

بررسی تغییر رفتار فازی آب سازندی در اثر ترکیب با آب دریا در فرایند سیلاب زنی به وسیله معادله پی سی سفت الکترولیت

ایمان برزی نژاد، مهدی عصاره*

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

چکیده: آب سازندی نمونه مهمی از محلول های الکترولیتی می باشد. میزان نمک های معدنی حل شده در آب سازندی، بر ویژگی های حجمی تعادلی آب سازندی تأثیر گذار است. در فرایند سیلاب زنی، آب دریا یعنی محلول الکترولیتی با غلظت های بسیار پایین با آب سازند، محلول الکترولیتی با غلظت نمک حل شده به نسبت بالا، ترکیب می شود و بنابراین ویژگی های حجمی و تعادلی آن تغییر می کند. تخمین دقیق ویژگی های آب سازندی، نقش مهمی در تخمین فرایند سیلاب زنی دارد. در این پژوهش، معادله حالت الکترولیت بر پایه معادله حالت پی سی سفت، همراه با نظریه دبای هوکل، برای مدل سازی چگالی و تعادل بخار-مایع محلول های الکترولیتی به کار گرفته شد. در این معادله حالت یون ها مستقل از نمکی که تشکیل دهنده آن هستند در نظر گرفته می شوند و هر یون به دو پارامتر قطر یونی و انرژی پراکنندگی افزون بر پارامترهای معمول سفت، نیاز دارد. در این پژوهش، برای صحت سنجی پیاده سازی این معادله، فشار بخار و چگالی محلول های سدیم کلرید، پتاسیم کلرید، سدیم برمید، سدیم سولفات و لیتیم سولفات و همچنین فشار بخار مخلوط سدیم کلرید و پتاسیم برمید و مخلوط سدیم برمید و پتاسیم کلرید پیش بینی و با داده های تجربی مقایسه شد. سرانجام با استفاده از برنامه صحت سنجی شده، تغییر رفتار فازی آب سازند در اثر ترکیب با آب تزریقی (برای دو مورد مطالعاتی گوناگون) بررسی شد و فشار بخار و حجم مولی ترکیب آن ها پیش بینی شد و با استفاده از این روش مدل سازی تغییر ویژگی های حجمی تعادلی آب سازندی در اثر ترکیب با آب دریا به نسبت های گوناگون بررسی می شود.

کلید واژگان: تزریق آب، آب سازندی، رفتار فازی، محلول های الکترولیت، پی سی سفت الکترولیت.

KEYWORDS: Water flooding, Formation water, Phase behavior, Weak electrolyte, Electrolyte PC-SAFT.

مقدمه

آب سازندی که با هیدروکربن تولیدی در جریان است، آب سازندی نام دارد. مقدار این آب به مشخصه های مخزن و چگونگی قرارگیری چاهها در مقایسه با فازهای مخزن (آب، گاز و نفت) بستگی دارد. این آب جز محلول های الکترولیت قوی به شمار می رود. وقتی هیدروکربن ها از مخزن تخلیه می شوند سطح آب در مخزن بالا می آید. این مقدار

آب سازندی در همه مخازن هیدروکربوری وجود دارد. این به دلیل آن است که پیش از تشکیل تله نفتی، آب مخزن را اشباع کرده است. این آب، آب سازند یا میان بافتی نامیده می شود و دارای مقدار زیادی نمک است. ترکیب آب سازند با توجه به مخازن بسیار متغیر است ولی جزهای اصلی آن Na^+ ، K^+ ، Mg^{2+} ، Fe^{2+} ، Cl^- و SO_4^{2-} هستند.

*E-mail: assarehm@iust.ac.ir

* عهده دار مکاتب

و یا مدل‌های انرژی گیبس اضافی (g^E) استفاده می‌شوند. از سویی، در استفاده از برهم‌کنش‌های برد بلند، نظریه دمای هوکل و یا تقریب کروی متوسط^۲ (MSA) در محاسبه‌ها وارد می‌شود. یکی از پرکاربردترین مدل‌های انرژی آزاد گیبس اضافی مدل پیتزر است که می‌تواند در محاسبه‌ی برهم‌کنش‌های برد کوتاه و برد بلند موجود در تعادل‌های فازی استفاده شود. به طور کلی مدل‌های انرژی آزاد گیبس اضافی با وجود قابل فهم بودن و گستردگی استفاده، قادر به محاسبه چگالی محلول‌های الکترولیتی نیستند. بنابراین، پژوهشگران از معادله‌های حالت استفاده می‌کنند. معادله‌های حالت کاربردی بسیاری در زمینه پیش‌بینی ویژگی‌های فازی در محلول‌های الکترولیتی وجود دارد که در سال‌های اخیر کارایی خود را به خوبی نشان داده‌اند. از موفق‌ترین و به روزترین معادله‌های حالت، معادله حالت سفت^۳ (SAFT) می‌باشد. این خانواده معادله حالت در بسیاری از سامانه‌ها اعم از محلول‌های الکترولیتی، کارایی خود را نشان داده‌اند.

با توسعه‌ی معادله‌های حالت، معادله حالت سفت در اواخر دهه‌ی هشتاد میلادی ارایه شد^۳. معادله‌ی حالت سفت بر پایه‌ی نظریه اغتشاش است که توسط ورتایم^۴ در چهار مقاله ارایه شده‌است^{۷-۴}. مفهوم معادله حالت سفت با توجه به شکل ۱ قابل درک می‌باشد. با توجه به این شکل، نخست، فرض می‌شود سیال از کره‌های سخت هم‌اندازه تشکیل شده است. کره سخت به معنی کره غیر قابل نفوذ و انعطاف است یعنی مرکزهای دو ملکول کروی همسان نمی‌توانند فاصله‌ی کم‌تر از دو برابر شعاع داشته باشند و این در مقابل تعریف کره نرم قرار دارد. سپس یک پتانسیل پخش مانند پتانسیل لnard جونز^۵ و یا چاه مربعی^۶ برای به حساب آوردن جاذبه‌ی بین کره‌ها افزوده می‌شود. پس از آن هر کره را به عنوان دو یا چند نقطه‌ی چسبیده در نظر می‌گیرند که توانایی تشکیل زنجیره را دارند، و سرانجام در مکان‌های ویژه‌ای از زنجیره، نیروهای بین مولکولی مکانی خاصی معرفی می‌شوند که توانایی تجمع زنجیره‌ها را دارند (پیوندهای هیدروژنی). با این نگرش انرژی آزاد هلمهولتز باقی‌مانده به صورت جمعی از سه انرژی بیان می‌شود. انرژی هلمهولتز هر بخش که خود شامل جمله‌های کره سخت و پراکندگی است. انرژی هلمهولتز تشکیل زنجیره و انرژی هلمهولتز جمعی است. به دلیل تقسیم‌بندی انرژی هلمهولتز به سه بخش متفاوت، انواع متفاوتی از معادله حالت سفت ارایه شده است. معادله‌ی سفت

به احتمال زیاد در طول تولید افزایش می‌یابد. آب سازندی ممکن است در میدان‌هایی که تا به حال آب سازندی کمی داشته و یا هیچ آب سازندی نداشته‌اند، به طور ناگهانی اتفاق بیفتد^۱. سیلاب‌زنی روشی برای افزایش بازده جابجایی نفت از مخازن می‌باشد. دلایل این موفقیت می‌تواند شامل این موردها باشد: آب، سیال تزریقی مؤثری برای جا به جایی نفت‌هایی با گرانش سبک تا متوسط می‌باشد. تزریق آب به سازندهای نفتی، با ریسک و هزینه است. آب در دسترس و مهم‌تر از همه ارزان است. سیلاب‌زنی هزینه‌های عملیاتی کم‌تری را در مقایسه با روش‌های دیگر افزایش تولید دارد. هدف از سیلاب‌زنی مخزن افزایش بازیافت نفت می‌باشد. از آنجا که سیلاب‌زنی به عنوان فرایندی فیزیکی برای حفظ فشار مخزن و راندن نفت به چاه‌های تولیدی می‌باشد، توجه کم‌تری به نقش شیمیایی آب تزریقی و تأثیر آن بر روی بازیافت نفت شده است. دو مشکل اساسی‌تر در طراحی عملیات سیلاب‌زنی (۱) تعیین ناسازگاری شیمیایی آب‌ها و (۲) پیش‌بینی تأثیر این ناسازگاری بر روی عملیات‌های میدانی در آینده می‌باشند. این پیش‌بینی باید نوع، مقدار و مکان همه‌ی آسیب‌های آینده را به سبب این ناسازگاری شیمیایی پوشش دهد. با این وجود، به سختی منبع حجیمی از آب سازگار با همه‌ی مواد مخزن در دسترس می‌باشد. آب مخزن با سنگ، هیدروکربن‌ها و مواد موجود در مخزن در تعادل است. در تعادل است. آب تزریقی باید تعادل ترمودینامیکی را با همه‌ی جامدها و سیال‌های موجود در مخزن برقرار کند^۲.

بررسی تعادل‌های ترمودینامیکی سامانه‌های دارای ذرات باردار (الکترولیت) و نیروهای تجمع‌ی با سامانه‌های معمولی (مانند ترکیب غالب نفت یا گاز) بسیار متفاوت است. وجود نیروهای الکترواستاتیکی میان یون‌ها و مولکول‌های قطبی باعث انحراف بسیار زیاد این سامانه‌ها از حالت ایده‌آل می‌شود. در نتیجه معادله‌های ترمودینامیکی به کار رفته در این سامانه‌ها باید توانایی در برگرفتن اثر این نیروهای الکترواستاتیکی بر تعادلات فازی را داشته باشند. برای این منظور در کنار برهم‌کنش‌های برد کوتاه حاصل از نیروهای جاذبه و دافعه، برهم‌کنش‌های برد بلند اجزای یونی نیز برای پیش‌بینی تعادل‌های فازی الکترولیت‌ها لازم می‌باشد. برای پیش‌بینی تعادل‌های ترمودینامیکی در استفاده از برهم‌کنش‌های برد کوتاه، از معادله‌های حالت^۱ (EOS)

(۱) Equation of state

(۳) Statistical Associating Fluid Theory

(۵) Lennard-Jones

(۲) Mean spherical approximation

(۴) M. Wertheim

(۶) Square well

به خوبی توصیف کردند [۱۲]. اسپرینگر^{۱۴} و همکاران با استفاده از فرمول‌های بهبود یافته‌ی معادله حالت سفت - وی آر که دما، چگالی و اجزای حلال را در ثابت دی الکتریک محلول در نظر گرفته، به مطالعه‌ی ویژگی‌های ترمودینامیکی مانند فشار بخار، ضریب فعالیت و چگالی محلول نمک‌های الکترولیت قوی و مخلوط نمک‌ها پرداختند [۱۳]. تان^{۱۵} و همکاران و جی^{۱۶} و همکاران با ادغام معادله حالت سفت و مدل اولیه محدود کننده^{۱۷} معادله حالت سفت ۱- آر پی ام^{۱۸} را معرفی کردند [۱۴، ۱۵]. تان و همکاران ضریب فعالیت میانگین، چگالی، ضریب اسمزی و فشار بخار چند محلول آبی هالیدهای قلیایی را با استفاده از سفت ۱- آر پی ام محاسبه کردند [۱۵]. جی و همکاران معادله سفت ۱- آر پی ام را برای محلول‌های دارای دو نمک با استفاده از قانون ترکیبی برای قطر هیدراسیون توسعه دادند [۱۴]. تان و همکاران معادله حالت الکترولیتی سفت ۱- آر پی ام را برای یون‌های دو ظرفیتی با کم کردن تغییرهای پارامتر عرضی پتانسیل چاه مربعی به کار بردند که از این معادله به عنوان سفت ۲ یاد برده می‌شود [۱۶]. جی و همکاران نیز معادله حالت سفت ۲- آر پی ام را برای محلول‌های آبی چند نمکی توسعه داد [۱۷]. آن‌ها همچنین با استفاده از این معادله حالت ویژگی‌های محلول‌های تک نمکی را در بازه‌ی دمایی ۲۹۸/۱۵-۴۷۳/۱۵ کلوین، فشاری ۱-۱۰۰۰ بار و غلظتی ۰-۶ مولال شرح دادند [۱۸]. چکجر^{۱۹} و همکاران پارامترهای معادله حالت ای سی پی ای^{۲۰} را با استفاده از انحلال‌پذیری نمک‌ها تعیین کردند و با مقایسه‌ی این مدل با مدل توسعه یافته یونیکواک^{۲۱} نشان دادند که معادله حالت ای سی پی ای نتیجه‌های دقیق‌تری در توصیف انحلال‌پذیری در اختیار قرار می‌دهد در حالی که مدل توسعه یافته یونیکواک ضریب فعالیت را بهتر توصیف می‌کند [۱۹]. آن‌ها همچنین پارامترهای ویژه یونی برای ۱۰ کاتیون و ۷ آنیون را با استفاده از داده‌های ۵۵ نمک در بازه‌ی دمایی ۲۷۳/۱۵ الی ۵۰۰ کلوین و تا قدرت یونی ۶ مولال بهینه کردند [۲۰]. وو و پرزنیتز^{۲۲} از یک مدل الکترولیتی بر مبنای

با توجه به جمله انرژی پراکندگی به کار گرفته شده در آن، به سفت اصلی^۱، سی کی سفت^۲، سفت ساده شده^۳، ال جی سفت^۴، سفت نرم^۵، سفت - وی آر^۶ و پی سی سفت^۷ در دو شکل اصلی و ساده شده‌ی آن تقسیم‌بندی می‌شود. هر دو معادله‌ی حالت سفت اصلی و سی کی سفت به عنوان سفت اصلی شناخته می‌شوند. معادله حالت سفت و انواع آن در بسیاری از سامانه‌ها اعم از محلول‌های الکترولیتی نیز استفاده شده است. در سفت - وی آر و بیش‌تر مدل‌های سی پی ای^۸ از تقریب متوسط کروی برای تخمین سهم یونی استفاده شده است. لیو^۹ و همکاران معادله سفت را به همراه نظریه تقریب متوسط کروی در پیش‌بینی ضریب فعالیت میانگین، ضریب اسمزی و چگالی محلول برای ۱۵ محلول هالید فلزهای قلیایی به کار بردند [۸]. گالینو^{۱۰} و همکاران برهمکنش‌های برد بلند کولمبی یونی - یونی را با نظریه دبی - هوکل و تقریب متوسط کروی و برهمکنش‌های برد بلند آب - آب و یون - آب را با استفاده از برهمکنش‌های پراکندگی چاه مربعی که با بسط معادله درجه دوم دما حل می‌شوند در معادله حالت سفت - وی آر ادغام کردند. آن‌ها این روش را برای محاسبه‌ی فشار بخار و چگالی ۹ محلول الکترولیت قوی (هالیدهای فلز قلیایی) [۹] به کار بردند. ویلگاس^{۱۱} و همکاران معادله سفت - وی آر را به همراه نظریه تقریب متوسط کروی توسعه دادند و در آن اثرهای جفت یون‌ها و برهمکنش‌های تجمعی بین آب و یون‌ها را مورد بررسی قرار دارند. آن‌ها از این معادله (SAFT-VRE) برای توصیف ترمودینامیک و تعادل فازی محلول هالیدهای فلز قلیایی استفاده کردند [۱۰]. بهزدی و همکاران معادله سفت - وی آر را به همراه نظریه تقریب متوسط کروی و پتانسیل یوکاوا^{۱۲} برای مدل‌سازی ۷ حلال دارای پیوند هیدروژنی و ۲۳ محلول آبی و الکلی الکترولیت به کار بردند [۱۱]. پاتل^{۱۳} و همکاران به بررسی تأثیر حضور نمک بر انحلال‌پذیری آلکان‌ها در آب با استفاده از توسعه‌ی معادله حالت سفت - وی آر به همراه نظریه تقریب متوسط کروی پرداختند. آن‌ها رفتار فازی مخلوط‌های دوتایی آب و آلکان را با استفاده از روشی نظری با در نظر گرفتن دو پارامتر تنظیم‌پذیر غیر همانند که قابل انتقال برای آلکان‌های دیگر هستند،

(۱) Original SAFT

(۳) Simplified SAFT

(۵) Soft-SAFT

(۷) PC-SAFT

(۹) Zhiping Liu

(۱۱) A. Gill-Villegas

(۱۳) B. H. Patel

(۱۵) Sugata P. Tan

(۱۷) Restricted Primitive Model

(۱۹) Andres Schljajker

(۲۱) Extended UNIQUAC

(۲) CK-SAFT

(۴) LJ- SAFT

(۶) SAFT-VR

(۸) Cubic Plus Association

(۱۰) A. Galindo

(۱۲) Yukawa

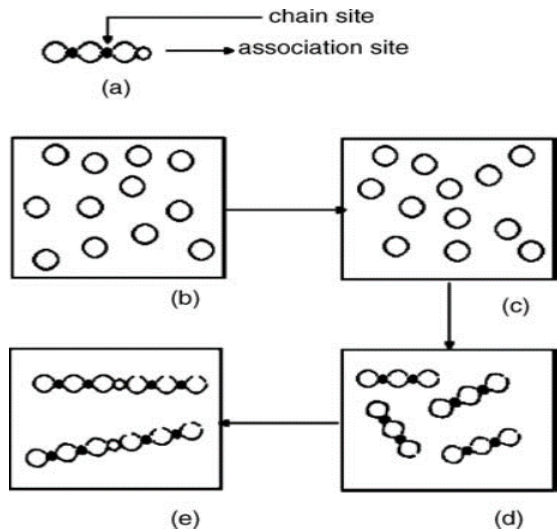
(۱۴) Jens M.A. Schrekenberg

(۱۶) Xiaoyan Ji

(۱۸) SAFT1-RPM

(۲۰) eCPA

(۲۲) Jianzhong Wu and John M. Prausnitz



شکل ۱. روش تشکیل یک مولکول در معادله حالت سفت [۹]

سامانه اوره - نمک - آب پرداختند [۳۱]. شادلو و همکاران با استفاده از معادله حالت ای پی سی سفت ضریب فعالیت میانگین و چگالی محلول‌های الکترولیتی آبی تک نمکی و چند نمکی را در دو حالت تجمعی و غیر تجمعی فرض کردن یون‌ها محاسبه و پارامترهای معادله حالت پی سی سفت را برای آب و یون‌ها تنظیم کردند [۳۲، ۳۳]. در مهندسی مخازن محاسبه‌های فشار بخار و چگالی آب سازندی از چند منظر اهمیت دارد. چگالی آب سازندی در تعیین آثار ثقلی آب سازند و همچنین در محاسبه گرانی آب سازندی مهم است. هنگامی که تزریق آبی با شوری متفاوت با آب سازند به یک سازند داریم، ویژگی‌های جریانی و حجمی آب از چاه‌های تولیدی به تزریقی به طور مرتب در حال تغییر است. فشار بخار آب سازندی نیز از چند منظر اهمیت دارد. با استفاده از این پارامتر قابلیت انحلال گاز های غیر هیدروکربنی و همچنین هیدروکربن های سبک در آب تعیین می‌شود که در مطالعات به دام اندازی کربن دی اکسید در سازندهای زیر زمینی دارای اهمیت است. همچنین، می‌تواند در مطالعات مربوط به محتوای آب گاز تولیدی در مخازن گاز میعانی به کار رود.

در این پژوهش، سامانه‌های الکترولیتی ناشی از اختلاط آب تزریقی با آب سازند بررسی و فشار بخار و حجم مولی این سامانه‌ها را به دست آمد. برای محاسبه برهم‌کنش‌های بین مولکولی برد کوتاه، از معادله حالت پی سی سفت استفاده شده است. در معادله حالت پی سی سفت، وجود نیروهای بین مولکولی دافعه، پراکندگی و تجمعی به حساب آورده شده است، ولی حضور یون‌های الکتریکی در این معادله‌ها لحاظ نشده

معادله حالت پنگ - رابینسون^۱ به همراه نظریه تقریب متوسط کروی و جمله الکترواستاتیکی بورن برای تعادل بخار - مایع استفاده کردند [۲۱]. کامراتی و سادوسکی با استفاده از معادله حالت پی سی سفت به همراه نظریه دبای - هوکل که ای پی سی سفت نام دارد، پارامتر قطر بخش و انرژی پراکندگی را برای هر یون با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی متناسب و فشار بخار و چگالی محلول‌های الکترولیتی برای ۱۲ نمک و فشار بخار محلول‌های دو نمکی را تا غلظت بالا محاسبه کردند [۲۲]. لی و کیم^۲ معادله حالت پی سی سفت را به همراه نظریه تقریب متوسط کروی برای محلول‌های الکترولیتی با در نظر گرفتن تجمع برای یون‌ها به کار بردند. در این معادله پارامتر حجم تجمعی را ۰/۰۰۱ فرض می‌شود [۲۳]. هلد و همکاران معادله حالت پی سی سفت را به همراه نظریه دبای - هوکل برای پیش‌بینی ویژگی‌های فازی ۱۱۵ سامانه الکترولیتی قوی شامل یک نمک در دمای ۲۵ درجه سلسیوس استفاده کردند که برای هر یون دو پارامتر قطر بخش و انرژی پراکندگی با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی چگالی و ضریب فعالیت یونی میانگین تنظیم شده‌اند [۲۴]. آن‌ها همچنین این معادله حالت را برای الکترولیت‌های ضعیف به کار بردند که بیانگر تطابق مناسب ضریب فعالیت یونی میانگین و ضریب فعالیت آب با داده‌های آزمایشگاهی آن‌ها می‌باشد. همچنین با استفاده از این معادله قادر به مدل‌سازی ضریب فعالیت میانگین یونی نمک‌های روی شدند [۲۵]. هلد و همکاران ضریب فعالیت یونی میانگین، چگالی‌های مایع و ضریب اسمزی محلول‌های تک نمکی الکل که شامل یون‌های تک ظرفیتی هستند را با استفاده از معادله حالت ای پی سی سفت مدل‌سازی کرده و پارامترهای یونی قطر بخش و انرژی پراکندگی را با استفاده از ضریب‌های اسمزی و چگالی محلول تنظیم کردند [۲۶]. آن‌ها با در نظر گرفتن برهم‌کنش‌های پراکندگی بین یون‌ها موفق به توصیف دقیقی از محلول‌های الکترولیتی با غلظت‌های بالا، محلول‌های الکترولیتی ضعیف بدون احتساب تشکیل جفت یون و قادر به مدل کردن تعادل‌های فازی محلول‌های شامل آب، حلال‌های آلی، نمک‌ها و آمینو اسیدها در غلظت‌های بالا با تطابق مناسب با داده‌های آزمایشگاهی شدند [۲۷]. رچکه^۳ و همکاران با استفاده از معادله حالت پی سی سفت و نظریه دبای - هوکل سامانه‌های دو فازی آبی شامل پلیمر و نمک‌های آلی و غیر آلی را مدل‌سازی کردند [۲۸-۳۰]. صادقی و همکاران با استفاده از معادله حالت ای پی سی سفت به پیش‌بینی ضریب فعالیت، ضریب اسمزی، چگالی و انحلال‌پذیری

(۱) Peng-Robinson equation of state

(۳) Thomas Reschke

(۲) Bong-Seop Lee and Ki-Chang Kim

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1-\xi_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\xi_2}{(1-\xi_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\xi_2^2}{(1-\xi_3)^3} \quad (6)$$

$$\xi_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n, \quad n \in \{0,1,2,3\} \quad (7)$$

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0.12 \exp \left(-3 \frac{\epsilon_i^\circ}{k_B T} \right) \right] \quad (8)$$

در رابطه‌های بالا X_i و m_i به ترتیب جزء مولی و تعداد بخش‌های جزء i را نشان می‌دهند. تابع توزیع شعاعی که تابع قطر بخش جزء i می‌باشد، با نماد g_{ii}^{hs} نشان داده می‌شود. ρ, d_i, σ_i, k_B و T به ترتیب قطر کره‌ی نرم، قطر کره‌ی سخت، چگالی عددی، دمایی مطلق و ثابت بولتزمن را نشان می‌دهند.

نیروهای بین مولکولی پراکندگی در انرژی آزاد هلمهولتز به صورت زیر تعریف می‌شود [۳۴]:

$$\tilde{a}^{disp} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \epsilon^\circ \sigma^3} - \pi\rho m C_1 I_2(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \epsilon^{\circ 2} \sigma^3} \quad (9)$$

$$C_1 = \left(1 + Z^{hn} + P \frac{\partial Z^{hc}}{\partial P} \right)^{-1} = \left(1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-\bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right)^{-1} \quad (10)$$

$$\overline{m^2 \epsilon^\circ \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}^\circ}{k_B T} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (11)$$

$$\overline{m^2 \epsilon^{\circ 2} \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}^\circ}{k_B T} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (12)$$

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \eta^i \quad (13)$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \eta^i \quad (14)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (15)$$

$$\epsilon_{ij}^\circ = \sqrt{\epsilon_i^\circ \epsilon_j^\circ} (1 - k_{ij}) \quad (16)$$

است. بنابراین، معادله حالت پی سی سفت با استفاده از نظریه دمای هوکل که معادله حالت ای پی سی سفت نامیده می‌شوند، وجود نیروهای الکترواستاتیکی را در محلول‌های الکترولیتی، در نظر می‌گیرد. در ادامه به بررسی این معادله حالت می‌پردازیم.

معادله حالت ای پی سی سفت

انرژی آزاد هلمهولتز

معادله حالت ای پی سی سفت، دارای پنج پارامتر می‌باشد، که این پارامترها عبارتند از تعداد بخش‌ها (m) ، قطر بخش (σ) ، انرژی پراکندگی (ϵ) ، حجم تجمعی $(\kappa^{A_i B_i})$ و انرژی تجمعی $(\epsilon^{A_i B_i})$. دو پارامتر آخر فقط در زمانی که مولکول‌ها قابلیت ایجاد تجمع داشته باشند مانند آب، الکل‌ها و آمین‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند.

انرژی هلمهولتز آزاد باقی‌مانده کاهش یافته در معادله حالت ای پی سی سفت به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} + \tilde{a}^{assoc} + \tilde{a}^{ion} \quad (1)$$

$\tilde{a}^{ion}, \tilde{a}^{disp}, \tilde{a}^{assoc}$ و \tilde{a}^{ion} به ترتیب انرژی آزاد هلمهولتز زنجیره کره سخت، انرژی هلمهولتز پراکندگی، انرژی هلمهولتز تجمعی و انرژی هلمهولتز یونی می‌باشند. انرژی هلمهولتز زنجیره کره سخت (\tilde{a}^{hc}) به‌دست‌آمده از نیروهای بین مولکولی دافعه‌ای کره‌های سخت و تشکیل زنجیره می‌باشد، که به صورت زیر تعریف می‌شود [۳۴]:

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m} \tilde{a}^{hs} + \tilde{a}^{chain} \quad (2)$$

که \tilde{a}^{hs} و \tilde{a}^{chain} به ترتیب، انرژی هلمهولتز کره‌های سخت و انرژی هلمهولتز تشکیل زنجیره می‌باشند و \bar{m} تعداد متوسط بخش‌ها در مخلوط می‌باشد. عبارات معرفی شده در رابطه‌ی بالا به صورت زیر تعریف می‌شوند [۳۴]:

$$\tilde{a}^{chain} = - \sum_i x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}) \quad (3)$$

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (4)$$

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\xi_0} \left[\frac{3\xi_1 \xi_2}{(1-\xi_3)} + \frac{\xi_2^3}{\xi_3 (1-\xi_3)^2} + \left(\frac{\xi_2^3}{\xi_3} - \xi_0 \right) \ln(1-\xi_3) \right] \quad (5)$$

که k وارون طول دبابی نامیده می‌شود و به شکل زیر تعریف می‌شود [۲۴]:

$$k = \left(\frac{N_A}{k_B T \varepsilon} \sum_i q_i^2 c_i \right)^{0.5} = \left(\frac{\rho e^2}{k_B T \varepsilon} \sum_i z_i^2 x_i \right)^{0.5} \quad (23)$$

$$X_i = \frac{3}{(Ka_i)^3} \left[\frac{3}{2} + \ln(1 + Ka_i) + \frac{1}{2}(1 + Ka_i)^2 \right] \quad (24)$$

$$q_i = z_i e \quad (25)$$

در رابطه‌های بالا e نشان‌دهنده بار الکترون و a_i قطر هر یون می‌باشد. Z_i ، q_i ، C_i ، ρ و N_A به ترتیب، تعداد بار یون، بار یون، غلظت مولی، چگالی عددی و عدد آووگادرو می‌باشند.

ضریب تراکم پذیری

محاسبه‌ی ضریب فعالیت با استفاده از معادله‌های حالت بسیار پیچیده می‌باشد. برای محاسبه‌ی ضریب فعالیت نخست باید معادله‌های فشار را به منظور دست‌یابی به چگالی محلول حل کرده و پس از دست‌یابی به چگالی مولی محلول و محاسبه‌ی ضریب فوگاسیته هر جزء در مخلوط، ضریب فعالیت هر جزء را محاسبه کنیم. فشار سامانه‌های دارای الکترولیت بر حسب پاسکال به شکل زیر محاسبه می‌شود [۲۴]:

$$P = Z k_B T \rho_N \left(10^{10} \frac{A}{m} \right)^3 \quad (26)$$

که Z ضریب تراکم‌پذیری و ρ_N چگالی عددی سامانه بر حسب $\left(\frac{1}{m^3}\right)$ می‌باشد.

ضریب تراکم‌پذیری با استفاده از روابط ترمودینامیکی به شکل زیر ارایه می‌شود:

$$Z = 1 + \eta \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial \eta} \right)_{T, x_i} = 1 + Z^{hc} + Z^{disp} + Z^{assoc} + Z^{ion} \quad (27)$$

Z^{hc} ، Z^{disp} ، Z^{assoc} و Z^{ion} به ترتیب، ضریب تراکم‌پذیری زنجیره کرات سخت، پراکندگی، تجمعی و یونی را نشان می‌دهند. ضریب تراکم‌پذیری در زنجیره کره سخت را می‌توان به صورت زیر بیان کرد [۳۴]:

برای جمله‌های I_1 ، I_2 و C_1 به منبع مربوطه مراجعه شود [۳۴]. ضریب‌های a_i و b_i به طول زنجیره وابسته هستند [۳۴]. در معادله‌ی بی‌سفت الکترولیت، انرژی هلمهولتز تجمعی به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\tilde{a}^{assoc} = \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \left[\ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right] + \frac{1}{2} M_i \right] \quad (17)$$

که M_i تعداد مکان‌های تجمعی در مولکول i است. X^{A_i} به عنوان جزء مولی مولکول‌های i که در مکان A در مخلوط با سایر اجزاء غیر پیوندی هستند، توصیف می‌شود و به صورت زیر ارایه می‌شود:

$$X^{A_i} = \left(1 + \rho \sum_i \sum_{B_j} x_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right)^{-1} \quad (18)$$

$$\Delta^{A_i B_j} = (\sigma_{ij}^3) \kappa^{A_i B_j} g_{ij} \left(d_{ij} \right) \left[\exp \left(\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{k_B T} \right) - 1 \right] \quad (19)$$

در رابطه‌های بالا $\Delta^{A_i B_j}$ ، $\kappa^{A_i B_j}$ و $\epsilon^{A_i B_j}$ به ترتیب، طول تجمعی، حجم تجمعی و انرژی تجمعی می‌باشند. در رابطه‌های بالا چگالی، چگالی عددی می‌باشد. در محاسبه‌ی انرژی تجمعی باید همه‌ی برهم‌کنش‌های مکان - مکان و غیر صفر را با توجه به طرح به کار گرفته شده برای مولکول تجمعی در نظر گرفت. برای مولکول‌های تجمعی مدل‌هایی با یک، دو، سه و چهار مکان تجمعی در نظر گرفته شده است. در این مطالعه برای مولکول‌های تجمعی طرح $2B$ به کار رفته است. در این طرح، $\Delta^{AB} \neq 0$ ، $\Delta^{AA} = \Delta^{BB} = 0$ می‌باشد و $X^A = X^B$ در نظر گرفته می‌شود. حجم تجمعی X^A و X^B با استفاده از الگوریتم شکل ۲ محاسبه می‌شود. حجم تجمعی و انرژی تجمعی با استفاده از رابطه‌های ترکیبی ویلیامز و سندلر محاسبه می‌شوند [۳۵]:

$$\epsilon^{A_i B_j} = \frac{1}{2} (\epsilon^{A_i B_i} + \epsilon^{A_j B_j}) \quad (20)$$

$$\kappa^{A_i B_j} = \sqrt{\kappa^{A_i B_i} \kappa^{A_j B_j}} \left(\frac{\sqrt{\sigma_{ii} \sigma_{jj}}}{\frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})} \right)^3 \quad (21)$$

در این پژوهش، برای بیان نیروهای الکترواستاتیکی بلند برد از نظریه دبابی - هوکل استفاده شده است [۲۲].

$$\tilde{a}^{ion} = - \frac{K}{12 \pi \varepsilon} \sum_i x_i q_i^2 \chi_i \quad (22)$$

$$Z^{assoc} = -\frac{1}{2} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial \rho} \right) \sum_i \sum_{A_i} x_i d(A_i) (1 - X^{A_i}) \quad (33)$$

$$\sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X^{A_i}) = \rho \sum_i \sum_j x_i x_j \sum_{A_i} \sum_{B_j} X^{A_i} X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \quad (34)$$

نخست با استفاده از رابطه‌ی زیر فشار ناشی از برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بلند برد را محاسبه می‌کنیم [۲۲].

$$p^{elec} = -\frac{K\rho_N}{24\pi\epsilon} \sum_k x_k q_k^2 \sigma_k \quad (35)$$

$$\sigma_k = -2\chi_k + \frac{3}{1 + \kappa a_k} \quad (36)$$

سرانجام با استفاده از رابطه‌ی زیر ضریب تراکم‌پذیری یونی به دست می‌آید:

$$Z^{elec} = \frac{p^{elec}}{k_B T \rho_N \left(10^{10} \frac{\text{\AA}}{m} \right)^3} \quad (37)$$

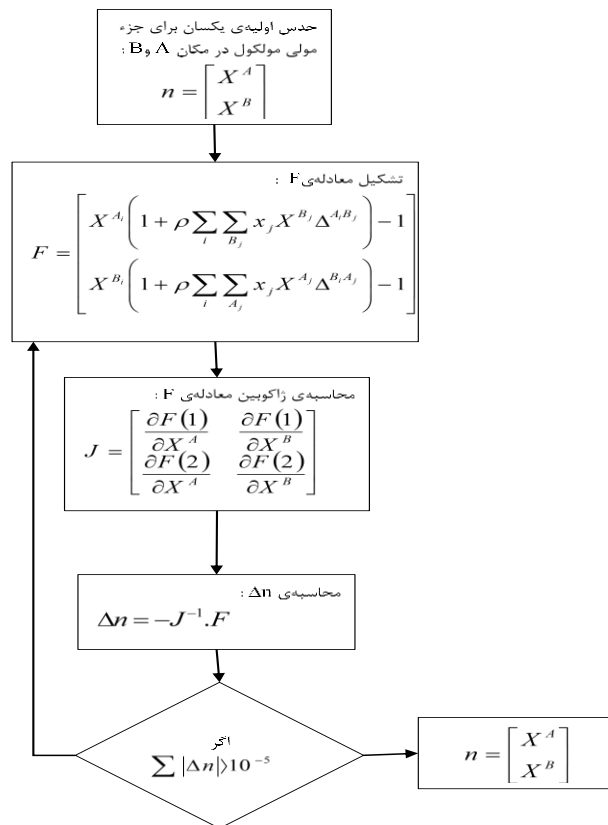
پتانسیل شیمیایی

از آنجایی که روش معادله‌های حالت، ضعف‌های موجود در روش انرژی آزاد گیبس اضافی را ندارند، برای توصیف تعادل‌های فازی در فشارهای بالا یا نزدیک ناحیه‌های بحرانی کاربرد بسیاری دارند. در این روش، معادله حالت فشار با مشتق‌گیری از عبارت انرژی آزاد هلمهولتز به دست می‌آید. مدل‌سازی محلول‌های الکترولیت به این روش دارای پیچیدگی‌های بسیاری می‌باشد. فشار، پتانسیل شیمیایی و ضریب فوگاسیته یک محلول با کمک رابطه‌های زیر قابل محاسبه‌اند:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} \quad (38)$$

$$RT \ln \phi_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - RT \ln Z \quad (39)$$

که T ، V ، n و n_i به ترتیب دمای مطلق، حجم کل، تعداد کل مول‌ها و تعداد مول‌های جزء i است. ضریب فوگاسیته به صورت تابعی از دما، حجم و ترکیب درصد اجزاء و با استفاده از پتانسیل شیمیایی اجزاء بر اساس روابط زیر، قابل دست‌یابی است [۳۴].



شکل ۲. فلوجارت محاسبه X^A و X^B

$$Z^{hc} = \bar{m} Z^{hs} + Z^{chain} \quad (28)$$

$$Z^{chain} = -\sum_i x_i (m_i - 1) (g_{ii}^{hs})^{-1} \rho \frac{\partial g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} \quad (29)$$

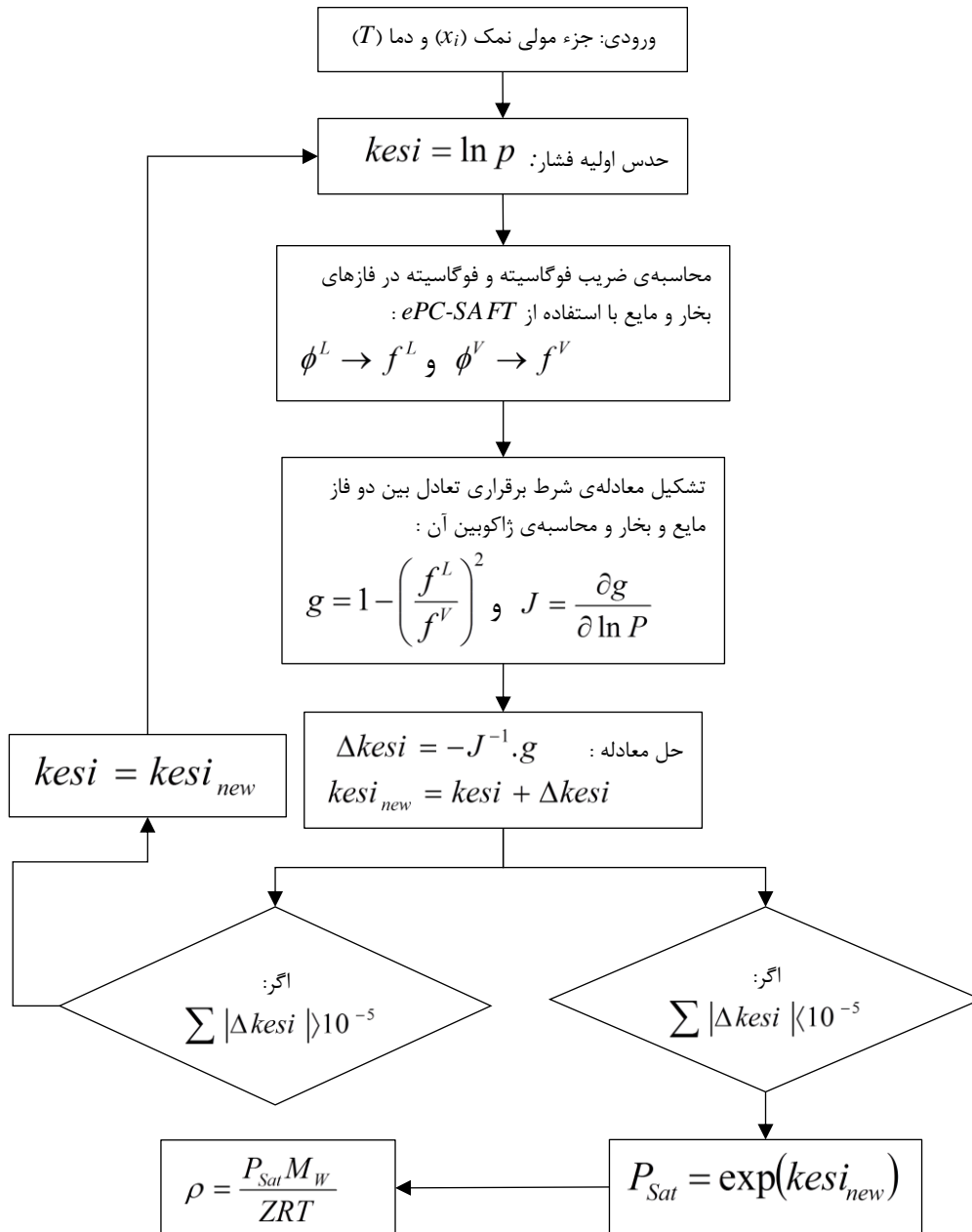
$$Z^{hs} = \frac{\xi_3}{(1 - \xi_3)} + \frac{3\xi_1 \xi_2}{\xi_0 (1 - \xi_3)^2} + \frac{3\xi_2^3 - \xi_3 \xi_2^3}{\xi_0 (1 - \xi_3)^3} \quad (30)$$

ضریب تراکم‌پذیری پراکندگی به صورت زیر بیان می‌شود [۳۴]:

$$Z^{disp} = -2\pi\rho \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} \frac{1}{m^2 \epsilon^0 \sigma^3} - \pi\rho \bar{m} \left[C_1 \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} + C_2 \eta I_2 \right] \frac{1}{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} \quad (31)$$

$$C_2 = \frac{\partial C_1}{\partial \eta} = -C_1^2 \left(\frac{-4\eta^2 + 20\eta + 8}{m(1-\eta)^2} + \frac{2\eta^2 + 12\eta^2 - 48\eta + 40}{[(1-\eta)(2-\eta)]^3} \right) \quad (32)$$

ضریب تراکم‌پذیری تجمعی نیز به صورت زیر بیان می‌شود:



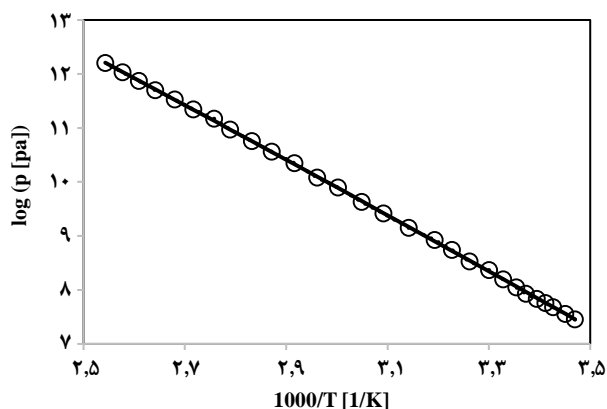
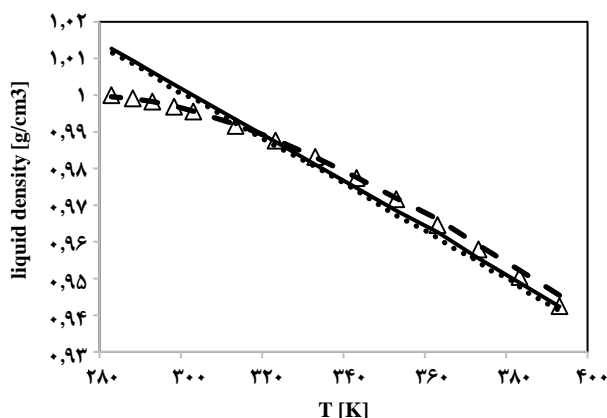
شکل ۳. فلوجارت محاسبه فشار بخار و چگالی

با توجه به رابطه‌ی بالا برای محاسبه‌ی پتانسیل شیمیایی باید مشتق‌های انرژی هلمهولتز باقی‌مانده نسبت به جزء مولی را بررسی کنیم. مشتق انرژی هلمهولتز زنجیره کره سخت نسبت به جزء مولی برابر است با:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{hc}}{\partial X_k}\right)_{T,\rho,X_{j \neq k}} = m_k \tilde{a}^{hs} + \bar{m} \left(\frac{\partial \tilde{a}^{hs}}{\partial X_k}\right)_{T,\rho,X_{j \neq k}} + \left(\frac{\partial \tilde{a}^{chain}}{\partial X_k}\right)_{T,\rho,X_{j \neq k}} \quad (42)$$

$$\ln \varphi_k = \frac{\mu_k^{res}(T,V)}{k_B T} - \ln Z \quad (40)$$

$$\frac{\mu_k^{res}(T,V)}{k_B T} = \tilde{a}^{res} + (Z+1) + \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial X_k}\right)_{T,V,X_{i \neq k}} - \sum_i^N X_j \left(\frac{\partial \tilde{a}^{res}}{\partial X_j}\right)_{T,V,X_{i \neq j}} \quad (41)$$



شکل ۴. (بالا) چگالی آب خالص محاسباتی با پارامترهای کامراتی (—)، محاسباتی با پارامترهای هلد (---)، محاسبه شده توسط کامراتی [۲۲] (●) و داده‌های تجربی [۲۲] (Δ) (پایین). فشار بخار آب خالص محاسباتی با پارامترهای کامراتی (—) و محاسبه شده توسط کامراتی (●) (۰۰۰۰).

محلول آب و یک نمک

برای محاسبه‌ی فشار بخار و چگالی در محلول‌های الکترولیتی چند فرض باید در نظر گرفته شود: ۱، فاز بخار به دلیل غیرفرار در نظر گرفتن الکترولیت تنها شامل آب می‌باشد. ۲، الکترولیت‌های مورد نظر الکترولیت قوی در نظر گرفته می‌شوند و به‌طور کامل به یون‌های سازنده تفکیک می‌شوند. ۳، برهم‌کنش‌های پراکندگی فقط بین مولکول‌های آب با یکدیگر و بین یون‌ها با مولکول‌های آب اعمال می‌شود و برهم‌کنش‌های پراکندگی بین یون‌ها صفر در نظر گرفته می‌شوند. برهم‌کنش‌های تجمعی نیز تنها بین مولکول‌های آب در نظر گرفته می‌شوند. در این مطالعه از هیچ پارامتر تنظیم‌کننده برهم‌کنش (k_{ij}) نیز استفاده نمی‌شود. شکل ۵ الی شکل ۷ تطابق بسیار خوبی بین داده‌های تجربی و محاسبه شده توسط کامراتی با مقدارهای محاسبه‌شده را برای چگالی و فشار بخار محلول‌های الکترولیتی گوناگون را در برخی از دماها نشان می‌دهد.

مشتق انرژی هلمهولتز تجمعی نسبت به جزء مولی به صورت زیر بیان می‌شود [۲۶]:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{\text{assoc}}}{\partial X_k} \right) = \sum_{A_i} \ln X^{A_i} - \quad (43)$$

$$\frac{\rho}{2} \left(\sum_i \sum_j X_i X_j \sum_{A_i B_j} X^{A_i} X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right) \frac{\partial \ln g}{\partial X_k}$$

در این صورت مشتق انرژی هلمهولتز یونی نسبت به جزء مولی خواهد شد [۲۲]:

$$\left(\frac{\partial \tilde{a}^{\text{ion}}}{\partial x_k} \right) = - \frac{q_j^2 \kappa}{24 \pi k_B T \epsilon} \left[2 \chi_j + \frac{\sum_k x_k q_k^2 \sigma_k}{\sum_k x_k q_k^2} \right] \quad (44)$$

همه متغیرهای معرفی شده در رابطه‌های بالا به جزئیات در بخش‌های پیشین توضیح داده شده است.

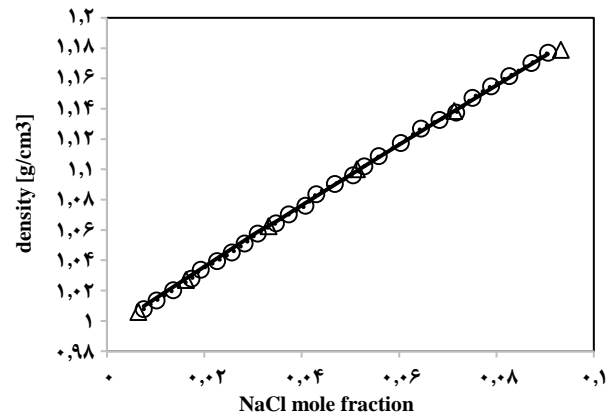
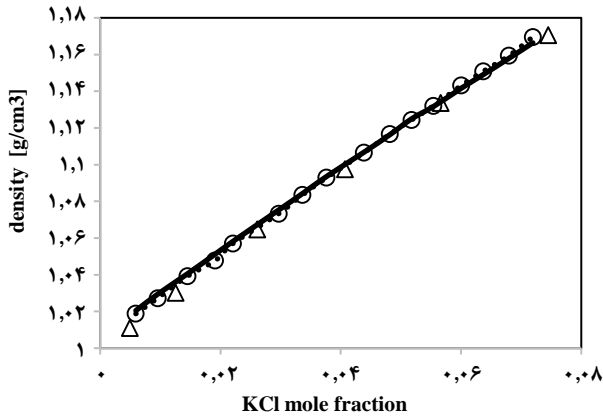
نتیجه‌ها و بحث

برای رفتار غیر عادی آب در چگالی، مقدار قطر بخش (σ) با معرفی قطر بخشی تابع دما ($\sigma_{T,W}$) در دمای ۰ الی ۱۰۰ درجه سلسیوس دوباره تنظیم می‌شود [۲۴]:

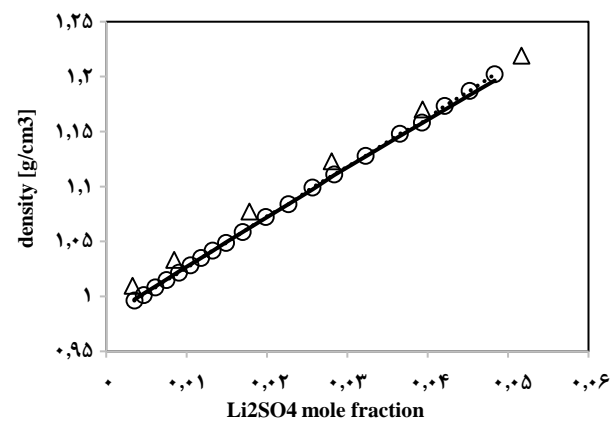
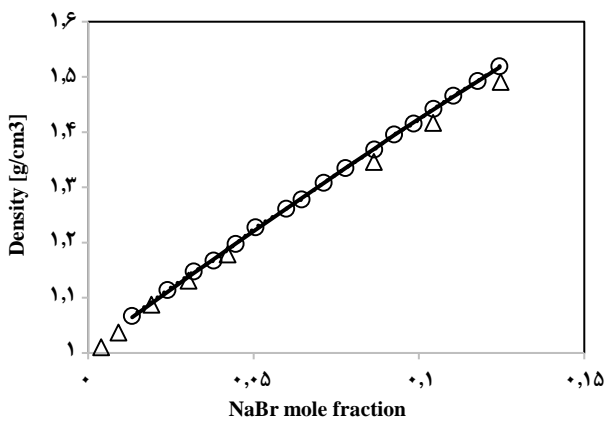
$$\sigma_{T,W} = 1.204659 + 10.11 \times \exp \{ -0.01775T \} - 1.417 \times \exp \{ -0.01146T \} \quad (45)$$

محاسبه‌های تعادلی آب خالص

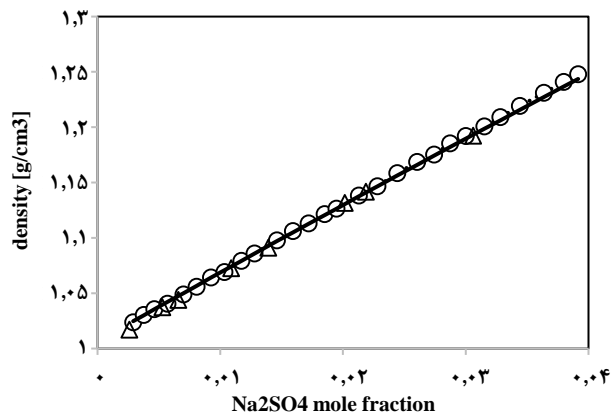
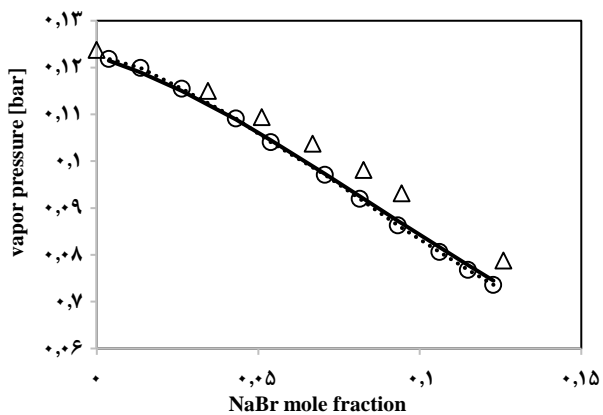
در محاسبه‌های ویژگی‌های ترمودینامیکی محلول‌های الکترولیتی آب نقش مهمی را بازی می‌کند. مدل‌سازی ترکیب‌های دارای پیوند هیدروژنی مانند آب با در نظر گرفتن تعداد مکان‌های تجمعی آن‌ها با توجه به ساختار مولکولی آن‌ها تعریف می‌گردد. در این مطالعه برای مولکول‌های تجمعی ساختار 2B در نظر گرفته شده است که در آن مولکول شامل یک مکان دهنده و یک مکان گیرنده می‌باشد. در این ساختار، $X^A = X^B$ ، $\Delta^{AA} = \Delta^{BB}$ و $\Delta^{AB} = 0$ و $\Delta^{BA} = 0$ در نظر گرفته می‌شود. در محاسبه فشار بخار و چگالی باید شرط برقراری تعادل بین فازهای مایع و بخار برقرار شود، سپس با استفاده از روش نیوتون رافسون، فشار بخار و چگالی محاسبه می‌شود. در شکل ۳ روش محاسبه فشار بخار و چگالی در مواد خالص و محلول‌های الکترولیتی بیان شده است چگالی و فشار بخار آب خالص به ترتیب در شکل ۴ تطابق بسیار خوبی بین داده‌های تجربی و محاسبه شده توسط پژوهشگران دیگر با نتیجه‌های محاسبه‌ها انجام شده را نشان می‌دهد.



شکل ۵. (چپ) چگالی محلول پتاسیم کلرید در دمای ۲۹۳/۱۵ کلون محاسباتی (—)، محاسبه شده توسط کامراتی [۲۲](۰۰۰) و داده تجربی [۲۲] (Δ) (راست). چگالی محلول سدیم کلرید در دمای ۳۱۳/۱۵ کلون محاسباتی (—)، محاسبه شده توسط کامراتی [۲۲](۰۰۰) و داده تجربی [۲۲] (Δ)



شکل ۶. (چپ) چگالی محلول سدیم برمید در دمای ۲۹۳/۱۵ کلون محاسباتی (—)، محاسبه شده توسط کامراتی [۲۲](۰۰۰) و داده تجربی [۲۲] (Δ) (راست). چگالی محلول لیتیم سولفات در دمای ۲۹۳/۱۵ کلون محاسباتی (—)، محاسبه شده توسط کامراتی [۲۲](۰۰۰) و داده تجربی [۲۲] (Δ)



شکل ۷. (چپ) فشار بخار محلول سدیم برمید در دمای ۳۲۳/۱۵ کلون محاسباتی (—)، محاسبه شده توسط کامراتی [۲۲](۰۰۰) و داده تجربی [۲۲] (Δ) (راست). فشار بخار محلول سدیم سولفات در دمای ۲۹۳/۱۵ کلون محاسباتی (—)، محاسبه شده توسط کامراتی [۲۲](۰۰۰) و داده تجربی [۲۲] (Δ)

محلول آب و چند نمک

مقایسه شده است. جدول ۱ فشار بخار مخلوط سدیم کلرید و پتاسیم برمید و جدول ۲ فشار بخار مخلوط سدیم برمید و پتاسیم کلرید را نشان می‌دهد که نتیجه‌ها بیانگر تطابق بسیار خوب مقارن‌های محاسباتی با داده‌های تجربی دارد.

در ادامه فشار بخار محلول‌های دارای دو نمک با استفاده از این معادله حالت پیش‌بینی و با مقارن‌های محاسبه شده توسط کامراتی [۲۲] و مقارن‌های تجربی [۳۷]

جدول ۱. فشار بخار مخلوط سدیم کلرید و پتاسیم برمید

دما (کلوین)	غلظت (مولالیت)		فشاربخار (بار)		انحراف نسبی
	NaCl	KBr	آزمایشگاهی [۳۷]	کامراتی [۲۲]	
۳۰۳/۱۵	۱/۰۰۱	۰/۹۹۹	۰/۰۳۹۴	۲/۰۳	۰/۲۵
۳۰۳/۱۵	۱/۴۹۸	۱/۵	۰/۰۳۷۷	۴/۲۴	۱/۰۶
۳۰۳/۱۵	۱/۹۹۹	۲	۰/۰۳۵۹	۷/۲۴	۱/۹۵
۳۰۸/۱۵	۰/۹۹۸	۱/۰۰۱	۰/۰۵۲۲	۱/۷۲	۰/۱۹
۳۰۸/۱۵	۱/۵۰۲	۱/۴۹۶	۰/۰۴۹۹	۴/۰۱	۱
۳۰۸/۱۵	۱/۹۹۸	۲/۰۰۱	۰/۰۴۸	۶/۰۴	۱/۰۴
۳۱۳/۱۵	۱/۰۰۱	۰/۹۹۸	۰/۰۶۸۲	۱/۹۱	۰/۴۴
۳۱۳/۱۵	۱/۴۹۸	۱/۵۰۱	۰/۰۶۵۸	۳/۳۴	۰/۴۶
۳۱۳/۱۵	۲/۰۰۱	۱/۹۹۸	۰/۰۶۳	۵/۷۱	۰/۹۵
۳۱۸/۱۵	۰/۴۹۹	۱/۵۰۱	۰/۰۹۲۳	۰/۱۱	۰/۳۳
۳۱۸/۱۵	۰/۹۹۹	۱/۰۰۲	۰/۰۸۹۳	۰/۹۰	۰/۳۴
۳۱۸/۱۵	۱/۵۰۱	۱/۴۹۹	۰/۰۸۵۳	۳/۲۸	۰/۵۷
۳۱۸/۱۵	۲/۰۰۱	۲	۰/۰۸۱۸	۵/۶۲	۰/۹۸
۳۲۳/۱۵	۰/۴۹۸	۰/۴۹۹	۰/۱۱۹۵	۰/۵۹	۰/۸۴
۳۲۳/۱۵	۱/۰۰۴	۰/۹۹۸	۰/۱۱۴۹	۰/۸۷	۰/۳۵
۳۲۳/۱۵	۱/۵۰۱	۱/۴۹۶	۰/۱۱۰۲	۲/۸۱	۰/۲۷
۳۲۳/۱۵	۱/۹۹۸	۱/۹۹۹	۰/۱۰۵	۵/۷۱	۰/۹۵
۳۲۸/۱۵	۰/۵۰۳	۰/۴۹۶	۰/۱۵۲	۰/۳۳	۰/۶۶
۳۲۸/۱۵	۰/۹۹۹	۱/۰۰۱	۰/۱۴۵۹	۱/۲۳	۰/۲۱
۳۲۸/۱۵	۰/۴۹۷	۱/۵۰۲	۰/۱۴۰۱	۳/۰۷	۰/۷۱
۳۲۸/۱۵	۱/۹۹۸	۲/۰۰۱	۰/۱۳۳۳	۶/۱۵	۱/۹۵
۳۳۳/۱۵	۰/۵۰۲	۰/۴۹۹	۰/۱۹۱۷	۰	۰/۱۶
۳۳۳/۱۵	۱/۰۰۱	۱	۰/۱۸۴۸	۱/۱۴	۰/۱۶
۳۳۳/۱۵	۱/۵۰۲	۱/۴۹۹	۰/۱۷۷۱	۳/۱۶	۰/۹۰
۳۳۳/۱۵	۱/۹۹۸	۱/۹۹۷	۰/۱۶۹۳	۵/۷۳	۱/۷۱
میانگین انحراف نسبی = ۰/۷۴ %		میانگین انحراف نسبی = ۳/۰۸ %			

جدول ۲. فشار بخار مخلوط سدیم برمید و پتاسیم کلرید

دما (کلوین)	غلظت (مولالیت)		فشاربخار (بار)		انحراف نسبی
	NaBr	KCl	آزمایشگاهی [۳۷]	کامراتی [۲۲]	
۳۰۳/۱۵	۱	۱/۰۰۲	۰/۰۳۹۴	۲/۰۳	۰/۲۵
۳۰۳/۱۵	۱/۵۰۲	۱/۴۹۸	۰/۰۳۷۷	۴/۲۴	۰/۸۰
۳۰۳/۱۵	۱/۹۹۹	۲/۰۰۲	۰/۰۳۶	۶/۹۴	۱/۶۷
۳۰۸/۱۵	۱/۰۰۲	۰/۹۹۹	۰/۰۵۲۱	۱/۹۲	۰/۳۸
۳۰۸/۱۵	۱/۵۰۱	۱/۴۹۹	۰/۰۵۰۱	۳/۵۹	۰/۶۰
۳۰۸/۱۵	۲/۰۰۱	۱/۹۹۸	۰/۰۴۷۹	۶/۲۶	۱/۰۴
۳۱۳/۱۵	۰/۹۹۹	۰/۹۹۸	۰/۰۶۸۳	۱/۷۶	۰/۲۹
۳۱۳/۱۵	۱/۴۹۸	۱/۵	۰/۰۶۶	۳/۰۳	۰
۳۱۳/۱۵	۱/۹۹۹	۱/۹۹۹	۰/۰۶۳۲	۵/۳۸	۰/۶۳
۳۱۸/۱۵	۰/۵۰۱	۰/۵	۰/۰۹۲۳	۰/۱۱	۰/۳۳

ادامه جدول ۲. فشار بخار مخلوط سدیم برمید و پتاسیم کلرید

انحراف نسبی		فشاربخار (بار)		غلظت (مولالیت)		دما (کلوین)
محاسباتی با استفاده از پارامترهای هلد	کامراتی [۲۲]	آزمایشگاهی [۳۷]	NaBr	KCl		
۳/۲۵	۳/۵۹	-۰/۸۹۱	۱/۰۰۳	-۰/۰۰۹	۳۱۸/۱۵	
-۰/۳۵	۳/۰۴	-۰/۸۵۵	۱/۴۹۷	۱/۵۰۳	۳۱۸/۱۵	
-۰/۷۳	۵/۳۷	-۰/۸۲	۱/۹۹۹	۲/۰۰۱	۳۱۸/۱۵	
-۰/۷۵	-۰/۵۰	-۰/۱۱۹۴	-۰/۴۹۹	-۰/۵۰۱	۳۲۳/۱۵	
-۰/۳۵	-۰/۸۷	-۰/۱۱۴۹	۱/۰۰۲	-۰/۹۹۹	۳۲۳/۱۵	
-۰/۴۵	۳	-۰/۱۱	۱/۴۹۹	۱/۴۹۹	۳۲۳/۱۵	
۱/۴۳	۵/۸۲	-۰/۱۰۴۹	۲/۰۰۳	۱/۹۹۸	۳۲۳/۱۵	
-۰/۵۳	-۰/۳۳	-۰/۱۵۲	-۰/۵۰۱	-۰/۵	۳۲۸/۱۵	
-۰/۱۴	۱/۱۶	-۰/۱۴۶	-۰/۹۹۷	۱/۰۰۴	۳۲۸/۱۵	
-۰/۷۹	۳/۱۴	-۰/۱۴	۱/۵۰۱	۱/۵۰۲	۳۲۸/۱۵	
۱/۹۵	۶/۱۵	-۰/۱۳۳۳	۲/۰۰۲	۱/۹۹۹	۳۲۸/۱۵	
-۰/۱۶	۰	-۰/۱۹۱۷	-۰/۵۰۳	-۰/۴۹۷	۳۳۳/۱۵	
-۰/۱۶	۱/۱۴	-۰/۱۸۴۸	۱/۰۰۲	۱	۳۳۳/۱۵	
-۰/۹۰	۳/۱۶	-۰/۱۷۷۱	۱/۵۰۳	۱/۴۹۹	۳۳۳/۱۵	
۱/۸۳	۵/۸۵	-۰/۱۶۹۱	۱/۹۹۸	۲/۰۰۱	۳۳۳/۱۵	
میانگین انحراف نسبی = ۰/۷۹ %		میانگین انحراف نسبی = ۳/۱۴ %				

جدول ۳. غلظت یون‌های گوناگون در آب سازندی و آب تزریقی [۳۹]

آب تزریقی (میلی‌گرم بر لیتر)	آب سازندی (میلی‌گرم بر لیتر)	یون
۲۲۱۲۰	۷۰۷۰۰	Cl ⁻
۰	۵۴۷	Si ²⁺
۳۱۱۸	۵۲۰	SO ₄ ²⁻
۴۸۲	۴۸۰۰	Ca ²⁺
۱۴۴	۶۴۰	HCO ₃ ⁻
۲۳/۵	۰	CO ₃ ²⁻
۱۲۶۷۳	۳۸۶۰	Na ⁺
۱۴۲۴	۸۰۰	Mg ²⁺
۰	۰	Ba ²⁺
۴۲۲۱۸	۱۲۰۵۷۶	T.D.S
۷/۹	۷/۲	pH
۱/۰۲۸	۱/۰۷۵	SG

سازند بود، متوقف و پس از اسیدکاری در سال ۱۹۹۲ دوباره از سر گرفته شد [۳۸].

آب سازندی و آب تزریقی در میدان نفتی سیری-C آنالیز و غلظت یون‌های موجود در هریک در جدول ۳ ذکر شده است. در جدول ۴ این دو آب به نسبت‌های گوناگون ترکیب و غلظت هریک از یون‌ها محاسبه شده است.

حساسیت سنجی رفتار فازی آب سازند به میزان تزریق آب دریا

یکی از میدان‌ها نفتی ایران که سیلاب‌زنی آب در آن انجام شده است میدان سیری-C است. میدان نفتی سیری-C در جنوب غربی خلیج فارس واقع و از سال ۱۹۷۹ در حال تولید است. آب خلیج فارس به میدان نفتی سیری-C از سال ۱۹۸۴ تزریق شده است. تزریق آب به دلیل هدر روی زیاد آب تزریقی که نشان‌دهنده آسیب

جدول ۴. غلظت یون‌های گوناگون در نسبت‌های ترکیبی متفاوت از آب‌های سازندی و تزریقی [۳۹]

یون (میلی‌گرم بر لیتر)	۱۰۰٪ آب تزریقی	۸۰٪ آب تزریقی	۶۰٪ آب تزریقی	۴۰٪ آب تزریقی	۲۰٪ آب تزریقی	۰٪ آب تزریقی
Na ⁺	۱۲۶۷۳	۱۰۹۸۲/۴	۹۲۰۱/۸	۷۴۲۱/۲	۵۶۴۰/۶	۳۸۶۰
Mg ²⁺	۱۴۲۴	۱۲۹۹/۲	۱۱۷۴/۴	۱۰۴۹/۶	۹۲۴/۸	۸۰۰
Ca ²⁺	۳۸۲	۱۲۶۵/۶	۲۱۴۹/۲	۳۰۳۲/۸	۳۹۱۶/۴	۴۸۰۰
Sr ²⁺	۰	۱۰۹/۴	۲۱۸/۸	۳۲۸/۲	۴۳۷/۶	۵۴۷
Cl ⁻	۲۲۱۲۰	۳۱۸۳۶	۴۱۵۵۲	۵۱۲۶۸	۶۰۹۸۹	۷۰۷۰۰
SO ₄ ²⁻	۳۱۱۸	۲۵۹۸/۴	۲۰۷۸/۸	۱۵۵۹/۲	۱۰۳۹/۶	۵۲۰
CO ₃ ²⁻	۲۳/۵	۱۸/۸	۱۴/۱	۹/۴	۴/۷	۰
HCO ₃ ⁻	۱۴۴	۲۴۳/۲	۳۲۴/۴	۴۴۱/۶	۵۴۰/۸	۶۴۰
T.D.S	۴۲۲۱۸	۵۷۸۸۹/۶	۷۳۵۶۱/۲	۸۹۲۳۲/۸	۱۰۴۹۰۴/۴	۱۲۰۵۷۸
pH	۷/۹	۷/۷۵	۷/۶	۷/۵	۷/۳۵	۷/۲
SG	۱/۰۲۸	۱/۰۳۷	۱/۰۴۷	۱/۰۵۶	۱/۰۶۶	۱/۰۷۵
Ionic Strength	۰/۷۹۳	۰/۹۱۳	۱/۰۳۴	۱/۱۵۵	۱/۲۷۶	۱/۳۹۶

جدول ۵. غلظت یون‌های اصلی استخراج شده در نسبت‌های ترکیبی متفاوت از آب‌های سازندی و تزریقی

یون (میلی‌گرم بر لیتر)	۱۰۰٪ آب تزریقی	۸۰٪ آب تزریقی	۶۰٪ آب تزریقی	۴۰٪ آب تزریقی	۲۰٪ آب تزریقی	۰٪ آب تزریقی
Na ⁺	۱۲۶۷۳	۱۰۹۸۲/۴	۹۲۰۱/۸	۷۴۲۱/۲	۵۶۴۰/۶	۳۸۶۰
Mg ²⁺	۱۴۲۴	۱۲۹۹/۲	۱۱۷۴/۴	۱۰۴۹/۶	۹۲۴/۸	۸۰۰
Ca ²⁺	۳۸۲	۱۲۶۵/۶	۲۱۴۹/۲	۳۰۳۲/۸	۳۹۱۶/۴	۴۸۰۰
Sr ²⁺	۰	۱۰۹/۴	۲۱۸/۸	۳۲۸/۲	۴۳۷/۶	۵۴۷
Cl ⁻	۲۲۱۲۰	۳۱۸۳۶	۴۱۵۵۲	۵۱۲۶۸	۶۰۹۸۹	۷۰۷۰۰
SO ₄ ²⁻	۳۱۱۸	۲۵۹۸/۴	۲۰۷۸/۸	۱۵۵۹/۲	۱۰۳۹/۶	۵۲۰

جدول ۶. جزء مولی اجزا در نسبت‌های ترکیبی متفاوت از آب‌های سازندی و تزریقی

جزء مولی اجزا							نسبت آب تزریقی
H ₂ O	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	
۰/۹۷۷۲۷۳	۰/۰۰۰۵۷۸	۰/۰۱۱۱۱۵	۰	۰/۰۰۰۱۷	۰/۰۰۱۰۴۳	۰/۰۰۹۸۲	٪ ۱۰۰
۰/۹۷۳۵۹۱	۰/۰۰۰۴۸	۰/۰۱۵۹۲۷	۰/۰۰۰۰۲۲۱	۰/۰۰۰۵۶	۰/۰۰۰۹۴۸	۰/۰۰۸۴۷۳	٪ ۸۰
۰/۹۷۰۰۳۹	۰/۰۰۰۳۸۲	۰/۰۲۰۶۷۶	۰/۰۰۰۰۴۴۱	۰/۰۰۰۹۴۶	۰/۰۰۰۸۵۲	۰/۰۰۷۰۶۱	٪ ۶۰
۰/۹۶۶۴۹۴	۰/۰۰۰۲۸۵	۰/۰۲۵۳۹۹	۰/۰۰۰۰۶۵۸	۰/۰۰۱۳۲۹	۰/۰۰۰۷۵۸	۰/۰۰۵۶۷	٪ ۴۰
۰/۹۶۳۰۱۲	۰/۰۰۰۱۸۹	۰/۰۳۰۰۵۴	۰/۰۰۰۰۸۷۳	۰/۰۰۱۷۰۷	۰/۰۰۰۶۶۵	۰/۰۰۴۲۸۶	٪ ۲۰
۰/۹۵۹۵۳۳	۰/۰۰۰۰۹۴۲	۰/۰۳۴۶۸۸	۰/۰۰۰۱۰۹	۰/۰۰۲۰۸۳	۰/۰۰۰۵۷۲	۰/۰۰۲۹۲۱	٪ ۰

و جزء مولی هر یون و همچنین جزء مولی آب در هر نسبت ترکیبی محاسبه شده است. در جدول ۶ جزء مولی ذره‌های موجود در هر نسبت ارائه شده است. سرانجام، جزء مولی ذره‌های موجود در هر نسبت ترکیبی به عنوان ورودی در برنامه قرار داده شد و با استفاده از معادله حالت ای پی سی سفت فشار بخار و حجم مولی هر نسبت ترکیبی را پیش‌بینی شد. نتیجه‌های این پیش‌بینی در جدول ۶ و جدول ۷ با استفاده از پارامترهای هلد ذکر شده است [۲۴]. پارامتر m یا تعداد بخش برای کلیه یون‌ها چه در آب سازندی چه در آب تزریقی یک فرض می‌شود.

با توجه به آن که پارامترهای ای پی سی سفت برای یون‌های کربنات و بی‌کربنات در دسترس نیست، یون‌های اصلی را در آب سازندی به ترتیب Cl^- ، Ca^{2+} ، Na^+ ، Mg^{2+} و Sr^{2+} و در آب تزریقی به ترتیب Cl^- ، Na^+ ، Ca^{2+} ، SO_4^{2-} و Mg^{2+} در نظر گرفته شده است. غلظت هر یون در نسبت ترکیبی مربوطه در جدول ۵ ارائه شده است. نخست، با استفاده از وزن مخصوص هر نسبت ترکیبی، میزان آب موجود در هر یک از نسبت‌های ترکیبی را محاسبه می‌کنیم. سپس، جزء مولی (کسر مولی) هر یون را در نسبت ترکیبی مربوطه به دست می‌آوریم. با توجه به این که تعداد

جدول ۷. حجم مولی در نسبت‌های ترکیبی متفاوت از آب‌های سازندی و تزریقی

نسبت آب تزریقی	فشار بخار (بار)	حجم مولی (سانتی متر مکعب بر مول)
۱۰۰٪	۰/۰۳۰۹	۱۷/۹۱۷
۸۰٪	۰/۰۳۰۹	۱۷/۹۳۴
۶۰٪	۰/۰۳۰۸	۱۷/۹۵۳
۴۰٪	۰/۰۳۰۷	۱۷/۹۷۱
۲۰٪	۰/۰۳۰۶	۱۷/۹۹۰
۰٪	۰/۰۳۰۶	۱۸/۰۰۸

جدول ۸. غلظت یون‌های گوناگون در آب سازندی و آب تزریقی [۴۰]

یون	آب سازند (میلی‌گرم بر لیتر)	آب تزریقی (میلی‌گرم بر لیتر)
Na ⁺	۴۳۷۰۰	۱۱۷۵۰
Mg ²⁺	۲۰۱۰	۲۹۹۶
Ca ²⁺	۷۹۲۰	۲۶۷
Sr ²⁺	۶۱۰	۳/۴
Ba ²⁺	۱۸	۰/۰۹
Fe ²⁺	۰	۰/۴۲
Cl ⁻	۸۶۹۰۰	۲۳۰۰۰
SO ₄ ²⁻	۳۴۰	۳۳۵۰
HCO ₃ ⁻	۲۴۴	۱۶۶
TDS	۱۴۱۰۰۰	۴۰۲۷۰
PH	۵/۶	۷/۷
SG	۱/۰۵۳	۱/۰۴۵

جدول ۹. غلظت یون‌های گوناگون در نسبت‌های ترکیبی متفاوت از آب‌های سازندی و تزریقی

یون (میلی‌گرم بر لیتر)	۱۰۰٪ آب تزریقی	۸۰٪ آب تزریقی	۶۰٪ آب تزریقی	۴۰٪ آب تزریقی	۲۰٪ آب تزریقی	۰٪ آب تزریقی
Na ⁺	۱۱۷۵۰	۱۸۱۴۰	۲۴۵۳۰	۳۰۹۲۰	۳۷۳۱۰	۴۳۷۰۰
Mg ²⁺	۲۹۹۶	۲۷۹۸/۸	۲۶۰۱/۶	۲۴۰۴/۴	۲۲۰۷/۲	۲۰۱۰
Ca ²⁺	۲۶۷	۱۷۹۷/۶	۳۳۲۸/۲	۴۸۵۸/۸	۶۳۸۹/۴	۷۹۲۰
Sr ²⁺	۳/۴	۱۲۴/۷۲	۲۴۶/۰۴	۳۶۷/۳۶	۴۸۸/۶۸	۶۱۰
Ba ²⁺	۰/۰۹	۳/۶۷۲	۷/۲۵۴	۱۰/۸۳۶	۱۴/۴۱۸	۱۸
Fe ²⁺	۰/۴۲	۰/۳۳۶	۰/۲۵۲	۰/۱۶۸	۰/۰۸۴	۰
Cl ⁻	۲۳۰۰۰	۳۵۷۸۰	۴۸۵۶۰	۶۱۳۴۰	۷۴۱۲۰	۸۶۹۰۰
SO ₄ ²⁻	۳۳۵۰	۲۷۴۸	۲۱۴۶	۱۵۴۴	۹۴۲	۳۴۰
HCO ₃ ⁻	۱۶۶	۱۸۱/۶	۱۹۷/۲	۲۱۲/۸	۲۲۸/۴	۲۴۴

در تعیین اجزای اصلی با توجه به در دسترس نبودن پارامترهای ای پی سی سفت برای یون بی‌کربنات از این یون در محاسبه‌ها چشم‌پوشی شد. فشار بخار و حجم مولی ناشی از اختلاط در این سامانه در جدول ۱۱ ذکر شده است.

در نمونه‌های دیگر اختلاط آب سازندی با آب تزریقی در میدان نفتی نصرت مورد بررسی قرار گرفت. در جدول ۸ غلظت و ویژگی‌های هر یک از این آب‌ها، در جدول ۹ ترکیب این دو آب به نسبت‌های گوناگون و در جدول ۱۰ جزء مولی هر یک از این یون‌ها در نسبت‌های ترکیبی ارائه شده است.

جدول ۱۰. جزء مولی اجزا در نسبت‌های ترکیبی متفاوت از آب‌های سازندی و تزریقی

یون (جزء مولی)	۱۰۰٪ آب تزریقی	۸۰٪ آب تزریقی	۶۰٪ آب تزریقی	۴۰٪ آب تزریقی	۲۰٪ آب تزریقی	۰٪ آب تزریقی
Na ⁺	۰/۰۰۸۹۶۱	۰/۰۱۳۹۳	۰/۰۱۸۹۵	۰/۰۲۴۰۳	۰/۰۲۹۱۷۲	۰/۰۳۳۷۴۳
Mg ²⁺	۰/۰۰۲۱۶۱	۰/۰۰۲۰۳۲	۰/۰۰۱۹۰۱	۰/۰۰۱۷۶۷	۰/۰۰۱۶۳۲	۰/۰۰۱۵۰۸
Ca ²⁺	۰/۰۰۰۱۱۷	۰/۰۰۰۰۷۹۲	۰/۰۰۰۱۴۷۵	۰/۰۰۰۲۱۶۶	۰/۰۰۰۲۸۶۶	۰/۰۰۰۳۵۸۶۹
Sr ²⁺	۰/۰۰۰۰۰۰۶۸	۰/۰۰۰۰۰۲۵۱	۰/۰۰۰۰۰۴۹۹	۰/۰۰۰۰۰۷۴۹	۰/۰۰۰۰۰۱	۰/۰۰۰۰۰۱۳
Ba ²⁺	۰/۰۰۰۰۰۰۱۱۵	۰/۰۰۰۰۰۰۴۷۲	۰/۰۰۰۰۰۰۹۳۸	۰/۰۰۰۰۰۰۱۴۱	۰/۰۰۰۰۰۰۱۸۹	۰/۰۰۰۰۰۰۲۶
Fe ²⁺	۰/۰۰۰۰۰۰۱۳۲	۰/۰۰۰۰۰۰۱۰۶	۰/۰۰۰۰۰۰۰۸۰۱	۰/۰۰۰۰۰۰۰۵۳۷	۰/۰۰۰۰۰۰۰۲۷	۰/۰۰۰۰۰۰۰۲۷
Cl ⁻	۰/۰۱۱۳۷۵	۰/۰۱۷۸۱۸	۰/۰۲۴۳۲۶	۰/۰۳۰۹۱۴	۰/۰۳۷۵۸۱	۰/۰۴۲۵۹۴
SO ₄ ²⁻	۰/۰۰۰۰۰۶۱۱	۰/۰۰۰۰۰۵۰۵	۰/۰۰۰۰۰۳۹۷	۰/۰۰۰۰۰۲۸۷	۰/۰۰۰۰۰۱۷۶	۰/۰۰۰۰۰۰۹۸
H ₂ O	۰/۹۷۶۷۷۵	۰/۹۶۴۸۹۷	۰/۹۵۲۹۰۱	۰/۹۴۰۷۵۹	۰/۹۲۸۴۷۱	۰/۹۱۶۳۳۵

جدول ۱۱. فشار بخار و حجم مولی در نسبت‌های ترکیبی متفاوت از آب‌های سازندی و تزریقی

نسبت تزریق	فشار بخار (بار)	حجم مولی (سانتی‌متر مکعب بر مول)
۱۰۰٪ آب تزریقی	۰/۰۳۱۰	۱۷/۹۰۰۱
۸۰٪ آب تزریقی	۰/۰۳۰۷	۱۷/۸۳۲۷
۶۰٪ آب تزریقی	۰/۰۳۰۴	۱۷/۷۶۴۷
۴۰٪ آب تزریقی	۰/۰۳۰۱	۱۷/۶۹۵۸
۲۰٪ آب تزریقی	۰/۰۲۹۸	۱۷/۶۲۶۲
۰٪ آب تزریقی	۰/۰۲۹۵	۱۷/۵۵۵۳

نتیجه گیری

مطالعاتی متفاوت، پیاده‌سازی شد و فشار بخار و حجم مولی سامانه را در نسبت‌های ترکیبی متفاوت از آب تزریقی و آب سازند پیش‌بینی شده است.

نظر به این که ناسازگار بودن آب تزریقی و آب همزاد و میزان نمک رسوب کرده، بر اساس روابط ترمودینامیکی، نیز قابل محاسبه است، مطالعه‌های آینده نویسندگان به این موضوع اختصاص خواهد یافت. چرا که یکی از مهمترین آسیب‌های سازند ناشی از همین پدیده می‌باشد.

فهرست نمادها

$(J) A$	انرژی آزاد هلمهولتز
\bar{a}	انرژی آزاد کاهشی هلمهولتز
a	قطر یون در معادله ۲۴
a_i	ثابت‌های مدل در معادله ۱۳
b_i	ثابت‌های مدل در معادله ۱۴
$\left(\frac{mol}{lit}\right) c_i$	غلظت مولار

آب سازند محلول الکترولیتی با جزیهای اصلی آن Na^+ ، K^+ ، Mg^{2+} ، Fe^{2+} ، Cl^- و SO_4^{2-} می‌باشد. به‌طورمعمول آب تزریقی در فرایندهای سیلاب‌زنی مخزن، دارای ترکیب متفاوت از آب سازندی است. ترکیب آب تزریقی با آب سازندی منجر به تغییرهایی در رفتار حجمی تعادلی آب سازندی می‌شود. وجود نیروهای الکترواستاتیکی میان یون‌ها و مولکول‌های قطبی باعث انحراف بسیار زیاد سامانه‌های الکترولیتی از حالت ایده‌آل می‌شود. در این پژوهش معادله پی سی سفت الکترولیت برای مطالعه رفتار آب سازندی پیاده سازی شده است. برای صحت سنجی پیاده سازی در ابتداء، فشار بخار و چگالی محلول‌های پتاسیم کلرید، سدیم کلرید، سدیم برمید، سدیم سولفات و لیتیم سولفات با استفاده از این معادله حالت پیش‌بینی شده است. سپس، این معادله را برای ترکیب‌های دو نمکی توسعه داده شده است. نتیجه‌های به دست آمده بیانگر تطابق بسیار خوب با داده‌های تجربی و محاسبه شده توسط مراجع دارد. میانگین انحراف نسبی مدل پیاده شده برای مخلوط‌های سدیم کلرید و پتاسیم برمید ۰/۷۴٪ و برای مخلوط سدیم برمید و پتاسیم کلرید ۰/۷۹٪ می‌باشد. پس از اطمینان از صحت محاسبه‌ها انجام شده مدل را برای سامانه تزریق آب دریا به آب سازند، در دو مورد

X^{Ai}	جزء مولی مولکول i که در مکان A در مخلوط با	$(\dot{A}) d$	قطر بخش تابع دما
z	بار نسبی	$(C) e$	بار الکترون
Z	ضریب تراکم پذیری	$(pa) f$	فوگاسیته
η	چگالی کاهش	g^{hs}	تابع توزیع شعاعی برای کره سخت
$\left(\frac{1}{\dot{A}}\right) \kappa$	وارون طول دبای	k_{ij}	پارامترهای تنظیم کننده برهم کنش دوتایی
Δ^{AiBj}	طول تجمعی	$\left(\frac{J}{K}\right) k_B$	ثابت بولتزمن
ϵ^{AiBj}	انرژی تجمعی	m	تعداد بخش
κ^{AiBj}	حجم تجمعی	\bar{m}	میانگین تعداد بخش در مخلوط
ϵ	دی الکترونیک	M	تعداد مکان در مولکول تجمعی
$(\dot{A}) \sigma$	قطر بخش	n	تعداد کل مول‌های سامانه
$\left(\frac{1}{\dot{A}^3}\right) \rho_N$	چگالی عددی	N_A	عدد آووگادرو
φ	ضریب فوگاسیته	$(pa) P$	فشار
		$(C) q$	بار
		$\left(\frac{J}{mol.K}\right) R$	ثابت جهانی گازها
		$(K) T$	دما
		x	جزء مولی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۰۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۳/۲۶

مراجع

- [1] Nergaard M., Grimholt C., "An Introduction to Scaling Causes, Problems and Solutions". Term Paper for the Course TPG, (2010)
- [2] 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)
- [3] Chapman, W.G., Gubbins, K.E. Jackson, G., Radosz, M., New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **29(8)**: 1709-1721 (1990)
- [4] Wertheim M., Fluids with Highly Directional Attractive Forces. I. Statistical Thermodynamics. *Journal of Statistical Physics*, **35(1-2)**: 19-34 (1984)
- [5] Wertheim M., Fluids with Highly Directional Attractive Forces. II. Thermodynamic Perturbation Theory and Integral Equations. *Journal of Statistical Physics*, **35(1-2)**: 35-47 (1984)

- [6] Wertheim M., Fluids with Highly Directional Attractive Forces. III. Multiple Attraction Sites. *Journal of Statistical Physics*, **42(3-4)**: 459-476 (1986)
- [7] Wertheim M., Fluids with Highly Directional Attractive Forces. IV. Equilibrium Polymerization. *Journal of Statistical Physics*, **42(3-4)**: 477-492 (1986)
- [8] Liu Z., Wang W., Li Y., An Equation of State for Electrolyte Solutions by a Combination of Low-Density Expansion of Non-Primitive Mean Spherical Approximation and Statistical Associating Fluid Theory. *Fluid Phase Equilibria*, **227(2)**: 147-156 (2005)
- [9] Galindo, A., Gil-Villegas, A., Jackson, G., Burgess, A.N. SAFT-VRE: Phase Behavior of Electrolyte Solutions with the Statistical Associating Fluid Theory for Potentials of Variable Range. *The Journal of Physical Chemistry B*, **103(46)**: 10272-10281 (1999)
- [10] Gil-Villegas A., Galindo A., Jackson G., A Statistical Associating Fluid Theory for Electrolyte Solutions (SAFT-VRE). *Molecular Physics*, **99(6)**: 531-546 (2001)
- [11] Behzadi, B., Patel, B. Galindo, A., Ghotbi, C. Modeling Electrolyte Solutions with the SAFT-VR Equation Using Yukawa Potentials and the Mean-Spherical Approximation. *Fluid Phase Equilibria*, **236(1-2)**: 241-255 (2005)
- [12] Patel, B.H., Paricaud, P., Galindo, A., Maitland, G.C. Prediction of the Salting-Out Effect of Strong Electrolytes on Water+Alkane Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42(16)**: 3809-3823 (2003)
- [13] Schreckenber, J.M., Dufal, S., Haslam, A.J., Adjiman, C.S., Jackson, G., Galindo, A., Modelling of the Thermodynamic and Solvation Properties of Electrolyte Solutions with the Statistical Associating Fluid Theory for Potentials of Variable Range. *Molecular Physics*, **112(17)**: 2339-2364 (2014)
- [14] Ji, X., Tan, S.P., Adidharma, H. Radosz, M., Statistical Associating Fluid Theory Coupled with Restricted Primitive Model to Represent Aqueous Strong Electrolytes: Multiple-Salt Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44(19)**: 7584-7590 (2005)
- [15] Tan S.P., Adidharma H., Radosz M., Statistical Associating Fluid Theory Coupled with Restricted Primitive Model to Represent Aqueous Strong Electrolytes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44(12)**: 4442-4452 (2005)
- [16] Tan, S.P., Ji, X., Adidharma, H., Radosz, M. Statistical Associating Fluid Theory Coupled with Restrictive Primitive Model Extended to Bivalent Ions. SAFT2: 1. Single Salt +Water Solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110(33)**: 16694-16699 (2006)
- [17] Ji, X., Tan, S.P., Adidharma, H. Radosz, M., Statistical Associating Fluid Theory Coupled with Restrictive Primitive Model Extended to Bivalent Ions. SAFT2: 2. Brine/Seawater Properties Predicted. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110(33)**: 16700-16706 (2006)
- [18] Ji X. H. Adidharma, Ion-Based Statistical Associating Fluid Theory (SAFT2) to Represent Aqueous Single-Salt Solutions at Temperatures and Pressures up to 473.15 K and 1000 Bar. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **46(13)**: 4667-4677 (2007)

- [19] Schlaikjer A., Thomsen K., Kontogeorgis G.M., Simultaneous Description of Activity Coefficients and Solubility with eCPA. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **56(4)**: 1074-1089 (2017)
- [20] Schlaikjer A., Thomsen K., Kontogeorgis G.M., eCPA: An Ion-Specific Approach to Parametrization. *Fluid Phase Equilibria*, **470**: 176-187 (2018)
- [21] Wu J., Prausnitz J.M., Phase Equilibria for Systems Containing Hydrocarbons, Water, and Salt: An Extended Peng–Robinson Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37(5)**: 1634-1643 (1998)
- [22] Cameretti L.F., Sadowski G., Mollerup J.M., Modeling of Aqueous Electrolyte Solutions with Perturbed-Chain Statistical Associated Fluid Theory. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44(9)**: 3355-3362 (2005)
- [23] Lee B.-S. Kim K.-C., Modeling of Aqueous Electrolyte Solutions Based on Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Incorporated with Primitive Mean Spherical Approximation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **26(6)**: 1733-1747 (2009)
- [24] Held C., Cameretti L.F., Sadowski G., Modeling Aqueous Electrolyte Solutions: Part 1. Fully Dissociated Electrolytes. *Fluid Phase Equilibria*, **270(1-2)**: 87-96 (2008)
- [25] Held C. Sadowski G., Modeling Aqueous Electrolyte Solutions. Part 2. Weak Electrolytes. *Fluid Phase Equilibria*, **279(2)**: 141-148 (2009)
- [26] Held, Christoph, Prinz, Axel, Wallmeyer, Viktoria, Sadowski, Gabriele Measuring and Modeling Alcohol/Salt Systems. *Chemical Engineering Science*, **68(1)**: 328-339 (2012)
- [27] Held, C., Reschke, T., Mohammad, S., Luza, A., Sadowski, G., ePC-SAFT Revised. *Chemical Engineering Research and Design*, **92(12)**: 2884-2897 (2014)
- [28] Reschke T., Brandenbusch C., Sadowski G., Modeling Aqueous Two-Phase Systems: I. Polyethylene Glycol and Inorganic Salts as ATPS Former. *Fluid Phase Equilibria*, **368**: 91-103 (2014)
- [29] Reschke T., Brandenbusch C., Sadowski G., Modeling Aqueous Two-Phase Systems: II. Inorganic Salts and Polyether Homo-and Copolymers as ATPS Former. *Fluid Phase Equilibria*, **375**: 306-315 (2014)
- [30] Reschke T., Brandenbusch C., Sadowski G., Modeling Aqueous Two-Phase Systems: III. Polymers and Organic Salts as ATPS Former. *Fluid Phase Equilibria*, **387**: 178-189 (2015)
- [31] Sadeghi, Masoud, Held, Christoph, Samieenasab, Ahmadreza, Ghotbi, Cyrus, Abdekhodaie, Mohammad Jafar, Taghikhani, Vahid, Sadowski, Gabriele, Thermodynamic Properties of Aqueous Salt Containing Urea Solutions. *Fluid Phase Equilibria*. **325**: 71-79 (2012)
- [32] Shadloo A., Abolala M., Peyvandi K., Application of Ion-Based ePC-SAFT in Prediction of Density of Aqueous Electrolyte Solutions. *Journal of Molecular Liquids*, **221**: 904-913 (2016)

- [33] Shadloo A. Peyvandi K., The Implementation of Ion-Based ePC-SAFT EOS for Calculation of the Mean Activity Coefficient of Single and Mixed Electrolyte Solutions. *Fluid Phase Equilibria*, **433**: 226-242 (2017)
- [34] Gross J., Sadowski G., Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **40(4)**: 1244-1260 (2001)
- [35] Gross J., Sadowski G., Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **41(22)**: 5510-5515 (2002)
- [36] Kontogeorgis G.M., Folas G.K., "Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories". John Wiley & Sons Inc. (2009)
- [37] Hsu H.-I., Wu Y.-C., Lee L.-S., Vapor Pressures of Aqueous Solutions with Mixed Salts of NaCl+ KBr and NaBr+ KCl. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **48(3)**: 514-518 (2003)
- [38] Moghadasi, J., Jamialahmadi, M., Müller-Steinhagen, H., and Sharif, A., "Scale Formation in Oil Reservoir and Production Equipment During Water Injection (Kinetics of CaSO₄ and CaCO₃ Crystal Growth and Effect on Formation Damage)". *SPE European Formation Damage Conference*. Society of Petroleum Engineers (2003)
- [39] Taheri, A., Zahedzadeh, M., Masoudi, R., Alikhani, F., Roayaei, E., and Ghanavati, M., "Evaluation of Reservoir Performance Under Water Injection Considering the Effect of Inorganic Scale Deposition in an Iranian Carbonate Oil Reservoir", *8th European Formation Damage Conference*. Society of Petroleum Engineers (2009)
- [40] Moghadasi, J., Jamialahmadi, M., Müller-Steinhagen, H., Sharif, A. Ghalambor, A., Izadpanah, M. and Motaie., E. , "Scale Formation in Iranian oil Reservoir and Production Equipment During Water Injection. In International Symposium on Oilfield Scale". Society of Petroleum Engineers (2003)