

Andrzej Janocha

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Zmiany napięcia powierzchniowego zasiarczonej wody złożowej na granicy z powietrzem

Na powierzchni cieczy graniczącej z inną fazą zachodzą zjawiska powodujące, że powierzchniowa warstwa jej cząsteczek ma odmienne właściwości niż cząsteczki wewnątrz cieczy. W wodzie złożowej towarzyszącej ropie naftowej i gazowi ziemnemu często obecne są związki siarki. Pod wpływem czynników utleniających, takich jak powietrze lub dozowane środki chemiczne, w wodzie złożowej zawierającej siarczki może powstawać siarka koloidalna. Zjawisko to powoduje dość gwałtowną zmianę napięcia powierzchniowego w wodzie na granicy z powietrzem. Obniżenie napięcia powierzchniowego wody jest korzystne w aspekcie planowanego powrotnego zatłaczania do złoża. Aby uniknąć kolmatacji złoża, należy usunąć powstającą siarkę. W artykule przedstawiono badania zmian napięcia powierzchniowego zasiarczonej wody złożowej na granicy z powietrzem w funkcji czasu.

Słowa kluczowe: napięcie powierzchniowe, woda złożowa, siarka koloidalna.

Research of the surface tension between reservoir water containing sulfides and air

At the surface of the liquid adjacent with another phase a phenomena occurs, the surface layer of the particles have different properties than the remaining solution. In the reservoir water accompanying the oil and natural gas are often found sulfur compounds. Under the influence of oxidizing agents, such as air or dispensed chemicals in the reservoir water containing sulfides, colloidal sulfur may be formed. This leads to a dramatic change in surface tension in the water. Lowering the surface tension of water is preferable, in terms of the proposed re-injection into the reservoir. To avoid colmatage deposits the sulfur formed should be removed. In this paper we studied changes in high-sulfur surface tension of reservoir water / air as a function of time.

Key words: surface tension, water reservoir, colloidal sulfur.

Wprowadzenie

Zjawisko napięcia powierzchniowego cieczy na granicy z inną fazą jest w ujęciu ilościowym równe pracy potrzebnej do zwiększenia powierzchni tej cieczy o 1 m² i ma wymiar J/m² lub N/m. Napięcie powierzchniowe cieczy na granicy z powietrzem zależy w znacznym stopniu od:

- rodzaju cieczy,
- temperatury,
- zawartości domieszek w cieczy [2, 3, 11].

Przykładowe wartości napięcia powierzchniowego na granicy z powietrzem niektórych cieczy związanych z wydobyciem i przetwórstwem [5, 8, 12] ropy i gazu (w tym

składników różnych inhibitorów i związków powierzchniowo czynnych) przedstawiono w tabelicy 1. Jak wynika z zawartych w niej danych, związki organiczne mają znacznie niższe wartości napięcia powierzchniowego na granicy z powietrzem niż woda. Zauważyć można, że im ciecz organiczna ma niższą temperaturę wrzenia, tym jej napięcie powierzchniowe jest mniejsze. Natomiast sole dysocjujące (o wysokiej sile jonowej) w wodzie podwyższają napięcie powierzchniowe roztworów wodnych na granicy z powietrzem. Większość domieszek o małej sile jonowej na ogół obniża napięcie powierzchniowe tych roztworów.

Tablica 1. Napięcie powierzchniowe na granicy z powietrzem dla wybranych cieczy w temperaturze 20°C

Ciecz	Napięcie powierzchniowe [mN/m]
Pentan	16,6
Heksan	18,4
Alkohol metylowy	22,6
Alkohol propylowy	22,8
Alkohol butylowy	24,6
Toluen	284,0
Benzen, m-ksylen	289,0
Oktan	41,8
DEG	48,3
Woda destylowana	72,75
Solanka 14% NaCl	76,8
Solanka nasycona NaCl	82,6

Woda złożowa użyta w badaniach zagospodarowana będzie docelowo poprzez powrotne zatłaczanie do złoża w celu zwiększenia stopnia jego szczypania. Obniżenie napięcia powierzchniowego cieczy zatłaczanej zwiększy zwilżalność skał i stopień odropienia złoża.

Badania napięcia powierzchniowego wody na granicy

Przebieg badań

Na początku eksploatacji świeżo odwierconych zasiarczonych złóż ropy naftowej w wydobywanym płynie złożowym obecny jest gaz ziemny i woda o niskiej mineralizacji oraz dużym nasyceniu związkami siarki. Na jednym z takich odwiertów stwierdzono w wodzie złożowej 186 mg/dm³ siarczków, a w towarzyszącemu mu gazie – ponad 4% siarkowodoru i innych gazowych związków siarki. Skład gazowych związków siarki określono według poniższej procedury i przedstawiono w tablicy 2.

1. Pobór próbki gazu ziemnego – przez króciec manometryczny do próbnika wykonanego z materiałów niereagujących ze związkami siarki. Pobór pod ciśnieniem atmosferycznym.
2. Analiza chromatograficzna – wykonana zgodnie z procedurą IOS-4 na chromatografie Perkin Elmer AutoSystem XL GC dedykowanym do oznaczania zawartości związków siarki w gazie ziemnym, wyposażonym w równolegle pracujące detektory FPD/FID. Próg wykrywalności związków siarki wynosi 0,01 ppm_(v).
3. Wyniki analiz – obliczono na podstawie krzywych kalibracyjnych wykonanych metodą wzorca zewnętrznego (wzorcowanie wielopunktowe) z wykorzystaniem certyfikowanych mieszanin wzorcowych związków siarki

z powietrzem przeprowadzono na aparacie PAT-1 niemieckiej firmy Sinterface Technologies, który jest laboratoryjnym tensjometrem [9, 10]. Aparat w posiadanej wersji przeznaczony jest głównie do analizy profilu wiszącej kropli cieczy jednorodnych. Podjęto próbę badań cieczy, w których może pojawiać się niejednorodność związana z obecnością tworzącej się drugiej fazy, jaką jest siarka koloidalna. Urządzeniem steruje się komputerowo, za pomocą programu SINTERFACE. Po wprowadzeniu procedury kalibracyjnej dane z dowolnej liczby powtórzeń (najczęściej 200) poddawane są analizie i jeśli błąd pomiarów nie przekracza 10 µm, kalibrację uznaje się za prawidłową.

Po wybraniu danych do programu i wpisaniu gęstości badanej cieczy oraz otaczającego ją ośrodka wyświetlana jest aktualna liczba punktów pomiarowych, całkowity czas pomiaru, różnica gęstości między płynami oraz chwilowe: powierzchnia i objętość kropli, a także napięcie powierzchniowe. Wyniki dynamicznych zmian wartości napięcia powierzchniowego wynikające z zaprogramowanych zmian objętości, powierzchni i kształtu kropli są zapisywane w pamięci programu. Po zakończeniu serii pomiarowej (od 100 do 250 punktów pomiarowych) dzięki kolejnym funkcjom analizy danych programu SINTERFACE można uzyskać ostateczny wynik pomiaru [10].

w gazie ziemnym firmy Scott Specjalty Gases. Niepewności wykonywanych analiz oszacowano zgodnie z ISO TC 193 S.C.1 (ISO/DIS 6974-2) z wykorzystaniem programu komputerowego.

Skład pobranej z separatora wody złożowej przedstawiono w tablicy 3. Jak zawartych w niej danych, woda jest niskozmineralizowana. Przeprowadzono pomiary napięcia powierzchniowego tej wody na granicy z powietrzem. Wynik po minucie od utworzenia kropli w temperaturze 22°C (72,12 mN/m) był na poziomie wartości czystej wody destylowanej. Już po godzinie napięcie powierzchniowe obniżyło się do 58,38 mN/m.

Powtórzono całą procedurę, wykonując pomiary przez 16 godzin, początkowo co 10 minut. Jednocześnie – zarówno w objętości kropli, jak i w zbiorniku zasilającym – stwierdzono powstające zmętnienie (pod koniec serii pomiarów płyn miał mleczny kolor). W objętości kropli, dzięki powiększeniu, w oku kamery obserwowano pojawiające się ruchliwe cząstki nowej fazy.

Drugiego dnia odsączono powstały osad, który okazał się być siarką koloidalną i powtórzono badania napięcia powierzchniowego na granicy z powietrzem w odfiltrowanym roztworze. Uzyskiwane wartości były niższe niż poprzedniego

Tablica 2. Wyniki chromatograficznej analizy związków siarki w gazie ziemnym

Oznaczany składnik	Zawartość	Niepewność oznaczenia
	[mg/Nm ³]	
Siarkowodór (hydrogen sulfide)	*	–
Tlenosiarczek węgla (carbonyl sulfide)	15,6	± 1,64
Merkaptan metylowy (methyl mercaptan)	2,1	± 0,24
Merkaptan etylowy (ethyl mercaptan)	1,3	± 0,16
Merkaptan izo-propylowy (i-propyl mercaptan)	0,8	± 0,11
Merkaptan n-propylowy (n-propyl mercaptan)	1,4	± 0,19
Merkaptan n-butylowy (n-butyl mercaptan)	0,2	± 0,03
	w przeliczeniu na S_{el} [mg/Nm ³]	
Tlenosiarczek węgla (carbonyl sulfide)	8,32	
Merkaptan metylowy (methyl mercaptan)	1,40	
Merkaptan etylowy (ethyl mercaptan)	0,67	
Merkaptan izo-propylowy (i-propyl mercaptan)	0,34	
Merkaptan n-propylowy (n-propyl mercaptan)	0,59	
Merkaptan n-butylowy (n-butyl mercaptan)	0,07	

* H₂S oznaczono metodą kadmową

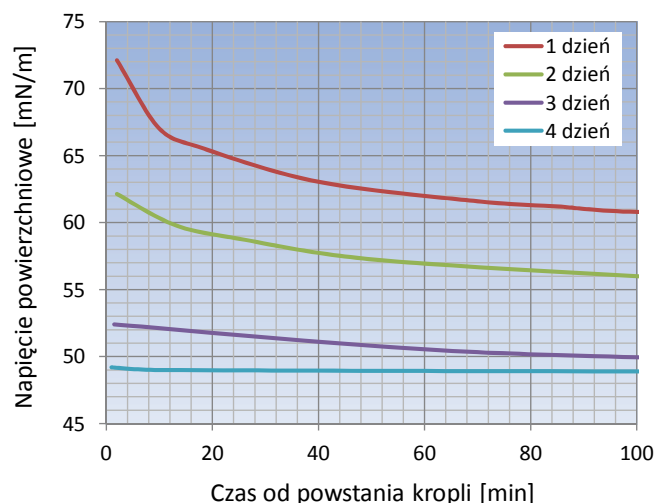
Oznaczenie (metoda kadmowa)	Zawartość		
	% obj.	mg/Nm ³	w przeliczeniu na S_{el} [mg/Nm ³]
Siarkowodór	4,050	62 398	58 727,53
Suma w przeliczeniu na S_{el}			58 738,92

Tablica 3. Skład i właściwości separatorowej wody złożowej

Oznaczenie	Jednostka	Lubiatów-7H
pH		6,52
E_h	mV	–385
Gęstość (20°C)	g/cm ³	0,999
Sucha pozostałość (TDS)	mg/dm ³	824
Substancje nierozpuszczone	mg/dm ³	10
Pozostałość po prażeniu w 600°C	mg/dm ³	636
Sód	mg/dm ³	466
Potas	mg/dm ³	n.s.
Jon amonowy	mg/dm ³	309,7
Żelazo(III)	mg/dm ³	1,8
Miedź	mg/dm ³	0,1
Ołów	mg/dm ³	0,2
Wapń	mg/dm ³	69,89
Magnez	mg/dm ³	18,6
Wodorowęglany	mg/dm ³	396
Siarczki	mg/dm ³	186
Chlorki	mg/dm ³	284
Siarczany(VI)	mg/dm ³	11,0

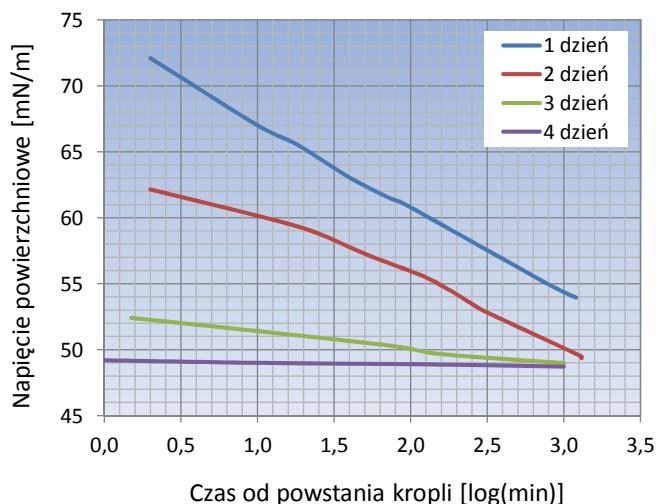
dnia, z utrzymującą się tendencją zmniejszania w zależności czasowej. W trakcie pomiarów nadal obserwowano powstawanie zmełnienia: zarówno w kropli, jak i w zbiorniczku zasilającym. Trzeciego i czwartego dnia, gdy woda nadal pozostawała w kontakcie z powietrzem, powtórzono procedurę z poprzedniego dnia i wykonano kolejny kilkunastogodzinny test pomiarowy, a wyniki wszystkich badań zamieszczono na wykresach w skali liniowej (rysunek 1) i logarytmicznej (rysunek 2).

Jak wynika z wykresów, następowało ciągle obniżanie się napięcia powierzchniowego na granicy z powietrzem, a następnie – jego stabilizacja w czwartym dniu. W trakcie tych badań wykonywano także pomiar potencjału elektrochemicznego i pH wody w zbiorniczku dozującym. Wartości pH rosły nieznacznie, natomiast wartości E_h wzrastały od –385 do +180 mV, co świadczyło o zachodzących, najprawdopodobniej pod wpływem powietrza, reakcjach utleniania (głównie siarczków do siarki).



Rys. 1. Zależność napięcia powierzchniowego na granicy z powietrzem od czasu, który upłynął od utworzenia mierzonej kropli dla wody złożowej Lubiatów-7H i jej modyfikacji (filtracji)

Wartości napięcia powierzchniowego E_h i pH wody złożowej Lubiatów-7H na początku (po 1 minucie od utworzenia kropli w świeżo przesączonej wodzie złożowej) i w kolejnych dniach pomiarowych przedstawiono w tablicy 4.



Rys. 2. Zależność napięcia powierzchniowego od czasu, który upłynął od utworzenia mierzonej kropli (w skali logarytmicznej) dla wody złożowej Lubiatów-7H i jej modyfikacji

Tablica 4. Wartości napięcia powierzchniowego na granicy z powietrzem Eh i pH wody złożowej Lubiatów-7H na początku kolejnych dni pomiarowych

Dzień	Napięcie powierzchniowe [mN/m]	Eh [mV]	pH
1	74	-385	6,5
2	64,9	-150	6,8
3	52,6	30	6,9
4	49,2	180	7,2

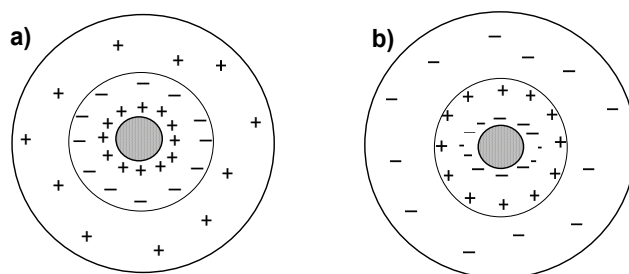
Jak wynika z tablicy 4, zaobserwowane duże zmiany potencjału elektrochemicznego korelujące z obniżaniem się napięcia powierzchniowego na granicy z powietrzem w badanej wodzie złożowej mogą mieć też wpływ na sposób jej przyszłego zagospodarowania [4, 6].

Dyskusja wyników

Tworzący się mleczny kolor wody w pierwszych dniach pomiarów wskazywał na powstawanie siarki koloidalnej, co potwierdzono następnie w jakościowych badaniach osadu z filtracji. Jedną z wielu możliwych reakcji mogła być: $HS^- + \frac{1}{2} O_2 \Rightarrow S + HO^-$, a w pierwszym dniu na wzrost Eh dodatkowo mógł mieć także wpływ ułatwiający się z wody siarkowodoru.

Cząsteczka siarki powstająca w roztworze wodnym w wyniku utlenienia związku siarki na ujemnym stopniu utlenienia (nieorganicznego SH^- lub organicznego $Ar-S^-$, $R-S^-$ itp.) staje się koloidem liofobowym chwilowo izolowanym przed koagulacją warstwami jonów elektrolitu.

Zależnie od tego, jakie jony są adsorbowane na powierzchni siarki, cząstka koloidalna może być naładowana dodatnio lub ujemnie. W zależności od stężenia i charakteru jonów obecnych w wodzie złożowej na powierzchni jądra, ustalają się znaki ładunku cząstek koloidalnych [5, 7]. Ten sam koloid, w zależności od współistniejących w roztworze składników, może mieć cząstki naładowane dodatnio lub ujemnie.



Rys. 3. Koloidy liofobowe: a) naładowane dodatnio, b) naładowane ujemnie

Trwałość koloidów (liofobowych) wiąże się z istnieniem pewnego ładunku elektrycznego cząstki koloidalnej. Ładunek ten powstaje w wyniku adsorpcji jonów elektrolitu na powierzchni cząstek fazy rozproszonej. W efekcie adsorpcji tworzy się podwójna (lub wielokrotna) warstwa elektryczna. W związku z faktem, że jednocześnie z powstaniem cząsteczki

siarki tworzy się grupa wodorotlenowa z ładunkiem ujemnym oraz „reszta” kationowa, którą może być albo kation wodorowy (jeśli wyjściowym siarczkiem był siarkowodor), albo ujemny jon organiczny (jeśli źródłem siarki był merkaptan lub inny organiczny związek siarki), mogą zaistnieć dwie możliwości. W pierwszym

przypadku powstający atom siarki może otaczać się tymi anionami wodorotlenowymi i innymi anionami istniejącymi w roztworze, stanowiąc I warstwę adsorpcyjną; kolejną warstwę tworzyłyby natomiast kationy. W drugim przypadku w I warstwie chroniącej atom koloidu siarki byłyby kationy (w tym wodorowe) lub inne cząstki o charakterze kationów (np. dodatnio naładowane reszty merkaptanowe).

Podsumowanie

W artykule przedstawiono próbę badań cieczy na tensjometrze PAT-1 przeznaczonym do analizy profilu wiszącej kropli cieczy jednorodnych, w których może pojawiać się niejednorodność związana z obecnością tworzącej się drugiej

fazy, jaką jest siarka koloidalna. W pracy opisano badania izotermicznych zmian napięcia powierzchniowego na granicy z powietrzem zasiarczonej niskozmineralizowanej wody złożowej w funkcji czasu. W wyniku kontaktu tej wody z po-

wietrzem następuje powolna reakcja utleniania siarczoków do siarki koloidalnej i wzrost potencjału elektrochemicznego. Podczas analizy profilu wiszącej jednorodnej kropli wody pojawia się układ koloidalny zmieniający właściwości wody. Stwierdzono, że wartość napięcia powierzchniowego tej wody na granicy z powietrzem zmniejsza się w czasie. Po odsączeniu osadu siarki napięcie powierzchniowe wody na granicy z powietrzem jest wyższe, po czym stopniowo zmniejsza się w wyniku dalej tworzącego się mętnienia cieczy. Zjawisko to jest obserwowane dopóki trwa reakcja utleniania związków

siarki do siarki cząsteczkowej. Po zakończeniu reakcji, po kilku dniach wartość napięcia powierzchniowego badanej wody na granicy z powietrzem stabilizuje się w funkcji czasu i ustala na poziomie znacznie niższym niż na początku pomiarów.

Opisane zjawiska mogą mieć wpływ na zagospodarowanie lub sposób utylizacji zasiarzonych wód złożowych. W przypadku powrotnego zatłaczania wody do złoża, w celu uniknięcia jego kolmatacji, należy usunąć wygenerowaną siarkę z cieczy.

Prosimy cytować jako: *Nafta-Gaz* 2014, nr 6, s. 365–369

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Badania możliwości wykorzystania tensjometru do określenia zmiany napięcia powierzchniowego w cieczach dwufazowych* – praca INiG na zlecenie MNiSW; nr archiwalny: DK-4100-82/KE/13, nr zlecenia 82/KE.

Literatura

- [1] Abdelrahim M.: *Measurement of interfacial tension hydrocarbon/water/dispersant systems at deepwater conditions, thesis Petroleum Engineering*. Louisiana State University, May 2012.
- [2] Collin D. Wick, Tsun-Mei Chang, Josh A. Slocum, Oneka T.: *Cummings Computational Investigation of the n-Alkane/Water Interface with Many-Body Potentials: The Effect of Chain Length and Ion Distributions*. The Journal of Physical Chemistry 2012, vol. 116 (1), pp. 783–790.
- [3] Dominiguez A., Fernandez A., Gonzales N., Iglesias E., Montenegro L.: *Industrial Applications of Microemulsions*. Journal of Chemical 29, Marcel Dekker, New York 1997.
- [4] Jakubowicz P.: *Wybrane problemy zagospodarowania odpadowych wód kopalnianych*. *Nafta-Gaz* 2010, nr 5, s. 383–389.
- [5] Kanicky J. R., Lopez-Montilla J.-C., Pandey S., Shah D.: *Surface Chemistry in the Petroleum Industry*, csse.che.ufl.edu/misc/Publications/2002/
- [6] Kluk D.: *Badania procesu mieszania wód zatłaczanych z wodami złożowymi o zroznicowanych potencjalach elektrochemicznych*. *Nafta-Gaz* 2011, nr 2, s. 98–106.
- [7] Kuhn A.: *Chemia koloidow*. PWN, Warszawa 1957, s. 39–40, 342–344.
- [8] Lenyk M., Zak G.: *Badania wlasciwosci powierzchniowych nowych dodatkow detergentowo-dyspergujacych i demulgujacych*. *Nafta-Gaz* 2010, nr 9, s. 825–834.
- [9] Liggieri L., Miller R. (red.): *Bubble and Drop Interfaces*. Brill publ. Leiden 2011.
- [10] Lima E. R. A., de Melo B. M., Baptista L. T., Paredes M. L. L.: *Specific ion effects on the interfacial tension of water/hydrocarbon systems*. *Braz. J. Chem. Eng.* 2013, vol. 30, no. 1, pp. 55–62.
- [11] Pigon K., Ruziewicz Z.: *Chemia fizyczna*. PWN, Warszawa 2005, s. 308–320.
- [12] *Poradnik fizykochemiczny*. WNT, Warszawa 1974, s. B87–98.



Dr Andrzej JANOCHA
 Adiunkt w Zakładzie Technologii Eksploatacji
 Płynów Złożowych.
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25A
 31-503 Kraków
 E-mail: andrzej.janocha@inig.pl