

# Sammenheng mellom løsningssegenskaper, grenseflatespenning og retensjon for et kommersielt surfaktantsystem

Masteroppgave i kjemi

Mette Sun Stangeland



Kjemisk Institutt

Universitetet i Bergen

Juni 2014



## **Forord**

Først vil jeg takke veileder Kristine Spildo for god veiledning og tilbakemelding under hele arbeidet knyttet til denne masteroppgaven. Jeg vil også takke andre vitenskapelige ansatte som har vært til hjelp under det eksperimentelle arbeidet.

En stor takk går til Centre for Integrated Petroleum Research (CIPR) for utlån av deres laboratorier og laboratorieutstyr.

Videre vil jeg også takke venner og medstudenter som har bidratt til et trivelig studentmiljø her ved Universitetet i Bergen.

Til slutt vil jeg takke familie for deres støtte gjennom fem år med studier. En spesiell takk til Olav Solberg Eikrem, min viktigste motivator!

Mette Sun Stangeland

Bergen, juni 2014



## Sammendrag

For å oppnå en suksessfull surfaktantflømming i økt oljeutvinning, ønsker man generelt å injisere en surfaktantløsning som har gode løsningsegenskaper, reduserer grenseflatespenning mellom vann og olje effektivt, og som viser lav retensjon.

I denne oppgaven er overnevnte egenskaper undersøkt som funksjon av salinitet for et kommersielt surfaktantsystem. Surfaktanten som har blitt brukt er SDBS, natriumdodecylbenzensulfonat, sammen med 1-butanol som kosurfaktant. Konsentrasjonen av surfaktant har vært 2 m %, og konsentrasjonen av kosurfaktant har vært 4 m % i de benyttede løsningene.

Lave grenseflatespenninger, i størrelsesordenen  $10^{-2}$  mN/m, ble funnet i Winsor type III området, nær optimal salinitet for systemet. Likevel var de vandige løsningene av systemet ved og rundt optimal salinitet turbide. Under fortykning kunne man ved gitte saliniteter også observere surfaktantutfelling. Dette gjør at man ved saliniteter rundt optimal salinitet og oppover forventer at retensjonen er høy. Under dynamiske adsorpsjonsforsøk i kjerner av Berea sandstein, førte adsorpsjon av 1-butanol til at løsningene havnet under surfaktantens Krafft-punkt ved optimal salinitet, og dermed ble ikke retensjonen bestemt i Winsor type II og III områdene. Til tross for dette har man i Winsor type I området regioner hvor man har nokså gode løsningsegenskaper, relativt lav retensjon og en grenseflatespenning som vil kunne mobilisere residuell olje. Likevel er det ikke sikkert at grenseflatespenningen er lav nok til at man får mobilisert tilstrekkelig med olje for at prosessen vil være økonomisk effektiv.

Totalt sett har man undersøkt et system som er veldig sensitivt, og helt avhengig av mengde kosurfaktant i løsning, både for å danne stabile løsninger og for å kunne solubilisere olje effektivt.

## Nomenklatur

### Forkortelser

ACN	Alkan karbontall
CEC	Kritisk elektrolyttkonsentrasjon
CMC	Kritisk micellekonsentrasjon
CPP	Pakningsparameter
ICP-MS	Induktivt koblet plasma massespektrometri
m %	Masseprosent
O/V	Olje-i-vann emulsjon
OOIP	Original oil in place
ppm	Parts per million
PV	Dimensjonsløst porevolum
rpm	Revolutions per minute
SDBS	Natriumdodecylbensensulfonat
V/O	Vann-i-olje emulsjon

## Variabler

$\Delta P$	Trykkfall	atm
$\Delta \rho$	Tetthetsdifferanse	$\text{g/cm}^3$
$\mu$	Viskositet	cP
$\mu_o$	Oljeviskositet	cP
$\mu_v$	Vannviskositet	cP
$\varepsilon$	Molar absorptivitet	$\text{L/mol} \cdot \text{cm}$
$\vartheta$	Kontaktvinkel	°
$\lambda_o$	Mobiliteten til olje	$\text{m}^2/(\text{Pa} \cdot \text{s})$
$\lambda_v$	Mobiliteten til vann	$\text{m}^2/(\text{Pa} \cdot \text{s})$
$\rho$	Tetthet	$\text{g/cm}^3$
$\sigma$	Grenseflatespenning	N/m
$\sigma_{ov}$	Grenseflatespenning mellom olje og vann	N/m
$\phi$	Porøsitet	Dimensjonsløs
$\phi_{\text{eff}}$	Effektiv porøsitet	Dimensjonsløs
$\phi_{\text{res}}$	Residuell porøsitet	Dimensjonsløs
$\omega$	Rotasjonshastighet	$\text{s}^{-1}$
$A$	Tverrsnittareal	$\text{cm}^2$
$A$	Apparatkonstant	$\text{s}^2 \cdot \text{g/cm}^3$
$A$	Absorbans	Dimensjonsløs
$a_0$	Effektivt hodegruppeareal	$\text{cm}^2$
$B$	Apparatkonstant	$\text{s}^2$
$C$	Empirisk konstant = 0,3	mN/m
$c$	Konsentrasjon	mol/L
$dA$	Endring i areal	$\text{m}^2$
$dw$	Arbeid	N·m
$E_D$	Mikroskopisk fortrenings effektivitet	Dimensjonsløs
$E_R$	Total utvinningsgrad av olje	Dimensjonsløs
$E_{\text{vol}}$	Volumetrisk fortrenings effektivitet	Dimensjonsløs
$F_{\text{max}}$	Maksimal kraft	N
$F_V$	Tyngdekraft av væske	N

$I$	Lysintensitet, slutt	cd
$I_0$	Lysintensitet, start	cd
$K$	Absolutt permeabilitet	Darcy
$k_{\text{eff}}$	Effektiv permeabilitet	Darcy
$k_{\text{rel}}$	Relativ permeabilitet	Dimensjonsløs
$k_{ro}'$	Endepunkts relativ permeabilitet for olje	Dimensjonsløs
$k_{rv}'$	Endepunkts relativ permeabilitet for vann	Dimensjonsløs
$l$	Lengde av kyvette	cm
$L$	Lengde	cm
$l_c$	Lengde av hydrofob hale	cm
$m$	Masse	g
$M^0$	Endepunkts mobilitetsforhold	Dimensjonsløs
$N_c$	Kapillærtall	Dimensjonsløs
$PV$	Porevolum	Dimensjonsløs
$Q$	Volumstrøm	cm <sup>3</sup> /time
$R$	$R$ -forholdet	Dimensjonsløs
$r$	Dråperadius	m
$S^*$	Optimal salinitet	m % NaCl
$SP$	Solubiliseringsparameter	Dimensjonsløs
$SP^*$	Solubiliseringsparameter ved optimal salinitet	Dimensjonsløs
$SP_i$	Solubiliseringsparameter for fase i	Dimensjonsløs
$T$	Periode	s
$u_v$	Darcyhastighet på injeksjonsvann	cm·s <sup>-1</sup>
$V$	Volum	cm <sup>3</sup>
$V_b$	Bulkvolum	ml
$V_m$	Kornvolum	ml
$V_o$	Volum olje	ml
$V_p$	Porevolum	ml
$V_s$	Volum surfaktant	ml
$V_t$	Totalvolum	ml
$V_v$	Volum vann	ml



# Innholdsfortegnelse

<b>Forord</b> .....	<b>II</b>
<b>Sammendrag</b> .....	<b>IV</b>
<b>Nomenklatur</b> .....	<b>V</b>
<b>1 Introduksjon</b> .....	<b>1</b>
1.1 Økt oljeutvinning .....	1
1.2 Problemstilling for oppgaven.....	5
<b>2 Teori</b> .....	<b>7</b>
2.1 Porøsitet.....	7
2.2 Permeabilitet.....	8
2.2.1 Absolutt permeabilitet .....	8
2.2.2 Effektiv og relativ permeabilitet .....	9
2.3 Surfaktanter .....	9
2.3.1 Klassifisering av surfaktanter .....	10
2.3.2 Overflate- og grenseflatespenning.....	11
2.3.3 Kritisk micellekonsentrasjon (CMC) .....	12
2.3.4 Pakningsparameteren (CPP) og ulike aggregatstrukturer .....	14
2.3.5 Solubilisering.....	15
2.3.6 Salttoleranse .....	15
2.3.7 Krafft-temperatur.....	16
2.4 Mikroemulsjoner .....	18
2.5 Faseoppførsel .....	19
2.5.1 Winsor type I.....	19
2.5.2 Winsor type II.....	20
2.5.3 Winsor type III.....	21
2.5.4 <i>R</i> -forholdet.....	23

2.6	Solubiliseringsparametere ( $SP$ ) og optimal salinitet ( $S^*$ ) .....	23
2.7	Parametere som påvirker faseoppførsel .....	27
2.7.1	Trykk og temperatur .....	27
2.7.2	Tilsats av kosurfaktant .....	27
2.7.3	Elektrolyttkonsentrasjon .....	28
2.7.4	Surfaktantstruktur og surfaktantkonsentrasjon .....	29
2.7.5	Alkan karbontall (ACN) .....	30
2.8	Retensjon .....	30
<b>3</b>	<b>Eksperimentelle apparaturer og prosedyrer .....</b>	<b>32</b>
3.1	Kjemikalier .....	32
3.2	Fasestudier .....	33
3.2.1	Bestemmelse av solubiliseringsparametere og optimal salinitet .....	34
3.3	Målinger av overflate- og grenseflatespenning .....	35
3.3.1	Tensiometer .....	35
3.3.2	Spinning drop .....	37
3.3.3	Tetthetsmålinger .....	39
3.4	Kjerneprøver .....	40
3.4.1	Adsorbent .....	40
3.4.2	Måling av porøsitet .....	41
3.4.3	Måling av permeabilitet .....	42
3.5	Oppsett for kjerneflømming .....	43
3.6	Dynamiske adsorpsjonsforsøk .....	43
3.7	Konsentrasjonsbestemmelse ved hjelp av UV-spektroskopi .....	45
3.8	Konsentrasjonsbestemmelse ved hjelp av potensiometrisk titrering .....	47
3.8.1	Deteksjonsprinsipp .....	48
3.8.2	Faktorer som påvirker potensiometrisk surfaktanttitrering .....	48

3.9	ICP-MS analyse og test av kalsiumtoleranse .....	52
<b>4</b>	<b>Resultater og diskusjon.....</b>	<b>54</b>
4.1	Løselighet .....	54
4.2	Fasestudier .....	56
4.2.1	2 m % SDBS + 4 m % 1-butanol .....	56
4.2.2	Effekt av endret surfaktant-kosurfaktantforhold .....	58
4.2.3	Effekt av direkte fortynning .....	59
4.3	Utfyllende løselighetsstudier .....	60
4.4	CMC .....	63
4.5	Grenseflatespenning .....	67
4.6	Porøsitet og permeabilitet.....	72
4.7	Adsorpsjonsforsøk.....	73
4.7.1	ICP-MS analyse og kalsiumtoleranse.....	74
4.7.2	Fortsettelse adsorpsjonsforsøk.....	75
<b>5</b>	<b>Oppsummering og konklusjon .....</b>	<b>80</b>
<b>6</b>	<b>Videre arbeid .....</b>	<b>82</b>
<b>7</b>	<b>Referanser .....</b>	<b>83</b>
	<b>Vedlegg 1: Fullstendig regnearkeeksempel for beregning av solubiliseringparametere.....</b>	<b>88</b>
	<b>Vedlegg 2: Verdier for samtlige solubiliseringparametere.....</b>	<b>94</b>
	<b>Vedlegg 3: Rådata over målte overflatespenninger.....</b>	<b>98</b>
	<b>Vedlegg 4: Ligninger for regresjonslinjene benyttet til å bestemme CMC.....</b>	<b>101</b>
	<b>Vedlegg 5: Rådata over målte grenseflatespenninger.....</b>	<b>102</b>
	<b>Vedlegg 6: Oversikt over lengde, diameter og bulkvolum for kjerneprøvene.....</b>	<b>104</b>
	<b>Vedlegg 7: Kalibreringskurver til konsentrasjonsbestemmelse.....</b>	<b>105</b>
	<b>Vedlegg 8: Feilanalyse og usikkerheter.....</b>	<b>107</b>



# 1 Introduksjon

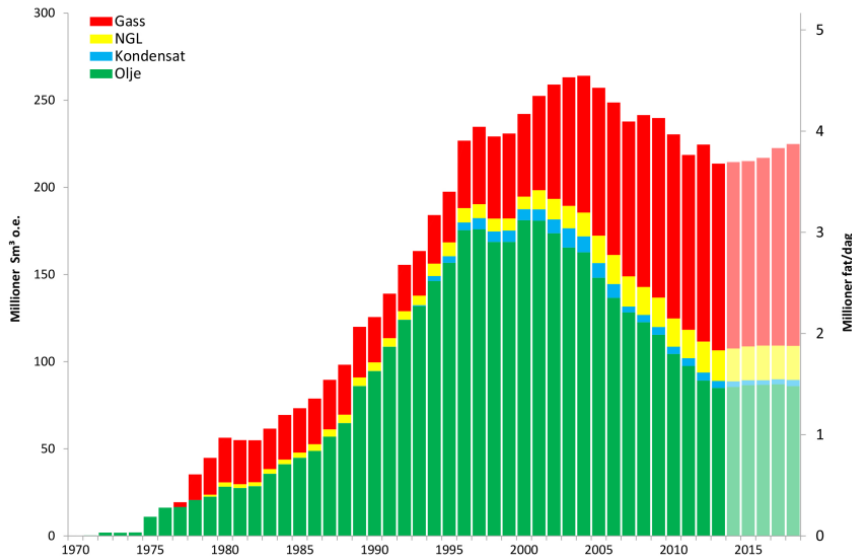
## 1.1 Økt oljeutvinning

Når man snakker om oljeutvinning skiller man mellom det som kalles primær, sekundær og tertiær oljeutvinning. Sistnevnte omfatter metoder for økt oljeutvinning. Primære og sekundære utvinningsmetoder omtales gjerne som konvensjonelle utvinningsmetoder.

I primær oljeutvinning er drivmekanismene ekspansjon av reservoarfluider samt kompaksjon av porevolum. Ved sekundær oljeutvinning injiseres vann og/eller gass for å gi trykkstøtte til reservoaret. Metoder som gir økt oljeutvinning utover det man forventer av konvensjonelle metoder omfatter tertiære utvinningsmetoder.

Ved bruk av konvensjonelle utvinningsmetoder vil man på verdensbasis i gjennomsnitt kunne produsere rundt 30 % av OOIP [1]. OOIP står for original oil in place, og er et mål på hvor stort oljevolum et reservoar i utgangspunktet inneholder. Den resterende mengden olje er dermed et attraktivt mål for tertiære utvinningsmetoder. På norsk sokkel er utvinningsgraden noe høyere enn på verdensbasis, og cirka 42 % av den tilstedeværende, utvinnbare oljen og gassen på norsk sokkel er produsert siden starten i 1971 [2]. Likevel er også norske oljefelt gode kandidater for økt oljeutvinning.

## Historisk produksjon med fem års prognose



**Figur 1.1-1: Petroleumsproduksjon på norsk sokkel med prognosetall for fem år frem i tid [3].**

Den totale utvinningsgraden, eller fortrenings effektiviteten, fra et oljereservoar er gitt som:

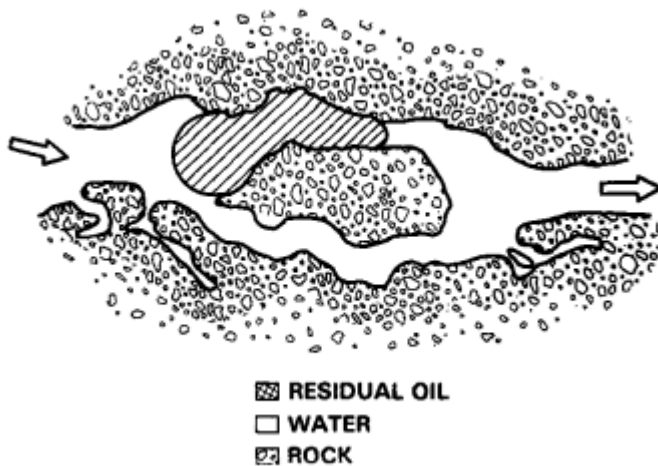
$$E_R = E_D \cdot E_{vol} \quad (1.1)$$

$E_R$  = total fortrenings effektivitet

$E_D$  = mikroskopisk fortrenings effektivitet

$E_{vol}$  = volumetrisk fortrenings effektivitet

$E_{vol}$  er et mål på hvor mye olje i reservoaret som er blitt kontaktet av injeksjonsfluidet i forhold til OOIP.  $E_D$  sier hvor effektiv den mikroskopiske fortreningen er, og er relatert til residuell oljemetning i flømmede områder.



**Figur 1.1-2: Illustrasjon som viser residuell olje [4].**

Hensikten med tertiære utvinningsmetoder vil følgelig være å øke  $E_D$  og/eller  $E_{vol}$ .

For å øke  $E_{vol}$  er det viktig å ha et gunstig mobilitetsforhold mellom injisert og fortrenget fluid.

Mobilitetsforholdet dersom vann fortrenger olje er gitt som:

$$M^0 = \frac{\lambda_v}{\lambda_o} = \frac{k_{rv}' \mu_o}{k_{ro}' \mu_v} \quad (1.2)$$

$\lambda_v$  = mobiliteten til vann

$\lambda_o$  = mobiliteten til olje

$k_{rv}'$  = endepunkts relativ permeabilitet for vann

$k_{ro}'$  = endepunkts relativ permeabilitet for olje

$\mu_o$  = oljeviskositet

$\mu_v$  = vannviskositet

Ideelt sett er  $M^0 \leq 1$ , og vann og olje er omtrent like mobilt. Dette medfører stempelfortrengning og lite forbi-passert olje.

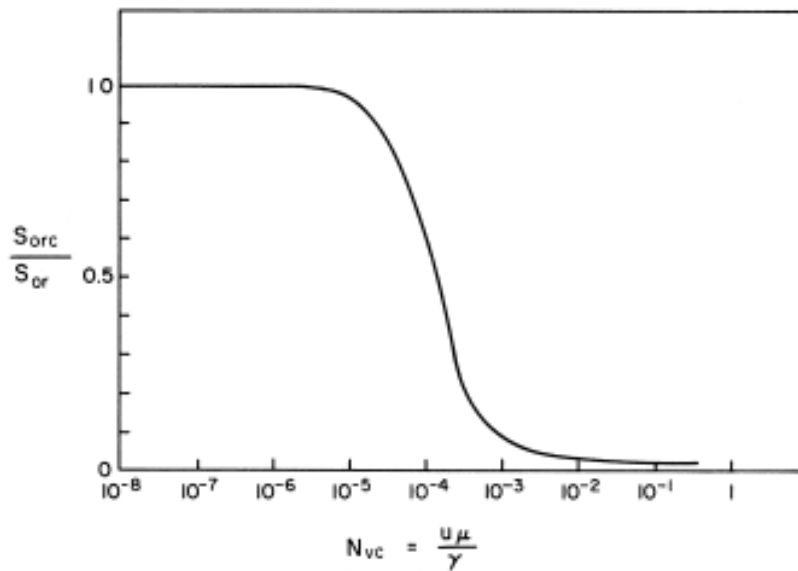
Ekperimentelle studier har vist at residuell oljemetning er korrelert med kapillærtallet,  $N_C$ .  $N_C$  er basert på forholdet mellom viskøse,- og kapillære krefter og er gitt som:

$$N_C = \frac{u_v \cdot \mu_v}{\sigma_{ov}} \quad (1.3)$$

$u_v$  = injeksjonsvannets Darcy hastighet

$\mu_w$  = injeksjonsvannets viskositet

$\sigma_{ov}$  = grenseflatespenning mellom olje og vann



**Figur 1.1-3: Forhold mellom residuell oljemetning som funksjon av kapillærtall [1].**

Den mikroskopiske fortrenings effektiviteten,  $E_D$  kan økes ved at  $N_C$  økes, slik at residuell oljemetning reduseres. Man kan øke  $N_C$  ved at Darcy hastigheten og viskositeten på injeksjonsvannet økes, og/eller at grenseflatespenningen mellom fortrenende og fortrenst fluid reduseres. Sistnevnte vil være mest effektiv, da grenseflatespenning kan reduseres med flere størrelsesordener. De to andre parameterne vil ikke kunne endres like mye, da disse vil bli begrenset av hvor høyt trykk en reservoarbergart tåler. Ved for høyt injeksjonstrykk kan det dannes sprekker i formasjonen, noe som generelt ikke er ønskelig.



Dersom man antar en Darcy hastighet på 1 m/døgn, vannviskositet på 1 cP og grenseflatespenning mellom olje og vann på 20 mN/m, vil man ved konvensjonell vanninjeksjon oppnå et kapillærtall i størrelsesordenen  $10^{-7}$ . For å oppnå en signifikant reduksjon i residuell oljemetning må  $N_c$  som oftest økes med to til tre størrelsesordener, se figur 1.1-3. Dette kan oppnås ved å tilsette surfaktant til vannfasen. Generelt bør grenseflatespenning mellom vann og olje reduseres til størrelsesorden  $10^{-2}$  mN/m eller mindre for å oppnå en suksessfull surfaktantflømming [5].

## 1.2 Problemstilling for oppgaven

Hvor vellykket en surfaktantflømming er, er som nevnt relatert til hvor effektivt grenseflatespenning reduseres. Når man vurderer en surfaktantprosess må kostnader i forhold til økte inntekter som følge av økt oljeutvinning evalueres. I den forbindelse er det også andre faktorer enn lavest mulig grenseflatespenning og høy utvinning som er av betydning. Det er ikke gitt at høyest mulig utvinning vil være det mest lønnsomme.

For å oppnå en økonomisk effektiv prosess er det viktig med lav retensjon, det vil si at det totale tapet av surfaktant i reservoaret må være minst mulig. Høy retensjon vil også kunne påvirke systemets evne til å redusere grenseflatespenning tilstrekkelig. Det er også viktig at surfaktanten har gode løsningssegenskaper, og at den er stabil over et spenn av salinitets- og temperaturområder.

Grenseflatespenning for et vann-olje-surfaktant system avhenger i stor grad av systemets faseoppførsel. Det har vist seg at det er i systemer som danner en midtre mikroemulsjonsfase man finner de laveste grenseflatespenningene mellom olje og vann, og man finner et minimum i grenseflatespenning når mikroemulsjonsfasen solubiliserer lik mengde olje og vann [6, 7].

Retensjon av surfaktant vil ha stor sammenheng med surfaktanten sin stabilitet i vandig løsning. Med dette menes det at det er viktig at surfaktanten har gode løsningssegenskaper, slik at man reduserer graden av surfaktantadsorpsjon og risikoen for surfaktantutfelling.

Spørsmålet er om kriteriene for stabil løsning, lav retensjon og lav grenseflatespenning alle kan oppfylles på én gang, eller om man må gå for et kompromiss hvor man har balanse mellom surfaktantens løsningsegenskaper, faseoppførsel og retensjon.

I denne oppgaven skal løsningsoppførsel, grenseflatespenning og retensjon undersøkes som funksjon av salinitet for et surfaktantsystem bestående av 2 m % SDBS og 4 m % 1-butanol som kosurfaktant. Formålet er å undersøke om det finnes salinitetsområder hvor surfaktanten har gode løsningsegenskaper, danner ultralave grenseflatespenninger ( $<10^{-3}$  mN/m) og viser lav retensjon.

Tidligere studien har vist at dette er et system som er avhengig av kosurfaktant for å danne mikroemulsjoner [8]. I tillegg vil tilstedeværelse av alkohol redusere graden av solubilisering, og dermed også medføre en høyere grenseflatespenning [9]. På bakgrunn av dette er det også interessant å undersøke løsningsegenskaper og faseoppførsel ved variasjoner i mengde kosurfaktant. Man kan da få et innblikk i hvor sensitiv surfaktanten vil være til en eventuell kromatisk separasjon under transport i et reservoar.

I tillegg skal den kritiske micellekonsentrasjonen til surfaktantsystemet undersøkes, dette for å se hvor lave konsentrasjoner man kan jobbe med før man kan forvente at de fysiske egenskapene vil endre seg.

## 2 Teori

### 2.1 Porøsitet

Reservoarbergarter består typisk av mineralkorn med varierende form og størrelse som er sementert sammen. Hulrommene mellom mineralkornene blir betegnet som porer og er oftest i størrelsesordenen 10-100  $\mu\text{m}$  [10].

Porøsitet er en dimensjonsløs størrelse og er definert som:

$$\phi = \frac{V_p}{V_b} \cdot 100\% = \frac{V_t - V_m}{V_t} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

$V_p$  = porevolum

$V_b$  = bulkvolum

$V_t$  = totalvolum

$V_m$  = kornvolum

Porer som er forbundet med hverandre og dermed kan opprettholde en væskestrøm utgjør det som kalles for effektiv porøsitet,  $\phi_{eff}$ . Den delen av porøsiteten som er knyttet til porer uten forbindelse utgjør det som kalles for residuell porøsitet,  $\phi_{res}$ . Summen av  $\phi_{eff}$  og  $\phi_{res}$  gir total porøsitet,  $\phi_{tot}$ . I eksperimenter hvor man benytter seg av metningsmetoder for å beregne porøsitet er det  $\phi_{eff}$  som bestemmes.

Porøsitet er en viktig faktor som bestemmer hvor mye olje et reservoar inneholder.

## 2.2 Permeabilitet

### 2.2.1 Absolutt permeabilitet

Permeabilitet er en bergartsstørrelse som er et mål på et medium sin gjennomstrømningsevne for fluider. Absolutt permeabilitet er kun avhengig av mediet, forutsatt at det er mettet med kun ett fluid. Denne permeabiliteten,  $K$ , kan måles ved at man tar i bruk Darcys lov:

$$Q = \frac{KA\Delta P}{\mu L} \quad (2.2)$$

$Q$  = volumstrøm

$K$  = absolutt permeabilitet

$A$  = tverrsnittareal

$\Delta P$  = trykkfall gjennom mediet

$\mu$  = fluidets viskositet

$L$  = lengde av mediet i strømningsretning

Darcys lov er basert på følgende antakelser:

- Horisontal strømningsretning
- Inkompressibelt fluid
- 100 % metning av fluidet
- Stasjonær og laminær fluidstrøm
- Ingen kjemisk reaksjon mellom fluid og bergart

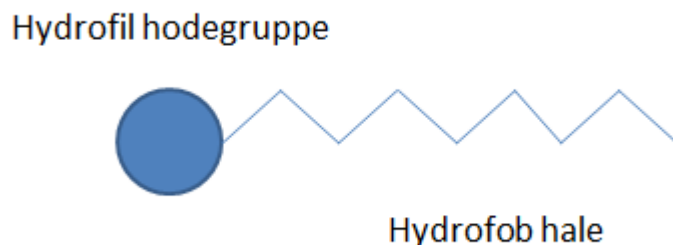
### 2.2.2 Effektiv og relativ permeabilitet

Dersom et porøst medium inneholder to eller flere ikke-blandbare fluider, vil metningene av fluidene påvirke permeabilitetene for de enkelte fasene. Disse metningsavhengige permeabilitetene kalles for effektive permeabiliteter. Forholdet mellom effektiv- og absolutt permeabilitet gir det som kalles relativ permeabilitet.

$$k_{rel} = \frac{k_{eff}}{K} \quad (2.3)$$

### 2.3 Surfaktanter

En surfaktant er en kjemisk forbindelse som typisk består av en lang hydrofob hydrokarbonkjede, gjerne 8-18 karbonatomer, som er bundet til en hydrofil hodegruppe. Hydrokarbonkjeden kan være mettet, umettet, rett, forgrenet eller inneholde aromater. Den hydrofile hodegruppen kan ha ladning eller den kan være bygget opp av polare atomer uten ladning.



**Figur 2.3-1: Skjematisk illustrasjon av et surfaktantmolekyl.**

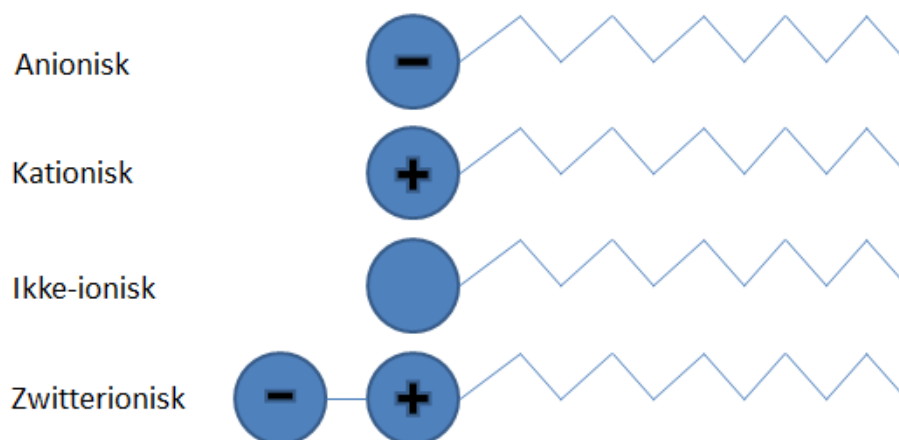
Det at surfaktanter er såkalte amfifile molekyler er årsaken til at de adsorberer effektivt ved grenseflater, derav navnet som kommer fra betegnelsen «surface active agents» [11]. Med amfifile molekyler menes molekyler bestående av minst to deler som har ulike løsningssegenskaper.

Når surfaktantmolekyler adsorberer ved overflater eller grenseflater, vil molekylene orientere seg slik at den polare hodegruppen vil være i det mest hydrofile miljøet, og den hydrofobe halen i det mest hydrofobe miljøet.

Akkumulering av amfifile molekyler ved en overflate eller grenseflate er en spontan prosess som følge av at et surfaktantmolekyl i en overflate eller grenseflate har lavere fri energi enn et molekyl i bulkfasen. Ser man på en vandig bulkfase, så vil denne ha høyere fri energi som følge av at de hydrofobe delene av surfaktantmolekylene skaper en uorden i et hydrofilt miljø. Dette medfører at det kreves mindre arbeid for at surfaktanten skal være i overflaten eller grenseflaten. Dette fører til en reduksjon i systemet sin frie energi, som igjen medfører at overflate- eller grenseflatespenning avtar.

### 2.3.1 Klassifisering av surfaktanter

Surfaktanter klassifiseres vanligvis etter hvilken struktur den polare hodegruppen har.



**Figur 2.3-2: Klassifisering av surfaktanter på bakgrunn av strukturen til den polare hodegruppen.**

I økt oljeutvinning er det typisk anioniske surfaktanter som benyttes, det vil si surfaktanter med negativt ladde hodegrupper. Hovedårsaken til dette er at anioniske surfaktanter er

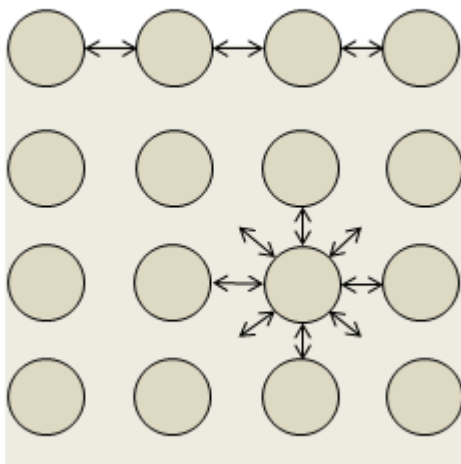
mest motstandsdyktige mot retensjon [12], da mange typiske reservoarbergarter har en negativt ladd overflate [13].

### 2.3.2 Overflate- og grenseflatespenning

Overflatespenning er et mål på kohesiv energi i en grenseflate mellom en væske og en gass. Molekyler i bulkfasen tiltrekker hverandre med like store krefter i alle retninger, mens molekyler i overflaten opplever en ubalanse i krefter. Dette medfører at overflaten vil ha minst mulig areal, og for å øke overflatearealet må følgelig et arbeid utføres. Overflatespenning er et mål på dette arbeidet:

$$\sigma = \frac{dw}{dA} \quad (2.4)$$

#### Overflate/grenseflatespenning

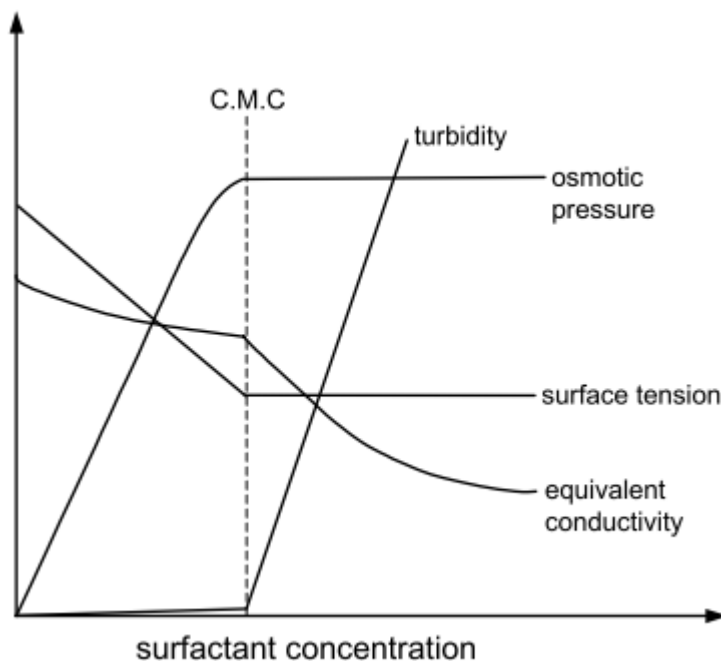


**Figur 2.3-3: Illustrasjon av overflate/grenseflatespenning.**

Definisjonen av grenseflatespenning er den samme som for overflatespenning, men da snakker man istedenfor om en grenseflate mellom to væsker, for eksempel vann og olje.

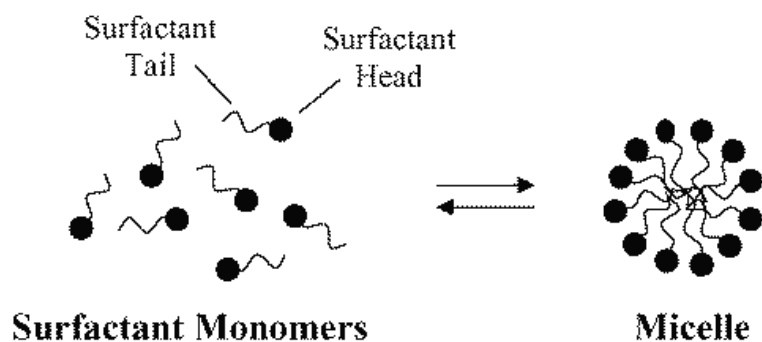
### 2.3.3 Kritisk micellekonsentrasjon (CMC)

En surfaktant løst i en vandig fase vil ved lave konsentrasjoner forekomme som monomerer som adsorberer effektivt i overflater og grenseflater. Økende surfaktantkonsentrasjon medfører en drastisk reduksjon i overflate- og grenseflatespenning inntil en viss konsentrasjon, hvor den så flater ut. Årsaken til dette skyldes surfaktanter sin egenskap til å danne miceller. Ved den surfaktantkonsentrasjonen en surfaktant begynner å danne miceller, har man det som kalles kritisk micellekonsentrasjon. Ytterligere økning i surfaktantkonsentrasjon etter CMC fører utelukkende til økt micellekonsentrasjon, mens konsentrasjonen av monomerer holdes konstant.



Figur 2.3-4: Skjematisk illustrasjon som viser en rekke fysiske egenskaper som funksjon av surfaktantkonsentrasjon [14].





**Figur 2.3-5: Illustrasjon av likevekt mellom monomerer og sfærisk micelle [15].**

Generelt fører en lengre hydrofob kjede til lavere CMC for en surfaktant [11, 16]. Årsaken til dette ligger i at en lengre hydrofob kjede reduserer surfaktanten sin løselighet i vann, og dette favoriserer micelledannelse. Tilstedeværelse av elektrolytter er også en viktig faktor som påvirker CMC. Elektrolytter vil gi økt konsentrasjon av motioner, noe som medfører reduksjon i elektrostatiske repulsjoner mellom hodegrupper [11]. Dette resulterer i lavere CMC.

Tilsats av alkoholorbindelser vil også senke CMC ettersom dette også favoriserer dannelsen av miceller. Alkoholors hodegrupper vil innordne seg mellom surfaktantens sine polare hodegrupper, og som for elektrolytter vil dette medføre reduksjon i elektrostatiske repulsjoner. Jo mer hydrofob en alkohol er, dess mer markant vil senkningen i CMC bli [17, 18]. Tilsvarende som for surfaktanter kan dette forklares med redusert vannløselighet.

Vanligvis vil ikke-ioniske surfaktanter ha lavere CMC enn ioniske, dette som følge av redusert polaritet [16].

Ikke-ioniske surfaktantløsninger kan ved en gitt temperatur bli turbide og utvise fase-separasjon, og ved denne temperaturen har man nådd surfaktantens «cloud point». Dette fenomenet skyldes Van der Waals kreftene som finnes mellom micellene. Ved en gitt temperatur er ikke tiltrekningskreftene mellom de hydrofile hodegruppene og vannfasen tilstrekkelig for å solubilisere hele surfaktantmolekylet [19]. Ved temperaturer opp til «cloud-punktet» vil CMC reduseres som funksjon av temperatur.

For ioniske surfaktanter henger temperatur og løselighet tett sammen. Ved den temperaturen løseligheten til en surfaktant øker drastisk, har man det som kalles Krafft-punktet. Ved denne temperaturen er surfaktantens løselighet lik CMC [11].

### 2.3.4 Pakningsparameteren (CPP) og ulike aggregatstrukturer

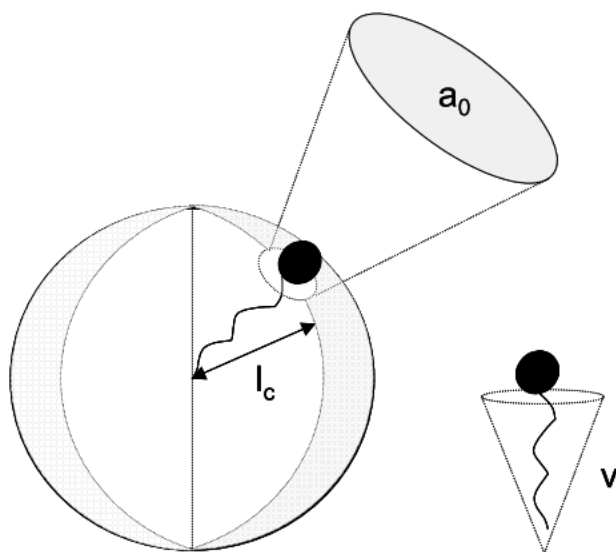
Miceller kan ha ulik form og størrelse. Micelleform kan estimeres ved hjelp av pakningsparameteren, CPP (critical packing parameter), og er gitt som:

$$CPP = \frac{V}{a_0 l_c} \quad (2.5)$$

$V$  = volum av hydrofob hale per molekyl

$a_0$  = effektivt areal av hodegruppe per molekyl

$l_c$  = lengde av hydrofob hale per molekyl

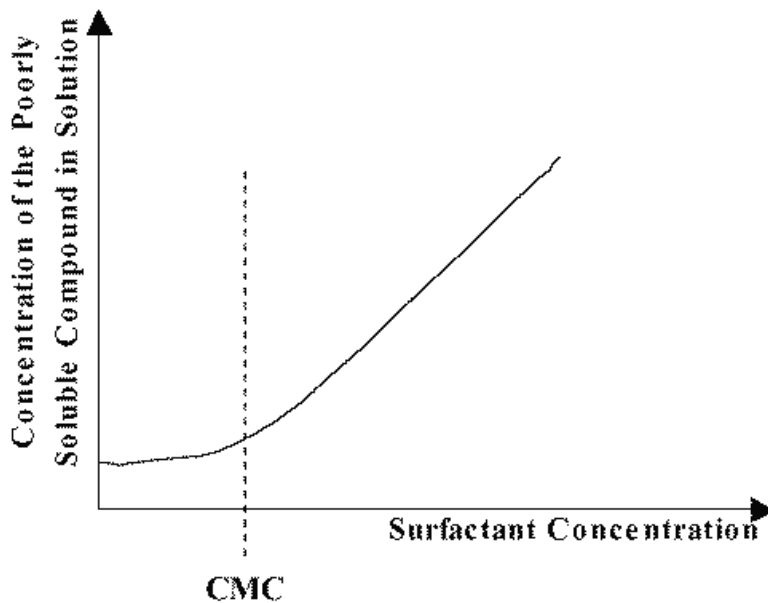


**Figur 2.3-6: Illustrasjon av de ulike parameterne som utgjør CPP [14].**

Verdien til CPP sier noe om hvilken micellestruktur man kan forvente.  $CPP \leq 1/3$  medfører sfæriske miceller i vandig løsning, mens når  $CPP > 1$  medfører dette reverserte miceller i et upolart medium [11].

### 2.3.5 Solubilisering

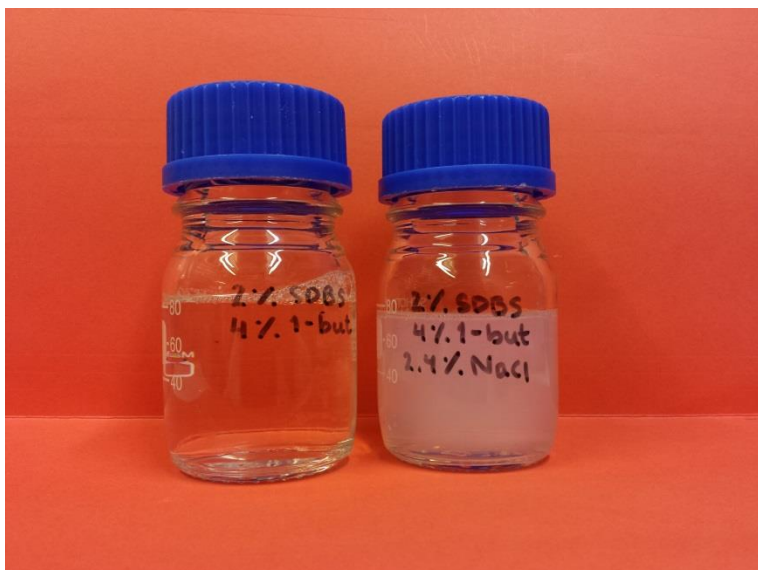
En av de viktigste konsekvensene av micelledannelse er at miceller kan solubilisere upolare forbindelser, som for eksempel olje. Upolare forbindelser kan løse seg i micellene sitt hydrofobe miljø, og etterhvert som mer solubileres vil micellene svulme opp. Det er en klar sammenheng mellom mengde solubilisert forbindelse og micelledannelse.



Figur 2.3-7: Konsentrasjon av solubilisat som funksjon av surfaktantkonsentrasjon [15].

### 2.3.6 Salttoleranse

Mange reservoarer som er kandidater for surfaktantflømming inneholder vann som har et høyt saltinnhold [20]. For at en surfaktant skal benyttes i forbindelse med økt oljeutvinning, er følgelig surfaktanten sin salttoleranse av vesentlig betydning. Med salttoleranse menes den evnen en surfaktant har til å opprettholde en stabil fase med elektrolytter tilstede i den vandige surfaktantløsningen. Ved den saliniteten en surfaktantløsning blir ustabil, enten i form av utfelling eller faseparasjon, har man det som kalles CEC, kritisk elektrolyttkonsentrasjon. Generelt foretrekkes det at CEC for en surfaktant er over det som kalles optimal salinitet (optimal salinitet utdypes nærmere i kapittel 2.6) [20].

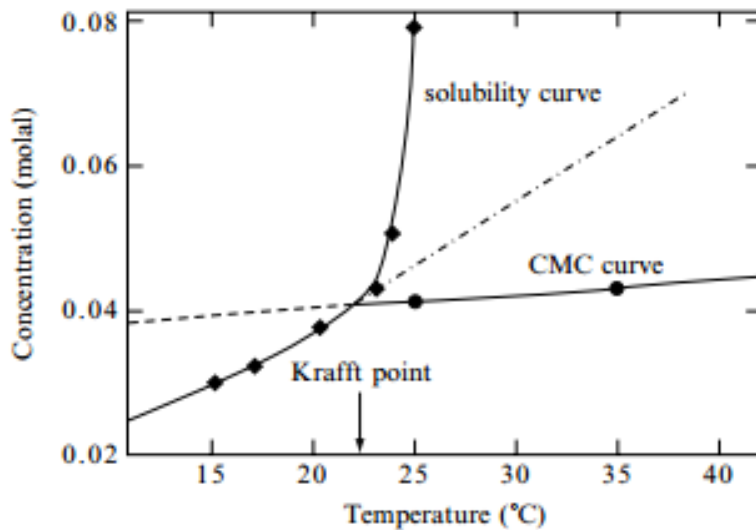


**Figur 2.3-8: Bilde som viser hvordan stabiliteten til samme surfaktantløsning endres ved høyere salinitet. Til venstre: Uten NaCl. Til høyre: 2.4 m % NaCl.**

Generelt vil surfaktanter med lange hydrofobe kjeder ha lavere salttoleranse enn surfaktanter med kortere hydrofobe kjeder, og ved høye saliniteter vil surfaktanter med lange karbonkjeder utvise fase-separasjon. Surfaktanter med kortere karbonkjeder vil som regel ha høyere salttoleranse, men gi dårligere solubilisering av olje [21]. For surfaktanter som inneholder en eller flere benzenringer, vil én benzenring være ekvivalent til en rettkjedet karbonkjede med 14 karbonatomer med hensyn på karakteristikk av hydrofobisitet [22].

### **2.3.7 Krafft-temperatur**

Som nevnt er surfaktanten sin løselighet lik CMC ved Krafft-temperaturen. Ved lavere temperaturer vil surfaktanten forbli i krystallform i løsning. Når Krafft-temperaturen nås, økes løseligheten dramatisk. Krafft-temperatur avhenger i stor grad av surfaktantstruktur og tilstedeværelse av motioner. Generelt vil økt hydrofob kjedelengde medføre en sterk økning i Krafft-temperatur. Tilstedeværelse av elektrolytter øker også vanligvis Krafft-temperaturen til en surfaktant [16]. Begge deler kan forklares med at surfaktantens løselighet reduseres.



**Figur 2.3-9: Krafft-temperaturen er punktet hvor surfaktanten sin løselighet er lik CMC [16].**

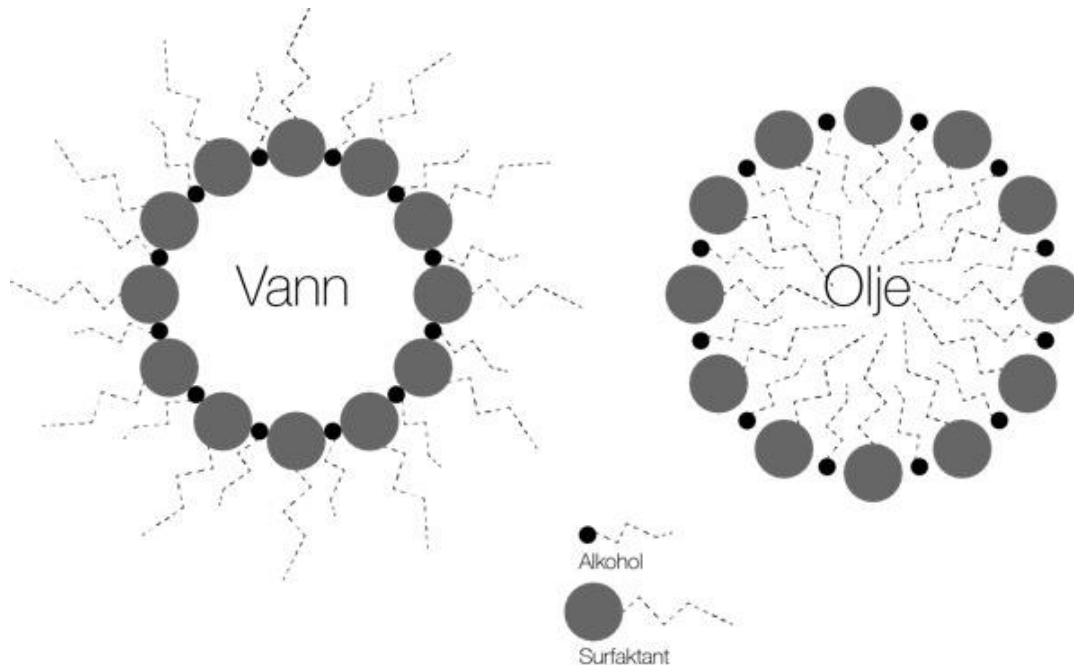
Ved hjelp av figur 2.3-9 kan man grafisk se hvordan Krafft-punktet vil endres når løselighetskurven forflytter seg, henholdsvis mot høyre ved tilsats av elektrolytter.

Alkoholer vil i motsetning til elektrolytter bidra til en reduksjon i Krafft-temperaturen. Kaneshina m. fl. [23] fant at Krafft-punktet for SDS, natriumdodecylsulfat, og STS, natriumtetradecylsulfat, avtok lineært som funksjon av økt alkoholkonsentrasjon. Ettersom Krafft-temperaturen også kan sees på som surfaktantens smeltepunkt, kan reduksjonen ved tilført alkohol sees på som at frysepunktet reduseres som følge av at systemets entropi øker når man tilfører alkohol.

Sett under ett ser man at solubilisering, salttoleranse og Krafft-temperatur henger tett sammen. I et økt oljeutvinningsperspektiv er høy oljesolubilisering ønskelig, da dette er forenlig med lav grenseflatespenning. På en annen side medfører dette høyere Krafft-temperatur og høyere retensjon som følge av dårligere salttoleranse.

## 2.4 Mikroemulsjoner

En mikroemulsjon er en løsning som inneholder oppsvulmede miceller med solubilisert olje eller vann [11]. Man omtaler vanligvis mikroemulsjoner som vann-i-olje (V/O) emulsjon eller olje-i-vann (O/V) emulsjon.



**Figur 2.4-1: Illustrasjon av en vann-i-olje (V/O) og en olje-i-vann (O/V) emulsjon, inkludert alkohol.**

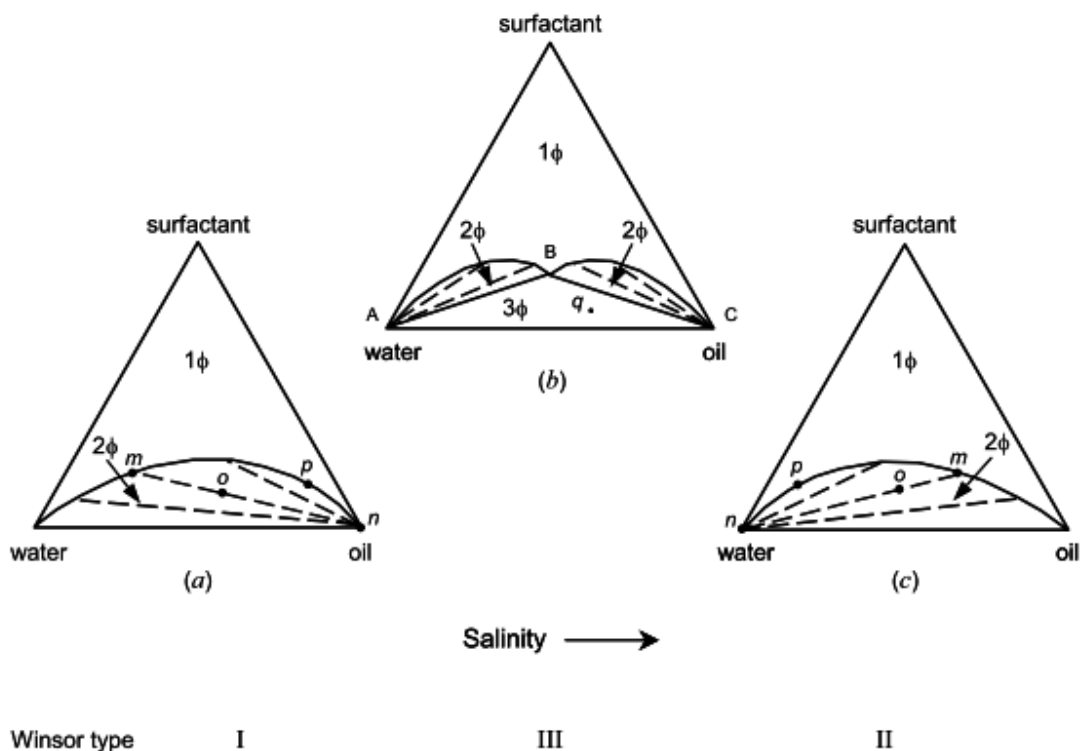
Mikroemulsjoner består av minimum tre komponenter: vann, olje og surfaktant. Ofte er også elektrolytter og/eller kosurfaktant tilstede. En kosurfaktant bidrar til å skape balanse mellom hydrofile og hydrofobe egenskaper.

Emulsjonene er termodynamisk stabile og dannes spontant. De er også karakterisert ved lave grenseflatespenninger,  $< 0.1 \text{ mN/m}$ , og dråperadius på 5-50 nm. De er som regel også optisk klare [11, 14].

## 2.5 Faseoppførsel

En velkjent klassifisering av mikroemulsjoner kalles for Winsorklassifisering, med opphav fra mannen med samme navn [24].

Ofte benyttes ternæradiagram i forbindelse med systemer bestående av tre komponenter. I et slikt diagram tilsvarer hvert av hjørnene rene komponenter, i dette tilfelle surfaktant, olje og vann. Punkter i diagrammet tilsvarer en gitt komposisjon av systemet. De buede kurvene viser overgangen fra énfase- til flerfasesystem. I et énfasesystem har man én mikroemulsjonsfase, mens i et flerfasesystem har man én mikroemulsjonsfase i likevekt med en eksess olje- og/eller vannfase.

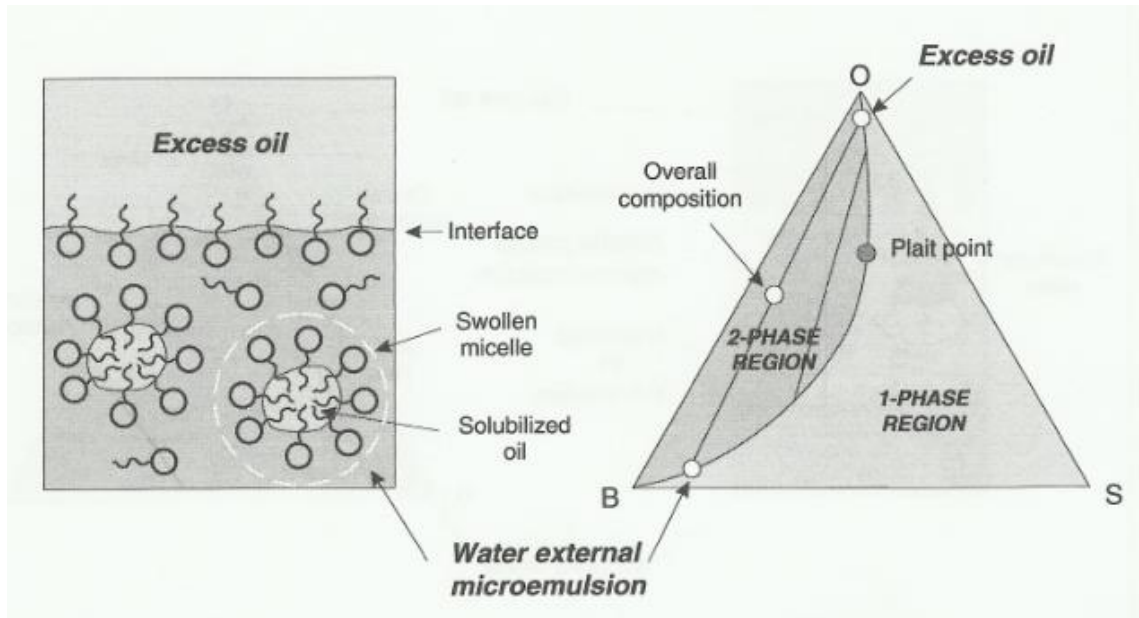


Figur 2.5-1: Ternæradiagram for de ulike Winsor mikroemulsjonssystemene [14].

### 2.5.1 Winsor type I

Ved lave saliniteter vil man generelt ha Winsor type I system. Dette innebærer at surfaktanten har best løselighet i vannfasen, og mikroemulsjonene er av typen O/V slik som i

figur 2.5-2. I dette systemet har man en vandig mikroemulsjonsfase i likevekt med en eksess oljefase. Grenseflatespenning vil som regel avta som funksjon av salinitet gjennom Winsor type I system.

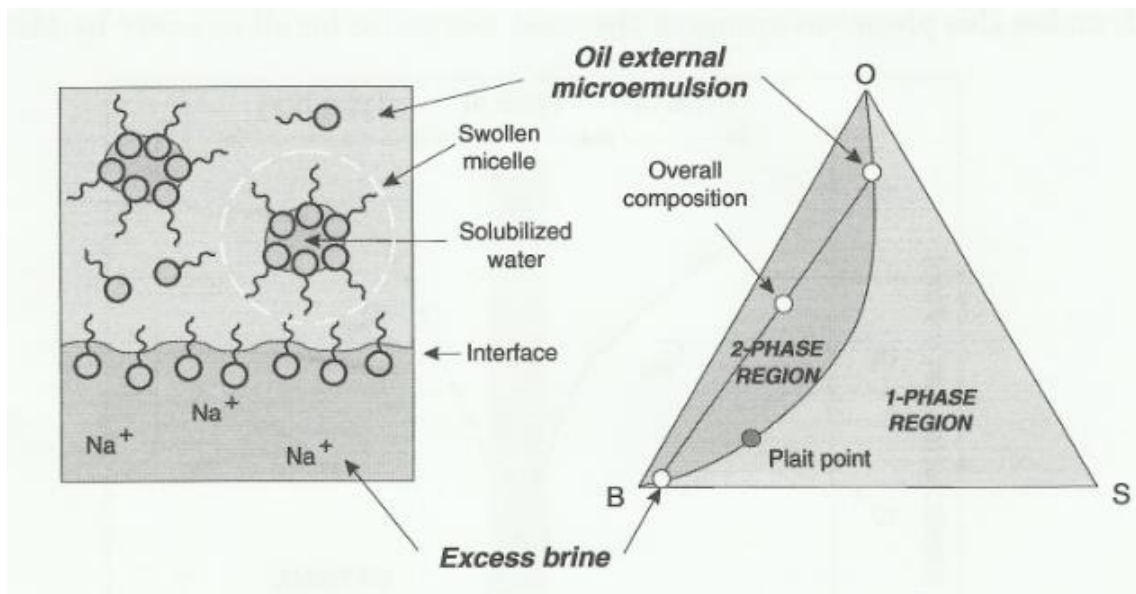


Figur 2.5-2: Illustrasjon og ternæradiagram av et Winsor type I system [25].

### 2.5.2 Winsor type II

Ved høye saliniteter er det generelt Winsor type II system som dannes. I dette systemet har surfaktanten best løselighet i oljefasen, og man har mikroemulsjoner av typen V/O som i figur 2.5-3. Mikroemulsjonene er i oljefasen som er i likevekt med en eksess vannfase. Grenseflatespenning gjennom Winsor type II system vil som regel øke som funksjon av salinitet.

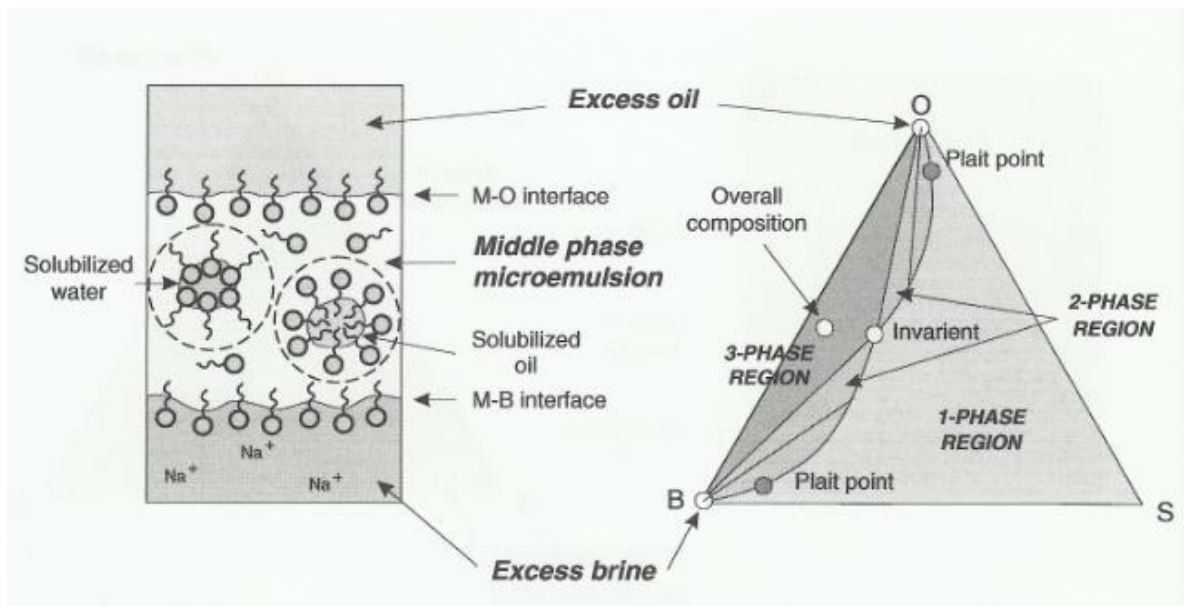




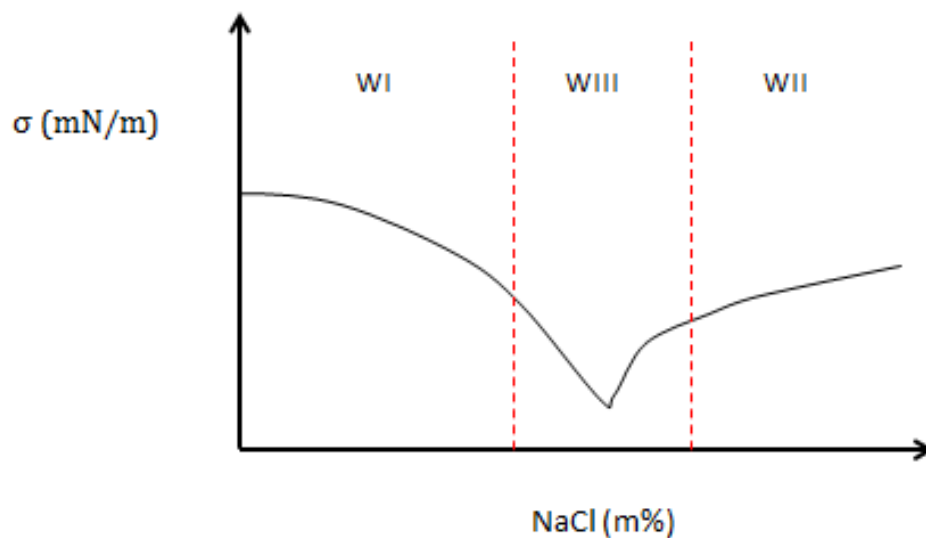
Figur 2.5-3: Illustrasjon og ternærdiagram av et Winsor type II system [25].

### 2.5.3 Winsor type III

Ved moderate saliniteter kan man ha Winsor type III system. I dette systemet har man tre faser i likevekt; en midtre mikroemulsjonsfase, en eksess oljefase og en eksess vannfase. Følgelig vil man ha to grenseflatespenninger i dette systemet; én mellom oljefase og mikroemulsjonsfasen, og én mellom mikroemulsjonsfasen og vannfasen. Det er i Winsor type III systemer man finner de laveste grenseflatespenningene mellom vann og olje [6, 26].



Figur 2.5-4: Illustrasjon og ternær diagram av et Winsor type III system [25].



Figur 2.5-5: Skjematisk illustrasjon som viser trendene for grenseflatespenning gjennom de ulike Winsor systemene.

#### 2.5.4 R-forholdet

Winsor  $R$ -forholdet er definert som [14]:

$$R = \frac{A_{CO}}{A_{CV}} \quad (2.6)$$

$A_{CO}$  = interaksjoner mellom surfaktant og oljefase

$A_{CV}$  = interaksjoner mellom surfaktant og vannfase

Når  $R < 1$  er interaksjonene mellom surfaktant og vannfase størst, og grenseflaten vil ha størst mulig kontaktareal med vannfasen som da vil være den kontinuerlige fasen. Dette medfører et surfaktantsystem av typen Winsor type I. Når  $R > 1$  er det interaksjonene mellom surfaktant og oljefase som er størst, og grenseflaten vil ha størst mulig kontaktareal med oljefasen som da blir den kontinuerlige fasen. Dette tilsvarer Winsor type II system. Dersom  $R = 1$  er interaksjonene i grenseflaten balanserte, og i dette tilfellet har man Winsor type III system.

#### 2.6 Solubiliseringsparametere ( $SP$ ) og optimal salinitet ( $S^*$ )

Solubiliseringsparameter,  $SP$ , er et mål på hvor mye vann eller olje som er løst inn i en mikroemulsjonsfase [7]. Man har følgelig to solubiliseringsparametere, en for olje og en for vann:

$$SP_O = \frac{V_O}{V_S} \quad (2.7)$$

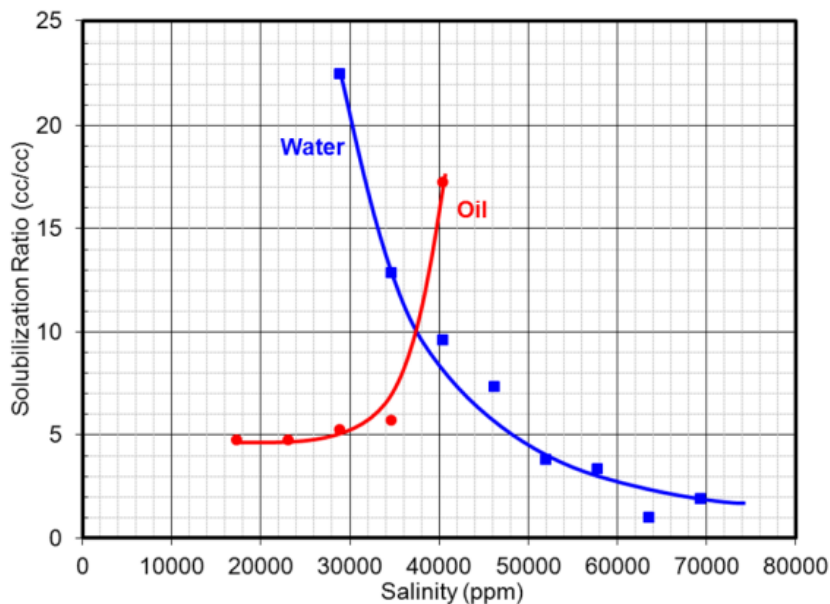
$$SP_V = \frac{V_V}{V_S} \quad (2.8)$$

$V_O$  = volum olje i mikroemulsjonsfasen

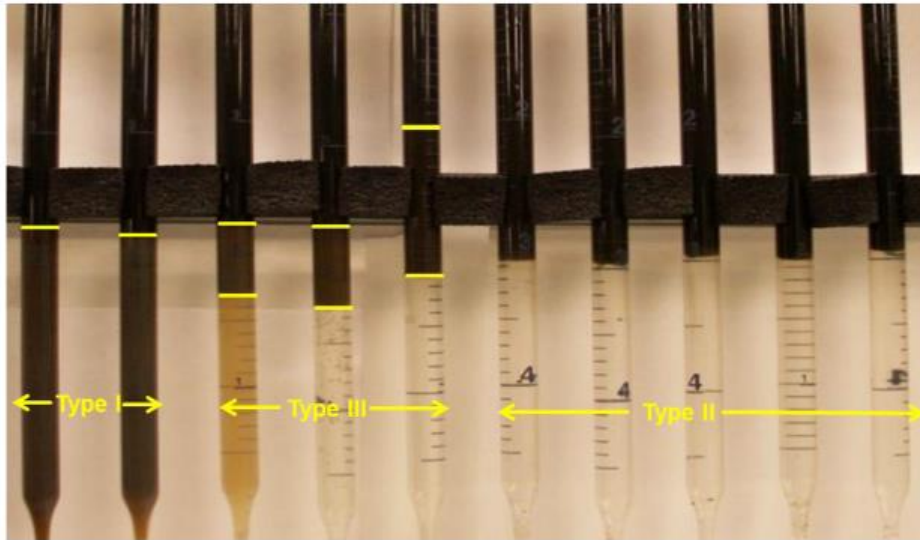
$V_V$  = volum vann i mikroemulsjonsfasen

$V_S$  = volum surfaktant i mikroemulsjonsfasen

$SP_O$  øker som funksjon av salinitet, mens  $SP_V$  avtar som funksjon av salinitet [27]. Årsaken til dette er at etter hvert som saliniteten øker, vil en eksess vannfase skilles ut, og mengden vann i mikroemulsjonen avtar. Når det gjelder  $SP_O$ , så vil mer olje løses inn i mikroemulsjonen som funksjon av salinitet, derav økningen. Krysningpunktet hvor  $SP_O = SP_V$  er punktet for optimal salinitet,  $S^*$ [6], og solubiliseringparameteren i dette punktet betegnes som  $SP^*$ . Ved optimal salinitet vil mikroemulsjonsfasen inneholde like mengder solubilisert vann og olje, og det er ved denne saliniteten man kan måle den laveste grenseflatespenningen [6, 7].



**Figur 2.6-1: Solubiliseringparameterkurver for vann og olje som funksjon av salinitet. Skjæringspunktet angir  $SP^*$  og  $S^*$  [28].**



**Figur 2.6-2: Bilde som viser faseoppførselen som funksjon av salinitet til systemet tilhørende figur 2-6.1 [28].**

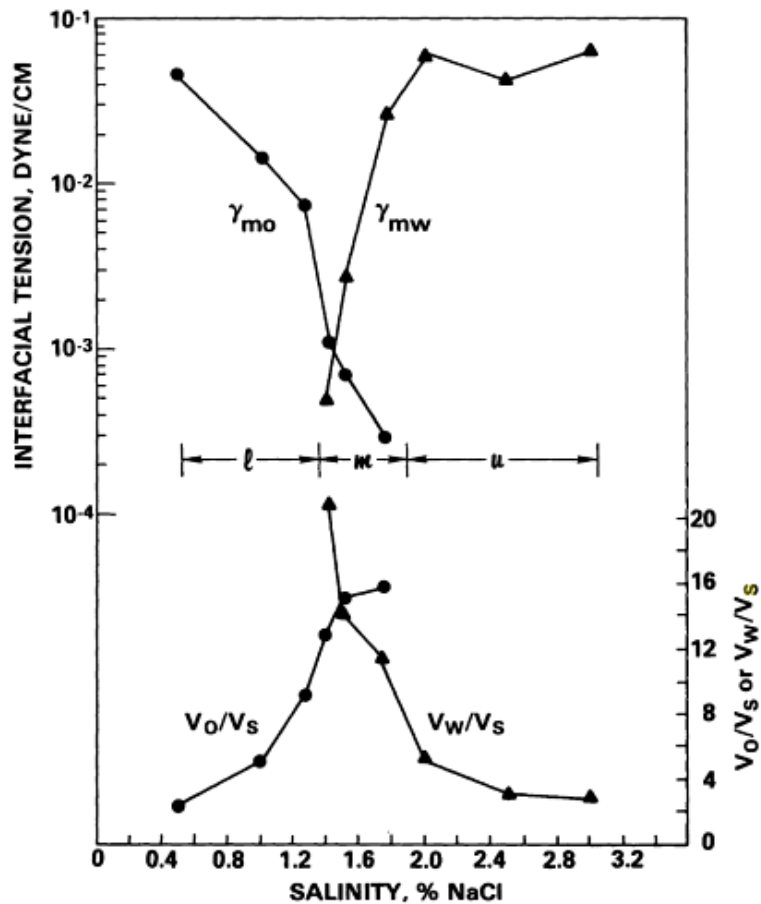
Når man beregner solubiliseringparametere, antar man at det ikke forekommer noe endring i volum ved blanding og at alkohol vil fordele seg likt mellom de tre ulike fasene ved optimum. Videre antar man også at alle surfaktantmolekylene vil befinne seg i mikroemulsjonsfasen og at volumet av surfaktant er lik massen av surfaktant [29].

Det finnes en empirisk sammenheng mellom  $SP^*$  og grenseflatespenning,  $\sigma$ , introdusert av Chun Huh i 1979 [30, 31].

$$\sigma = \frac{C}{(SP^*)^2} \quad (2.9)$$

$C$  = empirisk konstant = 0,3 mN/m for typisk råolje og surfaktant [29].

Denne sammenhengen har vist seg å være gyldig for en rekke type surfaktanter og råolje over et bredt spekter av ulike konsentrasjoner, saliniteter og temperaturer [32].



Figur 2.6-3: Grenseflatespenning og solubiliseringparameterkurver som funksjon av salinitet [33].

Av figuren ovenfor kan man observere at grenseflatespenning og solubiliseringparameterkurver opptrer mer eller mindre inverst i forhold til hverandre. Dette tyder på at en høyere solubiliseringparameter trolig resulterer i en lavere grenseflatespenning.

## **2.7 Parametere som påvirker faseoppførsel**

I dette kapittelet vil faktorer som påvirker faseoppførsel bli presentert. Med dette menes parametere som påvirker systemets balanse mellom hydrofile og hydrofobe egenskaper, og på den måten vil endre CPP og *R*-forholdet.

### **2.7.1 Trykk og temperatur**

Skauge og Fotland [29] har undersøkt hvordan trykk og temperatur påvirker faseoppførsel til ulike anioniske surfaktanter. Det viser seg at både økt trykk og økt temperatur fører til økning i optimal salinitet, trolig på grunn av svakere hydrogenbindinger og redusert hydrofob effekt. Studien ble utført ved temperaturer fra 0-100 °C, og ved trykkvariasjoner fra 0.1-50 MPa.

### **2.7.2 Tilsats av kosurfaktant**

Ofte benyttes alkoholer som kosurfaktanter. Alkohol har som oppgave å øke stabiliteten til surfaktantløsningen, redusere tiden det tar før innstilling av likevekt samt redusere viskositeten på mikroemulsjonene [34].

Ulempen med tilsats av alkohol er at solubiliseringparameteren reduseres som følge av at alkoholmolekylene adsorberes til grenseflaten og fortrenger surfaktantmolekyler [9]. En direkte følge av dette er at grenseflatespenning vil være høyere enn hva den ville vært uten alkohol tilstede [34].

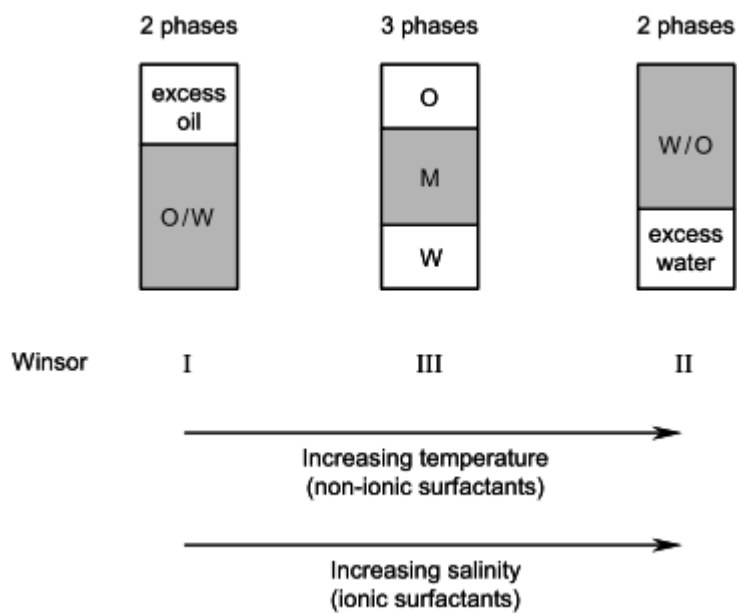
Generelt vil alkoholer med korte kjedelengder øke optimal salinitet for sulfonatsurfaktanter, mens alkoholer med lengre kjeder vil redusere optimal salinitet [35]. Årsaken til dette ligger i at alkoholer med kortere kjeder er mer hydrofile enn alkoholer med lengre kjeder.

Effekten av alkoholars forgrening har blitt studert av Hsieh og Shah [36]. De oppdaget at av alkoholer med samme molekylvekt, så vil forgrenede molekyler være mer hydrofile og av den grunn føre til høyere optimal salinitet.

Flaaten m. fl. [37] undersøkte hvordan endret surfaktant-kosurfaktantforhold påvirker faseoppførsel for en sulfatsurfaktant. De fant at ved økt forhold så ble optimal salinitet redusert, mens optimal solubiliseringparameter økte.

### 2.7.3 Elektrolyttkonsentrasjon

For ioniske surfaktanter vil transisjonen Winsor type I  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  II som nevnt opptre ved økende elektrolyttkonsentrasjon av NaCl.



**Figur 2.7-1: Winsor transisjoner som funksjon av økende temperatur og salinitet [14].**

Ved økende salinitet vil det effektive hodegruppearealet per surfaktantmolekyl reduseres som følge av at elektrolytter reduserer elektrostatiske repulsjoner mellom hodegruppene. Ved hjelp av formel 2.6, ser man at dette vil resultere i en økt pakningsparameter, og sfæriske miceller vil etterhvert gå over til å danne reverserte miceller.

Årsaken kan også forklares med  $R$ -forholdet. Ved lave saliniteter vil surfaktanten ha best løselighet i vannfasen, og interaksjonene mellom surfaktant og vannfase vil være de dominerende. Ved hjelp av formel 2.7, vil man da med  $R < 1$  ha et Winsor type I system. Ved høye saliniteter er interaksjonene mellom surfaktant og oljefase dominerende, og med  $R > 1$



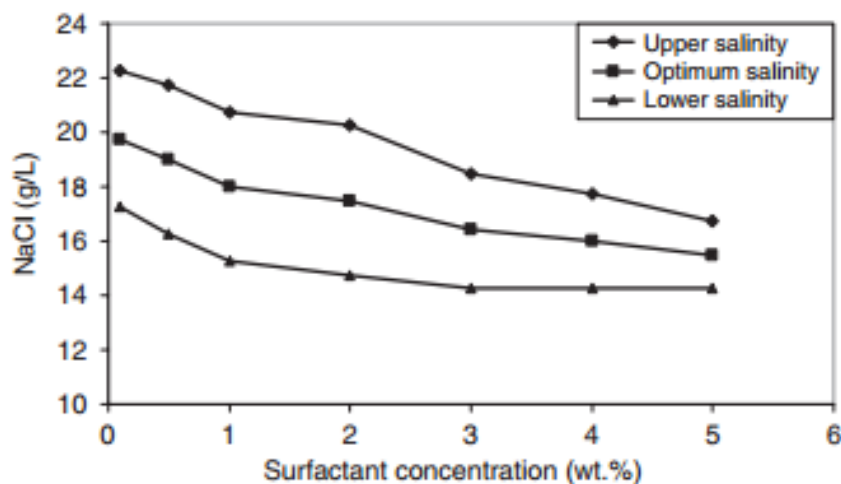
vil man ha et Winsor type II system. Et sted på midten kan man, dersom interaksjonene er balanserte og  $R=1$ , ha et system av typen Winsor III.

For sulfonater har det vist seg at tilstedeværelse av divalente kationer vil redusere optimal salinitet [38], og at grenseflatespenning vil øke som følge av at en anionisk surfaktant danner passive kompleksforbindelser med divalente ioner [34].

#### 2.7.4 Surfaktantstruktur og surfaktantkonsentrasjon

Det har vist seg at økende molekylvekt til en surfaktant reduserer optimal salinitet [34, 39]. Dette kan forklares ved at solubilisering av olje øker når den hydrofobe kjeden er større, og surfaktanten har bedre løselighet i olje enn i vann.

For enkle surfaktantsystemer uten alkohol og med kun NaCl, er optimal salinitet uavhengig av surfaktantkonsentrasjon og vann-olje ratio. For mer komplekse systemer, med alkoholer og gjerne ulike ioner, har det blitt observert at optimal salinitet er avhengig av konsentrasjonen til surfaktant [34], se figur under.



Figur 2.7-2: Salinitet som funksjon av surfaktantkonsentrasjon for et WIII system [34].

Figur 2.7-2 er representativ for sulfonatsurfaktanter, og man kan observere hvordan optimal salinitet avtar med økende surfaktantkonsentrasjon og at salinitetsvinduet for den midtre mikroemulsjonsfasen blir smalere [34].

### 2.7.5 Alkan karbontall (ACN)

Ved bruk av råolje i fasestudier kan det være vanskelig å skille de ulike komponentene sin innvirkning på systemet, og rene alkaner foretrekkes ofte i slike studier.

Salager m. fl. [39] rapporterte i 1979 at dersom alle andre variabler holdes konstant, så vil en reduksjon i ACN gi transisjonen Winsor type I  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  II. Hsieh og Shah [36] konkluderte med noenlunde det samme i 1976: Optimal salinitet øker som funksjon av økt ACN, samtidig som optimal solubiliseringparameter avtar med økende ACN. De fant også ut at ved optimal salinitet minket volumet av den midtre mikroemulsjonsfasen ved økt ACN.

## 2.8 Retensjon

Effektiviteten av økt oljeutvinning ved hjelp av surfaktant påvirkes i stor grad av tap av surfaktant som følge av interaksjoner mellom bergart og fluider. Det totale tapet av surfaktant blir omtalt som retensjon. Av økonomiske årsaker ønsker man å utvikle prosesser hvor man oppnår høy oljeutvinning med minst mulig mengde kjemikalie injisert. Som en konsekvens av dette ønsker man følgelig lavest mulig retensjon.

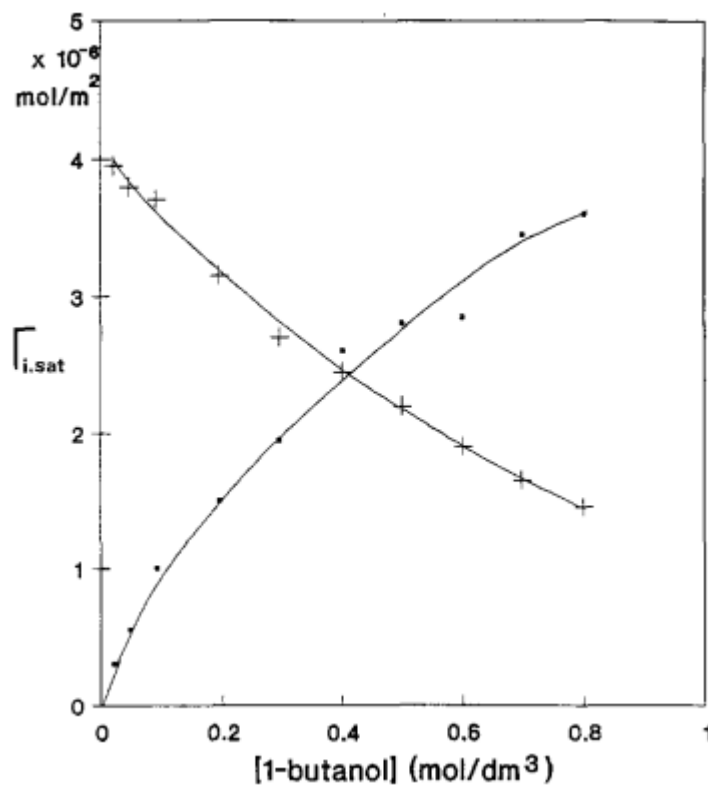
Ulike faktorer som kan bidra til retensjon av surfaktant er [40, 41]:

- Adsorpsjon i grenseflaten fast stoff-væske
- Fangning av surfaktant i en immobil oljefase
- Utfelling av surfaktant på grunn av divalente ioner
- Utfelling av surfaktant som følge av mangel på kosurfaktant

For anioniske surfaktanter vil surfaktantadsorpsjon øke som funksjon av saltkonsentrasjon [42]. Dette kan til en viss grad forklares ved at negative overflateladninger på en reservoarbergart blir kompensert av  $\text{Na}^+$ -ioner som igjen kan føre til adsorpsjon av anionisk surfaktant. Glover m. fl. [38] rapporterte i 1979 at for et multikomponent surfaktantsystem økte retensjonen lineært opp til 2 m % NaCl, og avvik fra linearitet ved retensjon over kritisk salinitet. De forklarte den lineære trenden i retensjon som et resultat av kun surfaktantadsorpsjon, mens retensjon utenfor den lineære trenden ble forklart ved at surfaktanten ble fanget i en immobil oljefase. Kritisk salinitet korresponderer til den

saliniteten man har Winsor type II system, og surfaktanten har best løselighet i oljefasen [43].

Økt temperatur og pH vil generelt medføre lavere adsorpsjon [44, 45]. Det samme er tilfelle ved tilstedeværelse av alkohol. Sjöblom m. fl. [46] har tidligere studert adsorpsjon av SDS og 1-butanol på  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De observerte at ved høye nok alkoholkonsentrasjoner vil alkoholemolekyler erstatte adsorberte surfaktantmonomerer.



Figur 2.8-1: Adsorpsjonstetthet av SDS (+) og 1-butanol (·) som funksjon av 1-butanol konsentrasjon [46].

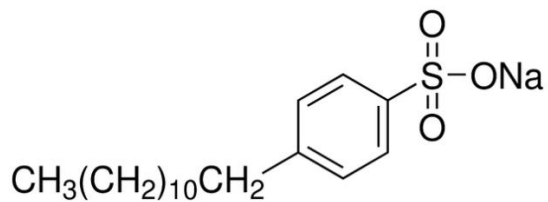
Surfaktantadsorpsjon er også i stor grad knyttet til konsentrasjon av surfaktant. I flere adsorpsjonsforsøk som har blitt utført tidligere [17, 46-48], har det vist seg at surfaktantadsorpsjon generelt følger en adsorpsjonsisoterm hvor adsorpsjon øker drastisk som funksjon av surfaktantkonsentrasjon frem til CMC, hvor den så flater ut etter dette. Utflatingen i adsorpsjon etter CMC skyldes en likevekt mellom de adsorberte monomerene og miceller i løsnings [46].

### 3 Eksperimentelle apparaturer og prosedyrer

I dette kapitlet vil alt eksperimentelt arbeid bli beskrevet, og med teori hvor dette er nødvendig. Deretter vil de enkelte måleprosedyrene bli presentert sammen med tilhørende usikkerheter.

#### 3.1 Kjemikalier

Surfaktanten som er benyttet i denne oppgaven er SDBS, natriumdodecylbensensulfonat, av teknisk grad produsert av Sigma-Aldrich.



Figur 3.1-1: Strukturformelen til SDBS [49].

Tabell 3.1-1: Molekylformel og molekylvekt til SDBS [49].

Forbindelse	Molekylformel	Molekylvekt [g/mol]
Natriumdodecylbensensulfonat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	348,48

**Tabell 3.1-2: Oversikt over andre benyttede kjemikalier.**

Forbindelse	Molekylformel	Molekylvekt [g/mol]	Produsent	Renhetsgrad [%]
1-butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74,12	Riedel-de Haën	≥ 99,5
Natriumklorid	NaCl	58,44	Sigma- Aldrich	≥99,5
Heptan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100,23	Sigma- Aldrich	≥99

Vannet som har blitt benyttet i alle løsninger er destillert vann fra Uni. CIPR.

### 3.2 Fasestudier

I det første fasestudiet ble konsentrasjonen av surfaktant holdt konstant på 2 m %. Tilsvarende ble konsentrasjonen av kosurfaktant til enhver tid holdt på 4 m %. Begge konsentrasjonene er oppgitt relativt til vannfasen. Formålet var å sjekke faseoppførsel som funksjon av salinitet ved romtemperatur, og fasestudieglass ble tillaget ved saliniteter opp til 5 m % NaCl.

Etter at løseligheten og faseoppførselen til det overnevnte systemet var blitt undersøkt ved romtemperatur, ble fasestudieglassene plassert i et varmeskap med en temperatur på 70 °C hvor de fikk stå i tre døgn. Hensikten var å sjekke effekten av økt temperatur på faseoppførselen.

Til slutt ble også effekten av fortykning undersøkt, både med hensyn på løselighet og faseoppførsel. Først sjekket man effekten av å endre forholdet mellom surfaktant og kosurfaktant. Dette ble gjort ved å redusere konsentrasjonen av kosurfaktant med 50 % i forhold til det opprinnelige systemet. Etterpå ble effekten av direkte fortykning 1:2 av både surfaktant og kosurfaktant undersøkt.

Heptan ble brukt som oljefase i alle fasestudier. Alle fasestudieglass ble laget slik at volumforholdet var 1:1 mellom vannfase og oljefase.

For å redusere usikkerhet i fasevolumer, ble alle løsninger laget med utgangspunkt i stamløsning med surfaktant og kosurfaktant. Tilsvarende ble det også benyttet en stamløsning med NaCl som ble brukt for å oppnå rett salinitet til enhver tid.

### **Prosedyre:**

5 gram stamløsning ble tilsatt hvert fasestudieglass, deretter passelig mengde NaCl-løsning for å oppnå ønskelig salinitet. Tilslutt ble løsningene fortynnet med destillert vann slik at totalmassen av løsning ble 10 gram i hvert glass. Vannløsningene ble blandet og fikk stå i ett døgn slik at surfaktantens vannstabilitet kunne undersøkes. For å opprettholde et 1:1 volumforhold, ble 7 gram heptan tilsatt hvert fasestudieglass.

### **3.2.1 Bestemmelse av solubiliseringsparametere og optimal salinitet**

Uavhengig av temperatur eller sammensetning har optimal salinitet blitt bestemt etter følgende prosedyre:

Etter at heptan var blitt tilsatt fasestudieglassene og likevektene hadde innstilt seg, ble alle fasehøyder målt. Før fasevolumer ble beregnet, måtte glassene kalibreres. Dette for å ta hensyn til innsnevringen nederst i glassene. Tverrsnittarealet til hvert glass ble bestemt ved hjelp av kjent masse tilsatt heptan og heptan sin fasehøyde. Dette arealet ble multiplisert med totalhøyde av løsning i hvert glass. Differansen mellom det beregnede og det reelle totalvolumet, angir volumet som må trekkes fra i fasevolumene.

Fasevolumene ble deretter benyttet til å beregne solubiliseringsparameterne for vann og olje. Solubiliseringsparameterne for vann og olje ble plottet som funksjon av salinitet, og skjæringspunktet angir optimal salinitet.

Et fullstendig regnearkeksempel med prosedyren for systemet med 2 m % SDBS og 4 m % 1-butanol ved romtemperatur, finnes som vedlegg 1.

## Usikkerheter:

Alle konsentrasjoner av SDBS og 1-butanol har en usikkerhet på  $\pm 0.02$  m %. Konsentrasjonene av NaCl har en usikkerhet på  $\pm 0.04$  m %. Når det gjelder målinger av fasehøyde, estimeres usikkerheten i avlesning til  $\pm 0.1$  ml. Dette medfører på det meste en usikkerhet i solubiliseringsparameterne på  $\pm 0.6$ . På bakgrunn av dette estimeres usikkerheten i  $S^*$  til å være  $\pm 0.1$  m % NaCl.

## 3.3 Målinger av overflate- og grenseflatespenning

### 3.3.1 Tensiometer

I oppgaven ble det benyttet et tensiometer av typen KSV Sigma 700. Målingene ble utført med Du Noüy-ring metoden, som er en kraftmetode som kan benyttes til å bestemme overflatespenning og grenseflatespenning. Metoden stammer fra opphavsmannen med samme navn, Pierre Lecomte Du Noüy [50].

Prinsippet bak metoden er at instrumentet måler kraften som kreves for å trekke en ring av platina gjennom væskeoverflaten. Tensiometeret kalibreres for ringen sin vekt og diameter. Sammenhengen mellom overflatespenning og kraft er da som følger:

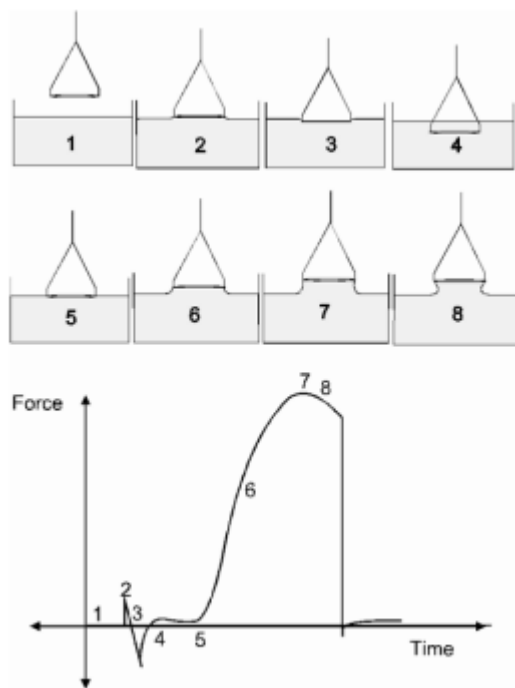
$$\sigma = \frac{F_{\max} - F_v}{L \cdot \cos \theta} \quad (3.1)$$

$F_{\max}$  = maksimal kraft

$F_v$  = væskens tyngdekraft

$L$  = fuktet lengde av ring

$\theta$  = kontaktvinkel mellom væske og ring



**Figur 3.3-1: Prinsippet for Du Noüy-ring metoden [51].**

### Prosedyre:

Tensiometeret ble brukt for å bestemme CMC, og overflatespenning ble derfor målt som funksjon av surfaktantkonsentrasjon ved konstant salinitet. CMC ble bestemt i følgende systemer:

- uten 1-butanol
- 1:2 m % -forhold mellom SDBS og 1-butanol
- konstant 2 m % 1-butanol

Fortynningene ble gjort manuelt med utgangspunkt i stamløsninger. Alle målingene ble gjort ved romtemperatur, og ved hver konsentrasjon ble det utført en måleserie på åtte målinger.

For å få et mål på instrumentets nøyaktighet, ble det utført flere målinger på destillert vann som så ble sammenlignet med litteraturverdi.



### Usikkerheter:

Nøyaktigheten til instrumentet bestemmes til  $\pm 1 \%$ . Dette medfører at usikkerheten i  $x$ , basert på konsentrasjon, og i  $y$  som følge av spredningen på målingene av overflatespenning er neglisjerbare, da disse er betydelig mindre. I resultatene antas derfor kun usikkerhet i  $y$  som følge av usikkerheten i instrumentet.

### 3.3.2 Spinning drop

Spinning drop er en geometrisk metode som benyttes for å måle grenseflatespenning. Med geometrisk metode menes det at grenseflatespenning bestemmes direkte utfra formen eller posisjonen til en grenseflate. Instrumentet som ble brukt var av typen SITE100 produsert av Krüss. Instrumentet kan måle grenseflatespenninger ned til  $10^{-6}$  mN/m, og den kan ha en rotasjonshastighet opp til 15000 rpm [52].

Metoden går ut på at et horisontalt kapillærrør fylles med den tyngste fasen. En dråpe av en lettere fase injiseres inn i den tyngre bulkfasen. Rotasjon av det horisontale kapillærrøret gjør at bulkfasen vil presses mot kantene som følge av sentrifugalkrefter, mens den lettere fasen vil bli liggende i midten. Ved stor nok rotasjonshastighet elongeres dråpen og diameteren til dråpen er blant annet korrelert med grenseflatespenning. Andre viktige parametere er rotasjonshastighet og tetthetsdifferansen mellom fluidene. Ved en gitt rotasjonshastighet, blir grenseflatespenning kalkulert utfra Vonneguts formel [52]:

$$\sigma = \frac{r^3 \omega^2 \Delta\rho}{4} \quad (3.2)$$

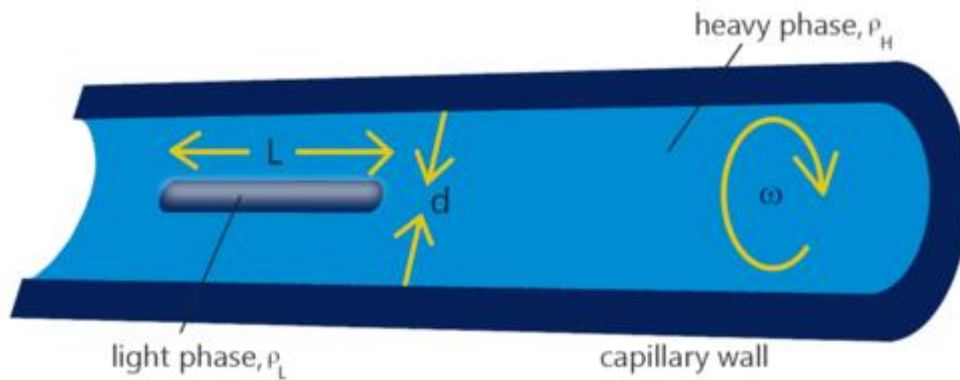
$\sigma$  = grenseflatespenning

$r$  = dråperadius

$\omega$  = rotasjonshastighet

$\Delta\rho$  = tetthetsdifferanse mellom fluidene

Dråpens diameter blir bestemt fra et videobilde. For å redusere usikkerheten i målingene som er tilstede som følge av at grenseflaten er kurvet, bør dråpen det måles på ha en lengde som er minst fire ganger så lang som dråpens diameter.



**Figur 3.3-2: Skjematiske illustrasjon av spinning drop-metoden [52].**

#### **Prosedyre:**

Før hver økt på instrumentet ble bildeskala kalibrert ved hjelp av en nål med kjent diameter (0.668 mm). Før målingene startet ble tetthetene for fasene lagt inn i programvaren. Prosedyren for alle målingene var lik: Kapillærrøret ble fylt med den tyngste fasen, og deretter frigjort for luftbobler så godt det lot seg gjøre. Deretter ble den letteste fasen injisert, og glasstuben kunne begynne å spinne. Når kameraet fanget opp en stabil dråpe, med lengde minimum fire ganger så lang som tykkelsen, kunne målingene starte. Grenseflatespenningene ble målt automatisk over et tidsintervall når dette lot seg gjøre. Dersom dette ikke lot seg gjøre, ble enkeltmålinger utført flere ganger på samme dråpe.

Alle målingene ble gjort på ferske prøver; det vil si at fasene ikke har vært i likevekt med hverandre på forhånd. I type III-området ble det også gjort noen målinger på prøver som på forhånd var i likevekt. På de ferske prøvene ble litteraturverdier for tetthet brukt, mens på prøvene som var i likevekt ble tettheter målt med DMA 38 benyttet. Alle grenseflatespenninger ble målt ved romtemperatur.

### Usikkerheter:

Ved bruk av spinning drop-metoden har man mange potensielle feilkilder som luft i systemet, ikke-optimal dråpeform, vanskelighet for instrumentet å finne grenseflaten på enkelte av dråpene og for ferske prøver er det ikke sikkert at fasene har vært fullstendig i likevekt ved måling. Dette er alle feilkilder som er vanskelige å tallfeste. Likevel kan man etter litt bruk av spinning drop-metoden konkludere med at usikkerheten i målingene er stor - ofte såpass stor at resultatene bør benyttes kvalitativt, for eksempel til å undersøke trender i grenseflatespenning som funksjon av salinitet.

### 3.3.3 Tetthetsmålinger

Instrumentet som ble brukt til å måle tetthet i forbindelse med målinger av grenseflatespenning var av typen DMA 38, produsert av Anton Paar.

Prinsippet bak målemetoden er at instrumentet inneholder et hult U-formet glassrør, som fylles med minimum 0.7 ml av det fluidet som tettheten skal bestemmes til. Glassrøret oscillerer ved hjelp av en elektromagnet, og perioden til oscillasjonene er avhengig av tettheten til det fluidet som røret er fylt med. Sammenhengen mellom periode og tetthet er gitt som:

$$\rho = A(T^2 - B) \quad (3.3)$$

$\rho$  = tetthet

$T$  = periode

$A$  og  $B$  er apparatkonstanter som bestemmes fra henholdsvis luft og vann. DMA 38 har også en innebygd termostat slik at tettheter kan måles ved ønskede temperaturer.

### **Prosedyre:**

Løsningene som det skulle måles på var alle innstilt til likevekt på forhånd. I hvert tilfelle ble én enkelt fase tatt ut med sprøyte, for så å bli langsomt injisert i instrumentet for å unngå luftbobler. Tettheten ble avlest for hver måling når den hadde stabilisert seg. Etter hver måling ble målecellen rengjort med destillert vann og etanol, for så å bli tørket med trykkluft.

### **Usikkerheter:**

Usikkerheten til instrumentet er av produsent oppgitt til å være  $2 \cdot 10^{-4}$  g/ml.

## **3.4 Kjerneprøver**

### **3.4.1 Adsorbent**

Adsorbenten i oppgaven er kjerneprøver av Berea sandstein. Dette er den mest brukte steinen i kjerneflømmingseksperimenter [13]. Årsakene til dette ligger i at dagbrudd av bergarten er lett tilgjengelige, de er relativt homogene med tanke på permeabilitet og porøsitet, og sist, men ikke minst er sandstein en viktig olje- og gass produserende formasjon mange steder.

Ved hjelp av elektronmikroskopi og røntgendiffraksjon fant Churcher m. fl. [13] ut at Berea sandstein består av sandkorn i størrelsesordenen 70-400  $\mu\text{m}$ . Hovedbestanddelen av kornene i de undersøkte Bereakjernene var kvarts (85-90 %) og feltspat (3-6 %). Kornene var sementert sammen av kvarts, dolomitt (1-2 %), leire (6-8 %) og små mengder av ulike jernsulfider. Andre typer sandstein har vist seg og også kunne være sementert sammen av kalsitt [53].

I surt miljø og ved tilstedeværelse av NaCl vil kvartsoverflaten i Berea sandstein ha en netto negativ ladning som følge av  $\text{OH}^-$ -ioner [13]. Leire derimot, vil ha både negative og positive ladde overflater, positive ladninger helt opp til pH 9.

Sammenligning av sammensetning i bulk og overflate har vist at overflaten inneholder betydelig større mengder aluminium, jern, natrium og kalium enn bulkvolumet. Dette kan forklares ved at leire har høyere konsentrasjoner av de nevnte grunnstoffene enn kvarts [42].

### 3.4.2 Måling av porøsitet

#### Prosedyre:

Lengde og diameter ble målt flere steder for hver kjerne ved hjelp av et skyvelære. For å bestemme porevolum og porøsitet ble kjerneprøvene veid tørr, deretter vakuumert ned til trykk på cirka 1 torr, og deretter mettet med filtrert vann med ulik salinitet. De mettede kjernene ble til slutt veid. Porevolumet ble bestemt ved hjelp av følgende formel:

$$V_p = \frac{m_{\text{mettet}} - m_{\text{tørr}}}{\rho} \quad (3.4)$$

$V_p$  = porevolum

$m_{\text{mettet}}$  = masse til mettet kjerne

$m_{\text{tørr}}$  = masse til tørr kjerne

$\rho$  = tetthet til fluidet som kjernen er mettet med

Kjernene ble som nevnt mettet med vann av ulik salinitet, og tettheten til en vandig NaCl-løsning ved 20 °C er gitt ved følgende formel [54]:

$$\rho = a \cdot [m\% NaCl]^2 + b \cdot [M\% NaCl] + c \quad (3.5)$$

$$a = 1.83 \cdot 10^{-5}$$

$$b = 0.007063$$

$$c = 0.998289$$

Når porevolum er kjent, ble porøsitet bestemt ved hjelp av formel 2.1.

### **Usikkerheter:**

I bestemmelsene av porevolum og porøsitet ble det brukt et skyvelære med en usikkerhet på  $\pm 0.005$  cm og overskålsvekt med en usikkerhet på  $\pm 0.01$  g. Tatt lengdemålingene og massene til kjerneprøvene i betraktning, er dette neglisjerbare usikkerheter i forhold til usikkerhetene som stammer fra eventuell ikke 100 % metning og eventuell væske som måtte befinne seg på utsiden av steinen under veiing. Usikkerheten i porevolum estimeres til å være  $\pm 1$  %, og  $\pm 1.04$  %  $\approx 1$  % i porøsitet. Noe større usikkerhet i porøsitet, ettersom denne parameteren også inkluderer usikkerhet i lengdemålinger foretatt med skyvelæret.

### **3.4.3 Måling av permeabilitet**

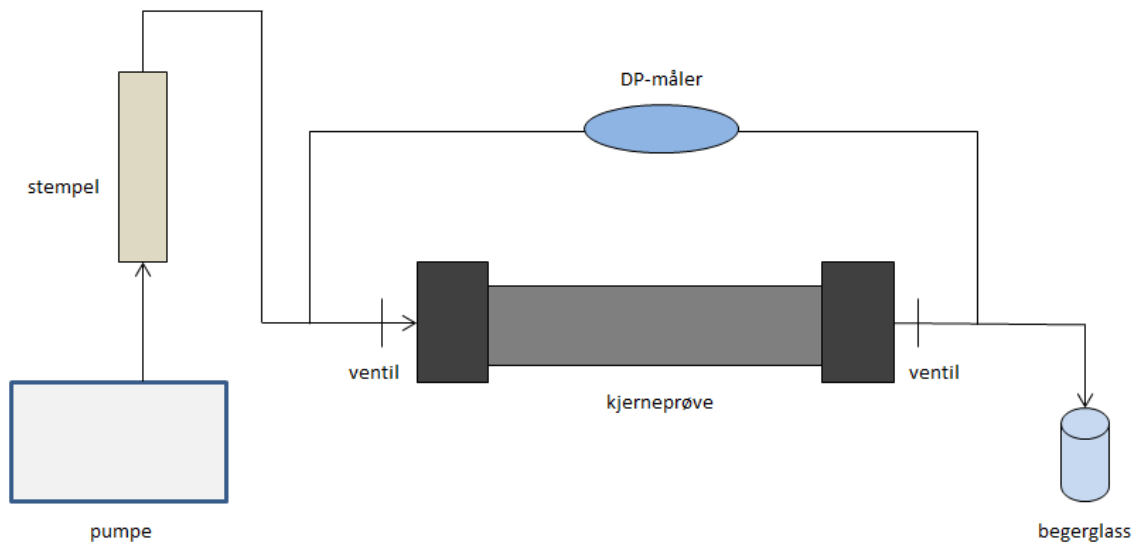
#### **Prosedyre:**

Kjernene ble montert i kjerneholder av typen Ole med omslutningstrykk på 25 bar. For å unngå luft i oppsettet var det viktig å fylle alle linjer med samme type vann som hver enkelt kjerne var mettet med før man begynte målingene. Trykkmåleren ble kalibrert til loggeprogram på datamaskinen, og det har alltid vært differensialtrykket over kjernene som har blitt målt. Flømmingsratene ble økt og redusert flere ganger for hver kjerne, og tilhørende differensialtrykk ble logget. Stigningstallet i plott av trykkfall mot flømmingsrate ble deretter brukt i Darcys lov for å bestemme absolutt permeabilitet for hver av kjernene.

#### **Usikkerheter:**

Når det gjelder permeabilitetsmålingene bestemmes usikkerheten til å være  $\pm 3$  % basert på usikkerheten i måling av differensialtrykk og benyttet pumpe. Pumpen alene har en estimert usikkerhet på  $\pm 2$  %, bestemt utfra sammenligning av levert volum med en gitt rate. Trykkmåleren har alene en usikkerhet på  $\pm 2$  %, estimert utfra grafiske avlesninger av trykk.

### 3.5 Oppsett for kjerneflømming



Figur 3.5-1: Skisse av oppsett for kjerneflømming.

Differensialtrykkmåleren ble kun benyttet under permeabilitetsmålingene. Ved surfaktantflømming ble denne fjernet, men ellers var oppsettet identisk.

Pumpen som ble brukt i oppgaven var av typen Pharmacia P-500.

### 3.6 Dynamiske adsorpsjonsforsøk

I denne oppgaven ble det benyttet surfaktantløsninger med samme konsentrasjon, og det var ikke olje tilstede i flømmingsforsøkene. Dette gjør at surfaktanten ikke hadde mulighet til å bli fanget i en immobil oljefase. Følgelig vil tapet av surfaktant være et resultat av adsorpsjon som følge av ioniske tiltrekningskrefter mellom surfaktant og bergart. For å redusere sannsynlighet for surfaktantutfelling som følge av divalente ioner var saltvannet som ble brukt kun bestående av NaCl.

### Prosedyre:

Slugstørrelse av surfaktant ble bestemt i henhold til forventet retensjon ved ulike saliniteter, og under de forutsetningene at minimum mengde injisert løsning skulle være minimum 2-3 ml, og at man ønsket å miste cirka 50 % av mengde injisert surfaktant. Dette for å redusere usikkerheten i resultatene.

**Tabell 3.6-1: Retensjonsverdier brukt til å bestemme forventet retensjon ved ulike saliniteter.**

<b>Grad av adsorpsjon</b>	<b>Retensjon (mg/g)</b>
Lav	0.2
Medium	0.8
Høy	2.0

Etter surfaktantflømming ble kjernene etterskylt med 2-5 PV NaCl-løsning med samme salinitet som kjernene i utgangspunktet var mettet med. Dette for å sørge for at all mobil surfaktant ble skylt ut.

Produsert surfaktant fra hver kjerne ble samlet opp i én fraksjon i kolbe med kjent vekt. Kolben med produsert surfaktantløsning ble deretter veid for å bestemme masse av løsning.

To av løsningene ble konsentrasjonsbestemt både ved hjelp av UV-spektroskopi og potensiometrisk titrering, mens de resterende løsningene ble konsentrasjonsbestemt kun ved UV-spektroskopi. Kalibreringskurver for begge analysemetodene ble naturligvis utarbeidet på forhånd, som beskrevet i de to neste delkapitlene.



**Tabell 3.6-2: Oversikt over porevolum injisert i hver kjerne.**

Kjerne nr.	Salinitet ± 0.01 (m % NaCl)	PV surf.løsning ± 2 %	PV NaCl-løsning ± 2 %
1	1.60	0.50	3.00
2	1.00	0.400	3.00
3	2.40	1.00	5.0
4	0.50	0.150	2.00
5	0.75	0.100	2.00
6	2.40	1.00	5.0

Som det kan observeres av tabell 3.6-2, ble to kjerner flømmet ved en salinitet på 2.4 m % NaCl. Dette på bakgrunn av at denne saliniteten er like ved den bestemte optimale saliniteten for systemet, og derfor er av stor interesse.

### **3.7 Konsentrasjonsbestemmelse ved hjelp av UV-spektroskopi**

De to UV/Vis spektrofotometerne som ble brukt var produsert av Perkin Elmer og Agilent Technologies. UV-spektroskopi, også kalt absorpsjonsspektroskopi, er en av de mest brukte teknikkene for å konsentrasjonsbestemme forbindelser i løsning [55]. Et absorpsjonsspektrum er et resultat av at energi i form av lys absorberes, og transisjoner mellom energinivå oppstår.

Et typisk UV-spektrofotometer består av lyskilde, monokromator og detektor. Lyskildene er vanligvis deuteriumlampe og tungstenlampe, avhengig om man skal undersøke absorpsjon i området ultrafiolett eller synlig lys. Monokromatoren har som oppgave å spre lyset fra lyskilden. Lyset som går rett gjennom prøven treffer detektoren, og intensiteten måles [56].

For å konsentrasjonsbestemme forbindelser i løsning benytter man seg av Beer-Lamberts lov:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon cl \quad (3.6)$$

$A$  = absorbans

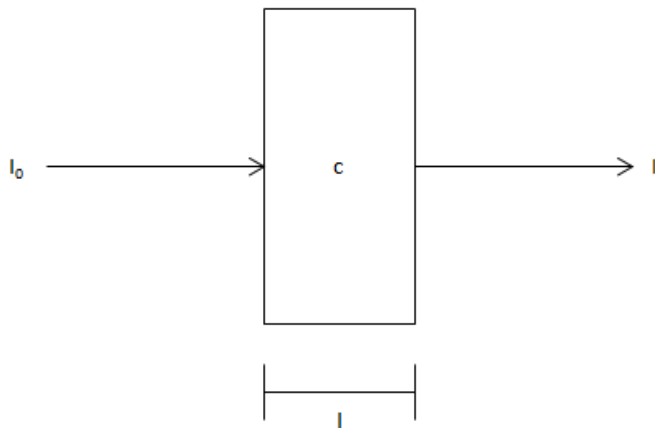
$I_0$  = intensitet av elektromagnetisk stråling som treffer prøven

$I$  = intensitet av elektromagnetisk stråling som passerer gjennom prøven

$\epsilon$  = molar absorptivitet

$c$  = konsentrasjon av oppløst stoff

$l$  = lengde av kyvette



**Figur 3.7-1: Skjematisk illustrasjon tilhørende Beer-Lamberts lov.**

Beer-Lamberts lov sier at absorbansen er proporsjonal med konsentrasjonen av stoff i løsning som kan absorbere elektromagnetisk stråling.

#### **Prosedyre:**

Ettersom det ble benyttet to ulike UV-spektrofotometere ble det utarbeidet to kalibreringskurver for å oppnå så korrekte resultater som mulig. Årsaken til at to UV-spektrofotometere ble brukt var at det oppstod problem med det ene instrumentet underveis. Prosedyren for å lage kalibreringskurvene var lik i begge tilfeller.

Før kalibreringskurvene kunne bli laget, ble det bestemt ved hvilken bølgelengde surfaktanten absorberer lys. Når dette var kjent, ble absorbansen ved denne bølgelengden målt for ulike surfaktantløsninger med kjent konsentrasjon. Absorbans plottet som funksjon av surfaktantkonsentrasjon, resulterte i kalibreringskurvene. Med kjent absorbans kan surfaktantkonsentrasjon bestemmes, forutsatt at målingen er innenfor kurvens gyldighetsområde.

Løsningene som skulle konsentrasjonsbestemmes ble fortynnet med en kjent faktor slik at absorbansen av løsning var innenfor kalibreringskurvens gyldighetsområde. Ved hjelp av lineær regresjon kunne man basert på dette bestemme surfaktantkonsentrasjonen i løsningene som ble produsert etter kjerneflømming, og dermed bestemme retensjon av surfaktant i hvert tilfelle.

#### **Usikkerheter:**

Usikkerheten i konsentrasjon estimeres til å være  $\pm 1 \%$ , noe som utgjør en usikkerhet på  $\pm 0.01 \text{ mg/g}$  i retensjon når UV-spektroskopi benyttes til konsentrasjonsbestemmelse.

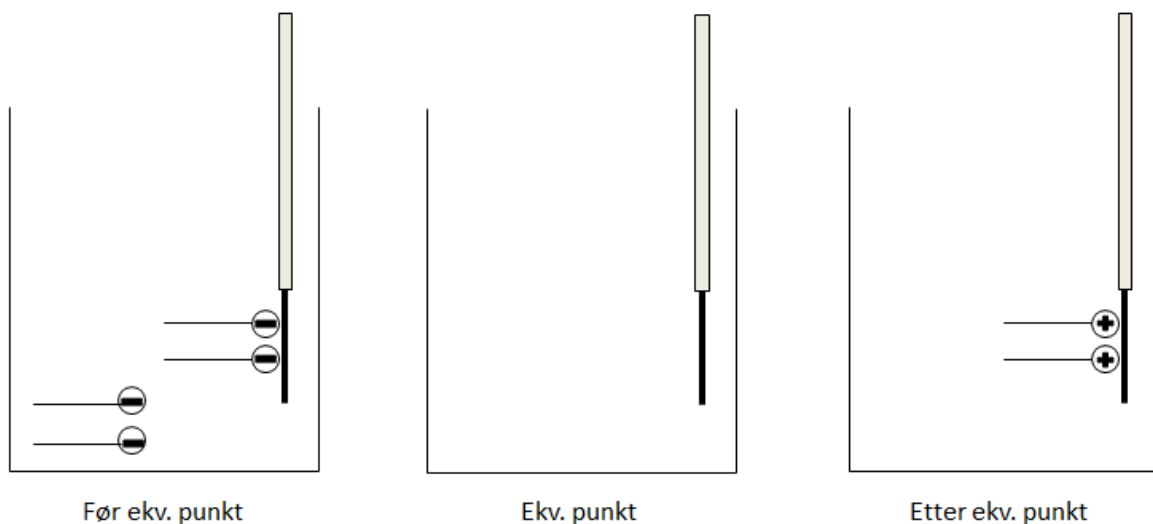
### **3.8 Konsentrasjonsbestemmelse ved hjelp av potensiometrisk titrering**

Titratoren som ble benyttet var av typen Titrande, produsert av Metrohm. Instrumentet ble brukt sammen med softwareprogrammet Tiamo. Informasjonen i dette delkapittelet er stort sett hentet fra produsentens hjemmeside og deres monograf «Titrimetric determination of surfactants and pharmaceuticals [57].

Potensiometrisk surfaktanttitrering er en kvantitativ analysemetode, hvor hensikten er å finne «totalt surfaktantinnhold». Dette gjøres ved at prøven som skal analyseres danner en ikke-vannløselig ionisk forbindelse sammen med titranten. Anioniske surfaktanter titreres med kationisk titrant og motsatt. På grunn av mangel på ladning kan som regel ikke ikke-ioniske surfaktanter titreres.

### 3.8.1 Deteksjonsprinsipp

I surfaktanttitering er hvilke elektroder som benyttes avhengig av prøven som skal analyseres. Prinsippet er at potensialet ved surfaktantelektroden måles mot en referanseelektrode med et konstant potensial. Differansen i potensial vil hele tiden avhenge av komposisjonen i løsningen som analyseres. Endepunktet er nådd når det i løsningen er lik mengde analysestoff og titrant. Dersom målt potensial plottes mot forbruk av titrant, vil denne kurven være S-formet. Vendepunktet på kurven tilsvarer endepunktet. Man bør også evaluere den deriverte av kurven. Endepunktet vil da finnes der den deriverte av kurven er høyest.



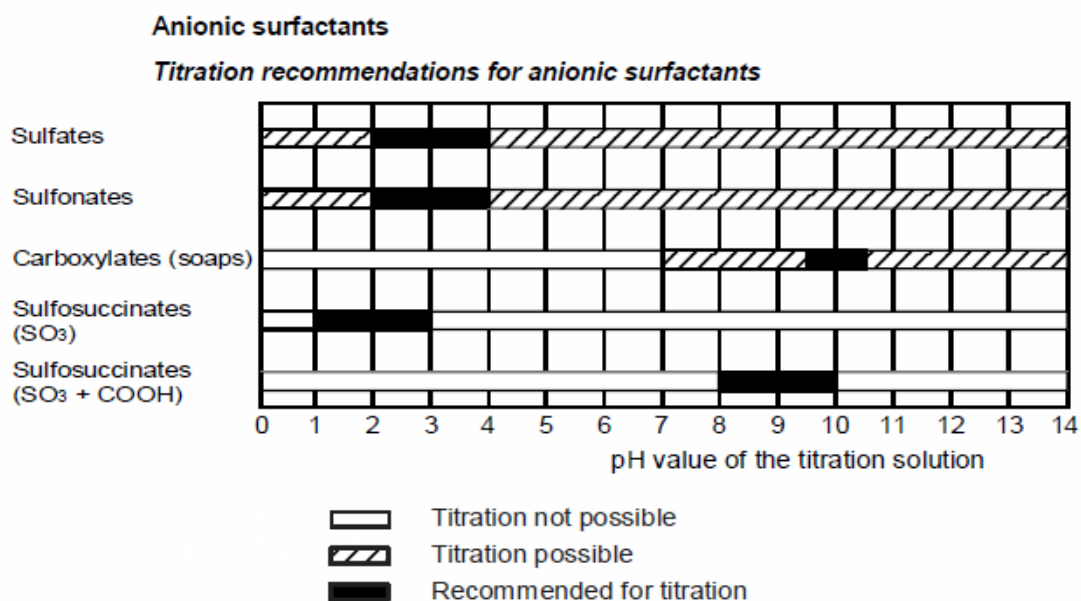
Figur 3.8-1: Deteksjonsprinsipp for potensiometrisk surfaktanttitering [Basert på [57]].

### 3.8.2 Faktorer som påvirker potensiometrisk surfaktanttitering

For å få nøyaktige resultater er det viktig å ta hensyn til faktorer som kan påvirke målingene. Videre følger en kort beskrivelse av slike faktorer som er relevante for denne oppgaven:

#### pH

pH i løsningen som skal analyseres kan tilpasses. Figur 3.8-2 viser en oversikt fra produsenten som viser hvilke pH-verdier løsninger med anioniske surfaktanter bør ha for best mulig titrering.



**Figur 3.8-2: Produsenten sine anbefalte pH-verdier for analyse av anioniske surfaktanter.**

### Prøveløsning

Det har vist seg at et totalvolum på 100 ml løsning er praktisk å titrere, hvor 5 ml er metanol (for å redusere luftbobler i løsning) og 10 ml er buffer [58]. Mengde prøve er avhengig av titranten sin konsentrasjon, og resterende volum er destillert vann. Det har også vist seg at et optimalt forbruk av titrant er mellom 10 og 16 ml [58]. Konsentrasjon av titrant og mengde prøve må tilpasses deretter.

### Titrant og elektroder

I og med at titranten har som oppgave å felle ut surfaktanten, er valget av titrant svært viktig i potensiometrisk titrering. Kun en fullstendig utfelling gir store differanser i potensial fra begynnelse til slutt. Elektrodene som måler potensialendringene i løsningen er også selvsagt svært viktige. Referanseelektroden har som nevnt et konstant potensial. Surfaktantelektroden består av PVC, plastiseringsmiddel og en ionebærer. Ioner i prøven som skal analyseres må følgelig trenge inn til membranen for at endringer i potensial skal kunne registreres.

### **Titratorkonseptet**

For å oppnå så korrekt titrering som mulig er det viktig å legge til optimal titeringsmetode i programmet Tiamo, dette for å ha tilstrekkelig med målepunkter for å nøyaktig kunne bestemme kurvens infleksjonspunkt.

### **Røring**

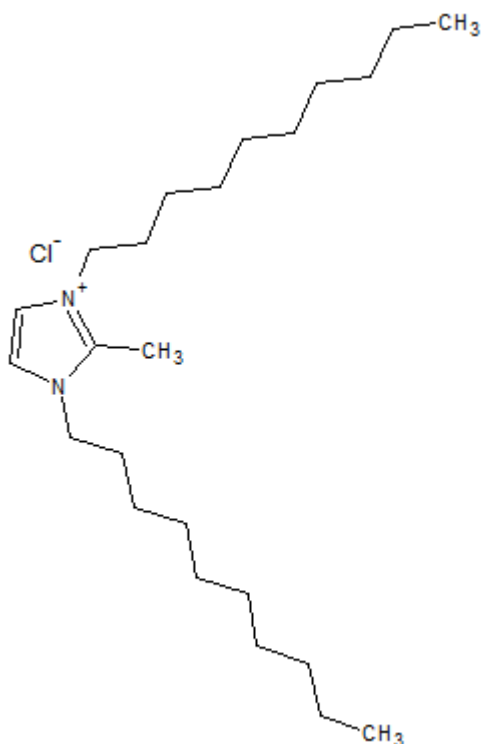
Løsningen må røres slik at titranten blir fordelt hurtig og jevnt, uten dannelse av strømvirvler og luftbobler. Både propellrører og magnetrører kan benyttes, men det bør bemerkes at usikkerheten er noe større ved bruk av magnetrører. Dette fordi at magneten gjør at titranten fordeles saktere i løsningen enn ved propellrører.

### **Tilstedeværelse av NaCl**

Tilstedeværelse av NaCl i løsningen påvirker titreringen i den forstand at det gjør stigningstallet på kurven mindre. Dette medfører større usikkerhet, i og med at potensialdifferansen fra start til slutt blir mindre, og regionen rundt endepunktet blir større. Likevel har det vist seg at titrering med 1-5 m % NaCl kan evalueres uten problemer [58].

### **Prosedyre:**

Surfaktantløsninger med kjent konsentrasjon ble titrert med den kationiske titranten TEGOtrant A100 med en konsentrasjon på 1 m %.



**Figur 3.8-3: Strukturformel for TEGOtrant A100 (1,3-didecyl-2-metylimidazoliumklorid).**

Før hver titrering ble kjent masse surfaktantløsning veid i en kolbe, hvor mengden ble tilpasset ut fra titranten sin konsentrasjon og anbefalt mengde bruk av titrant ved ekvivalenspunktet. Prøveløsningene ble deretter tilsatt 10 ml buffer med pH 4, 5 ml metanol og destillert vann til et totalvolum på omtrent 100 ml. Prøvene ble titrert under omrøring med magnetrører.

Plott av kjent surfaktantkonsentrasjon mot volum titrant (ved ekvivalenspunktet) dividert på masse innveid surfaktantløsning gav den benyttede kalibreringskurven. I og med at NaCl kan påvirke surfaktanttitrering, ble effekten av dette sjekket ved 3 m % NaCl.

Løsningene som skulle konsentrasjonsbestemmes ble laget til som beskrevet over. Utfra hvilke surfaktantkonsentrasjoner man kunne forvente seg, ble titranten brukt med en konsentrasjon på 0.1 m % istedenfor 1 m %. For å ta hensyn til dette ble de bestemte surfaktantkonsentrasjonene dividert med 10 for å oppnå korrekt konsentrasjon.

### **Usikkerheter:**

Når det gjelder konsentrasjonsbestemmelse ved potensiometrisk titrering er det tilstedeværelse av NaCl som utgjør den største usikkerheten. På det meste var det 2 % avvik i konsentrasjonsbestemmelse av løsnings med henholdsvis 3 m % NaCl og uten NaCl. Dette utgjør en usikkerhet på  $\pm 0.02$  mg/g i retensjon.

Det er rimelig at usikkerheten er betydelig større ved bruk av potensiometrisk titrering, i og med at tilstedeværelse av NaCl påvirker titrering i større grad enn UV-spektroskopi.

### **3.9 ICP-MS og test av kalsiumtoleranse**

ICP-MS er en kjemisk analysemetode som benyttes for å bestemme grunnstoffer, isotoper og isotopforhold i en prøve. Prinsippet bak metoden er at et ICP, som er en delvis ionisert gass, benyttes som ioniseringskilde for prøven, og et massespektrometer benyttes for separasjon og deteksjon av ionene. En mengde grunnstoffer og isotoper kan bestemmes samtidig, og deteksjonsgrensene er svært lave.

#### **Prosedyre for ICP-MS analyse:**

Vandig effluent fra tre ulike kjerner ble samlet opp etter henholdsvis 1, 3 og 5 PV injisert NaCl-løsning med samme salinitet som kjernene i utgangspunktet var mettet med. ICP-MS analyse av effluentene ble utført av Senter for geobiologi ved Universitetet i Bergen, samt prosesseringen av resultater med hensyn på kalsiuminnhold.

#### **Prosedyre for test av kalsiumtoleranse:**

For å sjekke surfaktanten sin kalsiumtoleranse, ble CaCl<sub>2</sub>-løsning tilsatt en kjent mengde 2 m % surfaktantløsning. Når man kunne observere utfelling, ble mengde Ca<sup>2+</sup> i løsning beregnet. Tre paralleller ble utført, og kalsiumtoleransen ble også testet ved ulike saliniteter.



**Usikkerhet:**

Usikkerheten i kalsiumtoleransen estimeres til å være  $\pm 17$  ppm.

## 4 Resultater og diskusjon

I dette kapittelet vil resultatene fra alt eksperimentelt arbeid bli presentert med tilhørende diskusjon.

Først presenteres resultater fra observasjoner av løselighet, deretter følger resultatene fra fasestudier, etterfulgt av litt mer utfyllende løselighetsstudier. Videre følger resultater for grenseflatespenninger og CMC. De siste resultatene er knyttet til dynamiske adsorpsjonsforsøk.

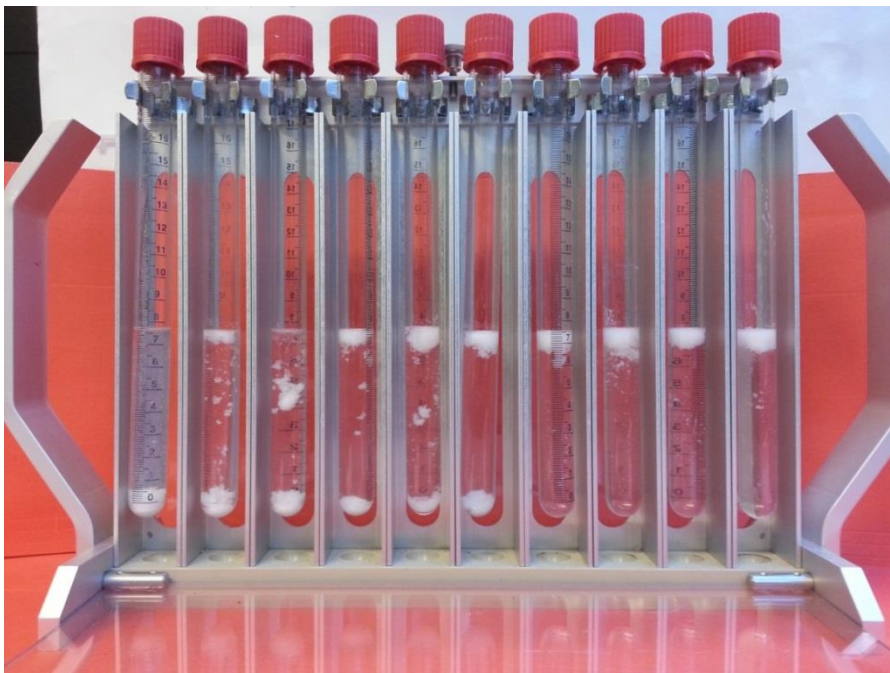
### 4.1 Løselighet

I systemet bestående av 2 m % SDBS og 4 m % 1-butanol viste ingen av løsningene ustabilitet i form av utfelling. Det som kunne observeres var turbide løsninger som funksjon av salinitet. Turbiditeten startet ved 1.3 m % NaCl. Man kunne tydelig ser hvordan surfaktanten sin løselighet ble redusert med økende salinitet.



**Figur 4.1-1: Turbiditet som funksjon av salinitet. Fra venstre (m % NaCl): 0.4, 1.6, 2.0, 2.4, 3.6, 4.0 og 5.0.**

Under fortyning var også trenden med turbiditet som funksjon av salinitet gjeldende, både under endret surfaktant-kosurfaktantforhold og under direkte fortyning. I systemet med endret surfaktant-kosurfaktantforhold, 1:1, var løseligheten til surfaktanten redusert slik at man kunne observere surfaktantutfelling fra og med en kritisk elektrolyttkonsentrasjon på 2.6 m % NaCl. Utfellingen kan trolig forklares ved at Krafft-temperaturen til SDBS er oppgitt til å være 36-37 °C ved en NaCl-konsentrasjon på 2 m % [59], og at mengden 1-butanol ikke har vært tilstrekkelig til å holde systemet løselig. Det er dermed tydelig at konsentrasjonen av kosurfaktant har stor betydning for systemets vannstabilitet og at 1-butanol reduserer Krafft-punktet betydelig, i og med at man observerer surfaktantutfelling når konsentrasjonen av 1-butanol reduseres – men likevel ved høyere salinitet enn 2 m %. I tillegg observerer man at forholdet mellom surfaktant og kosurfaktant har stor innvirkning på hvor løselig surfaktanten er.



**Figur 4.1-2: Bilde av utfelt surfaktant i vannfasen.**

Under direkte fortyning kunne det observeres surfaktantutfelling fra 2.8 m % NaCl og oppover. Man observerer dermed at surfaktanten har noe bedre løselighet som funksjon av salinitet under direkte fortyning, enn når kun mengden kosurfaktant ble redusert. Selve

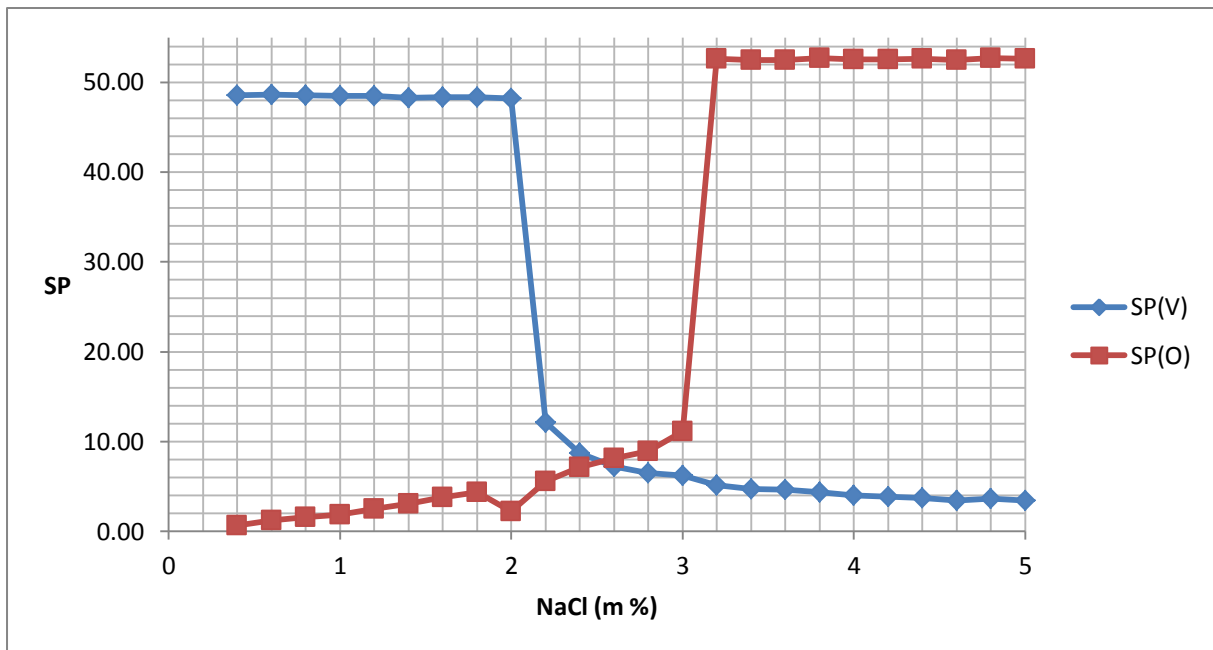
forklaringen på utfellingen er trolig den samme som ovenfor, men det viser seg at mye tyder på at det ikke er tilstrekkelig å ha et 1:2 forhold mellom surfaktant og kosurfaktant, men at det er den totale mengde kosurfaktant som er av betydning. Dette kan begrunnes med at man ikke hadde løselighetsproblemer i systemet bestående av 2.0 m % SDBS og 4.0 m % 1-butanol, også et 1:2 forhold mellom surfaktant og kosurfaktant.

## 4.2 Fasestudier

### 4.2.1 2 m % SDBS + 4 m % 1-butanol

Etter tilsetning av heptan viste dette systemet Winsor type I oppførsel opp til 2.2 m % NaCl, Winsor type III oppførsel fra 2.4-3.2 m % NaCl og Winsor type II oppførsel fra 3.4-5.0 m % NaCl. Transisjonen Winsor type I  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  II oppstod dermed ved økende konsentrasjon av NaCl slik som man forventer av ioniske surfaktanter [14]. Observasjonen samsvarer både med hva som skjer med CPP og  $R$ -forholdet ved økende salinitet, og dermed også med observasjonene av surfaktantens løselighet som funksjon av salinitet. Med økende salinitet reduseres som nevnt det effektive hodegruppearealet per molekyl, og CPP øker. Ved lave saliniteter når  $a_0 > V/l_c$  medfører dette Winsor type I system. Når  $a_0 < V/l_c$  medfører dette et Winsor type II system, og ved Winsor type III system er  $a_0 \approx V/l_c$  [14].

Ser man på  $R$ -forholdet, så blir interaksjonene mellom surfaktant og oljefase mer dominerende som funksjon av salinitet ettersom surfaktantens løselighet reduseres, og  $R$ -forholdet overstiger 1. I og med at man for dette systemet kunne observere et Winsor type III system, har man over et visst salinitetsspenn et område hvor interaksjonene mellom surfaktant og vann/oljefase er balanserte og  $R = 1$ .



**Figur 4.2-1: Solubiliseringparameterkurver for overnevnte system ved romtemperatur.**

Solubiliseringparameterkurvene for systemet angir en optimal salinitet på  $2.5 \pm 0.1$  m % NaCl, hvor  $SP^*$  da er lik  $7.5 \pm 0.6$ . Ettersom solubiliseringparameterne i oppgaven er beregnet ut fra måling av fasehøyder, ville høyere surfaktantkonsentrasjoner trolig medført mindre usikkerhet i beregningene av solubiliseringparameterne.

Skauge og Fotland [29] undersøkte overnevnte system i 1990 og gjorde tilsvarende studier. Da ble optimal salinitet ved 20 °C bestemt til å være 2.1 m % NaCl med tilhørende  $SP^*$  på 7.9. Verdt å merke seg er at i Skauge og Fotland sine studier var konsentrasjonene av SDBS og 1-butanol relativt til det totale systemet, istedenfor kun til vannfasen.

Ettersom solubilisering har stor sammenheng med konsentrasjon, ville man trolig med høyere konsentrasjoner oppnådd høyere solubiliseringparameterne, se figur 2.3-7, noe som er ønskelig sett i et økt oljeutvinningsperspektiv.

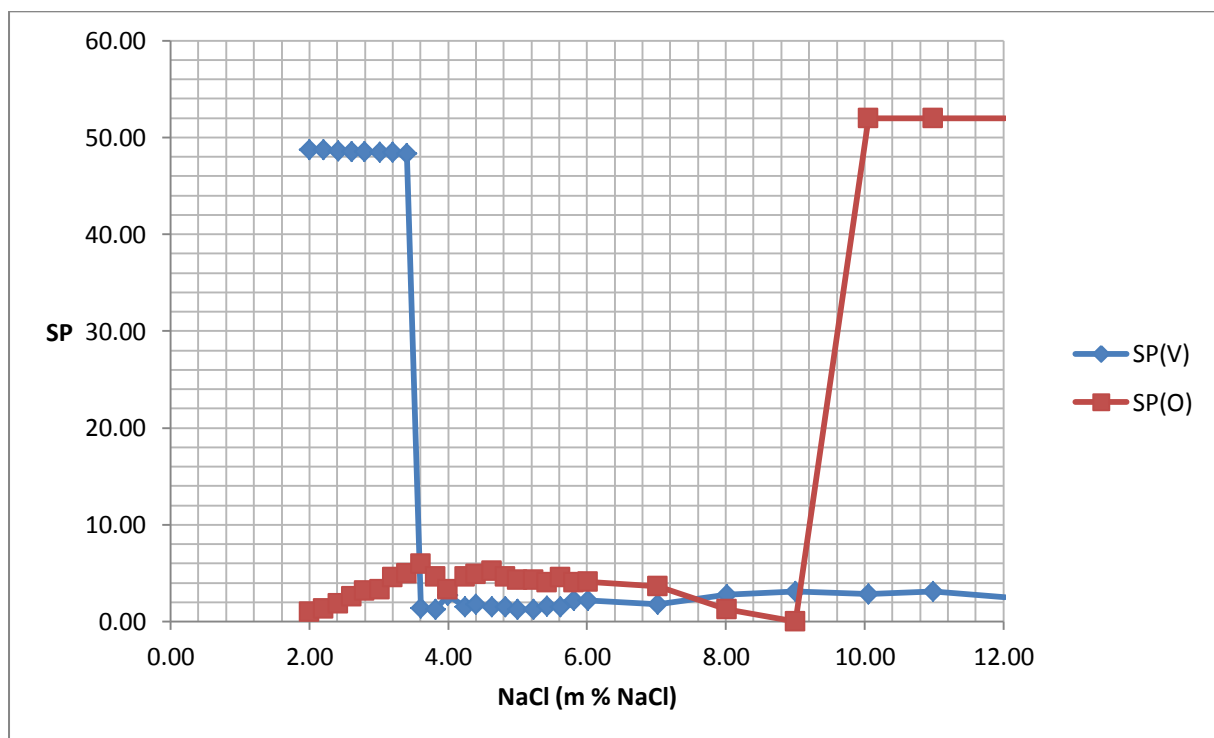
#### **Effekt av temperatur:**

For systemet ved 70 °C oppstod det problemer med fordampning av oljefasen, og optimal salinitet ble ikke bestemt. Generelt ville man forventet en optimal salinitet høyere enn 2.5 m

% NaCl, ettersom optimal salinitet øker som funksjon av temperatur, slik som flere andre har påvist [27, 29].

#### 4.2.2 Effekt av endret surfaktant-kosurfaktant forhold: 2 m % SDBS + 2 m % 1-butanol

Etter tilsats av heptan viste systemet tilsynelatende Winsor type I oppførsel opp til 3.4 m % NaCl, Winsor type III oppførsel fra 3.6-9.0 m % NaCl og Winsor type II oppførsel fra 10-12 m % NaCl.



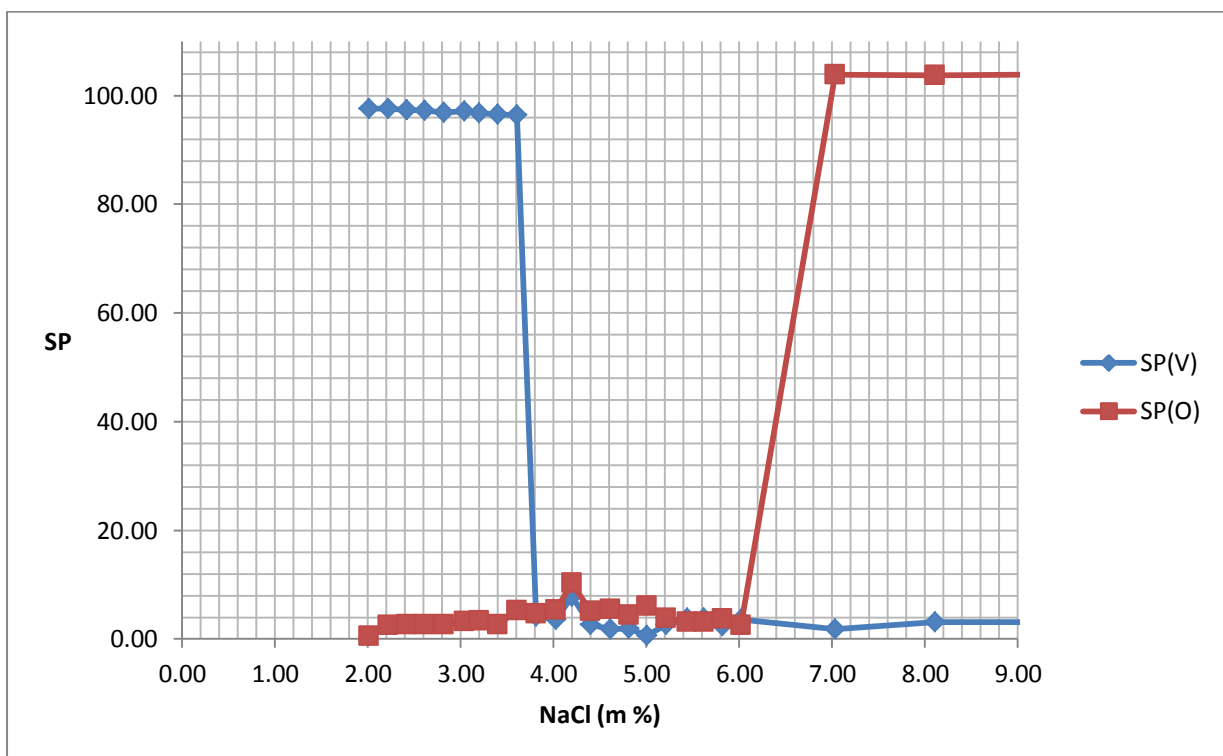
Figur 4.2-2: Solubiliseringparameterkurver for systemet med 50 % reduksjon i mengde kosurfaktant.

Plottet av solubiliseringparameterne tyder på redusert oljesolubilisering, ettersom  $SP_O$  ikke øker slik man forventer som funksjon av salinitet [27]. En mulig forklaring kan være at konsentrasjonen av 1-butanol har vært for lav til at det har blitt dannet mikroemulsjoner. Ahsan m. fl. [8] rapporterte i 1990 at for et system bestående av SDBS, heptan og NaCl-løsning var det ikke mulig å danne mikroemulsjoner uten tilstedeværelse av kosurfaktant.

Det at systemet trolig ikke har vært over Krafft-temperaturen underbygger teorien om mangel på mikroemulsjoner. Er løseligheten under CMC, kan heller ingen miceller dannes, og følgelig vil ingen mikroemulsjoner kunne oppstå [16].

#### 4.2.3 Effekt av direkte fortynning: 1 m % SDBS + 2 m % 1-butanol

Etter tilsats av heptan til dette systemet viste det tilsynelatende Winsor type I oppførsel opp til 3.6 m % NaCl, Winsor type III oppførsel fra 3.8-6.0 m % NaCl og Winsor type II oppførsel fra 7-9 m % NaCl.



**Figur 4.2-3: Solubileringsparameterkurver for systemet med 50 % reduksjon av både surfaktant og kosurfaktant.**

Plottet av solubileringsparameterne viser de samme tendensene som under endret surfaktant-kosurfaktantforhold. Også her kan en mulig forklaring være for lav konsentrasjon av 1-butanol til mikroemulsjonsdannelse.

Gitt at man hadde fått dannet mikroemulsjoner ville man forventet en høyere optimal salinitet sammenlignet med det opprinnelige systemet. Dette siden tidligere studien har vist at optimal salinitet avtar med økende surfaktantkonsentrasjon, se figur 2.7-2 [34].

### 4.3 Utfyllende løselighetsstudier

Etttersom man i fasestudiene under fortynning kunne observere surfaktantutfelling i vannfasen ved visse saliniteter, ble det utført mer utfyllende løselighetsstudier. Det samme systemet som under direkte fortynning, 1 m % SDBS + 2 m % 1-butanol, ble videre fortynnet ved ulike saliniteter.

**Tabell 4.3-1: Løsninger ble laget i følgende konsentrasjoner med surfaktant og kosurfaktant.**

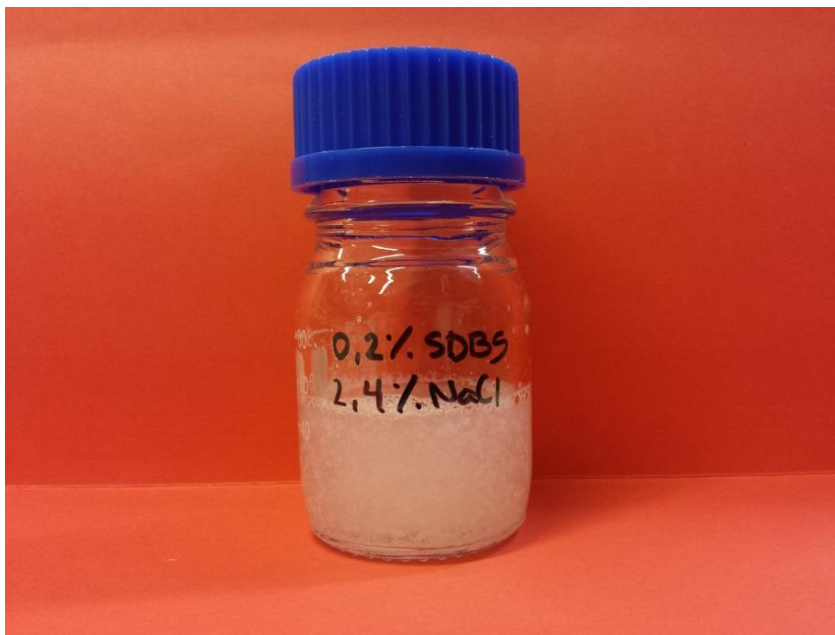
Løsning nr.	SDBS (m %)	1-butanol (m %)
1	1.00 ± 0.01	2.00 ± 0.02
2	0.100 ± 0.002	0.200 ± 0.004
3	0.050 ± 0.002	0.100 ± 0.003
4	0.020 ± 0.001	0.040 ± 0.002
5	0.010 ± 0.001	0.020 ± 0.001
6	0.005 ± 0.001	0.010 ± 0.001



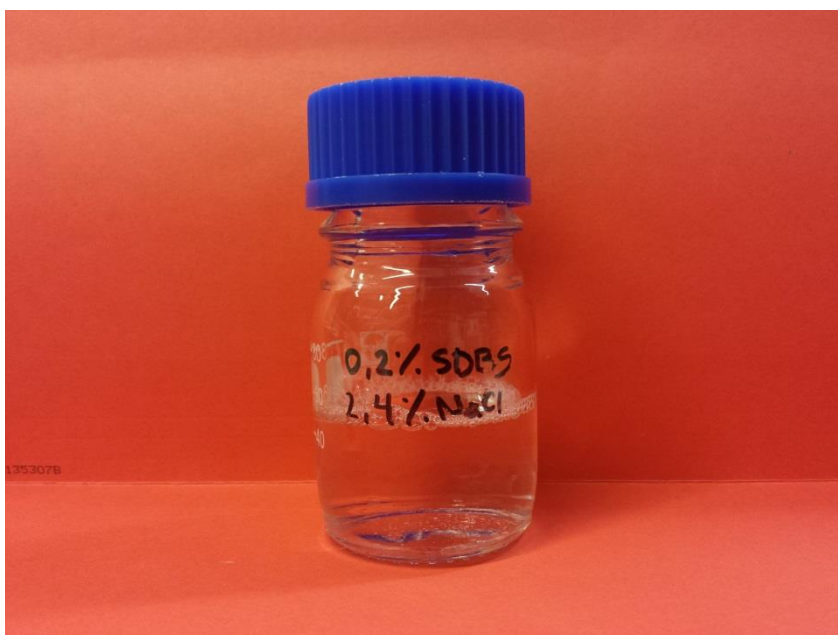
Ettersom løsningene med lave surfaktantkonsentrasjoner ble laget ved seriefortynning, øker den prosentvise usikkerheten for hver fortynning.

Fra 2 m % NaCl og oppover kunne man observere surfaktantutfelling i løsning nr. 2-6, altså ved lave konsentrasjoner. Ved oppvarming lot fellingene seg løse, og løsningene ble klare.

Fra 1.6 m % NaCl og nedover hadde man ingen utfelling. Disse observasjonene samsvarer også med litteratur som oppgir at Krafft-temperaturen for SDBS i 2 m % NaCl er 36-37 °C [59], og igjen er resultatet trolig relatert til for lave konsentrasjoner av 1-butanol. NaCl vil bidra til en økning i Krafft-temperatur [16], mens 1-butanol vil bidra til en senkning [23]. For systemene med utfelling er salinitetene for høy til at mengden 1-butanol klarer å kompensere for økningen, mens for løsningene fra 1.6 m % NaCl og nedover er mengden 1-butanol tilstrekkelig for å holde systemet løselig, selv om Krafft-temperaturen for SDBS i 1 m % NaCl er oppgitt til å være 21-22 °C [59].



**Figur 4.3-1: Utfelt surfaktant ved 2.4 m % NaCl.**



**Figur 4.3-2: Samme løsning som i figur 4.3-1 etter oppvarming.**

Ettersom området rundt optimal salinitet, det vil si rundt 2.5 m % NaCl, er av stor interesse, var det interessant å vite ved hvilken sammensetning av surfaktant og kosurfaktant fellingen oppstod, og hvor mye 1-butanol som så krevdes for å løse opp utfellingen.

Etter nærmere undersøkelse viste det seg at for løsningene i 2.4 m % NaCl oppstår felling ved sammensetningen 0.4 m % SDBS og 0.8 m % 1-butanol. Etter tilsats av ekstra 1-butanol, viste det seg at det kreves en total 1-butanol konsentrasjon på 0.9 m % for at fellingen skal løse seg.

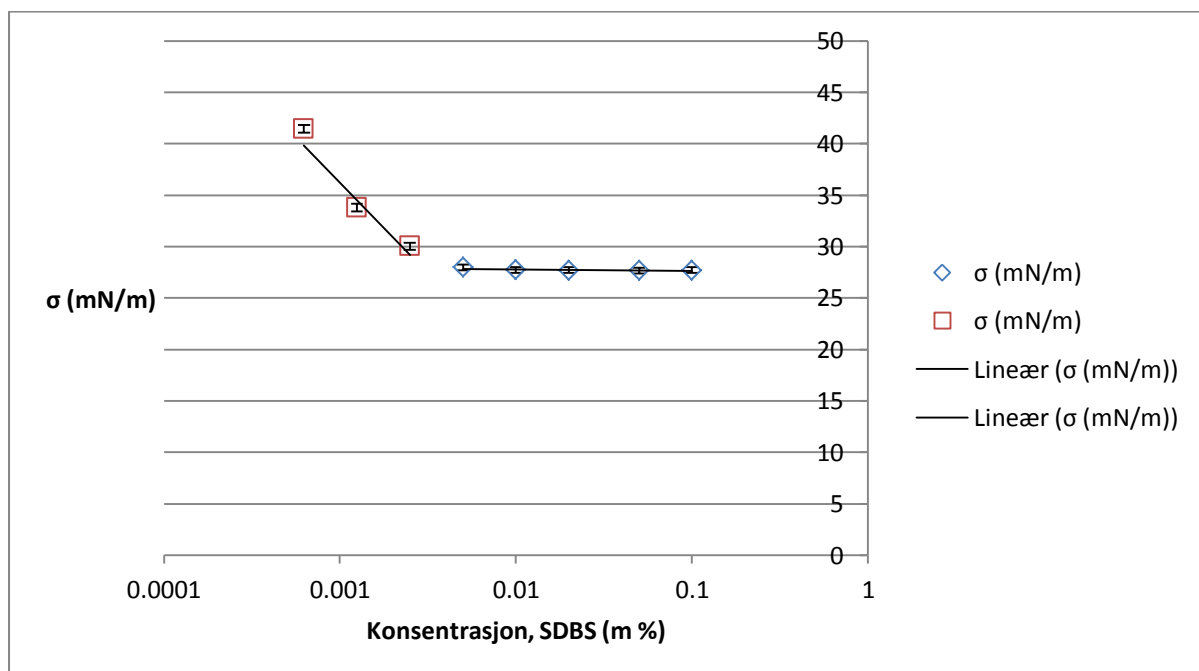
De overnevnte observasjoner bekrefter teorien om at det er totalmengden 1-butanol i løsning som har stor betydning for surfaktanten sin løselighet, og at et 1:2 forhold surfaktant-kosurfaktant ikke nødvendigvis er tilstrekkelig. Igjen tyder mye på at 1-butanol reduserer Krafft-temperaturen, og i løsninger med utfelling har mengden 1-butanol trolig ikke vært stor nok til å holde systemene over Krafft-temperaturen, tilsvarende som i fasestudiene under fortykning. Ettersom Kaneshina m. fl. [23] observerte hvordan Krafft-temperaturen til SDS lineært avtok som funksjon av 1-butanol, kan man forvente det samme

for SDBS. I tillegg har SDBS i utgangspunktet en høyere Krafft-temperatur enn SDS som følge av større grad av hydrofobisitet.

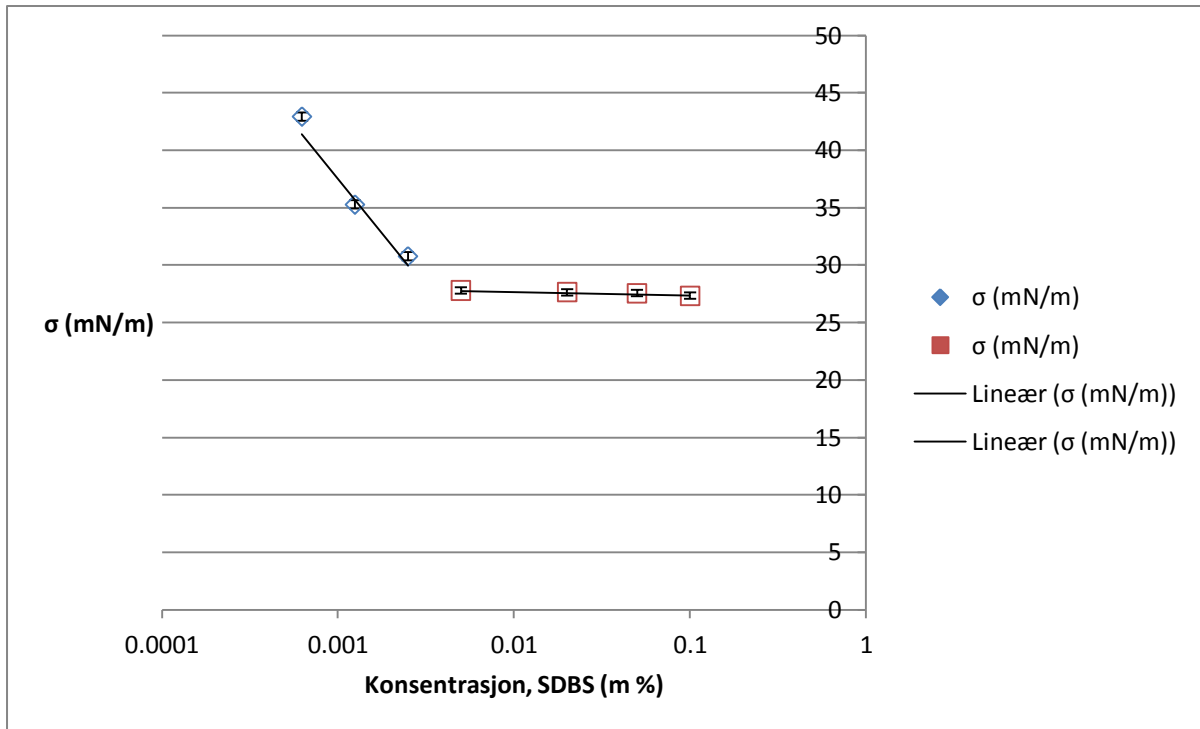
#### 4.4 CMC

På bakgrunn av løselighetstestene som ble utført, ble CMC bestemt ved 1.6 m % NaCl hvor man ikke hadde noen problemer med løselighet. Hensikten med å bestemme CMC er som nevnt for å finne ut hvor lave konsentrasjoner man kan jobbe med før det påvirker løsningsens fysiske egenskaper, se figur 2.3-4.

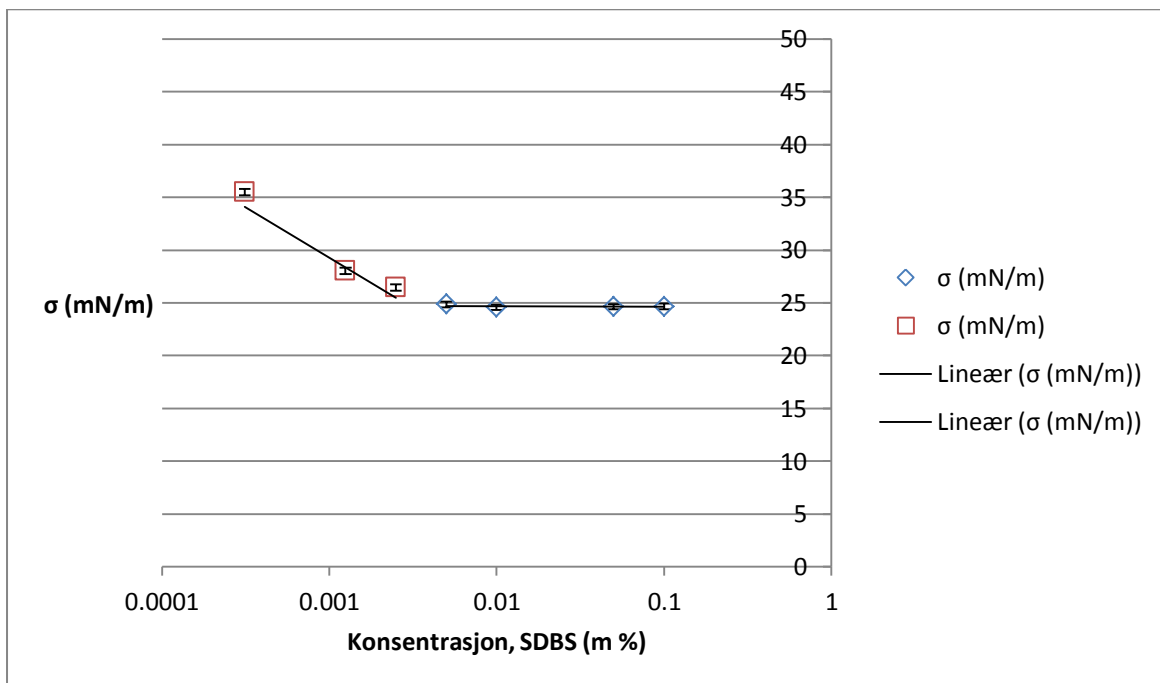
I resultatene som følger er det gjennomsnittlige verdier av overflatespenning, basert på åtte målinger som er plottet.



**Figur 4.4-1: Overflatespenning som funksjon av surfaktantkonsentrasjon i 1.6 m % NaCl uten 1-butanol.**



Figur 4.4-2: Overflatespenning som funksjon av surfaktantkonsentrasjon i 1.6 m % NaCl, 1:2 forhold surfaktant og 1-butanol.



Figur 4.4-3: Overflatespenning som funksjon av surfaktantkonsentrasjon i 1.6 m % NaCl og 2 m % 1-butanol.

**Tabell 4.4-1: Bestemte CMC-verdier i 1.6 m % NaCl.**

	<b>CMC (m %)</b>
<b>Uten 1-butanol</b>	$(2.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$
<b>1:2 forhold surfaktant-1-butanol</b>	$(2.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$
<b>2 m % 1-butanol</b>	$(2.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$

Usikkerhetene i CMC er estimert ved at ulike stigningstall ble beregnet basert på tensiometerets unøyaktighet, og deretter hvilken endring dette medførte i skjæringspunktet.

Den større usikkerheten i det siste systemet kan forklares ved at regresjonslinjen er slakere, og dermed vil en endring i stigningstallet ha en større innvirkning, ettersom CMC ble bestemt ved å sette regresjonslinjene lik hverandre.

Ahsan m. fl. [8] har tidligere bestemt SDBS sin CMC uten tilstedeværelse av elektrolytter til å være  $5.24 \cdot 10^{-2}$  m %. Man kan observere at alle resultatene i 1.6 m % er lavere enn dette, og alle i samme størrelsesordenen. Dette samsvarer med litteratur som sier at elektrolytter senker CMC betydelig [11, 16].

Ahsan m. fl [8] bestemte også CMC i 1.75 m % NaCl. CMC ved denne saliniteten ble bestemt til å være  $9.60 \cdot 10^{-4}$  m %. Dette underbygger også at resultatene i 1.6 m % NaCl er rimelige, i og med at CMC er lavere ved den høyere saliniteten.

Generelt vil man forvente at alkoholforbindelser også bidrar til en senkning i CMC [11]. Kombinasjonen av usikkerheten i resultatene samt relativt lave konsentrasjoner av 1-butanol, gjør trolig at man ikke får observert noe tydelig effekt av dette.

Er konsentrasjonen av SDBS noe særlig mindre enn  $10^{-3}$  m %, må man kunne forvente at de fysikalske egenskapene vil endre seg, ettersom man da befinner seg under surfaktantens CMC i de overnevnte tilfellene.

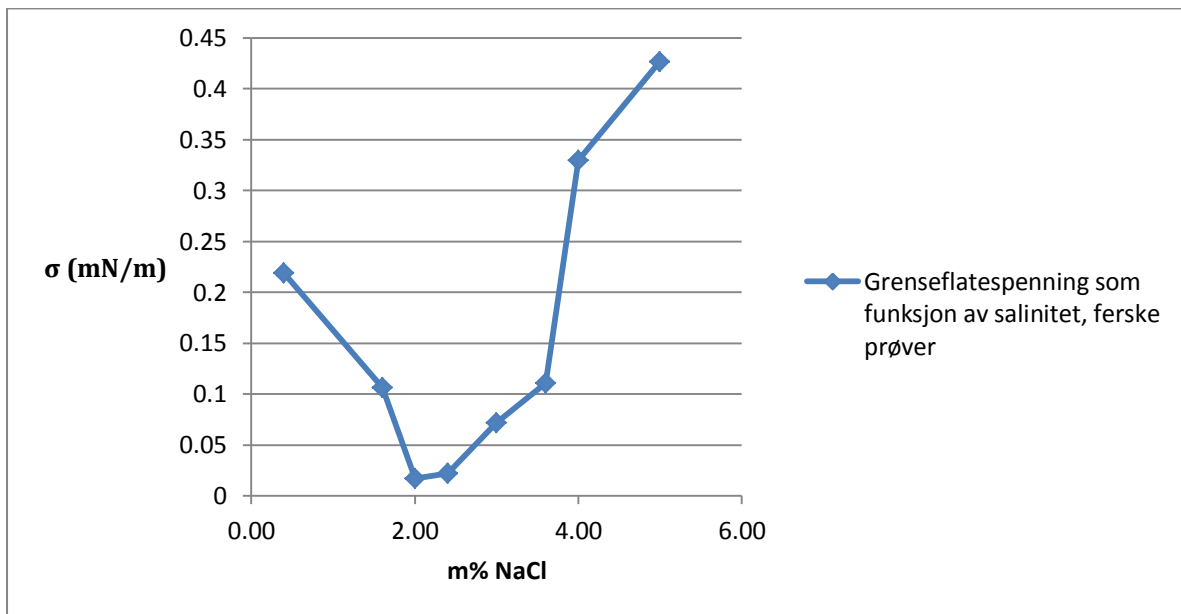
## 4.5 Grenseflatespenning

I resultatene som følger er de presenterte grenseflatespenningene et gjennomsnitt av 4-6 målinger. Samtlige av målingene av ble utført med en SDBS konsentrasjon på 2 m %, 1-butanol konsentrasjon på 4 m % og heptan som oljefase.

**Tabell 4.5-1: Gjennomsnittlig  $\sigma$  med tilhørende standardavvik som funksjon av salinitet. Målingene er utført på ferske prøver, det vil si at fasene ikke har vært i forhåndsinnstilt likevekt.**

Salinitet $\pm 0.01$ (m % NaCl)	$\sigma$ (mN/m)
0.40	$0.219 \pm 0.001$
1.60	$0.11 \pm 0.03$
2.00	$0.0174 \pm 0.0007$
2.40	$0.022 \pm 0.003$
3.00	$0.07 \pm 0.01$
3.60	$0.11 \pm 0.01$
4.00	$0.330 \pm 0.007$
5.00	$0.43 \pm 0.04$

Av tabell 4.5-1 kan man se at standardavvikene for målingene ved de ulike salinitetene har stor variasjon. Årsaken til dette kan trolig forklares ved at instrumentet relativt ofte hadde problemer med å finne grenseflatene under måling, og av den grunn måtte grenseflatene innstilles manuelt, gjerne midt i en måleserie.



**Figur 4.5-1: Plott av  $\sigma$  som funksjon av salinitet, målt på ferske prøver.**

Det første man kan observere av figur 4.5-1, er at plottet samsvarer rimelig bra med hvordan man forventer at grenseflatespenning skal utarte seg gjennom de ulike Winsor systemene. I Winsor type I, som eksperimentelt ble bestemt til å være i området opp til 2.2 m % NaCl, ser man som forventet at grenseflatespenning avtar med økende salinitet. I Winsor type II, som ble bestemt til å være i området 3.4-5.0 m % NaCl, kan man observere at grenseflatespenningen øker som funksjon av salinitet – også dette som forventet. I Winsor type III området, fra 2.4-3.2 m % NaCl, ser man at noen av de laveste grenseflatespenningene befinner seg.

Siden det spesielt er salinitetsområdet rundt optimal salinitet, 2.5 m % NaCl som er interessant, ble nye målinger på løsninger i likevekt i dette området utført. I resultatene for grenseflatespenning målt på likevektsprøver er de presenterte grenseflatespenningene et



gjennomsnitt basert på fem målinger. I trefaseområdet er resultatet i tillegg et gjennomsnitt av grenseflatespenningene mot eksess vann- og oljefase, ettersom man i trefaseområdet har to grenseflatespenninger per løsning.

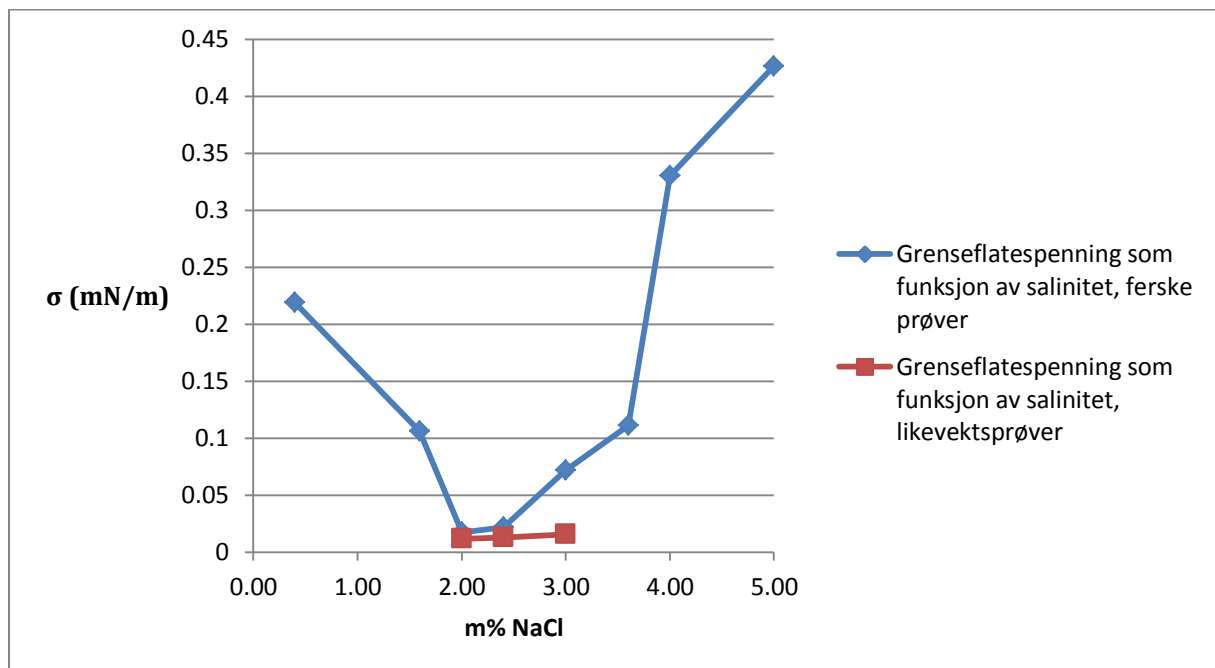
**Tabell 4.5-2: Oversikt over tettheter brukt i målinger av grenseflatespenning på likevektsprøver.**

	$\rho \pm 0.0002 \text{ (g/ml)}$		
<b>Salinitet <math>\pm 0.01</math> (m % NaCl)</b>	<b>2.00</b>	<b>2.40</b>	<b>3.00</b>
<b>Eksess oljefase</b>	0.6829	0.6828	0.6830
<b>Mikroemulsjonsfase</b>	0.9608	0.9037	0.8344
<b>Eksess vannfase</b>	-	1.0140	1.0194

De målte tetthetene som er presentert i tabell 4.5-2 samsvarer med hva man kunne forvente. Tetthetene for eksess oljefase ligger alle svært nær litteraturverdien for heptan ved 20 °C, som er 0.680 g/ml [60]. Tetthetene for eksess vannfase ligger alle svært nær tettheter man beregner ved hjelp av formel 3.5. Ved 20 °C beregner man at vann med 2.4 m % NaCl har en tetthet på 1.0153 g/ml, og med 3.0 m % NaCl en tetthet på 1.0196 g/ml. Når det gjelder tettheten på mikroemulsjonsfasene, kan man ved hjelp av plottet av solubiliseringparameterne, figur 4.2-1, se at det er rimelig at tettheten avtar som funksjon av salinitet –  $SP_O$  øker som funksjon av salinitet, mens  $SP_V$  avtar som funksjon av salinitet.

Tabell 4.5-3 Gjennomsnittlig  $\sigma$  som funksjon av salinitet, likevektsprøver.

Salinitet $\pm 0.01$ (m % NaCl)	$\sigma$ (mN/m)
2.00	$0.0119 \pm 0.0007$
2.40	$0.013 \pm 0.003$
3.00	$0.016 \pm 0.002$



Figur 4.5-2: Plott av  $\sigma$  som funksjon av salinitet, både for ferske prøver og likevektsprøver.

Dersom man sammenligner resultatene for ferske prøver og likevektsprøver, ser man at disse samsvarer rimelig bra ved salinitetene 2.0 og 2.4 m % NaCl, men mindre bra ved 3.0 m % NaCl. Sistnevnte befinner seg i samme Winsorregion som løsningen ved 2.4 m % NaCl, så avviket kan ikke forklares ved dette. En mulig forklaring kan være knyttet til om den ferske prøveløsningen var fullstendig innstilt til likevekt eller ei.

Man kan se av tabell 4.5-1 og 4.5-3 at målingene på likevektsprøvene har et jevnere og lavere standardavvik, noe som kanskje gjør dem noe mer representativ enn målingene på ferske prøver. I begge tilfeller kan man observere at de laveste grenseflatespenningene ble målt ved saliniteter rundt 2 m % NaCl. Dette er ikke et urimelig resultat med tanke på at Skauge og Fotland [29] i sin studie av samme system bestemte optimal salinitet til å være ved 2.1 m % NaCl.

Ettersom de laveste målte grenseflatespenningene er i størrelsesordenen  $10^{-2}$  mN/m, vil man kunne forvente at dette er tilstrekkelig lav grenseflatespenning for å mobilisere residuell olje under de fleste omstendigheter. For å oppnå en ytterligere reduksjon i grenseflatespenning kunne man benyttet seg av høyere konsentrasjoner, og dermed trolig oppnådd en mer effektiv solubilisering. Likevel er det ikke sikkert dette ville vært økonomisk gunstig i et økt oljeutvinningsperspektiv ettersom det kreves større mengder kjemikalier.

Dersom man benytter seg av Chun Huhs empiriske relasjon mellom grenseflatespenning og  $SP^*$  [30, 31] hvor  $SP^*$  for dette systemet er lik 7.5, gir dette en estimert grenseflatespenning lik 0.005 mN/m. Ingen av målingene har resultert i så lav grenseflatespenning, og selvfølgelig avhengig av usikkerheten på målingene, kan ting kan tyde på at Chun Huhs relasjon underestimerer den forventede grenseflatespenningen noe.

#### 4.6 Porøsitet og permeabilitet

I dette delkapittelet er verdiene for porevolum, porøsitet og permeabilitet for de ulike kjernene presentert sammen med tilhørende usikkerheter. Relevante størrelser som er brukt i beregningene finnes som vedlegg 6.

**Tabell 4.6-1: Oversikt over de ulike kjernene med tilhørende salinitet, porøsitet og permeabilitet.**

Kjerne nr.	Salinitet $\pm 0.01$ (m % NaCl)	Porevolum $\pm 0.3$ (ml)	Porøsitet $\pm 0.2$ (%)	Permeabilitet (mD)
1	1.60	26.3	22.4	$(4.4 \pm 0.1) \cdot 10^2$
2	1.00	25.3	22.5	$(3.6 \pm 0.1) \cdot 10^2$
3	2.40	25.2	22.0	$(3.5 \pm 0.1) \cdot 10^2$
4	0.50	26.6	23.4	$(4.4 \pm 0.1) \cdot 10^2$
5	0.75	26.2	23.2	$(4.0 \pm 0.1) \cdot 10^2$
6	2.40	24.2	22.2	$(3.9 \pm 0.1) \cdot 10^2$

## 4.7 Adsorpsjonsforsøk

I utgangspunktet var planen å flømme kjernene ved ulike saliniteter fra 1.6-3.4 m % NaCl, istedenfor salinitetene som er presentert i tabell 4.6-1. Tanken bak dette var å få et mål på retensjon som funksjon av salinitet gjennom de ulike Winsorsystemene.

Ettersom to kjerner var mettet med 2.4 m % NaCl, ble disse flømnet først. Produsert surfaktantløsning fra både kerne nr. 3 og 6 inneholdt hvit utfelling.



**Figur 4.7-1: Bilde som viser produsert surfaktantløsning ved 2.4 m % NaCl.**

Basert på opparbeidet kunnskap om systemet, endte man opp med at utfellingen trolig måtte skyldes ett av følgende alternativer:

- Alternativ 1: Utfelling av kalsiumdodecylbensensulfonat. Li m. fl. [61] fant at kalsiumutfelling av SDBS vil finne sted ved konsentrasjoner av  $\text{Ca}^{2+}$  opp mot 500 mg/l. I og med at sandstein kan inneholde kalsitt [53], måtte dette undersøkes nærmere.
- Alternativ 2: Surfaktantutfelling relatert til mangel på kosurfaktant som følge av adsorpsjon. Som nevnt har tidligere studien vist at ved høye nok alkoholkonsentrasjoner vil alkohol erstatte adsorberte surfaktantmonomerer [46]. I

det tilfellet vil effekten av at alkohol senker surfaktantens Krafft-temperatur følgelig reduseres. I tillegg hadde man i de utførte løselighetsstudiene observert at surfaktanten er sensitiv for mengde kosurfaktant.

#### 4.7.1 ICP-MS analyse og kalsiumtoleranse

For å undersøke om alternativ 1 kunne forklare utfellingene, ble det utført effluentanalyse med ICP-MS fra tre av kjernene.

**Tabell 4.7-1: Resultater fra ICP-MS analyse av kalsium fra tre ulike kjerner.**

	<b>Ca<sup>2+</sup>-konsentrasjon ± 0.5 (ppm)</b>		
<b>Injisert NaCl-løsning (kumulativt ant. PV)</b>	<b>Kjerne nr. 1</b>	<b>Kjerne nr. 3</b>	<b>Kjerne nr. 4</b>
<b>1</b>	62.9	63.0	57.0
<b>3</b>	26.5	20.9	15.5
<b>5</b>	3.9	4.5	3.9

Av tabell 4.7-1 ser man tydelig hvordan kalsiuminnholdet i den vandige effluenten avtar med økende mengde injisert vannløsning. Man kan også observere at de tre kjernene oppfører seg mer eller mindre likt.

Ettersom kalsiuminnholdet i effluentene ble kjent, ble for sikkerhetsskyld surfaktantens kalsiumtoleranse eksperimentelt testet.

Basert på tre paralleller ble kalsiumtoleransen til 2 m % SDBS bestemt til å være  $373 \pm 17$  ppm. Ved testing med ulike saliniteter treffer man innenfor usikkerhetsområdet, så med de

salinitetene som benyttes i denne oppgaven kan man konkludere med at kalsiumtoleransen ikke påvirkes av salinitet.

Basert på ICP-MS analysene og test av kalsiumtoleranse, så vil man dermed ikke forvente noe problem med kalsiumutfelling ved kjerneflømming, noe som også støttes av de resultater Li m. fl. [61] fant. Utfellingene kunne dermed trolig knyttes til alternativ 2.

#### **4.7.2 Fortsettelse adsorpsjonsforsøk**

Gitt løselighetsproblemene ved 2.4 m % NaCl, ville man ved høyere saliniteter også kunne forvente det samme, ettersom Krafft-temperaturen ville økt ytterligere. Løselighetsproblemene kunne trolig vært unngått med flømming ved høyere temperatur, men mangel på tilgjengelig varmeskap gjorde at dette ikke ble utført. Dessuten ville varme løsninger skapt utfordringer i prosessen med å konsentrere bestemme produsert surfaktantløsning i form av fordampning, og resultatene ville hatt høy usikkerhet. På bakgrunn av dette ble de resterende kjernene heller mettet på nytt og flømmet ved lavere saliniteter – ved saliniteter som ved løselighetstestene ikke viste noen form for løselighetsproblemer, se tabell 4.6-1.

**Tabell 4.7-2: Oversikt over injeksjons- og produksjonsverdier for de ulike kjernene, sammen med tilhørende retensjonsverdier bestemt ved hjelp av UV-spektroskopi.**

<b>Kjerne nr.</b>	<b>Slug (PV) ± 2 %</b>	<b>Injisert surf. (g) ± 2 %</b>	<b>Produsert surf. (g) ± 1 %</b>	<b>Retensjon ± 0.01 (mg/g)</b>	<b>Retensjon (%)</b>
<b>1</b>	0.50	0.270	0.130	0.55	50 ± 2
<b>2</b>	0.400	0.200	0.150	0.24	27.0 ± 0.8
<b>3</b>	1.00	0.51	0.0400	1.96	91 ± 3
<b>4</b>	0.150	0.080	0.0700	0.03	8.0 ± 0.2
<b>5</b>	0.100	0.050	0.0400	0.06	28.0 ± 0.8
<b>6</b>	1.00	0.49	0.200	1.28	59 ± 2

**Tabell 4.7-3: Oversikt over injeksjons- og produksjonsverdier sammen med tilhørende retensjonsverdier bestemt ved hjelp av potensiometrisk titrering.**

<b>Kjerne nr.</b>	<b>Slug (PV) ± 2 %</b>	<b>Injisert surf. (g) ± 2 %</b>	<b>Produsert surf. (g) ± 2 %</b>	<b>Retensjon ± 0.02 (mg/g)</b>	<b>Retensjon (%)</b>
<b>3</b>	1.00	0.51	0.0400	1.98	92 ± 3
<b>6</b>	1.00	0.49	0.210	1.25	58 ± 2



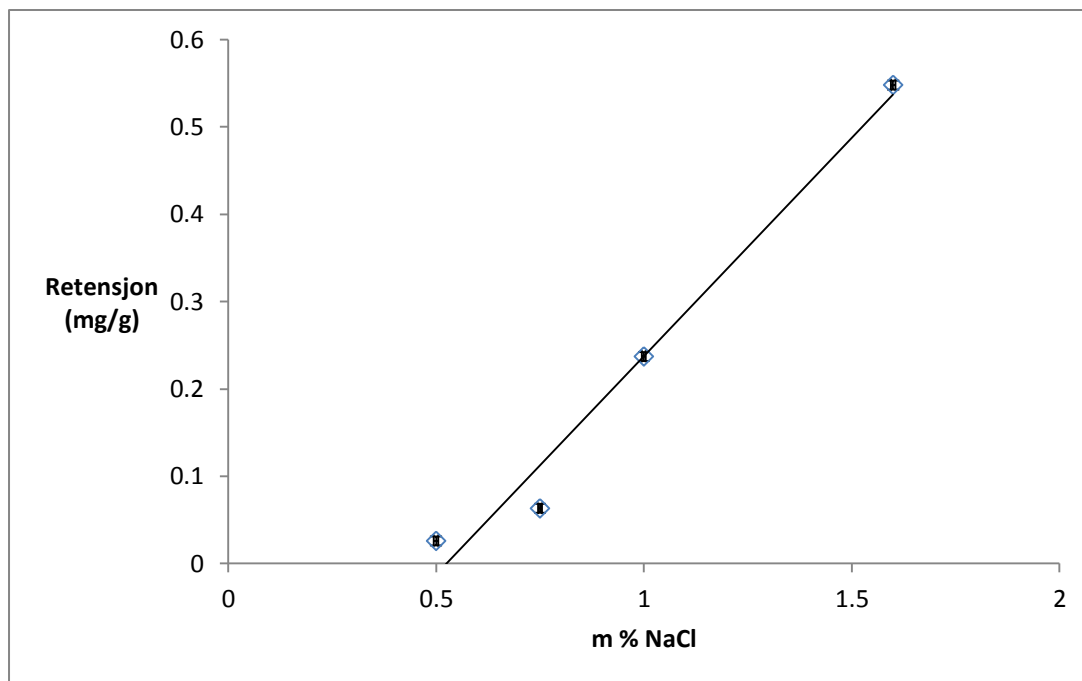
Produsert surfaktantløsning fra kjerne nr. 3 og 6 inneholdt begge utfellingene, og retensjonen for disse kjernene blir dermed kunstig høy sammenlignet med de resterende kjernene. Slik man kan se av tabell 4.7-2 og 4.7-3, ble produsert surfaktant og retensjon for kjerne nr. 3 og 6 bestemt både ved UV-spektroskopi og potensiometrisk titrering. Dersom man sammenligner retensjonsverdiene som er bestemt både ved hjelp av UV-spektroskopi og potensiometrisk titrering, får man bekreftet at det ikke er signifikante forskjeller i resultatene de to uavhengige analysemetodene gir.

Usikkerhetene i slug og injisert surfaktant er basert på den benyttende pumpen sin estimerte usikkerhet. Usikkerhetene i produsert surfaktant er basert på en usikkerhet på 1 % når UV-spektroskopi benyttes til konsentrasjonsbestemmelse, og 2 % når potensiometrisk titrering har blitt benyttet til konsentrasjonsbestemmelse. Ettersom retensjonen i prosent er regnet ut ved følgende sammenheng:

$$\frac{\text{Inj.surfaktant} - \text{prod.surfaktant}}{\text{Inj.surfaktant}} \cdot 100 \%, \text{ og antall gram injisert surfaktant har betydelig}$$

større usikkerhet enn antall gram produsert surfaktant, så kan sistnevnte neglisjeres.

Noe som kan være verdt å merke seg er at usikkerheten i retensjon ved den laveste saliniteten (kjerne nr. 4) i realiteten kan være noe større enn for de andre, da man mistet så lite som 8 % av injisert surfaktant. Med så lav retensjon ville det vært vanskelig å oppnå retensjon på 30-50 %, for da ville injeksjonsvolumet blitt for lite. Det ble dermed en avveining mellom usikkerheten i injisert volum og usikkerhet knyttet til det som ville vært liten forskjell i injisert mengde surfaktant og produsert mengde surfaktant. Eksempelvis måtte man injisere så lite som 1.17 ml gitt den samme retensjonen i kjerne nr. 4 dersom man ville oppnå tap av surfaktant på 30 %.



**Figur 4.7-2: Retensjon som funksjon av salinitet basert på konsentrasjonsbestemmelse ved UV-spektroskopi.**

I figur 4.7-2 er retensjon plottet som funksjon av salinitet for de kjernene hvor man ikke hadde problemer med løselighet. Resultatene samsvarer med litteratur som rapporterer om lineær sammenheng mellom retensjon av salinitet ved lave saliniteter, og hvor retensjonen er knyttet til adsorpsjon av surfaktant [38]. Alle punktene i figuren befinner seg i Winsor type I området for surfaktanten (bestemt fra fasestudien). Dersom en oljefase hadde vært tilstede i forsøkene, ville man trolig sett avvik fra lineær trend spesielt i Winsor type II system, hvor surfaktanten vil ha best løselighet i oljefasen. Retensjonen ville da vært knyttet til fanging av surfaktant i en immobil oljefase [38].

Ettersom samtlige løsninger ved injeksjon var stabile, er trolig utfellingene i adsorpsjonsforsøkene knyttet til adsorpsjon av 1-butanol i den grad at systemene ikke har vært under løselighetsgrensen. Dette samsvarer også med at utfellingen opptrer ved en gitt salinitet, når totalmengden av 1-butanol ikke lenger er stor nok til å kompensere for effekten NaCl gir i økning av Krafft-temperatur. Betydningen av mengde 1-butanol samsvarer også med de observasjoner som er gjort under fortynnede fasestudier, samt de mer utfyllende

testene av løselighet utført i denne oppgaven: Mengden 1-butanol i løsning påvirker surfaktantens vannstabilitet i stor grad.

Gitt at man ikke hadde hatt noen løselighetsproblemer, ville man forventet at retensjonen av SDBS fortsatt ville økt som funksjon av salinitet, slik som Li m. fl [61] rapporterte i 2011. Dette kan forklares ved at en økning i NaCl både vil senke de elektrostatiske repulsjonskreftene mellom SDBS og sandstein, og redusere løseligheten til SDBS.

## 5 Oppsummering og konklusjon

Som nevnt innledningsvis er kravene for en effektiv surfaktant injeksjonsprosess at surfaktanten viser god stabilitetsevne. Den må i tillegg redusere grenseflatespenning mellom vann og olje tilstrekkelig til å gi en signifikant reduksjon i residuell oljemetning, og retensjonen av surfaktant må være lav under transport av løsningen gjennom reservoaret.

Formålet med oppgaven var å undersøke sammenhengen mellom de overnevnte egenskapene, det vil si løsningsegenskaper, grenseflatespenning og retensjon for et velkarakterisert surfaktantsystem.

Surfaktantsystemet som ble undersøkt bestod av 2 m % SDBS og 4 m % 1-butanol. Systemets løsningsegenskaper som funksjon av salinitet, viste turbide vannfaser fra og med 1.3 m % NaCl. Ved tilsats av heptan, dannet systemet mikroemulsjonsfaser, og overgangen mellom Winsor type I, III og II som funksjon av salinitet ble bestemt. Systemets optimale salinitet ble estimert til 2.5 m % NaCl, med en optimal solubiliseringsparameter på 7.5.

Under fortytning, både under endret surfaktant-kosurfaktantforhold og under direkte fortytning, endret løsningsegenskapene seg. Reduksjon av mengden 1-butanol under en kritisk konsentrasjon medførte utfelling av surfaktant i vandig fase, og fravær av mikroemulsjonsfaser etter tilsats av heptan. Den kritiske konsentrasjonen av kosurfaktant vil trolig variere både med surfaktantkonsentrasjon, temperatur og salinitet, og er relatert til surfaktantens Krafft-temperatur, som er relativt høy ved saliniteter nær systemets optimale salinitet.

I mikroemulsjonssystemet av typen Winsor type III, ble det målt tilfredsstillende lave grenseflatespenninger. Grenseflatespenning ble også estimert fra solubiliseringsparameterne ved hjelp av Chun Huhs relasjon. Generelt oppnår man lavere grenseflatespenning med denne relasjonen, i forhold til de eksperimentelle målingene. Dette indikerer at Chun Huhs empiriske relasjon gir et optimistisk estimat av grenseflatespenningen i forhold til den målte verdien.

Når det gjelder retensjon, var planen å studere retensjon som funksjon av salinitet i kjerner av Berea sandstein for surfaktantløsninger fra de ulike Winsor systemene. Surfaktantens relativt høye Krafft-temperatur ved optimal salinitet, sammen med adsorpsjon av 1-butanol,

medførte surfaktantutfelling i produsert løsning ved 2.4 m % NaCl. Dette medførte at surfaktantadsorpsjon istedenfor ble undersøkt opp til 1.6 m % NaCl, hvor systemet var løselig. Opp til denne saliniteten kunne det observeres en klar lineær trend mellom retensjon og salinitet.

Til tross for utfordringene man møtte relatert til surfaktantens Krafft-temperatur, har man sett at man i Winsor type I området har saliniteter hvor surfaktanten har nokså gode løsningssegenskaper, relativt lav retensjon og reduserer grenseflatespenning. Spørsmålet er om grenseflatespenningen er lav nok til at man får mobilisert tilstrekkelig med olje for at det blir en økonomisk gunstig prosess.

## 6 Videre arbeid

Ettersom det har vist seg at dette systemet er sensitivt i den forstand at mengden kosurfaktant er av stor betydning for surfaktantens stabilitet og evne til å danne mikroemulsjoner, vil det være naturlig at videre arbeid er knyttet til å studere adsorpsjon av 1-butanol nærmere.

Det kan også være aktuelt å undersøke effekten av ulike alkoholer som kosurfaktanter. For en mer direkte tilnærming til økt oljeutvinning, kan det dessuten være aktuelt å utføre eksperimentene under forhold som ligner mer på det man har i et typisk reservoar, det vil si under betydelig høyere trykk og ved adskillig høyere temperaturer. En egenskap som surfaktantens Krafft-temperatur er trolig et ikke-eksisterende problem under slike forhold.

## 7 Referanser

1. Meyers, R.A., *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. 2001, Academic Press. p. 503-518.
2. *Norsk oljehistorie på 5 minutter*. Available from: [http://www.regjeringen.no/nb/dep/oed/tema/olje\\_og\\_gass/norsk-oljehistorie-pa-5-minutter.html?id=440538](http://www.regjeringen.no/nb/dep/oed/tema/olje_og_gass/norsk-oljehistorie-pa-5-minutter.html?id=440538).
3. Oljedirektoratet. *Petroleumsproduksjon*. 2014; Available from: <http://www.npd.no/no/Tema/Ressursregnskap-og-analyser/Temaartikler/Norsk-sokkel-i-tall-kart-og-figurer/Petroleumsproduksjon/>.
4. O'Brien, B.M., *Enhanced oil recovery chemical needs*. Journal of the American Oil Chemists Society, 1982. **59**(10): p. 839A-852A.
5. D.R. Anderson, M.S.B., H.T. Davis, C.D. Manning, L.E. Scriven, *Interfacial Tension and Phase Behavior in Surfactant-Brine-Oil Systems*, in *SPE Improved Oil Recovery Symposium 1976*, 1976 Copyright 1976: Tulsa, Oklahoma.
6. R. N Healy, R.L.R., D.G Stenmark, *Multiphase Microemulsion Systems*. Society of Petroleum Engineers Journal, 1976. **16**(3): p. 147-160.
7. Bourrel, M. and C. Chambu, *The Rules for Achieving High Solubilization of Brine and Oil by Amphiphilic Molecules*. Society of Petroleum Engineers Journal, 1983. **23**(2): p. 327-338.
8. Ahsan, T., R. Aveyard, and B.P. Binks, *Winsor Transitions and Interfacial Film Compositions in Systems Containing Sodium Dodecylbenzene Sulfonate and Alkanols*. Colloids and Surfaces, 1991. **52**(3-4): p. 339-352.
9. M. Miñana-Perez, A.G., J. Lachaise, J.L. Salager, *Solubilization of polar oils with extended surfactants*. Colloids and Surfaces, 1995: p. 217-224.
10. Lien, J.R., *Grunnleggende reservoarfyssikk*. 2004.
11. Berg, J.C., *An Introduction to Interfaces & Colloids*. 2010: World Scientific.
12. E. C. Donaldson, G.V.C., T. F. Yen, *Enhanced Oil Recovery, II: Processes and Operations*. 1989: Elsevier Science Publishers.
13. P.L. Churcher, P.R.F., J.C. Shaw, L.L. Schramm, *Rock Properties of Berea Sandstone, Baker Dolomite, and Indiana Limestone*, in *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry 1991*, 1991 Copyright 1991, Society of Petroleum Engineers Inc.: Anaheim, California.

14. Eastoe, J., *Surfactant Chemistry*. 2005, Wuhan China: Wuhan University Press.
15. Carlota Oliveira Rangel-Yagui, A.P.J., Leoberto Costa Tavares *Micellar solubilization of drugs*. 2005.
16. K. Holmberg, B.J., B. Kronberg, B. Lindman, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution* 2nd Ed. ed. 2002: John Wiley & Sons.
17. Blokhus, A.M., *Effect of different butanols on the adsorption of sodium dodecylsulfate on alumina*. Colloid & Polymer Science, 1990.
18. Shirahama, K. and T. Kashiwabara, *The CMC-decreasing effects of some added alcohols on the aqueous sodium dodecyl sulfate solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 1971. **36**(1): p. 65-70.
19. Çiğdem Kartal, H.A., *Study of the cloud point of nonionic surfactant and nonionic-cationic surfactant mixture: Effect of electrolytes*.
20. Chou, S.I. and J.H. Bae, *Phase-Behavior Correlation for High- Salinity Surfactant Formulations*. SPE Reservoir Engineering, 1988. **3**(3): p. 778-790.
21. H.T. Yang, C.B., P.J. Liyanage, S. Solairaj, D.H. Kim, Q.P. Nguyen, U. Weerasooriya, G.A. Pope, *Low-Cost, High-Performance Chemicals for Enhanced Oil Recovery*, in *SPE Improved Oil Recovery Symposium 2010*, Society of Petroleum Engineers: Tulsa, Oklahoma, USA.
22. J.L. Salager, A.F., L. Márquez, L. Manchego, J. Bullón, *How to Attain an Ultralow Interfacial Tension and a Three-Phase Behavior with a Surfactant Formulation for Enhanced Oil Recovery: A Review. Part 2. Performance Improvement Trends from Winsor's Premise to Currently Proposed Inter- and Intra-Molecular Mixtures*. Journal of Surfactants and Detergents, 2013. **16**(5): p. 631-663.
23. Kaneshina, S., H. Kamaya, and I. Ueda, *Transfer of anesthetics and alcohols into ionic surfactant micelles in relation to depression of krafft point and critical micelle concentration, and interfacial action of anesthetics*. Journal of Colloid and Interface Science, 1981. **83**(2): p. 589-598.
24. Winsor, P.A., *Hydrotrophy, solubilisation and related emulsification processes*. Transactions of the Faraday Society, 1948. **44**(0): p. 376-398.
25. A. Zolotukhin, J.U., *Introduction to Petroleum Reservoir Engineering*. 2000: HøyskoleForlaget.
26. Lake, L.W., *Enhanced Oil Recovery*. 1989, New Jersey: Prentice Hall.



27. M. C. Puerto, W.W.G., *Estimation of Optimal Salinity and Solubilization Parameters for Alkyl Orthoxylene Sulfonates Mixtures*. Society of Petroleum Engineers, 1977: p. 193-200.
28. S. Adkins, G.W.P.P.A., S. Solairaj, J. Lu, U. Weerasooriya, G.A. Pope, *Development of Thermally and Chemically Stable Large-Hydrophobe Alkoxy Carboxylate Surfactants*, Society of Petroleum Engineers.
29. Skauge, A. and P. Fotland, *Effect of Pressure and Temperature on the Phase Behavior of Microemulsions*. SPE Reservoir Engineering, 1990. **5**(4): p. 601-608.
30. Huh, C., *Equilibrium of a Microemulsion That Coexists With Oil or Brine*. Society of Petroleum Engineers Journal, 1983. **23**(5): p. 829-847.
31. Huh, C., *Interfacial tensions and solubilizing ability of a microemulsion phase that coexists with oil and brine*. Journal of Colloid and Interface Science, 1979. **71**(2): p. 408-426.
32. D. Levitt, A.J., C. Heinson, L.N. Britton, T. Malik, V. Dwarakanath, G.A. Pope, *Identification and Evaluation of High-Performance EOR Surfactants*. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 2009. **12**(2): p. pp. 243-253.
33. R. Reed, R.H., *Some physicochemical aspects of microemulsion flooding: a review*. 1977, New York City: Academic Press Inc. .
34. Sheng, J.J., *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice*. 2011: Elsevier Inc.
35. Hirasaki, G., C.A. Miller, and M. Puerto, *Recent Advances in Surfactant EOR*. SPE Journal, 2011. **16**(4): p. pp. 889-907.
36. Hsieh, W.C. and D.O. Shah, *The Effect of Chain Length of Oil and Alcohol As Well as Surfactant to Alcohol Ratio on the Solubilization, Phase Behavior and Interfacial Tension of Oil/Brine/Surfactant/Alcohol Systems*, in *SPE International Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium 1977*, 1977 Copyright 1976: San Diego, California.
37. A. Flaaten, Q.P.N., G.A. Pope, J. Zhang, *A Systematic Laboratory Approach to Low-Cost, High-Performance Chemical Flooding*.
38. C.J. Glover, M.C.P., J.M. Maerker, E.L. Sandvik, *Surfactant Phase Behavior and Retention in Porous Media*. Society of Petroleum Engineers Journal, 1979. **19**(3): p. 183-193.

39. J.L. Salager, J.C.M., R.S. Schechter, W.H. Wade, E. Vasquez, *Optimum Formulation of Surfactant/Water/Oil Systems for Minimum Interfacial Tension or Phase Behavior*. Society of Petroleum Engineers Journal, 1979. **19**(2): p. 107-115.
40. Friedmann, F., *Surfactant and Polymer Losses During Flow Through Porous Media*. SPE Reservoir Engineering, 1986. **1**(3): p. 261-271.
41. Novosad, J., *Surfactant Retention in Berea Sandstone- Effects of Phase Behavior and Temperature*. Society of Petroleum Engineers Journal, 1982. **22**(6): p. 962-970.
42. W.F. Ramirez, A.C.O., J.F. Strobel, J.L. Falconer, H.E. Evans, *Surface Composition of Berea Sandstone*. SPE Formation Evaluation, 1986. **1**(1): p. 23-30.
43. S. Solairaj, C.B., D.H. Kim, U. Weerasooriya, G.A. Pope, *Measurement and Analysis of Surfactant Retention*, in *SPE Improved Oil Recovery Symposium 2012*, Society of Petroleum Engineers: Tulsa, Oklahoma, USA.
44. J.M. Corkill, J.F.G., J.R. Tate, *Adsorption of non-ionic surface-active agents at the Graphon/solution interface*. Transactions of the Faraday Society, 1966. **62**: p. 979-986.
45. Connor, P. and R.H. Ottewill, *The adsorption of cationic surface active agents on polystyrene surfaces*. Journal of Colloid and Interface Science, 1971. **37**(3): p. 642-651.
46. Sjöblom, J., A.M. Blokhus, and H. Höiland, *Surfactant and cosurfactant packing in the lyotropic liquid crystalline phase D and adsorbed on a solid surface*. Journal of Colloid and Interface Science, 1990. **136**(2): p. 584-587.
47. F.J. Trogus, T.S., R.S. Schechter, W.H. Wade, *Static and Dynamic Adsorption of Anionic and Nonionic Surfactants*.
48. R. Atkin, V.S.J.C., E.J. Wanless, S. Biggs, *Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface*. Advances in Colloid and Interface Science, 2003. **103**(3): p. 219-304.
49. Sigma-Aldrich. *Sodium dodecylbenzenesulfonate*. Available from: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/289957?lang=en&region=NO>
50. Noüy, P.L.D., *An Interfacial Tensiometer For Universal Use*. 1925: p. 625-632.
51. Skodvin, T., *Eksperimentelle teknikker i fysikalsk kjemi*. 2013, Universitetet i Bergen.

52. Krüss. *Spinning Drop Tensiometer*. Available from: <http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/spinning-drop-tensiometer/>.
53. S. Dutton, W.F., *Evidence of reservoir compartmentalization by calcite cement layers in deepwater sandstones, Bell Canyon Formation, Delaware Basin, Texas*.
54. O. Poli, L.G., 2007: CIPR, Universitetet i Bergen.
55. S. M Nilapwar, M.N., H. V. Westerhoff, M. Verma, *Absorption Spectroscopy*, in *Methods in Enzymology, Vol 500: Methods in Systems Biology*, D. Jameson, M. Verma, and H.V. Westerhoff, Editors. 2011. p. 59-75.
56. D. Pavia, G.L., G. Kriz, J. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy*. 2009: Brooks/Cole, Cengage Learning.
57. Schulz, R., *Titrimetric determination of surfactants and pharmaceuticals*. 1999, Switzerland.
58. Johannessen, A.M., *Surfaktantretensjon i Berea sandstein*, 2010, Universitetet i Bergen: Bergen.
59. Singh, R., *Solubilization of Organic Dyes in Surfactant Micelles*, 2012, Chalmers University.
60. *Handbook of Chemistry and Physics*. 94th ed. 2013-2014.
61. N. Li, G.C.Z., J.J. Ge, J.C. Jin, J.Q. Zhang, B.D. Ding, H.H. Pei, *Adsorption Behavior of Betaine-Type Surfactant on Quartz Sand*. *Energy & Fuels*, 2011. **25**(10): p. 4430-4437.

## Vedlegg 1: Fullstendig regnearkeksempel for beregning av solubiliseringsparametere

### Surfaktantsystem

Surfaktant	SDBS
Brine	NaCl
Kosurfaktant	1-butanol
Hydrokarbon (HC)	Heptan

### Stamløsninger (MS)

[Surfaktant] / m % og [kosurfaktant] / m %	4.01 og 8.00
[NaCl] / m %	10.02

### Tettheter @ 20 °C

Vannfase / g ml <sup>-1</sup>	$A*[NaCl]^2+B*[NaCl]+C$
A	2.38E-05
B	7.00E-03
C	9.98E-01
Hydrokarbon / g ml <sup>-1</sup>	0.68
Surfaktant / g ml <sup>-1</sup>	1.00
Kosurfaktant / g ml <sup>-1</sup>	0.81

**Tabell V.1.1:** Fullstendig regnearkeksempel for beregning av *SP*.

Sample #	Innveinger, vandig fase		
	$m(\text{SDBS}+1\text{-but})_{\text{MS}}$	$m(\text{NaCl})_{\text{MS}}$	$m(\text{vann}+\text{NaCl})$
	g	g	g
1	5.0253	0.2049	4.9824
2	5.0239	0.4237	4.9889
3	5.0048	0.6206	5.0027
4	5.0006	0.8315	4.9936
5	5.0096	1.0279	5.0088
6	5.0076	1.2145	5.0133
7	5.0116	1.3998	4.9983
8	5.0134	1.6115	5.0239
9	5.0037	1.8367	5.0330
10	5.0033	2.0113	5.0107
11	5.0014	2.2150	5.0166
12	5.0136	2.4300	4.9982
13	5.0096	2.6269	4.9979
14	5.0013	2.8169	5.0087
15	5.0078	3.0034	5.0522
16	5.0067	3.2257	4.9911
17	5.0155	3.4249	5.0004
18	5.0147	3.6002	5.0031
19	5.0031	3.8293	5.0249
20	5.0086	4.0235	5.0068
21	5.0079	4.2321	4.9992
22	5.0014	4.4321	5.0059
23	5.0104	4.5965	5.0330
24	5.0074	4.8154	4.9981
25	5.0054	5.0152	5.0152

Forts. tabell V.1.1:

Sample #	Sammensetning						
	m(heptan) g	H <sub>vann</sub> cm	H <sub>TOT</sub> cm	m(vannfase) g	[Surfaktant] m %	[1-but] m %	[NaCl] m %
1	7.0063	8.60	16.80	10.0077	2.01	4.02	0.21
2	7.0011	8.70	16.80	10.0128	2.01	4.01	0.42
3	7.0095	8.70	16.95	10.0075	2.01	4.00	0.62
4	7.0048	8.70	17.00	9.9942	2.01	4.00	0.83
5	7.0030	8.70	16.90	10.0184	2.01	4.00	1.03
6	7.0250	8.50	16.70	10.0209	2.00	4.00	1.21
7	7.0079	8.60	16.90	10.0099	2.01	4.01	1.40
8	7.0110	8.60	16.75	10.0373	2.00	4.00	1.61
9	7.0117	8.60	16.80	10.0367	2.00	3.99	1.83
10	7.0099	8.60	16.90	10.0140	2.00	4.00	2.01
11	7.0129	8.50	16.80	10.0180	2.00	3.99	2.21
12	7.0048	8.55	16.80	10.0118	2.01	4.01	2.43
13	7.0047	8.40	16.60	10.0075	2.01	4.00	2.63
14	7.0022	8.55	16.90	10.0100	2.00	4.00	2.82
15	7.0053	8.60	16.90	10.0600	2.00	3.98	2.99
16	7.0118	8.40	16.50	9.9978	2.01	4.01	3.23
17	7.0033	8.40	16.65	10.0159	2.01	4.01	3.43
18	7.0052	8.50	16.80	10.0178	2.01	4.00	3.60
19	7.0233	8.50	16.80	10.0280	2.00	3.99	3.83
20	7.0123	8.55	16.90	10.0154	2.01	4.00	4.03
21	7.0102	8.30	16.45	10.0071	2.01	4.00	4.24
22	7.0036	8.40	16.70	10.0073	2.00	4.00	4.44
23	7.0033	8.40	16.65	10.0434	2.00	3.99	4.59
24	7.0264	8.55	16.50	10.0055	2.01	4.00	4.82
25	7.0170	8.35	16.65	10.0206	2.00	4.00	5.01

Forts. tabell V.1.1:

Sample #	Fasevolumer			Kalibrering	
	V <sub>vann</sub> ml	V <sub>heptan</sub> ml	V <sub>TOT</sub> ml	Scaling ml/cm	Korreksjon ml
1	10.01	10.27	20.28	1.25	-0.76
2	10.00	10.27	20.26	1.27	-1.03
3	9.98	10.28	20.26	1.25	-0.86
4	9.95	10.27	20.22	1.24	-0.81
5	9.96	10.27	20.23	1.25	-0.93
6	9.95	10.30	20.25	1.26	-0.73
7	9.93	10.28	20.20	1.24	-0.72
8	9.94	10.28	20.22	1.26	-0.91
9	9.92	10.28	20.21	1.25	-0.86
10	9.89	10.28	20.17	1.24	-0.76
11	9.88	10.28	20.16	1.24	-0.65
12	9.86	10.27	20.13	1.24	-0.79
13	9.84	10.27	20.11	1.25	-0.68
14	9.83	10.27	20.10	1.23	-0.68
15	9.87	10.27	20.14	1.24	-0.78
16	9.79	10.28	20.07	1.27	-0.87
17	9.79	10.27	20.06	1.24	-0.66
18	9.78	10.27	20.06	1.24	-0.73
19	9.78	10.30	20.08	1.24	-0.77
20	9.75	10.28	20.03	1.23	-0.78
21	9.73	10.28	20.01	1.26	-0.74
22	9.72	10.27	19.99	1.24	-0.68
23	9.74	10.27	20.01	1.24	-0.71
24	9.69	10.30	19.99	1.30	-1.39
25	9.69	10.29	19.98	1.24	-0.66

Forts. tabell V.1.1:

Sample #	Fasehøyder (EQ)			Fasevolumer @~20 °C (EQ)				
	H (e. vann)	H (ME)	H (e. olje)	V (e. vann)	V (ME)	V (e. olje)	V (tot)	$\Delta V$ (tot)
	cm	cm	cm	ml	ml	ml	ml	%
1								
2	0.00	8.60	8.20	0.00	9.87	10.39	20.26	0.00
3	0.00	8.70	8.25	0.00	9.98	10.28	20.26	0.00
4	0.00	8.75	8.25	0.00	10.01	10.21	20.22	0.00
5	0.00	8.80	8.10	0.00	10.09	10.14	20.23	0.00
6	0.00	8.70	8.00	0.00	10.20	10.05	20.25	0.00
7	0.00	8.90	8.00	0.00	10.30	9.90	20.20	0.00
8	0.00	9.00	7.75	0.00	10.45	9.78	20.22	0.00
9	0.00	9.10	7.70	0.00	10.55	9.65	20.21	0.00
10	0.00	8.75	8.15	0.00	10.08	10.09	20.17	0.00
11	6.35	2.85	7.60	7.22	4.09	9.42	20.72	0.00
12	6.95	2.55	7.30	7.87	3.79	9.09	20.75	0.00
13	7.05	2.45	7.10	8.15	3.70	8.89	20.75	0.00
14	7.30	2.50	7.10	8.29	3.73	8.73	20.75	0.00
15	7.40	2.80	6.70	8.38	4.04	8.29	20.71	0.00
16	7.40	9.10	0.00	8.52	10.37	0.00	18.89	0.00
17	7.45	9.20	0.00	8.61	10.44	0.00	19.06	0.00
18	7.55	9.25	0.00	8.61	10.49	0.00	19.10	0.00
19	7.60	9.20	0.00	8.66	10.44	0.00	19.10	0.00
20	7.70	9.20	0.00	8.71	10.43	0.00	19.14	0.00
21	7.50	8.95	0.00	8.72	10.21	0.00	18.93	0.00
22	7.60	9.10	0.00	8.73	10.34	0.00	19.06	0.00
23	7.65	9.00	0.00	8.81	10.24	0.00	19.05	0.00
24	7.80	8.70	0.00	8.72	10.00	0.00	18.71	0.00
25	7.60	9.05	0.00	8.76	10.29	0.00	19.05	0.00



Forts. tabell V.1.1:

Sample #	Partielle volumer @20 °C (EQ)				SP (EQ)		
	V (1-but) ml	V (SDBS) ml	V (V, ME) ml	V (O, ME) ml	NaCl (m %)	SP (V)	SP (O)
1							
2	0.50	0.20	9.75	0.13	0.42	48.4	0.6
3	0.50	0.20	9.74	0.25	0.62	48.5	1.3
4	0.50	0.20	9.71	0.31	0.83	48.4	1.6
5	0.50	0.20	9.72	0.38	1.03	48.4	1.9
6	0.50	0.20	9.71	0.50	1.21	48.4	2.5
7	0.50	0.20	9.68	0.62	1.40	48.2	3.1
8	0.50	0.20	9.70	0.76	1.61	48.2	3.8
9	0.50	0.20	9.68	0.88	1.83	48.3	4.4
10	0.50	0.20	9.65	0.44	2.01	48.1	2.2
11	0.50	0.20	2.42	1.12	2.22	12.1	5.6
12	0.50	0.20	1.75	1.44	2.43	8.7	7.1
13	0.50	0.20	1.45	1.63	2.63	7.2	8.1
14	0.50	0.20	1.29	1.79	2.82	6.5	8.9
15	0.50	0.20	1.24	2.23	2.99	6.2	11.1
16	0.50	0.20	1.03	10.54	3.23	5.1	52.5
17	0.50	0.20	0.94	10.52	3.43	4.7	52.3
18	0.50	0.20	0.93	10.53	3.60	4.6	52.3
19	0.50	0.20	0.88	10.55	3.83	4.4	52.6
20	0.50	0.20	0.81	10.54	4.03	4.0	52.5
21	0.50	0.20	0.77	10.53	4.24	3.8	52.5
22	0.50	0.20	0.75	10.52	4.44	3.7	52.5
23	0.50	0.20	0.69	10.52	4.59	3.4	52.4
24	0.50	0.20	0.73	10.56	4.82	3.6	52.6
25	0.50	0.20	0.69	10.54	5.01	3.4	52.5

## Vedlegg 2: Verdier for samtlige solubiliseringsparametere

Tabell V.2.1: For 2 m % SDBS og 4 m % 1 – butanol ved romtemperatur:

NaCl (m %) $\pm 0.04$	SP <sub>V</sub> $\pm 0.6$	SP <sub>O</sub> $\pm 0.6$
0.40	48.5	0.6
0.60	48.6	1.3
0.80	48.5	1.6
1.00	48.5	1.9
1.20	48.5	2.5
1.40	48.3	3.1
1.60	48.4	3.8
1.80	48.4	4.4
2.00	48.2	2.2
2.20	12.1	5.6
2.40	8.7	7.2
2.60	7.2	8.1
2.80	6.5	9.0
3.00	6.2	11.2
3.20	5.1	52.6
3.40	4.7	52.5
3.60	4.7	52.5
3.80	4.4	52.7
4.00	4.0	52.6
4.20	3.8	52.6
4.40	3.7	52.6
4.60	3.5	52.5
4.80	3.7	52.7
5.00	3.4	52.7

**Tabell V.2.2:** For 2 m % SDBS + 4 m % 1 – butanol ved 70 °C:

<b>NaCl (m %) ± 0.04</b>	<b>SP<sub>V</sub> ± 0.6</b>	<b>SP<sub>O</sub> ± 0.6</b>
0.20	49.7	8.5
0.40	49.6	8.6
0.60	49.7	2.0
0.80	49.6	3.0
1.00	49.6	1.1
1.20	49.6	12.4
1.40	49.4	3.4
1.60	49.4	2.6
1.80	49.5	7.3
2.00	49.3	7.9
2.20	49.3	9.2
2.40	49.0	10.7
2.60	10.5	9.2
2.80	8.2	10.7
3.00	7.3	8.5
3.20	6.9	6.7
3.40	6.1	10.7
3.60	6.1	11.0
3.80	5.5	9.2
4.00	5.7	5.1
4.20	4.9	9.6
4.40	4.9	4.8
4.60	4.9	8.3
4.80	4.8	3.9
5.00	3.9	6.7

**Tabell V.2.3:** For 2 m % SDBS + 2 m % 1-butanol:

<b>NaCl (m %) <math>\pm</math> 0.04</b>	<b>SP<sub>V</sub> <math>\pm</math> 0.6</b>	<b>SP<sub>O</sub> <math>\pm</math> 0.6</b>
2.00	48.8	1.0
2.20	48.8	1.3
2.40	48.6	1.9
2.60	48.6	2.6
2.80	48.6	3.2
3.00	48.5	3.3
3.20	48.4	4.6
3.40	48.3	5.0
3.60	1.4	6.0
3.80	1.2	4.6
4.00	2.7	3.3
4.20	1.6	4.6
4.40	1.8	4.9
4.60	1.5	5.2
4.80	1.6	4.6
5.00	1.2	4.3
5.20	1.2	4.3
5.40	1.6	4.1
5.60	1.5	4.5
5.80	2.2	4.0
6.00	2.2	4.1
7.00	1.8	3.7
8.00	2.8	1.3
9.00	3.1	-
10.00	2.8	52.0
11.00	3.1	52.0
12.00	2.5	52.0

**Tabell V.2.4:** For 1 m % SDBS + 2 m % 1-butanol:

<b>NaCl <math>\pm</math> 0.04 (m %)</b>	<b>SP<sub>V</sub> <math>\pm</math> 0.6</b>	<b>SP<sub>O</sub> <math>\pm</math> 0.6</b>
2.00	97.7	0.5
2.20	97.6	2.5
2.40	97.3	2.7
2.60	97.2	2.7
2.80	96.9	2.7
3.00	97.1	3.3
3.20	96.7	3.3
3.40	96.5	2.6
3.60	96.5	5.3
3.80	4.2	4.7
4.00	3.6	5.4
4.20	7.8	10.3
4.40	2.6	5.1
4.60	1.8	5.5
4.80	1.9	4.4
5.00	0.6	6.1
5.20	2.7	3.9
5.40	3.9	3.2
5.60	3.8	3.1
5.80	2.4	3.7
6.00	3.6	2.5
7.00	1.8	103.9
8.00	3.1	103.7
9.00	3.1	103.8

### Vedlegg 3: Rådata over målte overflatespenninger (mN/m)

Tabell V.3.1: I 1.6 m % NaCl:

Måling nr.	SDBS (m %)							
	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.0025	0.00125	0.000625
1	27.719	27.675	27.740	27.780	28.058	30.399	33.934	41.925
2	27.709	27.668	27.722	27.749	28.028	30.231	33.830	41.575
3	27.712	27.669	27.714	27.736	27.999	30.118	33.805	41.451
4	27.705	27.668	27.706	27.729	28.003	30.052	33.771	41.394
5	27.701	27.671	27.702	27.718	27.953	29.969	33.776	41.382
6	27.698	27.673	27.696	27.714	27.960	29.904	33.749	41.351
7	27.698	27.677	27.690	27.715	27.949	29.826	33.752	41.320
8	27.693	27.675	27.680	27.706	27.932	29.768	33.752	41.306

**Tabell V.3.2:** I 1.6 m % NaCl, 1:2 forhold surfaktant-kosurfaktant:

Måling nr.	SDBS (m %)						
	0.1	0.05	0.02	0.005	0.0025	0.00125	0.000625
1	27.341	27.561	27.636	27.848	31.065	35.655	43.823
2	27.352	27.550	27.647	27.727	30.886	35.406	43.288
3	27.350	27.550	27.635	27.844	30.842	35.330	43.049
4	27.361	27.551	27.635	27.804	30.799	35.268	42.918
5	27.358	27.549	27.634	27.778	30.692	35.205	42.748
6	27.352	27.551	27.631	27.787	30.654	35.149	42.664
7	27.307	27.551	27.630	27.806	30.639	35.099	42.556
8	27.313	27.550	27.638	27.804	30.599	35.093	42.467

**Tabell V.3.3:** I 1.6 m % NaCl og 2 m % 1-butanol:

Måling nr.	SDBS (m %)								
	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.0025	0.00125	0.000625	0.000313
1	24.679	24.646	26.757	24.601	24.856	26.516	27.969	28.331	35.823
2	24.665	24.649	26.745	24.595	24.857	26.392	28.028	28.294	35.691
3	24.665	24.646	26.764	24.595	24.854	26.367	28.098	28.169	35.646
4	24.661	24.645	26.785	24.586	24.853	26.418	28.109	28.214	35.545
5	24.665	24.644	26.784	24.583	24.854	26.465	28.127	28.537	35.445
6	24.658	24.647	26.786	24.576	24.854	26.503	28.054	28.580	35.342
7	24.661	24.651	26.788	24.571	24.854	26.507	28.039	28.568	35.217
8	24.660	24.651	26.785	24.566	24.854	26.571	28.052	28.672	35.069



## Vedlegg 4: Ligninger for regresjonslinjene benyttet til å bestemme CMC

**Tabell V.4.1:** I 1.6 m % NaCl:

Regresjonslinje 1	$Y = -5655x + 43.344$
Regresjonslinje 2	$Y = -1.6434x + 27.821$

**Tabell V.4.2:** I 1.6 m % NaCl, 1:2 forhold surfaktant-kosurfaktant:

Regresjonslinje 1	$Y = -6076.8x + 45.191$
Regresjonslinje 2	$Y = -4.4448x + 27.777$

**Tabell V.4.3:** I 1.6 m % NaCl og 2.0 m % 1-butanol:

Regresjonslinje 1	$Y = -3962.8x + 35.366$
Regresjonslinje 2	$Y = -0.7803x + 24.72$

## Vedlegg 5: Rådata over målte grenseflatespenninger (mN/m)

Tabell V.5.1: Ferske prøver:

NaCl ± 0.01 (m %)	Måling nr.					
	1	2	3	4	5	6
<b>0.40</b>	0.21935	0.22317	0.23133	0.21358	0.20757	0.21939
<b>1.60</b>	0.13663	0.07332	0.11274	0.10194		
<b>2.00</b>	0.01707	0.01725	0.01786	0.01733	0.01630	0.01829
<b>2.40</b>	0.02028	0.02187	0.01952	0.02028	0.02710	
<b>3.00</b>	0.08236	0.08290	0.05858	0.07671	0.07882	0.05317
<b>3.60</b>	0.12955	0.11234	0.10411	0.09735	0.11218	
<b>4.00</b>	0.32172	0.33448	0.33996	0.32344	0.32862	0.33175
<b>5.00</b>	0.43732	0.38472	0.40509	0.49832	0.41315	0.41908

**Tabell V.5.2:** Likevektsprøver:

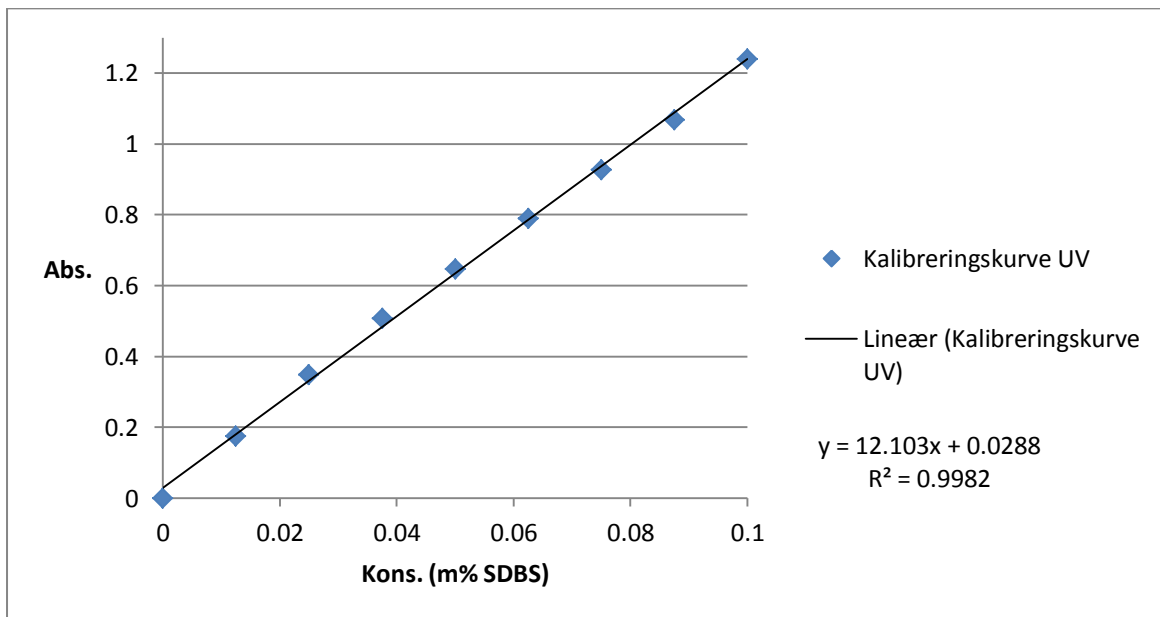
<b>NaCl ± 0.01 (m %)</b>	<b>Måling nr.</b>				
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>2.00</b>	0.0110	0.0124	0.0111	0.0121	0.0128
	<b>Mot eksess vannfase</b>				
<b>2.40</b>	0.0097	0.0189	0.0172	0.0127	0.0122
<b>3.00</b>	0.0139	0.0135	0.0209	0.0204	0.0151
	<b>Mot eksess oljefase</b>				
<b>2.40</b>	0.0113	0.0107	0.00994	0.0105	0.0164
<b>3.00</b>	0.0119	0.0134	0.0151	0.0154	0.0157

**Vedlegg 6: Oversikt over lengde, diameter og bulkvolum for kjerneprøvene.**

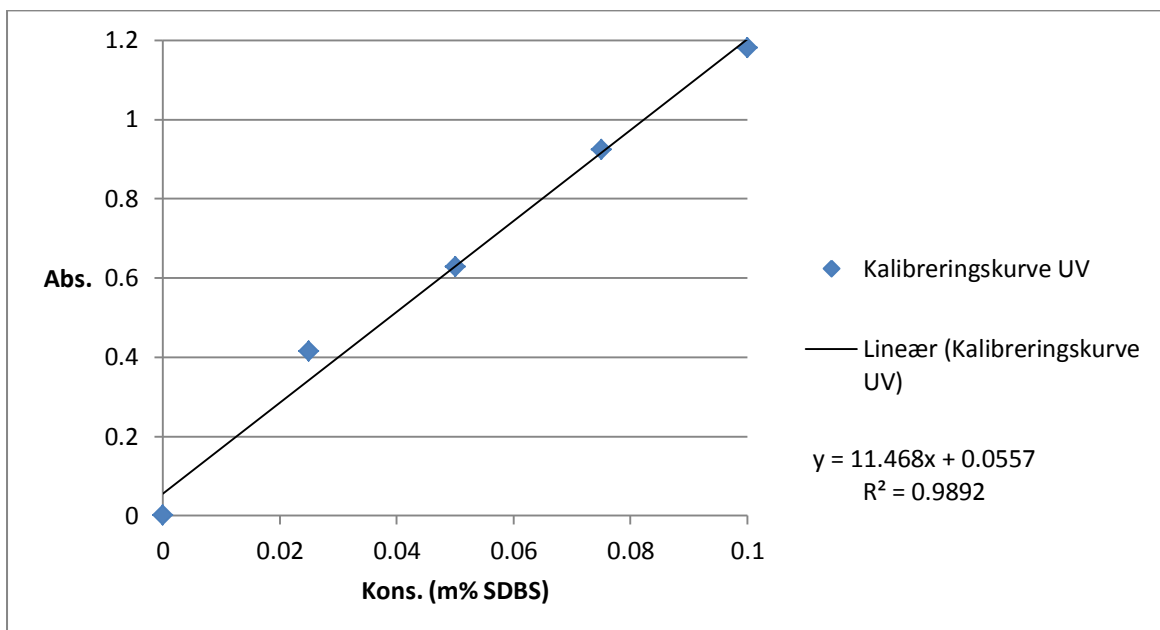
**Tabell V.6.1: Kjerneprøver av Berea sandstein**

<b>Kjerne nr.</b>	<b>Lengde <math>\pm</math> 0.005 (cm)</b>	<b>Diameter <math>\pm</math> 0.005 (cm)</b>	<b>Bulkvolum <math>\pm</math> 0.01 (ml)</b>
<b>1</b>	10.230	3.820	117.24
<b>2</b>	9.930	3.800	112.62
<b>3</b>	10.030	3.810	114.35
<b>4</b>	10.020	3.800	113.64
<b>5</b>	9.970	3.800	113.07
<b>6</b>	9.580	3.810	109.22

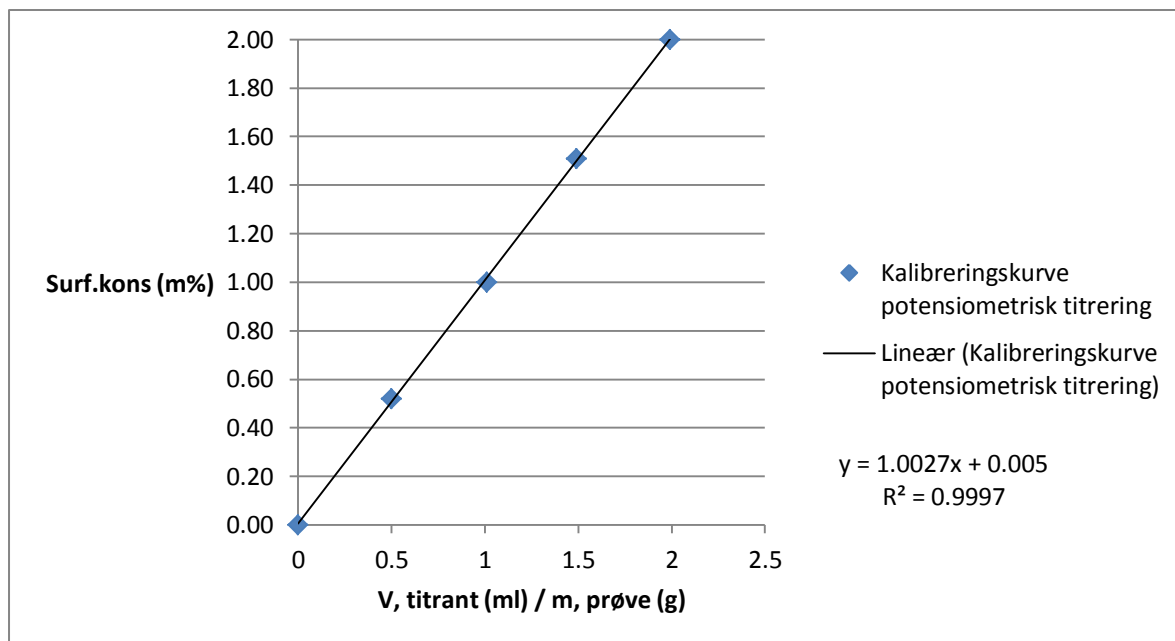
## Vedlegg 7: Kalibreringskurver til konsentrasjonsbestemmelse



Figur V.7.1: Kalibreringskurve 1 til UV-spektroskopi.



Figur V.7.2: Kalibreringskurve 2 til UV-spektroskopi.



Figur V.7.3: Kalibreringskurve til potentiometrisk titrering.

## Vedlegg 8: Generelt om feilanalyse og beregning av usikkerheter

Usikkerhet i resultater skyldes en blanding av unøyaktighet i instrumenter og utstyr, avlesningsusikkerhet og unøyaktighet i eksperimentell utførelse. En del feilgrenser kan tallfestes direkte. Andre feilgrenser må derimot estimeres blant annet ved hjelp av standardavvik. For en serie av repeterende målinger er standardavvik beregnet ved bruk av følgende formel:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{V.8.1})$$

$n$  = antall repeterende målinger

$x_i$  = verdi for måling  $i$

$\bar{x}$  = gjennomsnittlig verdi =  $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$

For å bestemme feilgrenser i et resultat som baserer seg på bruk av to eller flere målinger med hver sine estimerte feilgrenser, må det tas hensyn til forplantning i feilgrenser. Dersom  $R$  er en funksjon av flere parvis ukorrelerte variabler  $x, y, z, \dots$  vil standardavviket for  $\bar{R}$  være gitt som:

$$s_{\bar{R}} = \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial x} s_x\right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial y} s_y\right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial z} s_z\right)^2 + \dots} \quad (\text{V.8.2})$$

Ligning V.8.2 over er basisformelen for feilforplantning, og vil ha ulik form ettersom målinger skal adderes og subtraheres, eller multipliseres og divideres.

For addisjon og subtraksjon av målinger vil ligning V.8.2 bli gitt som:

$$s_{\bar{R}} = \sqrt{\left(s_x\right)^2 + \left(s_y\right)^2 + \left(s_z\right)^2 + \dots} \quad (\text{V.8.3})$$

Dersom  $R$  kan skrives som et produkt av variablene  $x, y, z, \dots$  for eksempel  $R = \frac{x^a y^b}{z^c}$ , vil

standardavviket for  $\bar{R}$  være gitt som:

$$\frac{s_{\bar{R}}}{\bar{R}} = \sqrt{\left(a \frac{s_x}{x}\right)^2 + \left(b \frac{s_y}{y}\right)^2 + \left(c \frac{s_z}{z}\right)^2 + \dots} \quad (\text{V.8.4})$$

$a, b$  og  $c$  er konstanter uten usikkerhet og  $x, y$  og  $z$  er fortsatt parvis ukorrelerte variabler.



