

Ispitivanje međupovršinske napetosti pendant drop metodom

Matulić, Stipe

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:079326>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-30**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Diplomski studij naftnog rudarstva

**ISPITIVANJE MEĐUPOVRŠINSKE NAPETOSTI PENDANT DROP
METODOM**

Diplomski rad

Stipe Matulić

N - 272

Zagreb, 2019.

ISPITIVANJE MEĐUPOVRŠINSKE NAPETOSTI PENDANT DROP METODOM

Stipe Matulić

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Zavod za naftno inženjerstvo

Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak

Međupovršinska napetost najvažniji je parametar kemijskog EOR-a. Smanjivanjem međupovršinske napetosti između sirove nafte i vode u ležištima, nafta postaje mobilna faza te se povećava ukupni iscrpak. Pendant drop metoda omogućava brzo i jednostavno određivanje međupovršinske napetosti. Temelji se na analizi fotografije, a razmatra se promjena oblika kapljice fluida koja visi na kapilari okruženom drugim fluidom. Dvije sile koje utječu na promjenu oblika kapljice su gravitacijska sila i međupovršinska napetost. Smanjivanje međupovršinske napetosti postiže se utiskivanjem vodene otopine surfaktanata (površinski aktivnih tvari) u ležište koji se zbog specifične strukture molekula adsorbiraju na površinu kapljica nafte.

Glavne riječi: međupovršinska napetost, pendant drop, surfaktanti

Diplomski rad sadrži: 47 stranica, 11 tablica, 25 slika i 21 referencu

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta

Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Voditelj: Dr. sc. Domagoj Vulin, izvanredni profesor RGNF-a

Ocjenjivači: Dr. sc. Domagoj Vulin, izvanredni profesor RGNF-a

Dr. sc. Tomislav Kurevija, izvanredni profesor RGNF-a

Dr. Sc. Željko Andreić, izvanredni profesor RGNF-a

Datum obrane: 15.02.2019., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

University of Zagreb

Master's Thesis

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

DETERMINATING OF INTERFACIAL TENSION USING PENDANT DROP METHOD

Stipe Matulić

Thesis completed in: University of Zagreb

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Institute of Petroleum Engineering

Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Abstract

Interfacial tension is the most important parameter of chemical EOR. The result of lowering the interfacial tension between crude oil and brine is that oil becomes more mobile and therefore, more oil is produced. Pendant drop method is a simple and fast method provides determination of the interfacial tension. The method is based on analysing a change in shape of fluid drop which is suspended from capillary tip and surrounded with another fluid. Forces affecting the shape of a drop are gravity and interfacial tension. Lowering of interfacial tension is achieved by surfactant flooding. The result of the specific molecular structure of surfactants is adsorbed on the oil drop surface.

Keywords: interfacial tension, pendant drop, surfactants

Thesis contains: 47 pages, 11 tables, 25 pictures and 21 references

Thesis deposited in: The Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: Associate Professor Domagoj Vulin, PhD

Reviewers: Associate Professor Domagoj Vulin, PhD

Associate Professor Tomislav Kurevija, PhD

Associate Professor Željko Andreić, PhD

Date of defense: February 15, 2019., Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	I
POPIS TABLICA	II
POPIS OZNAKA	III
1. Uvod	1
2. Teorija.....	2
2.1. Površinska napetost.....	2
2.2. Interakcija na granici dvaju različitih fluida	5
2.3. Metode mjerenja međupovršinske napetosti.....	6
2.3.1. Metode određivanja pomoću mikrobalansa	7
2.3.2. Mjerenje kapilarnog tlaka	7
2.3.3. Gravitacijski deformirane kapljice.....	9
2.4. Metoda odabrane ravnine – analitička metoda	12
2.5. Postupak.....	12
2.6. Programski - Young Laplace jednadžba	15
3. Aparatura	19
3.1. Opis aparature	19
3.2. Kalibracija aparature.....	21
4. Surfaktanti	23
4.1. Kriteriji primjenjivosti za poplavljivanje surfaktantima.....	26
4.1.1. Formacija, salinitet i sadržaj dvovalentnih iona	26
4.1.2. Ležišna temperatura i dubina	26
4.1.3. Propusnost formacije	26
4.1.4. Sastav nafte i viskoznost.....	27
4.1.5. Podržavanje tlaka.....	27
4.2. Djelovanje surfaktanata	27
5. Rezultati.....	29

5.1.	Primjer proračuna međupovršinske napetosti iz fotografije kapljice dodekana u vodi	29
5.1.1.	Analitički proračun	29
5.1.2.	Programski proračun.....	31
5.2.	Utjecaj tlaka i temperature na vrijenosti međupovršinskih napetosti u sustavu sirova nafta- voda.....	33
5.2.1.	Utjecaj tlaka	34
5.2.2.	Utjecaj temperature.....	36
5.3.	Smanjivanje međupovršinske napetosti vodenom otopinom surfaktanata	39
5.3.1.	Utjecaj 10% vodene otopine surfaktanta i porasta temperature na međupovršinsku napetost	39
5.3.2.	Promjena međupovršinske napetosti porastom koncentracije surfaktanta u otopini	40
6.	ZAKLJUČAK.....	44
7.	LITERATURA	45

POPIS SLIKA

Slika 2-1. Odnos sila na dodirnoj površini dvaju fluida	3
Slika 2-2. Granica između nemješivih fluida	5
Slika 2-3. Odnos volumena kapljice i promjera kapilare	11
Slika 2-4. Određivanje promjera d_e i d_s	13
Slika 2-5. Prikaz proračunatih kontura prije i nakon poklapanja	16
Slika 2-6. Prikaz parametara pri proračunavanju IFT	17
Slika 3-1. Prikaz aparature za mjerenje pri uvjetima sobne temperature i atmosferskog tlaka	20
Slika 3-2. Fotografije s primjenom različitih filtera	20
Slika 3-3. Aparatura za visoke tlakove i temperature:.....	21
Slika 3-4. Kapljica dodekana u sustavu voda - dodekan	22
Slika 4-1. Shematski prikaz molekule surfaktanta	23
Slika 4-2. Prikaz rasporeda molekula u sustavu voda-nafta.....	24
Slika 4-3. Ovisnost IFT-a o koncentraciji surfaktanta.....	25
Slika 5-1. Određivanje promjera d_e i d_s	30
Slika 5-2. Određivanje mjerila fotografije.....	32
Slika 5-3. Označeno područje interesa i prikaz sučelja sa parametrima dodatka u programu Imagej za određivanje međupovršinske napetosti.	33
Slika 5-4. Promjena gustoće sirove nafte i vode s porastom tlaka	34
Slika 5-5. Kretanje vrijednosti međupovršinske napetosti s porastom tlaka.....	35
Slika 5-6. Fotografija kapljice nafte u sustavu voda - sirova nafta na tlaku od 150 bara....	36
Slika 5-7. Promjena gustoće fluida iz promatranog sustava u odnosu na porast temperature	37
Slika 5-8. Pad međupovršinske napetosti s porastom temperature	38
Slika 5-9. Utjecaj porasta temperature na djelovanje 10- postotne otopine surfaktanta	40
Slika 5-10. Utjecaj povećanja koncentracije surfaktanta u otopini na gustoću otopine	41
Slika 5-11. Trend promjene međupovršinske napetosti s porastom koncentracije surfaktanta	42
Slika 5-12. Usporedba kapljica nafte pri različitim koncentracijama surfaktanta.....	43

POPIS TABLICA

Tablica 2-1. Vrijednosti parachora za neke jednostavne molekule pri atmosferskim uvjetima	4
Tablica 2-2. Dio tablice za određivanje faktora oblika iz poznatog omjera S.....	13
Tablica 3-1. Prikaz rezultata mjerenja međupovršinske napetosti za poznate sustave	22
Tablica 5-1. Određivanje umnoška razlike gustoća i akceleracije gravitacije	32
Tablica 5-2. svojstva sirove nafte	34
Tablica 5-3. Promjena međupovršinske napetosti s porastom tlaka.....	35
Tablica 5-4. Prikaz vrijednosti međupovršinske napetosti pri određenim temperaturama .	38
Tablica 5-5. Svojstva izopropanola	39
Tablica 5-6. Utjecaj temperature na djelovanje 10 postotne otopine surfaktanta	39
Tablica 5-7. Pad međupovršinske napetosti s porastom koncentracije surfaktanta	41
Tablica 5-8. Prikaz proračunskih parametara i rezultata mjerenja za različite koncentracije surfaktanta	42

POPIS OZNAKA

σ – površinska napetost, mN/m

ρ_l - gustoća fluida, kg/m³

ρ_v - gustoća para tog istog fluida, kg/m³

P – parachor

MW – molekularna masa

IFT – međupovršinska napetost (eng. *Interfacial tension*), mN/m

X_i (Y_i) - molarni udio komponente u ugljikovodičnoj smjesi

p - duljina kontakta faza, mm

φ – kut

ΔP – razlika tlaka unutar i izvan fluida (laplaceov tlak), bar

R_1, R_2 - horizontalni i vertikalni radijusi zakrivljenosti mjehura, mm

$\rho g h$ - hidrostatski tlak, Pa

ΔW_g - je promjena težine, N

r - promjer, mm

F - korekcijski faktor za količinu kapljice koja ostane na kapilari

Z - udaljenost vrha kapljice od površine na kojoj se kapljica nalazi, mm

g - akceleracija gravitacije, cm/s²

R_o - polumjer zakrivljenosti kapljice koja je suspendirana na vrhu kapilare, cm

d_e – ekvatorijalni promjer kapljice, cm

d_s – promjer kapilare od vrha kapljice udaljen za ekvatorijalni promjer, cm

Kt – koeficijent transmisivnosti

H – faktor oblika

N_c - kapilarni broj, ($\frac{N}{m^2} \cdot \frac{m}{s} \cdot \frac{m}{N}$)

μ - viskoznost fluida, (Pas)

U – brzina, (m/s)

KKM – kritična koncentracija micela (eng. CMC, *critical micelle concentration*)

1. Uvod

Povećanje iscrpka nafte utiskivanjem vodene otopine surfaktanta u ležište spada u tercijarne metode pridobivanja nafte. Najvažniji parametar kemijskog EOR-a (*Enhanced oil recovery*) je međupovršinska napetost između vodene otopine surfaktanta i nafte. Glavni cilj ovakvih metoda je smanjivanje međupovršinske napetosti zbog čega se olakšava kretanje nafte kroz kapilare u ležištu do bušotine. Zbog toga je vrlo važno moći brzo i jednostavno dobiti pouzdane rezultate tog parametra.

Postoji nekoliko principa na kojima se temelje metode mjerenja međupovršinske napetosti. U ovom radu obrađena je metoda temeljena na deformaciji kapljice fluida koja visi na kapilari okruženom nekim drugim fluidom - *pendant drop* (metoda viseće kapljice). Kapljica se deformira uslijed djelovanja gravitacijske sile i sile međupovršinske napetosti. Sustav fluida se fotografira te se analizom fotografije određuju parametri kao što su promjer kapljice na njenom najširem dijelu (ekvatorijalni promjer) te polumjer zakrivljenosti. Poznavajući ove parametre može se odrediti deformacija uzrokovana djelovanjem sile gravitacije, a iz toga i utjecaj sile međupovršinske napetosti.

Uz pomoć ove metode analizom fotografija raznih slučajeva sustava (npr. voda – nafta ili vodena otopina surfaktanta - nafta) određuje se osjetljivost međupovršinske napetosti na parametre kao što su tlak, temperatura i koncentracija surfaktanta u vodenoj otopini.

2. Teorija

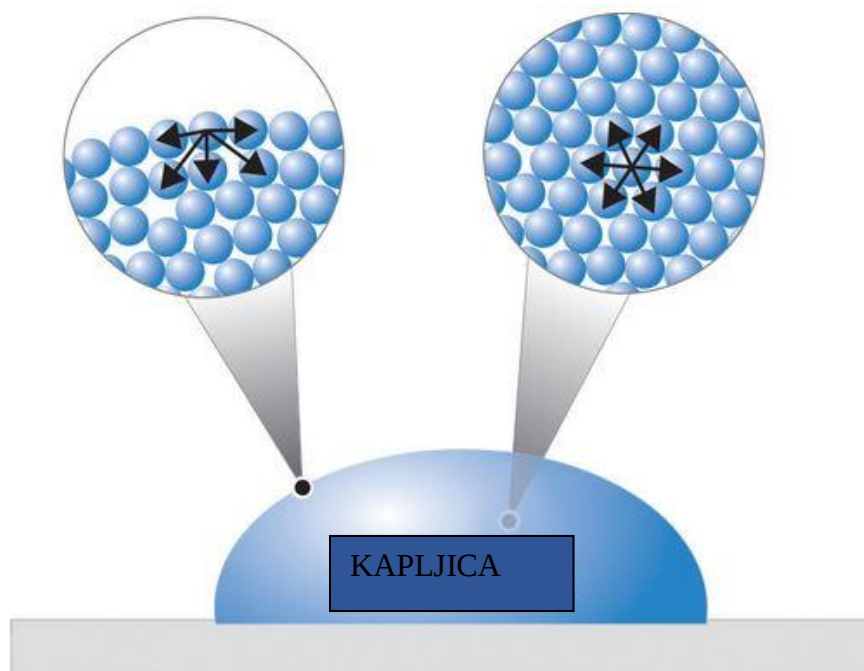
2.1. Površinska napetost

Sila koja djeluje tako da zadrži što manju moguću dodirnu površinu fluida s okolinom, tj. drugim fluidom se naziva površinska napetost. Na primjer, kapljica vode u zraku će biti sferičnog oblika, pošto je oblik kugle najmanja moguća dodirna površina sa susjednim fluidom koju kapljica može postići. Ova pojava je posljedica djelovanja kohezivnih sila među molekulama fluida, koje nastoje zadržati molekule što je bliže moguće jedna drugoj. S porastom volumena kapljica sve je veći utjecaj gravitacijske sile na oblik kapljice, pa on odstupa od sferičnog i poprima specifični oblik, ovisno o vrstama fluida u interakciji.

Matematički, površinska napetost ($\sigma, N/m$), je sila po jedinici dužine između dva fluida, odnosno dviju faza, ili promjena slobodne energije po promjeni površine: $\sigma = \frac{dF}{dA}$ (Blunt, 2017). Ovakav izraz vrijedi za sve vrste faza, neovisno radi li se o krutinama ili fluidima. Površinska napetost je najveća ako u jednoj od faza (što su najčešće krutine) postoje jake privlačne međumolekulske sile, a najmanja među fluidima sličnih svojstava (kao na primjer nafta i plin pri visokim tlakovima).

Kako kohezivne sile nisu jednake za svaki fluid, najjednostavnije ih je objasniti na primjeru vode.

Međusobno privlačenje molekula vode rezultat je bipolarnosti takvih molekula. Pozitivni pol molekule vode (vodik) privlači se s negativnim polom susjedne molekule vode (kisikom). Dok na molekule koje se nalaze u središtu djeluju jednake sile sa svih strana, te je zbroj sila jednak nuli, s rubnim molekulama, odnosno, molekulama na površini fluida, to nije slučaj. S donje strane djeluju već spomenute kohezivne sile, dok na gornjoj strani takvih sila nema zbog čega se stvara težnja smanjenja površine fluida, odnosno privlačenje rubnih molekula bliže središnjim molekulama kako bi se izjednačile sile (slika 2-1). Zbog toga se na površini stvara elastični film molekula koji omogućava plutanje tvari koji su gušći od same vode.



Slika 2-1. Odnos sila na dodirnoj površini dvaju fluida (Chem.libretexts.org, 2019)

Površinsku napetost između fluida i para tog fluida može se izračunati prema (Macleod 1923):

$$\sigma = K \cdot (\rho_l - \rho_v)^4 \quad (2-1)$$

ρ_l - gustoća fluida, kg/m^3

ρ_v - gustoća para tog istog fluida, kg/m^3

Koeficijent K je neovisan o temperaturi i karakterističan za promatrani fluid.

Nakon modifikacije jednadžbe izrazom $P = K^{\frac{1}{4}}$ dobiva se (Sudgen 1924):

$$\sigma = [P \cdot (\rho_l - \rho_v)]^4 \quad (2-2)$$

P koeficijent se naziva *parachor*, a može se izračunati iz poznatog kemijskog sastava tvari. Za razliku od gustoće, utjecaj temperature na parachor je zanemariv. Iz jednadžbe je vidljivo da je vrijednost površinske napetosti jako osjetljiva na gustoću i vrijednost parachora. Ova jednadžba se još naziva i jednadžba stanja međupovršinskog djelovanja (Escobedo and Mansoori, 1996). Ako postoji eksperimentalno određen parachor i gustoća, ova jednadžba je dobra za određivanje površinske napetosti.

Zadovoljavajući rezultati i jednostavnost proračuna doprinijeli su vrlo velikoj raširenosti korištenja ove jednadžbe pri proračunu površinske napetosti.

Tablica 2-1. Vrijednosti parachora za neke jednostavne molekule pri atmosferskim uvjetima

Komponenta	Parachor
Dušik	41.0
Ugljikov dioksid	78.0
Metan	77.0
Propan	150.3
n-Butan	189.9
Heksan	271.0
Oktan	351.5
Dekan	430.7

Za razliku od komponenti do dodekana i nekih anorganskih komponenti, parachor za komponente višeg reda od dekana računa se korelacijama. Takav parachor se računa za sve komponente zajedno i te komponente označavaju se sa C11+ (undekan i sve više od njega).

Dostupne su dvije korelacije:

1. Standing i Katzova

$$P = 500 + 2.402 \cdot (M \cdot W - 192) \quad (2-3)$$

- 2.

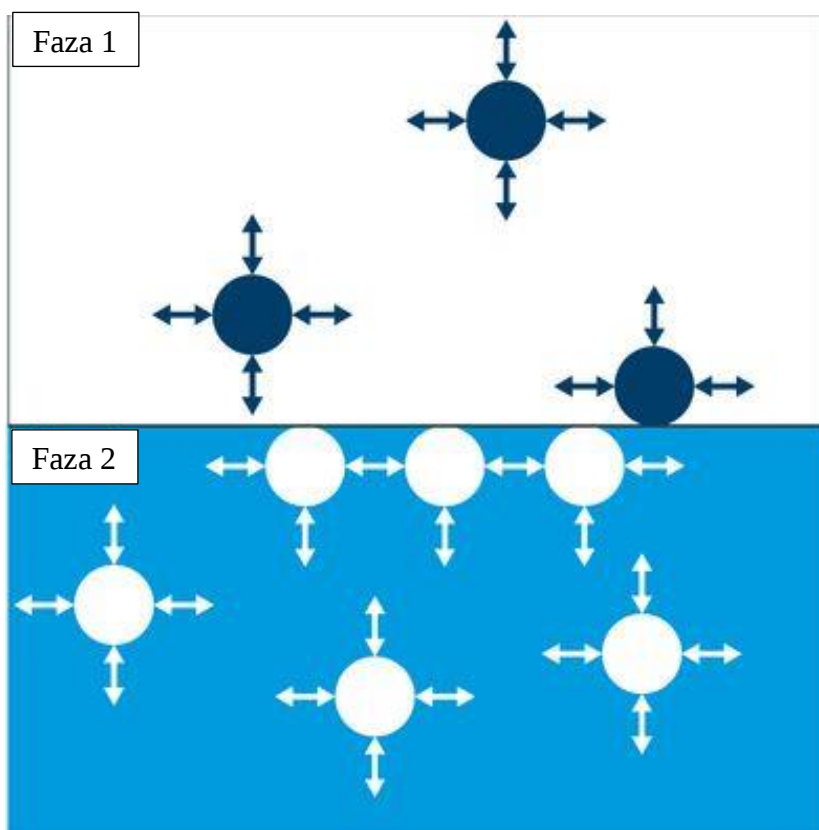
$$P = 600 + 2.75 \cdot (M \cdot W - 224) \quad (2-4)$$

MW- molekularna masa faze

Pojam površinska napetost se izričito koristi za sustave u kojima je fluid u interakciji sa svojim parama u termodinamičkoj ravnoteži, bez prisutnosti drugih faza. Za opisivanje kompleksnijih sustava kao što su sustavi više fluida koji se nalaze u ležištima koristi se izraz međupovršinska napetost.

2.2. Interakcija na granici dvaju različitih fluida

Međupovršinska napetost je pojava na granici dvaju fluida i njeno razmatranje i proračun su kompleksniji od sustava fluida sa vlastitim parama. Definira se kao rad koji je potrebno uložiti kako bi se povećalo međudjelovanje među fluidima koji nisu, ili su samo djelomično mješivi (Kruss-scientific.com, 2019). Kako djelovanje sila nije jednako na svim molekulama, fluidi teže stvaranju što manje dodirne površine s drugim fluidima (Slika 2-2).



Slika 2-2. Granica između nemješivih fluida (Kruss-scientific.com, 2019)

Iz osnovne jednačbe izvedena je nova koja omogućava jednostavno određivanje parachora i za kompleksnije sustave u kojima je jedan od fluida plin (nafte i kondenzati)

ako je poznat molarni udio pojedinih ugljikovodičnih komponenti u mješavini. Uz poznat sastav smjese (svake faze), a time i gustoće i molarne mase pojedinih faza, moguće je izračunati IFT smjese:

$$IFT = \left(\sum_i P_i \cdot \left(X_i \cdot \frac{\rho_o}{MW_o} - Y_i \cdot \frac{\rho_g}{MW_g} \right) \right)^4 \quad (2-5)$$

Gdje su:

X_i - molarni udio komponente u tekućoj ugljikovodičnoj smjesi

Y_i - molarni udio komponente u plinskoj ugljikovodičnoj smjesi

MW_o (MW_g) - molarna masa faze (indeksi o i g vrijede za naftu i plin), g/mol

ρ_o (ρ_g) - gustoća faze, g/cm^3

P_i - Parachor komponente

Međupovršinska napetost ima važnu ulogu u procesima koji uključuju miješanje dviju ili više faza (fluida). Jedan od takvih primjera je zavodnjavanje starih ležišta pri čemu se nastoji smanjiti međupovršinska napetost između nafte i vode uporabom surfaktanata, kako bi nafta nakon emulzifikacije s vodom postala mobilna faza.

2.3. Metode mjerenja međupovršinske napetosti

Metode mjerenja međupovršinske napetosti podijeljene su u nekoliko grupa, ovisno o načinu mjerenja (Korenko and Šimko, 2010):

Određivanje direktno pomoću mikrobalsana:

- a. Wilhelm ploča
- b. Du nouy prsten

Mjerenje kapilarnog tlaka

- c. Maksimalni tlak mjehura
- d. Rastuća kapljica

Analiza kapilarno- gravitacijskih sila

- e. Kapilarni porast
- f. Mjerenje volumena kapljice

Potpomognuta deformacija kapljice

g. Vrtanja (centrifugalna sila)

h. Mikropipeta

Gravitacijski deformirane kapljice

i. Pendant drop (viseća kapljica)

j. Sessile drop (priljubljena kapljica)

2.3.1. Metode određivanja pomoću mikrobalansa

Međupovršinska napetost odraz je nejednolikog rasporeda energije među molekulama na površini, u odnosu na molekule koje se nalaze dalje od površine fluida. Spomenuta energija nastoji smanjiti dodirnu površinu među fluidima promjenom geometrijskog oblika granice među fluidima, a može se definirati kao sila na površinu te granice. Ove metode koriste vrijednost spomenute sile za određivanje međupovršinske napetosti pomoću izraza :

$$\sigma = \frac{F}{p \cdot \cos\varphi} \quad (2-6)$$

Gdje je:

p - duljina kontakta faza, *mm*

φ - kut koji zatvara meniskus fluida sa pločom ili prstenom

Ako se IFT određuje mjerenjem sile potrebne za razbijanje kontakta između prstena i fluida, govori se o metodi Du Nouy prstena, i ova metoda mjeri IFT u dinamičkim uvjetima. U metodi Wilhelmy ploče IFT se određuje u statičkim uvjetima, dok je ploča još u dodiru sa fluidom.

Ovakve metode se najviše koriste za mjerenje IFT u korozivnim fluidima pri visokim temperaturama (na primjer otopljene soli ili taljeni metali). Stoga je važno da su materijali (ploče ili prsteni) izrađeni od materijala otpornih na koroziju kao što je platina, ili slitine platine s rodijem ili iridijem.

2.3.2. Mjerenje kapilarnog tlaka

Zbog međupovršinske napetosti između dva fluida, dolazi do promjene tlaka unutar fluida. Rezultat promjene tlaka su pojave kao kapilarni porast, kapilarni pad, formiranje

kapljica ili mjehurića. Formula koja opisuje razliku tlaka duž zakrivljene površine poznata je kao Young- Laplaceova jednadžba.

$$\Delta P = \sigma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2-7)$$

ΔP – razlika tlaka unutar i izvan fluida (Laplaceov tlak), *bar*

R_1, R_2 - horizontalni i vertikalni radijusi zakrivljenosti mjehura, *mm*

Metoda maksimalnog tlaka mjehura ili kapljice je najčešća i jedna od najstarijih metoda određivanja IFT kada je jedna od faza plinovita faza. metoda se temelji na mjerenju maksimalnog tlaka koji je potreban da se mjehur plina istisne iz kapilare u okolni fluid.

Mjereni tlak se izražava kao zbroj kapilarnog tlaka uzrokovanog IFT i hidrostatskog tlaka uzrokovanog stupcem fluida iznad vrha kapilare

$$P = \Delta P - \rho g h \quad (2-8)$$

$\rho g h$ - hidrostatski tlak, *Pa*

Ova metode dijele se u dvije grupe: metode temeljene na mjerenju kapilarnog porasta ili pada i na metode koje mjere težinu ili volumen kapljice.

Kod kapilarne metode mjeri se visina meniskusa fluida u kapilari malog poznatog promjera ($r \ll h$) i okruglog presjeka. oblik meniskusa fluida u kapilari je sferičan te se IFT može izračunati pomoću sljedeće jednadžbe :

$$\sigma = \frac{\Delta \rho \cdot g \cdot h \cdot r}{2 \cos \varphi} \quad (2-9)$$

gdje je φ kut između granice fluida i stijenke kapilare.

Kod metode mjerenja težine kapljice korelira se težina ili volumen kapljice koja se formira na vrhu kapilare sa IFT. Ravnoteža sustava određena je sa tri sile: sile IFT, gravitacijske sile i sile uzgona. Kapljica se sa vrha kapilare ispušta u okolni fluid, te se konstantno mjeri promjena težine sustava.

Poznavajući težinu, IFT se može odrediti formulom:

$$\sigma = \frac{\Delta W_g}{2 \cdot P_i \cdot r \cdot F} \quad (2-10)$$

ΔW_g - je promjena težine prilikom odvajanja kapljice od kapilare, N

r - je promjer kapilare

F - korekcijski faktor za količinu kapljice koja ostane na kapilari

Funkcija je volumena kapljice potrebnom da se kapljica odvoji od vrha kapilare, volumenu kapilare i gustoće. Vrijednosti se očitavaju iz tablica ili dijagrama u literaturi. Metoda se koristi za mjerenje IFT među fluidima velike gustoće, na primjer za otopljene metale u otopinama soli.

2.3.3. Gravitacijski deformirane kapljice

Sessile drop (kapljica razlivena na krutu površinu)

Metoda se bazira na analizi oblika kapljice koja je razlivena na krutoj površini, a na čiju deformaciju utječu gravitacijska sila i međupovršinska napetost. Kapljica se fotografira te se iz fotografije određuju dimenzije iste; kontaktni kut između krute površine i kapljice ili visina kapljice.

Mjerenje IFT preko visine kapljice jednostavno je mjerenje i precizno je za kapljice velikog volumena pri sobnoj temperaturi i tlaku. Nakon analize fotografije kapljice IFT se može analitički odrediti izrazom:

$$\sigma = \frac{\Delta \rho \cdot g \cdot Z^2}{2} \quad (2-11)$$

Gdje je:

Z - udaljenost vrha kapljice od površine na kojoj se kapljica nalazi, mm

Preciznost metode opada sa porastom temperature zbog nemogućnosti preciznog određivanja granica kapljice na fotografiji.

Pri visokim temperaturama, prikladniji pristup je određivanje kuta koji kapljica zatvara sa površinom na kojoj se nalazi, također iz fotografija kapljice.

Pendant drop metoda

Pendant drop metoda određivanja međupovršinske napetosti koristi tehniku analiziranja oblika kapljice fluida na kapilari koji se nalazi u ćeliji ispunjenoj drugim fluidom. Zbog površinske napetosti na granici fluida, kapljica fluida nastoji poprimiti oblik kugle. Zbog utjecaja gravitacije kapljica koja visi na kapilari se nastoji produljiti. Ovakvo odstupanje od sferičnog oblika se povećava s gustoćom fluida, a smanjuje se povećanjem IFT-a. Poznavajući iznos gravitacijske sile i gustoće fluida, moguće je iz oblika kapljice izračunati IFT.

Prednosti pendant drop metode su (Good and Stromberg, 1979):

- moguće je dobiti jako precizne rezultate
- matematički izrazi za proračun su poznati i moguće je proračun provesti bez korekcijskih faktora
- mjerenja se mogu izvoditi brzo
- može se koristiti za široki raspon vrijednosti
- fotografije kapljica se mogu ponovno koristiti
- potrebni su mali volumeni fluida
- oblik kapljice ne ovisi o kontaktnom kutu kapljice sa vrhom kapilare
- moguće izvoditi na povišenom tlaku i temperaturi

Metoda je jako osjetljiva na nečistoće, pa posebnu pažnju treba obratiti na čistoću fluida i same opreme. I najmanje nečistoće mogu značajno utjecati na rezultate. Za najpreciznije rezultate potrebno je podešavanje svjetlosnog izvora, odnosno osiguravanje paralelnosti svjetlosnih zraka i kapljice na kapilari. Neki izvori iz literature čak navode

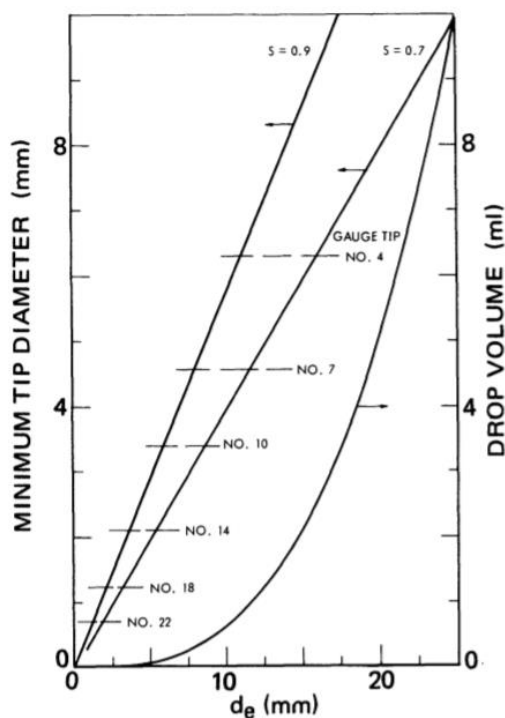
postavljanje aparature na antivibrirajuću podlogu ako se traži maksimalna preciznost, no za potrebe ovog diplomskog, vibracije nemaju bitan utjecaj na rezultate.

Volumen kapljice također ima veliki utjecaj na rezultate. Ako je volumen premali, rezultati će biti lošiji (ili manje precizni) jer će biti premali utjecaj sile gravitacije na deformaciju kapljice te ona neće poprimiti odgovarajući oblik. Najpreciznije mjerenje je kod kapljice koja posjeduje granični volumen, odnosno najveći volumen kod kojeg se kapljica i dalje pridržava za kapilaru.

Pretpostavljajući da kapljica ima 20% veći volumen od kugle istog promjera d_e , određena je veza između minimalno potrebnog promjera kapilare s s promjerom kapljice (Good and Stromberg, 1979).

Stoga je moguće, poznavajući idealni volumen kapljice za najtočnije rezultate, odrediti kapilaru s najprikladnijim promjerom.

Na slici 2-3 prikazan je odnos volumena kapljice i minimalno potrebnog promjera kapilare.



Slika 2-3. Odnos volumena kapljice i promjera kapilare (Good and Stromberg, 1979)

Postoje dva načina proračunavanja međupovršinske napetosti za pendant drop metodu:

1. Analitički, preko faktora oblika

2. Numerički, Young-Laplaceovom jednadžbom.

2.4. Metoda odabrane ravnine – analitička metoda

Mogućnost određivanja međupovršinske napetosti analizon oblika kapljice fluida oblikovane gravitacijom prvi je pretpostavio Worthington (1881) njegove pretpostavke su jednostavne jer oblik kapljice ovisi samo o jednom nedimenzionalnom broju koji se naziva faktor oblika, a u formuli je označen slovom H (Berry et al., 2015).

$$\sigma = \Delta\rho \cdot g \cdot R_o \cdot \frac{1}{H} \quad (3-1)$$

$\Delta\rho$ - razlika u gustoći razmatranih fluida, g/cm^3

g - akceleracija gravitacije, cm/s^2

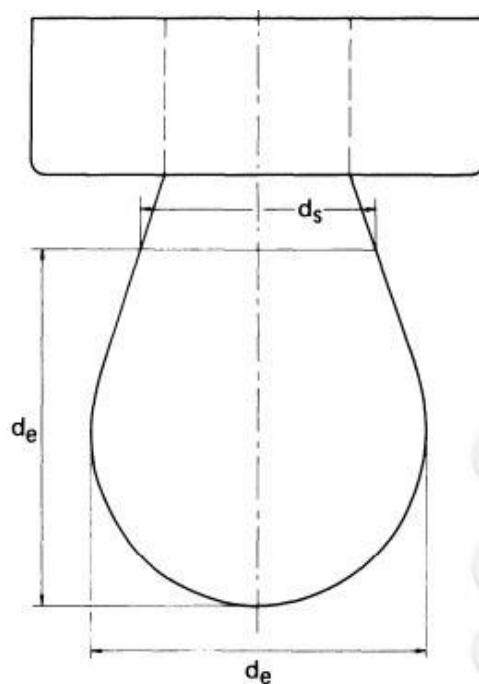
R_o - polumjer zakrivljenosti kapljice koja je suspendirana na vrhu kapilare, cm

Fotografiju je nekad prije ispisa potrebno računalno obraditi kako bi kontrast bio što veći, odnosno konture kapljice što jasnije.

Ulazni podaci za ovakav proračun su gustoće fluida, promjer kapilare d_t i akceleracija gravitacije g .

2.5. Postupak

Prvi korak je određivanje specifičnih promjera kapljice. Prvi od ta dva promjera, d_e , je promjer kapljice na njenom najširem dijelu, odnosno maksimalni (naziva se još i ekvatorijalni) promjer kapljice. Drugi promjer, d_s , određuje se na dijelu kapljice koji je od samog vrha udaljen za promjer d_e (Slika 2-4).



Slika 2-4. Određivanje promjera d_e i d_s (Good and Stromberg, 1979)

Nakon određivanja promjera, računa se njihov omjer S preko kojega se određuje faktor oblika.

$$S = d_s/d_e \quad (3-2)$$

Iz jednadžbe za faktor oblika eksperimentalno su napravljene tablice koje sadržavaju vrijednosti faktora oblika u odnosu na različite vrijednosti parametra S , odnosno omogućavaju jednostavno određivanje faktora oblika s poznatim vrijednostima promjera d_e i d_s (Good and Stromberg, 1979). Dio takve tablice prikazan je u tablici 2-2.

Tablica 2-2. Dio tablice za određivanje faktora oblika iz poznatog omjera S

S	0	1	2	3	4	5	6
0,66	0,93828	0,93454	0,93082	0,92712	0,92345	0,91979	0,91616
0,67	0,90183	0,8983	0,89478	0,89129	0,88782	0,88436	0,88092
0,68	0,86737	0,86403	0,8607	0,85739	0,8541	0,85083	0,84758
0,69	0,83473	0,83156	0,82841	0,82527	0,82215	0,81905	0,81596
0,7	0,80376	0,80075	0,79776	0,79478	0,79182	0,7887	0,78594
0,71	0,77435	0,77149	0,76864	0,76581	0,763	0,76019	0,75741
0,72	0,74639	0,74367	0,74097	0,73828	0,7356	0,73293	0,73028
0,73	0,7198	0,71722	0,71464	0,71208	0,70953	0,707	0,70447
0,74	0,69449	0,69202	0,68957	0,68713	0,6847	0,68228	0,67988
0,75	0,67037	0,66803	0,66569	0,66337	0,66105	0,65875	0,65646
0,76	0,6474	0,64516	0,64294	0,64072	0,63851	0,63632	0,63413
0,77	0,62549	0,62335	0,62122	0,61911	0,617	0,6149	0,61281

Iz tablice su izvedene formule koje se koriste za računanje faktora oblika u odnosu na različiti raspon vrijednosti omjera d_s i d_e .

Za $S = 0.401$ do $S = 0.46$

$$\frac{1}{H} = \left(\frac{0.32720}{S^{2.56651}} \right) - 0.97553 \cdot S^2 + 0.84059 \cdot S - 0.18069 \quad (3-3)$$

Za $S > 0.46$ do $S = 0.59$

$$\frac{1}{H} = \left(\frac{0.31968}{S^{2.59725}} \right) - 0.946898 \cdot S^2 + 0.50059 \cdot S - 0.13261 \quad (3-4)$$

Za $S > 0.59$ do $S = 0.68$

$$\frac{1}{H} = \left(\frac{0.31522}{S^{2.62435}} \right) - 0.11714 \cdot S^2 + 0.15756 \cdot S - 0.05285 \quad (3-5)$$

Za $S > 0.68$ do $S = 0.90$

$$\frac{1}{H} = \left(\frac{0.31345}{S^{2.62267}} \right) - 0.09155 \cdot S^2 + 0.14701 \cdot S - 0.05877 \quad (3-6)$$

Za $S > 0.90$ do $S = 1$

$$\frac{1}{H} = \left(\frac{0.30715}{S^{2.84636}} \right) - 0.69116 \cdot S^3 + 1.08315 \cdot S^2 - 0.18341 \cdot S - 0.20970 \quad (3-7)$$

Osim navedenih promjera d_e i d_s potrebno je izmjeriti i promjer kapilare kako bi se moglo postaviti mjerilo slike. Mjerilo je određeno koeficijentom transmisivnosti (Kt) koji se računa iz omjera stvarnog promjera kapilare i promjera izmjerenog na slici.

$$Kt = d_{tstv}/d_t \quad (3-8)$$

U mjerilo se treba postaviti i promjer kapljice d_e , kako bi se dobio novi promjer D_e

$$D_e = d_e \cdot Kt \quad (3-9)$$

Zadnji korak je računanje IFT formulom

$$\sigma = \Delta\rho \cdot g \cdot D_e^2 \cdot \frac{1}{H} \quad (3-10)$$

2.6. Programski - Young Laplace jednadžba

IFT između dviju faza uzrokuje porast tlaka unutar kapljice. Kako je hidrostatski tlak ovisan o dubini, najmanji je na vrhu kapilare te raste s udaljenosti od kapilare prema vrhu kapljice. Zbog toga kapljica poprima specifični izduljeniji oblik. Razlika tlakova unutar kapljice i tlaka okolnog fluida definira se kao lokalni kapilarni tlak (još se naziva i Laplaceov tlak). Veza kapilarnog tlaka i IFT opisana je Laplaceovom jednadžbom: (Kruss-scientific.com, 2019)

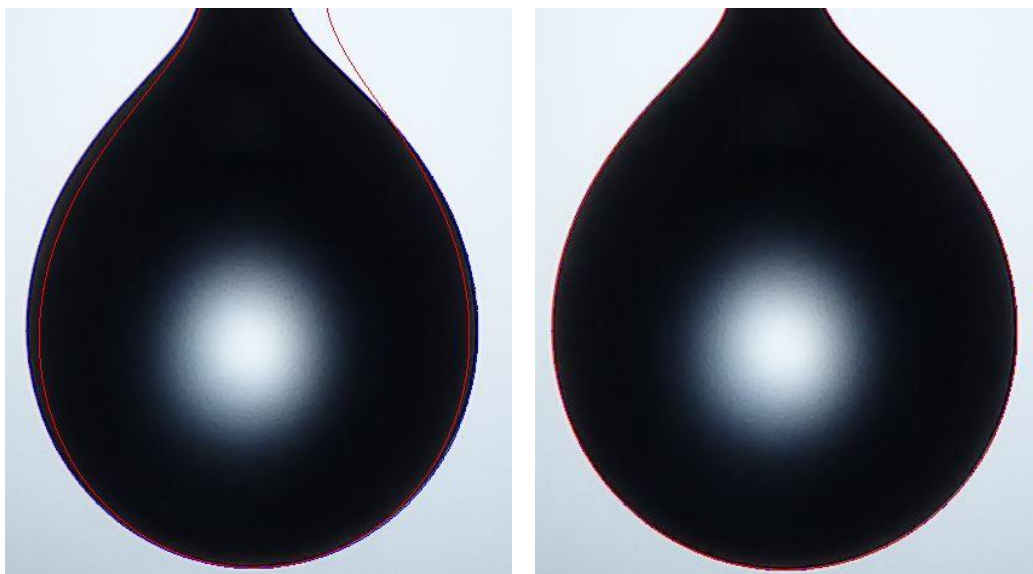
$$P_c = \sigma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (3-11)$$

r_1, r_2 – polumjeri zakrivljenosti u horizontalnom i vertikalnom smjeru, *cm*

Fotografije su interpretirane uz pomoć računalnog programa Imagej te uz primjenu dodatka (engl. *plugina*) pendent drop (Schindelin, 2019; Daerr, 2016)

Ako je fotografija takva da se na njoj dobro vide konture kapljice, program će ih očitavati bez problema. U suprotnom, potrebno je urediti fotografiju ili promjenom filtera i modificiranjem udaljenosti izvora svjetla od kapljice povećati čistoću kontrasta kapljice i okoline.

Nakon očitavanja kontura, ako je poklapanje zadovoljavajuće, može se krenuti u proračunavanje IFT. Program to izvodi na način da, uz pomoć određenih parametara, proračunava konture kapljice tako da greška u odnosu na očitane konture sa slike bude što manja, kao što je prikazano na slici 2-5.



Slika 2-5. Prikaz proračunatih kontura prije i nakon poklapanja

Programu je važno zadati točno mjerilo, što se radi pomoću neke poznate dimenzije na slici. U našem slučaju analize za potrebe ovog diplomskog rada to je promjer kapilare, a mjerilo u programu je određeno kao broj piksela na jedinicu duljine, to jest, broj piksela po milimetru.

The screenshot shows a software window titled "Pendent Drop" with a close button (X) in the top right corner. The window contains several input fields with numerical values and a list of checkboxes. The input fields are:

- Tip radius of curvature: 1,213
- Capillary length: 2,705
- Tip x coordinate: 15,457
- Tip y coordinate: 14,04
- Gravity angle (deg): -1,636
- Pixel size: 0,007
- Density contrast times g: 0,932

Below these fields is a button labeled "Fit parameters checked below". Under this button is a list of checkboxes, all of which are checked:

- Tip radius ☒
- Capillary length ☒
- Tip x coordinate ☒
- Tip y coordinate ☒
- Gravity angle ☒
- Pendent rather than rising ☒

At the bottom of the window is a button labeled "OK". Above the "OK" button is a text box containing the citation: "Cite as: <http://dx.doi.org/10.5334/jors.97>".

Slika 2-6. Prikaz parametara pri proračunavanju IFT (A. Daerr 2016)

Funkcija "fit parameters checked below" znači podešavanje prikazanih parametara (kao što su koordinate vrha kapljice i polumjer zakrivljenosti kapljice) kako bi se dobilo poklapanje s konturama kapljice. Ako je poklapanje zadovoljavajuće, pritiskom na funkciju "OK" slijedi proračun IFT i prikazivanje rezultata (Slika 2-6).

Parametar koji ne utječe na poklapanje s konturama, ali najviše utječe na finalni rezultatu proračunu je "density contrast times g", odnosno umnožak razlike gustoća sa akceleracijom gravitacije. Ako se ovaj parametar zada kao razlika gustoća u g/cm^3 a g kao cm/s^2 , izračunati IFT biti će u mN/m (A. Daerr 2016).

Vidljivo je da se softverska analiza provodi u nekoliko koraka (Arashiro and Demarquette, 1999):

1. Digitalizacija slike kapljice
2. Izvlačenje rubnih linija kapljice (kontura) i određivanje radijusa zakrivljenosti R_0
3. Izoštavanje kontura

4. Usporedba eksperimentalno određenog (fotografija) i teoretskog oblika (parametri u programu) kapljice te izračunavanje međupovršinske napetosti

3. Aparatura

3.1. Opis aparature

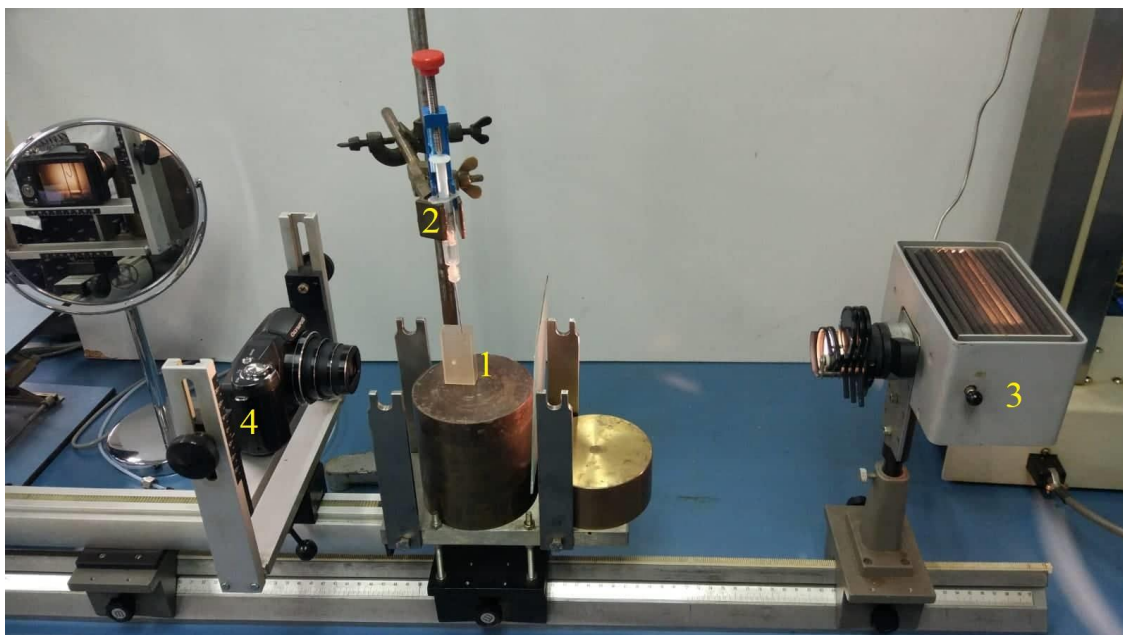
Za mjerenja pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi aparatura se sastoji od izvora svjetla, svjetlosnih filtera, šprice s kapilarom, posude za mjerenje i fotoaparata s mogućnošću slikanja ili snimanja u makro modu (Slika 3-1).

Kao posuda za provođenje mjerenja korištena je prozirna kvarcna kiveta, oblika kvadra, koja se namjesti tako da bude na istoj visini kao svjetlosni izvor. Uvjeti sobne temperature pri atmosferskom tlaku su prikladni zbog jednostavnosti aparature i samog mjerenja.

Za formiranje kapljice korištena je brizgalica volumena 1 ml sa mogućnosti izmjene kapilara različitih promjera. Korištena kapilara u ovom slučaju je promjera 0.51 mm jer su njome dobiveni zadovoljavajući rezultati. Problem s rabljenim kapilarama je otežano precizno određivanje promjera zbog ranijeg korištenja i starosti istih, a i najmanja greška u tom ulaznom podatku može značiti značajnija odstupanja rezultata. Brizgalica s kapilarom namještena je na nosač koji je podešen tako da vrh igle u kivetu bude točno u ravnini izvora svjetlosti kako bi se dobila oštija slika.

Ovo je jako bitno jer ako zrake svjetlosti nisu paralelne, odnosno ako kapljica nije u istoj razini sa svjetlosnim izvorom, zbog loma svjetlosti kapljica se može činiti manja nego što to uistinu je.

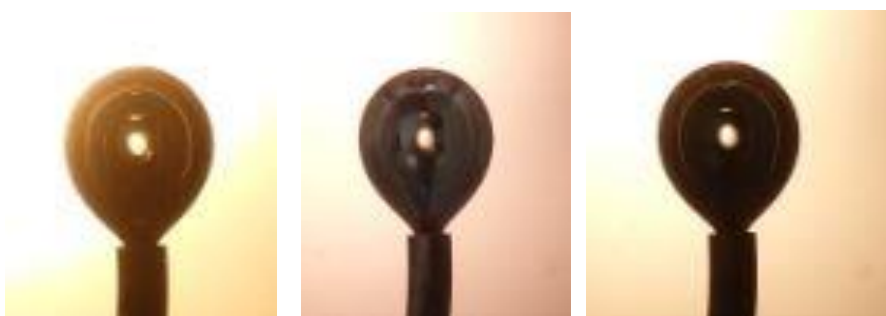
Iznad brizgalice postavljen je vijak čijom vrtnjom fluid izlazi iz šprice kroz vrh kapilare. Takva postava omogućava preciznije doziranje u odnosu na stiskanje rukom, s obzirom da se radi o malim volumenima (red veličine su mikrolitri). Poželjno je da je vijak što finijeg navoja.



Slika 3-1. Prikaz aparature za mjerenje pri uvjetima sobne temperature i atmosferskog tlaka:

1- kvarcna posudica; 2- štrcaljka s kapilarnom; 3- svjetlosni izvor; 4- fotoaparat

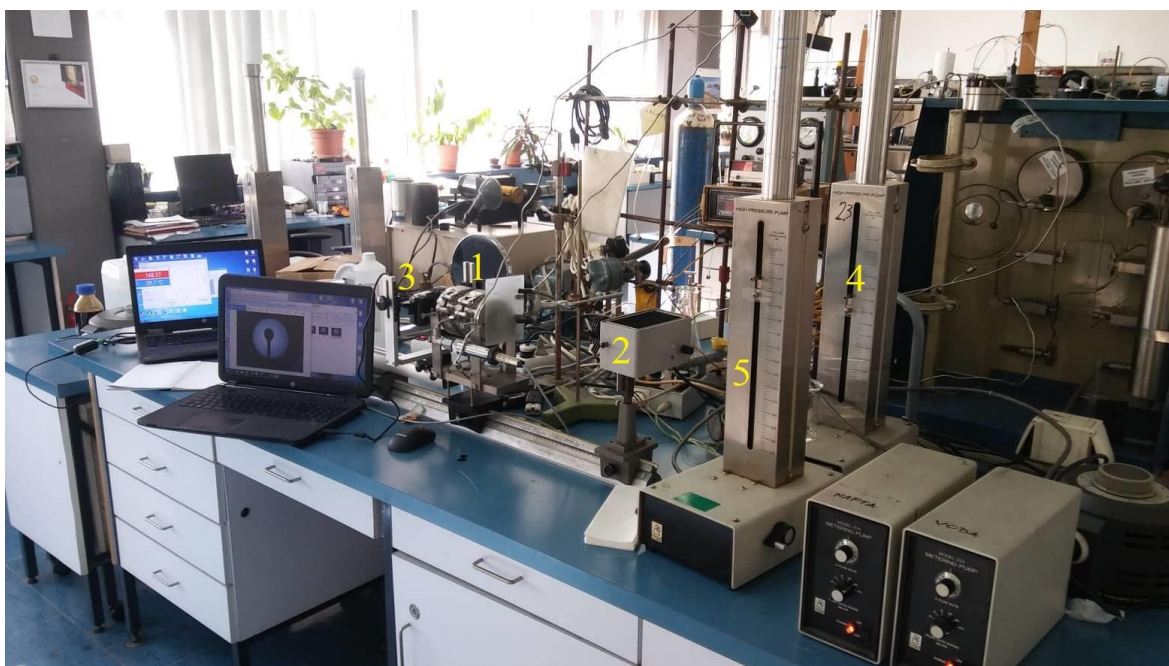
Na kraju se fotoaparat postavlja tako da je vrh kapilare u fokusu i da svjetlosni izvor, posudica sa kapilarnom i objektiv budu u fokusu. Fotoaparat je korišten u makro modu, a podešavanjem svjetlosnih postavki i kontrasta na fotoaparatu te korištenjem različitih svjetlosnih filtera, osigurana je što bolja fotografija kapljice. Slika 3-2 prikazuje utjecaj različitih svjetlosnih filtera na izgled fotografije.



Slika 3-2. Fotografije s primjenom različitih filtera

Kapljica se vidi kao tamnija na svijetloj podlozi jer se zrake koje dođu do kapljice refraktiraju i ne dolaze do objektiva fotoaparata. Jedino gdje ne dolazi do refrakcije je središnji dio kapljice.

Za više temperature i tlakove potrebno je koristiti izoliranu ćeliju sa ugrađenim grijačima i mogućnošću ugradnje manometra. Zbog zatvorenosti sustava štrcaljku u ovakvoj aparaturnoj postavi predstavlja pumpa povezana na motor s finim doziranjem. Pumpa je preko tlačnog voda povezana s ćelijom. Vod završava kapilarom koja se nalazi u ćeliji i na kojoj će se formirati kapljica. Aparatura za mjerenja pri visokim tlakovima i temperaturama prikazan je slikom 3-3



Slika 3-3. Aparatura za visoke tlakove i temperature:

1- izolirana ćelija s grijačima; 2-svjetlosni izvor; 3- fotoaparat; 4- pumpa za fluid koji ispunjava ćeliju; 5- pumpa s fluidom za formiranje kapljice

3.2. Kalibracija aparature

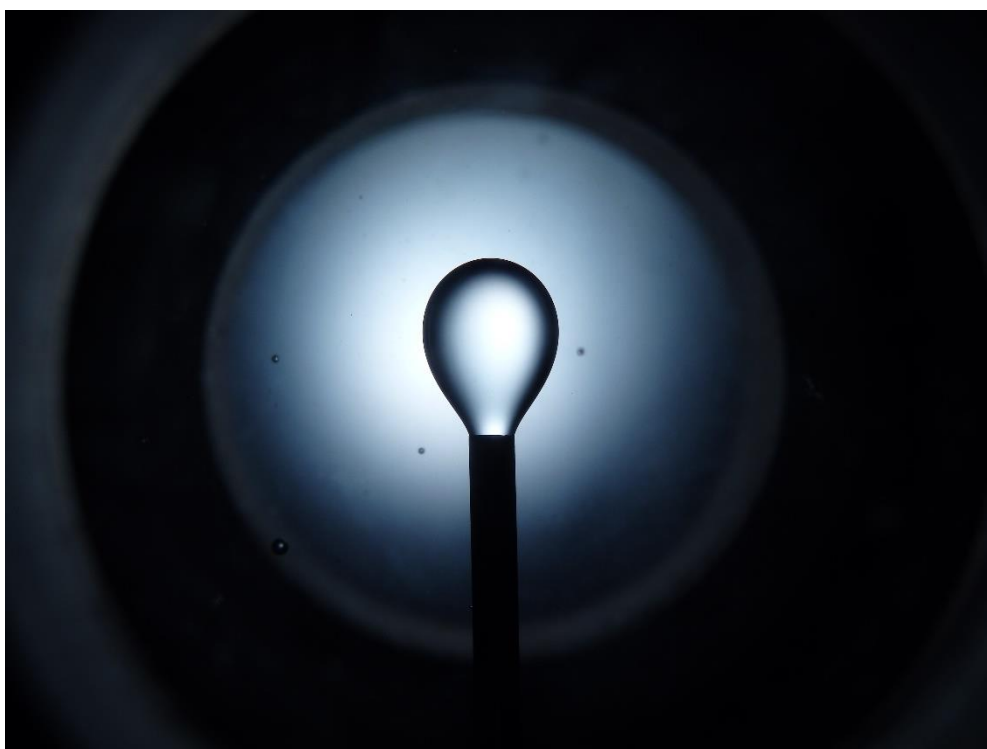
Prije početka samog mjerenja aparatura se treba kalibrirati, odnosno provjeriti grešku rezultata izmjerenih tom aparaturom. Kalibracija se vrši uspoređivanjem rezultata sa vrijednostima iz literature za poznate sustave. Za ovaj slučaj uzeti su sustavi voda-zrak, voda-dodekan (slika 3-4) i voda-etil acetat.

Nakon nekoliko provedenih mjerenja za svaki sustav, prosječna vrijednost rezultata usporedi se sa literaturnim vrijednostima kao što je prikazano u tablici 3-1.

Tablica 3-1. Prikaz rezultata mjerenja međupovršinske napetosti za poznate sustave

Sustav	IFT, mN/m		Relativna pogreška, %
	literatura	proračun	
voda-zrak	72	72,27	-0,37
voda-dodekan	52,55	52,18	0,70
voda-ethylacetat	6	6,8	-13,33

Vidljivo je da su aparatura i metoda u ovom slučaju manje precizni za niže vrijednosti međupovršinske napetosti ali zadovoljavajući za više.

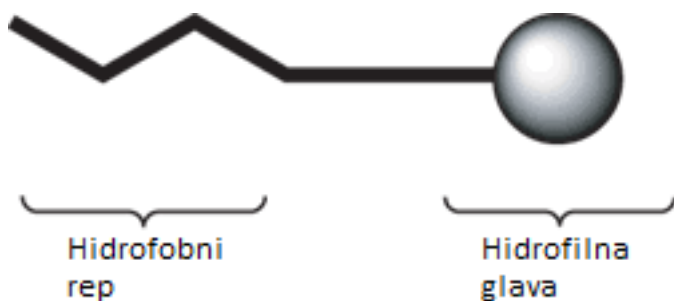


Slika 3-4. Kapljica dodekana u sustavu voda - dodekan

4. Surfaktanti

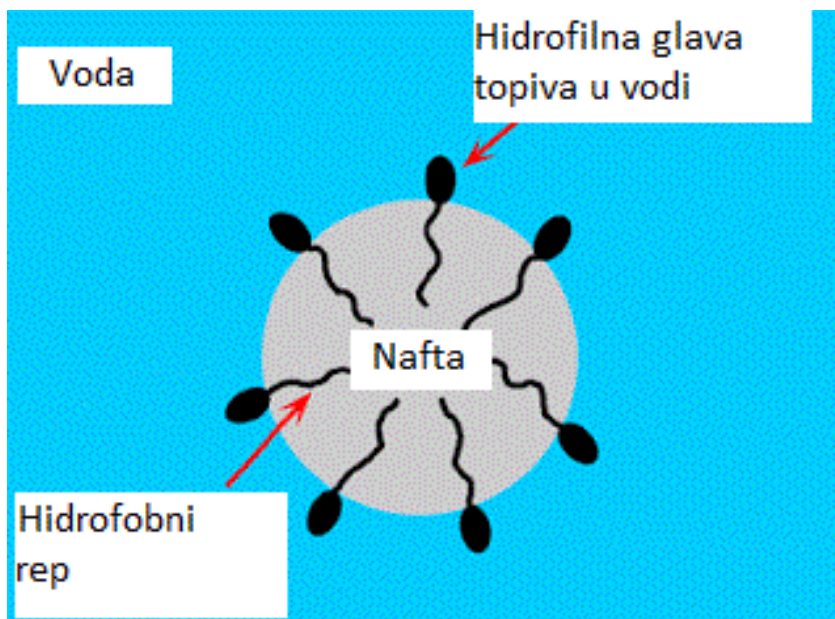
Surfaktanti ili površinski aktivne tvari su kemijski spojevi koji u malim koncentracijama mijenjaju određena fizikalna svojstva fluida ili površine s kojim je fluid u interakciji (Rosen, 2004). Promjena svojstava povezana je sa sposobnošću takvih kemijskih spojeva da adsorpcijom ili koncentriranjem na površinu stvore tanki sloj (film). Pojam adsorpcije u ovom kontekstu podrazumijeva promjenu svojstava u interakciji fluida sa stijenom (močivost), dok se koncentriranje odnosi na promjenu svojstava u interakciji dvaju fluida (engl. *interfacial tension*, IFT).

Djelovanje surfaktanata povezano je sa specifičnom kemijskom strukturom. Molekule se sastoje od dva dijela: liofobnog "repa" i liofilne "glave" (Slika 4-1). Liofobija i liofilija su pojmovi koji opisuju privlačnost, odnosno, neprivlačnost molekule sa fluidom u čijem se okruženju nalazi. Jedan dio molekule ima veliku privlačnost sa fluidom dok drugi dio molekule ima jako malu, ili uopće nema privlačnosti prema fluidu. Ovakve molekule se nazivaju amfifilnim (Rosen, 2004).



Slika 4-1. Shematski prikaz molekule surfaktanta (Thermofisher.com, 2019)

Kad se surfaktanti otapaju u vodi, orijentacija molekula je takva da je hidrofobni dio usmjeren od vode, dok se hidrofilni dio molekule usmjerava prema vodi. Ako se u vodi nalazi naprimjer i nafta, molekule okružuju naftu na način da su hidrofobni dijelovi molekula orijentirani prema nafti, a hidrofilni prema vodi. Tako se stvara tanki film surfaktanata oko kapljica nafte. Slika 4-2 prikazuje orijentaciju molekula surfaktanata u vodi uz prisustvo nafte.



Slika 4-2. Prikaz rasporeda molekula u sustavu voda-nafta (Textilelearner.blogspot.com, 2019)

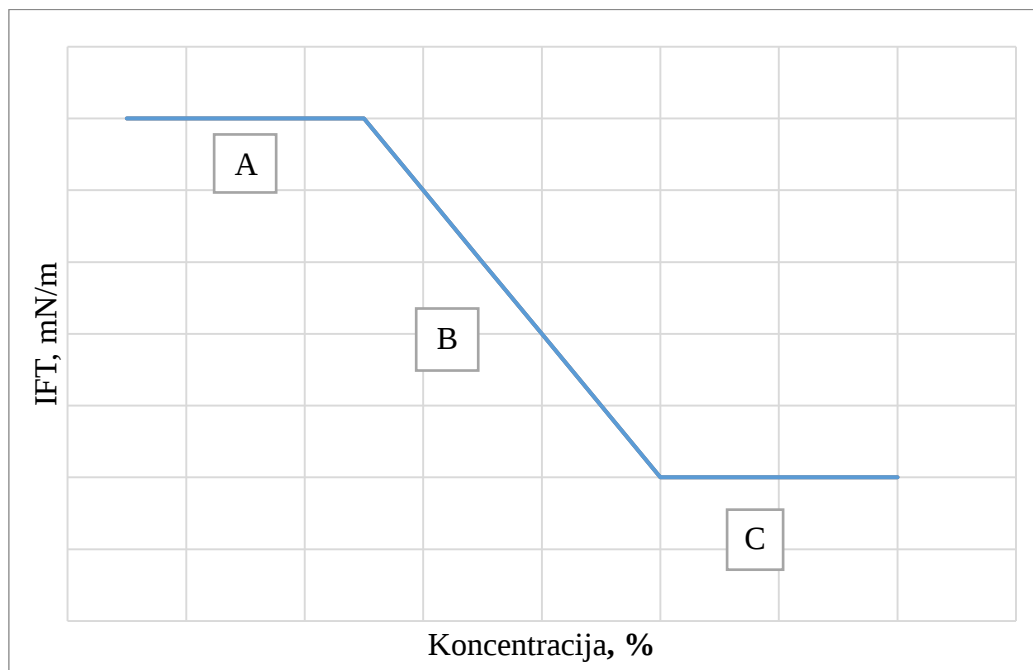
Hidrofobni dio je uglavnom dugi ugljikovodični lanac, dok je hidrofilni dio ionska molekula koja nosi naboj spoja. S obzirom na prirodu naboja hidrofilnog dijela, surfaktanti se dijele u nekoliko skupina:

1. Anionski
2. Kationski
3. Anionsko – kationski
4. Neionski

Anionski surfaktanti su najčešće korišteni surfaktanti u EOR procesima zavodnjavanja naftnih ležišta. Najširu primjenu imaju anionski surfaktanti zbog jako dobrih surfaktantskih svojstava. Osim toga, jako su stabilni, slabo se adsorbiraju na ležišnim stijenama i ekonomski su najprihvatljiviji u velikim količinama. Kationski se ne koriste u kemijskom EOR-u zbog visokog stupnja adsorbiranja na ležišnu stijenu, zbog čega se stvaraju veliki gubici. Neionski surfaktanti mogu se koristiti i pri visokim salinitetima, no zbog slabijih surfaktantskih svojstava koriste se samo kao pomični surfaktanti (Green, 2011).

Koncentracija surfaktanta najvažniji je parametar koji utječe na promjenu međupovršinske napetosti. Surfaktanti su pri niskim koncentracijama u otopini suspendirani kao izolirane molekule. Kako se koncentracija povećava, molekule se grupiraju na površinu kapljica nafte što znatno smanjuje međupovršinsku napetost. Kada koncentracija dosegne KKM, odnosno kritičnu koncentraciju micela (CMC, *critical*

micelle concentration), višak molekula tvorit će nakupine koje se nazivaju micle. iznad KKM promjena međupovršinske napetosti je zanemariva (Mukerjee and Mysels 1971a).



4.1. Kriteriji primjenjivosti za poplavljivanje surfaktantima

Najvažniji parametri koji utječu na poplavljivanje su: ležišna temperatura, sastav nafte, salinitet formacijske vode, sadržaj dvovalentnih iona, sadržaj gline. Viskoznost nafte i propusnost formacije također su parametri koji se ponekad uzimaju u obzir, ali nemaju značajniji utjecaj na rezultate.

4.1.1. Formacija, salinitet i sadržaj dvovalentnih iona

Poplavljivanja surfaktantima se koriste za povećanje iscrpka nafte uglavnom u pješčenjačkim ležištima. Primjena u karbonatnim ležištima nije uobičajena a glavni razlog je sklonost karbonatnih ležišta velikoj adsorpciji jeftinijih anionskih surfaktanata. Sa kationskim surfaktantima to nije slučaj, ali oni su najčešće neisplativi za razliku od anionskih. Osim karbonatnih stijena, udio glina u ležišnim stijenama smanjuje efikasnost djelovanja surfaktanata također zbog visoke adsorpcije surfaktanata.

Salinitet utiskivane vode treba biti približno onaj najoptimalniji za efikasnost učinka surfaktanata. Optimalni salinitet ovisi o samim surfaktantima, svojstvima ležišne nafte i nizu drugih čimbenika, a za većinu primjenjivanih surfaktanata preporučeni salinitet je oko 50000 ppm.

Prisutnost dvovalentnih iona također utječe na efikasnost postupka utiskivanja. Dvovalentni ioni pogoršavaju učinak surfaktanata pa se iskustveno preporuča da koncentracija dvovalentnih iona bude do 100 ppm (Sheng 2015).

4.1.2. Ležišna temperatura i dubina

Ovisno o vrsti surfaktanata mijenja se i temperatura pri kojoj su surfaktanti djelotvorni. Iako postoje surfaktanti djelotvorni i pri vrlo visokim temperaturama (sulfonati i do 250 °C), većina znanstvenika predlaže temperaturu od 93.3 °C kao graničnu. Razvijeni surfaktanti koji su stabilni pri većim temperaturama teško zadovoljavaju druge kriterije kao što su ekonomičnost, mala adsorpcija i dobra topivost kako bi ušli u komercijalnu uporabu (Sheng 2015).. Dubina ležišta je povezana s temperaturom i nije ograničavajući parametar sve dok je temperatura na dubini u gore navedenim granicama.

4.1.3. Propusnost formacije

Surfaktanti mogu reducirati rezidualno zasićenje povećanjem relativne propusnosti što dovodi i do povećanja efektivnih propusnosti. Zbog toga mogu biti utisnuti u slabo

propusna ležišt, a poznato je da mogu i umanjiti efekt skina. Granična vrijednost propusnosti je postavljana na 10 mD (Taber et al. 1997).

4.1.4. Sastav nafte i viskoznost

Sastav ležišne nafte je izuzetno bitan faktor jer direktno utječe na raspon vrijednosti saliniteta unutar kojega će površinska napetost biti niska. Unatoč izuzetnoj važnosti u literaturi nema zapisa predloženih sastava jer oni bitno variraju ovisno o lokaciji. Viskoznost je povezana sa sastavom i preporuča se da bude niska (manja od 35cP) (Sheng, 2015).

4.1.5. Podržavanje tlaka

Podržavanje tlaka u poplavljivanju surfaktantima je iznimno bitan čimbenik. Ako postoji jak akvifer ili dovoljno jak režim plinske kape potrebno je manje održavanje tlaka te poplavljivanje surfaktantima postaje nepotrebno (Sheng, 2015).

4.2. Djelovanje surfaktanata

Mnoga eksperimentalna istraživanja pokazala su da povećanjem kapilarnog broja dolazi do smanjenja rezidualnog zasićenja. Sumiranjem brojnih objavljenih podataka, Stegemeier (1977) je došao do zaključka da kako bi se rezidualno zasićenje nakon zavodnjavanja smanjilo za pola kapilarni broj bi se trebao povećati 1000 puta u odnosu na uobičajenu vrijednost zavodnjavanja od 10^{-7} (Sheng, 2015). Kapilarni broj se proračunava iz:

$$N_c = \frac{\mu \cdot U}{\sigma} \quad (5-1)$$

gdje su:

N_c - kapilarni broj ($\frac{N}{m^2} \cdot \frac{m}{s} \cdot \frac{m}{N}$)

μ - viskoznost fluida (Pas)

U - brzina (m/s)

σ - površinska ili međupovršinska napetost (N/m)

Iz jednadžbe za kapilarni broj vidljivo je da postoje tri opcije:

povećanje viskoznosti fluida,

- povećanje brzine utiskivanja i
- smanjenje međupovršinske napetosti.

Dok je povećanje kapilarnog broja 1000 puta neostvarivo pomoću prve dvije opcije, poznato je da se korištenjem surfaktanata međupovršinska napetost između otopine surfaktanata i nafte može smanjiti sa 20-30 mN/m do reda veličine od 10^{-3} mN/m (Sheng, 2015).

5. Rezultati

5.1. Primjer proračuna međupovršinske napetosti iz fotografije kapljice dodekana u vodi

Primjeri proračuna prikazani su za fotografije kapljice dodekana u vodi na atmosferskom tlaku i temperaturi od 23 °C.

5.1.1. Analitički proračun

Stvarni promjer kapilare: $d_{tstv} = 0,16 \text{ cm}$

Gustoća dodekana: $\rho_o = 0,74684 \text{ g/cm}^3$

Gustoća vode:

$$\rho_w = 0,997044 \text{ g/cm}^3$$

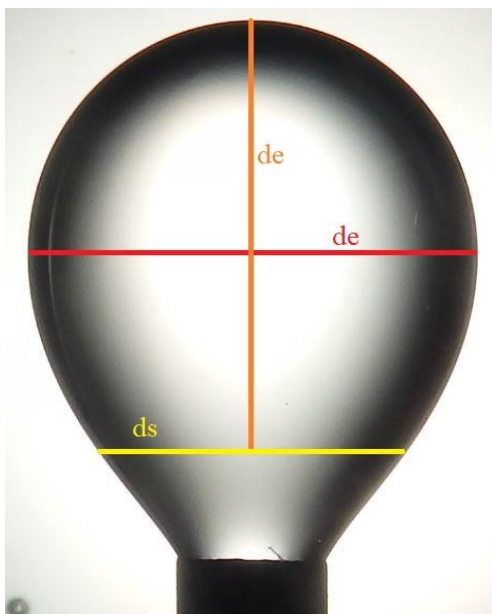
Razlika gustoća

$$\Delta\rho = 0,25 \text{ g/cm}^3$$

Akceleracija gravitacije

$$g = 981 \text{ cm/s}^2$$

Na slici 5-1 pokazano je određivanje ključnih parametara, tj. promjera d_e i d_s



Slika 5-1. Određivanje promjera d_e i d_s

$$d_e = 10,7 \text{ cm}$$

$$d_s = 7 \text{ cm}$$

1. Korak: određivanje omjera S

$$S = d_s/d_e$$

$$S = 0,65$$

2. Korak: proračun faktora oblika iz formule za $S > 0,59$ do $S = 0,68$

$$\frac{1}{H} = \left(\frac{0.31522}{S^{2.62435}} \right) - 0.11714 \cdot S^2 + 0.15756 \cdot S - 0.05285$$

$$\frac{1}{H} = 0,96$$

3. Korak: računanje koeficijenta transmisivnosti

Promjer kapilare sa slike $d_t = 3,6 \text{ cm}$

$$Kt = d_{tstv}/d_t$$

$$Kt = 0,04$$

4. Korak: pretvorba mjerila fotografije preko D_e

$$D_e = d_e \cdot Kt$$

$$D_e = 0,47 \text{ cm}$$

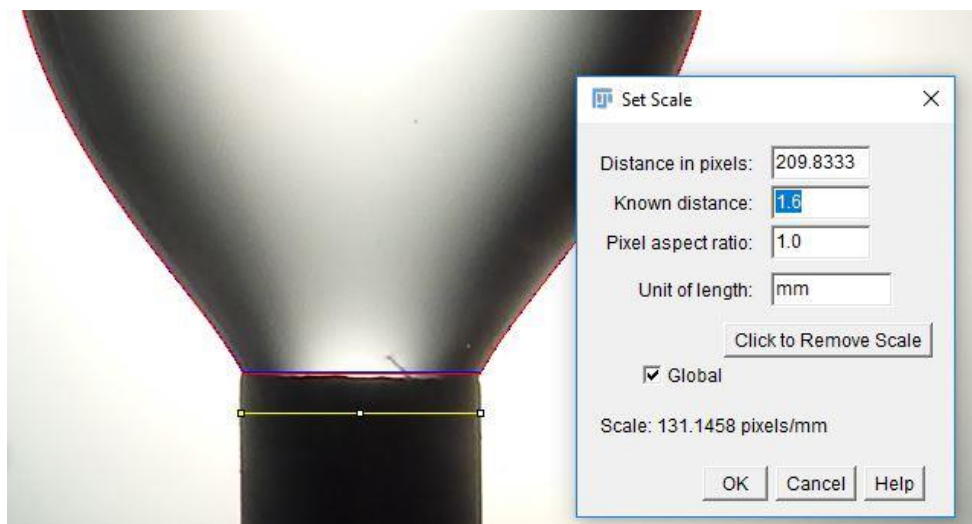
5. Korak: računanje IFT

$$\sigma = \Delta\rho \cdot g \cdot D_e^2 \cdot \frac{1}{H}$$

$$\sigma = 53,27 \text{ mN/m}$$

5.1.2. Programski proračun

Fotografija je analizirana u programu *Imagej*. Prvi korak analize je postavljanje mjerila fotografije u programu preko poznatog promjera kapilare (Slika 5-2.).

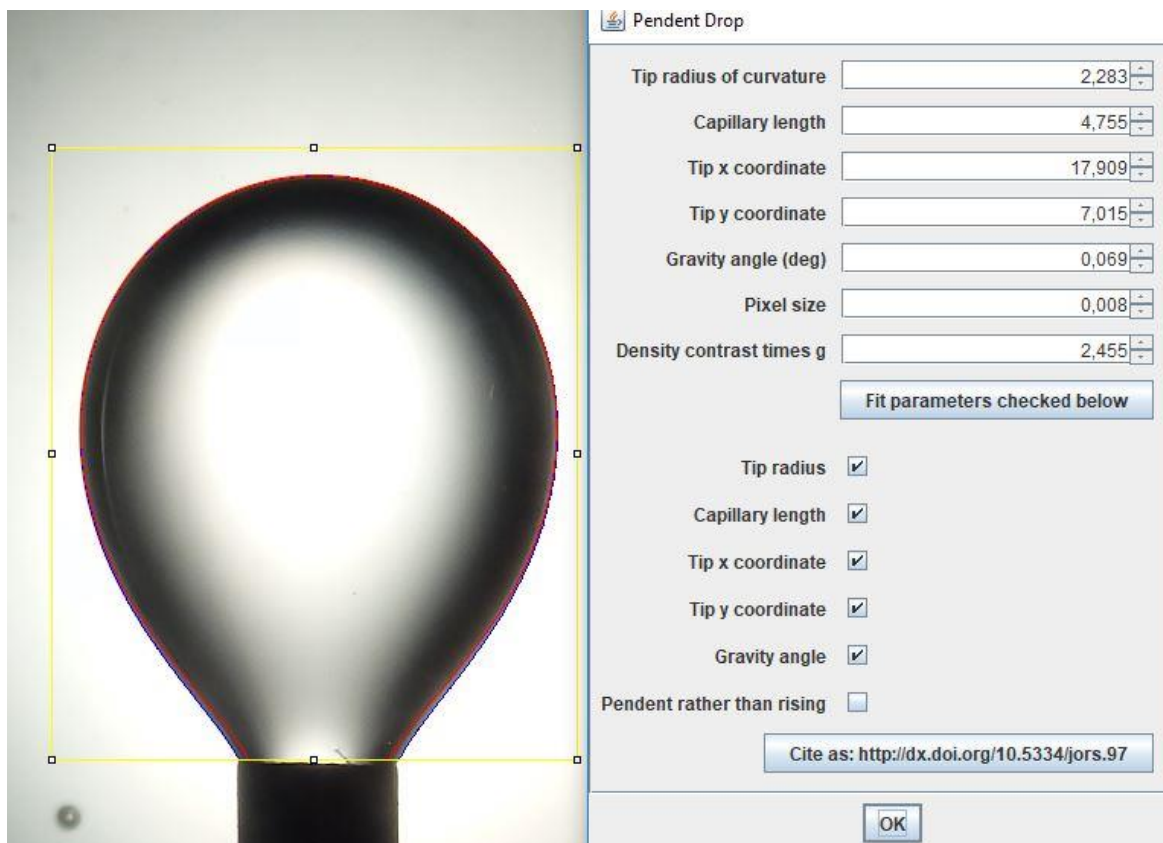


Slika 5-2. Određivanje mjerila fotografije

Za analizu je potrebno u programu označiti područje interesa crtanjem pravokutnika oko kapljice na fotografiji (Slika 5-3). Važno je da se baza pravokutnika poklapa sa linijom razgraničenja kapljice i kapilare. Zatim se kao jedini varijabilni parametar u proračunu unosi *Density contrast times g* odnosno umnožak akceleracije gravitacije i razlike gustoća fluida.

Tablica 5-1. Određivanje umnoška razlike gustoća i akceleracije gravitacije

$\rho_w g / \text{cm}^3$	0,997044
$\rho_o g / \text{cm}^3$	0,74684
$\Delta \rho$	0,250204
$\Delta \rho \cdot g$	2,454501



Slika 5-3. Označeno područje interesa i prikaz sučelja sa parametrima dodatka u programu Imagej za određivanje međupovršinske napetosti

Pokretanjem aplikacije izračunata je međupovršinska napetost $IFT = 52,18 \text{ mN/m}$

Vrijednost međupovršinske napetosti iz literature za sustav voda – dodekan iznosi $52,55 \text{ mN/m}$. Iako je rezultat dobiven analitičkom metodom u prihvatljivim granicama, s obzirom na preciznost, ponovljivost rezultata te brzinu i jednostavnost proračuna za daljnje interpretacije koristit će se računalni program.

5.2. Utjecaj tlaka i temperature na vrijenosti međupovršinskih napetosti u sustavu sirova nafta- voda

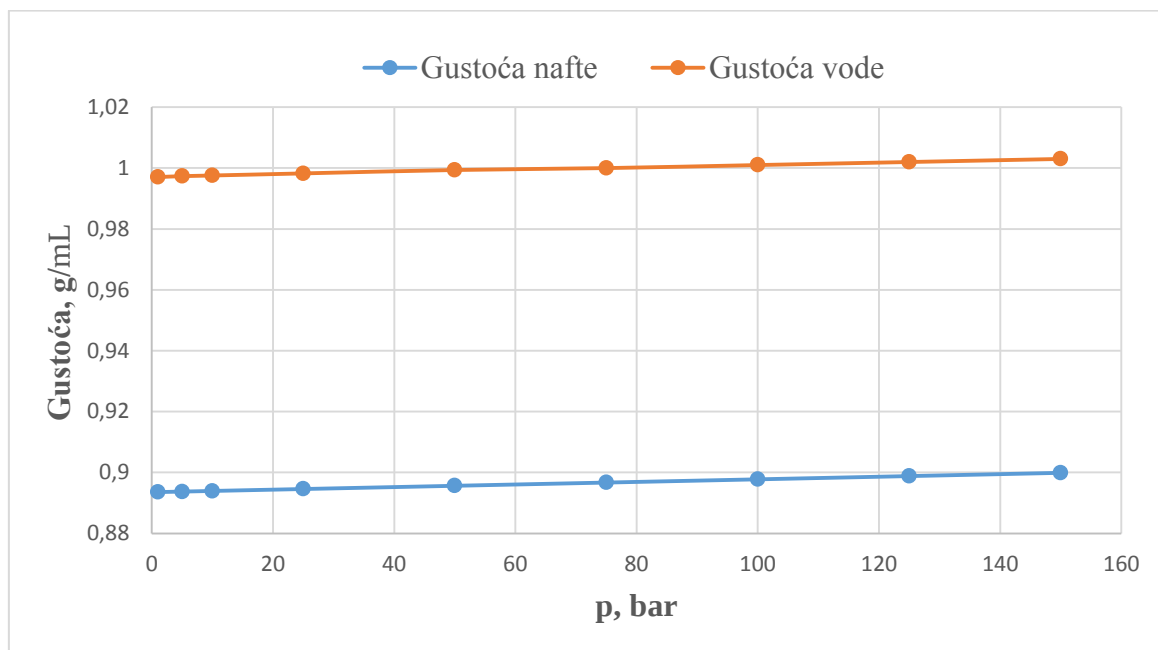
U tablici 5-2 prikazana su svojstva nafte korištene u mjerenjima

Tablica 5-2. Svojstva sirove nafte

Maseni udio vode, %	11
Gustoća na 15 °C, g/mL	0,8985
Gustoća, °API	27,29
Točka tečenja, °C	21
Dinamička viskoznost (30 °C), mPa s	25,89
Kinematička viskoznost (30 °C), mm ² /s	29,39
Količina krutih parafina, maseno %	6,1
Količina asfaltena, maseno %	0,93
Kiselinski broj, mgKOH/g	0,111
Količina ukupnog sumpora, mas. %	0,36

5.2.1. Utjecaj tlaka

Mjerenje s porastom tlaka provedeno je u rasponu tlakova od atmosferskog do 150 bara, prvo u koracima od 5, a zatim i od 25 bara. Podizanje tlaka postignuto je kombinacijom uključivanja pumpe s vodom i pumpe s naftom. Vodenom pumpom se osigurava brzo podizanje tlaka, dok se pumpom u kojoj se nalazi nafta osigurava održavanje kapljice na kapilari kako zbog tlaka nebi došlo do prodiranja vode u kapilaru i naftne vodove.

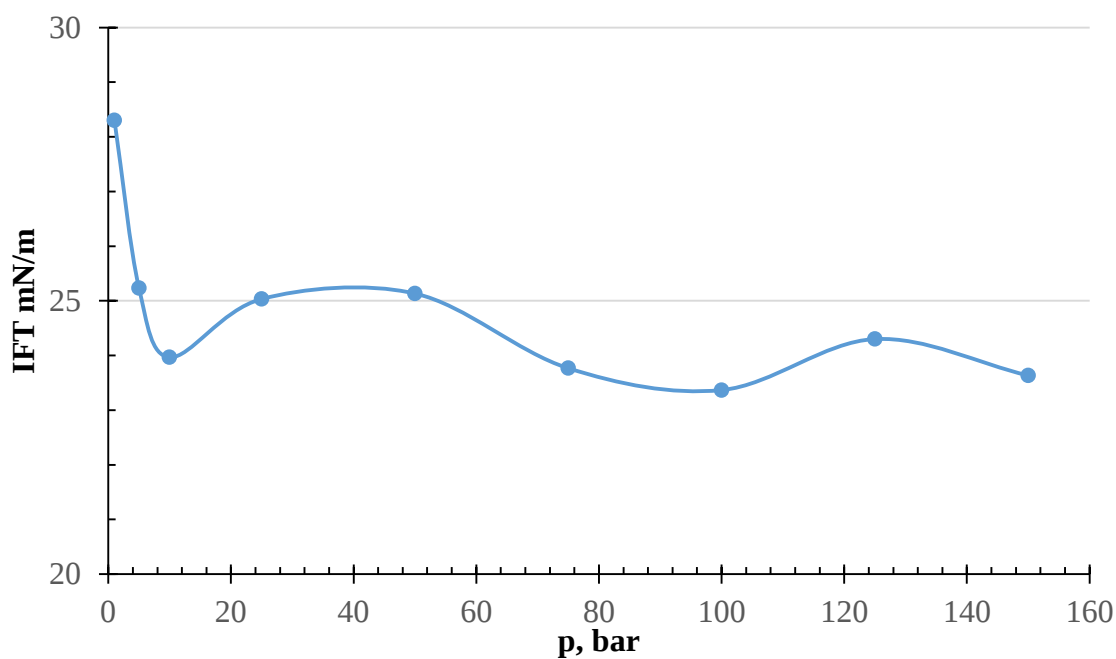


Slika 5-4. Promjena gustoće sirove nafte i vode s porastom tlaka

Iz slike 5-4 vidljivo je da promjena tlaka ne utječe znatno na povećanje gustoće vode i sirove nafte. Znajući da je međupovršinska napetost povezana sa promjenom gustoće fluida, za očekivati je da ni promjena međupovršinske napetosti sustava neće biti značajnija (Tablica 5-3).

Tablica 5-3. Promjena međupovršinske napetosti s porastom tlaka

Tlak, bar(a)	IFT
1	28,3
5	25,2333
10	23,9667
25	25,0333
50	25,1333
75	23,7667
100	23,3667
125	24,3
150	23,6333



Slika 5-5. Kretanje vrijednosti međupovršinske napetosti s porastom tlaka

Voda u ćeliji nije prethodno vakuumirana pa se slobodni zrak pri porastu tlaka otapa u vodi. Zbog tog efekta najveće smanjenje vrijednosti međupovršinske napetosti je pri porastu tlaka na 5 bara (Slika 5-5).

Kasnije ne dolazi do značajnijeg smanjenja (ako se uzme u obzir veliki raspon tlakova) već su varijacije rezultat kombinacije blagog smanjenja međupovršinske napetosti i manje greške pri interpretaciji rezultata. Slika 5-6 prikazuje kapljicu nafte u vodi na tlaku od 150 bara.



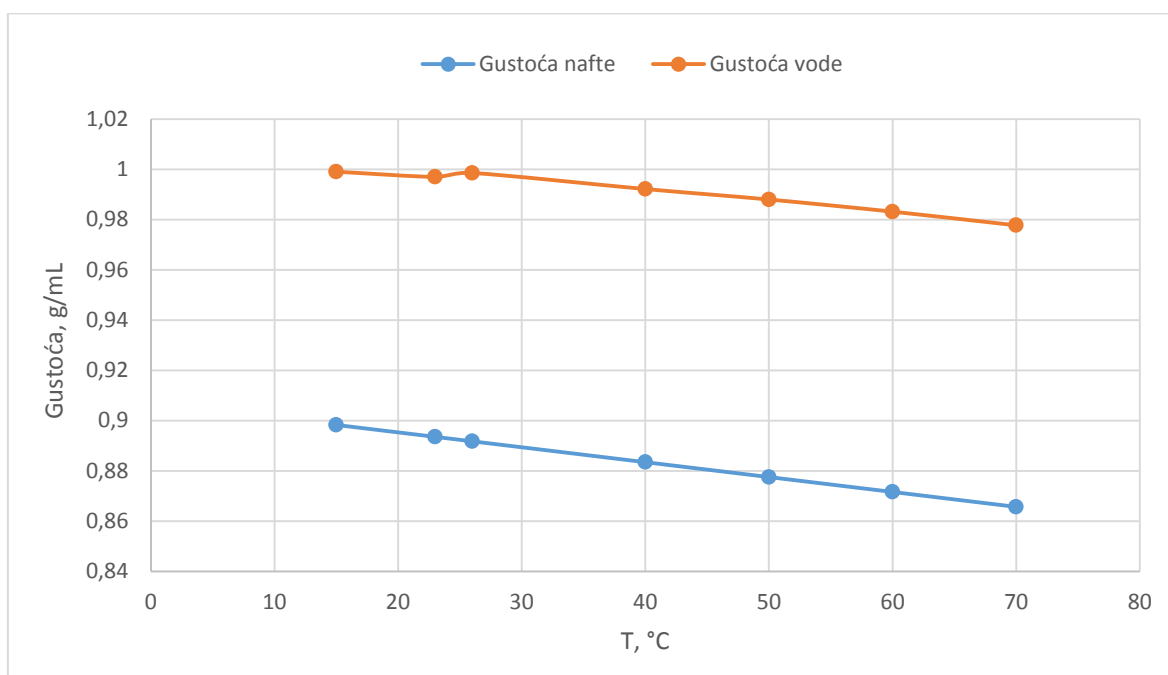
Slika 5-6. Fotografija kapljice nafte u sustavu voda - sirova nafta na tlaku od 150 bara

5.2.2. Utjecaj temperature

Utjecaj temperature na vrijednost međupovršinske napetosti u sustavu dviju tekućina, manifestira se u smanjivanju gustoća fluida s porastom temperature. Mjerenje je

provedeno na pet temperatura počevši od sobne temperature (koja je u tom trenutku iznosila 23 °C) završno s temperaturom od 70 °C.

Mjernje je provedeno u ćeliji sa montiranim grijačima spojenim na strujni regulator na kojem se povećanjem voltaže ubrzava zagrijavanje ćelije. Kontrola temperature fluida u ćeliji omogućena je instaliranjem temperature sonde. Tlak mjerenja je atmosferski iz dva razloga: nemogućnost instaliranja sonde direktno unutar mjerenog fluida ako je ćelija pod tlakom te zanemarivost utjecaja tlaka na vrijednost međupovršinske napetosti.



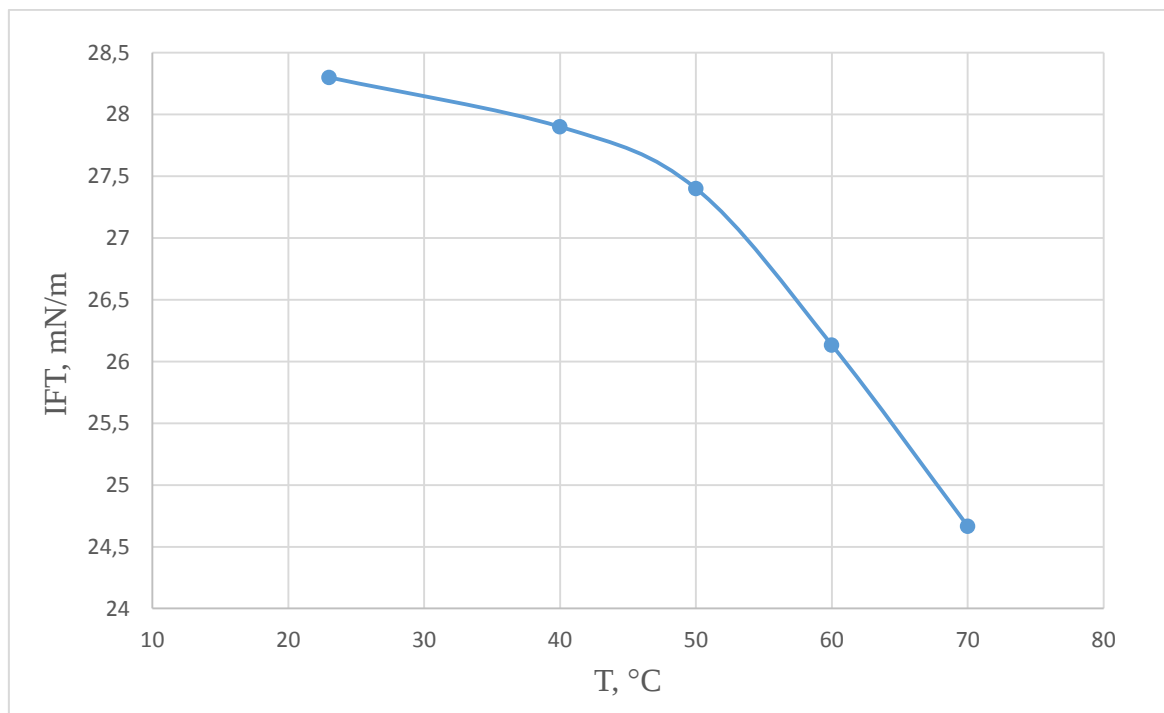
Slika 5-7. Promjena gustoće fluida iz promatranog sustava u odnosu na porast temperature

Vidljivo je da promjena temperatura značajnije utječe na gustoće promatranih fluida (Slika 5-7). Za očekivati je i da će vrijednost međupovršinske napetosti imati sličan opadajući trend (Slika 5-8).

Rezultati prikazani u tablici 5-4 prosjek su vrijednosti međupovršinske napetosti dobivenih na nekoliko različitih fotografija pri istim temperaturama.

Tablica 5-4. Prikaz vrijednosti međupovršinske napetosti pri određenim temperaturama

T, C°	IFT, mN/m
23	28,3
40	27,9
50	27,4
60	26,1
70	24,7



Slika 5-8. Pad međupovršinske napetosti s porastom temperature

5.3. Smanjivanje međupovršinske napetosti vodenom otopinom surfaktanata

5.3.1. Utjecaj 10% vodene otopine surfaktanta i porasta temperature na međupovršinsku napetost

Zbog nedostupnosti surfaktanata jačeg djelovanja, između etanola i izopropilnog alkohola, odabran je izopropilni alkohol zbog izraženijeg svojstva snižavanja površinske napetosti za sustav nafta - voda. Svojstva izopropanola prikazana su u tablici 5-5.

Tablica 5-5. Svojstva izopropanola

Molarna masa, gmol^{-1}	60,10
Gustoća (20°C), g/cm^3	0,786
Temperatura vrelišta, °C	82,6
Viskoznost (15°C), cP	2,86

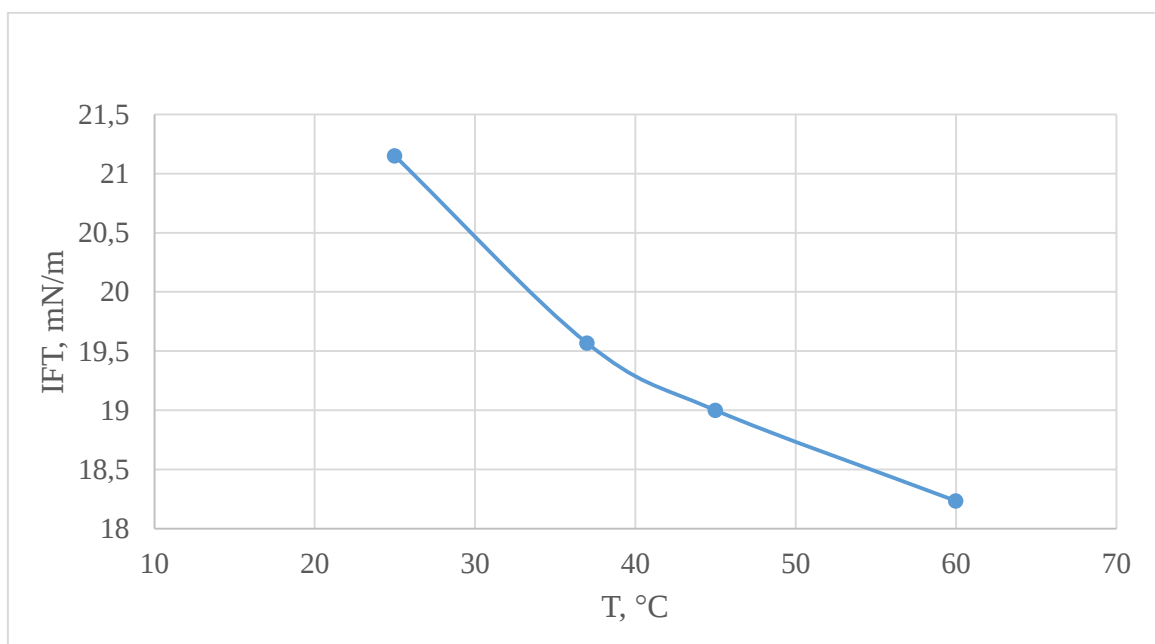
Mjerenje je provedeno u izoliranoj ćeliji s montiranim grijačima, a raspon korištene temperature je od sobne, koja je u tom trenutku iznosila 25°C, do 60°C.

Na svakoj temperaturi je provedeno tri mjerenja te su prikazani rezultati prosječna vrijednost rezultata tih mjerenja

Tablica 5-6. Utjecaj temperature na djelovanje 10 postotne otopine surfaktanta

T, °C	IFT, mN/m
25	21,15
37	19,6
45	19,0
60	18,2

U tablici 5-6 vidljiv je opadajući trend međupovršinske napetosti sustava nafta – 10% otopina surfaktanta obzirom na temperaturu. Otopina surfaktanta na sobnoj temperaturi smanjila je početnu vrijednost međupovršinske napetosti za jednu četvrtinu: sa 28 mN/m na 21,15 mN/m. Daljnje smanjenje vrijednosti rezultat je djelovanja temperature (Slika 5-9). Mjerenjem pri višim temperaturama očekivani rezultati bi promijenili trend zbog približavanja točki vrelišta izopropanola (82,6 °C).



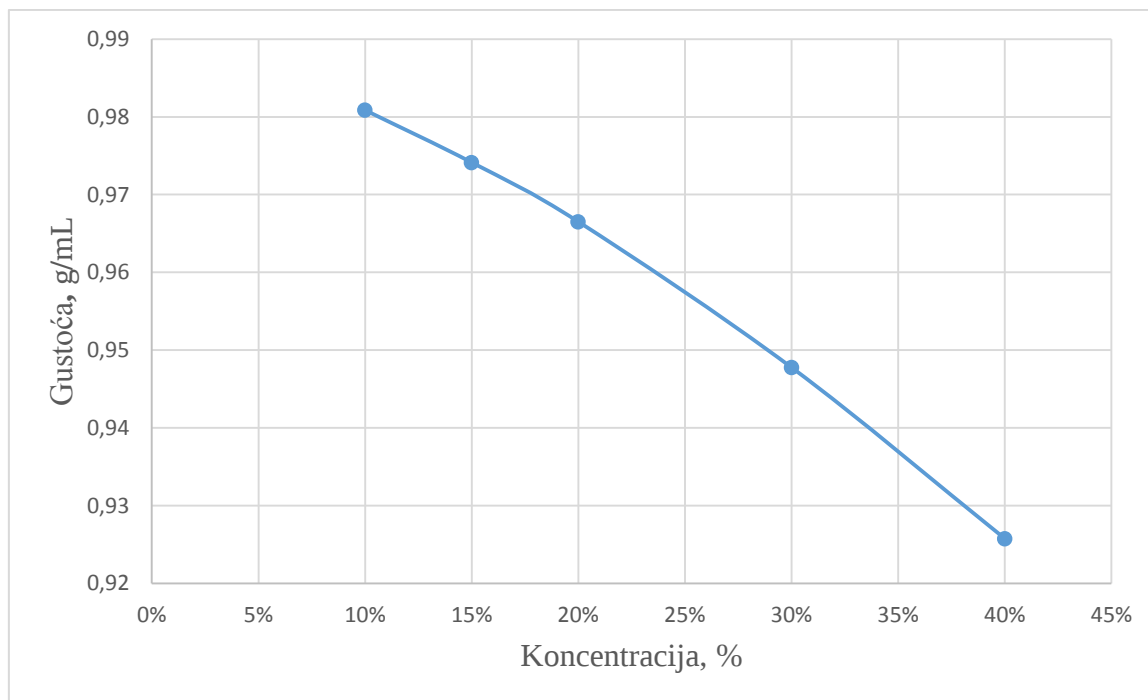
Slika 5-9. Utjecaj porasta temperature na djelovanje 10- postotne otopine surfaktanta

5.3.2. Promjena međupovršinske napetosti porastom koncentracije surfaktanta u otopini

Pripremljene su otopine redestilirane vode i izopropilnog alkohola u nekoliko različitih koncentracija: 10%, 15%, 20%, 30% i 40%. Zbog brzine i jednostavnosti mjerenje je provedeno u aparaturi za mjerenje pri atmosferskom tlaku.

Promjena koncentracije surfaktanta u vodenoj je parametar koji najviše utječe na promjenu gustoće s obzirom da se radi o visokim koncentracijama. Rezultat smanjenja međupovršinske napetosti u sustavima s otopinom surfaktanta različitih koncentracija kombinacija je smanjenja gustoće i slabog surfaktantskog djelovanja izopropanola. Na slici

5-10 prikazan je opadajući trend gustoće vodene otopine surfaktanta s porastom koncentracije.

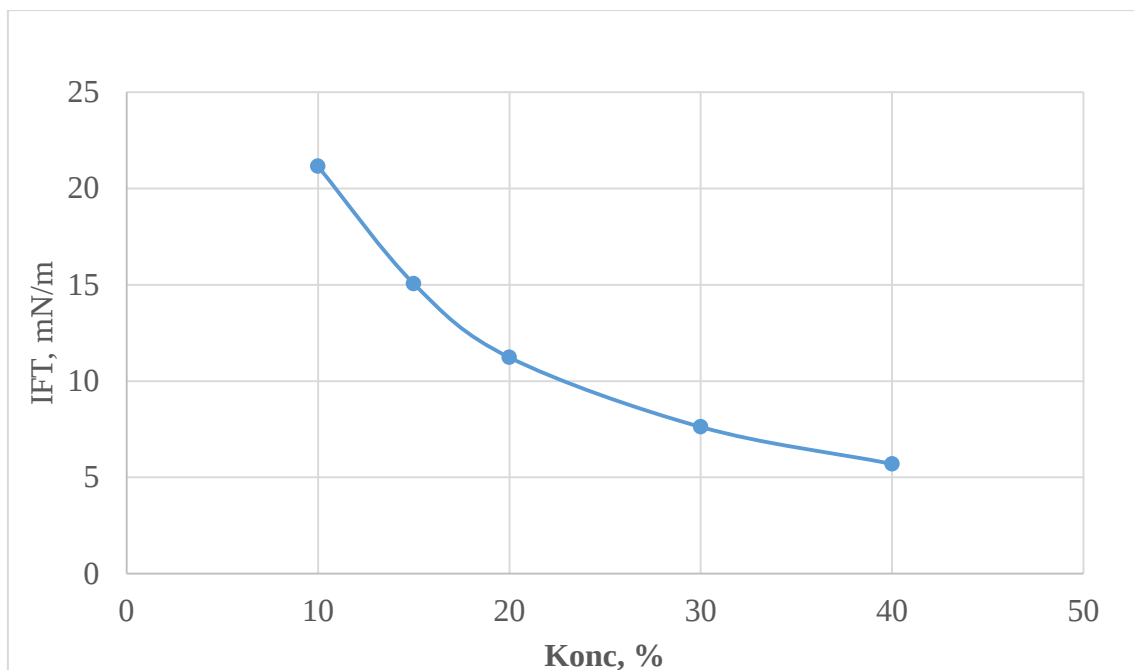


Slika 5-10. Utjecaj povećanja koncentracije surfaktanta u otopini na gustoću otopine

Kao što je to slučaj i s promjenom tlaka i temperature, pad međupovršinske napetosti prati trend promjene gustoće (Slika 5-11). Rezultati su prikazani u tablici 5-7 kao prosjek rezultata analize različitih fotografija.

Tablica 5-7. Pad međupovršinske napetosti s porastom koncentracije surfaktanta

konc, %	IFT
10	21,15
15	15,06
20	11,23
30	7,62
40	5,7



Slika 5-11. Trend promjene međupovršinske napetosti s porastom koncentracije surfaktanta

Iako je smanjenje međupovršinske napetosti u ovom slučaju više utjecaj visoke koncentracije na gustoću otopine nego djelovanje surfaktanta, u prisutnosti surfaktanta jačeg djelovanja efekt smanjenja bi ostao isti i uz niže koncentracije.

Slika 5-12 Prikazuje izgled kapljica pri različitim koncentracijama surfaktanta. Proračunski parametri kapljica sa fotografije prikazani su u tablici 5-8

Tablica 5-8. Prikaz proračunskih parametara i rezultata mjerenja za različite koncentracije surfaktanta

$T, ^\circ\text{C}$	Koncentracija, %	ρ otopine	ρ nafte	$\Delta\rho$	$\Delta\rho \cdot g$	IFT
25	10	0,98086	0,89237	0,08849	0,86809	21,15
25	20	0,96651	0,89237	0,07414	0,72731	11,23
25	40	0,92575	0,89237	0,03338	0,32746	5,7



Slika 5-12. Usporedba fotografija kapljica nafte pri različitim koncentracijama surfaktanta:
1) 10%; 2) 20% i 3) 40%

6. ZAKLJUČAK

Pendant drop metoda brza je i jednostavna metoda određivanja međupovršinske napetosti za sustave dvaju nemješivih fluida. Prikladna je zbog mogućnosti mjerenja u visokim rasponima tlaka i temperature: od atmosferskog tlaka i sobne temperature pa do uvjeta visokih temperatura i tlakova kakvi vladaju u ležištima ugljikovodika. Limitacija primjene određena je jedino mogućnostima dostupne aparature. Iako se u ovom slučaju metoda pokazala manje precizna za manje vrijednosti međupovršinske napetosti, za visoke vrijednosti relativna pogreška može se smanjiti i ispod 1%. Zbog mogućnosti primjene metode za različite sustave pri širokom rasponu tlakova i temperatura, provedena je analiza osjetljivosti na parametre ključne za primjenu EOR metode poplavljanja surfaktantima.

Analiza je pokazala da promjena tlaka nema značajan utjecaj na međupovršinsku napetost. U sustavu voda – nafta pri porastu temperature dolazi zbog značajnije promjene vrijednosti u odnosu na tlak iz razloga što je gustoća slabo stlačivih fluida puno osjetljivija na porast temperature nego na porast tlaka.

Pri zavodnjavanju otopina sa surfaktantima, osim početnog smanjenja međupovršinske napetosti zbog djelovanja surfaktanata, utjecaj temperature na trend promjene vrijednosti je isti kao i za sustav sa čistom vodom. Kod primjene vodene otopine surfaktanata, temperatura je limitirajući faktor ako sagledamo temperaturu degradiranja surfaktanta. Stoga treba biti oprezan pri odabiru istog.

Vrijednost međupovršinske napetosti najosjetljivija je na promjenu koncentracije surfaktanta u vodenoj otopini. Iako je surfaktant boljih svojstava od izopropanola bio nedostupan, za pretpostaviti je da bi kod surfaktanta jačeg djelovanja i najmanja promjena koncentracije značajno smanjila međupovršinsku napetost. Točnim izračunom koncentracije najefektivnijeg učinka udio zaostale nafte u ležištu može se smanjiti do minimalnih vrijednosti.

7. LITERATURA

1. ARASHIRO, E. and DEMARQUETTE, N. (1999). Use of the pendant drop method to measure interfacial tension between molten polymers. *Materials Research*, 2(1), pp.23-32.
2. BERRY, J., NEESON, M., DAGASTINE, R., CHAN, D. and TABOR, R. (2015). Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 454, pp.226-237.
3. BLUNT, M. (2017). *Multiphase Flow in Permeable Media: A Pore-Scale Perspective* (pp. Vii-Xii). Cambridge: Cambridge University Press.
4. DAERR, A. MOGNE, Journal of Open Research Software 2016, 4, e3.
5. ESCOBEDO, J. and MANSOORI, G. (1996). Surface tension prediction for pure fluids. *AIChE Journal*, 42(5), pp.1425-1433.
6. GOOD, R. and STROMBERG, R. (1979). *Surface and colloid science*. New York: Plenum Press.
7. GREEN, D. (2011). *Getting up to Speed*. Richardson: Society of Petroleum Engineers.
8. KORENKO, M. and ŠIMKO, F. (2010). Measurement of Interfacial Tension in Liquid–Liquid High-Temperature Systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(11), pp.4561-4573.
9. MACLEOD, D.B., "Relation Between Surface Tension and Density," Trans. Faraday Soc., 19, 38 (1923)
10. MUKERJEE, P. and MYSELS, K.J. 1971a. Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactant Systems, Vol. 36, US Government Printing. Office, Washington, D.C.
11. ROSEN, M. (2004). *Surfactants and interfacial phenomena*. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience.
12. SCHINDELIN, J.; ARGANDA - CARRERAS, I. & FRISE, E. et al. (2012), "Fiji: an open-source platform for biological-image analysis", *Nature methods* **9(7)**: 676-682, 2019.
13. SHENG, J.J., 2015. "Status of surfactant EOR technology." *Petroleum* 1.2 (2015), Texas Tech University, 97-105.

14. SUDGEN, S., "The Variation of Surface Tension with Temperature and some Related Functions," J. Chem. Soc., 125, 32 (1924)
15. TABER, J.J., MARTIN, F.D., and SERIGHT, R.S., 1997a. EOR screening criteria revisited–part 1: Introduction to screening criteria and enhanced recovery field projects. SPEREE (August), 189–198.
16. XAVIER, J. 2011. Effect of Varying Surfactant Concentration on Interfacial Tension in Tertiary Recovery of Crude Oil. MSc Thesis, Petroleum Engineering Department, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia.

WEB IZVORI :

17. THERMOFISHER, 2019.
URL :
<https://www.thermofisher.com/hr/en/home/life-science/protein-biology/protein-biology-learning-center/protein-biology-resource-library/pierce-protein-methods/detergents-cell-lysis-protein-extraction.html>
(13.01.2019).
18. TEXTILEARNER, 2019.
URL :
<http://textilelearner.blogspot.com/2012/12/surfactants-in-textile-processing.html>
(13.1.2019.)
19. KRUSS – SCIENTIFIC, 2019.
URL :
<https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/interfacial-tension/>
(12.1.2019.).
20. KRUSS – SCIENTIFIC, 2019.
URL :
https://www.kruss-scientific.com/fileadmin/user_upload/website/literature/kruss-tn316-en.pdf/
(13.1.2019.)

21. CHEM LIBRETEXTS, 2019.

URL:

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical and Theoretical Chemistry Textbook Maps/Supplemental Modules \(Physical and Theoretical Chemistry\)/Physical Properties of Matter/States of Matter/Properties of Liquids/Surface Tension](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties_of_Matter/States_of_Matter/Properties_of_Liquids/Surface_Tension)
(13.1. 2019.)

IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj rad samostalno izradio.

Stipe Matulić