

Mariola BŁASZCZYK, Jerzy SĘK, Łukasz PRZYBYSZ

e-mail: mar.blaszczyk@o2.pl

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

Transport emulsji typu olej w wodzie przez struktury ziarniste

Wstęp

Wiedza dotycząca zagadnień przepływu emulsji w mediach porowatych znajduje zastosowanie w wielu praktycznych aplikacjach. Zrozumienie zjawisk zachodzących podczas transportu takich układów przez złoża ziarniste ma niezmiernie znaczenie przy opracowywaniu metod remediacji gleb z płynów organicznych, które dostały się do nich w skutek różnych wycieków, awarii oraz wypadków [Surygata, 2001]. Ze względu na istniejące mechanizmy zatrzymywania płynu w strukturze porowatej na skutek działania sił kapilarnych, krople olejowe mogą zostać w niej uwięzione [Dullien, 1992]. Podczas prowadzenia procesu wymywania złóż za pomocą cieczy płuczącej jej krople mogą przemieszczać się jako układy emulsyjne. Ocena sposobu przemieszczania się tych układów w złożu ziarnistym podczas prowadzenia technik oczyszczania gleb z substancji ropopochodnych może przyczynić się do zwiększenia efektywności procesu oraz zmniejszenia nakładów finansowych.

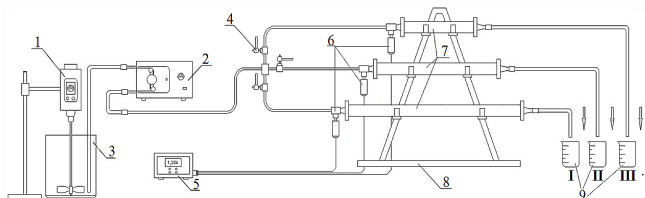
Przepływ emulsji odgrywa także kluczową rolę w procesach wtórnego odzyskiwania ropy naftowej. Stosowane tam metody wydobycia polegają na przemywaniu złóż wodnymi roztworami środków powierzchniowo czynnych [Cobos, 2009]. W wyniku tego procesu powstają układy emulsyjne olej-woda, które następnie przepływają przez medium ziarniste. Zagadnienia transportu takich emulsji mają także duże znaczenie podczas opracowywania metod odzysku ropy naftowej z niekonwencjonalnych źródeł, jakimi są piaski roponośne i łupki bitumiczne [Kokal, 2005]. W opisie procesu przepływu emulsji typu O/W w porowatym medium istotne jest, czy można je traktować jako płyn homogeniczny. Jeśli krople fazy rozproszonej emulsji mają rozmiary średnic zbliżone do rozmiarów średnic porów, mogą powodować ich blokowanie. Zjawisko to przyczynia się z kolei do znacznej redukcji przepuszczalności medium porowatego [Cortis, 2007].

Literatura przedmiotu nie zawiera miarodajnych danych opisujących, w jaki sposób przepływ emulsji w medium porowatym uzależniony jest między innymi od takich czynników jak: udział fazy wewnętrznej, frakcja uziarnienia złoża oraz jego długość. Brak jest także doniesień, w jaki sposób zmieniają się opory przepływu, gdy strumień emulsji zostanie zastąpiony wodą.

Niniejsze badania przepływu oraz wymywania emulsji w układzie ciśnieniowym zostały przeprowadzone w celu zdobycia koniecznej wiedzy dotyczącej transportu emulsji wewnątrz struktury ziarnistej.

Badania doświadczalne

Aparatura i metodyka. Badania hydrodynamiki przepływu w układzie ciśnieniowym wykonane zostały za pomocą aparatury, której schemat przedstawiono na rys. 1. Aparatura ta składała się z trzech kolumn – 7 umieszczonych na wspólnym statywie – 8. Pomiary wykonywano kolejno dla każdej z nich dołączając do jej wlotu układ zasilania z pompą – 2 oraz czujnik ciśnienia – 6. Ciecz znajdująca się w zbiorniku – 1, była przepompowywana do określonej kolumny doświadczalnej przy odpowiednim ustawieniu zaworów – 4. Na wlocie do każdej kolumny zamontowany był przetwornik pomiarowy typu PT-5261, służący do rejestrowania zmian oporów stawianych przez złożo podczas przepływu cieczy, połączony z miernikiem tablicowym typu MD-5270 – 5. Kolumnami doświadczalnymi były trzy cylindry o długościach 0,2 m, 0,3 m oraz 0,5 m i średnicy 0,05 m każdy. Na wlocie i wylocie każdego z nich zamontowane były kołnierze wraz z siatkami metalowymi utrzymującymi materiał ziarnisty. W czasie prowadzenia doświadczeń mierzone zmiany oporów stawiane przez złożo podczas przepływu w danych warunkach oraz czas wypływu kolejnych próbek płynu. Ciecz wypływająca ze złoża odbierana była do zlewek o określonej pojemności i poddawana analizom mikroskopowym i turbidymetrycznym.



Rys. 1. Schemat aparatury do badań hydrodynamiki przepływu emulsji w warunkach ciśnieniowych

Materiały. Emulsje stosowane w badaniach przepływu oraz ich wymywania ze złóż porowatych były układami typu olej w wodzie, gdzie fazą ciągłą była woda wodociągowa ($\eta = 0,001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $\rho = 996 \text{ kg/m}^3$) natomiast fazą wewnętrzną stanowił olej roślinny ($\eta = 0,06 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $\rho = 887 \text{ kg/m}^3$). Przygotowane zostały emulsje o stężeniach objętościowych 5, 10, 20 %. Jako emulgator wykorzystano *Rokacet 07* firmy *PCC Rokita SA* w ilości 2% obj. Emulgacje przeprowadzono za pomocą wysokoobrotowego homogenizatora firmy *Braun* - czas mieszania wynosił w każdym przypadku 500 s (12000 min^{-1}). Dla potrzeb pojedynczego pomiaru stworzono 2,5 l emulsji. W wyniku badań reologicznych stwierdzono, że utworzone emulsje wykazują cechy cieczy newtonowskich, a wartości ich lepkości wynoszą 0,001; 0,0012; 0,0016 Pa·s odpowiednio dla emulsji 5, 10, 20%. Jako złożo ziarniste wykorzystano mikrokulki szklane o różnych frakcjach uziarnienia, których parametry zostały przedstawione w tab. 1.

Tab. 1. Parametry złoża ziarnistego

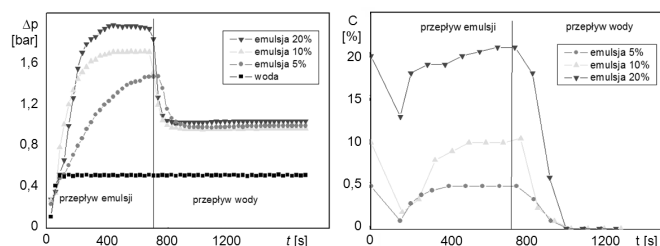
Frakcja uziarnienia [μm]	Porowatość ε	Masa [kg]		
		$L_c = 0,2 \text{ m}$	$L_c = 0,3 \text{ m}$	$L_c = 0,5 \text{ m}$
90÷150	0,33	0,736	1,103	1,845
150÷250	0,34	-	1,090	-
200÷300	0,34	-	1,088	-

Wyniki i dyskusja

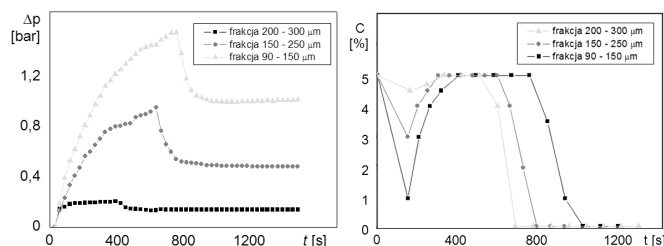
Wpływ stężenia fazy wewnętrznej emulsji

Badania wpływu stężenia na proces przepływu i wymywania emulsji ze złóż wymagało przygotowania emulsji o stężeniu objętościowym oleju 5, 10 oraz 20%. W trakcie badań zastosowano złożo ziarniste w postaci kulek szklanych o frakcji uziarnienia 90÷150 μm. Długość kolumny doświadczalnej użytej podczas badań wynosiła 0,3 m. Wyniki tych doświadczeń zostały przedstawione w formie wykresu zależności ciśnienia na wlocie do kolumny od czasu zamieszczonych na Rys. 2a. Ponadto, na podstawie analizy próbek wypływającej ze złoża cieczy, możliwe było także zaprezentowanie wykresu obrazującego zmiany stężenia wypływającej emulsji w trakcie procesu przepływu, co zostało przedstawione na Rys. 2b. Linie pionowe na rysunkach oznaczają moment przejścia z tłoczenia emulsji na tłoczenie wody. W celach porównawczych na wykresach zależności $\Delta p = f(t)$ zamieszczono również dane dla przepływu samej wody przez czyste złożo.

Analizując przedstawione wykresy można zauważyć, że podczas wymuszonego przepływu emulsji przez medium ziarniste następował wzrost ciśnienia na wlocie do kolumny. Oznaczało to, że względna przepuszczalność złoża malała na skutek blokowania porów złoża przez krople oleju w emulsji. Gdy wszystkie potencjalne miejsca, gdzie krople te mogłyby zostać osadzone, zostały wypełnione, przepuszczalność medium ustalała się, co tłumaczy niezmienną wartość ciśnienia na wlocie do złoża. W sytuacji, kiedy zamiast emulsji, do złoża włączana była woda, następował gwałtowny spadek ciśnienia na wlocie do kolumny i szybkie osiągnięcie ponownego stanu ustalonego. Wartość nadciśnienia odpowiadająca nowemu stanowi ustalonemu, była jednak o około 0,5 bara wyższa niż w przypadku przepływu wody



Rys. 2. Zależność (a) - zmian ciśnienia oraz (b) - zmian stężenia w trakcie trwania procesu przepływu i wmywania emulsji



Rys. 3. Zależność (a) - zmian ciśnienia oraz (b) - zmian stężenia w trakcie trwania procesu przepływu i wmywania emulsji

przez czyste złożo, czyli wzrosły dwukrotnie. Oznacza to, że część kanałów przepływu zatkana przez krople emulsji, nie została odblokowana przez przepływającą wodę. Stąd też wartość przepuszczalności złoża była niższa niż dla przepływu wody przez czyste złożo.

Analizując zmiany stężenia emulsji podczas przepływu i wmywania jej ze złoża ziarnistego można zauważyć, udział fazy wewnętrznej malał istotnie w początkowej fazie przepływu, nawet o 70% w przypadku emulsji 10%. W dalszym ciągu trwania przepływu stężenie emulsji opuszczającej złożo osiągało wartość stężenia emulsji wpływającej do złoża. Oznacza to, że podczas ciśnieniowego przepływu emulsji występuje zjawisko zatrzymywania kropli oleju wewnątrz struktury złoża porowatego. Gdy zamiast emulsji, przez złożo zaczynała płynąć woda, można było zaobserwować szybki spadek stężenia fazy wewnętrznej emulsji w wypływającej cieczy praktycznie do wartości 0%.

Porównując przepływ przez medium ziarniste emulsji o różnym udziale fazy zdyspergowanej można zauważyć, że wartości spadków ciśnienia były tym większe, im stężenie emulsji było wyższe. Maksymalna wartość spadków ciśnienia dla emulsji o stężeniu 5% była około 2,5 razy większa niż dla przepływu wody przez czyste złożo, natomiast dla emulsji 20% – 3,5 razy. W przypadku większych stężeń emulsji stan ustalony osiągnąć było szybciej (po około 250 s). Oznacza to, że gdy w danej objętości występuje więcej kropli fazy olejowej, pory mogą zostać szybciej zablokowane, a przepuszczalność zredukowana. Dla procesu wmywania emulsji ze złoża, wartość ciśnienia ustalonego po zakończeniu procesu była również proporcjonalna do wartości stężenia emulsji znajdującej się w złożu. Różnice przyrostu tego ciśnienia dla kolejnych emulsji 5, 10 i 20% wahały się w granicach 5%.

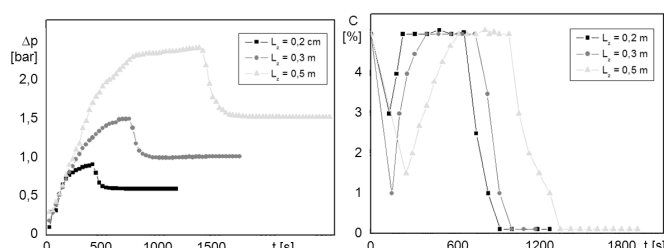
Wpływ frakcji uziarnienia złoża

Wykonane zostały także badania wpływu frakcji uziarnienia na proces przepływu i wmywania emulsji ze złoża porowatego. W tym celu przeprowadzone zostały eksperymenty, w których wykorzystywano mikrokulki szklane o trzech różnych zakresach rozmiarów średnic ziaren. Wyniki przeprowadzonych doświadczeń przedstawiono w postaci zależności zmian ciśnienia na wlocie do kolumny od czasu (Rys. 3a), a także zmian stężenia wypływającej emulsji w trakcie procesu transportu (Rys. 3b) przez złożo o różnych frakcjach uziarnienia. Z uwagi na to, że wielkość ziaren bezpośrednio wpływa na wielkość przestrzeni międzyziarnowych, przepływ emulsji przez złożo zależy od wielkości jego frakcji uziarnienia. W przypadku złoża o większych rozmiarach ziaren, opory przepływu emulsji były niewielkie. Nie występował tutaj także znaczący spadek stężenia emulsji wypływającej ze złoża w początkowej fazie przepływu. W przypadku złoża o mniejszych średnicach ziaren, sytuacja była odwrotna. Opory przepływu oraz występowanie zjawiska zatrzymywania kropli olejowych były bardziej zauważalne. Maksymalna wartość ciśnienia na wlocie do złoża o małych ziarnach była 2,5 razy większa niż dla złoża o największej frakcji uziarnienia. W przypadku złoża o dużych ziarnach występowało także szybsze osiągnięcie stanu ustalonego, zarówno podczas przepływu jak i wmywania emulsji za pomocą wody. Spowodowane to było tym, że w przypadku złoża o dużych rozmiarach ziaren, występowało mniej porów, których rozmiary były zbliżone do rozmiarów kropli fazy olejowej emulsji, czyli takich, które mogły ulec zablokowaniu. Po zastąpieniu strumienia emulsji strumieniem wody następował spadek ciśnienia na wlocie do złoża, a wartości tego ciśnienia ustalały się dla złoża najdrobniejszego złoża 5,5 razy większe niż dla złoża o największej frakcji uziarnienia.

Stężenie emulsji wypływającej ze złoża ulegało również czasowej redukcji, dla złoża 90÷150 μm udział fazy wewnętrznej spadł o 80%, natomiast dla złoża 200÷300 μm tylko o 8%.

Wpływ długości złoża

Zbadanie wpływu długości złoża na proces przepływu i wmywania emulsji wymagało przeprowadzenia badań z wykorzystaniem trzech kolumn pomiarowych o różnych długościach. Wyniki tych pomiarów zostały przedstawione w postaci wykresów zależności zmian ciśnienia na wlocie do kolumny od czasu (Rys. 4a) oraz zmian stężenia emulsji wypływającej ze złoża w trakcie trwania procesu (Rys. 4b).



Rys. 4. Zależność (a) - zmian ciśnienia oraz (b) - zmian stężenia w trakcie trwania procesu przepływu i wmywania emulsji

Maksymalna wartość ciśnienia na wlocie dla długich złoża była o około 150% większa niż dla złoża o 60% krótszych. Dla procesu wmywania emulsji za pomocą wody, osiągnięte wartości tego ciśnienia były 2,6 razy większe dla złoża o długości 0,5 m niż złożo o długości 0,3 m. Czas, po którym stężenie emulsji wypływającej ze złoża osiągało wartość stężenia emulsji wtłaczanej do złoża był także zależny od rozważanego parametru. W przypadku długich złoża wyniósł czas ten był 3 razy dłuższy niż dla krótkiego złoża. Spowodowane było to tym, że w długich złożach istnieje więcej porów, które mogą ulec zablokowaniu przez krople fazy olejowej emulsji, dlatego też czas blokowania tych porów był proporcjonalnie dłuższy.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych prac stwierdzono, że podczas przepływu emulsji przez warstwy ziarniste można zaobserwować stopniowy spadek przepuszczalności, który świadczył o blokowaniu przez krople olejowe porów medium ziarnistego. Przeprowadzony przepływ wody przez złożo, w którym uprzednio przepływała emulsja, spowodował wzrost przepuszczalności tego złoża. Wartość przepuszczalności, w tym przypadku, była niższa niż dla przepływów wody przez czyste złożo. Oznacza to, że krople emulsji zostały uwięzione w strukturze ziarnistej. Zaobserwowano także czasową redukcję stężenia fazy olejowej.

LITERATURA

- Surygała J., (2001). Ropa naftowa a środowisko przyrodnicze. Wyd. Pol. Wrocławskiej, Wrocław
- Dullien F. A. L., (1992). Porous media fluid transport and pore structure, Academic Press Inc, San Diego, California
- Cortis A., Ghezzehei T. A., (2007). On the transport of emulsions in porous media. *J. Coll. Interface Sci.*, 313, 1-4. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.04.021
- Cobos S., Carvalho M.S., Alvarado V. (2009). Flow of oil-water emulsions through a constricted capillary. *Int. J. Multiphase Flow*, 35, 507-515. DOI: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2009.02.018
- Kokal S., (2005). Crude-oil emulsions: A State-of-the-art review. *SPE Prod. Facil*, 20, 5-13: DOI: 10.2118/77497-PA

Badania zostały sfinansowane w ramach grantu badawczego Narodowego Centrum Nauki 2013/05/N/ST8/03798