

آنالیز یونی و عکس‌برداری از اثرگذاری یون سولفات در نسبت‌های مختلف آب تزریقی و تشکیل رسوب و تأثیر آن بر تغییرات ترشوندگی در مخازن کربناته

محمد رضا اسماعیلی نسب^۱، مستانه حاجی‌پور^۱، عباس شهرآبادی^{۲*} و محمد بهنود^۱

۱- گروه نفت، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

۲- پژوهشکده مهندسی نفت، پردیس پژوهش و توسعه صنایع بالادستی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۷/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۷/۲۹

چکیده

مهمترین چالش در عملیات تزریق آب به مخازن نفتی تشکیل رسوبات معدنی بر اثر ناسازگاری آب تزریقی و آب سازندی می‌باشد. رسوب گذاری در خلل و فرج و گلوگاه های حفرات سنگ مخزن می تواند موجب کاهش نفوذپذیری و تخلخل سنگ و در نهایت کاهش تولید از مخزن شود. یکی از روش‌های برطرف کردن این مشکل تغییر مهندسی یون‌های موجود در آب تزریقی می‌باشد. در تزریق آب مهندسی شده نوع و غلظت یون‌ها اهمیت ویژه‌ای در افزایش راندمان تولید و ضریب بازیافت نفت دارد. در این مقاله ابتدا براساس آنالیز یونی نمونه‌های واقعی آب سازندی و آب تزریقی در یکی از میادین جنوب غرب ایران، آزمایش‌های سازگاری آب‌ها و اثر تشکیل رسوب بر تغییرات ترشوندگی سنگ مخزن مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. همچنین شبیه‌سازی و آنالیز حساسیت بر روی یون‌های موثر و تاثیر آن بر رسوبات استرانسیم سولفات و کلسیم سولفات انجام شد برای شناسایی نوع و سایز و مورفولوژی رسوبات، از آنالیز تصویربرداری به روش میکروسکوپ الکترونی و آنالیز EDX استفاده شد. نتایج آزمایش‌های انجام شده نشان داد، با افزایش یون سولفات با غلظت ۴۰۰۰ ppm در آزمایش سازگاری، وزن رسوبات از ۴۰۰ mg/L تا ۱۴۰۰ mg/L افزایش می‌یابد که یون سولفات در نسبت ۸۰٪ آب تزریقی و ۲۰٪ آب سازندی بیشترین تاثیر را روی آسیب زدن به سنگ مخزن و ایجاد رسوبات استرانسیم سولفات و کلسیم ایفا می‌کند. در آزمایش‌های استاتیک آب‌های اختلاطی به دلیل بررسی بیشتر رسوبات در بخش‌های مختلف مخزن و همچنین نوآوری این پژوهش، رسوبات علاوه بر روی فیلتر در حضور سنگ هم بررسی شد که میزان وزن رسوبات از ۸۰۰ mg/L تا ۱۸۰۰ مشاهده شد که نشان‌دهنده جذب سطحی یون‌ها توسط سنگ و ایجاد کربنات کلسیم می‌باشد.

کلمات کلیدی: تغییرات ترشوندگی، آسیب سازند، مخازن کربناته، رسوبات استرانسیم، رسوبات کلسیم.

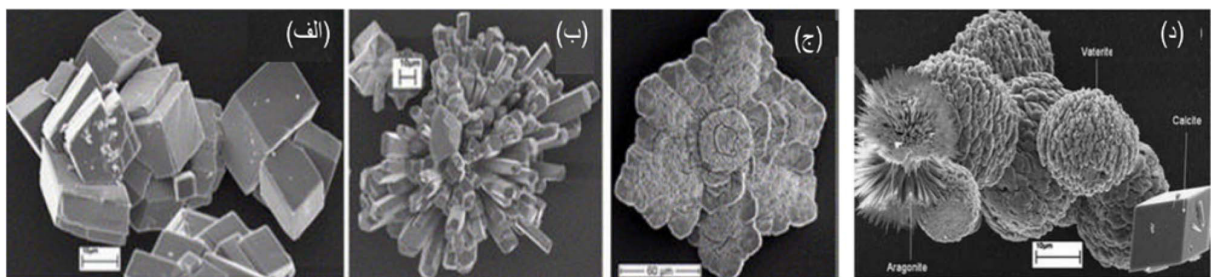
مقدمه

هر فرآیندی که منجر به کاهش تراوایی سنگ مخزن و در نتیجه آن کاهش تولید از مخازن هیدروکربوری شود آسیب سازندی گفته می‌شود. کاهش نفوذپذیری سنگ متخلخل مخزن ناشی از تشکیل رسوبات معدنی در نتیجه تغییر شوری آب، تغییر ترکیب یونی آب تزریقی، تغییر در سرعت جریان آب تزریقی موجب آسیب دیدگی سازند می‌گردد [۱ و ۲]. تزریق آب به لایه‌های مختلف زمین، معمولاً با دو هدف افزایش تولید و دفع آب‌های زائد صورت می‌گیرد. آب تزریقی به مخزن باید فاقد هرگونه ذرات معلق، قطرات نفت و سازگار با آب مخزن باشد تا مانع از تشکیل رسوبات معدنی و کاهش نفوذپذیری سنگ مخزن گردد. رسوب‌گذاری مواد معدنی درون خلل و فرج و گلوگاه حفرات سنگ مخزن دلایل مختلفی می‌تواند داشته باشد که عمدتاً مهمترین عامل ناسازگاری آب تزریقی با آب سازند و یا سنگ مخزن است. عدم سازگاری ترکیب یونی آب تزریقی با آب سازند موجب تشکیل نمک‌های معدنی شده و رسوب این مواد درون حفرات سنگ موجب کاهش نفوذپذیری سنگ مخزن می‌گردد [۳ و ۴]. مطالعه بر روی یون‌های مزاحم موجود در آب تزریقی، چگونگی تعیین احتمال رسوب‌گذاری و همچنین نحوه کاهش میزان رسوب کاهش آسیب سازند را تضمین می‌کند. آسیب دیدگی سازند ناشی از رسوب‌گذاری در اثر ناسازگاری سنگ و سیال مورد توجه است. پدیده‌های مختلفی در اثر ناسازگاری سنگ و سیال ایجاد می‌گردند که باعث به‌وجود آمدن اثرات نامطلوبی در خواص فیزیکی سنگ می‌شوند و عملکرد فرآیند تزریق را تحت تأثیر قرار می‌دهند. از جمله این پدیده‌ها می‌توان به حل شدن سازند و یا تشکیل لایه‌های از رسوبات بر روی سطح سنگ و تغییر ترشوندگی اشاره کرد [۵ و ۶]. در عملیات تزریق آب به مخازن هیدروکربوری، آب تزریقی معمولاً آب دریا بوده که حاوی مقادیر زیاد آنیون‌های سولفات و کربنات

است، حال آنکه آب سازندی در مخازن عمدتاً حاوی مقادیر بالای کاتیون‌هایی مانند کلسیم، منیزیم، باریوم و استرانسیم است. اختلاط این آب‌ها اغلب موجب تشکیل رسوبات نمک‌های سولفات و کربنات می‌شود. تشکیل رسوب سولفات کلسیم از جمله رسوب‌های رایج در مخازن هیدروکربوری بر اثر اختلاط آب‌های ناسازگار می‌باشد [۷ و ۸]. تزریق آب هوشمند در واقع تزریق آب مهندسی شده است که با تغییر شوری و یون‌های آب تزریقی سعی در بهبود اثربخشی آن دارند. اثرات مثبت‌ساز و کارهای تزریق آب، تغییر ترشوندگی، کاهش کشش بین سطحی، انحلال سنگ، انبساط لایه دوگانه الکتریکی هستند. اثرات منفی تزریق آب، تشکیل رسوب یا آسیب سازند است و رسوبات سولفات یکی از متداول‌ترین رسوباتی است که در میادین نفتی ایران تشکیل می‌شود. انواع رسوب سولفات شامل کلسیم سولفات و بازائیت و انیدریت هستند [۸]. فرآیند تزریق آب زمانی موفقیت‌آمیز خواهد بود که منبع تأمین آب، کیفیت آب تزریقی و آزمایشات لازم در نظر گرفته شود. قبل از تزریق آب‌های مختلف در مخزن و مخلوط شدن آنها باهم، ضروری است که در ابتدا سازگاری آب تزریقی و آب سازند مورد ارزیابی قرار گیرد. یون‌های موجود در فاز آبی به تنهایی در شرایط مخزن کاملاً پایدار بوده و رسوبی تشکیل نمی‌دهند ولی زمانی که در تماس با یون‌های آب تزریقی قرار می‌گیرند، ممکن است رسوباتی تولید شوند که باعث آسیب سازند شوند. لذا مطالعات آزمایشگاهی سازگاری انواع آب سازند و آب تزریقی جهت تعیین نسبت بهینه مخلوط در فرآیند تزریق آب ضروری می‌باشد [۹]. عباسی و خامه چی بررسی تجربی مکانیسم‌های رقابتی رسوب‌گذاری و انحلال به دلیل تزریق آب دریا و تزریق آب با شوری کم در مخازن کربنات را انجام دادند. نشان داده شد که افزایش یون کلسیم و کاهش یون منیزیم بر تبادل یونی در سطح سنگ کلسیت مؤثر است. در نمونه‌های آزمایشگاهی با قرار دادن فیلتر پس از

بر روی مقدار کل رسوب کلسیتی بررسی شود. با توجه به نتایج به دست آمده غلظت سولفات در تزریق آب دریا باعث رسوبات سولفات می‌شود و با افزایش غلظت یون سولفات، رسوبات سولفات به بیشتر می‌شود و نهایتاً باعث تغییر ترشوندگی و منجر به آسیب سازندی می‌شود که این آزمایش نشان می‌دهد با افزایش منیزیم و کلسیم قابلیت انحلال‌پذیری کلسیت در آب زیاد شده و برای کمتر کردن آسیب سازند با افزایش منیزیم می‌توان شوری را بهینه نمود و میزان جاروب کردن نفت را بهتر و خطر آسیب‌سازندی هم کمتر کرد [۱۳]. حاجی رضایی مطالعه رسوب مواد معدنی در مخازن، چاه‌های تزریقی و تولیدی را که به عنوان یک آسیب شناخته می‌شود و سازوکارهای رسوب مواد معدنی از طریق مطالعات شبیه‌سازی تجربی و عددی را انجام داد. رسوب معدنی در مخازن منجر به جا به جایی غیر ایده آل هیدروکربن می‌شود. نتایج حاصل از رسوب معدنی در چاه نشان می‌دهد که برخی از مواد معدنی (به عنوان مثال، کلسیت) در مقادیر زیاد رسوب می‌کند، سایر مواد معدنی (گچ) در تعادل با آب نمک در چاه تحت شرایط فشار و دما یکسان باقی می‌مانند [۱۴]. در شکل ۱ آنالیز تصویری شکل کربنات کلسیم در اثر حرارت با از دست دادن CO₂ و تبدیل به آهک قابل مشاهده است. ساختار شش ضلعی کلسیم کربنات (کلسیت معدنی)، حالت پایدار از لحاظ ترمودینامیکی تحت شرایط نرمال است. سایر ساختارها می‌تواند به صورت متراکم‌تر بلوری راست‌لوزی (آراگونیت معدنی) از طریق ته‌نشینی در دمای بیش از ۸۵ °C تشکیل گردد و اگر دما در حدود ۶۰ °C باشد، به صورت ویتريت رسوب می‌کند. تشکیل کلسیم کربنات در جایی اتفاق می‌افتد که تغییر دما و فشار وجود دارد که منجر به آزاد شدن دی‌اکسید کربن از حالت آبی به شکل گاز از سیال جاری می‌شود [۱۵-۱۷].

راکتور اختلاط آب، تعیین نوع و مقدار رسوب با تجزیه و تحلیل کریستال‌های جامد روی سطح فیلتر با استفاده از دستگاه SEM/EDX مورد بررسی قرار گرفت. نشان داده شد که استرانسیم و کلسیم سولفات رسوبات غالب در حضور و عدم حضور سنگ کلسیت بوده است [۱۰]. موسوی دهقانی و همکاران مطالعه آزمایشگاهی تشکیل رسوب کلسیم سولفات در شرایط استاتیک را انجام دادند. در این مقاله، مقدار رسوب کلسیم سولفات حاصل از امتزاج آب‌های ناسازگار تزریقی و سازندی در شرایط استاتیکی به صورت آزمایشگاهی بررسی شده است. در انجام آزمایشات استاتیک مقادیر رسوب حاصل از امتزاج آب‌های ناسازگار در دو حالت سکون و همزدن آب‌های اختلاط یافته برحسب زمان جهت بررسی اثر هم‌زدن روی مقدار رسوب ته‌نشین شده اندازه‌گیری شدند و برخی از آزمایشات تکمیلی از جمله عکس‌برداری با میکروسکوپ روی رسوبات حاصل نیز انجام شده است [۱۱]. موسوی دهقانی و عباسی مدل‌سازی رسوب سولفات کلسیم در فرآیند تزریق آب در مغزه‌های همگن را انجام دادند. در این تحقیق ضریب پراکندگی با کمک یون‌های موجود در آب‌های سازندی و تزریقی در مغزه‌های همگن محاسبه شده است که دارای این مزیت است که در فرآیند رسوب‌گذاری اثری نخواهد گذاشت. برای مدل‌سازی غلظت یون‌ها در محیط متخلخل، داده‌های غلظت اندازه‌گیری شده با کمک مدل ریاضی برازش شده‌اند [۱۲]. آیت‌اللهی و همکاران اثر شوری و نوع یون بر آسیب سازند ناشی از رسوبات معدنی و بهینه کردن شوری مطلوب را مورد بررسی قرار دادند. ناسازگاری شیمیایی بین آب هوشمند تزریق شده و آب سازند منجر به رسوبات معدنی می‌شود. برای این منظور آب دریا به عنوان پایه آب هوشمند در نظر گرفته شد تا تأثیر تعیین‌کننده یون سولفات، کلسیم و منیزیم را بررسی کنند و اثر شوری آب نمک تزریق شده



شکل ۱ آنالیز تصویری شکل رسوبات (الف) کلسیت (ب) آراگونیت (ج) ویتريت (د) ترکیب سه رسوب [۱۸].

مرحله به وجود نمی آید اما بعد از سپری شدن مدت زمان لازم ترکیب آبهای ناسازگار این پدیده مورد توجه قرار می گیرد و در بخش نتیجه گیری به اثر رسوب آلی بعد از رسوب معدنی پرداخته شده است. تاکنون آنچه که بیشتر در تحقیقات گذشته عنوان شده است، ایجاد حالت ترشوندگی مساعدتر با تزریق آب هوشمند می باشد. اما نشانه های اثر مثبت کاهش شوری آب در افزایش تولید و اثرات منفی تزریق آب و کارهای آن به صورت واضح بیان نشده است. برای توصیف برهمکنش ها، مکانیزم های متعددی بیان شده که از آن جمله می توان به رسوب گذاری، تغییرات دما، تبادلات یونی، انبساط دو لایه الکتریکی، تغییرات ترشوندگی و ... اشاره کرد. یکی از جنبه هایی که در مطالعات گذشته مبهم مانده، بررسی احتمال ایجاد آسیب سازند در تزریق آب مهندسی شده است. عواملی که باعث وقوع آسیب سازند می شوند را می توان کاهش نفوذپذیری، تغییرات ترشوندگی سطوح سنگ، تغییرات فیزیکی سنگ، رها شدن ذرات مواد معدنی، رسوب محصولات جانبی واکنش های شیمیایی و تشکیل رسوبات مواد آلی و معدنی اشاره کرد. از دیگر خلاء های تحقیقات موجود، می توان به تأثیر نسبت های مختلف کاتیون هایی نظیر منیزیم، کلسیم، باریوم و استرانسیم که عمدتاً در آب دریا و آب های سازندی موجود هستند که می توانند بر سرعت تشکیل و رشد کریستال های جامد رسوب موثر باشند. همچنین، میزان تبادلات یونی بین سطح سنگ و یون های محلول در آب، با تغییر غلظت و نسبت برخی از یون های موجود در فاز آبی باید مورد بررسی قرار گیرد.

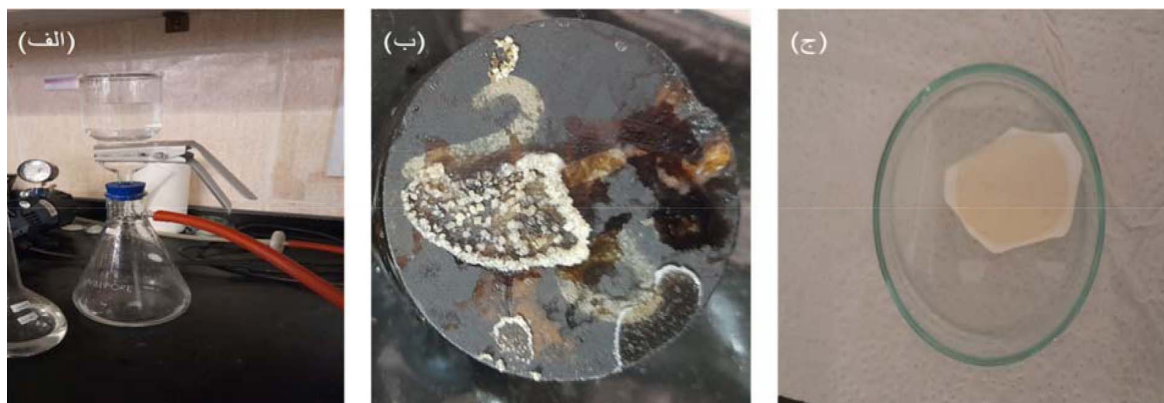
بهبود بازیافت نفت توسط سیلاب زنی با شوری کم باید با حداقل آسیب سازند همراه باشد. از طرف دیگر بخش های آسفالتینی نفت خام می توانند در تماس با آب نمک های تزریقی ناسازگار، بی ثبات شوند که منجر به آسیب سازند آلی می شود. رسوب آسفالتین ها می تواند منجر به مشکلات زیادی در مخازن نفتی مانند مسدود شدن منافذ سنگ های مخزن و تغییر ترشوندگی سنگ شود. بنابراین شناخت عوامل مؤثر بر تشکیل رسوب آسفالتین می تواند به ما در جلوگیری از این مشکل کمک کند. عوامل متعددی از جمله فشار، دما و تغییرات ترکیب در مراجع مطالعه شده است. با توجه به عدم درک اساسی در مورد تأثیر بالقوه حضور سنگ بر این پدیده، اثر همزمان شوری آب نمک و حضور سنگ کلسیت بر ناپایداری آسفالتین بررسی شد. نتایج نشان دهنده افزایش بی ثباتی آسفالتین در هنگام تماس نفت با آب نمک در یک سیستم امولسیون شده است. این به شدت به نوع آب نمک بستگی دارد و حداکثر رسوب در شوری متوسط با دو برابر آب دریا رقیق شده رخ داده است. رسوب آسفالتین به طور کلی با وجود ذرات جامد کلسیت در سیستم امولسیونی افزایش می یابد و در شوری های بالاتر، به دلیل نیروی جاذبه بیشتر بین سنگ و آسفالتین، جذب آسفالتین بیشتری در سطح سنگ رخ می دهد. این یافته های جدید می تواند به جلوگیری از نتایج در مورد آسیب آلی در تزریق آب با شوری کم کمک کند [۱۹-۲۰]. اما در این پژوهش فرض بر این است که تزریق به ناحیه آبی صورت می گیرد و رسوبات معدنی بیشتر مد نظر است و رسوبات آلی در این

مواد و روش‌ها

آب تزریقی با ترکیب یونی مشابه نمونه آب خلیج فارس و آب سازند با ترکیب یونی مشابه میادین نفتی ایران (استرانسیم کلرید، منیزیم کلرید، کلسیم کلرید، سدیم کلرید، سدیم سولفات، پتاسیم کلرید و آهن کلرید) برای ساخت و سنتز استفاده شده‌اند که در **جدول ۱** ترکیب آب سازند و ترکیب آب تزریقی آورده شده است. در هر تست استاتیک ۱۰۰ mL از نمونه آب‌ها مورد نیاز است. آزمایش‌های استاتیک در آب تزریقی و آب سازندی با نسبت‌های متفاوت برای بررسی تشکیل رسوبات معدنی بر اثر ناسازگاری آب تزریقی و آب سازندی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج به‌دست آمده از این آزمایش‌ها که شناسایی نوع و سایز و مورفولوژی رسوبات است از آنالیز تصویربرداری به روش میکروسکوپ الکترونی و آنالیز ایدکس مورد بررسی قرار گرفتند متغیر اصلی مورد بررسی در این تحقیق ترکیب یونی و شوری آب تزریقی می‌باشد که با تغییر غلظت یون‌های مختلف محلول در آب به صورت بهینه، تغییرات ترشوندگی و میزان آسیب سازند مورد بررسی قرار گرفت.

اندازه‌گیری جرم رسوبات و طراحی آزمایش

همان‌گونه که ذکر شد، تشکیل رسوبات حاصل از ترکیب آب‌های ناسازگار با یکدیگر از جمله مشکلات مهم تزریق آب در مخازن نفتی می‌باشد که دلیل عمده آن تغییر شرایط ترمودینامیکی آب نمک می‌باشد. رسیدن به حداکثر پتانسیل رسوب قابل تشکیل فرآیندی زمان‌بر بوده و می‌بایست به آب‌های اختلاط یافته به اندازه کافی زمان داده شود تا این مقدار رسوب تشکیل شود. همان‌گونه در **شکل ۲** نشان داده شده، در شرایط استاتیک می‌توان میزان رسوب قابل انتظار از اختلاط آب‌های مورد نظر را تعیین نمود. جهت بررسی سازگاری، آب‌های تزریقی و سازند با نسبت اختلاط ۲۰-۴۰-۶۰-۸۰ اختلاط یافته، در مرحله اول بدون حضور سنگ با وزن کردن فیلتر قبل و بعد از انجام آزمایش با استفاده از پمپ خلأ (**شکل ۲ الف**) رسوب روی فیلتر (**شکل ۲ ج**) جمع می‌گردد و بعد از خشک کردن آن توسط اون مقدار وزن رسوب اندازه‌گیری می‌شود و در مرحله دوم، میزان رسوب در حضور سنگ (**شکل ۲ ب**) با وزن کردن سنگ قبل از فرآیند رسوب و بعد از آن به دست می‌آید.



شکل ۲ (الف) تست سازگاری با استفاده از پمپ خلأ، (ب) مقدار رسوب در حضور سنگ و (ج) مقدار رسوب روی فیلتر.

جدول ۱ ترکیب آب سازند و ترکیب آب تزریقی.

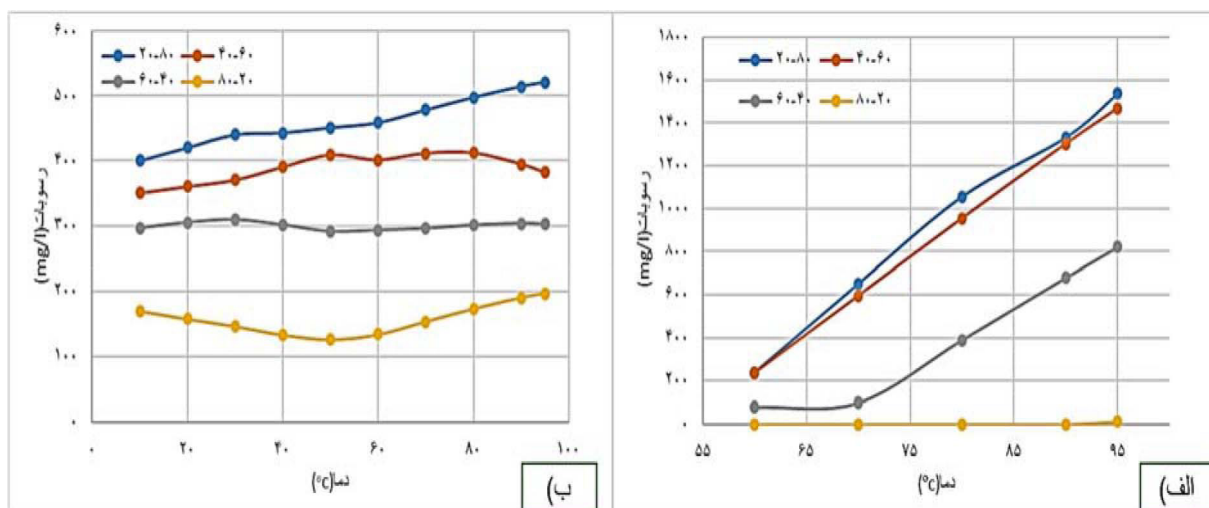
	یون‌ها	Si ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺	TDS
IW	mg/L	۲۵	۱۶۴۰	۵۰۰	۱۴۷۵۳	۲۴۱۰۸	۳۵۷۹	۵۲۰	۴۵۱۲۲
FW	mg/L	۵۶۰	۱۰۰۰	۷۰۰۰	۶۱۰۰۰	۱۱۰۰۰۰	۳۲۵	۶۵۰	۱۸۰۶۴۱

و ۸۰٪ آب سازندی رسوب کلسیم سولفات اصلا در دمای بالا تشکیل نمی‌گردد و رسوبات استرانسیم سولفات و رسوبات دیگری تشکیل خواهد شد.

پس از دسته‌بندی داده‌های به‌دست آمده از تست‌های استاتیک و تحلیل داده‌ها با رسم نمودارهای مقدار رسوب برحسب زمان و دما از نرم‌افزار OLI Scale chem برای پیش‌بینی شرایط ترمودینامیکی تشکیل رسوبات معدنی جهت تعیین سهم مکانیسم‌های انحلال و رسوب استفاده شده است. داده‌های میزان رسوب روی فیلتر با داده‌های مدل‌سازی منطبق، اما در ارتباط با حضور سنگ داشتن بار الکتریکی و همچنین یون‌های کلسیم و کربنات موجود در سنگ در میزان رسوبات افزایش ۱۰۰ تا ۴۰۰ mg/L مشاهده شد که این عدم تطابق با توجه به شناخت خصوصیات سنگ می‌توان ناشی از رسوبات کلسیم کربنات و حتی پدیده دولومیت دانست.

طراحی آزمایش در شرایط استاتیک بر اساس دما

برای بررسی اثر دما آزمایش سازگاری آب‌ها، در دماهای مختلف انجام و نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. کلسیم سولفات در دمای بالای ۵۰ °C تشکیل می‌گردد اما رسوب استرانسیم شیب بسیار ملایمی دارد و در دماهای بالا کریستال استرانسیم تشکیل می‌شود در دمای ۹۵ °C در حضور سنگ رسوبات به صورت واضح شکل خواهند گرفت. با مقایسه وزن رسوبات تشکیل شده می‌توان مکانیسم‌های فعال و مؤثر بر تشکیل رسوبات، در حضور سنگ را شناسایی کرد. نکته قابل توجه در این آزمایش‌ها رسوبات دیگری مثل کلسیم کربنات است که با توجه به این که آزمایش‌ها در دمای بالا صورت گرفته است از این رسوبات میزان بسیار کمی تشکیل خواهد شد. در واقع با توجه به تاثیر دما این رسوبات در دمای پایین تشکیل می‌گردد. نکته دیگر که براساس مقایسه نتایج آزمایشگاهی می‌توان به آن اشاره کرد در غلظت ۲۰٪ آب تزریقی



شکل ۳ بررسی اثر سولفات بر روی تشکیل رسوب الف) کلسیم سولفات و ب) رسوب استرانسیم سولفات بر اساس دما.

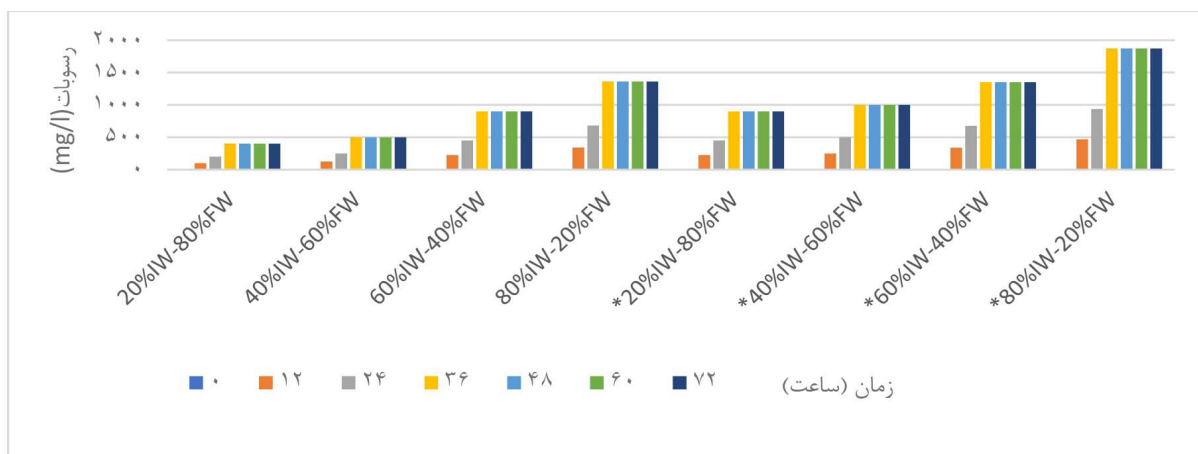
طراحی آزمایش در شرایط استاتیک بر اساس زمان

به منظور بررسی تاثیر یون سولفات بر روی تشکیل رسوب، بعد از انجام آزمایش سازگاری در نسبت معین به این آب‌های اختلاط یافته زمان داده می‌شود و در بازه‌های زمانی مختلف مقدار رسوب اندازه‌گیری می‌شود. همان‌گونه که در شکل ۴ ملاحظه می‌شود بین ۲۴ h تا ۷۲ h میزان رسوب اندازه‌گیری شده به مقداری ثابت می‌رسد و نوع رسوبات در آنالیز یونی مورد بررسی قرار می‌گیرد. نوآوری این پژوهش در نظر گرفتن شرایط مختلف استاتیکی در حضور سنگ مخزن (غالباً کلسیت) و به‌وجود آوردن شرایطی که یون‌ها به دلیل بار مثبت سنگ بتوانند به صورت آزاد بر روی سطح سنگ بچسبند، به همین دلیل اختلاط به صورت کامل انجام و با استفاده از برس لوله در هر مرحله از رسوبات روی شیشه و سطوح جلوگیری و این باعث شده که یون‌ها از دیدگاه مولکولی به هم نزدیک شده و رسوب را در شرایط مختلف روی سطح سنگ تشکیل بدهند.

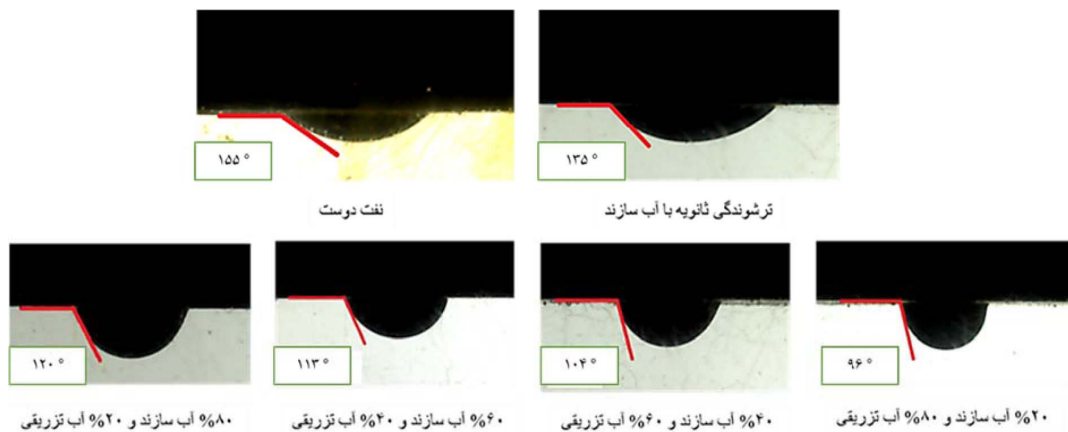
طراحی آزمایش در شرایط استاتیک زاویه تماس

ترشوندگی را به تمایل یک سیال به پخش شدن روی سطح سنگ در حضور سیال دیگر با توجه به

بالانس بین نیروهای سطحی و بین سطحی گفته می‌شود. این سیالات غیرامتزاجی می‌تواند آب و نفت باشد، تعیین ترشوندگی بر اساس تعادل و واکنش نیروهای بین سطحی نفت و سطح سنگ انجام می‌گیرد. در تئوری، ترشوندگی یک سطح توسط تعادل بین نیروهای جاذبه و اندروالسنس، نیروهای الکترواستاتیک لایه دوگانه (جاذبه یا دافعه) توصیف می‌شود. اندازه‌گیری زاویه تماس^۱ اولین معیار برای ارزیابی میزان ترشوندگی سنگ می‌باشد. ۴ نمونه از سنگ مخزن که تکه‌های نازک سنگ هستند به مدت ۳۰ روز در داخل کوره در نمونه نفت در دمای مخزن (داخل سیلندر) قرار گرفت تا کاملاً نفت دوست شوند. سپس نمونه‌های نفت دوست به مدت ۷۲ h درون نمونه آب سازند قرار می‌گیرد تا ترشوندگی ثانویه بوجود بیاید و نهایتاً جهت رسیدن به ترشوندگی ثالثیه با آب مهندسی شده با نسبت‌های مختلف استفاده شد. سپس زاویه تماس قطره نفت بر روی سطح نمونه‌ها در حضور فاز آبی اندازه‌گیری شد (به‌وسیله دوربین عکسبرداری شد) و بر اساس آن میزان تغییرات ترشوندگی سنگ ارزیابی گردید. نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۴ بررسی اثر سولفات بر روی تشکیل رسوب بر اساس زمان‌های مختلف.



شکل ۵ تست زاویه تماس در مرحله اولیه (نفت دوست) و مرحله ثانویه (اختلاط با آب سازند) و مرحله ثالثیه (نسبت‌های مختلف اختلاط).

آب‌های سازند و آب مهندسی شده رسوب‌های باریم سولفات، کلسیم سولفات و استرانسیم سولفات تشکیل می‌شوند. پس از تماس نفت با آب نمک مشاهده شد که میزان رسوب موجود در آب افزایش می‌یابد بنابراین می‌توان گفت تزریق آب مهندسی شده با یون‌های مختلف در تماس با نفت باعث تغییر در رفتار نفت می‌شود. برهم کنش بین نفت و یون‌های آب شور می‌تواند به تشکیل شرایط رسوب آسفالتین کمک نماید. نتایج نشان داد که تمامی نمک‌ها تشکیل رسوب آسفالتین را تشدید می‌کنند. از آنجا که نمونه سنگ مخزن مورد مطالعه از نوع کلسیتی بوده و سطح آن انباشته از یون‌های کلسیم با بار مثبت است، بنابراین وجود یون‌های منفی موجود در آب تزریقی قابل پیش‌بینی بوده و انتظار می‌رود که یون سولفات تمایل بیشتر در پایدار شدن، برای نزدیک شدن به سطح و حضور در لایه نفتی و تغییر ترشوندگی داشته باشد. از سوی دیگر چون در سطح سنگ کربناته، گروه کربوکسیلی به واسطه یک پیوند قطبی، به کلسیم موجود در سطح متصل است، لذا با نزدیک شدن یون سولفات، رقابت بین پیوندهای کلسیم با سولفات و کلسیم با گروه کربوکسیلی آغاز می‌شود. پیوند بین یون‌های سولفات و کلسیم از نوع یونی بوده که به مراتب قوی‌تر از پیوندهای قطبی است؛ بنابراین اتم‌های کلسیم تمایل زیادی به برقراری

همان‌گونه که در شکل ملاحظه می‌شود با افزایش نسبت آب تزریقی زاویه تماس کاهش می‌یابد. هرچه نسبت آب تزریقی بیشتر شود رسوب بیشتری تشکیل می‌شود و ترشوندگی نیز به صورت همزمان تغییر می‌کند تاثیر مثبت (تغییر ترشوندگی) و تاثیر منفی (تولید رسوب و گرفتگی گلوگاه‌ها) به صورت همزمان بررسی شده و همچنین برای اطمینان از اثر بخشی دقیق رسوبات بر روی لایه نفت و اینکه رسوباتی که در جداره‌ها وسطوح می‌چسبند مورد بررسی و اثرگذاری قرار بگیرند در هر مرحله از برس لوله استفاده گردید و بعد فرایند اختلاط انجام شد [۲۱].

بحث و نتایج

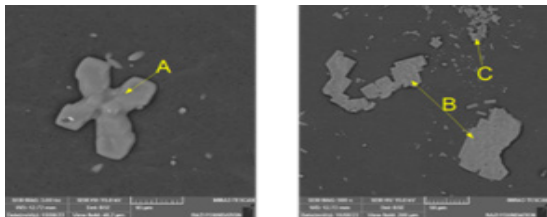
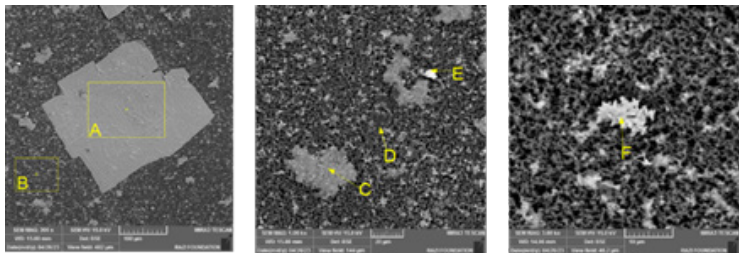
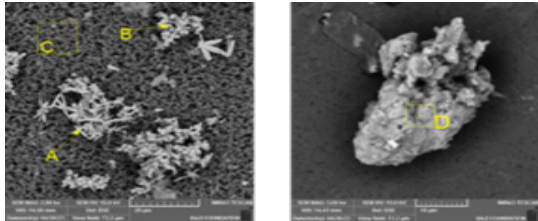
همان‌گونه که ذکر شد ترشوندگی نمونه‌های سنگ به روش زاویه تماس ارزیابی گردید و آب دوست بودن آنها مشخص گردید. بهبود ترشوندگی به طور کلی به برهم کنش میان یون‌های دوظرفیتی سولفات، کلسیم و منیزیم در جداسازی گروه‌های اسیدی (چرب) چسبیده به سطح سنگ و متعاقباً، آب دوست‌تر شدن سطح سنگ اطلاق می‌شود. اختلاط دو آب ناسازگار باعث تشکیل رسوب‌های سولفات شده که وجود نفت با این مخلوط منجر به تشکیل رسوبات آلی می‌شود و رسوبات تشکیل شده روی لایه نفت و رسوبات آلی می‌چسبند آزمایش‌ها نشان داد که در اثر اختلاط

برای نقاط مختلف در **جدول ۳** آمده است. با توجه به نتایج آنالیز یونی و تصویربرداری در سه نسبت مختلف بر اساس تست، پیک‌های اتمی C, Ca, S, Sr و O بالاتر از سایر اتم‌ها هستند، که در **شکل ۶** مشخص شده است. آنالیز یونی برای نمونه‌های آب تزریقی با نسبت اختلاط 80% آب تزریقی- 20% آب سازندی که در چهار نقطه رسوبات کلسیم سولفات و استرانسیم سولفات قابل مشاهده است. نکته قابل توجه این است که مکانسیم رشد کریستال استرانسیم سولفات نسبت به نسبت‌های قبل بیشتر قابل مشاهده است. پیک‌های کم انرژی نزدیک به صفر نويز الکترونیکی سیستم تشخیص داده شده‌اند (که در حدود $0-30\text{ kV}$ قابل مشاهده است) کلسیم سولفات رسوب غالب این تست می‌باشد. در این تست‌ها هدف اندازه‌گیری وزن رسوبات حاصل از ناسازگاری آب تزریقی با نسبت اختلاط مختلف با آب سازندی است با مقایسه این آنالیز یونی با وزن رسوبات در حضور سنگ می‌توان مقدار و نوع رسوب موثر بر تغییر ترشوندگی که در **جدول ۳** آمده است را تعیین کرد [۲۳-۲۵].

از طرفی رسوب‌های کلسیم و استراتیوم طبق واکنش زیر انجام می‌شود،
 $(CaSO_4 \text{ or } SrSO_4) \Leftrightarrow (Ca^{2+} \text{ or } Sr^{2+}) + SO_4^{2-}$ همان‌طور که در **جدول ۳** مشاهده می‌شود با افزایش نسبت کاتیون‌های Ca^{2+} و Sr^{2+} موجود در آب سازند و اختلاط آن با آب مهندسی شده، میزان رسوب‌های سولفات افزایش می‌یابد. افزایش میزان رسوب در آب سازند حاوی کلسیم بسیار محسوس است زیرا رسوب کلسیم سولفات بسیار وابسته به دما است و با افزایش دما میزان آن زیاد می‌شود و استرانسیم سولفات هم با شیب بسیار ملایم با افزایش دما، افزایش می‌یابد.

پیوند با گروه‌های سولفات از خود نشان می‌دهند. در این میان در اثر نیروهای الکترواستاتیکی، یون‌های فعال کلسیم که در آب تزریقی قرار دارند می‌توانند آزادتر به سمت سطح حرکت کنند و با برقراری پیوند با گروه کربوکسیلی، آنها را از سطح جدا کنند. این پدیده در دماهای بالاتر نیز قابل مشاهده است. چنانکه تحقیقات لاگر و همکارانش نشان داده است که در دماهای بالا در حدود $90^\circ C$ یون منیزیم به دلیل برانگیخته شدن الکترون لایه آخر، می‌تواند به سطح نزدیک شده و جانشین کلسیم متصل به گروه کربوکسیلی شود، بنابراین به نظر می‌رسد در دماهای نزدیک به دمای مخزن جداسازی گروه‌های کربوکسیلی بیشتر باشد، چرا که یون‌های فعال سطحی منیزیم نیز در واکنش شرکت کرده و با نشستن به جای کلسیم متصل به سطح، گروه کربوکسیلی متصل به کلسیم را آزاد می‌کند. البته این امر منجر به تشکیل رسوب منیزیم کربنات (دولومیت‌ه شدن) می‌شود که خود می‌تواند به مخزن آسیب وارد کند. با افزایش غلظت یون‌های سولفات، توانایی آنها برای قرارگیری در مجاورت یکدیگر روی نمونه کربناته بیشتر می‌شود [۲۲]. رسوب سولفات کلسیم بدون آب پایدارترین شکل از انواع رسوبات سولفات کلسیم است و از مهم‌ترین مشکلات عملیات تزریق آب محسوب می‌شود. این نوع رسوب، سخت‌تر و دارای چسبندگی بیشتر نسبت به انواع دیگر است تشخیص عوامل و مکانیسم‌های موثر بر تشکیل رسوب را می‌توان با انجام تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی و آنالیز نقطه‌ای رسوبات انجام داد. تصویربرداری رسوبات روی فیلتر در دو حالت بدون حضور سنگ و دیگری با حضور سنگ انجام و نتایج به ترتیب در **جدول ۲** و **جدول ۴** به طور کامل نشان داده شده است. همچنین آنالیز نقطه‌ای رسوبات

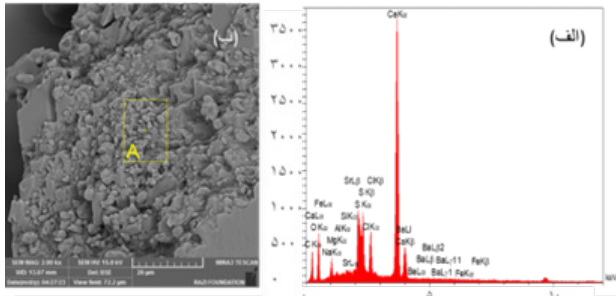
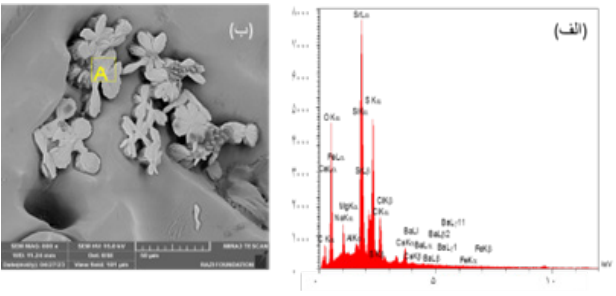
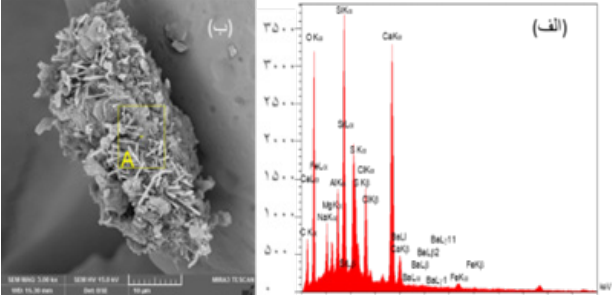
جدول ۲ نتایج تست بررسی اندازه کریستال‌ها و نوع رسوب تشکیل شده در آزمایش‌های ناسازگاری روی فیلتر.

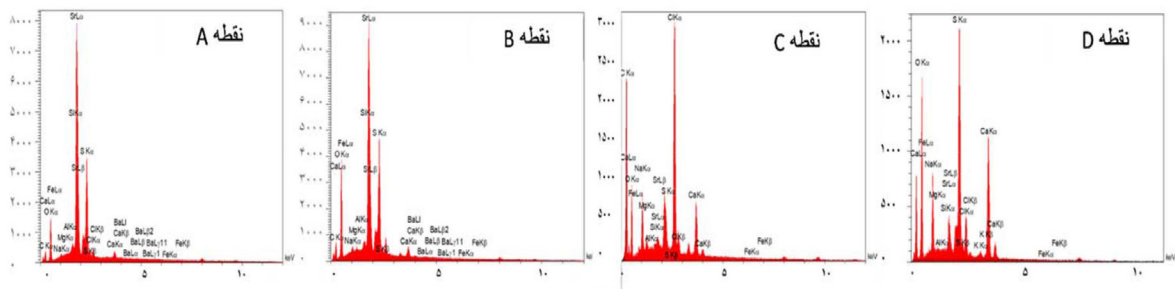
	کلسیم سولفات	استرانسیم سولفات
مورفولوژی	مکعبی و رومبوهیدرال	سوزنی شکل و خوشه‌ای
شرایط تشکیل	درنسبت اب تزریقی بالای ۴۰٪ تشکیل می‌شود	درنسبت اب تزریقی بالای ۶۰٪ تشکیل می‌شود
میزان تشکیل	بیش از ۷۰٪ رسوبات را تشکیل می‌دهد	کمتر از ۲۵٪ رسوبات در دما و نسبت بالا را تشکیل می‌دهد
شرایط ترمودینامیک	در دماهای بالای ۵۰ °C تشکیل می‌گردد.	در همه دماها تشکیل می‌گردد
	تست میکروسکوپ الکترونی SEM برای نمونه های اب تزریقی با نسبت اختلاط ۴۰٪ اب تزریقی-۶۰٪ اب سازندی	
	تست میکروسکوپ الکترونی SEM برای نمونه های اب تزریقی با نسبت اختلاط ۶۰٪ اب تزریقی-۴۰٪ اب سازندی	
	تست میکروسکوپ الکترونی SEM برای نمونه های اب تزریقی با نسبت اختلاط ۸۰٪ اب تزریقی-۲۰٪ اب سازندی	

جدول ۳ آنالیز نقطه‌ای برای نقاط مختلف رسوبات تشکیل شده.

نقطه	A		B		C		D	
	%W	%A	%W	%A	%W	%A	%W	%A
عنصر								
O	۲۴	۲۸	۳۶	۴۹	۱۵	۱۳	۵۱	۶۹
S	۱۳	۱۰	۱۱	۸	۱	۱	۱۶	۱۱
Ca	۱	۱	۱	۱	۴	۱	۱۴	۷
Sr	۳۹	۱۱	۲۹	۷	۱	۱	۴	۱
Ba	۱	۱	۱	۱	۰	۰	۰	۰
رسوبات تشکیل شده	CaSO ₄		CaSO ₄		CaSO ₄		CaSO ₄ + SrSO ₄	

جدول ۴ نتایج تست بررسی اندازه کریستال‌ها و نوع رسوب تشکیل شده در آزمایش‌های ناسازگاری آب در حضور سنگ.

استرانسیم سولفات	کلسیم سولفات	
سوزنی شکل و جدا جدا	بی شکل و به هم پیوسته	مورفولوژی
درنسبت آب تزریقی بالای ۶۰٪ تشکیل می‌شود	درنسبت آب تزریقی بالای ۴۰٪ تشکیل می‌شود	شرایط تشکیل
کمتر از ۲۵٪ رسوبات در دما و نسبت بالا را تشکیل می‌دهد	بیش از ۷۰ درصد رسوبات را تشکیل می‌دهد	میزان تشکیل
در همه دماها تشکیل می‌گردد	در دماهای بالای ۵۰° تشکیل می‌گردد	شرایط ترمودینامیک
	<p>(الف) تست آنالیز اتمی EDX (ب) تست میکروسکوپ الکترونی SEM برای نمونه‌های آب با نسبت اختلاط ۴۰٪ آب تزریقی-۶۰٪ آب سازندی</p>	
	<p>(الف) تست آنالیز اتمی EDX (ب) تست میکروسکوپ الکترونی SEM برای نمونه‌های آب با نسبت اختلاط ۶۰٪ آب تزریقی-۴۰٪ آب سازندی</p>	
	<p>(الف) تست آنالیز اتمی EDX (ب) تست میکروسکوپ الکترونی SEM برای نمونه‌های آب با نسبت اختلاط ۸۰٪ آب تزریقی-۲۰٪ آب سازندی</p>	



شکل ۶ تست آنالیز اتمی EDX برای نمونه‌های آب تزریقی با نسبت اختلاط ۸۰٪ آب تزریقی-۲۰٪ آب سازندی.

و تاثیر آن روی ترشوندگی بیشتر است. همچنین کلسیم سولفات و استرانسیم سولفات رسوبات غالب این تست می‌باشد. مورفولوژی بی‌شکل و سوزنی و چسبیده به هم است. نکته قابل توجه این است که کریستال استرانسیم سولفات به شکل سوزنی بر سطح سنگ چسبیده است اخلاف وزن در این نسبت 400 mg/L بیشتر از عدم حضور سنگ اندازه‌گیری شده که نشان دهنده کربنات کلسیم است که در آنالیزیونی قابل مشاهده است [۲۳-۲۵].

با توجه به نتایج، با افزایش نسبت‌ها در این قسمت بر اساس نتایج جدول ۵ در نسبت ۲۰٪ آب سازندی و ۸۰٪ آب تزریقی بیشترین تاثیر بر ترشوندگی ناشی از رسوبات حاصل از کلسیم سولفات و استرانسیم سولفات در دمای 95°C قابل مشاهده است اما نکته قابل توجه در این تست افزایش شدید رسوبات استرانسیم سولفات نسبت به غلظت کلسیم است که در جدول ۴ قابل مشاهده است، که این رسوبات و سطح سنگ را پوشش داده

جدول ۵ آنالیز نقطه‌ای برای نقاط مختلف رسوبات تشکیل شده.

نقطه عناصر	A	
	%W	%A
C	۱۶	۲۵
O	۴۳	۵۱
S	۲۲	۱۱
Ca	۱۶	۱۷
Sr	۷	۵
Ba	۱	۰
رسوبات تشکیل شده	$\text{CaSO}_4 + \text{SrSO}_4$	

است تغییر دهد.

۲- در این تحقیق تشکیل رسوب سولفات که از رسوبات غالب در میادین هیدروکربوری جنوب غرب ایران و حین فرآیند تزریق آب است، مورد مطالعه استاتیکی قرار گرفت. با توجه به احتمال تشکیل سایر رسوبات معدنی در میادین جنوب ایران، انجام آزمایشات استاتیک برای رسوبات سولفات استرانسیم و سولفات کلسیم نیز انجام شد. با افزایش 421 mg/L در تست سازگاری در حضور سنگ (غالب کلسیت) تغییر در وزن رسوبات از 800 تا 1800 mg/L مشاهده شد که میزان 100 تا 400 mg/L نسبت به عدم حضور سنگ (فیلتر) بیشتر است چون خود سنگ هم دارای یون کلسیم است و با سولفات واکنش داده و میزان افزایش رسوب بین این دو ناشی از این مکانیسم است. همچنین این افزایش می‌تواند ناشی از تاثیر نمک‌های موجود بر رسوب آسفالتین هم باشد.

نتیجه‌گیری

۱- در مقاله حاضر تاثیر فرایند تزریق آب مهندسی شده، بر تغییر خاصیت ترشوندگی در مخازن کربناته مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. برای این منظور از آب سازند و آب دریا با نسبت‌های متفاوت از یون‌های سولفات جهت انجام آزمایشات استفاده شد. نتایج آزمایش‌های انجام شده نشان داد که یون سولفات با نسبت ۸۰٪ آب تزریقی-۲۰٪ آب سازندی بیشترین تاثیر را بر روی تغییر ترشوندگی سنگ از نفت دوست به اب دوست دارد. با افزایش نسبت‌های نمونه‌های آب تزریقی به ۸۰٪ آب تزریقی-۲۰٪ آب سازندی یون سولفات می‌تواند ترشوندگی را با تغییر زاویه تماس 61° از 155° نفت دوست (زاویه بین 105° تا 180°) به خنثی (زاویه بین 75° تا 105°) که در این آزمایش 96° رسیده

با برقراری پیوند با گروه کربوکسیلی، آنها را از سطح جدا کنند. این پدیده در دماهای بالاتر نیز قابل مشاهده است.

تشکر و قدردانی

بر خود لازم می‌دانیم که از حمایت و پشتیبانی پرسنل گروه آزمایشگاهی ازدیاد برداشت، پژوهشگاه صنعت نفت که در انجام این پژوهش ما را یاری کردند تشکر و قدر دانی نماییم.

۳- اثر دما و زمان در تست سازگاری آب‌ها نشان می‌دهد که کلسیم سولفات در دمای بالای $^{\circ}\text{C}$ ۵۰ تشکیل می‌گردد اما رسوب استرانسیم شیب بسیار ملایمی دارد اما در دماهای بالا رشد کریستال استرانسیم شروع خواهد شد و در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۹۵ در حضور سنگ رسوبات به صورت واضح ملاحظه خواهد شد همچنین در اثر نیروهای الکترواستاتیکی، یون‌های فعال کلسیم که در آب تزریقی قرار دارند با افزایش زمان بیش از ۲۴ h می‌توانند آزادتر به سمت سطح حرکت کنند و

مراجع

- [1]. Montazeri, M., Shahrabadi, A., Nouralishahi, A., Mousavian, S. M., & Hallaj, A. (2018). Investigation of wettability alteration due to smart water injection into carbonate reservoirs by zeta potential and contact angle's tests, *Journal of Petroleum Research*, 28(97-4), 29-39, doi:10.22078/pr.2018.2813.2304.
- [2]. Abbasi, S., Shahrabadi, A., Heshmati, M., & Gharreh Sheikhloo, A. A. (2016). Experimental studies of water injection process into sandstone reservoir rock sample with an emphasis on created fracture effect on formation damage, *Journal of Petroleum Research*, 24(80), 41-53, doi:10.22078/pr.2016.451.
- [3]. Shabani, A., Kalantariasl, A., Abbasi, S., Shahrabadi, A., & Aghaei, H. (2019). A coupled geochemical and fluid flow model to simulate permeability decline resulting from scale formation in porous media, *Applied Geochemistry*, 107, 131-141, doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.06.003.
- [4]. Li, H., Razavirad, F., Shahrabadi, A., & Binley, A. (2023). Effect of the type and concentration of salt on production efficiency in smart water injection into carbonate oil reservoir rocks, *ACS omega*, 8(33), 30736-30746, doi.org/10.1021/acsomega.3c04888.
- [5]. Abbasi, S., Tavakkolian, M., & Shahrabadi, A. (2012). An experimental study of the effect of the water injection process on rock structure and permeability reduction, *Petroleum Science and Technology*, 30(7), 685-698, doi.org/10.1080/10916466.2010.490808.
- [6]. Shahrabadi, A., Babakhani Dehkordi, P., Razavirad, F., Noorimotlagh, R., & Nasiri Zarandi, M. (2022). Enhanced oil recovery from a carbonate reservoir during low salinity water flooding: spontaneous imbibition and core-flood methods, *Natural Resources Research*, 31(5), 2995-3015.
- [7]. RezaeiDoust, A., Puntervold, T., Strand, S., & Austad, T. (2009). Smart water as wettability modifier in carbonate and sandstone: A discussion of similarities/differences in the chemical mechanisms, *Energy & fuels*, ۹(۲۳), 4479-4485, doi.org/10.1021/ef900185q.
- [8]. Golghanddashti, H., Saadat, M., Abbasi, S., & Shahrabadi, A. (2012). Experimental investigation of salt precipitation during gas injection into a depleted gas reservoir, In *IPTC 2012: International Petroleum Technology Conference*, cp-280, European Association of Geoscientists & Engineers, doi.org/10.3997/2214-4609-pdb.280.iptc15179_noPW.
- [9]. Hamouda, A. A., & Gupta, S. (2017). Enhancing oil recovery from chalk reservoirs by a low-salinity water flooding mechanism and fluid/rock interactions, *Energies*, 10(4), 576, doi.org/10.3390/en10040576.
- [10]. Abbasi, S., & Khamehchi, E. (2021). Experimental investigation of competitive mechanisms of precipitation and dissolution due to seawater and low salinity water injection in carbonate reservoirs, *Journal of Molecular Liquids*, 324, 114767, doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114767.
- [11]. Shabani, A., Jahangiri, H. R., & Shahrabadi, A. (2020). Data-driven approach for evaluation of formation damage during the injection process, *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10, 699-710.
- [12]. Rooostaie, A., Golghanddashti, H., Abbasi, S., & Shahrabadi, A. (2016). An experimental investigation of different formation waters and injection water incompatibility to obtain the optimum water mixing ratio in injection processes, 63-72.
- [13]. Ghasemian, J., Riahi, S., Ayatollahi, S., & Mokhtari, R. (2019). Effect of salinity and ion type on formation damage due to inorganic scale deposition and introducing optimum salinity, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 177, 270-281, doi.org/10.1016/j.petrol.2019.02.019.
- [14]. Hajirezaie, S., Wu, X., Soltanian, M. R., & Sakha, S. (2019). Numerical simulation of mineral precipitation

- in hydrocarbon reservoirs and wellbores, *Fuel*, 238, 462-472, doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.101.
- [15]. Vazirian, M. M., Charpentier, T. V., de Oliveira Penna, M., & Neville, A. (2016). Surface inorganic scale formation in oil and gas industry: As adhesion and deposition processes, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 137, 22-32, doi.org/10.1016/j.petrol.2015.11.005.
- [16]. Vazirian, M. M., Charpentier, T. T., Neville, A., Alvim, F. B., & de Oliveira Penna, M. (2016). Assessing surface engineering solutions for oilfield scale; correlating laboratory tests to field trials, In *SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition?*, SPE-179862, doi.org/10.2118/179862-MS.
- [17]. Vazirian, M. M., Alvim, F. B., de Oliveira Penna, M., Charpentier, T. V., & Neville, A. (2016). Scale deposition in the oil and gas industry: from a systematic experimental scale study to real-time field data, In *Nace Corrosion, NACE-2016*, NACE.
- [18]. Mukkamala, S. B., Anson, C. E., & Powell, A. K. (2006). Modelling calcium carbonate biomineralisation processes. *Journal of inorganic biochemistry*, 100(5-6), 1128-1138, doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2006.02.012.
- [19]. Balavi, A., Ayatollahi, S., & Mahani, H. (2023). The simultaneous effect of brine salinity and dispersed carbonate particles on asphaltene and emulsion stability, *Energy & Fuels*, 37(8), 5827-5840, doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00293.
- [20]. Shojaati, F., Mousavi, S. H., Riazi, M., Torabi, F., & Osat, M. (2017). Investigating the effect of salinity on the behavior of asphaltene precipitation in the presence of emulsified water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(48), 14362-14368, doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03331.
- [21]. Gandomkar, A., & Rahimpour, M. R. (2017). The impact of monovalent and divalent ions on wettability alteration in oil/low salinity brine/limestone systems, *Journal of Molecular Liquids*, 248, 1003-1013, doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.095.
- [22]. Abbasi, S., Tavakkolian, M., Shahrabadi, A., & Oskui, G. P. (2009). Laboratory investigation on the effect of water injection process on rock structure and permeability reduction, In *SPE Kuwait International Petroleum Conference and Exhibition*, SPE-126266, doi.org/10.2118/126266-MS.
- [23]. Wu, M., Xiao, F., Johnson-Paben, R. M., Retterer, S. T., Yin, X., & Neeves, K. B. (2012). Single-and two-phase flow in microfluidic porous media analogs based on Voronoi tessellation, *Lab on a Chip*, 12(2), 253-261, 26. doi:10.1039/c1lc20838a
- [24]. Abbasi, S., & Khamsehchi, E. (2021). Experimental investigation of competitive mechanisms of precipitation and dissolution due to seawater and low salinity water injection in carbonate reservoirs, *Journal of Molecular Liquids*, 324, 114767, doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114767.
- [25]. Kamalipour, M., Dehghani, S. A. M., Naseri, A., & Abbasi, S. (2017). Role of agitation and temperature on calcium sulfate crystallization in water injection process, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 151, 362-372, doi.org/10.1016/j.petrol.2016.12.039.



Ionic Analysis and Photography of the Effect of Sulfate Ion in Different Ratios of Injection Water and Scale Formation and its Effect on Wettability Alteration in Carbonate Reservoirs

Mohammadreza esmailinasab¹, Mastaneh hajipour¹, Abbas shahrabadi^{2*} and Mohammad behnood¹

1- Petroleum Engineering Department, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran

2- Petroleum Engineering Division, Research, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

shahrabadia@ripi.ir

DOI: 10.22078/pr.2023.5169.3295

Received: October/09/2023

Accepted: October/21/2023

Introduction

Any process that leads to a decrease in the permeability of the reservoir rock and, as a result, a decrease in production from hydrocarbon reservoirs is called formation damage. The decrease in the permeability of the porous rock of the reservoir caused by the formation of mineral scales as a result of the change in water salinity, the change in the ionic composition of the injected water, and the change in the flow rate of the injected water [1-2]. Water injection into different layers of the earth is usually done with the two goals of increasing production and disposing of waste water. The water injected into the reservoir must be free of any suspended particles, oil droplets and compatible with the reservoir water to prevent the formation of mineral deposits and decrease the permeability of the reservoir rock. The most important factor in Formation of scale in the pores and throats of reservoir rock is incompatibility of injection and formation waters. The incompatibility of the ionic composition of the injection water and the formation water causes the formation of mineral salts and the deposition of these substances in the rock cavities reduces the permeability of the reservoir rock [3-4]. Studying the disturbing ions present in injected water, how to determine the possibility of scale and also how

to reduce the amount of scale guarantees the reduction of formation damage. Formation damage caused by scales due to the incompatibility of rock and fluid is considered. Various phenomena occur due to the incompatibility of rock and fluid, which cause adverse effects on the physical properties of the rock and affect the performance of the injection process. Among these phenomena, we can mention the dissolution of the formation a layer scales deposition on the surface of the rock and the change of wettability [5-6].

Materials and Methods

Table 1 demonstrates the composition of injected water with an ionic composition similar to Persian Gulf water and formation water with an ionic composition similar to Iranian oil fields (strontium chloride, magnesium chloride, calcium chloride, sodium chloride, sodium sulfate, potassium chloride, and iron chloride) have been used for synthesis. In each static test, 100 mL of water sample is required. Static tests were conducted in different ratios of injection and formation waters to investigate the formation of mineral deposits due to the incompatibility of injection water and formation water. The results obtained from these experiments, which identify the type, size, and morphology of scales, were analyzed by SEM/EDX test.

Table 1 Formation and injection water composition.

	Ions	Sr ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Fe ²⁺	Si ⁺	Ba ²⁺	TDS
IW	mg/L	25	1640	500	14735	24108	3579	520	0	0	0	45122
FW	mg/L	560	1000	7000	61000	110000	325	650	52	46	4	180641

Test Design in Static Conditions Based on Temperature

Fig 1 depicts The effect of temperature on scales with the presence of rock, as well as calcium and carbonate ions in the rock, an increase in 100 to 400 mg/L in the amount of scales was observed, is likely. It is known as calcium carbonate deposits and even the dolomite

phenomenon. Another point that can be mentioned based on the comparison of laboratory results is that in the concentration of 20% injection water and 80% formation water, calcium sulfate deposits do not form at high temperature; furthermore, strontium sulfate deposits and other deposits will be formed.

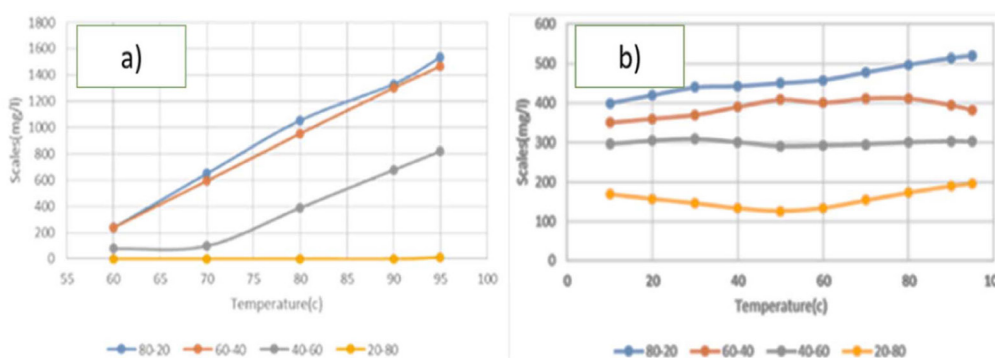


Fig. 1 Investigating the effect of sulfate ion on the formation of a) calcium sulfate and b) strontium sulfate versus temperature.

OLI Scale chem software has been used to predict the thermodynamic conditions of the formation of mineral deposits to determine the contribution of dissolution and precipitation mechanisms. The amount of scales on the filter was logical with the modeling data, but amount of scales on the presence of rock deviate from software results. But according to the knowledge of the characteristics of the rock, this result can be attributed to the calcium carbonate deposits and even the dolomite phenomenon.

Test Design in Static Conditions Based on Time

Fig 2 demonstrates the appropriate time is between 24 hours and 72 hours. The innovation of this research is to consider different static conditions in the presence of reservoir rock and investigate the scales in high temperature conditions and time on the rock surface.

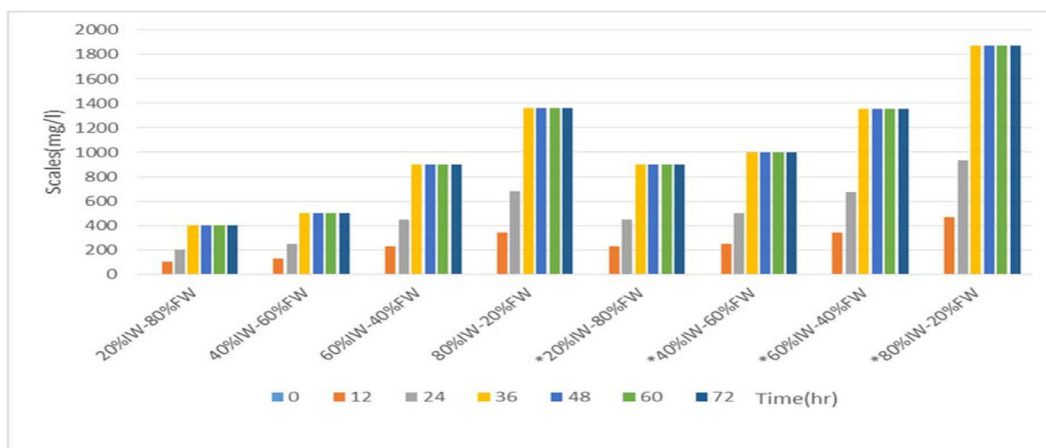


Fig. 2 Investigating the effect of sulfate on scales formation based on different times.

Discussion and results

Tables 2 and 3 demonstrate imaging with a SEM test,

in two parts, investigated the deposits on the filter and on the rock.

Table 2 The test results of the crystal size and the type of scales formed in the incompatibility tests on the filter.

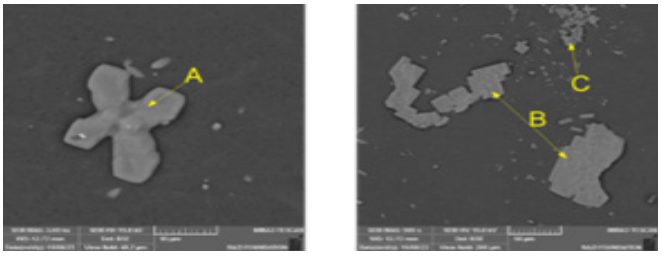
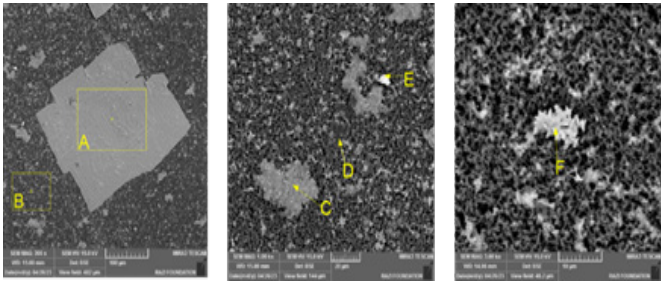
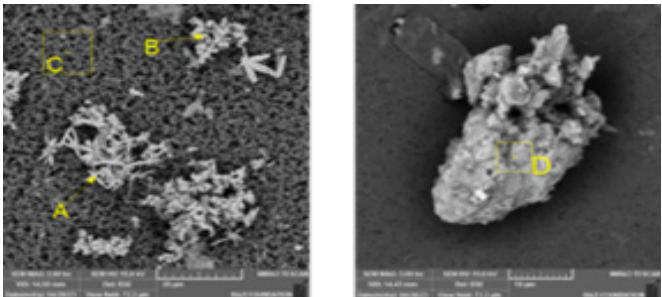
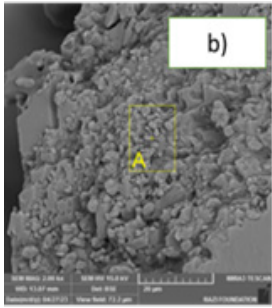
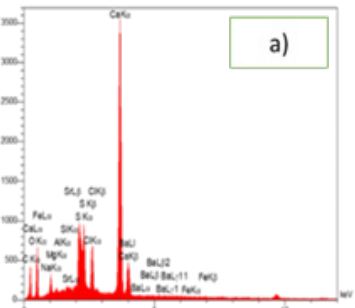
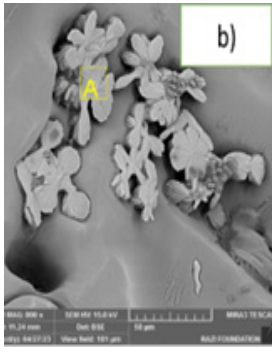
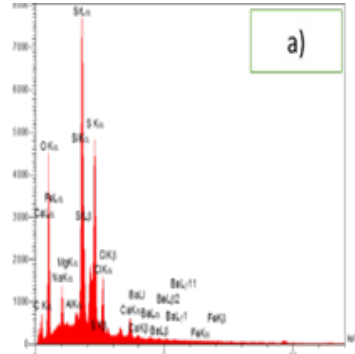
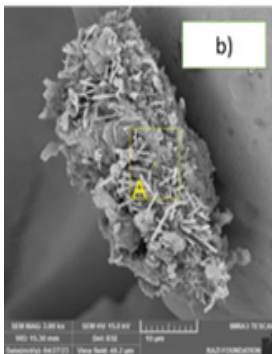
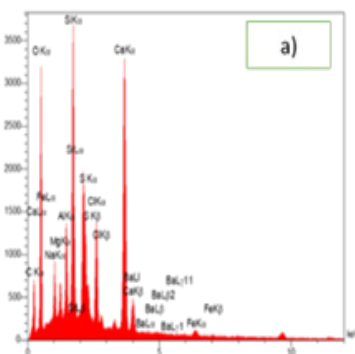
	Calcium sulfate	Strontium sulfate
Morphology	Cubic and rhombohedral	Needle-shaped and clustered
Formation conditions	injected water in different ratios formed above 40%	injected water in different ratios formed above 60%
The amount of formation	It constitutes more than 70% of scales	Less than 25% precipitates at temp and constitutes a high ratio
Thermodynamic conditions	It is formed at temperatures above 50 °C.	It is formed at all temperatures
SEM test For mixing ratio of 40% injection water-60% formation water		
SEM test For mixing ratio of 60% injection water-40% formation water		
SEM test For mixing ratio of 80% injection water-20% formation water		

Table 3 The test results of the crystals size and the type of scales formed in the incompatibility tests in the presence of rock.

	Calcium sulfate	Strontium sulfate
Morphology	Amorphous and connected	Needle-shaped and separately
Formation conditions	injected water in different ratios formed above 40%	injected water in different ratios formed above 60%
The amount of formation	It constitutes more than 70% of scales	Less than 25% precipitates at temp and constitutes a high ratio
Thermodynamic conditions	It is formed at temperatures above 50 °C.	It is formed at all temperatures
a) EDX test For mixing ratio of 40% injection water-60% formation water b) SEM test For mixing ratio of 40% injection water-60% formation water		
a) EDX test For mixing ratio of 60% injection water-40% formation water b) SEM test For mixing ratio of 60% injection water-40% formation water		
a) EDX test For mixing ratio of 80% injection water-20% formation water b) SEM test For mixing ratio of 80% injection water-20% formation water		

Conclusions

1-In this article, the effect of the smart water injection process on the change of wettability in carbonate reservoirs has been investigated and studied. For this purpose, formation water and sea water with different ratios of sulfate ions were investigated. The results of the experiments showed that sulfate ion with a ratio of 80% injection water and 20% formation water has the greatest effect on the change of rock wettability from oil-wet to water-wet. By increasing the proportions

of injection water samples to 80% injection water and 20% sulfate ion formation water, wetting can be achieved by changing the contact angle of 61 degrees from oil-wet 155 degrees to neutral wet, which reached 96 degrees in this test.

2- In this research, the formation of the sulfate scale, which is one of the dominant scales in the hydrocarbon fields of southwestern Iran that was studied during the water injection process. With an increase of 421 ppm in the compatibility test in the presence of rock,

changes in the weight of scales were observed from 800 to 1800 mg/l, which is 100 to 400 mg/l per liter more than the absence of rock (filter) because the rock itself has ions. It is calcium, and it reacts with sulfate and the amount of scale increases.

References

1. Montazeri, M., Shahrabadi, A., Nouralishahi, A., Mousavian, S. M., & Hallaj, A. (2018). Investigation of wettability alteration due to smart water injection into carbonate reservoirs by zeta potential and contact angle's tests. *Journal of Petroleum Research*, 28(97-4), 29-39, 10.22078/PR.2018.2813.2304.
2. Abbasi, S., Shahrabadi, A., Heshmati, M., & Gharreh Sheikhloo, A. A. (2016). Experimental Studies of Water Injection Process into Sandstone Reservoir Rock Sample with an Emphasis on Created Fracture Effect on Formation Damage. *Journal of Petroleum Research*, 24(80), 41-53, 10.22078/PR.2016.451.
3. Shabani, A., Kalantariasl, A., Abbasi, S., Shahrabadi, A., & Aghaei, H. (2019). A coupled geochemical and fluid flow model to simulate permeability decline resulting from scale formation in porous media, *Applied Geochemistry*, 107, 131-141, doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.06.003.
4. Ghasemian, J., Riahi, S., Ayatollahi, S., & Mokhtari, R. (2019). Effect of salinity and ion type on formation damage due to inorganic scale deposition and introducing optimum salinity, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 177, 270-281, doi.org/10.1016/j.petrol.2019.02.019.
5. Hajirezaie, S., Wu, X., Soltanian, M. R., & Sakha, S. (2019). Numerical simulation of mineral precipitation in hydrocarbon reservoirs and wellbores. *Fuel*, 238, 462-472, doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.101.
6. VVazirian, M. M., Charpentier, T. V., de Oliveira Penna, M., & Neville, A. (2016). Surface inorganic scale formation in oil and gas industry: As adhesion and deposition processes, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 137, 22-32, doi.org/10.1016/j.petrol.2015.11.005.