

بررسی و ارزیابی میزان تأثیر گذاری محلول کلریدی کربناته بر کشش بین سطحی دینامیک نفت خام اسیدی

زهرا تقی زاده فرح آبادی، مصطفی لشکربولوکی*

دانشکده مهندسی شیمی، آزمایشگاه ازدیاد برداشت نفت و فرآوری گاز، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

چکیده: امروزه از تزریق آب کربناته به عنوان یکی از روش های پیشنهادی مؤثر در فرایند ازدیاد برداشت نفت از مخازن نفت خام نام برده می شود. در این روش، اثر CO_2 ، دما و فشار روی کشش بین سطحی دینامیک (DIFT) نفت خام/آب شور کربناته از اهمیت ویژه ای برخوردار می باشد. در این پژوهش، با به کارگیری نمونه نفت خام اسیدی با عدد اسیدیته کلی $1/5 \text{ mgKOH/g}$ و در حضور محلول سدیم کلرید کربناته و کلرید پتاسیم کربناته اثرهای هر یک از پارامترهای ذکر شده بر DIFT در بازه گسترده ای از دما ($30-80^\circ \text{C}$) و فشار ($4000-500 \text{ psi}$) مورد بررسی قرار می گیرد. علاوه بر آن زمان جذب سورفکتانت های طبیعی در نفت خام یعنی آسفالتین و رزین بر روی فصل مشترک، مربوط به محلول آبی کربناته/نفت خام با استفاده از یک مدل تجربی نزولی نمایی (Mono-Exponential Decay) محاسبه و نتیجه های به دست آمده شامل کشش بین سطحی و زمان جذب با نتیجه های به دست آمده در غیاب دی اکسید کربن یعنی محلول های سدیم کلرید و کلرید پتاسیم و نفت خام مقایسه شده است. طبق نتیجه های به دست آمده، با افزایش فشار، با وجود کاهش اندک کشش بین سطحی تعادلی نفت خام/آب نمک کربناته، در روند DIFT تغییرهای چندانی مشاهده نشده است. در محلول های کربناته با افزایش دما به دلیل افزایش جنبش مولکولی (افزایش آنتروپی)، کشش بین سطحی تعادلی (EIFT) کاهش داشته است. اما در حالت کلی، مشاهده شد که حضور CO_2 در فاز آبی باعث افزایش EIFT در مقایسه با آب نمک خالص شده است؛ که می توان آن را به ساختار اسیدی نفت خام و کاهش pH فاز آبی و همچنین کاهش یونیده سورفکتانت های طبیعی نسبت داد.

واژگان کلیدی: کشش بین سطحی دینامیک، CO_2 ، محلول سدیم کلرید کربناته، محلول کلرید پتاسیم کربناته، نفت خام اسیدی

KEYWORDS: Dynamic interfacial tension, CO_2 , sodium carbonated chloride solution, potassium carbonated chloride solution, acidic crude oil

مقدمه

در زمینه مدیریت انرژی بازی می کنند [۳-۱]. از سویی عمر بیش تر مخازن نفتی به نیمه خود رسیده و هزینه حفر و اکتشاف در حال

تقاضای انرژی روز به روز در حال افزایش است و سوخت های فسیلی به عنوان منبع انرژی اصلی در جهان نقش مهمی را

*Email: m.lashkarbolooki@nit.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

قرار می‌دهد [۲۰]. همچنین مشاهده شده است که در نفت خام‌های سبک تورم نفت و به هم پیوستن قطره‌های جدا افتاده نفت سازوکارهای مؤثر و غالب می‌باشند. این سازوکار بیش‌تر در نفت خام‌های سبک غالب هستند؛ از آنجایی که دی‌اکسید کربن می‌تواند در این نوع نفت‌ها راحت‌تر حل شود. در حالی که در نفت خام‌های سنگین انحلال دی‌اکسید کربن می‌تواند به روش کاهش گرانیوی نفت خام، باعث افزایش بازیافت نفت شود [۱۰]. علاوه بر این، در مطالعه‌های انجام شده برای بهبود بازده سیلاب‌زنی با آب مشاهده شده‌است که میزان شوری آب و همچنین ترکیب آب تزریقی می‌تواند بر ضریب بازیافت نفت تأثیر به‌سزایی داشته باشد [۲۱]. علاوه بر این، یون‌های موجود در فاز آبی می‌توانند نقش ویژه‌ای در ترشوندگی^۸ سنگ مخزن و کشش بین سطحی (IFT)^۹ ایفا کنند [۲۲-۲۴]. کاهش کشش بین سطحی می‌تواند منجر به کاهش نیروی موینگی، جدا شدن راحت‌تر نفت به دام افتاده از سازوکار سنگ (تحرك نفت) و در نتیجه می‌تواند باعث ازدیاد برداشت نفت شود [۲۵-۲۸].

آسفالتین و رزین مهم‌ترین اجزای موجود در نفت خام بوده و به عنوان سورفکتانت طبیعی موجود در نفت خام به حساب می‌آیند. به طور کلی با افزایش جرم مولکولی هیدروکربن‌ها، کشش بین سطحی افزایش می‌یابد ولی حضور آسفالتین و رزین با جرم مولکولی بالا در ترکیب نفت خام باعث کاهش کشش بین سطحی نفت خام می‌شود. این ترکیب‌ها مانند سورفکتانت‌های شیمیایی، ترکیب‌هایی باعامل‌های فعال سطحی می‌باشند. آن‌ها شامل ترکیب‌های آلی با حداقل یک گروه هیدروفیل^{۱۰} (آب دوست) و یک گروه لیپوفیل^{۱۱} (چربی دوست) می‌باشند. آن‌ها دارای ترکیب‌های آب دوست و آب‌گریز بوده و به عنوان ترکیب‌های آمفیفیلک^{۱۲} شناخته می‌شوند. گروه آب دوست می‌تواند ماهیت یونی یا قطبی داشته باشد و می‌تواند به شدت در سطح مشترک نفت / آب و هوا / آب جذب شده و انرژی سطح را حتی در غلظت‌های پایین به طور شایان توجهی کاهش دهند [۲۹]. با وجود حضور این ترکیب‌های فعال سطحی در نفت خام کشش بین سطحی نفت خام بالاست که باعث شده است برای حرکت نفت‌های به تله افتاده در سنگ مخزن از نانوذره‌ها [۳۰]، مایع‌های یونی [۳۱-۳۴] و زیست‌سورفکتانت

افزایش است. بنابراین، تمرکز پژوهشگران روی بیشینه کردن بازیافت با استفاده از روش‌های ازدیاد برداشت نفت (EOR)^۱ از مخازن نفتی می‌باشد [۳]. از سویی دیگر، نگرانی رو به رشد پیرامون گرمایش زمین به‌دست آمده از انتشار گازهای گلخانه‌ای در اثر مصرف انرژی، صنعتگران را به سمت کاهش و یا حذف گازهای گلخانه‌ای سوق می‌دهد [۵،۴]. این نگرانی اشتیاق پژوهشگران را به سمت تزریق CO₂ در مخازن نفتی، نه تنها به علت ازدیاد برداشت نفت بلکه به علت ذخیره مقدار زیادی از CO₂ در زیر زمین افزایش می‌دهد [۶-۹]. با این حال، بازده جاروبی^۲ پایین به دلیل تحرك بالا^۳، جدایش گرانشی^۴، انگشتی شدن گاز^۵ و شکاف سریع^۶ از چالش‌های تزریق CO₂ می‌باشد [۱۰،۸]. از این رو، برای کاهش این معایب روش‌های تزریق ترکیبی مانند تزریق متناوب آب و گاز، تزریق هم‌زمان آب و گاز، تزریق فوم CO₂ و تزریق آب کربناته (آب اشباع شده با CO₂) پیشنهاد شده است؛ که از بین این روش‌ها، روش تزریق آب کربناته یکی از دلخواه‌ترین روش‌ها محسوب می‌شود [۱۲،۱۱]. به عنوان یک روش ازدیاد برداشت، تزریق آب کربناته نه تنها می‌تواند گرانیوی نفت را کاهش و نسبت تحرك پذیری را بهبود بخشد؛ بلکه می‌تواند باعث تورم نفت^۷ شود [۱۴،۱۳]. به طور کلی، محتمل‌ترین سازوکارها در تزریق آب کربناته تورم نفت، کاهش کشش بین سطحی بین نفت خام / فاز آبی، کاهش گرانیوی و به هم پیوستن توده‌های جدا افتاده نفت در اثر نفوذ CO₂ و انحراف جریان به دلیل محدودیت جریان در برخی از روزنه‌ها در نتیجه تورم نفت و توزیع مجدد سیال عنوان شده است [۱۵-۱۸،۱۰]. توزیع سیالات و رفتار آن‌ها در فضای متخلخل به صورت چشمگیری به پارامترهای شامل IFT، ترشوندگی، موینگی و انتقال جرم سطحی مربوط می‌شوند که باید به طور قابل اعتماد شناخته شوند [۱۹]. همچنین گفته می‌شود که خود هماهنگی یک مولکول زمانی که از فاز توده به سمت فصل مشترک حرکت می‌کند کاهش پیدا می‌کند. جذب یک مولکول در سطح مشترک مایع-مایع یا مایع-بخار به صورت مستقیم IFT را توسط کاهش یا بهبود این خود هماهنگی تحت تأثیر قرار می‌دهد. در واقع، در تزریق آب کربناته نیز جذب CO₂ از فاز آبی به فاز نفتی IFT را تحت تأثیر

(۱) Enhanced Oil Recovery

(۳) High Mobility

(۵) Gas Fingering

(۷) Oil Swelling

(۹) Interfacial Tension

(۱۱) Lipophilic

(۲) Sweep Efficiency

(۴) Gravity Segregation

(۶) Quick Breakthrough

(۸) Wettability

(۱۰) Hydrophilic

(۱۲) Amphiphilic

تزریقی اگر ترکیب درصد متفاوتی با آب سازند داشته باشد، می تواند تعادل شیمیایی میان آب/سنگ/نفت را در برای دلخواه تغییر دهد و موجب ازدیاد برداشت نفت شود [۸]. علاوه بر این، تعامل های شیمیایی میان آب / سنگ / نفت به شدت به ترکیب های نفت و نمک، کانی شناسی سنگ، دما، فشار و زمان تماس بین فازها وابسته است [۵۱-۵۳]. موفقیت در بازیافت نفت به روش تزریق آب دریا به میدان نفتی چالک یکی از نمونه های موفق سیلاب زنی آب دریا با شوری کم می باشد [۵۴]. ضریب بازیافت اولیه به تقریب ۱۷٪ با افت فشار در نظر گرفته شد. با این حال زمانی که از آب دریا استفاده شد، ضریب بازیافت به ۵۰٪ رسید. یوسف و همکاران [۵۵] افزایش ۱۶ و ۱۸٪ در بازیافت نفت توسط سیلاب زنی متوالی با رقیق کردن آب دریا به ترتیب به میزان ۲ و ۱۰ برابر را گزارش کردند. آن ها از ترکیب سنگ کربناته عربستان سعودی استفاده نمودند. هوگسنس و همکاران آشام خود به خودی را در فرایند تغییر ترشوندگی در سنگ نفت دوست کربناته مورد بررسی قرار دادند [۵۶]. در مطالعه آن ها از سنگ مخزن آهکی، مغزه لایه بیرونی چالک، آب دریا و آب سازند در شرایط دمایی بالا استفاده شد. نتیجه ها نشان داد که سولفات موجود در آب نمک تزریقی می تواند به عنوان یک ماده اصلاح کننده ترشوندگی عمل کرده و آن را از نفت دوست به آب دوست تغییر دهد. افزایش غلظت یون سولفات با افزایش دما باعث بهبود بازیافت نفت می شود. ونگ و گوپتا برای اندازه گیری زاویه تماس در دما و فشار بالا یک روش آزمایشگاهی را پیشنهاد کردند که در آن روش افت قطره در اندازه گیری کشش بین سطحی اصلاح شده است [۵۷]. آن ها گزارش کردند که زاویه تماس برای سامانه های مورد مطالعه با افزایش فشار افزایش یافت و با افزایش دما برای سامانه های ماسه سنگی افزایش و سامانه های کربناته کاهش داشته است. علاوه بر این، تغییر pH فاز آبی به روش تغییر بار سطح آب نمک / نفت و سطح آب نمک / سنگ، تأثیر چشمگیری روی ترشوندگی سطح سنگ دارد. این تغییر روی ثبات فیلم آب هم تأثیر می گذارد. گزارش شده است که فیلم آب در pH بالای محلول ۰/۱ M سدیم کلرید بسیار پایدار بوده و در نتیجه شرایط آب دوست تری را می تواند ایجاد کند [۵۸]. طبق آزمایش ها انجام شده توسط لشکرلوکی و همکاران برای نمک های گوناگون در غلظت های ۰-۴۵۰۰۰ ppm، میزان IFT برای سدیم کلرید و کلرید پتاسیم در غلظت ۱۵۰۰۰ ppm دارای کمترین مقدار بوده

مانند سودوموناس آروجینوسا^۱ [۳۵]، باسیلوس سوبتیلیس^۲ [۳۶] و یا ترکیبی از سورفکتانت ها مانند اتوکسیلات ها، سولفونات ها، توتین ۸۰ (Tween 80) و سدیم دودسیل بنزن سولفونات (SDBS) [۳۷] استفاده شود.

علاوه بر آن، بررسی رفتار کشش بین سطحی دینامیک به عنوان یکی از سازوکارهای اصلی در فرایند ازدیاد برداشت بسیار مهم و ضروری به نظر می رسد. با وجود انجام پژوهش های گسترده بر روی بررسی پارامترهای تأثیرگذار بر کشش بین سطحی سامانه نفت خام/آب [۳۸-۴۳، ۲۳، ۲۲]، کشش بین سطحی نفت خام/آب نمک کربناته نه تنها کم تر مورد بررسی قرار گرفته است، بلکه نتیجه های متناقضی نیز گزارش شده است [۴۵، ۴۴، ۱۲، ۸]. به عنوان نمونه، دانگ^۳ و همکاران [۴۴] گزارش کرده اند که انحلال CO₂ در آب می تواند IFT نفت خام/آب را به میزان ۲۰٪ کاهش دهد و عملکرد تزریق آب را بهبود بخشد. همچنین، یانگ^۴ و همکاران دیدند که کشش بین سطحی موجود در سامانه آب شور کربناته/نفت خام در گستره فشار ۱۴/۵-۴۵۵۴ psi و دمای ۲۷-۵۸ °C به دلیل وجود CO₂، کم تر از سامانه آب شور/نفت خام می باشد [۴۵]. به طور کلی، پژوهش های پیشین در مورد اثر انحلال CO₂ در آب نشان می دهد؛ هنگامی که CO₂ به فاز آبی تزریق شود، می تواند مقدار IFT بین نفت خام و فاز آبی را کاهش دهد [۴۹، ۱۲، ۴۴]. با این حال، طبق نتیجه های اخیر صورت گرفته توسط لشکرلوکی و همکاران در دمای ۳۰ °C و بازه فشاری ۵۰۰ تا ۴۰۰۰ psi، نفوذ CO₂ از آب کربناته به نفت خام اسیدی، مانع انتقال سورفکتانت های طبیعی و قرارگیری مناسب آن ها در فصل مشترک نفت خام/آب کربناته شده که در نتیجه آن افزایش IFT مشاهده شده است [۸]. علاوه بر این، برای نفت خام بازی نیز تأثیر زیادی در کاهش IFT مشاهده نشده است [۵۰]. با در نظر گرفتن همه این تناقض ها و با توجه به این که کاهش IFT در طول تزریق تابع زمان می باشد؛ ارزیابی تغییرهای DIFT به منظور مشخص کردن عملکرد مواد فعال سطحی و پارامترهای تأثیرگذار بر آن، بسیار مهم و ضروری می باشد.

همان گونه که گفته شد، کاهش IFT و تغییر ترشوندگی از جمله سازوکارهای مهم در تزریق آب شور عنوان شده است. با پژوهش های انجام گرفته در ۱۰ سال اخیر بر روی ویژگی های ترشوندگی نمونه های سنگ/آب/نفت گوناگون ثابت شد که آب

(۱) *Pseudomonas aeruginosa*

(۳) Dong

(۲) *Bacillus subtilis*

(۴) Yang

جدول ۱ - مشخصه‌های نفت خام مورد استفاده و روش اندازه‌گیری آن‌ها

روش	مقدار	پارامتر
دانسیتومتر	۲۱/۵	API
IP-143	۱۱	درصد وزنی آسفالتین
IP-143	۱۳	درصد وزنی رزین
ASTM-BP-237	۳/۲۵	درصد وزنی واکس
ASTM-D-2622	۳/۶۲	درصد وزنی گوگرد
ASTM-D-98	۱/۵	درصد حجمی آب

بخش تجربی

مشخصه‌های مواد

به منظور بررسی اثر یون روی DIFT نفت خام اسیدی/ سدیم کلرید کربناته، نخست آب نمک NaCl و KCl (خریداری شده از شرکت مرک آلمان با درصد خلوص بالاتر از ۹۹/۹٪) با غلظت ۱۵۰۰۰ ppm آماده شد و سپس با حل کردن دی‌اکسید کربن در دما و فشار مورد بررسی در فاز آبی، آب‌نمک سدیم کلرید کربناته و کلرید پتاسیم کربناته ساخته شد.

مشخصه‌های نفت خام سنگین مورد استفاده که از میدان نفتی سروش تهیه شده در جدول ۱ آورده شده است

مشخصه‌های دستگاه

برای اندازه‌گیری DIFT از دستگاه کشش بین سطحی نشان داده شده در شکل ۱ استفاده شده است. به طور خلاصه، پروفایل قطره نفت خام درون یک محفظه پر شده با محلول آبی (محلول سدیم کلرید کربناته و کلرید پتاسیم کربناته) توسط دوربین ثبت و توسط نرم افزار، تصویرهای گرفته شده آنالیز می‌شوند در حالی که دما و فشار با استفاده از یک سامانه کنترل‌کننده با دقت به ترتیب ۰/۱ K و ۰/۵ MPa ثابت نگه داشته شده‌اند. برای آماده کردن محلول کربناته در دما و فشار مورد نظر، نخست دمای مخزن ذخیره (یک مخزن دارای نفت و دیگری دارای CO₂ می‌باشد) و محفظه با استفاده از یک المنت گرمایی تنظیم می‌شود. سپس، حدود ۸۰٪ محفظه اصلی با آب پر شده و سپس فشار مخزن CO₂ و محفظه با استفاده از پمپ دستی به مقدار مورد نظر (فشاری که بیش‌تر از فشار محفظه اصلی است؛ به نحوی که جریان از سمت مخزن CO₂ به محفظه اصلی باشد) افزایش می‌یابد. پس از آن که CO₂ وارد فاز آبی شد و فشار سامانه پایدار شد (به عنوان نشانه‌ای برای تعادل آب و CO₂)، یک قطره نفت

است [۲۲]. همچنین، در این غلظت، ترشوندگی سنگ مخزن از حالت نفت‌دوست به حالت خنثی تبدیل می‌شود [۲۳]؛ که طبق مشاهده‌های اندرسون^۱ کم‌ترین میزان اشباع نفت باقی‌مانده^۲ (ROS) (بیش‌ترین میزان بازیافت) برای مخازن کربناته بی‌شکاف، زمانی به دست می‌آید که ترشوندگی سامانه از حالت نفت‌دوست^۳ به حالت خنثی تبدیل شود [۵۹].

همچنین، کومار و همکاران گزارش کردند که IFT نفت خام به شدت می‌تواند تحت تأثیر ترکیب آب باشد [۶۰]. از آن جایی که پارامترهای مؤثر در ازدیاد برداشت نفت از جمله کشش بین سطحی تحت تأثیر شرایط عملیاتی گوناگون تغییر می‌کند و می‌تواند بر روی قرارگیری مناسب سورفکتانت‌های طبیعی در فصل مشترک تأثیرگذار باشد، لذا در این پژوهش به این مهم پرداخته شده است. در این مقاله، محلول سدیم کلرید و کلرید پتاسیم با غلظت ۱۵۰۰۰ ppm (به عنوان غلظت بهینه) برای ساخت آب شور کربناته مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین، با توجه به اهمیت بررسی اثر دما و فشار، رفتار DIFT برای سامانه سدیم کلرید کربناته/ نفت خام اسیدی و کلرید پتاسیم کربناته/ نفت خام اسیدی در دماهای ۵۰ و ۸۰ °C و در بازه فشار ۵۰۰ تا ۴۰۰۰ psi اندازه‌گیری شد. علاوه بر این، نتایج به‌دست آمده با نتایج کشش بین سطحی بین محلول‌های کلرید سدیم کربناته و کلرید پتاسیم کربناته و نفت خام (انجام شده در دمای ۳۰ °C) و آب‌نمک غیرکربناته (انجام شده در دمای ۳۰، ۵۰ و ۸۰ °C) که به ترتیب در منابع [۶۱] و [۶۲] گزارش شده، مقایسه شده است.

مدل کشش بین سطحی دینامیک (DIFT)

در این پژوهش، برای تطبیق مقدارهای DIFT نفت خام / فاز آبی از یک مدل نزولی نمایی^۴ (MED) (معادله (۱)) استفاده شده است [۶۴،۶۳]:

$$\gamma_t = \gamma_e + (\gamma_0 - \gamma_e) 10^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1)$$

که γ_0 ، γ_t ، γ_e به ترتیب IFT در زمان اولیه ($t=0$)، در زمان t و در حالت تعادل می‌باشند؛ و τ پارامتری با واحد زمان می‌باشد که به آن زمان استراحت یا زمان جذب گفته می‌شود. با وجود سادگی این مدل (مدلی با یک پارامتر قابل تنظیم)، نتیجه‌های پژوهش‌های گذشته بیانگر دقت این مدل در پیش‌بینی رفتار دینامیک کشش بین سطحی نفت خام/ آب یون‌زدایی شده و نفت خام/ آب کربناته می‌باشد [۸، ۶۲].

(۱) Anderson

(۳) Oil-Wet

(۲) Residual Oil Saturation

(۴) Mono-Exponential decay

دو ماده فعال سطحی نفت خام شمرده می‌شوند که دارای هتروواتم‌های قطبی شامل نیتروژن، گوگرد و اکسیژن می‌باشند. حضور این مواد قطبی در ساختار آسفالتین و رزین باعث تمایل آن‌ها به سطح تماس دو سیال می‌شود [۲۹-۲۷]. این ترکیب‌ها می‌تواند در فصل مشترک جهت‌گیری کنند تا گروه لیوفیلی در مجاورت فاز نفتی ساکن شوند؛ در حالی که گروه آب‌دوست در مجاورت فاز قرار بگیرند. این باعث کاهش انرژی فصل مشترک نسبت به فعل و انفعالات هیدروکربن و آب می‌شود. بنابراین، سورفکتانت‌ها تمایل زیادی به جذب در فصل مشترک دارند و به طور شایان توجهی IFT را کاهش می‌دهند [۶۶].

همان‌گونه که در شکل‌های ۲ و ۳ مشاهده می‌شود، در هر دو دما با افزایش فشار میزان کشش بین سطحی برای محلول کربناته کاهش می‌یابد. کشش بین سطحی محلول آب نمک کربناته NaCl در دمای ۵۰ °C، از ۲۶/۹۹ mN/m در فشار ۵۰۰ psi به ۲۴/۷ mN/m در فشار ۴۰۰۰ psi و در دمای ۸۰ °C، از ۲۷/۵۴ mN/m در فشار ۵۰۰ psi به ۲۴/۲۹ mN/m در فشار ۴۰۰۰ psi کاهش یافته است. اما اثر فشار روی IFT در دمای ۸۰ °C تا حدودی بیش‌تر از دمای ۵۰ °C می‌باشد؛ که می‌توان آن را به افزایش آنتروپی محلول در حضور CO_۲ در دماهای بالاتر نسبت داد. به‌طور کلی، غلظت CO_۲ در فاز آب با افزایش فشار به‌طور چشمگیری افزایش پیدا می‌کند؛ ولی انرژی مورد نیاز برای شکستن نیروهای بین مولکولی آب و انتقال کربن دی‌اکسید از فاز آبی به سطح تماس دو سیال و فاز نفتی در دماهای بالا راحت‌تر تأمین می‌شود. به عبارتی، در دماهای بالاتر پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب تضعیف شده و از سویی، غلظت CO_۲ موجود در آب به اندازه‌ای است که بتواند از ساختار هیدروژنی که آن‌ها را احاطه کرده‌اند، فرار کند. در نتیجه شرکت‌پذیری CO_۲ از فاز محلول کربناته به فاز نفتی در دماهای بالا افزایش پیدا می‌کند. بنابراین، انتقال CO_۲ از فاز آبی به فاز نفتی و انحلال بیش‌تر آن در فاز نفتی در دماهای بالاتر می‌تواند منجر به بی‌نظمی بیش‌تر و افزایش آنتروپی شود [۶۷]. علاوه بر آن، در هر دو دما با افزایش فشار کشش بین سطحی کاهش می‌یابد که این کاهش در بازه فشاری ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ psi بیش‌تر می‌باشد و با افزایش بیش‌تر فشار، اثر فشار بر کشش بین سطحی کم‌تر شده است. می‌توان نتیجه گرفت که حلالیت کافی CO_۲ در این فشارها باعث کاهش بیش‌تر IFT شده است؛ اما با افزایش فشار میزان CO_۲ نزدیک به حد اشباع خود رسیده و تأثیر آن در کاهش IFT کم‌تر شده است.



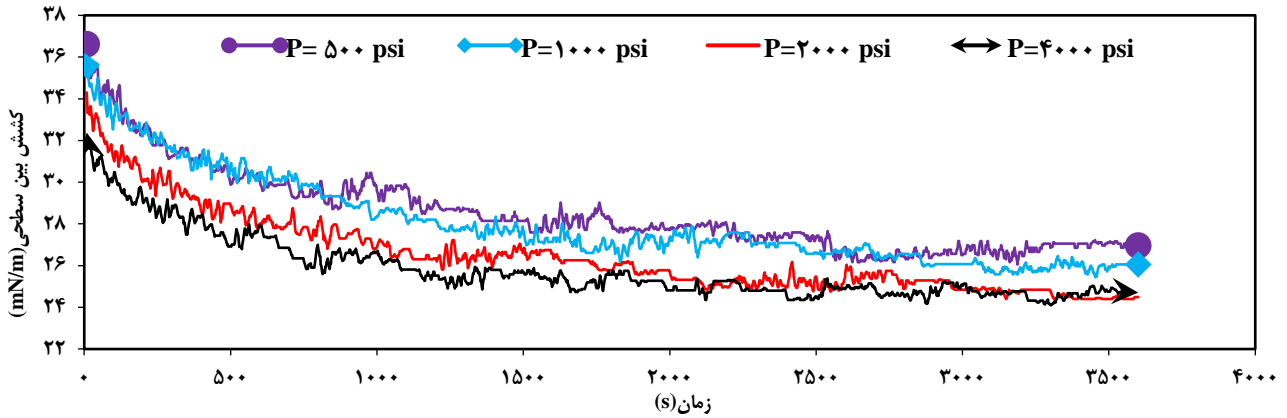
شکل ۱ - تصویر دستگاه اندازه‌گیری کشش بین سطحی مورد استفاده

خام با استفاده از یک سرنگ فشار بالا به قطر بیرونی ۰/۸ mm از درون مخزن ذخیره توسط پمپ دستی از پایین محفظه به فاز آبی تزریق می‌شود تا قطره نفتی در نوک سوزن ایجاد شود. از آن جایی که همواره مقداری CO_۲ اضافی در بالای فاز آبی وجود دارد، به طور کامل واضح است که محلول همیشه در تعادل است و فاز آبی به طور کامل با CO_۲ اشباع شده است. سپس، تصویرهای گرفته شده از قطره در بازه زمانی ۳۶۰۰s توسط نرم‌افزار مورد پردازش قرار گرفته و IFT به صورت آنالین محاسبه و بر حسب زمان گزارش می‌شود [۶۵]. برای چک کردن دقت و صحت داده‌ها، هر آزمایش سه بار و حداقل به مدت یک ساعت تکرار شد تا از رسیدن به تعادل و تکرار پذیری داده‌ها اطمینان به‌دست آمده شود و مقادیرهای متوسط EIFT مربوط به ۳ آزمایش به عنوان EIFT گزارش شده است.

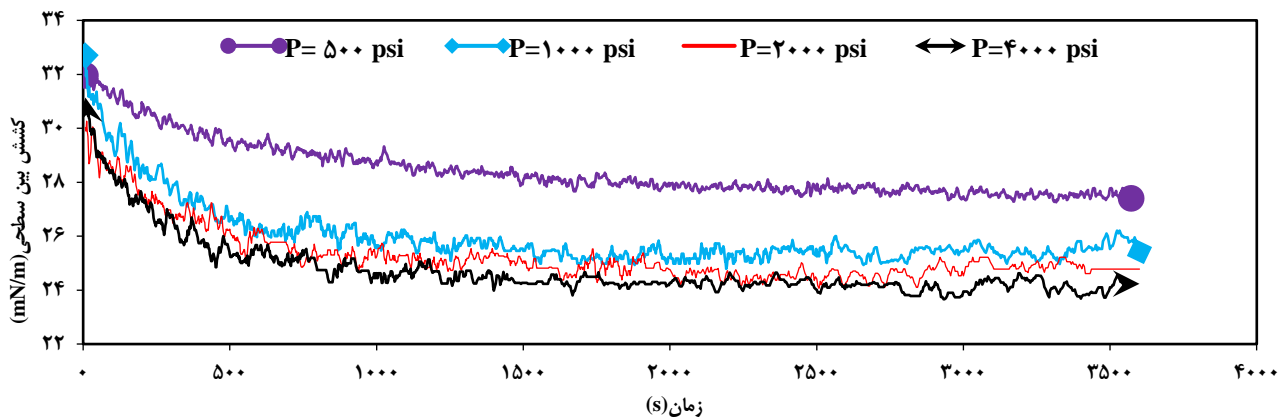
نتیجه‌ها و بحث

کشش بین سطحی دینامیک نفت خام / آب نمک سدیم کلرید کربناته

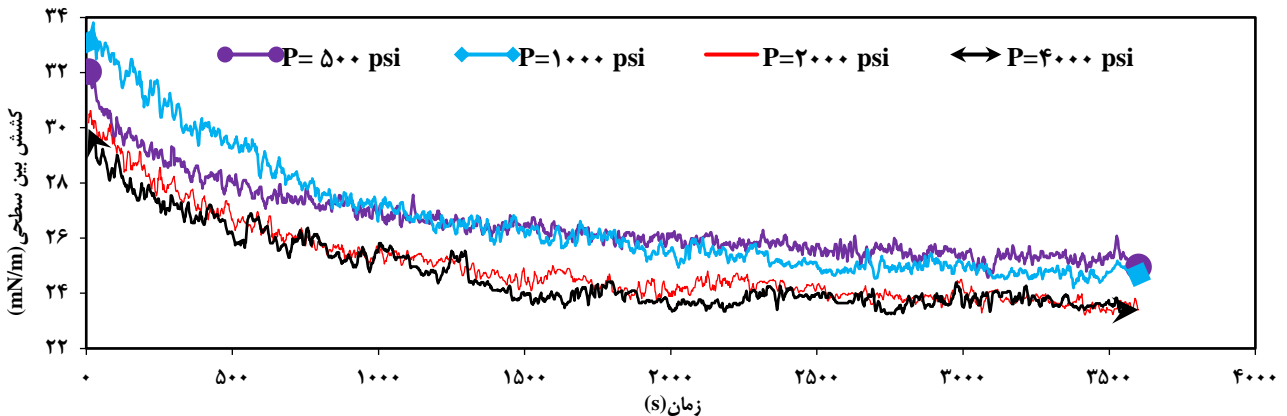
معادله میان یون‌ها و توزیع مواد فعال سطحی فاز نفتی در حضور دی‌اکسید کربن در فصل مشترک نفت خام اسیدی / فاز آبی با اندازه‌گیری کشش بین سطحی دینامیک مورد آزمایش قرار گرفت. اثر فشار روی DIFT سامانه نفت خام اسیدی / سدیم کلرید کربناته در دو دمای ۵۰ °C و ۸۰ °C در شکل ۲ و ۳ نمایش داده شده است. شکل ۲ نشان می‌دهد در دمای ۵۰ °C، DIFT محلول ۱۵۰۰۰ppm سدیم کلرید کربناته / نفت خام اسیدی برای همه فشارها بر حسب زمان، روند کاهشی به تقریب یکسانی داشته است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود IFT بر حسب زمان کاهش می‌یابد؛ که سازوکار اصلی این کاهش، جذب مواد قطبی مانند آسفالتین و رزین در فصل مشترک نفت خام / محلول آبی می‌باشد. آسفالتین و رزین به عنوان



شکل ۲ - کشش بین سطحی دینامیک آب نمک سدیم کلرید کربناته/ نفت خام اسیدی در دمای 50°C و فشارهای گوناگون



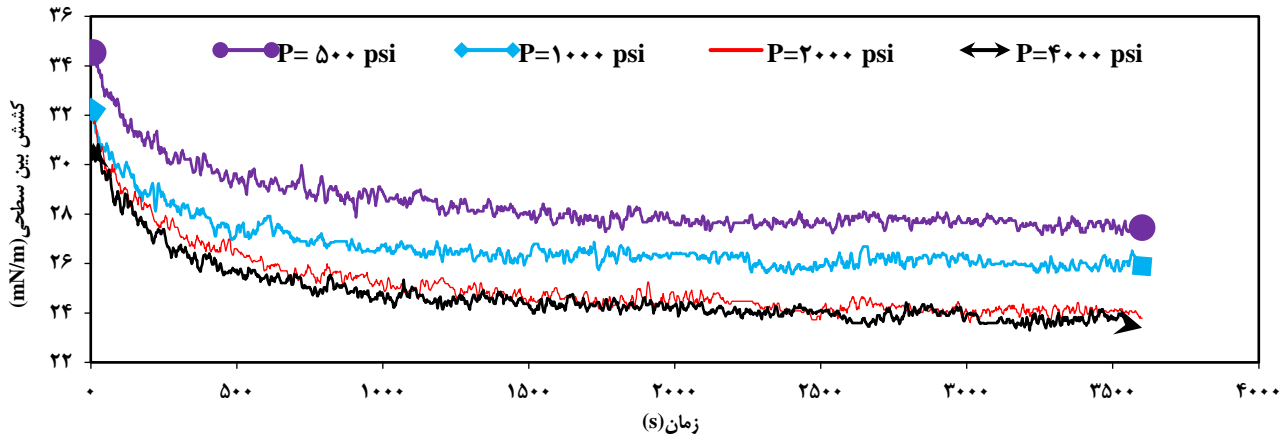
شکل ۳ - کشش بین سطحی دینامیک آب نمک سدیم کلرید کربناته/ نفت خام اسیدی در دمای 80°C و فشارهای گوناگون



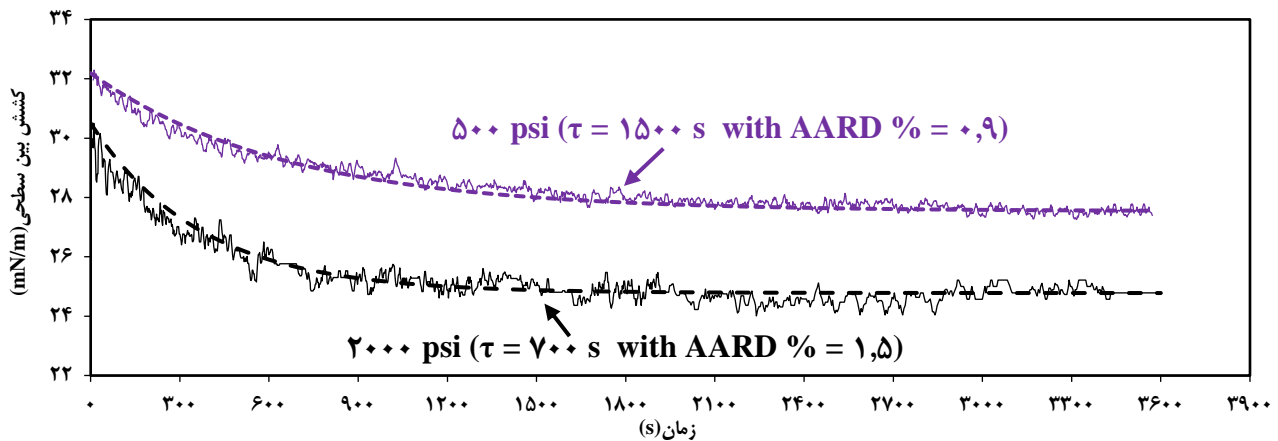
شکل ۴ - کشش بین سطحی دینامیک آب نمک کلرید پتاسیم کربناته/ نفت خام اسیدی در دمای 50°C و فشارهای گوناگون

شده است. شکل ۴ نشان می‌دهد در دمای 50°C DIFT محلول شده است. 15000 ppm کلرید پتاسیم کربناته/ نفت خام نیز برای همه فشارها بر حسب زمان، روند کاهشی به تقریب یکسانی داشته است. علاوه بر این، همان‌گونه که در شکل ۴ و ۵ مشاهده می‌شود

کشش بین سطحی دینامیک نفت خام/ آب نمک کلرید پتاسیم کربناته
علاوه بر محلول سدیم کلرید کربناته، اثر فشار روی DIFT سامانه نفت خام اسیدی/ کلرید پتاسیم کربناته نیز بررسی و نتیجه‌ها در دو دمای 50°C و 80°C در شکل ۴ و ۵ نمایش داده



شکل ۵ - کشش بین سطحی دینامیک آب نمک کلرید پتاسیم کربناته/ نفت خام اسیدی در دمای 80°C و فشارهای گوناگون



شکل ۶ - مقایسه بین مقدارهای IFT آزمایشگاهی و به دست آمده از مدل در دمای 50°C

زمان جذب و کشش بین سطحی تعادلی نفت خام/ آب نمک سدیم کلرید کربناته

به منظور توضیح رفتار پیچیده IFT بین نفت خام و محلول آبی، مدل MED مورد استفاده قرار گرفته است. شکل ۶، DIFT اندازه‌گیری شده در دمای 50°C و در دو فشار ۵۰۰ و ۲۰۰۰ psi را برای محلول سدیم کلرید کربناته با IFT به دست آمده از مدل مقایسه می‌کند. همان‌گونه که می‌بینید برای هر دو فشار، مدل موردنظر به خوبی توانسته است داده‌های آزمایشگاهی را پیش‌بینی کند. در نتیجه، می‌توان زمان جذب را با استفاده از این مدل و با دقت قابل قبولی تخمین زد. همچنین، برای مقایسه دقیق‌تر، انحراف معیار استاندارد^۱ مقدارهای EIFT اندازه‌گیری شده (SD) و زمان جذب (τ) همراه با درصد انحراف نسبی مطلق متوسط^۲ (AARD%) مدل در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به این جدول، مقدار

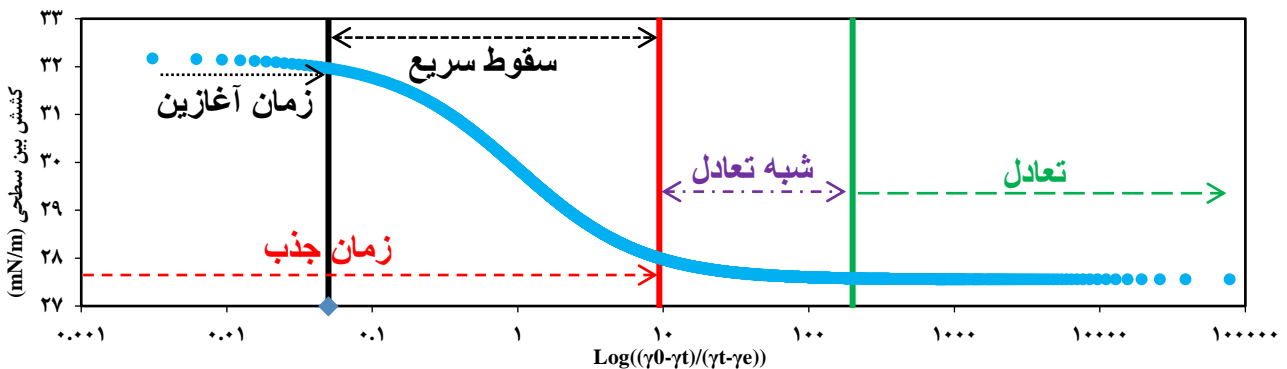
در هر دو دما با افزایش فشار و افزایش حلالیت دی‌اکسید کربن در فاز آبی میزان کشش بین سطحی نفت خام/ محلول کربناته کاهش می‌یابد. میزان کشش بین سطحی برای این محلول در دمای 50°C از $25/12\text{ mN/m}$ در فشار ۵۰۰ psi به $23/4\text{ mN/m}$ در فشار ۴۰۰۰ psi و در دمای 80°C از $27/51\text{ mN/m}$ در فشار ۵۰۰ psi به $23/5\text{ mN/m}$ در فشار ۴۰۰۰ psi رسیده است. علاوه بر این، مشاهده می‌شود که این کاهش تا فشار ۲۰۰۰ psi مشهودتر است. ولیکن با افزایش فشار از ۲۰۰۰ تا ۴۰۰۰ psi اثر افزایش فشار روی کاهش کشش بین سطحی بسیار کم‌تر می‌شود؛ دلیل این مشاهده را می‌توان به حلالیت کافی CO_2 و رسیدن به حد اشباع در فشارهای بالاتر از ۲۰۰۰ psi نسبت داد. همچنین، همانند محلول سدیم کلرید کربناته، اثر فشار روی IFT در دمای 80°C تا حدودی بیش‌تر از دمای 50°C می‌باشد.

(۱) Standard Deviation

(۲) Average Absolute Relative Deviation

جدول ۲ - زمان جذب و کشش بین سطحی تعادلی اندازه‌گیری شده همراه با مقادیرهای خطای اندازه‌گیری شده و دقت مدل

				کلرید سدیم (T=۵۰° C)				کلرید پتاسیم (T=۸۰° C)			
۱/۵	۱/۴	۲/۱	۰/۹	۱/۵	۲/۶	۱/۸	۱/۹	۱/۵	۱/۴	۱/۳	۱/۲
۷۰۰	۸۵۰	۹۰۰	۱۵۰۰	۱۳۵۰	۱۴۰۰	۱۵۵۰	۱۵۰۰	۱۶۰۰	۱۷۰۰	۱۸۰۰	۱۸۰۰
-۰/۲۶	-۰/۰۱	-۰/۲۸	-۰/۱۴	-۰/۱۹	-۰/۱۳	-۰/۰۹	-۰/۲۱	-۰/۱۷	-۰/۱۳	-۰/۱۷	-۰/۱۲
۲۴/۲۹	۲۴/۷۸	۲۵/۸۰	۲۷/۵۴	۲۴/۷۰	۲۴/۴۴	۲۶/۰۳	۲۶/۹۹	۲۳/۴۰	۲۳/۵۸	۲۴/۷۷	۲۵/۱۲
۴۰۰۰	۲۰۰۰	۱۰۰۰	۵۰۰	۴۰۰۰	۲۰۰۰	۱۰۰۰	۵۰۰	۴۰۰۰	۲۰۰۰	۱۰۰۰	۵۰۰
۲/۱	۱/۷	۱/۲	۱/۳	۱/۴	۱/۳	۱/۲	۱/۵	۱/۴	۱/۳	۱/۲	۱/۵
۹۰۰	۹۵۰	۹۴۰	۹۴۰	۱۶۰۰	۱۷۰۰	۱۸۰۰	۱۸۰۰	۱۶۰۰	۱۷۰۰	۱۸۰۰	۱۸۰۰
-۰/۱۰	-۰/۱۷	-۰/۲۱	-۰/۱۱	-۰/۱۷	-۰/۱۳	-۰/۱۷	-۰/۱۲	-۰/۱۷	-۰/۱۳	-۰/۱۷	-۰/۱۲
۲۳/۵۰	۲۳/۹۶	۲۶/۰۸	۲۷/۵۱	۲۳/۴۰	۲۳/۵۸	۲۴/۷۷	۲۵/۱۲	۲۳/۴۰	۲۳/۵۸	۲۴/۷۷	۲۵/۱۲
۴۰۰۰	۲۰۰۰	۱۰۰۰	۵۰۰	۴۰۰۰	۲۰۰۰	۱۰۰۰	۵۰۰	۴۰۰۰	۲۰۰۰	۱۰۰۰	۵۰۰
				AARD%				AARD%			
				τ (ثانیه)				τ (ثانیه)			
				انحراف معیار استاندارد (SD)				انحراف معیار استاندارد (SD)			
				EIFT (mN/m)				EIFT (mN/m)			
				فشار (psi)				فشار (psi)			



شکل ۷ - کشش بین سطحی دینامیک نفت خام/آب نمک سدیم کلرید کربناته بر حسب $\log \frac{(\gamma_0 - \gamma_t)}{(\gamma_t - \gamma_e)}$ در دمای ۸۰ °C و فشار ۵۰۰ psi

آن جایی که زمان آغازین کوتاه می‌باشد، زمان جذب به دست آمده توسط مدل MED را می‌توان با زمان سقوط سریع یکسان در نظر گرفت.

اثر دی‌اکسید کربن حل شده در فاز آبی بر کشش بین سطحی تعادلی و زمان جذب

به منظور بررسی اثر CO_2 حل شده در فاز آبی بر کشش بین سطحی، مقادیرهای IFT مربوط به محلول سدیم کلرید گزارش شده در پژوهش پیشین [۶۲] و سدیم کلرید کربناته اندازه‌گیری شده در این پژوهش در دو فشار گوناگون ۵۰۰ psi و ۴۰۰۰ psi و دمای ۵۰ °C در شکل ۸ مقایسه شده است.

با توجه به شکل مشاهده می‌شود که در هر دو فشار ۵۰۰ psi و ۴۰۰۰ psi میزان IFT برای حالت کربناته بسیار بیش‌تر از حالت غیر کربناته می‌باشد. در واقع، افزودن CO_2 روی میزان IFT سامانه نفت خام/محلول سدیم کلرید اثر منفی داشته است. شایان ذکر است با حل شدن

AARD% در همه دماها و فشارها دارای مقدار کمی است؛ که نشان‌دهنده انحراف کم داده‌های آزمایشگاهی نسبت به مقادیرهای IFT پیش‌بینی شده توسط مدل MED می‌باشد.

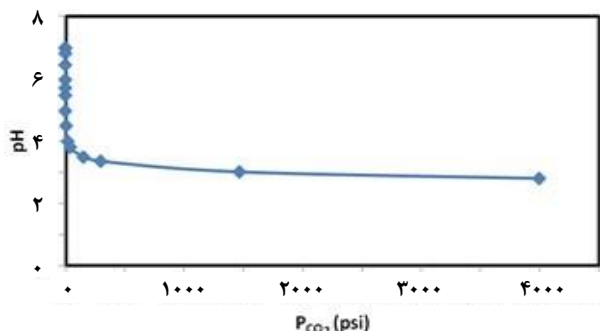
زمانی که آب و نفت در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند، تغییرهای کشش بین سطحی در طول زمان به عنوان کشش بین سطحی دینامیک در نظر گرفته می‌شود؛ که پس از گذشت زمان و گذشتن از یک حالت گذرا کشش بین سطحی به یک میزان ثابت می‌رسد که به آن کشش بین سطحی تعادلی گفته می‌شود. DIFT اندازه‌گیری شده را می‌توان به ۴ ناحیه گوناگون شامل: ناحیه آغازین^۱، سقوط سریع^۲، شبه تعادل^۳ و تعادل تقسیم بندی کرد [۶۸،۶۹].

در شکل ۷ کشش بین سطحی دینامیک بر حسب $\log \frac{(\gamma_0 - \gamma_t)}{(\gamma_t - \gamma_e)}$ در دمای ۸۰ °C و فشار ۵۰۰ psi رسم شده است و این منطقه در آن مشخص شده است. در این معادله γ_0 ، γ_t و γ_e به ترتیب کشش بین سطحی اولیه، در زمان t و تعادلی می‌باشد. شایان ذکر است از

(۱) Induction

(۲) Rapid Fall

(۳) Meso-Equilibrium



شکل ۹ - pH آب کربناته بر حسب فشار جزئی CO₂ [۷۲]

مقایسه با آب شور بدون حضور CO₂ باشد. همچنین، براساس آزمایش‌ها اخیر که توسط لُسکر بلوکی و همکاران صورت گرفته است، مشاهده شد که با افزودن CO₂ (کاهش pH محلول و اسیدی شدن آن)، IFT برای نفت خام اسیدی افزایش یافت [۶۵]. به منظور مشخص شدن دلیل افزایش IFT و اثر مولکول‌های CO₂ در سطح و یا اثر جانبی مربوط به کاهش pH، pH فاز آبی با استفاده از محلول ۰/۱ مولار HCl به ۳/۵ کاهش داده شد. کاهش pH فاز آبی منجر به افزایش EIFT به میزان ۱/۸ و ۴/۴ به ترتیب برای آب نمک NaCl و KCl با شوری ۱۵۰۰۰ ppm شده است. در نتیجه، در غیاب CO₂، کاهش pH باعث کاهش یونیده سورفکتانت‌های اسیدی طبیعی شده و در نتیجه IFT افزایش یافت. می‌دانیم pH یا همان میزان اسیدیته آب به صورت منفی لگاریتم غلظت یون هیدرونیوم تعریف می‌شود:

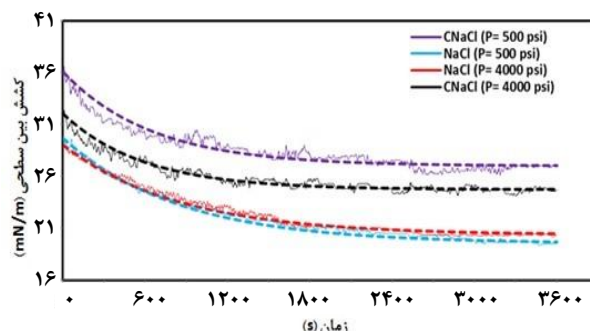
$$pH = -\log_{10} [H_3O^+] \quad (۵)$$

در pH پایین، بار خالص سطح مثبت خواهد بود؛ در حالی که، در pH بالا منفی می‌باشد. این پدیده را می‌توان با واکنش‌های ساده اسید و بازی و با توجه به اصل لوشاتلیه^۱ توضیح داد. از سویی، تجزیه ترکیب‌های اسیدی موجود در نفت خام به صورت زیر می‌باشد:



که AH نشان‌دهنده ترکیب‌های اسیدی موجود در نفت خام، A⁻ یون‌های فعال سطحی و H₃O⁺ یون هیدرونیوم می‌باشد. میزان تجزیه اسید و باز به روش ثابت تجزیه یا همان ثابت یونیده مشخص می‌شود. این ثابت، نسبت غلظت مولکول‌های یونی به مولکول‌های غیر یونی در حالت تعادل را نشان می‌دهد و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \quad (۷)$$



شکل ۸ - مقایسه رفتار دینامیک در حضور و عدم حضور دی‌اکسید کربن [۶۲] در دو فشار ۵۰۰ psi و ۴۰۰۰ psi در دمای ۵۰ °C

در محلول، pH فاز آبی به طور چشمگیری کاهش می‌یابد [۷۱، ۷۰]. با انحلال CO₂ در آب، اسید کربنیک تشکیل می‌شود. میزان pH برای آب کربناته به روش فرمول تقریبی زیر به دست می‌آید.

$$pH \approx \log \left(10^{-14} + \frac{K_h K_{al}}{K_H} p_{CO_2} \right) \quad (۲)$$

فشار جزئی و غلظت CO₂ به روش معادله زیر به هم مربوط می‌شوند:

$$C_{CO_2} = \frac{p_{CO_2}}{K_H} \quad (۳)$$

که در دمای ۲۵ °C برای واکنش:



K_H ثابت تعادل هیدراسیون برابر ۱/۷۰ × ۱۰^{-۳} می‌باشد. در این دما، K_H ثابت هنری^۱ برابر ۲۹/۷۶ atm/(mol/L) و K_{al} ثابت تجزیه اسید کربنیک به بی‌کربنات برابر ۲/۵ × ۱۰^{-۴} می‌باشد. همان‌گونه که از شکل ۹ مشاهده می‌شود و پژوهش‌های پیشین نیز موکد آن بوده است، pH آب کربناته اشباع شده با CO₂، حتی در فشارهای جزئی پایین CO₂ نیز به طور چشمگیری کاهش می‌یابد.

pH فاز آبی می‌تواند تأثیر شایان توجهی بر تجزیه ترکیب‌های اسیدی و بازی موجود در نفت خام داشته باشد و در نتیجه IFT نفت خام/ آب نمک را تحت تأثیر قرار دهد. همان‌گونه که از شکل ۸ دیده می‌شود IFT سامانه نفت خام اسیدی / سدیم کلرید با افزودن CO₂ و کاهش pH فاز آبی افزایش یافته است. در نتیجه، با توجه به این که عامل pH می‌تواند تجزیه ترکیب‌های اسیدی و بازی موجود در نفت خام را تحت تأثیر قرار داده و شرکت‌پذیری و چینش مواد فعال سطحی مانند آسفالتین و رزین را بین دو فاز تغییر دهد [۷۳]؛ می‌تواند مهم‌ترین دلیل برای افزایش کشش بین سطحی در

(۱) Henry's constant

(۲) Le Chatelier

جدول ۳ - میزان دی‌اکسید کربن حل شده در محلول بر حسب mol/kg در دما و فشارهای گوناگون

		۵۰ °C				۸۰ °C			
فشار (psi)		۵۰۰	۱۰۰۰	۲۰۰۰	۴۰۰۰	۵۰۰	۱۰۰۰	۲۰۰۰	۴۰۰۰
محلول	سدیم کلرید	۰/۵۴۸۱	۰/۹۰۳۰	۱/۱۴۳۵	۱/۳۰۶۴	۰/۳۷۵۵	۰/۶۵۳۴	۰/۹۶۱۷	۱/۲۰۲۸
	کلرید پتاسیم	۰/۵۵۴۲	۰/۹۱۳۳	۱/۱۵۶۸	۱/۳۲۱۷	۰/۳۷۹۴	۰/۶۶۰۵	۰/۹۷۲۴	۱/۲۱۶۵

کربناته به مخازن می‌باشد. کامل‌ترین مدل توسعه یافته مدل‌سازی حلالیت دی‌اکسید کربن در محلول‌های آبی مدل دوان و سان^۱ است [۷۹، ۷۸]، که حلالیت CO₂ در آب خالص و محلول‌های آبی را از ۰ تا ۲۶۰ درجه سلسیوس و از ۰ تا ۲۰۰۰ بار فشار کل، تا قدرت یونی کیلوگرم/مول ۴/۵ را مدل می‌کند.

بر اساس پژوهش‌های دوان و سان [۷۸] میزان گاز CO₂ استفاده شده یا همان میزان انحلال آن را می‌توان به روش معادله (۹) محاسبه کرد:

$$\ln m_{CO_2} = \ln y_{CO_2} \phi_{CO_2} P - \frac{\mu_{CO_2}^{1(0)}}{RT} - 2\lambda_{CO_2-Na}(m_{Na} + m_K + 2m_{Ca} + 2m_{Mg}) - \zeta_{CO_2-Na-Cl} m_{Cl}(m_{Na} + m_K + m_{Ca} + m_{Mg}) + 0.07m_{SO_4} \quad (9)$$

که در این معادله T دمای مطلق به کلوین، P فشار کل سامانه به بار، R ثابت جهانی گاز، m مولالیته اجزای حل شده در آب y_{CO_2} جز مولی CO_2 در فاز بخار، ضریب فوگاسیته، $\mu_{CO_2}^{1(0)}$ پتانسیل شیمیایی CO_2 در فاز مایع، λ_{CO_2-Na} پارامتر واکنش بین CO_2 و Na^+ ، $\zeta_{CO_2-Na-Cl}$ پارامتر واکنش بین CO_2 ، Na^+ و Cl^- می‌باشد. دوان و همکاران برای محاسبه ϕ_{CO_2} به عنوان تابعی از دما و فشار معادله (۱۰) را ارائه دادند. در این معادله پارامترهای $c_1, c_2, c_3, \dots, c_{15}$ ضریب‌های ثابت معادله و بدون بعد می‌باشند و واحد دما کلوین و واحد فشار بار می‌باشد.

$$\phi_{CO_2} = c_1 + [c_2 + c_3 T + c_4/T + c_5/(T - 150)] P + [c_6 + c_7 T + c_8/T] P^2 + [c_9 + c_{10} T + c_{11}/T] \ln P + \frac{[c_{12} + 13T]}{P} + c_{14}/T + c_{15} T^2 \quad (10)$$

با استفاده از مدل دوان و سان میزان دی‌اکسید کربن حل شده در این پژوهش محاسبه و نتیجه‌ها در جدول ۳ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش فشار و کاهش دما میزان حلالیت دی‌اکسید کربن در محلول آبی افزایش می‌یابد.

به منظور ایجاد معادله مستقیم بین pH و Ka در یک معادله، Ka به صورت ثابت لگاریتمی تعریف می‌شود و برابر است با $-\log_{10} K_a$ و به صورت زیر نوشته می‌شود:

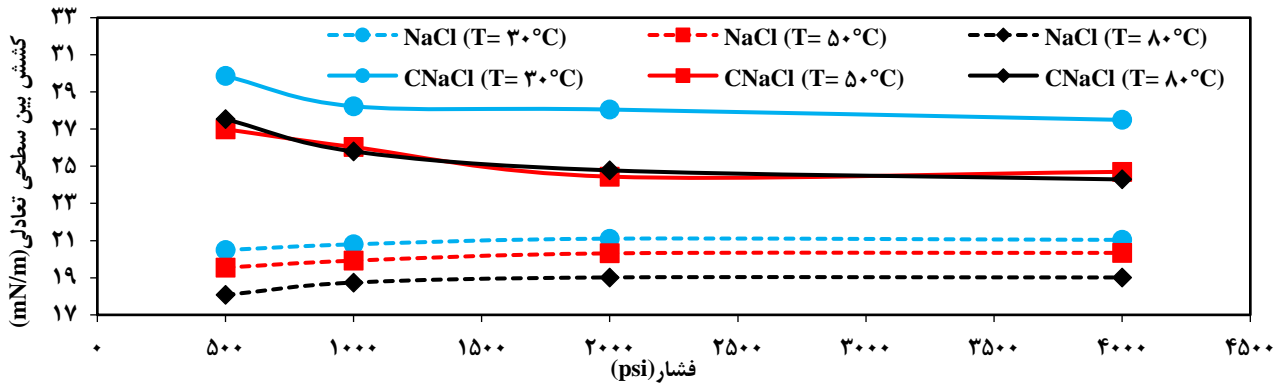
$$pK_a = pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (8)$$

طبق معادله (۸) زمانی که pH محلول کاهش می‌یابد، غلظت یون هیدرونیوم افزایش می‌یابد که به عبارتی $pKa > pH$ خواهد بود. در نتیجه با کاهش یونیده غلظت یون‌های فعال سطحی کاهش یافته و در نتیجه منجر به افزایش IFT سامانه می‌شود. به طور همانند، ترکیب‌های بازی موجود در نفت خام باعث کاهش IFT در مقدارهای کم pH می‌شود [۷۷-۷۴]. از این‌رو، از آن جایی که کاهش pH تأثیر مثبتی روی میزان IFT نداشته و باعث افزایش آن شده است، می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب‌های اسیدی نفت خام اثر بیش‌تری نسبت به ترکیب‌های بازی آن داشته است.

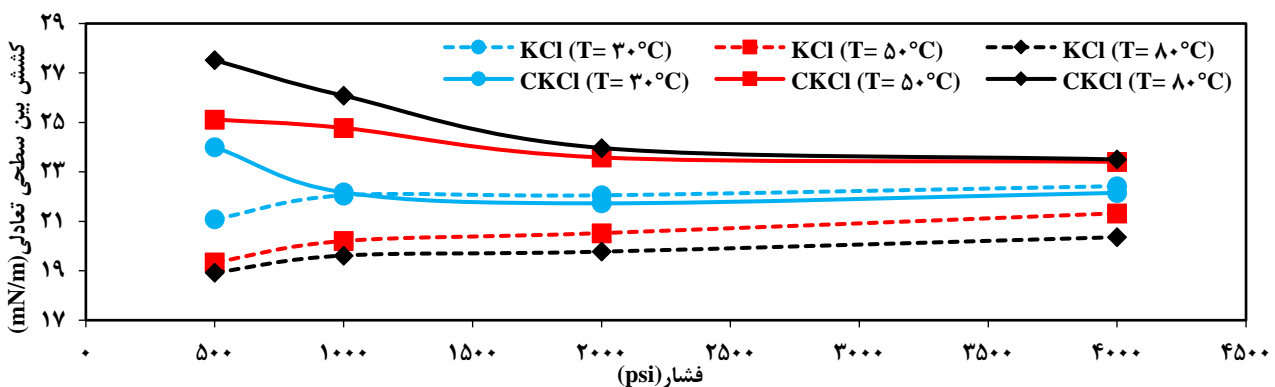
طبق مطالب گفته شده و با توجه به این که با افزودن CO₂ میزان pH کم می‌شود؛ واکنش (۶) به سمت چپ میل پیدا کرده و در نتیجه میزان مواد فعال سطحی کم شده و آنیون کافی برای تشکیل کمپلکس با کاتیون وجود نداشته و سرانجام یونیده به خوبی صورت نمی‌گیرد و افزایش کشش بین سطحی مشاهده شده است. بنابراین، عدم یونیده عامل‌های اسیدی طبیعی موجود در نفت خام اسیدی و همچنین کاهش فعالیت آن‌ها در فصل مشترک، به دلیل کاهش حلالیت مواد فعال سطحی در فاز آبی را می‌توان یکی از دلیل‌های اصلی افزایش IFT سامانه نفت خام/سدیم کلرید کربناته نسبت به سامانه نفت خام/سدیم کلرید دانست. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، میزان IFT در محلول کلرید سدیم غیرکربناته با افزایش فشار، بیش‌تر می‌شود و در محلول کربناته کاهش می‌یابد؛ در نتیجه، با افزایش فشار از ۵۰۰ تا ۴۰۰۰ psi اختلاف بین IFT دو محلول کاهش یافته است.

لازم به ذکر است که علاوه بر pH فاز آبی، میزان دی‌اکسید کربن در فاز آبی نیز یکی دیگر از پارامترهای مهم در تزریق آب

(۱) Duan and Sun



شکل ۱۰ - مقایسه کشش بین سطحی نفت خام اسیدی/محلول سدیم کلرید [۶۲] و نفت خام اسیدی/سدیم کلرید کربناته در دما و فشار گوناگون



شکل ۱۱ - مقایسه کشش بین سطحی نفت خام اسیدی/محلول کلرید پتاسیم [۶۲] و نفت خام اسیدی/کلرید پتاسیم کربناته در دما و فشار گوناگون

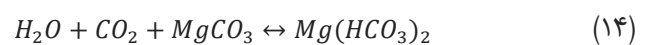
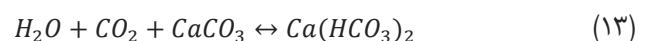
به عبارتی دیگر، علاوه بر تأثیر دی‌اکسید کربن موجود در فاز آبی بر کشش بین سطحی، افزایش انحلال کلسیت به علت تزریق آب کربناته می‌تواند موجب افزایش تراوایی بستر کربناته و افزایش تخلخل شود.

برای بررسی بیش‌تر اثر افزودن دی‌اکسید کربن به فاز آبی در دما و فشار گوناگون، کشش بین سطحی تعادلی اندازه‌گیری شده بین نفت خام و سدیم کلرید کربناته و کلرید پتاسیم کربناته در این مطالعه با نتیجه‌های به‌دست آمده در غیاب دی‌اکسید کربن یعنی سدیم کلرید و کلرید پتاسیم گزارش شده توسط لَشکرلوکی و همکاران [۶۹،۶۲] مقایسه شده است. نتیجه‌های این مقایسه برای آب نمک سدیم کلرید و کلرید پتاسیم به ترتیب در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ آورده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود در همه فشارهای مورد بررسی با افزایش دما از ۳۰°C به ۸۰°C در نتیجه افزایش جنبش مولکول‌ها، میزان EIFT در محلول سدیم کلرید و کلرید پتاسیم (بدون حضور دی‌اکسید کربن) کاهش می‌یابد. همچنین، برای سامانه نفت خام اسیدی/سدیم کلرید کربناته نیز از دمای

علاوه بر آن، می‌توان مشاهده کرد که نوع نمک حل شده در محلول آبی تأثیر اندکی بر میزان حلالیت دی‌اکسید کربن در محلول داشته است. در اثر انحلال دی‌اکسید کربن در فاز آبی اسید کربنیک تشکیل می‌شود. در اثر واکنش اسید کربنیک تشکیل شده با نمک‌های کربناته موجود در سنگ (منیزیم کربنات و کلسیم کربنات) و انحلال آن، ویژگی‌های سنگ از جمله تخلخل و تراوایی تغییر می‌کند [۸۰، ۸۱]. مهم‌ترین واکنش‌هایی که هنگام حل شدن دی‌اکسید کربن در آب رخ می‌دهد عبارتند از [۸۲]:



تشکیل بی‌کربنات‌های محلول در آب در حضور کلسیم کربنات و منیزیم کربنات به روش واکنش‌های زیر اتفاق می‌افتد [۸۲]:

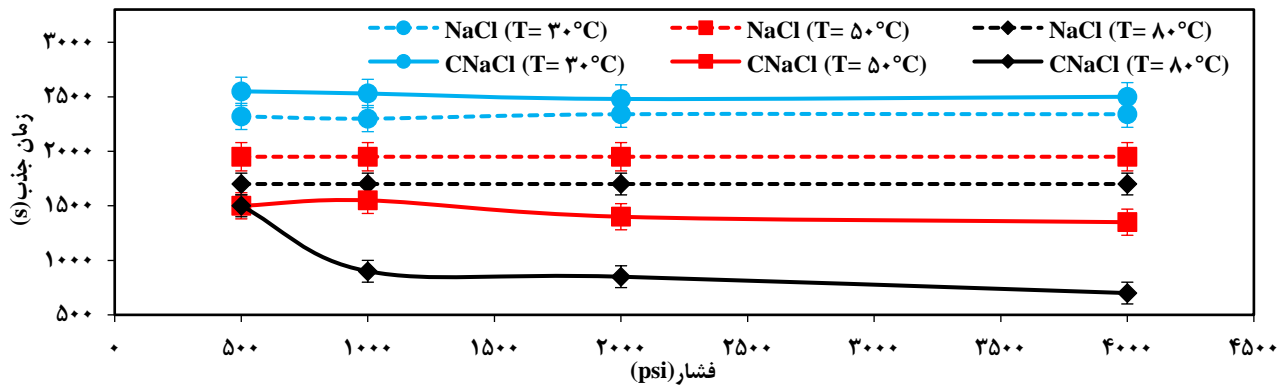


می‌تواند کشش بین سطحی نفت خام اسیدی و آب نمک کربناته را در مقایسه با محلول‌های غیر کربناته افزایش دهد [۶۱]. نتیجه‌های به دست آمده برای محلول ۱۵۰۰۰ ppm سدیم کلرید و پتاسیم کلرید نشان می‌دهد که کاهش pH اثر عکس روی EIFT داشته است. از سویی دیگر، در غیاب CO_۲ کاهش pH باعث کاهش یونیده سورفکتانت‌های طبیعی و افزایش IFT شده است. با توجه به این موضوع، انتظار می‌رود که با کربناته کردن محلول و در حضور نفت خام اسیدی میزان EIFT افزایش داشته باشد.

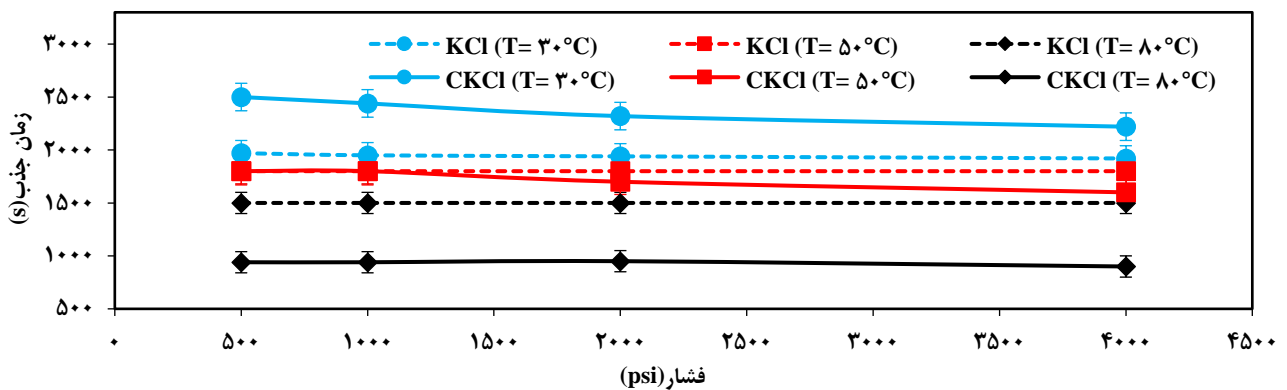
IFT بین نفت خام و محلول به دلیل نفوذ آرام سورفکتانت‌های طبیعی از نفت خام به فصل مشترک و چینش مولکولی آن‌ها در فصل مشترک کاملاً به زمان بستگی دارد. اثر CO_۲ روی زمان جذب سامانه نفت خام اسیدی / محلول سدیم کلرید کربناته و نفت خام اسیدی / محلول کلرید پتاسیم کربناته در شکل ۱۲ و ۱۳ نشان داده شده است. در این شکل‌ها، زمان جذب به دست آمده در این پژوهش برای آب نمک کربناته با نتیجه‌های آب نمک غیر کربناته گزارش شده در شرایط عملیاتی همانند و نمونه نفت یکسان [۶۲] مقایسه شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که به طور کلی در همه دماها زمان جذب برای نفت خام اسیدی / محلول‌های غیر کربناته مستقل از فشار بوده است. علاوه بر این، برای محلول سدیم کلرید کربناته نیز به جز دمای ۸۰ °C و فشار ۵۰۰ psi، مقدارهای زمان جذب به تقریب مستقل از فشار بوده است که علت آن را می‌توان حلالیت بسیار کم CO_۲ در این دما و فشار و کاهش فعالیت مواد سطحی در حضور نمک سدیم کلرید دانست. از سویی دیگر، هم برای محلول کربناته و هم غیر کربناته با افزایش دما چینش مولکولی افزایش یافته و باعث قرارگیری مناسب‌تر مواد فعال سطحی و کاهش τ می‌شود؛ اما در محلول کربناته وجود CO_۲، باعث تشدید اثر افزایش دما روی چینش مولکولی شده و در نتیجه کاهش زمان جذب مشهودتر است. در مورد محلول کلرید پتاسیم کربناته مشاهده می‌شود که با افزایش فشار زمان جذب در دماهای ۳۰ °C و ۵۰ °C سیر نزولی بسیار ملایمی دارد و در دمای ۸۰ °C ثابت می‌باشد.

همچنین، همان‌گونه که دیده می‌شود در دمای ۳۰ °C، τ مربوط به سامانه کربناته برای هر دو محلول اندکی بیش‌تر از محلول غیر کربناته بوده است [۸۴]. تمایل و سرعت جابه‌جایی و انتقال ترکیب‌های فعال سطحی از بالک به سطح تماس نفت خام و محلول آبی مهم‌ترین عامل در کاهش زمان جذب می‌باشد. این تمایل به سطح تابع دما، نوع یون موجود در محلول آبی، نوع مواد فعال سطحی موجود در نفت خام (آسفالتین و رزین)، میزان دی‌اکسید

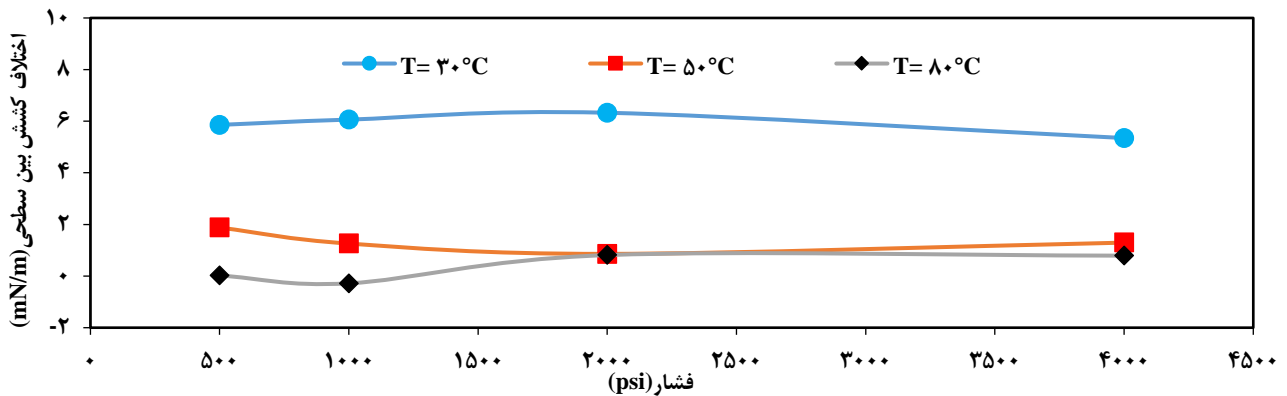
۳۰ °C به ۵۰ °C کشش بین سطحی کاهش یافته و دمای ۵۰ °C به ۸۰ °C به تقریب ثابت باقی‌مانده است؛ این تغییرها روند IFT متفاوت برحسب دما شاید به دلیل رفتار متفاوت سورفکتانت‌های طبیعی، جذب و واجذب CO_۲ در شرایط عملیاتی گوناگون بوده است [۸۳، ۷۹، ۴۰]. در بازه ۳۰-۵۰ °C، با افزایش دما، چگالی هر دو فاز کاهش می‌یابد که می‌تواند منجر به افزایش آنتروپی سامانه شود در نتیجه این چینش مولکولی چینش مواد فعال سطحی بهبود یافته و کشش بین سطحی کاهش یافته است. اما در بازه ۵۰-۸۰ °C، افزایش بیش‌تر چینش مولکولی می‌تواند منجر به کاهش چینش مناسب مواد فعال سطحی و کاهش فعالیت آن‌ها در سطح شود؛ و بدین‌گونه کشش بین سطحی به تقریب ثابت باقی‌مانده است. برای سامانه نفت خام اسیدی / کلرید پتاسیم کربناته، با افزایش دما از ۳۰ °C به ۸۰ °C، EIFT افزایش یافته است. همان‌گونه که دیده می‌شود، در دمای ۳۰ °C، در فشارهای بالاتر از ۵۰۰ psi مقدارهای EIFT برای محلول کربناته و غیر کربناته به تقریب یکسان می‌باشد. از آن جایی که کاهش یا افزایش IFT به رقابت بین غلظت اضافی سطح مربوط به مواد فعال سطحی و CO_۲ بستگی دارد، بیانگر آن است که نفوذ CO_۲ از فاز آبی به نفت خام قادر به کاهش IFT نبوده است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که تأثیر سورفکتانت‌های طبیعی موجود در نفت خام در تغییرهای کشش بین سطحی بیش‌تر از محتوای CO_۲ در فاز آبی بوده است. یعنی به عبارتی افزودن CO_۲ در فشارهای بالاتر از ۵۰۰ psi تأثیری روی IFT نداشته است. در دماهای ۵۰ °C و ۸۰ °C، IFT همواره با افزایش فشار روند کاهشی داشته است و با افزایش دما کاهش بیش‌تری داشته است؛ به گونه‌ای که در فشارهای بالا، میزان آن برای دمای ۸۰ °C و دمای ۵۰ °C یکسان بوده است. می‌توان نتیجه گرفت که شرکت‌پذیری CO_۲ از فاز آبی به فاز نفتی در دماهای بالا افزایش پیدا می‌کند. بنابراین، انحلال بیش‌تر CO_۲ در فاز نفتی در دماهای بالا می‌تواند منجر به افزایش بی‌نظمی (افزایش آنتروپی)، در نتیجه کاهش بیش‌تر IFT و کم‌تر شدن اختلاف آن برای محلول کربناته و غیر کربناته شود. علاوه بر آن، همان‌گونه که از شکل دیده می‌شود، EIFT برای محلول سدیم کلرید کربناته و کلرید پتاسیم کربناته بیش‌تر از سامانه غیر کربناته می‌باشد که دلیل آن می‌تواند کاهش pH فاز آبی در حضور دی‌اکسید کربن باشد. اسیدی بودن فاز آبی که به علت انحلال دی‌اکسید کربن است می‌تواند یونیده گونه‌های اسیدی موجود در نفت خام اسیدی را کاهش بدهد و از قرارگیری مناسب آن‌ها در فصل مشترک جلوگیری کند. این پدیده



شکل ۱۲ - مقایسه زمان جذب در سامانه‌های نفت خام اسیدی/محلول سدیم کلرید [۶۲] و نفت خام اسیدی/سدیم کلرید کربناته در دما و فشار گوناگون



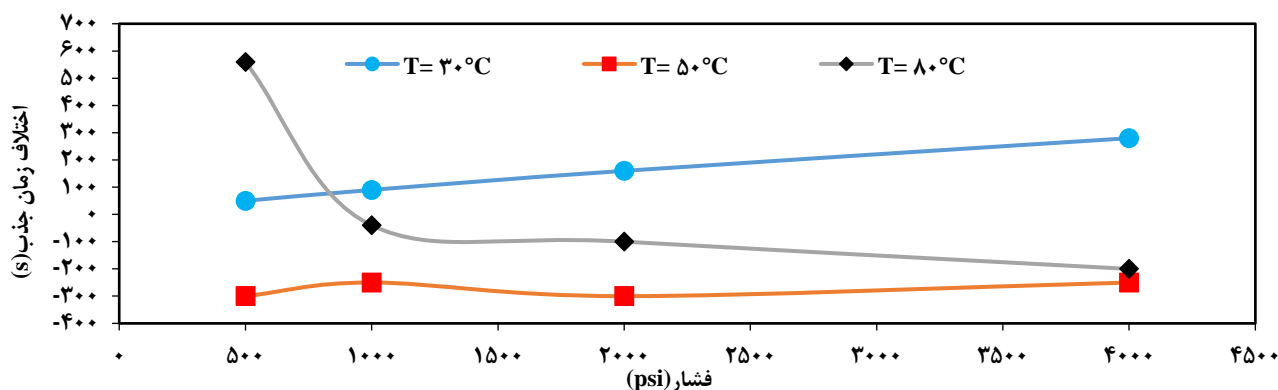
شکل ۱۳ - مقایسه زمان جذب در سامانه‌های نفت خام اسیدی/محلول پتاسیم کلرید [۶۲] و نفت خام اسیدی/کلرید پتاسیم کربناته در دما و فشار گوناگون



شکل ۱۴ - اختلاف کشش بین سطحی تعادلی دو محلول سدیم کلرید کربناته و کلرید پتاسیم کربناته در دما و فشار گوناگون

به منظور نشان دادن اثر نوع نمک روی کشش بین سطحی تعادلی و زمان جذب، اختلاف آن‌ها برای دو نمک مورد مطالعه در شرایط آزمایش در شکل‌های ۱۴ و ۱۵ نشان داده شده است. شکل ۱۴ نشان می‌دهد که در همه دماها و فشارها به غیر از فشار ۵۰۰ و ۱۰۰۰ psi در دمای ۸۰ °C کشش بین سطحی محلول

کربن در فاز آبی و pH محلول آبی می‌باشد. در دمای ۳۰ °C جنبش مولکولی به مراتب کم‌تر از دمای ۵۰ °C و ۸۰ °C می‌باشد و به علت حضور دی‌اکسیدکربن و ایجاد محیط اسیدی، یونیده شدن ترکیب‌ها فعال سطحی اسیدی موجود در نفت خام کاهش یافته و برای رسیدن به سطح و تعادل به زمان بیشتری نیاز می‌باشد.



شکل ۱۵ - اختلاف زمان جذب دو محلول سدیم کلرید کربناته و کلرید پتاسیم کربناته در دما و فشار گوناگون

در دماهای گوناگون دارد. علاوه بر این، با افزودن CO_2 (کربناته کردن محلول) و کاهش pH فاز آبی در مجاورت نفت خام اسیدی EIFT در هر دو محلول، افزایش یافت؛ که نشان می‌دهد تأثیر سورفکتانت‌های طبیعی موجود در نفت خام بیش‌تر از محتوای CO_2 در فاز آبی بوده است. به عبارت دیگر می‌توان گفت یونیده شدن عامل‌های اسیدی طبیعی موجود در نفت خام اسیدی و همچنین فعالیت آن‌ها در فصل مشترک در حضور CO_2 کاهش یافته است. در معادله با زمان جذب می‌توان بیان کرد که با افزایش دما سامانه‌ای دارای CO_2 ، به زمان جذب کم‌تری احتیاج دارند. از آن جایی که با افزایش دما جنبش مولکول‌های گاز بیش‌تر از مولکول‌های مایع افزایش می‌یابد؛ و از سویی در دماهای بالاتر نیروهای بین مولکولی مایع ضعیف می‌شود، لذا حضور CO_2 در محلول در کنار افزایش دما، باعث تشدید انتقال CO_2 از فاز محلول به فاز نفتی شده و در نتیجه جنبش مولکولی بیش‌تر می‌شود.

قدردانی

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۱۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۱/۲۵

سدیم کلرید کربناته بیش‌تر از محلول کلرید پتاسیم کربناته می‌باشد و با افزایش دما این اختلاف کم‌تر می‌شود. علاوه بر آن از شکل ۱۵ می‌توان نتیجه گرفت که زمان جذب می‌تواند در شرایط دما و فشاری گوناگون تحت تأثیر نوع نمک و محتوای CO_2 قرار بگیرد.

نتیجه‌گیری

از آن جایی که تأثیر حضور CO_2 روی DIFT محلول کربناته/نفت خام خصوصا در دما و فشارهای بالا به خوبی درک نشده است، در این پژوهش DIFT محلول سدیم کلرید کربناته/نفت خام اسیدی و کلرید پتاسیم کربناته/نفت خام اسیدی اندازه‌گیری و با IFT محلول سدیم کلرید/نفت خام و کلرید پتاسیم/نفت خام در دما و فشارهای گوناگون مورد مقایسه قرار گرفت تا اثر دما و فشار روی رفتار بین سطحی نفت خام اسیدی در طول تزریق محلول کربناته در مخازن نفتی مورد بررسی قرار گیرد. با توجه به نتیجه‌ها، اگر چه با افزایش فشار، میزان EIFT مربوط به آب‌نمک کربناته کاهش داشته است؛ اما روند به تقریب یکسانی برای DIFT مشاهده شده است. علاوه بر این، EIFT برای سامانه نفت خام اسیدی/سدیم کلرید کربناته، از دمای 30°C به 50°C کاهشی بوده ولی از دمای 50°C به 80°C به تقریب ثابت باقی‌مانده است. برای سامانه نفت خام اسیدی/کلرید پتاسیم کربناته با افزایش دما از 30°C به 80°C ، EIFT در همه فشارها افزایش داشته است که بیانگر اهمیت و اثر نوع یون‌های موجود در محلول آبی بر فعالیت سطحی آن‌ها

مراجع

- [1] Lam V., Li G., Song C., Chen J., Fairbridge C., Hui R., Zhang J., *A Review of Electrochemical Desulfurization Technologies for Fossil Fuels*, *Fuel processing technology*, **98**: 30-38 (2012).

- [2] Sathre R., Comparing the Heat of Combustion of Fossil Fuels to the Heat Accumulated by Their Lifecycle Greenhouse Gases, *Fuel*, **115**: 674-677 (2014).
- [3] Mohr S., Wang J., Ellem G., Ward J., Giurco D., Projection of World Fossil Fuels by Country, *Fuel*, **141**: 120-135 (2015).
- [۴] علیشیری ه.، محمد خانی ش.، محمدباقری ا.، مطالعه عوامل موثر بر انتشار دی‌اکسید کربن در کشور (با رویکرد تحلیل تجزیه لاسپیرز اصلاح شده)، فصلنامه علوم و تکنولوژی محیط زیست، (۲) ۱۹: ۶۲-۵۱ (۱۳۹۶).
- [۵] امیری ح.ر.، آذین ر.، فاتحی ر.ا.، عصفوری ش.، بررسی اثر تغییر تخلخل، تراوایی و غیرهمسان‌گردی سنگ مخزن در فرایند انحلال و شروع جابه‌جایی طبیعی در ذخیره‌سازی دی‌اکسید کربن در آبد‌های شور، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۷: ۲۴۹-۲۳۷ (۱۳۹۷).
- [6] Mosavat N., Abedini A., Torabi F., Phase Behaviour of CO₂-Brine and CO₂-Oil Systems for CO₂ Storage and Enhanced Oil Recovery: Experimental Studies, *Energy Procedia*, **63**: 5631-5645 (2014).
- [7] Mosavat N., Torabi F., Experimental Evaluation of the Performance of Carbonated Water Injection (CWI) under Various Operating Conditions in Light Oil Systems, *Fuel*, **123**: 274-284 (2014).
- [8] Lashkarbolooki M., Riazi M., Ayatollahi S., Effect of CO₂ and Natural Surfactant of Crude Oil on the Dynamic Interfacial Tensions During Carbonated Water Flooding: Experimental and Modeling Investigation, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **159**: 58-67 (2017).
- [۹] صفزاده م.ا.، مطهری م.، بهینه‌سازی همزمان ذخیره‌سازی زیرزمینی گاز و ازدیاد برداشت نفت در فرایند تزریق گاز دی‌اکسید کربن با استفاده از روش الگوریتم ژنتیک چند هدفه، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۳: ۹۷-۸۵ (۱۳۹۳).
- [10] Riazi M., "Pore Scale Mechanisms of Carbonated Water Injection in Oil Reservoirs", PhD Thesis, Heriot-Watt University, (2011).
- [11] De Nevers N., Carbonated Waterflooding, *World Oil; (United States)*, **163(4)**: (1966).
- [12] Honarvar B., Azdarpour A., Karimi M., Rahimi A., Afkhami Karaei M., Hamidi H., Ing J., Mohammadian E., Experimental Investigation of Interfacial Tension Measurement and Oil Recovery by Carbonated Water Injection: A Case Study Using Core Samples from an Iranian Carbonate Oil Reservoir, *Energy & Fuels*, **31(3)**: 2740-2748 (2017).
- [۱۳] شکری افرا م.ج.، رستمی ب.، بهاء‌لو هوره م.، نوروزی ح.، بررسی آزمایشگاهی اثر درجه سنگینی نفت در تزریق آب کربناته و مقایسه آن در تزریق ثانویه و ثالثیه، پژوهش نفت، (۳) ۹۶: ۲۰-۳۱ (۱۳۹۶).
- [14] Lashkarbolooki M., Hezave A.Z., Ayatollahi S., Swelling Behavior of Heavy Crude Oil During Injection of Carbonated Brine Containing Chloride Anion, *Journal of Molecular Liquids*, **276**: 7-14 (2019).
- [15] Zuo L., Krevor S., Falta R.W., Benson S.M., An Experimental Study of CO₂ Exsolution and Relative Permeability Measurements During CO₂ Saturated Water Depressurization, *Transport in porous media*, **91(2)**: 459-478 (2012).

- [16] Zuo L., Benson S.M., [Exsolution Enhanced Oil Recovery with Concurrent CO₂ Sequestration](#), *Energy Procedia*, **37**: 6957-6963 (2013).
- [17] Zuo L., Zhang C., Falta R.W., Benson S.M., [Micromodel Investigations of CO₂ Exsolution from Carbonated Water in Sedimentary Rocks](#), *Advances in water resources*, **53**: 188-197 (2013).
- [18] Riazi M., Sohrabi M., Bernstone C., Jamiolahmady M., Ireland S., [Visualisation of Mechanisms Involved in CO₂ Injection and Storage in Hydrocarbon Reservoirs and Water-Bearing Aquifers](#), *Chemical Engineering Research and Design*, **89(9)**: 1827-1840 (2011).
- [19] Chalbaud C., Robin M., Lombard J., Martin F., Egermann P., Bertin H., [Interfacial Tension Measurements and Wettability Evaluation for Geological CO₂ Storage](#), *Advances in water resources*, **32(1)**: 98-109 (2009).
- [20] Sutjiadi-Sia Y., Jaeger P., Eggers R., [Interfacial Phenomena of Aqueous Systems in Dense Carbon Dioxide](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **46(3)**: 272-279 (2008).
- [21] محبوبی فولادی م، رستمی ب، پورافشاری پ، مطالعه آزمایشگاهی اثر شوری آب و ترشوندگی اولیه بر میزان برداشت نفت، پژوهش نفت، (۳) ۹۵: ۲۵-۱۶ (۱۳۹۵).
- [22] Lashkarbolooki M., Ayatollahi S., Riazi M., [The Impacts of Aqueous Ions on Interfacial Tension and Wettability of an Asphaltenic–Acidic Crude Oil Reservoir During Smart Water Injection](#), *Journal of Chemical & Engineering Data*, **59(11)**: 3624-3634 (2014).
- [23] Lashkarbolooki M., Eftekhari M.J., Najimi S., Ayatollahi S., [Minimum Miscibility Pressure of CO₂ and Crude Oil During CO₂ Injection in the Reservoir](#), *The Journal of Supercritical Fluids*, **127**: 121-128 (2017).
- [24] Xu J., Zhang Y., Chen H., Wang P., Xie Z., Yao Y., Yan Y., Zhang J., [Effect of Surfactant Headgroups on the Oil/Water Interface: An Interfacial Tension Measurement and Simulation Study](#), *Journal of Molecular Structure*, **1052**: 50-56 (2013).
- [25] Bera A., Mandal A., Guha B., [Synergistic Effect of Surfactant and Salt Mixture on Interfacial Tension Reduction between Crude Oil and Water in Enhanced Oil Recovery](#), *Journal of Chemical & Engineering Data*, **59(1)**: 89-96 (2013).
- [26] Georgiadis A., Maitland G., Trusler J.M., Bismarck A., [Interfacial Tension Measurements of the \(H₂O+ N-Decane+ CO₂\) Ternary System at Elevated Pressures and Temperatures](#), *Journal of Chemical & Engineering Data*, **56(12)**: 4900-4908 (2011).
- [27] Escrochi M., Mehranbod N., Ayatollahi S., [The Gas–Oil Interfacial Behavior During Gas Injection into an Asphaltenic Oil Reservoir](#), *Journal of Chemical & Engineering Data*, **58(9)**: 2513-2526 (2013).
- [28] Zolghadr A., Escrochi M., Ayatollahi S., [Temperature and Composition Effect on CO₂ Miscibility by Interfacial Tension Measurement](#), *Journal of Chemical & Engineering Data*, **58(5)**: 1168-1175 (2013).
- [29] Rajagopalan R., Hiemenz P.C., [Principles of Colloid and Surface Chemistry](#), *Marcel Dekker, New-York*, **8247**: 8 (1997).

- [30] Jafarbeigi E., Kamari E., Salimi F., Mohammadidoust A., [Experimental Study of the Effects of a Novel Nanoparticle on Enhanced Oil Recovery in Carbonate Porous Media](#), *Journal of Petroleum science and Engineering*, **195**: 107602 (2020).
- [31] Lashkarbolooki M., Ayatollahi S., [Investigation of Ionic Liquids Based on Pyridinium and Imidazolium as Interfacial Tension Reducer of Crude Oil– Water and Their Synergism with MgCl₂](#), *Journal of Petroleum science and Engineering*, **171**: 414-421 (2018).
- [32] Iglauer S., Wu Y., Shuler P., Tang Y., Goddard III W.A., [Alkyl Polyglycoside Surfactant–Alcohol Cosolvent Formulations for Improved Oil Recovery](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **339(1-3)**: 48-59 (2009).
- [33] Wu Y., Iglauer S., Shuler P., Tang Y., Goddard W., [Branched Alkyl Alcohol Propoxylated Sulfate Surfactants for Improved Oil Recovery](#), *Tenside Surfactants Detergents*, **47**: 152-161 (2010).
- [34] Zulkifli N.N., Mahmood S.M., Akbari S., Manap A.A.A., Kechut N.I., Elrais K.A., [Evaluation of New Surfactants for Enhanced Oil Recovery Applications in High-Temperature Reservoirs](#), *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, **10**: 283-296 (2019).
- [35] Li Q., Kang C., Wang H., Liu C., Zhang C., [Application of Microbial Enhanced Oil Recovery Technique to Daqing Oilfield](#), *Biochemical Engineering Journal*, **11(2-3)**: 197-199 (2002).
- [36] Sarafzadeh P., Niazi A., Oboodi V., Ravanbakhsh M., Hezave A.Z., Ayatollahi S.S., Raeissi S., [Investigating the Efficiency of Meor Processes Using Enterobacter Cloacae and Bacillus Stearothermophilus Sucpm# 14 \(Biosurfactant-Producing Strains\) in Carbonated Reservoirs](#), *Journal of Petroleum science and Engineering*, **113**: 46-53 (2014).
- [37] Mandal A., Kar S., Kumar S., [The Synergistic Effect of a Mixed Surfactant \(Tween 80 and Sdbs\) on Wettability Alteration of the Oil Wet Quartz Surface](#), *Journal of Dispersion Science and Technology*, **37(9)**: 1268-1276 (2016).
- [38] Kumar B., "Effect of Salinity on the Interfacial Tension of Model and Crude Oil Systems", PhD Thesis, Graduate Studies, (2012).
- [39] Austad T., [Water-Based Eor in Carbonates and Sandstones: New Chemical Understanding of the Eor Potential Using "Smart Water"](#), Elsevier, 301-335, (2013).
- [40] Lashkarbolooki M., Ayatollahi S., Riazi M., [Mechanistic Study on the Dynamic Interfacial Tension of Crude Oil+ Water Systems: Experimental and Modeling Approaches](#), *Journal of industrial and engineering chemistry*, **35**: 408-416 (2016).
- [41] Lashkarbolooki M., Riazi M., Ayatollahi S., Hezave A.Z., [Synergy Effects of Ions, Resin, and Asphaltene on Interfacial Tension of Acidic Crude Oil and Low–High Salinity Brines](#), *Fuel*, **165**: 75-85 (2016).
- [42] Lashkarbolooki M., Ayatollahi S., Riazi M., [Effect of Salinity, Resin, and Asphaltene on the Surface Properties of Acidic Crude Oil/Smart Water/Rock System](#), *Energy & Fuels*, **28(11)**: 6820-6829 (2014).

- [43] Lashkarbolooki M., Ayatollahi S., [Effect of Asphaltene and Resin on Interfacial Tension of Acidic Crude Oil/Sulfate Aqueous Solution: Experimental Study](#), *Fluid Phase Equilibria*, **414**: 149-155 (2016).
- [44] Dong Y., Dindoruk B., Ishizawa C., Lewis E.J., [An Experimental Investigation of Carbonated Water Flooding](#), *Society of Petroleum Engineers, Annual Technical Conference and Exhibition* (2011).
- [45] Yang D., Tontiwachwuthikul P., Gu Y., [Interfacial Tensions of the Crude Oil+ Reservoir Brine+ CO₂ Systems at Pressures up to 31 Mpa and Temperatures of 27 C and 58 C](#), *Journal of Chemical & Engineering Data*, **50(4)**: 1242-1249 (2005).
- [46] Riazi M., Golkari A., [The Influence of Spreading Coefficient on Carbonated Water Alternating Gas Injection in a Heavy Crude Oil](#), *Fuel*, **178**: 1-9 (2016).
- [47] Sohrabi M., Kechut N.I., Riazi M., Jamiolahmady M., Ireland S., Robertson G., [Coreflooding Studies to Investigate the Potential of Carbonated Water Injection as an Injection Strategy for Improved Oil Recovery and CO₂ Storage](#), *Transport in porous media*, **91(1)**: 101-121 (2012).
- [48] Sohrabi M., Riazi M., Jamiolahmady M., Kechut N.I., Ireland S., Robertson G., [Carbonated Water Injection \(CWI\)–a Productive Way of Using CO₂ for Oil Recovery and CO₂ Storage](#), *Energy Procedia*, **4**: 2192-2199 (2011).
- [49] Riazi M., Sohrabi M., Jamiolahmady M., [Experimental Study of Pore-Scale Mechanisms of Carbonated Water Injection](#), *Transport in porous media*, **86(1)**: 73-86 (2011).
- [50] Lashkarbolooki M., Riazi M., Ayatollahi S., [Effect of CO₂ and Natural Surfactant of Crude Oil on the Dynamic Interfacial Tensions During Carbonated Water Flooding: Experimental and Modeling Investigation](#), *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **159**: 58-67 (2017).
- [51] Jadhunandan P., Morrow N.R., [Effect of Wettability on Waterflood Recovery for Crude-Oil/Brine/Rock Systems](#), *SPE reservoir engineering*, **10(01)**: 40-46 (1995).
- [52] Buckley J.S., "Mechanisms and Consequences of Wettability Alteration by Crude Oils", PhD Thesis, Heriot-Watt University, (1996).
- [53] Nasralla R.A., Bataweel M.A., Nasr-El-Din H.A., [Investigation of Wettability Alteration by Low Salinity Water](#), *Society of Petroleum Engineers*, (2011).
- [54] Sulak R., [Ekofisk Field: The First 20 Years](#), *Journal of Petroleum Technology*, **43(10)**: 1265-1271 (1991).
- [55] Yousef A.A., Al-Saleh S.H., Al-Kaabi A., Al-Jawfi M.S., [Laboratory Investigation of the Impact of Injection-Water Salinity and Ionic Content on Oil Recovery from Carbonate Reservoirs](#), *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, **14(05)**: 578-593 (2011).
- [56] Hognesen E.J., Strand S., Austad T., [Waterflooding of Preferential Oil-Wet Carbonates: Oil Recovery Related to Reservoir Temperature and Brine Composition](#), *Society of Petroleum Engineers*, (2005).
- [57] Wang W., Gupta A., [Investigation of the Effect of Temperature and Pressure on Wettability Using Modified Pendant Drop Method](#), *Society of Petroleum Engineers*, (1995).

- [58] Buckley J.S., Bousseau C., Liu Y., [Wetting Alteration by Brine and Crude Oil: From Contact Angles to Cores](#), *Spe Journal*, **1(03)**: 341-350 (1996).
- [59] Anderson W.G., [Wettability Literature Survey-Part 4: Effects of Wettability on Capillary Pressure](#), *Journal of petroleum technology*, **39(10)**: 1283-1300 (1987).
- [60] Kumar A., Neale G., Hornof V., [Effects of Connate Water Composition on Interfacial Tension Behaviour of Surfactant Solutions](#), *Journal of Canadian Petroleum Technology*, **23(01)**: (1984).
- [61] Lashkarbolooki M., Hezave A.Z., Ayatollahi S., [The Role of CO₂ and Ion Type in the Dynamic Interfacial Tension of Acidic Crude Oil/Carbonated Brine](#), *Petroleum Science*, **16(4)**: 850-858 (2019).
- [62] Lashkarbolooki M., Ayatollahi S., [Evaluation of Effect of Temperature and Pressure on the Dynamic Interfacial Tension of Crude Oil/Aqueous Solutions Containing Chloride Anion through Experimental and Modelling Approaches](#), *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **96(6)**: 1396-1402 (2018).
- [63] Jeribi M., Almir-Assad B., Langevin D., Henaut I., Argillier J.F., [Adsorption Kinetics of Asphaltenes at Liquid Interfaces](#), *Journal of colloid and interface science*, **256(2)**: 268-272 (2002).
- [64] Lashkarbolooki M., Riazi M., Ayatollahi S., [Design. Investigation of Effects of Salinity, Temperature, Pressure, and Crude Oil Type on the Dynamic Interfacial Tensions](#), *Chemical Engineering Research and Design* **115**: 53-65 (2016).
- [65] Lashkarbolooki M., Riazi M., Ayatollahi S., [Effect of CO₂ and Crude Oil Type on the Dynamic Interfacial Tension of Crude Oil/Carbonated Water at Different Operational Conditions](#), *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **170**: 576-581 (2018).
- [66] Laughlin R.G., [The Aqueous Phase Behavior of Surfactants](#), *Journal of the American Chemical Society*, **117(42)**: 10603 (1994).
- [67] Lashkarbolooki M., Riazi M., Ayatollahi S., [Experimental Investigation of Dynamic Swelling and Bond Number of Crude Oil During Carbonated Water Flooding; Effect of Temperature and Pressure](#), *Fuel*, **214**: 135-143 (2018).
- [68] Hua X.Y., Rosen M.J., [Dynamic Surface Tension of Aqueous Surfactant Solutions: I. Basic Parameters](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **124(2)**: 652-659 (1988).
- [69] Lashkarbolooki M., Ayatollahi S., [Experimental and Modeling Investigation of Dynamic Interfacial Tension of Asphaltenic–Acidic Crude Oil/Aqueous Phase Containing Different Ions](#), *Chinese journal of chemical engineering*, **25(12)**: 1820-1830 (2017).
- [70] Crawford H., Neill G., Bucy B., Crawford P.B., [Carbon Dioxide-a Multipurpose Additive for Effective Well Stimulation](#), *Journal of Petroleum Technology*, **15(03)**: 237-242 (1963).
- [71] Ross G.D., "The Dissolution Effects of Carbonated Water on Oil Reservoir Carbonates: A Study under High Pressure Carbon Dioxide Flood Conditions", Thesis, Heriot-Watt University, (1982).

- [72] Lashkarbolooki M., "Experimental Investigation of Smart Carbonated Water Injection in an Iranian Asphaltenic-Carbonate Oil Reservoir", Thesis, Shiraz University, (2015).
- [73] Buckley J., Takamura K., Morrow N.R., Influence of Electrical Surface Charges on the Wetting Properties of Crude Oils, *SPE reservoir engineering*, **4(03)**: 332-340 (1989).
- [74] Cratin P.D., Mathematical Modeling of Some Ph-Dependent Surface and Interfacial Properties of Stearic Acid, *Journal of dispersion science and technology*, **14(5)**: 559-602 (1993).
- [75] Danielli J.F., The Relations between Surface P H, Ion Concentrations and Interfacial Tension, *Proceedings of the Royal Society of London. Series B-Biological Sciences*, **122(827)**: 155-174 (1937).
- [76] Hartridge H., Peters R.A., Interfacial Tension and Hydrogen-Ion Concentration, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, **101(711)**: 348-367 (1922).
- [77] Peters R.A., Interfacial Tension and Hydrogen-Ion Concentration, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, **133(821)**: 140-154 (1931).
- [78] Duan Z., Sun R., An Improved Model Calculating CO₂ Solubility in Pure Water and Aqueous NaCl Solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 Bar, *Chemical geology*, **193(3-4)**: 257-271 (2003).
- [79] Duan Z., Sun R., Zhu C., Chou I.-M., An Improved Model for the Calculation of Co₂ Solubility in Aqueous Solutions Containing Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, and SO₄²⁻, *Marine Chemistry*, **98(2-4)**: 131-139 (2006).
- [80] Luquot L., Gouze P., Experimental Determination of Porosity and Permeability Changes Induced by Injection of CO₂ into Carbonate Rocks, *Chemical geology*, **265(1-2)**: 148-159 (2009).
- [81] Grigg R.B., McPherson B.J., Svec R.K., Laboratory and Model Tests at Reservoir Conditions for Co₂-Brine-Carbonate Rock Systems Interactions, Citeseer, (2003).
- [82] Sayegh S., Krause F., Girard M., DeBree C., Rock/Fluid Interactions of Carbonated Brines in a Sandstone Reservoir: Pembina Cardium, Alberta, Canada, *SPE formation evaluation*, **5(04)**: 399-405 (1990).
- [83] Lashkarbolooki M., Ayatollahi S., Effects of Asphaltene, Resin and Crude Oil Type on the Interfacial Tension of Crude Oil/Brine Solution, *Fuel*, **223**: 261-267 (2018).
- [84] Lashkarbolooki M., Hezave A.Z., Ayatollahi S., The Role of CO₂ and Ion Type in the Dynamic Interfacial Tension of Acidic Crude Oil/Carbonated Brine, *Petroleum Science*, **16**: 850-858 (2019).