

MODELOWA ANALIZA PRZEKSZTAŁCEŃ CHEMIZMU PŁYNÓW TECHNOLOGICZNYCH STOSOWANYCH W POZYSKIWANIU GAZU Z ŁUPKÓW (SHALE GAS) METODĄ SZCZELINOWANIA HYDRAULICZNEGO

MODEL ANALYSIS OF CHEMISTRY TRANSFORMATION OF THE TECHNOLOGICAL FLUIDS USED IN OBTAINING GAS FROM SHALE (SHALE GAS)

EWA KROGULEC¹, KATARZYNA SAWICKA¹

Abstrakt. Analiza rezultatów badań modelowych pozwoliła na wstępną ocenę zmian warunków hydrogeochemicznych zachodzących w otworze wiertniczym po wykonaniu w nim szczelinowania hydraulicznego przeprowadzanego w celu poszukiwania i eksploatacji gazu z łupków (*shale gas*). Symulowane w modelowaniu hydrogeochemicznym zmiany składu dotyczyły przede wszystkim chemizmu samego płynu szczelinującego. Wykonano modele symulacyjne stanu po szczelinowaniu, tj. modelujące możliwe zmiany płynu zwrotnego i potencjalne problemy techniczne wynikające z procesu szczelinowania, oraz modele stanu prognozowanego, tj. pozwalające na przewidywanie możliwych scenariuszy zdarzeń. Oprócz modeli mieszania płynu szczelinującego z roztworem formacyjnym opracowano także modele potencjalnego mieszania płynu szczelinującego z wodami podziemnymi o charakterze użytkowym. Analizy modelowe tego typu przeprowadzono dla różnych scenariuszy, m.in. w celu uzyskania mieszaniny o parametrach umożliwiających jej powtórne, efektywne użycie w kolejnym procesie szczelinowania.

Słowa kluczowe: płyn szczelinujący, szczelinowanie hydrauliczne, modele hydrogeochemiczne, gaz z łupków.

Abstract. Analysis of the results of model research allowed for a preliminary assessment of changes in hydrogeochemical conditions occurring in the borehole after execution of hydraulic fracturing for the exploration and exploitation of gas from shale (*shale gas*). Changes, simulated in the hydrogeochemical modelling, concerned mainly the composition of fracturing fluid chemistry. The following simulation models were made: of the state after fracturing, i.e. modeling of the possible changes of the fracturing fluid and potential technical problems resulting from the fracturing process, and of the prediction state, i.e. models that allow forecasting possible scenarios of events. In addition to the models of mixing the fracturing fluid with the formation solution, models of mixing the potential fracturing fluid with the useful groundwater were also developed. Model analyses of this type were carried out for different scenarios, in order to obtain a mixture showing capabilities for its second, effective usage in the next process of fracturing.

Key words: fracturing fluid, hydrogeochemical models, shale gas.

¹ Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa;
e-mail: ewa.krogulec@uw.edu.pl, sawicka@uw.edu.pl

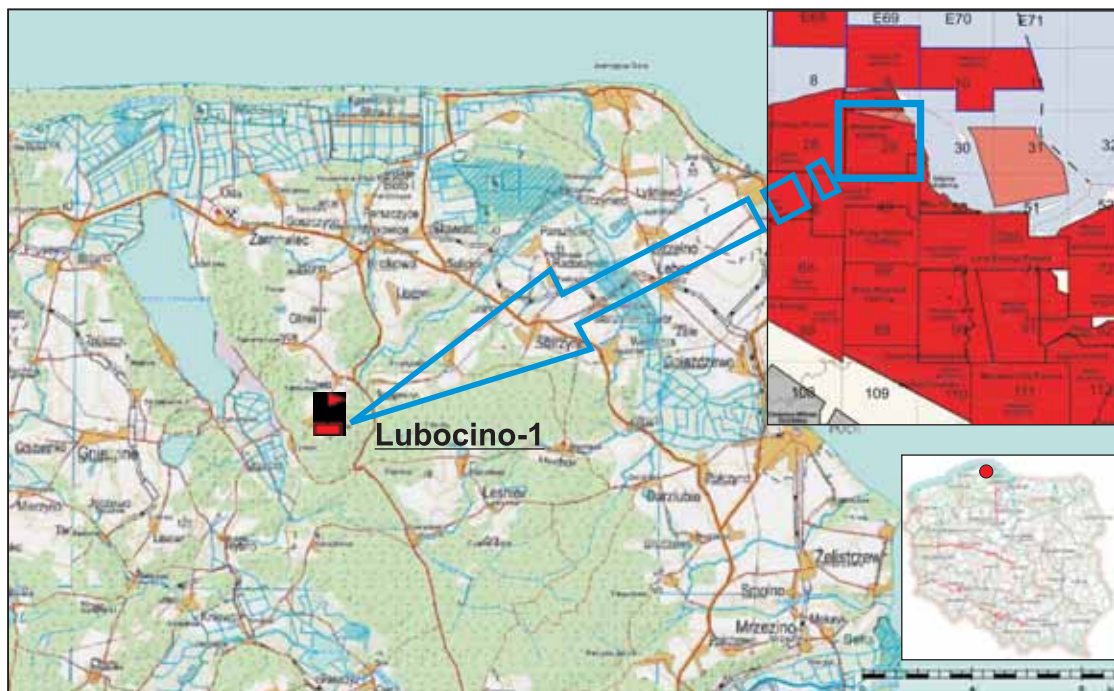


Fig. 1. Lokalizacja otworu Lubocino-1 oraz obszaru koncesji Wejherowo na tle fragmentu mapy obszarów koncesji w Polsce (Bońda i in., 2012). Mapa topograficzna pochodzi ze strony geoportal.gov.pl

Location of the Lubocino-1 well and the Wejherowo concession area in the part of the map of concession areas in Poland (Bońda *et al.*, 2012). Topographic map comes from geoportal.gov.pl

WSTĘP

W posiadaniu Polskiego Górnictwa Naftowego i Gazownictwa SA znajduje się 15 koncesji na poszukiwanie złóż gazu ziemnego typu *shale gas*. Otwór Lubocino-1 jest zlokalizowany na obszarze koncesji Wejherowo (decyzja koncesyjna 4/2009/p) (fig. 1). Zabieg szczelinowania w otworze pionowym Lubocino-1, w obrębie utworów ordowiku, przeprowadzono w 2011 r. W 2012 r. planuje się szczelinowanie w utworach syluru oraz wiercenie otworu poziomego o długości do 2000 m w utworach ordowiku.

Celem badań modelowych była wstępna ocena zmian warunków hydrogeochemicznych zachodzących w otworze wiertniczym po wykonaniu w nim szczelinowania hydraulicznego. Symulowane w modelowaniu hydrogeochemicznym zmiany składu dotyczyły przede wszystkim chemizmu samego płynu szczelinującego. Opracowano modele prognozujące potencjalne problemy techniczne mogące pojawić się w trakcie procesu szczelinowania oraz po jego zakończeniu. Dokonano oceny kierunków, w jakich zachodzić będą

zmiany składu chemicznego płynu zwrotnego po szczelinowaniu, i sposobu jego oddziaływania na odwiert oraz na urządzenia w nim zainstalowane. Wykonano także modele symulacyjne potencjalnego mieszania się płynu szczelinującego oraz płynu zwrotnego z użytkowymi wodami podziemnymi. Analizy modelowe tego typu przeprowadzono dla różnych scenariuszy, m.in. w celu uzyskania mieszaniny o parametrach umożliwiających powtórne, efektywne użycie jej w kolejnym procesie szczelinowania czy też w celu wstępnej oceny stopnia zanieczyszczenia zasobów wodnych w wypadku teoretycznej awarii.

Modele hydrogeochemiczne wykonano z zastosowaniem programu PHREEQC (Parkhurst, Appelo, 1999) i opracowanego przez DOE (U.S. Department of Energy) na jego bazie oprogramowania *Water Mixing and Scale Affinity Model* (ALL Consulting..., 2010).

WIERCENIE LUBOCINO-1

Otwór Lubocino-1 jest zlokalizowany na obszarze koncesyjnym Wejherowo o powierzchni ok. 730 km². Trwają tam prace, które mają na celu udokumentowanie złóż ropy

naftowej i gazu ziemnego. Prace wiertnicze w rejonie otworu Lubocino-1 przeprowadzono w 2011 r. W otworze rozpoznano profil pionowy osadów do głębokości ok. 3050 m.

Mięszszość utworów kambru wynosi nieco ponad 100 m (osady nieprzewiercone), powyżej występują utwory ordowiku o miąższości przekraczającej 60 m, przykryte utworami sylurskimi o łącznej miąższości ok. 1840 m. Utwory ordowickie i sylurskie są wykształcone w postaci iłowców, wapieni marglistych i mułowców. Najwyższą warstwę w pakiecie utworów paleozoicznych stanowią utwory cechsztyńskie o miąższości ponad 280 m, zbudowane z łupków, dolomitów, anhydrytów i soli. W górnej części profilu stwierdzono występowanie utworów triasu i jury środkowej (piaskowce, wapienie organodetrytyczne, margle ilaste) o łącznej miąższości wynoszącej ponad 460 m. Mezozoiczne piętro strukturalne zamykają utwory kredowe należące do cenomanu, reprezentowane przez piaskowce kwarcowo-glaukonitowe, wapienie margliste, margle, iłowce i mułowce wapniste, o łącznej miąższości wynoszącej przeszło 150 m. Profil utworów paleogeńsko-neogeńskich, który tworzą piaski glaukonitowe, mułki i mułowce, często z domieszką substancji węglowych, osiąga miąższość 85 m, a osadów czwartorzędowych ponad 80 m.

ZABIEG SZCZELINOWANIA

Szczelinowanie hydrauliczne polega na wytworzeniu siatki pęknięć w skale złożowej przez wywarcie ciśnienia oraz podparcie powstałej szczeliny materiałem o dużej przepuszczalności. Zabieg hydraulicznego szczelinowania wykonuje się poprzez wtłoczenie do złoża cieczy technologicznej z wysoką wydajnością i pod wysokim ciśnieniem, składającej się z wody (99,5%), polimeru i innych dodatków chemicznych, w tym substancji sieciujących, inhibitorów korozji, stabilizatorów iłow, środków powierzchniowo czynnych, łamaczy polimerów, biocydów (0,5%) oraz podsadzki (piasek o odpowiedniej granulacji lub proppant ceramiczny).

W otworach pionowych udostępniających struktury łupkowe wykonuje się zabiegi szczelinowania hydraulicznego wymagające użycia ok. 500 m³ cieczy roboczej, która charakteryzuje się małą lepkością. Zabieg tej wielkości wymaga zastosowania ok. 50 t materiału podsadzki. Czasami zdarza się, że jako pierwszy etap zabiegu szczelinowania stosuje się płukanie strefy perforacji i/lub strefy przyodwiertowej w celu ich udroźnienia i poprawy kontaktu odwiertowej ze złożem. W pierwszym etapie wtłacza się z niewielkim

wydatkiem (poniżej ciśnienia szczelinowania) kilkanaście metrów sześciennych tej cieczy, po czym przystępuje się do wykonania zabiegu szczelinowania hydraulicznego. Ilość odebranej cieczy pozabiegowej można określić na ok. 20–40% objętości cieczy zatłoczonej.

Po wykonaniu zabiegu szczelinowania hydraulicznego przystępuje się do oczyszczania odwiertu, polegającego m.in. na odbiorze zatłoczonej cieczy technologicznej, nazywanej płynem zwrotnym. Czas oczyszczania odwiertu jest uzależniony od wielkości zabiegu, przepuszczalności złoża, ciśnienia złożowego i może wynosić od kilku dni do kilku tygodni.

Technologia szczelinowania hydraulicznego wymaga wprowadzenia do ośrodka skalnego płynu, którego właściwości i skład chemiczny są zdecydowanie różne od naturalnego środowiska geochemicznego złoża. Zawiera on dodatki do cieczy szczelinującej, takie jak kwasy i zasady (HCl, NaOH, KOH) oraz sole różnych metali (KCl, MgCl₂), a często także substancje organiczne (Waxman i in., 2011). Proces ustalania się nowej równowagi zarówno w samym otworze, jak i w złożu będzie prowadzić do zmiany składu roztworu szczelinującego i jednocześnie wpływać na rozpuszczanie lub wytrącanie się poszczególnych faz mineralnych.

WODA PODZIEMNA W REJONIE OTWORU LUBOCINO-1

Do zabiegu szczelinowania w otworze pionowym Lubocino-1 wykorzystano wodę podziemną pochodzącą z ujęcia wodociągowego zlokalizowanego w sąsiedztwie otworu. W ujęciu tym jest eksploatowany czwartorzędowy poziom wodonośny (warstwa międzymorenowa stanowiąca główny użytkowy poziom wodonośny w tym rejonie), występujący na głębokości ok. 100 m. Badania monitoringowe wód podziemnych przeprowadzono w rejonie otworu Lubocino-1 w 2011 r. Woda podziemna cechowała się niską mineralizacją, przewodnością właściwą 324 μS/cm, niską zawartością sodu (5 mg/dm³) i potasu (1,4 mg/dm³) oraz chlorków (11 mg/dm³). Stężenia wszystkich badanych składników są mniejsze niż graniczne wartości stężeń dla III klasy jakości wód według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych (DzU nr 143, poz. 896). Są to wody dobrej i zadowalającej jakości.

CHARAKTERYSTYKA CHEMIZMU ROZTWORÓW

W przeprowadzonym modelowaniu hydrogeochemicznym wykorzystano wyniki analiz chemicznych trzech podstawowych roztworów: płynu szczelinującego, płynu zwrotnego odzyskanego z odwiertu Lubocino-1 po zabiegu szczelinowania, a także wody podziemnej pobranej z ujęcia komunalnego w Lubocinie, scharakteryzowanej wcześniej.

Płyn szczelinujący, którego użyto w procesie szczelinowania hydraulicznego przeprowadzonego w otworze Lubocino-1, został sporządzony przez firmę Halliburton. Do jego charakterystycznych cech należą: wysoka przewodność właściwa (ponad 42 000 μS/cm), wywołana głównie bardzo dużymi stężeniami sodu (>5 g/dm³), potasu (>26 g/dm³) i jonów chlor-

kowych ($>21 \text{ g/dm}^3$), wyraźnie zasadowy odczyn ($\text{pH} >9$) oraz znaczące stężenia monopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (BTEX ok. $200 \mu\text{g/dm}^3$) i benzyn $\text{C}_6\text{--C}_{12}$ (ok. 55 mg/dm^3) (Wolicka i in., 2011).

Próbkę roztworu zwrotnego, odzyskanego w ostatniej fazie oczyszczania otworu Lubocino-1 po zakończeniu procesu szczelinowania, pobrano w dniu 18 października 2011 r., a analizę chemiczną wykonano w certyfikowanym laboratorium (Krogulec i in., 2011; Wolicka i in., 2011). Skład chemiczny roztworu wyraźnie różni się od chemizmu płynu wejściowego. W procesie szczelinowania nastąpiły znaczne przekształcenia chemizmu zarówno na drodze współdziałania środowiska skalnego i wprowadzonego płynu, jak

i możliwego mieszania się tego płynu z solankami towarzyszącymi udostępnianym złożom. W rezultacie z otworu odebrano roztwór charakteryzujący się jeszcze większą wartością przewodności właściwej ($100\text{--}300 \mu\text{S/cm}$) i większym zasoleniem – wyższymi stężeniami sodu ($>11 \text{ g/dm}^3$) i jonów chlorkowych ($>39 \text{ g/dm}^3$) – w stosunku do płynu szczelinującego pierwotnie wprowadzonego do otworu. Odczyn z zasadowego stał się słabo kwaśny ($\text{pH} = 6,5$). W roztworze po szczelinowaniu zaobserwowano dodatkowo bardzo znaczny wzrost stężeń poszczególnych metali: strontu – ponad czterystukrotny (do ok. 300 mg/dm^3), baru – ponad trzystukrotny (do ok. 100 mg/dm^3), wapnia – ponad dwudziestokrotny (do $2,73 \text{ g/dm}^3$) i magnezu – ponad trzykrotny (229 mg/dm^3).

MODELOWE PROGNOZY POTENCJALNYCH PROBLEMÓW TECHNICZNYCH W TRAKCIE PROCESU SZCZELINOWANIA W OTWORZE

Rozpatrując składniki nieorganiczne zawarte w płynie zwrotnym oraz ograniczając rozważania do bezpośredniego oddziaływania płynu szczelinującego na odwiert i strefę przyotworową, oceniono jego korozyjność, a także możliwości wytrącania się i formowania osadu, które mogą prowadzić do zmniejszenia powierzchni przekroju czynnego przewodów i zmniejszenia porowatości strefy przyotworowej, a co za tym idzie – do pogorszenia warunków eksploatacji.

Korozja jest zjawiskiem stopniowego niszczenia tworzyw metalowych i niemetalowych (materiały ceramiczne, tworzywa sztuczne, kompozyty, beton) wskutek chemicznego lub elektrochemicznego oddziaływania środowiska korozyjnego, w wyniku którego zmieniają się stan i właściwości niszczonego tworzywa. Dynamika tych procesów w dużej mierze zależy od właściwości elektrolitu, a do najważniejszych czynników sprzyjających korozji należą stężenie tlenu rozpuszczonego i innych utleniaczy (np. wolnego chloru), wartość mineralizacji, wartość pH i związane z nim stężenie agresywnego dwutlenku węgla, zasadowość wody oraz zawartość jonów wapnia, a także temperatura i prędkość przepływu roztworu. Wśród jonów obecnych w wodzie za najbardziej niebezpieczne w aspekcie korozji uważa się jony chlorkowe i siarczanowe, powodujące korozję wżerową metali. Obecność takich jonów jak węglany, krzemiany, fosforany i chromiany zmniejsza intensywność korozji w wyniku powstawania warstw ochronnych, a więc pasywacji metali. Z uwagi na wartość przewodnictwa właściwego wody szybkość korozji przebiegającej w jej środowisku jest oceniana jako bardzo duża, gdy wartość przewodności właściwej (w temperaturze 25°C) jest większa niż $3000 \mu\text{S/cm}$ (Kowal, Świdarska-Bróz, 2000). Najczęstszym rodzajem kamienia jest osad składający się z węglanu wapnia, siarczanu wapnia (zwykle w postaci gipsu) oraz minerałów siarczanowych strontu i baru (celestyt, baryt). Zarówno baryt, jak i celestyt mają stosunkowo małą rozpuszczalność (przy ciśnieniu równym ciśnieniu atmosferycznemu baryt jest ok. 20 razy mniej rozpuszczalny niż kalcyt), jednak należy wziąć pod uwagę

możliwość współwystępowania strontu i baru przy obecności siarczanów na dużych głębokościach, a więc przy ciśnieniu znacznie większym niż ciśnienie atmosferyczne, co ma zasadniczy wpływ na ich wytrącanie z roztworu.

Do oceny stabilności roztworu, a więc zarówno jego korozyjności, jak i zdolności do wytrącania i osadzania kamienia, służą specjalne indeksy obliczeniowe. Żaden z nich nie zapewnia jednak pełnej ilościowej oceny przebiegu tych złożonych procesów, należy zatem zawsze rozważać kilka różnych indeksów, które uzupełniają się nawzajem. Przy użyciu programu *Water Mixing and Scale Affinity Model* przeprowadzono obliczenia wartości dziewięciu indeksów stabilności dla płynu zwrotnego w celu oceny jego oddziaływania na konstrukcję otworu (tab. 1).

Z obliczonych indeksów agresywności dla próbki płynu zwrotnego z odwiertu Lubocino-1 wynika, że płyn ten nie ma bezpośrednich właściwości korozyjnych (tab. 1). Należy jednak zwrócić uwagę na wysoką wartość indeksu Larsona–Skolda (ok. 272), który świadczy o wysokim ryzyku specyficznego rodzaju korozji, tzw. korozji wżerowej. Indeks stabilności Larsona–Skolda jest obliczany na podstawie zmierzonych stężeń chlorków i siarczanów w wodzie. Nawet w przypadku optymalnych wartości indeksu Ryznara indeks Larsona–Skolda może przyjmować wysokie wartości, świadczące o narażeniu na korozję wżerową, ponieważ oba te indeksy odnoszą się do innego mechanizmu korozji (indeks Ryznara – korozja równomierna, indeks Larsona–Skolda – korozja wżerowa). Zakres optymalny wartości indeksu Larsona–Skolda wynosi poniżej 0,8, a dopuszczalny – poniżej 1,2. Powyżej wartości 1,2 należy liczyć się z możliwością wystąpienia w układzie korozji wżerowej, tym intensywniejszej, im wyższa wartość indeksu (Cavano, 2005).

Z obliczonych wartości pozostałych indeksów stabilności roztworów wynika, że dominującą tendencją dla płynu zwrotnego z odwiertu Lubocino-1 jest możliwość wytrącania się różnych substancji chemicznych i ich osadzania na ścianach otworu w postaci kamienia (tab. 1). W miarę upływu czasu

Tabela 1**Indeksy korozyjności i wytrącania dla płynu zwrotnego w otworze Lubocino-1**

Corrosion and precipitation indices for the flow back fluid in the Lubocino-1 well

Nazwa	Wartość indeksu	Charakterystyka roztworu
Indeks Langeliera	1,04	tendencja do wytrącania kamienia w postaci warstwy CaCO ₃
Indeks stabilności Stiffa–Davisa	0,10	woda w równowadze z CaCO ₃
Indeks Oddo–Tomsona	1,98	tendencja do wytrącania kamienia w postaci warstwy CaCO ₃
Indeks Ryznara	4,91	wytrącanie, intensywne formowanie się kamienia
Indeks Puckoriusa	3,86	wytrącanie, intensywne formowanie się kamienia
Indeks Larsona–Skolda	271,92	możliwe rozpuszczanie faz mineralnych, wysokie ryzyko lokalnej korozji wżerowej
Indeks Skillmana	0,23	możliwe rozpuszczanie gipsu
Potencjał chemiczny	23,28	wytrącanie osadu, formowanie się kamienia
Indeks agresywności	13,23	wytrącanie osadu, formowanie się kamienia

ściany otworów i urządzeń ulegają inkrustacji na skutek osadzenia się związków chemicznych wytrącających się z wody bądź też będących produktem korozji materiału rur (osady chemiczne i obrosty hydrobiologiczne – biofilm). Wskutek tego zwiększa się chropowatość wewnętrznych ścian rurociągów i jednocześnie zmniejsza się powierzchnia ich przekroju czynnego.

Na podstawie indeksu stabilności Langeliera można oszacować, jak duża jest w układzie tendencja do wytrącania osadów węglanów wapnia i magnezu. Optymalne wartości indeksu Langeliera mieszczą się w zakresie od –0,5 do 0,5 (nie zachodzi wytrącanie osadów). Zakres indeksu od 0,5 do 2,0 wskazuje na słabe strącanie osadów, natomiast przy

wartościach indeksu przekraczających 2,0 następuje proces szybkiego wytrącania dużych ilości węglanów wapnia i magnezu, mogący prowadzić do kompletnego zarastania powierzchni ścianek przewodów. W przypadku omawianego płynu zwrotnego może zachodzić słabe wytrącanie się osadu zbudowanego z CaCO₃ (IL = 1,04).

Indeks stabilności Stiffa–Davisa stanowi uzupełnienie indeksu Langeliera, poszerza jego zastosowanie dla wód o wysokich wartościach mineralizacji ogólnej, również opiera się na oszacowaniu stopnia nasycenia roztworu (SI) i służy głównie do przewidzenia osadzania się kamienia zbudowanego z węglanu wapnia (do oceny wytrącania się kalcytu z solanek). Wartość indeksu wskazuje na formowanie się stanu równowagi roztworu z CaCO₃.

Indeks stabilności Ryznara informuje o potencjalnej korozyjności wody, a także o tendencji do wytrącania się osadów mineralnych. Optymalne wartości tego indeksu to zakres od 6,0 do 7,0. Przy wartościach poniżej 5,0 należy się spodziewać szybkiego wytrącania dużych ilości osadów. Powyżej wartości 7,0 mamy do czynienia z dużą korozyjnością wody i dużym narażeniem materiałów konstrukcyjnych na korozję. Wartość obliczona dla płynu zwrotnego wskazuje na możliwość intensywnego wytrącania się osadu (IR = 4,9). Podobna zależność wynika z oceny indeksu Puckoriusa (3,86) – dominującym procesem może być wytrącanie i intensywne formowanie się kamienia.

Indeks Oddo–Tomsona pozwala na przewidzenie możliwości formowania się kamienia zbudowanego z minerałów węglanowych i siarczanowych, w tym z gipsu i anhydrytu. Najczęściej dochodzi do wytrącania się gipsu, zaś fazą stabilną w wyższych temperaturach jest anhydryt (powyżej 100°C). Indeks ten umożliwia również ocenę możliwości wytrącania się z roztworu siarczanowych minerałów baru i strontu. Wartość indeksu 1,98 może świadczyć o tendencji do wytrącania się kamienia w postaci warstwy CaCO₃.

Indeks Skillmana służy z kolei do oceny możliwości rozpuszczania warstewek osadu uformowanego z gipsu, barytu i celestytu (Cavano, 2005). Jego wartość sugeruje, że w przypadku płynu zwrotnego może dochodzić do lokalnego rozpuszczania gipsu (0,23).

MODELOWA OCENA MIESZANIA SIĘ PŁYNÓW TECHNOLOGICZNYCH Z WODAMI PODZIEMNYMI GŁÓWNEGO POZIOMU UŻYTKOWEGO W REJONIE LUBOCINA

Symulacja mieszania się płynu szczelinującego oraz zwrotnego z naturalnymi wodami podziemnymi posłużyła do wstępnej oceny stopnia potencjalnego zanieczyszczenia głównego źródła zaopatrzenia w wodę do picia w rejonie otworu Lubocino-1. Zaznaczyć należy, że są to rozważania czysto teoretyczne, nie stwierdzono bowiem zanieczyszczenia wód. Przy prawidłowo wykonanym i zabezpieczonym odwiercie z bardzo dużym prawdopodobieństwem można uznać, że swobodny przepływ i mieszanie się płynów technologicznych z wodami użytkowymi są niemożliwe.

W obliczeniach modelowych z wykorzystaniem programu PHREEQC (Parkhurst, Appelo, 1999) symulowano mieszanie się płynu szczelinującego i zwrotnego z wodami podziemnymi w różnych proporcjach i obliczono stężenia wszystkich składników nieorganicznych otrzymywanych w wypadkowych mieszaninach. W niniejszej pracy przytoczono jedynie wybrane wyniki modelowania, ograniczono się do prezentacji spodziewanych stężeń tych składników, które powszechnie są uważane za wskaźniki zanieczyszczeń, a przekroczenia ich dopuszczalnych zawartości w wodach podziemnych klasy-

Tabela 2

Zestawienie wybranych wyników modelowania mieszania płynu szczelinującego i zwrotnego z wodą podziemną rejonu Lubocina
Summary of selected modelling results of mixing the fracturing and flow back fluids with groundwater in the Lubocino region

Składnik	Jednostka	Procentowa zawartość płynu szczelinującego w mieszaninie z wodą podziemną [%]											Stężenia dopuszczalne	
		1	2	2,5	3	4	5	6	7	8	9	10	Rozp. Min. Zdr. 2010 r.*	Rozp. Min. Śr. 2008 r.**
PEW	μS/cm	1401	2437	2948	3454	4454	5442	6419	7387	8346	9298	10 244	2500	>3000
Na	mg/L	66,71	128,32	159,11	189,91	251,50	313,11	374,72	436,33	497,94	559,55	621,16	200	>300
K		282,7	563,8	704,5	845,3	1126,4	1407,9	1689,0	1970,1	2251,6	2532,8	2813,9	–	>20
Ca		54,43	54,51	54,59	54,63	54,71	54,83	54,95	55,03	55,15	55,23	55,35	–	>300
Fe		0,601	0,759	0,838	0,916	1,073	1,231	1,388	1,546	1,703	1,860	2,018	0,2	>10
Mn		0,092	0,104	0,109	0,115	0,127	0,139	0,151	0,163	0,174	0,186	0,198	0,05	>1
Al		0,149	0,268	0,328	0,388	0,507	0,626	0,745	0,864	0,984	1,103	1,222	0,2	>1
Ba		0,0002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	–	>3
Cl ⁻		241,7	472,6	588,1	703,4	934,2	1165,3	1396,1	1626,9	1857,7	2088,5	2319,3	250	>500
NO ₃ ⁻		2,28	2,61	2,77	2,93	3,25	3,57	3,89	4,22	4,54	4,86	5,18	50	>100
PO ₄ ³⁻		28,58	28,33	28,20	28,07	27,82	27,57	27,31	27,07	26,81	26,56	26,31	–	>5
Składnik		Jednostka	Procentowa zawartość płynu zwrotnego w mieszaninie z wodą podziemną [%]										Stężenia dopuszczalne	
	1		1,5	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Rozp. Min. Zdr. 2010 r.*	Rozp. Min. Śr. 2008 r.**
PEW	μS/cm	1847	2583	3307	10 214	8867	7507	8867	10 214	11 548	12 871	14 185	2500	>3000
Na	mg/L	132,5	196,2	259,8	896,8	769,4	641,8	769,4	896,8	1024,1	1151,5	1278,9	200	>300
K		209,8	314,0	418,3	1459,9	1251,5	1043,5	1251,5	1459,9	1668,3	1876,7	2085,1	–	>20
Ca		83,24	97,71	112,18	256,86	227,92	198,99	227,92	256,86	285,80	314,73	343,67	–	>300
Fe		1,511	2,044	2,578	7,913	6,847	5,780	6,847	7,913	8,980	10,047	11,113	0,2	>10
Mn		0,133	0,160	0,186	0,452	0,399	0,346	0,399	0,452	0,506	0,559	0,612	0,05	>1
Al		0,030	0,030	0,029	0,028	0,028	0,029	0,028	0,028	0,028	0,027	0,027	0,2	>1
Ba		1,081	1,622	2,162	7,567	6,485	5,404	6,485	7,567	8,647	9,728	10,809	–	>3
Cl ⁻		435,3	647,4	859,3	2980,8	2556,4	2132,4	2556,4	2980,8	3405,2	3828,9	4254,3	250	>500
NO ₃ ⁻		6,82	9,24	11,67	35,95	31,10	26,24	31,10	35,95	40,81	45,66	50,52	50	>100
PO ₄ ³⁻		28,60	28,50	28,39	27,28	27,50	27,73	27,50	27,28	27,07	26,85	26,63	–	>5

*według Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, **wartości graniczne dla wód złej jakości (kl. V) według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych

*according to Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, **maximum admissible concentration indicating the poor quality of groundwater (class V), according to Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych

fikują je jako wody o złym stanie chemicznym (Rozporządzenie Ministra Środowiska..., 2008) i/lub dyskwalifikują jako wody przeznaczone do spożycia przez ludzi (tab. 2).

Około 2,5-procentowy udział płynu szczelinującego w mieszaninie z wodą (a ok. 1,5-procentowy udział płynu zwrotnego) może doprowadzić do przekroczenia granicz-

nych wartości dla wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi pod względem przewodności właściwej. W mieszaninach tych obserwuje się jednocześnie przekroczenia stężeń dopuszczalnych K, Fe, Mn, Al, Cl i PO₄³⁻ dla mieszaniny z płynem szczelinującym i stężeń dopuszczalnych K, Fe, Mn, Cl i PO₄³⁻ dla mieszaniny z płynem zwrotnym. Przykładowo ok. 2,5%

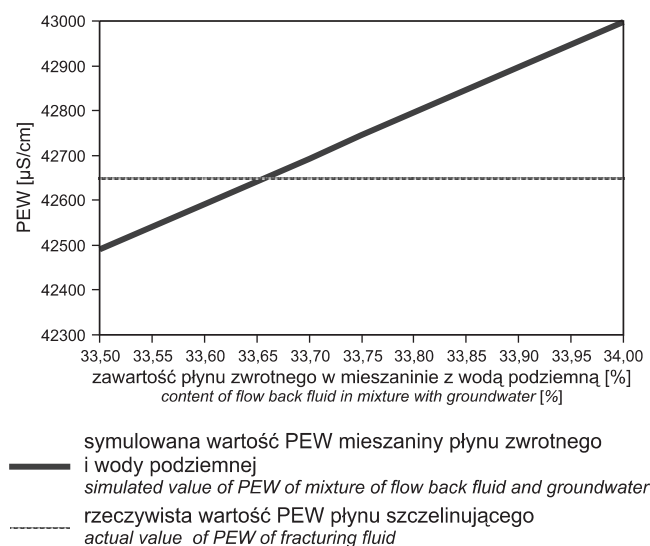


Fig. 2. Proporcje mieszania płynu zwrotnego z otworu Lubocino-1 i wody podziemnej na przykładzie wartości przewodności właściwej (PEW) jako wskaźnika dopasowania roztworu rzeczywistego i teoretycznego

The mixing ratio of flow back fluid in the Lubocino-1 well and the example of groundwater conductivity values (PEW) as an index matching the real and theoretical solutions

płynu szczelinującego z używanych 500 m³ objętości cieczy roboczej to 12,5 m³, co przy miąższości warstwy wodonośnej wynoszącej ok. 100 m i jej porowatości $n_0 = 0,2$ oznacza strefę teoretycznego zanieczyszczenia nieprzekraczającą 70 cm. Natomiast w przypadku kilku wskaźników zanieczyszczeń mieszanina składająca się już nawet z 1% płynów technologicznych i 99% wody podziemnej powoduje, że można

ją zaliczyć do wód o złej jakości, gdyż przekroczone są stężenia dopuszczalne dla V klasy jakości. Dotyczy to K i PO₄³⁻ dla 1% mieszaniny z płynem szczelinującym oraz K, Cl i PO₄³⁻ dla 1% mieszaniny z płynem zwrotnym (tab. 2). Warto zauważyć, że stężenia potasu w obu przypadkach przekroczone są ponad 10-krotnie.

Analizy modelowe symulujące reakcje mieszania przeprowadzono również dla scenariusza, który przewiduje ponowne, efektywne wykorzystanie odzyskanego płynu w kolejnym procesie szczelinowania. W rozważaniach teoretycznych pominięto możliwe do przeprowadzenia procedury technologiczne służące do poprawy niektórych parametrów płynu zwrotnego (wstępne podczyszczenie) i założono, że płyn zwrotny o znanym chemizmie stanowi podstawę (płyn bazowy) do sporządzenia płynu szczelinującego w „recyklingu”, zaś woda podziemna z pobliskiego ujęcia wód podziemnych – drugą składową mieszaniny. Badania modelowe polegały na ustaleniu optymalnych proporcji mieszania tych składowych, tak by w rezultacie otrzymać mieszaninę jak najbardziej zbliżoną składem do czystego płynu szczelinującego o znanym chemizmie.

Przedstawiono jedynie niewielką część uzyskanych wyników modelowania, wybierając wartość przewodności właściwej jako wskaźnik dopasowania składu chemicznego mieszaniny wynikowej (roztwór teoretyczny) do chemizmu płynu szczelinującego (roztwór rzeczywisty) (fig. 2). Symulowana wartość przewodności właściwej roztworu teoretycznego odpowiada rzeczywistej wartości przewodności zmierzonej dla płynu szczelinującego przy ponad 33,65-procentowym udziale płynu zwrotnego w mieszaninie. Mieszając 66,45% wody podziemnej i 33,65% płynu zwrotnego, otrzymamy roztwór, który nawet bez stosowania procedur wstępnego podczyszczenia będzie bardzo zbliżony do składu chemicznego podstawowego płynu szczelinującego.

PODSUMOWANIE

Obliczone modelowo wartości indeksów stabilności (korozyjności, jak również zdolności do wytrącania i osadzania kamienia) płynu zwrotnego wskazują, że płyn ten może mieć negatywny wpływ na stan techniczny otworu oraz strefy przyotworowej, głównie z uwagi na możliwość wytrącania się z roztworu różnych faz mineralnych (głównie węglanowych). Może to utrudnić eksploatację gazu, m.in. poprzez stopniowe zmniejszanie się szczelin i przestrzeni porowych w strefie przyotworowej oraz spadek drożności spękań w wyniku osadzania się w nich wytrąconych z roztworu osadów.

Analiza otrzymanych wyników jednoznacznie wskazuje, że zarówno w przypadku nowo zatłaczanego do otworu płynu szczelinującego, jak i odbieranego po wykonanym zabiegu płynu zwrotnego wystarczą bardzo nieduże ich ilości, żeby doszło do gwałtownej zmiany chemizmu wód podziemnych w poziomie użytkowym. Należy stanowczo podkreślić, że rozważane w niniejszym opracowaniu scenariusze, m.in. mieszania się płynów technologicznych z wodami podziem-

nymi, są wyłącznie teoretyczne z uwagi na obecność pakietu osadów słabo przepuszczalnych i nieprzepuszczalnych o miąższości ponad 2000 m, rozdzielających formację skalną, w której przeprowadzono zabieg szczelinowania, i użytkową warstwę wodonośną.

Kolejne realizowane etapy monitoringu środowiska (wód podziemnych, powierzchniowych i gleb) w rejonie odwiertu Lubocino-1 nie wskazują na jakiegokolwiek bezpośrednie oddziaływanie tego obiektu na środowisko (Krogulec i in., 2011).

Mieszając ok. 66% wody podziemnej i 34% płynu zwrotnego, otrzymamy roztwór, który nawet bez stosowania procedur wstępnego podczyszczenia będzie bardzo zbliżony do składu chemicznego podstawowego płynu szczelinującego. Wnioski oparte na uzyskanych wynikach (nawet przy znacznie uproszczonych założeniach wstępnych) wskazują jednoznacznie, że ponowne użycie płynu szczelinującego pozwoli na bardziej oszczędne gospodarowanie zasobami wodnymi.

Dziękujemy PGNiG SA za dostarczenie wyników badań.

LITERATURA

- BOŃDA R., SIEKIERA D., SZUFLICKI M., 2012 — Mapa koncepcji na poszukiwanie i rozpoznawanie gazu ziemnego „Shale gas” wg stanu na 31-08-2012 r., skala 1:1 000 000. Państw. Inst. Geol., Warszawa. http://www.mos.gov.pl/g2/big/2012_09/62dc32e3854ac7225637d999c0ea056f.jpg.
- CAVANO R.R., 2005 — Understanding scaling indices and calculating inhibitor dosages. Conference CORROSION 2005, Houston, April 3–7, 2005. <http://www.scrantonassociates.com/techarticles/ssi.pdf>.
- GEOPORTAL – <http://maps.geoportal.gov.pl>.
- KOWAL A.L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., 2000 — Korozyjność wody. *W*: Oczyszczanie wody. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa–Wrocław.
- KROGULEC E., SAWICKA K., JÓŹWIAK K., 2011 — Monitoring wybranych komponentów środowiska (gleby, wody powierzchniowe, wody podziemne) w rejonie otworu Lubocino-1. Badania monitoringowe po realizacji szczelinowania (etap 2). Arch. PGNiG, Warszawa.
- PARKHURST D.L., APPELO C.A.J., 1999 — User’s guide to PHREEQC (version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigation Report 99–4259. U.S. Department of the Interior & U.S. Geological Survey, Denver, Colorado.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych (DzU nr 143, poz. 896).
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (DzU nr 72, poz. 466).
- ALL Consulting & Ground Water Protection Council, 2010 — Water mixing and scale affinity model – quick use guide. Version 1.0.0. <http://www.all-llc.com/publicdownloads/WaterMixingandScaleAffinityModelQuickUseGuide.pdf>.
- WAXMAN H.A., MARKEY E.J., DEGETTE D., 2011 — Chemicals used in hydraulic fracturing. United States House of Representatives Committee of Energy and Commerce Minority Staff. <http://democrats.energycommerce.house.gov/sites/default/files/documents/Hydraulic%20Fracturing%20Report%204.18.11.pdf>.
- WOLICKA D., SAŁACIŃSKI R., POSZYTEK A., DOBRZYŃSKI D., GAŚIŃSKI A., KAPROŃ G., BORKOWSKI A., ROŻEK A., 2011 — Wpływ składu chemicznego wód używanych do szczelinowania hydraulicznego złóż gazu łupkowego na mineralogię i geochemię skał łupkowych. Arch. PGNiG, Warszawa.

SUMMARY

The results of modelling tests were used to assess changes in hydrogeochemical conditions occurring in the borehole after its hydraulic fracturing. Analysis of the results of model research allowed for a preliminary assessment of changes in hydrogeochemical conditions occurring in the borehole after execution of hydraulic fracturing for the exploration and exploitation of gas from shale (shale gas). Changes, simulated in the hydrogeochemical modelling, concerned mainly the composition of the fracturing fluid chemistry. The following simulation models were made: of the state after fracturing i.e. modelling of the possible changes of the fracturing fluid and potential technical problems resulting from the fracturing process, and of the prediction state, i.e. models that allow forecasting possible scenarios of events. In addition to the models of mixing the fracturing fluid with the formation solution, the models of mixing the potential

fracturing fluid with the useful groundwater were also developed. Model analyses of this type were carried out for different scenarios in order to obtain a mixture showing capabilities for its second, effective usage in the next process of fracturing.

Model-calculated values of the flow back fluid stability indices indicate that this fluid may have a negative impact on the technical condition of the well and well zone.

By mixing about 66% of groundwater and 34% of flow back fluid, we will obtain a solution, which will be very similar to the basic chemical composition of the fracturing fluid even without pre purification procedures. Conclusions that are based on these results, even with a highly simplified preliminary assumptions, indicate that the re-use of the fracturing fluid allows for more efficient management of water resources.