



## Experimental Study of Surfapore Nanofluid Effect on Surface Free Energy of Calcite Rock

### ARTICLE INFO

#### Article Type

Original Research

#### Authors

Azadi Tabar M.<sup>1</sup> MSc,  
Ghazanfari M.H.\*<sup>1</sup> PhD

#### How to cite this article

Azadi Tabar M, Ghazanfari M.H. Experimental Study of Surfapore Nanofluid Effect on Surface Free Energy of Calcite Rock. Modares Mechanical Engineering. 2019;19(3):709-718.

### ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the surface free energy on the surface of calcite rock and also on the surface of aged calcite in Surfapore Nanofluid using a contact angle measurement. For this purpose, calcite surfaces were prepared by cutting to an approximate size of  $3 \times 3 \times 0.4$  cm<sup>3</sup> and grinded and polished to achieve different roughnesses. The purity and roughness of the samples were determined by X-ray diffraction and atomic force microscopy, respectively. Using the static contact angle on the surface of calcite and calcite aged in the Nanofluid, surface energy determined by three methods of geometric mean, arithmetic mean and Zisman plot showed surface free energy between 30-40 mN/m, and polar forces overcome dispersion at calcite surface. After aging calcite surface in the Nanofluid, surface energy reached less than 12 mN/m. This surface free energy reduction indicates an increase in the contact angle of the fluids on the aged calcite surface in the Nanofluid. The results of this study will help to better understand the surface properties of calcite in the presence of Nanofluid, as well as how to change its wettability to gas wet conditions, taking into account the static contact angle.

**Keywords** Nanofluid; Calcite Rock; Surface Free Energy; Static Contact Angle

<sup>1</sup>Chemical & Petroleum Engineering Department, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

#### \*Correspondence

Address: Chemical & Petroleum Engineering Department, Sharif University of Technology, Azadi Square, Azadi Avenue, Tehran, Iran  
Phone: +98 (21) 66166413  
Fax: -  
ghazanfari@sharif.edu

#### Article History

Received: March 18, 2018  
Accepted: April 16, 2018  
ePublished: March 01, 2019

### CITATION LINKS

[1] A comparison of different methods to calculate the ... [2] Study on the surface energy of graphene ... [3] Surface energy engineering for tunable ... [4] A theory for estimation of surface and interfacial ... [5] Determination of surface free energy components ... [6] Development of methods for surface free energy ... [7] Estimation of the surface free energy ... [8] Measurement of the surface free energy of bacterial cell ... [9] The dispersive component of the surface free energy ... [10] Static solvent contact angle measurements ... [11] The effect of drop size on contact angle over a wide range ... [12] A modified Cassie-Baxter relationship to explain ... [13] Contact angles for liquid drops at a model heterogeneous ... [14] Enhanced gas-condensate production by wettability ... [15] Experimental study of wettability alteration to preferential ... [16] Optimization of fluorinated wettability modifiers for gas ... [17] Permanent alteration of porous media wettability from ... [18] Wettability alteration to intermediate gas-wetting ... [19] Wettability alteration of reservoir rocks from ... [20] Wettability alteration to intermediate gas-wetting ... [21] Wettability alteration in gas-condensate carbonate reservoir using anionic ... [22] Wettability alteration of gas condensate ... [23] The effect of fluorosurfactant-modified nano-silica ... [24] Synthesis of fluorinated nano-silica and its application ... [25] Comments on "an essay on contact angle ... [26] Surface energy of experimental and commercial ... [27] Sensitivity of surface free energy analysis ... [28] Low-bond axisymmetric drop shape analysis ... [29] The effect of drop (bubble) size on contact ... [30] Drop size dependence of contact angles and ... [31] Effect of corrugations of the three-phase line on the drop ... [32] Applied surface ... [33] A thermodynamic approach for determining ... [34] Microtextured superhydrophobic surfaces ... [35] Resistance of solid surfaces to wetting ... [36] Surface tension of viscous biopolymer solutions measured ... [37] Wettability of porous ... [38] Application of a water based nanofluid ...

## مطالعه آزمایشگاهی اثر نانوسیال سورفاپور بر انرژی آزاد سطحی سنگ کلسیت

محمد آزادی تبار MSc

دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

محمدحسین غضنفری\* PhD

دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

### چکیده

هدف از این پژوهش بررسی آزمایشگاهی انرژی آزاد سطحی روی سطح سنگ کلسیت و همچنین روی سطح کلسیت پیرشده در نانوسیال سورفاپور با استفاده از اندازه‌گیری زاویه تماس است. بدین منظور نمونه‌های کلسیت با برش در ابعاد تقریبی  $3 \times 3 \times 0.4 \text{ cm}^3$  و صیقلی‌کردن برای ایجاد زبری‌های مختلف تهیه شد. خلوص و میزان زبری نمونه‌ها به ترتیب از آزمون‌های پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ نیروی اتمی تعیین شدند. با استفاده از زاویه تماس استاتیک روی سطح کلسیت و کلسیت پیرشده در نانوسیال، انرژی سطحی توسط سه روش میانگین هندسی، میانگین حسابی و نمودار زیسمن نشان از انرژی آزاد سطحی بین ۴۰-۳۰ میلی‌نیوتن بر متر و غلبه نیروهای قطبی بر پراکندگی در سطح کلسیت است. پس از پیرشدن سطح کلسیت در نانوسیال، انرژی سطحی به کمتر از ۱۲ میلی‌نیوتن بر متر رسید. این کاهش انرژی سطحی نشان‌دهنده افزایش زاویه تماس سیالات روی سطح کلسیت پیرشده در نانوسیال است. نتایج این تحقیق به درک بهتر خصوصیات سطحی کلسیت در حضور نانوسیال و همچنین چگونگی تغییر خاصیت ترشوندگی آن به شرایط ترشونده با گاز با در نظر گرفتن زاویه تماس استاتیک کمک می‌کند.

**کلیدواژه‌ها:** نانوسیال، سنگ کلسیت، انرژی آزاد سطح، زاویه تماس استاتیک

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱/۲۷

\*نویسنده مسئول: ghazanfari@sharif.edu

### ۱- مقدمه

اندازه‌گیری زاویه تماس سیال خالص که اطلاعات کثیف سطحی و پارامترهای آن مشخص بوده، یکی از روش‌های معمول برای اندازه‌گیری انرژی سطح جامد است [1]. انرژی آزاد سطح یک جامد، تغییر انرژی آزاد سطحی بر واحد سطح در یک دما، فشار و مقدار مول ثابت است [1]. این یک پارامتر ویژه است که میزان جذب سطحی، ترشوندگی و چسبندگی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. انرژی آزاد یک سطح می‌تواند با اندازه‌گیری زاویه تماس سیالات مختلف تعیین شود [1]. به دلیل این که چسبندگی و ترشوندگی به شدت به انرژی سطحی وابسته است، تعیین انرژی سطحی بسیار اهمیت دارد. همچنین این پارامتر در فرآیند جذب نیز مهم است [2]. تعیین انرژی سطحی برای مطالعات کاربردی و بنیادی اهمیت دارد. مدل‌های زیادی به منظور تفسیر داده‌های زاویه تماس به انرژی سطحی ارایه شده که معمول‌ترین آنها شامل معادله حالت نیومن، روش میانگین هندسی، روش میانگین حسابی و نمودار زیسمن است [3, 4].

گود و گیریفالکو [4] روشی برای محاسبه انرژی سطحی از زاویه تماس مایع روی آن ارایه دادند. آنها داده‌های مقالات مختلف را برای این روش بررسی در سیالات مختلف امتحان و همچنین نمودار زیسمن برای تخمین انرژی سطحی را بررسی کردند. روش محاسبه انرژی سطحی ارایه‌شده توسط آنها، اصلاح‌شده روش‌های معادله حالت است. گیندل و همکاران [1] روش‌های مختلف محاسبه انرژی سطحی، نمودار زیسمن، اسید و باز، میانگین حسابی، میانگین هندسی و معادله حالت نیومن را به منظور محاسبه انرژی سطحی چوب با یکدیگر مقایسه کردند. سیالات

اصلی مورد استفاده در این معادلات شامل دی‌دومتان، فرمامید، آب، گلیسرین و اتیلن‌گلیکول است. جانزوک و همکاران [5] از طریق زاویه تماس اندازه‌گیری شده قطره آب روی سطح مرمر در حضور نرمال آلکان‌ها، نیروهای پراکندگی انرژی سطحی مرمر را اندازه‌گیری کردند. میانگین آن برابر با  $6/4$  میکروژول بر سانتی‌متر مربع است. کلویک [6] روش‌های مختلف تعیین انرژی سطحی را بررسی و با یکدیگر مقایسه کرده است. او دوره تقریباً ۴۰ ساله‌ای از مقالات منتشرشده در این حوزه را بررسی کرده و نشان داده است که روش‌های مبتنی بر تفکیک نیروهای انرژی سطحی دارای بازدهی بیشتری نسبت به سایر روش‌ها هستند. اونز و ونت [7] روشی را به منظور تقسیم انرژی سطحی به دو جزء پراکندگی و قطبی ارایه دادند. در این روش با استفاده از دو سیال می‌توان اطلاعات بیشتری از نیروی‌های سطحی به دست آورد. باسچر و همکاران [8] یک روش تجربی برای تعیین زاویه تماس ارایه دادند. با استفاده از سیالات مختلف، انرژی سطحی باکتری‌ها را تعیین کردند. آنها نیروهای انرژی سطحی مانند نیروی پراکندگی و قطبی را محاسبه کردند. پلانینسک و همکاران [9] از روش محاسبه زاویه تماس، نیروی غیرقطبی (پراکندگی) و انرژی سطحی را برای برخی پودرهای کشاورزی محاسبه کردند. آنها با مقایسه داده‌ها با داده‌های مقالات متوجه شدند که انرژی سطحی به روش محاسبه وابستگی دارد. جانسن و همکاران [10] با استفاده از زاویه تماس استاتیک، انرژی آزاد سطوح سیلیکون دی‌اکسیدی را که یک لایه از مواد مختلف روی آن قرار گرفته است، با روش‌های مختلف محاسبه کردند. آنها نشان دادند که انرژی آزاد تعیین‌شده از روش‌های میانگین حسابی، میانگین هندسی و غیره مقادیری نسبتاً دقیق با توجه به ساختار سطح می‌دهد. اندازه‌گیری زاویه تماس یک سطح جامد، کاربردی‌ترین و معمول‌ترین روش برای تعیین انرژی آزاد سطحی است [2].

تحقیقات زیادی در ارتباط با ترشونده‌کردن سطح سنگ با گاز در دما و فشار مختلف در مخازن گاز میعانی به منظور افزایش بازیافت صورت گرفته است. اکثر محققان در استفاده از سیالاتی که دارای ترکیبات فلئوئوردار هستند، به منظور گازدوست‌کردن سطح اتفاق نظر دارند. اندازه‌گیری زاویه تماس و پارامترهای مرتبط، یکی از راه‌های ساده در اندازه‌گیری ترشوندگی سطح است. از جمله پارامترهای تاثیرگذار بر زاویه تماس، زبری و ناهمگونی شیمیایی است [11-13]. در جدول ۱، سیالات و جنس سطوح مورد استفاده در برخی تحقیقات برای ایجاد سطوحی که دافعه در مقابل فاز نفت و آب داشته باشند، گزارش شده است [14-24].

در این مطالعه ابتدا روش‌های حاکم به منظور تعیین انرژی آزاد سطح مواد بررسی می‌شود. از معادله حالت نیومن، میانگین حسابی، میانگین هندسی و نمودار زیسمن برای تعیین انرژی آزاد سطحی استفاده شده است. با استفاده از صفحات سیلیکون کاربرد و دستگاه صیقلی، نمونه‌های نازک سنگ کلسیت با الگوی زبری نامنظم و در دو دسته زبری مختلف تهیه شدند. آزمایش زاویه تماس استاتیک روی سطوح برش‌داده‌شده کلسیت با دو زبری مختلف و کلسیت پیرشده در نانوسیال با کمک سیالات مختلف انجام شد. زبری و خلوص نمونه‌های برش‌داده‌شده سنگ کلسیت به ترتیب با کمک آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی و پراش اشعه ایکس تعیین شدند. به وسیله اندازه‌گیری زاویه تماس استاتیک و کمک خواص سیالات استفاده‌شده، انرژی آزاد سطح نمونه‌ها محاسبه و اثر زبری سطح و پیرشدن سطح در نانوسیال بر انرژی آزاد سطح بررسی شده است.

مطالعه	مواد شیمیایی	ویژگی مواد شیمیایی	جنس سطح	سیالات	تغییر زاویه تماس
لی و همکاران <sup>[14]</sup>	سورفکتانت‌های فلئوئورکربنی	پایداری در دماهای بالا (۱۶۰ درجه سیلیسیوس)	دارای زبری و حفرات (تخلخل)	آب مقطر- هوا	از صفر به ۱۲۱ درجه
لی و فیروزآبادی <sup>[15]</sup>	افسی ۷۵۴	سورفکتانت‌های کاتیونی محلول در آب	گچ (دارای زبری و تخلخل)	آب دی‌یونیزه- هوا و نرمال دکان- هوا	گچ (آب- هوا و نفت- هوا از صفر به ۱۲۰ و ۶۰ درجه، به ترتیب)
لی و فیروزآبادی <sup>[15]</sup>	افسی ۷۵۴	سورفکتانت‌های کاتیونی محلول در آب	ماسه سنگ برآ (دارای زبری و تخلخل)	آب دی‌یونیزه- هوا و نرمال دکان- هوا	آب- هوا و نفت- هوا از صفر به ۱۲۵ و ۶۰ درجه، به ترتیب
لی و فیروزآبادی <sup>[15]</sup>	افسی ۷۲۲	پلیمر محلول در حلال‌های دارای فلوروکربن	لوله موبین	آب دی‌یونیزه- هوا و نرمال دکان- هوا	آب- هوا و نفت- هوا از صفر به ۱۲۰ و ۶۰ درجه، به ترتیب
فهمپور و جامی‌الاحمدی <sup>[16]</sup>	سورفکتانت آنیونی فسفات فلئوئوردار	محلول در آب	کلسیت- دولومیت (دارای زبری و تخلخل)	آب دی‌یونیزه- هوا و نرمال دکان- هوا	آب- هوا و نفت- هوا از صفر به ۱۴۰ و ۱۰۰ درجه، به ترتیب
وو و فیروزآبادی <sup>[17]</sup>	پلیمر متاکریلیک پرفلوئوروآلکیل کاتیونی	-	ماسه سنگ برآ (دارای زبری و تخلخل)	آب- هوا و نرمال دکان- هوا	آب- هوا و نفت- هوا از صفر به ۱۳۹ و ۴۶ درجه، به ترتیب
فاهس و فیروزآبادی <sup>[18]</sup>	ترکیبات دارای فلئوئور	-	ماسه سنگ (دارای زبری و تخلخل)	آب- هوا و نرمال دکان- هوا	آب- هوا و نفت- هوا از صفر به ۱۵۹ و ۶۰ درجه، به ترتیب
امین‌ناچی و همکاران <sup>[19]</sup>	سورفاپور سری ام	پایه آبی- دماهای تا ۳۵۰ درجه سیلیسیوس مقاوم	ماسه سنگ (دارای زبری و تخلخل)	آب- هوا و نرمال دکان- هوا	آب- هوا و نفت- هوا از صفر به ۱۳۸ و ۱۰۴ درجه، به ترتیب
امین‌ناچی و همکاران <sup>[19]</sup>	سورفاپور سری ام	پایه آبی- دماهای تا ۳۵۰ درجه سیلیسیوس مقاوم	کربنات (دارای زبری و تخلخل)	آب- هوا و نرمال دکان- هوا	آب- هوا از ۵۸ به ۱۳۹ درجه و نفت و هوا از صفر به ۹۵ درجه
تانگ و فیروزآبادی <sup>[20]</sup>	افسی ۷۵۹	پلیمر فلئوئوردار	ماسه سنگ برآ (دارای زبری و تخلخل)	آب- هوا و نرمال دکان- هوا	-
کاراندیش و همکاران <sup>[21]</sup>	زونیل یوآر	مخلوطی از سورفکتانت‌های دارای فسفات و فلئوئور	کربنات (دارای زبری و تخلخل)	آب نمک- گاز (متان، هپتان و دکان) و نفتان (متان، هپتان و دکان)	آب نمک- گاز از صفر به ۱۰۰ تا ۱۳۴ درجه و نفت و گاز از صفر به ۶۰ تا ۸۳ درجه
شریف‌زاده و همکاران <sup>[22]</sup>	پلیمرهای فلئوئوردار	-	کربنات (دارای زبری و تخلخل)	آب نمک- هوا و دکان- هوا	آب- هوا از ۳۰ تا ۱۰۵-۱۳۰ درجه و نفت و هوا از صفر به ۵۲-۶۰ درجه
جین و همکاران <sup>[23]</sup>	نانوسیلیکای پیر شده در فلئوئوروسرفکتانت	-	ماسه سنگ (سطح صاف و متخلخل)	آب نمک- متان و دکان- متان	آب- هوا از ۲۳ به ۱۵۲-۱۲۶ درجه و نفت و هوا از صفر به ۱۲۹-۱۴۰ درجه
موسوی و همکاران <sup>[24]</sup>	نانوسیلیکای دارای فلئوئور	-	سنگ آهک	آب- گاز (متان، هپتان و دکان) و نرمال دکان- گاز (متان، هپتان و دکان)	آب- هوا و نفت- هوا از صفر به ۱۲۴-۱۴۷ و ۵۰-۶۱ درجه، به ترتیب

## ۲- معادلات حاکم

### ۱-۲ معادله حالت نیومن

برای محاسبه انرژی آزاد سطحی، از معادله حالت نیومن استفاده شده است که ارتباط انرژی سطحی و زاویه تماس روی سطح یک جامد را تعریف می‌کند. این معادله به صورت زیر است<sup>[3, 4]</sup>:

$$\cos \theta = -1 + 2 \sqrt{\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}} e^{-\beta(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2} \quad (1)$$

که  $\beta = 0.0001057 (mj/m^2)^{-2}$ ،  $\gamma_{lv}$  کشش سطحی،  $\gamma_{sv}$  انرژی آزاد سطح و  $\theta$  زاویه تماس است<sup>[1]</sup>. در واقع با ترکیب معادله حالت با معادله یانگ تنها به اندازه‌گیری زاویه تماس توسط یک سیال نیاز است. با بازنویسی این معادله به شکل زیر<sup>[2]</sup>:

$$\ln \left[ \gamma_{lv} \left( \frac{1 + \cos \theta}{2} \right)^2 \right] = -2\beta(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2 + \ln(\gamma_{sv}) \quad (2)$$

یک معادله درجه دو حاصل می‌شود. در این معادله می‌توان ثابت  $\beta$  و انرژی آزاد سطحی را برای سطح خاص با استفاده از اندازه‌گیری زاویه تماس توسط چند سیال محاسبه کرد.

### ۲-۲ میانگین حسابی

جداسازی انرژی آزاد سطحی به اجزای مجزا شامل این فرض است که کشش سطحی بین جامد و مایع توسط برهم‌کنش‌های مختلفی

محاسبه می‌شود که به خواص سطح جامد و مایع وابسته است<sup>[25]</sup>. فرض بر این بوده که انرژی آزاد سطح مجموع اجزای مستقل قطبی و پراکندگی است و با استفاده از میانگین حسابی این دو جزء رابطه زیر حاصل می‌شود<sup>[1, 2]</sup>:

$$\frac{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d}{\gamma_{sv}^d + \gamma_{lv}^d} + \frac{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p}{\gamma_{sv}^p + \gamma_{lv}^p} = 0.25 \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (1)$$

که  $\gamma_{sv}^d, \gamma_{sv}^p, \gamma_{lv}^d, \gamma_{lv}^p$  به ترتیب اجزای پراکندگی و قطبی انرژی آزاد سطحی، اجزای پراکندگی و قطبی کشش سطحی است. به دلیل این که در این معادله دو مجهول وجود دارد،  $\gamma_{sv}^d$  و  $\gamma_{sv}^p$  دو سیال با اجزای قطبی و پراکندگی مشخص که یکی قطبی و دیگری غیرقطبی باشد، برای اندازه‌گیری انرژی آزاد سطحی نیاز است<sup>[2, 25]</sup>. آب، گلیسیرین و اتیلن‌گلیکول از رایج‌ترین این سیال‌ها هستند<sup>[2, 26]</sup>.

### ۲-۳ میانگین هندسی

فوکس انرژی آزاد سطحی را به اجزای قطبی و غیرقطبی با ترکیب معادله یانگ و یانگ دوبر تقسیم کرد<sup>[1]</sup>.

$$\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} + \sqrt{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p} = 0.5 \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (4)$$

مشابه روش حسابی، روش هندسی نیاز به انجام آزمایش‌ها حداقل توسط دو سیال دارد که یکی عمده‌تاً قطبی و دیگری پراکندگی

صاف‌کردن سطح نمونه‌های برش‌داده شده کلسیت استفاده شده است. همچنین دستگاه صیقلی با دیسک نمدی به منظور کاهش زبری در ابعاد نانومتری به کار برده شده است. در این دستگاه با پخش کردن سیال ساخته شده توسط پودر آلومینیوم اکسید یا نانوپودر آلومینیوم اکسید روی دیسک نمدی و قراردادن سنگ کلسیت روی این دیسک، سطح نمونه‌ها صاف می‌شود. شکل ۳ دستگاه صیقلی و یک نمونه صفحه سیلیکون کاربرد را نشان می‌دهد.



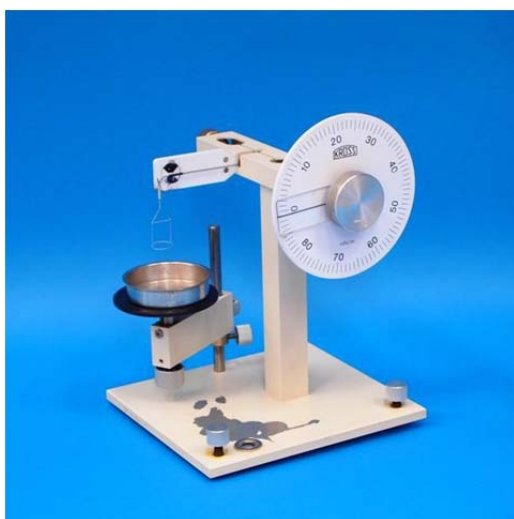
شکل ۲ میکروسکوپ دیجیتالی استفاده شده در دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس ساخت شرکت داینو



شکل ۳ دستگاه صیقلی و صفحه سیلیکون کاربرد؛ (الف) صفحه سیلیکون کاربرد، (ب) دستگاه صیقلی

### ۳-۴- دستگاه اندازه‌گیری کشش سطحی

از دستگاه اندازه‌گیری کشش سطحی دانوی به منظور اندازه‌گیری کشش سطحی سیالات استفاده شده است. این روش به علت دسترسی آسان، هزینه پایین دستگاه و اندازه‌گیری سریع و راحت در بسیاری از آزمایشگاه‌ها استفاده می‌شود. شکل ۴ نمونه‌ای از دستگاه دانوی را نشان می‌دهد.



شکل ۴ دستگاه اندازه‌گیری کشش سطحی دانوی

### ۳-۵- نحوه انجام آزمایش‌ها

شماتیک دستگاه آزمایشگاهی در شکل ۵ نشان داده شده است.

باشد [25]. این روش برای سطوح غیریونی با انرژی سطحی بالاتر از ۳۵ میلی‌نیوتن بر متر مناسب است. روش میانگین حسابی بر خلاف روش هندسی برای سطوح غیریونی با انرژی آزاد سطحی کمتر از ۳۵ میلی‌نیوتن بر متر مناسب است [25]. با تغییر معادله ۴ به صورت زیر:

$$\frac{\gamma_{lv}(1 + \cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_{lv}^d}} = \sqrt{\gamma_{sv}^d} + \sqrt{\gamma_{sv}^p} \frac{\sqrt{\gamma_{lv}^p}}{\sqrt{\gamma_{lv}^d}} \quad (5)$$

با رسم سمت چپ معادله ۵ نسبت به  $\sqrt{\gamma_{lv}^p}/\sqrt{\gamma_{lv}^d}$  برای حداقل دو سیال، اجزای انرژی سطحی محاسبه می‌شوند.

### ۲-۴- نمودار زیسمن

در این روش، کسینوس زاویه تماس سیالات مختلف، اندازه‌گیری و نسبت به کشش سطحی سیالات رسم می‌شود. این روش، کشش سطحی بحرانی را محاسبه می‌کند [1].

$$\cos\theta = 1 - b(\gamma_{lv} - \gamma_{sv}) \quad (6)$$

که در این معادله،  $b$  شیب خط برازش شده است. انرژی سطحی بحرانی، بالاترین کشش سطحی یک سیال مینا است که به طور کامل روی سطح پخش می‌شود [4]. این مقدار بحرانی از انرژی آزاد سطح متفاوت است [10].

### ۳- روش کار

#### ۳-۱- اجاق

در آزمایش‌های انجام شده از اجاق به منظور خشک کردن نمونه‌های پیرشده در نانوسیال و نمونه‌های شسته شده استفاده شده است. نمونه‌های کلسیت در اجاق به مدت ۵ ساعت در دمای ۷۰ درجه سیلیسیوس خشک شدند. شکل ۱ اجاق مورد استفاده در این مطالعه را نشان می‌دهد.



شکل ۱ اجاق استفاده شده برای خشک‌سازی نمونه‌های کلسیت

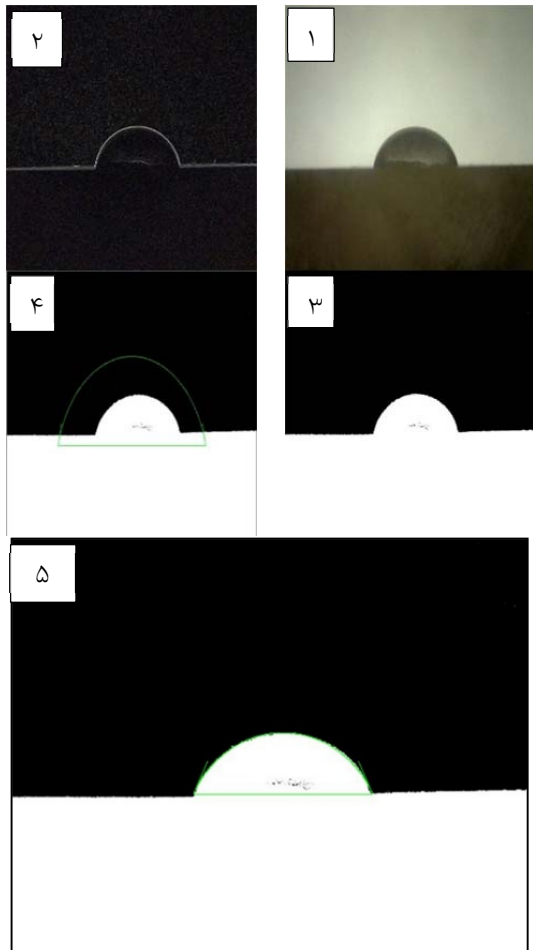
#### ۳-۲- دوربین و قطره‌چکان

از قطره‌چکان (ساخت شرکت براند) با دقت صدم میکرولیتر به منظور قراردادن قطره روی نمونه و برای عکس‌برداری از قطره‌های قرارداده شده بر نمونه‌های سنگ کلسیت از میکروسکوپ دیجیتالی (ساخت شرکت داینو) استفاده شده است. شکل ۲ میکروسکوپ دیجیتالی استفاده شده را نشان می‌دهد.

#### ۳-۳- صفحه و دستگاه صیقلی

از صفحه‌های سیلیکون کاربرد با مش ۲۰۰ تا ۱۲۰۰ به منظور





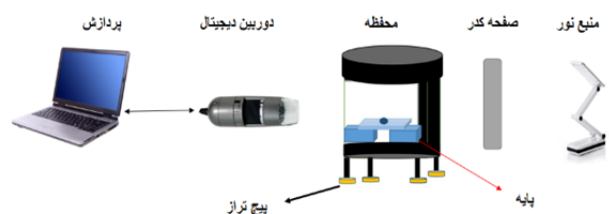
شکل ۷) محاسبه زاویه تماس با استفاده از روش LB-ADSA؛ (۱) تصویر ثبت شده، (۲) لبه‌یابی، (۳) باینری‌کردن تصویر، (۴ و ۵) برازش منحنی به قطره شناسایی شده

### ۳-۷- آماده‌سازی سطح نمونه‌ها

برای انجام آزمون‌ها، سنگ کلسیت خالص از معدن الیگودرز تهیه شد. سپس نمونه‌های در ابعاد  $3 \times 3 \times 0.4 \text{ cm}^3$  برش داده شدند. دو دسته نمونه با زبری مختلف به منظور بررسی اثر زبری بر انرژی سطحی تهیه شده است. نمونه‌ها با زبری ۳۰-۲۰ نانومتر و ۱۰۰ میکرومتری تهیه شدند. در مرحله اول، نمونه‌ها همگی با صفحه‌های کاربید سیلیکون مش ۲۰۰ (۱۰۰ میکرومتر) صیقلی شدند. در مرحله بعد، نمونه‌ها توسط صفحه‌های سمباده با مش ۶۰۰ (۵۰ میکرومتر) و ۱۲۰۰ (۱۵-۱۰ میکرومتر) صیقلی شدند. سپس نمونه‌های باقیمانده توسط اکسید آلومینیوم (زبری یک میکرومتر) و دستگاه صیقلی صاف شدند. در ادامه نمونه‌ها با استفاده از نانو اکسید آلومینیوم (زبری ۳۰-۲۰ نانومتر) و دستگاه صیقلی صاف شدند. برای تمامی نمونه‌ها توسط پارچه ابریشمی به منظور پاک‌نمودن تمامی ذره‌ها و غبار استفاده شد. در انتها تعدادی از نمونه‌های صیقلی شده توسط نانو اکسید آلومینیوم به منظور بررسی اثر زبری در محاسبات توسط سمباده با مش ۲۰۰ صیقلی شدند. نمونه‌ها براساس زبری به دو دسته  $Rn$  و  $R100$  نام‌گذاری شدند که به ترتیب نماینده سطح کلسیت با زبری نانومتری و میکرومتری است.

پراش اشعه ایکس نمونه کلسیت در نمودار ۱ نشان می‌دهد که همه

استفاده از این دستگاه به منظور جلوگیری از تاثیر جریان هوای درون آزمایشگاه بر شکل قطره و ایجاد تصویر با کیفیت بالا به منظور باینری‌کردن است. محفظه مورد استفاده در دستگاه دارای دو جداره شیشه‌ای، یکی به منظور عکس‌برداری و دیگری برای تابش نور از پشت تصویر است. نور تابیده شده از یک صفحه کدر عبور داده می‌شود تا به صورت همگن باشد. نمونه‌های برش‌داده شده سنگ کلسیت از طریق درب تعبیه شده در قسمت بالای دستگاه، درون محفظه قرار می‌گیرد. از تراز حبایی برای بررسی تقارن محوری سطح نمونه استفاده شده است. به منظور اندازه‌گیری انرژی سطحی از زاویه تماس استاتیک استفاده شد. بدین منظور یک قطره ۱۰ میکرولیتری از سیال مورد نظر توسط قطره‌چکان روی سطح تراز شده نمونه‌های کلسیت خالص و کلسیت پیرشده در نانوسیال قرار داده شد. پس از ۲۰ ثانیه، عکس از سطح گرفته شد. قابل ذکر است که هر آزمایش روی سه سطح با شرایط آماده‌سازی یکسان تکرار شد. روی هر سطح ۳ قطره از سیال مورد نظر قرار داده شده است. زاویه تماس گزارش شده، میانگین زاویه تماس‌های اندازه‌گیری شده است. شکل ۶ نمونه‌ای از آزمایش زاویه تماس استاتیک روی سطح کلسیت پیرشده در نانوسیال را نمایش می‌دهد.



شکل ۸) شماتیک دستگاه مورد استفاده برای عکس‌برداری از قطره به منظور محاسبه زاویه تماس استاتیک

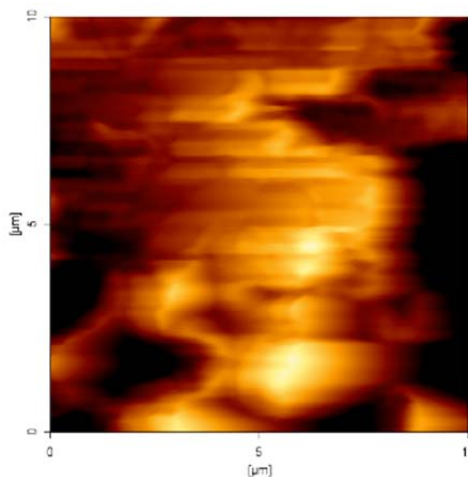


شکل ۹) زاویه تماس استاتیک به منظور محاسبه انرژی سطحی (نمای بالا) به منظور اطمینان از زاویه استاتیک محاسبه شده، چند قطره روی نمونه‌های برش‌داده شده کلسیت قرار داده شده است.

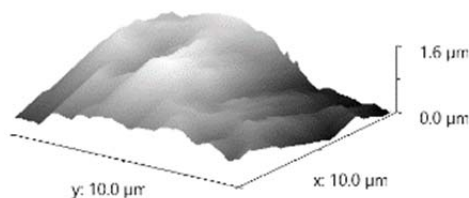
### ۳-۶- نحوه محاسبه زاویه تماس

برای محاسبه زاویه تماس قطره روی سطح سنگ کلسیت برش‌داده شده از نرم‌افزار IMAGE J استفاده شده است. این نرم‌افزار قابلیت اندازه‌گیری زاویه تماس قطره‌های متقارن را با روش LB-ADSA دارد. جزئیات این روش در یک منبع [28] آمده است. برای تعیین زاویه تماس در این نرم‌افزار ابتدا گوشه‌های تصویر شناسایی می‌شود (این روش برای سطوح زیر استفاده می‌شود که تشخیص قطره برای روش‌های باینری سخت است)، سپس تصویر مربوطه، باینری و منحنی لاپلاس بر قطره برازش می‌شود. مراحل انجام این

کاملاً مشخص بوده که سطح واقعی بیشتر نشان از زبری بیشتر برای نمونه R100 است.



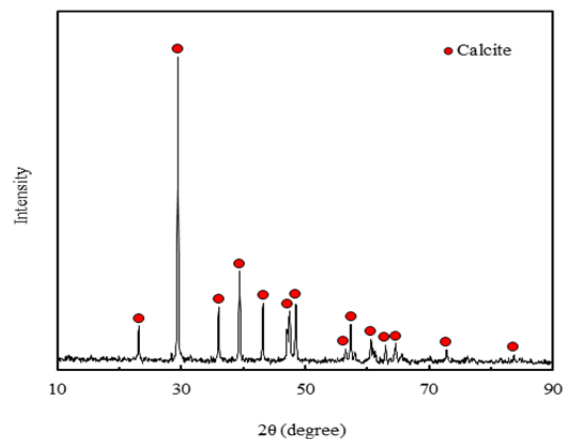
الف



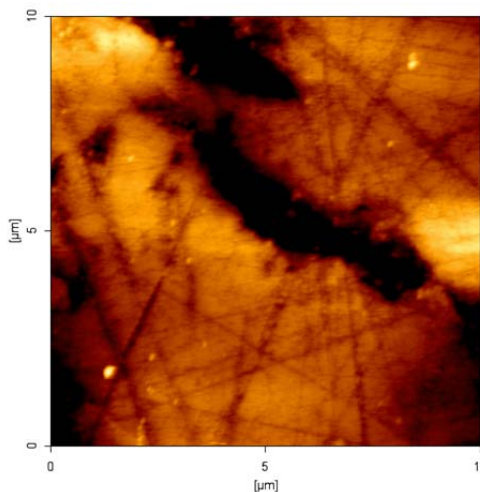
ب

شکل ۹) تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (الف: نمای بالا، ب) نمای سه بُعدی سطح کلسیت با زبری R100 (سطح واقعی و ظاهری نمونه کلسیت به ترتیب ۱۱۹/۱۹۸ و ۱۰۰ میکرومتر مربع است)

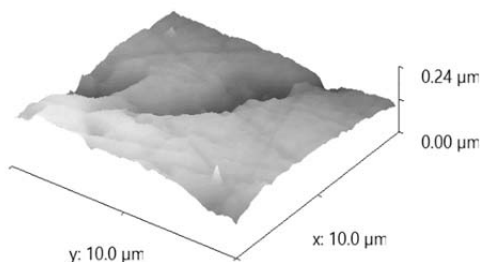
قله‌های مشاهده شده با سنگ کلسیت خالص همخوانی دارند. انتخاب سنگ خالص کلسیت، این امکان را فراهم می‌کند که زاویه تماس قطره‌ای که روی این سطح قرار می‌گیرد، دارای تقارن محوری باشد. ناخالصی و ناهمگونی شیمیایی سطح موجب عدم تقارن قطره و تغییر زاویه تماس می‌شود. دلیل این پدیده، تغییر خط تماس سه فاز است [12, 13]. در واقع، هنگامی که یک قطره روی سطح با ناهمگونی شیمیایی قرار می‌گیرد، موجب تغییر خط تماس سه فاز و سطح قطره در مجاورت خط تماس می‌شود [29-31]. میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی به منظور مشاهده سطح با بزرگ‌نمایی مختلف در شکل ۸ نشان داده شده است. تصویر نشان‌دهنده سطح نسبتاً صاف با ذره‌های گرد و غبار است. قابل ذکر است که زبری بالای سطح موجب عدم تقارن قطره و تغییر خط تماس سه فاز می‌شود [32-34].



نمودار ۱) پراش اشعه ایکس نمونه سنگ کربناته مورد استفاده در آزمایش

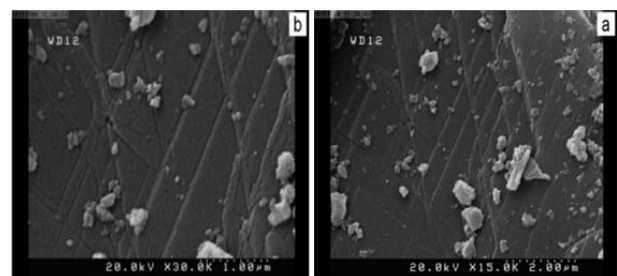


الف



ب

شکل ۱۰) تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (الف: نمای بالا، ب) نمای سه بُعدی سطح کلسیت با زبری Rn (سطح واقعی و ظاهری نمونه Rn برابر با ۱۰۰/۴۶ و ۱۰۰ میکرومتر مربع است)



شکل ۸) میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی سنگ کلسیت برش داده شده قبل از صیقلی کردن در دو بزرگ‌نمایی متفاوت

میکروسکوپ نیروی اتمی به منظور تعیین و بررسی زبری دو دسته سنگ کلسیت صیقلی شده استفاده شده است. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی سطح کلسیت با استفاده از دستگاه فمتواسکن در حالت تماسی تهیه شده است. تصویر بالا و پایین در شکل ۹ به ترتیب نشان‌دهنده نمای بالا و نمای سه بُعدی سطح کلسیت با زبری R100 است. تصویر الف و ب در شکل ۱۰ به ترتیب نشان‌دهنده نمای بالا و سه بُعدی سطح کلسیت با زبری Rn است. نمونه Rn دارای سطح نسبتاً صاف با زبری ۲۹/۸ نانومتر در بازه ۱۰×۱۰ میکرومتر مربع است. تفاوت زبری دو دسته نمونه را می‌توان از روی نسبت سطح ظاهری به سطح واقعی یا همان فاکتور زبری پی برد [35]. سطح ظاهری هر دو دسته نمونه ۱۰۰ میکرومتر مربع و سطح واقعی آنها در نمونه R100 و Rn به ترتیب ۱۱۹/۱۹۸ و ۱۰۰/۴۶ میکرومتر مربع است. با توجه به برابری سطح ظاهری

مختلف محاسبه شده است. اختلاف انرژی سطحی محاسبه شده برای دو دسته زبری سطح کلسیت از روش‌های مختلف نشان از تاثیر کم تغییر زبری از R100 به Rn بر زاویه تماس است. با توجه به این که زبری در زاویه تماس‌های پایین معمولاً توسط مدل ونزل و به صورت  $\cos\theta_y = r\cos\theta$  که  $r$ ، فاکتور زبری،  $\theta_y$  زاویه تماس در سطح زبر و  $\theta$  زاویه تماس در سطح کاملاً صاف بوده، بر زاویه تماس اثرگذار است [35]. انتظار می‌رود که افزایش زبری موجب کاهش زاویه تماس و در نتیجه افزایش انرژی سطحی شود. اما قابل ذکر است به دلیل این که سطح دارای زبری ناهمگون بوده، ممکن است در زبری‌های زیر سطح تماس قطره با سنگ کلسیت، هوا محبوس شود و موجب افزایش زاویه تماس شود. این مدل زبری توسط معادله کسی-بکستر به صورت  $\cos\theta_y = f\cos\theta - 1 + f$  که  $f$  کسر سطحی اشغال شده توسط هوا است، بیان می‌شود [37]. نتایج این مطالعه نشان از افزایش انرژی سطحی سنگ کلسیت با افزایش زبری دارد و در واقع اغلب زبری‌های زیر قطره‌های قرارگرفته در سطح کلسیت از مدل ونزل نسبت به مدل کسی-بکستر تبعیت می‌کنند. این افزایش انرژی سطحی برای روش حسابی و هندسی به ترتیب در حدود ۲ و ۱.۵ میلی‌نیوتن بر متر است.

همان طور که در بخش ۲ اشاره شد، به منظور تعیین انرژی سطحی نیاز به سیالات با کشش سطحی متفاوت است. روش دانوی به علت قابلیت دسترسی در بیشتر آزمایشگاه‌ها، هزینه پایین و روش اندازه‌گیری سریع و آسان، انتخاب اول برای آزمون کشش سطحی است [36]. اطلاعات سیالات مورد استفاده در آزمون زاویه تماس استاتیک برای محاسبه انرژی سطحی در جدول ۲ آمده است.

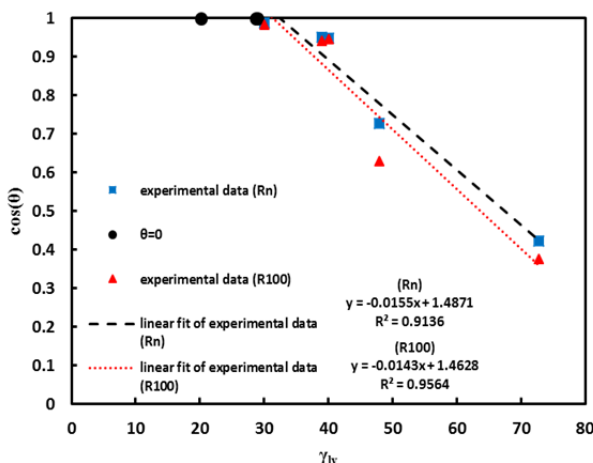
نانوسیال مورد استفاده در این مطالعه سورفاپور سری ام است. این نانوسیال پایه آبی با ترکیبات ارگانیک فرار کم، امولسیون از سیلیکون و فلئور، توانایی دافعه برای هر دو فاز آب و نفت را دارد. ویسکوزیته و چگالی این نانوسیال به ترتیب ۲ سانتی‌پواز و یک گرم بر سانتی‌متر مکعب در دمای ۲۵ درجه سیلیسیوس است [19]. محتوای جامد آن برابر با ۲٪ وزنی شامل ذره‌های با قطر مختلف است [19].

سیالات	کشش سطحی (mN/m)	جزء پراکندگی کشش سطحی (mN/m)	جزء قطبی کشش سطحی (mN/m)
آب	۷۲/۸	۲۱/۸	۵۱
اتیلن‌گلیکول	۴۸	۲۹	۱۹
کروسین	۲۹	-	-
نرمال هپتان	۲۰/۱	۲۰/۱	۰
نفت سیاه	۴۰	-	-
کلروفرم	۲۸/۸	۲۸/۸	۰
تری‌تون	۳۰	-	-

#### ۴- بحث و نتایج

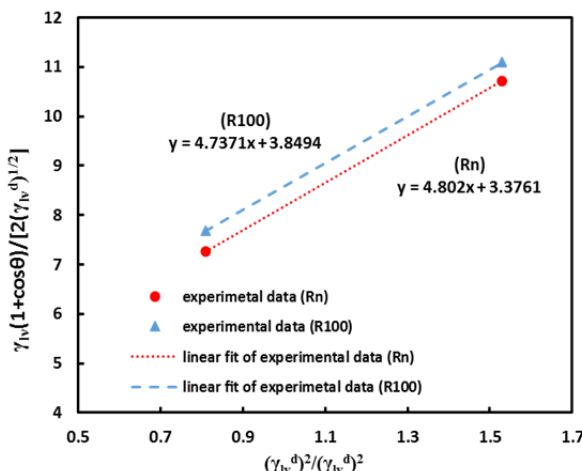
##### ۴-۱- سطح کلسیت

نمودارهای ۲-۴ به ترتیب روش زیسمن، برازش خطی روش هندسی و برازش چندجمله‌ای روش نیومن به منظور محاسبه و آنالیز انرژی سطحی را نشان می‌دهد. همان طور که در نمودار ۲ نشان داده شده است، تغییر زبری از Rn به R100 برای سیستم مایع-کلسیت-هوا بر عرض از مبدأ نمودار زیسمن اثر قابل توجهی ندارد. قابل ذکر بوده که پارامتر تاثیرگذار بر کشش سطحی بحرانی (انرژی سطحی بحرانی) در نمودار زیسمن، عرض از مبدأ است. ضرایب رابطه برای نمونه‌های Rn و R100 نشان از تطابق داده‌های آزمایشگاهی با مدل مورد استفاده است.



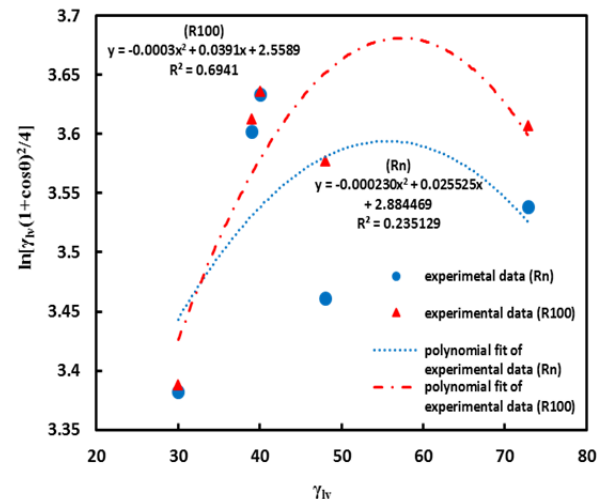
نمودار ۲) نمودار زیسمن به منظور محاسبه انرژی سطحی بحرانی و اثر زبری روی آن با استفاده از معادله ۶

انرژی سطحی‌های محاسبه شده از روش نیومن و انرژی سطحی بحرانی توسط نمودار زیسمن در جدول ۳ و انرژی سطحی‌های محاسبه شده از روش هندسی و حسابی در جدول ۴ آمده است. انرژی سطحی محاسبه شده توسط چهار روش ذکر شده، نشان از نتایج متفاوت این روش‌ها است. مشخص است که انرژی سطحی محاسبه شده با روش زیسمن متفاوت از روش‌های دیگر است. انرژی سطحی بحرانی تنها یک پارامتر تجربی بوده که دارای ارتباط نزدیکی با انرژی سطحی است. انرژی سطحی محاسبه شده به روش نیومن نیز دارای ضعف زیادی برای سطح کلسیت است. مقدار کم ضریب رابطه (۰/۲۴) نشان از عدم همخوانی داده‌ها با مدل مربوطه دارد. روش حسابی و هندسی دارای نتایج تفکیک انرژی آزاد سطحی تقریباً مشابهی هستند. در هر دو روش، نیروهای قطبی نسبت به پراکندگی در سطح کلسیت قوی‌تر هستند. مقدار نیروهای قطبی حدود ۲۴ میلی‌نیوتن بر متر و نیروهای پراکندگی، ۱۲ میلی‌نیوتن بر متر است. انرژی سطحی کلسیت که مجموع نیروهای سطحی بوده، بین ۳۰ تا ۴۰ نیوتن بر متر از روش‌های

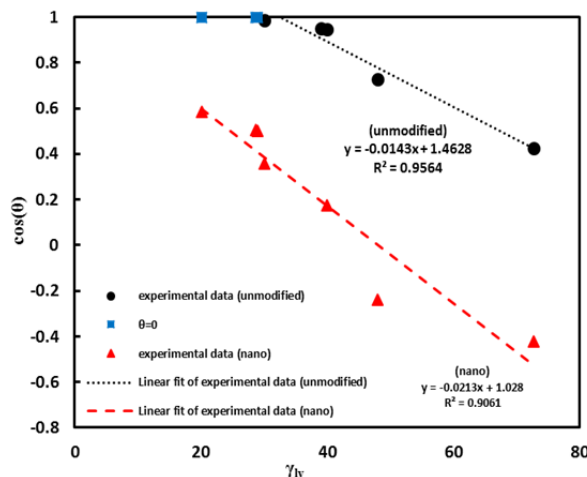


نمودار ۳) محاسبه انرژی سطحی به روش میانگین هندسی برای سطح کلسیت با زبری مختلف Rn, R100 با استفاده از معادله ۵

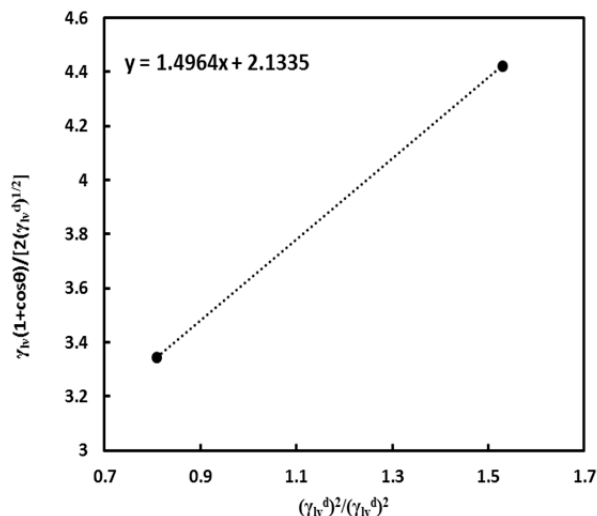
(این ضریب همواره عدد مثبتی است). در مدل حسابی بر خلاف مدل هندسی، نیروهای قطبی در سطح کلسیت پیرشدن در نانوسیال سورفاپور نسبت به نیروهای پراکندگی فعالتر هستند. اما هر دو روش بیانگر کاهش انرژی آزاد سطح هستند. این کاهش انرژی در روش هندسی نسبت به روش حسابی بیشتر است. به صورت آزمایشگاهی و تئوری ثابت شده است که ناهمگونی شیمیایی یا زبری سطح می‌تواند موجب افزایش نیروهای قطبی و انرژی سطحی شود [2]. عامل دیگری که ممکن است بر قطبیت بودن سطح کلسیت پیرشده در نانوسیال اثرگذار باشد، وضوح لایه نانوی ایجادشده در سطح کلسیت است. به دلیل این که نیروهای قطبی در سطح کلسیت فعالتر هستند، در نتیجه می‌توانند بر اجزای انرژی سطحی کلسیت پیرشده در نانوسیال در صورت وضوح لایه نانو اثرگذار باشند. البته با توجه به جذب چندلایه نانوسیال سورفاپور بر سطوح مختلف [19, 38]، احتمال وضوح آن کم است.



نمودار ۴) محاسبه انرژی سطحی به روش نیومن در دو سطح با زبری R100، Rn با کمک معادله ۲



نمودار ۵) اثر نانو بر سطح کلسیت در نمودار زیسمن به منظور محاسبه انرژی سطحی بحرانی با استفاده از معادله ۶ (داده‌های زاویه تماس کلسیت، زاویه تماس صفر، داده‌های زاویه تماس کلسیت پیرشده در نانوسیال، برازش خطی از داده‌های کلسیت و برازش خطی از داده‌های کلسیت پیرشده در نانو به ترتیب با نمادهای دایره، مربع مثلث، نقطه چین، خط فاصله مشخص شده است)



نمودار ۶) محاسبه انرژی سطحی به روش میانگین هندسی برای سطح کلسیت پیرشده در نانوسیال ۵

جدول ۳) انرژی سطحی کلسیت محاسبه شده توسط نمودار زیسمن و روش نیومن

پارامتر	نیومن		زیسمن	
	$\beta$	$\gamma_{sv}$ (mN/m)	b	$\gamma_c$ (mN/m)
Rn	$1/15e-04$	55/49	0/1500	31/43
R100	$1/75e-04$	57/40	0/1430	32/36

جدول ۴) انرژی سطحی کلسیت محاسبه شده به روش هندسی و حسابی

پارامتر (mN/m)	$\gamma_{sv}^p$	$\gamma_{sv}^d$	$\gamma_{sv}$
	روش حسابی، زبری Rn	25/95	12/19
روش حسابی، زبری R100	25/72	14/71	40/42
روش هندسی، زبری Rn	23/06	11/40	34/46
روش هندسی، زبری R100	22/24	13/51	35/95

همان طور که از نتایج این کار مشخص است، سطح کلسیت دارای انرژی سطحی پراکندگی کمتری نسبت به قطبی بوده و میزان مشارکت نیروهای قطبی در سطح کلسیت دوبرابر نیروهای پراکندگی است. در واقع نیروهای لاندن دارای مشارکت کمتری در مقدار انرژی سطحی کلسیت نسبت به سایر نیروهای بین‌مولکولی (قطبی، هیدروژنی، القایی، اسید باز و غیره) است.

#### ۴-۲- سطح کلسیت پیرشده در نانوسیال

نمودارهای ۵-۷ به ترتیب روش زیسمن، برازش خطی روش هندسی و برازش چندجمله‌ای روش نیومن به منظور محاسبه انرژی سطحی سنگ کلسیت پیرشده در نانوسیال را نشان می‌دهند. انرژی سطحی‌های محاسبه شده از روش نیومن، هندسی و حسابی و انرژی سطحی بحرانی توسط نمودار زیسمن در جدول ۵ و ۶ آمده است. نتایج بیانگر کاهش انرژی سطح کلسیت پس از پیرشدن در نانوسیال سورفاپور است. در واقع نانوسیال سورفاپور سری‌ام با کاهش انرژی سطحی موجب افزایش زاویه تماس سنگ کلسیت می‌شود.

کشش سطحی بحرانی محاسبه شده از روش زیسمن، نشان‌دهنده کاهش انرژی سطحی پس از پیرشدن سطح کلسیت در نانوسیال سورفاپور سری‌ام است. تقریباً کشش سطحی بحرانی از ۳۱ میلی‌نیوتن بر متر به حدود یک میلی‌نیوتن بر متر به دلیل پیرشدن سطح کلسیت در نانوسیال کاهش می‌یابد. روش نیومن به‌کاربرده شده به دلیل داشتن ضریب بتای منفی قابل بررسی نیست



نیومن برای محاسبه انرژی سطحی کلسیت و کلسیت پیرشده در نانوسیال با داده‌های آزمایشگاهی تطابق نداشت.

**تشکر و قدردانی:** با تشکر از تمامی کسانی که در انجام این پژوهش یاری رساندند.

**تاییدیه اخلاقی:** نویسندگان با اعلام موافقت خود مبنی بر ارسال این مقاله به نشریه مهندسی مکانیک تعهد نموده‌اند که این مقاله در زمان ارسال برای این نشریه در هیچ نشریه ایرانی یا غیرایرانی در حال بررسی نبوده و تا تعیین تکلیف قطعی در این نشریه برای هیچ نشریه ایرانی یا غیرایرانی دیگری ارسال نشده است.

**تعارض منافع:** این مقاله استخراج شده از پایان‌نامه کارشناسی ارشد آقای محمد آزادی تبار می‌باشد.

**سهم نویسندگان:** محمد آزادی تبار (نویسنده اول)، پژوهشگر اصلی (۵۰٪)؛ محمدحسین غضنفری (نویسنده دوم)، پژوهشگر اصلی (۵۰٪)

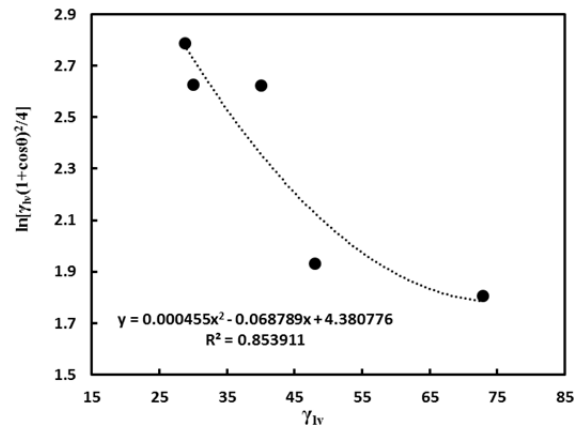
**منابع مالی:** تمام هزینه از اعتبارات گرنت دکتر محمدحسین غضنفری تامین شده است.

#### ۶- پی‌نوشت

شیب خط معادله زیسمن (m/mN)	$b$
کسر سطحی اشغال شده توسط هوا	$f$
فاکتور زبری	$r$
غلايم يوناني	$\theta$
زاویه تماس (degree)	$\theta_y$
زاویه تماس در سطح زبر (degree)	$\gamma_{sv}$
انرژی آزاد سطحی (mN/m)	$\gamma_{lv}$
کشش سطحی (mN/m)	$\beta$
ثابت معادله نیومن $(mj/m^2)^{-2}$	بالانویس‌ها
پراکندگی	$d$
قطبی	$P$
مابع	زیرنویس‌ها
جامد	$l$
بخار	$s$
	$v$

#### منابع

- Gindl M, Sinn G, Gindl W, Reiterer A, Tschegg S. A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*. 2001;181(1-3):279-287.
- Kozbial A, Li Z, Conaway C, McGinley R, Dhingra Sh, Vahdat V, et al. Study on the surface energy of graphene by contact angle measurements. *Langmuir*. 2014;30(28):8598-8606.
- Gaur APS, Sahoo S, Ahmadi M, Dash SP, Guinel MJF, Katiyar RS. Surface energy engineering for tunable wettability through controlled synthesis of MoS<sub>2</sub>. *Nano Letters*. 2014;14(8):4314-4321.
- Good RJ, Girifalco LA. A theory for estimation of surface and interfacial energies. III. Estimation of surface energies of solids from contact angle data. *The Journal of Physical Chemistry*. 1960;64(5):561-565.
- Jańczuk B, Chibowski E, Staszczuk P. Determination of surface free energy components of marble. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1983;96(1):1-6.
- Kloubek J. Development of methods for surface free energy determination using contact angles of liquids on solids. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1992;38:99-142.
- Owens DK, Wendt RC. Estimation of the surface free



**نمودار ۷)** محاسبه انرژی سطحی به روش نیومن برای سطح کلسیت پیرشده در نانوسیال ۲

**جدول ۵)** مقایسه انرژی سطحی کلسیت و کلسیت پیرشده در نانوسیال، محاسبه شده توسط نمودار زیسمن و روش نیومن

پارامتر	زیسمن		نیومن	
	$b$	$\gamma_c$ (mN/m)	$\beta$	$\gamma_{sv}$ (mN/m)
پیرشده در نانوسیال	۰/۲۱۵۰	۱/۰۲۸	-۲/۲۷۵e-۰۴	۷۵/۵۹
Rn	۰/۱۵۵۰	۳۱/۴۳	۱/۱۵e-۰۴	۵۵/۴۹

**جدول ۶)** مقایسه انرژی سطحی کلسیت (Rn) و کلسیت پیرشده در نانوسیال، محاسبه شده توسط روش هندسی و حسابی

پارامتر (mN/m)	$\gamma_{sv}^p$	$\gamma_{sv}^d$	$\gamma_{sv}$
	روش حسابی، پیرشده در نانوسیال	۸/۸۹	۳/۴۰
روش حسابی، Rn	۲۵/۹۵	۱۹/۱۲	۳۸/۱۴
روش هندسی، پیرشده در نانوسیال	۲/۲۴	۴/۵۵	۶/۷۹
روش هندسی، Rn	۲۳/۰۶	۱۱/۴۰	۳۴/۴۶
روش حسابی، نسبت انرژی سطحی نمونه Rn به نمونه پیرشده در نانوسیال	۲/۹	۳/۵۹	۳/۱
روش هندسی، نسبت انرژی سطحی نمونه Rn به نمونه پیرشده در نانوسیال	۱۰/۲	۲/۵۱	۵/۰۸

#### ۵- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، زاویه تماس استاتیک سیالات مختلف روی سطح کلسیت و کلسیت پیرشده در نانوسیال سورفاپور بررسی شده است. انرژی سطحی کلسیت در دو زبری مختلف و کلسیت پیرشده در نانوسیال با کمک زاویه تماس استاتیک تعیین شد. آزمایش‌ها نشان داد که زبری ناهمگون در بازه مورد مطالعه (۲۰ نانومتر تا ۱۰۰ میکرومتر) تاثیر چندانی بر نتایج انرژی آزاد سطح کلسیت ندارد و اکثر زبری‌های سطوح کلسیت مورد مطالعه از مدل ونزل تبعیت می‌کند. آزمایش‌های انجام شده در سطح کلسیت و آنالیز آنها توسط سه روش میانگین هندسی، میانگین حسابی و نمودار زیسمن نشان از انرژی آزاد سطحی بین ۳۰-۴۰ میلی‌نیوتن بر متر و غلبه نیروهای قطبی بر پراکندگی در سطح کلسیت است. پس از پیرشدن سطح در نانوسیال سورفاپور سری‌ام، انرژی سطحی به کمتر از ۱۲ میلی‌نیوتن بر متر رسید. این کاهش انرژی سطحی نشان‌دهنده افزایش زاویه تماس سیالات روی سطح کلسیت پیرشده در نانوسیال است. در پیش‌بینی مدل حسابی، نیروهای قطبی در سطح کلسیت پیرشده در نانوسیال نسبت به نیروهای پراکندگی فعال‌تر هستند، در حالی که مدل هندسی بیانگر فعال‌تربودن نیروهای پراکندگی نسبت به نیروهای قطبی در سطح کلسیت است. روش

- to gas wetness by sol-gel process using fluoroalkylsilane. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013;128(6):4077-4085.
- 23- Jin J, Wang Y, Wang K, Ren J, Bai B, Dai C. The effect of fluorosurfactant-modified nano-silica on the gas-wetting alteration of sandstone in a CH<sub>4</sub>-liquid-core system. *Fuel*. 2016;178:163-171.
- 24- Mousavi MA, Hassanajili Sh, Rahimpour MR. Synthesis of fluorinated nano-silica and its application in wettability alteration near-wellbore region in gas condensate reservoirs. *Applied Surface Science*. 2013;273:205-214.
- 25- Müller M, Oehr Ch. Comments on "an essay on contact angle measurements" by Strobel and Lyons. *Plasma Processes and Polymers*. 2011;8(1):19-24.
- 26- Roudman AR, DiGiano FA. Surface energy of experimental and commercial nanofiltration membranes: Effects of wetting and natural organic matter fouling. *Journal of Membrane Science*. 2000;175(1):61-73.
- 27- Abbasian A, Ghaffarian SR, Mohammadi N, Fallahi D. Sensitivity of surface free energy analysis methods to the contact angle changes attributed to the thickness effect in thin films. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004;93(4):1972-1980.
- 28- Stalder AF, Melchior T, Müller M, Sage D, Blu T, Unser M. Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010;364(1-3):72-81.
- 29- Drelich J. The effect of drop (bubble) size on contact angle at solid surfaces. *The Journal of Adhesion*. 1997;63(1-3):31-51.
- 30- Li D. Drop size dependence of contact angles and line tensions of solid-liquid systems. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*. 1996;116(1-2):1-23.
- 31- Li D, Lin FY, Neumann AW. Effect of corrugations of the three-phase line on the drop size dependence of contact angles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1991;142(1):224-231.
- 32- Neumann AW, David R, Zuo Y, editors. *Applied surface thermodynamics*. 2<sup>nd</sup> Edition. Boca Raton: CRC press; 2010.
- 33- Li W, Amirfazli A. A thermodynamic approach for determining the contact angle hysteresis for superhydrophobic surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005;292(1):195-201.
- 34- Li W, Amirfazli A. Microtextured superhydrophobic surfaces: A thermodynamic analysis. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2007;132(2):51-68.
- 35- Wenzel RN. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1936;28(8):988-994.
- 36- Lee BB, Chan ES, Ravindra P, Khan TA. Surface tension of viscous biopolymer solutions measured using the du Nouy ring method and the drop weight methods. *Polymer Bulletin*. 2012;69(4):471-489.
- 37- Cassie ABD, Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*. 1944;40:546-551.
- 38- Erfani Gahrooei HR, Ghazanfari MH. Application of a water based nanofluid for wettability alteration of sandstone reservoir rocks to preferentially gas wetting condition. *Journal of Molecular Liquids*. 2017;232:351-360.
- energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*. 1969;13(8):1741-1747.
- 8- Busscher HJ, Weerkamp AH, Van Der Mei HC, Van Pelt AW, De Jong HP, Arends J. Measurement of the surface free energy of bacterial cell surfaces and its relevance for adhesion. *Applied and Environmental Microbiology*. 1984;48(5):980-983.
- 9- Planinšek O, Trojak A, Srčič S. The dispersive component of the surface free energy of powders assessed using inverse gas chromatography and contact angle measurements. *International Journal of Pharmaceutics*. 2001;221(1-2):211-217.
- 10- Janssen D, De Palma R, Verlaak S, Heremans P, Dehaen W. Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide. *Thin Solid Films*. 2006;515(4):1433-1438.
- 11- Drelich J, Miller JD, Hupka J. The effect of drop size on contact angle over a wide range of drop volumes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1993;155(2):379-385.
- 12- Choi W, Tuteja A, Mabry JM, Cohen RE, McKinley GH. A modified Cassie-Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009;339(1):208-216.
- 13- Drelich J, Wilbur JL, Miller JD, Whitesides GM. Contact angles for liquid drops at a model heterogeneous surface consisting of alternating and parallel hydrophobic/hydrophilic strips. *Langmuir*. 1996;12(7):1913-1922.
- 14- Li K, Liu Y, Zheng H, Huang G, Li G. Enhanced gas-condensate production by wettability alteration to gas wetness. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2011;78(2):505-509.
- 15- Li K, Firoozabadi A. Experimental study of wettability alteration to preferential gas-wetting in porous media and its effects. *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*. 2000;3(2):139-149.
- 16- Fahimpour J, Jamiolahmady M. Optimization of fluorinated wettability modifiers for gas/condensate carbonate reservoirs. *Society of Petroleum Engineers Journal*. 2015;20(4):729-742.
- 17- Wu S, Firoozabadi A. Permanent alteration of porous media wettability from liquid-wetting to intermediate gas-wetting. *Transport in Porous Media*. 2010;85(1):189-213.
- 18- Fahes MM, Firoozabadi A. Wettability alteration to intermediate gas-wetting in gas-condensate reservoirs at high temperatures. *Society of Petroleum Engineers Journal*. 2007;12(4):397-407.
- 19- Aminnaji M, Fazeli H, Bahramian A, Gerami Sh, Ghojavand H. Wettability alteration of reservoir rocks from liquid wetting to gas wetting using nanofluid. *Transport in Porous Media*. 2015;109(1):201-216.
- 20- Tang GQ, Firoozabadi A. Wettability alteration to intermediate gas-wetting in porous media at elevated temperatures. *Transport in Porous Media*. 2003;52(2):185-211.
- 21- Karandish GR, Rahimpour MR, Sharifzadeh S, Dadkhah AA. Wettability alteration in gas-condensate carbonate reservoir using anionic fluorinated treatment. *Chemical Engineering Research and Design*. 2015;93:554-64.
- 22- Sharifzadeh S, Hassanajili Sh, Rahimpour MR. Wettability alteration of gas condensate reservoir rocks