

بررسی تجربی اثر شوری و نوع یون بر پایداری امولسیون‌های آب در نفت

علیرضا روزبهانی^۱، امیرحسین سعیدی دهاقانی^{۱*} و سیدشهاب‌الدین آیت‌اللهی^۲

۱- دانشکده مهندسی شیمی، گروه نفت، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲- دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۱۲

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۲۱

چکیده

از میان روش‌های ازدیاد برداشت نفت، تزریق آب و بخصوص تزریق آب کم‌شور، روش ازدیاد برداشت کم‌هزینه‌ای محسوب می‌شود. در سال‌های اخیر مطالعات در این مورد بیشتر به بررسی اثر تزریق آب بر روی برهم‌کنش سنگ/نفت/آب تخصیص داده شده است. هدف از انجام مطالعه پیش‌رو بررسی برهم‌کنش سیال/سیال و بدون در نظر گرفتن وجود سنگ است که در مورد آن مطالعات کمی انجام شده است. در آزمایش‌های این پژوهش تعدادی تست بطری طراحی و انجام شده است که در آن ۲۰٪ نفت خام مرده و ۸۰٪ آب با شوری‌های مختلف از ۶۰۰۰ ppm تا ۴۰/۰۰۰ ppm در مجاورت هم قرار گرفتند. با نمونه‌گیری از قسمت امولسیون‌ی شده در سطح تماس بین آب و نفت، توزیع اندازه قطرات آب در نفت به‌دست آمد. اندازه قطرات آب از ۰/۰۲ تا ۱/۶۵ mm (با در نظر گرفتن داده‌هایی که مقادیر آنها خارج از محدوده دیگر داده‌ها بوده است) و فراوانی نسبی دسته‌بندی‌ها حداکثر ۰/۷۳ mm بود. نتایج نشان داد که با کاهش شوری اندازه قطرات نیز کاهش یافته و همچنین، از بین نمک‌های مورد آزمایش (سدیم کلرید، کلسیم کلرید، منیزیم کلرید و سدیم سولفات)، کلسیم کلرید بیش از سه نمک دیگر توانایی در جذب مواد فعال سطحی طبیعی نفت به‌سمت سطح تماس و افزایش پایداری امولسیون را دارد. در آزمایش‌های مربوطه نشان داده شد که توان افزایش پایداری امولسیون توسط نمک‌ها (جذب مواد فعال سطحی طبیعی نفت مانند آسفالتین و رزین به‌سمت سطح تماس) به‌ترتیب کلسیم کلرید، منیزیم کلرید، سدیم سولفات و سدیم کلرید است. این امر به‌دلیل واکنش یون‌های نمک موجود در آب با نفت و تفاوت در چگالی بار هر یک از یون‌ها و فعالیت سطحی آن‌ها است.

کلمات کلیدی: امولسیون، پایداری، آب کم‌شور، نفت، نوع یون، شوری

مقدمه

دیگر معلق است. در طول تولید نفت عموماً آب در نفت امولسیون شده و ایجاد امولسیون آب در نفت می‌کند. آب و نفت در زمان تولید به‌صورت هم‌زمان در مسیر یک جریان متلاطم و تحریک شدید قرار می‌گیرند که باعث ایجاد امولسیون می‌شود.

طبق تعریف، امولسیون عبارت است از مخلوطی از دو مایع امتزاج ناپذیر که در آن یک مایع در مایع

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی: asaedi@modares.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2019.3221.2487)

نفت نیز بستگی دارند. پس از آن اثر ایجاد فیلم با سیلابزنی بسته‌های ماسه^۲ مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ایجاد یک فیلم سخت اثر منفی شدیدی بر روی راندمان بازیافت نفت در سیلابزنی دارد. بدین صورت می‌توان نتیجه‌گیری کرد که تغییر به مقدار کافی در نیروهای سطحی می‌تواند به دلیل فیلم‌های طبیعی باشد که در طول سیلابزنی ایجاد می‌شوند که این‌ها می‌توانند به‌طور مستقیم بر راندمان بازیافت نفت اثر بگذارند [۲]. این تحقیق نشان داد که در مقیاس آزمایشگاهی در سطح آب-نفت یک پوسته سخت مانند شکل می‌گیرد. در این تحقیق، به وابستگی خواص سطحی به زمان و اثر شدید اجزای نفت نیز اشاره شد. یونگ و همکاران یک روش میکروسکوپی ارائه دادند که خواص سطحی هر کدام از قطرات امولسیون به اندازه میکرون را مستقیماً آزمایش می‌کند. آن‌ها در این پژوهش لایه‌های ایجاد شده روی قطرات آب در قیر رقیق شده به وسیله هپتول (مقدار مساوی از نرمال هپتان و تولوئن) را مطالعه کردند. در غلظت‌های پایین قیر، سطح قطراتی که در مقابل به هم بستگی و لخته شدن مقاوم بودند بررسی شد تا سختی سطح را نمایش دهد. هرچه غلظت قیر افزایش می‌یافت، لایه جذب شده دیگر سخت نبود و در حال تبدیل به یک سیال دارای سطح انعطاف پذیر بود. اگرچه لایه سیال به جلوگیری از به هم بستگی ادامه می‌داد اما ضعف آن با نشانه چسبندگی قطره داخلی مشخص می‌شد [۳]. چارنتزکی و موران اقدام به توضیح پایدار شدن امولسیون کردند. به گفته آن‌ها اینکه تنها دلیل پایداری امولسیون‌های آب در نفت آسفالتین‌ها هستند، یک ساده‌سازی ابتدایی است. با توجه به مدل آن‌ها امولسیون‌های نفتی حداقل با دو نوع ماده شیمیایی پایدار می‌شوند. اولی یک زیرشاخه کوچک از آسفالتین‌ها و دیگری را یک ماده شبیه ماده فعال سطحی که جرم مولکولی پایین دارد.

در صنعت نفت هزینه زیادی صرف شکستن امولسیون آب در نفت تولیدی می‌شود. وقتی که نمک و مواد شیمیایی دیگر وارد این آب امولسیون شده می‌شوند، باعث ایجاد مشکل جدی خوردگی لوله‌های انتقال و ابزار پتروشیمی می‌شوند. همچنین، در زمان تزریق آب شور به مخزن نیز تشکیل امولسیون می‌تواند اثر به‌سزایی در تغییر خواص و شرایط نفت داشته باشد. پایداری امولسیون‌ها رابطه مستقیمی با رفتار سطحی در سطح تماس آب و نفت دارد. مکانیزم پایداری امولسیون‌ها به‌طور کامل یافته نشده است اما جذب اجزاء قطبی در نفت خام (آسفالتین‌ها و اسیدهای نفتنی) به سمت سطح آب-نفت است که اصولاً باعث ایجاد لایه‌ای به شکل پوسته می‌شود، یکی از دلایل پایداری امولسیون‌ها است.

مطالعه و توجه به خواص فیزیکی و رئولوژی سطح آب/نفت خام به دهه ۵۰ و ۶۰ میلادی برمی‌گردد که نشان‌دهنده قدیمی بودن این تحقیقات است. در پژوهش داد^۱ بر دسته‌بندی مشخصات فیلم‌ها در سطح آب-نفت تمرکز و در آن از نفت خام استفاده شد. وی با استفاده از یک ویسکومتر سطحی دریافت که توسعه فیلم‌های آب-نفت خام به زمان حساس است و گذر زمان بیش از هر چیز دیگر بر ساختار فیلم اثر دارد. با کار کردن بر روی چند سیستم نفت خام-آب، وی ادعا کرد که فیلم‌های سطحی پیچیده شامل موادی مانند اسیدهای نفتنی به همراه رزین‌ها، واکس‌ها و آسفالتین‌ها هستند [۱]. پایداری امولسیون‌های ایجاد شده و همچنین، اثری که این فیلم‌ها بر روی عملیات‌های سیلابزنی و بازده جابه‌جایی در طول تولید نفت دارند مورد توجه کیمبلر و همکاران قرار گرفت. در این پژوهش دریافت شد که هم در سطوح مایع-جامد و هم در سطوح نفت-آب برهم‌کنش‌های پیچیده‌ای رخ می‌دهد. کیمبلر و همکاران ادعا کردند که مشخصات فیزیکی فیلم‌ها نه تنها تابعی از نفت خام و گذر زمان هستند بلکه به ترکیب یونی، pH آب و همچنین، غلظت مولکول‌های قطبی در فاز

1. Dodd

2. Sand Packs

بهبود بخشد. گزارش‌های مربوط به اثر کم‌شوری محدود به داده‌های آزمایشگاهی نیست و تلاش‌های میدانی نیز نشان از نتایج مثبت این روش دارند [۷ و ۸]. یک نمای اصلی که همه محققان بر سر آن توافق داشته‌اند این است که برهم‌کنش‌های سنگ- سیال باعث به‌وجود آمدن اثر کم‌شوری می‌شود. برهم‌کنش‌های بین آب و نفت تقریباً به‌طور کامل نادیده گرفته شده است.

سنگ، ۱۷ مکانیزم اثر را که توسط محققان دیگر بررسی شده بود را دسته‌بندی کرد [۹] که دکتر نرمن مارو مکانیزم‌های بیشتری نسبت به دیگران پیشنهاد داده است: (۱) مهاجرت ذرات [۱۰]؛ (۲) انحلال مواد معدنی [۱۱]؛ (۳) آزاد شدن محدود ذرات با ترشوندگی مخلوط [۱۲]؛ (۴) افزایش pH و کاهش تنش سطحی [۸]؛ (۵) امولسیون شدن/ اسنپ آف [۸]؛ (۶) صابون‌سازی [۸]؛ (۷) رفتار شبه‌سورفکتانت [۸]؛ (۸) تبادل یونی چند جزئی [۱۳]؛ (۹) اثر دولایه [۱۴]؛ (۱۰) سطوح پایدار شده با ذره/لاملا (عضو شبیه لایه) [۱۱ و ۱۲]؛ (۱۱) اثر ورود نمک [۱۵]؛ (۱۲) فشار اسمزی [۱۱]؛ (۱۳) شوک شوری [۱۱]؛ (۱۴) تغییر ترشوندگی (آب‌دوستی بیشتر) [۱۱]؛ (۱۵) تغییر ترشوندگی (آب‌دوستی کمتر) [۱۱]؛ (۱۶) نسبت گرانیوی [۱۱]؛ (۱۷) اثرات پایانی [۱۱].

اگرچه بسیاری از قسمت‌های این مکانیزم‌های پیشنهادی به‌هم مرتبط هستند:

(الف) مهاجرت ذرات با انحلال مواد معدنی و ذرات آزاد شده.

(ب) انحلال مواد معدنی می‌تواند گرانیوی آب کم‌شور را افزایش دهد.

(ج) اثر افزایش pH و کاهش تنش سطحی می‌تواند به‌دلیل صابونی شدن، رفتار شبه‌سورفکتانت، و یا امولسیون شدن باشد.

(د) فشار اسمزی و شوک شوری با آب اولیه و آب تزریقی به‌هم مرتبط هستند.

پیش‌بینی می‌شود که گونه شبیه به ماده فعال سطحی سریعاً جذب شده و به تعادل برسد. قسمت‌های آسفالتینی به آرامی جذب شده و به‌طور برگشت‌ناپذیری منتج به ایجاد یک پوسته سخت می‌شوند [۴]. در پژوهشی دیگر مشخص شد که مشخصات پوسته سخت با اضافه کردن سدیم نفتنات (یک ماده فعال سطحی با جرم مولکولی پایین) به قطره آب تغییر می‌کند. با اضافه کردن بیشتر سدیم نفتنات، پوسته سخت قطره به یک سطح انعطاف‌پذیرتر تبدیل می‌شود. با انجام آزمایش‌های میکروسکوپی در یک سیستم قیری رقیق، داده‌های تنش سطحی دینامیک در طول چند روز کاهش می‌یابد. فرضیه این است که تغییر تنش سطحی به علت جذب برگشت‌ناپذیر مواد آسفالتینی و یا سازمان‌یافتن آرام در سطح به‌سمت وضعیتی با انرژی کمتر است [۵].

مرادی و همکاران یک فرآیند NMR را توسعه دادند تا اثر قدرت یونی را بر جزءبندی اسیدهای نفتنی در سیستم‌های آب- نفت خام بررسی کنند. هم اسیدهای نفتنی و هم آسفالتین‌ها می‌توانند موجب پایداری امولسیون از طریق کاهش تنش سطحی و ایجاد یک فیلم سطحی ویسکوالاستیک شود. آن‌ها یافتند که قدرت یونی بیشتر منتج به افزایش جزءبندی اسیدهای نفتنی می‌شود. غلظت اسیدهای نفتنی در فاز آبی همچنین می‌تواند متأثر از نوع کاتیون و نوع نفت در طول زمان باشد. این اثبات شد که پایداری امولسیون بسیار پیچیده است و می‌تواند نتیجه چندین فرآیند رقیب سطحی باشد. این موارد شامل: جذب شدن آسفالتین به سطح، افزایش جزءبندی اسیدهای نفتنی و حل شدن در آب، پخش مواد فعال سطحی از طریق فاز آبی یا هیدروکربنی و بازآرایی مواد جذب در سطح است [۶]. ترکیب آب تزریقی در فرایند تزریق آب می‌تواند بر برهم‌کنش نف/ آب شور/ سنگ اثر مطلوبی بگذارد. بهینه‌سازی شوری یا قدرت یونی می‌تواند بازیافت را به‌طور قابل توجهی نسبت به سیلاب‌زنی معمول

1. Snap-off

2. Multicomponent Ion Exchange (MIE)

نفت مورد مطالعه قرار دادند. آنها همچنین اندازه گیری‌های مربوط به ویسکو- الاستیسیته سطحی را انجام دادند. آنها همچنین با انجام آزمایش‌های سیلاب‌زنی مغزه و انجام آزمایش برروی تغییر مقادیر آسفالتین و اسیدهای آلی به این نتیجه رسیدند که افزایش غلظت آسفالتین موجب افزایش ویسکو- الاستیسیته سطح شده و افزایش غلظت اسیدهای آلی کاهش ویسکو- الاستیسیته سطح را در آب شور به همراه دارد. نتیجه‌گیری کلی بدین شکل بود غلظت آسفالتین و اسیدهای آلی اثر به‌سزایی در خواص ویسکو- الاستیسیته سطح و در نتیجه، افزایش ریکاوری نفت دارد. آیرالا و همکاران [۱۹] با مطالعه برروی خواص سطحی آب- نفت یک مکانیزم جدید ارائه دادند که در آن هم اثر برهم‌کنش‌های سیال- سیال و هم اثر برهم‌کنش‌های سنگ- سیال در نظر گرفته شده است. آنها با توجه به آزمایشات پیشنهاد دادند که در ابتدا سطوح ناپایدارتر بین آب- نفت باعث دسترسی بیشتر یون‌های آب به سطح سنگ- سیال می‌شود. قطراتی از نفت که به سطح سنگ چسبیده بودند در اثر تغییر ترشوندگی از سطح جدا شده و رها می‌شوند. فیلم سطحی بین آب و نفت با استفاده از یکسری یون‌ها به‌راحتی ناپایدار شده و باعث به‌هم چسبیدن نفت به‌صورت قطره قطره و حرکت آن می‌شود. این فرآیند تا به‌وجود آمدن که یک بانک از نفت ادامه دارد. مطالعات آنها نشان داد که حضور سولفات‌ها باعث تأخیر در آزادسازی قطرات نفت از سطح سنگ و به‌هم چسبیدن آنها می‌شود اما همین سولفات‌ها یک عامل کلیدی در برهم‌کنش‌های سنگ- سیال در اثر آب هوشمند هستند. آنها همچنین با توجه به نتایج آزمایشات ادعا کردند که رقیق کردن آب دریا باعث افزایش مازول ویسکوز شده و پایداری فیلم سطحی آب- نفت را افزایش می‌دهد که در نتیجه عاملی در به تأخیر افتادن آزادسازی قطرات نفت است.

علاوه‌بر این مکانیزم پیشنهاد شده اثرات پایانی (مورد ۱۷) تنها به تست‌های آزمایشگاهی مرتبط می‌شود. پس می‌توان تعداد مکانیزم‌های پیشنهادی را به هشت مورد کاهش داد. این مکانیزم‌ها عبارتند از: مهاجرت ذرات ریز، آزاد شدن محدود ذرات با ترشوندگی مخلوط، اثر pH، تبادل یون چند جزئی، اثر دولایه^۱، اثر ورود نمک^۲، فشار اسمزی و تغییر ترشوندگی. تحقیق پیش‌رو تلاشی برای بررسی برهم‌کنش‌های سیال- سیال و میزان مشارکت آن در به‌وجود آمدن اثر کم‌شوری است. از این رو، بررسی تشکیل امولسیون‌های درجای آب در نفت و میزان پایداری آنها که در یک فرآیند تزریق آب تشکیل می‌شوند و می‌تواند اثراتی بر میزان تولید نفت نیز داشته باشد حائز اهمیت است. لذا در این تحقیق، تأثیر دو پارامتر شوری و نوع یون‌های موجود در آب برروی تشکیل و پایداری امولسیون با حضور نفت خام یکی از میادین جنوب غرب کشور که کاندید تزریق آب است، مطالعه شده است. به نظر می‌رسد گام بعدی پس از بررسی امولسیون موجود در سطح تماس، بررسی اثر آب کم شور برروی گرانیروی نفت خام است.

هویر و آلورادو [۱۶] با تحقیق برروی تنش سطحی و الاستیسیته سطحی اظهار داشتند که یون سولفات اثر به‌سزایی در تغییر تنش سطحی و کاهش اثر اسنپ آف در به تله انداختن نفت دارد و همین امر در آب کم‌شور باعث افزایش تولید نفت می‌شود. وانگ و آلورادو [۱۷] با انجام آزمایشات سیلاب‌زنی مغزه و پیشینه فشار مویبگی و آشام با دو جریان پایا و ناپایا به این نتیجه دست یافتند که میزان بازیافت نفت با دو آب کم‌شور و با شوری بالا در هر دو حالت پایا و ناپایا برای مغزه‌های ماسه سنگی یکسان است. این امر نشان از بی‌اثر بودن کاهش شوری آب در بازیافت نفت در این مطالعه موردی دارد. گارسیا- اولورا و همکاران [۱۸] با انجام آزمایشات HNMR برروی آب شور در تماس با نفت، میزان اسیدهای آلی را در آب پس از تماس با

1. Double Layer Effect
2. Salt-in Effect

مشخصات نفت مورد استفاده در جدول ۱ گزارش شده است.

نمکها

در این پژوهش، از نمکهای آزمایشگاهی ساخت شرکت مرک و با خلوص ۹۹/۹۹٪ استفاده شد. جدول ۲ مشخصات نمکهای مورد استفاده در آزمایشها را نشان می‌دهد.

میکروسکوپ

برای مشاهده قطرات آب امولسیون آب در نفت در سطح تماس آب و نفت از میکروسکوپ الکترونیکی (میکروسکوپ دیجیتالی Euroscope که تغییراتی روی لنز آن انجام شده است) استفاده شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونیکی مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است.

مینت و فیروزآبادی [۲۰] در مطالعه مروری بر روی فیلمهای مؤثر در اثر آب کم‌شور اظهار داشتند که در برهم‌کنش‌های سنگ- سیال دو مکانیزم اصلی گسترش لایه دوگانه و مکانیزم شیمیایی عامل اصلی در به‌وجود آمدن تغییر ترشوندگی هستند. همچنین در برهم‌کنش‌های سیال- سیال افزایش الاستیسیته فیلم سطحی بین آب و نفت باعث جلوگیری از پدیده اسنپ آف و افزایش پیوستگی و جریان یافتن نفت می‌شود.

مواد آزمایشگاهی و روش انجام آزمایشها

نفت خام

نفت خام استفاده شده در این پژوهش مربوط به یکی از مخازن نفتی جنوب کشور ایران بوده و

جدول ۱ مشخصات نفت نمونه مورد استفاده

چگالی ($\text{g/cm}^3 @ 90^\circ\text{C}$)	گرانروی ($\text{cp} @ 90^\circ\text{C}$)	عدد اسیدی (mg KOH/g oil)	درصد آسفالتین (%wt)
۰/۸۴	۲/۳۵	۰/۱۴	۰/۶

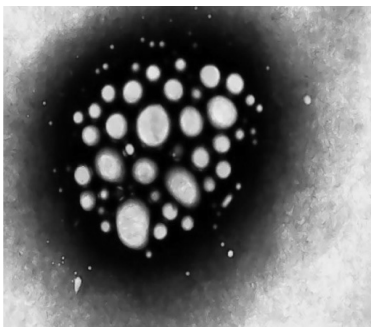
جدول ۲ مشخصات نمکهای مورد استفاده

جرم مولکولی (g/mol)	فرمول شیمیایی	نمک
۵۸/۴	NaCl	سدیم کلرید
۱۱۰/۹۸	CaCl ₂	کلسیم کلرید
۲۰۳/۳۱	MgCl ₂ .6H ₂ O	منیزیم کلرید شش آبه
۱۴۲/۰۴	Na ₂ SO ₄	سدیم سولفات



شکل ۱ میکروسکوپ الکترونیکی مورد استفاده در این پژوهش

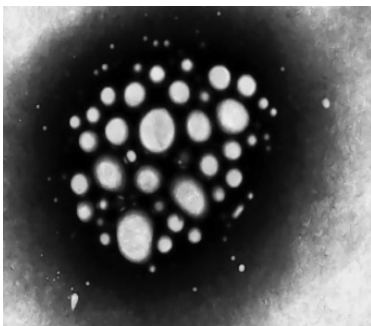
با استفاده از سرنگ انسولین از امولسیون آب در نفت موجود در سطح تماس، نمونه گرفته و روی لام گذاشته و با استفاده از میکروسکوپ الکترونیکی از آن عکس گرفته می‌شود، تصویر گرفته شده از امولسیون در شکل ۳ نشان داده شده است. در این پژوهش از ۴ نمک استفاده شده و برای هر نمک چهار شوری در نظر گرفته شده است. در هر شوری (هر لوله آزمایش) چهار الی پنج بار توسط سرنگ نمونه‌گیری شده و با استفاده از میکروسکوپ از آن عکس گرفته شده است. داده‌های این عکس‌ها در هر شوری باهم تجمیع شده و نمودار فراوانی نسبی در آن شوری حاصل شده است.



شکل ۳ عکس گرفته شده از امولسیون توسط میکروسکوپ

حال از این عکس به‌عنوان ورودی نرم‌افزار استفاده می‌شود. روش انجام کار به‌صورت زیر است:

- ۱- تبدیل رنگ عکس به معیار ۸ بیتی، شکل ۴ عکس سیاه و سفید شده توسط نرم‌افزار را نشان می‌دهد.



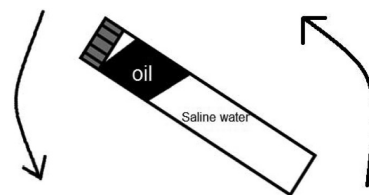
شکل ۴ عکس سیاه و سفید شده (۸ بیت)

این میکروسکوپ قابلیت بزرگ‌نمایی تا ۴۰۰ برابر را دارد.

روش انجام آزمایش‌ها

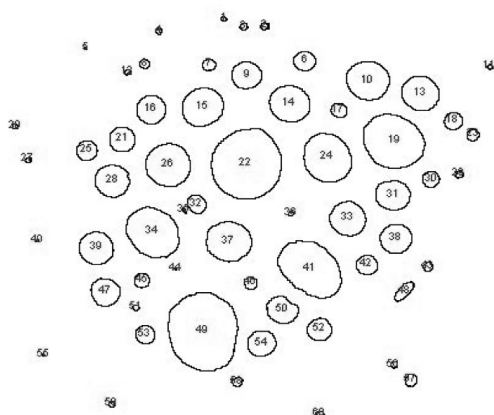
هنگام تزریق آب در اطراف چاه تزریقی، میزان آب بیشتر از نفت است. بنابراین، آزمایش‌ها با مخلوط ۲۰٪ نفت خام مرده و ۸۰٪ آب شور در بطری انجام شد. تمام آزمایش‌های زیر با درصد نفت ۵۰٪ نیز مورد بررسی قرار گرفتند اما مشاهده شد که پس از هم‌زدن، تمام سیال به‌صورت یک فاز امولسیون و واکسی شده است زیرا با افزایش درصد نفت، شرایط آزمایش نزدیک به نشان دادن قسمتی از سطح بین آب و نفت مخزن می‌شود که این امر باعث نامعتبر شدن نتایج می‌شود. روش ساخت نمونه‌ها به‌صورت زیر است:

- ۱- ساخت محلول‌های آب‌نمک برای ۴ نمک مورد استفاده و هر نمک در ۴ شوری مختلف (۶۰۰۰ ppm، ۱۰/۰۰۰، ۲۰/۰۰۰ و ۴۰/۰۰۰)
- ۲- مخلوط کردن آب و نفت در ویال ۲۰ cc شامل ۲۰٪ نفت و ۸۰٪ آب شور برای یک نمک با یکی از شوری‌های ذکر شده
- ۳- هم‌زدن نمونه به تعداد ۱۰۰ مرتبه، نحوه هم‌زدن نمونه در شکل ۲ نشان داده شده است



شکل ۲ شیوه هم‌زدن نمونه

- ۴- مهلت دادن به نمونه به‌مدت ۲۴ hr برای پایدار شدن
 - ۵- انجام تست پایداری امولسیون که در ادامه به شیوه انجام آزمایش پرداخته خواهد شد.
- روش نمونه‌گیری و تحلیل عکس‌ها توسط نرم‌افزار Image J همان‌طور که ذکر شد، پس از ساختن نمونه‌ها ۲۴ hr برای پایداری مهلت داده می‌شود. سپس،



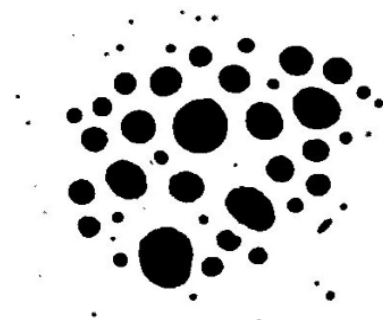
شکل ۶ تشخیص قطرات و مساحت آنها توسط نرم افزار Image J

در محدوده هر دسته مشخص می شود. تعداد داده ها در هر دسته به تعداد کل داده ها تقسیم می شود و فراوانی نسبی به دست می آید. نمودارهای قسمت نتایج و بحث حاصل رسم نمودار فراوانی نسبی در مقابل دسته بندی انجام شده است.

نتایج و بحث

تشکیل امولسیون نشان دهنده امکان مهاجرت مواد فعال سطحی (آسفالتین ها و رزین ها) به سمت سطح تماس آب و نفت است. میزان آسفالتین نفت مورد آزمایش بسیار پایین است و اندازه آن ۰/۶٪ وزنی است. در تشکیل امولسیون اگر نیروی برشی نباشد، امولسیونی تشکیل نخواهد شد که قطرات یک فاز در فاز دیگر به دام بی افتند. این امر بستگی به مواد تشکیل دهنده هر یک از فازها دارد. برای مثال مواد تشکیل دهنده آب و نفت مشخص می کنند که امولسیون آب در نفت یا نفت در آب تشکیل می شود. در آب مورد استفاده در این پژوهش، مواد فعال سطحی وجود ندارد و تنها نفت است که مواد فعال سطحی طبیعی را در خود دارد. آنچه که باعث ارتباط بین دو سیال امتزاج ناپذیر که یکی آبدوست و دیگری آب گریز است می شود همان اجزای فعال سطحی موجود در نفت هستند که آب را به سمت خود می کشانند.

۲- تغییر روشنایی و کنتراست عکس و آستانه سازی^۱ عکس، در شکل ۵ تصاویر آستانه سازی شده از امولسیون نمایش داده شده است.



شکل ۵ عکس آستانه سازی شده از امولسیون

۳- در این مرحله مقیاس تبدیل پیکسل ها (نقاط تشکیل دهنده تصویر) به میلی متر مشخص می شود. مقیاس با توجه به اندازه قطرات و وضوح عکس های گرفته شده توسط میکروسکوپ در نظر گرفته شده است. در این مقیاس هر ۵۰ پیکسل برابر با ۱ mm است. البته شایان ذکر است که برای تمام عکس ها یک مقیاس مشخص قرار داده شده است. پس در مقام مقایسه بین شوری های مختلف و نمک های مختلف، مقدار این مقیاس تفاوتی نمی کند و تنها ثابت بودن این مقیاس حائز اهمیت است. البته باید گفت که درستی این مقیاس به درک بهتر اندازه قطرات کمک می کند و در مشخص نمودن مقیاس برای این پژوهش، دقت لازم به کار گرفته شده است.

۴- حال باید آنالیز قطرات توسط نرم افزار انجام شود. شکل ۶ قطرات مشخص شده و مساحت آن ها را توسط نرم افزار Image J نشان می دهد، خروجی این مرحله، شکل ۶ و یک فایل اکسل است که شامل مساحت قطرات آب شور است. مساحت های به دست آمده به قطر تبدیل شده و با توجه به کمینه و بیشینه داده ها یک دسته بندی برای آنها تعریف می شود. این دسته بندی و داده های موجود ورودی هیستوگرام (یک روش پردازش داده در اکسل) می باشند. با انجام پردازش، تعداد داده های موجود

1. Threshold

روش مورد استفاده برای تحلیل نمودارهای فراوانی نسبی

هرچه فراوانی نسبی قطرات در اندازه قطره کوچکتر بیشتر باشد نشان از کوچکتر بودن کلی قطرات نسبت به شوری‌های دیگر دارد. برای مثال اگر پیک نمودار در غلظت ppm ۶۰۰۰ از بقیه غلظت‌ها بیشتر باشد نشان از تجمع بیشتر قطرات کوچکتر (و در نتیجه کوچکتر بودن اندازه کلی قطرات) دارد.

سدیم کلرید

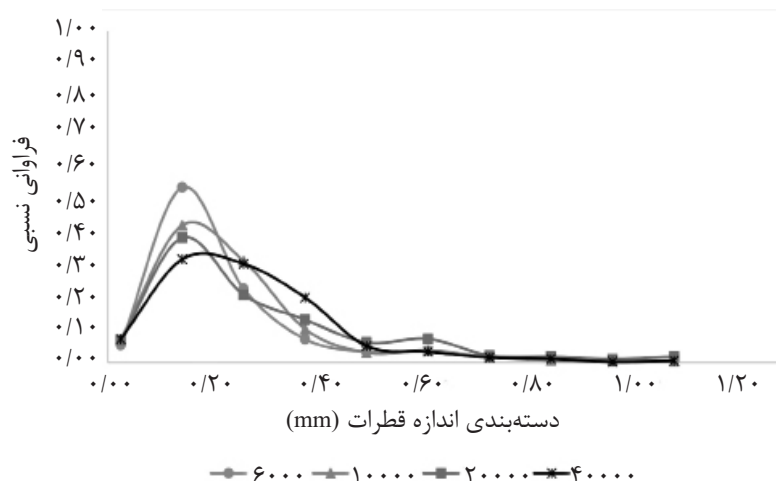
همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، اندازه قطرات امولسیون در غلظت ppm ۶/۰۰۰ از سه غلظت دیگر کمتر است. با افزایش شوری آب، اندازه قطرات امولسیون افزایش می‌یابد. پس از آنکه غلظت سدیم کلرید در فاز آبی افزایش می‌یابد، غلظت یون‌ها به‌طور طبیعی در فاز آبی افزایش پیدا می‌کند. افزایش این یون‌ها باعث ایجاد دافعه بین یون‌های هم‌بار و دفع مواد فعال سطحی طبیعی نفت از سطح تماس می‌شود که نتیجه این امر با افزایش اندازه قطرات امولسیون و کاهش پایداری آنها در نمودارهای فراوانی مشاهده می‌شود. در بررسی پایداری لایه امولسیون قطر قطرات امولسیونی عامل مهم و معیار تشخیص محسوب می‌شود. افزایش این یون‌ها باعث ایجاد دافعه بین یون‌های هم‌بار و دفع مواد فعال سطحی طبیعی نفت از سطح تماس می‌شود که نتیجه این امر با افزایش اندازه قطرات امولسیون و کاهش پایداری آنها در نمودارهای فراوانی مشاهده می‌شود. در بررسی پایداری لایه امولسیونی قطر قطرات امولسیونی عامل مهم و معیار تشخیص محسوب می‌شود. شکل ۸ تصاویر امولسیون تشکیل شده برای آب حاوی نمک کلرید سدیم را در غلظت‌های مختلف نشان می‌دهد، تصاویر نشان داده شده از نمای نزدیک است. در ادامه به بررسی هر نمک و تحلیل نمودارها پرداخته خواهد شد.

پس انتظار می‌رود که در آزمایش‌های انجام شده، امولسیون آب در نفت تشکیل شود. نکته قابل ذکر دیگر این است که این مواد فعال سطحی طبیعی موجود در نفت تمایلی به وارد شدن به آب ندارند. هنگامی که یک سطح بین دو ماده وجود دارد، در آن سطح حتماً یک لایه استرن وجود دارد و بعد از آن هم یک لایه انتشار^۱ وجود دارد. این دو لایه در کنار هم دولایه^۲ تشکیل می‌دهند [۲۱]. لایه استرن محل تجمع مولکول‌های بسیار فعال از نظر یونی است.

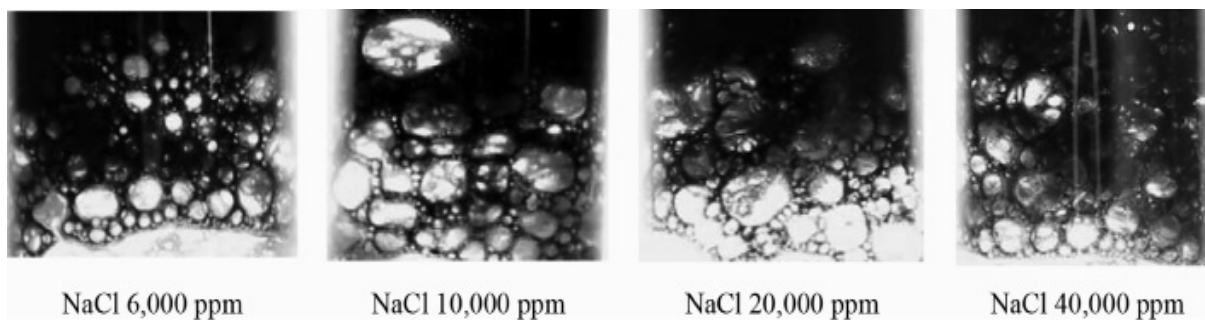
البته مواد فعال سطحی در این لایه بسیار فعال هستند زیرا حضور در سطح تماس جزء خواص آنهاست. این مسأله قابل توجه است که تشکیل امولسیون با لایه استرن متفاوت است و امولسیون یک فاز پیچیده‌تر نسبت به لایه استرن است. در تماس دو سیال یک سطح وجود دارد و وقتی که سطح به تعادل می‌رسد، یک لایه استرن ایجاد می‌شود. حال اگر این لایه به وجود آمده یک نیروی برشی به آن وارد شود، حرکت یون‌های یک فاز و مواد فعال فاز دیگر درهم تنیده می‌شوند و در نهایت، منجر به تشکیل امولسیون می‌شود. مواد فعال سطحی (آسفالتین‌ها و رزین‌ها) که به‌طور طبیعی در نفت خام وجود دارند دو دسته هستند. این دو دسته شامل مولکول‌های اسیدی و مولکول‌های بازی است. مولکول‌های اسیدی دارای سر منفی هستند و مولکول‌های بازی سر مثبت دارند. مولکول‌های اسیدی دُم کوچکتری دارند و به همین علت فعالیت زیادی در سطح تماس دارند. در صورتی که مولکول‌های بازی دُم‌های شاخه‌دار و بزرگ هیدروکربنی دارند و لذا فعالیت پایینی دارند و توان این را ندارند که خود را از دسته‌های موجود در نفت رها کنند و به سمت سطح تماس بروند. بنابراین، پس این مولکول‌ها بیشتر در توده بازی می‌مانند. پس اغلب اتفاقاتی که در سطح تماس می‌افتد مربوط به مولکول‌های اسیدی مواد فعال سطحی نفت است.

1. Diffuse Layer

2. Double Layer



شکل ۷ نمودار توزیع اندازه قطرات امولسیون آب در نفت برای نمک سدیم کلرید



شکل ۸ تصاویر گرفته شده از امولسیون تشکیل شده برای نمونه آب نمک حاوی سدیم کلرید

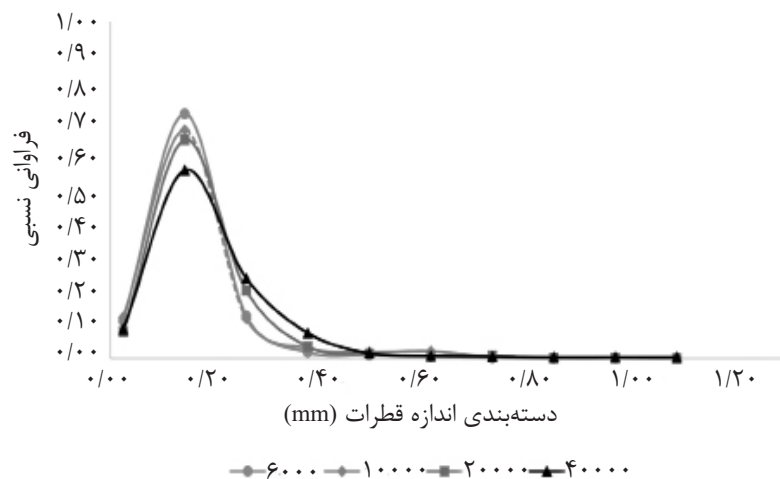
کلسیم کلرید

بالای یون Ca^{2+} است. همچنین، این یون می‌تواند وارد لایه استرن شده و مواد فعال سطحی طبیعی نفت را بیشتر به سمت سطح تماس جذب کند و در نتیجه، باعث پایداری بیشتر امولسیون شود. با توجه به اینکه عدد اسیدیته نفت مورد آزمایش پایین است، تفاوت در اندازه قطرات، کم است. در شکل ۱۰ تصاویر امولسیون تشکیل شده برای آب حاوی نمک کلسیم کلراید را در غلظت‌های مختلف نشان می‌دهد، تصاویر نشان داده شده از نمای نزدیک است.

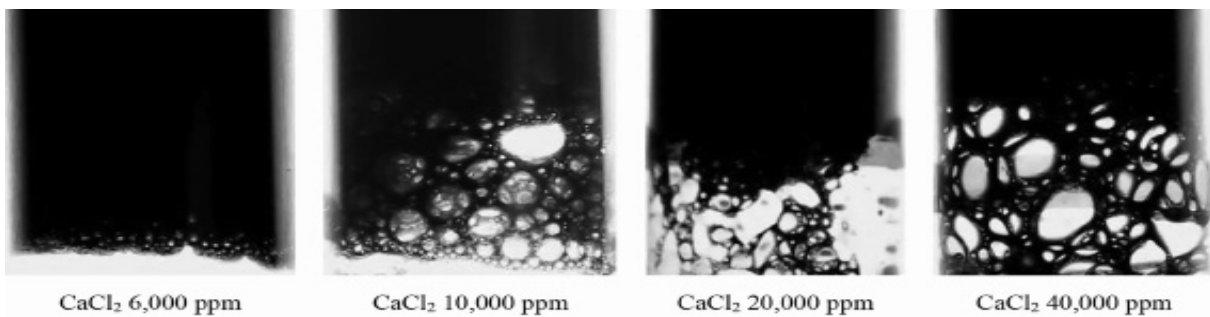
منیزیم کلرید

شکل ۱۱ نمودار فراوانی نسبی برای دسته‌بندی‌های انجام شده اندازه قطرات امولسیون در حضور نمک منیزیم کلراید را نشان می‌دهد. در این نمک نیز توضیحات داده شده در دو نمک قبلی برای اندازه قطرات امولسیون حاکم است.

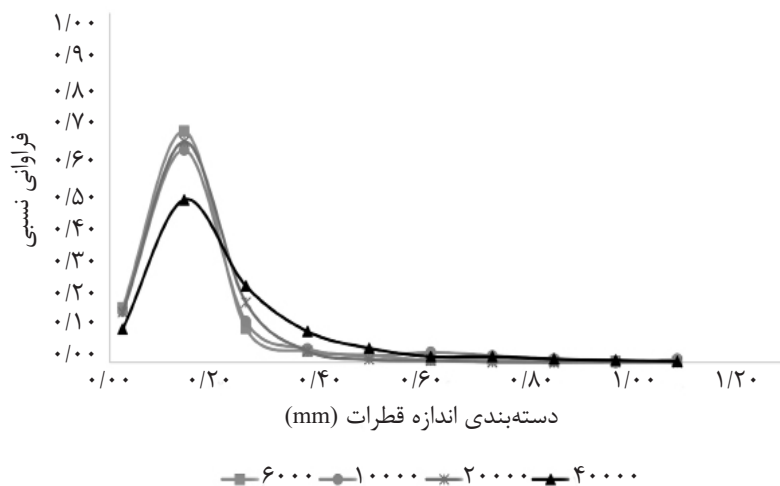
در این نمک نیز با توجه به نمودار شکل ۹ مشاهده می‌شود که همانند نمک سدیم کلرید با افزایش شوری، اندازه قطرات امولسیون افزایش می‌یابد. با مقایسه نمودار شکل‌های ۷ و ۹ این‌گونه دریافت می‌شود که اندازه کلی قطرات امولسیون در نمک سدیم کلرید بیشتر از کلسیم کلرید است. با افزایش اندازه قطرات امولسیون پایداری آن کاهش یافته و در نتیجه توان آن در جذب مواد فعال سطحی به سمت سطح تماس، کاهش می‌یابد. با توجه به نمودار فراوانی سه نمک دیگر (سدیم کلرید، منیزیم کلرید و سدیم سولفات) می‌توان دریافت که قطرات امولسیون با حضور نمک کلسیم کلرید، کوچک‌ترین اندازه را دارد (با توجه روش تحلیل این نمودارها که در ابتدا ذکر شده است). این امر به دلیل فعالیت



شکل ۹ نمودار توزیع اندازه قطرات امولسیون آب در نفت برای نمک کلسیم کلرید



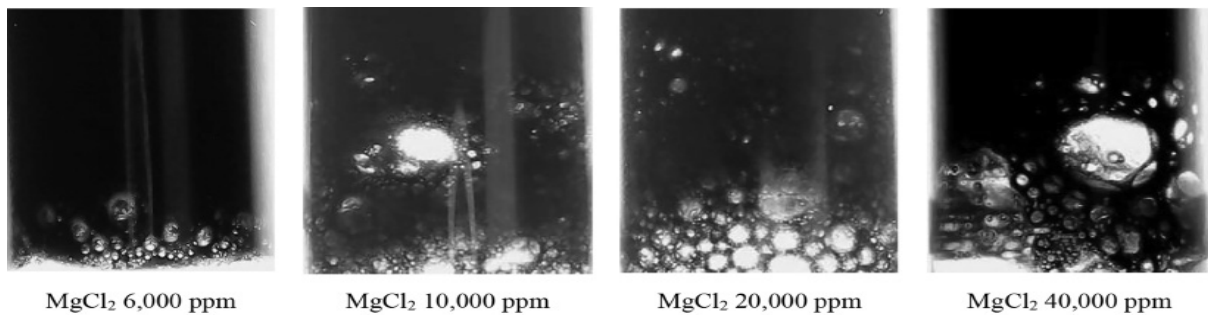
شکل ۱۰ تصاویر گرفته شده از امولسیون تشکیل شده برای نمونه آب نمک حاوی کلسیم کلرید



شکل ۱۱ نمودار توزیع اندازه قطرات امولسیون آب در نفت برای نمک منیزیم کلرید

شکل ۱۲ تصاویر امولسیون تشکیل شده برای آب حاوی نمک منیزیم کلراید را در غلظت‌های مختلف نشان می‌دهد، تصاویر نشان داده شده از نمای نزدیک است.

با مقایسه اندازه کلی قطرات بین نمک‌های مختلف می‌توان دریافت که منیزیم کلرید پس از کلسیم کلرید، کوچک‌ترین اندازه قطرات (پایدارترین امولسیون) را دارد.



MgCl₂ 6,000 ppm

MgCl₂ 10,000 ppm

MgCl₂ 20,000 ppm

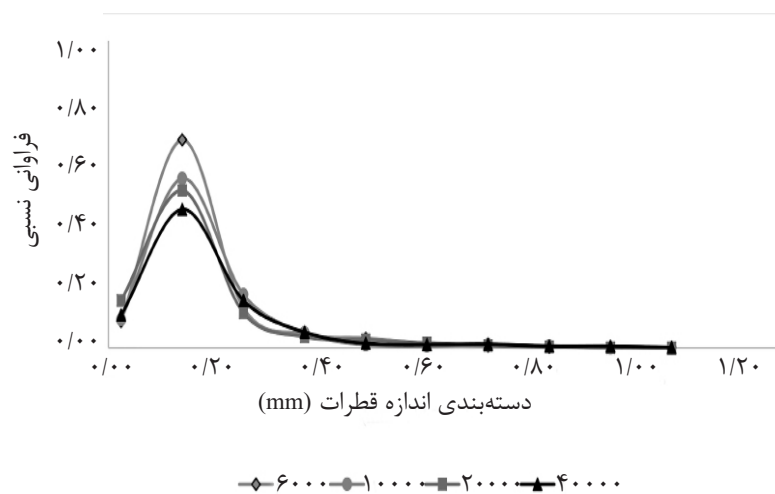
MgCl₂ 40,000 ppm

شکل ۱۲ تصاویر گرفته شده از امولسیون تشکیل شده برای نمونه آب نمک حاوی منیزیم کلرید

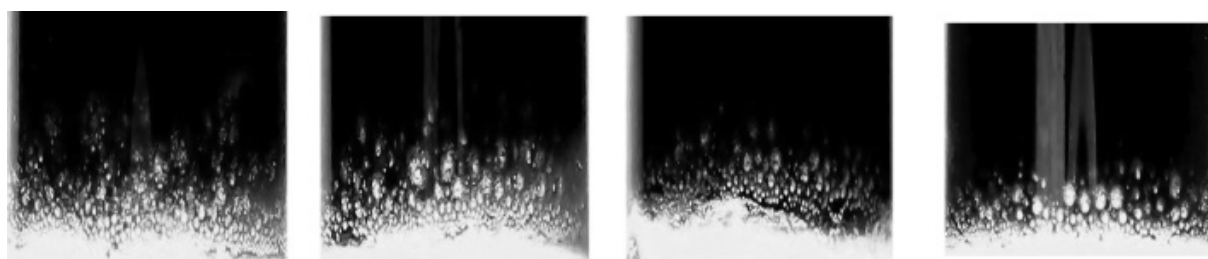
سدیم سولفات

برای دسته‌بندی‌های انجام شده اندازه قطرات امولسیون در حضور نمک سولفات سدیم را نشان می‌دهد. در شکل ۱۴ تصاویر امولسیون تشکیل شده برای آب حاوی نمک سدیم سولفات را در غلظت‌های مختلف نشان می‌دهد، تصاویر نشان داده شده از نمای نزدیک است.

همان طوری که مشاهده می‌شود در این نمک نیز با افزایش شوری، اندازه امولسیون‌ها افزایش می‌یابد. با مقایسه نمودار فراوانی نمک‌ها مشاهده می‌شود که در امولسیون با حضور نمک سدیم سولفات پس از نمک منیزیم کلرید، کوچک‌ترین اندازه قطره را دارد. شکل ۱۳ نمودار فراوانی نسبی



شکل ۱۳ نمودار توزیع اندازه قطرات امولسیون آب در نفت برای نمک سدیم سولفات



Na₂SO₄ 6,000 ppm

Na₂SO₄ 10,000 ppm

Na₂SO₄ 20,000 ppm

Na₂SO₄ 40,000 ppm

شکل ۱۴ تصاویر گرفته شده از امولسیون تشکیل شده برای نمونه آب نمک حاوی سدیم سولفات

نفت، موجب می‌شود که مقداری از مولکول‌های سنگین نفت نیز که قطبی نیستند مانند واکس‌ها و پارافین‌ها به سمت سطح حرکت کرده و در نتیجه باعث افزایش پایداری امولسیون موجود در سطح تماس شود. همان‌طور که در مقدمه مقاله ذکر شد غلظت آسفالتین و اسیدهای آلی نفت در سطح تماس اثر به‌سزایی در خواص ویسکو-الاستیسیته سطح و پایداری آن دارد. همچنین، در هر نمک این پدیده مشاهده شد که با افزایش شوری، اندازه قطرات امولسیون افزایش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

برای انجام مقایسه با توجه به شکل‌های ۷، ۹، ۱۱ و ۱۳ مشاهده می‌شود اندازه کلی قطرات امولسیون به ترتیب در کلسیم کلرید، منیزیم کلرید، سدیم سولفات و سدیم کلرید بزرگ‌تر می‌شود که این نتیجه در شکل‌های ۸، ۱۰، ۱۲ و ۱۴ نیز قابل مشاهده است. در تماس نفت با آب کم‌شور، مواد فعال سطحی طبیعی نفت (آسفالتین و رزین) در سمت سطح تماس آب و نفت جمع شده و مقدار آن‌ها در توده نفت کاهش می‌یابد. این جابه‌جایی آسفالتین و رزین به سمت سطح تماس بین آب و

مراجع

- [1]. Dodd C. G., "The rheological properties of films at crude petroleum-water interfaces," *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 64, No.5, pp. 544-550, 1960.
- [2]. Kimbler O. K., Reed R. and Silberberg I. "Physical characteristics of natural films formed at crude oil-water interfaces," *Society of Petroleum Engineers Journal*, Vol. 6, No. 02, pp. 153-165, 1966.
- [3]. Yeung A., Dabros T., Czarnecki J. and Masliyah J., "On the interfacial properties of micrometre-sized water droplets in crude oil," in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. The Royal Society, 1999.
- [4]. Czarnecki J. and Moran K., "On the stabilization mechanism of water-in-oil emulsions in petroleum systems," *Energy & fuels*, Vol. 19, No. 5, pp. 2074-2079, 2005.
- [5]. Moran K. and Czarnecki J., "Competitive adsorption of sodium naphthenates and naturally occurring species at water-in-crude oil emulsion droplet surfaces," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 292, No. 2, pp. 87-98, 2007.
- [6]. Moradi M., Topchiy E., Lehmann T. E. and Alvarado V., "Impact of ionic strength on partitioning of naphthenic acids in water-crude oil systems-Determination through high-field NMR spectroscopy," *Fuel*, Vol. 112, pp. 236-248, 2013.
- [7]. Lager A., Webb K., Black C., Singleton M. and Sorbie K., "Low salinity oil recovery-an experimental investigation," *Petrophysics*, Vol. 49, Issue 01, 2008.
- [8]. McGuire P., J. Chatham Paskvan F., Sommer D. and Carini F., "Low salinity oil recovery: an exciting new EOR opportunity for Alaska's North Slope," in *SPE Western Regional Meeting*. Society of Petroleum Engineers, 30 March-1 April 2005.
- [9]. Sheng J., "Critical review of low-salinity waterflooding," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 120, pp. 216-224, 2014.
- [10]. Tang G.-Q. and Morrow N. R., "Influence of brine composition and fines migration on crude oil/brine/rock

- interactions and oil recovery*," Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 24, No. 2, pp. 99-111, 1999.
- [11]. Buckley J. and Morrow N., "Improved oil recovery by low salinity waterflooding: a mechanistic review," in 11th international symposium on evaluation of wettability and its effect on oil recovery, Calgary. 2010.
- [12]. Morrow N. and Buckley J., "Improved oil recovery by low-salinity waterflooding," Journal of Petroleum Technology, Vol. 63, No. 05, pp. 106-112, 2011.
- [13]. Lager A., Webb K. J., Black C., Singleton M. and Sorbie K. S., "Low salinity oil recovery-an experimental investigation," Petrophysics, Vol. 49, No. 01, 2008.
- [14]. Ligthelm D. J., Gronsveld J., Hofman J., Brussee N., Marcelis F. and van der Linde H., "Novel waterflooding strategy by manipulation of injection brine composition," in EUROPEC/EAGE Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers, 2009.
- [15]. Rezaei Doust A., Puntervold T., Strand S. and Austad T., "Smart water as wettability modifier in carbonate and sandstone: A discussion of similarities/differences in the chemical mechanisms," Energy & fuels, Vol. 23, No. 9, pp. 4479-4485, 2009.
- [16]. Hoyer P. and Alvarado V., "Stability of liquid bridges with elastic interface," RSC Advances, Vol. 7, No. 78, pp. 49344-49352, 2017.
- [17]. Wang X. and Alvarado V., "Analysis of capillary pressure and relative permeability hysteresis under low-salinity waterflooding conditions," Fuel, Vol. 180, pp. 228-243, 2016.
- [18]. 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.
- [19]. Ayirala S., Saleh S. and Yousef A., "Microscopic scale study of individual water ion interactions at complex crude oil-water interface: a new smart water flood recovery mechanism," in SPE Improved Oil Recovery Conference, Society of Petroleum Engineers, 2016.
- [20]. Myint P. C. and Firoozabadi A., "Thin liquid films in improved oil recovery from low-salinity brine," Current Opinion in Colloid & Interface Science, Vol. 20, No. 2, pp. 105-114, 2015.
- [21]. Stern O., "The theory of the electrolytic double-layer. Z," Elektrochem, Vol. 30, No. 508, pp. 1014-1020, 1924.