

Problematyka chłonności odwiertów zatłaczających CO₂ w świetle zjawisk zachodzących w strefie przyodwiertowej

Injectivity issues of CO₂ injectors in light of near wellbore effects

Mirosław Wojnicki

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Zdaniem większości ekspertów i analityków zajmujących się dekarbonizacją, geosekwestracja CO₂ jest niezbędnym narzędziem do osiągnięcia założonych celów klimatycznych. Znaczenie technologii wychwyty, wykorzystania i składowania CO₂ (CCUS) jako jednego z kluczowych filarów transformacji gospodarki w kierunku niskoemisyjnym, zostało podkreślone w najnowszych dokumentach Unii Europejskiej. Realizacja wielkoskalowych projektów CCUS wiąże się jednak z szeregiem ryzyk, wśród których szczególną uwagę należy zwrócić na niepewności związane z geologicznym składowaniem. Jednym z podstawowych zagadnień, które należy rozważyć realizując projekty zatłaczania CO₂ jest chłonność, czyli zdolność formacji geologicznych do przyjmowania zatłaczanego CO₂. Jej prawidłowe rozpoznanie i zrozumienie potencjalnych zmian jest niezbędne do zaprojektowania odpowiedniej liczby i konstrukcji odwiertów zatłaczających oraz prawidłowego określenia dostępnej pojemności składowania. Są to kluczowe informacje dla analizy opłacalności projektu składowania. Nieprzewidziane, istotne ograniczenie chłonności może podważyć efektywność ekonomiczną przedsięwzięcia, a nawet doprowadzić do jego niepowodzenia. W niniejszym artykule dokonano przeglądu potencjalnych zagrożeń związanych z utrzymaniem chłonności w projektach geosekwestracji CO₂. Procesy zachodzące w strefie przyodwiertowej, będącej łącznikiem pomiędzy odwiertem a składowiskiem, indukowane są zaburzeniem równowagi, tj. warunków ciśnienia, temperatury i właściwości płynów złożowych, na skutek zatłoczenia CO₂. Prowadzi to do perturbacji parametrów transportowych, geomechanicznych i geochemicznych, co ostatecznie może wpływać na kluczowe cechy ośrodka porowatego, takie jak porowatość i przepuszczalność. Wśród najważniejszych procesów można wyróżnić: schładzanie związane z efektem Joule'a-Thomsona, powstawanie hydratów, reakcje wywołane obecnością kwasu węglowego – rozpuszczanie i wytrącanie minerałów oraz wytrącanie soli związane z wysuszaniem, jak i przekształcenia geomechaniczne w formie szczelinowania hydraulicznego bądź termicznego. Z uwagi na złożoność omawianego zagadnienia, rzetelna ocena potencjalnych problemów i związanych z nimi ryzyk wymaga podejścia multidyscyplinarnego. Tym samym, niezbędna jest integracja szerokiego zakresu dostępnych danych, wyników odpowiednio zaplanowanych testów laboratoryjnych oraz wykorzystania sprzężonych modeli geologicznych. Dążenie do holistycznego zrozumienia całego systemu geologicznego jest szczególnie istotne przy prognozowaniu jego długoterminowego zachowania, ocenie bezpieczeństwa składowania CO₂ oraz opracowywaniu strategii zarządzania ryzykiem.

Słowa kluczowe: wychwytywanie i składowanie CO₂ (CCS), wychwytywanie, wykorzystanie i składowanie CO₂ (CCUS), zatłaczanie CO₂, utrata chłonności, pojemność składowania, strefa przyodwiertowa.

ABSTRACT: According to most experts and analysts in the field of decarbonisation, CO₂ geosequestration is an indispensable tool for achieving climate targets. The importance of carbon capture, utilization and storage (CCUS) technology as one of the key pillars of the transition towards low-carbon industry has been highlighted in recent EU documents. However, the implementation of large-scale CCUS involves numerous risks, not least of which are the uncertainties associated with geological storage. One of the key issues in CO₂ injection projects is injectivity, i.e., the capacity of geological formations to accept injected carbon dioxide. Its accurate assessment and the understanding of potential changes are crucial for properly designing the number and construction of injection wells, as well as for determining the available storage capacity. This information is fundamental for evaluating the economic feasibility of storage projects. Unforeseen, significant limitations in injectivity could severely undermine the economic efficiency of a project and even threaten its success. The article discusses potential challenges related to maintaining adequate injectivity in CO₂ geosequestration projects. The processes occurring in the near-well zone, which serves as a link between the well and the reservoir, are induced by disruptions in pressure, temperature, and reservoir fluid properties due to CO₂ injection. This results in changes in transport, geomechanical, and geochemical parameters, which may ultimately affect key characteristics of the porous medium: porosity and permeability. Among the most important processes are cooling related to the Joule-Thomson effect and the formation of hydrates, reactions induced by carbonic

acid – dissolution and precipitation of minerals—as well as salt precipitation related to drying, and geomechanical events like hydraulic or thermal fracturing. Due to complexity of this issue, proper assessment of potential challenges and risks require a multidisciplinary approach. This approach integrates a wide range of data, laboratory tests, and coupled geological modelling, which are crucial for forecasting changes over time.

Key words: carbon capture and storage (CCS), carbon capture, utilization, and storage (CCUS), CO₂ injection, injectivity impairment, storage capacity, near-wellbore zone.

Wprowadzenie

Pomimo przyjęcia różnych kierunków rozwoju w dążeniu do osiągnięcia niskoemisyjnej gospodarki obecnie geosekwestracja CO₂ jest postrzegana jako jedna z głównych metod ograniczenia emisji i spełnienia postanowień klimatycznych. Znajduje to odzwierciedlenie w unijnej strategii w zakresie zarządzania przemysłowymi emisjami CO₂ (ICMS) oraz w akcie UE w sprawie przemysłu neutralnego emisyjnie (NZIA). W tym ostatnim uznano sekwestrację CO₂ (ang. *carbon capture and storage*, CCS) za strategiczną technologię net-zero, wprowadzono zmiany umożliwiające szybsze wydawanie koncesji na składowanie oraz – co najważniejsze – założono roczny cel składowania określony na 50 MT CO₂ i nałożono odpowiedzialność za zapewnienie pojemności składowania na firmy wydobywcze (w zależności od wielkości wydobycia). Wszystkie te działania mają na celu przyspieszenie implementacji wielkoskalowych projektów geosekwestracyjnych. Należy jednak pamiętać, że realizacja takich przedsięwzięć jest wciąż obciążona wieloma wyzwaniami, od technicznych i ekonomicznych, przez legislacyjne, po społeczne.

Wśród kryteriów determinujących powodzenie operacji składowania CO₂ można wyróżnić trzy przenikające się główne kryteria geologiczne. Są to:

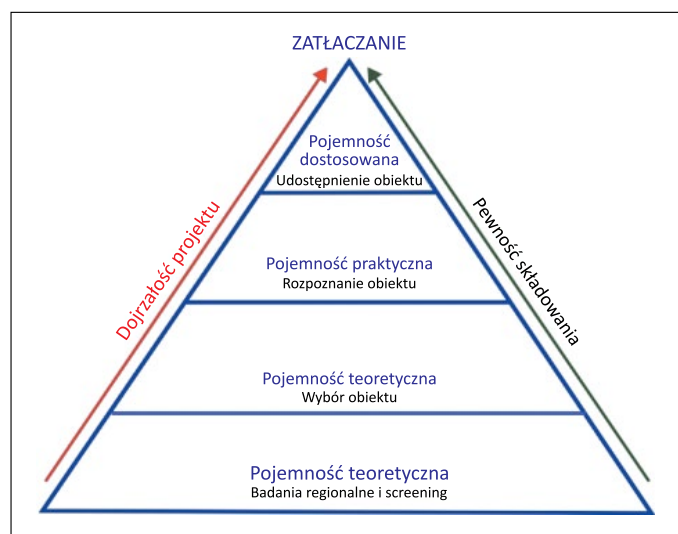
- pojemność składowania;
- chłonność odwiertów zatłaczających;
- długotrwałe uwięzienie CO₂ w składowisku (integralność uszczelnienia).

Zdolność do prowadzenia efektywnych działań monitorujących, zwana również monitorowalnością (ang. *monitorability*), jest niekiedy postrzegana jako czwarte kryterium techniczne. Pojemność składowania wraz z chłonnością są często traktowane łącznie, stanowiąc razem potencjał składowania CO₂. Pojemność składowania odnosi się do dostępnej objętości przestrzeni porowej rozpatrywanego składowiska. W zależności od metody szacowania pojemność ta może w znaczący sposób odbiegać od rzeczywistej pojemności eksploatacyjnej składowiska. Najczęściej stosowanym sposobem definiowania pojemności składowania CO₂ jest wypracowany przez Carbon Sequestration Leadership Forum podział wyróżniający (Bachu i in., 2007):

- **pojemność teoretyczną**, która jest pierwszym regionalnym/krajowym szacunkiem pojemności składowania. Zakłada

spodziewaną pojemność przestrzeni porowej, jednakże nie bierze pod uwagę, że zatłoczony CO₂ zajmie jedynie część dostępnej przestrzeni porowej;

- **pojemność efektywną**, będącą uszczegółowioną wersją pojemności teoretycznej uwzględniającą istotne kryteria geologiczne i techniczne. Zawiera ona poprawki wynikające z dostępności przestrzeni porowej dla CO₂;
- **pojemność praktyczną**, uwzględniającą aspekty prawne, techniczne, regulacyjne oraz wymagania i ograniczenia infrastrukturalne. Przy jej wyznaczaniu mogą być również brane pod uwagę niektóre kryteria ekonomiczne;
- **pojemność dostosowaną**, która jest pojemnością praktyczną dopasowaną do strumienia dostępnej emisji w odniesieniu do obowiązujących ograniczeń ekonomicznych i możliwości finansowania.



Rysunek 1. Zmiany w postrzeganiu pojemności składowania w odniesieniu do dojrzałości projektu (IEA, 2022)

Figure 1. Changes in the perception of storage capacity in relation to project maturity (IEA, 2022)

Na rysunku 1 przedstawiono schematycznie, jak zwiększa się dokładność oceny pojemności składowania wraz z dojrzałością projektu. W większości przypadków ostateczna pojemność składowania jest jedynie niewielkim ułamkiem pojemności teoretycznej.

Pojemność składowania CO₂ może być obliczona zarówno z wykorzystaniem metod statycznych, jak i symulacji dynamicznych, nazywana jest wtedy odpowiednio – pojemnością statyczną lub dynamiczną.

Chłonność

Odpowiednio wysoka pojemność składowania nie jest jedynym wyznacznikiem właściwego obiektu przeznaczonego do celów składowania CO₂. Jak już wcześniej wspomniano, kluczowe znaczenie ma spełnienie dwóch innych warunków: odpowiedniej chłonności i bezpiecznego uwięzienia.

Chłonność składowiska stanowi miarę jego zdolności do przyjmowania CO₂ przy maksymalnym wydatku zatłaczania bez utraty mechanicznej integralności ośrodka porowatego, tj. z utrzymaniem ciśnienia porowego poniżej ciśnienia szczelinowania. Chłonność odwiertu jest więc jego zdolnością do przyjęcia wolumenu CO₂ i przekazania go do formacji składowania bez ryzyka reaktywacji istniejących uskoków lub aktywacji nowych szczelin. Ciśnienie zatłaczania (ciśnienie denne ruchowe CO₂) nie powinno przekraczać 90% ciśnienia szczelinowania. Chłonność odwiertu jest reprezentowana w sposób matematyczny jako stosunek wydatku zatłaczania do wzrostu ciśnienia. Uproszczony model wykorzystywany w inżynierii złożowej do szacowania współczynnika chłonności (ang. *injectivity index*, II) dla homogenicznego i izotropowego ośrodka w warunkach ustalonych jest wyrażony równaniem (1) (Dake, 1983):

$$II = \frac{Q}{P_{bh} - \bar{P}} = \frac{\rho_r}{\rho_s} \frac{2\pi kh}{\left(\ln \frac{r_e}{r_w} + S \right) \mu_{CO_2}} \quad (1)$$

gdzie:

Q – wydatek zatłaczania [m³/s],

ρ_r – gęstość gazu w warunkach złożowych [kg/m³],

ρ_s – gęstość gazu w warunkach normalnych [kg/m³],

k – przepuszczalność absolutna [m²],

h – miąższość złoża [m],

r_w – promień odwiertu [m],

r_e – promień oddziaływania [m],

μ_{CO_2} – lepkość CO₂ na dnie odwiertu [Pa·s],

S – skin faktor,

P_{bh} – ciśnienie denne ruchowe [Pa],

$\bar{P}$ – średnie ciśnienie w złożu [Pa].

Wraz ze wzrostem skumulowanego, zatłoczonego wolumenu CO₂ ciśnienie wymagane do jego wtłoczenia do formacji wzrasta, a jednocześnie zmniejsza się jej chłonność. Współczynnik chłonności odwiertu i pojemność składowania są powiązane przez wydatek zatłaczania, co często jest upraszczane do pojemności odwiertu, czyli objętości CO₂ możliwej do zatłoczenia przez dany odwiert. Wydatek zatłaczania jest zależny od czasu, dlatego ilość CO₂ możliwa do zatłoczenia jest często ograniczana przez ciśnienie. Stąd też chłonność odwiertu, a w większej skali chłonność całego zbiornika, określa ramy czasowe dla zapełnienia planowanej/pożądaney pojemności składowania.

Zarówno odwierty zatłaczające, jak i w szerszym aspekcie składowiska mają ograniczoną zdolność do przyjmowania CO₂ w określonych ramach czasowych, wynikającą m.in. z ciśnienia szczelinowania skały zbiornikowej i formacji uszczelniającej.

Początkowy wydatek zatłaczania wynika z przepuszczalności ośrodka porowatego, jego miąższości i panujących tam ciśnień, jak również z konstrukcji składowiska, tj. sposobu udostępnienia interwału złożowego, liczby i lokalizacji odwiertów zatłaczających. Jak wynika z powyższych rozważań, chłonność ośrodka porowatego zmniejsza się wraz z upływem czasu i jest obrazowana krzywą spadku chłonności.

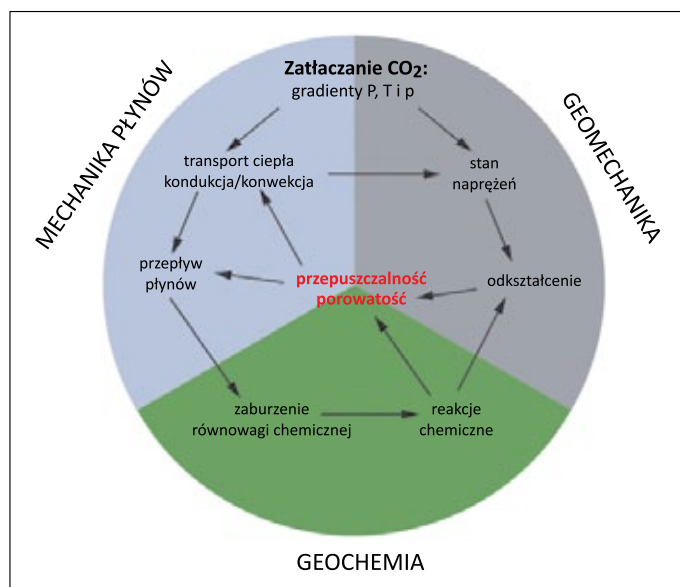
Oszacowanie krzywej spadku chłonności odwiertu, a następnie wstępne określenie chłonności składowiska jest możliwe dzięki symulacjom dynamiki przepływu w strefie przyodwiertowej i w skali całego złoża. Muszą one uwzględniać potencjalne zmiany chłonności wynikające z zatłaczania CO₂, warunkowane, charakterystycznymi dla danego składowiska, właściwościami ośrodka porowatego, płynów złożowych oraz parametrami procesu zatłaczania. Kolejnym elementem tych szacowań jest wykonanie pilotażowego testu chłonności. Jednakże, ze względu na heterogeniczność skał w strefie przyodwiertowej, wyniki pojedynczego testu mogą różnić się znacząco od chłonności całego zbiornika (Bachu, 2015).

Zmiany przepuszczalności względnych wynikające ze wzrostu nasycenia ośrodka porowatego CO₂, a w konsekwencji zwiększenia chłonności odwiertu w początkowej fazie zatłaczania – typowe dla przepływu wielofazowego – nie stanowią przedmiotu szczegółowej analizy. W niniejszym artykule główny nacisk położono na identyfikację dodatkowych mechanizmów wpływających na chłonność.

Zatłaczanie CO₂ powoduje zakłócenia równowagi termodynamicznej i geochemicznej zarówno w ujęciu lokalnym, jak i globalnym. Ich konsekwencje mają odzwierciedlenie w reżimie transportowym (przepływu), geomechanicznym i geochemicznym. Zmiany zachodzące w tych silnie powiązanych ze sobą obszarach wpływają ostatecznie na właściwości ośrodka porowatego, tj. porowatość i przepuszczalność. Te, z kolei, są kluczowymi zmiennymi łączącymi wspomniane reżimy (rysunek 2).

Największe zagrożenie dla utraty chłonności odwiertu zatłaczającego stanowią zjawiska indukowane przez lokalne zaburzenie równowagi w strefie przyodwiertowej. Można próbować je zaklasyfikować jako zdarzenia:

- termiczne:
 - efekt Joule’a–Thomsona,
 - powstawanie hydratów;
- geochemiczne:
 - reakcje indukowane kwasem węglowym (rozpuszczanie i wytrącanie minerałów),
 - wytrącanie soli związane z wysuszaniem;



Rysunek 2. Diagram przedstawiający wpływ zmian temperatury, ciśnienia i gęstości płynu porowego, wywołanych zatłaczaniem CO₂, na procesy zachodzące w formacji składowania (Hangx, 2009)

Figure 2. Diagram illustrating the effects of changes in temperature, pressure, and pore fluid density caused by CO₂ injection on processes within the storage formation (Hangx, 2009)

- geomechaniczne i mechaniczne:
 - szczelinowanie hydrauliczne i termiczne.

Jednakże, dość skomplikowana natura niektórych zjawisk (powstawanie hydratów, szczelinowanie termiczne, wytrącanie się soli) sprawia, że przedstawiona klasyfikacja ma charakter umowny.

Efekt Joule'a–Thompsona (JT)

Efekt JT to zjawisko polegające na zmianie temperatury gazu rzeczywistego podczas jego rozprężania z obszaru o wyższym ciśnieniu do obszaru o ciśnieniu niższym przy stałej entalpii (rozprężanie adiabatyczne). Zmiany temperatury gazu podczas adiabatycznego sprężania lub rozprężania są bezpośrednio powiązane ze zmianami ciśnienia. Stosunek między spadkiem temperatury i ciśnienia podczas adiabatycznego rozprężania jest definiowany jako współczynnik JT (μ_{JT}) (Han i in., 2010):

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\delta T}{\delta p} \right)_H \approx \frac{\Delta T}{\Delta p} \quad (2)$$

Współczynnik JT może przyjmować wartości dodatnie lub ujemne, w zależności od temperatury gazu względem temperatury inwersji. Ta, z kolei, zależy od ciśnienia i rodzaju gazu. W przypadku dodatnich wartości μ_{JT} dochodzi do schładzania gazu podczas rozprężania, zaś ujemne wartości współczynnika odpowiadają ogrzewaniu gazu. Rozprężanie gazów, takich

jak: CO₂, N₂ i O₂, w temperaturze pokojowej prowadzi do ich schładzania, natomiast w przypadku He i Ne – do ogrzewania (Oldenburg, 2007).

Efekt JT może mieć istotne znaczenie podczas zatłaczania CO₂ do dojrzałych bądź szcerpanych złóż węglowodorów, w szczególności złóż gazu ziemnego (Singh i in., 2011). Wysoki stopień szcerpania sprawia, że ciśnienie złożowe jest bardzo niskie – często niższe niż 50 bar. W warunkach ciśnienia i temperatury charakterystycznych dla złóż gazu ziemnego współczynnik JT dla CO₂ pozostaje dodatni, dlatego rozprężanie CO₂ w złożu będzie prowadzić do jego schładzania. Znaczne ochłodzenie strefy przyodwiertowej podczas zatłaczania do szcerpanego złoża gazu może prowadzić do poważnych problemów z chłonnością na skutek zamarzania wody resztkowej oraz wejścia w obszar zagrożenia hydratami.

Wartości μ_{JT} dla czystego CO₂ wynoszą od 0°C/bar do 1,5°C/bar. Przy ciśnieniach niższych od ciśnienia krytycznego ($P_{kr} = 73,8$ bar), wartość współczynnika JT wzrasta wraz ze spadkiem temperatury, natomiast powyżej 120 bar maleje. Najwyższe wartości μ_{JT} notowane są poniżej warunków krytycznych ($P_{kr} = 73,8$ bar, $T_{kr} = 31,1^\circ\text{C}$), gdy CO₂ znajduje się w fazie gazowej. Najniższe wartości μ_{JT} są notowane w obszarze odpowiadającym ciekłemu CO₂. Silne zaburzenia krzywych (0–30°C) wynikają z nagłych przejść fazowych między fazą ciekłą a gazową w warunkach granicznych krzywej nasyceń. Wartości μ_{JT} nadkrytycznego CO₂ (nkCO_2) zawierają się w przedziale pomiędzy wartościami dla fazy gazowej i ciekłej, lecz wyraźnie zmniejszają się wraz ze wzrostem ciśnienia. Stąd też warunki ciśnienia i temperatury występujące podczas zatłaczania, definiujące stan fazowy CO₂, są wyznacznikiem skali potencjalnych zagrożeń wynikających ze schładzania.

Zatłaczanie CO₂ w każdym przypadku będzie powiązane z pewnym spadkiem ciśnienia pomiędzy odwiertem a strefą chłonną. Wartość różnicy ciśnienia Δp w złożu gazowym o dobrych parametrach petrofizycznych zawiera się w przedziale 5–10 barów. Takie wartości Δp mogą już prowadzić do schładzania związanego z efektem JT. W rzeczywistej sytuacji złożowej gradient ciśnienia nie jest jedynym czynnikiem kontrolującym szybkość chłodzenia. W ośrodku porowatym szybkość chłodzenia pomniejszona jest o ciepło dostarczane przez matrycę skalną. To jednak efekt tymczasowy, gdyż ostatecznie, przy odpowiednio długim czasie zatłaczania, matryca skalna traci całe ciepło. Podsumowując, schłodzenie strefy przyodwiertowej związane z efektem JT zależy nie tylko od spadku ciśnienia, ale również od porowatości i właściwości termicznych formacji składowania, takich jak pojemność cieplna i przewodność cieplna matrycy skalnej (Oldenburg, 2007).

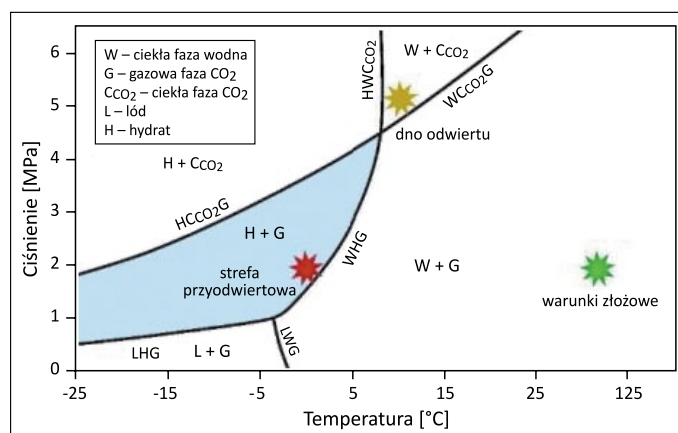
W dotychczasowych projektach CCS, zagrożenie utratą chłonności związane z efektem JT nie jest czysto teoretycznym zagadnieniem. W dwóch dużych europejskich projektach

składowania CO₂: Porthos i Aramis (Holandia) planowane jest wykorzystanie szczerpanych złóż gazu o ciśnieniu poniżej 50 bar. W projekcie Porthos planowane ciśnienie w złożu P18 przy rozpoczęciu zatłaczania wynosi 17 bar. Ciśnienie denne (BHP) przy zatłaczaniu nkCO₂ przy założonych wydatkach zatłaczania wyniosłoby 25 bar. Takie warunki doprowadziłyby do nieakceptowalnego spadku temperatury (poniżej 0°C) w górnej części odwiertu (Schiferli, 2023), tworząc szereg problemów, takich jak zamarzanie płynów roboczych (np. płynu nadpakerowego), przekroczenia naprężeń termicznych zarówno dla kolumny rur okładzinowych / rurek zatłaczających, jak i skał składowiska (Peters i in., 2013).

Hydraty CO₂

Hydraty dwutlenku węgla są krystaliczną stałą substancją, przypominającą lód. Składają się one z CO₂ i cząsteczek wody. Hydraty, nazywane również klatratami, są związkami o strukturze nadcząsteczkowej, charakteryzującymi się występowaniem regularnej sieci krystalicznej tworzonej przez jeden związek – gospodarza oraz obecnością drugiego związku – gościa, zamkniętego w tej sieci (Nagashima i in., 2020). Cząsteczki gospodarza (wody) tworzą sieć za pomocą wiązań wodorowych. Cząsteczki gościa (CO₂) stabilizują całą strukturę, która przyjmuje postać regularnych klatek. Cząsteczki gościa i gospodarza połączone są przez oddziaływanie sił van der Waalsa. Hydraty są cząsteczkami niestechiometrycznymi, zatem mogą powstać nawet podczas niepełnego zajęcia klatek przez cząsteczki gazu. Hydraty CO₂ przybierają postać struktury typu I, zbudowanej z klatek czternastościanu (5¹² 6²) oraz dwunastościanu foremego (5¹²) (Sa i in., 2017). Zajęcie klatek przez CO₂ jest silnie zależne od warunków termodynamicznych, w szczególności od ciśnienia i temperatury (Ferdows i Ota, 2006). Zmiany tych parametrów istotnie wpływają na stopień obsadzenia i stabilność klatek (Uchida, 1998). Formowanie się hydratów można zaliczyć do przemian fazowych, gdyż proces ten nie prowadzi do powstania nowych wiązań chemicznych. Na diagramie fazowym na rysunku 3 przedstawiono zachowanie fazowe hydratów CO₂ wynikające ze zmiany ciśnienia i temperatury.

Proces hydratacji może również zachodzić w warunkach składowania CO₂ w formacjach geologicznych. Jednakże, w takich przypadkach mechanizm omawianych przemian jest dodatkowo komplikowany obecnością ośrodka porowatego. W układzie zamkniętym, kinetyka tworzenia się i dysocjacji hydratów kontrolowana jest przez warunki ciśnienia i temperatury oraz dostępność H₂O i CO₂. Natomiast w ośrodku porowatym istotną rolę w tych procesach odgrywa również przestrzeń porowa (Aghajanloo i in., 2024). Ośrodek porowaty

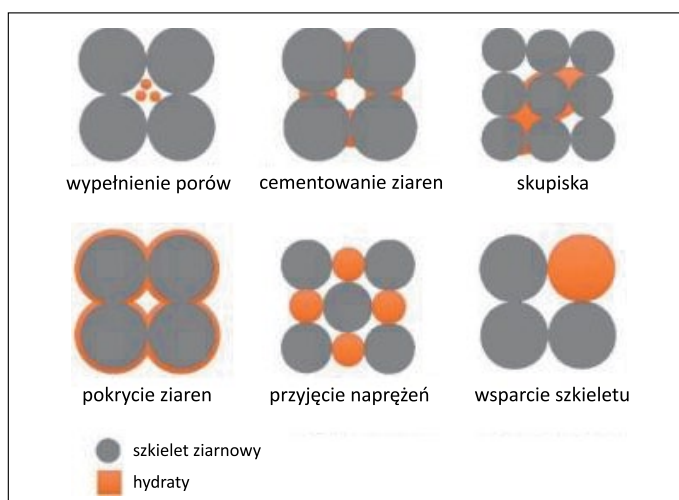


Rysunek 3. Diagram fazowy binarnego układu woda–CO₂ z oznaczeniem potencjalnych warunków występujących przy zatłaczaniu CO₂ (sporządzono na podstawie Voronov i in., 2016)

Figure 3. Phase diagram of a binary water–CO₂ system indicating potential conditions during CO₂ injection (based on Voronov et al. 2016)

charakteryzujący się mniejszą średnią średnicą porów będzie wykazywał mniejsze powinowactwo do wzrostu kryształów w porównaniu z ośrodkiem o większych porach, które z większą łatwością będą pełnić rolę gospodarza (Clennell i in., 1999). Napięcie powierzchniowe i zjawiska kapilarne mają bezpośredni wpływ na przemieszczanie się wody w ośrodku porowatym, tym samym utrudniając tworzenie się hydratów. Z reguły obszar stabilności hydratów w ośrodku porowatym przesuwają się w kierunku niższych temperatur i wyższych ciśnień (Wang i in., 2022). Charakter przestrzeni porowej ma również wpływ na rozpad hydratów, który zachodzi szybciej w małych porach niż w sąsiadujących większych porach (Anderson i in., 2023). Hydraty mogą się tworzyć zarówno w obecności CO₂ w wolnej fazie gazowej, jak i rozpuszczonego w wodzie (Tohidi i in., 2001). Również skład mineralny skały zbiornikowej wpływa na proces hydratacji (Rehman i in., 2021).

Kinetyka powstawania i dysocjacji hydratów CO₂ odgrywa ważną rolę w ocenie potencjalnego obniżenia chłonności odwiertów zatłaczających CO₂. Strefy o szybszym tempie wzrostu kryształów mogą prowadzić do poważniejszych problemów związanych z zatłaczaniem. Z kolei, szybkość dysocjacji hydratów określa, jak szybko lub wolno odzyskuje się wydajność zatłaczania odwiertów. Jak wspomniano, chłonność jest uwarunkowana przepuszczalnością ośrodka, która to zależy od ścieżek dostępnych dla przepływu CO₂. Powstawanie hydratów w ośrodku porowatym ogranicza przepływ, a tym samym chłonność. Parametrem, który określa wpływ hydratów na przepuszczalność, jest nasycenie hydratami (SH), będące ilościową miarą stopnia, w jakim przestrzeń porowa zajęta jest przez hydraty. Morfologia hydratów w ośrodku porowatym może być zróżnicowana, a ich cząsteczki mogą tworzyć powłokę na powierzchniach ziaren lub wypełniać przestrzeń



Rysunek 4. Morfologia hydratów w ośrodku porowatym (sporządzono na podstawie Aghajanloo i in., 2024)

Figure 4. Morphology of hydrates in a porous medium (based on Aghajanloo et al., 2024)

porową tworząc różne konfiguracje (rysunek 4). Rozkład hydratów w sieci porowej zwykle nie jest jednorodny. Struktury te mogą tworzyć lokalnie skoncentrowane skupiska.

Do prognozowania zmian przepuszczalności związanych z powstawaniem hydratów wykorzystywane są modele uwzględniające różne założenia, w tym m.in. morfologię i rozmieszczenie hydratów w przestrzeni porowej. Jednakże nie jest jasne, który czynnik dominuje w odniesieniu do danej formacji i istotnie wpływa na zatłaczanie. Stąd też nie ma obecnie konsensusu co do uniwersalnego modelu opisującego te zależności. To sprawia, że kwestia ryzyka związanego z formowaniem się hydratów jest ściśle zależna od konkretnego przypadku złożowego.

Z tego powodu numeryczne symulacje zagrożenia hydratami są problematycznym zagadnieniem. Wynika to z konieczności integracji zagadnień termodynamicznych i chemicznych w sformułowaniu modelu termiczno-kompozycyjnego opisującego interakcję kilku zjawisk chemicznych zachodzących w różnych skalach. Kompleksowość dostępnych modeli jest zróżnicowana – od ujęcia kinetyki reakcji wraz z uproszczoną termodynamiką w symulatorze STARS CMG do zaawansowanych rozważań dotyczących modelowania dynamiki tworzenia się hydratów w ośrodku porowatym z zastosowaniem programu TOUGH + Hydrate.

Heterogeniczność skał w połączeniu z nierównomiernym rozkładem nasycen płynami wpływa na zagrożenie hydratami nawet w skali rdzenia. Aby skutecznie przeciwdziałać tym zagrożeniom, należy najpierw przeprowadzić skuteczną inwersję eksperymentów na rdzeniach, a następnie dokonać regresji wyników modelowania do obserwacji eksperymentalnych (Aghajanloo i in., 2024). Powstawanie hydratów stanowi ryzyko nie tylko podczas planowanych i awaryjnych przestojów,

ale także podczas ustalonego przepływu płynu przez ośrodek porowaty (Gauteplass i in., 2020).

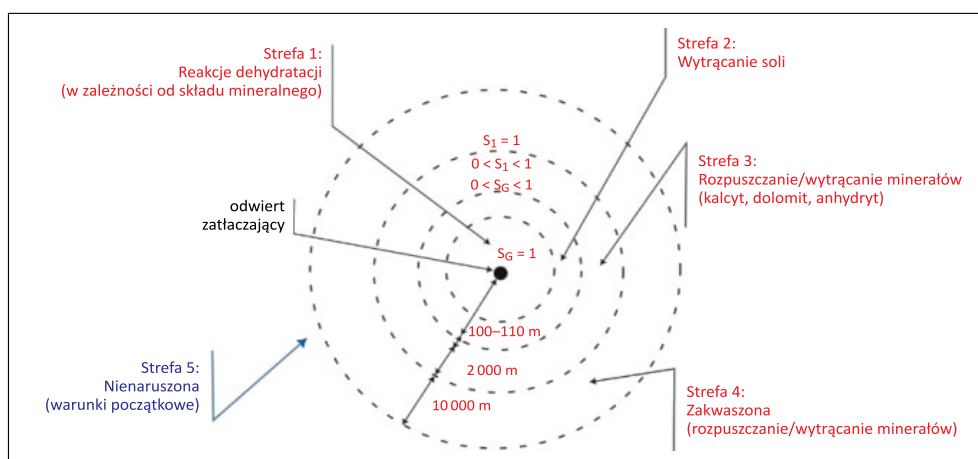
Dysocjacja hydratów jest możliwa poprzez: odpuszczenie ciśnienia, stymulację termiczną, zastosowanie inhibitorów hydratów lub też połączenie tych technik. W przypadku powstania hydratów na dużych głębokościach w strefie składowania, odpuszczenie ciśnienia lub stymulacja termiczna mogą nie być odpowiednimi rozwiązaniami. Podsumowując, zarówno ograniczenie zagrożenia związanego z tworzeniem się hydratów, jak i zaprojektowanie odpowiednich działań naprawczych jest możliwe jedynie na podstawie analizy konkretnego przypadku (Gauteplass i in., 2020).

Interakcje geochemiczne

Rodzaj i natężenie interakcji chemicznych są różne w poszczególnych strefach wokół odwiertu (rysunek 5) w zależności od nasycenia CO_2 i fazą wodną oraz stężenia cząsteczek CO_2 i wody rozpuszczonych w obydwu fazach. Strefa najbliższa odwiertowi zatłaczającemu nasycona jest suchym nadkrytycznym CO_2 . Następnie występuje strefa nadkrytycznego CO_2 zawierająca wodę. W kolejnej zachodzi przepływ dwufazowy, a ostatnią jest strefa nasycona solanką z rozpuszczonym CO_2 .

Jak wspomniano, duże wolumeny zatłaczanego CO_2 zaburzą równowagę chemiczną między obecną w przestrzeni solanką złożową a skałami zbiornikowymi i uszczelniającymi. CO_2 rozpuszcza się w solance i tworzy słaby kwas węglowy, który ulega dwustopniowej dysocjacji, uwalniając kationy wodoru oraz aniony węglanowe. Powstałe kationy prowadzą do obniżenia pH do poziomu 3,5–4 (Kaszuba i in., 2013; Rohmer i in., 2016). Zakwaszony płyn złożowy indukuje reakcje chemiczne z minerałami budującymi poziomy zbiornikowe i uszczelniające, prowadząc do ich rozpuszczania lub wytrącania nowych faz mineralnych.

Geologiczne składowiska CO_2 projektowane są najczęściej w skałach osadowych, reprezentowanych głównie przez piaskowce, wapienie i dolomity. Stąd też reakcje rozpuszczania/wytrącania powiązane są głównie z tworzącymi te skały krzemianami (np. kwarc, skalenie, minerały ilaste) i węglanami (np. kalcyt, dolomit). Reakcje te zachodzą w różnych skalach czasowy, wynikających z odmiennych szybkości odpowiadających danej przemianie (reakcji). Dla przykładu, kalcyt, występujący jako minerał skałotwórczy w wapieniach lub w postaci cementu w piaskowcach, rozpuszcza się stosunkowo szybko w solankach o niskim pH, uwalniając kationy wapnia oraz aniony wodorowęglanowe. Zmiany w składzie jonowym solanki zwiększają zasolenie i obniżają pH, sprzyjając reakcjom z krzemianami i wytrącaniu minerałów wtórnych. Szybkość rozpuszczania krzemianów (skaleni, minerałów



Rysunek. 5. Schematyczne przedstawienie stref występowania zjawisk fizycznych i chemicznych wokół odwiertu zatłaczającego CO₂ (sporządzono na podstawie Scheffer, 2022)

Figure 5. Schematic representation of zones exhibiting physical and chemical phenomena around a CO₂ injection well (based on Scheffer, 2022)

ilastych i kwarcu) jest zdecydowanie wolniejsza niż kalcytu i może różnić się nawet o dziewięć rzędów wielkości (White i in., 2005). Jednakże, piaskowce, zawierające piaskowce w istotnej ilości, są podatne na zmiany porowatości i przepuszczalności wywołane rozpuszczaniem. Zakres tych zmian jest porównywalny do zakresu odpowiadającego skałom węglanowym (Akono i in., 2020). Interakcje pomiędzy CO₂ a skałami zbiornikowymi są podstawą konceptu mineralnej sekwestracji CO₂ – nazywanej również mineralną karbonatyzacją. W efekcie reakcji CO₂ z fazami mineralnymi zawierającymi magnez i wapń powstają stabilne węglany (kalcyt, magnezyt, dolomit) oraz uwodnione węglany magnezu. O ile w „typowych” skałach zbiornikowych (piaskowce) proces ten jest długotrwały i udział sekwestracji mineralnej w pułapkowaniu CO₂ jest niewielki, to w specyficznych warunkach (bazały) może być to szybki, efektywny i bezpieczny sposób „unieruchomienia” CO₂ (Wojnicki i in., 2022).

Interakcje między CO₂ a skałami uszczelniającymi zachodzą głównie na granicy poziomu składowania i poziomu uszczelniającego, gdzie względnie niewielkie ilości gazowego lub rozpuszczonego w wodzie CO₂, mogą przedostawać się do skał uszczelniających. Skały uszczelniające najczęściej reprezentowane są przez łupki lub mułowce. Jeśli są one pozbawione szczelin lub uskoków, a kapilarne ciśnienie wejścia (ang. *capillary entry pressure*) nie zostanie przekroczone, to transport wewnątrz warstwy uszczelniającej odbywa się jedynie poprzez powolną dyfuzję molekularną (Makhnenko i in., 2017). Obecność CO₂ w łupkach prowadzi do rozpuszczania wolno reagujących minerałów, takich jak skalenie, chloryt, kaolinit, kwarc, a także przekształceń w grupie minerałów ilastych, przykładowo: illityzacji smektytu. Jeśli minerały wtórne mają inną gęstość (objętość) niż pierwotne, ich obecność może wpłynąć na parametry transportowe skały (Dewhurst i in., 2018).

Co więcej, zmiany w mikrostrukturze łupków mogą przyczynić się do zauważalnego zwiększenia porowatości. Jest to problematyczne, gdyż nawet niewielkie zmiany w porowatości mogą prowadzić do znacznego zwiększenia przepuszczalności łupków (Zou i in., 2018). Wywołane rozpuszczaniem zwiększenie gardzieli porów może prowadzić do istotnego obniżenia kapilarnego ciśnienia wejścia, zmniejszając tym samym zdolność uszczelnienia kapilarnego (Lyu i in., 2018; Zou i in., 2018).

Rozwój strefy wysuszenia (ang. *dry-out zone*) wokół odwiertu wywołuje problemy związane z wytrącaniem soli. Wspomniana strefa stanowi obszar wokół odwiertu, w którym przepływający przez ośrodek porowaty, charakteryzujący się resztkowym nasyceniem solanką, suchy CO₂ powoduje wymianę masy między fazą gazową a wodną. Prowadzi to do stopniowego odparowania wody. Zagadnienie wytrącania osadów soli w strefie przyodwiertowej jest dość złożone, gdyż wynika z kombinacji procesów fizycznych i chemicznych. Przy czym, te pierwsze mają zdecydowanie większe znaczenie. Stężenie rozpuszczonej soli wzrasta w miarę postępu odparowywania, a gdy przekroczy równowagę termodynamiczną danego układu, dochodzi do wytrącenia soli z fazy wodnej. W przypadku wód złożowych o wysokim zasoleniu, wyraźne spadki chłonności spowodowane zatykaniem porów przez kryształy soli są obserwowane nawet w krótkim okresie (Wang i in., 2010). Problemy związane z utratą chłonności na skutek wytrącania soli zostały odnotowane dla wielu projektów CCS, m.in. Ketzin (Baumann i in., 2014), Snøhvit (Grude i in., 2014), Quest (Smith i in., 2022). W szczególnych warunkach termodynamicznych, podczas zatłaczania CO₂ w strefie przyodwiertowej mogą zaistnieć dwa niekorzystne procesy, tj. wytrącania soli i powstawania hydratów. Jednakże, interakcje pomiędzy tymi dwoma konkurującymi zjawiskami nie są dobrze rozpoznane (Aghajanloo i in., 2024).

Postęp oddziaływań CO₂–solanka–skała zależy w decydującym stopniu od hydrodynamiki propagacji CO₂ w ośrodku porowatym. Z jednej strony, zmiany w strukturze porowej skał uszczelniających mogą prowadzić do zwiększenia przepuszczalności i porowatości, zaś wytrącanie nowych faz mineralnych może wpłynąć negatywnie na chłonność poziomu zbiornikowego. Z drugiej strony, rozpuszczanie faz mineralnych zachodzące w strefie przyodwiertowej może zwiększyć chłonność, a wytrącanie minerałów w skałach nadkładu może poprawiać ich właściwości uszczelniające (Gherardi i in., 2007). Bezpośredni związek tych przemian z mineralogią, strukturą porową i heterogenicznością ośrodka porowatego sprawia, że jest to problem złożony i zależny od danych warunków. Odtworzenie tych zależności w warunkach laboratoryjnych jest skomplikowane, jednak badania eksperymentalne są kluczowym sposobem rozpoznania potencjalnych problemów mogących wystąpić w warunkach charakterystycznych dla konkretnego przypadku złożowego. Sprężone modelowanie przepływu, transportu reaktywnego i geomechaniki jest niezbędnym narzędziem do powiązania obserwacji laboratoryjnych w różnej skali oraz danych uzyskanych z pilotażowych projektów zatłaczania.

Efekty mechaniczne i geomechaniczne

W trakcie wydobywania węglowodorów ciśnienie porowe i powiązane z nim naprężenia horyzontalne zmniejszają się, prowadząc do kompaktacji struktury. Przebieg zmiany naprężeń zachodzący w trakcie wydobywania nie jest odwracalny podczas zatłaczania CO₂ do tego samego zbiornika. Zatłoczenie CO₂ zaburza lokalny reżim naprężeń. We wstępnym etapie zatłaczania, gdy ciśnienie złożowe jest bliskie ciśnieniu początkowemu, a naprężenia horyzontalne są niewielkie, zatłaczanie CO₂ z wysokim wydatkiem może doprowadzić do wzrostu BHP powyżej ciśnienia inicjacji szczeliny (szczelinowania). Różnica temperatur pomiędzy zatłaczanym, zimnym CO₂ a ciepłą formacją zbiornikową, wzmocniona dodatkowo efektem JT, zwiększa naprężenia termosprężyste w zbiorniku, które w efekcie obniżają ciśnienie szczelinowania formacji. Tym samym, szczelinowanie hydrauliczne i termiczne jest, w przypadku zatłaczania CO₂, postrzegane jako jedno, nieseparowalne zjawisko. Zależność między różnicą temperatury a naprężeniem termosprężystym opisywana jest równaniem (3) (Luo i Bryant, 2010):

$$\Delta\sigma_t = \frac{\alpha_T E \Delta T}{1 - \nu} \quad (3)$$

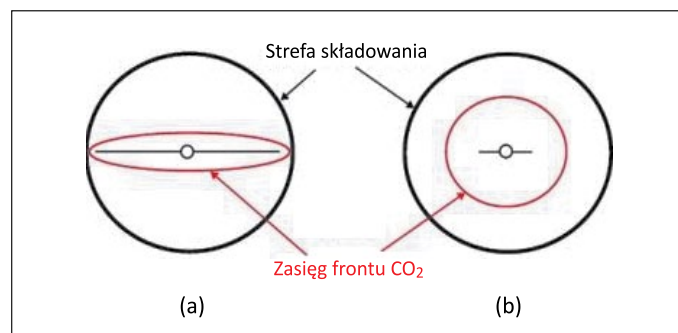
gdzie:

ΔT – różnica między zimnym CO₂ a temperaturą formacji,

α_T – współczynnik termosprężystości,

E – moduł Younga,

ν – współczynnik Poissona.



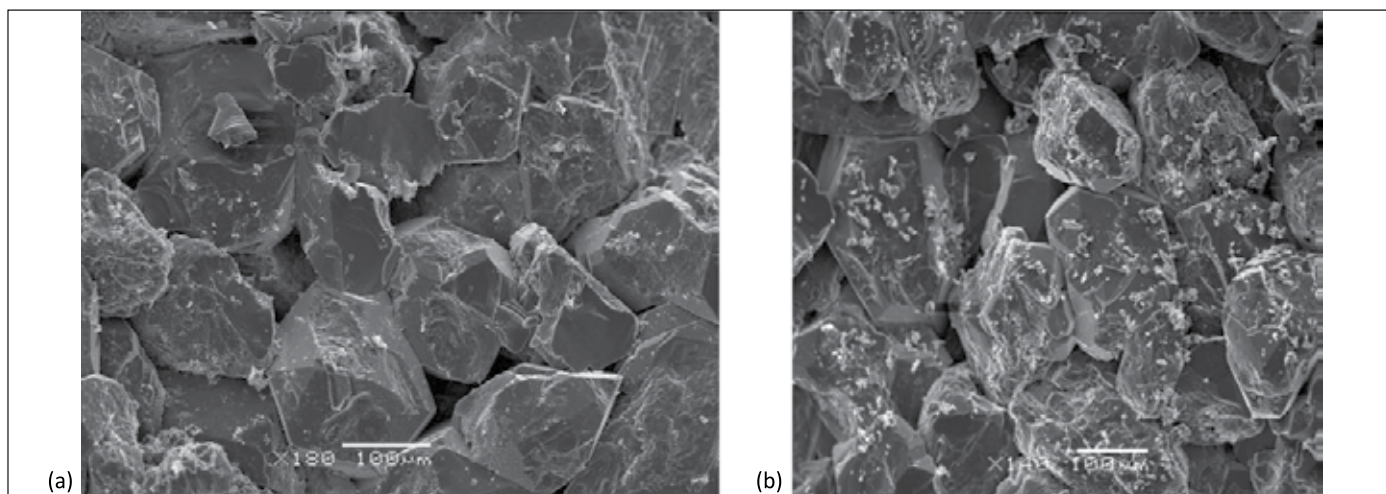
Rysunek 6. Uproszczony schemat wpływu długości szczelin indukowanych zatłaczaniem na zasięg frontu CO₂ i geometrię strefy migracji CO₂: (a) szybki, ukierunkowany transport CO₂ wzdłuż długich szczelin, znacznie zwiększający migrację; (b) ograniczona propagacja szczelin, umożliwiającą bardziej równomierne rozprzestrzenianie CO₂ w formacji (sporządzono na podstawie Luo, 2013)

Figure 6. Simplified diagram illustrating the effect of injection-induced fracture length on the extent of the CO₂ front and the geometry of the CO₂ migration zone: (a) rapid, directed CO₂ transport along fractures, increasing the migration extent; (b) limited fracture propagation enabling a more uniform CO₂ distribution within the formation (based on Luo, 2013)

Rozwój szczelin z jednej strony może znacząco poprawić chłonność odwiertu, ale z drugiej strony może być zagrożeniem dla integralności poziomu uszczelniającego i stabilności odwiertów (Luo i Bryant, 2014). Szczeliny mogą również wpływać znacząco na transport CO₂ w skali składowiska. Szybki rozwój szczelin dostarcza zbyt szybko CO₂ w graniczne strefy składowiska, co jest zjawiskiem niekorzystnym (rysunek 6a). Kontrolowana, powolna propagacja szczelin może poprawić chłonność bez zmiany geometrii obszaru migracji (rysunek 6b).

W większości przypadków szczelinowanie formacji składowania nie jest dozwolone przez organy koncesyjne. Z tego powodu prognozowanie i monitoring propagacji szczelin oraz ich wpływ na migrację chmury CO₂ są bardzo istotne dla oceny i wyboru potencjalnych składowisk oraz kontroli ryzyka w trakcie składowania (Luo i Bryant, 2010).

Kolejnym zagadnieniem, które należy wziąć pod uwagę, jest migracja drobnych cząstek stałych, o średnicy mniejszej niż 40 μm. W piaskowcach mogą to być np. cząstki ilaste obecne na powierzchni ziaren matrycy. Ich mobilizacja może zostać indukowana mechanicznie, kiedy prędkość przepływu CO₂ przekroczy siłę oporu cząstki. Cząstki te mogą być obecne w zatłaczanym płynie, docelowej formacji składowania lub pochodzić z zanieczyszczenia płynu, np. pozostałości płuczki wiertniczej (Torsæter i Cerasi, 2018). Aktywacja drobin może również wynikać z geochemicznego oddziaływania w układzie CO₂–skała–solanka. Stała dostawa drobin pochodzących z rozpuszczania i korozji ziaren mineralnych lub wytrącania nowych faz mineralnych może stanowić istotne zagrożenie



Rysunek 7. Zdjęcia SEM piaskowca: (a) przed i (b) po zatłoczeniu około 700 objętości porowych nkCO_2 , widoczne liczne drobiny (głównie kwarcowe) na powierzchni ziaren kwarcu

Figure 7. SEM image of the sandstone: (a) before, and (b) after injecting approximately 700 pore volumes of supercritical CO_2 , showing numerous fines (mainly quartz) visible on the surface of the quartz grains

dla przepływu w ośrodku porowatym. Efekty migracji cząstek stałych, na przykładzie eksperymentów zatłaczania nkCO_2 prowadzonych w piaskowcach kambryjskich, przedstawiono na rysunku 7.

Cząstki stałe porywane przez strumień zatłaczanego płynu i deponowane w miejscach krytycznych dla ścieżki przepływu (np. gardziel porów) mają znaczący potencjał obniżania właściwości transportowych ośrodka porowatego. Ciągnięcie drobin, np. kwarcu, po wykrystalizowanych polach solnych może prowadzić do odrywania się halitu i powstawania konglomeratów kwarcowo-halitowych, intensyfikując problemy wynikające z tych dwóch zjawisk (Yusof i in., 2021).

W niektórych przypadkach migracja cząstek stałych może mieć potencjalnie pozytywny wpływ na sekwestrację CO_2 , zwiększając efektywność pułpowania rezydualnego (Ge i in., 2022).

Podsumowanie

Wzrost ciśnienia w strefie przyodwiertowej, spowodowany utratą chłonności, jest jednym z najważniejszych zagrożeń dla integralności odwiertów zatłaczających (Lavrov i Torsæter, 2016) oraz warstw uszczelniających (Hermanrud i in., 2013). Procesy indukowane zatłaczaniem CO_2 są silnie ze sobą powiązane i często zachodzą równolegle. Aby dokonać rzetelnej oceny zagrożeń związanych z utratą chłonności, należy rozpatrzyć wszystkie aspekty tego układu. Podstawą są odpowiednio zaprojektowane eksperymenty laboratoryjne prowadzone z odwzorowaniem rzeczywistych warunków złożowych. Należy pamiętać, że CO_2 będzie składowany w ośrodku porowatym, dlatego też kluczowe znaczenie dla powodzenia przedsięwzięcia

ma przeprowadzenie możliwie szczegółowej charakterystyki przestrzeni porowej w rozpatrywanych poziomach składowania oraz warstwach uszczelniających.

Charakterystyka typu składowiska CO_2 determinuje, które mechanizmy należy uznać za kluczowe dla chłonności ośrodka porowatego. Podstawowym zagrożeniem podczas zatłaczania CO_2 do solankowych poziomów wodonośnych jest wytrącanie soli w strefie przyodwiertowej. W przypadku szcerpanych złóż gazu, zwłaszcza przy niskim ciśnieniu złożowym, istotne zagrożenia wiążą się ze zjawiskami termicznymi związanymi z efektem JT oraz potencjalnym tworzeniem się hydratów. Z kolei, ryzyko wytrącania soli jest ograniczone ze względu na niskie nasycenie wodą oraz obecność resztkowych węglowodorów. Podobnie w szcerpanych złożach ropy naftowej obecność węglowodorów może częściowo ograniczać wytrącanie soli, natomiast zwykle wyższe ciśnienie końcowe zmniejsza ryzyko związane z efektem JT. W tym przypadku, głównym problemem mogą być potencjalne interakcje geochemiczne oraz spadki chłonności wynikające z migracji cząstek stałych, w tym asfaltenów.

Kolejną kwestią jest przeskalowanie (upscaling) wyników laboratoryjnych do warunków złożowych. Ze względu na złożoność zagadnienia, predykcja uszkodzenia chłonności jest trudnym zadaniem, a dostępne symulatory rozwiązują zwykle pojedyncze problemy. Pomimo intensywnych prac w tym obszarze (Coronado i Díaz-Viera, 2017; Zeidouni i in., 2009; Machado i in., 2023) jak dotąd nie opracowano modeli numerycznych, które zapewniałyby zintegrowane podejście do symulacji wszystkich procesów zachodzących w strefie przyodwiertowej, które wpływają na chłonność. Dlatego też należy przyłożyć szczególną wagę do odpowiedniego zestawienia działań laboratoryjnych z narzędziami numerycznymi.

Idealnie, aby uzyskane wyniki pozwalały na klasyfikację zagrożeń pod względem ich dotkliwości, określenie warunków ich wystąpienia oraz nakreślenie strategii działań zaradczych i naprawczych.

Artykuł przygotowano na podstawie pracy statutowej pt. Rozpoznanie problemu obniżenia chłonności przez wytrącanie się soli przy zatłaczaniu CO₂, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0023/SI/2023, nr archiwalny DK-4100-0006/2023.

Literatura

- Aghajanloo M., Yan L., Berg S., Voskov D., Farajzadeh R., 2024. Impact of CO₂ hydrates on injectivity during CO₂ storage in depleted gas fields: A literature review. *Gas Science and Engineering*, 123: 205250. DOI: 10.1016/j.jgsce.2024.205250.
- Akono A.T., Dávila G., Druhan J., Shi Z., Jessen K., Tsotsis T., 2020. Influence of geochemical reactions on the creep behavior of Mt. Simon sandstone. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 103: 103183. DOI: 10.1016/j.ijggc.2020.103183.
- Anderson R., Llamedo M., Tohidi B., Burgass R.W., 2003. Experimental Measurement of Methane and Carbon Dioxide Clathrate Hydrate Equilibria in Mesoporous Silica. *Journal of Physical Chemistry B*, 107: 3507–3514. DOI: 10.1021/jp0263370.
- Bachu S., 2015. Review of CO₂ storage efficiency in deep saline aquifers. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 40: 188–202. DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.01.007.
- Bachu S., Bonijoly D., Bradshaw J., Burruss R., Holloway S., Christensen N.P., Mathiassen O.M., 2007. CO₂ storage capacity estimation: Methodology and gaps. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1: 430–443. DOI: 10.1016/s1750-5836(07)00086-2.
- Baumann G., Henningsen J., De Lucia M., 2014. Monitoring of saturation changes and salt precipitation during CO₂ injection using pulsed neutron-gamma logging at the Ketzin pilot site. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 28: 134–146. DOI: 10.1016/j.ijggc.2014.06.023.
- Clennell M., Hovland M., Booth J.S., Henry P., Winters W.J., 1999. Formation of natural gas hydrates in marine sediments: 1. Conceptual model of gas hydrate growth conditioned by host sediment properties. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 104: 22985–23003. DOI: 10.1029/1999jb900175.
- Coronado M., Díaz-Viera M.A., 2017. Modeling fines migration and permeability loss caused by low salinity in porous media. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 150: 355–365. DOI: 10.1016/j.petrol.2016.12.021.
- Dake L.P., 1983. Fundamentals of Reservoir Engineering, Developments in Petroleum Science (vol. 8). Elsevier Science, 464.
- Dewhurst D.N., Piane C.D., Esteban L., Sarout J., Josh M., Perukhina M., Clennell M., 2018. Microstructural, Geomechanical, and Petrophysical Characterization of Shale Caprocks. *Geophysical Monograph Series*, 238: 1–30. DOI: 10.1002/9781119118657.ch1.
- Ferdows M., Ota M., 2006. Density of CO₂ Hydrate by Monte Carlo Simulation. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: *Journal of Mechanical Engineering Science*, 220: 691–696. DOI: 10.1243/09544062c13104.
- Gautesplass J., Almendingen S., Barth T., Ersland G., 2020. Hydrate Plugging and Flow Remediation during CO₂ Injection in Sediments. *Energies*, 13: 4511. DOI: 10.3390/en13174511.
- Ge J., Zhang X., Le-Hussain F., 2022. Fines migration and mineral reactions as a mechanism for CO₂ residual trapping during CO₂ sequestration. *Energy*, 239, 122233. DOI: 10.1016/j.energy.2021.122233.
- Gherardi F., Xu T., Pruess K., 2007. Numerical modeling of self-limiting and self-enhancing caprock alteration induced by CO₂ storage in a depleted gas reservoir. *Chemical Geology*, 244: 103–129. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2007.06.009.
- Grude S., Landrø M., Dvorkin J., 2014. Pressure effects caused by CO₂ injection in the Tubåen Fm., the Snøhvit field. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 27: 178–187. DOI: 10.1016/j.ijggc.2014.05.013.
- Han W.S., Stillman G.A., Lu M., Lu C., McPherson B.J., Park E., 2010. Evaluation of potential nonisothermal processes and heat transport during CO₂ sequestration. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 115(B7). DOI: 10.1029/2009jb006745.
- Hangx S., 2009. Geological storage of CO₂: Mechanical and chemical effects on host and seal formations. *Geologica Ultraiectina*, 311: 213. <<https://dspace.library.uu.nl/handle/1874/35846>>.
- Hermanrud C., Eiken O., Hansen O.R., Nordgård Bolås H.M., Simmenes T.H., Grimsø G.M., Hansen H., Johansen S., 2013. Importance of Pressure Management in CO₂ Storage. *Offshore Technology Conference, Proceedings*, 1: 564–573. DOI: 10.4043/23961-MS.
- IEA, 2022. CO₂ storage resources and their development. <<https://www.iea.org/reports/co2-storage-resources-and-their-development>> (dostęp: 10.11.2023).
- Kaszuba J., Yardley B., Andreani M., 2013. Experimental Perspectives of Mineral Dissolution and Precipitation due to Carbon Dioxide-Water-Rock Interactions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 77: 153–188. DOI: 10.2138/rmg.2013.77.5.
- Lavrov A., Torsæter M., 2016. Physics and Mechanics of Primary Well Cementing. *Springer*. DOI: 10.1007/978-3-319-43165-9.
- Luo Z., 2013. Modeling Injection Induced Fractures and Their Impact in CO₂ Geological Storage. Rozprawa doktorska, Uniwersytet Tekański w Austin.
- Luo Z., Bryant S., 2010. Influence of Thermo-Elastic Stress on CO₂ Injection Induced Fractures During Storage. *Society of Petroleum Engineers – SPE International Conference on CO₂ Capture, Storage, and Utilization*, 2010: 643–653. DOI: 10.2118/139719-MS.
- Luo Z., Bryant S., 2014. Impacts of Injection Induced Fractures Propagation in CO₂ Geological Sequestration – Is Fracturing Good or Bad for CO₂ Sequestration. *Energy Procedia*, 63: 5394–5407. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.11.570.
- Lyu Q., Long X., Ranjith P.G., Tan J., Kang Y., Wang Z., 2018. Experimental investigation on the mechanical properties of a low-clay shale with different adsorption times in sub-/super-critical CO₂. *Energy*, 147: 1288–1298. DOI: 10.1016/j.energy.2018.01.084.
- Machado M.V.B., Delshad M., Sepehrnoori K., 2023. Injectivity assessment for CCS field-scale projects with considerations of salt deposition, mineral dissolution, fines migration, hydrate formation, and non-Darcy flow. *Fuel*, 353: 129148. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.129148.
- Makhnenko R.Y., Vilarrasa V., Mylnikov D., Laloui L., 2017. Hydromechanical Aspects of CO₂ Breakthrough into Clay-rich Caprock. *Energy Procedia*, 114: 3219–3228. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.03.1453.
- Nagashima H.D., Miyagi T., Yasuda K., Ohmura R., 2020. Clathrate hydrates at temperatures below the freezing point of water: A review. *Fluid Phase Equilibria*, 517: 112610. DOI: 10.1016/j.fluid.2020.112610.
- Oldenburg C.M., 2007. Joule-Thomson cooling due to CO₂ injection into natural gas reservoirs. *Energy Conversion and Management*, 48(6): 1808–1815. DOI: 10.1016/j.enconman.2007.01.010.

- Peters E., Pizzocolo F., Loeve D., Fokker P.A., Hofstee C., Orlic B., Maas J.G., 2013. Consequences of thermal fracture developments due to injection of cold CO₂ into depleted gas fields. *Energy Procedia*, 1–18.
- Rehman A.N., Bavoh C.B., Pendyala R., Lal B., 2021. Research Advances, Maturation, and Challenges of Hydrate-Based CO₂ Sequestration in Porous Media. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 9(45): 15075–15108. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c05423.
- Rohmer J., Pluymakers A., Renard F., 2016. Mechano-chemical interactions in sedimentary rocks in the context of CO₂ storage: Weak acid, weak effects? *Earth-Science Reviews*, 157: 86–110. DOI: 10.1016/j.earscirev.2016.03.009.
- Sa J.H., Kwak G.H., Lee B.R., Han K., Cho S.J., Lee J.D., Lee K.H., 2017. Phase equilibria and characterization of CO₂ and SF₆ binary hydrates for CO₂ sequestration. *Energy*, 126: 306–311. DOI: 10.1016/j.energy.2017.03.039.
- Scheffer B., 2022. The impact of thermal fracturing on the near-wellbore region during CO₂ injection in depleted gasfields. *Praca magisterska. Uniwersytet w Delft*.
- Schiferli W., 2023. Porthos – CO₂ Storage in Highly-Depleted Gas Fields. *SPE Offshore Europe Conference Proceedings*. DOI: 10.2118/215562-MS.
- Singh A.K., Goerke U.J., Kolditz O., 2011. Numerical simulation of non-isothermal compositional gas flow: Application to carbon dioxide injection into gas reservoirs. *Energy*, 36(5): 3446–3458. DOI: 10.1016/j.energy.2011.03.049.
- Smith N., Boone P., Oguntimehin A., van Essen G., Guo R., Reynolds M.A., Friesen L., Cano M.C., O'Brien S., 2022. Quest CCS facility: Halite damage and injectivity remediation in CO₂ injection wells. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 119: 103718. DOI: 10.1016/j.ijggc.2022.103718.
- Tohidi B., Anderson R., Clennell M., Burgass R.W., Biderkab A.B., 2001. Visual observation of gas-hydrate formation and dissociation in synthetic porous media by means of glass micromodels. *Geology*, 29: 867. DOI: 10.1130/0091-7613(2001)029%3C0867:VOOGHF%3E2.0.CO;2.
- Torsæter M., Cerasi P., 2018. Geological and geomechanical factors impacting loss of near-well permeability during CO₂ injection. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 76: 193–199. DOI: 10.1016/j.ijggc.2018.07.006.
- Uchida T., 1998. Physical property measurements on CO₂ clathrate hydrates. Review of crystallography, hydration number, and mechanical properties. *Waste Management*, 17(5–6): 343–352. DOI: 10.1016/S0956-053X(97)10047-2.
- Voronov V.P., Gorodetskii E.E., Podnek V.E., Grigoriev B.A., 2016. Properties of equilibrium carbon dioxide hydrate in porous medium. *Chemical Physics*, 476: 61–68. DOI: 10.1016/j.chemphys.2016.05.031.
- Wang L., Dou M., Wang Y., Xu Y., Li Y., Chen Y., Li L., 2022. A Review of the Effect of Porous Media on Gas Hydrate Formation. *ACS Omega*, 7(38): 33666–33679. DOI: 10.1021/acsomega.2c03048.
- Wang Y., Luce T., Ishizawa C., Shuck M., Smith K., Ott H., Appel M., 2010. Halite Precipitation and Permeability Assessment During Supercritical CO₂ Core Flood. *International Symposium of the Society of Core Analysts Halifax, Nova Scotia, Canada*, 4–7.
- White S.P., Allis R.G., Moore J., Chidsey T., Morgan C., Gwynn W., Adams M., 2005. Simulation of reactive transport of injected CO₂ on the Colorado Plateau, Utah, USA. *Chemical Geology*, 217: 387–405. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2004.12.020.
- Wojnicki M., Kuśnierczyk J., Szufliata, S., Warnecki M., 2022. Integracja geotermii z mineralną sekwestracją CO₂. *Nafta-Gaz*, 78(6): 435–450. DOI: 10.18668/NG.2022.06.04.
- Yusof M.A., Mohamed M.A., Akhir N.A., Ibrahim M.A., Mardhatillah M.K., 2021. Combined Impact of Salt Precipitation and Fines Migration on CO₂ Injectivity Impairment. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 110: 103422. DOI: 10.1016/j.ijggc.2021.103422.
- Zeidouni M., Pooladi-Darvish M., Keith D., 2009. Analytical solution to evaluate salt precipitation during CO₂ injection in saline aquifers. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3: 600–611. DOI: 10.1016/j.ijggc.2009.04.004.
- Zou Y., Li S., Ma X., Zhang S., Li N., Chen M., 2018. Effects of CO₂–brine–rock interaction on porosity/permeability and mechanical properties during supercritical-CO₂ fracturing in shale reservoirs. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 49: 157–168. DOI: 10.1016/j.jngse.2017.11.004.



Dr inż. Mirosław WOJNICKI
 Adiunkt w Zakładzie Inżynierii Naftowej
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25 A
 31-503 Kraków
 E-mail: miroslaw.wojnicki@inig.pl