

Study on adsorption behavior of dilute polymeric systems based on sulfonated polyacrylamide for improving oil recovery application

Ehsan Alvand¹, Jamal Aalaie^{1*}, Mahmood Hemmati¹, Vali Ahmad Sajjadian²

1- Chemicals, Polymers & Petrochemicals Technology Development Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

2- Arvandan Oil & Gas company, Tehran, Iran

Abstract

The adsorption of polymeric systems onto reservoir rock through altering the wettability of rock surface improves oil recovery and reduces the unwanted water production. In this study, the adsorption behavior of dilute polymeric systems based on sulfonated polyacrylamide on the glass particles surfaces (representative of sandstone reservoirs) was investigated and the effect of this phenomenon on changing their surface properties was examined. Results show that crosslinked polymeric samples have lower adsorption on glassy surface comparing with uncrosslinked sulfonated polyacrylamide solution. Furthermore, the contact angle tests results showed that crosslinked samples change the surface property of glass particle less than sulfonated polyacrylamide solution. In addition the Langmuir isotherm model fitted the isotherm data better than the Freundlich model for these dilute polymeric systems. Furthermore, study of the thermodynamic of adsorption showed that their adsorption behavior on glassy surfaces is a spontaneous and exothermic process.

Keywords

**Polyacrylamide
Static adsorption
Thermodynamic
Contact angle
Oil recovery**

*To whom correspondence should be addressed:

aalaiej@ripi.ir

مطالعه رفتار جذب سامانه‌های رقیق پلیمری بر پایه پلی‌اکریل‌آمید سولفون در بهبود باز یافت نفت

احسان الوند^۱، جمال‌اعلایی^۱، محمود همتی^۱، ولی احمد سجادیان^۲

۱- تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی، پلیمری و پتروشیمیایی

۲- تهران، شرکت نفت و گاز اروندان

چکیده

جذب سامانه‌های پلیمری بر روی سنگ مخازن نفتی با تغییر ترشوندگی سطح، سبب بهبود باز یافت نفت و کاهش تولید آب ناخواسته می‌شود. در پژوهش حاضر، رفتار جذب سامانه‌های رقیق پلیمری بر پایه پلی‌اکریل‌آمید سولفون بر روی سطح ذرات شیشه (به عنوان نمادی از سطح مخازن ماسه سنگی) و همچنین تأثیر این پدیده بر تغییر خواص سطحی این ذرات بررسی شد. نتایج آزمون‌های انجام شده نشان داد که سامانه‌های شبکه‌ای شده پلی‌اکریل‌آمید سولفون رقیق، نسبت به محلول پلی‌اکریل‌آمید سولفون، جذب کمتری بر روی سطح شیشه دارند. همچنین آزمون‌های زاویه تماس نیز نشان داد که تأثیر سامانه‌های شبکه‌ای شده بر تغییر خواص سطحی ذرات شیشه کمتر از محلول پلی‌اکریل‌آمید سولفون است. علاوه بر این، مشخص شد که مدل هم‌دمای جذب لانگمویر (Langmuir Isotherm) بهتر از مدل فرندلیش (Freundlich Isotherm) با داده‌های آزمایشگاهی جذب سامانه‌های تهیه شده تطابق دارد. همچنین بررسی ترمودینامیک جذب نشان داد که جذب این سامانه‌ها بر روی سطح شیشه فرایندی خودبه‌خودی و گرمازا است.

* مسئول مکاتبات:

aalaiej@ripi.ir

مقدمه

در فرایندهای ازدیاد برداشت نفت، نسبت تحرک (mobility ratio یا M) به صورت تحرک سیال جابه‌جاکننده (آب یا گاز) به تحرک سیال جابه‌جاشونده (نفت) تعریف می‌شود. بنابر تعریف، هر چه مقدار M کمتر باشد، نفت بیشتری بازیافت می‌شود. به کارگیری سامانه‌های پلیمری به همراه آب تزریقی به مخازن نفتی (فرایند سیلاب‌زنی پلیمری (polymer flooding))، با افزایش گرانیروی آب یا کاهش تراوایی محیط متخلخل نسبت به آب، می‌تواند موجب کاهش نسبت تحرک و در نتیجه افزایش بازیافت نفت شود. جذب پلیمرهای آب‌دوست بر روی سطح سنگ مخازن نفتی سبب تغییر تراوایی محیط متخلخل و در نتیجه کاهش تراوایی نسبی آن می‌شود [۱].

مطالعات گسترده‌ای بر روی رفتار جذب محلول‌های پلیمری بر روی سنگ مخازن صورت گرفته است [۲ و ۳] که در ادامه به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود. مطالعه انجام شده در مورد رفتار جذب سامانه پلیمری پلی (N و N دای متیل اکریل آمید-کو-سدیم ۲-اکریل آمیدو ۲-متیل، پروپان سولفونات) (Poly(N,N-dimethylacryl-) ۲-amide-co-Na acrylamido-2-methylpropanesulfonate)) نشان داد که جذب این سامانه بر روی بتونیت بیشتر از سنگ‌های کربناته و ماسه‌ای است. همچنین مشخص شد که جذب سامانه یاد شده در مقایسه با پلیمرهای غیریونی و پلی اکریل آمید آب کافت شده مورد استفاده در ازدیاد برداشت، قابل توجه نیست [۴]. الهاشمی و همکارانش جذب پلی اکریل آمید غیریونی و کاتیونی بر روی شیشه را بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که جذب پلی اکریل آمید کاتیونی بر روی شیشه به علت جاذبه الکترواستاتیکی بین پلیمر و شیشه سریع‌تر از پلیمر غیریونی اتفاق می‌افتد [۵]. چپیا و همکارانش رفتار جذب پلیمرهای محلول در آب حاوی گروه‌هایی با بارهای مختلف بر روی سطح جامد سیلیس را بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که میزان جذب با برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین مولکول‌های پلیمر و سطح جامد ارتباط دارد. همچنین مشخص شد که

ساختار سنگ و غلظت نمک محلول در آب بر رفتار جذب و میزان ترشوندگی سطح تأثیر می‌گذارند [۶]. همان‌طور که اشاره شد مطالعات گسترده‌ای در مورد رفتار جذب محلول‌های پلیمری صورت گرفته است اما در خصوص جذب استاتیک سامانه‌های رقیق پلی اکریل آمید سولفون بر روی سطح سنگ مخازن، مطالعه‌ای صورت نگرفته است. در مطالعه پیشین [۷] رفتار رئولوژیکی و پایداری این نوع سامانه‌ها در ازدیاد برداشت نفت گزارش شد. مشاهده شد که شبکه‌ای کردن سامانه‌های رقیق پلی اکریل آمید سولفون منجر به ایجاد ژل‌های کلئیدی می‌شود (برخلاف سامانه‌های غلیظ پلیمر که ژل توده‌ای ایجاد می‌شود). برای این سامانه‌ها با افزایش غلظت کروم، اندازه ذرات کلئیدی و گرانیروی نمونه‌ها کاهش یافت. این نوع سامانه‌ها استحکام کمی دارند ولی می‌توانند در مخازن نفتی به صورت شبکه‌ای شده باقی بمانند. سامانه‌های رقیق پلیمری قادر به جاری شدن در محیط متخلخل و تغییر خواص سطحی آن هستند. به همین دلیل می‌توانند به عنوان عامل اصلاح تراوایی و جابه‌جاکننده نفت کاربرد داشته باشند.

در پژوهش حاضر، به رفتار جذب سامانه‌های یاد شده بر روی سطح ذرات شیشه (به عنوان نمادی از سطح مخازن ماسه سنگی) پرداخته شده است. در همین راستا، ابتدا آزمون‌های جذب استاتیک انجام و اثر غلظت سامانه پلیمری بر روی رفتار جذب بررسی شد. همچنین تأثیر سامانه‌های پلیمری تهیه شده بر ترشوندگی سطح شیشه با اندازه‌گیری تغییرات زاویه تماس مطالعه شد. در ادامه، میزان تطابق نتایج جذب با پیش‌بینی دو مدل هم‌دمای جذب لانگمویر و فرندلیش بررسی شد. علاوه بر این، متغیرهای ترمودینامیکی فرایند جذب این سامانه‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت.

مطالعات آزمایشگاهی

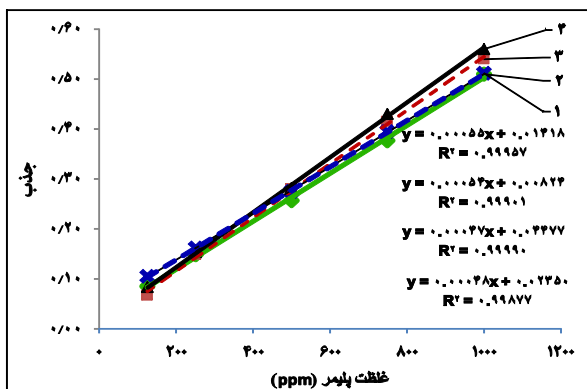
مواد مورد استفاده

در این پژوهش از کوپلیمر اکریل آمید سولفون (SPA) با

ابعاد ۲۹۷ میکرون، مش ۵۰) و غلظت ۵ g/L به مدت چهار ساعت در دمای مورد نظر قرار داده شد تا فرایند جذب صورت پذیرد. سپس با استفاده از سانتریفیوژ (مدل k ۳-۳۰، Sigma آلمان)، ذرات جامد از محلول جدا شد و با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی جذبی مرئی و فرابنفش (مدل V-۶۷۰ ژاپن) مقدار امواج جذب شده برای هر نمونه تعیین شد. منحنی کالیبراسیون با استفاده از مقادیر جذب مجموعه‌ای از محلول‌های پلیمری با غلظت‌های مختلف رسم شد (شکل ۲). با داشتن مقدار جذب امواج برای هر نمونه و با کمک منحنی کالیبراسیون، مقدار سامانه پلیمری جذب نشده اندازه‌گیری شد.

آزمون زاویه تماس

اندازه‌گیری زاویه تماس مایع-جامد به عنوان یکی از روش‌های رایج بررسی تغییر ترشوندگی سطح جامد در تماس با مایع در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفت. برای این منظور از نمونه‌های شیشه (به عنوان سطح مشابه با مخازن ماسه سنگی) در ابعاد مشخص (دیسک با ضخامت ۲ mm و قطر ۱/۵ cm) استفاده شد. با توجه به تجربیات قبلی، نمونه‌ها ابتدا به مدت ۶ روز در آب شور (TDS (Total Dissolved Solid)=۷۷۰۰ ppm) و سپس به مدت چهار روز در نفت خام (API=۳۴) و در پایان به مدت یک روز در تماس با محلول پلیمری مورد نظر



شکل ۲- منحنی کالیبراسیون برای سامانه‌های کلئیدی پلی‌اکریل‌آمید سولفون/ استات کروم با غلظت اجزای (ppm) ۵۰-۵۰۰ (۱)، ۵۰۰-۱۲/۵ (۲)، ۲۵-۵۰۰ (۳)، ۲۵-۵۰۰ (۴) ۵۰-۵۰۰ (۱)

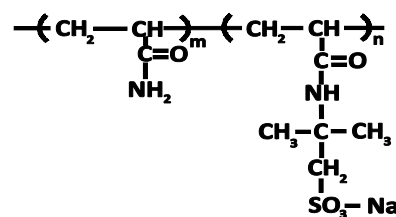
وزن مولکولی 8×10^6 دالتون، با درجه سولفون ۲۵٪ مولی (شرکت SNF فرانسه) استفاده شده است (شکل ۱). این کوپلیمر به دلیل داشتن گروه‌های سولفون، در حضور کاتیون‌های دو ظرفیتی (کلسیم و منیزیم) مقاومت دمایی بالاتری نسبت به پلی‌اکریل‌آمید آب‌کافت شده دارد. از استات کروم (III) (شرکت Carlo Erba ایتالیا) برای شبکه‌ای کردن برخی نمونه‌ها استفاده شد.

روش تهیه سامانه‌های پلیمری

سامانه‌های رقیق پلی‌اکریل‌آمید سولفون بر اساس مراحل زیر تهیه شد. ابتدا با اضافه کردن تدریجی ppm ۵۰۰ پلی‌اکریل‌آمید سولفون به آب و هم‌زدن با هم‌زن مکانیکی، محلول پلیمری شفاف و یکنواخت تهیه شد. سپس محلول عامل اتصال‌دهنده عرضی استات کروم (یا غلظت‌های مورد نظر) به محلول پلیمری اضافه شد. مخلوط تهیه شده (محلول ژلانت) با استفاده از هم‌زن مغناطیسی در دمای 40°C به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شد و پس از آن به مدت یک هفته در آون با دمای یاد شده قرار داده شد.

آزمون‌های جذب

به منظور بررسی رفتار جذب سامانه‌های پلیمری از روش طیف‌سنجی جذبی مرئی و فرابنفش (UV-VIS spectrophotometer) استفاده شد. در این روش با رسم منحنی‌های کالیبراسیون و مقایسه مقادیر جذب امواج، قبل و بعد از فرایند، مقدار تقریبی جذب سامانه‌های مختلف پلیمری تعیین می‌شود [۸]. برای این منظور، ابتدا سامانه‌های پلیمری در تماس با ذرات شیشه (با



شکل ۱- ساختار شیمیایی پلی‌اکریل‌آمید سولفون

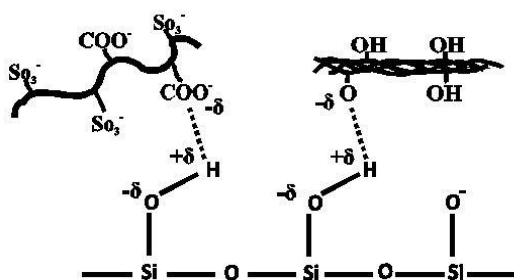
جدول ۱- میزان جذب سامانه‌های رقیق پلیمری بر روی دانه‌های شیشه در غلظت‌های مختلف پلیمر (نسبت پلی‌اکریل‌آمید سولفون-کروم برای هر سامانه ثابت است و شوری ۷۷۰۰ ppm و دما ۹۰ °C)

ردیف	سامانه پلیمری SPA-Cr ³⁺	غلظت پلیمر (ppm)	میزان جذب (mg/g) بر روی شیشه	ردیف	سامانه پلیمری SPA-Cr ³⁺	غلظت پلیمر (ppm)	میزان جذب (mg/g) بر روی شیشه
۱	پلیمر SPA خالص	۱۲۵	۴	۳	۵۰۰-۲۵	۱۲۵	۴
		۲۵۰	۹			۲۵۰	۹
		۵۰۰	۱۵			۵۰۰	۱۵
		۷۵۰	۱۸			۷۵۰	۱۸
		۱۰۰۰	۲۱			۱۰۰۰	۲۱
۲	۵۰۰-۱۲/۵	۱۲۵	۴	۴	۵۰۰-۵۰	۱۲۵	۴
		۲۵۰	۸			۲۵۰	۸
		۵۰۰	۱۳			۵۰۰	۱۳
		۷۵۰	۱۷			۷۵۰	۱۷
		۱۰۰۰	۲۰			۱۰۰۰	۲۰

برای همه سامانه‌ها مقدار جذب با افزایش غلظت سامانه افزایش می‌یابد. هر چه مقدار غلظت سامانه در محلول بیشتر باشد احتمال جذب سامانه بر روی سطح بیشتر می‌شود. در غلظت‌های بالا، اختلاف غلظت سامانه پلیمری در محلول و بر روی سطح جامد بیشتر از غلظت‌های کم است. در نتیجه، اختلاف غلظت سبب افزایش تمایل مولکول به جذب بر روی سطح جامد شیشه می‌شود.

هم‌دماهای جذب

تطبیق داده‌های به دست آمده از نتایج آزمایشگاهی جذب بر روی مدل‌های هم‌دما جذب، می‌تواند به پیش‌بینی بهتر پدیده‌هایی مانند تعداد لایه‌های جذب و کیفیت جذب کمک کند. در بین مدل‌های هم‌دما، هم‌دماهای لانگمویر و فرنلش به طور گسترده تری مورد استفاده



شکل ۳- طرح‌واره جذب پلیمر پلی‌اکریل‌آمید سولفون بر روی شیشه

قرار داده شد. سپس نمونه‌ها در آون با ۴۰ °C خشک شد و زاویه تماس قطره آب شور با سطح نمونه‌های شیشه در دمای ۲۵ °C به کمک دستگاه زاویه تماس (مدل VIT ۶۰۰۰ ایران)، که مجهز به دوربین مدل VCC-HD2100P (ساخت شرکت SANYO ژاپن) بود، اندازه گرفته شد.

نتایج و بحث

در جدول ۱ تغییرات میزان جذب محلول‌های رقیق پلی‌اکریل‌آمید سولفون و سامانه‌های شبکه‌ای شده بر روی سطح ذرات شیشه با غلظت پلیمر آورده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود جذب سامانه‌های شبکه‌ای شده کمتر از محلول پلی‌اکریل‌آمید سولفون است. مطالعات نشان می‌دهد [۹] که علت جذب سامانه‌های پلیمری حاوی پلی‌اکریل‌آمید سولفون بر روی سطح شیشه، برقراری پیوند هیدروژنی بین گروه‌های حاوی اکسیژن پلی‌اکریل‌آمید سولفون و گروه‌های هیدروکسیل (OH) شیشه است. طرح‌واره جذب پلیمر بر روی سطح شیشه در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به اینکه کروم با گروه‌های کربوکسیلات و سولفونات پلیمر پلی‌اکریل‌آمید سولفون واکنش می‌دهد و گروه‌های حاوی اکسیژن در دسترس پلیمر را برای جذب بر روی سطح شیشه کاهش می‌دهد در نتیجه جذب سامانه‌های شبکه‌ای شده کمتر از محلول پلی‌اکریل‌آمید سولفون است و با افزایش غلظت کروم مقدار جذب کاهش می‌یابد.

قرار می‌گیرند که در این پژوهش نیز مورد توجه قرار گرفت.

اولین مدل هم‌دمای جذب که بر مبنای جذب مولکول‌های گاز بر سطح جامد توسعه یافته است، مدل هم‌دمای جذب لانگمویر است. در مدل لانگمویر فرض بر آن است که نیروهای بین‌اتم‌های سطح (که از لحاظ شیمیایی اشباع نشده‌اند) و پلیمر به اندازه‌ای ضعیف است که ضخامت لایه جذب شده از اندازه یک مولکول فراتر نرفته و آن را می‌توان جذب تک‌لایه دانست [۱۰].

$$q_e = \frac{q_m k C_e}{1 + k C_e} \quad (1)$$

در این رابطه q_e مقدار جذب (mg/g)، q_m ظرفیت جذب تک‌لایه بیشینه بر روی سطح جامد (mg/g)، C_e غلظت تعادلی در محلول (mg/L) و K ثابت لانگمویر (L/mg) است. مقدار K زیاد نشانه تمایل جذب شونده به جاذب است. مولفه جداکننده (separation factor) یا مولفه تعادل (RL) (equilibrium parameter) در مدل لانگمویر که نشانه‌ای از سازگاری جذب است، ثابت بدون بعد بوده و با معادله زیر بیان می‌شود.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2)$$

چهار امکان برای R_L وجود دارد.

- ۱) اگر $0 < R_L < 1$ مقدار جذب، مطلوب و ایده‌آل است.
- ۲) اگر $R_L > 1$ مقدار جذب نامطلوب و ناچیز است. (۳)
- اگر $R_L = 1$ نشان‌دهنده خطی بودن جذب است. (۴) اگر $R_L = 0$ جذب برگشت ناپذیر است

مدل هم‌دمای جذب فرندلیش معادله‌ای تجربی است. این مدل در ظرفیت‌های جذب بالا عملکرد خوبی نداشته و برای ظرفیت‌های متوسط و کم متناسب است. در این مدل مقدار پلیمر جذب شده به ازای واحد جرم ماده جاذب (q_e) از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

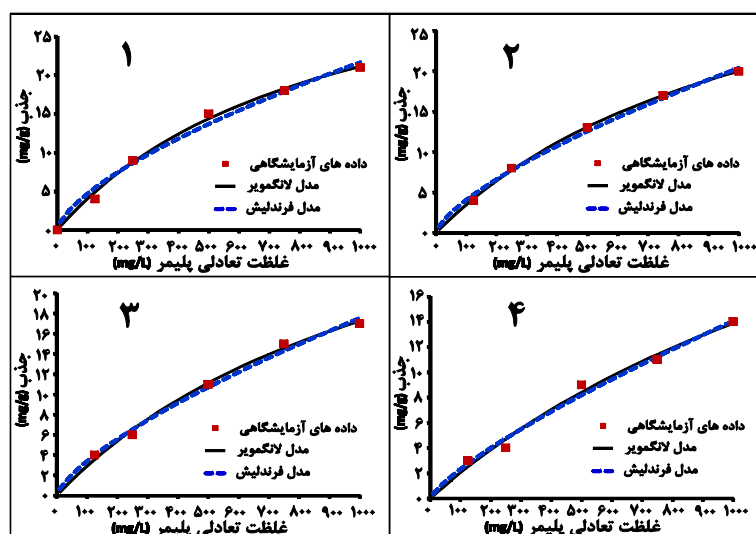
در این رابطه q_e مقدار جذب (mg/g) و C_e غلظت تعادلی در محلول (mg/L) است. همچنین ($mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n}/g$) K_f و n

ثابت‌های فرندلیش هستند.

مقدار n بین ۱ تا ۱۰ متغیر است. مقادیر بیشتر n ، شدت جذب بالا را نشان می‌دهد. K_f نشان‌دهنده ظرفیت جذب است. مقدار بالای K_f نشان‌دهنده ظرفیت بالای جذب است. مقدار $n < 1$ همراه با مقدار بالای K_f ، حاکی از میزان بالای جذب است [۱۱].

معمولاً کیفیت جذب در این نظریه با بررسی مقادیر $1/n$ مطالعه می‌شود. برای $0.5 < 1/n < 1$ ، جذب مطلوب، برای $1 < 1/n < 0.5$ ، جذب آسان و $1/n > 1$ جذب دشوار پیش‌بینی می‌شود [۱۲].

شکل ۴ تطابق داده‌های تجربی جذب استاتیک سامانه‌های رقیق پلیمری بر پایه پلی‌اکریل‌آمید سولفون بر روی سطح ذرات شیشه، با مدل‌های هم‌دمای جذب لانگمویر و فرندلیش را نشان می‌دهد. از طریق انطباق داده‌های تجربی با معادلات لانگمویر و فرندلیش به روش برازش منحنی (curve fitting)، ضرایب معادلات به دست آمد. ضرایب هم‌دمای جذب در جدول ۲ آورده شده است. از شکل ۴ و مقادیر ضریب همبستگی R^2 (جدول ۲) استنباط می‌شود که برای این سامانه‌های پلیمری مدل لانگمویر تطابق بهتری بر نتایج تجربی جذب دارد و از جذب تک‌لایه تبعیت می‌کند. همچنین از مقادیر ضریب R_L هم‌دمای لانگمویر برای جذب بر روی شیشه مشخص است که برای این سامانه‌ها $0 < R_L < 1$ است که نشان‌دهنده مقدار جذب مطلوب و ایده‌آل است. برای محلول پلیمری پلی‌اکریل‌آمید سولفون مقدار ضریب R_L کمترین مقدار است که با مقدار جذب بالاتر این سامانه نسبت به سامانه‌های شبکه‌ای شده هم‌خوانی دارد. همچنین برای این سامانه‌ها بین $0.5 < 1/n < 1$ است. بنابراین جذب این سامانه‌ها بر روی شیشه را می‌توان در محدوده جذب آسان تقسیم‌بندی کرد. همان‌طور که دیده می‌شود با افزایش غلظت کروم، مقادیر ضرایب R_L و $1/n$ افزایش می‌یابد و جذب از حالت مطلوب و آسان دور می‌شود. همان‌طور که پیش از این توضیح داده شد واکنش کروم با پلیمر سبب کاهش تعداد گروه‌های حاوی اکسیژن پلیمر جهت جذب بر روی سطح شیشه می‌شود. بنابراین تمایل به



شکل ۴- منحنی‌های هم‌دمای جذب سامانه‌های رقیق پلی‌اکریل‌آمید سولفون-کروم بر روی سطح ذرات شیشه در دمای ۹۰°C:

(۱) ۰-۵۰۰، (۲) ۱۲/۵-۵۰۰، (۳) ۲۵-۵۰۰، (۴) ۵۰-۵۰۰ (غلظت اجزاء ppm)

جذب با حضور کروم، کاهش یافته و جذب از حالت مطلوب و آسان، دور می‌شود. است. این موضوع می‌تواند به علت گرمازا بودن واکنش جذب باشد که در ادامه، بیشتر مورد بررسی قرار گرفته است.

جذب با حضور کروم، کاهش یافته و جذب از حالت مطلوب و آسان، دور می‌شود.

بررسی و مطالعه ترمودینامیک جذب، اطلاعات مهمی از نوع و سازوکار جذب فراهم می‌کند. یکی از متغیرهای اساسی در ترمودینامیک، انرژی آزاد گیبس (ΔG) است. ΔG معیار مهم ترمودینامیکی برای مشخص کردن خودبه‌خودی بودن فرایندها است. همان‌طور که در رابطه

ترمودینامیک جذب
در جدول ۳ تأثیر دما بر میزان جذب پلیمر پلی‌اکریل‌آمید سولفون و سامانه‌های رقیق شبکه‌ای شده آورده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود برای همه سامانه‌ها با افزایش دما، مقدار جذب کاهش یافته

جدول ۲- ضریب‌های مدل‌های لانگمویر و فرندلیش برای جذب سامانه‌های رقیق پلی‌اکریل‌آمید سولفون-کروم بر روی سطح ذرات شیشه در دمای ۹۰°C

ردیف	سامانه پلیمری SPA-Cr ³⁺	ضریب‌های مدل لانگمویر	ضریب‌های مدل فرندلیش
۱	۵۰۰-۰	$Q_m=39/96$ (mg/g) $K=0/0112$ (L/mg) $R^2=0/996$ $R_L=0/64$	$K=0/225$ (mg ¹⁻ⁿ .L ⁿ /g) $n=1/513$ $R^2=0/987$ $1/n=0/66$
۲	۵۰۰-۱۲/۵	$Q_m=42/59$ (mg/g) $K=0/0089$ (L/mg) $R^2=0/999$ $R_L=0/69$	$K=0/164$ (mg ¹⁻ⁿ .L ⁿ /g) $n=1/422$ $R^2=0/996$ $1/n=0/70$
۳	۵۰۰-۲۵	$Q_m=38/59$ (mg/g) $K=0/0081$ (L/mg) $R^2=0/995$ $R_L=0/71$	$K=0/129$ (mg ¹⁻ⁿ .L ⁿ /g) $n=1/407$ $R^2=0/992$ $1/n=0/71$
۴	۵۰۰-۵۰	$Q_m=39/74$ (mg/g) $K=0/0054$ (L/mg) $R^2=0/991$ $R_L=0/79$	$K=0/064$ (mg ¹⁻ⁿ .L ⁿ /g) $n=1/282$ $R^2=0/990$ $1/n=0/78$

جدول ۳- میزان جذب سامانه‌های رقیق پلیمری بر روی دانه‌های شیشه در دماهای مختلف (شوری ۷۷۰۰ ppm)

ردیف	دما (K)	میزان جذب (mg/g) بر روی شیشه	ردیف	سامانه پلیمری SPA-Cr ³⁺	دما (K)	میزان جذب (mg/g) بر روی شیشه
۱	۳۶۳	۱۵	۳	۵۰۰-۲۵	۳۶۳	۱۱
	۳۴۳	۱۷			۳۴۳	۱۲
	۳۲۳	۱۸			۳۲۳	۱۳
	۳۰۳	۲۱			۳۰۳	۱۴
۲	۳۶۳	۱۳	۴	۵۰۰-۵۰	۳۶۳	۹
	۳۴۳	۱۴			۳۴۳	۹/۵
	۳۲۳	۱۵			۳۲۳	۱۰
	۳۰۳	۱۷			۳۰۳	۱۱

$$K = \frac{q_e}{C_e} = \frac{(C_i - C_e)V}{C_e m} \quad (۶)$$

V حجم محلول، C_i غلظت اولیه پلیمر در محلول و C_e غلظت تعادلی در محلول (mg/L) و m جرم جاذب است. با توجه به اینکه واحد ΔG ، J/mol و واحد RT نیز J/mol است؛ ثابت تعادل (K) می‌بایست بدون بعد باشد. ولی با توجه به معادله ۵ و بسیاری از منابع دیگر، ثابت تعادل به دست آمده بعددار بوده و استفاده از آن برای محاسبه متغیرهای ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد گیبس، آنتروپی و آنتالپی، تحلیل نتایج را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱۹]. به طور کلی برهم‌کنش تعادلی بین ماده جذب شده و ماده جاذب درون محلول را می‌توان به شکل زیر نوشت:



در این برهم‌کنش، C_e غلظت تعادلی پلیمر در محلول (g/L)، S غلظت جامد (g/L) و C_s غلظت پلیمر جذب شده بر روی جامد (g/L) است. ثابت تعادلی این برهم‌کنش، به شکل معادله زیر نوشته می‌شود:

$$K_{eq} = \frac{[C_s]}{[C_e][S]} \quad (۸)$$

با توجه به اینکه مقادیر بدست آمده از این معادله بی‌بعد نیستند، بر اساس برخی منابع علمی [۱۹]، با ضرب کردن مقادیر K_{eq} در متغیر $[w]$ مربوط به آب

زیر دیده می‌شود مقدار انرژی آزاد گیبس با آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) ارتباط دارد.

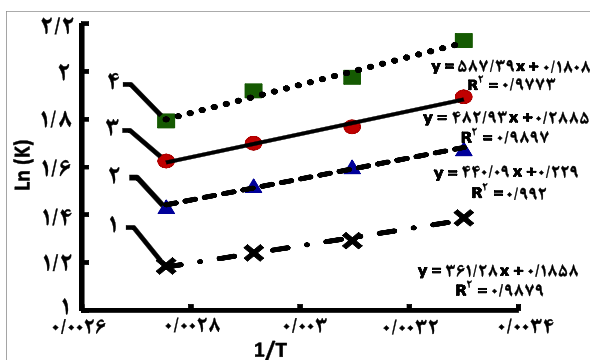
$$\Delta G = -RT \ln K = \Delta H - T\Delta S \quad (۴)$$

در معادله بالا K ثابت تعادلی (بدون بعد)، R ثابت جهانی گازها (J/mol.K) و T دما (K) است. همان‌طور که از معادله بالا مشخص است با داشتن مقدار ثابت تعادلی (K) و رسم منحنی‌های تغییرات $\ln K$ بر حسب $1/T$ ، می‌توان به مقادیر ΔH و ΔS دست یافت [۸]. روش‌های مختلفی برای محاسبه ثابت تعادلی وجود دارد. برخی پژوهشگران ثابت تعادلی K را بر اساس ثابت هم‌دما لانگمویر که ثابتی بعددار است، محاسبه کرده‌اند [۱۳-۱۵]. در برخی دیگر از مطالعات، ثابت تعادلی K با استفاده از معادله زیر محاسبه شده است [۸ و ۱۶].

$$K = \frac{C_i - C_e}{C_e} \quad (۵)$$

C_i غلظت اولیه پلیمر در محلول و C_e غلظت تعادلی پلیمر در محلول بعد از جذب است. در این معادله، جرم جاذب نقشی ایفا نمی‌کند؛ بنابراین در جرم‌های مختلف جاذب، مقادیر ثابت تعادلی یکسان به دست می‌آید که نادرست است.

در تعدادی دیگر از مطالعات، مقدار ثابت تعادلی K با استفاده از معادله زیر محاسبه شده است [۱۷ و ۱۸].



شکل ۵ - منحنی‌های ثابت تعادل-دما برای جذب سامانه‌های شبکه‌ای شده پلی‌اکریل‌آمید سولفون-کروم بر روی ذرات شیشه با غلظت‌های اجزای (ppm) (۱) ۵۰۰-۵۰، (۲) ۲۵-۵۰۰ (۳) ۵۰۰-۱۲/۵، (۴) ۵۰۰-۰.

قرار می‌دهد.

همان‌طور که مشخص است در دمای مشخص، کمترین مقدار نسبت $T\Delta S/\Delta H$ مربوط به محلول پلی‌اکریل‌آمید سولفون بدون حضور کروم است. علت این موضوع کمتر بودن تغییرات آنتروپی و بیشتر بودن تغییرات آنتالپی جذب محلول پلی‌اکریل‌آمید سولفون بدون کروم است. در محلول پلی‌اکریل‌آمید سولفون بی‌نظمی زنجیره‌های پلیمری بیشتر از سامانه‌های حاوی عامل شبکه‌ای کننده کروم است. با شبکه‌ای شدن سامانه‌های پلیمری، زمان استراحت (Relaxation Time) آن‌ها افزایش یافته و با توجه به این که زمان استراحت، تابع میزان اتصالات عرضی و گره‌خوردگی‌ها (Entanglement) است، هر چه مقدار زمان استراحت بیشتر باشد بی‌نظمی زنجیره‌های پلیمری در سامانه کمتر می‌شود. بنابراین در سامانه‌های شبکه‌ای شده با تشکیل پیوند بین زنجیره‌های پلیمری، تحرک زنجیره‌ها و بی‌نظمی کاهش می‌یابد. مثبت بودن مقادیر $T\Delta S$ برای تمامی سامانه‌ها نشان می‌دهد که در فرایند جذب با خارج شدن پلیمر از فاز محلول و جذب بر روی سطح جامد بی‌نظمی افزایش می‌یابد. با این وجود در دمای مشخص، میزان افزایش آنتروپی و بی‌نظمی برای سامانه‌های شبکه‌ای شده بیشتر از مقدار مربوطه برای محلول پلی‌اکریل‌آمید سولفون است. علت دیگر کمتر بودن نسبت $T\Delta S/\Delta H$ محلول پلی‌اکریل‌آمید سولفون

یا $[w]=1000\text{ g/L}$ ، متناسب با نوع واحد استفاده شده برای غلظت‌ها)، مقدار ثابت تعادلی (K) بی‌بعد از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$K = K_{eq} \times [w] \quad (9)$$

در پژوهش حاضر، $[w]=1000\text{ g/L}$ در نظر گرفته شد و با داشتن مقادیر ثابت تعادلی (K) و رسم منحنی تغییرات $\ln K$ بر حسب $1/T$ (شکل ۵)، مقادیر شاخص‌های ترمودینامیکی ΔH ، ΔG و ΔS محاسبه شد.

به طور کلی در مبحث جذب پلیمرها از درون محلول بر روی سطوح مختلف می‌توان با بررسی ΔH ، فیزیکی یا شیمیایی بودن پدیده جذب را مشخص کرد. اگر مقدار ترمودینامیکی $\Delta H > -25\text{ KJ/mol}$ باشد، پدیده جذب از نوع فیزیکی و اگر $\Delta H < -40\text{ KJ/mol}$ باشد، جذب از نوع شیمیایی است [۴ و ۸]. با داشتن مقادیر ΔH و $T\Delta S$ ، می‌توان اثرات آنتالپی و آنتروپی را با هم مقایسه و مشخص کرد که واکنش جذب بیشتر تحت تأثیر کدام یک از این دو است. اگر $|\Delta H| < |T\Delta S|$ باشد نشان‌دهنده این است که جذب پلیمر بر روی سطح جامد، بیشتر تحت تأثیر افزایش بی‌نظمی است تا انرژی واکنش.

نتایج ارائه شده در جدول ۴ نشان می‌دهد که مقادیر انرژی آزاد گیبس برای همه نمونه‌ها منفی است که بیانگر خودبه‌خودی بودن فرایند جذب این سامانه‌ها بر روی ذرات شیشه است. همان‌طور که دیده می‌شود برای تمام نمونه‌ها، افزایش دما سبب کاهش بیشتر (منفی‌تر شدن) انرژی آزاد گیبس می‌شود. اثر مثبت دما بر خودبه‌خودی بودن فرایند جذب، به دلیل تأثیر افزایش آنتروپی بر انرژی آزاد گیبس است. به عبارت دیگر با اینکه مقادیر منفی آنتالپی بر گرمازا بودن فرایند دلالت دارد اما افزایش دما سبب افزایش تأثیر آنتروپی در انرژی آزاد گیبس و افزایش خودبه‌خودی بودن واکنش می‌شود. از مقادیر به دست آمده برای نسبت $T\Delta S/\Delta H$ مشخص است که برای همه نمونه‌ها با افزایش دما این نسبت افزایش یافته است که نشان می‌دهد در دماهای بالاتر اثرات آنتروپی بیش از اثرات آنتالپی، فرایند جذب و انرژی آزاد گیبس را تحت تأثیر

جدول ۴- مولفه‌های ترمودینامیکی جذب سامانه‌های کلوییدی بر روی دانه‌های شیشه

SPA-Cr ³⁺ (CDG)	T (K)	K	ΔH	TAS	ΔG	TAS/ ΔH
۰-۵۰۰	۳۶۳	۶/۰۰	-۴۸۸۳/۵۶	۵۴۵/۶۵	-۵۴۲۹/۳۱	-۰/۱۱
	۳۴۳	۶/۸۰	-۴۸۸۳/۵۶	۵۱۵/۵۹	-۵۳۹۹/۱۵	-۰/۱۱
	۳۲۳	۷/۲۰	-۴۸۸۳/۵۶	۴۸۵/۵۲	-۵۳۶۹/۰۸	-۰/۱۰
	۳۰۳	۸/۴۰	-۴۸۸۳/۵۶	۴۵۵/۴۶	-۵۳۳۹/۰۲	-۰/۰۹
۱۲/۵-۵۰۰	۳۶۳	۵/۰۷	-۴۰۱۵/۰۸	۸۷۰/۶۹	-۴۸۸۵/۷۷	-۰/۲۲
	۳۴۳	۵/۴۶	-۴۰۱۵/۰۸	۸۲۲/۷۲	-۴۸۳۷/۸۰	-۰/۲۰
	۳۲۳	۵/۸۵	-۴۰۱۵/۰۸	۷۷۴/۷۴	-۴۷۸۹/۸۲	-۰/۱۹
	۳۰۳	۶/۶۳	-۴۰۱۵/۰۸	۷۲۶/۷۷	-۴۷۴۱/۸۵	-۰/۱۸
۲۵-۵۰۰	۳۶۳	۴/۱۹	-۳۶۵۸/۹۱	۶۹۱/۱۲	-۴۲۵۰/۰۳	-۰/۱۹
	۳۴۳	۴/۵۷	-۳۶۵۸/۹۱	۶۵۳/۰۴	-۴۲۱۱/۹۵	-۰/۱۸
	۳۲۳	۴/۹۵	-۳۶۵۸/۹۱	۶۱۴/۹۶	-۴۱۷۲/۸۷	-۰/۱۷
	۳۰۳	۵/۳۳	-۳۶۵۸/۹۱	۵۷۶/۸۸	-۴۱۳۵/۷۹	-۰/۱۶
۵۰-۵۰۰	۳۶۳	۳/۲۷	-۳۰۰۳/۶۸	۵۶۰/۷۴	-۳۵۶۴/۴۲	-۰/۱۹
	۳۴۳	۳/۴۵	-۳۰۰۳/۶۸	۵۲۹/۸۵	-۳۵۳۳/۵۳	-۰/۱۸
	۳۲۳	۳/۶۴	-۳۰۰۳/۶۸	۴۹۸/۹۵	-۳۵۰۲/۶۳	-۰/۱۷
	۳۰۳	۴/۰۰	-۳۰۰۳/۶۸	۴۶۸/۰۶	-۳۴۷۱/۷۴	-۰/۱۶

سیال غیرقابل امتزاج تعریف می‌شود [۲۰]. به منظور درک بهتر سازوکار تأثیرگذاری سامانه‌های پلیمری بر تراوایی آب، آزمون‌های زاویه تماس انجام شد. شکل ۶ تصاویر مربوط به آزمون‌های زاویه تماس در آب - شیشه را نشان می‌دهد. مقادیر زوایای تماس در جدول ۵ آورده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود محلول پلی‌اکریل‌آمید سولفون‌ه بیشتر از سامانه شبکه‌ای شده سطح شیشه را آب دوست می‌کند که با رفتار جذب سامانه‌های پلیمری بر روی شیشه تطابق دارد. با توجه به اینکه پلی‌اکریل‌آمید سولفون‌ه، پلیمری آب-دوست است، هر چه جذب آن بر روی سطح بیشتر باشد میزان آب دوست شدن سطح نیز بیشتر می‌شود. با آب دوست تر شدن سطح، تمایل نفت به فاصله گرفتن از سطح و جاری شدن در مراکز تخلخل‌ها افزایش می‌یابد. همچنین نفت از تخلخل‌های کوچک تر

نسبت به سامانه‌های شبکه‌ای شده این است که مقدار گرمایی جذب برای سامانه‌های شبکه‌ای شده کمتر از محلول پلی‌اکریل‌آمید سولفون‌ه است. به عبارت دیگر بر اساس نتایج به دست آمده می‌توان گفت که در سامانه‌های شبکه‌ای شده جدا شدن زنجیره‌های پلیمری از سامانه و جذب آن‌ها بر روی سطح شیشه، نیازمند انرژی و گرمای بیشتری بوده و گرمایی فرایند جذب سامانه‌های شبکه‌ای شده بر روی شیشه، کمتر از مقدار مربوط به محلول پلی‌اکریل‌آمید سولفون‌ه است.

آزمون‌های زاویه تماس

اندازه‌گیری تغییرات زاویه تماس سطح، یکی از شاخص‌های بررسی تغییر ترشوندگی سطح سنگ مخازن نفتی است. ترشوندگی به صورت تمایل سیال به چسبیدن یا گسترش بر روی سطح جامد در حضور



شکل ۶- زاویه تماس آب در هوا با سطح شیشه ۱- قبل از جذب ۲- پس از جذب محلول پلیمری پلی‌اکریل‌آمید سولفون‌ه، ۳- پس از جذب سامانه شبکه‌ای شده پلی‌اکریل‌آمید سولفون‌ه-کروم (۵۰/۵۰۰ ppm)

جدول ۵ - زاویه تماس آب با سطح شیشه قبل و بعد از جذب سامانه‌های پلیمری

زاویه تماس (°)	سامانه پلیمری
۱۳۵	آب شور - بدون پلیمر
۱۰۸	محلول پلی‌اکریل‌آمید سولفونه
۱۱۷	سامانه شبکه‌ای شده پلی‌اکریل‌آمید سولفونه-کروم (۵۰/۵۰۰ ppm)

ترمودینامیک جذب نشان داد که جذب این سامانه‌ها بر روی سطح شیشه، فرایندی خودبه‌خودی و گرمازا بوده و علی‌رغم افزایش جذب سامانه‌ها با افزایش دما، فرایند جذب بیشتر تحت تأثیر تغییرات آنتروپی است تا تغییرات آنتالپی. نتایج آزمون‌های زاویه تماس نیز نشان داد که سامانه‌های شبکه‌ای شده کم‌تر از محلول پلی‌اکریل‌آمید سولفونه باعث تغییر آب‌دوستی سطح می‌شوند. با توجه به بررسی‌های انجام شده در پژوهش حاضر، سامانه‌های کلئیدی (که جذب کمتری نسبت به محلول پلی‌اکریل‌آمید سولفونه نشان دادند) قابلیت بسیار زیادی به منظور استفاده در بهبود بازیافت نفت دارند. با این وجود فرمول‌بندی و ساختار نهایی آن‌ها باید متناسب با شرایط مخزن نفتی مورد نظر تنظیم شود.

به سمت تخلخل‌های بزرگ‌تر حرکت می‌کند. لذا آب‌دوست‌تر شدن سطح تخلخل‌ها سبب جریان‌پذیری بهتر و راحت‌تر نفت در محیط متخلخل شده و میزان بازیافت نفت را افزایش می‌دهد.

نتیجه‌گیری

در مطالعه آزمایشگاهی حاضر، رفتار جذب سامانه‌های پلیمری رقیق بر پایه پلی‌اکریل‌آمید سولفونه بر روی سطح شیشه مطالعه شد. مشخص شد که سامانه‌های پلیمری شبکه‌ای شده در مقایسه با محلول پلی‌اکریل‌آمید سولفونه، جذب کمتری بر روی سطح شیشه دارند. هم‌چنین مدل هم‌دمای جذب لانگمویر بهتر از مدل فرندلیش با داده‌های آزمایشگاهی جذب سامانه‌های رقیق تطابق داشت. نتایج به دست آمده از بررسی

مراجع

- 1- Omar A.E., January. Effect of Polymer Adsorption on Mobility Ratio. In Middle East Oil Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers, 1983.
- 2- Alquraishi A.A., Alsewailem F.D., Xanthan and Guar Polymer Solutions for Water Shut off in High Salinity Reservoirs, Carbohydrate Polymers, 88(3), 859-863, 2012.
- 3- Rashidi M., Sandvik S., Blokhus A.M., Skauge A., April Static and Dynamic Adsorption of Salt Tolerant Polymers. In IOR 2009-15th European Symposium on Improved Oil Recovery, 2009.
- 4- Sabhapondit A., Borthakur A., Haque I., Adsorption Behavior of Poly (N, N-Dimethylacrylamide-co-na 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate) on Sand Surface, Journal of Applied Polymer Science, 91(4), 2482-2490, 2004.
- 5- Al-Hashmi A.R., and Luckham P.F., Characterization of the Adsorption of High Molecular Weight non-ionic and Cationic Polyacrylamide on Glass from Aqueous Solutions Using Modified Atomic force Microscopy, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 358(1), 142-148, 2010.
- 6- Chiappa L., Mennella A., Lockhart T.P. Burrafato G.,

- Polymer Adsorption at the Brine/Rock Interface: the Role of Electrostatic Interactions and Wettability, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 24(2), 113-122, 1999.
- 7- Alvand E., Aalaie J., Hemmati M., Sajjadian V.A., Colloidal Dispersion Gels Based on Sulfonated Polyacrylamide and Chromium Triacetate for Harsh-environment, *Korean Journal of Chemical Engineering* 33(6), 1954-1963, 2016.
- 8- Sodeifian G., Daroughegi R., Aalaie J., Study of Adsorptive Behavior of Sulfonated Polyacrylamide Onto Carbonate Rock Particles to Enhance Oil Recovery, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(12), 2484-2491, 2015.
- 9- Al-Hashmi A. R., Luckham P. F., Al-Maamari R. S., Zaitoun A., Al-Sharji H H., The Role of Hydration Degree of Cations and Anions on the Adsorption of High-molecular-weight Nonionic Polyacrylamide on Glass Surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 415, 91-97, 2012.
- 10- Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M., Sorption Isotherms: A Review on Physical bases, Modeling and Measurement. *Applied Geochemistry*, 22(2), 249-275, 2007.
- 11- Ahmadi M. A., & Shadizadeh S. R., Adsorption of Novel Nonionic Surfactant and Particles Mixture in Carbonates: Enhanced Oil Recovery Implication. *Energy & Fuels*, 26(8), 4655-4663, 2012.
- 12- Bera A., Kumar T., Ojha K., & Mandal A., Adsorption of Surfactants on Sand Surface in Enhanced Oil Recovery: Isotherms, Kinetics and Thermodynamic Studies. *Applied Surface Science*, 284, 87-99, 2013.
- 13- Chen, Y., Liu, S., and Wang, G., A Kinetic Investigation of Cationic Starch Adsorption and Flocculation in Kaolin Suspension, *Chemical Engineering Journal*, 133(1), 325-333, 2007.
- 14- Ramesh A., Lee D. J., & Wong J. W. C., Thermodynamic Parameters for Adsorption Equilibrium of Heavy Metals and Dyes From Wastewater with Low-Cost Adsorbents, *Journal of Colloid and Interface Science*, 291(2), 588-592, 2005.
- 15- He J., Hong S., Zhang L., Gan F., & Ho Y. S., Equilibrium and Thermodynamic Parameters of Adsorption of Methylene Blue onto Rectorite, *Fresenius Environmental Bulletin*, 19(11), 2651-2656, 2010.
- 16- Isa M. T., Abdulkarim A., Muhammad J. A., Ameh A. O., & Abdulsalam S., Kinetic and Thermodynamics Studies of Chromium Ion Adsorption Using Chitosan from Mussel Shell, *Chemical and Process Engineering Research*, 21, 43-51, 2014.
- 17- Li C. L., Wang S., Ji, F., Zhang J. J., & Wang L. C., Thermodynamics of Cu^{2+} Adsorption on Soil Humic. *International Journal of Environmental Research*, 9(1), 43-52, 2015.
- 18- Sid Kalal H., Pakizevand N., Hoveidi H., Taghiof M., Tavangari S., Ahmad Panahi H., Adsorption of Strontium (II) on New Ion-imprinted Solid-phase Support: Determination, Isotherms, Thermodynamic and Kinetic Studies, *Caspian Journal of Environmental Sciences*, 11(1), 53-63, 2013.
- 19- Milonjic S.K., A consideration of the Correct Calculation of Thermodynamic Parameters of Adsorption. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 72 (12), 1363-1367, 2007.
- 20- Craig F. F., *The Reservoir Engineering Aspects of Water Flooding*. 3, 45-47, New York: HL Doherty Memorial Fund of AIME, 1971.