

# بهینه‌سازی و مدل‌سازی زاویه تماس با استفاده از روش سطح پاسخ در فرآیند تغییر ترشوندگی سنگ کربناته توسط آب هوشمند

صائب احمدی<sup>۱</sup>، محسن وفايي سفتي<sup>۱\*</sup>، عليرضا بهراميان<sup>۲</sup>، سيد اميد رستگار<sup>۱</sup> و خسرو جراحيان<sup>۳</sup>

۱- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲- انستیتو مهندسی نفت، دانشگاه تهران، ایران

۳- پژوهشکده علوم و تکنولوژی پلیمر، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۷/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۳/۷/۳۰

## چکیده

یکی از روش‌های مورد استفاده در ازدیاد برداشت نفت از مخازن کربناته که اخیراً مورد توجه قرار گرفته است، سیلاب‌زنی با آب هوشمند می‌باشد. آب هوشمند با تغییر حالت ترشوندگی سطح سنگ کربناته از حالت نفت دوست به آب دوست، تولید نفت را افزایش می‌دهد. در این پژوهش تاثیر ترکیب یونی آب هوشمند بر حالت ترشوندگی سنگ کربناته در دماهای ماندگاری مختلف و pHهای متفاوت با آزمایش زاویه تماس بررسی شده است. در طراحی آزمایش‌ها از روش سطح پاسخ استفاده شد. نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که یون‌های  $Mg^{+2}$ ،  $SO_4^{-2}$  و  $K^+$  به دلیل برهم‌کنش با سطح سنگ و اسید چرب نقش مهمی در تغییر ترشوندگی سنگ کربناته دارند. بنابراین، علاوه بر یون‌های فعال مانند  $Mg^{+2}$  و  $SO_4^{-2}$ ، نمک‌های غیر فعال مانند KCl نیز بر حالت ترشوندگی سنگ کربناته تاثیر می‌گذارند. افزایش دما سبب افزایش خاصیت ترشوندگی با آب و افزایش فعالیت یون‌ها در محلول می‌شود. افزایش pH به دلیل کاهش بار مثبت سطح سنگ کربناته، سبب کاهش زاویه تماس می‌گردد، ولی در مقادیر pH حدود ۸، احتمالاً به دلیل تشکیل رسوب یون  $Mg^{+2}$  زاویه تماس افزایش می‌یابد.

کلمات کلیدی: تغییر ترشوندگی، آب هوشمند، زاویه تماس، طراحی آزمایش، سنگ کربناته

## مقدمه

ترشوندگی این مخازن پایین است [۱]. در این گونه مخازن برداشت نفت به آشام خود به خودی<sup>۴</sup> آب در ماتریس و خارج ساختن نفت موجود در آن به سمت شکاف‌ها بستگی دارد، اما این فرآیند زمانی امکان‌پذیر است. که شبکه ماتریس سنگ، آب دوست<sup>۵</sup> باشد [۲].

ارزیابی ترشوندگی<sup>۱</sup> مخازن کربناته شکاف‌دار مختلف در سراسر دنیا نشان می‌دهد، حالت ترشوندگی بیش از ۹۰٪ این مخازن، خنثی<sup>۲</sup> یا نفت دوست<sup>۳</sup> می‌باشد. لذا برداشت نفت با استفاده از تزریق آب معمولی در مخازن کربناته شکاف‌دار، به دلیل حالت

1. Wettability  
2. Neutral Wet  
3. Oil Wet  
4. Spontaneous Imbibition  
5. Water Wet

سطح سنگ می‌باشد [۹]. آنها عقیده داشتند که آنیون  $SO_4^{2-}$  موجود در آب دریا بار مثبت سطح را کاهش داده و توانایی کاتیون‌ها برای نزدیک شدن به اسید کربوکسیلیک جذب شده بر روی سنگ گچی را افزایش می‌دهد. با افزایش غلظت کاتیون دو ظرفیتی  $Mg^{+2}$  در آب هوشمند، توانایی کاتیون‌ها برای جدایش اسید کربوکسیلیک که با سر منفی جذب شده افزایش می‌یابد و سبب آب دوستی بیشتر سنگ می‌گردد. یون  $SO_4^{2-}$  نیز در سنگ کربناته همانند سنگ گچی بار مثبت سطح سنگ را کاهش می‌دهد. در نتیجه کاتیون‌های دو ظرفیتی آسان‌تر می‌توانند به سطح سنگ و اسیدهای جذب شده نزدیک شوند [۹]. فتحی و همکاران مشاهده کردند که با حذف NaCl از محلول آشام در مقایسه با آب دریا حدود ۱۰٪ بازیابی نفت افزایش می‌یابد [۱۰]. اما زمانی که مقدار NaCl در محلول آشام چهار برابر مقدار آب دریا باشد، بازیابی نفت حدود ۵٪ کاهش می‌یابد. آنها نتیجه گرفتند که نه تنها یون‌های فعال  $Mg^{+2}$ ،  $SO_4^{2-}$  و  $Ca^{+2}$  در تغییر ترشوندگی موثر می‌باشند، بلکه حضور یون غیر فعال  $Na^+$  نیز بر حالت ترشوندگی تاثیرگذار است و از آب دوستی سنگ گچی می‌کاهد [۱۰]. اسیدهای چرب موجود در نفت در حضور فیلم آب، سطح کلسیت را نفت دوست می‌کند. رضایی گماری و هامودا اثر یون سولفات در برهم‌کنش میان اسیدهای چرب و سطح کلسیت را با آزمایش‌هایی چون آنالیز گرماسنجی وزنی و اندازه‌گیری پتانسیل زتا مورد بررسی قرار دادند. ایشان دریافتند که کلسیتی که در تماس با محلول سولفات بوده کشش بالاتری برای جذب آب نسبت به کلسیت خالص دارد. آنها نشان دادند که ترشوندگی سطح کلسیت به ساختار اسیدهای چرب، ترکیب آب سازند و pH بستگی دارد [۱۱].

تغییر ترشوندگی سنگ مخزن به سمت آب دوستی بیشتر، از رویکردهای نوین در بهبود برداشت نفت از مخازن کربناته شکاف‌دار محسوب می‌شود. تغییر ترشوندگی سنگ از حالت نفت دوست به آب دوست، با افزایش نیروهای موپینگی<sup>۱</sup> از مقادیر منفی به مثبت، سبب آشام خود به خودی آب می‌گردد [۳]. اثر مواد فعال سطحی در کاهش چسبندگی سطحی و تغییر ترشوندگی در سنگ‌های کربناته، یکی از روش‌های تغییر ترشوندگی می‌باشد [۴-۶]. کاربردهای میدانی و مقدار زیادی مواد شیمیایی گران قیمت، برای تغییر ترشوندگی با استفاده از مواد فعال سطحی، مورد نیاز است. لذا به دلایل اقتصادی این روش در حوزه‌های میدانی کاربرد ندارد. بنابراین استفاده از افزودنی‌های شیمیایی ارزان قیمت بسیار مورد توجه بوده و از اهمیت بسزایی برخوردار است. در سال‌های اخیر پژوهش‌هایی در زمینه افزایش بازیابی نفت با آشام خود به خودی آب دریا انجام شده است.

یلدز و مارو دریافتند که نمک محلول در آب تزریقی سبب افزایش بازیابی نفت در مخازن ماسه سنگی می‌شود [۷]. کروسکی و هامودا تاثیر یون‌های سولفات و منیزیم موجود در آب دریا را بر روی ترشوندگی سنگ گچی<sup>۳</sup> بررسی نمودند و با آزمایش‌هایی نظیر جذب، تنش میان سطحی و اندازه‌گیری زاویه تماس دریافتند که این یون‌ها به صورت محلول در آب می‌توانند ترشوندگی سنگ گچی را تغییر دهند [۸]. ژانگ و همکاران مدلی برای رفتار یون‌ها نسبت به سطح کلسیت بر اساس نتایج آزمایش‌های کروماتوگرافی ارائه کردند و مشخصه‌هایی مانند غلظت یون‌های  $Ca^{+2}$ ،  $Mg^{+2}$ ، دما و دبی سیال تزریقی را مورد بررسی قرار دادند. آنها با بررسی تاثیر آب دریا بر میزان بازیابی نفت با آزمایش آشام خود به خودی برای مغزه‌های گچی دریافتند که آب دریا میزان بازیابی نفت را به مقدار زیادی افزایش می‌دهد: این افزایش به دلیل جدا شدن اسیدهای چرب جذب شده از

1. Capillary Forces

2. Chalk

هدف کمترین تعداد آزمایش و صرفه‌جویی در زمان و هزینه، از روش طراحی مکعب ترکیب مرکزی<sup>۳</sup> که یکی از روش‌های خانواده سطح پاسخ است و کاربرد فراوانی در طراحی آزمایش دارد، استفاده شد. در انتها برای پیش‌بینی زاویه تماس بر حسب عوامل مورد بررسی و اثر متقابل بین آنها، یک رابطه چند جمله‌ای به وسیله ماتریس طراحی آزمایش ارائه شده است.

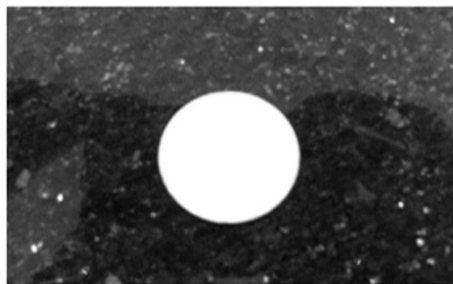
### مواد و روش‌ها

#### مواد

در این پژوهش از سنگ رخ نمون<sup>۴</sup> کربناته آهکی<sup>۵</sup> به عنوان فاز جامد استفاده شده است. نمونه سنگ مورد استفاده در آزمایش زاویه تماس که به شکل قرص برش داده شده، در شکل ۱ نشان داده شده است. نرمال دکان که اسید استتاریک با غلظت ۰/۰۱ مولار در آن حل شده، به عنوان مدل سیال نفتی مورد استفاده قرار گرفته است. دلیل استفاده از نرمال دکان حاوی اسید استتاریک به عنوان نفت مدل، این است که تاثیر اسیدهای چرب موجود در نفت واقعی همچون اسید استتاریک بر حالت ترشوندگی سنگ کربناته بررسی شود. از مقدار زاویه تماس می‌توان فهمید که عمده نفت دوستی سنگ کربناته، به دلیل اسید چرب موجود در نفت می‌باشد. مقدار زاویه تماس قبل از قرار دادن سنگ‌ها در نفت مدل ۳۱/۱ درجه است که نشان‌دهنده آب دوستی سنگ‌ها قبل از قرار دادن آن‌ها در نفت مدل می‌باشد.

رضایی دوست و همکاران تاثیر دما را بر روی افزایش بازیابی نفت بررسی کردند [۱۲]. ایشان نشان دادند که سولفات به‌وسیله پیوند هیدروژنی در آب، آب پوشی می‌شود و واکنش‌پذیری یون  $SO_4^{2-}$  به سوی سطح آهک در دمای بالا به دلیل شکست هیدروژنی افزایش می‌یابد. در نتیجه در دمای بالا  $SO_4^{2-}$  قوی‌تر بر روی سطح سنگ جذب می‌شود که باعث کاهش نیروی دافعه بین بار مثبت سطح سنگ و کاتیون‌های موجود را کاهش شده و توانایی کاتیون‌ها را برای جذب گروه‌های کربوکسیلیک افزایش می‌دهد [۱۲].

به دلیل تاثیر زیاد نوع حالت ترشوندگی مخازن کربناته در افزایش بازیابی نفت، در این پژوهش تاثیر غلظت یون‌های مختلف، pH و دمای آب هوشمند<sup>۱</sup> بر حالت ترشوندگی سطح سنگ کربناته با استفاده از روش اندازه‌گیری زاویه تماس بررسی شده است. روش سطح پاسخ<sup>۲</sup> مجموعه‌ای از روش‌های ریاضی و آماری است که برای طراحی آزمایش، توسعه مدل، ارزیابی عوامل و بهینه‌سازی شرایط مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش علاوه بر تعیین شرایط بهینه، چگونگی حساسیت شرایط بهینه به متغیرهای آزمایشگاهی را نیز تحلیل می‌نماید. در مواردی که چندین متغیر بر روی پاسخ آزمایش تاثیرگذار بوده و هدف بهینه‌سازی پاسخ می‌باشد؛ روش سطح پاسخ در تحلیل مسائل و مدل‌سازی فرآیند موفق عمل می‌کند [۱۳]. به منظور بررسی عوامل اصلی در استفاده از آب هوشمند و اثر متقابل بین آنها بر ترشوندگی سنگ کربناته با



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

1. Smart Water
2. Response Surface Method
3. Central Composite Design
4. Outcrop
5. Limestone

۳- از جریان هوا برای حذف ذرات باقیمانده از برش سنگ کلسیت از روی سنگها استفاده گردید.

۴- نمونه‌ها با آب مقطر شسته شده و در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند.

۵- نمونه‌ها به منظور حذف اسیدهای چرب جذب شده و ناخالصی حاصل از برش و تماس دست، به مدت ۲ روز در محلول تولوئن قرار داده شدند.

۶- نمونه‌ها با آب مقطر شسته شده و خشک گردید. آب دوستی در این مرحله با اندازه‌گیری زاویه تماس نمونه‌ها بررسی شد.

۷- پس از قرار گرفتن در آب مقطر به مدت ۵ دقیقه؛ در نفت مدل در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ هفته قرار داده شدند [۱۵]. در این مرحله نفت دوستی با آزمایش زاویه تماس با قرار دان قطره هپتان بررسی گردید. لازم به ذکر است که در این پژوهش از نرمال دکان حاوی اسید استتاریک (به عنوان اسید چرب)، برای تغییر حالت نفت دوستی سنگها استفاده شد و آزمایش زاویه تماس با قطره هپتان انجام گردید. ممکن است مقدار زاویه تماس برای یک آزمایش خاص در صورت استفاده از قطره دکان یا هپتان، تفاوت اندکی داشته باشد. اما روند تغییرات کلی در هر دو حالت مشابه است و برای انجام مقایسه لازم است تمامی آزمایشها با یک ماده انجام شود [۱۶].

۸- نمونه‌ها با آب مقطر شسته شد و در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید.

۹- نمونه‌ها در محلول‌های مورد استفاده جهت تغییر ترشوندگی به مدت ۷۲ ساعت قرار داده شد. در انتها نمونه‌ها با آب مقطر شسته شده و در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

۱۰- در انتها نیز زاویه تماس در دمای اتاق و فشار اتمسفری اندازه‌گیری گردید.

#### اندازه‌گیری زاویه تماس

اندازه‌گیری زاویه تماس با قرار دان یک قطره هپتان از پایین بر سطح سنگ در محیط آبی در دمای اتاق و فشار اتمسفری انجام شده است.

همچنین افزایش مقدار زاویه تماس به مقدار  $158/3$  درجه پس از قرار دادن سنگها در نفت مدل، نشان‌دهنده این است که اسید چرب موجود در نفت مدل، تاثیر زیادی در نفت دوست شدن سنگها داشته است. چندیین پژوهش‌گر نیز از نفت مدل استفاده نموده‌اند [۱۱ و ۱۴].

لازم به ذکر است که این دو ماده از شرکت آلمانی مرک با خلوص ۹۹٪ تهیه شده‌اند. در جدول ۱ نمک‌های مورد استفاده در محلول‌های اصلاح‌گر ترشوندگی که محصول شرکت آلمانی مرک و با خلوص بالای ۹۹٪ می‌باشند، معرفی شده‌اند. مبنای انتخاب نمک‌ها، یون‌های موجود در آب دریا بوده است. همچنین محدوده غلظت‌های استفاده شده در این پژوهش کم و نزدیک به آب دریا می‌باشد. زیرا هدف این پژوهش استفاده از غلظت‌های کم یون‌های موجود به منظور تغییر ترشوندگی سنگ کربناته از حالت نفت دوست به آب دوست می‌باشد.

جدول ۱- نمک‌های مورد استفاده در محلول‌های استفاده شده برای تغییر ترشوندگی

نمک	فرمول شیمیایی
پتاسیم کلراید	KCl
سدیم سولفات	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
منیزیم کلراید شش آبه	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
کلسیم کلراید	$\text{CaCl}_2$
سدیم بی‌کربنات	$\text{NaHCO}_3$

#### روش‌های آزمایشگاهی

##### آماده‌سازی نمونه‌ها

آماده‌سازی سنگها برای آزمایش زاویه تماس طی مراحل زیر انجام گرفت:

۱- ابتدا مغزه‌هایی استوانه‌ای شکل به طول ۷۰ mm و قطر ۱ اینچ از سنگ‌های کربناته برون زاد برش داده شد.

۲- قرص‌هایی به ضخامت ۲ mm و قطر ۱ اینچ از مغزه‌ها تهیه و سطح آنها جهت اندازه‌گیری زاویه تماس کاملاً صیقلی و همگن شد.

طراحی آزمایش بر مبنای روش سطح پاسخ محاسبه می‌شود. همچنین سطوح متغیرهای ورودی برای یک سطح مشخص از پاسخ قابل محاسبه است. رفتار پاسخ با یک چند جمله‌ای درجه سوم تحلیل می‌شود. با استفاده از نرم‌افزار Design Expert 7 تاثیر غلظت نمک‌های  $KCl$ ،  $N_2SO_4$  و  $MgCl_2$ ، دما و pH آب هوشمند بر مقدار زاویه تماس بررسی شد. به منظور کاهش تعداد آزمایش‌ها در نرم‌افزار از نوع نیمه جزیی<sup>۱</sup> استفاده شده است. همچنین مدل ارائه شده برای پاسخ با استفاده از نتایج تحلیل واریانس<sup>۲</sup> مورد ارزیابی قرار گرفت. از لحاظ آماری معنی‌دار بودن مدل با مقدار P<sup>۳</sup> و مقدار F<sup>۴</sup> بررسی می‌شود.

### نتایج و بحث

در ابتدا پس از شستشوی سنگ‌ها با تولوئن و قبل از قرار دادن آنها در نفت، حالت ترشوندگی سنگ‌ها بررسی می‌شود تا اطمینان حاصل گردد که سنگ‌ها آب دوست بوده‌اند و نفت دوستی آنها پس از تماس با نفت و به دلیل جذب مواد نفتی بر روی سطح سنگ ایجاد شده است. مقدار  $31/1^\circ$  زاویه تماس، نشان‌دهنده آب دوستی در این مرحله است. پس از تماس سنگ‌ها با نفت مدل به مدت دو هفته در دمای  $80^\circ C$  زاویه تماس برابر  $158/3^\circ$  اندازه‌گیری شد که نشان‌دهنده نفت دوست بودن نمونه‌ها می‌باشد.

دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس که در شکل ۲ نشان داده شده است، در حالت کلی شامل یک منبع نور (۱)، یک محفظه شفاف (۲) جک برای تنظیم دقیق ارتفاع (۳)، دوربین با بزرگ‌نمایی ۱۰۰ (۴) و سیستم تزریق شامل پمپ تزریق (۵)، سرنگ و سوزن، می‌باشد. مقدار زاویه تماس با دقت بالا توسط رایانه محاسبه می‌شود.

### اندازه‌گیری pH

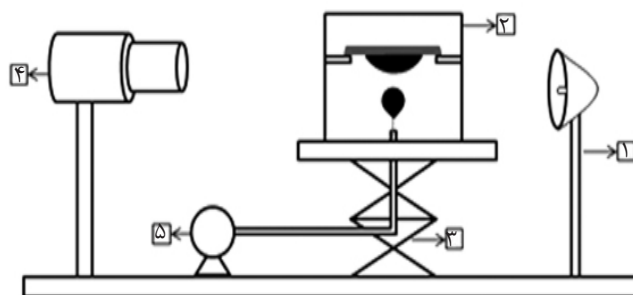
pH محلول‌های به کار رفته برای تغییر ترشوندگی با استفاده از HCl و NaOH با غلظت ۰/۰۱ مولار تنظیم شده است. تاثیر pH در بازه ۳ تا ۱۰ بر روی ترشوندگی بررسی شده است.

### طراحی آزمایش

در این پژوهش از روش طراحی آزمایش مکعب ترکیب مرکزی که یکی از روش‌های سطح پاسخ است، استفاده شده است. در این روش هر فاکتور در پنج سطح تعریف می‌شود ( $-\alpha$ ،  $-1$ ،  $0$ ،  $+1$  و  $+\alpha$ ). در این حالت تعداد کل ترکیب آزمایش‌ها برابر  $2^k+2k+n_0$  می‌باشد که k تعداد متغیرهای مستقل و  $n_0$  تعداد تکرار آزمایش‌ها در نقاط مرکزی است. جهت بررسی آماری و کاربرد ساده‌تر، با استفاده از رابطه زیر عوامل ( $X_i$ ) به ( $x_i$ ) تبدیل می‌شوند:

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\delta X} \quad (1)$$

$x_i$  مقدار کد شده  $X_0$ ،  $X_i$  مقدار  $X_i$  در نقطه مرکزی و  $\delta X$  تغییر گام می‌باشد. شرایط بهینه بدون نیاز به انجام ترکیب همه آزمایش‌های ممکن با استفاده از



شکل ۲- دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس

1. Fraction
2. Analysis of Variance
3. P-value
4. F-value

$$10/75E - 4/25D - 6/25C - 9/25B - 4/75A - 89/48 = \text{زاویه تماس}$$

$$0/94 - AE \ 1/19 + BC \ 1/56 + BD \ 4/81 + CD \ 0/063 - CE + 0/062DE$$

$$+ 6/05D^2 - 2/2E^2 + 4/94 + A^2B - 4/31A^2C \ 10/44 - A^2D + 4/94A^2E +$$

$$2/81AB^2 \quad (2)$$

در رابطه بالا A، B، C، D و E به ترتیب غلظت یون‌های  $Mg^{+2}$ ،  $SO_4^{-2}$  و  $K^+$  بر حسب مولاریته، pH و دما ( $^{\circ}C$ ) می‌باشد.

ضریب هر عامل در مدل ارائه شده، بیان‌گر بزرگی تاثیر آن عامل بر پاسخ است. با توجه به رابطه ۲ عامل E (دمای ماندگاری) تاثیرگذارترین عامل بر مقدار زاویه تماس می‌باشد. نتایج تحلیل واریانس به طور خلاصه در جدول ۴ ارائه شده است.

کیفیت برازش معادله مدل توسط ضریب همگرایی ( $R^2$ ) بیان شده است. بر اساس نتایج جدول ۴، به دلیل اینکه مقدار P کوچک‌تر از ۰/۰۵ می‌باشد، مدل با فاصله اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار است. همچنین مقدار P و مقدار F برای هر یک از عوامل، نشان می‌دهد همه آنها تاثیر معنا داری بر روی مقدار زاویه تماس دارند. شکل ۳ مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده زاویه تماس توسط مدل را نشان می‌دهد.  $R^2$  و  $R^2_{adj}$  برای مدل به ترتیب ۰/۹۶ و ۰/۹ می‌دهد که نشان‌دهنده تطابق نتایج مدل با مقادیر تجربی می‌باشد.

در این پژوهش روش طراحی مکعب ترکیب مرکزی جهت بررسی تاثیر عوامل کاتیون دو ظرفیتی  $Mg^{+2}$ ، کاتیون یک ظرفیتی  $K^+$ ، آنیون  $SO_4^{-2}$ ، pH و دمای آب هوشمند بر حالت ترشوندگی سنگ کربناته به روش اندازه‌گیری زاویه تماس در پنج سطح به کارگرفته شده است. محلول استفاده شده برای تغییر ترشوندگی از نمک‌های  $MgCl_2$ ،  $Na_2SO_4$ ،  $CaCl_2$ ،  $KCl$  و  $NaHCO_3$  تشکیل شده است. نمک  $NaCl$  در آب هوشمند کاملاً حذف گردید تا تاثیر نمک  $KCl$  مورد بررسی قرار گیرد. غلظت نمک‌های  $CaCl_2$  و  $NaHCO_3$  در تمامی آزمایش‌ها ثابت و به ترتیب برابر با ۰/۰۸ و ۰/۰۲ مولار انتخاب شد که مشابه مقادیر موجود در آب خلیج فارس می‌باشد.

محدوده و سطوح متغیرهای بررسی شده در جدول ۲ نشان داده شده است. با استفاده از نرم‌افزار Design Expert 7 تعداد ۳۲ آزمایش طراحی شد. جدول ۳ شرایط آزمایش‌ها و پاسخ مربوط به هر یک را نشان می‌دهد. از میان چندین مدل ممکن، با توجه به نتایج آزمایشگاهی، یک مدل درجه سوم از نوع مکعبی<sup>۱</sup> بر روی نتایج برازش شد. معادله به دست آمده پس از تحلیل واریانس، زاویه تماس سطح سنگ کربناته را بر حسب مقادیر کد شده غلظت یون‌های  $Mg^{+2}$ ،  $SO_4^{-2}$  و  $K^+$  در محلول اصلاح‌گر، pH و دمای محلول استفاده شده با رابطه زیر پیش‌بینی می‌کند:

جدول ۲- محدوده و سطوح متغیرهای مستقل آزمایشگاهی

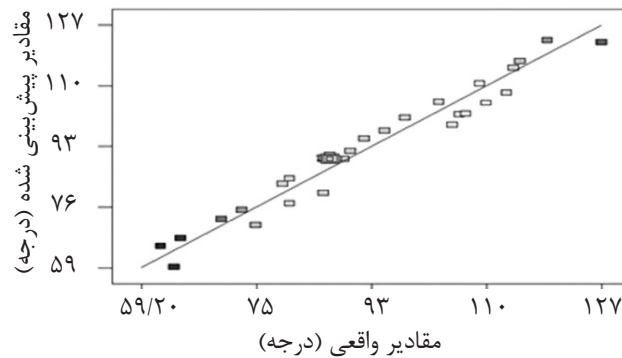
متغیر	محوری پایین ( $-\alpha$ )	فاکتوریل پایین (-۱)	نقطه مرکزی (۰)	فاکتوریل بالا (+۱)	محوری بالا (+ $\alpha$ )
$Mg^{2+}$ (مولاریته)	۰	۰/۰۲۵	۰/۰۵	۰/۰۷۵	۰/۱
$SO_4^{2-}$ (مولاریته)	۰	۰/۰۲۵	۰/۰۵	۰/۰۷۵	۰/۱
$K^+$ (مولاریته)	۰	۰/۱۲۵	۰/۲۵	۰/۳۷۵	۰/۵
pH	۳	۴/۸	۶/۵	۸/۳	۱۰
دمای ماندگاری ( $^{\circ}C$ )	۲۵	۴۱	۵۸	۷۴	۹۰

جدول ۳- طرح آزمایش و نتایج

پاسخ	عامل ۵- E:T(°C)	عامل ۴- D:pH	عامل ۳- C:K <sup>+</sup>	عامل ۲- B:SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	عامل ۱- A:Mg <sup>+2</sup>	(شماره آزمایش)
۸۹	۵۸	۶/۵	۰/۲۵۰	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	۱
۱۱۳	۵۸	۶/۵	۰/۲۵۰	۰/۰۰۰	۰/۰۵۰	۲
۷۶	۵۸	۶/۵	۰/۲۵۰	۰/۱۰۰	۰/۰۵۰	۳
۱۱۵	۴۱	۴/۸	۰/۳۷۵	۰/۰۲۵	۰/۰۲۵	۴
۹۲	۷۴	۴/۸	۰/۱۲۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۵
۸۷	۵۸	۶/۵	۰/۲۵۰	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	۶
۶۴	۹۰	۶/۵	۰/۲۵۰	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	۷
۸۶	۵۸	۶/۵	۰/۲۵۰	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	۸
۸۱	۵۸	۶/۵	۰/۰۰۰	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	۹
۸۷	۴۱	۸/۳	۰/۳۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۲۵	۱۰
۷۱	۴۱	۸/۳	۰/۱۲۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۱۱
۱۱۹	۴۱	۴/۸	۰/۱۲۵	۰/۰۲۵	۰/۰۷۵	۱۲
۱۰۳	۴۱	۴/۸	۰/۳۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۱۳
۱۱۰	۵۸	۱۰/۰	۰/۲۵۰	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	۱۴
۷۴	۷۴	۸/۳	۰/۳۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۷۵	۱۵
۸۹	۵۸	۶/۵	۰/۲۵۰	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	۱۶
۱۲۷	۵۸	۳	۰/۲۵۰	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	۱۷
۱۰۶	۵۸	۶/۵	۰/۵۰۰	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	۱۸
۱۰۷	۲۵	۶/۵	۰/۲۵۰	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	۱۹
۸۷	۵۸	۶/۵	۰/۲۵۰	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	۲۰
۱۰۵	۵۸	۶/۵	۰/۲۵۰	۰/۰۵۰	۰/۰۰۰	۲۱
۹۸	۷۴	۴/۸	۰/۳۷۵	۰/۰۲۵	۰/۰۷۵	۲۲
۸۰	۴۱	۸/۳	۰/۱۲۵	۰/۰۲۵	۰/۰۲۵	۲۳
۱۰۹	۴۱	۴/۸	۰/۱۲۵	۰/۰۷۵	۰/۰۲۵	۲۴
۸۱	۷۴	۸/۳	۰/۳۷۵	۰/۰۲۵	۰/۰۲۵	۲۵
۸۸	۵۸	۶/۵	۰/۲۵۰	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	۲۶
۹۰	۴۱	۸/۳	۰/۳۷۵	۰/۰۲۵	۰/۰۷۵	۲۷
۶۵	۷۴	۸/۳	۰/۱۲۵	۰/۰۲۵	۰/۰۷۵	۲۸
۱۱۴	۷۴	۴/۸	۰/۱۲۵	۰/۰۲۵	۰/۰۲۵	۲۹
۸۶	۵۸	۶/۵	۰/۲۵۰	۰/۰۵۰	۰/۱۰۰	۳۰
۹۵	۷۴	۴/۸	۰/۳۷۵	۰/۰۷۵	۰/۰۲۵	۳۱
۶۲	۷۴	۸/۳	۰/۱۲۵	۰/۰۷۵	۰/۰۲۵	۳۲

جدول ۴- نتایج تحلیل واریانس مدل

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	متوسط مجموع مربعات	مقدار F	مقدار P
مدل	۸۳۹۹/۹۷	۱۸	۴۶۶/۶۷	۱۶/۰۷	<۰/۰۰۰۱
A (Mg <sup>+2</sup> )	۱۸۰/۵۰	۱	۱۸۰/۵۰	۶/۲۲	۰/۰۲۶۹
B (SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )	۶۸۴/۵۰	۱	۶۸۴/۵۰	۲۳/۵۷	۰/۰۰۰۳
C (K)	۳۱۲/۵۰	۱	۳۱۲/۵۰	۱۰/۷۶	۰/۰۰۶۰
D (pH)	۱۴۴/۵۰	۱	۱۴۴/۵۰	۴/۹۸	۰/۰۴۳۹
E (T)	۹۲۴/۵۰	۱	۹۲۴/۵۰	۳۱/۸۳	<۰/۰۰۰۱
باقی‌مانده	۳۷۷/۵۳	۱۳	۲۹/۰۴		



شکل ۳- مقادیر پیش‌بینی شده زوایای تماس توسط مدل و مقادیر آزمایشگاهی

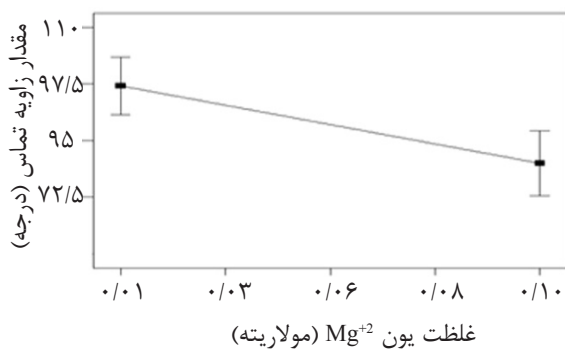
تاثیر pH و دما بر حالت ترشوندگی در شکل ۶ نشان داده شده است. در مورد اثر دما، مشاهده می‌شود که با افزایش دمای ماندگاری از  $41^{\circ}\text{C}$  تا  $73^{\circ}\text{C}$ ، مقدار زاویه تماس کم شده و حالت ترشوندگی سنگ کربناته به سمت آب دوستی بیشتر تغییر می‌یابد. دلیل این امر به واکنش شیمیایی که در شکل ۷ معرفی شده، برمی‌گردد.

در دماهای بالا، مقدار آب حل شده در فاز نفتی افزایش و به تبع آن مقدار اسید چرب موجود در فاز نفتی کاهش می‌یابد. در نتیجه سنگ مخزن آب دوست می‌شود. حال آنکه در دمای پایین، غلظت آب حل شده در فاز نفتی کاهش می‌یابد که به معنای برگشت واکنش تعادلی به سمت راست و در نتیجه افزایش خاصیت نفت دوستی سیستم می‌باشد. تطابق نتایج آزمایش‌های این پژوهش در خصوص تاثیر دما بر حالت ترشوندگی سنگ کربناته و یافته‌های رضایی دوست و همکاران در مورد سنگ گچی، نشان می‌دهد که ساز و کار تغییر ترشوندگی با افزایش دما در سنگ کربناته و سنگ گچی مشابه یکدیگر است [۱۲ و ۱۷].

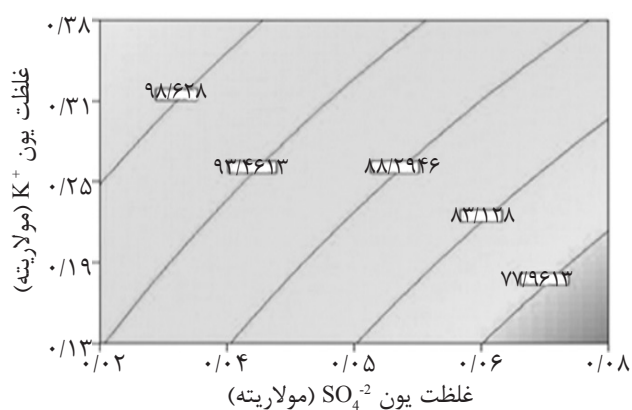
در مورد اثر pH نیز ابتدا زاویه تماس کاهش و سپس افزایش می‌یابد. دلیل این امر را بدین صورت می‌توان توجیه نمود که با افزایش pH به سمت مقادیر بازی، سطح سنگ کربناته به تدریج دارای بار منفی می‌شود. در نتیجه دافعه میان یون‌های دو ظرفیتی و سطح سنگ کم شده و اسید چرب جذب شده، آسان‌تر جدا می‌شود.

تاثیر غلظت یون  $\text{Mg}^{2+}$  بر مقدار زاویه تماس در شکل ۴ رسم شده است. نتایج نشان می‌دهد که افزایش غلظت یون  $\text{Mg}^{2+}$  از مقدار  $0/03$  مولاریته تا  $0/08$  مولاریته در محلول اصلاح‌گر ترشوندگی در حضور یون‌های دیگر، موجب کاهش زاویه تماس و آب دوستی بیشتر سطح سنگ کربناته می‌شود. همان‌گونه که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، افزایش غلظت یون  $\text{SO}_4^{2-}$  از  $0/02$  مولاریته تا  $0/08$  مولاریته نیز در آب هوشمند موجب کاهش زاویه تماس سنگ کربناته می‌شود. ولی افزایش غلظت یون تک ظرفیتی  $\text{K}^+$  موجب افزایش زاویه تماس شده و حالت ترشوندگی سنگ را به سمت نفت دوست تغییر می‌دهد. با توجه به اینکه ضریب B در معادله مدل بزرگ‌تر از ضریب A است، می‌توان نتیجه گرفت که یون  $\text{SO}_4^{2-}$  نقش موثرتری نسبت به یون  $\text{Mg}^{2+}$  در کاهش زاویه تماس و آب دوستی بیشتر سطح سنگ دارد. مدل ارائه شده توسط ژانگ و همکاران و نتایج آزمایش‌های آشام آنها با یافته‌های این پژوهش مربوط به آزمایش زاویه تماس برای سنگ کربناته مطابقت دارد و نشان‌دهنده این است که ساز و کار تغییر ترشوندگی در سنگ گچی و سنگ کربناته به هم شبیه می‌باشد [۹]. یافته‌های این پژوهش در خصوص افزایش غلظت یون  $\text{K}^+$  در آب هوشمند نیز هماهنگ با نتایج فتحی و همکاران بوده و به نظر می‌رسد همان‌طور که یون  $\text{Na}^+$  از آب دوستی سنگ گچی در حضور یون‌های دیگر می‌کاهد، یون  $\text{K}^+$  نیز سبب کاهش آب دوستی سنگ کربناته می‌شود [۱۰].

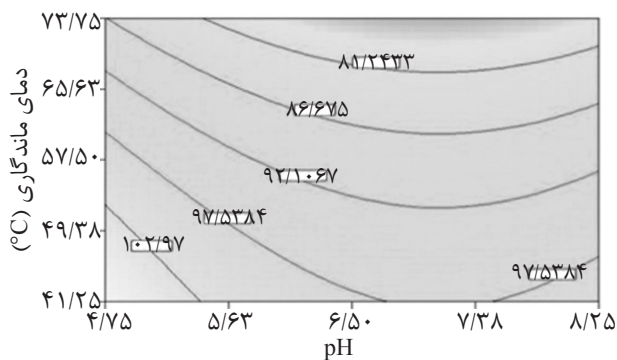




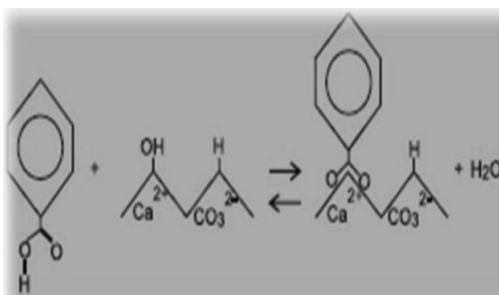
شکل ۴- تاثیر غلظت یون Mg<sup>2+</sup> بر مقدار زاویه تماس



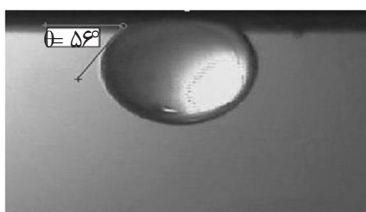
شکل ۵- تاثیر غلظت یونهای SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> و K<sup>+</sup> بر زاویه تماس



شکل ۶- تاثیر pH و دمای ماندگاری آب هوشمند بر مقدار زاویه تماس



شکل ۷- واکنش شیمیایی مربوط به تأثیر دمای ماندگاری آب هوشمند بر حالت ترشوندگی سنگ کربناته



شکل ۸- آزمایش بهینه- قطره هپتان بر روی سنگ کربناته با زاویه تماس ۵۶ درجه

### نتیجه گیری

با استفاده از آزمایش زاویه تماس مشاهده شد که آب هوشمند در دما و pH مناسب، به خوبی حالت ترشوندگی سنگ کربناته را از نفت دوست به آب دوست تغییر می‌دهد. یک معادله درجه سه به منظور پیش بینی زاویه تماس بر اساس غلظت یون‌های  $SO_4^{2-}$ ،  $Mg^{+2}$  و  $K^+$ ، دمای ماندگاری و pH آب هوشمند ارائه و پس از بررسی عوامل، نتایج زیر حاصل شد:

۱- اسیدهای چرب موجود در نفت قادرند حالت ترشوندگی سنگ کربناته را به نفت دوست تغییر دهند.

۲- افزایش غلظت یون  $Mg^{+2}$  در محلول آب هوشمند با جذب اسید چرب چسبیده به سطح سنگ، حالت ترشوندگی سنگ کربناته را به سمت آب دوستی تغییر می‌دهد.

۳- افزایش یون  $SO_4^{2-}$  در محلول آب هوشمند، سبب آب دوستی بیشتر سنگ کربناته شده و اثر بیشتری نسبت به یون  $Mg^{+2}$  دارد.

۴- افزایش غلظت کاتیون یک ظرفیتی  $K^+$  به آب هوشمند از آب دوستی سنگ کربناته می‌کاهد.

۵- در بین عوامل بررسی شده، دمای ماندگاری بیشترین تاثیر را در تغییر آب دوستی سنگ دارد.

۶- در pH پایین به دلیل فعالیت بیشتر  $Ca^{+2}$  در حضور آب، سطح سنگ مثبت است و در pH بالاتر از ۸، به دلیل فعالیت بیشتر  $CO_3^{2-}$  در حضور آب، سطح کربناته منفی می‌شود.

دلیل افزایش زاویه تماس در مقادیر بالاتر pH نیز ممکن است به دلیل تشکیل رسوب  $Mg(OH)_2$  باشد که تشکیل این رسوب با کدر شدن رنگ محلول قابل تشخیص است.

### بهینه‌سازی

هدف بهینه‌سازی سطح پاسخ، تعیین محل مطلوب بیشینه یا کمینه در فضای طراحی است که در آن، پاسخ پایدار می‌باشد. بهینه‌سازی پاسخ با نرم‌افزار Design Expert 7 و بر اساس معادله مدل محاسبه می‌شود. پس از تعیین شرایط بهینه توسط مدل، گام آخر، بررسی صحت نقاط پیش‌بینی شده توسط نرم افزار است. جدول ۵ شرایط بهینه، نقاط پیش‌بینی شده و آزمایش تایید کننده را نشان می‌دهد.

جدول ۵- نقطه پیش‌بینی شده پاسخ در شرایط بهینه

پاسخ	زاویه تماس
هدف	کمینه کردن
نقطه پیش‌بینی شده	۵۸/۴۶
آزمایش تایید	۵۶
حد پایین با بازه اطمینان ۹۵٪	۴۲/۶۸
حد بالا با بازه اطمینان ۹۵٪	۷۴/۲۵
شرایط بهینه	$Mg^{+2}$
	$SO_4^{2-}$
	$K^+$
	pH
	T

همان‌گونه که در این جدول قابل مشاهده است، حد پایین و بالای بازه اطمینان، ۹۵٪ در نظر گرفته شده است. زیرا با افزایش مقدار فاصله اطمینان، با دقت بیشتری به نتیجه می‌رسیم. حدود اطمینان ۹۵٪ اغلب به عنوان محدوده مرجع شناخته می‌شود و معمولاً در آمار با در نظر گرفتن فاصله اطمینان ۹۵٪ آنالیزها را انجام می‌دهند [۱۸]. شکل ۸ قطره هپتان بر سطح سنگ را در شرایط آزمایش بهینه نشان می‌دهد که مقدار زاویه تماس آن ۵۶ درجه است.

A: مقدار کد شده غلظت یون  $Mg^{+2}$  (مولاریته) در رابطه مدل

B: مقدار کد شده غلظت یون  $SO_4^{-2}$  (مولاریته) در رابطه مدل

C: مقدار کد شده غلظت یون  $K^+$  (مولاریته) در رابطه مدل

$X_i$ : مقدار کد شده  $x_i$

$X_0$ : مقدار  $X_i$  در نقطه مرکزی

$+a$ : نقطه محوری بالای طراحی آزمایش در روش

طراحی ترکیب مرکزی

نقطه محوری پایین طراحی آزمایش در روش طراحی

ترکیب مرکزی  $-a$

$K^+$ : یون پتاسیم

$SO_4^{-2}$ : یون سولفات

$Mg^{+2}$ : یون منیزیم

در نتیجه دافعه میان یون‌های دو ظرفیتی و سطح سنگ کم شده و اسیدهای چرب جذب شده آسان‌تر جدا می‌شوند. لذا افزایش pH آب هوشمند به دلیل تغییر بار سطح کربناته؛ سبب کاهش زاویه تماس و آب دوستی بیشتر سطح سنگ می‌شود. در مقادیر pH بیشتر از ۸ به دلیل تشکیل رسوب  $Mg(OH)_2$  زاویه تماس افزایش می‌یابد.

### فهرست علائم و نشانه‌ها

$k$ : تعداد متغیرهای مستقل در طراحی آزمایش

$n_0$ : تعداد تکرار آزمایش‌ها در نقاط مرکزی

$\delta X$ : تغییر گام در طراحی آزمایش

$R^2$ : ضریب تعیین مدل

$X_i$ : عوامل طراحی آزمایش

$E$ : مقدار کد شده دمای ماندگاری ( $^{\circ}C$ )

$D$ : مقدار کد شده pH در رابطه مدل

### مراجع

- [1]. Strand S., et al., "Smart water for oil recovery from fractured limestone: a preliminary study," Energy & Fuels., Vol. 22, pp. 3126-3133, 2008.
- [2]. Jerauld G. R. and Rathmell J. J., "Wettability and relative permeability of prudhoe bay: a case study in mixed wet reservoirs," 3<sup>rd</sup> Int. Symposium on Evaluation of Reservoir Wettability and Its Effect on Oil Recovery, Laramie, Wyoming, 1994.
- [3]. Austad T., Matre B., Milner J., Saevereid A., and Oyno L., "Chemical flooding of oil reservoirs and spontaneous oil expulsion from oil-and water-wet low permeable chalk material by imbibition of aqueous surfactant solution," Colloid Surf. A., Vol. 137, pp. 117-129, 1997.
- [4]. Gupta R. and Mohanty K. K., "Wettability alteration of fractured carbonate reservoirs," Paper SPE 113407 presented at the SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, pp. 19-23, 20-23, Apr. 2008.
- [5]. Salehi M., Johnson S. J., Liang J. T., "Mechanistic study of wettability alteration using surfactants with applications in naturally fractured reservoirs," Journal of Langmuir., Vol. 24, pp. 14099-14107, 2008.
- [6] Standnes D. C. and Austad T., "Wettability alteration in chalk 2. mechanisms for wettability alteration from oil-wet to water-wet using surfactants," Journal of Petroleum Science & Engineering., Vol. 28, pp.123-143, 2000.

- [7]. Yildiz H. O. and Morrow N. R., "Effect of brine composition on recovery of moutray crude Oil by water flooding," J. Pet. Sci. Eng., Vol. 14, No. 3/4, pp.159-168, 1996.
- [8]. Karoussi O. and Hamouda A. A., "Macroscopic and nanoscale study of wettability alteration of oil-wet calcite surface in presence of magnesium and sulfate ions," Journal of Colloid and Interface Science., Vol. 317, pp. 26-34, 2008.
- [9]. Zhang P., Tweheyo M. T., and Austad T., "Wettability alteration and improved oil recovery by spontaneous imbibitions of seawater into chalk: Impact of the potential determining ions  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 301, pp. 199-208, 2007.
- [10]. Fathi S.J., Austad T., and Strand S., "Smart Water as a Wettability Modifier in Chalk: The Effect of Salinity and Ionic Composition," Energy & Fuels., Vol. 24, pp. 2514-2519, 2010.
- [11]. Rezaei Gomari K. A. and Hamouda A. A., "Effect of fatty acids, water composition and pH on the wettability alteration of calcite surface," Journal of petroleum science and engineering, Vol. 50, pp. 140-150, 2006.
- [12]. Rezaei Doust A., Puntervold T., Strand S. and Austad T., "Smart water as wettability modifier in carbonate and sandstone/differences in the chemical mechanisms," Energy & Fuels., Vol. 23, pp. 4479-4485, 2009.
- [13]. Amani T., Nosrati M., Mousavi S. M., and Kermanshahi R. K., "Study of syntrophic anaerobic digestion of volatile fatty acids using enriched cultures at mesophilic conditions," Int. J. Environ.Sci. Technol., Vol. 8, pp. 83-96, 2011.
- [14]. Legens C., Toulhoat H., Cuiec L., Villieiras F., and Palermo T., "Wettability change related to the adsorption of organic acids on calcite: experimental and ab initio computational studies," Paper SPE 49319 Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in New Orleans, Louisiana, 27–30 Sep. 1998.
- [15]. Webb K. J.; Black C. J. J., and Tjetland G. "A laboratory study investigating methods for improving oil recovery in carbonates," In International Petroleum Technology Conference, IPTC, Doha, Qatar, 2005.
- [16]. Karimi A., Fakhroueian Z., Bahramian A. R., Pour Khiabani N., Babaee Darabad J., Azin R., and Sh. Arya, "Wettability alteration in carbonates using zirconium oxide nanofluids: EOR implications," Energy Fuels, 26 (2), pp 1028–1036, 2012.
- [17]. Glandt C. A., Chapman W. G., "Effect of water dissolution on oil viscosity," SPE Reservoir Engineering, pp. 59- 64, Feb., 1995.
- [18]. Myers R. H. and Montgomery D. C., "Response surface methodology," John Wiley & Sons, New York, 2002.