

بررسی آزمایشگاهی تاثیر یون های دو ظرفیتی آب هوشمند بر برهم کنش های

سطحی سیستم آب-نفت خام

رسول مختاری^۱، سید شهاب‌الدین آیت‌اللهی^{۲*}

^۱دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران
^۲پژوهشکده بالادستی نفت شریف، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۴/۱۸

تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۴/۱۱

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۳/۰۷

چکیده

تزریق آب‌های هوشمند درون مخازن نفتی، یکی از روش‌های جدید ازدیاد برداشت نفت می‌باشد که به‌تازگی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. علیرغم تلاش‌های بسیاری که در زمینه بررسی رفتار بین سطحی آب هوشمند و نفت خام شده است، به علت عدم توجه به تأثیر نوع یون‌های موجود در آب بر انتقال اجزای قطبی و انحلال‌پذیر نفت به آب، عدم قطعیت‌های فراوانی در این زمینه وجود دارد. در این مطالعه سعی شده است تا با در نظر گرفتن حالیت برخی از اجزای قطبی موجود در نفت خام و تأثیر نوع یون‌های موجود در آب بر ایجاد قطبیت سطح مشترک دو فاز در طول مدت ۴۵ روز که آب و نفت در تماس با یکدیگر قرار گرفته‌اند، و با طراحی آزمایش‌هایی مدون، به شناختی کامل‌تر از پدیده‌های بین سطحی رسیده و تأثیر آن را بر تغییر خواص بین سطحی فازها مشخص نماییم.

اندازه‌گیری pH آب‌های هوشمند، تأثیر شدید زمان تجانس و نوع یون‌های موجود در آب را بر میزان انحلال اجزای اسیدی نفت به درون آب‌های هوشمند را نشان داد. با افزایش یون‌های دو ظرفیتی انحلال‌پذیری اسیدهای نفتتیک در آب بیشتر شد. برای بررسی این یافته مهم و تایید انحلال اجزای قطبی نفت در آب، آزمایش اسپکتروفوتومتری در طول موج ماورائبنفش-مرئی انجام شد. آزمایش کشش بین سطحی بر روی نمونه‌های آب هوشمند و نفت خام برای بررسی تاثیر انحلال اجزای قطبی نفت بر روی خواص بین سطحی، انجام پذیرفت. این نتایج نشان داد که یون سولفات علاوه بر اینکه بیشترین تاثیر را بر انحلال اجزای قطبی نفت در آب دارد، باعث کاهش کشش بین سطحی آب-نفت می‌شود. البته حضور یک کاتیون (مانند منیزیم) برای بهبود عملکرد یون سولفات ضروری می‌باشد. همچنین وجود یون های تک ظرفیتی در آب به نگر داشتن اجزای قطبی نفت بر روی سطح تماس دو فاز و کاهش کشش بین سطحی کمک می‌کند.

کلمات کلیدی: آب هوشمند، اجزای قطبی نفت، انحلال‌پذیری، کشش بین سطحی.

۱- مقدمه

در طی بیش از صد سال که از عمر صنعت نفت می‌گذرد، تزریق آب به عنوان یکی از متداول ترین روش های ازدیاد برداشت نفت مورد استفاده بوده است. علت این امر، در دسترس بودن منابع آب می‌باشد که منجر به کاهش هزینه‌های سرمایه‌ای و

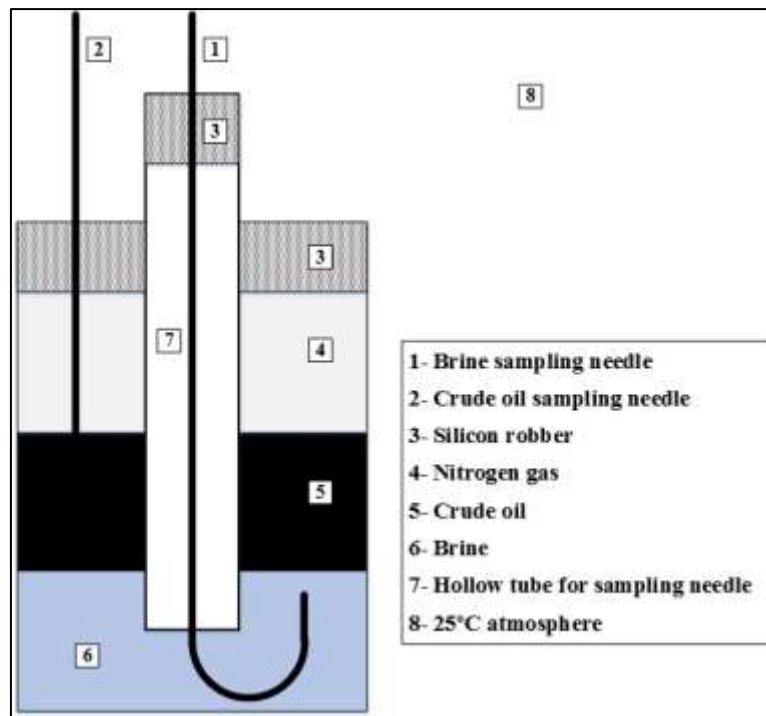
عملیاتی برای تولید نفت می شود. بنابراین تزریق آب نسبت به دیگر روش های ازدیاد برداشت نفت به لحاظ عملیاتی و اقتصادی دارای برتری می باشد [۱-۴]. مطالعات اخیر در زمینه تزریق آب نشان می دهند که با کنترل ترکیب یون ها و شوری آب تزریقی می توان تعادل های شیمیایی موجود در بین سنگ/نفت/آب مخزن را به هم زد و این تعادل را به سمت مورد نظر جهت تولید بیشتر نفت هدایت کرد [5-9]. بحث تغییر شیمی آب تزریقی، اولین بار توسط آقای برنارد در سال ۱۹۶۷ مطرح شد که در آن زمان مورد توجه واقع نشد. در سال ۱۹۹۰ و با انتشار نتایج تحقیقات دانشگاه وایومینگ، مطالعات جدی تری در این زمینه آغاز شد. از این روش بسته به بینش هر گروه در مورد مکانیزم و نحوه عملکرد این نوع آب، با نام های مختلفی یاد می شود. با این وجود آب هوشمند نام کلی است که تمامی این روش ها را در بر می گیرد [۱۰].

در بین تمامی مکانیزم های پیشنهادی برای نحوه تاثیر آب های هوشمند در مخازن نفتی، رفتار پیچیده بین سطحی سیستم های آب هوشمند/نفت هنوز به درستی شناخته شده نمی باشد. علیرغم مطالعات فراوانی که در مورد تاثیر شوری و نوع یون های موجود در آب بر روی خواص سطحی سیستم آب-نفت انجام شده است [۱۱-۱۳] نتایج حاصل شده از این مطالعات بسیار پراکنده و حتی متضاد، با توضیحات بسیار گنگ و مبهم هستند. مرادی و همکاران در سال ۲۰۱۳ با رویکردی جدید، تاثیر شوری آب بر انحلال پذیری اسیدهای نفتنیک^۱ را از طریق آزمایش NMR در مدت ۷ روز بررسی کردند. این آزمایش ها نشان داد که میزان انحلال اسیدهای نفتنیک با کاهش قدرت یونی آبی افزایش می یابد [۱۴] البته آن ها مشخص نکردند که این انحلال پذیری بر روی خواص سطحی دو فاز و همچنین خواص فیزیکی آن ها چه تأثیراتی خواهد داشت. اگرچه اسیدهای نفتیک جزو اسیدهای ضعیف به شمار می روند که کاملاً در آب حل نمی شوند، اما انحلال جزئی آن ها نیز می تواند خواص سطحی دو فاز را تغییر دهد. به همین خاطر، مطالعه پیش رو تلاشی در جهت تعیین تاثیر نوع یون های موجود در آب بر انحلال پذیری اجزای قطبی نفت و بررسی تاثیر این پدیده بر تغییر خواص سطحی دو فاز از طریق بررسی کشش بین سطحی آب-نفت می باشد. در این مطالعه از یک نوع نفت خام مخازن جنوب غرب ایران با خواص مشخص استفاده شده است. این نفت خام به مدت ۴۵ روز با آب های هوشمند طراحی شده که دارای ترکیب یون های متفاوتی هستند در تماس قرار گرفت. pH آب های هوشمند در تماس با نفت در زمان های مشخص در طول ۴۵ روز اندازه گیری شد. در این مدت کشش بین سطحی آب-نفت نیز در سه حالت مختلف ثبت شد که در ادامه بیشتر توضیح داده می شود. در انتهای ۴۵ روز از نمونه های آب هوشمند، آزمایش اسپکتروفوتومتری در طول موج ماورابنفش-مرئی انجام داده شد.

¹ Naphthenic Acids

۲- بخش تجربی

برای اینکه در طول مدت ۴۵ روز حجم نمونه کافی برای انجام آزمایشها در اختیار باشد، مقدار ۲۰۰ سی سی آب هوشمند درون دستگاه نگهداری و نمونه‌گیری که در شکل ۱ آورده شده است ریخته شد و سپس به آرامی ۲۰۰ سی سی نفت خام به آن اضافه شد. به منظور حذف اثر امولسیون شدن و همچنین بررسی کمترین میزان حلالیت، نمونه‌ها به صورت ساکن در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد نگهداری شدند. برای اطمینان از حذف اثر اکسیداسیون نمونه‌ها در طول مدت ۴۵ روز، از گاز بی اثر نیتروژن به عنوان پوشش محلول‌ها در ظروف نگهداری استفاده شد.



شکل ۱- شماتیک دستگاه نگهداری و نمونه‌گیری محلول‌ها

نمونه‌گیری در زمان‌های مشخص ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۵ روز انجام گرفت. نمونه‌ها با استفاده از سرنگ‌های نمونه‌گیری تعبیه شده در دستگاه به دقت از نزدیک سطح تماس دو فاز جمع‌آوری شدند. سرنگ‌های نمونه‌گیری این امکان را فراهم می‌کردند که عمل نمونه‌گیری در تمامی مراحل یکسان باشد و آلودگی نفتی در نمونه‌های آب وارد نشود. به نمونه‌های آب و نفتی که در تماس با یکدیگر بوده‌اند به ترتیب آب و نفت پیر شده گفته می‌شود.

آزمایش‌های pH بر روی نمونه‌های آب پیر شده در زمان‌های مشخص صورت پذیرفت. همچنین در این مدت کشش بین سطحی آب-نفت به سه صورت اندازه‌گیری شد: (۱) کشش بین سطحی آب تازه^۱ - نفت پیر شده^۲، (۲) کشش بین سطحی آب پیر شده^۳

¹ Fresh Brine (FB)

² Aged Oil (AO)

³ Aged Brine (AB)

– نفت تازه^۱ و ۳) کشش بین سطحی آب پیر شده – نفت پیر شده. این گونه اندازه گیری کشش بین سطحی اجازه خواهد داد که جداگانه اثر انحلال مواد قطبی نفت در آب را مورد مطالعه قرار گیرد. از سوی دیگر به این صورت شرایط درون مخازن نفتی شبیه سازی خواهد شد. با تزریق آب در مخازن نفتی و پیشروی جبهه حرکت آب می توان متصور شد که هر لحظه در محل جبهه^۲، آب پیر شده با نفت تازه در تماس خواهد بود اما در نزدیکی چاه تزریقی آب تازه با نفت پیر شده در تماس است.

۱-۲- مواد

۱-۱-۲- نفت خام

نفت خام استفاده شده در این مطالعه متعلق به یکی از مخازن نفتی جنوب غرب ایران می باشد. میزان محتوای آسفالتین^۳ و عدد اسیدی^۴ این نمونه نفت خام به ترتیب با استفاده از روش های استاندارد ASTM-D6560-12 و ASTM-D664 تعیین گردید. مشخصات فیزیکی این نفت در جدول ۱ آورده شده است. همچنین برای مشخصه سازی بهتر این نفت، ترکیب مولکولی آن در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۱- مشخصات فیزیکی نفت خام استفاده شده

Crude oil name	Total Acid Number (mg KOH/g oil)	Asphltene Content (%wt)	Density at 25 °c (gr/cm ³)	Viscosity at 25 °c (cp)
KL	0.14	0.6	0.84	7.5

جدول ۲- ترکیب مولکولی نفت خام استفاده شده

Composition	mole%
H ₂ S	2.33
CO ₂	2.58
C ₁	47.59
C ₂	8.83
C ₃	5.09
i-C ₄	0.94
n-C ₄	2.43
i-C ₅	1.02
n-C ₅	1.22
C ₆	1.67
C ₇ ⁺	26.26

Molecular Weight	195
Molecular Weight of C ₇ ⁺	209.7
Sp. Gr. of C ₇ ⁺	0.8634

¹ Fresh Oil (FO)

² Front

³ Asphaltene content

⁴ Acid number

۲-۱-۲- آب‌های هوشمند

تمام آب‌های هوشمند درون آزمایشگاه و با اضافه کردن نمک‌های مورد نیاز به آب مقطر ساخته شدند. آب‌نمک‌های ساخته شده سپس از یک کاغذ صافی با قطر حفرات ۰/۴۳ میکرون عبور داده شدند. نام‌گذاری ترکیب آب‌های ارائه شده در این مطالعه بیانگر نوع تغییر اعمال شده نسبت به آب دریا خواهد بود. به طور مثال ترکیب $x\text{Ca-yS-zMg}$ بیانگر ترکیبی است با قدرت یونی برابر با آب دریا که به ترتیب غلظت یون‌های دو ظرفیتی کلسیم، سولفات و منیزیم در آن به نسبت آب دریا به ترتیب x ، y و z برابر شده است. به منظور بررسی اثر یون‌های دو ظرفیتی از ترکیب آب Divalent (DV) که صرفاً شامل یون‌های دو ظرفیتی آب دریا می‌باشد نیز استفاده شد. ذکر این نکته حائز اهمیت است که در تمامی ترکیب‌ها آب دریا و آب‌های اصلاح شده بر مبنای آب دریا، پارامتر قدرت یونی ثابت و برابر با مقدار آن در آب دریا در نظر گرفته شده است. نمک سدیم کلرید در مطالعات موجود در تاریخچه به عنوان نمکی خنثی از نقطه نظر برهم کنش‌های بین سطحی شناخته شده است و با فرض این موضوع که تغییر غلظت آن بر روی رفتار بین سطحی تأثیری نمی‌گذارد، برای ثابت نگه‌داشتن مقدار قدرت یونی در این مطالعه، از آن به عنوان نمک تنظیم‌کننده^۱ قدرت یونی استفاده شده است. با ثابت نگه‌داشتن قدرت یونی محلول‌های آب هوشمند سعی شده است اثر این عامل را در نتایج حذف کرد و تنها عامل تأثیرگذار در تغییرات مشاهده شده نوع یون‌ها و غلظت آن‌ها باشد. ترکیب‌های یونی آب‌های هوشمند استفاده شده در این مطالعه در جدول ۳ ارائه شده‌اند. مقدار قدرت یونی محلول‌ها از رابطه ۱ محاسبه می‌شود که در آن I قدرت یونی محلول، C_i غلظت یون و Z_i بار الکتریکی هر یون می‌باشد. لذا زمانی که غلظت یک یا چند نمک را در آب افزایش می‌دهیم، برای ثابت نگه‌داشتن قدرت یونی ناچار به کاهش غلظت نمک سدیم بوده‌ایم. همانطور که در جدول ۳ مشخص است با توجه به ترکیب‌های آب هوشمند مورد استفاده، برای ثابت نگه‌داشتن قدرت یونی برابر با قدرت یونی آب دریا، نمک سدیم کلرید را به ناچار از ترکیب حذف کرده‌ایم.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1} C_i Z_i^2 \quad (1)$$

تمام انتخاب این ترکیب‌ها به گونه‌ای است که بتوان مقایسه‌ای بر روی اثر یون‌های دو ظرفیتی، که طبق مطالعات موجود در تاریخچه به عنوان یون‌های موثر در آب‌های هوشمند شناخته شده‌اند [۹، ۱۵]، داشته باشیم. آب دریا نیز به عنوان منبع آب موجود برای تزریق در مخازن نفتی و معیاری برای عملکرد هوشمند سازی آب انتخاب شده است.

¹ Adjustment Salt

جدول ۳- ترکیب آب های هوشمند استفاده شده

Salts	SW (ppm)	DV (ppm)	Ca-4S-2Mg (ppm)	Ca-2S-4Mg (ppm)	0Ca-S-4Mg (ppm)	Ca-0S-4Mg (ppm)
NaCl	28400	0	0	0	0	0
KCl	800	0	800	800	800	800
CaCl ₂	1828	5484	1828	1828	0	1828
MgCl ₂	13730	15858	27460	54919	54919	54919
Na ₂ SO ₄	4490	0	17901	8980	4490	0
NaHCO ₃	100	0	100	100	100	100
MgSO ₄	0	25832	0	0	0	0
TDS(ppm)	49347	47173	48089	66627	60309	57647
IS (mole/liter)	0.833	0.861	0.832	1.049	0.917	0.859

۲-۲- روش ها و دستگاه های آزمایشگاهی

۲-۲-۱- اندازه گیری pH

pH نمونه های آب های هوشمند با استفاده از دستگاه Bench-Top Meter مدل 860032 محصول شرکت Sper Scientific در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد اندازه گیری شد. این دستگاه پیش از اندازه گیری pH با استفاده از محلول های بافر استاندارد کالیبره شد. تمامی آزمایش ها حداقل سه مرتبه تکرار شدند و مقدار میانگین گزارش شد.

۲-۲-۲- اسپکتروفوتومتری در محدوده طول موج ماورابنفش-مرئی

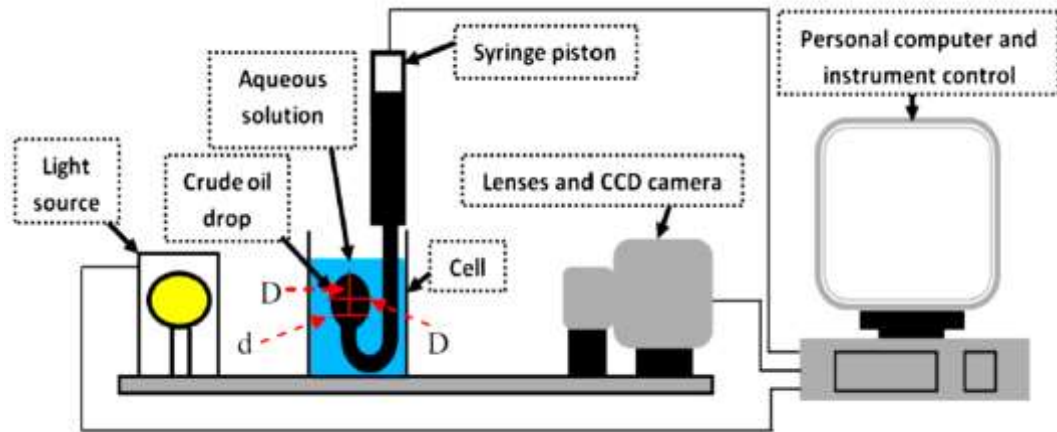
در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، میزان جذب نور آب های هوشمند پیر شده در محدوده طول موج ماورابنفش-مرئی در یک محفظه از جنس کوارتز به طول ۱ سانتی متر با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل T80 محصول شرکت PG Instruments انگلستان، اندازه گیری شد. در زمان انجام این آزمایش ها مشاهده شد که مقداری از جذب نور به علت حضور مزاحمت ها و تغییر نوع یون ها و غلظت آن ها در محلول های آبی می باشد. به همین خاطر و پیش از آزمایش بر روی هر نمونه آب هوشمند، برای حذف اثر نوع یون، مقدار کل نمک های حل شده^۱ و هرگونه مزاحمت در ترکیب آب، دستگاه با استفاده از همان ترکیب آب هوشمند که در تماس با نفت قرار نداشته است (آب هوشمند تازه)، کالیبره می شد. در این صورت تفاوت در میزان جذب نور، صرفا به علت مواد آلی حل شده در آب های هوشمند در تماس با نفت می باشد.

۲-۲-۳- اندازه گیری کشش بین سطحی

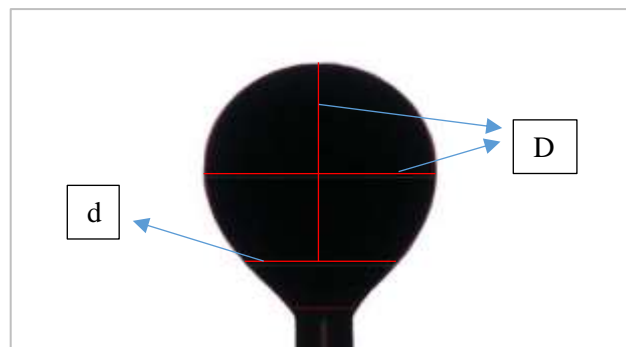
تغییرات کشش بین سطحی و روند این تغییرات به درک بهتر پدیده های بین سطحی کمک می کند. جدید ترین روش اندازه گیری کشش بین سطحی روش قطره آویزان است [۱۶، ۱۷]. شماتیکی از دستگاه اندازه گیری کشش بین سطحی در شکل ۲ نشان داده

¹ Total dissolved solid (TDS)

شده است. دستگاه استفاده شده در این مطالعه DSA 100 محصول شرکت KRUSS کشور آلمان می‌باشد. این دستگاه قادر به اندازه‌گیری کشش بین سطحی دینامیک است. شکل ۳ یک نمونه از تصاویر ثبت شده توسط دستگاه را نشان می‌دهد.



شکل ۲- شماتیک دستگاه اندازه‌گیری کشش بین سطحی به روش قطره آویزان



شکل ۳- نمونه‌ای از تصویر به دست آمده از نرم افزار اندازه‌گیری کشش بین سطحی

مقدار کشش بین سطحی از این روش با استفاده از آنالیز تصویر قطره تشکیل شده انجام می‌گیرد. بزرگترین قطر قطره (D) و فاصله d که قطر قطره در فاصله ای به اندازه D از بالای قطره می‌باشد، دو مقداری هستند که از آنالیز تصویر قطره مشخص می‌شوند. مقدار کشش بین سطحی با استفاده از رابطه ۲ تعیین می‌گردد:

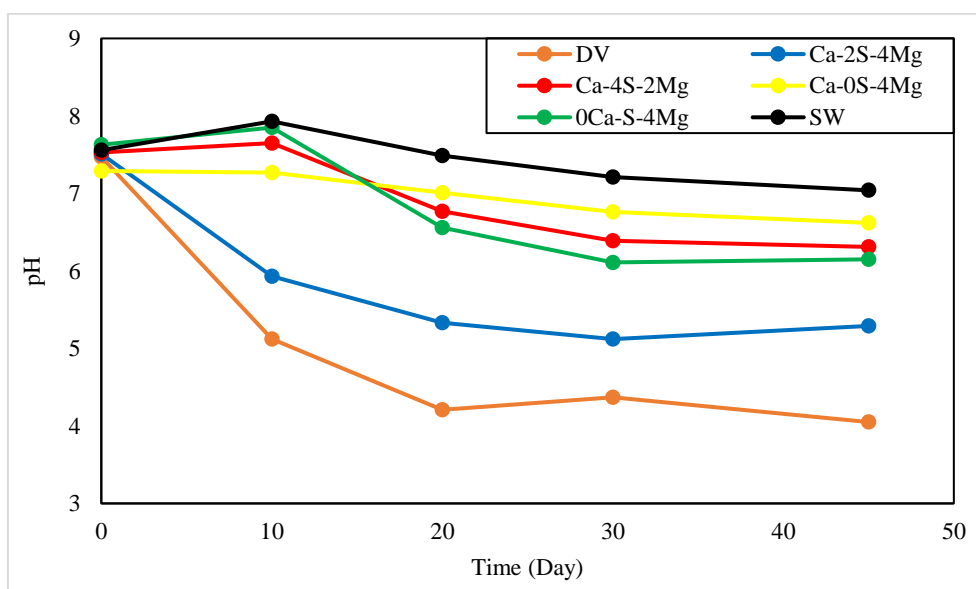
$$\sigma = \frac{\Delta \rho g D^2}{H} \quad (2)$$

در این رابطه g مقدار شتاب گرانش و $\Delta \rho$ تفاوت چگالی بین قطره و توده می‌باشد. H فاکتور شکل قطره است که بر اساس نسبت قطر کوچک به قطر بزرگ ($S=d/D$) تعین می‌گردد [۱۸].

۳- نتایج و بحث

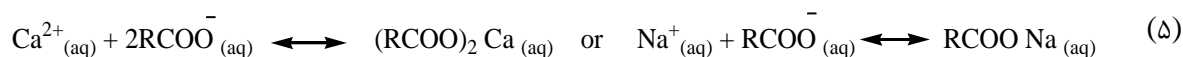
۳-۱- اندازه گیری pH آب های هوشمند

برای ارزیابی واکنش های شیمیایی و انتقال جرم بین سیستم آب و نفت، pH آب در زمان های مشخص در طول مدت ۴۵ روز که دو فاز با یکدیگر در تماس بودند اندازه گیری شد. نتایج در شکل ۴ نشان داده شده اند.



شکل ۴- pH آب های هوشمند در تماس با نفت

همانطور که در شکل ۴ مشخص است، مقدار pH آب برای تمامی نمونه ها دارای روند کاهشی می باشد اما میزان آن برای آب های مختلف، متفاوت است. کم شدن pH آب نشان دهنده حل شدن اجزای قطبی نفت و آزاد شدن H^+ در آب می باشد. از آنجاکه اسید های نفتنیک موجود در نفت آب دوست هستند، تمایل دارند که به سطح تماس آب-نفت جذب شده و از آنجا در آب حل شوند. تجزیه اسیدهای نفتنیک در آب با توجه به روابط زیر اتفاق می افتد [۱۴].



بر اساس واکنش شماره ۳، اسیدهای نفتنیک به دلیل قطبیت به سطح تماس دو فاز کشیده می شوند و در آب حل می شوند، جایی که طبق واکنش شماره ۴ تجزیه می شوند و تولید آنیون کربوکسیلیک و هیدروژن می کنند. طبق واکنش شماره ۵، وجود

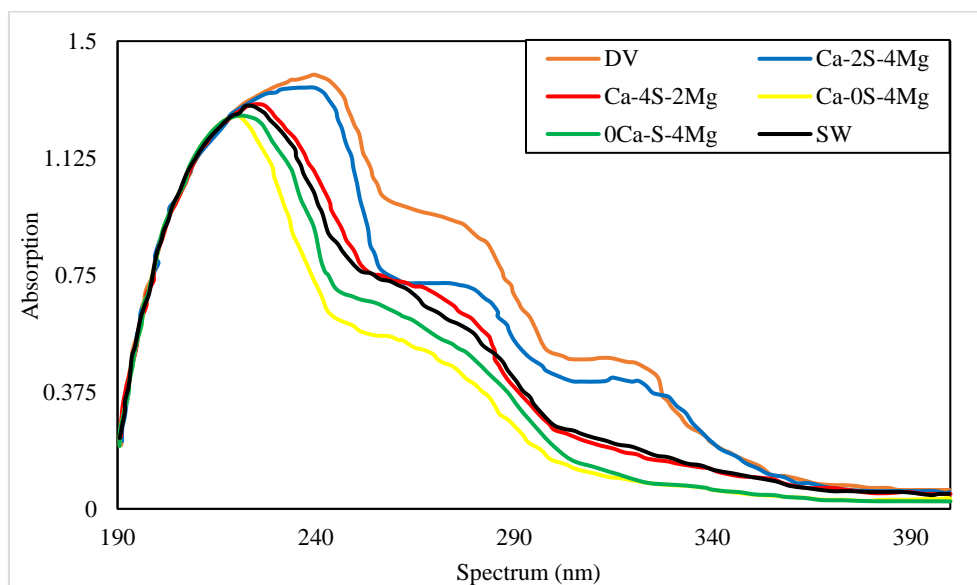
کاتیون هایی مانند کلسیم، منیزیم، سدیم و ... در آب، باعث واکنش با آنیون کربوکسیلیک و تشکیل نمک های نفتنیت^۱ می شود. غلظت و سرعت واکنش پذیری این آنیون ها می تواند بر سرعت و میزان انحلال اسیدهای نفتنیک در آب تاثیر بگذارد. بر همین اساس می توان کاهش pH در آب های هوشمند را به علت انحلال اسیدهای نفتنیک دانست. شکل ۳ نشان می دهد که انحلال این اسیدها در آب دارای یون های دو ظرفیتی (DV) از بقیه آب ها بیشتر است. میزان انحلال اسیدهای نفتنیک در آب DV به اندازه ای بوده است که pH آن را از ۷/۴۷ به ۴/۰۵ کاهش داده است. از مقایسه نتایج آزمایش ها برای دو آب Ca-2S-4Mg و Ca-0S-4Mg می توان متوجه شد که حضور یون سولفات باعث افزایش قطبیت سطح تماس دو فاز و در نتیجه افزایش میزان انحلال اسیدهای نفتنیک در آب شده است. همچنین از مقایسه نتایج این آزمایش برای دو آب Ca-2S-4Mg و Ca-4S-2Mg می توان نتیجه گرفت که تنها افزایش یون سولفات در جذب و انحلال اسیدهای نفتنیک موثر نیست، بلکه وجود کاتیون های دو ظرفیتی مثل منیزیم نیز در این فرایند ضروری می باشد. کاتیون ها به علت آب پوشی زیاد در توده محلول به مولکول های آب بیشتری نیاز دارند در نتیجه تعداد مولکول های بیشتری از آب از سطح به توده می آیند ولی وقتی یک آنیون اضافه می شود برای آب پوشی کاتیون ها به مولکول های آب کمتری نیاز است (به علت وجود آنیون ها با بار منفی) نقل و انتقالات بین سطحی راحت تر صورت می گیرد و pH در محیط آبی افزایش می یابد.

۲-۳- اسپکتروفوتومتری در ناحیه ماورابنفش-مرئی

برای تایید نتایج گرفته شده در آزمایش های pH و تحلیل های عنوان شده بر اساس انحلال اسیدهای نفتنیک، بر روی نمونه های آب های هوشمندی که به مدت ۴۵ روز با نفت خام در تماس بودند آزمایش اسپکتروفوتومتری انجام گرفت. برای اطمینان از اینکه میزان جذب نور صرفاً به علت حضور اجزای قطبی نفت که در آب حل شده اند می باشد، پیش از هر آزمایش دستگاه با آب هوشمند تازه که در تماس با نفت نبوده است کالیبره می شد. با این کار تاثیر نوع یون و مقدار کل نمک های حل شده در آب های هوشمند بر روی مقدار جذب حذف شده است. شکل ۵ مقدار جذب نور در طیف های مورد آزمایش را برای آب های هوشمند مختلف نشان می دهد. طبق قانون بیر-لامبرت^۲، مقدار جذب نور با غلظت اجزای قطبی حل شده در آب نسبت مستقیم دارد. بر همین اساس، در شکل ۵ مشخص است که بیشترین و کمترین مقدار انحلال اسیدهای نفتنیک به ترتیب در آب های هوشمند DV و Ca-0S-4Mg اتفاق افتاده است.

¹ Naphthenate Salt

² Beer-Lambert law



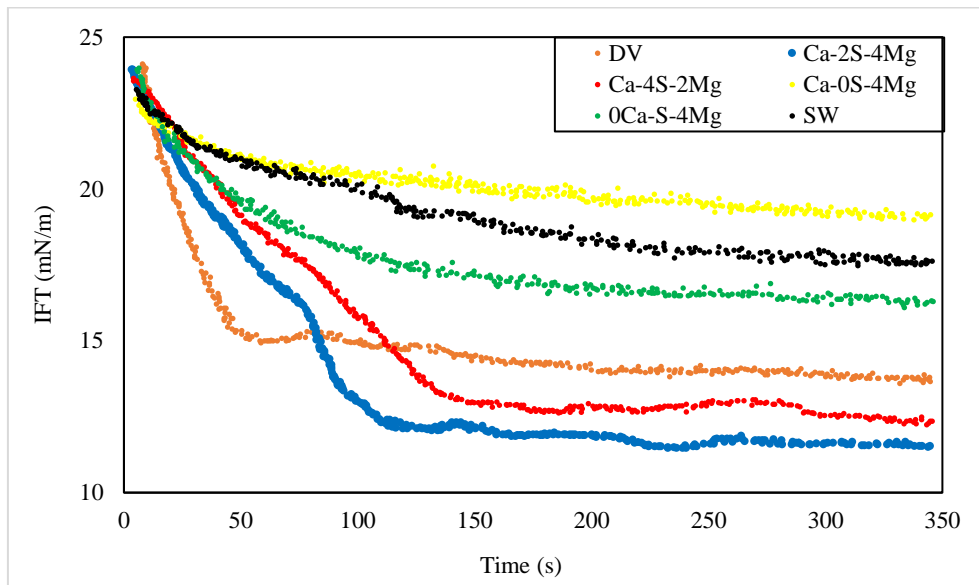
شکل ۵- طول موج های جذب برای آب های هوشمند در تماس با نفت بعد از ۴۵ روز

نتایج آزمایش های اسپکتروفوتومتری تقریباً با نتایج آزمایش های pH مطابقت دارد. بر اساس شکل ۵ هم می توان نتیجه مشابه با آزمایش های pH گرفت که با افزایش میزان یون سولفات در آب، مقدار انحلال اجزای قطبی افزایش یافته است. البته برای اینکه این پدیده اتفاق بیافتد، در کنار یون سولفات وجود یک کاتیون نیز ضروری می باشد.

۳-۳- کشش بین سطحی

با بررسی نتایج کشش بین سطحی سیستم های آب-نفت منتشر شده در مطالعات پیشین می توان مشاهده کرد که اعداد، روندها و مکانیزم های متفاوتی گزارش شده است [۱۹-۲۲] در مقایسه با مواد خالص، کشش بین سطحی نفت خام تابع بسیار پیچیده ای از پارامترهای بسیار زیادی مانند دما، فشار، شوری و ترکیب آب، pH، عدد اسیدی و نوع مواد قطبی موجود در نفت خام است [۲۳]. همانطور که در قسمت های پیشین این مطالعه مشاهده شد، حضور آب در کنار نفت خام باعث انحلال برخی از اجزای قطبی به درون آب و در نتیجه تغییر خواص آب می شود. در این قسمت سعی بر آن است تا تاثیر این پدیده بر روی خواص بین سطحی و به صورت خاص کشش بین سطحی آب-نفت از طریق آزمایش های طراحی شده که پیشتر به آن ها اشاره شده است بررسی شود.

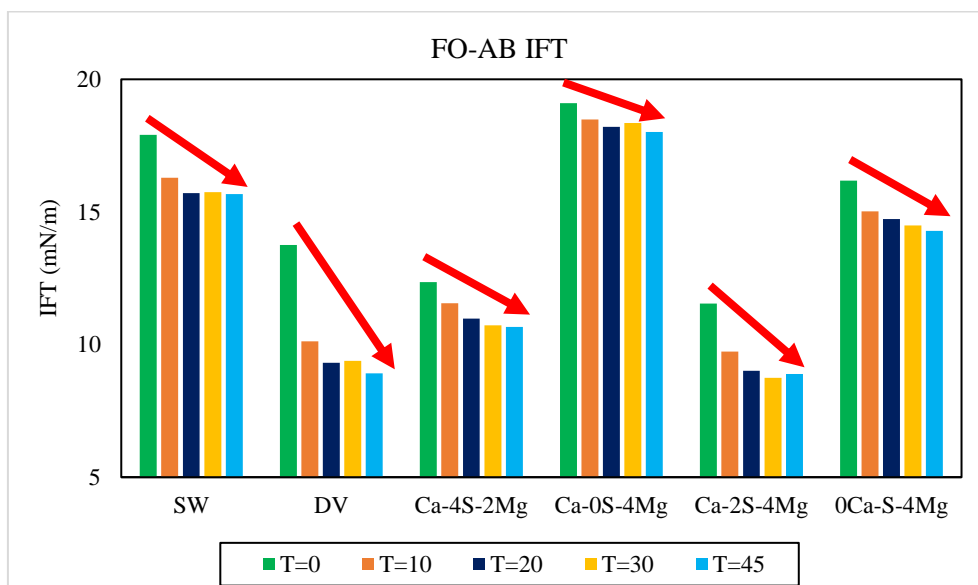
در ابتدا تاثیر ترکیب آب و نوع یون های موجود در آب بر کشش بین سطحی دینامیک آب-نفت بررسی می شود. این مطالعه می تواند دانشی در زمینه نوع عملکرد یون ها در جذب اجزای قطبی به سطح مشترک دو فاز ایجاد نماید. شکل ۶ کشش بین سطحی دینامیک آب های هوشمند طراحی شده را با نفت خام مورد استفاده نشان می دهد. این آزمایش با استفاده از نفت تازه و آب تازه پیش از فرایند پیرسازی انجام شده است.



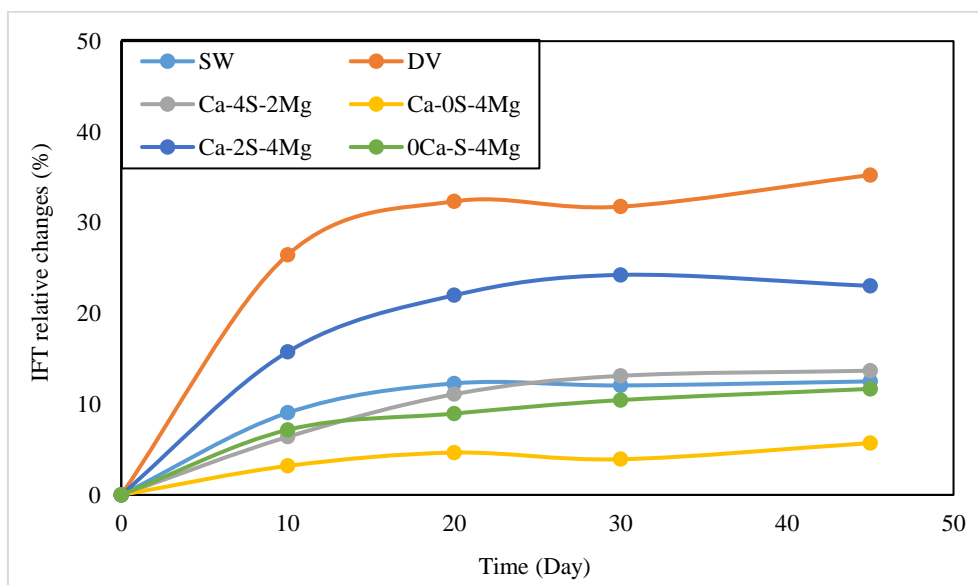
شکل ۶- کشش بین سطحی دینامیک برای آب‌های هوشمند مختلف و نفت خام قبل از پیرسازی

همانطور که از شکل ۶ مشخص است، با افزایش میزان یون سولفات در آب، مقدار کشش بین سطحی تعادلی کاهش یافته است. کمتر بودن عدد کشش بین سطحی تعادلی بیانگر این است که مقدار ترکیبات قطبی بیشتری در سطح تماس دو فاز تجمع کرده‌اند. بر همین اساس، آب هوشمندی که تنها دارای یون‌های دو ظرفیتی است (DV) نیز توانسته به سرعت اجزای قطبی نفت را به سطحی تماس آب-نفت کشیده و مقدار کشش بین سطحی را کم کند. شکل ۶ همچنین نشان می‌دهد که حضور یون سولفات در کنار یک کاتیون برای جذب اجزای قطبی به سطحی مشترک ضروری است. در آب Ca-0S-4Mg به دلیل عدم حضور یون سولفات، مقدار کشش بین سطحی نسبت به ترکیب‌های دیگر بیشتر می‌باشد. کاتیون‌ها به علت آب‌پوشی زیاد در توده محلول به مولکول‌های آب بیشتری نیاز دارند در نتیجه تعداد مولکول‌های بیشتری از آب از سطح به توده می‌آیند و نیروی جاذبه نامتقارن به سمت توده زیادتر می‌شود. در نتیجه کشش بین سطحی افزایش می‌یابد. ولی وقتی یک آنیون به محلول آبی اضافه می‌شود، به علت وجود آنیون‌های با بار منفی، برای آب‌پوشی کاتیون‌ها به مولکول‌های آب کمتری نیاز است. به عبارت دیگر کشش بین سطحی کمتر از حالت کاتیون خالص خواهد بود.

حال با دانش از تاثیر نوع یون‌ها بر کشش بین سطحی، به بررسی تاثیر آن بر انحلال اجزای قطبی نفت پرداخته می‌شود. بر همین اساس کشش بین سطحی آب‌های هوشمند پیر شده و نفت خام تازه در زمان‌های مختلف پیرسازی اندازه‌گیری شده است. شکل ۷ مقادیر کشش بین سطحی اندازه‌گیری شده آب‌های هوشمند پیر شده و نفت خام تازه را که اجزای قطبی موجود در آن به درون آب حل نشده‌اند نشان می‌دهد.



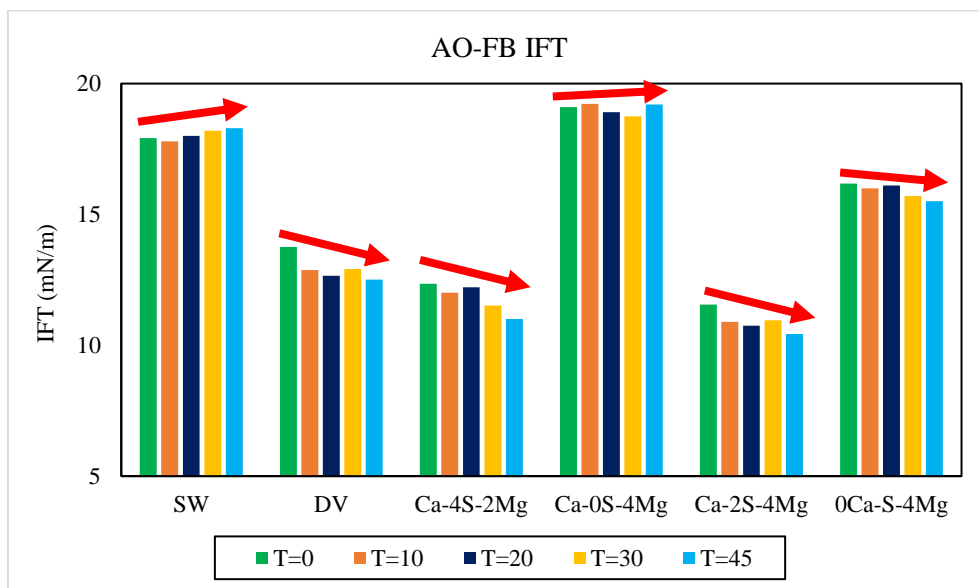
شکل ۷- مقادیر کشش بین سطحی تعادلی برای نمونه آب های هوشمند پیر شده و نفت تازه در زمان های مختلف از پیرشدگی آب شکل ۷ نشان می دهد که با گذشت زمان و افزایش انحلال اجزای قطبی نفت به درون آب که باعث کاهش pH آب می شود، مقدار کشش بین سطحی اندازه گیری شده در تمامی آب ها روند کاهشی خواهد داشت. البته میزان تغییرات کشش بین سطحی در آب های مختلف، متفاوت می باشد. وجود اجزای قطبی و اسیدی شدن آب های پیر شده شرایط را برای کاهش کشش بین سطحی تسهیل کرده است [۲۴] برای بررسی دقیق تر این موضوع در شکل ۸ تغییرات نسبی کشش بین سطحی برای آب های مختلف نشان داده شده است.



شکل ۸- تغییرات نسبی کشش بین سطحی تعادلی برای نمونه آب های هوشمند پیر شده و نفت تازه در زمان های مختلف از پیرشدگی آب شکل ۸ نشان می دهد که بیشترین تغییر در کشش بین سطحی در آب DV اتفاق افتاده است. اگر به نتایج آزمایش های pH رجوع کنیم، مشخص می شود که این آب بیشترین میزان انحلال اجزای قطبی را داشته است و اثر این انحلال در تغییرات کشش

بین سطحی نیز مشهود است. همچنین با توجه به نتایج کشش بین سطحی دینامیک مشاهده شده بود که سرعت جذب اجزای قطبی بر روی سطح مشترک آب-نفت توسط این ترکیب آب بیشتر از بقیه آبها بوده است. با این حال به نظر می‌رسد بین انحلال‌پذیری اجزای قطبی و قطبیت سطح در جذب اجزای قطبی به سطح مشترک دو فاز تفاوت وجود دارد، چراکه آب DV که بیشترین میزان انحلال اجزای قطبی را از خود نشان می‌دهد، کمترین میزان کشش بین سطحی را نسبت به ترکیب آبهای Ca-4S-2Mg و Ca-2S-4Mg ندارد. می‌توان این گونه نتیجه گرفت که حضور کاتیون‌های دو ظرفیتی شرایط را برای انحلال اجزای قطبی نفت درون آب و حضور این اجزا درون توده آب مهیا می‌کند اما برای تجمع این مواد بر روی سطح مشترک دو فاز، وجود یون‌های تک ظرفیتی ضروری است. به بیان دیگر، می‌توان این گونه نتیجه‌گیری کرد که غلظت کمتر اجزای قطبی درون ترکیب آبهای Ca-4S-2Mg و Ca-2S-4Mg نسبت به آب DV، میزان انحلال کمتر مواد قطبی نیست، بلکه جذب شدن مجدد اجزای قطبی حل‌شده در آب بر روی سطح مشترک دو فاز می‌باشد.

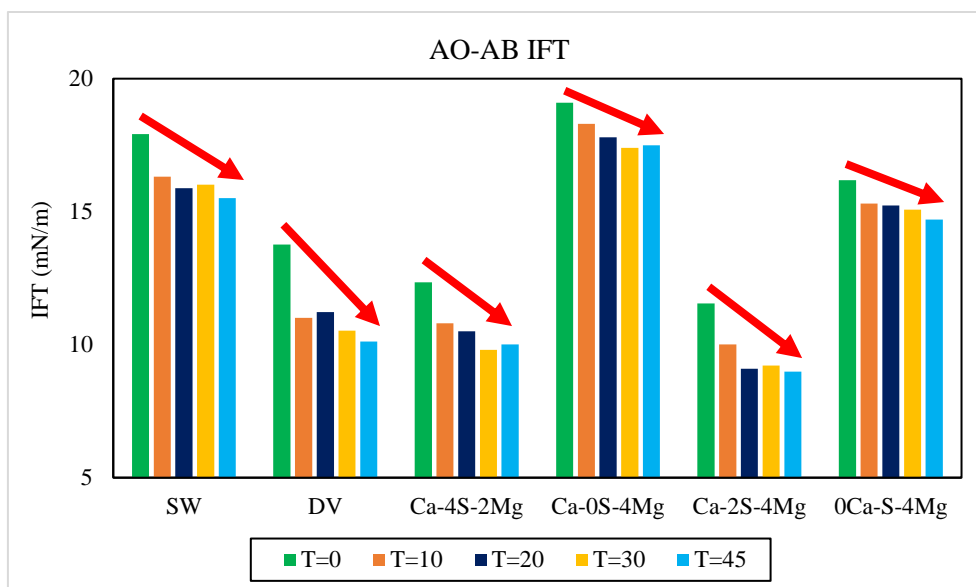
برای درک بهتر نتایج ارائه شده، آزمایش‌های کشش بین سطحی بر روی نمونه‌های آب‌های هوشمند تازه، که در تماس با نفت نبوده‌اند و هیچ‌گونه اسید نفتنیک و جزء قطبی درون آن وجود ندارد، و نفت پیر شده انجام گرفت که نتایج آن در شکل ۹ آورده شده است.



شکل ۹- مقادیر کشش بین سطحی تعادلی برای نمونه آب‌های هوشمند تازه و نفت پیر شده در زمان‌های مختلف از پیرشدگی نفت

همانطور که از شکل ۹ مشخص است مقدار کاهش کشش بین سطحی در زمان‌های پیرشدگی مختلف روندهای متفاوتی را برای ترکیب آب‌های مختلف نشان می‌دهد. برای آب SW روند اندکی افزایشی، برای آب Ca-0S-4Mg تقریباً ثابت و برای مابقی ترکیب آب‌ها روند کاهش ناچیزی مشاهده می‌شود. در این دسته از آزمایش‌ها، از آنجاکه نفت پیر شده مقداری از اجزای فعال سطحی خود را در تماس با آب از دست داده است، مقدار کاهش کشش بین سطحی نیز در آن با شیب کمتری مشاهده شده

است. البته همچنان آب های دارای یون های دو ظرفیتی فعال توانسته اند مقدار باقیمانده از اجزای فعال سطحی موجود در نفت را به سطح مشترک دو فاز کشانده و کشش بین سطحی را کاهش دهند. نتایج آزمایش های کشش بین سطحی بر روی نمونه های نفت و آب پیر شده در شکل ۱۰ گزارش شده است.



شکل ۱۰- مقادیر کشش بین سطحی تعادلی برای نمونه آب های هوشمند پیر شده و نفت پیر شده در زمان های مختلف از پیرشدهی آب و نفت همانطور که انتظار می رفت در این دسته از آزمایش ها نیز روند کاهشی برای کشش بین سطحی با گذشت زمان و افزایش میزان پیرسازی مشاهده شد. اما نکته قابل تامل، کمتر بودن مقدار تغییرات نسبت به آزمایش های آب پیر شده-نفت تازه می باشد. در این دسته از آزمایش ها، آب پیر شده دارای pH کمتر و مقدار اجزای قطبی بیشتر می باشد اما از طرف دیگر مقدار مواد فعال سطحی در نفت پیر شده نسبت به نفت تازه کمتر است. برآیند این دو اتفاق باعث شده است که کشش بین سطحی در این حالت از کشش بین سطحی سیستم آب پیر شده-نفت تازه بیشتر و از کشش بین سطحی آب تازه-نفت پیر شده کمتر باشد. البته باید به این موضوع اشاره کرد که در هر سه حالت که کشش بین سطحی اندازه گیری شد، آب Ca-2S-4Mg کمترین میزان کشش بین سطحی را نسبت به ترکیب های دیگر نشان داد.

۴- نتیجه گیری

پیش از ارائه نتایج این مطالعه، لازم به توضیح است که حضور سورفکتانت ها درون آب تزریقی به مخازن نفتی می تواند شرایط انتقال جرم اسیدهای نفتنیک را تغییر دهد. از آنجا که استفاده همزمان سورفکتانت ها با آب های هوشمند به عنوان یک سیال ازدیاد برداشتی یکی از روش های جدید در بهبود عملکرد آب های هوشمند می باشد و در مطالعات اخیر علمی دنیا به آن توجه ویژه ای نیز شده است، این موضوع می تواند به عنوان پیشنهادی برای کارهای آینده مطرح شود.

در این پژوهش نشان داده شد که با گذشت زمان، نفت خام با آب هوشمند تزریقی واکنش می‌دهد و مقداری از اجزای قطبی نفت به درون آب حل می‌شوند. این پدیده باعث تغییر در خواص فیزیکی آب خواهد شد و بر روی خواص بین سطحی دو فاز نیز تاثیر می‌گذارد. موارد زیر نتایج اصلی از مطالعه حاضر می‌باشد:

- ۱- ترکیب و نوع یون‌های موجود در آب‌های هوشمند و مدت زمان تجانس با نفت به شدت می‌تواند بر روی انحلال اجزای قطبی موجود در نفت مانند اسیدهای نفتیک به درون آب اثر بگذارد.
- ۲- با افزایش یون‌های دو ظرفیتی درون ترکیب آب‌های در تماس با نفت خام، به خصوص یون سولفات، میزان انحلال اسیدهای نفتیک افزایش می‌یابد و باعث می‌شود pH آب به شدت کاهش یابد. البته برای اثربخشی یون سولفات، حضور یک کاتیون دو ظرفیتی مانند منیزیم در ترکیب آب ضروری می‌باشد.
- ۳- انحلال اجزای قطبی نفت درون آب، باعث می‌شود خواص بین سطحی آب-نفت تغییر کند.
- ۴- انحلال اجزای قطبی نفت به درون آب شرایط را برای کاهش بیشتر کشش بین سطحی تسهیل می‌کند.
- ۵- وجود یون‌های تک ظرفیتی در ترکیب آب در کنار کاتیون‌ها و آنیون‌های دو ظرفیتی، باعث جذب اجزای قطبی حل‌شده در فاز آب به سطح مشترک آب-نفت شده و شرایط را برای کاهش بیشتر کشش بین سطحی مهیا می‌کند.

۵- مراجع

- [1] T. Austad, Water Based EOR in Carbonates and Sandstones: New Chemical Understanding of the EOR Potential Using "Smart Water," **2012**.
- [2] A. Kazemi Nia Korrani, Mechanistic modeling of low salinity water injection **2014**.
- [3] A. A. Yousef, S. Al-Saleh, A. U. Al-Kaabi, M. S. Al-Jawfi, "Laboratory Investigation of Novel Oil Recovery Method for Carbonate Reservoirs," Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference, SPE-137634-MS, Calgary, Alberta, Canada, **2010**.
- [4] A. Saeb, V. S. Mohsen, B. Alireza, Z. Esmael, J. Khosrow, *J. Of Applied Chemistry*, **26** (1392) 73, in Persian.
- [5] N. Morrow, J. Buckley, *J. Pet. Technol.* **2011**, 63, 106.
- [6] E. P. Robertson, "Low-Salinity Waterflooding to Improve Oil Recovery-Historical Field Evidence," SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers, Anaheim, California, U.S.A., 4 April **2007**.
- [7] M. Rotondi, C. Callegaro, F. Masserano, M. Bartosek, "Low Salinity Water Injection: Eni's Experience," Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference, SPE-171794-MS, Abu Dhabi, UAE, **2014**.
- [8] D. Hughes, S. Larsen, R. Wright, Review of Low Salinity Water Flooding, **2010**.
- [9] A. Saeb, S. D. Amir Hossein, Sh. Mohammad Mahdi, *J. Of Applied Chemistry*, **43** (1396) 9, in

Persian.

- [10] Z. Yi, H. K. Sarma, "Improving Waterflood Recovery Efficiency in Carbonate Reservoirs through Salinity Variations and Ionic Exchanges: A Promising Low-Cost 'Smart-Waterflood' Approach," Abu Dhabi International Petroleum Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers, **2012**.
- [11] W. Xu, Experimental investigation of dynamic interfacial interactions at reservoir conditions, LSU, **2005**.
- [12] P. C. Hiemenz, R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry, revised and expanded*, Vol. 14, CRC press, **1997**.
- [13] M. Lashkarbolooki, S. Ayatollahi, M. Riazi, *J. Chem. Eng. Data* **2014**, 59, 3624.
- [14] M. Moradi, E. Topchiy, T. E. Lehmann, V. Alvarado, *Fuel* **2013**, 112, 236.
- [15] H. T. Kwak, A. a Yousef, S. Al-saleh, S. Aramco, *Spe- 169112-MS* **2014**.
- [16] E. E. Isaacs, K. F. Smolek, *Can. J. Chem. Eng.* **1983**, 61, 233.
- [17] F. Peters, D. Arabali, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, 426, 1.
- [18] C. E. Stauffer, *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 1933.
- [19] M. Lashkarbolooki, M. Riazi, S. Ayatollahi, A. Z. Hezave, *Fuel* **2016**, 165, 75.
- [20] J.-M. Bai, W.-Y. Fan, G.-Z. Nan, S.-P. Li, B.-S. Yu, *J. Dispers. Sci. Technol.* **2010**, 31, 551.
- [21] B.-Y. Cai, J.-T. Yang, T.-M. Guo, *J. Chem. Eng. data* **1996**, 41, 493.
- [22] M. Lashkarbolooki, S. Ayatollahi, M. Riazi, *Energy & Fuels* **2014**, 28, 6820.
- [23] J. S. Buckley, T. Fan, *Petrophysics* **2007**, 48.
- [24] B. Ahmad, A. Kolsoum, *J. Of Applied Chemistry*, **30** (1393) 43, in Persian.