Archive of SID

مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی
۷ خرداد ۱۳۹۴، ایران، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما
مجری: اهم اندیشان انرژی کیمیا ۸۸۶۷۱۶۷۶ – ۰۲۱
www.Reservoir.ir

بررسی تاثیر نمک های محلول در آب بر مقدار زاویه تماس سنگ کربناته رخنمون- نفت

محمد مهدی شادمان[۱]، صائب احمدی، محسن وفایی سفتی
استان تهران- دانشگاه تربیت مدرس-گروه مهندسی شیمی
m.shadman@modares.ac.ir

چکیده

شیمی آب تزریقی و بالاخص درجه شوری آن، تأثیر اساسی بر خواص فیزیکی، شیمیایی و الکتریکی سنگ مخزن در فرآیندهای ازدیاد برداشت می‌گذارد. مطالعات آزمایشگاهی بسیاری از افزایش بازیابی نفت در تزریق شورآب رقیق به مخازن نفتی گزارش شده‌اند. آنچه هم اکنون محل بررسی است، شناخت مکانیزم‌های فعال در این فرآیند است. در اینجا ما از دید پدیده‌های سطحی به مطالعه بین سطوح آب و سنگ مخزن می‌پردازیم و سعی بر شناخت مکانیزم‌ها خواهیم داشت. در این پژوهش تاثیر غلظت نمک های مختلف محلول در آب بر حالت ترشوندگی سنگ کربناته آهکی با استفاده از آزمایش زاویه تماس بررسی شده است. نتایج آزمایشگاهی نشان می دهد که حضور نمک های Na_2SO_4، $MgCL_2$، $CaCL_2$ به صورت محلول در آب مقدار زاویه تماس را کاهش داده و سبب آب تری بیشتر سنگ کربناته می شود. آب تری بیشتر سنگ در حضور نمک $MgCL_2$ مشاهده شد. همچنین با افزایش غلظت نمک ها در آب کاهش بیشتر زاوبه تماس مشاهده شد. افزایش غلظت نمک های NaCl، $NaHCO_3$، NaOH نیز سبب تغییر ترشوندگی سنگ کربناته از حالت نفت تر به آب تر شد. نمک NaCl تاثیر کمی بر شوندگی داشت اما تغییر ترشوندگی بیشتری در محلول حاوی NaOH به دلیل خاصیت بازی زیاد آن مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: کربناته آهکی،ترشوندگی، آب تر، زاویه تماس

۱-دانشجوی دکتری مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس

www.SID.ir

Archive of SID

۱- مقدمه

به طوری که می‌دانیم بیش از نیمی از نفت‌های باقیمانده در مخازن کربناته قرار دارد و عمده مخازن ایران کربناته هستند. مخازن کربناته کم تراوا توصیف شده‌اند و به همین خاطر پتانسیل ازدیاد برداشت از این مخازن بالاست. این مخازن از لحاظ ترشوندگی عمدتاً نفت‌دوست یا دارای ترشوندگی مختلط می‌باشند و چون تراوایی خیلی پایینی هم دارند، میزان نفت باقیمانده در آنها به نسبت مخازن ماسه سنگی بیشتر است و همین دلیل این مخازن را هدف بسیاری از فرآیندهای ازدیاد برداشت می کند[۱]. با این وجود بازیابی از این مخازن به دلیل نفت دوست بودن و تراوایی پایین یک چالش بزرگ می‌باشد. از طرفی دیگر می‌دانیم که فرآیند آب روبی در ابتدا برای حفظ فشار، بعد از تخلیه اولیه مخزن شروع شد و از آن موقع تاکنون پرکاربردترین روش ازدیاد برداشت بوده است. امروزه هم به طور معمول در ابتدای توسعه مخزن اعمال می‌شود. یکی از دلایل اصلی توسعه این روش در دسترس بودن منابع فراوان تزریق آب و متعاقباً هزینه عملیاتی پایین در مقایسه با روش‌های ازدیاد برداشت دیگر است[۲].

به لحاظ تاریخی توجه زیادی به شیمی آب تزریقی در فرآیند آب‌روبی نشده است، به جای آن تمرکز بیشتر بر روی مقدار آب تزریقی بوده است. تحقیقات بر روی شیمی آب تزریقی و بالاخص درجه شوری آن به دو دهه پیش برمی‌گردد و از آن زمان تاکنون تحقیقات آزمایشگاهی زیادی در این زمینه انجام گرفته و به سرعت هم در حال گسترش است. بگچی و همکاران در سال ۲۰۰۱ اثر ترکیب آب تزریقی را بر روی بازیابی نفت از مغزه‌های کربناته توسط فرآیند آب‌روبی بررسی گردید. ۱۰ ترکیب مختلف آب تزریقی (درجه شوری متفاوت و نوع نمک متفاوت) در این مطالعه استفاده شد. محققان این مطالعه به این نتیجه رسیدند که تغییر در ترکیب آب تزریقی ممکن است باعث افزایش بازیابی شود. افزایش بازیابی حاصل هم به تغییر ترشوندگی نسبت داده شد، اما توضیح تجربی مطلوبی برای آن ارائه نکردند. این مطالعه با استفاده از مغزه‌های ۲۰ اینچی انجام شد[۳].

هوگنسون و همکاران در سال ۲۰۰۵ ذکر کردند که هر تغییر اصلاحی در یون‌های موجود در آب تزریقی می‌تواند بر ترشوندگی سنگ تأثیر بگذارد همچنین می‌تواند به افزایش بازیابی منجر شود. آنها در شرایط دمای مخزن با تزریق آب سازند و آب دریا در مغزه‌های کربناته به این نتیجه رسیدند که با افزایش یون سولفات در دمای بالا، ترشوندگی سنگ تغییر می‌کند و این یون می‌تواند به عنوان عامل تغییر ترشوندگی در سنگ‌های کربناته در دمای بالا عمل کند و درنتیجه بازیابی نفت بهبود می‌یابد، اما مشکلات تشکیل رسوب نیز با افزایش یون سولفات در آب تزریقی افزایش می‌یابد. علاوه بر این، محدودیت‌هایی در این رویکرد از قبیل درجه شوری آب همزاد و همچنین دمای مخزن وجود دارد که در شرایط دمای پایین سورفکتانت‌های کاتیونی با محلول آبی ترکیب و میزان آشام طبیعی به درون مغزه را افزایش دادند[۴].وب و همکاران در سال ۲۰۰۵ مطالعه‌ای درباره بازیابی نفت از نمونه‌های مغزه کربناته دریای شمال با تزریق آب سازند مصنوعی عاری از یون سولفات و آب دریا که حاوی سولفات است انجام دادند که در این آزمایش آشام فشار مویینه با استفاده از آب و نفت خام صورت گرفت که در ادامه در نتایج حاصله نشان دادند، آب دریای مصنوعی قابل اصلاح عامل ترشوندگی سیستم کربناته (تغییر ترشوندگی به حالت با میزان آب دوستی بیشتر) می‌باشد[۵]. فجیلده[۱] در سال ۲۰۰۸ نتایجی از افزایش بازیابی در تزریق شورآب رقیق به سازندهای کربناته را گزارش داد. آزمایش آشام طبیعی با استفاده از آب سازندی و آب با درجه شوری پایین انجام شد. بازیابی از تزریق شورآب رقیق مشابه تزریق آب دریا گزارش شد[۶].

در این پژوهش تاثیر غلظت نمک های مختلف بر ترشوندگی سنگ کربناته رخنمون با آزمایش زاویه تماس بررسی شده است . سعی شده تا مکانیسمی برای نتایج مشاهده شده ارائه شود.

۲- بخش آزمایشگاهی

۲-۱- مواد

www.SID.ir

Archive of SID

۲-۱-۱- سنگ

در این پژوهش از سنگ برون زاد (Outcrop) کربناته آهکی(Limestone) که به صورت قرص های یک شکل برش داده شده است، به عنوان فاز جامد استفاده شده است.

۲-۱-۲-نفت مدل

نرمال دکان که اسید استئاریک با غلظت ۰/۰۱ مولار در آن حل شده؛ به عنوان فاز نفتی مورد استفاده قرار گرفته است. این دو ماده از شرکت آلمانی مرک با خلوص ۹۹٪ تهیه شده اند.

۲-۱-۳-آب مقطر

در انجام آزمایش ها از آب یک بار تقطیر برای ساخت محلول های مورد استفاده در تغییر ترشوندگی و شستشوی نمونه ها استفاده شده است.

۲-۱-۴- نمک ها

جدول (۱) نمک های مورد استفاده در محلول های استفاده شده برای تغییر ترشوندگی سنگ کربناته را که از شرکت آلمانی مرک و با خلوص بالای ۹۹٪ تهیه شده اند، نشان می دهد.

۲-۲ روش های آزمایشگاهی:

۲-۲-۱ آماده سازی نمونه ها:

ابتدا مغزه هایی استوانه ای شکل به طول ۷۰ میلی متر و قطر ۱ اینچ از سنگ های کربناته برون زاد برش داده شدند. سپس قرص هایی به ضخامت ۲ میلی متر و قطر ۱ اینچ از مغزه ها تهیه و سطح آنها کاملاً جهت اندازه گیری زاویه تماس صیقلی و همگن شد. از جریان هوا برای حذف ذرات سست کلسیت از روی سنگ ها استفاده شد. سپس نمونه ها با آب مقطر شسته و در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. نمونه ها در محلول تولوئن به مدت ۲ روز برای حذف اسیدهای چرب جذب شده و ناخالصی حاصل از برش و تماس دست قرار داده شدند. پس از آن نمونه ها با آب مقطر شسته شده و خشک می گردند. آب دوستی در این مرحله با اندازه گیری زاویه تماس بررسی شده است و پس از خیساندن در آب مقطر به مدت ۵ دقیقه در نفت مدل در دمای ۸۰ درجه به مدت ۲ هفته قرار داده شدند. در این مرحله نفت دوستی با آزمایش زاویه تماس با قرار دان قطره هپتان بررسی شده است. سپس نمونه ها با آب مقطر شسته شده و در دمای ۴۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت خشک می گردند و پس از آن در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد، در محلول های مورد استفاده جهت تغییر ترشوندگی به مدت ۷۲ ساعت قرار داده شدند. در انتها نمونه ها با آب مقطر شسته و در دمای ۴۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت خشک شده اند و در آخر زاویه تماس در دمای اتاق و فشار اتمسفری اندازه گیری می شود.

۲-۲-۲- اندازه گیری زاویه تماس:

اندازه گیری زاویه تماس با قرار دان یک قطره هپتان از پایین بر سطح سنگ در محیط آبی در دمای اتاق و فشار اتمسفری انجام شده است.

---

[1]Fjelde

www.SID.ir

Archive of SID

۳- نتایج و بحث

در این پژوهش تاثیر غلظت نمک های Na_2SO_4، $MgCL_2$، $CaCL_2$ ، NaCl، $NaHCO_3$، NaOH بر تغییر حالت ترشوندگی سنگ کربناته بررسی شده است. ابتدا قبل از قرار دادن سنگ ها در نفت، ترشوندگی آنها بررسی می شود، تا اطمینان حاصل شود که سنگ ها آب تر بوده اند و نفت تری آن ها بعد از تماس با نفت و به دلیل جذب مواد نفتی بر روی سطح سنگ بوده است. این کار با اندازه گیری زاویه تماس بعد از مرحله شستشو با تولوئن، انجام می شود. مقدار زاویه تماس در این حالت ۳۱/۱ درجه است و نشان دهنده آب تر بودن سنگ ها می باشد. زاویه تماس پس از زماندهی سنگ ها به مدت دو هفته در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد با نفت مدل ۳/ ۱۵۸درجه می باشد که نشان دهنده نفت تر بودن سنگ ها در این حالت می باشد.

سپس آب مقطر به عنوان آب عاری از یون و محلول نمک های $MgCl_2$، $CaCl_2$ ودر غلظت های ۰/۰۱، ۰/۱، ۰/۵، ۱ و ۲ مولار جهت تغییر ترشوندگی استفاده شدند. نتایج زاویه تماس بعد از ۳ روز زماندهی سنگ ها در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد با محلول های فوق در شکل (۱) نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت هر دو نمک زاویه تماس را کاهش می یابد و نمک $MgCl_2$ تاثیر بیشتری بر تغییر ترشوندگی سنگ به سمت حالت آب تری دارد. افزایش بیشتر غلظت نمک ها سبب فعالیت بیشتر یون ها شده و مقدار اسید کربوکسیلیک جذب شده بر روی سطح سنگ را کاهش و ترشوندگی سنگ را به سمت آب دوستی بیشتر سوق می دهد. در مورد کاتیون های دو ظرفیتی Mg^{2+}، Ca^{2+}، وجود آنها در محلول سبب ایجاد نیروی جاذبه میان بار مثبت کاتیون و اسید چرب که با بار منفی جذب سطح سنگ شده، می شود و جدایش اسید چرب از سطح سنگ را تسهیل می نماید. یون Mg^{2+} کوچکتر از یون Ca^{2+} است و چگالی بار بیشتری دارد، در نتیجه در جذب اسید کربوکسیلیک چسبیده به سطح سنگ قویتر از یون Ca^{2+} عمل می کند.

شکل (۲) مقادیر زاویه تماس را برای حالاتی نشان می دهد که از محلول نمک های NaCl، و Na_2SO_4 با غلظت های ۰/۰۱، ۰/۱، ۰/۵، ۱ و ۲ مولار به عنوان اصلاح گر ترشوندگی استفاده شده است. محلول NaCl تاثیر کمی بر ترشوندگی داشته است، که آن هم به دلیل توانایی کم کاتیون Na^+ در جدا کردن اسید چرب جذب شده می باشد. افزایش غلظت نمک Na_2SO_4 سبب افزایش غلظت یون SO_4^{2-} با بار منفی جذب سطح سنگ کربناته با بار مثبت شده و نیروی دافعه بین بار منفی اسید جذب شده و یون SO_4^{2-} ، جدایش اسید کربوکسیلیک را تسهیل می نماید.

شکل ۳ مقادیر زاویه تماس را برای حالاتی نشان می دهد که از محلول نمک های NaOH و $NaHCO_3$ با غلظت های ۰/۰۱، ۰/۱، ۰/۵، ۱ و ۲ مولار به عنوان اصلاح گر ترشوندگی استفاده شده است. دو محلول NaOH، $NaHCO_3$ به دلیل افزایش pH و تغییر بار سطح، سبب آب دوستی زیاد سنگ کربناته حتی در غلظت کم شده اند. یون OH^- آزاد شده در محلول، بار سطح سنگ را از مثبت به منفی تغییر داده و دافعه ی ایجاد شده میان بار منفی سطح و بخش منفی اسید چرب موجب جدا شدن آن از سطح کلسیت خواهد شد.

www.SID.ir

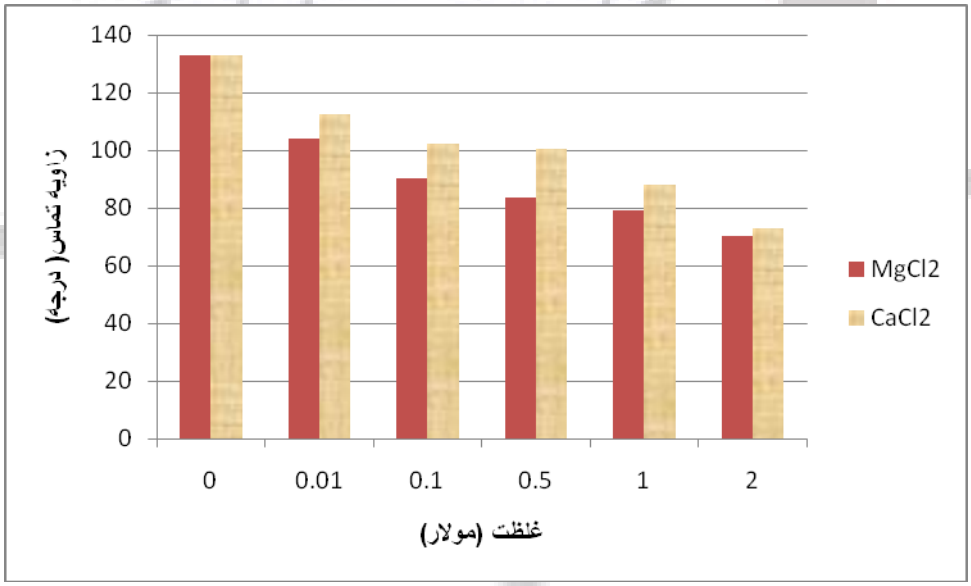
Archive of SID

۴- جداول

جدول ۱. نمک های مورد استفاده

نمک	فرمول شیمیایی
کلرید سدیم	NaCl
سدیم سولفات	Na_2SO_4
منیزیم کلراید شش آبه	$MgCl_2.6H_2O$
کلسیم کلراید	$CaCL_2$
بی کربنات سدیم	$NaHCO_3$
هیدروکسید سدیم	NaOH

۵- شکل ها

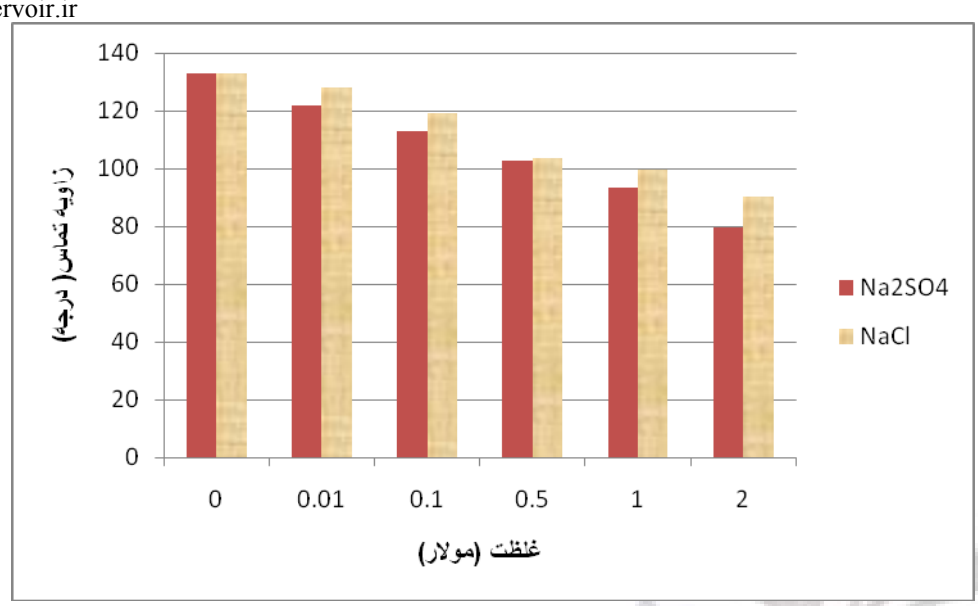


شکل ۱- مقادیر زاویه تماس سنگ کربناته پس از قرار دادن سنگ ها در محلول نمک های MgCl2، CaCl2 با غلظت های مختلف

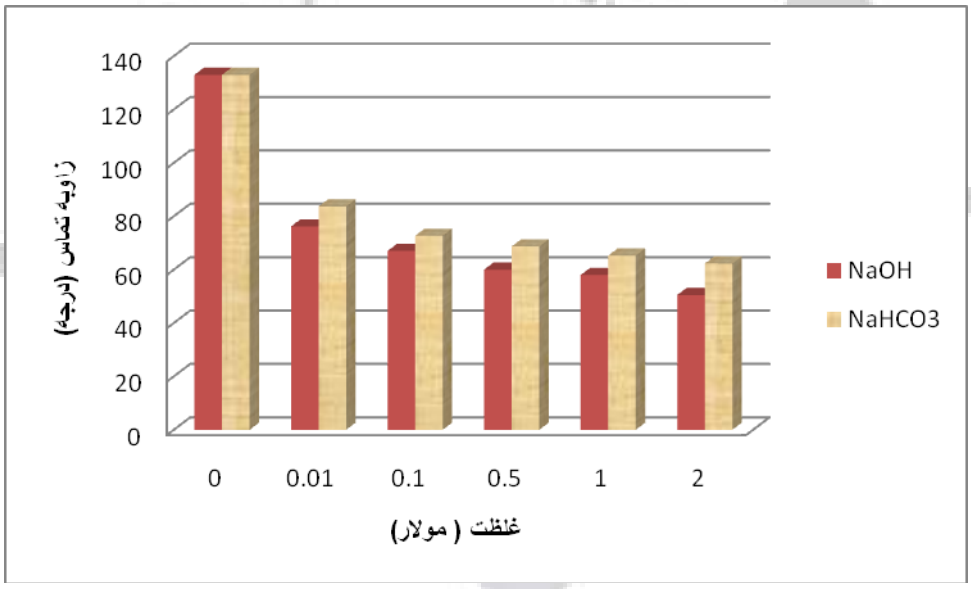
www.SID.ir

Archive of SID

www.Reservoir.ir



شکل۲- مقادیر زاویه تماس سنگ کربناته پس از قرار دادن سنگ ها در محلول نمک های NaCl، و Na_2SO_4 با غلظت های مختلف



شکل۳- مقادیر زاویه تماس سنگ کربناته پس از قرار دادن سنگ ها در محلول نمک های NaOH و $NaHCO_3$ با غلظت های مختلف

۶- نتیجه گیری

۱- مقادیر زاویه تماس نشان می دهد که اسید های چرب محلول در نفت نقش مهمی در تغییر ترشوندگی سنگ کربناته دارند.

۲- استفاده از آب مقطر به در تغییر ترشوندگی حتی در دمای بالا تاثیر چندانی بر ترشوندگی سنگ کربناته نداشته وحالت ترشوندگی سنگ نفت تر است.

www.SID.ir

Archive of SID

۳- محلول های نمک های Na_2SO_4، $MgCL_2$ و $CaCL_2$ سبب کاهش نفت تری سنگ کربناته می شوند، همچنین آب تری بیشتر سطح با افزایش غلظت نمک ها مشاهده می شود. محلول $MgCL_2$ بیشترین تاثیر را در کاهش زاویه تماس دارد.

۴- محلول NaCl تاثیر کمی بر کاهش نفت دوستی سطح سنگ کربناته داشته، اما نمک های $NaHCO_3$ و NaOH حتی در غلظت های کم، نفت تری سنگ را به مقدار زیادی کاهش می دهند.

۷- مراجع

[1] Strand, S., et al., 2008. Smart Water for Oil Recovery from Fractured Limstone:A Preliminary Study, Energy & Fuels. Vol. 22,pp-3126-3133.

[2]. Austad, T., Matre, B., Milter, J., Saevereid, A., & Oyno, L.,(1997), "Chemical Flooding of Oil Reservoirs and Spontaneous Oil Expulsion from oil-and Water-Wet Low Permeable Chalk Material By Imbibition of Aqueous Surfactant Solution"Collid Surf., A 137,117-129.

[3] Bagci, S., Kok, M.V., and Turksoy, U, "Effect of Brine Composition on Oil Recovery by Waterflooding". Petroleum Science and Technology 19(3-4): 359–372.2001.

[4] Høgnesen, E.J., Strand, S., and Austad, T. "Waterflooding of Preferential Oil-Wet Carbonates: Oil Recovery Related to Reservoir Temperature and Brine Composition". Paper SPE 94166 presented at the SPE Europec/EAGE Annual Conference, Madrid, Spain, 13–16 June. 2005.

[5] Webb, K.J., Black, C.J.J., and Edmonds, I.J. "Low salinity oil recovery: The role of reservoir condition corefloods". Paper C18 presented at the 13th EAGE Symposium on Improved Oil Recovery, Budapest, Hungary, 25–27 April. 2005.

[6] Fjelde, I., "Low Salinity Water flooding Experimental Experience and Challenges". Force RP Work Shop: Low Salinity Water Flooding, the Importance of Salt Content in Injection Water, Stavanger, Norway, 15 May. 2008.

www.SID.ir