

Application Report

Enhanced Oil Recovery

Application report: AR227d
Industry section: Erdöl, Gas
Author: Dr. P. Jäger, Dr. A. Pietsch,
Dr. P. Rendtel
Date: 03/2002



Drop Shape Analyzer –
DSA100HP

Method: 

Keywords: EOR, surfactant flooding, pendant drop, interfacial tension, high pressure, crude oil

Phasengrenzen unter Druck

Abstract

Morgens als erstes die Heizung an, nach einer heißen Dusche noch schnell die Frühstücksbrote in eine Plastiktüte und ab ins Auto... Ohne den Rohstoff Erdöl wären all diese angenehmen Selbstverständlichkeiten des Alltages nicht vorhanden oder aber sehr viel teurer. Erdöl ist unser wichtigster Energielieferant und bedeutender Ausgangsstoff in der Chemieindustrie.

Erdöl gehört zu den fossilen Brennstoffen, es ist vor mehreren Hundert Millionen Jahren entstanden. Die Vorräte sind nicht unbegrenzt, und die Neuentdeckung größerer Erdölvorkommen wird heutzutage immer seltener und ist mit steigenden Kosten verbunden. Aus diesen Gründen wird das Interesse an einer höheren Ausbeute der vorhandenen Reservoirs stärker. Nach der Ausbeutung von Erdöllagerstätten mit Primär- und Sekundärverfahren wirken tertiäre Verfahren gezielt auf Kräfte, die das Erdöl im Speichergestein zurückhalten. Damit soll die Mobilität von Erdöl erhöht und so eine Gesamtausbeute von deutlich über 60% erreicht werden. Im Folgenden soll das hierzu eingesetzte Tensid-Fluten und die Optimierung dieses Verfahrens durch Messung der Grenzflächenspannung bei hohen Temperaturen und Drücken mittels einer speziellen Druckkammer von KRÜSS vorgestellt werden.

Tensid-Fluten

Die Vorgänge während des Flutens mit einer wässrigen Tensidlösung lassen sich folgendermaßen unterteilen:

1. Kontakt Tensidlösung – Öl und Tensidlösung – Gesteinsoberfläche
2. Umnetzung: Annäherung des Randwinkels zwischen Tensidlösung, Erdöl und Gestein an 90° oder darüber (Abb. 1)
3. Ablösung des Öles vom Gestein, dabei Zerteilung in kleine Tröpfchen
4. Bildung einer stabilen Öl-Tensidlösungs-Emulsion/Mikroemulsion
5. Entweichen der Emulsion aus dem Reservoir und Transport an die Erdoberfläche (Abb. 2)
6. Brechen der Emulsion und Abtrennung des Erdöls von der wässrigen Tensidlösung

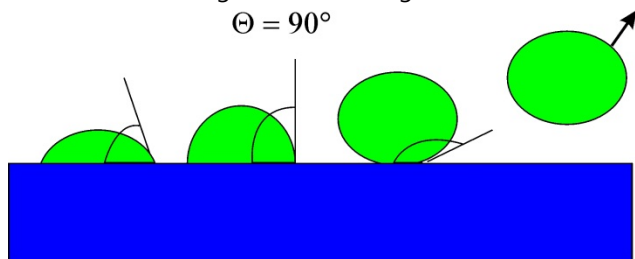


Abb. 1: Vorgang der Umnetzung, Ablösung und Tröpfchenbildung

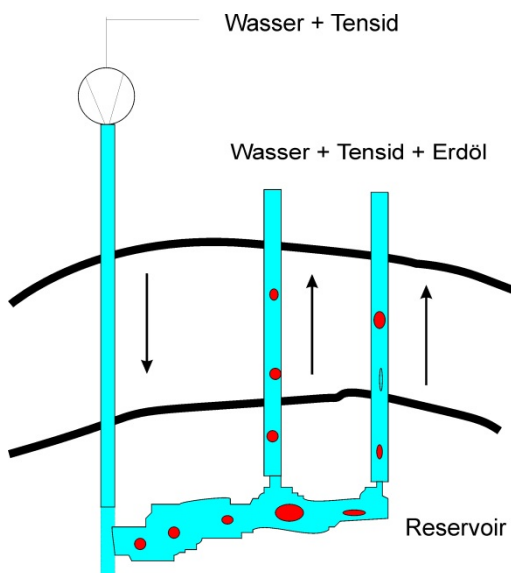


Abb. 2: Schema der tertiären Erdölgewinnung

Messung im Labormaßstab

Vorauswahl der Tensidzusätze

Für die Untersuchung der Vorgänge in den Gesteinsschichten ist es notwendig, die tatsächlichen Gegebenheiten im Labormaßstab nachzubilden. Dafür werden Ölenthaltende Gesteinsproben in speziellen Hochdruckkammern den Lagerstättenbedingungen ausgesetzt. Es wird eine Wasch- bzw. Flutlösung durch die Gesteinsprobe gepresst, bis Flüssigkeit austritt, die möglichst

reichhaltig an Öl sein soll. Aus der Öl-Ausbeute kann indirekt auf die Haftbedingungen in den Gesteinsporen geschlossen werden.

Die Durchführung von Screening-Versuchen zur Ermittlung geeigneter Tenside ist jedoch auf diesem Wege recht aufwendig. Zur Vorauswahl der Tenside bietet sich die Ermittlung von Grenzflächen- und Benetzungseigenschaften mit bewährten Methoden an. Durch die Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen Tensidlösung und Öl sowie des sogenannten Kontaktwinkels im Dreiphasen-Kontaktpunkt zwischen Gesteinsoberfläche, Tensidlösung und Öl können quantitative Aussagen über den Kapillardruck und damit die mögliche Entlösung gewonnen werden. Abbildung 3 zeigt die Veränderung des Kontaktwinkels und der Grenzflächenspannung bei Zugabe von Aceton zu einer Waschlösung.

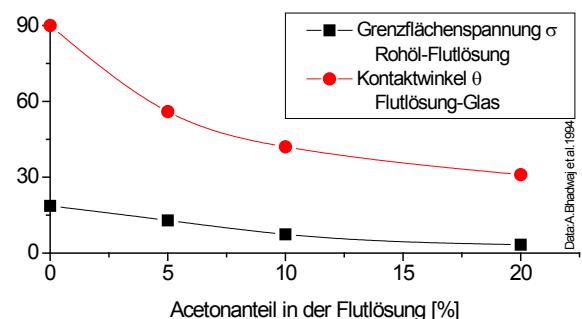


Abb. 3: Veränderung der Grenzflächenspannung und des Kontaktwinkels auf einer Silikatunterlage mit zunehmendem Acetongehalt.

Die Zugabe von Aceton zu einer wässrigen Flutlösung bewirkt eine Absenkung der Grenzflächenspannung zu Öl. Über die Youngsche Gleichung ergibt sich mit sinkender Grenzflächenspannung wiederum ein verminderter Kontaktwinkel. Damit verbessert sich die Benetzung durch die wässrige Spüllösung und verstärkt die „Waschwirkung“. Eine abnehmende Grenzflächenspannung erhöht zudem die Kapillanzahl¹ und verstärkt so die Tendenz zur Bildung feiner Emulsionströpfchen. Die vorgestellte Messung wurde unter Umgebungsdruck und -temperatur durchgeführt und bildet insofern nicht die realen Lagerstättenbedingungen ab. Zuweilen liegen unter den dort herrschenden Drücken und Temperaturen, unter denen auch Gase eingeschlossen sein können, unbekannte Verhältnisse bezüglich der Haft- bzw. Benetzungsbedingungen des Öles am Gestein vor. Daher ist die Messung der Grenzflächenspannung und des Benetzungswinkels unter den realen Lagerstättenbedingungen (hoher Druck, hohe Temperatur) unausweichlich.

¹ charakterisiert das Verhältnis von Viskositäts/Scherkräften zu Oberflächenkräften

Messung der Grenzflächenspannung unter hohen Drücken

In früheren Untersuchungen wurde auf die Messung der Grenzflächenspannung unter Lagerstättenbedingungen (hoher Druck, hohe Temperatur) verzichtet. Eine solche Untersuchung erfordert den Einsatz von speziellen Messbehältern, die Drücken von bis zu 700 bar bei Temperaturen von über 100°C standhalten. Das Messprinzip muss aus apparatetechnischen Gründen berührungslos sein. In diesem Fall bietet sich die Ermittlung der Grenzflächenspannung aus der Kontur von hängenden bzw. liegenden Tropfen an. Für die Messungen wurde eine Hochdruckmesszelle für Drücke bis 700 bar (Abb. 4 und 5) eingesetzt, durch die das flüssig/flüssig-System beobachtet werden kann. Die Hochdruckzelle wurde mit dem Tropfenkonturanalyse-System DSA10 von der Firma KRÜSS GmbH kombiniert (Abb. 4).

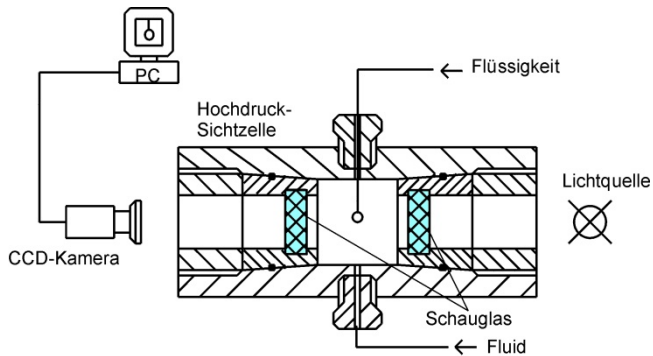


Abb. 4: Schematischer Versuchsaufbau zur Bestimmung der Grenzflächenspannung unter erhöhten Drücken mittels Tropfenkonturanalyse.

In Abbildung 5 ist die Messapparatur bestehend aus einer Hochdruckmesszelle und dem Tropfenkonturanalyse-System DSA10 (beides von KRÜSS GmbH) dargestellt. Mit diesem Aufbau können Messungen unter Drücken bis 700 bar (10.000 PSI) und Temperaturen bis 200°C durchgeführt werden.

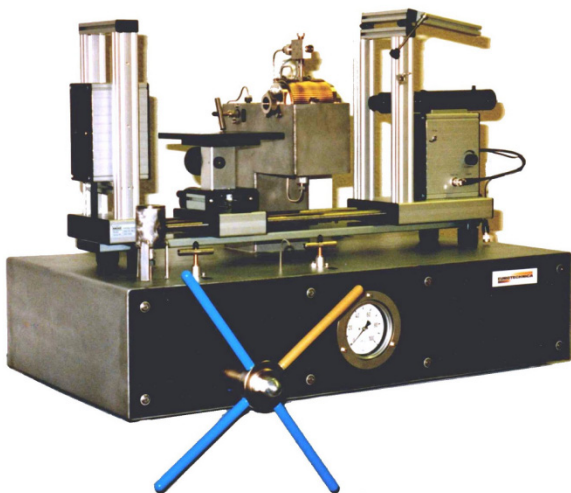


Abb. 5: Messapparatur PD-E700 zur Messung der Grenzflächenspannung und des Kontaktwinkels unter Drücken bis 700 bar und Temperaturen bis 200°C.

Die Ermittlung der Grenzflächenspannung aus Daten der digitalisierten Tropfenkonturen erfolgt über die Anpassung der Gleichung von Laplace, die die Druckdifferenz über gekrümmte Phasengrenzen in Abhängigkeit vom Krümmungsradius und der Grenzflächenspannung beschreibt. Eine von Krüss entwickelte und unter dem Namen DSA (Drop Shape Analysis) vertriebene Software ermöglicht die bedienerfreundliche Auswertung der aufgenommenen Tropfenbilder. In Abbildung 5 sind Werte der Grenzflächenspannung im System Wasser – Öl in Abhängigkeit des Druckes dargestellt. Zusätzlich wird der Effekt von in Erdöl-Lagerstätten oftmals vorhandenen Gaseinschlüssen auf die Grenzflächenspannung deutlich (siehe Kurven Wasser – CO₂ und Öl – CO₂).

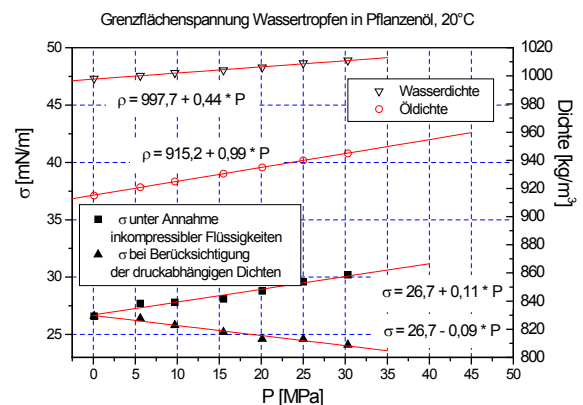


Abb. 6: Grenzflächenspannung in Abhängigkeit vom Druck

Abschließend kann festgehalten werden, dass mit dem von Krüss angebotenen Messsystem bestehend aus DSA 10 und der Hochdruckkammer (z.B. PD-E700) ein Gerät zur Verfügung steht, mit dem eine gezielte Auswahl und systematische Einstellung von Tensidlösungen für die Anwendung unter erhöhten Systemdrücken und -temperaturen ermöglicht wird. Auf diese Weise kann der Einsatz von Tensiden in der chemischen und insbesondere petrochemischen Industrie zielgerichtet optimiert werden.

Auf unserer Webseite finden Sie viele weitere interessante Applikationsberichte und Technical Notes unter

<https://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/literatur/applikationsberichte/>