ukierunkowane na oszacowanie ilości gazu ziemnego możliwego do pozyskania podczas zatłaczania CO₂ w procesie sekwestracji. W rozdziale opisano wpływ zatłaczania CO₂ na ilość wydobytego gazu ziemnego – rozważono i przedyskutowano kilka scenariuszy prowadzenia tego procesu.

Rozdział 7 prezentuje podsumowanie uzyskanych wyników badań oraz wnioski końcowe. Przedyskutowano w nim pewne koncepcje i strategie pozyskiwania gazu ziemnego z poziomów solankowych. Przedstawiono zalecenia dotyczące przyszłych prac.

Abstract

In the past few decades, greenhouse gases concentration has increased in the atmosphere and aroused concerns about climate change. It is believed, that greenhouse gases trap the heat radiated from the Earth's surface and lower layers of the atmosphere, causing global warming, and that carbon dioxide (CO_2) accounts for about two thirds of the observed global warming.

In the past 150 years, the concentration of carbon dioxide in the atmosphere has surged from 280 ppm, to about 400 ppm. This was mainly as a result of burning fossil fuels.

Increasing the efficiency and developing alternative energies, have been introduced as approaches, to reduce the level of carbon dioxide in the atmosphere. Geological storage of carbon dioxide has been studied comprehensively in the past decade, as a new solution, to reduce the carbon content in the atmosphere. This idea consists of capturing carbon dioxide from sources of emission and injecting it into deep geological formations.

There are different methods of storage strategies:

- injecting CO₂ into depleted oil and gas reservoirs,
- injecting CO₂ in coal seams,
- injecting CO₂ into deep saline aquifers.

Among these candidates, deep saline aquifers have the highest estimated storage capacity.

On the other hand, it is erroneously believed, that deep saline aquifers have low economic value. Some aquifers contain sources of energy, such as dissolved methane or geothermal energy.

Production of this energy can help offset the cost of Carbon Capture and Storage (CCS).

Coal accounts for 85% of electric energy generation in Poland. Therefore, low carbon emitting technology with its capture and underground storage of CO₂, is required in our country. Deep saline aquifers have the largest long-term storage potential of CO₂, but there are many problems with their exploration and qualification, due to the lack of tightness confirmation. It is very important to reduce the cost of their exploration, done mainly by expensive drilling. In existing aquifers saturated by natural gases, tightness is confirmed by the presence of a lot of local gas accumulations, in their top structures. Special attention was focused on the Poznań Trough mega-aquifer, naturally saturated by native natural gases. This mega-structure represents a great potential for long-term underground CO₂ storage in Poland, covering an area of 5000 km². At present, these Rotliegend sandstones, represent a huge container of brine saturated with natural gas.

Reservoirs of natural gas have been formed in its local culminations. As calculated, the Poznan Trough structure may contain dissolved natural gas resources, estimated as nearly 120 billion Nm³, and therefore, at the current documented level of natural gas reserves in Poland [21].

Already in the 70's various ways of obtaining dissolved gas were considered. One of the most interesting later proposals, seems to be the concept of storing CO_2 in these layers. This gas has high solubility in reservoir water, much higher (ten times) than the solubility of natural gases. In the process of CO_2 sequestration, the phenomenon of displacement of native natural gas (which originally saturates the underlying water) by CO_2 injected into reservoir should occur. Such a displacement process, allows to replenish the gas cap by a volume, equivalent to methane gas dissolved in underlying water [36].

This Monograph is organized into seven chapters.

Chapter 1 contains the literature review related to this research. This chapter also describes many inventions and patents, regarding natural gas production from deep saline aquifers – conducted mainly by methane extraction from brine, in surface separation processes. It includes a description of some research and projects conducted both in Poland and abroad.

Chapter 2 focuses on geology. It contains the geological characteristics of the Polish Rotliegend Basin and Poznań Trough mega-structure – the potential national sequestration object. The chapter introduces the proposed idea of obtaining natural gas resources, by injecting CO₂ directly into the gas saturated saline aquifer, in the sequestration process.

Chapter 3 deals with the comprehensive testing and analyses of the phase transitions/ behavior of the mixtures, formed during the process of CO₂ injection into saline aquifers saturated with natural gas. Studies were performed using the Chandler/Ruska PVT (Pressure-Volume-Temperature) systems at reservoir conditions. This chapter covers the PVT apparatus description, testing methodology and finally the results of the PVT study of native reservoir gases (Ujazd-15, Porażyn-2A), carbon dioxide and its mixtures with the native methane gases.

Chapter 4 contains studies connected with the reservoir brine swelling process, during saturating it with CO_2 – this is called the Swelling Test. The chapter also deals with a solubility study of native gases and carbon dioxide in reservoir brine and distilled water.

Chapter 5 provides a detailed description and the results of advanced experiments, performed on gas reservoir physical models with underlying water. These experiments were conducted at the reservoir (pressure and temperature) conditions.

The first experiment was performed using a physical model having no porosity. Subsequent experiments allowed for the development of earlier studies, by using a more realistic model, with a porous rock matrix. These experiments have proven, that it is possible to achieve the additional natural gas volumes, by displacing it from saline aquifer.

Chapter 6 describes a numerical model used to simulate the methane gas production, from deep saline aquifers and geologic storage of CO_2 . All of the specifications of the model, including petrophysical properties, fluid properties and rock-fluid properties, are explained in this chapter. Numerical simulations, performed using specialized software: Eclipse by Schlumberger company, were mainly focused on calculating the amount of gas possible to obtain during CO_2 injection in the sequestration process. It describes the effect of injecting CO_2 to methane gas recovery – various scenarios were simulated and discussed.

Chapter 7 presents the summary of the results of the studies and conclusions. It also discusses the proposed ideas and strategies of obtaining methane gas from deep saline aquifers saturated with natural gas. Finally, some recommendations for future works are presented.

Wprowadzenie

Zagadnienia związane z pozyskiwaniem gazu ziemnego zawartego w głębokich solankowych poziomach wodonośnych cechują się stosunkowo krótką historią poznawczą. Co prawda już w latach 30. XX wieku w Japonii [42] i we Włoszech [57] prowadzono przemysłowe pozyskiwanie takiego gazu poprzez separację wydobywanej nasyconej gazem solanki, jednak wykorzystywane wówczas technologie nie odpowiadały wymogom bezpieczeństwa środowiskowego i zostały prawnie zakazane.

W latach 70. ubiegłego wieku polskie środowisko naftowe zastanawiało się, dlaczego po północnej stronie wału wolsztyńskiego monokliny przedsudeckiej zasoby gazu wielu odkrytych złóż są zdecydowanie mniejsze niż w części południowej. Opisywane szeroko w literaturze przedmiotu warunki genezy gazów węglowodorowych, ich drogi migracji i główne cechy skały zbiornikowej (porowatość, przepuszczalność) były przecież odpowiednie do akumulacji dużej ilości węglowodorów w omawianym rejonie. Odpowiedź znaleziono dosyć szybko – nie było wystarczająco dużych form strukturalnych, do których gaz mógłby się swobodnie wydzielić [21]. W istniejących warunkach doszło jedynie do uformowania się małych złóż, natomiast ogromne ilości gazu pozostały zakumulowane w wodach złożowych – rozległych poziomach wodonośnych podścielających złoża gazu. Obecne złoża można zatem porównać do małych soczewek gazu znajdujących się w lokalnych kulminacjach ogromnej struktury wodonośnej nasyconej gazem ziemnym [38].

Zawarty w wodzie gaz może być częściowo odzyskany poprzez długotrwałą racjonalną eksploatację odkrytych złóż. Pewnym potwierdzeniem tego wydawać się może zaobserwowany wzrost zasobów gazu na niektórych złożach (np. Załęcze, Grodzisk) w stosunku do obliczonych pierwotnie oraz zaznaczający się bardzo mały spadek ciśnienia na innych złożach. Prawdopodobnie zjawisko to związane jest z zasileniem złóż gazami wydzielającymi się z podścielających je wód złożowych w trakcie spadającego ciśnienia złożowego. W obecnych czasach kładziony jest coraz większy nacisk na ograniczenie emisji gazów cieplarnianych, w tym CO₂, do atmosfery. Autor niniejszej pracy rozpoczął badania nad procesami rozpuszczania się ditlenku węgla w wodach złożowych, a zwłaszcza w takich, w których rozpuszczone są znaczne ilości gazu węglowodorowego – w zasadzie na poziomie nasycenia w warunkach ciśnienia i temperatury złożowej.

Istotną inspiracją były dotychczasowe obserwacje procesu powrotnego zatłaczania gazów kwaśnych na złożu Borzęcin, gdzie od stycznia 1996 r., na podstawie projektu Instytutu Nafty i Gazu, rozpoczęto przedsięwzięcie składowania gazów kwaśnych, będących produktem odpadowym z instalacji oczyszczania gazu węglowodorowego.

Zbadano zjawiska korozji w urządzeniach wgłębnych i napowierzchniowych oraz wpływ zatłaczanych gazów na procesy naturalnego udrażniania strefy przyodwiertowej otworu zatłaczającego. Najciekawsze obserwacje poczyniono jednak w obszarze zjawisk migracji gazów kwaśnych, w strefie wody podścielającej złoże gazu, a szczególnie – procesu wypierania gazu rodzimego nasycającego poziom solankowy przez zatłaczany gaz kwaśny [34, 32].

Badania fazowe wykonane na aparaturze PVT pozwoliły wysunąć tezę, wstępnie przedstawioną w publikacji [36], że powinien zachodzić proces wypierania z wód złożowych rozpuszczonego w nich metanu przez zatłaczane gazy kwaśne, ze względu na znaczne różnice ich rozpuszczalności w solance. Coraz bardziej zaawansowane eksperymenty na fizycznych i symulacyjnych modelach złoża kontynuowane są w INiG – PIB, w Zakładzie Badania Złóż Ropy i Gazu, po dzień dzisiejszy [37, 72–80]. Badano m.in. procesy rozpuszczania, dyfuzji i migracji CO₂ (w stanie nadkrytycznym) w systemach wodonośnych nasyconych gazem ziemnym.

Celem badań było poznanie problematyki związanej z możliwością pozyskiwania pozabilansowych ilości gazu ziemnego zawartych w głębokich solankowych poziomach wodonośnych z wykorzystaniem procesu geologicznej sekwestracji CO₂ i wykazanie, że proces ten jest technologicznie możliwy oraz stwarza perspektywę rentowności.

Niniejsze opracowanie przedstawia wybrane wyniki badań naukowych prowadzonych przez autora od 2003 r. Znaczną część badań zrealizowano w ramach projektu pt. *Rozpoznanie formacji i struktur do bezpiecznego geologicznego składowania* CO₂ *wraz z programem ich monitorowania*, wykonanego na zamówienie Ministra Środowiska za środki finansowe wypłacone przez Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej. Prace badawcze realizowało konsorcjum, którego liderem był Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, a w którego skład wchodził m.in. Instytut Nafty i Gazu. Część prezentowanych prac zrealizowano w ramach działalności statutowej finansowanej przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

1. Studium dotychczas przeprowadzonych badań w zakresie sekwestracji CO₂ w głębokich solankowych poziomach wodonośnych nasyconych gazem ziemnym

1.1. Rodzaje solankowych poziomów wodonośnych nasyconych gazem ziemnym

Jako głębokie solankowe poziomy wodonośne nasycone gazem ziemnym należy rozumieć złoża wód podziemnych, w których – na ogół – przy ciśnieniu wyższym od ciśnienia hydrostatycznego solanka i gaz ziemny pozostają w równowadze. Dzięki odwiertowi udostępniającemu taką strukturę wodonośną solanka może wypływać na powierzchnię ziemi samoczynnie, niekiedy pod ciśnieniem sięgającym kilkudziesięciu bar (studnia artezyjska).

Wyróżnia się dwa rodzaje poziomów wodonośnych:

1. Pierwszy to struktury zawodnione, w których panuje ciśnienie hydrostatyczne (ang. *hydropressured aquifers*). Są to porowate, przepuszczalne poziomy wodonośne posiadające łączność z warunkami atmosferycznymi, w których ciśnienie płynu wypełniającego ośrodek porowaty wynika jedynie z ciężaru słupa wody mierzonego od danej głębokości zalegania do warunków powierzchniowych. W warstwach tych gradient ciśnienia wraz z głębokością determinowany jest głównie mineralizacją wód złożowych i zawiera się przeważnie w zakresie 700÷1200 kg/m² na 1 metr głębokości.

2. Drugi rodzaj poziomów wodonośnych to struktury o tzw. anomalnym ciśnieniu złożowym (ang. *geopressured* lub *overpressured aquifers*). Nie posiadają one łączności hydrodynamicznej z atmosferą. Struktury te często są porozdzielane uskokami, a ciśnienie płynów wypełniających pory skalne uwarunkowane jest (częściowym lub całkowitym) ciężarem warstw nadkładu. W warstwach tych gradient ciśnienia w funkcji głębokości zazwyczaj wynosi 1200÷2400 kg/m² na 1 m głębokości. Takie struktury zawodnione, spotykane na całym świecie (np. wzdłuż południowego wybrzeża USA nad Zatoką Meksykańską), powstały wskutek szybkiego pogrążenia skał osadowych.

W skorupie ziemskiej gaz może być nagromadzony w różnych formach:

- gaz zaabsorbowany, tj. rozpuszczony w wodzie lub zaadsorbowany na powierzchni minerałów, a głównie substancji organicznej;
- gaz zdyspergowany (rozproszony w środowisku wodnym wypełniającym porową przestrzeń skały), mający zerową przepuszczalność fazową i niemający ciągłości fazowej – banieczki gazu otoczone wodą;
- gaz w stanie wolnym, wypełniający przestrzeń porową i mający ciągłość fazową oraz zdolność przepływu w skale złożowej – taka forma nagromadzenia to obecne konwencjonalne zasoby gazu ziemnego;
- gaz ziemny uwięziony/zaciśnięty (ang. *tight gas*), zamknięty w izolowanych porach piaskowców lub rzadziej w porach utworów węglanowych, charakteryzujących się bardzo niskimi wartościami parametru przepuszczalności, przy najczęściej niskich wartościach porowatości [45];
- gaz formacji łupkowych (ang. shale gas) zawarty w czarnych łupkach bogatych w materię organiczną. Są to skały drobnoziarniste, ilasto-mułowcowe, które osadziły się na dnie mórz [55]. Wspólną cechą shale gas i tight gas, a równocześnie różniącą je od konwencjonalnych akumulacji gazu ziemnego jest brak samoistnego przypływu gazu do odwiertu w ilościach, w których eksploatacja metodami tradycyjnymi byłaby ekonomicznie opłacalna.

Głównym składnikiem gazów rozpuszczonych w poziomach wodonośnych jest metan, stanowiący zazwyczaj 95÷98% [18]. Mechanizmy, według których metan rozpuszczony w wodzie pozostaje w roztworze, wydziela się z roztworu i migruje ku górze jako koloidalnej wielkości banieczki gazu, zostały szczegółowo opisane w literaturze [40]. MacElvain stwierdza, że metan rozpuszcza się w wodzie w postaci indywidualnych cząsteczek CH4 nieoddziałujących wzajemnie na siebie. W środowisku wodnym metan jest stabilnym gazem inertnym, którego zachowanie podlega prawom gazu idealnego. Najważniejsze, aby zrozumieć, że metan może być obecny w fazie wodnej w dwóch stanach - w roztworze i w zawiesinie. W roztworze CH4 występuje jako oddzielne pojedyncze cząsteczki o prawie identycznej masie cząsteczkowej jak woda. Masa cząsteczkowa metanu wynosi 16, podczas gdy masa cząsteczkowa wody – 18. W związku z powyższym cząsteczki metanu rozpuszczone w wodzie nie będą opadać ani wznosić się w roztworze, a jedynie – poruszać się w losowo wybranych kierunkach, determinowanych jedynie przez gradient koncentracji. Molekuły metanu nie mają żadnego powinowactwa względem siebie, a banieczek metanu nie należy traktować jako zbioru milionów gazowych cząsteczek "współpracujących" ze sobą, a jedynie jako środowisko kierowane siłami kohezji wody otaczającej gaz. MacElvain definiuje środowisko przesycone – w którym znajduje się więcej cząsteczek metanu, niż woda może utrzymać w sposób zabezpieczający właściwą odległość między nimi, by zachowały swoją indywidualność – jako pojedyncze cząsteczki. Rezultatem stanu przesycenia jest zjawisko losowego zderzania się molekuł metanu, pozbawiania ich powłoki/filmu wodnego (uprzednio obecnego na powierzchni cząstek CH₄) i w efekcie – powstawania nadzwyczaj małych pęcherzyków gazu. Olbrzymia liczba takich mikroskopijnych banieczek gazu tworzy się natychmiast po obniżeniu ciśnienia w formacjach wodonośnych nasyconych gazem ziemnym. Z uwagi na ultramałe rozmiary i w wyniku niekończących się kolizji z cząsteczkami wody pęcherzyki gazu pozostają w nieustannym ruchu w przypadkowych kierunkach. Banieczki nie są kuliste, zawierają kilkadziesiąt lub kilkaset cząsteczek metanu, a ich kształt ulega ciągłym zmianom. Ponadto nieustannie odbijane są od wszystkiego, czego dotkną. W ten sposób pęcherzyki gazu o koloidalnej wielkości mogą być łatwo przesuwane w górę przez otaczające je wody, z szybkością do kilku milimetrów na sekundę, niezależnie od osadowych cząstek stałych (materiału skalnego), które mogą zakłócać ich zygzakowaty ruch Browna w górę struktury wodonośnej. Takie niezwykle małe pęcherzyki gazu mogą szybko wznieść się setki metrów w sposób niedostępny dla większych banieczek gazu lub pojedynczych molekuł. Migracja koloidalnych pęcherzyków gazu do wyżejległych obszarów, wynikająca z różnic gęstości gazu i otaczających go wód, jest wzmacniana przez ciągle zmieniający się ich kształt. Przemieszczanie odbywa się ruchem robaczkowym, z wykorzystaniem dostępnych szczelin w ośrodku porowatym. Małe bąbelki gazu ostatecznie akumulują się w przystropowej części warstwy wodonośnej, a zwiększając swoją objętość, nieustannie wypierają z porów fazę wodną, aż do osiągnięcia krytycznej objętości nasycenia gazem, przy której możliwy jest ewentualny jego przepływ, np. do odwiertu wydobywczego.

Konwencjonalne metody eksploatacji złóż węglowodorów, odwiertami ropnymi i gazowymi, stosowane są przy ograniczeniu wydatku wydobycia, w celu zapobieżenia zbyt dużemu spadkowi ciśnienia wokół strefy przyodwiertowej. Postępowanie takie ogranicza możliwość powstawania stożków wodnych, a do odwiertu nie napływa woda, tj. płyn niepożądany. Mając powyższe na uwadze, konwencjonalne odwierty zakańcza się powyżej strefy kontaktu ropa–woda czy gaz–woda, udostępniając wyłącznie płyny węglowodorowe. W przypadku wtargnięcia do strefy przyodwiertowej konwencjonalnego odwiertu gazowego wody wraz z gazem, zaczyna on wydobywać znaczne ilości wody, co może doprowadzić do zamknięcia, a następnie likwidacji takiego otworu (rys. 1.1).



Rys. 1.1. Formy występowania gazu ziemnego związane z obecnością konwencjonalnego złoża gazu

Na skalę przemysłową wydobycie gazu rozpuszczonego w wodzie prowadzone było dotychczas w trzech krajach, tj. Japonii, Włoszech i Nepalu [16]. Pewne próby i badania efektywności pozyskiwania takiego gazu podejmowano również w USA.

W Japonii przemysłowe wydobycie gazu ziemnego rozpuszczonego w solankowych poziomach wodonośnych rozpoczęto – odwiertami sięgającymi 400 m głębokości – w rejonie Zatoki Tokijskiej w 1931 r. Następnie gaz rozpuszczony w poziomach wodonośnych wydobywano jeszcze w wielu innych lokalizacjach rozprzestrzenionych na obszarze całej Japonii [41, 42]. W 1963 r. wydobycie wynosiło 1,69 × 10° Nm³. Pozyskiwany płyn węglowodorowy to gaz suchy (według klasyfikacji McCaina [39]), w żaden sposób niezwiązany z akumulacjami ropy naftowej i stanowiący odrębne zasoby. Jakkolwiek w przypadku niektórych odwiertów ww. gaz pochodził z głębokości ponad 2000 m, to w większości wydobycie odbywało się z płytszych struktur, tj. do 1000 m. Wydajność pojedynczych odwiertów wynosiła ok. 6000 Nm³/dobę, przy wykładniku gaz/woda utrzymującym się na poziomie 1,96 Nm³/m³. Czas eksploatacji odwiertów wydobywczych, których średnice nie przekraczały 5 cali, wynosił od 5 do 10 lat. Główne usterki/awarie występowały na skutek korozji rur. Cały wydobywany gaz konsumowany był przez japoński przemysł chemiczny.

We Włoszech komercyjne wykorzystanie gazu rozpuszczonego w poziomach wodonośnych rozpoczęło się w delcie Padu, na południe od Wenecji, w 1939 r. [57]. Z uwagi na ówcześnie obowiązujące prawo wydobycie prowadzono odwiertami dochodzącymi nie głębiej niż do 500 m. W rejonie Polesine gaz pozyskiwano na obszarze rozciągającym się na blisko 2000 km². W 1951 r., z użyciem 1400 odwiertów, wydobyto 753 mln Nm³ gazu, co stanowiło 34% całkowitego rocznego wydobycia gazu ziemnego w całych Włoszech. W latach 1943-1949 na opisywanym obszarze pozyskano więcej gazu ziemnego niż na jakimkolwiek innym złożu w Italii. Przez pierwszych kilka lat wypływ płynów z odwiertów dokonywał się samoczynnie, później należało zastosować pompowanie. Zarówno w Japonii, jak i we Włoszech odgazowana solanka odprowadzana była kanałem lub rzeką do morza. W obu krajach wystąpiło zanieczyszczenie gruntów rolnych spowodowane nieszczelnością kanałów, a nawet przypadki zapadania się ziemi na skutek wydobycia na powierzchnię ogromnych ilości słonych wód wgłębnych. Powyższe problemy spowodowały, że wprowadzono ograniczenia w stosowaniu takiej metody pozyskiwania gazu ziemnego w obu krajach. Słabe wyposażenie, błędna technologia oraz nie do końca przemyślane działania doprowadziły niejednokrotnie do poważnych problemów i mocno zredukowały zyski generowane z tego rodzaju działalności.

W latach 40. ubiegłego wieku badania dotyczące określenia zawartości gazu ziemnego w wodach wgłębnych wykonała amerykańska firma Humble Oil and Refining Company

- obecnie Exxon [2]. Próbki wody pobrano z użyciem specjalnie zaprojektowanych próbników wgłębnych, a następnie szczegółowo przebadano je w laboratorium. Materiał do analizy pochodził z 300 odwiertów zlokalizowanych na rozległym obszarze – od Nowego Meksyku do Florydy, lecz ze specjalnym naciskiem na rejon wschodniego Teksasu, Luizjany i południowego Missisipi. Podstawową kwestią, którą postawiono sobie za cel badań, było jednoznaczne rozstrzygnięcie, czy wgłębne poziomy wodonośne omawianego regionu rzeczywiście nasycone są gazem węglowodorowym. Jeśli tak, to kolejnym etapem miało być określenie zasięgu ich występowania oraz ewentualnego powiązania z obecnością na tym obszarze lokalnych kumulacji ropy i gazu w tej samej formacji oraz warstwach bezpośrednio sąsiadujących - zarówno głębszych, jak i płytszych. Rezultaty badań wykazały, że na głębokościach poniżej kilkuset metrów solankowe poziomy wodonośne zawierają mierzalne ilości rozpuszczonego gazu ziemnego (głównie metanu), którego zawartość rośnie ze wzrostem głębokości. Stwierdzono ponadto, że w formacjach starszych niż oligocen, w przebadanym obszarze i zakresie głębokości, nasycenie wód gazem ziemnym utrzymuje się na poziomie kilku procent objętości porowej, a w regionie Frio (obszar geologiczny w USA - oligocen) próbki wody były nasycone (lub niemal całkowicie nasycone) gazem ziemnym. Dotyczyło to próbek wody pochodzących z prawie wszystkich wykorzystanych do badań otworów. Wykazano, że całkowita ilość gazu węglowodorowego rozpuszczonego w wodzie nasycającej struktury wgłębne ww. obszaru prawdopodobnie przekracza dotychczas udokumentowane zasoby gazu zakumulowanego w konwencjonalnych złożach tego obszaru [18].

Dane dotyczące eksploatacji odwiertów służących jako źródło wody przeznaczonej do nawadniania złóż ropy, zlokalizowanych na zewnętrznych połaciach szelfu kontynentalnego Zatoki Meksykańskiej, potwierdzają wysokie nasycenie tych wód metanem. Dla przykładu, z odwiertów, których operatorem była Shell Oil Company, wydobywano wodę zawierającą rozpuszczony gaz ziemny w ilości 2,5÷2,8 Nm³ na 1 m³ solanki. Podczas tysięcy testów DST (ang. *drill stem test*) oraz niezliczonych poborów płynów złożowych próbnikami wgłębnymi, prowadzonych m.in. przez firmę Schlumberger, potwierdzono obecność gazu ziemnego, głównie metanu, w wodach złożowych (w warunkach maksymalnego lub prawie maksymalnego nasycenia) na obszarze całego wybrzeża Luizjany i Teksasu, zarówno na lądzie, jak i morzu, na głębokościach poniżej kilkuset metrów.

Bardzo dobra rozpuszczalność metanu w wodzie w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury, jak pokazano na rysunku 1.2 [65], oraz rozliczne dowody nasycenia głębokich solankowych poziomów wodonośnych gazem ziemnym (na głębokościach 400÷6000 m) utwierdzają w przekonaniu, że gaz węglowodorowy może być sczerpywany z nasyconych wód złożowych, także w basenach sedymentacyjnych młodych geologicznie, w których węglowodory ropopochodne znajdują się ciągle w procesie dojrzewania. Rozpuszczony metan może być wydobywany podobnie jak we wspomnianych przypadkach Japonii i Włoch – tj. razem z wodą; może być również pozyskiwany oddzielnie, z uniknięciem wydobywania na powierzchnię ogromnych objętości wody, tzn. według proponowanych koncepcji zawartych w kilku przytaczanych patentach dotyczących opisywanego zagadnienia.



Rys. 1.2. Rozpuszczalność metanu w wodzie słodkiej [65]

Badając procesy rozpuszczalności metanu w wodzie, zauważono m.in., że jednostkowy spadek ciśnienia płynu złożowego w rozpatrywanym systemie złożonym z wody nasyconej gazem ziemnym powoduje wydzielenie się z fazy wodnej o wiele większej ilości gazu przy ciśnieniach rzędu 300÷800 bar i temperaturze powyżej 150°C niż przy niższym ciśnieniu

i temperaturze. Dla przykładu: w temperaturze 200°C objętość gazu wydzielonego z wody przypadająca na jednostkę ciśnienia (dot. spadku) jest dwa razy większa niż w temperaturze 150°C; w 250°C jest już większa poczwórnie, natomiast w przypadku temperatury 300°C objętość wydzielonego gazu zwiększona jest co najmniej o rząd wielkości.

Oszacowano, że zasoby gazu ziemnego rozpuszczonego w piaskowcowych warstwach wodonośnych zalegających w basenie północnej Zatoki Meksykańskiej na głębokości przekraczającej 7500 m, na obszarze 400 000 km², mogą dochodzić do $1,5 \times 10^{15}$ Nm³ [20]. Ten sam autor pochodzenie gazu zawartego w wyżej wymienionej strukturze przypisuje naturalnemu termicznemu krakingowi ropy naftowej i niemożności ucieczki węglowodorów z warstwy o anomalnie wysokim ciśnieniu, czego następstwem było nasycenie powiązanych poziomów wodonośnych [17]. Przeprowadzone symulacje komputerowe dotyczące multifazowych przepływów płynów (tj. gazu ziemnego, gazu rozpuszczonego w wodzie i wody) wykazały, że odwierty "wodne" udostępniające nasycone poziomy zawodnione posiadają zdolność do wydobywania tak dużej ilości gazu ziemnego na dobę jak gazowe odwierty konwencjonalne [15]. Studia dotyczące kosztów pozyskiwania rozpuszczonego gazu ziemnego ujawniły ich dużą czułość na poszczególne parametry złożowe – są generalnie trudne do oszacowania [56].

1.2. Możliwości pozyskiwania gazu z solankowych poziomów wodonośnych

Dokonano przeglądu literatury światowej, patentów, artykułów i zasobów internetu poświęconych tematowi badań i/lub projektów dotyczących możliwości pozyskiwania pozabilansowych zasobów gazu ziemnego z nasyconych poziomów solankowych. Poniżej przedstawiono kilka wybranych przykładów, wydaje się – najbardziej zbliżonych do problematyki poruszanej w niniejszej pracy.

Patent o nazwie *Method for increasing the recovery of natural gas from a geo-pressured aquifer* [4] dotyczy metody odzysku gazu ziemnego rozpuszczonego w głębokich poziomach solankowych. Pierwotnie jego zastosowanie ukierunkowane było na odwierty, którymi dowiercono struktury wodonośne, a następnie wydobywano nimi wodę nasyconą gazem. Chodziło głównie o zwiększenie skuteczności wydobycia rozpuszczonego w eksploatowanych wodach gazu ziemnego, który towarzyszył solance. Metoda polega na obniżeniu ciśnienia panującego w formacji wodonośnej (tzw. akiferze) w wystarczającym stopniu,

by z wody zaczął wydzielać się rozpuszczony w niej gaz ziemny. Na skutek powstałego gradientu ciśnienia uwolniony gaz migruje bardziej swobodnie niż woda w kierunku odwiertu wydobywczego i może być pozyskiwany/wydobywany [4]. Nie zawsze gaz uwalniany z wody wyżej wymienionym sposobem będzie przemieszczał się w kierunku odwiertu wydobywczego. Może również migrować "najłatwiejszą" drogą w górę formacji wodonośnej i gromadzić się w postaci strefy wolnego gazu, jako czapa gazowa, w pułapkach – lokalnych kulminacjach struktury wodonośnej, uszczelnionej w stropie nieprzepuszczalnymi warstwami nadkładu.

W rozległych warstwach wodonośnych nasyconych gazem ziemnym mogą znajdować się również strefy wolnego gazu w postaci banieczek zdyspergowanych w fazie wodnej. W takim przypadku wydobycie wody złożowej, jednym lub kilkoma odwiertami udostępniającymi ww. strefę "rozproszonego wolnego gazu", poprzez redukcję ciśnienia w systemie złożowym spowoduje zwiększanie objętości i stopniowe łączenie się rozproszonych banieczek gazu. W konsekwencji opisanego procesu po przekroczeniu krytycznego nasycenia porów skały gazem staje się on mobilny i może przepływać do odwiertu(-ów) eksploatacyjnego(-ych) (i zostać wydobyty) lub migrować do wyżejległych poziomów, gdzie, napotykając pułapkę, może uformować lub powiększyć istniejącą strefę wolnego gazu – czapę gazową, która po dowierceniu może być eksploatowana. Wydobycie gazu ziemnego uwolnionego z warstw wodonośnych i nagromadzonego w czapie powoduje dalszą redukcję ciśnienia w opisywanym systemie złożowym, co w wielu przypadkach skutkuje stopniowym uwalnianiem/ wydzielaniem z rozległych warstw wodonośnych kolejnych dodatkowych ilości gazu ziemnego, który – migrując do stref pułapek – konsekwentnie zwiększa istniejące zasoby gazu. W momencie, gdy woda przestanie wypływać z odwiertu pod własnym ciśnieniem, autorzy wynalazku proponują kontynuowanie wydobycia wody i gazu ziemnego z użyciem dodatkowego gazu wprowadzanego do otworu. Miałby on na celu unoszenie wód złożowych (tzw. gazodźwig), a tym samym - dalsze obniżanie ciśnienia w warstwach wodonośnych i wydzielanie kolejnych objętości gazu ziemnego. Na rysunku 1.3 przedstawiono oryginalną grafikę zawartą w opisie wynalazku. Poziom wodonośny 10 nasycony gazem ziemnym ograniczony jest warstwą nieprzepuszczalną w spągu 14 i w stropie 12. Oba brzegi formacji solankowej stanowią uskoki 16 i 18. Struktura wodonośna posiada w swej najwyżej wyniesionej części pułapkę 30. Wydobycie wody złożowej odbywa się odwiertami 32, które wytwarzają depresję ciśnienia na znacznym obszarze struktury. Wielkość sczerpania wody powinna zapewnić wydzielanie się części gazu z solanki.

Dolna część oryginalnej grafiki wynalazku (oznaczona fig. 2 na rys. 1.3) przedstawia przekrój poprzeczny opisywanej struktury wodonośnej po upływie jednego roku ciągłego wydobycia wody.



Rys. 1.3. Sposób wydobycia gazu ziemnego rozpuszczonego w wodach złożowych – patent US4116276 [4]

Spowodowało to obniżenie ciśnienia w znaczącej części struktury zawodnionej. Charakterystyka opisywanego systemu złożowego uległa zasadniczej zmianie. Przestrzeń struktury wodonośnej obejmuje strefę gazu całkowicie rozpuszczonego w wodzie 36, obszar wolnego gazu (w postaci banieczek) rozproszonego w fazie wodnej 38 oraz nowo uformowaną strefę wolnego gazu 40 w postaci czapy gazowej. Do zakumulowania wolnego gazu 40 doszło na skutek znacznej redukcji ciśnienia w części obszaru zawodnionego, wydzielenia się z wody gazu (pierwotnie całkowicie w niej rozpuszczonego) i jego stopniowej migracji w górę struktury – aż do zatrzymania w pułapce. Opisywana koncepcja obejmuje wydobycie gazu ziemnego, odwiertem 44 udostępniającym strefę wolnego gazu 46, poprzedzone intensywnym i długotrwałym wydobyciem wody.

Wynalazek może znaleźć również praktyczne zastosowanie w złożach gazu z czapą gazową (rys. 1.4) [4].



Rys. 1.4. Sposób wydobycia gazu ziemnego rozpuszczonego w wodach złożowych – patent US4116276 [4]

Odwiert eksploatujący gaz został zalany przez wodę pierwotnie podścielającą złoże. Poziom wodonośny 10a wciąż zawiera jeszcze niewyeksploatowaną strefę wolnego gazu 40a zakumulowaną w pułapce 30a. Zalewany odwiert 60, pracujący w sposób konwencjonalny, wydobywa nadmierne ilości wody. Po wtargnięciu wody granica rozdziału faz gaz/woda 66 podniosła się, a wydobycie gazu ustało. W obszarze zawodnionym 68, zalegającym pod strefą wolnego gazu 40a, nadal zawierać się będzie mieszanina gazu zdyspergowanego oraz całkowicie rozpuszczonego w fazie wodnej. Zgodnie z proponowaną koncepcją należy rozpocząć intensywną eksploatację solanki odwiertami 70, udostępniającymi poziom wodonośny, w celu zredukowania ciśnienia w systemie złożowym do tego stopnia, aby gaz ziemny mógł wydzielić się z wody, a jego część mogła migrować (swobodniej niż woda) do odwiertów wydobywczych. Dodatkowo pewna objętość gazu, przemieszczając się ku górze, powiększy czapę gazową 40a, co w konsekwencji obniży poziom fazy wodnej, umożliwiając ponowne wydobycie gazu odwiertem 60.

Wynalazek zatytułowany CO₂ removal from hydrocarbon gas in water bearing underground reservoir [5] dotyczy oczyszczania gazu węglowodorowego. Głównym celem jego stosowania jest zredukowanie zawartości CO₂ w gazie ziemnym, a dzięki temu – wystarczające podniesienie jego wartości energetycznej, do poziomu umożliwiającego użycie oczyszczonego gazu jako pełnowartościowego paliwa.

Koncentracja CO_2 w wydobywanym z różnych złóż gazie ziemnym może zmieniać się w bardzo szerokim zakresie. Mogą być to jedynie ilości śladowe, lecz w skrajnych przypadkach stężenie CO_2 może dochodzić nawet do 98%. Gaz węglowodorowy zawierający w swoim składzie ditlenek węgla może być produktem naturalnym (zakumulowanym w strukturze gazonośnej w czasie geologicznym) – może również być mieszaniną powstałą w wyniku stosowania metod wspomagania wydobycia, w trakcie którego do złoża zatłaczano znaczne ilości CO_2 . Podczas gdy nieznaczne stężenia ditlenku węgla w gazie ziemnym są akceptowalne, stosunkowo duże jego koncentracje powodują obniżenie wartości energetycznej gazu węglowodorowego, uniemożliwiając użycie go jako pełnowartościowego paliwa.

Zasadę oczyszczania gazu ziemnego z CO_2 prowadzoną według omawianej koncepcji pokazano na rysunku 1.5. Złoże gazu 1, zawierające węglowodorowy gaz ziemny w mieszaninie z dużą ilością CO_2 , zalega w pobliżu rozległej struktury zawodnionej 2 – takie usytuowanie złóż gazu (w bezpośrednim sąsiedztwie warstw wodonośnych) występuje dosyć często. W prezentowanym przykładzie odwiertem 4, udostępniającym złoże gazu bogatego w CO_2 , przewiercono również wyżejległą strukturę wodonośną. Gaz ziemny odbierany jest ze złoża dolnym odcinkiem odwiertu 4, następnie, bez wydobycia na powierzchnię, wprowadzany jest bezpośrednio do warstwy wodonośnej. Podczas przepływu gazu, przez strukturę zawierającą solankę, do odwiertu wydobywczego 3 zdecydowana większość CO_2 jest absorbowana w wodzie. Zmniejszenie zawartości CO₂ w mieszaninie gazów wynika z wielokrotnie wyższej rozpuszczalności ditlenku węgla w solance w stosunku do rozpuszczalności metanu – CO₂ rozpuszcza się i nasyca wody złożowe, metan zaś w fazie gazowej migruje w stronę odwiertu wydobywczego.



Rys. 1.5. Sposób oczyszczania gazu ziemnego z CO₂ z użyciem poziomów wodonośnych – patent US4187910 [5]

Całkowite wydobycie gazu z odwiertu wydobywczego jest w przybliżeniu równe ilości gazu węglowodorowego wprowadzanego do struktury wodonośnej. Zapewnia to utrzymywanie stałego ciśnienia w układzie. Okres, w jakim dana struktura wodonośna może być wykorzystywana do prowadzenia procesu oczyszczania gazu węglowodorowego z CO₂ według prezentowanej koncepcji, zależy od ilości wody w złożu, od tego, czy jest to woda stojąca/nieruchoma, czy też wpływa z sąsiednich warstw (zachodzi wymiana/mieszanie wód), oraz od wymaganej do usunięcia/zaabsorbowania ilości CO₂. Migracja, a co za tym idzie – ciągła wymiana wód, może znacznie wydłużyć użytkowanie danego obiektu.

Wynalazek pt. *Method for recovering gas from solution in aquifer waters* [58] dotyczy sposobu wydobycia gazu węglowodorowego z podziemnych formacji wodonośnych – w szczególności gazu ziemnego pierwotnie rozpuszczonego w wodzie złożowej.

Wpływ ciśnienia, temperatury i zasolenia wody na rozpuszczalność gazu w solance jest doskonale znany [6], jednakże to ciśnienie najbardziej oddziałuje na ilość gazu zawartego w wodzie [58]. Jak podają autorzy wynalazku, na głębokości 4600 m, w temperaturze 178°C i przy panującym ciśnieniu ok. 90 MPa, rozległa struktura zawodniona wybrzeża Teksasu i Luizjany zawiera co najmniej 5,3 Nm³ gazu ziemnego rozpuszczonego w 1 m³ solanki. Całkowite zasoby niekonwencjonalnego gazu ww. warstw oszacowano na ok. 1,5 × 10¹⁵ Nm³ [20].

Wody złożowe mogą zawierać mniej rozpuszczonego gazu, aniżeli wynikałoby to z warunków nasycenia. W takim układzie solanka pozostaje nienasycona. Powszechnie jednak wiadomo, że wody występujące w określonych strukturach geologicznych – w pewnych obszarach geograficznych prawie zawsze zawierają rozpuszczony gaz w ilościach blisko korespondujących z warunkami nasycenia i takie struktury są najbardziej odpowiednie do zastosowania opisywanego wynalazku.

Według prezentowanej koncepcji wydobycia gazu ziemnego rozpuszczonego w głębokich poziomach solankowych na początkowym etapie ze złoża odbierana jest wyłącznie woda. Kontynuowanie procesu po pewnym czasie powoduje obniżenie ciśnienia panującego w warstwie wodonośnej i stopniowe wydzielanie się gazu, który migruje w kierunku odwiertów i jest wydobywany na powierzchnię razem z solanką. Początkowo rozpuszczony w wodzie gaz ziemny, odbierany razem z wodą z warstwy wodonośnej, wydzielany jest z solanki na separatorze powierzchniowym. Intensywne wydobycie wody prowadzi do zwiększenia nasycenia gazem strefy wokół odwiertu wydobywczego. Po przekroczeniu nasycenia krytycznego gaz, jako oddzielna "faza gazowa", zaczyna przemieszczać się na skutek gradientu ciśnienia do odwiertu wydobywczego. Całkowity gaz odebrany ze złoża jest sumą gazu rozpuszczonego w wodzie i gazu wydzielonego z solanki już w złożu.

Rysunek 1.6 ilustruje zastosowanie wynalazku. Zgodnie z założoną koncepcją w pierwszej kolejności ze struktury wgłębnej odbierana jest woda. Na skutek tego procesu zwolniona objętość porowa, powstała po usunięciu solanki, niwelowana jest poprzez ekspansję materiału skały zbiornikowej, ekspansję pozostałej w strukturze wody oraz wypełniającą pozostałą przestrzeń fazę gazową, wydzieloną z fazy wodnej w wyniku redukcji ciśnienia w układzie.



Rys. 1.6. Sposób wydobycia gazu ziemnego rozpuszczonego w wodach złożowych – patent US4149596 [58]

W górnej części rysunku 1.6 (oznaczonej FIG. 1) przedstawiono typową warstwę wodonośną 10 udostępnioną trzema odwiertami 12, 13 i 14. Rozpoczęcie wydobycia wody uruchamia proces przepływu wód 11 nasyconych gazem ziemnym w kierunku odwiertów.

W centralnej części rysunku (FIG. 2) zobrazowano warunki panujące w strukturze zawodnionej na etapie pośrednim. Wydobycie wody wywołało spadek ciśnienia w warstwie wodonośnej. Gaz w postaci banieczek (15) wydziela się z fazy wodnej i gromadzi w porach skały zbiornikowej. Nasycenie fazą gazową pozostaje na niskim poziomie – niewystarczającym do osiągnięcia nasycenia krytycznego, wymaganego do zainicjowania procesu przepływu gazu.

W dolnej części rysunku (FIG. 3) zilustrowano trzeci etap procesu. Sczerpywanie wody ze struktury wodonośnej jest kontynuowane, a ciśnienie złożowe zostało znacznie zredukowane w stosunku do warunków początkowych. Po przekroczeniu nasycenia kry-tycznego gaz (w fazie gazowej) przepływa do odwiertów wydobywczych. Jego migracja ma miejsce głównie w przystropowej części struktury wodonośnej w postaci cienkiej warstwy 16. Ilość gazu przepływającego do odwiertów wydobywczych na bieżąco uzupełniana jest gazem oddzielanym z górnej części warstwy wodonośnej siłami grawitacji 17. W przewa-żającej części struktury nasycenie gazem utrzymuje się na poziomie nieznacznie przewyż-szającym nasycenie krytyczne. Wydobycie gazu i wody kontynuowane jest aż do momentu, w którym ciśnienie złożowe staje się zbyt niskie, aby dalsze prowadzenie eksploatacji było ekonomicznie uzasadnione [58].

Badania laboratoryjne oraz dane pozyskane w trakcie eksploatacji wielu złóż ropy pokazują, że gaz wydzielający się z cieczy w przestrzeni porowej skały początkowo jest całkowicie zatrzymywany przez siły kapilarne – gromadząc się głównie w większych porach ośrodka zbiornikowego. Na tym etapie oddziaływanie kapilarne skały uniemożliwia jakikolwiek przepływ gazu, który mógłby potencjalnie wystąpić na skutek gradientu ciśnienia wywołanego prowadzeniem standardowej eksploatacji złoża. Gdy nasycenie gazem zaczyna wzrastać, możliwe jest osiągnięcie poziomu nasycenia krytycznego, przy którym prawdopodobnie wystąpi przepływ [58].

Po zainicjowaniu wydobycia wody ze struktury zawodnionej ilość wydzielonego w urządzeniach napowierzchniowych gazu przypadająca na 1 m³ solanki koresponduje z pierwotnym nasyceniem wody gazem. Po pewnym czasie wykładnik gazowo-wodny odbieranego ze złoża płynu maleje, co ma związek z zatrzymywaniem pęcherzyków wydzielanego z fazy wodnej gazu w porach skalnych przez siły kapilarne. Po przekroczeniu wartości nasycenia krytycznego zarówno faza gazowa, jak i wodna przepływają w kierunku odwiertów wydobywczych, a całkowity wykładnik gazowo-wodny będzie wynikał z objętości "wolnego" gazu oraz gazu rozpuszczonego w fazie wodnej wpływającej do odwiertu. Przepływ gazu w formacji wodonośnej jest znacznie ułatwiony dzięki jego niskiej lepkości i gęstości.

Patent pod tytułem *Method and apparatus for natural gas and thermal energy production from aquifers* [18] przedstawia metodę oraz oprzyrządowanie umożliwiające utworzenie złoża gazu ziemnego w głębokich poziomach wodonośnych zawierających znaczne ilości rozpuszczonego gazu. Razem z gazem tym samym odwiertem prowadzi się wydobycie gorącej wody, z której odzyskiwana jest energia termalna.

Istota wynalazku opiera się na zasadach podobnych jak poprzednio. Jakkolwiek powyższe założenia są dosyć rozpowszechnione, to według autora wynalazku [18] nie zaproponowano właściwej metody i narzędzi pozwalających w pierwszym etapie wydobywać solankę, następnie wywołać wydzielenie się i przepływ gazu, który mógłby być – jako wolna faza gazowa – wydobywany na powierzchnię.

Zastosowanie prezentowanej koncepcji umożliwia pozyskiwanie gazu ziemnego (wolnego od wody) z wydatkiem daleko wyższym niż możliwy do osiągnięcia w przypadku użycia standardowej konstrukcji odwiertu i oddzielania gazu od wody w warunkach napowierzchniowych – w separatorze. Metoda pozwala na ograniczenie do minimum strat ciepła (związanych z desorpcją i ekspansją wydzielonego gazu w wodzie) występujących podczas dopływu gazu do odwiertu i w trakcie przejścia przez turbiny i/lub wymienniki ciepła na powierzchni ziemi. Większość ciepła wymaganego do wydzielenia gazu z wody, następnie traconego podczas ekspansji gazu przepływającego do odwiertu, dostarczana jest przez ciepłotę matrycy skały zbiornikowej. Jak wspomniano wcześniej, pozbawione gazu geotermalne wody są wydobywane tym samym odwiertem i równocześnie z wydzielonym z wody gazem – umożliwia to specjalna konstrukcja odwiertu. Ponadto proces wydobycia mediów odbywa się przy zachowaniu wysokiej temperatury głowicowej – jedynie nieznacznie niższej od temperatury złożowej.

Dla zastosowania prezentowanej koncepcji wydobycia gazu ziemnego i wód geotermalnych konieczne jest, by struktura złożowa spełniała pewne wymagania. Mianowicie obszarowo rozległa warstwa wodonośna powinna posiadać miąższość co najmniej 30 metrów oraz charakteryzować się jednorodnymi własnościami kolektorowymi w całym przekroju. Rozmieszczenie i lokalizacja odwiertów (rys. 1.7) powinny być wyznaczone na podstawie dokładnych studiów nad rozpoznaniem właściwości płynów i skały zbiornikowej, jak również wyników badań pilotażowych prowadzonych z użyciem 3÷5 odwiertów o specjalnej konstrukcji. Siatka nowo powstałych odwiertów (ich ulokowanie i odstęp), oparta m.in. na rezultatach pilotażowych testów hydraulicznych, powinna pozwolić na prowadzenie wydobycia umożliwiającego wytworzenie w złożu uprzednio zaprojektowanego, optymalnego dla metody, rozkładu ciśnienia (rys. 1.8) oraz pozwolić na nieprzerwane i zgodne z założonym planem wydobycie ze wszystkich otworów po rozpoczęciu procedury rozruchowej.



Rys. 1.7. Rozmieszczenie pierwszych odwiertów na złożu - patent US4359092 [18]



Rys. 1.8. Wyidealizowany kształt stożków depresji ciśnienia w strukturze wodonośnej po 3., 10. i 30. dniach od rozpoczęcia wydobycia – patent US4359092 [18]

Proponowana koncepcja jest łatwiejsza w zastosowaniu do struktur wód geotermalnych nasyconych gazem, charakteryzujących się anomalnie wysokim ciśnieniem, jednakże może być efektywnie stosowana również do poziomów wodonośnych o ciśnieniu hydrostatycznym. Hydrodynamicznie wywołana redukcja ciśnienia w omawianym systemie złożowym powoduje wydzielenie się z wody gazu. Po przekroczeniu krytycznego nasycenia gazem, które jest zmienne i według autora wynalazku [18] zawiera się w zakresie 6÷60% objętości porowej skały, następuje odwrócenie stosunku przepuszczalności gaz/woda. Przepływ gazu szybko dominuje rozpatrywany system złożowy, a migracja wód zostaje znacznie ograniczona lub całkowicie zatrzymana.

Wartość nasycenia krytycznego gazem zależna jest od składu mineralogicznego, budowy, konfiguracji porów i scementowania materiału matrycy skalnej – parametr ten powinien być określany na podstawie testów z użyciem rdzeni wiertniczych. Znaczenie ma również głębokość zalegania i ułożenie warstw. Na większych głębokościach krytyczne nasycenie wzrasta. Kolejnym istotnym parametrem jest temperatura złożowa, a także zasolenie wód. Szacuje się, że w celu uzyskania satysfakcjonującego nasycenia gazem należy obniżyć ciśnienie w warstwie wodonośnej o ok. 30÷50%. Dla warstw głębszych skala redukcji ciśnienia będzie proporcjonalnie mniejsza, a dla płytszych - większa. W chwili osiągnięcia wartości krytycznego nasycenia porów skały gazem następuje zamiana charakteru przepływu płynów w złożu z wodnego na gazowy. Stożki depresji ciśnienia wywołane odbiorem wody z systemu rozprzestrzeniają się wtedy w szybkim tempie, gdyż przepuszczalność ośrodka zbiornikowego jest co najmniej o rząd wielkości większa dla gazu niż dla wody. Wydobycie gazu znacznie wzrasta, a z odwiertów znajdujących się w obszarze "nowo uformowanego złoża gazu" wypływa wyłącznie gaz ziemny z towarzyszącą mu parę wodną. Powyższy charakter wydobycia gazu występuje tak długo, jak długo trwa proces rozszerzania się stożka depresji ciśnienia (wokół odwiertu) wywołującego wydzielanie się gazu z fazy wodnej z wymaganym wydatkiem. Na spadek ilości pozyskiwanego gazu mają wpływ dwa główne czynniki. Pierwszym jest efekt sczerpania gazu pierwotnie rozpuszczonego w solance, który zachodzi w strefie oddziaływania odwiertu (w zasięgu stożka depresji ciśnienia). Drugie ograniczenie to konsekwentnie zwiększająca się odległość (mierzona po promieniu) strefy intensywnego wydzielania się z wody gazu w stosunku do odwiertu wydobywczego. W miarę postępu procesu eksploatacji i uruchamiania kolejnych odwiertów wydobywających gaz - sztucznie wytworzone złoże gazu będzie się stopniowo zmniejszać. Pierwsze użyte odwierty, tj. inicjujące proces wydobycia gazu, według prezentowanej koncepcji, zostaną w końcu zalane wodą, która zawierać będzie tylko śladowe ilości rozpuszczonego gazu.

Konstrukcja odwiertu przeznaczonego do pozyskiwania gazu i wody geotermalnej z użyciem opisywanej metody różni się od budowy konwencjonalnego odwiertu ropnego czy gazowego (rys. 1.9).


Rys. 1.9. Konstrukcja odwiertu przeznaczonego do jednoczesnego pozyskiwania gazu ziemnego i wód termalnych – patent US4359092 [18]

W odwiercie montuje się dodatkową rurę, tzw. strumienicę (ang. *eductor pipe*), która umożliwia odprowadzenie wód termalnych na powierzchnię. Po zainicjowaniu przepływu fazy gazowej do odwiertu głębokość zapuszczenia rur strumienicy jest płynnie regulowana i utrzymywana poniżej poziomu gaz–woda. Wydzielający się z wody gaz wpływa do odwiertu, a następnie przestrzenią pierścieniową odwiertu przepływa do urządzeń napowierzchniowych. W przypadku gdy wydobyciu gazu towarzyszy proces pozyskania ciepła wód geotermalnych, rura strumienicy może być wykonana lub powleczona materiałem o wysokim parametrze izolacji termicznej. Wówczas gorąca woda przepływająca strumienicą nie jest wychładzana przez gaz transportowany na powierzchnię przestrzenią pierścieniową. Ekspansja gazu przemieszczającego się w górę odwiertu jest źródłem zapotrzebowania na ciepło. Termiczne odizolowanie obu płynów minimalizuje efekt strat energii cieplnej wody. W ciągu rur strumienicy, dla ułatwienia odbioru wody, montuje się dodatkowo pompę zanurzeniową – dotyczy to głównie poziomów wodonośnych o ciśnieniu hydrostatycznym [18].

Wynalazek pt. Natural gas production from geopressured aquifers [19] dotyczy sposobu pozyskiwania gazu ziemnego odwiertami udostępniającymi warstwy wodonośne nasycone metanem. Metoda obejmuje wykonanie początkowego odwiertu, w którym zastosowano skojarzone metody sterowania, dopuszczające początkowy przepływ wody przy braku przeciwciśnienia na głowicy (rys. 1.10). Wypływ wody (rys. 1.11) utrzymywany jest do czasu, w którym spadek ciśnienia w warstwie wodonośnej spowoduje wydzielenie się z wody gazu, a następnie dojdzie do wzrostu przepuszczalności dla gazu kosztem przepuszczalności fazowej dla wody. Następuje wtedy zmiana charakteru przepływu płynów w złożu; do odwiertu wydobywczego wpływa jedynie gaz ziemny i para wodna, a w poziomie solankowym tworzy się strefa nasycona gazem w postaci wtórnej czapy gazowej. Wydobycie gazu prowadzone jest przy znacznej redukcji ciśnienia głowicowego. W przeciwnym razie następowałby proces przedwczesnego zmniejszania się strefy wolnego gazu wokół odwiertu, a w konsekwencji doszłoby do przerwania wydobycia. Kształt strefy wolnego gazu przyjmuje postać odwróconego stożka (rys. 1.12). Pozyskiwanie gazu danym odwiertem trwa do momentu, aż otaczające go wody pozbawione zostaną nasycającego je gazu. W tym czasie ciśnienie w czapie gazowej jest na tyle niskie, że postępuje proces podnoszenia się poziomu wód złożowych, zmniejszając głębokość/objętość strefy wolnego gazu. Na tym etapie należy wykonać kolejne odwierty. Muszą one być zlokalizowane centrycznie na okręgu, którego środkiem jest pierwszy/inicjujący odwiert. Obowiązuje je również identyczna procedura wydobycia, którą należy równocześnie uruchomić dla wszystkich odwiertów danego pierścienia.



Rys. 1.10. Konstrukcja typowego odwiertu zaprojektowanego do wydobycia gazu ziemnego według prezentowanej koncepcji – patent US4279307 [19]



Rys. 1.11. Stożek spadku ciśnienia i początkowe warunki wydobycia wody - patent US4279307 [19]

Gdy praca odwiertów spowoduje wydzielenie z fazy wodnej większości rozpuszczonego gazu, wówczas wydobycie całego systemu zaczyna spadać i konieczne jest uruchomienie kolejnego, współosiowego pierścienia odwiertów. Proces włączania kolejnych odwiertów można przyrównać do zjawiska rozchodzenia się okręgów po wrzuceniu kamienia do stawu.

Gdy ilość pozyskiwanego gazu odwiertami drugiego pierścienia zaczyna maleć, wydobycie gazu z pierwszego pierścienia staje się coraz bardziej nieopłacalne. Jest to także sygnał, że gaz rozpuszczony w wodach zalegających pod odwiertami drugiego okręgu został już w dużej mierze sczerpany. Na tym etapie uruchomiona zostaje eksploatacja odwiertami trzeciego pierścienia, z jednoczesnym zaprzestaniem wydobycia odwiertami zlokalizowanymi na pierwszym okręgu. Proces może być kontynuowany przy użyciu licznych pierścieni odwiertów, dopóki rozpuszczony w wodzie gaz nie zostanie wydobyty lub dalsze pozyskiwanie gazu będzie ekonomicznie opłacalne.



Rys. 1.12. Uformowanie się wtórnej czapy gazowej wynikające z kontrolowanego wypływu płynów z odwiertu – patent US4279307 [19]

W wynalazku pt. *Recovery of natural gas from deep brines* [9] autor przedstawia metodę mającą służyć do pozyskiwania gazu ziemnego rozpuszczonego w głębokich poziomach solankowych. Elementem wyróżniającym tę metodę jest cyrkulacja wód złożowych, a mianowicie rozpuszczony w solance metan wydziela się z wody już w odwiercie, a następnie – odgazowana solanka zawracana jest ponownie do złoża bez wydobywania jej na powierzchnię. Cały proces odbywa się w rurkach wydobywczych w bliskiej odległości od samej warstwy wodonośnej zawierającej rozpuszczony gaz. Proces cyrkulacji wody zachodzi przy wykorzystaniu energii pochodzącej z ciśnienia wód złożowych i sił powiązanych ze ściśliwością struktury zawodnionej.

Głównym celem prezentowanej koncepcji jest ekonomiczne i bezpieczne dla środowiska naturalnego oddzielenie metanu od gorącej solanki złożowej w warunkach wgłębnych, a następnie bezpośrednia powrotna iniekcja odgazowanej wody do warstw zawodnionych.



Rys. 1.13. Rysunek schematyczny urządzeń do odgazowania i cyrkulacji solanki. Z prawej strony etap rozruchu procesu, z lewej etap pozyskiwania gazu ziemnego – patent US4377208 [9]

Opisany proces ma się odbywać z wykorzystaniem sił in situ systemu złożowego. W ramach realizacji koncepcji do przetłaczania wody stosuje się pompy wgłębne lub turbiny wykorzystujące energię złoża. Pracują one w sposób ograniczający wytrącanie osadów i tłumiący odparowanie pary wodnej. Jedną z zalet metody jest możliwość pracy urządzeń nieposiadających ruchomych części/elementów konstrukcyjnych, jednakże - jak podaje autor wynalazku – zastosowanie pomp napędzanych siłami in situ systemu złożowego sprawia, że proces pozyskania gazu staje się bardziej efektywny. Źródłem siły napędowej wykorzystywanej w metodzie jest głównie zjawisko ekspansji metanu wywołane poprzez obniżenie ciśnienia w systemie złożowym złożonym z wód nasyconych gazem ziemnym pozostających w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury. Metan wydzielony z fazy wodnej tłumi niekorzystne dla przebiegu procesu odparowywanie wody, pozwala przemieszczać wodę w odwiercie, w końcu napędza pompy/turbiny, pozwalając na pozbycie się odgazowanej solanki. Dzięki użyciu kilku mechanicznych pomp czy turbin umieszczonych na różnych głębokościach w odwiercie możliwe jest pozyskanie gazu ziemnego z solanki w różnym stopniu nasyconej metanem. Na rysunku 1.13 zaprezentowano oryginalne grafiki zawarte w opisie wynalazku US4377208. Schematycznie przedstawiają one urządzenie do cyrkulacji solanki i pozyskiwania gazu ziemnego.

Oprócz wyżej zaprezentowanych metod pozyskiwania gazu ziemnego rozpuszczonego w poziomach wodonośnych oraz szeregu badań poświęconych towarzyszącym tym procesom zjawiskom można wymienić jeszcze liczne pozycje literaturowe i wielu naukowców, którzy na przestrzeni lat zajmowali się opisywaną tematyką. Oczywiście nie sposób zgłębić całości literatury poświęconej temu zagadnieniu, z drugiej jednak strony wiele metod i konkluzji badawczych, w mniejszym lub większym stopniu, pokrywa się – nawet jeśli chodzi o patenty, które z racji swego charakteru powinny być swoistym dziełem autorskim o wyjątkowej, strzeżonej prawem oryginalności.

1.3. Gaz ziemny w poziomach solankowych Niżu Polskiego

Na zawartość gazu ziemnego rozpuszczonego w poziomach solankowych zwrócono w naszym kraju uwagę w drugiej połowie lat 70. ubiegłego wieku. Znalazło to wyraz w raportach ekspertów pracujących wówczas w polskim górnictwie naftowym, w raportach i dokumentacjach geologów z ZPNiG Piła oraz w publikacjach Gurariego [14] i P. Karnkowskiego [21]. Prace w tym zakresie podjął również ówczesny Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa – obecnie Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy. Wynik tych prac ujęto w niepublikowanych opracowaniach [13]. W dokumentacjach zespół opracowujący zaproponował podział zasobów gazu ziemnego zawartych w wodach złożowych na trzy kategorie:

- zasoby gazu pozostałe w złożu po zalaniu odwiertów eksploatacyjnych wodą;
- zasoby gazu w soczewkach i przekładkach wypełnionych w większości wodą (obiekty gazowo-wodne);
- zasoby gazu rozpuszczonego i zdyspergowanego w wodach wgłębnych.

Ze względów ekonomicznych i technologicznych za najbardziej perspektywiczne uznano konwencjonalne złoża gazu ziemnego z aktywną wodą, których odwierty, po wydobyciu kilku do kilkunastu procent zasobów, zostały zalane wodą. Opracowano projekt technologiczny pozyskania gazu z enklaw złoża wypełnionych gazem, a oddzielonych od odwiertów strefą zawodnioną. Zaproponowana wówczas technologia polegała na intensywnym pompowaniu wody z odwiertów, dzięki czemu po spadku ciśnienia "bąbel" gazu powiększa się, obejmując dany odwiert wydobywczy, i następuje wypływ gazu na powierzchnię. Koncepcję technologii, szacowanych kosztów i nakładów inwestycyjnych opracowano dla złoża Kaleje, jednakże koszty realizacji projektu przekroczyły możliwości Zakładu [16].

Struktury gazowo-wodne omówione w dokumentacji IGNiG [63] są obecne w miocenie przedgórza Karpat. Wyróżnia się dwie strefy ich występowania:

- pierwszą w pobliżu nasunięcia górotworu karpackiego;
- drugą w strefie północnej zapadliska przedkarpackiego.

Z występujących naprzemianlegle kompleksów piaskowcowo-łupkowych uzyskiwano przypływ gazu z wodą o natężeniu do kilkudziesięciu Nm³/min. Ze względu na równie duże przypływy wody odwierty te były likwidowane. Stwierdzono wówczas, że tak duże wydajności nie mogą pochodzić wyłącznie z wydzielania się gazu rozpuszczonego w wodzie [63].

Podstawowym źródłem gazu są laminy i soczewki wypełnione gazem położone wśród rozległych warstw wodonośnych. Przyczyną takiego stanu rzeczy może być niezakończona migracja gazu w warunkach płasko zalegających lamin i "wysalania się" wód wgłębnych po zetknięciu z pokładami soli.

Gaz ziemny rozpuszczony w wodach wgłębnych został w Polsce częściowo rozpoznany w formacjach czerwonego spągowca. Na obszarze monokliny przedsudeckiej, zajmującej powierzchnię około 40 tys. km², badania sejsmiczne nie zarejestrowały w podłożu cechsz-

tynu większych struktur lokalnych, co nierozerwalnie wiąże się z brakiem możliwości występowania dużych złóż gazu w tym rejonie. Odkryte na południowym obszarze monokliny (niecka zielonogórska) złoża gazu są małe, a jedynie kilka z nich można według nomenklatury światowej zaliczyć do średnich. W większości powierzchnie złóż wynoszą średnio około 5 km², a miąższości strefy nasyconej gazem zawierają się w przedziale od 20 m do 40 m. Prowadzone badania i prace geologiczno-poszukiwawcze wykazały, że nagromadzenia gazu ziemnego skupiają się głównie wokół struktury wału wolsztyńskiego. Zakładano, że wał tworzy swoistą zaporę dla węglowodorów migrujących z głębi basenu ku strefom brzeżnym. Oczekiwano, że w północnej części monokliny powinny znajdować się nawet bogatsze złoża gazu niż po stronie południowej. W niecce poznańskiej, ze względu na głębsze zaleganie utworów czerwonego spągowca (2600÷3700 m), odkrycie złóż gazu nastąpiło nieco później niż po południowej stronie wału. W 1974 roku (otworem Kaleje-1) odkryto pierwsze (o wartości ekonomicznej) złoże gazu ziemnego po północnej stronie wału wolsztyńskiego, co zapoczątkowało intensywną eksplorację omawianego obszaru.

Liczne wiercenia pozwoliły na stosunkowo szybką lokalizację kolejnych złóż, tj.: Klęka, Grodzisk, Kościan, Ujazd, Bukowiec, Buk, Porażyn, Sątopy i innych [22]. Niestety mnogość złóż nie przełożyła się na ich zasobność w węglowodory - co więcej, nie dorównują one nawet złożom znanym z południowej strony wału. Za główną przyczynę takiego stanu rzeczy uważa się małe rozmiary powierzchni struktur tworzących pułapki oraz ich niewielką amplitudę. Obszar niecki poznańskiej, mimo bardzo korzystnych cech zbiornikowych (przepuszczalność 50÷1000 mD, porowatość około 20%) i wysokiej koncentracji węglowodorów (metan do 90%), nie przewyższył zasobami obszaru południowego. Według m.in. Sokołowskiego [64] i Karnkowskiego [21] wyjaśnienia tego faktu należy doszukiwać się u źródeł generowania węglowodorów, ich migracji i ostatecznego formowania się złóż. Obecny stan wiedzy pozwala powiązać genezę złóż gazu ziemnego omawianego obszaru z nagromadzeniem materii organicznej w osadach górnego karbonu, a także w starszym paleozoiku. Zakładając, że karbońska materia organiczna jest głównym źródłem generowania węglowodorów, należy przyjąć, że początek ich migracji mógł nastąpić najwcześniej w okresie triasu. Wówczas to w wyniku dużego pogrążenia materii organicznej (minimum 3000 m) zaistniały odpowiednie warunki termodynamiczne do "uruchomienia" węglowodorów [21]. Zasadnicza migracja gazu mogła wystąpić jednak z początkiem trzeciorzędu, gdy basen permski, w rezultacie ruchów laramijskich, zaczął się wynurzać. Wówczas to węglowodory rozpoczęły wędrówkę ku wyższym strefom oraz ku brzegom basenu permskiego. Najpewniej wtedy nastąpiło wypełnienie pułapek strukturalnych i utworzenie złóż. Zakłada się, że młodsze ruchy orogenezy alpejskiej, podczas których m.in. wydźwignięte

zostały Sudety, mogły wywołać dalszą migrację węglowodorów, a nawet częściowe zniszczenie "nowo utworzonych" złóż – zwłaszcza w brzeżnych rejonach basenu.

W formowaniu się złóż węglowodorów zasadniczą rolę odgrywają pułapki skalne oraz porowatość i przepuszczalność ośrodka zbiornikowego. Określone typy złóż tworzą się w zależności od litologii skał oraz ich form strukturalnych. Gaz ziemny migrujący porami skał w środowisku wodnym, zgodnie z prawami grawitacji, dąży do zajęcia jak najwyższego położenia. Jednakże w przypadku, gdy migracja odbywa się w sposób ciągły, a do tego brak jest odpowiednich form strukturalnych, w których gaz mógłby się swobodnie zakumulować, występuje zjawisko stopniowego rozpuszczania się gazu w solankach złożowych. Prawdopodobnie taka sytuacja występuje w północnej części monokliny przedsudeckiej, a ponadto podobne zjawiska, chociaż w mniejszej skali, zachodzą w części południowej, czyli na obszarze niecki zielonogórskiej [14, 21]. Monoklina przedsudecka po północnej stronie wału wolsztyńskiego tworzy w podcechsztyńskim podłożu rozległy, speneplenizowany, a zarazem mocno pochylony ku północy (4÷5%) płaskowyż. Na tle tej jednostajnie obniżającej się powierzchni utworów saksonu o pustynnym reliefie występują jedynie niewielkie struktury (lokalne kulminacje) o eolicznej genezie (głównie wydmy) - ewentualnie bloki uwzględniające budowę tektoniczną podłoża. Względna monotonia ówczesnej rzeźby terenu i brak wyraźnego morfologicznego zróżnicowania powierzchni uniemożliwiły swobodne wydzielenie się gazu i uformowanie większych złóż. Zdecydowanie większa część zasobów gazu ziemnego pozostała poza obecnymi złożami, tj. jako rozpuszczona lub zdyspergowana (tzn. w postaci niemobilnych banieczek) w rozległych poziomach wodonośnych.

Prowadzone przez grupy pomiarowe Przedsiębiorstwa Poszukiwań Nafty i Gazu w Pile pomiary nasycenia wód wgłębnych gazem węglowodorowym pozwoliły na oszacowanie zasobów gazu rozpuszczonego na obszarze północnej części monokliny przedsudeckiej. Zakładając średnie nasycenie wód gazem na poziomie 2,4 Nm³/m³, zasoby gazu w rozpatrywanym obszarze mogą wynosić 120 mld Nm³ [21]. Ponadto z dużym prawdopodobieństwem można założyć, że obszar nasycenia wód wgłębnych gazem, zarówno w północnej, jak i w południowej części monokliny, może rozciągać się na powierzchni co najmniej 10 tys. km², a jednocześnie wzrasta również miąższość osadów saksonu, co pociąga za sobą zwiększone ilości rozpuszczonego gazu.

Nasycenie gazem jest zgodne z danymi dotyczącymi innych rejonów geologicznych, przy uwzględnieniu głębokości występowania wód i ich mineralizacji. Pomiary i badania geologiczne pozwoliły na dokonanie podobnych obliczeń m.in. w USA (opisywane wcześniej) oraz dla obszaru gazowych złóż zachodniej Syberii [1, 11]. Wyliczono, że objętość gazu rozpuszczona w ogromnych poziomach wodonośnych jury i kredy pozostaje na poziomie

tysięcy miliardów Nm³, a gazy te w miarę eksploatacji i spadku ciśnienia zlokalizowanych tam złóż mogą wydzielać się z solanki i migrować do wyżejległych kulminacji/pułapek, uzupełniając zasoby gazu istniejących złóż. Taka sama sytuacja może również występować w przypadku złóż gazu zlokalizowanych na monoklinie przedsudeckiej – a zwłaszcza przy włączeniu zatłaczania CO_2 do nasyconych gazem warstw solankowych w procesach sekwestracji. Zasilanie istniejących złóż gazu gazem rozpuszczonym i/lub zdyspergowanym w rozległych poziomach wodonośnych może mieć istotne znaczenie dla wydłużenia żywotności złóż/kopalń.

W wyżej prezentowanych tzw. pozabilansowych zasobach nie uwzględniono jednak gazu zdyspergowanego w wodzie, którego ilość, zwłaszcza w pobliżu złóż gazu, może być nawet większa niż ilość gazu rozpuszczonego w wodzie.

Gurari wraz ze swoim zespołem [14] badał procesy wzajemnego wpływu gazów ziemnych Niżu Polskiego rozpuszczonych w wodach złożowych i gazów pozostających w formie wolnej fazy gazowej – najczęściej zakumulowanych w strukturalnych pułapkach w postaci złóż. Wymienia on trzy główne typy migracji gazu decydujące o tworzeniu się złóż, tj.: dyfuzję, migrację gazów rozpuszczonych w wodach i migrację "strumieniową", tzn. taką, w której gaz przemieszcza się w postaci wolnej fazy lotnej. Sam proces dyfuzji w osadach czerwonego spągowca obszaru monokliny przedsudeckiej ma niewielki wpływ na skład gazu. W wyniku długotrwałego wzajemnego kontaktu wody i gazu skład gazu rozpuszczonego w solance ulega zmianie, zbliżając się na granicy rozdziału faz do składu gazu wolnego, z uwzględnieniem różnej rozpuszczalności poszczególnych składników mieszaniny. Za pomocą gazowo-geochemicznych wskaźników określono główne drogi migracji gazów węglowodorowych przez głębokie poziomy wodonośne obszaru monokliny przedsudeckiej [14]. Analizując koncentracje poszczególnych składników badanych gazów (definiując i porównując tzw. współczynniki zmienności), wysunięto wówczas wnioski, że na omawianym obszarze monokliny można wyróżnić dwa zgoła odmienne rejony. W strefie na północ od wału wolsztyńskiego stwierdza się bliskie pokrewieństwo gazów w odkrytych złożach tego rejonu z gazami rozpuszczonymi w wodach podścielających, zatem złoża te przypuszczalnie utworzyły się głównie w wyniku wydzielenia się gazów rozpuszczonych w wodach złożowych.

W strefie na południe od wału wolsztyńskiego warunki formowania się złóż są zdecydowanie inne. Obszary bliskiego pokrewieństwa składu gazu nasycającego poziomy wodonośne i gazu w złożach są wąskie, wydłużone w kierunku południkowym lub okalają pojedyncze złoża gazu w formie aureoli. Przemieszczanie się gazu i tworzenie się złóż jest tutaj wynikiem migracji gazu w fazie lotnej, przebiegającej w strefie wyraźnie niedosyconych węglowodorami gazowymi wód złożowych. Zgodność głównych kierunków migracji ze współczesnym planem strukturalnym oraz wyrazistość tych dróg świadczą o wzroście intensywności migracji po alpejskiej przebudowie tego obszaru. Metodyka proponowana przez Gurariego pozwala przewidzieć skład gazu w pułapce leżącej na "głównej drodze migracji", przy znajomości danych o składzie chemicznym gazu rozpuszczonego w wodzie złożowej.

Bardzo słabo lub w ogóle nie zostały przebadane wody wgłębne na zawartość gazu rozpuszczonego w innych regionach Polski [16].

1.4. Konkluzje

Na podstawie przedstawionego studium dotychczas przeprowadzonych badań i rodzaju stosowanych technologii pozyskiwania gazu ziemnego z głębokich poziomów wodonośnych można zauważyć, co następuje:

- W dotychczas prezentowanych technologiach nie zaproponowano wykorzystania sekwestracji CO₂ jako metody pozwalającej na wypieranie rozpuszczonych w wodach węglowodorów (głównie metanu). Jedynym procesem związanym z CO₂ jest propozycja redukcji CO₂ zawartego w wydobywanym gazie poprzez jego absorpcję w wyżejległych poziomach wodonośnych, co tylko pośrednio nawiązuje do problematyki sekwestracji.
- Powszechnie proponowane metody pozyskania gazów rozpuszczonych w głębokich poziomach wodonośnych bazują na ich fizycznej desorpcji wymuszonej zmianą w złożu warunków PVT (ciśnienie, objętość, temperatura) poprzez wywołanie w strefie przyodwiertowej depresji o mniejszym lub większym zasięgu. W warunkach geologicznych Niżu Polskiego, ze względu na efekt Joule'a–Thomsona, w strefie przyodwiertowej może dochodzić do zmiany temperatury przepływającego gazu w zakresie kilku stopni Celsjusza [60, 61]. Przedstawione rozwiązania różnią się w zasadzie jedynie konstrukcją stosowanych odwiertów, rodzajem wyposażenia wgłębnego czy napowierzchniowego oraz sposobem pozbycia się odgazowanej solanki.

2. Charakterystyka geologiczno-złożowa megastruktury niecki poznańskiej – potencjalnego obiektu sekwestracyjnego

2.1. Zarys budowy geologicznej niecki poznańskiej na tle geologii basenu permskiego

Struktura niecki poznańskiej (zwanej też zapadliskiem poznańskim lub wielkopolskim [23]) uformowała się w osadach czerwonego spągowca europejskiego basenu permskiego. Polski basen czerwonego spągowca jest wschodnią częścią ogromnego permskiego basenu rozciągającego się w Europie od Morza Północnego poprzez Holandię i Niemcy aż do Polski (rys. 2.1).

Basen permski uformował się w końcowym etapie waryscyjskich ruchów górotwórczych na bazie geosynkliny środkowoeuropejskiej, która ulegała stopniowym ruchom pogrążającym, wypełniając się osadami od kambru po sylur [82]. Na skutek działania fazy ardeńskiej orogenezy kaledońskiej, w górnym sylurze, geosynklinalne osady zostały wydźwignięte i pofałdowane. W dewonie nastąpił kolejny etap rozwoju geosynkliny środkowoeuropejskiej, a jego osady leżą niezgodnie na kompleksie kaledońskim. Przypuszcza się, iż osady karbonu dolnego stanowią ciągłość sedymentacyjną z osadami górnego dewonu. Geosynklina środkowoeuropejska w czasie dolnego karbonu była przesunięta ku południowi w porównaniu do zasięgu geosynkliny kaledońskiej. Osady karbońskie w synklinorium pomorskim leżące na sfałdowanym kompleksie kaledońskim nie wykazują,



Rys. 2.1. Paleogeografia czerwonego spągowca północnej Europy [83, 31]

oprócz mniejszych miąższości, tak dużego zaangażowania tektonicznego, jakie odnotowano w osadach karbonu dolnego w rejonie Poznania [12, 62]. Po karbonie dolnym (namur) nastąpiło wypiętrzenie i sfałdowanie osadów dewońskich i karbońskich w sudeckiej fazie orogenezy waryscyjskiej, a ukształtowany górotwór poddawany był następnie silnej denudacji w górnym karbonie i dolnym permie.

W polskiej części basenu permskiego pogrążenie podłoża było mniejsze niż w centralnej części basenu (Niemcy, Holandia), gdzie w profilu osadów identyfikowano duże udziały ewaporatów. Miąższości oraz wykształcenia facjalne wskazują, że w polskiej części basenu jedynie w obszarze jego największej subsydencji, tj. w strefie bruzdy duńsko-polskiej, pogrążenie było na tyle duże, że nagromadziły się tam osady środowiska playi [82]. Dane pozyskiwane z badań sejsmicznych i głębokich otworów wiertniczych pozwalają scharakteryzować powierzchnię morfologiczną jako mocno pofałdowaną – z dużymi deniwelacjami rzeźby terenu. Studia waryscydów (tj. gór orogenezy waryscyjskiej/hercyńskiej) na obszarze Wielkopolski wykazały, że powstało wówczas kilka grzbietów górskich, które już w czasie orogenezy, a także później – w czasie dolnego permu, poddawane były licznym deformacjom nieciągłym, pogłębiając i zwiększając duże deniwelacje rzeźby ówczesnej powierzchni terenu [12, 64]. Właśnie wał wolsztyński, o długości ok. 200 km i szerokości 30–50 km, rozciągający się od rejonu Ostrowa Wielkopolskiego przez rejon Wolsztyna ku zachodnim granicom Polski, był jednym z takich grzbietów górskich. Powstały wówczas również inne wypiętrzone strefy tektoniczne położone niemal równolegle do wału wolsztyńskiego. Wyniesienia te zostały jednak całkowicie pogrzebane osadami czerwonego spągowca, gdyż były niedostatecznie wypiętrzone (niższe od wału wolsztyńskiego). Ich istnienie ma zasadnicze znaczenie dla identyfikacji środowisk sedymentacji, poznania tektoniki, a w szczególności – wytypowania rejonów o określonych typach pułapek złożowych.

Utwory czerwonego spągowca odegrały główną rolę w dystrybucji i akumulacji zasobów ropy i gazu, nie mając jednak charakteru skał macierzystych. W dolnym permie na środowisko depozycji istotny wpływ wywarły: suchy i gorący klimat pustynny, sedymentacja w warunkach lądowych, duże deniwelacje rzeźby terenu (wynikające z orogenezy waryscyjskiej) oraz – równocześnie działające – syngenetyczne ruchy tensyjne rozciągające basen, a tym samym ułatwiające wypływ lawy na powierzchnię. Powolne ruchy epejrogeniczne nakładały się na lokalne ruchy tensyjno-przesuwcze, obniżając obszar basenu o ponad 1000 m. W rezultacie w górnym permie (cechsztynie) nastąpiło wkroczenie morza.

Ze względu na środowisko depozycji osadów w dolnym permie wydzielono [82]:

 utwory aluwialno-fluwialne – głównie w strefach brzeżnych basenu i najniżej położonych partiach profilu;

- utwory eoliczne przeważające w centralnych częściach niecki zielonogórskiej i poznańskiej, w stropie oraz w bruździe duńskopolskiej w spągu profilu utworów czerwonego spągowca;
- osady playi zalegające w najbardziej pogrążonej części basenu w obrębie dzisiejszych synklinoriów szczecińskiego i mogileńskiego (rys. 2.2).



Rys. 2.2. Lokalizacja megastruktury wodonośnej niecki poznańskiej (linia zielona) na tle mapy paleogeograficznej schyłku górnego czerwonego spągowca (zmodyfikowane za Wolnowskim [82])

Ze względu na zróżnicowanie nachylenia stropu czerwonego spągowca nieckę poznańską podzielono na dwa opisane poniżej obszary.

- Zachodnia część sięga od strefy Lwówek–Nowy Tomyśl do Poznania. Jej szerokość wynosi około 40–50 km, a rozciągłość kształtuje się na poziomie około 35 km. Utwory aluwialnofluwialne stanowią dolną część profilu osadów czerwonego spągowca, natomiast wyżej zalegają głównie osady eoliczne. Od północy niecka poznańska ograniczona jest wałem/garbem Rokietnica–Siekierki, a za nim następuje wzrost udziału utworów środowiska playi. Mniejsze nachylenie stropu czerwonego spągowca przyczyniło się do zachowania zakumulowanego gazu w kilku ciągach obiektów strukturalnych. Prowadzone na przestrzeni kilkudziesięciu lat poszukiwania ropy i gazu zaowocowały w tym obszarze basenu permskiego odkryciem szeregu złóż gazu ziemnego – w tym takich jak: Paproć–Cicha Góra, Ujazd, Grodzisk.
- Wschodnia część niecki poznańskiej zalega na obszarze od Poznania do rejonu Pleszewa (ok. 80 km długości i 35 km szerokości). Obszar ten cechuje się znacznie większym nachyleniem stropu czerwonego spągowca. Pułapki tam stwierdzone charakteryzują się zamknięciami tektonicznolitologicznymi [82]. Typowe dla tego obszaru są rowy tektoniczne, zlokalizowane zazwyczaj nad paleopodniesieniami w stropie czerwonego spągowca. Cechują się one anomaliami miąższości osadów cechsztyńskich i mezozoicznych, co oddziałuje na model prędkości i w rezultacie pogarsza dokładność odwzorowania głębokości horyzontów perspektywicznych.

Na rysunku 2.3 zilustrowano uproszczony przekrój geologiczny zachodniej Polski, na którym wskazano strukturę osadów czerwonego spągowca niecki poznańskiej.

Obszar niecki poznańskiej, początkowo wypiętrzony i poddany erozji, uległ (w wyniku ruchów pionowych związanych z fazą saalską) szybkiemu pogrążeniu, a następnie, w klimacie głównie pustynnym, wypełniony został klastycznymi osadami saksonu z przeważającym udziałem zlepieńców w strefach brzeżnych [23]. Produktem wyjściowym do powstania saksońskich osadów klastycznych był materiał wulkaniczny i wypiętrzone skały orogenu kaledońskiego i waryscyjskiego, poddane intensywnym procesom denudacji.



Rys. 2.3. Przekrój geologiczny SW-NE zachodniej Polski – strzałką zaznaczono strukturę osadów czerwonego spągowca niecki poznańskiej [43]

W okresie saksonu głównymi strefami alimentacyjnymi dostarczającymi materiał okruchowy, m.in. do zapadliska/niecki poznańskiej (basenów drugiego rzędu [23]), były obszary wówczas wyżej położone, czyli:

- płaskowyż wschodnioeuropejskiej platformy prekambryjskiej, wraz z wypiętrzeniami orogenu kaledońskiego;
- obszar obecnych Gór Świętokrzyskich z ich wschodnim i południowym obrzeżeniem;

• wypiętrzenia wewnątrz basenu, tj.: wał wolsztyński, wypiętrzenie Myśliborza – Rokietnicy i najwyższe utwory dzisiejszego bloku przedsudeckiego.

Akumulacja osadów klastycznych w saksonie odbywała się w bardzo zróżnicowanym morfologicznie środowisku, przy złożonych procesach erozji, transportu i akumulacji oraz przy udziale ruchów obniżających, które szczególnie wyraźnie zaznaczyły się w zapadlisku poznańskim. Z tego powodu zachodziły istotne różnice w facjach i miąższości osadów [54]. Obok wypiętrzonych stref tworzyły się miąższe utwory klastyczne (zlepieńce i piaskowce), znoszone przez okresowo płynące rzeki [10, 54]. W wyniku tego zjawiska powstawały strefy stożków napływowych, czego przykładem jest rejon Kaleje-Klęka, Ujazd [25]. Dalej w głębi basenów powstawały równiny fluwialne, kształtowane przez okresowo lub stale płynące rzeki. W centralnych lokalizacjach basenu, odznaczających się największym obniżeniem terenu, mogły istnieć stałe lub okresowe jeziorzyska, w których transportowany rzekami materiał okruchowy odkładał się w seriach fluwialno-deltowych i zastoiskowych. Następnie, po wypełnieniu lokalnych niecek i basenów, sedymentacja osadów saksonu poszerzała swój zasięg przy stale zwiększającym się obszarze alimentacyjnym. Ponadto przypuszcza się, że w trakcie postępującej erozji i sedymentacji osadów saksonu, na skutek kaptaży rzecznych, mogło dojść do połączenia mniejszych basenów sedymentacyjnych (szczególnie poznańskiego z pomorskim).

Sedymentacja osadów saksonu nie jest jednorodna. Na przykład w obszarze zapadliska pomorskiego dominują szeroko rozprzestrzenione utwory drobnoklastyczne w facji piaszczysto-mułowcowo-ilastej powstałej w środowisku wodnym (sabkha). Osady saksonu niecki poznańskiej reprezentują odmienny typ. Szczególnie w południowej, brzeżnej części, na skłonie wału wolsztyńskiego procesy sedymentacyjne odbywały się dużo gwałtowniej. Odnotowano tu mocno rozbudowaną strefę gradientu tektonicznego, której amplituda w rejonie Kaleje–Klęka może sięgać 1000 m [23].

Strefowo występują tu poziomy zlepieńców o miąższościach przekraczających 100 m. Środkową część niecki wypełniają serie osadów piaskowcowych powstałych w warunkach fluwialnych (deltowych). W otworze Kórnik-1 odnotowano największą miąższość osadów saksonu w Polsce, tj. 1094 m. W latach 70. XX wieku skutkiem tego odkrycia było skierowanie prac poszukiwawczych za węglowodorami na omawiany obszar. Rejon niecki poznańskiej spełniał również rolę "tranzytową", odprowadzając okresowymi rzekami nadmiar klastycznego materiału na północ, tj. do niecki pomorskiej. Należy przypuszczać, że w końcowej fazie sedymentacji, przed transgresją cechsztyńską, w konsekwencji ruchów obniżających część materiału klastycznego z niecki poznańskiej odprowadzana była w kierunku zachodnim poprzez powstały w wyniku kaptażu przełam na linii Grodzisk–Staropole. Osady saksonu w niecce zielonogórskiej prezentują podobny typ facjalny do permskich osadów obszaru niecki poznańskiej, lecz ich miąższość jest zdecydowanie mniejsza. W części wschodniej osiąga ok. 500 m, natomiast w zachodniej przekracza 700 m. Przeważnie są to osady fluwialne, stwierdzono także serie typu sabkha oraz zlepieńce związane z rozłamami tektonicznymi [23].

Przy opisie osadów saksonu należy podkreślić istotny wpływ czynników eolicznych, które w warunkach klimatu pustynnego odgrywały bardzo ważną rolę w redepozycji osadów fluwialnych i współtworzeniu krajobrazu. Generalnie przyjmuje się dominujący kierunek wiatrów pasatowych z północnego wschodu [27], co ma ogromne znaczenie dla określenia rejonów, gdzie potencjalnie mogły powstawać pola wydmowe. W rejonie niecki poznańskiej nawiercono międzywarstwowe poziomy pochodzenia wydmowego oraz utwory wydmowe kończące cykl sedymentacji osadów saksonu (otwory: Buk, Kaleje, Klęka, Stęszew). Jest to ważne z uwagi na występujące tam lepsze własności zbiornikowe, co ma bezpośredni wpływ na możliwość akumulacji węglowodorów.

Można przypuszczać, że pierwotny zasięg osadów saksonu był większy od teraźniejszego, ale na skutek erozji przedcechsztyńskiej i niszczącej działalności falowania podczas transgresji osady te zostały całkowicie zerodowane. Ujawnia się to głównie w południowej, brzeżnej części niecki poznańskiej i we wschodniej części niecki zielonogórskiej w postaci lokalnie występujących, niewielkiej miąższości, osadów jasnych piaskowców. W obrębie wyniesienia Rokietnicy zaobserwowano jednoczesne rozmycie osadów saksonu oraz erozję odsłoniętego masywu zbudowanego z utworów dolnokarbońskich. W brzegowych obszarach basenu dolnopermskiego transgresja cechsztyńska zaznaczyła się strefowo występującymi poziomami zlepieńców o nieznacznej miąższości.

Pierwszym złożem gazu ziemnego odkrytym na Niżu Polskim (1964 rok) było złoże Bogdaj–Uciechów [24], występujące w utworach wapienia cechsztyńskiego i saksonu. Jest ono zlokalizowane na południowo-wschodnim skłonie wału wolsztyńskiego, gdzie nagromadził się gaz migrujący od strony północno-wschodniej, z centrum basenu permskiego, ku strefom peryferycznym. Pułapkami dla gazu stały się formy strukturalne związane z ukształtowaniem podpermskiego podłoża, występujące przy sprzyjających warunkach zbiornikowych piaskowców saksonu i węglanowych serii cechsztynu.

Migracja węglowodorów odbywała się prawdopodobnie poprzez porowate utwory saksonu wypełniające łożyska rzek płynących od bloku przedsudeckiego ku północy i poprzez obniżenia w wale wolsztyńskim, wypełnione porowatymi utworami saksonu lub wapieni i dolomitów cechsztynu [23]. Po północno-wschodniej stronie wału wolsztyńskiego, w obszarze niecki poznańskiej, w latach 1974–1977 odkryto nowy rejon występowania złóż gazu ziemnego w piaszczystych utworach saksonu, a także częściowo w białym spągowcu (Grodzisk, Ujazd). Następnie zidentyfikowano i udostępniono szereg złóż typu strukturalnego i litologicznego, tj. Klęka, Grodzisk Wielkopolski, Ujazd, Porażyn, Buk – później kolejne. W okolicach Rokietnicy, na północny zachód od Poznania, stwierdzono niedużą akumulację gazu oraz solankę bardzo silnie nasyconą gazem. Należy założyć, że w centralnej części niecki poznańskiej możliwość wypełnienia gazem ziemnym wiąże się potencjalnie z każdym zamkniętym podniesieniem, jednakże lokalne struktury sejsmiczne, w których odkryto dotychczas złoża, cechują się generalnie niewielką wysokością, tj. do 40 m, a mała amplituda struktur bardzo utrudnia ich wykrycie.

2.2. Skały macierzyste węglowodorów zakumulowanych w osadach czerwonego spągowca basenu polskiego

W piaszczystych osadach czerwonego spągowca na obszarze Niżu Polskiego zakumulowane są znaczne ilości gazu ziemnego, jednakże utwory te spełniają jedynie rolę skały zbiornikowej, w której obrębie na przestrzeni czasu geologicznego uformowały się różnego typu pułapki złożowe – głównie strukturalne. To materia organiczna, występująca najczęściej w formie rozproszonej w osadach stanowiących podłoże czerwonego spągowca, stanowi główne źródło węglowodorów. Za utwory macierzyste dla ropy i gazu omawianego obszaru uważane są ilasto-mułowcowe osady dewonu i węglanowe serie karbonu bądź węglanowe i ilasto-węglanowe osady dewonu [46].

W geochemii naftowej do oceny jakości skał macierzystych i określenia ich dojrzałości do generowania węglowodorów wykorzystuje się wiele technik analitycznych, z czego podstawowymi tego typu badaniami są: piroliza metodą Rock-Eval (określenie zawartości, rodzaju i stopnia dojrzałości materii organicznej) i mikroskopia optyczna (oznaczenie typu i stopnia przeobrażenia substancji organicznej). W biurach i pracowniach geologicznych przygotowywane są mapy dojrzałości materii organicznej, przydatne m.in. do określania obszarów perspektywicznych dla występowania złóż węglowodorów. Podczas analizy basenu prowadzonej pod kątem wyznaczenia optymalnych stref dla prospekcji naftowej bardzo istotne jest odtworzenie warunków temperaturowych, jakim poddane były osady potencjalnie macierzyste w całej historii ich geologicznego rozwoju. Czynnikiem, który wywiera największy wpływ na przemiany obecnej w osadach substancji organicznej w węglowodory, jest temperatura. Odtworzenie historii pogrążenia potencjalnie macierzystych utworów, realizowane w różnych obszarach polskiej części basenu czerwonego spągowca, pozwala na określenie momentu wejścia tych osadów w poszczególne fazy generowania węglowodorów ciekłych bądź gazowych. Na podstawie licznych analiz stwierdzono [46], iż na przeważającym obszarze Niżu Polskiego osady potencjalnie macierzyste występujące w podłożu czerwonego spągowca znajdują się na wystarczająco wysokim poziomie dojrzałości termicznej do generowania węglowodorów. Ich miąższość jest znacznie zróżnicowana – od kilkudziesięciu metrów w niektórych otworach wiertniczych zlokalizowanych w brzeżnych partiach basenu do ponad 500 m w jego części centralnej.

Dla wyjaśnienia genezy gazu ziemnego zgromadzonego w osadach czerwonego spągowca i karbonu prowadzono rozliczne badania jego składu cząsteczkowego i izotopowego [28]. Sporządzono korelację genetyczną gazu ziemnego ze skałą macierzystą występującą w profilu utworów młodopaleozoicznych. W celu scharakteryzowania substancji organicznej skał potencjalnie macierzystych pobrano próbki z utworów karbonu górnego i dolnego oraz dewonu górnego z profili wybranych odwiertów, a następnie poddano je analizie geochemicznej, w której określono ilość, typ i stopnień przeobrażenia substancji organicznej zdeponowanej w badanych utworach. Stwierdzono [28], że zawartość substancji organicznej w utworach karbonu górnego waha się od 0 do 7,05% wag. (średnia 0,79%), w utworach karbonu dolnego od 0 do 5,47% wag. (średnia 0,62%), a w materiale skalnym pochodzącym z osadów górnego dewonu zawiera się w granicach od 0 do 1,17% wag. (średnia 0,12%). Stopień przeobrażenia kerogenu typu III, przeważającego w utworach górnego karbonu, jest zróżnicowany od etapu mikrobialnego do końcowej fazy niskotemperaturowego etapu procesów termogenicznych. Kerogen mieszany (II i III) występuje natomiast w utworach dolnego karbonu oraz górnego dewonu - znajduje się on na niskotemperaturowym etapie procesów termogenicznych. Zaobserwowano, że substancja organiczna utworów górnodewońskich charakteryzuje się najsłabszymi parametrami macierzystości.

Analizowane gazy ziemne posiadają zbliżone wartości wskaźników geochemicznych i stosunków izotopowych, za wyjątkiem składu trwałych izotopów węgla w etanie i propanie. Rezultaty oznaczeń składu cząsteczkowego i izotopowego gazów potwierdzają ich termogeniczne pochodzenie. Główny składnik badanych gazów – metan został prawdopodobnie wytworzony z kerogenu w trakcie etapu wysokotemperaturowego, natomiast wyższe węglowodory gazowe mogły być wygenerowane pod koniec niskotemperaturowego etapu procesów termogenicznych.

Inwersja izotopowa odnotowana w układzie metan-etan-propan analizowanych gazów może również oznaczać, że wszystkie badane węglowodory gazowe wytworzyły się

z tej samej wyjściowej materii humusowej, ale co najmniej na dwóch etapach przeobrażenia. Jak podaje Kotarba [28], pierwsza porcja gazu mogła powstać na etapie procesów niskotemperaturowych i była wzbogacona w cięższe frakcje gazowe, natomiast druga porcja, składająca się wyłącznie z metanu, wygenerowana została na etapie procesów wysokotemperaturowych. Gaz metanowy, migrując grawitacyjnie, zakumulował się w pułapkach wcześniej wypełnionych cięższymi frakcjami węglowodorowymi. Ciągle jednak nie można wykluczyć, że mamy do czynienia z procesem mieszania dwóch niezależnych składowych genetycznych. Gaz wzbogacony w wyższe węglowodory, który jest obecny w utworach dolnokarbońskich i dewońskich, mieszał się z metanem wytworzonym z humusowej substancji organicznej, zawartej w utworach górnokarbońskich. Ostateczne wyjaśnienie tego procesu wymaga dalszych badań geochemicznych skał macierzystych karbonu i dewonu.

2.3. Ogólna charakterystyka złóż węglowodorów w osadach czerwonego spągowca basenu polskiego

Na terenie Polski w osadach czerwonego spągowca odkryto kilkadziesiąt złóż gazu ziemnego. Złoża te, zlokalizowane w przystropowych partiach piaszczystych osadów czerwonego spągowca, uszczelnione są ewaporatami cechsztyńskimi. Ich występowanie koncentruje się w dwóch rejonach, tj. poznańskim (położonym na północ od wału wolsztyńskiego) i dolnośląskim (znajdującym się po południowej stronie wału wolsztyńskiego, a na północ od Wrocławia). W zdecydowanej większości pułapki złożowe mają charakter strukturalny [22].

Od początku prowadzenia prac wiertniczych w utworach czerwonego spągowca na obszarze Niżu Polskiego wykonywano badania parametrów fizycznych, właściwości fazowych (PVT) oraz szczegółowe analizy składu występujących tam gazów ziemnych. Duże znaczenie ze względów ekologicznych i bezpieczeństwa pracy ma oznaczenie obecnych w gazie składników toksycznych, głównie siarkowodoru, a także tlenku i ditlenku węgla oraz rtęci.

Głównymi składnikami, na których opiera się klasyfikacja jakościowa gazów ziemnych w czerwonym spągowcu, są metan i azot. Do gazów metanowych zalicza się gazy zawierające metan w ilości powyżej 75% obj., w gazach metanowo-azotowych metan stanowi 75÷50%, a w azotowo-metanowych 50÷25%. W gazach azotowych dominuje azot, a koncentracja metanu nie przekracza 25%. W składzie objętościowym gazu ziemnego rejonu niecki poznańskiej węglowodory zajmują przeszło 75% (przeważnie 80÷92%), a azot nie przekracza 25%. W rejonie dolnośląskim zawartość węglowodorów waha się w granicach 50%, a resztę stanowi głównie azot. Na Pomorzu Zachodnim (północna część polskiego basenu czerwonego spągowca) zawartość metanu w gazie spada poniżej 25%, a ilość azotu może przekraczać 75%.

W sąsiadującym z pomorską częścią basenu polskiego basenie północnoniemieckim w składzie gazu ziemnego stężenie azotu osiąga przeszło 90% obj. Tak duża koncentracja wyjaśniana jest poprzez oddziaływanie bardzo wysokich temperatur na materię organiczną, gdyż azot pochodzący z materii organicznej tworzy się w temperaturze wyższej niż metan – dlatego uważa się, że gazy ziemne o wysokiej zawartości azotu powstają w końcowej fazie generacji węglowodorów.

Koncentracja azotu w gazie ziemnym w południowej części polskiego basenu czerwonego spągowca zwiększa się ku brzegom basenu, ale zawartość helu wyraźnie przywiązana jest do jednego obszaru. W rejonie Odolanowa odnotowuje się bardzo wysoką koncentrację helu (osiągającą 0,4÷0,5% obj.) nie tylko w pojedynczych otworach, ale również w całych złożach gazu ziemnego. Jest to jedno z nielicznych miejsc na świecie, w których w instalacji odazotowania gazu ziemnego z jednoczesnym odzyskiem helu i jego skraplaniem uzyskuje się przemysłowe ilości helu. Mamy tutaj do czynienia nie tylko ze stosunkowo wysoką koncentracją helu w gazie, ale także z jego znacznym objętościowo nagromadzeniem. Miejsce wysokiej koncentracji helu pokrywa się z obszarem najwyższego strumienia cieplnego, notowanego w późnym permie, triasie i jurze, w całym polskim basenie czerwonego spągowca [26]. Ponieważ hel (zwłaszcza w tak ogromnych ilościach) może pochodzić tylko z płaszcza lub dolnej części skorupy ziemskiej, tam też należy doszukiwać się faktów potwierdzających teorię wysokotemperaturowego pochodzenia azotu. Z mapy strukturalnej powierzchni Moho w Polsce wynika, że na obszarze, gdzie notuje się obecnie największą ilość helu oraz gdzie w przeszłości permsko-mezozoicznej istniał obszar charakteryzujący się wysokim strumieniem cieplnym, skorupa jest ścieniona do wartości mniejszej niż 30 kilometrów.

Badania koncentracji rtęci w permsko-karbońskich gazach Niżu Polskiego pozwalają na wyodrębnienie trzech stref [33]:

- złoża niecki poznańskiej i północnego skłonu wału wolsztyńskiego o bardzo wysokiej zawartości rtęci, tj. 0,2÷2,0 mg Hg/Nm³;
- złoża zapadliska pomorskiego o zawartości rtęci 0,04÷0,1 mg Hg/Nm³;
- złoża południowej monokliny przedsudeckiej o stosunkowo niskiej zawartości rtęci, tj.: 0,005÷0,020 mg Hg/Nm³.

22
4
4
(ej
ŝki
цí,
SIL S
02
ip
ck
nie
ī
ar
ZS
ob
ch
la
sac
Ő
ich
ski
m
er
۲ b
ĥ
yc
an
MC
ize
cal
10
ZI
IZU
ã
óż
zł
çh
ny.
ora
yt
M
Ē
ne
raı
Pai
1.]
i
ela
ıbe
Ľ

_

Lp.	Nazwa złoża	Miąższość lub wysokość złoża [m]	Porowatość [%]	Przepuszczal- ność [mD]	Powierzchnia złoża [km²]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Temperatura złożowa [°C]	Poziom wody podścielającej [m]
1	Bukowiec	22,23	11,7	47,35	6,62	30,87	102	-2729
2	Ujazd	23,20	11,1	2,51–116,92	11,56	29,65	102	-2628
3	Grodzisk	11,70	11,5	46,40	6,25	30,70	56	-2709
4	Paproć-Cicha Góra	16,44	8,6	11,19	10,87	29,67	86	-2630
5	Sątopy	4,00	11,20	114,20	2,26	31,44	101	-2758
9	Kopanki W	22,0	14,1	386,40	1,60	30,98	67	-2722
7	Porażyn	16,0	12,51	78,40	2,30	31,15	96	-2741
8	Łagwy	13,5	8,74	17,73	1,01	31,95	107	-2858
6	Szewce E	16,0	11,60	64,89	0,56	31,72	101	-2833
10	Piekary	4,0	16,00	18,80	1,16	32,14	96	-2861
11	Strzępiń	4,5	11,10	0,84–1,14	0,39	31,24	100	-2764
12	Niemierzyce	10,5	10,70	12,30	1,04	31,33	95	-2776
13	Strykowo	7,5	14,6	10,20	2,44	32,27	88	-2846
14	Stęszew	40,0	16,60	80,20	0,82	32,39	97	-2872
15	Borowo	21,5	13,86	58,80	0,92	31,18	95	-2749

Zwiększone koncentracje helu, a także rtęci mogą być świadectwem wgłębnych procesów nieorganicznych i degazacji płaszcza Ziemi [59]. Również część azotu, prócz tej związanej i mającej swe źródło w materii organicznej, może pochodzić z tego typu procesów biogenicznych zachodzących w płaszczu Ziemi. Na formowanie się współczesnego składu gazów ziemnych występujących w osadach czerwonego spągowca, w tym w rejonie niecki poznańskiej, wpłynęło szereg czynników, takich jak: typ macierzystej substancji organicz-nej i stopień jej przeobrażenia, ewentualna wieloetapowość procesów generacyjnych oraz procesy migracji i mieszania się składników pochodzących z różnych źródeł [47].

2.4. Struktura wodonośna niecki poznańskiej jako ogromny rezerwuar rozpuszczonego gazu ziemnego oraz potencjalny obiekt sekwestracyjny

Permskie osady czerwonego spągowca obszaru niecki poznańskiej w dużej mierze wypełnione zostały solankami złożowymi. Współobecne w systemie złożowym gazy węglowodorowe (w mieszaninie z azotem) pozostają w równowadze termodynamicznej z podścielającymi je wodami, w warunkach ciśnienia i temperatury panujących w formacji zbiornikowej, dzięki czemu ogromne ilości gazu zostały rozpuszczone w solance. Na skutek grawitacyjnej separacji i migracji płynów wypełniających pory skały zbiornikowej doszło do akumulacji (wolnego/ nierozpuszczonego w wodzie) gazu w pułapkach zlokalizowanych w przystropowych lokalizacjach osadów saksońskich. Są to obecnie, w większości, wyeksploatowane złoża gazu ziemnego. Główną warstwę gazonośną struktury stanowią utwory czerwonego spągowca, reprezentowane przez osady saksonu i autunu. Skała zbiornikowa generalnie składa się z piaskowców drobno- i średnioziarnistych z domieszką materiału grubszego – ich spoiwo stanowi przeważnie materia węglanowa i krzemionkowa. Od rodzaju spoiwa zależy w znacznym stopniu przepuszczalność i porowatość kolektora, a istotne zróżnicowanie rodzaju spoiwa skutkuje dużymi zmianami własności zbiornikowych skał [53].

Charakteryzując omawiany układ, można stwierdzić, że jest to obecnie ogromna struktura prawie w całości wypełniona wodą z rozpuszczonym w niej gazem, a jej najwyższe wyniesienia morfologiczne stanowią strefy gazowe w postaci eksploatowanych złóż. Głębokie solankowe poziomy wodonośne zalegające w warstwach permu na obszarze niecki poznańskiej rozciągają się na powierzchni ok. 5000 km² (rys. 2.2). Megaakifer nasycony

jest rodzimym gazem ziemnym, a jego szczelność potwierdzona jest występowaniem wielu akumulacji gazu.

W ponad 50 odwiertach, którymi dowiercono się do warstw wodonośnych niecki w początkowej fazie rozpoznania obszaru, stwierdzono (próbnikami złoża) nasycenie wód złożowych gazem węglowodorowym. Już w latach 70. XX wieku polscy geolodzy, znając ten fakt, zastanawiali się nad znalezieniem możliwości wydobycia ogromnych ilości "uwięzionego" gazu. Dzięki przeprowadzonym wówczas badaniom ustalono, że w 1 m³ solanki rozpuszczone jest średnio ok. 2,4 Nm³ gazu ziemnego (w zależności od mineralizacji, ciśnienia i temperatury złożowej). Wyliczono, że na powierzchni 5000 km² zasoby gazu rozpuszczonego w solankach omawianej struktury mogą dochodzić nawet do 120 mld Nm³ [21]. Do obliczeń przyjęto następujące założenia (wartości uśrednione):

- powierzchnia struktury: ok. 5000 km² (szer. 45 km, dł. 115 km);
- miąższość warstw wodonośnych: 100 m (przeważnie 10÷600 m);
- porowatość: 10%;
- temperatura złożowa: 80°C;
- ciśnienie złożowe: 30 MPa;
- rozpuszczalność gazu w solance: 2,4 Nm³/m³.

Nasycenie solanki gazem jest niejednorodne na przestrzeni całej warstwy wodonośnej, może także maleć wraz z głębokością, więc rzeczywista ilość gazu węglowodorowego rozpuszczonego w solankach może być zredukowana do ok. 100 mld Nm³, co i tak jest porównywalne z wydobywalnymi zasobami gazu ziemnego w Polsce, tj. ok. 140 mld Nm³ [71].

Struktura wodonośna niecki poznańskiej i współistniejących w równowadze złóż gazu może być symbolicznie przyrównana do ogromnego syfonu prawie całkowicie wypełnionego wodą nasyconą gazem. Stosunkowo niewielka przestrzeń w syfonie "nad wodą", a wypełniona sprężonym gazem, symbolizuje złoże gazu ziemnego powstałe w wyniku jego akumulacji w najwyższych, przystropowych obszarach porowatych i przepuszczalnych osadach czerwonego spągowca niecki.

W niedalekim sąsiedztwie niecki i zlokalizowanych na niej złóż węglowodorów znajduje się aglomeracja poznańska, licząca ok. 1 mln mieszkańców [49]. Na tym terenie zlokalizowanych jest wielu emitentów CO₂, w tym największy – Zespół Elektrociepłowni Poznańskich. Odpadowe gazy kwaśne z elektrociepłowni mogłyby być przechwytywane i transportowane na wybrane obszary istniejących, w dużej mierze już wyeksploatowanych, kopalń gazu ziemnego. Sprzyjają temu istniejące korytarze, którymi przebiegają rurociągi transportujące gaz ze złóż w kierunku Poznania. Stwarzają one ułatwienie w projektowaniu rurociągu transportującego CO₂ w rejon podziemnego składowania. Następnie gaz

kwaśny (głównie strumień CO₂) byłby sprężany i zatłaczany bezpośrednio do głębokich solankowych poziomów wodonośnych. Procesowi temu sprzyja duża ilość wykonanych na tym obszarze odwiertów wraz z siecią rurociągów i urządzeń zagospodarowania napowierzchniowego złóż. Bardzo istotną zaletą struktury wodonośnej niecki jest jej szczelność, zweryfikowana na przestrzeni milionów lat dzięki istnieniu wielu złóż gazu ziemnego w jej lokalnych wyniesieniach. Warunek pełnej potwierdzonej szczelności struktury magazynowej jest podstawowy w rozumieniu geologicznej sekwestracji CO₂. Rejon niecki jako potencjalny magazyn sekwestracyjny jest także bardzo korzystny z punktu widzenia ekonomii przedsięwzięcia deponowania tam CO₂. Mianowicie obszar ten został rozwiercony setkami odwiertów, które po części można wykorzystać w projekcie sekwestracji – co umożliwi osiągnięcie oszczędności na wierceniach, które musiałyby być wykonane na nowej, nierozpoznanej strukturze.

Mimo że obszar występowania osadów czerwonego spągowca w Polsce jest znaczny, to w większej części kraju jego parametry jako skały kolektorskiej (porowatość, przepuszczalność, miąższość) są słabo rozpoznane, co wyklucza sprawne zastosowanie tam procesu geologicznego składowania CO₂. Najlepiej rozpoznane utwory czerwonego spągowca znajdują się w zachodniej części Polski, ponieważ usytuowanych jest tam szereg złóż węglowodorów. Dzięki temu znana jest stratygrafia oraz własności warstw, które mogą posłużyć do sekwestracji.

W ciągu ostatnich kilku lat w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym prowadzono badania nad możliwością sekwestracji ditlenku węgla w warstwach wodonośnych wypełniających strukturę niecki poznańskiej. Do dokładniejszych analiz [35] wybrany został fragment niecki zawierający się w granicach: od północy po złoża Sątopy, Szewce, Piekary; od wschodu po złoża Stęszew i Strykowo; od południa i zachodu naturalną granicę stanowi wał wyniesienia wolsztyńskiego (rys. 2.4). Wyżej zdefiniowany obszar obejmuje następujące złoża gazu: Bukowiec, Ujazd, Grodzisk, Paproć–Cicha Góra, Sątopy, Kopanki, Porażyn, Szewce, Piekary, Strzępiń, Niemierzyce, Strykowo, Stęszew.

Wytypowany południowo-zachodni fragment niecki poznańskiej ograniczony jest od zachodu i południa wałem wolsztyńskim. W kierunku północno-wschodnim nasycone wodą utwory czerwonego spągowca zanurzają się do głębokości 5 tys. metrów, co również stanowi swego rodzaju zamknięcie, gdyż zatłaczane gazy mają tendencję do grawitacyjnej migracji ku górze. Całość przykryta jest szczelnie ewaporatami cechsztyńskimi [70]. Wydzielony fragment może więc tworzyć dogodną strukturę dla potrzeb sekwestracji CO₂.

Zgodnie z tezą prezentowanej pracy oczekiwane jest zjawisko polegające na tym, że ditlenek węgla, z racji swej ok. 10-krotnie wyższej rozpuszczalności w solance niż gaz ziemny, będzie desorbował rozpuszczony w wodzie gaz metanowy, który pod pewnymi warunkami

zacznie migrować grawitacyjnie, wpływając do pułapek będących obecnymi złożami gazu, lub w szczególnych przypadkach może uformować nowe złoża. Koncepcję pozyskiwania pozabilansowych zasobów gazu przedstawiono na rysunku 2.5.



Rys. 2.4. Granice obszaru niecki poznańskiej wydzielone dla potrzeb projektu składowania CO₂ [35, 3]

Na kolejnych rysunkach przedstawiono model strukturalno-geologiczny wyżej omawianego fragmentu niecki poznańskiej. Grafiki ilustrują duże zróżnicowanie topografii terenu permskich osadów w prezentowanym rejonie oraz znaczny upad warstw w kierunku północno-wschodnim, co najbardziej widoczne jest na załączonych przekrojach (rys. 2.8–2.10).

Można również zaobserwować duże zróżnicowanie przepuszczalności w wydzielonych warstwach modelu geologicznego oraz doskonałe uszczelnienie (w postaci uskoków i obszarów o zerowej przepuszczalności) w południowym i zachodnim rejonie omawianego obszaru (np. okolice złoża Paproć–Cicha Góra; przekrój "A"). Zagwarantowanie pełnej szczelności warstw zbiornikowych jest szczególnie ważne w kontekście geologicznego składowania CO₂.











Rys. 2.8. Przekrój "A" (W-E) obrazujący zmiany przepuszczalności skały złożowej w wydzielonych warstwach modelu [35, 68]



Rys. 2.9. Przekrój "B" (N-S) obrazujący zmiany przepuszczalności skały złożowej w wydzielonych warstwach modelu [35, 68]



Rys. 2.10. Przekrój "C" (N-S) obrazujący zmiany przepuszczalności skały złożowej w wydzielonych warstwach modelu [35, 68]

3. Określenie właściwości fazowych mieszanin strefy przejściowej powstałych podczas procesu zatłaczania CO₂ do poziomów solankowych nasyconych gazem ziemnym

Badania właściwości fazowych rodzimych gazów węglowodorowych nasycających zasolone poziomy wodonośne, ditlenku węgla oraz kolejnych mieszanin obu gazów niezbędne są do poznania parametrów/charakterystyki wymienionych płynów w złożowych warunkach ciśnienia i temperatury. Wyniki badań PVT umożliwiają zaprojektowanie, przeprowadzenie oraz dokonanie poprawnego bilansu procesu wypierania gazu rodzimego przez zatłaczany CO₂.

3.1. Aparatura badawcza

Badania prowadzono na dwóch rodzajach aparatury PVT do badań właściwości fazowych płynów złożowych. Pierwsza z nich to starszy zestaw rtęciowy firmy Ruska, powszechnie stosowany w laboratoriach PVT, którego istotną część stanowią dwie komory ciśnieniowe (jedna do badań gazu kondensatowego, druga do badań ropy złożowej) umieszczone w sterowanych łaźniach termostatycznych [81]. Komory te połączone są z pompami rtęciowymi układem połączeń ciśnieniowych, dzięki czemu możliwa jest zmiana objętości badanej próbki poprzez zatłaczanie lub odbiór rtęci z komory. Użyta komora ciśnieniowa do badań gazu kondensatowego posiada maksymalną objętość V = 488 cm³. Wbudowane we frontową ściankę komory trzy szklane okienka/wzierniki umożliwiają obserwację próbki podczas prowadzenia badań (rys. 3.1). Pomiaru bieżących objętości próbki dokonuje się za pomocą odczytów na katetometrze, natomiast pomiarów ciśnienia – na włączonych w układ ciśnieniowy precyzyjnych manometrach. Badania można prowadzić w szerokim zakresie temperatur (4–180°C), maksymalne ciśnienie robocze komory wynosi 700 bar. Opisywana komora, tzw. kondensatowa, może pracować zarówno w stanie statycznym, jak i dynamicznym. Poruszanie komorą poprzez przechylanie umożliwia mieszanie faz i skutecznie przyśpiesza osiągnięcie równowagi fazowej w poszczególnych punktach badawczych. Rtęciowy zestaw PVT wykorzystano podczas badań kontaktowych (ang. *constant mass expansion* – test CME) gazu złożowego z odwiertów Ujazd-15 oraz Porażyn-2A.

Badania wykonywane były w następujących temperaturach:

- Ujazd-15 ($T_1 = 22^{\circ}C$, $T_2 = 60^{\circ}C$, $T_3 = T_{zl} = 100^{\circ}C$);
- Porażyn-2A ($T_1 = 21^{\circ}C, T_2 = 60^{\circ}C, T_3 = T_{zl} = 100^{\circ}C$).



Rys. 3.1. Trójokienna komora ciśnieniowa w zestawie do badań PVT [81]
Większość badań przeprowadzono na nowoczesnej, bezrtęciowej aparaturze PVT firmy Chandler Engineering – Model 2370-3000-G PVT System (rys. 3.2 i 3.3). Zestaw ten jest używany w Zakładzie Badania Złóż Ropy i Gazu w INiG – PIB od 2003 r.



Rys. 3.2. Aparatura do badań PVT firmy Chandler Engineering – Model 2370-3000-G PVT System [81]

Zasadniczym elementem bezrtęciowej aparatury PVT są dwie komory ciśnieniowe umieszczone w powietrznej łaźni termostatycznej.

Komora ciśnieniowa przeznaczona do badań gazu kondensatowego (ang. *gas condensate cell*) cechuje się maksymalną objętością 1040 cm³ i zaprojektowana jest z myślą o prowadzeniu badań do ciśnienia ok. 137,9 MPa (tj. 20 000 psia) i temperatury 204°C (400°F).



Rys. 3.3. Panel sterowania z graficznym wglądem w proces osiągania zadanej temperatury [81]



Rys. 3.4. Konstrukcja dolnej części komory kondensatowej [81]

Pomiaru temperatury i ciśnienia dokonuje się jednocześnie poprzez przetwornik, którego czujniki (ciśnienia i temperatury) zintegrowano w odpornej kompaktowej obudowie. Dokładność pomiaru temperatury wynosi $\pm 0.2^{\circ}$ C, a pomiaru ciśnienia ± 0.5 bar.

Dolna część komory ciśnieniowej zbudowana jest z odpornego na wysokie temperatury i ciśnienia szkła kwarcowego pełniącego rolę wziernika (rys. 3.4). Konstrukcja taka umożliwia obserwację procesów kondensacji/odparowania, wizualną detekcję punktu rosy oraz pozwala na precyzyjny pomiar objętości fazy gazowej i ciekłej.

Komora ciśnieniowa posadowiona jest na stałe w łaźni termostatycznej (rys. 3.5) i niemożliwe jest jej poruszanie w celu mieszania i tym samym przyśpieszenia osiągnięcia stabilizacji badanej próbki. W związku z powyższym komora kondensatowa wyposażona jest w dwa systemy mieszające: magnetyczny i akustyczny.

Efektywne mieszanie próbki przyśpiesza osiągnięcie stabilizacji i pozwala na skrócenie czasu badań.



Rys. 3.5. Komora ropna (z lewej) i kondensatowa (z prawej) w powietrznej łaźni termostatycznej aparatury PVT [81]

3.2. Rodzimy gaz złożowy Ujazd-15

Próbkę gazu złożowego pochodzącego z odwiertu Ujazd-15 wprowadzono do komory badawczej aparatury PVT. Przeprowadzono badania kontaktowe – rozprężania stałej masy gazu (test CME). Temperatura badań wynosiła kolejno: T₁ = 22°C, T₂ = 60°C, T₃ = T_{zl} = 100°C. Dla każdej temperatury wyznaczono relacje ciśnienia w funkcji objętości próbki, wyliczono współczynniki objętościowe, współczynniki ściśliwości gazu, zweryfikowano stan fazowy, tzn. sprawdzono, czy nie zachodzi proces kondensacji cieczy z gazu na którymś z kroków badawczych. Uzyskane rezultaty badań zestawiono w tabelach 3.1–3.3 oraz zilustrowano na rysunkach 3.6–3.7.

Ciśnienie	Objętość próbki	Współczynnik objętościowy	Współczynnik ściśliwości	
P [±0,5]	V [±0,1]	Bg [±5E-05]	Z [±5E-03]	
bara	cm ³	m³/Nm³	-	
7,2	359,99	0,1509	0,996	
16,3	157,75	0,0661	0,983	
28,1	89,17	0,0374	0,962	
35,5	69,56	0,0292	0,946	
48,8	49,95	0,0209	0,935	
59,9	40,04	0,0168	0,920	
77,5	30,53	0,0128	0,907	
110,3	20,92	0,0088	0,885	
149,3	15,33	0,0064	0,877	
198,5	11,90	0,0050	0,906	
239,6	10,24	0,0043	0,940	
267,7	9,55	0,0040	0,980	
297,1	8,96	0,0038	1,021	

Tabela 3.1. Badanie kontaktowe gazu złożowego z odwiertu Ujazd-15 – test CME $(T = 22^{\circ}C \pm 0, 2^{\circ}C)$

Uwagi dotyczące wyników badań podanych w tabelach 3.1-3.8:

- niepewność wyznaczenia wartości ciśnienia, objętości i temperatury oszacowano na podstawie klasy dokładności urządzeń pomiarowych;
- niepewność wyznaczenia współczynnika objętościowego (Bg) oraz współczynnika ściśliwości gazu (Z) oszacowano na podstawie formuły na propagację błędu.

Ciśnienie	Objętość próbki	Współczynnik objętościowy	Współczynnik ściśliwości		
P [±0,5]	V [±0,1]	Bg [±5E-05]	Z [±5E-03]		
bara	cm ³	m³/Nm³	-		
8,2	358,21	0,1501	0,997		
15,0	195,10	0,0818	0,991		
33,0	86,72	0,0363	0,972		
42,4	66,89	0,0280	0,961		
49,6	56,69	0,0238	0,954		
74,0	37,34	0,0157	0,938		
98,9	27,62	0,0116	0,927		
135,5	19,97	0,0084	0,918		
188,3	14,63	0,0061	0,934		
235,2	12,09	0,0051	0,964		
281,2	10,70	0,0045	1,020		
297,1	10,30	0,0043	1,038		

Tabela 3.2. Badanie kontaktowe gazu złożowego z odwiertu Ujazd-15 – test CME $(T=60^\circ C \pm 0,2^\circ C)$

Ciśnienie	Objętość próbki	Współczynnik objęto- ściowy	Współczynnik ściśli- wości
P [±0,5]	V [±0,1]	Bg [±5E-05]	Z [±5E-03]
bara	cm ³	m³/Nm³	-
9,3	357,16	0,1497	1,008
20,9	158,12	0,0663	1,002
38,5	84,96	0,0356	0,992
50,2	65,01	0,0272	0,988
71,9	45,06	0,0189	0,981
91,5	35,33	0,0148	0,979
126,3	25,50	0,0107	0,975
163,7	19,99	0,0084	0,991
203,7	16,26	0,0068	1,003
248,8	13,61	0,0057 1,025	
291,1	12,03	0,0050	1,061
297,1	11,84	0,0050	1,065

Tabela 3.3. Badanie kontaktowe gazu złożowego z odwiertu Ujazd-15 – test CME (T = 100°C ±0,2°C)

Na żadnym z punktów badawczych, tzn. w zakresie temperatury 22÷100°C i ciśnienia 7÷300 bara (bar absolutny – ciśnienie zmierzone względem próżni), nie odnotowano kondensacji i obecności fazy ciekłej w komorze badawczej. Ze względu na powyższe oraz biorąc pod uwagę skład badanej mieszaniny węglowodorowej (metan – 82% mol; azot – 17% mol; frakcje C₂₊ < 1% mol), należy stwierdzić, iż gaz z odwiertu Ujazd-15 jest gazem suchym – w rozumieniu typu płynu złożowego [39].



Rys. 3.6. Współczynnik objętościowy gazu $B_{\rm g}$ – badania kontaktowe [80]



Rys. 3.7. Współczynnik ściśliwości gazu Z – badania kontaktowe [80]

3.3. Rodzimy gaz złożowy Porażyn-2A

Próbkę gazu złożowego pobranego z odwiertu Porażyn-2A wprowadzono do komory badawczej aparatury PVT. Wykonano, jak poprzednio, badania kontaktowe (test CME). Temperatura prowadzenia badań wynosiła kolejno: $T_1 = 21^{\circ}$ C, $T_2 = 60^{\circ}$ C, $T_3 = T_{zl} = 100^{\circ}$ C. Dla każdej wartości temperatury wyznaczono relacje ciśnienia w funkcji objętości próbki, wyliczono współczynniki objętościowe, współczynniki ściśliwości gazu oraz zweryfikowano stan fazowy pod kątem kondensacji fazy ciekłej.

Uzyskane rezultaty badań zestawiono w tabelach 3.4–3.6 oraz zilustrowano na rysunkach 3.8–3.9.

Ciśnienie	Objętość próbki	Współczynnik objętościowy	Współczynnik ściśliwości		
P [±0,5]	V [±0,1]	Bg [±5E-05]	Z [±5E-03]		
bara	cm ³	m³/Nm³	-		
9,4	309,69	0,1128	0,975		
13,9	208,60	0,0760	0,969		
31,6	87,89	0,0320	0,927		
40,0	68,28	0,0249	0,913		
55,5	48,67	0,0177	0,902		
88,8	29,16	0,0106	0,864		
129,2	19,55	0,0071	0,843		
209,7	12,49	0,0046	0,875		
251,8	10,83	0,0039	0,911		
312,8	9,45	0,0034	0,988		

Tabela 3.4. Badanie kontaktowe gazu złożowego z odwiertu Porażyn-2A – test CME (T = 21°C ±0,2°C)

Ciśnienie	Objętość próbki	Współczynnik objęto- ściowy	Współczynnik ściśli- wości
P [±0,5]	V [±0,1]	Bg [±5E-05]	Z [±5E-03]
bara	cm ³	m ³ /Nm ³	-
10,6	312,90	0,1140	0,981
14,0	237,02	0,0864	0,975
37,4	85,74	0,0312	0,945
48,2	66,01	0,0241	0,939
68,0	46,18	0,0168	0,925
114,9	26,84	0,0098 0,910	
160,3	19,28	0,0070 0,912	
230,5	13,78	0,0050 0,937	
295,0	11,43	0,0042	0,994
312,8	10,96	0,0040	1,011

Tabela 3.5. Badanie kontaktowe gazu złożowego z odwiertu Porażyn-2A – test CM	ΛE
$(T = 60^{\circ}C \pm 0, 2^{\circ}C)$	

Podobnie jak w przypadku gazu Ujazd-15 – w żadnym z punktów badawczych, w zakresie temperatury 21÷100°C i ciśnienia 7÷300 bara, nie odnotowano obecności fazy ciekłej w komorze badawczej. Ze względu na powyższe oraz biorąc pod uwagę skład badanej mieszaniny (metan – 80% mol; azot – 19% mol; frakcje C₂₊ < 1% mol), należy stwierdzić, iż gaz z odwiertu Porażyn-2A jest gazem suchym – w rozumieniu typu płynu złożowego [39].

Brak wykraplania cieczy upraszcza badania przygotowawcze oraz ułatwia samo badanie zjawisk wypierania rodzimego gazu przez zatłaczany CO₂.

Tabela 3.6. Badanie kontaktowe gazu złożowego z odwiertu Porażyn-2A – test CME
$(T = 100^{\circ}C \pm 0, 2^{\circ}C)$

Ciśnienie	Objętość próbki	Współczynnik objęto- ściowy	Współczynnik ściśli- wości		
P [±0,5]	V [±0,1]	Bg [±5E-05]	Z [±5E-03]		
bara	cm ³	m³/Nm³	—		
12,0	312,11	0,1137	0,989		
15,9	235,64	0,0859	0,987		
23,2	160,53	0,0585	0,979		
41,5	88,29	0,0322	0,964		
57,2	63,63	0,0232	0,958		
82,4	43,78	0,0160	0,949		
106,0	34,05	0,0124	0,950		
148,5	24,32	0,0089 0,951			
185,8	19,70	0,0072 0,964			
248,5	15,18	0,0055 0,993			
286,8	13,51	0,0049	1,020		
312,8	12,58	0,0046	1,036		



Rys. 3.8. Współczynnik objętościowy gazu $B_{\rm g}$ – badania kontaktowe [80]



Rys. 3.9. Współczynnik ściśliwości gazu Z – badania kontaktowe [81]

3.4. Ditlenek węgla – CO₂

Próbkę ditlenku węgla wprowadzono do komory badawczej bezrtęciowej aparatury PVT. Wykonano badania kontaktowe (test CME) w temperaturze: $T_1 = 30^{\circ}$ C, $T_2 = T_{zl} = 100^{\circ}$ C (temperatura złożowa odpowiadająca płynom z odwiertu Ujazd-15 i Porażyn-2A). Dla każdej wartości temperatury wyznaczono relacje ciśnienia w funkcji objętości próbki, wyliczono współczynniki objętościowe i współczynniki ściśliwości gazu. W temperaturze 30°C przejście przez krzywą wrzenia/kondensacji występuje przy ciśnieniu ok. 72 bara. Przemiana fazowa widoczna jest na sporządzonych wykresach, gdzie graficznie przedstawiono wyniki badań.

Podczas badań prowadzonych w temperaturze 100°C CO₂ znajduje się w obszarze nadkrytycznym "gęsty gaz". Odróżnienie fazy ciekłej od gazowej nie jest możliwe.

Uzyskane rezultaty badań zestawiono w tabelach 3.7–3.8 oraz na rysunkach 3.10–3.11.

Ciśnienie	Objętość próbki	Współczynnik objęto- ściowy	Współczynnik ściśli- wości		
P [±0,5]	V [±0,1]	Bg [±5E-05]	Z [±5E-03]		
bara	cm ³	m³/Nm³	-		
400,0	36,584	0,00194	0,691		
300,0	38,256	0,00203	0,542		
200,0	40,790	0,00217	0,385		
100,0	46,900	0,00249	0,221		
80,0	51,112	0,00271	0,193		
75,0	53,637	0,00285	0,190		
70,0	134,500	0,00714	0,444		
65,0	175,463	0,00932	0,538		
60,0	212,327	0,01127	0,601		

Tabela 3.7. Badanie kontaktowe ditlenku węgla (CO₂ techniczny) – test CME $(T = 30^{\circ}C \pm 0,2^{\circ}C)$

Ciśnienie	Objętość próbki	Współczynnik objęto- ściowy	Współczynnik ściśli- wości		
P [±0,5]	V [±0,1]	B₀ [±5E-05]	Z [±5E-03]		
bara	cm ³	m³/Nm³	-		
50,0	294,178	0,01562	0,694		
45,0	345,343	0,01833	0,734		
40,0	405,660	0,02154	0,766		

Tabela 3.8. Badanie kontaktowe ditlenku węgla (CO2 techniczny) – test CME (T = 100°C ±0,2°C)

Ciśnienie	Objętość próbki	Współczynnik obję- tościowy	Współczynnik ściśliwości
P [±0,5]	V [±0,1]	Bg [±5E-05]	Z [±5E-03]
bara	cm ³	m³/Nm³	-
400,0	47,410	0,00252	0,727
350,0	50,195	0,00266	0,674
300,0	54,237	0,00288	0,624
250,0	60,933	0,00323	0,584
200,0	74,868	0,00397	0,574
150,0	109,293	0,00580	0,629
122,9	146,585	0,00778	0,691
100,0	195,597	0,01038	0,750
80,0	262,409	0,01393	0,805
70,2	312,879	0,01661	0,842
60,3	382,016	0,02028	0,883
56,4	414,559	0,02201	0,897



Rys. 3.10. Współczynnik objętościowy gazu $B_{\rm g}$ – badania kontaktowe $\rm CO_2\,[80]$



Rys. 3.11. Współczynnik ściśliwości gazu Z – badania kontaktowe CO2 [80]

3.5. Mieszaniny gazu złożowego Ujazd-15 i CO₂

W celu zbadania właściwości fazowych rodzimego gazu ziemnego Ujazd-15 w mieszaninie z kolejnymi ilościami CO₂ wykorzystano symulator PVTsim16 firmy Calsep. Przeprowadzono badania symulacyjne PT Flash rodzimego gazu z odwiertu Ujazd-15, ditlenku węgla oraz siedmiu mieszanin pośrednich powstałych w wyniku zmieszania obu gazów. Badania wykonano w temperaturze złożowej T_{zł} = 100°C.

Składy oraz główne parametry PVT badanych mieszanin gazowych w warunkach złożowych zawarto w tabelach 3.9 i 3.10.

Mieszanina gazu U15 : CO ₂	100 : 0,0	87,5:12,5	75:25	62,5:37,5	50:50	37,5:62,5	25 : 75	12,5 : 87,5	0,0 : 100
Не	0,117	0,102	0,088	0,073	0,058	0,044	0,029	0,015	-
N ₂	16,953	14,834	12,715	10,596	8,476	6,357	4,238	2,119	-
C0 ₂	0,392	12,843	25,294	37,745	50,196	62,647	75,098	87,549	100
С1	81,685	71,475	61,264	51,053	40,843	30,632	20,421	10,211	-
C2	0,793	0,694	0,595	0,496	0,397	0,298	0,198	0,099	-
(3	0,034	0,029	0,025	0,021	0,017	0,013	0,008	0,004	-
iC4	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	-
nC4	0,005	0,004	0,003	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001	-
C5+	0,021	0,016	0,014	0,013	0,009	0,007	0,005	0,002	_

Tabela 3.9. Skład badanych mieszanin gazu złożowego Ujazd-15 i CO₂ [% mol] – wg PVTsim

Mieszanina gazu U15 : CO ₂	Objętość molowa	Gęstość	Współczyn- nik ściśliwo- ści gazu Z	Masa molowa	Współczyn- nik Joule'a- -Thomsona	Lepkość
% mol/mol	cm³/mol	g/cm³	-	g/mol	C/bara	сP
100 : 0,0	333,4	0,055	0,978	18,3	0,181	0,0161
87,5 : 12,5	328,9	0,065	0,965	21,5	0,209	0,0171
75 : 25	323,6	0,076	0,949	24,7	0,242	0,0180
62,5:37,5	317,3	0,088	0,931	28,0	0,280	0,0188
50 : 50	310,0	0,101	0,909	31,2	0,324	0,0196
37,5 : 62,5	301,6	0,114	0,884	34,4	0,374	0,0203
25 : 75	291,7	0,129	0,856	37,6	0,429	0,0211
12,5 : 87,5	280,2	0,146	0,822	40,8	0,492	0,0218
0,0 : 100	266,7	0,165	0,782	44,0	0,561	0,0226

Tabela 3.10. Wybrane parametry mieszanin gazu Ujazd-15 i CO₂ w warunkach złożowych – wg PVTsim PT Flash w: 91 bara; 100°C

Rysunki 3.12–3.15 ilustrują zmiany wybranych parametrów badanych płynów w funkcji ciśnienia w temperaturze złożowej.



Rys. 3.12. Diagramy fazowe mieszanin gazu Ujazd-15 i CO₂ – wg PVTsim [80]



Rys. 3.13. Współczynnik ściśliwości Z mieszanin gazu Ujazd-15 i CO₂ w funkcji ciśnienia – wg PVTsim ($T_{zl} = 100^{\circ}$ C) [80]



Rys. 3.14. Gęstość mieszanin gazu Ujazd-15 i CO₂ w funkcji ciśnienia – wg PVTsim (T_{zl} = 100°C) [80]



Rys. 3.15. Lepkość dynamiczna mieszanin gazu Ujazd-15 i CO2 w funkcji ciśnienia – w
g PVTsim (Tzl = 100°C)

3.6. Mieszaniny gazu złożowego Porażyn-2A i CO₂

Do przeprowadzenia badań właściwości fazowych rodzimego gazu ziemnego Porażyn-2A w mieszaninie z kolejnymi ilościami CO_2 wykorzystano symulator PVTsim16 firmy Calsep. Wykonano badania symulacyjne PT Flash rodzimego gazu z odwiertu Porażyn-2A, ditlenku węgla oraz siedmiu mieszanin pośrednich powstałych w wyniku zmieszania obu gazów. Badania przeprowadzono w temperaturze złożowej T_{zł} = 100°C.

Składy oraz główne parametry PVT badanych mieszanin gazowych w warunkach złożowych zawarto w tabelach 3.11 i 3.12.

Rysunki 3.16–3.19 ilustrują zmiany wybranych parametrów badanych płynów w funkcji ciśnienia w temperaturze złożowej.

Mieszanina gazu P2A : CO2	100:0,0	87,5:12,5	75:25	62,5:37,5	50:50	37,5:62,5	25 : 75	12,5 : 87,5	0,0:100
Не	0,136	0,119	0,102	0,085	0,068	0,051	0,034	0,017	-
N ₂	19,050	16,669	14,287	11,906	9,525	7,144	4,762	2,381	-
C0 ₂	0,309	12,770	25,231	37,693	50,154	62,616	75,077	87,539	100
C1	79,772	69,801	59,829	49,858	39,886	29,915	19,943	9,972	-
C2	0,631	0,552	0,473	0,394	0,315	0,237	0,158	0,079	-
C3	0,034	0,030	0,025	0,021	0,017	0,013	0,008	0,004	-
iC4	0,003	0,003	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,000	_
nC4	0,005	0,005	0,004	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001	_
C5+	0,061	0,052	0,045	0,037	0,030	0,022	0,015	0,007	_

Tabela 3.11. Skład badanych mieszanin gazu złożowego Porażyn-2A i CO₂ [% mol] – wg PVTsim

Mieszanina gazu P2A : CO ₂	Objętość molowa	Gęstość	Współczyn- nik ściśliwo- ści gazu Z	Masa molowa	Współczyn- nik Joule'a- -Thomsona	Lepkość
% mol/mol	cm³/mol	g/cm³	-	g/mol	C/bara	сP
100 : 0,0	120,95	0,153	1,037	18,6	0,069	0,0217
87,5 : 12,5	117,71	0,185	1,009	21,7	0,082	0,0236
75:25	113,88	0,219	0,976	24,9	0,097	0,0256
62,5:37,5	109,42	0,257	0,938	28,1	0,112	0,0277
50 : 50	104,26	0,300	0,894	31,3	0,126	0,0302
37,5:62,5	98,37	0,350	0,843	34,5	0,137	0,0331
25:75	91,71	0,411	0,786	37,7	0,145	0,0367
12,5 : 87,5	84,33	0,484	0,723	40,8	0,145	0,0414
0,0 : 100	76,44	0,576	0,655	44,0	0,136	0,0476

Tabela 3.12. Wybrane parametry mieszanin gazu Porażyn-2A i CO₂ w warunkach złożowych – wg PVTsim PT Flash w: 266 bara; 100°C

W symulacjach badań PVT z użyciem symulatora PVTsim zastosowano równanie stanu gazu SRK Peneloux (T) (Soave–Redlich–Kwong Peneloux (T)). Dla tego równania otrzymano najlepszą spójność generowanych symulatorem i eksperymentalnych rezultatów badań. Do porównania wyników posłużyły badania gazów złożowych Ujazd-15 i Porażyn-2A, które przeprowadzono w termostatyzowanych komorach ciśnieniowych aparatury PVT.

Wygenerowany symulatorem PVTsim diagram fazowy gazu Porażyn-2A w stosunku do diagramu gazu Ujazd-15 jest nieznacznie przesunięty w prawo, w stronę wyższej temperatury. Powyższe wynika z faktu, iż gaz ze złoża Porażyn jest bogatszy w cięższe frakcje węglowodorowe, które odpowiadają za zwiększenie obszaru kondensacji. W gazie Porażyn zawartość frakcji C₅₊ wynosi 0,061% mol, natomiast w gazie ze złoża Ujazd analogiczne frakcje stanowią jedynie 0,021% mol składu gazu – gaz jest bardziej suchy, a jego diagram fazowy znajduje się poniżej temperatury 10°C.



Rys. 3.16. Diagramy fazowe mieszanin gazu Porażyn-2A i CO₂ – PVTsim [80]



Rys. 3.17. Współczynnik ściśliwości Z mieszanin gazu Porażyn-2A i CO₂ w funkcji ciśnienia – wg PVTsim ($T_{zl} = 100^{\circ}$ C) [80]



Rys. 3.18. Gęstość poszczególnych mieszanin gazu Porażyn-2A i CO₂ – PVTsim (T_{zł} = 100°C) [80]



Rys. 3.19. Lepkość dynamiczna mieszanin gazu Porażyn-2A i CO₂ w funkcji ciśnienia – wg PVTsim (T_{zl} = 100°C)

Diagram fazowy ditlenku węgla w układzie PT (ciśnienia i temperatury), jak i innych płynów jednoskładnikowych stanowi krzywa oddzielająca obszary cieczy (górny) i gazu (dolny). Krzywa kończy się w punkcie krytycznym, który dla CO₂ wynosi: $T_c = 30,98^{\circ}$ C, $P_c = 73,75$ bara. Ditlenek węgla znajdujący się powyżej warunków PT krytycznych pozostaje w fazie nadkrytycznej – tzw. gęsty gaz. Podczas zatłaczania CO₂ do złoża i mieszania się go z gazem rodzimym powstają mieszaniny pośrednie, które zbadano, a ich diagramy fazowe przedstawiono na powyższych rysunkach (rys. 3.12–3.16).

W przypadku obu analizowanych gazów ziemnych (Ujazd, Porażyn) zwiększający się udział CO_2 w pierwotnym składzie gazu powoduje w przebadanym zakresie ciśnienia i w temperaturze złożowej wyraźne zmniejszanie się współczynnika ściśliwości gazu Z (rys. 3.13 – gaz Ujazd, rys. 3.17 – gaz Porażyn). Wzrost koncentracji CO_2 w badanych rodzimych gazach metanowych powoduje także wielokrotny wzrost gęstości oraz lepkości dynamicznej nowo powstałej mieszaniny.

Należy zauważyć, że gęstość CO₂ w warunkach złożowych niecki poznańskiej, biorąc za przykład złoże Porażyn-2A, ma bardzo wysoką wartość – zbliżoną do gęstości cieczy. W warunkach złożowych (P_{zł} = 266 bara; T_{zł} = 100°C) gęstość ditlenku węgla wynosi $\rho_{(CO2)} = 0,576$ g/cm³.

Dla ciśnień złożowych rzędu 297÷400 bara (pierwotne ciśnienia złożowe na złożach Ujazd – niższe, Młodasko – wyższe) oraz w odpowiednich temperaturach złożowych ($T_{zl} = 88 \div 125^{\circ}$ C) gęstość zatłaczanego ditlenku węgla zawierałaby się w zakresie $\rho_{(CO2)} = 0,530 \div 0,760$ g/cm³. Z uwagi na powyższe parametry CO₂ w podanych warunkach PT znajdujący się w obszarze nadkrytycznym posiada cechy pozwalające rozpatrywać go bardziej jako ciecz aniżeli gaz.

4. Badanie procesów spęcznienia wód akifera podczas nasycania go CO₂ oraz rozpuszczalności gazów w solankach

4.1. Określenie współczynnika spęcznienia – *swelling test*

Podczas zatłaczania ditlenku węgla do wód akifera nasyconych rodzimym gazem ziemnym rozpoczyna się proces stopniowego rozpuszczania i nasycania solanki przez CO₂. Objętość wody, dodatkowo nasyconej ditlenkiem węgla, odpowiednio wzrasta – zjawisko to nazywane jest spęcznieniem (ang. *swelling*) [51]. Parametrem charakteryzującym wielkość przedstawionego procesu jest współczynnik spęcznienia (S_v), definiowany jako:

$$S_V = \frac{V_{nas1-4}}{V_{nas0}} \tag{4.1}$$

gdzie:

S_V – współczynnik spęcznienia,

 V_{nas0} – objętość mieszaniny złożowej (in situ) w punkcie ciśnienia nasycenia, V_{nas1-4} – objętość w punkcie ciśnienia nasycenia mieszaniny po zatłoczeniu dodatkowych porcji (1–4) gazu. Dla wyznaczenia powyższego współczynnika niezbędne jest przeprowadzenie, na aparaturze PVT, serii badań kontaktowych (rozprężania stałej masy; ang. *constans mass expansion*, test CME) wody złożowej pierwotnie nasyconej rodzimym gazem ziemnym. Celem eksperymentu jest zbadanie: w jaki sposób płyn złożowy zareaguje na zatłaczanie CO₂, jak zwiększy się ciśnienie nasycenia, jak wzrośnie (spęcznieje) objętość mieszaniny oraz ile "nadmiarowego" gazu może się rozpuścić w danej mieszaninie w warunkach PT złożowych [50].

W komorze ciśnieniowej aparatury PVT przygotowano solankę, pobraną z odwiertu Porażyn-2A, nasyconą rodzimym gazem ziemnym w warunkach złożowych ($P_{zt} = 266$ bara, $T_{zt} = 100$ °C). Otrzymano jednorodną ciecz nasyconą rodzimym gazem ziemnym i charakteryzującą się ciśnieniem nasycenia równym ciśnieniu złożowemu w temperaturze złożowej ($P_{nas0} = P_{zt} = 266$ bara). Objętość próbki pozostającej w ww. warunkach stanowiła objętość w punkcie ciśnienia nasycenia (V_{nas0}) przygotowanej mieszaniny złożowej. Woda złożowa zawierała w sobie rozpuszczony gaz ziemny w stopniu odpowiadającym panującym warunkom PT złożowym. Do tak przygotowanego układu, przy utrzymaniu stałej temperatury, dotłaczano kolejne zadane objętości CO_2 , rejestrując zmiany ciśnienia nowo powstałego systemu w funkcji objętości w temperaturze złożowej.

W pierwszym etapie badań do komory z solanką "naturalnie" nasyconą gazem ziemnym dotłoczono 0,05 mola ditlenku węgla i wymieszano do osiągnięcia pełnego rozpuszczenia gazu w wodzie. Nowo powstały płyn poddano badaniu kontaktowemu w celu określenia relacji ciśnienia w funkcji objętości (P-V), a następnie wyznaczono punkt ciśnienia nasycenia mieszaniny (P_{nas1}) oraz odpowiadającą mu nową, większą objętość (V_{nas1}) – ujmującą także rozpuszczony CO₂.

Opisany eksperyment powtórzono trzykrotnie, dotłaczając do komory z solanką dodatkowe ilości CO₂. W każdym przypadku wyznaczano kolejne (coraz wyższe) ciśnienia nasycenia i odpowiadające im objętości (P_{nas2} i V_{nas2}, P_{nas3} i V_{nas3}, P_{nas4} i V_{nas4}).

Wyniki czterech badań kontaktowych przedstawiono w tabelach 4.1–4.4. Obok danych pomiarowych zaprezentowano także obliczone wartości izotermicznego współczynnika ściśliwości próbki (c) oraz objętość względną (V_{rel}).

Na rysunkach 4.1–4.4 zilustrowano przebieg poszczególnych badań – są to relacje ciśnienia w funkcji objętości próbki z zaznaczeniem punktów nasycenia poszczególnych mieszanin wodno-gazowych.

Ditlenek węgla podczas badań cały czas pozostawał w warunkach ciśnienia i temperatury przewyższających warunki krytyczne dla CO₂, czyli znajdował się w stanie nadkrytycznym. W tej sytuacji zanika różnica gęstości między fazą ciekłą a gazową danej substancji oraz napięcie powierzchniowe. W stanie nadkrytycznym nie istnieje granica między cieczą a gazem. Powyższy fakt mocno utrudnił wyznaczenie punktu nasycenia badanej mieszaniny. Jak widać na poszczególnych rysunkach, zagięcie krzywej P = f(V) bywało minimalne, a dokładne wyznaczenie punktu ciśnienia nasycenia, czyli rozdzielenia obszaru jednofazowego od dwufazowego – problemowe. W takich przypadkach często pomocne okazuje się wykorzystanie dodatkowego parametru, jakim jest izotermiczny współczynnik ściśliwości próbki (c), który jest bardzo czuły na zmiany ściśliwości badanego płynu, wynikające z tego, czy znajduje się on w obszarze jedno- (ciecz) czy dwufazowym (ciecz + gaz). Na tej podstawie ustalono wartości ciśnienia nasycenia każdej z czterech nowo powstałych mieszanin [80].

Tabela 4.1. Badanie kontaktowe solanki złożowej z odwiertu Porażyn-2A po zatłoczeniu
do niej 0,05 mol CO ₂ – mieszanina 1 (ustalenie warunków nasycenia – test CME nr 1)

Ciśnienie	Objętość próbki	Temperatura	lzotermiczny współczynnik ściśliwości	Objętość względna
P [±0,5]	V [±5E-03]	T [±0,2]	c [±1E-06]	V _{rel} [±5E-04]
bara	cm ³	°C	1/bar	-
716,0	309,197	100	3,38E-05	0,9886
673,2	309,531	100	3,39E-05	0,9896
638,3	309,898	100	3,40E-05	0,9908
602,5	310,265	100	3,30E-05	0,9920
566,4	310,629	100	3,25E-05	0,9931
532,4	311,003	100	3,54E-05	0,9943
499,7	311,382	100	3,72E-05	0,9955

Ciśnienie	Objętość próbki	Temperatura	lzotermiczny współczynnik ściśliwości	Objętość względna
P [±0,5]	V [±5E-03]	T [±0,2]	c [±1E-06]	V _{rel} [±5E-04]
bara	cm ³	°C	1/bar	-
468,2	311,765	100	3,89E-05	0,9968
437,8	312,152	100	4,09E-05	0,9980
410,1	312,548	100	4,57E-05	0,9993
P _{nas1} = 397,0	V _{nas1} = 312,775	100	5,55E-05	1,0000
386,6	312,961	100	5,60E-05	1,0006
364,8	313,381	100	6,16E-05	1,0019
344,8	313,808	100	6,81E-05	1,0033
325,2	314,236	100	6,94E-05	1,0047
307,7	314,668	100	7,88E-05	1,0061
290,8	315,110	100	8,28E-05	1,0075
276,7	315,558	100	1,01E-04	1,0089
266,2	315,917	100	1,08E-04	1,0100

Tabela 4.2. Badanie kontaktowe solanki złożowej z odwiertu Porażyn-2A po zatłoczeniu do niej 0,10 mol CO₂ – mieszanina 2 (ustalenie warunków nasycenia – test CME nr 2)

Ciśnienie	Objętość próbki	Temperatura	lzotermiczny współczynnik ściśliwości	Objętość względna
P [±0,5]	V [±5E-03]	T [±0,2]	c [±1E-06]	V _{rel} [±5E-04]
bara	cm ³	°C	1/bar	-
727,0	309,382	100	3,57E-05	0,9873
704,7	309,630	100	3,59E-05	0,9881
693,2	309,764	100	3,76E-05	0,9885
660,6	310,135	100	3,68E-05	0,9897
629,2	310,512	100	3,86E-05	0,9909
599,3	310,895	100	4,12E-05	0,9921
572,6	311,293	100	4,79E-05	0,9934
545,7	311,688	100	4,70E-05	0,9947
516,1	312,074	100	4,18E-05	0,9959
487,3	312,463	100	4,32E-05	0,9971
460,8	312,852	100	4,70E-05	0,9984

Ciśnienie	Objętość próbki	Temperatura	lzotermiczny współczynnik ściśliwości	Objętość względna
P [±0,5]	V [±5E-03]	T [±0,2]	c [±1E-06]	V _{rel} [±5E-04]
bara	cm ³	°C	1/bar	-
$P_{nas2} = 424,5$	V _{nas2} = 313,360	100	4,47E-05	1,0000
408,3	313,653	100	4,87E-05	1,0009
369,1	314,500	100	6,87E-05	1,0036
351,8	314,932	100	7,92E-05	1,0050
336,0	315,369	100	8,75E-05	1,0064
321,4	315,810	100	9,58E-05	1,0078
308,2	316,257	100	1,07E-04	1,0092
296,2	316,709	100	1,19E-04	1,0107
285,2	317,162	100	1,30E-04	1,0121
275,6	317,626	100	1,50E-04	1,0136
266,3	318,109	100	1,65E-04	1,0152

Ciśnienie	Objętość próbki	Temperatura	lzotermiczny współczynnik ściśliwości	Objętość względna
P [±0,5]	V [±5E-03]	T [±0,2]	c [±1E-06]	V _{rel} [±5E-04]
bara	cm ³	°C	1/bar	-
716,00	312,730	100	3,41E-05	0,9960
681,62	313,100	100	3,43E-05	0,9972
648,33	313,473	100	3,58E-05	0,9984
615,18	313,847	100	3,59E-05	0,9996
$P_{nas3} = 602,80$	V _{nas3} = 313,988	100	3,63E-05	1,0000
585,76	314,238	100	4,23E-05	1,0008
558,08	314,637	100	4,58E-05	1,0021
531,13	315,037	100	4,71E-05	1,0033
506,31	315,446	100	5,23E-05	1,0046
482,19	315,858	100	5,41E-05	1,0060
459,8	316,275	100	5,89E-05	1,0073
438,10	316,696	100	6,12E-05	1,0086

Tabela 4.3. Badanie kontaktowe solanki złożowej z odwiertu Porażyn-2A po zatłoczeniu do niej 0,15 mol CO₂ – mieszanina 3 (ustalenie warunków nasycenia – test CME nr 3)

Uwagi dotyczące wyników badań podanych w tabelach 4.1–4.4:

• niepewność wyznaczenia wartości ciśnienia, objętości i temperatury oszacowano na podstawie klasy dokładności urządzeń pomiarowych; niepewność wyznaczenia izotermicznego współczynnika ściśliwości (c) oraz objętości względnej badanej próbki (V_{rel}) została oszacowana na podstawie formuły na propagację błędu.

Tabela 4.4. Badanie kontaktowe solanki złożowej z odwiertu Porażyn-2A po zatłoczeniu do niej 0,20 mol CO₂ – mieszanina 4 (ustalenie warunków nasycenia – test CME nr 4)

Ciśnienie	Objętość próbki	Temperatura	lzotermiczny współczynnik ściśliwości	Objętość względna
P [±0,5]	V [±5E-03]	T [±0,2]	c [±1E-06]	V _{rel} [±5E-04]
bara	cm ³	°C	1/bar	-
722,64	313,396	100	3,83E-05	0,9969
699,44	313,604	100	3,84E-05	0,9976
681,22	313,832	100	3,99E-05	0,9983
663,34	314,061	100	4,08E-05	0,9990
$P_{nas4} = 639,48$	V _{nas4} = 314,360	100	3,99E-05	1,0000
617,09	314,676	100	4,49E-05	1,0010
594,74	314,991	100	4,47E-05	1,0020
574,22	315,311	100	4,95E-05	1,0030
554,09	315,633	100	5,07E-05	1,0040
535,00	315,958	100	5,39E-05	1,0051
515,73	316,283	100	5,33E-05	1,0061
497,85	316,614	100	5,85E-05	1,0072
480,28	316,945	100	5,94E-05	1,0082

Ciśnienie	Objętość próbki	Temperatura	lzotermiczny współczynnik ściśliwości	Objętość względna
P [±0,5]	V [±5E-03]	T [±0,2]	c [±1E-06]	V _{rel} [±5E-04]
bara	cm ³	°C	1/bar	-
464,18	317,282	100	6,60E-05	1,0093
448,43	317,620	100	6,76E-05	1,0104
433,46	317,961	100	7,16E-05	1,0115
419,00	318,303	100	7,43E-05	1,0125
405,43	318,651	100	8,05E-05	1,0136
392,72	319,001	100	8,63E-05	1,0148
381,09	319,354	100	9,50E-05	1,0159
369,80	319,710	100	9,86E-05	1,0170
354,53	320,249	100	1,10E-04	1,0187
340,30	320,793	100	1,19E-04	1,0205
327,63	321,341	100	1,35E-04	1,0222
316,30	321,896	100	1,52E-04	1,0240
306,02	322,454	100	1,68E-04	1,0257
290,35	323,391	100	1,85E-04	1,0287
277,60	324,339	100	2,29E-04	1,0317
266,00	325,315	100	2,59E-04	1,0348



Rys. 4.1. Badanie kontaktowe solanki złożowej Porażyn-2A po zatłoczeniu do niej 0,05 mol CO₂



Rys. 4.2. Badanie kontaktowe solanki złożowej Porażyn-2A po zatłoczeniu do niej 0,10 mol CO₂



Rys. 4.3. Badanie kontaktowe solanki złożowej Porażyn-2A po zatłoczeniu do niej 0,15 mol CO₂



Rys. 4.4. Badanie kontaktowe solanki złożowej Porażyn-2A po zatłoczeniu do niej 0,20 mol CO₂

W tabeli 4.5 zebrano rezultaty przeprowadzonych badań kontaktowych oraz zawarto w niej wyniki obliczeń wykładników gazowych poszczególnych mieszanin. Na podstawie wykonanych badań wyliczono współczynniki spęcznienia (S_v) solanki po zatłoczeniu do niej kolejnych ilości CO₂.

Mieszanina	Zatłoczony CO ₂	Wykładnik gazowy	Ciśnienie punktu nasycenia	Objętość solanki w punkcie nasycenia	Współczynnik spęcznienia
	x _{co2} [±1E-03]	WG [±0,1]	P _{nas} [±0,5]	V _{nas} [±5E-03]	S _v [±5E-04]
	mol	Nm ³ /m ³	bara	cm ³	m ³ / m ³
solanka zł.	0,0000	1,8	$P_{zt} = 266,0$	312,126	1,0000
1	0,0508	22	397,0	312,775	1,0021
2	0,1016	33	424,5	313,360	1,0040
3	0,1524	50	602,8	313,988	1,0060
4	0,2032	73	639,5	314,360	1,0072

Tabela 4.5. Zebrane rezultaty badań kontaktowych solanki z odwiertu Porażyn-2A podczas zatłaczania do niej CO₂ w warunkach złożowych (*swelling test*)

- Niepewność wyznaczenia wartości ciśnienia i objętości oszacowano na podstawie klasy dokładności urządzeń pomiarowych.
- Niepewność wyznaczenia ilości CO₂ (x_{CO2}), wykładnika gazowego (WG) i współczynnika spęcznienia (S_v) oszacowano na podstawie formuły na propagację błędu.

Przeprowadzone badania dowiodły, że zmiany objętości wód akifera podczas zatłaczania do nich ditlenku węgla są znikome. Duża zdolność rozpuszczania i migracji CO₂ w solankach powoduje minimalny przyrost objętości – w przebadanym zakresie współczynnik spęcznienia pozostaje bliski jedności [80].

Na kolejnych rysunkach zilustrowano wyniki badań procesu spęcznienia. Rysunek 4.5 obrazuje zmiany wykładnika gazowego solanki podczas zatłaczania do niej CO₂. Rysunki 4.6 i 4.7 zawierają relacje ciśnienia i objętości próbki w punkcie nasycenia solanki złożowej Porażyn-2A w funkcji zatłoczonego CO₂. Rysunek 4.8 prezentuje uzyskane wartości współczynnika spęcznienia.



Rys. 4.5. Zmiany wykładnika gazowego solanki złożowej Porażyn-2A podczas zatłaczania do niej CO₂



Rys. 4.6. Zmiany ciśnienia punktu nasycenia solanki złożowej Porażyn-2A podczas zatłaczania do niej CO₂


Rys. 4.7. Zmiany objętości w poszczególnych punktach nasycenia solanki złożowej Porażyn-2A podczas zatłaczania do niej CO₂



Rys. 4.8. Współczynnik spęcznienia (S_v) solanki złożowej Porażyn-2A podczas zatłaczania do niej CO₂

4.2. Badania rozpuszczalności rodzimych gazów ziemnych i CO₂ w solance złożowej

W prezentowanych badaniach eksperymentalnych określono rozpuszczalność rodzimego gazu ziemnego (Ujazd-15 i Porażyn-2A) oraz CO₂ w solance złożowej. Ponadto, dla celów porównawczych, wyznaczono izotermy rozpuszczalności gazu ziemnego i ditlenku węgla w wodzie destylowanej. Badania wykonano w dwóch temperaturach: 30°C i 100°C. Prowadzono je w komorze ciśnieniowej bezrtęciowej aparatury PVT. Komora posadowiona w powietrznej łaźni termostatycznej wyposażona jest w mieszacz magnetyczny, a w swojej górnej części posiada szklany wziernik umożliwiający ciągłą obserwację badanej próbki (rys. 4.9).

Procedura badawcza służąca do ustalenia rozpuszczalności poszczególnych gazów w solankach złożowych była następująca:

- Odmierzoną porcję solanki złożowej wprowadzano do komory badawczej.
- Pompą próżniową odpowietrzano próbkę solanki w celu odebrania rozpuszczonego w niej powietrza.
- Poprzez układ połączeń ciśnieniowych wprowadzano do komory z solanką badany gaz.
- Zamykano komorę ciśnieniową, mając wewnątrz solankę i badany gaz w bezpośrednim kontakcie.
- Uruchamiano mieszanie próbki.
- Podnoszono temperaturę przygotowanego układu solanka–gaz do pożądanej wartości dla prowadzenia badania.
- Podnoszono ciśnienie w komorze do pożądanej wartości używano funkcji *Constant Pressure*, która pozwala na "inteligentne" monitorowanie oraz utrzymywanie zadanego ciśnienia w układzie, bacząc na zmiany temperatury – jest to szczególnie istotne podczas podnoszenia temperatury układu.
- W celu osiągnięcia równowagi fazowej i maksymalnego nasycenia solanki badanym gazem próbkę utrzymywano w zadanych warunkach ciśnienia i temperatury przez okres ok. 15 godzin – ciągle mieszając.
- Po osiągnięciu stabilizacji fazowej (utrzymując zadane ciśnienie) wytłaczano "nadmiarowy" gaz, który w danych warunkach ciśnienia i temperatury nie zdołał rozpuścić się w wodzie – odbiór czapy gazowej.

• Tak przygotowaną nasyconą solankę stopniowo rozgazowywano, odbierając i mierząc gaz na poszczególnych krokach ciśnieniowych. Pozwoliło to na wykreślenie krzywej rozpuszczalności danego gazu w solance w funkcji ciśnienia w zadanej temperaturze badawczej [79].



Rys. 4.9. Komora ciśnieniowa w łaźni termostatycznej aparatury PVT

W tabeli 4.6 zamieszczono skład chemiczny badanych gazów ziemnych natomiast w tabeli 4.7 zestawiono główne parametry wód złożowych.

Tabela 4.6. Skład gazu złożowego z odwiertu Ujazd-15 i Porażyn-2A [% mol]

Chile de la	Gaz ziemny				
Sktadnik	Ujazd-15	Porażyn-2A			
Не	0,117	0,136			
N ₂	16,953	19,05			
C0 ₂	0,392	0,308			
C1	81,685	79,772			
(2	0,793	0,631			
G	0,034	0,034			
iC4	0,002	0,003			
nC4	0,005	0,005			
iC5	0,001	0,001			
nC5	0,003	0,003			
C6	0,002	0,003			
C7	0,003	0,005			
C8	0,004	0,021			
(9	0,004 0,012				
C10+	0,003	0,015			

	Woda złożowa			
Uznaczenie	Ujazd-15	Porażyn-2A		
Gęstość w 20°C [g/cm³]	1,150	1,132		
Odczyn pH	5,30	5,66		
Sucha pozostałość [g/dm³]	239,2	211,3		
Chlorki [g/dm³]	136,5	120,5		
Siarczany [mg/dm³]	185	218		
Ca [mg/dm³]	31 090	27 850		
K [mg/dm³]	1 637	1 638		
Mg [mg/dm³]	2 016	1 036		
Na [mg/dm³]	52 220	39 220		

Tabela 4.7. Wyniki pomiarów i oznaczeń chemicznych badanych wód złożowych

Rozpuszczalność gazu ziemnego Ujazd-15 w solance złożowej

Ciśnienie P [±0,5]	Rozpuszczalność gazu w solance złożowej Rs [Nm³/m³] ±0,01			
bara	T = 30°C ±0,2°C	T = 100°C ±0,2°C		
400,0	2,44	2,12		
300,0	2,02	1,82		
200,0	1,61	1,45		
100,0	0,87	0,73		
$P_{zt} = 91,0^*$	_	0,70		
50,0	0,49	0,42		
1,0	0,00 0,00			

Tabela 4.8. Rozpuszczalność gazu ziemnego Ujazd-15 w solance złożowej

* dane w wierszu wyznaczono przez interpolację



Rys. 4.10. Izotermy rozpuszczalności gazu ziemnego Ujazd-15 w solance złożowej

Rozpuszczalność gazu ziemnego Porażyn-2A w solance złożowej

Ciśnienie P [±0,5]	Rozpuszczalność gaz Rs [Nm³/r	u w solance złożowej n³] ±0,01		
bara	T = 30°C ±0,2°C	T = 100°C ±0,2°C		
400,0	2,58	2,35		
300,0	2,06 1,92			
P _{zł} = 266,0*	_	1,80		
200,0	1,64	1,55		
100,0	0,91	0,86		
50,0	0,50 0,47			
1,0	0,00	0,00		

Tabela 4.9. Rozpuszczalność gazu ziemnego Porażyn-2A w solance złożowej

* dane w wierszu wyznaczono przez interpolację



Rys. 4.11. Izotermy rozpuszczalności gazu ziemnego Porażyn-2A w solance złożowej

Rozpuszczalność gazu ziemnego Porażyn-2A i CO₂ w wodzie destylowanej

Tabela 4.10. Rozpuszczalność gazu ziemnego Porażyn-2A i CO2 w wodzie destylowanej – T = 30°C ±0,2°C

Ciśnienie P [±0,5]	Rozpuszczalność gaz Rs [Nm³/ı	u w solance złożowej m³] ±0,01
bara	gaz Porażyn-2A	CO ₂
400,0	5,16	39,88
300,0	4,55	38,99
200,0	3,80	36,61
100,0	2,21	33,43
50,0	1,24	24,43
1,0	0,00	0,00





Uwagi dotyczące wyników badań podanych w tabelach 4.8-4.10:

- niepewność wyznaczenia wartości ciśnienia oszacowano na podstawie klasy dokładności manometru;
- niepewność wyznaczenia rozpuszczalności (Rs) oszacowano na podstawie formuły na propagację błędu.

Rozpuszczalność CO₂ w solance złożowej Porażyn-2A

Badania rozpuszczalności CO_2 w solance złożowej przeprowadzono według wcześniej przedstawionej procedury. Jest ona zbliżona do standardowej techniki PVT badania ropy złożowej, zwanej badaniem różnicowym lub odbiorem różnicowym (z ang. *differential liberation – test* DL), gdyż polega na stopniowym odbiorze i pomiarze gazu wydzielającego się z nasyconej cieczy podczas obniżania ciśnienia w układzie badawczym. Zwiększona zdolność ditlenku 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. Badania wykonano w dwóch temperaturach: 30°C i 100°C.

Uzyskane rezultaty przedstawiono w tabelach 4.11 i 4.12 w formie odpowiadającej badaniu odbioru różnicowego. Dzięki prowadzeniu stopniowego odbioru gazu z komory możliwe było wykreślenie zależności rozpuszczalności CO₂ w solance w funkcji ciśnienia (rys. 4.13). Na kolejnym rysunku zaprezentowano relacje współczynnika objętościowego solanki nasyconej CO₂ w funkcji ciśnienia dla dwóch temperatur badawczych.

Ciśnienie	Objętość próbki	Wsp. obj. solanki nasyco- nej CO ₂	CO ₂ rozpuszczo- ny w wodzie zł.	Rozpuszczalność CO2 w wodzie zł.	Próbka
P [±0,5]	V [±5E-03]	B _w [±5E-4]	V _{c02} [±1]	Rs [±0,01]	faza
bara	cm ³	m ³ / m ³	Ncm ³	Nm³/m³	
400,0	203,444	1,0183	4238	21,2	ciecz
300,0	204,307	-	-	-	ciecz + gaz

Tabela 4.11. Badanie różnicowe mieszaniny złożonej z solanki Porażyn-2A i CO₂ – T = 30°C ±0,2°C

Ciśnienie	Objętość próbki	Wsp. obj. solanki nasyco- nej CO ₂	CO2 rozpuszczo- ny w wodzie zł.	Rozpuszczalność CO2 w wodzie zł.	Próbka
P [±0,5]	V [±5E-03]	B _w [±5E-4]	V _{co2} [±1]	Rs [±0,01]	faza
bara	cm ³	m ³ / m ³	Ncm ³	Nm³/m³	-
300,0	203,586	1,0179	4059	20,3	ciecz
200,0	204,534			_	ciecz + gaz
200,0	203,418	1,0172	3709	18,5	ciecz
100,0	204,578	-	-	-	ciecz + gaz
100,0	203,313	1,0166	3333	16,7	ciecz
50,0	216,276	_	_	_	ciecz + gaz
50,0	202,408	1,0120 2431 12,2		12,2	ciecz
1,0	200,000	1,0000	0	0,0	ciecz

Tabela 4.12. Badanie różnicowe mieszaniny złożonej z solanki Porażyn-2A i CO2 – $T=100^\circ C\pm 0,2^\circ C$

Ciśnienie	Objętość próbki	Wsp. obj. solanki nasyconej CO2	CO2 rozpuszczo- ny w wodzie zł.	Rozpuszczalność CO2 w wodzie zł.	Próbka
P [±0,5]	V [±5E-03]	B _w [±5E-4]	V _{co2} [±1]	Rs [±0,01]	faza
bara	cm ³	m ³ / m ³	Ncm ³	Nm³/m³	
400,0	209,430	1,0472	3699	18,5	ciecz

Ciśnienie	Objętość próbki	Wsp. obj. solanki nasyconej CO ₂	CO2 rozpuszczo- ny w wodzie zł.	Rozpuszczalność CO_2 w wodzie zł.	Próbka
P [±0,5]	V [±5E-03]	B _w [±5E-4]	V _{co2} [±1]	Rs [±0,01]	faza
bara	cm ³	m ³/ m ³	Ncm ³	Nm³/m³	-
300,0	210,691	-	-	_	ciecz + gaz
300,0	209,346	1,0467	3361	16,8	ciecz
P _{zt} = 266,0*	209,240	1,0462	3200	16,0	ciecz
200,0	211,832	_	-	_	ciecz + gaz
200,0	209,454	1,0449	2937	14,7	ciecz
100,0	219,000	-	-	-	ciecz + gaz
100,0	207,887	1,0408	1829	9,2	ciecz
50,0	227,322	-	-	-	ciecz + gaz
50,0	207,200	1,0360	1018	5,1	ciecz
1,0	199,569	1,0000	0	0,0	ciecz

* dane w wierszu wyznaczono przez interpolację



Rys. 4.13. Rozpuszczalność CO₂ w wodzie złożowej Porażyn-2A



Rys. 4.14. Współczynnik objętościowy solanki Porażyn-2A nasycanej CO₂

Wyniki badań rozpuszczalności CO₂ w wodzie destylowanej przeprowadzono w temperaturze 30°C według wcześniej opisanej procedury badawczej. Uzyskane wyniki badań zawarto w tabeli 4.13 oraz zilustrowano na rysunkach 4.15 i 4.16.

Otrzymane rezultaty stanowią cenny materiał porównawczy dla badań rozpuszczalności ditlenku węgla w solankach złożowych. Potwierdzają ogromny wpływ stopnia mineralizacji wód na zdolność rozpuszczania się CO₂. Badania wykazały, że w przebadanym zakresie ciśnień i temperatur w wodzie destylowanej może rozpuścić się dwukrotnie więcej CO₂ niż w badanej solance złożowej. Przy jeszcze wyższym stopniu mineralizacji solanki różnice te mogą ulec dalszemu zwiększeniu (rys. 4.15).

Ciśnienie	Objętość próbki	Wsp. obj. solanki nasyconej CO ₂	CO2 rozpuszczo- ny w wodzie zł.	Rozpuszczalność CO2 w wodzie zł.	Próbka
P [±0,5]	V [±5E-03]	B _w [±5E-4]	V _{c02} [±1]	Rs [±0,01]	faza
bara	cm ³	m ³ / m ³	Ncm ³	Nm ³ /m ³	
400	207,550	1,0378 7976		39,9	ciecz
300	208,286			-	ciecz + gaz
300	207,518	1,0376	7799	39,0	ciecz
200	208,834	-	-	-	ciecz + gaz
200	207,442	1,0372	7322	36,6	ciecz
100	209,149	-	-	-	ciecz + gaz
100	207,237	1,0362 6686		33,4	ciecz
50	227,322			_	ciecz + gaz
50	204,933	1,0247 4886 24,4		24,4	ciecz
1	200	1,0000	0	0,0	ciecz

Tabela 4.13. Badanie różnicowe mieszaniny złożonej z wody destylowanej i CO2 – T = 30°C ±0,2°C



Rys. 4.15. Rozpuszczalność CO₂ w wodzie destylowanej i solance Porażyn-2A



Rys. 4.16. Współczynnik objętościowy wody destylowanej oraz solanki Porażyn-2A nasycanej CO₂

Uwagi dotyczące wyników badań podanych w tabelach 4.11-4.14:

- niepewność wyznaczenia wartości ciśnienia, objętości i temperatury oszacowano na podstawie klasy dokładności urządzeń pomiarowych;
- niepewność wyznaczenia współczynnika objętościowego (B_w) oraz rozpuszczalności (Rs) oszacowano na podstawie formuły na propagację błędu.

W tabeli 4.14 oraz na rysunku 4.17 zebrano wyniki przeprowadzonych przez autora laboratoryjnych badań rozpuszczalności rodzimych gazów ziemnych oraz CO₂ w solankach złożowych i wodzie destylowanej.

Odnotowano znaczne zróżnicowanie zdolności do rozpuszczania się poszczególnych przebadanych gazów w wodzie.

Najwyższe wartości rozpuszczalności osiągnięto podczas kontaktowania CO_2 z wodą destylowaną w temperaturze 30°C ($Rs_{CO2} = 40 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$). Zdolność CO_2 do rozpuszczania się w solance z odwiertu Porażyn-2A była już znacznie niższa ($Rs_{CO2} = 21,2 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$). Widać, jak mocny wpływ na rozpuszczanie gazu ma stopień mineralizacji, a co za tym idzie – gęstość solanki. Także rozpuszczalności rodzimych gazów ziemnych w wodzie destylowanej ($Rs = 5,16 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$) i solance ($Rs = 2,58 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$) znacznie odbiegają od siebie – różnica ta (w warunkach P = 400 bara, T = 30°C) wynosi 100%.

Określone rozpuszczalności gazów rodzimych w odpowiadającej im solance są niewielkie w porównaniu do rozpuszczalności CO₂. Dla układu płynów pobranych z odwiertu Ujazd-15 w warunkach złożowych ($P_{zl} = 91$ bara, $T_{zl} = 100^{\circ}$ C) odnotowano rozpuszczalność wynoszącą 0,70 Nm³/m³, natomiast w przypadku odwiertu Porażyn-2A ($P_{zl} = 266$ bara, $T_{zl} = 100^{\circ}$ C) wyniosła ona 1,80 Nm³/m³.

Tak znaczne rozbieżności wynikają głównie z różnic ciśnienia złożowego panującego obecnie w obu złożach. Porównując rozpuszczalność obu układów solanka–gaz przy takim samym ciśnieniu (np. 400 bara) i temperaturze złożowej, można zauważyć, że różnice te są już znikome: odpowiednio Rs = 2,12 Nm³/m³ (Ujazd) i Rs = 2,35 Nm³/m³ (Porażyn).

Generalnie można także stwierdzić, że w przebadanym zakresie ciśnień i temperatur lepsze rozpuszczanie gazu w solance i wodzie destylowanej zachodzi przy niższych temperaturach. Powyższe stwierdzenie dotyczy temperatur z zakresu poniżej 100°C, gdyż dane literaturowe dowodzą [65], że powyżej tej temperatury zachodzi odwrócenie trendu i rozpuszczalność metanu w wodzie rośnie ze wzrostem temperatury. Wyższe ciśnienie powoduje wzrost rozpuszczalności gazu w wodzie.

Tabela 4.14. Zebrane wyniki badań rozpuszczalności gazów złożowych Ujazd-15, Porażyn-2A i CO₂ w solankach złożowych oraz w wodzie destylowanej

Układ	gaz zł. Ujazd-15 solanka Ujazd-15		gaz zł. Porażyn-2A CO₂ solanka Porażyn-2A solanka Pora)₂ prażyn-2A	CO ₂ woda dest.	gaz zł. P-2A woda dest.	
T [°C] ±0,2	30	100	30	100	30	100	30	30
P [bara] ±0,5		Rozpuszczalność gazu w wodzie [Nm³/m³] ±0,01						
400,0	2,44	2,12	2,58	2,35	21,20	18,50	39,88	5,16
300,0	2,02	1,82	2,06	1,92	20,30	16,80	38,99	4,55
200,0	1,61	1,45	1,64	1,55	18,50	14,70	36,61	3,80
100,0	0,87	0,73	0,91	0,86	16,70	9,20	33,43	2,21
50,0	0,49	0,42	0,50	0,47	12,20	5,10	24,43	1,24
1,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00



Rys. 4.17. Zebrane wyniki badań rozpuszczalności gazów ziemnych i CO₂ w solankach i wodzie destylowanej

5. Modelowanie i analiza procesu wypierania gazu ziemnego rozpuszczonego w warstwach wodonośnych skały zbiornikowej zatłaczanym CO₂

Do opisywanych badań użyto gazu i wody złożowej pobranej z odwiertu Porażyn-2A. Badania prowadzono w warunkach ciśnienia i temperatury odpowiadających warunkom złożowym panującym na złożu Porażyn, tj.: $P_{zl} = 266$ bara, $T_{zl} = 100$ °C.

5.1. Badanie na fizycznym modelu złoża – bez ośrodka porowatego

Właściwe badanie procesu wypierania rodzimego gazu metanowego rozpuszczonego w warstwach wodonośnych skały zbiornikowej poprzedzone zostało badaniami pilotażowymi. W niniejszej pracy nie zostały one przedstawione, jednakże pozwoliły na odpowiednie zaprojektowanie i przeprowadzenie badania procesów wypierania w warunkach odpowiadających poziomom wodonośnym niecki poznańskiej. Dzięki badaniu pilotażowemu, o krótszym przebiegu i w niższym ciśnieniu, wprowadzono szereg ulepszeń i korekt w badaniu zasadniczym.

Badanie procesu wypierania wykonano na specjalnie zaadaptowanej do tego celu aparaturze PVT – poglądowy schemat znajduje się na rysunku 5.1. Głównymi elementami opisywanego stanowiska badawczego są trzy komory ciśnieniowe umieszczone w powietrznej łaźni termostatycznej (rys. 5.2):

- I komora służąca do przygotowania próbek solanki nasyconej rodzimym gazem ziemnym w warunkach PT złożowych. Podczas samego procesu wypierania komora I służyła do kontrolowanego zatłaczania CO₂ do komory wypierania II.
- II komora wypierania. Na spodzie komory zamontowano dyfuzor (rys. 5.3), ułatwiający rozpuszczanie się w solance wprowadzanego CO2. Szklane kulki umieszczone w komorze również miały na celu zwiększenie rozpuszczania się wtłaczanego od dołu komory ditlenku węgla w warunkach laboratoryjnych. Komora wypierania w 95% wypełniona została solanką nasyconą gazem ziemnym, przygotowaną w dwóch partiach (2 × 370 cm³) w komorze nr I. Około 5% pozostałej objętości stanowił bufor azotowy w postaci czapy gazowej, który spełniał trzy zadania. Przed samymi badaniami, podczas przetłaczania solanki z komory nr I do komory nr II, poduszka azotowa stanowiła przeciwciśnienie i zapobiegała obniżeniu się ciśnienia w układzie poniżej 266 bara, a tym samym - rozgazowaniu nasyconej solanki. Ciśnienie azotu utrzymywano dzięki komorze nr III - pomocniczej (funkcja Constant Pressure). W trakcie badania wypierania obecność bufora azotowego umożliwiała prowadzenie odbioru wypieranego rodzimego gazu rozpuszczonego pierwotnie w solance. Po zakończeniu badań, używając komory pomocniczej i bufora azotowego, wytłoczono od góry komory wypierania pozostałą w modelu solankę.
- III komora gazowa, tzw. pomocnicza, służyła do utrzymywania ciśnienia w układzie podczas operacji mających na celu odpowiednie przygotowanie układu do badań. Jak wspomniano, po badaniach wypierania użyto jej do wytłoczenia solanki z komory.

W skład stanowiska do badań procesu wypierania wchodziły ponadto: układ zaworów i połączeń ciśnieniowych, gazomierz i separator. W celu ustalenia składu odbieranego z komory gazu korzystano z chromatografii gazowej. Do analizy chromatograficznej oddano całą objętość gazu odebranego z komory wypierania (14 próbek w czasie 16 godzin trwania samego eksperymentu wypierania). Kolejne trzy próbki pozyskano przy rozgazowaniu solanki pozostałej po zakończeniu doświadczenia – opis w dalszej części pracy.



Rys. 5.1. Schemat stanowiska do badania procesu wypierania rodzimego gazu ziemnego rozpuszczonego w warstwach wodonośnych poprzez zatłaczany CO₂ [74]



Rys. 5.2. Zespół komór ciśnieniowych będących częścią stanowiska do badania procesu wypierania [80]



Rys. 5.3. Dyfuzor z piaskowca chęcińskiego [80]

W tabeli 5.1 zawarto podstawowe wielkości i parametry, które – w większości – powinny być znane przed rozpoczęciem eksperymentu wypierania. Założono zatłoczenie takiej ilości CO_2 , która byłaby co najmniej równa ilości potrzebnej do maksymalnego nasycenia użytej solanki, a więc osiągnięcia rozpuszczalności Rsmax_{CO2} = 16,0 Nm³/m³ (przy: P_{zl} = 266 bara; T_{zl} = 100°C) – bez obecności gazu ziemnego rozpuszczonego w solance. Ostatecznie zatłoczono 100,5% maksymalnej objętości CO_2 , jaka mogłaby się rozpuścić w zadanych warunkach PT w solance.

W tabeli 5.2 zestawiono główne parametry prowadzenia procesu wypierania, uzyskane wyniki oraz skład chemiczny odbieranego gazu.

Tabela 5.1. Główne parametry badania procesu wypierania gazu ziemnego z solanki z użyciem CO₂

Objętość komory wypierania w warunkach: P _{zt} = 266 bara; T _{zt} = 100°C	$V_{KW}=781\ cm^3$
--	--------------------

Objętość użytej w eksperymencie solanki Porażyn-2A nasy- conej rodzimym gazem ziemnym Porażyn-2A w warunkach: P _{zł} = 266 bara; T _{zł} = 100°C	$V_{sN} = 738 \text{ cm}^3$
Współczynnik objętościowy solanki Porażyn-2A nasyconej rodzimym gazem ziemnym w warunkach: P _{zi} = 266 bara; T _{zi} = 100°C	$B_{sN} = 1,033 \text{ m}^3/\text{m}^3$
Objętość solanki martwej (rozgazowanej) w warunkach: P = 1 bara; T = 20°C	$V_{SM} = \frac{V_{SN}}{B_{SN}} = 715 \text{ cm}^3$
Objętość bufora azotowego (tzw. czapa gaz.) w warunkach: P _{zt} = 266 bara; T _{zt} = 100°C	$V_{BA} = V_{KW} - V_{SN} = 43 \text{ cm}^3$
Objętość azotu znajdującego się w buforze azotowym (czapa gaz.) przed badaniem w warunkach normalnych: P = 1 bara; T = 0°C	$V_{N2} = 7284 \text{ Ncm}^3$
Rozpuszczalność rodzimego gazu ziemnego w solance złożowej Porażyn-2A w warunkach: P _{zt} = 266 bara; T _{zt} = 100°C	Rs _{P2A} = 1,8 Nm ³ /m ³
Rozpuszczalność CO ₂ w solance złożowej Porażyn-2A w warunkach: $P_{zt} = 266$ bara; $T_{zt} = 100^{\circ}$ C	Rs _{co2} = 16,0 Nm ³ /m ³ = Rsmax _{co2}
Szacowana objętość gazu rodzimego (Porażyn-2A) rozpuszczo- nego w solance złożowej w komorze wypierania w warunkach: P _{zt} = 266 bara; T _{zt} = 100°C	$V_{GR} = V_{SM} \cdot Rs_{P2A} = 1286 \text{ Ncm}^3$
Szacowana maksymalna objętość CO ₂ możliwa do rozpuszczenia w so- lance złożowej znajdującej się w komorze wypierania w warunkach: $P_{zl} = 266$ bara; $T_{zl} = 100^{\circ}$ C	Vmax _{co2} = V _{SM} · Rsmax _{co2} = 11 435 Ncm ³
Objętość CO ₂ zatłoczonego do komory wypierania w trakcie badań w warunkach: $P_{zt} = 266$ bara; $T_{zt} = 100^{\circ}$ C	$Vz_{c02} = 11 497 \text{ Ncm}^3 \approx Vmax_{c02}$

Tabela 5.2. Przebieg procesu wypierania rodzimego gazu rozpuszczonego w solance złożowej przez zatłaczany CO_2 (ciśnienie tłoczenia $P_{TI} \approx ciśnienie odb. gazu; P_{oc} = ciśnienie zł.; <math>P_{AI} = 266$ bara; $T_{AI} = 100^{\circ}$ C)

1															
É metanu go z komo V _{ME}) const.)		%0VMS	I	3,1						ç	c,0		10,1		
Objętoś(odebrane ry ((P = o	ZINCIT	32 -							17	8		104			
ZU	C02		I			0,00				00	cn'n		0,03		
id próbki ga	N2	% mol	I	93,52					92,52				91,90		
Skła	CH₄		I			6,48				14	(4,1		8,07		
Nr próbki pobranej do ana- lizy		1	I						£						
Wydatek gazu od- bieranego z komory (q _{6E})	M	NCIII2/II	0	0	446	177	2620	422	412	393	403	398	398	383	403
Objętość gazu ode- branego z komory (V _{GE})	M and R	NCIII	0	0	83	116	409	488	565	638	788	937	1085	1228	1378
Wydatek tłoczenia CO ₂	M	NCIII7/N	I	2033	803	365	5280	56	817	730	762	758	744	730	731
oczonego V _{zco})		%0KSIIIdX	0'0	2,4	3,6	4,1	8,4	8,5	9,6	10,7	12,9	15,1	17,3	19,4	21,6
llość zatło CO ₂ (/	N and	NCIII	0	279	413	474	957	966	1103	1224	1478	1731	1979	2222	2466
Czas od początku badania			00:00	00:00	00:19	00:29	00:35	00:45	00:55	01:05	01:25	01:45	02:05	02:25	02:45
Гþ			1	2	3	4	5	9	7	8	6	10	11	12	13

: metanu go z komo- V _{ME}) onst.)	%V _{MS}			7	14,1			18,1		22,1				
Objętość odebrane ry ((P = c	ΣNcm ³			111	641			186		226				
nzt	C0 ₂			, ,	c0,1			5,77		11,06				
ad próbki ga	N ₂	% mol		LT 00	11,40			85,83		80,50				
Skk	CH₄			010	õ,4U			8,40			11 0	0,44		
Nr próbki pobranej do ana- lizy	ı			-	4		2			ع				
Wydatek gazu od- bieranego z komory (q _{6E})	Ncm ³ /h		393	388	388	391	386	383	388	383	383	383	386	
Objętość gazu ode- branego z komory (V _{GE})	Ncm ³		1525	1670	1814	1960	2104	2247	2392	2535	2678	2821	2965	
Wydatek tłoczenia CO ₂	Ncm ³ /h		703	703	711	720	714	730	752	741	736	734	733	
o czonego V _{zco2})	%Rsmax		23,6	25,7	27,7	29,8	31,9	34,0	36,2	38,4	40,5	42,7	44,8	
llość zatł CO ₂ (Ncm ³		2701	2935	3172	3412	3650	3893	4144	4391	4636	4881	5125	
Czas od początku badania	hh:mm		03:05	03:25	03:45	04:05	04:25	04:45	05:05	05:25	05:45	06:05	06:25	
Ъ			14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	

metanu jo z komo- V _{ME}) onst.)		%0 V MS			0,02		29,7			33,3			36,7			
Objętość odebranej ry ((P = c	ΣM 2003	2NCM ²	267				305			342			377			
nze	C0 ₂				10,01			22,42			26,93			32,84		
ad próbki g	^z N	% mol		75,12				69,64		65,48			59,80			
Skł	CH₄				07'0			7,93			7,60			7,36		
Nr próbki pobranej do ana- lizy		I		٢	-		œ			6			10			
Wydatek gazu odbie- ranego z komory (q _{6E})	Manual A.	NCM ⁻ /N	381	383	379	374	374	374	374	374	369	374	369	364	369	
Objętość gazu odebra- nego z komory (V _{GE})	M and 3	NCM	3107	3250	3391	3530	3670	3809	3949	4088	4226	4365	4503	4639	4776	
Wydatek tłoczenia CO ₂	AI	NCM ² /N	737	757	727	725	726	734	731	729	729	717	730	713	698	
oczonego V _{zco})	, D 200 20	% КSШаХ	47,0	49,2	51,3	53,4	55,5	57,7	59,8	61,9	64,0	66,1	68,3	70,3	72,4	
llość zatło CO ₂ (V		NCM	5371	5623	5866	6107	6349	6594	6838	7081	7324	7562	7806	8044	8276	
Czas od początku badania		unann	06:45	07:05	07:25	07:45	08:05	08:25	08:45	09:05	09:25	09:45	10:05	10:25	10:45	
ė			25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	

metanu go z komo- V _{ME}) onst.)		%0 V MS		0.07	40,0		43,2				46,3			49,2				
Objętoś odebrane ry (P = (5 - M	ZINCIT		411			443				475			505				
nze	C0 ₂		37,54				44,80				48,30			52,50				
ad próbki g	N2	% mol	55,50					07 07	40,40		45,12			41,17				
Skł	CH₄			202	0,90				0,12			6,58		6,33				
Nr próbki pobranej do ana- lizy		I		1				12				13			14			
Wydatek gazu odbie- ranego z komory (q _{6E})	Manual A	NCIII-/II	369	369	364	364	369	369	359	364	364	364	364	364	364	364	210	
Objętość gazu odebra- nego z komory (V _{6E})	M. and R.	NCITI	4914	5051	5187	5323	5461	5598	5733	5868	6004	6140	6276	6412	6548	6683	6739	
Wydatek tłoczenia CO ₂	AI	NCIII7/II	710	669	685	698	680	688	663	667	665	666	665	665	665	645	540	
oczonego V _{zo2})	, D 200		74,4	76,5	78,5	80,5	82,5	84,5	86,4	88,4	6,09	92,3	94,2	96,1	98,1	100,0	100,5	
llość zatło CO ₂ (V		NCIII	8513	8746	8975	9207	9434	9663	9884	10107	10328	10551	10772	10994	11216	11431	11497	
Czas od początku badania			11:05	11:25	11:45	12:05	12:25	12:45	13:05	13:25	13:45	14:05	14:25	14:45	15:05	15:25	15:33	
ė			38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	

Na rysunku 5.4 zestawiono wydatek zatłaczania CO_2 i wydatek, z jakim odbierano gaz z komory – była to mieszanina gazu buforowego (azot) oraz rodzimego gazu metanowego (metan – 80% mol; azot – 19% mol; frakcje C2+ < 1% mol) wypieranego z solanki przez CO_2 – wtłaczany bezpośrednio od dołu komory [80]. Poza momentem rozruchu procesu udawało się utrzymywać jednostajne tempo zarówno zatłaczania CO_2 , jak i odbioru gazu – przy stałym ciśnieniu. Wyższa wartość wydatku zatłaczania CO_2 w stosunku do wydatku odbioru gazu jest skutkiem dużej zdolności rozpuszczania się CO_2 w solance.

Obecność wystarczającego bufora gazowego do końca procesu wypierania (mimo zatłoczenia prawie 40 cm³ CO₂) potwierdziła wyniki badań procesu spęcznienia i określenie w nich bardzo niskiego współczynnika spęcznienia. Przy większym współczynniku spęcznienia (w tym przypadku wystarczyłoby $S_v = 1,05 \text{ m}^3/\text{m}^3$) solanka znajdująca się w komorze, pod wpływem rozpuszczania się w niej CO₂, zwiększyłaby na tyle swoją objętość, by wypełnić miejsce czapy gazowej i skutecznie uniemożliwić kontynuowanie eksperymentu. Proces wypierania musiałby zostać w danym momencie przerwany.



Rys. 5.4. Wydatek zatłaczanego CO_2 i odbieranego gazu z komory wypierania w funkcji czasu, P = constans [80]



Rys. 5.5. Suma zatłoczonego CO_2 i odebranego gazu z komory wypierania w funkcji czasu, P = constans [80]

Całkowitą ilość ditlenku węgla, którą (w sposób jednostajny) zatłoczono do nasyconej gazem solanki znajdującej się w komorze wypierania, przedstawiono na rysunku 5.5. Zaprezentowano także przebieg odbioru gazu z komory w trakcie kilkunastogodzinnego procesu wypierania. Objętość ostatecznie zatłoczonego CO₂ była blisko dwukrotnie większa od objętości odebranego i poddanego analizom chromatograficznym gazu.

Jak wspomniano wcześniej, gaz na wyjściu z komory wypierania był skrupulatnie mierzony i kolejno poddawany analizom chromatograficznym w celu monitorowania zmian składu zachodzących w trakcie procesu, a także przeprowadzenia objętościowego i jakościowego bilansu, pozwalającego podsumować ostateczne efekty eksperymentu wypierania. Otrzymano skład chemiczny 14 kolejnych próbek gazu (tab. 5.2). Zmiany składu eksploatowanego gazu w funkcji ilości zatłoczonego CO_2 (jako %Rsmax_{CO2}) zilustrowano na rysunku 5.6.

Metan w składzie gazu odbieranego z komory (w mieszaninie z azotem) pojawia się po wtłoczeniu pierwszych ilości CO₂; wielokrotna różnica rozpuszczalności tych gazów

w solance sprawia, że metan jest wypierany, natomiast CO₂ rozpuszcza się w wodzie. Gaz o bardzo wysokiej rozpuszczalności (CO₂) wprowadzany do układu solanka–gaz ziemny, pozostającego w warunkach równowagi termodynamicznej, powoduje zachwianie ustalonych warunków międzyfazowych i daje potencjał ustalenia się nowych – z dodatkowym płynem w układzie. Ograniczona zdolność solanki do rozpuszczania w sobie gazu ziemnego powoduje wydzielenie się, w pierwszej kolejności, składników gazu o mniejszej rozpuszczalności w wodzie – w tym przypadku metanu i azotu.



Rys. 5.6. Skład gazu odbieranego z komory wypierania w funkcji ilości zatłoczonego CO₂ – P = constans [80]

Dalsze tłoczenie CO_2 daje w efekcie już nieznaczny przyrost koncentracji metanu (maksimum 8,44% mol) w odbieranym gazie [80]. Po zatłoczeniu ok. 40% Rsmax_{CO2} zawartość

metanu powoli zaczyna spadać; równocześnie konsekwentnie zwiększa się koncentracja CO₂ – głównie kosztem azotu, którego stężenie spada ze 100% do 40% (odpowiednio: początek i zakończenie eksperymentu).

Użyty w eksperymencie rodzimy gaz ziemny ze złoża Porażyn zawiera w sobie blisko 20% azotu, co w powiązaniu z obecnością bufora azotowego, niezbędnego z technicznego punktu widzenia prowadzenia procesu wypierania, nieznacznie utrudnia właściwą interpretację modelowanego zjawiska. Dlatego też przy zastosowaniu czystego metanu jako gazu ziemnego nasycającego solanki złożowe należałoby oczekiwać jeszcze wyższej efektywności procesu i zwiększenia koncentracji metanu kosztem azotu i w stosunku do CO₂. W dalszej części pracy znajduje się opis tego typu badań. Zostały one przeprowadzone przez autora na modelu złoża z ośrodkiem porowatym.

Po zakończeniu kilkunastogodzinnych badań procesu wypierania przystąpiono do odebrania i jednoczesnego rozgazowania (separacji) solanki z komory wypierania. Wodę złożową odgazowano kontaktowo, tj. przy utrzymaniu stałego ciśnienia podczas całego procesu. Wytłoczono całą objętość nasyconej (teraz w głównej mierze ditlenkiem węgla) solanki – V_{SN} = 738 cm³. Tłoczono azot od góry komory (ponownie zwiększając bufor azotowy), solankę natomiast odbierano zaworem dolnym (nr 10 na rys. 5.1). Opisywaną separację przeprowadzono stopniowo, z podziałem na dziewięć etapów. Na każdym z nich mierzono wydzielony gaz i objętość odgazowanej solanki. Obliczono wykładniki gazowe i przedstawiono je graficznie na rysunku 5.7. Pobrano i poddano analizie chromatograficznej gaz wydzielony z dwóch pierwszych i ostatniego, dziewiątego, kroku odbioru. Skład chemiczny analizowanych gazów zawarto na schemacie ilustrującym opisywany proces (rys. 5.8).

Solanka znajdująca się w trakcie badań w najniższej części komory wypierania, w strefie wprowadzania CO₂, charakteryzowała się najwyższym stopniem nasycenia gazem WG₁ = 15,4 Nm³/m³. Analizy składu wykazały, że był to głównie ditlenek węgla (98% mol). Oprócz bezpośredniej bliskości miejsca wprowadzania CO₂ do komory wpływ na wyższy wykładnik gazowy najniższej warstwy solanki mogła mieć dodatkowa objętość CO₂ pozostała w objętości martwej zaworu oraz w objętości porowej dyfuzora po zatrzymaniu procesu zatłaczania (Bg_{CO2} = 0,0034 m³/Nm³, przy: P_{zl} = 266 bara, T_{zl} = 100°C). Kolejne wartości wykładnika gazowego utrzymywały się na stałym poziomie w granicach 9,8–7,9 Nm³/m³. Z powyższego wynika, iż w trakcie prowadzonego procesu zatłaczania w komorze uzyskano połowę maksymalnej rozpuszczalności CO₂ w danych warunkach w solance, tj. 50% Rsmax_{CO2}. Zważywszy na brak możliwości dodatkowego mieszania płynów w komorze w trakcie procesu zatłaczania CO₂ oraz na względnie krótki czas prowadzenia eksperymentu (w stosunku do warunków otworowych), uniemożliwiający osiągnięcie równowagi fazowej w systemie gaz–solanka, należy to uznać za wynik zadowalający. W warunkach

geologiczno-złożowych powinno się oczekiwać, że wartość nasycenia rodzimej solanki ditlenkiem węgla w strefie przyodwiertowej (odwiert zatłaczający) będzie zbliżała się do 100% Rsmax_{CO2}.



Rys. 5.7. Rozgazowanie solanki po badaniach, $WG = f(V_{SN})$, P = constans [80]

Analizy chromatograficzne próbek gazu uzyskanych podczas separacji solanki wytłaczanej z komory wypierania wykazały znikomą koncentrację metanu. Odnotowano najwyższą koncentrację CO_2 w dolnym obszarze komory (98%), malała ona nieznacznie na korzyść azotu i metanu w kierunku górnych obszarów komory (rys. 5.8).

Do przeprowadzenia bilansu przyjęto następujący średni skład gazu z rozgazowania solanki:

- metan: 1,66% mol;
- azot: 0,68% mol;
- ditlenek węgla: 97,77% mol.



Rys. 5.8. Schemat poglądowy procesu odbioru solanki z komory wypierania po zakończeniu eksperymentu [80]

W tabeli 5.3 zawarto rezultaty obliczeń bilansowych dotyczących gazów wprowadzonych do komory wypierania i gazów odebranych z komory w trakcie i po zakończeniu badania właściwego procesu wypierania rodzimych gazów ziemnych przez zatłaczany CO₂.

Gaz dostarczony do komory i w trakcie badań	przed	Gaz odebrany z komory w trakcie i po badaniach						
Rodzaj/typ	V [Ncm ³]	Rodzaj/typ	V [Ncm ³]					
Objętość gazu rodzimego rozpuszczonego w solance (V _{GR})	1286	Gaz odbierany w trakcie badania ($V_{\mbox{\tiny GE}}$)	6738					
Objętość azotu w buforze azotowym (V _{N2})	7284	Gaz pozostały w czapie gazowej po zakończeniu wypierania (V _{cc})	6588					
Objętość zatłoczonego CO ₂ (V _{co2})	11 497	Gaz wydzielony z rozgazowania solanki złożowej po zakończeniu procesu wypierania (V ₆₅)	6741					
Suma objętości gazu dostarczonego do komory (V ₆₀)	20 067	Suma objętości gazu odebranego z komory (V ₆₀)	20 067					

TILE	0 11 14	1 • 1		1		•	
Tabela 5.3. (Całkowity	bilans	gazu w	eksper	vmencie	wypierar	11a

Tabela 5.4 zawiera obliczenia bilansu gazów procesu wypierania z podziałem na trzy główne składniki gazowe, tj.: metan, azot i ditlenek węgla. Wykonany bilans jakościowy pozwala ocenić skuteczność przeprowadzonego eksperymentu mającego na celu modelowanie procesu wypierania gazu ziemnego rozpuszczonego w wodach złożowych z zastosowaniem zatłaczania CO₂.

Z szacowanej zawartości metanu nasycającego solankę w warunkach złożowych 1027 Ncm³ dzięki zatłaczaniu CO₂ udało się wyprzeć 90% jego pierwotnej ilości, tj. 922 Ncm³. Część metanu (505 Ncm³) odebrano z komory wypierania w trakcie eksperymentu, część natomiast pozostała w czapie gazowej (w mieszaninie z CO₂ i azotem) w momencie zakończenia eksperymentu wypierania (417 Ncm³). Pozostała objętość metanu biorącego udział w eksperymencie nie została wyparta z solanki i była w niej rozpuszczona w momencie zakończenia właściwego procesu wypierania – tj. 105 Ncm³.

Dedaet/Australia		Składnik [Ncm³]	6		
Kodzaj/typ gazu	CH₄	N ₂	CO ₂	Suma	
Gaz rodzimy rozpuszczony w solance (V _{GR})	1027	255	4	1286	λ
Zatłoczony CO2 w trakcie badania procesu wypierania (V _{Z co2})	_	_	11 497	11 497	az dostarczony
Azot pozostający w buforze azotowym (V _{N2})	_	7284	_	7284	G
Gaz wydobyty (V _{GE})	505	4781	1452	6738	
Gaz pozostały w czapie gazowej po zakończeniu wypierania (V _{GC})	417	2712	3459	6588	Gaz odebrany
Gaz z rozgazowania solanki (V _{GS})	105	46	6590	6741	

Tabela 5.4. Bilans gazu w procesie wypierania z rozbiciem na poszczególne składniki gazu



Rys. 5.9. Bilans metanu w procesie wypierania gazu ziemnego zatłaczanym CO₂ [80]

Należy mieć na uwadze fakt, że niemożliwe jest w trakcie opisywanych badań laboratoryjnych/modelowych oddanie w pełni warunków procesowych wypierania zachodzących w złożu – w czasie geologicznym i skali makro. Jednakże zastosowane rozwiązania (np. dyfuzor z piaskowca i kulki szklane wydłużające migrację CO₂ w solance) pozwalają częściowo przybliżyć się do warunków i zjawisk zachodzących w realnym złożu.

Kolejnym krokiem była budowa doskonalszej postaci modelu symulującego (obrazującego) ośrodek porowaty.

5.2. Modelowanie procesu wypierania gazu ziemnego na fizycznym modelu ośrodka porowatego

Fizyczny model ośrodka porowatego - charakterystyka

Dla realizacji zadania stworzono specjalne stanowisko badawcze, którego głównym elementem jest komora ciśnieniowa stanowiąca model ośrodka porowatego (rys. 5.10). Komorę badawczą zbudowano z wysokogatunkowej stalowej rury o średnicy wewnętrznej d = 5 cm, długości 220 cm i pojemności V_{KP} = 4617 cm³. Komorę starannie wypełniono sortowanym piaskiem kwarcytowym o ziarnistości 0,1–0,5 mm. Dokonano pomiarów powstałej objętości porowej (ang. *pore volume* – PV) poprzez wypełnienie modelu ośrod-ka porowatego azotem, uzyskując PV = 1631 cm³. Następnie wyznaczono porowatość ośrodka – ϕ = 35,3%.

Model wyposażono w szklany wziernik, umożliwiając tym samym obserwację jego najwyżej położonej przestrzeni pod kątem zmian fazowych. Identyfikacja chwili pojawienia się w układzie wtórnej czapy gazowej, powstałej w wyniku desorpcji gazu rodzimego przez zatłaczany CO₂, była niezwykle istotna dla właściwego wykonania eksperymentu wypierania. Wziernik, we współpracy z pompką wodną, umożliwiał także pomiar ilości wypartego gazu (wielkości czapy) w warunkach PT prowadzenia procesu wypierania.

Z uwagi na fakt wykonywania badań w wysokiej temperaturze ($T_{zl} = 100^{\circ}$ C) zachodziła konieczność wyposażenia stanowiska badawczego w precyzyjny układ grzewczy z regulacją i stabilizacją temperatury. Zastosowano trzy maty grzewcze, którymi owinięto komorę modelu, a następnie wykonano izolację termiczną. Każda z grzałek była sterowana indywidualnie poprzez precyzyjny czujnik i regulator pracujący w trybie PID – zapewniającym minimalne wahania temperatury układu (rzędu ±0,1°C). Dzięki zastosowaniu trzech płaszczy grzewczych, owiniętych wzdłuż całej długości komory, trzech czujników temperatury i trzech regulatorów wyeliminowano problem powstawania gradientu temperatury wraz z wysokością modelu ośrodka porowatego.



Rys. 5.10. Stanowisko badawcze do modelowania procesów wypierania gazu rozpuszczonego w solankach [78]

Inne elementy opisywanego stanowiska badawczego to:

- komora ciśnieniowa aparatury PVT służąca do badań i przygotowywania próbek solanki nasyconej rodzimym gazem ziemnym w warunkach PT złożowych. Podczas samego procesu wypierania komora ta służyła do kontrolowanego zatłaczania CO₂ do modelu złoża, a po wypełnieniu solanką – do kontrolowania ciśnienia w układzie badawczym;
- 2) separator umożliwiający także pomiar odbieranej cieczy;

- 3) gazomierz służący do precyzyjnego pomiaru gazu odbieranego z modelu złoża;
- 4) analizator gazów (CO₂, CH₄, H₂S) do bieżącej oceny składu strumienia odbieranego gazu;
- 5) wodna pompa ciśnieniowa umożliwiająca wprowadzenie badanego płynu do wziernika z zachowaniem stałego ciśnienia. Układ połączeń został tak skonstruowany, że umożliwiał ponowne wycofanie próbki z wziernika do modelu złoża bez zakłócenia parametrów prowadzenia procesu;
- 6) układ zaworów i połączeń ciśnieniowych umożliwiających m.in. pobór próbek gazu do chromatografii gazowej (analizowano 10 próbek gazu);
- 7) układ regulacji i stabilizacji temperatury komory badawczej modelu złoża.



Rys. 5.11. Schemat stanowiska do badania procesu wypierania gazu ziemnego rozpuszczonego w warstwach wodonośnych przez zatłaczany CO₂ [78]

Opis eksperymentu

Do eksperymentu wypierania użyto gazu i wody złożowej pobranej z odwiertu Porażyn-2A. Badania zasadnicze prowadzono przy ciśnieniu i temperaturze odpowiadających warunkom złożowym panującym na ww. złożu ($P_{zl} = 266$ bara, $T_{zl} = 100$ °C).
W komorze ciśnieniowej aparatury PVT przygotowano solankę nasyconą rodzimym gazem ziemnym Porażyn w warunkach złożowych. Następnie, w stanie jednofazowym (powyżej ciśnienia nasycenia), przetłoczono przygotowaną solankę do ośrodka porowatego modelu – utrzymując stałe ciśnienie i zapobiegając tym samym wydzieleniu się gazu. Nasycenie całej objętości porowej modelu wymagało przygotowania wielu jednorodnych porcji nasyconej solanki i właściwego przetłoczenia każdej z nich, aż do całkowitego wypełnienia objętości porowej (PV) modelu. Zweryfikowano zgodność uzyskiwanego wykładnika gazowego na wyjściu z modelu z rezultatami odpowiednich badań rozpuszczalności, co potwierdziło pełną jednorodność i właściwy stopień nasycenia solanki rodzimym gazem ziemnym. Otrzymano takie samo nasycenie gazem solanki zatłaczanej i odbieranej z modelu ośrodka porowatego (rys. 5.12).



Rys. 5.12. Wprowadzanie do modelu solanki nasyconej gazem ziemnym – przebieg zmian wykładnika gazowego na wyjściu z modelu w funkcji objętości porowej PV [78]

Następnie, utrzymując podwyższone ciśnienie (w stosunku do ciśnienia nasycenia), podniesiono temperaturę solanki do $T_{zl} = 100$ °C, zachowując stan jednofazowy w ukła-

dzie. Podczas podgrzewania objętość solanki w systemie wzrosła o 74 cm³, tj. ok. 5%. Tak przygotowany układ pozostawiono do stabilizacji w warunkach złożowych ($P_{zl} = 266$ bara, $T_{zl} = 100^{\circ}$ C).

Następnym etapem eksperymentu było wprowadzenie do modelu kolejnych ilości CO_2 . Założono stopniowe zatłaczanie CO_2 w porcjach. Były to ułamki objętości ditlenku węgla (½, ¼) niezbędnej do nasycenia solanki w danych warunkach PT, a więc osiągnięcia rozpuszczalności Rsmax_{CO2} = 16,0 Nm³/m³ bez obecności rodzimego gazu rozpuszczonego w solance. Dane rozpuszczalności oraz inne istotne parametry PVT pozyskano z wcześniej wykonanych badań.

Zatłaczanie CO₂ przeprowadzono, z zachowaniem stałego ciśnienia w układzie, przez zawór wejściowy/dolny (ZWE), przy jednoczesnym odbiorze solanki zaworem wyjściowym/górnym (ZWY). Tłoczenie ditlenku węgla odbywało się porcjami, z zachowaniem określonego czasowego trybu postępowania. Na początku eksperymentu wprowadzono CO₂ w ilości odpowiadającej 50% Rsmax_{CO2}. Kolejne porcje CO₂ zatłaczano po 4., 6. i 8. dobie od rozpoczęcia eksperymentu (rys. 5.13). Co 24 godziny, z zachowaniem ciśnienia złożowego, wprowadzano górną (najbardziej interesującą) część badanego płynu do wziernika. Miało to na celu sprawdzenie, czy w określonym przedziale czasowym w złożu nie wydzielił się już wolny gaz obecny w postaci wtórnej czapy gazowej – na rysunku moment ten ilustrują pionowe "piki" występujące w 24-godzinnych odstępach. Ostatecznie zatłoczono 125% maksymalnej objętości CO2, jaka mogłaby się rozpuścić w danych warunkach w solance. Było to 30 600 Ncm³ CO₂, w warunkach PT złożowych 112 cm³ (wysokość słupa CO₂ w modelu złoża 16 cm, powierzchnia kontaktu z solanką 7 cm² – uwzględniono porowatość ośrodka). Pomiędzy poszczególnymi etapami tłoczenia komorę ciśnieniową aparatury PVT pozostawiano połączoną z modelem ośrodka porowatego w funkcji utrzymywania stałego ciśnienia w układzie (Constant Pressure Mode). Dyfuzja/rozpuszczanie się CO2 w solance nie powodowało spadku ciśnienia w modelu - tłok komory PVT odpowiednio przesuwał się, utrzymując P_{zł} = 266 bara (rys. 5.13). Zarejestrowane zmiany objętości komory aparatury PVT (stabilizującej ciśnienie) w trakcie całego eksperymentu pozwalają na ciągłe śledzenie dynamiki badanych procesów zachodzących w modelu (rozpuszczanie, dyfuzja, desorpcja, migracja i kumulowanie się gazu). Sterowanie i rejestracja parametrów prowadzonego procesu odbywały się przez oprogramowanie aparatury PVT.

W momencie, gdy obecność fazy gazowej w modelu okazała się faktem, przystąpiono do odbioru kolejnych objętości gazu "z czapy" z zachowaniem stałego ciśnienia. Następnie z modelu wytłoczono fazę wodną, dokonując pomiaru wykładnika gazowego i określając skład wydzielonego z solanki gazu. W prezentowanym eksperymencie utworzenie się wtórnej czapy gazowej odnotowano po 9 dobach od rozpoczęcia doświadczenia.



Rys. 5.13. Zmiany objętości układu podtrzymującego ciśnienie złożowe w modelu, odzwierciedlające dynamikę badanego procesu [78]

W trakcie odbioru gazu z modelu zmierzono objętość i poddano analizom skład chemiczny 23 próbek gazu. W czasie rzeczywistym monitorowano jego skład analizatorem CH₄/CO₂. Eksperyment kontynuowano do momentu odebrania z modelu (z zachowaniem ciśnienia złożowego) całego płynu złożowego biorącego udział w eksperymencie wypierania. Podczas odbioru płynu odnotowano "wahnięcie" wykładnika gazowego (rys. 5.14). Uważa się, że za zaburzenie właściwego przebiegu krzywej nasycenia solanki gazem odpowiada fakt wytłaczania płynu złożowego (o temperaturze $T_{zl} = 100$ °C) wodą destylowaną o temperaturze pokojowej. Wprowadzenie "zimnego" płynu do komory badawczej, dodatkowo w dużych ilościach, spowodowało znaczną destabilizację temperatury modelu i zakłócenie pracy układu trzech regulatorów temperatury [72]. Zmiany temperatury mają wpływ na wielkość rozpuszczalności gazów w wodzie. Powyższe czynniki spowodowały również anormalną koncentrację metanu w odbieranym gazie w omawianym momencie eksperymentu (rys. 5.15 i 5.16).



Rys. 5.14. Odbiór płynu z modelu złoża – przebieg zmian wykładnika gazowego [78]



Rys. 5.15. Odbiór płynu z modelu złoża – zawartość metanu w odbieranym gazie [78]



Rys. 5.16. Odbiór płynu z modelu złoża – zawartość metanu w odbieranym gazie [78]

Po zbilansowaniu przeprowadzonego procesu wypierania gazu ziemnego przez zatłaczany CO₂ można stwierdzić, iż dzięki wprowadzeniu CO₂ do systemu złożonego z solanki pozostającej w równowadze fazowej z nasycającym ją rodzimym gazem metanowym – w układzie tworzą się nowe warunki równowagowe z efektem pojawienia się wtórnej czapy gazowej.

Czas migracji zdesorbowanego z solanki gazu do czapy, jej wielkość i skład fazy gazowej zależą od wielu czynników: sposobu i ilości zatłaczanego CO₂, parametrów PT złożowych, cech skały zbiornikowej (porowatość, przepuszczalność) i innych.

W analizowanym wariancie prowadzenia procesu na fizycznym modelu ośrodka porowatego – w momencie zakończenia eksperymentu osiągnięto efektywność wypierania rzędu 27%. Oznacza to, że zatłoczony w odstępach czasowych i porcjach CO_2 zdesorbował rozpuszczony w solance gaz ziemny, który – przekraczając nasycenie krytyczne – stał się "mobilny", przemieszczając się grawitacyjnie ku najwyższej części modelu złoża, tworząc tam kumulację w postaci wtórnej czapy gazowej (V_{CG} = 3,6 cm³) – odnotowanej w szklanym wzierniku. Badania wykazały, że koncentracja metanu w strefie gazowej wyniosła ok. 53% mol. W trakcie trwającego dziewięć dni eksperymentu wyparto ok. 27% mol całości metanu – pierwotnie "trwale" rozpuszczonego w strefie wodonośnej. Ilość ta stanowi pozabilansowe zasoby gazu, niemożliwe do wydobycia standardowymi metodami eksploatacji.

Przedstawiony powyżej eksperyment nie był jedynym wykonanym tego typu badaniem. Pomimo że przygotowanie i przeprowadzenie jednego doświadczenia trwało blisko miesiąc, wykonano ich w sumie siedem. Różniły się one między sobą nieznacznie, poprawiano głównie techniczne aspekty realizacji eksperymentu. Ich celem było: maksymalne wyeliminowanie objętości martwych, doskonalenie procedury przygotowania nasyconej gazem solanki oraz sposobu jej właściwego zatłoczenia do modelu czy takie zoptymalizowanie odbioru płynów z modelu po zakończeniu danego doświadczenia, by ułatwić analizę ilościową, jakościową i dokonanie bilansu całego eksperymentu. Dla realizacji tego ostatniego celu zdecydowano się przeprowadzić kilka doświadczeń z użyciem czystego metanu zamiast rodzimego gazu węglowodorowego będącego mieszaniną wieloskładnikową metanu, azotu i lekkich frakcji węglowodorowych. Ograniczenie ilości składników płynów biorących udział w eksperymencie pozwoliło na uproszczenie analiz chemicznych i ułatwienie interpretacji rezultatów badań. Zastosowanie w kilku eksperymentach czystego metanu jako gazu ziemnego rozpuszczonego w wodach złożowych było również spowodowane planowanymi (i opisanymi w dalszej części pracy) badaniami na symulacyjnym modelu złoża/ośrodka porowatego, prowadzonymi na specjalistycznym oprogramowaniu Eclipse firmy GeoQuest Schlumberger.

Poniżej zaprezentowano rezultaty wybranych eksperymentów wypierania, w których użyto metanu jako gazu nasycającego głębokie solankowe poziomy wodonośne.

W pierwszym z nich model ośrodka porowatego wypełniono wcześniej przygotowaną solanką nasyconą metanem, aż do osiągnięcia i potwierdzenia jednorodności rozpuszczenia gazu w całym modelu (rys. 5.17). Następnie, tak jak w poprzednich tego typu eksperymentach, podniesiono temperaturę solanki do $T_{zl} = 100$ °C, zachowując stan jednofazowy w układzie, i pozostawiono do osiągnięcia stabilizacji w warunkach złożowych. Dalszym etapem było wprowadzanie do modelu kolejnych ilości CO₂, stanowiących ułamki objętości ditlenku węgla ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$) niezbędnej do nasycenia solanki w danych warunkach ciśnienia i temperatury. Postępowano według wcześniej wypracowanego trybu, czyli najpierw wprowadzono CO₂ w ilości odpowiadającej 50% Rsmax_{CO2}, a kolejne porcje (25% Rsmax_{CO2}) zatłaczano po 4., 6. i 8. dobie od rozpoczęcia eksperymentu (rys. 5.18). W 24-godzinnych odstępach, odpowiednio, wprowadzano część badanego płynu do wziernika w celu sprawdzenia, czy nie wydzielił się wolny gaz obecny w postaci wtórnej czapy gazowej. Tak jak w kilku pozostałych eksperymentach zatłoczono ostatecznie 125% maksymalnej objętości CO₂, jaka mogłaby całkowicie rozpuścić się w danych warunkach w solance. Zmiany objętości komory aparatury PVT (stabilizującej ciśnienie) w trakcie całego eksperymentu – pozwoliły



Rys. 5.17. Wprowadzanie do modelu solanki nasyconej gazem ziemnym – przebieg zmian wykładnika gazowego na wyjściu z modelu w funkcji objętości porowej PV



Rys. 5.18. Zmiany objętości układu podtrzymującego ciśnienie złożowe w modelu, odzwierciedlające dynamikę badanego procesu



Rys. 5.19. Odbiór płynu z modelu złoża – przebieg zmian wykładnika gazowego



Rys. 5.20. Odbiór płynu z modelu złoża – zawartość metanu w odbieranym gazie



Rys. 5.21. Odbiór płynu z modelu złoża – zawartość metanu w odbieranym gazie

na śledzenie dynamiki procesów zachodzących w modelu. Także w tym doświadczeniu obecność wtórnej czapy gazowej w układzie stwierdzono po 9 dobach kontynuowania eksperymentu wypierania. Niezwłocznie przystąpiono do odbioru z modelu wydzielonego z solanki gazu, dokonano pomiaru jego objętości i oznaczono skład chemiczny. Następnie z komory badawczej wytłoczono fazę wodną, dokonując pomiaru wykładnika gazowego i określając skład wydzielonego z solanki gazu (rys. 5.19). Eksperyment kontynuowano do momentu odebrania z modelu całego płynu złożowego biorącego udział w eksperymencie wypierania metanu z użyciem zatłaczania CO₂. Wyniki bieżących oznaczeń zawartości metanu w odbieranym gazie, dokonanych analizatorem CH₄/CO₂, przedstawiono na rysunku 5.20.

Podsumowując omawiany eksperyment, należy stwierdzić, że w wyniku zatłaczania CO_2 (wg przedstawionej procedury) do modelu ośrodka porowatego wypełnionego solanką złożową nasyconą metanem (gazem ziemnym) po 9 dobach od zatłoczenia pierwszej porcji ditlenku węgla zaobserwowano wydzielenie się w układzie wtórnej czapy gazowej ($V_{CG} = 2,4 \text{ cm}^3$ w warunkach PT złożowych) w postaci fazy gazowej za-

kumulowanej w najwyższej części komory badawczej. Zawartość metanu w wypartym gazie wynosiła 75% mol (rys. 5.21). W odniesieniu do całej ilości metanu rozpuszczonego w solance – w trakcie omawianego 9-dniowego eksperymentu udało się zdesorbować z fazy wodnej ok. 16% mol metanu wskutek wprowadzenia do układu CO_2 z zadanym trybem zatłaczania.

Opisany poniżej eksperyment wypierania gazu ziemnego poprzez zatłaczanie CO₂ na fizycznym modelu ośrodka porowatego dodatkowo posłużył do wykonania symulacji badanych zjawisk z zastosowaniem specjalistycznego oprogramowania Eclipse firmy GeoQuest Schlumberger.



Rys. 5.22. Wprowadzanie do modelu solanki nasyconej gazem ziemnym – przebieg zmian wykładnika gazowego w funkcji objętości porowej PV

Omawiany eksperyment został przygotowany (rys. 5.22) i poprowadzony w sposób analogiczny do poprzednich doświadczeń. Solankę złożową nasycono metanem. Nie odno-

towano jednak pojawienia się wtórnej czapy gazowej w modelu po 9 dobach od rozpoczęcia właściwego eksperymentu, czyli zatłoczenia do układu pierwszej porcji CO_2 – jak to się działo w kilku poprzednich eksperymentach. Pojawienie się "wolnego" gazu w modelu zarejestrowano dopiero po upływie 13 dób, a było to poprzedzone wprowadzeniem do układu kolejnych dodatkowych dwóch porcji CO_2 (2 razy po 25% Rsmax_{CO2}; rys. 5.23). Wyparty z solanki metan (w mieszaninie z CO_2) zgromadził się w najwyższej części komory badawczej w ilości $V_{CG} \approx 3,8$ cm³ – w warunkach złożowych (P_{zl} = 266 bara, T_{zl} = 100°C). Zawartość metanu w "gazie z czapy" wyniosła ok. 84% mol, a więc była najwyższa spośród wszystkich przeprowadzonych eksperymentów (rys. 5.25 i 5.26). W odniesieniu do całej ilości metanu nasycającego solankę – podczas prezentowanego 13-dniowego eksperymentu wyparto z fazy wodnej ok. 25% mol metanu wskutek wprowadzenia do układu CO_2 z zadanym trybem zatłaczania.



Rys. 5.23. Zmiany objętości układu podtrzymującego ciśnienie złożowe w modelu, odzwierciedlające dynamikę badanego procesu



Rys. 5.24. Odbiór płynu z modelu złoża – przebieg zmian wykładnika gazowego



Rys. 5.25. Odbiór płynu z modelu złoża – koncentracja metanu w odbieranym gazie



Rys. 5.26. Odbiór płynu z modelu złoża – koncentracja metanu w odbieranym gazie

5.3. Badanie procesów wypierania gazu ziemnego na symulacyjnym modelu ośrodka porowatego

Rezultaty wyżej zaprezentowanego (13-dniowego) eksperymentu wypierania metanu poprzez zatłaczanie CO₂ na fizycznym modelu ośrodka porowatego posłużyły również do wykonania symulacji badanych zjawisk z zastosowaniem specjalistycznego oprogramowania Eclipse firmy GeoQuest Schlumberger. Badania wykonano dzięki współpracy autora z Zakładem Symulacji Złóż Węglowodorów i Podziemnych Magazynów Gazu w INiG – PIB, Oddział Krosno.

Wykorzystano oprogramowanie, a w szczególności moduł GASWAT, z pakietu ECLIPSE firmy Schlumberger GeoQuest [8], za pomocą którego możliwe jest symulowanie proce-

sów uwzględniających m.in. efekt rozpuszczalności gazów. Dla pełniejszego zrozumienia zjawisk zachodzących w trakcie zatłaczania CO₂ do poziomów wodonośnych nasyconych gazem ziemnym zbudowano jednowymiarowy numeryczny model migracji gazu, opierając się na wykonanym fizycznym modelu ośrodka porowatego i rezultatach eksperymentu na nim przeprowadzonego.

Symulacyjny model ośrodka porowatego – charakterystyka

Na podstawie wcześniejszych prac badawczych i zdobytych doświadczeń [69, 66] opracowano numeryczny model złoża, przypominający tzw. cienką rurkę (ang. *slim tube*). Model symulacyjny składa się z 2200 bloków, o powierzchni przekroju odpowiadającej modelowi fizycznemu, połączonych w szereg o długości 2200 mm. Siatka bloków modelu jest jednorodna, ponadto model numeryczny cechuje się jednorodną porowatością $\varphi = 0,3534$ i przepuszczalnością k = 1 darcy. Powyższe parametry modelu symulacyjnego zostały dobrane w taki sposób, by jak najpełniej odpowiadały cechom fizycznego modelu ośrodka porowatego wykorzystywanego w badaniach eksperymentalnych.

W modelu uwzględniono obecność dwóch faz: gazu i wody złożowej. Pod względem składu chemicznego zdefiniowano gaz zatłaczany jako CO_2 oraz gaz rodzimy – CH_4 . W symulacjach zastosowano równanie stanu Penga–Robinsona.

	Nr tłoczenia CO₂ i odbioru solanki						Odbiór	Odbiór
	1	2	3	4	5	6	czapy gazowej	solanki
Czas roz- poczęcia tłoczenia/ odbioru	31.05.2012 15:30	4.06.2012 9:30	6.06.2012 14:20	8.06.2012 8:45	11.06.2012 07:50	13.06.2012 8:30	14.06.2012 8:00	14.06.2012 9:00
Czas za- kończenia tłoczenia/ odbioru	31.05.2012 15:38	4.06.2012 9:34	6.06.2012 14:24	8.06.2012 8:49	11.06.2012 7:54	13.06.2012 8:34	14.06.2012 9:00	14.06.2012 9:35
*G _{inj} (25°C, 276 bara) [m³ × 10 ⁻⁶]	24,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	0,00	0,00

abela 5.5. Harmo	onogram prowa	dzenia ekspei	ymentu
------------------	---------------	---------------	--------

	Nr tłoczenia CO₂ i odbioru solanki						Odbiór	Odbiór
	1	2	3	4	5	6	czapy gazowej	solanki
*W _p (25°C, 1 bara) [m³ × 10 ^{−6}]	34,00	16,80	16,60	17,30	16,80	17,30	0,00	81,00
*G _p (25°C, 1 bara) [m ³ × 10 ⁻⁶]	56,00	21,20	21,40	19,70	21,20	22,70	828,00	450,00
*W _{inj} (pom. cyklami) (25°C, 266 bara) [m ³ × 10 ⁻⁶]	1,71	3,03	3,48	3,96	2,45	1,68	3,04	82,00

* Objaśnienia wielkości: G_{inj}, W_p, G_p, W_{inj} przedstawiono na kolejnej stronie.

Jako warunki początkowe omawianego procesu przyjęto całkowite wypełnienie przestrzeni porowej solanką nasyconą CH4.

W modelowaniu uwzględniono:

- zjawisko rozpuszczalności gazów (CO₂, CH₄) w wodzie;
- zjawisko dyfuzji w fazie wodnej;
- zjawisko dyfuzji w fazie gazowej.

Wyniki symulacji

Wykorzystując dane uzyskane z pomiarów laboratoryjnych, odtworzono eksperyment, który podzielono na trzy główne etapy:

- Etap I sześć faz tłoczenia CO₂ prowadzonych przy równoczesnym odbiorze z modelu solanki. W okresach pomiędzy tymi fazami podtrzymywano stałe ciśnienie poprzez dotłaczanie wody. Etap trwał od 31.05.2012 r., godz. 15:30, do 14.06.2012 r., godz. 8:00.
- Etap II odbiór nowo powstałej, wtórnej czapy gazowej z równoczesnym dotłoczeniem wody w celu utrzymania stałego ciśnienia w układzie. Etap trwał od godz. 8:00 do godz. 9:00 w dniu 14.06.2012 r.

 Etap III – odbiór części nasyconej gazem (CO₂, CH₄) solanki "po podaniu" z jednoczesnym dotłoczeniem wody w celu utrzymania stałego ciśnienia. Etap trwał od godz. 9:00 do godz. 9:35 w dniu 14.06.2012 r.

W poszczególnych etapach modelowania eksperymentu dla uzyskania wysokiej zgodności wyników symulacji z pomiarami eksperymentalnymi sterowano wypływem oraz tłoczeniem:

- w etapie I:
 - » q_{inj,CO2} wydajnością zatłaczania CO₂: wynikającą z całkowitej ilości zatłoczonego CO₂ do złoża (G_{inj}) w poszczególnych etapach tłoczenia,
 - » q_w wydajnością wypływu wody: wynikającą z całkowitej ilości zgazowanej solanki odebranej ze złoża (W_p) w poszczególnych etapach tłoczenia,
 - » q_{inj,w} wydajnością zatłaczania wody: wynikającą z sumarycznej ilości wody zatłoczonej do złoża (W_{inj}) w czasie tzw. stójek pomiędzy poszczególnymi fazami tłoczenia CO₂;
- w etapie II:
 - » q_g wydajnością wypływu gazu: wynikającą z całkowitej ilości odebranego gazu pochodzącego z czapy gazowej złoża (G_p),
 - » q_{inj,w} wydajnością zatłaczania wody: wynikającą z sumarycznej ilości wody zatłoczonej do złoża (W_{inj}) w czasie odbioru czapy gazowej;
- w etapie III:
 - » q_w wydajnością wypływu wody: wynikającą z całkowitej ilości odebranej ze złoża solanki nasyconej rozpuszczonym w niej gazem (W_p),
 - » q_{inj,w} wydajnością zatłaczania wody: wynikającą z sumarycznej ilości wody zatłoczonej do złoża (W_{inj}) w czasie odbioru zgazowanej solanki.

W wyniku przeprowadzonych symulacji starano się odtworzyć w poszczególnych etapach:

- w etapie I:
 - » sumaryczną ilość odebranego gazu pochodzącego z odgazowania solanki;
- w etapie II:
 - » moment pojawienia się czapy gazowej oraz jej wielkość,
 - » brak odbioru wody podczas odbioru czapy gazowej,
 - » skład chemiczny odbieranego gazu;
- w etapie III:
 - » ilość gazu pochodzącego z odgazowania odebranej solanki,
 - » skład chemiczny odebranego gazu.

Na rysunku 5.27 przedstawiono sumaryczną ilość wody wydobytej z modelu ośrodka porowatego. Wielkość ta pokrywa się z danymi eksperymentalnymi w każdej fazie doświadczenia.

Niedoskonałości aparatury badawczej, możliwość mieszania się wody nienasyconej pochodzącej z elementów aparatury badawczej z solanką pochodzącą ze złoża, jak i niewielkie objętości odbieranych płynów (niekiedy ułamki cm³) przyczyniły się do niedokładności pomiarów laboratoryjnych, według których z odgazowania solanki otrzymywano mniej gazu, niż wynikałoby to z pierwotnego wykładnika gazowego, wynoszącego WG = 1,634 Nm³/m³. Niedoskonałości pomiarów przyczyniły się do wystąpienia obserwowanych różnic pomiędzy wynikami symulacji a danymi eksperymentalnymi (rys. 5.28). Jeśli pominąć niedoskonałości etapu I, można zauważyć, że ilość odebranego gazu w etapie III jest zbliżona do ilości wykazanej z danych laboratoryjnych (rys. 5.29).

Podczas odbioru czapy gazowej wydzielonej w trakcie eksperymentu poddawano analizie jej skład chemiczny (rys. 5.30). Podobnej analizie podlegał również gaz pochodzący z odgazowania solanki. Skład gazu wygenerowany w procesie symulacji odtwarza w bardzo dobrym stopniu wyniki pomiarów i oznaczeń laboratoryjnych.



Rys. 5.27. Sumaryczna ilość solanki odebranej z modelu ośrodka porowatego podczas trwania eksperymentu; etapy I, II i III [48]



Rys. 5.28. Sumaryczna ilość gazu odebranego z modelu ośrodka porowatego podczas trwania eksperymentu; etapy I, II i III [48]



Rys. 5.29. Sumaryczna ilość gazu odebranego z modelu ośrodka porowatego podczas trwania eksperymentu; etapy II i III [48]



Rys. 5.30. Zawartość CO₂ w odbieranym gazie; etapy II i III [48]

Analiza rozkładów nasycenia modelu gazem oraz zawartości CO2 i CH4 w gazie

Wyjaśnienie zjawisk zachodzących w złożu w trakcie opisywanego procesu wypierania możliwe jest dzięki analizie rozkładów odpowiednich wielkości wewnątrz modelu złoża na różnych etapach zaawansowania procesu. Rozkłady nasycenia ośrodka porowatego gazem – S_g, zawartości metanu w gazie – c_{CH4} (YMF1), zawartości ditlenku węgla w gazie – c_{CO2} (YMF2) oraz przeskalowanej (×500) zawartości metanu w solance – c_{CH4w} (NXMF1) z kolejnych etapów eksperymentu przedstawiono na rysunkach 5.31–5.45. Wysokość poszczególnych diagramów odzwierciedla wysokość modelu, zaś zmiany barw na kolejnych diagramach ilustrują zachodzące zmiany fazowe.

- Stan przed rozpoczęciem zatłaczania: 31.05.2012 r., godz. 15:30 (rys. 5.31).
- Stan po zatłoczeniu 1. porcji CO₂: 31.05.2012 r., godz. 15:38 (rys. 5.32).
- Przepływ CO₂ do góry wraz z jego rozpuszczaniem się: 4.06.2012 r., godz. 9:30 (rys. 5.33).
- Stan po zatłoczeniu 2. porcji CO₂: 4.06.2012 r., godz. 9:34 (rys. 5.34).
- Przepływ CO₂ do góry wraz z jego rozpuszczaniem się: 6.06.2012 r., 14:20 (rys. 5.35).

- Stan po zatłoczeniu 3. porcji CO₂: 6.06.2012 r., godz. 14:24 (rys. 5.36).
- Przepływ CO₂ do góry i jego rozpuszczanie się: 8.06.2012 r., godz. 8:45 (rys. 5.37).
- Stan po zatłoczeniu 4. porcji CO₂: 8.06.2012 r., godz. 8:49 (rys. 5.38).
- Przepływ CO₂ do góry wraz z jego rozpuszczaniem się: 11.06.2012 r., godz. 7:50 (rys. 5.39).
- Stan po zatłoczeniu 5. porcji CO₂: 11.06.2012 r., godz. 7:54 (rys. 5.40).
- Przepływ do góry i rozpuszczanie się CO₂: 13.06.2012 r., godz. 8:30 (rys. 5.41).
- Stan po zatłoczeniu 6. porcji CO₂: 13.06.2012 r., godz. 8:34 (rys. 5.42).
- Pojawienie się fazy gazowej w najwyższej "przystropowej" części modelu złoża: 14.06.2012 r., godz. 8:00 (rys. 5.43).
- Sczerpanie czapy gazowej, początek odbioru zgazowanej solanki: 14.06.2012 r., godz. 9:00 (rys. 5.44).
- Koniec odbioru zgazowanej solanki: 14.06.2012 r., godz. 9:35 (rys. 5.45).



Rys. 5.31. Etap I, stan przed zatłaczaniem nr 1 (31.05.2012 r., godz. 15:30) [48]



Rys. 5.32. Etap I, stan po zatłaczaniu nr 1 (31.05.2012 r., godz. 15:38) [48]



Rys. 5.33. Etap I, stan przed zatłaczaniem nr 2 (4.06.2012 r., godz. 9:30) [48]



Rys. 5.34. Etap I, stan po zatłaczaniu nr 2 (4.06.2012 r., godz. 9:34) [48]



Rys. 5.35. Etap I, stan przed zatłaczaniem nr 3 (6.06.2012 r., godz. 14:20) [48]



Rys. 5.36. Etap I, stan po zatłaczaniu nr 3 (6.06.2012 r., godz. 14:24) [48]



Rys. 5.37. Etap I, stan przed zatłaczaniem nr 4 (8.06.2012 r., godz. 8:45) [48]



Rys. 5.38. Etap I, stan po zatłaczaniu nr 4 (8.06.2012 r., godz. 8:49) [48]



Rys. 5.39. Etap I, stan przed zatłaczaniem nr 5 (11.06.2012 r., godz. 7:50) [48]



Rys. 5.40. Etap I, stan po zatłaczaniu nr 5 (11.06.2012 r., godz. 7:54) [48]



Rys. 5.41. Etap I, stan przed zatłaczaniem nr 6 (13.06.2012 r., godz. 8:30) [48]



Rys. 5.42. Etap I, stan po zatłaczaniu nr 6 (13.06.2012 r., god z. 8:34) [48]



Rys. 5.43. Etap II, stan przed odbiorem czapy gazowej (14.06.2012 r., godz. 8:00) [48]



Rys. 5.44. Etapy II i III, stan po odbiorze czapy gazowej, a przed odbiorem zgazowanej solanki (14.06.2012 r., godz. 9:00) [48]



Rys. 5.45. Etap III, stan po odbiorze zgazowanej solanki (14.06.2012 r., godz. 9:35) [48]

Analizując przedstawione rozkłady, można dokonać następujących spostrzeżeń:

- W modelu istnieje front wypierania przemieszczający się ku górze ośrodka porowatego przy obecności minimalnego nasycenia gazem (S_{gcr} ~ 0,034).
- Istnieje strefa wodna (Sw ~ 1,0) o malejącej rozpiętości, a następnie zanika ona pomiędzy 13.06.2012 r., godz. 8:34, a 14.06.2012 r., godz. 8:00.
- Występuje front "metanowy" (o zawartości CH₄ < 100% w przemieszczającym się gazie) wypierany przez rozpuszczający się w wodzie CO₂ o blisko 10-krotnie większej rozpuszczalności.
- 4) Zachodzi zjawisko wypierania rozpuszczonego uprzednio w solance CH₄ przez "przepływający" przez złoże CO₂.
- 5) Wyższa rozpuszczalność CO₂ od wypieranego CH₄ skutkuje powstawaniem, w czasie relaksacji, przekładki strefy wodnej z powodu rozpuszczenia się większej ilości CO₂ od ilości wypartego CH₄ pomiędzy strefami gazowymi.
- 6) Występuje przepływ gazu ku górze aż do momentu spadku nasycenia gazem do nasycenia krytycznego.
- Istotnym wynikiem eksperymentu jest pojawienie się czapy gazowej o odpowiedniej wielkości, która mogła zostać odebrana z modelu bez wypływu wody.
- Występuje niewielkie, choć zauważalne mieszanie się CO₂ z CH₄, czego wynikiem był odbiór czapy gazowej zanieczyszczonej przez CO₂.

W ramach opisywanej części pracy (symulacje komputerowe) zebrano oraz przeanalizowano, poddając jednocześnie weryfikacji, otrzymane dane eksperymentalne pochodzące z eksperymentu laboratoryjnego. Skonstruowano model migracji gazu zachodzącej w fizycznym modelu ośrodka porowatego, następnie zaimplementowano w nim dane pomiarowe z eksperymentu laboratoryjnego pozwalające na jego komputerową symulację.

Odtworzono dane eksperymentalne, a przede wszystkim:

- sumaryczną ilość wydobytego gazu G_p;
- sumaryczną ilość wydobytej wody W_p;
- moment pojawienia się "czapy" gazowej oraz jej wielkość;
- skład gazu pochodzącego z czapy gazowej (etap II);
- skład gazu pochodzącego z odgazowania solanki (etap III).

Przeprowadzono szczegółową analizę wyników symulacji.



Rys. 5.46. Koncentracja CH₄ oraz CO₂ w solance na poszczególnych odległościach od górnego końca modelu złoża [48]

Poniżej przedstawiono wnioski nasuwające się po wykonanych analizach i prognozach symulacyjnych.

- Nasycenie krytyczne gazem, przy którym gaz staje się mobilny, odgrywa decydującą rolę w szybkości jego przemieszczania się w złożu oraz czasie pojawienia się czapy gazowej w najwyższej strefie fizycznego modelu złoża.
- Znaczna różnica pomiędzy rozpuszczalnością CO₂ a CH₄ ma duże znaczenie dla zjawisk zachodzących w złożu, towarzyszących powstawaniu strefy gazowej (tzw. czapy) składającej się przede wszystkim z metanu.
- Efektywna migracja swobodnego CO₂ wynika głównie z istnienia sił wyporu. Powoduje to pionowy przepływ zatłaczanego gazu ku górze, aż do spadku nasycenia gazem poniżej nasycenia krytycznego.
- 4) Transport rozpuszczonego CO₂ w modelu fizycznym złoża zachodzi również w wyniku przepływu wody (głównie w trakcie zatłaczania CO₂) oraz dyfuzji CO₂ w środowisku wodnym.

- 5) Uwzględnienie dyfuzji molekularnej gazów powoduje rozproszenie się gazu zatłaczanego w poszerzonym obszarze (w kierunku przepływu gazu oraz wody) i w efekcie zmianę koncentracji składu wydobywanego gazu.
- 6) Dzięki symulatorowi kompozycyjnemu możliwe było określenie ilości wydobytego metanu oraz stopnia sczerpania jego pierwotnej ilości (tab. 5.6).

Etap	Koniec etapu	$G_{p} (CH_{4})$ [Nm ³ × 10 ⁻⁶]	W_{p} [Nm ³ × 10 ⁻⁶]	Sczerpanie CH₄ [%]	Sczerpanie wody [%]
I	14.06.2012 godz. 8:00	170	120	6,25	6,48
II	14.06.2012 godz. 9:00	770	120	28,46	6,48
111	14.06.2012 godz. 9:35	940	200	34,60	10,88

Tabela 5.6. Wybrane rezultaty symulacji [48]

Symulacje numeryczne mogą stanowić cenne narzędzie pozwalające na bliższe poznanie procesów zachodzących w złożu podczas wypierania CH₄ przez zatłaczany CO₂. Dzięki nim możliwe jest również ocenienie skali zachodzenia danego zjawiska. Pomiary eksperymentu laboratoryjnego można przenieść na symulacyjny model rzeczywistego złoża, jednakże należy zaznaczyć, że do prawidłowej oceny procesu wypierania metanu z solanki wymagany jest szereg danych pomiarowych dotyczących tego złoża [48].

6. Określenie efektywności procesu wypierania, oszacowanie ilości gazu ziemnego możliwego do wydobycia

Wykorzystując trójwymiarowy geologiczny model symulacyjny zbudowany w ramach projektu pt. Rozpoznanie formacji i struktur do bezpiecznego geologicznego składowania CO_2 wraz z programem ich monitorowania. Zadanie 1.1.15. Opracowanie szczegółowych statycznych modeli ośrodka geologicznego składowisk – struktura niecki poznańskiej w formacjach czerwonego spągowca oraz Zadanie 1.1.16. Modelowanie dynamiczne procesów zatłaczania CO_2 do składowiska – struktura niecki poznańskiej [67, 68], autor wykonał obliczenia symulacyjne ukierunkowane na określenie efektywności procesu wypierania i wstępne oszacowanie pozabilansowych ilości gazu węglowodorowego możliwych do pozyskania w wyniku zatłaczania CO_2 .

6.1. Paproć–Cicha Góra – obszar niecki wybrany do modelowania numerycznego

Z racji ogromnej powierzchni permskiej struktury wodonośnej rejonu niecki poznańskiej (ok. 5000 km²), zróżnicowania i mnogości zlokalizowanych tam złóż węglowodorów autor skupił się w symulacjach numerycznych na zachodnim obszarze zapadliska poznańskiego, obejmującym jedno z większych gazowych złóż regionu, tj. Paproć–Cicha Góra (rys. 6.1). Wyłączone z modelu symulacyjnego obszary nie mają praktycznie wpływu na sekwestrację CO_2 w wybranej części struktury. Złoże odkryto w 1982 r., a jego eksploatację rozpoczęto we wrześniu 1985 r. Początkowe zasoby geologiczne gazu ziemnego wynosiły 10,3 mld Nm³, a wydobywalne 7,8 mld Nm³. Głównymi składnikami płynu złożowego są: metan (69%) i azot (29%). Gaz zawiera niewielkie ilości helu; nie stwierdzono obecności siarkowodoru. Złoże występuje częściowo w piaszczystych utworach karbonu, jednak głównie w piaskowcach czerwonego spągowca i węglanach wapienia cechsztyńskiego [29]. Zarys konturów złoża jest dość nieregularny w wyniku pofalowania powierzchni stropowej czerwonego spągowca. Złoże gazu w osadach czerwonego spągowca ma powierzchnię ok. 27 km², a miąższość piaskowca nasyconego gazem to średnio ok. 16 m, maksymalnie 60 m. W obrębie złoża wydzielono kilka poziomów piaskowcowych, w których miąższość zmienia się w znacznym przedziale. Średnia porowatość wynosi 8,5% (4,6÷12,6%).



Rys. 6.1. Obszar niecki poznańskiej obejmujący złoże gazu Paproć–Cicha Góra wydzielony dla potrzeb modelowania numerycznego [3, 35]

Wartość przepuszczalności, w zależności od profili poziomów piaskowcowych dla poszczególnych odwiertów, zawiera się w przedziale od 0,1 mD do 56,3 mD [7]. Temperatura złożowa wynosi 98°C, natomiast początkowe ciśnienie złożowe to 29,7 MPa. Złoże należy do typu masywowego, o niejednorodnym typie skały zbiornikowej. W 1979 r. nieopodal złoża Paproć odkryto złoże Cicha Góra. W wyniku dalszych prac poszukiwawczych okazało się, że Cicha Góra i Paproć stanowią jeden system złożowy.

6.2. Opis i założenia symulacji numerycznej procesu zatłaczania CO₂ z równoczesnym odbiorem wypieranego gazu ziemnego

W badaniach posłużono się narzędziami programistycznymi do modelowania i symulacji z pakietów Petrel i Eclipse 300 firmy GeoQuest Schlumberger [8]. Użyty model geologiczny struktury zawiera elementy niezbędne do przeprowadzenia wielowariantowych i długoczasowych symulacji eksploatacji złoża z równoczesną sekwestracją ditlenku węgla. W symulacjach uwzględniono własności transportowe w układzie skała–płyny złożowe, skład i własności płynów złożowych oraz ich wzajemne oddziaływanie. Rozmiar bloku modelu w płaszczyźnie 2D ustalono na 100 × 100 m, wyodrębniono także 10 warstw o zróżnicowanej miąższości.

Model złoża został poprawnie skalibrowany, jego główne parametry oraz historia eksploatacji, z przebiegiem zmian ciśnień odwiertów, zostały z dużą dokładnością odtworzone, z sięgnięciem wstecz do lat 80. ubiegłego wieku. Płyny złożowe obecne w omawianej strukturze to gaz ziemny i woda złożowa. Oddziaływanie gazu i solanki na skałę scharakteryzowano poprzez podanie krzywych przepuszczalności względnych oraz krzywej ciśnień kapilarnych. W modelu wykorzystano średni skład chemiczny gazu ziemnego, wyliczony na podstawie analiz próbek pobranych z kilku otworów, a z potrzeby ograniczenia złożoności systemu płynów zgrupowano etan i cięższe składniki węglowodorowe i zastąpiono je pseudoskładnikiem C_{2+} . Z uwagi na kompozycyjny charakter przygotowywanego modelu symulacyjnego, przy użyciu programu PVTsim, wygenerowano parametry równania stanu Penga–Robinsona. Parametry równania podano również dla H₂O i NaCl, ponieważ wymaga tego moduł uwzględniający rozpuszczalność gazu w wodzie. W równaniu stanu nie wzięto pod uwagę helu, z powodu jego niskiej koncentracji w składzie chemicznym omawianego "modelowego" gazu. Założone własności solanki w warunkach złożowych, takie jak: gęstość, współczynnik objętościowy, izotermiczny współczynnik ściśliwości czy lepkość, pozyskano na podstawie laboratoryjnych badań PVT i analiz autora, w większości opisanych w rozdziałach 3–5 niniejszej pracy.

W celu właściwego zobrazowania procesów zachodzących podczas składowania CO₂ w modelu symulacyjnym omawianego fragmentu niecki poznańskiej uwzględniono zarówno rozpuszczalność ditlenku węgla, jak i pozostałych komponentów zawartych w składzie gazu ziemnego. Wartości rozpuszczalności przyjęto na podstawie pomiarów wykonanych przez autora w warunkach termobarycznych w komorze ciśnieniowej aparatury PVT i wykreślonych wówczas krzywych rozpuszczalności badanych gazów w wodach złożowych (rozdział 4). Zgodnie z literaturą rozpuszczalność azotu założono na poziomie odpowiednio mniejszym od rozpuszczalności metanu. W celu uzyskania równowagi hydrodynamicznej w złożu założono maksymalne nasycenie solanki gazem ziemnym, w zadanych warunkach ciśnienia i temperatury (krzywe rozpuszczalności).

Złoża gazu ziemnego monokliny przedsudeckiej po północnej stronie wału wolsztyńskiego zostały wypełnione gazem węglowodorowym, którego utworami macierzystymi są formacje wieku dewonu i karbonu. Przybliżeniu najbardziej obecnie prawdopodobnej genezy złóż niecki poznańskiej poświęcono obszerne fragmenty pierwszego i drugiego rozdziału niniejszej pracy. Według przywoływanych już geologów badających nagromadzenia węglowodorów w polskim basenie czerwonego spągowca [21, 64] generacja węglowodorów miała miejsce w utworach starszych niż osady obecnej formacji zbiornikowej, a następnie (głównie) gaz metanowy przemieszczał się grawitacyjnie, napełniając istniejące pułapki i formując złoża.

Modelując procesy wypierania i migracji metanu zawartego w poziomach wodonośnych, w tym ilości gazu możliwego do pozyskania dzięki zatłaczaniu CO₂, oprócz zasobów gazu naturalnie rozpuszczonego w solance uwzględnić należy również współobecność gazu ziemnego zdyspergowanego – strefy wolnego gazu w postaci niezliczonej ilości banieczek rozproszonych w fazie wodnej. Gaz zdyspergowany w środowisku wodnym występuje w strukturach złożowych (z wodą podścielającą), do których gaz napłynął, migrując grawitacyjnie poprzez poziomy solankowe od warstw macierzystych do skał formacji zbiornikowej. W przypadku złoża Paproć–Cicha Góra, jak i innych złóż niecki poznańskiej najprawdopodobniej takie zjawiska właśnie tam zaszły – potwierdzają to liczne prace naukowe poświęcone wyjaśnieniu genezy omawianych złóż. Szczegółowe badania dotyczące sposobu migracji i akumulacji gazu ziemnego w złożach monokliny przedsudeckiej prowadził m.in. Gurari [14]. Wyróżnił on trzy główne typy migracji gazu decydujące o tworzeniu się złóż, tj.: dyfuzję, migrację gazów rozpuszczonych w wodach i migrację "strumieniową", tzn. taką, w której gaz przemieszcza się w postaci wolnej fazy lotnej. Za pomocą gazowo-geochemicznych wskaźników Gurari wraz z zespołem określił drogi migracji gazów węglowodorowych poprzez poziomy wodonośne monokliny przedsudeckiej. W rejonie niecki poznańskiej stwierdzono duże pokrewieństwo gazów w odkrytych złożach z gazami rozpuszczonymi w wodach podścielających, zatem złoża te utworzyły się głównie w wyniku wydzielenia się gazów rozpuszczonych w wodach złożowych.

Teza zaproponowana przez Gurariego wpisuje się w koncepcję wypierania metanu zawartego w wodach złożowych przy użyciu zatłaczania CO₂. W pewnym uproszczeniu geneza złóż niecki wyglądałaby następująco: powstały w formacjach karbonu i dewonu gaz metanowy podczas migracji przez rozległe poziomy wodonośne maksymalnie nasyca je gazem – sytuacja taka występuje co najmniej w strefach migracji i obszarach je okalających. Po osiągnięciu maksymalnego stopnia rozpuszczalności metanu w wodzie następuje "przesycenie" solanki gazem i dalsze rozpuszczanie nie jest w danych warunkach termobarycznych możliwe. Gazu ziemnego posiadającego potencjał do migracji było jednak na tyle dużo, że jego grawitacyjna wędrówka trwała nadal. Z racji ograniczenia rozpuszczalności w środowisku wodnym dochodzi do etapu, w którym gaz zaczyna przemieszczać się w środowisku wód złożowych głównie w postaci fazy lotnej, jako niezliczona ilość maleńkich rozproszonych banieczek. W pobliżu naturalnych pułapek, w lokalnych kumulacjach struktury, występuje zagęszczenie takiego strumienia przepływającego gazu, którego cząsteczki łączą się w większe skupiska i unosząc się coraz wyżej, zwiększają swoją objętość jako strefy wolnego gazu. Zjawisku temu sprzyja zmniejszanie się ciśnienia w górotworze zachodzące w trakcie nieustannego unoszenia się baniek gazu w górę struktury. Jak opisywano w początkowych rozdziałach pracy, gaz, osiągając nieprzepuszczalny strop skał zbiornikowych, gromadzi się głównie w lokalnych wzniesieniach, tworząc złoże w postaci czapy gazowej. Migracja gazu jednak jeszcze się nie kończy, trwa ona aż do wyczerpania się potencjału wymuszającego ustalenie nowej równowagi termodynamicznej w systemie. Wędrujący w górę metan zwiększa objętość powstałych złóż, a jednocześnie podścielająca złoże woda konsekwentnie zajmuje niższe poziomy. Po wyczerpaniu pierwotnych sił wymuszających migrację płynów i osiągnięciu równowagi termodynamicznej opisywany system złożowy wygląda następująco: w lokalnej kumulacji struktury powstało złoże gazu ziemnego w postaci czapy gazowej; dolną granicę złoża stanowi woda podścielająca. Jest to solanka maksymalnie nasycona rozpuszczonym gazem ziemnym, a dodatkowo zawierająca duże ilości zdyspergowanego gazu, który został "zatrzymany w wędrówce" i uwięziony w środowisku wodnym w momencie ustania migracji gazu do wyżejległego złoża - czyli po osiągnięciu równowagi fazowej.

Twierdzi się, że ilość metanu zdyspergowanego, zwłaszcza w pobliżu złóż gazu, może być nawet większa niż objętość tego gazu rozpuszczonego w wodzie [16, 21]. Zdyspergowany metan z powodu okoliczności, dzięki którym (w danej formie) powstał, znajduje się na granicy nasycenia krytycznego, dlatego wznowienie/kontynuowanie jego dalszej migracji jest ułatwione chociażby przez zatłoczenie do opisywanych wód złożowych CO_2 . Ditlenek węgla, z racji ok. 10-krotnie wyższej rozpuszczalności w solance względem metanu, będzie powodował jego desorpcję z fazy wodnej i zaburzy ustaloną równowagę fazową w układzie. Po wprowadzeniu wystarczającej ilości CO_2 (bezwładność systemu) nastąpi wznowienie migracji gazu metanowego w kierunku pułapek i zwiększanie zasobów złóż o ilości pozabilansowe. W pewnych warunkach geologicznych możliwe jest nawet utworzenie się złóż w miejscach, gdzie ich wcześniej nie było – tzw. wtórne czapy gazowe.

Niestety nie istnieją wiarygodne pomiary poziomu nasycenia krytycznego, a co się z tym wiąże – ilości zdyspergowanego gazu ziemnego w permskich osadach złoża Paproć–Cicha Góra. Mimo wysiłków autora również obecnie nie udało się przeprowadzenie takich pomiarów (w którymś ze złóż niecki), gdyż wiązałoby się to ze zmianą/ przerwaniem programu wiercenia otworu, stójką na czas zapuszczenia próbników wgłębnych i poboru próbek nasyconej solanki in situ. Każda zmiana w programie realizacji otworu, dodatkowo wiążąca się ze zwiększeniem kosztów czy wydłużeniem czasu prac, napotyka pewien opór ze strony operatora/inwestora. W związku z powyższym na podstawie danych literaturowych przyjęto średnią wartość nasycenia krytycznego na poziomie 9% przestrzeni porowej (pore volume) – bazując głównie na amerykańskich pomiarach prowadzonych przez firmy Exxon i Schlumberger u wybrzeży Luizjany i Teksasu [18, 58].

W symulacjach numerycznych modelujących procesy eksploatacji złoża i symultanicznego zatłaczania CO₂ założono wykorzystanie 12 nowych pionowych odwiertów (Z1÷Z12, kolor czerwony; rys. 6.2). Rozmieszczono je na linii łuku okalającego złoże od wschodu. Odwierty z zadanym wydatkiem zatłaczają CO₂ na odpowiednią głębokość, bezpośrednio do wód podścielających złoże. Przygotowując założenia symulacyjne, zachowano pewną odległość pomiędzy odwiertami iniekcyjnymi a samym złożem. Aktualny kontur (linia niebieska) rozdzielający obszar zawodniony od skał nasyconych wolnym gazem ziemnym przyjęto jako północną i wschodnią granicę złoża – południową i zachodnią barierę dla węglowodorów stanowi seria uskoków, oznaczona na rysunku jako ciemnoszare wstęgi. Uszczelnienie skał zbiornikowych w stropie stanowi nieprzepuszczalna warstwa nadkładu w postaci utworów cechsztynu, a utwory czerwonego spągowca tworzą kształt monokliny wznoszącej się w kierunku zachodnim, ulegając litologicznemu wyklinieniu. Lokalizacja, granice (i ich typ), kształt i upad stropu opisywanego złoża miały znaczący
wpływ na wybranie właśnie tego obszaru niecki do prowadzenia symulacji i podjęcia prób ustalenia kierunków migracji gazów oraz oszacowania pozabilansowych ilości gazu ziemnego możliwych do pozyskania w wyniku sekwestracji CO₂ w tym rejonie.



Rys. 6.2. Rozmieszczenie odwiertów zatłaczających CO₂ na tle mapy stropu wybranej struktury złożowej

W prezentowanej pracy przedstawiono prognozy procesów sekwestracji $\rm CO_2$ prowadzonych według dwóch poniższych scenariuszy.

Wariant nr 1

Założono zatłaczanie CO_2 dwunastoma pionowymi odwiertami z wydatkiem 50 tys. Nm³ na dobę na odwiert, przez okres 50 lat, co w skali roku daje 0,43 Mt CO_2 zatłoczonych do struktury.

Wariant nr 2

Założono zatłaczanie CO_2 dwunastoma pionowymi odwiertami z wydatkiem 100 tys. Nm³ na dobę na odwiert, przez okres 50 lat, co w skali roku daje 0,86 Mt CO_2 zatłoczonych do struktury.

W projektowaniu symulacji przyjęto realistyczne ilości ditlenku węgla zatłaczanego do złoża. W porównaniu z ilościami CO_2 emitowanymi do atmosfery przez największe polskie elektrownie (rys. 6.3) są one wielokrotnie niższe, ale patrząc na nie z perspektywy wybranego w modelowaniu obiektu złożowego, jego możliwości sekwestracyjnych i zakładanego czasu (50 lat) prowadzenia procesu zatłaczania CO_2 – wydają się odpowiednie – dotyczy to szczególnie Zespołu Elektrociepłowni Poznań, o rocznej emisji CO_2 na poziomie ok. 2,5 Mt, która stanowi potencjalne źródło CO_2 w tym rejonie.



Rys. 6.3. Główni emitenci CO₂ w Polsce według Krajowego Ośrodka Bilansowania i Zarządzania Emisjami w 2012 r. [30]

Symulacje na numerycznym modelu złoża prowadzono z założeniem następujących limitów, dotyczących wydobycia poszczególnych odwiertów, decydujących o istotnych parametrach prowadzenia procesu.

Dany odwiert kontynuuje wydobycie, dopóki koncentracja ditlenku węgla w składzie wydobywanego gazu znajduje się poniżej 90% mol. Jeśli stężenie CO₂ osiąga zakładany górny limit, wówczas taki odwiert jest wyłączany z eksploatacji.

Gdy ciśnienie denne ruchowe danego odwiertu eksploatacyjnego zaczyna spadać do wartości 100 bara, wówczas następuje stopniowe ograniczanie wydobycia z takiego odwiertu. W miarę potrzeby zmniejszanie wydatku następuje do poziomu przyjętego jako ekonomicznie opłacalny, tj.: 1440 Nm³/dobę (1 Nm³/min) – w przeliczeniu na CH₄. W przypadku gdy również ten warunek nie może być spełniony (ciśnienie denne ruchowe zaczyna spadać do 100 bara pomimo zminimalizowania wydobycia), odwiert zostaje wyłączony.

Jeśli dla danego odwiertu wydobywczego wykładnik wodny wydobywanego gazu wzrośnie do poziomu 0,0001 m³ wody na 1 Nm³ gazu, wówczas taki odwiert zostaje wyłączony z eksploatacji złoża.

Denne ciśnienie ruchowe odwiertów zatłaczających CO₂ nie może przekroczyć 350 bara. Limit ten związany jest z wymogami bezpieczeństwa (geomechanika górotworu), a jego wartość ustalono, uwzględniając wyliczoną wysokość średniego pierwotnego ciśnienia całej rozpatrywanej struktury i zwiększając ją o 5%. W oszacowaniu limitu ciśnieniowego odwiertów zatłaczających uwzględniono również warstwy zawodnione podścielające złoże gazu, stąd jego wartość jest wyższa niż pierwotne ciśnienie złożowe przyjęte dla złoża gazu Paproć–Cicha Góra.

6.3. Symulacje procesów sekwestracji CO₂ z równoczesnym odbiorem wypieranego gazu ziemnego

Obliczenia symulacyjne przeprowadzono według dwóch wariantów realizujących różne schematy sekwestracji CO₂. W obydwu przypadkach ditlenek węgla zatłaczano bezpośrednio do wód podścielających złoże Paproć–Cicha Góra przez okres 50 lat. Jednocześnie trwała ciągła eksploatacja złoża. Procesy symultanicznego zatłaczania CO₂ i wydobycia gazu prowadzono z zachowaniem równych wydatków mediów wprowadzanych i odbieranych z rozpatrywanej struktury (tzw. *voidage replacement*). W odniesieniu do warunków normalnych wydajność zatłaczania CO₂ (w Nm³/d) była równa wydobyciu gazu ziemnego ze złoża.

W obu prezentowanych wariantach do zatłaczania CO₂ wykorzystano 12 nowych pionowych odwiertów, natomiast wydobycie gazu realizowane było poprzez 27 istniejących odwiertów, znajdujących się w obrębie złoża Paproć–Cicha Góra.

Przedstawione poniżej wyniki symulacji złożowych uzyskano przy użyciu kompozycyjnego symulatora złożowego Eclipse 300 firmy Schlumberger z modułem Gaswat.

Wariant nr 1

Założenia:

- zatłaczanie CO₂ dwunastoma pionowymi odwiertami rozmieszczonymi po wschodniej stronie złoża;
- stała wydajność zatłaczania dla każdego z odwiertów: 50 tys. Nm³/d;
- zatłaczanie ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym do strefy wodonośnej;
- zdeponowanie w strukturze ok. 12 mln ton CO₂.

W omawianym wariancie rzeczywista wydajność zatłaczania CO₂ (realizowana 12 odwiertami) nie była tak wysoka, jak pierwotnie założono. Ostatecznie wyniosła nieco ponad 400 tys. Nm³ na dobę, czyli do warstw wodonośnych omawianej struktury codziennie udawało się zatłoczyć ok. 800 ton ditlenku węgla (rys. 6.4).

Fakt nieosiągnięcia planowanego wydatku zatłaczania CO_2 spowodowany był narzuconymi na etapie projektowania symulacji limitami. W tym przypadku chodzi o ograniczenie wysokości ciśnienia dennego dynamicznego w odwiertach iniekcyjnych do 350 bara. Własności strefy wodonośnej modelowanego czerwonego spągowca, decydujące o chłonności poszczególnych odwiertów, są niekiedy niewystarczające, aby odwierty te mogły zatłaczać CO_2 z dużymi wydajnościami. W prezentowanej symulacji odwierty iniekcyjne Z9 i Z11 zostały udostępnione w niekorzystnych warunkach złożowych i praktycznie nie wprowadzają CO_2 do struktury. W takich przypadkach zaleca się zmianę lokalizacji odwiertu zatłaczającego lub przeprowadzenie zabiegów stymulacyjnych poprawiających chłonność skały w strefach przyodwiertowych lub zastosowanie odwiertów horyzontalnych.

Na kolejnych rysunkach przedstawiono wyniki symulacji w postaci rozkładów koncentracji metanu rozpuszczonego w wodzie. Znaczna różnica pomiędzy rozpuszczalnością metanu i ditlenku węgla w solance pozwala zaobserwować zachodzące w strukturze zjawisko wypierania rozpuszczonego w wodzie metanu. Udział molowy metanu rozpuszczonego w wodzie po zakończeniu historycznego okresu eksploatacji złoża (tj. przed rozpoczęciem zatłaczania CO_2) kształtował się na poziomie 0,0011÷0,0016. Od początku zatłaczania CO_2 w strefach okalających odwierty zatłaczające zaobserwowano spadek ilości metanu rozpuszczonego w wodzie – jego miejsce konsekwentnie zajmuje łatwo rozpuszczający się w wodzie złożowej ditlenek węgla. W miarę iniekcji CO₂ do struktury w warstwie wodonośnej formują się coraz to większe obszary, w których zawartość rozpuszczonego metanu w wodzie jest bliska zeru (rys. 6.5–6.8). Świadczy to o prawie zupełnej desorpcji metanu "uwięzionego" wcześniej w wodach złożowych, co jest szczególnie widoczne na rysunku przekrojowym ilustrującym rozkład nasycenia metanem poszczególnych warstw modelu symulacyjnego (rys. 6.9). Na rysunku tym można zaobserwować również kierunki migracji rozpuszczonego w wodzie CO₂, pokrywające się ze strefami zaniku koncentracji metanu w środowisku wodnym – odcienie koloru niebieskiego. Prezentowany rozkład nasyceń wymuszony jest między innymi niejednorodnością warstw skał zbiornikowych, a w szczególności zmiennością parametru przepuszczalności. Wyparty z solanki metan stopniowo migruje w kierunku odwiertów wydobywczych, powiększając zasoby złoża gazu ziemnego Paproć–Cicha Góra o ilości pozabilansowe, niemożliwe do pozyskania konwencjonalnymi metodami eksploatacji.



Rys. 6.4. CO2 zatłaczany do złoża - wariant nr 1



Rys. 6.5. Koncentracja metanu rozpuszczonego w wodzie kilka dni po rozpoczęciu zatłaczania CO₂ (rok 0) – warstwa 9



Rys. 6.6. Koncentracja metanu rozpuszczonego w wodzie po 5 latach od rozpoczęcia zatłaczania CO₂ – warstwa 9



Rys. 6.7. Koncentracja metanu rozpuszczonego w wodzie po 25 latach od rozpoczęcia zatłaczania CO₂ – warstwa 9



Rys. 6.8. Koncentracja metanu rozpuszczonego w wodzie w momencie zakończenia zatłaczania CO_2 (rok 50) – warstwa 9



Rys. 6.9. Koncentracja metanu rozpuszczonego w wodach omawianej struktury w momencie zakończenia zatłaczania CO₂ (rok 50)

Na rysunkach 6.10–6.13 zilustrowano rozkład nasycenia metanem w fazie gazowej w dziewiątej warstwie symulacyjnego modelu złoża. Jest to objętościowo największa warstwa modelu, która reprezentuje część zawodnioną złoża; udostępniono w niej odwierty zatłaczające. Na kolejnych rysunkach widać jak "uwolniony" metan, zarówno wyparty z fazy wodnej, jak i pierwotnie zdyspergowany, przemieszcza się generalnie od odwiertów zatłaczających do odwiertów wydobywczych. W miarę ekspansji obszarów pełnego nasycenia ośrodka porowatego ditlenkiem węgla zwiększają się ilości metanu uwalnianego i kierowanego ku wyższym warstwom modelu, w których zlokalizowane są odwierty wydobywcze. Gaz akumulujący się w pułapce w górze struktury, w postaci wolnej fazy lotnej, spowalnia obniżanie się ciśnienia w złożu (wynikające z jego ciągłej eksploatacji) oraz zapobiega potencjalnej inwazji wody podścielającej, co spowodowałoby zalanie odwiertów wydobywczych.



Rys. 6.10. Nasycenie ośrodka porowatego metanem w fazie gazowej w kilka dni po rozpoczęciu zatłaczania CO_2 (rok 0) – warstwa 9



Rys. 6.11. Nasycenie ośrodka porowatego metanem w fazie gazowej po 10 latach od rozpoczęcia zatłaczania CO₂ – warstwa 9



Rys. 6.12. Nasycenie ośrodka porowatego metanem w fazie gazowej po 25 latach od rozpoczęcia zatłaczania CO₂ – warstwa 9



Rys. 6.13. Nasycenie ośrodka porowatego metanem w fazie gazowej w momencie zakończenia zatłaczania CO_2 (rok 50) – warstwa 9

Kolejne rysunki (6.14-6.16) ilustrują rozkład nasycenia ośrodka porowatego wolną fazą gazową, na przestrzeni 50 lat prowadzenia procesu zatłaczania CO₂ i jednoczesnej eksploatacji złoża gazu, zaprezentowany na tle mapy stropu warstw stanowiących skałę zbiornikową. Poziomy wodonośne podścielające złoże gazu Paproć-Cicha Góra zawierają w swojej objętości porowej około 9% gazu metanowego w postaci fazy lotnej - jako zdyspergowane banieczki rozproszone w środowisku wodnym (kolor fioletowy). Strefa złożowa w postaci czapy gazowej reprezentowana jest głównie przez kolor żółty, jej nasycenie gazem ziemnym zawiera się w zakresie 70÷83% objętości porowej. Uwzględniono rezydualne nasycenie ośrodka zbiornikowego wodą związaną na poziomie 17% (jest to wartość uśredniona określona na podstawie pomiarów). Linią niebieską zaznaczono "pierwotny" kontur wód podścielających – stan na rok 0. Uruchomienie procesu zatłaczania CO₂ z jednoczesnym odbiorem gazu ze złoża powoduje stopniowe podnoszenie się poziomu wód podścielających w strukturze oraz przemieszczanie się stref zwiększonego nasycenia porów gazem. O drogach migracji mieszaniny nadkrytycznego ditlenku węgla i metanu decyduje wiele czynników, w tym: przepuszczalność, porowatość i topografia warstw, jak również realna wydajność odwiertów zatłaczających. Dla przykładu, umiejscowienie odwiertów Z1 i Z2 w pobliżu lokalnego obniżenia struktury spowodowało, że duża część zatłaczanego przez nie CO₂ (oraz zdesorbowanego metanu) przemieściła się w kierunku przeciwnym niż oczekiwany i zaczęła nagromadzać się w lokalnym przewyższeniu położonym na południe od złoża Paproć-Cicha Góra z potencjałem utworzenia tam wtórnej czapy gazowej. Podobną enklawę zwiększonego nasycenia gazem zaobserwować można w pobliżu odwiertów Cicha Góra-6 i Paproć-50. Anomalie w rozkładzie nasyceń, spowodowane prawdopodobnie brakiem zatłaczania CO₂ przez odwierty Z9 i Z11, wystąpiły wokół odwiertu Paproć-16 (rys. 6.16).

W trakcie 50 lat kontynuowania procesu zatłaczania CO₂ (w wariancie nr 1) do omawianej struktury złożowej zatłoczono 12 Mt CO₂. Dla porównania: Zespół Elektrociepłowni Poznańskich S.A. na przestrzeni ostatnich lat emituje średnio ok. 2,5 Mt CO₂ rocznie. Jednocześnie całkowite wydobycie gazu ziemnego ze złoża (w przeliczeniu na metan) wyniosło w tym okresie 5,6 mld Nm³. Przez ponad 25 lat od rozpoczęcia procesu udawało się utrzymywać na stałym poziomie wydobycie gazu (rys. 6.17) oraz wydajność zatłaczania CO₂. Po tym okresie, z uwagi na założone limity, następowało stopniowe wyłączanie odwiertów produkcyjnych, co pociągało za sobą również ograniczenie intensywności iniekcji ditlenku węgla – tzw. tryb *voidage replacement*. Jedną z zalet przyjętego sposobu prowadzenia procesu jest zapobieganie nadmiernemu wzrostowi ciśnienia w systemie. Podnoszenie się ciśnienia skutkowałoby wzmożeniem rozpuszczania się gazu w wodach złożowych, a więc (częściowo) ponownym wnikaniem gazu z fazy lotnej w środowisko wodne, czyli



Rys. 6.14. Nasycenie ośrodka porowatego fazą gazową w kilka dni po rozpoczęciu zatłaczania ${\rm CO}_2$ (rok 0)



Rys. 6.15. Nasycenie ośrodka porowatego fazą gazową po 25 latach od rozpoczęcia zatłaczania CO_2



Rys. 6.16. Nasycenie ośrodka porowatego fazą gazową w momencie zakończenia zatłaczania CO₂ (rok 50)

w rzeczywistości efektem byłoby ubywanie zasobów (tradycyjnie rozumianego/definiowanego) złoża. Przebieg spadku ciśnienia w omawianej strukturze sekwestracyjno-złożowej przedstawiono na rysunku 6.18. Okres poprzedzający rok zerowy stanowi historyczną część eksploatacji złoża Paproć–Cicha Góra (odtworzoną na etapie kalibracji modelu), natomiast przedział czasowy następujący po tej dacie prezentuje wyniki symulacji. Linią przerywaną zaznaczono prognozowany przebieg ciśnienia w przypadku niestosowania zatłaczania CO₂ do struktury – dalsza tradycyjna eksploatacja złoża. W wyniku wprowadzania ditlenku węgla linia spadku średniego ciśnienia złożowego ma charakter bardziej łagodny, jednakże na samym końcu omawianego procesu (rok 50) ciśnienie pozostaje wyższe od odpowiedniej wartości referencyjnej (tj. przy konwencjonalnej eksploatacji) o jedyne 8 bar.

Według przeprowadzonych symulacji numerycznych na przestrzeni 50 lat prowadzenia procesu eksploatacji złoża i jednoczesnego zatłaczania CO₂ wydobyto 5,6 mld Nm³ metanu. W przypadku niestosowania zatłaczania CO₂, a jedynie kontynuowania eksploatacji w sposób tradycyjny prognozowana ilość pozyskanego w ten sposób gazu wyniosłaby ok. 4,1 mld Nm³. Zyskujemy zatem znaczny, bo aż 36,6-procentowy wzrost wydobycia (rys. 6.19).



Rys. 6.17. Wydatek wydobycia gazu ziemnego ze złoża – wariant nr 1



Rys. 6.18. Zmiany ciśnienia złożowego w funkcji czasu – wariant nr 1



Rys. 6.19. Wydobycie gazu ziemnego ze złoża – wariant nr 1

Wariant nr 2

Założenia:

- zatłaczanie CO₂ dwunastoma pionowymi odwiertami rozmieszczonym po wschodniej stronie złoża;
- stała wydajność zatłaczania dla każdego z odwiertów: 100 tys. Nm³/d;
- zatłaczanie ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym do strefy wodonośnej.

W drugim wariancie prowadzenia procesu zwiększono wydajność zatłaczania CO_2 z 50 tys. do 100 tys. Nm³/d na odwiert. Jednocześnie, aby zapobiec wzrostowi ciśnienia w strukturze, w tożsamy sposób zwiększono wydobycie gazu ziemnego z odwiertów. Tak jak w pierwszym wariancie prowadzenia procesu uzyskana rzeczywista wydajność zatłaczania CO_2 (z uwzględnieniem narzuconych limitów) była niższa niż pierwotnie założono/ dopuszczono. Po około czterech latach od rozpoczęcia procesu wydatek zatłaczania CO_2 osiągnął maksimum, tj. 913 tys. Nm³ na dobę, a więc do warstw wodonośnych codziennie zatłaczano około 1800 ton ditlenku węgla (rys. 6.20).



Rys. 6.20. CO2 zatłaczany do złoża – wariant nr 2



Rys. 6.21. Wydatek wydobycia gazu ziemnego ze złoża – wariant nr 2

Analogicznie do wcześniej opisywanego przypadku powodem niższych wydajności tłoczenia, determinującego intensywność wydobycia, była niska chłonność niektórych odwiertów i ograniczanie ich ciśnienia dennego dynamicznego do 350 bara.

W prezentowanym przykładzie zachodzą identyczne zjawiska jak w pierwszym wariancie symulacji. Inna jest natomiast dynamika migracji płynów złożowych ze względu na bardziej intensywną "wymianę" mediów w rozpatrywanej strukturze – prowadzi się symultaniczne zatłaczanie ditlenku węgla i wydobycie gazu ziemnego.

Różnica w rozpuszczalności CH_4 i CO_2 w solance pozwala zaobserwować zjawisko desorpcji zawartego w środowisku wodnym metanu, którego miejsce konsekwentnie zajmuje łatwo rozpuszczający się w wodzie złożowej CO_2 . Kontynuowanie procesu wprowadzania ditlenku węgla do warstw zawodnionych struktury powoduje zwiększanie obszarów o znikomej zawartości metanu – zarówno w formie rozpuszczonej, jak i zdyspergowanej w środowisku wodnym. Uwolniony metan migruje w kierunku złoża Paproć–Cicha Góra, wzbogacając jego zasoby.

Podczas 50 lat prowadzenia procesu zatłaczania CO_2 (w wariancie nr 2) do wybranej struktury złożowej zatłoczono 10 Mt CO_2 . Całkowite wydobycie gazu ziemnego ze złoża (w przeliczeniu na metan) w tym wariancie wyniosło 5,8 mld Nm³. Bardzo wysoką wydajność wydobycia gazu notowano w okresie pierwszych 5 lat prowadzenia procesu, w ciągu następnych 5 lat produkcja spadła do około 400 tys. Nm³ na dobę i do końca zatłaczania CO_2 obserwuje się już ciągłe łagodne zmniejszanie się wydobycia z odwiertów (rys. 6.21). Gwałtowny spadek ilości pozyskiwanego gazu w pierwszych latach trwania procesu spowodowany jest narzuconymi na odwierty limitami. Główną rolę odgrywa tutaj ograniczenie koncentracji CO_2 w odbieranym gazie ziemnym oraz, dosyć restrykcyjnie zadany, wykładnik wodny – razem składają się one na wyłączanie z procesu kolejnych odwiertów eksploatacyjnych. Porównując krzywe odzwierciedlające przebieg wydobycia metanu ze złoża (w wariancie bez zatłaczania oraz z zatłaczaniem CO_2) po około 15 latach od rozpoczęcia procesu, obserwuje się efekt podwojenia, a nawet potrojenia dziennego wydobycia gazu ze złoża uzyskiwany dzięki zatłaczaniu CO_2 . Zwielokrotnienie dobowego wydobycia utrzymuje się do końca prowadzenia procesu – rok 50.

Przebieg spadku średniego ciśnienia w strukturze przedstawiono na rysunku 6.22. Okres poprzedzający rok zerowy stanowi historyczną część eksploatacji złoża Paproć– Cicha Góra, a przedział czasowy następujący po tej dacie prezentuje wyniki symulacji. Przerywaną linią zaznaczono prognozowany przebieg spadku ciśnienia w przypadku prowadzenia konwencjonalnej eksploatacji złoża, a więc niestosowania zatłaczania CO₂ do struktury. Wprowadzenie ditlenku węgla skutkuje niewielkim zwiększeniem się średniego ciśnienia w rozpatrywanym systemie złożowym. Tendencja wzrostowa utrzymuje



Rys. 6.22. Zmiany średniego ciśnienia struktury w funkcji czasu – wariant nr 2



Rys. 6.23. Wydobycie gazu ziemnego ze złoża – wariant nr 2

się na przestrzeni około 5 lat od zapoczątkowania zatłaczania CO₂ – dalej obserwuje się łagodny spadek średniego ciśnienia złożowego. Na końcu omawianego procesu (rok 50.) ciśnienie pozostaje wyższe od odpowiedniej wartości referencyjnej (tj. przy tradycyjnej eksploatacji) o około 2 bary.

Według przeprowadzonych symulacji numerycznych (w wariancie nr 2) na przestrzeni 50 lat prowadzenia procesu eksploatacji złoża i jednoczesnego zatłaczania CO₂ wydobyto 5,8 mld Nm³ metanu. W przypadku niestosowania zatłaczania CO₂, a jedynie kontynuowania eksploatacji w sposób tradycyjny prognozowana ilość pozyskanego w ten sposób gazu wyniosłaby ok. 4,2 mld Nm³. Zyskujemy zatem znaczny, bo aż 38-procentowy wzrost wydobycia (rys. 6.23).

Na rysunku 6.24 porównano oba wyżej zaprezentowane warianty zatłaczania CO₂. W pierwszym wariancie prowadzenia procesu w wybranej strukturze udało się zmagazynować ok. 12 Mt, a w wariancie drugim nieco mniej, tj. 10 Mt ditlenku węgla. Biorąc pod uwagę jedynie potencjał składowania CO₂, wariant nr 1 byłby bardziej efektywny. Jednakże pod względem ilości "pozabilansowego metanu", który ostatecznie uzyskano po zakończeniu długoletniego procesu zatłaczania CO₂ – rozumianego także jako metoda wspomagania wydobycia gazu ze złoża, drugi prezentowany wariant okazuje się korzystniejszy. Bilans końcowego wydobycia nie wyróżnia istotnie którejś z dwóch opcji (wariant nr 1: 5,6 mld Nm³; wariant nr 2: 5,8 mld Nm³), aczkolwiek pozytywną cechą przebiegu eksploatacji złoża w drugim wariancie jest znacznie wyższa wydajność gazu ziemnego odbieranego ze struktury przez pierwsze kilkanaście lat trwania procesu, co praktycznie podwaja całkowite wydobycie gazu wyliczone w okresie początkowych 15 lat. Powyższy fakt przekłada się na szybszy zwrot poniesionych nakładów inwestycyjnych i może mieć decydujący wpływ na ostateczny wybór sposobu prowadzenia procesu.

Na wyjaśnienie zasługuje fakt odnotowania różnic w przebiegu krzywych wydobycia i całkowitej ilości pozyskanego gazu w pierwszym i drugim wariancie prowadzenia procesu, w opcji bez zatłaczania CO₂ (rys. 6.24; linie przerywane). W wykonanych symulacjach oba warianty kontynuowania konwencjonalnej eksploatacji (W-1 bez zatłaczania CO₂ i W-2 bez zatłaczania CO₂) stanowiły punkt odniesienia do prowadzonych modelowań z zastosowaniem zatłaczania ditlenku węgla do struktury złożowej. Oba warianty prowadzenia tradycyjnej eksploatacji złoża różnią się między sobą ze względu na limity nałożone na odwierty, a to z kolei decyduje o sposobie/tempie eksploatacji złoża. Według założeń symulacji eksploatacja złoża w wariancie drugim miała przebiegać ze zdwojoną wydajności zatłaczania CO₂, tj.: 100 tys. i 50 tys. Nm³/dobę na odwiert, i trybu zastępowania objętości mediów w złożu (*voidage replacement*). W związku z powyższym inaczej postępuje eksploatacja złoża

w obu wariantach bazowych, co widać wyraźnie przy porównaniu przebiegów krzywych dziennego wydobycia gazu (rys. 6.17 i 6.21). Jak wspomniano, w omawianych przypadkach na tempo eksploatacji złoża znaczący wpływ wywierają narzucone limity, a przede wszystkim – wyłączanie z eksploatacji odwiertów wskutek nadmiernego wzrostu wykładnika wodnego wydobywanego gazu (do poziomu 0,0001 m³ wody na 1 Nm³ gazu), co z kolei spowodowane jest inwazją wody podścielającej złoże i zjawiskiem tworzenia się stożków wodnych. Wymienione problemy eksploatacyjne są w większości możliwe do uniknięcia na drodze prowadzenia poprawnej polityki zarządzania złożem, które można racjonalnie eksploatować, mając na celu jak najdłuższe zachowanie jak największej liczby odwiertów wydobywczych. W prezentowanych symulacjach z góry narzucono pewne ograniczenia, które sztywno utrzymywały zadany reżim dla procesów zatłaczania i eksploatacji. Odwierty niespełniające kryteriów były automatycznie wyłączane. Pozostaje duży obszar do zagospodarowania związany z zagadnieniami optymalizacji podczas przygotowywania/projektowania ewentualnego wdrożenia zatłaczania CO_2 w rzeczywistych warunkach złożowych.



Rys. 6.24. Porównanie obu wariantów prowadzenia procesu jednoczesnej eksploatacji gazu i zatłaczania $\rm CO_2$ do złoża

Obecnie, wykorzystując nowoczesne narzędzia programistyczne do modelowania i symulacji procesów złożowych, można – poprzez zmiany wielu parametrów (począwszy od rodzaju, ilości i lokalizacji odwiertów zatłaczających) – mnożyć warianty, dokonywać kolejnych prognoz i próbować odnaleźć najbardziej korzystny sposób wspomagania wydobycia gazu przy jednoczesnej sekwestracji CO₂. W zaprezentowanych wariantach przedstawiono jedynie istotę zachodzących zjawisk, oszacowanie ilościowe i jakościowe, a zagadnienia optymalizacji (w celu najbardziej efektywnego poprowadzenia procesu) to oddzielny temat badawczy, wykraczający poza zakres niniejszej pracy.

W efekcie wykonanych symulacji w skali in situ wykazano, że proces zatłaczania CO₂ do nasyconych gazem ziemnym poziomów solankowych jest efektywną metodą pozyskiwania pozabilansowych ilości gazu ziemnego z równoczesną sekwestracją znacznych objętości ditlenku węgla.

7. Wnioski

- 1) Na podstawie przedstawionego studium dotychczas przeprowadzonych badań i rodzaju stosowanych technik pozyskiwania gazu ziemnego zawartego w głębokich poziomach solankowych można zauważyć, że w żadnej z prezentowanych technologii nie zaproponowano wykorzystania sekwestracji CO₂ jako metody pozwalającej na wypieranie rozpuszczonych w wodach węglowodorów – głównie metanu. Jedynym procesem związanym z CO₂ jest koncepcja redukcji ilości ditlenku węgla zawartego w wydobywanym gazie ziemnym poprzez jego absorpcję w wyżejległych poziomach wodonośnych, co tylko pośrednio nawiązuje do problematyki sekwestracji. Powszechnie proponowane metody pozyskania gazów rozpuszczonych w poziomach wodonośnych bazują na wydobyciu i napowierzchniowej separacji nasyconej gazem solanki lub na fizycznej desorpcji gazu wymuszonej zmianą warunków PVT w złożu poprzez wywołanie w strefie przyodwiertowej depresji o ograniczonym zasięgu. Wskazywane dotychczas koncepcje różnią się w zasadzie jedynie konstrukcją stosowanych odwiertów, rodzajem wyposażenia wgłębnego czy napowierzchniowego lub sposobem pozbycia się odgazowanej solanki.
- 2) Ditlenek węgla w warunkach ciśnienia i temperatury niecki poznańskiej znajduje się w stanie nadkrytycznym – tzw. gęsty gaz. Jego gęstość przyjmuje bardzo wysoką wartość (ok. 0,58 g/cm³ – w warunkach PT złoża Porażyn), zbliżoną do gęstości cieczy. Badania przeprowadzone w aparaturze PVT wykazały, że w rozpatrywanych warunkach złożowych CO₂ posiada cechy bardziej zbliżone do cieczy aniżeli do gazu.

- 3) Podczas zatłaczania CO₂ do złoża i mieszania się go z rodzimym gazem ziemnym powstają mieszaniny pośrednie, których główne parametry szczegółowo zbadano na przykładzie gazów pochodzących ze złóż Porażyn i Ujazd.
- 4) Podczas zatłaczania ditlenku węgla do wód akifera nasyconych rodzimym gazem ziemnym rozpoczyna się proces stopniowego rozpuszczania i nasycania solanki przez CO₂. Objętość wody, dodatkowo nasyconej ditlenkiem węgla, odpowiednio wzrasta – zjawisko to nazywane jest spęcznieniem, a charakteryzujący je parametr to współczynnik spęcznienia (S_v). Badania wykonane w komorze ciśnieniowej aparatury PVT wykazały, że zwiększenie objętości wód akifera, wynikające z zatłaczania doń CO₂, jest stosunkowo małe – wręcz znikome. Określony współczynnik spęcznienia w warunkach złożowych niecki poznańskiej jest bliski jedności.
- 5) Badana koncepcja pozyskiwania dodatkowych ilości gazu ziemnego, pierwotnie zawartych w poziomach solankowych, opiera się na znacznych różnicach w rozpuszczalności CO₂ i gazu ziemnego w solance. W rozdziale 4 przedstawiono szereg wykonanych badań laboratoryjnych służących wyznaczeniu krzywych (izoterm) rozpuszczalności badanych gazów ziemnych i ditlenku węgla w wodzie – zarówno w solankach złożowych, jak i wodzie destylowanej. Przeprowadzone badania potwierdziły wartości rozpuszczalności zmierzone w latach 70. z użyciem próbek nagazowanej solanki pochodzących z wgłębnych próbników złoża, tj. Rs = 2,4 Nm³/m³. W tych samych warunkach złożowych rozpuszczalność CO₂ określono na poziomie ok. 10-krotnie wyższym od rozpuszczalności gazu ziemnego. Eksperymenty prowadzone w warunkach złoża Porażyn (P_{zł} = 266 bara; $T_{zl} = 100$ °C) wykazały, że w rodzimej solance złożowej podścielającej złoże rozpuszczone jest minimum 1,8 Nm3 gazu w 1 m3 solanki - wielkość tę można bezpośrednio wykorzystać do obliczenia pozabilansowych zasobów gazu rozpuszczonego w wodach akifera. Należy mieć również na uwadze, że poziom nasycenia gazem rośnie z głębokością zalegania warstw wodonośnych, co związane jest ze wzrostem ciśnienia w systemie. W tych samych warunkach rozpuszczalność ditlenku węgla w solance Porażyn określono na poziomie 16 Nm3/m3 – wartość ta również rośnie ze wzrostem ciśnienia.

- 6) Badania z użyciem wody destylowanej wykazały znaczną zależność rozpuszczalności gazów od stopnia mineralizacji solanki. Dowiedziono, że w przebadanym zakresie ciśnień w wodzie destylowanej może rozpuścić się dwukrotnie więcej gazu ziemnego niż w badanej solance złożowej. Przy jeszcze wyższym stopniu mineralizacji solanki różnice te mogą ulec dalszemu zwiększeniu. Podobnym zależnościom podlega również rozpuszczalność CO₂ w wodzie.
- 7) W tzw. badaniach różnicowych określono współczynniki objętościowe (B_w) nasyconej gazem solanki, co pozwoliło na wykreślenie przebiegu zmian badanego parametru w zakresie ciśnienia 1÷400 bara dla temperatur: 30°C i 100°C. Wymienione badania, charakterem zbliżone nieco do eksperymentów wykonanych przy oznaczeniu współczynników spęcznienia, potwierdziły fakt niskiego zwiększenia się objętości solanki podczas nasycania jej gazem.
- 8) Podczas eksperymentu symulującego proces wypierania (prowadzonego na fizycznym modelu pozbawionym ośrodka porowatego) poprzez zatłaczanie CO₂ z solanki udało się wydzielić i pozyskać ok. 90% rodzimego gazu ziemnego – pierwotnie całkowicie rozpuszczonego w wodzie. Tym samym tylko 10% metanu pozostało w solance po zakończeniu procesu. Dzięki wprowadzeniu CO₂ do modelu symulującego odpowiedni system złożowy (czapa gazowa i nasycona gazem woda podścielająca) możliwe było znaczne wzbogacenie zasobów modelowego złoża. Dodatkowe ilości gazu węglowodorowego, wyparte z poziomów wodonośnych, stają się wydobywalne, stanowiąc pozabilansowe zasoby dodatkowe.
- 9) Dla lepszego odtworzenia zjawisk zachodzących podczas wprowadzania CO₂ do systemu złożowego składającego się z solanki pozostającej w równowadze z nasycającym ją rodzimym gazem ziemnym skonstruowano specjalne stanowisko badawcze. Jego głównym elementem jest wypełniona kwarcytowym piaskiem komora ciśnieniowa, stanowiąca ośrodek porowaty fizycznego modelu złoża. Odpowiednio zaprojektowane i przeprowadzone (w warunkach PT złożowych) eksperymenty dowiodły, że dzięki zatłaczaniu CO₂ możliwe jest wydzielenie z warstw wodonośnych pierwotnie rozpuszczonego w nich gazu metanowego.

- 10) W zaprezentowanych w monografii eksperymentach po 9÷13 dobach trwania procesu wypierania zdesorbowano z solanki 16÷27% mol metanu, który, przekraczając nasycenie krytyczne, stał się mobilny, a następnie przemieścił się grawitacyjnie i zakumulował w najwyższej strefie modelu złoża w postaci wolnej fazy gazowej – tzw. czapy. Czas migracji zdesorbowanego z solanki gazu do czapy, jej wielkość i skład fazy gazowej zależą od wielu czynników, w tym: sposobu zatłaczania i ilości zatłaczanego CO₂, parametrów PT złożowych, cech skały zbiornikowej.
- 11) Wyniki wybranego eksperymentu wypierania gazu ziemnego poprzez zatłaczanie CO₂ na fizycznym modelu złoża z ośrodkiem porowatym posłużyły do wykonania symulacji badanych zjawisk z zastosowaniem specjalistycznego oprogramowania. Wykorzystano moduł GASWAT z pakietu Eclipse firmy GeoQuest Schlumberger. Powyższe miało m.in. na celu sprawdzenie, czy użycie wskazanego oprogramowania i zbudowanie numerycznego modelu złoża umożliwia oddanie charakteru zjawisk zarejestrowanych podczas eksperymentów laboratoryjnych na modelu fizycznym. Symulacje komputerowe dały pozytywne rezultaty, dlatego kolejnym etapem było użycie narzędzi programistycznych na wybranym rzeczywistym fragmencie geologicznej struktury niecki poznańskiej.
- 12) W symulacjach komputerowych skupiono się na zachodnim obszarze niecki poznańskiej, obejmującym jedno z większych gazowych złóż regionu, tj. Paproć–Cicha Góra. W badanych wariantach prowadzenia procesu założono zastosowanie 12 nowych pionowych odwiertów zatłaczających, realizujących ciągłe wprowadzanie CO₂ (w stanie nadkrytycznym) do warstw wodonośnych struktury, przy jednoczesnej eksploatacji złoża gazu. Badania symulacyjne wykazały, że w okresie 50 lat w pierwszym wariancie prowadzenia procesu w wybranej strukturze udało się zmagazynować ok. 12 Mt, a w wariancie drugim 10 Mt ditlenku węgla. Zaobserwowano zjawisko wypierania rodzimego gazu ziemnego przez CO₂, najpierw ze stref przyodwiertowych odwiertów zatłaczających, a następnie z coraz bardziej rozległych obszarów zawodnionych, będących w zasięgu rozprzestrzeniającego się strumienia ditlenku węgla, który rozpuszczając się w wodzie, desorbował z niej metan.

- 13) Celem modelowania numerycznego było m.in. oszacowanie dodatkowych ilości gazu ziemnego możliwych do pozyskania dzięki zastosowaniu opisywanej koncepcji zatłaczania CO₂. W pierwszym wariancie prowadzenia procesu osiągnięto blisko 37-procentowy wzrost wydobycia gazu (tj. o ok. 1,5 mld Nm³). W wariancie nr 2 na przestrzeni 50 lat prowadzenia procesu eksploatacji złoża i jednoczesnego zatłaczania ditlenku węgla uzyskano 38-procentowe zwiększenie wydobycia – tj. o ok. 1,6 mld Nm³ gazu więcej (w przeliczeniu na metan). Prezentowane obliczenia wielkości/przyrostu wydobycia dokonano w odniesieniu do wariantu referencyjnego, czyli kontynuowania normalnej eksploatacji złoża – bez zatłaczania CO₂.
- 14) Obserwując rezultaty symulacji numerycznych na trójwymiarowym modelu złoża, można zauważyć pewne dodatkowe efekty zatłaczania CO₂, pozytywnie wpływające na mechanizmy złożowe:
- wprowadzenie ditlenku węgla do struktury przyczynia się do podtrzymania bądź spowolnienia spadku ciśnienia złożowego;
- rozpuszczanie się CO₂ w wodzie powoduje desorpcję gazu metanowego, inicjując jego grawitacyjną migrację;
- przemieszczające się w górę struktury, w kierunku odwiertów wydobywczych, bańki gazu ziemnego zwiększają swoją objętość (ze spadkiem ciśnienia) i zapobiegają wkraczaniu wody w okolice odwiertów wydobywczych;
- CO₂, wypierając metan ze środowiska wodnego, zwiększa jego ilość w czapie gazowej, co zapobiega inwazji wody w strefach odwiertów eksploatacyjnych;
- ditlenek węgla, który w pewnych warunkach geologiczno-złożowych nie zdołał całkowicie rozpuścić się w wodzie, wraz z desorbowanym z solanki rodzimym gazem ziemnym tworzy mieszaninę, w postaci wolnej fazy gazowej, która z racji swojej znacznej przepuszczalności w ośrodku zbiornikowym mocno ogranicza przepływy solanki – charakteryzującej się zdecydowanie niższą przepuszczalnością fazową.
- Wymienione czynniki sprzyjają utrzymaniu wód złożowych w niższych rejonach struktury złożowo-sekwestracyjnej, a tym samym zapobiegają zalewaniu wodą odwiertów wydobywczych.

- 15) Przeprowadzone badania laboratoryjne, eksperymenty na fizycznych modelach złoża oraz symulacje komputerowe na trójwymiarowym modelu kompozycyjnym wybranej struktury wodonośnej pozwalają sądzić, iż głębokie solankowe poziomy wodonośne niecki poznańskiej mogą wykazać się dużą przydatnością dla programu wielkoprzemysłowej sekwestracji CO₂. Korzystną cechą tej megastruktury, w porównaniu z innymi podobnymi obiektami zawodnionymi, jest szczelność zweryfikowana w czasie geologicznym. To jej istnienie zapewniło powstanie szeregu mniejszych złóż gazu ziemnego (obecnie w dużej mierze wyeksploatowanych) w przystropowej części megazbiornika uszczelnionego od góry kompleksem ewaporatów cechsztyńskich. Duża miąższość kilkusetmetrowych poziomów zawodnionych w rejonie niecki poznańskiej stwarza wyjątkowo korzystne i unikalne warunki geologiczne do przyszłej sekwestracji CO₂ emitowanego np. przez pobliski Zespół Elektrociepłowni Poznań, a w dalszej perspektywie – przez obiekty takie jak elektrociepłownia Bełchatów. Ważną cechą megazbiornika jest znaczne nasycenie wód wgłębnych rodzimym gazem węglowodorowym, co potwierdzono w zaprezentowanych badaniach laboratoryjnych. Daje to możliwość zwiększenia zasobów istniejących złóż o pozabilansowe ilości gazu, niemożliwe do pozyskania tradycyjnymi metodami eksploatacji.
- 16) Na tle dotychczas stosowanych w świecie technologii pozyskiwania gazów ziemnych rozpuszczonych we wgłębnych poziomach solankowych opracowano zupełnie nową technologię wydobycia pozabilansowych zasobów gazu ziemnego, wykazując równocześnie jej efektywność.

Literatura

- [1] Anciferov A. S.: Formirovanie neftegazovych zaležej i metodika ich poiskov w južnych rajonach Sybirskoj platformy. Geologija Nefti i Gaza 1976, nr 12, Moskwa.
- [2] Buckley et al.: Distribution of Dissolved Hydrocarbons in Subsurface Waters. Habitat of Oil, L. C. Weeks Ed., American Association of Petroleum Geologists Special Publication 1958, s. 850–882.
- [3] Buniak A.: *Mapa paleograficzna górnego czerwonego spągowca*. *Monoklina przedsudecka i blok Gorzowa, skala 1:200000*. PGNiG, Zielona Góra 2010.
- [4] Cook H. L. Jr., Geer E. C., Katz D. L.: *Method for increasing the recovery of natural gas from a geo-pressured aquifer*. United States Patent No. 4,116,276, 1978.
- [5] Cornelius A. J., Needham R. B.: CO₂ removal from hydrocarbon gas in water bearing underground reservoir. United States Patent No. 4187910, 1980.
- [6] Dodson C. R., Standing M. B.: Pressure-Volume-Temperature And Solubility Relations For Natural-Gas-Water Mixtures. Drilling and Production Practice 1944, API-44-1731, New York.
- [7] Dudek J., Piesik W., Kustroń K., Dorynek L.: Rozpoznanie warunków akumulacji w nowo zagospodarowanych złożach gazowych czerwonego spągowca w basenie permskim. Zlec. wew. 114/NP, praca niepublikowana. Archiwum INiG – PIB, Kraków 1990.
- [8] *Eclipse 300 Simulation Software Manual Release 2008.2*, Symulator firmy GeoQuest I, Schlumberger 2008.
- [9] Elliot G. R. B., Vanderborgh N. E., McDaniel M. W.: *Recovery of natural gas from deep brines*. United States Patent No. 4377208, 1981.
- [10] Glennie K. W.: Permian Rotliegendes of north-west Europe interpreted in light of modern desert sedimentation studies. Amer. Assoc. Petrol. Geo1. Bull. 1972, vol. 56, no. 6, s. 1048–1071.

- [11] Gotgilf A. V.: Sostav rastvorennych gazov i ich koncentracji v plastowych vodach. Geologija Nefti i Gaza 1978, nr 10, Moskwa.
- [12] Grocholski W.: Waryscydy południowej Wielkopolski. Przegląd Geologiczny 1975, vol. 23, nr 4, s. 171–174.
- [13] Gumułczyński J. et al.: *Opracowanie praktycznych możliwości uzyskania gazu ziemnego z wód złożowych*. Dokumentacja IGNiG, Archiwum INiG, Kraków 1985.
- [14] Gurari F. et al.: *Nowy gazowo-geochemiczny wskaźnik warunków tworzenia się złóż gazu*. Nafta 1977, nr 5, s. 145–147.
- [15] Isokrari O. F.: Natural Gas Production from Geothermal Geopressured Aquifers. SPE 1976 preprint 6073, 9 p., Society of Petroleum Engineers of AIME, Dallas, Texas.
- [16] Jaracz C.: *Niekonwencjonalne źródła węglowodorów*. Dokumentacja IGNiG, Archiwum INiG, Kraków 2001.
- [17] Jones P. H.: Geothermal and Hydrocarbon Regimes, Northern Gulf of Mexico Basin. Proceedings of the First Symposium on the Geopressured Geothermal Resources of the Gulf Basin, Austin, Texas: The University of Texas at Austin 1975, s. 15–89.
- [18] Jones P. H.: *Method and apparatus for natural gas and thermal energy production from aquifers*. United States Patent No. 4359092, 1982.
- [19] Jones P. H.: Natural gas production from geopressured aquifers. United States Patent No. 4279307, 1981.
- [20] Jones P. H.: Natural Gas Resources of the Geopressured Zones in the Northern Gulf of Mexico Basin. [W:] Natural Gas from Unconventional Geologic Sources. Board on Mineral Resources, Commission on Natural Resources, National Academy of Sciences, Washington, D.C. 1976, s. 17–33.
- [21] Karnkowski P.: Formowanie się złóż gazu ziemnego na obszarze przedsudeckim. Nafta 1979, nr 8–9, s. 254–258.
- [22] Karnkowski P.: Oil and gas deposits in Poland. Edited by W. Górecki, Geosynopsis Society "GEOS", University of Mining and Metallurgy 1999, ISBN 83-86695-01-3, Cracow.
- [23] Karnkowski P., Krzysztofowicz Z., Solak M.: *Podcechsztyńska budowa geologiczna basenu permskiego*. Kwartalnik Geologiczny 1978, t. 22, nr 4, s. 735–751.
- [24] Karnkowski P., Sokołowski J., Stemulak J.: Odkrycie pierwszego w Polsce złoża gazu w utworach czerwonego spągowca. Geofizyka i Geologia Naftowa 1966, nr 1–2, s. 1–6.
- [25] Karnkowski P. H.: Analiza facjalna utworów czerwonego spągowca w północnej części monokliny przedsudeckiej (rejon Poznań – Śrem). Acta Geologica Polonica 1977, vol. 27, no. 4, s. 481–495.

- [26] Karnkowski P. H.: Złoża gazu w osadach czerwonego spągowca w basenie polskim: skład gazu ziemnego i jego geneza. Przegląd Geologiczny 1999, vol. 47, nr 5, s. 481.
- [27] Katzung G.: *Tektonik. Klima und sedimentation in der Mitteleuropaischen Saxon--Senke und in angrenzeuden Gebieten.* Geologie 1975, nr 11, s. 1453–1472.
- [28] Kotarba M. J. et al.: Potencjał węglowodorowy skał macierzystych i geneza gazu ziemnego akumulowanego w utworach czerwonego spągowca i karbonu w północnej części Pomorza Zachodniego. Przegląd Geologiczny 1999, vol. 47, nr 5, s. 480.
- [29] Kotarba M., Piela J., Żołnierczuk T.: Geneza gazu ziemnego akumulowanego w permsko-karbońskich pułapkach litologicznych złoża Paproć w świetle badań izotopowych. Przegląd Geologiczny 1992, vol. 40, nr 4.
- [30] Krukowska M.: Najwięksi truciciele w Polsce. Strona internetowa magazynu Forbes, 5.08.2014, http://csr.forbes.pl/najbardziej-emisyjne-elektrownie-wpolsce,artykuly,181064,1,2.html (dostęp: 5.08.2014).
- [31] Lokhorst H., Kotarba M., Miłaczewski M., Gerling P. et al.: *Gas atlas of the northwestern Europe*. CD-ROM version 1998.
- [32] Lubaś J.: *Pionierskie doświadczenia Polski w zakresie sekwestracji dwutlenku węgla*. Przegląd Geologiczny 2007, vol. 55, nr 8.
- [33] Lubaś J.: *Rtęć w permsko-karbońskich gazach ziemnych Niżu Polskiego*. Monografia, Prace Instytutu Górnictwa Naftowego i Gazownictwa 1986, nr 56, Kraków.
- [34] Lubaś J. et al.: Doskonalenie technologii powrotnego zatłaczania gazów kwaśnych do zawodnionych stref złóż gazu ziemnego i poziomów roponośnych. Zlec. wewn. INiG 441/KE, Krosno 1999.
- [35] Lubaś J., Kiersnowski H.: Możliwości geologicznej sekwestracji CO₂ w utworach czerwonego spągowca basenu Poznania. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego 2012, nr 448 (1), s. 17–26.
- [36] Lubaś J., Krępulec P.: Technologia powrotnego zatłaczania gazów kwaśnych nowoczesnym sposobem zagospodarowania złóż zasiarczonych. Nafta-Gaz 1999, nr 6, s. 329–333.
- [37] Lubaś J., Warnecki M.: Badanie rozpuszczalności CO₂ w solankach rejonu Bełchatowa.
 Przegląd Geologiczny 2010, vol. 58, nr 5, s. 408–415.
- [38] Lubaś J., Warnecki M., Krępulec P., Wolnowski T.: Greenhouse gas sequestration in aquifers saturated by natural gases. Gospodarka Surowcami Mineralnymi 2008, t. 24, z. 3/1, s. 299–308.
- [39] McCain W. D. Jr.: *The Properties of Petroleum Fluids 2nd ed*. PennWell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma 1990.

- [40] MacElvain R. C.: Mechanics of Gaseous Ascension Through a Sedimentary Column. Proceedings of Symposium on Unconventional Methods in Exploration for Petroleum and Natural Gas, Institute for the Study of Earth and Man, Southern Methodist University, Dallas, Texas 1969, s. 15–27.
- [41] Marsden S. S.: *The Status of Dissolved Gas in Japan*. Petroleum Engineer 1980, s. 23–34.
- [42] Marsden S. S., Kawai K.: Suiyosei-Ten'nengasu. A Special Type of Japanese Natural Gas Deposit. American Association of Petroleum Geologists Bull. 1965, vol. 49, no. 3, s. 286–295.
- [43] Materiały udostępnione INiG PIB przez Państwowy Instytut Geologiczny Państwowy Instytut Badawczy w 2011 r.
- [44] Materiały udostępnione INiG PIB przez Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo Oddział w Zielonej Górze w 2011 r.
- [45] Matyasik I., Janiga M.: Geochemia naftowa. Kluczowe zadania geochemii w szacowaniu ryzyka poszukiwawczego. [W:] J. Raczkowski (red.), Rzeczpospolita łupkowa. Studium wiedzy o gazie z formacji łupkowych. Praca Naukowa INiG 2012, nr 183, s. 89–112, PL ISSN 0209-0724, Kraków.
- [46] Merta H.: *Skały macierzyste w podłożu czerwonego spągowca w basenie polskim*. Przegląd Geologiczny 1999, vol. 47, nr 5, s. 479.
- [47] Merta H., Kopczyńska G.: Skład gazu ziemnego w osadach czerwonego spągowca.
 Przegląd Geologiczny 1999, vol. 47, nr 5, s. 481.
- [48] Miłek K., Szott W., Warnecki M.: Symulacyjne badanie procesów wypierania metanu rozpuszczonego w wodach złożowych poprzez zatłaczanie gazów kwaśnych w ramach ich sekwestracji. Zlec. wew. nr 65/KZ. Archiwum INiG – PIB, Kraków 2012.
- [49] Parysek J. J.: Aglomeracje miejskie w Polsce oraz problemy ich funkcjonowania i rozwoju. Wybrane problemy rozwoju i rewitalizacji miast: aspekty poznawcze i praktyczne. Poznań. Wydawnictwo Naukowe Bogucki 2008, IGSEiGP UAM, s. 38.
- [50] Pedersen K. S. et al.: *Instrukcja obsługi oprogramowania PVTsim firmy Calsep. PVTsim16 Method Documentation & Help On.* Copenhagen, Denmark 2007.
- [51] Pedersen K. S., Christensen P. L.: *Phase behavior of petroleum reservoir fluids*. Taylor & Francis Group 2007.
- [52] Piesik W.: Hydrodynamiczne modelowanie basenów sedymentacyjnych ocena warunków migracji i akumulacji węglowodorów w basenie czerwonego spągowca monokliny przedsudeckiej. Materiały niepublikowane. Zlec. wew. 23/KP. Archiwum INiG – PIB, Kraków 2004.

- [53] Piesik W.: Studium geologiczne nad wykształceniem litologicznym czerwonego spągowca na NE skłonie wyniesienia wolsztyńskiego w celu dalszego rozpoznania warunków akumulacji hydrodynamicznych i energetycznych. Materiały niepublikowane. Praca INiG nr 23/KP. Archiwum INiG – PIB, Kraków 2003.
- [54] Pokorski J.: *The Rotliegendes of the Polish Lowlands*. Przegląd Geologiczny 1976, vol. 24, nr 6, s. 318–324.
- [55] Poprawa P.: *Co kryje się pod terminem niekonwencjonalne złoża gazu?* Strona internetowa PIG PIB, 2.02.2012, http://www.pgi.gov.pl/instytut-geologiczny-surowce-mineralne/4059-gaz-upkowy-1-co-kryje-si-pod-terminem-niekonwencjonalne-zo a-gazu (dostęp: 2.02.2012).
- [56] Randolph P. L.: *Natural Gas from Geopressured Aquifers*. SPE 1977 preprint 6826, 8 p., Society of Petroleum Engineers of AIME, Dallas, Texas.
- [57] Reeves S. R.: *Italian Oil and Gas Resources*. American Association of Petroleum Geologists Bull. 1953, vol. 37, no. 4, s. 625–628.
- [58] Richardson J. G., Christian L. D.: *Method for recovering gas from solution in aquifer waters*. United States Patent No. 4149596, 1979.
- [59] Saukow A., Ajdinian N., Ozierowa N.: Oczerki giochimii rtuti. Izd. Nauka, Moskwa 1972.
- [60] Siemek J.: Zmiany temperatury przy przepływie gazu w ośrodku porowatym oraz ich wpływ na proces eksploatacji złóż gazowo-kondensatowych. Zeszyty Naukowe Akademii Górniczo-Hutniczej. Górnictwo 1972, z. 50. Prace Instytutu Wiertniczo--Naftowego.
- [61] Siemek J., Kolenda Z, Nagy S.: The Non-Isothermal and Non-Stationary Flow of Dry and Condensate Gas in the Vicinity of Well. International Journal of Thermodynamics 2003, vol. 6.
- [62] Sikorski B.: *Kaledońskie formy fałdowe na Pomorzu*. Geofizyka i Geologia Naftowa 1974, nr 5–6, s. 129–134.
- [63] Skałba W. et al.: *Technologia odzyskiwania gazu ziemnego ze złóż zawodnionych*. Dokumentacja IGNiG, Archiwum INiG, Kraków 1987.
- [64] Sokołowski J.: Role of Permo-Mesozoic and Cainozoic vertical movements in the development of the present day geological structure of Poland. Mater. Pr. Inst. Geof. 1975, vol. 82, s. 15–36.
- [65] Sultanov et al.: *Solubility of Methane in Water at High Temperatures and Pressures*. Gazovaia promphlennost 1972, vol. 17, no. 5, s. 6–7.
- [66] Szott W.: Symulacja laboratoryjnych testów wypierania mieszającego dla polskich złóż ropno-gazowych przy pomocy symulatora Eclipse Compositional. Archiwum INiG – PIB, Kraków 2006.

- [67] Szott W. et al.: Rozpoznanie formacji i struktur do bezpiecznego geologicznego składowania CO₂ wraz z programem ich monitorowania. Zadanie 1.1.15. Opracowanie szczegółowych statycznych modeli ośrodka geologicznego składowisk – Struktura niecki poznańskiej w formacjach czerwonego spągowca. Zlec. wew. 372/KZ. Archiwum INiG – PIB, Kraków 2010.
- [68] Szott W. et al.: Rozpoznanie formacji i struktur do bezpiecznego geologicznego składowania CO₂ wraz z programem ich monitorowania. Zadanie 1.1.16. Modelowanie dynamiczne procesów zatłaczania CO₂ do składowiska – Struktura niecki poznańskiej. Zlec. wew. 375/KZ. Archiwum INiG – PIB, Kraków 2011.
- [69] Szott W. et al.: Symulacyjne modelowanie procesów sekwestracji gazów kwaśnych w zawodnionych poziomach złoża Borzęcin. Konstrukcja modelu symulacyjnego do badań procesów migracji gazów w strukturach geologicznych Borzęcin. Archiwum INiG – PIB, Kraków 2009.
- [70] Szuflita S.: Rozpoznanie formacji i struktur do bezpiecznego składowania CO₂ wraz z programem ich monitorowania. Zad. 1.1.14 Zebranie szczegółowych informacji geologicznych, geofizycznych, hydrogeologicznych, złożowych, geomechanicznych. Zlec. wew. 374/KB. Archiwum INiG – PIB, Kraków 2011.
- [71] Wagner R., Pokorski J.: W poszukiwaniu ropy i gazu. Strona internetowa PIG PIB, http://www.pgi.gov.pl/sosnowiec/oddzial-gornoslaski/sep1-sos/artykuly/126-kopalnia-wiedzy-nowe/surowce-mineralne/448-w-poszukiwaniu-ropy-i-gazu.html, (dostęp: 18.01.2012).
- [72] Warnecki M.: Analiza możliwości pozyskania pozabilansowych zasobów gazu ziemnego z nasyconych poziomów solankowych w procesach sekwestracji CO₂. Nafta-Gaz 2013, nr 1, s. 34–41.
- [73] Warnecki M.: Atrakcyjna technologia. Przegląd Gazowniczy 2004, nr 4, s. 13–15.
- [74] Warnecki M.: Badania laboratoryjne procesów wypierania rodzimego gazu ziemnego rozpuszczonego w solankowych poziomach wodonośnych niecki poznańskiej z wykorzystaniem zatłaczanego CO₂. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego 2012, nr 448 (1), s. 95–106.
- [75] Warnecki M.: Badania procesów wypierania metanu przy udziale sekwestracji CO₂. Nafta-Gaz 2015, nr 3, s. 159–166.
- [76] Warnecki M.: Modelowanie i badanie zjawiska wypierania gazu ziemnego rozpuszczonego w wodach złożowych gazami kwaśnymi w procesach powrotnego zatłaczania. Nafta-Gaz 2005, nr 5, s. 210–218.
- [77] Warnecki M.: Modelowanie procesów wypierania metanu zawartego w głębokich poziomach solankowych przy udziale sekwestracji CO₂. Nafta-Gaz 2016, nr 6, s. 393–402.

- [78] Warnecki M.: Rozpoznanie formacji i struktur do bezpiecznego geologicznego składowania CO₂ wraz z programem ich monitorowania. Zad. 1.3.2. Oznaczenia parametrów petrofizycznych próbek skał zbiornikowych i uszczelniających oraz parametrów PVT. Badanie zjawiska wypierania rodzimego gazu ziemnego rozpuszczonego w warstwach wodonośnych poprzez zatłaczany CO₂ na fizycznym modelu złoża. Nr zlec. wew. 362/KB. Archiwum INiG – PIB, Kraków 2011.
- [79] Warnecki M.: Rozpuszczalność CO₂ i rodzimych gazów ziemnych w solance złożowej. Nafta-Gaz 2010, nr 1, s. 19–26.
- [80] Warnecki M.: Wspomaganie wydobycia węglowodorów w sczerpanych złożach gazu ziemnego poprzez zatłaczanie CO₂ do solankowego poziomu wodonośnego niecki poznańskiej. Zlec. wew. 319/KB, praca niepublikowana. Archiwum INiG – PIB, Kraków 2009.
- [81] Warnecki M.: Zwiększenie stopnia sczerpania kondensatu i ropy naftowej poprzez zatłaczanie gazu zaazotowanego z wykorzystaniem modelu złoża "cienka rurka". Zlec. wew. INiG nr 542/KBZ, praca niepublikowana. Archiwum INiG – PIB, Kraków 2006.
- [82] Wolnowski T.: Perspektywy poszukiwań złóż ropy naftowej i gazu ziemnego na niżu polskim. Wiadomości Naftowe i Gazownicze. Strona internetowa wnp.pl, 28.08.2007, http://www.wnp.pl/foto/6375.html, (dostęp: 28.08.2007).
- [83] Ziegler P. A.: Geological Atlas of Western and Central Europe. Shell Int. Petr. Maa. B.V. 1990.

Spis rysunków i tabel

rysunki

Rys. 1.1.	Formy występowania gazu ziemnego związane z obecnością konwencjonalnego złoża gazu	21
Rys. 1.2.	Rozpuszczalność metanu w wodzie słodkiej [65]	.24
Rys. 1.3.	Sposób wydobycia gazu ziemnego rozpuszczonego w wodach złożowych – patent US4116276 [4]	27
Rys. 1.4.	Sposób wydobycia gazu ziemnego rozpuszczonego w wodach złożowych – patent US4116276 [4]	28
Rys. 1.5.	Sposób oczyszczania gazu ziemnego z CO2 z użyciem poziomów wodonośnych – patent US4187910 [5]	30
Rys. 1.6.	Sposób wydobycia gazu ziemnego rozpuszczonego w wodach złożowych – patent US4149596 [58]	32
Rys. 1.7.	Rozmieszczenie pierwszych odwiertów na złożu – patent US4359092 [18]	35
Rys. 1.8.	Wyidealizowany kształt stożków depresji ciśnienia w strukturze wodonośnej po 3., 10. i 30. dniach od rozpoczęcia wydobycia – patent US4359092 [18]	35
Rys. 1.9.	Konstrukcja odwiertu przeznaczonego do jednoczesnego pozyskiwania gazu ziemnego i wód termalnych – patent US4359092 [18]	37
Rys. 1.10). Konstrukcja typowego odwiertu zaprojektowanego do wydobycia gazu ziemnego według prezentowanej koncepcji – patent US4279307 [19]	39
Rys. 1.11	. Stożek spadku ciśnienia i początkowe warunki wydobycia wody – patent US4279307 [19]	.40
Rys. 1.12	2. Uformowanie się wtórnej czapy gazowej wynikające z kontrolowanego wypływu płynów z odwiertu – patent US4279307 [19]	41

Rys. 1.13. Rysunek schematyczny urządzeń do odgazowania i cyrkulacji solanki. Z prawej strony etap rozruchu procesu, z lewej etap	
pozyskiwania gazu ziemnego – patent US4377208 [9]	
Rys. 2.1. Paleogeografia czerwonego spągowca północnej Europy [83, 31]	
Rys. 2.2. Lokalizacja megastruktury wodonośnej niecki poznańskiej (linia zielona) na tle mapy paleogeograficznej schyłku górnego czerwonego spągowca (zmodyfikowane za Wolnowskim [82])	
Rys. 2.3. Przekrój geologiczny SW-NE zachodniej Polski – strzałką zaznaczono strukturę osadów czerwonego spągowca niecki poznańskiej [43]	
Rys. 2.4. Granice obszaru niecki poznańskiej wydzielone dla potrzeb projektu składowania CO ₂ [35, 3]	65
Rys. 2.5. Koncepcja pozyskiwania pozabilansowych źródeł gazu ziemnego przy udziale sekwestracji CO ₂ – niecka poznańska [74]	
Rys. 2.6. Model strukturalno-geologiczny fragmentu niecki poznańskiej wydzielonego dla potrzeb projektu geologicznego składowania CO ₂ [35, 68]	
Rys. 2.7. Model południowo-zachodniej części niecki poznańskiej z naniesionymi lokalizacjami przekrojów pionowych [35, 68]	
Rys. 2.8. Przekrój "A" (W-E) obrazujący zmiany przepuszczalności skały złożowej w wydzielonych warstwach modelu [35, 68]	
Rys. 2.9. Przekrój "B" (N-S) obrazujący zmiany przepuszczalności skały złożowej w wydzielonych warstwach modelu [35, 68]	
Rys. 2.10. Przekrój "C" (N-S) obrazujący zmiany przepuszczalności skały złożowej w wydzielonych warstwach modelu [35, 68]	
Rys. 3.1. Trójokienna komora ciśnieniowa w zestawie do badań PVT [81]	
Rys. 3.2. Aparatura do badań PVT firmy Chandler Engineering – Model 2370-3000-G PVT System [81]	
Rys. 3.3. Panel sterowania z graficznym wglądem w proces osiągania zadanej temperatury [81]	
Rys. 3.4. Konstrukcja dolnej części komory kondensatowej [81]	
Rys. 3.5. Komora ropna (z lewej) i kondensatowa (z prawej) w powietrznej łaźni termostatycznej aparatury PVT [81]	
Rys. 3.6. Współczynnik objętościowy gazu Bg – badania kontaktowe [80]	
Rys. 3.7. Współczynnik ściśliwości gazu Z – badania kontaktowe [80]	
Rys. 3.8. Współczynnik objętościowy gazu $B_{\rm g}$ – badania kontaktowe [80]	
Rys. 3.9. Współczynnik ściśliwości gazu Z – badania kontaktowe [81]	
Rys. 3.10. Współczynnik objętościowy gazu B_g – badania kontaktowe CO ₂ [80]	
Rys. 3.11. Współczynnik ściśliwości gazu Z – badania kontaktowe CO ₂ [80]	
Rys. 3.12. Diagramy fazowe mieszanin gazu Ujazd-15 i CO ₂ – wg PVTsim [80]	
---	--
Rys. 3.13. Współczynnik ściśliwości Z mieszanin gazu Ujazd-15 i CO ₂ w funkcji ciśnienia – wg PVTsim (T _{zł} = 100°C) [80]	
Rys. 3.14. Gęstość mieszanin gazu Ujazd-15 i CO_2 w funkcji ciśnienia – wg PVTsim ($T_{zl} = 100^{\circ}C$) [80]	
Rys. 3.15. Lepkość dynamiczna mieszanin gazu Ujazd-15 i CO ₂ w funkcji ciśnienia – wg PVTsim (T _{zł} = 100°C)	
Rys. 3.16. Diagramy fazowe mieszanin gazu Porażyn-2A i CO ₂ – PVTsim [80]	
Rys. 3.17. Współczynnik ściśliwości Z mieszanin gazu Porażyn-2A i CO ₂ w funkcji ciśnienia – wg PVTsim (T _{zł} = 100°C) [80]	
Rys. 3.18. Gęstość poszczególnych mieszanin gazu Porażyn-2A i $CO_2 - PVTsim (T_{zt} = 100^{\circ}C)$ [80]	
Rys. 3.19. Lepkość dynamiczna mieszanin gazu Porażyn-2A i CO ₂ w funkcji ciśnienia – wg PVTsim (T _{zł} = 100°C)	
Rys. 4.1. Badanie kontaktowe solanki złożowej Porażyn-2A po zatłoczeniu do niej 0,05 mol CO ₂	
Rys. 4.2. Badanie kontaktowe solanki złożowej Porażyn-2A po zatłoczeniu do niej 0,10 mol CO ₂	
Rys. 4.3. Badanie kontaktowe solanki złożowej Porażyn-2A po zatłoczeniu do niej 0,15 mol CO ₂	
Rys. 4.4. Badanie kontaktowe solanki złożowej Porażyn-2A po zatłoczeniu do niej 0,20 mol CO ₂	
Rys. 4.5. Zmiany wykładnika gazowego solanki złożowej Porażyn-2A podczas zatłaczania do niej CO ₂	
Rys. 4.6. Zmiany ciśnienia punktu nasycenia solanki złożowej Porażyn-2A podczas zatłaczania do niej CO ₂	
Rys. 4.7. Zmiany objętości w poszczególnych punktach nasycenia solanki złożowej Porażyn-2A podczas zatłaczania do niej CO ₂	
Rys. 4.8. Współczynnik spęcznienia (S _v) solanki złożowej Porażyn-2A podczas zatłaczania do niej CO ₂	
Rys. 4.9. Komora ciśnieniowa w łaźni termostatycznej aparatury PVT	
Rys. 4.10. Izotermy rozpuszczalności gazu ziemnego Ujazd-15 w solance złożowej	
Rys. 4.11. Izotermy rozpuszczalności gazu ziemnego Porażyn-2A w solance złożowej	
Rys. 4.12. Izotermy rozpuszczalności gazu złożowego Porażyn-2A i CO_2	
w wodzie destylowanej	
Rys. 4.13. Rozpuszczalność CO ₂ w wodzie złożowej Porażyn-2A	
Rys. 4.14. Współczynnik objętościowy solanki Porażyn-2A nasycanej CO2	

Rys. 4.15. Rozpuszczalność CO ₂ w wodzie destylowanej i solance Porażyn-2A	
Rys. 4.16. Współczynnik objętościowy wody destylowanej oraz solanki Porażyn-2A nasycanej CO ₂	
Rys. 4.17. Zebrane wyniki badań rozpuszczalności gazów ziemnych i CO ₂ w solankach i wodzie destylowanej	
Rys. 5.1. Schemat stanowiska do badania procesu wypierania rodzimego gazu ziemnego rozpuszczonego w warstwach wodonośnych poprzez zatłaczany CO ₂ [74]	
Rys. 5.2. Zespół komór ciśnieniowych będących częścią stanowiska do badania procesu wypierania [80]	
Rys. 5.3. Dyfuzor z piaskowca chęcińskiego [80]	
Rys. 5.4. Wydatek zatłaczanego CO ₂ i odbieranego gazu z komory wypierania w funkcji czasu, P = constans [80]	
Rys. 5.5. Suma zatłoczonego CO ₂ i odebranego gazu z komory wypierania w funkcji czasu, P = constans [80]	
Rys. 5.6. Skład gazu odbieranego z komory wypierania w funkcji ilości zatłoczonego $CO_2 - P = constans$ [80]	
Rys. 5.7. Rozgazowanie solanki po badaniach, $WG = f(V_{SN})$, $P = constans$ [80]	
Rys. 5.8. Schemat poglądowy procesu odbioru solanki z komory wypierania po zakończeniu eksperymentu [80]	
Rys. 5.9. Bilans metanu w procesie wypierania gazu ziemnego zatłaczanym CO ₂ [80]	
Rys. 5.10. Stanowisko badawcze do modelowania procesów wypierania gazu rozpuszczonego w solankach [78]	143
Rys. 5.11. Schemat stanowiska do badania procesu wypierania gazu ziemnego rozpuszczonego w warstwach wodonośnych przez zatłaczany CO ₂ [78]	
Rys. 5.12. Wprowadzanie do modelu solanki nasyconej gazem ziemnym – przebieg zmian wykładnika gazowego na wyjściu z modelu	
w funkcji objętości porowej PV [78]	
w modelu, odzwierciedlające dynamikę badanego procesu [78]	147
Rys. 5.14. Odbiór płynu z modelu złoża – przebieg zmian wykładnika gazowego [78]	148
Rys. 5.15. Odbiór płynu z modelu złoża – zawartość metanu w odbieranym gazie [78]	148
Rys. 5.16. Odbiór płynu z modelu złoża – zawartość metanu w odbieranym gazie [78]	
Rys. 5.17. Wprowadzanie do modelu solanki nasyconej gazem ziemnym – przebieg zmian wykładnika gazowego na wyjściu z modelu	
w tunkcji objętości porowej PV	
Rys. 5.18. Zmiany objętości układu podtrzymującego ciśnienie złożowe w modelu, odzwierciedlające dynamikę badanego procesu	

Rys. 5.19. Odbiór płynu z modelu złoża – przebieg zmian wykładnika gazowego	152
Rys. 5.20. Odbiór płynu z modelu złoża – zawartość metanu w odbieranym gazie	
Rys. 5.21. Odbiór płynu z modelu złoża – zawartość metanu w odbieranym gazie	
Rys. 5.22. Wprowadzanie do modelu solanki nasyconej gazem ziemnym –	
przebieg zmian wykładnika gazowego w funkcji objętości porowej PV	154
Rys. 5.23. Zmiany objętości układu podtrzymującego ciśnienie złożowe	
w modelu, odzwierciedlające dynamikę badanego procesu	155
Rys. 5.24. Odbiór płynu z modelu złoża – przebieg zmian wykładnika gazowego	
Rys. 5.25. Odbiór płynu z modelu złoża – koncentracja metanu w odbieranym gazie	
Rys. 5.26. Odbiór płynu z modelu złoża – koncentracja metanu w odbieranym gazie	157
Rys. 5.27. Sumaryczna ilość solanki odebranej z modelu ośrodka porowatego podczas trwania eksperymentu; etapy I, II i III [48]	
Rys. 5.28. Sumaryczna ilość gazu odebranego z modelu ośrodka porowatego	162
Pvc 5 20 Sumervezna ilaćć gazu odobranego z modelu oćrodka porovatago	102
podczas trwania ekspervmentu; etapy II i III [48]	
Rys. 5.30. Zawartość CO ₂ w odbieranym gazie; etapy II i III [48]	
Rys. 5.31. Etap I, stan przed zatłaczaniem nr 1 (31.05.2012 r., godz. 15:30) [48]	
Rys. 5.32. Etap I, stan po zatłaczaniu nr 1 (31.05.2012 r., godz. 15:38) [48]	
Rys. 5.33. Etap I, stan przed zatłaczaniem nr 2 (4.06.2012 r., godz. 9:30) [48]	
Rys. 5.34. Etap I, stan po zatłaczaniu nr 2 (4.06.2012 r., godz. 9:34) [48]	
Rys. 5.35. Etap I, stan przed zatłaczaniem nr 3 (6.06.2012 r., godz. 14:20) [48]	
Rys. 5.36. Etap I, stan po zatłaczaniu nr 3 (6.06.2012 r., godz. 14:24) [48]	
Rys. 5.37. Etap I, stan przed zatłaczaniem nr 4 (8.06.2012 r., godz. 8:45) [48]	
Rys. 5.38. Etap I, stan po zatłaczaniu nr 4 (8.06.2012 r., godz. 8:49) [48]	
Rys. 5.39. Etap I, stan przed zatłaczaniem nr 5 (11.06.2012 r., godz. 7:50) [48]	
Rys. 5.40. Etap I, stan po zatłaczaniu nr 5 (11.06.2012 r., godz. 7:54) [48]	
Rys. 5.41. Etap I, stan przed zatłaczaniem nr 6 (13.06.2012 r., godz. 8:30) [48]	
Rys. 5.42. Etap I, stan po zatłaczaniu nr 6 (13.06.2012 r., god z. 8:34) [48]	
Rys. 5.43. Etap II, stan przed odbiorem czapy gazowej (14.06.2012 r., godz. 8:00) [48]	
Rys. 5.44. Etapy II i III, stan po odbiorze czapy gazowej, a przed odbiorem	2
zgazowanej solanki (14.06.2012 r., godz. 9:00) [48]	
Rys. 5.45. Etap III, stan po odbiorze zgazowanej solanki (14.06.2012 r., godz. 9:35) [48]	
Rys. 5.46. Koncentracja CH_4 oraz CO_2 w solance na poszczególnych	
odległościach od górnego końca modelu złoża [48]	

Rys. 6.1. Obszar niecki poznańskiej obejmujący złoże gazu Paproć–Cicha Góra wydzielony dla potrzeb modelowania numerycznego [3, 35]	
Rys. 6.2. Rozmieszczenie odwiertów zatłaczających CO ₂ na tle mapy stropu wybranej struktury złożowej	
Rys. 6.3. Główni emitenci CO ₂ w Polsce według Krajowego Ośrodka Bilansowania i Zarządzania Emisjami w 2012 r. [30]	
Rys. 6.4. CO ₂ zatłaczany do złoża – wariant nr 1	
Rys. 6.5. Koncentracja metanu rozpuszczonego w wodzie kilka dni po rozpoczęciu zatłaczania CO ₂ (rok 0) – warstwa 9	
Rys. 6.6. Koncentracja metanu rozpuszczonego w wodzie po 5 latach od rozpoczęcia zatłaczania CO ₂ – warstwa 9	
Rys. 6.7. Koncentracja metanu rozpuszczonego w wodzie po 25 latach od rozpoczęcia zatłaczania CO ₂ – warstwa 9	
Rys. 6.8. Koncentracja metanu rozpuszczonego w wodzie w momencie zakończenia zatłaczania CO ₂ (rok 50) – warstwa 9	
Rys. 6.9. Koncentracja metanu rozpuszczonego w wodach omawianej struktury w momencie zakończenia zatłaczania CO ₂ (rok 50)	
Rys. 6.10. Nasycenie ośrodka porowatego metanem w fazie gazowej w kilka dni po rozpoczęciu zatłaczania CO ₂ (rok 0) – warstwa 9	
Rys. 6.11. Nasycenie ośrodka porowatego metanem w fazie gazowej po 10 latach od rozpoczęcia zatłaczania CO ₂ – warstwa 9	
Rys. 6.12. Nasycenie ośrodka porowatego metanem w fazie gazowej po 25 latach od rozpoczęcia zatłaczania CO ₂ – warstwa 9	
Rys. 6.13. Nasycenie ośrodka porowatego metanem w fazie gazowej w momencie zakończenia zatłaczania CO ₂ (rok 50) – warstwa 9	
Rys. 6.14. Nasycenie ośrodka porowatego fazą gazową w kilka dni po rozpoczęciu zatłaczania CO ₂ (rok 0)	
Rys. 6.15. Nasycenie ośrodka porowatego fazą gazową po 25 latach od rozpoczęcia zatłaczania CO ₂	
Rys. 6.16. Nasycenie ośrodka porowatego fazą gazową w momencie zakończenia zatłaczania CO ₂ (rok 50)	
Rys. 6.17. Wydatek wydobycia gazu ziemnego ze złoża – wariant nr 1	
Rys. 6.18. Zmiany ciśnienia złożowego w funkcji czasu – wariant nr 1	
Rys. 6.19. Wydobycie gazu ziemnego ze złoża – wariant nr 1	
Rys. 6.20. CO2 zatłaczany do złoża – wariant nr 2	
Rys. 6.21. Wydatek wydobycia gazu ziemnego ze złoża – wariant nr 2	
Rys. 6.22. Zmiany średniego ciśnienia struktury w funkcji czasu – wariant nr 2	

Rys. 6.23. Wydobycie gazu ziemnego ze złoża – wariant nr 2	198
Rys. 6.24. Porównanie obu wariantów prowadzenia procesu jednoczesnej	
eksploatacji gazu i zatłaczania CO2 do złoża	200

tabele

Tabela 2.1. Parametry wybranych złóż gazu zlokalizowanych w permskich osadach obszaru niecki poznańskiej [44, 52, 7]	
Tabela 3.1. Badanie kontaktowe gazu złożowego z odwiertu Ujazd-15 – test CME (T = $22^{\circ}C \pm 0,2^{\circ}C$)	
Tabela 3.2. Badanie kontaktowe gazu złożowego z odwiertu Ujazd-15 – test CME (T = 60° C ±0,2°C)	
Tabela 3.3. Badanie kontaktowe gazu złożowego z odwiertu Ujazd-15 – test CME (T = $100^{\circ}C \pm 0.2^{\circ}C$)	
Tabela 3.4. Badanie kontaktowe gazu złożowego z odwiertu Porażyn-2A – test CME (T = 21°C ±0,2°C)	80
Tabela 3.5. Badanie kontaktowe gazu złożowego z odwiertu Porażyn-2A – test CME (T = 60°C ±0,2°C)	
Tabela 3.6. Badanie kontaktowe gazu złożowego z odwiertu Porażyn-2A – test CME (T = 100°C ±0,2°C)	
Tabela 3.7. Badanie kontaktowe ditlenku węgla (CO_2 techniczny) – test CME ($T = 30^{\circ}C \pm 0,2^{\circ}C$)	
Tabela 3.8. Badanie kontaktowe ditlenku węgla (CO ₂ techniczny) – test CME $(T = 100^{\circ}C \pm 0.2^{\circ}C)$	
Tabela 3.9. Skład badanych mieszanin gazu złożowego Ujazd-15 i CO ₂ [% mol] – wg PVTsim	
Tabela 3.10. Wybrane parametry mieszanin gazu Ujazd-15 i CO ₂ w warunkach złożowych – wg PVTsim PT Flash w: 91 bara; 100°C	
Tabela 3.11. Skład badanych mieszanin gazu złożowego Porażyn-2A i CO ₂ [% mol] – wg PVTsim	
Tabela 3.12. Wybrane parametry mieszanin gazu Porażyn-2A i CO ₂ w warunkach złożowych – wg PVTsim PT Flash w: 266 bara; 100°C	
Tabela 4.1. Badanie kontaktowe solanki złożowej z odwiertu Porażyn-2A po zatłoczeniu do niej 0,05 mol CO ₂ – mieszanina 1 (ustalenie	
warunków nasycenia – test CME nr 1)	

Tabela 4.2. Badanie kontaktowe solanki złożowej z odwiertu Porażyn-2A po zatłoczeniu do niej 0,10 mol CO ₂ – mieszanina 2 (ustalenie warunków nasycenia – test CME nr 2)	
Tabela 4.3. Badanie kontaktowe solanki złożowej z odwiertu Porażyn-2A po zatłoczeniu do niej 0,15 mol CO ₂ – mieszanina 3 (ustalenie warunków nasycenia – test CME nr 3)	
Tabela 4.4. Badanie kontaktowe solanki złożowej z odwiertu Porażyn-2A po zatłoczeniu do niej 0,20 mol CO ₂ – mieszanina 4 (ustalenie warunków nasycenia – test CME nr 4)	
Tabela 4.5. Zebrane rezultaty badań kontaktowych solanki z odwiertu Porażyn-2A podczas zatłaczania do niej CO ₂ w warunkach złożowych (<i>swelling test</i>)	
Tabela 4.6. Skład gazu złożowego z odwiertu Ujazd-15 i Porażyn-2A [% mol]	
Tabela 4.7. Wyniki pomiarów i oznaczeń chemicznych badanych wód złożowych	
Tabela 4.8. Rozpuszczalność gazu ziemnego Ujazd-15 w solance złożowej	
Tabela 4.9. Rozpuszczalność gazu ziemnego Porażyn-2A w solance złożowej	
Tabela 4.10. Rozpuszczalność gazu ziemnego Porażyn-2A i CO ₂ w wodzie destylowanej – T = 30°C ±0,2°C	
Tabela 4.11. Badanie różnicowe mieszaniny złożonej z solanki Porażyn-2A i CO ₂ – T = 30°C ±0,2°C	
Tabela 4.12. Badanie różnicowe mieszaniny złożonej z solanki Porażyn-2A i $CO_2 - T = 100^{\circ}C \pm 0,2^{\circ}C$.	
Tabela 4.13. Badanie różnicowe mieszaniny złożonej z wody destylowanej i $CO_2 - T = 30^{\circ}C \pm 0.2^{\circ}C$	
Tabela 4.14. Zebrane wyniki badań rozpuszczalności gazów złożowych Ujazd-15, Porażyn-2A i CO ₂ w solankach złożowych oraz w wodzie destylowanej	
Tabela 5.1. Główne parametry badania procesu wypierania gazu ziemnego z solanki z użyciem CO ₂	
Tabela 5.2. Przebieg procesu wypierania rodzimego gazu rozpuszczonego w solance złożowej przez zatłaczany CO ₂ (ciśnienie tłoczenia $P_{TL} \approx$ ciśnienie odb. gazu; P_{OG} = ciśnienie zł.; P_{zl} = 266 bara; T_{zl} = 100°C)	
Tabela 5.3. Całkowity bilans gazu w eksperymencie wypierania	
Tabela 5.4. Bilans gazu w procesie wypierania z rozbiciem na poszczególne składniki gazu	
Tabela 5.5. Harmonogram prowadzenia eksperymentu	
Tabela 5.6. Wybrane rezultaty symulacji [48]	