

مطالعه آزمایشگاهی تأثیر ترکیب نفت و اثر هم افزایی یون های فعال موجود در آب دریا بر کشش بین سطحی دینامیک نفت خام/محلول سورفکتانت کاتیونی (CTAB)

پدرام شاهویسی^۱، مصطفی لشکربولوکی^۲، محسن قربانی^۱

^۱ آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

^۲ دانشکده مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات ازدیاد برداشت نفت (EOR) و فراوری گاز، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

m.lashkarbolooki@nit.ac.ir

چکیده

در بسیاری از مطالعات نوین، بهینه سازی غلظت و نوع یون های موجود در آب تزریقی با نتایج مؤثر افزایش بازیافت نفت همراه بوده است. در این پژوهش، اثر نوع نفت خام و ترکیب محلول های آبی مختلف بر خواص بین سطحی و غلظت بحرانی مایسل (CMC) سورفکتانت کاتیونی CTAB به صورت آزمایشگاهی بررسی شد. دو نمونه نفت خام با درجه API ۲۷.۳ و ۳۲.۳ با تفاوت در نسبت آسفالتین و رزین و تفاوت اندکی در عدد اسیدی و بازی کل، و ترکیب فازهای هیدروکربنی شامل اشباع، آروماتیک مورد استفاده قرار گرفتند. آزمایش ها شامل اندازه گیری کشش بین سطحی دینامیک و تعادلی در حضور آب دیونیزه (DW)، آب دریا (SW) و آب مهندسی شده ی خلیج فارس با ترکیب یون های دو ظرفیتی (Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-}) دو برابر شده (ITW) انجام شد. اگرچه کشش بین سطحی برای هر دو نمونه نفت در حضور نمک به کمتر از ۰.۱ mN/m رسید ولی بررسی نقطه CMC نشان داد که برای نفت سبک تر (32.3 API) در حضور ITW، مقدار CMC به ۷۵ ppm کاهش یافت، اما برای نفت سنگین تر (27.3 API) مقدار آن تقریباً ثابت و برابر ۲۰۰ ppm باقی ماند. نفت سبک تر با رزین بیشتر و آسفالتین کمتر (نسبت آسفالتین/رزین بالاتر و شاخص بی ثباتی کلوئیدی کمتر) شرایط مناسب تری برای کاهش CMC و تشکیل میسل فراهم آورد. تحلیل سینتیک جذب سطحی نیز نشان داد که زمان جذب (τ) برای نفت سبک در حضور آب هوشمند کمتر است که حاکی از سینتیک سریع تر فرآیندهای سطحی در این سیستم می باشد. در مجموع، نتایج نشان داد که هم افزایی یون های فعال آب هوشمند همراه با سورفکتانت CTAB می تواند به طور مؤثری منجر به کاهش کشش بین سطحی و CMC و بهبود شرایط بازیابی پیشرفته نفت شود. یافته های این مطالعه نشان می دهد که نسبت رزین به آسفالتین و شاخص بی ثباتی کلوئیدی نقش کلیدی و تعیین کننده در فعالیت سطحی سیستم های نمکی و سورفکتانت دارد.

کلمات کلیدی: سورفکتانت، آب هوشمند، کشش بین سطحی دینامیک، CTAB، عدد اسیدی، عدد بازی

مقدمه

از آن جا که بیش از نیمی از نفت باقی مانده در مخازن را نمی توان با روش های متداول (اولیه و ثانویه) استخراج کرد، استفاده از روش های ازدیاد برداشت (EOR) مورد توجه شرکت های تولید کننده نفت قرار گرفته است. با توجه به اینکه دلیل اصلی به دام افتادن نفت در خلل و فرج سنگ مخزن پدیده موئینگی است، تزریق سورفکتانت (به عنوان یکی از مؤثرترین

روش‌های سیلاب‌زنی شیمیایی) با مکانیسم کاهش کشش بین سطحی (IFT) و آب هوشمند یا آب مهندسی شده^۱ (ITW) با مکانیسم تغییر ترشوندگی سنگ مخزن می‌توانند مورد استفاده قرار گیرد. آب هوشمند آبی با ترکیب یونی متفاوت نسبت به آب موجود در مخزن نفتی (آب سازند) است که با برهم زدن تعادل فیزیکی و شیمیایی مابین سنگ، نفت و آب مخزن، موجبات بازیابی نفت به دام افتاده در مخزن را فراهم می‌نماید [۱]. در واقع، منظور از هوشمندسازی آب، حذف و یا کمینه کردن ترکیبات غیر فعال یونی و همچنین بهینه سازی و بهبود ترکیبات فعال یونی موجود در آب شور تزریقی به مخازن می‌باشد [۲، ۳].

تحقیقات فراوانی طی دو دهه اخیر در این زمینه در دنیا انجام شده است. نتایج محقق نشان داده است که تزریق آب هوشمند می‌تواند یک روش مقرون به صرفه، در دسترس، دوستدار محیط زیست و موثر در برداشت بیشتر نفت از مخازن کربناته شکافدار باشد. اهمیت این موضوع زمانی آشکار می‌شود که بدانیم بیش از ۹۰ درصد مخازن نفتی ایران، کربناته شکافدار می‌باشد. تزریق آب هوشمند می‌تواند ترشوندگی سنگ کربناته را از حالت نفت دوست به حالت خنثی و یا آب‌دوست تغییر داده و آشام آب را به شبکه ماتریسی سنگ افزایش دهد [۴-۶].

نگرانی‌ها در مورد دسترسی به آب، قیمت مناسب و توجه به محیط زیست باعث شده تا تحقیقات بیشتری در مورد توسعه تزریق آب هوشمند برای عملیات ازدیاد برداشت نفت انجام گیرد. کیفیت آب برای تزریق به مخازن نفتی بستگی به عواملی از جمله میزان مواد جامد معلق و محلول در آب دارد. افزایش کمی عوامل ذکر شده می‌تواند اثرات نامطلوبی بر روی نفوذپذیری سنگ مخزن داشته باشد. با وجود نتایج رضایت بخش در ترشوندگی سنگ مخزن با روش آب هوشمند، نتایج بررسی‌های آزمایشگاهی مختلف، اثرات متناقض نمک بر روند IFT را نشان می‌دهند. برخی از پژوهشگران به این نتیجه رسیده‌اند که در حضور نمک، روند IFT صعودی و نامطلوب می‌باشد [۷، ۸]. اما در برخی دیگر منابع، عکس این قضیه یعنی اثر مطلوب نمک در کاهش IFT گزارش شده است [۷، ۹]. علاوه بر این نتایج متناقض، مقدار تغییرات کشش بین سطحی به گونه‌ای نمی‌باشد که بتواند باعث کاهش نیروهای موئینه و بهبود مکانیسم کاهش کشش بین سطحی گردد. بنابراین، برای فعال سازی این مکانیسم و تقویت و بهبود کیفیت سیال تزریقی استفاده از سورفکتانت‌ها می‌تواند راه حل مناسبی باشد.

برای تعیین مقدار و غلظت سورفکتانت در محلول آبی، غلظت بحرانی مایسل (CMC) پارامتر مهمی محسوب می‌شود. به غلظت خاصی از سورفکتانت‌ها که در بالاتر از آن مقدار، تمام سورفکتانت‌های اضافی به توده‌های مایسل منتقل می‌شوند CMC می‌گویند. قبل از عملیات ازدیاد برداشت نفت با روش تزریق سورفکتانت باید این پارامتر اندازه‌گیری گردد. مایسل‌ها دسته‌ای از سورفکتانت‌ها با تراکم زیاد می‌باشند که در یک مایع کلوئیدی با شکل خاصی پراکنده شده‌اند [10، 11]. چندین پارامتر مهم در شکل‌گیری مایسل‌ها و همچنین شکل و اندازه آنها مؤثر می‌باشد که عبارتند از: pH، غلظت سورفکتانت‌ها، قدرت یونی، دما و هندسه مولکول‌های سورفکتانت [۱۲]. پنا^۲ اثر سورفکتانت آنیونی آلکیل‌بنزن سولفونات^۳ را بر کاهش IFT نفت و آب مشاهده کرد. نتایج کار او نشان داد که افزایش تعداد کربن در زنجیره آلکیل سبب کاهش مقدار CMC می‌شود [۱۳].

از سویی دیگر، نتایج تحقیقات نشان داده است که عملکرد محلول‌های آبی می‌تواند وابسته به ترکیب درصد نفت نیز باشد. چندین روش کلی برای دسته‌بندی نفت‌ها توسط مراجع مختلف ارائه شده است، مانند دسته‌بندی بر اساس خواص فیزیکی، ترکیبات عنصری، نوع حلالیت (بر اساس استاندارد SARA) و واحد API [۱۴، ۱۵]. درجه API یکی از شاخص‌های تعیین‌کننده کیفیت نفت می‌باشد که نفت را به سه گروه اصلی نفت‌های سنگین، متوسط و سبک تقسیم‌بندی می‌کند [۱۶]. به طور کلی، میزان اجزاء آسفالتینی در نفت‌های سنگین به مراتب بیشتر از نفت‌های سبک می‌باشد. ترکیبات نفت خام

¹ Ion tuned water

² Pena

³ Alkyl Benzene Sulfonate

شامل انواع هیدروکربن ها، هترواتم ها^۴ (مانند سولفور، اکسیژن و نیتروژن)، ترکیبات فلزی (مانند نیکل، مس، آهن و وانادیوم) و مقداری از سورفکتانت های طبیعی (مانند نفتنیک اسیدها، آسفالتین و رزین) می باشد [۱۶]. از جمله نمونه های بارز اجزاء غیر قطبی و اشباع در ساختار نفت، هیدروکربن های اشباع شاخه دار، حلقوی و خطی می باشند. اجزاء آروماتیک شامل چندین حلقه آروماتیکی (یا حلقه های بنزنی) می باشند. ترکیبات آسفالتینی و رزینی شباهت بسیار زیادی به آروماتیک ها دارند با این تفاوت که دارای ترکیبات عنصری و آروماتیکی بیشتر و همچنین دارای ساختار بزرگ تر می باشند [۱۷]. در میان این مواد، سورفکتانت های طبیعی نفت نقش بسیار مهمی در کم کردن IFT دارند.

باکلی و همکاران^۵ تأثیر شوری و pH (در محدوده ۳ تا ۱۰) بر رفتار IFT ۴۱ نمونه نفت با توجه به خواص کلیدی نفت (عدد اسیدی کل (TAN)، عدد بازی کل (TBN) و مقدار آسفالتین نفت) با استفاده از روش قطره آویزان مورد بررسی قرار دادند. آن ها بیان کردند که TAN و ویسکوزیته عمدتاً در شرایط اسیدی بر IFT اثر می گذارند، به گونه ای که در آن مقدار IFT با افزایش TAN کاهش یافته و با افزایش گرانیروی افزایش می یابد. از طرفی TBN در شرایط تقریباً خنثی و ضعیف بر IFT اثر گذاشته و افزایش آن سبب کاهش مقدار IFT شده است. آن ها هم چنین در مطالعه خود مشاهده کردند که افزایش درصد آسفالتین سبب افزایش مقدار IFT شده است [۱۸].

لشکر بلوکی و همکاران^۶ تأثیر هم افزایی بین یون های نمک NaCl، MgCl₂ و CaCl₂ با رزین و آسفالتین را بر نتایج IFT در شرایط شوری زیاد و کم مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد ترکیب دو یون دوظرفیتی Mg²⁺ و Ca²⁺ منجر به IFT بیشتری نسبت به محلول MgCl₂ می شود [۱۹].

کومار^۷ کشش بین سطحی هیدروکربن های مختلف اعم از نرمال هپتان، دکان، تولوئن، سیکلو هگزان و ترکیبی از نرمال هپتان و تولوئن با مقدار مساوی را در حضور محلول های شور حاوی سورفکتانت های یونی و غیر یونی اندازه گیری کردند. در یافته های او هیچ گونه اثر هم افزایی میان نمک ها و سورفکتانت های غیر یونی (Triton X100 و نونیل فنل اتوکسیلات با نام اختصاری NEO10) مشاهده نشد. در غلظت ثابتی از این سورفکتانت ها، افزایش میزان شوری با روندی افزایشی در IFT همراه بوده است. به علت فصل مشترک کاملاً اشباع نمی شود اما استفاده از سورفکتانت های آنیونی (SDS) و کاتیونی (CTAB) با غلظت های کم، و افزایش میزان شوری تأثیر نامطلوبی بر IFT دارد اما با افزایش غلظت سورفکتانت و در نتیجه اشباعیت کامل در فصل مشترک، با زیاد شدن میزان شوری کاهش IFT مشاهده شد [۱۴]. در بسیاری از مطالعات نوین، بهینه سازی غلظت و نوع یون های موجود در آب تزریقی با نتایج مؤثر افزایش بازیافت نفت همراه بوده است، لذا در این پژوهش عملکرد یون ها و اثر هم افزایی آن با سورفکتانت کاتیونی (CTAB) به منظور کاهش کشش بین سطحی و CMC دو نمونه نفت خام متفاوت مورد بررسی قرار گرفته است. نوآوری اصلی این پژوهش در بررسی همزمان اثر ترکیب یونی آب های شور (به ویژه آب هوشمند با غلظت های اصلاح شده) و دو نمونه نفت خام با تفاوت چشمگیر در نسبت آسفالتین به رزین است. این مطالعه به طور تجربی نشان می دهد که چگونه برهمکنش های بین یون های فعال آب و سورفکتانت می تواند به طور گزینشی بر اساس ترکیب نفت، رفتار بین سطحی را تحت تأثیر قرار دهد و مسیری مطلوب تر برای بازیافت نفت ارائه دهد.

بخش آزمایشگاهی

مشخصات مواد

در این پژوهش از دو نمونه نفت خام مرده با درجه API ۳۲.۳ و ۲۷.۳ با مشخصاتی که در جدول ۱ آورده شده به عنوان فاز آلی استفاده شده است.

⁴ Heteroatomic Species

⁵ Buckley et al.

⁶ Lashkarbolooki et al.

⁷ Kumar

جدول ۱ مشخصات نفت های خام مورد استفاده

ترکیب	واحد	نتایج	
		API=۳۲.۳	API=۲۷.۳
عدد اسیدی کل	mg KOH/g sample	۰.۱۴	۰.۱۰
عدد بازی کل	mg KOH/g sample	۲.۲۲	۲.۴۴
اشباع	درصد وزنی	۴۳	۴۲.۶۸
آروماتیک	درصد وزنی	۴۰	۴۰.۶۹
آسفالتین	درصد وزنی	۷	۹
رزین	درصد وزنی	۱۰	۷
شاخص بی ثباتی کلوئیدی (CII)	-	۱.۰	۱.۱

همان گونه که در جدول ۱ نشان داده شده است ترکیبات بازی هر دو نمونه نفت مورد بررسی بیشتر از ترکیبات اسیدی می باشد (با عدد بازی کل بزرگتر از ۲.۲ و عدد اسیدی کل کوچک تر از ۰.۲ mg KOH/g sample) با این تفاوت که جز رزین نفت سبک تر با درجه API ۳۲.۳ بیشتر از جز آسفالتین می باشد در حالیکه عکس آن برای نفت با درجه API ۲۷.۳ مشاهده شده است. ترکیب فازهای هیدروکربنی، عدد اسیدی و عدد بازی تقریباً مشابه هستند، با مقادیر تقریباً یکسانی از اشباع و آروماتیک، ولی با درصدهای متفاوتی از آسفالتین و رزین. آسفالتین ها و هیدروکربن های اشباع به عنوان عوامل ناپایدارکننده در نظر گرفته می شوند. آسفالتین ها تمایل به تجمع و رسوب دارند و اشباع ها با کاهش قطبیت محیط، انحلال آسفالتین را کاهش می دهند. رزین ها و آروماتیک ها به عنوان عوامل پایدارکننده عمل می کنند. رزین ها با جذب بر سطح آسفالتین ها و ایجاد لایه محافظ، از تجمع آن ها جلوگیری می کنند. آروماتیک ها با قطبیت نسبی و قابلیت حل کنندگی بهتر، آسفالتین ها را در حالت پراکنده نگه می دارند. علاوه بر API نفت، این تفاوت می تواند بر رفتار کشش بین سطحی و جذب سورفکتانت ها در سیستم های نفت/آب مؤثر باشد. شاخص بی ثباتی کلوئیدی (CII)^۸ نیز یک پارامتر نیمه تجربی است که برای ارزیابی پتانسیل رسوب گذاری آسفالتین در نفت خام استفاده می شود. این شاخص بر پایه ترکیبات سازنده نفت خام و بر اساس آنالیز SARA تعریف می شود. این شاخص از نسبت مجموع غلظت اجزای ناپایدارکننده (آسفالتین و اشباع) به مجموع غلظت اجزای پایدارکننده (رزین و آروماتیک) محاسبه می شود:

$$CH = \frac{\text{Saturates (Ashباع) + Asphaltene (آسفالتین)}}{\text{Aromatics (آروماتیک) + Resins (رزین)}} \quad (۱)$$

که در آن تمام مقادیر بر حسب درصد وزنی و از آنالیز SARA بدست می آیند. وقتی $CII < 0.7$ نفت پایدار و احتمال رسوب آسفالتین کم است. در حالیکه $CII > 0.9$ نفت ناپایدار و احتمال رسوب آسفالتین بالا است. در بازه $0.7 \leq CII \leq 0.9$ پایداری نفت متوسط است و ممکن است در شرایط خاصی رسوب تشکیل دهد. نفت با CII بالا (ناپایدار) تمایل بیشتری به تجمع آسفالتین در سطح مشترک نفت/آب دارد که می تواند مانع جذب مؤثر سورفکتانت ها شود، IFT را افزایش دهد و تشکیل میسل را به تأخیر اندازد (CMC بالاتر). یون های دوظرفیتی در آب هوشمند می توانند با برهم کنش با آسفالتین ها و رزین ها، پایداری کلوئیدی را تحت تأثیر قرار دهند و در نتیجه رفتار بین سطحی را تغییر دهند [۱۹]. برای بررسی این مورد، برای فاز آبی از شورآب با ترکیبات مشابه آب دریای خلیج فارس (SW)^۹ و آب مهندسی شده (ITW) (با تغییر یون های

^۸ Colloidal Instability Index

^۹ Seawater

موجود در آب دریا) با قدرت یونی^{۱۰} یکسان (۰.۸) استفاده شده است. به طور کلی، الکترولیت‌ها موادی هستند شامل کاتیون و آنیون که در محیط آبی به یون‌های سازنده خود تفکیک می‌شوند. علاوه بر بارهای تشکیل دهنده محلول الکترولیت، مؤلفه دیگری تحت عنوان قدرت یونی محلول الکترولیت نیز پارامتر تاثیرگذاری می باشد که طبق رابطه ۲ محاسبه می‌شود:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 \quad (2)$$

در این رابطه، I قدرت یونی محلول الکترولیت، C_i غلظت مولی یون (کاتیون یا آنیون) و Z_i بار الکتریکی یون می‌باشد. به منظور بررسی اثر میزان شوری، ابتدا آزمایشات در حضور آب دیونیزه (DW) انجام شده است و سپس اثر هم‌افزایی سورفکتانت در حضور محلول‌های آب شور خلیج فارس (SW) و آب شور خلیج فارس با غلظت ترکیبات فعال دوبرابر شده به عنوان ITW بررسی شده است. غلظت یون‌ها در محلول‌ها مطابق با جدول ۲ و با استفاده از نمک‌های با خلوص بالاتر از ۹۹٪ خریداری شده از شرکت مرک آلمان تنظیم شده است.

جدول ۱ نمک‌های مورد نیاز جهت ساخت محلول شور

نمک	فرمول شیمیایی
کلرید کلسیم بی آب (Calcium chloride anhydrous)	$CaCl_2$
کلرید پتاسیم (Potassium chloride)	KCl
سولفات سدیم (Sodium sulfate)	Na_2SO_4
کلرید سدیم (Sodium chloride)	$NaCl$
کلرید منیزیم ۶ آبه (Magnesium chloride hexahydrate)	$MgCl_2 \cdot 6 H_2O$
منیزیم سولفات ۷ آبه (Magnesium sulfate heptahydrate)	$MgSO_4 \cdot 7 H_2O$

همانطور که در جدول ۳ آورده شده است غلظت ترکیبات فعال یعنی Ca^{2+} ، Mg^{2+} و SO_4^{2-} دو برابر شده است و برای داشتن قدرت یونی یکسان، غلظت یون‌های غیرفعال کاهش یافته. **Error! Reference source not found.** به بیان دقیق‌تر، غلظت Mg^{2+} از ۱۶۰۰ به ۳۲۰۰ ppm، Ca^{2+} از ۴۵۰ به ۹۰۰ ppm و غلظت SO_4^{2-} نیز از ۳۰۰۰ به ۶۰۰۰ ppm افزایش یافته است و در مقابل، یون‌های غیرفعال Na^+ و Cl^- کاهش یافته است. با وجود تغییرات قابل توجه در غلظت یون‌ها و همچنین میزان TDS (کل مواد جامد محلول)، قدرت یونی کلی محلول برابر ۰.۸ و معادل نمونه آب دریا حفظ شده است.

جدول ۳ غلظت یون‌ها در فاز آبی

غلظت (ppm)		
یون‌ها	SW	TIW/2 (SO_4 , Ca^{2+} , Mg^{2+})
Na^+	۱۲۳۵۶	۶۳۳۳
Mg^{2+}	۱۶۰۰	۳۲۰۰
Ca^{2+}	۴۵۰	۹۰۰
Cl^-	۲۲۳۰۵	۱۶۲۶۶
SO_4^{2-}	۳۰۰۰	۶۰۰۰
TDS	۴۱۱۲۶	۵۹۹۱۱

اندازه گیری IFT

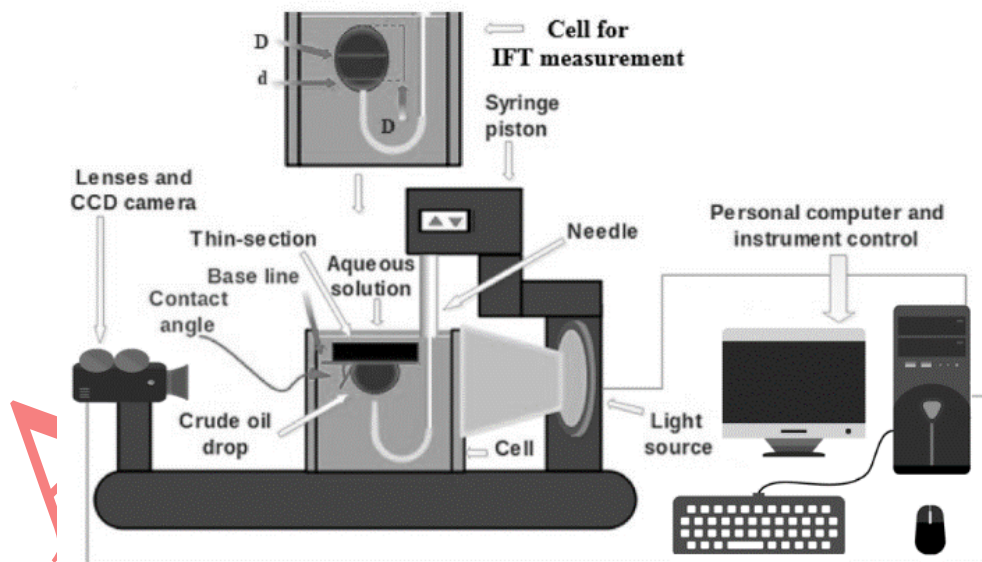
¹⁰ Ionic strength

در این تحقیق آزمایشگاهی، مقادیر عددی کشش بین سطحی با بکارگیری دستگاه ساخت شرکت آتیه پویندگان اکسیر اراک (Apex) اندازه گیری شده است. این دستگاه شامل سیستم تزریق (شامل سرنگ، سوزن و پمپ تزریق)، منبع نور، محفظه شفاف، جک های مختلف برای تنظیم دقیق ارتفاع و جابه جایی قطره در تمام جهات، دوربین و نرم افزار پردازشگر تصویر با دقت بالا می باشد. ویژگی اصلی این فن آوری، اندازه گیری بر مبنای روش قطره آویزان برای ارزیابی IFT می باشد. به طور خلاصه برای اندازه گیری IFT، قطره نفت در نوک نازل قرار داده می شود. در این سیستم، ابتدا فاز آبی در سل مخصوص دستگاه قرار داده می شود و سپس فاز آلی (نفت) با استفاده از سرنگ مخصوص (شکل U) به درون سل تزریق می شود. سیستم با استفاده از دوربین، قطره تشکیل شده در نوک نازل را بر اساس اندازه قطر بزرگ و کوچک آنالیز کرده و بر اساس آن کشش بین سطحی محاسبه می نماید. برای محاسبه کشش بین سطحی فاز نفت و آب، **Error! Reference source not found.** مورد استفاده قرار می گیرد. در این رابطه، g (نماد شتاب گرانش) و $\Delta\rho$ (اختلاف دانسیته میان قطره نفت و محلول آبی) است و H معکوس پارامتر فاکتور شکل ¹¹ (S) می باشد که از **Error! Reference source not found.** قابل محاسبه است. D قطر بزرگ ترین سطح مقطع قطره و d قطر قطره در فاصله D از نوک قطره می باشد. در شکل ۱ شماتیک دستگاه اندازه گیری کشش بین سطحی نمایش داده شده است.

$$\gamma = \frac{\Delta\rho g D^2}{H} \quad (3)$$

$$S = \frac{D}{d} \quad (4)$$

داده های اندازه گیری شده در حالت های دینامیکی (بر اساس زمان) و پس از رسیدن به شرایط تعادلی در شرایط محیط انجام شده است. به منظور انجام یک اندازه گیری معتبر و دقیق، هر داده حداقل سه بار تکرار شده است و متوسط آن گزارش شده است.



شکل ۱ شماتیک اندازه گیری کشش بین سطحی

مدلسازی کشش بین سطحی دینامیکی^{۱۲}

در هنگام تماس دو فاز آب و نفت، تغییرات ایجاد شده در کشش بین سطحی در واحد زمان، کشش بین سطحی دینامیک نامیده می شود. بطور کلی، چیدمان سورفکتانت ها و ذرات قطبی موجود در فصل (لایه) مشترک دو فاز دلیل اصلی این حالت

¹¹ Shape factor

³ Dynamic interfacial tension

دینامیکی درکشش بین سطحی است؛ به گونه‌ای که پس از مدتی با سپری شدن از زمان حالت گذار، کشش بین سطحی به میزان ثابتی می‌رسد که کشش بین سطحی تعادلی نام دارد. یک رابطه تک پارامتری (معادله ۵ Error! Reference source not found.) برای تشریح رفتار دینامیکی مورد استفاده قرار گرفته است [۲۱].

$$\gamma_t = \gamma_e + (\gamma_0 - \gamma_e) 10^{-\frac{t}{\tau}} \quad (5)$$

در رابطه فوق، γ_t نماد کشش بین سطحی در مدت زمان t ، γ_e و γ_0 به ترتیب نماد کشش بین سطحی تعادلی و اولیه می‌باشند و τ زمان جذب^{۱۳} را نشان می‌دهد. به منظور محاسبه زمان جذب، ابتدا باید تابع $\text{Log}((\gamma_t - \gamma_e) / (\gamma_0 - \gamma_e))$ بر حسب زمان رسم شود و در نتیجه شیب این نمودار معادل $-1/\tau$ می‌باشد. علت اصلی نامیدن τ به عنوان زمان جذب، ارتباط مستقیم این ثابت زمانی با سینتیک فرآیند جذب سطحی مولکول‌های فعال در فصل مشترک می‌باشد. تغییرات IFT در طول زمان عمدتاً ناشی از مهاجرت و تجمع تدریجی مولکول‌های سطح فعال (مانند سورفکتانت‌های تزریقی، رزین‌ها، آسفالتین‌ها و سایر مواد فعال طبیعی موجود در نفت) به سطح مشترک نفت-محللول آب است. بنابراین، τ در واقع مشخصه‌ای از سینتیک این فرآیند جذب سطحی محسوب می‌شود [۲۱].

نتایج

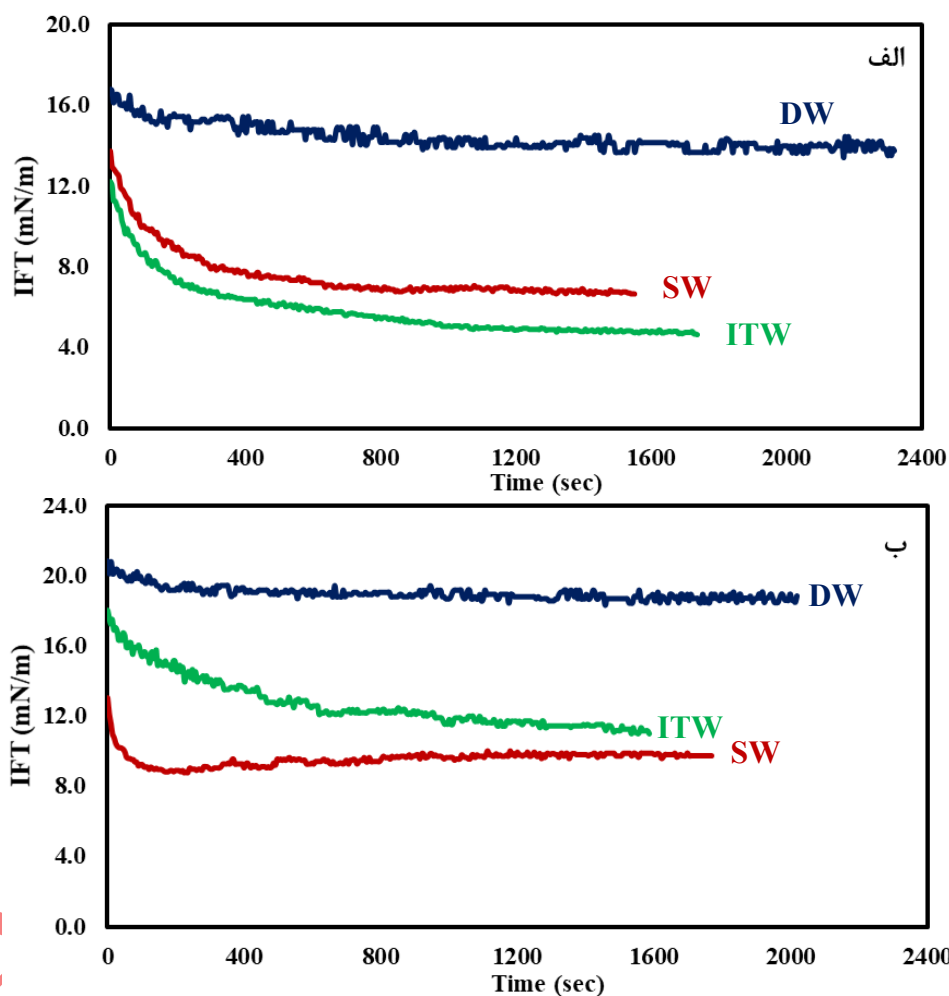
بررسی IFT دینامیکی در حضور آب دیونیزه و آب نمک

در این بخش، ابتدا کشش بین سطحی نمونه نفت/آب دیونیزه و دو نمونه متفاوت آب نمک در طول زمان (کشش بین سطحی دینامیک) مورد ارزیابی قرار گرفته است. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود آب دیونیزه عملکرد نسبتاً ضعیف‌تری را در مقایسه با دو محللول شور نشان داده است. همچنین مشاهده می‌شود که تغییرات برای آب دیونیزه از لحظه شروع تا لحظه تعادل در مقایسه با دو نمونه آب نمک استفاده شده، کم‌تر می‌باشد. لذا می‌توان دریافت که حضور نمک باعث بهبود عملکرد محللول آبی شده است. از طرف دیگر، مقایسه محللول‌های شور نشان می‌دهد که با دو برابر شدن یون‌های دو ظرفیتی (ITW)، کشش بین سطحی در لحظه شروع و تعادل در مقایسه با آب دریا (SW) کاهش یافته است. از این رو، می‌توان عنوان کرد که افزایش یون‌های دو ظرفیتی در محللول شور اثر مطلوبی بر خواص سطحی نفت سبک دارد. با تغییر نوع نفت (شکل ۲ ب) عملکرد مشابهی مشاهده نشد. نتایج حاضر وجود یک کمینه (مینیمم) موقتی را در منحنی IFT دینامیک برای نمونه نفت سبک (API=32.3) در مجاورت SW آشکار می‌سازد (شکل ۲-ب). این مشاهده، بیانگر پیچیدگی بیشتر سینتیک فرآیندهای سطحی در سیستم‌های نفت-آب شور است. در نفت‌های سبک با محتوای رزین بالا، عموماً انتظار می‌رود که مولکول‌های رزینی به سرعت در سطح مشترک جذب شده و کاهش یکنواخت IFT تا رسیدن به تعادل را سبب شوند. با این حال، حضور همزمان مقادیر مشخصی از آسفالتین و طیف متنوعی از ترکیبات قطبی در ساختار رزین‌ها می‌تواند منجر به سینتیک جذب متفاوت و رقابتی گردد. به نظر می‌رسد در مراحل اولیه تماس، گونه‌های سبک‌تر و با قطبیت مناسب (نظیر بخش‌های خاصی از رزین‌ها) با تحرک بالا به سطح مهاجرت کرده و کاهش اولیه IFT را رقم می‌زنند. متعاقباً، گونه‌های سنگین‌تر با میل بیشتر به تجمع (مانند خوشه‌های کوچک آسفالتینی یا بخش‌های سنگین رزینی) با تأخیر به سطح رسیده و جایگزینی جزئی یا بازآرایی لایه جذب شده اولیه را موجب می‌شوند. این بازآرایی می‌تواند به صورت موقت تراکم مؤثر مولکول‌های سطح فعال را کاهش داده و به ظهور یک کمینه در منحنی IFT منجر شود، پیش از آن که سیستم به یک آرایش پایدارتر نهایی برسد.

نقش محیط یونی نیز در این پدیده حائز اهمیت است. آب دریا حاوی مخلوطی از یون‌های تک ظرفیتی (Na^+ , K^+ , Cl^-) و دو ظرفیتی (Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-}) است که هر کدام می‌توانند برهم‌کنش‌های متفاوتی با گروه‌های عاملی قطبی موجود در نفت (مانند گروه‌های کربوکسیلیک، فنولی یا پیریدینی) ایجاد کنند. این برهم‌کنش‌ها می‌توانند الگوی جذب را دچار تغییرات پویا نمایند. برای نمونه، امکان جایگزینی تدریجی یون‌های تک ظرفیتی جذب شده توسط یون‌های دو ظرفیتی با چگالی بار

¹³ Adsorption time

بالتر وجود دارد، فرآیندی که ممکن است با یک تغییرگرذرا در سازمان‌دهی لایه سطحی همراه باشد. مشابه این اثرات وابسته به زمان در برهم‌کنش یون‌ها با سطح‌های فعال در مطالعات دیگر نیز گزارش شده است [19]. نکته قابل تأمل، کاهش شدت یا فقدان این کمینه موقتی در حضور ITW با غلظت دوبرابر یون‌های دوزوفیتی است. این مشاهده نشان می‌دهد که غلظت بهینه یون‌های فعال (به ویژه Ca^{2+} و Mg^{2+}) می‌تواند از همان ابتدا پایداری بیشتری در لایه جذب‌شده ایجاد کند. به بیان دیگر، محیط یونی قوی‌تر و مهندسی‌شده ممکن است با تسهیل تشکیل پیوندهای پایدارتر بین یون‌ها و عوامل سطح‌فعال نفت، فرآیند جذب را به سمت یک روند تک‌مرحله‌ای و یکنواخت سوق داده و از نوسانات گذرا جلوگیری نماید. این موضوع همسو با یافته‌های تحقیقاتی است که بر نقش کلیدی نسبت‌های یونی خاص در دستیابی به پایدارترین حالت بین‌سطحی تأکید دارند [22].



شکل ۲ دینامیکی نمونه‌های نفت / فاز آبی (دیونیزه و آب نمک) (الف) $\text{API}=27.3$ (ب) $\text{API}=22.3$

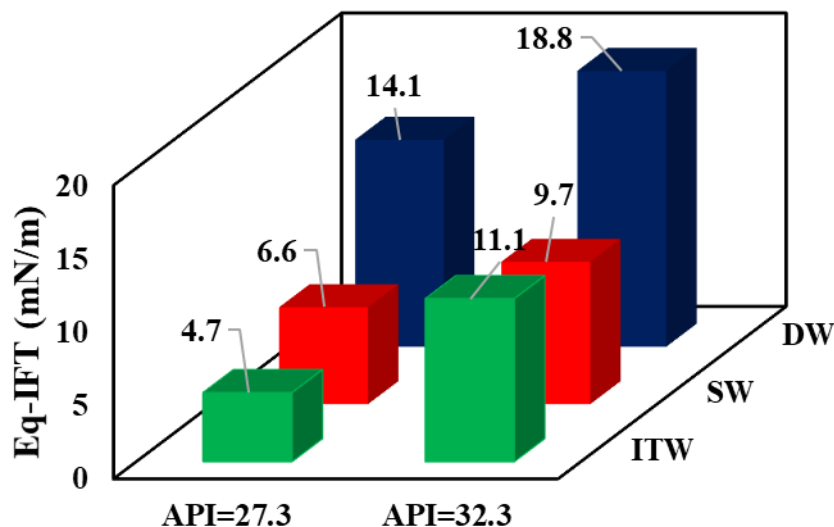
نتایج برازش داده‌های تجربی با مدل نمایی-نزولی (جدول ۴) آورده شده است. به طور کلی، مقدار τ کوچک نشان‌دهنده سینتیک سریع جذب است. مولکول‌های فعال به سرعت به فصل مشترک مهاجرت کرده و آن را اشباع می‌کنند. این حالت معمولاً در سیستم‌های دارای اجزای سبک، با تحرک بالا یا برهم‌کنش‌های جذبی قوی رخ می‌دهد. مقدار τ بزرگ نیز نشان‌دهنده سینتیک کند جذب است و مهاجرت و تجمع مولکول‌ها در سطح به آهستگی صورت می‌گیرد. این پدیده ممکن است به دلیل ویسکوزیته بالا، اندازه مولکولی بزرگ، برهم‌کنش‌های ضعیف یا موانع استریک در سطح باشد. برای نفت سبک‌تر (نمونه A)، بیشترین زمان جذب در آب دیونیزه (DW) برابر ۱۴۰۰ ثانیه و کمترین آن در آب دریا (SW) ۴۵۰ ثانیه

است. درصد خطای برازش برای این نمونه در محدوده ۱.۴ تا ۵.۴٪ قرار دارد. در نمونه نفت سنگین تر (نمونه B)، کمترین زمان جذب در آب دریا (SW) برابر ۵۰ ثانیه و بیشترین آن در آب هوشمند (ITW) ۹۰۰ ثانیه بوده است، در حالی که درصد خطای برازش بین ۰.۹ تا ۱.۷٪ است. این نتایج نشان می‌دهد که مدل نمایی-نزولی قادر است روند تغییرات کشش بین سطحی بر اساس زمان را در شرایط مختلف با دقت مناسبی توصیف کند. نتایج نشان می‌دهد که زمان جذب (τ) و درصد خطای مدل به نوع نفت و فاز آبی بستگی دارد.

به منظور درک بهتر شرایط، کشش بین سطحی نمونه‌های نفت/آب (دیونیزه و نمک) در شکل ۳ پس از قرار گرفتن در شرایط تعادلی گزارش شده است. در نگاه نخست می‌توان دریافت که نمونه نفت A کشش بین سطحی کمتری نسبت به کشش بین سطحی نمونه نفت B داشته و داده‌های این نمونه نفت در بازه ۱۴/۱ تا ۴/۷ mN/m متغیر بوده است در حالیکه برای نمونه نفت B، بازه اعداد بزرگ‌تری (۱۸/۸ تا ۹/۷) بدست آمده است. مقایسه ترکیبات گونه‌های نفت نشان می‌دهد که نمونه A از درصد آسفالتین و گونه‌های بازی بیشتری برخوردار است. بطور کلی، بهترین عملکرد برای نمونه نفت A برای محلول ITW برابر با ۴/۷ mN/m و بدترین عملکرد برای نمونه نفت B /آب دیونیزه مشاهده می‌شود. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در حضور هر دو نمونه نفت با افزودن نمک و یا یون به آب، کاهش کشش بین سطحی اتفاق افتاده است اما برای نمونه نفت A با دو برابر شدن یون‌های دو ظرفیتی (ITW) عملکرد بهتری حاصل شده است در حالیکه برای نمونه نفت B، محلول آب دریا گزینه نسبتاً مناسب‌تری بوده است. بطور کلی، بر اساس نتایج عنوان شده می‌توان بیان کرد که حضور نمک شرایط را با تغییرات مثبت همراه کرده است. از طرف دیگر در حضور محلول‌های شور، کشش بین سطحی به نمونه‌های نفت و خواص آن وابسته بوده است.

جدول ۴ زمان جذب و درصد خطای برازش داده‌های تجربی با مدل نمایی-نزولی

فاز آبی	نمونه نفت A		نمونه نفت B	
	τ	% AARD	τ	% AARD
DW	۱۴۰۰	۱/۴	۵۵۰	۰/۹
SW	۴۵۰	۲/۱	۵۰	۲/۸
ITW	۸۳۰	۵/۴	۹۰۰	۱/۷



شکل ۳ IFT تعادلی نمونه‌های نفت / فاز آبی

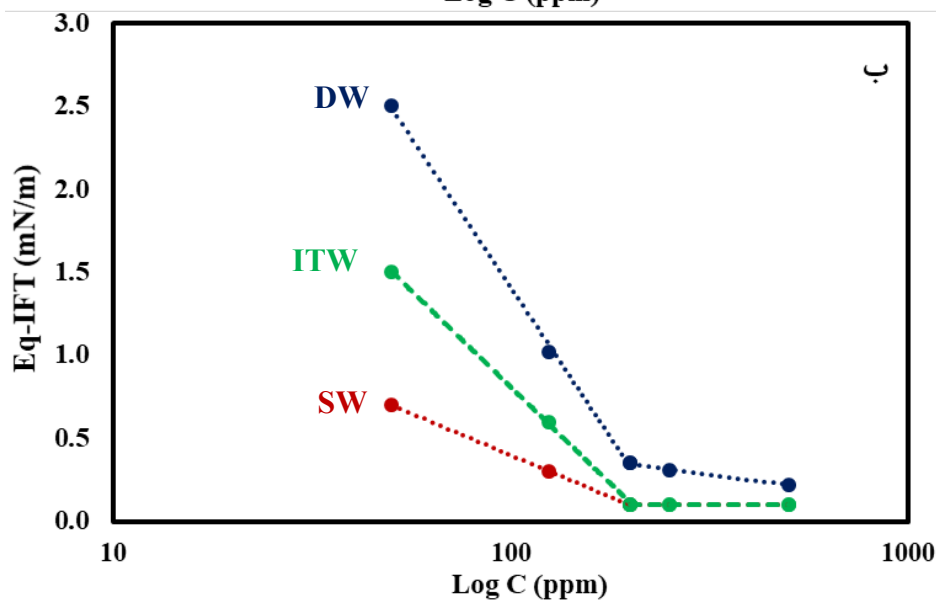
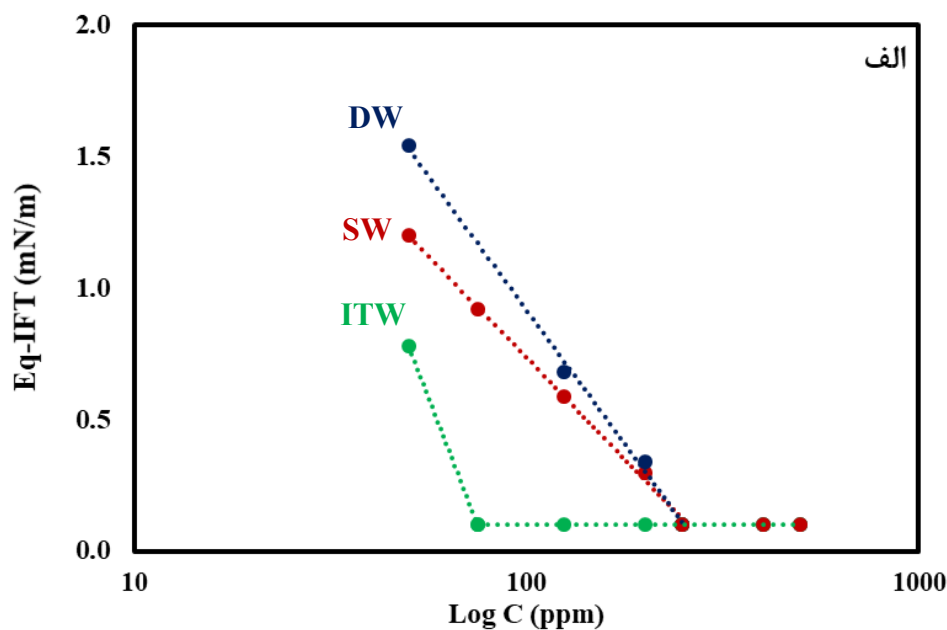
بررسی اثر سورفکتانت کاتیونی CTAB

در بررسی قبلی مشاهده شد که آب (دیونیزه و نمک) قابلیت کاهش IFT تا مقادیر کمتر از 0.1 mN/m را ندارند در این بخش عملکرد سورفکتانت از گروه یونی و خانواده کاتیونی با نام CTAB مورد بررسی قرار گرفته است و غلظت بحرانی مایسل یا به اختصار CMC آن شکل در حضور محلول‌های آبی بر اساس نوع نفت اندازه گیری شده است (شکل ۴). در شکل ۴ (الف) مشاهده می‌شود که در حضور این سورفکتانت، کشش بین سطحی در غلظت CMC به میزان قابل توجهی کاهش یافته و پس از آن روندی ثابتی به خود گرفته است. اگرچه با افزایش غلظت، IFT هر سه نمونه آب کاهش یافته اما شیب نمودارها در راستای کاهش کشش بین سطحی در بازه قبل از CMC برای هر محلول متفاوت می‌باشد. تحلیل کمی شیب منحنی‌ها در ناحیه زیر بحرانی (پیش از CMC)، معیار حساس و مهمی برای ارزیابی کارایی و بازدهی جذب سطحی سورفکتانت و درک مکانیزم‌های غالب در هر سیستم ارائه می‌نماید [23]. شیب تندتر بیانگر این است که هر واحد افزایش غلظت سورفکتانت، کاهش مؤثرتری در کشش بین سطحی ایجاد می‌کند، که به طور مستقیم به چیدمان بهینه‌تر و تراکم بالاتر مولکول‌های سورفکتانت در فصل مشترک مرتبط است. به طور کلی زمانی که سورفکتانت‌ها وارد سیستم نفت/آب می‌شوند، با توجه به ساختار آمفیفیلیک شان به سمت فصل مشترک مهاجرت کرده و در آنجا تجمع می‌کنند. این عمل تا جایی ادامه پیدا خواهد کرد که نیروی دافعه میان گروه سر سورفکتانت‌ها و ممانعت فضایی اجازه قرارگیری سورفکتانت بیشتر را در فصل مشترک نمی‌دهد. CTAB یک سورفکتانت کاتیونی است که در آب یونیزه شده و کاتیون‌های آمونیومی با بار مثبت تولید می‌کند. این یون‌ها در سطح مشترک نفت/آب تجمع کرده و باعث کاهش کشش بین سطحی می‌شوند. زمانی که غلظت سورفکتانت به مقدار مشخصی برسد، مولکول‌ها به جای سطح، در فاز آبی تجمع کرده و میسل تشکیل می‌دهند. این نقطه همان CMC است.

علاوه بر این، یک برهم‌کنش خوب بین زنجیره‌های هیدروکربنی آب-گریز، پایداری لایه‌های سورفکتانت مخلوط را افزایش می‌دهد که در نتیجه سبب کاهش IFT بعد از افزودن CTAB به محلول می‌شود. با وجود این روند مستقیم برای نفت‌های مورد مطالعه، عملکرد متفاوتی در قدرت یونی 0.8 (شوری بالا) مشاهده شد. نتایج نشان می‌دهد که عملکرد سورفکتانت ممکن است تا حدودی تحت تأثیر نوع نفت خام باشد که اهمیت بررسی ویژگی‌های نفت خام بر روی IFT آن‌ها را نشان می‌دهد. علاوه بر آن، نتایج نشان می‌دهد که نقطه CMC برای آب دیونیزه و آب دریا برای نمونه نفت B یکسان می‌باشد و برای ITW نقطه CMC در مقایسه با دو محلول دیگر به شدت کاهش یافته است.

با تغییر نوع نفت (شکل ۴ ب)) مشاهده می‌شود که مقادیر کشش بین سطحی برای آب دیونیزه در بازه $2/5 \text{ mN/m}$ تا $0/1$ قرار گرفته است. در حضور نمونه نفت B کشش بین سطحی برای ITW در بازه $1/5 \text{ mN/m}$ تا $0/1$ می‌باشد در حالی که مقادیر مطلوب‌تری برای محلول آب دریا ($IFT < 0/1 \text{ mN/m}$) مشاهده می‌گردد. نقطه CMC برای این محلول‌ها تقریباً یکسان است اما شیب خطوط به شدت تحت تأثیر نوع محلول قرار گرفته است. برای نمونه نفت سبک‌تر با محتوای رزین بالا، شیب منحنی‌ها به ترتیب $ITW > SW > DW$ است. شیب قابل توجه منحنی مربوط به ITW حاکی از بالاترین کارایی CTAB در این محیط است. این پدیده را می‌توان ناشی از هم‌افزایی قوی بین یون‌های دوظرفیتی (Ca^{2+} و Mg^{2+}) و سورفکتانت کاتیونی دانست. بر اساس مدل‌های جذب سطحی، یون‌های دوظرفیتی با بار مثبت بالا می‌توانند به عنوان پل‌های یونی عمل کرده و دافعه الکترواستاتیکی قوی بین سرهای مثبت مولکول‌های CTAB را در فصل مشترک کاهش دهند [24]. این کاهش دافعه، انرژی آزاد جذب سطحی را کمتر منفی کرده و مهاجرت مولکول‌ها به سطح و بسته‌بندی فشرده‌تر آن‌ها را تسهیل می‌نماید. در نتیجه، هر مولکول افزوده شده سهم بهینه‌ای در کاهش کشش بین سطحی دارد. در محیط SW با غلظت متوسط این یون‌ها، شیب متوسط و در DW فاقد این یون‌ها، شیب کمتری مشاهده می‌شود که تأییدکننده نقش کلیدی یون‌های دوظرفیتی در بهبود سینتیک و ترمودینامیک جذب است.

در مورد نفت سنگین تر با محتوای آسفالتین بالا، یک کاهش کلی در شیب تمامی منحنی‌ها نسبت به نفت سبک مشاهده می‌گردد. این کاهش آشکار در کارایی CTAB، مستقیماً به رقابت برای سایت‌های جذب سطحی در فصل مشترک نسبت داده می‌شود. مولکول‌های آسفالتین به عنوان سطح‌فعال‌های طبیعی قوی با وزن مولکولی بالا و میل شدید به تجمع در سطح مشترک، بخش قابل‌توجهی از فصل مشترک را پیش از افزودن سورفکتانت اشغال می‌کنند [19]. این لایه پیش‌تشکیل‌شده آسفالتینی، نه تنها تعداد سایت‌های در دسترس برای جذب CTAB را محدود می‌کند، بلکه ممکن است با ایجاد یک سد استریکی و نفوذناپذیری، مهاجرت مولکول‌های سورفکتانت به سطح را نیز با مشکل مواجه سازد [25]. در چنین شرایطی، افزایش غلظت CTAB ابتدا صرف جایگزینی یا جابجایی نسبی این لایه آسفالتینی می‌شود و در نتیجه تأثیر آن بر کاهش کشش بین سطحی (شیب منحنی) به ازای هر واحد افزایش غلظت، کم‌رنگ‌تر می‌گردد. همچنین، تفاوت نسبی کم‌تر بین شیب منحنی‌های محیط‌های آبی مختلف برای این نفت، گویای آن است که در حضور مقادیر بالای آسفالتین، مکانیزم رقابت جذب، اثر غالب بوده و مزیت ناشی از بهینه‌سازی ترکیب یونی محیط آبی تا حد زیادی تحت‌الشعاع این رقابت قرار می‌گیرد. رابطه معکوس بین کارایی جذب (شیب) و مقدار CMC، صحت تحلیل مبتنی بر سینتیک جذب سطحی را تأیید می‌کند.



شکل ۴ اندازه گیری غلظت بحرانی مایسل در حضور CTAB بر اساس شوری الف (API=۲۷.۳ ب) API=۳۲.۳

جدول ۵ نقطه CMC سورفکتانت CTAB بر اساس نوع نفت در حضور محلول های آبی مختلف

محلول آبی	CMC (ppm)	
	API=۲۷.۳	API=۳۲.۳
آب دیونیزه	۲۵۰	۲۰۰
آب دریا	۲۵۰	۲۰۰
آب هوشند	۷۵	۲۰۰

در جدو ۵ به اختصار نقطه CMC نمونه های نفت / CTAB بر اساس محلول های پایه گزارش شده است. نتایج نشان می دهد که CMC سورفکتانت CTAB به شدت به نوع نفت و محلول آبی بستگی دارد. برای نفت سبک تر (API 27.3)، CMC در آب دیونیزه و آب دریا برابر ۲۵۰ ppm و در آب هوشمند به طور قابل توجهی کاهش یافته و به ۷۵ ppm رسیده است. این

کاهش نشان‌دهنده تعامل مؤثر اجزای آب هوشمند با سورفکتانت و افزایش توانایی کاهش کشش بین سطحی است. برای نفت سنگین‌تر (API 32.3)، CMC در تمامی محلول‌ها ثابت و برابر ۲۰۰ ppm باقی مانده است، که نشان‌دهنده تأثیر کمتر نوع آب بر سیستم نفت سنگین در حضور CTAB است. به عبارت دیگر، در حضور نمونه نفت B ماهیت سورفکتانت در نقطه CMC به نوع محلول آبی وابسته نیست اما در حضور نمونه نفت A، محلول آبی بر نقطه CMC اثرگذار است. نفت سبک‌تر (API ۳۲.۳) با آسفالتین کمتر و رزین بیشتر، در حضور آب هوشمند (ITW) CMC خود را حفظ می‌کند، در حالی که نفت سنگین‌تر (API ۲۷.۳) با آسفالتین بالاتر و رزین کمتر، کاهش چشمگیری در CMC در آب هوشمند دارد. این نتایج نشان می‌دهند که ترکیب آسفالتین و رزین و نوع آب شور به طور مشترک تعیین‌کننده CMC سورفکتانت CTAB هستند. به منظور یافتن یک رابطه منطقی بین ویژگی‌های مهم نفت خام و تأثیرات آنها بر نتایج کشش بین‌سطحی مخلوط‌های سورفکتانت، چندین پارامتر مرتبط با نفت خام و همچنین ویژگی‌های ساختاری آسفالتین و رزین بر اساس مقادیر IFT مخلوط‌های سورفکتانت مورد بررسی قرار گرفتند. ابتدا، یک مرور ادبی جامع برای شناسایی پارامترهای مهم نفت خام که احتمالاً بر رفتار IFT تأثیر می‌گذارند، انجام شد. گزارش شده است که فعالیت سطحی آسفالتین‌ها در سیستم نفت/آب با پایداری آنها و به نوع نفت مرتبط است. به دلیل پایداری آسفالتین‌ها توسط رزین‌ها [26]، پایداری آسفالتین‌ها به نسبت‌های (آروماتیک + رزین) / (اشباع + آسفالتین) [27] و همچنین (آروماتیک × رزین) / (اشباع × آسفالتین) [26] نسبت داده شد. Tichelkamp و همکاران [۲۶] با مقایسه نتایج مبتنی بر کسرهای آسفالتین، رزین، آروماتیک و اشباع چهار نمونه نفت مختلف برای سیستم‌های شامل سدیم دودسیل بنزن سولفونات و سدیم دی‌اکتیل سولفوسوکسینات به عنوان سورفکتانت و چهار نفت خام متفاوت، یک رابطه خطی بین مقادیر IFT و پایداری آسفالتین مشاهده کرده‌اند. در حالیکه داده‌های رمضانی و همکاران برای مخلوط سورفکتانتی متفاوت نشان داد که هیچ رابطه‌ای بین پارامتر پایداری آسفالتین و مقادیر IFT وجود ندارد [۲۸]. در پژوهش اخیر، عملکرد بهتر سورفکتانت‌های کاتیونی در کاهش CMC در حضور نفت سنگین‌تر (API ۲۷.۳) با آسفالتین بالاتر و رزین کمتر می‌تواند به دلیل بسته‌بندی مناسب سورفکتانت‌هایی با بار مخالف در فصل مشترک نفت و محلول باشد. هم‌افزایی مناسب سورفکتانت در حضور یون به دلیل برهمکنش مناسب نیروهای دوقطبی-دوقطبی القایی در فصل مشترک می‌باشد که انرژی آزاد سطح لایه هیدراته را کاهش می‌دهد. علاوه بر این، مکانیسم جذب سورفکتانت‌ها در فصل مشترک توسط یون و تغییر تعادل آب-دوست-نفت-دوست سورفکتانت‌ها به طور هم‌زمان نتایج IFT را در حضور یون‌ها تعیین می‌کند [۲۸]. نتایج تجربی این پژوهش به روشنی نشان می‌دهد که عملکرد سورفکتانت کاتیونی CTAB و نقطه CMC آن صرفاً به ترکیب یونی فاز آبی وابسته نیست، بلکه به‌طور چشمگیری تحت تأثیر ساختار کلئیدی نفت، به‌ویژه نسبت آسفالتین به رزین و شاخص بی‌ثباتی کلئیدی (CII) قرار دارد. اگرچه هر دو نمونه نفت مورد بررسی در محدوده $CII > 0.9$ قرار دارند که نشان‌دهنده ناپایداری ذاتی و تمایل بالای آسفالتین‌ها به تجمع و رسوب است؛ با این حال، نفت سنگین‌تر به دلیل نسبت نامطلوب‌تر آسفالتین/رزین، ناپایدارتر از نفت سبک‌تر می‌باشد. این تفاوت در پایداری کلئیدی، به‌طور مستقیم رفتار مشاهده‌شده در جدول ۵ و شکل ۴ را تبیین می‌کند. برای نفت پایدارتر (API=32.3 و CII پایین‌تر)، فراوانی رزین‌ها (۱۰٪) نسبت به آسفالتین‌ها (۷٪)، پایداری کلئیدی بیشتری به آن بخشیده است. رزین‌ها با احاطه کردن آسفالتین‌ها و تشکیل یک لایه محافظ، از تجمع گسترده آن‌ها در سطح مشترک جلوگیری می‌کنند. در نتیجه، فصل مشترک در ابتدا کمتر توسط لایه‌های سخت آسفالتینی اشغال شده و CTAB می‌تواند با مانع کمتری جذب شود. ثابت ماندن CMC برای هر سه محیط (DW, SW, ITW) علیرغم تغییر ترکیب یونی، تأیید می‌کند که در این سیستم، مکانیزم چیدمان بهینه CTAB (ناشی از پایداری طبیعی نفت) بر اثرات یونی غلبه دارد. به عبارت دیگر، از آن‌جا که لایه جذب‌شده CTAB حتی در غیاب یون‌های دوظرفیتی نیز به صورت نسبتاً فشرده شکل می‌گیرد، افزودن SW و ITW دیگر تأثیر محسوسی بر غلظت لازم برای اشباع سطح و شروع میسل‌شدن ندارد، هرچند می‌تواند مقدار IFT در نقطه CMC را تا حد بیشتری کاهش دهد (از ۰.۵ mN/m در DW به ۰.۱ mN/m در SW و ITW).

به طور کلی زمانی که نمک به محلول حاوی یک نوع سورفکتانت اضافه می‌شود، مولکول‌های آب با افزایش یون‌ها و هیدراته کردن یون‌های موجود از سورفکتانت‌ها جدا می‌شوند. بنابراین سورفکتانت‌ها به دلیل کاهش حلالیت به فصل مشترک رفته و مقدار IFT را کاهش می‌دهند که به این عمل "اثر نمک زدایی" گفته می‌شود. با توجه به برهمکنش سورفکتانت‌ها و تجمع آن‌ها در فصل مشترک پدیده اثر نمک زدایی عملکرد سورفکتانت‌ها را حتی در شوری زیاد بهبود می‌بخشد [۲۹].

هرچه ظرفیت و قطبیت یون مخالف بیشتر باشد پیوند قوی‌تر بوده و هرچه شعاع یون هیدرات شده بیشتر باشد پیوند ضعیف‌تر است. بنابراین وقتی یون‌هایی مانند Mg^{2+} در سیستم حضور دارند، نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین گروه سر سورفکتانت‌ها در فصل مشترک به دلیل پیوند قوی میان سورفکتانت‌ها و یون‌ها کاهش می‌یابد و فصل مشترک از سورفکتانت‌ها فشرده می‌شود. در این حالت به دلیل وجود تعداد کمی از سورفکتانت‌ها در فصل مشترک عملاً برهمکنش میان سورفکتانت‌های از بین می‌رود. میدان الکتریکی قوی (به دلیل حضور یون‌ها در شرایط شوری زیاد) و افزایش گشتاور دوقطبی القایی منجر به کاهش نیروهای دافعه بین سورفکتانت‌ها و اثر هم‌افزایی می‌شود.

از آنجائیکه عدد اسیدی/بازی و درصد اشباع و آروماتیک در هر دو نفت تقریباً مشابه است، بنابراین تفاوت اصلی CMC برای DW و SW ناشی از نسبت آسفالتین/رزین است. رزین بیشتر در نفت سبک‌تر باعث بهبود انحلال سورفکتانت و کاهش CMC (۲۵۰ ppm نسبت به ۲۰۰ ppm). به عبارتی، نوع نفت و ترکیب آن (آسفالتین/رزین) در تعامل با سورفکتانت و محلول آبی، تعیین‌کننده اصلی رفتار بین‌سطحی و تشکیل میسل بوده است. آسفالتین تمایل دارد در مرزهای بین‌سطحی تجمع کند و باعث افزایش CMC شود، زیرا مانع تشکیل میسل‌ها می‌شود. به همین دلیل نفت سنگین‌تر با آسفالتین بیشتر، در حضور آب دیونیزه و آب دریا، CMC بالاتری (۲۵۰ ppm) نسبت به نفت سبک‌تر دارد، ولی در آب هوشمند به دلیل تعامل بهتر سورفکتانت با رزین و اجزای فعال آب هوشمند اثر کاهش CMC شدید برای نفت سنگین‌تر مشاهده شد (۷۵ ppm). در آب هوشمند، کاهش شدید CMC برای نفت سنگین‌تر نشان‌دهنده تعامل قوی بین سورفکتانت و اجزای فعال محلول آب هوشمند (نمک‌ها) است که باعث تسریع تشکیل میسل می‌شود.

نتیجه‌گیری

این پژوهش با هدف بررسی اثر هم‌افزایی یون‌های فعال موجود در آب هوشمند و سورفکتانت کاتیونی CTAB بر کاهش بین‌سطحی و غلظت بحرانی مایسل (CMC) دو نمونه نفت خام با درجه API متفاوت انجام شد. یافته‌های اصلی به شرح زیر است:

- مهم‌ترین یافته این مطالعه آن است که پاسخ سیستم نفت-آب-سورفکتانت به ترکیب یونی آب، به‌طور تعیین‌کننده‌ای به ساختار کلئیدی نفت، به‌ویژه نسبت آسفالتین به رزین و شاخص بی‌ثباتی کلئیدی (CII)، وابسته است. این وابستگی در دو جهت متفاوت ظاهر شد.
- در نفت ناپایدارتر ($API=27.3$) با آسفالتین بیشتر و CII بالاتر، آسفالتین‌ها با تشکیل یک سد نفوذناپذیر در سطح مشترک، کارایی CTAB را کاهش داده و CMC در آب دیونیزه و آب دریا در سطح بالایی (۲۵۰ ppm) باقی ماند. در این سیستم، آب هوشمند (ITW) توانست با مکانیزم پل‌های یونی و کاهش دافعه الکترواستاتیکی، بر این سد غلبه کرده و CMC را به‌طور چشمگیری به ۷۵ ppm کاهش دهد. در صورتیکه در نفت با پایداری نسبی بالاتر ($API=32.3$) با رزین بیشتر و CII پایین‌تر، به دلیل جلوگیری رزین‌ها از تجمع آسفالتین، فصل مشترک برای جذب CTAB مساعدتر بود. در نتیجه، CMC بدون تأثیرپذیری از نوع محلول آبی، ثابت و برابر با ۲۰۰ ppm ماند.

- تحلیل سینتیک جذب سطحی با مدل نمایی-نزولی نشان داد که زمان جذب (τ) به نوع نفت و فاز آبی حساس است.
- در تمامی سیستم‌ها، افزودن یون‌های نمک (ITW و SW) نسبت به آب دیونیزه، منجر به کاهش کشش بین‌سطحی تعادلی گردید.
- در مجموع، نسبت رزین به آسفالتین و CHI به عنوان پارامترهای کلیدی در طراحی سیال تزریقی شناسایی شدند. موفقیت آب هوشمند در کاهش CMC صرفاً محدود به نفت‌های ناپایدار با آسفالتین بالا بود. این یافته‌ها بر ضرورت تطبیق استراتژی تزریق با ویژگی‌های ذاتی نفت مخزن تأکید دارد و نشان می‌دهد که طراحی سیال تزریقی بهینه برای مخازن نفت سنگین و سبک، نیازمند رویکردهایی متفاوت و مبتنی بر شناخت دقیق ساختار کلوئیدی نفت است.

منابع

- [1] سیر & لشکر بلوکی (۲۰۲۴). اثر ترکیب سورفکتانت‌های شیمیایی بر ضریب پخش‌شوندگی و عدد موئینگی در مخزن نفتی دولومیتی. پژوهش نفت؛ ۳۳(۶-۱۴۰۲): ۴۲-۱۳۰.
- [2] Al Shalabi E.W., Sepehrnoori K. & Delshad M., SPE Western Regional & AAPG Pacific Section Meeting 2013 Joint Technical Conference, Society of Petroleum Engineers, 2013.
- [3] براری، لشکر بلوکی & عابدینی (۲۰۲۳). اثر طول زنجیر بخش کاتیونی مایع‌یونی بر پایه امیدازولیموم بر ضریب پخش‌شوندگی نفت خام بر روی سنگ دولومیتی در حضور یون‌های سولفات و کلراید. پژوهش نفت ۳۳. ۱۳۳.
- [4] صائب احمدی؛ محسن وفایی سفتی؛ علیرضا بهرامیان؛ سیدامیر رستگار & خسرو جراحیان (۱۳۹۴). بهینه سازی و مدل سازی زاویه تماس با استفاده از روش سطح پاسخ در فرآیند تغییر ترشوندگی سنگ کربناته توسط آب هوشمند. پژوهش نفت دوره ۲۵، شماره ۸۳، آذر و دی ۱۳۹۴، صفحه ۱۵۹-۱۷۰.
- [5] منتظری، مصطفی، شهرآبادی، عباس، نورعلی‌شاهی & عمیدالدین، (۲۰۱۸) بررسی پدیده تغییر ترشوندگی در فرآیند تزریق آب هوشمند به مخازن کربناته با استفاده از آزمایش پتانسیل زتا و زاویه تماس. پژوهش نفت؛ ۲۸-۹۷ (4): 29-39.
- [6] محمدی، ریاحی & سیاوش (۲۰۲۰). بررسی عملکرد و سازگاری نمونه آب‌های هوشمند حاوی بازدارنده‌های رسوب در مخازن کربناته. پژوهش نفت ۲۹(۶-۹۸): ۴-۲۳.
- [7] Aveyard R. & Saleem S.M. (1976). Interfacial tensions at alkane-aqueous electrolyte interfaces. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases 72. 1609.
- [8] Cai B.-Y., Yang J.-T. & Guo T.-M. (1996). Interfacial tension of hydrocarbon+ water/brine systems under high pressure. Journal of chemical & engineering data 41. 493.
- [9] Alotaibi M. & Nasr-El-Din H. (2009). Effect of brine salinity on reservoir fluids interfacial tension. Soc. Pet. Eng.
- [10] McNaught A.D. & Wilkinson A., Compendium of chemical terminology. Blackwell Science Oxford, 1997.
- [11] Slomkowski S., Alemán J.V., Gilbert R.G., Hess M., Horie K., Jones R.G., Kubisa P., Meisel I., Mormann W. & Penczek S. (2011). Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC Recommendations 2011). Pure and Applied Chemistry 83. 2229.
- [12] Hamley I.W., John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

- [13] Pena A. (2015). Experimental evaluation of linear alkylbenzene sulphonates for enhanced oil recovery. Instituto Superior Técnico 1.
- [14] Kumar B., Graduate Studies, 2012.
- [15] Kananpanah S., Bayat M., Mousavian M. & Nazar A.S. (2016). Impacts of physico-chemical properties of asphaltene aggregates on optimization of the thermal de-asphaltene process. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 147. 718.
- [16] Hughey C.A., Rodgers R.P. & Marshall A.G. (2002). Resolution of 11 000 compositionally distinct components in a single electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrum of crude oil. *Analytical Chemistry* 74. 4145.
- [17] Fan T., Wang J. & Buckley J.S., SPE/DOE improved oil recovery symposium, Society of Petroleum Engineers, 2002.
- [18] Buckley J.S. & Fan T. (2007). Crude oil/brine interfacial tensions1. *Petrophysics-The SPWLA Journal of Formation Evaluation and Reservoir Description* 48.
- [19] Lashkarbolooki M., Riazi M., Ayatollahi S. & Hezave A.Z. (2016). Synergy effects of ions, resin, and asphaltene on interfacial tension of acidic crude oil and low-high salinity brines. *Fuel* 165. 75.
- [20] Wright M.R., An introduction to aqueous electrolyte solutions. John Wiley & Sons, 2007.
- [21] Lashkarbolooki M., Riazi M. & Ayatollahi S. (2017). Effect of CO₂ and natural surfactant of crude oil on the dynamic interfacial tensions during carbonated water flooding: experimental and modeling investigation. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 159. 58.
- [22] Alotaibi M.B. & Nasr-El-Din H.A., SPE International Conference on Oilfield Chemistry?, SPE, 2009, p. SPE-121565-MS.
- [23] Rosen M.J. & Kunjappu J.T., Surfactants and interfacial phenomena. John Wiley & Sons, 2012.
- [24] Kumari M., Singh U.K., Khan A.B., Malik M.A. & Patel R. (2018). Effect of bovine serum albumin on the surface properties of ionic liquid-type Gemini surfactant. *Journal of Dispersion Science and Technology* 39. 1462.
- [25] Andersen S.I. & Speight J.G. (1993). Observations on the critical micelle concentration of asphaltenes. *Fuel* 72. 1343.
- [26] Tichelkamp T., Vu Y., Nourani M. & Øye G. (2014). Interfacial tension between low salinity solutions of sulfonate surfactants and crude and model oils. *Energy & Fuels* 28. 2408.
- [27] Solaimany Nazar A. & Bayandory L. (2008). Investigation of asphaltene stability in the Iranian crude oils. *Iranian Journal of Chemical Engineering (IJCHE)* 5. 3.
- [28] Ramezani M., Lashkarbolooki M. & Abedini R. (2022). Experimental investigation of different characteristics of crude oil on the interfacial activity of anionic, cationic and nonionic surfactants mixtures. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 214. 110485.
- [29] Ramezani M., Abedini R. & Lashkarbolooki M. (2023). Experimental study about the effect of SiO₂ nanoparticle in surfactant performance on IFT reduction and wettability alteration. *Chemical Engineering Research and Design* 192. 350.

Laboratory Study of the Effect of Oil Composition and the Synergistic Effect of Active Ions Present in Seawater on the Dynamic Interfacial Tension of Crude Oil/Cationic Surfactant (CTAB) Solution

In many recent studies, optimizing the concentration and type of ions in injection water has led to effective improvements in oil recovery. In this research, the effect of crude oil type and different aqueous solution compositions on the interfacial properties and critical micelle concentration (CMC) of the cationic surfactant CTAB was experimentally investigated. Two crude oil samples with API gravity of 27.3 and 32.3, differing in asphaltene and resin ratios and with slight differences in total acid and base numbers, as well as in hydrocarbon phase compositions (saturates and aromatics), were used. The experiments included measuring dynamic and equilibrium interfacial tension (IFT) in the presence of deionized water (DW), seawater (SW), and engineered Persian Gulf seawater with the doubled concentration of divalent ions (SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+}) (ITW). Although the IFT for both crude oils in the presence of salt reached below 0.1 mN/m, the CMC analysis showed that for the lighter oil (32.3 API) in the presence of ITW, the CMC value decreased to 75 ppm, while for the heavier oil (27.3 API), it remained almost constant at 200 ppm. The lighter oil, with more resin and less asphaltene (higher asphaltene/resin ratio and lower colloidal instability index), provided more favorable conditions for CMC reduction and micelle formation. Adsorption kinetics analysis also showed that the adsorption time (τ) for the light oil in the presence of ITW is shorter, indicating faster surface process kinetics in this system. Overall, the results demonstrated that the synergy between the active ions in smart water and the CTAB surfactant can effectively reduce IFT and CMC, and improve conditions for advanced oil recovery. The findings of this study clearly show that the resin-to-asphaltene ratio and the colloidal instability index play a key and decisive role in the surface activity of brine-surfactant systems.

Keywords: Surfactant, Smart Water, Dynamic Interfacial Tension, CTAB, Total acid number, Total base number