

# بررسی تأثیر یون‌های مؤثر بر پتانسیل سطح در بهبود برداشت نفت توسط فرآیند آشام خودبخودی

پژوهش‌نفت

سال بیست و دوم  
شماره ۷۱  
صفحه ۱۳-۳، ۱۳۹۱

تاریخ دریافت مقاله: ۸۹/۹/۲۱

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۰/۱۲/۲۱

حمزه صادقی مرزناکی و سید نظام الدین اشرفی‌زاده\*

آزمایشگاه تحقیقاتی فرایندهای پیشرفته جداسازی، دانشکده مهندسی شیمی،

دانشگاه علم و صنعت ایران

ashrafi@iust.ac.ir

## چکیده

در مخازن شکاف‌دار، میزان برداشت نفت به آشام خودبخودی آب در ماتریس و خارج ساختن نفت موجود در آن به سمت شکاف‌ها، بستگی دارد. اما این فرآیند زمانی امکان‌پذیر است که ماتریس بلوک‌ها، «آب‌تر» باشد. از آنجا که مخازن کربناته غالباً «نفت‌تر» می‌باشند، به کارگیری آشام خودبخودی در مخازن کربناته شکاف‌دار مستلزم تغییر ترشوندگی در حین عملیات سیلاب‌زنی می‌باشد. در این مقاله، تأثیر یون‌های مؤثر بر پتانسیل سطح ( $\text{SO}_4^{2-}$ ،  $\text{Ca}^{2+}$ ،  $\text{Mg}^{2+}$ ) موجود در آب دریا در تغییر ترشوندگی سنگ کربناته و همچنین تأثیر دما و غلظت نمک NaCl در فرآیند آشام خودبخودی مورد تحقیق تجربی قرار گرفت. بدین منظور ۱۳ مورد آزمایش آشام با استفاده از محلول‌های حاوی غلظت‌های مختلف از یون‌های مذکور، در سطوح دمایی ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۹۰ °C انجام گردید. از نمونه‌های سنگ رخنمون کلسیت از معدن سنگ آهک لیمبورگ هلند و نمونه نفت خام سازند بنگستان ایران با درجه API ۲۲/۳۰، برای انجام آزمایشات آشام خودبخودی در این تحقیق استفاده شد. نتایج حاصل از نشان می‌دهد که حضور یون‌های  $\text{SO}_4^{2-}$  به

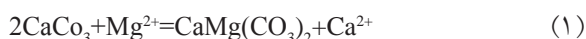
شدت بر فرآیند آشام خودبخودی تأثیر می‌گذارد، به طوری که بیشترین میزان نفت بازیابی شده (۷۵٪) توسط محلول حاوی بالاترین غلظت  $\text{SO}_4^{2-}$  حاصل شده است. حذف  $\text{SO}_4^{2-}$  در محلول آشام نیز کاهش ۲ درصدی برداشت نفت را به دنبال دارد. با تغییر غلظت یون‌های  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{Mg}^{2+}$  در دماهای ۴۰، ۶۰، و ۸۰ °C تغییری در برداشت نفت حاصل نگردید، اما در دمای ۹۰ °C، با افزایش غلظت یون‌های مذکور میزان برداشت نیز افزایش یافت. همچنین با افزایش غلظت NaCl در محلول آشام، کاهش برداشت نفت (۲٪ در ۹۰ °C) و با حذف NaCl از محلول، افزایش میزان برداشت نفت (۳۰٪ در ۹۰ °C) مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: بهبود برداشت نفت، مخازن کربناته، آشام خودبخودی، یون‌های مؤثر بر پتانسیل سطح، تغییر ترشوندگی

## مقدمه

یون‌های  $Ca^{2+}$  و  $SO_4^{2-}$  و همچنین تغییر دما دریافتند که در اثر جذب یون‌های سولفات، بار منفی سطح افزایش یافته و موجب افزایش جذب یون کلسیم بر روی سطح سنگ می‌گردد. در نتیجه، جدا شدن مواد کربوکسیلیک از سطح در پی واکنش با یون  $Ca^{2+}$  و تشکیل کمپلکس با این یون‌ها، تسهیل می‌شود. همچنین با افزایش دما، سرعت آشام و میزان برداشت نفت در پی افزایش جذب یون‌های  $SO_4^{2-}$  و  $Ca^{2+}$  بر روی سطح سنگ افزایش می‌یابد. ژانگ و همکاران، پتانسیل آب دریا را برای بهبود برداشت نفت در محدوده ترشوندگی نسبتاً "آب‌تر" تا ترجیحاً "نفت‌تر" در مخازن چالکی شکاف‌دار، بررسی نمودند [۲ و ۶]. این بررسی‌ها نشان داد که آب دریا به دلیل داشتن یون‌های مؤثر بر پتانسیل سطح ( $Ca^{2+}$  و  $SO_4^{2-}$ )، با افزایش "آب‌تری" سطح سنگ‌های چالکی، موجب افزایش فشار مویبندی و در نتیجه افزایش آشام خودبخودی آب به ماتریس بلوک‌های حاوی نفت می‌گردد.

در دماهای بالا، یون‌های  $Mg^{2+}$  موجود در آب دریا قادرند جانشین یون‌های  $Ca^{2+}$  در سطح سنگ‌های چالکی رخنمون شوند. ژانگ و همکاران اثر یون‌های  $Mg^{2+}$  موجود در آب دریا در آشام خودبخودی آب در سنگ‌های چالکی نسبتاً "آب‌تر" را بررسی کرده و یک مکانیزم شیمیایی برای همه مواد مؤثر بر سطح فعال در آب دریا، یعنی  $Ca^{2+}$ ،  $SO_4^{2-}$  و  $Mg^{2+}$ ، ارائه دادند [۵]. آنها با انجام آزمایشات جداسازی کروماتوگرافیک<sup>۱</sup> مشاهده کردند که در دمای محیط، یون‌های  $Ca^{2+}$  در مقایسه با یون‌های  $Mg^{2+}$  تمایل بیشتری نسبت به سطح چالکی دارند، اما در دماهای بالا (در حدود  $130^\circ C$ ) یون‌های  $Mg^{2+}$  طبق واکنش دولومیتی شدن<sup>۱۱</sup> (رابطه ۱) جانشین یون‌های  $Ca^{2+}$  می‌شوند.



ترشوندگی سنگ مخزن از پارامترهای مهم مؤثر بر فرآیند آشام خودبخودی<sup>۱</sup> است. تغییر ترشوندگی سنگ مخزن به وضعیت «آب‌تری» بیشتر، از رویکردهای نوین در بهبود برداشت نفت<sup>۲</sup> از مخازن کربناته شکاف‌دار محسوب می‌شود. تغییر ترشوندگی از شرایط «نفت‌تر» به سمت شرایط "آب‌تر"، با افزایش نیروهای مویبندی از مقادیر منفی به مثبت، منجر به آشام خودبخودی آب می‌گردد. فرآیند تغییر ترشوندگی، با روش‌های مختلف شیمیایی و حرارتی امکان‌پذیر است. اثر مواد فعال سطحی در کاهش چسبندگی سطحی<sup>۳</sup> و تغییر ترشوندگی در سنگ‌های کربناته، یک نمونه از این روش‌ها می‌باشد. اما برای کاربردهای میدانی، مقدار زیادی از این مواد شیمیایی گران قیمت مورد نیاز است. لذا به دلایل اقتصادی، شرکت‌های نفتی تمایل به اجرای این عملیات در حوزه‌های میدانی ندارند. بنابراین، استفاده از افزودنی‌های شیمیایی ارزان قیمت بسیار مورد توجه بوده و از اهمیت بسزایی برخوردار است [۱ و ۲].

مطابق با بررسی‌های صورت گرفته، ترشوندگی سنگ‌های کربناته عمدتاً تحت تأثیر میزان مواد کربوکسیلیک (AN) بوده و با افزایش دما، به دلیل کربوکسیل زدایی<sup>۴</sup> در دماهای بالا، میزان "آب‌تری" افزایش می‌یابد [۳]. استندنس و اوستاد<sup>۵</sup>، از افزودنی‌های شیمیایی (مواد فعال سطحی کاتیونی آمونیوم چهار پیوندی  $(R-N(CH_3)_3Br)$  در آب تزریقی برای تغییر ترشوندگی سنگ‌های کربناته به شرایط "آب‌تری" بیشتر استفاده کردند [۴]. آزمایشات صورت گرفته نشان می‌دهد که استفاده از یون سولفات به عنوان کاتالیزور در فرآیند تغییر ترشوندگی توسط مواد فعال سطحی کاتیونی مؤثر خواهد بود. پس از آن، محققین به توانایی سولفات در تغییر ترشوندگی سنگ‌های کربناته، به تنهایی و بدون حضور مواد فعال سطحی گران قیمت اشاره نمودند [۲، ۳ و ۵]. استرن و همکاران برای به دست آوردن مکانیزم آشام خودبخودی آب دریا در سنگ‌های آهکی با ساختار ریز دانه<sup>۶</sup> "نفت‌تر"، به بررسی اثر یون‌های مؤثر بر پتانسیل سطح<sup>۷</sup> موجود در آب دریا در فرآیند آشام خودبخودی پرداختند [۳]. آنها با تغییر نسبت غلظت

1. Spontaneous Imbibition (SI)
2. Improved Oil Recovery (IOR)
3. Interfacial Tension (IFT)
4. Decarboxylation
5. Standnes and Austad
6. Chalk
7. Potential Determining Ions
8. Moderate Water-wet
9. Preferential Oil-wet
10. Chromatographic Separation
11. Dolomitization

به سطح سنگ را تسهیل می‌کند. همچنین توانایی  $SO_4^{2-}$  برای رسیدن به سطح سنگ با کاهش غلظت  $Cl^-$ ، افزایش می‌یابد. در ادامه این محققان با مقایسه برداشت نفت و خصوصیات ترشوندگی سنگ‌های کربناته در آزمایشات انجام شده با نمونه‌های نفت خام حاوی مقادیر مختلفی از اسیدهای کربوکسیلیک انحلال پذیر در آب، اثر این اسیدها در ترشوندگی سنگ‌های کربناته را بررسی نمودند [۸].

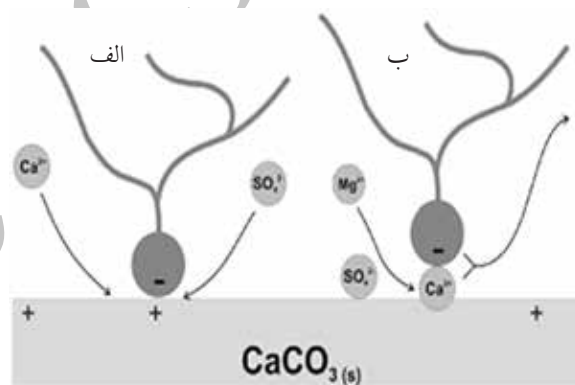
دما، نقش بسیار مهمی در انجام واکنش شیمیایی در سطح سنگ کربناته و همچنین نفوذ یون‌های فعال در تغییر ترشوندگی ( $Ca^{2+}$ ،  $SO_4^{2-}$  و  $Mg^{2+}$ ) در شبکه سنگ ایفا می‌کند. در مخازن دارای "آب همزاد" عاری از یون  $SO_4^{2-}$ ، تغییر ترشوندگی در سطح سنگ در دماهای بالاتر از  $100^\circ C$  اتفاق می‌افتد. ازدیاد برداشت نفت در مخازن کربناته ناشی از تغییر ترشوندگی با آب دریا، به علت برهمکنش قوی بین یون‌های مؤثر بر پتانسیل سطح ( $SO_4^{2-}$  و  $Mg^{2+}$ ) و حلال، به شدت تحت تأثیر دما می‌باشد [۹ و ۱۰]. یون‌های  $SO_4^{2-}$  با ایجاد پیوندهای هیدروژنی در آب حل می‌شوند. یون  $Mg^{2+}$  نیز توسط ۶ مولکول آب شدیداً هیدراته<sup>۲</sup> می‌گردد. در دماهای نزدیک به  $100^\circ C$ ، میزان آب پوشی کاهش یافته و با شکستن پیوندهای هیدروژنی، فعالیت یون‌ها افزایش می‌یابد. در نتیجه جذب یون‌های  $SO_4^{2-}$  که برای دفع مواد کربوکسیلیک جذب شده بر روی سطح سنگ در حضور  $Mg^{2+}$  و  $Ca^{2+}$  ضروری می‌باشد، افزایش می‌یابد [۱۰].

## روش کار

### مواد مصرفی

در این تحقیق، نمونه سنگ‌های کلسیتی رخنمون از معدن سنگ آهک لیمبورگ<sup>۳</sup> واقع در منطقه ماستریخت<sup>۴</sup> هلند مورد استفاده قرار گرفت. این نمونه سنگ‌ها، که بیش از ۹۹٪ آن از  $CaCO_3$  تشکیل شده است، دارای تخلخل ( $\phi$ ) زیاد (تقریباً ۵۰-۴۵٪) و نفوذپذیری بالا (۳۱۲ md) می‌باشند. این نمونه سنگ‌ها به دلیل دارا بودن خصوصیات

با توجه به این مشاهدات، یون‌های  $Mg^{2+}$  توانایی جابه‌جا کردن یون‌های  $Ca^{2+}$  متصل به گروه‌های کربوکسیلیک را دارا بوده و علاوه بر تأثیر بر پتانسیل سطح، در فرآیند بهبود ترشوندگی توسط آب دریا نیز فعالیت دارند. در ادامه، ژانگ و همکاران با توجه به آزمایشات آشام خودبخودی انجام شده بر روی نمونه سنگ‌های چالکی، مکانیزم شیمیایی پیشنهاد شده توسط استرنند و همکاران را توسعه دادند (شکل ۱) [۵]. مطابق با این مکانیزم، در دماهای پایین، یون‌های  $Ca^{2+}$  با گروه‌های کربوکسیلیک جذب شده بر روی سطح سنگ واکنش داده و آنها را از سطح جدا می‌کند (شکل ۱ الف)). در دماهای بالا،  $Mg^{2+}$  قادر خواهد بود تا کمپلکس تشکیل شده بین یون‌های  $Ca^{2+}$  و گروه‌های کربوکسیلیک را از سطح جدا نماید (شکل ۱ ب)).



شکل ۱- مدل شماتیک مکانیزم پیشنهادی برای تغییر ترشوندگی بر اثر تزریق آب دریا. الف: مدل پیشنهادی برای فعالیت یون‌های  $Ca^{2+}$  و  $SO_4^{2-}$  در دماهای پایین. ب: مدل پیشنهادی برای فعالیت یون‌های  $Mg^{2+}$  و  $SO_4^{2-}$  در دماهای بالا [۵].

فتمی و همکاران، با بررسی میزان شوری و ترکیب محلول آشام در برداشت نفت، دریافتند که حذف نمک  $NaCl$  موجود در آب دریا موجب افزایش میزان برداشت نهایی و سرعت فرآیند آشام می‌گردد [۷]. همچنین، اثرات حذف نمک  $NaCl$  در دماهای بالاتر بیشتر است. با افزایش غلظت  $NaCl$  در محلول آشام، برداشت نفت به میزان چشم‌گیری کاهش یافت. از نظر این محققان، اثر دو لایه الکتریکی ایجاد شده در پی افزایش غلظت  $NaCl$ ، با کاهش فعالیت یون‌های مؤثر در پتانسیل سطح، از تماس یون‌های  $Ca^{2+}$  و  $SO_4^{2-}$  با سطح سنگ و جدا شدن مواد کربوکسیلیک جذب شده جلوگیری می‌کند. عدم حضور مقادیر زیاد یون  $Na^+$  در دو لایه الکتریکی، رسیدن یون‌های  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$

1. Formation Water  
2. Hydrated  
3. Limburg  
4. Maastricht

مراحل استراحت و آشام، یک حمام دماساز مدل W607 از شرکت فاطر ریز پرداز نوآور<sup>۱</sup> مورد استفاده قرار گرفت. همچنین برای خشک کردن مغزه‌ها، از یک آون محصول شرکت فن آزما گستر ایران مدل BMS55 استفاده گردید.

#### روش انجام آزمایش‌ها

#### آماده‌سازی نمونه سنگ

مغزه‌ها به صورت استوانه‌ای با ابعاد اختیاری به طول ۴ و به قطر ۲/۵۴ cm بریده شدند و سپس به منظور خشک شدن به مدت ۴۸ ساعت در آون در دمای ۱۰۰ °C قرار گرفتند. در پایان این مرحله، وزن نمونه‌ها اندازه‌گیری شد ( $W_0$ ).

#### اشباع اولیه نمونه‌های سنگ مخزن با نفت خام

در این مرحله ابتدا مغزه در ارلن ۲۵۰ ml قرار داده می‌شود. ارلن با استفاده از یک لوله شیشه‌ای و از طریق یک شیر سه‌راهی به پمپ خلاء و ظرف حاوی نفت خام متصل می‌شود. شیر سه‌راهی ابتدا در مسیر ارلن حاوی مغزه و پمپ خلاء قرار داده شده و پمپ روشن می‌گردد. برای اندازه‌گیری میزان خلاء ایجاد شده، یک فشارسنج در مسیر تعبیه شده است. پس از تثبیت خلاء، با قرار دادن شیر در مسیر ارلن و بشر حاوی نفت خام، نفت به درون ارلن مکش شده و مغزه به طور کامل توسط نفت احاطه می‌گردد. پس از مدت زمان ۲ ساعت، مغزه اشباع شده از نفت از ارلن بیرون آورده شده و وزن آن اندازه‌گیری می‌شود ( $W_1$ ).

فوق، برای بررسی آشام خودبخودی مناسب می‌باشند. نمونه نفت خام سازند بنگستان ایران با درجه API ۲۲/۳۰ برای انجام آزمایشات آشام خودبخودی مورد استفاده قرار گرفت. نمک‌های سدیم کلراید، سدیم سولفات، منیزیم کلراید شش آب، کلسیم کلراید دو آب، پتاسیم کلراید و بی‌کربنات سدیم برای ساخت محلول‌های آشام به کارگرفته شده است. مشخصات نمک‌های مذکور در جدول ۱ ارائه شده است. در انجام آزمایش‌ها از آب یک بار تقطیر تولید شده در آزمایشگاه تحقیقاتی فرآیندهای جداسازی برای ساخت محلول‌های آشام استفاده گردید.

#### دستگاه‌ها و تجهیزات آزمایشگاهی

برای انجام آزمایشات آشام از سل‌های شیشه‌ای از جنس پیرکس استفاده شد. این سل‌ها تحمل دماهای بالا تا ۵۰۰ °C را دارا می‌باشند. از چسب سیلیکون برای آب‌بندی درپوش سل استفاده شد. همچنین برای اندازه‌گیری حجم نفت برداشت شده از نمونه‌های سنگ مخزن، از پیپت‌هایی به حجم ۱۰ ml، که با درپوش پلاستیکی به سل متصل می‌گردند، استفاده گردید.

به منظور تخلیه هوای داخل حفرات سنگ مخزن در مرحله اشباع اولیه سنگ، از یک پمپ خلاء از شرکت امرسون<sup>۱</sup> امریکا مدل C55JXHRL-42 استفاده شد. توان این پمپ، ۱ الی ۲ اسب بخار و سرعت چرخش آن ۱۴۲۵ تا ۱۷۲۵ دور بر دقیقه می‌باشد.

برای نگهداری نمونه سنگ‌ها در دماهای تعیین شده در

جدول ۱- مشخصات نمک‌های استفاده شده

کشور سازنده	شرکت سازنده	درجه خلوص (%)	فرمول شیمیایی	نمک
آلمان	AppliChem	۹۹	NaCl	سدیم کلراید
انگلستان	ScP	۹۹	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	سدیم سولفات
اسپانیا	Scharlau	۹۸	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	منیزیم کلراید شش آب
آلمان	AppliChem	۹۹	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	کلسیم کلراید دو آب
آلمان	Merck	۹۹/۵	KCl	پتاسیم کلراید
آلمان	Merck	۹۹	NaHCO <sub>3</sub>	سدیم بی‌کربنات

- Emerson
- Aging Time
- Persian Gulf
- Total Dissolved Solid (TDS)
- Fater Rizpardaz Noavar

غلظت یکی از یون‌ها تغییر داده شده و غلظت دو یون دیگر ثابت و برابر مقدار آن در نمونه مبنای PG تنظیم گردید. با تغییر مقدار سدیم کلراید، میزان شوری کل<sup>۳</sup> برای نمونه‌ها معادل ۴۱ g/L ثابت نگاه‌داشته شد. همچنین برای بررسی اثر سدیم کلراید، ۲ نمونه محلول آب نمک با میزان سدیم کلراید صفر (TDS=1/3TDS(PG)) و ۴ برابر (TDS=3TDS(PG)) مقدار سدیم کلراید موجود در نمونه PG ساخته شد. همچنین یک نمونه محلول آب مقطر نیز برای انجام آزمایشات آشام‌خودبخودی در کنار سایر محلول‌ها مورد استفاده قرار گرفت و با نام DW نام‌گذاری گردید. جدول ۲ غلظت یون‌های موجود در سیالات آشام را نشان می‌دهد.

#### آغاز آشام‌خودبخودی آب طی تماس نمونه‌های سنگ با محلول آشام

در این مرحله، ۱۳ نمونه سنگ مخزن پس از طی مراحل آماده‌سازی، اشباع و استراحت در سل‌های آشام قرار داده شدند.

به منظور برقراری تعادل ترمودینامیکی بین نمونه‌های سنگ مخزن و نفت خام [۱۱]، نمونه‌ها به مدت ۹ شبانه روز درون ظرفی حاوی نفت خام با دمای ۵۰ °C غوطه‌ور شد [۱۲]. این مرحله تحت عنوان زمان استراحت<sup>۱</sup> نامیده می‌شود.

#### آماده‌سازی سیال مورد استفاده در آشام‌خودبخودی

برای انجام آزمایش‌های آشام، ۱۳ نمونه محلول آب نمک با استفاده از آب مقطر و مخلوطی از مقادیر مختلف نمک‌های سدیم کلراید، منیزیم کلراید شش‌آبه، کلسیم کلراید دو آبه، سدیم سولفات، پتاسیم کلراید و سدیم بی‌کربنات تهیه شد. یک نمونه محلول با غلظت‌های یونی مشابه با آب خلیج فارس به عنوان نمونه مبنا تهیه و با عنوان اختصاری PG<sup>۲</sup> نام‌گذاری گردید. برای بررسی اثر یون‌های کلسیم، سولفات و منیزیم در برداشت نفت، ۹ نمونه محلول آب نمک به ترتیب با تغییر غلظت یکی از یون‌های کلسیم (PG0Ca<sup>2+</sup>، PG2Ca<sup>2+</sup>، PG3Ca<sup>2+</sup>)، سولفات (PG0SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>، PG2SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)، یا منیزیم (PG0Mg<sup>2+</sup>، PG2Mg<sup>2+</sup>، PG3Mg<sup>2+</sup>) در سه سطح صفر، دو و سه برابر میزان یون مربوطه در نمونه PG، ساخته شد. بدین ترتیب در هر محلول صرفاً

جدول ۲- غلظت یون‌های موجود در سیالات آشام

TDS (g/L)	K <sup>+</sup> (mol/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mol/L)	Cl <sup>-</sup> (mol/L)	Na <sup>+</sup> (mol/L)	Mg <sup>2+</sup> (mol/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mol/L)	Ca <sup>2+</sup> (mol/L)	یون محلول
-	-	-	-	-	-	-	-	DW
۴۱/۳۸	۰/۰۱۲	۰/۰۰۲	۰/۶۴۹	۰/۵۳۶	۰/۰۷۳	۰/۰۳۳	۰/۰۱۲	PG
۴۱/۳۸	۰/۰۱۲	۰/۰۰۲	۰/۶۴۷	۰/۵۵۹	۰/۰۷۳	۰/۰۳۳	۰/۰	PG0Ca <sup>2+</sup>
۴۱/۳۸	۰/۰۱۲	۰/۰۰۲	۰/۶۵۰	۰/۵۱۲	۰/۰۷۳	۰/۰۳۳	۰/۰۲۵	PG2Ca <sup>2+</sup>
۴۱/۳۸	۰/۰۱۲	۰/۰۰۲	۰/۶۵۱	۰/۴۸۸	۰/۰۷۳	۰/۰۳۳	۰/۰۳۷	PG3Ca <sup>2+</sup>
۴۱/۳۸	۰/۰۱۲	۰/۰۰۲	۰/۷۳۰	۰/۵۵۰	۰/۰۷۳	۰/۰	۰/۰۱۲	PG0SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
۴۱/۳۸	۰/۰۱۲	۰/۰۰۲	۰/۵۶۸	۰/۵۲۱	۰/۰۷۳	۰/۰۶۷	۰/۰۱۲	PG2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
۴۱/۳۸	۰/۰۱۲	۰/۰۰۲	۰/۴۸۷	۰/۵۰۷	۰/۰۷۳	۰/۱۰۰	۰/۰۱۲	PG3SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
۴۱/۳۸	۰/۰۱۲	۰/۰۰۲	۰/۶۲۱	۰/۶۵۴	۰/۰	۰/۰۳۳	۰/۰۱۲	PG0Mg <sup>2+</sup>
۴۱/۳۸	۰/۰۱۲	۰/۰۰۲	۰/۶۷۶	۰/۴۱۷	۰/۱۴۵	۰/۰۳۳	۰/۰۱۲	PG2Mg <sup>2+</sup>
۴۱/۳۸	۰/۰۱۲	۰/۰۰۲	۰/۷۰۳	۰/۲۹۹	۰/۲۱۸	۰/۰۳۳	۰/۰۱۲	PG3Mg <sup>2+</sup>
۱۴/۱۰	۰/۰۱۲	۰/۰۰۲	۰/۱۸۲	۰/۰۶۹	۰/۰۷۳	۰/۰۳۳	۰/۰۱۲	TDS=1/3TDS(PG)
۱۲۳/۲۲	۰/۰۱۲	۰/۰۰۲	۲/۰۴۹	۱/۹۳۶	۰/۰۷۳	۰/۰۳۳	۰/۰۱۲	TDS=3TDS(PG)

1. Aging Time
2. Persian Gulf
3. Total Dissolved Solid (TDS)

و خروج نفت از سنگ، نفت با توجه به دارا بودن چگالی کمتر نسبت به آب به روی سطح آمده و با قرار گرفتن در داخل لوله مدرج، حجم آن اندازه گیری می شود. میزان برداشت نفت (R)، از تقسیم حجم نفت تجمع یافته در پیپت ( $V_R$ ) بر حجم کل نفت جذب شده در سنگ ( $V_{oil}^i$ ) حاصل می شود. درصد برداشت نفت در زمان های مختلف در طول آزمایش، از رابطه ۳ به دست می آید.

$$V_{oil}^i = \frac{W_s - W_d}{\rho_{oil}} \quad (2)$$

در رابطه فوق،  $W_s$  وزن مغزه در حالت اشباع،  $W_d$  وزن مغزه در حالت خشک و  $\rho_{oil}$  چگالی نفت می باشد.

$$R = \frac{V_R}{V_{oil}^i} \times 100 \quad (3)$$

### نتایج و بحث

شکل ۴ برداشت نهایی نفت توسط محلول های مختلف آشام در دماهای مختلف را نشان می دهد. مقایسه نتایج حاصل از برداشت نفت در سل های حاوی محلول های مختلف آب نمک و سل حاوی آب مقطر، موید برداشت بیشتر نفت توسط محلول های آب نمک نسبت به آب مقطر می باشد. این پدیده را می توان به تغییر ترشوندگی سطح سنگ به وضعیت "آب تری" بیشتر در حضور یون های مؤثر بر پتانسیل سطح موجود در محلول آب نمک نسبت داد [۳].

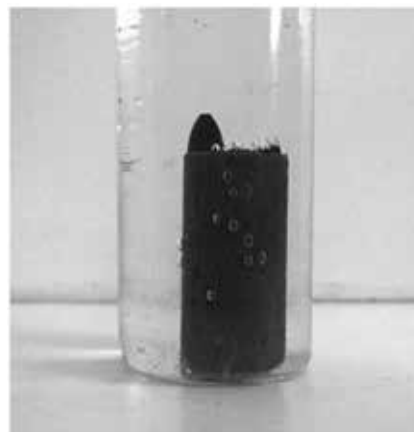
### تأثیر غلظت یون $Ca^{2+}$

در شکل ۵، تأثیر غلظت یون  $Ca^{2+}$  بر میزان برداشت نفت رسم شده است. در محلول هایی که اثر یون  $Ca^{2+}$  مورد بررسی قرار گرفته است (محلول های PG،  $PG\ 0Ca^{2+}$ ،  $PG\ 2Ca^{2+}$  و  $PG\ 3Ca^{2+}$ )، در دماهای کمتر از  $90^\circ C$ ، نفت خارج شده از همه نمونه ها یکسان بوده است. اما در دمای  $90^\circ C$  با افزایش میزان یون  $Ca^{2+}$  در محلول، میزان برداشت نیز افزایش یافته است. البته با افزایش میزان  $Ca^{2+}$  در محلول  $PG\ 2Ca^{2+}$  (حاوی  $mol/L$   $0.025$  یون  $Ca^{2+}$ ) نسبت به محلول PG (حاوی  $mol/L$   $0.012$  یون  $Ca^{2+}$ )، برداشت یکسانی از دو محلول حاصل شده است. در بررسی های اوستاد و همکاران بر روی سنگ های کربناته چالکی، افزایش غلظت یون  $Ca^{2+}$  در حضور یون  $SO_4^{2-}$  اثر مثبتی در بهبود برداشت نفت داشته است [۲، ۳ و ۵].



شکل ۲- تصویر مغزه قرار گرفته در سل آشام قبل از انتقال به حمام دماساز

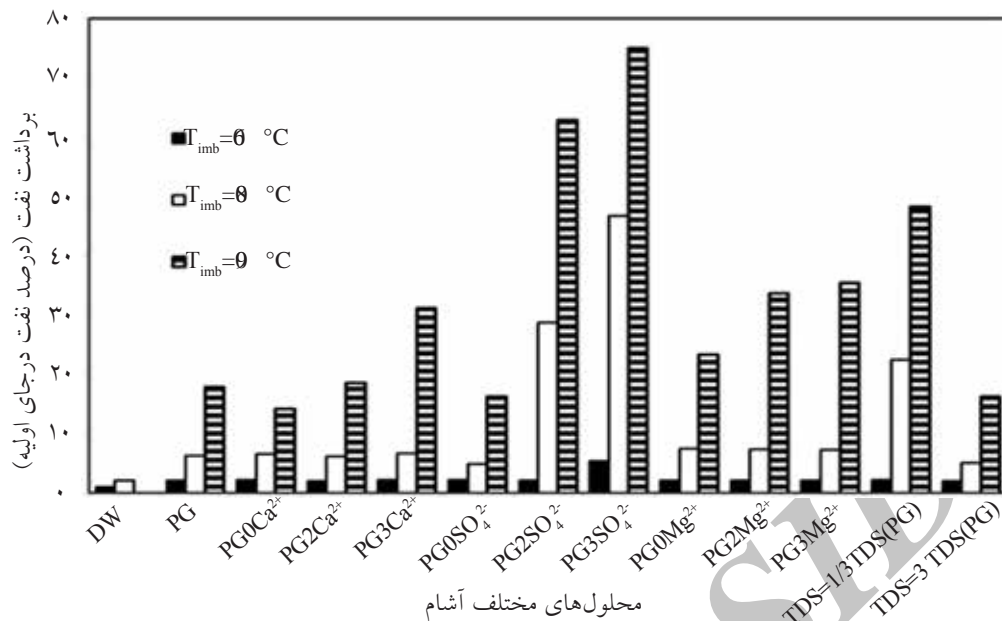
پس از اضافه کردن محلول آب نمک به سل و قرار دادن پیپت بر روی آن (شکل ۲)، سل ها در حمام دماساز قرار گرفتند. آزمایشات آشام در ۴ سطح دمایی  $40^\circ C$ ،  $60^\circ C$ ،  $80^\circ C$  و  $90^\circ C$  انجام شد. ابتدا دمای حمام در سطح  $40^\circ C$  قرار گرفت. در ادامه، حجم نفت خروجی توسط پیپت در زمان های مختلف ثبت گردید. پس از توقف نسبی قطرات نفت خروجی از نمونه های سنگ مخزن، دمای حمام به سطح بالاتر افزایش یافت. شکل ۳ تصویر یک قطره نفت تجمع یافته در سطح سنگ را نشان می دهد.



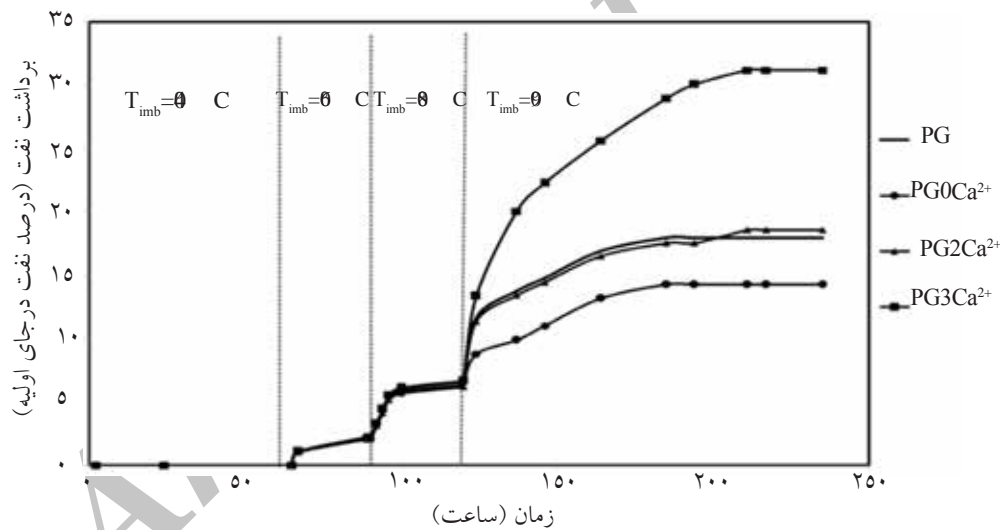
شکل ۳- تصویر قطره نفت تجمع یافته در سطح سنگ

### روش اندازه گیری نفت برداشت شده طی فرآیند آشام

متداول ترین پارامتر قابل اندازه گیری در آزمایش های آشام، میزان نفت برداشت شده بر حسب زمان است. در واقع با تعیین سرعت برداشت و مقدار برداشت نهایی، فرآیند آشام ارزیابی می گردد [۱۳]. با ورود آب به داخل نمونه



شکل ۴- تأثیر حضور یون‌های مختلف در محلول آشام بر مقدار نهایی نفت برداشت شده



شکل ۵- تأثیر حضور یون  $Ca^{2+}$  در محلول آشام بر مقدار برداشت نفت

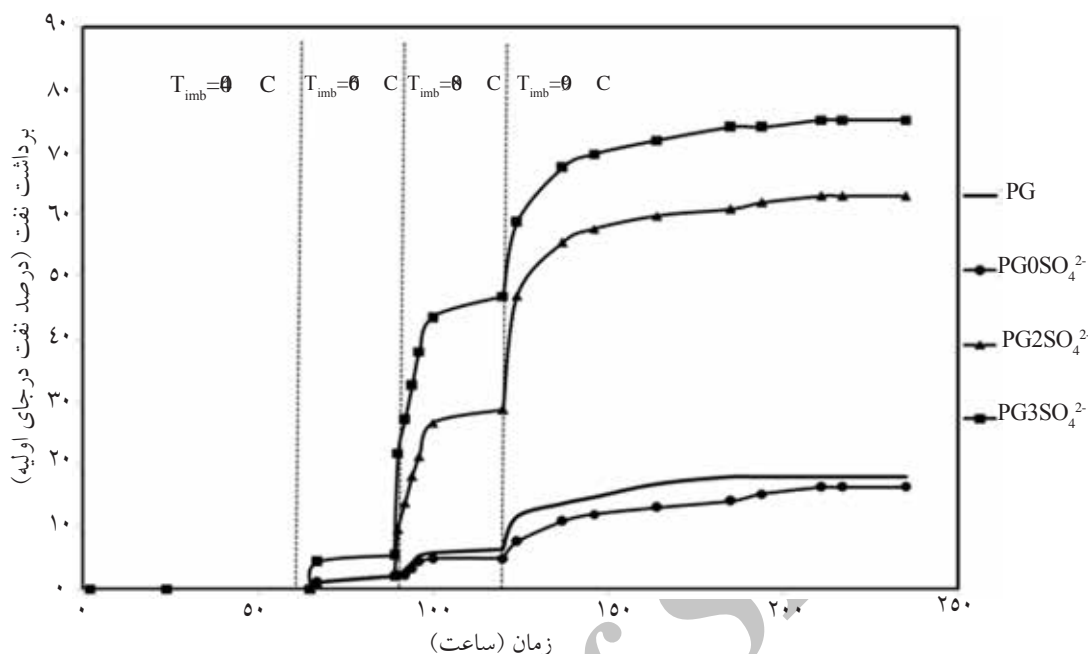
نشان می‌دهد. نتایج آزمایشات مؤید این مطلب است که حضور یون  $SO_4^{2-}$  در افزایش میزان برداشت نفت بسیار مؤثر می‌باشد. چنانچه در شکل ۴ مشاهده می‌گردد، بیشترین برداشت نفت در آزمایشات<sup>۲</sup> (OOIP ۷۵٪)، توسط محلول  $PG3SO_4^{2-}$  (حاوی بیشترین مقدار  $SO_4^{2-}$ ) و کمترین مقدار برداشت (OOIP ۱۶٪) توسط محلول  $PG0SO_4^{2-}$  (فاقد یون  $SO_4^{2-}$ ) حاصل شده است.

با افزایش غلظت یون  $Ca^{2+}$  در نزدیکی سطح سنگ در اثر هم‌جذبی<sup>۱</sup> این یون در حضور یون  $SO_4^{2-}$ ، زمینه لازم به منظور واکنش با مواد کربوکسیلیک فراهم می‌شود. در نتیجه، جدا شدن مواد کربوکسیلیک از سطح در پی واکنش این مواد با یون  $Ca^{2+}$  و تشکیل کمپلکس با یون‌های مزبور تسهیل می‌یابد. به دلیل تغییر ترشوندگی ناشی از جدا شدن گروه‌های کربوکسیلیک، آشام خودبخودی آب و برداشت نفت افزایش می‌یابد [۳].

#### تأثیر غلظت یون $SO_4^{2-}$

شکل ۶، تأثیر غلظت یون  $SO_4^{2-}$  بر میزان برداشت نفت را

1. Co-adsorption  
2. Original Oil in Place



شکل ۶- تأثیر حضور یون  $SO_4^{2-}$  در محلول آشام بر مقدار برداشت نفت

و همکاران بر روی سنگ‌های کربناته چالکی نشان می‌دهد که فعالیت یون‌های  $Mg^{2+}$  تنها در دماهای بالاتر از  $100^\circ C$  موثر بوده و در دماهای کمتر از آن، افزایش غلظت این یون تأثیری در میزان برداشت نفت نخواهد داشت [۵]. البته پیش‌بینی می‌شود که با توجه به عدم حضور "آب همزاد"، در حالت اشباع اولیه صد درصد سنگ مخزن از نفت، در دماهای کمتر از  $100^\circ C$  نیز تأثیر حضور یون‌های  $Mg^{2+}$  در تغییر ترشوندگی قابل توجه باشد. محققان قبلی بر این باورند که در دماهای بالا،  $Mg^{2+}$  قادر خواهد بود کمپلکس تشکیل شده بین یون‌های  $Ca^{2+}$  و گروه‌های کربوکسیلیک را از سطح جدا نماید.

#### تأثیر غلظت نمک NaCl

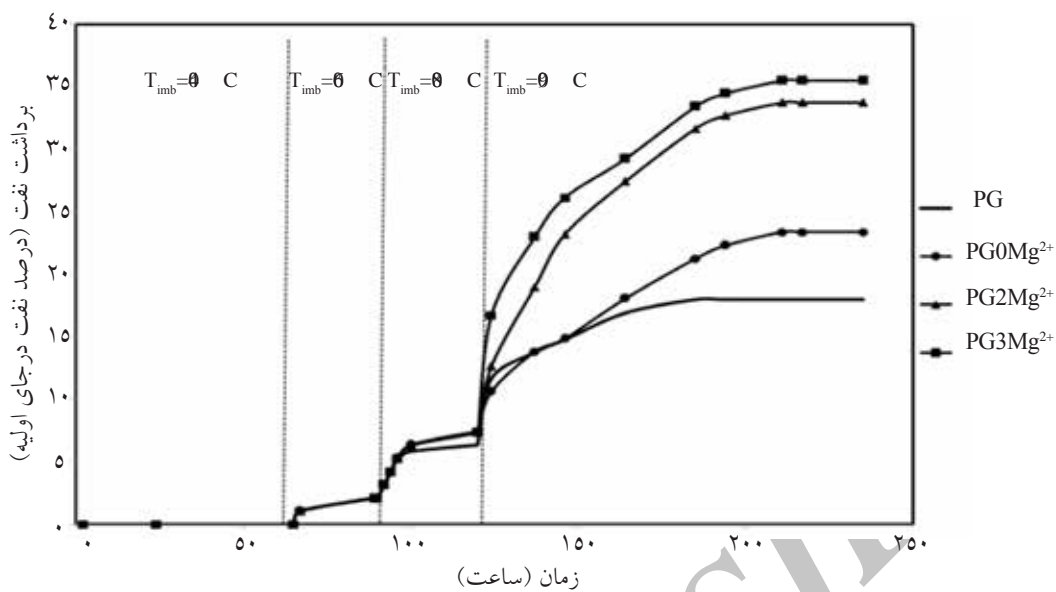
با کاهش میزان شوری کل از مقدار  $41/38$  به  $14/10$  g/L در اثر حذف غلظت نمک NaCl ( $TDS=1/3TDS(PG)$ )، برداشت نفت به میزان  $30\%$  در  $90^\circ C$  افزایش می‌یابد. در حالی که در اثر افزودن NaCl و افزایش شوری کل به  $123/22$  g/L، میزان برداشت نفت معادل  $2\%$  در  $90^\circ C$  کاهش یافته است (شکل ۸). نتایج مشابهی در آزمایشات انجام شده بر روی سنگ‌های کربناته چالکی توسط سایر محققان گزارش شده است [۷].

بررسی‌های انجام شده توسط محققان بر روی سنگ‌های کربناته چالکی نیز بیان‌گر اهمیت حضور یون‌های  $SO_4^{2-}$  در تغییر ترشوندگی و بهبود وضعیت آشام خودبخودی است [۲، ۳، و ۵]. با جذب یون‌های باردار منفی  $SO_4^{2-}$  بر روی سطوح کربناته، بار مثبت سطح کاهش یافته و موجب تسهیل در جدا شدن گروه‌های کربوکسیلیک (دارای بار منفی) از سطح می‌گردد [۳]. در نتیجه "آب تری" سطوح مذکور و در پی آن آشام خودبخودی آب در سنگ افزایش می‌یابد.

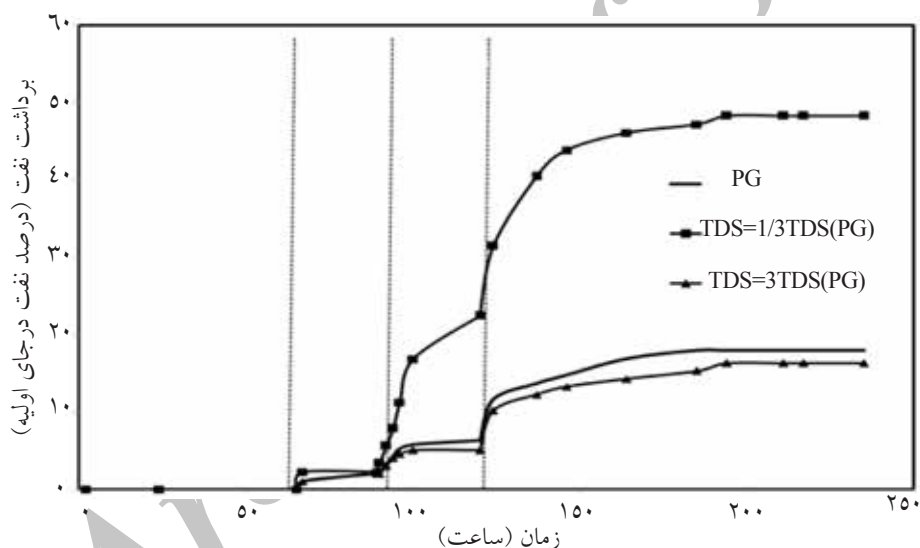
#### تأثیر غلظت یون $Mg^{2+}$

با توجه به آزمایش‌های انجام شده توسط محلول‌های PG،  $PG0Mg^{2+}$ ،  $PG2Mg^{2+}$  و  $PG3Mg^{2+}$ ، یون  $Mg^{2+}$  رفتار نسبتاً مشابهی با یون  $Ca^{2+}$  از خود نشان می‌دهد. در دماهای  $40^\circ C$ ،  $60^\circ C$  و  $80^\circ C$ ، با افزایش غلظت  $Mg^{2+}$  در محلول آشام، تغییری در برداشت نفت مشاهده نگردید. اما در دمای  $90^\circ C$  با افزایش غلظت یون  $Mg^{2+}$  میزان برداشت نفت نیز افزایش یافت (شکل ۷). اگرچه بر خلاف انتظار، میزان نفت برداشت شده توسط محلول‌های  $PG0Mg^{2+}$  (فاقد یون  $Mg^{2+}$ ) و PG (حاوی  $0/073$  mol/L یون  $Mg^{2+}$ ) تقریباً برابر بوده است. مطالعات صورت گرفته توسط ژانگ





شکل ۷- تأثیر حضور یون  $Mg^{2+}$  در محلول آشام بر مقدار برداشت نفت



شکل ۸- تأثیر میزان TDS محلول آشام بر مقدار برداشت نفت

گونه ای که در دمای  $40^{\circ}C$  خروج نفت از هیچ یک از نمونه‌های سنگ مخزن مشاهده نگردید. اما با افزایش دما به  $60^{\circ}C$ ، قطرات ریز نفت به تدریج از نمونه‌ها خارج شد. همان گونه که در نمودارهای ارائه شده در قسمت‌های قبلی قابل مشاهده است، با افزایش دما، هم سرعت آشام و هم مقدار برداشت نهایی نفت افزایش می‌یابد.

در تفسیر مشاهده فوق لازم به ذکر است که یون‌های  $SO_4^{2-}$  با ایجاد پیوندهای هیدروژنی در آب حل می‌شوند. همچنین یون‌های  $Mg^{2+}$  نیز توسط ۶ مولکول آب شدیداً هیدراته می‌گردند. از طرفی در دماهای نزدیک به  $100^{\circ}C$ ،

تأثیر دو لایه الکتریکی ایجاد شده در پی افزایش غلظت NaCl، با کاهش فعالیت یون‌های مؤثر در پتانسیل سطح  $(Mg^{2+}$  و  $SO_4^{2-}$ ،  $Ca^{2+})$  از تماس یون‌های مذکور با سطح سنگ و جدا شدن مواد کربوکسیلیک جذب شده جلوگیری می‌کند. بنابراین، ایجاد تغییر در ترکیب یون‌های موجود در دو لایه الکتریکی (از طریق حذف NaCl موجود در محلول آشام) موجب افزایش سرعت آشام و برداشت نهایی نفت گردیده است [V].

#### تأثیر دما

افزایش دما تأثیر مهمی در بهبود آشام خودبخودی دارد. به

نیز افزایش یافت.

### تشکر و قدردانی

از شورای پژوهشی دانشگاه علم و صنعت ایران و همچنین از شرکت نفت مناطق مرکزی ایران که این تحقیق را مورد حمایت مالی قرار دادند تشکر و قدردانی می‌شود. از سرکار خانم مهندس نرجس شجاعی و آقای مهندس امین عامری به خاطر ارائه مشاوره علمی و حمایت‌های فنی تقدیر و تشکر می‌شود.

### علائم و نشانه‌ها

$R$ : میزان برداشت نفت (%)

$V_R$ : حجم نفت تجمع یافته در پیپت ( $\text{cm}^3$ )

$V_{oil}^i$ : حجم نفت جذب شده ( $\text{cm}^3$ )

$W_d$ : وزن مغزه در حالت خشک (g)

$W_s$ : وزن مغزه در حالت اشباع (g)

$\rho_{oil}$ : چگالی نفت ( $\text{kg/m}^3$ )

$\Phi$ : تخلخل محیط %

$AN$  (Acid Number): عدد اسیدی ( $\text{mg KOH/g}$ )

$DW$  (Distilled Water): آب مقطر

$IFT$  (interfacial Tension): چسبندگی سطحی

$IOR$  (Improved Oil Recovery): بهبود برداشت نفت

$OOIP$  (Original Oil in Place): میزان نفت در جای اولیه

$PG$  (Persian Gulf): نمونه آب نمک سنتزی خلیج فارس

$SI$  (Spontaneous Imbibition): آشام خودبخودی

میزان آب پوشی کاهش یافته و با شکسته شدن پیوندهای هیدروژنی، فعالیت یون‌های موثر بر پتانسیل سطح افزایش می‌یابد. در نتیجه، جذب یون‌های  $\text{SO}_4^{2-}$  که برای دفع مواد کربوکسیلیک جذب شده بر روی سطح سنگ در حضور  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{Mg}^{2+}$  ضروری می‌باشد، افزایش می‌یابد [۱۰].

### نتیجه‌گیری

میزان برداشت نفت بالاتر در سل‌های حاوی محلول آب نمک نسبت به سل حاوی آب مقطر، بیان‌گر تأثیر یون‌های موثر بر پتانسیل سطح موجود در محلول‌های آب نمک بر ترشوندگی سطح سنگ کلسیت می‌باشد.

میزان غلظت یون  $\text{SO}_4^{2-}$  در محلول آشام، بیشترین تأثیر را در افزایش برداشت نفت به همراه دارد. تا آنجا که بیشترین مقدار نفت برداشت شده (۷۵٪ OOIP) توسط محلول  $\text{PG3SO}_4^{2-}$  (حاوی بیشترین مقدار  $\text{SO}_4^{2-}$  و کمترین مقدار آن (۱۶٪ OOIP)) توسط محلول  $\text{PG0SO}_4^{2-}$  (فاقد یون  $\text{SO}_4^{2-}$ ) ثبت شده است.

با افزایش غلظت  $\text{NaCl}$  در محلول آشام، کاهش برداشت نفت (۲٪ در  $90^\circ\text{C}$ ) و با حذف  $\text{NaCl}$  از محلول، افزایش میزان برداشت نفت (۳۰٪ در  $90^\circ\text{C}$ ) مشاهده شده است.

پارامتر دما، تأثیر قابل توجهی در میزان برداشت نفت و سرعت آشام دارد. به طوری که با افزایش دما هم میزان نفت برداشت شده و هم سرعت برداشت نفت افزایش می‌یابد. در دماهای کمتر از  $90^\circ\text{C}$ ، با افزایش غلظت یون‌های  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{Mg}^{2+}$ ، تغییر قابل ملاحظه‌ای در میزان برداشت نفت مشاهده نگردید. اما در دمای  $90^\circ\text{C}$ ، با افزایش غلظت هر یک از یون‌های مذکور، برداشت نفت

## مراجع

- [1]. Høgnesen E. J., *EOR in fractured oil-wet chalk* PhD Dissertation, University of Stavanger, Norway, 2005.
- [2]. Zhang P., and Austad T., "Wettability and oil recovery from carbonates: Effects of temperature and potential determining ions", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 279, pp 179–187, 2006.
- [3]. Strand S., Høgnesen E. J., and Austad T., "Wettability alteration of carbonates: Effects of potential determining ions ( $Ca^{2+}$  and  $SO_4^{2-}$ ) and temperature", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 257, pp 1–10, 2006.
- [4]. Standnes D. C., and Austad T., "Wettability alteration in chalk 2. Mechanism for wettability alteration from oil-wet to water-wet using surfactants", *Petroleum Science and Engineering*, Vol. 28, pp 123–143, 2000.
- [5]. Zhang P., Tweheyo M. T., and Austad T., "Wettability alteration and improved oil recovery by spontaneous imbibitions of seawater into chalk: Impact of the potential determining ions  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , and  $SO_4^{2-}$ ", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 301, pp 199–208, 2007.
- [6]. Zhang P., Tweheyo M. T., and Austad T., "Wettability Alteration and Improved Oil Recovery in Chalk: The Effect of Calcium in the Presence of Sulfate", *Energy & Fuels*, Vol. 20, pp. 2056-2062, 2006.
- [7]. Fathi S. J., Austad T., and Strand S., "Smart Water as a Wettability Modifier in Chalk: The Effect of Salinity and Ionic Composition", *Energy & Fuels*, Vol. 24, pp 2514-2519, 2010.
- [8]. Fathi S. J., Austad T., Strand S., and Puntervold T., "Wettability Alteration in Carbonates: The Effect of Water-Soluble Carbonylic Acids in Crude Oil", *Energy & Fuels*, Vol. 24, pp. 2514-2979, 2010.
- [9]. Strand S., Austad T., Puntervold T., Høgnesen E. J., Olsen M., and Barstad S. M. F., "Smart Water for Oil Recovery from Fractured Limestone: A Preliminary Study", *Energy & Fuels*, Vol. 22, pp 3126-3133, 2008.
- [10]. Strand S., Puntervold T., and Austad T., "Effect of Temperature on Enhanced Oil Recovery from Mixed-Wet Chalk Cores by Spontaneous Imbibition and Forced Displacement Using Seawater", *Energy & Fuels*, Vol. 22, pp 3222-3225, 2008.
- [11]. Austad T., and Standnes D. C., "Spontaneous imbibition of water into oil-wet carbonates", *Petroleum Science and Engineering*, Vol. 39, pp 363–376, 2003.
- [12]. Standnes D. C., and Austad T., "Wettability alteration in chalk 1. Preparation of core material and oil properties", *Petroleum Science and Engineering*, Vol. 28, pp 111–121, 2000.
- [۱۳]. لطف الهی سهی م.، بررسی پارامترهای مؤثر بر پدیده آشام مخازن در کربناته شکافدار، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ایران، ۱۳۸۸.