



INSTYTUT NAFTY I GAZU

PL 31- 503 Kraków, ul. Lubicz 25A

Telefon: (012) 421 00 33 Fax: (012) 421 00 50

DOK

ODDZIAŁ WARSZAWA
PL 01-224 Warszawa
ul. Kasprzaka 25
Telefon: (022) 6321799
Fax: (022) 6326313

ODDZIAŁ KROSNO
PL 38-400 Krosno
ul. Armii Krajowej 3
Telefon: (013) 4368941
Fax: (013) 4367971

Nr arch.: DK-4100-263/08
Zlec. wew. INiG: 414/DOK

**Rozpoznanie formacji i struktur do bezpiecznego
geologicznego składowania CO₂ wraz z programem
ich monitorowania.**

**1.1.17. Zarządzanie ryzykiem geologicznego składowania CO₂
Struktura złoża gazu ziemnego Łąka podścielona poziomem
solankowym**



Narodowy Fundusz
Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej

**WYKONANO NA ZAMÓWIENIE MINISTRA
ŚRODOWISKA ZA ŚRODKI FINANSOWE WYPŁACONE
PRZEZ NARODOWY FUNDUSZ OCHRONY ŚRODOWISKA
I GOSPODARKI WODNEJ**

DYREKTOR INSTYTUTU

Kraków, wrzesień 2012

ZLECENIODAWCA:

Państwowy Instytut Geologiczny- Państwowy Instytut Badawczy
ul. Rakowiecka 4
00-975 Warszawa

NR UMOWY: 1/2008/SEK**NR ZLEC. WEW.: 414/DOK****OKRES REALIZACJI: 02.01.2012– 14.09.2012 r.****Koordynator Projektu**

dr hab. inż. Jan Lubaś prof. INiG

Zespół autorski:

dr hab. inż. Jan Lubaś prof. INiG
dr Wiesław Szott
dr Piotr Łętkowski
dr inż. Marcin Rzepka
mgr inż. Andrzej Gołębek
mgr inż. Sławomir Szuflita
mgr inż. Marcin Kremieniewski
mgr Edyta Dębińska
mgr inż. Łukasz Kut
tech. Szczepan Filip

OPRACOWANIE ZAWIERA:

Stron	Rysunków	Fotografii	Wykresów	Tablic	Pozycji bibliograf.	Załączników
84	45	15	-	11	26	-

WPROWADZENIE	2
1. ANALIZA DOSTĘPNYCH DANYCH GEOLOGICZNYCH I WIERTNICZYCH	3
1.1. LOKALIZACJA	3
1.2. BUDOWA GEOLOGICZNA ZŁOŻA ŁAKTA.....	3
1.3. PODSTAWOWE DANE GEOLOGICZNO-ZŁOŻOWE CZĘŚCI MEZOZOICZNEJ [2].....	4
1.4. WODY WGLĘBNE	5
2. ANALIZA OBSZARU ZATŁACZANIA CO₂ POD KĄTEM OKREŚLENIA RYZyka NIESZCZELNOŚCI PUŁAPKI ZŁOŻOWEJ	6
2.1. STRATYGRAFIA NADKŁADU ZŁOŻA ŁAKTA.....	6
2.2. OCENA SZCZELNOŚCI POD WZGLĘDEM STRUKTURALNYM.....	8
2.3. OCENA SZCZELNOŚCI STRUKTURY POD KĄTEM TEKTONIKI USKOKOWEJ	8
LITERATURA , ROZDZ. 1 I 2.	9
3. MODELOWANIE MIGRACJI CO₂ DO SKAŁ NADKŁADU	15
3.1. OPIS MODELU SYMULACYJNEGO.....	17
3.2. WYNIKI SYMULACJI PROCESU MIGRACJI CO ₂ DO SKAŁ NADKŁADU ZŁOŻA ŁAKTA	19
3.4. PODSUMOWANIE.....	21
LITERATURA ROZDZIAŁU 3	29
4. ANALIZA STANU TECHNICZNEGO ISTNIEJĄCYCH ODWIERTÓW	30
4.1. OCENA WYPOSAŻENIA WGLĘBNEGO I NAPIOWIERZCHNIOWEGO	30
5. BADANIA LABORATORYJNE TRWAŁOŚCI KAMIENIA CEMENTOWEGO W ŚRODOWISKU KWAŚNYM W WARUNKACH OTWOROPODOBNYCH.....	40
5.1. RECEPTURY ZACZYNÓW CEMENTOWYCH STOSOWANE NA ZŁOŻU ŁAKTA.....	40
5.2. ODPORNOŚĆ ZACZYNÓW CEMENTOWYCH NA KORÓZJĘ WĘGLANOWĄ.	41
5.3. METODYKA BADAŃ LABORATORYJNYCH I STOSOWANA APARATURA.	43
5.4. BADANIA LABORATORYJNE	45
PODSUMOWANIE ROZDZIAŁU 5	68
LITERATURA ROZDZIAŁU 5	70
6. IDENTYFIKACJA CZYNNIKÓW RYZYKA SKŁADOWANIA CO₂ W REJONIE ZŁOŻA ŁAKTA.....	72
6.1. WPLYW EWENTUALNEJ UCIECZKI CO ₂ NA LUDZI	83
6.2. OKREŚLENIE WPLYWU EWENTUALNEJ UCIECZKI CO ₂ NA ZWIERZĘTA I ROŚLINY	84

Wprowadzenie

Prezentowana praca jest kolejną z cyklu przedsięwzięć dotyczących analizy ryzyka geologicznego składowania CO₂ w geologicznych strukturach wglębnych, realizowanych w ramach Narodowego Programu Sekwestracji.

Pierwsza z nich wykonana w INiG w 2009 r. dotyczyła zarządzania ryzykiem geologicznego składowania CO₂ w głębokich solankowych poziomach wodonośnych na przykładzie struktury Budziszewice.

Następna, wykonana w INiG w roku 2010 obejmowała wymienione zagadnienia w odniesieniu do częściowo szcerpanych złóż ropy naftowej na przykładzie złoża Nosówka.

Kolejna wykonana w INiG w roku 2011 dotyczyła magastruktury niecki poznańskiej, a właściwie jej znacznego fragmentu obejmującego rejon szcerpanych złóż gazu ziemnego Grodzisk - Ujazd – Bukowiec - Paproć.

Jako ostatnia przedstawiona jest struktura złoża gazu ziemnego Łąka podścielona akiferem wysokozmineralizowanych solanek ograniczających od spągu część złożową. Zarówno poziom solankowy jak również w wysokim stopniu szcerpane złożo gazu ziemnego szczególnie w utworach mezozoicznych może stanowić dobry obiekt sekwestracji CO₂. W pracy określone zostanie ryzyko nieszczelności zarówno struktury złożowej jak również odwiertów ją penetrujących.

1. Analiza dostępnych danych geologicznych i wiertniczych

1.1. Lokalizacja

Złoże gazu ziemnego Łąka uwidocznione na mapie sytuacyjnej rys. 1 położone jest na terenie województwa małopolskiego i obejmuje miejscowości: Królówka, Muchówka, Łąka i Leszczyna. Obszar złoża zawarty jest między współrzędnymi geograficznymi:

49° 50' 06" a 49° 51' 34" szer. geogr. N

20° 23' 56" a 20° 27' 10" dług. geogr. E.

Pod względem morfologicznym obszar złoża można określić jako pagórkowaty o łagodnych wyniesieniach. Rzędne północnej części obszaru mieszczą się w przedziale 307 -376 m. W kierunku południowym i zachodnim powierzchnia terenu obniża się do wartości 270-288 m. . Obszar w większości użytkowany jest rolniczo lub zajęty pod zabudowę wiejską, las stanowi ok. 5 % powierzchni nadkładu złoża. Sieć dróg lokalnych jest dobrze rozwinięta, szosa główna ma przebieg południkowy. Złoże jest połączone gazociągiem Łąka-Wojnicz do magistrali południowej (śląskiej).

1.2. Budowa geologiczna złoża Łąka

Złoże gazu ziemnego Łąka położone jest około 12 km na południe od północnego brzegu Karpat. Związane jest z utworami mezozoicznymi występującymi pod osadami ilasto-mułowcowymi miocenu i pokrywą fliszową. Utwory mezozoiczne stanowią pogrzebany fałd erozyjny Podłoże miocenu i fliszu karpackiego zapada stopniowo ku południowi. Jest to wynik nasuwającego się ku północy układu karpackiego. Podłoże mezozoiczno-paleozoiczne zostało zdyslokowane i rozbite na oddzielne bloki tektoniczne ustawione często w system schodkowy. Południowe pochylenie całości podłoża i rozbicie na bloki ma duże znaczenie dla problematyki naftowej. Główny element struktury złoża ograniczony jest od północy dyslokacją regionalną nazwaną dyslokacją Leszczyny-Łąka. Dyslokacja ta wynosi całą strukturę typu blokowego w jej północnej części w granicach 250-400 m w stosunku do zapadniętego obszaru po jej północnej stronie[1]. Akumulacja gazu ziemnego jest związana z piaskowcami cenomanu i kawernistymi dolomitami malmu występującymi bezpośrednio pod piaskowcami cenomanu, vide rys. 2 i 3. Między tymi skałami zbiornikowymi brak jest izolacji, co udokumentowane zostało materiałem rdzeniowym, przyjęto zatem, że występują

one we wzajemnym kontakcie. Piaskowce cenomanu zalegają niezgodnie na utworach malmu. Tworzą one regularną warstwę podnoszącą się zgodnie z powierzchnią jurajską ku północy. Utwory malmu nie są skałą jednorodną, wśród dolomitów kawernistych występują w dolnej części przewarstwienia wapieni drobnokrystalicznych typu skalistego. Generalnie całość węglanowej serii złożowej można rozpatrywać także jako jedną warstwę.

Piaskowce cenomanu i dolomity malmu podnoszą się ku północy zgodnie z kierunkiem wynurzenia się całości struktury. Przyjąć należy, że zamknięcie dla akumulacji gazu od strony wzniosu bloków jest tektoniczne i stworzyła go regionalna dyslokacja Leszczyny-Łątki wynosząca całą strukturę w części północnej o około 250-400 m w stosunku do zanurzonej strefy po jej północnej stronie. serie złożowe kontaktują się tektonicznie z utworami miocenu, które równocześnie stworzyły zamknięcie dla migrujących węglowodorów.

Uszczelnienie od góry stanowią nieprzepuszczalne utwory margliste kredy górnej i seria ilasta występująca w dolnej części profilu miocenu. Od strony zanurzenia granicę akumulacji tworzy aktywna woda okalająca, której pierwotny kontur określono na głębokości 2015 m.

Przemysłowy przepływ gazu ze złoża uzyskało 8 odwiertów, z których 6 po krótszym lub dłuższym okresie eksploatacji uległo zawodnieniu. Z przebiegu eksploatacji złoża wynika więc, że w miarę szczyptywania zasobów gazu następowało przemieszczanie się wód złożowych i ich sukcesywne wkraczanie w strefę gazową

Ponadto w obrębie struktury Łątki, w utworach miocenu autochtonicznego występują trzy horyzonty gazowe zalegające w profilu jeden nad drugim. Miąższość serii rozdzielających i izolujących te horyzonty wynosi od 180 do 240 m. Od stropu i spągu akumulacje gazu w miocenie występują pomiędzy seriami ilasto-lupkowymi, a dodatkowe uszczelnienie dla całości stwarza nasunięta od południa gruba pokrywa utworów fliszowych.

Od celów sekwestracyjnych wybrano część mezozoiczną złoża gazu wraz z wodami podścielającymi.

1.3. Podstawowe dane geologiczno-złożowe części mezozoicznej [2]

Odwierty w których wydobywano gaz ziemny: Łątki 1,3,7,8,27,28

Leszczyna 23, 24

Średnia głębokość zalegania /m/: 2290

Powierzchnia złoża /km²/ 2.163 w cenomanie i 2.191 w malmie

Mięszczość całkowita /m/	1-20; średnia 11.8 w cenomanie i 0-84.4 średnia 48.1 w malmie
Porowatość efektywna /%/	13.28 w cenomanie i 4.87 w malmie
Przepuszczalność /mD/	364.9 w cenomanie i 48.9 w malmie
Temperatura złoża /°C/	65
Ciśnienie początkowe /MPa/	23.58
Wydajność odwiertów: $V_{abs}/m^3/min/$	116-323

1.4. Wody wglębne

Wody złożowe towarzyszące złożu gazu ziemnego w utworach mezozoicznych podścielają je na całej powierzchni. Pierwotna granica ich występowania udokumentowana została wynikami opróbowania odwiertu Łąka 1 i Łąka 3 w głębokości 2015 m ppm. Wydajność wypływu wód złożowych oparciu o wyniki opróbowania odwiertów Łąka 3,5,6,12,26 i 27 wahała się w granicach 0.5-11 m³/h.

Ciśnienie złożowe było nieco wyższe od ciśnienia hydrostatycznego, średnia jego wartość w strefie gazowej wynosiła 23.58 MPa.

Wody złożowe są solankami typu chlorkowo-wapniowego o podwyższonej zawartości jodu i bromu. Wykazują one wysoką mineralizację dochodzącą do 118.2 g/l przy średniej ok. 105.4 g/l. Ich gęstość w $t=20^{\circ}C$ zmienia się w granicach 1.0659-1.0808 g/cm³.

W czasie eksploatacji złoża, już w jej pierwszej fazie nastąpiło zdecydowane uaktywnienie się wód złożowych, którego przejawem był systematyczny wzrost wykładników wodnych odwiertów eksploatacyjnych. Stosowane ograniczenia wydobywania gazu nie przynosiły w zasadzie spodziewanych efektów, chociaż w części przypadków znacznie wydłużyły okres eksploatacji odwiertów.

2. Analiza obszaru zatłaczania CO₂ pod kątem określenia ryzyka nieszczelności pułapki złożowej

Zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/31/We z dnia 23 kwietnia 2009 w sprawie geologicznego składowania dwutlenku węgla ocena ryzyka podziemnego składowania CO₂ powinna obejmować charakterystykę zagrożeń. Jest ona opracowywana przez określenie możliwości wycieku z kompleksu składowania, ustalonych w ramach modelowania dynamicznego i charakterystyki bezpieczeństwa. Uwzględnia ona, między innymi[3]:

- a) potencjalne drogi wycieku
- b) potencjalną wielkość wycieków dla ustalonych dróg wycieku
- c) parametry krytyczne wpływające na potencjalny wyciek (np. maksymalne ciśnienie w zbiorniku, maksymalna wydajność zatłaczania, temperatura, wrażliwość na różne założenia w statycznym geologicznym modelu górotworu
- d) wtórne skutki składowania CO₂, w tym przemieszczenie płynów w formacji i powstawanie nowych substancji w wyniku składowania CO₂
- e) wszelkie inne czynniki, które mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzkiego lub środowiska (np. struktury fizyczne związane z projektem)

Ponadto modelowanie dynamiczne powinno pozwolić na określenie:

- ryzyka powstania szczelin w formacji składowania i w nadkładzie
- ryzyka przedostania się CO₂ do skały stropowej
- ryzyka wycieku ze składowiska np. przez nieczynne lub nieodpowiednio uszczelnione odwierty.

2.1. Stratygrafia nadkładu złoża Łąka

Pod względem geologicznym w rejonie można wydzielić następujące jednostki stratygraficzne[2]:

Czwartorzęd – występuje do głębokości ok. 5-10 m w postaci piasków i żwirów.

Kreda i paleogen fliszowy – jego podział na poszczególne poziomy stratygraficzne dokonano w oparciu o badania mikrofaunistyczne i pomiary geofizyczne. Reprezentują one w całości jednostkę śląską. Składają się na nie w przewierconym profilu:

- Warstwy istebniańskie zalegające praktycznie od głębokości ok. 10 m do 1135 m. Wykształcone są do 720m jako seria piaskowcowa, piaskowce szare i jasnoszare drobno i średnio-ziarniste, mikowe, zlepieńce zbudowane z otoczków kwarcu o spoiwie ilasto-marglistym, łupki ciemnoszare z cienkimi wkładkami łupków czerwonych, a pod nimi do głębokości 1135 m seria piaskowców ciemnoszarych, drobnoziarnistych, zbitych i łupków ilastych pstrych, upad około 40°. Według badań mikrofaunistycznych utwory tu zaliczone rejestrują wiek w granicach górnej kredy, paleocenu.
- Warstwy godulskie. wydzielono je w głębokości 1135- 1360 m, w górnej części są to łupki czekoladowe, kruche, gruzłowate, ku dołowi wzrasta udział piaskowców.
- Warstwy lgockie, rozwinięte jako łupki ilaste ciemnoszare i czarne z zielonym odcieniem, niekiedy piaszczyste i wapniste z wkładkami piaskowców stalowo-szarych i szaro-niebieskawych drobnoziarnistych i glaukonitowych. Wydzielono je na głębokości 1360 – 1543 m.
- Warstwy wierzowskie, wykształcone są jako łupki ilaste ciemnoszare i czarne, słabo wapniste z wkładkami piaskowców drobnoziarnistych. W profilu odwiertu Łąka 1 wydzielono je w głębokości 1543 – 1665 m, upad ok. 40°.
- Warstwy grodziskie, znane jako łupki ciemne, podrzędnie występują wkładki zlepieńców. W profilu Łąka 1 wydzielono je w głębokości 1665 – 1796 m. Oznaczona flora wskazuje na wiek dolno kredowy. Upad ok. 30°.

Miocen, utwory miocenu uzyskane w profilu wiercenia Łąka 1 należą wg badań mikrofaunistycznych do tortonu dolnego. Wykształcone są jako łupki mułowcowe, ciemno szare z laminatami i warstewkami piaskowców jasnoszarych, mułowce ciemnoszare i piaskowce jasnoszare drobne i średnioziarniste. Dolna część profilu jest bardziej zapiaszczona, górna więcej ilasta. Miąższość utworów miocenu autochtonicznego (250 m) i sfałdowanego wynosi łącznie 531 m w interwale 1796-2327 m.

Kreda górna podłoża

W profilu wiercenia Łąka 1 nad stanowiącymi górną część złoża piaskowcami cenomanu stwierdzono 6.5m utworów węglanowych kredy górnej, które, reprezentować mogą turon i utwory młodsze.

2.2. Ocena szczelności pod względem strukturalnym

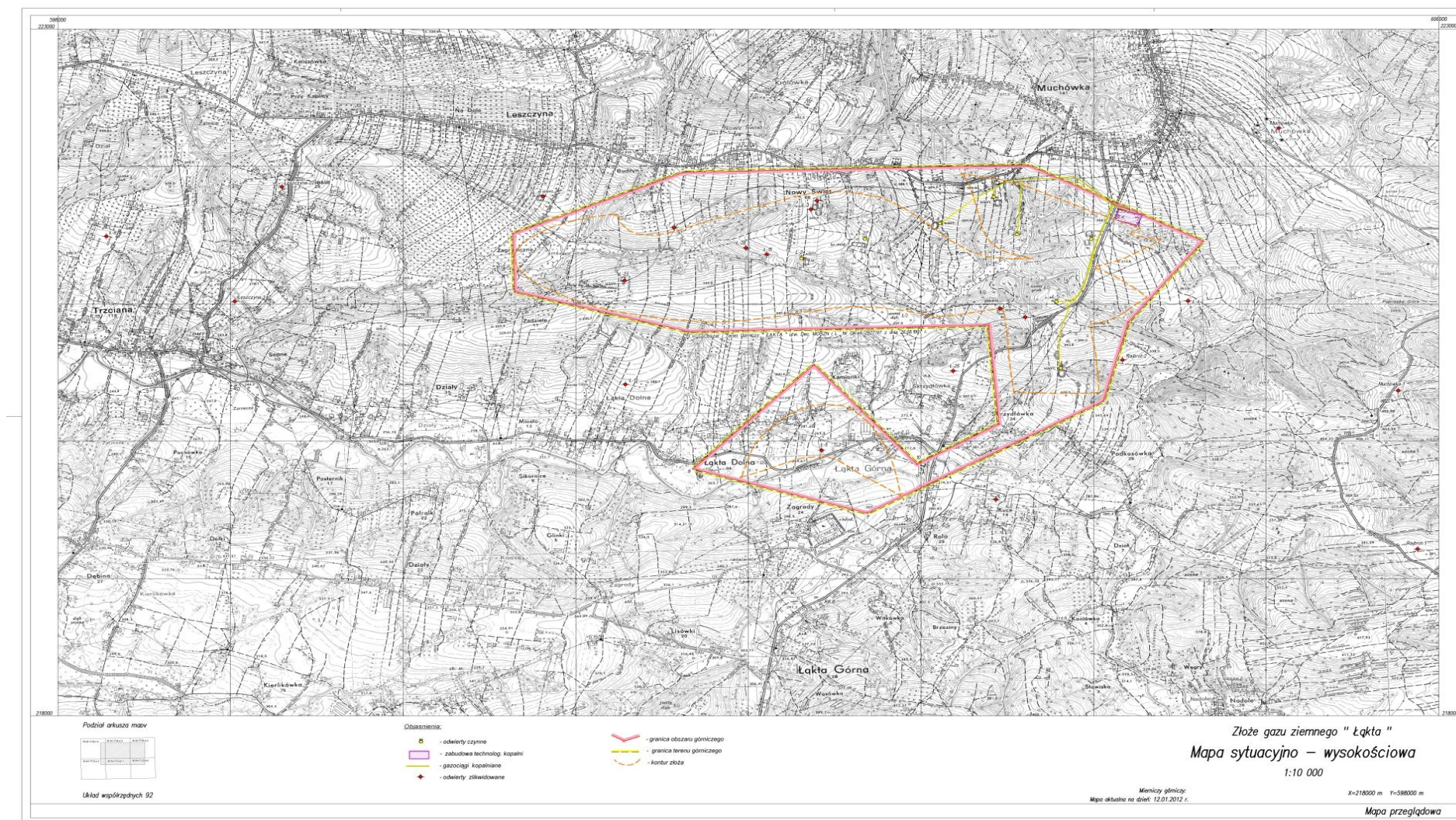
Uszczelnienie od góry stanowią nieprzepuszczalne utwory margliste kredy górnej i seria ilasta występująca w dolnej części profilu miocenu. Od strony zanurzenia granicę akumulacji tworzy aktywna woda okalająca, której pierwotny kontur określono na głębokości 2015m.

2.3. Ocena szczelności struktury pod kątem tektoniki uskokowej

Cała struktura Leszczyny- Łątki rozdzielona jest od północy dyslokacją regionalną nazwaną dyslokacją Leszczyny - Łątki. Dyslokacja ta wynosząca strukturę w jej północnej części o 250-400 m w stosunku do obszaru zapadniętego ma charakter nasuwczy, co sugerują materiały sejsmiczne. Przemieszcza ona również utwory miocenu, natomiast zasięg jej w obrębie utworów fliszowych dotychczas nie został udokumentowany. Główny element strukturalny Leszczyny – Łątki podzielony jest dyslokacjami lokalnymi na trzy mniejsze bloki przemieszczone względem siebie w granicach od kilkudziesięciu do ponad 100 m. Poszczególne bloki zapadają ku południowi. Główna dyslokacja północna (rys. 2) doprowadziła do tektonicznego kontaktu z utworami miocenu, co spowodowało naturalne zamknięcie i uszczelnienie uniemożliwiając dalszą migrację węglowodorów w kierunku wzniosu ku północy. Widać tu wyraźny związek powstałej akumulacji od dyslokacji. Dyslokacja przemieszczając również utwory miocenu określa czas powstania akumulacji i wskazuje, że jest ona bardzo młoda – trzeciorzędowa. Struktura przykryta jest szczelnie nieprzepuszczalnymi utworami marglistymi kredy górnej i serią ilasta występująca w dolnej części profilu miocenu

LITERATURA , Rozdz. 1 i 2.

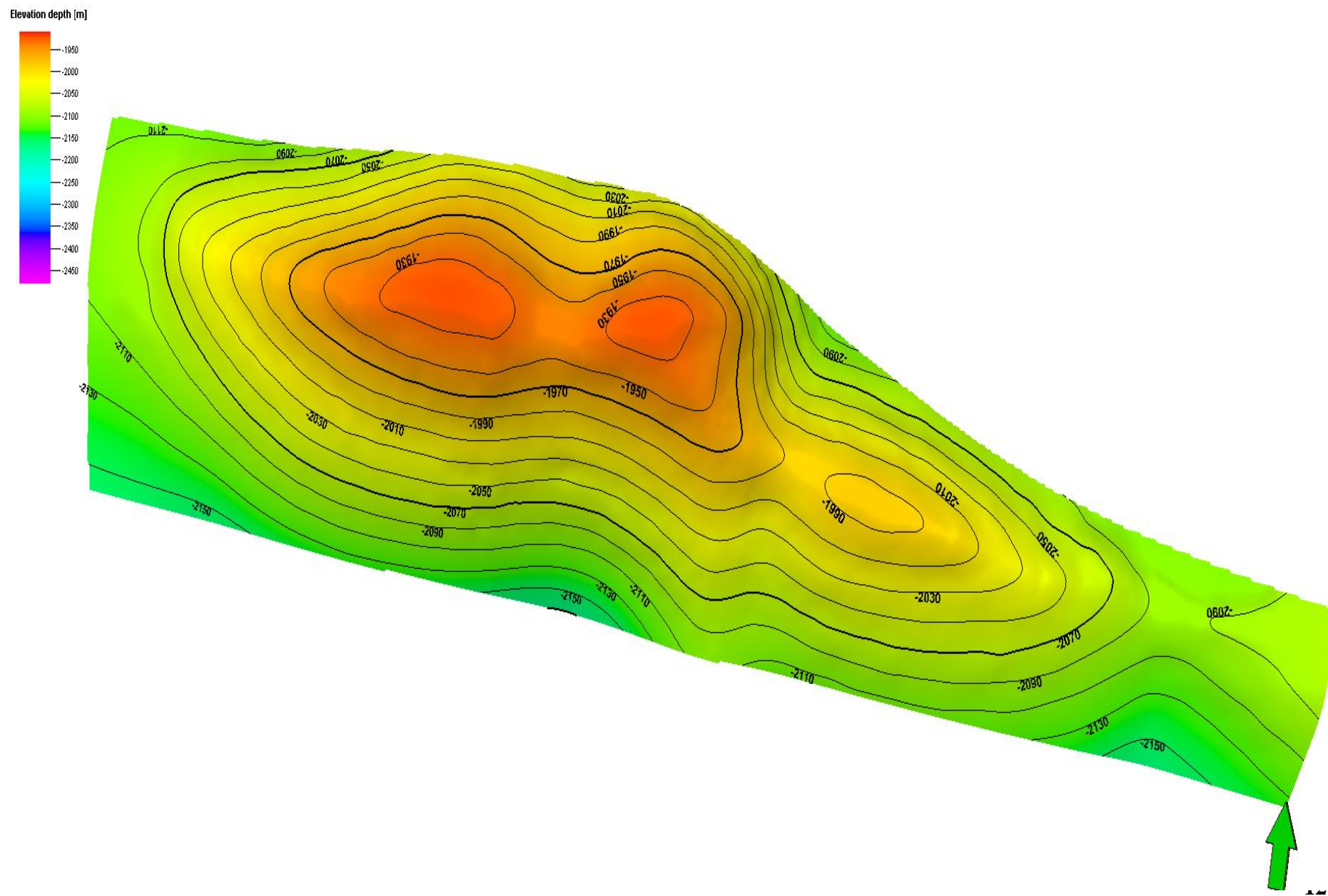
1. Dokumentacja geologiczna złoża gazu ziemnego Łąka. PPN. Kraków 1971.
2. Dokumentacja geologiczna złoża gazu Łąka. IGNiG Krosno. 1991
3. Dyrektyw Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/31/We z dnia 23 kwietnia 2009 w sprawie geologicznego składowania dwutlenku węgla.

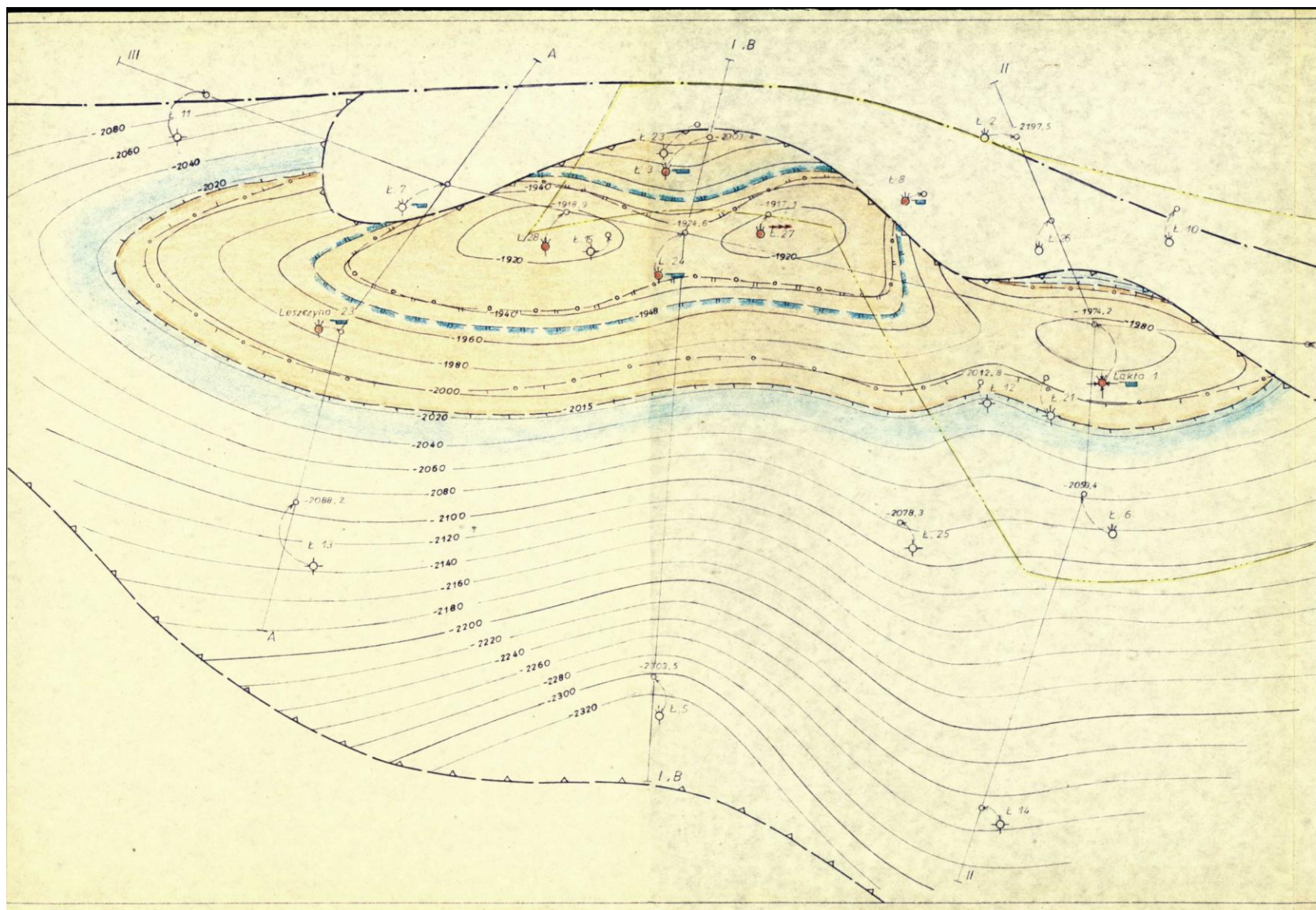


Rys. 1. Granice obszaru złoża gazu ziemnego Łąka.

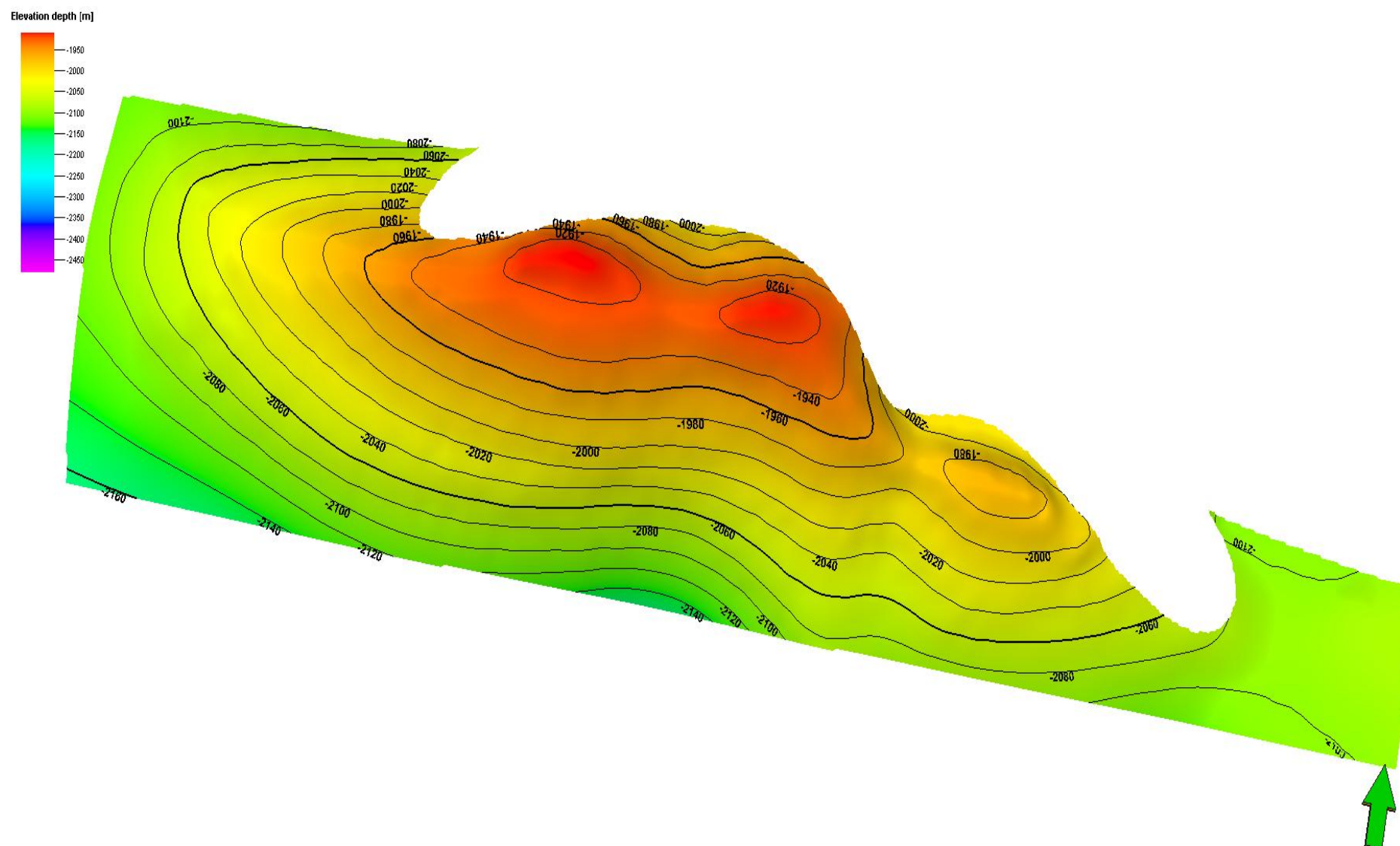


Rys. 2. Mapa powierzchni erozyjnej utworów malmu występujących bezpośrednio pod piaskowcami cenomanu w złożu Łąka [2], poniżej wersja cyfrowa –Rys. 3.



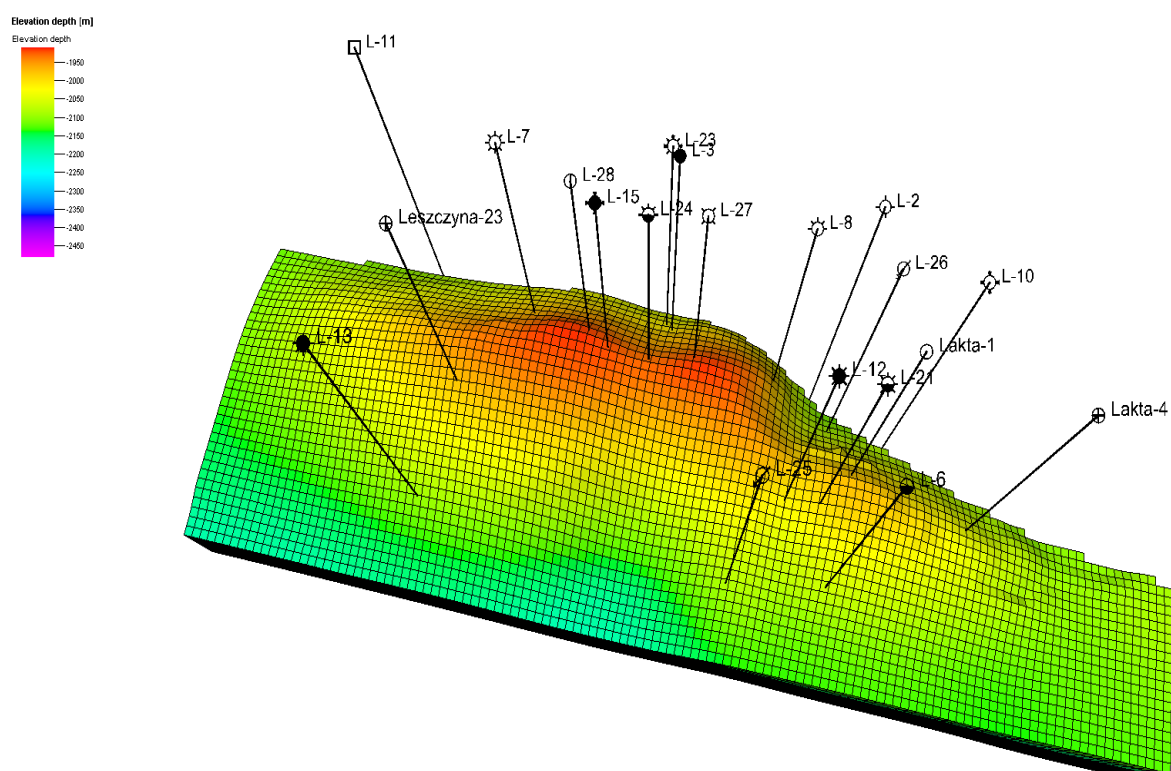


Rys. 4. Mapa strukturalna stropu piaskowców cenomanu złoża gazu ziemnego Łąka [2], poniżej wersja cyfrowa – Rys. 5.

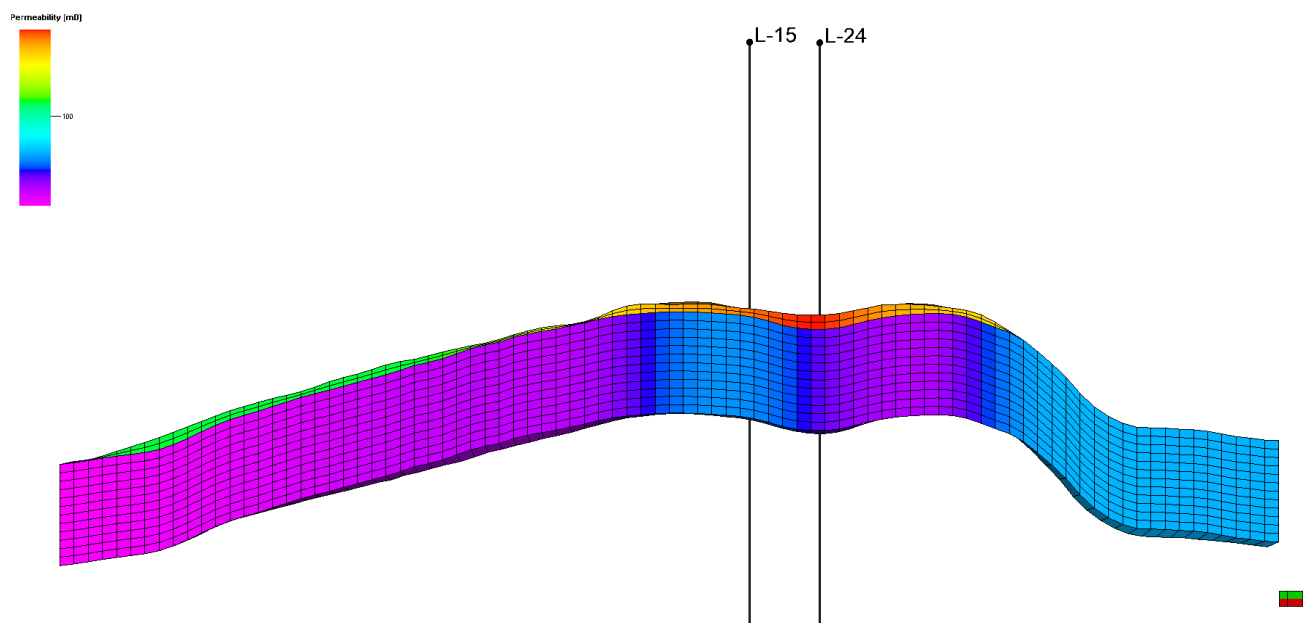


3. Modelowanie migracji CO₂ do skał nadkładu

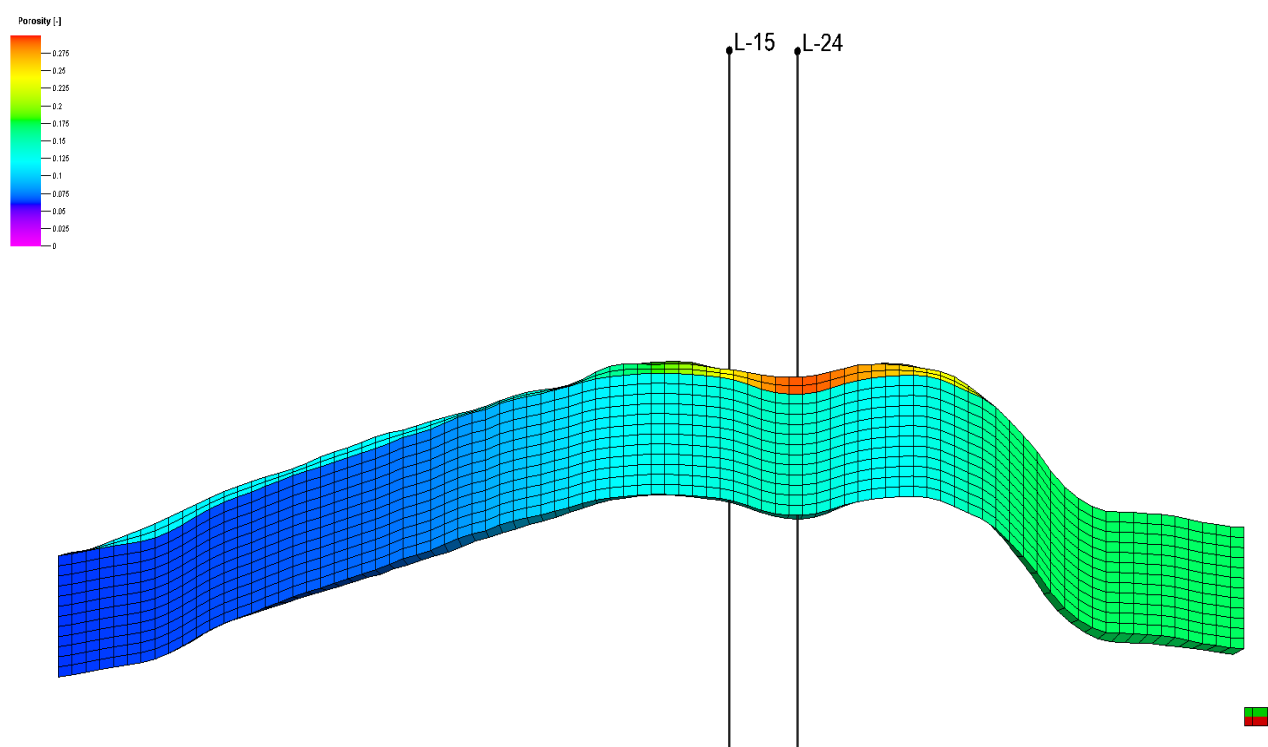
Dla potrzeb symulacji procesów zatłaczania CO₂ do struktury geologicznej Łąka wykonano jej model geologiczny przedstawiony na rys. 6. Ponadto na kolejnych rysunkach przedstawiono przekroje struktury z uwzględnieniem rozkładu przepuszczalności (rys. 7.) i porowatości (rys. 8.)



Rys. 6. Model geologiczny struktury złożowej Łąka.



Rys. 7. Przekrój struktury geologicznej Łąka z rozkładem przepuszczalności.



Rys. 8. Przekrój struktury geologicznej Łąka z rozkładem porowatości.

3.1. Opis modelu symulacyjnego

Dla uwzględnienia efektów w/w migracji CO₂ do skał nadkładu złoża Łąka skonstruowano model symulacyjny obejmujący część złożową struktury [2] oraz komplet warstw skał nadkładu sięgający od skały zbiornikowej do powierzchni terenu tj. w sumie 2365 m miąższości [3].

Model ma charakter 1-wymiarowy i składa się z 2365 bloków o miąższościach 1 m zarówno w strefie nadkładu jak i w strefie zbiornikowej. Wielkości te wybrano dla uzyskania wysokiej rozdzielczości modelowania procesu migracji. Właściwości skał nadkładu (w tym miąższości poszczególnych warstw geologicznych, porowatości i przepuszczalności bezwzględne) przyjęto wg uzyskanych danych geologicznych [3], które przedstawiono w postaci przekroju na Rys. 9.

Na podstawie ciśnień zmierzonych w złożu oraz wyznaczonego profilu ciśnień w skałach nadkładu określono minimalne ciśnienie progowe na stropie złoża spójne z faktem istnienia pułapki złożowej i wyznaczono jego wielkość jako $\square P = 9.47$ bara (Rys. 10.).

Dla pełnego opisu modelu, wobec braku danych pomiarowych, przyjęto zależność przepuszczalności względnej gazu (CO₂), k_{rg} , i wody k_{rw} , w postaci standardowych funkcji od nasycen zredukowanych odpowiednich płynów (Rys. 11 i 12) tj.

$$k_{rg} = (S_g^*)^\square$$

$$\text{gdzie: } S_g^* = \frac{S_g - S_{g, \min}}{(1 - S_{w, \min}) - S_{g, \min}}$$

$$k_{rw} = (S_w^*)^\square$$

$$\text{gdzie: } S_w^* = \frac{S_w - S_{w, \min}}{1 - S_{w, \min}}$$

dla $\square = 3$, $\square = 4$ oraz $S_{w, \min} = 0.1$

Ponieważ z przeprowadzonych testów wynika istotna zależność symulowanych zjawisk migracji CO₂ od $S_{g, \min}$ dlatego parametr ten przyjmowano dla 2 różnych wartości, tj. $S_{g, \min} = S_{gr} = 0.0$ i 0.1 .

Ponieważ jednym z kluczowych parametrów wpływających na intensywność i szybkość badanej migracji CO₂ do skał nadkładu jest wielkość rozpuszczalności CO₂ w wodzie nasycającej te skały, która nie jest precyzyjnie określona, dlatego przedstawione poniżej wyniki uzyskano dla 3 różnych krzywych rozpuszczalności pokazanych na Rys. 13; oznaczonych jako $R_s(1)$, $R_s(2)$, $R_s(3)$ i obejmujących bardzo szeroki zakres tego parametru.

Jako warunki początkowe i brzegowe symulowanego procesu przyjęto:

1. pełne nasycenie wodą, $S_w = 1.0$, skał nadkładu,
2. nasycenie skał zbiornikowych dwutlenkiem węgla powyżej kontaktu woda-gaz zgodnie z przyjętą krzywą ciśnień kapilarnych,
3. dotłaczanie gazu (CO₂) w celu osiągnięcia zadanego nadciśnienia powyżej ciśnienia progowego na stropie złoża. Pojawienie się nadciśnienia jest warunkiem koniecznym do zaistnienia procesu przenikania CO₂ przez strop złoża do nadkładu.

Jako własności wody złożowej (dla $T = 100^\circ\text{C}$, $s = 200 \text{ g/l}$) przyjęto zgodnie z otrzymanymi danymi:

gęstość w warunkach normalnych $\rho_w = 1022.56 \text{ kg/m}^3$,

współczynnik objętościowy: $B_w = 1.0019 \text{ m}^3/\text{m}^3$,

lepkość: $\mu_w = 0.59 \text{ cP}$,

ściśliwość: $c_w = 3.65 \times 10^{-5} \text{ 1/bar}$

przy ciśnieniu odniesienia $p = 235.8 \text{ barów}$.

Ponieważ ciśnienie progowe dla CO₂ jest niższe od ciśnienia dla węglowodorów przyjęto jego wartość na poziomie 50% tego drugiego, tj. $\square p = 4.74 \text{ bary}$.

3.2. Wyniki symulacji procesu migracji CO₂ do skał nadkładu złoża Łąka

Ze względu na istotną zależność otrzymanych wyników od omawianych powyżej parametrów, przy braku ich precyzyjnego określenia, poniżej przedstawiono wyniki dla wielokrotnych wariantów uwzględniających zależność:

1. rozpuszczalności CO₂ w wodzie,
2. wielkości wytworzonego nadciśnienia powyżej ciśnienia progowego na stropie złoża,
3. stopnia mobilności gazu wyrażonej parametrem $S_{g, \min}$ – minimalne nasycenie mobilnego gazu.

Zależność od rozpuszczalności CO₂ w wodzie

Wykonano symulacje dla 3 wariantów rozpuszczalności CO₂ w wodzie, odpowiadające podanym wcześniej rozpuszczalnościom: $R_s(1)$, $R_s(2)$, $R_s(3)$.

W trakcie symulacji przez 11 lat tłoczono do złoża gaz w celu uzyskania przewyższenia ciśnienia progowego o 5 barów. Okres ten pozwolił na stabilizację zadanego ciśnienia na stropie złoża. Po okresie tym przerwano tłoczenie co, na skutek ucieczki CO₂ przez strop, spowodowało spadek ciśnienia złożowego w przeciągu 40 lat do wartości pierwotnej.

W badanych warunkach założono mobilność gazu odpowiadającą nasyceniu minimalnemu $S_{g, \min} = 0.1$. Wyniki w postaci zasięgu migracji CO₂ w skałach nadkładu mierzonej jako wysokość powyżej stropu, H , w funkcji czasu składowania t , przedstawiono na Rys. 14. Wynika z niego, że po ok. 1600 latach zasięg migracji zależy od rozpuszczalności w sposób podany w Tabeli 1. Zasięg migracji zmienia się w zależności od wielkości rozpuszczalności CO₂ w wodzie w granicach od 14 m (przy bardzo wysokiej rozpuszczalności) do 22 m (przy rozpuszczalności bliskiej zera). W tym czasie sumaryczna ilość gazu, który przemigrował przez 1 m² stropu z części zbiornikowej do skał nadkładu zmienia się w sposób podany na Rys. 15 i wynosi od 5919 Nm³/m² dla przypadku przy niewielkiej rozpuszczalności do 6051 Nm³/m² dla przypadku maksymalnej rozpuszczalności.

Cechą charakterystyczną omawianego procesu migracji w zależności od rozpuszczalności CO_2 w wodzie jest redukcja zasięgu i prędkości migracji przy jednoczesnym wzroście sumarycznego wypływu wraz ze wzrostem rozpuszczalności. Przykładowe zmiany profilu nasycenia CO_2 w skałach nadkładu dla przypadku rozpuszczalności $R_s(2)$ przedstawiono na Rys. 16. Zmiana nasyceń pomiędzy 7 a 8 metrem powyżej stropu wynika ze zmian we własnościach hydrodynamicznych skał nadkładu.

Zależność od ciśnienia na stropie

Wraz ze wzrostem ciśnienia na stropie złoża powyżej ciśnienia progowego następuje intensyfikacja przepływu CO_2 do skał nadkładu. Sytuację tę symulowano dla przypadku gdy ciśnienie na stropie przewyższa ciśnienie progowe o 5, 10 oraz 15 barów przy założeniu średniej rozpuszczalności gazu w wodzie, $R_s(2)$ oraz minimalnego nasycenia gazem przy którym następuje przepływ, $S_{g,\min} = 0.1$.

Wyniki zasięgu migracji CO_2 w skałach nadkładu dla powyższych trzech wariantów przedstawiono na Rys. 17 i w Tabeli 2. Różnicując warianty o wielkość przewyższenia ciśnienia obserwuje się wyraźny wzrost zasięgu z 16 m do 26 m oraz 34 m dla kolejnych przewyższeń ciśnienia progowego wynoszących odpowiednio 5, 10, 15 barów.

Wielkość sumarycznego wypływu przez 1 m^2 powierzchni stropu do skał nadkładu przedstawiono na Rys. 18 i w Tabeli 2. Należy zaznaczyć bardzo wyraźny przyrost tej wielkości w porównaniu do wartości dla mniejszego przewyższeniu ciśnienia, wynoszący $5971 \text{ Nm}^3/\text{m}^2$ vs $10188 \text{ Nm}^3/\text{m}^2$ vs $14139 \text{ Nm}^3/\text{m}^2$.

Zależność od mobilności gazu

Zależność od mobilności gazu zbadano poprzez modyfikację $S_{g,\min}$ – minimalnego nasycenia, dla którego gaz staje się mobilny. Na wstępie założono $S_{g,\min} = 0.1$. Poniżej przedstawiono wyniki dla zwiększonej mobilności gazu poprzez zmniejszenie

$S_{g, \min}$ do wartości $S_{g, \min} = 0.0$. Pozostałe założenia to przewyższenie ciśnienia progowego o 5 barów oraz średnia rozpuszczalność gazu w wodzie, $R_s(2)$.

Wyniki w postaci zasięgu migracji CO_2 w skałach nadkładu przedstawiono na Rys. 19 i w Tabeli 3. W wyniku zmniejszenia progu nasycenia gazem przestrzeni porowej przy której gaz staje się mobilny zauważono znaczny wzrost jego zasięgu z 16 m do 28 m dla wariantu z $S_{g, \min} = 0.0$. Natomiast wielkość sumarycznego wypływu CO_2 do skał nadkładu (Tabela 3) jest niemalże identyczna dla obu wariantów i wynosi $5971 \text{ Nm}^3/\text{m}^2$ vs $5984 \text{ Nm}^3/\text{m}^2$.

3.4. Podsumowanie

Wykonane symulacje procesu migracji CO_2 do skał nadkładu w złożu Łąka wykazują ograniczony jej zasięg nawet przy rozpatrywaniu jednego z najbardziej pesymistycznych wariantów, dla którego wynosi on ok. 34 m powyżej stropu złoża na przestrzeni 1600 lat. Należy tu zauważyć, że przepływ przez strop złoża do nadkładu trwa w każdym z wariantów do momentu redukcji ciśnienia złożowego do ciśnienia granicznego. Kolejnym etapem jest powolna migracja CO_2 w górę nadkładu, która po 1600 latach prawie zanika, na co wpływ ma rozpuszczenie się całego mobilnego CO_2 w wodzie. Należy nadmienić, że nawet dobre własności transportowe warstw mioceńskich nie są w stanie wpłynąć w istotny sposób na zasięg migracji CO_2 w warstwach nadkładu z powodu wyżej opisanego.

Tabele i rysunki

Tabela. 1. Złoże Łąka. Zasięg migracji CO₂ w skałach nadkładu. Zależność od rozpuszczalności.

Ciśnienie na stropie: 5 barów powyżej ciśnienia progowego, $S_{g,min} = 0.1$.

Krzywa rozpuszczalności	Zasięg migracji CO ₂ , H, po 1600 latach sekwestracji [m]	Sumaryczny wypływ CO ₂ do skał nadkładu przez jednostkową powierzchnię stropu po 1600 latach sekwestracji [Nm ³ /m ²]
Rs(1)	22	5919
Rs(2)	16	5971
Rs(3)	14	6051

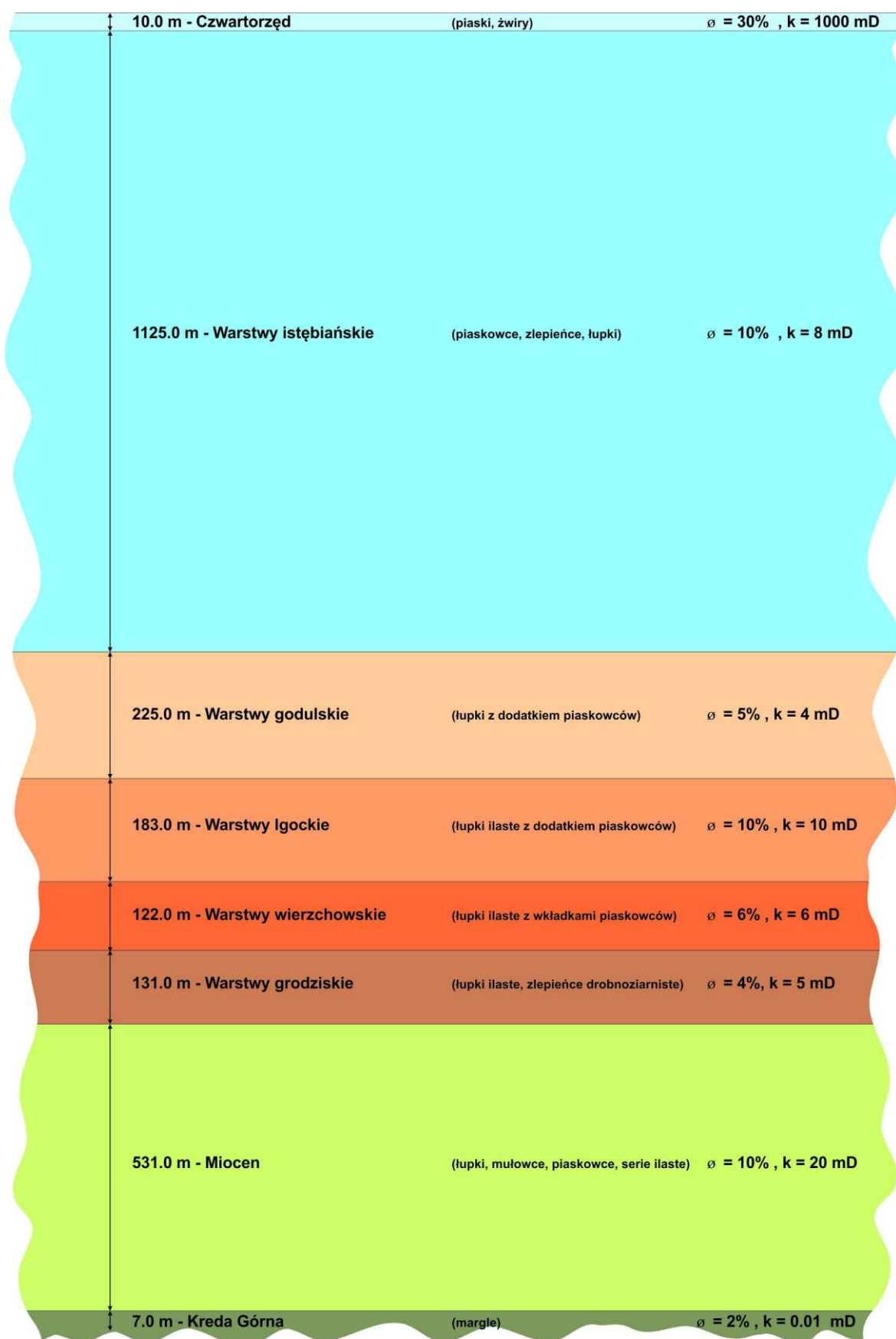
Tabela. 2. Złoże Łąka. Zasięg migracji CO₂ w skałach nadkładu. Zależność przewyższenia ciśnienia powyżej ciśnienia progowego. Rs(2), $S_{g,min} = 0.1$.

Przewyższenie ciśnienia powyżej ciśnienia progowego [bar]	Zasięg migracji CO ₂ , H, po 1600 latach sekwestracji [m]	Sumaryczny wypływ CO ₂ do skał nadkładu przez jednostkową powierzchnię stropu po 1600 latach sekwestracji [Nm ³ /m ²]
5	16	5971
10	26	10188
15	34	14139

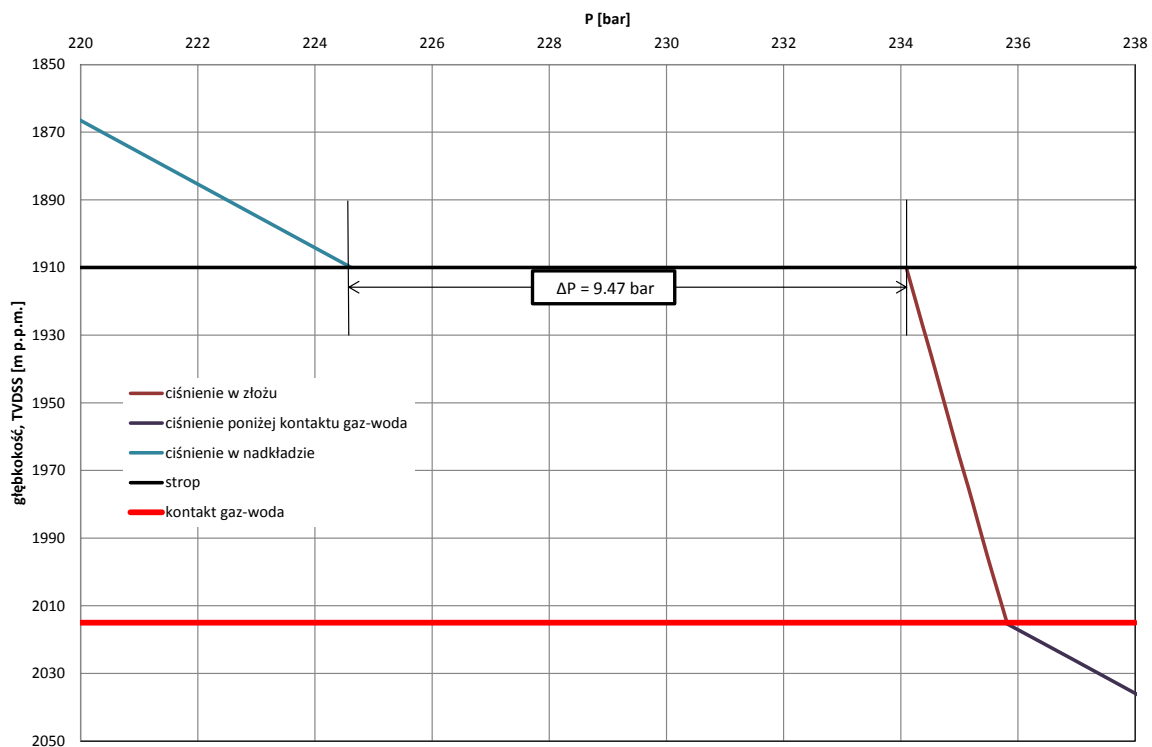
Tabela. 3. Złoże Łąka. Zasięg migracji CO₂ w skałach nadkładu. Zależność od rozpuszczalności.

Ciśnienie na stropie: 5 barów powyżej ciśnienia progowego, Rs(2).

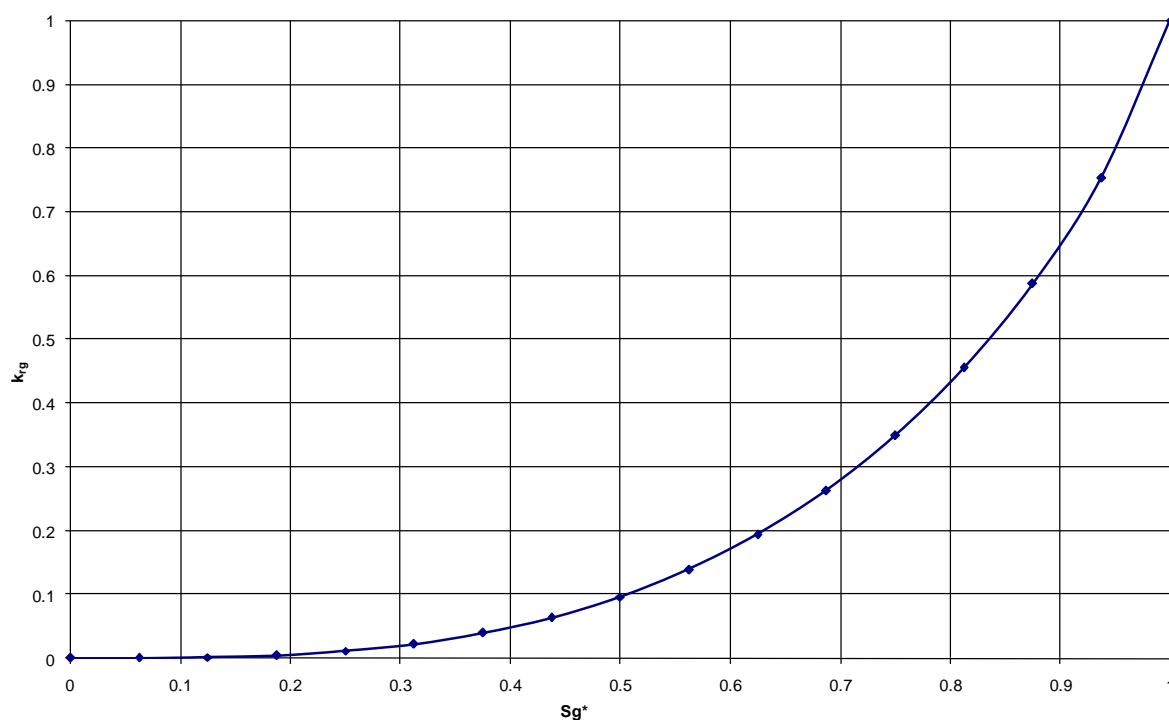
Minimalne nasycenie gazem dla którego zachodzi jego przepływ	Zasięg migracji CO ₂ , H, po 1600 latach sekwestracji [m]	Sumaryczny wypływ CO ₂ do skał nadkładu przez jednostkową powierzchnię stropu po 1600 latach sekwestracji [Nm ³ /m ²]
0.0	28	5984
0.1	16	5971



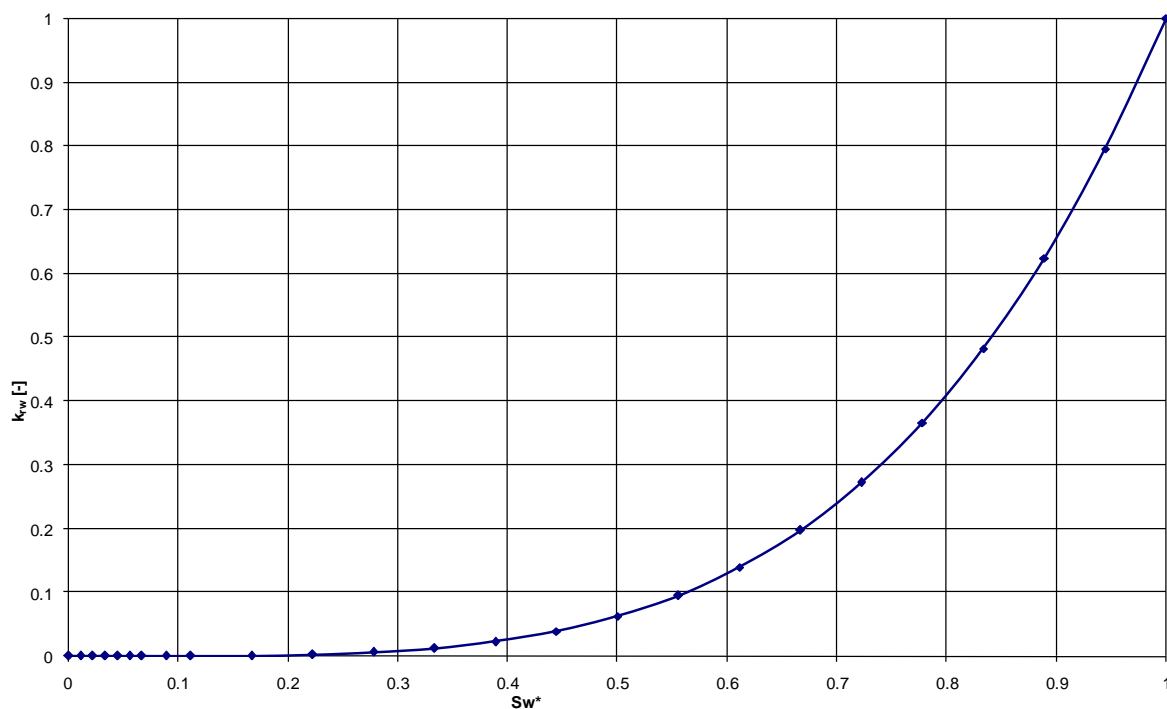
Rys. 9. Złoże Łąka. Struktura modelu skał nadkładu.



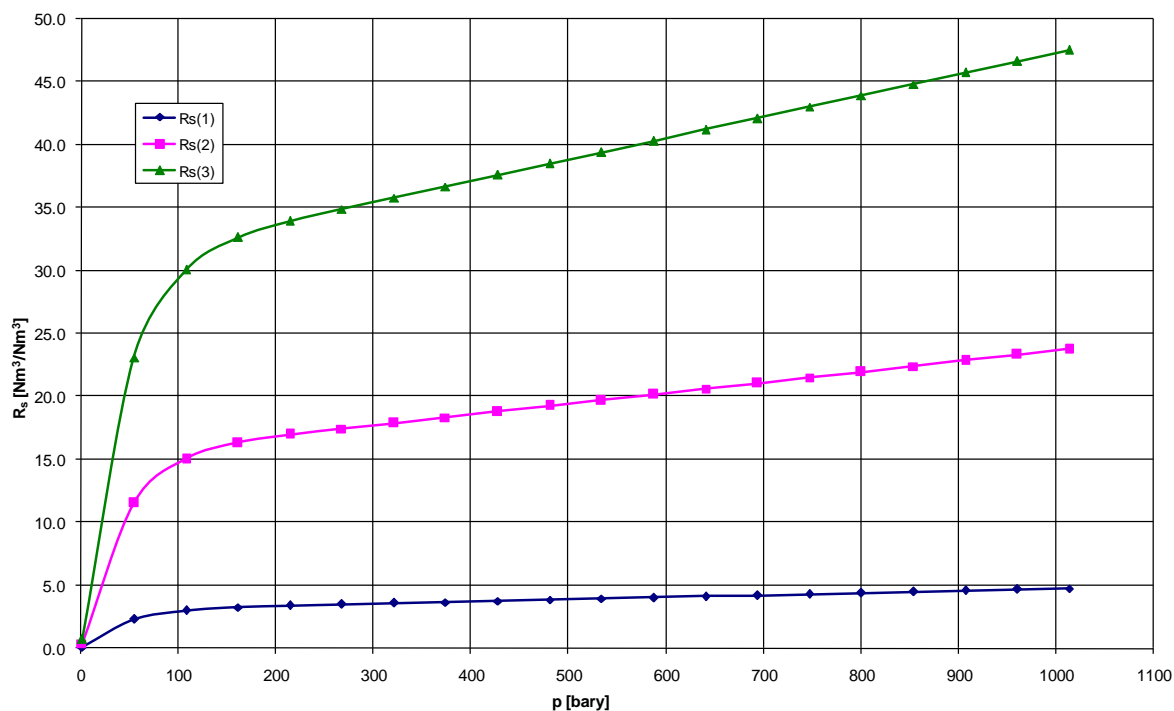
Rys. 10. Złoże Łąka. Profil ciśnienia w nadkładzie i złożu Nosówka. Wyznaczenie minimalnego ciśnienia progowego.



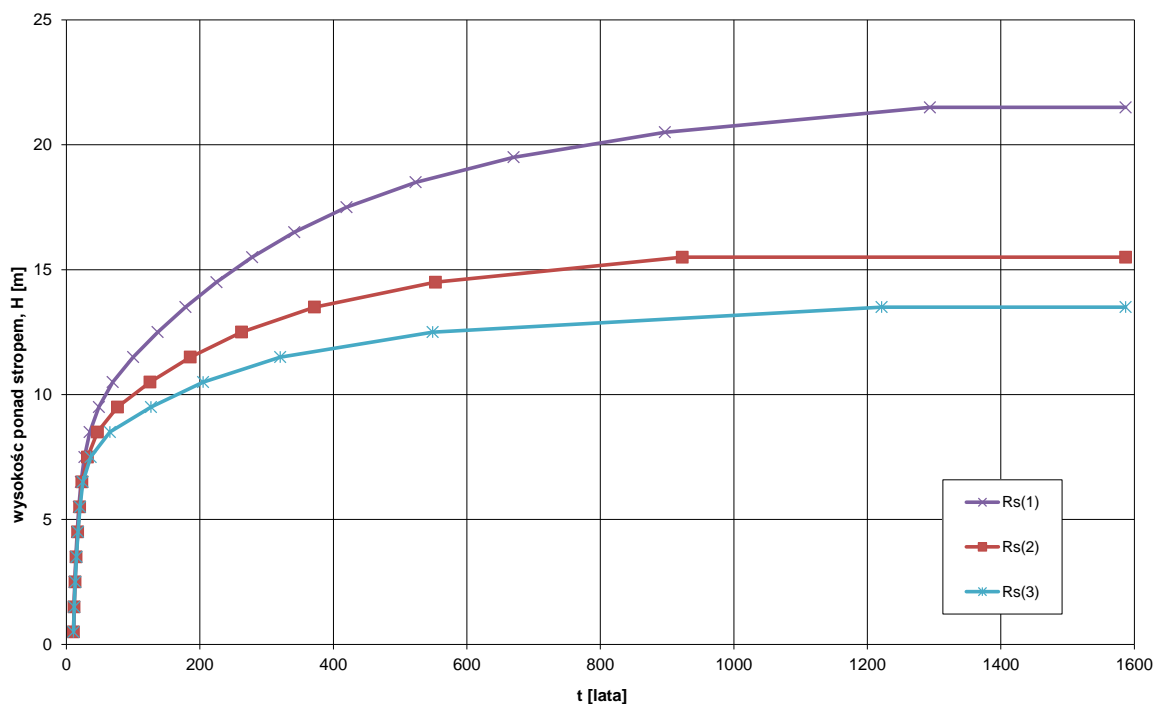
Rys. 11. Złoże Łąka. Przepuszczalność względna gazu, k_{rg} , w funkcji zredukowanego nasycenia gazem, Sg^* .



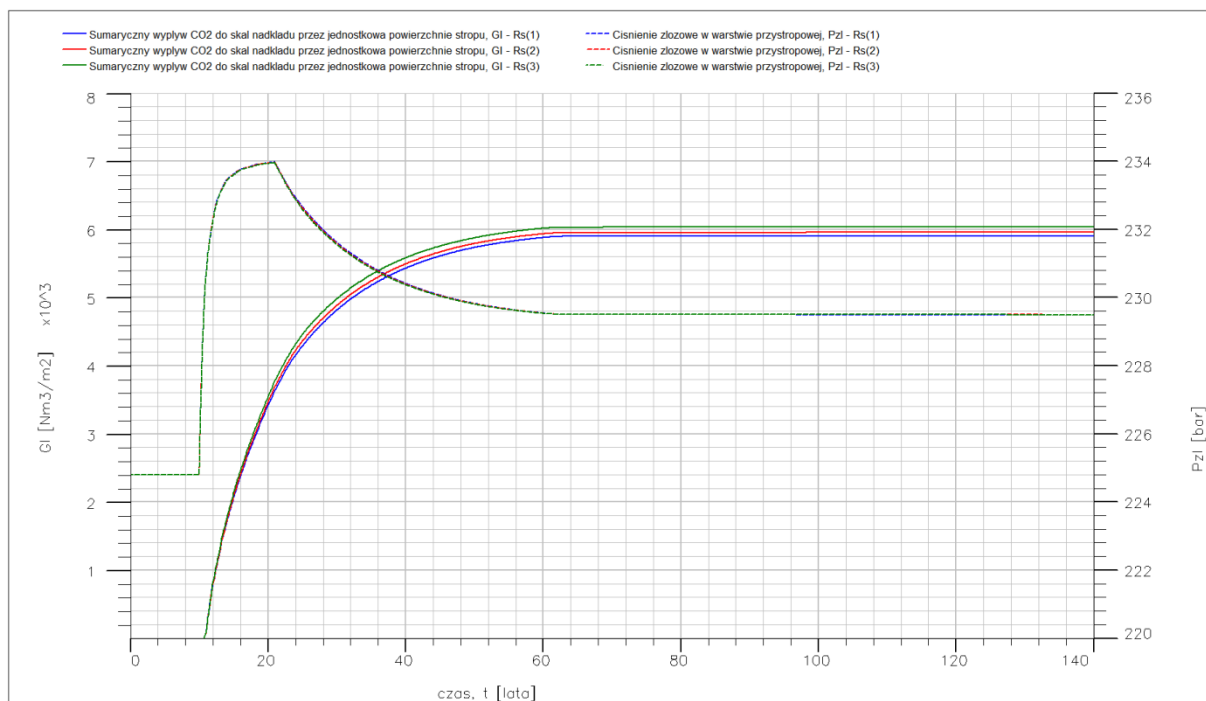
Rys. 12. Złoże Łąka. Przepuszczalność względna wody, k_{rw} , w funkcji zredukowanego nasycenia gazem, Sw^* .



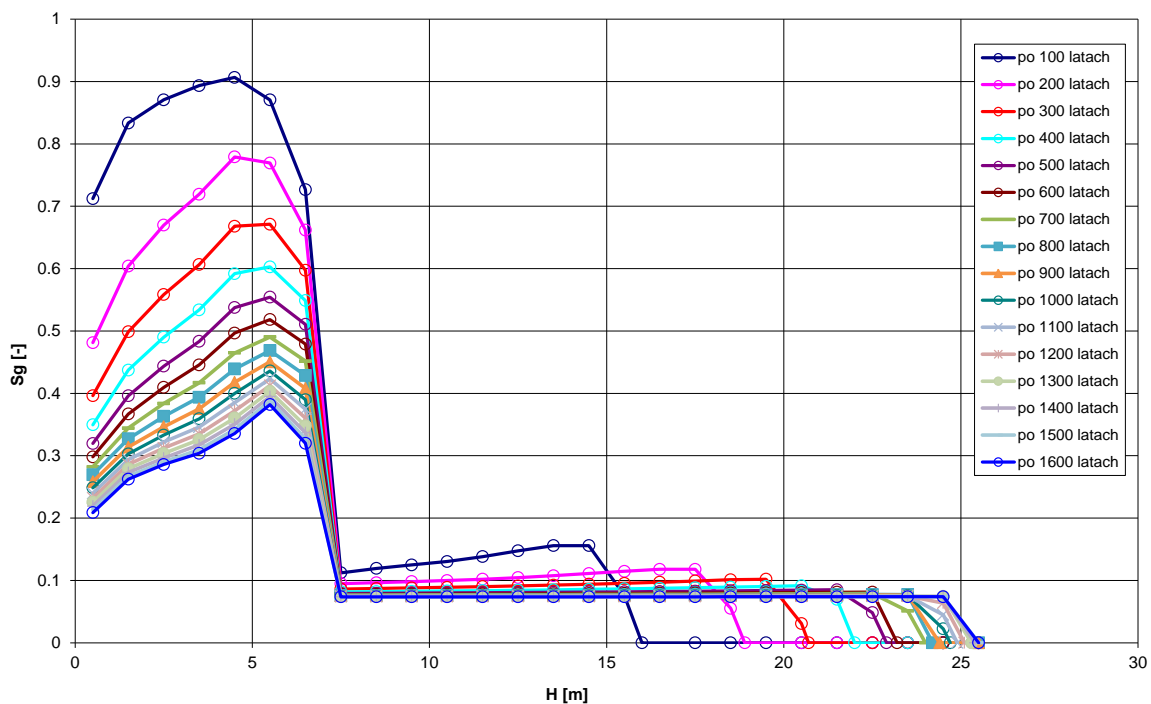
Rys. 13. Złoże Łąka. Rozpuszczalność CO₂ w wodzie złożowej, R_s , w funkcji ciśnienia złożowego, p . Analizowane warianty.



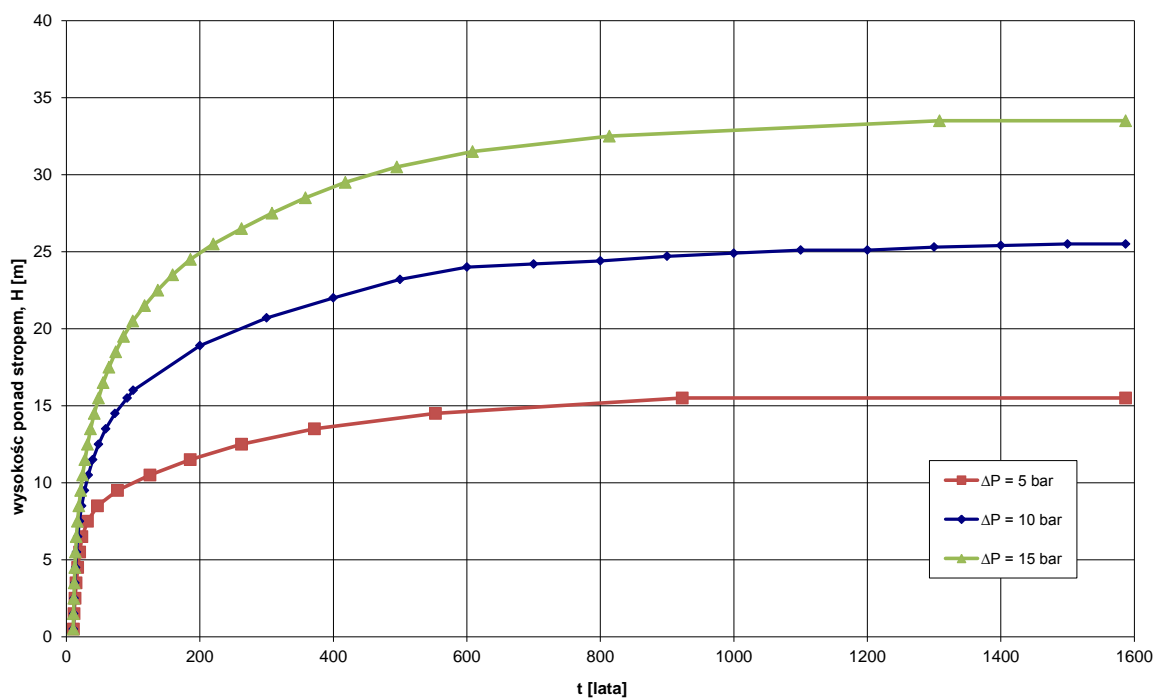
Rys. 14. Złoże Łąka. Zasięg migracji CO₂ w skałach nadkładu, H, w funkcji czasu, t
Ciśnienie na stropie: 5 barów powyżej ciśnienia progowego, $S_{g,min} = 0.1$.



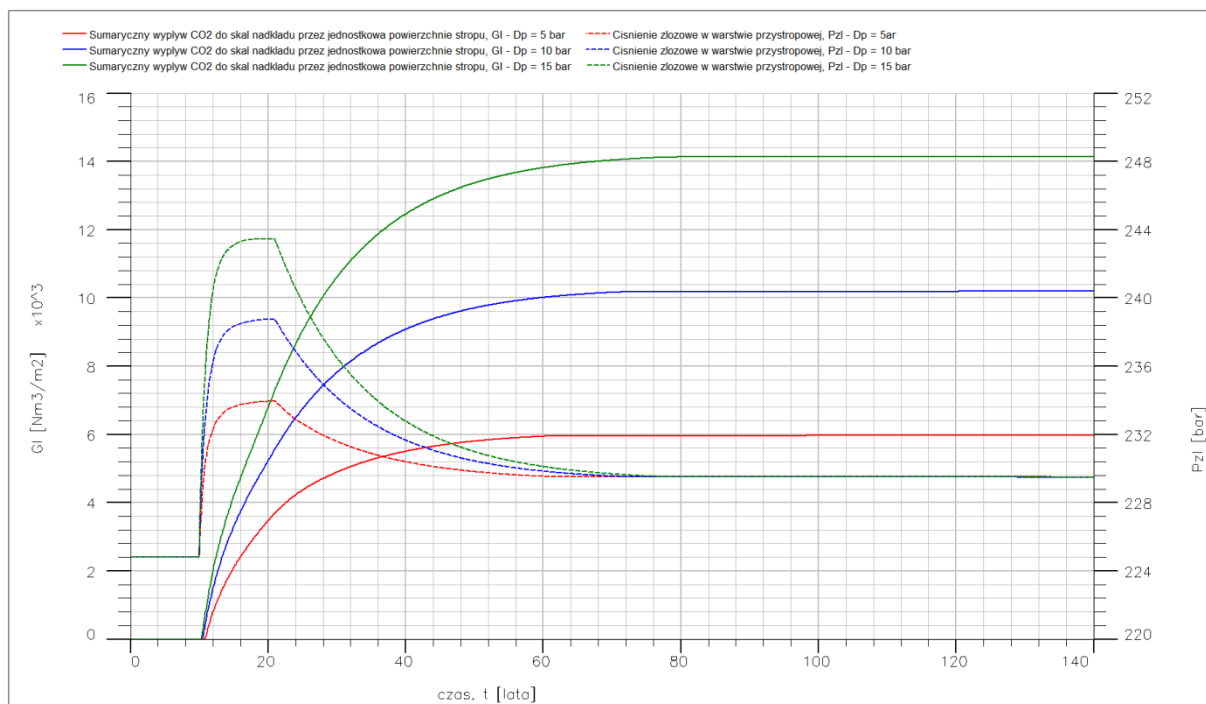
Rys. 15. Złoże Łąka. Sumaryczny wypływ CO₂ do skał nadkładu przez jednostkową powierzchnię stropu, G_1 Ciśnienie na stropie: 5 barów powyżej ciśnienia progowego, $S_{g,min} = 0.1$.



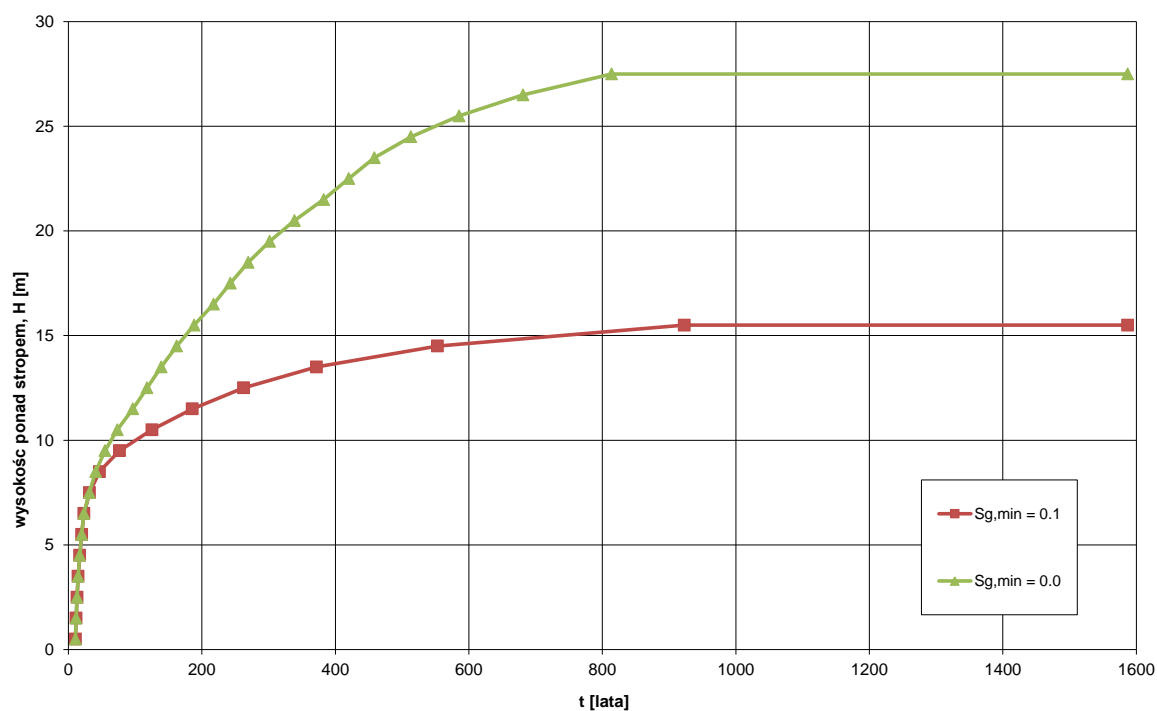
Rys. 16. Złoże Łąka. Zmiana nasycenia CO_2 , S_g , w skałach nadkładu w funkcji wysokości ponad stropem, H .



Rys. 17. Złoże Łąka. Zasięg migracji CO_2 w skałach nadkładu w funkcji czasu, t . $R_s(2)$, $S_{g,\min} = 0.1$.



Rys. 18. Złoże Łąka. Sumaryczny wypływ CO_2 do skał nadkładu przez jednostkową powierzchnię stropu, G_i . $Rs(2)$, $S_{g,min} = 0.1$.



Rys. 19. Złoże Łąka. Zasięg migracji CO_2 w skałach nadkładu w funkcji czasu, t (ciśnienie na stropie: 4 bary powyżej ciśnienia progowego; $S_{g,min} = 0.1$).

Literatura rozdziału 3

- [1]. Eclipse Compositional, v 2010.1 firmy GeoQuest Schlumberger.
- [2]. Wiesław Szott i zespół. „Rozpoznanie formacji i struktur do bezpiecznego geologicznego składowania CO₂ wraz z programem ich monitorowania. Zadanie 1.1.16. Modelowanie dynamiczne procesów zatłaczania CO₂ do składowiska. Struktura złoża gazu ziemnego Łąka” INiG Krosno, 2012.
- [3]. Informacje o stratygrafii i właściwościach skał nadkładu uzyskane od pracowników Zakładu Badania Złóż Ropy i Gazu (KB) i Zakładu Geologii i Geochemii (SG) Instytutu Nafty i Gazu.

4. Analiza stanu technicznego istniejących odwiertów

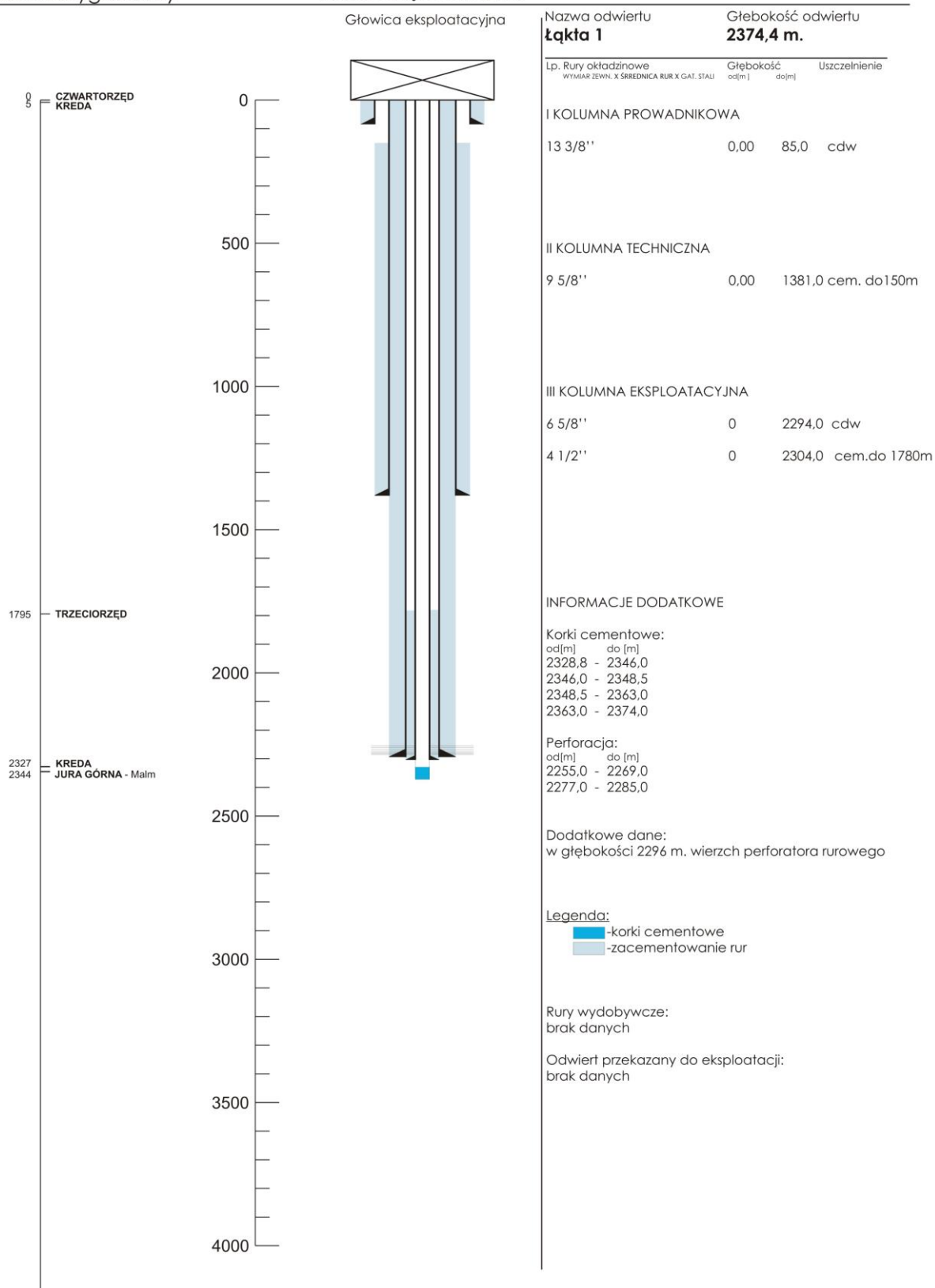
4.1. Ocena wyposażenia wglębnego i napowierzchniowego

Drogi przeciekania CO₂ zgromadzonego w strukturze geologicznej mogą występować wzdłuż istniejących odwiertów, które penetrują strukturę, bądź znajdują się w bezpośrednim jej sąsiedztwie.

Określenie nieszczelności zarówno w odwiertach wcześniej zlikwidowanych jak również w odwiertach zatłaczających CO₂, które w późniejszym okresie, po zakończeniu cyklu napełniania struktury zostaną zamknięte stanowi ważny etap w ocenie ryzyka wystąpienia nieszczelności.

Profil stratygraficzny

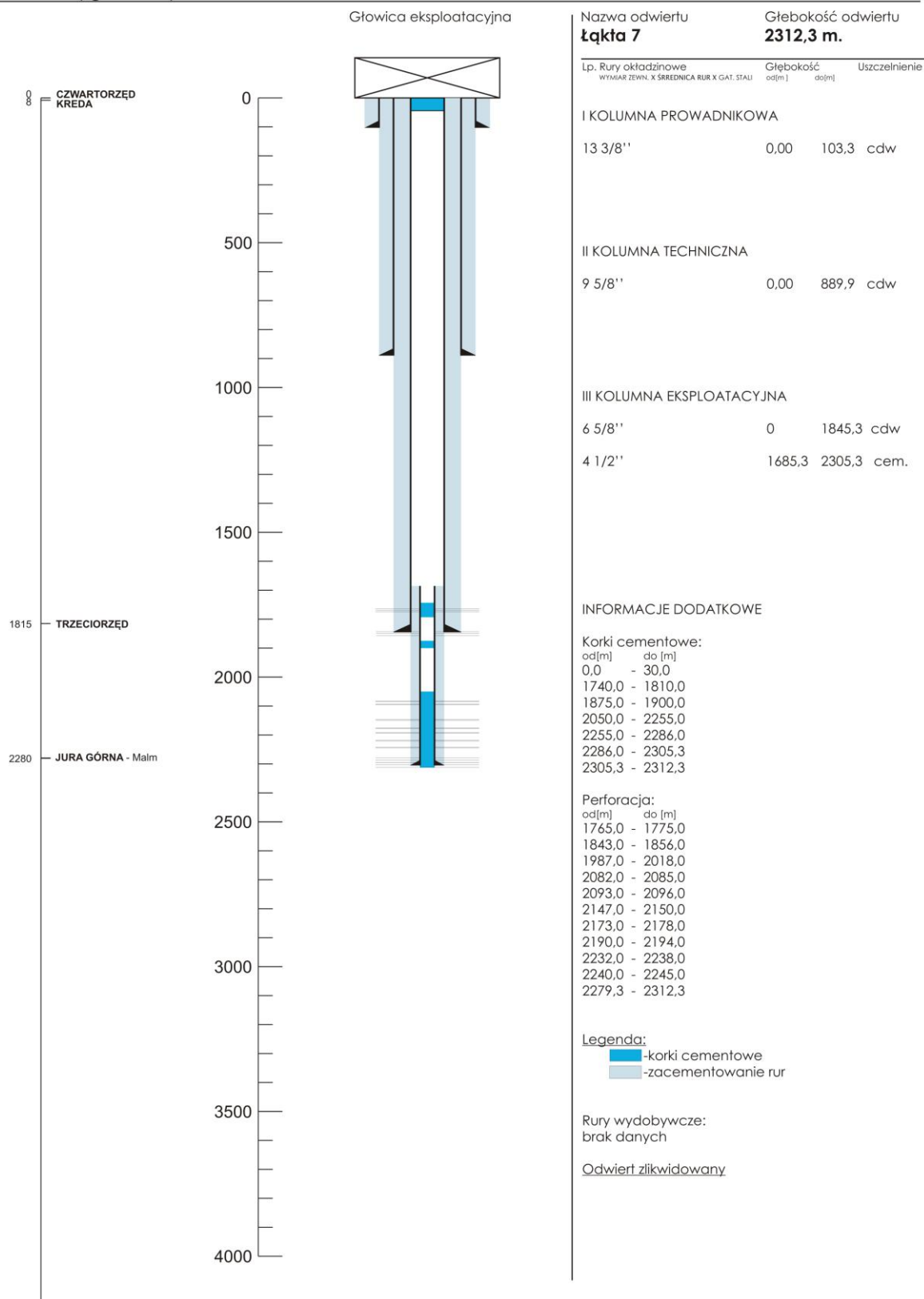
Konstrukcja odwiertu



Rys. 20. Konstrukcja odwiertu eksploatacyjnego.

Profil stratygraficzny

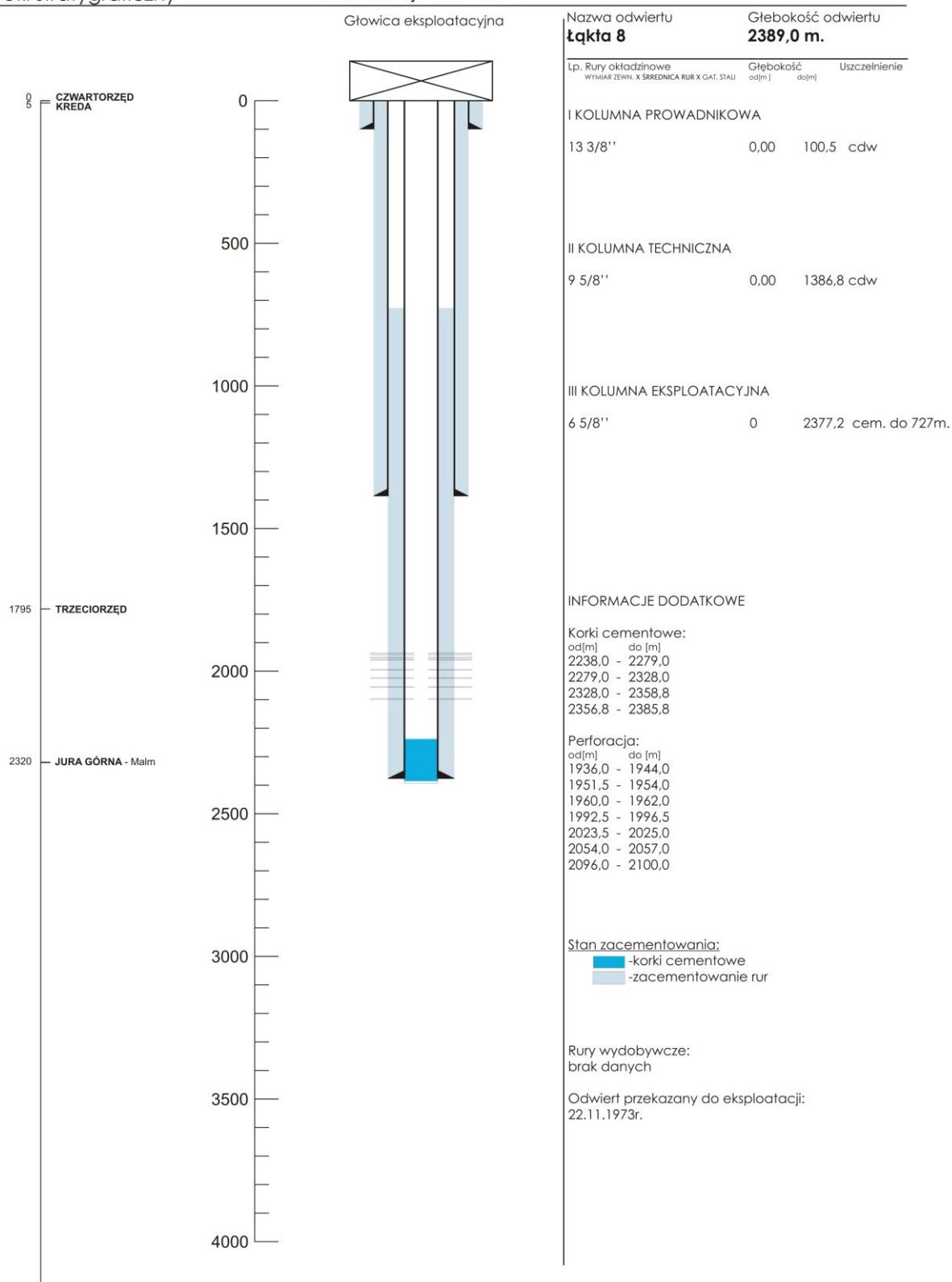
Konstrukcja odwiertu



Rys. 21. Konstrukcja odwiertu zlikwidowanego.

Profil stratygraficzny

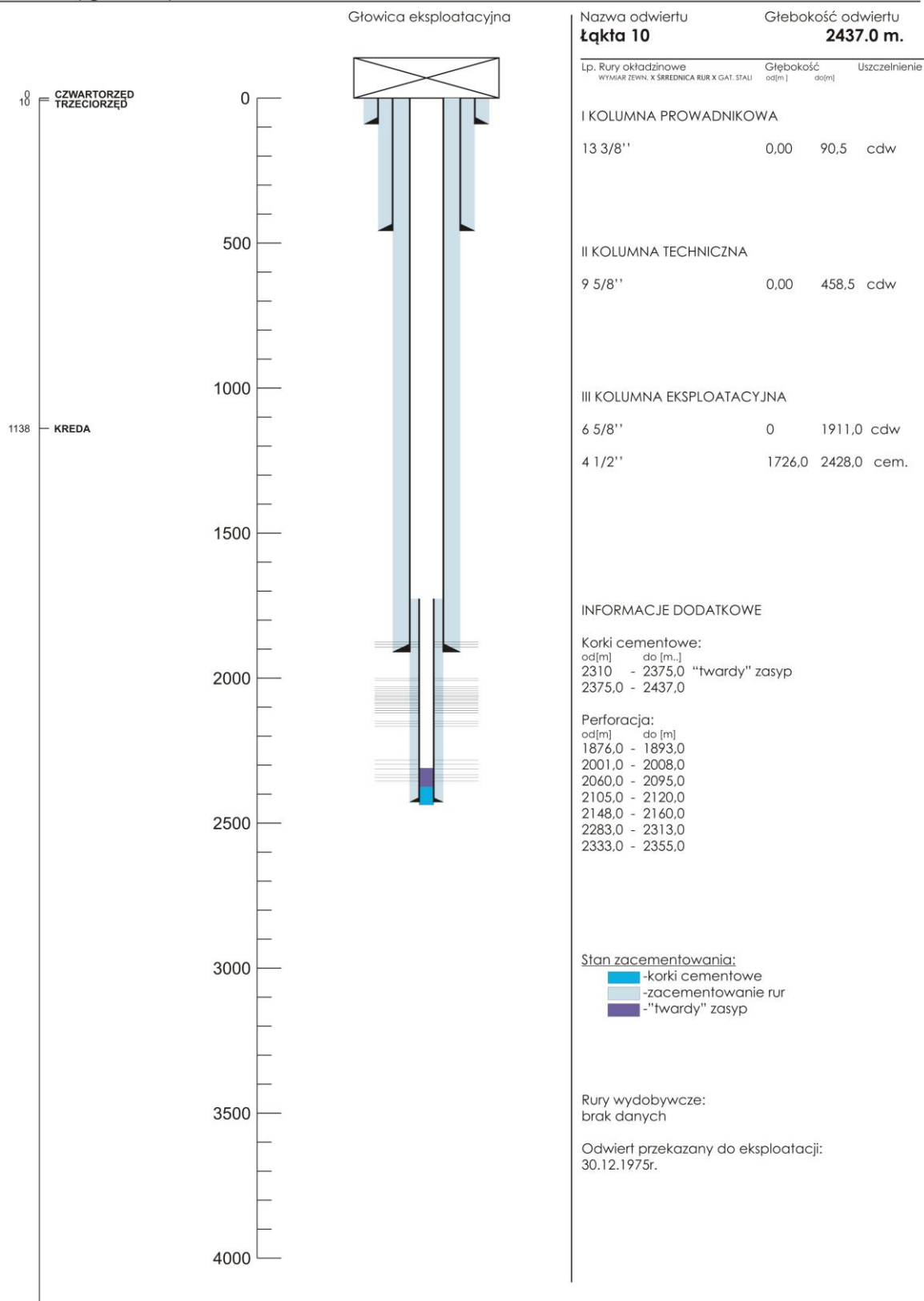
Konstrukcja odwiertu



Rys. 22. Konstrukcja odwiertu eksploatacyjnego.

Profil stratygraficzny

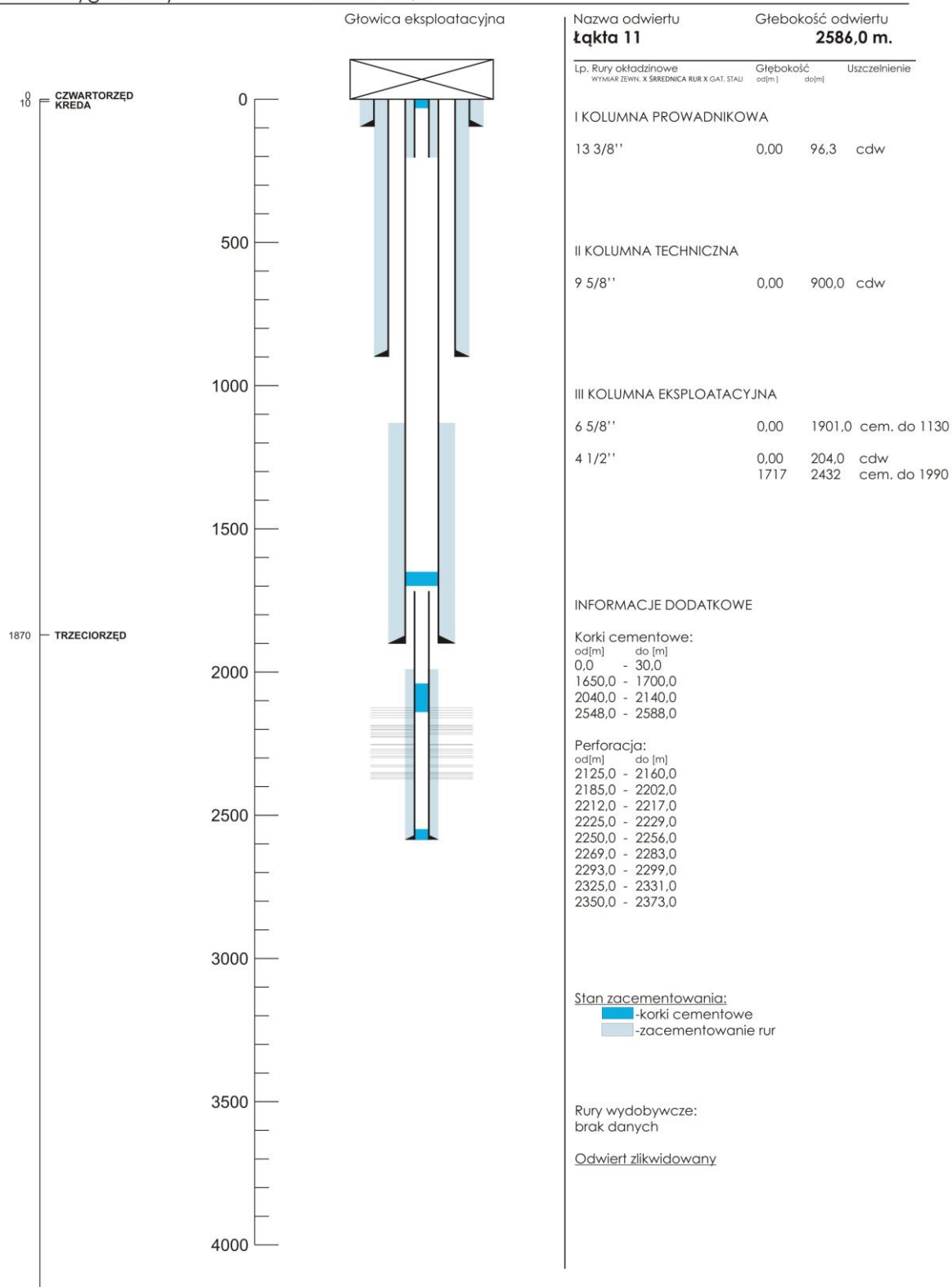
Konstrukcja odwiertu



Rys. 23. Konstrukcja odwiertu eksploatacyjnego.

Profil stratygraficzny

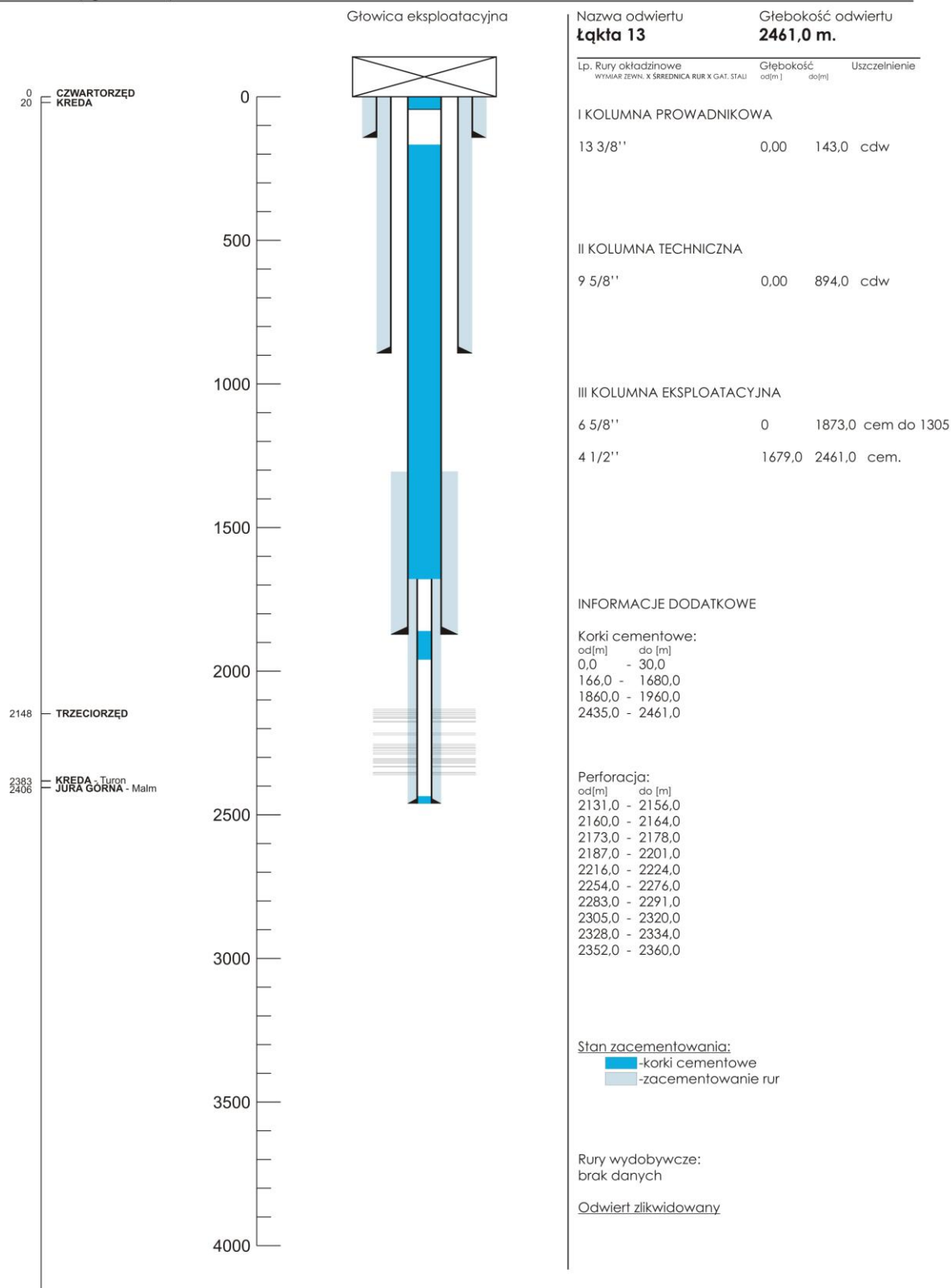
Konstrukcja odwiertu



Rys. 24. Konstrukcja odwiertu zlikwidowanego.

Profil stratygraficzny

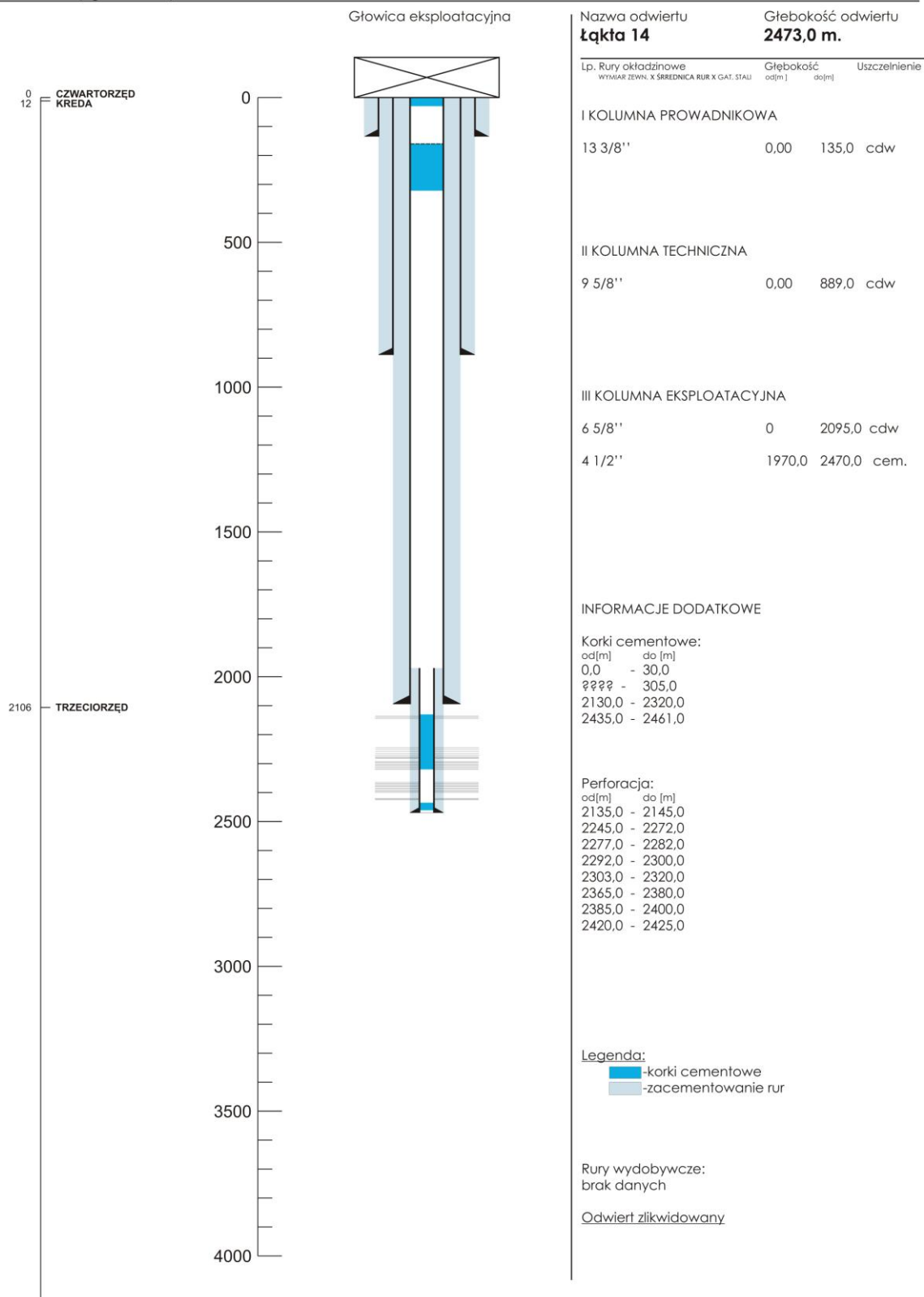
Konstrukcja odwiertu



Rys. 25. Konstrukcja odwiertu zlikwidowanego.

Profil stratygraficzny

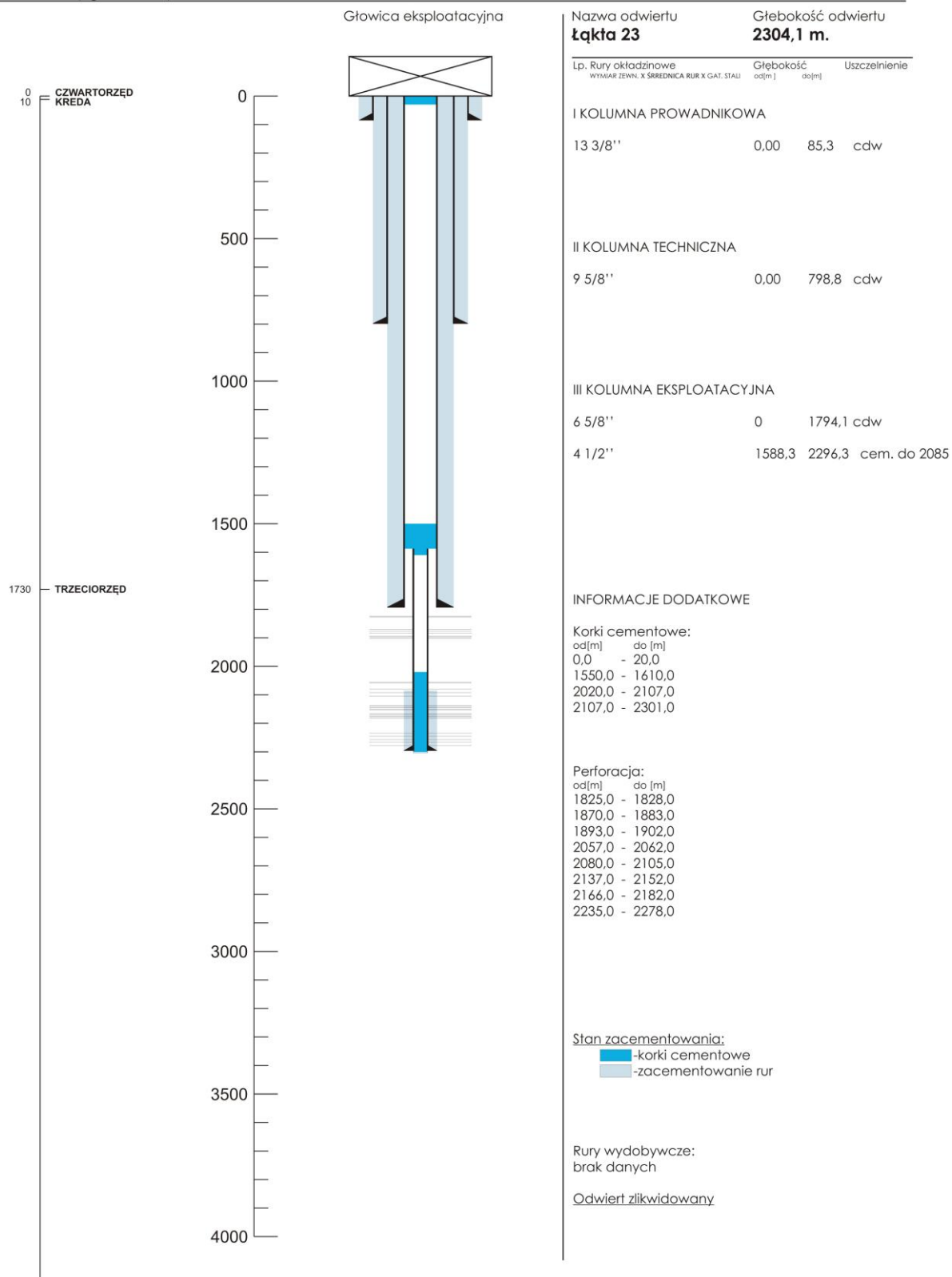
Konstrukcja odwiertu



Rys. 26. Konstrukcja odwiertu zlikwidowanego.

Profil stratygraficzny

Konstrukcja odwiertu



Rys. 27. Konstrukcja odwiertu zlikwidowanego.

Na załączonych rysunkach (rys. 20-27) przedstawiono schematy odwiertów w analizowanym obszarze. Są to dwa rodzaje odwiertów:

- eksploatacyjnych
- zlikwidowanych

Po podjęciu decyzji o przeznaczeniu niecki struktury Łąka na cele sekwestracyjne odwierty powinny zostać poddane odpowiednim pracom rekonstrukcyjnym.

5. Badania laboratoryjne trwałości kamienia cementowego w środowisku kwaśnym w warunkach otworopodobnych

5.1. Receptury zaczynów cementowych stosowane na złożu Łąka.

W latach siedemdziesiątych XX wieku do uszczelniania rur okładzinowych w otworach wiertniczych na złożu Łąka stosowano receptury zaczynów cementowych na bazie cementu portlandzkiego (tabl. 4). Podczas uszczelnienia rur 9 5/8" do wody zarobowej wprowadzano bentonit w ilości 2,5% oraz (a w razie konieczności) cukier w ilości 0,02 – 0,03% służący do opóźniania czasu wiązania. Zaczyny przeznaczone do uszczelniania rur 6 5/8" sporządzano z 20% solanki NaCl. Do zaczynów wprowadzano również 0,1% KMHEC, która powodowała opóźnianie czasu wiązania oraz ograniczenie filtracji i odstoju wody.

Tab. 4. Przykładowe zaczyny cementowe stosowane na początku lat siedemdziesiątych XX wieku do uszczelniania rur okładzinowych w otworach wiertniczych na złożu Łąka.

Nazwa otworu wiertniczego	Głębokość zapuszczania rur okładzinowych [metry]	Data rurowania / cementowania	Skład użytego zaczynu cementowego
Łąka 1	Rury 9 5/8" H = 1402 m	20.02.1971	Cement portlandzki 350 – 85,1 t Bentonit – 2,5% Cukier – 0,03% Woda w/c = 0,7 i 0,5
Łąka 1	Rury 6 5/8" H = 1879 m	13.08.1971	Cement portlandzki 350 – 88,8 t Solanka NaCl – 20% KMHEC – 0,1% w/c = 0,5
Łąka 2	Rury 9 5/8" H = 1395 m	15.05.1972	Cement portlandzki 350 Nowa Huta i Nowiny – 78,8 t Bentonit – 2,5% Woda w/c = 0,7 i 0,5
Łąka 2	Rury 6 5/8" H = 2169 m	06.08.1972	Cement portlandzki 350 Nowa Huta – 19,5 t

			Solanka NaCl – 20% KMHEC – 0,1% w/c = 0,5
Łąka 5	Rury 9 5/8” H = 1525 m	03.03.1972	Cement portlandzki 350 Nowa Huta i Nowiny – 79,1 t Bentonit – 2,5% Cukier – 0,02% Woda w/c = 0,7 i 0,5
Łąka 5	Rury 6 5/8” H = 2494 m	13.06.1972	Cement portlandzki 350 – 30 t Solanka NaCl – 20% KMHEC – 0,1% w/c = 0,5

Z uwagi na krótki czas realizacji niniejszego etapu pracy nie wykonywano badań odporności na korozję węglanową dla zaczynów cementowych używanych na złożu Łąka.

Receptury ze złoża Łąka różnią się od dotychczas badanych składów stosowanych na złożach Nosówka czy też Grodzisk – Ujazd – Bukowiec ponieważ nie zawierają one mieszaniny cementu z pyłem dymnicowym (popiołem lotnym) a jedynie sam cement portlandzki. Receptur zaczynów cementowych z Łąki nie mogą być zatem porównywane z recepturami z Nosówki, Pabianic czy Paproci (nastawionymi do badań korozji węglanowej w latach 2010 – 2011).

Na podstawie literatury oraz doświadczeń INiG można prognozować, że receptury z Łąki (na bazie czystego cementu portlandzkiego) będą posiadały słabszą odporność na korozję węglanową w porównaniu z recepturami zawierającym mieszaninę cementu i pyłu dymnicowego (np. z otworów Nosówka 7 czy Paproć 38). Jest to spowodowane faktem, iż zaczyny zawierające pył dymnicowy cechują się ograniczoną zawartością faz klinkierowych (najbardziej narażonych na działanie środowiska korozyjnego w tym CO₂).

5.2. Odporność zaczynów cementowych na korozję węglanową.

W literaturze światowej można znaleźć informacje na temat ramowych receptur zaczynów cementowych o podwyższonej trwałości matrycy w obecności agresywnego CO₂. Znane są patenty przedstawiające mieszanki cementowe odporne na CO₂ z dodatkiem np. ok. 35 – 50% popiołów lotnych (pyłów dymnicowych) - Patent USA [19].

W Niemczech [1] stosowano mieszankę cementową zawierającą cement portlandzki i mielony granulowany żużel wielkopiecowy w stosunku wagowym około 70:30, która nadawała się do otworów narażonych na CO₂ lepiej niż wcześniej stosowany czysty cement. Było to podyktowane faktem, iż mieszanka ta posiadała korzystny rozkład wielkości ziarn, zapewniający większy udział ziarn drobnych, co zmniejszało porowatość i pozwoliło uzyskać bardzo pożądaną mniejszą przepuszczalność dla gazu.

Na podstawie doświadczeń prowadzonych w INiG można powiedzieć, że o trwałości kamieni cementowych w warunkach działania CO₂ decyduje szereg parametrów a szczególnie ich skład fazowy oraz mikrostruktura, która wpływa na porowatość ogólną, strukturę porów oraz zdolności do samouszczelniania się stwardniałego zaczynu cementowego i przerywania ciągłości porów kapilarnych przez powstające produkty hydratacji.

Trwałość kamienia cementowego zależy od zawartości portlandytu Ca(OH)₂ oraz uwodnionych glinianów. W produktach hydratacji cementu portlandzkiego, zawierającego ok. 80% krzemianów wapniowych, znajdują się znaczne ilości portlandytu Ca(OH)₂, które są łatwo rozpuszczalne i wymywane z matrycy kamienia cementowego. Portlandyt ulega w pierwszej kolejności wymywaniu przez wody złożowe, przyczyniając się do istotnego zwiększenia porowatości ogólnej a w konsekwencji zwiększenia przepuszczalności oraz rozwoju chemicznej i fizycznej destrukcji kamienia cementowego. Korzystnym sposobem zmniejszenia porowatości zaczynów oraz zwiększenia udziału trwałej fazy CSH jest stosowanie dodatków mineralnych lub cementów popiołowych, żużlowych czy też cementów hutniczych.

Popiół lotny krzemionkowy zawarty w zaczynach stosowanych na otworach Nosówka 7 czy też Paproć 38 jest materiałem chemicznie czynnym. Zawiera on aktywną krzemionkę, która wpływa na tworzenie w matrycy cementowej związków o właściwościach hydraulicznych, przede wszystkim fazy CSH [6, 8, 9]. Równocześnie z tym procesem zachodzą reakcje pomiędzy jonami wapnia i glinu, które prowadzą do powstawania uwodnionych glinianów wapniowych. Ostatecznie w wyniku przebiegu tych procesów w zaczynie cementowym maleje zawartość łatwo rozpuszczalnego Ca(OH)₂, wzrasta natomiast udział połączonych faz hydraulicznych, co bezpośrednio zwiększa stopień szczelności matrycy cementowej, a tym samym wpływa korzystnie na cechy, decydujące o trwałości stwardniałego zaczynu cementowego.

O podwyższonej odporności na agresję chemiczną cementu z dodatkiem popiołu lotnego decydują przede wszystkim następujące czynniki:

- a) ograniczenie zawartości faz klinkierowych podatnych na korozję tj. glinianu trójwapniowego w składzie cementu, co wiąże się ze zmniejszeniem udziału klinkieru w składzie cementu na rzecz popiołu lotnego,
- b) zmniejszenie zawartości Ca(OH)_2 w stwardniałej matrycy spoiwowej,
- c) zmiana mikrostruktury stwardniałego zaczynu cementowego w wyniku przebiegu reakcji pucolanowej popiołu lotnego,
- d) doszczelnienie struktury przez produkty reakcji pucolanowej i niezhydrytowane cząstki popiołu lotnego.

W wyniku przebiegu reakcji pomiędzy aktywnymi składnikami popiołu lotnego (przede wszystkim SiO_2) a wodorotlenkiem wapnia ciąglemu zmniejszeniu ulega jego ilość w stwardniałym zaczynie cementowym. Głównym produktem tej reakcji są przede wszystkim uwodnione krzemiany wapnia w postaci żelowej (faza CSH). Ponieważ wodorotlenek wapnia jest składnikiem zaczynu najbardziej podatnym na reakcję z czynnikami agresywnymi, obniża się możliwość korozji ługującej i ogólnokwasowej skierowanej na Ca(OH)_2 .

Poza tym wprowadzenie popiołu lotnego do składu cementu powoduje powstanie większej ilości porów o bardzo małej średnicy (porów żelowych). Taki układ porowatości znacznie utrudnia wnikanie cieczy (jonów) agresywnych w głąb struktury stwardniałego zaczynu cementowego, efektem czego jest znacznie niższa szybkość dyfuzji jonów agresywnych w głąb stwardniałego zaczynu cementowego w cemencie popiołowym w porównaniu do cementu portlandzkiego.

5.3. Metodyka badań laboratoryjnych i stosowana aparatura.

Badania laboratoryjne odporności kamieni cementowych na korozję węglanową wykonywane były w Zakładzie Technologii Wiercenia Instytutu Nafty i Gazu O/Krosno zgodnie z normami PN-85/G-02320 „Cementy i zaczyny cementowe do cementowania w otworach wiertniczych” oraz API SPEC 10 „Specification for materials and testing for well cements” oraz PN-EN 10426-2 „Przemysł naftowy i gazowniczy” – Cementy i materiały do cementowania otworów – część 2: Badania cementów wiertniczych.

Próbki kamieni cementowych umieszczono w specjalnie skonstruowanych autoklawach (Fot. 1 – 3) i nasycano dwutlenkiem węgla za pomocą specjalnej pompki do ciśnienia 20 MPa (200

bar). Na podstawie literatury [10, 16] można przyjąć, iż ciśnienie do około 200 bar powoduje wzrost wytrzymałości, a dalszy jego wzrost nie ma znaczącego wpływu na wytrzymałość mechaniczną. Autoklawy przechowywano w komorach cieplnych w temperaturze 80 lub 70°C (warunki otworopodobne).



Fot.1. Autoklaw z próbkami kamieni cementowych nasyconych CO₂ pod ciśnieniem 200 bar.



Fot. 2. Komora autoklawu.



Fot. 3. Autoklaw do przechowywania próbek kamieni cementowych w środowisku CO₂.

5.4. Badania laboratoryjne

Do badań laboratoryjnych w roku 2010 wytypowano zaczyn cementowy zastosowany do uszczelniania rur 6 5/8" na otworze Nosówka 7 (NO-7), a także zaczyn cementowy (dający kamień o podwyższonej odporności na CO₂) użyty do uszczelniania rur 9 5/8" w otworze Pabianice 1 (PB-1). W 2011 roku do badań włączono stwardniały zaczyn cementowy oznaczony symbolem PP-38, który zastosowany był na otworze Paproć – 38 podczas uszczelniania rur 7".

Zaczyn cementowy NO-7 (tabl. 5) posiadał stosunek wodno-cementowy (w/c) równy 0,5. W celu opóźnienia czasu wiązania wprowadzono do niego domieszkę kwasu winowego w ilości 0,05%. Spoiwo wiążące tworzyły cement Rejowiec CEM I 32,5 i pył dymnicowy (popiół) w ilości po 50%. Badany zaczyn posiadał gęstość równą 1,69 g/cm³ i rozlewność 255mm. Jego lepkość plastyczna wynosiła 34,5 mPa·s, a granica płynięcia 4,6 Pa.

Sporządzony z cementu hutniczego CEM III/A 32,5 zaczyn PB-1 o podwyższonej odporności na korozję zamieszczono w tabl. 6. Zaczyn ten zawierał dodatki 25% mikrosilniki, 10% mikrocementu, 10% lateksu PSP102 (w stosunku do masy cementu) a także środki upłynniające, antyfiltracyjne i opóźniające wiązanie. Gęstość zaczynu PB-1 wynosiła 1,76

g/cm^3 , a rozlewność 255mm. Zaczyn posiadał lepkość plastyczną równą 85,5 mPa·s oraz granicę płynięcia równą 5,0 Pa. Konsystencję 30 Bc zaczyn uzyskał po 4h 04 min., a 100 Bc po 5h 25 min. Filtracja wynosiła $48 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$.

W tabl. 7 zamieszczono skład i parametry zaczynu PP-38 (rejonu Grodzisk – Ujazd – Bukowiec). Zaczyn ten posiadał stosunek wodno-cementowy (w/c) równy 0,5. W celu opóźnienia czasu wiązania wprowadzono do niego domieszkę cukru w ilości 0,05%. Spoiwo wiążące tworzyły cement Rejowiec CEM I 32,5 i pył dymnicowy (popiół) w ilości po 50%. Zaczyn cementowy cechował się gęstością równą $1,70 \text{ g/cm}^3$ i rozlewnością 250mm. Jego lepkość plastyczna wynosiła 36,0 mPa·s, a granica płynięcia 5,3 Pa.

Po wykonaniu badań parametrów technologicznych płynnych zaczynów sporządzono próbki kamieni cementowych. Próbki kamieni utwardzano w warunkach otworopodobnych (ciśnienie 20 MPa, temperatura 80°C dla składu NO-7 i 70°C dla składów PB-1 i PP-38). Po tygodniowym okresie utwardzania próbki wyjęto z form i przełożono do dwóch środowisk:

a) do autoklawów z solanką z Nosówki nasyconą CO_2 (skład NO-7) lub do wody nasyconej CO_2 (składy PB-1 i PP-38),

b) do środowiska porównawczego (pojemniki z solanką lub wodą bez udziału CO_2).

Po założonych w harmonogramie okresach czasu próbki wyjmowano i wykonywano na nich pomiary parametrów wytrzymałościowych na maszynie do zgniatania firmy Chandler Model 4207 (tabl. 5 – 7 oraz rys. 28 – 30).

Dla kamieni cementowych wykonano również badania porowatości (na porozymetrze rtęciowym) dla próbek w środowisku nasyconym CO_2 oraz w wodzie wodociągowej. Wyniki zamieszczono w tabl. 8 – 9 oraz na rys. 31 – 45.

Tab. 5. Wyniki badań zaczynu cementowego zastosowanego na otworze Nosówka 7 - rury 6 5/8" (NO-7).

Nosówka 7 – rury 6 5/8" Skład zaczynu NO-7 Woda , w/c = 0,5 Kwas winowy (opóźniacz wiązania) – 0,05% Pył dymnicowy (popiół lotny) – 50% Cement Rejowiec CEM I 32,5 – 50%		Gęstość [kg/m ³]	1690
		Rozlewność [mm]	255
		Fann	
	600:		74
	300:		44
	200:		33
	100:		21
	6:		7
	3:		6
Lepkość plastyczna: 34,5 mPa·s	Granica płynięcia: 4,6 Pa		

Tab. 5a. Badania w warunkach działania CO₂ (temp. 80°C, ciśnienie 20 MPa, solanka z Nosówki 1).

Czas przechowywania	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]
28 dni	22,5
90 dni	29,0
180 dni	29,7
270 dni (9 miesięcy)	30,5
365 dni (12 miesięcy)	28,5
15 miesięcy	30,7
18 miesięcy	29,0
21 miesięcy	28,3
24 miesiące	26,5
27 miesięcy	25,6

Tab. 5b. Badania porównawcze: temp. 80°C, ciśnienie 0,1 MPa *, (bez udziału CO₂).

Czas przechowywania	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]
28 dni	22,5
90 dni	27,5
180 dni	28,2
270 dni (9 miesięcy)	28,6
365 dni (12 miesięcy)	28,4
15 miesięcy	27,2
18 miesięcy	29,2
21 miesięcy	28,0
24 miesiące	26,7
27 miesięcy	26,1

*) od okresu 270 dni próbki przechowywane w ciśnieniu atmosferycznym (wcześniej w 20 MPa).

Tab. 6. Wyniki badań zaczynu cementowego zastosowanego na otworze Pabianice 1 – rury 9 5/8” (PB-1).

Pabianice 1 – rury 9 5/8”		Gęstość [kg/m ³]	1760
Skład zaczynu PB-1		Rozlewność [mm]	255
Woda z wiertni		Fann	171
w/c=0,6		600:	96
PSP061 (odpniacz)		300:	69
PSP042 (upłynniacz)		200:	39
PSP031 (na obniżenie filtracji)		100:	7
PSP013 (opóźniacz wiązania)		6:	5
PSP103 (stabilizator)		3:	
PSP102 (lateks W)			30Bc: 4 -
Mikrocement Ultrafin		Czas gęstnienia	04
Mikrosilnika (mączka krzemionkowa)			100Bc: 5 -
Cement CEM III/A 32,5 (hutniczy)		Filtracja: cm ³ /30min	25
			48
Lepkość plastyczna: 85,5 mPa·s		Granica płynięcia: 5,0 Pa	

Tab. 6a. Badania w warunkach działania CO₂ (temp. 70°C, ciśnienie 20 MPa, solanka z Nosówki 1).

Czas przechowywania	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]
28 dni	21,0
90 dni	21,7
180 dni	25,0
270 dni (9 miesięcy)	23,8
365 dni (12 miesięcy)	24,7
15 miesięcy	26,0
18 miesięcy	25,4
21 miesięcy	24,8
24 miesiące	23,5

Tab. 6b. Badania porównawcze: temp. 70°C, ciśnienie 0,1 MPa *, (bez udziału CO₂).

Czas przechowywania	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]
28 dni	21,0
90 dni	22,4
180 dni	27,3
270 dni (9 miesięcy)	31,6
365 dni (12 miesięcy)	30,3
15 miesięcy	32,1
18 miesięcy	31,7
21 miesięcy	31,0
24 miesiące	30,3

*) od okresu 270 dni próbki przechowywane w ciśnieniu atmosferycznym (wcześniej w 20 MPa)

Tab. 7. Wyniki badań zaczynu cementowego zastosowanego na otworze Paproć 38 - rury 7" (PP-38).

Paproć 38 – rury 7" Skład zaczynu PP-38 Woda , w/c = 0,5 Cukier (do opóźniania wiązania) – 0,05% Pył dymnicowy (popiół lotny) – 50% Cement Rejowiec CEM I 32,5 – 50%		Gęstość [kg/m ³]	1700
		Rozlewność [mm]	250
		Fann	
		600:	79
		300:	47
		200:	36
		100:	23
		6:	9
		3:	7
Lepkość plastyczna: 36,0 mPa·s		Granica płynięcia: 5,3 Pa	

Tabl. 7a. Badania w warunkach działania CO₂ (temp. 70°C, ciśnienie 20 MPa, woda).

Czas przechowywania	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]
28 dni	27,9
90 dni	28,7
180 dni	25,8
270 dni (9 miesięcy)	25,9
365 dni (12 miesięcy)	25,0

Tab. 7b. Badania porównawcze: temp. 70°C, ciśnienie 0,1 MPa, (woda bez udziału CO₂).

Czas przechowywania	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]
28 dni	25,5
90 dni	26,6
180 dni	26,1
270 dni (9 miesięcy)	25,7
365 dni (12 miesięcy)	26,2

Tab. 8a. Wyniki uzyskane z porozymetru dla próbek z Nosówki 7 NO-7 (po 15 miesiącach) oraz z Pabianic 1 PB-1 (po 12 miesiącach).

Nazwa próbki	NOSÓWKA CO ₂ (15)	NOSÓWKA H ₂ O (15)	PABIANICE CO ₂ (12)	PABIANICE H ₂ O (12)
Masa próbki [g]	3,2600	2,6100	4,3300	2,9000
Oznaczenie penetrometru	09-0347	09-0347	09-0347	09-0347
Całkowita objętość porów [cm ³ /g]	0,2001	0,2944	0,1736	0,2216
Całkowita powierzchnia właściwa [m ² /g]	55,233	79,463	52,070	65,346
Średnia średnica porów [nm]	14,5	14,8	13,3	13,6
Gęstość pozorna (gęstość szkieletu) [g/cm ³]	2,4186	2,4140	2,3346	2,1175
Porowatość [%]	32,6146	41,5440	28,8355	31,9354

Tab. 8b. Wyniki uzyskane z porozymetru dla próbek z Nosówki 7 NO-7 (po 24 miesiącach) oraz z Pabianic 1 PB-1 (po 21 miesiącach).

Nazwa próbki	NOSÓWKA CO ₂ (24)	NOSÓWKA H ₂ O (24)	PABIANICE CO ₂ (21)	PABIANICE H ₂ O (21)
Masa próbki [g]	1,9500	0,7600	1,0700	0,5600
Oznaczenie penetrometru	07,0028	07-0028	07-0028	07-0028
Całkowita objętość porów [cm ³ /g]	0,1862	0,3093	0,1990	0,2437
Całkowita powierzchnia właściwa [m ² /g]	28,508	111,620	45,809	103,029
Średnia średnica porów [nm]	26,1	11,1	17,4	9,5
Gęstość pozorna (gęstość szkieletu) [g/cm ³]	2,3015	2,3441	2,4720	2,1578
Porowatość [%]	29,9935	42,0334	32,9716	34,4653

Tab. 8c. Wyniki uzyskane z porozymetru dla próbek z otworu Paproć 38 PP-38 (po 12 miesiącach).

Nazwa próbki	PAPROĆ 38 CO ₂ (12)	PAPROĆ 38 H ₂ O (12)
Masa próbki [g]	0,5900	0,770
Oznaczenie penetrometru	07-0028	07-0028
Całkowita objętość porów [cm ³ /g]	0,2517	0,2893
Całkowita powierzchnia właściwa [m ² /g]	47,4413	89,362
Średnia średnica porów [nm]	21,2	12,9
Gęstość pozorna (gęstość szkieletu) [g/cm ³]	2,4725	2,2434
Porowatość [%]	38,3642	39,3549

Tab. 9. Zestawienie rozkładu średnic porów kamieni cementowych badanych próbek z Nosówki 7 NO-7 oraz z Pabianic 1 PB-1.

Próbka	Porowatość ogólna [%]	Udział procentowy porów o danej średnicy [%]		
		>10.000nm	10.000-100nm	<100nm
NOSÓWKA 7 CO ₂ (po 15 m-cach)	32,61	2,0	10,8	87,2
NOSÓWKA 7 CO ₂ (po 24 m-cach)	29,99	3,5	18,5	78,0
NOSÓWKA 7 H ₂ O (po 15 m-cach)	41,54	1,2	2,8	96,0
NOSÓWKA 7 H ₂ O (po 24 m-cach)	42,03	2,0	1,4	96,6
PABIANICE 1 CO ₂ (po 12 m-cach)	28,84	2,8	6,4	90,8
PABIANICE 1 CO ₂ (po 21 m-cach)	32,97	3,8	13,9	82,3
PABIANICE 1 H ₂ O (po 12 m-cach)	31,94	1,6	2,8	95,6
PABIANICE 1 H ₂ O (po 21 m-cach)	34,47	3,6	4,8	91,6

Tab. 10. Zestawienie rozkładu średnic porów kamieni cementowych badanych próbek z otworu Paproć 38 PP-38.

Próbka	Porowatość ogólna [%]	Udział procentowy porów o danej średnicy [%]		
		>10.000nm	10.000-100nm	<100nm
Paproć 38 CO₂ (po 12 m-cach)	38,36	3,61	26,58	69,81
Paproć 38 H₂O (po 12 m-cach)	39,35	1,71	2,41	95,88

Analizując przeprowadzone w INiG badania można powiedzieć, iż podczas 27 miesięcy testów dla próbek deponowanych w warunkach otworopodobnych kamienie cementowe NO-7 stosowane na złożu Nosówka cechują się wysoką wytrzymałością na ściskanie. Tak w przypadku próbek deponowanych w CO₂ jak i w środowisku porównawczym w okresie od 28 do 90 dni wytrzymałość na ściskanie wzrosła od ok. 22 do ok. 28 - 29 MPa. W późniejszym czasie (od 6 do 18 miesięcy) próbki kamienia cementowego zachowywały stabilne parametry (wytrzymałość na ściskanie w przypadku próbek deponowanych w CO₂ a także próbek bez udziału CO₂ wynosiła ok. 28 – 30 MPa). Po 24 i 27 miesiącach wytrzymałości próbek przechowywanych w wodzie jak i w otoczeniu CO₂ były do siebie zbliżone i wynosiły ok. 25 – 26 MPa.

Porowatość próbki NO-7 przechowywanej przez 15 miesięcy w warunkach działania CO₂ wynosiła 32,6%. Pory największe (o średnicy powyżej 10.000 nm) stanowiły jedynie 2% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10.000 do 100 nm zajmowały około 11% całości. Najmniejsze pory o średnicy poniżej 100 nm stanowiły około 87% całości porów.

Po 24 miesiącach porowatość próbki NO-7 przechowywanej w warunkach działania CO₂ wynosiła 30,0%. Pory największe (o średnicy powyżej 10.000 nm) stanowiły około 4% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10.000 do 100 nm zajmowały ponad 18% całości. Najmniejsze pory o średnicy poniżej 100 nm stanowiły około 78% całości porów.

Widać zatem, iż wraz z upływem czasu porowatość ogólna kamieni cementowych uległa niewielkiemu obniżeniu, ale wzrósł procentowy udział porów o większej średnicy (co może świadczyć o pewnym obniżeniu się trwałości matrycy cementowej).

Dla próbki NO-7 deponowanej w wodzie porowatość po 15 miesiącach wynosiła 41,5%. Pory największe (powyżej 10.000 nm) stanowiły zaledwie około 1% całości a pory najmniejsze (poniżej 100 nm) aż 96% całkowitej ilości porów.

Po okresie 24 miesięcy porowatość próbki NO-7 praktycznie nie uległa zmianie (42,0%). Rozkład porów również był bardzo podobny do tego jaki zaobserwowano we wcześniejszym okresie. Pory największe (powyżej 10.000 nm) stanowiły zaledwie około 2% całości, pory średnie (10.000-100 nm) jedynie 1,4% a pory najmniejsze (poniżej 100 nm) aż około 97% całkowitej ilości porów.

Zatem w przypadku próbek deponowanych w środowisku porównawczym tak porowatość jak i procentowy udział porów o danej średnicy w okresie od 15 do 24 nie uległ znaczącym zmianom.

Próbki kamieni cementowych PB-1 z otworu Pabianice 1 przechowywane w warunkach otworopodobnych w okresie od 28 do 90 dni posiadały wytrzymałość na ściskanie ok. 21 – 22 MPa (tak w środowisku solanki z CO₂ jak i w środowisku solanki bez udziału CO₂). W następnym okresie (od 6 do 15 miesięcy przechowywania w CO₂) wytrzymałość na ściskanie próbek wzrosła do wartości ok. 24 – 26 MPa. W końcowych okresach badawczych (po 24 miesiącach) wytrzymałość na ściskanie uległa niewielkiemu obniżeniu wynosząc 23,5 MPa. Próbki przechowywane w środowisku porównawczym (bez CO₂) w okresie od 6 do 24 miesięcy posiadały wyższą (o około 20 - 30%) wytrzymałość na ściskanie (wynosiła ona bowiem ok. 30 – 32 MPa).

Próbka PB-1 przechowywana w warunkach działania CO₂ posiadała po 12 miesiącach porowatość równą 28,8%. Pory największe (o średnicy powyżej 10.000 nm) stanowiły około 3% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10.000 do 100 nm zajmowały około 6%. Pory najmniejsze o średnicy poniżej 100 nm stanowiły około 91% całości. Po okresie 21 miesięcy próbka PB-1 posiadała porowatość równą 33,0%. Pory największe (o średnicy powyżej 10.000 nm) stanowiły około 4% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10.000 do 100 nm zajmowały około 14%. Pory najmniejsze o średnicy poniżej 100 nm stanowiły około 82% całości.

Wraz z upływem czasu porowatość ogólna kamieni cementowych uległa niewielkiemu przyrostowi (dodatkowo zmniejszyła się przy tym ilość porów o najmniejszej średnicy co może mieć wpływ na obniżenie się trwałości matrycy stwardniałego zaczynu cementowego).

Porowatość próbki PB-1 deponowanej w wodzie po 12 miesiącach wynosiła 31,9%. Pory największe (powyżej 10.000 nm) stanowiły niecałe 2% całości, pory z przedziału od 10.000 do 100 nm – około 3% a pory najmniejsze (poniżej 100 nm) aż około 95% całkowitej ilości porów. Po 21 miesiącach porowatość próbki PB-1 deponowanej w wodzie wynosiła 34,5%. Pory największe (powyżej 10.000 nm) stanowiły około 3% całości, pory z przedziału od

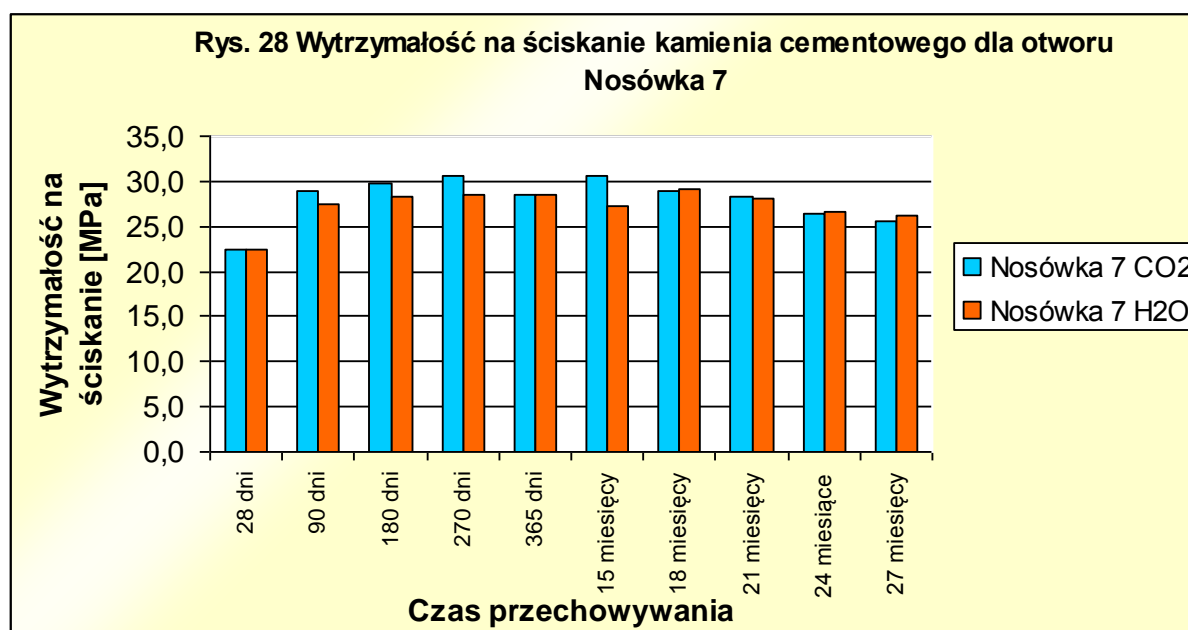
10.000 do 100 nm – niecałe 5% a pory najmniejsze (poniżej 100 nm) prawie 92% całkowitej ilości porów.

Na podstawie dwunastomiesięcznych badań próbek kamieni cementowych PP-38 sporządzonych z zaczynu zastosowanego na otworze Paproć 38 nie zaobserwowano znaczących różnic w wytrzymałościach na ściskanie kamienia cementowego przechowywanego w CO₂ i środowisku porównawczym. Wytrzymałość na ściskanie dla kamienia cementowego deponowanego w warunkach działania CO₂ po 12 miesiącach wynosiła 25 MPa a w wytrzymałość kamienia w środowisku porównawczym ok. 26 MPa.

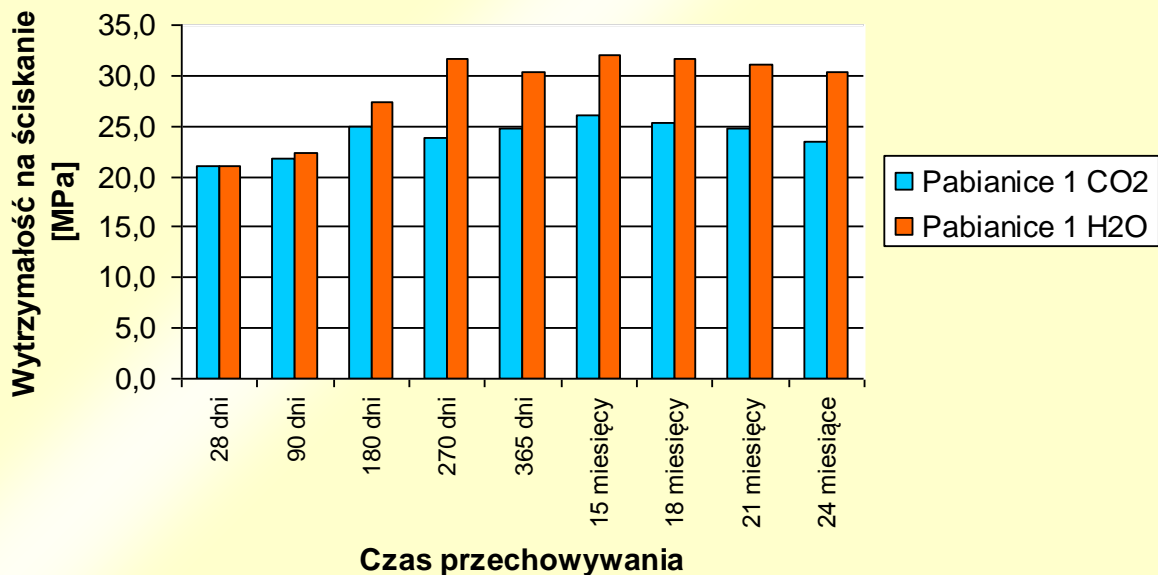
Próbka PP-38 przechowywana w warunkach działania CO₂ posiadała po 12 miesiącach porowatość równą 38,4%. Pory największe (o średnicy powyżej 10.000 nm) stanowiły około 4% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10.000 do 100 nm zajmowały ponad 26%. Pory najmniejsze o średnicy poniżej 100 nm stanowiły około 70% całości.

Porowatość po 12 miesiącach dla próbki PP-38 w wodzie była nieco wyższa od porowatości próbki deponowanej w CO₂ i wynosiła 39,4%. Pory największe (powyżej 10.000 nm) stanowiły niecałe 2% całości, pory z przedziału od 10.000 do 100 nm – około 2% a pory najmniejsze (poniżej 100 nm) aż około 96% całkowitej ilości porów.

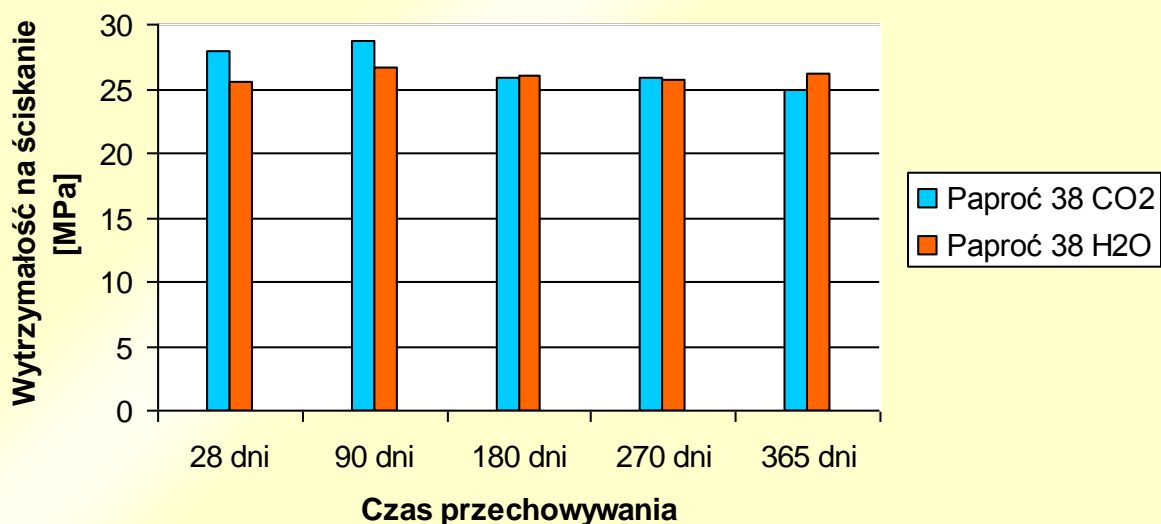
Na fotografiach od 4 do 15 zamieszczono wygląd próbek kamieni cementowych sporządzonych z zaczynów zastosowanych na otworach NO-7, PB-1 i PP-38 po wyjęciu z CO₂ oraz ze środowiska porównawczego.

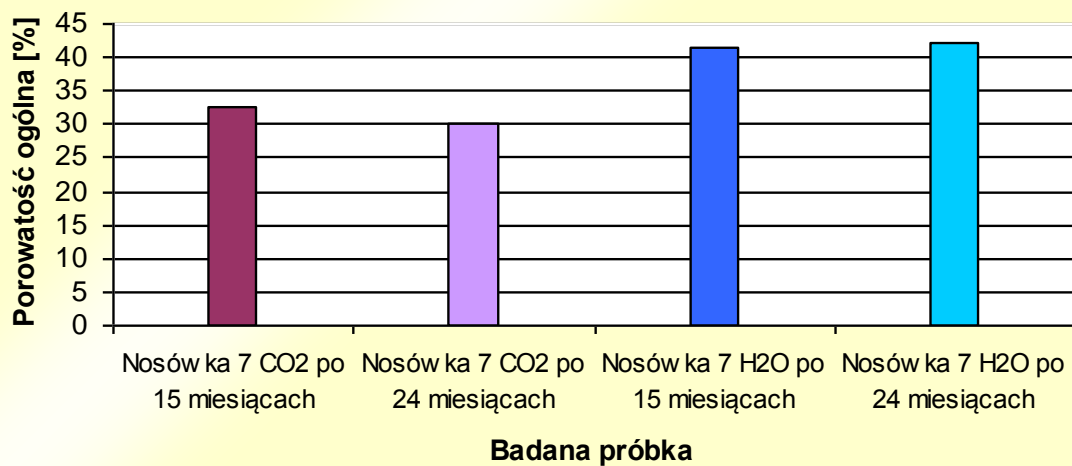
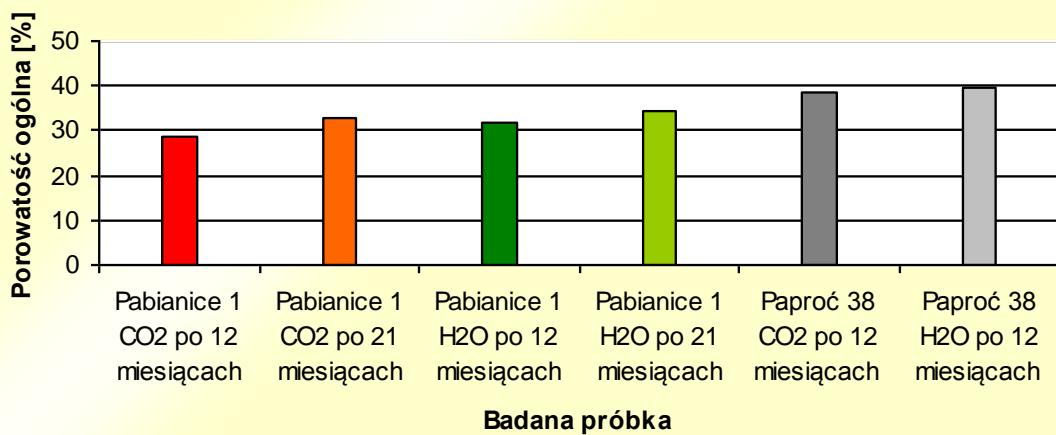


Rys. 29 Wytrzymałość na ściskanie kamienia cementowego dla otworu Pabianice 1

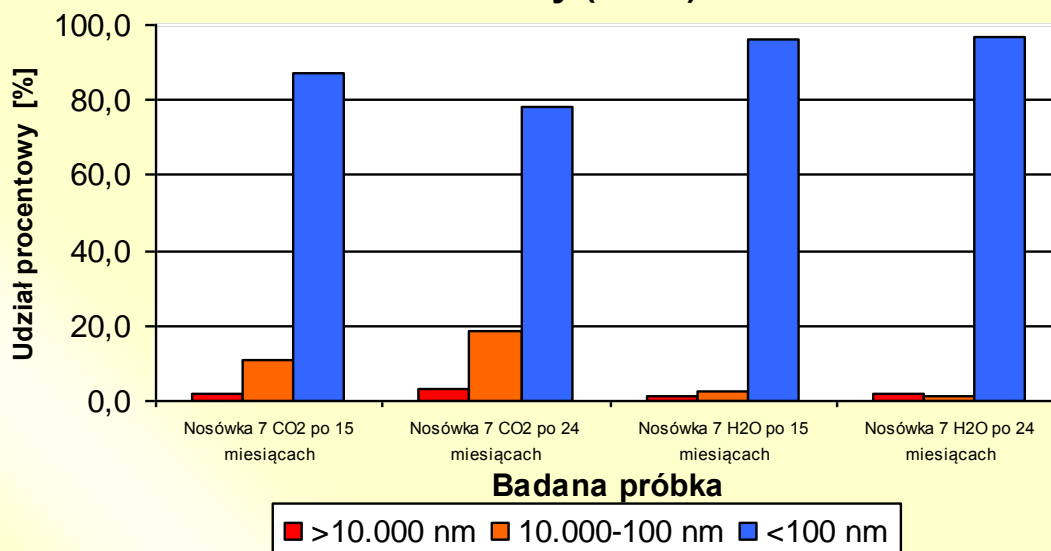


Rys. 30 Wytrzymałość na ściskanie kamienia cementowego dla otworu Paproć 38

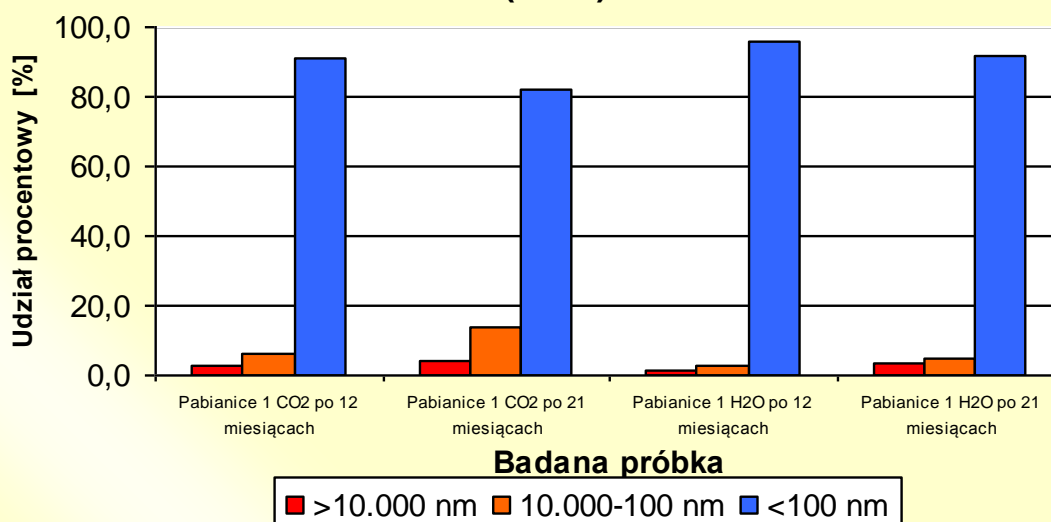


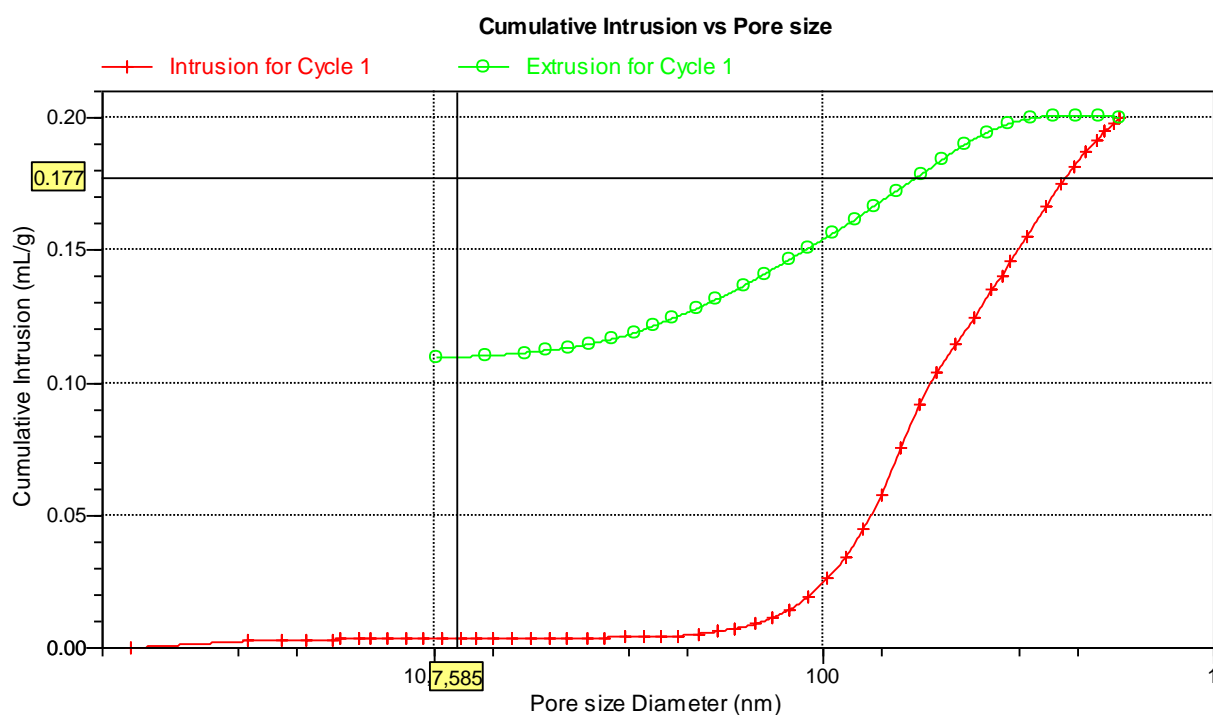
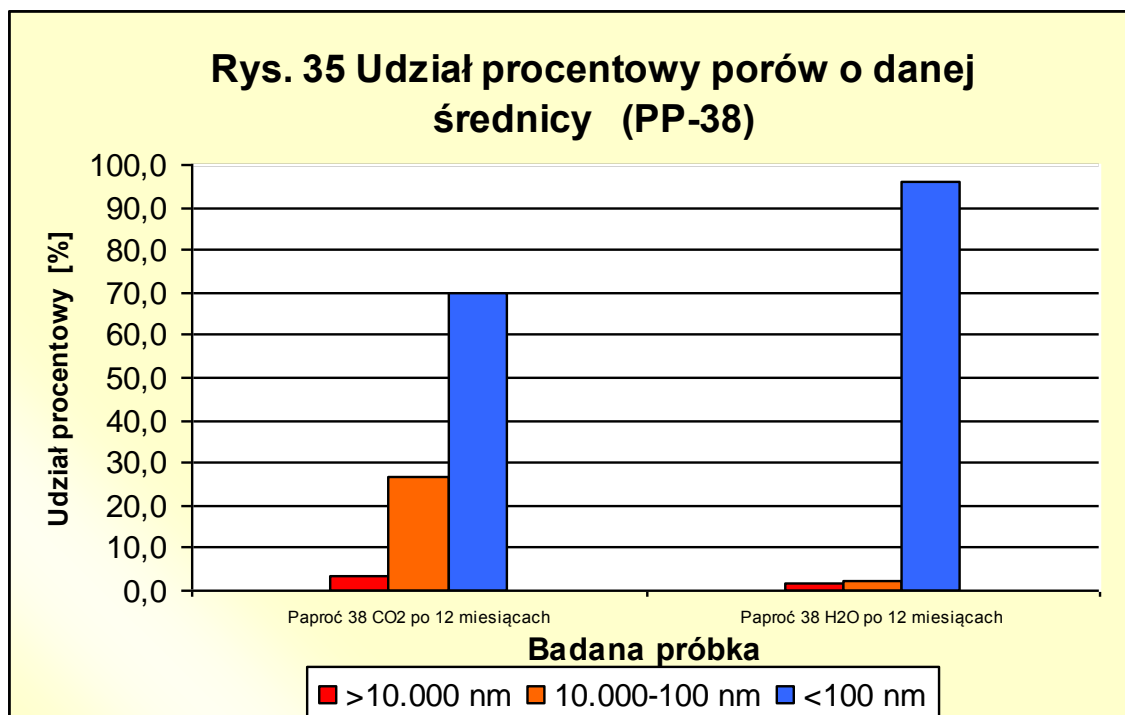
Rys. 31 Porowatość ogólna próbek NO-7**Rys. 32 Porowatość ogólna próbek PB-1 i PP-38**

Rys. 33 Udział procentowy porów o danej średnicy (NO-7)

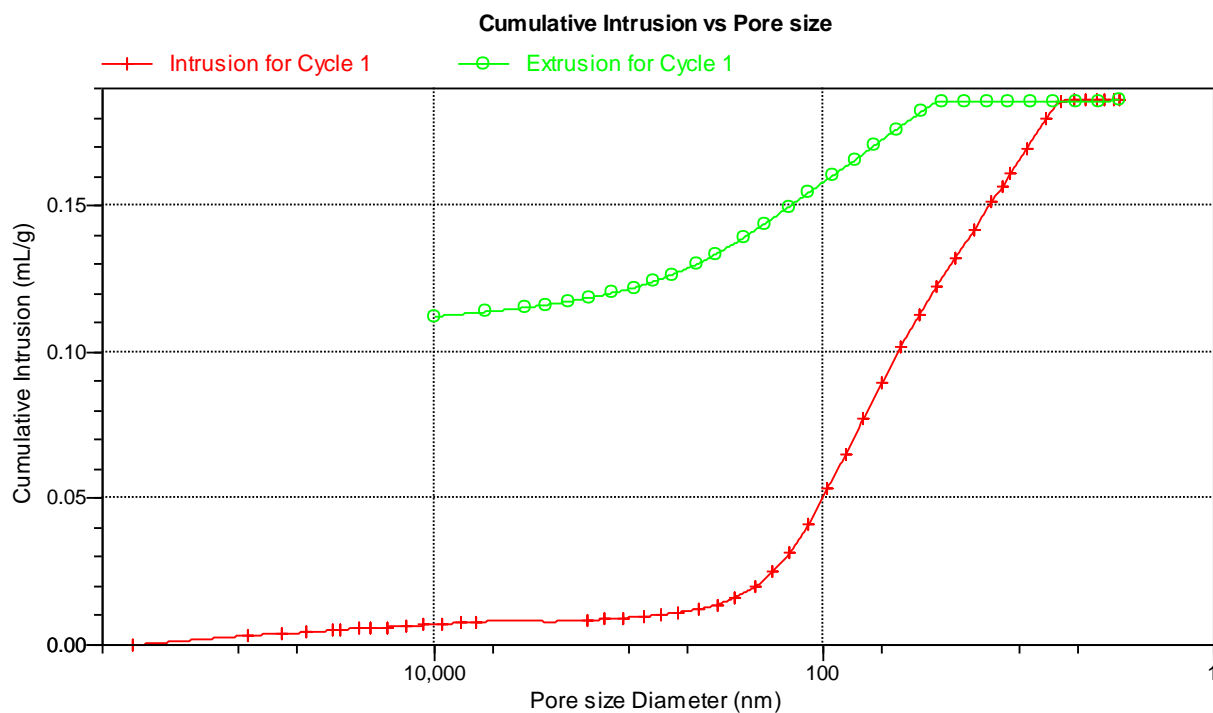


Rys. 34 Udział procentowy porów o danej średnicy (PB-1)

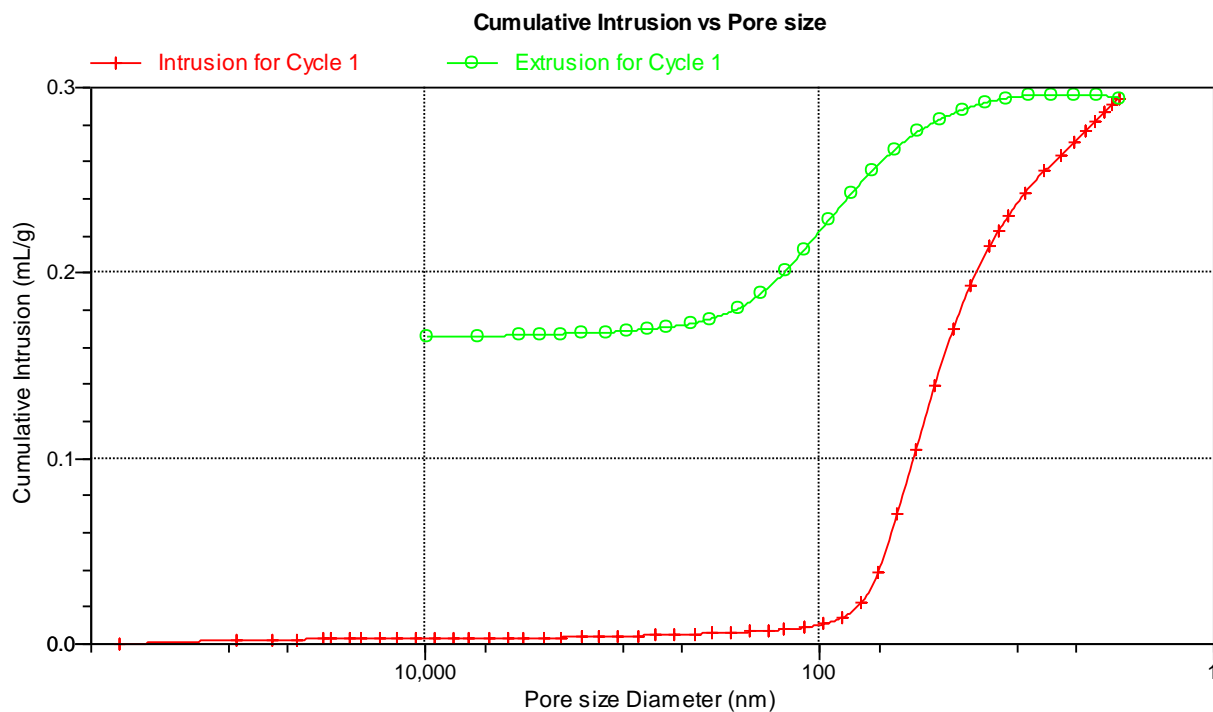




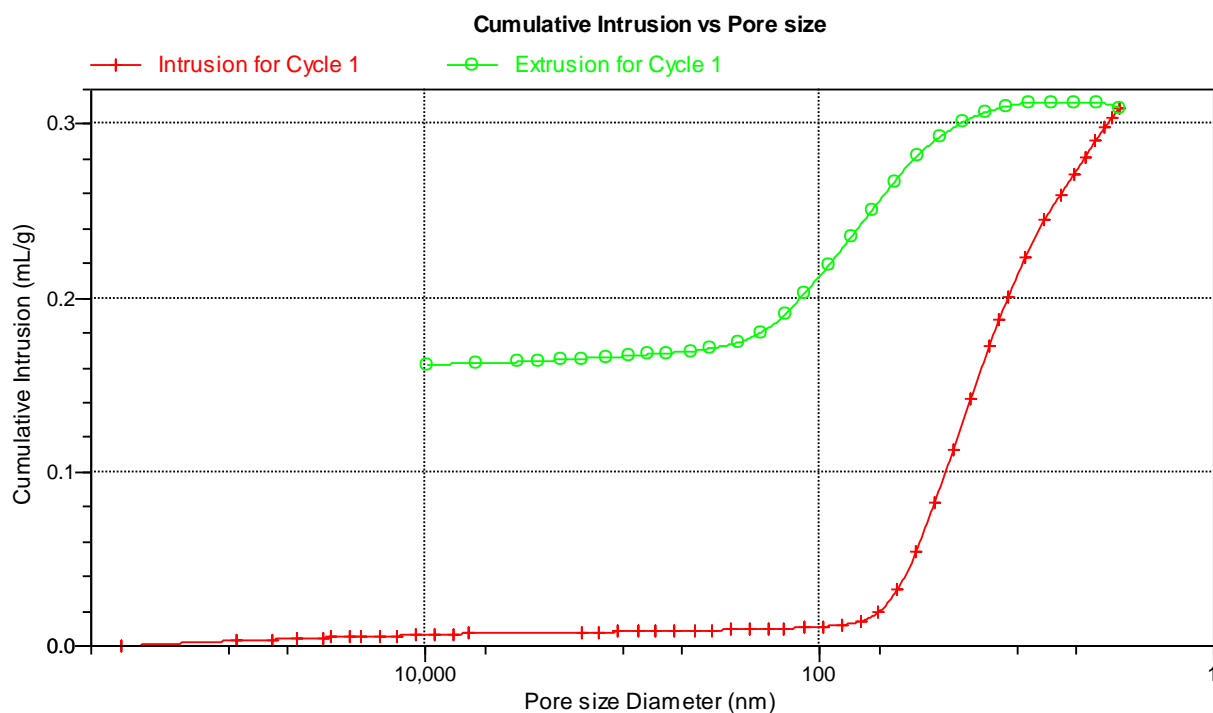
Rys. 36. Krzywa kumulacyjna porów dla próbki NO-7 deponowanej w środowisku nasyconym CO₂ przez okres 15 miesięcy.



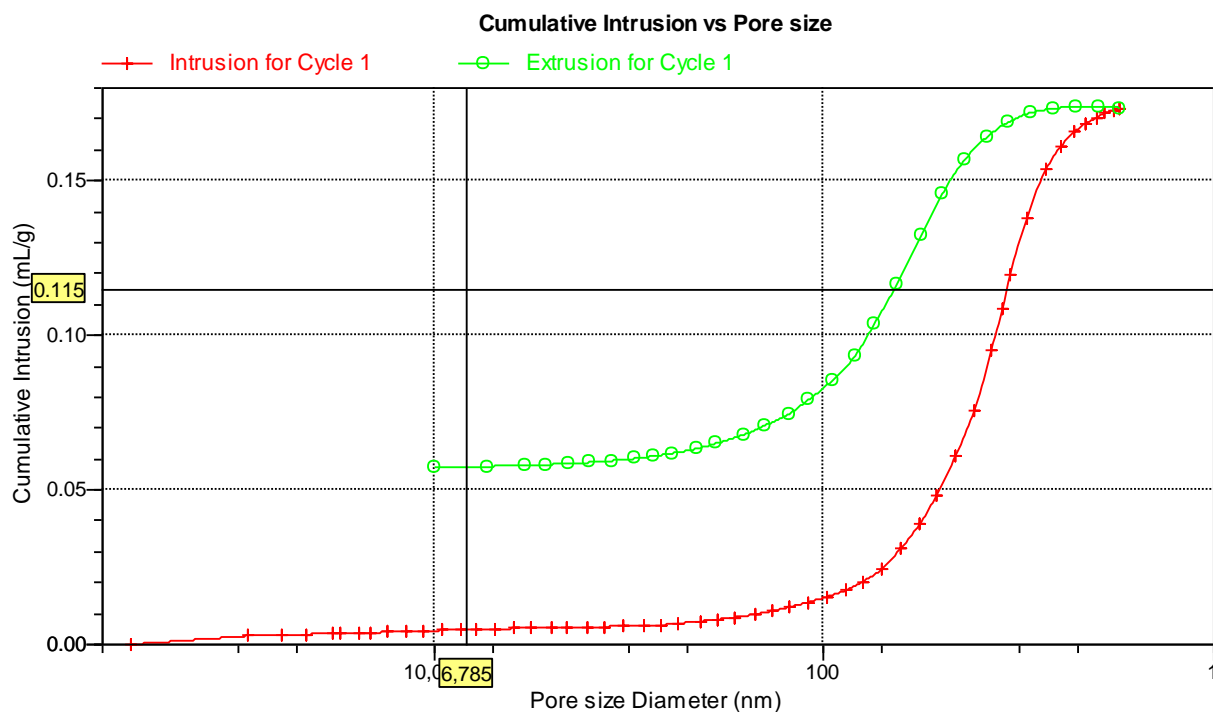
Rys. 37. Krzywa kumulacyjna porów dla próbki NO-7 deponowanej w środowisku nasyconym CO₂ przez okres 24 miesięcy.



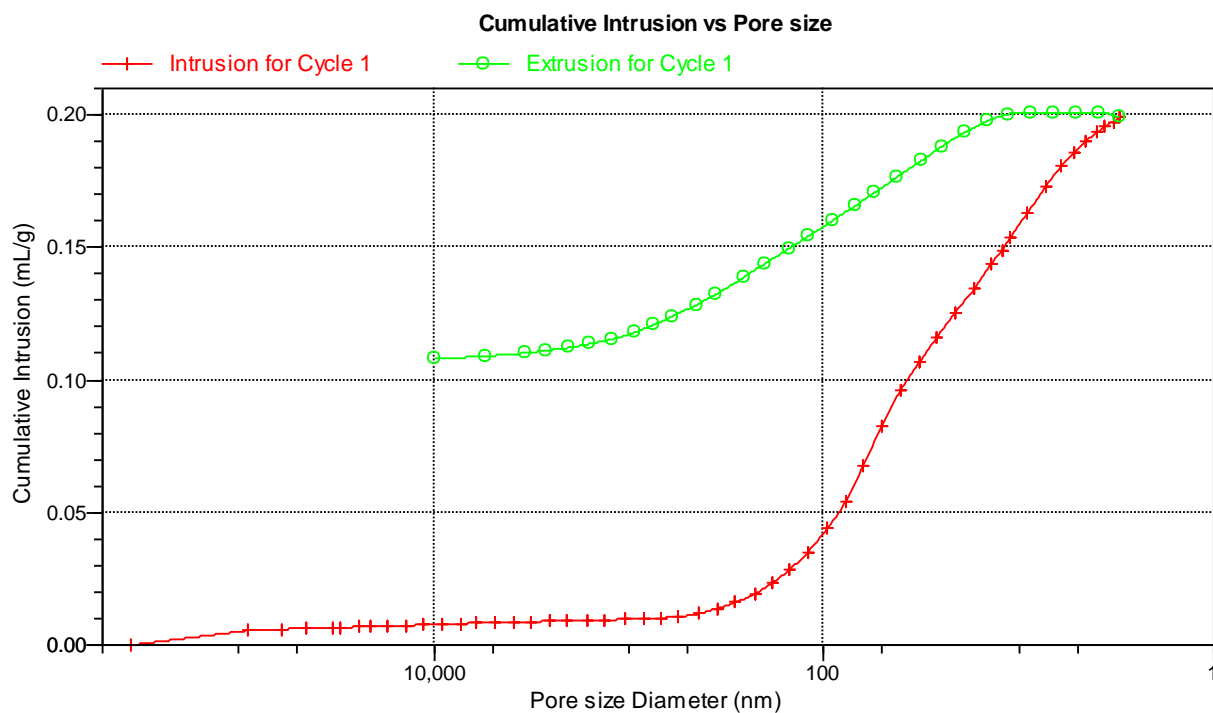
Rys. 38. Krzywa kumulacyjna porów dla próbki NO-7 deponowanej w środowisku wodnym przez okres 15 miesięcy.



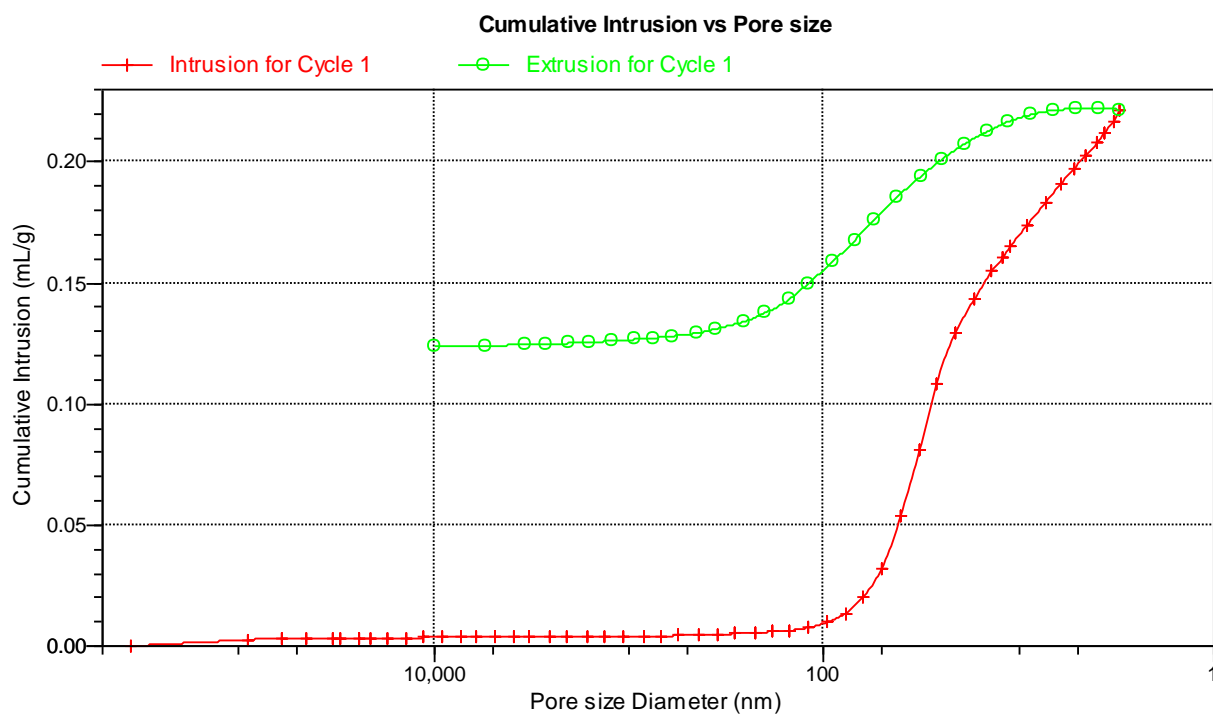
Rys. 39. Krzywa kumulacyjna porów dla próbki NO-7 deponowanej w środowisku wodnym przez okres 24 miesięcy.



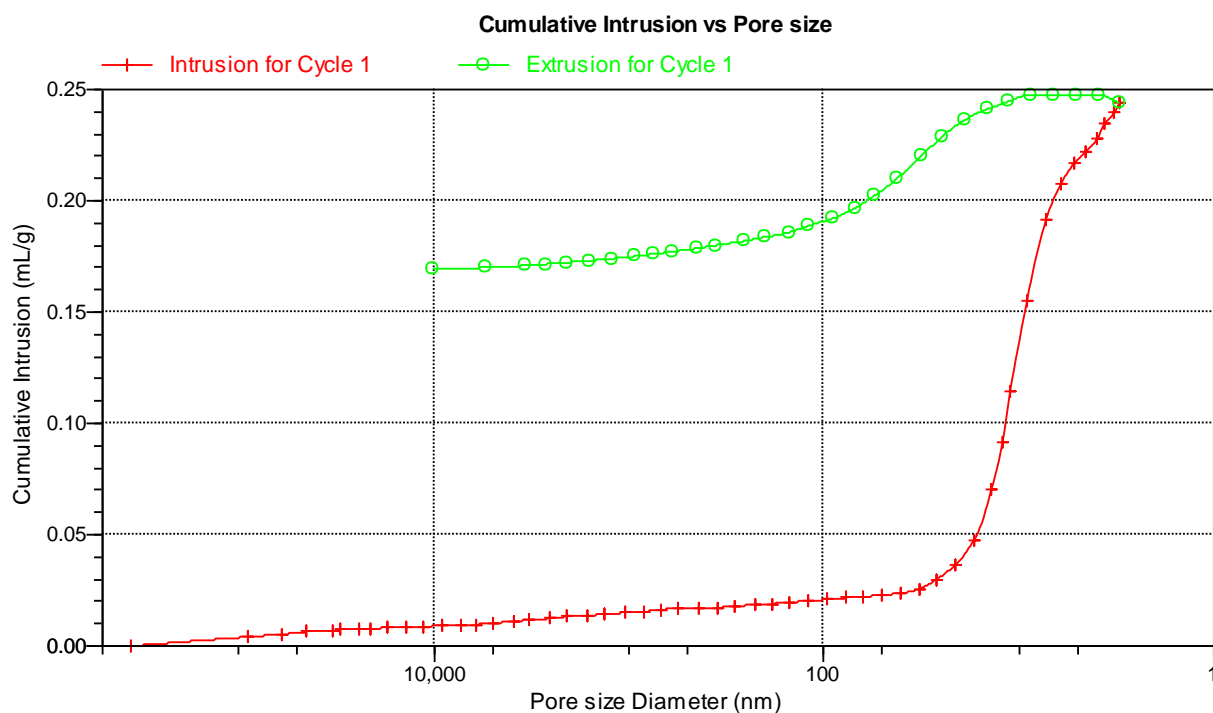
Rys. 40. Krzywa kumulacyjna porów dla próbki PB-1 deponowanej w środowisku nasyconym CO₂ przez okres 12 miesięcy.



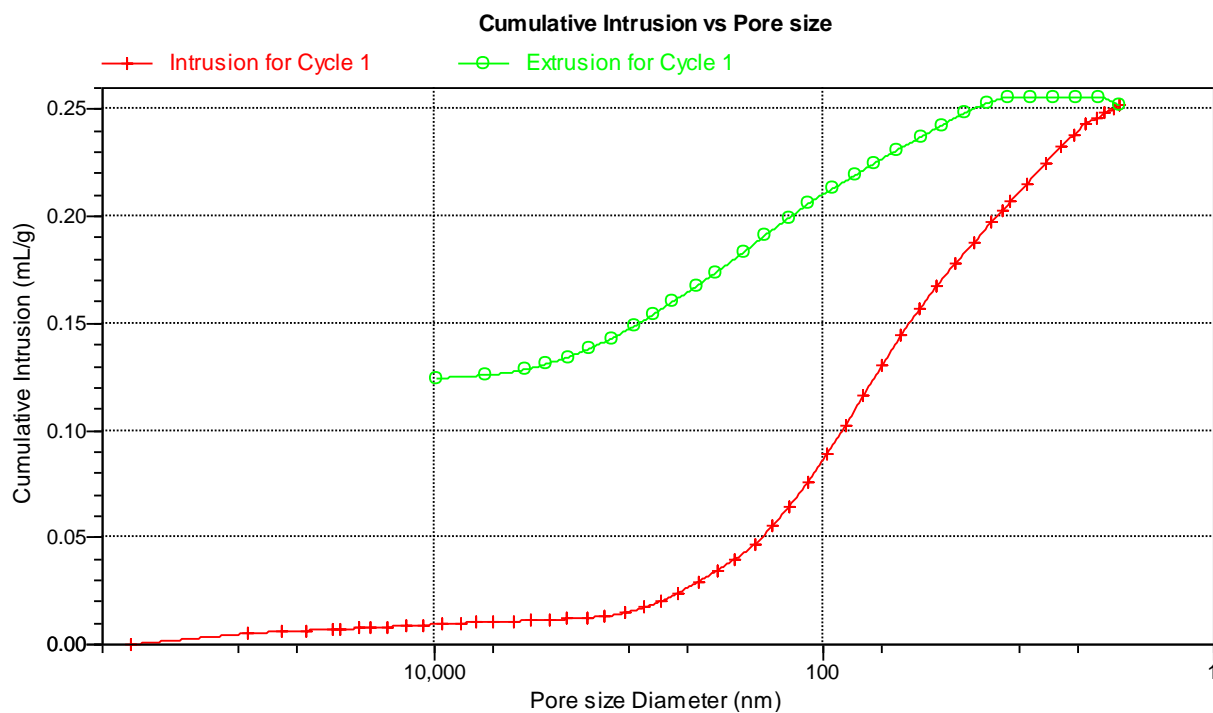
Rys. 41. Krzywa kumulacyjna porów dla próbki PB-1 deponowanej w środowisku nasyconym CO₂ przez okres 21 miesięcy.



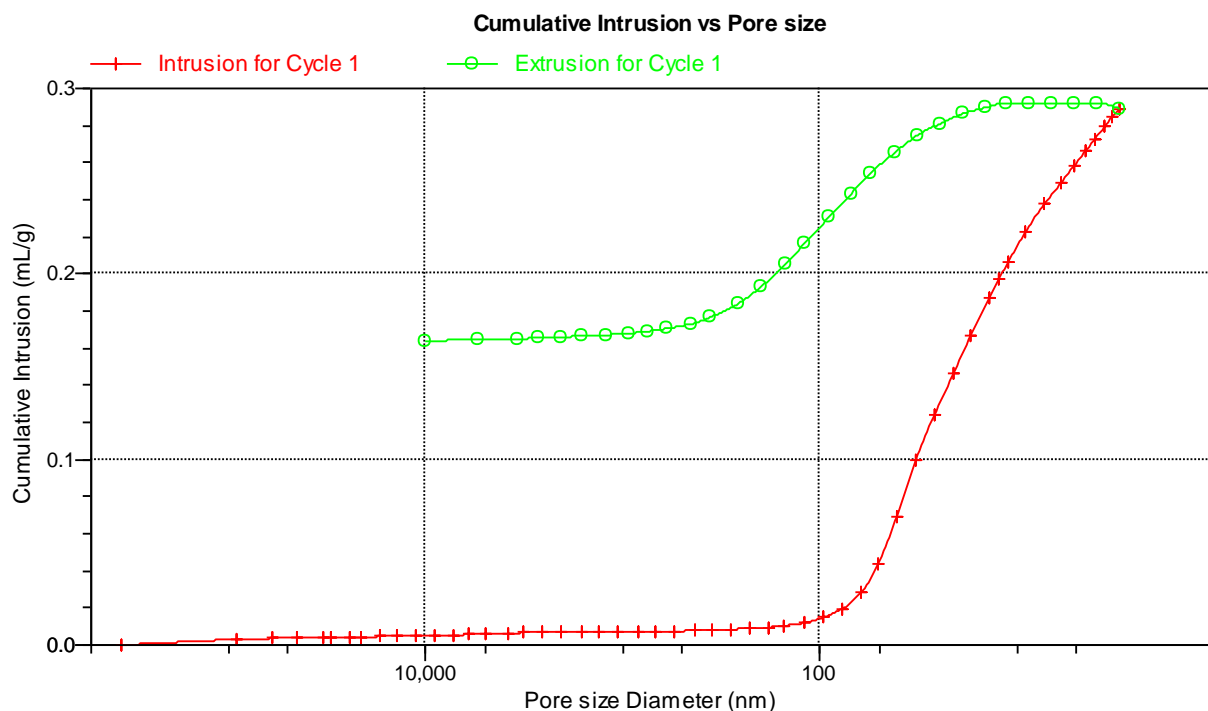
Rys. 42. Krzywa kumulacyjna porów dla próbki PB-1 deponowanej w środowisku wodnym przez okres 12 miesięcy.



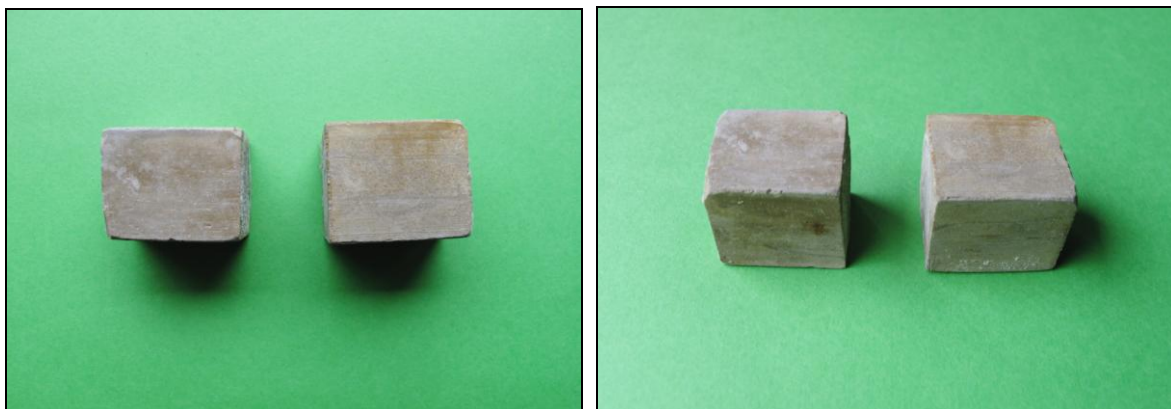
Rys. 43. Krzywa kumulacyjna porów dla próbki PB-1 deponowanej w środowisku wodnym przez okres 21 miesięcy.



Rys. 44. Krzywa kumulacyjna porów dla próbki PP-38 deponowanej w środowisku nasyconym CO₂ przez okres 12 miesięcy.



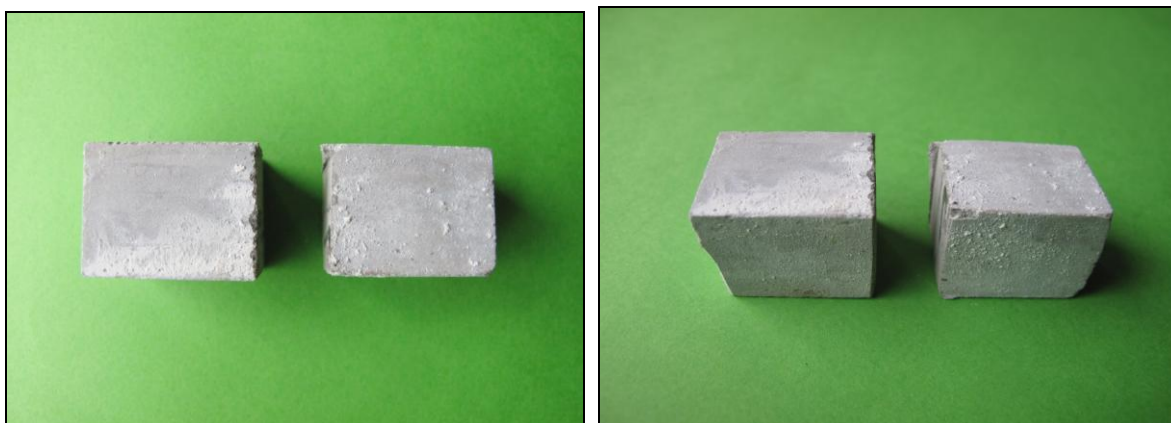
Rys. 45. Krzywa kumulacyjna porów dla próbki PP-38 deponowanej w środowisku wodnym przez okres 12 miesięcy.



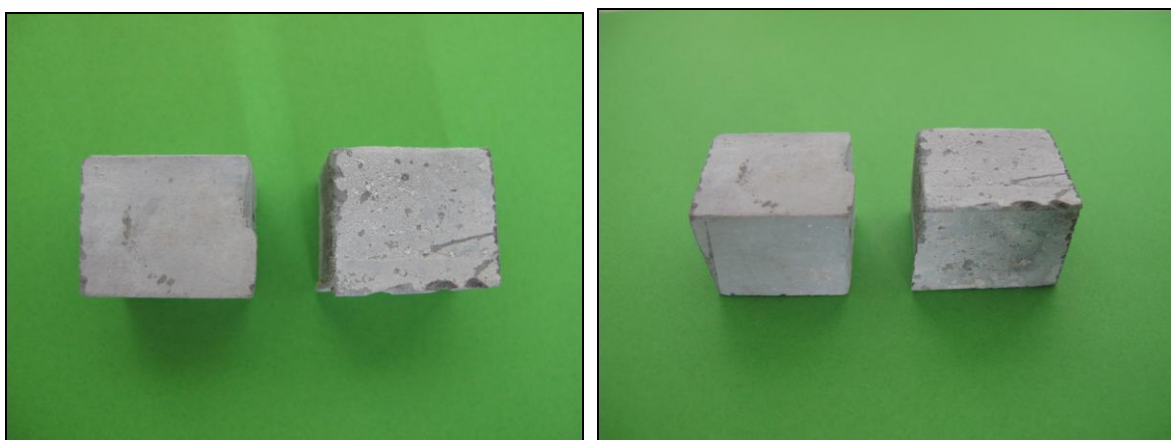
Fot. 4. Próbki kamienia cementowego Nosówka 7 wyjęte z autoklawu po 24 miesiącach deponowania w warunkach wysokiego ciśnienia (20 MPa), temperatury 80°C i w środowisku CO₂.



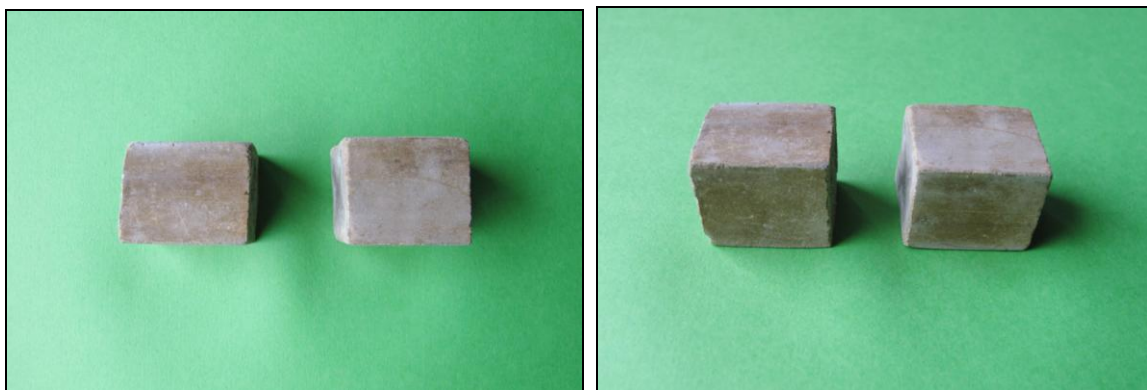
Fot. 5. Próbki kamienia cementowego Nosówka 7 wyjęte z autoklawu po 27 miesiącach deponowania w warunkach wysokiego ciśnienia (20 MPa), temperatury 80°C i w środowisku CO₂.



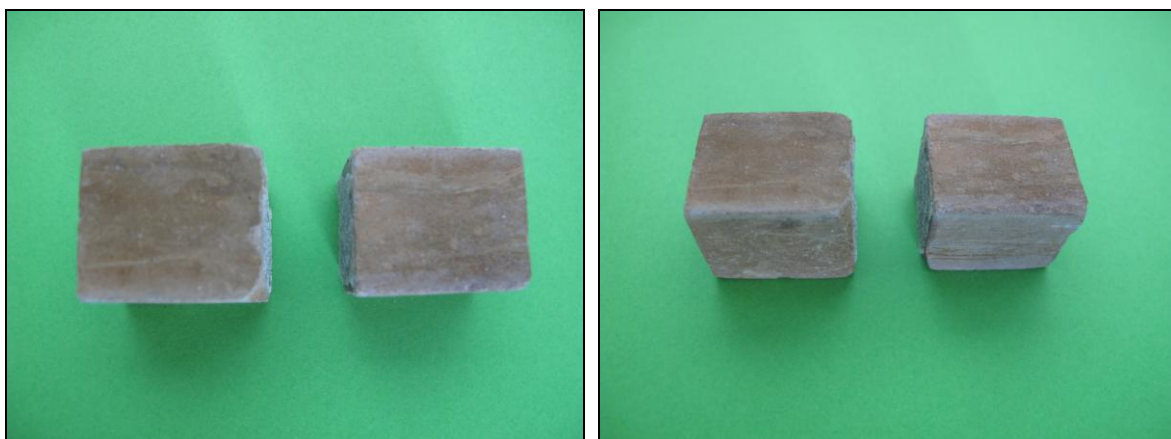
Fot. 6. Próbka kamienia cementowego Nosówka 7 wyjęta z autoklawu po 24 miesiącach deponowania w temperaturze 80°C i w środowisku H₂O.



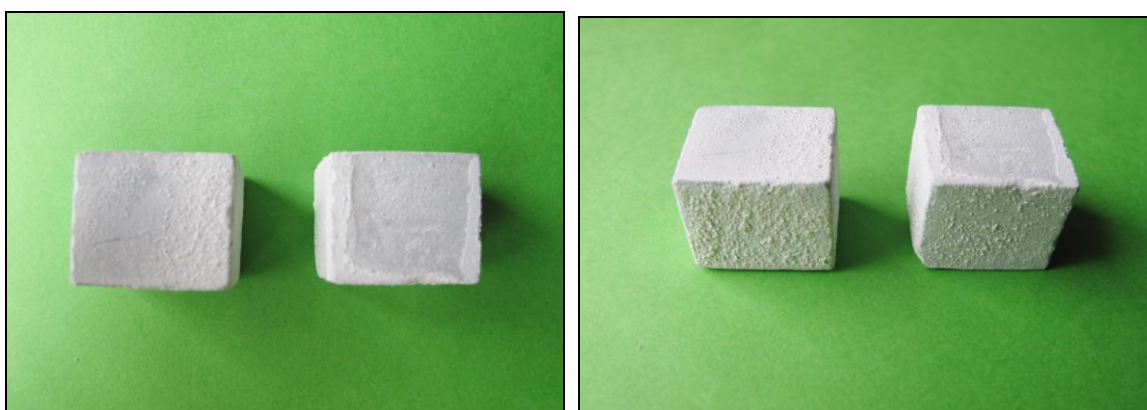
Fot. 7. Próbka kamienia cementowego Nosówka 7 wyjęta z autoklawu po 27 miesiącach deponowania w temperaturze 80°C i w środowisku H₂O.



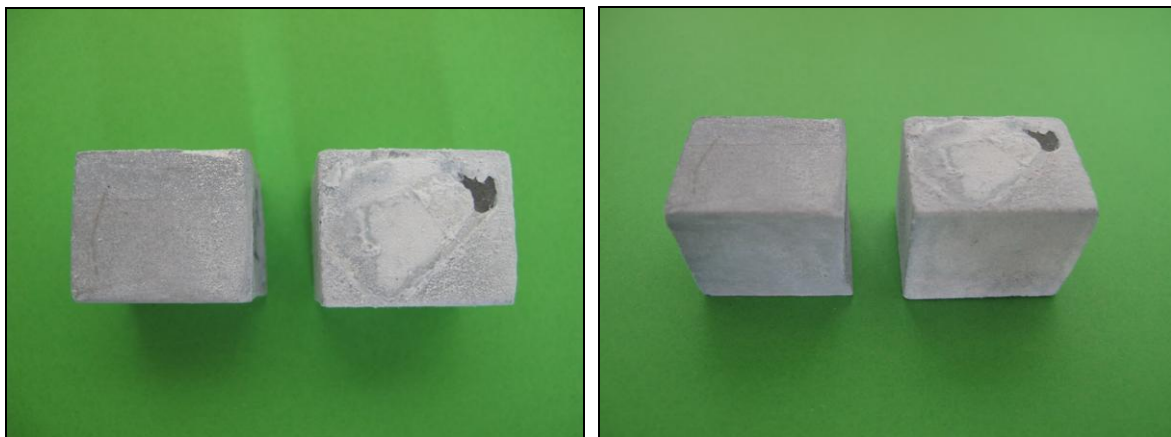
Fot. 8. Próbką kamienia cementowego Pabianice 1 wyjęta z autoklawu po 21 miesiącach deponowania w warunkach wysokiego ciśnienia (20 MPa), temperatury 70°C i w środowisku CO₂.



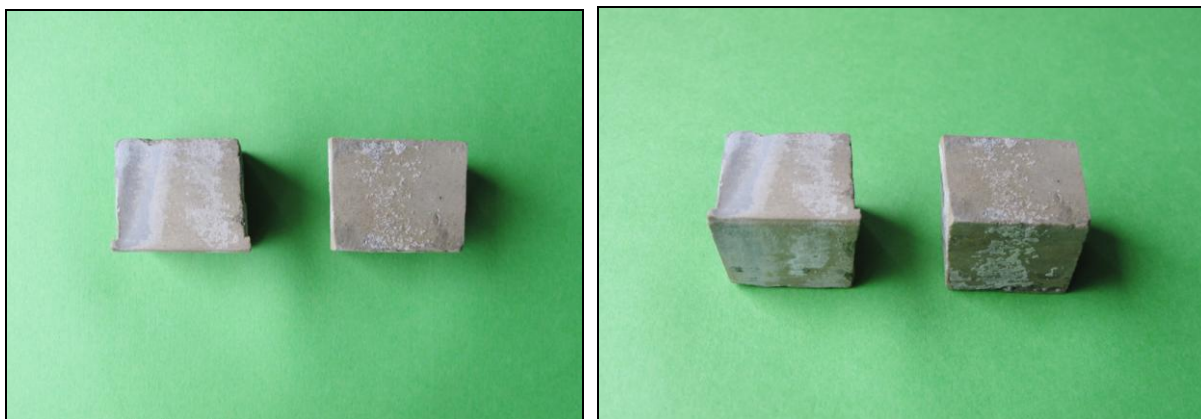
Fot. 9. Próbką kamienia cementowego Pabianice 1 wyjęta z autoklawu po 24 miesiącach deponowania w warunkach wysokiego ciśnienia (20 MPa), temperatury 70°C i środowisku CO₂.



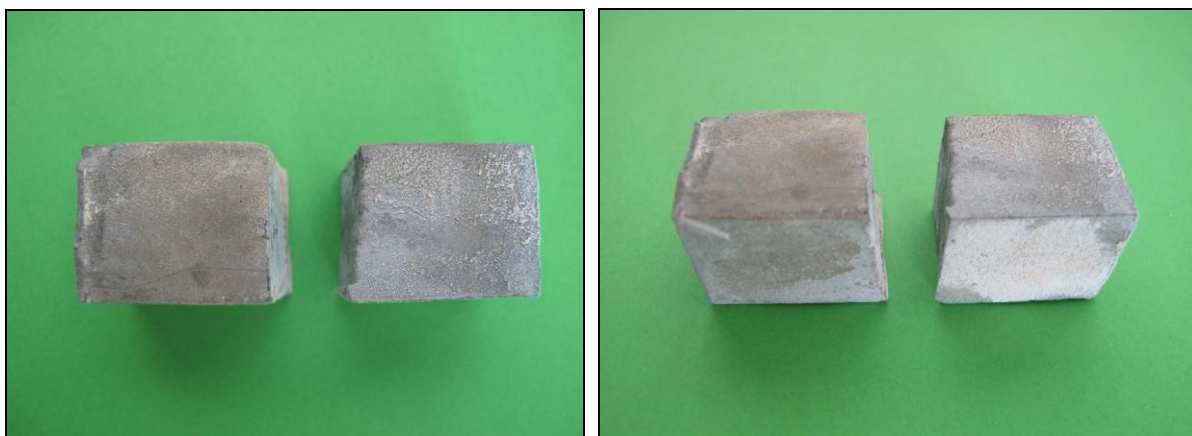
Fot. 10. Próbką kamienia cementowego Pabianice 1 wyjęta z autoklawu po 21 miesiącach deponowania w wodzie w temperaturze 70°C.



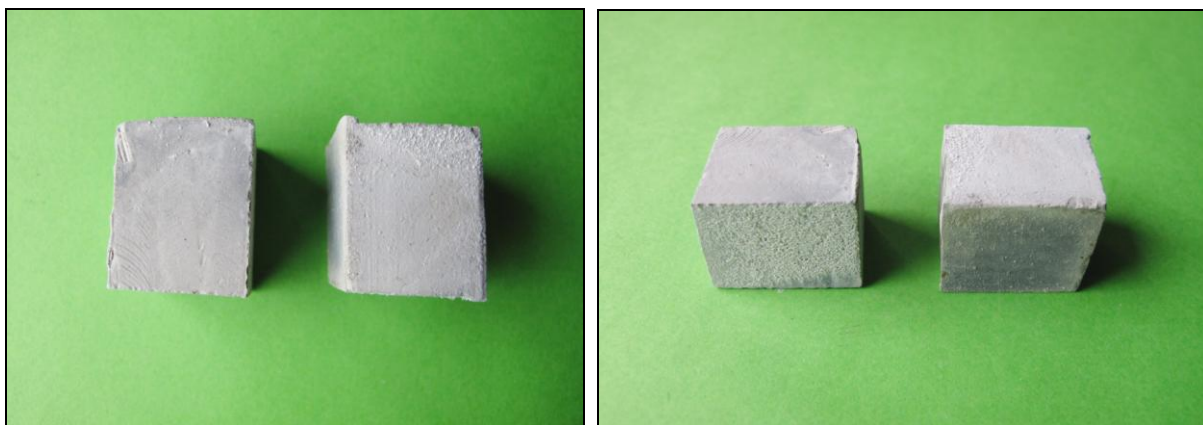
Fot. 11. Próbką kamienia cementowego Pabianice 1 wyjęta z autoklawu po 24 miesiącach deponowania w wodzie w temperaturze 70°C.



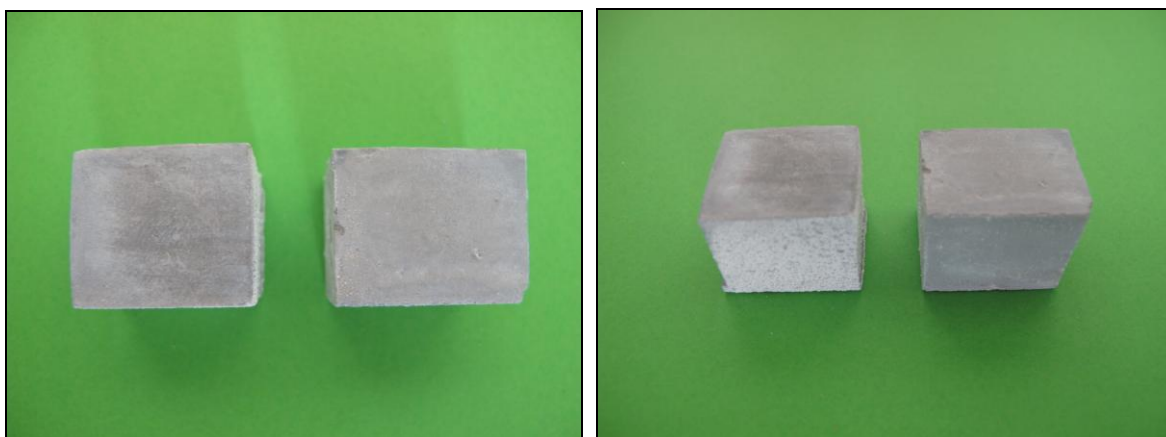
Fot. 12. Próbką kamienia cementowego Paproć 38 wyjęta z autoklawu po 9 miesiącach deponowania w warunkach wysokiego ciśnienia (20 MPa), temperatury 70°C i w środowisku CO₂.



Fot. 13. Próbką kamienia cementowego Paproć 38 wyjęta z autoklawu po 12 miesiącach deponowania w warunkach wysokiego ciśnienia (20 MPa), temperatury 70°C i w środowisku CO₂.



Fot. 14. Próbką kamienia cementowego Paproć 38 wyjęta z autoklawu po 9 miesiącach deponowania w temperatury 70°C i w środowisku H₂O.



Fot. 15. Próbką kamienia cementowego Paproć 38 wyjęta z autoklawu po 12 miesiącach deponowania w temperatury 70°C i w środowisku H₂O.

Podsumowanie rozdziału 5

1. Z uwagi na krótki czas realizacji niniejszego etapu pracy nie wykonywano badań odporności na korozję węglanową dla zaczynów cementowych używanych na złożu Łąka.
2. „Konwencjonalny” zaczyn cementowy (sporządzony na bazie cementu portlandzkiego) pod wpływem rozpuszczonego w wodzie CO_2 będzie ulegał tzw. „korozji węglanowej”. Działanie dwutlenku węgla w stwardniałym zaczynie (kamieniu cementowym) polega na wylugowywaniu z matrycy cementowej związków wapnia: najpierw portlandytu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a następnie uwodnionych glinianów i krzemianów wapniowych. Tworzący się w tych reakcjach kwaśny węglan wapniowy jest łatwo rozpuszczalny i ulega wymywaniu z matrycy cementowej. Przy wysokim stężeniu CO_2 zachodzą dalsze niekorzystne reakcje chemiczne rozkładu uwodnionych glinianów wapniowych i fazy CSH.
3. Do cementowania otworów przeznaczonych do zatłaczania i magazynowania dwutlenku węgla powinny być użyte zaczyny uszczelniające, które wykazują podwyższoną odporność na działanie CO_2 . Ograniczenie działania CO_2 na kamień cementowy polega na zmniejszeniu współczynnika w/c, zastąpieniu cementu portlandzkiego cementami hutniczym lub popiołowym oraz na wprowadzaniu do zaczynu dodatków pucolanowych (np. popioły, krzemionka).
4. Zaczyny cementowe używane pod koniec lat 80-tych i na początku lat 90-tych XX wieku do cementowania rur okładzinowych na złożu Nosówka (np. otwór N-7) oraz w latach 70-ych i 80-tych XX wieku w rejonie Grodzisk – Ujazd – Bukowiec (np. otwór Paproć 38) zawierały w swoim składzie popiół lotny (pył dymnicowy). Dodatek popiołu wpływają na poprawę odporności kamienia cementowego na korozję węglanową.
5. W trakcie dwudziestu siedmiu miesięcy przechowywania próbek kamienia cementowego odtworzonego na podstawie receptury zaczynu z otworu Nosówka-7 nie stwierdzono wyraźnych oznak korozji. Kamień cementowy tak w obecności CO_2 jak i w środowisku porównawczym posiadał wysoką wytrzymałość na ściskanie (po 27 miesiącach ekspozycji w autoklawach z solanką nasyconą CO_2 wytrzymałość na ściskanie próbek kamienia cementowego wynosiła około 26 MPa). Kamień deponowany w środowisku CO_2 po 24 miesiącach posiadał porowatość ogólną równą 30,0%.

6. W Instytucie Nafty i Gazu podjęto badania laboratoryjne mające na celu opracowanie receptur zaczynów cementowych o podwyższonej odporności na działanie CO₂. Na podstawie danych literaturowych opracowano zaczyn cementowy na bazie cementu hutniczego, mikrocementu, zwiększonej ilości mikrosiliki (mączki krzemionkowej) i lateksu. Opracowany zaczyn zastosowano na otworze Pabianice – 1. Kamień cementowy przechowywany w obecności CO₂ w warunkach otworopodobnych zachował dobre parametry wytrzymałościowe (wytrzymałość na ściskanie po 24 miesiącach wynosiła około 24 MPa). Porowatość ogólna po 21 miesiącach była równa 32,9%.
7. Próbkami kamieni cementowych z otworu Paproć 38 podczas dwunastomiesięcznego deponowania w środowisku CO₂ posiadały wytrzymałość na ściskanie wynoszącą około 25 - 26 MPa. Porowatość próbek wynosiła około 38 - 39%.
8. Obserwując procentowy rozkład wielkości porów dla próbek przechowywanych w środowisku CO₂ jak i w wodzie można stwierdzić, iż pory o największej średnicy (makropory) stanowią jedynie kilka (sporadycznie kilkanaście) procent ilości wszystkich porów w kamieniu cementowym. W badanych kamieniach cementowych w zdecydowanej większości rejestruje się mikropory, których ilość sięga około 80 – 95% całości występujących w próbkach porów.
9. Po wykonaniu okresowych badań różnych receptur kamieni cementowych eksponowanych w autoklawach w warunkach otworopodobnych można powiedzieć, że receptury te nie wykazują wyraźnych oznak korozji i cechują się wysoką odpornością na działanie dwutlenku węgla.

Literatura Rozdziału 5

1. Bensted John; Oilwell cements. Part 4 /Cementy wiertnicze. Część 4. Use in geothermal wells Zastosowanie w odwiertach geotermicznych Cement-Wapno-Beton No.1, 16-26 (2007).
2. Bensted John; Oilwell cements. Part 2. Oilwell cement usage in relation to well cementing practices. Cementy wiertnicze. Część 2. Stosowanie cementów wiertniczych do cementowania odwiertów./ Cement-Wapno-Beton No.2, 61-72 (2004).
3. Bensted John; Oilwell cements./Cementy wiertnicze. Cement-Wapno-Beton No.6, 249-265 (2002).
4. Brylicki Witold., „Czynniki determinujące trwałość betonu i iniekcyjnych zaczynów cementowych" Sympozjum Naukowo - Techniczne, Cementy w budownictwie, robotach wiertniczych i inżynierskich oraz hydrotechnice”, Piła - Płotki 2001.
5. Duguid Andrew, Radonjic Mileva, Scherer George; Degradation of Well Cements Exposed to Carbonated Brine FOURTH ANNUAL CONFERENCE ON CARBON CAPTURE AND SEQUESTRATION DOE/NETL, Princeton University, May 2-5, 2005.
6. Giergiczny Zbigniew., Małolepszy Jan i in.; Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji. Materiały Cementowni Górażdże, Opole 2002.
7. Huerta Nicolas J.; Studying fluid leakage along a cemented wellbore: The sustained casing pressure analogue, the influence of geomechanics and chemical alteration on leakage pathway conductivity, and implication for CO₂, The University of Texas at Austin, December, 2009.
8. Kurdowski Wiesław, Małolepszy Jan; Wpływ rodzaju cementu na trwałość betonu” Cement, Wapno, Beton. Nr 5, 1999.
9. Kurdowski Wiesław., „Chemia cementu” PWN, Warszawa 1991.
10. Липовецкий А. Данюшевский В. „Цементные растворы в бурении скважин” Гостоптехиздат – Ленинград 1963.
11. Lutyński Marcin; Sekwestracja CO₂, Instytut Geotechnologii, Geofizyki Górniczej i Ekologii Terenów Przemysłowych Wydziału Górnictwa i Geologii Politechniki Śląskiej, tekst z dnia 02.11.2010 zamieszczony na stronie internetowej [www: http://rg6.polsl.pl/sekwestr/sekwestr.html](http://rg6.polsl.pl/sekwestr/sekwestr.html)
12. Łowińska Aldona, Tomkowiak Kazimierz, Wodniczek Jan ; Sposób zwiększania odporności betonu cementowego na korozję węglanową, Patent PRL nr 126268 Opis patentowy opublikowano: 31.12.1985.

13. Nelson Erik B., „Well Cementing” Schlumberger Educational Service, Houston, Teksas, USA, 1990.
14. Nygaard Runar; Well Design and Well Integrity WABAMUN AREA CO₂ SEQUESTRATION PROJECT (WASP) EES, University of Calgary , 4 January 2010.
15. Nygaard Runar, Lavoie Rob, Well Integrity and Workover Candidates for Existing Wells in the Wabamun Area CO₂ Sequestration Project (WASP), CSUG/SPE 137007, Copyright 2010, Society of Petroleum Engineers.
16. Raczkowski Józef i in. „Zaczyny do uszczelniania w otworach wiertniczych” skrypt AGH Nr 612, Kraków 1978.
17. Strazisar Brian, Kutchko Barbara; Degradation Rate of Well Cement and Effect of Additives, Wellbore Integrity Meeting, March 2008.
18. Effects of Pressure and Temperature on Well Cement Degradation by Supercritical CO₂, Arina binti Sauki and Sonny Irawan, Geoscience and Petroleum Engineering Department, Universiti Teknologi PETRONAS, Bandar Seri Iskandar, 31750, Tronoh, Perak, Malaysia, International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS Vol: 10 No: 04.
19. CO₂ Enhanced Hydrocarbon Recovery With Corrosion-Resistant Cement, – United States Patent 4,635,724 Date of Patent Jan.13, 1987.
20. CO₂ Injection Well Integrity SINTEF Petroleumsforskning AS NO-7465 Trondheim REPORT, 29 January 2009.

6. Identyfikacja czynników ryzyka składowania CO₂ w rejonie złoża Łąka

Zarządzanie ryzykiem geologicznego składowania CO₂ w rejonie złoża Łąka zostało oparte o dane: sejsmiczne, geofizyczne, geologiczne, wiertnicze, laboratoryjne i eksploatacyjne. Dodatkowo do określenia ryzyka składowania CO₂ wykorzystano programy do symulacji komputerowych. Oszacowanie ryzyka podziemnego składowania CO₂ ma istotne znaczenie, gdyż w przypadku rozszczelnienia struktury może dojść do skażenia środowiska powierzchniowego jak i podziemnego (zasobów wody pitnej). W celu prawidłowego zdefiniowania ryzyka w wymienionym obszarze autorzy opracowania wykorzystali bazę wiedzy Quintessa FEP (Features - cech, Events – wydarzeń i Processes – procesów). Baza zawiera informację na temat około 200 czynników związanych z ryzykiem podziemnego składowania CO₂. Czynniki FEP zostały wybrane pod kątem bezpieczeństwa długotrwałego składowania dwutlenku węgla w strukturach podziemnych. Baza posiada strukturę hierarchiczną, w której wszystkie czynniki zostały zgrupowane w osiem kategorii, ponumerowanych od 0 do 7. Kolejne grupy czynników ryzyka zawierają:

- 0 - parametry dotyczące podstaw, założeń i zakresu analizy ryzyka,
- 1 - czynniki zewnętrzne, geologiczne, klimatyczne oraz aktywność ludzką,
- 2 - dane związane bezpośrednio z magazynowaniem CO₂ w strukturze podziemnej,
- 3 - parametry związane z chemicznymi własnościami dwutlenku węgla oraz z jego transportem,
- 4 - opis geosfery całego systemu magazynowania, włączając w to geologię, hydrogeologię i geochemię,
- 5 - dane związane z odwiertami, występującymi i planowanymi do odwiercenia na strukturze,
- 6 - parametry dotyczące środowiska „przypowierzchniowego”,
- 7 - opis wpływu składowania CO₂ na ludzi, faunę i florę.

W tabeli 11 przedstawiono opis poszczególnych czynników ryzyka zgodny ze schematem zaproponowanym w bazie Quintessa FEP.

Tab.11. Czynniki ryzyka zgodne ze schematem zaproponowanym w bazie Quintessa FEP

FEP kategoria	FEP klasa	FEP	Przegląd czynników
0. Podstawy analizy ryzyka	0.1 Cel analizy		Ocena ryzyka podziemnego składowania CO ₂ w warstwach malmu i cenomanu struktury Łąka
	0.2 Docelowe punkty zainteresowania		Zidentyfikowanie ryzyka nieszczelności struktury, wpływu składowania na zanieczyszczenie warstw podziemnych i napowierzchniowych.
	0.3 Przestrzenny zakres analizy		Warstwy nadkładu (uszczelnienia) oraz obszary napowierzchniowe położone w rejonie złoża Łąka. Analiza ryzyka dotyczy terenów rolniczych oraz małych skupisk ludzkich.
	0.4 Zakres czasowy badania		1600 lat
	0.5 Założenia sekwestracyjne		Analiza ryzyka jest przeprowadzona dla zakładanego scenariusza magazynowania CO ₂ wychwyconego z emisji dużych emitentów. Składowana ilość CO ₂ będzie wynosić: Wariant 1-4.16 Mt, $P_{\max}=P_{\text{ini}}$ Wariant 2-7.89 Mt, $P_{\max}=105\%P_{\text{ini}}$ CO ₂ będzie zatłaczane do warstw malmu i cenomanu
	0.6 Założenia dot. przyszłej działalności ludzkiej		Zakłada się, że odwierty zatłaczające zostaną zlikwidowane (zgodnie z wymogami obowiązującego prawa) po zakończeniu zatłaczania CO ₂ . W związku z tym działalność ludzka zostanie ograniczona do monitorowania struktury.
	0.7 Aspekty prawne		Składowanie CO ₂ w strukturze złożowej Łąka będzie spełniać wymogi: Prawa geologicznego i górniczego, Ustawy o ochronie środowiska i Prawa budowlanego. Składowanie CO ₂ będzie integralną częścią procesu EGR wspomagania wydobycia gazu rozpuszczonego w wodach złożowych, w związku z tym jako proces górniczy powinien nie budzić kontrowersji i znaleźć akceptacją społeczną dla całego projektu.

Cd. Tab.11.

FEP kategoria	FEP klasa	FEP	Przegląd czynników
	0.8 Modele symulacyjne i dostępność danych		W Instytucie Nafty i Gazu w ramach projektu sekwestracyjnego w oparciu o dane otworowe i sejsmiczne opracowano model geologiczny i symulacyjny struktury złożowej Łąka. Duża dostępność danych w znaczącym stopniu ułatwia analizę przydatności rozpatrywanego rejonu do składowania CO ₂ .
1. Czynniki zewnętrzne	1.1 Parametry geologiczne	1.1.1 Tektonika	Główna dyslokacja północna (rys.3) doprowadziła do tektonicznego kontaktu z utworami miocenu, co spowodowało naturalne zamknięcie i uszczelnienie uniemożliwiając dalszą migrację węglowodorów w kierunku wzniosu ku północy. Widać tu wyraźny związek powstałej akumulacji od dyslokacji. Dyslokacja przemieszczając również utwory miocenu określa czas powstania akumulacji i wskazuje, że jest ona bardzo młoda – trzeciorzędowa.. Struktura przykryta jest szczelnie nieprzepuszczalnymi utworami marglistymi kredy górnej i serią ilasta występująca w dolnej części profilu miocenu
		1.1.2 Aktywność wulkaniczna	Nie występuje aktywność wulkaniczna.
		1.1.3 Trzęsienia ziemi	Nie występowały.
		1.1.4 Hydrotermiczna aktywność	Nie występuje aktywność hydrotermiczna.
		1.1.5 Wpływ hydrogeologii na zmiany geolog.	Nie przewiduje się wpływu.
		1.1.6 Wpływ erozji na składowanie CO ₂	Nie przewiduje się wpływu erozji na składowanie.
		1.1.8 Uderzenie meteorytem	Zakłada się, że uderzenie meteorytem o takiej wielkości, która spowodowałaby rozszczelnienie struktury jest mało prawdopodobne.
	1.2 Czynniki klimatyczne	1.2.1 Globalna zmiana klimatu	Globalna zmiana klimatu nie wpłynie na ryzyko składowania CO ₂ w podziemnej strukturze.

Cd. Tab.11.

FEP kategoria	FEP klasa	FEP	Przegląd czynników
		1.2.2 Regionalna i lokalna zmiana klimatu	Nie będzie miała wpływu z powodów opisanych w punkcie 1.2.1.
		1.2.3 Zmiana poziomu morza	Nie będzie miała wpływu.
	1.3 Przyszła aktywność ludzka	1.3.1 Wpływ człowieka na klimat	Działalność ludzka prowadzi do emisji CO ₂ , a co za tym idzie wpływa na globalne ocieplenie
		1.3.2 Działalność wiertnicza	Wykonywanie głębokich wierceń w obszarze struktury jest mało prawdopodobne z powodu szcerpanych zasobów naturalnych. Płytkie wiercenia hydrogeologiczne są możliwe, jednakże nie osiągną one głębokości składowania CO ₂ , nie przewiercą skał uszczelniających poziom magazynowy.
		1.3.3 Rozwój społeczeństwa	Zmiany społeczne nie wpłyną na bezpieczeństwo składowania CO ₂ .
		1.3.4 Rozwój technologiczny	Rozwój technologiczny przyczyni się do lepszego monitoringu oraz do lepszego radzenia sobie z ewentualnymi ucieczkami CO ₂ .
		1.3.5 Aktywność ludzka na powierzchni	Występuje możliwość prac budowlanych, które naruszają powierzchnię terenu zlokalizowaną nad strukturą. Prace te nie będą miały wpływu na warstwę, w której planuje się składowanie CO ₂ .
		1.3.6 Wykorzystanie wody pitnej	Rozszczelnienie struktury może spowodować skażenie wody pitnej. Jednak jest to mało prawdopodobne, gdyż głębokość megastruktury wynosi ponad 2000 m, a głębokość studni w większości nie przekracza 100 m.
		1.3.7 Wpływ CO ₂ na przyszłe operacje geologiczne	Składowanie CO ₂ nie wpłynie na operacje geologiczne, ponieważ rejon złoża Łąka jest już szcerpany
		1.3.8 Eksplozje i katastrofy	Ewentualne eksplozje i katastrofy nie będą miały wpływu na głęboko położone warstwy magazynowe.
2. Magazynowanie CO ₂	2.1 Przebieg zatłaczania do zamknięcia projektu	2.1.1 Założenie projektowe	Zatłaczanie zostanie prowadzone otworami 4 odwiertami

cd. tab.11.

FEP kategoria	FEP klasa	FEP	Przegląd czynników
		2.1.2 Pojemność składowania, tempo zatłaczania	Wstępnie prognozuje się zatłoczenie 4.16 bądź 7.89 Mt CO ₂ w zależności od ciśnienia składowania, początkowe tempo zatłaczania 260 nm ³ CO ₂ /min/odwiert
		2.1.3 Skład zatłaczanego CO ₂	Skład zatłaczanego gazu będzie zgodny z normami.
		2.1.4 Harmonogram inwestycji	Na obecnym etapie harmonogram inwestycji nie jest znany.
		2.1.5 Monitoring składowiska	Przewiduje się monitorowanie ciśnień, szczelności odwiertów, składu zatłaczanego gazu. Możliwe jest wykorzystanie geofizyki i sejsmiki.
		2.1.6 Kontrola jakości zatłaczanego gazu	Wykorzystanie chromatografii gazowej do monitorowania jakości zatłaczanego CO ₂ .
		2.1.7 Nieprzewidywane zdarzenia	Zatłaczanie będzie odbywać się zgodnie z procedurami przewidzianymi w Prawie geologicznym i górniczym, jednakże powinno się przygotować plan działania na wypadek wystąpienia erupcji i nieszczelności odwiertów.
		2.1.8 Ciśnienie składowania	Ciśnienie składowania CO ₂ będzie równe lub wyniesie 105% pierwotnego ciśnienia złożowego. Wyliczona wartość ciśnienia progowego wynosi 9.47 bara.
	2.2 Operacje po zakończeniu zatłaczania	2.2.1 Monitorowanie struktury	Monitorowanie geochemiczne.
		2.2.1 Awaryjne szcerpanie zatłoczonego CO ₂	Istnieje możliwość awaryjnego szcerpania zatłoczonego CO ₂ poprzez eksploatację innych odwiertów
3. Własności i oddziaływanie CO ₂	3.1 Własności CO ₂	3.1.1 Fizyczne własności CO ₂	Zakłada się składowanie CO ₂ w fazie super krytycznej o dużej gęstości.
		3.1.2 Zachowanie się faz CO ₂	Ze względu na dużą głębokość, wysoką temperaturę i ciśnienie CO ₂ będzie występować w fazie super krytycznej charakteryzującej się dużą gęstością.
		3.1.3 Rozpuszczalność CO ₂	Określono wg. danych laboratoryjnych oraz symulacji

cd. tab.11.

FEP kategoria	FEP klasa	FEP	Przegląd czynników
	3.2 Wpływ CO ₂ na strukturę	3.2.1 Wpływ ciśnienia składowania na skały uszczelniające nadkładu	Należy wykonać badania porównawcze ciśnień progowych CO ₂ w aparaturze zakupionej ze środków Konsorcjum
		3.2.2. Wpływ ciśnienia składowania na płyny złożowe	Ciśnienie składowania CO ₂ w strukturze mezozoicznej będzie stosunkowo wysokie, w związku z czym dwutlenek węgla będzie występował w stanie super krytycznym.
		3.2.3 Reakcje z węglowodorami	W związku z tym, że CO ₂ występuje w płynach złożowych, to reakcje z węglowodorami nie powinny odgrywać zasadniczej roli
		3.2.4 Wypieranie solanki ze struktury	Bazując na rezultatach symulacji można stwierdzić, że wypierana woda złożowa nie osiągnie powierzchni ziemi.
		3.2.5 Wywołanie ruchów sejsmicznych	Nie stanowi realnego zagrożenia.
		3.2.6 Podniesienie lub opadnięcie terenu	Ze względu na rozległość struktury zatłoczenie CO ₂ nie stanowi realnego zagrożenia.
		3.2.7 Wpływ temperatury na strefę złożową	Podwyższona temperatura zatłaczanego CO ₂ może wpłynąć na rozpuszczanie się skał w strefie przyodwiertowej prowadząc do zwiększenia porowatości w strefie przyodwiertowej.
		3.2.8 Reakcje CO ₂ z barierami chemicznymi	Ponieważ CO ₂ występuje w płynach złożowych nie przewiduje się jego reaktywności
		3.2.9 Zanieczyszczenie metalami ciężkimi	Brak ryzyka zanieczyszczenia metalami ciężkimi warstwy przeznaczonej do składowania CO ₂ .
		3.2.10 Rozpuszczanie minerałów	Istnieje niewielka możliwość rozpuszczenia minerałów
		3.2.11 Wymiana jonów	Dyfuzja molekularna przez skały uszczelniające nadkład jest możliwa jej efekt nie był badany w bieżącym opracowaniu.
		3.2.12 Skład chemiczny zatłaczanego gazu	Dwutlenek węgla w stanie nadkrytycznym o stopniu czystości ponad 90%

cd.tab.11.

FEP kategoria	FEP klasa	FEP	Przegląd czynników
		3.2.13 Tworzenie się hydratów gazowych	Możliwość zastosowania inhibitorów hydratów
		3.2.14 Procesy mikrobiologiczne	Możliwość dozowania biocydów
4. Geosfera	4.1 Geologia	4.1.1 Lokalizacja	Województwo małopolskie, na południe od Bochni
		4.1.2 Zasoby naturalne	Nie występują w najbliższym otoczeniu struktury złożowej
		4.1.3 Typ skały zbiornikowej	Piaskowce i cenomanu i kawerniste dolomity malmu
		4.1.4 Geometria zbiornika	Pogrzebany fałd erozyjny. Główny element struktury złoża ograniczony jest od północy dyslokacją regionalną nazwaną dyslokacją Leszczyny-Łąka. Dyslokacja ta wynosi całą strukturę typu blokowego w jej północnej części w granicach 250-400 m w stosunku do zapadniętego obszaru po jej północnej stronie[1]. Akumulacja gazu ziemnego jest związana z piaskowcami cenomanu i kawernistymi dolomitami malmu występującymi bezpośrednio pod piaskowcami cenomanu, vide rys. 2 i 3. Między tymi skałami zbiornikowymi brak jest izolacji.
		4.1.5 Aktualna eksploatacja skał zbiornikowych	Obecnie zaniechano wydobywania gazu
		4.1.6 Formacje uszczelniające od góry	Uszczelnienie od góry stanowią nieprzepuszczalne utwory margliste kredy górnej i seria ilasta występująca w dolnej części profilu miocenu.
		4.1.7 Dodatkowe uszczelnienie	Dodatkowe uszczelnienie stanowią łupki fliszu karpackiego
		4.1.8 Litologia	Poziom magazynowy składa się z kawernistych dolomitów i piaskowców
		4.1.8.1 Diogeneza	Wystąpiła w kawernistych dolomitach malmu
		4.1.8.2 Struktura porowatości	Skały złożowe się średnią porowatością ok. 4.9-13.3 %
		4.1.9 Niejednorodność	Cała struktura rozdzielona jest od północy dyslokacją regionalną nazwaną dyslokacją Leszczyny - Łąki

cd.tab.11

FEP kategoria	FEP klasa	FEP	Przegląd czynników
		4.1.10 Uskoki, szczeliny	Dyslokacja nie stanowi zagrożenia dla składowania CO ₂ o czym świadczy wytworzenie się wzdłuż nich złoży gazu ziemnego
		4.1.11 Nieudokumentowane zagrożenia	Aktualnie nie można przewidzieć nieudokumentowanych zagrożeń.
		4.1.12 Pionowy gradient geotermiczny	Temperatura złoży 65/°C/:
		4.1.13 Ciśnienie występujące w skałach zbiornikowych	Pierwotne ciśnienie złożowe wynosiło 23.58 /MPa
		4.1.14 Mechaniczne własności skał zbiornikowych	W obecnej analizie nie były badane mechaniczne własności skał zbiornikowych.
		4.1.14 Własności petrofizyczne	Porowatość %/ - 13.28 w cenomanie i 4.87 w malmie Przepuszczalność /mD/ 364.9 w cenomanie i 48.9 w malmie
	4.2 Płyny złożowe	4.2.1 Własności płynów złożowych	W warstwach malmu występuje solanka chlorkowo-wapniowa o podwyższonej zawartości jodu i bromu. Wykazują one wysoką mineralizację dochodzącą do 118.2 g/l przy średniej ok. 105.4
		4.2.2 Hydrogeologia	Niewielka ilość badań hydrogeologicznych nie pozwala na precyzyjne określenie parametrów.
		4.2.3 Węglowodory	Występuje gaz ziemny
5. Odwierty	5.1 Wiercenie i konstrukcja	5.1.1 Likwidacja odwiertów zatłaczających	Odwierty zatłaczające zostaną zlikwidowane zgodnie z obowiązującymi procedurami.
		5.1.2 Konstrukcja i wyposażenie odwiertów	Konstrukcja i wyposażenie odwiertów zatłaczających będzie zgodna z wymogami prawa. Odwierty zostaną wyposażone w zawory bezpieczeństwa podpowierzchniowe
		5.1.3 Rekonstrukcje odwiertów	Będzie niezbędna szczególnie w odniesieniu do odwiertów zatłaczających

cd.tab.11.

FEP kategoria	FEP klasa	FEP	Przegląd czynników
		5.1.4 Odwierty obserwacyjne	Nie planuje się wykonania dodatkowych odwiertów obserwacyjnych. Do tych celów zostaną wykorzystane odwierty istniejące
	5.2 Szczelność i likwidacja odwiertów	5.2.1 Likwidacja odwiertów	Odwierty zostaną zlikwidowane poprzez zapięcie korka mechanicznego i wykonanie korka cementowego.
		5.2.2 Rozszczelnienie odwiertu	Występuje ryzyko rozszczelnienia odwiertu w wyniku słabego stanu zacementowania rur okładzinowych. W takiej sytuacji może dojść do powolnej ucieczki CO ₂ . Wykonane badania określiły podatność kamienia cementowego na działanie CO ₂ . Niezbędne byłoby wykonanie odpowiednich prac rekonstrukcyjnych.
		5.2.2 Erupcje	Wystąpienie erupcji jest mało prawdopodobne.
		5.2.3 Ruchy górotworu	Prawdopodobieństwo wystąpienia ruchów górotworu, które spowodowałyby zniszczenie szczelności odwiertów jest marginalne.
6. Środowisko podziemne i naziemne	6.1 Środowisko naziemne	6.1.1 Topografia i morfologia	Ewentualne zmiany topograficzne i morfologiczne nie będą miały wpływu na głęboko zmagazynowane CO ₂ .
		6.1.2 Ziemia i osady	Ziemia mogłaby zostać zanieczyszczona w wyniku ewentualnego rozszczelnienia się magazynu, co jest mało prawdopodobne.
		6.1.3 Erozja ziemi	Erozja nie będzie miała wpływu na podziemne składowanie CO ₂ .
		6.1.4 Atmosfera i meteorologia	Zmiany meteorologiczne nie będą miały wpływu na poziomy magazynowe.
		6.1.5 Hydrogeologia	Zmiany hydrogeologiczne nie będą miały wpływu na poziomy zbiornikowe.
		6.1.6 Przypowierzchniowe warstwy wodonośne	Nie przewiduje się ucieczek CO ₂ , jednakże jeśli wystąpiłyby to ryzyko zanieczyszczenia tych wód jest mało prawdopodobne, ze względu na dużą głębokość składowania.
		6.1.7 Przypowierzchniowa flora i fauna	Środowisko flory i fauny może zostać zagrożone tylko w wyniku erupcji. Małe ucieczki CO ₂ nie stanowią realnego zagrożenia.
	6.2 Zachowanie się ludzi	6.2.1 Charaktery ludzi	Składowanie nie wpłynie na zachowanie się ludzi

cd.tab.11.

FEP kategoria	FEP klasa	FEP	Przegląd czynników
		6.2.1 Dieta, odżywianie	Nie ma wpływu.
		6.2.2 Styl życia	Wcześniejsza eksploatacja złóż gazu ziemnego stwarza nadzieję na uzyskanie przychylności społeczeństwa lokalnego dla projektu zatłaczania CO ₂
		6.2.3 Korzystanie z gruntów i wody	Nie ma większego znaczenia, gdyż teren ochronny wokół odwiertów jest niewielki.
		6.2.4 Budynki	Budynki związane z infrastrukturą potrzebną do składowania CO ₂ będą wykonane zgodnie z prawem budowlanym.
7. Wpływ inwestycji	7.1 Własności systemu składowania	7.1.1 Utrata szczelności	Składowisko zostanie zaprojektowane z założeniem pełnej szczelności całego systemu składowania. Założenie to jest poprawne, gdyż złożo było szczelne pierwotnie i nie projektuje się przekraczania pierwotnego ciśnienia złożowego.
	7.2 Wpływ na środowisko fizyczne	7.2.1 Zanieczyszczenie wód gruntowych	Mało prawdopodobne, jednakże istnieje potencjalne ryzyko w przypadku nieszczelności całego systemu składowania CO ₂ (odwierty + poziom magazynowy).
		7.2.2 Wpływ na grunty	Nie analizowano.
		7.2.3 Uwolnienie do atmosfery	Mało prawdopodobne w przypadku rozszczelnienia struktury. W takim przypadku konieczny będzie zakup certyfikatów emisyjnych.
		7.2.4 Wpływ na hydrogeologię	Wpływ zatłaczania CO ₂ na parametry hydrogeologiczne jest mało prawdopodobny.
		7.2.5 Wpływ na chemizm	Zatłaczanie CO ₂ w ograniczonym stopniu wpłynie na chemizm solanki i skały zbiornikowej.
		7.2.6 Wpływ na topografię	Ze względu na niewielkie ilości zatłaczanego CO ₂ wpływ na topografię terenu będzie marginalny.
	7.3 Wpływ na florę i faunę	7.3.1 Efekt „uduszenia”	Uduszenie zwierząt i ludzi z powodu nadmiernej koncentracji CO ₂ w powietrzu jest mało prawdopodobne.
		7.3.2 Wpływ CO ₂ na rośliny	Długotrwała ucieczka CO ₂ ze składowiska może spowodować koncentrację dwutlenku węgla w warstwach powierzchniowych co może wpłynąć na wegetację roślin.

Przedstawiony opis czynników ryzyka składowania CO₂ w strukturze Łątki pozwala na wyselekcjonowanie parametrów, które na tle obecnie posiadanej wiedzy mogą mieć negatywny wpływ na podjęcie decyzji związanej z uruchomieniem inwestycji składowania. Do czynników, które mogą stworzyć największe ryzyko należy zaliczyć szczelność istniejących odwiertów, których cementowanie wykonano zaczynami tworzącymi kamień cementowy nie odporny na działanie CO₂. W tym celu należałoby podjąć odpowiednie prace rekonstrukcyjne podwyższające wytrzymałość zastosowanych korków cementowych. Należy podkreślić, że przeprowadzona analiza ryzyka wstępnie potwierdza przydatność czerpanego złoża gazu ziemnego Łątki do składowania CO₂ w warstwach malmu i cenomanu.

6.1. Wpływ ewentualnej ucieczki CO₂ na ludzi

Analiza ryzyka składowania CO₂ w strukturze Łątki obejmuje również ocenę wpływu magazynowanego gazu na ludzi. Ocena wpływu CO₂ na ludzi powinna być przeprowadzona dwukierunkowo. Pierwszym z nich będzie analiza bezpośredniego wpływu dwutlenku węgla na ludzi w przypadku wystąpienia ucieczki CO₂ ze składowiska. Drugim kierunkiem analizy jest określenie pośredniego wpływu na ludzi w wyniku zanieczyszczenia środowiska, jakie może wystąpić w przypadku rozszczelnienia się struktury magazynowej. Należy podkreślić, że pomimo tego, że dwutlenek węgla jest gazem nietoksycznym, to może być groźny dla życia ludzkiego, w przypadku wysokiej koncentracji gazu w powietrzu wdychanym przez ludzi. Koncentracja CO₂ w powietrzu wynosząca powyżej 10% powoduje utratę przytomności, zmienia pH krwi oraz powoduje wiotczenie mięśni odpowiedzialnych za oddychanie, co w konsekwencji może prowadzić do uduszenia. Tak duża koncentracja może wystąpić tylko w przypadku erupcji odwiertu. Biorąc pod uwagę obecną technologię stosowaną w eksploatacji złóż gazu ziemnego i ropy naftowej należy stwierdzić, że wystąpienie erupcji odwiertu jest mało prawdopodobne. Aktualnie w procesach podziemnego magazynowania gazu ziemnego powszechnie stosuje się zawory wgłębne, które automatycznie zamykają się w przypadku wystąpienia nagłej różnicy ciśnień, spowodowanej niekontrolowanym wypływem gazu z odwiertu.

Znacznie trudniej jest opanować powolny wypływ CO₂, który może wystąpić w przypadku rozszczelnienia się płaszcza cementowego uszczelniającego rury okładzinowe oraz rozszczelnienia się skał nadkładu. Pomimo tego, że wypływ gazu ze składowiska będzie powolny, to jednak przejściowo może wystąpić zagrożenie dla ludzi.

Jak już wcześniej stwierdzono, ryzyko poważnego zagrożenia ludzi spowodowanego rozszczelnieniem się magazynu jest niewielkie, ponieważ projektowane górne ciśnienie składowania CO₂ nie przekracza pierwotnego ciśnienia złożowego, lub przekroczy go tylko o 5%.. Dodatkową zaletą złoża Łątki jest to, że jest ono zlokalizowane w słabo zaludnionym terenie. Rys. 1. prezentuje lokalizację struktury Łątki na tle występujących skupisk ludzkich.

Każda inwestycja, aby mogła zostać przeprowadzona musi uzyskać akceptację społeczną. Złoże gazu ziemnego Łątki było eksploatowane przez szereg lat, w związku z tym nie powinny wystąpić problemy ze społeczną akceptacją wykorzystania struktury do składowania w niej CO₂. Dodatkową zaletą jest to, że inwestor nie musi występować o zgodę na wiercenie nowych otworów, gdyż planuje się wykorzystać aktualnie występujących w tym rejonie.

6.2. Określenie wpływu ewentualnej ucieczki CO₂ na zwierzęta i rośliny

Lokalizację struktury złoża Łąka została przedstawiona na rys. 1. W celu określenia wpływu ewentualnej ucieczki CO₂ na zwierzęta przeanalizowano występowanie na terenie struktury obszarów chronionych, stref Natura 2000. Na obszarze gminy Żegocina brak jest obszarów Natura 2000. W związku z powyższym można stwierdzić, że projektowana inwestycja nie naruszy obszarów aktualnie chronionych.

Należy podkreślić, że ewentualna erupcja lub ucieczka dwutlenku węgla może mieć negatywny wpływ na zwierzęta, gdyż duża koncentracja CO₂ w powietrzu może doprowadzić do uduszenia się zwierząt.

Wpływ małych ilości CO₂ na rośliny jest pozytywny, ponieważ dwutlenek węgla bierze udział w fotosyntezie.