

اثر ترکیب سورفکتانت‌های شیمیایی بر ضریب پخش شونده‌گی و عدد موئینگی در مخزن نفتی دولومیتی

معصومه سیر و مصطفی لشکربلوکی*

گروه مهندسی شیمی، آزمایشگاه ازدیادبرداشت نفت و فراوری گاز، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۹/۰۶

چکیده

مزایای عمده سیلاب‌زنی سورفکتانت آن را به یک روش بسیار بالقوه برای افزایش بازیابی نفت تبدیل کرده است. این مطالعه با هدف ارزیابی مخلوط دوتایی انواع سورفکتانت‌ها از جمله سورفکتانت آمونیوم چهارتایی کاتیونی (CTAB)، سورفکتانت آنیونی (AOT) و غیریونی (Tween 80) با یک مایع‌یونی بر پایه ایمیدازولیوم کاتیونی ($[C_{12}mim][Cl]$) در نسبت حجمی یکسان ۲:۱ انجام گردیده است. مخلوط‌های دوتایی سورفکتانت در شوری آب دریا و آب با شوری کم (۳۹۷۱۱ ppm و ۶۵۰ ppm) مورد بررسی قرار گرفته‌اند تا اثر غلظت نمک نیز بر هر یک از مخلوط‌های دوتایی مشاهده گردد. کمترین کشش بین‌سطحی و بالاترین فعالیت سطحی برای مخلوط دوتایی $CTAB+[C_{12}mim][Cl]$ با IFT برابر ۰/۱۲ mN/m در غلظت های بالاتر از CMC بدست آمده است که نشان‌دهنده اثر هم‌افزایی نمک با سورفکتانت کاتیونی CTAB و مایع‌یونی $[C_{12}mim][Cl]$ می‌باشد. رفتار فازی و تغییر ترشوندگی سنگ کربناته دولومیتی نیز مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که کاهش کشش بین سطحی موجب بهبود عملکرد محلول در تغییر ترشوندگی سنگ دولومیتی نشده است به گونه‌ای که مقادیر اولیه زاویه تماس از حالت شدیداً نفت‌دوست (با زاویه حدود 150°) پس از ۶۰ روز در تماس بودن با محلول‌های موردنظر در بهترین حالت موجب تغییر ترشوندگی به سمت شرایط خنثی (با زاویه حدود 110°) گشته است. به منظور بررسی هم‌زمان دو مکانیسم کاهش کشش بین سطحی و تغییر ترشوندگی، ضریب پخش شونده‌گی و عدد موئینگی نیز محاسبه گردید. نتایج نشان داد که با وجود کاهش کشش بین سطحی نفت‌خام از ۸/۷۲ mN/m به کمتر از ۰/۵ mN/m، این بهبود منجر به ایجاد تغییرات مطلوب در نوع میکرومولسیون و یا تغییر ترشوندگی سنگ دولومیتی نگردیده است و لذا تغییر قابل توجهی در عدد موئینگی ایجاد ننموده است. بیشترین عدد موئینگی و کم‌ترین ضریب پخش شونده‌گی به ترتیب برای مخلوط دوتایی $AOT+[C_{12}mim][Cl]$ و $CTAB+[C_{12}mim][Cl]$ به‌دست آمده است.

کلمات کلیدی: مایعات یونی، سورفکتانت، ضریب پخش شونده‌گی، کشش بین‌سطحی، تغییر ترشوندگی، عدد موئینگی

مقدمه

پارامترهایی نظیر تعداد کربن آلکان در فاز نفت، توانایی آب‌دوست-نفت‌دوست سورفکتانت و غلظت NaCl دانسته‌اند [۴].

علاوه بر آن، کوماری و همکاران اثر هم‌افزایی سورفکتانت آنیونی سدیم دودسیل سولفات و سورفکتانت کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برومید را بر روی IFT نفت‌خام/ آب و غلظت بحرانی مایسل بررسی کردند. نتایج کار آن‌ها نشان داد که فعالیت سطحی مخلوط سورفکتانت‌ها بالاتر از سورفکتانت‌های خالص است [۵].

سورفکتانت‌ها می‌توانند به طور قابل توجهی عدد موئینگی را افزایش دهند و کشش بین سطحی آب-نفت را کاهش دهند. در این راستا، سورفکتانت‌های مبتنی بر مایع یونی که به عنوان سورفکتانت‌های یونی تعریف می‌شوند کارایی بالایی داشته‌اند. فعالیت سطحی بالاتر نسبت به سورفکتانت‌های معمولی به دلیل حلقه‌های هتروآتمی یا کاتیون‌های حجیم از جمله ویژگی مهم این نوع مواد می‌باشد. این ویژگی باعث انتقال آسان‌تر این مواد به سطح مشترک آب و نفت و آب‌گریزی بیشتر می‌شود [۶]. یکی از کاراترین سورفکتانت‌های مبتنی بر مایع یونی که پایداری و عملکرد مناسبی در شوری بالا نشان داده است، ترکیب کاتیونی آن‌هاست. متداول‌ترین سورفکتانت‌های مبتنی بر مایع یونی شامل گروه‌های کاتیونی ایمیدازولیوم، آمونیوم، پیرولیدینیوم، پیریدینیوم، فسفونیوم و سولفونیوم است [۷].

جدول ۱ مروری بر مطالعات پیشین.

خلاصه تحقیق	سال	نویسندگان
خواص سطحی مخلوط سورفکتانت آنیونی/غیر یونیت با اندازه گیری کشش بین سطحی و بر اساس مکانیسم‌های فیلم جذب مخلوط و تعادل آب‌گریز- آب‌دوست مورد بررسی قرار گرفت.	۲۰۱۴	لیو و همکاران [۳]
مکانیسم غالب در هم‌افزایی یا عدم هم‌افزایی برای کاهش IFT در سیستم‌های هیدروکربن/مخلوط سورفکتانت‌های دوتایی/ آب‌نمک مورد بررسی قرار گرفت.	۲۰۰۲	ژانگ و همکاران [۴]
مایعات یونی بر پایه ایمیدازولیوم و پیریدینیوم بر روی کشش بین سطحی نفت‌خام/آب در حضور محلول نمکی آب سازند و محلول نمکی NaCl مطالعه شد.	۲۰۱۳	زین العابدینی و همکاران [۸]
اثر هم‌افزایی سورفکتانت آنیونی/ کاتیونی بر روی IFT نفت‌خام/ آب و غلظت بحرانی مایسل مورد بررسی قرار گرفت.	۲۰۱۸	کوماری و همکاران [۵]

در میان روش‌های ازدیاد برداشت که برای بهبود تحرک نفت خام باقی‌مانده و جریان نفت در مخازن استفاده می‌شوند، روش سیلاب‌زنی سورفکتانت به دلیل کارایی بالا و هزینه‌های مناسب (با توجه به میزان نفت قابل استحصال) مورد توجه محققین قرار گرفته است. با وجود این، انتخاب سورفکتانت مناسب در ازدیاد برداشت نفت، یکی از مهم‌ترین عوامل طراحی برای سیلاب‌زنی شیمیایی است [۱]. سورفکتانت دارای یک سر آب‌دوست و یک دنباله آب‌گریز می‌باشد و بر اساس ماهیت گروه سر آب‌دوست طبقه‌بندی می‌شوند. گروه آب‌دوست ممکن است کاتیونی، آنیونی، غیر یونی یا دوخصلتی باشد. اغلب، به علت خواص ویژه ترکیب دوتایی سورفکتانت‌ها، از جمله فعالیت سطحی بالاتر و غلظت بحرانی مایسل کمتر، به جای سورفکتانت‌های منفرد از ترکیب آن‌ها استفاده می‌شود، که به عنوان اثر هم‌افزایی شناخته می‌شود. به همین علت، هم‌افزایی از نظر ترمودینامیکی، فیزیکی و اقتصادی و برای کاربرد در فرآیند بازیافت نفت مورد توجه قرار گرفته است [۲]. برای نمونه، لیو و همکاران خواص سطحی سیستم‌های مخلوط سورفکتانت آنیونی/ غیر یونی را مورد مطالعه قرار داده‌اند. آن‌ها توضیح داده‌اند [۳]. همانگونه که در جدول ۱ بیان شد ژانگ و همکاران هم‌افزایی/عدم هم‌افزایی مخلوط سورفکتانت‌های دوتایی در کاهش IFT را وابسته به

کاهش می دهد و بازیابی نفت را بهبود می بخشد [۱۰].

از سویی دیگر، ترشوندگی مخازن نقش مهمی در فرآیندهای مختلف بازیافت نفت دارد و بیش از نیمی از ذخایر نفت جهان در مخازن کربناته است که به صورت مخازن شکاف دار یا غیرشکاف دار می باشند. تغییر ترشوندگی در سنگ های شکاف دار و بدون شکاف متفاوت است. در سنگ های بدون شکاف، راندمان بالاتر بازیافت نفت در تغییر ترشوندگی از شرایط آب دوست به ترشوندگی خنثی به دست می آید. در حالی که، تغییر ترشوندگی از حالت نفت دوست به حالت آب دوست در مخازن شکاف دار رخ می دهد تا آشام خودبه خودی آب برای بازیافت بیشتر نفت را تقویت کند [۹]. در تعداد زیادی از مخازن هیدو کربنی که ماهیت ساختار سنگ های آن ها نفت دوست می باشد به خصوص مخازن کربناته شکاف دار، تزریق آب روش مناسبی برای بالا بردن راندمان تولید نفت از مخازن نمی باشد. در چنین مخازنی، با آب دوست شدن سنگ مخزن در نتیجه آشام خودبه خودی آب به درون ماتریس ها منجر به خارج شدن نفت موجود در آن به سمت شکاف ها و در نتیجه افزایش تولید خواهد شد. به عبارتی دیگر، با بهبود ضریب پخش شونده و تغییر ترشوندگی از حالت نفت دوست به حالت آب دوست و تغییر در ماهیت سنگ و یا کاهش کشش بین سطحی می توان برداشت نفت را افزایش داد [۱۰]. به منظور انتخاب سورفکتانت مناسب، ابتدا باید مکانیسم های مؤثر در حین تزریق مواد شیمیایی مختلف مورد بررسی قرار گیرند. در میان مکانیسم های مؤثر برای محلول های حاوی مواد شیمیایی، تغییر ترشوندگی و کاهش کشش بین سطحی (IFT) آب-نفت از اهمیت ویژه ای برخوردار است [۱۱-۱۳]. با بهبود این دو مکانیسم که موجب بهبود ضریب پخش شونده و عدد مؤینگی نفت

گزارش شده است که کاهش کشش بین سطحی سورفکتانت های بر پایه مایع یونی ایمیدازولیوم نسبت به سورفکتانت های بر پایه پیریدینیم و پیرولیدینیم بیشتر می باشد [۸]. زین العابدینی هزاوه و همکاران، با مطالعه بر روی مایعات یونی بر پایه ایمیدازولیوم و پیریدینیم به نام های $[C_{12}mim][Cl]$ و $[C_8py][Cl]$ و $[C_8mim][Cl]$ ، $[Cl]$ و $[C_{12}py][Cl]$ بر روی کشش بین سطحی نفت خام آب در حضور محلول نمکی آب سازند و محلول نمکی NaCl به این نتیجه رسیده اند که استفاده از مایع یونی $[C_{12}mim][Cl]$ منجر به بیشترین کاهش کشش بین سطحی خواهد شد [۸].

شایان ذکر است که سورفکتانت های مبتنی بر مایع یونی فعالیت سطحی بالاتری نسبت به سورفکتانت های معمولی با طول زنجیره آلکیل و آنیون متقابل نشان می دهند. این ویژگی منجر به مقادیر CMC پایین تر در مقایسه با سورفکتانت های معمولی فراهم می کند که می تواند هزینه ها را کاهش دهد. از نظر هزینه، قیمت سورفکتانت های مبتنی بر مایع یونی مشابه قیمت سورفکتانت های یونی معمولی است. علاوه بر این، از آنجایی که سمیت سورفکتانت های مبتنی بر مایع یونی را می توان با انتخاب ترکیب کاتیونی مناسب تنظیم کرد، تأثیر زیست محیطی فرآیندهایی که در آن ها از سورفکتانت ها استفاده می شود را می توان با استفاده از این معرف ها در مقایسه با سورفکتانت های معمولی کاهش داد.

هم چنین، سورفکتانت ها و ترکیبات آن ها می توانند به طور قابل توجهی کشش بین سطحی و نیروهای مؤینگی را کاهش دهند و منجر به تغییر در خواص ترشوندگی سنگ های مخزن و افزایش بازیافت نفت شوند [۹]. جیا و همکاران نشان دادند که مخلوطی از مایع یونی کاتیونی نرمال-دودسیل-نرمال-متیل-پیرولیدینیم برمید (L12) و سورفکتانت آنیونی سدیم دودسیل سولفات (SDS) به طور چشمگیری IFT را

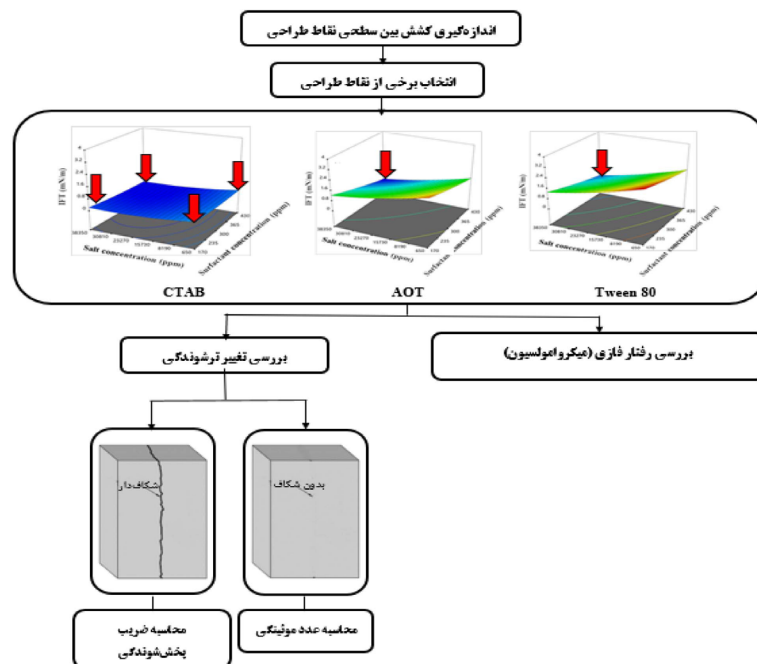
1. Performance Grade 58-22

2. American Society for Testing and Materials

ادامه بررسی قاعده‌مند بررسی کارایی مایع‌یونی C_{12} [mim][Cl] و ترکیب آن با سورفکتانت‌های دیگر، با توجه به نتایج بهینه‌سازی پژوهش قبلی (شکل ۱) که بیانگر عدم تأثیر نسبت سورفکتانت بر CMC بوده است، در این پژوهش اثر شوری (آب دریا و رقیق شده آن به شرایط آب با شوری کم) در غلظت‌های سورفکتانت کمتر و بیشتر از CMC مورد بررسی قرار گرفته‌اند. برای این منظور، با اندازه‌گیری کشش بین سطحی، رفتار فازی و زاویه تماس، ضریب پخش‌شوندگی و عدد موئینگی محاسبه شده‌اند. پس از بررسی نتایج حاصل از طراحی آزمایش، ۶ نقطه آزمایشی که در شکل ۱ نشان داده شده است، انتخاب گردیده است و از آن جایی که تأثیر نسبت حجمی بر هر یک از مخلوط‌ها اندک بوده است، تمامی آن‌ها در نسبت حجمی یکسان در نظر گرفته شده‌اند. به طور خلاصه، مخلوط‌های دوتایی شامل C_{12} [mim][Cl] + AOT، C_{12} [mim][Cl] + CTAB و Tween 80 + C_{12} [mim][Cl] انتخاب شده‌اند تا تأثیر غلظت سورفکتانت، نوع سورفکتانت و غلظت نمک بر کشش بین سطحی، رفتار فازی، تغییر ترشوندگی، ضریب پخش‌شوندگی و عدد موئینگی مشخص گردد.

می‌گردد، نفت به دام‌افتاده در مخزن را می‌توان به سمت چاه تولیدی هدایت کرد.

اخیراً، کارایی مایع‌یونی C_{12} [mim][Cl] با بهینه‌سازی کشش بین سطحی، در بازه ppm ۱۷۰-۴۳۰ از غلظت سورفکتانت و ppm ۳۸۳۵۰-۶۵۰ از غلظت نمک، نوع سورفکتانت (سورفکتانت‌های کاتیونی CTAB، آنیونی AOT و غیریونی Tween 80) و نسبت ترکیب آن‌ها با روش سطح پاسخ مورد بررسی قرار گرفت [۱۴]. یکی از موارد مهم در انتخاب سورفکتانت مناسب در فرآیند ازدیاد برداشت از بین رفتن آن‌ها به علت جذب بر روی سطح سنگ می‌باشد. از آنجایی که سطح سنگ کربناته دارای بار مثبت می‌باشد [۱۵]، با انتخاب سورفکتانت‌های کاتیونی برای این مخازن، می‌توان مقدار هدر رفت را کاهش داد. در پژوهش پیشین اثر هم‌افزایی مایع‌یونی C_{12} [mim][Cl] با هر یک از سورفکتانت‌ها (کاتیونی، آنیونی و غیریونی) در غلظت‌های متفاوت نمک و نسبت‌های حجمی متفاوت سورفکتانت، به منظور بهبود عملکرد فعال سطحی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است و هدف اصلی پژوهش نیز بهینه‌سازی کشش بین سطحی با استفاده از روش سطح پاسخ بوده است. بنابراین، در



شکل ۱ شماتیک مراحل روش‌های انجام‌شده.

بخش آزمایشگاهی

مشخصات مواد

همان طور که در بخش مقدمه بیان شده است مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش، سورفکتانت بر پایه مایع یونی از خانواده ایمیدازولیوم به نام ۱-دودسیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید ($[C_{12} \text{mim}][Cl]$) می باشد که با توجه به منابع [۱۵] سنتز گردیده است و سورفکتانت کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB)، سورفکتانت آنیونی نمک دی اکتیل سولفوسوسینات سدیم (AOT) و سورفکتانت غیر یونی پلی سوربات ۸۰ (Tween 80) از شرکت سیگما آلدریچ خریداری شده است. سورفکتانت آنیونی مورد استفاده (AOT) نوعی از سورفکتانت دوقلو است. به طور کلی، سورفکتانت دوقلو به عنوان یکی از انواع سورفکتانت های جدید و مؤثر، دارای بیش از یک گروه سر آب دوست و دم آب گریز است که توسط یک گروه حایل از یکدیگر جدا شده اند. معمولاً از آن جایی که سورفکتانت های دوقلو خواص فعال سطحی بهتری با نقطه غلظت بحرانی مایسل بسیار پایین تر و نقطه تغییر فاز پایین تر در مقایسه با سورفکتانت های مربوطه با طول زنجیره برابر نشان می دهند، برای فرآیندهای مختلف مانند ازدیاد برداشت نفت بسیار جالب می باشند [۱۶]. برای بررسی نوع نمک نیز از آب مصنوعی بر پایه ترکیب آب دریای خلیج فارس و با ترکیبات ذکر شده در جدول ۲ که با مخلوط کردن نمک های (27760 ppm NaCl)، (1247 ppm CaCl_2)، (2668 ppm MgCl_2) و ($4436 \text{ ppm Na}_2\text{SO}_4$) به دست آمده استفاده شده است. با رقیق کردن آب دریا با آب دوبار تقطیر، اثر غلظت نمک (شرایط شوری زیاد تا شوری کم)

نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

همچنین مشخصات نفت خام مورد استفاده نیز در جدول ۳ مشخص گردیده است. سنگ استفاده شده در این پژوهش نیز، از رخنمون رشته کوه های باباکوهی استان فارس تهیه گردیده است. این سنگ ابتدا به شکل مغزه بوده است و سپس به صورت لایه های نازک برش داده شده است که این سنگ های لایه ای در آزمایش های تغییر ترشوندگی مورد استفاده قرار گرفته است.

نحوه تهیه مقاطع نازک نفت دوست

در این پژوهش، برای بررسی آزمایشات ترشوندگی، از مقاطع نازک نفت دوست استفاده گردیده است. قبل از قرارگیری سنگ ها در نفت، مقدار زاویه تماس آن ها 30° بوده است که این مقدار از زاویه تماس نشان می دهد که سنگ ها قبل از قرار گرفتن در نمونه نفت، آب دوست بوده اند. به منظور نفت دوست کردن آن ها، ابتدا مقاطع نازک آب دوست درون نمونه نفت قرار گرفته و سپس سیلندر را با نمونه نفت خام پر کرده و سنگ ها در سیلندر پیستون قرار داده شده اند و بیش از دو ماه سیلندر پیستون در فشار 2500 psi و دمای 70°C قرار داده شده است. بعد از مدت زمان مشخص شده و با انجام آزمایش زاویه تماس و دستیابی به مقدار زاویه تماس حدود 150° می توان این اطمینان را حاصل کرد که مقاطع نازک، نفت دوست گردیده اند. رزین و آسفالتین موجود در نفت، با نفتی که بر روی سطح سنگ قرار گرفته است، واکنش داده و باعث تغییر ترشوندگی سنگ می گردند.

جدول ۲ ترکیب آب نمک استفاده شده

محل	غلظت (ppm)					
	Cl ⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	TDS
آب دریا	۲۲۳۰۵	۱۲۳۵۶	۴۵۰	۱۶۰۰	۳۰۰۰	۳۹۷۱۱

می‌باشد. در این پژوهش محلول‌های مایسلی با غلظت مشخص در پیپت‌های شیشه‌ای مدرج ۱۰ mL قرار گرفته به طوری که ابتدا ۵ mL از محلول‌های آماده‌شده اضافه شده و سپس ۵ mL نفت اضافه گردید. پس از مهر و موم کردن قسمت بالایی پیپت، محلول حاوی نفت تکان داده شد تا امکان اختلاط مناسب فراهم شود. پس از جداسازی فازها از یکدیگر و در شرایط تعادلی (پس از ۲۴ h) سپس نتایج نوع میکرومولسیون‌ها گزارش شده‌اند. به عبارتی، نسبت حجم فاز مخلوط آب/نفت در حضور سورفکتانت‌ها، در آزمایش‌های رفتار فازی تعیین شد. وینسور [۱۷] میکرومولسیون‌ها را به عنوان نوع I (روغن در آب)، نوع II (آب در روغن) و نوع III (فاز میانی) طبقه بندی کرد. در میکرومولسیون‌های نوع I، سورفکتانت‌ها مایسل‌هایی را در فاز آبی تشکیل می‌دهند در حالی که مقداری از نفت در هسته‌ها درون فاز آبی قرار دارند. در میکرومولسیون نوع II، سورفکتانت مایسل‌ها را در فاز نفتی تشکیل می‌دهد و مقداری از فاز آبی در فاز نفتی پراکنده شده است. در میکرومولسیون نوع III، فاز آبی و نفتی یک شبکه پیوسته ایجاد می‌کنند. مشاهده گردیده است که کمترین مقدار کشش بین سطحی زمانی اتفاق می‌افتد که سورفکتانت دارای میل ترکیبی یکسانی برای فازهای آبی و نفتی باشد.

اندازه گیری زاویه تماس (CA) محلول‌ها

برای بررسی تغییر ترشوندگی سنگ کربناته و انجام آزمایشات زاویه تماس بین سنگ و نفت‌خام، از همان دستگاهی استفاده گردید که برای اندازه‌گیری کشش بین سطحی از آن استفاده شد. به این صورت که سنگ لایه‌ای روی سطح نگه‌دارنده داخلی ظرف قرار گرفته و پس از قرارگیری سنگ، ظرف شیشه‌ای از محلولی که سنگ نیز در آن قرار داشت، پر گردید و سپس زاویه تماس بین سنگ

جدول ۳ مشخصات نفت خام مورد استفاده

نوع آزمایش	واحد	استاندارد	نتیجه
اسیدیته		ASTM	۰/۲
TBN			۲/۲۲
درجه سبک سنگینی		API	۲۶/۳۵
چگالی	kg/m ³	SI	۸۶۴
اشباعیت (Saturates)	جزء جرمی	SARA	۴۲/۷
آروماتیک	جزء جرمی	SARA	۴۰/۷
رزین	جزء جرمی	SARA	۷/۶
آسفالتین	جزء جرمی	SARA	۹/۰

محاسبه و اندازه‌گیری IFT محلول‌ها

به طور معمول برای اندازه‌گیری کشش بین سطحی در محدوده ۰/۱-۷۲ mN/m از روش قطره آویزان^۱ استفاده می‌شود در حالی که برای کشش بین سطحی کمتر از ۰/۱ mN/m از روش قطره چرخان^۲ استفاده می‌شود. در این پژوهش، ابتدا محلول‌های موردنیاز برای انجام آزمایشات آماده گردیدند و IFT نفت‌خام و محلول‌های حاوی سورفکتانت با استفاده از روش قطره آویزان توسط دستگاه تجزیه و تحلیل شکل قطره (با دستگاه ساخته‌شده شرکت آتیه پویندگان اکسیر اراک) اندازه‌گیری شده است. به منظور دقت بالا در اندازه‌گیری کشش بین سطحی، هر آزمایش حداقل سه بار تکرار گردیده است و متوسط آن‌ها با حداکثر انحراف $\pm 0/2$ mN/m گزارش گردیده است.

بررسی رفتار فازی محلول‌ها

با توجه به ارتباط مناسب بین کشش سطحی و رفتار فاز میکرومولسیونی، غربالگری سورفکتانت‌ها برای کشش بین سطحی کم از طریق آزمایش‌های رفتار فاز آب-نفت رایج است. غربالگری آزمایشگاهی سورفکتانت‌ها از طریق آزمایش‌های رفتار فازی (آزمایش‌های وینسور^۳)، یک روش رایج در صنعت هنگام ارزیابی کاربرد آن‌ها در مطالعات مختلف EOR

1. Pendant Drop

2. Spinning Drop

3. Winsor

در واقع کار نیروی پیوستگی به کار مورد نیاز برای تولید قطره از حجم مشخصی از مایع اسپری شده گفته می‌شود و از لحاظ کمی، مقدار آن دو برابر کشش بین سطحی نفت و آب است. این کار به عنوان انرژی آزاد سطح است و همان انرژی می‌باشد که یک ماده برای ایجاد یک سطح جدید صرف می‌کند [۲۰] که در رابطه ۲ بیان شده است.

$$W_C = 2\gamma_{cb} \quad (2)$$

در این معادله γ_{cb} ، کشش بین سطحی آب-نمک و نفت خام است. ضریب پخش‌شوندگی، از اختلاف کار دو نیروی چسبندگی و پیوستگی مطابق با رابطه ۳ به دست می‌آید [۲۱]:

$$S_C = W_A - W_C \quad (3)$$

مطابق با روابط ۲ تا ۴، ضریب پخش‌شوندگی به عنوان یک مشخصه کمی در مخازن شکاف‌دار در نظر گرفته می‌شود و با اندازه‌گیری کشش بین سطحی و زاویه تماس، می‌توان آن را محاسبه نمود [۲۲].

عدد موئینگی

عدد موئینگی با نسبت نیروهای ویسکوز و موئینگی شناخته می‌شود. رابطه بین این دو نیرو بسیار مهم است و با عدد موئینگی بدون بعد تعریف می‌گردد.

$$N_c = \frac{\nu\mu_w}{\sigma_{ow} \cos\theta} \quad (4)$$

در این رابطه، N_c عدد موئینگی است، μ_w ویسکوزیته آب است (که سیال را جابجا می‌کند)، σ_{ow} کشش بین سطحی نفت-آب است، ν سرعت بینابینی و θ زاویه تماس بین فصل مشترک آب و نفت و سطح سنگ است که از طریق فاز متراکم‌تر اندازه‌گیری می‌شود [۲۳].

بحث و نتایج

مشخص کردن نوع سنگ

در پژوهش پیشین آنالیز XRD انجام شده بر روی نمونه سنگ مشابه مشخص نشان داد که نمونه

و نفت، با قرارگیری یک قطره نفت خام در سطح زیرین سنگ که در محلول حاوی سورفکتانت و نمک بوده است، در دمای اتاق و فشار اتمسفری اندازه‌گیری شده است. به منظور دقت بالا در اندازه‌گیری، هر آزمایش زاویه تماس سه بار تکرار گردیده است.

در یک مخزن معمولی، ترشوندگی عمدتاً به ترکیب شیمیایی سنگ، ترکیب سیالاتی مانند مخلوط آب و نفت، اشباعیت اولیه آب و دمای مخزن بستگی دارد. این یکی از مهم‌ترین خواص مخزن است. برای تعیین میزان ترشوندگی از زاویه تماس استفاده می‌گردد. به طور کلی، برای سیستم نفت/آب، قابلیت تر شدن را می‌توان با توجه به زاویه تماس بین قطره آب و سطح جامد یا قطره نفت و سطح جامد تعریف کرد. به طور کلی، اگر زاویه تماس 0° - 75° باشد، سنگ آبدوست است. اگر 75° - 115° باشد، طرح شوندگی سنگ خنثی است، و زاویه تماس 115° - 180° نیز مربوط به سنگ نفت‌دوست است. رابطه بین کشش‌های بین سطحی و زاویه تماس با معادله یانگ ($\sigma_{ow} \cos\theta = \sigma_{os} - \sigma_{ws}$) مشخص می‌شود که σ_{ow} ، کشش بین سطحی نفت و آب است، σ_{os} ، کشش بین سطحی نفت و جامد، σ_{ws} ، کشش بین سطحی آب و جامد و θ زاویه تماس است [۱۸]. داده‌های تعادلی زاویه تماس برای محاسبات ضریب پخش‌شوندگی و عدد موئینگی به کار برده شده است.

ضریب پخش‌شوندگی^۱

کار پیوستگی^۲ و چسبندگی^۳ به ترتیب به جدایی یک ماده در یک سیستم همگن و غیر همگن اشاره دارد [۱۹]. کار چسبندگی به عنوان کاری تعریف می‌گردد که برای جداکردن دو فاز مجاور از یکدیگر در فصل مشترک جامد/سیال باید صرف گردد و با زاویه تماس موجود در معادله یانگ-دوپر مطابق با رابطه ۱ محاسبه می‌گردد [۲۰]:

$$W_A = \gamma_{cb} (1 + \cos(\theta)) \quad (1)$$

1. Spreading Coefficient

2. Cohesion Work

3. Adhesion Work

است و میانگین آن‌ها با حداکثر انحراف معیار مقادیر داده‌ها $5^{\circ} \pm$ گزارش شده است.

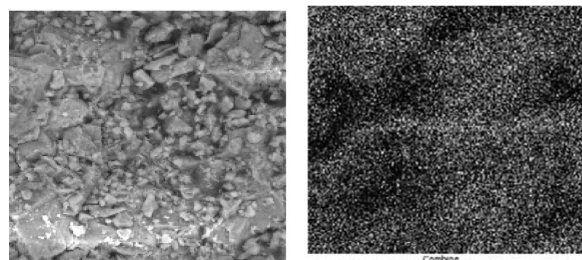
کشش بین سطحی

هدف این پژوهش، بررسی نیروهای سطحی مایع‌یونی $([C_{12}mim][Cl])$ با هر یک از سورفکتانت‌های، AOT، CTAB و Tween 80 بوده است. کشش بین سطحی هر یک از مخلوط‌های دوتایی با نسبت‌های حجمی یکسان در **جدول ۵** آورده شده است. اگرچه چندین محقق بیان کردند که مخلوط سورفکتانت کاتیونی و آنیونی می‌تواند کارایی سورفکتانت را بهبود بخشد، بهترین نتایج برای مخلوط کاتیونی-کاتیونی $([C_{12}mim][Cl])$ بدون تأثیر نسبت حجمی مشاهده شد. از آنجایی که $[C_{12}mim]Cl$ در همه مخلوط‌های دوتایی یکسان است، این تفاوت‌ها ممکن است مربوط به ساختار مولکولی سایر سورفکتانت‌ها و جذب آن‌ها با مایع‌یونی باشد. هم‌چنین با توجه به نتایج حاصل از آزمایش‌ها مشاهده گردید که چیدمان و جهت‌گیری سورفکتانت‌ها و برهم‌کنش‌های کل آن‌ها در سطح مشترک تحت تأثیر غلظت سورفکتانت‌ها و نمک و نوع سورفکتانت‌ها است. اساساً، این برهم‌کنش‌ها توسط چندین نیروی بین مولکولی، از جمله برهم‌کنش‌های جاذبه (نیروهای واندروالس) و برهم‌کنش‌های دافعه (نیروهای دو لایه الکتریکی) ایجاد می‌شوند. برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی را می‌توان به پیوند هیدروژنی (به ویژه بین مولکول‌های سورفکتانت)، گروه‌های سر یونی و قطبی (شامل برهم‌کنش یون-دوقطبی)، فضایی (بین گروه‌های حجیم) و برهم‌کنش‌های واندروالس نسبت داد [۲۵]. بنابراین، روند IFT در محیط‌های با نیروهای الکتریکی مختلف باید به نیروهای بین مولکولی، قطبیت و بار گروه سر آب‌دوست سورفکتانت و طول زنجیره هیدروکربنی آب‌گریز آن‌ها مرتبط باشد که منجر به چیدمان مناسب سطحی^۱ مختلف مولکول‌های قطبی فعال در فصل مشترک سیال/سیال می‌شود [۲۶].

سنگ مورد بررسی از نوع کریناته می‌باشد [۲۴]. در این پژوهش، با استفاده از آزمایش‌های EDX و FE-SEM که نتایج آن‌ها در **جدول ۴** و **شکل ۲** آورده شده است، می‌توان جنس سنگ مورد آزمایش را با دقت بیشتری تعیین کرد. کلسیت ($CaCO_3$) از کربن، کلسیم و اکسیژن تشکیل گردیده است که به عنوان پایدارترین کربنات کلسیم در نظر گرفته می‌شود و یک کانی کربناته نیز می‌باشد. دولومیت $(CaMg(CO_3)_2)$ با نرخ استوکیومتری مقادیر مساوی کلسیم و منیزیم، از طریق فرآیند جایگزینی منیزیم در سنگ آهک یا آهک به وجود می‌آید. عناصر تشکیل‌دهنده سنگ دولومیتی، اکسید منیزیم (MgO) و آهک (CaO) می‌باشد ولی امکان دارد که عناصری چون اکسیدهای آهن، سدیم و پتاسیم نیز در آن‌ها یافت گردد.

جدول ۴ درصد اتمی عناصر بدست آمده از آنالیز EDX از نمونه مقاطع نازک آب‌دوست.

Mg	O	N	C
۹/۲۴	۴۷/۶۶	۳/۴۷	۱۶/۰۷
Ca	S	Si	Al
۱۳/۷۲	۰/۲۳	۷/۸۰	۱/۸۱



شکل ۲ نتیجه آنالیز EDX.Mapping و تصویر FE-SEM از نمونه سنگ مورد استفاده

نتایج آنالیزهای EDX نمونه سنگ بیان‌کننده آن است که وجود عناصر اکسیژن، کلسیم، منیزیم و کربن، دولومیتی بودن سنگ را نشان می‌دهند و با توجه به آن که توزیع عنصری سطح سنگ یکسان نمی‌باشد که می‌تواند در آزمایش‌های زاویه تماس منجر به خطا گردد، بنابراین برای کاهش این درصد خطا، هر آزمایش زاویه تماس حداقل سه مرتبه و در سه نقطه مختلف سنگ تکرار گردیده

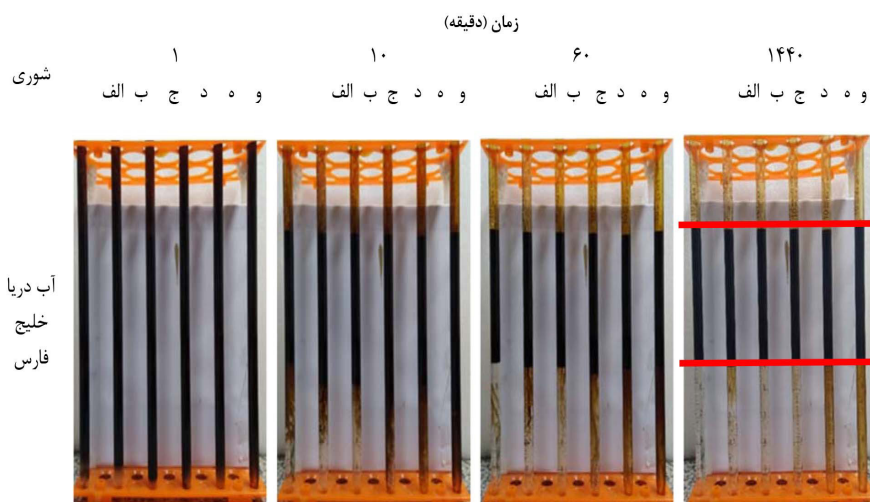
جدول ۵ کشش بین سطحی محلول های مورد بررسی.

نمونه	نوع سورفکتانت	نسبت حجمی	غلظت سورفکتانت (ppm)	غلظت نمک (ppm)	IFT (mN/m)
الف	AOT	۲:۱	۴۳۰	۳۸۳۵۰	۰/۵۱
ب	Tween 80	۲:۱	۴۳۰	۳۸۳۵۰	۰/۴
ج	CTAB	۲:۱	۴۳۰	۳۸۳۵۰	۰/۱۲
د	CTAB	۲:۱	۱۷۰	۳۸۳۵۰	۰/۱۷
ه	CTAB	۲:۱	۴۳۰	۶۵۰	۰/۱۷
و	CTAB	۲:۱	۱۷۰	۶۵۰	۰/۲۳

بررسی رفتار فازی

فازی و برای هر دو مخلوط سورفکتانت ها در غلظت بالا سورفکتانت و نمک نیز مورد بررسی قرار گرفته است و مطابق با شکل ۳ مشاهده می گردد که هر یک از محلول های موجود در لوله های آزمایش رفتار دینامیکی داشته اند اما سرعت تغییر فاز در هر یک از آن ها متفاوت بوده است به گونه ای که در سه لوله آزمایش د، ه و و (ترکیبات شامل CTAB) در زمان بیشتری نیاز بوده است تا تغییر فاز پس از سپری شدن مدت زمان ۲۴ h مشاهده گردد، در حالی که تغییر فاز در لوله آزمایش الف (AOT) با سرعت بیشتری رخ داده است. برای تمامی نمونه ها، میکرومولسیون قوی و پایداری مشاهده نشده است. بنابراین تشکیل میکرومولسیون را نمی توان به عنوان یک مکانسیم غالب در حین تزریق این مواد شیمیایی به مخزن نفتی شامل این نمونه نفت در نظر گرفت.

رفتار فاز مخلوط سورفکتانت ها در غلظت های بالا و پایین نمک و غلظت سورفکتانت در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به نتایج حاصل از طراحی آزمایش، مخلوط سورفکتانت دوتایی CTAB+[C₁₂mim]Cl چه در غلظت بالای سورفکتانت و چه در غلظت پایین آن، کمترین میزان کشش بین سطحی را داشته است و تحت تأثیر غلظت سورفکتانت و غلظت نمک قرار نگرفته است که این نتایج در آزمایشات رفتار فازی نیز مشخص گردیده است. همچنین، با توجه به آن که در مخلوط سورفکتانت های دوتایی Tween 80+[C₁₂mim]Cl و AOT+[C₁₂mim]Cl با افزایش غلظت سورفکتانت و افزایش غلظت نمک، کشش بین سطحی کاهش می یابد و روندی نزولی را طی کرده است، این نتایج در آزمایشات رفتار



شکل ۳ نتیجه آزمایش رفتار فازی (وینسور).

بررسی تغییرات ترشوندگی

پس از بررسی IFT و رفتار فازی مخلوط‌های دوتایی مورد آزمایش، محلول‌های مورد نظر در غلظت‌های متفاوت سورفکتانت و نمک تهیه گردیدند و سنگ‌هایی که نفت‌دوست گردیده بودند نیز برای بررسی تغییرات ترشوندگی در آن‌ها غوطه‌ور گردیدند. هم‌چنین، پس از بررسی نتایج حاصل از کشش بین سطحی و مطالعه رفتار فازی مخلوط سورفکتانت‌ها مطابق با **جدول ۶ و شکل ۳**، زاویه تماس هر یک از آن‌ها در محدوده غلظت‌های تعیین‌شده نمک و سورفکتانت نیز مورد بررسی قرار گرفته است. مقادیر تعادلی زاویه تماس در **جدول ۶** نشان داده شده است که سنگ‌های لایه ای با مقادیر اولیه زاویه تماس حدود 150° (شدیدا نفت‌دوست) به مدت زمان ۶۰ روز در محلول‌های مورد نظر قرار گرفته اند. مطابق با نتایج **جدول ۶**، در هیچ یک از مخلوط‌های دوتایی سورفکتانت، بهبود قابل توجهی در تغییر ترشوندگی سنگ مشاهده نشده است.

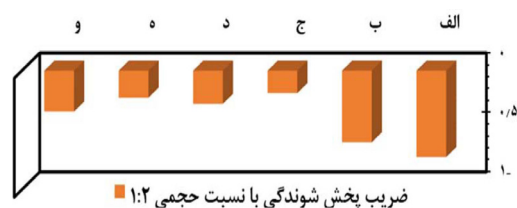
ضریب پخش‌شوندگی

به منظور درک عملکرد محلول‌های مورد نظر و انتخاب مناسب‌ترین سورفکتانت، ضریب

پخش‌شوندگی هر یک از نمونه‌های سنگ توسط اختلاف بین کار پیوستگی و کار چسبندگی محاسبه گردیده است و نتایج حاصل نیز در **شکل ۴** ارائه شده است. هم‌چنین با توجه به آن‌که پارامتر ضریب پخش‌شوندگی عملکرد تغییر ترشوندگی و کاهش کشش بین سطحی را به طور هم‌زمان در نظر می‌گیرد، معیار مناسبی نیز برای مقایسه عملکرد سورفکتانت‌ها است و هنگامی که این ضریب به صفر میل کند، به عنوان بهترین عملکرد در مخازن شکاف‌دار در نظر گرفته می‌شود. نتایج ضریب پخش‌شوندگی نشان می‌دهد که بهترین عملکرد برای مخلوط دوتایی مایع یونی $([C_{12}mim][Cl])$ و سورفکتانت کاتیونی CTAB با غلظت ۴۳۰ ppm و سورفکتانت و غلظت ۳۸۳۵۰ ppm نمک به‌دست آمده است. با توجه به معادلات ۲ تا ۴، بیشترین ضریب پخش‌شوندگی (نزدیک به عدد صفر) زمانی حاصل می‌شود که ترشوندگی به سمت شدیدا آب‌دوست تغییر داده شود (مطلوب برای مخازن شکاف‌دار) و کشش بین سطحی نیز بسیار کم باشد در صورتی که مقادیر زاویه تماس اندازه‌گیری شده چنین تغییری را نشان نداده است. به عبارتی، بهبود نسبی ضریب پخش‌شوندگی توسط کاهش کشش بین سطحی ایجاد شده است.

جدول ۶ داده‌های اندازه‌گیری شده از CA تعادلی قطره نفت بر روی سنگ در نسبت حجمی ۲:۱.

محل	غلظت سورفکتانت (ppm)	غلظت نمک (ppm)	زاویه تماس
$[C_{12}mim][Cl]+AOT$	۴۳۰	۳۸۳۵۰	115°
$[C_{12}mim][Cl]+Tween\ 80$	۴۳۰	۳۸۳۵۰	120°
$[C_{12}mim][Cl]+CTAB$	۴۳۰	۳۸۳۵۰	125°
$[C_{12}mim][Cl]+CTAB$	۱۷۰	۳۸۳۵۰	110°
$[C_{12}mim][Cl]+CTAB$	۴۳۰	۶۵۰	130°
$[C_{12}mim][Cl]+CTAB$	۱۷۰	۶۵۰	120°

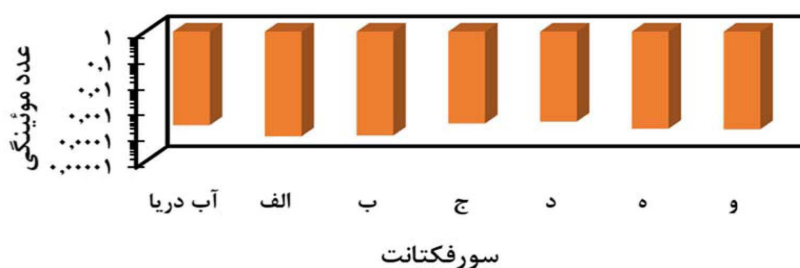


شکل ۴ محاسبه ضریب پخش‌شوندگی نمونه سنگ محلول شور شامل مخلوط مایع یونی با هر یک از سورفکتانت‌های CTAB و Tween 80.

عدد موئینگی

مورد بررسی قرار گرفته‌اند. بالاترین عدد موئینگی مربوط به مخلوط دوتایی $C_{12}mim[Cl]+AOT$ در غلظت ۴۳۰ ppm سورفکتانت و غلظت بالای نمک بوده است. می‌توان مشاهده کرد که عدد موئینگی تحت تأثیر قابل ملاحظه غلظت سورفکتانت، غلظت نمک و نوع سورفکتانت قرار نگرفته است. نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس (جدول ۶) و عدد موئینگی محاسبه‌شده (شکل ۵) نشان می‌دهند که تغییری در کاهش نیروی محرکه لازم برای جابه‌جایی نفت صورت نگرفته است و کاهش کشش بین سطحی نیز قادر نبوده است که بهبود مورد نیاز برای استخراج بیشتر نفت را ایجاد کند. باید به این نکته اشاره کرد که به طور معمول عدد موئینگی برای آب دریا در محدوده ۷-۱۰-۶-۱۰ می‌باشد ولی آب نمک مورد استفاده با غلظت بالای یون های فعال به خصوص Mg^{2+} و SO_4^{2-} تا حدودی مانند آب هوشمند عمل کرده و با تغییر ترشوندگی به سمت شرایط خنثی باعث بهبود عدد موئینگی گردیده است.

با کاهش کشش بین سطحی آب و نفت به مقادیر بسیار کم، می‌توان نفت خام به تله‌افتاده در حفرات سنگ مخزن را به علت نیروهای موئینگی جابه‌جا کرد. مقادیر عدد موئینگی محاسبه‌شده (شکل ۵) بهبود قابل توجهی را نشان نمی‌دهند. با توجه به معادله ۵، بهترین عملکرد برای ترشوندگی خنثی (زاویه تماس 90°) به دست می‌آید که می‌تواند برای مخازن غیر شکافدار بسیار مطلوب باشد. علاوه بر آن، عدد موئینگی فاز ترشده و تر نشده کاملاً متفاوت‌اند و برای تحرک فاز ترشده، عدد موئینگی بالاتری نسبت به اشباعیت باقی‌مانده فاز تر نشده مورد نیاز است. علاوه بر کاهش کشش بین سطحی، عدد موئینگی بحرانی سورفکتانت‌ها را می‌توان با تغییر ترشوندگی از حالت نفت دوست به آب دوست تغییر داد. به عبارت دیگر، با کاهش عدد موئینگی مورد نیاز در مرحله بازیابی نفت، می‌توان با نیروی کمتری موجب تحرک نفت به تله‌افتاده شد. در شکل ۵، عدد موئینگی مربوط به آزمایشات موجود



شکل ۵ محاسبه عدد موئینگی محلول‌های مخلوط مایع یونی با سورفکتانت‌های CTAB، Tween 80 و AOT.

نتیجه‌گیری

حاکمی از آن است که بخش عمده سنگ مورد آزمایش از کلسیم، اکسیژن، منیزیم و کربن تشکیل شده است که دولومیتی بودن سنگ را نشان می‌دهد.

اثر نوع و غلظت سورفکتانت و غلظت نمک بر ضریب پخش‌شوندگی بیشتر از عدد موئینگی بوده است. در میان مخلوط‌های مورد آزمایش، بهترین عملکرد برای بهبود ضریب پخش‌شوندگی برای

هدف این پژوهش بررسی اثر هم‌افزایی مایع‌یونی از خانواده ایمیدازولیوم با سورفکتانت‌های شیمیایی بوده است. به این منظور، اثر نوع و غلظت سورفکتانت و هم‌چنین غلظت نمک بر ضریب پخش‌شوندگی و عدد موئینگی مورد بررسی قرار گرفته و نتایج ذیل حاصل گردیده است:

نتایج آنالیزهای EDX، Map و Fe-SEM نمونه سنگ

نمک و غلظت سورفکتانت قرار نگرفته است، تقریباً مقادیر کشش بین سطحی آن در همه غلظت‌ها به هم نزدیک بوده‌اند که نشان‌دهنده اثر هم‌افزایی سورفکتانت کاتیونی CTAB و مایع‌یونی کاتیونی $[C_{12}mim][Cl]$ در حضور آب‌نمک می‌باشد.

با وجود آن‌که منابع مختلف اثر ترکیبی سورفکتانت‌ها را برای ازدیاد برداشت نفت پیشنهاد داده‌اند، نتایج محاسبه ضریب پخش‌شوندگی و عدد موینگی محاسبه‌شده نشان دادند که تغییر قابل ملاحظه‌ای در کاهش نیروی محرکه لازم برای جابه‌جایی نفت صورت نگرفته است و کاهش کشش بین سطحی نیز قادر نخواهد بود بهبود مورد نیاز برای استخراج بیشتر نفت را در مخازن دولومیتی ایجاد کند که نشان از اهمیت ویژه مطالعات موردی در فرآیندهای ازدیاد برداشت با توجه به نمونه‌سنگ و سیال دارد. بهترین سناریو می‌تواند هوشمندسازی آب پایه مورد بررسی با تنظیم یون‌ها به منظور بهبود مکانیسم تغییر ترشوندگی سنگ مخزن باشد.

مخلوط دوتایی $[C_{12}mim][Cl] + CTAB$ در شوری بالا بوده است و با توجه به آن‌که عملکرد بهبودیافته‌ای بر تغییر ترشوندگی نداشته است، بنابراین اثر کشش بین سطحی بر آن بیشتر از تغییر ترشوندگی بوده است. بالاترین عدد موینگی نیز در مخلوط دوتایی $[C_{12}mim][Cl] + AOT$ مشاهده گردید، اما از آنجایی که تغییر ترشوندگی در آن مشاهده نگردیده است، استخراج نفت بیشتر نسبت به آب نمک مورد بررسی قابل انتظار نمی‌باشد.

غلظت سورفکتانت و غلظت نمک در کاهش کشش بین سطحی نقش بسزایی داشته‌اند به گونه‌ای که با افزایش غلظت نمک و غلظت سورفکتانت، کشش بین سطحی نیز کاهش یافته است و روندی نزولی را طی کرده است. بالاترین فعالیت سطحی و کمترین کشش بین سطحی نیز برای مخلوط‌های دوتایی $[C_{12}mim][Cl] + CTAB$ با IFT برابر mN/m ۰/۱۲ در غلظت‌های بالاتر از CMC به دست آمده است و از آنجایی که عملکرد آن تحت تأثیر غلظت

منابع

- [۱]. براری م.، لشکر بلوکی م. و عابدینی ر. (۱۴۰۲) اثر طول زنجیر بخش کاتیونی مایع‌یونی بر پایه امیدازولیوم بر ضریب پخش‌شوندگی نفت خام بر روی سنگ دولومیتی در حضور یون‌های سولفات و کلراید. پژوهش نفت، ۳۳، ۱۴۵-۱۳۳.
- [2]. Wang, R., Li, Y., & Li, Y. (2014). Interaction between cationic and anionic surfactants: detergency and foaming properties of mixed systems, *Journal of Surfactants and Detergents*, 17, 881-888.
- [3]. Liu, Z. Y., Li, Z. Q., Song, X. W., Zhang, J. C., Zhang, L., Zhang, L., & Zhao, S. (2014). Dynamic interfacial tensions of binary nonionic-anionic and nonionic surfactant mixtures at water-alkane interfaces, *Fuel*, 135, 91-98, doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.031.
- [4]. Bian, S., Liu, P., Mao, Z., Huang, W., Zhu, Y., Zhang, L., & Zhang, L. (2024). Studying the factors determining the ultralow interfacial tensions of betaine solutions against crude oil, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 133453, doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133453.
- [5]. Kumari, R., Kakati, A., Nagarajan, R., & Sangwai, J. S. (2018). Synergistic effect of mixed anionic and cationic surfactant systems on the interfacial tension of crude oil-water and enhanced oil recovery, *Journal of Dispersion Science and Technology*, doi.org/10.1080/01932691.2018.1489280.
- [6]. Welton, T., *Ionic liquids: a brief history*. *Biophysical Reviews*, 2018. 10(3): p. 691-706.
- [7]. Lashkarbolooki, M., & Ayatollahi, S. (2018). Investigation of ionic liquids based on pyridinium and imidazolium as interfacial tension reducer of crude Oil-Water and their synergism with MgC_{12} , *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 171, 414-421, doi.org/10.1016/j.petrol.2018.07.062.
- [8]. Hezave, A. Z., Dorostkar, S., Ayatollahi, S., Nabipour, M., & Hemmateenejad, B. (2013). Effect of different families (imidazolium and pyridinium) of ionic liquids-based surfactants on interfacial tension of water/crude oil system, *Fluid Phase Equilibria*, 360, 139-145, doi.org/10.1016/j.fluid.2013.09.025.
- [9]. Kumar, S., Panigrahi, P., Saw, R. K., & Mandal, A. (2016). Interfacial interaction of cationic surfactants and its effect on wettability alteration of oil-wet carbonate rock, *Energy & Fuels*, 30(4), 2846-2857, doi.org/10.1021/

acs.energyfuels.6b00152.

[10]. Guo, H., Dou, M., Hanqing, W., Wang, F., Yuanyuan, G., Yu, Z., & Li, Y. (2017). Proper use of capillary number in chemical flooding, *Journal of Chemistry*, doi.org/10.1155/2017/4307368.

[۱۱]. احمدی ص.، وفايي سفتی م.، بهرامیان ع.، رستگار س.ا. و جراحیان خ. (۱۳۹۴) بهینه‌سازی و مدل‌سازی زاویه تماس با استفاده از روش سطح پاسخ در فرآیند تغییر ترشوندگی سنگ کربناته توسط آب هوشمند، پژوهش نفت، ۲۵، ۸۳: ۱۷۰-۱۵۹، doi: 10.22078/pr.2015.541

[۱۲]. منتظری، م.، شهرآبادی، ع.، نورعلی‌شاهی، ع.، موسویان، م. ع. و حلاج ثانی، ا. (۱۳۹۷) بررسی پدیده تغییر ترشوندگی در فرآیند تزریق آب هوشمند به مخازن کربناته با استفاده از آزمایش پتانسیل زتا و زاویه تماس، پژوهش نفت، ۲۸، ۴-۹۷: ۳۹-۲۹، doi: 10.22078/pr.2018.2813.2304

[۱۳]. محمدی، م. و ریاحی، س. (۱۳۹۸) بررسی عملکرد و سازگاری نمونه آب‌های هوشمند حاوی بازدارنده‌های رسوب در مخازن کربناته. پژوهش نفت، ۲۹، ۹۸-۶: ۲۳-۴، doi: 10.22078/pr.2019.3585.2636

[14]. Siyar, M., & Lashkarbolooki, M. (2022). Evaluation of the interfacial tension of binary surfactant mixtures and crude oil using the response surface method, *Journal of Molecular Liquids*, 366, 120253, doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120253.

[15] Barari, M., Lashkarbolooki, M., & Abedini, R. (2021). Interfacial properties of crude oil/imidazolium based ionic liquids in the presence of NaCl and Na₂SO₄ during EOR processm, *Journal of Molecular Liquids*, 327, 114845, doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114845.

[16]. Tyagi, P., & Tyagi, R. (2009). Synthesis, structural properties and applications of gemini surfactants: a review, *Tenside Surfactants Detergents*, 46(6), 373-382, doi.org/10.3139/113.110045.

[17]. Stauff J (1956) Solvent Properties of Amphiphilic Compounds, von PA Winsor. Butterworths Scientific Publ. Ltd., London. 1954. 1. Aufl. IX, 270 S., gebd. 40 s. *Angewandte Chemie*. 68(15): 504.

[18] Massarweh O. & Abushaikha A. S. (2020) The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances. *Energy Reports*. 6: 3150.

[19]. Tan, Y., & Guo, M. (2013). Using surface free energy method to study the cohesion and adhesion of asphalt mastic, *Construction and Building Materials*, 47, 254-260, doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.067.

[20]. Lamperti, R., Grenfell, J., Sangiorgi, C., Lantieri, C., & Airey, G. D. (2015). Influence of waxes on adhesion properties of bituminous binders, *Construction and Building Materials*, 76, 404-412, doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.058.

[21]. Kakar, M. R., Hamzah, M. O., Akhtar, M. N., & Woodward, D. (2016). Surface free energy and moisture susceptibility evaluation of asphalt binders modified with surfactant-based chemical additive, *Journal of Cleaner Production*, 112, 2342-2353, doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.10.101.

[22]. Lashkarbolooki, M., & Ayatollahi, S. (2018). Investigating injection of low salinity brine in carbonate rock with the assist of works of cohesion and adhesion and spreading coefficient calculations, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 161, 381-389, doi.org/10.1016/j.petrol.2017.12.010.

[23]. Moustafa HM (2017) Oil Recovery by Surfactant Flooding; Sensitivity Analysis to Technical Parameters and Economic Analysis, Master thesis, United Arab Emirates University.

[24]. Hamidian, R., Lashkarbolooki, M., & Amani, H. (2019). Ion type adjustment with emphasize on the presence of NaCl existence; measuring interfacial tension, wettability and spreading of crude oil in the carbonate reservoir, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 182, 106266, doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106266.

[25]. Negm, N. A., & Sabagh, A. M. E. (2011). Interaction between cationic and conventional nonionic surfactants in the mixed micelle and monolayer formed in aqueous medium. *Química Nova*, 34, 1007-1013 و doi.org/10.1590/S0100-40422011000600018.

[26]. Housaindokht, M. R., & Pour, A. N. (2012). Study the effect of HLB of surfactant on particle size distribution of hematite nanoparticles prepared via the reverse microemulsion, *Solid State Sciences*, 14(5), 622-625, doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.01.016.



Effect of Chemical Surfactant Composition on the Spreading Coefficient and Capillary Number in Dolomite Oil Reservoir

Masoomeh siyar and Mostafa Lashkarbolooki*

Enhanced Oil Recovery (EOR) and Gas Processing Research Lab., Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani

University of Technology, Babol, Iran

m.lashkarbolooki@nit.ac.ir

DOI:10.22078/pr.2023.5033.3248

Received: February/16/2023

Accepted: November/27/2023

Introduction

Choosing the suitable surfactant is one of the most important design factors in the chemical flooding. Surfactants based on the ionic liquids have a higher surface activity than conventional surfactants, which is due to the presence of heteroatomic rings in them, which causes faster transformation to the interface [1]. Ali Zeinoalabidini Hezave et al., by studying imidazolium and pyridinium based ionic liquids ([C₁₂mim][Cl], [C₈mim][Cl], [C₁₂py][Cl] and [C₈py][Cl]) on the interfacial tension of crude oil/water in the presence of both formation brine and NaCl salty solution, concluded that the [C₁₂mim][Cl] had the greatest decrease in interfacial tension [2]. Totally, it is believed that surfactants and their combinations can reduce capillary forces due to reduction of interfacial tension and change of wettability. It should be notified that appropriate wettability is different in the fractured and non-fractured rocks. In non-fractured rocks, higher oil recovery efficiency is obtained when the wettability changes from hydrophilic to neutral wettability. Whereas, wettability alteration from hydrophobic to hydrophilic state occurs in the fractured reservoirs to promote water imbibition. In order to choose the right surfactant, the two mechanisms of changing wettability and reducing the interfacial tension between water and oil are very important, and the improvement of these two mechanisms leads to the improvement of the spreading coefficient and capillary number [3]. In this research, the efficiency of the ionic liquid [C₁₂mim][Cl] with the cationic CTAB, anionic AOT and nonionic Tween 80 surfactants was investigated by measuring

the interfacial tension, studying the phase behavior and measuring the contact angle, as well as calculation of spreading coefficient and capillary number. In the same volume ratio of surfactants (binary mixtures included CTAB + [C₁₂mim][Cl], AOT + [C₁₂mim][Cl] and Tween 80 + [C₁₂mim][Cl]), the effect of salt and surfactant concentrations and surfactant type were evaluated.

Experimental

Material

IL ([C₁₂mim][Cl]) was synthesized while the other surfactants, including cationic CTAB, anionic AOT and nonionic Tween 80 surfactants were purchased from Sigma Aldrich Comp.

Apparatus

IFT and contact angle values has been measured using by the drop shape analysis apparatus (Fanavari Atiyeh Pouyandegan Exir, Arak, Iran).

Phase Behavior

Laboratory screening of surfactants was also performed through phase behavior tests (Winsor tests).

Analysis

EDX, Mapping test and FE-SEM were used to determine the rock type.

Spreading Coefficient

Spreading coefficient (SC) is obtained from the difference between the two works, i.e. adhesion (WA) and cohesion (WC) [4].

$$W_C = 2\gamma_{cb} \quad (1)$$

$$W_A = \gamma_{cb}(1 + \cos(\theta)) \quad (2)$$

$$S_C = W_A - W_C \quad (3)$$

Where γ_{cb} and θ stand for the IFT and contact angle, respectively.

Capillary number

The dimensionless capillary number (NC) is known as the ratio of viscous and capillary forces [5].

$$Nc = \frac{v\mu_w}{\sigma_{ow} \cos\theta} \quad (4)$$

Where v is velocity, μ_w is viscosity, σ_{ow} is IFT of crude oil and aqueous phase and θ is contact angle.

Results and Discussion

Measurement of IFT at different concentrations of salt and surfactant (Table 1) shows that there is a significant difference between the performance of each of the binary mixtures, so that for the binary mixtures of AOT+ [C₁₂mim] [Cl] and Tween 80+ [C₁₂mim] [Cl] IFT has decreased with increasing salt and surfactant concentrations. While, no significant change in the interfacial tension has been observed binary mixture of CTAB+ [C₁₂mim] [Cl] as a function of the salt and surfactant concentrations.

Table 1 Interfacial tension of the investigated solutions in a volume ratio of 2:1.

No.	Surfactant	concentration (ppm)		IFT (mN/m)
		Surfactant	Salt	
A	AOT	430	38350	0.51
B	Tween 80	430	38350	0.4
C	CTAB	430	38350	0.12
D	CTAB	170	38350	0.17
E	CTAB	430	650	0.17
F	CTAB	170	650	0.23

After examining the IFT mixture of each of the available surfactants, the wettability alteration of each was also examined and it was observed that these mixtures were not remarkably affected by the salt concentration and surfactant concentration. Finally, in order to compare the performance of each binary mixture, the spreading coefficient and capillary number were calculated.

When spreading coefficient approaches to zero value, it is considered as the best performance in the fractured reservoirs. The results of the spreading coefficient (Fig. 1) indicate that the effect of salt concentration on the IFT of CTAB+ [C₁₂mim] [Cl] is not as great as the effect of salt concentration on AOT+ [C₁₂mim] [Cl] and Tween 80+ [C₁₂mim] [Cl]. The lowest spreading coefficient was obtained for CTAB+ [C₁₂mim] [Cl] at high concentration of salt and surfactant.

In addition, the best performance to extract the trapped oil from the porous media can be obtained for high capillary numbers. In Fig. 2, the capillary numbers of the considered samples are shown. Even though capillary number was not remarkably affected by

surfactant and salt concentrations and surfactant type, the highest capillarity number was obtained for the binary mixture AOT+ [C₁₂mim] [Cl] at 430 ppm surfactant concentration and 38350 ppm salt concentration.

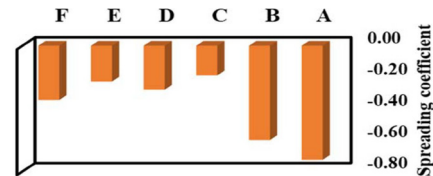


Fig. 1 Equilibrium spreading coefficient of studied cases including ionic liquid mixture with each of CTAB, Tween 80 and AOT surfactants.

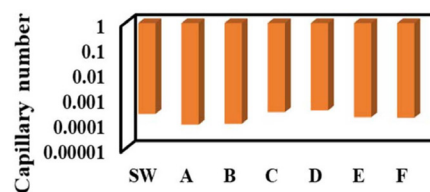


Fig. 2 Capillary number of ionic liquid mixture with each of CTAB, Tween 80 and AOT surfactants.

The results of measuring the contact angle and the calculated capillarity number (Fig. 2) show that there has been no change in the reduction of the driving force necessary for the displacement of trapped oil, and the reduction of the interfacial tension has not been able to improve the required forces for extraction of further oil.

Conclusion

In this research, with the aim of investigating the effect of surfactant type, surfactant concentration and salt concentration on the mixture of each of the available surfactants with ionic liquid from the imidazolium family, by calculating the diffusion coefficient and capillarity number in order to improve the reduction of interfacial tension and the change of wettability, the following results have been obtained:

- The results of Map, Fe-SEM and EDX analyzes on the rock sample showed that most of the rock is composed of carbon, calcium, magnesium and oxygen which shows that the rock is dolomite.
- Surfactant concentration and salt concentration have played a significant role in reduction of the interfacial tension in such a way that with the increase of salt concentration and surfactant concentration, the interfacial tension has also decreased and has gone through a downward trend. For ionic liquid ([C₁₂mim] [Cl]), surfactant CTAB has shown better performance in reducing interfacial tension.
- The highest surface activity and the lowest interfacial tension were also obtained for binary mixtures of [C₁₂mim] [Cl] + CTAB with IFT equal to 0.12 mN/m at concentrations higher than CMC. This performance were not affected by salt and surfactant concentrations.

- The effects of type and concentration of surfactant and salt concentration on the spreading coefficient were more than capillary number. Among the tested mixtures, the best performance for improving the diffusion coefficient was obtained for the binary mixture [C₁₂mim][Cl] + CTAB at high salinity, due to the lower interfacial tension of this sample, while the highest capillary number was observed for [C₁₂mim][Cl]+ AOT. The contact angle measurement shows that the more change of wettability towards neutral wettability compared to the other samples can be considered as the main reason.
- Although various researchers have proposed the combined effect of surfactants to increase more oil recovery, the results of calculating the spread coefficient and calculated capillarity number showed that there was no significant change in the reduction of the driving force required for the displacement of trapped oil. The reduction of tension was not able to create the improvement that will be needed for more oil extraction in dolomite reservoirs, which shows the special importance of case studies (with respect to the rock and fluid samples) in the enhanced oil recovery processes.

References

1. Pacheco-Fernández I González-Hernández P Pino V Ayala JH Afonso AM, *Ionic Liquid Devices*, 2017, p. 53-78. doi.org/10.1039/9781788011839-00053.
2. Hezave, A. Z., Doroštkar, S., Ayatollahi, S., Nabipour, M., & Hemmateenejad, B. (2013). Effect of different families (imidazolium and pyridinium) of ionic liquids-based surfactants on interfacial tension of water/crude oil system, *Fluid Phase Equilibria*, 360, 139-145, doi.org/10.1016/j.fluid.2013.09.025.
3. Kumar, S., Panigrahi, P., Saw, R. K., & Mandal, A. (2016). Interfacial interaction of cationic surfactants and its effect on wettability alteration of oil-wet carbonate rock, *Energy & Fuels*, 30(4), 2846-2857, doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00152.
4. Lamperti, R., Grenfell, J., Sangiorgi, C., Lantieri, C., & Airey, G. D. (2015). Influence of waxes on adhesion properties of bituminous binders, *Construction and Building Materials*, 76, 404-412, doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.058.
5. Moustafa HM (2017) *Oil Recovery by Surfactant Flooding; Sensitivity Analysis to Technical Parameters and Economic Analysis*, Master thesis, United Arab Emirates University.