

Anna Turkiewicz

Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Metody przeciwdziałania procesom tworzenia się biogenego H₂S w podziemnych magazynach gazu

Artykuł omawia badania biomonitoringowe płynów złożowych na krajowych obiektach podziemnego magazynowania gazu ziemnego (PMG), wytworzonych w szcerpanych złożach, które stanowią rezerwę energetyczną o ważnym znaczeniu strategicznym dla gospodarki. Przedstawiono wyniki badań mikrobiologicznych i chemicznych próbek wód wynoszonych wraz z gazem w trakcie cyklicznej eksploatacji. Obiekt badań stanowią próbki wody złożowej pochodzącej z czynnych i obserwacyjnych odwiertów PMG, ze szczególnym uwzględnieniem obiektu PMG Wierzchowice. Badania laboratoryjne przeprowadzono w kierunku występowania bakterii produkujących siarkowodor i antagonistycznej grupy mikroorganizmów, posiadających zdolności do utleniania zredukowanych związków siarki. W artykule przedstawiono sposoby eliminacji niekorzystnej mikroflory i nagromadzonego biogenego siarkowodoru w warunkach podziemnego magazynowania gazu ziemnego, a także wpływ poszczególnych rodzajów preparatów antybakteryjnych na zawartość H₂S w gazie ziemnym oraz w płynach złożowych.

Prevention methods of biogenic H₂S formation in underground gas storage

The article discusses deposit fluids biomonitoring research results in national underground gas storage (UGS), located in depleted deposits which represent energy reserves of major strategic significance for the economy. Microbiological and chemical test results have been presented of samples of water carried out with gas in exploitation process. The object of examination are deposit water samples from producing and observational PMG boreholes, with particular consideration of the PMG object in Wierzchowice. Laboratory studies have been carried out to examine the presence of bacteria producing hydrogen sulphide and antagonistic group of microorganisms capable of oxidizing reduced sulphur compounds. The article demonstrates methods of elimination of unfavourable microflora and accumulated biogenic hydrogen sulphide in natural gas storage and the effect of particular kinds of antibacterial agents on H₂S content in natural gas and deposit fluids.

Wprowadzenie

Mikrobiologia złożowa i technologie z udziałem wyspecjalizowanych drobnoustrojów znajdują szerokie zastosowanie w światowym przemyśle naftowym i gazowniczym oraz w problematyce ochrony środowiska, która stanowi obecnie nieodłączny element działalności przemysłowej w wielu dziedzinach. Zrównoważony rozwój przemysłu, z uwzględnieniem środowiska przyrodniczego, a także działania proekologiczne są obecnie brane pod uwagę podczas projektowania i wykonywania prac poszukiwawczych, eksploatacji złóż ropy naftowej i gazu ziemnego oraz eksploatacji zbiorników paliw gazowych i płynnych [2, 7, 9].

Wszelkie prace wykonywane na obiektach podziemnego magazynowania gazu powinny odpowiadać obowiązującym wymogom ochrony środowiska w zakresie stosowanych technologii, zabiegów na odwiertach magazynowych, a także środków chemicznych używanych podczas wierceń. Jak wiadomo, substancje toksyczne szczególnie niebezpieczne dla ekosystemu

są obecnie eliminowane z użycia i zastępowane przez biodegradowalne preparaty chemiczne. Dotyczy to m.in. materiałów stosowanych w wiertnictwie, płynów zabiegowych opartych na nowych technologiach oraz preparatów antybakteryjnych (biocydów i H₂S Scavengers), które mogą być użyte do zwalczania skażeń mikrobiologicznych w warunkach złożowych.

Drobnoustroje mogą spełniać zarówno pozytywną, jak i negatywną rolę w przemyśle naftowym. Wyselekcjonowane kultury bakteryjne w postaci biopreparatów są stosowane do likwidacji odpadów i skażeń, a także do usuwania uszkodzeń przepuszczalności strefy przyodwiertowej. Sterując przebiegiem reakcji biochemicznych przez odpowiedni dobór warunków środowiskowych można osiągnąć wzrost lub zanik aktywności mikroorganizmów, w zależności od istniejących potrzeb. W przypadku zbiorników magazynowych gazu ziemnego mikroflora stwarza szczególnie utrudnienia związane z generowaniem siarkowodoru.

Należy jednak pamiętać, że bakterie redukujące siarczany są nieodłączną częścią mikroflory, naturalnie towarzyszącej złożom węglowodorów [2, 4]. Bakterie z grupy SRB należą do mikroorganizmów wskaźni-

kowych, charakterystycznych dla złóż ropy naftowej i gazu ziemnego. W warunkach złożowych stanowią one mikroflorę, współistniejącą m.in. z bakteriami metanotrofowymi.

Problemy i zagrożenia bezpośrednio związane z działalnością mikroorganizmów w warunkach podziemnego magazynowania gazu

Do czynników o podłożu biogennym, które mogą negatywnie oddziaływać na przebieg eksploatacji obiektu PMG należą:

- wzmożona aktywność bakterii redukujących siarczany, która jest źródłem zasiarczenia gazu ziemnego, a tym samym obniżenia jakości magazynowanego produktu,
- zagrożenia ze strony mikroorganizmów bytujących, w postaci biofilmu w przewodach systemów przesyłowych oraz zbiorników magazynowych, co jest przyczyną korozji siarkowodorowej (jest to jeden z najgroźniejszych rodzajów korozji),
- zjawisko biologicznej kolmatacji kolektora skalnego przez nagromadzenie się biomasy w przestrzeni po-

- rowej skał zbiornikowych, w których magazynowany jest gaz ziemny – co utrudnia przepływ mediów złożowych w procesie magazynowania gazu,
- obecność H_2S w płynach złożowych i gazie ziemnym, która wpływa ujemnie nie tylko na przebieg eksploatacji podziemnego magazynu gazu, ale również może mieć bezpośredni, negatywny wpływ na ekosystem w przypadku jakiegokolwiek, nawet minimalnych, migracji wód złożowych lub gazu poza obręb struktury magazynowej,
- w przypadku wystąpienia wysokich stężeń H_2S w gazie i możliwości zagrożeń erupcyjnych, istnieje ryzyko skażenia środowiska substancją o bardzo wysokim stopniu toksyczności.

Materiał i metodyka

Badania mikrobiologiczne

Materiał badawczy stanowiły płyny złożowe pochodzące z odwiertów eksploatacyjnych i obserwacyjnych PMG Wierzchowice. W artykule omówiono również wyniki badań mediów złożowych pobranych z odwiertów eksploatacyjnych, należących do jednego z pierwszych w Polsce obiektów magazynowania gazu ziemnego – PMG Swarzędz. Ponadto przeanalizowano próbki materiału skalnego, tj. rdzeni wiertniczych pochodzących z odwiertów magazynowych.

Próby wód złożowych, płuczki wiertniczej i płynów zabiegowych przeznaczonych do badań pobierano w trakcie eksploatacji magazynu do sterylnych, szklanych pojemników. Wody złożowe, wynoszone wraz z gazem ziemnym podczas cyklicznej eksploatacji zbiornika, pobierano za pośrednictwem separatorów, a z odwiertów obserwacyjnych materiał badawczy uzyskiwano bezpośrednio z odwiertu. Na dwóch ww. obiektach magazynowania gazu ziemnego zrealizowano następujące prace badawcze:

- badania mikrobiologiczne wód złożowych, ukierunkowane na obecność bakterii redukujących siarczany (SRB),

- badania mikrobiologiczne wód złożowych na obecność bakterii utleniających H_2S i zredukowane związki siarki,
- oznaczenia chemiczne zawartości H_2S i zredukowanych związków siarki w wodach złożowych z odwiertów eksploatacyjnych i obserwacyjnych,
- badania efektywności działania biocydów w odniesieniu do aktywnych szczepów produkujących siarkowodor, wyizolowanych z płynów złożowych PMG,
- badania mikrobiologiczne prób skalnych pochodzących z odwiertów obserwacyjnych, celem wyjaśnienia przyczyn pojawienia się podwyższonego poziomu siarkowodoru w gazie ziemnym oraz wodach złożowych.

Efektorem zrealizowanych prac badawczych było opracowanie metod ochrony złoża przed szkodliwym oddziaływaniem bakterii z grupy SRB, produkujących siarkowodor w warunkach podziemnego magazynowania gazu. Bardzo ważna jest także stała kontrola, dotycząca zarówno intensywności procesów mikrobiologicznych, jak i zawartości związków siarki w płynach złożowych i gazie ziemnym, którą prowadzi się obecnie w systemie monitoringowym. Taki system oceny stanu

odwiertów PMG umożliwia wczesne zaobserwowanie niekorzystnych procesów i nawet minimalnych zmian zawartości H_2S w trakcie poszczególnych cykli odbioru gazu.

Szczególnie ważnym elementem prowadzonych badań były analizy rdzeni wiertniczych, wydobytych z odwiertów magazynowych PMG Wierzchowice. Materiał skalny wyodrębniono i analizowano posługując się opracowaną w INiG metodyką poboru [4]. Izolowano bakterie redukujące siarczany i utleniające związki siarki, a także oznaczano ogólną liczbę bakterii aerobowych oraz anaerobowych w 1 g skały. Badania laboratoryjne na trzech próbkach rdzeni z każdego odwiertu wykonano na materiale z następujących interwałów głębokości:

- odwiert W-3: 1602-1620 m,
- odwiert W-46: 1651-1660 m.

Izolację bakterii z grupy SRB, z rodzajów *Desulfovibrio* i *Desulfotomaculum* oraz bakterii utleniających zredukowane związki siarki, reprezentujących rodzaj *Thiobacillus*, w tym: *T.thioparus*, *T.thiooxidans*, *T.ferrooxidans* i *T.denitrificans*, przeprowadzono z zastosowaniem selektywnych podłoży płynnych i stałych [1]. Podłoża przeznaczone do izolacji i hodowli poszczególnych grup mikroorganizmów sporządzano w laboratorium, bezpośrednio przed poborem materiału do badań. Posiewy na podłoża diagnostyczne wykonywano stosując komorę z laminarnym przepływem sterylnego powietrza MICROFLOW CLASS II, wykluczając skażenie próbki w trakcie badań (odpowiadającą aktualnym normom europejskim). Wzrost bakterii oznaczano na podstawie analiz mikroskopowych poszczególnych prób w trakcie inkubacji, stanowiących serię rozcieńczeń próbki macierzystej. Rozwojowi bakterii SRB towarzyszyło zmętnienie i zmiana barwy podłoża, a także pojawienie się charakterystycznego zapachu H_2S . Czas trwania hodowli bakterii redukujących oraz utleniających związki siarki wynosił ok. 4-6 tygodni.

Ponadto w celu zbadania stopnia skażenia mikrobiologicznego płynów złożowych pochodzących z odwiertów PMG Wierzchowice wykonano analizy ilościowe i jakościowe na obecność 4 grup drobnoustrojów. Należały do nich: bakterie aerobowe, bakterie anaerobowe, mikroaerofile oraz grzyby pleśniowe. Powyższe badania dają możliwość stwierdzenia, w jakim stopniu płyny złożowe są zanieczyszczone substancją organiczną, która oprócz węglowodorów stanowi dodatkowe źródło energii w procesach metabolicznych drobnoustrojów.

Oznaczenia te mają szczególnie istotne znaczenie, biorąc pod uwagę warunki, które zaistniały po erupcji gazu na obiekcie PMG Wierzchowice. W czasie akcji gaszenia pożaru na odwiercie poziomym WM-B6H, w trakcie erupcji gazu ziemnego wykorzystano w dużych ilościach wodę pochodzącą m.in. z pobliskich zbiorników wodnych. Użyta w tych warunkach woda zawierała szereg różnego rodzaju zanieczyszczeń i nie została (z przyczyn technicznych) przebadana wcześniej pod względem mikrobiologicznym i chemicznym, gdyż nie pozwolił na to ograniczony czas prowadzenia akcji i konieczność podjęcia natychmiastowych działań w celu opanowania erupcji.

Badania chemiczne i badania testowe preparatów antybakteryjnych

W trakcie kolejnych cykli pracy podziemnego magazynu gazu przeprowadzono badania zawartości H_2S i zredukowanych związków siarki w płynach złożowych, pochodzących z 15 odwiertów magazynowych PMG Wierzchowice oraz 9 odwiertów PMG Swarzędów. Pobór prób wykonywano w fazie eksploatacji odwiertów magazynowych. Próby materiału badawczego w ilości po 50 ml pobierano bezpośrednio z separatorów do szklanych pojemników, zawierających octan kadmu. Odczynnik ten wiąże jony S^{2-} do postaci siarczku kadmu (CdS). Umożliwia to związanie całkowitej ilości jonów siarczkowych bezpośrednio podczas poboru próbek wody, co zwiększa dokładność wykonywanych oznaczeń. Badania przeprowadzono z zastosowaniem metody jodometrycznej.

Po przeprowadzeniu badań mikrobiologicznych i chemicznych oraz po uzyskaniu aktywnych szczepów SRB z danego środowiska złożowego następuje przejście do drugiego etapu prac badawczych, tj. do badań testowych biocydów i neutralizatorów H_2S . W celu opracowania metod zapobiegania skażeniu środowiska złożowego PMG Wierzchowice i PMG Swarzędów przeprowadzono szereg badań laboratoryjnych z zastosowaniem różnego rodzaju związków chemicznych. Omawiane prace badawcze obejmowały testy efektywności działania biocydów, w odniesieniu do aktywnych szczepów SRB. Wytypowano do tego celu kilka preparatów, przeznaczonych do zastosowania w przemyśle naftowym w warunkach złożowych. Należały do nich m.in. biocydy z grupy Dodigenów (produkcji niemieckiej), oparte głównie na bazie amin czwartorzędowych oraz często stosowany w krajowych

pracach wiertniczych biocyd BIOSTAT, oferowany przez Polski Serwis Płynów Wiertniczych w Krośnie (oparty na komponentach francuskich i będący pochodną triazyny). Jak wykazały badania przeprowadzone w Zakładzie Mikrobiologii Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie, BIOSTAT jest biocydem o bardzo wysokiej efektywności, a także bardzo dobrej stabilności w odniesieniu do ekstremalnych warunków środowiska, co wielokrotnie potwierdziła praktyka przemysłowa.

Jak wspomniano, testy określające skuteczność działania poszczególnych preparatów prowadzono z wy-

korzystaniem aktywnych kultur bakterii redukujących siarczany. Do badań wytypowano szczepy wyizolowane ze środowisk złożowych PMG o wysokiej produkcji H_2S , wynoszącej ok. $350-450 \text{ mg/dm}^3$ pożywki płynnej. Testy biocydów wykonano z zastosowaniem opracowanej w INiG metodyki badawczej [5, 9]. Na podstawie informacji uzyskanych od producentów, do badań wytypowano zakres stężeń biocydów odpowiadający aktywności biobójczej badanych preparatów i dostosowany do stopnia aktywności metabolicznej wyizolowanej mikroflory anaerobowej.

Wyniki badań i interpretacja

Badania przeprowadzone w trakcie eksploatacji obiektów magazynowych, ukierunkowane na izolację drobnoustrojów beztlenowych z grupy SRB, potwierdziły występowanie procesów bioredukcyjnych w środowisku złożowym PMG Wierzchowice [10]. Ze względu na dużą liczbę uzyskanych wyników badań biomonitoringowych, w artykule ograniczono się do omówienia dwóch serii danych.

Bezpośrednio po erupcji gazu ziemnego na tym obiekcie, wyizolowano bakterie redukujące siarczany z rodzajów *Desulfovibrio* i *Desulfotomaculum* z następujących odwiertów:

- WM-B6H – odwiert obserwacyjny
głębokość odwiertu: 1562 m (długość 2052 m),
- WM-B3H – odwiert obserwacyjny
głębokość odwiertu: 2559 m,
- W-25 – odwiert obserwacyjny
głębokość odwiertu: 1558 m,
- W-46 – odwiert obserwacyjny
próbka rdzenia skalnego (piaskowca) z głębokości: 1651-1660 m, reprezentująca czerwony spągowiec.

Z prób wody złożowej pobranej z odwiertu WM-B6H (odwiert horyzontalny, w którym nastąpiła erupcja) wyizolowano silne szczepy SRB. Wyniki 14-dniowej hodowli wykazały liczbę komórek bakteryjnych ok. 5×10^4 w 100 cm^3 płynu złożowego. Obfity wzrost bakterii z grupy SRB nastąpił już w okresie 2-7 dni inkubacji. W pozostałych próbach, w których stwierdzono procesy bioredukcyjne, wzrost bakterii SRB był znacznie słabszy i nastąpił dopiero po ok. 20-30 dniach hodowli. Próby pobrane z odwiertów eksploatacyjnych nie wykazały obecności bakterii produkujących H_2S . Spośród wyizolowanych drobnoustrojów, zdolnych do korzystania z siarki w postaci S^{2-} , na szczególną

uwagę zasługują bakterie *Thiobacillus ferrooxidans*, których metabolizm jest ściśle związany z utlenianiem związków żelaza. Pełnią one niekorzystną w warunkach złożowych rolę, zwiększając ryzyko korozji instalacji i rurociągów w obrębie obiektu PMG. Wyniki badań mikrobiologicznych płynów złożowych pochodzących z roboczych odwiertów PMG Wierzchowice po 8 latach pracy PMG, tj. w cyklu eksploatacyjnym bezpośrednio po erupcji, zestawiono tabelarycznie (tablica 1).

W wodach złożowych pochodzących z trzech odwiertów, w których odnotowano wyniki pozytywne, wzrost bakterii wystąpił po okresie od 20 do 30 dni inkubacji. Liczebność bakterii SRB wynosiła ok. 10^3 CFU/100 ml płynu złożowego. Ponadto stwierdzono wysoką aktywność bakterii utleniających związki siarki, głównie bakterii *Thiobacillus thiooparus* – typowych dla środowisk bogatych w siarkę. Na uwagę zasługuje odwiert W-46, w którym podczas wiercenia zostały użyte silne środki bakteriobójcze, dodane do cieczy wiertniczej. Jak wykazały badania, stosowane preparaty były skuteczne w zwalczaniu mikroflory tlenowej i beztlenowej, bytującej w środowisku płuczki polimerowej. Zadziałały one również efektywnie w odniesieniu do mikroorganizmów autochtonicznych, m.in. bakterii SRB, rozwijających się w przestrzeni porowej skał zbiornikowych (tablica 1).

W próbkach materiału skalnego (tj. rdzeni wiertniczych pochodzących z dwóch odwiertów PMG Wierzchowice) także stwierdzono występowanie bakterii redukujących siarczany, a ich rozwój nastąpił po ok. 30-dobowej inkubacji. Należy zaznaczyć, że bakterie z grupy SRB (tworzące siarkowodor) naturalnie bytują w środowiskach złóż ropy naftowej i gazu ziemnego [6]. Stanowią one czynnik biologiczny szczególnie trudny do opanowania, ponieważ są to mikroorgani-

Tablica 1. Wyniki badań mikrobiologicznych płynów złożowych z odwiertów PMG Wierzechowice w VIII cyklu pracy magazynu (bezpośrednio po grupacji)

Lp.	Odwiert	Zawartość H ₂ S i zredukowanych związków siarki w wodach złożowych [mg/l]	Bakterie redukujące siarczany [CFU/100 ml]	Bakterie utleniające związki siarki			
				Thiobacillus thioparus	Thiobacillus thiooxidans	Thiobacillus ferrooxidans	Thiobacillus denitrificans
1.	W-3	184,17	-	++	++	-	++
2.	W-25	90,05	10 ³	++	++	++	++
3.	W-35	1,39	-	++	-	-	-
4.	W-46/pr. I	32,00	-	++	+	-	-
5.	W-46/pr. II	31,70	-	++	++	-	+
6.	WM-B3H	48,73	10 ³	-	-	++	+
7.	WM-B6H	86,70	5 x 10 ⁴	-	-	-	++

- nie stwierdzono rozwoju bakterii, + - stwierdzono rozwój bakterii, ++ - stwierdzono obfity rozwój bakterii

zmy o znacznej odporności na warunki zewnętrzne, m.in. na wysokie ciśnienie, temperaturę oraz wpływ różnorodnych związków chemicznych, w obecności których mogą egzystować, a nawet wykorzystywać je jako substraty w reakcjach metabolicznych.

Oprócz siarkowodoru, stwarzającego szczególne zagrożenie dla środowiska złożowego, czynnikiem przyspieszającym proces korozji jest także dwutlenek węgla. Obecność tzw. gazów kwaśnych (H₂S i CO₂) w magazynowanym gazie ziemnym stwarza konieczność ochrony przed korozją wyposażenia wglębnego i powierzchniowego odwiertów.

Poniżej przedstawiono ostatnie wyniki badań płynów złożowych (tablica 2) pobranych z odwiertów Podziemnego Magazynu Gazu w Wierzechowicach.

Wyniki te obrazują aktualny stan badanych płynów, po serii zabiegów przemysłowych wykonywanych w systemie 2-etapowym (według opatentowanej technologii INiG).

Pierwszy etap zabiegu przemysłowego polegał na iniekcji preparatu antybakteryjnego bezpośrednio do odwiertu. Drugi etap to iniekcja wraz z zatłaczanym gazem ziemnym, przy czym preparat antybakteryjny był dozowany w postaci aerozolu. Zabiegi te przeprowadzono początkowo we wszystkich odwiertach PMG, a następnie ograniczono się do kilku odwiertów, należących do grupy najbardziej zagrożonych skażeniem mikrobiologicznym.

Wyniki badań przedstawione w tablicy 2 ilustrują zawartość siarkowodoru w odwiertach magazynowych

Tablica 2. Wyniki badań mikrobiologicznych wód złożowych z odwiertów PMG Wierzechowice w XIII cyklu pracy magazynu (III seria badań)

Lp.	Odwiert	Zawartość H ₂ S i zredukowanych związków siarki w wodach złożowych [mg/l]	Bakterie redukujące siarczany [CFU/100 ml]	Bakterie utleniające związki siarki			
				Thiobacillus thioparus	Thiobacillus thiooxidans	Thiobacillus ferrooxidans	Thiobacillus denitrificans
1.	W-3	9,86	10	-	+	-	+
2.	W-4	6,50	-	-	-	-	-
3.	W-27	8,54	-	-	-	-	-
4.	W-28	5,75	-	-	-	-	-
5.	W-32	3,70	-	-	-	-	-
6.	W-33	5,45	-	+	-	-	-
7.	W-36	1,55	-	-	-	-	-
8.	W-37	2,98	-	+	-	-	-
9.	W-38	4,31	-	-	-	-	-
10.	W-41	5,56	10	-	++	-	+
11.	WM-B1H	2,64	10	+	-	++	-
12.	WM-B6H	1,76	-	-	-	-	-
13.	WM-H7H	0,48	-	-	-	-	-
14.	zbiornik woda złoż.	4,39	-	-	-	-	-

- nie stwierdzono rozwoju bakterii, + - stwierdzono rozwój bakterii, ++ - stwierdzono obfity rozwój bakterii

oraz aktywność mikroorganizmów korzystających w procesach metabolicznych ze związków siarki. Po serii wykonanych zabiegów zaznacza się zdecydowany spadek poziomu H_2S w badanych płynach, a także kilkukrotne zmniejszenie liczebności bakterii produkujących siarkowodor. Zarówno w badaniach wykonanych bezpośrednio po erupcji na obiekcie PMG Wierzchowice, jak i w ostatnim cyklu eksploatacyjnym 2007/2008, stwierdzono występowanie bakterii utleniających zredukowane związki siarkowe,

reprezentujących rodzaj *Thiobacillus*. Obecnie, po kilku zabiegach z użyciem preparatów antybakteryjnych, zaznacza się zmniejszenie aktywności tej grupy drobnoustrojów w kilku odwiertach magazynowych. Jest to uzasadnione, gdyż działanie biocydów nie jest jednokierunkowe. Pomimo, że używane środki dostosowane są do eliminacji bakterii z grupy SRB, to jednak działają one także toksycznie na „pożyteczną” grupę bakterii aerobowych, o czym świadczy ograniczenie ich aktywności w badanych próbkach.

Metody eliminacji biogenego siarkowodoru w warunkach złożowych PMG

Usuwanie siarkowodoru z gazów ziemnych, ze względu na jego wysoką toksyczność, stało się obecnie koniecznością technologiczną. Wraz z siarkowodorem usuwa się zwykle dwutlenek węgla, m.in. wytwarzany przez drobnoustroje. Jego obecność w gazie jest również niekorzystna, gdyż w obecności wody CO_2 tworzy kwas węglowy, będący przyczyną korozji gazociągów.

Na podstawie wieloletnich badań wykonanych w INiG, jak również nowatorskich prac wdrożeniowych, można zaproponować kilka metod eliminacji biogenego siarkowodoru, które mają zastosowanie w warunkach podziemnego magazynowania gazu. Metody te oparte są na działaniu określonej substancji ograniczającej procesy bioredukcyjne w złożu, w odróżnieniu od funkcjonowania typowej odsiarczalni gazu ziemnego (która oddziałuje niekorzystnie na środowisko poprzez nagromadzenie odpadów siarki).

Opierając się na dotychczasowych doświadczeniach i wynikach badań wyróżnia się następujące metody:

- stosowanie biocydów (jeden lub naprzemiennie dwa środki antybakteryjne o różnej formule chemicznej),
- stosowanie neutralizatorów siarkowodoru,
- synergiczne stosowanie biocydów i H_2S Scavengers,
- metoda oparta na działaniu azotanowego inhibitora SRB i H_2S (*non-biocide treatment*).

Dobór metody, ilość preparatu, jego stężenie i rodzaj nośnika zależą od stanu odwiertów oraz od konkretnych uwarunkowań technicznych obiektu PMG. Każda z ww. metod może być stosowana na krajowych obiektach magazynowych (ostatnia z nich nie była sprawdzona w warunkach przemysłowych). Jest to nowa metoda, dotychczas nie wprowadzona do planu działań prewencyjnych na obiektach PMG. Należy zaznaczyć, że pozytywne wyniki testów laboratoryjnych umożliwiają jej potencjalne zastosowanie.

Efektywność przeprowadzonych zabiegów przemysłowych na przykładzie PMG Swarzów

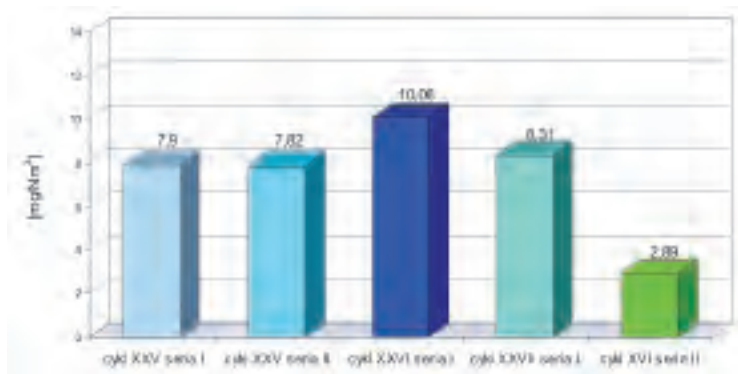
Oprócz omówionych prac badawczych prowadzonych na obiekcie magazynowym – PMG Wierzchowice, badania biomonitoringowe wykonuje się również na innych zbiornikach gazu ziemnego. Jednym z nich jest znacznie dłużej eksploatowany (od roku 1979) Podziemny Magazyn Gazu w Swarzowie [8]. Badania monitoringowe wód złożowych prowadzone od X cyklu eksploatacji wykazały obecność aktywnych szczepów bakterii, zdolnych do produkcji H_2S w kilku odwiertach. Gdy wyniki te potwierdziły się w następnych cyklach pracy PMG, podjęto próby przeciwdziałania niekorzystnym zjawiskom na tym obiekcie. Po raz pierwszy wprowadzono do badań preparaty antybakteryjne z grupy Dodigenów, których składnikiem aktywnym była mieszanina amin czwartorzędowych.

Biorąc pod uwagę uwarunkowania tego zbiornika oraz stan poszczególnych odwiertów, obecnie połączono działanie preparatów antybakteryjnych, zatłaczanych wraz z gazem ziemnym bezpośrednio do złoża, z powierzchniowym użyciem środków typu H_2S Scavengers.

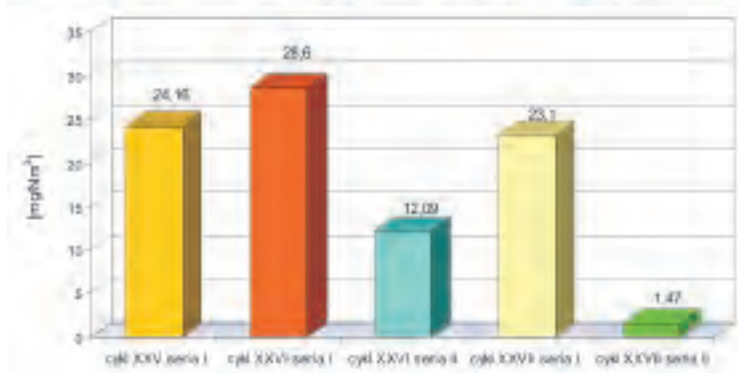
Rysunki 1-3 przedstawiają różnice w zawartościach H_2S w gazie ziemnym deponowanym w PMG Swarzów w kilku kolejnych seriach poboru prób, po zastosowaniu zabiegów z użyciem biocydu BIOSTAT oraz neutralizatora SULFA CLEAR. Stwierdzono pozytywny efekt ww. działań, w postaci 3-krotnego spadku zawartości H_2S w zbiorczym gazie ziemnym, w trakcie stosowania wytypowanych preparatów. Uzyskany stopień obniżenia zawartości siarkowodoru w gazie jest wskaźnikiem

efektywności wybranej metody w procesie eliminacji tego szczególnie toksycznego składnika, w warunkach złożowych PMG.

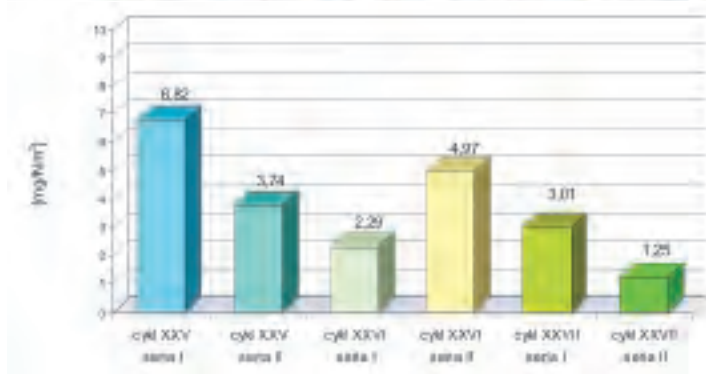
Prace badawcze i wdrożeniowe zaprezentowane w artykule zrealizowano przy współpracy PGNiG S.A. Oddział w Zielonej Górze i Oddział w Sanoku.



Rys. 1. Zawartość H₂S w gazie ziemnym z PMG Swarzędz w okresie od XXV do XXVII cyklu eksploatacji, odwiert SW-13



Rys. 2. Zawartość H₂S w gazie ziemnym z PMG Swarzędz w okresie od XXV do XXVII cyklu eksploatacji, odwiert SW-14



Rys. 3. Zawartość H₂S w zbiorczym gazie ziemnym z PMG Swarzędz w okresie od XXV do XXVII cyklu eksploatacji

Wnioski

1. Badania opisane w artykule mają na celu ograniczenie emisji H₂S ze strefy złożowej do magazynowanego gazu oraz likwidację przyczyn tego zjawiska.
2. Przeciwdziałanie procesom tworzenia się H₂S w podziemnych zbiornikach gazu ziemnego wymaga prowadzenia biomonitoringu płynów złożowych, a także wykonywania kontrolnych badań chemicznych płynów złożowych i gazu ziemnego.
3. Badania testowe biocydów i środków typu H₂S Scavengers wykazały wysoką aktywność biobójczą wytypowanych preparatów, w odniesieniu do aktywnych kultur bakterii z grupy SRB. Szczególnie efektywny i stabilny okazał się preparat BIOSTAT; zarówno w odniesieniu do skażonej wody złożowej, jak i płuczki wiertniczej.
4. Na podstawie rezultatów badań mikrobiologicznych i chemicznych mediów złożowych oraz w oparciu o parametry eksploatacyjne poszczególnych odwiertów, opracowano i wdrożono na skalę przemysłową technologię stosowania biocydów i H₂S Scavengers na dwóch obiektach podziemnego magazynowania gazu: PMG Wierzchowice i PMG Swarzędz.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Józef Raczkowski

Literatura

- [1] Atlas R.M.: *Handbook of microbiological media*. Second Edition. CRC Press, Inc. USA, 1997.
- [2] Bland R.G. et al.: *Biodegradation and drilling fluid chemicals*. Procc. of Drilling Conference, SPE/IADC, Amsterdam 1993.
- [3] Hansen T.A.: *Metabolism of sulfate – reducing prokaryotes*. Ant. Van Leeuwenhoek, 66 (1-3): 165-185, 1994.
- [4] Karaskiewicz J.: *Badania nad zastosowaniem metod mikrobiologicznych w poszukiwaniu złóż ropy naftowej i gazu ziemnego*. Prace IGNiG, 1970.
- [5] Niewiadomska A.: *Badania procesów mikrobiologicznych w PMG Swarzędów i metody zapobiegania powstawaniu biologicznego H₂S*. Nafta-Gaz nr 11, 1994.
- [6] Orphan V.J. et al.: *Comparitive analysis of methane-oxidizing archea and sulphate reducing bacteria in anoxic marine sediments*. Applied Environ. Microbiology. Apr.; 67 (4): 414-34, 2001.
- [7] Raczkowski J., Steczko K.: *Zagrożenia ekologiczne i ochrona środowiska podczas poszukiwań i wydobywania ropy naftowej*. Ropa naftowa a środowisko przyrodnicze, s. 47-71, Politechnika Wroclawska, 2001.
- [8] Raczkowski J., Turkiewicz A., Kapusta P.: *Elimination of Biogenic Hydrogen Sulfide in Underground Gas Storage: A Case Study*. Houston, Texas, USA, SPE ATCE, nr 89906, 2004.
- [9] Turkiewicz A.: *Zastosowanie metod mikrobiologicznych w przemyśle naftowym*. 13th International Science and Technical Conference, WWNiG AGH Kraków, tom II, 159-164, 2002.
- [10] Turkiewicz A.: *Bakterie siarkowe oraz produkty ich metabolizmu w środowisku złożowym PMG Wierzchowice*. Nafta-Gaz nr 3, s. 121-128, 2003.



Dr Anna TURKIEWICZ – absolwentka Wydziału Biologii i Nauk o Ziemi Uniwersytetu Jagiellońskiego. Adiunkt w Instytucie Nafty i Gazu, kierownik techniczny Zakładu Mikrobiologii INiG. Autorka ok. 50 publikacji naukowych, w tym patentów z zakresu PMG. Specjalizacja: mikrobiologia płynów złożowych i biodegradacja płynów wiertniczych.



INSTYTUT NAFTY I GAZU

Oferta

ZAKŁAD MIKROBIOLOGII

Kierownik: dr Piotr Kapusta

31-503 Kraków, ul. Lubicz 25 A tel.: +48 012 421 00 33 wew. 265

OFERUJEMY:

- analizę przyczyn powstawania biogenicznego siarkowodoru w PMG i metody zapobiegawcze,
- bioremediację gruntów skażonych związkami ropopochodnymi,
- biodegradację związków polimerowych wchodzących w skład płynów wiertniczych,
- mikrobiologiczne technologie stymulacji eksploatacji złóż węglowodorów,
- mikrobiologiczne metody poszukiwawcze (metoda powierzchniowa i profilowanie mikrobiologiczne),
- badania testowe blokadów.

INSTYTUT NAFTY I GAZU
ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
tel.: +48 12 421 00 33 fax: +48 12 430 38 85
www.inig.pl office@inig.pl





