

مطالعه آزمایشگاهی بررسی عوامل تأثیرگذار بر ترشوندگی اولیه سنگ‌های کربناته و تغییر ترشوندگی به منظور ازدیاد برداشت نفت

حمید وطن پرست^۱، حسین بازدار^۲ / معاونت برنامه‌ریزی و نظارت بر منابع هیدروکربوری وزارت نفت

چکیده

یکی از روش‌های افزایش بازیافت نفت در مخازن کربناته نفت- تر تغییر ترشوندگی سنگ مخزن از نفت- تر به آب- تر بوده که در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. دستیابی به این هدف مستلزم شناخت دقیق از ترشوندگی و عوامل تأثیرگذار بر آن می‌باشد. در این مطالعه با استفاده از روش اندازه‌گیری زاویه تماس سیستم نرمال هگزان/ نرمال دکان- آب مقطر- تیغه کربناته، ابتدا تأثیر عواملی همچون مواد سنگین موجود در نفت خام، بار الکتریکی سطح کربناته و وجود آب اولیه در به وجود آمدن ترشوندگی نفت- تر سنگ کربناته بررسی شده است. نتایج نشان داد سنگ کربناته تمیز دارای ترشوندگی اولیه شدید آب- تر می‌باشد که ترشوندگی اولیه در نتیجه عبور مواد سنگین موجود در نفت از فاز آبی و جذب آن‌ها بر روی سطح سنگ به نفت- تر تغییر می‌یابد. ترکیبات نفتی دارای بار منفی، تمایل بیش‌تری به جذب بر روی سطح کربناته داشته و بنابراین تأثیر بیش‌تری بر فرآیند تغییر ترشوندگی اولیه سنگ دارند. تأثیر سورفکتانت کاتیونی C12TAB و نیز حضور یون سولفات در فاز آبی بر تغییر ترشوندگی سنگ کربناته به سمت آب- تری به عنوان یکی از روش‌های ازدیاد برداشت نفت ارزیابی شده است. نتایج نشان داد که سورفکتانت کاتیونی استفاده شده در غلظت‌های بالای CMC قادر به تغییر ترشوندگی تیغه‌های کربناته به سمت آب- تری بوده که این توانایی با افزایش غلظت سورفکتانت افزایش یافته است. همچنین مطالعه تأثیر غلظت یون سولفات در آب بر تغییر ترشوندگی تیغه‌های کربناته در دو دمای ۱۰ و ۸۰ درجه سانتیگراد نتایج نشان داد که در دمای بالاتر، یون سولفات موجب بهبود ترشوندگی به سمت آب- تری شده و با افزایش غلظت آن زاویه تماس بیش‌تر کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی / ترشوندگی، سنگ‌های کربناته، زاویه تماس، سورفکتانت

◆ مقدمه

وسیع‌تری از برش‌های نفتی یافت می‌شوند اما با این حال حضور آن‌ها در برش‌های سنگین تر نفت همانند آسفالتین و رزین‌ها بیشتر شایع است [۶]. بنابراین ترشوندگی اولیه سنگ مخزن می‌تواند با جذب ترکیبات قطبی یا رسوب مواد آلی به نفت- تری تغییر کند. به نظر می‌رسد که در بین ترکیبات قطبی گروه‌های کربوکسیلیک (RCOO) تمایل بیشتری برای جذب شدن به سطح کربناته از خود نشان می‌دهند [۹]. Austad و Standnes نشان دادند که پتانسیل نفت در نفت- تر کردن سطح با افزایش درجه اسیدی نفت افزایش می‌یابد و تعداد بیش‌تر گروه‌های کربوکسیلیک در نفت سبب نفت- تری بیشتر سنگ‌های گچی می‌شود [۱۰]. در pH های پایین کربنات‌ها دارای بار الکتریکی مثبت و در pH های بالا دارای بار الکتریکی منفی می‌باشند [۱۱]. با توجه به تجزیه شدن گروه‌های اسیدی موجود در نفت در محیط تقریباً بازی مخازن کربناته و منفی شدن بار الکتریکی سطح تماس آب و نفت،

درک اصولی ترشوندگی در سیستم سه‌فازی نفت- آب نمک- سنگ و تأثیر آن بر بازیافت نفت پیچیده و نیازمند توصیف دقیق از برهمکنش‌های بین مولکولی میان فازهای مختلف در حال تماس با یکدیگر می‌باشد. این سه فاز مخلوط‌های پیچیده از ترکیبات متعددی بوده که خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن‌ها توسط برهم‌کنش هم‌زمان چندین اثر تعیین می‌شود [۱].

نتایج تحقیقات نشان داده که سنگ‌های کربناته دارای ترشوندگی آب- تری اولیه بوده که با گسیخته شدن لایه آبی گسترده شده بر روی سنگ و سپس جذب مواد نفتی به سطح آن، ترشوندگی آن به نفت- تری تغییر پیدا کرده است [۵-۲]. آزمایش‌های دیگر نشان می‌دهند که مواد فعال سطحی طبیعی درون نفت خام اغلب دارای قابلیت انحلال کافی در آب بوده و می‌توانند با عبور از لایه نازک آبی روی سطح، جذب دیواره سنگ شوند [۸-۶]. اگرچه مواد فعال سطحی در بازه

¹ hamid.vatanparast@yahoo.com

² hoseinbazdar@gmail.com



دلیل تغییر ترشوندگی را می توان جذب مواد اسیدی با بار منفی بر روی سطح مثبت سنگ کربناته دانست [۱۲].

Buckley و همکاران بیان می کنند که یک نفت خام می تواند رفتار ترشوندگی سنگ را از طریق چندین مکانیزم مختلف با اهمیت های نسبی متفاوت بسته به نوع مخزن تغییر دهد و نادیده گرفتن اثر هر یک از این مکانیزم ها می تواند نتایج متناقضی را به دست دهد [۱۳]. این مکانیزم ها شامل بر هم کنش های قطبی در غیاب فیلم آبی، رسوب سطحی آسفالتین، برهمکنش های اسید- باز و پیوند یونی می باشد.

تغییر ترشوندگی سنگ کربناته به آب- تری به منظور ازدیاد برداشت نفت می تواند از طریق روش های حرارتی و یا افزودن مواد شیمیایی صورت گیرد. تغییر ترشوندگی بسیاری از سیستم های آب- نفت- سنگ با افزایش دما به سمت آب- تری بیش تر گزارش شده است [۱۴]. در مخازن کربناته (بر خلاف مخازن ماسه سنگی) با افزایش دما خاصیت آب- تری سنگ بیش تر می شود [۱۵]. Alhadharami و Blunt نشان دادند که جدا شدن مواد نفتی از سطح سنگ با افزایش دما سبب تغییر ترشوندگی کربنات ها می شود [۱۶]. آن ها به وجود یک دمای بحرانی معتقد بودند که در آن دما مواد آسفالتینی خود به خود از سطح سنگ جدا گشته و نفت- تری سنگ کاهش می یابد. چنین نتیجه ای در سال ۱۹۸۶ توسط Hjelmeland نیز بیان شده بود [۱۷]. از سوی دیگر با توجه به افزایش فرآیند کربوکسیلات زدایی با افزایش دما، آب- تر شدن سنگ کربناته با افزایش دما می تواند به دلیل کاهش درجه اسیدی نفت نیز باشد [۱۸]. با این حال مکانیزم تغییر ترشوندگی با تغییرات دما هنوز از موارد مورد بحث می باشد.

مواد فعال کننده سطحی نیز می توانند با توجه به نوع جهت گیری آن ها نسبت به سطح، ترشوندگی سنگ را از نفت- تر به آب- تر و یا بالعکس تغییر دهند [۱۹]. Chen و همکاران با انجام آزمایش مکش محلول های حاوی سورفکتانت بر روی مغزه های دولومیتی نفت- تر و اندازه گیری شاخص USBM توانایی این مواد را در بهبود ترشوندگی سنگ به سمت نفت- تری کمتر نشان دادند [۲۰]. نتایج آزمایش های Hirasaki و Zang نیز نشان داد که برخی از سورفکتانت های آنیونی در غلظت های بسیار پایین با کاهش بسیار زیاد تنش میان رویه و تغییر ترشوندگی سنگ به حالت خنثی موجب افزایش باز یافت نفت شده اند [۲۱].

در بررسی های آزمایشگاهی انجام شده توسط Austad و همکاران نشان داده شد که سورفکتانت های کاتیونی CTAB بر خلاف انواع آنیونی استفاده شده، توانایی تغییر ترشوندگی سطح کربناته و مکش فاز آبی به درون مغزه های اشباع از نفت را داشته و سرعت فرآیند مکش با افزایش دما و کاهش آب همزاد افزایش یافته است [۲۲-۲۴]. مکانیزم تغییر ترشوندگی ارائه شده به صورت واکنش مونومرهای سورفکتانت

کاتیونی با مواد آلی جذب شده بر روی سنگ و تشکیل جفت یون کاتیونی- آنیونی می باشد که ترکیب ایجاد شده با حل شدن در فاز نفت و یا در بین مایسل های فاز آبی از سطح جدا شده و سطح آب- تر می شود. در نتیجه فشار موئینگی ایجاد شده فاز آبی در یک جریان دو سویه به مغزه وارد می شود. آن ها همچنین نشان دادند که حضور برخی از یون ها همانند یون سولفات در فاز آبی نیز می تواند همچون مواد فعال سطحی سبب افزایش آب- تری سنگ کربناته شود [۲۵-۲۶]. تمایل این یون ها به جذب بر روی سطح و رقابت آن ها با مواد آلی چسبیده به سنگ موجب جدا شدن آن ها و کاهش نفت- تری می شود. در این مطالعه با انجام آزمایش های مختلف، اطلاعات آزمایشگاهی بیش تری در زمینه بررسی عوامل تأثیر گذار بر ترشوندگی سنگ های کربناته و تغییر ترشوندگی به سمت آب- تری ارائه شده است.

۱-۱-۱- آزمایش ها

۱-۱-۱- مواد اولیه

۱-۱-۱- نفت:

در این مطالعه از یک نمونه نفت خام متعلق به مخزن نفتی اهواز در جنوب ایران به منظور انجام فرآیند پیر کردن^۳ سنگ های کربناته استفاده شده است. چگالی و ویسکوزیته نفت مذکور به ترتیب برابر با 0.83 gr/cm^3 و 15.41 cp اندازه گیری شد. همچنین از محلول های نرمال هگزان و نرمال دکان با درجه خلوص % ۹۹ به عنوان نفت مدل برای اندازه گیری زاویه تماس استفاده شده است.

۱-۱-۲- محیط متخلخل:

از مغزه های کربناته متعلق به یک مخزن کربناته شکاف دار در ایران به عنوان محیط متخلخل استفاده شده است. این مغزه ها که به منظور انجام آزمایش های اندازه گیری زاویه تماس در ابعاد مختلف برش داده شده اند دارای نفوذپذیری بین 0.1 تا 1 میلی داری و میانگین تخلخل 16.5 درصد بوده اند.

۱-۱-۳- سورفکتانت:

سورفکتانت استفاده شده در این مطالعه سورفکتانت کاتیونی n-Dodecyl trimethylammonium bromide با نام تجاری C12TAB بوده است. غلظت بحرانی مایسل^۴ برای این سورفکتانت غلظتی بین 0.4 تا 0.5 درصد وزنی اندازه گیری شده است.

۱-۲- آنالیز و اندازه گیری ها

۱-۲-۱- آماده سازی سطوح کربناته نفت- تر

تیغه های مورد نیاز برای انجام آزمایش های زاویه تماس در ابعاد $3 \times 3 \times 20$ میلی متر از مغزه های کربناته برش داده شده اند. پس از برش

³ Aging

⁴ CMC

با یکدیگر مخلوط شده‌اند. نفت‌های ترکیبی قبل از استفاده با عبور از صافی فیلتر شده‌اند.

نتایج نشان داد که تیغه پیر شده در نرمال هگزان دارای زاویه تماس در حدود ۳۰ درجه بوده است. با توجه به اینکه تیغه‌های تمیز نیز دارای زاویه تماس بین ۳۰ تا ۴۰ درجه بوده‌اند می‌توان گفت که نفت مدل بدون مواد سنگین تأثیری بر ترشوندگی تیغه نداشته و خاصیت ترشوندگی آب-ترسنگ باقی مانده است. بر خلاف حالت قبل تیغه پیر شده در نفت خام شدیداً نفت-تر شده و قطره نرمال هگزان به طور کامل بر روی آن پخش می‌شود. در سه حالت دیگر با افزایش درصد

۱ | ترکیب آب نمک‌های حاوی یون سولفات

Component	Brine1(S-0) mol / l	Brine2(S-1) mol / l	Brine3(S-2) mol / l	Brine4(S-4) mol / l
Na ⁺	۰,۴۱۵۹	۰,۴۵	۰,۴۷۳۶	۰,۳۷۴۹
K ⁺	۰,۰۱	۰,۰۱	۰,۰۱	۰,۰۱
Mg ²⁺	۰,۰۴۵	۰,۰۴۵	۰,۰۴۸	۰,۰۴۵
Ca ²⁺	۰,۰۱۳	۰,۰۱۳	۰,۰۱۳	۰,۰۱۳
Cl ⁻	۰,۵۲۱۹	۰,۵۰۸	۰,۴۸۹۶	۰,۲۸۸۹
HCO ₃ ⁻	۰,۰۲	۰,۰۲	۰,۰۲	۰,۰۲
SO ₄ ²⁻	۰	۰,۰۲۴	۰,۰۴۸	۰,۰۹۶
TDS(g/l)	۳۵,۱۲۲	۳۴,۸۸۲۴	۳۵,۱۲۲	۳۵,۱۲۲



۱ | تصویر قطره نرمال هگزان بر روی سطح کربناته تمیز شده

کلیه سنگ‌ها به وسیله تولوئن و با استفاده از دستگاه CO₂-cleaner شسته شده و در آون خشک شده‌اند. فرایند نفت-تر کردن سطوح کربناته شامل پیر کردن تیغه‌ها در نفت خام و سپس شستشوی توده نفتی جمع شده بر سطح خارجی سنگ بوده که دما و مدت زمان پیر کردن سطوح با توجه به نوع هر آزمایش تعیین شده است.

۱-۲-۲- آماده‌سازی آب نمک

به منظور بررسی تأثیر یون سولفات بر ترشوندگی سنگ از چهار نمونه آب نمک حاوی یون سولفات استفاده شده است. این آب نمک‌ها با افزودن نمک‌های CaCl₂.2H₂O, MgCl₂.6H₂O, MgSO₄, NaCl, KCl, NaHCO₃ و Na₂SO₄ به آب مقطر به صورت مصنوعی ساخته شده است. ترکیب این آب نمک‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است. همچنین با افزودن محلول‌های ۰,۰۱ مولار HCl و NaOH به آب مقطر، آب نمک با pH معین به منظور تغییر بار الکتریکی سطح کربناته به دست آمده است.

۱-۲-۳- اندازه‌گیری زاویه تماس

اندازه‌گیری زاویه تماس به وسیله روش قطره چسبیده^۵ انجام شده است. به این منظور با کمک دستگاه مربوطه فاز نفتی به درون سلول حاوی از فاز آبی تزریق شده و قطره نفت رها می‌شود. سیستم دوربین و میکروسکوپ موجود، تصویر قطره نفت چسبیده بر روی سطح سنگ را ثبت و به نرم افزار سیستم ارسال می‌کند. این سیستم با استفاده از تکنیک آنالیز شکل متقارن قطره^۶ زاویه تماس قطره نفت چسبیده بر روی سطح سنگ احاطه شده توسط فاز آب را محاسبه می‌کند. اساس این تکنیک پیش‌بینی تئوری نمودار لاپلاسی قطره و مقایسه آن با شکل واقعی قطره است. این روش که تنها نیازمند دو داده ورودی شتاب ثقلی و اختلاف دانسیته دو فاز بوده اطلاعاتی همچون تنش میان رویه، زاویه تماس و شعاع تماس را نتیجه می‌دهد.

۲- نتایج و بررسی

۱-۲-۱- تأثیر مواد سنگین نفتی بر ترشوندگی سنگ کربناته

در شکل ۱ تصویر قطره نفت (نرمال هگزان) بر روی سطح کربناته تمیز شده در حضور فاز آبی (آب مقطر) نشان داده شده است. با توجه به شکل قطره نفت هیچ تمایلی به پخش شدن بر روی سطح سنگ را نداشته که نشان‌دهنده حالت آب-تری سطح کربناته قبل از تماس با نفت می‌باشد. حال به منظور بررسی تأثیر مواد سنگین موجود در نفت بر ترشوندگی اولیه آب-تری سنگ کربناته، زاویه تماس سیستم نرمال هگزان و آب مقطر بر روی تیغه‌های کربناته پس از پیر کردن آن‌ها در پنج نمونه نفت با درصد متفاوت مواد سنگین اندازه‌گیری شده است. نفت‌های استفاده شده شامل نرمال هگزان به عنوان نفت مدل بدون مواد سنگین، نفت خام غنی از مواد سنگین و ۳ نمونه نفت ترکیبی از نرمال هگزان و نفت خام بوده که با نسبت‌های ۲۰:۵۰:۵۰، ۲۰:۸۰:۲۰ و ۲۰:۲۰:۸۰

⁵ Sessile Drop

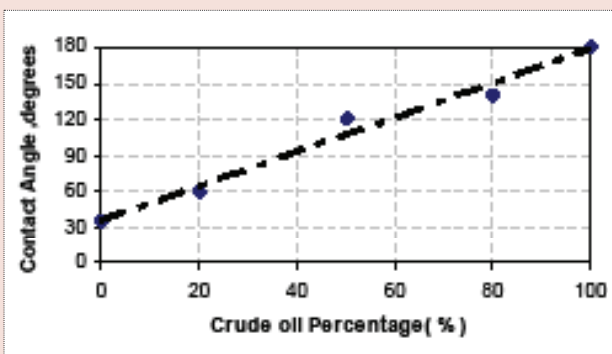
⁶ ADSA



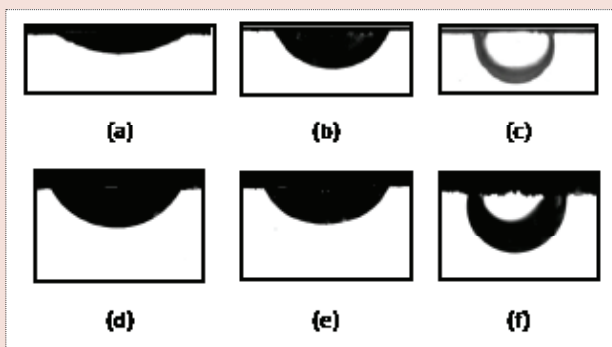
مکانیزم‌های دیگری از جمله برهمکنش‌های قطبی، رسوب سطحی آسفالتین و پیوندهای یونی وجود داشته که در کنترل ترشوندگی اولیه سنگ کربناته مؤثر بوده و نهایتاً سبب تغییر ترشوندگی تمام نمونه‌ها به نفت- تری شده‌اند.

۲-۳- تأثیر آب اولیه بر ترشوندگی سنگ

یکی از موارد مطرح شده در مکانیزم تغییر ترشوندگی و به وجود آمدن ترشوندگی نفت- تر سنگ‌های کربناته وجود آب اولیه در سطح سنگ و چگونگی ممانعت لایه آبی در جذب مواد نفتی بر روی سطح سنگ می‌باشد. همچنین سرعت جذب مواد نفتی به سطح سنگ قابل بررسی است. نتایج اندازه‌گیری زاویه‌های تماس در هنگام پیر کردن تعدادی مغزه خشک و تر در نفت خام در فواصل زمانی مختلف، در شکل ۴ نشان داده شده است. لازم به ذکر است که کلیه تیغه‌های مذکور دارای زاویه تماس اولیه بین ۳۰ تا ۴۰ درجه بوده‌اند که نشان دهنده خاصیت ترشوندگی آب- تری شدید آن‌ها می‌باشد. در تمام زمان‌ها تیغه‌هایی که ابتدا خشک بوده‌اند نسبت به تیغه‌های تر، بیشتر



شکل ۴ | افزایش خطی زاویه تماس با افزایش نسبت نفت خام در نرمال هگزان



شکل ۵ | قطره چسبیده نفت مدل بر روی سطوح کربناته در حضور آب مقطر. سطح کربناته قبل از پیر شدن در آب- نمک با pH های مختلف خیس خورده است. اشکال a، b و c قطره نرمال هگزان و اشکال d، e، f قطره نرمال دکان را به ترتیب برای pH ۲، ۷ و ۱۲ نشان می‌دهند.

مواد سنگین در نفت زاویه تماس تقریباً به صورت خطی افزایش یافته است (شکل ۲). بنابراین در مورد سیستم فوق می‌توان گفت که تغییر ترشوندگی سنگ از حالت ابتدایی آب- تر به نفت- تر به دلیل جذب مواد سنگین موجود در نفت از سوی سطح کربناته صورت گرفته است. لازم به ذکر است که روند خطی مشاهده شده در آزمایشی مشابه با استفاده از یک نمونه دیگر نفت خام مشاهده نشد و در تمام غلظت‌ها تیغه‌ها شدیداً نفت- تر شده‌اند. به نظر می‌رسد نفت خام استفاده شده در این حالت به قدری حاوی مواد سنگین بوده که حتی در غلظت‌های کم نیز قادر به انجام فرایند تغییر ترشوندگی به نفت- تری بوده است.

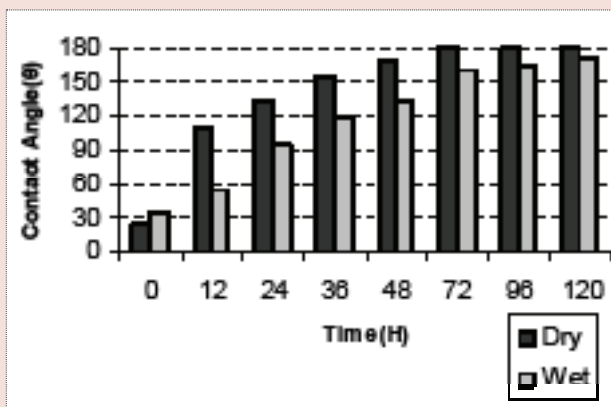
۲-۲- تأثیر بار الکتریکی سطح بر جذب مواد نفتی

علاوه بر مواد سنگین موجود در نفت خام، عامل جنس سطوح معدنی نیز در ترشوندگی یک مخزن از اهمیت بالایی برخوردار است. با تغییر بار الکتریکی سطح سنگ‌ها و قرار دادن آن‌ها در معرض نفت خام فرآیند جذب مواد نفتی بر روی سطح سنگ از دیدگاه الکتروستاتیکی مورد بررسی قرار گرفته است. تغییر بار الکتریکی سنگ با خیساندن تیغه‌ها در آب- نمک با pH های ۲، ۷ و ۱۲ قبل از عملیات پیر کردن در نفت انجام شده است. اندازه‌گیری زاویه تماس سیستم نرمال هگزان و آب مقطر بر روی سطوح پیر شده در نفت خام نشان می‌دهد که با افزایش pH آب نمک از تمایل پخش شدگی فاز نفتی بر روی سطح سنگ کاسته شده است (شکل ۳- a، b، c). در pH برابر با ۲ که بار سطح کربناته مثبت بوده مواد نفتی بیشتری جذب سطح شده که عدد میانگین ۱۴۹ برای زاویه تماس حاکی از نفت- تر شدن سیستم می‌باشد. در pH برابر با ۷، زاویه تماس ۱۱۴ درجه بیانگر ترشوندگی خنثی متمایل به نفت- تری و در pH برابر با ۱۲ که بار سطح منفی است، زاویه تماس ۷۲٫۷ درجه نشان دهنده ترشوندگی متمایل به آب- تری بوده است. زاویه تماس سیستم نرمال دکان- آب مقطر- سنگ کربناته در آزمایش‌های مشابه نیز دارای روندی مشابه با آزمایش‌های شرح داده شده می‌باشد (شکل ۳- d، e، f). بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در بین مواد سنگین موجود در نفت خام استفاده شده مواد اسیدی آن که دارای بار منفی بوده تمایل بیشتری به جذب بر روی سطح کربناته و تغییر ترشوندگی آن داشته‌اند.

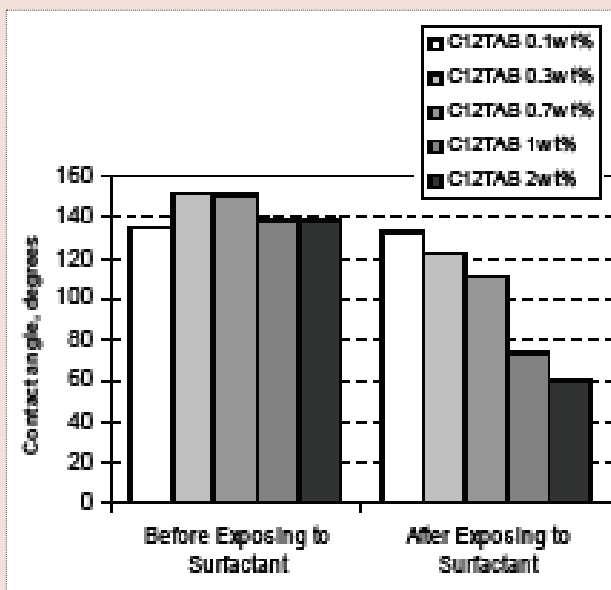
افزایش زمان پیر کردن از ۲۴ ساعت به یک هفته نشان داد که تغییر بار الکتریکی سطح سنگ تأثیری در تمایل پخش شدگی نرمال دکان بر روی سطح نداشته و تمام نمونه‌ها به یک اندازه نفت- تر شده‌اند. در این مورد می‌توان استدلال نمود که بر همکنش‌های اسید- باز که در سطح تماس نفت- آب- سنگ رخ می‌دهد تنها یکی از مکانیزم‌های تغییر دهنده ترشوندگی اولیه سنگ کربناته بوده که با توجه به سرعت بالای آن احتمالاً یکی از مکانیزم‌های غالب می‌باشد. با این حال

درصد وزنی سورفکتانت) به وجود آمده است. نتایج به دست آمده بیانگر تأثیر ناچیز سورفکتانت در غلظت‌های کمتر از غلظت CMC و افزایش تأثیر آن با بالا رفتن غلظت می‌باشد به طوری که در غلظت‌های ۱ و ۲ درصد وزنی ترشوندگی مغزه از حالت نفت-تری به طور کامل به آب-تری تبدیل شده است.

تأثیر سورفکتانت کاتیونی بر تغییر ترشوندگی سطح کربناته در آزمایش دیگری نیز بررسی شده است. در شکل ۶ تصویر قطره آب بر روی سطح سنگ در حضور هوا بعد از قرار دادن تیغه‌های کربناته در محلول‌های حاوی سورفکتانت نشان داده شده است. لازم به ذکر است که با توجه به حضور هوا، زوایای تماس اندازه‌گیری شده در این حالت زوایای تماس واقعی سیستم آب-نفت-سنگ نبوده اما می‌تواند به



شکل ۴ | مقایسه زاویه تماس سطوح کربناته خشک و تر پیر شده در نفت خام در زمان‌های مختلف



شکل ۵ | زاویه تماس سطوح کربناته قبل و بعد از قرار گرفتن در محلول‌های حاوی C12TAB با غلظت‌های متفاوت

نفت-تری شده‌اند. زاویه تماس تیغه‌های خشک با یک افزایش ناگهانی در ابتدا در مدت ۳ روز به بیشترین مقدار خود یعنی پخش کامل قطره نرمال هگزان بر روی سطح سنگ رسیده است. در مورد تیغه‌های تر وجود آب بر روی سطح سنگ باعث به تأخیر افتادن واکنش شده اما لایه آبی نتوانسته به طور کامل مانع جذب مواد نفتی به سطح سنگ شده و مواد نفتی محلول در آب با عبور از لایه آبی باعث تغییر ترشوندگی سنگ شده‌اند؛ به طوری که پس از ۵ روز زاویه تماس به ۱۸۰ درجه نزدیک شده است. البته زمان بیش‌تری تا پخش کامل قطره نرمال هگزان بر روی سطح سنگ نیاز است.

۲-۴- تغییر ترشوندگی به آب-تری با استفاده از مواد فعال کننده سطحی

نتایج به دست آمده در آزمایش‌های قبل نشان داد که جذب مواد سنگین دارای بار الکتریکی منفی موجود در نفت بر سطح سنگ کربناته سبب به وجود آمدن ترشوندگی نفت-تری شده است. بنابراین احتمال دارد که حضور سورفکتانت با بار مثبت در آب تزریقی قابلیت جدا کردن مواد نفتی را از سطح سنگ داشته و موجب تغییر ترشوندگی به آب-تری شود. به این منظور تأثیر غلظت سورفکتانت کاتیونی C12TAB بر تغییر ترشوندگی سطوح کربناته نفت-تری بررسی شده است.

در این آزمایش پس از پیر کردن سطوح کربناته در نفت خام و در نتیجه نفت-تری شدن آن‌ها، زاویه تماس اولیه بر روی هر یک از سطوح اندازه‌گیری شده است. پس از قرار دادن سطوح کربناته نفت-تری در معرض محلول‌های سورفکتانت کاتیونی با غلظت‌های متفاوت، زاویه تماس سیستم مجدداً اندازه‌گیری شد و تأثیر سورفکتانت را بر کاهش زاویه تماس بررسی نمودیم. غلظت‌های استفاده شده در بازه بین ۰٫۱ تا ۲ درصد وزنی بوده که با توجه به مقدار عددی بین ۰٫۴ تا ۰٫۵ درصد وزنی برای CMC این سورفکتانت، بازه انتخابی غلظت‌های کمتر و بیشتر از غلظت CMC را پوشش داده است. مقادیر مقایسه زوایای تماس اندازه‌گیری شده سیستم نرمال هگزان-آب مقطر بر روی تیغه‌های کربناته قبل و بعد از قرار دادن آن‌ها در محلول‌های حاوی سورفکتانت کاتیونی C12TAB در شکل ۵ نشان داده شده است. زاویه تماس اولیه حدوداً بین ۱۳۵ تا ۱۵۰ درجه نشان دهنده این است که تمامی نمونه‌ها در ابتدا دارای ترشوندگی نفت-تری و نزدیک به هم بوده‌اند حال آنکه این بازه بعد از قرار دادن نمونه‌ها در محلول‌های سورفکتانتی بین ۶۰ تا ۱۳۳ بوده است. به عبارت دیگر تأثیر سورفکتانت بر ترشوندگی سنگ‌ها در غلظت‌های مختلف یکسان نبوده است و بر خلاف ترشوندگی اولیه نمونه‌ها، یک بازه ترشوندگی بین حالت نفت-تری (زاویه تماس حدوداً ۱۳۵ درجه برای غلظت ۰٫۱ درصد وزنی سورفکتانت) و آب-تری (زاویه تماس حدوداً ۶۰ درجه برای غلظت ۲



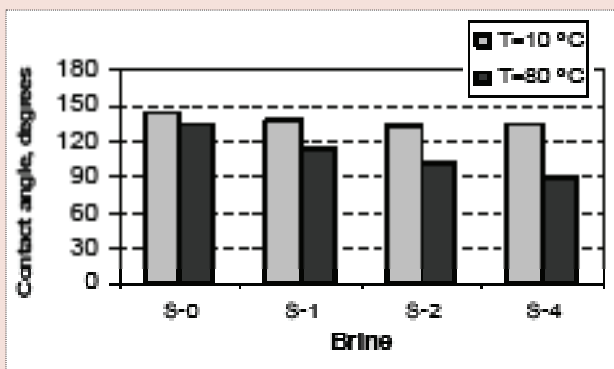
عنوان معیاری برای مقایسه کیفی حالات مختلف استفاده شود. نتایج به دست آمده تأییدکننده نتایج آزمایش قبل مبنی بر پتانسیل سورفکتانت کاتیونی در تغییر ترشوندگی سنگ کربناته و افزایش تأثیر آن با افزایش غلظت می باشد.

بنابراین به نظر می رسد که در آزمایش های فوق، سورفکتانت کاتیونی با جدا کردن مواد نفتی از سطح سنگ سبب تغییر ترشوندگی سطح کربناته به سمت آب-تری اولیه شده است. همچنین افزایش تأثیر این مواد با افزایش غلظت می تواند تأییدکننده مکانیزم پیشنهادی Austad و همکاران مبنی بر واکنش مونومرهای سورفکتانت کاتیونی با مواد آلی جذب شده بر روی سنگ و تشکیل جفت یون کاتیونی-آنیونی باشد که در نتیجه با افزایش غلظت توانایی سورفکتانت در جایگزین کردن مونومرها افزایش یافته و پتانسیل تغییر ترشوندگی آن بیشتر می شود.

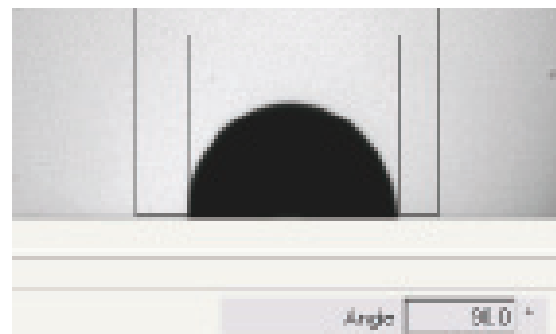
۲-۵- تأثیر یون سولفات بر ترشوندگی سنگ

حضور بعضی از یون ها در آب تزریقی می تواند بر ترشوندگی سنگ کربناته تأثیرگذار باشد. اخیراً در مطالعات آزمایشگاهی انجام شده بر روی مغزه های رخ نمون کربناته نشان داده شده که حضور یون سولفات در آب تزریقی سبب کاهش میزان نفت-تری سنگ و در نتیجه افزایش تولید نفت از این مغزه ها شده است. در این مطالعه تأثیر حضور این یون در آب تزریقی بر ترشوندگی تیغه های کربناته بررسی شده است.

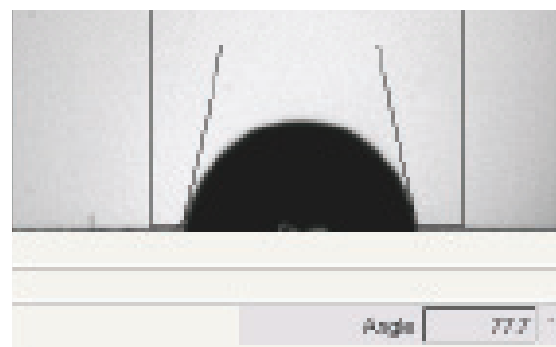
در شکل ۷ نتایج اندازه گیری زاویه تماس پس از قراردادن تیغه های کربناته نفت-تر در محلول های آب-نمک با درصد متفاوت یون سولفات در دو دمای ۱۰ و ۸۰ درجه سانتیگراد نشان داده شده است. محلول پایه (۱-S) آب-نمک مصنوعی ساخته شده با ترکیب یک نمونه آب دریا حاوی یون سولفات و n-S ها آب-نمک های مختلف با غلظت یون سولفات n برابر آب-نمک ۱-S می باشند (جدول ۱). در دمای ۱۰°C حضور یون سولفات در آب-نمک تأثیری بر ترشوندگی



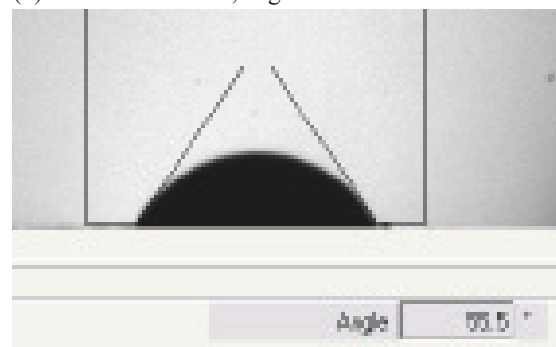
۷ | زاویه تماس سطوح کربناته پس از قرار دادن آن ها در آب-نمک حاوی یون سولفات با غلظت های مختلف



(a): No surfactant, angle: 90°



(b): C12TAB 0.1wt%, angle: 77.7°



(c): C12TAB 0.3wt%, angle: 55.5°



(d): C12TAB 1wt%, angle: 51.8°

شکل ۶ | قطره چسبیده آب مقطر بر روی سطح کربناته در حضور هوا پس از قرار دادن تیغه ها در محلول سورفکتانت کاتیونی با غلظت های مختلف

ترشوندگی اولیه سنگ را نمی توان نادیده گرفت.
۳- وجود فاز آبی بر روی سطح سنگ نتوانست مانع جذب مواد نفتی بر روی سطح سنگ شود و مواد نفتی محلول در آب با عبور از لایه آبی باعث تغییر ترشوندگی سنگ ها شده اند.
۴- سورفکتانت کاتیونی C12TAB قادر به جدا کردن مواد نفتی از سطح سنگ و تغییر ترشوندگی از حالت نفت-تر به سمت آب-تری بیش تر بوده است. پتانسیل تغییر ترشوندگی سورفکتانت کاتیونی با افزایش غلظت و در نتیجه افزایش توانایی سورفکتانت در تولید مونومرها افزایش یافته است.

۵- افزایش غلظت یون سولفات در فاز آبی در دماهای بالا سبب کاهش زاویه تماس و افزایش آب-تری سیستم شده است. دلیل این امر میل زیاد این یون به جذب بر روی سطح بوده که باعث جدایی مواد آلی از سطح کربناته و بهبود ترشوندگی به سمت آب-تری شده است.

منابع

- [1] Drummond, C., Israelachvili, J., 2004. Fundamental studies of crude oil-surface water interactions and its relationship to reservoir wettability. J. Pet. Sci. Eng. 45, 61-81.
- [2] Legens, C., Toulhoat, H., Cuiec, L., Villieras, F., Palermo, T., 1998. Wettability Change Related to the Adsorption of Organic Acids on Calcite: Experimental and Ab Initio Computational Studies, SPE 49319.
- [3] Buckley, J.S., Liu, Y., 1998. Some mechanism of crude oil/brine/solid interactions. J. Pet. Sci. Eng. 20, 155-160.
- [4] Morrow, N.R., Lim, H.T., Ward, J. S., 1986. Effect of Crude Oil-Induced Wettability Changes on Oil Recovery, SPEFE 89-103.
- [5] Kovscek, A. R., Wong, H., Radke, C. J., 1993. A Pore-Level Scenario for the Development of Mixed Wettability in Oil Reservoirs, AIChE J. 39, 1072-1085.
- [6] Anderson, W. G., 1986. Wettability Literature Survey-Part 1: Rock / Oil / Brine Interactions and the Effect of Core Handling on Wettability, SPE 13932.

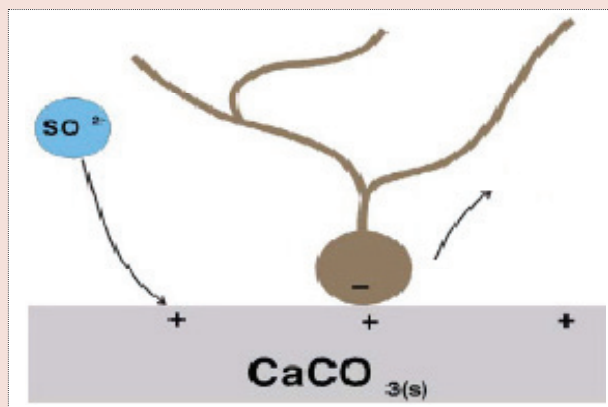
سنگ نداشته و با افزایش غلظت آن زاویه تماس تغییر خاصی نکرده است. در دمای 80°C با افزایش غلظت یون سولفات، یک روند نزولی در مقدار زاویه تماس دیده می شود که بیانگر تأثیر یون سولفات بر کاهش نفت-تری مغزه ها بوده است. تأثیر یون سولفات در بهبود ترشوندگی در دمای 80°C نسبت به دمای 10°C را می توان در نتیجه تمایل بیشتر این یون به جذب شدن بر روی سطح کربناته با افزایش دما دانست [۲۶].

شکل ۸ به طور شماتیک مکانیزم تغییر ترشوندگی به سمت آب-تری در حضور یون سولفات را نشان می دهد. در این حالت تمایل زیاد یون سولفات به جذب بر سطح کربناته، سبب رقابت این یون با گروه های نفتی در فرآیند جذب می شود. با جذب این یون توسط سطح کربناته، دانسیته بار منفی بر روی سطح افزایش یافته که این بار منفی اضافی سبب ایجاد یک نیروی دافعه برای گروه های منفی چسبیده به سنگ شده و در نهایت جدایی آن ها را از سطح کربناته آسان تر می کند.

نتیجه گیری

۱- اندازه گیری زاویه تماس نشان داد که سطوح کربناته تمیز دارای ترشوندگی آب-تری بوده اند. آب-تری اولیه سطوح کربناته مورد استفاده تحت تأثیر مواد سنگین موجود در نفت قرار گرفته و جذب مواد آلی بر روی سطح سبب به وجود آمدن ترشوندگی نفت-تری شده است.

۲- بررسی الکتروستاتیکی نشان می دهد که گروه های دارای بار الکتریکی منفی موجود در نفت خام استفاده شده تمایل بیشتری به جذب بر روی سطح کربناته داشته و سبب نفت-تر شدن سطوح کربناته شده اند. با این حال وجود دیگر مکانیزم های تأثیر گذار بر



۸ | جذب یون سولفات به سطح کربناته و جدا شدن مواد نفتی



- Properties, SPE Reservoir Evaluation and Engineering, 1, 321-329.
- [18] Austad, T., Standnes, D. C., 2003. Spontaneous Imbibition of Water into Oil-Wet Carbonates”, J. Pet. Sci. Eng., 39, 363-376.
- [19] Spinler, E.A., Baldwin, B., 2000. In: Scharmm, L.L. (Ed.), Surfactants, Fundamentals and Applications in Petroleum Industry. Cambridge Univ. Press, pp. 159-202.
- [20] Chen, H. L., Lucas, L. R., Nogaret L. A. D., Yang, H. D., Kenyon, D. E., 2001. Laboratory Monitoring of Surfactant Imbibition Using Computerized Tomography, SPE 59006.
- [21] Hirasaki, G., Zhang, D.L., 2003. Surface chemistry of oil recovery from fractured, oil-wet, carbonate formation, SPE 80989.
- [22] Standnes, D. C., Austad, T., 2000. Wettability Alteration in Chalk: 2. Mechanism for Wettability Alteration from Oil-Wet to Water-Wet Using Surfactant, J. Pet. Sci. Eng. 28 ,123-143.
- [23] Standnes, D. C., Austad, T., 2003. Wettability alteration in carbonates Interaction between cationic surfactant and carboxylates as a key factor in wettability alteration from oil-wet to water-wet conditions, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. 216, 243–259.
- [24] Austad, T., Milner, J., 1997. Spontaneous imbibition of water into low permeable chalk at different wettabilities using surfactants, SPE 37236.
- [25] Zang, P., Austad, T., 2006. Wettability and Oil Recovery from Carbonates: Effect of Temperature and Potential Determining Ions, Colloids and Surfaces. 279, 179-187.
- [26] Hogneasen, E.J., Strand, S., Austad, T., 2005. Waterflooding of Preferential Oil-Wet Carbonates: Oil Recovery Related to Reservoir Temperature and Brine Composition, SPE 94166.
- [7] Lowe, A. C., Phillips, M. C., Biddeford, A. C., 1973. On the Wetting of Carbonate Surfaces by Oil and Water, J. Cdn. Pet. Tech. 12, 33-40.
- [8] Strassner, J. E., 1968. Effect of PH on Interfacial Films and Stability of Crude Oil-Water Emulsions, J. Pet. Tech. 303-312.
- [9] Thomas, M. M., Clouse, J. A., Longo, J. M., 1993. Adsorption of Organic Compounds on Carbonate Minerals: 1. Model Compounds and Their Influence on Mineral Wettability, Chem. Geology. 109, 201-213.
- [10] Standnes, D. C., Austad, T., 2000. Wettability Alteration in Chalk: 1. Preparation of Core Material and Oil Properties, J. Pet. Sci. Eng. 28, 111-121.
- [11] Somasundaran, P., Agar, E.G., 1967. The Zero Point of Charge of Calcite. J. Colloid Interface Sci. 24, 433-440.
- [12] Buckley, J.S., Takamura, K., Morrow, N.R., 1989. Influence of electrical surface charges on the wetting properties of crude oils. SPE Reservoir Evaluation and Engineering 4, 332– 340.
- [13] Buckley, J.S., Liu, Y., Monsterleet, S., 1997. Mechanisms of wetting alteration by crude oils. SPE 37230.
- [14] Tang, G., Kovsky, A.R., 2004. An experimental investigation of the effect of temperature on recovery of heavy-oil from diatomite. SPEJ, pp. 163-179.
- [15] Rao, N. D., 1999. Wettability Effects in Thermal Recovery Operations, SPE Reservoir Evaluation and Engineering, 420-430.
- [16] Al-Hadhrami, H. S., Blunt, M. J., 2001. Thermally Induced Wettability Alteration to Improve Oil Recovery in Fractured Reservoirs, SPE Reservoir Evaluation and Engineering, 179-186.
- [17] Hjelmeland, O. S., Larrondo, L. E., 1986. Experimental Investigation of the Effects of Temperature, Pressure and Crude Oil Composition on Interfacial