

بررسی عملکرد و سازگاری نمونه آب‌های هوشمند حاوی بازدارنده‌های رسوب در مخازن کربناته

مهدی محمدی و سیاوش ریاحی*

انستیتو مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۱۰/۲ تاریخ پذیرش: ۹۸/۳/۲۶

چکیده

میزان کم باز یافت اولیه نفت در مخازن کربناته، پتانسیلی فوق‌العاده را جهت به‌کارگیری روش‌های ازدیاد برداشتی فراهم می‌سازد. طی سال‌های گذشته تحقیقات فراوانی مبنی بر اثر مثبت تزریق آب هوشمند، به عنوان یکی از روش‌های مقرون به‌صرفه در ازدیاد برداشت نفت در این مخازن گزارش شده است که با بهبود وضعیت ترشوندگی به‌سمت آبدوستی بیشتر و تأثیر مثبت بر فشار مویینگی و تراوایی نسبی منجر به باز یافت نفت می‌شود. یکی از مشکلات موجود در پروژه‌های تزریق آب تشکیل رسوب مواد معدنی به‌دلیل ناسازگاری بین آب تزریقی و آب سازند است که موجب مشکلات جدی در مخزن و چاه‌ها می‌شود. مؤثرترین روش مقابله با این مشکل به‌کارگیری بازدارنده‌های رسوب مناسب به منظور جلوگیری و یا به تأخیر انداختن فرآیند تشکیل رسوب است. در این پژوهش در دو حالت بدون حضور و در حضور بازدارنده‌های رسوب، فرآیند اختلاط نمونه‌های مختلف آب هوشمند با آب سازند به‌کمک شبیه‌ساز OLI Scale Chem و تست‌های آزمایشگاهی انجام پذیرفت و میزان رسوبات تشکیل شده، تأثیر ترکیب آب تزریقی و نیز کارایی بازدارنده‌های مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین با استفاده از روش اندازه‌گیری زاویه تماس، تغییرات ترشوندگی مقاطع کربناته در یک بازه زمانی مشخص برای نمونه آب‌های هوشمند بدون بازدارنده‌ها و نیز شورآب‌های حاوی انواع مختلف بازدارنده‌ها بررسی شد. نتایج نشان داد که تزریق آب هوشمند با ترکیب بهینه‌سازی شده و حاوی بازدارنده‌های مناسب نه تنها خطر تشکیل رسوب در فرآیند اختلاط آب‌ها را کاهش می‌دهد بلکه با تغییر ترشوندگی مقاطع کربناته به‌سمت آبدوستی بیشتر اثر مثبتی بر میزان باز یافت نفت از این مخازن دارد.

کلمات کلیدی: ازدیاد برداشت نفت، آب هوشمند، تغییر ترشوندگی سنگ کربناته، رسوبات معدنی، بازدارنده‌های رسوب

مقدمه

جذب یون SO_4^{2-} بر سطح سنگ چالکی^۵ بار مثبت سطح را کاهش و باعث کاهش دافعه الکترواستاتیک می‌شود. این مسئله به نزدیک شدن یون‌های Ca^{+2} به سطح سنگ و جدا شدن کربوکسیلیک اسیدها از سطح سنگ چالکی کمک کرده و نهایتاً به تغییر ترشوندگی به سمت آب‌دوستی بیشتر منجر می‌شود [۱۳]. در دماهای بالا (بیش از $70^\circ C$)، یون Mg^{+2} به‌عنوان یک یون تعیین‌کننده پتانسیل، توانایی بهبود ترشوندگی مخازن کربناته را به سمت آب‌دوستی در حضور دو یون دیگر را داراست. مکانیزم اصلی این بهبود در وضعیت ترشوندگی، جایگزینی یون Ca^{+2} به‌وسیله یون Mg^{+2} است [۱۴]. گوپتا و همکارانش پژوهشی تحت عنوان سیلاب‌زنی بهبود یافته در مخازن کربناته خاورمیانه انجام دادند. آنها با هدف افزایش بازیافت نفت در فرآیند سیلاب‌زنی، به بررسی اثر تغییر ترکیب یونی از طریق افزودن و یا حذف کردن برخی یون‌ها و نیز کاهش میزان سختی شورآب پرداختند. نتایج تحقیقات نشان داد که افزایش غلظت یون سولفات و کاهش میزان سختی (کاهش غلظت کاتیون‌های فلزی نظیر Ca^{+2} و Mg^{+2}) شورآب‌های تزریقی منجر به افزایش بازیافت نفت می‌شود. همچنین با حذف یون سولفات و جایگزینی آن با یون‌های فسفات و بورات در ترکیب شورآب‌های اصلاح‌شده، میزان بازیافت نفت به ترتیب ۱۶٪ و ۲۱٪ افزایش پیدا می‌کند [۱۵]. چن و همکارانش به مطالعه اثر حضور یون Mg^{+2} در فرآیند رسوب کلسیم کربنات پرداختند. این دانشمندان به‌کمک آنالیز ریخت‌شناسی جزئی^۶ مشاهده کردند که یون Mg^{+2} با افزایش زبری سطح کریستال‌های در حال رشد کلسیم کربنات و در نتیجه برهم ریختن ساختار این کریستال‌ها باعث کاهش میزان رسوب کلسیم کربنات می‌شود.

تحقیقات بسیاری در جهت بهبود برداشت نفت از مخازن کربناته از طریق تنظیم و کنترل شوری و ترکیب آب تزریقی به‌عنوان آب هوشمند^۱ انجام شده است [۱-۳]. اساس فرآیند ازدیاد برداشت نفت با آب هوشمند، تغییر خواص ترشوندگی سیستم نفت-آب-سنگ به سمت آب‌دوستی بیشتر و نیز تاثیر مثبت بر فشار موینگی و تراوایی نسبی آب و نفت است. این تغییرات نهایتاً به بازیافت نفت منجر می‌شود [۴]. یکی از مشکلات رایج در عملیات سیلاب‌زنی با هدف ازدیاد برداشت نفت، تشکیل رسوبات معدنی به‌ویژه رسوبات سولفاتی همچون کلسیم سولفات، باریم سولفات و استرانسیم سولفات به‌دلیل ناسازگاری آب تزریقی با غلظت بالای یون سولفات و آب سازندی موجود در مخزن با غلظت بالای کاتیون‌هایی کلسیم، باریم و استرانسیم است [۵-۷]. تشکیل این رسوبات در سنگ مخزن و نیز تجهیزات ته چاهی و سطحی موجب آسیب سازند، سایش و خوردگی تجهیزات و در نتیجه محدودیت جریان و کاهش تولید می‌شود [۸-۱۰]. از جمله روش‌های مقابله با رسوبات معدنی در میادین نفتی، روش‌های شیمیایی هستند که به‌عنوان مقرون به‌صرفه ترین روش در حذف رسوبات معدنی در میادین نفتی شناخته شده‌اند. روش‌های شیمیایی مختلفی برای کنترل رسوبات معدنی توسعه یافته‌اند که شامل عملیات درمانی و پیش‌گیرانه نظیر تزریق مواد بازدارنده رسوب^۲ به‌صورت مستمر و دوره‌ای است. متداول ترین روش استفاده از بازدارنده‌ها در صنعت نفت و گاز، روش تزریق دوره‌ای ته چاهی^۳ است. در این روش با تزریق مواد بازدارنده رسوب به‌کمک خطوط تزریق ته چاهی، از تشکیل رسوبات معدنی در نواحی اطراف چاه جلوگیری می‌شود [۱۱]. ژانگ و اوستد مشاهده کردند که یون‌های تعیین‌کننده پتانسیل^۴ یعنی Ca^{+2} ، Mg^{+2} و SO_4^{2-} در ترکیب آب دریا توانایی تغییر بار سطح سنگ و افزایش آب‌دوستی سنگ را دارند [۱۲]. در پژوهشی دیگر آنان دریافتند که

1. Smart Water
2. Scale Inhibitor (SI)
3. Squeeze Treatment
4. Potential Determining Ions (PDI)
5. Chalk
6. Detailed Morphology Analysis

تغییرات حاصله در ترشوندگی سنگ در آزمایشات جذب استاتیک از تست‌های اسکن میکروسکوپ الکترونی^۲ استفاده نمودند و دریافتند که در فرآیند جذب بازدارنده‌ها، در ابتدا انحلال کلسیم کربنات رخ داده و در نتیجه مقدار pH و نیز غلظت یون Ca^{+2} افزایش می‌یابد و ته‌نشینی و جذب کمپلکس کلسیم و مولکول‌های بازدارنده (Ca-SI) بر سطح سنگ موجب تغییر ترشوندگی سنگ به سمت آب‌دوستی بیشتر می‌شود [۱۹]. گاوش و همکارانش به بررسی فرآیند تزریق شورآب‌های حاوی مقادیر مشخصی از انواع بازدارنده‌های فسفوناته و پلیمری-فسفوناته به‌عنوان آب‌های فوق هوشمند در مخازن کربناته پرداختند. آنها طی مطالعات خود به کمک تست‌های آزمایشگاهی و نیز استفاده از شبیه‌ساز OLI Scale Chem دریافتند که ترکیب شورآب تزریقی بر فرآیند تشکیل رسوبات معدنی ناشی از اختلاط شورآب‌ها تاثیرگذار است. به گونه‌ای که با افزایش غلظت یون سولفات در ترکیب آب هوشمند تزریقی میزان رسوبات تشکیل شده در فرآیند اختلاط با آب سازند نیز افزایش می‌یابد. بنابراین غلظت یون سولفات در ترکیب شورآب تزریقی را به‌عنوان پارامتری کلیدی در فرآیند تشکیل این رسوبات معرفی کردند. این محققین در ادامه پژوهش خود به مطالعه اثر حضور بازدارنده‌ها بر تغییر ترشوندگی سنگ‌های کربناته پرداختند. با انجام تست‌های اندازه‌گیری زاویه تماس، تخلیه خودبه‌خودی^۳ و پتانسیل زتا^۴ مشخص شد که آب هوشمند حاوی بازدارنده نوع پلیمری-فسفوناته و غلظت بهینه از یون سولفات بهترین عملکرد را در فرآیند تغییر ترشوندگی سنگ کربناته نسبت به سایر شورآب‌ها از خود نشان می‌دهد [۲۰].

هاگنسن و همکارانش به بررسی نقش دما و ترکیب یونی شورآب‌ها طی فرآیند آشام مغزه‌های کربناته نفت‌دوست پرداختند.

در واقع بدون حضور هیچ‌گونه مواد شیمیایی بازدارنده رسوب در ترکیب آب، یون Mg^{+2} به‌طور طبیعی از قدرت بازدارندگی رسوبات کربناته برخوردار است [۱۶]. توهیو و همکاران نقش یون‌های تعیین‌کننده پتانسیل موجود در ترکیب آب دریا را بر میزان بازیافت نفت از مخازن کربناته شکافدار مورد مطالعه قرار دادند. با انجام تست‌های آشام مغزه مشخص شد که در دماهای بالا با افزایش نسبت Ca^{+2}/SO_4^{-2} در ترکیب شورآب وضعیت ترشوندگی سنگ‌های کربناته به‌صورت قابل توجهی بهبود می‌یابد. اما میزان حلالیت $CaSO_4$ نقش مؤثر افزایش این نسبت را محدود می‌کند. در مواردی که شرایط تشکیل رسوبات سولفاتی در محیط وجود دارد میزان بازیافت نفت طی فرآیند سیلاب‌زنی به شدت تحت تاثیر قرار گرفته و کاهش می‌یابد. از طرفی حضور یون Mg^{+2} در ترکیب شورآب با تشکیل جفت یونی بدون بار^۱ $MgSO_4(aq)$ باعث افزایش حلالیت $CaSO_4$ شده و فرآیند تشکیل این رسوب را کنترل می‌نماید [۱۷]. شاو به مطالعه مکانیسم تشکیل رسوب باریم سولفات و راه‌های جلوگیری از تشکیل آن پرداخت. او یکی از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر مکانیسم عمل بازدارنده‌ها را نسبت Ca/Mg در ترکیب شورآب عنوان کرد و دریافت که عملکرد بازدارندگی بازدارنده‌هایی که با یون Ca^{+2} واکنش می‌دهند در جلوگیری از تشکیل رسوب باریم سولفات بهبود یافته در حالی که یون Mg^{+2} عملکرد بازدارندگی بازدارنده‌ها را کاهش داده و به اصطلاح مولکول بازدارنده را عقیم می‌کند. همچنین تاثیر یون‌های دو ظرفیتی همچون کلسیم، منیزیم و باریم بر عملکرد بازدارنده‌های نوع فسفوناته نسبت به بازدارنده‌های نوع پلیمری بیشتر است. به عبارت دیگر بازدارنده‌های پلیمری نسبت به تغییر ترکیب شورآب حساسیت کمتری از خود نشان می‌دهند [۱۸]. گوان و همکارانش به مطالعه برهم‌کنش‌های میان بازدارنده‌های پلیمری و فسفوناته در نزدیکی سطح سنگ پرداختند. آنها به منظور بررسی

1. Uncharged Ion Pair

2. Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM)

3. Spontaneous Drainage

4. Zeta Potential

این محدوده بازیافت نفت به نسبت کمتری حاصل می‌شود [۲۲]. به صورت کلی یک ترکیب هوشمند برای شورآب تزریقی به مخازن کربناته شامل غلظت مناسبی از یون‌های Ca^{+2} ، Mg^{+2} و SO_4^{-2} است. اما تزریق چنین شورآب‌هایی خصوصاً با غلظت بالای یون SO_4^{-2} ممکن است با خطر ناسازگاری با آب سازند حاوی غلظت بالای کاتیون‌های Ca^{+2} ، Ba^{+2} و Sr^{+2} همراه باشد و در نهایت عملیات سیلاب‌زنی با هدف ازدیاد برداشت نفت به دلیل تشکیل رسوبات معدنی با شکست مواجه شود. در این پژوهش به منظور بررسی اثر یون‌های تعیین‌کننده پتانسیل بر فرآیند تشکیل رسوبات معدنی، عملکرد بازدارنده‌های مختلف و نیز تغییر ترشوندگی مقاطع کربناته، سه نمونه آب هوشمند با غلظت مشخص از یون‌های Ca^{+2} ، Mg^{+2} و SO_4^{-2} مورد استفاده قرار می‌گیرند. سه نمونه متداول از بازدارنده‌های رسوب یعنی نوع پلیمری^۱، فسفوناته^۲ و نوع ترکیبی پلیمری-فسفوناته^۳ با هدف بررسی اثر حضور بازدارنده‌ها در محیط‌هایی با ترکیب یونی متفاوت بر وضعیت ترشوندگی سنگ و مقایسه عملکرد نمونه آب‌های هوشمند حاوی غلظت مشخص از بازدارنده‌ها با نمونه‌های بدون حضور بازدارنده‌ها تهیه و مورد آزمایش قرار می‌گیرند.

مواد مورد استفاده

نفت خام

نفت خام مورد استفاده در آزمایشات مربوط به یکی از مخازن کربناته موجود در کشور با مقدار API برابر ۳۲/۲۱ است. جدول ۱ درصد اجزای سازنده نفت را نشان می‌دهد.

آنها طی مطالعات خود دریافتند که یون سولفات پتانسیل بالایی در جذب بر سطح سنگ‌های کربناته دارد و افزایش غلظت آن در ترکیب شورآب تزریقی خصوصاً در دماهای بالا می‌تواند به تغییر ترشوندگی سنگ منجر شود. اما با وجود نقش مثبت یون سولفات به‌عنوان یون تعیین‌کننده پتانسیل در تغییر ترشوندگی سنگ کربناته، محدودیت‌هایی ناشی از میزان حلالیت $CaSO_4$ در محیط وجود دارند. در برخی موارد هیچ‌گونه تغییری در بازیافت نفت ناشی از بهبود وضعیت ترشوندگی، طی فرآیند آشام خودبه‌خودی مغزه‌های کربناته با میزان اشباع اولیه قابل توجه از آب همزاد با شوری بالا توسط شورآب‌هایی با غلظت بالای یون سولفات مشاهده نمی‌شود. بنابراین در فرآیند تزریق شورآب‌های حاوی غلظت بالا از یون سولفات لازم است که پارامترهایی همچون میزان اشباع، شوری آب همزاد (خصوصاً غلظت کاتیون‌های Ca^{+2} و Ba^{+2}) و دما مورد توجه قرار گیرند [۲۱]. صفوی و همکاران اثر یون سولفات و اشباع اولیه آب بر فرآیند سیلاب‌زنی با آب کم شور^۱ در مخازن دولومیتی مورد مطالعه قرار دادند. بررسی آنها طی اندازه‌گیری پتانسیل زتا، زاویه تماس و کشش بین سطحی نشان داد که میزان اشباع اولیه آب بر فرآیند سیلاب‌زنی در این مخازن تاثیرگذار است. همچنین یون سولفات با کاهش میزان پتانسیل زتا تحت مکانیسم انبساط لایه دوگانه در افزایش ضریب بازیافت نقشی مؤثر ایفا می‌کند. اما غلظت این یون در شورآب تزریقی بایستی با توجه به خواص سنگ و سیالات هر مخزن در محدوده بهینه افزایش یابد و در غلظت‌های بالاتر و پایین‌تر از

جدول ۱ اجزای موجود در ترکیب نفت خام مورد استفاده

جزء سازنده	H ₂ S	CO ₂	N ₂	C ₁	C ₂	C ₃	IC ₄	NC ₄	NC ₅	C ₆	C ₇₊	سایر
درصد مولی	۴/۸۱	۳/۷۴	۰/۰۵	۴/۱	۵/۰۲	۵/۹۳	۱/۸۲	۵/۱۸	۳	۳/۹۵	۵۴/۷۵	۷/۶۵

1. Low Salinity Water
2. Polymeric
3. Phosphonate
4. Ployphosphonate

نمونه سنگ

به منظور تعیین جنس و ترکیب کانی‌های تشکیل‌دهنده سنگ، تست آنالیز اشعه ایکس^۱ بروی مغزه‌های کربناته انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد که نمونه سنگ‌های انتخاب شده برای انجام آزمایشات در این پژوهش شامل: کوارتز، کلسیت، دولومیت، فلدسپار، کلریت و ایلیت هستند. برای انجام تست‌های اندازه‌گیری زاویه تماس، با استفاده از مته لیرزی، این مغزه‌ها به مقاطع نازک مستطیلی شکل و دارای سطح صاف و صیقلی برش داده می‌شوند.

بازدارنده‌های رسوب

بازدارنده‌های رسوب مصرفی از تولیدات داخل کشور هستند و با نام‌های تجاری مخصوص شناخته می‌شوند. این مواد فعال شیمیایی ترکیبی از بازدارنده‌های رسوب، مواد ضد خوردگی، پایدارکننده‌ها هستند که فرآیند تشکیل رسوبات کربناته و سولفات را در مخازن و تاسیسات تحت‌الارضی و سطحی کنترل می‌کنند. بنابر پیشنهاد شرکت تولیدکننده، غلظت بازدارنده‌ها در هر کدام از نمونه شورآب‌ها ۳۰ ppm در نظر گرفته شده است. جدول ۲ نمایان‌گر نام تجاری، نوع و اطلاعات در دسترس در خصوص این بازدارنده‌ها است.

شورآب‌ها

با داشتن آنالیز ترکیب یونی آب دریا SW، این نمونه به‌عنوان شورآب پایه انتخاب شده و سایر نمونه آب‌های هوشمند بر مبنای تغییر در ترکیب یونی آن ساخته می‌شوند. ترکیب یونی شورآب‌های

مصرفی به‌کمک محاسبات استوکیومتری مربوط به واکنش حل شدن نمک‌ها در آب آنالیز می‌شوند. سپس براساس نتایج آنالیز، شورآب‌های مختلف در آزمایشگاه و به‌وسیله حل کردن مقادیر مشخص شده از نمک‌های Na_2SO_4 ، NaHCO_3 ، MgCl_2 ، CaCl_2 ، BaCl_2 و NaCl در آب مقطر تهیه می‌شوند. میزان شوری کل در تمامی نمونه آب‌های هوشمند برابر با شوری آب دریا در نظر گرفته شده و از نمک NaCl به‌عنوان تنظیم‌کننده شوری شورآب‌ها استفاده می‌شود. در میزان شوری‌های تقریباً یکسان، با تغییر نسبت یون‌های تعیین‌کننده پتانسیل یعنی Ca^{+2} ، Mg^{+2} و SO_4^{-2} در ترکیب یونی شورآب‌ها، عملکرد آنها مورد مطالعه قرار می‌گیرد. در آب هوشمند نوع اول با نماد SW4S به منظور بررسی اثر افزایش غلظت یون SO_4^{-2} غلظت این یون نسبت به آب دریا ۴ برابر شده است. در نمونه آب هوشمند دوم یعنی SW3Ca/Mg و آب هوشمند نوع سوم SW0.01Ca/Mg به منظور بررسی تاثیر تغییر نسبت Ca/Mg، (در نمونه آب دریا SW برابر ۰/۳ است) این نسبت به ترتیب به ۳ و ۰/۱ تغییر پیدا کرده است. نمونه آب سازند با شوری بالا نیز با نماد FW به منظور استفاده در فرآیند اشباع مغزه‌ها و آزمایشات مربوط به اختلاط شور آب‌ها تهیه می‌شود. لازم به ذکر است که تمامی محاسبات مربوط به تعادل بار الکتریکی^۲ انجام شده و نمونه شورآب‌ها از لحاظ میزان بار کل در حالت خنثی قرار دارند. همچنین پیش از استفاده از شورآب‌ها در بخش‌های مختلف، تمامی نمونه‌ها از نظر عدم وجود کدورت و پتانسیل بالقوه تشکیل رسوب کنترل می‌شوند.

جدول ۲ بازدارنده‌های مورد استفاده در آزمایشات

ظاهر فیزیکی	pH	نقطه جوش (°C)	دانسیته (gr/cm ³)	نوع بازدارنده	نام تجاری
مایع تیره و زرد رنگ	۶-۷	بیش از ۱۰۰	۱/۱۲	پلیمری	ENERGY 701
مایع شفاف بی‌رنگ	۶-۷	بیش از ۱۰۰	۱/۱۵	پلیمری - فسفوناته	ENERGY 717
مایع تیره و قهوه‌ای رنگ	۶-۷	بیش از ۱۰۰	۱/۲۴	فسفوناته	ENERGY 747

1. X-Ray Diffraction
2. Electric Charge Balance

آب‌های مختلف بدون حضور بازدارنده‌ها، به‌طور جداگانه و در نسبت‌های مساوی با آب سازند درون ظروف مخصوص مخلوط می‌شوند. محتویات ظروف به‌کمک مگنت مغناطیسی با هدف حداکثر سازی برخورد‌های یونی در محیط واکنش، به‌مدت ۳ h مخلوط می‌شوند. سپس مخلوط‌های ایجاد شده به منظور تکمیل فرآیند تشکیل و ته‌نشینی رسوبات، به‌مدت ۲۴ h در محیط آزمایشگاهی به حالت سکون قرار داده می‌شوند. در مرحله آخر نیز میزان رسوبات تشکیل شده در ته ظرف با عملیات فیلتراسیون به‌وسیله کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرومتر با محاسبه اختلاف وزن کاغذ صافی قبل و بعد از عملیات فیلتراسیون اندازه‌گیری می‌شوند. به‌صورت مشابه نمونه شورآب‌های حاوی بازدارنده‌های نوع پلیمری، فسفوناته و پلیمری- فسفوناته به‌صورت مجزا با آب سازند در نسبت‌های مساوی مخلوط شده و سازگاری این شورآب‌ها، میزان رسوبات تشکیل شده ناشی از فرآیند اختلاط و کارایی هر کدام از بازدارنده‌ها در محیط‌هایی با ترکیب یونی متفاوت مورد مطالعه قرار می‌گیرند.

جدول ۳ ترکیب یونی شور آب‌های مورد استفاده در آزمایش‌ها را نشان می‌دهد.

روش انجام آزمایش

شبیه‌سازی فرآیند اختلاط شورآب‌های ناسازگار

شبیه‌ساز OLI Scale Chem [۲۳] یک شبیه‌ساز تجاری است که در آن به مطالعه برهم‌کنش‌های محتمل میان آب تزریقی و آبده مخزن تحت شرایط فشاری و دمایی مختلف پرداخته می‌شود. فرآیند اختلاط شورآب‌ها در محیط نرم‌افزار پس از تعریف اولیه شورآب‌ها و تعیین پارامترهایی نظیر ترکیب یونی، نسبت اختلاط، دما و فشار شبیه‌سازی می‌شود. در انتها شبیه‌ساز یک مدل احتمالی از نوع و میزان رسوبات ایجاد شده در نسبت‌های مشخص از آب تزریقی و آب سازند ارائه می‌دهد.

تست‌های آزمایشگاهی سازگاری شورآب‌ها

از روش استاندارد بطری^۱ به منظور بررسی آزمایشگاهی میزان رسوبات ایجاد شده در فرآیند اختلاط نمونه آب‌های تزریقی با آب سازند در دما و فشار محیط استفاده می‌شود. در ابتدا نمونه شور

جدول ۳ آنالیز ترکیب شورآب‌های مصرفی

نوع شورآب	آب دریا	آب هوشمند نوع ۱	آب هوشمند نوع ۲	آب هوشمند نوع ۳	آب سازندی
نام مرجع	SW	SW4S	SW3Ca/Mg	SW0.01Ca/Mg	FW
Na ⁺ (ppm)	۱۳۱۴۰	۱۲۱۵۰	۱۵۱۸۶	۱۳۶۹۰	۴۲۴۳۸
Cl ⁻ (ppm)	۲۳۱۴۶	۱۴۷۵۵	۲۲۴۵۹	۲۳۱۰۰	۷۵۹۶۵
Ba ⁺² (ppm)	-	-	-	-	۷۳۰
Mg ⁺² (ppm)	۱۴۹۱	۱۴۹۱	۱۷۴	۱۴۹۱	۲۰۱۰
Ca ⁺² (ppm)	۵۲۰	۵۲۰	۵۲۰	۱۵	۳۲۰۰
HCO ₃ ⁻ (ppm)	۱۷۰	۱۷۰	۱۷۰	۱۷۰	۳۷۰
SO ₄ ⁻² (ppm)	۳۱۰۰	۱۲۴۰۰	۳۱۰۰	۳۱۰۰	۳۴۰
TDS (mg/lit)	۴۱۵۶۷	۴۱۴۸۶	۴۱۶۰۹	۴۱۵۶۷	۱۲۵۰۵۲
Ionic Strength	۰/۸۳۲	۰/۸۸۲۴	۰/۷۵۳۲	۰/۸۱۸	۲/۳۵۶
pH	۷/۴۷	۷/۶	۷/۶۷	۷/۶	۶/۳

تست‌های اندازه‌گیری زاویه تماس

در این دو بخش و بررسی اثر حضور هر کدام از بازدارنده‌ها در شورآب‌هایی با ترکیب یونی متفاوت بر اصلاح وضعیت ترشوندگی انجام می‌شود. مطابق شکل ۲ زاویه ایجاد شده بین سطح سنگ و خط مماس بر قطره نفت در حضور آب به‌عنوان زوایای تماس محاسبه شده گزارش می‌شوند. با در نظر گرفتن ناهمگنی سنگ^۳ و تکرارپذیری اندازه‌گیری‌ها^۴، زوایای تماس گزارش شده برای هر سیستم در واقع میانگین حداقل دو آزمایش مجزا در شرایط یکسان هستند. با کاهش زاویه تماس میل به رفتار آب‌دوستی سطح افزایش پیدا می‌کند به‌عبارت دیگر، در زوایای تماس کمتر از ۹۰ درجه سطح سنگ متمایل به ترشوندگی آب‌دوست است درحالی‌که زوایای تماس بزرگ‌تر از ۹۰ درجه نشان‌دهنده رفتار نفت‌دوست سطح سنگ است [۲۴ و ۲۵].

نتایج و بحث

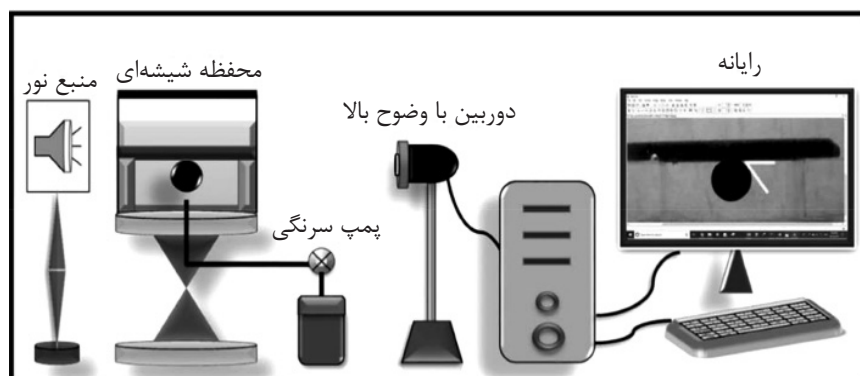
پیش‌بینی مقدار رسوبات معدنی تشکیل شده در فرآیند

اختلاط شورآب‌ها به‌وسیله شبیه‌ساز OLI Scale Chem

در دما و فشار محیط، شبیه‌سازی فرآیند اختلاط شورآب‌ها بدون حضور بازدارنده‌ها و در درصدهای مختلف از آب سازند و آب تزریقی انجام می‌پذیرد.

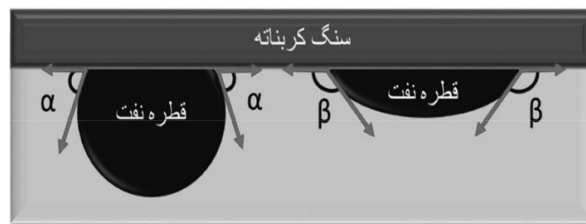
در این مرحله تست‌های اندازه‌گیری زاویه تماس به کمک دستگاه آنالیز شکل قطره^۱ انجام می‌شود. مطابق شکل ۱ این دستگاه شامل یک محفظه شفاف شیشه‌ای حاوی شورآب مورد استفاده (محل قرارگیری مقاطع کربناته)، پمپ سرنگی جهت تزریق نفت و یک دوربین قوی و متصل به رایانه جهت عکس‌برداری از وضعیت قطره نفت نسبت به سطح سنگ در حضور آب است. به همین منظور ابتدا سطح مقطع‌های کربناته شسته و پس از خشک کردن، جهت رسیدن به شرایط اشباع آب غیرقابل کاهش^۲ به مدت ۳ روز با آب سازند اشباع می‌شوند. مقاطع کربناته سپس به مدت ۸ هفته در دمای ۸۰ °C درون ظروف در بسته حاوی نفت مورد استفاده در آزمایشات قرار داده تا کاملاً از نفت اشباع شوند. در واقع این کار برای اطمینان کامل از نفت‌دوست شدن مقاطع کربناته قبل از انجام تست‌های اندازه‌گیری زاویه تماس انجام می‌گیرد.

عکس‌برداری از سیستم سنگ - نفت - آب در بازه‌های زمانی: ۳ h، ۶ h، ۲۴ h و ۴۸ h در دو بخش بدون بازدارنده‌ها و شورآب‌های حاوی ۳۰ ppm از بازدارنده‌های مختلف انجام می‌پذیرد. در انتها نیز مقایسه‌ای میان تغییرات ترشوندگی مقاطع کربناته



شکل ۱ شماتیک دستگاه آنالیز شکل قطره جهت اندازه‌گیری زوایای تماس

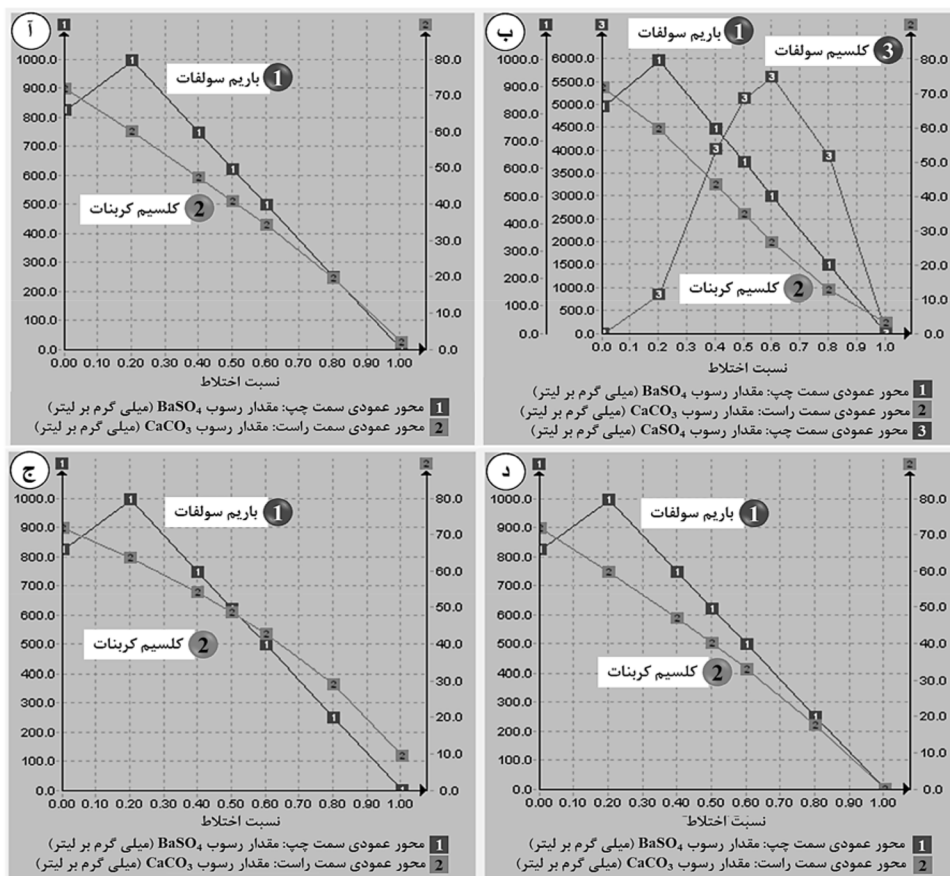
1. Drop Shape Analysis (DSA)
2. Irreducible Water Saturation (S_{wirr})
3. Rock Heterogeneity
4. Repeatability of Measurements



شکل ۲ شماتیک سیستم سنگ-نفت-آب در تست‌های اندازه‌گیری زوایه تماس

کمتری در مقدار کل رسوب در محیط واکنش دارند. در ابتدای فرآیند اختلاط، کل مقدار باریم موجود در محیط با سولفات واکنش داده و رسوب باریم سولفات به‌عنوان کم محلول‌ترین رسوب و دارای پایین‌ترین ثابت ضریب حلالیت تشکیل می‌شود. سپس سایر رسوبات همچون کلسیم کربنات و کلسیم سولفات تشکیل می‌شوند. بنابراین رسوب باریم سولفات بایستی به‌عنوان حساس‌ترین رسوب در فرآیند اختلاط شورآب‌ها مورد توجه قرار گیرد. داده‌های جدول ۴ نشان می‌دهد که در اختلاط SW4S + FW احتمال تشکیل سه نمونه رسوب باریم سولفات، کلسیم کربنات و کلسیم سولفات به‌صورت هم‌زمان وجود دارد. در واقع در این نمونه از اختلاط به‌دلیل غلظت بالای یون SO_4^{2-} موجود در محیط در مرحله نخست کل مقدار باریم موجود در محیط با سولفات تشکیل رسوب باریم سولفات داده و مقدار اضافی یون SO_4^{2-} با یون Ca^{+2} وارد واکنش شده و رسوب کلسیم سولفات تشکیل می‌شود. بنابراین رسوب تشکیل شده در این اختلاط مقدار بیشینه است. اختلاط SW3Ca/ FW از لحاظ مقدار رسوب در جایگاه دوم قرار می‌گیرد و نهایتاً در اختلاط شورآب‌های SW + FW و نیز SW0.01Ca/Mg + FW کمترین مقدار رسوب مشاهده می‌شود. دلیل این موضوع را می‌توان با غلظت یون Ca^{+2} و Mg^{+2} در محیط آبی مرتبط دانست. در اختلاط SW0.01Ca/Mg + FW به‌علت غلظت پایین یون Ca^{+2} احتمال تشکیل رسوبات $CaSO_4$ و $CaCO_3$ پایین می‌آید. همچنین به‌دلیل تمایل پایین یون Mg^{+2} به تشکیل رسوب نسبت به سایر کاتیون‌های موجود در محیط، در این اختلاط کمترین مقدار رسوب تشکیل خواهد شد.

شکل ۳ نمایان‌گر داده‌های خروجی شبیه‌ساز OLI Scale Chem است. این نمودارها در واقع پیش‌بینی روند و مقدار رسوبات کربناته و سولفات تشکیل شده (mg/L) در نسبت‌های اختلاط (حجم آب تزریقی به حجم آب سازند) مختلف را نشان می‌دهد. با دقت به این نمودارها می‌توان دریافت که تقریباً در تمامی نمونه‌ها و در نسبت‌های مختلف از شورآب‌های مخلوطی سهم رسوبات سولفاتی نسبت به رسوبات کربناته در مقدار کل رسوبات ایجاد شده بیشتر است. رسوب $BaSO_4$ به‌علت حلالیت بسیار پایین در محیط آبی، اولین رسوب سولفاتی تشکیل شده در محیط است. همچنین در محیط‌های آبی با غلظت بالای یون سولفات همانند اختلاط SW4S + FW علاوه‌بر این رسوب ممکن است سایر رسوبات سولفاتی نظیر کلسیم سولفات تشکیل شوند. در حقیقت این موضوع اهمیت یون سولفات به‌عنوان حساس‌ترین یون در شکل‌گیری رسوبات معدنی طی فرآیند تزریق آب و اختلاط با آب سازند را نشان می‌دهد. با توجه به نمودارهای پیش‌بینی تشکیل رسوب در شکل ۳، به‌طور کلی با کاهش مقدار آب سازند نسبت به سهم نمونه آب تزریقی، مقدار کل رسوبات روند نزولی خواهند داشت. همچنین می‌توان مشاهده کرد که روند تشکیل رسوبات سولفاتی تا یک نسبت اختلاط مشخص صعودی و پس از آن به‌صورت نزولی ادامه می‌یابد درحالی‌که برای رسوبات کربناته با کاهش مقدار آب سازند این روند همواره نزولی است. در جدول ۴ با توجه به نوع و میزان رسوبات تشکیل شده طی فرآیند اختلاط شورآب‌ها در نسبت مساوی می‌توان نتیجه گرفت که بیشتر رسوبات از نوع رسوبات سولفاتی هستند و رسوبات کربناته سهم



شکل ۳ پیش‌بینی میزان رسوب در نسبت‌های مختلف اختلاط شورآب‌ها: (الف) SW + FW, (ب) SW4S + FW, (ج) SW3Ca/Mg + FW, (د) SW0.01Ca/Mg + FW

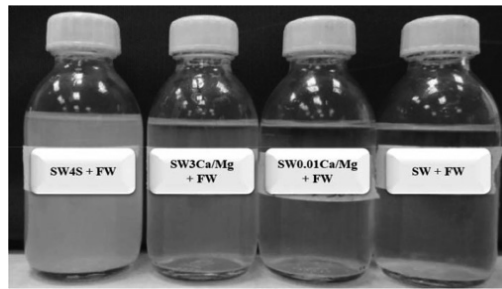
جدول ۴ پیش‌بینی مقدار رسوبات تشکیل شده (mg/L) در نسبت اختلاط مساوی شورآب‌های مختلف به کمک شبیه‌ساز

شورآب‌های مخلوطی	رسوب باریم سولفات	رسوب کلسیم سولفات	رسوب کلسیم کربنات	مقدار کل رسوبات
SW + FW	۶۲۲/۶۰	۰	۳۱/۴۰	۶۵۴
SW4S + FW	۶۲۳/۴۰	۴۹۷۷/۸۰	۲۵/۸۰	۵۶۲۷
SW3Ca/Mg + FW	۶۲۳	۰	۳۷	۶۶۰
SW0.01Ca/Mg + FW	۶۲۲/۵۰	۰	۲۹/۵۰	۶۵۲

که قابل مشاهده است به‌علت پتانسیل بالای تشکیل رسوب، میزان کدورت در اختلاط SW4S + FW نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر است. در واقع میزان کدورت بالا نشان‌دهنده وجود رسوبات بیشتر در محیط آبی است. بنابراین در مرحله بعد، تست‌های سازگاری شورآب‌ها با هدف مقایسه میزان رسوبات تشکیل شده و بررسی تاثیر ترکیب یونی شورآب‌های تزریقی طی فرآیند اختلاط با آب سازند انجام می‌پذیرند.

تست‌های آزمایشگاهی سازگاری شورآب‌ها در فرآیند اختلاط بدون حضور بازدارنده‌ها

در این بخش با استفاده از روش استاندارد بطری و در غیاب بازدارنده‌ها در محیط آبی، فرآیند اختلاط در نسبت مساوی از شورآب‌ها بررسی می‌شود. ظاهر مخلوط‌های حاصل از ترکیب نمونه آب‌های هوشمند با آب سازند پس از ۳ h اختلاط به‌وسیله مگنت مغناطیسی در شکل ۴ قابل مشاهده است. همان‌طور



شکل ۴ ظاهر مخلوط‌های ایجاد شده پس از گذشت ۳ h

نمونه‌های حاوی مخلوط شورآب‌ها به منظور ته‌نشینی رسوبات به مدت ۲۴ h در دما و فشار محیط به حالت سکون قرار داده می‌شوند. سپس با انجام عملیات فیلتراسیون و وزن کردن کاغذ صافی به کمک ترازوی الکترونیکی دقیق میزان رسوبات تشکیل شده طی فرآیند اختلاط شورآب‌ها اندازه‌گیری می‌شوند. جدول ۵ بیانگر میزان کل رسوبات در آزمایش سازگاری شورآب‌ها و همچنین مقایسه میان مقادیر پیش‌بینی شده به‌وسیله شبیه‌ساز و مقادیر آزمایشگاهی است. نتایج آزمایش سازگاری شورآب‌ها نشان می‌دهد که در اختلاط SW4S+ FW هم چنان بیشینه مقدار رسوب تشکیل می‌شود. بنابراین با توجه به شوری برابر شورآب‌ها و در نتیجه میزان مزاحمت‌های یونی یکسان در تمامی نمونه‌ها می‌توان نتیجه گرفت که در اختلاط شورآب‌ها حساس‌ترین یون، یون SO_4^{2-} است. غلظت کم یون Ca^{+2} در ترکیب نمونه شور آب SW0.01Ca/Mg موجب کاهش احتمال تشکیل رسوبات $CaCO_3$ و $CaSO_4$ در فرآیند اختلاط با آب سازند می‌شود. از طرفی حضور یون Mg^{+2} در ترکیب شورآب به دلیل تمایل پایین آن به تشکیل رسوب، نقش بازدارندگی آن در تشکیل رسوبات کربناته یعنی جذب بروی کریستال‌های در حال رشد $CaCO_3$ و ایجاد بلور ناهمگن Mg-CaCO₃ و در نتیجه فروپاشی کریستال‌های در حال رشد $CaCO_3$ و نیز افزایش میزان حلالیت نمک $CaSO_4$ از طریق تشکیل جفت یونی $MgSO_4$ (aq)، همگی منجر به تشکیل کمترین مقدار رسوب در فرآیند

تست‌های آزمایشگاهی سازگاری شورآب‌ها در

فرآیند اختلاط در حضور بازدارنده‌ها

در این بخش به بررسی فرآیند اختلاط نمونه شورآب‌های حاوی ۳۰ ppm بازدارنده با آب سازند پرداخته می‌شود. هدف از این بخش مقایسه میزان رسوبات تشکیل شده در شرایط یکسان، در دو حالت در حضور بازدارنده‌ها و بدون حضور آنها و بررسی میزان کارایی انواع بازدارنده‌ها در محیط‌هایی با ترکیب یونی متفاوت است. کارایی هر بازدارنده^۱ به‌صورت رابطه زیر بیان می‌شود:

$$IE = (\Delta M / M_b) = (M_b - M_s) / M_b \quad (1)$$

1. Inhibition Efficiency (IE)

جدول ۵ مقایسه میزان رسوب پیش‌بینی شده توسط شبیه‌ساز با مقادیر به‌دست آمده آزمایشگاهی (mg/L)

شورآب‌های مخلوطی	مقدار کل رسوب پیش‌بینی شده	مقدار کل رسوب اندازه‌گیری شده
SW + FW	۶۵۴	۳۹۰
SW4S + FW	۵۶۲۷	۴۰۱۳
SW3Ca/Mg + FW	۶۶۰	۴۳۰
SW0.01Ca/Mg + FW	۶۵۲	۳۷۸

بازدارنده پلیمری و بازدارنده فسفوناته است. در نمونه آب هوشمند SW4S به دلیل غلظت بالای یون SO_4^{2-} ، در اثر اختلاط با آب سازند علاوه بر احتمال بالای تشکیل نامحلول‌ترین رسوب یعنی $BaSO_4$ ممکن است نمک $CaSO_4$ نیز تشکیل رسوب دهد در نتیجه در این شرایط مقدار بیشتری مواد معدنی رسوب خواهند کرد و قدرت بازدارندگی تمامی بازدارنده‌ها در این شرایط کاسته می‌شود. با توجه به داده‌های جدول ۶ می‌توان پیش‌بینی کرد که اکثر رسوب ایجاد شده از نوع سولفات‌ها هستند و رسوبات کربناته به نسبت کمتر تشکیل می‌شوند. زیرا در میزان شوری‌های یکسان، قدرت بازدارندگی بازدارنده‌ها با افزایش نسبت Ca/Mg افزایش می‌یابد. میزان رسوب برای نمونه آب هوشمند SW3Ca/Mg حاوی بازدارنده با نسبت Ca/Mg برابر ۳، مقدار کمینه و در نمونه آب هوشمند SW0.01Ca/Mg با نسبت Ca/Mg برابر ۰/۱ مقدار بیشینه و در نمونه آب دریا SW با نسبت Ca/Mg برابر ۰/۳ حد وسط است. مولکول‌های بازدارنده‌ها پس از حل شدن در آب با کاتیون‌های فلزی پیوند برقرار می‌کنند. کمپلکس تشکیل شده سپس به شبکه رسوب تشکیل شده حمله کرده و جایگزین کاتیون سازنده رسوب می‌شود. کمپلکس‌هایی که یون کلسیم با بازدارنده‌ها (Ca-SI) تشکیل می‌دهد همچنان فعال هستند و مانع از رشد و گسترش شبکه بلور رسوبات سولفات‌ها نظیر $BaSO_4$ می‌شوند.

در این رابطه عملکرد بازدارنده‌ها براساس اختلاف مقدار رسوبات ایجاد شده در دو حالت در حضور بازدارنده (M_p) و بدون حضور آن در محیط آبی (M_s) مورد بررسی قرار می‌گیرد. مطالعات انجام شده بر روی گونه‌های مختلف بازدارنده‌ها و بررسی نقش بازدارندگی آنها نشان می‌دهد که مکانیسم فعال در عملکرد بازدارنده‌های نوع پلیمری جلوگیری یا به تعویق انداختن هسته‌زایی رسوبات^۱ است [۲۶-۲۸]. بازدارنده‌های فسفوناته نیز با جلوگیری از رشد کریستال‌های رسوب^۲ مانع از تشکیل چنین رسوباتی می‌شوند [۲۸-۳۰]. با دقت به داده‌های جدول ۶ می‌توان نتیجه گرفت که بازدارنده ۷۰۱ نسبت به سایر بازدارنده‌ها قدرت ضد رسوب کمتری دارد در حالی که بازدارنده نوع ترکیبی یعنی ۷۱۷ به دلیل فعال بودن هم‌زمان مکانیسم‌های جلوگیری از هسته‌زایی و رشد کریستال‌های رسوب، کارایی بیشتری در جلوگیری از تشکیل رسوب داشته است. بازدارنده نوع فسفوناته ۷۴۷ نسبت به تغییر یون‌ها مخصوصاً کاتیون‌های Ca^{+2} و Mg^{+2} حساسیت بیشتری نسبت به بازدارنده نوع پلیمری ۷۰۱ نشان می‌دهد. دلیل این موضوع را می‌توان تفاوت در ساختار و واکنش پذیری گونه‌های مختلف بازدارنده‌ها دانست چراکه ۷۰۱ بازدارنده پلیمری است و تمایل کمی به پیوند با کاتیون‌های موجود در آب دارد در حالی که ۷۴۷ از نوع فسفوناته است و کاتیون‌هایی چون Ca^{+2} و Mg^{+2} تمایل زیادی به برقراری پیوند با گروه‌های فسفوناته دارند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود حساسیت نمونه بازدارنده پلیمری-فسفوناته ۷۱۷ نسبت به تغییر ترکیب یونی، حد واسط رفتار

1. Nucleation Inhibition

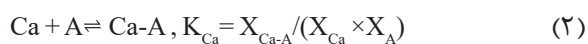
2. Crystal Growth Inhibition

جدول ۶ میزان رسوب ایجاد شده در فرآیند اختلاط در حضور بازدارنده (mg/L)

شور آب‌های مخلوطی	مقدار کل رسوبات	درصد کارایی بازدارنده
*SW + FW	۳۹۰	-
(SW + SI # 701) + FW	۳۲۷	۱۶
(SW + SI # 747) + FW	۱۹۰	۵۱
(SW + SI # 717) + FW	۱۱۰	۷۲
*SW4S + FW	۴۰۱۳	-
(SW4S + SI # 701) + FW	۳۸۲۰	۵
(SW4S + SI # 747) + FW	۳۰۱۰	۲۵
(SW4S + SI # 717) + FW	۲۶۵۰	۳۴
*SW3Ca/Mg + FW	۴۳۰	-
(SW3Ca/Mg + SI # 701) + FW	۳۳۶	۲۱
(SW3Ca/Mg + SI # 747) + FW	۱۷۰	۶۰
(SW3Ca/Mg + SI # 717) + FW	۸۰	۸۱
*SW0.01Ca/Mg + FW	۳۷۸	-
(SW0.01Ca/Mg + SI # 701) + FW	۳۳۱	۱۲
(SW0.01Ca/Mg + SI # 747) + FW	۲۵۴	۳۳
(SW0.01Ca/Mg + SI # 717) + FW	۱۳۳	۶۴

* مخلوط‌های بدون بازدارنده‌ها

توجیه کرد. تمایل بازدارنده‌ها به ایجاد پیوند با کاتیون‌های فلزی بسته به ثابت پیوند لیگاند-کاتیون متفاوت است.



در روابط بالا، X و A و K به ترتیب نشان‌دهنده اکتیویته تعادلی، نوع بازدارنده و ثابت پیوند گونه‌های شیمیایی هستند. یون Mg^{+2} به دلیل شعاع یونی کوچک تمایل فراوانی به برقراری پیوندی قوی با اکسیژن و در نتیجه گروه‌های فسفوناته دارد. بنابراین با ایجاد پیوند قوی میان یون Mg^{+2} و بازدارنده‌ها خصوصاً بازدارنده‌های نوع فسفوناته این کمپلکس توانایی حمله به شبکه بلور CaCO_3 و BaSO_4 و جلوگیری از رشد کریستال‌های رسوب را ندارد.

درحالی‌که یون منیزیم با برقراری پیوند با مولکول‌های بازدارنده و تشکیل کمپلکس‌های عقیم و غیر فعال (Mg-SI) اثر بازدارندگی آنها را شدیداً کاهش می‌دهد. البته نسبت Ca/Mg در ترکیب شورآب تزریقی بایستی با در نظر گرفتن محدودیت‌های موجود افزایش یابد. چراکه افزایش بالای غلظت یون Ca^{+2} در برابر غلظت یون Mg^{+2} خطر تشکیل رسوبات کربناته CaCO_3 و CaSO_4 را تشدید می‌کند. بنابراین با توجه به نوع رسوبات، نوع بازدارنده مورد استفاده، خواص سنگ و سیالات و شرایط حاکم در هر مخزن، بهینه‌سازی غلظت کاتیون‌های کلسیم و منیزیم در ترکیب آب هوشمند پیش از عملیات سیلاب‌زنی شدیداً احساس می‌شود. تاثیر متفاوت کاتیون‌های فلزی دو ظرفیتی بر عملکرد بازدارنده‌ها را می‌توان با توجه به مقدار بالای ثابت پیوند کمپلکس Mg-SI نسبت به کمپلکس‌های Ca-SI

زوایای تماس در بازه زمانی ۳ تا ۴۸ h و در دو بخش بدون حضور بازدارنده‌ها و در حضور بازدارنده‌ها انجام می‌شوند. در ابتدا فرآیند تغییر ترشوندگی مقاطع کربناته در حضور نمونه شورآب‌های مختلف و بدون حضور بازدارنده‌ها مورد مطالعه قرار می‌گیرد. در ادامه نیز تست‌های ترشوندگی مربوط به نمونه شورآب‌های مختلف حاوی بازدارنده‌ها انجام می‌پذیرند.

اندازه‌گیری زوایای تماس در سیستم نفت-سنگ-شورآب بدون بازدارنده

جدول ۷ نشان‌دهنده زوایای تماس اندازه‌گیری شده برای نمونه شورآب‌های مختلف است. همان‌گونه که اشاره شد مقاطع کربناته پیش از آغاز فرآیند اندازه‌گیری زوایای تماس، به مدت ۳ روز با نمونه آب سازند FW اشباع می‌شوند. از طرفی با توجه به آشام خودبه‌خودی این مقاطع به‌وسیله نفت و نیز وجود کانی‌های رسی در بافت سنگ انتظار می‌رود که اشباع آب باقی مانده در سنگ مقدار قابل توجهی باشد. اشباع بالای آب سازندی در بافت سنگ باعث حضور بیشتر کاتیون‌های فلزی در سطح سنگ می‌شود. همچنین با توجه به توانایی بالای یون سولفات در جذب شدن بر سطح سنگ‌های کربناته، استفاده از نمونه شورآب SW4S با غلظت بالای یون سولفات موجب حضور بیشتر این یون در سطح سنگ می‌شود. شورآب SW4S با برهم زدن تعادل اولیه می‌تواند شرایط لازم برای یون‌های سولفات و کاتیون‌های فلزی را جهت رسیدن به حالت فوق اشباع در واکنش تشکیل رسوبات سولفاتی ایجاد کند.

درحالی‌که کمپلکس‌های تشکیل شده با یون Ca^{2+} به دلیل ثابت پیوند کوچک تر، همچنان توانایی جلوگیری از تشکیل و رشد رسوبات معدنی را داراست. پس از بررسی میزان رسوب تشکیل شده در فرآیند اختلاط آب تزریقی و آب سازند در دو حالت آزمایشگاهی و شبیه‌سازی و تعیین نقش بازدارندگی انواع بازدارنده‌ها، در بخش بعدی تغییر وضعیت ترشوندگی مقاطع کربناته در حضور شورآب‌های مختلف بررسی می‌شود.

تست‌های اندازه‌گیری زاویه تماس

به دلیل اهمیت ترشوندگی در محاسبه عملکرد مخزن، روش‌های متعددی برای اندازه‌گیری آن ارائه شده است. این روش‌ها به دو دسته روش‌های کمی و کیفی تقسیم می‌شوند. روش اندازه‌گیری زاویه تماس از جمله رایج‌ترین روش‌های کمی اندازه‌گیری ترشوندگی سطوح صاف است. در این پژوهش نیز به کمک دستگاه آنالیز شکل قطره، زاویه تماس در مراحل مختلف آزمایشات اندازه‌گیری می‌شود. هدف اصلی این بخش بررسی تغییرات ترشوندگی سطوح کربناته نفت‌دوست در حضور شورآب‌های مختلف و تعیین اثر ترکیب یونی شورآب‌ها و افزودن بازدارنده‌ها به نمونه شورآب‌های مختلف در تغییرات حاصل شده در ترشوندگی سطوح کربناته است. پس از تزریق قطره نفت و اتصال آن به سطح سنگ زمانی مناسب لازم است تا قطره به حالت پایدار خود برسد. به همین منظور در فاصله‌های کوتاه ۳۰ s از سیستم عکس‌برداری می‌شود و حالت پایدار زمانی ایجاد می‌شود که تفاوت بین دو زاویه تماس متوالی اندازه‌گیری شده به حداقل برسد. اندازه‌گیری

جدول ۷ مقادیر زاویه تماس برای نمونه شور آب‌های مختلف بدون حضور بازدارنده‌ها

نمونه شورآب	زاویه تماس پس از ۳ h	زاویه تماس پس از ۶ h	زاویه تماس پس از ۲۴ h	زاویه تماس پس از ۴۸ h	تغییرات در بازه زمانی مورد نظر
SW	۱۴۲°	۱۶۰°	۱۴۸°	۱۲۸°	۱۴°
SW4S	۱۳۰°	۱۳۳°	۱۲۳°	۱۳۲°	۲°
SW3Ca/Mg	۱۲۵°	۱۲۳°	۱۱۸°	۱۱۲°	۱۳°
SW0.01Ca/Mg	۱۲۰°	۱۱۸°	۱۱۱°	۹۵°	۲۵°

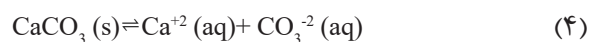
اندازه‌گیری زوایای تماس در سیستم نفت-سنگ-شورآب حاوی بازدارنده

زاویه تماس قطره نفت و سطح سنگ در حضور شورآب‌های مختلف حاوی بازدارنده پلیمری، فسفوناته و پلیمری-فسفوناته (در غلظت ۳۰ ppm) در چهار زمان بندی ۳ h، ۶ h، ۲۴ h و ۴۸ h اندازه‌گیری شده است. بازدارنده‌ها گونه‌های فعال شیمیایی هستند که تمایل زیادی به جذب و یا رسوب بر سطوح جامد دارند. این مواد می‌توانند از طریق واکنش با کاتیون‌های دو ظرفیتی و ایجاد کمپلکس‌های فلزی، بر سطح سنگ کربناته بنشینند. عواملی چون دما، غلظت کاتیون‌ها و شوری آب، pH، لیتولوژی سنگ، نوع بازدارنده و ساختار تشکیل‌دهنده آن در فرآیند جذب بازدارنده‌ها حائز اهمیت هستند.

اندازه‌گیری زوایای تماس در سیستم نفت-سنگ-شورآب حاوی بازدارنده پلیمری ۷۰۱

با توجه به داده‌های جدول ۸ می‌توان نتیجه گرفت که با افزودن بازدارنده پلیمری ۷۰۱ به نمونه شورآب‌هایی با میزان شوری نسبتاً بالا، تغییر چشم‌گیری در ترشوندگی سنگ کربناته از نفت‌دوستی به آب‌دوستی حاصل نمی‌شود. با کاهش میزان سختی آب از طریق کاهش غلظت کاتیون‌ها در نمونه آب‌های هوشمند $SW0.01Ca/Mg$ و $SW3Ca/Mg$ می‌توان ملاحظه کرد که زوایای تماس نسبت به سایر نمونه‌ها پس از گذشت ۴۸ h از مقادیر کمتری برخوردارند ولی وضعیت ترشوندگی مقاطع کربناته همچنان در محدوده نفت‌دوست باقی می‌ماند.

در چنین شرایطی با توجه به میزان حلالیت پایین نمک‌های سولفاتی به‌ویژه باریوم سولفات احتمال تشکیل رسوبات سولفاتی بر سطح سنگ بالاست. تشکیل رسوب از طریق کاهش غلظت مؤثر یون‌های تعیین‌کننده پتانسیل خصوصاً سولفات در سطح سنگ، عملکرد آنها را در فرآیند تغییر ترشوندگی مختل می‌نماید. بنابراین با وجود برخی گزارشات مبنی بر تاثیر مثبت افزایش غلظت یون سولفات در تغییر ترشوندگی سنگ‌های کربناته، در این پژوهش افزایش چهار برابری غلظت یون سولفات بهبود چندانی در وضعیت ترشوندگی مقاطع کربناته ایجاد نمی‌کند. بنابر به یافته‌های پژوهش ژانگ و همکاران [۱۴] در فرآیند تزریق آب، در دما و فشار پایین مکانیسم غالب در فرآیند تغییر ترشوندگی سنگ‌های کربناته توسط مواد فعال سطحی کاتیونی، واکنش یون‌های آزاد Ca^{+2} با گروه‌های کربوکسیلیک چسبیده به سطح و زدودن آن از سطح سنگ کربناته است. رابطه ۴ فرآیند انحلال کلسیم کربنات از سطح سنگ کربناته در اثر تزریق آب هوشمند را نشان می‌دهد. طبق اصل لوشاتلیه کاهش یون Ca^{+2} در محیط موجب برهم خوردن تعادل سیستم سنگ-آب-نفت و پیش روی هرچه بیشتر واکنش به سمت راست می‌شود. بنابراین کاهش غلظت یون Ca^{+2} در کنار غلظت بهینه یون SO_4^{-2} در نمونه آب هوشمند $SW0.01Ca/Mg$ موجب انحلال بیشتر کربنات کلسیم و جداسازی مولکول‌های نفت چسبیده به سطح سنگ می‌شود. این نتایج با یافته‌های گزارش شده در پژوهش هیورت و همکاران [۳۱] مطابقت دارد.



جدول ۸ مقادیر زاویه تماس برای نمونه شور آب‌های مختلف حاوی بازدارنده پلیمری ۷۰۱

نمونه شورآب	زاویه تماس پس از ۳ h	زاویه تماس پس از ۶ h	زاویه تماس پس از ۲۴ h	زاویه تماس پس از ۴۸ h	تغییرات در بازه زمانی مورد نظر
SW	۱۶۰°	۱۶۱°	۱۴۰°	۱۳۳°	۲۷°
SW4S	۱۲۰°	۱۱۹°	۱۰۸°	۱۱۶°	۴°
SW3Ca/Mg	۱۲۸°	۱۳۲°	۱۰۸°	۱۰۵°	۲۳°
SW0.01Ca/Mg	۱۲۲°	۱۲۵°	۱۱۲°	۱۰۳°	۱۹°

بازدارنده ۷۴۷ نسبت به تغییر غلظت یون‌ها خصوصاً کاتیون‌های دو ظرفیتی چون Ca^{+2} و Mg^{+2} حساسیت بالایی از خود نشان می‌دهد. بازدارنده‌های نوع فسفوناته براساس ساختار شیمیایی و گروه‌های عاملی فعال، تمایل بیشتری به واکنش با کاتیون‌ها دارند. در نمونه آب هوشمند SW0.01Ca/Mg با کاهش غلظت یون Ca^{+2} و نیز واکنش مولکول‌های بازدارنده فسفوناته با کاتیون‌های فلزی دو ظرفیتی همچون Ca^{+2} و در نتیجه تشکیل کمپلکس Ca-SI به دلیل کاهش غلظت این یون به صورت آزاد در محیط آبی، سرعت فرآیند انحلال کلسیم کربنات از سطح سنگ جهت آزاد سازی Ca^{+2} به محیط افزایش یافته و نهایتاً با ایجاد فرصت مناسب برای جذب بازدارنده بر سطح، ترشوندگی مقاطع کربناته به مقدار بسیار زیادی بهبود پیدا می‌کند. از طرف دیگر در سایر شورآب‌ها به علت عدم وجود شرایط مناسب، وضعیت ترشوندگی مقاطع کربناته همچنان در محدوده نفت دوستی باقی می‌ماند. در نمونه شورآب SW4S حاوی بازدارنده فسفوناته ۷۴۷ به دلیل غلظت نامناسب یون سولفات و تشکیل رسوب بر سطح سنگ، فرصت جذب بازدارنده بر سطح کاهش یافته و همانند مراحل قبل تغییرات بسیار کمی در زاویه تماس طی بازه زمانی ۳ تا ۴۸ h مشاهده می‌شود. اندازه‌گیری زوایای تماس در سیستم نفت-سنگ-

شورآب حاوی بازدارنده پلیمری- فسفوناته ۷۱۷

با دقت به جدول ۱۰ می‌توان نتیجه گرفت که بازدارنده ۷۱۷ عملکرد مناسب‌تری نسبت به سایر بازدارنده‌ها در بهبود وضعیت ترشوندگی مقاطع کربناته دارد.

همچنین می‌توان نتیجه گرفت که بازدارنده پلیمری حساسیت کمی نسبت به تغییر نسبت Ca/Mg در ترکیب شورآب تزریقی از خود نشان می‌دهد. همان‌طور که در جدول ۸ قابل مشاهده است زوایای تماس و میزان تغییرات آن برای نمونه آب‌های هوشمند SW0.01Ca/Mg و SW3Ca/Mg حاوی بازدارنده ۷۰۱ از مقادیر نزدیک به همی برخوردارند. این مطلب با توجه به حساسیت پایین این نمونه بازدارنده به دلیل ساختار پلیمری آن قابل توجیه است. بازدارنده‌های پلیمری به علت مقدار ثابت پیوند پایین، تمایل کمی به برقراری پیوند با کاتیون‌های فلزی دارند. در نمونه شورآب SW4S حاوی بازدارنده پلیمری ۷۰۱ بازهم می‌توان نتیجه گرفت که به دلیل تشکیل رسوبات معدنی و کاهش غلظت یون‌های فعال، فرصت جذب بازدارنده بر سطح کاهش یافته و تغییرات بسیار کمی در زاویه تماس طی بازه زمانی ۳ تا ۴۸ h مشاهده می‌شود. در واقع این موضوع بر اهمیت یون سولفات به عنوان حساس‌ترین یون در فرآیند تغییر ترشوندگی سنگ کربناته تاکید می‌کند. بنابراین غلظت بهینه این یون با داشتن تاثیر مثبت می‌تواند به بهبود ترشوندگی سنگ کمک کند در حالی که غلظت بالای آن با افزایش خطر تشکیل رسوبات سولفاتی و در نتیجه کاهش غلظت یون‌های مطلوب در محیط، نقشی منفی در فرآیند تغییر ترشوندگی مقاطع کربناته ایفا می‌کند.

اندازه‌گیری زوایای تماس در سیستم نفت-سنگ-

شورآب حاوی بازدارنده فسفوناته ۷۴۷

با توجه به جدول ۹ می‌توان نتیجه گرفت که

جدول ۹ مقادیر زاویه تماس برای نمونه شور آب‌های مختلف حاوی بازدارنده فسفوناته ۷۴۷

نمونه شورآب	زاویه تماس پس از ۳ h	زاویه تماس پس از ۶ h	زاویه تماس پس از ۲۴ h	زاویه تماس پس از ۴۸ h	تغییرات در بازه زمانی مورد نظر
SW	۱۳۲°	۱۴۰°	۱۲۰°	۱۱۱°	۲۱°
SW4S	۱۲۳°	۱۲۵°	۱۱۱°	۱۱۳°	۱۰°
SW3Ca/Mg	۱۲۰°	۱۲۴°	۱۱۹°	۱۰۲°	۱۸°
SW0.01Ca/Mg	۱۲۴°	۱۲۳°	۵۷°	۶۰°	۶۴°

جدول ۱۰ مقادیر زاویه تماس برای نمونه شورآب‌های مختلف حاوی بازدارنده پلیمری - فسفوناته ۷۱۷

نمونه شورآب	زاویه تماس پس از ۳ h	زاویه تماس پس از ۶ h	زاویه تماس پس از ۲۴ h	زاویه تماس پس از ۴۸ h	تغییرات در بازه زمانی مورد نظر
SW	۱۴۳°	۱۵۳°	۱۲۰°	۱۰۰°	۴۳°
SW4S	۱۳۰°	۱۳۴°	۱۲۰°	۱۱۲°	۱۸°
SW3Ca/Mg	۱۳۲°	۱۳۲°	۶۷°	۶۲°	۷۰°
SW0.01Ca/Mg	۱۱۹°	۱۲۱°	۶۶°	۶۲°	۵۷°

سازگاری شورآب‌های مختلف با آب سازند به صورت آزمایشگاهی و به کمک شبیه‌ساز OLI Scale Chem و نیز تست‌های اندازه‌گیری زوایای تماس در دو حالت بدون حضور بازدارنده‌ها و در حضور بازدارنده‌ها انجام شد. مهم‌ترین نتایج پژوهش به شرح زیر هستند:

- با توجه به داده‌های حاصل از شبیه‌ساز OLI Scale Chem و نیز داده‌های آزمایشگاهی، رسوبات سولفاتی مهم‌ترین رسوباتی هستند که در فرآیند اختلاط شورآب‌ها تشکیل می‌شوند. بنابراین مهم‌ترین یونی که در ترکیب شورآب بایستی به آن توجه داشت یون SO_4^{2-} است. بنابر آنچه ذکر شد در فرآیند اختلاط شورآب‌ها با آب سازند بدون حضور بازدارنده‌ها، نمونه آب هوشمند SW4S بیشترین میزان رسوب و در نمونه آب هوشمند SW0.01Ca/Mg به دلیل پایین بودن غلظت یون Ca^{+2} نسبت به یون Mg^{+2} کمترین میزان رسوب دیده می‌شود.

- علی‌رغم حضور بازدارنده‌ها در نمونه شورآب SW4S میزان بالایی از رسوبات معدنی در محیط تشکیل شده که موجب کاهش میزان کارایی تمامی گونه‌های بازدارنده‌ها می‌شود. همچنین مشاهده شد که با افزایش نسبت Ca/Mg در نمونه آب‌های هوشمند کارایی بازدارنده‌ها بهبود پیدا می‌کند. چرا که کمپلکس‌های Ca-SI همچنان قدرت بازدارندگی خود را حفظ می‌کنند. درحالی‌که بازدارنده‌ها پس از برقراری پیوند با یون Mg^{+2} و تشکیل کمپلکس Mg-SI اصطلاحاً عقیم شده و قدرت ضد رسوب خود را از دست می‌دهند. بنابراین در اختلاط نمونه

چراکه این بازدارنده از نوع ترکیبی بوده و به صورت هم‌زمان خواص بازدارنده‌های پلیمری و فسفوناته را داراست. میزان حساسیت بازدارنده ۷۱۷ نسبت به تغییر غلظت یون‌ها نیز به صورت حد واسط میان بازدارنده پلیمری ۷۰۱ و بازدارنده فسفوناته ۷۴۷ است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با کاهش غلظت یون Ca^{+2} در نمونه آب هوشمند SW0.01Ca/Mg و کاهش غلظت یون Mg^{+2} در نمونه آب هوشمند SW3Ca/Mg وضعیت ترشوندگی سنگ به‌طور محسوسی بهبود پیدا می‌کند. به عبارت دیگر در نمونه شورآب‌های SW0.01Ca/Mg و SW3Ca/Mg حاوی بازدارنده پلیمری - فسفوناته با کاهش سختی آب علاوه بر ریسک پایین‌تر تشکیل رسوبات معدنی، فرآیند تغییر ترشوندگی نسبت به سایر نمونه‌ها با موفقیت بیشتری انجام می‌پذیرد. در این قسمت نیز در نمونه شورآب SW4S حاوی بازدارنده ۷۱۷ تغییر مثبت قابل توجهی در وضعیت ترشوندگی سنگ حاصل نمی‌شود.

نتیجه‌گیری

ناسازگاری آب تزریقی و آب سازند از جمله عوامل مهم تشکیل رسوبات معدنی در پروژه‌های تزریق آب محسوب می‌شود. تزریق شورآب حاوی بازدارنده‌های رسوب مهم‌ترین روش شیمیایی مقابله با این رسوبات است. هدف از این پژوهش، بررسی سازگاری نمونه آب‌های هوشمند حاوی انواع بازدارنده‌ها بر اثر اختلاط با آب سازند و نیز عملکرد این شورآب‌ها در بهبود وضعیت ترشوندگی سنگ‌های کربناته است. بدین منظور تست‌های

۷۴۷ بر سطوح کربناته در مقایسه با بازدارنده پلیمری بیشتر تحت تاثیر قرار می‌گیرد. در نمونه آب هوشمند SW4S به دلیل غلظت بالای یون SO_4^{2-} و در نتیجه تشکیل رسوبات سولفاتی بر سطح سنگ، فرصت جذب بازدارنده‌ها بر سطح کاهش یافته و فرآیند تغییر ترشوندگی برای این نمونه شورآب در حضور تمامی گونه‌های بازدارنده مورد استفاده با موفقیت کمتری انجام می‌شود. این موضوع بر اهمیت بالای بهینه‌سازی غلظت یون سولفات در فرآیند تغییر ترشوندگی سنگ‌های کربناته توسط آب هوشمند چه در حضور بازدارنده‌ها و چه در غیاب آنها تاکید دارد. بنابراین حضور این یون با غلظت بهینه می‌تواند به‌عنوان کاتالیزوری فرآیند تغییر ترشوندگی سنگ‌های کربناته توسط مواد فعال سطحی کاتیونی را تسریع بخشد در حالی که غلظت بالای آن به دلیل تشکیل رسوبات سولفاتی در محیط و در نتیجه کاهش غلظت مؤثر یون‌های مطلوب، بهبودی قابل توجهی در وضعیت ترشوندگی سنگ ایجاد نمی‌کند.

علائم و نشانه‌ها

Smart Water: آب هوشمند

SI: بازدارنده رسوب

API: شاخص سنگینی نفت خام

SW: آب دریا

FW: آب سازند

SW4S: آب هوشمند با غلظت یون سولفات ۴ برابر

شده نسبت به آب دریا

SW0.01Ca/Mg: آب هوشمند با نسبت یون کلسیم

به یون منیزیم برابر ۰/۰۱

SW3Ca/Mg: آب هوشمند با نسبت یون کلسیم به

یون منیزیم برابر ۳

TDS: میزان کل جامد حل شده

Energy 701: نام تجاری بازدارنده پلیمری

Energy 747: نام تجاری بازدارنده فسفوناته

Energy 717: نام تجاری بازدارنده پلیمری - فسفوناته

شورآب SW3Ca/Mg با FW بیشترین کارایی برای تمامی بازدارنده‌ها دیده می‌شود.

- بازدارنده پلیمری - فسفوناته ۷۱۷ به علت فعال بودن مکانیسم بازدارندگی دوگانه یعنی جلوگیری از هسته‌زایی و رشد کریستال‌ها به صورت هم‌زمان، نسبت به دو بازدارنده دیگر از قدرت ضد رسوب بالاتری برخوردار بود و کمترین کارایی مربوط به گونه پلیمری ۷۰۱ است. همچنین به دلیل تفاوت در ساختار شیمیایی و واکنش پذیری بازدارنده‌های مختلف، عملکرد بازدارنده نوع فسفوناته ۷۴۷ در جلوگیری از تشکیل رسوب نسبت به تغییر غلظت یون‌های موجود در آب خصوصاً کاتیون‌های Ca^{+2} و Mg^{+2} در مقایسه با سایر بازدارنده‌ها حساسیت بیشتری از خود نشان می‌دهد.

- نتایج نشان می‌دهد درک صحیح عملکرد و مکانیسم اثر بازدارنده‌های مختلف و عوامل مؤثر بر آن در شرایط مختلف قبل از ارزیابی‌های میدانی بسیار حائز اهمیت است. همان‌گونه که مشاهده شد افزودن ۳۰ ppm از بازدارنده‌های موجود به شورآب‌های مختلف علاوه بر کاهش خطر تشکیل رسوبات معدنی در فرآیند اختلاط با آب سازند می‌تواند به بهبود شرایط ترشوندگی سنگ کربناته نیز کمک کند. به عبارت دیگر تزریق آب هوشمند حاوی بازدارنده‌ها علاوه بر ریسک پایین تشکیل رسوبات، به آب‌دوستی بیشتر سنگ کربناته کمک می‌کند.

- بازدارنده پلیمری - فسفوناته ۷۱۷ با دارا بودن هم‌زمان خواص بازدارنده‌های پلیمری و فسفوناته در فرآیند جذب بر سطح سنگ کربناته و تغییر ترشوندگی در شرایط مختلف نسبت به سایر بازدارنده‌ها عملکرد بهتری از خود نشان می‌دهد. میزان حساسیت این نمونه بازدارنده در فرآیند جذب بر سطح و تغییر ترشوندگی سنگ حد واسط میان دو گونه پلیمری ۷۰۱ و فسفوناته ۷۴۷ است در حالی که با تغییر غلظت یون‌های موجود در آب خصوصاً Ca^{+2} و Mg^{+2} فرآیند جذب بازدارنده فسفوناته

$Ca-SI$: کمپلکس یون کلسیم و بازدارنده

X : اکتیویته تعادلی

$Mg-SI$: کمپلکس یون منیزیم و بازدارنده

A : گونه بازدارنده

PDI : یون‌های تعیین‌کننده پتانسیل

K : ثابت پیوند گونه‌های شیمیایی

مراجع

- [1]. Rashid S., Mousapour M. S., Ayatollahi Sh., Vossoughi M. and Beigy A. H., "Wettability alteration in carbonates during Smart waterflood: underlying mechanisms and the effect of individual ions," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 487, pp. 142-153, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015>. 2015.
- [2]. Ligthelm, D. J., Gronsveld J., Hofman J., Brussee N. J., Marcelis F. and van der Linde H., "Novel waterflooding strategy by manipulation of injection brine composition," EUROPEC/EAGE Conference and Exhibition, Amsterdam, SPE-119835-MS, <https://doi.org/10.2118/119835-MS>, The Netherlands, 8-11 June 2009.
- [3]. Yi Z. and Kumar Sarma H., "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, SPE-161631-MS, <https://doi.org/10.2118/161631-MS>, Abu Dhabi, UAE, 11-14 November 2012.
- [4]. Austad T., "Water-based EOR in carbonate and sandstones: New chemical understanding of the EOR potential using smart water," Enhanced Oil Recovery Field Case Studies, pp. 301-335, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386545-8.00013-0>, 2013.
- [5]. Lindlof J. C. and Stoffer K. G., "A case study of seawater injection incompatibility," Journal of Petroleum Technology, Vol. 35, No. 7, pp. 1256-62, SPE-9626-PA, <https://doi.org/10.2118/9626-PA>, July 1983.
- [6]. Vetter O., Kandarpa V. and Harouaka A., "Prediction of scale problems due to injection of incompatible waters," Journal of Petroleum Technology, Vol. 34, No. 2, pp. 273-284, 1982. SPE-7794-PA, <https://doi.org/10.2118/7794-PA>.
- [7]. Moghadasi J., Jamialahmadi M., Müller-Steinhagen H. and Sharif A., "Scale formation in oil reservoir and production equipment during water injection (Kinetics of $CaSO_4$ and $CaCO_3$ crystal growth and effect on formation damage)," SPE European Formation Damage Conference, The Hague, SPE-82233-MS, <https://doi.org/10.2118/82233-MS>, Netherlands, 13-14 May 2003.
- [8]. Moghadasi J., Jamialahmadi M., Müller-Steinhagen H. and Sharif A., "Formation damage due to scale formation in porous media resulting from water injection," SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, SPE-86524-MS, <https://doi.org/10.2118/86524-MS>, Lafayette, Louisiana, 18-20 February 2004.
- [9]. Moghadasi J., Jamialahmadi M., Müller-Steinhagen H., Sharif A., Izadpanah M. R., Motaei E. and Barati R., "Formation damage in Iranian oil fields," International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, SPE-73781-MS, <https://doi.org/10.2118/73781-MS>, Lafayette, Louisiana, 20-21 February 2002.
- [10]. Vetter O. J. and Farone W. A., "Calcium carbonate scale in oilfield operations," SPE Annual Technical Conference and Exhibition, SPE-16908-MS, <https://doi.org/10.2118/16908-MS>, Dallas, Texas, 27-30 September 1987.

- [11]. Jordan, M. M., Sorbie, K. S., Graham, G. M., Taylor K., Hourston K. E. and Hennessey S., "The correct selection and application methods for adsorption and precipitation scale inhibitors for squeeze treatments in North Sea oil-field," SPE Formation Damage Control Symposium, SPE-31125-MS, <https://doi.org/10.2118/31125-MS>, Lafayette, Louisiana, 14-15 February 1996.
- [12]. Zhang P. and Austad T., "Wettability and oil recovery from carbonates: Effects of temperature and potential determining ions," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 279, No. 1-3, pp. 179-187, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.01.009>, 2006.
- [13]. Zhang P., Tweheyo M. T. and Austad T., "Wettability alteration and improved oil recovery in chalk: The effect of calcium in the presence of sulfate," Energy & Fuels, Vol. 20, No. 5, pp. 2056-2062, <https://doi.org/10.1021/ef0600816>. 2006.
- [14]. Zhang P., Tweheyo M. T. and Austad T., "Wettability alteration and improved oil recovery by spontaneous imbibition of seawater into chalk: Impact of the potential determining ions Ca^{+2} , Mg^{+2} , and SO_4^{-2} ," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 301, No. 1-3, pp. 199-208, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.058>, 2007.
- [15]. Gupta R., Smith G. G., Hu L., Willingham T., Lo Cascio M., Shyeh J. J. and Harris C. R., "Enhanced waterflood for middle east carbonate cores-impact of injection water composition," SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, SPE-142668-MS, <https://doi.org/10.2118/142668-MS>, Manama, Bahrain, 25-28 September 2011.
- [16]. Chen T., Neville A. and Yuan M., "Assessing the effect of Mg^{+2} on $CaCO_3$ scale formation-bulk precipitation and surface deposition," Journal of Crystal Growth, Vol. 275, No. 1-2, pp. 275 e1341–e1347, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.169>. 2005.
- [17]. Tweheyo M. T., Zhang P. and Austad T., "The effects of temperature and potential determining ions present in seawater on oil recovery from fractured carbonates," SPE/DOE symposium on improved oil recovery, SPE-99438-MS, <https://doi.org/10.2118/99438-MS>, Tulsa, Oklahoma, USA, 22-26 April 2006.
- [18]. Shaw S. S., "Investigation into the mechanisms of formation and prevention of barium sulphate oilfield scale," PhD dissertation, Heriot-Watt University, Edinburgh, UK., May 2012.
- [19]. Guan H., Graham G. M. and Juhasz A., "Investigation of wettability alteration following scale inhibitor adsorption onto carbonate and clastic reservoir core material static tests and ESEM studies," International Symposium on Oil-field Chemistry, SPE-80231-MS, <https://doi.org/10.2118/80231-MS>, Houston, Texas, 5-7 February 2003.
- [20]. Ghosh B., Sun L. and Osisanya S., "Smart-water EOR made smarter a laboratory development," International Petroleum Technology Conference, IPTC-18988-MS, <https://doi.org/10.2523/IPTC-18988-MS>, Bangkok, Thailand, 14-16 November 2016.
- [21]. Hognesen E. J., Strand S. and Austad T., "Waterflooding of preferential oil-wet carbonates: Oil recovery related to reservoir temperature and brine composition," SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference, SPE-94166-MS, <https://doi.org/10.2118/94166-MS>, Madrid, Spain, 13-16 June 2005.
- [22]. Safavi M. S., Masihi M., Safekordi A. A., Ayatollahi S. and Sadeghnejad S., "Effect of SO_4^{-2} ion exchanges and initial water saturation on low salinity water flooding (LSWF) in the dolomite reservoir rocks," Journal of Dispersion Science and Technology, <https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1614026>. May 2019.
- [23]. Standard Version 9.2, <https://www.olisystems.com>.

- [24]. Strand, S., Høgnesen, E. J. and Austad, T., "Wettability alteration of carbonates, effects of potential determining ions (Ca^{+2} and SO_4^{-2}) and temperature, colloids and surfaces", *Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 257, Issue 1-3, pp. 1–10, 2006.
- [25]. Standnes D. C., "Enhanced oil recovery from oil-wet carbonate rock by spontaneous imbibition of aqueous surfactant solutions", *Doctoral Thesis, NTNU university, Department of Petroleum Technology, Norway, Stavanger, 2001*.
- [26]. Sorbie K. S. and Laing N., "How scale inhibitors work: Mechanisms of selected barium sulphate scale inhibitors across a wide temperature range", *SPE International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK, 26-27 May SPE-87470-MS*, <https://doi.org/10.2118/87470-MS>, 2004.
- [27]. Graham G. M., Sorbie K. S. and Jordan M. M., "How scale inhibitors work and how this affects test methodology", *IBC Conference on Solving Oilfield Scale Exhibition, Aberdeen, UK, 22-23 Jan 1997*.
- [28]. Boak L. S., Graham G. M. and Sorbie K. S., "The influence of divalent cations on the performance of BaSO_4 scale inhibitor species", *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, SPE-50771-MS*, <https://doi.org/10.2118/50771-MS>, Houston, Texas, 16–19 February 1999.
- [29]. Graham G. M., Boak L. S. and Sorbie K. S., "The influence of formation calcium on the effectiveness of generically different barium sulphate oilfield scale inhibitors", *International Symposium on Oilfield Chemistry, SPE-37273-MS*, <https://doi.org/10.2118/37273-MS>, Houston, Texas, 18–21 February 1997.
- [30]. Graham G. M., Boak L.S. and Sorbie K. S., "The influence of formation calcium and magnesium on the effectiveness of generically different barium sulphate oilfield scale inhibitors", *SPE Production and Facilities*, Vol. 18, No. 1, *SPE-81825-PA*, <https://doi.org/10.2118/81825-PA>, 2003.
- [31]. Hiorth A., Cathles L. M. and Madland M. V., "The impact of pore water chemistry on carbonate surface charge and oil wettability", *Transport in Porous Media*, Vol. 85, No. 1, pp. 1–21, <https://doi.org/10.1007/s11242-010-9543-6>, 2010.



Petroleum Research

Petroleum Research, 2020(February-March), Vol. 29, No. 109, 1-7

DOI: 10.22078/pr.2019.3585.2636

Investigation of Performance and Compatibility of Smart Waters Containing Scale Inhibitor in Carbonate Reservoirs

Mehdi Mohammadi and Siavash Riahi*

Institute of Petroleum Engineering, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Iran

riahi@ut.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2019.3585.2636

Received: December/23/2018

Accepted: June/16/2018

INTRODUCTION

Smart water refers to the advanced ion management which the ionic composition of the injection water is engineered to achieve specified attributes in Rock-Oil-Brine systems. Different studies show that adjusting the injection water's chemistry leads to improved oil recovery in carbonate reservoirs by wettability alteration towards a more water-wet state [1]. Formation of mineral scales during water flooding is one of the serious problems in oilfields and production operation which can occur by the incompatibility of waters. Mixing injection water with high concentration of SO_4^{-2} and formation water being rich in divalent cations of Ca^{+2} , Ba^{+2} and Sr^{+2} causes precipitation of mineral scales such as CaSO_4 , BaSO_4 and SrSO_4 [2]. The consequence of scale deposition could be formation damage, reduction in production, equipment failure, and maintenance cost [3]. The chemical scale inhibitor's application is considered as an

effective way for preventing and decelerating mineral scales production rate [4].

It has been observed by Zhang and Austad that the presence of active ions e.g. Ca^{+2} , Mg^{+2} and SO_4^{-2} in sea water flooding has the ability to alter the rock's surface charge and increase the water-wetness of rock [5]. It has been found out by Chen et al in 2005 that Mg^{+2} ions have an inhibition effect on the formation of CaCO_3 scales by increasing the surface roughness and by causing distortion of the crystals [6]. It has been concluded by Calberg in 1973 that the presence of Mg^{+2} increases the solubility of CaSO_4 by formation of uncharged ion pair $\text{MgSO}_4(\text{aq})$ [7]. It has been presented by Shaw in 2012 that the molar ratio of Ca/Mg in brines is assumed to be an important factor in SI applications. Ca^{+2} ions are able to take part in the inhibition mechanism of BaSO_4 and has beneficial effects on the inhibition efficiency (IE) of SIs. Whereas, Mg^{2+} ions cannot be incorporated into the growing BaSO_4 lattice

and poison the performance of SIs [8]. It has been found out by Guan and Graham in 2003 through environmental scanning electron microscope (ESEM) analysis that the initial dissolution of carbonate core surface resulting in localized increase in pH and Ca^{+2} followed by precipitation of Ca-SI complexes on the rock surface makes the rock surface susceptible to wettability alteration [9]. Gosh et al in 2016 through results obtained from contact angle measurements, Zeta potential and also, Amott drainage test, identified that addition of poly-phosphate SI can change the carbonate rock wettability from oil wet to water wet and help release the trapped oil [10]. As mentioned, the smart water generally includes an engineered combination of Ca^{+2} , Mg^{+2} and SO_4^{-2} as potential determining ions (PDI) which have a positive impact on oil recovery. High concentration of PDI especially SO_4^{-2} may aggravate incompatibility scaling problems during water flooding projects. In this research, to investigate the performance of smart waters containing SI as modified smart waters, polymeric, phosphonate and poly-phosphonate types of chemical scale inhibitors are introduced into various brines with different ionic compositions. The outcome of this extensive study through simulation and experimental compatibility study, inhibition

efficiency tests and contact angle measurement tests is to optimize the smart water composition targeting the carbonate reservoirs that not only reduce the scaling potential, but also enhance the ability for oil recovery by positive wettability alteration towards water-wetness state.

METHODOLOGY

Crude oil from an Iranian carbonate reservoir with API = 32.21 is used for all experiments. Composition of this oil is given in Table 1. The ionic composition of used brines and properties of chemical SIs are presented at Table 2 and Table 3. Also, carbonate cores are Soxhlet cleaned before testing and then cut into rectangular shape rock plates. In addition, X-ray diffraction (XRD) analysis shows that the rock samples are composed of Calcite, Dolomite, Quartz, Feldspar, Chlorite and Clay (illite).

Simulation for Brine Compatibility Study

OLI Scale Chem [11] simulation, a commercial scale predicting simulator, is used to study the compatibility between formation water and different brines under environmental conditions. The simulation has produced a predictive model through which the amount of solid scale that may precipitate out of the solution could be plotted at various mixing ratios of brines as injection water and formation water.

Table 1: Composition of crude oil.

Component	H ₂ S	CO ₂	N ₂	C ₁	C ₂	C ₃	IC ₄	NC ₄	NC ₅	C ₆	C ₇₊	Others
Percent value	4.81	3.74	0.05	4.10	5.02	5.93	1.82	5.18	3.00	3.95	54.75	7.65

Table 2: The ionic composition of brines.

Brine	Sea Water	Smart Water #1	Smart Water #2	Smart Water #3	Formation Water
Name	SW	SW4S	SW3Ca/Mg	SW0.01Ca/Mg	FW
Na ⁺ (ppm)	13140	12150	15186	13690	42438
Cl ⁻ (ppm)	23146	14755	22459	23100	75965
Ba ⁺² (ppm)	-	-	-	-	730
Mg ⁺² (ppm)	1491	1491	174	1491	2010
Ca ⁺² (ppm)	520	520	520	15	3200
HCO ₃ ⁻ (ppm)	170	170	170	170	370
SO ₄ ⁻² (ppm)	3100	12400	3100	3100	340
TDS (mg/L)	41567	41486	41609	41567	125052
Ionic Strength	0.832	0.8824	0.7532	0.818	2.356
pH	7.47	7.6	7.67	7.6	6.3

Table 3: Properties of chemical scale inhibitors used.

Commercial Name	Type	Density (gr/cm ³)	Boiling point (°C)	pH	Appearance
Energy 701	Polymeric	1.12	More than 100	6-7	Pale yellow liquid
Energy 717	Poly-Phosphonate	1.15	More than 100	6-7	Colorless liquid
Energy 747	Phosphonate	1.24	More than 100	6-7	Brown dense liquid

Experimental Brine Compatibility Tests

Standard bottle tests are performed to evaluate the scale formation tendency and scale inhibition efficiency of each of the scale inhibitors during the brines mixing process. First, in the absence of any SI and in equal proportion, blank smart water and formation water are mixed together. In order to achieve the maximum ionic interaction, waters are mixed using a magnet for 3 hours, and then left at room condition. After 24 hours, the mixtures are filtered through a 0.45 µm filter paper. The crystals in the filter paper are dried in an oven. Finally, the amount of formed scale is measured by an electronic top pan balance. Same experimental procedures are performed to calculate the inhibition efficiency and the scale formation tendency in mixing of injection water containing 30 ppm of inhibitor and formation water.

Contact Angle Measurement Tests

In this part, the oil-rock contact angle of brines under experimentation are measured to estimate the wettability condition of carbonate rock plates. After cleaning and drying, the rock plates are saturated with formation water to the irreducible water saturation (S_{wirr}) condition for 72 hours and after that, aged for 8 weeks in crude oil at 80 °C. Over the time period of 3 to 48 hours, contact angels of the aged rocks were measured both in the absence and presence of SIs by the Drop Shape Analysis (DSA) device in the environmental conditions.

DISCUSSION AND RESULTS

Compatibility Analysis During the Mixing of Brines

In the absence of SIs, mixing injection water and formation water with the mixing ratio 1:1 is

simulated by OLI Scale Chem. Also, standard bottle tests are performed to find experimentally the scale formation potential during the mixing of incompatible waters e.g. 50 ml injection water and 50 ml formation water. As shown in Table 4, solid precipitation is shifted towards higher values when the sulfate concentration and the Ca/Mg ratio are increased. Because Ca^{2+} and SO_4^{2-} ions have a high tendency to form carbonate and sulfate scales, whereas, Mg^{2+} ions have an inhibition effect on the formation of CaCO_3 and CaSO_4 scales. Experimental data matches with the predicted scaling potentials done by the simulator, but the simulation results are more than the total amount of scales formed, because the environmental condition and intermolecular interaction cannot be completely simulated.

Inhibition Efficiency for Different SIs During the Mixing of Brines

The static inhibition efficiency (IE) (%) is a measure of how effective a SI is at preventing scale formation under a specific set of experimental conditions after mixing incompatible brines. For static bottle tests, IE is mathematically a percentage (%) given by the following expression:

$$IE (\%) = \left(1 - \left(\frac{M_s}{M_b} \right) \right) \times 100 \quad (1)$$

which M_s is the total mass of scales precipitated after mixing of brine containing SI and formation water and M_b is the total mass of scales precipitated after the mixing of blank brines without SI. As shown in Table 5, polymeric SI has the lowest inhibition efficiency.

Table 4: Experimental and predicted amount of scales in the brines mixing process in equal proportion (mg/L).

Mixed brines	Predicted value	Experimental value
SW + FW	654	390
SW4S + FW	5627	4013
SW0.01Ca/Mg + FW	652	378
SW3Ca/Mg + FW	660	430

Table 5: Mass of precipitates (mg/lit) and inhibition efficiency of different SIs in the brines mixing process.

Mixed brines	Total mass of scales	Inhibition efficiency (%)
*SW + FW	390	-
(SW + SI # 701) + FW	327	16
(SW + SI # 747) + FW	190	51
(SW + SI # 717) + FW	110	72
*SW4S + FW	4013	-
(SW4S + SI # 701) + FW	3820	5
(SW4S + SI # 747) + FW	3010	25
(SW4S + SI # 717) + FW	2650	34
*SW0.01Ca/Mg + FW	378	-
(SW0.01Ca/Mg +SI # 701) + FW	331	12
(SW0.01Ca/Mg +SI # 747) + FW	254	33
(SW0.01Ca/Mg +SI # 717) + FW	133	64
*SW3Ca/Mg + FW	430	-
SW3Ca/Mg +SI # 701) + FW)	336	21
SW3Ca/Mg +SI # 747) + FW)	170	60
SW3Ca/Mg +SI # 717) + FW)	80	81

In all cases, SI # 717 (poly-phosphonate) operates effectively and its IE is higher than SI # 701 (polymeric) and SI # 747 (phosphonate) because the use of synergistic SIs can activate multiple inhibition mechanism. Results from Table 5 reveal that increasing the Ca/Mg ratio in the water composition results in higher IE for all SIs. Because the Ca-SI complexes are active species which effectively take part in the inhibition process of growing scale crystals whereas Mg^{+2} essentially prevents the bound SI from inhibition scales. All applied SIs are not able to stop scaling in the SW4S + FW solution. So, the inhibition efficiency of SIs is reduced because the SW4S brine containing high sulfate ion concentration. Mixing with FW containing high divalent cations (Ca^{+2} , Ba^{+2}) concentration results in formation of sulfate scales which have extremely low solubility.

CONTACT ANGLE MEASUREMENT

According to Figure 1, more water wetness of COBR system would be obtained due to the adsorption of SI on the rock surface. Positive wettability alteration using modified smart

waters containing SIs may result in oil recovery. For the fact that Ca^{+2} exists as common ion in both the solid and aqueous phase, $CaCO_3$ dissolution could be also a problem. Results also show that increasing the sulfate ion's concentration up to 4 times higher than the base SW in the SW4S does not change the rock wettability and might cause precipitation problems. The adverse influence of precipitation can be the reduction of active ion's concentration in the aqueous phase and/or rock permeability reduction. Significant wettability alteration for solution containing SI # 717 represents the multiple retention mechanisms for poly-phosphonate type SIs. Change in the Ca/Mg ratio may affect the adsorption of SIs on the rock surface. Results show that chemical scale inhibitors with specific chemical structure show different sensitivity to the Ca/Mg ratio. SI # 747 has the highest sensitivity due to high affinity of the phosphonate type SIs for metal ions whereas, the effect of the Ca/Mg ratio on the adsorbing characteristics of polymeric SIs is rather less than on phosphonate and poly-phosphonate SIs.

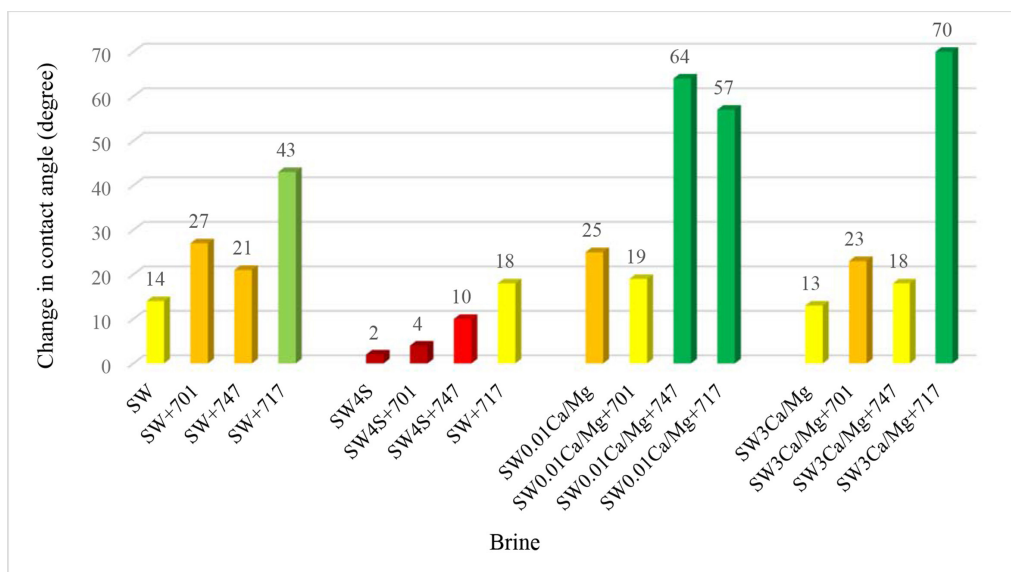


Figure 1: Change in contact angle for different brines during the time interval of 3-48 hours.

CONCLUSIONS

This study investigates the incompatibility of brines both in the absence and presence of various SIs which results in scale formation when mixing several high salinity brines as smart waters and formation water. The main purpose of this study is to find the best choice for water flooding projects in carbonate reservoirs which can be mixed with formation water to fight the scaling problems and also have a positive impact on oil recovery by positive wettability alteration. The conclusions are summarized below:

- Simulation and experimental results showed that in the absence of SIs, during the brines mixing process, solid precipitation is shifted towards higher values than when the sulfate concentration and the Ca/Mg ratio are increased.- Poly-phosphonate SI # 717 operates effectively, and the inhibition efficiency and level of adsorption on carbonate rocks for this type of SI are higher than polymeric SI # 701 and phosphonate SI # 747 because this synthetic SI simultaneously has the associated benefits of both polymeric and phosphonate SIs.
- Increasing the Ca/Mg ratio in the water composition resulted in higher IE for all applied SIs and such increase improved the performance of SI # 747 more than other SIs.
- Despite the presence of SI in the solution, mixing the SW4S brine containing high sulfate ion concentration and FW containing high divalent cations concentration resulted in the formation of a significant amount of mineral scales.
- Brine solution containing 30 ppm of SI changed the wettability of oil-wet carbonate substrates towards a more water-wet state by the retention of the scale inhibitor on the rock surface.
- The effect of the Ca/Mg ratio on the adsorbing

characteristics of phosphonate SIs is rather higher than on polymeric SIs. Intermediate behaviour is also observed for poly-phosphonate SIs.

REFERENCES

- [1]. Austad T., "Water-based EOR in carbonate and sandstones: New chemical understanding of the EOR potential using smart water," Enhanced Oil Recovery Field Case Studies, pp. 301-335, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386545-8.00013-0>, 2013.
- [2]. Moghadasi J., Jamialahmadi M., Müller-Steinhagen H. and Sharif A., "Scale formation in oil reservoir and production equipment during water injection (Kinetics of CaSO_4 and CaCO_3 crystal growth and effect on formation damage)," SPE European Formation Damage Conference, The Hague, SPE-82233-MS, <https://doi.org/10.2118/82233-MS>, Netherlands, 13-14 May 2003.
- [3]. Moghadasi J., Jamialahmadi M., Müller-Steinhagen H. and Sharif A., "Formation damage due to scale formation in porous media resulting from water injection," SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, SPE-86524-MS, <https://doi.org/10.2118/86524-MS>, Lafayette, Louisiana, 18-20 February 2004.
- [4]. Jordan, M. M., Sorbie, K. S., Graham, G. M., Taylor K., Hourston K. E. and Hennessey S., "The correct selection and application methods for adsorption and precipitation scale inhibitors for squeeze treatments in North Sea oilfield," SPE Formation Damage Control Symposium, SPE-31125-MS, <https://doi.org/10.2118/31125-MS>, Lafayette, Louisiana, 14-15 February 1996.
- [5]. Zhang P. and Austad T., "Wettability and oil recovery from carbonates: Effects of temperature and potential determining ions," Colloids and Surfaces A:

Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 279, No. 1-3, pp. 179-187, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.01.009>, 2006.

[6]. Chen T., Neville A. and Yuan M., "*Assessing the effect of Mg^{2+} on $CaCO_3$ scale formation-bulk precipitation and surface deposition*," Journal of Crystal Growth, Vol. 275, No. 1-2, pp. 275 e1341–e1347, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.169>. 2005.

[7]. Chen T., Neville A. and Yuan M., "*Assessing the effect of Mg^{2+} on $CaCO_3$ scale formation-bulk precipitation and surface deposition*," Journal of Crystal Growth, Vol. 275, No. 1-2, pp. 275 e1341–e1347, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.169>. 2005.

[8] Carlberg B. L., "*Solubility of Calcium Sulfate in Brine*" SPE 4353, Oilfield Chemistry Symposium, Denver, Colorado, 24-25 May, 1973.

[9]. Shaw S. S., "*Investigation into the mechanisms of formation and prevention of barium sulphate oilfield scale*," PhD dissertation, Heriot-Watt University, Edinburgh, UK., May 2012.