

# بررسی آزمایشگاهی تأثیر حضور انیدریت بر اثرگذاری آب کم‌شور در یک مخزن کربناته

سوران محمودپور<sup>۱</sup>، مهدی رستمی<sup>۱\*</sup> و سید شهاب الدین آیت‌اللهی<sup>۲</sup>

۱- گروه اقتصاد و مدیریت انرژی، دانشکده نفت تهران، دانشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۵/۵

## چکیده

تزریق آب کم‌شور یکی از روش‌های مؤثر ازدیاد برداشت نفت است که می‌تواند از لحاظ اقتصادی به‌صرفه و سازگار با محیط زیست باشد. اثر آب کم‌شور در سنگ‌های کربناته به‌دلیل ذات پیچیده آن در مقایسه با مخازن ماسه‌سنگی به‌خوبی درک نشده است. با توجه به مطالعات انجام شده، حضور ناخالصی‌هایی همچون انیدریت در یک سنگ کربناته می‌تواند نقش مثبتی در بهبود بازیافت نفت داشته باشد. در این مطالعه به‌منظور بررسی تأثیر حضور کانی انیدریت بر اثرگذاری آب کم‌شور در سنگ کربناته، تغییرات ترشوندگی در بازه وسیعی از شوری با روش شناوری مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتایج، کاهش شوری و کاهش غلظت یون‌های غیرفعال منجر به تغییر ترشوندگی سنگ نفت‌دوست به سمت آب-دوستی بیشتر می‌شود. در حضور آب مقطر (که عاری از سولفات است)، سنگ کربناته نفت‌دوست تغییرات ترشوندگی معنی‌داری به سمت آب‌دوستی را از خود نشان می‌دهد. این پدیده می‌تواند به انحلال کانی‌های سنگ (به‌خصوص کانی انیدریت)، آزاد شدن یون تعیین‌کننده  $SO_4^{2-}$  و در نتیجه کاهش بار الکتریکی سطح سنگ نسبت داده شود. به‌منظور بررسی عملکرد تزریق آب کم‌شور، آب کم‌شور به هر دو صورت ثانویه و ثالثیه در سنگ‌های کلسیتی خالص حاوی سنگ انیدریت تزریق شد. براساس نتایج، آب دریای ۲۵ بار رقیق‌شده بعد از تزریق آب سازند، آب دریا و آب دریای ۱۰ بار رقیق‌شده به‌میزان ۴/۹٪ بازیافت نفت را افزایش می‌دهد. تزریق این آب‌نمک در حالت ثانویه نیز دارای بازیافت نهایی بیشتری به‌میزان ۳٪ از نفت درجای اولیه نسبت به بازیافت نهایی در حالت ثالثیه بود. بررسی عنصری نمونه‌های خروجی از آزمایش سیلاب‌زنی مغزه به‌وسیله روش ICP-OES، تبادل یونی چندگانه و حلالیت کانی‌ها را به‌عنوان سازوکارهای تغییر ترشوندگی نشان داد.

**کلمات کلیدی:** تزریق آب کم‌شور، سیلاب‌زنی مغزه، تغییر ترشوندگی، کانی انیدریت، تبادل یونی چندگانه

\*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی: mrostami@put.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2021.4435.3004)

## مقدمه

به صورت مرسوم و رایج برای افزایش و تثبیت فشار مخزن بالای فشار حباب نفت از تزریق آب (آب سازند) استفاده می شود که این عمل باعث افزایش ضریب جاروب و تولید نفت به وسیله نیروهای گرانی می شود [۱]. در دو دهه اخیر برخی از پژوهشگران در ماسه سنگ های بریا مشاهده کرده اند که با کاهش شوری یا با تغییر ترکیب یونی آب تزریقی (آب سازند/ دریا) بازیافت نفت از این سنگ ها افزایش می یابد [۲-۵]. این نتایج اولیه باعث شد بسیاری از شرکت های نفت و گاز علاقه مند و مجذوب این روش شوند و روی موضوع کاربردی بودن و مؤثر بودن تزریق آب کم شور (LSWI)<sup>۱</sup> برای افزایش بازیافت نفت از مخازن کربناته و ماسه سنگی بیشتر پژوهش کنند [۶-۱۱]. بیشتر پژوهش های انجام شده در زمینه آب کم شور نشان می دهند که با کاهش شوری آب تزریقی بازیافت نفت از سنگ های کربناته افزایش می یابد [۱۲-۱۶]. نتایج آزمایشگاهی زیادی در مقالات بیانگر این هستند که رقیق کردن ۲۵ مرتبه آب سازند و آب دریا در افزایش بازیافت نفت از سنگ های کربناته مؤثر است [۱۳ و ۱۴]. به عنوان مثال، یوسف و همکارانش تأثیر آب دریای رقیق شده تا ۱۰۰ مرتبه را در افزایش بازیافت نفت از یک مخزن کربناته بررسی کردند [۱۷ و ۱۸] و به این نتایج رسیدند: آب دریای ۲ بار رقیق شده (۲۸۸۰۰ ppm) باعث افزایش بازیافت ۸/۵-۷٪ از نفت درجا، آب دریای ۱۰ بار رقیق شده (۵۷۶۰ ppm) باعث افزایش بازیافت ۱۰/۵-۹٪ از نفت درجا، آب دریای ۲۰ بار رقیق شده (۲۸۸۰ ppm) باعث افزایش بازیافت ۱/۶-۱٪ از نفت درجا شده است و در مورد آب دریای ۱۰۰ بار رقیق شده (۵۷۶ ppm) افزایش بازیافتی مشاهده نشده است (افزایش بازیافت صفر بود). همچنین، زاهید و همکاران افزایش بازیافت نفت را به وسیله آب کم شور (آب دریا ۲۰ مرتبه رقیق شده) فقط در دمای بالا (۹۰ °C) مشاهده کرده اند [۱۹]. البته بعضی از نتایج آزمایشگاهی

تأثیر مثبت کاهش شوری را روی افزایش بازیافت نفت در سنگ های کربناته تأیید نکرده اند. به عنوان مثال، فتحی و همکاران در آزمایش های خود به این نتیجه رسیدند که استفاده از آب دریای کم شور (تا ۲۰ بار رقیق شده) نسبت به آب دریا باعث کاهش چشم گیر و شدید بازیافت نفت از ۶۰٪ به ۱۵٪ می شود زیرا یون های تعیین کننده<sup>۲</sup> در آب تزریقی کاهش می یابد [۲۰]. تأثیر یون های تعیین کننده  $Ca^{+2}$ ،  $Mg^{+2}$  و  $SO_4^{-2}$  در مخازن کربناته در دو دهه اخیر به صورت دقیقی مطالعه شده است. آزمایش های آشام خودبه خودی که روی مغزه های گچ انجام شد نشان داد که با افزایش چهار برابری غلظت  $SO_4^{-2}$  نسبت به آب دریا، بازیافت نفت درجا می تواند ۱۵٪ تا ۵۵٪ در دمای ۷۰ °C افزایش یابد [۱۶]. همچنین، ژنگ و همکارانش با به دست آوردن نتایجی مشابه نشان داده اند که با افزایش چهار برابری غلظت یون های  $Ca^{+2}$  بازیافت نفت درجا در دمای ۷۰ °C از ۲۸٪ به ۶۰٪ افزایش یافته است [۲۱]. جذب یون  $SO_4^{-2}$  و جذب هم زمان یون  $Ca^{+2}$  روی سطح گچ باعث بهبود ترشوندگی سنگ از نفت دوست به آب دوست شده است که در نهایت باعث افزایش بازیافت نفت خواهد شد [۱۵].

در ادبیات موضوع، تغییر ترشوندگی سطح سنگ به آب دوست به صورت گسترده ای به عنوان دلیل اصلی بهبود بازیافت نفت در طول تزریق آب کم شور شناخته شده است [۱۶، ۱۷ و ۲۲]. اگرچه بیشتر پژوهشگران اتفاق نظر دارند که تزریق آب کم شور می تواند ترشوندگی سنگ را بهبود بخشد اما دلیل اصلی تغییر ترشوندگی در کربناته ها کاملاً شناخته نشده است. تبادل یونی چندگانه در مغزه های گچی<sup>۳</sup> به عنوان سازوکار برداشت در فرآیند تزریق آب کم شور در کربناته ها توسط اوستد و همکارانش معرفی شده است [۲۳ و ۲۴].

1. Low Salinity Water Injection

2. Potential Determination Ions (PDI)s

3. Chalk

ته نشین می‌شوند. این روش اولین بار توسط دوبی و دوی به‌عنوان تست بطری<sup>۶</sup> معرفی شد [۳۷]. بعداً وی و همکارانش تغییرات کوچکی در روش دبی و دوی ایجاد کردند و آن را آزمایش شناوری نامیدند [۳۸]. اخیراً امونگی و همکارانش این روش را بهبود بخشیدند و برای مطالعه تأثیر کانی‌های سنگ، شوری آب، اجزای فعال سطحی و دما بر ترشوندگی از این روش استفاده کردند [۳۹].

با توجه به تاریخچه ارائه شده، هنوز درک کاملی در زمینه تأثیر حضور کانی انیدریت بر اثرگذاری آب کم‌شور حاصل نشده است. در معدود مطالعات انجام شده، به‌عنوان مثال، در مطالعات اوستد و همکاران عدم مشخص بودن محتوی سنگ انیدریت در نمونه‌های مختلف در تست سیلاب‌زنی و بررسی نشدن تغییرات ترشوندگی منجر به ابهام در نقش سنگ انیدریت در اثرگذاری آب کم‌شور شده است. همچنین در مطالعات یوتانی و همکاران اثرگذاری آب کم‌شور تنها از طریق آشام خودبه‌خودی بررسی شد و تأثیر حضور و انحلال سنگ انیدریت بر تغییر ترشوندگی مورد بررسی قرار نگرفته است. بر خلاف مطالعات موجود، در این مطالعه، تأثیر انحلال سنگ انیدریت هم به‌صورت اساتیک (برروی تغییر ترشوندگی) و هم به‌صورت دینامیک (آزمایش سیلاب‌زنی و آنالیز سیال خروجی) بررسی شده است. در مرحله اول این مطالعه از روش شناوری به‌منظور بررسی اثر آب‌نمک‌های مختلف روی تغییر ترشوندگی استفاده شده است. سپس، آزمایش‌های سیلاب‌زنی ثانویه و ثالثیه آب کم‌شور در مغزه به‌وسیله آب‌نمک‌های انتخاب شده از مرحله قبل انجام شد.

آنها نشان داده‌اند که تبادل یونی چندگانه بین آب تزریقی و سطح سنگ باعث کاهش نیروهای دافعه بین سطح سنگ و مولکول‌های قطبی نفت خام شده که این باعث افزایش بازیافت نفت می‌گردد. براین اساس، تغییر ترشوندگی در طول تزریق آب کم‌شور با تزریق آبی که حاوی  $SO_4^{2-}$  به‌همراه  $Ca^{+2}$  و یا  $Mg^{+2}$  یا اینکه هر دوی آنها است حاصل می‌شود. با این حال، برخی از پژوهش‌گران سازوکارهای دیگری مانند انحلال سنگ<sup>۱</sup> [۲۵ و ۲۶]، گسترش لایه الکتریکی دوگانه<sup>۲</sup> [۲۷ و ۲۸] و جابه‌جایی ذرات<sup>۳</sup> [۲۹] را مطرح کرده‌اند.

آزمایش‌های انجام شده توسط شریعت پناهی و همکاران نشان می‌دهد که حضور کانی انیدریت در سنگ با کاهش نیروهای جاذبه بین اجزاء قطبی نفت خام و سنگ مخزن روی ترشوندگی اولیه سنگ تأثیر می‌گذارد [۳۰]. مطالعات آزمایشگاهی انجام شده توسط اوستد و همکاران و همچنین القریشی و همکاران حلالیت سنگ انیدریت و سازوکار حلالیت سنگ را به‌عنوان یکی از سازوکارهای اصلی تغییر ترشوندگی تأیید می‌کنند [۳۰-۳۲]. حلالیت سنگ انیدریت در فرآیند تزریق آب کم‌شور باعث تولید در جای یون  $SO_4^{2-}$  شده که از نظر شیمیایی به‌عنوان تغییردهنده ترشوندگی عمل می‌کند [۳۳]. از طرفی، انحلال سنگ باعث افزایش ارتباط بین حفرات سنگ و افزایش تراوایی می‌شود [۳۴]. با این حال، برخی از پژوهش‌گران نشان داده‌اند که انحلال سنگ انیدریت سازوکار اصلی تغییر ترشوندگی سنگ در فرآیند تزریق آب کم‌شور/هوشمند<sup>۴</sup> نیست [۳۵ و ۳۶]. روش شناوری<sup>۵</sup> یک روش سریع و قابل اعتماد برای سنجش کیفی عوامل شیمیایی روی تغییر ترشوندگی است. این روش به تفاوت سطح ترشوندگی دانه‌های سنگ بستگی دارد. در محلول‌های آبی دانه‌های سنگی که نیروی جاذبه ضعیفی نسبت به آب دارند (دانه‌های نفت-دوست) می‌توانند در محلول شناور شوند در حالی دانه‌های که جاذبه قوی با آب دارند (دانه‌های آب-دوست)

1. Rock Dissolution

2. Expansion of Electrical Double layer

3. Fine Migration

4. Low Salinity/Engineered Water Injection

5. Flotation Technique

6. Bottle Test

و سایر ترکیبات آب دریای رقیق شده (dFW) و آب سازندی رقیق شده (dFW) هستند (جدول ۲).

### روش‌های آزمایشگاهی ساخت مدل ماسه‌ای

آزمایش‌ها به‌وسیله دو کانی کلسیت و سنگ انیدریت که از لایه‌های زمین‌شناسی زیرزمینی هستند انجام شده است. آنالیز XRD نشان می‌دهد که این دو کانی مورد استفاده از خلوص بالایی برخوردار بودند (شکل پیوست الف-۱ و الف-۲). از سنگ پودر شده (۲۰۰-۴۰۰ mesh) در آزمایش‌های سیلاب‌زنی و شناوری استفاده شده است. در آزمایش‌های سیلاب‌زنی و شناوری ترکیب سنگ به‌صورت ۹۰٪ کلسیت و ۱۰٪ سنگ انیدریت در نظر گرفته شده است. ذرات سنگ ابتدا به‌مدت ۲ روز در آب سازند پیرسازی<sup>۲</sup> شدند و سپس به‌مدت ۵ هفته به‌وسیله نفت مخزن در دمای ۸۵ °C پیرسازی شدند. پس از آن، ذرات سنگ پیرسازی شده به‌وسیله ترکیب ۵۰٪ سیکلوهگزان و ۵۰٪ نرمال-هپتان به آرامی شسته شد تا نفت اضافی از پودرها گرفته شود. سرانجام پودرهای سنگ، خشک شده و برای ساخت مدل ماسه‌ای و انجام آزمایش‌ها سیلاب‌زنی آماده شدند. یک مغزه ننگه دارنده به قطر ۲/۴ و طول ۱۰/۵۸ cm در آزمایش‌ها سیلاب‌زنی استفاده شد. برای اطمینان از همگن بودن مدل ماسه‌ای<sup>۳</sup>، پودرهای خشک شده به مقادیر کم طی چند مرحله (حدود ۱۰ مرحله) به داخل مدل ریخته شد. در هر مرحله، پس از ریختن پودرهای خشک شده داخل مغزه ننگه دارنده، پودر سنگ توسط یک قطعه فلزی استیل به‌منظور کاهش تخلخل و نفوذپذیری کوبیده شد. پس از فشردن ماسه‌ها و دانه‌های سنگ، در ورودی و خروجی محفظه بسته می‌شود.

به‌منظور دستیابی به درک بهتری از سازوکارهای حاکم بر این فرآیند، آب‌های خروجی از آزمایش سیلاب‌زنی مغزه به‌وسیله روش ICP-OES<sup>۱</sup> مورد تجزیه و آنالیز شیمیایی قرار گرفتند. در ادامه، ابتدا روش‌های آزمایشی ارائه شده و سپس یافته‌ها مورد بحث قرار گرفته و جمع‌بندی شده‌اند. در انتها، نتیجه‌گیری این کار آورده شده است.

### مواد

#### نفت خام

در این پژوهش از نفت خام مخزن بنگستان در میدان کوپال استفاده شده است. چگالی و گرانیروی نفت خام در دمای ۲۸ °C به ترتیب ۰/۸۷۴ g/cc و ۱۴/۲ cp است. قبل از انجام آزمایش‌ها، نفت خام به‌منظور جداسازی ذرات و دانه‌های سنگ از صافی ۰/۵ μm عبور داده شده است. نتایج آزمایش‌ها SARA در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود نفت خام مقدار قابل توجهی آسفالتین دارد (حدوداً ۰/۵۸ wt. %). (ی.)

جدول ۱ نتایج آزمایش SARA

اجزا	وزن مولکولی	درص وزنی (%)
اجزای اشباع	۲۷۵	۷۲/۱۲
آروماتیک	۳۳۷	۲۲/۱۰
رزین	۱۴۶۵	۵/۲۰
آسفالتین	۴۸۷۵	۰/۵۸

#### آب‌نمک

آب‌نمک‌ها از ترکیب آب مقطر و ۵ نمک  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ،  $\text{NaCl}$ ،  $\text{CaCl}_2$ ،  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{NaHCO}_3$ ،  $6\text{H}_2\text{O}$ ، ساخته شده‌اند. همه نمک‌ها درصد خلوص بالای ۹۸٪ دارند. در این مطالعه، شوری آب سازند (FB) و آب دریا (SW) به ترتیب ۲۱۳۷۳۴ ppm و ۵۷۲۷۰ ppm است. آب‌نمک‌های استفاده شده در آزمایش‌ها براساس ترکیب آب خلیج‌فارس و آب سازند بوده

1. Inductively Coupled Plasma-optical Emission Spectrometers  
2. Aging  
3. Sand Pack

جدول ۲ ترکیب مهم‌ترین آب‌نمک‌های استفاده شده در این مطالعه

نوع یون	FB	SW	10dSW	25dSW	SW-0NaCl	2S-SW-0NaCl
	۵۹۴۹۱	۱۸۰۴۰	۱۸۰۴	۷۲۲	۲۱۷۷	۴۳۰۹
	۱۹۰۴۰	۶۵۰	۶۵	۲۶	۶۵۰	۶۵۰
	۲۴۳۹	۲۱۶۰	۲۱۶	۸۶	۲۱۶۰	۲۱۶۰
	۳۵۰	۴۴۵۰	۴۴۵	۱۷۸	۴۴۵۰	۸۹۰۰
	۱۳۲۰۶۰	۳۱۸۱۰	۳۱۸۱	۱۲۷۲	۷۴۶۰	۷۴۶۲
	۳۵۴	۱۲۰	۱۲	۵	۱۲۰	۱۲۰
TDS(mg/L)	۲۱۳۷۳۴	۵۷۲۷۰	۵۷۲۷	۲۲۹۰	۱۷۰۱۹	۲۳۶۰۱

### سیلاب‌زنی مغزه و آنالیز یونی

بعد از ساخت مدل‌های ماسه‌ها در مغزه نگه دارنده به‌منظور خالی کردن فضای خالی بین حفرات از هوا نمونه به‌مدت چند ساعت به‌وسیله پمپ خلاء در شرایط خلاء قرار می‌گیرد. بعد از آن، گاز CO<sub>2</sub> به‌مدت چند دقیقه داخل نمونه تزریق شد. سپس تراوایی مطلق مدل ماسه‌ای ساخته شده به‌وسیله تزریق آب سازند اندازه‌گیری شده است. سپس به‌منظور رسیدن به اشباع آب اولیه یا اشباع نفت اولیه، نفت داخل مدل ماسه‌ای مورد نظر تزریق شد. آزمایش‌های سیلاب‌زنی در دمای 28 ± 1 °C انجام شده‌اند. برای تزریق هر آب‌نمک دبی‌های 0.25 cc/min، 0.5 cc/min و 1 cc/min استفاده شده‌اند. نمونه‌ها خروجی از مدل‌های ماسه‌ای جمع‌آوری و برای آنالیز یونی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. همچنین از روش ICP-OES برای آنالیز نمونه‌های خروجی از مدل‌های ماسه‌ای به‌منظور اندازه‌گیری غلظت یون‌های SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> و Na<sup>+</sup>، Ca<sup>+2</sup>، Mg<sup>+2</sup> استفاده شده است.

### نتایج و بحث

#### تست شناوری (ترشوندگی)

تعداد زیادی آب‌نمک‌های مورد استفاده از رقیق کردن آب سازند یا تغییر ترکیب یونی آب دریا ساخته شده‌اند.

خصوصیات اصلی پتروفیزیکی مدل‌های ماسه‌ای ساخته شده در **جدول ۳** نشان داده شده است.

#### آزمایش شناوری اصلاح‌شده (MFT):

در این آزمایش‌ها ابتدا یک گرم از نمونه سنگ در آب سازند در دمای 85 °C به‌مدت 24 h پیرسازی شد و سپس محفظه آزمایش از آب سازند خالی شد. پس از آن دانه‌های سنگ آب-دوست شده به‌وسیله mL 5 نفت خام در دمای 85 °C به‌مدت 48 h پیرسازی شدند. در این مرحله، نمونه‌ها دو بار در روز برای چند ثانیه هم‌زده شدند. پس از پیرسازی شدن با نفت، آب‌نمک مورد نظر به محفظه آزمایش اضافه شد و در طول روز چندین بار به آرامی هم‌زده شد. سپس چند h نمونه مورد نظر در حالت ایستا قرار گرفت تا به تعادل رسیده و دانه‌های آب-دوست ته نشین و دانه‌های نفت-دوست شناور بمانند. سرانجام دانه‌های نفت دوست معلق شده در نفت برداشته شد و دیواره محفظه آزمایش تمیز شد تا دانه‌های چسبیده به دیواره محفظه پاک شوند. در مرحله بعد به‌منظور شستن نفت‌های باقی‌مانده فاز آبی با استفاده از حلال نرمال هپتان شسته شد. پس از آن فاز آبی از صافی عبور داده شد و جرم دانه‌های سنگ صافی شده اندازه‌گیری شد. مقدار دانه‌های سنگ نفت دوست از اختلاف جرم سنگ اولیه و جرم ذرات باقی‌مانده بر روی صافی به‌دست می‌آید. برای اطلاعات بیشتر و توصیف بیشتر تست MFT به امونگی و همکاران مراجعه شود.

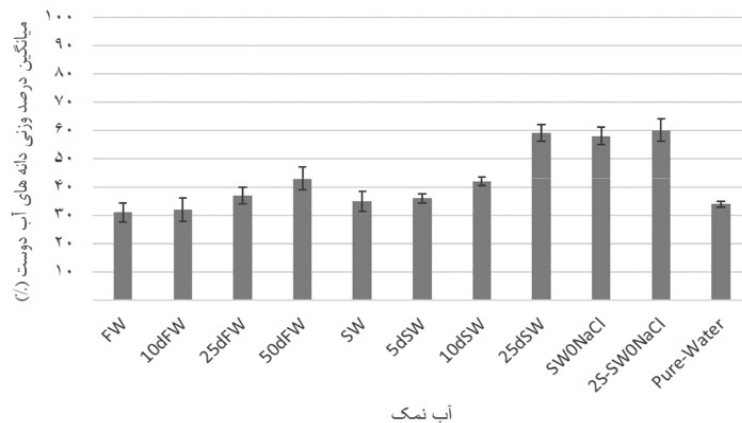
جدول ۳ خصوصیات پتروفیزیکی سندپک‌های ساخته شده

نمونه	تخلخل (/.)	تراوایی (mD)	حجم حفرات (cc)	OOIC (cc)	اشباع آب اولیه ( $S_{wi}$ )
مدل ماسه‌ای شماره ۱	۲۰/۹	۷۱/۰	۱۰/۲۱	۹	۱۱/۸۵
مدل ماسه‌ای شماره ۲	۲۱/۰	۵۸/۱	۱۰/۱۸	۹/۰۸	۱۱/۴۱
مدل ماسه‌ای شماره ۳	۲۰/۸	۴۵/۲	۱۰/۲۵	۹/۰۵	۱۱/۱۰
کل/میانگین	۲۰/۹	۵۸/۱	۱۰/۲۱	۹/۰۴	۱۱/۴۵

داشته باشد: (۱) کمتر بودن مقاومت یونی آب دریا نسبت به آب سازندی و (۲) حضور مقادیر بیشتری از یون‌های تعیین‌کننده (به‌خصوص یون  $SO_4^{2-}$  در آب دریا. براساس سازوکار معرفی شده در پژوهش ژنگ و همکاران، با افزایش غلظت یون سولفات روی سطح سنگ کربناته، بار الکتریکی مثبت سطح سنگ کم شده و گروه‌های اسیدی نفت خام در یک واکنش تبادل یونی از سطح سنگ جدا می‌شوند. با کاهش بار سطحی غلظت یون‌های  $Ca^{+2}$  و  $Mg^{+2}$  روی سطح سنگ زیاد شده و به‌وسیله واکنش با این گروه‌های کربوکسیلیک به تغییر ترشوندگی سنگ کمک می‌کند. در آب‌نمک‌های با شوری زیاد لایه مقاوم<sup>۱</sup> نزدیک سطح سنگ از یون‌های تک ظرفیتی اشباع (مانند  $Na^+$ ،  $Cl^-$ ) شده و در نتیجه یون‌های تعیین‌کننده ( $Ca^{+2}$ ،  $Mg^{+2}$  و  $SO_4^{2-}$ ) اجازه دسترسی به این لایه را نخواهند داشت. با کاهش غلظت یون‌های تعیین‌کننده در نزدیکی سطح سنگ تغییر ترشوندگی در آب‌های با شوری بالا اتفاق نمی‌افتد. با کاهش شوری آب غلظت یون‌های تک ظرفیتی و غیرفعال در لایه مقاوم نزدیک سطح سنگ کاهش و یون‌های تعیین‌کننده توانایی رسیدن به سطح سنگ را پیدا می‌کنند. نتایج به‌دست آمده در این آزمایش نشان می‌دهد که با رقیق کردن آب سازند و آب دریا ترشوندگی سنگ به‌حالت آب‌دوست تغییر می‌کند که با استدلال ذکر شده مطابقت دارد. با توجه به ادبیات موضوع، وجود یون‌های تعیین‌کننده  $SO_4^{2-}$  و  $Ca^{+2}$  یا  $Mg^{+2}$  در آب تزریقی برای اثرگذاری آب هوشمند لازم است.

آب سازند با استفاده از فاکتورهای ۱۰، ۲۵ و ۵۰ و آب دریا با استفاده از فاکتورهای ۵، ۱۰ و ۲۵ رقیق شده‌اند. تأثیر میزان شوری بر میزان ترشوندگی با استفاده از دو منبع آب در دسترس (آب دریا و آب سازند) مورد مطالعه قرار گرفته است. آب دریا بدون سدیم کلرید ( $SW_0NaCl$ ) و آب دریا بدون نمک  $NaCl$  که غلظت  $SO_4^{2-}$  آن دو برابر آب دریا شده است ( $2S-SW_0NaCl$ )، برای بررسی تأثیر یون  $SO_4^{2-}$  (به‌عنوان مهم‌ترین یون تعیین‌کننده) انتخاب شده‌اند. این آزمایش‌ها مانند آزمایش‌های دیگر در دمای  $28^\circ C$  انجام شده‌اند. پس از فرآیند پیرسازی مقدار ذرات سنگ آب‌دوست شده با استفاده از روشی که در قسمت قبل توضیح داده شد، اندازه‌گیری شدند. برای اطمینان از صحت نتایج به‌دست آمده آزمایش مربوط به هر آب‌نمک ۴ بار تکرار شده است. شکل ۱ نتایج آزمایش شناوری را برای آب‌نمک‌های مختلف نشان می‌دهد. نوار خطای  $\pm 7\%$  در شکل نشان‌دهنده دقت آزمایش‌ها انجام شده در این مطالعه است. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، سنگ در تماس با آب سازندی در حالت نفت-دوست است (فقط ۳۱٪ ذرات سنگ آب-دوست هستند) و با رقیق کردن آب سازندی، میزان آب‌دوستی سنگ افزایش می‌یابد. همچنین با رقیق کردن آب دریا ترشوندگی سنگ به‌سمت آب‌دوستی بیشتر میل می‌کند با این تفاوت که اثرگذاری آب دریا و آب‌نمک‌های رقیق‌شده آن نسبت به آب سازندی و آب‌نمک‌های مشتق شده از آن روی تغییر ترشوندگی به‌صورت معنی‌داری بیشتر است. برای این تفاوت ممکن است دو دلیل وجود

1. Stern layer



شکل ۱ مقایسه تغییر ترشوندگی در آب‌نمک‌های مختلف به‌وسیله روش شناوری

این آب‌نمک هم به‌دلیل شوری نسبتاً پایین، قابلیت حل کردن سنگ انیدریت را دارد. همچنین، تغییر ترشوندگی در آزمایش مربوط به آب‌نمک 2S-SW0NaCl مربوط به شوری نسبتاً پایین و غلظت زیاد یون‌های تعیین‌کننده به‌خصوص یون  $SO_4^{2-}$  است. بدین منظور، آب‌نمک‌های FW, SW, 10dSW, 25dSW با توجه به تأثیرگذاری و در دسترس بودن آب‌های سازندی و دریا برای آزمایش سیلاب‌زنی مغزه انتخاب شدند. آب‌نمک‌های 10dSW و 25dSW به‌دلیل عملکرد مؤثر در تغییر ترشوندگی و همچنین برای مطالعه اثر میزان شوری روی بازیافت نفت و سازوکارهای حاکم بر تغییر ترشوندگی انتخاب شدند.

#### سیلاب‌زنی مغزه

آزمایش‌های سیلاب‌زنی مغزه که به‌منظور بررسی رفتار بازیافت نفت آب کم‌شور و پی بردن به سازوکار اثرگذار، انجام شده بود در دمای  $28^\circ C$  و فشار اتمسفری انجام گردید. از مدل ماسه‌ای شماره ۱ برای تزریق آب سازند به‌منظور به‌دست آوردن اطلاعات پایه استفاده شد. آب سازندی به‌ترتیب با دبی‌های  $0.25 \text{ cc/min}$ ،  $0.5 \text{ cc/min}$  و  $1 \text{ cc/min}$  و برای کاهش اثر انتهایی موئینگی، کاهش اشباع نفت باقی‌مانده با افزایش عدد موئینگی و نیز بررسی تأثیر افزایش حضور آب کم‌شور تازه بر میزان بازیافت نفت به این مدل‌ها تزریق گردید.

در این مطالعه، با وجود اینکه غلظت سولفات در آب مقطر و آب‌نمک 50dFW صفر و یا ناچیز بود، تغییر ترشوندگی به حالت آب‌دوست صورت پذیرفته است. در واقع با انحلال کانی‌های سنگ (به‌خصوص کانی انیدریت) یون‌های  $Ca^{2+}$  و  $SO_4^{2-}$  آزاد شده و سازوکار تغییر ترشوندگی تسریع می‌شود. تأثیر حلالیت سنگ بر روی تغییر ترشوندگی و افزایش بازیافت نفت در بخش بعدی و به‌کمک آنالیز عنصری آب‌نمک‌های خروجی از آزمایش سیلاب‌زنی مغزه بیشتر مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج آزمایش‌های شناوری نشان می‌دهد که سه آب‌نمک SW0NaCl، 25dSW و 2S-SW0NaCl تقریباً به‌میزان یکسانی ترشوندگی سنگ را تغییر می‌دهند. به نظر می‌رسد که تغییر ترشوندگی اتفاق افتاده در آب‌نمک 25dSW به‌دلیل شوری پایین این آب‌نمک و همچنین، توانایی آن در حل کردن سنگ انیدریت است (حل شدن سنگ انیدریت در این آب‌نمک در ادامه به‌وسیله آزمایش ICP تأیید شده است). با کاهش شوری آب میزان حلالیت سنگ انیدریت در آن بیشتر می‌شود. همچنین با حل شدن سنگ انیدریت، یون‌های مؤثر  $Ca^{+2}$  و  $SO_4^{2-}$  در سیستم تولید شده و به تغییر ترشوندگی سنگ کمک می‌کنند. تغییر ترشوندگی مربوط به آب‌نمک SW0NaCl به‌دلیل شوری نسبتاً کم این آب‌نمک و غلظت نسبتاً بالا یون‌های تعیین‌کننده نسبت به یون‌های غیر فعال در این آب‌نمک است.

رقیق شده ساخته شده از آب دریا تزریق شدند. هدف اصلی این آزمایش این بود که مشخص شود آیا آب نمک‌های کم‌شور 10dSW و 25dSW می‌توانند نسبت به آب سازندی نفت بیشتری تولیدکنند یا خیر. ترتیب آب‌نمک‌های تزریق شده برای این آزمایش سیلاب‌زنی به صورت زیر بوده است: FW-SW-10dSW-25dSW. **شکل ۳** میزان بازیافت نفت تجمعی براساس دبی‌های مختلف تزریقی را برای مدل ماسه‌ای شماره ۲ نشان می‌دهد.

میزان اشباع اولیه نفت در این مدل ۸۸/۶٪ به دست آمد که در انتهای آزمایش به مقدار ۳۱/۳٪ کاهش پیدا کرد. پس از تزریق PV ۱۶ آب سازندی بازیافت ۵۹/۷٪ حاصل شد. میزان ۵/۳٪ بازیافت نفت تولیدی با افزایش دبی تزریقی از ۰/۲۵ cc/min به ۰/۵ cc/min و سپس به ۱ cc/min به دلیل کاهش اثر انتهایی موئینگی، کاهش اشباع نفت باقی‌مانده با افزایش عدد موئینگی است. بعد از اینکه میزان بازیافت نفت و تغییر فشار (تحت تزریق آب سازندی) ثابت شدند، آب دریا درون مدل تزریق شد. تزریق آب دریا باعث افزایش بازیافت به میزان ۳/۲٪ نفت شد که می‌تواند به دلیل کاهش شوری باشد. افزایش دبی تزریقی در این حالت باعث افزایش بازیافت نفت نشده است. در مرحله بعد آب دریای ۱۰ بار رقیق شده (10dSW) به داخل مدل تزریق شد.

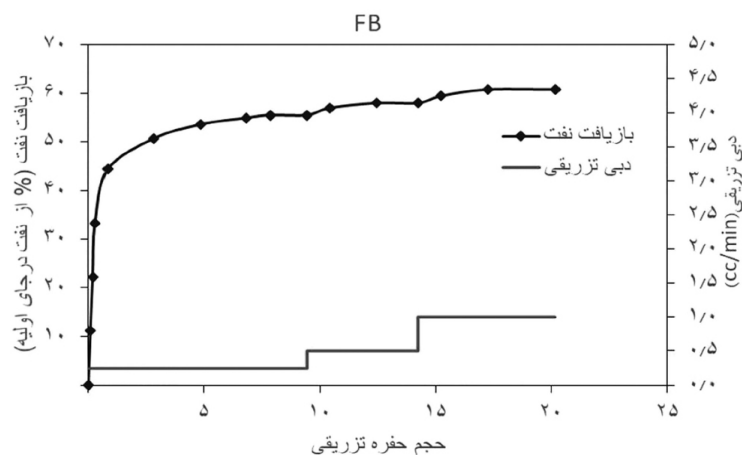
برای این منظور، زمانی که میزان بازیافت نفت و تغییرات فشار به مقدار ثابتی رسیدند، دبی تزریقی افزایش یافت. نتایج حاصل از این مرحله و میزان بازیافت نفت تجمعی براساس دبی‌های مختلف تزریقی در **شکل ۲** نشان داده شده است.

#### آزمایش شماره یک

میزان اشباع اولیه نفت در این مدل ۸۸٪ بود که پس از تزریق PV ۱۷ آب سازندی بازیافت ۶۰/۸٪ حاصل شد. در مرحله اول این آزمایش، سیلاب‌زنی با دبی پایین (۰/۲۵ cc/min) و با تزریق حداقل PV ۷ از آب سازندی انجام شد که منجر به تولید ۵۵/۶٪ از نفت درجا گردید. میان شکنی زودرس آب و تولید پیوسته نفت بعد از آن بیانگر نفت دوست بودن اولیه سنگ است که توسط آزمایش‌های شناوری (که در بخش قبل به آن اشاره شد) تأیید شده است. پس از آن، افزایش دبی تزریقی از ۰/۲۵ cc/min به ۰/۵ cc/min و از ۰/۵ cc/min به ۱ cc/min باعث افزایش بازیافت ۲/۴ و ۲/۸٪ بیشتر نفت گردید. این افزایش تولید به علت کاهش اثر انتهایی موئینگی و یا افزایش عدد موئینگی است. لازم به ذکر است که عدد موئینگی برای تزریق با دبی پایین (۰/۲۵ cc/min)، مقدار  $4/9 \times 10^{-6}$  و برای دبی ۱ cc/min در حدود  $10^{-5}$  محاسبه شده است.

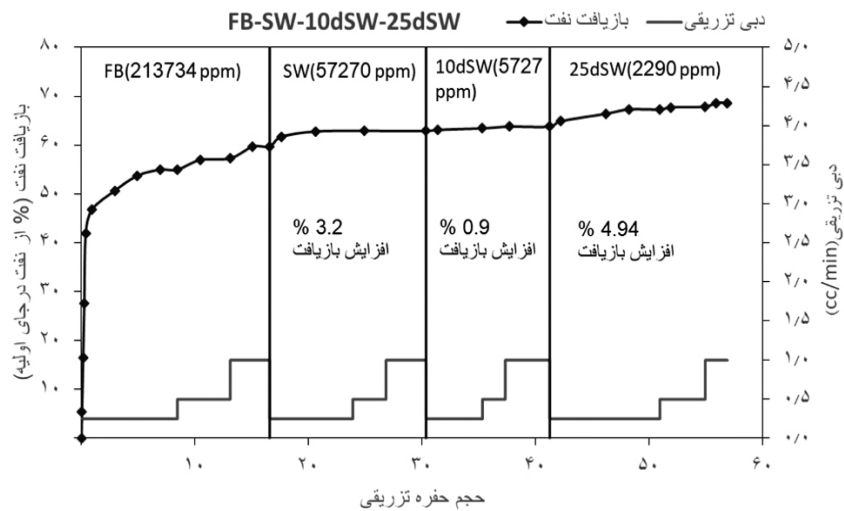
#### آزمایش شماره دو

در این آزمایش، آب سازند، آب دریا و آب‌نمک‌های



**شکل ۲** پروفایل بازیافت نفت و دبی تزریقی سیلاب‌زنی مغزه با آب سازند





شکل ۳ پروفایل بازیافت نفت و دبی تزریقی برای مدل ماسه‌ای شماره ۲ مربوط به تزریق آب سازند، آب دریا و آب دریای رقیق شده.

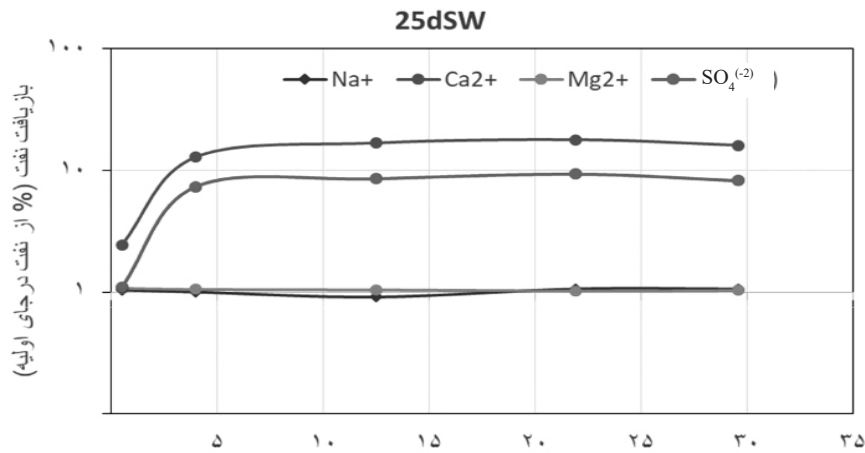
حاکم بر تغییر ترشوندگی آب‌نمک خروجی از مدل مدل ماسه‌ای شماره ۳ برای اندازه‌گیری یون‌های  $Ca^{+2}$ ،  $Na^{+}$ ،  $Mg^{+2}$  و  $SO_4^{-2}$  با استفاده از روش ICP-OES آنالیز شد. غلظت یونی نرمالیزه شده برای یون‌های  $Ca^{+2}$ ،  $Na^{+}$ ،  $Mg^{+2}$  و  $SO_4^{-2}$  در شکل ۵ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، غلظت خروجی یون‌های  $Na^{+}$  و  $Mg^{+2}$  تقریباً برابر با غلظت آب‌نمک تزریقی است که بیانگر غیرفعال بودن این دو یون در آزمایش هستند. در طول تزریق 25dSW غلظت یون‌های  $Ca^{+2}$  و  $SO_4^{-2}$  به مقدار قابل توجهی بیشتر از آب‌نمک تزریقی است که نشان‌دهنده مشارکت زیاد در واکنش‌های شیمیایی و انحلال کانی‌ها در این مورد است. اختلاف بین غلظت نرمالیزه شده  $Ca^{+2}$  و  $SO_4^{-2}$  نشان می‌دهد که هر دو کانی سنگ انیدریت و کلسیت حل شده‌اند. با انحلال کانی‌ها، یون‌های  $Ca^{+2}$  و  $SO_4^{-2}$  PDI‌ها تولید شده و باعث سرعت بخشیدن به واکنش‌های تبادل یونی چندگانه روی سطح سنگ و در نتیجه تغییر ترشوندگی و افزایش تولید نفت می‌شود.

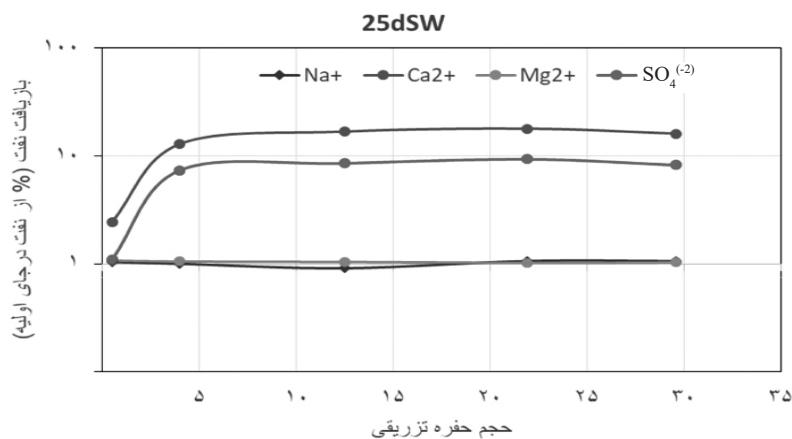
با تزریق این آب‌نمک فقط ۰/۹٪ نفت اضافی تولید شد. بعد از آب‌نمک 10dSW آب‌نمک ۲۵ بار رقیق شده آب دریا (25dSW) به داخل مدل تزریق شد. پس از تزریق 15 PV از این آب‌نمک ۴/۹٪ نفت اضافی تولید شد. تولید آهسته و پیوسته نفت با تزریق 25dSW نشانه‌ای از تغییر ترشوندگی سنگ به آب-دوست است.

#### آزمایش شماره سه:

عملکرد مؤثر آب‌نمک 25dSW در آزمایش قبل باعث شد که به‌صورت ویژه‌ای مورد بررسی قرار گیرد. مدل ماسه‌ای شماره ۳ برای تزریق آب‌نمک 25dSW تحت شرایط ثانویه استفاده شد (شکل ۴). تزریق 25dSW در حالت ثانویه منجر به تولید ۷۱٪ از نفت درجا گردید. تغییر ترشوندگی سنگ به آب‌دوست یا تغییر در نمودارهای تراوایی نسبی با تزریق آب کم‌شور دلیل اصلی افزایش تولید نفت است. مقدار تولید کم اضافی نفت با افزایش دبی تزریقی ممکن است به دلیل افزایش واکنش‌های شیمیایی در سیستم و افزایش سرعت تغییر ترشوندگی باشد. برای درک بهتر واکنش‌های شیمیایی و سازوکارهای



شکل ۴ پروفایل بازیافت نفت و دبی تزریقی مربوط به سیلابزنی مغزه مدل ماسه‌ای شماره ۳ مربوط به تزریق 25dSW



شکل ۵ آنالیز نمونه‌های خروجی از سیلابزنی مغزه مربوط به تزریق آب 25dSW در حالت ثانویه

ترشوندگی به آب‌دوست افتاد، که نشان‌دهنده انحلال کانی‌ها (به‌خصوص سنگ انیدریت) و تولید یون‌های تعیین‌کننده  $Ca^{2+}$  و  $SO_4^{2-}$  و در نتیجه تغییر ترشوندگی است. والی تزریق در آزمون‌های سیلابزنی به‌صورت زیر بوده است:

آزمایش سیلابزنی مغزه شماره ۱: FW، آزمایش سیلابزنی مغزه شماره ۲: FW-SW-10dSW-25dSW، آزمایش سیلابزنی مغزه شماره ۳: 25dSW نتایج حاصل از آزمایش‌های سیلابزنی مغزه نشان داد که آب سازندی در حالت ثانویه منجر به تولید ۵۹/۷٪ از نفت درجا می‌شود. پس از آن، آب‌نمک‌های SW

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر حضور سنگ انیدریت بر تغییر ترشوندگی سنگ کربناته توسط آزمون شناوری در بازه وسیعی از شوری مورد بررسی قرار گرفته است. به‌منظور بررسی عملکرد آب کم‌شور در مقیاس مغزه و به‌صورت دینامیک، تزریق آب کم‌شور به‌صورت ثانویه و ثالثیه انجام گرفت. براساس نتایج آزمایش شناوری، رقیق کردن آب سازندی و آب دریا منجر به کاهش میزان نفت-دوستی سنگ می‌شود. در این آزمایش با وجود اینکه غلظت سولفات در آب مقطر و آب‌نمک 50dFW صفر و یا ناچیز بود، تغییر

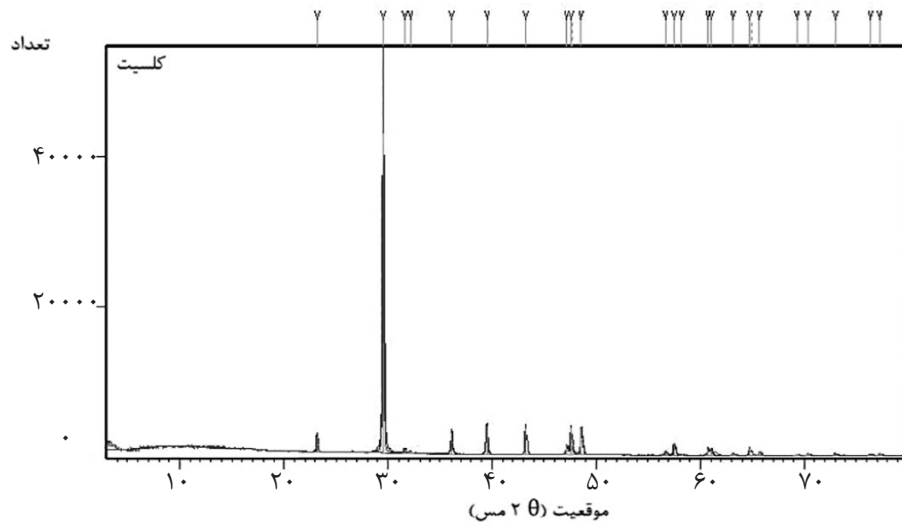
افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده حلالیت کانی‌های سنگ انیدریت و کلسیت است. از ترکیب نتایج شناوری و سیلاب‌زنی نتیجه‌گیری می‌شود که افزایش غلظت یون سولفات که در نتیجه انحلال میکروسکپی کانی انیدریت است منجر به تغییر ترشوندگی به سمت آب‌دوستی بیشتر و در نتیجه بهبود بازیافت نفت می‌شود.

10dSW و 25dSW در حالت ثانویه بعد از آب سازندی تزریق شدند و مقادیر ۳/۲، ۰/۹ و ۴/۹٪ از نفت درجا حاصل شد. تزریق آب‌نمک 25dSW در حالت ثانویه منجر به تولید قابل توجه ۷۱٪ از نفت درجا شد. آنالیز شیمیایی نمونه‌های خروجی از آزمایش شماره ۳ نشان می‌دهد که غلظت یون‌های  $SO_4^{2-}$  و  $Ca^{2+}$  به مقدار قابل توجه‌ای نسبت به آب‌نمک خروجی

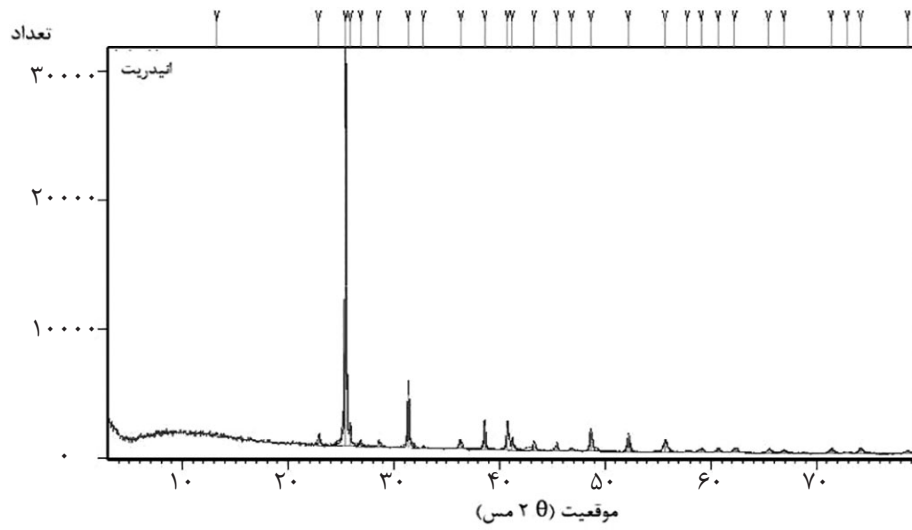
## مراجع

- [1]. Terry R.E (2001) Enhanced oil recovery, Encyclopedia of Physical Science and Technology, 18: 503-518.
- [2]. Jadhunandan P.P (1990) Effects of brine composition, crude oil, and aging conditions on wettability and oil recovery, Department of Petroleum Engineering, New Mexico Institute of Mining and Technology, the USA .
- [3]. Reiter P.K (1961) A water-sensitive sandstone flood using low salinity water, University of Oklahoma:126-184.
- [4]. Tang G.Q. and Morrow N.R (1999) Influence of brine composition and fines migration on crude oil/brine/rock interactions and oil recovery, Journal of Petroleum Science and Engineering, 24(2-4): 99-111.
- [5]. Yildiz H.O and Morrow N.R (1996) Effect of brine composition on recovery of Moutray crude oil by waterflooding, Journal of Petroleum science and Engineering, 14(3-4): 159-168.
- [6]. Ashraf A, Hadia N. J, Torsaeter O, and Tweheyo M. T (2010) Laboratory investigation of low salinity waterflooding as secondary recovery process: effect of wettability, SPE Oil and Gas India Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers, India,124-133.
- [7]. Gupta R, Smith G. G, Hu L, Willingham T, Lo Cascio M, Shyeh J. J, and Harris C. R. (2011) Enhanced waterflood for carbonate reservoirs-impact of injection water composition, SPE Middle East oil and gas show and conference, Society of Petroleum Engineers, Bahrain, 78-85.
- [8]. Ligthelm D. J, Gronsveld J, Hofman J, Brussee N, Marcelis F, and van der Linde H (2009) Novel waterflooding strategy by manipulation of injection brine composition, EUROPEC/EAGE conference and exhibition, Society of Petroleum Engineers the Netherlands, 145-156.
- [9]. Nasralla R. A, Sergienko E, Masalmeh S. K, van der Linde H. A, Brussee N. J, Mahani H, and Al-Qarshubi I.S (2016) Potential of low-salinity waterflood to improve oil recovery in carbonates: Demonstrating the effect by qualitative coreflood. SPE Journal, 21(05): 1,643-1,654.
- [10]. Soraya B, Malick C, Philippe C, Bertin H. J, and Hamon G (2009) Oil recovery by low- salinity brine injection: laboratory results on outcrop and reservoir cores, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers, the USA, 124-135.
- [11]. Webb K, Black C.A and Al-Ajeel H (2004) Low salinity oil recovery-log-inject-log, SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, the USA, 78-90.
- [12]. Auštad T, Strand S, and Puntervold T (2009) Is wettability alteration of carbonates by seawater caused by rock dissolution, International Symposium of the Society of Core Analysts held in Noordwijk, The Netherlands, 165-174.
- [13]. Chandrasekhar S. and Mohanty K(2013) Wettability alteration with brine composition in high temperature carbonate reservoirs, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 65-74.
- [14]. Nasralla R. A, Mahani H, van der Linde H. A, Marcelis F. H, Masalmeh S. K, Sergienko E and Basu S (2018) Low salinity waterflooding for a carbonate reservoir: Experimental evaluation and numerical interpretation, Journal of Petroleum Science and Engineering 164: 640-654.
- [15]. Strand S, Standnes D, and Auštad T (2006) New wettability test for chalk based on chromatographic separation of  $SCN^-$  and  $SO_4^{2-}$ . Journal of Petroleum Science and Engineering, 52(1-4): 187-197.
- [16]. Zhang P and Auštad T (2006) Wettability and oil recovery from carbonates: Effects of temperature and potential determining ions, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 279(1-3): 179-187.
- [17]. Yousef A , Al-Saleh S, Al-Kaabi A, and Al-Jawfi M (2010) Laboratory investigation of novel oil recovery method for carbonate reservoirs, Canadian Unconventional Resources and International Petroleum, Society of Petroleum Engineers, Canada, 98-109.
- [18]. Yousef A.A, Al-Salehsalah S.H, and Al-Jawfi M.S, (2011) New recovery method for carbonate reservoirs through tuning the injection water salinity: Smart waterflooding, SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference And Exhibition, Society of Petroleum Engineers, Austria, 156-168.

- [19]. Zahid A, Shapiro A A, Skauge A (2012) Experimental studies of low salinity water flooding carbonate: A new promising approach, SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia Society of Petroleum Engineers, Oman, 89-97.
- [20]. Fathi S J, Auštd T, Strand S (2010) Smart water, as a wettability modifier in chalk: the effect of salinity and ionic composition, *Energy and Fuels*, 24, 4: 2514-2519.
- [21]. Zhang P, Tweheyo M T, Auštd T (2006) Wettability alteration and improved oil recovery in chalk: The effect of calcium in the presence of sulfate, *Energy and Fuels*, 20, 5: 2056-2062.
- [22]. Strand S, Høgnesen E J, Auštd T (2006) Wettability alteration of carbonates—Effects of potential determining ions ( $\text{Ca}^{+2}$  and  $\text{SO}_4^{-2}$ ) and temperature, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 275, 1-3: 1-10.
- [23]. Agbalaka C C, Dandekar A Y, Patil S L, Khataniar S, Hemsath J (2008) The effect of wettability on oil recovery: A review, SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition Society of Petroleum Engineers, Australia, 55-69.
- [24]. Strand S, Auštd T, Puntervold T, Høgnesen E J, Olsen M, Barštd S M F (2008) Smart water for oil recovery from fractured limestone: a preliminary study, *Energy and Fuels*, 22, 5: 3126-3133.
- [25]. Hiorth A, Cathles L, Madland M (2010) The impact of pore water chemistry on carbonate surface charge and oil wettability, *Transport in Porous Media*, 85, 1: 1-21.
- [26]. Pu H, Xie X, Yin P, Morrow N R (2010) Low salinity waterflooding and mineral dissolution, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Italy, 125-136.
- [27]. Al-Shalabi E W, Sepehrnoori K, Pope G, Mohanty K (2014) A fundamental model for predicting oil recovery due to low salinity water injection in carbonate rocks, SPE Energy Resources Conference, Society of Petroleum Engineers, Spain, 178-189.
- [28]. Mahani H, Menezes R, Berg S, Fadili A, Nasralla R, Voskov D, Joeekar-Niasar V (2017) Insights into the impact of temperature on the wettability alteration by low salinity in carbonate rocks, *Energy and Fuels*, 31, 8: 7839-7853.
- [29]. Lebedeva E, Senden T J, Knackštedt M, Morrow N (2009) Improved oil recovery from Tensleep sandstone—studies of brine-rock interactions by micro-CT and AFM, 15th European Symposium on Improved Oil Recovery, European Association of Geoscientists and Engineers, The netherland, 55-69.
- [30]. Shariatpanahi F, Strand S, Auštd T (2011) Initial wetting properties of carbonate oil reservoirs: effect of the temperature and presence of sulfate in formation water, *Energy and Fuels*, 25, 7: 3021-3028.
- [31]. Auštd T, Shariatpanahi F, Strand S, Aksulu H, Puntervold T (2015) Low salinity EOR effects in limestone reservoir cores containing anhydrite: a discussion of the chemical mechanism, *Energy and Fuels*, 29, 11: 6903-6911.
- [32]. AlQuraishi A A, AlHussinan S N, AlYami H Q (2015) Efficiency and recovery mechanisms of low salinity water flooding in sandstone and carbonate reservoirs, Offshore Mediterranean Conference and Exhibition, Offshore Mediterranean Conference.
- [33]. Auštd T, Shariatpanahi F, Strand S, Black C J J, Webb K J (2012) Conditions for a low-salinity enhanced oil recovery (EOR) effect in carbonate oil reservoirs, *Energy and Fuels*, 26, 1: 569-575.
- [34]. Yousef A A, Al-Saleh S, Al-Kaabi A, Al-Jawfi M (2011) Laboratory investigation of the impact of injection-water salinity and ionic content on oil recovery from carbonate reservoirs, SPE Reservoir Evaluation and Engineering, 14, 05: 578-593.
- [35]. Al-Shalabi E W, Sepehrnoori K (2016) A comprehensive review of low salinity/engineered water injections and their applications in sandstone and carbonate rocks, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 139: 137-161.
- [36]. Uetani T, Kaido H, Yonebayashi H (2019) Investigation of Anhydrite Dissolution as a Potential Low Salinity Waterflooding Mechanism Using Carbonate Reservoir Rocks, International Petroleum Technology Conference, China, 112-123.
- [37]. Dubey S, Doe P (1993) Base number and wetting properties of crude oils. SPE Reservoir Engineering, 8, 03: 195-200.
- [38]. Wu Y, Shuler P J, Blanco M, Tang Y, Goddard W A (2006) A study of wetting behavior and surfactant EOR in carbonates with model compounds, SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Society of Petroleum Engineers, The USA, 178-189.
- [39]. Mwangi P, Brady P V, Radonjic M, Thyne G (2018) The effect of organic acids on wettability of sandstone and carbonate rocks, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 165: 428-435.



شکل الف-۱ XRD سنگ‌های پودر شده کلسیت



شکل الف-۲ XRD سنگ‌های پودر شده سنگ انیدریت



# Experimental Investigation of the Presence of Anhydrite on the Effectiveness of Low Salinity Water Injection in a Carbonate Reservoir

Soran Mahmoodpour<sup>1</sup>, Mahdi Roštami<sup>1\*</sup> and Shahab Ayatollahi<sup>2</sup>

1. Department of energy economics and management, Tehran Faculty of Petroleum, Petroleum University of Technology, Tehran, Iran

2. Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

mroštami@put.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2021.4435.3004

Received: March/06/2021

Accepted: July/27/2021

## Introduction

Water flooding (formation water) is traditionally used to raise and maintain reservoir pressure above the bubble point of crude oil, to enhance sweep efficiency and produce oil by taking advantage of viscose force [1]. Recently, some researchers showed that reducing the injected water salinity or altering water composition can improve oil recovery from Berea sandstone [2]. Oil recovery from carbonates can be improved either by lowering salinity (low salinity water) of injection water or modifying composition (engineered water) of injected water [3]. There are lots of experimental study in the literature that suggested (up to 25 times) diluted sea water is more efficient to improve oil recovery from carbonates than the formation water and sea water [4].

In literature, wettability alteration of rock surface to more water-wet is extensively accepted as a primary reason of improved oil recovery during LSWI [5]. Although, almost all researchers agree that low salinity water flooding can improve the wettability of the rock, the primary mechanism of wettability alteration in carbonates is not fully understood. Multicomponent ionic exchange (MIE) firstly proposed by Austad and co-workers in chalk cores is more accepted mechanism of enhanced oil recovery during LSWI in carbonates [6]. However, some researchers suggested other mechanisms such as mineral dissolution [7], expansion of electrical double layer [8], and fine migration [9]. In the first step of this study, the flotation technique was

employed to evaluate the wettability alteration ability of different brines. After that, the core flooding tests were performed using the candidate brines. In order to obtain further insight into governing mechanisms, the effluent brine from core flood was chemically analyzed using Chemical elements analysis, ICP-OES method.

## Materials and Methods

Crude oil of Bangeštan Reservoir in Iran was used in this study. At 28 °C, the oil density and viscosity are 0.874 g/cc and 14.2 cp. The results of SARA analysis show that the crude oil contains a considerable amount of asphaltene around 0.58 wt %.

The brines used for experiments are based on the composition of Persian Gulf sea water and the formation water.

## Sand pack Construction

Experiments were performed using two minerals of calcite and anhydrite from underground geological layers. In this study, the dry sand pack approach was employed for sand pack constructions. Core holder of 2.4 cm in diameter and length of 10.58 cm was used in core flooding experiments. The average porosity and permeability of constructed sand packs were 20.9 % and 58.1 mD respectively.

## Modified Flotation Test (MFT)

In this experiment, 1 g of rock was aged with formation water and crude oil respectively. After that,

the considered brine is added into the test tube and gently shaken several times during the day. The water phase was filtered and the filter cake was dried until constant weight. The amount of oil-wet particles was calculated by the difference between the initial weight of rock and weight of filter cake.

### Core Flooding and Ion Analysis

After measuring brine permeability, the sand pack was flooded with crude oil to bring the core to connate water saturation or initial oil saturation. The experiments were carried out at  $28 \pm 1$  °C. The flow rates of 0.25 cc/min, 0.5 cc/min, and 1cc/min were used to inject each brine. The effluent samples were collected to analyze ion composition of the effluent brine.

The effluent brine was analyzed for  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  and  $\text{SO}_4^{-2}$  ions using Chemical elements analysis, ICP-OES method.

## Results and Discussion

### Modified flotation technique (wettability)

Figure 1 shows the results of flotation test for an extensive range of brines. Error bars display  $\pm 7\%$ , the experimental uncertainty associated with the MFT in this study.

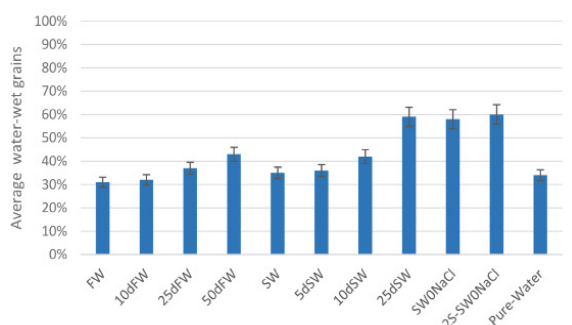


Fig. 1 Comparison of wettability alteration caused by different brines synthesized from formation brine and sea water.

The general conclusions from these tests are as follow: For both formation and sea water, water-wetness of the rock was increased as salinity decreased. This could be due to low salinity water effect.

Low salinity water effect of sea water was more effective than formation water because sea water contains more amount of PDIs.

The brines FW, SW, 10dSW, and 25dSW were selected for core flooding experiments.

### Core Flooding

In this study, three core flood experiments were performed at 28 °C. Each brine was injected at three rates of 0.25 cc/min, 0.5 cc/min, and 1cc/min. Sand pack 1 was used for formation brine injection in order to obtain the base case recovery information. In the second flood test, formation water, sea water, and

diluted sea water were injected. The main goal of this test was to investigate if sea water and low salinity brines (10dSW and 25dSW) can extract additional oil compared to formation water. The strong performance of 25dSW in before test led to further investigation. sand pack 3 was employed for secondary mode flood of 25dSW.

The results of core flooding experiments indicated that FW in secondary mode produced 59.7 % of OOIP, then brines SW, 10dSW, and 25dSW injected in tertiary mode after FW extracted 3.2 %, 0.9 %, and 4.9 % extra oil production. Brine 25dSW in secondary mode produced 71 % of OOIP which is considerable.

To get more insight into chemical reactions and governing mechanisms of wettability alteration, effluent brine of core flood 3 was analyzed for  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  and  $\text{SO}_4^{-2}$  Ions using an ICP-OES instrument. During 25dSW,  $\text{Ca}^{+2}$  and  $\text{SO}_4^{-2}$  effluent concentrations are much higher than injected slug that indicates strong interactions and mineral dissolution in this case. The gap between normalized concentrations of  $\text{Ca}^{+2}$  and  $\text{SO}_4^{-2}$  ions shows that not only anhydrite but also calcite was dissolved. These in situ generation of  $\text{Ca}^{+2}$  and  $\text{SO}_4^{-2}$  (PDIs) accelerate the multicomponent ionic exchange reaction on rock surface, and thereby, wettability alteration and improved oil recovery.

## Conclusions

A wide range of LSW and EW were examined for wettability alteration using modified flotation technique (MFT) proposed by Mwangi et al. the candidate brines were used in core flood experiments. Three core flood tests were performed to examine the effectiveness of the selected brines in different core flood experiments. The injected brine for each test was as follow: core flood 1: FW, core flood 2: FW-SW-10dSW-25dSW, core flood 3: 25dSW. The main conclusions of this study are as follow:

The 25dSW, SW0NaCl, and 2S-SW0NaCl were the most effective brines to modify the wettability state of the rock.

The ions  $\text{Ca}^{+2}$  and  $\text{SO}_4^{-2}$  were recognized as potential determinations ions in this study.

Multi-component ion exchange and mineral dissolution are responsible for wettability alteration to more water-wet.

## References

1. Terry R E (2001) Enhanced oil recovery, Encyclopedia of physical science and technology, 18: 503-518
2. Tang G Q, Morrow N R (1999) Influence of brine composition and fines migration on crude oil/brine/rock.
3. interactions and oil recovery, Journal of Petroleum Science and Engineering, 24(2-4): 99-111
4. Austad T, Strand S, Puntervold T (2009) Is

- wettability alteration of carbonates by seawater caused by rock dissolution, International Symposium of the Society of Core Analysts held in Noordwijk, The Netherlands, 165-174
5. Chandrasekhar S, Mohanty K (2013) Wettability alteration with brine composition in high temperature carbonate reservoirs, SPE annual technical conference and exhibition, the USA, 65-74.
  6. Zhang P, Austad T (2006) Wettability and oil recovery from carbonates: Effects of temperature and potential determining ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 279, 1-3: 179-187.
  7. 6. Zhang P, Austad T (2006) Wettability and oil recovery from carbonates: Effects of temperature and potential determining ions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 279, 1-3: 179-187
  8. Hiorth A, Cathles L, and Madland M(2010) The impact of pore water chemistry on carbonate surface charge and oil wettability, *Transport in porous media*, 85, 1: 1-21.
  9. Mahani H, Menezes R, Berg S, Fadili A, Nasralla R, Voskov D, Joekear-Niasar V (2017) Insights into the impact of temperature on the wettability alteration by low salinity in carbonate rocks, *Energy & Fuels*, 31, 8: 7839-7853.
  10. Lebedeva E, Senden T J, Knackstedt M, Morrow N (2009) Improved oil recovery from Tensleep sandstone—studies of brine-rock interactions by micro-CT and AFM, 15th European Symposium on Improved Oil Recovery, European Association of Geoscientists and Engineers, The Netherland, 55-69.