

# بررسی اثر حلالیت ترکیبات نفت خام در آب بر ترشوندگی سطح نفت‌دوست کلسیت در فرآیند تزریق آب کم شور

محسن بهالو هوره، سلمان قربانی‌زاده و بهزاد رستمی\*

انستیتو مهندسی نفت، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۹/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۱۱

## چکیده

اثر شوری و ترکیب یونی آب تزریقی در تغییر ترشوندگی مخازن کربناته به صورت گسترده‌ای در سال‌های اخیر مورد مطالعه قرار گرفته است. در این بین اثرات آب نمک تزریقی بدون در نظر گرفتن حلالیت ترکیبات آمفیفیلیکی نفت در آب بررسی شده است. در این راستا، در این مطالعه سعی شده است تا اثر حلالیت ترکیبات آمفیفیلیکی نفت خام در آب بر ترشوندگی سطح نفت‌دوست کلسیت، در کنار نمک‌های کلرید منیزیم و کلرید کلسیم مورد بررسی قرار گیرد. بر همین اساس، آب مقطر به همراه آب نمک‌های کلرید منیزیم و کلرید کلسیم در قدرت یونی ۰/۵ مولار در تماس با نفت خام قرار داده شدند تا به صورت اشباع از ترکیبات آمفیفیلیکی درآیند. بررسی اثر این ترکیبات بر روی خواص آب‌های در تماس، توسط آزمایشات pH و مقدار کربن آلی کل (TOC) انجام شد. در ادامه اثر این ترکیبات بر ترشوندگی سطوح نفت‌دوست شده کلسیت با در تماس قرار دادن این سطوح با دو گروه از نمونه آب‌های اشباع از ترکیبات نفتی (در تماس با نفت خام) و خالص (بدون تماس با نفت خام) با استفاده از اندازه‌گیری زاویه تماس قطره نفتی مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج نشان داد مقدار کمی از ترکیبات بازی و اسیدی نفت خام در آب حل می‌شوند که در این بین سهم ترکیبات اسیدی بیشتر بود. همچنین بررسی سطوح در تماس با این نمونه آب‌ها نشان می‌دهد تغییرات ترشوندگی در هر دو گروه از نمونه آب‌های اشباع و خالص به سمت آب‌دوستی پیش می‌رود. به طوری که تغییرات ترشوندگی در نمونه‌های در تماس با آب خالص در مقایسه با نمونه آب‌های اشباع بیشتر و چشمگیرتر می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد در کنار حضور ترکیبات محلول در آب، وجود ترکیبات یونی مشابه با ترکیبات سازنده سنگ در آب نیز در جلوگیری از تغییرات ترشوندگی مؤثر می‌باشند. بر همین اساس تغییرات ترشوندگی سطوح در تماس با آب نمک کلرید کلسیم در هر دو گروه اشباع و خالص نسبت به سایر نمونه آب‌ها کم و در حالت اشباع کمتر می‌باشد.

کلمات کلیدی: تغییرات ترشوندگی، سطح کلسیت، آب نمک، نفت خام، ترکیبات آمفیفیلیک.

\*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی brostami@ut.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2019.3562.2630)

## مقدمه

$\text{CaCl}_2$ ،  $\text{KCl}$ ، و  $\text{MgCl}_2$  بر تغییرات ترشوندگی سطح کربناته را بررسی کردند. آنها نتیجه گرفتند که با کاهش شوری آب نمک، ترشوندگی سطح سنگ می‌تواند به آب دوست شدید تغییر کند [۱۴]. ماینست و فیروزآبادی پیشنهاد دادند که انبساط لایه دوگانه به عنوان اولین مکانیسمی است که ترشوندگی را به سمت آب دوست می‌برد. در این مکانیسم، افزایش دافعه الکترواستاتیک بین سطح تماس آب نمک/نفت و آب نمک/سنگ سبب تشکیل لایه ضخیم‌تر از آب می‌شود که در نتیجه سطح آب دوست‌تری را ایجاد می‌کند [۱۳].

با وجود مطالعات گسترده پیشین، اثر ترکیب یونی آب نمک بر سطح نفت دوست شده کلسیت تنها در حضور یون‌های نمک صورت گرفته است. این در حالی است که در مخزن نفتی به علت تماس مستقیم آب تزریقی با نفت مخزن، ترکیبات آمفیفیلیکی<sup>۱</sup> نفت در سطح بین دو فاز قرار می‌گیرند و در حین این برهم کنش، آب نمک توسط این اجزا اشباع می‌گردد. در این میان اجزای اسیدی و بازی نفت به خصوص ترکیبات نیتروژن، گوگرد و اکسیژن‌دار نسبت به سایر ترکیبات نفتی در آب نمک با سهولت بیشتری حضور پیدا می‌کنند [۱۵].

[۱۶]. حلالیت و فعالیت سطحی این اجزا توسط محققین متعددی مورد مطالعه قرار گرفته است. افتخار دادخواه نشان داده است که ترکیبات اسیدی و بازی قسمت اعظم اجزای محلول در آب را شامل می‌گردند [۱۷]. علاوه بر این، این ترکیبات دارای فعالیت سطحی بالایی هستند که می‌توانند تنش سطحی را به خوبی کاهش دهند [۷]. بنابراین برای فهم بهتر تغییرات ترشوندگی در حضور آب نمک تزریقی و شبیه‌سازی شرایط واقعی، انحلال ترکیبات نفتی در آب باید در نظر گرفته شود.

با توجه به عدم مشاهده اثر ترکیبات آمفیفیلیکی در تغییر ترشوندگی سطح کلسیت در مطالعات انجام

جابه‌جایی و جاروب نفت در مخازن کربناته شکافدار اغلب به علت ترشوندگی مخلوط و یا نفت دوست آنها و در نتیجه عدم حضور خود به‌خودی آب در بلوک ماتریس‌ها، راندمان ضعیفی در پروژه‌های تزریق را به دنبال دارند [۱، ۲]. بنابراین، تغییرات ترشوندگی به سمت آب دوست‌تر شدن سطح سنگ می‌تواند بازیافت نفت را تا میزان مطلوبی در این مخازن افزایش دهد. مطالعات متعددی، اثر مثبت تغییرات شوری و ترکیب یونی آب در افزایش بازیافت نفت را نشان می‌دهد [۳-۵]. اصلاح ترکیب یونی و شوری آب با تغییر برهم‌کنش‌های موثر سیال/سیال (همچون تشکیل میکرومولسیون‌ها [۶]، تنش سطحی آب و نفت [۷، ۸]، الاستیسته سطح آب و نفت [۹، ۱۰] و ویسکوزیته نفت) و سیال/سنگ (ترشوندگی) به حالت بهینه، افزایش بازیافت نفت را در پی دارد. در این راستا، تغییر ترشوندگی به عنوان مهم‌ترین عامل در این فرآیند شناخته می‌شود. تحقیقات و مطالعات زیادی در شرایط مختلف فشاری، دمایی، ترکیب یونی، شوری، ترکیب سنگ و ... برای فهم بهتر مکانیسم‌های موثر در تغییرات ترشوندگی انجام شده است.

یوسف و همکاران با رقیق کردن آب دریا توانستند ترشوندگی سطح کربناته‌ها را به سمت آب دوستی سوق دهند [۴، ۱۱]. رومانووکا و همکاران با مطالعه اثر قدرت و ترکیب یونی آب نمک و انجام تست‌های آشام خودبه‌خودی، مشاهده کردند که با کاهش قدرت یونی آب و افزایش غلظت یون‌های برهم‌کنش‌گر (همچون  $\text{SO}_4^{2-}$ ،  $\text{BO}_3^{-3}$  و  $\text{PO}_4^{-3}$ ) ترشوندگی سطح به سمت آب دوستی پیش می‌رود [۱۲]. در این راستا، مکانیسم‌های مختلفی از برهم‌کنش آب/نفت/سنگ و نتایج متناقضی از کارهای آزمایشگاهی ارائه گردیده است که هیچ کدام به صورت قاطعانه مورد قبول واقع نشده‌اند [۱۳]. لشکربلوکی و همکاران، اثر آب نمک‌های  $\text{NaCl}$

1. Amphiphilic

شده، در این مطالعه سعی شده است تا با اشباع کردن نمونه‌های آبی با ترکیبات آمفیفیلیکی نفتی محلول در آب و با در تماس قرار دادن آنها با سطح سنگ، اثر این مواد در کنار ترکیب یونی آب مورد ارزیابی قرار گیرد. به عبارت دیگر حضور ترکیبات آمفیفیلیکی در آب و مشاهده اثر آنها بر تغییر ترشوندگی به عنوان نوآوری این کار در نظر گرفته شده است. در این راستا سطح تمیز کلسیت توسط نفت خام به مدت ۴۰ روز در دمای  $65^{\circ}\text{C}$  پیرسازی شد. جهت اطمینان از نفت دوست شدن سطح کلسیت، زاویه تماس قطره نفت قبل و بعد از پیرسازی اندازه گرفته شد. در این مرحله جهت بررسی اثر حلالیت ترکیبات آمفیفیلیکی در آب، سطح نفت دوست شده کلسیت در تماس با دو گروه از آب نمک‌ها قرار داده می‌شود. گروه اول آب نمک‌ها تنها شامل یون‌های نمکی می‌باشند. در حالی که در گروه دوم علاوه بر یون‌های نمکی با در تماس قرار گرفتن با نفت خام به مدت دو هفته در دمای  $65^{\circ}\text{C}$  از ترکیبات آمفیفیلیکی حلال نفتی در آب اشباع شده‌اند. بعد از دو هفته، در هر گروه از سطوح آزمایش زاویه تماس برای مشاهده تغییرات ترشوندگی انجام شده است. علاوه بر این خصوصیات آب نمک‌های اشباع شده توسط تست‌های TOC و pH مورد ارزیابی واقع شدند. امید است تلفیق نتایج این تست‌ها به همراه نتایج آزمایشات زاویه تماس دید روشن‌تری از تغییرات ترشوندگی و مکانیسم‌های غالب در آن را نشان دهد.

### نفت خام

برای پیرسازی سطح کلسیت و تولید آب اشباع از ترکیبات محلول در آب از نفت خام استفاده شد. خصوصیات فیزیکی و ساختار شیمیایی نفت خام مورد استفاده، که از یکی از مخازن جنوبی ایران تهیه شده است، در جدول ۱ و ۲ آورده شده است. عدد اسیدی و بازی کل نفت خام نیز توسط آزمون تیتراسیون پتانسیومتریکی مشخص شدند [۲۰]. عموماً، نفت‌هایی با عدد اسیدی بالاتر از KOH/g ۰/۵ را به عنوان نفت خام اسیدی می‌شناسند [۲۱]. اسیدی و یا بازی بودن نفت خام به سبب حضور گروه‌های عاملی کربوکسیلیک، سولفونیک و آمین در ساختار ترکیبات نفتی ایجاد می‌شود [۱۵، ۲۲ و ۲۳].

شده، در این مطالعه سعی شده است تا با اشباع کردن نمونه‌های آبی با ترکیبات آمفیفیلیکی نفتی محلول در آب و با در تماس قرار دادن آنها با سطح سنگ، اثر این مواد در کنار ترکیب یونی آب مورد ارزیابی قرار گیرد. به عبارت دیگر حضور ترکیبات آمفیفیلیکی در آب و مشاهده اثر آنها بر تغییر ترشوندگی به عنوان نوآوری این کار در نظر گرفته شده است. در این راستا سطح تمیز کلسیت توسط نفت خام به مدت ۴۰ روز در دمای  $65^{\circ}\text{C}$  پیرسازی شد. جهت اطمینان از نفت دوست شدن سطح کلسیت، زاویه تماس قطره نفت قبل و بعد از پیرسازی اندازه گرفته شد. در این مرحله جهت بررسی اثر حلالیت ترکیبات آمفیفیلیکی در آب، سطح نفت دوست شده کلسیت در تماس با دو گروه از آب نمک‌ها قرار داده می‌شود. گروه اول آب نمک‌ها تنها شامل یون‌های نمکی می‌باشند. در حالی که در گروه دوم علاوه بر یون‌های نمکی با در تماس قرار گرفتن با نفت خام به مدت دو هفته در دمای  $65^{\circ}\text{C}$  از ترکیبات آمفیفیلیکی حلال نفتی در آب اشباع شده‌اند. بعد از دو هفته، در هر گروه از سطوح آزمایش زاویه تماس برای مشاهده تغییرات ترشوندگی انجام شده است. علاوه بر این خصوصیات آب نمک‌های اشباع شده توسط تست‌های TOC و pH مورد ارزیابی واقع شدند. امید است تلفیق نتایج این تست‌ها به همراه نتایج آزمایشات زاویه تماس دید روشن‌تری از تغییرات ترشوندگی و مکانیسم‌های غالب در آن را نشان دهد.

### روش کار

#### آب نمک

در این کار، برای بررسی اثر مواد حلال نفتی در آب بر ترشوندگی سطحی کلسیت از دو گروه از نمونه آب (مجموعاً شش نمونه آب) استفاده شد. گروه اول شامل آب مقطر و آب نمک‌های منیزیم کلرید و کلسیم کلرید با قدرت یونی ۰/۵ مولار [۱۸] هستند که از انحلال نمک مورد نظر با خلوص بالا

جدول ۱ خواص فیزیکی نفت خام

نتیجه	روش آزمایش	خواص فیزیکی
۱/۷	ASTM D664-1989	عدد اسیدی کل (mg KOH/g)
۴/۱	ASTM D2896	عدد بازی کل (mg KOH/g)
۰/۹۵۹	ASTM D1480	دانسیته (g/cm <sup>3</sup> ) در ۲۰ °C
۵۶/۵	ASTD D445	ویسکوزیته (mPas) در ۲۰ °C

جدول ۲ ترکیب شیمیایی نفت خام (آزمایش سارا)

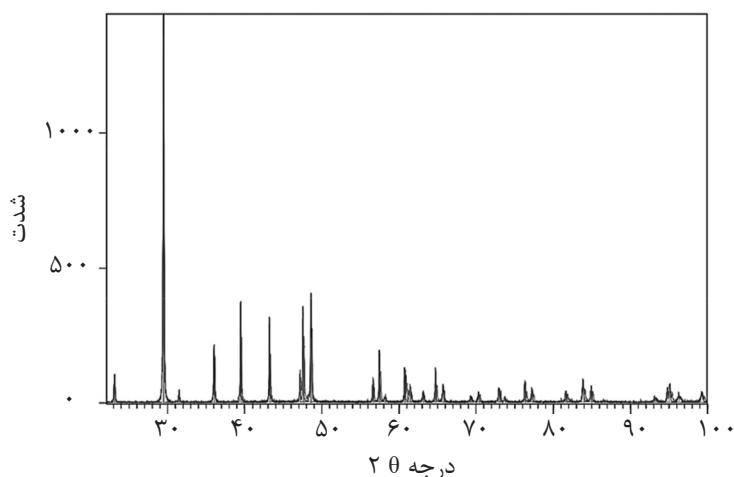
برش	درصد وزنی
اشباع	۳۵/۸۷
آروماتیک	۳۵/۶۷
رزین	۱۵/۵۴
آسفالتین	۱۲/۹۲

## سنگ مخزن

نمونه سنگ مخزن مورد استفاده جهت تهیه سطوح نازک از یکی از مخازن جنوبی ایران تهیه شد. پراش اشعه ایکس نمونه سنگ جهت مشخص کردن ترکیب سنگ انجام شد. همان‌طور که در شکل ۱ آنالیز این نمونه در کنار نمونه خالص کلسیت نشان داده شده است، می‌توان نتیجه گرفت که پیک‌های اصلی دو نمودار بر روی هم منطبق هستند و نمونه سنگ مورد نظر غالباً از کلسیت تشکیل شده است [۲۴].

در این مطالعه برای تهیه سطوح کلسیت به مقدار مورد نیاز، در مرحله اول سنگ مخزن به قطعات نازک و استوانه‌ای شکل در آمد. سپس این قطعات

کاملاً توسط تولوئن و متانول شستشو داده شد. قطعات نازک سنگ تحت خلا در آمده و در آب نمک کلرید سدیم با قدرت یونی ۰/۵ مولار به مدت ۶ hr اشباع شدند. سپس سطوح مورد نظر به مدت ۴۰ روز در دمای ۶۵ °C توسط نفت خام پیرسازی شدند. جهت مشاهده تغییر ترشوندگی سطح کلسیت، تست زاویه تماس قبل و بعد از پیرسازی توسط قطره نفت انجام شد. در نهایت، برای مشاهده اثر مواد آمفیفیلیکی حلال نفتی در آب، نمونه‌های پیرسازی شده در نمونه آب‌های اشباع و خالص به مدت ۲ هفته و ۶۵ °C قرار داده شدند و سپس تست زاویه تماس از آنها گرفته شد.



شکل ۱ پراش اشعه ایکس نمونه سنگ مخزن (نمودار قرمز مربوط به سنگ مخزن و نمودار آبی مربوط به کلسیت خالص)

بازی می‌توانند در تماس با فاز آبی در آن حل شوند [۱۵، ۲۷، ۲۹]. در این کار، pH نمونه آب‌های در تماس با نفت خام، همگی به صورت اسیدی در می‌آیند (جدول ۳) که مطابق با مشاهدات قبلی مبنی بر حلالیت بالاتر ترکیبات اسیدی در برابر ترکیبات بازی است [۳۰]. حلالیت این ترکیبات با توجه به اندازه و قطبیت (نوع و مقدار هترواتم) ساختارشان در فاز آبی تغییر می‌کند [۱۷، ۳۱، ۳۲]. ترکیبات اسیدی با جرم مولکولی کم می‌توانند در فاز آبی با pH ۵ حل شوند، در حالی که مولکول‌های بزرگتر در فاز نفتی حضور پیدا می‌کنند [۳۳]. این در حالی است که مطالعات اندو نشان داده است که مولکول‌های بزرگتر با داشتن چندین گروه عاملی بر روی ساختار خود می‌توانند در فاز آبی حضور داشته باشند [۳۴]. در این مطالعه، pH همه آب‌های در تماس به صورت اسیدی و نزدیک به هم می‌باشند که نشانگر فعالیت بالاتر ترکیبات اسیدی است. اما این بدین معنا نیست که هیچ ترکیب بازی در آب حضور پیدا نمی‌کند و تنها نشانگر تعداد بالاتر مولکول‌های ترکیبات اسیدی در برابر ترکیبات بازی می‌باشد.

جدول ۳ نتایج pH آب‌های اشباع

pH	نمونه آب
۴/۸۸±۰/۰۳	آب مقطر
۴/۲۶±۰/۰۲	آب نمک MgCl <sub>2</sub>
۴/۳۷±۰/۰۳	آب نمک CaCl <sub>2</sub>

#### آزمایش TOC<sup>۱</sup>

مقدار هیدروکربن آلی حاضر در آب‌های اشباع توسط آزمایشات مقدار کربن آلی مشخص می‌گردد. این مقدار وابسته به پارامترهای مختلف شامل قدرت یونی [۳۵]، pH [۳۶] و یون‌های دو ظرفیتی [۳۷] در آب است. در این کار، برای هر دو آب نمک مورد استفاده، حلالیت ترکیبات آلی در حضور یون‌های نمکی نسبت به آب مقطر کمتر و برای آب نمک کلسیم کلرید کمتر از منیزیم کلرید می‌باشد (جدول ۴).

#### اندازه‌گیری زاویه تماس

برای اندازه‌گیری زاویه تماس تعادلی قطره نفت بر روی سطح از روش تصویربرداری قطره در دمای ۲۲ °C و فشار اتمسفری استفاده شد. در همه آزمایشات، قطره نفت در محیط آبی بر سطح زیرین نمونه سنگ تشکیل شد. خصوصیات ترشوندگی سطح با توجه به زاویه تماس اندازه‌گیری شده، اگر در بازه ۰-۳۰° باشد به صورت آب دوست شدید، ۱۵۰-۱۸۰° به صورت نفت دوست شدید و در زاوایای کمتر و بیشتر به صورت متمایل به آب و نفت دوستی در نظر گرفته می‌شود [۲۵]. جهت اندازه‌گیری زاویه تماس بعد از فرآیند پیرسازی، لازم است پیش از اندازه‌گیری، نفت باقی‌مانده بر روی نمونه برطرف گردد تا ترشوندگی واقعی سنگ به دست بیاید. برای این منظور با استفاده از یک دستمال بدون پرز سطح نمونه به آرامی پاک می‌شود. سپس سیکلوهگزان را به آرامی و مانند باران بر روی نمونه ریخته می‌شود تا کاملاً سطح پاک و سیکلوهگزان بی‌رنگ شود [۲۶]. در این حالت نمونه برای اندازه‌گیری زاویه تماس آماده می‌باشد و متوسط زاویه تماس سمت چپ و راست قطره به عنوان زاویه تماس قطره در سطح در نظر گرفته شد.

#### نتایج و بحث

##### خصوصیات آب اشباع

حل شدن نسبی مواد آمفیفیلیکی در آب‌های در تماس با نفت سبب تغییر ویژگی‌های آب می‌گردد. در این راستا، آزمایشات pH و TOC جهت بررسی آب انجام می‌شود. در ادامه به بررسی نتایج این آزمایشات پرداخته شده است.

##### آزمایشات pH

به صورت کلی pH نمونه آب‌های در تماس با نفت خام به علت گسسته و پروتونه شدن ترکیبات اسیدی و بازی در سطح و درون آب قابلیت تغییر به حالت اسیدی و بازی دارد. مطالعات نشان می‌دهد، ترکیبات قطبی نفت به خصوص ترکیبات اسیدی و

1. Total Organic Carbon

مثال تصاویر دو اندازه‌گیری بر روی سطح مشخصی قبل و بعد از پیرسازی در شکل ۲ نمایش داده شده است و سایر اندازه‌گیری‌ها در جدول ۴ گزارش شده است. زاویه تماس قطره نفت قبل از پیرسازی در بین ۲۴-۲۹ قرار دارد که نشان‌گر آب دوستی شدید است. این در حالی است که زاویه تماس بعد از پیرسازی به مقدار ۱۴۶-۱۵۵ تغییر می‌کند که نمایانگر نفت دوستی شدید سطح می‌باشد. در این راستا تغییرات خواص سطحی کلسیت بر اساس سطح تماس آب/سنگ/نفت تعیین می‌گردد.

در pH زیر ۸، بار الکتریکی سطح کلسیت به صورت مثبت است و در نتیجه به حضور ترکیباتی با بار منفی حساس می‌باشد [۲۴]. زمانی که سطح سنگ در معرض فاز نفتی قرار می‌گیرد، برخی از ترکیبات اسیدی و بازی در نفت خام در سطح آب و نفت به صورت گسسته و پروتونه درآمده و سطح بارداری را تشکیل می‌دهند. در این شرایط با توجه به pH اسیدی آب در تماس، سطح کلسیت به صورت مثبت در می‌آید و ترکیبات اسیدی نفت (سولفونیک و کربوکسیلیک اسیدها) با بار منفی به سطح سنگ نزدیک می‌شوند. بنابراین، تغییرات ترشوندگی از حالت آب به نفت دوستی به علت برهم‌کنش ترکیبات اسیدی و سطح اتفاق می‌افتد. در این راستا سه پارامتر ترکیب نفت، ترکیب آب نمک و کانی شناسی<sup>۱</sup> سنگ بر ترشوندگی سنگ موثر می‌باشند [۳۹، ۴۰].

جدول ۴ مقدار کربن آلی کل آب‌های اشباع

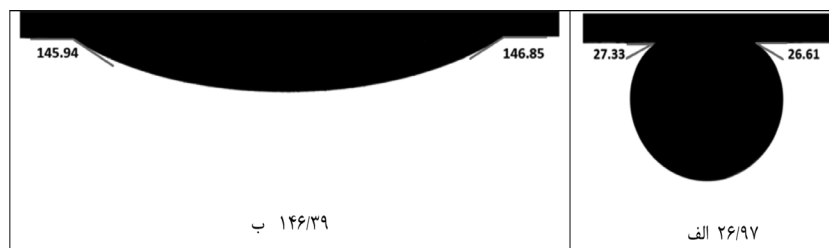
مقدار کربن آلی کل (ppm)	نمونه آب
۱۸۳	آب مقطر
۱۶۵	آب نمک $MgCl_2$
۱۴۱	آب نمک $CaCl_2$

همان‌طور که قدرت یونی آب از مقدار صفر در آب مقطر به مقدار ۰/۵ مولار در هر یک از آب نمک‌ها می‌رسد، به علت خاصیت ساختار ایجادکنندگی نمک‌ها [۳۸]، حلالیت ترکیبات آلی در فاز آبی به تربیت ۱۰ و ۲۳٪ در هر یک از آب نمک‌های منیزیم کلرید و کلسیم کلرید کاهش پیدا می‌کند. در این راستا، هر چه میزان قطبیت و اندازه مولکولی ترکیبات حل شده قوی‌تر و کوچکتر باشد، حلالیت آن‌ها کمتر تحت تاثیر قدرت یونی قرار می‌گیرد [۳۴]. این مشاهده نشان می‌دهد که اغلب ترکیبات حلال به صورت قطبی و دارای ساختار مولکولی کوچکی هستند. مطالعات متعددی نشان دادند اگرچه مقدار ناچیزی از ترکیبات نفتی در آب حضور پیدا می‌کنند، اما این مواد دارای خواص سطحی بالایی می‌باشند [۷، ۱۷، ۳۱] (جدول ۴).

### ترشوندگی

#### اثر پیرسازی بر ترشوندگی اولیه

زاویه تماس قطره نفت بر روی سطح کلسیت قبل و بعد از پیرسازی توسط نفت اندازه‌گیری شد. برای



شکل ۲ نمونه‌ای از زاویه تماس اندازه‌گیری شده قبل (الف) و بعد (ب) از پیرسازی با نفت خام

جدول ۵ زاویه تماس سطوح قبل و بعد از پیرسازی با نفت خام

شماره نمونه سطح کلسیت	زاویه تماس سطح بعد از پیرسازی	زاویه تماس سطح تمیز
۱	۱۴۶/۳۹	۲۶/۹۷
۲	۱۵۵/۳۸	۲۴/۶۵
۳	۱۵۱/۲۴	۲۷/۹۹
۴	۱۴۷/۱۲	۲۹/۱۶
۵	۱۴۹/۲۲	۲۶/۰۵
۶	۱۵۳/۴۵	۲۶/۹۲

### اثر آب اشباع و خالص بر ترشوندگی سطح سنگ

در این مرحله سطوح پیرسازی شده به مدت دو هفته در معرض آب مقطر و آب نمک‌های خالص و اشباع قرار گرفتند. نتایج آزمایش‌های زاویه تماس در جدول‌های ۶ و ۷ برای آب‌های خالص و اشباع آورده شده است. به صورت کلی، نتایج نشان می‌دهد که حضور ترکیبات آمفیفیلیکی در آب سبب ایجاد زاویه تماس بالاتری (تغییر ترشوندگی کمتری) در مقایسه با آب اشباع می‌شود. این مشاهده نشان می‌دهد که رفتار ترشوندگی سطح



کلسیت نسبت به حضور مواد آلی در فاز آبی حساس است و مکانیسم‌های تغییر ترشوندگی تحت تاثیر قرار می‌گیرند. لشکرلوکی نشان داد که حلالیت ترکیبات کربوکسیلیک در فاز آبی با کاهش شوری افزایش می‌یابد و در نتیجه، شانس اتصال بین بار مثبت سطح و بار منفی کربوکسیل‌سک را کاهش می‌دهد [۱۴]. در این راستا، اگر فاز آبی با ترکیبات آلی حلال نفتی در آب اشباع شده باشد، قسمتی از تغییر ترشوندگی که در اثر انحلال در فاز آبی حاصل می‌گردد، از بین می‌رود.

جدول ۶ زاویه تماس قطره نفتی بر سطح نفت دوست کلسیت بعد از تماس با نمونه آب خالص

نمونه آب (شماره نمونه سطح)	زاویه تماس بعد از تماس با آب خالص	تفاوت زاویه تماس قبل و بعد از تماس با آب خالص	تصویر زاویه تماس
آب مقطر (۱)	۵۶/۱۳	۹۰/۲۶	
آب نمک $MgCl_2$ (۳)	۴۷/۱۷	۱۰۴/۰۷	
آب نمک $CaCl_2$ (۵)	۱۲۰/۵۵	۲۸/۶۷	



جدول ۷ زاویه تماس قطره نفتی بر سطح نفت دوست کلسیت بعد از تماس با نمونه آب اشباع

نمونه آب (شماره نمونه سطح)	زاویه تماس بعد از تماس با آب اشباع	تفاوت زاویه تماس قبل و بعد از تماس با آب اشباع	تصویر زاویه تماس
آب مقطر (۲)	۱۳۶/۷۶	۱۸/۶۲	
آب نمک MgCl <sub>2</sub> (۴)	۱۱۶/۴۰	۳۰/۷۲	
آب نمک CaCl <sub>2</sub> (۶)	۱۳۰/۲۳	۲۳/۲۲	

در تماس قرار دادن سطح کلسیت با آب نمک MgCl<sub>2</sub> خالص، مشابه با آب مقطر خالص، تاثیر به سزایی در تغییر ترشوندگی (۱۰۴° نسبت به حالت اولیه) دارد. در حالی که علاوه بر مکانیسم‌های اشاره شده در آب مقطر، دو مکانیسم کنترلی دیگر نیز در تغییر ترشوندگی مشارکت دارند. کاتیون‌های Mg<sup>2+</sup> که دارای شعاع آب پوشی بالاتر و فعالیت بیشتری نسبت به کاتیون‌های Ca<sup>2+</sup> موجود در ساختار سطحی سنگ دارند، می‌توانند به جای Ca<sup>2+</sup> در سطح حضور پیدا کنند و در نتیجه جدا شدن ترکیبات آلی همراه با جدا شدن کاتیون Ca<sup>2+</sup> اتفاق می‌افتد [۴۳، ۴۲]. علاوه بر این، جفت شدن ترکیبات جذب شده با کاتیون Mg<sup>2+</sup> و تشکیل کمپلکس می‌تواند سبب جدا شدن این ترکیبات از سطح سنگ شود [۲۴]. در حالی که در آب اشباع با حذف مکانیسم حل شدن ترکیبات جذب شده، زاویه تماس در حدود ۳۱° نسبت به مقدار اولیه خود تغییر می‌کند. در این شرایط، به جز مکانیسم حل شدن مستقیم ترکیبات در آب سایر مکانیسم‌های اشاره شده فعال می‌باشند که تاثیر کمتری دارند.

در آب نمک CaCl<sub>2</sub>، تفاوت چشمگیری بین دو سطح کلسیتی که در معرض آب خالص و اشباع قرار گرفتند، دیده نشد. با این وجود تغییرات ترشوندگی سطح در تماس با آب اشباع کمتر و در هر دو سطح نسبت به حالت اولیه خود کم می‌باشد. به نظر می‌آید حضور یون Ca<sup>2+</sup> در آب نمک در تماس

نتایج نشان می‌دهد سطحی که در آب مقطر اشباع غوطه‌ور شده است کمترین مقدار زاویه تماس (کمترین تغییر ترشوندگی) را میان نمونه آب‌های اشباع دارد. در حالی که آب مقطر خالص بعد از آب نمک MgCl<sub>2</sub> خالص (با ۹۰/۲۶ اختلاف زاویه تماس نسبت به حالت اولیه خود) بیشترین مقدار تغییر ترشوندگی را دارد. این موضوع نشان می‌دهد حضور ترکیبات محلول در آب مقطر می‌تواند به صورت چشمگیری از تغییرات ترشوندگی نسبت به آب مقطر خالص جلوگیری کند. غوطه‌ور کردن سطح نفت دوست کلسیت در آب مقطر می‌تواند انرژی جاذبه بین لایه آلی جذب شده و سطح کلسیت را کاهش دهد و ترشوندگی را به سمت آب دوستی پیش ببرد [۱۳]. علاوه بر این تماس محلولی عاری از ترکیبات تشکیل دهنده سطح سنگ سبب حل شدن نسبی این ترکیبات به صورت یون در آب می‌شود [۴۱]. در این راستا، قسمتی از لایه جذب شده با حل شدن سطح کلسیت در آب از سطح جدا می‌شوند. در آزمایش دوم (نزدیک به حالت واقعی) با استفاده از آب مقطر اشباع تغییرات ترشوندگی به شدت کاهش می‌یابد. در این شرایط جدا شدن لایه آلی جذب شده بر سطح به مقدار کمی اتفاق می‌افتد و در نتیجه ترشوندگی به مقدار ناچیزی تغییر می‌کند. به نظر می‌آید حضور ترکیبات آمفیفیلیک شدت تغییرات ترشوندگی حاصل از مکانیسم‌های اشاره شده را کاهش می‌دهد.



اسیدی و بازی نفت می‌گردد. به طوری که برخی از این ترکیبات در سطح آب و نفت و برخی نیز در فاز آبی حضور پیدا می‌کنند. در این راستا مشارکت ترکیبات اسیدی نسبت به ترکیبات بازی بیشتر و سبب اسیدی شدن آب در تماس می‌گردد.

- اگرچه مقدار مواد آلی حل شده در آب ناچیز می‌باشند، اما تاثیرات به سزایی در تغییر رفتار ترشوندگی سطحی کلسیت دارند.

- میزان تغییرات زاویه تماس در حضور آب مقطر و آب نمک به صورت کلی به سمت آب دوستی می‌رود. به طوری که میزان تغییرات ترشوندگی در حضور نمونه آب خالص نسبت به آب اشباع بیشتر می‌باشد.

- به نظر می‌آید حضور یون‌هایی مشابه با سطح سنگ در فاز آبی می‌تواند میزان تغییرات ترشوندگی را به شدت کاهش دهد. به طوری که حضور یون  $Ca^{+2}$  در آب در تماس میزان تغییرات ترشوندگی را نسبت به نمک منیزیم کلرید و آب مقطر کاهش می‌دهد.

- تغییرات ترشوندگی سطوح نفت دوست کلسیت را می‌توان به حل شدن لایه آلی جذب شده در آب به صورت مستقیم و یا به همراه یون کلسیم، جابه‌جایی یون منیزیم به جای یون کلسیم و برهم‌کنش ترکیبات جذب شده با یون  $Mg^{+2}$  نسبت داد.

همچون حضور مواد آمفیپیلیکی در آب، می‌تواند از تغییرات چشمگیر ترشوندگی در مقایسه با آب نمک منیزیم کلرید و آب مقطر خالص جلوگیری کند. از این مشاهده می‌توان نتیجه گرفت زمانی که آب نمک در تماس دارای یون‌های مشابه با سطح سنگ می‌باشد، حل شدن نسبی سطح سنگ در آب کاهش پیدا می‌کند و در نتیجه نتایج حاصل از دو آزمایش نزدیک به یکدیگر می‌شوند. همچنین در مطالعات پیشین اشاره شده است که حضور یون  $SO_4^{-2}$  در کنار کاتیون  $Ca^{+2}$  میزان تغییرات ترشوندگی را افزایش می‌دهد [۱۴]. در حالی که وجود یون  $Cl^-$  با شعاع یونی کمتر نسبت به یون  $SO_4^{-2}$  [۴۴] توانایی کمتری در کاهش بار مثبت سطح و در نتیجه تغییر ترشوندگی دارد.

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه، اثر ترکیبات حلال نفتی در آب در کنار نمک‌های منیزیم کلرید و کلسیم کلرید بر تغییرات ترشوندگی سطح کلسیت بر اساس آزمایشات آنالیز آب در تماس (TOC و pH) و اندازه‌گیری زاویه تماس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج زیر بر اساس این آزمایشات به دست آمده است:

- در تماس قرار گرفتن نمونه آب‌های مقطر و نمک با نفت خام سبب گسسته و پروتونه شدن ترکیبات

### مراجع

- [1]. Treiber L. E. and Owens W. W., "A laboratory evaluation of the wettability of fifty oil-producing reservoirs," Soc. Pet. Eng. J., Vol. 12, No. 6, pp. 531-540, 1972.
- [2]. Cuiec L., "Rock/crude-oil interactions and wettability: An attempt to understand their interrelation," in SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 1984.
- [3]. Puntervold T., Strand S., Ellouz R. and Austad T., "Modified seawater as a smart EOR fluid in chalk," J. Pet. Sci. Eng., Vol. 133, pp. 440-443, 2015.
- [4]. Yousef A. A., Al-Saleh S. and Al-Jawfi M. S., "Improved/enhanced oil recovery from carbonate reservoirs by tuning injection water salinity and ionic content," in SPE Improved Oil Recovery Symposium, 2012.
- [5]. Ayirala S. and Yousef A., "A state-of-the-art review to develop injection-water-chemistry requirement guidelines for IOR/EOR projects," SPE Prod. Oper., Vol. 30, No. 1, pp. 26-42, 2015.

- [6]. Zahid A., Sandersen S. B., Stenby E. H., von Solms N. and Shapiro A., "Advanced waterflooding in chalk reservoirs: understanding of underlying mechanisms," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, Vol. 389, No. 1, pp. 281–290, 2011.
- [7]. Ghorbanizadeh S. and Rostami B., "Surface and interfacial tension behavior of salt water containing dissolved amphiphilic compounds of crude oil: the role of single-salt ionic composition," *Energy & Fuels*, Vol. 31, No. 9, pp. 9117–9124, 2017.
- [8]. Lashkarbolooki M. and Ayatollahi S., "Effect of asphaltene and resin on interfacial tension of acidic crude oil/sulfate aqueous solution: experimental study," *Fluid Phase Equilib.*, Vol. 414, pp. 149–155, 2016.
- [9]. Chakravarty K. H., Fosbøl P. L. and Thomsen K., "Brine crude oil interactions at the oil-water interface," in *SPE Asia Pacific Enhanced Oil Recovery Conference*, 2015.
- [10]. Garcia-Olvera G., Reilly T. M., Lehmann T. E. and Alvarado V., "Effects of asphaltenes and organic acids on crude oil-brine interfacial visco-elasticity and oil recovery in low-salinity waterflooding," *Fuel*, Vol. 185, pp. 151–163, 2016.
- [11]. Yousef A. A., Al-Saleh S., Al-Kaabi A. U. and Al-Jawfi M. S., "Laboratory investigation of novel oil recovery method for carbonate reservoirs," in *Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference*, 2010.
- [12]. J. Romanuka, Hofman J., Ligthelm D. J., Marcelis F., Oedai S., Brussee N., van der Linde H., Aksulu H. and Austad T., "Low salinity EOR in carbonates," in *SPE Improved Oil Recovery Symposium*, 2012.
- [13]. Myint P. C. and Firoozabadi A., "Thin liquid films in improved oil recovery from low-salinity brine," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, Vol. 20, No. 2, pp. 105–114, 2015.
- [14]. Lashkarbolooki M., Ayatollahi S. and Riazi M., "Mechanistical study of effect of ions in smart water injection into carbonate oil reservoir," *Process Saf. Environ. Prot.*, Vol. 105, pp. 361–372, 2017.
- [15]. Stanford L. A., Kim S., Klein G. C., Smith D. F., Rodgers R. P. and Marshall A. G., "Identification of water-soluble heavy crude oil organic-acids, bases, and neutrals by electrospray ionization and field desorption ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry," *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 41, No. 8, pp. 2696–2702, 2007.
- [16]. Liu Y. and Kujawinski E. B., "Chemical composition and potential environmental impacts of water-soluble polar crude oil components inferred from ESI FT-ICR MS," *PLoS One*, Vol. 10, No. 9, p. e0136376, 2015.
- [17]. Eftekhardakhah M., Reynders P. and Øye G., "Dynamic adsorption of water soluble crude oil components at air bubbles," *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 101, pp. 359–365, 2013.
- [18]. Zemaitis Jr J. F., Clark D. M., Rafal M. and Scrivner N. C., "Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics: theory & application," John Wiley & Sons, 2010.
- [19]. Kakati A. and Sangwai J. S., "Wettability alteration of mineral surface during low-salinity water flooding: role of salt type, pure alkanes, and model oils containing polar components," *Energy & Fuels*, Vol. 32, No. 3, pp. 3127–3137, 2018.
- [20]. Simon S., Nenningsland A. L., Herschbach E. and Sjöblom J., "Extraction of basic components from petro-

- leum crude oil," *Energy & Fuels*, Vol. 24, No. 2, pp. 1043–1050, 2009.
- [21]. Xinheng C. and Songbai T., "Review and comprehensive analysis of composition and origin of high acidity crude oils," *China Pet. Process. Petrochem. Technol*, Vol. 13, pp. 6–15, 2011.
- [22]. De Klerk A., "Fischer-tropsch refining," John Wiley & Sons, 2012.
- [23]. Samanta A., Ojha K. and Mandal A., "Interactions between acidic crude oil and alkali and their effects on enhanced oil recovery," *Energy & Fuels*, Vol. 25, No. 4, pp. 1642–1649, 2011.
- [24]. Karimi M., Al-Maamari R. S., Ayatollahi S. and Mehranbod N., "Mechanistic study of wettability alteration of oil-wet calcite: the effect of magnesium ions in the presence and absence of cationic surfactant," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, Vol. 482, pp. 403–415, 2015.
- [25]. Pekdemir T., Copur M., and Urum K., "Emulsification of crude oil–water systems using biosurfactants," *Process Saf. Environ. Prot.*, Vol. 83, No. 1, pp. 38–46, 2005.
- [26]. Seyyedi M., Sohrabi M. and Farzaneh A., "Investigation of rock wettability alteration by carbonated water through contact angle measurements," *Energy & Fuels*, Vol. 29, No. 9, pp. 5544–5553, 2015.
- [27]. Dudek M., Kancir E. and Øye G., "Influence of the crude oil and water compositions on the quality of synthetic produced water," *Energy & Fuels*, Vol. 31, No. 4, pp. 3708–3716, 2017.
- [28]. Faksness L. G., Grini P. G. and Daling P. S., "Partitioning of semi-soluble organic compounds between the water phase and oil droplets in produced water," *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 48, No. 7, pp. 731–742, 2004.
- [29]. Hutin A., Argillier J. F. and Langevin D., "Mass transfer between crude oil and water. Part 1: Effect of oil components," *Energy & Fuels*, Vol. 28, No. 12, pp. 7331–7336, 2014.
- [30]. Havre T. E., Sjöblom J. and Vindstad J. E., "Oil/water-partitioning and interfacial behavior of naphthenic acids," *J. Dispers. Sci. Technol.*, Vol. 24, No. 6, pp. 789–801, 2003.
- [31]. Eftekhardakhah M. and Øye G., "Dynamic adsorption of organic compounds dissolved in synthetic produced water at air bubbles: the influence of the ionic composition of aqueous solutions," *Energy & Fuels*, Vol. 27, No. 9, pp. 5128–5134, 2013.
- [32]. Eftekhardakhah M. and Øye G., "Correlations between crude oil composition and produced water quality: a multivariate analysis approach," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 52, No. 48, pp. 17315–17321, 2013.
- [33]. Rudin J. and Wasan D. T., "Mechanisms for lowering of interfacial tension in alkali/acidic oil systems 1. Experimental studies," *Colloids and surfaces*, Vol. 68, No. 1–2, pp. 67–79, 1992.
- [34]. Endo S., Pfennigsdorff A. and Goss K. U., "Salting-out effect in aqueous NaCl solutions: Trends with size and polarity of solute molecules," *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 46, No. 3, pp. 1496–1503, 2012.
- [35]. Nour A. H. and Yunus R. M., "Stability investigation of water-in-crude oil emulsion," *J. Appl. Sci.*, Vol. 6, pp. 2895–2900, 2006.
- [36]. Hutin A., Argillier J. F. and Langevin D., "Influence of pH on oil-water interfacial tension and mass transfer for asphaltenes model oils. Comparison with crude oil behavior," *Oil Gas Sci. Technol. d'IFP Energies Nouv.*, Vol. 71, No. 4, p. 58, 2016.
- [37]. Brandal Ø., Hanneseth A. M. D., Hemmingsen P. V. and Sjöblom J. "Isolation and characterization of naph-

- thenic acids from a metal naphthenate deposit: molecular properties at oil-water and air-water interfaces,* J. Dispers. Sci. Technol., Vol. 27, No. 3, pp. 295–305, 2006.
- [38]. Xie W. H., Shiu W. Y. and Mackay D., "A review of the effect of salts on the solubility of organic compounds in seawater," Mar. Environ. Res., Vol. 44, No. 4, pp. 429–444, 1997.
- [39]. Standal S. H., Blokhus A. M., Haavik J., Skauge A. and Barth T., "Partition coefficients and interfacial activity for polar components in oil/water model systems," J. Colloid Interface Sci., Vol. 212, No. 1, pp. 33–41, 1999.
- [40]. Nasralla R. A., Bataweel M. A. and Nasr-El-Din H. A., "Investigation of wettability alteration by low salinity water," in Offshore Europe, 2011.
- [41]. Chen S. Y., Kaufman Y., Kristiansen K., Seo D. , Schrader A. M., Alotaibi M. B., Dobbs H. A., Cadirov N. A. , Boles J. R., Ayirala S. C., Israelachvili J. N. and Yousef A. A., "Effects of salinity on oil recovery (the 'Dilution Effect'): Experimental and theoretical studies of crude oil/brine/carbonate surface restructuring and associated physicochemical interactions," Energy & Fuels, vol. 31, no. 9, pp. 8925–8941, 2017.
- [42]. Karoussi O. and Hamouda A. A., "Macroscopic and nanoscale study of wettability alteration of oil-wet calcite surface in presence of magnesium and sulfate ions," J. Colloid Interface Sci., Vol. 317, No. 1, pp. 26–34, 2008.
- [43]. Tabrizy V. A., Hamouda A. A. and Denoyel R., "Influence of magnesium and sulfate ions on wettability alteration of calcite, quartz, and kaolinite: surface energy analysis," Energy & Fuels, Vol. 25, No. 4, pp. 1667–1680, 2011.
- [44]. Marcus Y., "Ionic radii in aqueous solutions," Chem. Rev., Vol. 88, No. 8, pp. 1475–1498, 1988.