

Mariola BŁASZCZYK, Jerzy SĘK

e-mail: mar.blaszczyk@o2.pl

Katedra Inżynierii Chemicznej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka

Badanie procesu wymywania substancji wysokolepkich ze złóż porowatych za pomocą roztworów surfaktantów

Wstęp

Zagadnienia obejmujące wielofazowe przepływy w ośrodkach porowatych mają istotne znaczenie w wielu naukowych i inżynierskich dyscyplinach. Procesy przepływu substancji wysokolepkich wewnątrz struktur porowatych odgrywają szczególną rolę, z technologicznego punktu widzenia, w inżynierii wydobywania ropy naftowej, gdzie przepływ wielofazowy występuje naturalnie w skałach roponośnych lub podczas różnego rodzaju metod odzyskiwania ropy, takich jak chemiczne przemycanie, gdzie substancje wysokolepkie są wymywane ze struktury skalnej za pomocą różnych roztworów środków powierzchniowo czynnych. Metody te mają także zastosowanie podczas usuwania różnorodnych rodzajów zanieczyszczeń organicznych z gruntów.

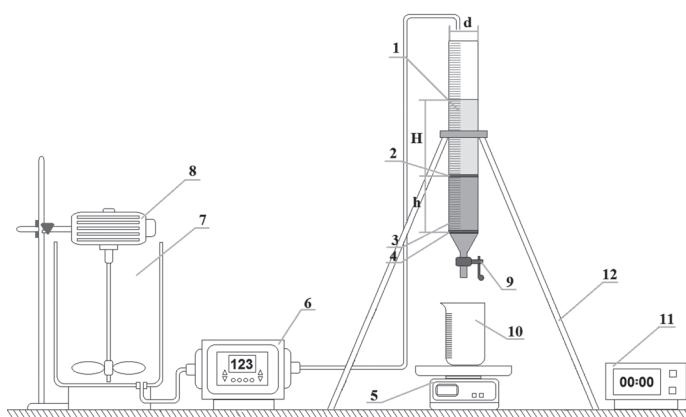
Podczas procesu wymywania substancji wysokolepkich z wnętrza struktur porowatych podstawowym celem jest zwiększenie mobilizacji zalegających formacji olejowych. Z punktu widzenia mechaniki płynów, istnieją dwa rodzaje sił działających na uwiecznione w porach krople substancji olejowej: siły lepkości oraz siły ciśnienia kapilarnego. *Melrose i Brandner [1974]*, zdefiniowali liczbę kapilarną jako stosunek sił lepkości i kapilarnych. Sposobem zwiększenia liczby kapilarnej jest dodatek surfaktantu do przemycanego płynu, który może znacząco zredukować napięcie powierzchniowe. Przez zmianę napięcia powierzchniowego pomiędzy fazami woda – olej, surfaktanty mogą powodować znaczące zmiany w zachowaniu przepływu.

W celu zrozumienia tych procesów wielu badaczy studiowało wpływ napięcia powierzchniowego na zmiany przepuszczalności względnej podczas przepływu cieczy przez zaolejone złoża m.in.: *Talash, [1976]*, *Urum i in. [2004]*, *Chu i in. [2005]*, *Pingping i in. [2010]*. Jednak większość tych badań była przeprowadzona dla systemów olej – gaz lub woda – gaz, ale nie dla systemów woda – olej. Brak jest też pełnych interpretacji wyników badań uwzględniających wpływ napięcia powierzchniowego na dynamikę przepływu podczas wymywania substancji wysokolepkich z wnętrza struktur porowatych.

Celem pracy było badanie przebiegu procesu wymywania zaolejonych złóż za pomocą roztworów surfaktantów pod wpływem sił grawitacyjnych oraz określenie wpływu stężenia roztworów surfaktantów oraz ich napięcia powierzchniowego na czas trwania procesu wymywania oraz ilość wypłukanego oleju.

Stanowisko i procedura badawcza

Badania wymywania substancji olejowej, za pomocą czynników myjących, ze struktury ziarnistej zostały przeprowadzone w układzie grawitacyjnym. Badania te miały na celu odzwierciedlenie rzeczywistych procesów zachodzących w strukturach porowatych, jakimi są na przykład gleby lub struktury skalne, podczas transportu spontanicznego. Stanowisko badawcze do pomiarów hydrodynamiki przepływu cieczy w układzie grawitacyjnym przedstawione zostało schematycznie na rys. 1. Układ pomiarowy składał się z kolumny doświadczalnej wykonanej z pionowej rury szklanej – 1 o średnicy wewnętrznej 0,045 m oraz o długości 0,7 m zamocowanej w statywie – 12. Umieszczoną w niej warstwę materiału ziarnistego – 3 zabezpieczono od góry i od dołu siatką – 2 i 4 zapobiegającą wysypywaniu się złoże z kolumny oraz poruszaniu się warstwy złoże podczas wlewania cieczy. Ciecz myjąca, znajdująca się w zbiorniku – 7, była przetłaczana za pomocą pompy – 6 do kolumny pomiarowej. Gdy warstwa cieczy nad złożem osiągnęła założoną wysokość, zawór spustowy – 9 był natychmiast zwalniany i zaczynał się proces przepływu. Za pomocą podziałki zamontowanej na kolumnie – 6 oraz stopera – 11 możliwe było określenie czasu opadania słupa cieczy nad warstwą ziarnistą w odstępach co 0,01 m.



Rys. 1. Schemat układu pomiarowego do badania hydrodynamiki przepływu cieczy w układzie grawitacyjnym ($h = 0,2$ m, $H = 0,35$ m)

Wypływającą ciecz zbierano do kolejnych zlewek – 10 w odstępach czasu odpowiadających opadnięciu o 0,05 m słupa cieczy nad złożem i poddawano badaniom określającym stężenia wypływającego oleju. W tym celu próbki poddane zostały analizie nefelometrycznej za pomocą turbidymetru *Turbiscan Lab Expert*. Przyrząd ten mierzył ilość światła odbitego od próbek emulsji, przygotowanych z analizowanych roztworów poprzez mieszanie ich w ściśle określonych warunkach z dodatkiem emulgatora *Rokacet 07* w ilości 2% objętościowych. Po porównaniu uzyskanych wartości odbitego światła z krzywą wzorcową, sporządzoną uprzednio dla znanych stężeń, odczytano udział fazy olejowej w badanej próbce. Bardziej szczegółowy opis podstaw i metodologii procedury odczytywania stężeń na podstawie pomiarów turbidymetrycznych przedstawiono w pracach [*Lemarchand, 2003; Sęk i in., 2011*].

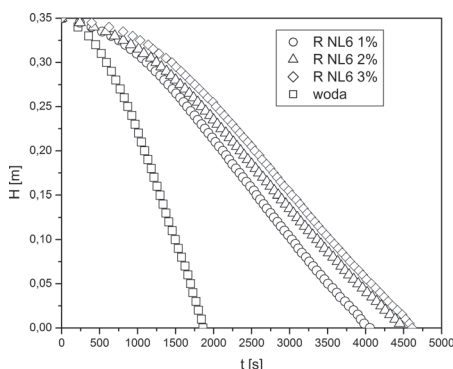
Podczas badań stosowano złożo ziarniste w postaci szklanych kulek o granulacji 300÷400 μm , które przed umieszczeniem w kolumnie pomiarowej były odważane i mieszane z cieczą modelową, którą stanowił olej roślinny o lepkości 60 mPa·s i gęstości 865 kg/m^3 . Za każdym razem umieszczano w kolumnie mieszaninę tej samej ilości złoże i cieczy. Ilość użytej cieczy modelowej była tak dobrana, by złożo było całkowicie nienasączone i wynosiła 125 ml. Ciecze myjące stanowiły roztwory wodne o różnej koncentracji surfaktantów. Jako surfaktanty użyto związki powierzchniowo czynne z grupy oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych o nazwie *Rokanol NL6*, *Rokanol L7* i *Rokanol O100*. Właściwości oraz tych substancji oraz wartości napięcia powierzchniowego ich roztworów z wodą o stężeniu 1, 2 i 3% zostały przedstawione w tab. 1. W celach porównawczych przeprowadzono także badanie przemycania zaolejonego złoże za pomocą czystej wody (lepkość 1 mPa·s, napięcie powierzchniowe 72,4 mN/m).

Tab. 1. Właściwości surfaktantów

Nazwa	Opis	Masa cząsteczkowa, [g/mol]	Napięcie powierzchniowe, [mN/m]	
<i>Rokanol L6</i> (PCC Rokita)	Etoksylogowany alkohol syntetyczny	430	roztwór 1%	52
			roztwór 2%	49
			roztwór 3%	46
<i>Rokanol L7</i> (PCC Rokita)	Etoksylogowany alkohol laurylowy	500	roztwór 1%	45
			roztwór 2%	40
			roztwór 3%	37
<i>Rokanol 100</i> (PCC Rokita)	Etoksylogowany naturalny alkohol oleinowy	4600	roztwór 1%	64
			roztwór 2%	62
			roztwór 3%	64

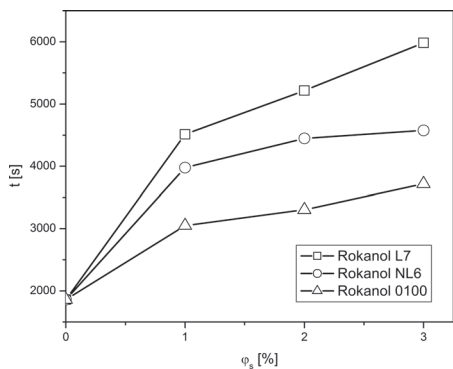
Wyniki badań i ich analiza

Podczas przeprowadzonych badań hydrodynamiki przepływu cieczy myjącej przez zaolejone złożo określano zmiany wysokości słupa cieczy nad złożem w czasie trwania procesu. Przykładowe wyniki tych pomiarów zostały przedstawione dla wody oraz roztworów o różnym stężeniu *Rokanolu NL6* na rys. 2. Analizując przebieg poszczególnych krzywych, można zaobserwować trzy etapy przepływu. Pierwszy etap charakteryzował się powolnym opadaniem słupa cieczy nad złożem, co mogło być spowodowane przez opór stawiany przez olej zalegający w złożu. Dopiero, gdy ciecz wymywająca przebiła się przez olej, można było zauważyć zwiększenie prędkości wymywania, o czym świadczy większe pochylenie krzywych wymywania. W końcowym etapie prędkość przepływu znów spadła, ale było to spowodowane mniejszą siłą grawitacyjną działającą na złożo, ze względu na niski słup cieczy nad złożem.



Rys. 2. Krzywe wypływu cieczy z zaolejonego złoża

Istotnym czynnikiem charakteryzującym przepływ roztworów wodnych surfaktantów przez zaolejone złożo jest całkowity czas przepływu, czyli czas w którym słup cieczy o wysokości 0,35 m przepływnie przez zaolejone złożo. Zależność całkowitego czasu przepływu t_k od stężenia wszystkich analizowanych roztworów surfaktantów przedstawiona została na rys. 3.

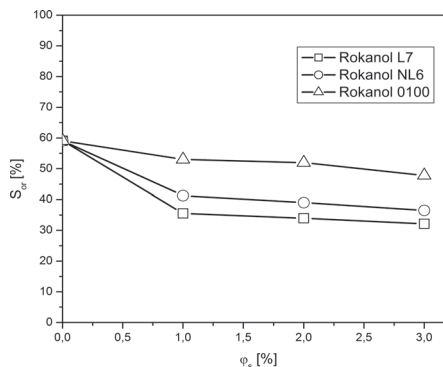


Rys. 3. Zależność całkowitego czasu przepływu od stężenia roztworów surfaktantów

W przypadku każdego roztworu całkowity czas wymywania wzrastał wraz ze stężeniem roztworu środka powierzchniowo czynnego. Przyczynę tego wydłużonego czasu przepływu można upatrywać w tym, że prowadząc przemywanie roztworem o większej zawartości surfaktantu, i co za tym idzie o niższym napięciu powierzchniowym, ciecz miała zdolność do wnikięcia do większej ilości porów o mniejszej średnicy, niż ciecz o większym napięciu powierzchniowym. W wyniku tego większa ilość wymywanej cieczy może zostać porwana z porów znajdujących się w warstwie bliższej wlotu, co powoduje z kolei zatykanie się porów znajdujących w kolejnych warstwach. W wyniku tego zatykania całkowity czas przepływu cieczy wymywającej jest dłuższy.

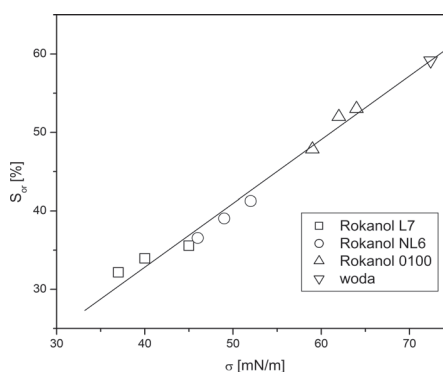
Na podstawie analizy nefelometrycznej zostały określone stężenia oleju w wypływającej cieczy w czasie trwania procesu przemywania. Dzięki temu możliwe było określenie zmian ilości wymywanego oleju. Na tej podstawie obliczono ostatecznie osiągnięte nasycenie złoża olejem S_{or} (stosunek objętości oleju w złożu do objętości przestrzeni pustych czystego złoża), po przepłynięciu przez złożo danego roztworu

surfaktantu. Końcowa ilość wymytej substancji była zależna od stężenia danego środka powierzchniowo czynnego ϕ_s , co zostało przedstawione na rys.4. Najmniej efektywnym surfaktantem okazał się *Rokanol O100*, gdyż dla każdego stężenia z wodą, wykazywał najmniejsze wymycie oleju ze złoża. Największą zdolność do wymywania substancji olejowych ze złoża ziarnistych miały roztwory wodne z *Rokanolem L7*. Końcowe nasycenie złoża olejem S_{or} było tutaj najmniejsze.



Rys. 4. Zależność końcowego nasycenia złoża olejem od stężenia roztworów surfaktantów

Na podstawie danych literaturowych możliwe było określenie napięcia powierzchniowego badanych roztworów. Dzięki temu, możliwe było określenie jak napięcie powierzchniowe roztworu wymywającego wpływa na ilość wymytego oleju, co zostało zaprezentowane na rys. 5.



Rys.5. Zależność końcowego nasycenia złoża olejem od napięcia powierzchniowego

Zaobserwować można, że końcowe nasycenie oleju w złożu było wprost proporcjonalne do napięcia powierzchniowego roztworów przemywających. Zależność ta ma charakter liniowy w badanym zakresie. Oznacza to, że wraz ze spadkiem napięcia powierzchniowego cieczy myjącej wzrasta ilość odzyskanego ze złoża oleju.

LITERATURA

- Chu W., Choy W.K., Hunt J.R., 2005.; Effects of nonaqueous phase liquids on the washing of soil in the presence of nonionic surfactants. *Water Research* **39**, nr 2-3, 340–348. DOI: 10.1016/j.watres.2004.09.028
- Lemarchand C., Couvreur P., Vauthier C., Costantini D., Gref R, 2003. Study of emulsion stabilization by graft copolymers using the optical analyzer Turbiscan. *International Journal of Pharmaceutics* **254**, nr 1, 77–82. DOI: 10.1016/S0378-5173(02)00687-7
- Melrose, J.C., Brandner. C.F, 1974. Role of capillary forces in determining microscopic displacement efficiency for oil recovery by waterflooding. *J. Can. Pet. Tech.* **13**, nr 4, 54–62. DOI: 10.2118/74-04-05
- Pingping S., Bin Z., Xian-Bin L., Yu-Shu W., 2010. An experimental study of the influence of interfacial tension on water–oil two-phase relative permeability. *Transp. Porous Med.* **85**, nr 2, 505–520. DOI: 10.1007/s11242-010-9575-y
- Sęk J., Błaszczak M., Dziubiński M., Padyk A., 2011. Badanie procesu przesiąkania cieczy modelowych i powstałych z przerobu ropy naftowej przez ośrodek porowaty. *Inżynieria Ekologiczna, Ekologia i Technika*, **26**, 48-58
- Talash, A.W., 1976. Experimental and calculated relative permeability data for systems containing tension additives. Proceedings of SPE Improved Oil Recovery Symposium. Soc. Pet. Eng. J. 177–188. DOI: 10.2523/5810-MS
- Urum K., Pekdemir T., Copur M., 2004.; Surfactants treatment of crude oil contaminated soils; *Journal of Colloid and Interface Science* **276**, 456–46. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.03.057