

Experimental Investigation of Acidic Medium Effect on Seawater and Low Salinity Water for Wettability Alteration and Interfacial Tension Reduction: The Presence of Divalent and Trivalent Cations Nazanin

Nazanin Parvizshahi¹, Amir Hossein Saeedi Dehaghani^{*}

¹ Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Abstract

Research subject: In recent years, smart water flooding has gained attention regarding enhanced oil recovery, and one of its driving mechanisms is wettability alteration. However, the effect of acid presence on smart water performance needs to be clarified. Thus, the main question is whether the presence of acid and potential determining ions can lead to further wettability alteration and interfacial tension (IFT) reduction. Additionally, in this study, trivalent cations were added to smart water for the first time, and the results were compared with those of divalent cations.

Research approach: In this study, seawater (SW), 4-times diluted SW, and 8-times diluted SW were prepared in distilled water, 0.001 normal HCl and 0.01 normal HCl, and the contact angle and IFT experiments were carried out. In addition, concentrations of Ca^{2+} , Mg^{2+} , and Fe^{3+} were adjusted in 8-times diluted SW prepared in 0.01 normal HCl, and the IFT and contact angle tests were conducted.

Main results: The results showed that the presence of acid in distilled water could decrease the IFT values; however, it did have a marginal effect on contact angle reduction. Also, because of synergistic effects between acid and potential determining ions, IFT significantly declined. While adding acid to brines with different salinities resulted in contact angle reduction, the glass surface remained oil-wet. Regarding divalent and trivalent cations, the results revealed that increasing Fe^{3+} concentration in smart water made the glass surface water-wet. However, adjusting Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations changed the wettability from oil-wet to neutral-wet. Moreover, divalent and trivalent cations showed similar behavior in IFT reduction, and a four-times increase in the concentration of each mentioned ion reduced IFT by about 2 mN/m.

key words

Smart water
Acid
Interfacial tension
Wettability alteration
Trivalent cation

*To whom correspondence should be addressed:
asaedi@modares.ac.ir

بررسی آزمایشگاهی اثر محیط اسیدی بر روی آب دریا و آب کم‌شور برای تغییر ترشوندگی و کاهش کشش بین‌سطحی: حضور کاتیون‌های دو و سه‌ظرفیتی

نازنین پرویزشاهی^۱، امیرحسین سعیدی دهقانی^{*}

^۱ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: در سال‌های اخیر، سیلاب‌زنی آب هوشمند به‌منظور ازدیاد برداشت نفت بسیار مورد توجه قرار گرفته است و یکی از سازوکارهای اصلی آن تغییر ترشوندگی است. با این حال، اثر حضور اسید بر عملکرد آب هوشمند همچنان مشخص نیست. به بیان دیگر، سؤال اصلی این است که آیا حضور اسید در کنار یون‌های تعیین‌کننده می‌تواند به تغییر ترشوندگی بیشتر و کاهش کشش بین‌سطحی منجر شود. به‌علاوه، در این تحقیق برای اولین بار یون‌های سه‌ظرفیتی به آب هوشمند اضافه شد و نتایج به‌دست‌آمده از آزمایش‌های انجام‌شده با نتایج مربوط به یون‌های دوظرفیتی مقایسه شد. **روش تحقیق:** در این مطالعه آب دریا، آب دریای ۴ برابر رقیق‌شده و آب دریای ۸ برابر رقیق‌شده در آب مقطر و محلول‌های اسیدکلریدریک ۰/۰۱ و ۰/۰۱ نرمال آماده شدند و آزمایش‌های کشش بین‌سطحی و زاویه تماس انجام شد. سپس در آب دریای ۸ برابر رقیق‌شده که در محلول اسیدکلریدریک ۰/۰۱ نرمال آماده شده بود، غلظت یون‌های Ca^{2+} ، Mg^{2+} و Fe^{3+} تنظیم شد و آزمون‌های زاویه تماس و کشش بین‌سطحی انجام شد.

نتایج تحقیق: نتایج نشان داد که حضور اسید به‌تنهایی در آب مقطر اگرچه سبب کاهش کشش بین‌سطحی شد ولی زاویه تماس بسیار ناچیز کاهش یافت. همچنین در صورت حضور اسید و یون‌های تعیین‌کننده، کشش بین‌سطحی کاهش قابل‌ملاحظه‌ای می‌کند که این به‌دلیل هم‌افزایی است که بین اسید و یون‌ها شکل می‌گیرد. اضافه‌شدن اسید به آب‌نمک با شوری مختلف توانست زاویه تماس را کاهش دهد ولی سطح شیشه همچنان نفت‌دوست باقی ماند. در مورد کاتیون‌های دو و سه‌ظرفیتی نتایج نشان داد افزایش غلظت یون Fe^{3+} در آب هوشمند سطح شیشه را آب‌دوست کرد؛ اگرچه افزایش غلظت Ca^{2+} و Mg^{2+} منجر شد ترشوندگی از شرایط نفت‌دوست به شرایط خنثی تغییر کند. به‌علاوه، حضور یون‌های دو و سه‌ظرفیتی رفتار مشابهی در کاهش کشش بین‌سطحی داشتند و با افزایش ۴ برابری غلظت هر کدام از یون‌ها، کشش بین‌سطحی در حدود ۲ mN/m کاهش یافت.

کلمات کلیدی

آب هوشمند

اسید

کشش بین‌سطحی

تغییر ترشوندگی

کاتیون سه‌ظرفیتی

*مسئول مکاتبات:

asaeeedi@modares.ac.ir

۱ مقدمه

صورت افزایش خاصیت اسیدی آب سازند ۲۲۰ برابر رقیق شده و آب دریای ۸,۵ برابر رقیق شده به ترتیب کشش بین سطحی افزایش و مقدار بسیار کمی کاهش می‌یابد [۲۰].

بنابراین، همچنان اثر محیط اسیدی بر عملکرد آب هوشمند ناشناخته است. به بیان دیگر، تاکنون مطالعه‌ای که به صورت سامان‌مند اثر حضور اسید در آب هوشمند را بر کشش بین سطحی و تغییر ترشوندگی بررسی کند، انجام نشده است. همچنین، سازوکارهایی که در نتیجه حضور اسید در کنار یون‌های تعیین‌کننده می‌تواند بر کارایی آب هوشمند تأثیر بگذارد، نامشخص است. هدف اصلی این تحقیق پاسخ به این سؤال است که آیا حضور اسید در آب هوشمند می‌تواند به تغییر ترشوندگی و کاهش کشش بین سطحی بیشتر منجر شود. همچنین، در این تحقیق، این موضوع بررسی شد که آیا اضافه شدن یون سه‌ظرفیتی در آب هوشمند در غلظت‌های کم می‌تواند عملکرد بهتری در مقایسه با یون‌های دو ظرفیتی داشته باشد. بنابراین، یون آهن سه‌ظرفیتی (Fe^{3+}) انتخاب شد و عملکرد آن در سامانه نفت/سیال/سیال با یون‌های Ca^{2+} ، Mg^{2+} مقایسه شد. در این راستا، آب دریا، آب دریای ۴ برابر و ۸ برابر رقیق در آب مقطر، اسیدکلریدریک ۰/۰۰۱ نرمال و اسیدکلریدریک ۰/۰۱ نرمال آماده شدند. سپس، آزمون‌های زاویه تماس و کشش بین سطحی انجام شد. در نهایت، با تنظیم غلظت یون‌های Ca^{2+} ، Mg^{2+} و Fe^{3+} در آب دریای ۸ برابر رقیقی که در اسیدکلریدریک ۰/۰۱ نرمال آماده شده بود، مجدد آزمون‌های زاویه تماس و کشش بین سطحی انجام شد.

۲ بخش تجربی

۲-۱ نفت

نفت مورد استفاده در این تحقیق از میدان آزادگان که در مناطق جنوب غربی ایران واقع شده است فراهم شد و جدول ۱ خصوصیات آن را نشان می‌دهد. همان‌طور که قابل مشاهده است این نفت دارای مقادیر بالایی از آسفالتین و رزین است که نشان می‌دهد نفت مورد استفاده در این تحقیق دارای اجزایی است که می‌توانند نقش ماده فعال سطحی داشته باشند. همچنین، با توجه به بالا بودن میزان عدد اسیدی این نفت می‌توان آن را به‌عنوان نفتی اسیدی در نظر گرفت. گراندروی نفت توسط دستگاه (Rheolab QC)

جدول ۱ خصوصیات نفت
Table 1. Oil properties

Resin content (wt%)	Asphaltene content (wt%)	Total Acid Number (mg KOH/g oil)	Viscosity (c_p)
13.8	12.9	0.95	168.7

(Anton Paar) اندازه گرفته شد.

۲-۲ آب شور

در این تحقیق از نمک‌های NaCl ، KCl ، MgCl_2 ، CaCl_2 و Na_2SO_4 که همگی از شرکت مرک (Merck) خریداری شده بود، استفاده شد تا آب نمک‌هایی با شوری‌های مختلف در آب مقطر، اسید کلریدریک ۰/۰۱ نرمال و اسیدکلریدریک ۰/۰۱ نرمال آماده شود. جدول ۲ غلظت نمک‌های استفاده شده برای هر آب نمک را نشان می‌دهد. آب نمک‌های مورد استفاده شامل آب دریا، آب دریای ۴ برابر رقیق و آب دریای ۸ برابر رقیق است. همچنین، با توجه به جدول ۲، آب دریای ۸ برابر رقیق به عنوان آب کم‌شور در این تحقیق انتخاب شد و غلظت‌های مختلفی از MgCl_2 ، CaCl_2 و FeCl_3 به آن اضافه شد. آب کم‌شورهای آماده شده دارای نمادهای $\lambda\text{dsw-nCa}$ ، $\lambda\text{dsw-nFe}$ هستند. به عنوان مثال، $\lambda\text{dsw-2Mg}$ نشان می‌دهد که غلظت نمک MgCl_2 دو برابر شده است. غلظت اولیه FeCl_3 دو برابر غلظت اولیه CaCl_2 انتخاب شد و نماد آن $\lambda\text{dsw-1Fe}$ است. تمام آب‌های کم‌شوری که غلظت یون‌های Ca^{2+} ، Mg^{2+} و Fe^{3+} در آن تنظیم شد، در محلول اسیدکلریدریک ۰/۰۱ نرمال آماده شده است. در بیشترین غلظت مورد استفاده از Fe^{3+} آزمون‌های پایداری در آب مقطر، اسیدکلریدریک ۰/۰۱ نرمال و اسیدکلریدریک ۰/۰۱ نرمال انجام شد.

که در آن z_i میزان بار یون و ρ_i غلظت مولار آن یون (مول بر لیتر) را نشان می‌دهند. برای هر محلول به منظور ثابت نگه داشتن قدرت یونی غلظت نمک NaCl تغییر کرد.

۲-۳ اندازه‌گیری کشش بین سطحی

برای اندازه‌گیری کشش بین سطحی از روش قطره آویزان (Pendant Drop) استفاده شد که شکل ۲ طرح‌واره این روش را نشان می‌دهد. در این روش ابتدا یک محفظه (Cell) شیشه‌ای شفاف که در قسمت پایینی آن سوزن (Needle) قرار دارد از محلول مورد نظر پر می‌شود. سپس، نفت به درون سوزن تزریق می‌شود تا به حالت معلق در محلول در بیاید. در مرحله بعد، از قطره معلق توسط میکروسکوپ عکس گرفته می‌شود و در نهایت از طریق کدی که در متلب نوشته شده است، کشش بین سطحی بین نفت و سیال به دست می‌آید. از جمله پارامترهای تأثیرگذار در این روش می‌توان به چگالی‌های نفت و سیال، اندازه قطره و سوزن اشاره کرد. تمام آزمایش‌های کشش بین سطحی در دمای محیط انجام شد. هر آزمایش کشش بین سطحی ۳ بار تکرار شد و میانگین آن‌ها برای هر آزمایش گزارش شد.

۲-۴ آزمایش زاویه تماس



شکل ۱ آزمون پایداری آب‌های دریای ۸ برابر رقیق شده + ۴ برابر غلظت آهن سه ظرفیتی آماده شده در محلول‌های پایه پس از گذشت ۱ هفته
Figure 1. Stability test for brine (8dsw4-Fe) prepared in different base fluids after 7 days

به منظور بررسی تغییر ترشوندگی از روش قطره چسبیده (Sessile Drop) استفاده شد که طرح‌واره آن در شکل ۳ نشان داده شده است. ابتدا شیشه به قطعات کوچک‌تر (۲،۵ cm × ۲ cm) تقسیم شد. سپس برای نفت دوست کردن قطعات شیشه، آن‌ها به مدت ۲ روز در محلول تولوئن/هپتان (به نسبت ۲۰ به ۸۰) که دارای ۲ درصد وزنی استتاریک اسید بود، غوطه‌ور شدند. در مرحله بعد سطح شیشه‌ها با آب مقطر شسته شدند و در دمای محیط قطعات شیشه خشک شدند. سپس، به مدت ۸ ساعت هر شیشه در محلول مورد نظر قرار گرفت و در نهایت آزمایش زاویه تماس انجام شد تا میزان تغییر ترشوندگی مشخص شود. در روش قطره چسبیده، ابتدا سل شیشه‌ای از آب مقطر پر شد. سپس، شیشه در تماس با محلول پس از شست‌وشو با آب مقطر درون محفظه (Cell) قرار گرفت و توسط سرنگی

و شکل ۱ نتیجه پایداری را پس از یک هفته نشان می‌دهد. همان‌طور که قابل مشاهده است یون آهن در آب دریای ۸ برابر رقیق شده‌ای که در آب مقطر آماده شده بود، رسوب کرده است. با این حال، محلول‌های آماده شده در اسیدکلریدریک همچنان پس از یک هفته پایدار هستند.

در آماده‌سازی آب‌های کم‌شور به منظور بررسی اثر کاتیون‌های دو و سه ظرفیتی قدرت یونی (Ionic Strength) برای تمام آن‌ها ثابت و برابر با mmol.L^{-1} در نظر گرفته شد تا اثر یون‌ها بهتر بر فرایند مورد بررسی قرار گیرد. قدرت یونی توسط رابطه زیر به دست محاسبه شد:

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 \rho_i \quad (1)$$

جدول ۲ ترکیبات آب دریا و آب‌های هوشمند
Table 2. Composition of seawater and smart waters

Brine	NaCl (ppm)	Na ₂ SO ₄ (ppm)	CaCl ₂ (ppm)	MgCl ₂ (ppm)	KCl (ppm)	FeCl ₃ (ppm)	pH in distilled water	pH in 0.001 N	pH in 0.01 N
Seawater (SW)	28000	4500	1400	5300	800	0	6.26	3.23	2.37
4dsw	7000	1125	350	1325	200	0	6.21	3.24	2.47
8dsw	3500	562.5	175	662.5	100	0	6.23	3.3	2.46
8dsw-2Ca	3223	562.5	350	662.5	100	0	-	-	2.41
8dsw-4Ca	2670	562.5	700	662.5	100	0	-	-	2.49
8dsw-2Mg	2282	562.5	175	1325	100	0	-	-	2.49
8dsw-4Mg	0	433	175	2650	100	0	-	-	2.46
8dsw-1Fe	2743	562.5	175	662.5	100	350	-	-	2.5
8dsw-2Fe	1986	562.5	175	662.5	100	700	-	-	2.46
8dsw-4Fe	473	562.5	175	662.5	100	1400	-	-	2.47

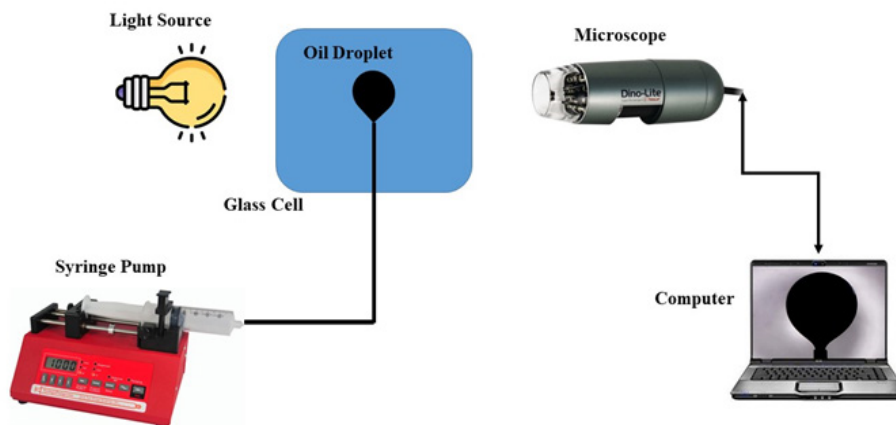
آن ۱۶۱/۳ درجه شد که نشان می‌دهد سطح شیشه بسیار نفت‌دوست شده است.

۳ نتایج و بحث

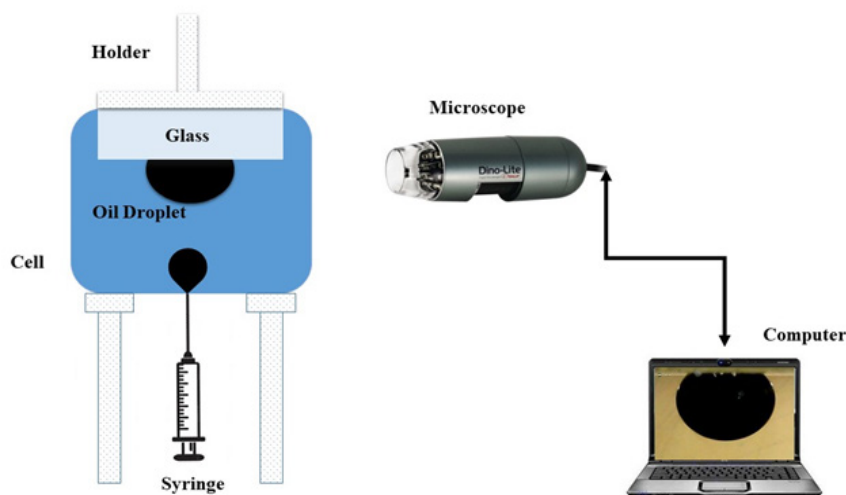
۳-۱ اثر حضور اسید بر کشش بین‌سطحی

شکل ۴ میزان کشش بین‌سطحی در حضور و عدم حضور اسید (بدون شوری) در آب مقطر را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۴، کشش بین‌سطحی برای آب مقطر ۴۸/۰۱ mN/m به‌دست آمد و برای محلول‌های اسیدکلریدریک ۰/۰۰۱ و ۰/۰۱ نرمال کشش بین‌سطحی به‌ترتیب ۳۴/۱۴ و ۲۱/۲۴ mN/m

که حاوی نفت بود، یک قطره بر روی سطح شیشه قرار گرفت. پس از گذشت ۵ دقیقه (جهت به تعادل رسیدن قطره نفت)، از قطره توسط میکروسکوپ عکس گرفته شد. در نهایت میزان زاویه تماس با استفاده از نرم‌افزار تحلیل عکس دیجی مایزر (Digimizer) به‌دست آمد. برای هر شیشه، در سه نقطه از آن آزمایش زاویه تماس انجام شد و مقدار میانگین گزارش شد. استفاده از شیشه برای بررسی تغییر ترشوندگی در مخارن ماسه‌سنگی مرسوم است چون درصد بالایی از کانی تشکیل‌دهنده ماسه سنگ سیلیس (SiO₂) است و شیشه نیز از سیلیس درست شده است [۲۱، ۲۲]. پس از نفت‌دوست شدن سطح شیشه، زاویه تماس



شکل ۲ طرح‌واره روش قطره آویزان
Figure 2. Scheme of pendant drop technique



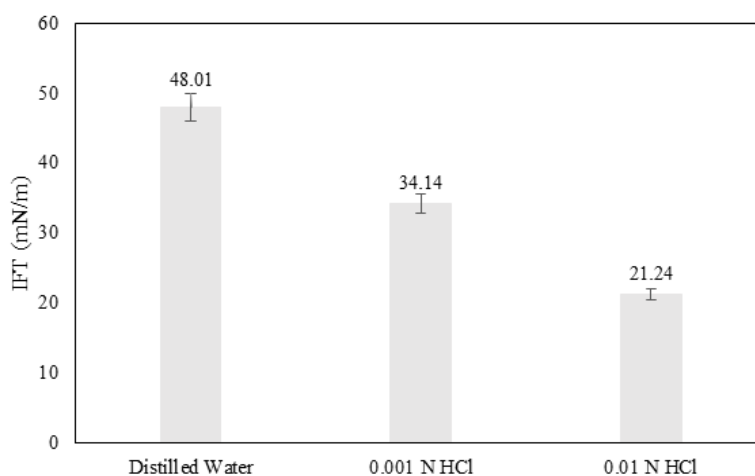
شکل ۳ طرح‌واره روش قطره چسبیده
Figure 3. Scheme of sessile drop method

کاهش می‌یابد [۱۰]. هرچه غلظت یون H^+ در آب مقطر بیشتر باشد، یون‌های بیشتری در سطح بین نفت و آب قرار می‌گیرند و از طریق سازوکارهای بیان‌شده کشش بین‌سطحی کاهش بیشتری پیدا می‌کند.

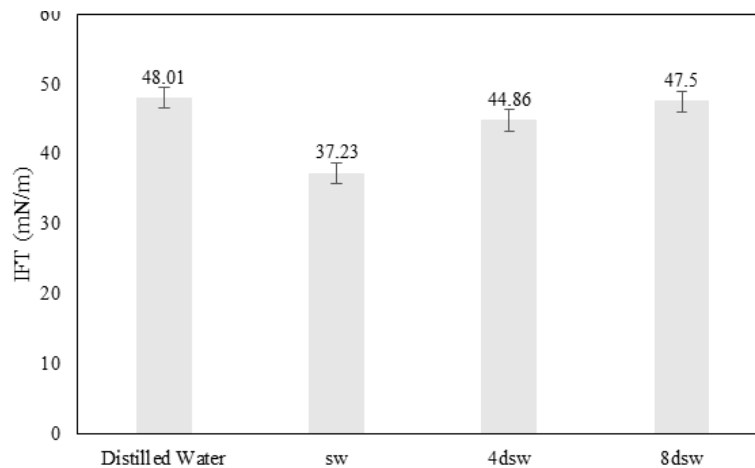
۳-۲ اثر حضور هم‌زمان اسید و آب‌نمک با شوری‌های مختلف بر کشش بین‌سطحی

شکل ۵ میزان کشش بین‌سطحی را زمانی که آب‌نمک‌های مورد مطالعه در آب مقطر آماده می‌شوند را نشان می‌دهد. کشش بین‌سطحی برای آب مقطر، آب دریا، آب دریای ۴ برابر رقیق و آب دریای ۸ برابر رقیق به ترتیب ۴۸/۰۱، ۳۷/۲۳، ۴۸/۰۱ و ۴۷/۵ mN/m به دست آمد. همان‌طور که قابل مشاهده است آب دریا کشش بین‌سطحی را ۱۰/۷۳ mN/m کاهش داده است. این بدین دلیل است که در مقایسه با آب مقطر، آب دریا دارای یون‌های دوظرفیتی است که می‌توانند در سطح بین آب و نفت با آسفالتین و رزین‌ها واکنش دهند و سبب کاهش کشش بین‌سطحی شوند. در

همان‌طور که قابل مشاهده است حضور اسید و افزایش غلظت آن در آب مقطر کشش بین‌سطحی را کاهش داده است. زمانی که محلول اسیدکلریدیک در آب حل می‌شود یون H^+ آزاد می‌شود. این یون به دلیل شعاع یونی بسیار کوچک (کم‌تر از ۰/۰۱ nm) و میزان حرکت یونی (Ionic Mobility) بالا تمایل دارد از فاز آبی به سمت سطح بین نفت و آب حرکت کند [۱۰]. با قرارگیری در سطح دو اتفاق می‌افتد. اول، به دلیل اینکه H^+ دارای بار مثبت است با اجزای موجود در نفتی که دارای گروه عاملی کربوکسیل هستند به صورت مستقیم از طریق نیروهای الکتروستاتیک واکنش می‌دهد و در نتیجه کشش بین‌سطحی کاهش می‌یابد. دوم، زمانی که با اجزای اشاره‌شده واکنش می‌دهد، در سطح بین آب و نفت نیروهای دافعه کاهش پیدا می‌کند که منجر می‌شود اجزای دارای گروه عاملی کربوکسیلیک بیشتری از فاز نفت بتوانند به سمت سطح بین نفت و آب حرکت کنند و در این صورت کشش بین‌سطحی بیشتر



شکل ۴ اثر آب مقطر و محلول‌های اسیدی بر کشش بین‌سطحی
Figure 4. Effect of distilled water and acidic solutions on IFT



شکل ۵ اثر آب دریا و آب‌های هوشمند آماده‌شده در آب مقطر بر کشش بین‌سطحی
Figure 5. Effect of seawater and smart waters prepared in distilled water on IFT

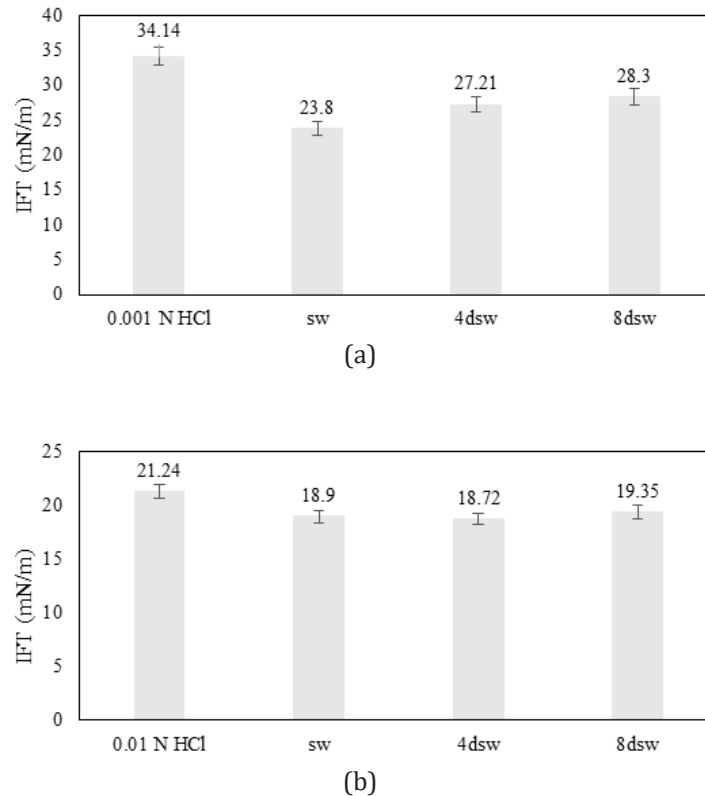
آنیون‌های دوظرفیتی، SO_4^{2-} این توانایی را دارد که با کاتیون‌های دوظرفیتی زوج یونی (Ion-Pair) تشکیل دهد [۲۶]. بنابراین، وقتی یون به سمت سطح نفت و آب حرکت می‌کند، یون‌های Ca^{2+} و Mg^{2+} بیشتری بین سطح را اشغال می‌کنند و از طریق واکنشی که به آن اشاره شد، کشش بین‌سطحی می‌تواند کاهش یابد [۱۰]. پس می‌توان گفت که هم‌افزایی که بین یون‌های دوظرفیتی و H^+ ایجاد می‌شود منجر به کاهش بیشتر کشش بین‌سطحی می‌شود. هرچه غلظت اسید بیشتر باشد، اثر یون‌های دوظرفیتی نیز بر کاهش کشش بین‌سطحی کمتر می‌شود. با توجه به شکل ۶، آب دریایی که در محلول اسیدکلریدریک ۰/۰۰۱ نرمال آماده شده در مقایسه با آب دریایی که در محلول اسیدکلریدریک ۰/۰۱ نرمال آماده شده است کشش بین‌سطحی را به میزان بیشتری کاهش داده است. این بدین علت است که هرچه غلظت یون H^+ در آب بیشتر شود، یون‌های H^+ بیشتری سطح بین نفت و آب را اشغال می‌کنند. در نتیجه این موضوع، یون‌های دوظرفیتی کمتری می‌توانند در سطح بین نفت و آب حضور پیدا کنند و اثر آن‌ها در کاهش کشش بین‌سطحی کم‌رنگ‌تر می‌شود.

۳-۳ اثر حضور اسید بر زاویه تماس

شکل ۷ میزان زاویه تماس در نتیجه حضور و عدم حضور اسید (بدون شوری) در آب مقطر را نشان می‌دهد. زاویه تماس برای آب مقطر و محلول‌های اسید کلریدریک ۰/۰۰۱ و ۰/۰۱ نرمال به ترتیب ۱۵۱/۲، ۱۵۰/۷ و ۱۴۹/۵ درجه شد. همان‌طور که قابل مشاهده است، حضور اسید در آب مقطر تأثیر بسیار کمی در کاهش زاویه تماس سطح شیشه داشته است. دلیل این موضوع این است که سطح شیشه در آب مقطر دارای بار منفی است و با اسیدی شدن محیط، بار منفی سطح شیشه کم می‌شود [۲۷]. با کم شدن بار منفی، نیروی جاذبه بین اجزای نفت دارای گروه عاملی کربوکسیل و سطح شیشه بیشتر می‌شود و

مقایسه با آب دریا، آب دریای ۴ برابر رقیق و آب دریای ۸ برابر رقیق کشش بین‌سطحی افزایش یافت. علت این افزایش این است که در آب دریای رقیق‌شده عملاً غلظت یون‌های دوظرفیتی کاهش می‌یابد و کمبود این یون‌های تعیین‌کننده در آب دریا منجر به افزایش کشش بین‌سطحی می‌شود. با توجه به مطالعات گذشته، رقیق کردن آب دریا تا مقدار مشخص می‌تواند سبب کاهش کشش بین‌سطحی شود و رقیق کردن بیشتر چون میزان یون‌های دوظرفیتی را در آب کمتر می‌کند، می‌تواند اثر منفی بر کشش بین‌سطحی داشته باشد [۲۴، ۲۳].

شکل ۶ اثر حضور هم‌زمان اسید و آب‌نمک با شوری‌های مختلف را بر کشش بین‌سطحی نشان می‌دهد. واضح است که حضور اسید و نمک در کنار یک دیگر سبب کاهش بیشتر کشش بین‌سطحی شده است. به‌عنوان مثال، کشش بین‌سطحی برای محلول کلریدریک ۰/۰۰۱ نرمال ۳۴،۱۴ mN/m به دست آمد و در صورت حضور آب دریا در محلول ذکرشده، کشش بین‌سطحی به میزان ۱۰/۳۴ mN/m کاهش می‌یابد. در صورت حضور آب‌های دریای رقیق‌شده نیز کشش بین‌سطحی در حضور اسید کاهش می‌یابد. در واقع می‌توان گفت هم‌افزایی که بین اسید و یون‌های دوظرفیتی در سطح بین نفت و آب ایجاد می‌شود سبب کاهش بیشتر کشش بین‌سطحی است. به بیان دیگر، یون H^+ به دلیل خصوصیات یونی که دارد راحت‌تر در سطح قرار می‌گیرد و از طریق واکنشی که گروه عاملی کربوکسیل برقرار می‌کند، کشش بین‌سطحی را کاهش می‌دهد. به‌علاوه، هرکدام از یون‌های دوظرفیتی نیز از طریق سازوکارهایی منجر به کاهش کشش بین‌سطحی می‌شوند. در مورد کاتیون‌های دوظرفیتی، یون‌های Ca^{2+} و Mg^{2+} می‌توانند در سطح بین نفت آب با اجزای نفتی که دارای گروه عاملی کربوکسیل هستند یون‌های هم‌تافت (Complex Ion) تشکیل دهند که این منجر به کاهش کشش بین‌سطحی می‌شود [۲۵]. در مورد

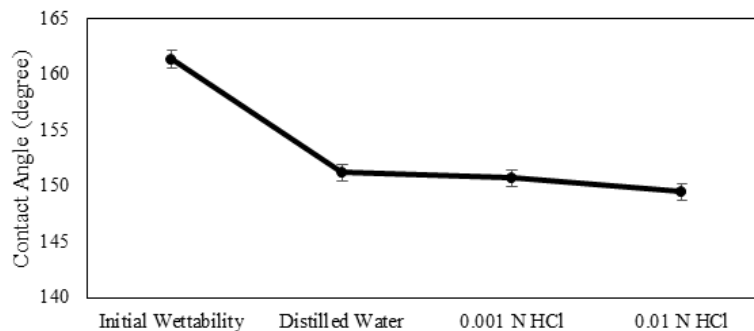


شکل ۶ اثرات آب‌های هوشمند آماده‌شده در محلول‌های اسیدی بر کشش بین‌سطحی
Figure 6. Effects of smart waters prepared in acidic solutions on IFT

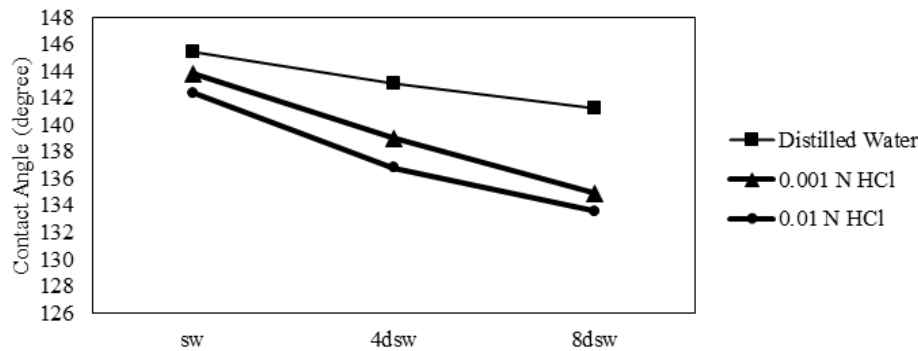
پارامتری به اسم طول دبابی (Debye length) مشخص می‌شود. به عبارت دیگر، طول دبابی با قدرت یونی محلول رابطه عکس دارد. هرچه قدرت یونی محلول کمتر باشد، ضخامت لایه دیفیوژن بیشتر خواهد بود. در نتیجه، میدان الکتریکی قوی‌تری در لایه دوتایی الکتریکی ایجاد می‌شود و مولکول‌های نفت بیشتری از سطح شیشه می‌توانند جدا شوند که این منجر به کاهش زاویه تماس می‌شود [۲۳]. بنابراین چون آب دریای ۸ برابر رقیق نسبت به آب دریا دارای قدرت یونی کمتری است، میدان الکتریکی قوی‌تری ایجاد می‌کند و به همین دلیل است که زاویه تماس کمتری نیز دارد. به علاوه، حضور یون H^+ نیز در کنار آب کم‌شور به جدایش مولکول‌های نفت از سطح شیشه کمک می‌کند و همه این موارد در کنار هم منجر به کاهش

جدایش مولکول‌های نفت سخت خواهد بود [۲۸]. دلیل کاهش ناچیز زاویه تماس در نتیجه حضور اسید احتمالاً این است که یون H^+ به دلیل بار مثبت با بار منفی اجزای نفت دارای گروه عاملی کربوکسیل در سطح شیشه واکنش می‌دهد و سبب جدایش آن‌ها از سطح می‌شود. ولی چون به صورت کلی بار سطح شیشه در حضور اسید مثبت‌تر می‌شود، این جدایش مولکول‌های نفت بسیار کم خواهد بود.

کاهش زاویه تماس خواهد شد. در سطح شیشه و نفت لایه دوتایی الکتریکی (Electrical Double Layer) وجود دارد که از دو لایه موازی که شامل لایه‌های استرن (Stern) و دیفیوژن (Diffusion) هستند، تشکیل شده است [۲۹،۶]. ضخامت لایه دوتایی الکتریکی توسط



شکل ۷ اثر آب مقطر و محلول‌های اسیدی بر زاویه تماس
Figure 7. Effect of distilled water and acidic solutions on contact angle



شکل ۸ اثرات آب دریا و آب‌های هوشمند آماده‌شده در محلول‌های مختلف بر زاویه تماس
Figure 8. Effects of seawater and smart waters prepared in different solutions on contact angle

با یون‌های Ca^{2+} و Mg^{2+} دارای شعاع یونی کمتر و بار سطحی بیشتری است. بنابراین، در صورت حضور آن در آب کم‌شور، تمایل بیشتری به حضور در سطح شیشه/نفت دارد و بر اساس بار سطحی که دارد می‌تواند با اجزای نفتی بیشتری که دارای گروه عاملی کربوکسیل هستند واکنش دهد و منجر به جدایش آن‌ها از سطح شیشه شود. اگرچه افزایش غلظت یون‌های دوظرفیتی سبب تغییر ترشوندگی از نفت‌دوست به خنثی می‌شود ولی حضور و افزایش یون‌های سه‌ظرفیتی می‌تواند سطح شیشه را آب‌دوست کند.

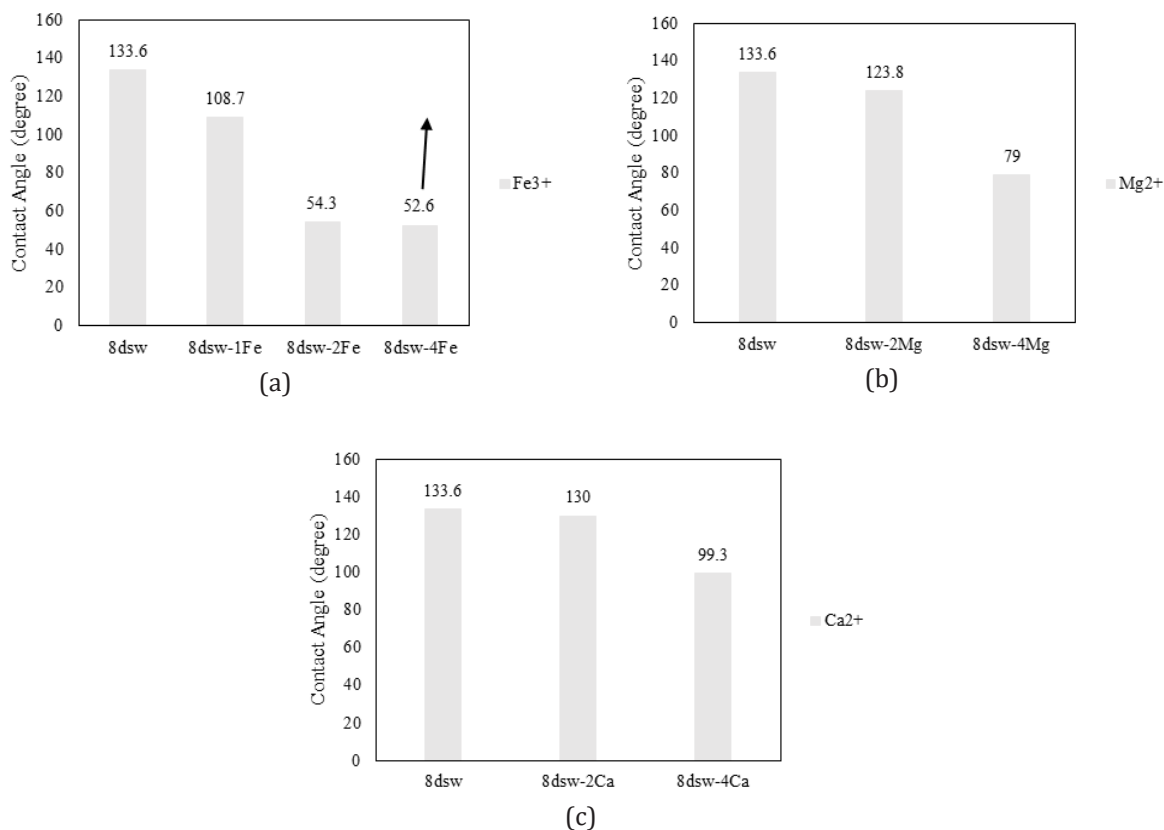
۳-۶ اثر کاتیون‌های دو و سه‌ظرفیتی بر کشش بین‌سطحی

شکل ۱۰ اثر افزایش غلظت کاتیون‌های دو و سه‌ظرفیتی را بر کشش بین‌سطحی نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۱۰، حضور و افزایش غلظت یون‌های Ca^{2+} ، Mg^{2+} و Fe^{3+} در آب کم‌شور رفتار مشابهی را بر کشش بین‌سطحی از خود نشان می‌دهند. افزایش دو برابری غلظت هر کدام از یون‌های ذکرشده تأثیر ناچیزی بر کاهش کشش بین‌سطحی داشت. به علاوه، افزایش ۴ برابری غلظت هر کدام از آن یون‌ها کشش بین‌سطحی را از $19/35 \text{ mN/m}$ به حدود $17/2 \text{ mN/m}$ - $17/6$ کاهش داد که بیشترین کاهش مربوط به افزایش ۴ برابری غلظت یون Fe^{3+} است. چون آزمایش‌های این قسمت از آب دریای ۸ برابر رقیق‌شده‌ای که در محلول اسیدکلریدریک ۰/۰۱ نرمال آماده شده بود استفاده شد، پس مقادیر بالایی از یون H^+ در فاز آبی وجود داشت. بنابراین، بیشتر فضاهای بین سطح آب و نفت توسط یون H^+ اشغال شده بود و افزایش غلظت کاتیون‌های دو و سه‌ظرفیتی چندان کمکی به کاهش کشش بین‌سطحی نکرد. با این حال، زمانی که غلظت هر کدام از یون‌ها ۴ برابر شد، کشش بین‌سطحی در حدود 2 mN/m کاهش یافت. به صورت تقریبی یون‌ها اثر یکسانی در کاهش کشش بین‌سطحی دارند و یون Fe^{3+} در مقایسه با کاتیون‌های دوظرفیتی کمی بیشتر کشش بین‌سطحی را کاهش می‌دهد. این بدین علت است که Fe^{3+} به دلیل شعاع یونی کمتر، راحت‌تر از

بیشتر زاویه تماس می‌شود.

۳-۵ اثر کاتیون‌های دو و سه‌ظرفیتی بر زاویه تماس

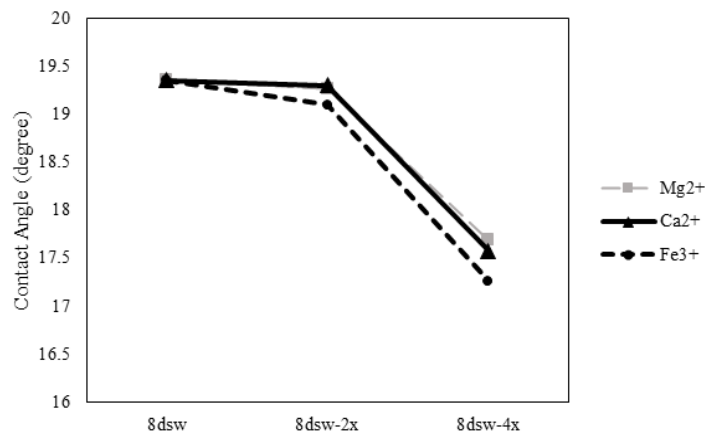
در این قسمت غلظت یون‌های Ca^{2+} ، Mg^{2+} و Fe^{3+} در آب دریای ۸ برابر رقیق‌شده‌ای که در محلول اسیدکلریدریک ۰/۰۱ نرمال آماده شده بود افزایش یافت و آزمایش زاویه تماس انجام شد. شکل ۹ نتایج حاصل را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۹، زاویه تماس برای ۸dsw-۲Ca، ۸dsw-۴Ca و ۸dsw-۶Ca به ترتیب $133/6$ ، 130 و $99/3$ درجه به دست آمد. بنابراین، افزایش ۲ و ۴ برابری غلظت یون Ca^{2+} در آب کم‌شور (۸ برابر رقیق‌شده) زاویه تماس را کاهش می‌دهد و ترشوندگی نیز از نفت‌دوست به حالت خنثی تغییر می‌کند. به علاوه، افزایش ۲ و ۴ برابری غلظت یون Mg^{2+} نیز زاویه تماس را به ترتیب از $133/6$ درجه به $123/8$ و 79 درجه کاهش داد که نشان می‌دهد ترشوندگی به حالت خنثی تغییر کرده است. در مورد کاتیون‌های سه‌ظرفیتی، همان‌طور که در شکل ۹ مشخص است، با افزودن یون Fe^{3+} به آب کم‌شور، زاویه تماس از $133/6$ درجه به $108/7$ درجه کاهش می‌یابد. همچنین، زاویه تماس در افزایش ۲ و ۴ برابری غلظت یون Fe^{3+} به ترتیب $54/3$ و $52/6$ درجه به دست آمد که نشان می‌دهد سطح شیشه آب‌دوست شده است. به صورت کلی، ترتیب اثر یون‌های مورد مطالعه در کاهش زاویه تماس بدین صورت است که: $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Fe^{3+}$ است. با توجه به نتایج، یون‌های سه‌ظرفیتی توانایی بیشتری در کاهش زاویه تماس دارند. شعاع یونی و بار سطحی هر یون به ترتیب تعیین‌کننده در حضور آن در سطح شیشه/نفت و میزان واکنش با مولکول‌های نفت است [۳۰]. به بیان دیگر، برای هر یون هرچه شعاع یونی کمتر باشد، آن یون توانایی بیشتری برای حضور در سطح را دارد. به علاوه، هرچه بار سطحی یک یون بیشتر باشد، آن یون توانایی بیشتری در واکنش برقرار کردن با اجزای نفت موجود در سطح را دارد [۳۱]. با توجه به جدول ۳ که خصوصیات یونی یون‌های دو و سه‌ظرفیتی را نشان می‌دهد، یون Fe^{3+} در مقایسه



شکل ۹ اثر کاتیون‌های دو و سه‌ظرفیتی بر زاویه تماس
Figure 9. Effect of divalent and trivalent cations on contact angle

جدول ۳ خصوصیات یونی کاتیون‌ها
Table 3. Ionic properties of cations

Ion type	Ionic radius (nm)	Charge density (C/mm ³)
Ca ⁺²	0.1	52
Mg ⁺²	0.072	120
Fe ⁺³	0.053	349



شکل ۱۰ اثر کاتیون‌های دو و سه‌ظرفیتی بر زاویه کشش بین سطحی
Figure 10. Effect of divalent and trivalent cations on IFT (X = Ca⁺², Mg⁺² or Fe⁺³)

موضوع، نیروی دافعه بین سطح شیشه و مولکول‌های نفت دارای گروه عاملی کربوکسیل کم می‌شود. در این صورت، جدایش مولکول‌های نفت از سطح شیشه سخت‌تر می‌شود.

۳. نتایج نشان داد که هم‌افزایی که بین یون‌های دوظرفیتی و اسید اتفاق می‌افتد سبب می‌شود کشش بین‌سطحی بیشتر کاهش یابد.

۴. اگرچه حضور هم‌زمان اسید و آب‌نمک با شوری‌های مختلف زاویه تماس را کاهش می‌دهد ولی ترشوندگی همچنان نفت‌دوست باقی می‌ماند.

۵. در میان یون‌های دو و سه‌ظرفیتی، تنها یون Fe^{2+} توانایی آب‌دوست کردن سطح شیشه را دارد. در حضور یون‌های Ca^{2+} و Mg^{2+} ، ترشوندگی تنها از شرایط نفت‌دوست به شرایط خنثی تغییر می‌کند.

۶. افزایش غلظت یون‌های Ca^{2+} ، Mg^{2+} و Fe^{3+} تأثیر قابل‌ملاحظه‌ای در کاهش کشش بین‌سطحی ندارد و دلیل این موضوع این است که تمام آب‌های کم‌شور در محلول اسیدکلریدریک ۰/۰۱ نرمال آماده شدند. بنابراین به دلیل حضور مقادیر بالایی از یون H^+ در سطح نفت/آب، عملاً یون‌های دو و سه‌ظرفیتی نمی‌توانند کارایی لازم برای کاهش کشش بین‌سطحی را داشته باشند. با این حال، افزایش ۴ برابری غلظت هر کدام از یون‌های Ca^{2+} ، Mg^{2+} و Fe^{3+} در حدود ۲ واحد کشش بین‌سطحی را کاهش می‌دهد.

فاز آبی به سمت سطح آب/نفت مهاجرت می‌کند و به دلیل داشتن بار سطحی بیشتر این توانایی را دارد تا با اجزای آسفالتین و رزین‌هایی که گروه عاملی کربوکسیل دارند یون هم‌تافت تشکیل دهد و در نتیجه آن کشش بین‌سطحی کاهش بیشتری می‌یابد.

۴ نتیجه‌گیری

در این پژوهش، ابتدا اثر محیط اسیدی بر کارایی آب هوشمند (آب کم‌شور) به همراه آب دریا به منظور تغییر ترشوندگی و کاهش کشش بین‌سطحی بررسی شد. بدین منظور، آب‌نمک‌هایی با شوری‌های مختلف در آب مقطر، اسیدکلریدریک ۰/۰۰۱ نرمال و اسیدکلریدریک ۰/۰۱ نرمال آماده شدند. به علاوه، برای اولین بار یون‌های سه‌ظرفیتی به آب کم‌شور دارای اسید اضافه شد و آزمایش‌های تغییر ترشوندگی و کشش بین‌سطحی انجام شد و در نهایت نتایج با یون‌های دوظرفیتی مقایسه شد. مهم‌ترین نتایج به دست آمده موارد اشاره شده در ادامه است:

۱. حضور اسید در آب مقطر و افزایش غلظت آن سبب کاهش قابل توجه کشش بین‌سطحی می‌شود. این کاهش می‌تواند در نتیجه برهم‌کنش یون H^+ با اجزای نفت دارای گروه عاملی کربوکسیل در سطح آب/نفت باشد.

۲. زاویه تماس در نتیجه حضور اسید در آب مقطر تغییر چندانی نکرد. این بدین دلیل است که یون H^+ بار منفی سطح شیشه را کاهش می‌دهد. در نتیجه این

مراجع

- [1] Selby R., Alikhan A. A. and Ali S. M. F., Potential of Non-Thermal Methods for Heavy Oil Recovery, *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 28(04), PETSOC-89-04-02, 1989. <https://doi.org/10.2118/89-04-02>
- [2] Mai A., Bryan J., Goodarzi N. and Kantzas A., Insights into Non-Thermal Recovery of Heavy Oil, *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 48(03), 27-35, 2009. <https://doi.org/10.2118/09-03-27>
- [3] Chen Y., Xie Q., Pu W. and Saeedi A. Drivers of pH Increase and Implications for Low Salinity Effect in Sandstone, *Fuel*, 218, 112-117, 2018. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.037>
- [4] Sagbana P. I., Sarkodie K. and Nkrumah W. A., A Critical Review of Carbonate Reservoir Wettability Modification during Low Salinity Waterflooding, *Petroleum*, 9(3), 317-330, 2022. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.petlm.2022.01.006>
- [5] Tajikmansori A., Hossein Saeedi Dehaghani A. and Haghighi M., Improving Chemical Composition of Smart Water by Investigating Performance of Active Cations for Injection in Carbonate Reservoirs: A Mechanistic Study, *Journal of Molecular Liquids*, 348, 118043, 2022. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118043>
- [6] Saeedi Dehaghani A. H. and Ghalamizade Elyaderani S. M., Application of Ion-Engineered Persian Gulf Seawater in EOR: Effects of Different Ions on Interfacial Tension, Contact Angle, Zeta Potential, and Oil Recovery, *Petroleum Science*, 18, 895-908, 2021. <https://doi.org/10.1007/s12182-020-00541-y>
- [7] Salehi N., Saeedi Dehaghani A. and Haghighi M., Investigation of Fluid-Fluid Interaction between Surfactant-Ion-Tuned Water and Crude Oil: A New Insight into Asphaltene Behavior in the Emulsion Interface, *Journal of Molecular Liquids*, 376, 121311, 2023. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121311>
- [8] Tajikmansori A., Hosseini M. and Saeedi Dehaghani A. H., Mechanistic Study to Investigate the Injection of Surfactant Assisted Smart Water in Carbonate Rocks for Enhanced Oil Recovery: An Experimental Approach, *Journal of Molecular Liquids*, 325, 114648, 2021. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114648>
- [9] Saeedi Dehaghani A. H. and Badizad M. H., Impact of Ionic Composition on Modulating Wetting Preference of Calcite Surface: Implication for Chemically Tuned Water Flooding, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 568, 470-480, 2019. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.02.009>
- [10] Ghalamizade Elyaderani S. M., Saeedi Dehaghani A. H. and Razavinezhad J., Tuned Low-Salinity Waterflooding in Carbonate Reservoirs: Impact of Cr²⁺, C₆H₅COO⁻, and SO₄²⁻, *SPE Journal*, 28(03), 1250-1263, 2023. <https://doi.org/10.2118/214299-PA>
- [11] Al-Nofli K., Pourafshary P., Mosavat N. and Shafiei A., Effect of Initial Wettability on Performance of Smart Water Flooding in Carbonate Reservoirs—An Experimental Investigation with IOR Implications, *Energies*, 11, 1394, 2018. <https://doi.org/10.3390/EN11061394>
- [12] Sohal M. A., Thyne G. and Søggaard E. G., Review of Recovery Mechanisms of Ionically Modified Waterflood in Carbonate Reservoirs, *Energy & Fuels*, 30(3), 1904-1914, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02749>
- [13] Mahmoudvand M., Javadi A. and Pourafshary P., Brine Ions Impacts on Water-Oil Dynamic Interfacial Properties Considering Asphaltene and Maltene Constituents, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 579, 123665, 2019. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123665>
- [14] Sagbana P. I., Sarkodie K. and Nkrumah W. A., A Critical Review of Carbonate Reservoir Wettability Modification During Low Salinity Waterflooding, *Petroleum*, 9(3), 317-330, 2023. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.petlm.2022.01.006>
- [15] Mahani H., Keya A. L., Berg S., Bartels W. B., Nasralla R. and Rossen W. R., Insights into the Mechanism of Wettability Alteration by Low-Salinity Flooding (LSF) in Carbonates, *Energy and Fuels*, 29(3), 1352-1367, 2015. https://doi.org/10.1021/EF5023847/SUPPL_FILE/EF5023847_SI_001.PDF
- [16] Liu F. and Wang M., Review of Low Salinity

- [24] Mehraban M. F., Farzaneh S. A. and Sobrahi M., Debunking the Impact of Salinity on Crude Oil/Water Interfacial Tension, *Energy & Fuels*, 35(5), 3766–3779, 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03411>
- [25] Moosavi S. R., Rayhani M., Malayeri M. R. and Riazi M., Impact of Monovalent and Divalent Cationic and Anionic Ions on Wettability Alteration of Dolomite Rocks, *Journal of Molecular Liquids*, 281, 9–19, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.MOLLIQ.2019.02.078>
- [26] Karimi M., Al-Maamari R. S., Ayatollahi S. and Mehranbod N., Wettability Alteration and Oil Recovery by Spontaneous Imbibition of Low Salinity Brine into Carbonates: Impact of Mg^{2+} , SO_4^{2-} and Cationic Surfactant, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 147, 560–569, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.09.015>
- [27] Xu P., Wang H., Tong R., Du Q. and Zhong W., Preparation and Morphology of $SiO_2/PMMA$ Nanohybrids by Microemulsion Polymerization, *Colloid and Polymer Science*, 284(7), 755–762, 2006. <https://doi.org/10.1007/s00396-005-1428-9>
- [28] Al-Khafaji A., Neville A., Wilson M. and Wen D., Effect of Low Salinity on the Oil Desorption Efficiency from Calcite and Silica Surfaces, *Energy & Fuels*, 31(11), 11892–11901, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02182>
- [29] Koleini M. M., Mehraban M. F. and Ayatollahi S., Effects of Low Salinity Water on Calcite/Brine Interface: A Molecular Dynamics Simulation Study, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 537, 61–68, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.024>
- [30] Lashkarbolooki M., Ayatollahi S. and Riazi M., Mechanistical Study of Effect of Ions in Smart Water Injection into Carbonate Oil Reservoir, *Process Safety and Environmental Protection*, 105, 361–372, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.022>
- [31] Alagic E., Spildo K., Skauge A. and Solbakken J., Effect of Crude Oil Ageing on Low Salinity and Low Salinity Surfactant Flooding, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 78(2), 220–227, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.06.021>
- Waterflooding Mechanisms: Wettability Alteration and its Impact on Oil Recovery, *Fuel*, 267, 117112, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117112>
- [17] Sharma H. and Mohanty K. K., An Experimental and Modeling Study to Investigate Brine-Rock Interactions During Low Salinity Water Flooding in Carbonates, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 165, 1021–1039, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.11.052>
- [18] Saw R. K. and Mandal A., A Mechanistic Investigation of Low Salinity Water Flooding Coupled with Ion Tuning for Enhanced Oil Recovery, *RSC Advances*, 10(69), 42570–42583, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0RA08301A>
- [19] Honarvar B., Rahimi A., Safari M., Rezaee S., & Karimi M., Favorable Attributes of Low Salinity Water Aided Alkaline on Crude Oil-Brine-Carbonate Rock System, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 585, 124144, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124144>
- [20] Gandomkar A. and Rahimpour M. R., The Impact of Monovalent and Divalent Ions on Wettability Alteration in Oil/Low Salinity Brine/Limestone Systems, *Journal of Molecular Liquids*, 248, 1003–1013, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.095>
- [21] Ghalamizade Elyaderani S. M., Jafari A. and Razavinezhad J., Experimental Investigation of Mechanisms in Functionalized Multiwalled Carbon Nanotube Flooding for Enhancing the Recovery From Heavy-Oil Reservoirs, *SPE Journal*, 24(6), 2681–2694, 2019. <https://doi.org/10.2118/194499-PA>
- [22] Ghalamizade Elyaderani S. M. and Jafari A., Investigation of Interactions between Silica Nanoparticle, Alkaline, and Polymer in Micro-model Flooding for Enhanced Oil Recovery, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1–18, 2020. <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1811428>
- [23] Farhadi H., Ayatollahi S. and Fatemi M., The Effect of Brine Salinity and Oil Components on Dynamic IFT Behavior of Oil-Brine during Low Salinity Water Flooding: Diffusion Coefficient, EDL Establishment Time, and IFT Reduction Rate, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 196, 107862, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107862>