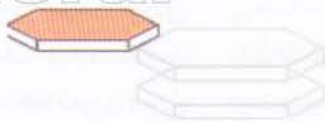


# Asphaltin Mineral

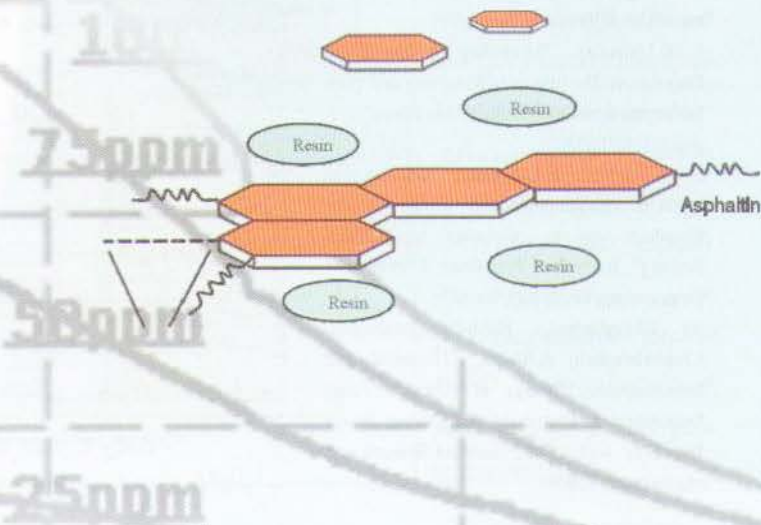


## مکانیزم جذب آسفالتین بر مینرال های سازنده مخازن نفتی

### چکیده

در این تحقیق به بررسی اثر پدیده جذب سطحی به عنوان یکی از عوامل موثر بر خارج ساختن پایداری سیستم نفت خام از حالت تعادل و رسوب اجزای کلوئیدی آن پرداخته شد. مطالعات نشان داد که آسفالتین ها با مینرال های سازنده سنگ مخزن واکنش داده و بر سطح مینرال جذب و باعث تغییر پارامترهای پتروفیزیکی سنگ مخزن و افزایش رسوب آسفالتین بر آنها گشته و میزان بازیابی نفت را کاهش می دهند. طبق بررسی های انجام شده اجزای رسی سنگ مخزن مانند کائولن نقش بیشتری در فرایند جذب آسفالتین ایفا کرده و پیوندشان از پایداری بیشتری برخوردار است. کانی های کربناتی نیز پس از رس ها توانایی جذب آسفالتین بالایی دارند و کانی های سیلیکاتی نیز مقادیر کمی از آسفالتین ها را جذب کرده و پیوند بین آنها نیز از پایداری پایین تری برخوردار است.

محمد رضا ملایری، رایا مطوریان، دکتر محمد زنجیر  
دانشگاه شهید باهنر کرمان



مکانیزم پدیده جذب که در تمام انواع حفره‌ها می‌تواند اتفاق افتد بدین صورت است که به واسطه قطبی بودن آسفالتین‌ها و حضور گروه‌های عملی در ساختار مولکولی آنها نوعی بار سطحی در سطح تماس شان به وجود می‌آید و به همراه رزین‌ها بر روی ذرات با بار منفی و آب‌تر مینرال‌های تشکیل دهنده سنگ‌های مخزن جذب می‌شوند (شکل ۲) [3,4] و موجب بروز تغییراتی در رفتار فازی، جریانی و خصوصیات سنگ‌مخزن می‌گردند. پدیده رسوب آسفالتین از جمله این تغییرات است که موجب انسداد سازند و تغییر ترشوندگی سنگ‌مخزن می‌شود. تغییر این دو پارامتر بر روی راندمان تولید نفت در عملیات اضافه برداشت (EOR) اثر منفی می‌گذارد [6,7].

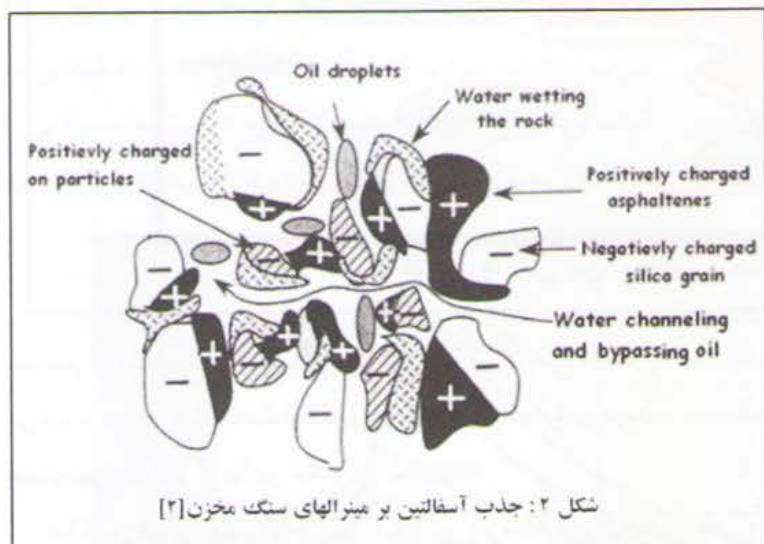
معمولاً رسوب اجزای سنگین نفت (به خصوص آسفالتین) بسته به حالات مختلف مولکولی شان می‌تواند در مراحل نخستین استخراج یادر مراحل بعدی استخراج (EOR) صورت گیرد. رسوب تشکیل شده در بیشتر مواقع از مخزن و لوله‌های چاه به خطوط جریان، جداکننده‌ها، پمپ‌ها و فیلترها و دیگر تجهیزات منتقل می‌شود و مشکلات فراوانی به وجود می‌آورد (۱). رسوب اجزای کلوئیدی نفت به ویژه آسفالتین در نتیجه خارج شدن سیستم کلوئیدی از حالت پایدار در اثر تغییرات فیزیکی (دما، فشار و دبی)، جذب بر روی سطح مینرال‌های سازند و تغییر توزیع اجزای سازنده نفت به دلیل

برداشت نفت یا تزریق گازها به صورت امتزاجی و غیره می‌باشد. یکی از مشکلات اساسی مخازن نفتی باقیماندن اجزای سنگین نفت در حفرات (Retention) می‌باشد که سه مکانیزم زیر عامل بروز این پدیده تشخیص داده شده است:

۱- پدیده‌های فیلتراسیون و گیراندازی (Trapping)

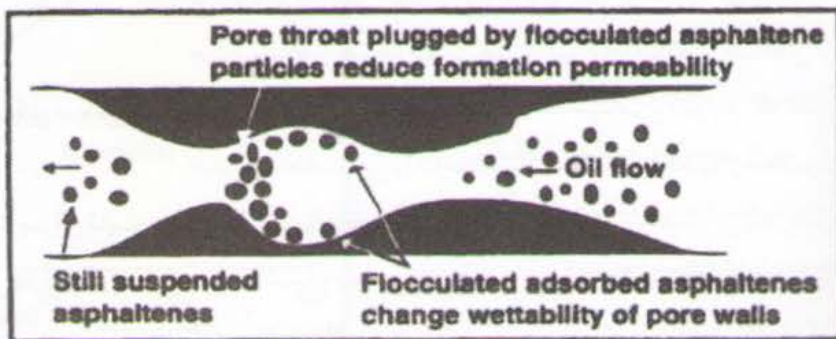
۲- جذب سطحی (Adsorption)

۳- لختگی (Flocculation) و رسوب (Precipitation)

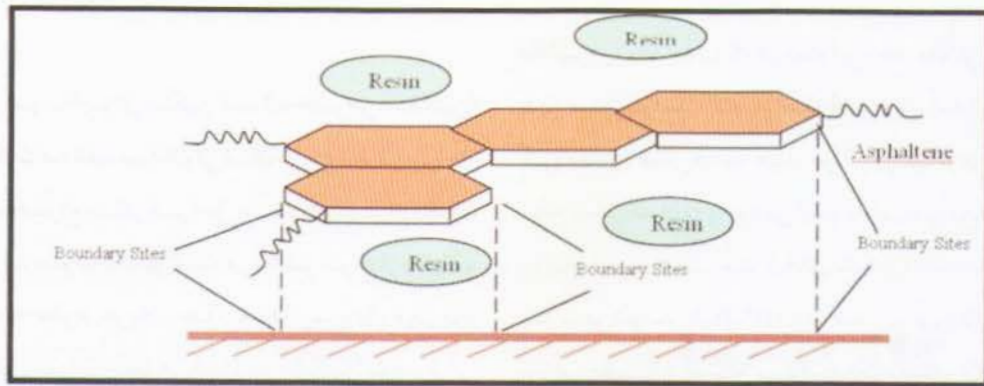


آسفالتین‌های موجود در نفت به دو صورت افقی و عمودی با سطح سنگ مخزن و اکش برقرار می‌کنند [5]. در حالت افقی اجزای آسفالتین در چندین نقطه با سطح سنگ تماس دارند (شکل ۳) که در این حالت پیوند بین آسفالتین و سطح مینرال‌های سنگ مخزن بسیار قوی می‌باشد. اما در حالت عمودی اجزای آسفالتین تنها در یک نقطه با سطح سنگ تماس دارند (شکل ۴) که در این حالت نیروی موجود بین آسفالتین و سنگ مخزن از حالت قبلی ضعیف‌تر است اما به دلیل آزاد بودن یک سر آنها، آسفالتین می‌تواند به صورت تله عمل کرده و آسفالتین‌های دیگر را در خود گیراندازد که این پدیده موجب کوچک شدن شعاع منفذ، اختلال در ترکیب نفت و رسوب

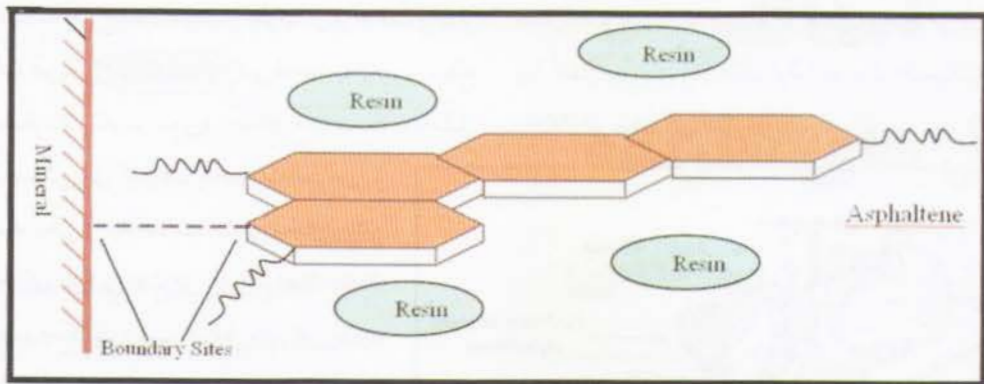
فیلتراسیون مربوط به میکروپرهایی است که قطر کوچک منفذ نمی‌تواند مولکول‌های درشت آسفالتین را از خود عبور دهد و یک سد آسفالتینی که به صورت یک فیلتر عمل می‌کند در دهانه منفذ ایجاد می‌شود و موجب گرفتادن بقیه مولکول‌های آسفالتین در هنگام عبور و بسته شدن منفذ می‌شود (شکل ۱).



شکل ۱: مکانیزم گرفتادن و فیلتراسیون آسفالتین [۲]



شکل ۳: واکنش بین آسفالتین و مینرال در حالت افقی [۵]



شکل ۴: واکنش بین آسفالتین و مینرال در حالت عمودی [۵]

### بررسی آزمایشگاهی جذب آسفالتین

#### \* مواد و روش کار

نفت خام مورد استفاده در این تحقیق مربوط به چاه‌های نفتی مارون واقع در جنوب ایران می‌باشد. برای جداسازی آسفالتین از نفت خام از استاندارد ASTM(D20-07-80) استفاده شد [8]. در این روش نفت خام به نسبت یک به چهار با هپتان نرمال مخلوط می‌شود و پس از دو روز رسوب آسفالتین از مخلوط جدا شده و خشک می‌شود. با استفاده از روش رقیق‌سازی محلول‌هایی از 0-80 ppm تهیه گردید. در این تحقیق از روش جذب استاتیکی برای اندازه‌گیری مقدار جذب استفاده شد، به این صورت که مقادیر مشخص از مینرال‌های کائولن، کلسیت، فلدسپات و کوارتز که نقش جاذب آسفالتین را دارند با ۱۰ سانتیمتر مکعب از محلول آسفالتین با غلظت‌های مختلف مخلوط شدند. وزن در نظر گرفته شده برای کانی‌ها به سطح ویژه بستگی دارد. پس از ۲۴ ساعت غلظت تعادلی سوسپانسیون به دست آمده در شرایط آزمایشگاهی با استفاده از یک دستگاه

بیشتر آسفالتین‌ها می‌شود. به‌طور کلی این دو نوع واکنش می‌توانند اجزای دیگر نفت (مانند رزین و آروماتیک) را نیز درون فضای بین سنگ و آسفالتین محبوس کنند.

فاکتورهای موثر در جذب آسفالتین بر سطح مینرال‌ها عبارتند از:

- ۱- حضور، ضخامت و پایداری لایه‌های آب تشکیل شده بر روی سطح مینرال
- ۲- ماهیت ساختاری و شیمیایی مینرال
- ۳- مقدار آسفالتین و رزین موجود در نفت
- ۴- مقدار آسفالتین و رزین در نفت خام به شکل میسل‌ها یا انبوه‌های کلوئیدی
- ۵- توانایی اجزای هیدروکربنی نفت برای ثابت نگه داشتن انبوه‌های کلوئیدی یا توانایی در حل کردن آنها داخل محلول‌های واقعی
- ۶- دما و فشار [3].

(شکل ۶). پس از محاسبه غلظت تعادلی محلول آسفالتین، مقدار آسفالتین جذب شده بر روی سطح مینرال‌ها با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

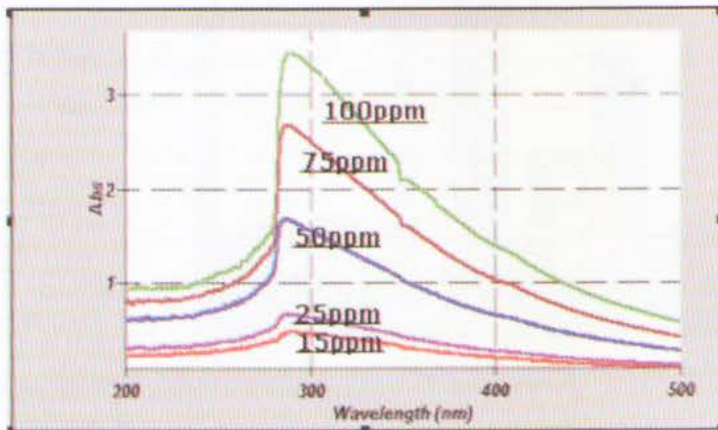
$$a = \frac{V(C_0 - C_c)}{m}$$

در رابطه بالا  $a$  مقدار آسفالتین جذب شده بر جرم ماده جاذب  $C_0$  (mg/g) غلظت اولیه محلول آسفالتین  $m$  (mg/l) جرم جاذب  $C_c$  (g) غلظت تعادلی  $v$  (mg/cm<sup>3</sup>) و حجم محلول یا مخلوط (cm<sup>3</sup>) می‌باشد جرم جاذب برای کائولن و کلسیت ۰/۳ گرم و برای کوارتز و فلدسپات ۲ گرم انتخاب شد. پس از محاسبه مقدار آسفالتین جذب شده نمودار ایزوترمی جذب- غلظت برای کانی‌های مختلف رسم می‌شود (شکل ۷). با بررسی ایزوترم‌ها می‌توان نتیجه گرفت که بیشترین مقدار جذب آسفالتین به کائولن مربوط می‌شود و بعد از کائولن، کلسیت جذب بالایی را نشان می‌دهد. کانی‌های کوارتز و فلدسپات نیز که جذب

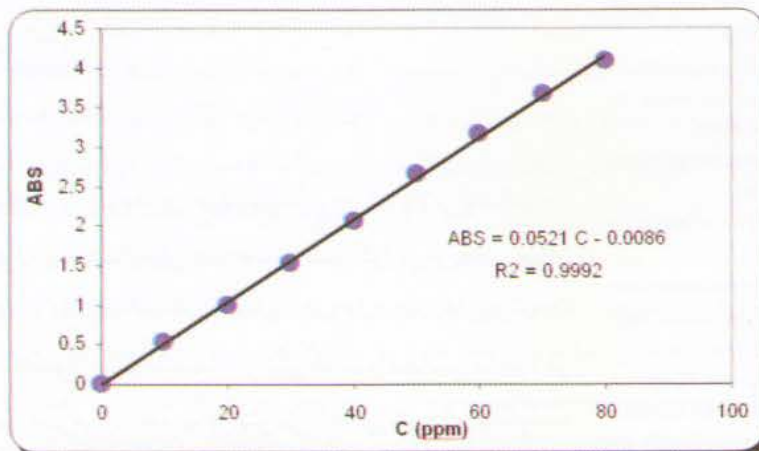
طیف سنج UV-VIS اندازه‌گیری شد. برای بررسی میزان دفع آسفالتین از سطح مینرال نیز ابتدا مقادیر مشخصی از مینرال‌های کائولن، کلسیت، فلدسپات و کوارتز که نقش جاذب آسفالتین را دارند با ۱۰ سانتیمتر مکعب از محلول آسفالتین با غلظت‌های مختلف مخلوط می‌شوند. پس از تعیین میزان جذب کل، کانی‌ها توسط تولوئن در چندین مرحله شستشو داده می‌شوند. عمل شستشو تا مرحله‌ای ادامه پیدامی‌کند که جذب محلول تقریباً صفر شود. مقدار آسفالتین شستشویافته بیانگر میزان دفع آسفالتین و یا به عبارتی جذب فیزیکی کانی با پیوندهای بسیار ضعیف می‌باشد و بقیه بیانگر جذب فیزیکی با پیوند قوی‌تر و یا جذب شیمیایی است.

## بحث و نتیجه‌گیری

در ابتدا به منظور اندازه‌گیری جذب بهینه، طیف آسفالتین برای چند غلظت مختلف تعیین شد (شکل ۵) و نقطه پیک منحنی



شکل ۵: منحنی جذب آسفالتین در طول موج‌های مختلف



شکل ۶: منحنی کالیبراسیون محلول آسفالتین

به عنوان طول موج بهینه انتخاب شد (~288nm). از این طول موج در مراحل بعدی اندازه‌گیری جذب و رسم منحنی کالیبراسیون استفاده گردید. برای به دست آوردن رابطه‌ای بین غلظت و مقدار جذب (ABS) آسفالتین، ابتدا جذب چندین غلظت مشخص توسط دستگاه UV-VIS اندازه‌گیری شده و منحنی کالیبراسیون برای آن رسم شد. شکل ۶ نشان می‌دهد. از این معادله در مراحل بعدی آزمایش برای به دست آوردن غلظت‌های مجهول استفاده شد.

برای محاسبه مقدار آسفالتین جذب شده، ابتدا غلظت تعادلی محلول (Ce) باید محاسبه گردد. برای محاسبه غلظت تعادلی از منحنی کالیبراسیون استفاده می‌شود

در مقایسه با دیگر کانی‌ها، پیوندهای پایدارتری با آسفالتین‌ها برقراری می‌کنند که از نوع شیمیایی می‌باشد. در نتیجه بازگرداندن آسفالتین‌های جذب شده بر این نوع مینرال‌ها به سیستم، مشکل‌تر است و صدمات شدیدتری به آنها وارد می‌شود.

پیوندهای میان آسفالتین و کانی‌های کربناتی پایدارتری کمتری داشته و بخش اعظم آسفالتین‌های جذب شده به آن در اثر شستشو با حلال‌ها به محلول باز خواهد گشت.

### منابع:

1. Mansori, G.A., "Physicochemical Basis of Arterial Blockage/ Fouling Prediction and Prevention", Department of Chemical Engineering University of Illinois at Chicago, September 2001.

2. Collins, S.H. and Melrose, J.C. "Adsorption of Asphaltene and Water on Reservoir Rock Minerals", paper SPE 11800 presented at the 1983 SPE International Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry, Denver, June 1-3

3. Clementz, D.M. "Alteration of Rock Properties by Adsorption of Petroleum Heavy Ends: Implication for Enhanced Oil Recovery" paper SPE 10683 Presented at the 1982 SPE/DOE Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, April 4-7

4. Kokal, S., Tang, T., Schramm, L., and Sayegh, S. "Electro Kinetic and adsorption Properties of Asphaltenes", Colloids and Surfaces, 23 August 1994.

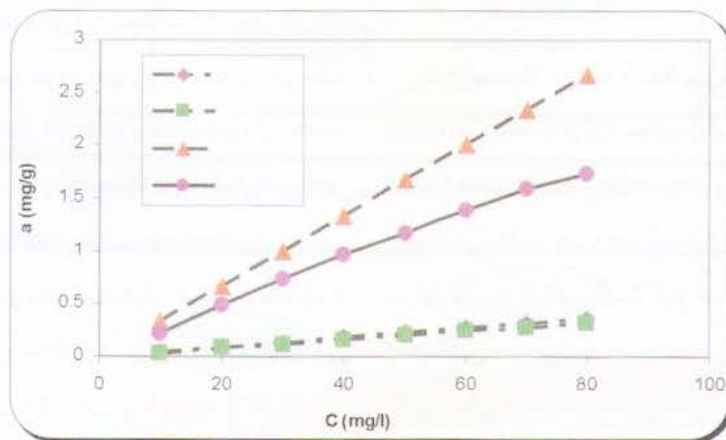
5. Speigh J.G., "The Chemical and physical Structure of Petroleum: effects on recovery operations", SPE, 22(1999), P.3-15.

6. Piro, G., Barberis Canonico, L. "Experimental Study on asphaltene adsorption onto Formation Rock: an approach to asphaltene formation damage prevention", SPE 30109, P.317-327, 1995.

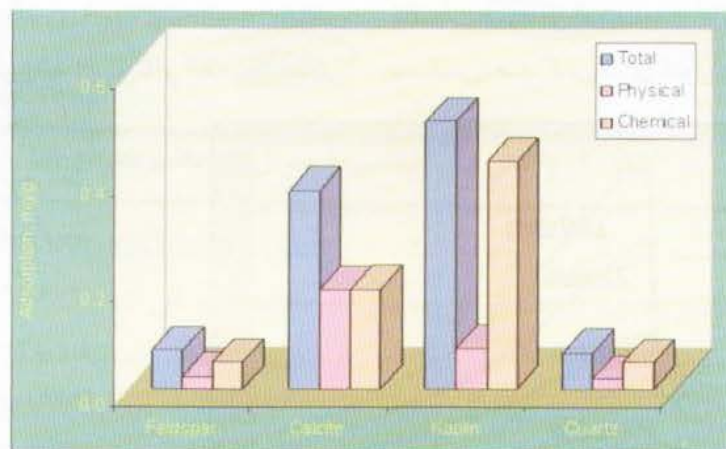
7. Leontaritis K.J., ET. al., "A systematic approach for the Prevention and Treatment of formation damage caused by asphaltene deposition", SPE production & Facilities, August (1994), P.157-163.

8. Jianxin W., and Buckley J. "Standard Procedure for Separating Asphaltenes from Crude Oils", PRRC, New Mexico Tech, PRRC02-02.

مشابهی دارند مقدار آسفالتین کمی را جذب می‌کنند. با بررسی ایزوترم‌های جذب می‌توان دریافت که جذب آسفالتین بر روی کانی‌های مختلف در غلظت‌های پایین از قانون هنری و مدل لانگمیر تبعیت می‌کند یعنی جذب با غلظت رابطه خطی دارد.



شکل ۷: ایزوترم جذب آسفالتین برای کانیهای کائولن، کلسیت، فلدسپات و کوارتز



شکل ۸: میزان جذب و دفع آسفالتین از کانیها

می‌باشد و کربنات کلسیم دارای پیوند جذب ضعیف‌تری نسبت به بقیه کانی‌هاست زیرا بالاترین مقدار دفع آسفالتین را دارا می‌باشد.

### خلاصه

شکل ایزوترم‌های جذب بیانگر جذب بالای آسفالتین بر کائولن و جذب پایین آن بر فلدسپات و کوارتز می‌باشد. میزان جذب با دانسیته جاذب رابطه مستقیم دارد همان‌طور که در مورد کائولن مشاهده شد با افزایش غلظت آسفالتین موجود در محلول نیز میزان جذب افزایش می‌یابد. بررسی‌های انجام شده همچنین نشان می‌دهد که کانی‌های رسی (مخصوصاً کائولن)