

# Djelovanje pH vrijednosti na kontaktni kut i međufaznu napetost

A. A. S. Al-Rossies, B. D. Al-Anazi and A. M. Paiaman

STRUČNI ČLANAK

**S** kontinuiranom proizvodnjom ležišta smanjuje se njegov tlak pa jedan dio nafte ostaje u ležištu i ne može se proizvesti klasičnom metodom. Metoda povećanja iscrpka (EOR) postaje sve važnija, u tom dijelu života ležišta, zbog povećane potražnje energije u svijetu.

U cilju povećanog pridobivanja nafte koriste se mnogobrojne EOR metode. Jedna od učinkovitih EOR metoda je istiskivanje nafte otopinom površinski aktivne tvari (surfaktanta). Surfaktant se koristi kako bi se smanjila međufazna napetost (IFT) između nafte i vode omogućujući im da se miješaju i budu istisnute kao jedna faza. Ali, poznato je da je surfaktant vrlo skup.

Međutim, korištenje surfaktanta nije jedini način smanjenja IFT. Nafta u ležištu je uglavnom po prirodi kisela i sadrži prirodne agense aktivne na površini. Na taj način miješanjem nafte koja je kisela s lužinom dolazi do in-situ stvaranja surfaktanta, koji će smanjiti međufaznu napetost između nafte i vode. Ovaj proces, koji se zove alkalno zavodnjavanje, je jedna od pogodnih tehnika EOR-a i ekonomski učinkovitija od skupog surfaktanta.

Smanjivanje međufazne napetosti je cilj metode povećanja iscrpka. Zbog toga je u ovu studiju uključen pregled literature koja govori o površinskoj i međufaznoj napetosti, čimbenicima koji djeluju na međufaznu napetost, alkalnom zavodnjavanju i načinu djelovanja pH na međufaznu napetost.

Osim toga, napravljen je eksperimentalni rad procjene viskoziteta korištenjem Brookfieldova viskozimetra, a izvršena su i mjerenja gustoće.

Za eksperiment su korištena tri uzorka nafte: arapska lagana, Udheilijah i asfaltenska nafta.

*Ključne riječi:* metoda povećanja iscrpka, istiskivanje nafte surfaktantom, alkalno zavodnjavanje, viskozitet, gustoća

## Uvod

Metode pridobivanja nafte podijeljene su u tri faze. U prvoj fazi, metodom primarnog pridobivanja, nafta se proizvodi korištenjem prirodne energije prisutne u ležištu. Tu su uključeni: režim plinske kape (ekspanzija plina), režim otopljenog plina (ekspanzija plina otopljenog u nafti), vodotlačni režim (istjecanje vode iz akvifera), gravitacijsko dreniranje (utiskivanjem u naftonosni sloj) ili kombinacija ovih djelovanja.

U drugoj fazi u cilju pridobivanja nafte u bušotinu se injektira fluid pod tlakom, koji zamjenjuje naftu u porama i istiskuje naftu. Kod sekundarnog pridobivanja nafte, voda se utiskuje kako bi izazvala silu za istiskivanje nafte (zavodnjavanje). Ovo uključuje upumpavanje fluida u ležište kroz jednu ili više dodatnih bušotina, kako bi se održao tlak ležišta ili direktno istisnula nafta.

Treća faza metoda pridobivanja uglavnom se bavi s razlozima zasićenja rezidualnom naftom poslije primjene sekundarnih metoda. Kako bi se povećao kapacitet proizvodnje, mogu se primijeniti metode povećanja iscrpka (EOR). Mehanizmi EOR su:

- Poboljšanje koeficijenta obuhvata ležišta smanjivanjem koeficijenta pokretljivosti između injektiranog fluida i fluida u ležištu
- Odstranjivanje ili smanjenje kapilarnih i međufaznih sila što povećava učinkovitost istiskivanja
- Istovremeno izvođenje obaju postupka
- EOR metode spadaju u tri glavne kategorije<sup>5</sup>:

- Termalne metode
- Kemijsko zavodnjavanje (polimer i surfaktant)
- Miscibilno istiskivanje

Istiskivanje surfaktantom obično se koristi za smanjivanje međufazne napetosti između nafte i vode i prema tome smanjenje kapilarnog tlaka.

U ovom projektu će se raspravljati i o međufaznoj napetosti i o drugim djelujućim čimbenicima. Osim toga, bit će izvedeni eksperimenti kako bi se proučilo djelovanje pH na IFT.

Smanjenje IFT između nafte i vode vrlo je važno jer omogućuje pridobivanje nafte uhvaćene u manjim porama kao i dijela rezidualne nafte zaostale u porama nakon sekundarnog istiskivanja (istiskivanje surfaktantom) što dovodi do smanjenja kapilarnog tlaka unutar pora. Dodavanjem površinski aktivnog agensa (surfaktanta), može se smanjiti IFT između vode i nafte.

Na molekule na površini kapljevine djeluje neuravnotežena sila molekularnog privlačenja, jer molekule kapljevine imaju tendenciju povlačenja površinskih molekula prema unutra, dok para nema tako jaku silu privlačenja. Ova neuravnoteženost je uzrok tome da kapljevine teže održavanju minimalne površine. Veličina te sile naziva se površinska napetost. Simbol za površinsku napetost je "gamma". Dogovorno se napetost između kapljevine i atmosfere naziva površinska napetost, dok se napetost između dviju kapljevina naziva međufazna napetost.

Površinski aktivna molekula, nazvana površinski aktivni agens ili surfaktant, ima približno isti omjer udjela polarnih i nepolarnih molekula. Kada se takva molekula nalazi u sustavu nafta - voda, polarna grupa (grupe) je privučena ili orijentirana prema vodi, a nepolarna grupa (grupe) su orijentirane prema nafti. Surfaktant je adsorbiran ili orijentiran na taj način iz čega proizlazi da smanjuje međufaznu napetost između faza nafte i vode. Kada se surfaktant nalazi u sustavu vode, on adsorbira na površini i smanjuje površinsku napetost između vode i zraka.

Kada se nalazi u mješavini krutine i kapljavine on adsorbira na površini krutine i smanjuje međufaznu napetost između krutine i vode. Budući da je surfaktant adsorbiran na površini, logično je da će koncentracija surfaktanta na površini biti veća od koncentracije u ukupnoj tekućini. Surfaktanti imaju višestruku uporabu. Ovisno o načinu korištenja, surfaktanti se različito nazivaju npr.: moćeci agensi, emulgatori, agensi topljivosti i deterdženti. Kada su dvije nemješljive kapljavine u kontaktu, one nastoje zadržati čim manju površinu. Zbog toga je teško pomiješati dvije kapljavine i održati ih smiješanim.

Granica između dviju faza je područje ograničene topljivosti koje je debelo najviše nekoliko molekula. Može se predočiti kao granica faza, koja se pojavljuje zbog toga što su sile privlačenja između molekula u istoj fazi mnogo veće od onih koje postoje između molekula u različitim fazama. Dodavanje podjednake surfaktanta će smanjiti međufaznu napetost između dviju kapljavina i omogućiti im miješanje ili stvaranje emulzija. (Sl.1 i 2).

### Čimbenici koji djeluju na površinsku i međufaznu napetost

Postoji mnogo čimbenika i parametara ležišta koji mogu djelovati na IFT između nafte i slane vode u ležištu. Isto tako vrlo je važno smanjiti IFT u ležištu, kako bi se povećalo pridobivanje nafte smanjivanjem kapilarnog tlaka. Kapilarni tlak je definiran kao razlika između tlaka nemoćeg fluida ( $P_{nw}$ ) i tlaka moćeg fluida ( $P_w$ ).<sup>1,6</sup>

$$P_c = P_{nw} - P_w = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1)$$

$r_1, r_2$  = polumjeri zakrivljenja granice, međusobno okomiti.

Kapilarni tlak se može odrediti i korištenjem kapilometrijske metode ili kapilarne cijevi. Ta metoda se zasniva na hidrostatskom tlaku dviju faza (nafta/voda). Razdjelne plohe između nafte i vode će rasti ili će se smanjivati u cijevi sve dok kapilarne sile ne uravnoteže gravitacijske sile, jednadžba 2.

$$P_c = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} = g(\rho_o h_o - \rho_w h_w) \quad (2)$$

Kada je kapljica kapljavine smještena na površinu krutine ili kapljavine s kojom je nemješljiva, može se proširiti u film ili ostati kapljica. Površinska napetost dviju kapljavina i međufazna napetost između njih određuju hoće li se kapljavina širiti ili ne. Širenje kapljavine po krutini kontroliraju isti čimbenici.

Djelovanje kohezije je nužno za odvajanje molekula od ekspandirajuće kapljavine tako da ona može strujati po sloju koji leži ispod. Do širenja dolazi ako je privlačenje između dviju nemješljivih kapljavina ili djelovanje adhezije veće od djelovanja kohezije. Razlika između djelovanja adhezije i djelovanja kohezije naziva se koeficijent ekspanzije.

Za karakterizaciju močenja kapljavine na čvrstoj površini korišteno je nekoliko različitih parametara. Najčešće korišten parametar je kontaktni kut. Young je razvio sljedeću jednadžbu, koja dovodi u vezu kontaktni kut i međufazne napetosti (slika 3).

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_w} \quad (3)$$

### Alkalno zavodnjavanje

Alkalno zavodnjavanje je jedna od EOR metoda. Zbog toga je važno više razumijevanja alkalnog zavodnjavanja kako bi se spoznala važnost EOR i objasnili neki nazivi iz metode povećanog iscrpka nafte (EOR).

U prošlosti se plin iz ležišta iscrpio vrlo brzo, a bušotine su na nekim poljima postale neproduktivne nakon iscrpljivanja raspoložive nafte za manje od 15 posto. Kada je u formaciji plin iscrpljen, tlak je izgubljen, a nafta je prestala pritjecati u kanal bušotine.

Boljim razumijevanjem onoga što se događa na dnu bušotine počelo je korištenje boljih metoda proizvodnje, a postotak proizvedene raspoložive sirove nafte porastao je na više od 60 posto od količine dostupne u ležištu.

### Rezultati i diskusija

Gustoća i viskoznost prikupljenih uzoraka nafte ispitani su kako bi se otkrio režim njenog protjecanja. Uzorak "arapske lagane nafte" imao je najmanju gustoću i viskozitet, dok je asfaltenska nafta najteža s najvećom viskoznošću, što se mora mjeriti na visokim temperaturama zbog toga jer je kod temperature od 22 °C očitavanje bilo izvan raspona viskozimetra. Gustoća i viskoznost kao fizička svojstva uzoraka nafte, dane su u tablicama 1,2,3 i 4.

Na slikama 4, 6 i 8 prikazan je tijek viskoznosti različitih uzoraka nafte u odnosu na brzinu smika, a na slikama 5, 7 i 9 prikazano je smično naprežanje u odnosu na brzinu smika. Uzorci nafte pokazuju jasnu povezanost između smičnog naprežanja i brzine smika što ukazuje na njutonско ponašanje kapljavine.

Sirove nafte sadrže površinski aktivne agense koji su vrlo važni za metode povećanja iscrpka nafte. U ovoj su studiji ispitane površinske i međufazne napetosti triju različitih uzoraka nafte, korištenjem metode prstena na temperaturi okoline (Tablica 5), što je prikazano na slikama 10, 11 i 12. Kontaktni kut mjeren je za jedan

Tablica 1. Gustoća za tri uzorka kod različitih temperatura

Gustoća, g/cm <sup>3</sup>	22 °C	40 °C
Arapska lagana	0,8332	0,8224
Asfaltenska	0,9120	0,8496
Udheilayah	0,8416	0,8328

**Tablica 2. Viskoznost uzorka arapske lagane nafte kod različitih temperatura**

Arapska lagana na 40 °C

Okr/min	Faktor	Brzina smika	Očitanje	Viskoznost mPa·s
0,3	20	0,36	0	0
0,6	10	0,73	0	0
1,5	4	1,83	0,8	3,2
3	2	3,67	2,1	4,2
6	1	7,34	4,6	4,6
12	0,5	14,68	9,5	4,75
30	0,2	36,71	25	5
60	0,1	73,42	51,5	5,15

Arapska lagana na 22 °C

Okr/min	Faktor	Brzina smika	Očitanje	Viskoznost mPa·s
0,3	20	0,36	0	0
0,6	10	0,73	0	0
1,5	4	1,83	1,5	6
3	2	3,67	3,8	7,6
6	1	7,34	8,5	8,5
12	0,5	14,68	17,5	8,75
30	0,2	36,71	44,5	8,9
60	0,1	73,42	90	9

**Tablica 3. Viskoznost uzorka asfaltenske nafte kod različitih temperatura**

Asfalten. nafta na 22 °C		Asfalten. nafta na 50 °C		Asfalten. nafta na 70 °C	
Očitanje	Viskoznost mPa·s	Očitanje	Viskoznost mPa·s	Očitanje	Viskoznost mPa·s
11,5	230	5,5	110	2,6	52
24	240	12	120	5,2	52
53,5	214	31	124	13,5	54
0	0	63	126	27,5	55
0	0	0	0	56	56
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0

**Tablica 4. Viskoznost uzorka Udheiliyah nafte kod različitih temperatura**

Udheiliyah nafta na 22 °C		Udheiliyah nafta na 40 °C	
Očitanje	Viskoznost mPa·s	Očitanje	Viskoznost mPa·s
0	0	0	0
0,5	5	0	0
2,2	8,8	1,1	4,4
5	10	2,6	5,2
10,5	10,5	5,7	5,7
22	11	11,7	5,85
55,5	11,1	30,5	6,1
0	0	62,5	6,25

uzorak nafte kako bi se pokazao utjecaj pH na kontakti kut (Sl.13).

Međufazna napetost između uzoraka nafte i pufer otopine ima najveću vrijednost za pH između 4,5 i 7,0. To ukazuje na to da micelne agense u sirovoj nafti nije aktivan u spomenutom opsegu pH.

Međutim, neke vrste uzoraka nafte (arapska lagana i asfaltenska nafta) jasno pokazuju da IFT značajno pada s porastom pH.

Taj trend nije uočljiv kod uzorka Udheiliyah nafte. Međutim, veliko sniženje IFT kod viših vrijednosti pH, ukazuje na to da se radi o više kiseloj nafti.

Površinska i međufazna napetost uzoraka nafte variraju između 20,6 do 29,8 mN/m. Međutim, površinska napetost komponenti čistog ugljikovodika varira između 18,4 mN/m za heksan i 34,2 mN/m za tetra liniju. Prema tome, sirova nafta koja može sadržavati značajnu količinu površinski aktivnih agensa nije aktivna u slučaju površinske napetosti, zbog toga što su vrijednosti određene površinske napetosti uzoraka sirove nafte slične vrijednostima za komponente čistog ugljikovodika.

Međutim, međufazna napetost između nafte i destilirane vode varira između 17,3 i 27,6 mN/m i manja je od međufazne napetosti između čistog ugljikovodika i vode, koja je između 34,9 mN/m za benzol i 51,1 mN/m za heksan. Prema tome, sirova nafta sadrži aktivne supstancije međufazne napetosti ili površinski aktivne agense, koji su aktivni na granici između sirove nafte i vode.

Osim toga, međufazna napetost ispitanih uzoraka nafte je niža od njihovih površinskih napetosti, što ponovo potvrđuje da sirova nafta sadrži međufazno aktivne agense.

Rezultat ukazuje na to da zrnca pijeska postaju jako hidrofobna kod tlaka slane vode koja ima pH niži od 4,4 i preostale vode s pH većim od 6,5. Ovakvo ponašanje ovisi također o sastavu sirove nafte, a pH vrijednosti za druge uzorke nafte mogu se pomaknuti ispod ovih raspona. Na sl.13. prikazan je izmjereni kontakti kut na površini SiO<sub>2</sub> i uzorka arapske lagane nafte i slane vode s različitim vrijednostima pH.

Kontakti kut od 90° može se zapaziti kod vrijednosti pH od 5,5, što ukazuje na srednju mogućnost vlaženja s porastom pH i smanjivanjem kontaktnog kuta vode. Sličan učinak pH primijećen je i kod mjerenja IFT.

## Zaključci

Na osnovu ove studije mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- (1) Međufazna napetost između nafte i vode je vrlo važan čimbenik za metode povećanja iscrpka nafte.
- (2) Opadanje IFT dovodi do smanjivanja kapilarnog tlaka u ležištu, što rezultira povećanim pridobivanjem nafte.
- (3) Sirove nafte sadrže izvjesne količine fine koloidne suspenzije. Ti dijelovi se sastoje od onih koji su topljivi u vodi i onih topljivih u nafti.
- (4) Ispitivanja su pokazala da koloidni dijelovi u uzorku sirove nafte nisu površinski aktivni agensi jer je

Tablica 5. IFT i površinska napetost za tri uzorka s različitim pH vrijednostima

pH	Površina	IFT/arapska lagana	IFT za asfaltensku naftu (Kuwait)	IFT za Udheiliyah
2	58.8	15.8	15.5	15.5
3	61.2	17	15.2	18.3
4	62	20.2	19.4	20.1
4.5	69.1	17.8		
5.1	58.2	20		
7	54	13.9	21.2	31.5
9.21	52.8	5.4	11.4	24.5
10	61.7	5.2	12.2	28.2
13	52	0.1	0.6	11.8

Površinska napetost arapske lagane nafte = 26,9 mN/m

Površinska napetost asfaltenske nafte = 29,8 mN/m

Površinska napetost Udheiliyah nafte = 27,9 mN/m

Međufazna napetost arapska lagana nafta - destilirana voda = 17,3 mN/m

Međufazna napetost asfaltenska nafta - destilirana voda = 21,3 mN/m

Međufazna napetost Udheiliyah nafta - destilirana voda = 27,6 mN/m

izmjerena površinska napetost uzorka nafte bila viša od napetosti pora komponenti ugljikovodika.

- (5) Mjerenja međufazne napetosti su pokazala da uzorci sirove nafte sadrže međufazno aktivne agense, budući da je izmjereni IFT s vodom bio niži od čiste komponente s vodom.
- (6) Čim je veća gustoća sirove nafte, to je veća površinska napetost i niža međufazna napetost između nafte i vode.
- (7) Utvrđeno je da su uzorci nafte (A) i (B) pogodni za alkalno zavodnjavanje zbog vrlo niskog IFT kod pH vrijednosti između 10 - 13. Međutim uzorak (C) nije pogodan za alkalno zavodnjavanje.
- (8) Gustoća i viskoznost uzoraka sirove nafte mjerena je na različitim temperaturama. Rezultati su pokazali da bi uzorci (B) i (C) mogli biti pogodni za istiskivanje nafte vodenom parom.

## Zahvala

Zahvaljujemo se Dr. Mohammed M. Amro iz Natural Gas Engineering Dept. univerziteta King Saud, za nadzor, poticaj i smjernice u radu na ovom studiju.

Autori:

**Abdul Aziz Saleh Al-Rossies**, Arabian Company for Water And Power Project, Alrossies@acwapower.com

**Bandar Duraya Al-Anazi**, Research Assistant, King Abdulaziz City for Science & Technology, Bandar.alanazi@gmail.com

**Abouzar Mirzaei Paiaman**, Sharif University of Technology, Mirzaei1986@gmail.com

UDK : 665.6/.7 : 504 : 628.5

665.6/.7      naftna industrija, prerada, rafinerije  
504            zaštita okoliša  
628.5           zaštita od zagađenja