

Effekt af rensning i soxhlet

Kalkplugs renses i methanol og toluen

Jonna Bæk



Effekt af rensning i soxhlet

Kalkplugs renses i methanol og toluen

Jonna Bæk

1. INTRODUKTION	3
1.1 BAGGRUND FOR ANALYSE	3
1.2 KONTROL AF EFFEKTEN AF RENSNING	4
1.3 GEUS GARANTIER	4
2. FORSØGSBESKRIVELSE	5
2.1 RENSNING	5
2.2 MÅLING AF KORNVOLUMEN OG BULKVOLUMEN	5
2.3 MÅLING AF PERMEABILITET	6
3. FLOW-DIAGRAM	7
4. ANALYSE METODER	8
4.1 RENSNING	8
4.2 BESTEMMELSE AF PORØSITET	8
4.21 DEFINITION AF PORØSITET	8
4.3 MÅLING AF PERMEABILITET	8
4.31 DEFINITION AF PERMEABILITET	9
5. RESULTATER	10
6. VURDERING	13
7. BILAG	14
7.1 BEREGNINGSFORMLER	14
7.11 BEREGNING AF PORØSITET OG KORNDENSITET	14
7.12 BEREGNING AF GASPERMEABILITET	15
7.2 BESKRIVELSE AF RENSNINGSPROCESSEN	16
7.3 PRØVERNES KARAKTERISTIKA	17
7.4 ANALYSEDATA	17
7.41 PORØSITET	18
7.42 KORNDENSITET	19
7.43 GASPERMEABILITET	20

1. Introduktion

Denne rapport er udarbejdet som en del af uddannelsen ved Institut for Anvendt Kemi på DTU.

Rapporten er udført på grundlag af en specifik stillet opgave. Rapporten omhandler rensning (soxhlet), som den anvendes i forbindelse med kerneanalyse.

Rapporten har til formål at undersøge effekten af rensningsprocessen. Dette vises gennem udviklingen af porøsitet og korndensitet. Alle forsøg er udført af Jonna Bæk, men med løbende bistand fra Christian Høier. Der er til forsøgene anvendt et antal plugs (cylindriske prøver udtaget af borekerner), taget fra en almindelig analysebestilling.

1.1 Baggrund for analyse

Når undergrunden skal undersøges kan det gøres på mange måder. En af de mere direkte metoder er at bore et hul. Ved en boring kan materiale hentes op i form af en borekerne, hvorpå der kan udføres forskellige prøver og analyser. Resultaterne fra disse analyser kan så bruges til dels at kalibrere forskellige former for måleudstyr, der bruges til mere direkte målinger i borehullet, dels til at tolke resultaterne fra dette måleudstyr. I mange tilfælde vælger man dog at udtage plugs fra borekernen, de er mindre og nemmere at håndtere, og så kan der også udføres flere analyser.

I denne rapport er det en konventionel analyse af plugs, dvs en analyse, der kan omfatte bl.a. rensning og tørring, bestemmelse af væskemætning (Dean Stark), bestemmelse af porøsitet og korndensitet, bestemmelse af gaspermeabilitet og lithologisk beskrivelse af plugs. Hvad der reelt er med, afhænger af kundens ønsker. Der er arbejdet med porøsitet og korndensitet i forbindelse med dette projekt, dog er gaspermeabilitet også nævnt, men er ikke brugt i løbet af rensprocessen, da måling af gaspermeabilitet blev anset for en urimelig hård behandling af de endnu ikke færdig-rensede plugs.

Man ønsker at bestemme porøsitet for at kunne bestemme tilgængelig volumen i den relevante kildebjergart, desuden bruges porøsiteten også i flere ligninger i forbindelse med vurdering af feltpotentiale og produktivitet. Korndensiteten er essentiel ved kalibrering af wireline-densitetslogs, hvorfra porøsiteten kan bestemmes direkte på stedet. Permeabilitet har stor indflydelse på, om en brønd skal sættes i produktion. Permeabiliteten er desuden også vigtig ved reservoir management, f.eks. bedste produktionsrater og injektionsbetingelser. Disse parametre indgår altså, blandt flere andre, i en vurdering af feltpotentiale, også en evt. feltudbygning eller feltlukning.

1.2 Kontrol af effekten af rensning

Formålet med projektet var at bestemme effekten af rensningen ved at gennemføre en renseproces, hvor udviklingen af porøsitet og korndensitet følges gennem en serie af målinger undervejs. Herunder blev der også gjort forsøg med rækkefølgen af rens væsker.

1.3 GEUS garantier

Tabellen nedenunder angiver hvilken præcision (= reproducerbarhed), der garanteres for målinger ved en konventionel kerneanalyse udført af GEUS Kernelaboratorie. Garantien er opgivet ved et 68% konfidensinterval (+/- 1 standardafvigelse)

Måling	Område, mD	Præcision
Korndensitet		0.003 g/cm ³
Porøsitet		0.1 porøsitets-%
Gaspermeabilitet	0.001-0.01	25%
	0.01-0.1	15%
	> 0.1	4%

2. Forsøgsbeskrivelse

2.1 Rensning

Alle plugs blev, i forbindelse med registreringen, nummereret fortløbende efter dybde, herefter blev de trimmet. For at forhindre at eventuelle forskelle skulle få betydende indflydelse på resultatet, blev de anvendte plugs opdelt i 2 grupper, alle med ulige numre i en gruppe, alle med lige numre i en anden gruppe.

1. gruppe blev startet i methanol, 2. gruppe blev startet i toluen.

Der blev først kørt 7/7½ dages rensning i samme medie, hvorefter alle plugs blev taget op og tørret i varmeskab weekenden over. Der blev målt porøsitet og densitet på alle plugs. Herefter blev der renset i 3½ dag, 1. gruppe i toluen og 2. gruppe i methanol, tørret, målt porøsitet og densitet. Denne proces med rensning, tørring og måling blev gennemført 5 gange, se også flow-diagrammet side 7. En beskrivelse af selve rensningen kan ses i afsnit 7.2.

En oversigt over det samlede forløb kan ses af skemaerne herunder:

Gruppe 1

Antal dage	Rensemedie	Porøsitet	Korndens.	Permeabilitet	Bemærkninger
7	Methanol	X	X		
3½	Toluen	X	X		
3½	Methanol	X	X		
8	Toluen	X	X		Toluen klar
1	Methanol	X	X	X	CI-test negativ

Gruppe 2

Antal dage	Rensemedie	Porøsitet	Korndens.	Permeabilitet	Bemærkninger
7½	Toluen	X	X		
3½	Methanol	X	X		
3½	Toluen	X	X		
8	Methanol	X	X		CI-test negativ
1	Toluen	X	X	X	Toluen klar

2.2 Måling af porøsitet og korndensitet

Der blev først målt kornvolumen. Dette blev gjort på tørrede og tempererede prøver, dvs først minimum et døgn i varmeskab, derefter afkøling til rumtemperatur i en exicator. Før der kunne måles, blev der lavet en kalibreringskurve for He-porøsimeteret, dette blev gjort

før hver serie af målinger. I forbindelse med måling af kornvolumen, blev den tørre prøve også vejjet. Derefter blev alle prøvers bulkvolumen målt ved anvendelse af Archimedes test, dvs de nedsænkes i kviksølv og bulkvolumen bestemmes af den fortrængte mængde kviksølv. Hertil skal bruges temperatur og massefylde på kviksølv.

Disse måleresultater bruges ved beregning af porøsitet og korndensitet. De anvendte formler kan ses i afsnit 7.11.

Denne måleprocedure blev gennemført flere gange i løbet af processen.

2.3 Måling af permeabilitet

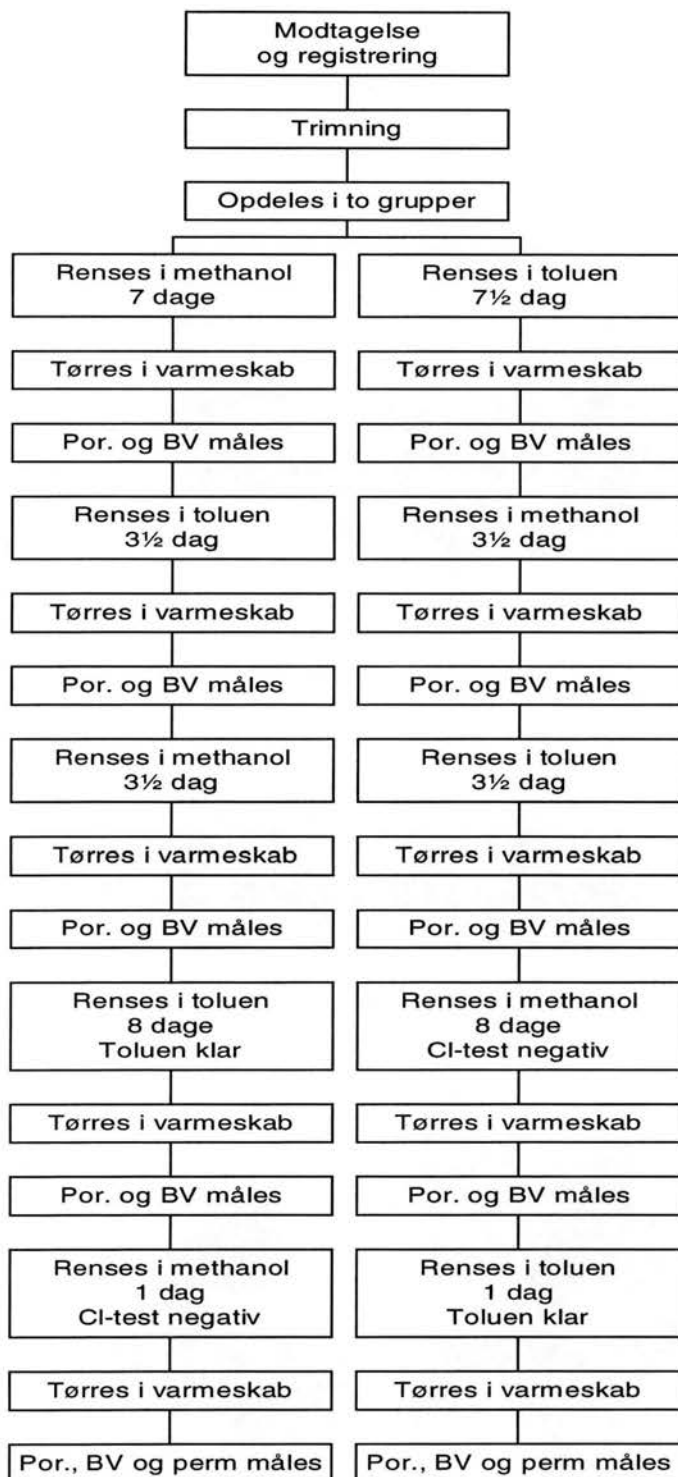
Der blev kun målt permeabilitet i forbindelse med den afsluttende måleserie.

I forbindelse med måling af permeabilitet blev nogle af prøverne trimmet, da det bedste måleresultat fås, når prøvens endeflader er plane og parallelle. Der blev ikke målt på en af prøverne, da den var gået i stykker, og målingen derfor ikke ville give et brugbart resultat. Prøverne blev opbevaret i exicator indtil de skulle måles. Før første måling blev nulpunktet på de to trykmålere justeret, og i forbindelse med første måling blev flowmetrenes nulpunktsværdier noteret. Før der blev målt på prøverne blev længde og diameter målt med en skydelære, og temperatur og lufttryk i lokalet blev også noteret.

Efter måling har det så været ret enkelt at beregne gaspermeabiliteten.

Den anvendte formel kan ses i afsnit 7.12.

3. Flow-diagram



4. Analyse metoder

4.1 Rensning

De modtagne 1½"-plugs bliver trimmet, så endefladerne er plane og parallelle. Prøverne placeres herefter i en soxhlet (ekstraktions-apparat), hvor de kontinuert bliver gennemvædet og vasket med dels methanol, dels toluen. Processen med methanol fjerner vand og opløser salt udfældet i prøvens porevolumen. Ekstraktionen stoppes, når der ikke længere er chlorid-ioner i methanolen. Processen med toluen fjerner hydrocarboner, denne ekstraktion stoppes, når toluenen er klar. Prøverne tørres til sidst ved 110°C i et varmeskab.

4.2 Bestemmelse af porøsitet

Korn- og bulkvolumen måles på rensede og tørrede prøver. Porevolumen bestemmes ved at subtrahere den målte kornvolumen fra den målte bulkvolumen. Kornvolumen bestemmes ved brug af Boyle's lov. Der bruges et Helium-porøsimeter med et dobbelt kammer og digital aflæsning. Bulkvolumen bestemmes ved brug af Archimedes's princip, prøven nedsænkes i et kviksølv-bad. Når porevolumen og bulkvolumen er kendt, kan porøsiteten beregnes herfra. Korndensiteten beregnes ud fra den målte kornvolumen og vægten af den rensede og tørrede prøve. Der laves en kalibering før hver brug af Helium-porøsimeteret.

4.21 Definition af porøsitet

Porøsiteten defineres som forholdet mellem porevolumen og den porøse strukturs bulkvolumen og er derfor en af nøgleparametrene i beskrivelse af olie- og gasreservoirer.

Porøsitet i % = $\text{porevolumen} \cdot 100 / \text{bulkvolumen}$

4.3 Måling af permeabilitet

Prøven monteres i en Hassler kerneholder, og der sættes et tryk på 800 psi på den sleeve, prøven er monteret i inden i kerneholderen. Den absolutte gaspermeabilitet måles ved at sende nitrogen-gas gennem en prøve af kendte dimensioner ved et differential tryk mellem 0 og 1 bar. Der anvendes ikke bagtryk. Aflæsningen af det digitale gaspermeameter bliver kontrolleret regelmæssigt ved måling af permeable stålreferenceplugs.

4.31 Definition af permeabilitet

Permeabilitet er et mål for en porøs strukturs hydrauliske ledningsevne, dvs strukturens gennemstrømmelighed. Permeabiliteten defineres ved Darcy's lov, som ser således ud:

$$Q / A = (K * \Delta P) / (\mu * L)$$

Q = gennemstrømningsrate (m³/s)

A = prøvens tværsnitsareal (m²)

K = permeabilitet (m²)

ΔP = differenstryk over prøven (Pa)

μ = viskositet af den gennemstrømmende væske (Pa*s)

L = prøvens længde (m)

Der er forudsat laminar strømning, ingen højdeforskel mellem ind- og udgang, ikke-kompressibelt porøst materiale og kun én ikke-kompressibel gennemstrømmende væske, som det porøse materiale på forhånd er mættet med, dvs en absolut permeabilitet.

Dette er for en væskepermeabilitet, hvor det forudsættes, at den anvendte væske ikke er kompressibel. Ved en gaspermeabilitet må der korrigeres for gassens kompressibilitet, hvorefter ligningen bliver lidt anderledes, se også afsnit 7.12.

5. Resultater

Gruppe 1 indeholder alle plugs med ulige numre, gruppe 2 indeholder alle plugs med lige numre. Denne opdeling er brugt igennem hele forsøget.

En oversigt over den procentvise afvigelse af porøsiteten i forhold til slutværdien efter det nævnte antal dages rensning og den forholdsvise afvigelse af korndensiteten i forhold til slutværdien, også her efter det nævnte antal dages rensning. Der er en afvigelse, som formentlig skyldes almindelig måleusikkerhed, i forbindelse med densiteten er den af en rimelig størrelse, men for porøsiteten er den for stor. Dette kan sikkert skyldes operatørusikkerhed.

Porøsitetens procentvise afvigelse

1. Gruppe

Dage	7	10½	14	22	23
Medie	methanol	toluen	methanol	toluen	methanol
Middelv.	6,71	0,57	0,01	-0,43	0,00

2. Gruppe

Dage	7½	11	14½	22½	23½
Medie	toluen	methanol	toluen	methanol	toluen
Middelv.	2,39	0,37	-0,41	-0,50	0,00

Densitetens forholdsvise afvigelse

1. Gruppe

Dage	7	10½	14	22	23
Medie	methanol	toluen	methanol	toluen	methanol
Middelv.	0,041	0,000	-0,004	-0,005	0,000

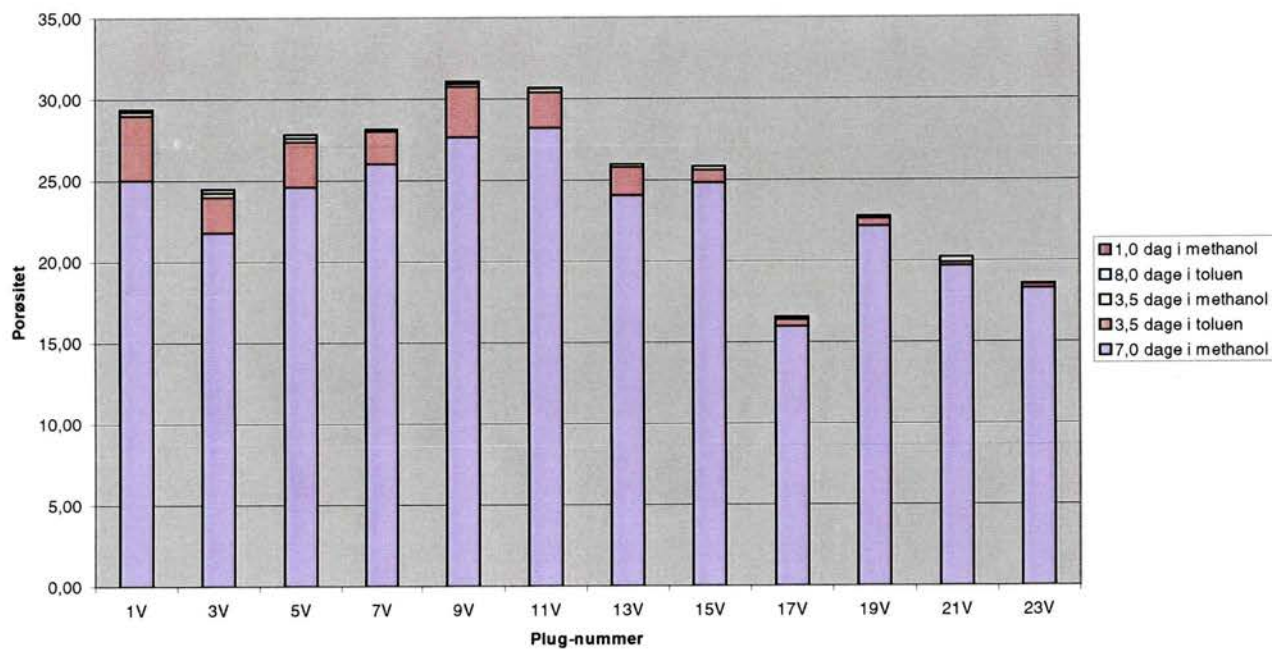
2. Gruppe

Dage	7½	11	14½	22½	23½
Medie	toluen	methanol	toluen	methanol	toluen
Middelv.	0,010	0,002	-0,004	-0,004	0,000

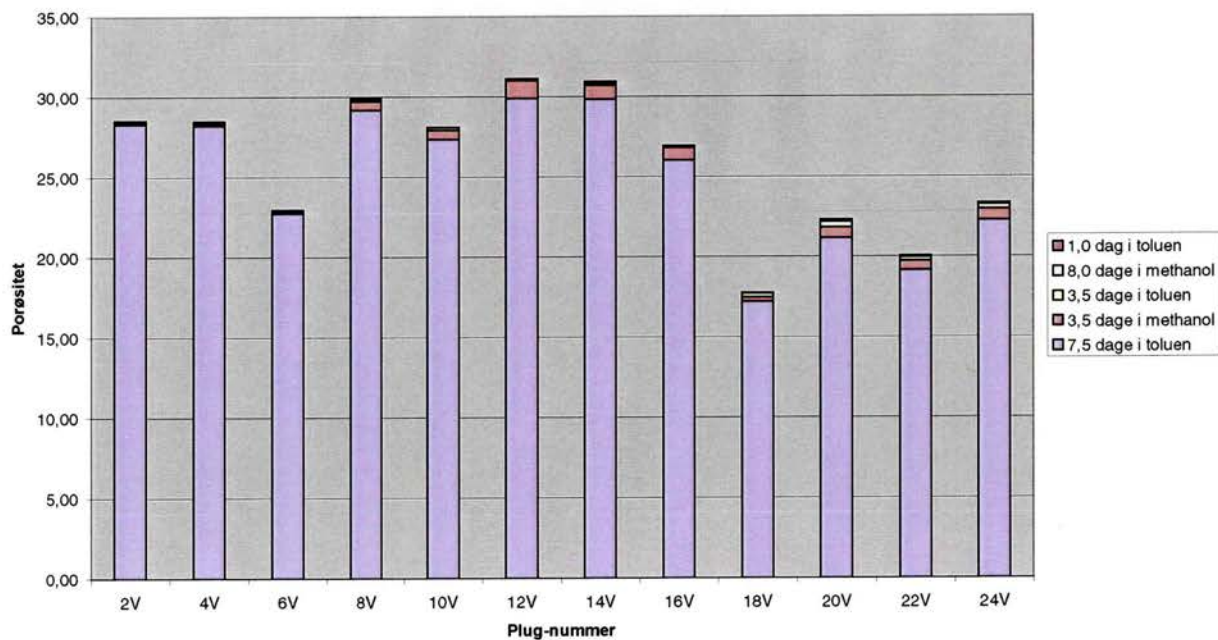
Rådata til graferne kan ses i afsnit 7.41 for porøsitet og 7.42 for korndensitet, da det er svært at se andet end tendenserne i den benyttede type af graf.

En grafisk fremstilling af udviklingen i porøsiteten

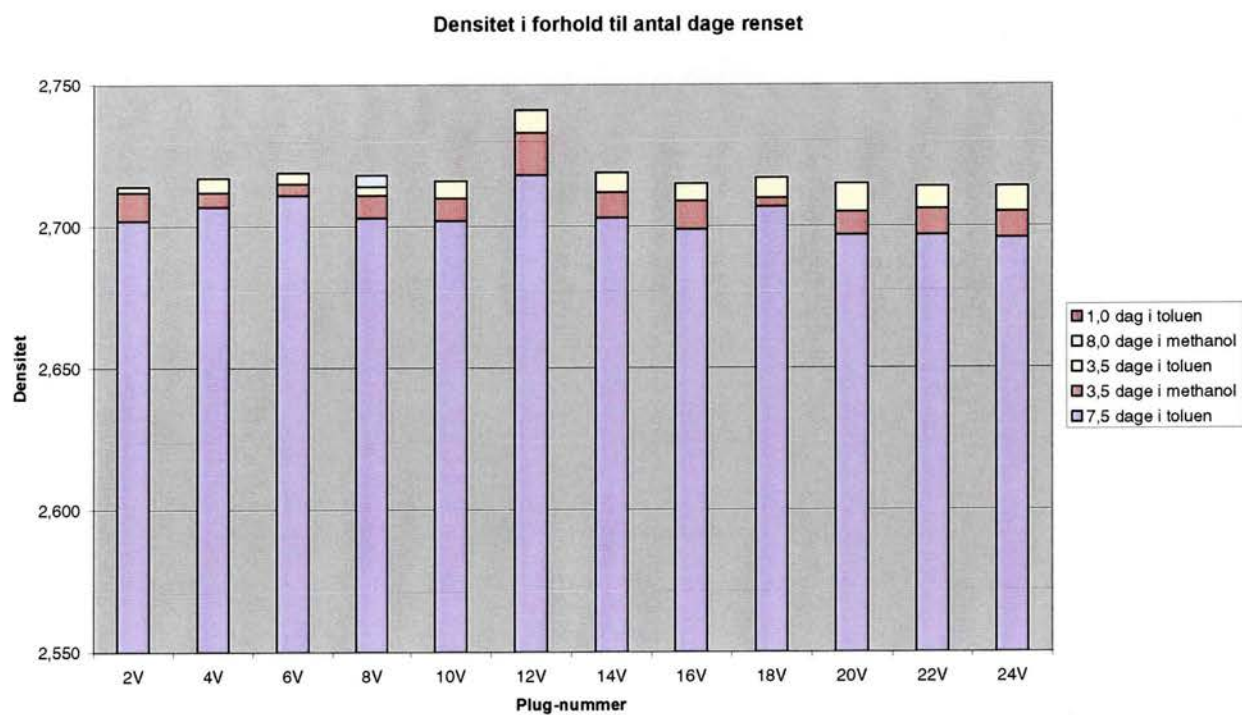
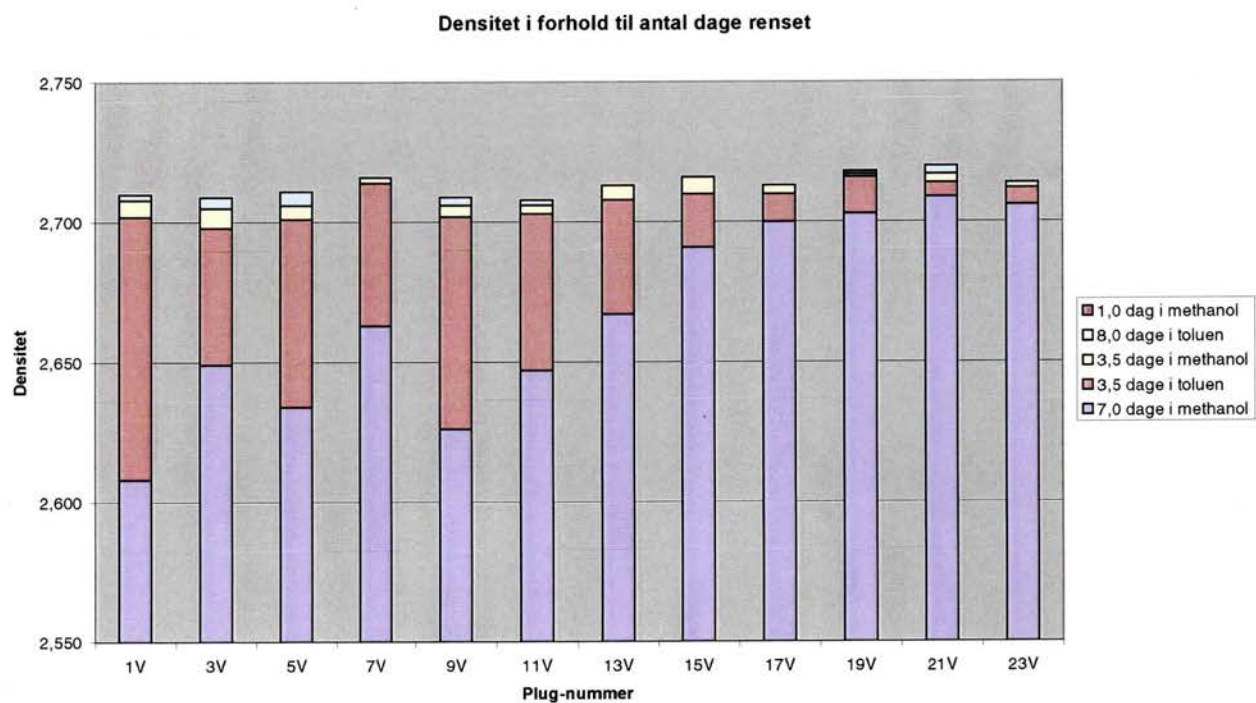
Porøsitet i forhold til antal dage renset



Porøsitet i forhold til antal dage renset



En grafisk fremstilling af udviklingen i korndensiteten



6. Vurdering

Der er gennemført en normal rensning, hvor effekten af processen er beskrevet ved hjælp af to parametre, nemlig porøsitet og korndensitet.

Først betragtes virkningen på porøsiteten. Her kan det ses af graferne på side 11, at gruppe 2 efter den første rensning (med toluen) allerede er tæt på slutværdien, da der ikke sker ret meget mere, dette kan også ses af oversigten på side 10. For gruppe 1 er det først efter anden rensning (med toluen), at den kommer op på en værdi, der passer med slutværdien. Herefter betragtes virkningen på korndensiteten. Her kan den samme effekt ses af graferne, se side 12. Efter første rensning er gruppe 1 endnu et stykke fra slutværdien, mens gruppe 2 ikke mangler ret meget, dette kan også ses af oversigten side 10. Efter anden rensning følges de to grupper dog pænt ad.

Det må på denne baggrund konkluderes, at først rensning i toluen indtil hydrocarboner er ude og derefter i methanol til saltfri er den bedste løsning, da det ser ud til at give de mest pålidelige resultater med mindst mulig arbejde. Det må dog her bemærkes, at under forsøget er de anvendte plugs blevet tørret i varmeskab ind i mellem de forskellige rensninger, og denne tørring kan også have en indflydelse på resultatet.

Hvis forsøget kunne fortsættes, kan det anbefales at prøve at rense de her anvendte plugs i en kerneholder, og så derefter måle porøsitet, korndensitet og gaspermeabilitet. Herefter kan de fundne værdier sammenlignes med de i dette forsøg fundne værdier, hvorefter effektiviteten af renseprocessen kan vurderes i forhold til den præcision, som Kernelaboratoriet garanterer.

7. Bilag

7.1 Beregningsformler

7.11 Beregning af porøsitet og korndensitet

Til beregning af porøsitet anvendes Boyle's lov, hvor kornvolumen bestemmes, herefter bestemmes bulkvolumen, da den skal bruges til beregningen. Derefter kan porøsiteten og korndensiteten beregnes. De anvendte ligninger er i øvrigt meget simple.

Bestemmelse af kornvolumen

$$P \cdot V = N \cdot R \cdot T \quad \text{hvor } N \cdot R \cdot T \text{ sættes lig } K$$

$$V = K / P$$

$$V_{\text{tot}} - V_k = K / P$$

$$V_k = V_{\text{tot}} - K / P$$

P = tryk

V = volumen

N = antal mol gas

R = gaskonstant

T = temperatur

K = konstant, kendes fra kalibrering (stålplugs, V kendt, P måles, graf $V(1/P)$, hældning= K)

V_{tot} = volumen af prøveholder

V_k = kornvolumen

Bestemmelse af bulkvolumen

$$V_b = m_{\text{Hg}} / \rho_{\text{Hg}}$$

V_b = bulkvolumen

m_{Hg} = vægt af mængden af fortrængt kviksølv

ρ_{Hg} = densitet af kviksølv ved den målte temperatur

Bestemmelse af porøsitet

$$\phi\% = V_p * 100 / V_b$$

$\phi\%$ = porøsitet i procent

V_p = porevolumen som er lig $V_b - V_k$

Bestemmelse af korndensitet

$$\rho_k = m_{\text{prøve}} / V_k$$

ρ_k = korndensitet

$m_{\text{prøve}}$ = vægt af tør prøve

7.12 Beregning af gaspermeabilitet

Hvis forudsætningerne for Darcy's lov antages opfyldt og der korrigeres for kompressibiliteten af den anvendte gas, kan gaspermeabiliteten beregnes forholdsvis let ved at samle de størrelser, der enten kan slås op eller måles direkte, på den ene side af lighedstegnet og derved isolere permeabiliteten k på den anden side.

$$k = (P_a * \mu * L * Q) / (A * (P_{\text{ind}}^2 - P_{\text{ud}}^2))$$

k = permeabilitet

P_a = atmosfærisk tryk

μ = viskositet af den gennemstrømmende gas

L = prøvens længde

Q = gennemstrømningsrate

A = prøvens tværsnitsareal

P_{ind} = tryk ved prøvens indgang

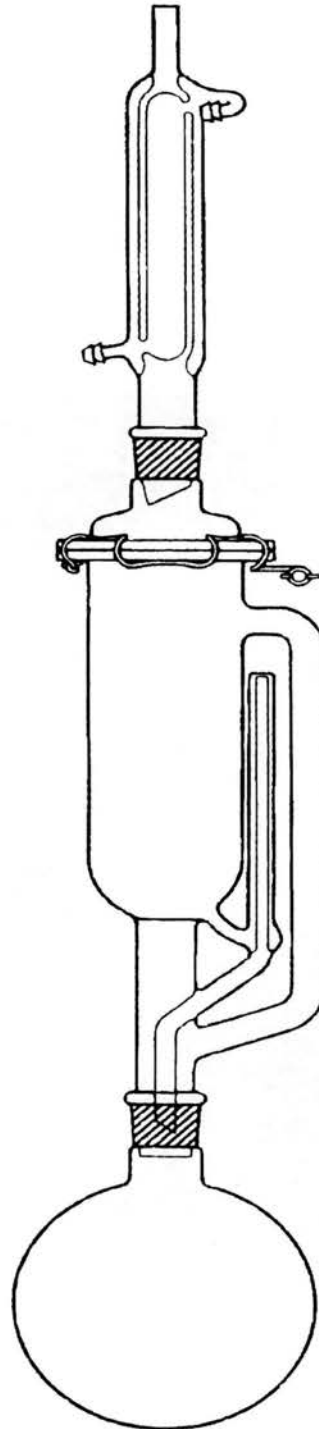
P_{ud} = tryk ved prøvens udgang

De enheder, der er angivet ved definitions ligningen i afsnit 4.31, er SI-enheder. I olieindustrien bruges enheden Darcy (D) for permeabilitet. 1 D repræsenterer 1 cm³ fluid med viskositeten 1 cp, der strømmer gennem et klippestykke med et tværsnit på 1 cm² på 1 s under et tryk på 1 atm per 1 cm længde i strømningsretningen. Der anvendes normalt mD.

$$1 \text{ D} = 9,869 * 10^{-13} \text{ m}^2$$

7.2 Beskrivelse af rensningsprocessen

En plug ønskes renses. Den anbringes i en soxhlet (se tegning herunder), der placeres over en kolbe af passende størrelse. Kolben indeholder en væske, der bringes i kog, og hermed fordampes. Denne damp ledes så op til soxhletten, hvor den så fortættes igen på grund af tilbagesvaleren over afgangsløbet. Når væsken i soxhletten når et vist niveau, åbnes for en siphon, hvorefter væsken ledes tilbage til kolben.



Der foregår altså en ekstraktionsproces, hvor luden kontinuerligt udskiftes. Ved denne proces renses pluggen, som herefter tørres og er klar til diverse analyser og prøver. Det ekstraherede er uden interesse, så der gøres ikke mere ved den anvendte væske.

7.3 Prøvernes karakteristika

Der blev anvendt 24 prøver, alle vertikale plugs, med diameteren 1½" og varierende længde. De anvendte plugs er taget fra en dybde på omkring 2000 meter. Alle plugs er kalk-plugs.

7.4 Analysedata

Plugs med ulige nummer er 1. gruppe, plugs med lige nummer er 2. gruppe.

Følgende renselvæsker er anvendt i det nævnte antal dage:

Rensningsproces for 1. gruppe:

Medie	Antal dage	Total
Methanol	7,0	7,0
Toluen	3,5	10,5
Methanol	3,5	14,0
Toluen	8,0	22,0
Methanol	1,0	23,0

Rensningsproces for 2. gruppe:

Medie	Antal dage	Total
Toluen	7,5	7,5
Methanol	3,5	11,0
Toluen	3,5	14,5
Methanol	8,0	22,5
Toluen	1,0	23,5

7.41 Porøsitet

Oplysninger om anvendt rensvæske, se ovenfor. Anvendte beregningsformler, se afsnit 7.11. Følgende porøsiteter er målt efter det nævnte antal dages rensning:

Porøsitet i forhold til antal dage rensset for gruppe 1

Antal dage	7	10½	14	22	23
Plug					
1V	25,01	29,02	29,24	29,38	29,18
3V	21,79	23,98	24,25	24,49	24,38
5V	24,60	27,38	27,60	27,85	27,68
7V	26,02	28,02	28,12	28,17	27,94
9V	27,66	30,78	30,96	31,10	30,94
11V	28,23	30,42	30,65	30,71	30,58
13V	24,07	25,79	25,99	25,95	26,07
15V	24,83	25,60	25,83	25,83	26,23
17V	15,97	16,39	16,51	16,56	16,34
19V	22,14	22,63	22,70	22,75	22,86
21V	19,69	19,89	19,77	20,10	19,77
23V	18,30	18,53	18,59	18,61	18,4
Middelv.	23,19	24,87	25,02	25,13	25,03

Porøsitet i forhold til antal dage rensset for gruppe 2

Antal dage	7½	11	14½	22½	23½
Plug					
2V	28,32	28,39	28,52	28,46	28,34
4V	28,25	28,38	28,51	28,36	28,32
6V	22,76	22,83	22,95	22,92	22,76
8V	29,20	29,73	29,84	29,91	29,71
10V	27,38	27,94	28,12	28,11	27,93
12V	29,92	31,02	31,16	31,13	31,07
14V	29,86	30,72	30,88	30,97	30,89
16V	26,06	26,82	26,91	26,95	26,77
18V	17,20	17,48	17,73	17,76	17,67
20V	21,18	21,82	22,18	22,30	22,14
22V	19,17	19,73	19,98	20,06	19,93
24V	22,27	22,98	23,28	23,34	23,25
Middelv.	25,13	25,65	25,84	25,86	25,73

Alle porøsiteter er opgivet som procent.

7.42 Korndensitet

Oplysninger om anvendt renevæske, se ovenfor. Anvendte beregningsformler, se afsnit 7.11. Følgende korndensiteter er beregnet med ovennævnte porøsiteter som baggrund efter det nævnte antal dages rensning:

Densitet i forhold til antal dage rensat for gruppe 1

Antal dage	7	10½	14	22	23
Plug					
1V	2,608	2,702	2,708	2,710	2,705
3V	2,649	2,698	2,705	2,709	2,706
5V	2,634	2,701	2,706	2,711	2,705
7V	2,663	2,714	2,716	2,716	2,708
9V	2,626	2,702	2,706	2,709	2,704
11V	2,647	2,703	2,706	2,708	2,703
13V	2,667	2,708	2,713	2,710	2,715
15V	2,691	2,710	2,716	2,715	2,71
17V	2,700	2,710	2,713	2,713	2,707
19V	2,703	2,716	2,717	2,718	2,712
21V	2,709	2,714	2,717	2,720	2,71
23V	2,706	2,712	2,714	2,714	2,71
Middelv.	2,667	2,708	2,711	2,713	2,708

Densitet i forhold til antal dage rensat for gruppe 2

Antal dage	7½	11	14½	22½	23½
Plug					
2V	2,702	2,712	2,714	2,713	2,709
4V	2,707	2,712	2,717	2,713	2,712
6V	2,711	2,715	2,719	2,719	2,713
8V	2,703	2,711	2,714	2,718	2,711
10V	2,702	2,710	2,716	2,714	2,709
12V	2,718	2,733	2,741	2,739	2,735
14V	2,703	2,712	2,719	2,718	2,717
16V	2,699	2,709	2,715	2,714	2,710
18V	2,707	2,710	2,717	2,716	2,714
20V	2,697	2,705	2,715	2,715	2,712
22V	2,697	2,706	2,714	2,713	2,709
24V	2,696	2,705	2,714	2,713	2,711
Middelv.	2,704	2,712	2,718	2,717	2,714

Alle korndensiteter er opgivet i g/cm³.

7.43 Gaspermeabilitet

Der er målt gaspermeabilitet i forbindelse med sidste måleserie. Anvendte beregningsformler, se afsnit 7.12. Følgende værdier er målt:

Plug	Perm.	Plug	Perm.	Plug	Perm.
1V	3,380	9V	2,351	17V	0,510
2V	2,315	10V	1,562	18V	0,306
3V	1,231	11V	2,090	19V	0,757
4V	1,855	12V	ikke målt	20V	1,050
5V	1,657	13V	1,331	21V	0,924
6V	0,747	14V	2,927	22V	0,911
7V	1,223	15V	1,321	23V	0,610
8V	1,801	16V	2,105	24V	1,726

Alle permeabiliteter er opgiver i mD. Plug 12V er ikke målt, da den er gået i stykker, og en eventuel måling vil derfor ikke give en rimelig værdi.