

**Jan Jewulski\*, Danuta Zagrajczuk\***

## **ZASTOSOWANIE ZWIĄZKÓW POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH DLA SELEKTYWNEJ IZOLACJI WODY W ZAWODNIONYCH ODWIERTACH EKSPLOATACYJNYCH\*\***

### **1. PODSTAWY TEORETYCZNE**

Opory przepływu wody i ropy naftowej przez ośrodek porowaty są zależne w znacznym stopniu od charakteru zwilżalności ośrodka porowatego. Przepływ wody w skałach porowatych o powierzchni hydrofilnej powoduje mniejsze opory przepływu niż dla ropy (przy założeniu stałości i identyczności parametrów hydrodynamicznych przepływu w obu przypadkach). Przepuszczalność efektywna dla wody skał hydrofilnych jest więc 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.

Dla realizacji tego zadania 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 zubożniane grupy karboksylowe i sulfonowe połączone z łańcuchem węglowodorowym.

Zależnie od wyników dysocjacji ZPCz dzielimy na [2, 4]:

- a) jonotwórcze,
- b) niejonotwórcze,
- c) amfoteryczne.

---

\* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

\*\* Praca wykonana w ramach projektu badawczego – Nr 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.

Podczas hydrofobizacji powierzchni ośrodka porowatego do jego porów włacza się roztwór wodny ZPCz. Na hydrofilnej powierzchni skały adsorbują się hydrofilny człon cząsteczki ZPCz. Człon ten zostaje wówczas związany siłami międzycząsteczkowymi z powierzchnią skały. Natomiast 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 [3, 5]:

- a) rodzaju ZPCz,
- b) koncentracji roztworu ZPCz,
- c) temperatury i pH środowiska.

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 oraz trudno ulegają wymyciu przy przepływie wody. Jak wynika z literatury, 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 I ROPY POD WPLYWEM HYDROFOBIZACJI JEGO POWIERZCHNI**

### **2.1. Pomiar zmian przepuszczalności efektywnej dla wody**

Do przeprowadzenia badań nad hydrofobizacją powierzchni skały wytypowano związki powierzchniowo czynne Sulfapol E-20 oraz Rokanol DB-7. Sulfapol E-20 produkowany jako koncentrat przez Zakłady Chemiczne „Organika” Spółka Akcyjna w Łodzi [2]. Jest związkiem jonotwórczym, anionoczynnym z dodatkiem związku powierzchniowo czynnego niejonowego. Należy do grupy alkiloarylosulfonianów sodu z wysokocząsteczkowymi związkami alkilowymi. Zawiera on około 38% alkilobenzenosulfonianu sodu i 7% eteru polioksyetyleno(9)nonylofenylowego.

Sulfapol E-20 jest dobrze rozpuszczalny w wodzie, posiada silne własności pieniące, szczególnie przeznaczony jest do prania włókien luźnych i wyrobów syntetycznych. Adsorbuje dobrze na powierzchni skał piaszczystych i węglanowych.

Rokanol DB-7 jest niejonowym związkiem powierzchniowo czynnym na bazie alkoholi tłuszczowych. Produkowany jest przez Zakłady Chemiczne „ROKITA” Spółka Akcyj-

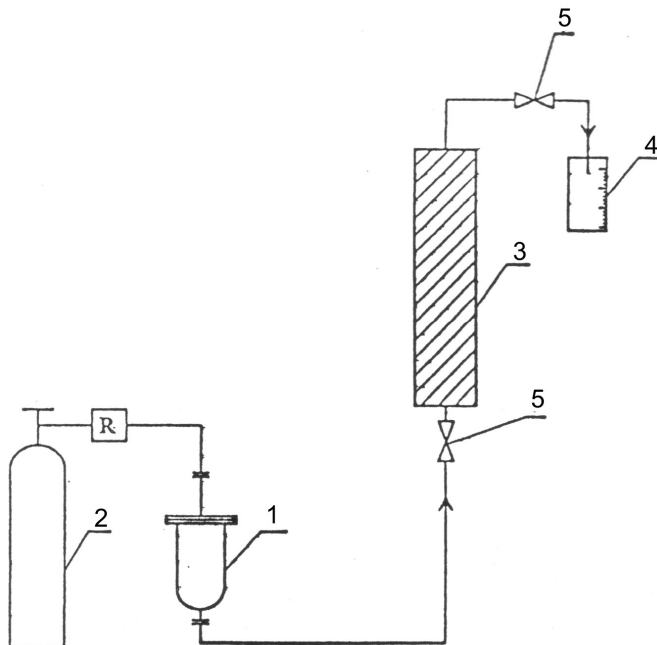
na w Brzegu Dolnym. Pod względem chemicznym jest eterem polioksyetylenoglikolowym syntetycznego alkoholu tłuszczowego. Dobrze jest rozpuszczalny w wodzie, posiada wysoką biorozkładalność 87,5% (OECD). Związek ten nie wykazuje działania toksycznego. Stosowany jest głównie do otrzymywania proszków do prania oraz środków myjących i czyszczących. Adsorbuje się w mniejszym stopniu na powierzchni skał piaszczystych i węglanowych.

Badania laboratoryjne z zastosowaniem Sulfapolu E-20 i Rokanolu DB-7 przeprowadzono dla różnych ośrodków porowatych – piasku kwarcowego oraz kruszywa węglanowego (piasku węglanowego) nazwanego przez producenta Kopalnię Wapienia „Czatkowice” Sp z o.o. piaskiem wapiennym.

Badania laboratoryjne wykonano na zaprojektowanym zestawie aparatury (rys. 1), w której jako model ośrodka porowatego zastosowano „sztuczne złożo” – rurę metalową o średnicy 24 mm i długości 0,5 m. Następnie model każdorazowo wypełniano:

- piaskiem węglanowym o uziarnieniu 0,4–0,8 mm i określano z wykorzystaniem wody przepuszczalność quasi-absolutną, która wynosiła średnio  $8,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ ,
- piaskiem kwarcowym o uziarnieniu 0,4–0,7 mm i podobnie określano przepuszczalność quasi-absolutną, która wynosiła średnio  $11 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ .

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 i ropy pod wpływem hydrofobizacji jego powierzchni [1].

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

Mierzone z wykorzystaniem wody wartości przepuszczalności ośrodków wysokoporowatych 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.

Kolejno przez model ośrodka porowatego (3) przetłaczano ze zbiornika (1) (rys. 1) roztwór ZPCz (Sulfapol E-20 lub Rokanolu DB-7) 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  $T$  (°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  $\lambda_w = \frac{k_{wz}}{k_{wo}}$ , który jest miarą zmiany współczynnika przepuszczalności efektywnej ośrodka porowatego dla wody w wyniku hydrofobizacji jego powierzchni. W wykonywanych badaniach stosowano roztwór Sulfapolu E-20 i Rokanolu DB-7 o koncentracji  $c = 0,5, 1,5$  i  $3,0\%$ . Pomiary wykonywano w temperaturze  $T = 20, 35$  i  $50^\circ\text{C}$ . Czas oddziaływania ZPCz wynosił odpowiednio  $t = 6, 24$  i  $48$  godzin.

Wyniki wykonanych pomiarów zmian współczynnika przepuszczalności efektywnej ośrodka porowatego ( $\lambda_w$ ) dla piasku węglanowego i kwarcowego przy zastosowaniu Sulfapolu E-20 oraz Rokanolu DB-7, dla różnych koncentracji ZPCz ( $c$ ), czasów ich oddziaływania ( $t$ ) i różnych temperatur ( $T$ ) zestawiono w tabelach 1 i 2 oraz na rysunkach 2, 3 i 4.

**Tabela 1**

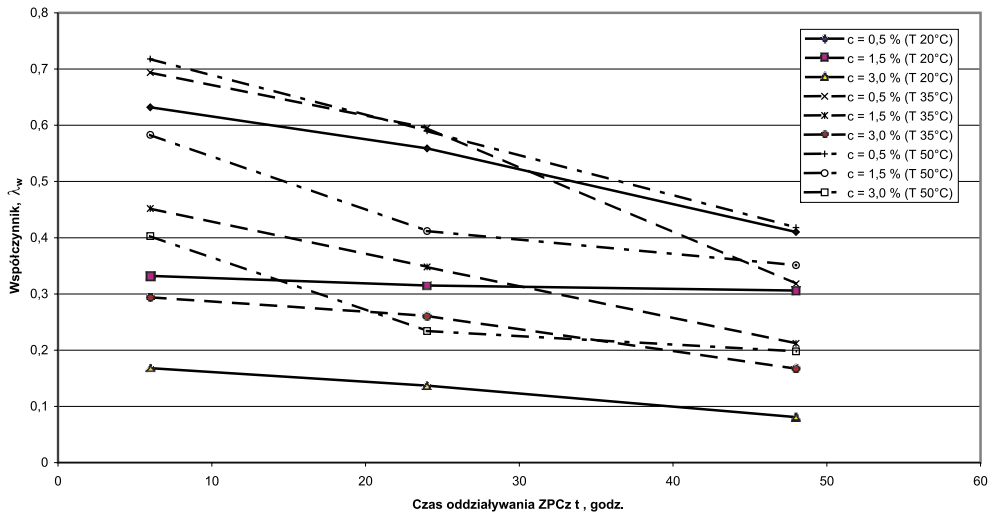
Zmiana przepuszczalności efektywnej ośrodka porowatego (piasek węglanowy) dla wody  $\lambda_w$  pod wpływem Sulfapolu E-20 i Rokanolu DB-7

| Rodzaj ZPCz   | Koncentracja ZPCz, $c$ (%) | 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          |
|               |                            | $\lambda_w$                        | $\lambda_w$ | $\lambda_w$ | $\lambda_w$                        | $\lambda_w$ | $\lambda_w$ | $\lambda_w$                        | $\lambda_w$ | $\lambda_w$ |
| Sulfapol E-20 | 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       |
| Rokanol DB-7  | 0,5                        | 0,75                               | 0,48        | 0,39        | 0,72                               | 0,49        | 0,37        | 0,76                               | 0,53        | 0,39        |
|               | 1,5                        | 0,70                               | 0,43        | 0,30        | 0,67                               | 0,42        | 0,33        | 0,69                               | 0,48        | 0,35        |
|               | 3,0                        | 0,56                               | 0,39        | 0,21        | 0,58                               | 0,36        | 0,25        | 0,59                               | 0,39        | 0,27        |

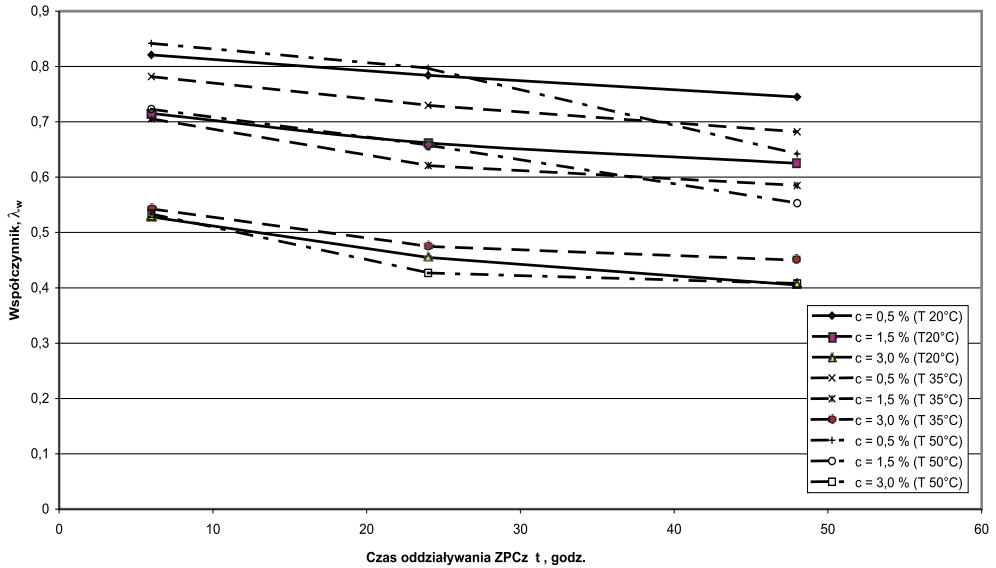
**Tabela 2**

Zmiana przepuszczalności efektywnej ośrodka porowatego (piasek kwarcowy) dla wody  $\lambda_w$ , pod wpływem Sulfapolu E-20 i Rokanolu DB-7

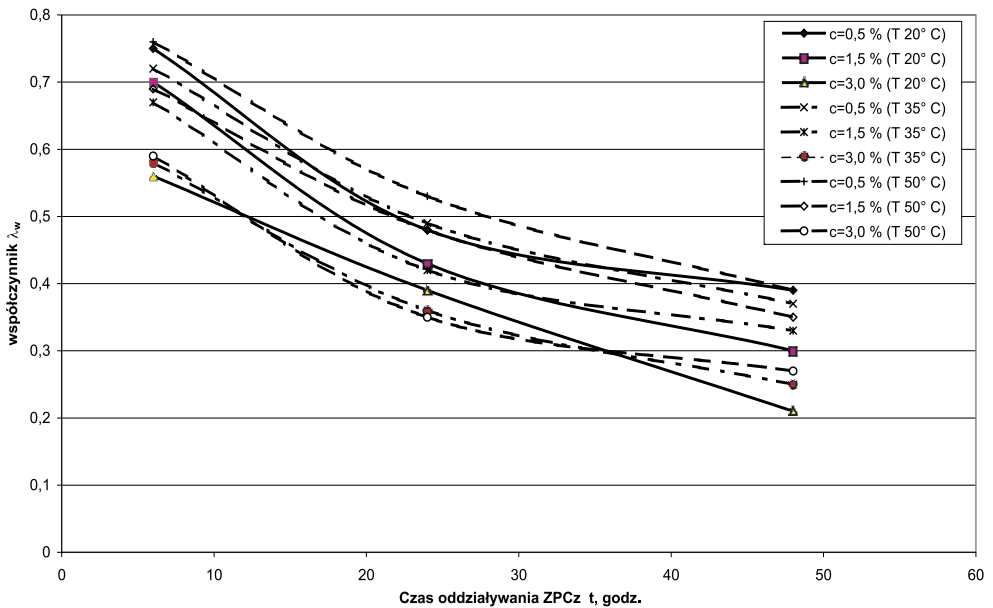
| Rodzaj ZPCz    | Koncentracja ZPCz, $c$ (%) | Temperatura $T = 20^\circ\text{C}$ |             |             | Temperatura $T = 35^\circ\text{C}$ |             |             | Temperatura $T = 50^\circ\text{C}$ |             |             |
|----------------|----------------------------|------------------------------------|-------------|-------------|------------------------------------|-------------|-------------|------------------------------------|-------------|-------------|
|                |                            | Czas oddziaływania $t$ (godz.)     |             |             | Czas oddziaływania $t$ (godz.)     |             |             | Czas oddziaływania $t$ (godz.)     |             |             |
|                |                            | 6                                  | 24          | 48          | 6                                  | 24          | 48          | 6                                  | 24          | 48          |
|                |                            | $\lambda_w$                        | $\lambda_w$ | $\lambda_w$ | $\lambda_w$                        | $\lambda_w$ | $\lambda_w$ | $\lambda_w$                        | $\lambda_w$ | $\lambda_w$ |
| Sulfapolu E-20 | 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       |
| Rokanol DB-7   | 0,5                        | 0,85                               | 0,78        | 0,71        | 0,83                               | 0,80        | 0,67        | 0,86                               | 0,82        | 0,73        |
|                | 1,5                        | 0,81                               | 0,75        | 0,55        | 0,74                               | 0,70        | 0,59        | 0,82                               | 0,76        | 0,60        |
|                | 3,0                        | 0,75                               | 0,65        | 0,50        | 0,70                               | 0,60        | 0,51        | 0,73                               | 0,64        | 0,53        |



**Rys. 2.** Zmiana współczynnika przepuszczalności efektywnej dla wody  $\lambda_w$  od czasu  $t$ , dla piasku węglanowego i Sulfapolu E-20 [1]



Rys. 3. Zmiana współczynnika przepuszczalności efektywnej dla wody  $\lambda_w$  od czasu  $t$ , dla piasku kwarcowego i Sulfapolu E-20 [1]



Rys. 4. Zmiana współczynnika przepuszczalności efektywnej dla wody  $\lambda_w$  od czasu  $t$ , dla piasku węglanowego i Rokanolu DB-7

## 2.2. Pomiar zmian przepuszczalności efektywnej dla ropy naftowej

Pomiary te wykonywano następująco:

- Przygotowany model ośrodka porowatego, nasycano wodą ze zbiornika (1) i obliczano współczynnik porowatości. Następnie wodę z modelu wytłaczano ropą naftową ze zbiornika (1), przetłaczając ropę w ilości 5-krotnej objętości por. Mierzono ilość wytłoczonej wody z modelu w zbiorniku pomiarowym (4), określając w ten sposób otrzymaną zawartość wody związanej.
- Po wytłoczeniu wody mierzono współczynnik przepuszczalności efektywnej ośrodka porowatego dla ropy  $k_{ro}$ .
- Przez model ośrodka porowatego przetłaczano roztwór ZPCz o określonej koncentracji ze zbiornika (1) w ilości 5-krotnej objętości por.
- Nasycony roztworem ZPCz model złoża umieszczano w temperaturze  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) w suszarce na czas  $t$  godzin.
- Po upływie czasu  $t$  godzin przez model (3) ponownie przetłaczano ze zbiornika (1) ropę w ilości 5-krotnej objętości por i mierzono współczynnik przepuszczalności efektywnej dla ropy  $k_{rz}$ .
- Obliczano współczynnik  $\lambda_r = \frac{k_{rz}}{k_{ro}}$ .

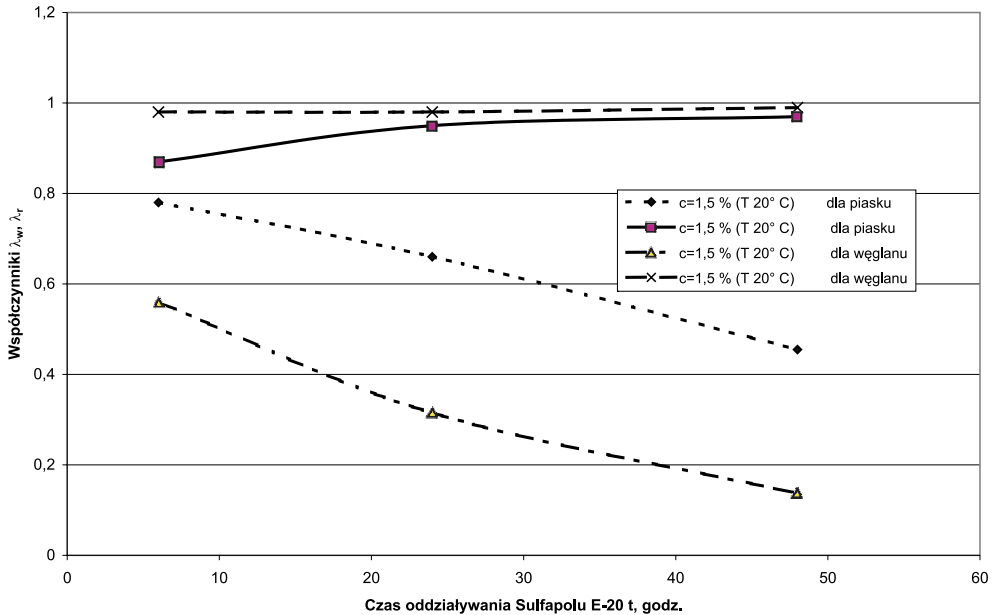
Jest on miarą zmiany współczynnika przepuszczalności efektywnej złoża ropy w wyniku hydrofobizacji jego powierzchni oddziaływaniem ZPCz.

W wykonywanych badaniach stosowano roztwór Sulfapolu E-20 o koncentracji  $c = 1,5\%$ . Pomiary wykonano w temperaturze  $T = 20^{\circ}\text{C}$ . Czas oddziaływania ZPCz wynosił  $t = 6, 24$  i  $48$  godzin. Badania wykonano przy użyciu piasku kwarcowego i piasku węglanowego jako ośrodka porowatego. Wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 3 oraz na rysunku 5.

**Tabela 3**

Zmiana przepuszczalności efektywnej ośrodków porowatych dla wody  $\lambda_w$  i dla ropy  $\lambda_r$  pod wpływem Sulfapolu E-20 o koncentracji  $c = 1,5\%$ .  
Temperatura pomiaru  $T = 20^{\circ}\text{C}$

| Rodzaj ośrodka porowatego | Czas oddziaływania ZPCz $t$ (godz.) |             |             |             |             |             |
|---------------------------|-------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                           | 6                                   |             | 24          |             | 48          |             |
|                           | $\lambda_w$                         | $\lambda_r$ | $\lambda_w$ | $\lambda_r$ | $\lambda_w$ | $\lambda_r$ |
| Piasek kwarcowy           | 0,78                                | 0,87        | 0,66        | 0,95        | 0,455       | 0,97        |
| Piasek węglanowy          | 0,559                               | 0,98        | 0,315       | 0,98        | 0,137       | 0,99        |



**Rys. 5.** Zmiana współczynnika przepuszczalności efektywnej dla wody  $\lambda_w$  i dla ropy  $\lambda_r$  od czasu  $t$ , dla piasku kwarcowego i węglanowego

### 3. WNIOSKI

- 1) Przeprowadzone badania laboratoryjne wykazały możliwość wykorzystania hydrofobizacji ośrodka porowatego za pomocą roztworu wodnego ZPCz (Sulfapolu E-20 i Rokanolu DB-7) 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  $\lambda_w$  w przypadku ośrodka węglanowego.
- 4) Z przebadanych ZPCz ( Sulfapolu E-20 i Rokanolu DB-7) większą efektywność zmiany współczynnika przepuszczalności efektywnej dla wody wykazał Sulfapol E-20, zarówno w przypadku ośrodka porowatego węglanowego i piasku kwarcowego.
- 5) Wzrost temperatury obniża efektywność omawianej metody.
- 6) Przeprowadzone badania wykazały również możliwość zastosowania hydrofobizacji powierzchni ośrodka porowatego oddziaływaniem roztworu Sulfapolu E-20 dla selek-



tywnego zmniejszenia przepuszczalności efektywnej przy przepływie dwuskładnikowym woda-ropa. Równocześnie nie zaobserwowano istotnych zmian przepuszczalności efektywnej dla ropy ośrodka porowatego modelowanego piaskiem kwarcowym i węglanowym.

## LITERATURA

- [1] Jewulski J., Zagrajczuk D.: *Zastosowanie hydrofobizacji w celu selektywnej izolacji wody w zawodnionych odwiertach eksploatacyjnych*. Wiertnictwo, Nafta, Gaz (półrocznik AGH), z. 2, 2008
- [2] Katalog produktów Zakładów Chemicznych „Organika” S.A., Łódź 2007
- [3] 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
- [4] Ogonowski J., Tomaszkiwicz–Potępa A.: *Związki powierzchniowo czynne*. Politechnika Krakowska, Kraków 1999
- [5] Tumacy A.B., Pantiliew W.G.: *Wlijanie PAW na fazowej pronicajemosti poristoj sriedy dla niefti i wody*. Nieftianoje Choziajstwo, 10/1973