

key words

Wettability
IFT
Acidic oil
Divalent ions
Ionic-organic layer

Impact of Aqueous Phase Ion Type and Concentration on Calcite Surface Wettability and Acidic Oil-Brine IFT

Sepehr Zamanpour¹, Alireza Bahramian², Mastaneh Hajipour^{3*}

1,3 Petroleum Engineering Department, Faculty of Petroleum and Chemical Engineering, Islamic Azad University Science and Research Branch, Tehran, Iran.

2 Institute of Petroleum Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

Abstract

Research subject: In water injection process, part of the surface active agents that are naturally present in oil can be dissolved in injected water. The presence of these substances affects the surface phenomena of the three phase water-oil-rock system. The effect of these substances on modification of the ionic composition of injected water has been less investigated in previous studies.

Research approach: In this paper, first, the effects of acidic compounds in crude oil and connate water composition on initial wettability of carbonate rock were investigated. Then to investigate the wettability changes of oil-wet calcite rock, single-salt aqueous solutions of MgCl₂, CaCl₂, KCl, and Na₂SO₄ having concentrations of 0.1 to 1 molar were used.

Oil-water interfacial tension (IFT) for distilled water and salt waters in various concentrations were measured and compared. Variations of calcite rock surface properties were investigated by contact angle measurement after aging of thin sections in oil and salt waters.

Main results: Results indicated that by increasing ion concentration and ionic strength of salt waters, IFT decreases due to dissolution of acidic compounds of oil at the interface of oil and water. Moreover, for high content of acidic compounds in the oil, Magnesium ion has the most impact on reducing IFT and altering the rock wettability. So that by increasing the concentration up to 1 molar, IFT and contact angle decrease to 1 mN/m and 42 degrees, respectively.

Contact angle measurements revealed that the composition of connate water is effective in changing the initial wettability of the rock, and formation of ionic-organic layer adjacent to the rock surface is one of the most important factors in wettability alteration. The presence of Magnesium ion in connate water decreases the contact angle to 145 degrees and causes the rock surface to become more water wet.

Also, increasing solubility of oil-soluble acidic compounds in the aqueous phase has a significant effect on the rock wettability. The experimental results showed that the interaction between ions in the aqueous phase, especially the divalent ions, and surface active agents (carboxylic acid) determine the surface behavior of water in contact with oil and rock.

*To whom correspondence should be addressed:
m.hajipour@srbiau.ac.ir

تأثیر نوع و غلظت یون‌های فاز آبی بر ترشوندگی سطح کلسیت و کشش بین سطحی نفت اسیدی-آب نمک

سپهر زمان پور^۱، علیرضا بهرامیان^۲، مستانه حاجی پور^{۳*}

۱،۳ گروه مهندسی نفت، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
۲ انستیتو مهندسی نفت، دانشگاه تهران، تهران، ایران

چکیده

در فرایند تزریق آب به مخزن، بخشی از مواد فعال سطحی که به طور طبیعی در نفت وجود دارند، می‌توانند در آب تزریقی حل شوند. وجود این مواد پدیده‌های سطحی، سامانه سه فاز آب-نفت-سنگ را تحت تأثیر قرار می‌دهد. تأثیر این مواد به منظور اصلاح ترکیب یونی آب تزریقی، در مطالعات پیشین کمتر مورد توجه بوده است. در این مقاله ابتدا تأثیر ترکیبات اسیدی موجود در نفت خام و ترکیب آب اولیه بر ترشوندگی اولیه سنگ کربناته بررسی شد. سپس جهت بررسی تغییرات ترشوندگی سنگ کلسیتی نفت دوست از آب نمک‌های منیزیم کلرید، کلسیم کلرید، پتاسیم کلرید و سدیم سولفات با مولاریته بین ۰/۱ تا ۱ استفاده شد. کشش بین سطحی نفت با آب مقطر و نمونه‌های آب نمک با غلظت‌های یونی مختلف به طور جداگانه اندازه‌گیری و مقایسه شد. تغییر در خواص سطحی نمونه‌های سنگ کلسیت از طریق اندازه‌گیری زاویه تماس پس از پیرسازی نمونه‌های مقطع نازک در آب نمک‌ها و نفت مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج نشان داد که با افزایش غلظت یون‌ها و قدرت یونی محلول‌های نمکی، به دلیل انحلال ترکیبات اسیدی نفت در سطح تماس دو فاز آب و نفت، کشش بین سطحی کاهش می‌یابد. همچنین در صورت غالب بودن ترکیبات اسیدی در نفت، یون منیزیم بیشترین تأثیر را در کاهش کشش بین سطحی و تغییر ترشوندگی سنگ دارد. به طوری که با افزایش غلظت آن تا ۱ مولار، کشش بین سطحی به مقدار ۱ (mN/m) و زاویه تماس به ۴۲ درجه کاهش می‌یابد. اندازه‌گیری زاویه تماس نشان داد که ترکیب آب اولیه موجود در سنگ مخزن بر تغییر ترشوندگی اولیه سنگ موثر بوده و تشکیل لایه یونی-آلی در مجاورت سطح سنگ از مهم‌ترین عوامل تغییر ترشوندگی است. حضور یون منیزیم در آب اولیه موجود در سنگ، موجب کاهش زاویه تماس به ۱۴۵ درجه و افزایش آب دوستی در سطح سنگ می‌شود. همچنین افزایش حلالیت ترکیبات اسیدی محلول در نفت در فاز آبی بر تغییرات ترشوندگی سنگ تأثیر زیادی دارد. نتایج به دست آمده نشان داد که برهم کنش بین یون‌های موجود در فاز آبی بخصوص کاتیون‌ها و آنیون‌های دو ظرفیتی و مواد فعال سطحی (کربوکسیلیک اسید) رفتار سطحی آب را در تماس با فاز نفت و سنگ مشخص می‌کند.

کلمات کلیدی

ترشوندگی

کشش بین سطحی

ترکیبات اسیدی نفت

یون‌های دو ظرفیتی

لایه یونی-آلی

*عهده دار مکاتبات:

m.hajipour@srbiau.ac.ir

مقدمه

مهم ترین چالش در بهره برداری از مخازن کربناته شکافدار باقی ماندن حجم زیادی از نفت درون بلوک بستره (Matrix) است. دو عامل که موجب این پدیده می شوند یکی نفت دوست بودن سطح سنگ و دیگری تفاوت زیاد بین تراوایی کم بلوک های بستره و تراوایی بالای شبکه شکاف است. به دلیل کم بودن تراوایی بلوک های بستره، به هنگام جابجایی نفت توسط آب، حجم زیادی از نفت درون بلوک های بستره باقی می ماند [۱]. هر فرایندی که ترشوندگی بلوک بستره را به آب دوستی بیشتر تغییر دهد و یا اختلاف تراوایی بین بلوک های بستره و شبکه شکاف را کاهش دهد، فرایندی مؤثر در ازدیاد برداشت از مخازن کربناته شکافدار محسوب می شود. یکی از روش های نوظهور ازدیاد برداشت در این مخازن، روش اصلاح ترکیب آب تزریقی به مخزن است. این روش با تغییر ترشوندگی و افزایش تراوایی بلوک های بستره به طور همزمان سبب افزایش باز یافت نفت می شود [۲-۴]. مسأله مهم در تزریق آب اصلاح شده، تعیین ترکیب بهینه آب یعنی نوع و غلظت یون های موجود در آن است.

آلوارادو و همکاران برای اولین بار افزایش کشسانی سطح تماس آب و نفت در اثر کاهش شوری فاز آبی را به عنوان یکی از سازوکار های عملکرد تزریق آب اصلاح شده مطرح کردند. آن ها با انجام آزمایشاتی در مقیاس میکرو نشان دادند با کاهش شوری فاز آبی، پیوستگی فاز نفت به هنگام جریان در خلل و فرج سنگ افزایش می یابد [۵ و ۶]. میاچی و همکاران بر مبنای نتایج تحقیقات آلوارادو و همکارانش به شناسایی سازوکار های تغییرات خواص گرانشی و ویژگی های رئولوژی سطح تماس آب و نفت در اثر تغییرات شوری آب پرداختند. آن ها دلیل این تغییرات را اثر یون های موجود در فاز آبی بر گروه های عاملی یونی و قطبی موجود در مولکول های رزین و آسفالتین بیان کردند [۷]. عمادی و همکاران تشکیل امولسیون آب در نفت را به عنوان یکی از سازوکار های بهبود تولید نفت به هنگام تزریق آب نمک رقیق به مخزن معرفی کردند. بدین صورت که مواد فعال سطحی درون نفت خام که سبب چسبیدن آن به سطح سنگ شده اند، با کاهش شوری آب تمایل به انحلال در فاز آبی دارند. لذا از سطح سنگ جدا شده و اطراف قطرات آب درون فاز نفت قرار گرفته و موجب تغییر ترشوندگی سنگ می شود [۸].

برخی از محققین به طور خاص تأثیر یون سولفات در آب تزریقی بر کشش بین سطحی آب و نفت در شوری های متفاوت را مورد بررسی قرار داده اند. نتایج این مطالعات نشان می دهد آب دریا که حاوی یون سولفات است با شوری کم می تواند ترشوندگی

سنگ را تغییر دهد [۹ و ۱۰]. فاروق و همکاران به اثر میزان شوری و نوع یون های موجود در آب بر کشش بین سطحی پرداختند. آن ها سه نوع آب نمک را در دو شوری مختلف همراه با نفت اسیدی مورد بررسی قرار دادند. مقادیر کشش بین سطحی برای هر سه نوع آب نمک در شوری بالا کمتر از شوری پایین بود. آن ها برهم کنش بین کاتیون های درون فاز آبی با ترکیبات اسیدی نفت را مؤثر بر کشش بین سطحی دانستند [۱۱]. مروری بر مطالعات انجام شده در زمینه اصلاح ترکیب یونی آب تزریقی به مخازن نفتی نشان می دهد که به منظور دستیابی به افزایش ضریب باز یافت نفت یکی از تغییرات زیر باید ایجاد شود [۱۲-۱۵]:

(۱) کاهش میزان شوری آب تزریقی نسبت به آب سازند
(۲) افزایش غلظت یون های فعال چند ظرفیتی (SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , ...)

(۳) کاهش غلظت یون های غیر فعال تک ظرفیتی (Na^+ , Cl^- , ...)

تغییرات ترشوندگی سنگ و تأثیر آن بر باز یافت نفت، پیچیده و نیازمند توصیف دقیق برهم کنش های بین مولکولی میان فاز های در حال تماس با یکدیگر است. در مطالعات پیشین، نقش ترکیبات اسیدی موجود در نفت و ترکیب آب همزاد و تأثیر آن ها بر پدیده های سطحی کمتر مورد توجه قرار گرفته است. در مقاله حاضر تغییرات ترشوندگی اولیه سنگ با تغییر در ترکیب آب اولیه در مجاورت با نفت اسیدی و همچنین تغییرات ترشوندگی سنگ و کشش بین سطحی آب-نفت در حضور محلول های نمکی متفاوت که در اثر تماس با سنگ نفت دوست دارای ترکیبات اسیدی محلول هستند، مورد بررسی قرار گرفته است. در واقع در اکثر مطالعات قبلی، تأثیر غلظت و نوع یون ها بر نمونه های سنگ آب دوست و افزایش آب دوستی آن ها بررسی شده است. در چنین شرایطی نمی توان اثر مربوط به ترکیبات موجود در نفت بر تغییرات ترشوندگی سنگ را مورد بررسی قرار داد. لذا در این مطالعه ابتدا نمونه های سنگ کلسیتی، نفت دوست شده تا تأثیر ترکیبات اسیدی موجود در نفت که قابلیت انحلال در آب و اثر گذاری بر رفتار سامانه آب-نفت-سنگ را دارد مورد بررسی قرار گیرد. بدین منظور برهم کنش بین نفت و آب نمک با درجه شوری و یون های مختلف از طریق اندازه گیری نیروی کشش بین سطحی مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین جهت بررسی تغییرات ترشوندگی سطح سنگ کلسیتی با تغییر ترکیب یونی آب نمک، اندازه گیری زاویه تماس در حضور سنگ مخزن انجام شده و مورد مقایسه و تحلیل قرار گرفت.

۲ مواد مورد استفاده

مغزه های واقعی مخازن کربناته جنوب ایران به عنوان

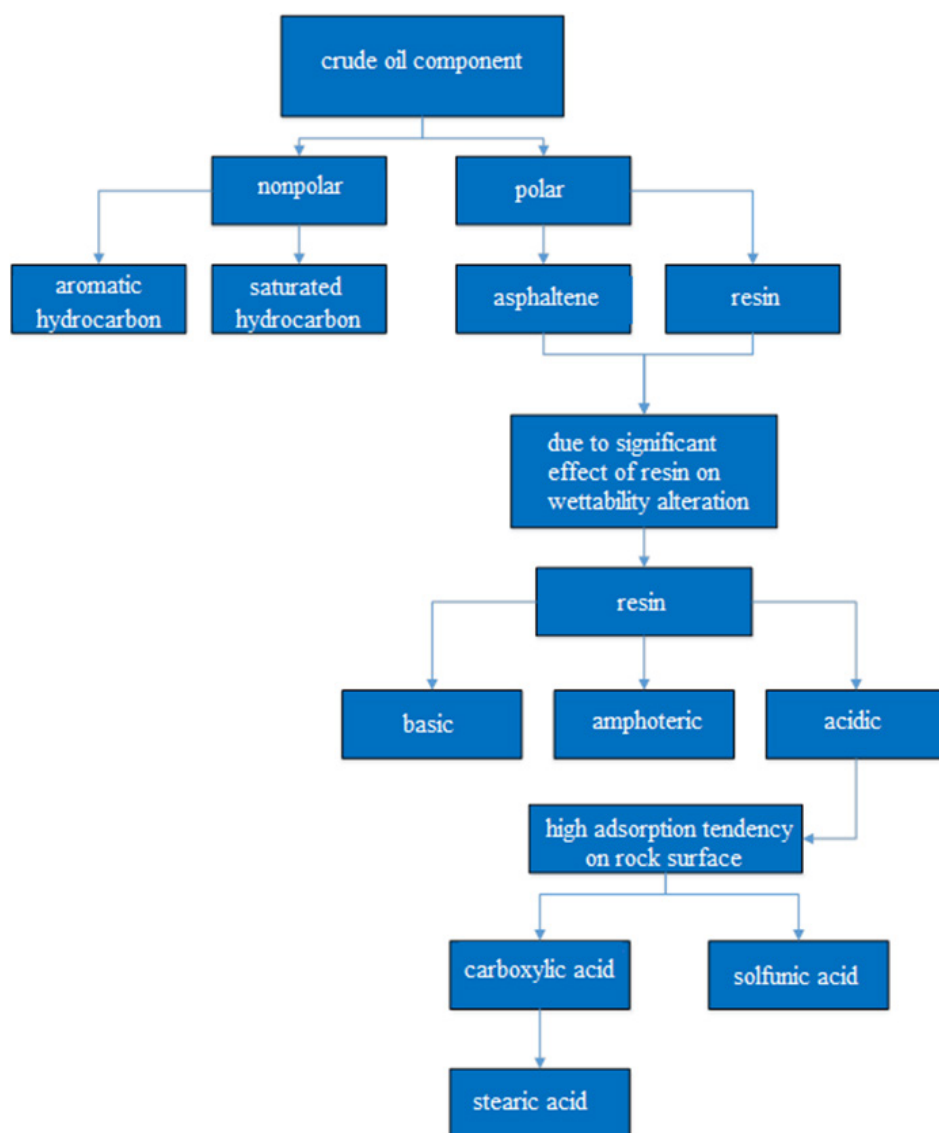
ترشوندگی سنگ کلسیتی، از چهار نوع نمک شامل منیزیم کلرید شش آبه، کلسیم کلرید دو آبه، پتاسیم کلرید و سدیم سولفات که حاوی یون های موجود در آب دریا است، استفاده شد. در جدول ۱ مشخصات نمک های مورد استفاده نشان داده شده است. هر کدام از محلول های نمکی با استفاده از آب مقطر و یک نوع نمک در چهار غلظت ۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵ و ۱ مولار تهیه شد.

۳ روش انجام آزمایش ها

در این تحقیق آزمایش ها در دو بخش انجام شد. آزمایش ها در بخش اول به منظور بررسی اثر سیال بر سیال و بدون حضور سنگ و در بخش دوم به منظور بررسی اثر سیال بر سنگ در حضور سنگ کربناته انجام گرفت.

نمونه های سنگ مخزن و نرمال دکان، محصول شرکت مرک آلمان به عنوان نفت مدل مورد استفاده قرار گرفت. برای بررسی تأثیر ترکیبات اسیدی موجود در نفت خام بر ترشوندگی سطح سنگ کربناته، اسید استئاریک با غلظت ۰/۰۱ مولار به نفت مدل افزوده شد.

در شکل ۱ علت انتخاب اسید استئاریک در ساخت نفت مدل با توجه به اجزای نفت خام نشان داده شده است. نرمال دکان به عنوان پایه اصلی نفت مدل از ترکیبات اشباع انتخاب شده است. با توجه به اینکه عمده نفت دوستی سنگ های کربناته، به دلیل وجود اسیدهای چرب در نفت خام است، از اسید استئاریک به عنوان ماده فعال سطحی که باعث تغییر ترشوندگی سنگ می شود در غلظت بهینه استفاده شد [۱۶]. برای تهیه محلول های مورد استفاده جهت تغییر



شکل ۱ روش انتخاب اجزای نفت مدل

Figure 1 Model oil components selection method

جدول ۱ اجزای تشکیل دهنده ترکیبات تهیه شده (مقدار هر ماده بر اساس درصد وزنی wt%)
Table 1 Components of the compounds prepared (amounts according to % wt)

Salt	Molecular weight (g/mol)	Density (g/cm ³)	Solubility (g/L)
KCl	74.55	1.98	253.9
CaCl ₂ .2H ₂ O	147.01	1.85	745
Na ₂ SO ₄	142.04	2.66	139
MgCl ₂ .6H ₂ O	203.30	1.57	543

اندازه گیری کشش بین سطحی مایع-مایع را با استفاده از نیروی بین دو سیال در تماس با یکدیگر فراهم می کند. این دستگاه با دارا بودن یک حلقه در محفظه سیال، نیروی بین دو سیال در تماس با هم را اندازه گرفته و با نرم افزار مربوطه تحلیل های مورد نیاز را انجام می دهد. برای اندازه گیری کشش بین سطحی، در مرحله اول، محفظه دستگاه از یک نوع آب نمک پر شده و بر روی آن به مقدار لازم از نفت مدل ریخته شد تا محفظه دستگاه پر شود. بعد از به تعادل رسیدن دو سیال، با استفاده از حلقه جاگذاری شده در محفظه، نیروی بین دو سیال و مقدار کشش بین سطحی اندازه گیری شد. هر محلول نمکی با چهار غلظت متفاوت به صورت جداگانه در تماس با نفت مدل قرار گرفته و مقدار کشش بین سطحی در دما و فشار محیط به دست آمد. هر آزمایش برای اطمینان کامل از صحت انجام آن حداقل سه مرتبه تکرار شد و نتایج آن به صورت میانگین گزارش شده است. شکل ۳ دستگاه اندازه گیری کشش بین سطحی را نشان می دهد.

۳-۲ آزمایش های سنگ-سیال

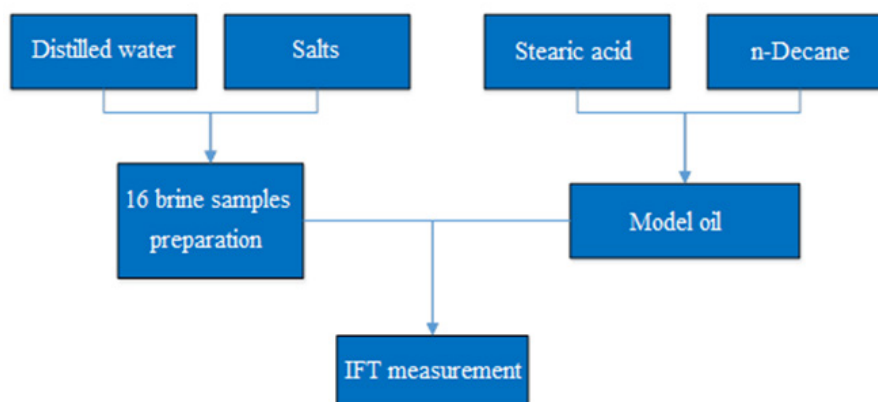
به منظور بررسی تأثیر نوع و غلظت یون های موجود در فاز آبی بر ترشوندگی سنگ، مقاطع نازک از مغزه

۳-۱ آزمایش های سیال-سیال

در این آزمایش ها هدف، بررسی تأثیر نوع و غلظت یون های موجود در محلول های نمکی بر کشش بین سطحی آب-نفت است. در واقع، قابلیت انحلال ترکیبات اسیدی نفت مدل در فاز آبی و نحوه اثرگذاری آن بر کشش بین سطحی مورد بررسی قرار می گیرد. با توجه به اینکه ترکیب یونی آب، اثر قابل توجهی بر میزان حلالیت و نحوه فعالیت سطحی ترکیبات موجود در نفت دارند، ابتدا بدون حضور سنگ، برهم کنش سیالات بر یکدیگر بررسی شد.

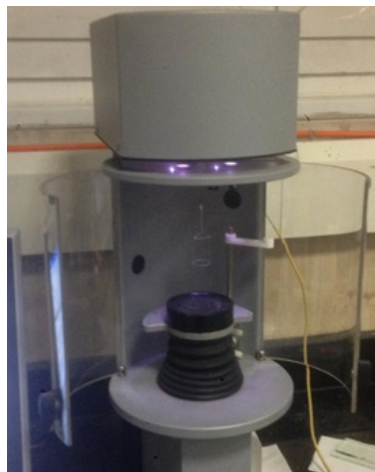
بدین منظور ۱۶ نوع آب نمک با استفاده از چهار نوع نمک منیزیم کلرید، کلسیم کلرید، پتاسیم کلرید و سدیم-سولفات با غلظت های ۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵ و ۱ مولار و یک نمونه آب مقطر در تماس با نفت مدل قرار گرفت و سپس کشش بین سطحی اندازه گیری شد. غلظت آب نمک ها به گونه ای انتخاب شد که اثر غلظت های کم یون-های موجود در آب بر کشش بین سطحی آب-نفت مورد ارزیابی قرار گیرد. در شکل ۲ مراحل انجام آزمایش ها بدون حضور سنگ نشان داده شده است.

برای اندازه گیری کشش بین سطحی از دستگاه SIGMA 800 ساخت کشور آلمان استفاده شد که امکان



شکل ۲ مراحل انجام آزمایش ها بدون حضور سنگ مخزن

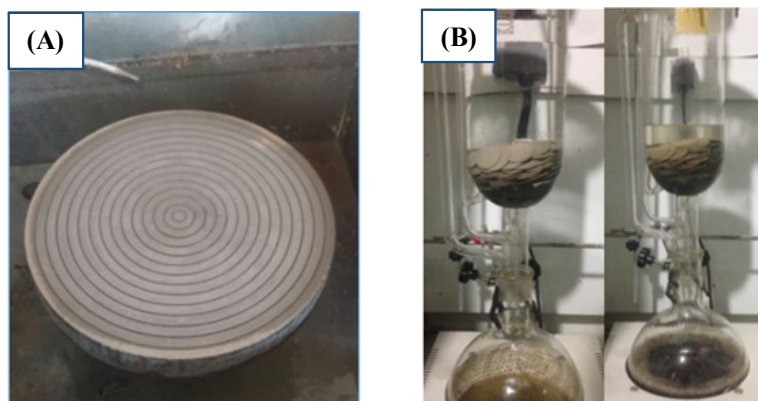
Figure 2 Experimental procedure without the presence of reservoir rock



شکل ۳ دستگاه اندازه گیری کشش بین سطحی
Figure 3 IFT measuring device

دوار تشکیل شده است، سطح نمونه ها کاملاً ساییده شد (شکل ۴ الف)). سپس با توجه به جنس و مقاومت سنگ، برای صیقلی کردن سطح نمونه ها، ابتدا از پودر کاربراندوم با مش ۳۰۰ و سپس از مش ۱۰۰۰ استفاده شد. در نهایت، مقاطع نازکی با ضخامت ۱ و قطر ۳۸ میلی متر تهیه شدند. سپس مطابق با شکل ۴ ب) نمونه های سنگ با استفاده از روش ساکسوله توسط

های واقعی مخازن کربناته جنوب ایران تهیه شد. برای تحلیل نمونه های سنگ و تعیین ترکیب آن از پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. به منظور آماده سازی مقاطع نازک، ابتدا با استفاده از دستگاه برش، تکه های مغزه به شکل استوانه ای با ارتفاع بسیار کم (چند میلی متر) برش داده شدند و سپس با استفاده از دستگاه ساییده که از یک دیسک



شکل ۴ الف) دیسک دوار جهت سایش نمونه های سنگ، ب) دستگاه ساکسوله
Figure 4 (A) Rotary disk for polishing of rock samples, (B) Soxhlet Apparatus



شکل ۵ نمونه های تهیه شده از سنگ مخزن
Figure 5 Reservoir rock samples

میان قطره ای از سیال و سطح جامد سنگ تعیین می شود. مطابق رابطه یانگ-دوپر، نیروی کشش چسبندگی از برآیند نیروهای کشش سطحی بین آب-سنگ و نفت-سنگ به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\sigma_{ow} \cos(\theta) = A_T \quad (1)$$

در این رابطه θ زاویه تماس است که در فاز چگال تر اندازه گیری می شود. زاویه تماس بیشتر از ۹۰ درجه، نفت-دوست بودن سنگ و منفی شدن کشش چسبندگی را نشان می دهد. زاویه تماس کمتر از ۹۰ درجه، بیانگر آب-دوست بودن سطح سنگ و موجب مثبت شدن مقدار کشش چسبندگی است. زاویه تماس برابر با ۹۰ درجه موجب صفر شدن کشش چسبندگی و بیان کننده ترشوندگی متوسط است [۱۷].

در این تحقیق زاویه تماس استاتیک بر روی نمونه های مقاطع نازک در دو مرحله اندازه گیری شد. مرحله اول پس از قرار گرفتن نمونه های سنگ در نفت مدل که انتظار می رود سنگ نفت دوست شده باشد. مرحله دوم نیز پس از پیرسازی نمونه های به دست آمده از مرحله اول در محلول های نمکی با غلظت های مختلف است.

اندازه گیری زاویه تماس به روش قطره چسبیده (Sessile drop) انجام شد. ابتدا دستگاه اندازه گیری زاویه تماس که شامل محفظه بسته با دیواره های شفاف (پلکسی گلاس)، دوربین عکسبرداری CCD Camera، سرنگ تزریق و منبع نور است، ساخته شد. جهت اندازه گیری زاویه تماس ابتدا نمونه مقطع نازک پیرسازی شده، درون محفظه بر روی پایه مخصوصی قرار گرفته و محفظه پر از آب شد. سپس یک قطره نرمال دکان با استفاده از سرنگ متصل به زیر محفظه بر روی سطح سنگ تزریق شد. برای داشتن تصویر با کیفیت بالا و همچنین جلوگیری از تأثیر جریان هوای درون آزمایشگاه بر شکل قطره، محفظه کاملاً بسته بوده و مدت زمانی برای رسیدن شرایط سامانه به تعادل در نظر گرفته شد. در نهایت با تابش نور از منبع پشت محفظه عکسبرداری انجام و تصویر قطره نفت به نرم افزار سامانه ارسال شد. زاویه تماس قطره نفت چسبیده بر سطح سنگ درون فاز آبی توسط نرم افزار با استفاده از فن تحلیل شکل متقارن قطره (Axisymmetric Drop Shape Analysis) محاسبه می شود. شکل ۶ دستگاه اندازه گیری زاویه تماس را نشان می دهد.

برای محاسبه زاویه تماس قطره بر روی سطح مقاطع نازک، پردازش عکس ها در نرم افزار IMAGE J انجام شد. بدین صورت که ابتدا گوشه های تصویر شناسایی

تولون و متانول شسته شده و در آن حرارتی در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۷۲ ساعت خشک شدند. نمونه ای از مقاطع نازک تهیه شده در شکل ۵ نشان داده شده است.

۳-۲-۱ اشباع اولیه و پیرسازی نمونه های سنگ

در اغلب مطالعات گذشته در زمینه تغییرات ترشوندگی سنگ، آبی که در تماس با سطح سنگ قرار می گرفته، حاوی ترکیبات نفتی محلول نبوده است. در صورتی که در واقعیت مخزن چنین نیست و پس از تزریق آب به مخزن، آب تزریقی، اشباع از ترکیبات محلول نفتی می شود. لذا در این مطالعه برای بررسی اثر ترکیبات اسیدی محلول در نفت و اثر وجود یون های مختلف در فاز آبی بر روی تغییرات ترشوندگی سطح سنگ، از یک نمونه آب مقطر و ۱۶ نمونه آب نمک با غلظت و یون های مختلف برای اشباع اولیه نمونه های سنگ استفاده شد.

پس از تهیه مقاطع نازک، به منظور شبیه سازی شرایط مخزن و اشباع اولیه نمونه سنگ، شانزده نمونه از مقاطع نازک هر کدام در یک نمونه از آب نمک های سدیم سولفات، پتاسیم کلرید، کلسیم کلرید و منیزیم کلرید با غلظت یونی معین (۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵ و ۱ مولار) و یک نمونه مقطع نازک در آب مقطر قرار داده شدند. پس از قرار گرفتن نمونه های سنگ در تماس با محلول های نمکی در دمای ۶۰ °C و فشار محیط به مدت ۷۲ ساعت، نمونه ها به طور جداگانه درون ظرف حاوی نفت مدل در دمای ۶۰ °C و به مدت چهل روز قرار داده شدند. در پایان، ترشوندگی نمونه ها از طریق اندازه گیری زاویه تماس قطره نرمال دکان بر روی آن ها تعیین شد تا اثر اشباع اولیه نمونه های سنگ با محلول های حاوی یون های مختلف در فاز آبی بر میزان نفت دوستی مقاطع نازک کلسیتی بررسی شود. به منظور بررسی و مقایسه سطح سنگ قبل و بعد از پیرسازی در نفت، تصویربرداری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح سنگ انجام شد.

سپس به منظور تغییر ترشوندگی سنگ، نمونه های نفت دوست شده در مرحله قبل به طور جداگانه در محلول های نمکی با غلظت های مختلف در دمای ۶۰ °C قرار گرفتند. جهت بررسی اثر یون های محلول در فاز آبی بر تغییر ترشوندگی سنگ کلسیتی، یک نمونه از مقاطع نازک در آب مقطر قرار داده شد. بعد از مدت دو هفته، پس از خشک کردن نمونه ها اندازه گیری زاویه تماس انجام شد.

۳-۲-۲ روش اندازه گیری زاویه تماس

ترشوندگی سطح سنگ با اندازه گیری زاویه تماس



شکل ۶ دستگاه اندازه گیری زاویه تماس

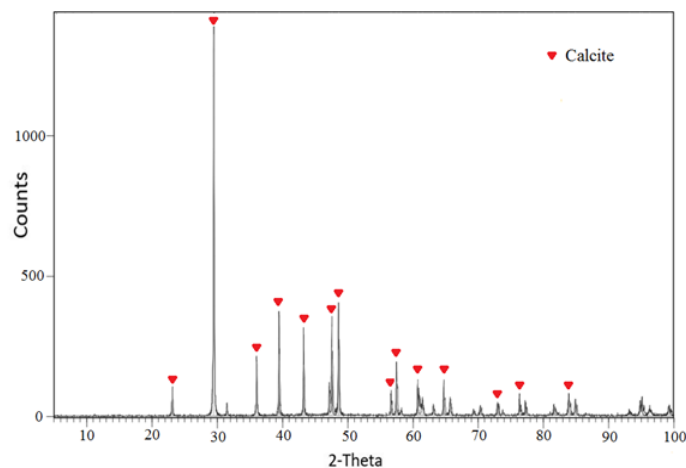
Figure 6 Contact angle measuring device

و سپس خطوط مماس بر سطح سنگ و دو سمت سطح قطره رسم شده و زاویه تماس به صورت میانگین، زوایای دو سمت قطره با سطح سنگ محاسبه شد.

نتیجه آزمون پراش اشعه ایکس نمونه سنگ مخزن در شکل ۷ نشان داده شده است. اوج های نمودار نشان می دهد که نمونه سنگ از جنس کلسیت بوده و فاقد ناخالصی و ناهمگونی شیمیایی در سطح است.

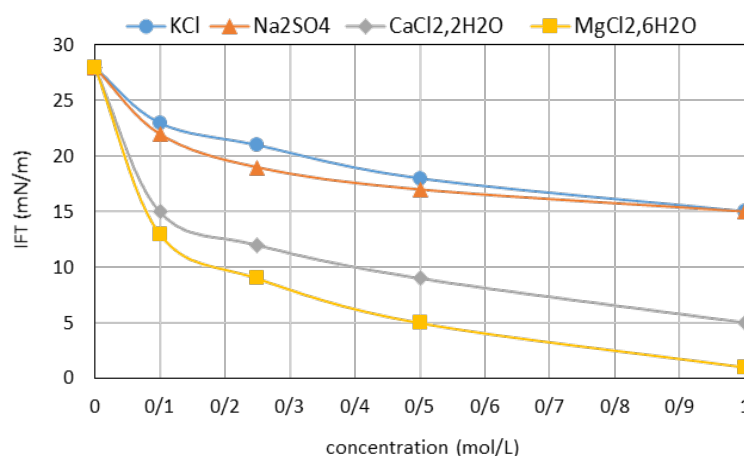
۴-۱ کشش بین سطحی

۴ نتایج و بحث:



شکل ۷ XRD نمونه سنگ مخزن

Figure 7 XRD analysis of reservoir rock sample



شکل ۸ کشش بین سطحی نمونه های آب نمک با نفت مدل

Figure 8 IFT of brine samples with model oil

در بخش اول آزمایش ها که بدون حضور سنگ انجام شد، هدف، بررسی رفتار سطحی و برهم کنش محلول های نمکی و نفت است. لذا تغییرات کشش بین سطحی آب نمک ها با نفت مدل مورد بررسی و تحلیل قرار می گیرد.

روند تغییرات کشش بین سطحی نمونه های آب نمک و آب مقطر با نفت مدل در شکل ۸ نشان داده شده است. مقدار کشش بین سطحی آب مقطر و نفت مدل برابر با ۲۸ mN/m به دست آمد. همان طور که در شکل مشاهده می شود با افزایش غلظت نمک ها و در نتیجه افزایش قدرت یونی محلول های آبی، مقدار کشش بین سطحی کاهش می یابد. در تمام غلظت های مورد بررسی، محلول نمک منیزیم کلرید بیشترین تأثیر را بر کشش بین سطحی داشته و کم ترین مقدار کشش بین سطحی را ایجاد می کند. در میان نمک های مورد بررسی، محلول نمک پتاسیم-کلرید در تمامی غلظت های یونی، کم ترین تأثیر بر کشش بین سطحی را داشته است.

قبل از تماس آب نمک و نفت با یکدیگر، نحوه توزیع یون ها در آب نمک به صورتی است که کاتیون ها به دلیل آب پوشی بیشتر از سطح فاصله بیشتری می گیرند و آنیون ها به دلیل آب پوشی کمتر به سطح نزدیک تر هستند. اما هر دو نوع یون، تمایلی به حضور در لایه سطحی ندارند و این منجر به افزایش کشش بین سطحی آب نمک نسبت به آب مقطر می شود [۱۸ و ۱۹].

اما در هنگام تماس آب نمک و نفت، به دلیل وجود مواد فعال سطحی درون نفت به ویژه ترکیبات اسیدی، شرایط متفاوت خواهد بود. هنگامی که آب نمک و نفت

آب نمک، میزان گسسته شدن ترکیبات اسیدی افزایش می یابد [۲۰]. کاتیون های موجود در فاز آبی در اثر وجود صفحه باردار منفی در سطح تماس، تمایل به حضور در آنجا پیدا می کنند و دافعه بین سرهای یونی و آب دوست مواد فعال سطحی را کاهش می دهند. حضور کاتیون ها در سطح تماس دو فاز موجب مهاجرت بیشتر یون های H^+ به درون بالک فاز آبی و تقویت گسسته شدن ترکیبات اسیدی می شود [۱۱]. هنگامی که آب نمک در تماس با نفت قرار می گیرد، در نتیجه تجمع مواد فعال سطحی درون نفت در سطح تماس دو فاز، کشش بین سطحی دو فاز شروع به کاهش می کند. میزان کاهش کشش بین سطحی دو فاز وابسته به موارد زیر است [۲۱-۲۳]:

- تعداد و یا تراکم ترکیبات فعال سطحی قرار گرفته در سطح تماس دو فاز، به طوری که هر چه این تراکم بیشتر باشد، به طور معمول کشش بین سطحی بیشتر کاهش می یابد.

- نوع ترکیبات فعال سطحی قرار گرفته در سطح تماس دو فاز، هر چه بخش قطبی و یا یونی آن ها آب دوست تر باشد، به طور معمول کشش بین سطحی بیشتر کاهش می یابد.

- میزان تمایل مواد فعال سطحی به قرار گرفتن در بالک سیال با توجه به مشخصات هر یک از دو فاز، به طور مثال با افزایش قابل توجه میزان شوری یا قدرت یونی فاز آبی بخشی از مواد فعال سطحی وارد بالک فاز نفت شده و از سطح خارج می شوند.

اغلب مواد فعال سطحی (ترکیبات اسیدی) که در مدت زمان تماس دو فاز در فاز آبی حل می شوند، دارای بار منفی هستند. بنابراین در اثر تجمع این ترکیبات

جدول ۲ قدرت کاتیونی و آنیونی نمونه های آب نمک در قدرت یونی کل مشابه

Table 2 Cationic and anionic strength of brine samples at similar ionic strength

Salt water	Ratio of anionic strength to total ionic strength	Ratio of cationic strength to total ionic strength
KCl	0.5	0.5
Na ₂ SO ₄	0.66	0.33
CaCl ₂ .2H ₂ O	0.33	0.66
MgCl ₂ .6H ₂ O	0.33	0.66

در سطح تماس دو فاز، صفحه باردار منفی تشکیل می شود. نیروی دافعه بین سرهای آب دوست مواد فعال سطحی (اسید استئاریک)، از تجمع بیشتر این ترکیبات در سطح جلوگیری می کند. در نتیجه کاهش کشش بین سطحی متوقف شده و پس از گذشت مدت زمان کوتاهی سامانه به تعادل می رسد. لذا هر چه قدرت یون های با بار مثبت در فاز آبی بیشتر باشد، میزان حلالیت و انتقال ترکیبات اسیدی به فاز آبی افزایش می یابد [۲۴]. جدول (۲) قدرت یونی کاتیونی و

مدل در تماس با یکدیگر قرار می گیرند، بلافاصله ترکیبات فعال سطحی درون نفت شروع به تجمع در سطح تماس دو فاز می کنند. این ترکیبات دارای خاصیت اسیدی هستند و سر قطبی آن ها به هنگام تماس با فاز آبی تبدیل به یون های منفی می شود [۱۱]. در اثر یونیزه شدن ترکیبات اسیدی در سطح تماس دو فاز حلالیت و فعالیت سطحی آن ها به صورت قابل توجهی افزایش می یابد.

با اضافه شدن نمک به فاز آبی و افزایش قدرت یونی

کشش بین سطحی آب نمک حاوی این دو یون نسبت به آب نمک های حاوی یون سدیم و پتاسیم می شود. همان طور که در جدول ۳ نشان داده شده بعد از یون منیزیم، یون کلسیم دارای چگالی بار الکتریکی بیشتری نسبت به یون های سدیم و پتاسیم است که این امر

آنیونی هر یک از آب نمک ها را نشان می دهد. قدرت یونی یک محلول تابع غلظت تمام یون های موجود در محلول است و به صورت زیر تعریف می شود.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot c_i \quad (2)$$

جدول ۳ شعاع و چگالی بار یون های موجود در نمونه های آب نمک [۱۷]
Table 3 Radius and charge density of ions present in brine samples

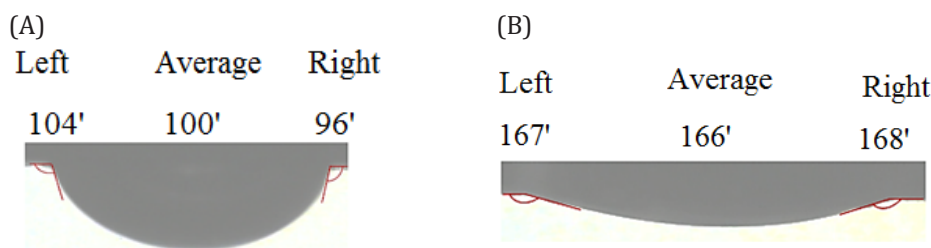
Ion	Mg ⁺²	Ca ⁺²	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺
Radius (nm)	0.070	0.103	0.097	0.180	0.242	0.221
Charge density (C/mm ³)	223	69.99	41.90	6.55	5.39	12.42

موجب می شود آب نمک کلسیم کلرید دو آبه نسبت به آب نمک های سدیم سولفات و پتاسیم کلرید، کشش بین سطحی کمتری را داشته باشد. با توجه به اسیدی بودن نفت مدل و تراکم بیشتر بار الکتریکی بر روی کاتیون سدیم نسبت به کاتیون پتاسیم، کاهش مقدار کشش بین سطحی آب نمک سدیم سولفات نسبت به پتاسیم کلرید دیده می شود.

روند کاهش کشش بین سطحی با افزایش غلظت نمک در فاز آبی (۰ تا ۱ مولار) در تمام چهار نوع نمک مشاهده می شود. با افزایش شوری و غلظت یون ها در فاز آبی، تمایل مواد فعال سطحی به قرار گرفتن در سطح تماس دو فاز افزایش یافته و موجب کاهش کشش بین سطحی می شود. با توجه به اینکه آزمایشات برای هر نوع نمک و در هر غلظت حداقل سه مرتبه تکرار شده، نتایج به صورت میانگین مقادیر اندازه گیری شده ارائه شده است. بیشینه خطا در آزمایشات کشش بین سطحی برابر با ۱/۵ درصد بوده است.

که مقادیر z_i و c_i به ترتیب برابر با غلظت مولی و بار هر یون است. با توجه به رابطه (۲)، یون های چندظرفیتی مشارکت بیشتری در مقدار قدرت یونی محلول دارند [۲۴].

مطابق جدول ۲ انتظار می رود که حلالیت ترکیبات اسیدی در آب نمک های کلسیم کلرید دو آبه و منیزیم کلرید شش آبه بیشتر از پتاسیم کلرید و سولفات سدیم باشد. با توجه به اینکه قدرت یونی کاتیونی در محلول نمک های کلسیم کلرید دو آبه و منیزیم کلرید شش آبه بیشتر از دو نمک دیگر است، تمایل این محلول ها برای جذب ترکیبات اسیدی بیشتر بوده و تأثیر بیشتری بر کشش بین سطحی آب-نفت دارند. علاوه بر مقایسه قدرت یونی کاتیونی آب نمک ها، تراکم بار الکتریکی مثبت و منفی بر روی یون های موجود در هر آب نمک نیز مورد مقایسه قرار گرفت. در میان نمک های مورد بررسی، آنیون تشکیل دهنده سه نوع از نمک ها یون کلرید است و تنها در نمک سولفات سدیم، یون سولفات است. بنابراین تفاوت اصلی بین



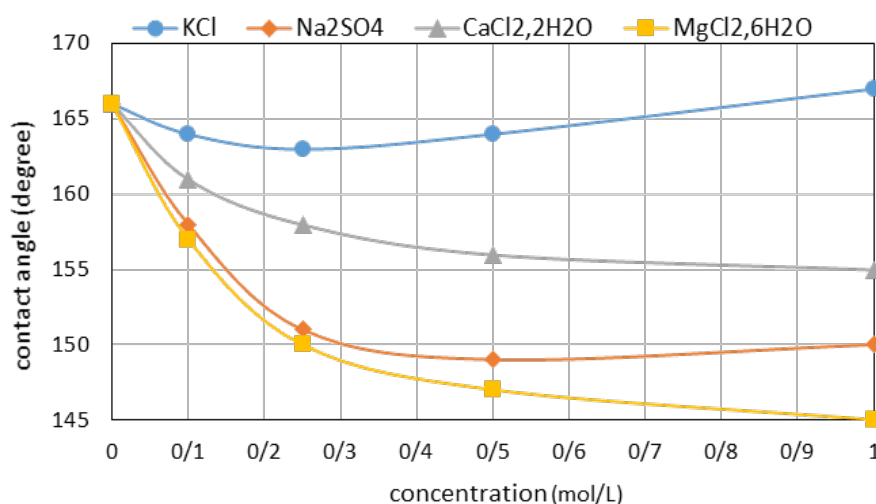
شکل ۹ زاویه تماس قطره نفت بر روی سطح سنگ (الف) نمونه کاملاً خشک، (ب) در حضور آب مقطر
Figure 9 Contact angle of oil drop on rock surface (A) dry sample, (B) in the presence of distilled water.

۴-۲ اندازه گیری زاویه تماس

در این بخش نتایج بدست آمده از آزمایشات اندازه گیری زاویه تماس و تغییرات ترشوندگی سنگ بعد از پیرسازی در محلول های مختلف مورد تحلیل قرار گرفته است.

نمک های مورد استفاده، کاتیون تشکیل دهنده آن ها است. در جدول ۳ شعاع و چگالی بار هر کدام از یون های موجود در نمونه های آب نمک آورده شده است [۱۷].

ملاحظه می شود که کاتیون منیزیم و پس از آن کلسیم، دارای بالاترین تراکم بار الکتریکی در بین تمامی یون های مورد مطالعه هستند. لذا اثر شدیدتر آن ها بر ترکیبات اسیدی درون نفت سبب کاهش بیشتر



شکل ۱۰ زاویه تماس قطره نفت با سطح سنگ کلسیت پس از پیرسازی نمونه های سنگ در نفت
Figure 10 Contact angle of oil drop with calcite rock surface after aging of rock samples in oil

آلی (مواد فعال سطحی یونی) محلول در آب در مجاورت سطح سنگ است. لایه مذکور، لایه یونی-آلی نامیده می شود و بین آن تا سطح سنگ فضایی با ضخامت ناچیز حاوی آب وجود دارد [۲۶].

در واقع اشباع اولیه سنگ با آب نمک موجب می شود که لایه نازکی از آب بر روی سطح سنگ قرار گرفته و هنگامی که نفت مدل و لایه نازک آب در تماس با یکدیگر قرار می گیرند، ترکیبات اسیدی در سطح تماس دو فاز گسسته و در فاز آبی حل شوند. در نتیجه حلالیت ترکیبات اسیدی در سطح تماس و درون آب، pH آب کاهش یافته و به سمت اسیدی شدن می رود. مواد فعال سطحی آنیونی حل شده درون آب، جذب سطح کلسیت با بار مثبت شده و ترشوندگی آن را به سمت نفت دوستی تغییر می دهند.

نتایج به دست آمده از اندازه گیری زاویه تماس برای نمونه های سنگ نفت دوست شده در شکل ۱۰ نشان داده شده است. ملاحظه می شود که در بین نمک های مورد بررسی نمک منیزیم کلرید شش آب در تمامی غلظت های مورد بررسی، کم ترین نفت دوستی را ایجاد می کند. علت این امر مقدار بیشتر چگالی بار الکتریکی یون منیزیم نسبت به کاتیون های دیگر است. در مقابل نمک پتاسیم کلرید بعد از نمونه حاوی آب مقطر بیشترین نفت دوستی را ایجاد می کند. بنابراین وجود یون منیزیم در ترکیب آب اولیه موجود در سنگ، می تواند ترشوندگی اولیه سنگ را تحت تأثیر قرار داده و نفت دوستی را کاهش دهد.

همان طور که در شکل ۱۰ دیده می شود اشباع اولیه نمونه سنگ با آب نمک پتاسیم کلرید موجب ایجاد بیشترین نفت دوستی بعد از پیرشدن سنگ در نفت مدل می شود. در واقع یون پتاسیم تک ظرفیتی با

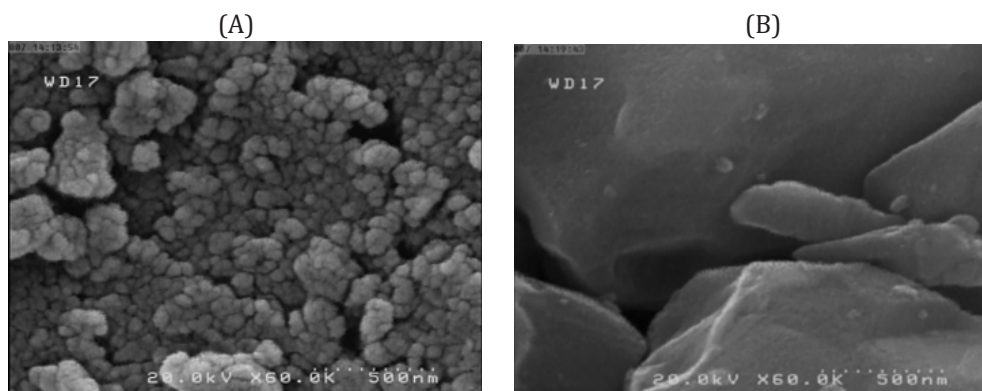
۴-۲-۱- اثر حضور و عدم حضور فاز آبی بر ترشوندگی اولیه سنگ

یکی از مهم ترین پارامترهای تأثیرگذار در تغییر ترشوندگی اولیه سنگ از آب دوستی به نفت دوستی حضور فاز آبی در سطح و درون حفرات سنگ و مهیا شدن شرایط مناسب برای انتقال ترکیبات اسیدی از فاز نفت به سطح سنگ کلسیتی است. جهت بررسی تأثیر فاز آبی بر تغییرات ترشوندگی، در حضور و عدم حضور فاز آبی پیرسازی نمونه های سنگ در نفت مدل انجام و زاویه تماس قطره نفت بر روی سطح سنگ اندازه گیری شد. برای انجام آزمایش بدون حضور فاز آبی و اطمینان از خشک بودن مقطع نازک، نمونه سنگ در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد در مدت زمان ۳ ساعت در آن حرارتی قرار داده شد.

همان طور که در شکل ۹ نشان داده شده، ترشوندگی سنگ اشباع شده با آب در تماس با نفت مدل از آب دوست به نفت دوست شدید تغییر یافته در حالی که نمونه سنگ بدون حضور آب دارای ترشوندگی خنثی است [۲۵و۳]. بنابراین وجود فاز آبی در تماس با نفت و سنگ تأثیر قابل ملاحظه ای بر تغییر ترشوندگی سنگ کلسیتی دارد.

۴-۲-۲- پیرسازی در نفت مدل

پس از قرار گرفتن نمونه های مقاطع نازک در نفت مدل در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت چهار روز، از طریق اندازه گیری زاویه تماس، ترشوندگی نمونه های سنگ مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که انتظار می رفت مشاهده شد که ترشوندگی سطح تمامی نمونه ها نفت دوست شدید شده است. یکی از مهم ترین دلایل تغییر ترشوندگی سنگ کلسیتی از آب دوست به نفت دوست، تشکیل یک لایه از ترکیبات

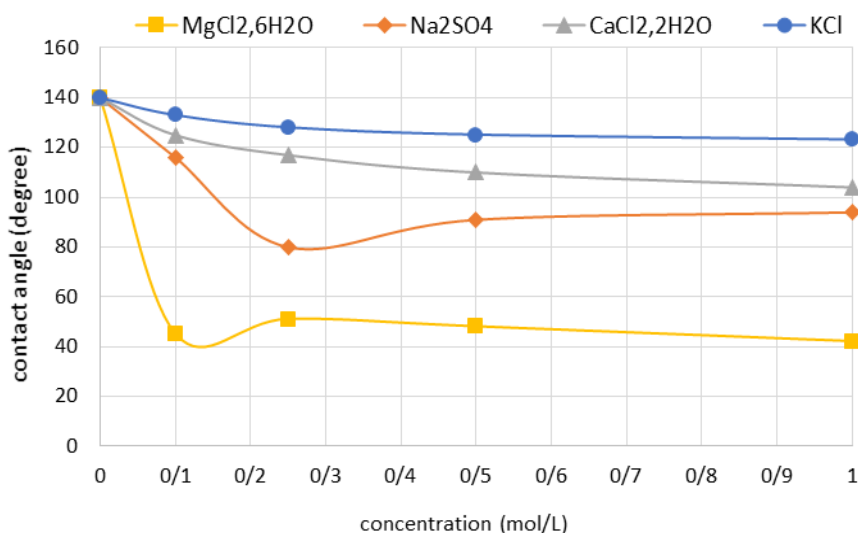


شکل ۱۱ تصاویر SEM (الف) سطح سنگ پس از قرار گرفتن در تماس با نفت، (ب) سطح تمیز کلسیت
Figure 11 SEM images (A) rock surface after contact with oil, (B) clean calcite surface

غلظت های پایین موجب کاهش نفت دوستی سنگ می شود. افزایش غلظت نمک و در نتیجه تعداد یون های سولفات در محلول آبی، موجب ایجاد دافعه بین آنیون های نمک و یون های منفی کلرید موجود در سنگ شده و جذب ترکیبات اسیدی به سطح سنگ کمی افزایش یافته و موجب افزایش نسبی نفت دوستی سطح سنگ می شود.

یون های منیزیم دارای بیشترین چگالی بار الکتریکی در بین یون های دیگر هستند، در نتیجه این یون ها تمایل زیادی جهت جذب سر منفی مواد فعال سطحی (استتاریک اسید) دارند و تا حدود زیادی مانع جذب مواد فعال سطحی به بار مثبت سنگ کلسیت می شوند و این امر باعث می شود تا سنگ کلسیت اشباع شده با آب نمک منیزیم کلرید کمترین نفت

تراکم بار الکتریکی کمتر نسبت به سایر یون ها، قدرت کمتری برای جذب ترکیبات اسیدی در نفت مدل دارد و موجب می شود که اسید استتاریک با سر منفی راحت تر به سطح کلسیت با بار مثبت جذب شود و بیشترین نفت دوستی در سطح سنگ ایجاد شود. با افزایش غلظت نمک پتاسیم کلرید ترکیبات اسیدی تمایل بیشتری برای جذب به سطح کلسیتی سنگ دارند و نفت دوستی نمونه های سنگ افزایش می یابد. اشباع اولیه نمونه سنگ با آب نمک سدیم سولفات، نفت دوستی کمتری را نسبت به محلول نمکی پتاسیم کلرید موجب می شود. در غلظت های پایین، افزایش قدرت یونی محلول نمک سدیم سولفات موجب کاهش نفت دوستی سنگ شده و در غلظت های بیشتر نفت دوستی سنگ افزایش می یابد. در واقع یون های



شکل ۱۲ زاویه تماس قطره نفت با سطح سنگ کلسیت پس از پیرسازی نمونه های سنگ در آب نمک
Figure 12 Contact angle of oil drop with calcite rock surface after aging of rock samples in brine

دوستی را پس از پیرسازی در نفت از خود نشان دهد [۲۷].

به منظور بررسی چگونگی جذب ترکیبات اسیدی محلول در نفت مدل بر روی سطح سنگ، تصویربرداری

سولفات با شعاع یونی بزرگ تمایل دارند که به یون های کلسیم با بار مثبت در سطح سنگ کربناته جذب شوند و در نتیجه فضای کمتری برای جذب ترکیبات اسیدی به سطح سنگ باقی می ماند، که این امر در

بار الکتریکی کمتر نسبت به یون های دوظرفیتی دیگر بوده و در نتیجه قدرت لازم برای جذب ترکیبات اسیدی از سطح سنگ و ایجاد آب دوستی را ندارد. تغییر ترشوندگی سطح سنگ از حالت نفت دوست به آب دوست می تواند با سازوکار های مختلفی ایجاد شود که مهم ترین آن ها عبارتند از [۲۸ و ۲۹]:

- (۱) حلالیت بخشی از لایه یونی-آلی در محلول نمکی و نفوذ آب بر روی سطح سنگ
- (۲) برقراری ارتباط آب موجود در فضای بین سنگ و لایه یونی-آلی با آب تزریقی
- (۳) جذب ترکیبات اسیدی در لایه یونی-آلی توسط یون های آب تزریقی

تصاویر قطره نفت بر روی سطح نمونه های سنگ پیر شده در نفت مدل و محلول های نمکی مختلف با غلظت ۰/۵ مولار در شکل ۱۳ نشان داده شده است. تصاویر ۱ تا ۴ نمونه های سنگ اشباع شده با یک نوع آب نمک و سپس پیر شده در نفت مدل و تصاویر ۵ تا ۸ زاویه تماس نمونه های پیر شده در آب نمک با غلظت ۰/۵ مولار را نشان می دهد. تصاویر ۱ و ۵ مربوط به محلول نمک منیزیم کلرید، تصاویر ۲ و ۶ مربوط به محلول نمک سدیم سولفات، تصاویر ۳ و ۷ مربوط به محلول نمک کلسیم کلرید و تصاویر ۴ و ۸ نشان دهنده تأثیر محلول نمک پتاسیم کلرید بر زاویه تماس است. همان طور که مشاهده می شود محلول نمک منیزیم کلرید به دلیل حضور یون های فعال دوظرفیتی منیزیم بیشترین تأثیر را بر آب دوست شدن سطح سنگ داشته است. لازم به ذکر است که بیشینه خطا در آزمایشات زاویه تماس برابر با ۲/۲ درصد بوده است.

آب نمک منیزیم کلرید بعد از انحلال بخشی از لایه یونی-آلی و ورود به فضای روی سطح سنگ از طریق دو سازوکار عمده ممکن است ترشوندگی سنگ را تغییر دهد. سازوکار اول دولومیتی شدن سطح کلسیت (جایگزینی یون کلسیم با منیزیم در سطح کلسیت) و سازوکار دوم جفت شدن یون منیزیم با مواد فعال سطحی آنیونی که به سطح سنگ چسبیده اند، است. یون های منیزیم دو ظرفیتی در آب نمک تزریقی در اولین تماس با لایه یونی-آلی مقداری از ترکیبات اسیدی با سر آب دوست و بار منفی را جذب کرده و به فضای بین سنگ و لایه یونی-آلی نفوذ می کند. سپس با جذب ترکیبات اسیدی چسبیده بر روی سنگ کلسیتی، ترشوندگی سنگ را از نفت دوستی به آب دوستی شدید تغییر می دهد.

هنگامی که پیرسازی سطح سنگ در مجاورت آب نمک سدیم سولفات انجام می شود، آب نمک با انحلال بخشی از ترکیبات اسیدی وارد فضای بین سنگ و لایه یونی-آلی می شود. یون سولفات با قدرت آنیونی بالا تمایل به جذب بر روی سطح کلسیت با بار مثبت

از آن قبل و بعد از پیرسازی در نفت مدل انجام شد. لذا از سطح مقطع نازک کلسیت بعد از قرار گرفتن در آب مقطر به مدت دو روز و سپس پیرسازی در نفت مدل به مدت یک هفته تصویربرداری شد. تصاویر SEM به دست آمده در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود، لایه یونی-آلی پس از قرار گرفتن نمونه سنگ در نفت مدل تشکیل شده که نشان از جذب ترکیبات اسیدی بر روی سطح سنگ دارد. در شکل ۱۱ (الف) دیده می شود که یک لایه ابری شکل بر روی سطح نمونه سنگ تشکیل شده که نمایانگر اتصال ترکیبات موجود در نفت مدل به سطح کلسیت با بار مثبت است. در واقع وجود فیلمی از آب اولیه موجود در سنگ باعث انحلال ترکیبات اسیدی نفت، جذب آن ها بر سطح سنگ و تغییر ترشوندگی می شود.

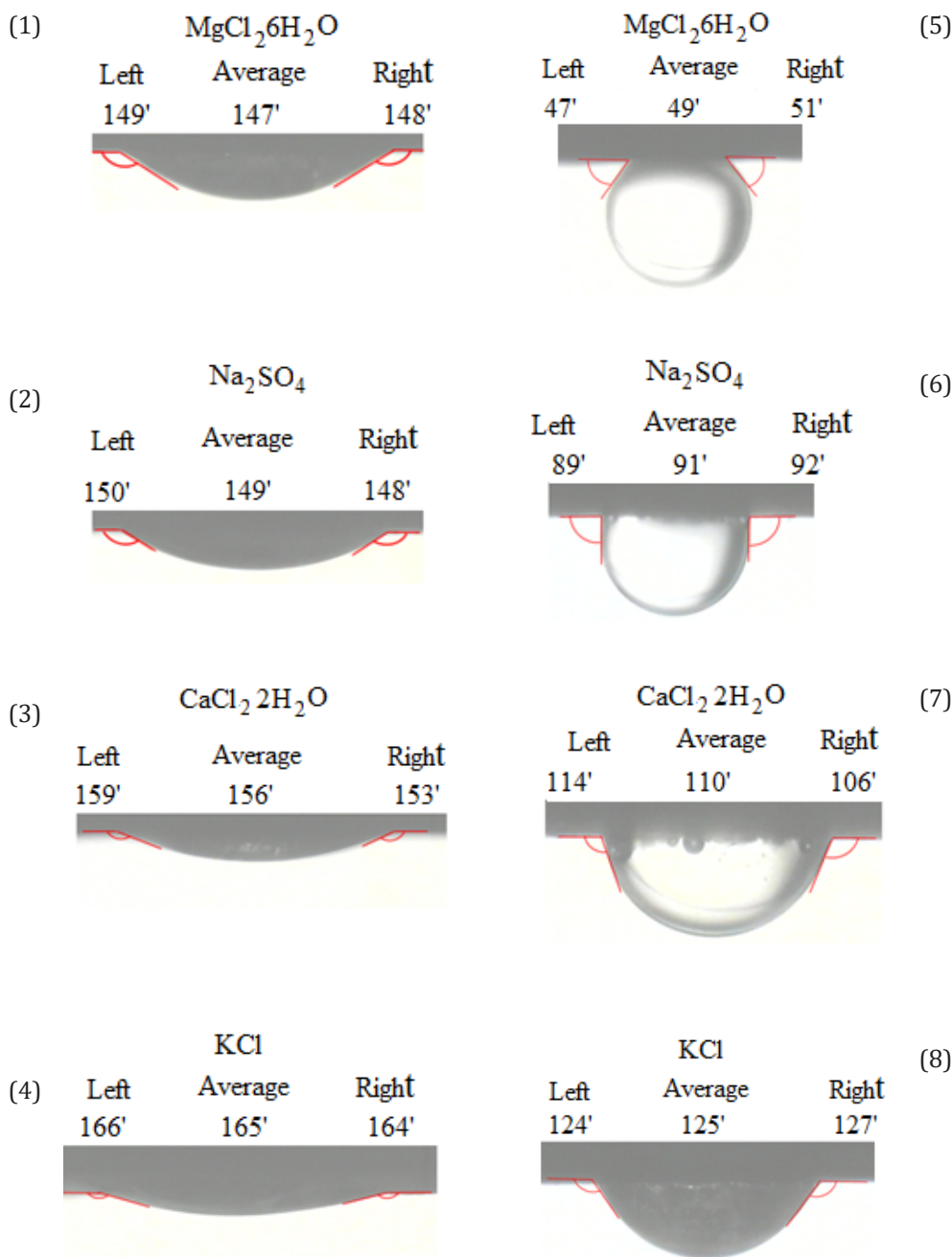
۴-۲-۲ پیرسازی در محلول های نمکی

به منظور بررسی تغییر ترشوندگی سنگ، پس از قرار گرفتن نمونه های نفت دوست در محلول های نمکی، زاویه تماس قطره نفت بر روی سطح سنگ اندازه گیری شد. بدین ترتیب اثر نوع نمک و غلظت یونی به صورت جداگانه مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱۲ نتایج اندازه گیری زاویه تماس را نشان می دهد.

آب مقطر به علت این که دارای قدرت یونی نزدیک به صفر است توانایی جذب ترکیبات اسیدی از سطح سنگ را نداشته و نمی تواند تغییرات زیادی در ترشوندگی سطح سنگ نفت دوست ایجاد کند. نتایج نشان می دهد که مقاطع نازکی که در تماس با آب نمک منیزیم کلرید بوده اند، دارای کمترین زاویه تماس و در نتیجه بیشترین آب دوستی هستند. یون منیزیم به علت چگالی بار الکتریکی بیشتر، قدرت بیشتری در جذب ترکیبات اسیدی از سطح سنگ نفت دوست را داشته و بیشترین تأثیر را بر آب دوست شدن سنگ دارد.

در آب نمک سدیم سولفات با قدرت یونی آنیونی بیشتر نسبت به سایر نمک ها، یون های سولفات تمایل به جذب کلسیم با بار مثبت در سطح سنگ را داشته و ترکیبات اسیدی را جایگزین می کند و در نتیجه ترشوندگی سنگ را از حالت نفت دوستی به آب دوستی و حالت خنثی تغییر می دهد. با افزایش غلظت نمک سدیم سولفات، به دلیل ایجاد دافعه بین آنیون های محلول در فاز آبی، تأثیر آب نمک بر آب دوست کردن سطح سنگ کاهش می یابد.

محلول نمک کلسیم کلرید تأثیر زیادی بر تغییر ترشوندگی سنگ ندارد. در حقیقت به دلیل وجود یون های مشترک کلسیم در سنگ و در آب نمک و دافعه بین این یون ها، تغییری در میزان جذب ترکیبات اسیدی در سطح سنگ ایجاد نمی شود. محلول نمک پتاسیم کلرید حاوی یون های تک ظرفیتی پتاسیم با چگالی



شکل ۱۳ زاویه تماس قطره نفت، تصاویر ۱ تا ۴ برای نمونه های پیرشده در نفت مدل و تصاویر ۵ تا ۸ نمونه های پیرشده در آب نمک با غلظت ۰/۵ مولار

Figure 13 Contact angle of oil drop, images 1 to 4 for aged samples in model oil and images of 5 to 8 for aged samples in brine at a concentration of 0.5 m

قرار می گیرد، به دلیل دافعه بین یون های کلسیم در آب تزریقی و سطح کلسیتی سنگ، یون های محلول در فاز آبی توانایی نسبتاً کمی برای وارد شدن به فضای بین سطح سنگ و لایه یونی-آلی دارند. همچنین یون های کلسیم محلول در فاز آبی به علت دارا بودن چگالی بار الکتریکی کمتر نسبت به یون های منیزیم، مقدار کمتری از ترکیبات اسیدی را جذب می کنند و توانایی زیادی برای آب دوست کردن سطح سنگ

دارد. بنابراین جایگزین مواد فعال سطحی با بار منفی بر روی سطح سنگ شده و تا حدودی ترشوندگی سنگ را به سمت آب دوستی تغییر می دهد. محلول نمک سدیم سولفات آب دوستی کمتری را نسبت به آب نمک منیزیم کلرید ایجاد می کند که علت این امر چگالی بار الکتریکی بیشتر یون منیزیم نسبت به یون سدیم است. هنگامی که سنگ در معرض آب نمک کلسیم کلرید

ندارند. بنابراین تغییر ناچیزی در ترشوندگی سنگ ایجاد شده و سطح سنگ به حالت نفت دوست باقی می ماند [۳].

آب نمک حاوی پتاسیم کلرید کمترین تغییر در ترشوندگی سطح سنگ را ایجاد کرده است. هنگامی که آب نمک تزریقی بر روی سطح سنگ قرار می گیرد، باعث انحلال بسیار ناچیزی از مواد فعال سطحی شده و توانایی بسیار کمی برای وارد شدن به فضای بین سطح سنگ و لایه یونی-آلی دارد. با توجه به چگالی بار الکتریکی کمتر یون پتاسیم نسبت به کاتیون های سایر نمک ها، تغییر ترشوندگی قابل ملاحظه ای ایجاد نمی شود.

با توجه به نتایج بدست آمده از آزمایشات انجام شده می توان بیان کرد که حضور یون های منیزیم دوظرفیتی در فاز آبی به دلیل چگالی بار الکتریکی بالا، بیشترین تأثیر را بر تغییرات ترشوندگی سنگ کلسیتی دارد. فاکتور مهمی که در تهیه آب شور در تزریق به مخزن با هدف تغییر ترشوندگی باید در نظر گرفته شود این است که کاهش قدرت یونی و افزایش غلظت یون هایی که می توانند خواص سطحی سنگ را تحت تأثیر قرار دهند می-تواند موجب بهبود تولید نفت شود. لازم به ذکر است که دلایل عمده انتخاب نمک های مورد استفاده در این تحقیق، یکی وجود آن ها در آب سازند و یا آب دریا (آب تزریقی) و دیگری تأکید مطالعات قبلی بر اهمیت تأثیر این یون ها بر بهبود تولید بوده است.

در مقاله حاضر اثر یون های محلول در آب به صورت مستقل و تکی بر تغییرات کشش بین-سطحی و ترشوندگی سنگ مورد بررسی قرار گرفت. پیشنهاد می شود که جهت مطالعات بیشتر، اثر حضور همزمان نمک های تک و دو ظرفیتی در فاز آبی و تأثیر برهم کنش بین یون ها و pH محلول بر تغییرات ترشوندگی در پژوهش های آتی مورد ارزیابی قرار گیرد. همچنین به منظور بررسی امکان وقوع آسیب سازند، سیلابزنی مغزه ها با آب نمک های مختلف انجام شده و تغییرات تراوایی نمونه های سنگ مورد بررسی قرار داده شود.

۵ نتیجه گیری

در این تحقیق تأثیر نوع و غلظت یون های موجود در آب اولیه سنگ و آب تزریقی بر تغییرات ترشوندگی سنگ کربناته و کشش بین-سطحی آب-نفت مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور از چهار نوع نمک منیزیم لرید شش آب، کلسیم کلرید دو آب، پتاسیم کلرید و سدیم سولفات در غلظت های یونی بین ۰/۱ تا ۱ مولار استفاده شد. در بخش اول آزمایشات، اثر یون های موجود در فاز آبی بر رفتار سطحی آب-نفت با اندازه گیری کشش بین-سطحی در غلظت های مختلف آب نمک مورد ارزیابی قرار گرفت. در بخش

دوم، تغییرات ترشوندگی سنگ مخزن با پیرسازی در نمونه های مختلف آب نمک و اندازه گیری زاویه تماس بررسی شد که مهم ترین نتایج به دست آمده به صورت زیر است.

(۱) با افزایش غلظت نمک ها و قدرت یونی محلول، کشش بین-سطحی آب-نفت کاهش می یابد. روند تغییرات کشش بین-سطحی آب-نفت نشان داد که یون های دو ظرفیتی منیزیم و کلسیم به علت چگالی بار الکتریکی بیشتر نسبت به کاتیون های تک ظرفیتی سدیم و پتاسیم تأثیر بیشتری بر کاهش کشش بین-سطحی دارند.

(۲) تغییرات قابل توجه زاویه تماس پس از قرار گرفتن نمونه های سنگ در محلول آب نمک نسبت به آب مقطر، بیانگر تأثیر یون های موجود در محلول های نمکی بر ترشوندگی سطح سنگ کلسیت است.

(۳) در حضور فاز آبی، تشکیل لایه یونی-آلی در مجاورت سطح سنگ مخزن و عوامل مؤثر بر آن، می تواند از مهم ترین عوامل تغییر ترشوندگی سنگ باشد.

(۴) یون های محلول در فاز آبی قادر به جدا کردن ترکیبات آلی از سطح سنگ و تغییر ترشوندگی از حالت نفت دوست به سمت آب دوست بوده و تغییر ترشوندگی با افزایش غلظت یون ها در فاز آبی افزایش می یابد.

(۵) وجود کاتیون های دو ظرفیتی در آب تزریقی به ویژه یون های منیزیم به دلیل تراکم بار مثبت، موجب حلالیت بیشتر ترکیبات اسیدی نفت در فاز آبی و افزایش فعالیت سطحی می شوند.

(۶) وجود یون منیزیم در ترکیب آب اولیه موجود در سنگ سبب کاهش نفت دوستی سنگ کربناته می شود. همچنین محلول نمک منیزیم کلرید به علت وجود یون های فعال منیزیم با چگالی بار الکتریکی بالا نسبت به سه نمک دیگر، بیشترین تأثیر را بر آب دوست شدن سنگ کلسیتی دارد.

مراجع

- [1] Austad T. Water-based EOR in Carbonates and Sandstones: New Chemical Understanding of the EOR Potential Using Smart Water. Enhanced Oil Recovery Field Case Studies, 2013.
- [2] Shirazi M, Farzaneh J, Kord S, Tamsilian Y. Smart Water Spontaneous Imbibition into Oil-Wet Carbonate Reservoir Cores: Symbiotic and Individual Behavior of Potential Determining Ions. *Journal of Molecular Liquids* 299, 112102, 2020.
- [3] Generosi J, Ceccato M, Andersson MP, Hassenkam T, Dobberschütz S, Bovet N, Stipp SLS. Calcite Wettability in the Presence of Dissolved Mg^{2+} and SO_4^{2-} . *Energy Fuels*, 31 (1), 1005–1014, 2017.
- [4] Hao J, Mohammadkhani S, Shahverdi H, Nasr Esfahany M, Shapiro A. Mechanisms of Smart Waterflooding in Carbonate Oil Reservoirs - A Review. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 179, 276-291, 2019.
- [5] Alvarado V, Garcia-Olvera G, Hoyer P, Lehmann TE. Impact of Polar Components on Crude Oil-Water Interfacial Film Formation: A Mechanisms For Low-Salinity Waterflooding. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, Amsterdam, 2014.
- [6] Bidhendi MM, Garcia-Olvera G, Morin B, Oakey JS, Alvarado V. Interfacial Viscoelasticity of Crude Oil/Brine: An Alternative Enhanced-Oil-Recovery Mechanism in Smart Waterflooding. *SPE Journal* 23(3), 803-818, 2018.
- [7] Chávez-Miyauchi TE, Firoozabadi A, Fuller GG. Nonmonotonic Elasticity of the Crude Oil-Brine Interface in Relation to Improved Oil Recovery. *Langmuir* 32(9), 2192-2198, 2016
- [8] Emadi A, Sohrabi M. Visual Investigation of Oil Recovery by Low Salinity Water Injection: Formation of Water Micro-Dispersions and Wettability Alteration. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, Richardson, 2013.
- [9] Al-Attar HH, Mahmoud MY, Zekri AY, Almehaideb R, Ghannam M. Low-Salinity Flooding In a Selected Carbonate Reservoir: Experimental Approach. *Petroleum Exploration and Production Technology* 3(2), 139-149, 2013.
- [10] Song J, Wang Q, Shaik I, Puerto M, Bikkina P, Aichele C, Biswal SL, Hirasaki GJ. Effect of Salinity, Mg^{2+} and SO_4^{2-} on "Smart Water"-Induced Carbonate Wettability Alteration in a Model Oil System. *Journal of Colloid and Interface Science* 563, 145-155, 2020.
- [11] Farooq U, Simon S, Tweheyo MT, Øye G, Sjöblom J. Interfacial Tension Measurements Between Oil Fractions of a Crude Oil and Aqueous Solutions with Different Ionic Composition and pH. *Journal of Dispersion Science and Technology* 34(5), 701-708, 2013.
- [12] Saeedi Dehaghani AM, Hosseini M, Tajikmansori A, Moradi H. A Mechanistic Investigation of the Effect of Ion-Tuned Water Injection in the Presence of Cationic Surfactant in Carbonate Rocks: An Experimental Study. *Journal of Molecular Liquids* 304(15), 112781, 2020.
- [13] Honarvar B, Rahimi A, Safari M, Khajehahmadi S, Karimi M. Smart Water Effects on a Crude Oil-Brine-Carbonate Rock (CBR) System: Further Suggestions on Mechanisms and Conditions. *Journal of Molecular Liquids* 299, 112173, 2020.
- [14] Rahimi A, Honarvar B, Safari M. The Role of Salinity and Aging Time on Carbonate Reservoir in Low Salinity Seawater and Smart Seawater Flooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 187, 106739, 2020.
- [15] Koleini MM, Badizad MH, Ghatte MH, Ayatollahi S. An Atomistic Insight into the Implications of Ion-Tuned Water Injection in Wetting Preferences of Carbonate Reservoirs. *Journal of Molecular Liquids* 293, 111530, 2019.
- [16] Karimi M, Al-Maamari RS, Ayatollahi S, 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 and Surfaces A* 482(5), 403-415, 2015.
- [17] Heineman ZE. *Fluid Flow in Porous Media*, Leoben, 2005.
- [18] Hua W, Huang Z, Jubb AM, Allen HC. Ion Organization and Reversed Electric Field at Air/aqueous Interfaces Revealed by Heterodyne-Detected Sum Frequency Generation Spectroscopy. 67th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, 2012.
- [19] Marcus Y. Ionic Radii in Aqueous Solutions. *Chemical Reviews* 88(8), 1475–98, 1988.
- [20] Karakashev, SI. How to Determine the Ad-

sorption Energy of the Surfactant's Hydrophilic Head? How to Estimate Easily the Surface

Activity of Every Simple Surfactant? Journal of Colloid and Interface Science 432, 98-104, 2014.

[21] Kumar B. Effect of Salinity on the Interfacial Tension of Model and Crude Oil Systems, MS Thesis, Calgary, Alberta, September 2012.

[22] Derikvand Z, Rezaei A, Parsaei R, Riazi M, Torabi F. A Mechanistic Experimental Study on the Combined Effect of Mg^{2+} , Ca^{2+} , and SO_4^{2-} Ions and a Cationic Surfactant in Improving the Surface Properties of Oil/Water/Rock System. Colloids and Surfaces A 587, 124327, 2020.

[23] Lashkarbolooki M, Ayatollahi S, Riazi M. Mechanistical Study of Effect of Ions in Smart Water Injection into Carbonate Oil Reservoir. Process Safety and Environmental Protection 105, 361–372, 2017.

[24] Jiao T, Liu X, Niu J. Effects of Sodium Chloride on Adsorption at Different Interfaces and Aggregation Behaviors of Disulfonate Gemini Surfactants. Rsc Advances 6(17), 13881-13889, 2016.

[25] Kakati A, Sangwai JS. Wettability Alteration of Mineral Surface during Low-Salinity Water Flooding: Role of Salt Type, Pure Alkanes, and Model Oils Containing Polar Components. Energy Fuels 32(3), 3127–3137, 2018.

[26] Chen S-Y, Kaufman Y, Kristiansen K, Seo D, Schrader AM, Alotaibi MB, Dobbs HA, Cadirov NA, Boles JR, Ayirala SC, Israelachvili JN, Yousef AA. 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 31(9), 8925-8941, 2017.

[27] Fathi SJ, Austad T, Strand S. Water-Based Enhanced Oil recovery (EOR) by "Smart Water" in Carbonate Reservoirs. SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, 2012.

[28] Liu F, Wang M. Review of Low Salinity Waterflooding Mechanisms: Wettability Alteration and its Impact on Oil Recovery. Fuel 267, 117112, 2020.

[29] Shaik IK, Song J, Biswal SL, Hirasaki GJ, Bikkina PK, Aichele CP. Effect of Brine Type and Ionic Strength on the Wettability Alteration of Naphthenic-Acid-Adsorbed Calcite Surfaces. Journal of Petroleum Science and

Engineering 185, 106567, 2020.