

## بررسی آزمایشگاهی تاثیر غلظت یون ها، دمای زماندهی و pH محلول اصلاح گر

### ترشوندگی سطح سنگ کربناته با روش اندازه گیری زاویه تماس

صائب احمدی<sup>۱</sup>، محسن وفایی سفتی<sup>۲\*</sup>، علیرضا بهرامیان<sup>۳</sup>، اسماعیل زنجیری<sup>۴</sup> و خسرو جراحیان<sup>۵</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

آستاد دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

<sup>۳</sup> دانشیار انستیتو مهندسی نفت، دانشگاه تهران، ایران

<sup>۴</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد گروه شیمی کاربردی، دانشگاه سمنان، ایران

<sup>۵</sup> پژوهنده‌ی ارشد پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده علوم و تکنولوژی پلیمر، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۱/۱۲/۱۶

تاریخ تصحیح: ۹۲/۰۲/۷

تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۲/۲۸

#### چکیده:

در مخازن کربناته شکافدار به دلیل حالت ترشوندگی سنگ و متراکم بودن شبکه ماتریس سنگ، بازده بازیابی نفت پایین می باشد. یکی از راهکارهای موثر در افزایش بازیابی نفت در این مخازن، تغییر ترشوندگی سنگ از حالت نفت دوست به آب دوست است. در این پژوهش تاثیر یون های مختلف محلول در آب، دمای زماندهی و pH محلول اصلاح گر ترشوندگی بر حالت ترشوندگی سنگ کربناته آهکی با استفاده از آزمایش زاویه تماس بررسی شده است. همچنین سعی شده است که مدلی برای رفتار یون ها با سطح سنگ با استفاده از نتایج زاویه تماس ارائه شود. نتایج نشان داد که یون های  $Ca^{2+}$ ،  $Mg^{2+}$  و  $SO_4^{2-}$  ترشوندگی سنگ کربناته را از حالت نفت دوست به آب دوست تغییر می دهند و آب دوستی بیشتر هنگامی که یون ها با هم در آب وجود داشته باشند؛ حاصل می شود. مشاهده شد که زاویه تماس در حالتی که غلظت دو یون  $Mg^{2+}$  و  $SO_4^{2-}$  در محلول اصلاح گر ترشوندگی با هم افزایش یابند کمتر از حالتی است که فقط غلظت یک یون افزایش یابد. همچنین افزودن نمک  $NaCl$  به محلول اصلاح گر ترشوندگی در تمام حالات سبب افزایش زاویه تماس و نفت دوستی بیشتر سنگ کربناته شد. افزایش دمای زماندهی سنگ ها در محلول های اصلاح گر ترشوندگی، سبب دفع اسید های چرب جذب شده بر روی سطح و آب دوستی بیشتر سطح شد. مشاهده شد که pH محلول اصلاح گر ترشوندگی تاثیر زیادی بر ترشوندگی سنگ کربناته دارد و تغییر pH از ۳ تا ۱۰، حالت ترشوندگی را تغییر می دهد.

**واژگان کلیدی:** ترشوندگی، آب دوست، نفت دوست، زاویه تماس، کربناته

#### ۱- مقدمه:

بیشتر از ۵۰٪ از مخازن موجود در جهان از نوع کربناته شکافدار هستند و میانگین بازیابی نفت از مخازن کربناته در حالت کلی به دلیل اینکه این مخازن از نظر ترشوندگی خنثی و یا نفت دوست می باشند و دارای شکاف بیشتری هستند، پایین تر از مخازن ماسه سنگی می باشد [۱]. تزریق آب معمولی به مخازن به دلیل در دسترس بودن آب، روش ازدیاد برداشت ارزانی می باشد. میزان برداشت نفت با این روش در مخازن کربناته شکافدار پایین می باشد؛ زیرا آب تزریقی، به دلیل فشار موئینگی کم مخزن، اغلب وارد شکاف بین سنگ ها شده و نمی تواند به شبکه سنگ، که حاوی قسمت اعظم نفت است، نفوذ نماید. در این مخازن، حداکثر برداشت نفت، پس از تغییر حالت ترشوندگی سنگ از نفت دوست به آب دوست و به دلیل فرآیند آشام خود به خودی صورت می گیرد [۲]. ترشوندگی عبارتی است که در توصیف تمایل نسبی یک سطح نسبت به یک سیال در حضور

سیالات امتزاج ناپذیر دیگر بکار می رود و به بیانی می توان گفت که رقابت دو سیال برای چسبیدن به سطح سنگ می باشد. ترشوندگی عامل اصلی در توزیع میکروسکوپی سیال در محیط متخلخل بوده و به مقدار بسیار زیادی بر اشباع نفت باقیمانده<sup>۲</sup> و نیز توانایی یک فاز در جریان یافتن، تأثیر می گذارد. غالباً این تمایل نسبی دیواره سنگ به یک هیدروکربن در حضور آب، توسط واژه های نفت دوست و آب دوست توصیف می شود [۳ و ۴]. آب دریا حالت ترشوندگی سنگ گچی (Chalk) را در دمای بالا به آب دوست تغییر می دهد. اخیراً چندین محقق نیز پژوهش هایی را در زمینه بهبود بازیابی نفت با آشام خود به خودی آب دریا انجام داده اند.

مارو و یلدز نشان دادند که ترکیب یونی آب نمک تزریقی سبب افزایش بازیابی نفت در مخازن ماسه سنگی می شود [۵]. کروی و همکاران نشان دادند که یون های منیزیم و سولفات موجود در آب دریا، ترشوندگی سنگ گچی را تغییر می دهند. آنها از آزمایش هایی مثل جذب، تنش میان سطحی و اندازه گیری زاویه تماس استفاده کردند [۶]. ژانگ و همکاران نیز مدلی برای رفتار یون ها نسبت به سطح کلسیت بر اساس نتایج آزمایش های کروماتوگرافی ارائه کردند. آنها مشخصه هایی نظیر غلظت یون های  $Ca^{2+}$ ،  $Mg^{2+}$ ، دما و دبی سیال تزریقی را مورد بررسی قرار دادند [۷]. فتحی و همکاران با استفاده از آزمایش کروماتوگرافی دریافتند که غلظت مناسب آب دریا جهت تغییر ترشوندگی، برای سنگ های کربناته در حدود ۳۳۰۰۰ ppm و برای سنگ های ماسه ای حدود ۲۰۰۰ ppm می باشد [۸].

اسید های چرب موجود در نفت در حضور فیلم آب، سطح کلسیت را نفت دوست می کند. لجنس و همکاران پیشنهاد دادند که ممکن است خاصیت نفت دوستی و یا خنثی کلسیت به دلیل جذب گروه های کربوکسیلیک نفت خام؛ به سطح کلسیت با بار مثبت باشد [۹]. رضایی گماری و همکاران اثر یون سولفات را در برهم کنش میان اسید های چرب و سطح کلسیت مورد بررسی قرار دادند. آنها با آزمایش هایی چون آنالیز گرماسنجی وزنی و اندازه گیری پتانسیل زتا دریافتند که کلسیتی که در تماس با محلول سولفات بوده؛ کشش بالاتری برای جذب آب نسبت به کلسیت خالص دارد. آنها نشان دادند که ترشوندگی سطح کلسیت به ساختار اسیدهای چرب، ترکیب آب سازند و pH بستگی دارد [۱۰]. باکلی نشان داد که بار سطح کلسیت در pH پایین، مثبت و در pH بالا، منفی می باشد [۱۱]. هیراساکی و همکاران پیشنهاد دادند که ممکن است سطح کلسیت به دلیل حضور یون کربنات اضافی در تماس با سطح مشترک آب نمک/نفت، در pH بالا دارای بار منفی باشد [۱۲]. به دلیل تاثیر زیاد نوع حالت ترشوندگی مخازن کربناته در افزایش بازیابی نفت، در این پژوهش تاثیر غلظت یون های مختلف، pH و دما بر حالت ترشوندگی سطح سنگ کربناته با استفاده از روش اندازه گیری زاویه تماس بررسی شده است. از آنجایی که ساز و کار تغییر ترشوندگی به وسیله آب هوشمند هنوز به صورت کامل شناخته نشده است، سعی شده است تا با بررسی نتایج زاویه تماس مدلی برای رفتار یون ها با اسید چرب موجود در نفت و سنگ کربناته ارائه شود.

## ۲- بخش تجربی:

### ۲-۱- مواد:

### ۲-۱-۱- فاز جامد:

<sup>۲</sup>Residual Oil Saturation

در این پژوهش از سنگ برون زاد (Outcrop) کربناته آهکی (Limestone) به عنوان فاز جامد استفاده شده است. نمونه سنگ مورد استفاده در آزمایش زاویه تماس، در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱. سنگ کربناته برش داده شده برای آزمایش زاویه تماس

### ۲-۱-۲- نفت مدل

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

### ۲-۱-۳- آب مقطر

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

### ۲-۱-۴- نمک ها

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

فرمول شیمیایی	نمک
NaCl	کلرید سدیم
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	سدیم سولفات
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	منیزیم کلراید شش آبه
CaCl <sub>2</sub>	کلسیم کلراید
NaHCO <sub>3</sub>	سدیم بی کربنات

### ۲-۲- روش های آزمایشگاهی:

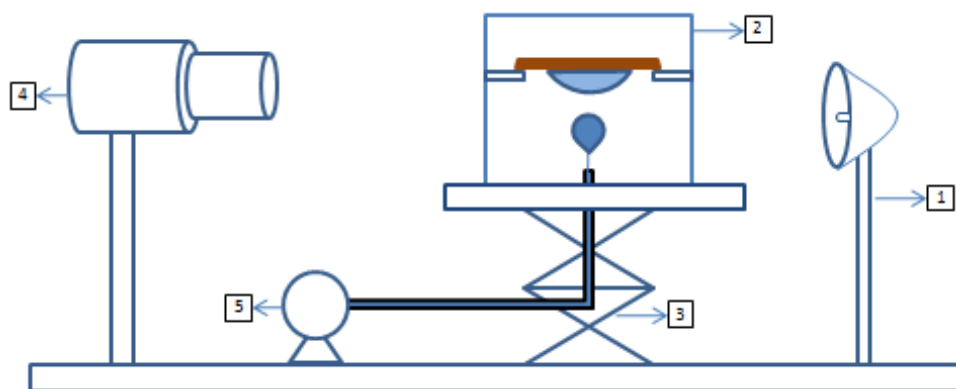
#### ۲-۲-۱- آماده سازی نمونه ها:

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

زاویه تماس با قرار دادن قطره هپتان بررسی شده است. سپس نمونه ها با آب مقطر شسته شده و در دمای ۴۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت خشک می گردند و پس از آن در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد، در محلول های مورد استفاده جهت تغییر ترشوندگی به مدت ۷۲ ساعت قرار داده شدند. در انتها نمونه ها با آب مقطر شسته و در دمای ۴۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت خشک شده اند و در آخر زاویه تماس در دمای اتاق و فشار اتمسفری اندازه گیری می شود.

### ۲-۲-۲- اندازه گیری زاویه تماس:

دستگاه اندازه گیری زاویه تماس که ساخت نویسندگان مقاله می باشد، قادر است زاویه تماس یک قطره مایع بر روی یک سطح جامد را درون یک مایع دیگر و یا در حضور هوا، اندازه گیری نماید. اندازه گیری زاویه تماس با قرار دان یک قطره هپتان از پایین بر سطح سنگ در محیط آبی در دمای اتاق و فشار اتمسفری انجام شده است. دستگاه اندازه گیری زاویه تماس که به صورت کلی در شکل (۲) نشان داده شده است، در حالت کلی شامل یک منبع نور (۱)، یک محفظه شفاف (۲) که قرص و قطره هپتان و آب در آن قرار می گیرند، جک برای تنظیم دقیق ارتفاع (۳)، دوربین با بزرگنمایی ۱۰۰ برابر (۴) و سیستم تزریق که شامل پمپ تزریق (۵) و سرنگ و سوزن بوده، می باشد. همچنین از یک حمام آب گرم ترموستاتی جهت ثابت نگه داشتن دمای آزمایش استفاده شده است.



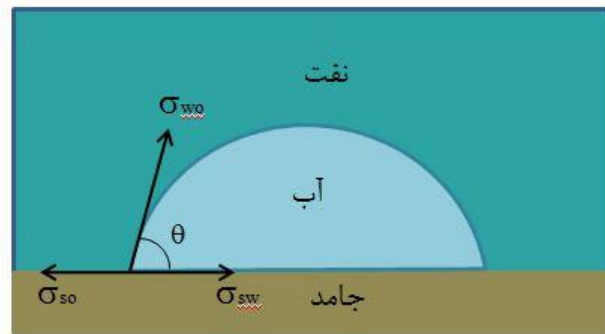
شکل ۲. دستگاه اندازه گیری زاویه تماس

### ۲-۲-۳- اندازه گیری pH

pH محلول های اصلاح گر ترشوندگی با استفاده از HCl و NaOH با غلظت ۰/۰۱ مولار تنظیم شده است. تاثیر pH در بازه ۳ تا ۱۰ بر روی ترشوندگی بررسی شده است.

### ۳- نتایج و بحث:

ترشوندگی ممکن است توسط زاویه تماس ایجاد شده میان سیال و یک سطح جامد مسطح و یا زاویه تماسی که بین سطح مشترک سیال و یک لوله موئین تشکیل شده، بیان شود؛ که این زاویه در سیال چگال تر اندازه گرفته می شود. میزان ترشوندگی در یک محیط متخلخل با در نظر گرفتن تمام نیروهای سطحی تعیین می گردد. این موضوع در شکل (۳) نمایش داده شده است؛ که در آن دو سیال آب و نفت در تماس با یک سطح جامد هستند [۳ و ۴].



شکل ۳. نیروها در سطح تماس آب- نفت- سطح جامد [۴]

نیرویی که به آب وارد می شود تا به کناره ها پخش شده و نفت را جا بجا کند ( نیروی کشش سطحی بین آب و نفت)؛ از برهم نهی نیروهای مایع و جامد حاصل شده است ( نیروی کشش سطحی بین آب- جامد و نفت- جامد). این موازنه نیروهای کشش سطحی منجر به تولید نیرویی می شود که به کشش چسبندگی<sup>۳</sup> معروف است:

$$\sigma_{wo} \cos \theta_Y = \sigma_{so} - \sigma_{sw} = A_T \quad (1)$$

این رابطه به معادله یانگ- دوپره<sup>۴</sup> معروف بوده که در آن  $A_T$  کشش چسبندگی و  $\sigma_{so}$  و  $\sigma_{sw}$  و  $\sigma_{wo}$  به ترتیب نیروهای کشش سطحی بین جامد- نفت، جامد- آب و آب- نفت می باشند.  $\theta_Y$  نیز زاویه تماس بین آب و نفت بوده و در فاز چگال تر (معمولاً آب) اندازه گیری می شود [۴]. مقادیر مثبت از کشش چسبندگی، نشان دهنده زاویه تماس کمتر از ۹۰ درجه و حالت ترجیحاً آب دوست برای سطح جامد می باشد. مقدار صفر برای این نیرو متناظر با زاویه تماس ۹۰ درجه بوده و این حالت ترشوندگی متوسط را بیان می کند و در نهایت مقادیر منفی، به معنی زاویه تماس بیشتر از ۹۰ درجه و سطح نفت- دوست می باشد. در عمل روش آزمایشگاهی جهت اندازه گیری  $\sigma_{so}$  و  $\sigma_{sw}$  وجود نداشته و بدین منظور از کمیت های قابل اندازه گیری، برای ارزیابی ترشوندگی یک سطح جامد استفاده می گردد. لذا ترشوندگی یک سیال نسبت به یک سطح با این مشخصه که زاویه تماس آن کمتر و یا بیشتر از ۹۰ درجه می باشد، قابل بررسی است [۳].

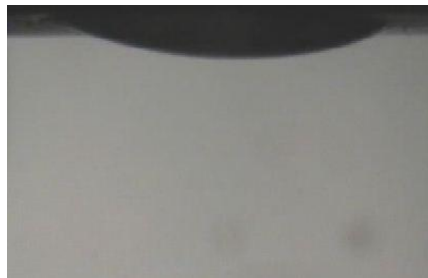
در این پژوهش تاثیر وجود یون های تک ظرفیتی، دو ظرفیتی در محلول های اصلاح گر ترشوندگی، pH محلول اصلاح گر و دمای زماندهی سنگ ها با محلول های اصلاح گر ترشوندگی، با روش اندازه گیری زاویه تماس بررسی شده اند. ابتدا قبل از قرار دادن سنگ ها در نفت، ترشوندگی آنها بررسی می شود، تا اطمینان حاصل شود که سنگ ها آب دوست بوده اند و نفت دوستی آنها بعد از تماس با نفت و به دلیل جذب مواد نفتی بر روی سطح سنگ بوده است. این کار با اندازه گیری زاویه تماس بعد از مرحله شستشو با تولوئن، انجام می شود. شکل (۴) قطره هپتان بر سطح سنگ در محیط آبی را نشان می دهد که مقدار زاویه تماس آن ۳۱/۱ درجه است و نشان دهنده آب دوست بودن سنگ ها می باشد.

<sup>3</sup>Cohesion Tension

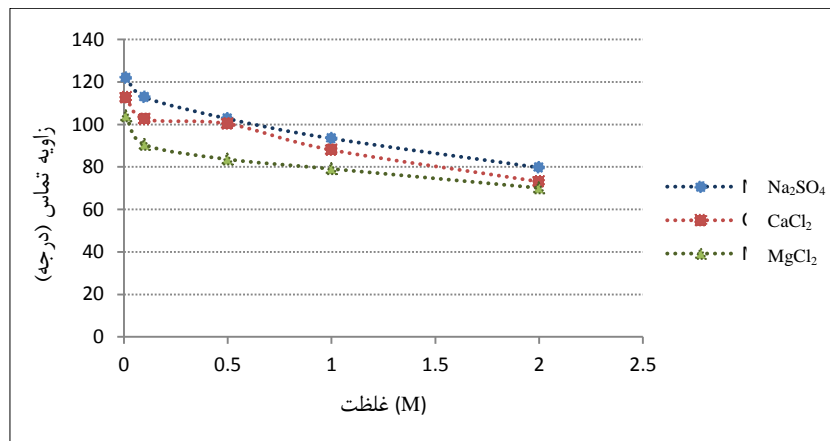
<sup>4</sup>Young- Dupre



شکل ۴. قطره هپتان قرار داده شده بر سطح سنگ کربناته در محیط آبی بعد از مرحله شستشوی سنگ ها با تولوئن زاویه تماس پس از زماندهی سنگ ها به مدت دو هفته در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد با نفت مدل اندازه گیری شد. شکل (۵) مقدار زاویه تماس را ۱۵۸/۳ درجه نشان می دهد که نشان دهنده نفت دوست بودن سنگ ها می باشد.



شکل ۵. قطره هپتان قرار داده شده بر سطح سنگ کربناته در محیط آبی بعد از قرار دادن سنگ ها در نفت مدل به مدت دو هفته سپس آب مقطر به عنوان آب عاری از یون و محلول نمک های  $\text{CaCl}_2$ ،  $\text{MgCl}_2$  و  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  در غلظت های ۰/۱، ۰/۰۱، ۰/۰۵، ۱ و ۲ مولار جهت تغییر ترشوندگی استفاده شدند. نتایج زاویه تماس بعد از ۳ روز زماندهی سنگ ها در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد با محلول های فوق در نمودار (۱) نشان داده شده است. اندازه گیری زاویه تماس پس از شستشوی سنگ ها با آب مقطر و خشک کردن آن ها انجام شده است.

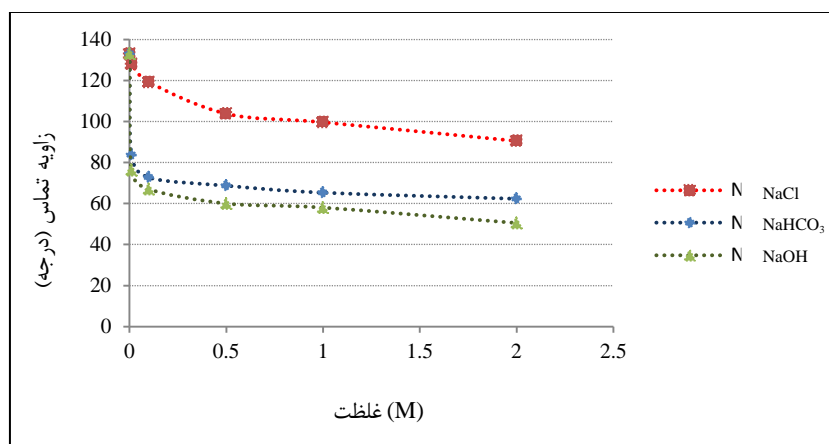


نمودار ۱. تاثیر محلول های  $\text{CaCl}_2$ ،  $\text{MgCl}_2$ ،  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  به عنوان اصلاح گر ترشوندگی بر روی زاویه تماس برای آب مقطر به عنوان اصلاح گر ترشوندگی مقدار زاویه تماس همانطور که در شکل (۶) نشان داده شده است؛ ۱۳۳ درجه است و نشان دهنده این است که آب مقطر تاثیر چندانی بر روی ترشوندگی سنگ کربناته نداشته و مقدار کمی که از نفت دوستی سطح کاسته شده، نیز به دلیل دمای بالا زماندهی می باشد.



شکل ۶ قطره هپتان قرار داده شده بر سطح سنگ بعد از زماندهی سنگ در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد با آب مقطر نتایج نمودار (۱) نشان می دهد که هر سه نمک بر ترشوندگی موثر بوده و آب دوستی بیشتر در محلول  $MgCl_2$  مشاهده می شود. افزایش بیشتر غلظت نمک ها سبب فعالیت بیشتر یون ها شده و مقدار اسید کربوکسیلیک جذب شده بر روی سطح سنگ را کاهش و ترشوندگی سنگ را به سمت آب دوستی بیشتر سوق می دهد. در مورد کاتیون های دو ظرفیتی  $Mg^{2+}$ ،  $Ca^{2+}$ ، وجود آنها در محلول سبب ایجاد نیروی جاذبه میان بار مثبت کاتیون و اسید چرب که با بار منفی جذب سطح سنگ شده، می شود و جدایش اسید چرب از سطح سنگ را تسهیل می نماید. یون  $Mg^{2+}$  کوچکتر از یون  $Ca^{2+}$  است و چگالی بار بیشتری دارد، در نتیجه در جذب اسید کربوکسیلیک چسبیده به سطح سنگ قویتر از یون  $Ca^{2+}$  عمل می کند. یون  $SO_4^{2-}$  با بار منفی جذب سطح سنگ کربناته با بار مثبت شده و نیروی دافعه بین بار منفی اسید جذب شده و یون  $SO_4^{2-}$ ، جدایش اسید کربوکسیلیک را تسهیل می نماید.

نمودار (۲) مقادیر زاویه تماس را برای حالاتی نشان می دهد که از محلول نمک های  $NaCl$ ،  $NaOH$  و  $NaHCO_3$  با غلظت های ۰/۱، ۰/۱، ۰/۵، ۱ و ۲ مولار به عنوان اصلاح گر ترشوندگی استفاده شده است. محلول  $NaCl$  تاثیر کمی بر ترشوندگی داشته است، که آن هم به دلیل توانایی کم کاتیون  $Na^+$  در جدا کردن اسید چرب جذب شده، می باشد، اما دو محلول  $NaOH$ ،  $NaHCO_3$  به دلیل افزایش pH و تغییر بار سطح، سبب آب دوستی زیاد سنگ کربناته حتی در غلظت کم شده اند. یون  $OH^-$  آزاد شده در محلول، بار سطح سنگ را از مثبت به منفی تغییر داده و دافعه ی ایجاد شده میان بار منفی سطح و بخش منفی اسید چرب موجب جدا شدن آن از سطح کلسیت خواهد شد.

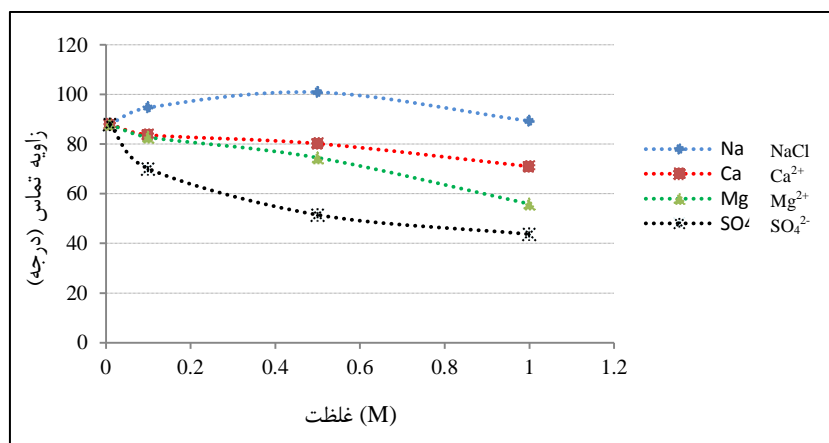


نمودار ۲. تاثیر محلول های  $NaCl$ ،  $NaHCO_3$ ،  $NaOH$  به عنوان اصلاح گر ترشوندگی بر روی زاویه تماس تاثیر حضور همزمان یون ها با قرار دادن سنگ ها در محلول هایی که سه نمک  $CaCl_2$ ،  $MgCl_2$ ،  $Na_2SO_4$  همزمان وجود داشتند، بررسی شده است. محلول پایه ای که هر سه نمک در مقادیر کمی که در جدول (۲) آورده شده است، ساخته شد،

سپس اثر افزایش مقدار تک تک نمک ها در غلظت های ۰/۱، ۰/۵ و ۱ مولار در مقادیر ثابت دیگر نمک ها بررسی شد. همچنین اثر افزایش مقدار نمک NaCl به محلول پایه نیز مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج در نمودار (۳) نشان داده شده است. اندازه گیری زاویه تماس در دمای اتاق و فشار اتمسفری انجام شده است.

جدول ۲. غلظت یون ها در محلول پایه اصلاح گر ترشوندگی

نمک	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
غلظت(M)	۰/۰۱۰	۰/۰۱۰	۰/۰۰۷



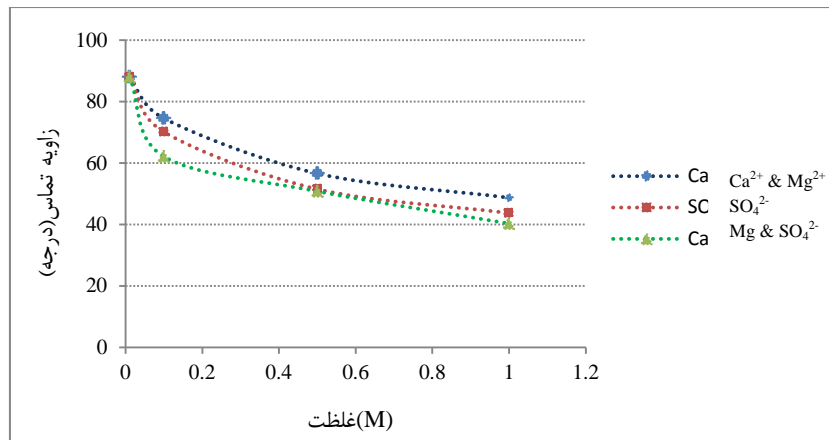
نمودار ۳. تاثیر افزایش غلظت تک تک یون ها به محلول پایه اصلاح گر ترشوندگی بر زاویه تماس

مقادیر زاویه تماس نشان می دهند که یون ها در کنار هم رفتار متفاوتی از خود نشان می دهند، بیشترین کاهش در زاویه تماس با افزایش یون  $SO_4^{2-}$  به محلول پایه مشاهده می شود، دلیل آن می تواند کاهش بیشتر بار مثبت سطح و فعالیت بیشتر کاتیون های دو ظرفیتی باشد. افزایش غلظت کاتیون های دو ظرفیتی سطح سنگ کربناته را بیشتر از حالتی که کاتیون ها به تنهایی حضور داشته باشند آب دوست می نمایند. ژانگ و همکاران تاثیر آب دریا را بر روی میزان بازیابی نفت با استفاده از آزمایش آشام خود به خودی برای مغزه های گچی بررسی کردند و مشاهده کردند که آب دریا میزان بازیابی نفت را به مقدار زیادی افزایش می دهد. آنها نتیجه گرفتند که ممکن است افزایش بازیابی نفت به دلیل جدا شدن اسید های چرب جذب شده از سطح باشد و یون  $SO_4^{2-}$  موجود در آب دریا بار مثبت سطح را کم می کند و توانایی کاتیون ها برای نزدیک شدن به اسید کربوکسیلیک جذب شده بر روی سنگ گچی را افزایش می دهد [۷]. مدل ارائه شده و نتایج آزمایش های آشام آنها با یافته های ما از آزمایش زاویه تماس برای سنگ کربناته تطابقت دارد و نشان دهنده این است که ساز و کار تغییر ترشوندگی در سنگ گچی و سنگ کربناته به هم شبیه است. افزایش غلظت NaCl منجر به کاهش فعالیت یون  $SO_4^{2-}$  شده و فعالیت و دسترسی کاتیون های دو ظرفیتی به سطح را کاهش می دهد. اما چون غلظت  $SO_4^{2-}$  در محلول پایه کم است، افزایش بیشتر غلظت NaCl سبب آب دوستی بیشتر سطح می گردد که به دلیل افزایش فعالیت یون  $Na^+$  می باشد.

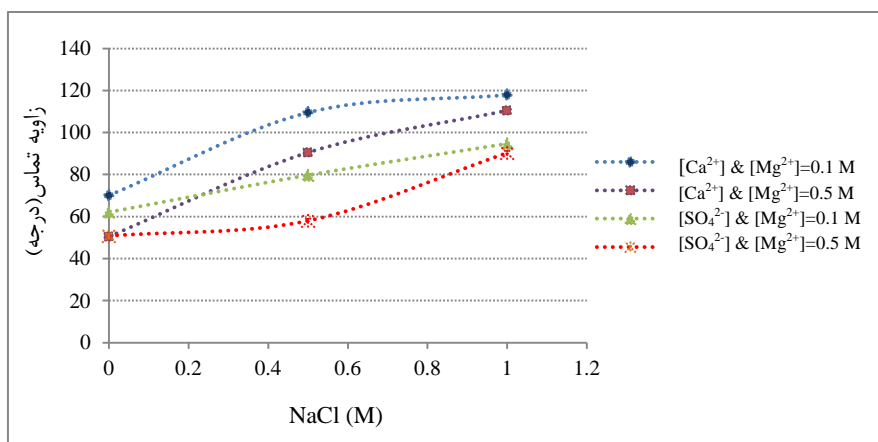
تاثیر افزایش غلظت همزمان دو یون در نمودار (۴) نشان داده شده است، هنگامی که غلظت یون های  $SO_4^{2-}$ ،  $Mg^{2+}$  همزمان در محلول پایه افزایش می یابند، زاویه تماس کمتر از حالتی است که فقط غلظت یون  $SO_4^{2-}$  افزایش می یابد، زیرا فعالیت کاتیون  $Mg^{2+}$  به دلیل کاهش بار مثبت سطح کلسیت با مقدار بیشتر یون  $SO_4^{2-}$ ، افزایش یافته و مقدار بیشتری از اسید چرب جذب شده می تواند از سطح سنگ جدا شود. همچنین در حالتی که غلظت یون های  $Mg^{2+}$ ،  $Ca^{2+}$  همزمان



افزایش می یابند، زاویه تماس بیشتر از حالتی است که فقط غلظت یون  $\text{SO}_4^{2-}$ ، افزایش می یابد، زیرا مقدار یون  $\text{SO}_4^{2-}$  در محلول پایه کم بوده و به دلیل دافعه موجود میان بار مثبت سطح و کاتیون ها، نزدیک شدن کاتیون ها به قسمت منفی اسید چرب جذب شده بر روی سنگ دشوار می باشد.

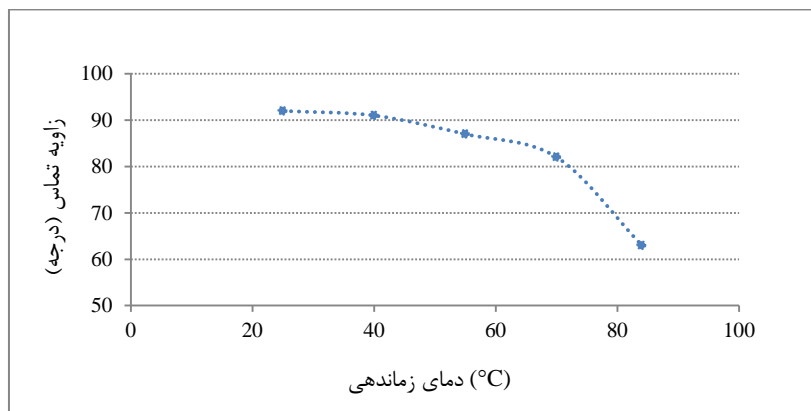


نمودار ۴. تاثیر افزایش غلظت همزمان دو یون در محلول پایه اصلاح گر ترشوندگی بر زاویه تماس در نمودار (۵) تاثیر غلظت NaCl بر ترشوندگی در حالتی که غلظت یون های  $\text{SO}_4^{2-}$ ،  $\text{Mg}^{2+}$ ، با هم برابر و مساوی مقادیر ۰/۱ و ۰/۵ مولار و همچنین در حالتی که غلظت یون های  $\text{Ca}^{2+}$ ،  $\text{Mg}^{2+}$ ، با هم برابر و مساوی مقادیر ۰/۱ و ۰/۵ مولار باشند؛ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد؛ افزایش غلظت NaCl در تمام حالات منجر به افزایش مقادیر زاویه تماس شده و از آب دوستی سطح کاسته می شود. افزایش غلظت NaCl در تمام حالات از فعالیت یون  $\text{SO}_4^{2-}$  کاسته و منجر به کاهش توانایی کاتیون ها در جدایش اسید چرب چسپیده به سطح خواهد شد، و آب دوستی سطح نسبت به حالتی که یون NaCl در محلول وجود نداشته باشد کمتر می شود. افزودن NaCl به محلول حتی در مقادیر زیاد یون  $\text{SO}_4^{2-}$  زاویه تماس را افزایش داده و نشان می دهد که حضور یون  $\text{Na}^+$  اضافی هم بر فعالیت کاتیون های دو ظرفیتی و هم بر فعالیت  $\text{SO}_4^{2-}$  در محلول تاثیر گذار می باشد. فتحی و همکاران نیز مشاهده کردند؛ با حذف NaCl از محلول آشام در مقایسه با آب دریا حدود ۱۰٪ بازیابی نفت افزایش می یابد، اما زمانی که مقدار NaCl در محلول آشام چهار برابر مقدار آب دریا باشد، بازیابی نفت حدود ۵٪ کاهش می یابد [۸].



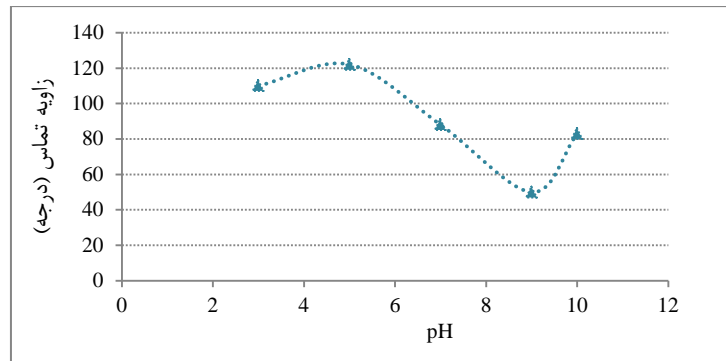
نمودار ۵. تاثیر افزایش غلظت NaCl در حضور یون های دیگر در محلول اصلاح گر ترشوندگی بر زاویه تماس

تاثیر دمای زماندهی سنگ ها با محلول اصلاح گر بر زاویه تماس در نمودار (۶) نشان داده است. سنگ ها در محلول پایه اصلاح گر ترشوندگی که غلظت یون ها در آن در جدول (۲) نشان داده شده است، در دماهای ۲۵، ۴۰، ۵۵، ۷۰، ۸۵، به مدت ۳ روز قرار داده شدند. نتایج نشان می دهد که افزایش دمای زماندهی زاویه تماس را کاهش داده و ترشوندگی سطح را به سمت آب دوستی بیشتر تغییر می دهد. افزایش دما به تنهایی منجر به دفع اسیدهای چرب جذب شده بر روی سطح سنگ می گردد، به علاوه همانطور که رضایی دوست و همکاران نشان دادند، سولفات بوسیله پیوند هیدروژنی در حلال، آب پوشی می شود و واکنش پذیری  $SO_4^{2-}$  به سوی سطح آهک در دمای بالا به علت شکست این پیوند هیدروژنی افزایش می یابد و در نتیجه در دمای بالا  $SO_4^{2-}$  قویتر بر روی سطح آهک جذب می شود و همانطور که پیشتر گفتیم نیروی دافعه بین بار مثبت سطح سنگ و کاتیون های موجود را کاهش داده و توانایی آنها برای جذب گروه های کربوکسیلیک افزایش می یابد [۱۳].



نمودار ۶. تاثیر دمای زماندهی بر زاویه تماس در محلول پایه اصلاح گر ترشوندگی

pH بر تجزیه اسید و حلالیت تاثیر گذار است؛ و واکنش پذیری بین اسید تجزیه شده و یون های کلسیم و منیزیم را بالا می برد. رضایی گماری و همکاران تاثیر pH را بر روی کشش میان سطحی و زاویه تماس بررسی کردند. آنها مشاهده کردند که افزایش pH کشش میان سطحی را برای محلول آب/نرمال دکان که اسید استتاریک با غلظت ۰/۰۱ مولار در آن حل شده است؛ در مقادیر PH بالای ۸ به مقدار قابل ملاحظه ای کاهش می دهد و زاویه تماس برای محلول کاتیون های دو ظرفیتی با افزایش pH کاهش می یابد [۱۰]. با توجه به پژوهش های پیشین به نظر می رسد که pH پارامتر تاثیر گذاری بر روی ترشوندگی باشد. تاثیر pH بر زاویه تماس برای محلول پایه اصلاح گر ترشوگی با مقادیر pH ۳،۵،۷،۹،۱۰ بررسی شده است. نمودار (۷) نشان می دهد که مقادیر زاویه تماس با افزایش pH ابتدا افزایش، سپس کاهش و در انتها دوباره افزایش می یابد. در مقادیر pH کم (کمتر از  $pKa=4/8$  اسید استتاریک) سنگ کربناته نفت دوست می باشد. با افزایش pH به مقادیر بیشتر از  $pKa$  اسید استتاریک، تجزیه اسید اتفاق می افتد و از خاصیت نفت دوستی سنگ کاسته می شود. ماده اصلی سنگ کربناته  $CaCO_3$  است که در pH پایین به دلیل فعالیت بیشتر  $Ca^{2+}$  در حضور آب سطح سنگ مثبت و در pH بالاتر از ۸ به دلیل فعالیت بیشتر  $CO_3^{2-}$  در حضور آب، سطح کربناته منفی و در نتیجه دافعه میان یون های دو ظرفیتی و سطح سنگ کم شده و اسیدهای چرب جذب شده آسانتر جدا می شوند. افزایش زاویه تماس در  $pH=10$  به دلیل تشکیل رسوب نمک  $MgCl_2$  است و منجر به ناپایداری محلول می گردد، که این نقطه را می توان با کدر شدن رنگ محلول تشخیص داد.



نمودار ۷. تاثیر pH بر زاویه تماس در محلول پایه اصلاح گر ترشوندگی

#### ۴- نتیجه گیری:

- ۱- اندازه گیری زاویه تماس نشان داد که استتاریک اسید محلول در نفت نقش مهمی در تغییر ترشوندگی سنگ کربناته داشته و ترشوندگی سنگ را به سمت نفت دوستی سوق می دهد.
- ۲- استفاده از آب مقطر به عنوان محلول اصلاح گر ترشوندگی، حتی در دمای بالا تاثیر چندانی بر ترشوندگی سنگ کربناته نداشته و سنگ نفت دوست باقی می ماند.
- ۳- محلول های نمک های  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ،  $\text{MgCl}_2$  و  $\text{CaCl}_2$  سبب کاهش نفت دوستی سنگ کربناته می شوند، همچنین آب دوستی بیشتر سطح با افزایش غلظت نمک ها مشاهده می شود. محلول  $\text{MgCl}_2$  بیشترین اثر را در کاهش زاویه تماس دارد.
- ۴- محلول  $\text{NaCl}$  تاثیر کمی بر کاهش نفت دوستی سطح سنگ کربناته داشته، اما محلول های  $\text{NaHCO}_3$  و  $\text{NaOH}$  حتی در مقادیر کم، به دلیل تغییر علامت بار سطح و دفع اسید های چرب جذب شده بر روی سطح، نفت دوستی سنگ را به مقدار زیادی کاهش می دهند.
- ۵- آب دوستی بیشتر سطح با حضور همزمان سه یون  $\text{Ca}^{2+}$ ،  $\text{Mg}^{2+}$ ،  $\text{SO}_4^{2-}$  حاصل می شود. افزایش غلظت یون  $\text{SO}_4^{2-}$ ، زمانی که فقط غلظت یک یون در حضور یون های دیگر افزایش یابد، سبب آب دوستی بیشتر سطح می شود. همچنین افزایش همزمان غلظت دو یون  $\text{Mg}^{2+}$ ،  $\text{SO}_4^{2-}$  بیشترین تاثیر را در کاهش زاویه تماس دارد.
- ۶- افزودن نمک  $\text{NaCl}$  از فعالیت یون های دیگر در محلول اصلاح گر ترشوندگی کاسته و سبب افزایش زاویه تماس می شود.
- ۷- افزایش دمای زماندهی سنگ با محلول اصلاح گر ترشوندگی، به ویژه در دماهای بالای ۷۰ درجه سانتیگراد سبب کاهش زیاد زاویه تماس می شود. افزایش pH محلول اصلاح گر ترشوندگی به مقادیر بیشتر از ۸ نیز، به دلیل تغییر بار سطح کربناته؛ سبب کاهش زیاد زاویه تماس می شود. در مقادیر pH بالای ۱۰ به دلیل رسوب  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  از آب دوستی سطح کاسته می شود.

## ۵- مراجع:

- [1] S. Strand, et al, *Energy & Fuels*. **22** (2008) 3126.
- [2] T. Austad, B. Matre, J. Milter, A. Saevereid and L. Oyno, *J. Collid Surf A*. **137** (1997) 117.
- [3] Z. E. Heineman, *Fluid Flow in Porous Media, Leoben*, **1**, (2005) 15.
- [4] J. W. Amyx, J. Bass and R. L. Whiting, *Petroleum Reservoir Engineering Physical Properties*, New York: McGraw- Hill, **3**, (1960) 115.
- [5] H. O. Yildiz and N. R. Morrow, *J. Pet. Sci. Eng.* **14** (1996) 159.
- [6] O. Karoussi and A. A. Hamouda, *Journal of Colloid and Interface Science*, **317** (2008) 26.
- [7] P. Zhang, M. T. Tweheyo and T. Austad, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. **301** (2007) 199.
- [8] S. J. Fathi, T. Austad and S. Strand, *Energy & Fuels*, **24** (2010) 2514.
- [9] C. Legens, H. Toulhoat, L. Cuiec, F. Villieras and T. Palermo, *Paper SPE 49319 Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in New Orleans, Louisiana*, (1998) 27–30 Sep.
- [10] K. A. Rezaei Gomari and A. A. Hamouda, *journal of petroleum science and engineering*, **50** (2006) 140.
- [11] J. S. Buckley, K. Takamura and N. R. Morrow, *Paper SPE 16964 Presented at the 62nd Annual Technical Conference and Exhibition of the SPE held in Dallas*, (1987) 317.
- [12] G. J. Hirasaki and D. L. Zhang, *Paper SPE 80989 Presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry held in Houston, Texas*, (2003) 5–8 February.
- [13] A. Rezaei Doust, T. Puntervold, S. Strand and T. Austad, *Energy & Fuels*. **23** (2009) 4479.