

بررسی اثر حلالیت ترکیبات نفت خام اسیدی در آب بر کشش سطحی و بین سطحی در فرآیند تزریق آب کم شور

محسن بهاء‌لو هوره، سلمان قربانی‌زاده و بهزاد رستمی*

انستیتو مهندسی نفت، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۲/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۸/۶

چکیده

در این مطالعه سعی شده است تا اثر حلالیت ترکیبات آمفیفیلیکی نفت خام اسیدی در آب بر کشش سطحی و کشش بین سطحی در کنار نمک‌های کلرید سدیم و سولفات سدیم و سولفات سدیم مورد بررسی قرار گیرد. بر همین اساس، آب مقطر به همراه آب نمک‌های سدیم کلرید و سدیم سولفات در قدرت یونی صفر تا ۲ M در تماس با نفت خام قرار داده شدند تا به صورت اشباع از ترکیبات آمفیفیلیکی درآیند. بررسی اثر این ترکیبات بر روی خواص آب‌های در تماس، توسط آزمایشات pH، مقدار کل کربن آلی (TOC)، کشش سطحی آب/هوا و کشش بین سطحی آب/نرمال دکان انجام شد. نتایج نشان می‌دهد مقدار کمی از ترکیبات آمفیفیلیکی نفت خام، به خصوص ترکیبات بازی و اسیدی، در آب حضور پیدا می‌کنند که تأثیر به‌سزایی در کاهش کشش سطحی و بین سطحی دارند. همچنین، مشاهدات نشان می‌دهد که برای هر دو آب نمک کلرید سدیم و سولفات سدیم با افزایش قدرت یونی آب، نقطه شوری بهینه‌ای در بازه ۰/۱ تا ۰/۲۵ M برای هر دو نمک وجود دارد که مقدار کشش سطحی و بین سطحی در این نقطه کمینه می‌شود.

کلمات کلیدی: کشش سطحی، کشش بین سطحی، آب نمک، نفت خام، ترکیبات آمفیفیلیک.

مقدمه

سولفات، کلسیم و منیزیم مورد بررسی قرار داد [۳-۱۵]. این اصلاحات می‌تواند با تغییر برهم‌کنش‌های حوزه سیال/سیال و سیال/سنگ سبب ازدیاد برداشت نفت شود. به صورت کلی، تغییرات ترشوندگی (به عنوان مهمترین عامل)، مهاجرت ذرات ریز، انبساط لایه دوگانه^۲، افزایش ویسکوالاستیسته^۴ سطح تماس آب و نفت، تشکیل درجای امولسیون و کاهش کشش بین سطحی آب و نفت به عنوان بارزترین

تزریق آب با ترکیب یونی اصلاح شده (آب با شوری کم^۱ یا آب هوشمند^۲) به عنوان روشی مؤثر در ازدیاد برداشت مخازن نفتی شناخته می‌شود [۱] و [۲]. اصلاح ترکیب یونی آب را می‌توان در کاهش شوری آب تزریقی نسبت به آب سازند یا آب دریا، کاهش برخی یون‌های تک ظرفیتی همچون سدیم و کلر و یا افزایش برخی یون‌های دوظرفیتی همچون

1. Low Salinity Water
2. Smart Water
3. Double Layer Expansion
4. Viscoelasticity

افتخار دادخواه و همکاران با بررسی حلالیت و فعالیت سطحی ترکیبات نفتی محلول در آب، حاوی ترکیب یون‌های مختلف، نشان دادند ترکیبات اسیدی و بازی قسمت اعظم ترکیبات محلول در آب را تشکیل می‌دهند که این ترکیبات دارای فعالیت سطحی بالایی هستند و می‌توانند کشش سطحی را به شدت کاهش دهند [۱۷-۱۹].

با توجه به موارد اشاره شده، در این مطالعه سعی شده است با دیدگاهی جدید و با استفاده از آب نمک اشباع از ترکیبات محلول نفتی، که نمایانگر بهتری از آب تزریقی موجود در مخزن است، مقدار و چگونگی اثرگذاری این ترکیبات در کنار تغییر ترکیب یونی آب بر کشش سطحی و بین سطحی^۳ به صورت مجزا مورد مطالعه قرار گیرد. از این رو، آب مقطر به همراه آب نمک‌های سدیم کلرید و سدیم سولفات در قدرت یونی صفر تا ۲ M به مدت ۷۲ h و در دمای ۶۵ °C در تماس با نفت خام قرار داده شدند تا به صورت اشباع از ترکیبات آمفیفیلیکی درآیند. نمونه‌های آبی توسط سانتریفیوژ از فاز نفتی به صورت کامل جدا شدند و آزمایشات TOC، pH، کشش سطحی آب-هوا و کشش بین سطحی آب-نرمال دکان جهت بررسی ترکیبات آمفیفیلیکی حل شده در آب انجام شد. امید است تلفیق نتایج حاصل، دید روشن‌تری از تغییرات و مکانیسم‌های موجود در مخزن ارائه دهد.

روش کار آب نمک

در این کار، برای بررسی اثر مواد محلول نفتی در آب بر کشش سطحی و بین سطحی آب/هوا و آب/نرمال دکان از آب مقطر و آب نمک‌های سدیم کلرید و سدیم سولفات با قدرت یونی صفر، ۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۵، ۱ و ۲ M استفاده شد. آب نمک‌ها با حل کردن مقدار مشخصی از نمک مورد نظر با خلوص بالا

مکانیسم‌های تزریق آب با ترکیب یونی اصلاح شده شناخته می‌شود [۶ و ۷].

این در حالی است که مطالعات در حوزه مکانیسم‌های برهم کنش‌های سیال/سیال شامل تزریق آب و یا تزریق متناوب آب و گاز به صورت محدودتری نسبت به حوزه سیال/سنگ انجام شده است. کاهش نسبی کشش بین سطحی آب و نفت در طول تزریق آب نمک به مخزن و همچنین، کاهش کشش سطحی^۱ آب و گاز در طول تزریق متناوب آب و گاز با کاهش فشار موینگی و در نتیجه نفوذ سیال تزریقی در ناحیه گسترده‌تری سبب تشکیل جبهه سیال یکنواخت‌تر و در نتیجه، افزایش زمان میان‌شکنی و عدد موینگی می‌شود [۸-۱۰].

مطالعات متعددی عوامل مؤثر بر کشش بین سطحی آب و نفت را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان می‌دهد تغییرات آب نمک چه از نظر شوری و چه از نظر تغییر ترکیب یونی می‌تواند کشش بین سطحی آب و نفت را به صورت چشمگیری کاهش دهد [۱۱ و ۱۲]. این کاهش با توجه به حضور ترکیبات آمفیفیلیکی^۲ موجود در نفت (آسفالتین‌ها، رزین‌ها و سایر مواد اسیدی و بازی) و برهم کنش آنها با یون‌های نمکی حل شده در فاز آبی اتفاق می‌افتد. همچنین، برخی از پژوهشگران با تغییر شوری آب، وجود نقطه شوری بهینه‌ای را در سیستم آب و نفت گزارش دادند که کشش بین سطحی در آن به مقدار کمینه می‌رسد [۱۳ و ۱۴]. در این مطالعات از آب نمکی که تنها شامل یون‌های نمکی محلول در آب هستند، استفاده شده است. زمانی که آب نمک تزریقی در تماس با نفت مخزن قرار می‌گیرد به علت تماس مستقیم آب و نفت در دما و فشار مخزن به صورت اشباع از ترکیبات آمفیفیلیکی محلول در آب در می‌آید. ترکیبات قطبی، اسیدی و بازی نفت، به خصوص ترکیبات حاوی سولفور، نیتروژن و اکسیژن، این امکان را دارند تا به صورت محلول در فاز آبی حضور پیدا کنند [۱۵ و ۱۶].

1. Surface Tension
2. Amphiphilic Compound
3. Interfacial Tension

شد. آب‌های اشباع شده جهت بررسی اثر تماس نفت و آب توسط آزمایشات TOC و pH آنالیز و جهت بررسی کشش سطحی و بین سطحی مورد استفاده قرار گرفتند. لازم به ذکر است اندازه گیری pH و TOC به ترتیب توسط پی اچ متر (مدل Atron، ساخت ایران) با دقت اندازه‌گیری ۰/۰۱ و روش ASTM D ۴۸۳۹ انجام پذیرفت.

نفت خام

خصوصیات فیزیکی و ساختار شیمیایی نفت خام مورد استفاده که از یکی از مخازن جنوبی ایران تهیه شده است، در جدول ۱ و ۲ آورده شده است. عدد اسیدی و بازی کل نفت خام نیز توسط آزمون تیتراسیون پتانسیومتریک^۳ مشخص شدند [۲۲]. عموماً نفت‌هایی با عدد اسیدی بالاتر از ۰/۵ KOH/g را به عنوان نفت خام اسیدی می‌شناسند [۲۳]. اسیدی و یا بازی بودن نفت خام به سبب حضور گروه‌های عاملی اسیدی کربوکسیلیک، سولفونیک و گروه‌های بازی آمین در ساختار ترکیبات نفتی ایجاد می‌شود [۱۵، ۲۴ و ۲۵].

جدول ۱ خواص فیزیکی نفت خام

خواص فیزیکی	روش آزمایش	نتیجه
عدد اسیدی کل (mg KOH/g)	ASTM D664-1989	۱/۷
عدد بازی کل (mg KOH/g)	ASTM D2896	۴/۱
چگالی (kg/m ³) در ۲۰ °C	ASTM D1480	۹۵۸/۶
گرانروی (mPas) در ۲۰ °C	ASTD D445	۵۶/۵

جدول ۲ ترکیب شیمیایی نفت خام (آزمایش سارا^۳)

برش	درصد وزنی
اشباع	۳۵/۸۷
آروماتیک	۳۵/۶۷
رزین	۱۵/۵۴
آسفالتین	۱۲/۹۲

(بیش از ۹۹٪) در آب مقطر تهیه شدند. این نمک‌ها با توجه به حضورشان در آب دریا و سازندی و اهمیت یون‌های سازنده آنها، همان‌طور که در مطالعات قبلی گزارش شده‌اند، انتخاب شدند [۲۰ و ۲۱].

در ادامه، این نمونه آب‌ها در تماس با نفت خام قرار گرفتند تا از مواد آمفیپلیکی نفتی اشباع شوند. برای این کار، نمونه آب‌های مورد نظر با نسبت ۸۰٪ آب و ۲۰٪ نفت خام در تماس با هم قرار گرفتند و به مدت ۷۲ h در دمای ۶۵ °C و فشار اتمسفری توسط مکانیسم راکینگ^۱ هم زده شدند. برای جداسازی دو فاز از هم، در مرحله اول نمونه‌های هم خورده شده به مدت ۲۴ h در آون^۲ به صورت درجا نگه داشته شدند. سپس، توسط سانتریفیوژ به مدت ۱ h با دور ۵۰۰۰ rpm قرار داده شدند. برای جلوگیری از تغییر خواص مربوط به آب با زمان، فرآیند جداسازی قبل از انجام آزمایشات و به مقدار مورد نیاز از حجم نمونه آب انجام می‌شود. این مطلب با توجه به تغییر خواص آب بعد از گذشت مدت طولانی از زمان جداسازی آب گرفته

1. Rocking Mechanism
2. Oven
3. Sara Test

با فاز آبی در آب حل شوند [۱۵، ۲۸-۲۸]. در این کار، pH نمونه آب‌های در تماس با نفت خام، همگی به صورت اسیدی در می‌آیند (شکل ۱) که مطابق با مشاهدات قبلی مبنی بر حلالیت بالاتر ترکیبات اسیدی در برابر ترکیبات بازی می‌باشد [۲۹]. حلالیت این ترکیبات با توجه به اندازه و قطبیت ساختارشان (نوع و مقدار هترواتم‌ها^۲) در فاز آبی تغییر می‌کند [۱۷-۱۹]. ترکیبات اسیدی با جرم مولکولی کم می‌توانند در فاز آبی با pH برابر با ۵ حل شوند، درحالی که مولکول‌های بزرگتر در فاز نفتی حضور پیدا می‌کنند [۳۰]. این درحالی است که مطالعات اندو و همکاران نشان می‌دهد که مولکول‌های بزرگتر با داشتن چندین گروه عاملی بر روی ساختار خود می‌توانند در فاز آبی حضور داشته باشند [۳۱]. روند تغییرات pH نشان می‌دهد، میزان گسسته شدن ترکیبات اسیدی و پروتونه شدن ترکیبات بازی در سطح تماس دو فاز و در توده آب نمک (پس از حل شدن)، با افزایش قدرت یونی آب نمک و همچنین، تغییر نوع نمک دچار تغییر می‌شوند. با توجه به همپوشانی بحث در مورد روند تغییرات pH و روند تغییرات کشش سطحی و بین سطحی، توضیحات بیشتر در بخش‌های "اثر حضور نمک بر فعالیت سطحی" و "قدرت یونی بهینه" ارائه شده است.

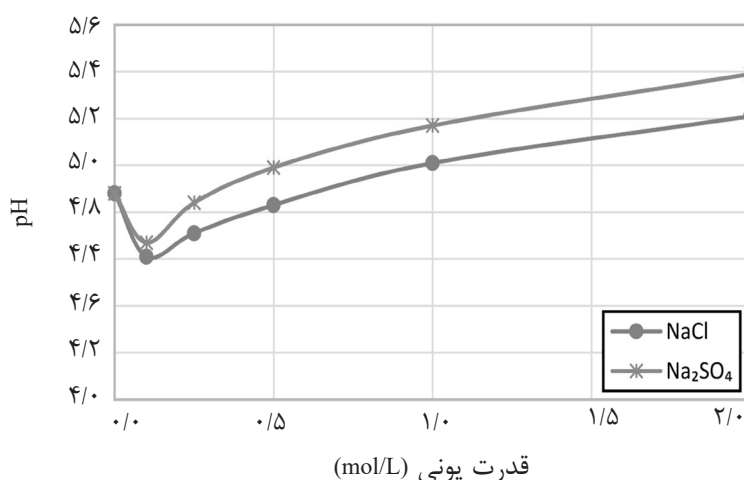
اندازه‌گیری کشش سطحی و بین سطحی

برای اندازه‌گیری کشش سطحی و بین سطحی نمونه آب‌های اشباع شده از روش قطره آویزان^۱ در شرایط فشار و دمایی آزمایشگاه (۲۲ °C) استفاده شد. در این روش با تشکیل قطره آب اشباع شده در توده هوا به صورت آویزان و یا قطره نرمال دکان در توده آب اشباع شده به صورت معلق و با استفاده از تصویربرداری از پروفایل شکل قطره تا زمان رسیدن به مقدار تعادلی، مقدار کشش سطحی و بین سطحی اندازه‌گیری شد. به طوری که زمان به تعادل رسیدن آزمایشات کشش سطحی و بین سطحی برای همه نمونه‌ها کمتر از min ۶۰ بعد از شروع آزمایش می‌باشد. برای اطمینان از جواب صحیح آزمایشات، اندازه‌گیری‌ها برای هر قطره سه بار تکرار و مقدار میانگین آنها به عنوان جواب نهایی گزارش شد.

نتایج و بحث

pH نمونه آب‌های اشباع

به صورت کلی pH نمونه آب‌های در تماس با نفت خام به علت گسسته و پروتونه شدن ترکیبات اسیدی و بازی نفت در سطح و درون آب قابلیت تغییر به حالت اسیدی و بازی را دارا می‌باشند. مطالعات نشان می‌دهد، ترکیبات قطبی نفت به خصوص ترکیبات اسیدی و بازی می‌توانند در تماس



شکل ۱ نتایج pH آب‌های در تماس با نفت خام با تغییر قدرت یونی و نوع نمک

1. Pendant Drop
2. Heteroatom

آزمایشات^۱ TOC

۳ آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، مقایسه مقدار کشش سطحی آب نمک خالص-هوا با مقدار تقریب 73 mN/m و کشش بین سطحی آب نمک خالص-نرمال دکان با مقدار تقریبی 53 mN/m نشان دهنده فعالیت سطحی ترکیبات حل شده در آب است. میزان کاهش مقادیر کشش بین سطحی آب نمک‌ها خیلی بیشتر از کاهش مقادیر کشش سطحی آنها می‌باشد. این اختلاف در اثر تفاوت در تمایل مواد فعال سطحی حل شده در آب، به سطح تماس آب-هوا در مقایسه با سطح تماس آب-نرمال دکان است. ترکیبات آلی حل شده در آب مانند مواد فعال سطحی هیدروکربنی عمل می‌کنند. در این ترکیبات به ازای اضافه شدن هر گروه متیل به دم نفت دوست، میزان تمایل به سطح تماس آب و نرمال دکان بیش از میزان تمایلش به سطح تماس آب و هوا افزایش می‌یابد [۳۷ و ۳۸]. از طرف دیگر، وقتی مواد فعال سطحی در غلظت بسیار کم در آب وجود داشته باشند، تمایل آنها برای قرار گرفتن در سطح تماس آب و فاز نفتی بیش از سطح تماس آب و هوا است چرا که برآیند نیروی جاذبه بین مولکول‌های آب در سطح تماس آب و نفت کمتر از برآیند نیروی جاذبه بین آنها در سطح تماس آب و هوا می‌باشد.

برای تجزیه و تحلیل روند تغییرات این نمودارها، لازم است دو مرحله در نظر گرفته شود. مرحله اول هنگامی است که آب نمک در تماس با نفت خام قرار می‌گیرد و ترکیبات آلی (از جمله مواد فعال سطحی) در آن حل می‌شوند. مرحله دوم نیز هنگامی است که آب نمک در تماس با نرمال دکان و یا هوا قرار می‌گیرد و مواد فعال سطحی محلول در آن شروع به فعالیت در سطح تماس دو فاز می‌نمایند.

مقدار هیدروکربن آلی حاضر در آب‌های اشباع توسط آزمایشات مقدار کل کربن آلی مشخص می‌گردد. این آنالیزها برای بررسی وجود ترکیبات آلی در آب نمک (پس از تماس با نفت خام) و تغییرات مقدار آنها با افزایش غلظت نمک (قدرت یونی) در آب نمک کلرید سدیم انجام شده‌اند (جدول ۳). مقدار این ترکیبات وابسته به پارامترهای مختلف شامل قدرت یونی [۳۲]، pH [۳۳] و یون‌های دو ظرفیتی [۳۴] در آب می‌باشد. در این کار، با افزایش قدرت یونی آب از مقدار صفر در آب مقطر به مقدار 2 M به علت خاصیت ساختار ایجادکنندگی^۲ نمک کلرید سدیم [۳۵]، حلالیت ترکیبات آلی در فاز آبی به ترتیب ۲۲ و ۴۴٪ در هر یک از غلظت‌های ۰/۵ و 2 M نسبت به آب مقطر کاهش پیدا می‌کند. در این راستا، هر چه میزان قطبیت و اندازه مولکولی ترکیبات حل شده قوی‌تر و کوچکتر باشد، حلالیت آنها کمتر تحت تأثیر قدرت یونی قرار می‌گیرد [۳۱]. این مشاهده نشان می‌دهد که اغلب ترکیبات حلال به صورت قطبی و دارای ساختار مولکولی کوچکی هستند. مطالعات متعددی نشان دادند اگرچه مقدار ناچیزی از ترکیبات نفتی در آب حضور پیدا می‌کنند، اما این مواد دارای خواص سطحی بالایی می‌باشند [۱۷، ۱۸ و ۳۶].

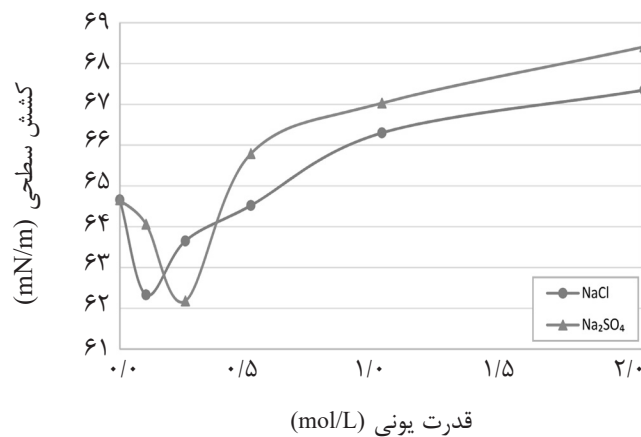
جدول ۳ مقدار کل کربن آلی نمونه آب‌های در تماس با فاز نفتی

مقدار کل کربن آلی (ppm)	نمونه آب
۱۸۳	آب مقطر
۱۳۴	آب نمک NaCl ($0/5 \text{ M}$)
۱۰۱	آب نمک NaCl (2 M)

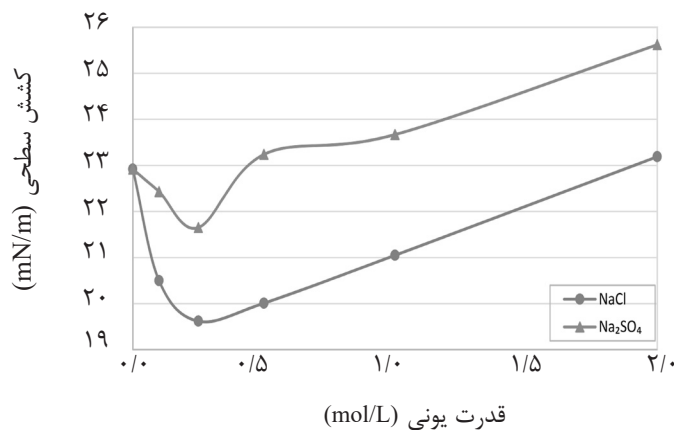
کشش سطحی و بین سطحی

نتایج مربوط به اندازه‌گیری کشش سطحی و بین سطحی آب-هوا و آب-نرمال دکان در شکل‌های ۲ و

1. Total Organic Carbon
2. Structure-making



شکل ۲ نتایج آزمایش کشش سطحی (آب-هوا) آب نمک‌ها پس از تماس با نفت خام در قدرت‌های یونی مختلف



شکل ۳ نتایج آزمایش کشش بین سطحی (آب-نرمال دکان) آب نمک‌ها پس از تماس با نفت خام در قدرت‌های یونی مختلف

حلالیت ترکیبات آلی در فاز آبی

هنگامی که آب مقطر و نفت خام در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند، بلافاصله ترکیبات فعال سطحی درون نفت خام شروع به تجمع در سطح تماس دو فاز می‌کنند. برخی از این ترکیبات دارای خاصیت اسیدی و بازی هستند که سر قطبی آنها به دلیل گسسته و یا پروتونه شدن به هنگام تماس با فاز آبی، به ترتیب تبدیل به یون‌های منفی و مثبت می‌شوند [۱۱]. بالا رفتن قطبیت این ترکیبات (به علت تبدیل به یون‌های مثبت و منفی) علاوه بر افزایش قابل توجه حلالیت آنها در توده آب مقطر، سبب افزایش فعالیت سطحی آنها می‌شود. از طرفی، در اثر یونی شدن ترکیبات اسیدی و بازی، یک صفحه باردار در سطح تماس دو فاز ایجاد می‌شود. اگر گسسته شدن ترکیبات

اسیدی غالب باشد، بار این صفحه منفی خواهد بود و اگر پروتونه شدن ترکیبات بازی غالب باشد، بار آن مثبت می‌شود [۳۹]. با توجه به اندازه‌گیری pH بالک آب نمک‌ها، می‌توان نتیجه گرفت که ترکیبات اسیدی غالب هستند و بار صفحه تماس، منفی است. در ابتدای تماس نفت با نمونه آب‌ها دلیل گسسته شدن ترکیبات اسیدی غلظت یون H^+ در سطح نسبت به بالک افزایش می‌یابد و در نتیجه بین بالک و سطح آب نمک، اختلاف غلظت ایجاد می‌شود. در اثر این اختلاف، H^+ اضافی تمایل دارد به سمت بالک آب مهاجرت کند اما نیروی جاذبه الکتریکی بین سر منفی ترکیبات اسیدی گسسته شده و یون‌های H^+ این مهاجرت را محدود می‌کند [۱۱]. با افزایش غلظت یون H^+ در سطح و مهاجرت محدود آن به بالک، گسسته شدن بیشتر ترکیبات اسیدی متوقف می‌شود و در نهایت، سیستم به

تعادل می‌رسد.

اثر حضور نمک بر حلالیت

پیش از تماس آب نمک و نفت خام با یکدیگر، نحوه توزیع یون‌ها در آب نمک به صورتی است که کاتیون‌ها به دلیل آب پوشی بیشتر از سطح فاصله بیشتری می‌گیرند و آنیون‌ها به دلیل آب پوشی کمتر به سطح نزدیک‌تر هستند [۴۰ و ۴۱]. اما هر دو یون، تمایلی به حضور در لایه سطحی ندارند و از آن دوری می‌کنند و این خود منجر به افزایش کشش سطحی و بین سطحی آب نمک نسبت به آب مقطر می‌شود [۴۲]. اما در هنگام تماس آب نمک و نفت خام، به دلیل وجود مواد فعال سطحی درون نفت، به‌ویژه ترکیبات اسیدی و بازی، شرایط متفاوت خواهد بود. در صورت حضور نمک در فاز آبی، به هنگام تماس با نفت خام فرآیندی مشابه با تماس آب مقطر و نفت خام اتفاق می‌افتد، در حالی که تغییراتی در این فرآیند صورت می‌گیرد که عبارتند از: ۱- در اثر اضافه شدن نمک به فاز آبی و افزایش قدرت یونی آب، میزان گسسته و یا پروتونه شدن به ترتیب ترکیبات اسیدی و بازی افزایش می‌یابد [۴۳]، ۲- با افزایش میزان گسسته یا پروتونه شدن در اثر حضور نمک، غلظت ترکیبات آلی یونی شده در سطح تماس افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه حلالیت در بالک آب با غلظت مواد در سطح تماس رابطه مستقیم دارد، غلظت ترکیبات یونی در بالک آب نمک نیز نسبت به آب مقطر افزایش می‌یابد [۲۹]. این در حالی است که به دلیل افزایش قدرت یونی آب، از میزان حلالیت و در نتیجه، غلظت ترکیبات قطبی و غیرقطبی درون بالک آب نمک نسبت به آب مقطر کاسته می‌شود و ۳- با افزایش بیشتر قدرت یونی آب در اثر حضور نمک بیشتر، علاوه بر کاهش حلالیت ترکیبات قطبی و غیرقطبی، از حلالیت ترکیبات گسسته و یا پروتونه شده یونی نیز در آب کاسته می‌شود. این کاهش حلالیت به دلیل تفاوت بار الکتریکی یون‌های نمک (با بار الکتریکی بالا) و قسمت هیدروکربنی ترکیبات

آلی (با بار الکتریکی پایین) اتفاق می‌افتد. لذا با افزایش قدرت یونی آب، حلالیت ترکیبات یونی دارای دم بزرگتر بیشتر کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش بیش از حد قدرت یونی آب، ممکن است میزان گسسته شدن و پروتونه شدن ترکیبات اسیدی و بازی به‌جای افزایش بیشتر، روند کاهشی بیابد و یا ثابت شود [۴۳]. روند تغییرات pH فاز آبی نسبت به قدرت یونی آن، وجود چنین روند افزایشی و سپس کاهشی را برای میزان گسسته شدن تأیید می‌نماید.

با توجه به موارد مذکور، انتظار می‌رود میزان ترکیبات غیر قطبی حل شده در آب نمک نسبت به آب مقطر، به شدت کاهش پیدا کند. همچنین، مقدار ترکیبات حل شده قطبی نیز با شدت کمتری کاسته شود. اما غلظت ترکیبات یونی در قدرت یونی پایین، افزوده گردد و در قدرت یونی بالا، حلالیت ترکیبات دارای دم بزرگ کاهش یابد. کاهش تنها حدود ۴۰٪ از ترکیبات حل شده درون فاز آبی علی‌رغم افزایش قابل توجه قدرت یونی آن از صفر تا ۲ M، نشان می‌دهد که ترکیبات یونی بیشترین فراوانی را در بین ترکیبات آلی حل شده در فاز آبی به‌ویژه در قدرت یونی بالا دارند.

فعالیت سطحی ترکیبات حل شده در فاز آبی

هنگامی که آب مقطر در تماس با هوا و یا نرمال دکان قرار می‌گیرد، مواد فعال سطحی حل شده درون آن، بلافاصله شروع به تجمع در سطح تماس دو فاز می‌کنند. در نتیجه این تجمع، کشش سطحی و یا بین سطحی دو فاز شروع به کاهش می‌کند تا نهایتاً در مقدار مشخصی به تعادل برسد. نقطه تعادلی حاصل در هر نمونه وابسته به موارد پیش رو می‌باشد. ۱- تعداد و یا تراکم ترکیبات فعال سطحی قرار گرفته در سطح تماس دو فاز، هر چه این تراکم بیشتر باشد، به طور معمول کشش سطحی و یا بین سطحی بیشتر کاهش می‌یابد [۴۴]. ۲- نوع ترکیبات فعال سطحی قرار گرفته در

سطحی آنیونی کاسته می‌شود و تراکم آنها در سطح بیشتر می‌شود [۴۴]. به علاوه، کاتیون‌ها به هنگام حضور در سطح چندین مولکول آب را به دلیل آب‌پوشی، با خود به همراه می‌آورند. البته در صورتی که قدرت یونی فاز آبی به مقدار زیادی افزایش پیدا کند، در اثر تراکم کاتیون‌ها در سطح، اندازه مؤثر سر یونی مواد فعال سطحی در آب کاهش می‌یابد و کشش سطحی یا بین سطحی رو به افزایش می‌گذارد [۴۸].

۳- به دلیل وجود نمک در فاز آبی و اثر آن بر کاهش حلالیت دم نفت دوست، تمایل مواد فعال سطحی به قرار گرفتن در سطح افزایش می‌یابد. در شوری یا قدرت یونی پایین، این تمایل موجب تراکم بیشتر مواد فعال سطحی در سطح تماس و کاهش کشش سطحی و یا بین سطحی می‌شود. اما در شوری یا قدرت یونی بالا، ممکن است بخش قابل توجهی از مواد فعال سطحی وارد فاز نفت شوند و سطح را ترک کنند. در نتیجه، با افزایش بیش از حد قدرت یونی، کشش سطحی و یا بین سطحی رو به افزایش می‌گذارد [۴۹].

۴- در شوری پایین غلظت مواد فعال سطحی یونی با دم نفت دوست نسبتاً بلند در آب نمک بیش از آب مقطر است. هنگام تماس با هوا و یا نرمال دکان، این مواد به دلیل سر خیلی آب دوست (به دلیل یونی بودن) و دم خیلی نفت دوست (به دلیل بلند بودن)، موجب کاهش بیشتر کشش سطحی و بین سطحی می‌شوند [۴۵]. اما با افزایش شوری، حلالیت ترکیبات دارای دم بلند در آب کاهش می‌یابد و بیشتر مواد حل شده در آب دارای دم نفت دوست کوچک می‌باشد.

قدرت یونی بهینه

با توجه به موارد بحث شده در مورد حلالیت ترکیبات آلی در فاز آبی و فعالیت سطحی ترکیبات حل شده، مشاهده می‌شود عوامل متعددی موجب کاهش مقدار کشش سطحی و بین سطحی در

سطح تماس دو فاز، هر چه بخش قطبی و یا یونی آنها آب دوست تر و بخش غیرقطبی آنها نفت دوست تر باشد، به طور معمول کشش سطحی و یا بین سطحی بیشتر کاهش می‌یابد [۴۵] و ۳- میزان تمایل مواد فعال سطحی به قرار گرفتن در بالک سیال با توجه به مشخصات هر یک از دو فاز، به طور مثال با افزایش قابل توجه میزان شوری و یا قدرت یونی فاز آبی بخشی از مواد فعال سطحی وارد بالک فاز نفت می‌شوند و از سطح خارج می‌شوند [۴۶].

با توجه به اینکه مواد فعال سطحی حل شده درون آب، بیشتر از نوع یونی می‌باشند، در اثر تجمع آنها در سطح، یک صفحه باردار منفی تشکیل می‌شود. نیروی دافعه بین سرهای آب دوست مواد فعال سطحی (در اثر بار منفی یا مثبت آنها)، از تجمع بیشتر این ترکیبات در سطح جلوگیری می‌کند. در نتیجه، کاهش کشش سطحی متوقف شده و پس از گذشت مدت زمان کوتاهی سیستم به تعادل می‌رسد.

اثر حضور نمک بر فعالیت سطحی

در صورت حضور نمک در فاز آبی به هنگام اندازه‌گیری کشش سطحی و بین سطحی، فرآیندی مشابه با تماس آب مقطر با هوا و یا نرمال دکان اتفاق می‌افتد، در حالی که تغییرات زیر در این فرآیند وجود دارد:

۱- به طور کلی وجود نمک‌های ساختار ایجاد کننده همچون سدیم کلرید و سدیم سولفات موجب تقویت ساختار آب و انرژی جاذبه بین مولکول‌های آن می‌گردد. یکی از نتایج این تقویت ساختار، افزایش کشش سطحی و بین سطحی می‌باشد [۴۷].

۲- کاتیون‌های مربوط به نمک موجود در فاز آبی، در اثر وجود صفحه باردار در سطح تماس آب و نرمال دکان یا هوا، تمایل به حضور در آنجا پیدا می‌کنند. به دلیل وجود این کاتیون‌ها، بخشی از نیروی دافعه بین سرهای آب دوست مواد فعال

قدرت یونی بر تغییرات کشش سطحی و بین سطحی سیستم آب-هوا و آب-نرمال دکان مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد اجزای قطبی نفت خام شامل اسیدها، بازها و ترکیبات هترواتم‌دار (با ترکیب درصد بیشتر اجزای اسیدی) دارای حلالیت نسبی در آب نمک هستند به طوری که مقدار ترکیبات حل شده در این نمونه‌ها با تغییر نوع و غلظت نمک تغییر می‌کند و به صورت کلی، با افزایش شوری مقدار آنها کاهش پیدا می‌کند. کاهش کشش سطحی و بین سطحی در سطح آب-هوا و آب-نرمال دکان، فعالیت سطحی بالای این ترکیبات را تأیید می‌کند به گونه‌ای که این کاهش در کشش بین سطحی آب-نرمال دکان نسبت به کشش سطحی آب-هوا بیشتر است. از طرفی، با افزایش غلظت نمک، با تغییر حلالیت ترکیبات آلی در آب و فعالیت سطحی آنها، نقطه بهینه‌ای در قدرت یونی ۰/۱ تا ۰/۲۵ M مشاهده می‌شود که مقدار کشش در آن به مقدار کمینه خود می‌رسد.

شوری یا قدرت یونی پایین می‌شوند و از طرفی، در شوری یا قدرت یونی بالا منجر به افزایش آن خواهند شد. در نتیجه انتظار می‌رود در یک شوری یا قدرت یونی بهینه، حداقل مقدار کشش سطحی و بین سطحی مشاهده گردد. در تعدادی از مطالعات پیشین وجود چنین نقطه بهینه‌ای، که در آن کشش بین سطحی آب نمک و نفت خام نسبت به شوری فاز آبی به حداقل مقدار خود رسیده باشد، گزارش شده است [۱۳، ۵۰ و ۵۱]. نتایج آزمایش‌های مربوط به این تحقیق نشان می‌دهد، این شوری یا قدرت یونی بهینه برای نمک‌های سدیم کلرید و سدیم سولفات در قدرت یونی بین ۰/۱ تا ۰/۲۵ M به وضوح قابل مشاهده است.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، اثر حلالیت اجزای آلی در آب مقطر و آب نمک‌های کلرید سدیم و سدیم سولفات در ۵

منابع

- [1]. Alshakhs M. J. and Kovscek A. R., "Understanding the role of brine ionic composition on oil recovery by assessment of wettability from colloidal forces," Adv. Colloid Interface Sci., Vol. 233, pp. 126–38, July 2016.
- [2]. Strand S., Puntervold T. and Austad T., "Water based EOR from clastic oil reservoirs by wettability alteration," A review of chemical aspects. J. Pet. Sci. Eng., Vol. 146, pp. 1079–1091, 2016.
- [3]. Fathi S. J., Austad T. and Strand S., "Water-based enhanced oil recovery (EOR) by "smart water": Optimal ionic composition for EOR in carbonates," Energy & Fuels, Vol. 25, pp. 5173–5179, 2011.
- [4]. Rashid S., Mousapour M. S., Ayatollahi S., Vossoughi M. and Beigy A. H., "Wettability alteration in carbonates during "Smart Waterflood": Underlying mechanisms and the effect of individual ions," Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., Vol. 487, pp. 142–53, 2015.
- [5]. Wu J., Liu F., Chen G., Wu X., Ma D., Liu Q., Xu S., Huang S., Chen T. and Zhang W., "Effect of ionic strength on the interfacial forces between oil/brine/rock interfaces: A chemical force microscopy study," Energy & Fuels, Vol. 30, pp. 273–280, 2016.
- [6]. Al-Shalabi E. W. and Sepehrnoori K., "A comprehensive review of low salinity/engineered water injections and their applications in sandstone and carbonate rocks," J. Pet. Sci. Eng., Vol. 139, pp. 137–61, 2016.
- [7]. Sheng J. J., "Critical review of low-salinity waterflooding," J. Pet. Sci. Eng., Vol. 120, pp. 216–24, 2014.
- [8]. Wagner O. R. and Leach R. O., "Effect of interfacial tension on displacement efficiency," Soc. Pet. Eng. J., Vol.

6, pp. 335–344, 1966.

[9]. Xu W., Ok J. T., Xiao F., Neeves K. B. and Yin X., "Effect of pore geometry and interfacial tension on water-oil displacement efficiency in oil-wet microfluidic porous media analogs," *Physics Fluids*, Vol. 26, No. 9, pp. 9310201-9310216, 2014.

[10]. Bera A. and Mandal A. "Microemulsions: a novel approach to enhanced oil recovery: a review," *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, Vol. 5, No. 3, pp. 255–268, 2015.

[11]. Farooq U., Simon S., Tweheyo M. T., Øye G. and Sjöblom J., "Interfacial tension measurements between oil fractions of a crude oil and aqueous solutions with different ionic composition and pH," *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol. 34, No. 5, pp. 701–708, 2013.

[12]. Al-Attar H. H., Mahmoud M. Y., Zekri A. Y., Almehaideb R. and Ghannam M. "Low-salinity flooding in a selected carbonate reservoir: experimental approach," *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, Vol. 3, No. 2, pp. 139–149, 2013.

[13]. Moeini F., Hemmati-Sarapardeh A., Ghazanfari M. H., Masihi M. and Ayatollahi S., "Toward mechanistic understanding of heavy crude oil/brine interfacial tension: The roles of salinity, temperature and pressure," *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 375, pp. 191–200, 2014.

[14]. Lashkarbolooki M., Ayatollahi S. and Riazi M., "The impacts of aqueous ions on interfacial tension and wettability of an asphaltenic-acidic crude oil reservoir during smart water injection," *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 59, No. 11, pp. 3624–3634, 2014.

[15]. Stanford L. A., Kim S., Klein G. C., Smith D. F., Rodgers R. P. and Marshall A. G., "Identification of water-soluble heavy crude oil organic-acids, bases, and neutrals by electrospray ionization and field desorption ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry," *Environmental Science and Technology*, Vol. 41, No. 8, pp. 2696–2702, 2007.

[16]. Liu Y. and Kujawinski E. B., "Chemical composition and potential environmental impacts of water-soluble polar crude oil components inferred from ESI FT-ICR MS," *PLoS One*, Vol. 10, No. 9, e0136376, 2015.

[17]. Eftekhardakhah M. and Øye G., "Dynamic adsorption of organic compounds dissolved in synthetic produced water at air bubbles: the influence of the ionic composition of aqueous solutions," *Energy & Fuels*, Vol. 27, Issue 9, pp. 5128–5134, 2013.

[18]. Eftekhardakhah M., Reynders P. and Øye G., "Dynamic adsorption of water soluble crude oil components at air bubbles," *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 101, pp. 359–365, 20 Sep. 2013.

[19]. Eftekhardakhah M. and Øye G., "Correlations between crude oil composition and produced water quality: a multivariate analysis approach," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 52, Issue 48, pp. 17315–17321, 2013.

[20]. Kakati A. and Sangwai J. S., "Wettability alteration of mineral surface during low-salinity water flooding: role of salt type, pure alkanes, and model oils containing polar components," *Energy & Fuels*, Vol. pp. 32, Issue 3, pp. 3127–3137, 2018.

[21]. Lashkarbolooki M., Ayatollahi S. and Riazi M., "Mechanistical study of effect of ions in smart water injection into carbonate oil reservoir," *Process Saf. Environ. Prot.*, Vol. 105, pp. 361–372, 2017.

- [22]. Simon S., Nenningsland A. L., Herschbach E. and Sjöblom J., "Extraction of basic components from petroleum crude oil," *Energy & Fuels*, 24, Issue 2, pp. 1043–1050, 2009.
- [23]. Xinheng C. and Songbai T., "Review and comprehensive analysis of composition and origin of high acidity crude oils," *China Pet. Process. Petrochem. Technol.*, Vol. 13, pp. 6–15, 2011.
- [24]. De Klerk A., "Fischer-tropsch refining," John Wiley & Sons, 2012.
- [25]. Samanta A., Ojha K. and Mandal A., "Interactions between acidic crude oil and alkali and their effects on enhanced oil recovery," *Energy & Fuels*, Vol. 25, pp. 1642–1649, 2011.
- [26]. Dudek M., Kancir E. and Øye G., "Influence of the crude oil and water compositions on the quality of synthetic produced water," *Energy & Fuels*, 31, Issue 4, pp. 3708–3716, 2017.
- [27]. Faksness L. G., Grini P. G. and Daling P. S., "Partitioning of semi-soluble organic compounds between the water phase and oil droplets in produced water," *Mar. Pollut. Bull.*, Vol. 48, Issue 7-8, pp. 731–42, 2004.
- [28]. Hutin A., Argillier J. F. and Langevin D., "Mass transfer between crude oil and water. Part 1: effect of oil components," *Energy & Fuels*, 28, Issue 12, pp. 7331–7336, 2014.
- [29]. Havre T. E., Sjöblom J. and Vindstad J. E., "Oil/water-partitioning and interfacial behavior of naphthenic acids," *J. Dispers. Sci. Technol.*, 24, Issue 6, pp. 789–801, 2003.
- [30]. Rudin J. and Wasan D. T., "Mechanisms for lowering of interfacial tension in alkali/acidic oil systems 1. Experimental studies," *Colloids and Surfaces*, Vol. 68, pp.67–79, 1992.
- [31]. Endo S., Pfennigsdorff A. and Goss K. U., "Salting-out effect in aqueous NaCl solutions: Trends with size and polarity of solute molecules," *Environ. Sci. Technol.*, 46, Issue 3, pp. 1496–503, 2012.
- [32]. Nour A. H. and Yunus R. M., "Stability investigation of water-in-crude oil emulsion," *J. Appl. Sci.*, Vol. 6, Issue 14, pp. 2895–900, 2006.
- [33]. Hutin A., Argillier J. F. and Langevin D., "Influence of pH on oil-water interfacial tension and mass transfer for asphaltenes model oils," Comparison with crude oil behavior. *Oil Gas Sci. Technol. d'IFP Energies Nouv.*, Vol. 71, Issue 4, p. 58, 2016.
- [34]. Brandal Ø., Hanneseth A. D., Hemmingsen P. V., Sjöblom J., Kim S., Rodgers R. P. and Marshall A. G., "Isolation and characterization of naphthenic acids from a metal naphthenate deposit: molecular properties at oil-water and air-water interfaces," *J. Dispers. Sci. Technol.*, Vol. 27, Issue 3, pp. 295–305, 2006.
- [35]. Xie W. H., Shiu W. Y. and Mackay D., "A review of the effect of salts on the solubility of organic compounds in seawater," *Mar. Environ. Res.*, Vol. 44, Issue 4, pp. 429–44, 1997.
- [36]. Ghorbanizadeh S. and Roštami B. "Surface and interfacial tension behavior of salt water containing dissolved amphiphilic compounds of crude oil: the role of single-salt ionic composition," *Energy & Fuels*, Vol. 31, Issue 9, pp. 9117–9124, 2017.
- [37]. Karakashev S. I., "How to determine the adsorption energy of the surfactant's hydrophilic head? How to estimate easily the surface activity of every simple surfactant?," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 432, pp. 98–104, 2014.
- [38]. Slavchov R. I., Dimitrova I. M. and Ivanov I. B., "Cohesive and non-cohesive adsorption of surfactants at liquid interfaces," *Without Bounds: A Scientific Canvas of Nonlinearity and Complex Dynamics*. Springer, pp.199–

225, 2013.

[39]. Myint P. C. and Firoozabadi A., "Thin liquid films in improved oil recovery from low-salinity brine," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, Vol. 20, Issue 2, pp. 105–114, 2015.

[40]. Marcus Y., "Ionic radii in aqueous solutions," *Chem. Rev.*, Vol. 88, Issue 8, pp. 1475–98, 1988.

[41]. Hua W., Huang Z., Jubb A. M. and Allen H. C., "Ion organization and reversed electric field at air/aqueous interfaces revealed by heterodyne-detected sum frequency generation spectroscopy," 67th International Symposium on Molecular Spectroscopy, 2012.

[42]. Onsager L. and Samaras N. N. T., "The surface tension of Debye-Hückel electrolytes," *J. Chem. Phys.*, Vol. 2, Issue 8, pp. 528–536, 1934.

[43]. Burgot J. L. "Definitions of Acids and Bases: Strength of Acids and Bases," *Ionic Equilibria in Analytical Chemistry*. Springer, pp.51–75, 2012.

[44]. Wan L. S. C. and Poon P. K. C., "Effect of salts on the surface/interfacial tension and critical micelle concentration of surfactants," *J. Pharm. Sci.*, Vol. 58, Issue 12, pp. 1562–1567, 1969.

[45]. Demeter-Vodnár J., Sălăjan M. and Lowy D. A., "Kinetic study of the diffusion and adsorption of fatty acids at the benzene–water interface," *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 183, Issue 2, pp. 424–430, 1996.

[46]. Chan K. S. and Shah D. O., "The molecular mechanism for achieving ultra low interfacial tension minimum in a petroleum sulfonate/oil/brine system," *J. Dispers. Sci. Technol.*, Vol. 1, Issue 1, pp. 55–95, 1980.

[47]. Matubayasi N., "Surface tension and related thermodynamic quantities of aqueous electrolyte solutions," CRC Press, 2013.

[48]. Cao Y., Zhao R., Zhang L., Xu Z., Jin Z., Luo L., Zhang L. and Zhao S., "Effect of electrolyte and temperature on interfacial tensions of alkylbenzene sulfonate solutions," *Energy & Fuels*, Vol. 26, Issue 4, pp. 2175–2181, 2012.

[49]. Aveyard R., Binks B. P. and Mead J., "Interfacial tension minima in oil+ water+ surfactant systems. Effects of salt, temperature and alkane in systems containing ionic surfactants," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, Vol. 81, Issue 9, pp. 2169–2177, 1985.

[50]. Manshad A. K., Olad M., Taghipour S. A., Nowrouzi I. and Mohammadi A. H., "Effects of water soluble ions on interfacial tension (IFT) between oil and brine in smart and carbonated smart water injection process in oil reservoirs," *J. Mol. Liq.*, Vol. 223, pp. 987–993, 2016.

[51]. Isehunwa S. O. and Olubukola O., "Interfacial tension of crude oil brine systems in the Niger Delta," *Int. J. Recent Res. Asp.*, Vol. 10, pp. 455-460, 2012.



The Effect of Water-Soluble Compounds of Acidic Crude Oil on Surface and Interfacial Tension in Low Salinity Water Injection

Mohsen Bahaloo Horeh, Salman Ghorbanizadeh and Behzad Rostami*

Institute of Petroleum Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Iran

brostami@ut.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2019.3755.2712

Received: May/5/2019

Accepted: October/28/2019

INTRODUCTION

Injection of water with modified ionic composition is known as an effective technique to enhanced oil recovery [1,2]. These modifications by tuning the ionic composition of mono/divalent ions (i.e. sodium, chloride, calcium, ...) intended to optimize the interactions of fluid/fluid or fluid/rock [3–5]. Generally, wettability alteration, double layer expansion, decreasing the surface/interfacial tension are known as the main parameters that modification of injected water can increased the oil recovery[6,7].

Several studies show that alteration of salinity and ionic composition of salt water can change the interfacial tension of water and oil phase [8,9]. These changes were attributed to the presence of amphiphilic compounds in crude oil (as natural surfactants) at the interface of two phase and their interactions with dissolved salt

ions in water phase.

During water injection in oil reservoirs, after oil and saltwater contact, amphiphilic components of crude oil concentrate at the water-oil interface. As a result of the high concentration of amphiphilic compounds at the interface and high temperature, they dissolve into the aqueous phase. The injected water will eventually become saturated with water-soluble amphiphilic compounds of crude oil. The nature of dissolved components most importantly contains polar, acidic, and basic compounds of crude oil [10,11]. This study is an effort to find out how dissolution of amphiphilic compounds into the saltwater can change the interfacial tension behavior of salt water versus gas and oil phase. In this regard, two groups of salt water were prepared. The first group (freshwater) contains only dissolved salt ions or was distilled water. However, the second

group (post-contact water) was contacted with crude oil and, subsequently, became saturated with amphiphilic components of crude oil, in addition to dissolved salt ions. These water samples were separated with centrifuge and their properties was studied with pH, TOC and surface and interfacial tension experiments.

METHODOLOGY

SALT WATER & CRUDE OIL

In this study, two groups of water were used to investigate the role of ionic composition and water soluble amphiphilic components of crude oil on surface and interfacial tension of water/air and water/normal decane. The first group (freshwater) includes 0.1, 0.25, 0.5, 1 and 2 M ionic strength solutions of sodium chloride (NaCl) and sodium sulfate (Na_2SO_4), in addition to pure distilled water. The second group (post-contact water) contain similar ionic strength. However,

this group was contacted with crude oil, in 80% water/20% crude oil proportion, to saturate with water-soluble components of crude oil.

CRUDE OIL

In this work, crude oil was used to saturate the water samples with amphiphilic compounds. The physical and chemical properties of crude oil are presented in Table 1 and 2.

DISCUSSION AND RESULTS

PH OF POST-CONTACT WATERS

Generally, the pH of salt water samples after contact with crude oil decreased to acidic state (figure 1). Water-soluble compounds of crude oil most importantly include polar, acidic, and basic compounds, which will dissolve into the aqueous phase after contact with an oleic phase [12,14]. In other words, the acidic components were dissolved more than the basic components in the aqueous phase.

Table 1: Physical Properties of Crude Oil.

Physical property	Test method	result
TAN (mg KOH/g)	ASTM D664-1989	1.7
TBN (mg KOH/g)	ASTM D2896	4.1
density at 20 °C (kg/m ³)	ASTM D1480	958.6
viscosity at 20 °C (mPa s)	ASTD D445	56.5

Table 2: Chemical Composition of Crude Oil.

fraction	Weight percent
saturates	35.87
aromatics	35.67
resins	15.54
asphaltenes	12.92

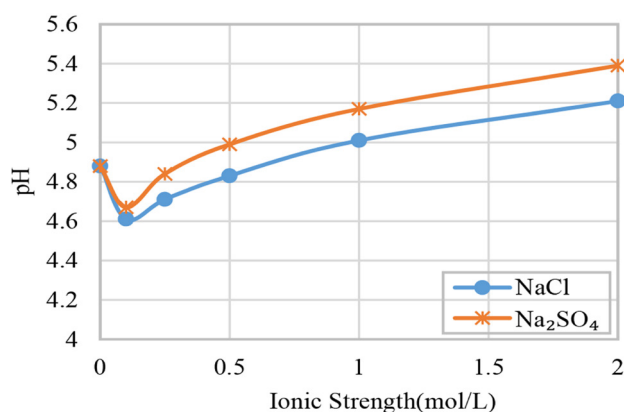


Figure 1: pH of Post-Contact Water

TOC

The amount of dissolved amphiphilic compounds in post-contact water was measured with TOC tests. The amount of dissolution is dependent upon different parameters, such as pH, ionic strength, and the presence of divalent ions in saltwater. In this study, the solubility of water-soluble compounds in NaCl post-contact saltwater was decreased in comparison to distilled water (Table 3). In this regard, the polarity and molecular size of amphiphilic components control their solubility in the aqueous phase and their interfacial activity, even at low concentrations [13,15].

Table 3: TOC of Post-Contact Water

Water Sample	Total Organic Carbon (ppm)
Distillated water	183
NaCl saltwater (0.5 M)	134
NaCl saltwater (2 M)	101

SURFACE AND INTERFACIAL TENSION

The results of surface and interfacial tension of air/water and normal decane/water experiments were shown on figure 2 and 3. A considerable reduction was observed in both surface and interfacial tension of post-contact water.

However, it seems that there was the optimal ionic strength for the post-contact water of the

two studied salts, in which both the surface and interfacial tension of salt waters were minimized. The surface and interfacial tension values decreased with increasing ionic strength to reach a minimum value and then increased with further increases in the ionic strength.

By increasing the ionic strength of salt water the protonation and dissociation of acidic and basic components of crude oil is increased [16]. Thus, the surface and interfacial tension of salt water at low ionic strength was decreased compared to distilled water. However, by increasing the ionic strength to the high value, due to salting-out effect in which the solubility of organic components (including neutral, acidic, and basic compounds) in the bulk of salt water decreases [17,18]. Therefore, the surface and interfacial tension at the high ionic strength was increased.

CONCLUSIONS

In this study, the effect of dissolution of amphiphilic compounds into distilled and salt water of sodium chloride and sulfate chloride water in five ionic strengths up to 2 molar were investigated. The effect of these compounds on water properties are examined with pH, total organic carbon (TOC), surface tension and interfacial tension tests.

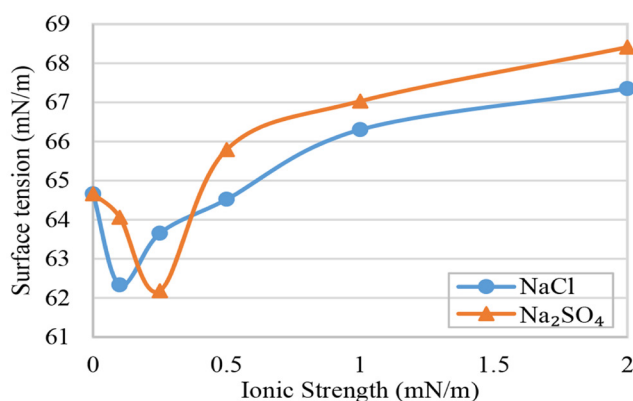


Figure 2: Air-water surface tension values of post-contact water samples

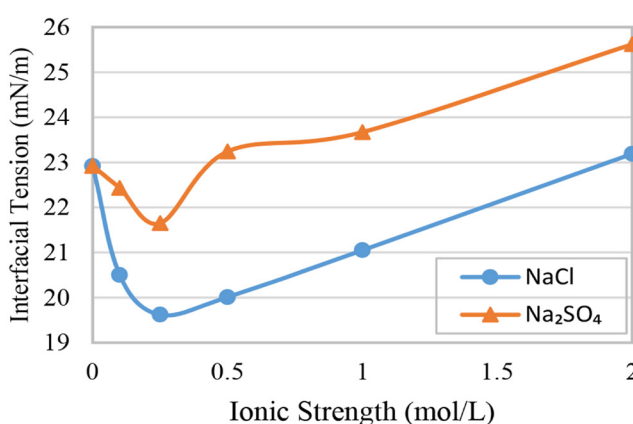


Figure 3: normal decane-water interfacial tension values of post-contact water samples

The obtained results show that a low amount of acidic and basic compounds of crude oil were dissolved in contacted waters which have significant effect on surface and interfacial tension. In addition, the results reveal that by increasing the ionic strength of NaCl and Na₂SO₄ salt water, there is optimal salinity between 0.1 and 0.25 molar.

REFERENCES

- [1]. Alshakhs M. J. and Kovscek A. R., "Understanding the role of brine ionic composition on oil recovery by assessment of wettability from colloidal forces," *Adv. Colloid Interface Sci.*, Vol. 233, pp. 126–38, July 2016.
- [2]. Strand S., Puntervold T. and Austad T., "Water based EOR from clastic oil reservoirs by wettability alteration," A review of chemical aspects. *J. Pet. Sci. Eng.*, Vol. 146, pp. 1079–91, 2016.
- [3]. Fathi S. J., Austad T. and Strand S., "Water-based enhanced oil recovery (EOR) by "smart water": Optimal ionic composition for EOR in carbonates," *Energy & fuels*, Vol. 25, pp. 5173–5179, 2011.
- [4]. Rashid S., Mousapour M. S., Ayatollahi S., Vossoughi M. and Beigy A. H., "Wettability alteration in carbonates during "Smart Water-flood": Underlying mechanisms and the effect of individual ions," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, Vol. 487, pp. 142–53, 2015.
- [5]. Wu J., Liu F., Chen G., Wu X., Ma D., Liu Q., Xu S, Huang S., Chen T. and Zhang W., "Effect of

- ionic strength on the interfacial forces between oil/brine/rock interfaces: A chemical force microscopy study,* Energy & Fuels, Vol. 30, pp. 273–280, 2016.
- [6]. Al-Shalabi E. W. and Sepehrnoori K., “A comprehensive review of low salinity/ engineered water injections and their applications in sandstone and carbonate rocks,” J. Pet. Sci. Eng., Vol. 139, pp. 137–61, 2016.
- [7]. Sheng J. J., “Critical review of low-salinity waterflooding,” J. Pet. Sci. Eng., Vol. 120, pp. 216–24, 2014.
- [8]. Farooq U., Simon S., Tweheyo M. T., Øye G. and Sjöblom J., “Interfacial tension measurements between oil fractions of a crude oil and aqueous solutions with different ionic composition and pH,” Journal of dispersion science and technology, Vol. 34, No. 5, pp. 701–708, 2013.
- [9]. Al-Attar H. H., Mahmoud M. Y., Zekri A. Y., Almehaideb R. and Ghannam M. “Low-salinity flooding in a selected carbonate reservoir: experimental approach,” Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, Vol. 3, No. 2, pp. 139–149, 2013.
- [10]. Stanford L. A., Kim S., Klein G. C., Smith D. F., Rodgers R. P. and Marshall A. G., “Identification of water-soluble heavy crude oil organic-acids, bases, and neutrals by electrospray ionization and field desorption ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry,” Environmental science and technology, Vol. 41, No. 8, pp. 2696–2702, 2007.
- [11]. Liu Y. and Kujawinski E. B., “Chemical composition and potential environmental impacts of water-soluble polar crude oil components inferred from ESI FT-ICR MS. PLoS One,” Vol. 10, No. 9, e0136376, 2015.
- [12]. Dudek M., Kancir E. and Øye G., “Influence of the crude oil and water compositions on the quality of synthetic produced water,” Energy & Fuels, 31, Issue 4, pp. 3708–3716, 2017.
- [13]. Hutin A., Argillier J. F. and Langevin D., “Influence of pH on oil-water interfacial tension and mass transfer for asphaltenes model oils,” Comparison with crude oil behavior. Oil Gas Sci. Technol. d’IFP Energies Nouv., Vol. 71, Issue 4, p. 58, 2016.
- [14]. Brandal Ø., Hanneseth A. D., Hemmingsen P. V., Sjöblom J., Kim S., Rodgers R. P. and Marshall A. G., “Isolation and characterization of naphthenic acids from a metal naphthenate deposit: molecular properties at oil-water and air-water interfaces,” J. Dispers. Sci. Technol., Vol. 27, Issue 3, pp. 295–305, 2006.
- [15]. Havre T. E., Sjöblom J. and Vindstad J. E., “Oil/water-partitioning and interfacial behavior of naphthenic acids,” J. Dispers. Sci. Technol., 24, Issue 6, pp. 789–801, 2003.
- [16]. Endo S., Pfennigsdorff A. and Goss K. U., “Salting-out effect in aqueous NaCl solutions: Trends with size and polarity of solute molecules,” Environ. Sci. Technol., 46, Issue 3, pp. 1496–503, 2012.
- [17]. Berkowitz B, Dror I, Yaron B. Contaminant geochemistry. Springer, 2007.