

مطالعه امکان‌سنجی کنترل آسیب آسفالتین در سازند کربناته کم‌تراوا با سنتز در جای نانوذرات اکسید آهن

مظاهر حیات داودی و نگهدار حسین‌پور*

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱/۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۴/۲۸

چکیده

جذب و ته‌نشست آسفالتین بر سطح منافذ سنگ مخزن موجب تغییر خواص سنگ از جمله تراوایی، تخلخل و ترشوندگی و در نتیجه، آسیب سازند می‌شود. نانوذرات دارای پتانسیل لازم برای جذب و ممانعت از تشکیل رسوب آسفالتین هستند. در این تحقیق، نانوذرات به‌صورت درجا در نفت سنتز شد و امکان‌سنجی کنترل آسیب آسفالتین در مغزه‌های کربناته کم‌تراوا در حضور این نانوذرات بررسی گردید. بدین منظور، ابتدا نفت مدل از انحلال نفت مرده در مخلوط تولوئن/گازوئیل تهیه شد و سپس امولسیون‌های پایدار محلول آبی نمک نیترات آهن در نفت مدل ساخته شد. این امولسیون‌ها در دمای مخزن و فشارهای مختلف قرار گرفتند تا نانوذرات به‌صورت درجا سنتز شوند. ساختار کریستالی، توزیع اندازه و ریخت‌شناسی این نانوذرات خودسنتز شو و همچنین، ظرفیت جذب مواد هیدروکربنی بر سطح آنها بررسی شد. نهایتاً دو مغزه کربناته کم‌تراوا با اندیس زون جریانی مشابه انتخاب شد و با انجام آزمایش سیلاب‌زنی مغزه‌ها و ثبت تغییرات تراوایی مؤثر هیدروکربنی، اثرات نانوذرات سنتزی بر کنترل آسیب سازند بررسی گردید. در آزمایش سیلاب‌زنی، یکی از مغزه‌ها با نفت مدل و مغزه دوم با امولسیون آب نمک نیترات آهن در نفت مدل اشباع شدند و القاء آسیب به‌عنوان معیاری از شدت آسیب سازند ثبت گردید. نتایج آنالیزهای XRD و FESEM به‌ترتیب نشان از ساختار کریستالی نانوذرات سنتزی و متوسط اندازه ۶۵ nm دارند که از قطر منافذ مؤثر مغزه‌ها کوچک‌تر است. آزمایش‌های سیلاب‌زنی نشان می‌دهند که با افزایش افت فشار تخلیه، که با دبی تزریق/تولید بالا همراه است، هرچند میزان کاهش تراوایی ناچیز است ولی سنتز در جای نانوذرات در کنترل آسیب سازند مؤثر است. اما در دبی تزریق/تولید پایین، سنتز در جای نانوذرات می‌تواند از طریق به تله افتادگی قطرات آبی باعث کاهش هرچه بیشتر تراوایی مؤثر فاز هیدروکربنی گردد.

کلمات کلیدی: نانوفناوری، سنتز درجا، آسفالتین، جذب، تضمین جریان

*مسئول مکاتبات

nhosseinpour@ut.ac.ir

آدرس الکترونیکی

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2020.4122.2869)

مقدمه

در فصل مشترک مستقر است و به نظر می‌رسد روش سنتز درجا باعث جذب مقادیر قابل توجهی از آسفالتین بر سطوح نانوذرات و در نتیجه تأخیر در تشکیل رسوب و ته‌نشست آسفالتین شود.

مواد و روش آزمایشگاهی

در این تحقیق، از نیترات آهن ۹ آبه $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، شرکت مرک) به‌عنوان پیش ماده^۱ سنتز نانوذرات اکسید آهن استفاده شد. همچنین از سدیم کلرید (شرکت مرک) برای تهیه آب نمک و اشباع آب همزاد در مغزه‌ها استفاده گردید. از نفت مرده یکی از میادین نفتی ایران برای تهیه نفت مدل استفاده شد. درجه API نفت مرده برابر ۲۳/۷ و نتایج آنالیز SARA (براساس استانداردهای ASTM D-2007 و IP-143) آن بیانگر ۳۲/۴۴٪ وزنی مواد اشباع، ۴۱/۳۶٪ وزنی آرماژیک، ۱۳/۵۶٪ وزنی رزین و ۱۲/۶۴٪ وزنی آسفالتین است. تولوئن، نرمال هگزان و سیکلوهگزان از شرکت مرک خریداری و در آزمایشات استفاده شد. مشخصات آسفالتین در تحقیقاتی قبلی منتشر شده است [۲، ۱۴ و ۱۵].

تهیه نفت مدل

اندازه کلوخه‌های آسفالتین نفت مرده به مراتب بزرگ‌تر از کلوخه‌های آسفالتین در نفت مخزن است. به همین دلیل نفت مدل تهیه شد تا هم از لحاظ گرانی و هم اندازه کلوخه‌ها و فعالیت سطحی آسفالتین شبیه به نفت مخزن باشد. نفت مدل از انحلال مقدار مشخصی از نفت مرده در مخلوط تولوئن/گازوئیل تهیه شد. نسبت حجمی تولوئن به گازوئیل برابر ۴۰ به ۶۰ انتخاب گردید و مقدار نفت مرده نیز طوری تنظیم شد که نفت مدل دارای ۵۰۰۰ mg/L آسفالتین باشد. تولوئن حلال آسفالتین است پس کلوخه‌های آسفالتین نفت مرده را ریزتر می‌کند.

آسفالتین‌ها اجزاء فعال سطحی نفت خام محسوب می‌شوند و به همین دلیل تمایل دارند در فصل مشترک آب-نفت، نفت-گاز و جامد-نفت جذب شوند و باعث تشکیل امولسیون و فوم‌های پایدار و همچنین نفت دوست نمودن سنگ مخزن شوند [۱]. در واقع گروه‌های عاملی قطبی مولکول‌های آسفالتین، خاصیت فعالیت سطحی به این مولکول‌ها می‌دهند که سبب جذب آنها در فصل مشترک و پیاده‌های عمدتاً نامطلوب می‌شوند. جذب آسفالتین بر سطوح فعال همچون سطوح کانی‌ها و سنگ مخزن باعث ته‌نشست و کاهش تراوایی و نتیجتاً آسیب سازند می‌گردد. حسین پور و همکاران [۲] برهم‌کنش الکتروستاتیکی و فعل و انفعالات اسیدی/بازی را به‌عنوان برهم‌کنش‌های غالب در جذب آسفالتین بر سطوح نمک‌ها/اکسیدهای فلزی عنوان کردند. به منظور کنترل تشکیل رسوب، کلوخه‌ای شدن و ته‌نشینی آسفالتین، حذف بخشی از آنها از طریق جذب بر سطوح نانوذرات راه حل مناسبی به نظر می‌رسد. نانوذرات دارای ظرفیت قابل توجهی برای جذب آسفالتین هستند و ارتقاء کیفیت نفت را به‌دنبال دارند. نصار و همکاران جذب آسفالتین بر نانوذرات مختلف را بررسی کردند و دریافتند که ظرفیت جذب آسفالتین بر اکسیدهای فلزی به‌ترتیب $\text{TiO}_2 > \text{NiO} > \text{MgO} > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{CaO}$ افزایش می‌یابد [۳]. تاکنون در منابع مطالعه‌ای مبنی بر تأثیر نانوذرات خودسنتز شو در نفت مخزن بر جلوگیری از تشکیل رسوب و ته‌نشست آسفالتین در شرایط جریانی در محیط متخلخل و در دما و فشار مخزن گزارش نشده است. در این تحقیق، نانوذرات اکسید آهن به‌صورت درجا در نفت سنتز می‌شوند و اثرات آنها بر کنترل ته‌نشینی و آسیب آسفالتین بررسی می‌گردد. نانوذرات اکسید آهن نه تنها ارزان قیمت و در دسترس است بلکه دارای ظرفیت جذب آسفالتین بالایی نیز است. در روش سنتز درجا^۱ از طریق تشکیل امولسیون آب نمک در نفت، آسفالتین

1. In-situ Synthesis
2. Precursor Salt

تغییر شکل گرانشی قطره و تنش میان رویه است، برای برآزش کردن یک پروفایل متناسب با پروفایل تصویر قطره استفاده می‌شود. اندازه‌گیری تنش میان رویه و الاستیسیته فصل مشترک آب نمک و نفت مدل با استفاده از دستگاه آنالیز پروفایل قطره ساخت شرکت SINTERFACE آلمان انجام شد. بدین منظور، یک قطره با اندازه‌ی مناسب توسط پمپ سرنگی در شرایط فشار اتمسفریک در یک ظرف شیشه‌ای کوچک شفاف ایجاد می‌شد. مقادیر تنش میان رویه برحسب زمان از طریق تطبیق دادن معادله‌ی گوس-لاپلاس با تصاویری که از قطره، درحالی‌که حجم قطره ثابت نگه داشته می‌شد (دقت: 0.1 mm^3)، توسط دوربین ثبت می‌شد به‌دست می‌آمد. الاستیسیته (E) به‌صورت شیب تغییرات تنش میان رویه بعد از یک افزایش کوچک در سطح قطره تعریف می‌شود [۵]. الاستیسیته لایه جذبی فصل مشترک از طریق ایجاد یک آشفتگی سینوسی در حجم یا سطح قطره با یک فرکانس مشخص و آنالیز تغییرات تنش میان رویه و استفاده از تبدیل فوریه محاسبه شد.

سنتر در جای نانوذرات

مقدار بهینه مولاریته آب نمک نیترات آهن با آنالیز تنش و الاستیسیته میان رویه آب نمک و نفت مدل مشخص می‌شد. نسبت بهینه آب نمک به نفت مدل برای تهیه امولسیون پایدار نیز از طریق آزمایش بطری مشخص می‌گردید. برای سنتر در جای نانوذرات، محلول آب نمک نیترات آهن با مولاریته و نسبت بهینه به نفت مدل اضافه شد و نمونه برای مدت زمان ۳۰ min تحت امواج التراسونیک با توان ۲۰۰ W قرار گرفت. امولسیون حاصل در اتوکلاو به‌خوبی نشت‌گیری شد. اتوکلاو با گاز نیتروژن پاک‌سازی گردید و فشار آن در ۱۵ bar تنظیم شد.

از طرفی، گازوئیل دارای ترکیبات پارافینی خطی است که می‌تواند کلوخه‌های آسفالتین را بزرگ‌تر نماید. بنابراین، مخلوط تولوئن/گازوئیل دارای پتانسیل لازم برای تنظیم اندازه کلوخه‌ها و همچنین، فعالیت سطحی آنها برای حضور در فصل مشترک آب نمک و نفت در فرآیند تهیه امولسیون است. توزیع اندازه کلوخه‌های آسفالتین در نفت مدل با روش تفرق دینامیک نور (DLS)^۱ بررسی گردید.

تهیه امولسیون آب نمک در نفت

یکی از روش‌های سنتز کنترل شده‌ی نانوذرات، استفاده از امولسیون‌های پایدار آب نمک پیش ماده نانوذرات در نفت است. در این روش، نانوذرات در مایسل‌های معکوس سنتز می‌شوند. در این تحقیق، سورفکتانت‌های طبیعی موجود در نفت مدل، یعنی رزین و آسفالتین، برای تشکیل امولسیون آب نمک در نفت استفاده شدند. محلول نمک نیترات آهن در آب بدون یون با غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۰۲۵، ۰/۰۴، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲ و ۱ M تهیه گردید و تنش و الاستیسیته میان رویه این محلول‌ها با نفت مدل اندازه‌گیری شد تا بهترین غلظت برای تهیه امولسیون پایدار مشخص شود. سپس محلول آب نمک بهینه با نسبت حجمی ۵ به ۱۰۰، ۱۰ به ۱۰۰ و ۲۰ به ۱۰۰ به نفت مدل اضافه شد و به‌مدت ۳۰ min در التراسونیک حمامی با توان ۲۰۰ W قرار گرفت. پایداری امولسیون‌ها با آزمایش بطری^۲ در دمای محیط، ۵۰، ۸۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ °C بررسی گردید.

اندازه‌گیری تنش و الاستیسیته میان رویه

تکنیک آنالیز پروفایل قطره^۳ به‌طور گسترده برای اندازه‌گیری تنش میان رویه استفاده می‌شود. در واقع اصول پایه این تکنیک، تعادل بین نیروهای گرانشی و تنش میان رویه است که در معادله موینگی و یا گوس-لاپلاس خلاصه می‌گردد [۴]. این تکنیک بر این اساس استوار است که در ابتدا تصویری از پروفایل قطره ثبت می‌شود و از اتصالات تکراری معادله گوس-لاپلاس، که تعادلی بین

1. Dynamic Light Scattering

2. Bottle Test

3. Profile Analysis Tensiometer

و ممانعت از کاهش تراوایی مؤثر هیدروکربنی و نهایتاً آسیب سازند طراحی و انجام شدند. آسیب آسفالتین در سازندهای کربناته کم تراوا به دلیل وجود حفرات و گلوگاه‌های ریز و پدیده Log-jam ming به مراتب بیشتر از سازندهای با تراوایی بالا است. به همین دلیل در این پژوهش تلاش گردید امکان‌سنجی این روش در مغزه‌های کربناته با تراوایی کم مورد بررسی قرار گیرد. بدین منظور، مغزه‌های کربناته کم‌تراوا انتخاب شدند و تحت آنالیز معمول مغزه قرار گرفتند. تخلخل و تراوایی گاز با استفاده از دستگاه BIPERM اندازه‌گیری شد. این دستگاه قادر به اندازه‌گیری هم‌زمان ضریب لغزش کلینکنبرگ و تراوایی ناپایای مغزه با گاز و سپس محاسبه تراوایی معادل مایع است. با رسم لگاریتم کیفیت جریان‌دهی مغزه‌ها برحسب لگاریتم پارامتر جریان‌دهی مغزه‌ها و محاسبه اندیس ناحیه جریان‌دهی، دو مغزه که دارای فیزیک جریان مشابه هستند برای آزمایش‌های سیلاب‌زنی انتخاب شدند. برای مطالعه امکان‌سنجی کنترل تنش‌شدت آسفالتین و آسیب سازند با کمک نانوذرات سنتزی، آزمایش‌های سیلاب‌زنی با دو سناریو مختلف در دمای 120°C و فشار بالا انجام شد. سناریو اول در مغزه شماره یک انجام شد. در این سناریو مراحل زیر به ترتیب دنبال شد:

۱- مغزه با آب نمک سدیم کلرید با غلظت 250000 mg/L اشباع شد و تراوایی محلول آب نمک به‌عنوان تراوایی مطلق مغزه ثبت شد. این تراوایی با تراوایی تصحیح شده کلینکنبرگ و محاسبه شده با جریان‌دهی گاز مقایسه شد.

۲- تزریق سیکلوهگزان و محاسبه تراوایی مؤثر هیدروکربنی در اشباع کاهش نیافتنی آب نمک. سیکلوهگزان هیدروکربنی است که نه باعث تشکیل رسوب و نه انحلال آسفالتین می‌شود.

سپس با قرار دادن اتوکلاو در حمام روغن، دمای نمونه در 150°C تنظیم گردید و فرآیند سنتز درجا نانوذرات در اثر ترسیب حرارتی برای مدت زمان ۱ h در دمای 150°C و فشار ۱۵ bar انجام شد. پس از سرد شدن اتوکلاو، محصول نهایی در دور ۵۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد و فاز جامد حاصل برای مدت ۲۴ h در دمای 80°C خشک گردید. نهایتاً نمونه جامد که شامل نانوذرات سنتزی و مواد آلی جذب شده بر سطح آن است، تحت آنالیزهای مشخصه‌سازی قرار گرفت. بازه اطمینان نتایج آزمایشات سنتز در جای نانوذرات ۹۵٪ است. نتیجتاً، در این تحقیق غلظت نمک پیش ماده نانوذرات، نسبت حجمی آب نمک به نفت مدل، مدت زمان اختلاط، مدت زمان سنتز درجا، دمای سنتز درجا و فشار سنتز درجا به‌عنوان متغیرهای روش سنتز در جای نانوذرات مورد بررسی قرار گرفتند.

مشخصه‌سازی نانوذرات سنتزی

از آنالیز XRD^۱ برای تعیین ساختار کریستالی و نوع فاز کریستالی نانوذرات سنتزی استفاده شد. همچنین الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات می‌تواند تاییدی بر حضور مواد آلی جذب شده بر سطح نانوذرات باشد. از آنالیز وزن سنتزی گرمایی (TGA)^۲ برای تعیین مقدار مواد آلی جذب شده بر سطح نانوذرات سنتزی استفاده شد. بدین منظور، دمای نمونه در حضور هوا با نرخ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ افزایش یافت و تغییرات وزن با دما ثبت گردید. از تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی FESEM^۳ برای بررسی مورفولوژی سطح نانوذرات سنتزی استفاده شد. همچنین، به منظور بررسی تغییرات مورفولوژی نانوذرات با افزایش دما در آنالیز TGA، نمونه جامد سنتزی در دمای 700°C در حضور هوا به مدت ۴ h حرارت داده و کلسینه شد و سپس تحت آنالیز FESEM قرار گرفت.

آزمایش‌های سیلاب‌زنی

آزمایش‌های سیلاب‌زنی برای بررسی اثرگذاری نانوذرات سنتزی بر کنترل تنش‌شدت آسفالتین

1. X-ray Powder Diffraction

2. Thermo Gravimetric Analysis

3. Field-Emission Scanning Electron Microscopy

تفاوت این است که در مرحله ۳ به جای تزریق نفت مدل، امولسیون بهینه آب نمک نیترات آهن در نفت مدل تزریق گردید. بنابراین در این سناریو، القای آسیب در حضور نانوذرات سنتزی درجا (نانوذرات خودسنتزشو) انجام شد. ترتیب مراحل فعالیت‌های آزمایشگاهی انجام شده در این تحقیق در شکل ۱ خلاصه شده است. به منظور استفاده از روش سنتز در جای نانوذرات در ممانعت از تشکیل رسوب و ته نشینت آسفالتین در میادین نفتی لازم است محلول آب-نمک پیش ماده نانوذرات که تنش میان رویه و الاستیسیته آن با نفت مخزن قبلاً مطالعه شده است، به نواحی اطراف حفره چاه تزریق شود تا پس از گذشت زمان رسوخ^۱، امولسیون تشکیل گردد. به منظور تسهیل فرآیند تشکیل امولسیون در نواحی مخزنی نزدیک به دهانه چاه، نیاز است نه تنها مقدار تنش میان رویه بلکه الاستیسیته میان رویه محلول آب نمک و نفت تنظیم شود. پس از تشکیل امولسیون آب نمک در نفت، سنتز در جای نانوذرات از طریق ترسیب حرارتی در شرایط دما و فشار مخزن انجام می‌شود.

نتایج و بحث

تنش و الاستیسیته میان رویه

شکل ۲ نتایج دینامیک تنش میان رویه آب نمک نیترات آهن و نفت مدل را نشان می‌دهد.

تراوایی مؤثر هیدروکربنی به‌عنوان تراوایی مبنا در آزمایش‌های سیلاب‌زنی و محاسبات آسیب سازند در نظر گرفته شد.

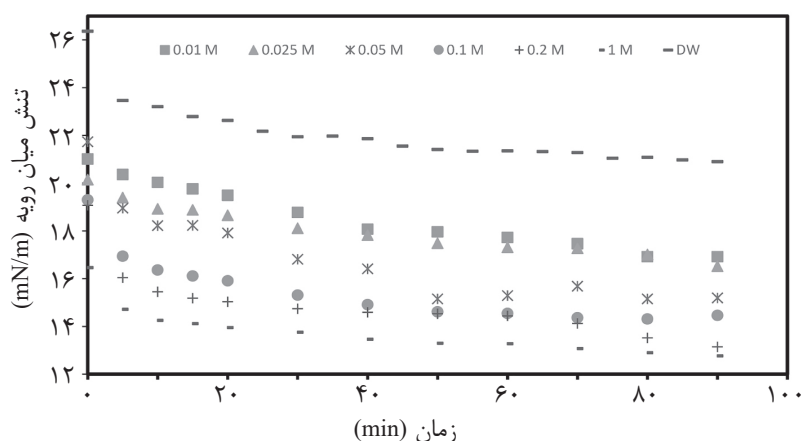
۳- تزریق نفت مدل با دبی ثابت و با حجم چند برابر حجم منافذ مغزه و ثبت گرادیان فشار دو سر مغزه (محاسبه تراوایی) برحسب زمان.

۴- تزریق نرمال هگزان به‌عنوان عامل تشکیل رسوب آسفالتین و القای آسیب سازند. نرمال هگزان با دبی ثابت تزریق شد تا نفت به اشباع کاهش نیافتنی برسد. گرادیان فشار دو سر مغزه برحسب زمان ثبت گردید.

۵- تزریق سیکلوهگزان با دبی یکسان با دبی تزریق مرحله ۲ و محاسبه تراوایی مؤثر هیدروکربنی پس از القای آسیب. نسبت تراوایی مؤثر سیکلوهگزان پس از القای آسیب به تراوایی مؤثر سیکلوهگزان قبل از آسیب، یعنی (k/k_0) ، به‌عنوان معیاری از آسیب سازند در نظر گرفته شد. استفاده از سیکلوهگزان به‌عنوان فاز هیدروکربنی مرجع بدین دلیل است که در پایان تزریق نفت مدل و نرمال هگزان، نیاز است نفت مدل باقی‌مانده و نرمال هگزان به‌صورت امتزاج پذیر توسط سیالی جابه‌جا شود که نه سبب تشکیل رسوب و ته نشینت آسفالتین شود و نه سبب انحلال آسفالتین‌های ته‌نشین شده شود؛ سیکلوهگزان این نیاز را برآورده می‌سازد [۶]. آزمایش‌های سیلاب‌زنی سناریو دوم در مغزه شماره دو انجام شد. در سناریوی دوم تمام مراحل سناریوی اول تکرار شد و تنها



شکل ۱ خلاصه مراحل و ترتیب فعالیت‌های آزمایشگاهی این تحقیق



شکل ۲ دینامیک تنش میان رویه آب نمک نیترات آهن و نفت مدل در غلظت‌های مختلف آب نمک

یون‌های نمک در این ساختار آب پوشیده یک میدان الکتروستاتیک ایجاد می‌کنند و هر چه چگالی بار یون بیشتر باشد، شعاع آب پوشیدگی بیشتر است [۸]. با حضور این یون‌ها در فصل مشترک، اجزا فعال سطحی نفت از قبیل آسفالتین و رزین از بالک نفت به فصل مشترک مهاجرت می‌کنند که باعث کاهش تنش میان رویه می‌شود و این پدیده را ورود نمک^۱ می‌گویند. وقتی غلظت نمک در آب از یک حدی بیشتر شود، ممکن است پدیده خروج نمک^۲ اتفاق افتد که باعث افزایش تنش میان رویه با افزایش غلظت نمک می‌شود و به نوع نمک وابسته است [۹]. در این پدیده، حضور بیش از حد یون‌ها در فصل مشترک و ساختار سازی مولکول‌های آب در اطراف یون‌ها سبب می‌شود انروپی فصل مشترک افزایش یابد و مولکول‌های آب موجود در فصل مشترک نتوانند به‌طور هم‌زمان در تماس با یون‌ها و مواد فعال سطحی فاز نفتی باشند. بنابراین، ممکن است مواد فعال سطحی به فاز نفتی مهاجرت کنند و تنش میان رویه افزایش یابد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، در غلظت‌های بالاتر از ۰/۱ M تغییر قابل توجهی نه در دینامیک و نه در مقدار تعادلی تنش میان رویه مشاهده نمی‌شود.

در تمام غلظت‌های نمک، تنش میان رویه با زمان کاهش می‌یابد تا به مقدار تنش میان رویه تعادلی برسد. آهنگ کاهش تنش میان رویه با زمان کند است که این بدین معناست که کلوخه‌های آسفالتین به آرامی به فصل مشترک نفوذ می‌کنند. با افزایش مولاریته نمک، تنش میان رویه کاهش می‌یابد و دینامیک آن نیز تسریع می‌گردد. حضور یون‌های نمک با ایجاد میدان‌های الکتروستاتیک باعث تسریع حضور مواد فعال سطحی در میان رویه می‌شود که از یک طرف تنش میان رویه را کاهش می‌دهد و از طرف دیگر، دینامیک تنش میان رویه را تسریع می‌کند. کاهش تنش میان رویه در غلظت‌های بالاتر از ۰/۱ M و همچنین تسریع در دینامیک تنش میان رویه چندان قابل توجه نیست. بنابراین غلظت ۰/۱ M نمک نیترات آهن به‌عنوان غلظت بهینه برای تهیه امولسیون و سنتز درجا نانوذرات استفاده شد. براساس منابع، اثرات حضور یون‌های نمک بر تنش میان رویه آب نمک و نفت به دو صورت خلاصه می‌شود [۷]. اولاً با افزودن نمک به آب، یک پوسته هیدراته در اطراف یون‌های نمک توسط مولکول‌های آب ایجاد می‌شود که اصطلاحاً گفته می‌شود یون‌های نمک آب پوشیده شده‌اند. در این ساختار آب پوشیده، حالت‌گیری و در نتیجه، انروپی مولکول‌های آب با حالت‌گیری مولکول‌های آب توده سیال یکسان نیست.

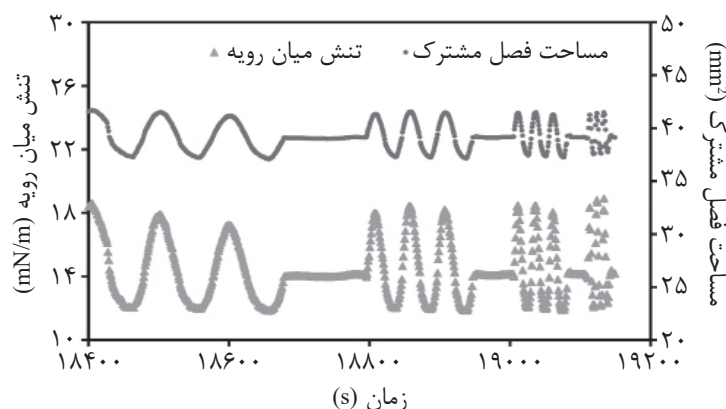
1. Salting-In
2. Salting-Out

تغییرات مساحت میان رویه معیاری از الاستیسیته میان رویه است و هرچه این شیب کمتر باشد الاستیسیته و در نتیجه پایداری فصل مشترک بیشتر است، می‌توان نتیجه گرفت که میان رویه محلول $0/1\text{ M}$ مولار نیترات آهن و نفت مدل دارای مقاومت کافی در مقابل نوسانات مساحت فصل مشترک است. الاستیسیته و به بیان دیگر استحکام فصل مشترک سبب پایداری بالای امولسیون می‌گردد چرا که شکسته شدن و بهم پیوستگی قطرات امولسیون را تعدیل می‌کند. الاستیسیته بالای فصل مشترک در مقابل تغییر شکل مقاومت می‌کند و یک نیروی محرک بزرگ‌تر برای مواد فعال سطحی ایجاد می‌کند تا به نواحی خالی شده میان رویه نفوذ کنند که نتیجه این اتفاق، کاهش تراکم‌پذیری فصل مشترک و افزایش مقاومت در برابر تغییرات سطح است و در نتیجه شکستن و بهم پیوستگی قطرات به‌سختی انجام می‌شود [۵].

پایداری دمایی امولسیون‌ها

نتایج آزمایش بطری نشان داد امولسیون‌های آب نمک $0/1\text{ M}$ نیترات آهن در نفت مدل با نسبت‌های حجمی ۵ به ۱۰۰، ۱۰ به ۱۰۰ و ۲۰ به ۱۰۰ همگی در دمای محیط پایدار هستند. پایداری امولسیون‌ها با افزایش دما کاهش می‌یابد به طوری که تنها امولسیون‌های با نسبت حجمی آب نمک به نفت مدل برابر با ۵ به ۱۰۰ و ۱۰ به ۱۰۰ در دمای 150°C پایدار هستند.

تنها تنش میان رویه پایین برای پایداری یک امولسیون کافی نیست. به همین دلیل است که بررسی رئولوژی نوسانی میان رویه نیز از اهمیت خاصی برخوردار است. مولکول‌های آسفالتین در غلظت‌های بالا به دلیل هم‌پوشانی π الکترون‌ها شروع به برهم‌کنش با همدیگر کرده (خودگردایی) و کلوخه‌های با اندازه بزرگ‌تر را تشکیل می‌دهند. کلوخه‌های شدن آسفالتین نه تنها سبب کوچک‌تر شدن ضریب نفوذ آنها می‌شود بلکه غلظت مؤثر دیگر ترکیباتی که دارای ضریب نفوذ مولکولی بالایی هستند را نیز کاهش می‌دهد [۷]. این دو عامل سبب می‌شود دینامیک جذب کلوخه‌های آسفالتین به فصل مشترک تضعیف شود به گونه‌ای که ایجاد تغییرات کوچک در سطح میان رویه منجر به نوشدن و خالی شدن بخشی از سطح مشترک از مواد فعال سطحی و در نتیجه تغییر قابل توجه در تنش میان رویه می‌شود [۱۰]. شکل ۳ تغییرات توأمان مساحت میان رویه و تنش میان رویه محلول $0/1\text{ M}$ آب نمک نیترات آهن و نفت مدل را بعد از تعادل نشان می‌دهد. نوسان بعد از 18420 s تماس دو فاز صورت گرفته است. دامنه تغییرات مساحت میان رویه کمتر از 10% است. افزایش 2 mm^2 در مساحت میان رویه باعث افزایش 4 mN/m در تنش میان رویه و کاهش 2 mm^2 در مساحت میان رویه منجر به کاهش 3 mN/m در تنش میان رویه می‌شود. از آنجا که شیب تغییرات تنش میان رویه برحسب



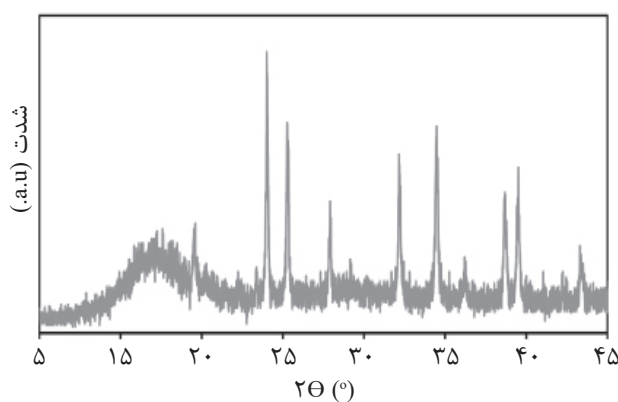
شکل ۳ تغییرات تنش میان رویه محلول $0/1\text{ M}$ آب نمک نیترات آهن و نفت مدل در اثر نوسان در مساحت فصل مشترک

برای بررسی شکل ظاهری و درصد ترکیب عنصری سطح نانوذرات سنتز شده استفاده شد که نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است. مقیاس نوار راهنما در شکل ۵ برابر ۵۰۰ nm است. مقایسه بخش‌های الف و ب شکل ۵ نشان می‌دهد که بر سطح نانوذرات سنتز شده به روش درجا مواد آلی جذب شده‌اند که می‌تواند بیانگر این باشد که این نانوذرات سینتت مقدار قابل توجهی از آسفالتین و ترکیبات سنگین نفت را جذب می‌کنند و با کنترل رسوب و ته‌نشست آسفالتین می‌توانند در ممانعت از آسیب سازند مؤثر باشند. نتایج EDX نمونه سنتزی حضور اتم‌های آهن، اکسیژن، کربن، گوگرد، نیتروژن و هیدروژن را تأیید می‌کند. با کلسیناسیون نانوذرات سنتزی در دمای 700°C ، مواد آلی جذب شده بر سطح این نانوذرات اکسید شده و از سطح جدا می‌شوند.

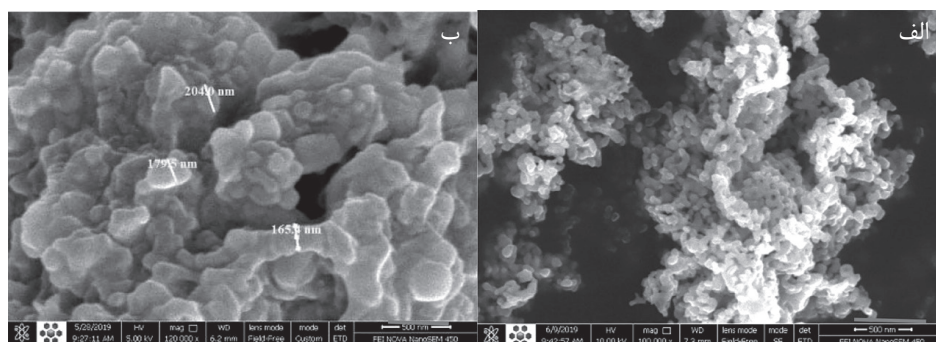
بنابراین با در نظر گرفتن پایداری دمایی امولسیون‌ها و همچنین مقدار نانوذرات قابل تولید در واحد حجم امولسیون، از امولسیون با نسبت حجمی ۱۰ به ۱۰۰ در روش سنتز درجا استفاده شد.

مشخصه‌سازی نانوذرات سنتز شده به روش درجا

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نانوذرات سنتزی به روش درجا در شکل ۴ نشان داده شده است. تطبیق محل و شدت پیک‌های الگوی XRD نمونه با الگوهای استاندارد داده‌های JSPDS نشان می‌دهد که نانوذرات سنتزی Fe_2O_3 با ساختار کریستالی لوزوجهی^۱ و مطابق با ساختار نمونه استاندارد با کارت شماره ۱۱۶۶-۰۸۷-۰۱ است. یک پیک پهن در ابتدای الگوی XRD نمونه سنتزی مشاهده می‌شود که به ترکیبات آلی جذب شده بر سطح نانوذرات سنتزی نسبت داده می‌شود. از آنالیز تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی FESEM مجهز به EDX^۲



شکل ۴ الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات Fe_2O_3 سنتز شده به روش درجا



شکل ۵ تصویر FESEM (الف) نانوذرات Fe_2O_3 سنتزی به همراه ترکیبات آلی جذب شده و (ب) نانوذرات Fe_2O_3 سنتزی پس از کلسیناسیون در دمای 700°C

1. Rhombohedral
2. Energy Dispersive X-ray spectroscopy

معیار مناسبی برای تشخیص اینکه آیا مغزه‌ها از یک واحد جریان هیدرولیکی هستند فراهم می‌آورد [۱۱]. همانگونه که در بخش آزمایشگاهی تشریح شد، مشخص گردید که وقتی لگاریتم کیفیت جریان دهی برحسب لگاریتم پارامتر جریان دهی برای این دو مغزه ترسیم شود، هر دو در راستای یک خط قرار می‌گیرند که این بدین معناست که هر دو از یک واحد جریان هیدرولیکی هستند. در آزمایش‌های سیلاب‌زنی، از مغزه شماره ۱ در سناریو شماره یک و مغزه شماره ۲ در سناریو شماره دو تزریق استفاده شد. زاویه تماس قطره نفت مدل در محلول آب نمک 250000 mg/L کلرید سدیم در تماس با سطح باریکه برش داده شده از مغزه‌ها در بازه $12/5$ تا 13° است که بیانگر شستگی مناسب مغزه‌ها و آب دوست بودن هر دو مغزه کربناته است. آزمایش زاویه تماس بدین صورت انجام شد که یک قطره از نفت مدل در تماس با سطح باریکه غوطه‌ور در آب نمک 250000 mg/L کلرید سدیم قرار گرفت و پروفایل قطره با گذر زمان توسط دوربین با وضوح بالا ثبت و برای اندازه‌گیری زاویه تماس آنالیز شد. از آنجا که تنش میان رویه نفت مدل و آب نمک و همچنین، تنش میان رویه نفت مدل و سطح سنگ با گذر زمان در حال تغییر است، پس طبق معادل هانگ زاویه تماس با زمان تغییر می‌کند [۱۲]. بنابراین زاویه تماس با زمان مانیتور می‌گردد تا به مقدار تعادلی برسد. از آنجا که غلظت نمک آب همزاد بسیار بالاست و غلظت آسفالتین نفت مدل نیز زیاد نیست، دینامیک تنش میان رویه آب نمک-نفت مدل و همچنین، نفت مدل-سنگ سریع است و نتایج نشان می‌دهد که پس از گذشت 14 h تعادل حاصل می‌شود.

بنابراین، نانوذرات به‌صورت کره‌های جدا با اندازه متوسط 65 nm مشاهده می‌شوند. شایان ذکر است که کلسیناسیون در دمای بالا باعث افزایش اندازه نانوذرات در اثر کلوخه شدن می‌کند، پس متوسط اندازه واقعی نانوذرات سنتزی از 65 nm کوچک‌تر است. نتایج آنالیز وزن سنجی گرمایی (TGA) نشان می‌دهد که مقدار مواد آلی جذب شده بر سطح نانوذرات سنتزی برابر $2/22 \text{ g}$ ماده آلی به ازای هر گرم نانوذره سنتزی است. مقایسه منحنی TGA مواد آلی جذب شده بر سطح نانوذرات سنتز شده به‌روش درجا با TGA آسفالتین جذب شده بر سطح نانوذرات کلسینه شده Fe_2O_3 نشان می‌دهد که این مواد آلی عمدتاً آسفالتین هستند.

آنالیز مغزه‌ها

الگوی پراش اشعه ایکس مغزه‌ها بیانگر کلسیت بودن آنها است. مشخصات فیزیکی و تخلخل و تراوایی محاسبه شده با دستگاه BIPERM برای مغزه‌ها در جدول ۱ گزارش شده است. تخلخل مغزه‌ها قابل توجه است اما تراوایی آنها بسیار کم است که نشان از درجه سیمانی شدن بالای دانه‌های کلسیت است. آنالیز مغزه‌ها حاکی از آن است که هر دو مغزه کربناته کم‌تراوا و مستعد برای آسیب سازند هستند. تخلخل و تراوایی مغزه I از مغزه II کمتر است. از آنجا که از مغزه‌ها برای بررسی اثرگذاری نانوذرات خودسنتز شو در کنترل ته‌نشست آسفالتین و آسیب سازند استفاده خواهد شد، نیاز است فیزیک جریان تقریباً یکسانی داشته باشند. بدین منظور از کلاسه‌بندی با شاخص ناحیه جریان (FZI) استفاده شد. رسم لگاریتم کیفیت جریان دهی مغزه برحسب لگاریتم پارامتر جریان دهی مغزه و محاسبه FZI مغزه‌ها می‌تواند

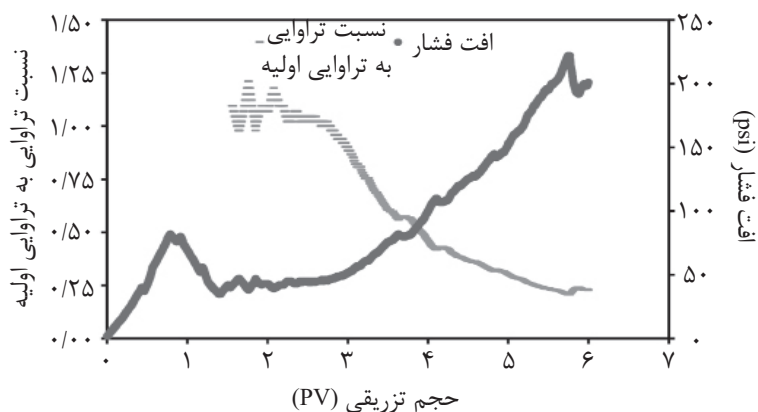
جدول ۱ خصوصیات دو مغزه استفاده شده در آزمایش‌های سیلاب‌زنی

سناریو	طول (cm)	قطر (cm)	تخلخل هلیوم (%)	تراوایی تصحیح شده کلیکنبرگ (md)
I	۵/۱۹۵	۳/۷۲۵	۱۴/۹۴	۱/۲۷
II	۵/۱۵۳	۳/۷۶۰	۱۸/۵۰	۱/۶۷

آزمایش‌های سیلاب‌زنی و آسیب‌سازند

در آزمایش‌های سیلاب‌زنی، بعد از خلاء نمودن کامل مغزه، آب نمک 250000 mg/L سدیم کلراید به منظور اشباع مغزه و محاسبه تراوایی مایع تزریق شد. تراوایی آب نمک به‌عنوان تراوایی مطلق در سه دبی مختلف و تزریق چندین برابر حجم منافذ مغزه‌ها به منظور پایدار و ثابت شدن گرادیان فشار و با رسم مقادیر دبی برحسب گرادیان فشار و برازش یک خط راست و استفاده از معادله داری محاسبه شد. تراوایی مایع برای مغزه شماره I و مغزه شماره II به ترتیب $0/569$ و $0/964 \text{ md}$ محاسبه شد. این مقادیر از مقادیر محاسبه شده با تزریق گاز و اصلاح شده کلینکبرگ (جدول ۱) به مراتب کمتر است. این ممکن است به دلیل تشکیل لایه مایع تقریباً ساکن بر دیواره منافذ سنگ و کاهش قطر مؤثر منافذ باشد که جریان‌دهی مایع را در مقایسه گاز بسیار کمتر می‌کند. در مرحله بعد سیکلوهگزان تا اشباع کاهش نیافتنی آب نمک به درون مغزه‌ها تزریق شد. هنگامی که تولید آب متوقف شد، اختلاف میان حجم آب اشباع اولیه و حجم آب تولیدی به‌عنوان اشباع آب کاهش نیافتنی ثبت گردید که این مقدار برای مغزه I و مغزه II به ترتیب $0/44$ و $0/24$ محاسبه شد. تراوایی سیکلوهگزان در اشباع کاهش نیافتنی آب نمک به‌عنوان تراوایی مؤثر فاز هیدروکربنی در نظر گرفته می‌شود و با تزریق سیکلوهگزان در چند

دبی مختلف و ترسیم دبی برحسب گرادیان فشار و استفاده از معادله داری محاسبه می‌گردد. مقدار تراوایی مؤثر فاز هیدروکربنی برای مغزه I و مغزه II به ترتیب برابر $0/150$ و $0/355 \text{ md}$ محاسبه شد که به مراتب کمتر از تراوایی مطلق فاز مایع است. در مرحله ۳، تزریق نفت مدل در مغزه I و تزریق امولسیون بهینه آب نمک نیترات آهن در نفت مدل در مغزه II انجام شد. این تزریق در دبی‌های مختلف انجام شد که معیاری از جریان در نواحی نزدیک و دور از چاه تولیدی در مخزن است. در دبی‌های تزریق بالا، هر چند گرادیان فشار بالا بود ولی این گرادیان در هر دو مغزه ثابت می‌شد. این بیانگر آن است که وقتی نیروی ویسکوز قابل توجه است از ته‌نشست آسفالتین ممانعت می‌کند و بعد از رسیدن سیکلوهگزان به اشباع باقی‌مانده، دیگر تزریق نفت مدل یا امولسیون با کاهش تراوایی همراه نیست و ته‌نشست آسفالتین یا گرفتگی گلوگاه‌ها با قطرات آب نمک امولسیون اتفاق نمی‌افتد. اما در دبی‌های تزریق پایین، به دلیل ضعیف بودن نیروی ویسکوز، مسدود شدن منافذ با ته‌نشست آسفالتین و قطرات امولسیون باعث افزایش مداوم گرادیان فشار و در نتیجه کاهش تراوایی می‌گردد. شکل ۶ منحنی کاهش تراوایی و افزایش گرادیان فشار در مغزه I حین تزریق نفت مدل با دبی 4 mL/h را نشان می‌دهد.

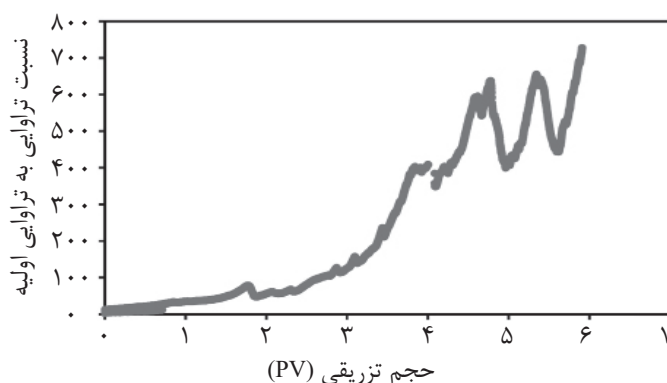


شکل ۶ منحنی کاهش تراوایی و افزایش افت فشار برحسب حجم تزریقی نفت مدل در مغزه شماره I

منافذ مغزه می‌رسد. مقادیر گرادیان فشار به مراتب بیشتر از گرادیان فشار در تزریق حجم یکسان از نفت مدل در مغزه I است. بررسی جریان امولسیون در محیط متخلخل نیازمند توجه به مکانیزم انسداد-آزادسازی قطرات امولسیون در گلوگاه-حفره است. دینامیک سیال در مقیاس محیط متخلخل وابسته به عدد موئینگی و اندازه قطرات امولسیون است. مکانیزم انسداد-آزاد سازی قطرات در دبی‌های بالا و به‌عبارت دیگر در عدد موئینگی بالاتر از مقدار بحرانی، کمتر اتفاق می‌افتد. همچنین هنگامی که نسبت اندازه قطرات امولسیون به اندازه حفرات و گلوگاه‌های محیط متخلخل بزرگ‌تر از واحد و افزایش یابد، نیاز به عدد موئینگی و نیروی ویسکوز بیشتری است تا قطرات در محیط متخلخل حرکت کنند. قطرات امولسیون می‌توانند در گلوگاه و حفرات محیط متخلخل به دام افتند. برای به حرکت درآوردن این قطرات به دام افتاده، یک عدد موئینگی بحرانی نیاز است. در عدد موئینگی بحرانی، نیروهای ویسکوز به‌وجود آمده به‌وسیله جریان فاز پیوسته به قدری بزرگ هستند که بر فشار موئینگی آستانه غلبه می‌کنند و قطرات امولسیون را به حرکت درمی‌آورند. در فرآیندهای تزریق امولسیون نفت خام در آب در مقادیر زیر عدد موئینگی بحرانی به‌عنوان یک فرآیند روش ثالثیه از دیداد برداشت نفت، قطرات به دام افتاده سبب افزایش بازده جاروبی به‌دلیل هدایت جریان آب به‌سمت حفرات جاروب نشده می‌شوند [۱۶].

ابتدا گرادیان فشار تا تزریق به اندازه یک واحد حجم منافذ مغزه افزایش می‌یابد و سپس تقریباً ثابت است و بعد از آن وقتی حجم تزریق به بیش از سه واحد حجم منافذ مغزه می‌رسد، گرادیان فشار شدیداً افزایش می‌یابد و متناسب با آن تراوایی نیز افت می‌کند.

این روند تغییرات گرادیان فشار و تراوایی در مغزه I بیانگر مکانیزم‌های مختلف آسیب سازند در اثر ته‌نشست و خودگردابی آسفالتین در منافذ است. مکانیزم‌های مختلف آسیب سازند توسط آسفالتین شامل ته‌نشینی بر سطوح، انسداد گلوگاه و ایجاد فیلتر است [۱۳]. برخی از کلوخه‌های آسفالتین به‌دلیل بزرگ‌تر بودن نسبت به اندازه گلوگاه‌ها، قادر به نفوذ نخواهند بود که سبب ایجاد یک سری محل‌های تنگ و مسدود شده می‌گردد. همه این مکانیزم‌های آسیب در قالب کاهش تراوایی و افزایش گرادیان فشار در دبی ثابت مشاهده می‌گردد. لازم به ذکر است که نتایج آنالیز DLS نفت مدل بیانگر این است که اندازه متوسط کلوخه‌های آسفالتین در نفت مدل برابر $2/5 \mu\text{m}$ است [۱۴ و ۱۵]. تزریق امولسیون بهینه آب نمک نیترا آهن در نفت مدل نیز با دبی 4 mL/h در مغزه II انجام شد و گرادیان فشار برحسب حجم تزریقی امولسیون ثبت گردید. همانطور که در شکل ۷ دیده می‌شود، حین تزریق امولسیون گرادیان فشار به‌صورت نوسانی افزایش و کاهش دارد و شدت نوسانات از بعد از این اتفاق می‌افتد که حجم تزریق به بیش از سه برابر حجم



شکل ۷ منحنی افزایش افت فشار برحسب حجم تزریقی امولسیون آب نمک در نفت مدل در مغزه شماره II

به‌همراه قطرات آب در گلوگاه‌های باریک مغزه دارد. بنابراین در دبی‌های تزریق پایین یا گرادیان فشار کم، سنتز در جای نانوذرات به‌کمک تشکیل امولسیون نمی‌تواند آسیب سازند را کنترل نماید زیرا حضور امولسیون باعث به دام افتادگی فازی می‌گردد که خود نوعی آسیب سازند از طریق پدیده‌های مویبندی است. اما در گرادیان فشارهای بالا، یعنی دبی‌های بالا، سنتز در جای نانوذرات دارای پتانسیل کافی برای جذب آسفالتین و کنترل ته‌نشست آن است و از آنجا که نیروهای ویسکوز نیز قوی هستند، پدیده به دام افتادگی فازی نیز رخ نمی‌دهد.

نتیجه‌گیری

مقایسه دو سناریو تزریق نشان می‌دهد که در دبی‌های پایین، با وجود سنتز نانوذرات به‌صورت درجا و جذب آسفالتین، بهبودی در تراوایی فاز مؤثر هیدروکربنی اتفاق نمی‌افتد. این پدیده به‌دلیل به دام افتادگی قطرات امولسیون و در نتیجه ایجاد نوع دیگری از آسیب سازند از طریق پدیده مویبندی است. بنابراین به نظر می‌رسد نقش مخرب حضور آب به‌عنوان فاز پراکنده در امولسیون آب نمک نیترات آهن در نفت بیشتر از نقش مؤثر سنتز نانوذرات و جذب آسفالتین‌ها و کاهش آسیب ناشی از ته‌نشست آسفالتین است. این روش برای کنترل آسیب ناشی از تشکیل رسوب و ته‌نشینی آسفالتین در نواحی اطراف چاه‌های نفتی در افت فشارهای تخلیه بالا (دبی تولید بالا) توصیه می‌شود. اما این روش در دبی‌های تولیدی پایین که با افت فشارهای تخلیه کوچک‌تری همراه است مناسب تشخیص داده نمی‌شود.

افزایش فشار باعث کاهش اندازه قطرات امولسیون می‌گردد [۱۴]. بنابراین انتظار می‌رود اندازه قطرات امولسیون تزریقی در شرایط جریان، تحت تنش و فشار بالای تزریق کوچک‌تر گردد. اما از طرفی سنتز شدن نانوذرات به‌صورت درجا باعث ناپایدار شدن امولسیون و ایجاد قطرات بزرگ‌تر می‌گردد که در عده‌های مویبندی کمتر از مقدار بحرانی باعث انسداد منافذ می‌شوند. بنابراین، ته‌نشست آسفالتین و به دام افتادگی فازی^۱ هر دو باعث گرادیان فشار بالا و در نتیجه کاهش شدید تراوایی در دبی‌های تزریق پایین می‌گردد. نتیجتاً جریان امولسیون در مقایسه با نفت مدل در مغزه‌ها نیازمند نیروی ویسکوز بزرگ‌تری است زیرا علاوه‌بر ته‌نشست آسفالتین، پدیده به دام افتادگی فازی نیز باید از بین رود.

به منظور القای هر چه بیشتر آسیب آسفالتین، نرمال هگزان با دبی 0.5 mL/h در هر دو مغزه تزریق شد تا تنها باعث تشکیل رسوب و ته‌نشست آسفالتین گردد و نیروی ویسکوز در حدی نباشد که بتواند کلوخه‌های آسفالتین ته‌نشست شده را جابه‌جا و از مغزه‌ها خارج نماید. در مرحله بعد، سیکلو هگزان با دبی 0.5 mL/h در هر دو مغزه تزریق شد و تراوایی مؤثر فاز هیدروکربنی محاسبه شد. مقادیر تراوایی مؤثر هیدروکربنی در مغزه I و مغزه II به ترتیب برابر 0.026 و 0.04 محاسبه شد که از مقادیر قبل از القای آسیب، یعنی به ترتیب 0.15 و 0.355 ، بسیار کمتر است. سانتریفیوژ نمونه خروجی از مغزه حاکی از حضور نانوذرات است. اما در مقایسه با مقدار نانوذرات سنتز شده در حالت توده در اتوکلاو، مقدار نانوذرات موجود در خروجی مغزه کمتر است که این خود دال بر پدیده Log Jamming و به دام افتادن نانوذرات

مراجع

- [1]. Rashid Z Devi C, Gnanasundaram N, Arunagiri A, Murugesan T (2019) A comprehensive review on the recent advances on the petroleum asphaltene aggregation, Journal of Petroleum Science and Engineering, 176: 249-268.

- [2]. Hosseinpour N, Khodadadi AA, Bahramian A, Mortazavi Y (2013) Asphaltene adsorption onto acidic/basic metal oxide nanoparticles toward in situ upgrading of reservoir oils by nanotechnology, *Langmuir*, 29, 46: 14135–14146.
- [3]. Nassar N, Hassan A, and Pereira- Almaso P (2011) Metal oxide nanoparticles for asphaltene adsorption and oxidation, *Energy and Fuels*, 25, 3: 1017–1023.
- [4]. Dieter-Kissling K, Karbaschi M, Marschall H, Javadi A, Miller R, and Bothe D (2014) On the applicability of Drop Profile Analysis Tensiometry at high flow rates using an interface tracking method, *Colloids Surfaces* 441: 837–845.
- [5]. Wang W, Li K, Wang P, Hao S, and Gong J (2014) Effect of interfacial dilational rheology on the breakage of dispersed droplets in a dilute oil– water emulsion, *Colloids Surfaces*, 441: 43–50.
- [6]. Minssieux L, Nabzar L, Chauveteau G, Longeron D, and Bensalem R (1998) Permeability Damage Due to Asphaltene Deposition: Experimental and Modeling Aspects, *Revue l’Institut Français du Pétrole*, 53, 3: 313–327.
- [7]. Mahmoudvand M, Javadi A, and Pourafshary P (2019) Brine ions impacts on water-oil dynamic interfacial properties considering asphaltene and maltene constituents, *Colloids Surfaces*, 579: 123665.
- [8]. Marcus Y (2010) Effect of ions on the structure of water, *Pure Applied. Chemistry*, 82, 10: 1889–1899.
- [9]. Roštami P, Mehraban M, Sharifi M, Dejam M, and Ayatollahi S (2019) Effect of water salinity on oil/brine interfacial behaviour during low salinity waterflooding: A mechanistic study, *Petroleum*, 1–8, 2019.
- [10]. Vatanparast H, Eftekhari M, Javadi A, Miller R, and Bahramian A (2019) Influence of hydrophilic silica nanoparticles on the adsorption layer properties of non-ionic surfactants at water/heptane interface, *Colloid Interface Science*, 545: 242–250.
- [11]. Nooruddin H and Hossain M (2011) Modified Kozeny-Carmen correlation for enhanced hydraulic flow unit characterization, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 80, 1: 107–115.
- [12]. Mohammadalnejad P, Hosseinpour N, Rahmati N, Rasaei M (2019) Formation damage during oil displacement by aqueous SiO₂ nanofluids in water-wet/oil-wet glass micromodel porous media, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 182: 106297.
- [13]. Sun X, Zhang Y, Chen G, and Gai Z (2017) Application of Nanoparticles in Enhanced Oil Recovery: A Critical Review of Recent Progress, 10, 3: 345.
- [14]. Amrollahi Biyouki A, Hosseinpour N, and Nassar N (2018) Pyrolysis and oxidation of asphaltene-born coke-like residue formed onto in situ prepared NiO nanoparticles toward advanced in situ combustion enhanced oil recovery processes, *Energy and Fuels*, 32, 4: 5033–5044, 2018.
- [15]. Amrollahi Biyouki A, Hosseinpour N, Bahramian A, Vatani A (2017) In-situ upgrading of reservoir oils by In-situ preparation of NiO nanoparticles in thermal enhanced oil recovery processes, *Colloids and Surfaces*, 520, 4: 289-300.
- [16]. Moradi M, Kazempour M, French J, and Alvarado V (2014) Dynamic flow response of crude oil-in-water emulsion during flow through porous media, *Fuel*, 135: 38–45.



Feasibility Study of Asphaltene Damage Control in Low-perm Carbonates by In-Situ Synthesis of Fe₂O₃ Nanoparticles

Mazaher Hayatdavoudi and Negahdar Hosseinpour*

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

nhosseinpour@ut.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2020.4122.2869

Received: March/27/2020

Accepted: July/18/2020

Introduction

Polar functional groups of the asphaltene induces interfacial activity to these molecules, which it may lead to the asphaltene adsorption onto reservoir rocks, giving rise to deposit formation and permeability impairment [1-2]. Asphaltene adsorption onto the surfaces of metal oxides was found out to be diminished in the order NiO > Fe₂O₃ > WO₃ > CuO [3]. A series of coreflood experiments were conducted by Afzal Memon et al [4] to evaluate the permeability impairment in porous media under reservoir conditions. The coreflooding results coupled with thin-sections analyses confirmed that the permeability loss by asphaltene deposits was more destructive in tighter core plugs.

In this study, an approach for in-situ preparation of ultradispersed iron oxide nanoparticles in model oils was designed and followed by us to study their effects on the asphaltene deposition control in porous media at reservoir conditions.

Experimental Procedure

Toluene (99.8%, Merck), Cyclohexane and normal hexane (99%, Merck) were used as received. Iron (III) nitrate nonahydrate (Fe(NO₃)₃.9H₂O, Merck) was employed as the iron oxide precursor salt. Vacuum gasoil was purchased from an Iranian petroleum refinery. A dead oil sample from an Iranian heavy oil field with 23.65 °API containing 32.44% saturate, 41.36% aromatic, 13.56% resin and 12.64 wt% asphaltene was used to prepare a model oil solution. The model oil with asphaltene content of 5000 mg/L

was prepared by dissolving a specified amount of the crude oil in toluene and then mixing the resultant solution with the gasoil at the weight ratio of 40/60.

Dynamic interfacial tension and interfacial elasticity measurements were conducted using a profile analysis tensiometer (PAT, SINTERFACE Co. Germany) to study the asphaltene behavior at the interface of the precursor salt aqueous solution and the model oil.

For the in-situ synthesis of Fe₂O₃ nanoparticles, the emulsions of the 0.1 M precursor salt aqueous solution in the model oil at a ratio of 1:10 v/v were introduced into an autoclave for 1 h at known temperature and pressure conditions to study the synthesis in liquid bulk. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) was done to investigate the particle size and morphology of the nanoparticles and adsorbed species. Two series of coreflooding tests were performed to investigate the in-situ synthesis in porous media and its effects on the asphaltene damage control. The following steps were followed using two core plugs: (1) saturating the plugs with brine (250000 mg/L NaCl) and measuring the absolute permeability, (2) injecting the cyclohexane to reach the irreducible brine saturation, (3) injecting several pore volumes of the heavy oil model at a constant flow rate and 120 °C, (4) injecting the normal hexane to induce the damage, and (5) injecting cyclohexane to measure the effective permeability of hydrocarbon phase after induction of the damage. Formation damage caused by the asphaltene was evaluated through permeability measurement with

flushing the core with cyclohexane at the same conditions before and after induction damage. In the second scenario, all the five steps were repeated, and the only difference is that, in step 3, the w/o emulsion of 0.1 M iron precursor salt solution in the model oil was injected into the core instead of the model oil. Analysis of the cores is reported in Table 1.

Results and Discussion

As illustrated in Fig. 1, dynamic IFT shows a reduction of about 11 mN/m during 1800 seconds to approach the equilibrium IFT of 14.1 mN/m. This behavior indicates the presence of surface-active molecules in the model oil. Elasticity, in other words, the rigidity or strength of the interface, makes the emulsion highly stable because it suppresses the breakage and coalescence of the emulsion droplets [5]. When an emulsion droplet moves through the porous media, interfacial forces will counteract the viscous forces applied to the drop. If the stresses exceed a certain limit, the interfacial force will be diminished and the drop will be broken. Therefore,

a highly elastic interface needs a high driving force for transfer of drops in porous media. Hence, liquid blockage and clogging of the drops can occur in small pore throats and cavities.

The FESEM image of the in-situ prepared Fe₂O₃ nanoparticles is depicted in Fig. 2. The mean diameter of the nanoparticles is 65 nm. The surface morphology of the nanoparticles exhibits sphere-like interconnected structures so that their boundaries are difficult to identify.

Prior to the core flood tests, the cores were initially evacuated and several pore volumes of synthetic brine were injected at various flow rates. The absolute permeability was obtained by drawing injection flow rate values (Q_i) versus stabilized pressure drop (ΔP) and fitting a straight line. The calculated absolute permeabilities for the liquid were 0.569 and 0.964 mD for the cores used in the first and second scenarios respectively.

Table 1 Routine core analysis results of the core plugs.

Scenario	Length (cm)	Diameter (cm)	Helium porosity (%)	Klinkenberg-corrected permeability (mD)
I	5.195	3.725	14.94	1.27
II	5.153	3.760	18.50	1.67

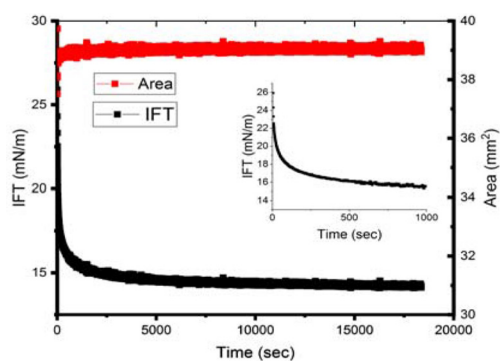


Fig. 1 Drop surface area variation and dynamic IFT of the model oil and 0.1 M precursor salt solution.

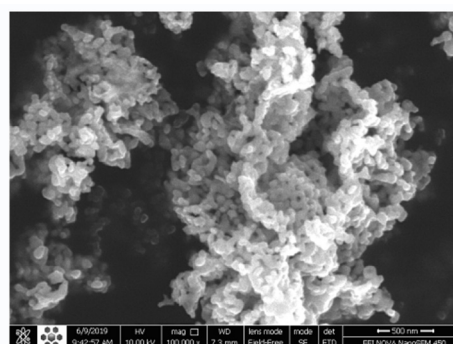


Fig. 2 FESEM image of the in-situ prepared Fe₂O₃ nanoparticles after calcination. Scale bar is 500 nm.

Afterward, to establish the connate water saturation and measure effective permeability of the hydrocarbon phase before induction of damage, cyclohexane was injected to reach the brine endpoint saturation. The effective hydrocarbon permeabilities were 0.150 and 0.355 mD for the core I and II respectively. In the first scenario, the model oil was then injected into the core I at a constant flow rate of 4 cc/h. As shown in Fig. 3, the higher the injected pore volume of the oil, the lower is the ratio of instantaneous permeability to initial permeability. This is ascribed to various damage mechanisms by asphaltene.

Step 3 in the second scenario is the injection of the prepared emulsion at the flow rate of 4 cc/h into the core II to synthesize in-situ Fe₂O₃ nanoparticles. The

pressure drop versus pore volume injected of the emulsion in the second coreflooding scenario is shown in Fig. 4. The sinusoidal behavior of the pressure drop is attributed to the blockage-release emulsion flow mechanism in the porous media. This mechanism occurs at capillary number below the critical value. Injection of normal hexane was then done in two scenarios to complete the diffusion, transverse dispersion, and damage process. In the final stage, cyclohexane flooding was carried out at the low flow rate of 0.5 cc/h to decrease the chance of asphaltene dislodgement. After the damage, the effective hydrocarbon permeability is 0.0026 and 0.004 md for the core I and II, respectively.

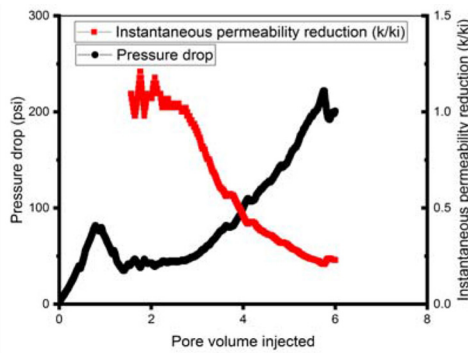


Fig. 3 Pressure drop and instantaneous permeability reduction versus injected pore volume of the model oil into the core I in the first core flooding scenario.

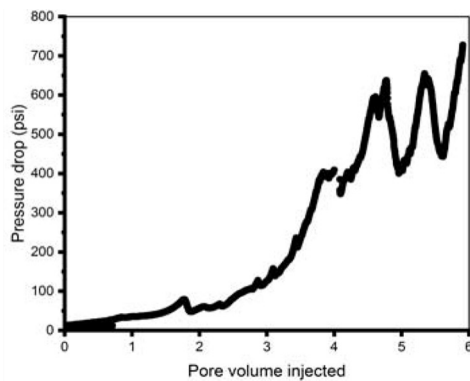


Fig. 4 Pressure drop versus injected pore volume of the emulsion into the core II in the second flooding scenario.

Conclusions

No significant control of the asphaltene damage is observed in the presence of the in-situ prepared

nanoparticles at low flowrates. Therefore, the method of synthesis of in-situ nanoparticles may not be effective for inhibition of asphaltene deposition at low drawdown production rates. However, the method seems to be effective in high-perm porous media.

Nomenclatures

FESEM: Field emission scanning electron microscopy

References

1. Zuo P, Qu S, Shen W (2019) Asphaltenes Separations, structural analysis and applications. *Journal of Energy Chemistry*, 34, 186–207.
2. Abu Tarboush BJ, Husein MM (2012) Adsorption of asphaltenes from heavy oil onto in situ prepared NiO nanoparticles. *Journal Colloid Interface science*, 378, 1: 64–69.
3. Hosseinpour N, Mortazavi Y, Bahramian A, Khodatars L, Ali Khodadadi A (2014) Enhanced pyrolysis and oxidation of asphaltenes adsorbed onto transition metal oxides nanoparticles towards advanced in-situ combustion EOR processes by nanotechnology, *Applied Catalysis A: General*, 477, 159–71.
4. Memon A, Borman C, Mohammadzadeh O, Garcia M, Tristancho DJR, Ratulowski J (2017) Systematic evaluation of asphaltene formation damage of black oil reservoir fluid from Lake Maracaibo, Venezuela. *Fuel*, 206, 258–75.
5. Mclean JD, Kilpatrick PK (1997) Effects of asphaltene solvency on stability of water/crude oil emulsions, 253, 242–53.