

اثر طول زنجیر بخش کاتیونی مایع یونی بر پایه امیدازولیوم بر ضریب پخش شونده‌گی نفت خام بر روی سنگ دولومیتی در حضور یون‌های سولفات و کلراید

محمد براری، مصطفی لشکر بلوکی* و رضا عابدینی

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

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۱۱

چکیده

سیلاب‌زنی سورفکتانت به دلیل مزایای عمده آن، به‌ویژه کاهش کشش بین‌سطحی (IFT) نفت‌خام/شورآب و تغییر ترشونده‌گی به‌عنوان یکی از روش‌های مؤثر در فرآیند ازدیاد برداشت نفت شناخته شده است. تحقیق حاضر با هدف بررسی اثر نوع یون‌های موجود در فاز آبی بر کارایی سورفکتانت‌های بر پایه مایع یونی از خانواده امیدازولیوم با طول زنجیره کاتیونی متفاوت در بهبود این دو مکانیسم انجام شده است. برای بررسی هم‌زمان این دو مکانیسم، کار چسبندگی و پیوستگی و ضریب پخش شونده‌گی محاسبه شد. سورفکتانت‌های $[C_{12}mim][Cl]$ و $[C_{18}mim][Cl]$ در حضور الکترولیت‌های $NaCl$ و Na_2SO_4 مورد بررسی قرار گرفته‌اند. بر اساس غلظت بحرانی مایسل (CMC)، کارایی سه غلظت از مایعات یونی (کمتر از CMC، و بیشتر از CMC) در تغییر ترشونده‌گی و بهبود ضریب پخش شونده‌گی نفت بر روی سنگ کربناته دولومیتی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد عملکرد مایع یونی با افزایش طول زنجیر و وابسته به نوع نمک است اگرچه اهمیت غلظت سورفکتانت بیشتر از نوع نمک بوده است. به‌طور کلی، کاهش کشش بین‌سطحی عملکرد محلول در تغییر ترشونده‌گی را بهبود داده است. کمترین کشش بین‌سطحی و بالاترین فعالیت سطحی برای محلول $[C_{12}mim][Cl]/NaCl$ با IFT برابر 0.06 mN/m در غلظت‌های بالاتر از CMC به‌دست آمده است که نشان‌دهنده اثر هم‌افزایی نمک با آنیون Cl^- و مایع یونی $[C_{12}mim][Cl]$ در کاهش کشش بین‌سطحی است که باعث تغییر ترشونده‌گی سنگ کربناته دولومیتی از حالت شدیداً نفت‌دوست به حالت آب‌دوست شده است. این دو سازوکار باعث گردید بالاترین ضریب پخش شونده‌گی برای مایع یونی با طول زنجیر کوتاه‌تر $([C_{12}mim][Cl])$ و در حضور نمک $NaCl$ به‌دست آید.

کلمات کلیدی: مایعات یونی، سورفکتانت، ضریب پخش شونده‌گی، کشش بین‌سطحی، تغییر ترشونده‌گی

مقدمه

در دنیا که ساختار سنگ‌های آنها دارای ماهیت نفت‌دوستی است به‌خصوص مخازن کربناته شکاف‌دار، تزریق شوراب نمی‌تواند گزینه مناسبی جهت بالا بردن راندمان تولید نفت از این مخازن باشد.

در تعداد بسیار زیادی از مخازن هیدروکربنی موجود

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی: m.lashkarbolooki@nit.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2023.4680.3110)

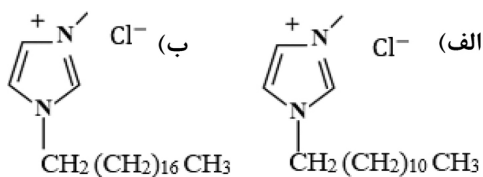
یکی از روش‌های مورد علاقه پژوهش‌گران بوده است به گونه‌ای که در سالیان اخیر، تزریق آب‌هوشمند به‌عنوان یکی از روش‌های ازدیادبرداشت نفت مورد توجه قرار گرفته است. آب هوشمند یا آب مهندسی شده به آبی گفته می‌شود که با تغییر یون‌ها و یا غلظت آنها خاصیت ویژه یافته است. این آب می‌تواند ترشوندگی سنگ کربناته را از حالت نفت‌دوست به حالت خنثی و یا آب‌دوست تغییر داده و آشام آب را به شبکه ماتریسی سنگ افزایش دهد [۲-۴]. با این وجود نقش یون‌ها و شوری آب تزریقی و واکنش آن با انواع سورفکتانت‌ها به ویژه مایعات یونی به‌خوبی مشخص نیست. لشکرلوکی و همکاران با بررسی کشش‌بین‌سطحی سه نمونه نفت‌خام و دو مایع‌یونی $[C_8 \text{ mim}][Cl]$ و $[C_8 \text{ py}][Cl]$ در حضور و عدم حضور نمک $MgCl_2$ با غلظت ppm ۱۵۰۰۰ به این نتیجه رسیدند که اثر هم‌افزایی نمک $MgCl_2$ و مایع‌یونی وابسته به ترکیب نفت و نوع مایع‌یونی است [۵].

علی‌زین‌العابدینی هزاوه و همکاران با مطالعه بر روی مایعات یونی بر پایه‌امیدازولیوم و پیریدینیم به نام‌های $[C_8 \text{ py}][Cl]$ ، $[C_{12} \text{ mim}][Cl]$ ، $[C_8 \text{ mim}][Cl]$ و $[C_{12} \text{ py}][Cl]$ بر روی کشش‌بین‌سطحی نفت‌خام/محلول نمکی NaCl و محلول نمکی آب‌سازند به این نتیجه رسیدند که مایع‌یونی $[C_{12} \text{ mim}][Cl]$ بیشترین کاهش کشش‌بین‌سطحی را داشته است و نیز در هر دو خانواده با افزایش زنجیره آلکیل هیدروکربن، کشش‌بین‌سطحی کمتر شده است [۶]. مطالعه چهار نوع مایع‌یونی $[C_{18} \text{ mim}][Cl]$ ، $[C_{12} \text{ mim}][Cl]$ ، $[C_8 \text{ py}][Cl]$ و $[C_{18} \text{ py}][Cl]$ در نمونه آب‌سازند بیانگر این مطلب بود که مایع‌یونی $[C_{18} \text{ mim}][Cl]$ بهترین عملکرد در کاهش کشش‌بین‌سطحی محلول آبی و نفت خام داشته است و سیلاب‌زنی با این مایع‌یونی (در مرحله ثالثیه یا ازدیادبرداشت نفت) در مقایسه با سیلاب‌زنی با شورآب (در مرحله ثانویه) افزایش ۱۳٪ بازیافت نفت را نشان داده است [۷].

در این گونه مخازن با آب دوست شدن سنگ مخزن، آشام خودبه‌خودی آب به ماتریس اتفاق خواهد افتاد که در نتیجه می‌تواند منجر به خارج شدن نفت موجود در آن به‌سمت شکاف‌ها و درنهایت افزایش تولید گردد. به‌عبارتی، با ایجاد تغییر در ماهیت سنگ و بهبود ضریب پخش شونده‌گی با تغییر ترشوندگی از نفت‌دوستی به‌سمت آب دوستی و یا کاهش کشش‌بین‌سطحی می‌توان امکان برداشت نفت را فراهم کرد.

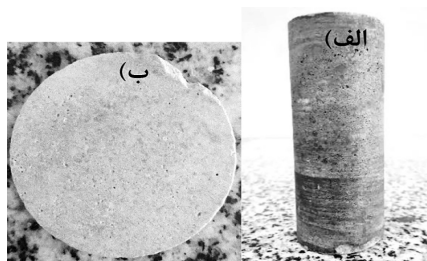
به‌منظور درک درست و انتخاب مناسب سورفکتانت در حین تزریق مواد شیمیایی مختلف، ابتدا باید سازوکارهای مؤثر هر کدام از این مواد در شرایط مختلف مورد بررسی قرار گیرند. از بین سازوکارهای اثر بخش برای محلول‌های حاوی مواد شیمیایی، کاهش کشش بین سطحی (IFT) میان دو فاز آبی و نفتی و تغییر ترشوندگی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. با بهبود این دو سازوکار در حین تزریق مواد شیمیایی به مخازن و همچنین بهبود ضریب پخش‌شوندگی، می‌توان نفت به‌دام افتاده در مخزن را به‌سمت چاه تولیدی هدایت کرد. از سویی دیگر، با توجه به افزایش قیمت نفت و رسیدن اکثر مخازن نفتی ایران به نیمه دوم عمر خود، به‌کارگیری روش‌های ازدیاد برداشت با بازدهی بالا از جمله استفاده از نسل جدید سورفکتانت‌های شیمیایی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار شده است. امروزه مایعات یونی به‌دلیل خواص مطلوب از جمله کارایی بالا، عملکرد بهتر در غلظت پایین‌تر و با سازگاری بیشتر با محیط زیست نسبت به سورفکتانت‌های معمول، به‌عنوان جایگزین مناسبی برای سورفکتانت‌های متعارف و رایج در نظر گرفته شده‌اند. از نظر هزینه نیز، قیمت سورفکتانت‌های بر پایه مایع‌یونی مشابه قیمت سورفکتانت‌های یونی است [۸]. معمولاً در مرحله ثانویه برداشت نفت به‌منظور حفظ فشار مخزن از تزریق شورآب استفاده می‌شود. به‌دلیل در دسترس و ارزان بودن و همچنین سازگاری با محیط زیست، تزریق شورآب

نمک، از محلول‌هایی با قدرت یونی یکسان (0.7 M) و نزدیک به قدرت یونی آب خلیج فارس) استفاده شده است [۸]. نفت‌خام استفاده شده در این پژوهش، نفت‌مرده با درجه سنگینی ۳۲ و با ترکیب درصدی ۴۳/۴، ۴۰/۰، ۱۰/۱ و ۷/۵ به ترتیب برای ترکیبات اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتین است.



شکل ۱ الف) ساختار [C₁₂mim][Cl] و ب) ساختار [C₁₈mim][Cl]

سنگ استفاده شده نیز، از رخنمون رشته کوه‌های باباکوهی استان فارس تهیه شده است. همان‌گونه که در شکل ۲ نشان داده شده است این سنگ ابتدا به شکل مغزه و سپس به صورت لایه‌های نازک برش داده شده است. سنگ لایه‌ای برای آزمایش تغییر ترشوندگی به کار گرفته شده است.



شکل ۲ الف) عکس مغزه و ب) برش لایه‌ای انجام شده برای انجام آزمایش زاویه تماس

آنالیز سنگ

برای تصویربرداری دقیق از سطح سنگ از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۲ (FE-SEM) استفاده شده است. برای مشخص کردن درصد عناصر و جنس سنگ نیز از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) که یک روش تحلیلی که برای تجزیه و تحلیل ساختاری، یا خصوصیات شیمیایی یک نمونه است به کار گرفته شده است.

اخیراً براری و همکاران در شرایط اتمسفریک با روش اندازه‌گیری کشش‌بین‌سطحی، غلظت بحرانی مایسل (CMC)^۱ دو مایع یونی [C₁₂mim][Cl] و [C₁₈mim][Cl] را در حضور نمک‌های NaCl و Na₂SO₄ مقایسه نموده‌اند [۸]. یکی از موارد مهم در انتخاب سورفکتانت مناسب در فرآیند ازدیادبرداشت نفت هدر رفت آنها به علت جذب بر روی سطح سنگ است. از آنجایی که سطح سنگ کربناته دارای بار مثبت است [۹] با انتخاب سورفکتانت‌های کاتیونی می‌توان برای این‌گونه مخازن هدر رفت را کاهش داد. بنابراین در این پژوهش، در ادامه بررسی سیستماتیک بررسی کارایی مایعات یونی کاتیونی [C₁₂mim][Cl] و [C₁₈mim][Cl] با اندازه‌گیری کشش‌بین‌سطحی و زاویه تماس، کار نیروی چسبندگی، کار نیروی پیوستگی و ضریب پخش شونده‌گی محاسبه شده است. طراحی آزمایش به این صورت بوده است که با توجه به CMC این دو مایع یونی که در پژوهش قبلی به دست آمده است [۸]، سه غلظت از مایعات یونی که شامل قبل از نقطه CMC، در نقطه CMC و بعد از نقطه CMC بوده است در حضور نمک‌های NaCl و Na₂SO₄ مورد بررسی قرار گرفته است تا اثر طول زنجیر کاتیونی مایع یونی، غلظت آنها و اثر نوع نمک بر تغییر ترشوندگی و ضریب پخش شونده‌گی مشخص گردد.

بخش آزمایشگاهی

مشخصات مواد

مواد فعال سطحی که در این پژوهش از آنها استفاده شد، عبارت‌اند از سورفکتانت‌های بر پایه مایع یونی از خانواده ایمیدازولیوم به نام‌های ۱-دودسیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید ([C₁₂mim][Cl]) و ۱-کتادسیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید ([C₁₈mim][Cl]). ساختار این دو مایع یونی از خانواده ایمیدازولیوم با آنیون یکسان کلراید و طول زنجیر کاتیونی متفاوت در شکل ۱ آورده شده است. نمک‌های مورد استفاده NaCl و Na₂SO₄ از شرکت مرک آلمان خریداری شده است. برای بررسی نوع

1. Critical Micelle Concentration

2. Field Emission Scanning Electron Microscope

کربناته با دو نمک NaCl و Na_2SO_4 بوده است فرآیند پیرشدگی با آب سازند انجام نشده است. در این پژوهش، به منظور نفت دوست کردن مغزه‌ها، ابتدا مقاطع نازک آب دوست (با زاویه تماس حدود 30°) درون نمونه نفت غوطه‌ور^۲ شده و سپس آن‌ها را درون سیلندر پیستون حاوی نفت خام قرار داده و برای تسریع در فرآیند تغییر ترشوندگی به حالت نفت دوست، سیلندر پیستون به مدت بیش از دو ماه در درجه حرارت 70°C و فشار 2500 psi قرار داده شده است. بعد از دو ماه با انجام تست زاویه تماس از نفت دوست شدن مقاطع اطمینان حاصل شده است (زاویه تماس حدود 160°). زمانی که نفت روی سطح سنگ قرار می‌گیرد آسفالتین و رزین موجود در نفت بر روی سطح سنگ جذب شده و باعث تغییر ترشوندگی سنگ می‌گردند.

اندازه‌گیری IFT و زاویه تماس (CA)

در این پژوهش برای بررسی تغییر ترشوندگی از روش مستقیم اندازه‌گیری زاویه تماس استفاده شده است [۱۳]. دستگاه مورد استفاده شامل سیستم تزریق (شامل سرنگ، سوزن و پمپ تزریق)، منبع نور، محفظه شفاف، جک‌های مختلف برای تنظیم دقیق ارتفاع و جابه‌جایی قطره در تمام جهات، دوربین و نرم‌افزار پردازشگر تصویر با دقت بالا است. به‌طور خلاصه برای اندازه‌گیری IFT، قطره مورد نیاز در نوک نازل قرار داده می‌شود. پس از آن قطره شناسایی و پایش می‌شود. نکته قابل ذکر در مورد قطره تشکیل شده این است که اپراتور باید یک قطره مناسب در نوک نازل با حجم کافی ایجاد کند. حجم کافی حجمی است که در آن نیروهای شناوری و گرانش در تعادل قرار دارند و قطره در آستانه جدا شدن از نوک سوزن باشد. به‌منظور انجام یک اندازه‌گیری معتبر و دقیق، هر داده حداقل سه بار تکرار شده است و متوسط آن گزارش شده است.

برای مشخص کردن درصد عناصر و جنس سنگ نیز از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) که یک روش تحلیلی که برای تجزیه و تحلیل ساختاری، یا خصوصیات شیمیایی یک نمونه است به کار گرفته شده است. چگونگی پراکندگی عناصر و بررسی پروفایل تغییرات غلظت عناصر بین نواحی مختلف نمونه نیز با تصویربرداری با آنالیز نقشه‌ای^۱ انجام پذیرفت.

نحوه تهیه مقاطع نازک نفت دوست

میزان شوری در آب‌های تزریقی، ساختار و جنس سنگ مخزن، ترکیبات مختلف موجود در نفت خام، دما و فشار مخزن از مؤثرترین فاکتورها در ترشوندگی مخزن می‌باشند. از میان موارد فوق، ترکیب محلول آبی و جنس سنگ مخزن از اهمیت بیشتری برخوردار است. برای مثال مخازنی که ساختمان آن‌ها از جنس کلسیت است در مقایسه با نمونه‌های کوارتز، نفت دوست تر هستند [۱۰-۱۲]. در این پژوهش از مقاطع نازک نفت دوست در آزمایشات ترشوندگی استفاده شده است. نوع نفت خام به‌خصوص ترکیبات سنگین و قطبی از جمله آسفالتین نقش ویژه‌ای در تغییر ترشوندگی سنگ مخزن دارند به همین دلیل برای تهیه سنگ مخزن و تغییر ترشوندگی سنگ مخزن به حالت اولیه (نفت دوست) در بیشتر موارد از نفت‌های سنگین با درصد آسفالتین بالا استفاده می‌شده است. به‌عبارتی، می‌توان با انتخاب نفت سنگین میزان تغییر ترشوندگی و زمان آن را کاهش داد [۱۳]. علاوه بر آن، به‌طور معمول، برای تهیه سنگ‌هایی با ترشوندگی نزدیک به شرایط مخزن با هدف ایجاد تعادل ترمودینامیکی ما بین سنگ، نفت و یون‌های آب سازند، فرآیند پیر شدگی^۲ ابتدا با آب سازند (معمولاً با شوری بسیار بالا) و سپس با نفت خام، انجام می‌شود. از آنجایی که در مطالعات آب هوشمند حضور یون‌ها تأثیر به‌سزایی در عملکرد تغییر ترشوندگی دارد و هدف این پژوهش فقط بررسی تعادل ترمودینامیکی ما بین نفت خام، سنگ

1. Mapping
2. Aging
3. Soak

فاز مجاور در فصل مشترک سیال/ جامد از یکدیگر صرف شود که توسط زاویه تماس در رابطه یانگ-دوپر طبق رابطه ۲ محاسبه می‌شود [۱۵]:

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

اختلاف کار این دو نیرو معرف ضریب پخش‌شوندگی است که طبق رابطه ۳ محاسبه می‌شود [۱۶]:

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

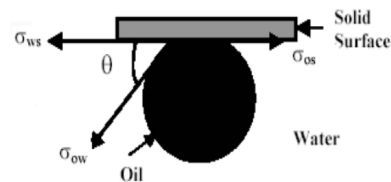
همان‌گونه که از روابط ۱ تا ۳ مشخص است ضریب پخش‌شوندگی یک مشخصه کمی است که برای محاسبه آن نیاز به اندازه‌گیری کشش بین‌سطحی و زاویه تماس است [۱۷].

بحث و نتایج

مشخص کردن نوع سنگ

برای تعیین جنس سنگ و یکنواختی درصد عناصر تشکیل‌دهنده آن، از سه نقطه مختلف مقطع نازک سنگ مورد آزمایش، آزمایش‌های EDX-dot map-ping و Fe-SEM گرفته شده است و نتایج در شکل ۴ و جدول ۱ آورده شده است. کلسیت (CaCO_3) یک کانی کربناته و پایدارترین کربنات کلسیم است که از کلسیم، کربن و اکسیژن تشکیل شده است. آراگونیت یکی از دو گونه معمول بلورهای کربنات کلسیم و گونه دیگر کانی کلسیت است که دارای ساختار بلوری متفاوت نسبت به کلسیت است. دولومیت ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) که دارای نرخ استوکیومتری در مقادیر نسبتاً مساوی کلسیم و منیزیم است بیشتر بر اثر فرآیند جایگزینی منیزیم در آهک یا سنگ‌آهک پیش از سنگ‌شدگی^۴ تشکیل می‌شود. عناصر تشکیل‌دهنده دولومیت (یا سنگ‌آهک دولومیتی) عمدتاً آهک (CaO) و اکسید منیزیم (MgO) است ولی ممکن است عناصر دیگری چون اکسیدهای پتاسیم، آهن و سدیم نیز در ساختمان آنها یافت شود.

ترشوندگی به‌صورت تمایل سیالات جهت خیس‌کردن سطوح جامد در حضور سیالات امتزاج‌ناپذیر تعریف می‌شود. گستره‌ی ترشوندگی در سطوح سنگ‌مخزن شامل حالت‌های نفت‌دوست تا آب‌دوست است. همان‌گونه که در شکل ۳ نشان داده شده است زاویه تماس با قرار دادن یک قطره نفت خام از پایین بر روی سطح سنگ که در محیط آبی شامل سورفکتانت و نمک است در فشار اتمسفری و دمای اتاق (تقریباً 25°C) اندازه‌گیری شده است.



شکل ۳ شماتیک نیروهای وارد بر سطح

همان‌گونه که ذکر شد زاویه تماس بین قطره نفت و سطح سنگ در لحظه صفر که سنگ به‌شدت نفت‌دوست است، برابر با 160° اندازه‌گیری شده است. بنابراین برای بررسی عملکرد یون‌های مختلف و مایعات یونی، زاویه تماس در زمان مختلفی که سنگ در تماس با محلول‌های آبی قرار گرفته شده است اندازه‌گیری شده است. داده‌های تعادلی زاویه تماس برای محاسبه ضریب پخش‌شوندگی استفاده شده است.

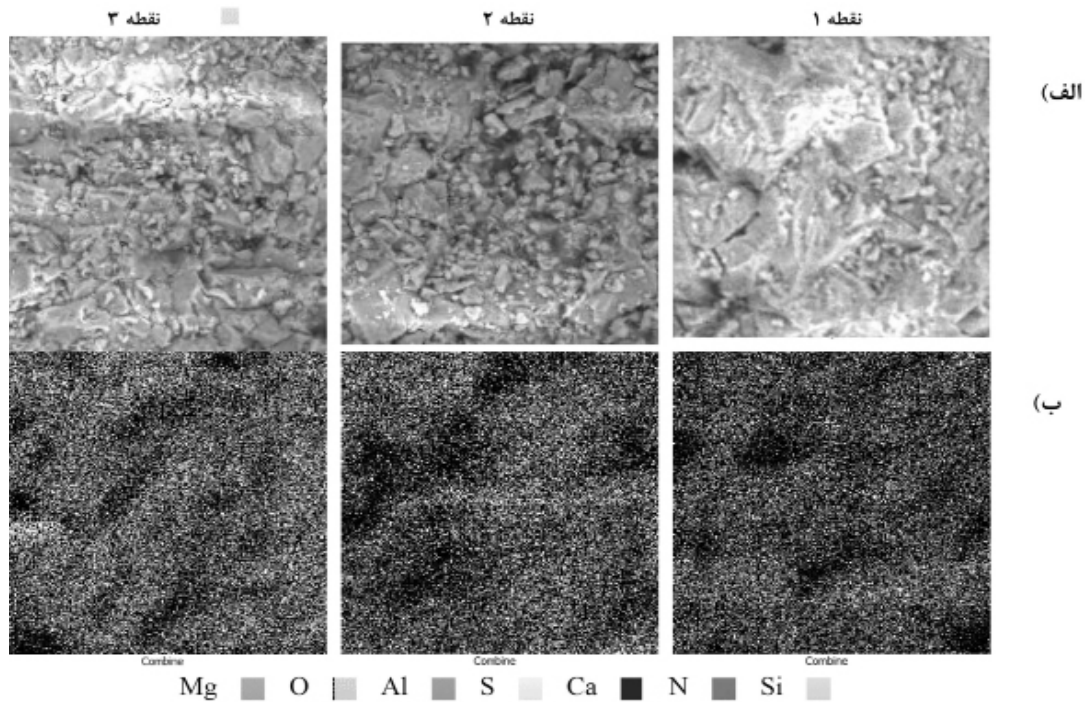
ضریب پخش‌شوندگی^۱

کار چسبندگی^۲ و پیوستگی^۳ به‌ترتیب به جداسدن ماده در یک سیستم غیرهمگن و همگن اشاره دارد [۱۴]. در واقع کار پیوستگی در مفهوم انرژی آزاد سطح می‌باشد و همان انرژی است که یک ماده برای تشکیل سطح جدید باید صرف کند و از نظر کمی دو برابر کشش بین سطحی فاز آبی و فاز نفتی (γ_{cb}) می‌باشد [۱۵] که در رابطه ۱ بیان شده است.

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

کار چسبندگی کاری است که باید برای جداسازی دو

1. Spreading Coefficient
2. Adhesion Work
3. Cohesion Work
4. Lithification



شکل ۴ تصاویر Fe-SEM (شکل الف) و Map (شکل ب) از نمونه سنگ مورد استفاده

جدول ۱ نتیجه آنالیز EDX از نمونه مقاطع نازک آب دوست

اتم	C	N	O	Mg	Al	Si	S	Ca
آب دوست	نقطه ۱	۱۹/۱۴	۵/۲۶	۵۸/۱۵	۷/۶۱	۰/۱۹	۰/۱۲	۰/۱۶
	نقطه ۲	۱۶/۰۷	۳/۴۷	۴۷/۶۶	۹/۲۴	۱/۸۱	۷/۸۰	۰/۲۳
	نقطه ۳	۱۳/۱۵	۲/۱۹	۴۴/۷۵	۱۱/۲۳	۰/۵۱	۲/۵۱	۰/۲۲

به CMC گزارش شده برای این دو مایع یونی [۷]، کشش بین سطحی محلول‌های مورد بررسی در غلظت‌های (C) برابر با CMC و کمتر و بیشتر از CMC، در جدول‌های ۲ و ۳ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود کشش بین سطحی مایعات یونی تحت تأثیر نوع نمک قرار می‌گیرد. نکته قابل توجه حالایت بسیار پایین مایع یونی $[C_{18}mim][Cl]$ در محلول نمکی است که باعث شد حداکثر غلظت مورد بررسی این مایع یونی (۵۰۰ ppm) به مراتب کمتر از مایع یونی $[C_{12}mim][Cl]$ (۱۰۰۰ ppm) انتخاب گردد. همان‌گونه که در جدول ۲ آورده شده است برای مایع یونی با طول زنجیره کوتاه‌تر $([C_{12}mim][Cl])$ نمک NaCl عملکرد بهتری در کاهش کشش بین سطحی از خود نشان داده است.

با توجه به نتایج حاصل از آنالیزهای EDX نمونه سنگ، بخش عمده سنگ از اکسیژن، کربن، کلسیم و منیزیم تشکیل شده است که نشان‌دهنده دولومیتی بودن سنگ مورد آزمایش است. علاوه بر آن، می‌توان مشاهده کرد که توزیع عنصری و پیکربندی آن در سطح سنگ یکسان نیست که می‌تواند منجر به خطا در آزمون‌های زاویه تماس گردد. برای کاهش درصد خطا، هر آزمون زاویه تماس در حداقل چهار نقطه مختلف سنگ گرفته شده و میانگین آنها همراه با انحراف معیار داده‌ها گزارش شده است.

کشش بین سطحی

همان‌گونه که در بخش مقدمه بیان شد هدف از این پژوهش بررسی نیروهای سطحی در حضور غلظت‌های مختلف از مایعات یونی است. با توجه

جدول ۲ کشش بین سطحی نفت خام و محلول‌های حاوی $[C_{12} \text{mim}][Cl]$

نمک	CMC (ppm)	IFT (mN/m)		
		C<CMC (۲۰۰ ppm)	C=CMC	C>CMC (۱۰۰۰ ppm)
NaCl	۲۷۳	۱/۳	۰/۶	۰/۶
Na ₂ SO ₄	۵۲۴	۴/۱	۱/۷	۱/۴

جدول ۳ کشش بین سطحی نفت خام و محلول‌های حاوی $[C_{18} \text{mim}][Cl]$

نمک	CMC (ppm)	IFT (mN/m)		
		C<CMC (۲۰۰ ppm)	C=CMC	C>CMC (۵۰۰ ppm)
NaCl	۲۸۹	۱۳/۷	۴/۷	۴/۰
Na ₂ SO ₄	۴۱۷	۶/۵	۲/۲	۱/۵

بین سطحی بیشتر مشاهده شده در این پژوهش نسبت به پژوهش سیوآبالان و همکاران را می‌توان به استفاده از مایع یونی از خانواده امیدازولیوم با طول زنجیره آلکیل بزرگتر نسبت داد.

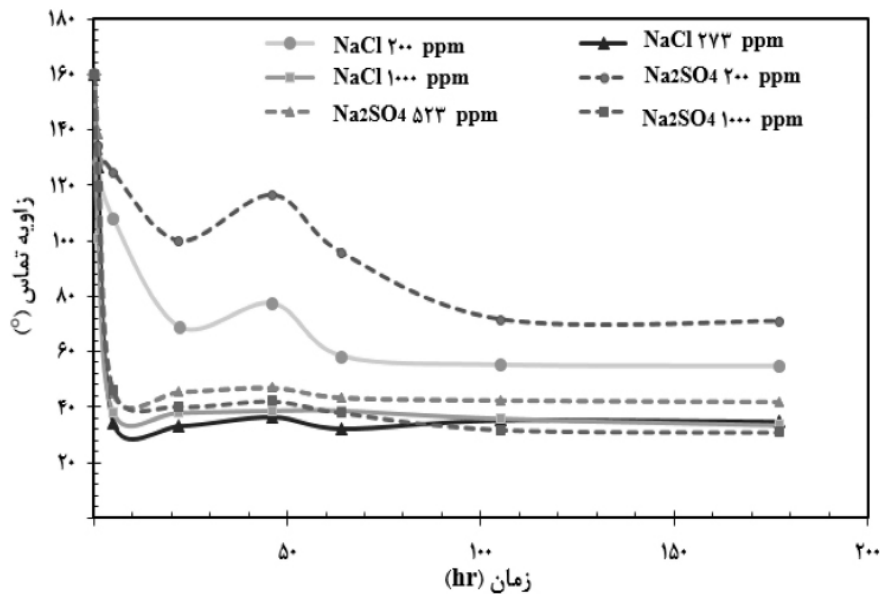
بررسی تغییرات ترشوندگی

پس از بررسی IFT و CMC محلول‌های آبی مورد آزمایش، محلول‌های مورد نظر در غلظت‌های CMC و کمتر و بیش تر از آن آماده شده و سنگ‌های نفت‌دوست برای بررسی تغییرات ترشوندگی در آن‌ها غوطه‌ور شده است. نتایج زاویه تماس در حضور دو نمک NaCl و Na₂SO₄ در دو بخش مجزا برای دو مایع یونی مورد بررسی آورده شده است.

الف) $[C_{12} \text{mim}][Cl]$

تغییرات ترشوندگی نمونه سنگ با محلول‌های شامل غلظت‌های مختلف $[C_{12} \text{mim}][Cl]$ در حضور نمک NaCl و Na₂SO₄ در شکل ۵ نشان داده شد. در جدول ۴ نیز انحراف معیار زاویه تماس همراه با عکس قطره در حالت تعادل (پس از ۱۷۷ h) آورده شده است. انحراف معیار یکی از شاخص‌های پراکندگی است که نشان‌دهنده آن است که داده‌ها به‌طور میانگین چه مقدار از مقدار متوسط فاصله دارند. انحراف معیار نزدیک به صفر باشد بیانگر پراکندگی اندک و نزدیکی داده‌ها به میانگین است در حالی که انحراف معیار بزرگ نشان‌دهنده پراکندگی قابل توجه داده‌ها است.

در صورتی که مایع یونی با طول زنجیر بزرگ‌تر $[C_{18} \text{mim}][Cl]$ در حضور Na₂SO₄ اثر مطلوب‌تری داشته است (جدول ۳). کمترین کشش بین سطحی و بالاترین فعالیت سطحی در دمای اتاق (۲۵ °C) برای محلول $[C_{12} \text{mim}][Cl]/NaCl$ با IFT برابر mN/m ۰/۶ در غلظت‌های بیشتر از CMC (۲۷۳ ppm) و بیشتر) به‌دست آمده است. ساکتیول و همکاران [۱۸] برای بررسی اثر مایعات یونی خانواده امیدازولیوم و لاکتام بر کشش بین سطحی نفت خام/محلولی با شوری بالا، سورفکتنت سدیم-دودسیل سولفات (SDS) و مایعات یونی ۱-بوتیل-۳-متیل امیدازولیوم کلرید $[C4 \text{mim}][Cl]$ ، ۱-بوتیل-۳-متیل امیدازولیوم هگزاfluئوروفسفات $[C4 \text{mim}][PF6]$ ، ۱-هگزیل-۳-متیل امیدازولیوم هیدروژن سولفات $[C6 \text{mim}][HSO_4]$ ، ۱-اکتیل-۳-متیل امیدازولیوم کلرید $[C8 \text{mim}][Cl]$ ، کپرولاکتام هگزانوئیت $[CP][C6H11COO]$ و بوتیرولاکتام هگزانوئیت $[BT][C6H11COO]$ را در محلول نمکی NaCl مورد بررسی قرار دادند؛ و به این نتیجه رسیدند که مایعات یونی مخصوصاً از خانواده امیدازولیوم کشش بین سطحی نفت/آب را به مراتب بیشتر از SDS تحت شرایط شوری بالا کاهش می‌دهند. علاوه بر این، مشاهده شد که مایعات یونی با طول زنجیره آلکیل بزرگتر تأثیر بهتری بر روی کاهش کشش بین سطحی نفت خام/آب داشته‌اند. کاهش کشش

شکل ۵ تغییرات ترشوندگی نمونه سنگ با محلول‌های حاوی $[C_{12}mim][Cl]$ جدول ۴ داده‌های اندازه‌گیری شده از CA تعادلی محلول نمکی شامل $[C_{12}mim][Cl]$

زمان (h)	$[NaCl / [C_{12}mim][Cl]$			$[Na_2SO_4 / [C_{12}mim][Cl]$		
	C<CMC	C=CMC	C>CMC	C<CMC	C=CMC	C>CMC
۰	۴۱۶۰					
۱	۱۲۸±۳	۱۲۶±۴	۱۰۰±۷	۱۳۴±۶	۱۳۸±۵	۱۱۹±۳
۵	۱۰۷±۵	۳۴±۳	۳۷±۴	۱۲۴±۵	۴۵±۵	۴۵±۳
۲۲	۶۸±۴	۳۳±۲	۳۸±۵	۹۹±۴	۴۵±۴	۴۰±۶
۴۶	۷۷±۲	۳۶±۳	۳۸±۲	۱۱۳±۷	۴۶±۵	۴۲±۴
۶۴	۵۸±۳	۳۳±۲	۳۸±۳	۹۵±۵	۴۳±۵	۳۷±۴
۱۰۵	۵۵±۱	۳۵±۳	۳۵±۲	۷۱±۵	۴۲±۳	۳۱±۳
۱۷۷	۵۴±۲	۳۴±۴	۳۳±۵	۷۰±۵	۴۱±۴	۳۰±۳
شکل تعادلی						

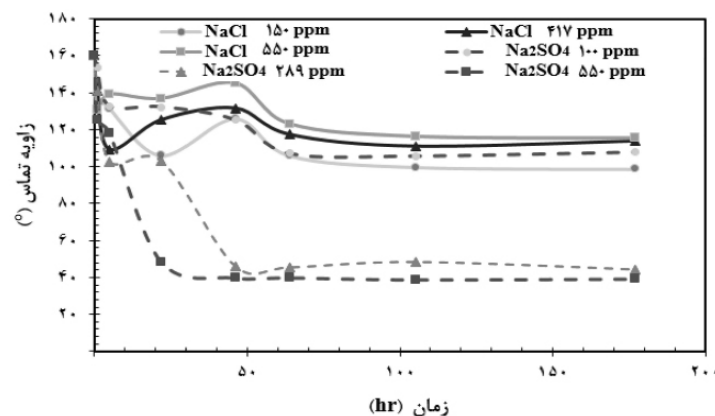
افزایش غلظت $[C_{12}mim][Cl]$ به غلظت CMC و بیشتر از آن تأثیر نمک کاهش یافته است و این مایع یونی توانسته است زاویه تماس را از حالت شدیداً نفت‌دوست به حالت شدید آب دوست تغییر دهد. می‌توان نتیجه‌گیری کرد که اهمیت غلظت سورفکتانت $[C_{12}mim][Cl]$ بیشتر از نوع نمک بوده است. با توجه به جدول ۴ و شکل ۵ می‌توان بیان کرد که کاهش IFT تأثیر مثبتی بر تغییرات ترشوندگی

با توجه به اینکه انحراف‌های معیار گزارش شده در جدول ۴ به مراتب کمتر از تغییرات ایجاد شده در زاویه تماس است می‌توان نتیجه گرفت که تغییرات زاویه تماس قابل اعتماد و صحیح بوده است. زاویه تماس اندازه‌گیری شده در زمان‌های مختلف که در شکل ۴ آورده شده است نشان می‌دهد که در غلظت‌های پایین‌تر از CMC تفاوت قابل‌ملاحظه‌ای بین عملکرد $NaCl$ و Na_2SO_4 وجود دارد در صورتی که

به‌طور مشابه آزمایشات برای غلظت‌های مختلف Na_2SO_4 و NaCl در حضور نمک $[\text{C}_{18}\text{mim}][\text{Cl}]$ انجام شد و نتایج در شکل ۶ و جدول ۵ آورده شده است. برخلاف مایع یونی $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$ مایع یونی $[\text{C}_{18}\text{mim}][\text{Cl}]$ عملکرد مناسب تری را در حضور نمک Na_2SO_4 نشان داده است. نتایج جدول ۲ (کشش بین‌سطحی) و شکل ۶ (زاویه تماس) نشان می‌دهد کاهش کشش بین‌سطحی عملکرد محلول در تغییر ترشوندگی را بهبود داده است به گونه‌ای که محلول‌هایی که کمترین کشش بین‌سطحی را داشته‌اند بیشترین تغییر ترشوندگی را ایجاد نموده‌اند (Na_2SO_4 با غلظت برابر و بالاتر از CMC).

داشته است به‌طوری‌که بدترین عملکرد برای محلول با مقدار IFT بالاتر مشاهده شد. در غلظت‌های کمتر از نقطه CMC عملکرد مایع یونی در حضور NaCl بهتر از Na_2SO_4 بوده است که می‌توان آنرا به کشش بین‌سطحی پایین‌تر این محلول نسبت داد. از آنجایی که بخش کاتیونی دونمک مشابه است بنابراین می‌توان این تغییرات را به تفاوت میان آنیون‌های Cl^- و SO_4^{2-} نسبت داد. این تغییرات نشان‌دهنده اثر هم‌افزایی آنیون Cl^- و $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$ در کاهش کشش بین‌سطحی و در نهایت زاویه تماس است.

(ب) $[\text{C}_{18}\text{mim}][\text{Cl}]$



شکل ۶ تغییرات ترشوندگی نمونه سنگ با محلول‌های حاوی $[\text{C}_{18}\text{mim}][\text{Cl}]$

جدول ۵ داده‌های اندازه‌گیری شده از CA تعادلی محلول نمکی شامل $[\text{C}_{18}\text{mim}][\text{Cl}]$

زمان (h)	$\text{NaCl}/[\text{C}_{18}\text{mim}][\text{Cl}]$			$\text{Na}_2\text{SO}_4/[\text{C}_{18}\text{mim}][\text{Cl}]$		
	C<CMC	C=CMC	C>CMC	C<CMC	C=CMC	C>CMC
۰	۱۶۰±۴					
۱	۱۳۹±۵	۱۴۱±۷	۱۳۰±۴	۱۵۳±۷	۴۱۴±۵	۱۲۵±۵
۵	۱۳۱±۴	۱۰۹±۵	۱۳۹±۴	۱۳۲±۴	۱۰۲±۷	۱۱۸±۵
۲۲	۱۰۵±۸	۱۲۵±۴	۱۳۶±۴	۱۳۲±۷	۱۰۳±۴	۴۸±۴
۴۶	۱۲۵±۷	۱۳۱±۸	۱۴۵±۵	۱۲۵±۴	۴۶±۴	۳۹±۳
۶۴	۱۰۵±۲	۱۱۷±۵	۱۲۳±۴	۱۰۷±۴	۴۵±۴	۳۹±۴
۱۰۵	۹۹±۴	۱۱۱±۷	۱۱۶±۵	۱۰۵±۷	۴۸±۵	۳۸±۳
۱۷۷	۹۸±۴	۱۱۳±۲	۱۱۵±۴	۱۰۷±۳	۴۴±۳	۳۹±۴
شکل تعادلی						

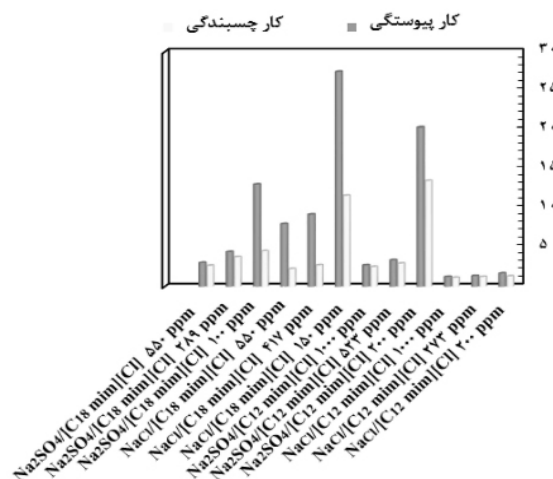
پیوستگی و چسبندگی با کاهش کشش بین سطحی کاهش می‌یابد در صورتی که هرچه زاویه تماس تعادلی به مقادیر کمتری میل کند (حالت آب‌دوست)، کار چسبندگی افزایش می‌یابد و باعث نزدیک شدن ضریب پخش شوندگی به سمت صفر می‌گردد. به‌طور کلی، طول دم مایع یونی (بخش کاتیونی) به‌شدت بر فعل و انفعالات اتصال و خاصیت آب‌گریزی آن تأثیرگذار است. در صورت عدم وجود یون در محلول، با افزایش طول زنجیره مایعات یونی خواص سطحی (کشش بین سطحی) بهبود می‌یابد [۱۹]. در صورتی که در این پژوهش چنین نتیجه‌ای در حضور نمک به‌دست نیامده است. در کل، برهم‌کنش‌های آب‌گریز و الکترواستاتیک به‌گروه‌هایی سورفکتانت و چیدمان آن‌ها در فصل مشترک بسیار وابسته به نوع نمک است به‌گونه‌ای که در یک نمونه ممکن است که اثر متقابل الکترواستاتیک تأثیرگذاری بیشتری داشته باشد در صورتی که در یک مورد دیگر، برهم‌کنش‌های آب‌گریز تأثیر غالب را داشته باشد. نتایج این پژوهش نشان‌دهنده این موضوع است که تأثیر این برهم‌کنش‌ها بر IFT نفت خام و در نتیجه تغییر ترشوندگی و کار نیروهای چسبندگی و پیوستگی وابسته به نوع نمک و طول زنجیره آلکیل مایع یونی دارد. با توجه به شکل ۶ مشخص است

از سویی دیگر، از آنجایی که سطح سنگ کربناته دارای بار مثبت است [۹]، وجود آنیون سولفات در محلول می‌تواند منجر به کاهش بار مثبت سطحی و در نتیجه منجر به کاهش تعامل الکترواستاتیک و افزایش میل ترکیبی حلقه‌های سرگروه ایمیدازولیوم مایع یونی با آسفالتین و رزین چسبیده سنگ می‌گردد. این پدیده در نهایت منجر به برداشتن آسفالتین و رزین از سطح سنگ و تغییر ترشوندگی به‌حالت آب‌دوست می‌شود. به‌عبارت دیگر، مقدار کم IFT بین مایع آبی حاوی سورفکتانت و نفت خام و همچنین کاهش تعامل الکترواستاتیک بین اجزای قطبی نفت خام و سطح سنگ، ترشوندگی را به‌سمت آب‌دوست تغییر می‌دهند. با توجه به قانون یانگ رابطه ۴ و داده‌های آزمایشگاهی زاویه تماس (θ) و کشش بین سطحی بین نفت خام و محلول آبی (γ_{ob})، می‌توان به اهمیت ویژه آن نسبت به کشش بین سطحی محلول آبی و سنگ (γ_{bs}) و کشش بین سطحی نفت خام و سنگ (γ_{os}) پی برد به گونه‌ای که کاهش کشش بین سطحی سیال/سیال باعث تغییر ترشوندگی سنگ کربناته به‌سمت آب‌دوستی شده است.

$$\gamma_{os} = \gamma_{bs} + \gamma_{ob} \cos(\theta) \quad (4)$$

کار چسبندگی و پیوستگی

مقادیر کار پیوستگی و کار چسبندگی برای محلول‌های مورد نظر در شکل ۷ نشان داده شد. کارهای



شکل ۷ محاسبه مقادیر کار پیوستگی و کار چسبندگی برای محلول شورآب شامل $[C_{12} \text{ mim}][Cl]$ و $[C_{18} \text{ mim}][Cl]$

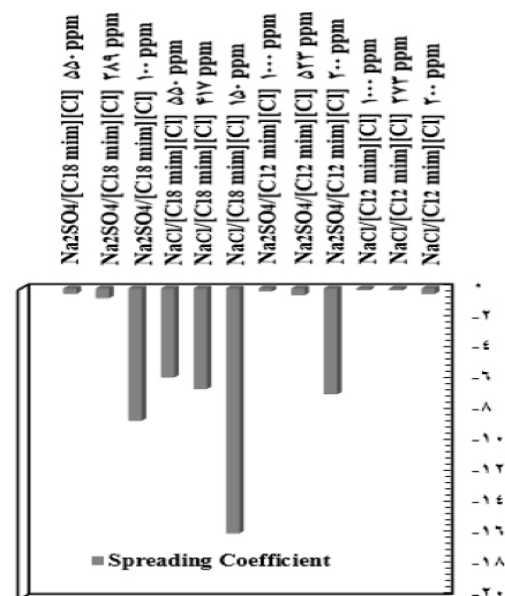
ترشوندگی) در برهم کنش‌های مابین فازهای آبی و نفتی و سطح سنگ شناخته می‌شود؛ از این رو، پیشنهاد می‌شود که آب دریا باید با حذف این نمک برای دست‌یابی به تغییر ترشوندگی مناسب، اصلاح شود [۲۰]. در صورتی که در حضور مایع یونی چنین پدیده‌ای مشاهده نشده است. رفتار متناقض ILها در درجه اول به برهم کنش‌های بین مولکولی شامل نیروی دافعه الکترواستاتیک، نیروی جاذبه واندروالس و برهم کنش‌های آگریز تعیین می‌شود. در کنار این برهم کنش‌ها، تغییر ترشوندگی سطح سنگ کربناته را می‌توان به چگالی بار سطح جامد و گروه‌های عاملی متصل به سطح سنگ نیز نسبت داد. تغییرات ترشوندگی سنگ کربناته در حضور $[C_{12} \text{mim}][\text{Cl}]/\text{NaCl}$ از حدود 160° به 34° در مقایسه با $[C_{18} \text{mim}][\text{Cl}]/\text{NaCl}$ از حدود 160° به 134° قابل توجه است. به دلیل بهبود جانمایی و ساختار تنگ چین (فشرده) 10 مایع یونی با زنجیره آلکیل کوتاه‌تر در حضور نمک NaCl بهترین عملکرد در بین محلول‌های مورد آزمایش برای ترکیب $[C_{12} \text{mim}][\text{Cl}]/\text{NaCl}$ با کشش‌بین‌سطحی برابر با 0.16 mN/m به دست آمده است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش با بررسی اثر نوع یون‌های موجود در فاز آبی بر کارایی مایعات یونی از خانواده امیدازولیوم با طول زنجیره کاتیونی متفاوت در بهبود کاهش کشش‌بین‌سطحی و تغییر ترشوندگی با محاسبه کار چسبندگی و پیوستگی و ضریب پخش شونده‌گی نتایج ذیل حاصل شده است:

نتایج حاصل از آنالیزهای EDX-dot mapping و Fe-SEM بر روی نمونه سنگ نشان داد بخش عمده سنگ از اکسیژن، کربن، کلسیم و منیزیم تشکیل شده است که نشان‌دهنده دولومیتی بودن سنگ مورد آزمایش است. علاوه بر آن مشاهده شد که

که کار چسبندگی و پیوستگی مایع یونی $[C_{12} \text{mim}][\text{Cl}]$ در حضور نمک NaCl به مراتب بهتر از مایع یونی $[C_{18} \text{mim}][\text{Cl}]$ بوده است که دلیل آن کشش‌بین‌سطحی پایین و تغییر ترشوندگی به سمت آب‌دوست است. ضریب پخش شونده‌گی برای درک بهتر عملکرد محلول‌های مورد آزمایش، مقادیر ضریب پخش شونده‌گی نمونه سنگ توسط اختلاف بین کار چسبندگی و کار پیوستگی محاسبه شده است و نتایج در شکل ۸ نشان داده شد.



شکل ۸ محاسبه ضریب پخش شونده‌گی نمونه سنگ محلول شورآب شامل $[C_{12} \text{mim}][\text{Cl}]$ و $[C_{18} \text{mim}][\text{Cl}]$

به‌علت آنکه این پارامتر هم‌زمان عملکرد کاهش کشش‌بین‌سطحی و تغییر ترشوندگی را در نظر می‌گیرد معیار مناسبی برای مقایسه عملکرد سورفکتانت‌ها است. بهترین عملکرد برای حالتی به دست می‌آید که این ضریب به سمت صفر میل کند. نتایج ضریب پخش شونده‌گی نشان می‌دهد که بهترین عملکرد برای مایع یونی با طول زنجیر کوتاه‌تر ($[C_{12} \text{mim}][\text{Cl}]$) با غلظت 1000 ppm در حضور نمک NaCl به دست آمده است. در فرآیند آب هوشمند، NaCl به‌عنوان نمک غیرفعال (نمکی با کارایی منفی و یا بی‌اثر در فرآیند تغییر

IFT برابر 0.6 mN/m در غلظت‌های بالاتر از CMC به‌دست آمده است که نشان‌دهنده اثر هم‌افزایی آنیون Cl^- و $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$ در کاهش کشش بین سطحی و در نهایت کاهش زاویه تماس است. برای بهبود ضریب پخش شونده‌گی به شرایط مطلوب و ضرایب پخش شونده‌گی نزدیک به صفر، اهمیت غلظت سورفکتانت بیشتر از نوع نمک بوده است. بهترین عملکرد در بهبود ضریب پخش شونده‌گی بین محلول‌های مورد آزمایش برای ترکیب $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]/\text{NaCl}$ به‌دست آمده است.

تقدیر و تشکر

این تحقیق با استفاده از گرنت اعطایی دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل با شماره BNUT/393055/98 انجام شده است.

توزیع عنصری و پیکربندی آن در سطح سنگ یکسان نیست که می‌تواند یکی از دلایل رفتار متناقض گزارش شده در پژوهش‌های انجام شده در فرآیند تزریق آب هوشمند باشد. کاهش کشش بین‌سطحی نفت خام و محلول آبی عملکرد محلول در تغییر ترشونده‌گی را بهبود داده است به گونه‌ای که محلول‌هایی که کمترین کشش بین سطحی را داشته‌اند بیشترین تغییر ترشونده‌گی را ایجاد نموده‌اند. برای مایع یونی با طول زنجیره کوتاه‌تر $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]$ نمک NaCl عملکرد بهتری در کاهش کشش بین‌سطحی از خود نشان داده است در صورتی که مایع یونی با طول زنجیره بزرگ‌تر $[\text{C}_{18}\text{mim}][\text{Cl}]$ در حضور Na_2SO_4 اثر مطلوب‌تری داشته است. کمترین کشش بین‌سطحی و بالاترین فعالیت سطحی برای محلول $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{Cl}]/\text{NaCl}$ با

مراجع

- [1]. Zante G, Boltsoeva M, Masmoudi A, Barillon R, Trébouet D (2021) Supported ionic liquid and polymer inclusion membranes for metal separation. *Separation & Purification Reviews*, 51.1:100-116.
- [۲]. احمدی ص، وفایی سفتی م، بهرامیان ع، رستگار س، جراحیان خ (۱۳۹۴) بهینه‌سازی و مدل‌سازی زاویه تماس با استفاده از روش سطح پاسخ در فرآیند تغییر ترشونده‌گی سنگ کربناته توسط آب هوشمند، پژوهش نفت، ۲۵، ۸۳: ۱۵۹-۱۷۰.
- [۳]. منتظری م، شهرآبادی ع، نورعلیشاهی ع، موسویان م ع، حلاج ثانی ا (۱۳۹۷) بررسی پدیده تغییر ترشونده‌گی در فرآیند تزریق آب هوشمند به مخازن کربناته با استفاده از آزمایش پتانسیل زتا و زاویه تماس، پژوهش نفت، ۲۸، ۴-۹۷: ۲۹-۳۹.
- [۴]. محمدی م، ریاحی س (۱۳۹۸) بررسی عملکرد و سازگاری نمونه آب‌های هوشمند حاوی بازدارنده‌های رسوب در مخازن کربناته، پژوهش نفت، ۲۹، ۶-۹۸: ۴-۲۳.
- [5]. 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 MgCl_2 . *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 171: 411:424, DOI:10.1016/j.petrol.2018.07.062.
- [6]. Hezave AZ, Doroštakar 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:10.1016/j.fluid.2013.09.025.
- [7]. Manshad AK, Rezaei M, Moradi S, Nowrouzi I, Mohammadi AH (2017) Wettability alteration and interfacial tension (IFT) reduction in enhanced oil recovery (EOR) process by ionic liquid flooding. *Journal of Molecular Liquids*. 248: 153-162, DOI:10.1016/j.molliq.2017.10.009.
- [8]. Barari M, Lashkarbolooki M, Abedini R (2021) Interfacial properties of crude oil/imidazolium based ionic liquids in the presence of NaCl and Na_2SO_4 during EOR process. *Journal of Molecular Liquids*. 327: 114845, DOI:10.1016/j.molliq.2020.114845.
- [9]. Hiorth A, Cathles LM, Madland MV (2010) The impact of pore water chemistry on carbonate surface charge

- and oil wettability. *Transport in Porous Media*. 85.1: 1-21, DOI:10.1007/s11242-010-9543-6.
- [10]. Standnes DC (2001) Enhanced Oil Recovery from Oil-Wet Carbonate Rock by Spontaneous Imbibition of Aqueous Surfactant Solutions, Doctoral Thesis, Norwegian University of Science and Technology.
- [11]. Tie H (2006), Oil recovery by spontaneous imbibition and viscous displacement from mixed-wet carbonates. University of Wyoming.
- [12]. Nair R (2014) Smart water for eor by membranes (Master's thesis), University of Stavanger, Norway.
- [13]. Anderson WG (1986) Wettability literature survey-part 1: rock/oil/brine interactions and the effects of core handling on wettability. *Journal of Petroleum Technology*. 38(10): 1125-1144.
- [14]. 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.
- [15]. Lamperti R. Grenfell J. Sangiorgi C. Lantieri C. Airey GD (2015) Influence of waxes on adhesion properties of bituminous binders. *Construction and Building Materials*. 76: 404-412.
- [16]. Kakar MR. Hamzah MO. Akhtar MN. 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.
- [17]. Chatzis I. Ayatollahi S (1993) The effect of gas injection rate on the recovery of waterflood residual oil under gravity assisted inert gas injection, Technical Meeting/Petroleum Conference of The South Saskatchewan Section, Petroleum Society of Canada.
- [18]. Sakthivel S. Velusamy S. Nair VC. Sharma T. Sangwai JS (2017) Interfacial tension of crude oil-water system with imidazolium and lactam-based ionic liquids and their evaluation for enhanced oil recovery under high saline environment. *Fuel*. 191: 239-250.
- [19]. Zeinolabedini Hezave A. Dorostkar S. Ayatollahi S. Nabipour M. Hemmateenejad B (2014) Mechanistic investigation on dynamic interfacial tension between crude oil and ionic liquid using mass transfer concept. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 35.10: 1483-1491.
- [20]. Fathi SJ. Aušad T. Strand S. (2010) "Smart water" as a wettability modifier in chalk: the effect of salinity and ionic composition. *Energy and Fuels*, 24.4: 2514-2519.



Effect of Cationic Chain Length Part of Ionic Liquid based on the Imidazolium on the Spreading Coefficient of Crude Oil on Dolomitic Rock Surface in the Presence of Sulfate and Chloride Ions

Mohammad Barari, Mostafa Lashkarbolooki * and Reza Abedini

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.2023.4680.3110

Received: January/05/2022

Accepted: January/01/2023

Introduction

In order to select the proper surfactants during chemical flooding process, the effective mechanisms of each substances must first be investigated. Among the effective mechanisms, the reduction of interfacial tension (IFT) between the aqueous and crude oil phases and wettability alteration are of particular importance [1, 2]. By improving these mechanisms that lead to improve the oil spreading coefficient, the trapped oil in the porous media of reservoir rock can be pushed to the production well [3]. Recently, Barari et al. compared the performance of [C₁₂ mim] [Cl] and [C₁₈ mim] [Cl] IL in reducing IFT and CMC in the presence of NaCl and Na₂SO₄ [4]. In this study, in the continuation of the systematic study of IL ([C₁₂ mim] [Cl] and [C₁₈ mim] [Cl]) efficiency, the work of adhesion, the work of cohesion and spreading coefficient are calculated by measuring the IFT and contact angle. In this regard, according to the CMC of these ILs that obtained in the previous study [4], three concentrations of IL including before the CMC point, at the CMC point and after the CMC point in the presence of NaCl and Na₂SO₄ salts were investigated to determine the effect of IL cationic chain length, IL concentration and the effect of salt type on wettability alteration and spreading coefficient.

Materials and Methods

Material

Synthesized ILs including [C₁₂ mim] [Cl] and [C₁₈ mim] [Cl] were used as a surface active agents. NaCl and Na₂SO₄ were purchased from Merck Company.

Apparatus

To measure the IFT and contact angle values, a drop shape analysis apparatus (Fanavari Atiyeh Pouyandegan Exir, Apex Technologies co., Arak, Iran) was used.

Analysis

FE-SEM, EDX, and Mapping was used to detect the rock type.

Spreading Coefficient

The work of cohesion (W_C) is defined as twice the IFT (γ_{cb}) while work of adhesion (W_A) can be calculated from the contact angle (θ) and IFT using the Young-Dupré equation (Eq. 2).

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

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

In addition, the spreading coefficient (S_C) which is defined as a tendency of a liquid phase to spread

(complete wetting) on a rock phase obtained from the difference between the WA and the W_C , as seen in Equation 3 [3, 5].

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

Results and Discussion

The contact angles measurement at different times (Figure 1) show that there is a significant difference between the performance of NaCl and Na_2SO_4 at concentrations below CMC value while increasing the concentration of $[C_{12}mim][Cl]$ to CMC and above that lead to decrease the effect of salt and this IL was able to change the contact angle from a strongly oil wet stat to a strongly water wet state.

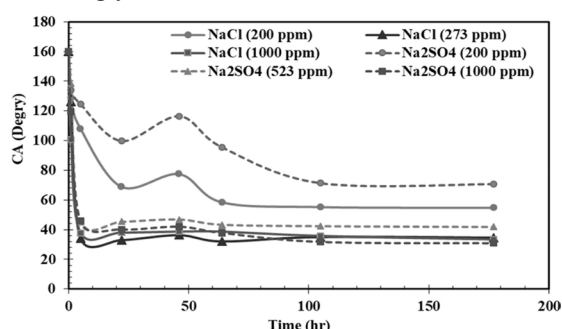


Fig. 1 Contact angle in the presence of $[C_{12}mim][Cl]$ and two different salts, i.e. NaCl and Na_2SO_4 as a function of time.

The values of WA and WC of desired solutions are shown in Figure 2. Cohesion work decreases with decreasing IFT while the adhesion work decreases as the equilibrium contact angle decreases (approaches to strongly water wet state).

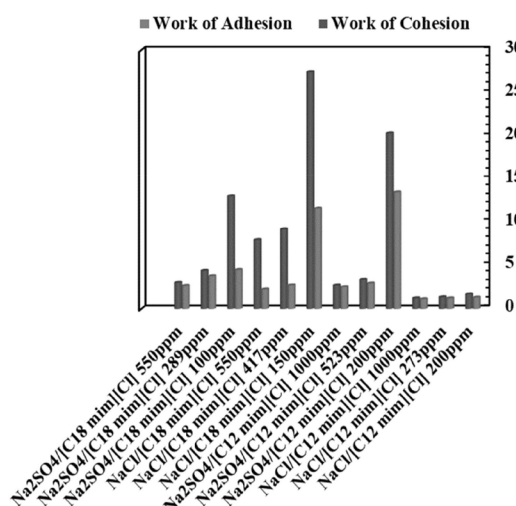


Fig. 2 Work of adhesion and work of cohesion (mN/m) of all studied solutions.

The results of spreading coefficient (Figure 3) show that the best performance is obtained for IL with shorter chain length ($[C_{12}mim][Cl]$) at a concentration of 1000 ppm and in the presence of NaCl salt.

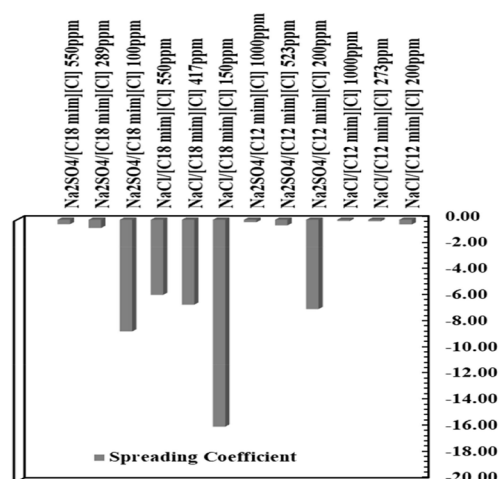


Fig. 3 Equilibrium spreading coefficient of studied cases at three IL concentrations including CMC point and lower and higher than CMC.

Conclusions

In this study, the effect of the ions type in the aqueous phase on the efficiency of ILs from the imidazolium family with different cation chain lengths in improving the IFT reduction and wettability alteration by calculating the adhesion and cohesion works and spreading coefficient were evaluated and the following results were achieved:

- The results of EDX, Map and Fe-SEM analyzes on the rock sample showed that most of the rock is composed of oxygen, carbon, calcium and magnesium, which it indicates that the used rock is dolomitic. In addition, it was observed that the elemental distribution and its configuration on the rock surface are not uniform, which can be one of the reasons for the contradictory behavior reported in the literature in the topic of smart water process.
- Reduction of IFT has improved the performance of the wettability alteration and solutions that had the least IFT caused the greatest change in wettability.
- For IL with shorter chain length ($[C_{12}mim][Cl]$) NaCl has shown a better performance in reducing IFT while IL with longer chain length ($[C_{18}mim][Cl]$) had a more favorable effect in the presence of Na_2SO_4 .
- The lowest IFT and the highest surface activity was obtained for $[C_{12}mim][Cl]$ / NaCl solution with IFT of 0.6 mN / m at concentrations higher than CMC, indicating the synergistic effect between Cl- and $[C_{12}mim][Cl]$ in reducing the IFT and finally the contact angle values.
- To improve the spreading coefficient, the concentration of surfactant was more important than salt type. The best performance of improving the spreading coefficient was obtained for $[C_{12}mim][Cl]$ / NaCl solution.

References

1. Hezave A Z, Doroškar 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, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.09.025>.
2. Manshad AK, Rezaei M, Moradi S, Nowrouzi I, Mohammadi AH (2017) Wettability alteration and interfacial tension (IFT) reduction in enhanced oil recovery (EOR) process by ionic liquid flooding. *Journal of Molecular Liquids*, 248: 153, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.009>.
 3. 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, doi: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.12.010>.
 4. 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 process, *Journal of Molecular Liquids*. 327: 114845. Doi. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114845>.
 5. Kakar MR, Hamzah MO, Akhtar MN, 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, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.10.101>.