

Marcin Warnecki

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Modelowanie procesów wypierania metanu zawartego w głębokich poziomach solankowych przy udziale sekwestracji CO<sub>2</sub>

Geologiczne poziomy wodonośne stanowią obecnie największy znany potencjał sekwestracyjny ditlenku węgla. W przeciwieństwie do wglębnych struktur naftowych stopień geologicznego rozpoznania poziomów solankowych jest znacznie mniejszy. Typując przyszłe poziomy geologiczne dla podziemnego składowania CO<sub>2</sub> w Polsce, uwzględnić należy utwory permskie zalegające na obszarze Niżu Polskiego [13]. Szczególną uwagę zwraca megastruktura niecki poznańskiej, wypełnionej utworami czerwonego spągowca rozciągającymi się na powierzchni około 5000 km<sup>2</sup>. Piaskowce te stanowią rozległy poziom solankowy nasycony gazem ziemnym. W lokalnych kulminacjach struktury powstały złoża gazu ziemnego [20]. Jak wyliczono, megastruktura niecki poznańskiej w poziomach solankowych czerwonego spągowca może zawierać zasoby rozpuszczonego gazu ziemnego w ilości blisko 120 mld Nm<sup>3</sup> [4], a więc na poziomie obecnie udokumentowanych wydobywalnych zasobów gazu ziemnego w Polsce. Już w latach 70. XX w. rozważano różne metody pozyskania rozpuszczonego gazu. Jedną z ciekawszych propozycji jest prezentowana koncepcja składowania w tych poziomach CO<sub>2</sub>. Gaz ten cechuje dobra rozpuszczalność w wodach złożowych, znacznie większa od rozpuszczalności gazów ziemnych. W trakcie sekwestracji CO<sub>2</sub> powinien zatem zachodzić proces wypierania rozpuszczonych w solankach rodzimych gazów ziemnych i ich migracja do wyżejleżących kulminacji, które stanowią złoża gazu ziemnego [7]. Następowaloby więc zjawisko naturalnego uzupełnienia zasobów uwolnionym gazem ziemnym z możliwością jego późniejszego wydobywania. Prezentowane wyniki badań są kolejną, trzecią już, częścią czasochłonnych eksperymentów laboratoryjnych, prowadzonych przez autora na fizycznym modelu złoża.

Słowa kluczowe: fizyczny model złoża, sekwestracja CO<sub>2</sub>, głębokie solankowe poziomy wodonośne, czerwony spągowiec, niecka poznańska.

### Modeling of methane gas recovery from geo-pressured saline aquifers using CO<sub>2</sub> sequestration

Deep saline aquifers have the largest long-term CO<sub>2</sub> storage potential, 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, their tightness is confirmed by the presence of many local gas accumulations in top structures. Special attention was concentrated on the Poznań Trough mega-aquifer naturally saturated by native natural gases. This megastructure represents a great potential for long-term underground CO<sub>2</sub> storage, covering an area of 5000 km<sup>2</sup>. At present these Rotliegend sandstones are a huge container of brine saturated with natural gas. Reservoirs of natural gas have been formed in its local culminations. As calculated, the Poznań Trough structure may contain dissolved natural gas resources in the amount of nearly 120 billion Nm<sup>3</sup>, which is at the currently documented recovery level of natural gas resources in Poland. As early as in the 70's, various methods of obtaining dissolved gas were being considered. One of the most interesting proposals the presented concept of storage in these layers of CO<sub>2</sub>. This gas has good solubility in reservoir water, much higher than the solubility of natural gases. In the process of CO<sub>2</sub> sequestration, the process of displacement of native natural gas which originally saturates the underlying water through CO<sub>2</sub> injected into reservoir should occur. The presented results are subsequent, already third, part of time-consuming laboratory experiments conducted by the author on a physical model of the deposit.

Key words: physical reservoir model, CO<sub>2</sub> sequestration, deep geo-pressured saline aquifers, Rotliegend, Poznań Trough.

## Wprowadzenie

W okolicach Poznania, w warstwach permu obszaru niecki poznańskiej, na głębokościach 2000÷4000 m, zalegają poziomy wodonośne rozciągające się na powierzchni około 5000 km<sup>2</sup>. Megastruktura nasycona jest rodzimym gazem ziemnym, a jej szczelność została potwierdzona występowaniem wielu lokalnych akumulacji węglowodorów. Nie wielkie złoża, obecnie w dużym stopniu szcerpane, powstały w wyniku grawitacyjnej migracji gazu z warstw macierzystych (karbon, dewon) do zbiornikowych (piaskowce permu) [2, 4]. Podczas przemieszczania ogromnych mas gazu występowały procesy nasycania głębokich poziomów solankowych gazem ziemnym. Powyższe zjawiska przybierały szczególnie nasilenie w strefach wodonośnych otaczających główne kierunki/strumienie migracji gazu. W kilkudziesięciu odwiertach, którymi dowiercono się do warstw wodonośnych niecki, stwierdzono nasycenie wód złożowych gazem ziemnym. Już w latach 70. XX w. polscy geolodzy, znając ten fakt, zastanawiali się nad znalezieniem możliwości wydobycia ogromnych ilości „uwięzionego” gazu. Przeprowadzone badania ustaliły, że w 1 m<sup>3</sup> solanki rozpuszczone jest średnio około 2,4 Nm<sup>3</sup> gazu ziemnego. Oszacowano, że na wspomnianej powierzchni 5000 km<sup>2</sup> zasoby gazu rozpuszczonego w strukturze wodonośnej mogą dochodzić nawet do 120 mld Nm<sup>3</sup> [4]. Jest to wartość porównywalna z wydobywalnymi zasobami gazu w Polsce, tj. około 140 mld Nm<sup>3</sup> [12]. Głębokie solankowe poziomy wodonośne mają obecnie największy potencjał sekwestracyjny CO<sub>2</sub>, jednakże nieliczne są przypadki odpowiednich struktur o potwierdzonej szczelności geologicznej oraz dostatecznie zbadanych pod względem geologicznym. W przypadku struktury wodonośnej

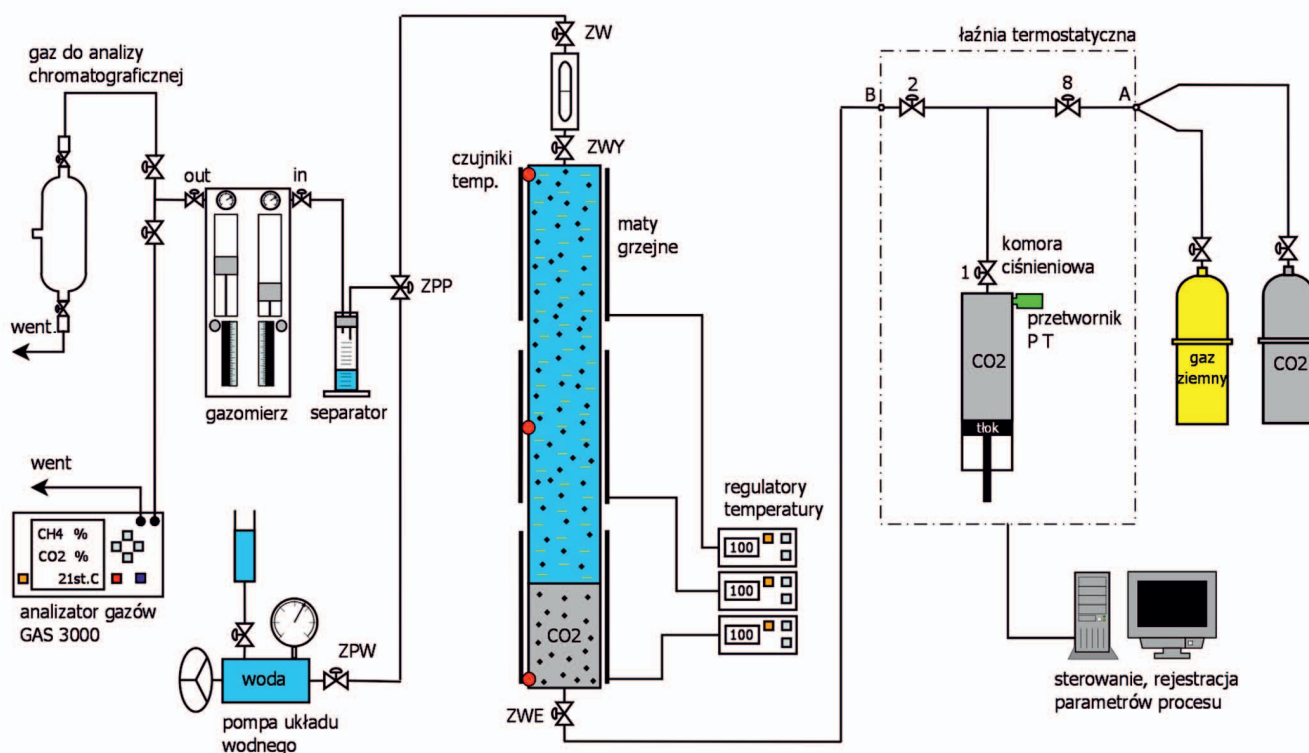
niecki poznańskiej wydaje się, że warunki te są w dużym stopniu spełnione. Prowadzone w latach 70. ubiegłego wieku poszukiwania ropy i gazu, oprócz odkrycia kilkudziesięciu złóż, dostarczyły wielu informacji o omawianej formacji oraz o płynach złożowych, którymi nasycone są piaskowce czerwonego spągowca. Ponadto odnotowano, że wody podścielające złoża gazu są również, w dużym stopniu, tym gazem nasycone. Struktura wodonośna niecki rozciąga się na bardzo rozległym obszarze, a jej miąższość generalnie zawiera się pomiędzy 10÷600 m. Dlatego zasoby rozpuszczonego w solance gazu ziemnego są ogromne – należy jednak znaleźć i zastosować odpowiednią metodę ich pozyskania. Już w latach 30. ubiegłego wieku, we Włoszech i w Japonii, gaz ziemny rozpuszczony w wodach złożowych próbowano wydobywać na wiele sposobów [21–24, 26], między innymi eksploatując nasyconą gazem solankę, którą po odgazowaniu powrotnie zatłaczano do złoża. Jednak każda z tych technik różni się od metody przedstawianej w niniejszym opracowaniu [25]. W artykule prezentowana jest koncepcja zatłaczania i składowania CO<sub>2</sub> w poziomach solankowych podścielających złoża gazu ziemnego. DITLENEK WĘGLA cechuje bardzo dobrą rozpuszczalność w wodach złożowych – około 10-krotnie większa od rozpuszczalności metanu. Wykonywane od kilku lat w INiG – PIB badania laboratoryjne na fizycznych modelach złoża wydają się potwierdzać, że podczas zatłaczania CO<sub>2</sub> do pozostającego w równowadze systemu solankowego nasyconego gazem ziemnym zachodzi proces desorpcji rozpuszczonych w solankach rodzimych gazów ziemnych i, po osiągnięciu nasycenia krytycznego, ich grawitacyjna migracja.

### Badania na fizycznym modelu złoża – prezentacja stanowiska badawczego

W Instytucie Nafty i Gazu – PIB na przestrzeni kilku ostatnich lat wykonano wiele badań mających na celu poznanie procesów zachodzących podczas zatłaczania CO<sub>2</sub> do wód złożowych nasyconych rodzimym gazem ziemnym [9, 13–18]. Jako potencjalny, „modelowany”, obiekt sekwestracyjny przyjęto warstwy permu obszaru niecki poznańskiej. Prace badawcze (eksperymentalne i symulacyjne) nadal są kontynuowane. Ich celem jest znalezienie możliwości wydobycia ogromnych ilości gazu ziemnego rozpuszczonego w rozległych warstwach wodonośnych poprzez zatłaczanie CO<sub>2</sub>. Określono m.in. skład i parametry fizykochemiczne oraz właściwości fazowe (PVT) płynów złożowych z wybranych złóż gazowych niecki. Przeprowadzono badania laboratoryjne i symulacyjne dotyczące ditlenku węgla i jego mieszanin z rodzimym gazem ziemnym.

Wykonane w warunkach złożowych badania rozpuszczalności CO<sub>2</sub> w odpowiednich solankach złożowych pozwoliły określić zdolność rozpuszczania się ditlenku węgla w funkcji ciśnienia, temperatury i stopnia mineralizacji. Potwierdzono znaczne różnice w rozpuszczalności CO<sub>2</sub> i gazu metanowego w wodach złożowych badanego rejonu. Z przeprowadzonych badań wynika, że w solance złożowej, w temperaturze 100°C, może rozpuścić się 8÷11 razy więcej CO<sub>2</sub> niż metanowego gazu ziemnego. W temperaturze niższej, tj. 40°C, dysproporcje rozpuszczalności obu gazów dodatkowo zwiększają się na korzyść CO<sub>2</sub>. Powyższe zjawisko wykorzystywane jest w procesach desorpcji metanu z nasyconych wód węglnych z użyciem sekwestracji CO<sub>2</sub>.

Dla badania zjawisk zachodzących w trakcie zatłaczania CO<sub>2</sub> do struktur wodonośnych nasyconych gazem ziemnym



Rys. 1. Schemat stanowiska do badania procesu wypierania gazu ziemnego przez zatłaczany CO<sub>2</sub> [15]

zbudowano stanowisko badawcze, współpracujące z nowoczesną aparaturą do badań właściwości fazowych płynów złożowych – rysunek 1. Fizyczny model złoża, z komorą odpowiednio wypełnioną piaskiem kwarcytowym, charakteryzuje się objętością porową:  $PV = 1317,3 \text{ cm}^3$  i porowatością:  $\phi = 35,6\%$ . Uzyskany wynik objętości porowej ośrodka wyznaczono z dokładnością  $1 \text{ cm}^3$ . Taką samą dokładność uzyskano dla pomiarów objętości mediów biorących udział w eksperymencie.

Model złoża wyposażono w szklany wziernik. Umożliwia on obserwację i pomiar objętości ewentualnej czapy gazowej. Identyfikacja momentu pojawienia się w układzie

wtórnej czapy gazowej, wynikającej z desorpcji gazu rodzimego przez zatłaczany CO<sub>2</sub>, była niezwykle istotna dla właściwego prowadzenia eksperymentu wypierania. Wziernik we współpracy z pompką wodną umożliwiał pomiar ilości wolnego gazu w warunkach PT złożowych. Dla utrzymania zadanej temperatury badań koniecznością było wyposażenie stanowiska w precyzyjny układ grzewczy z regulacją i stabilizacją temperatury. Zastosowano trzy maty grzewcze, którymi owinięto komorę modelu złoża, a następnie wykonano izolację termiczną. Każda z grzałek była sterowana indywidualnie poprzez precyzyjny czujnik i regulator zapewniający minimalne wahania temperatury układu.

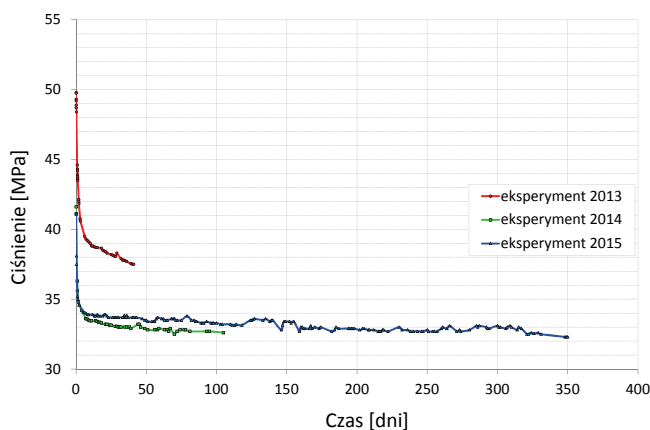
## Rezultaty eksperymentów

Badania eksperymentalne wypierania gazu ziemnego z użyciem CO<sub>2</sub> na fizycznym modelu złoża przeprowadzono w temperaturze 40°C. Jak wykazały wcześniejsze pomiary, w niższej temperaturze zwiększona jest zdolność do rozpuszczania się zarówno gazu ziemnego, jak i CO<sub>2</sub> w solance. Ułatwia to pomiary wolumetryczne gazu i zwiększa dokładność zbilansowania eksperymentu. Ponadto obniżona temperatura badań pogłębia dysproporcje parametru rozpuszczalności CO<sub>2</sub> w solance w stosunku do gazu ziemnego. Zjawisko to może zwiększać dynamikę badanego procesu. Dodatkową zaletą obniżonej temperatury badawczej jest zniwelowanie różnicy temperatur modelu złoża i otoczenia, co ma duże znaczenie z technicznego punktu widzenia przeprowadzenia

tak długotrwałego eksperymentu. Istotny jest również aspekt bezpieczeństwa. Model utrzymywany był pod wysokim ciśnieniem przez bardzo długi okres (nawet 12 miesięcy), awaria któregoś z elementów kontroli i stabilizacji temperatury lub chwilowy brak prądu przerywa eksperyment i może spowodować poważne zagrożenie. Badany układ odznacza się małą ściśliwością, gdyż jest to woda nasycona gazem ziemnym oraz objętościowo niewielka ilość ditlenku węgla. Nieznaczny wzrost temperatury badanego systemu natychmiast skutkuje bardzo wysokim wzrostem ciśnienia.

Przygotowanie samego eksperymentu wypierania polegało na odpowiednim wypełnieniu objętości porowej modelu badanymi płynami złożowymi. Nasylenie całej objętości

porowej modelu złoża wymagało przygotowania 10 porcji (nasyconej w odpowiednich warunkach) solanki i właściwego przetłoczenia każdej z nich, aż do całkowitego wypełnienia porów złoża. Kolejnym etapem eksperymentu było jednorazowe wprowadzenie do modelu zadanej ilości CO<sub>2</sub>. Dane rozpuszczalności oraz inne istotne parametry PVT pozyskiwano z wcześniej przeprowadzonych badań. W pierwszym z opisywanych eksperymentów zatłaczanie ditlenku węgla przeprowadzono przy stałym ciśnieniu w układzie ( $P_{TL} = 415$  bar). Wszystkie uzyskane wyniki pomiarów ciśnienia uzyskano z dokładnością do 1 bar przy odczycie z manometru tarczowego oraz  $\pm 0,1$  bar przy odczycie przetwornikami aparatury PVT. Jednorazowo do modelu złoża wprowadzono 98 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> w warunkach PT tłoczenia. Głównym zamierzeniem eksperymentu było (poprzez wprowadzenie CO<sub>2</sub> do modelu złoża, czyli systemu pozostającego w równowadze fazowej) zaburzenie ustalonych warunków równowagowych poprzez dodanie nowego składnika w układzie. Ditlenek węgla w warunkach PT złożowych eksperymentu ma ok. 8 razy większą rozpuszczalność w solance względem rodzimego gazu ziemnego. W związku z powyższym oczekiwany jest proces desorpcji metanu z fazy wodnej. Z kolei wyparte bąbelki gazu metanowego, łącząc się ze sobą, tworzą coraz większą strefę fazy gazowej i po osiągnięciu krytycznego nasycenia ośrodka porowatego stają się mobilne, migrując w górne strefy złoża. Po zatłoczeniu zadanej ilości CO<sub>2</sub> do modelu złoża prowadzono obserwacje ciśnienia w układzie – rysunek 2.



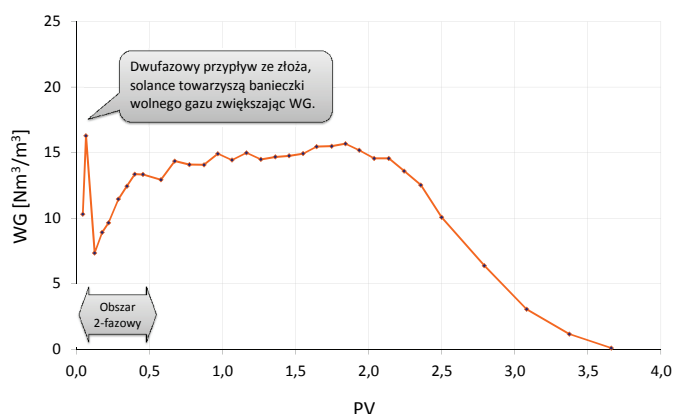
Rys. 2. Zmiana ciśnienia w modelu złoża – porównanie eksperymentów

Na rysunku 2 zaznaczono również przebieg zmian ciśnienia w systemie podczas prowadzenia podobnych eksperymentów w latach 2013 i 2014 – doświadczenia te szerzej opisano we wcześniejszych publikacjach autora [13, 15].

Prezentowany obecnie eksperyment „długoterminowy” (2015) w początkowej fazie (pierwsze 5 dni) charakteryzował się dużą dynamiką spadku ciśnienia, wynikającą z in-

tensywnego rozpuszczania się CO<sub>2</sub> w wodzie. W dalszym okresie trwania doświadczenia obserwowano już bardzo powolny, jednostajny spadek ciśnienia, wynoszący około 0,05 bar/24 h. Odczyty prowadzono na bieżąco z użyciem przetwornika ciśnienia współpracującego z rejestratorem elektronicznym zapisującym pomiary do pamięci. Ponadto, w odstępach 24-godzinnych, dokonywano sprawdzenia obecności wolnej fazy gazowej w najwyższej części modelu złoża. Eksperyment kontynuowano przez 350 dni. Po upływie tego czasu nie odnotowano obecności wtórnej czapy gazowej. Mimo znacznego wydłużenia czasu badania (w stosunku do wcześniej realizowanych eksperymentów), czas doświadczenia – w tak zaprojektowanym eksperymencie i panujących warunkach termobarycznych – okazał się być ciągle zbyt krótki do wydzielenia ze środowiska wodnego fazy gazowej oraz do migracji i akumulacji gazu w najwyższej strefie modelu złoża.

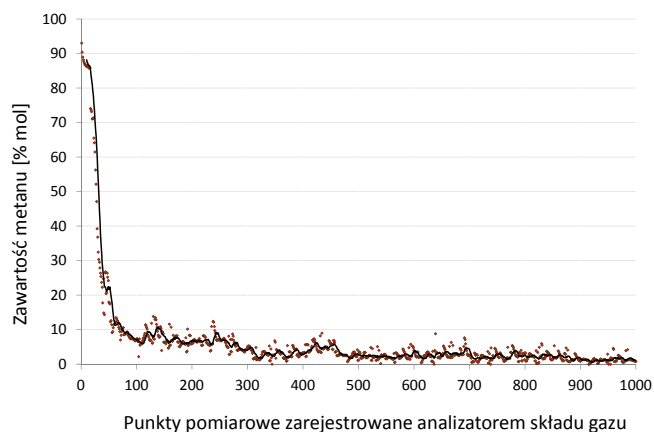
Po przerwaniu eksperymentu przystąpiono do odbioru płynów z modelu, zatłaczając martwą solankę (tj. nienasyconą gazem) od dołu układu, jednocześnie odbierając płyn (w postaci nasyconej gazami solanki) górnym zaworem wyjściowym. Dzięki odpowiednim pomiarom objętości określono zmiany wykładnika gazowego oraz skład gazu wydzielającego się z wody w funkcji objętości porowej PV fizycznego modelu złoża. W trakcie odbioru gazu pomierzono i poddano analizom składu 33 próbki. W czasie rzeczywistym monitorowano skład gazu analizatorem CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>. Eksperyment kontynuowano do momentu odebrania z modelu całego płynu złożowego biorącego udział w eksperymencie wypierania, co było potwierdzone spadkiem wykładnika gazowego odbieranego płynu – rysunek 3.



Rys. 3. Wykładnik gazowy płynu odbieranego z modelu złoża w funkcji objętości porowej

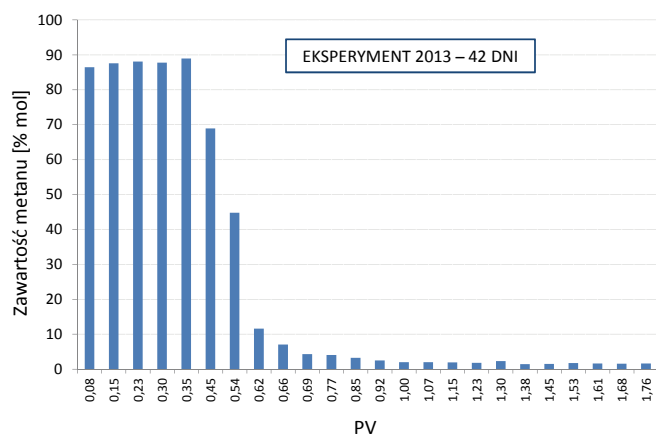
Na rysunku 4 zestawiono wyniki analiz składu gazu wydzielającego się z solanki stopniowo wytłaczanej z modelu złoża. Są to bieżące odczyty analizatora gazu zapisywane w pamięci urządzenia co 3 sekundy, wykonywane przez

cały proces wyłaczania nasyconej solanki z modelu, aż do chwili pojawienia się (na wyjściu układu) solanki martwej.

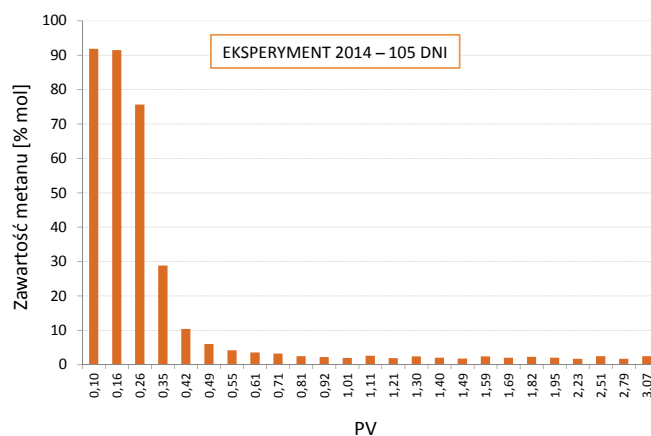


Rys. 4. Odbiór płynu z modelu złoża – koncentracja metanu w odbieranym gazie, wyniki analizatora

Na rysunku 7 przedstawiono skład gazu wydzielonego z wyłaczanej solanki w odniesieniu do objętości porowej modelu. Każdy z 33 słupków odpowiada kolejnemu krokowi odbioru solanki z modelu i pozyskanej wówczas oddzielnej próbce gazu. Dla porównania przywołano również analogiczne wykresy słupkowe ilustrujące rozkłady koncentracji metanu zarejestrowane podczas, wcześniej wspomnianych, dwóch eksperymentów poprzedzających – rysunki 5 i 6.

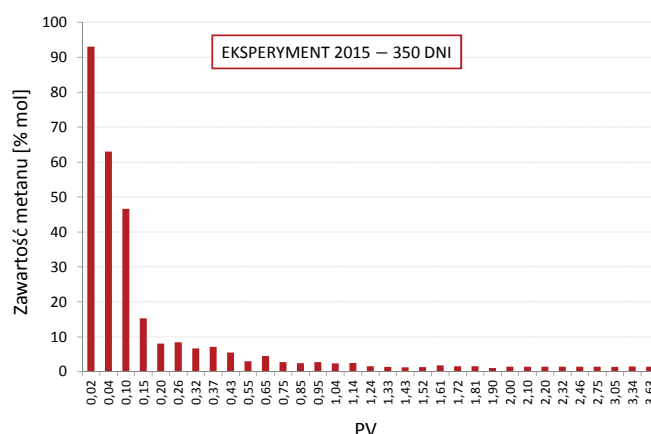


Rys. 5. Odbiór płynu z modelu złoża – koncentracja metanu w odbieranym gazie, eksperyment 2013



Rys. 6. Odbiór płynu z modelu złoża – koncentracja metanu w odbieranym gazie, eksperyment 2014

Z wykresów tych wynika, że wydłużenie eksperymentu powoduje zwiększenie koncentracji metanu w gazie zakumulowanym w najwyższej części modelu złoża (od 86 poprzez 92 aż do 94% w eksperymencie z 2015 r.). Równocześnie z upływem czasu zmniejsza się szerokość strefy o podwyższonej zawartości metanu – od około 0,5 PV (w 2013 r.) poprzez 0,3 PV (w 2014 r.) do 0,1 PV w najdłuższym eksperymencie. Zaobserwowane zjawiska potwierdzają, że procesy migracji gazu ziemnego wypartego z fazy wodnej przez zatłoczony  $\text{CO}_2$  ciągle trwały i zostały przerwane w momencie zakończenia poszczególnych eksperymentów.



Rys. 7. Odbiór płynu z modelu złoża – koncentracja metanu w odbieranym gazie, eksperyment 2015

### Wypieranie metanu w obecności gazu zdyspergowanego

Złoża gazu ziemnego monokliny przedsudeckiej po północnej stronie wału wolsztyńskiego zostały wypełnione gazem węglowodorowym, którego utworami macierzystymi są formacje wieku dewonu i karbonu. Według geologów badających nagromadzenia węglowodorów w polskim basenie czerwonego spągowca [1, 4, 10, 11], generacja węglowodorów

miała miejsce w utworach starszych niż osady obecnej formacji zbiornikowej, następnie (głównie) gaz metanowy [5] przemieszczał się grawitacyjnie, napełniając istniejące pułapki i formując złoża.

Modelując procesy wypierania i migracji metanu zawartego w poziomach wodonośnych, w tym ilości gazu możli-

wego do pozyskania dzięki zatłaczaniu  $\text{CO}_2$ , oprócz zasobów gazu naturalnie rozpuszczonego w solance uwzględnia 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 napłynął on, migrując grawitacyjnie poprzez poziomy solankowe od warstw macierzystych do skał formacji zbiornikowej. Najprawdopodobniej właśnie takie zjawiska zaszły w przypadku złóż gazowych niecki poznańskiej, potwierdzają to liczne prace naukowe nad wyjaśnieniem genezy omawianych złóż [8]. Szczegółowe badania dotyczące sposobu migracji i akumulacji gazu ziemnego w złożach monokliny przedsudeckiej prowadził m.in. F. Gurari [2]. 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 powstawały głównie w wyniku wydzielenia się gazów rozpuszczonych w wodach złożowych.

Teza zaproponowana przez F. Gurariego [2] wpisuje się w koncepcję wypierania metanu zawartego w wodach złożowych przy użyciu zatłaczania  $\text{CO}_2$ . W pewnym uproszczeniu geneza złóż niecki mogłaby wyglądać następująco: powstały w formacjach karbonu i dewonu gaz metanowy [6] podczas migracji przez rozległe poziomy wodonośne maksymalnie nasycił je gazem – sytuacja taka ma miejsce 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 małych 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. Gaz, osiągając nieprzepuszczalny strop skał zbiornikowych, gromadzi się głównie w lokalnych wzniesieniach, tworząc złożę 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 złożę 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 złożę 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 [3, 4]. 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  $\text{CO}_2$ , 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  $\text{CO}_2$  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.

Kolejny eksperyment na fizycznym modelu złoża zaprojektowano z uwzględnieniem (obok gazu rozpuszczonego) obecności gazu ziemnego w wolnej fazie gazowej, w formie zdyspergowanej. W warunkach ciśnienia  $P_1 = 550$  bar i temperatury  $T = 27^\circ\text{C}$  solankę złożową nasycono gazem metanowym. Następnie, w procesie separacji, przystąpiono do wydzielenia uprzednio rozpuszczonego gazu z wody. Dokładnie zmierzono objętość odseparowanych mediów, a następnie określono rozpuszczalność metanu w solance. Analogicznie postąpiono podczas kolejnego testu rozpuszczalności, tj.: przy ciśnieniu  $P_2 = 400$  bar, wykonanego w tej samej temperaturze badawczej. Eksperymenty powtórzono dla każdego stopnia ciśnieniowego, a następnie uśredniono odpowiednie wyniki rozpuszczalności. Ostateczne wyniki oznaczeń rozpuszczalności zawarto w tabelicy 1.

Tablica 1. Rozpuszczalność metanu w solance złożowej

Ciśnienie	Temperatura	Rozpuszczalność
$P$ [bar]	$T$ [°C]	$R_s$ [Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]
550	27	1,76
400	27	1,48

Podczas przygotowywania opisywanego eksperymentu ośrodek porowaty fizycznego modelu złoża wypełniono solanką nasyconą gazem ziemnym w warunkach ciśnienia  $P_1 = 550$  bar i temperatury  $T = 27^\circ\text{C}$ . Sam proces zatłaczania nagazowanej solanki prowadzono z zachowaniem odpowiednio wyższego ciśnienia dla zabezpieczenia jednofazowego przepływu płynu podczas napełniania złoża. W trakcie całego procesu z komór ciśnieniowych aparatury PVT do złoża zatłoczono łącznie 11 porcji nasyconej gazem solanki. Zatłaczanie wody kontynuowano aż do osiągnięcia odpowiedniego stabilnego wykładnika gazowego mediów odbieranych i separowanych na wyjściu z modelu złoża.

Następnie podniesiono temperaturę w układzie do zadanej temperatury badawczej modelu, tj.:  $T = 40^\circ\text{C}$ . Po ustabilizowaniu temperatury przystąpiono do powolnej redukcji ciśnienia w modelu złoża poniżej ciśnienia nasycenia (z 550 do 400 bar), co spowodowało wydzielenie z fazy wodnej określonej części gazu (wejście w obszar dwufazowy). W danym momencie ośrodek porowaty modelu wypełniała solanka nasycona gazem ziemnym i wolna faza gazowa w postaci maleńkich bąbelczek metanu rozproszonych równomiernie w całej objętości ośrodka porowatego. Poprzez opisany zabieg w fizycznym modelu złoża zapewniono obecność gazu ziemnego w dwóch postaciach, tj.:

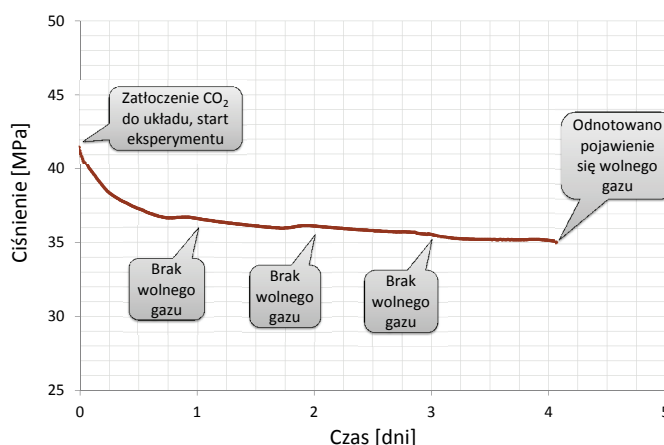
- 1) gaz rozpuszczony w wodzie złożowej,
- 2) gaz w formie zdyspergowanej w postaci niewielkich bąbelczek.

Nawiązano tym samym do wyżej opisanych form obecności rodzimego gazu ziemnego w głębokich poziomach wodonośnych struktury niecki poznańskiej. Ilość gazu w modelu, pozostająca w formie zdyspergowanej, oszacowano na poziomie 10%. W obliczeniach uwzględniono różnice w rozpuszczalności metanu w solance na poszczególnych stopniach ciśnieniowych (550 i 400 bar) oraz przebieg procesu wypełniania modelu nasyconą gazem solanką.

Kolejnym etapem eksperymentu było jednorazowe wprowadzenie do modelu zadanej ilości CO<sub>2</sub>. Zatłaczanie ditlenku węgla przeprowadzono przy stałym ciśnieniu w układzie ( $P_{TL} = 415$  bar), przy jednoczesnym odbiorze solanki. Jednocześnie do modelu złoża wprowadzono 100 cm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> w warunkach PT tłoczenia. Głównym zamierzeniem eksperymentu było zaburzenie ustalonych warunków równowagowych panujących w fizycznym modelu złoża poprzez wprowadzenie

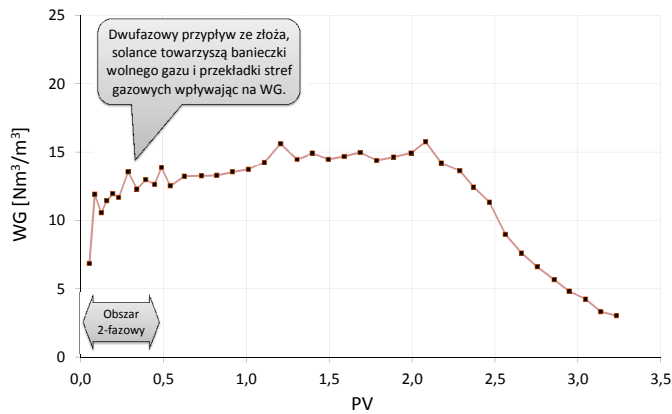
do systemu nowego składnika w postaci „nadkrytycznego” CO<sub>2</sub>. Ditlenek węgla w warunkach eksperymentu ma 8 razy większą rozpuszczalność w solance względem rodzimego gazu ziemnego. W związku z powyższym oczekiwany jest proces desorpcji metanu z fazy wodnej. Wyparte bąbelki gazu metanowego, łącząc się ze sobą, tworzą coraz to większą strefę wolnej fazy gazowej. W końcu, po osiągnięciu krytycznego nasycenia ośrodka porowatego fazą gazową, stają się mobilne i rozpoczynają migrację w górne strefy modelu złoża.

Po zatłoczeniu do systemu zadanej ilości CO<sub>2</sub> prowadzono obserwację i rejestrację ciśnienia w układzie – rysunek 8.



Rys. 8. Przebieg zmian ciśnienia w modelu złoża w trakcie eksperymentu

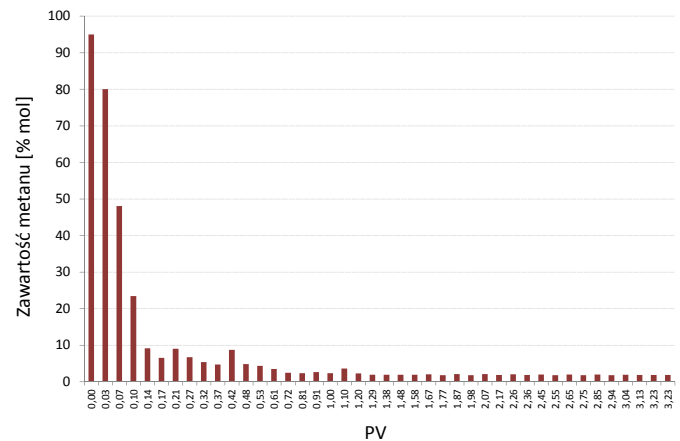
Co 24 godziny przez szklany wziernik sprawdzano obecność fazy gazowej. Po czterech dobach zarejestrowano obecność czapy gazowej w najwyższej położonej strefie modelu złoża. Objętość gazu w warunkach PT złożowych wynosiła 1,25 cm<sup>3</sup>. Po przerwaniu eksperymentu przystąpiono do odbioru płynów z modelu, zatłaczając martwą solankę od dołu układu, odbierając jednocześnie wypierany płyn (w postaci gazu i nasyconej gazem solanki) górnym zaworem wyjściowym. W separatorze oddzielano wodę złożową od wydzielającego się z niej gazu, następnie dokonywano pomiarów objętości, co pozwalało na wykreślenie przebiegu zmian wykładnika gazowego mediów odbieranych z komory w funkcji ilości zatłaczanej solanki martwej. Dzięki pomiarom objętości solanki tłoczonej do modelu określono zmiany wykładnika gazowego oraz skład gazu wydzielającego się z wody w funkcji objętości porowej (PV) fizycznego modelu złoża – rysunek 9. W trakcie odbioru gazu pomierzono i poddano analizom składu szereg próbek. W czasie rzeczywistym monitorowano skład gazu analizatorem CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>. Badanie kontynuowano do momentu odebrania z ośrodka porowatego całego płynu złożowego biorącego udział w eksperymencie wypierania, co było potwierdzone spadkiem wykładnika gazowego.



Rys. 9. Wykładnik gazowy płynu odbieranego z modelu złoża w funkcji objętości porowej

Analiza jakościowa strumienia gazu odbieranego z modelu złoża wykazała, że największa koncentracja metanu zakumulowana została w najwyższej strefie ośrodka porowatego – rysunek 10. Pierwsza próbka gazu, pobrana z wtórnie utworzonej „czapy gazowej”, zawierała około 95% metanu – resztę stanowił CO<sub>2</sub>. Koncentracja metanu w kolejnych próbkach stopniowo maleje na korzyść zwiększającego się udziału CO<sub>2</sub>. Po wytlóczeniu/odebraniu z modelu objętości nasyconej solanki w ilości 1 PV w separowanym z wody gazie pozostają jedynie śladowe ilości metanu – na poziomie 3%.

Wyniki eksperymentu wyraźnie potwierdziły wcześniej postawioną tezę, według której możliwe jest pozyskiwanie gazu ziemnego zawartego w głębokich poziomach solankowych poprzez jego desorpcję powodowaną przez zatłoczo-ny do systemu (bezpośrednio w warstwy wodonośne) ditlenek węgla w procesach sekwestracji. Powyższego zagadnienia dotyczy również udzielony w 2015 roku patent dotyczący proponowanej innowacyjnej koncepcji [25].



Rys. 10. Odbiór płynu z modelu złoża – koncentracja metanu w gazie

### Podsumowanie

Badania procesów wypierania gazu ziemnego z wód złożowych z użyciem zatłaczania CO<sub>2</sub>, prowadzone na fizycznym modelu złoża, są bardzo czasochłonne. Zauważono, że nawet w eksperymencie trwającym 350 dni nadal zachodzą procesy migracji płynów w ośrodku porowatym. Zjawisko ustalania się nowych warunków stabilizacji układu, po wprowadzeniu doń CO<sub>2</sub>, obserwowano poprzez ciągłą rejestrację spadku ciśnienia w modelu. Notowano nieustanne obniżanie się ciśnienia złożowego na przestrzeni 12. miesięcy. Po zakończeniu tego długotrwałego eksperymentu analiza zmian wykładnika gazowego oraz składu odbieranego gazu wykazały, że po wprowadzeniu CO<sub>2</sub> do systemu złożowego składającego się z solanki pozostającej w równowadze fazowej z nasycającym ją rodzimym gazem metanowym w układzie zaczyna postępować proces prowadzący do powolnego stabilizowania się nowych warunków równowagowych. Następuje powolna desorpcja metanu przez zatłoczony ditlenek węgla, spowodowana blisko 10-krotnie większą rozpuszczalnością CO<sub>2</sub> w wodzie w stosunku do rozpuszczalności gazu ziemnego. W konsekwencji metan migruje grawitacyjnie w górę modelu, co finalnie powinno skutkować utworzeniem się wolnej fazy gazowej w postaci wtórnej czapy w najwyższej części modelu złoża. Żeby tak się jednak

stało, należy spełnić kilka warunków. Objętość fazy lotnej musi przekroczyć nasycenie krytyczne, po którym dopiero możliwa jest migracja gazu w strefie wodonośnej. Na odpowiednio wysokim poziomie muszą kształtować się parametry porowatości i przepuszczalności ośrodka porowatego. Wymagany jest odpowiedni okres potrzebny na przemieszczenie się gazu z poszczególnych obszarów i jego akumulacja (w zauważalnej ilości) w najwyższej strefie modelu złoża. Na podstawie wykonanego eksperymentu widać, że nawet okres jednego roku okazał się być w danym przypadku zbyt krótki.

W drugim zaprezentowanym eksperymencie zaprojektowano nieco inne warunki początkowe. Nawiązano w nim do sytuacji geologiczno-złożowej panującej w warstwach wodonośnych struktury niecki poznańskiej. Jak wspomniano, za utwory macierzyste dla węglowodorów omawianego obszaru uważane są ilasto-mułowcowe osady dewonu i węglanowe serie karbonu bądź węglanowe i ilasto-węglanowe osady dewonu [8]. Tam nastąpiła generacja węglowodorów (w większości metanu), a następnie migrowały one grawitacyjnie, głównie poprzez warstwy wodonośne, aż do wypełnienia pułapek i powstania złóż. Pewna część gazu, nie napotykając dogodnych struktur do akumulacji ani nieprzepusz-



czalnych warstw nadkładu, przedostała się na powierzchnię i przeniknęła do atmosfery. Duża część tego gazu podczas migracji maksymalnie nasycała rozległe, głębokie poziomy wodonośne. Już w latach 70. XX w. w omawianym rejonie stwierdzono duże nasycenie wód wglębnym gazem ziemnym [4]. W środowisku wodnym występuje również gaz zdyspergowany. Jego obecność tożsamo związana jest z grawitacyjną migracją, poprzez poziomy solankowe, od warstw macierzystych do skał formacji zbiornikowej i do struktur stanowiących obecne złoża gazu.

Drugi, przeprowadzony na fizycznym modelu złoża, eksperyment różnił się od pierwszego tym, że obok gazu rozpuszczonego w środowisku wodnym zastosowano także obecność wolnego gazu w formie zdyspergowanej, tj. w postaci maleńkich banieczek rozprzestrzenionych w całej objętości ośrodka porowatego złoża. Pozostałe parametry doświadczenia pozostały niezmienione. Eksperyment wykazał, że już w czwartej dobie po wprowadzeniu CO<sub>2</sub> do układu zaobserwowano pojawienie się wtórnej czapy gazowej w najwyższej części modelu złoża. Z modelu złoża odebrano 500 Ncm<sup>3</sup> wolnego gazu charakteryzującego się wysoką koncentracją metanu – powyżej 90%. Następnie pod strefą gazową odnotowano obszar przejściowy, tj. przekładki gazowo-wodne świadczące o tym, że podczas odbioru płynów z modelu złoża procesy migracji i stabilizowania się nowych

warunków równowagowych nadal trwały. Wspomniana niejednorodność fazowa wpłynęła również na niestabilność układu gazowego, określonego w początkowym etapie odbioru płynów z modelu złoża.

Porównując oba zaprezentowane eksperymenty, należy stwierdzić, że obecność gazu ziemnego w formie zdyspergowanej w środowisku wodnym (oprócz gazu rozpuszczonego) znacznie przyspiesza badane procesy wypierania metanu z solankowych poziomów wodonośnych. Jednym z odpowiednich obiektów do rozpoczęcia badań terenowych nad pozyskiwaniem pozabilansowych ilości metanu przy udziale sekwestracji CO<sub>2</sub> wydaje się być struktura wodonośna niecki poznańskiej, gdzie dowiedziono, że osady czerwonego spągowca w zdecydowanej większości nasycone są gazem ziemnym. W oparciu o wykonane eksperymenty na modelach złoża, symulacje komputerowe, a także obserwacje zachowania ciśnienia niektórych złóż niecki poznańskiej, należy stwierdzić, że możliwe jest, iż gaz metanowy desorbowany przez CO<sub>2</sub> ze środowiska wodnego, migrując grawitacyjnie, będzie akumulował się w istniejących złożach gazu, istotnie zwiększając ich zasoby. Kolejnym krokiem dowiedzenia opisywanego zjawiska byłoby uruchomienie testów pilotażowych na wybranych obszarach struktury wodonośnej niecki poznańskiej, np. na zachodnim obszarze zapadliska, obejmującym jedno z większych gazowych złóż regionu, tj.: Paproć–Cicha Góra.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2016, nr 6, s. 393–402, DOI: 10.18668/NG.2016.06.02

Artykuł nadesłano do Redakcji 20.11.2015 r. Zatwierdzono do druku 8.03.2016 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Modelowanie i analiza procesu desorpcji gazu ziemnego rozpuszczonego w wodach złożowych poprzez zatłaczanie CO<sub>2</sub>* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 26/KB/15, nr archiwalny: DK-4100-26/15.

## Literatura

- [1] Głogoczowski J. J.: *Geochemiczna charakterystyka polskich gazów azotowych*. Nafta 1968, nr 11, Wydawnictwo Śląsk, Kraków–Katowice.
- [2] Gurari F. i in.: *Nowy gazowo-geochemiczny wskaźnik warunków tworzenia się złóż gazu*. Nafta 1977, nr 5, s. 145–147.
- [3] Jaracz C.: *Niekonwencjonalne źródła węglowodorów*. Dokumentacja IGNiG, Archiwum INiG, Kraków 2001.
- [4] Karnkowski P.: *Formowanie się złóż gazu ziemnego na obszarze przedsudeckim*. Nafta 1979, nr 8–9, s. 254–258.
- [5] 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.
- [6] Kotarba M. J., Grelowski C., Kosakowski P., Więclaw D., Kowalski A., Sikorski B.: *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.
- [7] Lubaś J., Krępulec P.: *Technologia powrotnego zatłaczania gazów kwaśnych nowoczesnym sposobem zagospodarowania złóż zasiarczonych*. Nafta-Gaz 1999, nr 6, s. 329–333.
- [8] Merta H.: *Skały macierzyste w podłożu czerwonego spągowca w basenie polskim*. Przegląd Geologiczny 1999, vol. 47, nr 5, s. 479.
- [9] Miłek K., Szott W., Gołabek A.: *Symulacyjne badanie procesów wypierania metanu rozpuszczonego w wodach złożowych poprzez zatłaczanie gazów kwaśnych w ramach ich sekwestracji*. Nafta-Gaz 2013, nr 2, s. 112–122.
- [10] Sokołowski J.: *Geodynamika oraz prawidłowości rozmieszczenia węglowodorów obszaru przedsudeckiego*. Acta Geologica Polonia 1974, vol. 24, nr 4.
- [11] Sokołowski J.: *Zarys paleogeodynamiki Polski*. Technika Poszukiwań Geologicznych. Warszawa 1977.
- [12] Wagner R., Pokorski J.: *W poszukiwaniu ropy i gazu*; <http://www.pgi.gov.pl> (dostęp: 18.01.2012).
- [13] Warnecki M.: *Analiza możliwości pozyskania pozabilansowych zasobów gazu ziemnego z nasyconych poziomów solankowych w procesach sekwestracji CO<sub>2</sub>*. Nafta-Gaz 2013, nr 1, s. 34–41.
- [14] Warnecki M.: *Atrakcyjna technologia*. Przegląd Gazowniczy 2004, nr 4, s. 13–15.
- [15] Warnecki M.: *Badania procesów zatłaczania CO<sub>2</sub> do pozio-*

mów solankowych nasyconych gazem ziemnym na fizycznym modelu złoża. Nafta-Gaz 2014, nr 10 s. 676–683.

- [16] Warnecki M.: *Rozpoznanie formacji i struktur do bezpiecznego geologicznego składowania CO<sub>2</sub> wraz z programem ich monitorowania. 1.3.2. Oznaczenia parametrów petrofizycznych próbek skal zbiornikowych i uszczelniających oraz parametrów PVT. Badanie zjawiska wypierania rodzimego gazu ziemnego rozpuszczonego w warstwach wodonośnych poprzez zatłaczany CO<sub>2</sub> na fizycznym modelu złoża.* Dokumentacja INiG – PIB, Kraków 2011, nr zlecenia: 362/KB.
- [17] Warnecki M.: *Rozpuszczalność CO<sub>2</sub> i rodzimych gazów ziemnych w solance złożowej.* Nafta-Gaz 2010, nr 1, s. 19–26.
- [18] Warnecki M.: *Wspomaganie wydobywania węglowodorów w szcerpanych złożach gazu ziemnego poprzez zatłaczanie CO<sub>2</sub> do solankowego poziomu wodonośnego niecki poznańskiej.* Dokumentacja INiG – PIB, Kraków 2009, nr zlecenia: 319/KB.
- [19] Warnecki M.: *Zwiększenie stopnia szcerpania kondensatu i ropy naftowej poprzez zatłaczanie gazu zaazotowanego z wykorzystaniem modelu złoża „cienka rurka”.* Dokumentacja INiG – PIB, 2006, nr zlecenia: 542/KBZ.
- [20] Wolnowski T.: *Perspektywy poszukiwań złóż ropy naftowej i gazu ziemnego na Niżu Polskim.* Wiadomości Naftowe i Gazownicze; <http://www.wnp.pl/foto/6375.html> (dostęp: 28.08.2007).
- [22] Cornelius A. J. et al.: *CO<sub>2</sub> removal from hydrocarbon gas in water bearing underground reservoir.* United States Patent No. 4,187,910. Feb. 12, 1980.
- [23] Jones P. H.: *Method and apparatus for natural gas and thermal energy production from aquifers.* United States Patent No. 4,359,092. Nov. 16, 1982.
- [24] Jones P. H.: *Natural gas production from geopressured aquifers.* United States Patent No. 4,279,307. Jul. 21, 1981.
- [25] Lubaś J., Warnecki M.: *Sposób pozyskiwania gazów ziemnych rozpuszczonych w głębokich poziomach solankowych.* Patent Rzeczpospolita Polska Nr P.399584, zgłoszenie 20.06.2012, udzielony 20.06.2015.
- [26] Richardson J. G. et al.: *Method for recovering gas from solution in aquifer waters.* United States Patent No. 4,149,596. Apr. 17, 1979.

## Patenty

- [21] Cook H. L. Jr. et al.: *Method for increasing the recovery of natural gas from a geo-pressured aquifer.* United States Patent No. 4,116,276. Sep. 26, 1978.



Dr inż. Marcin WARNECKI  
Kierownik Zakładu Badania Złóż Ropy i Gazu.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [marcin.warnecki@inig.pl](mailto:marcin.warnecki@inig.pl)

## OFERTA

### ZAKŁAD BADANIA ZŁÓŻ ROPY I GAZU

Zakres działania:

- pobór wgłębných i powierzchniowych próbek płynów złożowych;
- kompleksowe badania i analizy zmian fazowych próbek płynów złożowych na zestawie aparatów PVT firmy Chandler i Ruska;
- modelowanie procesu wypierania ropy gazem na fizycznym modelu złoża (tzw. „cienka rurka”);
- pomiar lepkości ropy wiskozymetrem kulkowym lub kapilarnym w warunkach PT;
- optymalizacja procesów powierzchniowej separacji ropy naftowej;
- laboratoryjne i symulacyjne badania warunków wytrącania się parafin, asfaltenów w ropie oraz tworzenia się hydratów w gazie;
- badanie skuteczności działania chemicznych środków zapobiegających tworzeniu się hydratów;
- laboratoryjne modelowanie procesów wypierania ropy gazem w warunkach zmieszania faz;
- badanie procesów sekwestracji CO<sub>2</sub> w solankowych poziomach wodonośnych, nasyconych gazem ziemnym;
- badania na długich rdzeniach wiertniczych dla oceny efektywności metod zwiększenia stopnia odzysku ropy.



**Kierownik:** mgr inż. Marcin Warnecki  
**Adres:** ul. Armii Krajowej 3, 38-400 Krosno  
**Telefon:** 13 436 89 41 w. 5226  
**Faks:** 13 436 79 71  
**E-mail:** [marcin.warnecki@inig.pl](mailto:marcin.warnecki@inig.pl)

