



Universitetet  
i Stavanger

**DET TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE FAKULTET**

## **MASTEROPPGAVE**

Studieprogram/spesialisering:  Petroleumsteknologi, Boring	Vår semesteret, 2014  Åpen
Forfatter: Petter H. Schøyen	..... (signatur forfatter)
Fagansvarlig: Skule Strand  Veileder(e): Zahra Aghaeifar, Skule Strand, Tina Puntervold	
Tittel på masteroppgaven: Smart Vann i Sandstein, effekt av kalsium konsentrasjon på adsorpsjon av kinolin på illitt leire.  Engelsk tittel:	
Studiepoeng: 30	
Emneord: - Økt oljeutvinning (EOR) - Sandstein - Lav salinitetsmekanisme - Kinolin - Adosorpsjon - Vann med lav saltkonsentrasjon - Spektrofotometer	Sidetall: .....  + vedlegg/annet: .....  Stavanger 16.06.2014 dato/år

## Erkjennelser

Først av alt vil jeg gjerne uttrykke en takk til veilederen min ved fakultetet, Post Doc. Skule Strand for deltakelse i hans prosjekt og forskningsgruppe. Skule er alltid full av engasjement, humør og er alltid usedvanlig godt informert.

Jeg vil spesielt takke Zahra Aghaeifar for veiledning, hjelpen og støtten på labben og under oppgaven. Denne oppgaven hadde ikke vært mulig hvis det ikke hadde vært for hennes hjelp, forklaringer og tålmodighet.

Jeg vil også takke Tine Puntervold for tilbakemeldinger og hjelp med redigering og korrektur av oppgaven.

## Abstrakt

Flømming med vann med lav saltkonsentrasjon har blitt en vel dokumentert økt oljegjenvinnings metode (EOR) i sandsteins reservoarer. Både eksperimentelt og i felten. Og flere mekanismer bak effekten det har på reservoarbergarten har blitt presentert. Nylig ble en ny kjemisk mekanisme foreslått av Austad m.Fl. (2010). Denne metoden omhandler desorpsjon av kationer, spesielt  $\text{Ca}^{2+}$ , fra leiroverfalten under flømming med vann med lav saltkonsentrasjon. Lokal økning i pH nær grensen mellom leiroverflaten og saltvannet skjer siden aktive  $\text{Ca}^{2+}$  kationer blir byttet ut med  $\text{H}^+$  ioner fra vannet. Desorpsjon av organisk materiale er resultatet av kjappe reaksjonen mellom  $\text{OH}^-$  og adsorbent basisk og syrlig materiale. Resvorarbergarten blir mer vann-fuktet og mer olje blir fortrenget mot produksjonsbrønnen, dette gir økt olje gjenvinning.

I denne oppgaven så er absorbans målinger av kinolin på illitt leire studert, og effekten av økt kalsium konsentrasjon i saltvannet. Forsøkene ble gjennomført ved romtemperatur. Leiren kommer fra Rochester formasjonen i New York i form av grønn skifer, som inneholder ca. 85 % illitt. Kinolin ble brukt som polarkomponent med en konsentrasjon på 0.01 M. To forskjellige typer saltvann ble brukt, 1000 mg/l (LS) og 25 000 mg/l (HS). Og to høykonsentrerte løsninger med kalsium ( $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ), en med 400 g/l og en med 700 g/l konsentrasjon. Resultatet viser at adsorpsjon av organisk materiale er sterkt avhengig av pH. Adsorpsjonen av kinolin på illitt øker ved tilsetning av kalsium i HS saltløsning. For LS saltløsning ser vi en lavere adsopsjon ved økt kalsiumkonsentrasjon.

## Innholdsfortegnelse

1. Introduksjon .....	- 3 -
2. Teori .....	- 5 -
2.1 Spektrofotometer .....	- 5 -
2.1.1 Lys .....	- 5 -
2.1.2 Bouger Beer's lov .....	- 7 -
2.1.3 Analyse .....	- 9 -
2.1.4 Kalibreringskurve .....	- 9 -
2.1.5 Spektrofotometer typer .....	- 10 -
2.1.6 Enkel og dobbel monokromator .....	- 11 -
2.2 Økt oljeutvinning .....	- 12 -
2.3 Endring av fuktegenskaper .....	- 13 -
2.4 Sandstein .....	- 15 -
2.5 Kation utvekslingskapasitet .....	- 17 -
2.6 pH .....	- 18 -
2.7 Adsorpsjon .....	- 18 -
2.8 Kinolin .....	- 19 -
2.9 Vann med lav salinitetsmekanisme (Smart Vann) .....	- 19 -
2.9.1 Migrering av partikler .....	- 20 -
2.9.2 Mikroskopisk splittet flømming .....	- 20 -
2.9.3 Effekten av alkalisk flømming .....	- 21 -
2.9.4 Fler-komponent ione-utveksling .....	- 21 -
2.9.5 Dobbelt-lags ekspansjon .....	- 21 -
2.9.6 Lokal pH variasjon .....	- 22 -
3. Eksperimentelt .....	- 24 -
3.1 Materialer og tilberedning .....	- 24 -
3.1.1 Vasking av illitt leire .....	- 24 -
3.1.2 Kinolin .....	- 24 -
3.1.3 Saltvann (Brines) .....	- 25 -
3.2 Utstyr .....	- 26 -
3.3 Prosedyre .....	- 28 -
3.3.1 Absorpsjons bølgelengde for kinolin .....	- 28 -
3.3.2 Kalibreringskurve .....	- 28 -

3.3.3 Kalkulasjon av adsorbert kinolin .....	- 28 -
3.3.4 Klargjøring av prøver for adsorpsjonsmåling med forskjellig pH .....	- 29 -
3.3.5 Konsentrert Kalsiumløsninger .....	- 29 -
3.3.6 Absorbans måling av prøver med økt kalsiumkonsentrasjon.....	- 29 -
4. Resultat og diskusjon .....	- 31 -
4.1 Kalibreringskurve.....	- 31 -
4.2 Adsorpsjon plottet mot pH.....	- 32 -
4.3 Adsorpsjon plottet mot kalsiumkonsentrasjon (LS) .....	- 33 -
4.4 Adsorpsjon plottet mot kalsiumkonsentrasjon (HS) .....	- 34 -
Forsøk 1 HS .....	- 34 -
Forsøk 2 HS .....	- 36 -
Samlet plott.....	- 37 -
Oppsummert.....	- 38 -
Usikkerhet .....	- 39 -
5. Konklusjon .....	- 40 -
6. Videre arbeid.....	- 40 -
7. Referanser .....	- 41 -
8. Vedlegg.....	- 44 -
9. Nomenklatur.....	- 50 -

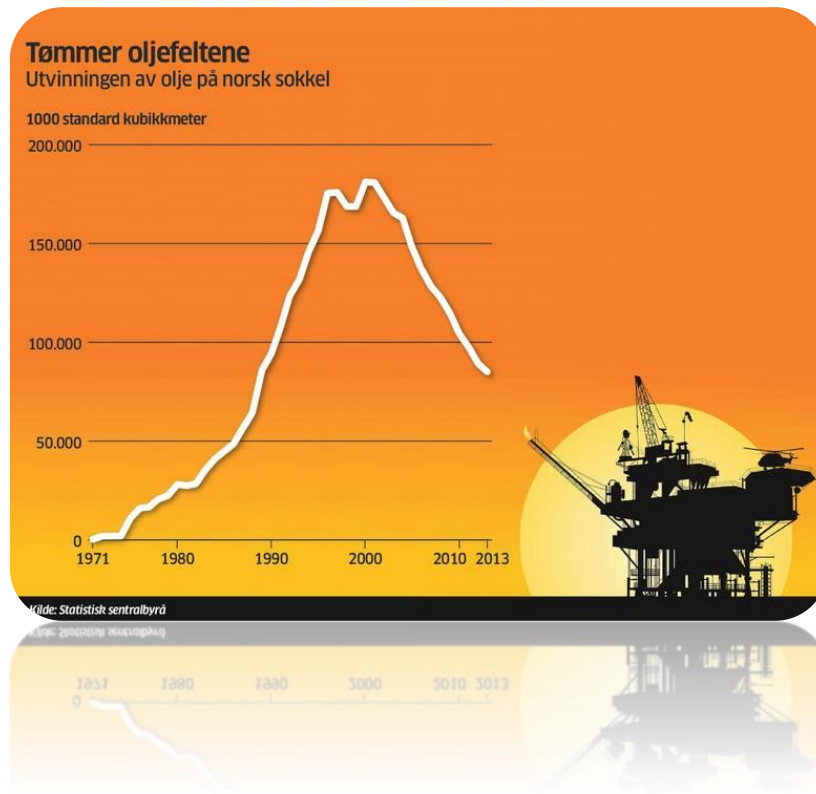
## 1. Introduksjon

Oljeproduksjonen har falt lenge i Norge, den høyeste produksjonen ble nådd i 2000, se figur 1. Siden dette har oljeproduksjonen i volum gått ned 53 %. Dette er på grunn av at produksjonen til de store oljefeltene, som blant annet Ekofisk begynner og tømmes. Grunnen til at vi ikke merker denne nedgangen i produksjonen er at prisen per fat går opp, hvis ikke hadde det ikke vært økonomisk lønnsomt å investere. Prisen på et fat olje har steget betraktelig siden starten i 1969, bare fra 2000 til 2008 har den gått opp fra 28.5 USD til 100 USD. Verden trenger mer og mer energi, dette er fordi blant annet at asiatiske land har stor befolkningsvekst og blitt mer velstående per innbygger, dette øker etterspørselen av olje. Siden produksjonen avtar og prisen per fat stiger vil oljeselskapene investere mer i leting, utvinning og rørtransport, så lenge prisen per fat holder seg høy. Med verdens økende energibehov så ser det lyst ut. Dette gjør at økt oljeutvinning blir mer og mer attraktivt og aktuelt. Det jobbes mye med høyere oljeutvinning, den beste utvinningen er i dag rundt 40-50 % av OOIP, men stadig høyere tall i utvinning strebes etter.

Økt oljeutvinning (EOR) er et uttrykk for en teknikk som skal øke mengden produsert olje, hvor flømming av saltvann med manipulert kjemisk komposisjon er en av dem (Smart Vann). Ved å injisere vann med lav saltkonsentrasjon inn i et sandsteins reservoar, så vil systemets likevekt og fukt-egenskaper endre seg og resultere i økt oljeutvinning. Mekanismen bak denne teknikken er veldig viktig og det forskes mye på dette. Det finnes flere egenskaper reservoaret må ha for at det skal ha effekt av flømming av vann med lav saltkonsentrasjon. For eksempel polarkomponenter må være til stedet i rå-oljen, formasjonsvann må inneholde toverdige ioner, reservoaret må være blandet-fuktet og det må være leir-mineraler tilstede i porene. Austad mfl. (2010) har foreslått en ny kjemisk mekanisme basert på lokal endring i pH nær leir-overflaten. Ved injeksjon av vann med lav saltkonsentrasjon så vil pH-en øke og resultere i desorpsjon av organisk materiale. Som vil øke utvinningen av olje.

Denne masteroppgaven går ut på å bestemme adsorpsjon\* av kinolin på illitt leire ved å kjemisk endre saltløsningen som injiseres med en økt kalsiumkonsentrasjon.

Det vi skal se på er om kalsium-ionet kan erstatte et annet ion på leiroverflaten for så og endre fukt-egenskapene til reservoaret. Alle forsøk blir utført ved romtemperatur. Oppgaven starter med generell teori som skal gjør det lettere og forstå resultatet. Eksperimentell framgangsmåte, materialer og utstyr som er blitt brukt blir også beskrevet. Tilslutt blir resultatet presentert sammen med en diskusjon.



*Figur 1: Produksjon av hydrokarboner på norsk sokkel*

*Ord med \* tegnet bak seg er forklart i nomenklatur i del 9.*

## 2. Teori

### 2.1 Spektrofotometer

#### 2.1.1 Lys

Lys er en type elektromagnetiske stråling med hastighet  $299.8 \times 10^6$  m/s i vakuum. Elektromagnetisk stråling inkluderer røntgen, ultrafiolett lys, synlig lys, infrarødt og radiobølger.

Bølgelengde er definert som lengden av en enkel syklus indikert av et symbol kalt lambda.

I området fra ultrafiolett til synlig lys bruker vi en enhet vi kaller nanometer (nm).

Stråler med forskjellige bølgelengder er blandet i det lyset som avgis fra lyskilden, selv om noen kilder kun avgir stråler av en bestemt bølgelengde, for eksempel laser lys. Andre kilder avgir stråler i flere bølgelengder for eksempel en kvikksølv lampe. Monokromatoren brukes for å velge en bølgelengde fra en lyskilde med et bredt lys spektrum, dette kalles monokromatisk lys, se figur 6. Lys med bølgelengde innenfor synlig lys kalles hvitt lys.

Når hvitt lys blir bestrålt på en substans og substansen absorberer det blå lyset vil det framstå som gult, som er (tilsetningsstoffet) komplementærfargen til blå. Hvis det monokromatiske lyset til blått er bestrålt på denne substansen så er lyset absorbert og substansen framstår som sort som resultat av at ingen farge eksisterer. Se tabell 1.

*Farger og komplementære farger*

<b>Bølgelengde (nm)</b>	<b>Farge</b>	<b>Komplementærfarge</b>
400-435	Fiolett	Gulgrønn
435-480	Blå	Gul
480-490	Grønnblå	Orange
490-500	Blågrønn	Rød
500-560	Grønn	Lillarød



560-580	Gulgrønn	Fiolett
580-595	Gul	Blå
595-610	Orange	Grønnblå
610-680	Rød	Blågrønn
680-700	Lillarød	Grønn

*Tabell 1: Farger og komplementære farger*

Lysets energi kan uttrykkes slik, se likning (1).

$$E = \frac{c \cdot h}{\lambda} \quad (1)$$

Hvor:

E = Energi

c = Lyshastighet

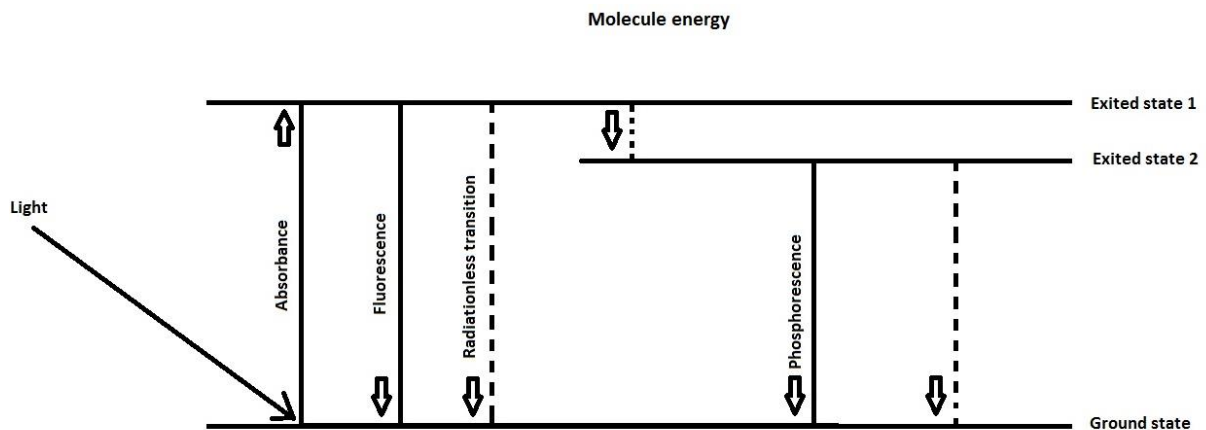
h = Plancks konstant

$\lambda$  = Bølgelengde

Når en substans blir bestrålt av en lyskilde så blir lys ved en spesifikk bølgelengde absorbert i molekylstrukturen i stoffet. Dette skjer som følge av at de elektronene som eksisterer ved grunntilstanden av molekylet absorberer lys energi og overgangen til eksitasjons «excited» tilstand inntreffer, se figur 2. Mengden absorpsjon\* varierer med bølgelengden, så absorpsjonsspektrumet (kurven som viser absorpsjon når et stoff blir bestrålt av monokromatisk lys med varierende bølgelengde) er unikt for den substansen.

Analyse av substans basert på dette prinsippet kalles absorptiometri og denne metoden tillater identifikasjon, kvantitativ analyse og analyse av elektrontilstand. Dessuten mister det «spente» molekylet energi på grunn av varme og kollisjon med andre molekyler og returnerer til grunntilstanden. Denne prosessen kalles strålings løs overgang. I tillegg til dette, kan molekylet sende ut den absorberte lys energi som lys når den returnerer til grunntilstanden.

Dette gjelder også fluorescerende lys og morild. Analysen som utnytter dette fenomenet kalles fluorometri.



Figur 2: Molekyl energi

### 2.1.2 Bouger Beer's lov

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \left( \frac{I}{I_0} \right) = \varepsilon \times l \times c \quad (2)$$

Denne likning (2) er det grunnleggende prinsippet om kvantitativ analyse, kalles også Lambert-Beer's lov, hvor:

$I_0$  = Lysets intensitet før det treffer prøven

$I$  = Lysets intensitet ved bestemt bølgelengde  $\lambda$ , som har gått gjennom prøven.

$\lambda$  = Bølgelengde

$\varepsilon$  = Molar absorpsjonsevne til stoffet

$l$  = Bredden til kyvetten

$c$  = Molare konsentrasjonen av den kjemiske løsningen.

Se også figur 3

Absorbans målinger ble brukt ved utføring av den eksperimentelle delen av denne oppgaven for å kvantifisere mengden kinolin i løsningen. Beer's lov sier, absorbansen i et stoff som kan absorbere elektromagnetisk stråling er proporsjonal med konsentrasjonen til stoffet. Dermed kan vi finne konsentrasjonen til stoffet ved å måle absorbansen.

Transmittans eller prosent transmittans se likning 3, 4 og 5.

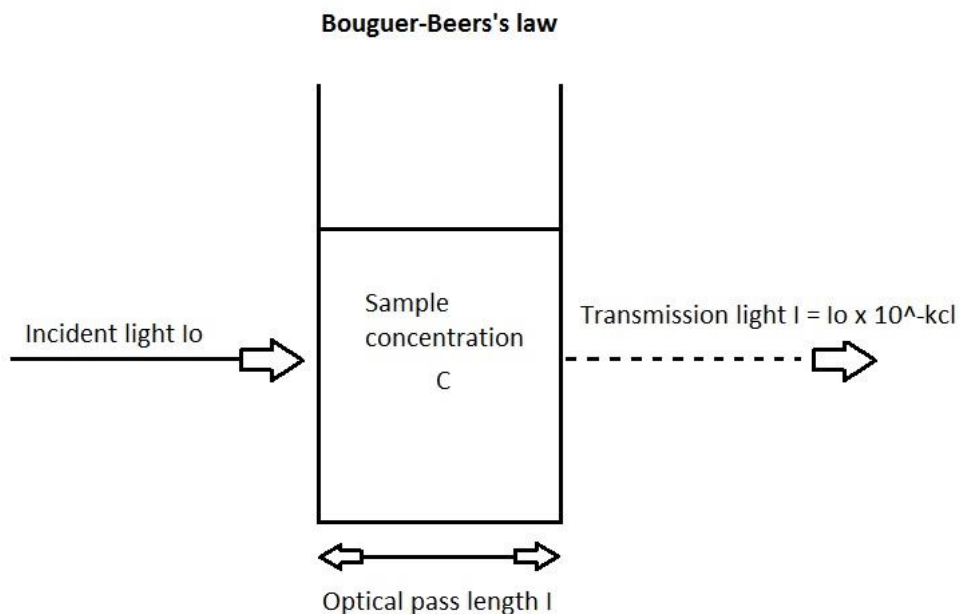
$$T = \frac{I}{I_0} \text{ eller } T\% = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (3)$$

$$\frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I} = \text{absorbans (Abs)} \quad (4)$$

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon c l} \quad (5)$$

Som kjent fra ovennevnte formel, er ikke transmittans proporsjonal med konsentrasjonen av prøven, men absorbansen er proporsjonal med konsentrasjonen (Beer's lov), og er proporsjonal med lysets veilengde (Bouguer's lov).

Den molare absorpsjonsevnen blir en unik verdi for substansen under visse betingelser. For oppfyllelse av Bouguer-Beer's lov, er det nødvendig å tilfredsstille forhold som er fri fra strølys, utslipp, spredning og refleksjoner.



*Figur 3: Bouger-Beer's lov*

### 2.1.3 Analyse

Analyse av hva en substans inneholder og hva det er blandet med kalles kvalitativ analyse. Mens analyse av mengden av disse substansene kalles kvantitativ analyse.

Absorbansen til ultrafiolett lys er bestemt av kromofor\* (funksjonell gruppe som absorberer lys som C = C, C = O, N = N og N = O, flere bindinger) og auxokrom\* (funksjonell gruppe som binder seg med kromofor og endrer sin absorbans posisjon og intensitet slik som -OH, -NH<sub>2</sub> og -SH som har ikke bindende elektronpar) som også er relatert til kjemiske strukturer.

I dette tilfellet, kan absorbansen endres avhengig av introduksjon av substitusjonsgruppe og typer løsemidler.

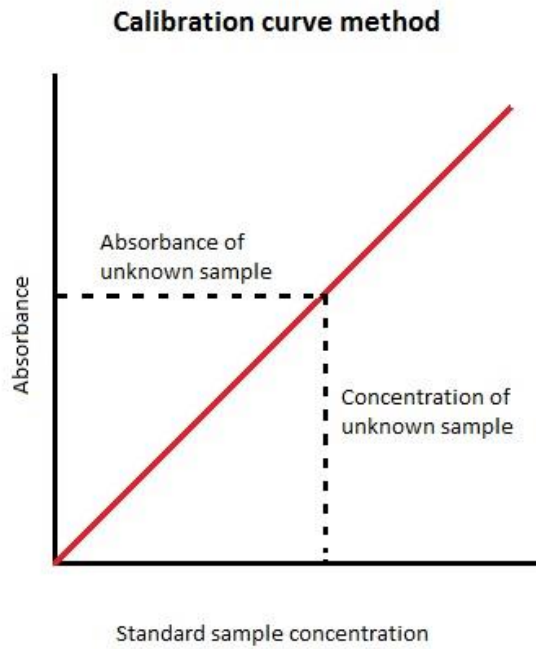
Ved kvantitativ analyse så sammenliknes fargemørkhet til substansen, dette kalles kolorimetri. Når substansen er gjennomsiktig og hvis absorbans eksisterer i det usynlige ultrafiolett/nær infrarødt området blir dette målt.

### 2.1.4 Kalibreringskurve

Den kvantitative metoden for å måle konsentrasjonen til en prøve med ukjent konsentrasjon er fra absorpsjonsmåling av en prøve med kjent konsentrasjon. Dette kan gjøres på to måter, kalibreringskurvemetoden og standard tilsetningsmetode, vi tar kun for oss den første.

Kalibreringskurve metoden bruker standard prøver laget i henhold til standard framgangsmåte, så målt for absorbans. Kalibreringskurven blir laget ved å bruke absorbansen som blir funnet i den vertikale aksene og standardprøve konsentrasjonen i den horisontale aksene, se figur 4.

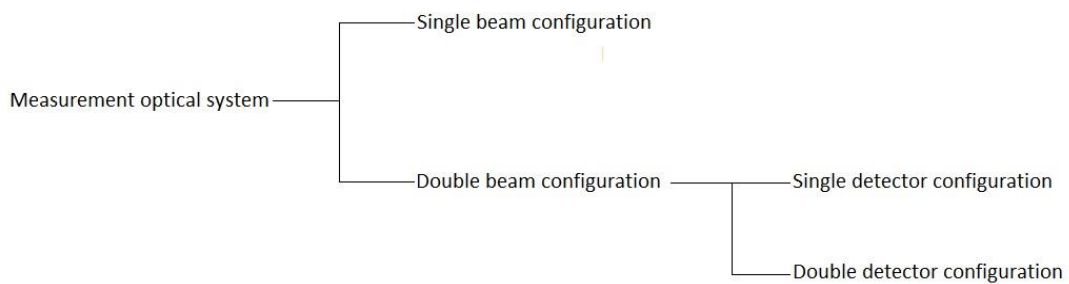
Det er ikke alltid kalibreringskurven er lineær, for eksempel når prøven som skal måles er i suspensjon\*. Kalibreringskurven passerer alltid origo når gjennomsiktige løsninger brukes, men det er ikke sikkert den gjør det ved andre løsninger. Den ukjente konsentrasjonen til prøven blir funnet ved hjelp av kalibreringskurven.



*Figur 4: Illustrasjon av kalibreringskurve*

### 2.1.5 Spektrofotometer typer

Spektrofotometere blir kategorisert ved hva slags optikk teknologi de bruker, se figur 5.



*Figur 5: Illustrasjon av forskjellige konfigurasjoner spektrofotometer*

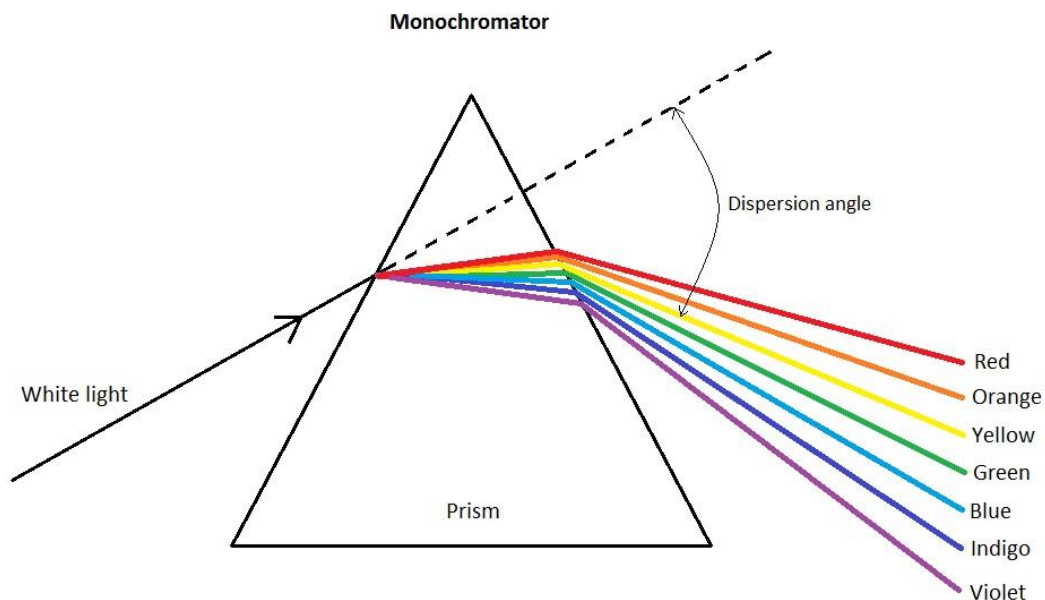
I forsøkene som ble gjort ble det brukt en PharmaSpec UV-1700 spektrofotometer. Denne bruker dobbel stråle og dobbel detektor konfigurasjon. I denne konfigurasjonen så treffer prøve- og referansestrålen hver sin detektor. Så derfor er

det viktig at detektorene har samme egenskaper. Fordelen med denne konfigurasjonen er at man unngår to stråler inn i samme detektor, slik det er ved enkel detektorkonfigurasjon. Det er også god plass i kammeret til kyvettene med prøven og referansen, slik at det er lett og måle ugjennomsiktige/uklare prøver uten at de kommer for nær den lysmottakende flaten.

### 2.1.6 Enkel og dobbel monokromator

En enkel monokromator har en monokromator og en dobbel monokromator har to monokromatorer justert i serie. Hvis monokromatorene står i parallell slik som et to bølglengdes spektrofotometer så kalles ikke dette et dobbelt monokromator spektrofotometer.

I en dobbel monokromator så sprer den andre monokromatoren lyset fra den første monokromatoren enda en gang slik at det blir ekstremt lite strølys og en god lineær kalibreringskurve. Dette tillater analyse av prøver med bredt konsentrasjonsområdet, se figur 6 for generell virkemåte til monokromatoren.



Figur 6: Prinsipiell virkemåte til monokromatoren

## 2.2 Økt oljeutvinning

Oljeproduksjon er ofte delt inn i tre stadier.

- Primær utvinning
- Sekundær utvinning
- Tertiær utvinning

Primær-utvinning er den teknisk «letteste» metoden ved å utnytte den energien som er lagret i reservoaret i form av trykk. Denne formen for energi kan være gasstrykk (gasskappen eller gass i løsning), naturlig vanntrykk, ekspansjon av væsker og stein, gravitasjons drenering eller en kombinasjon av disse mekanismene (Green & Willhite, 1998). Primær utvinning er ofte begrenset til lave produksjonsrater som kan være uøkonomiske og ha høy produksjon av vann og gass i produksjons-strømmen. I denne fasen så er ca. 10-30 % av OOIP (opprinnelig olje tilstedte i reservoaret) produsert.

Når de naturlige drivmekanismene avtar så overtar sekundær utvinning. Altså injeksjon i form av vann og/eller gas (WAG) ned i reservoaret, som er vanligst. Vann og gass vil gi trykkstøtte til reservoaret og spesielt vann vil fortrenge hydrokarbonene mot produksjonsbrønnen. I denne fasen så er normalt 30-50% av OOIP produsert.

Tertiær utvinning tar over når sekundær utvinning ikke lenger er lønnsomt. Injeksjon av blandbare gasser, kjemikalier, og/eller termisk energi vil da videre øke utvinningen. Denne metoden kan endre egenskapene til væsken og forbedre oljens mobilitet/fortrengning gjennom reservoar mediet. Siden oljeproduksjonen ikke alltid følger denne rekkefølgen kronologisk er det vanligere og henvise tertiær utvinning som EOR (Enhanced oil Recovery - økt oljeutvinning). Et annet konsept er IOR (Increased Oil Recovery) som inkluderer EOR i tillegg til reservoar karakterisering, forbedret reservoarstyring og ekstra brønner i et felt, slik at gjennomsnittlig brønntetthet øker.

Injeksjon av vann eller lavt saltholdig vann kan karakteriseres som en EOR metode i sandstein og kalkstein reservoarer. (Lager mfl. 2007) har estimert en

gjennomsnittlig 14 % økt utvinning med injeksjon av lavt saltholdig vann. Hovedformålet med vanninjeksjon er og holde trykket oppe, men i det siste tiåret har det blitt bevist at det også har en kjemisk effekt i både sandstein og karbonat reservoarer. Vannet kan også endre fuktegenskapene i reservoaret til et mer vannvått og med dette øke utvinningen, dette vannet kaller vi «Smart vann».

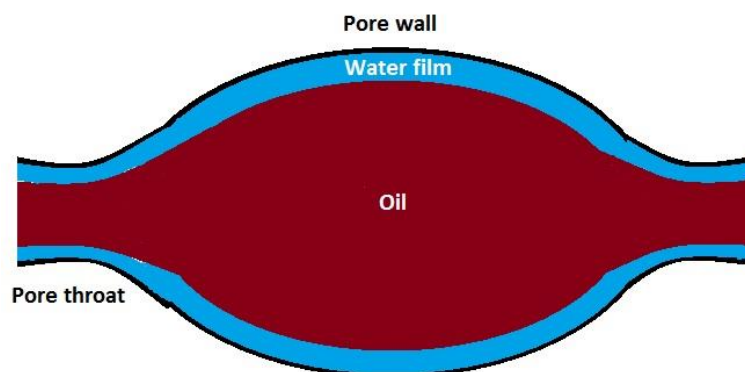
## 2.3 Endring av fuktegenskaper

Fuktendring (wettability) er definert som «tendensen en væske har til å spre seg, eller feste seg på en fast overflate i nærvær av andre ikke-blandbare væsker».

Den første store studien av fuktendring ble utført av i dag verdens største E&P selskap, Saudi-Aramco (tidligere kjent som Arabian-American Oil Company). Det 7 år lange prosjektet fant sted på slutten av 80-tallet og hensikten var og forstå endring i fuktegenskaper til et av verdens største oljefelt.

Fuktendring spiller en viktig rolle i utvinning av oljereservoarer. Fuktendring er avhengig av flere faktorer som olje, saltvann, stein, initial vannmetning, aldringstid, aldrings-temperatur og temperatur ved måling. I petroleum sammenheng skiller man mellom fire typer system, vann-fuktet, delvis fuktet, blandet-fuktet og olje-fuktet.

I et vann-fuktet system så er over 50 % av steinoverflaten vann-fuktet. De minste porene er fylt med vann, og i de største porene så er poreveggen vannfuktet som en film og olje som en dråpe i midten av poren, se figur 7.



Figur 7: Illustrasjon av en pore fylt med olje, med vann-fuktet vegg



Et oljefuktet system er det stikk motsatte av et vann-fuktet system. Det vil si de minste porene er fylt med olje, og i de store porene er oljen som en film på poreveggen og vann som en dråpe i midten motsatt av figur 7.

Et delvis fuktet system er definert slik at overflaten verken er vann-fuktet eller oljefuktet, på grunn av variasjonen av de kjemiske egenskaper til mineralene.

I et blandet-fuktet system så er de minste porene fuktet og mettet med vann og de store porene er fuktet og mettet med olje. Dette skjer hvis oljen inneholder overflateaktive komponenter, oljen kan gradvis fortrenge vannet som legger seg som en film i poren. Dette fungerer ikke i de mindre porene fordi grensen til kapillær trykket er for stort til at oljen kan gå inn (Donaldson & Alam, 2008).

En kvantitativ og illustrert bar måte og bestemme fuktegenskapene på er å måle kontaktvinkelen  $\theta_c$  mellom steinoverflaten og de to ikke blandbare væskene som vist i figur 8.

Kontaktvinkelen refererer til den væsken med høyest tetthet, i dette tilfellet vann, når likevekt mellom systemene er oljefuktet. Forholdet mellom de tre overflatespenningene  $\sigma_{os}$ ,  $\sigma_{ws}$  og  $\sigma_{ow}$  og kontaktvinkelen er kjent som Young-Dupré likningen (6) (Zolotukhin & Ursin, 2000)

$$\sigma_{os} - \sigma_{ws} = \sigma_{ow} * \cos \theta \quad (6)$$

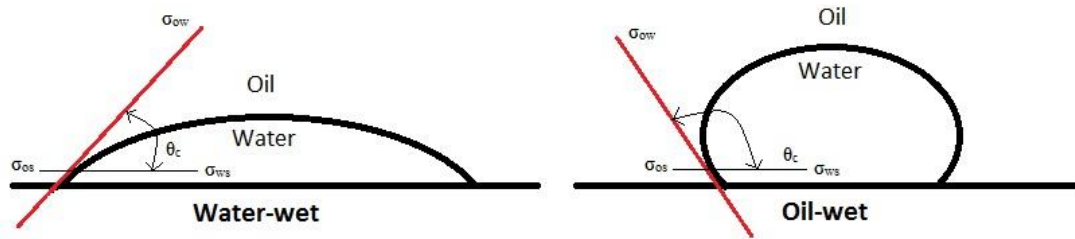
Hvor:

$\sigma_{os}$  = Overflatespenning olje-overflate

$\sigma_{ws}$  = Overflatespenning vann-overflate

$\sigma_{ow}$  = Overflatespenning olje-vann

Flømming av sandsteins reservoarer med vann av lav salinitetskonsentrasjon kan endre fuktegenskapene slik at reservoaret blir mer vannfuktet. Det er dermed trodd at økt oljeutvinning er på grunn av dette.

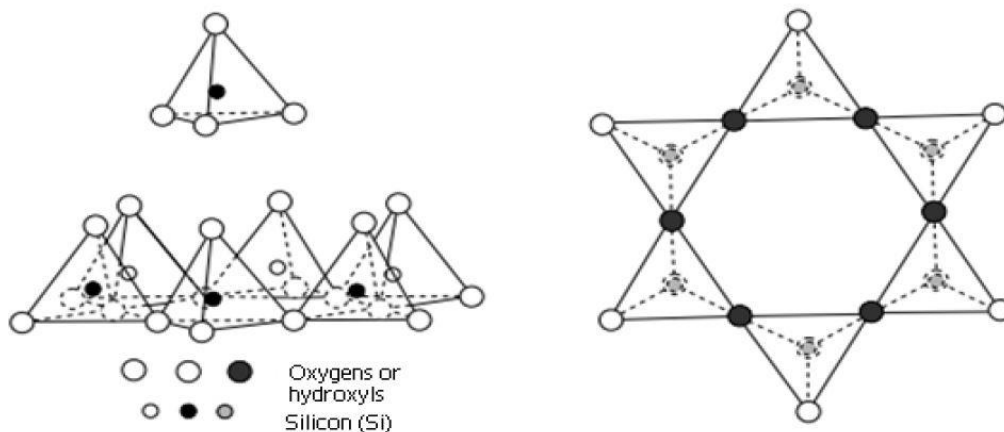


Figur 8: Forhold mellom overflatespenning og kontakt vinkel, i et vann-fuktet og olje-fuktet system

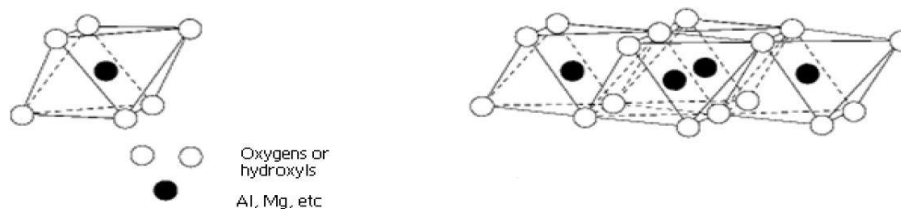
## 2.4 Sandstein

Rundt en fjerdedel av verdens sedimentære bergarter er sandstein og inneholder hovedsakelig kvarts og feltspat. Sandstein er en klastisk sedimentær bergart som primært inneholder partikler med sand størrelse. Under avsetning vil det blande seg med andre mineraler som feltspat, karbonat og leirmineraler. Over tid vil sanden begravnes med økende trykk og temperatur. Under disse forholdene kan de avsatte mineralene gå gjennom en prosess som heter diagenese\* og re krystallisere seg til nye mineraler. De fleste sandsteins reservoarer som inneholder hydrokarboner inneholder også leir-mineraler. Disse har stor effekt på reservoarets egenskaper som, porøsitet, permeabilitet\*, tetthet, naturlig radioaktivitet, elektrisk lede-evne, vann innhold og reaktivitet. Det er derfor viktig og forstå leir-mineraler i sandsteins- reservoarer.

Ordet «leire» er definert som korn-størrelse for partikler med diameter mindre enn  $2 \mu\text{m}$ , mens «leir-mineral» viser til en stor gruppe av mineraler som heter sjiaktsilikat. I sedimentær petrologi blir disse terminologiene ofte blandet. Leir-mineraler er sluttproduktet av mekanisk og kjemisk nedbryting. Det blir transportert til sjøen og innsjøer som partikler i vann. På grunn av den negativt ladde overflaten vil de lett adsorbere kationer i sjøvannet, bli klumpete og ganske lett utfelles og synke til bunns. Leir-mineraler har flak liknende struktur, hvor byggesteinene er tetraeder eller oktaeder, se figur 9 og 10.



*Figur 9: Tetraeder struktur*



*Figur 10: Oktaeder struktur*

Lagene henger sammen i flak ved å dele oksygen-/hydroksyl-ioner mellom Si- eller Al-ioner. Tetraedrisk er et  $\text{Si}^{4+}$  ion og i enkelte tilfeller  $\text{Al}^{3+}$  omgitt av fire O ioner, se figur 9.

Oktaeder laget inneholder seks tettpakkete oksygen-atomer (anioner), og noen ganger et hydroksyl i stedet for oksygen-atomet. Plassen mellom oksygenatomene er hovedsakelig tatt av Si eller Al ion, i noen tilfeller  $\text{Fe}^{3+}$ , avhengig av hvilket leir-mineral det er snakk om, se figur 10.

For å sikre laddningsbalanse trengs andre kationer som jern, kalsium, magnesium og natrium mellom lagene i leir-strukturen. Plassen mellom lagene kan også være vann eller hydroksyl. Dette avgjør avstanden og bindingene mellom lagene som varierer fra et leir-mineral til et annet, som kan avgjøre om leir-mineralet kan svulle eller ikke. En kombinasjonen av disse lagene kan lage forskjellige typer leir-mineraler. I sandsteins reservoarer er det vanligst med kaolinit, illitt, kloritt og smektitt leir-mineraler, og en mix av forskjellige lag.

Ordet illitt kommer fra staten Illinois, USA hvor denne leirtypen først ble beskrevet. Illitt har en 2:1 struktur, vekselvis med to tetraederlag og ett oktaederlag som henger sammen ved hjelp av O-K-O bindinger. Den kjemiske formelen for illitt er,  $K_yAl_4(Si_{8-y}Al_y)O_{20}(OH)_4$  hvor y er betydelig mindre enn to. Illitt blir formet av forvitring av silikater, gjennom endring av andre leir-mineraler og degradering av muskovitt. Og i tempererte klimaer med moderat regn fall, det er derfor vanlig i marine avsetninger, og spesielt i eldgamle sedimenter. Under begravelse så vil illitt ha økende krystallisering.

De fleste sandsteins reservoarer i Nordsjøen inneholder noen mengder illitt. En analyse av kjerneprøver fra øvre og nedre del av Statfjord formasjonen og lunde formasjonen viser at vektprosenten illitt varierer fra 1.4 til 8.8 avhengig av høyde. Illitt har en veldig negativ effekt på reservoaret. 2-3 vektprosent med illitt i sandsteins reservoar kan senke permeabiliteten\* og porøsiteten til reservoaret drastisk. «Hårete» illitt strenger akkumulerer seg i porene og porekanalene, og hindrer strømming av væske til en viss grad.

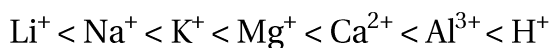
## 2.5 Kation utvekslingskapasitet

Kationer som er absorbert til enhets-overflaten kan bli byttet med andre kationer som er i kontakt med leire overflaten. Disse kationene kalles utvekslingskationer. Mengden kationer per vektenhet leire rapporteres som kation utvekslingskapasitet, og er uttrykt i milli-ekvivalenter per 100 g tørr leire. Kation utvekslingskapasitet for illitt og kloritt er i området 10 – 40 meq/100g og 80 – 150 meq/100g for montmorillonitt.

Kation utvekslingskapasitet til leirmineraler er en av de fundamentale faktorene i lav saltholdighet mekanismene foreslått av Austad mfl.(2010) Det kan bli brukt til å karakterisere leire og skifer, og bestemmes av måling av absorpsjon av kationisk farge (metylene blå) på overflaten. Substitusjon av kationene i leiremineraler er avhengig av om substitusjonen skjer ved det oktaedriske eller tetraedriske laget, til den grad av substitusjon og egenskapene til de utvekslede kationene.

Kation utvekslingskapasitet er uavhengig av pH og omgivelsene, men utskiftbarheten av kationer er avhengig av mange faktorer. Den viktigste effekten er konsentrasjonen av kationene, mengden utvekslingssteder på leiren, egenskapene til kation og anion og egenskapene til leirmineralet.

Med så mange variabler blir det vanskelig og bestemme kation utvekslingskapasitet eksakt. De forskjellige ionene har forskjellig tiltrekningskraft på utvekslingsstedene på leiren. Utbyttingskraften til kationer ved romtemperatur med synkende preferanse fra høyre:



Dette betyr at hvis konsentrasjonen til hydrogen og kalsium er den samme, så vil hydrogen erstatte flere kalsiumioner enn kalsium vil erstatte hydrogenionet ved leireoverflaten. Hvis konsentrasjonen av det erstattende kationet økes, øker også erstatnings-kraften. I leirmineraler som illitt blir natrium sterkt adsorbent og er vanskelig å erstatte, bortsett fra av hydrogen.

## 2.6 pH

Definisjonen på pH er den negative logaritmen til hydrogen ion konsentrasjonen  $\text{H}^+$ , og er målt i mol/l. pH er avhengig av temperatur, når temperaturen stiger så vil pH avta, og synker ved lavere temperaturer.

I en sur vannløsning er det flere  $\text{H}_3\text{O}^+$  -ioner enn  $\text{OH}^-$  ioner. Jo høyere  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  er, desto surere er løsningen. I de fleste vannløsninger er  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  i området mellom  $10^{-1}$  mol/l og  $10^{-14}$  mol/l. Konsentrasjonen av  $\text{H}_3\text{O}^+$  -ioner varierer med mange tier potenser, og det er små tall det gjelder. Derfor bruker vi pH som en forenklet skrivemåte. For eksempel  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \cdot 10^{-3}$  mol/l, så er  $\text{pH} = 3.0$ .

## 2.7 Adsorpsjon

Adsorpsjon av kinolin på illitt er en essensiell del av denne oppgaven. Adsorpsjon er en prosess der et molekyl akkumulerer seg på en fast overflate. Det adsorberte molekylet blir tilsatt til adsorpsjonsmidlet fra en gass eller væske.

Adsorpsjonsprosessen er et samspill mellom de kjemiske egenskapene til adsorpsjonsmidlet, det adsorberte molekylet, temperatur og trykk. Dette fenomenet er tilstedte i de fleste fysiske, biologiske og kjemiske prosesser og er mye brukt i industri som vannrenseanlegg og katalysatorer.

## 2.8 Kinolin

Kinolin er et veldig aktivt heterosyklisk, aromatisk og organisk stoff som er vanlig i rå-olje. Det trengs polarkomponenter i råoljen for å se en lav salinitet effekt under flømming av vann med lav salinitetskonsentrasjon. Det har et gjennomsliktig utseende og lukter vondt. Det har formel  $C_9H_7N$ , molekylvekt på 129.19 g/mol og er en Brønsted base.

## 2.9 Vann med lav salinitetsmekanisme (Smart Vann)

Eksperimentelt arbeid og tester i felten har vist at oljeutvinning kan økes ved injeksjon av vann med lav salinitetskonsentrasjon også kalt Smart Vann. Mange mekanismer for flømming med vann av lav salinitets-konsentrasjon har blitt foreslått de siste ti årene.

- Migrering av partikler i reservoarbergarten
- Mikroskopisk splittet flømming
- Effekten av alkalisk flømming
- Fler-komponent ione-utveksling
- Dobbelt-lags ekspansjon
- Lokal pH variasjon

Ingen av disse mekanismene er 100 % akseptert men forskning foregår enda. Flere av disse mekanismene kan foregå samtidig.

### 2.9.1 Migrering av partikler

Dette er migrering av fine partikler som leir-partikler, kvarts eller liknende partikler inni reservoarbergarten. Det er en mekanisme foreslått av Tang & Morrow (1999). De tror at rå-oljen fester seg til fine partikler. Ved flømming av reservoaret med vann av lav salinitetskonsentrasjon blir noe av oljen produsert sammen med fine partikler på grunn av ekspansjon av det elektriske dobbelt-laget. Når partiklene løsner fra reservoarbergarten og blir med strømmen antas det at dette endrer fukt egenskapene og gjør reservoaret mer vann-fuktet og øke oljeutvinningen. Det er også trodd at når partiklene blir med strømmen så blokkerer de porehalsene og gjør at strømmen av vann strømmer inn i deler av reservoaret som ikke er blitt flømmet, som dermed gir bedre utbredelse av flømmingen. Dette vil øke olje-utvinningen. Eksperimentelt arbeid viser at dette reduserer permeabilitet. Deler av oljen vil ligge igjen og feste seg til de fine partiklene som små dråper.

Tang & Morrow (1999) anga noen forhold for flømming med vann av lav saltkonsentrasjon. Oljen må inneholde polarkomponenter (syrer og baser) siden vannet ikke har effekt på raffinert olje. Initial vann-fuktet reservoar trengs siden ingen effekt er blitt registrert på kjerner som er 100 % olje-fuktet.

### 2.9.2 Mikroskopisk splittet flømming

Skauge mfl. (2010) foreslår en økt olje-utvinningsmetode med kolloidal\* dispergerings gel. Som forbedrer utbredelsen (sweep improvement) av flømmingen i reservoarer med dårlig mobilitet. Dette er en løsning som injiseres i den porøse bergarten som inneholder partikler som er mindre enn, eller lik størrelsen på porehalsen (se figur 7) partiklene setter seg fast.

En annen, mer komplisert mekanisme som setter partikler fast i porene er «log-jamming» dette er hovedfaktoren for mikroskopisk splitting av strømmen. På grunn av masseforskjellen mellom partiklene og løsningen så kan partiklene blokkere porer større enn partiklene. Vannmolekylene strømmer raskere enn partiklene som medfører at partiklene blokkerer porene langsomt. Dette medfører at trykket bygger seg opp ved de blokkerte porene og dermed presser vannet inn i de mindre porene

med residual olje, dette gir bedre utbredelse av flømningen som igjen gir økt oljeutvinning.

### **2.9.3 Effekten av alkalisk flømning**

McGuire mfl. (2005) har foreslått at økt oljeutvinning kan være relatert til en type alkalisk (basisk) flømning basert på at pH vanligvis øker ved injeksjon av vann med lav salinitet. Alkalisk kjemikalier kan være natriumhydroksid. Disse kjemikaliene reagerer med oljens syrekomponenter og former tensider\* som fører til en reduksjon i overflatespenning, spontan emulgering og endring av fuktegenskaper (Hyne, 2006). McGuire mfl. (2005) mente at økning i pH etter flømning med vann av lav salinitet er på grunn av generasjon av tensider fra residual olje. Ved injeksjon av vann med lavere salinitetskonsentrasjoner ble en høyere pH oppnådd og dermed høyere utvinning.

### **2.9.4 Fler-komponent ione-utveksling**

Mekanismen fler-komponent ione-utveksling ble foreslått av Lager mfl. (2007). Effekten av lav-salinitet vann ble antatt til å være relatert til økt vann-fukting av leir-mineralene. Divalente ioner må være tilstede i formasjonsvannet, og  $Mg^{2+}$  og  $Ca^{2+}$  spiller en stor rolle i interaksjonen mellom leir-mineralene og de overflate aktive stoffene i rå-oljen. En adsorpsjons modell ble foreslått hvor  $Ca^{2+}$  fungerer som en link mellom den negativt ladet leir-overflaten og karboksyl materiale (organiske syrer). Lager mfl. (2007) rapporterte åtte mekanismer basert på eksperimentelt arbeid, hvor hver mekanisme vil være avhengig av hvilken type organisk materiale og leir-overflate det er snakk om.

### **2.9.5 Dobbel-lags ekspansjon**

Ligthelm mfl. (2009) forklarer endring av fukt-egenskaper som resultat av ekspansjon av det elektriske doble laget. Fler-verdige kationer som er i formasjonsvannet som  $Ca^{2+}$  og  $Mg^{2+}$  fungerer som bro mellom den negativt ladde oljen og leir-overflaten. Det ble foreslått en reduksjon i salinitet, det vil medføre økt størrelse på det ioniske doble laget mellom leiren og oljens grensesjikt, som



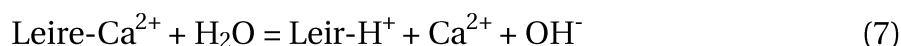
tilrettelegger at organiske materialer løsner. Negativt ladde leir-mineraler som oppfører seg som kolloide\* partikler løsner fra pore-veggen. Den elektriske frastøtingen mellom oljen og leir-partiklene øker, og når disse kreftene overstiger bindingskreftene til «broen» ( $\text{Ca}^{2+}$  og  $\text{Mg}^{2+}$  bindinger) så vil oljekomponenten løsne fra leir-overflaten.

### 2.9.6 Lokal pH variasjon

Austad mfl. (2010) foreslo at lav salinitet effekten er på grunn av lokal økning i pH nær leir-overflaten. En kort oppsummering av viktige parametere basert på eksperimentelt arbeid som har en effekt på lav salinitet.

- Polarkomponenter i rå-oljen, både basiske og syrlige
- Komposisjon og pH til formasjonsvannet
- Leirens egenskaper, type leire og mengde å tilstede i formasjonen
- Økt oljeutvinning under flømming med vann av lav salinitet, er antatt og være på grunn av økt vann-fukting av leir-mineralene i formasjonen.

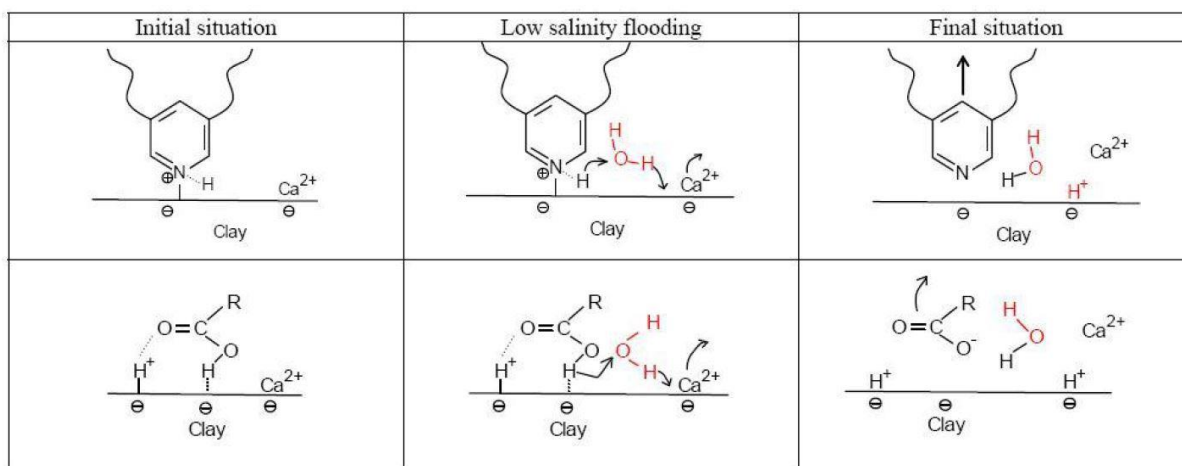
Over geologisk tid så oppnår reservoaret en kjemisk likevekt med tanke på pH, temperatur, trykk osv. Formasjonsvannet kan ha en pH-verdi mindre enn 5 på grunn av oppløst  $\text{CO}_2$  og  $\text{H}_2\text{S}$  gass i reservoaret. Ved initiale forhold er både basiske og syrlige organiske materialer adsorbent på leir-overflaten sammen med uorganiske kationer spesielt  $\text{Ca}^{2+}$ , fra formasjonsvannet. Ved injeksjon av vann med lav salinitet med mye lavere ionekonsentrasjon enn formasjonsvannet, så blir den initiale likevekten forstyrret. Desorpsjon av kationer som  $\text{Ca}^{2+}$  skjer som et resultat av dette. For å re-stabilisere denne likevekten,  $\text{H}^+$  ioner fra vannet blir adsorbent til leir-overflaten som illustreres ved følgende likning med kalsium som eksempel:



På grunn av lokal pH økning nær leir-overflaten skjer det en reaksjon mellom adsorbent basiske og syrlige materialer som er veldig sensitive til endring av pH, se likning 8 og 9.



Den foreslåtte mekanismen er illustrert i figur 11 (Austad mfl., 2010).



Figur 11: Den øvre raden viser desorpsjon av basis materiale, den nedre desorpsjon av syrlig materiale (Austad m.fl., 2010).

Desorpsjon av i utgangspunkt adsorberte kationer er derfor en veldig essensiell prosess i økning av pH i vannet som er nær leir-overflaten. Som resultat av at pH-en øker så vil organisk materiale desorbere fra leir-overflaten og gjør reservoaret mer vann-fuktet, som igjen fører til økt oljeutvinning.

Denne mekanismen er avhengig av en tydelig forskjell i salinitet mellom lav salinitets vann og formasjons-vannet. For å få best utvinnings-prosent er det en fordel at reservoaret er svakt vann-fuktet. Når vanlig vann-flømming av et reservoar blir utført så regnes det ikke med at vannet trenger inn i olje-fuktete porer. Flømming av reservoaret en andre gang med lav salinitets vann så menes det at fuktegenskapene til de olje-fuktete porene endres til mer vann-fuktet ved desorpsjon av initialt adsorberte kationer. Dette betyr at flømming med lav salinitets vann kan trygt bli utført med høy salinitets vann som inneholder lave konsentrasjoner av spesifikke kationer, dette vannet kalles også «Smart Vann».

## 3. Eksperimentelt

I denne seksjonen blir materiell som er brukt og prosedyrene for eksperimentene beskrevet. Alle eksperimenter ble utført under romtemperatur ved 20-22 °C.

### 3.1 Materialer og tilberedning

#### 3.1.1 Vasking av illitt leire

Illitt leire fra Rochester formasjonen i New York levert av Wards Natural Science Establishment i form av grønn skifer som inneholder omtrent 85 % illitt. Leiren ble knust til mindre biter og malt til pulver.

Den malte illitt leiren ble rensert og protonert for potensielle divalente kationer på leireoverflaten og utfelt salt.

Totalt ble ca. 40 gram illitt rengjort og protonert. Åtte store reagensglass ble tilsatt 5 gram illitt hver og tilsatt 25 ml destillert vann. Så ble glassene sentrifugert i 20 min for å separere leire partiklene fra vannet. Nye 25ml destillert vann ble tilsatt og pH redusert til rundt 3 ved hjelp av 1M HCl til stabil pH. Så ble prøvene sentrifugert igjen i 20 min. Nytt destillert vann ble tilsatt og pH justert til 3 og sentrifugert. Destillert vann ble tilsatt alternerende med sentrifugering til pH var 5. Væske som var over leiren ble pipettert ut og tilsatt egen beholder. Så ble leiren tørket i varmeskap på 90 °C i 48 timer til vekta var stabil. All leiren ble brukt opp under eksperimentene.

#### 3.1.2 Kinolin

Kinolin > 97 % ble levert av Merck. Kinolin (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N) er svært giftig og kreftfremkallende og ble behandlet varsomt og med verneutstyr. Kinolin skal forestille oljekomponenten i forsøket og er polarkomponenten. Rett mengde kinolin for ble veiet ut og tilsatt destillert vann. Blandingen stod under røring i 24 timer men ble bare en emulsjon og blandet seg ikke. Ny blanding med kinolin og destillert vann ble laget og denne gangen ble kinolin tilsatt i veldig små doser, men heller ikke denne gangen blandet det seg. Så ble det oppdaget at pH spiller en stor

rolle med tanke på løselighet i vann. 1 M HCl ble tilsatt under røring for å se om det hjalp på protoneringen. Komponentene blandet seg da løsningen nærmet seg en pH på ca. 5. Kinolinløsningen stod under røring i 24 timer slik at det var tilstrekkelig blandet og stabil pH på 5. Kinolin løsningen ble laget slik at konsentrasjon var på 0.07 M og  $pK_a = 4.85$ .

### 3.1.3 Saltvann (Brines)

For å lage saltløsningene med høyt saltinnhold (HS) og lavt saltinnhold (LS) så følger vi tilsetningene i tabell *low salinity brines – clay adsorption* vedlegg tabell 11. Hvor NaCl, CaCl<sub>2</sub> og MgCl<sub>2</sub> er hovedingrediensene, se ione komposisjon og tilsatt mengde i tabell 2 og 3.

Saltene ble veiet ut på den digitale vekta og tilsatt 400 ml deionisert vann i hver sin 1000 ml kolbe. Så ble det blandet med en magnetrører i ca. 30 min til vi har en klar løsning uten partikler. Etter dette ble det etterfylt 600 ml deionisert vann for å få totalt 1000 ml av hver type saltvannsløsning. Både HS and LS saltvann ble deretter filtrert gjennom et 0,22 µm filter for å fjerne eventuelle partikler. Tettheten ble målt ved hjelp av et Anton Paar densitometer.

HS<sub>Ref</sub> og LS<sub>Ref</sub> er løsninger som er en kombinasjon av HS og LS saltvannsløsning og de-ionisert vann, se vedlegg 8.1 for utregning av blandingsforhold. I spektrofotometeret så er det plass til to kyvetter, den ene er til prøven og den andre er til referansen.

HS<sub>Ref</sub> og LS<sub>Ref</sub> ble brukt som referanse sammen med prøvene HS<sub>K</sub> og LS<sub>K</sub>. Det deioniserte vannets pH ble justert til ca. 3 før det ble blandet med HS og LS.

Kinolin og HS og LS saltvann ble blandet for å få HS<sub>K</sub> og LS<sub>K</sub> med 25 000 ppm og 1000 ppm respektivt, som skal brukes ved analyse i spektrofotometeret.

Ione komposisjonene for saltvannsløsningene som ble tilsatt det destillerte vannet og blandet med magnetrører til saltene ble oppløst, deretter filtrert. Se tabell 2 for ione komposisjon.

### Ione komposisjon

Ion	30 000 ppm	1150 ppm
Cl <sup>-</sup> [mol/l]	0,5342	0,0205
Mg <sup>2+</sup> [mol/l]	0,0445	0,0017
Ca <sup>2+</sup> [mol/l]	0,0450	0,0017
Na <sup>+</sup> [mol/l]	0,3551	0,0137
K <sup>+</sup> [mol/l]		
Ba <sup>2+</sup> [mol/l]		
Sr <sup>2+</sup> [mol/l]		
Ionic Strengt	0,624	0,024
TDS [ppm]	29 999	1150

Tabell 2: Ione komposisjon

### Mengde salt i brines

Salt	HS Brine (30 000 ppm)	LS Brine (1150 ppm)
<i>NaCl</i>	20,7508g	0,7965g
<i>MgCl<sub>2</sub></i>	9,0553g	0,3480g
<i>CaCl<sub>2</sub></i>	6,6242g	0,23g
<i>Tetthet (g/cm<sup>3</sup>)</i>	1,0223	1,0009

Tabell 3: Mengde tilsatte ioner/salter i destillert vann

## 3.2 Utstyr

For å utføre eksperimentet ble forskjellig utstyr brukt.

- Mettler Toledo Seven Compact pH-Meter
- Mettler Toledo Digital vekt
- Shimadzu UV-1700 Spektrofotometer
- Hjemmelaget rotator for prøveglass

- Hettich Universal 1200 sentrifuge
- Anton Paar Density Meter DMA 4500
- Thermo Finnpipette 5-50  $\mu$ l



Figur 12: Spektrofotometer



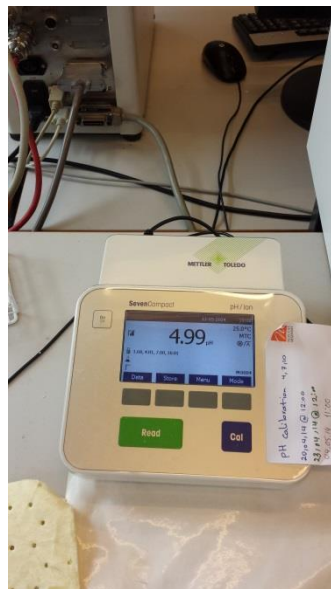
Figur 13: Tetthetsmåling



Figur 14: Vekt



Figur 15: Rotator



Figur 16: pH Meter



Figur 17: Sentrifuge

## 3.3 Prosedyre

### 3.3.1 Absorpsjons bølgelengde for kinolin

For å finne absorpsjons bølgelengde for kinolin så ble det laget en 0.01M kinolinløsning i destillert vann. Absorpsjonen ble målt i området 190-500 nm ved hjelp av spektrofotometeret. Maks absorpsjons bølgelengde ble funnet til å være 312.5 nm, og det er ved denne bølgelengden alle adsorpsjonsmålinger er blitt målt.

### 3.3.2 Kalibreringskurve

Kalibreringskurvene ble laget med en 0.01 M kinolin løsning i HS og LS saltløsning. Siden pH-en ble funnet til å være stabil rett under pH 4 ble absorbans målt ved pH rundt 3. Løsningene ble fortynnet i området 100-1000 ganger. Vi har to kyvetter i spektrofotometeret samtidig, en referanse og en prøve. Referansen er  $HS_{Ref}$  eller  $LS_{Ref}$  og prøven er  $HS_K$  eller  $LS_K$ . Kalibreringskurvene for HS og LS saltvann skal være lineære kurver. Først ble spektrofotometeret «auto zero» det vil si vi hadde akkurat den samme væsken i begge kyvettene og nullstilte apparatet. I kyvetten med prøven eller referansen har vi deionisert vann med pH ca. 3 og  $LS_K$  eller  $HS_K$  eller  $LS_{Ref}$  og  $HS_{Ref}$  respektivt slik at vekten på væskene totalt ble ganske nøyaktig 5g. Fire punkter for LS og HS ble plottet mot konsentrasjon ved de forskjellige konsentrasjonene/fortynningene. Her får vi to lineære linjer som punktene legger seg på, se figur 18 under resultat og diskusjon. Ut ifra disse to lineære linjene får vi to lineære likninger som hjelper oss og kalkulere konsentrasjonen når vi vet adsorpsjonen.

### 3.3.3 Kalkulasjon av adsorbent kinolin

Før adsorpsjon ble målt i spektrofotometeret så ble prøvene med illitt og  $HS_K/LS_K$  sentrifugert ved 75% hastighet i 20 min for å separere leirpartiklene fra væsken. 25 $\mu$ l av væskefasen ble pipettert ut, fortynnet 200 ganger og absorbans ble målt. Ved hjelp av likningene fra kalibreringskurven kan vi finne mengden av adsorbent kinolin på leire overflaten.

Et eksempel på kalkulasjon av mengede adsorbent kinolin på leireoverflaten er vist i del 8, vedlegg.

### 3.3.4 Klargjøring av prøver for adsorpsjonsmåling med forskjellig pH

Prøvene ble blandet i små prøveglass hvor hver enkelt glass har forskjellig pH. Tilsetningene ble tilsatt mens prøveglasset stod på den digitale vekten. I hver prøveglass er det ca. 1 g illitt leire (10 wt %), 7.8 ml HS/LS brine og 1.3 ml 0.07 M kinolin som gir total konsentrasjon av kinolin på 0.01 M. Det er dette vi refererer til som HS<sub>K</sub> eller LS<sub>K</sub>. Det første som ble gjort er og etterligne resultatene som Dagny Håmsø fikk i 2011, med pH på x-aksen og adsorpsjon på y-aksen. Det ble gjort 7 målinger på HS<sub>K</sub> og 9 målinger på LS<sub>K</sub> ved forskjellig pH verdi på prøvene. Verdien på pH-en i prøven rangerer fra ca. 2,5 til 8,0.

### 3.3.5 Konsentrert Kalsiumløsninger

To kalsiumløsninger ble laget for å øke konsentrasjonen av kalsium i hver prøve. For å holde volumet i prøven så konstant som mulig tilsatte vi høykonsentrert kalsiumløsning (CaCl<sub>2</sub> x 2H<sub>2</sub>O) blandet med deionisert vann. En løsning på ca. 400 g/l og en på ca. 700 g/l hvor sistnevnt er Max med tanke på løselighet i vann. I utgangspunktet ville vi kun lage én høykonsentrert løsning men ut ifra kalkulasjonene så ville løsningen på 400 g/l gi en for stor endring i volum når vi skulle justere kalsiumkonsentrasjonen til HS<sub>K</sub>. Så derfor ble enda en løsning på 700 g/l laget. Begge disse løsningene ble justert til samme pH som prøvene altså 6.5, slik at det ikke påvirke prøvenes pH. Konsentrasjonen 400 g/l ble brukt på LS<sub>K</sub> og 700 g/l på HS<sub>K</sub>. Kalkulasjonene for styrken på kalsiumkonsentrasjonene og mengden konsentrert kalsiumløsning som skal tilsettes i hver prøve er vist i vedlegg tabell 10.

### 3.3.6 Absorbans måling av prøver med økt kalsiumkonsentrasjon

Prøvene inneholder ca. 9.2 ml HS<sub>K</sub>/LS<sub>K</sub> og 1 gram (10 wt %) illitt leire. Så ble pH justert til rundt 6.5 med 1 M NaOH før de ble satt i rotasjon i 24 timer. pH var vanskelig og stabilisere i alle steg, kanskje på grunn av en buffereffekt. Etter 24 timer



ble pH målt på nytt, hvor de aller fleste prøvene hadde gått ned til ca. pH 6.00. Én av prøvene ble sentrifugert og 25  $\mu$ l ble pipettert ut for måling av absorbans som referanse. Etter denne målingen ble alle prøvene justert opp til pH 6.5. Så ble den konsentrerte kalsiumløsningen tilsatt prøvene i ulike mengder for å øke kalsiumkonsentrasjonen hhv. 2, 10, 25, 40 og 100 ganger, se vedlegg tabell 10 for kalkulasjoner. Prøvene ble da satt tilbake i rotasjon for nye 24 timer. Så ble prøvene tatt ut av rotasjon og pH ble målt før de ble sentrifugert i 20 min ved 3000 RPM for å skille leiren fra væsken.

Deionisert vann med pH 3 ble veiet ut til 4,975 gram og tilsatt 25  $\mu$ l av væskefasen av en prøve da er prøven fortynnet 200 ganger, dette gjorde vi med alle målingene av adsorpsjon. Så hver prøve veier ca. 5 gram. Så ble adsorpsjonsmålinger gjort ved 312.5 nm bølgelengde. Prøvene ble forberedt i denne rekkefølgen:

1. Første pH justering med NaOH/HCl til tilnærmet 6.5
2. 24 timers rotasjon
3. Måling av pH
4. Andre justering av pH tilbake til tilnærmet 6.5
5. Tilsetning av kalsiumløsning
6. 24 timers rotasjon
7. Måling av pH
8. Måling av absorbans i spektrofotometer

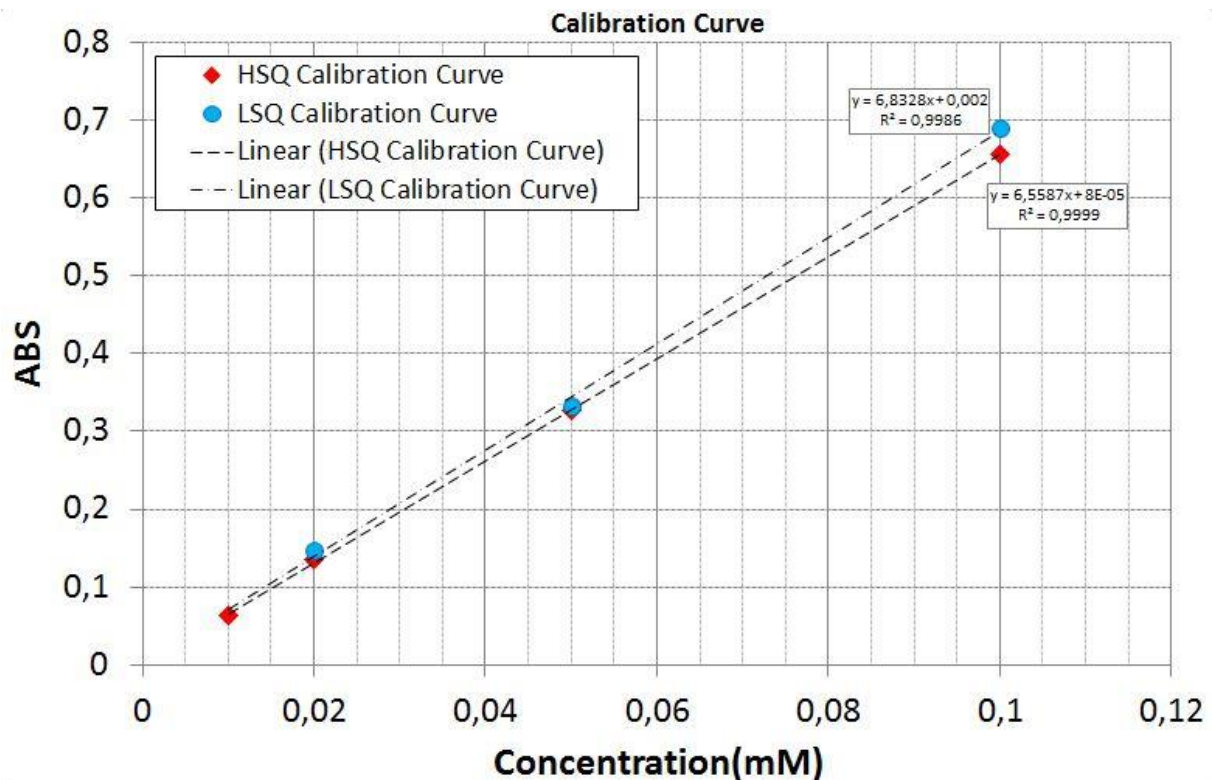
## 4. Resultat og diskusjon

I denne seksjonen er alle resultatene presentert etterfulgt av en diskusjon. Resultatene blir også delvis sammenliknet med eksperimentene utført av Dagny Håmsø.

### 4.1 Kalibreringskurve

Kalibreringskurven for kinolin i saltvannsløsning ble laget som beskrevet i seksjon 3.3.2. En 0,01 M kinolin løsning i HS og LS saltvann ble forberedt. Prøvene ble fortynnet mellom 100-1000 ganger, pH ble redusert til ca. 3 og absorbans ble målt, se figur 18.

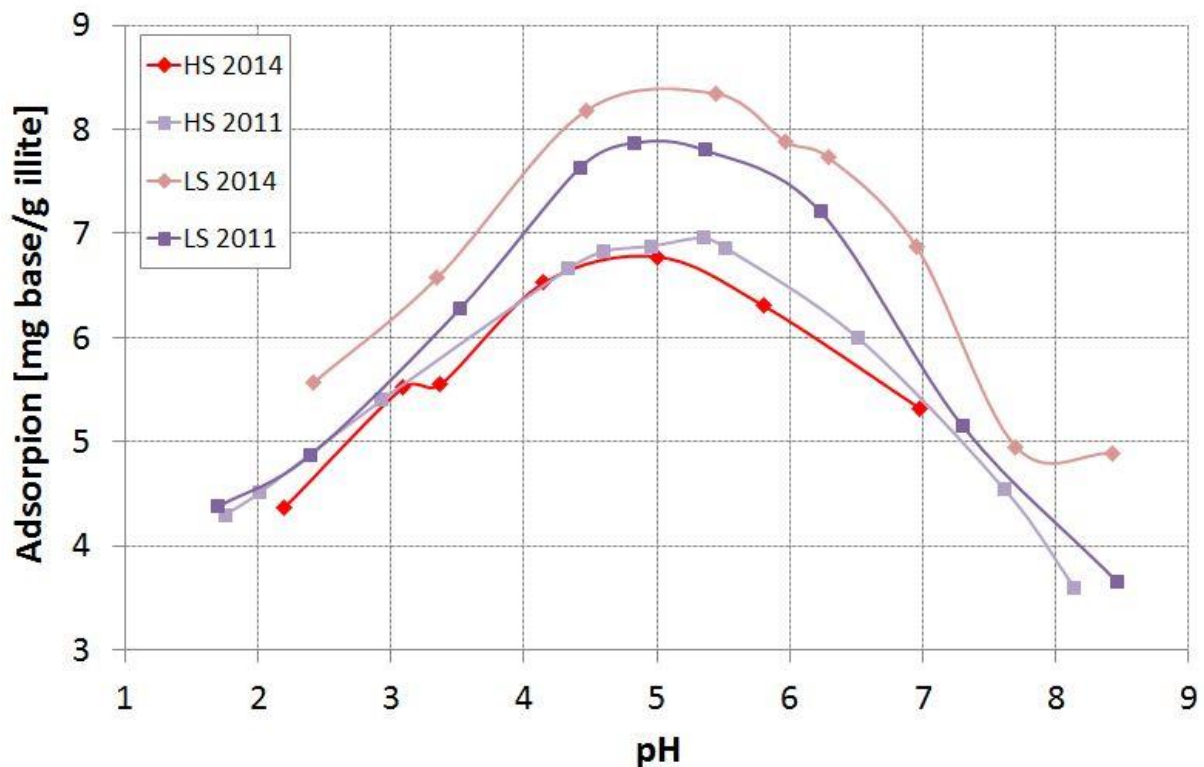
Fire punkter for HS og fire for LS ble plottet, disse lineære linjene er nesten like.



Figur 18: Absorbans plottet mot konsentrasjon

## 4.2 Adsorpsjon plottet mot pH

Målet med dette eksperimentet var og verifisere tidligere resultat av kinolin adsorpsjon på illitt ved rom temperatur utført av Dagny Håmsø i 2011. I figur 19 så er Dagnys to kurver plottet sammen med de nye resultatene. En kurve for HS og en for LS med varierende antall prøver med forskjellige pH. Resultatene for LS saltløsning ligger litt over adsorpsjonsverdiene Dagny fikk i 2011, dette kan være på grunn av mange faktorer, forskjellig saltløsninger, aldring av spektrofotometeret, usikkerhet osv. Resultatene for HS saltløsning passer bedre med tidligere resultater. Ut ifra figur 19 så er adsorpsjon meget avhengig av pH ved romtemperatur. Toppunktet for LS og HS saltløsning er ved pH ca. 5, her har vi maks adsorpsjon. Figur 19 viser at adsorpsjon av kinolin er høyere i et lavsalint vann enn i et høysalint vann.



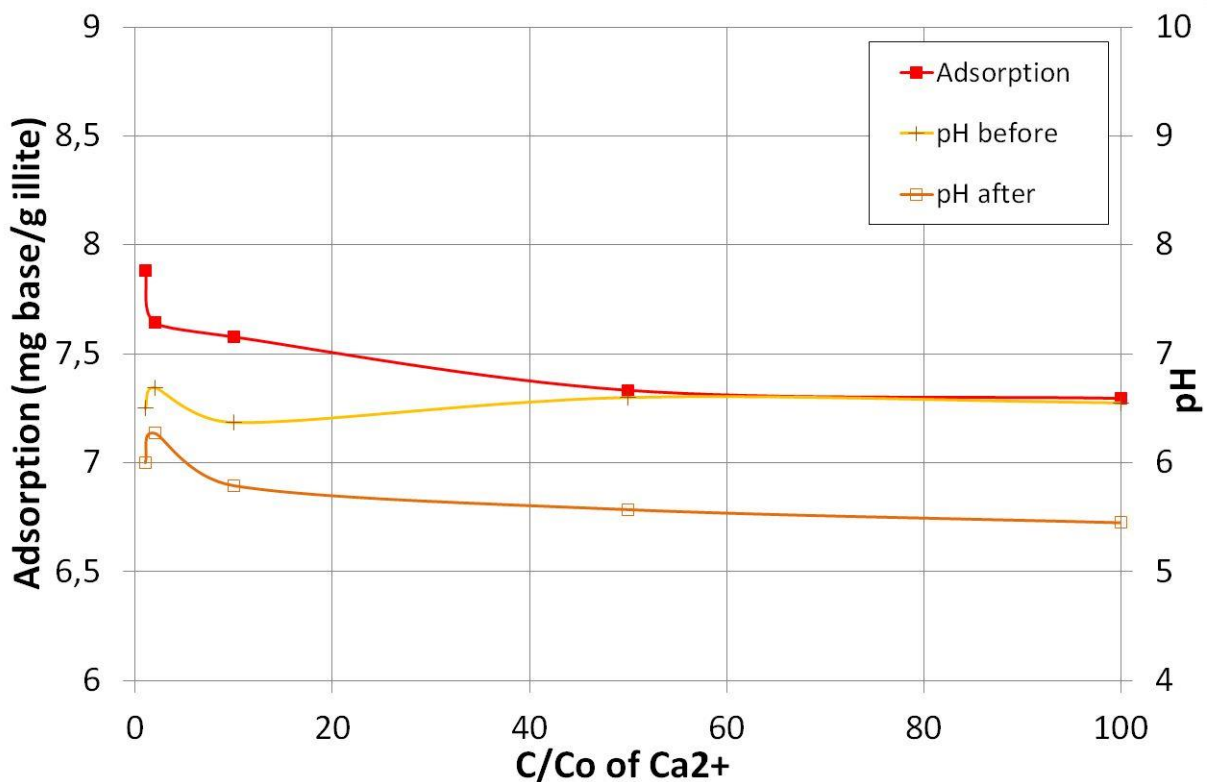
Figur 19: Viser at adsorpsjon av kinolin plottet mot pH

Denne figuren viser helt tydelig at en salinitetsendring fra HS til LS (som i en low salinity flood) ikke er årsaken til økt oljeutvinning.

Det trengs en pH endring for å endre adsorpsjon av den polare komponenten kinolin.

### 4.3 Adsorpsjon plottet mot kalsiumkonsentrasjon (LS)

En prøve inneholder  $LS_K$  (saltløsning og kinolin), illitt og konsentrert kalsiumløsning. I denne målingen hadde vi fem prøver med 2, 4, 10, 50 og 100 ganger økning i kalsiumkonsentrasjon, se figur 20. Forskjellen mellom grafene «før» og «etter» i pH verdi, se figur 20.



Figur 20: LS Adsorpsjon plottet mot kalsiumkonsentrasjon

Ved økt kalsiumkonsentrasjon i LS så ser vi liten endring i adsorpsjon, sammenliknet med figur 19: *adsorpsjon av kinolin plottet mot pH*. Endringen i adsorpsjon i figur 20 er også innenfor usikkerheten ved målingen. Det ser ut som økt kalsiumkonsentrasjon har liten effekt på adsorpsjon som synker litt. Denne endringen i adsorpsjon kan være på grunn av endring i pH siden vi har tilsatt mer kalsium.

I dette tilfellet har vi et system med saltvann, leire og kinolin ved pH 6.5. Ved punktet «pH før», så har prøven blitt rotert med illitt i 24 timer og etter dette justert

til pH ca. 6.5. Punktet «pH etter» er pH verdi etter at prøvene blitt tilsatt kalsiumkonsentrasjonen og rotert i ytterligere 24 timer. Vi ønsker å tilsette  $\text{Ca}^{2+}$  uten å øke saliniteten eller volumet nevneverdig for å observere en eventuell endring i adsorpsjon. Det er tenkt at økt  $\text{Ca}^{2+}$  kan bytte ut kinolin som er adsorbent på overflaten. Vi observerer at adsorpsjonen av kinolin i LS brine synker noe når vi tilsetter  $\text{Ca}^{2+}$ . I tillegg får vi en nedgang i pH. En nedgang i pH fra 7.3 til 6.7 skulle i utgangspunktet tilsi at adsorpsjonen ville øke hvis saliniteten var konstant. Mulig at økningen i  $\text{Ca}^{2+}$  kan bytte ut noe av kinolin som er adsorbent til overflaten. Kanskje den lavere pH-en kommer av at en også bytter ut noen  $\text{H}^+$  ioner fra overflaten. Men tror dette er mest på grunn av endring i pH ved tilsetning av kalsiumkonsentrasjon.

#### 4.4 Adsorpsjon plottet mot kalsiumkonsentrasjon (HS)

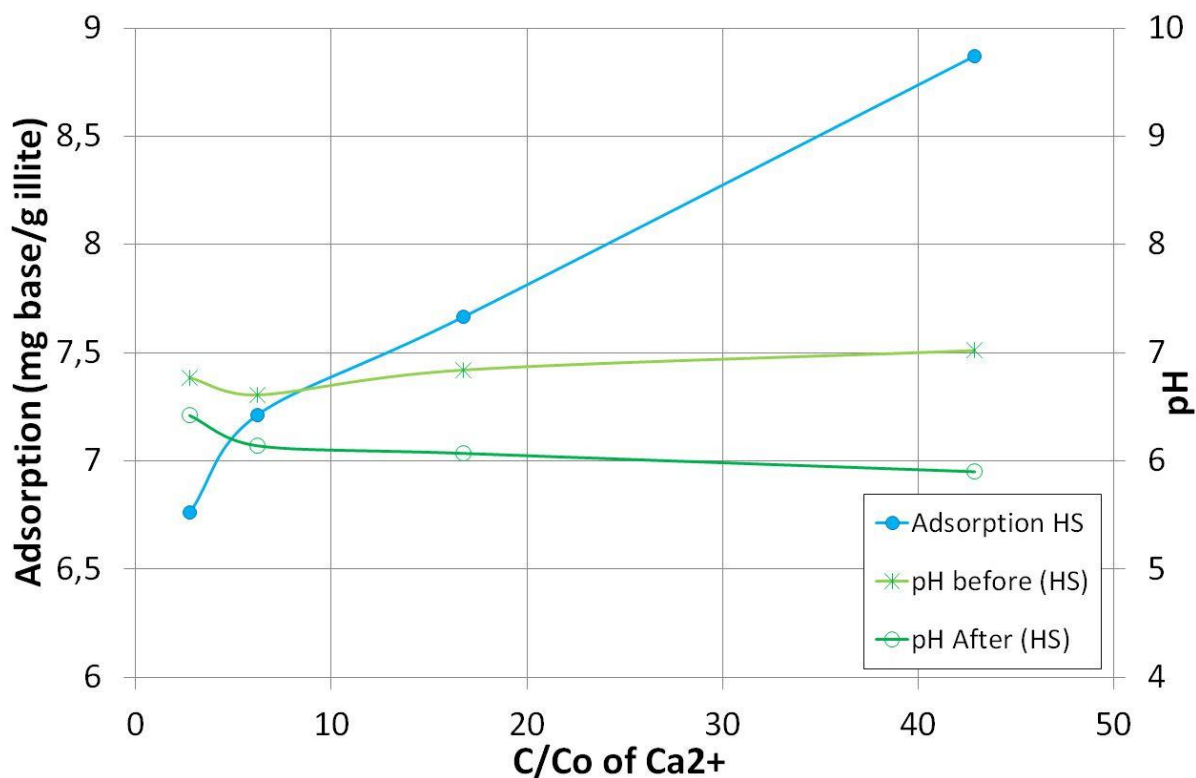
##### Forsøk 1 HS

Dette er den første serien som ble målt for absorbans se figur 21 for plott av adsorpsjon og antall ganger økt kalsiumkonsentrasjon. Prøvene inneholder HS saltvannsløsning med kinolin, illitt og konsentrert kalsiumløsning (700 g/l). Framgangsmåten for hvordan prøvene ble forberedt er beskrevet i seksjon 3.3.6. Kalsiumkonsentrasjonen ble økt henholdsvis 3, 6, 17 og 42 ganger for disse fire prøvene. Adsorpsjonen øker med økt kalsiumkonsentrasjon i prøvene. Den øker så og si lineært etter punkt nr 2. se figur 21. Vi ser samme tendens i pH endring som ved LS.

Absorbansmåling av kinolin er veldig nøyaktig så resultatet er ikke umulig men uventet. Det ser ut som det kan være endring i pH ved tilsatt kalsiumkonsentrasjon som forårsaker økning av adsorpsjon. Vi forandrer systemet og det er flere parametre som forandrer seg samtidig. En av årsakene kan være, når pH blir redusert så får vi mer aktive/økt konsentrasjon av  $\text{R-NH}^+$ , ved redusert pH er det flere av de aktive  $\text{R-NH}^+$  ionene som kan adsorberes. Mer  $\text{R-NH}^+$  mer adsorpsjon. Når vi tilsetter kalsium var tanken at vi skulle fått mindre adsorpsjon. Det kan skyldes pH forandring, vi kan ikke se bort ifra det, det er en mulig måte og beskrive det på. Mulig økt kalsiumkonsentrasjon ikke er så veldig viktig, at det er andre prosesser som styrer. Vi har  $\text{R-NH}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$  og  $\text{Na}^+$  i systemet, og konkurransen mellom disse på leir-overflaten. Konsentrasjonen av  $\text{R-NH}^+$  (kinolin) er styrt av pH.

R-NH<sup>+</sup> (kinolin) kan være vanskelig og desorbere, men har vi en leiroverflate hvor et R-NH<sup>+</sup> er blitt løsrevet så adsorberes det et nytt ion på akkurat samme plass på leiren hvor R-NH<sup>+</sup> var. Som om overflaten på leiren har en «hukommelse». Det vi vil Smart Vann skal gjøre er at vi øker pH og fjerner den reaktive komponenten H<sup>+</sup> i R-NH<sup>+</sup> slik at den ikke har noen affinitet til leir-overflaten, dette er Smart Vann effekten. Hvis pH går ned så får vi mer adsorpsjon fordi konsentrasjonen av R-NH<sup>+</sup> øker. Systemet er ikke i likevekt og pH forandring kan øke adsorpsjonen

Tilsetning av den konsentrerte kalsiumløsningen påvirker også pH verdien i prøvene. For prøve nr 4, som fikk økt kalsiumkonsentrasjon 42 ganger spriker pH verdien mest før og etter, med mer enn en enhet. Med mindre økninger i konsentrasjon spriker den mindre før og etter.



Figur 21: Serie 1, adsorpsjon plottet mot kalsiumkonsentrasjon

## Forsøk 2 HS

Dette er den andre serien som ble målt, med samme framgangsmåte som i forrige avsnitt, men med andre konsentrasjoner av kalsium i prøvene henholdsvis 2, 3, 10 og 25 ganger. Vi endret konsentrasjonene for å se om dette ville gi en endring i adsorpsjon, for ved mindre tilsetning av kalsium så endrer vi mindre på volum slik at prøven blir minst mulig tynnet. Disse resultatene er litt annerledes enn den første serien, men ikke mye. Dette resultatet se figur 22 viser repeterbarheten i forsøket. Reduksjon i pH i punkt 4 figur 22 kan gi økt adsorpsjon. Vi klarer vertfall ikke se det motsatte. Det vi ville undersøke var om vi kunne få en desorpsjon ved tilsetning av kalsium, det får vi ikke.

I denne serien er adsorpsjonen lavere på prøvene med lav økning i kalsiumkonsentrasjon enn den første serien. Kurven er generelt litt lavere i adsorpsjon og pH enn forrige serie.

Spredningen i pH før og etter tilsetning av kalsiumkonsentrasjon ser ut til å være noenlunde lik forrige serie.

Adsorpsjonen av kinolin til illitt i HS<sub>K</sub> vann synes å øke med tilsetning av Ca<sup>2+</sup>. pH går ned, som tilsier at adsorpsjonen skal øke noe. Her øker adsorpsjonen ganske mye, så det er nok en annen prosess også i gang.

Det er lite sannsynlig at kinolin kan bytte ut Ca<sup>2+</sup> fra overflaten når Ca<sup>2+</sup> er tilstede i relativt høy konsentrasjon.

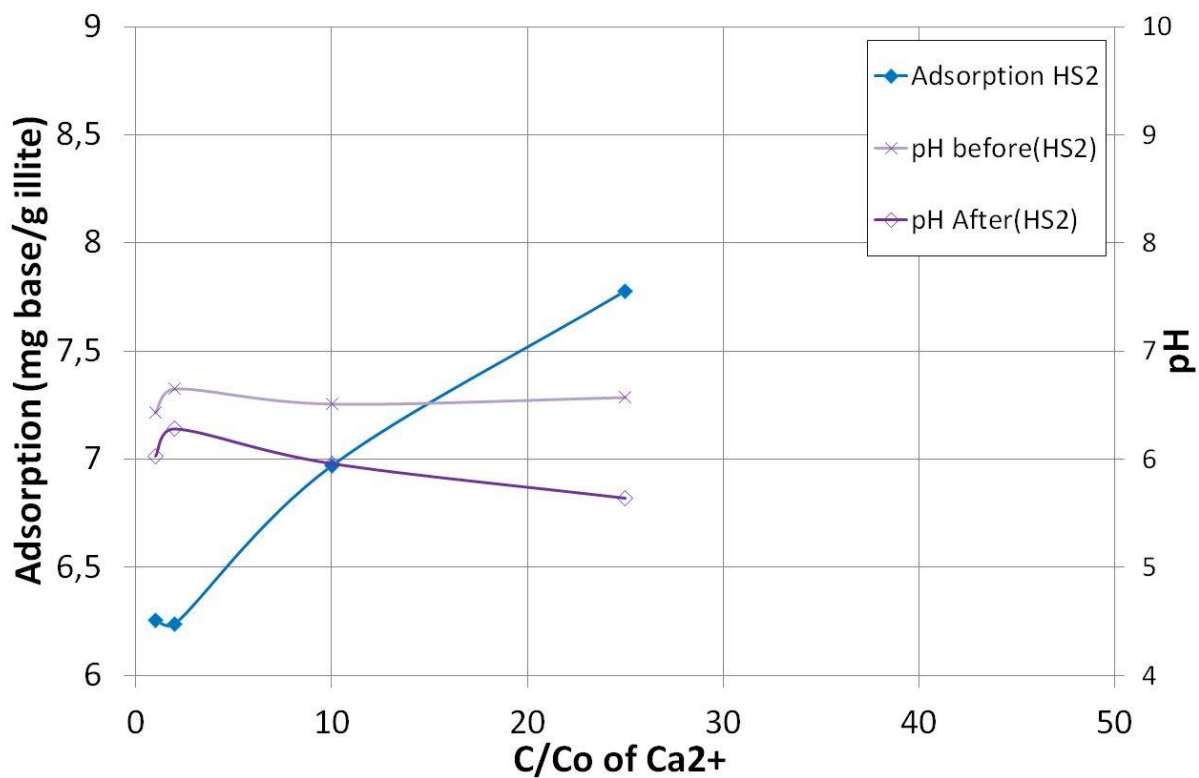
Litt avhengig av Ca<sup>2+</sup> konsentrasjon, så er det mulig at Ca(OH)<sup>2</sup> kan felles ut ved høy pH. Men tviler på at pH er høy nok her for at det skal skje, det skjer nærmere pH 9.

Ved å tilsette med Ca<sup>2+</sup> får vi ikke byttet ut kinolin som er på steinen.

Vi får heller en økt adsorpsjon av kinolin.

Det må sannsynligvis en større pH endring til for å desorbere oljekomponenter fra leiren. Økt mengde Ca<sup>2+</sup> ioner er ikke i stand til å bytte ut og løsrive oljekomponenten fra leiren.

Grunnen til at systemene for LS og HS oppfører seg så forskjellig har sannsynligvis noe med saliniteten å gjøre, med mengden av ioner i løsning.

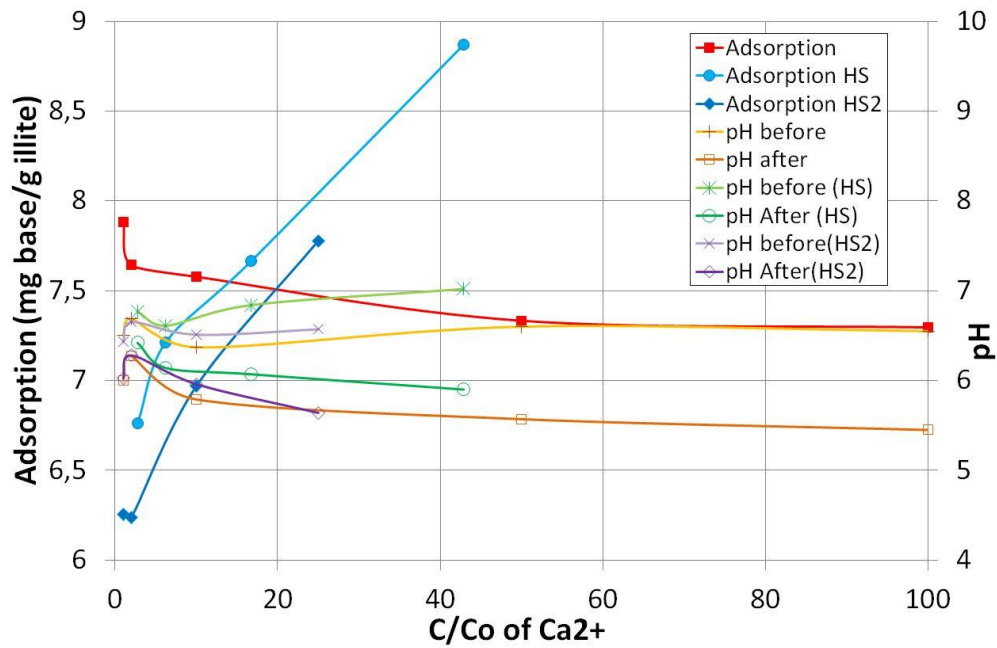


Figur 22: Serie 2, adsorpsjon plottet mot kalsiumkonsentrasjon, HS2 = Serie 2

### Samlet plott

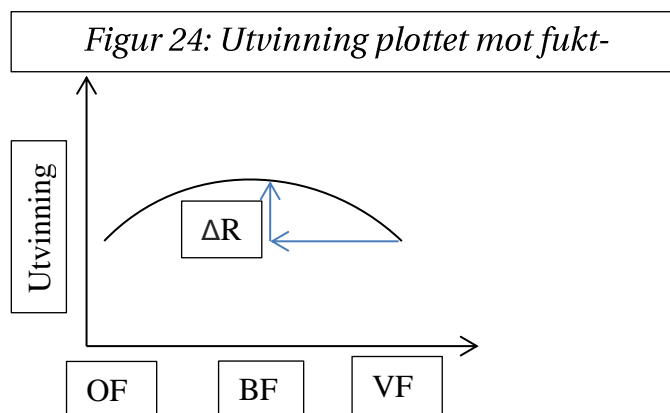
Her har vi figur 20, 21 og 22 i samme plott figur 23. Her ser vi at vi har god repeterbarhet av forsøket på HS. Systemet ser ut til å være stabilt. Det vi ser på i det store bildet er fuktendring, se figur 24.





Figur 23: HS og LS i samme plott

## Oppsummert



OF = Olje-fuktet  
 BF = Blandet-fuktet  
 VF = Vann-Fuktet  
 $\Delta R$  = Økt utvinning

Hvis vi tilsetter kalsium i systemet kan vi få et mer olje-fuktet system .

Fuktegenskapene endrer seg adsorpsjone forandrer seg, vi går mot et mer oljefuktet system. Vi ser mer endring i HS enn ved LS. Vi kan endre fuktegenskapene ved å endre kalsiumkonsentrasjonen ser det ut til. Når vi har et LS system så ser det ut

som overflaten er allerede mettet, det var på LS vi trodde vi skulle se denne forskjellen men det var stikk motsatt, altså ved HS. Det ser ut som kalsiumkonsentrasjonen gjør at vi får et mer olje-fuktet reservoar, men det er mulig pH spiller en større rolle enn vi tror.

Ved injeksjon av smart vann så vil vi endre fuktegenskapene i reservoarbergarten slik at rå-oljen (polarkomponenten) desorberer (løsner/slipper) leiroverflaten i sandsteinen.

Det vi ville med denne oppgaven var og endre fuktegenskapene til sandsteins reservoaret. For å gjøre dette ble det forslått en mekanisme av Skule og Tina, og endre konsentrasjonen av kalsium i injeksjonsvannet, lav salint vann (Smart Vann) kjemikaliene, slik at disse kalsiumionene tiltrekkes leiroverflaten mer enn den polare komponenten som i vårt tilfellet er kinolin (oljen) og dermed erstatter den polare komponenten ved overflaten slik at den løsner fra leir-overflaten og vi får produsert oljen.

## Usikkerhet

I alle eksperimenter finnes det usikkerhet. Alle verdier oppgitt i denne oppgaven inneholder en usikkerhet, denne usikkerheten er ikke beregnet eller tatt med.

Det er menneskelig usikkerheter fra brukeren og hvor nøyaktig han/hun klarer å utføre eksperimentet.

Alt utstyr som er blitt brukt i denne oppgaven har en usikkerhet med tanke på hvor nøyaktig utstyret er pluss minus en verdi. Ingen instrumenter kan måle eksakt, og alle har en usikkerhet i målingen. Kjemikaliene brukt har også usikkerhet med tanke på innhold og konsentrasjon.

## 5. Konklusjon

- Adsorpsjon av kinolin på illitt er avhengig av pH, temperatur og kalsium konsentrasjon.
- Adsorpsjon av kinolin ved pH~5 er betydelig høyere enn adsorpsjon ved pH 8-9 ved romtemperatur.
- Adsorpsjonen øker ved tilsetning av  $\text{Ca}^{2+}$  i HS saltløsning
- Lavere adsorpsjon av kinolin ved økt  $\text{Ca}^{2+}$  i LS saltløsning
- Kalsium gir lavere pH
- Vi har endring i fuktegenskapene til HS til mer oljefuktet, noe som gir økt utvinning
- Mindre endring i LS, mulig pga denne overflaten er mer mettet

## 6. Videre arbeid

- Måle adsorpsjon av illitt under reservoarforhold med rett trykk og temperatur
- Samme måling på andre typer leire, kaolinit

## 7. Referanser

1. Schlumberger [online]. (*The Schlumberger Oilfield Glossary: Where the Oilfield Meets the Dictionary*) Accessible: <<http://www.glossary.oilfield.slb.com/>>
2. Puntervold, T. 2010. *Power point presentation: "Low salinity flooding in sandstones"*.
3. RezaeiDoust A., Puntervold T., Strand S., and Austad T., 2009. *Smart Water as Wettability Modifier in Carbonate and Sandstone: A Discussion of Similarities / Differences in the Chemical Mechanisms*. Energy Fuels article
4. Austad, T., RezaeiDoust, A., and Puntervold, T. 2010. *Chemical Mechanism of Low Salinity Water Flooding in Sandstone Reservoirs*. SPE 129767.
5. Middleton V. Gerald., 2003. *Encyclopedia of sediments and sedimentary rocks*. Kluwer Academic Publishers. ISBN 1 – 4020 – 0872 – 4.
6. Worden Richard H. and Morad, Sadoon 2003. *Clay Mineral Cements in Sandstones*. Blackwell Publishing company: Berlin, Germany
7. Skjeggstad, O. 1989. *Boreslamteknologi teori og praksis*. Alma Mater Forlag AS. ISBN 82 – 419 – 0010 – 4
8. International Drilling Fluids (IDF) (1992). *Clay Chemistry, Technical manual*. International Drilling Fluids Limited, Aberdeen, UK.
9. Anderson, William G. 1986. *Wettability Literature Survey – Part 1: Rock/Oil/Brine Interactions and the Effects of Core Handling on Wettability*. SPE13932.
10. Tang, G.-Q.; Morrow, N. R. J. *Pet. Sci. Eng.* 1999
11. McGuire, P. L.; Chatham, J. R.; Paskvan, F. K.; Sommer, D. M.; Carini, F. H., *Low salinity oil recovery: An exciting new EOR opportunity for Alaska's North Slope*. Paper SPE 93903 presented at the 2005 SPE Western Regional Meeting, Irvine,

CA, USA, March 30 to April 1, 2005.

12. Lager, A.; Webb, K. J.; Black, C. J. J.; Singleton, M.; Sorbie, K.S. *Petrophysics 2008*
13. Ligthelm, D.J., Gronsveld, J., Hofman, J.P., Brussee, N.J., Marcelis, F. and van der Linde, H.A., 2009. *Novel waterflooding strategy by manipulation of injection brine composition*. Paper SPE 119835 presented at the 2009 SPE EUROPEC/EAGE Annual conference and exhibition, Amsterdam, The Netherlands, 8-11 June 2009.
14. Puntervold Tina., RezaeiDoust A., and Austad T., 2009. *Adsorption/desorption of polar organic material onto kaolinite in relation to oil recovery by low saline water flooding*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects (under review)
15. Colloidal Dynamics [online]. (*Information, tips and useful techniques related to Colloidal Dynamics' products.*) Accessible: <[http://www.colloidal-dynamics.com/docs/CD\\_measurement\\_techniques.pdf](http://www.colloidal-dynamics.com/docs/CD_measurement_techniques.pdf)>
16. Burgos William D., Pisutpaisal Nipon, Mazzaresse Michael C., and Chorover Jon., 2002. Adsorption of Quinoline to Kaolinite and Montmorillonite. Environmental Engineering Science. Volume 19, Number 2.
17. Donaldson, E., and Alam, W., 2008. *Wettability*. ISBN – 13:978-1-933762-29-6.
18. Skrettingland, K. Statoil, Holt, T. SINTEF, Tveheyo, M.T. Statoil, Skjevrak, I. Statoil (2010). Snorre Low Salinity Injection – Core Flooding Experiments and Single Well Field Pilot. SPE 129877
19. Pevear, D.R. (1999). Illite and hydrocarbon exploration. Exxon Production Research, Houston, TX, USA.
20. Robert, Paul. (1988). Organic Metamorphism and Geothermal History: Microscopic Study of Organic Matter and Thermal Evolution of Sedimentary

Basins. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht

21. Viswanath, D.S. (1979). API Monograph Series. Quinolin API publication 711. American Petroleum Institute, Washington
22. Aschehoug og Gyldendals Store Norske Leksikon (2005). Bam-Bru. Kunnskapsforlaget, H. Aschehoug & Co. (W. Nygaard) A/S og Gyldendal ASA, Oslo
23. Instruction manual PharmaSpec UV-1700 Series, Users System Guide, Shimadzu Corporation, 2001. Kyoto, Japan
24. [www.snl.no](http://www.snl.no) Store Norske Leksikon Online, Nomenklatur
25. [http://www.aftenposten.no/okonomi/Norge-er-halvert-som-oljenasjon-7584006.html#.U5jIafl\\_tHU](http://www.aftenposten.no/okonomi/Norge-er-halvert-som-oljenasjon-7584006.html#.U5jIafl_tHU)

## 8. Vedlegg

$HS_{Ref} = 7.8 \text{ ml HS} \times \text{tetthet} + 1.3 \text{ ml deionisert vann}$

$HS_K = 7.8 \text{ ml HS} \times \text{tetthet} + 1.3 \text{ ml } 0.07 \text{ M kinolin}$

$LS_{Ref} = 7.8 \text{ ml LS} + 1.3 \text{ ml deionisert vann}$

$LS_K = 7.8 \text{ ml LS} + 1.3 \text{ ml } 0.07 \text{ M kinolin}$

Adsorpsjons kalkulasjoner for LS prøve 1:

Illitt ( $m_{ill}$ ): 1,01106 g

Saltløsning ( $m_s$ ): 7,8070 g

Kinolin ( $m_k$ ): 1,2998 g

Molaritet kinolin ( $C_k$ ): 0,07 M

Molar masse kinolin ( $M_k$ ): 129,16 g/mol

HCl/NaOH tilsatt ( $m_{H/N}$ ): 0,000025 g

Kalibrerings kurve:  $ABS = 6832.8x - 0.002$

ABS: 0,177

Total mengde væske ( $m_{tot}$ ) i prøve:

$$m_{tot} = m_s + m_k + m_{H/N} = 9,09989 \text{ g}$$

Molaritet av kinolin i prøve ( $M_{kp}$ ):

$$M_{kp} = \frac{m_k}{m_{tot}} \times C_k = 0,01 \text{ M}$$

Molaritet av kinolin i prøve etter stabil pH (x):

$$x = \frac{ABS + 0,002}{6832,8} = 2,62 \times 10^{-5}$$

Fortynnet 200 ganger  $\rightarrow x = 0,005239$

Prosent kinolin i løsningen ( $\%_{kp}$ ):

$$\%_{kp} = \frac{x}{m_{kp}} \times 100 = 52,39 \%$$

Prosent kinolin adsorbert ( $\%_{ka}$ ):

$$\%_{ka} = 100 - \%_{kp} = 47,60 \%$$

Initiell mol kinolin i prøve ( $n_i$ ):

$$n_i = \frac{m_k}{1000} \times C_k = 0,090986 \text{ mmol}$$

Mol kinolin i prøve etter stabil pH ( $n_s$ ):

$$n_s = \frac{m_{tot}}{1000} \times x = 0,047674 \text{ mmol}$$

Mol kinolin adsorbert til leiroverlaten ( $n_a$ ):

$$n_a = n_i - n_s = 0,043312 \text{ mmol}$$

→

$$\text{Adsorpsjon} = \frac{n_a \times M_k \times 1000}{m_{ill}} = 5,57 \frac{\text{mg base}}{\text{gr illitt}}$$



**Utr  
Tak**

Type	Sample	Q [g]	Brine [g]	HCl/NaOH [g]	Total [g]	Q [g]	Illite [g]	wt% illite [%]	wt% illite [%]	1st adjusted pH	pH after 24 hours	ABS	Q in solution [M]	x dilution [M]	Base in water [%]	Q adsorbd [%]	Initial mol [mol]	Mol Q [mol]	Mol ads [mol]	Adsorption [mg base/g illite]
HS ABS curve @ different pH	1	1,29987	7,73394	7,8	0,00025	9,273925	0,0	1,031	10,00	1,84	2,20	0,1985	0,00003	0,00650589	38,33	0,0000910	0,00006	0,00003	4,37	
	2	1,29987	7,73394	7,8	0,00011	9,27511	0,0	1,03	10,00	2,92	3,09	0,1662	0,00003	0,00505658	51,64	0,0000910	0,00005	0,00004	5,52	
	3	1,29987	7,73394	7,8	0,00004	9,27334	0,0	1,0304	10,00	4,05	3,37	0,1653	0,00003	0,00538184	51,35	0,0000910	0,00005	0,00004	5,55	
	4	1,29987	7,73394	7,8	0	9,2743	0,0	1,0304	10,00	4,98	4,15	0,1377	0,00002	0,00459663	42,77	0,0000910	0,00004	0,00005	6,78	
	5	1,29987	7,73394	7,8	0,00004	9,2743	0,0	1,0302	10,00	6,17	5,8	0,1439	0,00002	0,003983106	40,60	0,0000910	0,00004	0,00005	6,31	
	6	1,29987	7,73394	7,8	0,00077	9,2742	0,0	1,0302	10,00	8,04	6,98	0,1718	0,00003	0,00438525	44,70	0,0000910	0,00005	0,00004	5,32	
	7	1,29987	7,73394	7,8	0,00025	9,09895	0,0	1,0113	10,00	2,15	2,42	0,177	0,00003	0,00525644	52,06	0,0000910	0,00005	0,00004	5,57	
	8	1,29987	7,73394	7,8	0,00011	9,09888	0,0	1,0117	10,01	3,14	3,35	0,101	0,00001	0,0043359	43,56	0,0000910	0,00004	0,00005	6,58	
LS ABS curve @ different pH	1	1,29987	7,80702	7,8	0	9,09887	0,0	1,0117	10,01	4,62	4,47	0,101	0,00001	0,0029585	29,57	0,0000910	0,00004	0,00007	8,34	
	2	1,29987	7,80702	7,8	0,00007	9,09894	0,0	1,0123	10,01	5,63	5,45	0,0948	0,00001	0,0028171	28,17	0,0000910	0,00005	0,00005	6,88	
	3	1,29987	7,80702	7,8	0,00067	9,09957	0,0	1,0123	10,01	6,45	6,29	0,118	0,00002	0,0035420	35,42	0,0000910	0,00005	0,00006	7,73	
	4	1,29987	7,80702	7,8	0,00011	9,09957	0,0	1,0122	10,01	8,55	7,7	0,1919	0,00003	0,0057340	57,35	0,0000910	0,00005	0,00004	4,95	
	5	1,29987	7,80702	7,8	0,00011	9,09983	0,0	1,012	10,01	9,42	8,43	0,20210	0,00003	0,0057876	57,88	0,0000910	0,00005	0,00004	4,89	
	6	1,29987	7,80702	7,8	0,00011	9,09983	0,0	1,012	10,01	9,42	8,43	0,20210	0,00003	0,0057876	57,88	0,0000910	0,00005	0,00004	4,89	
	7	1,29987	7,80702	7,8	0,00011	9,09983	0,0	1,012	10,01	9,42	8,43	0,20210	0,00003	0,0057876	57,88	0,0000910	0,00005	0,00004	4,89	
	8	1,29987	7,80702	7,8	0,00011	9,09983	0,0	1,012	10,01	9,42	8,43	0,20210	0,00003	0,0057876	57,88	0,0000910	0,00005	0,00004	4,89	

**og  
K  
spr  
a  
av  
p  
k  
Tab**

Initial Q conc.	0,07	M
Quinoline MW	129,16	g/mol
Molar mass		
Calibration curve LS	y= 6832,8	x 0,002
Calibration curve HS	y= 6558,7	x 0,00008
pKa=4,8		

*likni*

*Tabalibreringskurve, pluss ki*

Table 1.3  
Kalkgrønne drikkeform i  
HLSO  
Preparation of 200 times diluted sample of centrifuged HSQ-Hlite

density of HS	1,0223	g/cm3																										
density of LS	1,0009	g/cm3																										
density of Q	0,9999	g/cm3																										
Density of Ca brine 400g/lit	1,2205	g/cm3																										
Density of Ca brine 700g/lit	1,3723	g/cm3																										
Preparation of 200 times diluted sample of centrifuged HSQ-Hlite																												
Sample No.	total ml	dilution rate	ml	ul HSQ	DI pH3	DI pH3 (gr) real	HSQ (ul)	HSQ (g) real	total (gr)	ABS	real dilution rate	pH Before	pH After 24h	pH of diluted Sample after ABS test														
1	5	200	0,025	25	4,975	4,9746	25	0,0219	25,0219	0,1985	1,2	1,84	2,2	3,02														
2	5	200	0,025	25	4,975	4,9750	25	0,0257	5,0007	0,1662	194,6	2,92	3,09	3,03														
3	5	200	0,025	25	4,975	4,9751	25	0,0249	5,0000	0,1653	200,8	4,05	3,37	3,03														
4	5	200	0,025	25	4,975	4,9751	25	0,0256	5,0007	0,1377	195,3	4,98	4,15	3,02														
5	5	200	0,025	25	4,975	4,9750	25	0,0255	5,0005	0,1307	196,1	6,17	5	3,03														
6	5	200	0,025	25	4,975						#DIV/0!	8,04																
7	5	200	0,025	25	4,975						#DIV/0!	6,71																
Preparation of 200 times diluted sample of centrifuged LSQ-Hlite																												
Sample No.	total ml	dilution rate	ml	ul HSQ	DI pH3	DI pH3 (gr) real	HSQ (ul)	HSQ (g) real	total (gr)	ABS	real dilution rate	pH Before	pH After 24h	pH of diluted Sample after ABS test														
1	5	200	0,025	25	4,975	4,9752	25	0,0246	4,9998	0,177	203,2	2,15	2,42	3														
2	5	200	0,025	25	4,975	4,9751	25	0,0243	4,9994	0,146	205,7	3,14	3,35	3														
3	5	200	0,025	25	4,975	4,9747	25	0,0245	4,9992	0,101	204,0	4,62	4,47	3														
4	5	200	0,025	25	4,975	4,9748	25	0,0241	4,9989	0,0948	207,4	5,63	5,45	3														
5	5	200	0,025	25	4,975	4,9750	25	0,0252	5,0002	0,1422	198,4	7,54	6,95	3														
6	5	200	0,025	25	4,975	4,9748	25	0,0254	5,0002	0,118	196,9	6,45	6,29	3														
7	5	200	0,025	25	4,975	4,9749	25	0,025	4,9999	0,1979	200,0	8,55	7,7	3														
8	5	200	0,025	25	4,975	4,9747	25	0,0253	5	0,2021	197,6	9,42	8,43	3														

Tabell 8: Utregnede verdier brukt i figur 20, 21, 22 og 23

Ca2+	Adsorption	pH before	pH after
C/C0	[mg base/g illite]		
1	7,88	6,5	6
2	7,64	6,69	6,27
10	7,58	6,37	5,79
50	7,33	6,6	5,57
100	7,30	6,55	5,45
1	5,60	6,6	
2,75	6,76	6,77	6,42
6,24	7,21	6,61	6,14
16,73	7,66	6,84	6,07
42,9	8,87	7,02	5,9
1	6,26	6,43	6,03
2	6,24	6,65	6,28
10	6,97	6,51	5,96
25	7,78	6,57	5,64

Tabell 8: Utregnede verdier  
: Beregning  
forbindelse

Quinoline 0,07  
Molar mass 129,16  
Calibration curve L y= 6635,5  
Calibration curve H y= 6674,8  
pKa=4,8

preparation of 0,01 M of HSQ: 1.3 Q+7.8 HS

	30 sample	each sample
Q	39,00	1,29987
HS	239,2182	7,97394
total	278,21	9,27381

density of HS	1,0223	g/cm3	7,97394
density of LS	1,0009	g/cm3	
density of Q	0,9999	g/cm3	

Calibration data calculation for HSQ

	total ml	dilution rate	ml	ul HSQ	DI pH3	DI pH3 (gr)	HSQ (ul)	total (gr)	ABS	real dilution rate	pH	Desired concentration	Real concentration
28.03.2014	5	1000	0,005	5	4,995	4,9937	5	4,9988	0,063	980,2	3,09	0,01	0,010
28.03.2014	5	500	0,01	10	4,99	4,9912	10	5,0015	0,1349	485,6	3,07	0,02	0,021
28.03.2014	5	200	0,025	25	4,975	4,9745	25	4,9999	0,327	196,8	3,06	0,05	0,051
28.03.2014	5	100	0,05	50	4,95	4,9485	50	4,9986	0,656	99,8	3,07	0,1	0,100

28.03.2014  
28.03.2014

	total ml	dilution rate	ml	ul LSQ	DI pH3	DI pH3 (gr)	LSQ (ul)	total (gr)	ABS	real dilution rate	pH	Real concentration
	5	1000	0,005	5	4,995							#DIV/0!
	5	500	0,01	10	4,99				0,146		3,07	#DIV/0!
	5	200	0,025	25	4,975				0,332		3,1	#DIV/0!
	5	100	0,05	50	4,95				0,6897			#DIV/0!

: Beregnir.

þell 10.  
Til kassasubstans og mengder som skal

units	LSO.1	HSQ1	LS Q1	HSQ2	LSQ1 composition by g in each 0,00927 lit of sample	Concentrated Ca2+ brine g/100 ul	HSQ1 composition by g in each 0,00927 lit of sample	LS data				HS data				
								LSQ2	LSQ3	LSQ4	HSQ2	HSQ3	HSQ4	HSQ2	HSQ3	HSQ4
concentration rate	mM	mM	gr/L	gr/L	g	g/100 ul	g/0,00909 lit	g/0,00909 lit	g/0,00909 lit	g/0,00909 lit	g/0,00909 lit	g/0,00909 lit	g/0,00909 lit	g/0,00909 lit	g/0,00909 lit	g/0,00909 lit
Cl-	17,6	445,1	0,624	15,781	0,005678319		0,146151166	2	10	100	2	2,74677995	16,72786966	42,93641902	6,240338849	
Mg2+	1,5	37,1	0,036	0,902	0,000327595	0	0,008353612	0,000327595	0,000327595	0,000327595	0,00835361	0,008353612	0,008353612	0,008353612	0,008353612	0,008353612
Ca2+	1,5	37,5	0,06	1,504	0,000545992		0,013928861	0,001091984	0,005459922	0,05459922	0,02785772	0,34822152	0,233000169	0,598055408	0,086920826	
Na+	11,7	295,9	0,269	6,802	0,002447865	0	0,062994755	0,002447865	0,002447865	0,02447865	0,06299476	0,06299476	0,062994755	0,062994755	0,062994755	0,062994755
K+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
ionic strength	21															
TDS (ppm)	1															
amount of each sample			9,09987	9,2743												
the volume of each sample			9,09987 cm3	9,09987 cm3												
density LSO	1	density HSQ	0,00909987 lit	0,00926121 lit												
g/cc		g/cc						5	45	495	72,9934492	656,923043	1751,79478	127,5	1148	382,5
MW								109,19844	109,19844	109,19844	190,828666	190,828666	190,828666	190,828666	190,828666	190,828666
40,078								g/lit	g/lit	g/lit	g/lit	g/lit	g/lit	g/lit	g/lit	g/lit
147,0146								mol/lit	mol/lit	mol/lit	mol/lit	mol/lit	mol/lit	mol/lit	mol/lit	mol/lit
Ca								2,724647937	2,724647937	2,724647937	4,764431858	4,764431858	4,764431858	4,764431858	4,764431858	4,764431858
CaCl2*2H2O								mol/lit	mol/lit	mol/lit	mol/lit	mol/lit	mol/lit	mol/lit	mol/lit	mol/lit
								400,5690265	400,5690265	400,5690265	700	700	17,5	17,5	700	700
								g/lit	g/lit	g/lit	g/lit	g/lit	g/lit	g/lit	g/lit	g/lit
								74,5	74,5	74,5	74,5	74,5	74,5	74,5	74,5	74,5
								g/100ml (20 °C)	g/100ml (20 °C)	g/100ml (20 °C)	g/100ml (20 °C)	g/100ml (20 °C)	g/100ml (20 °C)	g/100ml (20 °C)	g/100ml (20 °C)	g/100ml (20 °C)

## 9. Nomenklatur

**Absorpsjon** Absorpsjon av væsker og gasser består i at en væske eller gass, absorbenten, trenger inn i et annet stoff, absorbatoren, og fordeler sine molekyler jevnt over dets indre. Ofte blir ordet absorpsjon brukt også i de tilfeller hvor det ene stoffet ikke trenger inn i det andre, men bare legger seg på overflaten og kan frigjøres igjen. Denne prosessen kalles mer korrekt adsorpsjon.

**Adsorpsjon** Avsetning av en kjemisk forbindelse som er en gass eller væske på overflaten av et fast stoff. Prosessen er et samspill mellom egenskapene til det faste stoffet og det adsorberte stoffet og avhenger av trykket og temperaturen. Hvis prosessen fører til en kjemisk reaksjon mellom det faste stoffet og det adsorberte stoffet, kalles prosessen kjemisorbsjon; hvis ikke, kalles prosessen fysisorbsjon. Adsorbsjon av reaktantene i en kjemisk reaksjon på en katalysator er sentralt i alle katalytiske prosesser.

**Suspensjon** I kjemi er en suspensjon en oppblanding av et finfordelt uopløselig fast stoff i væske. I en suspensjon vil det faste stoffet etter en tid synke til bunns dersom stoffet har større tetthet enn væsken. En del av massetransporten til elver foregår i suspensjon.

**Diagenese** Diagenese, betegnelse på alle de prosesser hvorved opprinnelige løse sedimenter går over til faste bergarter: sand til sandstein, leire til leirskifer, kalkslam til kalkstein. Foregår ved sammenpressing, omkrystallisering og sementering av kornene med nydannede mineraler.

**Permeabilitet** Uttrykk for hvor lett en bergart gjennomstrømmes av en væske eller gass. Er avhengig bl.a. av bergartens porøsitet og sprekkdannelser. Måles i darcy.

**Kolloider** Kolloider, fellesbetegnelse på stoffer i meget finfordelt tilstand. Partiklenes størrelse ligger mellom ca. en milliondels og ca. en titusendels millimeter. Stoffene sies da å være i kolloidal tilstand. Kolloidale partikler er oftest for små til å sees i vanlig lysmikroskop,

bare elektronmikroskopet forstørret tilstrekkelig til å gi detaljerte bilder av dem.

- Tensider** Tensider, fellesbetegnelse på overflate-aktive stoffer. De er bygd opp av en hydrofob (vannavstøtende) hydrokarbonrest og en hydrofil (vanntiltrekkende) del og vil derfor nedsette vannets overflatespenning. Tensider kan være anioniske, kationiske, ikke-ioniske eller amfotære. De fremstilles av fett og petrokjemiske produkter og omfatter såpe og andre syntetiske overflateaktive stoffer.
- Kromofor** Kromoforer, atomgrupper som gir kjemiske forbindelser farge. En vanlig kromofor i organiske forbindelser er en kjede karbonatomer med alternerende dobbelt og enkeltbindinger:  $-C=C-C=C-C=C-$ .
- Auxokrom** Auxokromer, atomgrupper som forsterker de farger som kromoforene fremkaller i fargestoffene. Slike grupper kan være hydroksyl  $-OH$ ; aminogruppen  $-NH_2$ ; karboksyl  $-COOH$ ; sulfonsyregruppen  $-SO_3H$ , og flere andre.