MINISTERSTWO EDUKACJI
NARODOWEJ

Henryk Rospond

Badanie właściwości kopalin płynnych
311[14].Z1.03

Poradnik dla ucznia

Wydawca
Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy
Radom 2007

„Projekt współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego"

Recenzenci:
dr inż. Czesław Rybicki
dr hab. inż. Adam Łuksa

Opracowanie redakcyjne:
mgr inż. Henryk Rospond

Konsultacja:
mgr inż. Teresa Sagan

Poradnik stanowi obudowę dydaktyczną programu jednostki modułowej 311[14].Z1.03 „Badanie właściwości kopalin płynnych”, zawartego w modułowym programie nauczania dla zawodu technik górnictwa otworowego.

Wydawca
Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom 2007

SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie 3
2. Wymagania wstępne 5
3. Cele kształcenia 6
4. Materiał nauczania 7
4.1. Klasyfikacja i skład chemiczny ropy naftowej i gazu ziemnego 7
4.1.1. Materiał nauczania 7
4.1.2. Pytania sprawdzające 10
4.1.3. Ćwiczenia 10
4.1.4. Sprawdzian postępów 12
4.2. Rodzaje i skład chemiczny wód podziemnych 13
4.2.1. Materiał nauczania 13
4.2.2. Pytania sprawdzające 17
4.2.3. Ćwiczenia 18
4.2.4. Sprawdzian postępów 19
4.3. Gęstość i ciężar właściwy ropy naftowej 20
4.3.1. Materiał nauczania 20
4.3.2. Pytania sprawdzające 22
4.3.3. Ćwiczenia 23
4.3.4. Sprawdzian postępów 24
4.4. Lepkość i napięcie powierzchniowe ropy naftowej 25
4.4.1. Materiał nauczania 25
4.4.2. Pytania sprawdzające 29
4.4.3. Ćwiczenia 29
4.4.4. Sprawdzian postępów 30
4.5. Skład frakcyjny ropy naftowej według Englera 31
4.5.1. Materiał nauczania 31
4.5.2. Pytania sprawdzające 34
4.5.3. Ćwiczenia 34
4.5.4. Sprawdzian postępów 36
4.6. Właściwości fizykochemiczne wód podziemnych 37
4.6.1. Materiał nauczania 37
4.6.2. Pytania sprawdzające 41
4.6.3. Ćwiczenia 42
4.6.4. Sprawdzian postępów 43
4.7. Właściwości gazu ziemnego 44
4.7.1. Materiał nauczania 44
4.7.2. Pytania sprawdzające 49
4.7.3. Ćwiczenia 49
4.7.4. Sprawdzian postępów 50
4.8. Zanieczyszczenia ropy naftowej i gazu ziemnego 51
4.8.1. Materiał nauczania 51
4.8.2. Pytania sprawdzające 53
4.8.3. Ćwiczenia 53
4.8.4. Sprawdzian postępów 54
5. Sprawdzian osiągnięć 55
6. Literatura 60

1. WPROWADZENIE

Poradnik ten pomoże Ci w przyswajaniu wiedzy i kształtowaniu umiejętności z zakresu badania właściwości fizykochemicznych kopalin eksploatowanych za pomocą otworów wiertniczych, ujętych w modułowym programie nauczania dla zawodu technik górnictwa otworowego.

W poradniku zamieszczono:

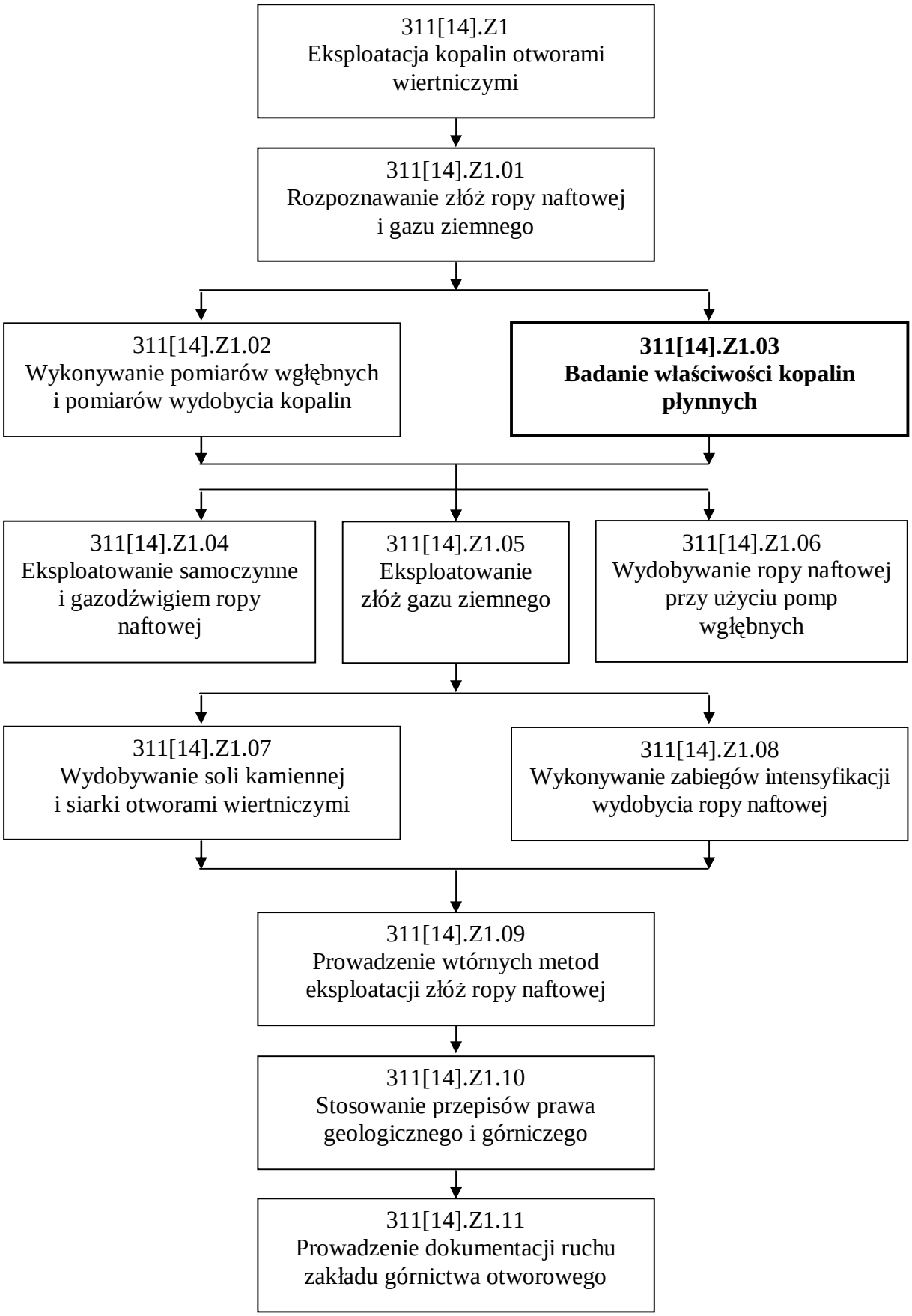
- wymagania wstępne – wykaz umiejętności, jakie powinieneś posiadać przed przystąpieniem do nauki w tej jednostce modułowej,
- cele kształcenia – wykaz umiejętności jakie ukształtujesz podczas pracy z tym poradnikiem,
- materiał nauczania – czyli zestaw wiadomości, które powinieneś posiadać, aby samodzielnie wykonać ćwiczenia,
- pytania sprawdzające – zestawy pytań, które pomogą Ci sprawdzić, czy opanowałeś podane treści i możesz już rozpocząć realizację ćwiczeń,
- ćwiczenia – mają one na celu ukształtowanie Twoich umiejętności praktycznych,
- sprawdzian postępów – zestaw pytań, na podstawie których sam możesz sprawdzić, czy potrafisz samodzielnie poradzić sobie z zadaniami, które wykonywałeś wcześniej,
- sprawdzian osiągnięć – zawiera zestaw zadań testowych (test wielokrotnego wyboru),
- literaturę – wykaz pozycji, z jakich możesz korzystać podczas nauki.

W materiale nauczania zostały przedstawione zagadnienia dotyczące klasyfikacji i składu chemicznego ropy naftowej, gazu ziemnego i wód podziemnych, właściwości fizykochemicznych kopalin, wykonywania ćwiczeń laboratoryjnych w zakresie badania właściwości kopalin oraz sporządzania zestawień wyników wraz z ich interpretacją.

Przy wykonywaniu ćwiczeń laboratoryjnych powinieneś korzystać z instrukcji stanowiskowych, wskazówek i poleceń nauczyciela, zwracając szczególną uwagę na przestrzeganie warunków bezpieczeństwa i przepisów przeciwpożarowych.

Po wykonaniu ćwiczeń sprawdź poziom swoich postępów rozwiązując test „Sprawdzian postępów” zamieszczony po ćwiczeniach, zaznaczając w odpowiednim miejscu, jako właściwą Twoim zdaniem, odpowiedź TAK albo NIE. Odpowiedzi TAK wskazują Twoje mocne strony, natomiast odpowiedzi NIE wskazują na luki w Twojej wiedzy i nie w pełni opanowane umiejętności praktyczne, które musisz nadrobić.

Po zrealizowaniu programu jednostki modułowej nauczyciel sprawdzi poziom Twoich umiejętności i wiadomości. Otrzymasz do samodzielnego rozwiązania test pisemny oraz zadanie praktyczne, w formie ćwiczenia laboratoryjnego. Nauczyciel oceni oba sprawdziany i na podstawie określonych kryteriów podejmie decyzję o tym, czy zaliczyłeś program jednostki modułowej.



Schemat układu jednostek modułowych

2. WYMAGANIA WSTĘPNE

Przystępując do realizacji programu jednostki modułowej powinieneś umieć:

- posłużyć się podstawowymi pojęciami z zakresu górnictwa naftowego,
- pisać wzory strukturalne i strukturalne uproszczone związków chemicznych,
- przeliczać jednostki różnych wielkości fizycznych,
- wykonywać pomiary podstawowych wielkości fizycznych, jak: masa, czas, temperatura, objętość, itp.,
- wyrażać i obliczać stężenia roztworów,
- sporządzać zestawienia tabelaryczne,
- sporządzać wykresy liniowe, słupkowe, diagramy kołowe, itp.,
- posługiwać się dokumentacją techniczną,
- posługiwać się instrukcjami do wykonywania ćwiczeń laboratoryjnych,
- organizować stanowisko pracy do wykonywania ćwiczeń laboratoryjnych,
- przestrzegać zasad bezpieczeństwa i higieny pracy, ochrony przeciwpożarowej i ochrony środowiska,
- korzystać z różnych źródeł informacji,
- oceniać własne możliwości w działaniach indywidualnych i zespołowych,
- zastosować zasady współpracy w grupie,
- uczestniczyć w dyskusji i prezentacji.

3. CELE KSZTAŁCENIA

W wyniku realizacji programu jednostki modułowej powinieneś umieć:

- przedstawić klasyfikację ropy naftowej i gazu ziemnego,
- określić skład chemiczny ropy, gazu i wód złożowych,
- określić i zdefiniować właściwości fizykochemiczne ropy, gazu i wód złożowych,
- pobrać z odwiertów i ze zbiorników próbki ropy i gazu do badań laboratoryjnych,
- dobrać przyrządy i urządzenia do pomiaru właściwości fizykochemicznych ropy, gazu i wód złożowych,
- wykonać pomiar właściwości płynów złożowych,
- sporządzić zestawienia tabelaryczne, wykresy wyników badań oraz dokonać ich interpretacji,
- przeprowadzić destylację ropy naftowej metodą Englera oraz określić jej skład frakcyjny,
- wykonać oznaczenie zanieczyszczenia ropy naftowej,
- obliczyć wartość wybranych wielkości fizykochemicznych na podstawie wyników pomiarów,
- zachować warunki bezpieczeństwa i przeciwpożarowe podczas wykonywania pomiarów,
- posłużyć się normami i instrukcjami do wykonywania pomiarów.

4. MATERIAŁ NAUCZANIA

4.1. Klasyfikacja i skład chemiczny ropy naftowej i gazu ziemnego

4.1.1. Materiał nauczania

Ropa naftowa jest to kopalina naturalna występująca w stanie ciekłym, stanowiąca mieszaninę węglowodorów parafinowych, naftenowych i aromatycznych oraz niewielkich ilości związków organicznych tlenu, siarki i azotu, a także ewentualnych śladowych ilości innych składników mineralnych. Jest mieszaniną kilku tysięcy różnych związków chemicznych, głównie węgla i wodoru – węglowodorów. Jest cieczą o kolorze od jasnożółtego, poprzez zielonkawy, brunatny do prawie czarnego. Bardzo dobrze rozpuszcza się w eterze naftowym, benzenie, chloroformie, czterochlorku węgla.

Analiza wykonana dla różnych rodzajów ropy naftowej pozwala określić jej ilościowy, pierwiastkowy skład chemiczny. Zawartości poszczególnych pierwiastków mogą zmieniać się w zakresach:

węgiel	83 – 87%
wodór	11 – 14%
siarka	0,04 – 5%
azot	0,11 – 1,0%
tlen	0,1 – 1,2%

Gaz ziemny jest to mieszanina lekkich węglowodorów szeregu parafinowego i innych gazów, wydobywany za pomocą odwiertów ze złoża gazowego lub pochodzący z odgazowania ropy naftowej. Oprócz węglowodorów gaz ziemny może zawierać takie gazy jak: azot, siarkowodór, dwutlenek węgla, tlenek węgla, tlen, argon, hel, a także parę wodną. W gazie ziemnym może występować również rtęć.

Węglowodory wchodzące w skład ropy naftowej i gazu ziemnego należą do kilku szeregów homologicznych. Są to węglowodory:

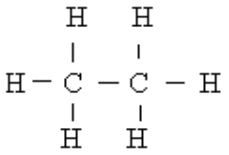
1) parafinowe o wzorze ogólnym C_nH_{2n+2}
2) naftenowe o wzorze ogólnym C_nH_{2n}
3) aromatyczne o wzorze ogólnym C_nH_{2n-6} (jednopierścieniowe).

Węglowodory parafinowe (alifatyczne, alkany) tworzą szereg homologiczny metanu, którego pierwszą dziesiątkę tworzą:

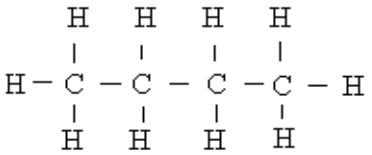
metan	CH_4
etan	C_2H_6
propan	C_3H_8
butan	C_4H_{10}
pentan	C_5H_{12}
heksan	C_6H_{14}
heptan	C_7H_{16}
oktan	C_8H_{18}
nonan	C_9H_{20}
dekan	$C_{10}H_{22}$

Jest to grupa węglowodorów łańcuchowych o charakterze nasyconym. Cząsteczki o prostej budowie łańcucha nazywamy normalnymi, natomiast cząsteczki o łańcuchu rozgałęzionym nazywamy postaciami izomerycznymi – związkami izomerycznymi.

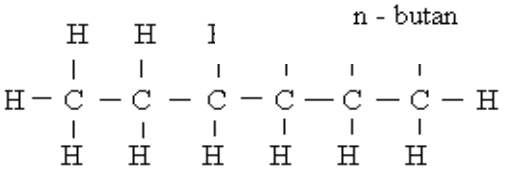
Wzory strukturalne normalnych węglowodorów parafinowych mają postać:



etan

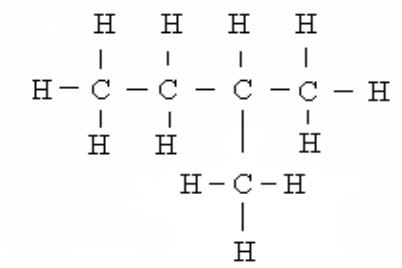


n - butan



n - heksan

Wzory strukturalne węglowodorów w odmianach izomerycznych mają postać:

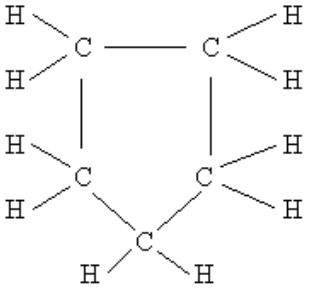


i - pentan

Węglowodory parafinowe w warunkach normalnych występują w postaci:

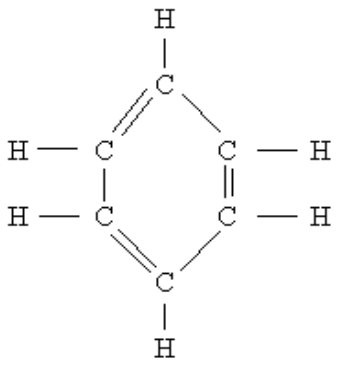
1) gazowej od C_1 do C_4
2) ciekłej od C_5 do C_{16}
3) stałej powyżej C_{16}

Węglowodory naftenowe (cykloparafiny) posiadają budowę pierścieniową i charakter nasycony. Przykładem może być cyklopentan C_5H_{10} lub cykloheksan o wzorze C_6H_{12}, których wzory strukturalne mają postać:

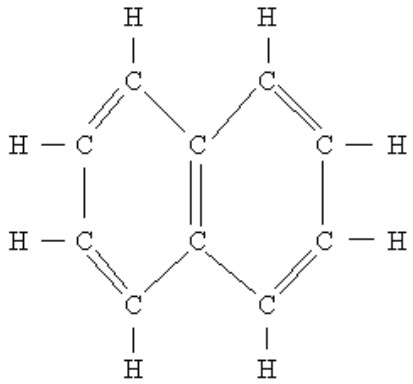


cyklopentan

Węglowodory aromatyczne (areny) – C_nH_n (dla węglowodorów jednopierścieniowych) – występują w różnych ilościach w zasadzie we wszystkich typach rop. Posiadają budowę pierścieniową, ale charakter nienasycony (podwójne wiązania między atomami węgla). W ropach parafinowych występują w niewielkich ilościach, natomiast w ropach asfaltowych w ilości nawet do 45%. Przedstawicielami tej grupy są benzen C_6H_6 i naftalen $C_{10}H_8$, których wzory strukturalne mają postać:



benzen



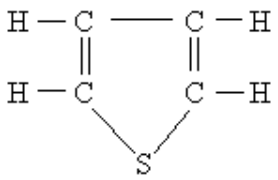
naftalen

W ropie naftowej występują również tzw. heterozwiązki (związki heterocykliczne), czyli połączenia węglowodorów z siarką, tlenem i azotem.

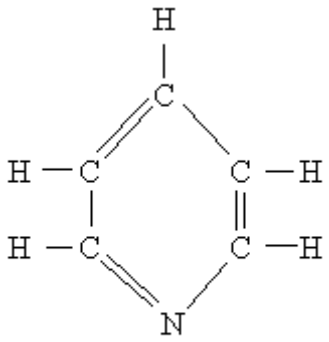
Siarka może występować w ropie naftowej jako siarkowodór H_2S, w postaci merkaptanów (CH_3SH – merkaptan etylowy), siarczków i dwusiarczków organicznych oraz związków o charakterze cyklicznym, np. tiofen.

Połączenia tlenowe to przede wszystkim kwasy naftenowe posiadające grupę kwasową COOH, fenole i kwasy tłuszczowe.

Związki azotowe występujące w ropie naftowej to między innymi pirydyna, chinolina, pirol i inne.



tiofen



pirydyna

Klasyfikacja ropy naftowej

Ropy naftowe różnią się między sobą składem chemicznym i właściwościami fizykochemicznymi. Klasyfikacja ropy naftowej uwzględnia przede wszystkim zawartość parafiny, związków siarki i asfaltu [16].

Ze względu na zawartość parafiny wyróżnia się:

1) ropę naftową bezparafinową – zawiera poniżej 1,5% parafiny,
2) ropę naftową słabo parafinowa – zawiera 1,5 – 2% parafiny,
3) ropę naftową parafinową – zawiera powyżej 2% parafiny.

Ze względu na zawartość połączeń siarkowych (związków siarki w przeliczeniu na zawartość siarki) wyróżnia się ropę naftową siarkową:

1) niskosiarkową – zawartość siarki do 0,5%
2) średniosiarkową – zawartość siarki 0,5 – 2%
3) wysokosiarkową – zawartość siarki powyżej 2%

Wyróżnia się również ropę naftową asfaltową, która zawiera powyżej 17% asfaltu.

Klasyfikacja gazu ziemnego

Ze względu na zawartość w gazie ziemnym węglowodorów gazolinowych (C_3^+) wyróżnia się gaz ziemny [16]:

1) bezgazolinowy – zawiera nie więcej niż $20 \cdot 10^{-3}$ kg/Nm^3 węglowodorów C_3^+
2) gazolinowy – zawiera powyżej $20 \cdot 10^{-3}$ kg/Nm^3 węglowodorów C_3^+

Ponadto wyróżnia się gaz ziemny:

1) zaazotowany, o podwyższonej zawartości azotu, nawet kilkadziesiąt procent,
2) wysokometanowy, w którym zawartość metanu przekracza 85 % (tabela 1).

Tabela 1. Parametry gazu ziemnego wysokometanowego i zaazotowanego [23]

Właściwości	Jednostka	Gaz ziemny wysokometanowy GZ 50	Gaz ziemny zaazotowany GZ 41,5	Gaz ziemny zaazotowany GZ 35
Liczba Wobbego nominalna	MJ/Nm^3	50	41,5	35
Zakres wartości liczby Wobbego	MJ/Nm^3	45–54	37,5–45,0	32,5–37,5
Ciepło spalania	MJ/Nm^3	nie mniej niż 34,0	nie mniej niż 30,0	nie mniej niż 26,0
Wartość opałowa	MJ/Nm^3	nie mniej niż 31,0	nie mniej niż 27,0	nie mniej niż 24,0

4.1.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Co to jest ropa naftowa?
2. Jaki jest skład chemiczny ropy naftowej?
3. Co to jest gaz ziemny?
4. Jakie węglowodory wchodzą w skład ropy naftowej?
5. Czym różnią się węglowodory parafinowe od naftenowych i aromatycznych?
6. Co to są wzory sumaryczne, strukturalne i strukturalne uproszczone związków chemicznych?
7. Jaką postać mają wzory strukturalne węglowodorów nasyconych i nienasyconych?
8. Które węglowodory występują w postaci gazowej, ciekłej i stałej?
9. Co to są heterozwiązki i jakie są ich wzory strukturalne?
10. Jakie wyróżnia się rodzaje ropy naftowej?
11. Kiedy ropę naftową nazywamy parafinową, a kiedy asfaltową?
12. Jak dzieli się gaz ziemny ze względu na zawartość gazoliny?
13. Kiedy gaz ziemny nazywamy gazolinowym, a kiedy zaazotowanym?

4.1.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Korzystając ze Szkolnego poradnika chemika, podręczników do chemii organicznej, a także z informacji zawartych w niniejszym Poradniku podaj wzory sumaryczne oraz nazwy:

– węglowodorów parafinowych od C_1 do C_{20},
– węglowodorów naftenowych od C_3 do C_{10},
– wybranych węglowodorów aromatycznych,
– wybranych heterozwiązków (co najmniej po dwa związki siarki, azotu i tlenu).

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:
1) obliczyć ilości atomów węgla i wodoru w poszczególnych grupach węglowodorowych,
2) przypisać węglowodorom nazwy, które znasz,
3) odszukać w Poradniku (innej literaturze) nazwy pozostałych, nieznanych Ci węglowodorów,
4) wypisać z Poradnika wzory i nazwy związków heterocyklicznych,
5) zaprezentować wyniki swojej pracy.

Wyposażenie stanowiska pracy:
- Szkolny poradnik chemika,
- Poradnik dla ucznia,
- literatura z zakresu chemii organicznej,
- przybory do pisania,
- zeszyt.

Ćwiczenie 2

Przedstaw wzory strukturalne węglowodorów i heterozwiązków, tych, które wypisałeś w poprzednim ćwiczeniu. Dla węglowodorów parafinowych przedstaw wzory strukturalne:
- węglowodorów normalnych od C_1 do C_{10},
- węglowodorów odmiany izomerycznej do C_{10}.

Korzystając ze Szkolnego poradnika chemika podaj nazwy węglowodorów odmiany izomerycznej.

Dla kilku wybranych węglowodorów naftenowych, a także dla benzenu i naftalenu sporządź wzory strukturalne w formie uproszczonej.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:
1) sporządzić wzory strukturalne podanych węglowodorów parafinowych normalnych,
2) sporządzić wzory strukturalne podanych węglowodorów parafinowych odmiany izomerycznej,
3) przypisać znanym Ci węglowodorom izomerycznym nazwy (w przypadku gdy nie znasz nazwy węglowodoru skorzystaj z poradnika),
4) sporządzić wzory strukturalne węglowodorów naftenowych i aromatycznych,
5) sporządzić wzory strukturalne wybranych związków heterocyklicznych azotu, siarki i tlenu,
6) sporządzić, dla kilku wybranych węglowodorów naftenowych oraz dla benzenu i naftalenu, wzory strukturalne uproszczone,
7) zaprezentować wyniki swojej pracy.

Wyposażenie stanowiska pracy:
- Szkolny poradnik chemika,
- Poradnik dla ucznia,
- literatura z zakresu chemii organicznej,
- przybory do pisania i rysowania,
- zeszyt.

4.1.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

		Tak	Nie
1)	zdefiniować pojęcia: ropa naftowa i gaz ziemny?	☐	☐
2)	określić rodzaje węglowodorów wchodzących w skład ropy naftowej i gazu ziemnego?	☐	☐
3)	podać nazwy węglowodorów parafinowych, naftenowych i aromatycznych?	☐	☐
4)	podać wzory sumaryczne wybranych węglowodorów, składników ropy naftowej?	☐	☐
5)	zdefiniować pojęcie heterozwiązku oraz podać przykłady ich nazw?	☐	☐
6)	przedstawić klasyfikację ropy naftowej ze względu na przyjęte kryterium podziału?	☐	☐
7)	określić skład chemiczny gazu ziemnego?	☐	☐
8)	sporządzić wzory strukturalne wybranych węglowodorów parafinowych, naftenowych i aromatycznych?	☐	☐

4.2. Rodzaje i skład chemiczny wód podziemnych

4.2.1. Materiał nauczania

Wody podziemne – wody zalegające pod powierzchnią Ziemi na różnych głębokościach, powstałe wskutek różnych procesów geologicznych. Ich łączna objętość wynosi około 60 mln km^3, co stanowi około 4,12‰ ogólnej objętości zasobów hydrosfery Ziemi [24].

Ze względu na pochodzenie wody podziemne możemy podzielić na:
1) infiltracyjne,
2) kondensacyjne,
3) juwenilne,
4) reliktowe.

Wody infiltracyjne powstają w wyniku wsiąkania (infiltracji) wód opadowych w porowate lub szczelinowate i przepuszczalne skały skorupy ziemskiej. Infiltracja może odbywać się również przez dno rzek i jezior.

Wody kondensacyjne powstają w wyniku skraplania się przy powierzchni terenu pary wodnej zawartej w powietrzu, a także skraplania się pary wodnej zawartej w powietrzu glebowym lub w zawartym w porowatych skałach przypowierzchniowych. Kondensacja pary wodnej następuje w wyniku dobowych zmian temperatury.

Wody juwenilne powstają w procesach hydrotermalnych, w wyniku skraplania się pary wodnej wydzielającej się podczas stygnięcia magmy.

Wody reliktowe są pozostałością wód mórz i oceanów z dawnych okresów geologicznych.

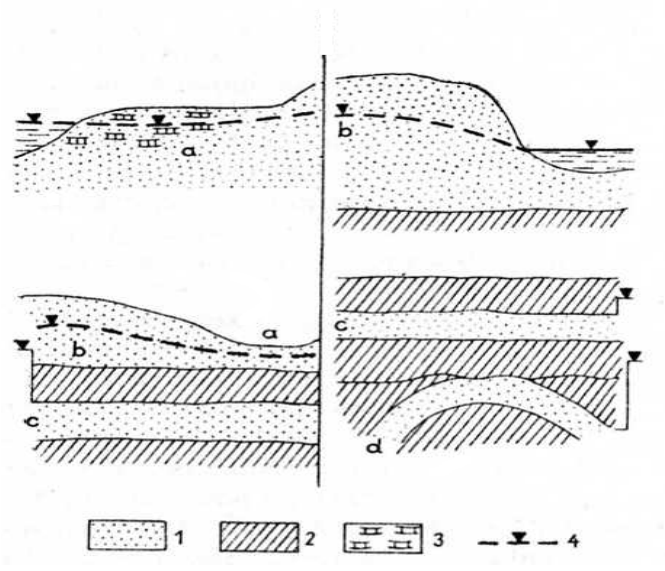
Ze względu na warunki występowania wody podziemne możemy podzielić na (rys. 1):
1) przypowierzchniowe (podskórne),
2) gruntowe,
3) wgłębne,
4) głębinowe.

Wody przypowierzchniowe występują na bardzo małych głębokościach od powierzchni terenu, od kilku do kilkudziesięciu centymetrów. Zasilane głównie wodami opadowymi. Lokalnie na nizinach, w dolinach rzek tworzą zabagnienia; związane są ze skałami słabo przepuszczalnymi.

Wody gruntowe tworzą pierwszą od powierzchni terenu, trwałą warstwę wodonośną, nad która występuje strefa aeracji (napowietrzona). Oddzielone są od powierzchni terenu skałami przepuszczalnymi. Posiadają swobodne zwierciadło wody, które występuje na głębokości od kilku do kilkunastu metrów. Zasilane są głównie przez wody opadowe.

Wody wgłębne oddzielone są od powierzchni terenu warstwą skał nieprzepuszczalnych. Zasilane są przez wody opadowe na obszarach tzw. wychodni warstw lub przez „okna hydrogeologiczne”. Posiadają napięte zwierciadło wody. Mogą występować w jednej lub kilku warstwach wodonośnych.

Wody głębinowe występują na ogół na dużych głębokościach i są całkowicie odizolowane przez skały nieprzepuszczalne od wpływów zewnętrznych – brak zasilania z powierzchni. Występują pod wysokim ciśnieniem. Towarzyszą złożom ropy naftowej i gazu ziemnego. Są one silnie zmineralizowane.



a – wody przypowierzchniowe
b – wody gruntowe
c – wody wgłębne
d – wody głębinowe
1 – utwory przepuszczalne
2 – utwory nieprzepuszczalne
3 – torfy
4 – zwierciadło wody

Rys. 1. Typy wód podziemnych [12, s.86]

W wodach podziemnych występuje wiele różnych związków chemicznych, zawierających kilkadziesiąt pierwiastków chemicznych, które ze względu na stężenie, jakie osiągają w wodach podziemnych można podzielić na cztery grupy:

1) pierwiastki główne (makroskładniki) – sód (Na), wapń (Ca), węgiel (C), magnez (Mg), potas (K), chlor (Cl), siarka (S), żelazo (Fe), mangan (Mn), jod (J), brom (Br), krzem (Si), fosfor (P), glin (Al.), azot (N),
2) pierwiastki rzadkie (mikroskładniki) – lit(Li), bor (B), fluor (F), bar (Ba), arsen (As), miedź (Cu), stront (Sr),
3) pierwiastki śladowe – rubid (Rb), złoto (Au), rtęć (Hg),
4) pierwiastki promieniotwórcze – radon ($_{86}Rn^{222}$), aktynon ($_{86An}{}^{219}$), rad ($_{88}Re^{226}$).

Substancje chemiczne występują w wodzie w postaci jonowej. Można je podzielić na podstawowe i drugorzędne (tabela 2).

Wody podziemne są w różnym stopniu zmineralizowane, tzn. zawierają różną ilość rozpuszczonych soli mineralnych. Ilościową miarą jest ogólna mineralizacja, którą określa liczbowo masa osadu, jaki pozostaje po odparowaniu wody w temp. 105°C. Stopień mineralizacji zależy między innymi od pochodzenia wód podziemnych, rodzaju skał, przez które woda filtruje, czasu przebywania wody w skorupie ziemskiej, a także od głębokości zalegania warstwy wodonośnej.

Wody podziemne, ze względu na stopień mineralizacji można podzielić na wody:

1) mineralne,
2) słodkie.

Wodami mineralnymi nazywamy takie wody podziemne, w których zawartość rozpuszczonych soli mineralnych (składników stałych) wynosi powyżej 1g/dm^3.

Tabela 2. Jony występujące w wodach podziemnych [8, s.283]

Aniony		Kationy	
nazwa	**wzór**	**nazwa**	**wzór**
podstawowe			
chlorkowe	Cl^-	sodowe	Na^+
wodorowęglanowe	HCO_3^-	wapniowe	Ca^{2+}
siarczanowe	SO_4^{2-}	magnezowe	Mg^{2+}
drugorzędne			
węglanowe	CO_3^{2-}	potasowe	K^+
azotanowe	NO_3^{2-}	żelazowe	$Fe^{2+} + Fe^{3+}$
bromkowe	Br^-	manganowe	Mn^{2+}
jodkowe	J^-	amonowe	NH_4^+
fluorkowe	F^-	wodorowe	H^+
metaboranowe	BO_2^-		
metakrzemianowe	SiO_3^{2-}		

Do typowych soli występujących w wodach podziemnych zaliczamy:
– wodorowęglan wapnia $Ca(HCO_3)_2$
– wodorowęglan magnezu $Mg\ (HCO_3)_2$
– chlorek sodu $NaCl$
– siarczan wapnia $CaSO_4$
– wodorowęglan żelaza $Fe(HCO_3)_2$
– chlorek wapnia $CaCl_2$ i inne.

Wody podziemne, zwłaszcza wody zalegające na dużych głębokościach, które zawierają sole mineralne w ilości powyżej 35 g/dm^3, nazywamy solankami.

Ze względu na skład jonowy (zawartość anionów) wody podziemne możemy podzielić na wody:
1) wodorowęglanowe – w wodzie przeważają aniony HCO_3^-
2) chlorkowe – w wodzie przeważają aniony Cl^-
3) siarczanowe – w wodzie przeważają aniony SO_4^{2-}

Wody podziemne często zawierają rozpuszczone różne gazy, których obecność ma duże znaczenie geochemiczne, lecznicze czy techniczne. Zaliczamy do nich: dwutlenek węgla CO_2, siarkowodór H_2S, tlen O_2, metan CH_4, radon Rn, azot N_2.

Największe znaczenie ma dwutlenek węgla, który występuje w ilościach od kilku mg/dm^3, do kilku g/dm^3. Dzieli się na dwutlenek węgla związany (połączony chemicznie z wodorowęglanami) oraz wolny. Większa ilość wolnego CO_2, ponad stan równowagi węglanowej, stanowi dwutlenek węgla agresywny, który działa niszcząco na różne skały, budowle.

Wody podziemne, które zawierają w 1 litrze ponad 1000 mg wolnego CO_2 nazywamy szczawami.

Ze względu na skład jonowy wydziela się trzy grupy i kilkanaście podgrup wód podziemnych (tabela 3).

Tabela 3. Klasyfikacja wód podziemnych ze względu na skład jonowy [8, s.328]

Aniony (Grupy)	Nazwa wody	Kationy (Podgrupy)	Nazwa wody
HCO_3^-	Woda wodorowęglanowa	$Na^{+K}+$	Wodorowęglanowo-sodowa lub potasowa (alkaliczna)
		Ca^{2+}	Wodorowęglanowo-wapniowa (ziemno-alkaliczna)
		Mg^+	Wodorowęglanowo-magnezowa (ziemno-alkaliczna)
Cl^-	Woda chlorkowa	Na^+ (K^+)	Chlorkowo-sodowa (słona, solanka)
		Ca^{2+}	Chlorkowo-wapniowa
		Mg^{2+}	Chlorkowo-magnezowa
SO_4^{2-}	Woda siarczanowa	Na^+ (K^+)	Siarczanowo –sodowa (glauberska)
		Ca^{2+}	Siarczanowo-wapniowa (gipsowa)
		Mg^{2+}	Siarczanowo-magnezowa (gorzka)
		Fe^{2+}	Siarczanowo-żelazista (witriolowa)

Skład chemiczny wód podziemnych można podawać w postaci skróconego zapisu według wzoru Kuryłowa [8]:

$$S_p GM \frac{aniony}{kationy} T$$

gdzie:

S_p – składnik charakterystyczny lub cecha, symbol pierwiastka i jego zawartość w wodzie [mg/dm^3], np. $J^{0,5}$,

G – zawartość gazów [g/dm^3],

M – ogólna mineralizacja wody [g/dm^3],

aniony – rodzaj anionu i jego zawartość [procent moli], np. HCO_3^{65},

kationy – analogicznie jak aniony, np. Ca^{45},

T – temperatura wody [^{o}C] (czasem podaje się wydajność źródła Q [dm^3/min], np. Q^{35}.

Przykład oznaczenia wody:

$$CO_2 M^{2,8} \frac{HCO_3^{65} Cl^{25} SO_4^{9}}{Ca^{55} Na^{26} Mg^{15}} T_{34}$$

Często do przedstawienia składu chemicznego wód podziemnych stosuje się zapis graficzny. Najbardziej rozpowszechnione jest stosowanie:

1) diagramów kołowych Udlufta (rys. 2),
2) wykresów słupkowych,
3) wykresu Tickela (rys. 3),
4) wykresu półlogarytmicznego Schoellera.

Diagram kołowy przedstawia zawartość stałych i gazowych składników wody w postaci barwnych lub szrafowanych wycinków koła. Wielkość promienia koła *r* uzależniona jest od mineralizacji wody, przyjmując na przykład, że 1 mm^2 powierzchni koła odpowiada określonej mineralizacji wody (1, 4, 9, 16, 25 mg/dm^3). Promień ten oblicza się ze wzoru na powierzchnię koła, podstawiając zamiast powierzchni wskaźnik mineralizacji wody *M*.

$$r = \sqrt{\frac{M}{p}}$$

gdzie:

r – promień koła [mm],

M – wskaźnik mineralizacji wody [mg/dm^3],

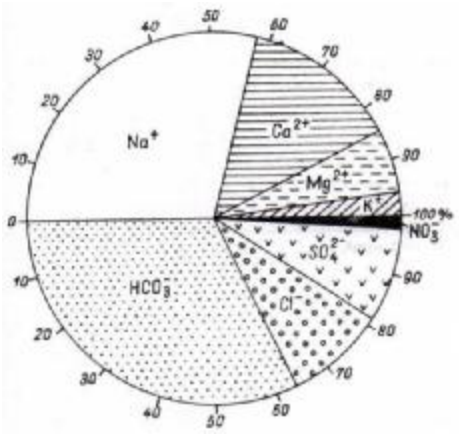
przy czym:

$$M = \frac{\sum AK}{n}$$

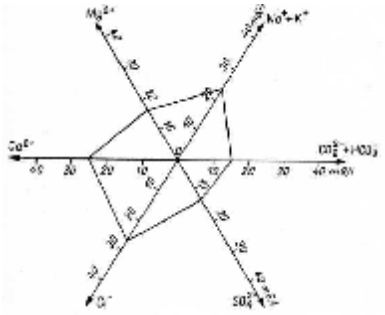
gdzie:

ΣAK – sumaryczna zawartość anionów (A) i kationów (K) [mg/dm^3],

n – zawartość składników mineralnych w wodzie przypadająca na 1 mm^2 (1, 4, 9, 16 lub 25 mg/dm^3).



Rys. 2. Diagram kołowy składu chemicznego wody [8, s.323]



Rys. 3. Skład chemiczny wody na wykresie Tickela [8, s.324]

4.2.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jak dzielą się wody podziemne ze względu na pochodzenie?
2. Czym charakteryzują się wody przypowierzchniowe, gruntowe, wgłębne i głębinowe?
3. Jakie składniki chemiczne zawarte są w wodach podziemnych?
4. Co to są wody mineralne?
5. Od czego zależy zawartość soli mineralnych w wodach podziemnych?
6. Jakie sole mineralne występują w wodach podziemnych?
7. Na jakie grupy można podzielić wody podziemne ze względu na skład jonowy?
8. W jaki sposób można zapisywać skład chemiczny wód podziemnych?

9. W jakiej formie graficznej przedstawia się skład chemiczny wód podziemnych?
10. Co przedstawia diagram kołowy Udlufta?
11. Kiedy wodę podziemną nazywamy solanką?
12. Które kationy i aniony zaliczamy do jonów podstawowych?

4.2.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Przedstaw graficznie przekroje geologiczne przedstawiające występowanie wód podziemnych:

- przypowierzchniowych,
- gruntowych,
- wgłębnych,
- głębinowych.

Zaznacz na przekroju poziom zwierciadła wód podziemnych: napięte i swobodne, oraz kierunki zasilania poziomu wodonośnego przez wody opadowe (dla wód wgłębnych poprzez wychodnię warstwy).

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

1) przygotować przybory rysunkowe i arkusze papieru,
2) przyjąć sposób oznaczania (szrafurę) skał wodonośnych i skał nieprzepuszczalnych,
3) wykonać na oddzielnych kartkach papieru poszczególne przekroje,
4) zaznaczyć na przekrojach poziomy zwierciadła wody podziemnej,
5) sporządzić dla każdego rysunku opis (legendę) oznaczeń zastosowanych na przekrojach,
6) dokonać prezentacji wyników pracy,
7) uzasadnić zastosowane rozwiązania i sposób wykonania przekrojów.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- przybory rysunkowe, ołówek, gumka,
- kartki papieru kserograficznego lub papieru milimetrowego,
- poradnik hydrogeologa,
- literatura z zakresu hydrogeologii.

Ćwiczenie 2

Na podstawie analizy chemicznej wody podziemnej, sporządź diagram kołowy przedstawiający zawartość w wodzie poszczególnych jonów. W analizie wody zawartość jonów podano w mg/dm^3.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

1) przygotować przybory rysunkowe i arkusze papieru,
2) przeliczyć zawartość anionów i kationów na ich udział procentowy,
3) obliczyć ogólną mineralizację wody,
4) przyjąć wartość wskaźnika „n” (w mg/dm^3) do obliczenia promienia koła,
5) obliczyć pole powierzchni koła diagramu na podstawie ogólnej mineralizacji,
6) ustalić znaki graficzne (szrafurę) lub kolory dla poszczególnych jonów,
7) sporządzić na karcie papieru diagram według przyjętych zasad,

8) dokonać prezentacji wyników pracy,
9) uzasadnić zastosowane rozwiązania i sposób wykonania diagramu.

Wyposażenie stanowiska pracy:
- przybory rysunkowe, ołówek, kredki, gumka,
- kartki papieru kserograficznego lub papieru milimetrowego,
- kalkulator,
- poradnik hydrogeologa,
- literatura z zakresu hydrogeologii.

4.2.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

		Tak	Nie
1)	podać klasyfikacje wód podziemnych na podstawie przyjętych kryteriów?	☐	☐
2)	wykazać różnicę między wodą przypowierzchniową, gruntową, wgłębną a głębinową?	☐	☐
3)	nazwać rodzaje jonów występujących w wodach podziemnych?	☐	☐
4)	podać nazwy rodzajów wód podziemnych?	☐	☐
5)	zdefiniować pojęcia: woda mineralna, solanka, szczawa?	☐	☐
6)	zapisać skład chemiczny wody podziemnej wzorem Kuryłowa?	☐	☐
7)	sporządzić wykres słupkowy i diagram kołowy dla określonej wody podziemnej?	☐	☐
8)	odczytać z wykresu Tickela skład chemiczny wody podziemnej?	☐	☐

4.3. Gęstość i ciężar właściwy ropy naftowej

4.3.1. Materiał nauczania

Gęstość cieczy

Gęstością nazywamy stosunek masy ciała (cieczy) do zajmowanej przez nią objętości i określamy wzorem:

$$r = \frac{m}{V}$$

gdzie:

ρ – gęstość (ro) [kg/m^3],
m – masa ciała (cieczy) [kg],
V – objętość ciała (cieczy) [m^3].

Gęstość cieczy zależy od temperatury i ciśnienia, gdyż przy zmianie tych wielkości zmienia się objętość, jaką zajmuje dana ilość (masa) cieczy.

Ciężar właściwy

Ciężarem właściwym nazywamy stosunek ciężaru ciała (cieczy) do objętości, jaką zajmuje ciało (ciecz) i określamy go wzorem:

$$g = \frac{G}{V}$$

gdzie:

γ – ciężar właściwy (gamma) [N/m^3],
G – ciężar ciała (cieczy) [N],
V – objętość ciała (cieczy) [m^3].

Ciężar ciała możemy określić, znając jego masę i wartość przyspieszenie ziemskiego, ze wzoru:

$$G = m \cdot g$$

stąd ciężar właściwy $g = \frac{m \cdot g}{V}$

ostatecznie $g = r \cdot g$

Powyższy wzór umożliwia obliczenie ciężaru właściwego ciała (cieczy) przy danej jego gęstości, znając wartość przyspieszenia ziemskiego (g = 9,81 m/s^2).

Wartości gęstości i ciężaru właściwego wybranych substancji przedstawia tabela 4.

Tabela 4.. Gęstość i ciężar właściwy substancji [13]

Substancja	Gęstość [kg/m^3]	Ciężar właściwy [N/m^3]
Woda (temp. 0°C)	999,84	9808,4
Woda (temp. 4°C)	1000	9810,0
Woda (temp. 20°C)	998,21	9792,4
Lód (0°C)	917	8895,8
Benzyna	~720	7063,2
Etanol	785	7700,9
Mleko	1030	10104,3
Rtęć	13534	132768,5
Styropian	15 – 30	147,2 – 294,3
Korek	220 – 350	2158,2 – 3503433,5
Kauczuk	920	9025,2

Sól kamienna (NaCl)	2170	21287,7
Beton	1800 – 2300	17658 - 22563
Glin	2700	26487
Żelazo	7870	77204,7
Ołów	11340	111245,4
Złoto	19280	189136,8
Platyna	21410	210032,1

Często, dla celów orientacyjnych, określa się gęstość względną ciał stałych i cieczy jako stosunek gęstości danej substancji do gęstości wody w temperaturze 4 ^{o}C. Można ją określić wzorem:

$$d = \frac{r_s}{r_w}$$

gdzie;

d – gęstość względna (wielkość bezwymiarowa),

ρ_s – gęstość substancji [kg/m^3],

ρ_w – gęstość wody (w temp. 4°C) [kg/m^3].

Dla benzyny d = 0,72, natomiast dla żelaza d = 7,87. Gęstość względna praktycznie wszystkich rodzajów ropy naftowej wynosi d < 1,0, co oznacza, że ropy naftowe mają gęstość mniejszą od gęstości wody.

Gęstość większości rop naftowych, w temperaturze 20°C, wynosi od 700–1000 kg/m^3.

Ze względu na gęstość ropy naftowe umownie dzieli się na;

– lekkie $700 < \rho < 800$ kg/m^3

– średnie $800 < \rho < 950$ kg/m^3

– ciężkie $\rho > 950$ kg/m^3

Gęstość ropy naftowej w warunkach złożowych zależy przede wszystkim od:

1) składu chemicznego ropy,
2) temperatury złożowej,
3) ciśnienia,
4) ilości rozpuszczonego gazu w ropie.

Dlatego też w warunkach złożowych gęstość ropy naftowej jest znacznie mniejsza od gęstości tej samej ropy naftowej na powierzchni (w warunkach laboratoryjnych). Zależność tą charakteryzuje współczynnik objętościowy ropy naftowej, określony wzorem:

$$B = \frac{r_n}{r_z}$$

gdzie:

B – współczynnik objętościowy ropy naftowej (bezwymiarowy),

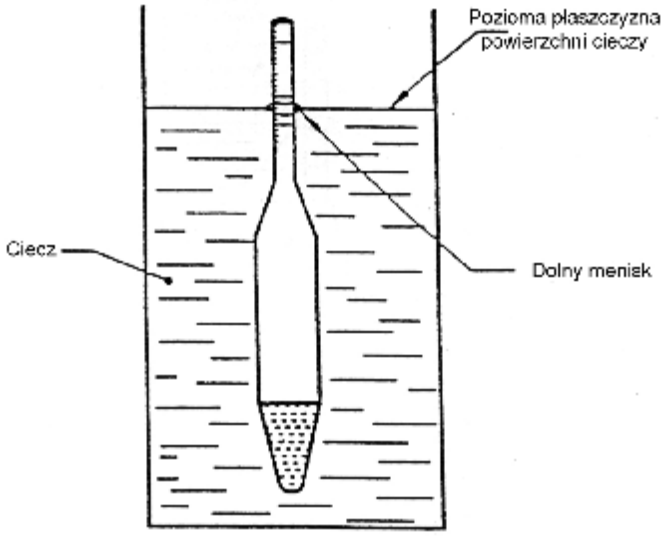
ρ_n – gęstość ropy naftowej na powierzchni [kg/m^3],

ρ_z – gęstość ropy naftowej w warunkach złożowych [kg/m^3].

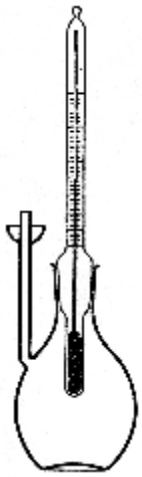
Współczynnik objętościowy ropy naftowej przyjmuje wartości B > 1,0.

Pomiar gęstości ropy naftowej w warunkach laboratoryjnych może być wykonywany:

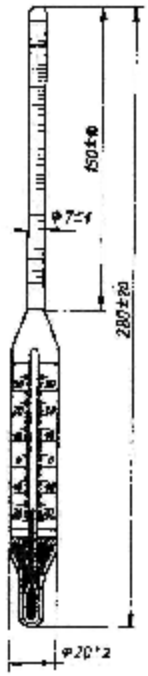
1) areometrem (rys. 4) lub termoareometrem (rys. 6),
2) piknometrem (rys. 5),
3) wagą Mohra – Westsphala.



Rys. 4. Pomiar gęstości cieczy areometrem [18]



Rys. 5. Piknometr [18]



Rys. 6. Termoareometr [7, s.40]

4.3.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jak definiuje się pojęcie gęstości i ciężaru właściwego ciał?
2. W jakich jednostkach podaje się wartość gęstości i ciężaru właściwego?
3. Za pomocą jakiego wzoru można obliczyć ciężar właściwy znając wartość gęstości?
4. Od czego zależy gęstość cieczy?
5. Co to jest gęstość względna?
6. Jaki jest podział ropy naftowej ze względu na gęstość?
7. Od czego zależy wartość gęstości ropy naftowej w warunkach złożowych?

8. Za pomocą jakich przyrządów można zmierzyć gęstość ropy naftowej w warunkach laboratoryjnych?
9. Co to jest ile wynosi wartość współczynnika objętościowego ropy naftowej?
10. Ile wynosi gęstość i ciężar właściwy wody?

4.3.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Znając masę i objętość 8–10 wybranych substancji (ciał stałych i cieczy) oblicz ich gęstość i ciężar właściwy oraz ich gęstość względną w stosunku do wody.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:
1) sprawdzić, czy podane wartości masy i objętości są zgodne z układem jednostek SI,
2) zapisać w zeszycie potrzebne wzory obliczeniowe,
3) wykonać niezbędne obliczenia,
4) sporządzić zestawienie danych z obliczeń w postaci tabelarycznej,
5) zaprezentować wyniki swojej pracy.

Wyposażenie stanowiska pracy:
– przybory rysunkowe,
– kalkulator,
– zeszyt,
– literatura.

Ćwiczenie 2

Wykonaj pomiar gęstości ropy naftowej za pomocą piknometru. Określ jej ciężar właściwy i gęstość względną w stosunku do wody (dla temperatury pomiaru).

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:
1) zorganizować stanowisko pracy,
2) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
3) zaplanować przebieg wykonania ćwiczenia – plan zapisać w zeszycie,
4) przygotować próbkę ropy naftowej do wykonania pomiaru,
5) przygotować przyrządy laboratoryjne,
6) wykonać, zgodnie z instrukcją, pomiar masy piknometru, (dla uzyskania wartości średnich pomiary wykonać kilkakrotnie),
7) obliczyć gęstość ropy, a także wykonać obliczenia pozostałych wielkości,
8) wyniki pomiarów zestawić w postaci tabelarycznej,
9) przestrzegać zasad bezpieczeństwa i higieny pracy,
10) dokonać samooceny pracy,
11) uporządkować stanowisko pracy,
12) sporządzić sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:
– instrukcja stanowiskowa,
– próbki ropy naftowej,

– waga laboratoryjna,
– piknometr z termometrem,
– kalkulator,
– środki czyszczące,
– literatura.

4.3.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

		Tak	Nie
1)	zdefiniować pojęcia: gęstość i gęstość względna, ciężar właściwy?	☐	☐
2)	obliczyć gęstość, ciężar właściwy i gęstość względną substancji?	☐	☐
3)	obliczyć ciężar właściwy znając gęstość ciała, a także gęstość ciała na podstawie znajomości jego ciężaru właściwego?	☐	☐
4)	ocenić wartość gęstości znając gęstość względną substancji?	☐	☐
5)	wykonać pomiar gęstości cieczy za pomocą areometru?	☐	☐
6)	wykonać pomiar gęstości substancji przy użyciu piknometru?	☐	☐
7)	określić wpływ parametrów złożowych na gęstość ropy naftowej w warunkach złożowych?	☐	☐

4.4. Lepkość i napięcie powierzchniowe ropy naftowej

4.4.1. Materiał nauczania

Lepkość cieczy

Jedną z najważniejszych właściwości fizycznych cieczy jest jej lepkość. Jest to miara tarcia wewnętrznego cząsteczek cieczy podczas ruchu cieczy; przepływu cieczy w rurociągu, przemieszczania się cieczy w ośrodku porowatym. Jest to właściwość cieczy, która charakteryzuje jej opór wewnętrzny przeciw płynięciu, a więc jest to właściwość cieczy znajdującej się w ruchu.

Istnieją dwie miary lepkości:

1) dynamiczna, oznaczana współczynnikiem „μ" (mi), której jednostką w układzie SI jest $N \cdot s/m^2$ ($Pa \cdot s$),
2) kinematyczna, oznaczana współczynnikiem „ν" (ni), której jednostką jest m^2/s.

Współczynnik lepkości kinematycznej można obliczyć ze wzoru:

$$n = \frac{m}{r}$$

gdzie;

μ – współczynnik lepkości dynamicznej [$N \cdot s/m^2$ ($Pa \cdot s$)],

ρ – gęstość cieczy [kg/m^3].

Lepkość cieczy (wiskoza) zależy od jej składu chemicznego oraz temperatury. Wraz ze wzrostem temperatury lepkość cieczy maleje, o czym łatwo można się przekonać podgrzewając miód w butelce, aby łatwiej go można było wylać lub podgrzewając olej, który w niskich temperaturach stał się „gęsty". Wartość lepkości dynamicznej i kinematycznej wybranych cieczy przedstawia tabela 5.

Tabela 5. Lepkość wybranych cieczy [14, s.256]

Ciecz	Temperatura [°C]	Współczynnik lepkości	
		dynamiczny $\cdot 10^{-3}$ [$N \cdot s/m^2$]	kinematyczny $\cdot 10^{-6}$ [m^2/s]
Alkohol etylowy	0	1,77	2,24
Benzen	20	0,65	0,74
Chloroform	20	0,56	0,38
Olej rycynowy	10 20	2420 986	2500 1020
Oliwa	10 20	138 84	150 91,3
Rtęć	20	1,55	0,115
Woda	10 20 50	1,3 1,0 0,55	1,3 1,0 0,556

W praktyce często stosowane jest pojęcie – lepkość względna. Jest to stosunek lepkości danej cieczy do lepkości cieczy przyjętej jako ciecz odniesienia, zwykle wody. W tym przypadku współczynnik lepkości względnej „η" (eta) określa wzór;

$$h = \frac{m_c}{m_w}$$

gdzie:

μ_c – lepkość dynamiczna cieczy [$N \cdot s/m^2$],

μ_w – lepkość dynamiczna wody [$N \cdot s/m^2$].

Współczynnik lepkości względnej dla różnych cieczy jest wielkością bezwymiarową a jego wartość wyraża się liczbą większą lub mniejszą od 1,0.

Istnieje ścisły związek między lepkością ropy naftowej z różnych złóż a ich składem chemicznym. Ropy zawierające w swoim składzie duże ilości cięższych węglowodorów i związków asfaltowych mają dużą lepkość. Lepkość ropy naftowe maleje:

1) przy wzroście temperatury,
2) przy wzroście ilości gazu ziemnego rozpuszczonego w ropie naftowej.

Dlatego też w warunkach złożowych lepkość ropy naftowej jest znacznie mniejsza od lepkości ropy odgazowanej, mierzonej w warunkach powierzchniowych (laboratoryjnych). Wartość lepkości ropy naftowej ma duży wpływ na opory przepływu ropy naftowej w skałach budujących złoże ropy naftowej.

Przyrządy do pomiaru lepkości cieczy nazywamy lepkościomierzami (wiskozymetrami). Zaliczamy do nich lepkościomierz:

1) Hőpplera - do pomiaru lepkości dynamicznej,
2) Englera, Ostwalda - do pomiaru lepkości względnej,
3) Vogel-Ossaga - do pomiaru lepkości kinematycznej, i inne.

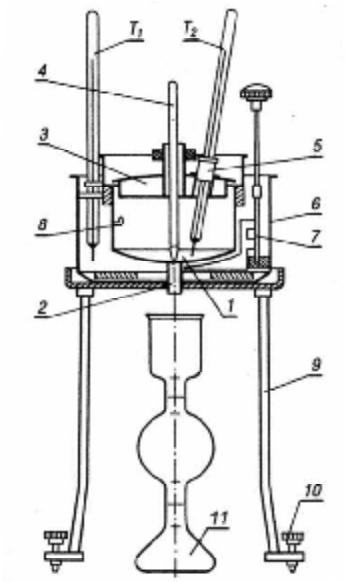
Pomiar lepkości ropy naftowej w laboratoriach kopalni ropy naftowej wykonuje się przede wszystkim lepkościomierzem Englera. Zasada metody polega na pomiarze czasu wypływu 200 cm^3 ropy naftowej w temperaturze 20°C oraz czasu wypływu takiej samej objętości wody destylowanej w warunkach określonych w normie i obliczeniu lepkości względnej (w ^{o}E) ze wzoru:

$$E_t = \frac{t_r}{k}$$

gdzie:

E_t – lepkość względna Englera wyrażona [^{o}E],
t_r – czas wypływu 200 cm^3 ropy naftowej [s],
k – stała lepkościomierza (czas wypływu 200 cm^3 wody, który powinien wynosić 50–52 s).

Pomiar lepkości względnej za pomocą lepkościomierza Englera (rys. 7) wykonuje się w temperaturze 20°C i 50°C. Wyznaczoną w ten sposób lepkość można przeliczyć na lepkość kinematyczną i dynamiczną korzystając z tabel przeliczeniowych i ze wzorów.

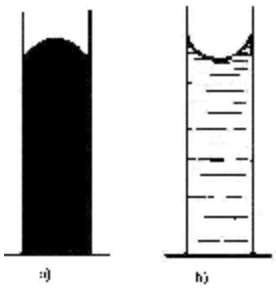


1. Zbiornik cylindryczny na ropę,
2. Rurka wypływowa,
3. Pokrywa,
4. Zatyczka,
5. Tulejka termometru T_2,
6. Łaźnia wodna,
7. Mieszadło,
8. Wskaźniki poziomu,
9. Statyw,
10. Śruby poziomujące,
11. Kolba pomiarowa

Rys. 7. Lepkościomierz Englera [5, s.188]

Napięcie powierzchniowe

Napięcie powierzchniowe jest to zjawisko występujące na styku powierzchni cieczy z gazem, ciałem stałym lub inną, nie mieszającą się z nią cieczą. Polega na powstawaniu dodatkowych sił działających na powierzchnię cieczy, które są wynikiem przyciągania pomiędzy cząsteczkami cieczy. Występuje zawsze na granicy faz termodynamicznych, dlatego nazywane może być napięciem międzyfazowym. Efektem istnienia napięcia powierzchniowego jest tworzenie się kropli cieczy, występowanie w cienkich rurkach menisku (rys. 8) a także podnoszenie się (np. wody) lub opadanie (np. rtęć) cieczy w wąskich rurkach, tzw. kapilarach szklanych (zjawiska kapilarne).



Rys. 8. Schemat menisków [14, s.257]
a) wypukłego (rtęć), b) wklęsłego (woda)

Miarą napięcia powierzchniowego jest praca, jaką należy wykonać, aby utworzyć jednostkową powierzchnię cieczy, co można wyrazić wzorem:

$$s = \frac{W}{S}$$

gdzie:

σ – napięcie powierzchniowe [J/m^2],
W – praca potrzebna do utworzenia powierzchni S [J],
S – pole powierzchni [m^2].

Napięcie powierzchniowe można również definiować jako stosunek siły stycznej do powierzchni cieczy, do jednostki długości obrzeża powierzchni cieczy:

$$s = \frac{F}{l}$$

gdzie:

σ – napięcie powierzchniowe [N/m],
F – siła napięcia powierzchniowego działająca równolegle do powierzchni cieczy, dążąca do zmniejszenia powierzchni cieczy [N],
l – długość odcinka, na której działa siła [m].

Tabela 6. Napięcie powierzchniowe różnych cieczy na granicy z powietrzem [13, s.191]

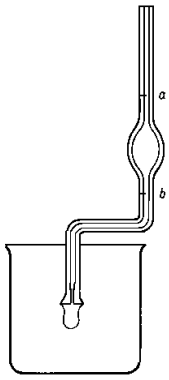
Ciecz	σ [J/m^2]	Ciecz	σ [J/m^2]
Benzen	0,0282	Woda (20°C)	0,0728
Etanol	0,0220	Rtęć	0,4855
Metanol	0,0221	Złoto (1130°C)	1,1002

Napięcie powierzchniowe ropy naftowej na granicy z gazem ziemnym, a zwłaszcza z wodą ma duże znaczenie na procesy przepływu ropy naftowej w złożu, na mechanizm wytłaczania ropy wodą złożową z ośrodka porowatego, w przypadku złóż produkujących w warunkach wodnociśnieniowych lub w złożach nawadnianych.

Napięcie powierzchniowe na granicy ciecz – gaz (powietrze) maleje wraz ze wzrostem temperatury i ciśnienia.

Pomiar napięcia powierzchniowego można wykonać metodami:
1) stalagmometryczną,
2) tensometryczną,
3) pomiaru kształtu kropli.

Metoda stalagmometryczna określa napięcie powierzchniowe cieczy badanej w stosunku do napięcia powierzchniowego cieczy wzorcowej. Przyrządem służącym do pomiaru napięcia powierzchniowego tą metodą jest stalagmometr (rys. 9).



Rys. 9. Stalagmometr [26]

Jak widać z rysunku stalagmometr jest rurką wygiętą dwukrotnie pod kątem prostym, zaopatrzoną w kulisty pojemniczek na ciecz, o pojemności kilku cm^3. Zakończony jest on szlifowaną stopką z otworkiem. Ciecz spływa ze stalagmometru kroplami, które tworzą się u wylotu otworka na stopce. Tworzące się krople zwiększają swoje wymiary dopóty, dopóki ciężar kropli nie zrównoważy siły napięcia powierzchniowego. Pomiar prowadzi się dla cieczy badanej i dla cieczy wzorcowej (zwykle wody) o znanym napięciu powierzchniowym. Stosunek napięć powierzchniowych jest równy stosunkowi mas kropel, a tym samym ilości kropel wody i badanej cieczy, wypływających ze stalagmometru. Stosunek ten określony jest wzorem:

$$\frac{s_x}{s_w} = \frac{n_w \cdot r_x}{n_x \cdot r_w}$$

gdzie:

σ_x – napięcie powierzchniowe badanej cieczy [N/m],
σ_w – napięcie powierzchniowe wody [N/m],
n_w – ilość kropel wody,
n_x – ilość kropel badanej cieczy,
ρ_x – gęstość badanej cieczy [kg/m^3],
ρ_w – gęstość wody [kg/m^3].

Po przekształceniu napięcie powierzchniowe badanej cieczy obliczymy ze wzoru:

$$s_x = s_w \cdot \frac{n_w \cdot r_x}{n_x \cdot r_w}$$

4.4.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Co to jest lepkość cieczy?
2. Jakie są miary (rodzaje) lepkości cieczy?
3. Od czego i w jaki sposób zależy wartość lepkości cieczy?
4. Jak definiuje się lepkość względną cieczy?
5. Od czego zależy lepkość ropy w warunkach złożowych?
6. Za pomocą jakich przyrządów można zmierzyć lepkość ropy naftowej?
7. Do czego służy lepkościomierz Englera?
8. Na czym polega zjawisko napięcia powierzchniowego?
9. W jakich jednostkach wyraża się wartość napięcia powierzchniowego cieczy?
10. Jakimi metodami można zmierzyć wielkość napięcia powierzchniowego?

4.4.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Wykonaj pomiar lepkości ropy naftowej za pomocą lepkościomierza Englera. Zmierzoną wartość lepkości przelicz na lepkość dynamiczną i kinematyczną.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

1) zorganizować stanowisko pracy,
2) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
3) zaplanować przebieg wykonania ćwiczenia – plan zapisać w zeszycie,
4) przygotować próbkę wody destylowanej i ropy naftowej do wykonania pomiaru,
5) przygotować lepkościomierz do badań,
6) wykonać, zgodnie z instrukcją, pomiar stałej lepkościomierza, (dla uzyskania wartości średnich pomiary wykonać kilkakrotnie),
7) wykonać kilkakrotnie pomiar czasu wypływu ropy z lepkościomierza,
8) obliczyć średni czas wypływu ropy, a następnie obliczyć współczynnik lepkości względnej,
9) obliczyć ze wzoru lub korzystając z tabel przeliczyć współczynnik lepkości względnej na lepkość dynamiczną i kinematyczną,
10) wyniki pomiarów zestawić w postaci tabelarycznej,
11) przestrzegać zasad bezpieczeństwa i higieny pracy,
12) dokonać samooceny pracy,
13) uporządkować stanowisko pracy,
14) sporządzić sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- instrukcja stanowiskowa do pomiaru lepkości względnej,
- próbki ropy naftowej,
- woda destylowana,
- lepkościomierz Englera,
- kolba pomiarowa,
- stoper,
- kalkulator,
- Polska Norma,
- literatura.

Ćwiczenie 2

Wykonaj pomiar napięcia powierzchniowego nafty lub benzyny metodą stalagmometryczną.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

1) zorganizować stanowisko pracy,
2) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
3) zaplanować przebieg wykonania ćwiczenia – plan zapisać w zeszycie,
4) przygotować próbkę nafty lub benzyny do wykonania pomiaru,
5) przygotować przyrządy laboratoryjne,
6) wykonać, zgodnie z instrukcją, kilkakrotnie pomiar z użyciem wody destylowanej,
7) wykonać, zgodnie z instrukcją, kilkakrotnie pomiar z użyciem badanej cieczy,
8) zestawić wyniki pomiarów w postaci tabelarycznej,
9) obliczyć napięcie powierzchniowe badanej cieczy,
10) przestrzegać zasad bezpieczeństwa i higieny pracy,
11) dokonać samooceny pracy,
12) uporządkować stanowisko pracy,
13) sporządzić sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- instrukcja stanowiskowa,
- próbki cieczy do badań,
- woda destylowana,
- różne odmiany stalagmometrów,
- kalkulator,
- literatura.

4.4.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

		Tak	Nie
1)	podać rodzaje lepkości cieczy i odpowiadające im jednostki?	☐	☐
2)	określić wpływ warunków złożowych na wartość lepkości ropy naftowej?	☐	☐
3)	określić rodzaje przyrządów do pomiaru lepkości cieczy?	☐	☐
4)	wykonać pomiar lepkości względnej ropy naftowej lepkościomierzem Englera?	☐	☐
5)	przeliczyć wartość lepkości względnej cieczy na lepkość dynamiczną i kinematyczną?	☐	☐
6)	zdefiniować pojęcie napięcia powierzchniowego i podać jego jednostki?	☐	☐
7)	określić rodzaje metod stosowanych do pomiaru napięcia powierzchniowego cieczy?	☐	☐
8)	wykonać pomiar napięcia powierzchniowego cieczy przy użyciu stalagmometru?	☐	☐

4.5. Skład frakcyjny ropy naftowej według Englera

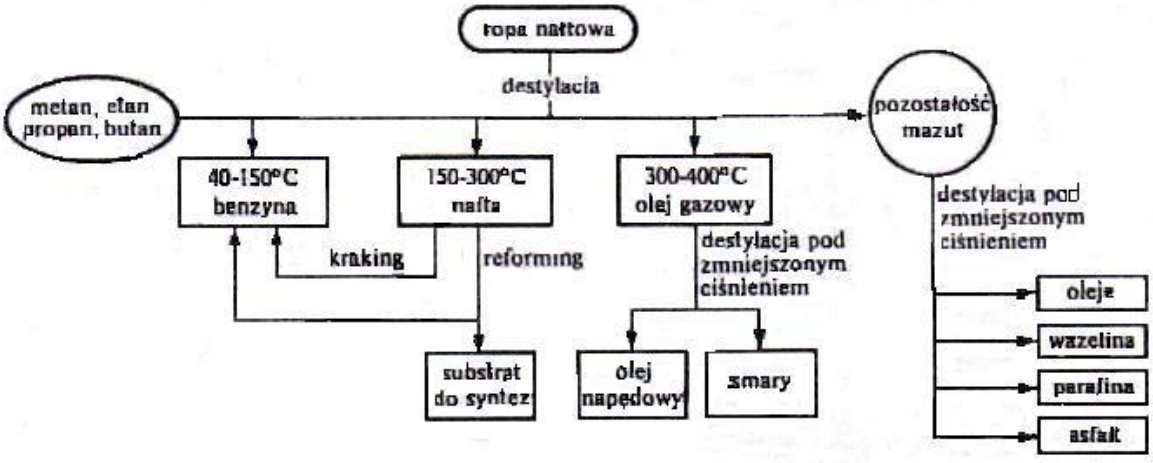
4.5.1. Materiał nauczania

Ropa naftowa jest mieszaniną węglowodorów gazowych, ciekłych i stałych, wzajemnie w sobie rozpuszczonych. Z ropy naftowej można otrzymać szereg produktów, zarówno w postaci gazowej, ciekłej jak i stałej. W tym celu ropę poddaje się przeróbce, przede wszystkim z zastosowaniem procesu destylacji frakcyjnej.

Destylacja to rozdzielanie ciekłej mieszaniny związków chemicznych przez odparowanie, a następnie skroplenie jej składników. Stosuje się ją w celu wyizolowania lub oczyszczenia jednego lub więcej związków składowych. Z technologicznego punktu widzenia można rozróżnić dwa rodzaje destylacji: destylację prostą i rektyfikację. Destylacja to proces odparowania i skraplania składników, w którym wykorzystuje różnicę temperatur wrzenia poszczególnych składników mieszaniny (frakcji). Aby destylacja była skuteczna, skład pary musi być różny od składu cieczy. Podstawowym warunkiem jest tu różnica temperatur wrzenia rozdzielanych związków chemicznych. Istnieją mieszaniny, których składników nie można rozdzielić, gdyż ciecze składowe podczas wrzenia wykazują identyczną prężność pary. Są to mieszaniny azeotropowe.

Z ropy naftowej w procesie destylacji frakcyjnej (rys. 10) można uzyskać między innymi:

1) eter,
2) benzynę,
3) naftę,
4) olej napędowy,
5) smary,
6) oleje smarowe,
7) parafinę.
8) asfalt.



Rys. 10. Schemat przerobu ropy naftowej [10, s. 408]

Benzyna składa się z węglowodorów nasyconych o 5–10 atomach węgla, Stanowi bezbarwną, lotną ciecz o gęstości ok. 720 kg/m^3. Benzynę stosuje się do napędu silników spalinowych z zapłonem iskrowym. Cechy poszczególnych benzyn określa umowna wielkość, tzw. liczba oktanowa – LO, która charakteryzuje przydatność benzyny do użytku w silnikach spalinowych. Im wyższa liczba oktanowa, tym większą odporność wykazuje paliwo na spalanie detonacyjne (stukowe). Liczbę oktanowa benzyny wyznacza się przez

porównanie jej spalania ze wzorcem – izooktanem, którego liczbę oktanową przyjęto LO = 100. Znaczne ilości benzyny wykorzystuje się jako rozpuszczalniki, głównie w przemyśle produkcji farb, lakierów.

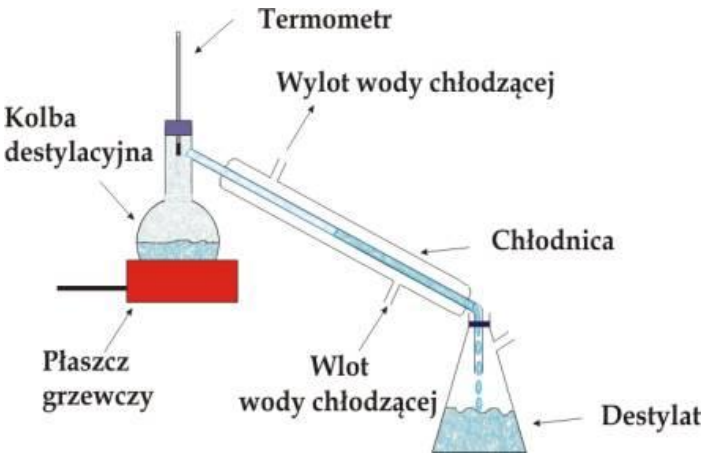
Nafta stanowi mieszaninę węglowodorów o 9–16 atomach węgla. Jest żółtawą cieczą, mniej lotna od benzyny. Przerabia się ją na benzynę poddając, tzw. krakingowi, który polega na pękaniu dłuższych łańcuchów węglowych i tworzeniu się krótszych, benzynowych. Służy również jako substancja do oświetlenia w różnego rodzaju lampach. Część nafty poddaje się przeróbce, zwanej reformingiem, który to proces zachodzi w wyższej temperaturze niż kraking i polega na zamykaniu prostych łańcuchów węglowych w łańcuchy pierścieniowe.

Olej gazowy zostaje rozdzielony na dalsze frakcje przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. W ten sposób uzyskuje się olej napędowy, jako paliwo do silników wysokoprężnych (Diesla) oraz oleje smarowe.

Mazut, jako pozostałość po destylacji, poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, w wyniku czego uzyskuje się: oleje smarowe (maszynowe, wrzecionowe, silnikowe), wazelinę i parafinę, a także smołę asfaltową, którą wykorzystuje się do produkcji materiałów izolacyjnych stosowanych w budownictwie oraz do produkcji asfaltowej masy bitumicznej wykorzystywanej do budowy dróg.

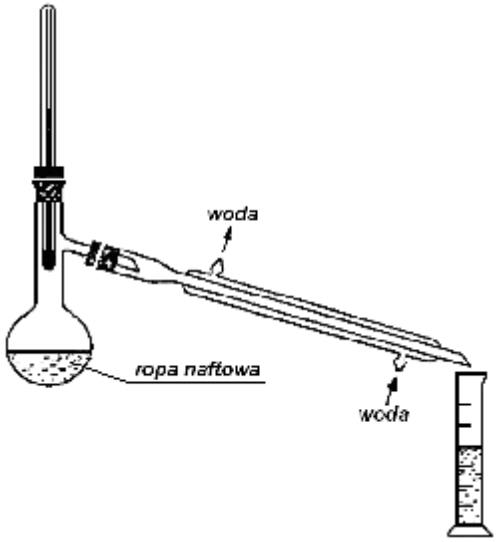
Destylacja prosta to destylacja, w której pary destylowanej cieczy kierowane są wprost do chłodnicy, a po skropleniu odbierane jako produkt w odbieralniku. Jest to mało wydajny sposób rozdziału mieszanin, stosowany głównie w laboratoriach, do określenia składu frakcyjnego mieszanin, np. ropy naftowej (rys. 11).

.



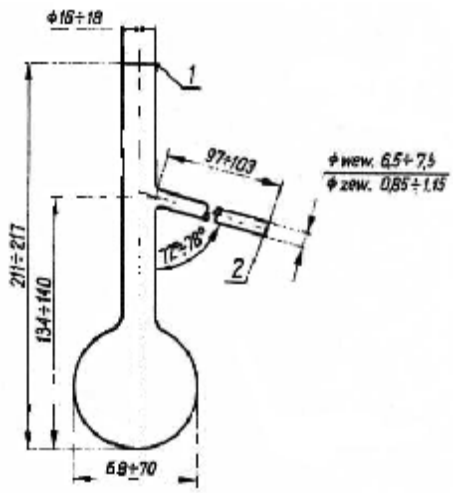
Rys. 11. Schemat aparatury do destylacji laboratoryjnej [28]

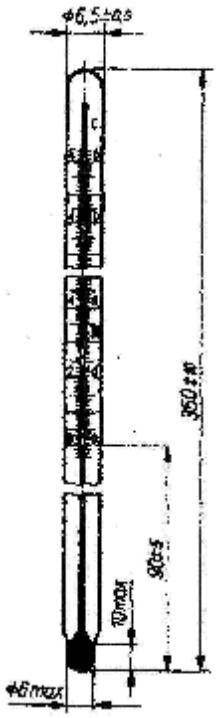
W warunkach laboratoryjnych oznaczanie składu frakcyjnego ropy naftowej przeprowadza się metodą destylacji normalnej według Englera. W tym celu wykorzystuje się zestaw laboratoryjny (rys. 12), którego główne elementy składowe to znormalizowana kolba destylacyjna (rys. 13), termometr o zakresie pomiarowym od 0–360°C (rys. 14) oraz chłodnica Lebiega. Jako czynnik chłodzący stosuje się wodę, np. zimną wodę kranową.



Rys. 12. Schemat aparatury do destylacji ropy naftowej [28]

Badanie polega na podgrzewaniu w kolbie destylacyjnej 100 cm^3 ropy naftowej i pomiarze ilości destylatu gromadzącego się w cylindrze pomiarowym, przy wzroście temperatury w kolbie o stałą wartość, np., co 10^oC. Na początku badania określa się temperaturę początku destylacji. Jest to temperatura odczytana na termometrze w chwili, gdy pierwsza kropla destylatu spadnie z końca rurki chłodnicy. Objętość destylatu gromadzona w cylindrze pomiarowym, z równoczesnym odczytaniem wskazania termometru, wyrażona jest w cm^3 i odniesiona w % objętości użytej do badania próbki ropy (100 cm^3).





Rys. 13. Kolba do destylacji ropy naftowej [28]

Rys. 14. Termometr do kolby destylacyjnej [28]

Destylację prowadzi się do temperatury 350^oC, przy czym w fazie podstawowej do temperatury 300^oC dokonując odczytu co 10^oC, a następnie destyluje się pozostałość do temperatury 350^oC określając dla tego przedziału temperatury ogólną ilość frakcji olejowej.

Wyniki z przebiegu procesu destylacji normalnej ropy naftowej według Englera zestawiamy w tabeli (tabela 7), podając na wstępie temperaturę początku destylacji.

Tabela 7. Przykładowy wynik destylacji ropy naftowej

Temperatura [°C]	**% objętości**	**Temperatura [°C]**	**% objętości**
65	początek destylacji		
80	3,5	200	27,5
90	4	210	29
100	6	220	31
110	8	230	34
120	9,5	240	36
130	12	250	37
140	15	260	39
150	17	270	41
160	20	280	43
170	21	290	46
180	24	300	48
190	26	pozostałość	52 cm^3
olej w temperaturze 300 – 350°C			14,4 cm^3

4.5.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. W jakim celu przeprowadza się destylację ropy naftowej w warunkach laboratoryjnych?
2. Co rozumiemy pod pojęciem „frakcja ropy naftowej”?
3. Jakie produkty można uzyskać z ropy naftowej w wyniku procesu destylacji?
4. W jakich temperaturach następuje odparowanie z ropy poszczególnych frakcji?
5. Czym różni się benzyna od nafty?
6. Na czym polega destylacja prosta?
7. Jakie elementy wchodzą w skład aparatury do destylacji normalnej ropy naftowej?
8. W jaki sposób określa się temperaturę początku destylacji?
9. Do jakiej temperatury prowadzi się proces destylacji ropy naftowej?
10. Jakie jest zastosowanie poszczególnych frakcji otrzymywanych z ropy naftowej?

4.5.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Przeprowadź w warunkach laboratoryjnych proces destylacji normalnej (według Englera) określonej próbki ropy naftowej.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

1) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
2) zorganizować stanowisko pracy,
3) zaplanować przebieg wykonania ćwiczenia – plan zapisać w zeszycie,
4) przygotować próbkę ropy naftowej do wykonania pomiaru,
5) zestawić aparaturę do destylacji laboratoryjnej ropy naftowej,
6) przeprowadzić proces destylacji,
7) postępować zgodnie z instrukcją laboratoryjną,

8) zachować szczególną ostrożność przy wykonywaniu ćwiczenia, zwłaszcza umiejętnie i ostrożnie podgrzewać ropę w kolbie pomiarowej,
9) systematycznie zapisywać ilość destylatu,
10) zestawić wyniki pomiarów w postaci tabelarycznej,
11) przestrzegać zasad bezpieczeństwa i higieny pracy,
12) dokonać samooceny pracy,
13) uporządkować stanowisko pracy,
14) sporządzić sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:
- stanowiskowa instrukcja laboratoryjna,
- próbki ropy naftowej,
- zestaw laboratoryjny do destylacji ropy naftowej,
- materiały i środki czyszczące, rozpuszczalniki,
- gaśnica,
- literatura, PN.

Uwaga:

Ropa naftowa jest substancją łatwopalną. Temperatura zapłonu może przyjmować wartości ujemne (-15°C i powyżej), natomiast temperatura samozapłonu wynosi powyżej 250°C. Dlatego przy wykonywaniu destylacji ropy w warunkach laboratoryjnych (temperatura destylacji do 350°C) należy zachować szczególną ostrożność w trakcie podgrzewania ropy w kolbie destylacyjnej.

Nieostrożne i nieumiejętne posługiwanie się aparaturą destylacyjną może doprowadzić do poparzenia ciała lub nawet wybuchu.

Ćwiczenie 2

Na podstawie podanych kilku wyników destylacji różnych rodzajów ropy naftowej określ skład frakcyjny ropy i procentową zawartość poszczególnych frakcji w ropie naftowej. Sporządź wykres destylacji, tj. wykres zależności temperatury od objętości destylatu.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:
1) zestawić dane w postaci tabelarycznej,
2) obliczyć objętość (w cm^3) poszczególnych frakcji,
3) przeliczyć objętość frakcji na ich udział procentowy w stosunku do całości próbki,
4) nazwać poszczególne frakcje,
5) dla każdej próbki sporządzić wykres destylacji,
6) dokonać analizy otrzymanych wyników,
7) sformułować wnioski z realizacji ćwiczenia,
8) zaprezentować efekty swojej pracy,
9) dokonać samooceny pracy.

Wyposażenie stanowiska pracy:
- wyniki destylacji różnych rodzajów ropy naftowej,
- przybory kreślarskie,
- kalkulator,
- papier kserograficzny lub papier milimetrowy,
- literatura.

4.5.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

		Tak	Nie
1)	określić cel prowadzenia destylacji ropy naftowej wg. Englera?	☐	☐
2)	określić rodzaje frakcji otrzymywanych w procesie destylacji ropy naftowej?	☐	☐
3)	podać zakresy temperaturowe poszczególnych frakcji?	☐	☐
4)	określić zastosowanie poszczególnych frakcji?	☐	☐
5)	wymienić poszczególne elementy aparatury do destylacji ropy naftowej?	☐	☐
6)	wykonać destylację ropy naftowej w warunkach laboratoryjnych?	☐	☐
7)	określić, na podstawie wyników destylacji ropy, rodzaj i ilość poszczególnych frakcji?	☐	☐

4.6. Właściwości fizykochemiczne wód podziemnych

4.6.1. Materiał nauczania

Woda w przyrodzie nie występuje w stanie chemicznie czystym. Wiąże się to z jej dużą zdolnością do rozpuszczania, różnych związków chemicznych podczas krążenia w atmosferze, na powierzchni ziemi i w środowisku skalnym. Kształtowanie się składu chemicznego wód podziemnych następuje przy udziale różnych procesów fizyczno-chemicznych, geochemicznych i biochemicznych powodujących:

1) wietrzenie skał i przeobrażanie minerałów nierozpuszczalnych w rozpuszczalne,
2) rozpuszczanie substancji chemicznych i wymianę jonową,
3) utlenianie i redukcję związków chemicznych,
4) rozkład i mineralizację substancji organicznych,
5) mieszanie się wód o różnym składzie i genezie.

Ze względu na zmienny skład chemiczny oraz różne warunki występowania, warunki migracji w skałach skorupy ziemskiej wody podziemne posiadają zróżnicowane właściwości. Możemy je podzielić na właściwości:

1) organoleptyczne,
2) fizyczne,
3) chemiczne,
4) bakteriologiczne.

Do właściwości organoleptycznych zaliczamy, m.in.:

- barwę,
- zapach,
- smak i posmak.

Do właściwości fizycznych możemy zaliczyć:

- temperaturę,
- gęstość,
- przezroczystość i mętność,
- przewodnictwo elektryczne,
- promieniotwórczość (radoczynność).

Do właściwości chemicznych możemy zaliczyć:

- suchą pozostałość,
- odczyn pH,
- twardość,
- zawartość poszczególnych jonów,
- zawartość gazów,
- utlenialność,
- kwasowość,
- zasadowość.

Barwa wód podziemnych

Zasadniczo wody podziemne są bezbarwne. Specyficzna barwa wody może być wywołana obecnością:

– żółtawa	związków organicznych,
– zielonkawa	soli żelaza,
– niebieska	siarką,
– szmaragdowa	siarkowodorem.

Wyróżnia się barwę:
1) rzeczywistą, która jest efektem rozpuszczonych w wodzie soli mineralnych,
2) pozorną, wywołaną zawartością w wodzie zawiesin.

Barwę wody podaje się w skali platynowo-kobaltowej, określając ją kolorymetrycznie. Zasada oznaczania polega na wizualnym porównaniu barwy badanej próbki wody ze skalą wzorców. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, dopuszczalna wartość barwy wody wynosi 15 mg/l (w skali platynowo-kobaltowej jest to 15 stopni – 15 mg/l Pt).

Smak wód podziemnych

Znajdujące się w wodzie podziemnej różne sole mineralne nadają wodzie określony smak i posmak. Wyróżnia się następujące rodzaje smaku:
1) słony spowodowany obecnością chlorku sodu,
2) gorzki spowodowany obecnością siarczanu magnezu i sodu,
3) słodki wywołany związkami organicznymi,
4) kwaśny spowodowany ałunami.

Smak i posmak wód (np. metaliczny, fenolowy) określa się organoleptycznie.

Temperatura wód podziemnych

Zależy głównie od głębokości zalegania warstwy wodonośnej oraz warunków geologicznych, w jakich wody występują. Temperatura wód podziemnych wiąże się z temperaturą skał otaczających, która zależna jest od wielkości stopnia geotermicznego dla danego obszaru. Stopień geotermiczny wyraża ilość metrów głębności na wzrost temperatury o 1°C.

W warunkach Polski na głębokości około 20 m panuje stała temperatura, równa średniorocznej temperaturze powietrza przy powierzchni terenu i wynosi około 7–8°C. A zatem temperatura wód gruntowych i wgłębnych zalegających na głębokości do 20 m zmienia się wraz ze zmianą temperatury powietrza w różnych porach roku. Wody gruntowe, a zwłaszcza wody głębinowe zalegające na znacznych głębokościach charakteryzują się stałą temperaturą, zależną od stopnia geotermicznego i głębokości zalegania.

Przyjmuje się, że ze względów sanitarnych najlepsze są wody użytkowe o temperaturze zawartej w granicach 7–12°C. Wody podziemne, których temperatura na wypływie z otworu (źródła) wynosi powyżej 20°C nazywamy wodami termalnymi i zaliczamy je do wód leczniczych.

Pomiar temperatury wód wykonuje się przeważnie zwykłym termometrem rtęciowym albo termometrem czerpakowym (rys. 15). Po opuszczeniu termometru do studni, pozostawia się go w wodzie na około 10 min. W tym czasie zbiorniczek napełni się wodą, co chroni słupek rtęci podczas wyciągania termometru przed wpływem temperatury powietrza. Przy pompowaniu wody z otworów wiertniczych, a także przy wypływie wody ze źródeł czy studni artezyjskich, temperaturę mierzy się w strudze wypływającej wody.

Rys. 15. Termometr czerpakowy [14, s.87]

Gęstość wód podziemnych

Zależy przede wszystkim od ilości rozpuszczonych w wodzie soli mineralnych, czyli od ogólnej mineralizacji wody. Wody podziemne posiadają gęstość większą od gęstości wody destylowanej i jest ona większa od 1000 kg/m^3. Można ją zmierzyć areometrem lub piknometrem (rys. 4 i rys. 5).

Przezroczystość i mętność wód podziemnych

Przezroczystość określa się jako zdolność przechodzenia przez wodę promieni świetlnych. Zależy od ilości zawiesiny mineralnej i organicznej znajdującej się w wodzie. Wodzy podziemne charakteryzują się na ogół bardzo dobrą przezroczystością.

Mętność jest odwrotnością przezroczystości – jest to zdolność do pochłaniania przez wodę promieni świetlnych. Określa się ją przez porównanie danej wody z wzorcowymi próbkami, zawierającymi określoną ilość zawiesiny ziemi okrzemkowej lub kaolinitu. Wynik mętności podaje się w mg/dm^3. Znając wartość mętności, z tabel można określić przezroczystość wody i odwrotnie.

Sucha pozostałość

Jest to pozostałość po odparowaniu wody, wysuszona w temperaturze 105°C i przeliczona na 1 dm^3 wody. Sucha pozostałość daje pogląd na ogólną zawartość substancji w wodzie, a głownie na ogólny stopień zasolenia wody. Przy badaniu suchej pozostałości oznacza się również pozostałość po prażeniu oraz stratę przy prażeniu.

Odczyn *pH*

Odczyn *pH* roztworu wodnego definiuje się jako ujemny logarytm dziesiętny ze stężenia jonów wodorowych;

$$pH = -\log[H^+]$$

Oznaczenie *pH* wody można wykonać metodą potencjometryczną, z zastosowaniem pehametru. Zasada oznaczania polega na pomiarze siły elektromotorycznej (SEM) ogniwa złożonego z dwu elektrod zanurzonych w wodzie (roztworze); elektrody wskaźnikowej i elektrody porównawczej. Zmierzony potencjał jest proporcjonalny do stężenia jonów wodorowych, czyli do *pH*. Elektrodą wskaźnikową może być elektroda wodorowa lub szklana, natomiast porównawczą może być elektroda kalomelowa. Można stosować również elektrody kombinowane, które zawierają w obudowie elektrodę szklaną i elektrodę porównawczą (odniesienia).

Oznaczenie poszczególnych jonów

Zawartość w wodzie poszczególnych jonów, kationów i anionów, można określić:

1) metodami analizy chemicznej,
2) za pomocą jonometru, z zastosowaniem elektrod jonoselektywnych. Oznaczenie zawartości określonego jonu w wodzie polega na pomiarze różnicy potencjału między elektrodą jonoselektywną, a elektrodą odniesienia, która zależy od stężenia w wodzie danego jonu.

Twardość wód podziemnych

Jest to właściwość, która jest spowodowana obecnością w wodzie przede wszystkim związków wapnia i magnezu. Jony wapnia i magnezu występują głównie w postaci wodorowęglanów, węglanów, chlorków i siarczanów.

Wyróżnia się następujące rodzaje twardości wody:

1) węglanową (przemijającą) – wywołaną obecnością w wodzie wodorowęglanów wapnia i magnezu $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$,
2) niewęglanową (trwałą) – wywołaną obecnością w wodzie siarczanów i chlorków wapnia i magnezu, np. $CaSO_4$, $CaCl_2$.
3) ogólną, jako sumę twardości węglanowej i niewęglanowej.

Twardość węglanową (przemijającą) można usunąć pod wpływem wysokiej temperatury (w procesie gotowania wody), w wyniku czego wodorowęglany ulegają rozkładowi wg. reakcji:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$

Wytrącający się z wody węglan wapnia tworzy nierozpuszczalny osad, tzw. kamień kotłowy, który gromadzi się na ścianach naczyń, kotłów, przewodów centralnego ogrzewania i ciepłej wody użytkowej, wymienników ciepła, itp.

Twardość niewęglanową można usunąć z wody z zastosowaniem chemicznych reakcji strąceniowych lub w procesie wymiany jonowej.

Twardość wody wyraża się w mg/dm^3 $CaCO_3$ lub $mval/dm^3$, a niekiedy również w stopniach niemieckich (^0n), przy czym:

– 1 $mval/dm^3$ = 20,04 mg/dm^3 Ca^{2+} = 50,04 mg/dm^3 $CaCO_3$

– 1^on = 10 mg/dm^3 CaO = 17,84 mg/dm^3 $CaCO_3$

Przeliczanie jednostek twardości umożliwia tabela 8.

Tabela 8. Jednostki twardości wody i współczynniki przeliczeniowe

Jednostka	**mg/dm^3 $CaCO_3$**	**$mval/dm^3$**	**^0n**
mg/dm^3 $CaCO_3$	1	0,02	0,056
$mval/dm^3$	50,04	1	2,804
^on	17,84	0,357	1

Orientacyjny podział wód ze względu na twardość przedstawia tabela 9.

Tabela 9. Podział wód według twardości ogólnej [4, s.267]

Określenie klasy twardości wody	**Zakres twardości**		
	[^on]	**[mg/dm^3 $CaCO_3$]**	**[$mval/dm^3$]**
Bardzo miękka	0 – 5	0 – 89,2	0 – 1,78
Miękka	5 – 10	89,2 – 178,4	1,78 – 3,57
Średnio twarda	10 – 15	178,4 – 267,6	3,57 – 5,35
O znacznej twardości	15 – 20	267,6 – 356,8	5,35 – 7,14
Twarda	20 – 30	356,8 – 535,2	7,14 – 10,7
Bardzo twarda	powyżej 30	powyżej 535,2	powyżej 10,7

Twardość wody można określić metodą:

1) obliczeniową – obliczenie twardości na podstawie wyników oznaczania zawartości w wodzie jonów wapnia i magnezu,
2) wersenianową – miareczkowanie próbki wody zawierającej roztwór wersenianu sodowego, który ma właściwości wiązania różnych jonów metali (kationów).

Odpowiednie współczynniki przeliczeniowe zawarte są w tabeli 10.

Tabela 10. Współczynniki przeliczeniowe do obliczenia twardości wody [4, s.267]

Kation	Stężenie [mg/dm^3]	Mnożnik	Kation	Stężenie [mg/dm^3]	Mnożnik
Ca^{2+}	a	0,04990	Fe^{3+}	e	0,05372
Mg^{2+}	b	0,08224	Al^{3+}	f	0,1112
Sr^{2+}	c	0,02282	Zn^{2+}	g	0,03059
Fe^{2+}	d	0,03581	Mn^{2+}	h	,07281

Metody instrumentalne

Badanie wody wykonuje się również za pomocą metod instrumentalnych, z zastosowaniem różnego rodzaju aparatury pomiarowej. Metody instrumentalne stosowane w analizie wody można podzielić na metody [3]:

1) elektrochemiczne, które oparte są na pomiarze wielkości elektrycznych, zależnych od stężenia oznaczanej substancji w wodzie. Do tej grupy zalicza się metody: potencjometryczne, woltamperometryczne, konduktometryczne.
2) spektroskopowe, które oparte są na wykorzystaniu promieniowania elektromagnetycznego absorbowanego lub emitowanego przez badaną próbkę. Wyróżnia się absorpcyjną spektrofotometrię cząsteczkową, nefelometrię, turbidymetrię, spektrometrię masową.
3) chromatograficzne; pozwalają na rozdział związków występujących w mieszaninie (wodzie), a następnie oznaczenie poszczególnych związków za pomocą detektora. W tej grupie wyróżnia się chromatografię gazową, cieczową, jonową.
4) radiometryczne, które polegają na pomiarze promieniowania jądrowego. Stosuje się metody: wskaźnikowe, aktywacyjne, fluorescencji rentgenowskiej.

4.6.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Od czego zależy skład chemiczny wód podziemnych?
2. Na jakie grupy możemy podzielić właściwości wód podziemnych?
3. Co zaliczamy do właściwości organoleptycznych, fizycznych i chemicznych wód podziemnych?
4. W jaki sposób określa się barwę wody?
5. Jakie są rodzaje smaku wody i co je wywołuje?
6. Od czego zależy i ile wynosi temperatura wód podziemnych?
7. Co to jest stopień geotermiczny?
8. Czym spowodowana może być mętność wody?
9. Co rozumiemy pod pojęciem „sucha pozostałość wody” i jak się ją wyznacza?
10. Jakie są rodzaje twardości wody i czym są spowodowane?
11. W jakich jednostkach podaje się twardość wody?
12. Co to jest kamień kotłowy?
13. Jak dzielimy metody instrumentalne badania właściwości wód podziemnych?

4.6.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Dla określonego rodzaju wody podziemnej wykonaj oznaczenie suchej pozostałości oraz pozostałości po prażeniu. Wynik obu analiz podaj w mg/dm^3.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:
1) skorzystać z instrukcji stanowiskowej,
2) zorganizować stanowisko pracy,
3) zaplanować przebieg wykonania ćwiczenia – plan zapisać w zeszycie,
4) przygotować próbkę wody podziemnej do wykonania pomiaru,
5) przygotować parownicę kwarcową (lub platynową) do badań,
6) wykonać czynności odparowania wody i wysuszenia pozostałego osadu w suszarce,
7) spalić osad powstały w parownicy w piecu muflowym,
8) wykonać pomiar masy parownicy z osadem,
9) obliczyć wartość suchej pozostałości i pozostałości po prażeniu,
10) postępować zgodnie z instrukcją laboratoryjną,
11) zachować szczególną ostrożność przy wykonywaniu ćwiczenia,
12) przestrzegać zasad bezpieczeństwa i higieny pracy,
13) dokonać samooceny pracy,
14) uporządkować stanowisko pracy,
15) sporządzić sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia.

Wyposażenie stanowiska pracy:
- laboratoryjna instrukcja stanowiskowa,
- suszarka elektryczna z termoregulacją,
- piec muflowy elektryczny z termoregulacją,
- parownica kwarcowa lub platynowa,
- waga laboratoryjna,
- cylinder miarowy,
- odczynniki (kwas solny, wodorotlenek sodu, azotan amonowy),
- woda destylowana,
- literatura, PN.

Ćwiczenie 2

Znając stężenie kationów określonego rodzaju wody podziemnej, oblicz jej twardość. Wykonując obliczenia skorzystaj z danych zawartych w tabeli 10. Twardość wody wyrażoną w mg/dm^3, przelicz na stopnie niemieckie i $mval/dm^3$. Określ klasę twardości wody.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:
1) sporządzić tabelę, w której będziesz zapisywał wyniki obliczeń,
2) obliczyć, na podstawie stężeń kationów, twardość wody,
3) przeliczyć twardość na pozostałe stopnie,
4) określić klasę twardości podanej wody,
5) zaprezentować efekty swojej pracy.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- dane z analizy wody podziemnej zawierające stężenie kationów,
- tabela do obliczania twardości wody,
- kalkulator, zeszyt.

4.6.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

		Tak	Nie
1)	dokonać podziału właściwości wód podziemnych?	☐	☐
2)	przyporządkować poszczególne właściwości wód do określonej grupy?	☐	☐
3)	wskazać rodzaje soli powodujących określony smak wody?	☐	☐
4)	określić sposób pomiaru temperatury wody podziemnej?	☐	☐
5)	wykonać oznaczenie suchej pozostałości wody i pozostałości po prażeniu?	☐	☐
6)	podać rodzaje soli, które powodują twardość wody?	☐	☐
7)	określić metody usuwania twardości wód?	☐	☐
8)	przeliczyć twardość wody na różne stopnie twardości?	☐	☐

4.7. Właściwości gazu ziemnego

4.7.1. Materiał nauczania

Gaz ziemny jest mieszaniną gazów węglowodorowych szeregu metanu, a także innych gazów jak azot, siarkowodór, tlen, argon, hel i inne. Głównym składnikiem większości gazów ziemnych jest metan CH_4. Zawartość poszczególnych składników gazowych w gazie ziemnym jest zróżnicowana w zależności od warunków geologicznych eksploatowanych złóż, rodzaju złóż czy rejonu występowania złóż gazu ziemnego.

Gazy z różnych złóż różnią się niejednokrotnie znacznie składem chemicznym. Skład ten wyraża się na ogół w % objętościowych, g/m^3, a także w % molowych.

Do podstawowych właściwości charakteryzujących gaz ziemny zaliczamy:

1) gęstość i gęstość względną gazu,
2) ciepło spalania,
3) wartość opałową,
4) liczbę Wobbego,
5) współczynnik ściśliwości.

Gęstość i gęstość względna gazu

Gęstość gazu ziemnego jest wielkością bezwzględną i określa stosunek masy gazu, wyrażonej w kg do objętości, jaką zajmuje gaz wyrażonej w m^3, odniesioną do warunków normalnych.

Wartości wielu parametrów charakteryzujących gazy, w tym gaz ziemny, zależą od ciśnienia i temperatury gazu, w związku z tym należy je podawać w warunkach odniesienia. Warunkami odniesienia dla gazów, zwłaszcza dla określania jego ilości, są tzw. warunki normalne, którymi są:

- temperatura 273,15 K (0°C),
- ciśnienie 1013,25 hPa.

W tych warunkach ilość gazu zawartą w objętości 1 m^3 określa się jako 1 Nm^3 (normalny metr sześcienny). W literaturze można również spotkać zapis 1 nm^3. Proponowany jest ponadto zapis 1 m_n^3.

Gęstość względna gazu jest to stosunek gęstości gazu do gęstości innego gazu jako gazu odniesienia, w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury. Przy określaniu gęstości względnej gazu ziemnego gazem odniesienia jest powietrze. Stąd gęstość względną obliczamy ze wzoru:

$$s = \frac{r_g}{r_p}$$

gdzie:

s – gęstość względna gazu (wielkość bezwymiarowa),
ρ_g – gęstość gazu [kg/Nm^3],
ρ_p – gęstość powietrza [kg/Nm^3].

W warunkach normalnych gęstość powietrza wynosi 1,293 kg/Nm^3.

Gęstość i gęstość względną wybranych gazów, w tym składników gazu ziemnego podaje tabela 11.

Tabela 11. Właściwości fizyczne gazów

Rodzaj gazu	Gęstość gazu [kg/Nm^3]	Gęstość względna gazu
Metan	0,72	0,55
Etan	1,34	1,04
Propan	1,97	1,52
Butan	2,60	2,01
Tlenek węgla	1,25	0,97
Dwutlenek węgla	1,98	1,52
Siarkowodór	1,54	1,19
Azot	1,25	0,97
Powietrze	1,293	1,0

Jeżeli gęstość względna gazu jest mniejsza od 1,0 to mówimy potocznie, że gaz jest „lżejszy" od powietrza. Podobnie, gdy $s > 1,0$ to mówimy, że gaz jest „cięższy" od powietrza.

Ciepło spalania i wartość opałowa gazu

Ciepłem spalania nazywamy całkowitą ilość ciepła, jaką uzyskamy przy całkowitym i zupełnym spaleniu jednostki paliwa (dla gazów w warunkach odniesienia), a wszystkie produkty spalania zostały doprowadzone do tej samej temperatury, jaką miały substraty. Każdy z produktów spalania powinien być w stanie gazowym, oprócz wody utworzonej w procesie spalania, która ulega kondensacji do stanu ciekłego. Dla procesu spalania paliw gazowych warunkami odniesienia mogą być również: temperatura 25°C i ciśnienie 1013,25 hPa (101,325 kPa).Wartość ciepła spalania paliw gazowych wyraża się w MJ/Nm^3.

Wartość opałowa paliwa jest to ilość ciepła, jaka powstała po spaleniu jednostki paliwa, pomniejszona o ciepło parowania wody wydzielonej z paliwa podczas jego spalania. Wyraża się ją w MJN/m^3. A zatem ciepło spalania posiada większą wartość liczbową niż wartość opałowa (tabela 12). Dotyczy to paliw, które w swym składzie zawierają wodór, który w procesie spalania ulega spaleniu do wody, np. metanu, która spala się według reakcji

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

Liczba Wobbego

Dla oceny prawidłowości pracy palników gazowych stosowanych w różnych przyborach gazowych i możliwości stosowania w nich różnych paliw gazowych określa się wielkość fizyczną gazu nazywaną liczbą Wobbego (tabela 1). Jest to stosunek ciepła spalania gazu do pierwiastka kwadratowego z gęstości względnej gazu, w tych samych warunkach odniesienia, określonych do pomiaru objętości.

$$Wb = \frac{H_{sp}}{\sqrt{s}}$$

gdzie:

Wb – liczba Wobbego [MJ/m^3],

H_{sp} – ciepło spalania [MJ/m^3],

s – gęstość względna gazu (bezwymiarowa).

Składnikami palnymi gazu ziemnego są: węglowodory (metan, etan, itd.) siarkowodór, tlenek węgla, wodór. Gazami niepalnymi są: azot, argon, hel, dwutlenek węgla.

Tabela 12. Ciepło spalania i wartość opałowa paliw [15, s. 15 i 16]

Paliwo	Ciepło spalania	Wartość opałowa
	[MJ/Nm^3]	[MJ/Nm^3]
Metan	39,83	35,90
Etan	70,21	64,27
Propan	102,22	92,75
Siarkowodór	26,77	24,77
Tlenek węgla	12,65	12,65
	[MJ/kg]	[MJ/kg]
Węgiel kamienny (ok. 90% C)	ok. 30,6	ok. 29,0
Węgiel brunatny (ok. 70% C)	ok. 18,0	ok. 16,5
Drewno	ok. 16,7	ok. 15,3

Współczynnik pseudościśliwości – Z – jest to stosunek objętości (rzeczywistej), jaką zajmuje gaz o danej masie, w określonych warunkach ciśnienia i temperatury, do objętości tej samej masy gazu, traktowanego jako gaz doskonały.

Chromatografia gazowa

Pomiar właściwości gazu ziemnego wykonywany jest warunkach laboratoryjnych, przede wszystkim z wykorzystaniem chromatografii gazowej.

Chromatografia gazowa jest metodą stosowaną do określania składu chemicznego mieszanin gazowych i cieczy. Oparta jest ona na selektywnym rozdziale mieszanin gazowych w długich i cienkich kolumnach z wypełnieniem stałym materiałem absorpcyjnym, a następnie na detekcji (wykryciu) stężenia kolejno wychodzących związków na wylocie kolumny chromatograficznej (absorpcyjnej). Mechanizm rozdziału oparty jest na występowaniu oddziaływań międzycząsteczkowych między związkami (składnikami) mieszaniny gazu a wypełnieniem kolumny (sorbentem). Oddziaływania te hamują przejście składników gazu przez kolumnę. Czym one są silniejsze, tym czas przejścia składnika gazu przez kolumnę jest dłuższy.

Główne elementy budowy chromatografu to:

1) dozownik,
2) kolumna chromatograficzna,
3) detektor,
4) rejestrator.

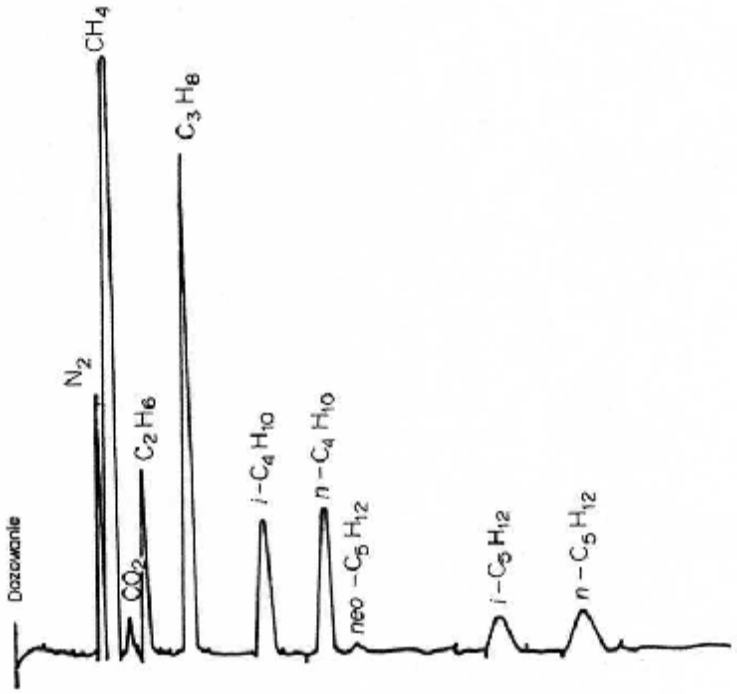
Próbka mieszaniny gazu, np. gazu ziemnego transportowana jest przez kolumnę za pomocą nośnika gazowego, który krąży w układzie chromatografu. Nośnikiem może być azot, argon, hel.

Wyróżniamy dwa rodzaje detektorów:

– płomieniowo-jonizacyjny,
– cieplno przewodnościowy.

Istnieje wiele rodzajów chromatografów gazowych i cieczowych. Do oznaczania składu chemicznego gazu ziemnego może być stosowany chromatograf gazowy 6890N lub HP5890 (rys. 18). W chromatografie HP5890 kolumną absorpcyjną jest rurka o średnicy ok. 5 mm i długości 1,5 m wypełniona absorbentem w formie proszku, np. materiałem o firmowej nazwie Porapack QS. Gazem nośnym jest azot. Detektor reaguje na każdy moment wyjścia z kolumny poszczególnych składników gazu, podając sygnał do rejestratora. W tym chromatografie detektorem może być płomieniowo – jonizacyjny detektor, którego sygnał jest proporcjonalny do ilości atomów węgla w poszczególnych gazach, jako składnikach gazu ziemnego. Rejestrator kreśli wykres nazywany chromatogramem (rys. 16), mającym kształt

ostrych pików, których sumaryczna powierzchnia odpowiada objętości próbki gazu. Powierzchnia pola pod każdym pikiem odpowiada zawartości (stężeniu) danego składnika gazu w całej analizowanej próbce.



Rys. 16. Typowy chromatogram gazowy [22]

Właściwości fizyczne gazu, takie jak gęstość, ciepło spalania i wartość opałową, oblicza się, zgodnie z normą [21], na podstawie skład chemicznego badanego gazu ziemnego, określonego za pomocą chromatografu.

Typowy wynik analizy gazu ziemnego wykonanej za pomocą chromatografu, i sporządzony na tej podstawie obliczeń przedstawia rys. 17.

Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo S.A.

LABORATORIUM RUCHOWE

Nr analizy: TEGU/1552/2007

Data: 200 -09-20

ANALIZA GAZU

ZIQ-8.2-1/1/2

Kopalnia: R
Punkt rozliczeniowy: L
Miejsce pobrania próbki: Króciec na odcinku pomiarowym
Rodzaj analizy: Gaz do odbiorców lokalnych
Odwiert
Sposób pobrania próbki: do pipety szklanej
Ciśnienie gazu: 0,05 MPa
Temperatura gazu w punkcie poboru: 12,0 °C
Data pobrania próbki 200 -09-17
Imię i nazwisko pobierającego:

Skład gazu suchego :

skład chemiczny	% obj.	g/m³	% molowy
CH_4	75,3112	538,636	75,1965
C_2H_6	1,2519	17,078	1,2697
C_3H_8	0,8343	17,749	0,8998
$i\text{-}C_4H_{10}$	0,3188	8,618	0,3315
$n\text{-}C_4H_{10}$	0,6109	16,528	0,6357
$neo\text{-}C_5H_{12}$	0,0057	0,194	0,0060
$i\text{-}C_5H_{12}$	0,3758	12,094	0,3995
$n\text{-}C_5H_{12}$	0,1986	6,955	0,2155
$\Sigma\ C_6H_{14}$	0,3593	15,467	0,4012
$\Sigma\ C_7H_{16}$	0,0884	4,756	0,1061
$\Sigma\ C_8H_{18}$	0,0129	0,885	0,0173
$\Sigma\ C_9H_{20}$	0,0011	0,103	0,0018
$\Sigma\ C_{10}H_{22}$	0,0004	0,059	0,0009
benzen	0,0238	0,911	0,0261
toluen	0,0043	0,208	0,0060
ksylen	0,0007	0,045	0,0010
CO_2	2,1162	41,777	2,1221
H_2S	0,0000	0,000	0,0000
O_2	3,1104	44,391	3,1013
N_2	15,1744	189,499	15,1235
He	0,0028	0,005	0,0028
H_2	0,0000	0,000	0,0000
Ar	0,1381	2,461	0,1377
Razem	100,0000	920,217	100,0000

Wyniki obliczeń (wg PN-ISO-6976)

Warunki odniesienia dla objętości gazu rzeczywistego: 0 °C i 101,325 kPa

Warunki odniesienia dla procesu spalania: 25 °C i 101,325 kPa

Współczynnik ściśliwości gazu w warunkach normalnych Z_{mn} wynosi: 0,9974

Suma węglowodorów C_{2+}	85,370	g/m³	2,8850	% obj.
Suma węglowodorów C_{3+}	42,475	g/m³	1,0710	% obj.
Gęstość gazu względem powietrza:	0,7117	-		
Gęstość gazu bezwzględna:	0,9202	kg/m³		
Wartość opałowa obliczona:	31,692	MJ/m³	7563,7	kcal/m³
Ciepło spalania obliczone:	35,045	MJ/m³	8364,0	kcal/m³
Liczba Wobbego:	41,540	MJ/m³	9914,1	kcal/m³

Uwagi: H_2S oznaczono miernikiem PAC III, zawartość H_2S wynosi: nie stwierdzono
Analizę przeprowadzono na chromatografach 6890N i HP5890 w dniach : 18-19.09.0 r.

Analizę wykonał/i wyniki zestawił:

KIEROWNIK Laboratorium Ruchowego

Rozdzielnik: TEG,OKK, OKKH,a/a

data i podpis/

Rys. 17. Wynik analizy gazu ziemnego

Rys. 18. Chromatograf gazowy HP 5890 [28]

4.7.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie gazy wchodzą w skład gazu ziemnego?
2. Co zaliczamy do podstawowych właściwości gazu ziemnego?
3. Co to są i ile wynoszą warunki normalne dla gazów?
4. Jak definiujemy gęstość względną dla gazów?
5. Ile wynosi gęstość suchego powietrza w warunkach normalnych?
6. Czym różni się ciepło spalania od wartości opałowej gazu?
7. Jak definiujemy liczbę Wobbego?
8. W jakich jednostkach wyraża się ciepło spalania, wartość opałową i liczbę Wobbego?
9. Na czym polega działanie chromatografu gazowego?
10. Jakie są główne elementy składowe chromatografu gazowego?
11. Co to jest i czym charakteryzuje się chromatograf?

4.7.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Wykonaj analizę gazu ziemnego za pomocą chromatografu gazowego.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

1) zapoznać się z instrukcją obsługi chromatografu gazowego,
2) zaplanować przebieg wykonania ćwiczenia – plan zapisać w zeszycie,
3) przygotować chromatograf do pracy,
4) pobrać próbkę gazu z biurety, potrzebną do wykonania analizy,
5) wykonać analizę gazu chromatografem,
6) dokonać analizy otrzymanego chromatografu,
7) wyłączyć chromatograf,
8) sformułować wnioski z realizacji ćwiczenia,
9) zaprezentować efekty swojej pracy,
10) dokonać samooceny pracy.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- chromatograf gazowy,
- biurety z badanym gazem ziemnym,
- instrukcja obsługi chromatografu,
- literatura.

Ćwiczenie 2

Chromatografem gazowym wykonano analizę gazu ziemnego, określając jego skład chemiczny. Na podstawie wartości stężenia poszczególnych składników gazu, oblicz:

- gęstość gazu ziemnego,
- gęstość względną gazu,
- ciepło spalania,
- wartość opałową,
- liczbę Wobbego.

Do obliczeń wykorzystaj Polską Normę PN – EN ISO 6976:2005.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:
1) zapoznać się z analizą gazu ziemnego,
2) zapoznać się z treścią PN w zakresie wykonywanych obliczeń,
3) obliczyć gęstość i gęstość względną gazu ziemnego,
4) obliczyć właściwości energetyczne gazu,
5) zaprezentować efekty swojej pracy,
6) dokonać samooceny pracy.

Wyposażenie stanowiska pracy:
- analiza gazu ziemnego,
- Polska Norma PN – EN ISO 6976:2005,
- kalkulator,
- zeszyt,
- literatura.

4.7.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

		Tak	Nie
1)	podać nazwy gazów wchodzących w skład gazu ziemnego?	☐	☐
2)	wymienić podstawowe właściwości gazu ziemnego?	☐	☐
3)	zdefiniować: ciepło spalania, wartość opałową i liczbę Wobbego?	☐	☐
4)	określić, w jakich jednostkach wyraża się poszczególne właściwości gazu ziemnego?	☐	☐
5)	scharakteryzować zasadę działania chromatografu gazowego?	☐	☐
6)	wykonać analizę gazu ziemnego za pomocą chromatografu gazowego?	☐	☐
7)	dokonać interpretacji chromatografu?	☐	☐
8)	obliczyć ciepło spalania, wartość opałową i liczbę Wobbego na podstawie analizy chromatograficznej gazu ziemnego?	☐	☐

4.8. Zanieczyszczenia ropy naftowej i gazu ziemnego

4.8.1. Materiał nauczania

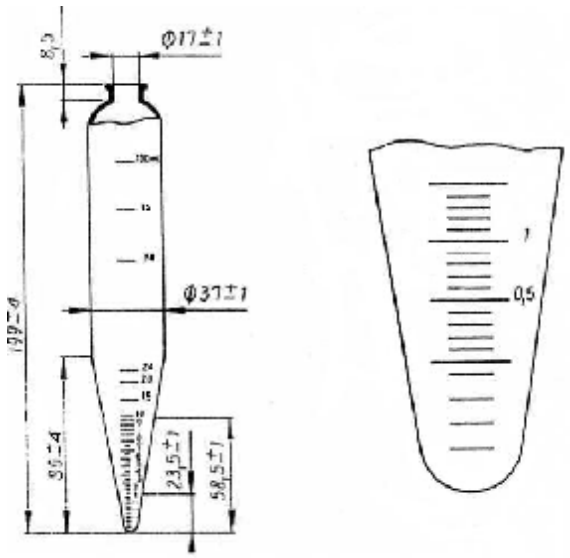
Ropa naftowa eksploatowana z odwiertów samoczynnych jak i pompowanych, oprócz węglowodorów może zawierać inne substancje (związki), które stanowią jej zanieczyszczenie. Zaliczamy do nich:

1) cząstki stałe, takie jak piasek, cząstki ilaste, wynoszone wraz z ropą naftową na powierzchnię, które wymywane są ze skał strefy przyodwiertowej złoża,
2) wodę złożową (solankę).

Zanieczyszczenia te powinny być usunięte z ropy naftowej przed jej transportem, a w efekcie przed jej przeróbką, np. destylacją. Ilość tych zanieczyszczeń wpływa na jakość ropy naftowej przeznaczonej do przeróbki.

W warunkach laboratoryjnych ilość zanieczyszczeń stałych i wody w ropie naftowej określa się metodą wirówkową. W metodzie tej oznaczanie zanieczyszczeń polega na zmieszaniu badanego produktu (ropy naftowej) z rozpuszczalnikiem, wirowaniu otrzymanej mieszaniny z określoną prędkością obrotową, a następnie oznaczeniu łącznej objętości wody i ciał stałych oddzielonych od ropy naftowej podczas wirowania [24].

Wirówka powinna posiadać, co najmniej dwa gniazda na probówki, co zapewni równomierne działanie siły odśrodkowej działającej na rotor w czasie wirowania. Do probówki o objętości 100 cm^3 (rys. 19) wlewa się 50 cm^3 rozpuszczalnika, np. gazoliny, a następnie 50 cm^3 badanej ropy. Tak przygotowaną probówkę umieszcza się w gnieździe rotora. W drugim gnieździe, po przeciwległej stronie osi obrotu umieszcza się drugą probówkę z badana ropą. Wirówka powinna być zaopatrzona w urządzenie zapewniające utrzymanie stałej, zadanej temperatury badanej ropy naftowej. Takie wymogi spełnia wirówka typ 4233 ECT, która posiada rotor umożliwiający umieszczenie równocześnie 6 probówek z ropą naftową. Wirowanie prowadzić należy w czasie, co najmniej 15 minut przy ok. 1500 obr/min.



Rys. 19. Probówka do badania zanieczyszczenia ropy naftowej [24]

Po zakończeniu procesu wirowania dokonuje się odczytu zawartości ciał stałych lub wody w dolnej, stożkowej części probówki. Odczytaną zawartość wyrażoną w cm^3 należy odnieść do 50 cm^3 badanej ropy. Zawartość zanieczyszczeń mechanicznych lub wody w ropie naftowej podaje się w % objętościowych.

Zanieczyszczenia gazu ziemnego

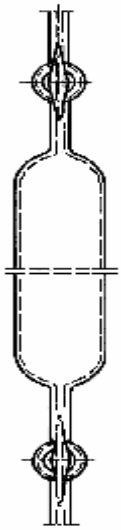
Zanieczyszczeniami gazu ziemnego są przede wszystkim produkty gazowe takie jak: siarkowodór, azot, dwutlenek węgla, hel, tlen, argon, benzen, a także para wodna. Gaz ziemny, oprócz metanu, jako podstawowego składnika paliwa gazowego, oraz etanu, zawiera również węglowodory cięższe, począwszy od propanu C_3H_8, które powinny być usunięte z gazu przeznaczonego do transportu z przeznaczeniem do odbiorców. Węglowodory propan i butan tworzą gaz płynny, natomiast węglowodory od C_5 są składnikami gazoliny. Rodzaj i ilość zanieczyszczeń zawartych w gazie ziemnym można określić za pomocą analizy chromatografem gazowym (metoda opisana w rozdziale 4.7).

Zanieczyszczenia gazu ziemnego, w tym węglowodory gazolinowe usuwane są z gazu w procesach:

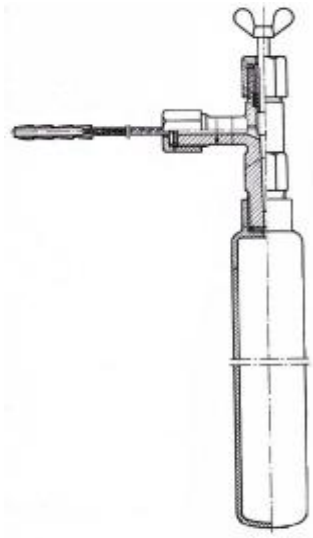
1) odgazolinowania,
2) odsiarczania,
3) odazotowania,
4) osuszania, i innych.

Próbki gazu ziemnego do wykonania analizy laboratoryjnej, w tym chromatograficznej, w celu oznaczenia składu gazu pobiera się do aspiratorów, którymi mogą być:

- pipeta szklana która służy do pobierania próbek gazu o niewielkim ciśnieniu, np. pobieranie gazu z odwiertów ropno-gazowych (rys. 20),
- pojemnik stalowy do pobierania próbek gazu o wysokim ciśnieniu, np. do 3 MPa, w przypadku odwiertów gazowych (rys. 21).



Rys. 20. Pipeta szklana



Rys. 21 . Próbnik stalowy

Do pobierania próbek ropy naftowej ze zbiorników, w celu wykonania analizy laboratoryjnej ropy, może służyć zagłębnik zatrzaskowy, który zapuszcza się do zbiornika na lince stalowej. Próbki ropy powinny być pobierane z górnej, środkowej i dolnej części zbiornika magazynowego ropy naftowej.

4.8.2. Pytania sprawdzające

Odpowiadając na pytania, sprawdzisz, czy jesteś przygotowany do wykonania ćwiczeń.

1. Jakie rodzaje zanieczyszczeń mogą występować w ropie naftowej?
2. Jaką metodą można określić rodzaj i ilość zanieczyszczeń ropy naftowej?
3. Na czym polega zasada działania wirówki do oznaczania zanieczyszczeń stałych i ciekłych ropy naftowej?
4. Dlaczego piasek i woda gromadzą się w dolnej części probówki przy wirowaniu próbki ropy?
5. W jaki sposób podaje się zawartość zanieczyszczeń ropy?
6. Co jest zanieczyszczeniem gazu ziemnego?
7. W jakich procesach można usunąć typowe zanieczyszczenia gazu ziemnego?
8. W jaki sposób pobiera się próbki gazu do badań laboratoryjnych?
9. Jakie są zasady pobierania próbek ropy naftowej do badań laboratoryjnych?

4.8.3. Ćwiczenia

Ćwiczenie 1

Wykonaj oznaczenie zawartości zanieczyszczeń w ropie naftowej metodą wirówkową.

Sposób wykonania ćwiczenia

Aby wykonać ćwiczenie, powinieneś:

1) zapoznać się z instrukcją stanowiskową,
2) zorganizować stanowisko pracy,
3) zaplanować przebieg wykonania ćwiczenia – plan zapisać w zeszycie,
4) zapoznać się z instrukcją obsługi wirówki,
5) przygotować próbki ropy naftowej do badania,
6) wykonać pomiar z użyciem wirówki,
7) określić ewentualny rodzaj i zawartość zanieczyszczeń w ropie naftowej,
8) sporządzić w zeszycie notatkę z przeprowadzonego ćwiczenia,
9) sformułować wnioski z realizacji ćwiczenia,
10) zaprezentować efekty swojej pracy,
11) dokonać samooceny pracy,
12) uporządkować stanowisko pracy.

Wyposażenie stanowiska pracy:

- instrukcja stanowiskowa,
- wirówka z regulacją obrotów,
- znormalizowane probówki,
- próbki ropy naftowej,
- rozpuszczalniki, np. gazolina,
- instrukcja obsługi wirówki.

4.8.4. Sprawdzian postępów

Czy potrafisz:

		Tak	Nie
1)	określić rodzaje i pochodzenie zanieczyszczeń stałych i ciekłych ropy naftowej?	☐	☐
2)	określić typowe zanieczyszczenia gazu ziemnego?	☐	☐
3)	wyjaśnić zasadę rozdziału zanieczyszczeń od ropy naftowej w metodzie wirówkowej?	☐	☐
4)	wykonać oznaczenie zawartości zanieczyszczeń ropy za pomocą wirówki?	☐	☐
5)	podać zawartość zanieczyszczeń w 1 litrze ropy naftowej?	☐	☐
6)	wyjaśnić dlaczego próbki ropy do badań pobiera się z trzech poziomów zbiornika?	☐	☐
7)	wyjaśnić cel usuwania zanieczyszczeń gazowych z gazu ziemnego?	☐	☐
8)	wymienić rodzaje próbników do pobierania próbek gazu ziemnego do analizy?	☐	☐

5. SPRAWDZIAN OSIĄGNIĘĆ

INSTRUKCJA DLA UCZNIA

1. Przeczytaj uważnie instrukcję zanim rozpoczniesz rozwiązywać zadania.
2. Podpisz imieniem i nazwiskiem kartę odpowiedzi.
3. Zapoznaj się z zestawem zadań testowych.
4. Odpowiedzi udzielaj tylko na załączonej karcie odpowiedzi.
5. Test składa się z 22 zadań wielokrotnego wyboru, z których tylko jedna jest poprawna.
6. Wybraną odpowiedź zaznacz na karcie odpowiedzi znakiem X.
7. Jeśli uznasz, że pomyliłeś się i wybrałeś nieprawidłową odpowiedź, to otocz wybór kółkiem, a następnie prawidłową odpowiedź zaznacz znakiem X.
8. Pracuj samodzielnie, bo tylko wtedy będziesz mógł sprawdzić poziom swojej wiedzy i umiejętności.
9. Jeśli którekolwiek zadanie sprawi Ci trudność, rozwiąż inne i ponownie spróbuj rozwiązać poprzednie.
10. Odpowiedzi udzielaj tylko na załączonej karcie odpowiedzi.
11. Na rozwiązanie wszystkich zadań masz 45 minut.

Powodzenia!

ZESTAW ZADAŃ TESTOWYCH

1. Węglowodorem parafinowym o wzorze sumarycznym C_5H_{12} jest
   a) propan.
   b) butan.
   c) pentan.
   d) heksan.

2. Ropę naftową, która zwiera 1,2 % parafiny nazywamy
   a) bezparafinową.
   b) słabo parafinową.
   c) parafinową.
   d) asfaltową.

3. Wody podziemne oddzielone od powierzchni terenu skałami przepuszczalnymi, posiadające swobodne zwierciadło, zaliczamy do wód
   a) przypowierzchniowych.
   b) gruntowych.
   c) wgłębnych.
   d) głębinowych.

4. Do głównych pierwiastków występujących w wodach podziemnych zaliczamy
   a) bar i wapń.
   b) wapń i radon.
   c) sód i potas.
   d) magnez i arsen.

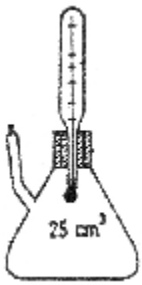
5. Mineralną nazywamy wodę, która w 1 litrze zawiera
   a) nie więcej niż 1 g rozpuszczonych soli mineralnych.
   b) co najmniej 10 g rozpuszczonych soli mineralnych.
   c) powyżej 1 g rozpuszczonych soli mineralnych.
   d) do 1 g rozpuszczonych soli mineralnych.

6. Wodę podziemną, która zawiera powyżej 35 g/dm^3 rozpuszczonych soli nazywamy
   a) szczawą.
   b) chlorkową.
   c) alkaliczną.
   d) solanką.

7. Ciężar właściwy ropy naftowej, której gęstość wynosi 800 kg/m^3, wynosi
   a) 784,8 kg/m^3.
   b) 784,8 N/m^3.
   c) 7848 kg/m^3.
   d) 7848 N/m^3.

8. Jeżeli gęstość względna ropy naftowej wynosi d = 1,1, to taka ropa ma gęstość
   a) równą gęstości wody.
   b) mniejszą od gęstości wody.
   c) większą od gęstości wody.
   d) znacznie większą od gęstości wody.

9. Poniższy rysunek przedstawia
   a) piknometr.
   b) areometr.
   c) pehametr.
   d) rotametr.



10. Do pomiaru lepkości względnej ropy naftowej służy lepkościomierz
    a) Hőpplera.
    b) Englera.
    c) Lebiega.
    d) Vogel-Ossaga.

11. Wartość współczynnika lepkości dynamicznej ropy naftowej, w układzie SI wyraża się w
    a) Pa·s.
    b) Pa/s.
    c) m^2/s.
    d) m/s^2.

12. Stalagmometr służy do pomiaru
    a) napięcia powierzchniowego cieczy.
    b) ciężaru właściwego cieczy.
    c) lepkości cieczy.
    d) gęstości cieczy.

13. Frakcja benzynowa ropy naftowej destyluje w temperaturze
    a) 40–100°C.
    b) 40–150°C.
    c) 100–250°C.
    d) 150–300°C.

14. Twardość wód podziemnych możemy zaliczyć do właściwości
    a) bakteriologicznych.
    b) organoleptycznych.
    c) chemicznych.
    d) fizycznych.

15. Destylację ropy naftowej wg. Englera prowadzi się do temperatury
    a) 150°C.
    b) 250°C.
    c) 350°C.
    d) 450°C.

16. Smak słony wody podziemnej wywołany jest obecnością
    a) chlorku sodu.
    b) chlorku wapnia.
    c) siarczanu sodu.
    d) siarczanu magnezu.

17. Twardość węglanowa (przemijająca) wywołana jest obecnością w wodzie
    a) wodorowęglanu sodu.
    b) wodorowęglanu wapnia.
    c) chlorku wapnia.
    d) siarczanu wapnia.

18. Do palnych składników gazu ziemnego zaliczamy
    a) metan i hel.
    b) azot i argon.
    c) etan i dwutlenek węgla.
    d) metan i siarkowodór.

19. Gęstość gazu ziemnego w warunkach normalnych wynosi 1,95 kg/Nm^3. W tych warunkach gęstość względna gazu jest równa *(gęstość powietrza przyjmij = 1,3 kg/m^3)*
    a) 1,30.
    b) 1,50.
    c) 1,74.
    d) 2,54.

20. Całkowita ilość ciepła, która powstała po spaleniu jednostki paliwa nazywamy
    a) wartością opałową.
    b) ciepłem spalania.
    c) ciepłem użytkowym.
    d) jednostką cieplną.

21. Metodą wirówkową oznaczono zawartość wody w ropie naftowej. Objętość wody w probówce wynosi 0,5 cm^3. Oznacza to, że zawartość wody w tej ropie wynosi
    a) 0,5%.
    b) 1,0%.
    c) 2,0%.
    d) 4,0%.

22. Najwyższą wartość opałową posiada gaz
    a) metan.
    b) etan.
    c) propan.
    d) butan.

KARTA ODPOWIEDZI

Imię i nazwisko.....

Badanie właściwości kopalin płynnych

Zakreśl poprawną odpowiedź.

Nr zadania	Odpowiedź				Punkty
1	a	b	c	d	
2	a	b	c	d	
3	a	b	c	d	
4	a	b	c	d	
5	a	b	c	d	
6	a	b	c	d	
7	a	b	c	d	
8	a	b	c	d	
9	a	b	c	d	
10	a	b	c	d	
11	a	b	c	d	
12	a	b	c	d	
13	a	b	c	d	
14	a	b	c	d	
15	a	b	c	d	
16	a	b	c	d	
17	a	b	c	d	
18	a	b	c	d	
19	a	b	c	d	
20	a	b	c	d	
21	a	b	c	d	
22	a	b	c	d	
				Razem:	

6. LITERATURA

1. Coufal R., Racinowski R.: Zarys hydrogeologii. Politechnika Szczecińska, Szczecin 2004
2. Dobkowska Z., Pazdro K.M.: Szkolny poradnik chemiczny. WSiP, Warszawa 1986
3. Dojlido J., Zerze J.: Instrumentalne metody badania wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1999
4. Hermanowicz W. (red.): Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Warszawa 1999
5. Klepaczko – Filipiak B., Łoin J.: Pracownia chemiczna. Analiza techniczna. WSiP, Warszawa 1994
6. Kőshling Z.: Zarys przeróbki ropy naftowej i gazy ziemnego. Wyd. AGH, Kraków 1980
7. Liszka K. (red): Ćwiczenia laboratoryjne z eksploatacji złóż ropy naftowej. Wyd AGH, Kraków 1986
8. Majewski J.: Hydrogeologia. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1974
9. Molenda J., Steczko K.: Ochrona środowiska w gazownictwie. Wyd. Naukowo--Techniczne, Warszawa 2000
10. Pazdro K.M.: Chemia dla kandydatów na wyższe uczelnie. Wydawnictwo PWN, Warszawa 1982
11. Pazdro Z., Kozerski B.: Hydrogeologia ogólna. Wyd. Geologiczne, Warszawa 1990
12. Płochniewski Z.: Hydrogeologia i geologia inżynierska. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1986
13. Praca zbiorowa. Tablice matematyczne, fizyczne, chemiczne i astronomiczne. Wyd. Cykada, Warszawa 2005
14. Radlicz-Rühlowa H., Szuster A.: Hydrogeologia i hydraulika z elementami hydrogeologii. WSiP, Warszawa 1992
15. Tymiński B.: Poradnik gazownictwa. Centrum Szkolenia Gazownictwa, Warszawa 2003

Polskie Normy

16. PN-C-04014:1977- Oznaczanie lepkości względnej lepkościomierzem Englera
17. PN-C-04087:1989 – Oznaczanie zawartości wody i stałych ciał obcych metodą wirówkową
18. PN-C-04750:2002 – Paliwa gazowe – klasyfikacja, oznaczanie i wymagania
19. PN-EN ISO 3405:2004 – Oznaczanie składu frakcyjnego metodą destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym
20. PN-EN ISO 3675:2004 – Laboratoryjne oznaczanie gęstości – Metoda z areometrem
21. PN-EN ISO 3838:2005 – Oznaczanie gęstości lub gęstości względnej – Metody z użyciem piknometru…
22. PN-EN ISO 6976:2005 – Gaz ziemny – Obliczanie wartości kalorycznych, gęstości, gęstości względnej i liczby Wobbego na podstawie składu
23. PN-G-01350:1990 – Eksploatacja złóż ropy naftowej i gazu ziemnego. Terminologia
24. PN-ISO 6568:1994 – Gaz ziemny. Uproszczona analiza metodą chromatografii gazowej

Strony internetowe

25. www.ekoineko.pl
26. www.encyklopedia.servis.pl
27. www.ftj.agh.edu.pl
28. www.gazownia.pl
29. www.pg.gda.pl
30. www.pl.wikipedia.org
31. www.tribologia.org