

## Badania złożowe w odwiertach Zuber w Krynicy oraz problem odsiarczania dwutlenku węgla z tych ujęć

Władysław Duliński\*, Stanisław Witczak\*\*, Czesława Ropa\*, Danuta Reško\*\*\*, Waclaw Szarek\*\*\*, Antoni Schmalz\*\*\*

*Ważnym problemem jest sposób zagospodarowania dwutlenku węgla wydobywanego z odwiertów Zuber w Krynicy. Propozycja modyfikacji instalacji w celu zagospodarowania CO<sub>2</sub> w Krynicy ma ulepszyć proces technologiczny. Wiele uwagi w pracy poświęcono zagadnieniu odsiarczania dwutlenku węgla. Na podstawie przeprowadzonych badań w skali półtechnicznej, przy użyciu sit molekularnych i węgla aktywnego jako adsorbentów, do praktycznego zastosowania wytypowano węgiel aktywny impregnowany jodkiem potasu. Badania hydrodynamiczne i bieżących pomiarów stacjonarnych, pozwoliły ustalić warunki próbnej eksploatacji dla odwiertów Zuber I i II.*

**Słowa kluczowe:** woda mineralna, dwutlenek węgla, odsiarczanie, sorbent

Władysław Duliński, Stanisław Witczak, Czesława Ropa, Danuta Reško, Waclaw Szarek & Antoni Schmalz — **Deposit research in the Krynica Zuber wells and the problem of the sulphur removal from carbon dioxide.** Prz. Geol., 47: 584–590.

*Summary. The problem of the management of carbon dioxide exploited from Zuber wells in Krynica Spa is presented together with modification of existing CO<sub>2</sub> installation. The experiments on sulphur removal from CO<sub>2</sub> using molecular sieves and charcoal are thoroughly described. Their results suggest that charcoal impregnated with potassium iodide meets the necessary requirements. The tentative exploitation conditions for Zuber I and II wells have been assigned basing on hydrodynamic and stationary measurements.*

**Key words:** mineral water, carbon dioxide, sulphur removal, sorbent

W celu poszukiwania wody mineralnej, na terenie Krynicy, w 1912 roku, wywiercono dwa głębokie otwory: Krynica 1 i Krynica 2. Na cześć dokumentatora odwiert Krynica 2 nazwano Jego imieniem — Zuber I.

Geneza wody i dwutlenku węgla nie została dostatecznie wyjaśniona. Dopiero wykonanie w 1951 r. otworu Zuber III pozwoliło na uzyskanie cennych informacji dotyczących geologii Krynicy. Dało to podstawę prof. H. Świdzińskiemu do sformułowania wniosków dotyczących pochodzenia wód i CO<sub>2</sub> w tym rejonie. Do najważniejszych z nich, mających istotne znaczenie dla eksploatacji, należą (Świdziński, 1972; Zuber, 1987):

— dwutlenek węgla i wody mineralne są pochodzenia odrębnego,

— dwutlenek węgla jest pochodzenia głębinowego.

Uzdrowisko Krynica ma obecnie 23 ujęcia wód mineralnych, z których 5 to ujęcia płytkie, 18 to zaś odwierty o różnych głębokościach od 57,13 m — Mieczysław do 935,7 m Zuber III. Zarówno z ujęć płytkich, jak i z odwiertów jest wydobywana woda i dwutlenek węgla w różnych ilościach. Stosunek ilości wydobywanego CO<sub>2</sub> do ilości wydobywanej wody waha się w bardzo szerokich granicach i dla odwiertów Zuber wynosi około 500 mn<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> wody. Ten duży wykładnik gazowy wynika ze specyfiki eksploatacji odwiertów Zuber odbiegającej w znacznej mierze od eksploatacji odwiertów ropno-gazowych.

W celu uzyskania wydobywania wody z odwiertów Zuber istnieje konieczność obniżenia ciśnienia głowicowego do pewnej wartości, przy której poziom wody podniesie się do wysokości leja produkcyjnego. Stąd w pierwszym okresie

eksploatacji po uruchomieniu odwiertu jest wydobywany tylko dwutlenek węgla. Również pod koniec eksploatacji z odwiertu są wydobywane niewielkie ilości wody przy znacznym wydobywaniu CO<sub>2</sub>.

Ustalenie optymalnych warunków eksploatacji pozwoli na równomierną pracę złoża i odwiertów oraz zachowanie proporcji między ilością wydobywanej wody i dwutlenku węgla.

Wydobywane z odwiertów Zuber silnie zmineralizowane szczawy są wykorzystywane do kuracji pitnej oraz butelkowane jako wody lecznicze. Towarzyszący im dwutlenek węgla jest zagospodarowany do saturacji wody "Kryniczanka", do suchych kąpielni oraz częściowo przeznaczony do sprzedaży w butlach stalowych.

### Pomiary w odwiertach Zuber

W celu uzyskania danych niezbędnych do kompleksowego zagospodarowania dwutlenku węgla wydobywanego wraz z wodą z odwiertów Zuber, przeprowadzono w roku 1997 badania hydrodynamiczne w tych odwiertach. Odwierty zostały wyposażone w urządzenia napowierzchniowe przedstawione schematycznie na ryc. 1. Odcinek pomiarowy dla gazu składa się z dwóch ciągów: pomiarowego, na którym jest zamontowana zwężka pomiarowa, manometr i termometr oraz ciągu obiegowego, którym jest prowadzona eksploatacja poza okresem pomiarowym.

Obliczenia wydajności gazu wydobywanego wraz z wodą z odwiertów Zuber przeprowadzono zgodnie z normą PN-93/M.-53950/01 (*Pomiar strumienia masy i strumienia objętości płynów za pomocą zwężek pomiarowych*):

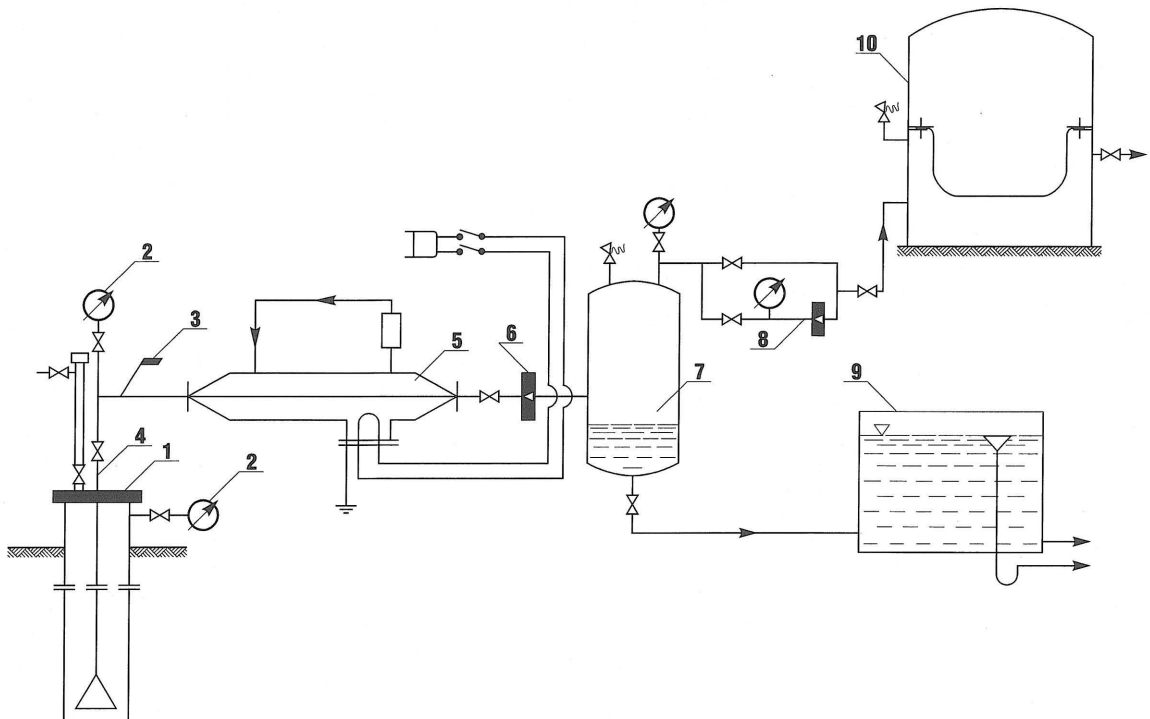
$$V_n = 0,0039986 \frac{C\varepsilon_1}{\sqrt{1-\beta^4}} d^2 \sqrt{\Delta p \frac{\rho_1}{\rho_n^2}} [m^3/h] \quad [1]$$

gdzie:  $V_n$  — objętościowe natężenie przepływu w warunkach normalnych, m<sup>3</sup>/h

\*Wydział Wiertnictwa Nafty i Gazu, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

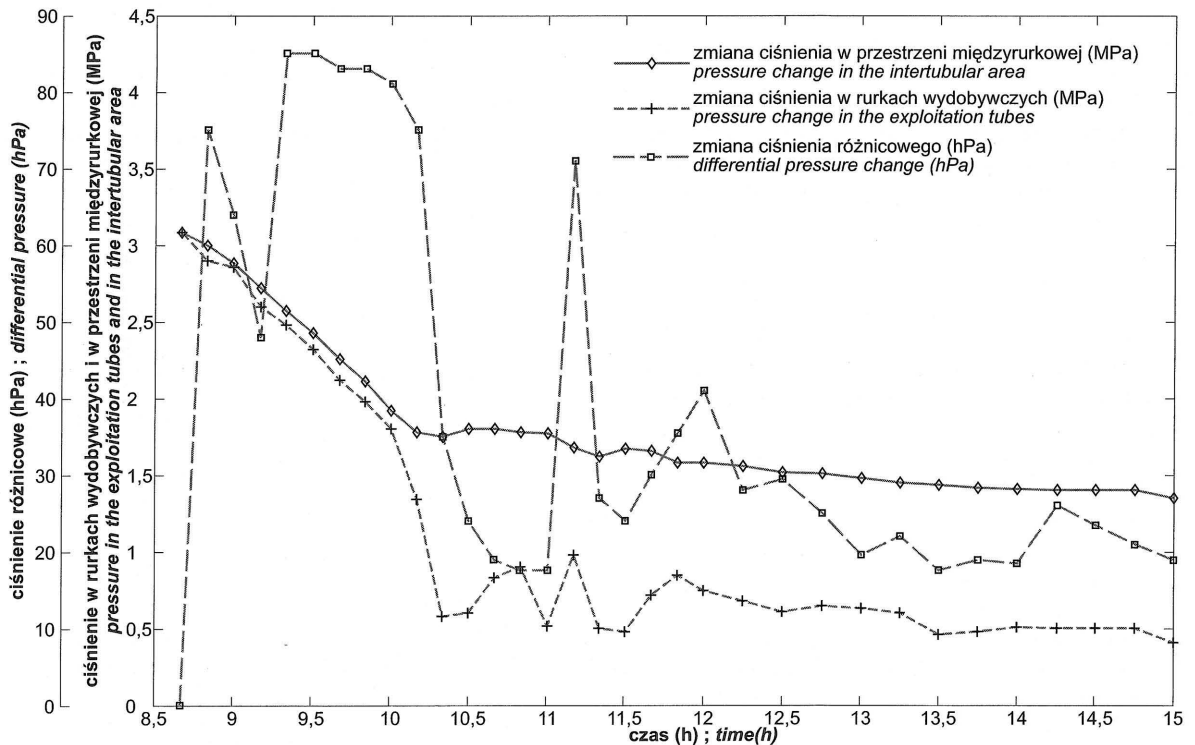
\*\*Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

\*\*\*P.P. Zespół Uzdrowisk Krynicko-Poprządkich, ul. Kraszewskiego 1, 33-380 Krynica



Ryc. 1. Schemat wglębnego i napowierzchniowego wyposażenia odwiertu Zuber; 1 — odwiert, 2 — manometr, 3 — termometr, 4 — przewód wydobywczy, 5 — podgrzewacz płaszczowy, 6 — zwężka dławiąca, 7 — separator, 8 — odcinek pomiarowy, 9 — zbiornik magazynowy wody, 10 — zbiornik magazynowy gazu

Fig. 1. Scheme of exploitation installations of Zuber wells: 1 — borehole, 2 — manometer, 3 — thermometer, 4 — exploitation tube, 5 — heating jacket, 6 — reducer, 7 — separator, 8 — measurement section, 9 — water tank, 10 — CO<sub>2</sub> tank

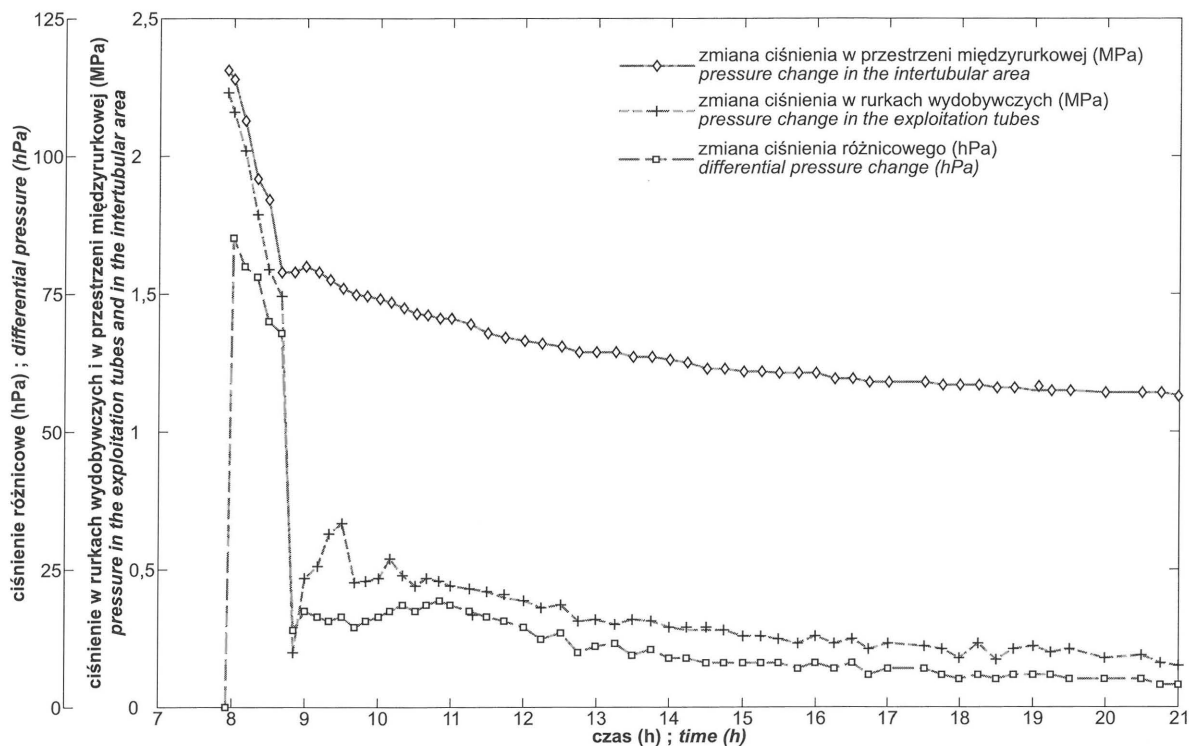


Ryc. 2. Wykres zmian ciśnienia w odwiertu Zuber I (27.07.1997)

Fig. 2. Changes of pressure at Zuber I well (27.07.1997)

$C$  — współczynnik przepływu,  
 $\varepsilon_1$  — współczynnik ekspansji dla warunków przed  
 zwężką,  
 $\beta$  — moduł zwężki,  
 $d$  — średnica zwężki pomiarowej, mm

$\Delta P$  — spiętrzenie na zwężce pomiarowej, Pa  
 $\rho_1$  — gęstość gazu przed zwężką pomiarową, kg/m<sup>3</sup>  
 $\rho_n$  — gęstość gazu w warunkach normalnych, kg/m<sup>3</sup>



Ryc. 3. Wykres zmian ciśnienia w odwiercie Zuber I (01.08.1997)

Fig. 3. Changes of pressure at Zuber I well (01.08.1997)

**Odwiert Zuber I.** Odwiert Zuber I, o głębokości 810 m wykonano w 1912 r. Nawiercona woda scharakteryzowana została jako 2,5% szczawa wodorowęglanowo-sodowo-jodkowo-żelazista. Wraz z wodą uzyskano wypływ znacznych ilości wolnego  $\text{CO}_2$ .

W latach 1958–1960 przeprowadzono rekonstrukcję otworu, po której wykonano badania złożowe. Badania te powtórzono i uzupełniono w latach 1967 i 1990. Cykl pomiarów wykonano przy zapuszczonych do głębokości 696,2 m rurkach wydobywczych o średnicy 50 mm, stosując zwężki ograniczające o średnicach 5, 6 i 7 mm (Duliński i in., 1992).

W 1997 r. pomiar ilości wydobywanego dwutlenku węgla i wody w odwiercie Zuber I przeprowadzono dwukrotnie, tj. 27 lipca i 1 sierpnia. Pierwszy cykl pomiarów wykonano po 90 godzinach przerwy w eksploatacji, przy założonej zwężce ograniczającej o średnicy 6 mm i zwężce pomiarowej o średnicy 26 mm. Ciśnienia głowicowe statyczne w przestrzeni międzyrurkowej i w rurkach wydobywczych przed uruchomieniem eksploatacji były wyrównane i wynosiły 3,08 MPa (Duliński i in., 1997).

Po 90 minutach eksploatacji samym gazem nastąpił wypływ wody. Odwiert eksploatował nierównomiernie. Stwierdzono jedynie w miarę równomierny spadek ciśnienia głowicowego dynamicznego w przestrzeni międzyrurkowej, natomiast zanotowano duże wahania ciśnienia w rurkach wydobywczych oraz ciśnienia różnicowego, będącego podstawą do obliczania ilości wydobywanego gazu (ryc. 2). Duże zmiany zanotowano także w zakresie temperatury wydobywanego gazu oraz zaobserwowano dłuższe przerwy w wypływie wody.

Z danych pomiarowych pierwszego cyklu wynika, że do czasu wypływu wody z odwiertu wydobyto  $V_{n1} = 630,6 \text{ m}^3$  gazu. W czasie równoczesnej eksploatacji wydobyto  $2,2 \text{ m}^3$  wody oraz  $V_{n2} = 862,5 \text{ m}^3$  gazu. Obliczony na podstawie tych danych wykładnik gazowy wynosi  $\text{WG}_1 =$

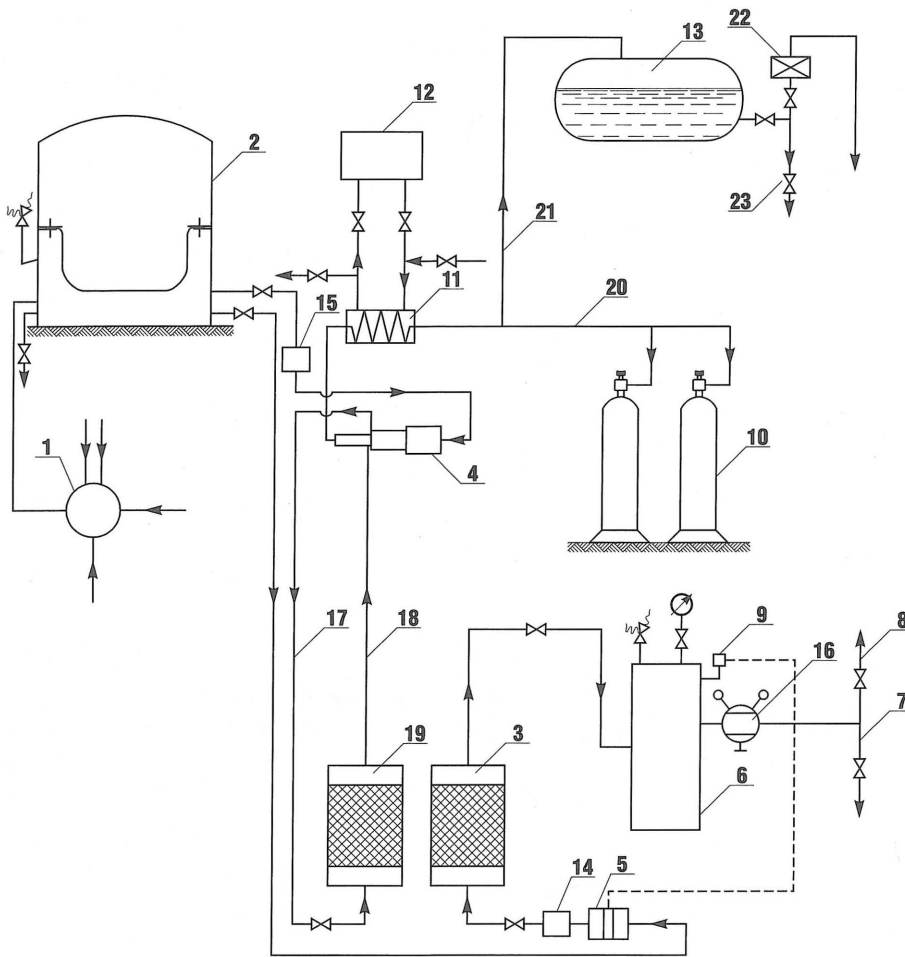
$392,0 \text{ m}_n^3/\text{m}^3$ , całkowita zaś ilość gazu przypadająca na jednostkę wydobywanej wody  $\text{WG}_2 = 678,7 \text{ m}_n^3/\text{m}^3$ .

Ponowny pomiar w odwiercie Zuber I wykonano po czterech dniach systematycznej eksploatacji (1.08.1997 r.). Przed rozpoczęciem pomiarów ciśnienia głowicowe w przestrzeni międzyrurkowej i w rurkach wydobywczych były wyrównane i wynosiły 2,31 MPa (ryc. 3), zatem były niższe od ciśnienia statycznego na początku pierwszego cyklu pomiarów (3,08 MPa).

Eksploatacja trwała 13 godzin 5 minut, z czego samym gazem tylko 45 minut dając w tym czasie  $V_{n1} = 235,7 \text{ m}^3$   $\text{CO}_2$ . Podczas równoczesnej eksploatacji wydobyto  $3,7 \text{ m}^3$  wody oraz  $V_{n2} = 489,3 \text{ m}_n^3$  gazu. Biorąc powyższe pod uwagę wykładnik gazowy z równoczesnego wypływu wody i gazu wynosi  $\text{WG}_1 = 132,2 \text{ m}_n^3/\text{m}^3$ , całkowita zaś ilość gazu przypadająca na jednostkę wydobytej wody  $\text{WG}_2 = 195,9 \text{ m}_n^3/\text{m}^3$ .

Wyniki uzyskane w poszczególnych cyklach pomiarowych różnią się w znacznym stopniu. Wynika to głównie ze wspomnianej wyżej dłuższej przerwy w eksploatacji odwiertu przed przystąpieniem do przeprowadzenia pomiarów. Uwagę zwraca także fakt znacznie dłuższego okresu do momentu uzyskania wypływu wody z odwiertu w pierwszym cyklu pomiarowym, tj. 90 minut (w drugim cyklu pomiarów wypływ wody uzyskano już po 45 minutach). Zarówno w pierwszym, jak i w drugim przypadku pomiary zakończono przy równoczesnym wypływie wody i gazu z odwiertu.

**Odwiert Zuber II.** Odwiert Zuber II wykonano w latach 1929–1933. Po osiągnięciu głębokości 948 m nastąpił bardzo silny wybuch gazu spowodowany nawierceniem horyzontu z dwutlenkiem węgla. Zmierzone wówczas ciśnienie statyczne wynosiło 4,3 MPa. Oprócz dużych ilości dwutlenku węgla odwiert dostarczał również około  $3,0 \text{ dm}^3/\text{min}$  wody mineralnej.



Ryc. 4. Propozycja zmodyfikowania instalacji w zagospodarowaniu CO<sub>2</sub> w Krynicy; 1 — węzeł zbiorczy CO<sub>2</sub>, 2 — niskociśnieniowy zbiornik magazynowy CO<sub>2</sub>, 3 — adsorber, 4 — sprężarka 3-stopniowa, 5 — sprężarka 1-stopniowa, 6 — zbiornik ciśnieniowy CO<sub>2</sub>, 7 — rurociąg dopływowy CO<sub>2</sub> do suchych kąpeli, 8 — rurociąg dopływowy CO<sub>2</sub> do saturacji wody, 9 — przekładnik ciśnieniowy, 10 — butla ciekłego CO<sub>2</sub>, 11 — skraplacz, 12 — agregat chłodniczy, 13 — zbiornik magazynowy ciekłego CO<sub>2</sub>, 14 — chłodnica, 15 — odwadniacz, 16 — reduktor, 17 — rurociąg dopływowy CO<sub>2</sub> do adsorbera, 18 — rurociąg dopływowy CO<sub>2</sub> na trzeci stopień sprężania, 19 — adsorber, 20, 21 — rurociąg ciekłego CO<sub>2</sub>, 22 — urządzenie do regazacji CO<sub>2</sub>, 23 — rurociąg odpływowy ciekłego CO<sub>2</sub>

Fig. 4. Proposed modification of CO<sub>2</sub> installation in Krynica Spa; 1 — manifold of CO<sub>2</sub>, 2 — low-pressure storage for CO<sub>2</sub>, 3 — adsorber, 4 — 3-stage compressor, 5 — one stage compressor, 6 — pressure vessel for CO<sub>2</sub>, 7 — "dry bath" CO<sub>2</sub> inlet pipeline, 8 — water saturation CO<sub>2</sub> inlet pipeline, 9 — pressure transducer, 10 — bottle with liquid CO<sub>2</sub>, 11 — condenser, 12 — cooling unit, 13 — liquid CO<sub>2</sub> storage vessel, 14 — cooler, 15 — water absorber, 16 — reducing valve, 17 — CO<sub>2</sub> inlet pipeline to the adsorber, 18 — CO<sub>2</sub> inlet pipeline to the third compression stage, 19 — adsorber, 20, 21 — liquid CO<sub>2</sub> pipeline, 22 — CO<sub>2</sub> evaporation unit, 23 — liquid CO<sub>2</sub> outlet pipeline

Od 1947 r. odwiert dostarczał tylko CO<sub>2</sub>, który wykorzystywano do produkcji suchego lodu. W latach 1955–1958 przeprowadzono rekonstrukcję odwiertu. Zamknięto wówczas część gazową na głębokości 870 m przez wykonanie korka cementowego od spodu do głębokości 670 m, otwierając wodę z horyzontu 657 m. Do otworu zapuszczono rury wydobywcze o średnicy 50 mm do głębokości 586,85 m od głowicy. Uzyskaną wodę scharakteryzowano jako 2% szczawę wodorowęglanowo-sodowo-magnezowo-żelazistą o ogólnej mineralizacji 19911 mg/dm<sup>3</sup>.

Pomiary parametrów eksploatacyjnych zostały przeprowadzone po rekonstrukcji otworu w 1958 r., a następnie w 1967 r. przy użyciu zwojek ograniczających o średnicach: 5,1; 6,05; 7,1 i 9,7 mm. Oprócz rutynowych pomiarów w latach 1988–1993 przeprowadzono w odwier-

cie badania w poszerzonym zakresie, obejmujące takie podstawowe parametry eksploatacyjne, jak: ciśnienie głowicowe statyczne, ciśnienie głowicowe dynamiczne w przestrzeni międzyrurowej i w rurkach wydobywczych oraz wydajność wody i gazu. Do pomiarów zastosowano zwojki ograniczające o średnicach 6; 6,6 i 7 mm (Duliński & Ropa, 1994b).

W 1997 r. wykonano pomiary przy założonej zwojce ograniczającej o średnicy 8 mm i zwojce pomiarowej o średnicy 20 mm. Ciśnienia głowicowe w przestrzeni międzyrurowej i w rurach wydobywczych były wyrównane przed uruchomieniem eksploatacji i wynosiły 2,4 MPa (Duliński i in., 1997).

Przez okres 30 minut od uruchomieniu odwiert eksploatawał samym gazem dając  $V_{n1} = 87,7$  m<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>. Równoczesny wypływ wody i gazu trwał 2 godzin 35 minut. W tym czasie wydobyto  $V_{n2} = 82,5$  m<sup>3</sup> gazu oraz wodę w ilości  $Q_w = 220$  dm<sup>3</sup>. Zatem wykładnik gazowy wynosi  $WG_1 = 375,0$  m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. Eksploatację zakończono po 4 godzinach przy wypływie niewielkiej ilości gazu uzyskując  $V_{n3} = 26,7$  m<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>. Uzyskano sumaryczne wydobicie gazu  $V_{nc} = 196,9$  m<sup>3</sup>, stąd całkowita ilość gazu przypadająca na jednostkę wydobytej wody wynosi  $WG_2 = 894,9$  m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

Porównując wyniki pomiarów z odwiertów Zuber I (z drugiego cyklu) i Zuber II widać, że wydajność wody w odwiercie Zuber II jest 3,5 krotnie mniejsza, zaś gazu dwukrotnie.

**Odwiert Zuber III.** Odwiert Zuber III wykonano w latach 1949–1951. Wiercenie zakończono na głębokości 935,7 m. Po wyciągnięciu rur o średnicy 7"

odwiert zasypano granulowanym żwirem do głębokości 919 m. W przedziale 758–935 m nawiercono silnie spękane piaskowce i uzyskano duży dopływ CO<sub>2</sub> oraz szczawę alkaliczną typu Zuber, która została scharakteryzowana jako 2,8% szczawa wodorowęglanowo-sodowo-jodkowo-żelazista o mineralizacji ogólnej 28340 mg/dm<sup>3</sup>.

W 1954 r. po wykonaniu pomiarów ciśnień oraz wydajności wody i gazu, oczyszczono spód odwiertu i perforowano rury o średnicy 9" w interwale 761–906 m. Do odwiertu zapuszczono rury wydobywcze o średnicy wewnętrznej 50 mm do głębokości 749 m. Pomiary hydrodynamiczne wykonano przy zastosowaniu zwojek ograniczających o średnicach: 5; 6 i 7 mm. Do stałej eksploatacji zastosowano zwojkę o średnicy 7 mm.

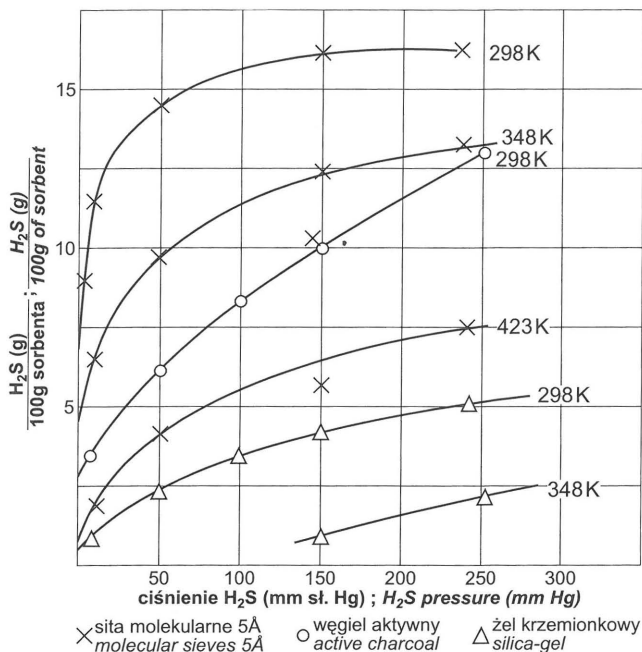
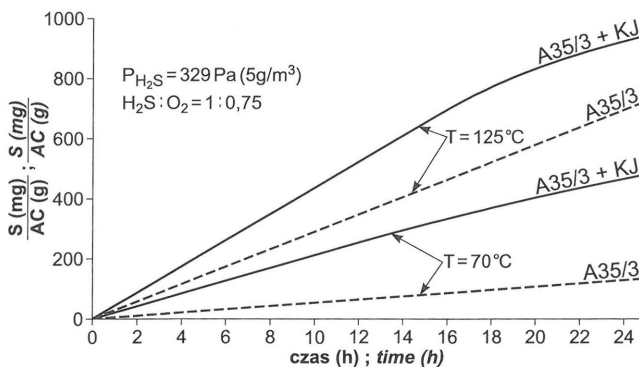


Fig. 5. Adsorption isotherms of H<sub>2</sub>S on different sorbents



Ryc. 6. The influence of charcoal impregnation on the process of H<sub>2</sub>S adsorption

W latach siedemdziesiątych wystąpiły zakłócenia w eksploatacji odwiertu wyrażające się początkowo zmniejszonym wydobywaniem wody i CO<sub>2</sub>, a następnie zanikiem wypływu wody. Po wyciągnięciu kolumny rur wydobywczych okazało się, że są one wewnątrz pokryte warstwą osadu o grubości 5 mm, zmniejszając znacznie ich przekrój. Zwiększone opory przepływu, spowodowane zmniejszeniem średnicy oraz dużą chropowatością wewnętrznej ścianki rur wydobywczych, nie pozwoliły na obniżenie ciśnienia dennego do wartości umożliwiającej dopływ wody do odwiertu. Rury wydobywcze o średnicy wewnętrznej 50 mm zapuszczono wówczas do odwiertu na głębokość 779 m. W 1990 r. zmieniono średnicę zewężki ograniczającej na 5,6 mm i ponownie wykonano pomiary hydrodynamiczne. Porównując wyniki tych pomiarów z danymi uzyskanymi w 1954 r. stwierdzono, że w warunkach złożowych odwiertu Zuber III nie zaszły znaczniejsze zmiany (Duliński & Ropa, 1991).

W 1997 r. przeprowadzono badania w odwiercie Zuber III rozpoczynając od pomiaru ciśnienia głowicowego statycznego. Ciśnienie to wynosiło 3,2 MPa i miało jednakowe wartości w przestrzeni międzyrurowej oraz w rurkach

wydobywczych. Pomiary wykonano przy zastosowaniu zewężki ograniczającej o średnicy 6,0 mm.

Analizując wyniki tych pomiarów stwierdzono, że spadek ciśnienia zarówno w przestrzeni międzyrurowej, jak i w rurach wydobywczych jest w miarę równomierny. Ilość wydobywanej wody w poszczególnych dniach eksploatacji utrzymuje się na stałym poziomie i wynosi średnio 0,26 m<sup>3</sup>/h. Obliczony wykładnik gazowy wynosi WG<sub>gr</sub> = 421 m<sub>n</sub><sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

**Odwiert Zuber IV.** Odwiert Zuber IV wykonany został w latach 1964–1966. Głębokość odwiertu wynosi 803,2 m. Rurki wydobywcze o średnicy 50 mm zapuszczono do głębokości 505 m. Podczas próbnej eksploatacji przeprowadzonej w 1966 r. uzyskano wydajność wody w ilości 1,0 dm<sup>3</sup>/min w przeliczeniu na eksploatację całodobową, tj. 3,0 dm<sup>3</sup>/min w czasie trwającej 8 godz. eksploatacji. Woda z odwiertu została scharakteryzowana jako 2,7% szcawa wodorowęglanowo-sodowo-jodkowo-żelazista. Zasoby wody z odwiertu Zuber IV zostały zatwierdzone w kat. B w ilości 0,18 m<sup>3</sup>/h.

W 1992 r. przeprowadzono w odwiercie cykl pomiarów przy zastosowaniu zewężek ograniczających o średnicach 4,5; 5,5 i 6,0 mm (Duliński & Ropa, 1994a). Nie wykonywano wówczas pomiaru ciśnień za pomocą ciśnionierza wgłębnego. Brak także informacji o wysokości statycznego zwierciadła wody w odwiercie, co nie pozwala na obliczenie ciśnienia dennego statycznego. Na podstawie wyrównania ciśnień głowicowych wnioskuje się, że zwierciadło hydrostatyczne wody w odwiercie spada poniżej leja produkcyjnego.

Następne pomiary hydrodynamiczne w odwiercie Zuber IV przeprowadzono w 1997 r. w ciągu trzech kolejnych dni. Zastosowano zewężki ograniczające o średnicach 6,5 i 5,5 mm. Ciśnienie głowicowe przed eksploatacją ustabilizowało się na poziomie 2,70 MPa.

Stwierdzono, że po dwóch dniach eksploatacji wypływ wody nastąpił ze znacznym opóźnieniem. Wydobywanie wody w kolejnych dniach wynosiło średnio; Q<sub>1</sub> = 155 dm<sup>3</sup>/h, Q<sub>2</sub> = 198,6 dm<sup>3</sup>/h, Q<sub>3</sub> = 214,7 dm<sup>3</sup>/h, a wykładniki gazowe osiągały wartości; WG<sub>1</sub> = 406 m<sub>n</sub><sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, WG<sub>2</sub> = 463 m<sub>n</sub><sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, WG<sub>3</sub> = 536 m<sub>n</sub><sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (Duliński i in., 1997).

### Modyfikacja instalacji w celu zagospodarowania CO<sub>2</sub> z odwiertów Zuber w Krynicy

Przez 26 lat skraplany dwutlenek węgla był dostarczany w butlach i dowożony około 200 m z Wytwórni Ciekłego CO<sub>2</sub> do rozlewni wód mineralnych w Krynicy. Zużycie energii, poza koniecznością skraplania całości CO<sub>2</sub>, było zwiększone dodatkowo przez potrzebę podgrzewania butli w czasie poboru z nich gazu. Ponadto koszty jednostkowe produkcji skroplonego CO<sub>2</sub> powiększone były znacznie o koszty związane z transportem butli. Warto podać, że stalowa butla, w której mieści się 20 lub 30 kg CO<sub>2</sub> waży ponad 55 kg. Ponieważ w okresie letnim, przy zwiększonym zapotrzebowaniu na wodę butelkowaną przewożono do 70 butli w ciągu doby, zatem dwukrotnie przeładowywano i transportowano ponad 3,5 tony balastu.

W 1996 roku, na wniosek autorów niniejszego artykułu, podjęto decyzję o częściowym usprawnieniu dostawy CO<sub>2</sub> do Rozlewni Wód Mineralnych i do suchych kąpieli. Usprawnienie zostało zrealizowane na skutek zainstalowania zbiornika magazynowego na ciekły CO<sub>2</sub>, urządzenia do regazacji i ułożenia rurociągu do rozlewni i suchych kąpieli. Od tej pory wymagana ilość CO<sub>2</sub> do satu-

racji wody i suchych kąpieli jest dostarczana rurociągiem w postaci gazowej. Wyeliminowany został zatem kosztowny transport dwutlenku węgla, pozostała natomiast konieczność skraplania całości ujmowanego gazu.

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń stwierdzono, że sprężając wymaganą ilość gazu do ciśnienia absolutnego 0,8098 MPa, z przeznaczeniem do saturacji wody „Krynica” i suchych kąpieli, jednostkowe zużycie energii jest ponad trzykrotnie mniejsze niż w przypadku sprężania CO<sub>2</sub> do ciśnienia 8,098 MPa, niezbędnego do skraplania tego gazu (Duliński & Ropa, 1989).

W celu zmniejszenia kosztów jednostkowych przy zagospodarowaniu dwutlenku węgla z odwiertów Zuber oraz ze względu na potrzebę jego dokładnego odsiarczenia, zaproponowano zmodyfikowaną instalację, której schemat przedstawiono na ryc. 4. Gaz z węzła zbiorczego (1) jest dostarczany do niskociśnieniowego zbiornika przeponowego (2), skąd jest zasysany pod ciśnieniem 0,03 MPa i sprężany bezsmarową sprężarką (5) do ciśnienia absolutnego 0,8098 MPa. Po ochłodzeniu w chłodnicy (14) dwutlenek węgla jest kierowany do adsorbera (3) wypełnionego węglem aktywnym impregnowanym lub alternatywnie sitami molekularnymi. Gaz po odsiarczeniu dopływa do zbiornika ciśnieniowego (6) wyposażonego w manometr i zawór bezpieczeństwa, skąd poprzez reduktor (16) pod ciśnieniem 0,45 MPa dopływa rurociągiem (8) do saturatora oraz rurociągiem (7) do suchych kąpieli. Praca sprężarki jest sterowana przełącznikiem ciśnieniowym (9).

Pozostała ilość dwutlenku węgla przeznaczona do skraplania jest zasysana ze zbiornika (2) przez istniejącą sprężarkę trzystopniową (4). Na rurociągu ssącym zainstalowano odwadniacz (15). Gaz po drugim stopniu sprężania jest skierowany rurociągiem (17) do adsorbera (19), skąd po odsiarczeniu dopływa rurociągiem (18) na trzeci stopień sprężania. Sprężony gaz do ciśnienia 8,098 MPa jest kierowany do skraplacza (11) i jako ciekły dopływa rurociągiem (21) do zbiornika magazynowego (13) lub rurociągiem (20) do stanowiska napełniania butli (10).

### Odsiarczanie dwutlenku węgla

Podobnie jak gaz ziemny, również i CO<sub>2</sub> wydobywany odwiertami może być zanieczyszczony takimi gazami, jak: azot, metan, siarkowodor oraz argon i hel w niewielkich ilościach. Szczególne jest niekorzystne zanieczyszczenie dwutlenku węgla siarkowodorem. Nawet bardzo mała zawartość tego składnika w CO<sub>2</sub> stosowanym do saturacji wód w rozlewniach obniża ich wartości smakowe (Duliński & Ropa, 1994b).

Z uwagi na zastrzeżenia odbiorców, co do jakości niektórych partii produkowanej wody „Krynica”, przystąpiono do wyjaśnienia przyczyny zaistniałego problemu. Porównanie z kilku lat analiz fizyczno-chemicznych wody z ujęcia Zdrój Główny, z którego produkowana jest „Krynica”, dało podstawę do wykluczenia okresowo pogorszonych właściwości smakowych wody, wynikających ze zmiany samej wody. Należało zatem szukać przyczyny w dwutlenku węgla stosowanym do saturacji wody, który jest wydobywany z odwiertów Zuber.

Wykonane analizy jakościowe CO<sub>2</sub> wykazały obecność w nim siarkowodoru. Charakterystyczny zapach wody jest spowodowany zatem obecnością tego gazu.

Konieczność głębokiego odsiarczenia CO<sub>2</sub> wymaga wyjaśnienia pochodzenia siarkowodoru w krynickim dwutlenku węgla. Analizując proces eksploatacji odwiertów Zuber można wykluczyć tworzenie się H<sub>2</sub>S z substancji organicznych. Odwierty te posiadają szczelne zagłowiczenie, więc dostęp substancji organicznych jest niemożliwy.

Budowa geologiczna obszaru Krynicy nie wskazuje na obecność skał osadowych zawierających białka. Należy również wyeliminować możliwość tworzenia się H<sub>2</sub>S w odwiertach, w reakcjach zachodzących na powierzchni rur wydobywczych, w wyniku oddziaływania przepływającego płynu na siarkę zawartą w stali. Wysoka mineralizacja wód z odwiertów Zuber powoduje osadzanie się na powierzchni tych rur węglanów wapnia i magnezu, izolując je od przepływającego płynu.

Należało zatem przyjąć tezę o geogenicznym pochodzeniu H<sub>2</sub>S występującym w wodach i gazie wydobywanym z odwiertów Zuber w Krynicy. W celu potwierdzenia tej tezy wykonano oznaczenia siarkowodoru w gazach wydobywanych wraz z wodą z ujęć płytkich i odwiertów wód kąpielowych. Stwierdzona obecność siarkowodoru w gazie z większości ujęć świadczy o jego złożowym pochodzeniu.

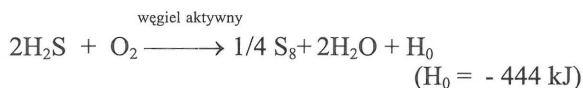
Celem uzyskania danych do opracowania wytycznych do założeń projektowych instalacji odsiarczenia CO<sub>2</sub> wykonano ilościowe oznaczenia koncentracji H<sub>2</sub>S w gazie ze wszystkich odwiertów Zuber. Oznaczenia wykonano metodą miareczkową, jodometryczną, przy użyciu do absorpcji H<sub>2</sub>S kwaśnego roztworu octanu kadmu (Ropa, 1990).

Pomiary prowadzono w czasie całonocnej eksploatacji oraz w cyklu tygodniowym. Największą zawartość H<sub>2</sub>S stwierdzono w gazie z odwiertów Zuber I i Zuber III. W cyklu jednodniowym zanotowano zwiększoną zawartość siarkowodoru w gazie na początku eksploatacji odwiertu. Koncentracja siarkowodoru w wydobywanym gazie maleje w czasie eksploatacji, w szczególności równoczesnej eksploatacji wody i gazu. W końcowej fazie pracy odwiertu, przy wypływie samego dwutlenku węgla, koncentracja H<sub>2</sub>S znowu wzrasta. Wynika to prawdopodobnie stąd, że część siarkowodoru rozpuszcza się w wodzie dopływającej ze złoża do odwiertu.

Wybór metody odsiarczenia dla określonego przypadku jest zależny od rodzaju gazu, jego ilości i ciśnienia, zawartości H<sub>2</sub>S w gazie i wymaganego stopnia oczyszczenia. Rosnące wymagania odnośnie czystości dwutlenku węgla przeznaczonego do celów spożywczych wykazały, że dotychczasowe oczyszczanie tego gazu w Krynicy za pomocą KMnO<sub>4</sub> jest niewystarczające i należy zastosować metodę zapewniającą wyższy stopień odsiarczenia. W wyniku przeprowadzonej analizy metod usuwania H<sub>2</sub>S z gazu wyeliminowano procesy absorpcyjne i absorpcyjno-utleniające. Wytypowano metodę adsorpcyjną z zastosowaniem sit molekularnych lub węgla aktywnego (Kronke, 1981 & Sokołowski, 1964).

Na ryc. 5 przedstawiono izotermy adsorpcji H<sub>2</sub>S dla różnych sorbentów. Do badań nad odsiarczaniem dwutlenku węgla na instalacji pilotażowej w Krynicy wytypowano sita molekularne typu 5 odmiany wapniowo-sodowej. Jakkolwiek uzyskano pozytywne wyniki, to ze względu na wysoki koszt tego sorbentu podjęto decyzję o przeprowadzeniu prób usuwania H<sub>2</sub>S z gazu na węglu aktywnym.

Węgiel aktywny charakteryzuje się rozgałęzioną strukturą porowatą i dużą powierzchnią właściwą (500–1500 m<sup>2</sup>/g). Stosowany jest jako adsorbent lub katalizator. W procesie usuwania H<sub>2</sub>S z gazu wykorzystuje się obie własności, zgodnie z reakcją (Henning i in., 1983):



W celu podniesienia aktywności katalitycznej węgla aktywnego stosuje się różne aktywatory. Do odsiarczania gazów praktyczne znaczenie znalazła impregnacja węgla jodkiem potasu. Przedstawione izotermi adsorpcji H<sub>2</sub>S (ryc. 6) pokazują znaczący wpływ temperatury i aktywatora na wielkość tego procesu (Henning & Schäfer, 1984).

W oparciu o powyższe do oczyszczania dwutlenku węgla wydobywanego z odwiertów Zuber, wytypowano impregnowany jodkiem potasu węgiel aktywny typu NS, produkowany przez Zakłady "GRYF-SKAND" w Hajnówce.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów ilościowych dwutlenku węgla wydobywanego ze wszystkich czterech odwiertów Zuber przyjęto, że maksymalnie odsiarczać się będzie 6000 kg CO<sub>2</sub> w ciągu doby. Zapotrzebowanie na dwutlenek węgla, przy dwuzmianowej pracy rozlewni, wynosi 1500 kg oraz około 300 kg do suchych kąpieli. Zakładając maksymalne ciśnienie przewidywane w adsorberze P<sub>x</sub> = 0,8098 MPa, temperaturę gazu po sprężeniu i ochłodzeniu T<sub>x</sub> = 298 K oraz współczynnik ściśliwości Z = 0,9, objętość gazu oczyszczonego wyniesie V<sub>x</sub> = 97,44 m<sub>n</sub><sup>3</sup>

Z uwagi na okresową pracę sprężarki w celu obliczenia średnicy adsorbera należy przyjąć maksymalną jej wydajność. W omawianym przypadku przewidziano dwustopniową sprężarkę produkcji niemieckiej o wydajności 285 kg/h, tj. 144,23 m<sub>n</sub><sup>3</sup>/h. Dla założonych warunków pracy wydajność ta wynosi V<sub>x</sub> = 17,07 m<sup>3</sup>/h. Uwzględniając powyższą wartość oraz przyjmując prędkość przepływu gazu W = 0,2 m/s, średnica adsorbera wyniesie 0,174 m. Do przeprowadzenia pomiarów przyjęto średnicę D<sub>w</sub> = 0,25 m i taką samą do drugiego ciągu odsiarczania CO<sub>2</sub>.

#### Ustalenie warunków eksploatacji odwiertów Zuber I i Zuber II

Pomiary stacjonarne, badania hydrodynamiczne w odwiertach wykonanych w latach 1960, 1967, 1993 i 1997, a także prace pomiarowe wykonane w 1997 r. przez Sanocki Zakład Górnictwa Nafty i Gazu dały podstawę do oceny parametrów dotychczasowej eksploatacji odwiertów Zuber I i Zuber II oraz pozwoliły na ustalenie wytycznych dla eksploatacji próbnej.

Na podstawie pomiarów ciśnień oraz wydajności wody i gazu należy stwierdzić, że w złożach omawianych odwiertów nie zaszły zmiany, które wymagałyby ingerencji wiertniczej.

Pomiar temperatury na dnie odwiertu w warunkach stacjonarnych wykazał nieco niższe temperatury niż wynika to z obliczeń. Dla odwiertu Zuber I różnica ta wynosi 3,21°C, dla odwiertu zaś Zuber II 2,61°C.

Istotną informacją dla ustalenia parametrów eksploatacji jest pomiar temperatury na dnie odwiertu w warunkach dynamicznych przy wydobywaniu zwięzkami ograniczającymi o różnych średnicach. Informacja ta pozwala na wyklucze-

nie możliwości tworzenia się hydratów w odwiercie. Bardzo małe obniżenie temperatury wynika z różnic masy wody dopływającej ze złoża do odwiertu i masy gazu dopływającego z horyzontu gazowego. Nie wyklucza to jednak możliwości tworzenia się hydratów w strefie przyodwiertowej w horyzoncie gazowym.

Efekt Joule'a-Thomsona dla CO<sub>2</sub> jest bardzo duży i w zależności od zakresu ciśnień wynosi 9–10°C/MPa. Przy zwięzkach ograniczających o większych średnicach spadek ciśnienia jest znaczny, szczególnie w początkowej fazie eksploatacji i wówczas mogą zaistnieć warunki do tworzenia się hydratów. Dlatego też dobór odpowiedniej średnicy zwięzki ograniczającej, poza ustaleniem wydobywania wody i gazu, ma także znaczenie zabezpieczające przed okresowym dużym spadkiem ciśnienia, a zatem i temperatury w strefie przyodwiertowej horyzontu gazowego.

Na podstawie danych pomiarowych ustalono przeprowadzenie eksploatacji próbnej przy różnych średnicach zwięzek ograniczających. W odwiercie Zuber I eksploatację należy rozpocząć przy zwięzce o średnicy 4 mm i zapuszczeniu rur wydobywczych do głębokości 699,75 m zaś w odwiercie Zuber II przy zwięzce o średnicy 6 mm, zapuszczając rury wydobywcze do głębokości 600 m (Bąk, 1997; Duliński i in., 1997).

W czasie próbnej eksploatacji należy wykonywać pomiary ilości wydobywania wody i gazu, pomiary ciśnień dynamicznych w przestrzeni międzyrurowej i rurkach wydobywczych oraz pomiary temperatury na głowicy odwiertu.

#### Literatura

- BĄK W. (red.) 1997 — Dokumentacja powykonawcza pomiarów złożowych w odwiertach Zuber I i Zuber II. SITP NiG, Krosno.
- DULIŃSKI W. & ROPA Cz. E. 1989 — Problemy otworowej eksploatacji dwutlenku węgla. Zesz. Nauk. AGH, Wiertnictwo-Nafta-Gaz, 6: 41–54.
- DULIŃSKI W. & ROPA Cz. E. 1991 — Analiza warunków eksploatacji odwiertu Zuber III. Zesz. Nauk. AGH, Wiertnictwo-Nafta-Gaz, 28: 69–82.
- DULIŃSKI W. & ROPA Cz. E. 1994a — Badania hydrodynamiczne w odwiertach Zuber II i Zuber IV. Zesz. Nauk. AGH, Górnictwo, 4: 281–289.
- DULIŃSKI W. & ROPA Cz. E. 1994b — Eksploatacja własności i zagospodarowanie naturalnego dwutlenku węgla. Zesz. Nauk. AGH, Górnictwo, 3: 195–210.
- DULIŃSKI W., ROPA CZ. E., REŠKO D. & SZAREK W. 1992 — Hydro- i termodynamiczne problemy otworowej eksploatacji wody i CO<sub>2</sub> na przykładzie odwiertu Zuber I w Krynicy. Zesz. Nauk. AGH, Sozologia i Sozotechnika, 35: 61–74.
- DULIŃSKI W., WITCZAK S., ROPA Cz. E., REŠKO D., SZAREK W. & SCHMALZ A. 1997 — Analiza danych pomiarowych i opracowanie wyników (dane archiwalne i badania uzupełniające w odwiertach Zuber I i Zuber II). Opracowanie w ramach Grantu Celowego nr 9T12B00896c/2971, AGH. Kraków.
- HENNING K. D., KLEIN J. & IUNGTEN H. 1983 — Aktivkohlen-Verfahren zur Schwefelwasserstoff-Entfernung. VDI-Verlag, Dsseldorf.
- HENNING K.D & SCHÄFER S. 1984 — Impregnierte Aktivkohlen im Umweltschutz. CarboTechn-Aktivkohlen GmbH. Essen.
- KRONKE I. 1981 — Usuwanie H<sub>2</sub>S na sitach molekularnych. Gaz-Woda i Technika Sanitarna, 4: 12–15.
- Pomiar strumienia masy i strumienia objętości za pomocą zwięzek pomiarowych 1993 — Polska Norma PN-93/M-53950/01. Polski Komitet Normalizacji Miar i Jakości. Wyd. Normalizacyjne Alfa-Wero Sp. z o.o.
- ROPA Cz. E. 1990 — Oczyszczanie dwutlenku węgla z siarkowodoru. Zesz. Nauk. AGH, Górnictwo, 1: 5–13.
- SOKOŁOW B. 1964 — Molekularne sita i ich primienienie. Moskwa.
- ŠWIDZIŃSKI H. 1972 — Geologia i wody mineralne Krynicy. Wyd. Geol.
- ZUBER A. 1987 — O pochodzeniu wód typu Zuber. Konferencja Nauk. pt. 25 lat Górnictwa Uzdrowskiego, 09–10.12.199, Krynica: 37–51.