

مطالعه آزمایشگاهی بررسی عوامل تأثیر گذار بر ترشوندگی اولیه سنگ‌های کربناته و تأثیر مواد فعال در سطح مختلف بر تغییر ترشوندگی مغزه‌های کربناته کم تراوا

حمید وطن پرست، امیر حسین علیزاده، علیرضا بهرامیان*

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

پیام‌نگار: abahram@ut.ac.ir

چکیده

یکی از روش‌های افزایش بازیافت نفت در مخازن کربناته نفت- تر تغییر ترشوندگی سنگ مخزن از نفت- تر به آب- تر بوده که در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. دستیابی به این هدف، مستلزم شناخت دقیق از ترشوندگی و عوامل تأثیر گذار بر آن می باشد. در این مطالعه ابتدا با استفاده از روش اندازه گیری زاویه تماس سیستم نرمال هگزان/ نرمال دکان- آب مقطر- تیغه کربناته تأثیر عواملی همچون مواد سنگین موجود در نفت خام، بار الکتریکی سطح کربناته و وجود آب اولیه در به وجود آمدن ترشوندگی نفت- تر سنگ کربناته بررسی شده است. نتایج نشان داد که عبور مواد سنگین موجود در نفت از فاز آبی و جذب آنها بر روی سطح سنگ موجب تغییر ترشوندگی تیغه‌های کربناته تمیز از آب- تر به نفت- تر شده است. مثبت بودن بیشتر سطح کربناته سبب افزایش فرایند جذب مواد نفتی به سطح شده است.

با استفاده از آزمایش‌های مکش، تأثیر مواد فعال در سطح مختلف بر تغییر ترشوندگی مغزه‌های کربناته نفت- تر بررسی شده است. در ۱۶ آزمایش انجام شده بازیافت نفت در نتیجه مکش آب حاوی مواد فعال در سطح کاتیونی، آنیونی، مخلوط و کاتیونی- آنیونی به درون مغزه‌های کربناته اشباع از نفت خام اندازه گیری شده است. مغزه‌های استفاده شده دارای تخلخل میانگین ۱۶/۵ درصد و نفوذ پذیری حداکثر 1md بوده اند. همچنین به منظور تحلیل بهتر نتایج بدست آمده علاوه بر آزمایش‌های مکش از روش‌های اندازه گیری زاویه تماس، عکس برداری از چگونگی تولید قطرات نفت از سطوح مختلف مغزه و مشاهده چگونگی توزیع نفت باقی مانده در مغزه در پایان آزمایش استفاده شده است. نتایج نشان داد که ماده فعال در سطح کاتیونی در غلظت‌های بالای CMC با تغییر ترشوندگی مغزه‌های کربناته به آب- تری سبب تولید قابل ملاحظه نفت از آنها شده و میزان تولید نفت با افزایش دما، افزایش یافته است. مواد فعال در سطح آنیونی قادر به تغییر دادن ترشوندگی مغزه‌های نفت- تر نبوده و ترکیب آنها با مواد فعال در سطح کاتیونی نیز تنها موجب کاهش توانایی نوع کاتیونی در تولید نفت از مغزه ها بوده است.

همچنین تأثیر غلظت یون سولفات در آب بر تغییر ترشوندگی تیغه‌های کربناته در دو دمای ۲۰ و ۸۰ درجه سانتیگراد بررسی شده است. نتایج نشان داد که در دمای بالاتر یون سولفات موجب بهبود ترشوندگی به سمت آب- تری شده و با افزایش غلظت آن زاویه تماس بیشتر کاهش می یابد.

کلمات کلیدی: ترشوندگی، کربناته، مکش، زاویه تماس، مواد فعال در سطح، نیروی موئینگی

۱- مقدمه

در حدود نیمی از منابع نفت شناخته شده در جهان در مخازن کربناته واقع شده است [۱]. بنا بر تحقیقات گسترده انجام شده، ترشوندگی اکثر این مخازن متمایل به نفت- تری می باشد [۲-۳]. میزان تولید نفت طبیعی از مخازن کربناته شکاف دار با ماتریس سنگ کم تراوا معمولاً پایین است و این مخازن برای رسیدن به حداکثر میزان تولید، نیازمند انجام روش‌های ثانویه بازیافت نفت می باشند. بسیاری از روش‌های ثانویه تولید، همچون فرایند سیلاب‌زنی و یا تزریق گاز در مخازن شکاف دار، در افزایش برداشت نفت موفقیت چندانی نداشته اند. دلیل این عدم موفقیت می تواند ترشوندگی نفت- تر سنگ کربناته باشد که در نتیجه نیروی موئینگی، سدی در برابر نفوذ سیال تزریقی به ماتریس سنگ بوده و مانع خارج کردن نفت از آن شده که در نتیجه، ضریب بازیافت نفت تغییر چندانی نخواهد کرد.

بررسی بسیاری از روش‌های بهبود راندمان تولید نفت نشان داده است [۴] که در یک مخزن شکافدار غلبه بر سد موئینگی از طریق نیروی ویسکوز، نیروی ثقلی و یا حتی تزریق گاز، ممکن نیست. همچنین یافتن مواد فعال در سطح با قابلیت کاهش تنش میان روبه و در نتیجه کاهش نیروی موئینگی از جمله مشکلات مطرح شده در این زمینه می باشد. از سوی دیگر با توجه به قابلیت جذب بسیار بالای بعضی از این مواد به سطح کربناته و از دست رفتن آنها ممکن است ازدیاد برداشت حاصله در برابر هزینه مصرف شده از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نباشد. یک روش پیشنهادی در این زمینه می تواند تغییر ترشوندگی سنگ مخزن از نفت- تری به آب- تری باشد که در نتیجه آن آب تزریقی به دلیل از بین رفتن سد موئینگی، توانایی مکش خودبخودی به درون ماتریس و تخلیه نفت را به دست می آورد. در این حالت، علاوه بر اینکه نیروی موئینگی عاملی مقاوم در برابر نفوذ آب به ماتریس سنگ نیست، بلکه خود به علت تغییر ترشوندگی سنگ به عنوان نیروی کمکی عمل کرده و سبب خروج نفت می گردد.

رسیدن به این هدف، مستلزم شناخت دقیق مکانیزم‌های تغییر ترشوندگی اولیه سنگ و دلایل نفت- تر بودن سنگ‌های کربناته در مقایسه با سنگ‌های ماسه سنگی است. درک اصولی ترشوندگی در سیستم سه فازی نفت- آب نمک- سنگ و تاثیر آن بر بازیافت نفت پیچیده و نیازمند توصیف دقیق برهمکنش‌های بین مولکولی فازهای مختلف در تماس با یکدیگر است. این سه فاز، مخلوط‌های پیچیده‌ای

از ترکیبات متعددی است که خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آنها توسط برهمکنش همزمان چندین اثر تعیین می گردد [۵].

نتایج تحقیقات [۶-۹] نشان داده است که سنگ‌های کربناته دارای ترشوندگی آب- تری اولیه بوده که با گسیخته شدن لایه آبی گسترده شده بر روی سنگ و سپس جذب مواد نفتی به سطح آن، ترشوندگی آن به نفت- تری تغییر پیدا کرده است. آزمایش‌های دیگر [۱۰-۱۲] نشان می دهند که مواد فعال در سطح طبیعی درون نفت خام اغلب دارای قابلیت انحلال کافی در آب بوده و می توانند با عبور از لایه نازک آبی روی سطح، جذب دیواره سنگ شوند. اگرچه مواد فعال در سطح در بازه وسیعی از برش‌های نفتی یافت می شوند اما با این حال حضور آنها در برش‌های سنگین تر نفت همانند آسفالتین و رزین‌ها بیشتر شایع است [۱۰]. بنابراین ترشوندگی اولیه سنگ مخزن می تواند با جذب ترکیبات قطبی یا رسوب مواد آلی به نفت- تری تغییر کند. به نظر می رسد که در بین ترکیبات قطبی مواد کربوکسیلی تمایل بیشتری برای جذب شدن به سطح کربناته از خود نشان می دهند [۱۳]. اوستد^۱ و همکاران [۱۴] نشان دادند که پتانسیل نفت در نفت- تر کردن سطح با افزایش درجه اسیدی نفت افزایش می یابد و تعداد بیشتری از گروه‌های کربوکسیلی در نفت سبب نفت- تری بیشتر سنگ‌های گچی می شوند.

در PH‌های پایین کربنات‌ها دارای بار الکتریکی مثبت و در PH‌های بالا دارای بار الکتریکی منفی می باشند [۱۵]. با توجه به تجزیه شدن گروه‌های اسیدی موجود در نفت در محیط تقریباً بازی مخازن کربناته و منفی شدن بار الکتریکی سطح تماس آب و نفت [۱۶]، دلیل تغییر ترشوندگی را می توان جذب مواد اسیدی با بار منفی بر روی سطح مثبت سنگ کربناته تلقی کرد. باکلی^۲ و همکاران [۱۷] بیان می کنند که نفت خام می تواند رفتار ترشوندگی سنگ را از طریق چندین مکانیزم مختلف با اهمیت‌های نسبی متفاوت بسته به نوع مخزن تغییر دهد و نادیده گرفتن اثر هر یک از این مکانیزم‌ها می تواند نتایج متناقضی را بدست دهد. این مکانیزم‌ها شامل برهمکنش‌های قطبی در غیاب فیلم آبی، رسوب سطحی آسفالتین، برهمکنش‌های آسید- باز و پیوند یونی می باشند.

تغییر ترشوندگی سنگ کربناته به آب- تری به منظور ازدیاد برداشت نفت می تواند از طریق روش‌های حرارتی و یا افزودن مواد شیمیایی

1. Austad
2. Buckley

صورت گیرد. تغییر ترشوندگی بسیاری از سیستم‌های آب- نفت- سنگ با افزایش دما به سمت آب- تری بیشتر گزارش شده است [۱۸]. در مخازن کربناته (بر خلاف مخازن ماسه سنگی) با افزایش دما خاصیت آب- تری سنگ بیشتر می شود [۳]. گروهی از محققین [۴] نشان دادند که جدا شدن مواد نفتی از سطح سنگ با افزایش دما سبب تغییر ترشوندگی کربنات ها می شود. آنها به وجود یک دمای بحرانی معتقد بودند که در آن دما مواد آسفالتینی خودبخود از سطح سنگ جدا می شود و نفت- تری سنگ کاهش می یابد. چنین نتیجه ای در سال ۱۹۸۶ نیز توسط گروهی دیگر [۱۹] بیان شده بود. از سوی دیگر با توجه به افزایش فرایند کربوکسیلات زدایی با افزایش دما [۲۰]، آب- تر شدن سنگ کربناته با افزایش دما می تواند معلول کاهش درجه اسیدی نفت نیز باشد. با این حال مکانیزم تغییر ترشوندگی با تغییرات دما هنوز از موارد مورد بحث می باشد.

مواد فعال در سطح نیز می توانند با توجه به نوع جهت گیری آنها نسبت به سطح، ترشوندگی سنگ را از نفت- تر به آب- تر و یا بالعکس تغییر دهند [۲۱]. چن^۱ و همکاران [۲۲] با انجام آزمایش مکش محلول‌های حاوی مواد فعال در سطح بر روی مغزه‌های دولومیتی نفت- تر و اندازه گیری شاخص USBM توانایی این مواد را در بهبود ترشوندگی سنگ به سمت نفت- تری کمتر نشان دادند. نتایج آزمایشات هیراساکی^۲ و همکاران [۲۳] نیز نشان دادند که برخی از مواد فعال در سطح آنیونی در غلظت‌های بسیار پایین با کاهش بسیار زیاد تنش میان رویه و تغییر ترشوندگی سنگ به حالت خنثی موجب افزایش بازیافت نفت شده اند. در بررسی‌های آزمایشگاهی انجام شده توسط اوستد و همکاران [۲۴-۲۶] نشان داده شد که مواد فعال در سطح کاتیونی CTAB بر خلاف انواع آنیونی استفاده شده، توانایی تغییر ترشوندگی سطح کربناته و مکش فاز آبی به درون مغزه‌های اشباع از نفت را داشته و سرعت فرایند مکش با افزایش دما و کاهش آب همزاد افزایش یافته است. مکانیزم تغییر ترشوندگی ارائه شده بصورت واکنش مونومرهای مواد فعال در سطح کاتیونی با مواد آلی جذب شده بر روی سنگ و تشکیل جفت یون کاتیونی-آنیونی می باشد که ترکیب ایجاد شده با حل شدن در فاز نفت از سطح جدا می شود و سطح، آب- تر می گردد. از طرفی تشکیل جفت یون و انحلال آن در فاز نفتی باعث از بین رفتن تعادل مایسل- مونومر

می شود و مایسل ناچار است برای تامین تعادل، برخی از مواد فعال در سطح را به صورت مونومر تحویل محلول دهد. به عبارت دیگر مایسل ها در فرایند تغییر ترشوندگی نقش تامین کننده مونومر را دارند.

حضور برخی از یون ها همانند یون سولفات در فاز آبی نیز می تواند مانند مواد فعال در سطح سبب افزایش آب- تری سنگ کربناته شود [۲۷]. تمایل این یون ها به جذب شدن بر روی سطح و رقابت آنها با مواد آلی چسبیده به سنگ موجب جدا شدن آنها و کاهش نفت- تری می شود.

در این مطالعه با انجام آزمایشهای مختلف، اطلاعات آزمایشگاهی بیشتری در زمینه بررسی عوامل تأثیر گذار بر ترشوندگی سنگ‌های کربناته ارائه شده است. همچنین تأثیر مواد فعال در سطح مختلف در فرایند تغییر ترشوندگی به منظور ازدیاد برداشت نفت از مغزه‌های کربناته نفت- تر با نفوذ پذیری بسیار کم مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- آزمایشها

۲-۱ مواد اولیه

۲-۱-۱ نفت: نفت خام مورد استفاده در این مطالعه شامل یک نمونه نفت خام و دو نمونه نفت مدل بوده است. نفت خام، متعلق به مخزن نفتی اهواز در جنوب ایران و دارای چگالی و ویسکوزیته، به ترتیب، 0.83 gr/cm^3 و $15/4 \text{ cp}$ بوده است. همچنین از محلول‌های نرمال هگزان و نرمال دکان با درجه خلوص ۹۹٪ به عنوان نفت مدل استفاده شده است.

۲-۱-۲ محیط متخلخل: از مغزه‌های کربناته متعلق به دو مخزن کربناته شکاف دار در ایران به عنوان محیط تخلخل استفاده شده که در شرح آزمایشها با نام‌های مغزه نوع A و مغزه نوع B بیان شده اند. این مغزه ها به منظور انجام آزمایشهای آشام و اندازه گیری زاویه تماس در ابعاد مختلف برش داده شده‌اند و دارای نفوذ پذیری بین ۰/۱ تا ۱ میلی داری و میانگین تخلخل ۱۶/۵ در صد می باشند.

۲-۱-۳ مواد فعال در سطح: مواد فعال در سطح استفاده شده شامل: ماده فعال در سطح کاتیونی ان-دودسیل تری متیل آمونیوم برومید با نام تجاری C12TAB، ماده فعال در سطح آنیونی دودسیل سولفات سدیم با نام تجاری SDS و نیز یک ماده فعال

1. Chen
2. Hirasaki

در سطح (کاتیونی-آنیونی) بوده که با ترکیب دو ماده فعال در سطح مذکور به نسبت ۱:۱ ساخته شده و به اختصار CS بیان شده است. CMC مواد فعال در سطح کاتیونی، آنیونی و مخلوط به ترتیب ۰/۴-۰/۵، ۰/۰۲۵-۰/۰۵ و ۰/۰۲۵-۰/۰۵ درصد وزنی اندازه گیری شد. همچنین از دو نوع ماده شوینده تجاری معمول با نام‌های Tide و Rika استفاده گردید. این مواد، ترکیبی از چند ماده فعال در سطح آنیونی می باشند.

۲-۲ آنالیز و اندازه گیری ها

۲-۲-۱ تنش میان رویه و زاویه تماس، اندازه گیری تنش میان رویه با استفاده از روش قطره آویزان^۱ و زاویه تماس سیستم بوسیله روش قطره بنشسته^۲ انجام شده است. بدین منظور با کمک دستگاهی پیشرفته فاز نفتی را به درون سلول حاوی فاز آبی تزریق کرده و قطره مورد نظر را ایجاد می کنیم. سیستم دوربین و میکروسکوپ موجود، تصویر قطره نفت با حجم بیشینه (قبل از رها شدن) و یا قطره بنشسته بر روی سنگ را ثبت و به نرم افزار سیستم ارسال می کند. این سیستم با استفاده از تکنیک آنالیز شکل متقارن قطره^۳ تنش میان رویه فازهای نفت و آب و یا زاویه تماس قطره نفت بنشسته بر روی سطح سنگ احاطه شده توسط فاز آب را محاسبه می کند. اساس این تکنیک، پیش بینی تئوری نمودار لاپلاسی قطره و مقایسه آن با شکل واقعی قطره است. این روش که تنها نیازمند دو داده ورودی شتاب ثقلی و اختلاف چگالی دو فاز می باشد، اطلاعاتی مانند تنش میان رویه، زاویه تماس و شعاع تماس را به دست می دهد.

۲-۲-۲ آزمایشات آشام، با قرار دادن مغزه‌های اشباع شده از نفت خام در ظروف معروف به سلول آموت و احاطه کردن اطراف مغزه ها با محلول‌های حاوی مواد فعال در سطح، مقدار نفت خارج شده از مغزه‌ها در فواصل زمانی مختلف اندازه گیری شده و منحنی باز یافت نفت از مغزه در مقابل زمان بدست آمده است. دقت خواندن میزان نفت تولیدی از مغزه ها ۰/۰۵ میلی لیتر بوده است. همچنین به منظور بررسی بیشتر مکانیزم تولید نفت از مغزه ها علاوه بر تصویر برداری از شکل و محل تولید قطرات نفت در طول انجام آزمایش، در پایان بعضی از آزمایش ها مغزه به طور عمودی از وسط برش داده شد و چگونگی

توزیع سیال باقی مانده در مغزه مشاهده گردید.

۲-۲-۳ آماده سازی سطوح کربناته نفت- تر، نمونه‌های مورد نیاز برای انجام آزمایش‌های آشام به قطر ۳۷/۲ و طول ۵۰-۴۰ میلی متر از مغزه‌های کربناته برش داده شده اند. مشخصات این نمونه ها در جدول (۱) آورده شده است. تیغه‌های مورد نیاز برای انجام آزمایش‌های زاویه تماس نیز در ابعاد ۳×۳×۲۰ میلی متر بدست آمده است. پس از برش، کلیه سنگ ها بوسیله تولوئن و با استفاده از دستگاه CO₂-Cleaner شسته شده و در آن خشک شده اند. اشباع نمونه ها با تزریق نفت خام بوسیله دستگاه سیلاب زنی مغزه به درون مغزه‌های از قبل خلأ شده انجام گرفته است. به منظور اطمینان از اشباع کامل مغزه ها حداقل به اندازه ۲ برابر حجم فضای خالی درون مغزه ها از آنها نفت عبور داده شده است. با توجه به نفوذ پذیری بسیار کم نمونه ها و به منظور جلوگیری از شکست نمونه ها در اثر افزایش فشار، تزریق نفت همواره با شدت جریان ماکزیمم ۱cc/hr انجام شده است. در پایان به منظور ایجاد ترشوندگی نفت- تر نمونه ها به مدت ۲ هفته و در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد در نفت خام پیر شده اند. فرایند نفت- تر کردن سطوح کربناته نیز شامل پیر کردن سطوح در نفت خام و سپس شستشوی توده نفتی جمع شده بر سطح خارجی سنگ بوده که دما و مدت زمان پیر کردن سطوح با توجه به نوع هر آزمایش تعیین شده است.

۳- نتایج و بررسی

۳-۱ تاثیر مواد سنگین نفتی بر ترشوندگی سنگ کربناته

به منظور بررسی تاثیر مواد سنگین موجود در نفت بر ترشوندگی اولیه آب- تری سنگ کربناته، زاویه تماس سیستم نرمال هگزان و آب مقطر بر روی تیغه‌های کربناته پس از پیر کردن آنها در پنج نمونه نفت با در صد متفاوت مواد سنگین اندازه گیری شده است. نفت‌های استفاده شده شامل نرمال هگزان به عنوان نفت مدل بدون مواد سنگین، نفت خام غنی از مواد سنگین و ۳ نمونه نفت ترکیبی از نرمال هگزان و نفت خام بوده که با نسبت‌های ۲۰:۸۰، ۵۰:۵۰ و ۲۰:۸۰ با یکدیگر مخلوط شده اند. نفت‌های ترکیبی قبل از استفاده با عبور از صافی فیلتر شده اند.

نتایج نشان داد که تیغه پیر شده در نرمال هگزان دارای زاویه تماس تقریبی ۳۰ درجه بوده است. با توجه به اینکه تیغه‌های تمیز دارای زاویه تماس بین ۳۰ تا ۴۰ درجه بوده اند می توان گفت که نفت مدل

1. Pendant drop
2. Sessile drop
3. Axisymmetric Drop Shape Analysis

جدول ۱- اطلاعات مربوط به آزمایش‌های مکش

شماره آزمایش	نوع مغزه	طول مغزه (cm)	تخلخل (%)	حجم فضای خالی مغزه (cc)	دما (°C)	نوع و غلظت ماده فعال در سطح (Wt. %)
۱	B	۴/۱۴	۱۵/۹۴	۷/۱۷	۲۵	-----
۲	B	۴/۱۷	۱۶/۵۸	۷/۵۱	۲۵	SDS, 0/1
۳	B	۴/۱۰	۱۵/۹۸	۷/۱۲	۵۵	SDS, 0/1
۴	B	۴/۴۰	۱۵/۸۰	۷/۵۶	۲۵	Tide, 0/2
۵	B	۴/۳۲	۱۵/۹۵	۷/۴۹	۲۵	Rika, 1
۶	A	۳/۵۵	۱۶/۵۰	۶/۳۶	۲۰	-----
۷	A	۴/۰۵	۱۶/۵۰	۷/۳۰	۲۰	C12TAB, 0/1
۸	A	۴/۶۵	۱۶/۵۶	۸/۳۷	۲۰	C12TAB, 0/3
۹	A	۵/۱۵	۱۶/۴۱	۹/۱۸	۲۰	C12TAB, 1
۱۰	B	۴/۳۵	۱۶/۷۳	۷/۹۱	۲۵	C12TAB, 1
۱۱	B	۴/۱۲	۱۵/۶۶	۷/۰۱	۵۵	C12TAB, 1
۱۲	B	۴/۱۴	۱۵/۹۴	۷/۱۷	۵۵	C12TAB, 0/7
۱۳	B	۴/۲۵	۱۷/۱۲	۷/۹۱	۲۵	CS, 0/0025
۱۴	B	۵/۰۷	۱۶/۱۲	۸/۸۸	۲۵	CS, 0/025
۱۵	B	۴/۲۱	۱۵/۱۸	۶/۹۵	۵۵	CS, 0/0025
۱۶	B	۴/۴۵	۱۴/۳۴	۶/۹۳	۵۵	CS, 0/025

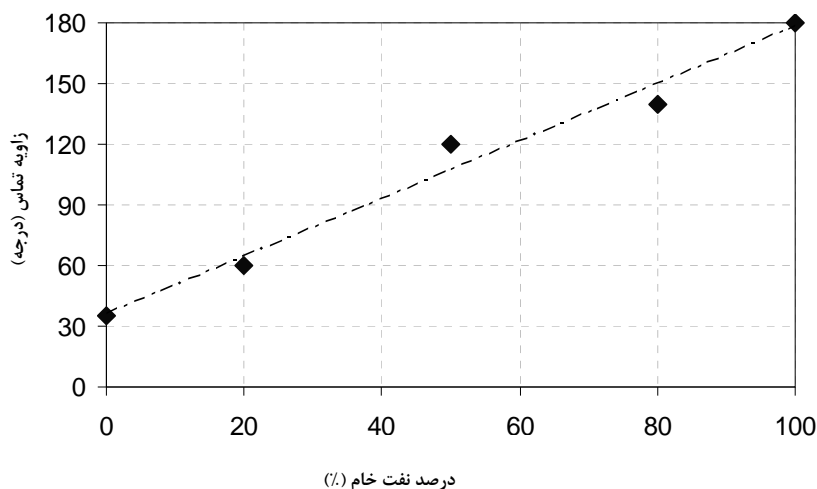
۳-۲ تاثیر بار الکتریکی سطح بر جذب مواد نفتی

علاوه بر مواد سنگین موجود در نفت خام، عامل جنس سطوح معدنی نیز در ترشوندگی یک مخزن از اهمیت بالایی برخوردار است. با تغییر دادن بار الکتریکی سطح سنگ ها و قرار دادن آنها در معرض نفت خام فرایند جذب مواد نفتی روی سطح سنگ، از دیدگاه الکتروستاتیکی مورد بررسی قرار گرفته است. تغییر بار الکتریکی سنگ با خیساندن تیغه ها در آب- نمک با PH های ۲، ۷ و ۱۲ قبل از عملیات پیر کردن در نفت انجام شده است. اندازه گیری زاویه تماس سیستم نرمال هگزان و آب مقطر روی سطوح پیر شده در نفت خام نشان می دهد که با افزایش PH آب نمک از تمایل پخش شدگی فاز نفتی روی سطح سنگ کاسته شده است (شکل ۲) الف، ب، ج). در PH برابر با ۲ که بار سطح کربناته مثبت بوده مواد نفتی بیشتری جذب سطح شده که میانگین زاویه تماس ۱۴۹ حاکی از نفت- تر شدن سیستم است. در PH مساوی ۷ زاویه تماس ۱۱۴ درجه بیانگر ترشوندگی خنثی متمایل

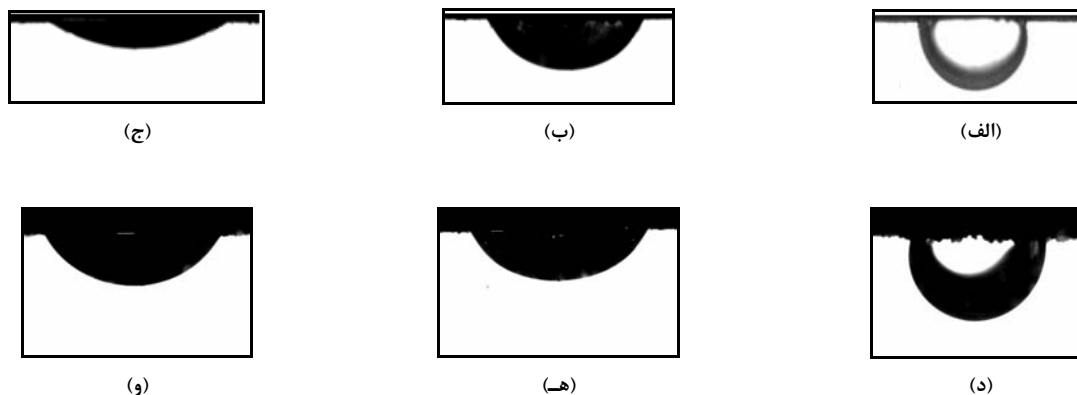
بدون مواد سنگین تاثیر بر ترشوندگی تیغه نداشته و خاصیت ترشوندگی آب- تر سنگ باقی مانده است. بر خلاف حالت قبل، تیغه پیر شده در نفت خام شدیداً نفت- تر شده و قطره نرمال هگزان به طور کامل بر روی آن پخش می شود. در سه حالت دیگر با افزایش درصد مواد سنگین در نفت، زاویه تماس تقریباً بصورت خطی افزایش یافته است (شکل ۱). بنابراین می توان گفت که تغییر ترشوندگی سنگ از حالت ابتدایی آب- تر به نفت- تر به دلیل جذب مواد سنگین موجود در نفت از سوی سطح کربناته صورت گرفته است. لازم به ذکر است که روند خطی مشاهده شده در آزمایشی مشابه، با استفاده از یک نمونه دیگر نفت خام مشاهده نشد و در تمام غلظت ها تیغه ها شدیداً نفت- تر شده اند. به نظر می رسد نفت خام استفاده شده در این حالت بقدری حاوی مواد سنگین بوده که حتی در غلظت های کم نیز قادر به انجام فرایند تغییر ترشوندگی به نفت- تری بوده است.

به نفت- تری و در PH مساوی ۱۲ که بار سطح منفی است، زاویه تماس ۷۲/۷ درجه نشان می‌دهد که ترشوندگی تمایل به آب- تری داشته است. زاویه تماس سیستم نرمال دکان- آب مقطر- سنگ کربناته در آزمایشهای مشابه نیز دارای روندی مشابه با آزمایش‌های شرح داده شده بوده است (شکل (۲) ه، و، ز). بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در بین مواد سنگین موجود در نفت خام، مواد اسیدی که دارای بار منفی هستند تمایل بیشتری به جذب شدن بر روی سطح کربناته و تغییر دادن ترشوندگی آن داشته‌اند. افزایش مدت پیر کردن از ۲۴ ساعت به یک هفته نشان داد که تغییر بار الکتریکی سطح سنگ تاثیری در تمایل پخش شدگی نرمال دکان

بر روی سطح نداشته و تمام نمونه‌ها به یک اندازه نفت- تر شده‌اند. در این مورد می‌توان استدلال کرد که بر همکنش‌های اسید- باز که در سطح تماس نفت- آب- سنگ رخ می‌دهند تنها یکی از مکانیزم‌های تغییر دهنده ترشوندگی اولیه سنگ کربناته می‌باشند که با توجه به سرعت بالای آن احتمالاً یکی از مکانیزم‌های غالب است. با این حال، مکانیزم‌های دیگری از جمله برهمکنش‌های قطبی، رسوب سطحی آسفالتین و پیوندهای یونی وجود داشته‌اند که در کنترل ترشوندگی اولیه سنگ کربناته موثر بوده و نهایتاً سبب تغییر ترشوندگی تمام نمونه‌ها به نفت- تری شده‌اند.



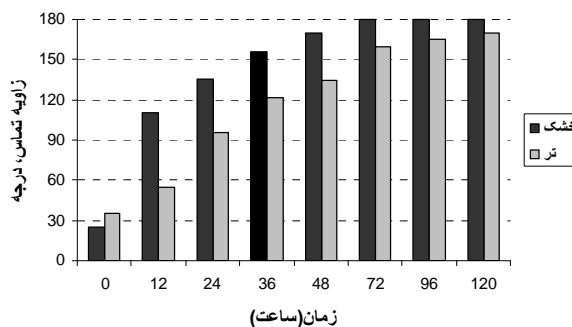
شکل ۱- افزایش خطی زاویه تماس با افزایش نسبت نفت خام در نرمال هگزان



شکل ۲- قطره بنشسته نفت مدل بر روی سطوح کربناته در حضور آب مقطر. سطح کربناته قبل از پیر شدن، در آب- نمک با PHهای مختلف خیس خورده است. شکل‌های (الف)، (ب)، (ج) قطره نرمال هگزان و شکل‌های (د)، (ه)، (و) قطره نرمال دکان را به ترتیب برای PH های ۲، ۷ و ۱۲ نشان می‌دهند.

۳-۳ تأثیر آب اولیه بر ترشوندگی سنگ

یکی از موارد مطرح شده در مکانیزم تغییر ترشوندگی و بوجود آمدن ترشوندگی نفت- تر سنگ‌های کربناته وجود آب اولیه در سطح سنگ و چگونگی ممانعت لایه آبی در جذب مواد نفتی بر روی سطح سنگ می باشد. همچنین سرعت جذب مواد نفتی به سطح سنگ قابل بررسی است. نتایج اندازه گیری‌های زاویه تماس در هنگام پیر کردن تعدادی مغزه خشک و تر در نفت خام در فواصل زمانی مختلف، در شکل (۳) نشان داده شده است. یادآوری می شود که کلیه تیغه‌های مذکور دارای زاویه تماس اولیه بین ۳۰ تا ۴۰ درجه بودند که نشان دهنده خاصیت ترشوندگی آب- تری شدید آنها است. در تمام زمان ها، تیغه هایی که ابتدا خشک بوده اند، در مقایسه با تیغه‌های تر، بیشتر نفت- تر شده اند. زاویه تماس تیغه‌های خشک با یک افزایش ناگهانی در ابتدا در مدت ۳ روز به بیشترین مقدار خود یعنی پخش کامل قطره نرمال هگزان بر روی سطح سنگ رسیده است. در مورد تیغه‌های تر، وجود آب بر روی سطح سنگ باعث به تاخیر افتادن واکنش شده اما لایه آبی نتوانسته است به طور کامل مانع جذب مواد نفتی به سطح سنگ شود و مواد نفتی محلول در آب با عبور از لایه آبی باعث تغییر ترشوندگی سنگ شده اند به طوری که پس از ۵ روز، زاویه تماس به ۱۸۰ درجه نزدیک شده است. البته هنوز تا پخش کامل قطره نرمال هگزان بر روی سطح سنگ زمان بیشتری مورد نیاز است.



شکل ۳- مقایسه زاویه تماس سطوح کربناته خشک و تر پیر شده

در نفت خام در زمان‌های مختلف

۳-۴ تغییر ترشوندگی به آب- تری با استفاده از مواد فعال در سطح

به دلیل اهمیت بررسی تغییر ترشوندگی در افزایش برداشت نفت و

شبیه سازی آزمایشگاهی آن، بازدهی تولید نفت از مغزه‌های اشباع شده از نفت خام در حضور مواد فعال در سطح مختلف با انجام آزمایش‌های مکش بررسی شده است. مواد فعال در سطح استفاده شده شامل نوع کاتیونی، آنیونی و مخلوط کاتیونی- آنیونی بوده است. همچنین تأثیر دو ماده شوینده تجاری در تغییر ترشوندگی مغزه‌های نفت- تر ارزیابی شده اند. مشخصات آزمایش‌های مکش و اطلاعات مربوط به تنش میان رویه سیالات استفاده شده در جداول (۱) و (۲) آورده شده اند. نتایج کلی این آزمایش ها نیز در شکل (۴) ارائه شده که در ادامه به شرح هر یک از آنها می پردازیم.

جدول ۲- IFT نفت خام و محلول‌های حاوی ماده فعال در سطح

IFT (Dyne/cm)	دما (°C)	نوع و غلظت ماده فعال در سطح (Wt. %)
۳۳/۳۸	۲۰	-----
۳۰/۹۳	۵۰	-----
۲۶/۸۷	۸۰	-----
۱۱/۰۵	۲۰	C12TAB, 0/1
۹/۰۸	۵۰	C12TAB, 0/1
۷/۲۴	۸۰	C12TAB, 0/1
۳/۹۲	۲۰	C12TAB, 0/3
۲/۴۲	۲۰	C12TAB, 1
۴/۶۵	۵۰	C12TAB, 1
۶/۷۵	۸۰	C12TAB, 1
۶/۳۰	۲۵	SDS, 0/1
۵/۹۸	۲۵	Rika, 1
۰/۴۱	۲۵	Rika, 0/1
۲۰/۷۱	۲۵	Tide, 0/01
۵/۰۷	۲۵	Tide, 0/05
۰/۶۱	۲۵	Tide, 0/1

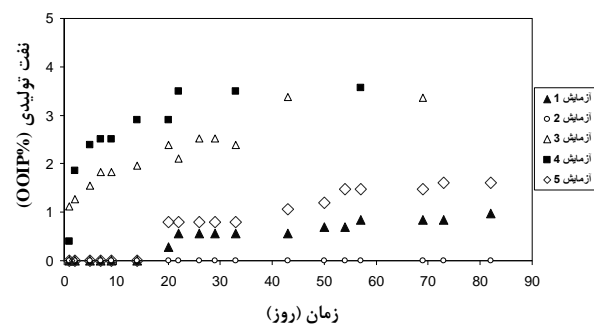
۳-۴-۱ مکش آب به درون مغزه بدون حضور مواد فعال در سطح، به منظور اطمینان از نفت- تر شدن مغزه‌های اشباع از نفت خام و نیز مقایسه اثر بخشی مواد فعال در سطح بر تولید نفت از مغزه، مکش آب مقطر به درون مغزه‌های ۱۰۰٪ اشباع شده از نفت خام ارزیابی شده است. مغزه‌های استفاده شده از دو جنس مختلف انتخاب شده بودند

۳-۴-۲- محلول حاوی مواد فعال در سطح آنیونی، ماده فعال در سطح آنیونی SDS در غلظت ۰/۱ در صد وزنی که چندین برابر بیش از غلظت CMC است، در دمای ۲۵ درجه، توانایی نفوذ به مغزه اشباع از نفت را نداشته و طی مدت ۹۳ روز هیچ نفتی از مغزه خارج نشده است (آزمایش شماره ۲). اندازه گیری زاویه تماس نیز نشان داد که تغییری در ترشوندگی تیغه کربناته پس از قرار گرفتن در محلول SDS حاصل نشده و تیغه همچنان نفت- تر باقی مانده است. راندمان تولید نفت در دمای ۵۵ درجه نیز قابل توجه نبوده و تنها تولید ۳ تا ۴ درصدی نفت مشاهده شده است (آزمایش شماره ۳). به نظر می رسد که تولید مقدار کم نفت در این حالت، بیشتر تحت تاثیر نیروی ثقلی صورت گرفته است و تغییری در ترشوندگی مغزه رخ نداده است زیرا اولاً جدا شدن مواد آلی جذب شده بر سطح سنگ با بار منفی توسط ماده فعال در سطح آنیونی از دیدگاه الکتروستاتیکی چندان قابل توجیه نیست. دوم آنکه تولید نفت به صورت قطرات ریز و تنها از سطح بالایی مغزه صورت گرفته که بیشتر نشان دهنده نفوذ آب به داخل مغزه و خروج نفت از آن در طی یک جریان یک سویه بوده است. تنش میان رویه آب- نفت در حضور این ماده با افزایش دما کاهش یافته و در نتیجه با کاهش نیروی موئینگی و با فعال شدن نیروی ثقلی، آب از قسمت‌های پایینی وارد مغزه شده و نفت از قسمت‌های بالایی تخلیه می گردد. نکته قابل توجه، خوردگی و تخریب میله‌های فلزی نگهدارنده مغزه در حضور این ماده فعال در سطح بوده که در دمای بالاتر شدت بیشتری داشته است. این موضوع از لحاظ تاسیسات تحت الارضی به هنگام تزریق آب به مخزن اهمیت پیدا می کند.

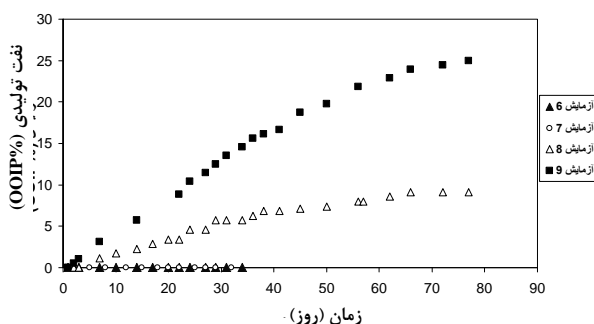
۳-۴-۳- محلول حاوی مواد شوینده تجاری، بازدهی تولید نفت در هنگام استفاده از دو ماده شوینده تجاری تایید و ریکا نیز چندان امیدوار کننده نبوده است (آزمایش‌های شماره ۴ و ۵). تنها در حالت استفاده از ماده شوینده تایید تولید اندک چند درصدی مشاهده شده که با توجه به تنش میان رویه بسیار پائین و نیز شکل تولید قطرات ریز نفت از سطح بالایی مغزه حاکی از فرایند تولید طی جریان یک سویه بوده است. در نتیجه تاثیر نیروی ثقلی در تولید اندک نفت، دور از انتظار نیست. نتایج اندازه گیری‌های زاویه تماس نیز نشان دادند که این مواد تأثیری بر ترشوندگی سطح نداشته اند.

۳-۴-۴- محلول حاوی مواد فعال در سطح کاتیونی، نتایج بدست آمده در آزمایش‌های قبل نشان داد که جذب مواد سنگین دارای بار

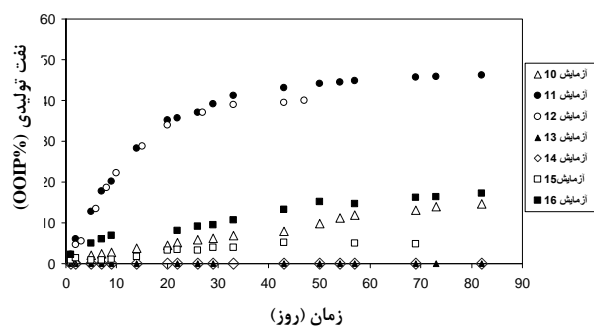
(آزمایش‌های شماره ۶ و ۷). تولید نفت در هر دو مورد، تنها به صورت چند قطره پراکنده ریز در سطوح مختلف مغزه بوده که احتمالاً به دلیل نفت- تر نشدن بعضی از حفرات در هنگام پیر کردن مغزه می باشد. بنابراین با صرف نظر از این مقدار ناچیز می توان از نفت- تر شدن کامل مغزه‌های مورد استفاده در آزمایش‌های مکش در طی فرایند اشباع و پیر کردن در نفت خام اطمینان حاصل کرد.



الف- تاثیر مواد فعال در سطح آنیونی بر میزان تولید نفت از مغزه



ب- تاثیر غلظت ماده فعال در سطح کاتیونی بر میزان تولید نفت از مغزه



ج- تاثیر دما بر میزان تولید نفت از مغزه در حضور مواد فعال در سطح

کاتیونی و کاتیونی- آنیونی

شکل ۴- نتایج کلی آزمایش‌های مکش

در رابطه مذکور، ماکزیمم تنش میان رویه برای غلبه نیروی ثقلی بر نیروی موئینگی و ورود آب از قسمت‌های پایینی به داخل مغزه طی یک جریان یک سویه 0.22 mN/m بدست می آید، بنابراین با توجه به طول اندک مغزه و اینکه تنش میان رویه آب-نفت در سیستم مورد بررسی تقریباً ۲ مرتبه از مقدار محاسبه شده بیشتر است، بعید به نظر می رسد که نیروی ثقلی، عامل تولید نفت از مغزه باشد. از طرفی با توجه به نزدیک بودن تنش میان رویه آب-نفت در حالت استفاده از غلظت‌های 0.3 و 1 درصد وزنی C12TAB، در صورت غالب بودن مکانیزم ثقلی تولید نفت در هر دو حالت باید یکسان و مستقل از غلظت ماده فعال در سطح باشد، در صورتی که می بینیم در غلظت بالاتر، تولید نفت نزدیک به $2/5$ برابر حالت دیگر بوده است.

شکل ظاهری تولید قطرات نفت از مغزه نیز موید این است که آب در طی یک جریان دو سویه به مغزه وارد شده و تولید نفت از تمام قسمت‌های مغزه صورت گرفته است. در طول مدت آزمایش سطوح مغزه پوشیده از قطرات نفت بوده که در اواخر آزمایش پراکندگی قطرات در قسمت‌های پایین مغزه بیشتر و تعداد آنها کاهش یافته است. در حالت استفاده از غلظت 0.3 درصد وزنی، پراکندگی قطرات بیشتر و کاهش تولید از قسمت‌های پایینی در زمان کوتاه تری صورت گرفته است. نتایج آزمایش مکش بر روی مغزه‌های کربناته نوع B نیز حاکی از تأثیر محلول C12TAB در غلظت‌های بالای CMC بر تولید نفت از مغزه‌های نفت-تر می باشد (آزمایش شماره ۱۰). بازدهی تولید نفت از مغزه در حضور محلول 1 درصد وزنی C12TAB، در حدود 16 درصد بوده که با توجه به متوقف نشدن تولید در پایان مدت آزمایش، تولید بیشتر نیز امکان پذیر می باشد. شکل (۵) چگونگی توزیع نفت باقی مانده در مغزه را پس از اتمام زمان اندازه گیری نشان می دهد. توده سیاه رنگ در وسط مغزه بیانگر نفت باقی مانده در مغزه و مناطق روشن اطراف نشان دهنده مناطق تحت نفوذ آب می باشد. البته باید در نظر داشت که این مناطق به طور کامل از نفت تخلیه نشده و تنها نشان می دهد که آب به این قسمت‌ها وارد شده است. چگونگی توزیع نفت باقی مانده در مغزه بیشتر شبیه حالتی است که مکانیزم تولید تحت تأثیر نیروی موئینگی و در یک جریان دو سویه انجام شده باشد. در صورتی که مکانیزم تولید تحت تأثیر نیروی ثقلی باشد، ورود آب باید تنها از سطح پایینی صورت گیرد و در نتیجه قسمت بالا و اطراف مغزه نیز تیره رنگ باشد.

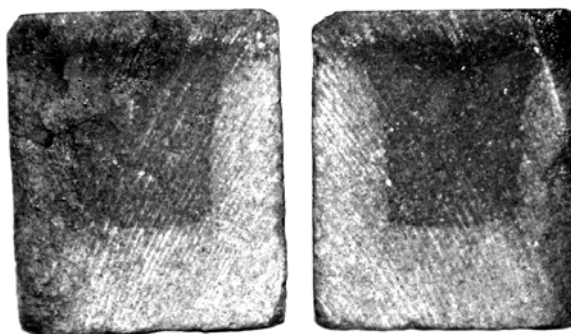
الکتریکی منفی موجود در نفت بر سطح سنگ کربناته سبب بوجود آمدن ترشوندگی نفت-تری شده است. بنابراین احتمال می رود که حضور مواد فعال در سطح دارای بار مثبت در آب تزریقی، قابلیت جدا کردن مواد نفتی را از سطح سنگ دارند و موجب تغییر ترشوندگی به آب-تری می شوند. بدین منظور تأثیر غلظت و دما بر مکش ماده فعال در سطح کاتیونی C12TAB بر مغزه‌های اشباع از نفت بررسی شده است.

۳-۴-۱- تأثیر غلظت، در شکل (۴-ب) میزان مکش محلول‌های حاوی ماده فعال در سطح C12TAB به غلظت‌های 0.1 درصد وزنی (آزمایش شماره ۷)، 0.3 درصد وزنی (آزمایش شماره ۸) و 1 درصد وزنی (آزمایش شماره ۹) به درون مغزه‌های کربناته نوع A نشان داده شده است. حضور C12TAB در غلظت پایین CMC تأثیر چندانی بر تولید نفت نداشته و تقریباً هیچ نفتی از مغزه تولید نشده است. با افزایش غلظت ماده فعال در سطح به نزدیک غلظت CMC (0.3 درصد وزنی) و بالاتر از آن (1 درصد وزنی) به ترتیب شاهد تولید تقریبی 10 و 25 درصد از نفت درون مغزه بوده ایم. تولید 25 درصدی نفت از چنین مغزه‌هایی با ترشوندگی شدید نفت-تر و نفوذ پذیری بسیار پایین، قابل توجه بوده و جای تجزیه و تحلیل دارد.

با توجه به ترشوندگی نفت-تر مغزه، سیال آب، فاز غیر تر کننده است و برای نفوذ به داخل حفرات سنگ با مانعی به نام فشار موئینگی مواجه می شود. میزان فشار موئینگی لازم برای داخل شدن آب به فضای ماتریس را می توان بصورت زیر محاسبه کرد:

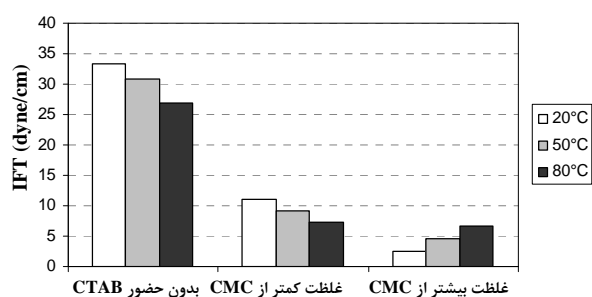
$$P_c = \sigma \sqrt{\frac{\phi}{k}} \quad (1)$$

که J^* فشار ورودی بدون بعد (معمولاً $0.25/4$)، σ تنش میان رویه آب-نفت، Φ تخلخل و k تراوایی مطلق سنگ می باشد. در مغزه مورد نظر با تخلخل 0.165 ، تراوایی مطلق حداکثر 1 میلی داریسی و تنش میان رویه $2/47 \text{ mN/m}$ میان فاز آبی و نفت، برای ورود آب با حداقل فشار 8 Kpa نیاز است که با توجه به اختلاف چگالی 170 kg/m^3 بین آب و نفت، فشار بدست آمده ارتفاعی معادل $4/8$ متر را نتیجه می دهد. به عبارت دیگر برای اینکه فاز آب بتواند از سطح زیرین وارد فضای مغزه شود بایستی ارتفاع مغزه احاطه شده با آب حداقل $4/8$ متر باشد. در حالیکه ارتفاع هر کدام از مغزه‌های مورد نظر به طور میانگین تنها در حدود $4/3$ سانتیمتر است. همچنین با جایگذاری طول واقعی مغزه



شکل ۵- چگونگی توزیع نفت باقی مانده در مغزه در پایان آزمایش شماره ۱۰ (ماده فعال در سطح C12TAB با غلظت ۱ درصد وزنی)

حالت، قطرات نفت بزرگتر و بیشتری بر روی کلیه سطوح مغزه ظاهر شده که بیانگر شرکت تعداد بیشتری از حفرات در فرایند تولید نفت است. مشاهده چگونگی توزیع نفت باقی مانده در مغزه نیز نشان می دهد که آب به طور کامل به درون مغزه نفوذ کرده و در مقایسه با مغزه کاملاً اشباع از نفت، کلیه قسمت‌های داخلی مغزه استفاده شده به رنگ روشن در آمده است (شکل ۷). بنابراین، با افزایش تنش میان رویه نه تنها تولید نفت کاهش نیافته بلکه افزایش چشمگیری داشته است. دلیل این امر همان تغییر ترشوندگی سنگ به آب- تری بوده که با معکوس شدن نقش نیروی موئینگی از نیروی مقاوم به نیروی کمکی، افزایش تنش میان رویه سبب افزایش نیروی موئینگی شده و نفت بیشتری تولید شده است.



شکل ۶- تأثیر افزایش دما بر IFT نفت و محلول CTAB در غلظت‌های مختلف

در این فرایند ابتدا در سطح تماس سه گانه آب- نفت- سنگ، مونومرهای مواد فعال در سطح کاتیونی با ایجاد پیوند با مواد آلی چسبیده به سنگ، سبب جدایی آنها از سطح می شود. با جدا شدن مواد نفتی و آب- تر شدن دیواره سنگ، آب تحت تاثیر نیروی موئینه به داخل حفرات نفوذ می کند. با رسیدن جبهه آب حاوی مواد فعال در سطح به سطوح داخلی سنگ، فرایند سه مرحله ای تغییر ترشوندگی، نفوذ آب تحت تاثیر نیروی موئینگی و خروج نفت در یک جریان دو سویی تکرار می گردد. این فرایند تا زمانی که محلول مواد فعال در سطح، توانایی تولید و جایگزینی مونومرهای مصرفی را داشته باشد، ادامه می یابد. با نفوذ بیشتر آب به درون مغزه و رسیدن جبهه آب به قسمت‌های میانی سنگ و طولانی تر شدن مسیر افقی خروج نفت، قطرات نفت تولیدی هنگام حرکت در مسیر خروجی به دلیل اختلاف چگالی با فاز آبی، تمایل حرکت به سمت بالا را پیدا کرده و از

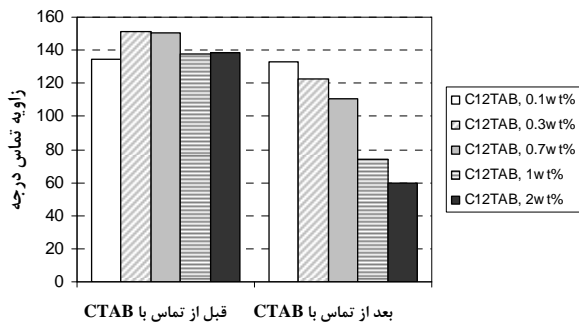
با توجه به نفت- تر بودن مغزه، نیروی موئینگی به عنوان نیروی مقاوم در برابر نفوذ آب عمل می کند مگر آنکه تغییری در ترشوندگی سنگ رخ داده باشد و در نتیجه آب- تر شدن سنگ، نیروی موئینگی، خود عاملی باشد که آب طی یک فرایند دو سویه از تمام قسمت ها وارد مغزه شود. بنابراین به نظر می رسد که ماده فعال در سطح کاتیونی C12TAB در غلظت بالای CMC قابلیت جدا کردن مواد نفتی جذب شده بر روی سطح سنگ و آب- تر کردن آن را دارد که با کاهش غلظت آن به زیر CMC و در نتیجه کاهش تعداد مایسل ها، از توانایی آن در تغییر دادن ترشوندگی کاسته شده است.

۳-۴-۲ تأثیر دما، نتایج اندازه گیری تنش میان رویه نشان می دهد که در حضور ماده کاتیونی C12TAB با افزایش دما، تنش میان رویه آب- نفت در غلظت‌های کمتر از CMC، کاهش و در غلظت‌های بیشتر از CMC، افزایش می یابد (اطلاعات جدول (۲) و شکل (۶)). اگر تمامی دلایل مطرح شده در قسمت قبل رد شده و ادعا شود که تغییری در ترشوندگی سنگ رخ نداده و مکانیسم غالب در تولید نفت، کاهش تنش میان رویه آب- نفت بوده است، با توجه به افزایش تنش میان رویه هنگام استفاده از محلول C12TAB در غلظت بالای CMC و در نتیجه افزایش نیروی موئینگی انتظار داریم در این مغزه‌های نفت- تر تولید نفت در آزمایشات مشابه اما در دماهای بالاتر کاهش یابد. تولید ۴۰ درصدی نفت از مغزه قرار داده شده در محلول C12TAB به غلظت ۱ درصد وزنی و دمای ۵۵ درجه (آزمایش شماره ۱۱) در مقایسه با تولید ۱۶ درصدی آزمایش شماره ۱۰ نشان دهنده تأثیر قابل توجه دما در کارایی این ماده فعال در سطح می باشد. در این

غلظت محلول ۰/۷ درصد وزنی نسبت به محلول ۱ درصد وزنی زودتر به غلظت CMC افت پیدا می کند و به علت کاهش مایسل ها کارایی ابتدایی خود را در تغییر دادن ترشوندگی از دست می دهد.

نکته قابل توجه دیگر در این آزمایش استفاده کمتر از ماده فعال در سطح و جبران آن با افزایش دما می باشد. بازدهی بیشتر تولید نفت به هنگام استفاده از محلول ۰/۷ درصد وزنی در دمای ۵۵ درجه، در مقایسه با بازدهی تولید در غلظت ۱ درصد وزنی و در دمای ۲۵ درجه، نقش دما را در طراحی آزمایشها و نیز به هنگام تزریق مواد فعال در سطح به یک مخزن نشان می دهد.

۳-۴-۳ اندازه گیری زاویه تماس، نتایج آزمایش های زاویه تماس نیز مؤید توانایی ماده فعال در سطح کاتیونی در تغییر ترشوندگی تیغه های کربناته به سمت آب- تری می باشد. مقایسه زاویه تماس سیستم نرمال هگزان- آب مقطر بر روی تیغه های کربناته، قبل و بعد از قرار دادن آنها در محلول های حاوی ماده فعال در سطح (شکل ۸)، نشان دهنده تاثیر ناچیز ماده فعال در سطح در غلظت های کمتر از CMC و افزایش تاثیر آن با بالا رفتن غلظت می باشد به طوری که در غلظت های ۱ و ۲ درصد وزنی، ترشوندگی مغزه از حالت نفت- تری به طور کامل به آب- تری تبدیل شده است. شکل (۹) نیز تصویر قطره آب بر روی سطح را در حضور هوا بعد از قرار دادن تیغه های کربناته در محلول های حاوی ماده فعال در سطح نشان می دهد که تایید کننده پتانسیل ماده فعال در سطح کاتیونی در تغییر ترشوندگی سنگ کربناته می باشد. لازم به ذکر است که زوایای اندازه گیری شده در این حالت، زوایای تماس واقعی سیستم نیستند اما می توان به عنوان معیاری برای مقایسه کیفی حالات مختلف از آنها استفاده کرد.

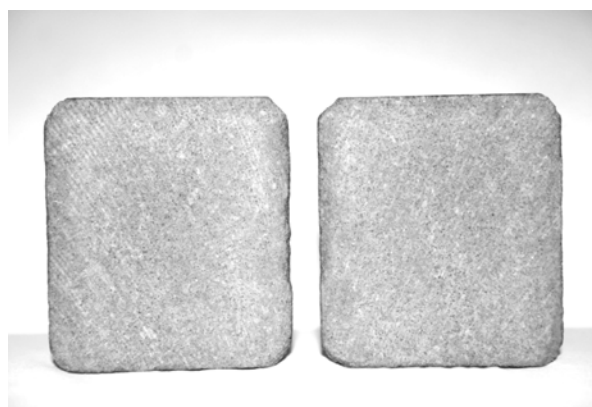


شکل ۸- زاویه تماس سطوح کربناته قبل و بعد از قرار گرفتن در محلول های حاوی C12TAB با غلظت های متفاوت

قسمت های بالایی تولید می شوند. به همین دلیل با گذشت زمان، تولید نفت از سطوح پایینی مغزه کاهش یافته و نفت، بیشتر از سطوح بالاتر تولید می شود.



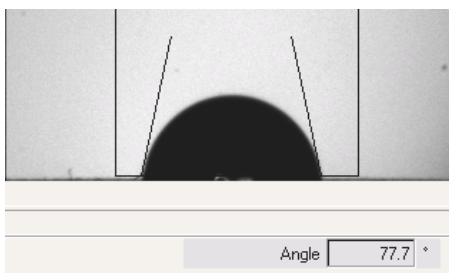
الف) قبل از آزمایش



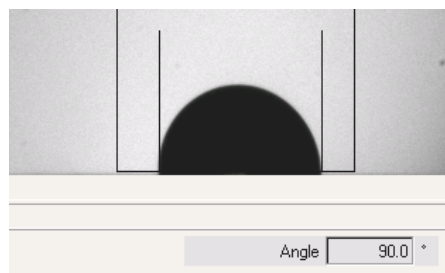
ب) بعد از آزمایش

شکل ۷- مقایسه سطح داخلی مغزه اشباع از نفت خام و مغزه استفاده شده در آزمایش شماره ۱۱

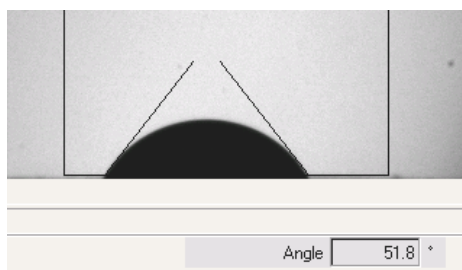
تاثیر غلظت ماده فعال در سطح در دمای ۵۵ درجه نیز بررسی شده است. مقایسه بازدهی تولید نفت از مغزه در غلظت های ۱ و ۰/۷ درصد وزنی C12TAB (آزمایش شماره ۱۲) نشان می دهد که منحنی تولید دو آزمایش در زمان های اولیه به یکدیگر نزدیک اند و با گذشت زمان از یکدیگر فاصله می گیرند. مشابه استدلال بیان شده در قسمت های قبل در صورت تاثیر کاهش تنش میان رویه در فرایند تولید نفت، با توجه به یکسان بودن تنش میان رویه هر دو سیستم، دو نمودار باید کاملاً بر یکدیگر منطبق باشند که این گونه نیست. با گذشت زمان،



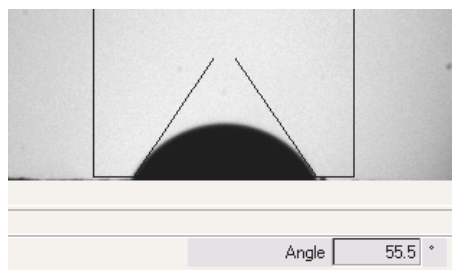
(ب) $C_{12}TAB = 0/1 \text{ wt\%}$, زاویه تماس: $77/7^\circ$



(الف) بدون حضور $C_{12}TAB$, زاویه تماس: 90°



(د) $C_{12}TAB = 0/1 \text{ wt\%}$, زاویه تماس: $51/8^\circ$



(ج) $C_{12}TAB = 0/3 \text{ wt\%}$, زاویه تماس: $55/5^\circ$

شکل ۹- قطرہ بنشسته آب مقطر بر روی سطح کربناته در حضور هوا پس از قرار دادن تیغه ها در محلول ماده

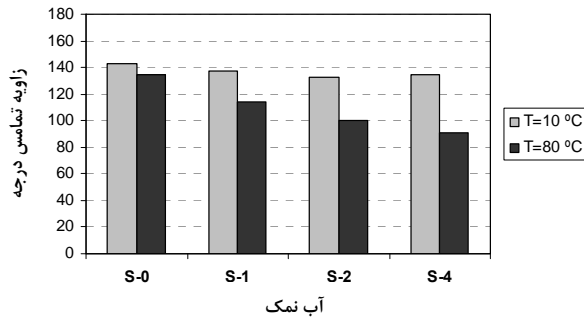
فعال در سطح کاتیونی با غلظت‌های مختلف

میزان نفت تولید شده و نیز مانع اندازه گیری تنش میان رویه به منظور بررسی دقیق تر مکانیزم تولید نفت شده است. با این حال چگونگی توزیع نفت باقی مانده در مغزه (شکل ۱۰) نشان می دهد که تولید نفت تحت تاثیر نیروی موئینگی و به صورت یک جریان دو سویه بوده است. با وجود نفوذ نسبتاً زیاد این محلول به داخل مغزه باز هم به نظر می رسد که قدرت تغییر ترشوندگی ماده مخلوط در هر دو دما کمتر از محلول $C_{12}TAB$ می باشد، زیرا شفافیت قسمت‌های تحت نفوذ فاز آبی در مغزه کمتر بوده که نشان دهنده باقی ماندن نفت بیشتر در این مناطق است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که ماده فعال در سطح CS در هر دو غلظت، پتانسیل تغییر ترشوندگی ضعیف تری را نسبت به ماده فعال در سطح کاتیونی خالص داشته است.

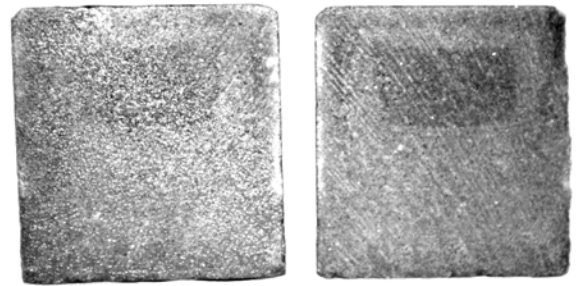
۳-۵ تاثیر یون سولفات بر ترشوندگی سنگ

حضور بعضی از یون ها در آب تزریقی می تواند بر ترشوندگی سنگ کربناته تاثیر گذار باشد. اخیراً مطالعات آزمایشگاهی انجام شده بر روی مغزه‌های رخ نمون کربناته نشان داده است که حضور یون سولفات در آب تزریقی سبب کاهش میزان نفت- تری سنگ و در نتیجه افزایش

۳-۴-۵ محلول حاوی مواد فعال در سطح کاتیونی - آنیونی، ماده فعال در سطح استفاده شده، ترکیب ۱:۱ مواد فعال در سطح کاتیونی $C_{12}TAB$ و آنیونی SDS بوده است. غلظت CMC این ماده بین ۰/۰۰۲۵ تا ۰/۰۰۵ درصد وزنی بوده که بر خلاف انتظار در حدود (۱۰ تا ۱۰۰) مرتبه از CMC هر دو ماده خالص کمتر است. در دمای ۲۵ درجه محلول CS با غلظت‌های ۰/۰۰۲۵ درصد وزنی (کمتر از CMC) و ۰/۰۲۵ درصد وزنی (بیشتر از CMC) تاثیری در تولید نفت از مغزه نداشته و بازدهی تولید نفت صفر است (آزمایش‌های شماره ۱۳ و ۱۴). به نظر می رسد که اتصال ماده کاتیونی از سر مثبت به سر منفی ماده آنیونی باعث خنثی کردن عملکرد $C_{12}TAB$ شده و این ماده نتوانسته ترشوندگی نفت- تر سنگ را تغییر دهد. در دمای ۵۵ درجه، محلول زیر غلظت CMC همچنان تاثیر چندانی نداشته و تولید چند درصدی نفت چشمگیر نیست (آزمایش شماره ۱۵). اما در غلظت بالای CMC تولید نفت قابل توجه ۱۷ درصدی مشاهده شده است (آزمایش‌های شماره ۱۶). در هر دو غلظت، حالت کلئیدی شیری رنگ و غیر یکنواخت بودن محلول CS و ایجاد یک ماده لزج مانند در طول آزمایش و مخلوط شدن آن با نفت تولیدی موجب عدم اطمینان از



شکل ۱۱- زاویه تماس سطوح کربناته پس از قرار دادن آنها در آب- نمک حاوی یون سولفات با غلظت‌های مختلف



شکل ۱۰- چگونگی توزیع نفت باقی مانده در مغزه در پایان آزمایش شماره ۱۶ (ماده فعال در سطح CS با غلظت ۰/۰۲۵ درصد وزنی)

۱۰°C حضور یون سولفات در آب- نمک تأثیری بر ترشوندگی سنگ نداشته و با افزایش غلظت آن، زاویه تماس تغییر خاصی نکرده است. در دمای ۸۰°C با افزایش غلظت یون سولفات یک روند نزولی در مقدار زاویه تماس دیده می شود که بیانگر تأثیر یون سولفات بر کاهش نفت- تری مغزه ها بوده است. تأثیر یون سولفات در بهبود ترشوندگی در دمای ۸۰°C نسبت به دمای ۱۰°C را می توان در نتیجه تمایل بیشتر این یون به جذب شدن بر روی سطح کربناته با افزایش دما [۲۸] دانست.

تولید نفت از این مغزه ها شده است. در این مطالعه تأثیر حضور این یون در آب تزریقی بر ترشوندگی تیغه‌های کربناته بررسی شده است. در شکل (۱۱) نتایج اندازه گیری زاویه تماس پس از قرار دادن تیغه‌های کربناته نفت- تر در محلول‌های آب- نمک با درصد‌های متفاوت یون سولفات در دو دمای ۱۰°C و ۸۰°C نشان داده شده است. S-۱ آب- نمک مصنوعی ساخته شده با ترکیب یک نمونه آب دریا حاوی یون سولفات و S-n ها آب- نمک‌های مختلف با غلظت یون سولفات n برابر آب- نمک S-۱ می باشند (جدول (۳)). در دمای

جدول ۳- ترکیب آب نمک های حاوی یون سولفات [۲۷]

(S-4) mol/l	(S-2) mol/l	(S-1) mol/l	(S-0) mol/l	نوع آب نمک ترکیب
۰/۳۷۴۹	۰/۴۷۳۶	۰/۴۵	۰/۴۱۵۹	Na ⁺
۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	K ⁺
۰/۰۴۵	۰/۰۴۸	۰/۰۴۵	۰/۰۴۵	Mg ²⁺
۰/۰۱۳	۰/۰۱۳	۰/۰۱۳	۰/۰۱۳	Ca ²⁺
۰/۲۸۸۹	۰/۴۸۹۶	۰/۵۰۸	۰/۵۲۱۹	Cl ⁻
۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۲	HCO ₃ ⁻
۰/۰۹۶	۰/۰۴۸	۰/۰۲۴	.	SO ₄ ²⁻
۳۵/۱۲۲	۳۵/۱۲۲	۳۴/۸۸۲	۳۵/۱۲۲	(g/l)TDS

مراجع

- [1] P.O. Roehl, P.W. Choquette, "Carbonate Petroleum Reservoirs", Springer-Verlag, New York, (1985).
- [2] H.H. Downs, P.D. Hoover, in: J.K. Borchardt, T.F. Yen (Eds.), "Oil-Field Chemistry, Enhanced Recovery and Production Stimulation", ACS Symposium Series vol. 396, Washington DC, (1989).
- [3] D.N. Rao, "Wettability effects in thermal recovery operations", SPE Reservoir Eval. Eng. 2 (5), 420-430, (1999).
- [4] H.S. Al-Hadhrami, M.J. Blunt, "Thermally induced wettability alteration to improve oil recovery in fractured reservoirs", in: Paper SPE 59289 presented at the SPE/DOE IOR Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, OK, April 3-5, (2000).
- [5] C. Drummond, J. Israelachvili, "Fundamental studies of crude oil-surface water interactions and its relationship to reservoir wettability". J. Pet. Sci. Eng. 45, 61-81, (2004).
- [6] C. Legens, H. Toulhoat, L. Cuic, F. Villieras, T. Palermo, "Wettability change related to the adsorption of organic acids on calcite: Experimental and Ab Initio computational studies", in: paper SPE 49319 presented at the SPE Annual Technical Conf. And Exhib., New Orleans, Louisiana, September 27-30, (1998).
- [7] J. S. Buckley, Y. Liu, "Some mechanism of crude oil/brine/solid interactions". J. Pet. Sci. Eng. 20, 155-160, (1998).
- [8] N.N.R. Morrow, H.T. Lim, J.S. Ward, "Effect of crude oil-Induced wettability changes on oil recovery", SPE Form. Eval. 89-103, (1986).
- [9] A.R. Kovalick, H. Wong, C.J. Radke, "A pore-level scenario for the development of mixed wettability in oil reservoirs", AIChE J. 39, 1072-1085, (1993).
- [10] W.G. Anderson, Wettability literature survey: Part 1. Rock / oil / brine interactions and the effect of core handling on wettability, J. Pet. Tech. 1125-1144, (1986).
- [11] A.C. Lowe, M.C. Phillips, A.C. Biddeford, on the wetting of carbonate surfaces by oil and water, J. Cdn. Pet. Tech. 12, 33-40, (1973).
- [12] J.E. Strassner, "Effect of PH on interfacial films and stability of crude oil-water emulsions", J. Pet. Tech. 303-312, (1986).
- [13] M.M. Thomas, J.A. Clouse, J.M. Longo, "Adsorption of organic compounds on Carbonate minerals: I. Model compounds and their influence on mineral wettability", Chem. Geol. 109, 201-213, (1993).
- [14] D.C. Standnes, T. Austad, "Wettability alteration in chalk: I. Preparation of core material and oil properties", J. Pet. Sci. Eng. 28, 111-121, (2000).
- [15] P. Somasundaran, E.G. Agar, "The zero point of charge of calcite", J. Colloid Interface Sci. 24, 433-440, (1967).
- [16] J.S. Buckley, K. Takamura, N.R. Morrow, "Influence of electrical surface charges on the wetting properties of crude oils". SPE Res. Eval. Eng. 4, 332-340, (1989).

در این حالت، تمایل زیاد یون سولفات به جذب شدن بر سطح کربناته سبب رقابت این یون با گروه‌های نفتی در فرایند جذب می‌شود. با جذب این یون توسط سطح کربناته چگالی بار منفی بر روی سطح افزایش یافته که این بار منفی اضافی سبب ایجاد یک نیروی دافعه برای گروه‌های منفی چسبیده به سنگ شده که در نهایت، جدایی آنها را از سطح کربناته آسان تر می‌کند.

۴- نتیجه گیری

اندازه گیری زاویه تماس نشان داد که سطوح کربناته تمیز دارای ترشوندگی آب- تری بوده اند. آب- تری اولیه تحت تاثیر مواد سنگین موجود در نفت قرار گرفته و جذب مواد آلی بر روی سطح، سبب بوجود آمدن ترشوندگی نفت- تری شده است. همچنین بررسی الکتروستاتیکی نشان داد که گروه‌های دارای بار الکتریکی منفی موجود در نفت تمایل بیشتری به جذب شدن بر روی سطح کربناته داشته و سبب نفت- تر شدن سطوح کربناته شده اند. با این حال وجود دیگر مکانیزم‌های تاثیر گذار بر ترشوندگی اولیه سنگ را نمی‌توان نادیده گرفت.

مواد فعال در سطح آنیونی تاثیر چندانی بر مکش فاز آبی به درون مغزه و تولید نفت نداشته اند. اندازه گیری زاویه تماس نیز تأیید می‌کند که مواد آنیونی قادر به تغییر دادن ترشوندگی سطوح کربناته نفت- تر نبوده اند. بر خلاف مواد فعال در سطح آنیونی، محلول ماده فعال در سطح کاتیونی در غلظت‌های بالای CMC توانایی مکش به درون مغزه و تولید نفت قابل ملاحظه از آن را داشته است. همچنین افزایش دما سبب تولید نفت بیشتر شده است. بررسی مکانیزم تولید نفت از مغزه نشان داد که مواد کاتیونی قادر به تغییر دادن ترشوندگی سنگ به آب- تری بوده اند که در نتیجه موجب نفوذ آب به داخل مغزه تحت تاثیر نیروی موئینگی و تولید نفت در طی یک جریان دوسویه شده اند. مخلوط مواد فعال در سطح کاتیونی- آنیونی توانایی کمتری نسبت به نوع کاتیونی خالص در فرایند تغییر ترشوندگی داشته است. به نظر می‌رسد حضور ماده آنیونی سبب خنثی کردن تاثیر نوع کاتیونی و کاهش عملکرد آن شده است.

افزایش غلظت یون سولفات در فاز آبی در دماهای بالا سبب کاهش زاویه تماس و افزایش آب- تری سیستم شده است. میل زیاد این یون به جذب شدن بر روی سطح باعث جدایی مواد آلی از سطح کربناته و بهبود ترشوندگی به سمت آب- تری بیشتر می‌شود.

- [17] J.S. Buckley, Y. Liu, S. Monsterleet, "Mechanisms of wetting alteration by crude oils", in: Paper SPE 37230 presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, February 18-21, (1997).
- [18] G. Tang, A.R. Kovscek, "An experimental investigation of the effect of temperature on recovery of heavy-oil from diatomite", SPE J. 63-179.
- [19] O.S. Hjelmeland, L.E. Larrondo, "Experimental investigation of the effects of temperature, pressure and crude oil composition on interfacial properties", SPE Res. Eval. Eng. 1, 321-329, (1986).
- [20] T. Austad, D.C. Standnes, "Spontaneous imbibition of water into oil-wet carbonates", J. Pet. Sci. Eng. 39, 363-376, (2003).
- [21] E.A. Spinler, B. Baldwin, "Surfactant induced wettability alteration in porous media", in: L.L. Scharmm (Ed.), Surfactants Fundamentals and Applications in Petroleum Industry, Cambridge Univ. Press, pp. 159–202, (2000).
- [22] H.L. Chen, L.R. Lucas, L.A.D. Nogaret, H.D. Yang, D.E. Kenyon, "Laboratory monitoring of surfactant imbibition using computerized tomography", in: paper SPE 59006 presented at the SPE International Petroleum Conference and Exhibition, Mexico, February 1-3, (2001).
- [23] G. Hirasaki, D.L. Zhang, "Surface chemistry of oil recovery from fractured, oil-wet, carbonate formation", in: Paper SPE 80988 presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, February 5-8, (2003).
- [24] D.C. Standnes, T. Austad, "Wettability alteration in chalk: 2. Mechanism for wettability alteration from oil-wet to water-wet using surfactant", J. Pet. Sci. Eng. 28, 123-143, (2000).
- [25] D.C. Standnes, T. Austad, "Wettability alteration in carbonates Interaction between cationic surfactant and carboxylates as a key factor in wettability alteration from oil-wet to water-wet conditions", Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 216, 243–259, (2003).
- [26] T. Austad, J. Milter, "Spontaneous imbibition of water into low permeable chalk at different wettabilities using surfactants", in: Paper SPE 37236 presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, February 18-21, (1997).
- [27] P. Zhang, T. Austad, "Wettability and oil recovery from carbonates: Effect of temperature and potential determining Ions", Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 279, 179-187, (2006).
- [28] E.J. Høgenesen, S. Strand, T. Austad, "Waterflooding of preferential oil-wet carbonates: oil recovery related to reservoir temperature and brine composition", in: SPE 94166 presented at the 14th SPE Europec Biennial Conference, Madrid, Spain, 13–16 June, (2005).