

Jan Jewulski*, Danuta Zagrajczuk*

**ZASTOSOWANIE HYDROFOBIZACJI
W CELU SELEKTYWNEJ IZOLACJI WODY
W ZAWODNIONYCH
ODWIERTACH EKSPLOATACYJNYCH****

1. PODSTAWY TEORETYCZNE

Wielkość oporów przepływu wody i ropy naftowej przez ośrodek porowaty jest zależna w znacznym stopniu od charakteru zwilżalności ośrodka porowatego. Przepływ wody w skałach porowatych o powierzchni hydrofilnej powoduje mniejsze opory przepływu niż dla przepływu ropy (przy założeniu stałości i identyczności parametrów hydrodynamicznych przepływu w obu przypadkach). Ściślej mówiąc przepuszczalność efektywna dla wody skał hydrofilnych jest większa od ich przepuszczalności efektywnej dla ropy naftowej. Natomiast skały o powierzchni hydrofobowej wykazują zależność odwrotną. Zależność tę można więc wykorzystać do selektywnego zmniejszenia przepuszczalności skały dla wody przy jednocześnie niezmienionej przepuszczalności efektywnej skały dla ropy naftowej. Dla osiągnięcia tego celu należy zmienić charakter powierzchni ośrodka porowatego z hydrofilnej na hydrofobową. Jest to tzw. hydrofobizacja powierzchni skały.

W tym celu można zastosować różne związki powierzchniowo czynne (ZPCz). Związki te są zdolne do obniżania napięcia powierzchniowego na granicy faz. Ich cząsteczki posiadają budowę polarną. Można w nich wyróżnić człon hydrofilowy i hydrofobowy. Członem hydrofobowym jest najczęściej rodnik węglowodorowy, natomiast hydrofilowym zobojętniane grupy karboksylowe i sulfonowe połączone z łańcuchem węglowodorowym.

Zależnie od wyników dysocjacji ZPCz dzielimy na [1, 3]:

- jonotwórcze,
- niejonotwórcze,
- amfoteryczne.

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Praca realizowana w ramach projektu badawczego nr N 52402132/2564

Jonotwórcze ZPCz dysocjują na jony, przy czym człon hydrofilny cząsteczki może posiadać ujemny ładunek elektryczny (ZPCz anionotwórcze) lub dodatni (ZPCz kationotwórcze).

Niejonowe ZPCz nie ulegają dysocjacji w roztworze, a ich grupy polarne to grupy etylowe oraz alkoholowe.

Amfoteryczne ZPCz zawierają w swej cząsteczce zarówno człony o ładunku ujemnym, jak i dodatnim, a ich działanie jest zależne od pH ośrodka.

W czasie zabiegu hydrofobizacji powierzchni ośrodka porowatego do jego porów wtłacza się roztwór wodny ZPCz. Na hydrofilnej powierzchni skały adsorbuje się hydrofilny człon cząsteczki ZPCz. Człon ten zostaje wówczas związany siłami międzycząsteczkowymi z powierzchnią skały. Zaś człony hydrofobowe cząstek ZPCz pozostają wolne i ich obecność powoduje zmianę charakteru powierzchni ziaren skały.

Stopień hydrofobizacji powierzchni ośrodka porowatego nasyconego wodą zależy od kilku czynników [2, 4]:

- koncentracji roztworu ZPCz,
- rodzaju ZPCz,
- temperatury i pH środowiska.

Ponieważ w warunkach złożowych $\text{pH} < 8$, zaś temperatura złożowa zależna od głębokości złoża i stopnia geotermicznego jest wysoka, dla uzyskania maksymalnej hydrofobizacji należy stosować ZPCz posiadające w swoich cząsteczkach człony hydrofobowe o długich łańcuchach, zaś niewielkie człony hydrofilowe. Cząsteczki takich ZPCz zostają silnie związane siłami adhezji na hydrofilnej powierzchni skały, powodują trwałą zmianę charakteru jej powierzchni i trudno ulegają wymyciu przy przepływie wody. Z danych literaturowych wynika, że hydrofobizacja zachodzi najlepiej przy użyciu ZPCz zawierającego w swojej cząsteczce jedną grupę hydrofilową oraz długi człon hydrofobowy o łańcuchu węglowodorowym posiadającym co najmniej 14 atomów węgla.

2. BADANIA LABORATORYJNE ZMIANY PRZEPUSZCZALNOŚCI EFEKTYWNEJ OŚRODKA POROWATEGO DLA WODY POD WPLYWEM HYDROFOBIZACJI JEGO POWIERZCHNI

Do przeprowadzenia badań nad hydrofobizacją powierzchni skały wytypowano związek powierzchniowo czynny Sulfapol E-20 produkowany jako koncentrat. Jest on związkiem jonotwórczym, anionoczynnym z dodatkiem związku powierzchniowo czynnego niejonowego. Należy do grupy alkiloarylosulfonianów sodu z wysokocząsteczkowymi związkami alkilowymi. Zawiera około 38% alkilobenzenosulfonianu sodu i około 7% eteru polioksyetyleno(9)nonylofenylowego.

Jest dobrze rozpuszczalny w wodzie. Posiada silne własności pienne, szczególnie przeznaczony jest do prania włókien luźnych i wyrobów syntetycznych. Adsorbuje dobrze na powierzchni skał piaskowcowych i węglanowych. Produkowany jest przez Zakłady Chemiczne „Organika” Spółka Akcyjna w Łodzi [1].

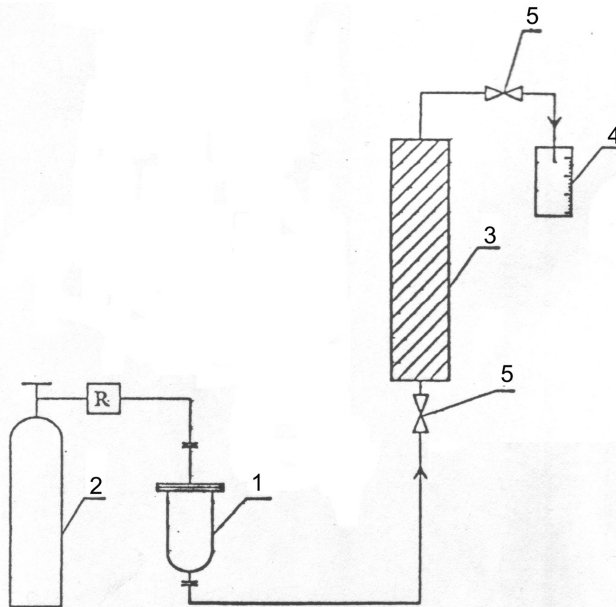
Badania laboratoryjne z zastosowaniem Sulfapolu E-20 przeprowadzono dla różnych ośrodków porowatych – piasku kwarcowego oraz kruszywa węglanowego (piasku węglanowego) nazwanego przez producenta Kopalnię Wapienia „Czatkowice” Sp z o.o. piaskiem wapiennym.

Do badań laboratoryjnych zaprojektowano przedstawiony na rysunku 1 zestaw aparatury, w której jako model ośrodka porowatego zastosowano „sztuczne złożę” – rurę metalową o średnicy 24 mm i długości 0,5 m.

Następnie model każdorazowo wypełniano:

- piaskiem węglanowym o uziarnieniu $0,4\pm 0,8$ mm i określano z wykorzystaniem wody przepuszczalność quasi-absolutną, która wynosiła średnio $8,5\cdot 10^{-12}$ m²;
- piaskiem kwarcowym o uziarnieniu $0,4\pm 0,7$ mm i podobnie określano przepuszczalność quasi-absolutną, która wynosiła średnio $11\cdot 10^{-12}$ m².

Współczynnik porowatości dla wymienionych modeli ośrodka porowatego wynosił średnio 27,5%.



Rys. 1. Schemat zestawu aparatury laboratoryjnej do badania zmian przepuszczalności efektywnej ośrodka porowatego dla wody pod wpływem hydrofobizacji jego powierzchni.

1 – zbiornik pomiarowy, 2 – butla ze sprężonym powietrzem, 3 – ośrodek porowaty „sztuczne złożę”, 4 – zbiornik pomiarowy dla wypartej cieczy, 5 – zawory manipulacyjne

Mierzone z wykorzystaniem wody wartości przepuszczalności ośrodków wysoko porowatych i stosunkowo gruboziarnistych można uznać za zbliżone do przepuszczalności absolutnej. Podano je jako przepuszczalności quasi-absolutne, określane przy całkowitym nasyceniu por modelu wodą i jej przepływie. Była to równocześnie początkowa przepuszczalność efektywna ośrodka porowatego dla wody k_{wo} w danym doświadczeniu.

Następnie przez model ośrodka porowatego (3) przetłaczano ze zbiornika (1) roztwór ZPCz (Sulfapol E-20) o określonej koncentracji w ilości 5-krotnej objętości por, mierząc ilość przetłoczonej cieczy w zbiorniku pomiarowym (4). Dla utrzymania określonego ciśnienia roboczego były wykorzystane zawory manipulacyjne (5). Nasycony model ośrodka porowatego roztworem ZPCz umieszczano w temperaturze T ($^{\circ}\text{C}$), w suszarce na czas t (godzin). W tym okresie następowała adsorpcja ZPCz z roztworu na powierzchni ziaren ośrodka porowatego powodująca jego hydrofobizację.

Po upływie czasu t model (3) ponownie podłączano do zbiornika pomiarowego (1) i po przepuszczeniu przez niego wody w ilości 5-krotnej objętości jego przestrzeni porowej mierzono współczynnik przepuszczalności efektywnej dla wody k_{wz} .

Następnie obliczano współczynnik $\lambda_w = \frac{k_{wo}}{k_{wz}}$, który jest miarą zmiany współczynnika przepuszczalności efektywnej ośrodka porowatego dla wody w wyniku hydrofobizacji jego powierzchni. W czasie wykonywanych badań stosowano roztwór Sulfapolu E-20 o koncentracji $c = 0,5, 1,5$ i $3,0\%$. Pomiary wykonywano w temperaturze $T = 20, 35$ i 50°C . Czas oddziaływania ZPCz wynosił odpowiednio $t = 6, 24$ i 48 godzin.

Tabela 1

Zmiany przepuszczalności efektywnej ośrodka porowatego (piasek węglanowy) dla wody λ_w pod wpływem Sulfapolu E-20

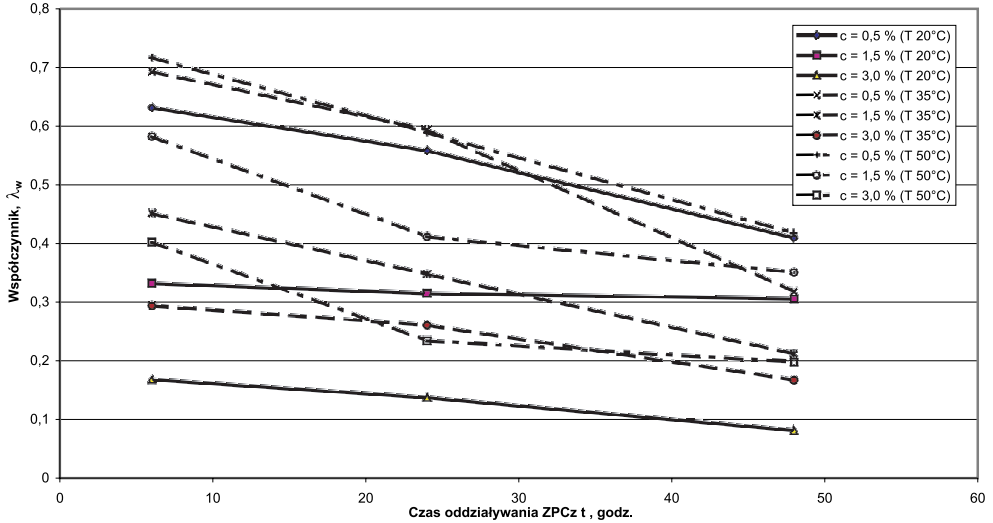
Koncentracja Sulfapolu E-20 c (% wag.)	Temperatura $T = 20^{\circ}\text{C}$			Temperatura $T = 35^{\circ}\text{C}$			Temperatura $T = 50^{\circ}\text{C}$		
	Czas oddziaływania t (godz.)			Czas oddziaływania t (godz.)			Czas oddziaływania t (godz.)		
	6	24	48	6	24	48	6	24	48
	λ_w	λ_w	λ_w	λ_w	λ_w	λ_w	λ_w	λ_w	λ_w
0,5	0,632	0,332	0,168	0,694	0,452	0,294	0,718	0,583	0,403
1,5	0,559	0,315	0,137	0,595	0,348	0,261	0,590	0,412	0,234
3,0	0,410	0,306	0,081	0,318	0,212	0,167	0,418	0,351	0,191

Tabela 2

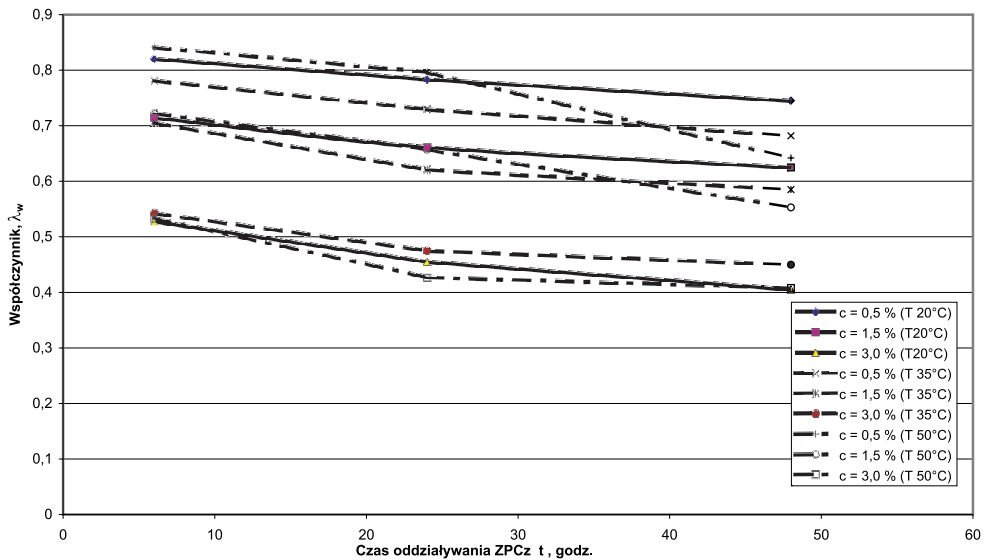
Zmiany przepuszczalności efektywnej ośrodka porowatego (piasek kwarcowy) dla wody λ_w pod wpływem Sulfapolu E-20

Koncentracja Sulfapolu E-20 c (% wag.)	Temperatura $T = 20^{\circ}\text{C}$			Temperatura $T = 35^{\circ}\text{C}$			Temperatura $T = 50^{\circ}\text{C}$		
	Czas oddziaływania t (godz.)			Czas oddziaływania t (godz.)			Czas oddziaływania t (godz.)		
	6	24	48	6	24	48	6	24	48
	λ_w	λ_w	λ_w	λ_w	λ_w	λ_w	λ_w	λ_w	λ_w
0,5	0,821	0,715	0,528	0,782	0,706	0,543	0,842	0,723	0,534
1,5	0,784	0,662	0,455	0,730	0,621	0,475	0,797	0,658	0,427
3,0	0,745	0,625	0,405	0,682	0,585	0,450	0,642	0,553	0,408

Wyniki wykonanych pomiarów zmian współczynnika przepuszczalności efektywnej ośrodka porowatego (λ_w) dla piasku węglanowego i kwarcowego przy zastosowaniu Sulfa-polu E-20, dla różnych koncentracji ZPCz (c), czasów ich oddziaływania (t) i różnych temperatur (T) zestawiono w tabelach 1 i 2 oraz na rysunkach 2 i 3.



Rys. 2. Zmiana współczynnika przepuszczalności efektywnej dla wody λ_w od czasu t , dla piasku węglanowego



Rys. 3. Zmiana współczynnika przepuszczalności efektywnej dla wody λ_w od czasu t , dla piasku kwarcowego

3. WNIOSKI

- 1) Przeprowadzone badania laboratoryjne wykazały możliwość wykorzystania hydrofobizacji ośrodka porowatego przy pomocy roztworu wodnego ZPCz (Sulfapolu E-20) dla selektywnego zmniejszenia przepuszczalności efektywnej ośrodka porowatego dla wody.
- 2) Efektywność omawianej metody jest większa w przypadku ośrodka porowatego węglanowego w porównaniu z ośrodkiem porowatym klasycznym modelowanym piaskiem kwarcowym (szczególnie po dłuższym czasie oddziaływania ZPCz). Jest to wynikiem silniejszej adsorpcji ZPCz na powierzchni piasku węglanowego.
- 3) Ze zwiększeniem koncentracji Sulfapolu E-20 i upływu czasu jego oddziaływania efektywność zaadsorbowania ZPCz jest większa w przypadku piasku węglanowego niż w przypadku piasku kwarcowego, co jest efektem zwiększenia stopnia jego hydrofobizacji. Skutkiem tego jest wyraźne zmniejszenie się współczynnika zmiany przepuszczalności efektywnej dla wody λ_w w przypadku ośrodka węglanowego.
- 4) Wzrost temperatury obniża efektywność omawianej metody.
- 5) Autorzy stwierdzają celowość wykonania dalszych badań laboratoryjnych z zastosowaniem innych ZPCz oraz badań zmian przepuszczalności efektywnej ośrodka porowatego dla wody przy przepływie dwuskłanikowym woda-ropa.

LITERATURA

- [1] Katalog produktów Zakładów Chemicznych „Organika” S.A. Łódź, 2007
- [2] Liszka K., Jewulski J., Grzywna D.: *Laboratory Reserarches on the Ppssibility of Applying Hydrobobization of the Surfaces of Oil Collectores to Lowering of Water Saturation in Wells*. Zeszyty Naukowe AGH, z. 2, 1986
- [3] Ogonowski J., Tomaszkiwicz-Potępa A.: *Związki powierzchniowo czynne*. Politechnika Krakowska, Kraków, 1999
- [4] Tumacy A.B., Pantiliew W.G.: *Wlijanie PAW na fazowe pronicajemosti poristoj sriedy dla niefti i wody*. Nieftianoje Choizajstwo 10/1973