

WYDZIELANIE SIĘ GAZÓW Z WÓD PODZIEMNYCH

GAS EXHALATION FROM GROUNDWATERS

STANISŁAW ŻAK¹

Abstrakt. Podczas wypływu nagazowanych wód podziemnych na powierzchnię następuje wydzielanie się gazów w formie lotnej. Proces ten jest związany z obniżaniem się ciśnienia wzdłuż drogi przepływu. W przypadku, gdy w wodzie rozpuszczone są różne gazy, ich wydzielanie jest nierównomierne. W artykule przedstawiono podstawy teoretyczne i wyprowadzono równania umożliwiające określenie stężenia i ilości wydzielonych gazów z wody w zależności od ciśnienia. Wykonano również przykładowe obliczenia dla wód z rejonu Rabki-Zdroju. We wnioskach sformułowano uwagi dotyczące sposobu badania składu gazowego wód podziemnych.

Słowa kluczowe: wydzielanie się gazu, stężenie gazu, ciśnienie nasycenia, wody podziemne.

Abstract. During the outflow of gas-saturated groundwater to the ground surface, gases are exhaled from it. This process is related to a pressure fall along the groundwater path-flow. In the case when water contains a number of different gases, their exhalation is nonuniform. The article presents theoretical background and proposes equations useful for determining the concentration and quantity of gases exhaled from water in relation to pressure. Model calculations were carried out for groundwaters from Rabka-Zdrój spa. Finally, remarks related to methods of examining the composition of gas mixture dissolved in groundwater have been included.

Key words: gas exhalation, gas concentration, saturation pressure, groundwater.

WSTĘP

Przepływ wód podziemnych w kierunku powierzchni wiąże się zawsze ze zmniejszeniem ciśnienia w wodzie. W przypadku filtracji nagazowanych wód obniżenie ciśnienia prowadzi do wydzielania się rozpuszczonych w niej gazów. Jeżeli w wodzie występują gazy o zróżnicowanej rozpuszczalności, to ich wydzielanie się będzie nierównomierne. Stąd wzdłuż drogi przepływu stężenie poszczególnych

gazów w mieszaninie wydzielonej z wody będzie również zróżnicowane. Przedstawione poniżej rozważania mają na celu ilościową ocenę wydzielania się z wody poszczególnych gazów oraz ich stężenia w zależności od spadku ciśnienia. Nierównomierne wydzielanie się gazów ma również istotne znaczenie na sposób badania składu gazowego wód podziemnych.

¹ Politechnika Wroclawska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

CIŚNIENIE NASYCENIA

Ciśnienie nasycenia jest zdefiniowane jako najniższe ciśnienie, przy którym cały gaz towarzyszący wodzie (cieczy) jest w niej rozpuszczony (Ciężkowski i in., 2002). W przypadku występowania w wodzie różnych gazów ciśnienie nasycenia można określić jako:

$$P_{ns} = P_{H2O} + \sum_{i=1}^N P_{nsi} \quad [1]$$

gdzie:

- P_{nsi} – ciśnienie nasycenia dla i -tego gazu,
- P_{H2O} – ciśnienie pary wodnej,
- N – liczba gazów rozpuszczonych w wodzie.

Ciśnienie nasycenia dla i -tego gazu określa się zwykle na podstawie zawartości tego gazu rozpuszczonego w wodzie docierającej do powierzchni i jego ilości wydzielonej z wody (*op. cit.*). Można go wyrazić jako:

$$P_{nsi} = \frac{P_n}{\alpha_i} \left(\frac{c_{\rho i}}{\rho_{ni}} + \frac{W_g (P_s - P_{H2O})^2 c_{si}^2 T_n}{100^2 P_n P_s T_s Z_i} \right) \quad [2]$$

gdzie:

- P_n – ciśnienie normalne (1,01325 bar),
- α_i – współczynnik absorpcji Bunsena dla i -tego gazu [m^3/m^3],
- $c_{\rho i}$ – stężenie masowe i -tego gazu w wodzie na wypływie [g/dm^3],
- ρ_{ni} – gęstość i -tego gazu w warunkach normalnych [g/dm^3],
- W_g – wykładnik gazowy [-],
- P_s – ciśnienie na wypływie (w separatorze) [bar],
- P_{H2O} – ciśnienie pary wodnej [bar],
- c_{si} – stężenie objętościowe i -tego gazu w separatorze [%],
- T_n – temperatura normalna [K],
- T_s – temperatura na wypływie (w separatorze) [K],
- Z_i – współczynnik ściśliwości (kompresji) [-].

Wykładnik gazowy jest tutaj określony jako stosunek wydatku gazu Q_g do wydatku wody Q_w , mierzonych w wa-

runkach temperatury T_s i ciśnienia P_s występujących na wypływie:

$$W_g = \frac{Q_g}{Q_w} \quad [3]$$

Jeżeli na wypływie zainstalowany jest separator, w którym utrzymuje się stan równowagi termodynamicznej między fazą gazową a ciekłą, to ciśnienie nasycenia może być obliczone z zależności:

$$P_{nsi} = \frac{c_{si} (P_s - P_{H2O})}{100} \left(1 + \frac{W_g T_n (P_s - P_{H2O})}{\alpha_i T_s P_s Z_i} \right) \quad [4]$$

gdzie:

- P_s – ciśnienie w separatorze [bar],
- T_s – temperatura w separatorze [K],
- pozostałe objaśnienia jak we wzorze [2].

Całkowitą zawartość i -tego gazu w wodzie dopływającej do otworu $c_{\rho i}$ można określić na podstawie ciśnienia nasycenia z równania:

$$c_{\rho i} = \alpha_i \rho_{ni} \frac{P_{nsi}}{P_n} \quad [5]$$

Jeśli przyjmiemy, że w otworze i w separatorze para wodna jest nasycona, to ciśnienie cząstkowe pary nasyconej P_{H2O} będzie zależało od temperatury i zasolenia. Można go obliczyć z wzoru (Weiss, Price, 1980; Sarmiento, Gruber, 2006):

$$P_{H2O} = P_n \exp \left[24,453 - \frac{6745,09}{T} - 4,8489 \ln \left(\frac{T}{100} \right) - 0,000544S \right] \quad [6]$$

gdzie:

- P_n – ciśnienie normalne (1,01325 bar),
- T – temperatura [K],
- S – zasolenie [‰].

MECHANIZM WYDZIELANIA SIĘ GAZU Z WODY

Na większych głębokościach, a więc w miejscu występowania wysokich ciśnień, woda może zawierać bardzo dużo rozpuszczonego gazu. Dopiero w sytuacji, gdy ciśnienie w wodzie zmniejszy się, gaz w niej rozpuszczony zacznie się wydzielać (Krajča, 1977). Ma to miejsce zwykle w trakcie przepływu wód w kierunku powierzchni. Wydzielanie się gazu z wody związane jest z tworzeniem się w pierwszej fazie pęcherzyków gazu (Ropa, Duliński, 1999; Żak, 2005).

Powstawanie pęcherzyków gazu następuje wówczas, gdy ciśnienie w pęcherzyku P_x będzie mniejsze niż ciśnienie nasycenia P_{ns} : $P_x < P_{ns}$.

Ciśnienie w pęcherzyku gazu jest równe wartości ciśnienia zewnętrznego P_{zew} (ciśnienie występujące w wodzie) powiększonej o ciśnienie P_σ pod zakrzywioną powierzchnią:

$$P_x = P_{zew} + P_\sigma \quad [7]$$

Ciśnienie P_σ zależy od napięcia powierzchniowego i wielkości pęcherzyków. Przy kącie zwilżenia równym 0° , zgodnie z równaniem Laplace'a (Pazdro, 1983; Strzelecki i in., 2008):

$$P_\sigma = \frac{2\sigma}{r} \quad [8]$$

gdzie:

σ – napięcie powierzchniowe,
 r – promień pęcherzyka.

Po utworzeniu się pęcherzyków gazu, jeżeli ciśnienie i -tego rozpuszczonego w wodzie gazu P_{ri} będzie większe od ciśnienia w pęcherzyku P_{xi} , to gaz z wody będzie dyfundował do wewnątrz pęcherzyka gazu. Ciśnienie rozpuszczonego gazu w wodzie P_{ri} można określić jako:

$$P_{ri} = \frac{P_n c_{pi}}{\alpha_i \rho_{ni}} \quad [9]$$

gdzie:

P_n – ciśnienie normalne (1,01325 bar),
 c_{pi} – stężenie masowe (masa rozpuszczonego gazu w jednostce objętości wody) i -tego gazu w wodzie [g/dm^3],
 α_i – współczynnik absorpcji Bunsena i -tego gazu [$\text{dm}_n^3/\text{dm}^3$],
 ρ_{ni} – gęstość i -tego gazu w warunkach normalnych, tj. pod ciśnieniem 1,01325 bar i w temperaturze 273,15 K [g/dm_n^3].

Gaz dyfundując do pęcherzyka powoduje zwiększenie jego objętości. Jednocześnie przemieszczając się w górę, gdzie ciśnienie jest mniejsze, również powiększa on swą objętość. Przy dużej zawartości rozpuszczonego gazu w wodzie zmienia się w trakcie przepływu struktura strumienia wodno-gazowego. Najpierw jest to przepływ samej wody, następnie emulsji wodno-gazowej i pęcherzyków, potem tworzy się struktura pociskowa, pianowa, pierścieniowa i rozbryzgowa (Duliński, 1968; Ropa, Duliński, 1999). Należy podkreślić, że wartość ciśnienia P_σ ma największe znaczenie w procesie formowania się pęcherzyków gazu, tj. w początkowej fazie przepływu emulsyjnego.

SKŁAD MIESZANINY GAZOWEJ WYDZIELAJĄCEJ SIĘ Z WODY

Różne gazy mają różną rozpuszczalność w wodzie (Krajca 1977; Macioszczyk, 1987). Fakt ten powoduje, że przy danym ciśnieniu ilość poszczególnych gazów wydzielających się z wody i dyfundujących do pęcherzyków gazu jest również zróżnicowana. Ciśnienie w pęcherzykach gazu P_x jest sumą ciśnień cząstkowych wszystkich gazów rozpuszczonych w wodzie i ciśnienia pary wodnej:

$$P_x = P_{H20} + \sum_{i=1}^N P_{xi} \quad [10]$$

Jeżeli ciśnienie cząstkowe i -tego gazu w pęcherzyku obniży się od maksymalnej wartości równej ciśnieniu nasycenia P_{nsi} do wartości P_{xi} , to, zakładając stan równowagi termodynamicznej między fazą ciekłą i gazową oraz korzystając z prawa Henry'ego, można obliczyć objętość i -tego gazu, jaka wydzielila się z wody. Objętość ta, odniesiona do warunków normalnych, wynosi:

$$V_{nxi} = V_w \alpha_i \frac{P_{nsi} - P_{xi}}{P_n} \quad [11]$$

gdzie

V_w – objętość wody, z której wydzielal się gaz.

Z kolei objętość i -tego gazu wydzielonego z wody V_{nxi} , w odniesieniu do jego całkowitej objętości towarzyszącej wpływowi wody V_{n0i} , wyraża się wzorem:

$$\xi_i = \frac{V_{nxi}}{V_{n0i}} = \frac{P_{nsi} - P_{xi}}{P_{nsi}} \quad [12]$$

Korzystając z prawa Henry-Daltona i równania [11], można obliczyć stężenie poszczególnych gazów wydzielonych z wody. Należy w tym celu przyjąć model przepływu nągowanych wód. W przypadku, gdy wzdłuż całej drogi następuje przepływ mieszaniny wodno-gazowej i na drodze tej nie dopływa woda o innym stopniu nągowania, ani nie ma ucieczki wydzielonego gazu, to stężenie objętościowe i -tego gazu wydzielonego z wody odniesione do „suchego powietrza” wynosi:

$$c_{xi} = \frac{V_{nxi}}{\sum_{i=1}^N V_{nxi}} = \frac{\alpha_i (P_{nsi} - P_{xi})}{\sum_{i=1}^N \alpha_i (P_{nsi} - P_{xi})} = \frac{P_{xi}}{P_x - P_{H20}} \quad [13]$$

Stąd stosunek stężeń dwóch różnych gazów można przedstawić jako:

$$\frac{c_{xi}}{c_{xj}} = \frac{\alpha_i (P_{nsi} - P_{xi})}{\alpha_j (P_{nsj} - P_{xj})} = \frac{P_{xi}}{P_{xj}} \quad [14]$$

Powyższa zależność pozwala obliczyć ciśnienie cząstkowe dowolnego gazu na podstawie ciśnienia cząstkowego innego gazu, jeśli znane są ciśnienia nasycenia tych gazów. Przyjmując więc ciśnienie cząstkowe jednego z gazów ozna-

czonowego nr „1” jako P_{x1} , można określić odpowiadające mu ciśnienia cząstkowe pozostałych gazów P_{xi} z równania:

$$P_{xi} = \frac{\alpha_i P_{nsi} P_{x1}}{\alpha_1 P_{ns1} + (\alpha_i - \alpha_1) P_{x1}} \quad [15]$$

Następnie można obliczyć ciśnienie całkowite w pęcherykach gazu z równania [10] oraz stężenia poszczególnych

gazów z zależności [13]. Występujące we wzorze [15] ciśnienia nasycenia dla poszczególnych gazów P_{nsi} przedstawia zależność [4].

Należy podkreślić, że z równań od [13] do [15] można korzystać do obliczeń stężeń i ilości wydzielających się gazów z wody w otworach.

WYNIKI OBLICZEŃ SKŁADU GAZOWEGO WÓD PODZIEMNYCH

W celu zobrazowania nierównomiernego wydzielania się różnych gazów z wody w zależności od ciśnienia przyjęto, że w wodzie rozpuszczone są trzy gazy: metan, dwutlenek węgla i azot. Zawartości tych gazów są na poziomie wartości określonych w dniu 13.10.1981 roku przez Instytut Geologiczny dla otworu IG 2 w Rabce-Zdroju. Do obliczeń założono, że stężenia objętościowe gazów odniesione do „suchego powietrza” w mieszaninie gazów pobranej z separatora wynoszą: $c_{CO_2} = 34\%$ obj., $c_{CH_4} = 46\%$ obj. i $c_{N_2} = 20\%$ obj., a zasolenie 26,4‰. Przyjęto również wartość wykładnika gazowego równą 3,6. Ponadto założono, że temperatura wody i gazu w separatorze jest stała, równa 28°C, a ciśnienie w separatorze wynosi 950 mbar i jest równe ciśnieniu atmosferycznemu.

Na podstawie powyższych danych obliczono:

- ciśnienia cząstkowe wszystkich gazów znajdujących się w separatorze,
- ciśnienia nasycenia,
- całkowitą zawartość poszczególnych gazów towarzyszącą wypływającej wodzie,
- ilość poszczególnych gazów wydzielonych z wody w zależności od ciśnienia występującego wzdłuż drogi przepływu,

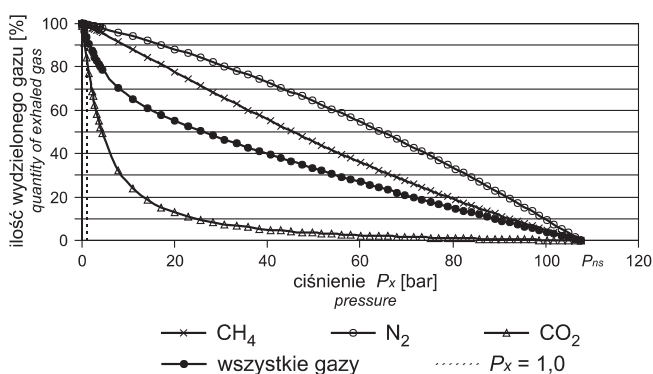


Fig. 1. Przykładowe wyniki obliczeń ilości wydzielonych z wody gazów przy spadku ciśnienia od ciśnienia nasycenia P_{ns} do P_x

Quantities of gases exhaled from water with a pressure fall from saturation pressure P_{ns} to P_x – model calculation results

– rozkład stężeń poszczególnych gazów wydzielonych z wody w zależności od ciśnienia występującego wzdłuż drogi przepływu.

Obliczone ciśnienie pary nasyconej wynosi 37 mbar, a ciśnienia cząstkowe pozostałych gazów w separatorze wynoszą: $P_{sN_2} = 183$ mbar, $P_{sCH_4} = 420$ mbar, $P_{sCO_2} = 310$ mbar. Z kolei ciśnienia nasycenia dla poszczególnych gazów kształtują się następująco: $P_{nsCO_2} = 2,01$ bar, $P_{nsCH_4} = 54,73$ bar, a $P_{nsN_2} = 50,77$ bar. Łącznie dla wszystkich gazów i pary wodnej $P_{ns} = 107,54$ bar. Całkowite zawartości gazów w wodzie dopływającej do rury wydobywczej wynoszą: $c_{pN_2} = 0,739$ g/dm³, $c_{pCH_4} = 0,979$ g/dm³ i $c_{pCO_2} = 2,344$ g/dm³, co daje łączną wartość 4,062 g/dm³.

Intensywność wydzielania się gazów związana z obniżaniem ciśnienia wzdłuż drogi przepływu nagazowanej wody zobrazowano na figurze 1. Przedstawia ona procentową objętość i -tego gazu wydzielonego z wody odniesioną do jego całkowitej objętości towarzyszącej wypływowi wody ξ_i , przy obniżeniu ciśnienia w zakresie od ciśnienia nasycenia P_{ns} do ciśnienia P_x . Zgodnie z prawem Henry’ego, w przypadku wydzielania się jednego gazu byłaby to linia prosta. Dla mieszaniny gazów w omawianym przykładzie linia przedstawiająca sumaryczną ilość gazu wydzielającego się

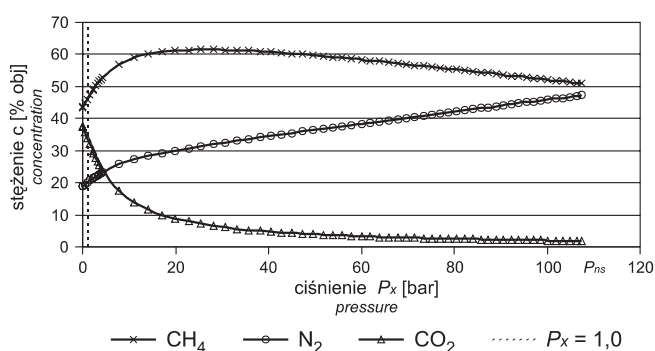


Fig. 2. Przykładowe wyniki obliczeń stężenia poszczególnych gazów w wydzielonej z wody mieszaninie przy spadku ciśnienia od ciśnienia nasycenia P_{ns} do P_x

Pressures of particular gas mixture components exhaled from water with a pressure fall from saturation pressure P_{ns} to P_x – model calculation results

z wody wyraźnie odbiega od linii prostej. Oznacza to, że stosowanie prawa Henry'ego dla mieszaniny różnych gazów, traktowanej jako jeden gaz, może prowadzić do istotnych błędów.

Rozkład stężeń poszczególnych gazów w mieszaninie wydzielonej z wody wzdłuż drogi przepływu, przy obniżeniu ciśnienia w zakresie od ciśnienia nasycenia P_{ns} do ciśnie-

nia P_x , przedstawiono na [figurze 2](#). Dla rozważanego przypadku stężenie azotu może się zmieniać od 18,8 do 48,5% obj., stężenie metanu – od 43,5 do 61,5% obj., a dwutlenku węgla – od 1,7 do 37,7% obj. Widać więc, że stężenia poszczególnych gazów, w zależności od ciśnienia P_x występującego w mieszaninie gazów wydzielonej z wody, mogą być bardzo zróżnicowane.

PRAKTYCZNE ZNACZENIE NIERÓWNOMIERNEGO WYDZIELANIA SIĘ GAZÓW Z WODY

Przepływ nagazowanych wód podziemnych w kierunku powierzchni powoduje wydzielanie się rozpuszczonych w niej gazów. Przedstawione podstawy teoretyczne oraz przykładowe obliczenia wskazują, że w przypadku występowania różnych gazów ich wydzielanie się jest nierównomierne. Szczególne znaczenie mają tutaj przypadki występowania w wodzie gazów w porównywalnej ilości i o wyraźnej zróżnicowanej rozpuszczalności. Stężenie poszczególnych gazów w mieszaninie wydzielonej z wody zależy nie tylko od warunków panujących na drodze przepływu nagazowanej wody (ucieczka wydzielonego gazu, dopływ wód o innym stopniu nagazowania itp.), ale również od ciśnienia i temperatury. Ponadto prawo Henry'ego dla mieszaniny gazów wydzielających się z wody, traktowanej jako jeden gaz, nie jest spełnione.

Złożony przebieg procesu wydzielania się gazów z wód podziemnych ma istotny wpływ na prawidłowy sposób badania składu gazowego. W przypadku ujmowania wód nagazowanych zawsze powinien być zainstalowany separator. Należy też podkreślić, że badania powinny być prowadzone w warunkach zachowania przepływu (stanu) ustalonego. Podstawową zasadą badania powinno być wykonanie wszystkich pomiarów w zakresie umożliwiającym określenie składu gazowego wód występujących w warstwie wodonośnej. Wymaga to wykonania oznaczeń nie tylko zawartości poszczególnych gazów w wodzie dopływającej do separatora, ale również składu gazowego mieszaniny wydzielającej się

z wody, wydatku wody i wydatku gazu na wypływie. W trakcie badań powinno się także określić ciśnienie atmosferyczne, ciśnienie w separatorze, temperaturę eksploatowanej wody i temperaturę gazu w separatorze. Należy zaznaczyć, że jeżeli konstrukcja separatora zapewni uzyskanie stanu równowagi termodynamicznej między fazą gazową a cieczą, to można zrezygnować z oznaczania zawartości gazów w wodzie.

Podstawowe badania na próbach pobranych z separatora powinny być okresowo uzupełniane oznaczeniami gazu z innych dostępnych miejsc na drodze przepływu nagazowanej wody, np. w przypadku odwiertów z przestrzeni międzyrurowej. Ponieważ w miejscach tych występuje zazwyczaj podwyższone ciśnienie względem ciśnienia w separatorze, więc skład wydzielonej z wody mieszaniny gazów będzie się różnił od składu występującego w separatorze. Wykonując dodatkowo pomiary ciśnienia i temperatury w takich miejscach, można przewidywać (na bazie przedstawionych w artykule zależności) skład mieszaniny gazów w tych miejscach. Analiza ewentualnych różnic między zmierzonym a przewidywanym składem może wskazywać na procesy zachodzące na drodze przepływu, np. wydzielanie się gazu z wody przed jej dotarciem do ujęcia, mieszanie się wód o różnym stopniu nagazowania, niestabilne warunki przepływu i inne. Problematyka ta jest jednak bardzo szeroka, co nie pozwala na jej omówienie w ramach niniejszego artykułu.

LITERATURA

- CIEŻKOWSKI W., DULIŃSKI W., JÓZEFKO I. i in., 2002 – Występowanie, dokumentowanie i eksploatacja endogenicznego dwutlenku węgla w Polsce. Wrocł. Tow. Nauk., Wrocław.
- DULIŃSKI W., 1968 – Dobór optymalnych warunków wydobywania wód mineralnych za pomocą sprężonych gazów w warunkach złoża Krynica. *Zesz. Nauk. AGH, Górnictwo*, 20.
- KRAJČA J., 1977 – Płyny v podzemních vodách. SNTL, ALFA, Praha.
- MACIOSZCZYKA., 1987 – Hydrogeochemia. Wyd. Geol., Warszawa.
- PAZDRO Z., 1983 – Hydrogeologia ogólna. Wyd. Geol., Warszawa.
- ROPA C.E., DULIŃSKI W., 1999 – Ocena możliwości samoczynnego wydobywania i zagospodarowania nagazowanej wody mineralnej z odwiertu K-4a w Krynicy. *Inżynieria Środowiska*, 4, 1: 95–102.
- SARMIENTO J.L., GRUBER N., 2006 – Ocean biogeochemical dynamics. Princeton Univ. Press.
- STRZELECKI T., KOSTECKI S., ŻAK S., 2008 – Modelowanie przepływów przez ośrodki porowate. Dolnośl. Wyd. Edukacyjne, Wrocław.
- WEISS R.F., PRICE B.A., 1980 – Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Mar. Chem.*, 8: 347–358.
- ŻAK S., 2005 – Modelowanie samowypływu szczaw z odwiertów. *W: Współczesne problemy hydrogeologii*, t. 12: 749–754. UMK, Toruń.

SUMMARY

Gas exhalation from groundwaters results from pressure drop. This phenomenon usually takes place when groundwater flows towards the ground surface. The theoretical considerations presented in the article prove that in the situation when the liquid phase contains a number of dissolved gases, their exhalation resulting from pressure fall is not uniform. Moreover, Henry's law for gas mixture does not apply then. Therefore, adopting the assumption that the amount of gas mixture dissolved in the liquid is proportional to the pressure of that mixture above the liquid surface may lead to significant errors.

The article also points to the possibility of calculating the pressure of particular gases in the mixture released from water. Simultaneous flow of water and gas phase without escape of the exhaled gas and without inflow of waters with a different degree of gas saturation has been considered.

Such a situation occurs e.g. in borehole flows. Model calculations were carried out for waters from IG 2 borehole near Rabka-Zdrój. The concentrations of carbon dioxide, methane and nitrogen in the mixture exhaled from water in the separator came to 34.46 and 20 volume percent respectively. Furthermore, calculations based on the correlations described in the article indicate that gas concentrations along the flow path can range as follows: CO₂ from 1.7 to 37.7%, CH₄ from 43.5 to 61.5 % and N₂ from 18.8 to 48.5 volume percent. Therefore it is evident that concentration variations can be very high. It particularly pertains to the situations when water contains comparable amounts of various gases varying in solubility. Therefore, the direct comparison of composition measurements of gas mixture exhaled from water requires either identical measurement conditions, especially pressure, or conducting appropriate calculations.