

# مطالعه رفتار جذب و خواص دینامیکی مخلوط هیدروکربن-آب-گاز اسیدی در فضای نانوحفرات کربناته و کائولینیتی با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

بابک فاضل عبدالآبادی<sup>۱\*</sup> و علی اصغر علیزاده مجرد<sup>۲</sup>

۱- پردیس پژوهش و توسعه صنایع بالادستی نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۰/۲۱ تاریخ پذیرش: ۹۶/۳/۳

## چکیده

در این مقاله با انجام شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی (برای نخستین بار) یک راه‌کار مقایسه‌ای جهت مطالعه رفتار جذب سیال شامل هیدروکربن (پروپان، نرمال هگزان، نرمال هپتان، نرمال دکان)-آب-گاز اسیدی بر سطوح (۱۰۱۴) کلسیم کربنات و (۰۰۱) کائولینیت در فضای نانوحفرات ارائه گردیده است. براساس توزیع دانسیته به‌دست آمده، مولکول‌های هیدروکربن تمایل بیشتری در جذب بر سطح (۱۰۱۴) کلسیم کربنات نسبت به سطح (۰۰۱) کائولینیت داشته‌اند. مولکول آب نیز تمایل مشابهی مبنی بر جذب بیشتر بر سطح کلسیم کربنات (نسبت به سطح کائولینیت) از خود نشان داده است. در مقام مقایسه، گازهای اسیدی تمایل مشابهی مبنی بر جذب بیشتر بر سطح کائولینیت نشان می‌دهند. این رفتار جذب در فضای نانومتری حفرات مشاهده گردیده است. نتایج حاکی از کاهش ضریب نفوذ مولکولی با افزایش جذب بر سطوح معدنی در فضای نانومتری می‌باشد. همچنین، وجود یک فاز آبی در فضای میانی نانوحفرات کربناته (با قطر  $40 \text{ \AA}$ ) به توسط شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی مورد تایید قرار گرفته است.

کلمات کلیدی: شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، نانو حفره، کلسیم کربنات، کائولینیت و جذب سیال.

## مقدمه

کربن‌دی‌اکسید با مواد معدنی از جنس رس با استفاده از این روش اشاره نمود؛ که دانش مربوط به آن در مقاصد طراحی فرآیند ذخیره‌سازی زیرزمینی گاز کربن‌دی‌اکسید از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد [۱].

روش دینامیک مولکولی<sup>۱</sup> به‌عنوان ابزاری بسیار قوی و نوین، در طیف وسیعی از موضوعات تحقیقاتی جایگاه منحصر به‌فردی پیدا نموده است. به‌عنوان مثال می‌توان به مطالعه برهم‌کنش<sup>۲</sup> مولکول‌های

1. Molecular Dynamics (MD)  
2. Interaction

fazelb@ripi.ir

\*مسئول مکاتبات  
آدرس الکترونیکی

سطوح به واسطه پایین بودن انرژی آنها (نسبت به سایر چینش‌های مولکولی) دانست [۹]. این مقاله با ارائه راه‌کاری مقایسه‌ای به مطالعه فرآیند جذب و خواص دینامیکی مخلوطی هیدروکربنی (شامل هیدروکربن‌های پروپان، نرمال هگزان، نرمال هپتان، نرمال دکان، گازهای اسیدی و آب) در فضای نانو متری حفرات از جنس کائولینیت و یا کلسیم کربنات با استفاده از محاسبات دینامیک مولکولی می‌پردازد. شایان ذکر است که در این تحقیق تمرکز ما بررسی رفتار هیدروکربن‌های خطی بوده است. لذا انجام مطالعات مشابه مشتمل بر هیدروکربن‌های آروماتیک و آلیفاتیک در تحقیقات بعدی توصیه می‌گردد.

### روش کار

نتایج ارائه شده در این مقاله بر پایه اطلاعات به‌دست آمده از محاسبات دینامیک مولکولی می‌باشد. سیستم در نظر گرفته شده در شبیه‌سازی‌های انجام شده مشتمل بر دو بخش کلی بوده است. بخش اول سیستم، بخش غیر متحرک بوده و شامل دیواره‌هایی از جنس سطوح معدنی می‌باشد و بخش دوم سیستم، بخش متحرک مشتمل بر سیال (مخلوط هیدروکربنی) می‌باشد که در طی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (و با سپری شدن زمان) دارای دینامیک جابه‌جایی می‌باشد. در فاز هیدروکربنی، جهت توصیف معادلات حاکم<sup>۴</sup> بر برهم‌کنش‌های بین مولکولی از مدل میدان نیروی<sup>۵</sup> "او پی ال اس"<sup>۶</sup> [۹] استفاده شده است. در این مقاله، گازهای کربن‌دی‌اکسید و هیدروژن سولفید به‌عنوان گازهای اسیدی تلقی گردیده‌اند.

همچنین به‌عنوان نمونه دیگری از این تحقیقات در حوزه صنایع نفت، می‌توان به مطالعه برهم‌کنش ما بین سطوح سنگ مخزن کربناته و نمونه‌ای از سیال (مخزنی) مشتمل بر مخلوطی از گازهای اسیدی-آب-نفت اشاره نمود [۲]. روش دینامیک مولکولی همچنین جهت بررسی قابلیت تحرک<sup>۱</sup> آسفالتین و یا جهت بررسی بازیافت سیال مخزنی از نانو حفرات سنگ مخزن مورد استفاده قرار گرفته است [۳]. از منظر تحقیقاتی، مطالعات متعددی (هم به‌صورت آزمایشگاهی و هم به‌صورت محاسباتی) بر روی رفتار ترشوندگی سطوح معدنی همچون کوارتز، کلسیم کربنات و یا کائولینیت<sup>۲</sup> صورت پذیرفته است [۴] که می‌تواند موجب سهولت در تصورات ما نسبت به پدیده مذکور گردد. با این وجود، تحقیقات صورت گرفته همگی به بروز پیچیدگی در رفتار ترشوندگی در مواجهه با سطوح معدنی اشاره می‌نمایند.

به‌عنوان مثال، رفتار ترشوندگی در خصوص سطوح کائولینیتی با شبکه کریستالی (۰۰۱) اکتا‌هیدرال و تترا‌هیدرال (براساس اندیس میلر<sup>۳</sup>) به‌ترتیب به‌صورت آب دوست (هیدروفیلک) و آب گریز (هیدروفوبیک) گزارش شده‌اند [۵]. همچنین براساس نتایج تحقیقات، سطوح معدنی هیدروکسیله شده دارای رفتار ترشوندگی متفاوتی نسبت به نمونه اصلی (سنگ) می‌باشند [۶]. از نتایج مهم این تحقیقات می‌توان به کشف تاثیرپذیری خواص دینامیک و ترشوندگی از ابعاد حفرات سنگ مخزن اشاره نمود. عمده جهت‌گیری این مطالعات بر بررسی میزان جذب مولکول‌های آلی بر سطوح رسی (عمدتا کائولینیت) [۷] و یا سطوح غیر رسی (عمدتا کلسیم کربنات) [۸] بوده است، که در این بین سطوح معدنی با شبکه کریستالی (۰۰۱) کائولینیت و (۱۰۱۴) کلسیم کربنات در حوزه تمرکز قرار داشته‌اند. علت این اهتمام ویژه به شبکه‌های کریستالی مذکور را می‌توان در پایداری بالای این

1. Mobility
2. Kaolinite
3. Miller's Indices
4. Governing Equations
5. Force Field
6. Optimized Potentials for Liquid Simulations (OPLS)

کیفی سیستم‌های ترمودینامیکی بوده است. لازم به ذکر است که در مدل‌های میدان نیرو، معادلات (و به تبع آن پارامترهایی) نیز برای توصیف انرژی درون مولکولی<sup>۷</sup> وجود دارد. از آنجایی که در روش دینامیک مولکولی در نظر گرفته شده، تغییر شکلی برای مولکول‌ها در نظر گرفته نمی‌شود (صرفاً جابه‌جایی مولکول در طول زمان بررسی می‌شود) انرژی‌های درون مولکولی همواره ثابت خواهند بود و لذا به جهت اختصار معادلات و پارامترهای موجود در این خصوص ذکر نگردیده‌اند.

در این تحقیق، سطوح از جنس کائولینیت و کلسیم کربنات به ترتیب به‌عنوان نماینده سطوح معدنی رسی و غیر رسی تلقی گردیده‌اند که تشکیل‌دهنده دیواره‌های نانو حفرات در سیستم‌های شبیه‌سازی در نظر گرفته شده خواهند بود. در مورد سطوح کربناته، از شبکه کریستالی (۱۰۱۴) در ساخت دیواره نانوحفره با ابعاد ۴ nm استفاده شده است. علت این گزینش، پایداری بالای شبکه کریستالی (۱۰۱۴) و وضعیت باری خنثی<sup>۸</sup> آن در مقایسه با سایر چینش‌های مولکولی می‌باشد. ما همچنین از شبکه کریستالی اکتاهیدرال خنثی<sup>۹</sup> {۰۰۱} کائولینیت در ساخت سیستم کائولینیتی استفاده نمودیم، که به‌عنوان متداول‌ترین کریستال کائولینیتی در طبیعت نیز محسوب می‌گردد. برهم‌کنش‌های مولکولی شبکه کریستالی کلسیم کربنات براساس مدل نیروی پاپویز<sup>۱۰</sup> در نظر گرفته شده است. بر هم‌کنش‌های مولکولی شبکه کریستالی کائولینیت نیز براساس میدان نیروی کلیف لحاظ گردیده است.

مدل به‌کار رفته جهت توصیف نحوه برهم‌کنش مولکول‌های کربن‌دی‌اکسید، مدل نرد<sup>۱</sup> [۱۰] و برای مولکول‌های هیدروژن سولفید مدل "ئی ام پی ۲"<sup>۲</sup> [۱۱] بوده است. همچنین مولکول‌های آب نیز از طریق مدل "اس پی سی"<sup>۳</sup> (با فرض بار نقطه‌ای<sup>۴</sup>) در نظر گرفته شده‌اند. برهم‌کنش انرژی از طریق معادله لنارد-جونز محاسبه گردیده است (معادله ۱):

$$u_{ij}(r) = \left\{ 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} \right\} \times f_{ij}$$

$$f_{ij} = \begin{cases} 0.5 & i, j = 1, 4 \\ 1.0 & i, j \neq 1, 4 \end{cases} \quad (1)$$

که در آن،  $u_{ij}(r)$  امعرف انرژی برهم‌کنش بین مولکولی دو جزء ( $i$  و  $j$ ) در فاصله جدایش  $r_{ij}$ ،  $\sigma_{ij}$  معرف فاصله‌ای که در آن انرژی برهم‌کنش بین مولکولی به صفر می‌رسد،  $\varepsilon_{ij}$  بیانگر حداقل عمق انرژی برهم‌کنش بین مولکولی،  $q_i$  بار الکتریکی روی جزء  $i$ ،  $q_j$  بار الکتریکی روی جزء  $j$ ، و  $e$  معرف بار اولیه<sup>۵</sup> می‌باشد که مقدار آن معادل  $1.60217662 \times 10^{-19}$  کلمب<sup>۶</sup> در نظر گرفته می‌شود.

ساختار (رابطه ۱) بیانگر این واقعیت است که محاسبات بر مبنای دوتایی استوار است (چراکه در این حالت محاسبات براساس برهم‌کنش دو جزء بر یکدیگر صورت گرفته و پارامترهای صرفاً دو جزء در محاسبات وارد گردیده‌اند)، لذا می‌توان دریافت که در این حالت صرفاً برهم‌کنش‌های دوتایی در محاسبات لحاظ شده و از برهم‌کنش‌های سه تایی و بالاتر صرف نظر گردیده است. پر واضح است که محاسبه انرژی برهم‌کنش بین مولکولی دو مولکول  $A$  و  $B$  ( $u_{AB}$ )، با تجمیع برهم‌کنش‌های دوتایی ما بین اجزای مولکول‌ها امکان‌پذیر خواهد بود (معادله ۲):

$$u_{AB} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} u_{ij}(r) \quad (2)$$

که در آن  $N_A$  و  $N_B$  به ترتیب تعداد اجزای موجود در هر یک از مولکول‌ها می‌باشند. انتخاب مدل‌های نیروی به‌کار گرفته شده در این مقاله بر مبنای نتایج موفقیت‌آمیز استفاده آنها در توصیف کمی و

1. NERD
2. EMP2
3. SPC
4. Point Charge
5. Elementary Charge
6. Coulomb
7. Intramolecular
8. Charge Neutrality
9. Neutral Octahedral
10. Pavese

سیستم کائولینیت از شبکه کریستالی (۰۰۱) کائولینیت بوده است، که این نام‌گذاری‌ها براساس اندیس میلر عنوان گردیده‌اند. شبکه کریستالی (۱۰۱۴) کلسیم کربنات شامل هفت لایه اتمی با ابعاد  $19.3\text{\AA} * 45 * 82\text{\AA}$  در هر ضلع سیستم بوده که به صورت عمود بر محور مختصات قرار داده شده‌اند. شبکه کریستالی (۰۰۱) کائولینیت نیز (در هر ضلع عمود بر محور مختصات z) دارای  $6120$  اتم می‌باشد که در ابعاد  $5\text{\AA} * 80.4\text{\AA} * 51.42\text{\AA}$  قرار گرفته‌اند. ترکیب درصدی مولکولی به کار گرفته شده در سیستم‌های کربناته/کائولینیت در جدول ۱ مشخص گردیده است. در سیستم کائولینیتی، دو فضای خالی<sup>۶</sup> به عرض ۱ نانومتر در بالا و پایین سیستم شبیه‌سازی تعبیه شده است تا از برهم‌کنش‌های غیر فیزیکی<sup>۷</sup> مابین اجزای اتمی دیواره‌ها با یکدیگر جلوگیری نماید. جهت سهولت در ارائه نتایج حاصل از محاسبات دینامیک مولکولی، در این مقاله از نام‌گذاری خاصی (مطابق جدول ۲) استفاده شده است. بر این اساس، نتایج شبیه‌سازی مولکولی برای سیال خالص در سیستم کربناته/کائولینیتی به ترتیب با P-Calcite-X و P-Kaolinite-X و برای سیال مخلوط (متشکل از هیدروکربن، آب و گاز اسیدی) در سیستم کربناته/کائولینیتی به ترتیب با M-Calcite-X و M-Kaolinite-X نمایش داده شده است، که در اینجا X، معین‌کننده نوع مولکول مورد بررسی می‌باشد. به عبارت دیگر  $(X=C_3, C_6, C_7, C_{10}, CO_2, H_2O, H_2S)$  در خصوص انواع مولکول‌های موجود (پروپان، هگزان، هپتان، دکان، کربن دی‌اکسید، آب، هیدروژن سولفید) مورد استفاده خواهد بود. به منظور درک بهتر رفتار دینامیکی مولکول‌ها (به‌ویژه مولکول‌های هیدروکربنی) در فضای نانو حفرات، ما مبادرت به محاسبه ضریب نفوذ مولکول‌ها در سیستم شبیه‌سازی نمودیم.

توجه به کارگیری مدل‌های نیروی مذکور بر مبنای استفاده موفقیت‌آمیز این میادین نیرو در شبیه‌سازی‌های مولکولی اخیر صورت گرفته بوده است. پارامترهای برهم‌کنش واندروالسی بین مولکول‌های سنگ و سیال نیز از طریق روش پیشنهادی در منابع منتشره [۱۲] (برای سطوح کربناته) محاسبه گردیده است.

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی صورت گرفته در سیستم حجم ثابت-دما ثابت-تعداد مولکول ثابت<sup>۱</sup> در نظر گرفته شده است که از نقطه نظر فیزیک آماری در زیر مجموعه کانونیکال<sup>۲</sup> به حساب می‌آید. برای ثابت نگهداشتن دما در این حالت از روش نوز-هوور<sup>۳</sup> [۲] با در نظر گرفتن ثابت زمانی  $10^{-12}$  ثانیه استفاده شده است. حل معادلات حرکت مربوطه، به‌ازای مدت زمان هر  $10^{-15}$  ثانیه صورت گرفته است. شبیه‌سازی مولکولی برای مدت زمان کلی ۱ نانوثانیه صورت گرفته است، که در طی آن حصول به شرایط تعادلی از طریق رصد نمودن نوسانات انرژی انجام گرفته است. این بدان معناست که با قرارگیری نوسانات انرژی در محدوده تقریباً یکسان (به نحوی که میانگین تغییرات انرژی در طول زمان تقریباً ثابت بماند)، می‌توان سیستم را در وضعیت تعادلی فرض نموده و اقدام به نمونه‌گیری نمود. میزان انرژی پتانسیل برهم‌کنش بین مولکولی در فواصل جدایش بیش از ۱۱ آنگستروم<sup>۴</sup> تقریباً صفر در نظر گرفته شده است. سیستم شبیه‌سازی در طول محوره‌های x و y دارای شرایط مرزی تناوبی<sup>۵</sup> در نظر گرفته شده است، این بدان معناست که مولکول با خارج شده از یک سمت سیستم (در جهت x یا y) از نقطه مقابل آن (در همان جهت محور مختصاتی x یا y) مجدداً وارد سیستم می‌شود. بخش غیر متحرک سیستم شبیه‌سازی متشکل از دو دیواره (به موازات یکدیگر) با فاصله جدایش ۴ نانومتر بوده است (شکل ۱). همان‌گونه که قبلاً نیز ذکر شد، جنس دیواره‌های مذکور برای سیستم کربناته از شبکه کریستالی (۱۰۱۴) کلسیم کربنات و برای

1. NVT

2. Canonical Ensemble

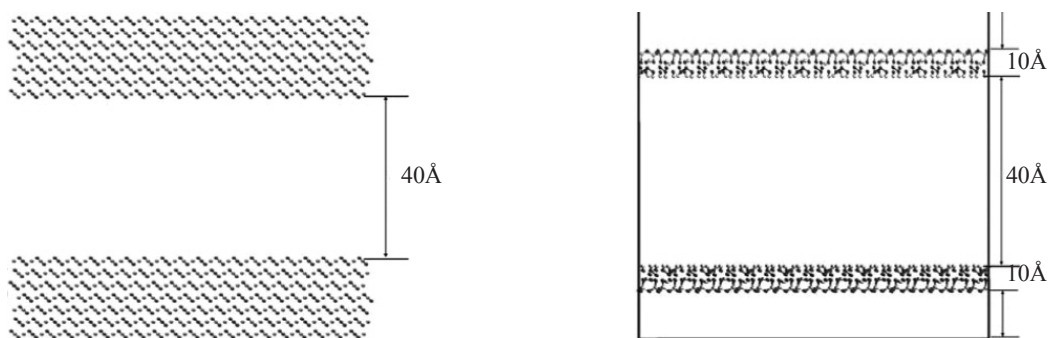
3. Nose-Hoover

4. Angstroms

5. Periodic Boundary Conditions (PBC)

6. Gap

7. unphysical



شکل ۱ نانو حفرات با دیواره‌هایی از جنس شبکه کریستالی کلسیم کربنات (۱۰۱۴) (چپ) و کائولینیت (۰۰۱) (راست). تصاویر سطح مقطع سیستم را در راستای عمود بر محور y نشان می‌دهند.

جدول ۱ شرح اختصارات به کار رفته در نام‌گذاری سیستم‌های شبیه‌سازی شده.

نام اختصاری	توضیح
P-Calcite-X	شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در سیستم با نانوحفرات کربناته و سیال خالص، نتایج برای مولکول $X^\dagger$
P-Kaolinite-X	شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در سیستم با نانوحفرات کائولینیت و سیال خالص، نتایج برای مولکول $X^\dagger$
M-Calcite-X	شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در سیستم با نانوحفرات کربناته و سیال مخلوط، نتایج برای مولکول $X^\dagger$
M-Kaolinite-X	شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در سیستم با نانوحفرات کائولینیت و سیال مخلوط، نتایج برای مولکول $X^\dagger$

† در اینجا  $(X=C_3, C_6, C_7, C_{10}, CO_2, H_2O, H_2S)$  برای مولکول‌های موجود (پروپان، هگزان، هپتان، دکان، کربن دی‌اکسید، آب، هیدروژن سولفید) مورد استفاده می‌گیرد.

جدول ۲ دانسیته اجزای مولکولی به کار رفته در سیستم‌های P-Calcite-X و P-Kaolinite-X.

مولکول	دانسیته در سیستم P-Calcite بر حسب $(\#/Å^3)/10^{-3}$	دانسیته در سیستم P-Kaolinite بر حسب $(\#/Å^3)/10^{-3}$
$X=C_3$	۰/۹۴	۰/۹۴
$X=C_6$	۱/۶۰	۱/۶۰
$X=C_7$	۱/۶۳	۱/۶۳
$X=C_{10}$	۲/۲۲	۲/۲۲
$X=H_2O$	۱۰/۲۰	۱۰/۲۰
$X=H_2S$	۴/۰۸	۴/۰۸
$X=CO_2$	۲/۸۳	۲/۸۳

$$\Delta \vec{r}_{cm}(t) = \frac{\sum_{k=1}^N [\vec{r}_{cm_k}(t) - \vec{r}_{cm_k}(t=0)]}{N} \quad (5)$$

در اینجا،  $\vec{r}_{cm}$  بردار مرکز جرمی مولکول،  $n_{segments}$  تعداد اتم‌ها در هر زنجیره مولکولی،  $\vec{r}_i$  بردار مختصاتی جزء  $i$  ام زنجیره مولکولی  $D$ ، ضریب نفوذ مولکولی،  $\parallel \parallel$  طول بردار،  $t$  زمان،  $N$  تعداد مولکول‌های موجود (از نوع مولکول مورد بررسی) در

محاسبه ضریب نفوذ، در این حالت با استفاده از نتایج حاصله در حین شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و براساس روابط زیر انجام می‌گیرد [۲]:

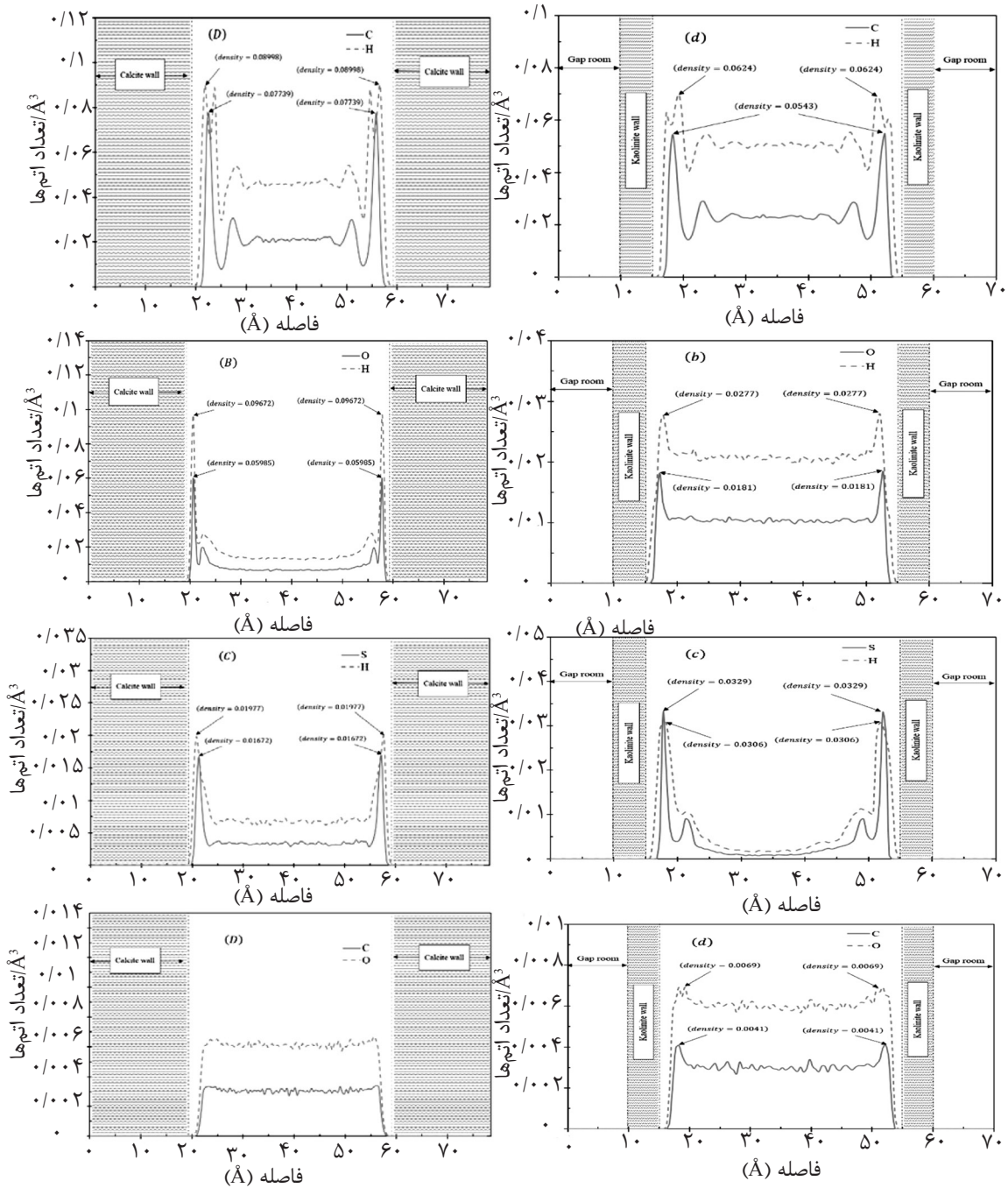
$$\vec{r}_{cm} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{segments}} \vec{r}_i}{n_{segments}} \quad (3)$$

$$D = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial \langle \|\Delta \vec{r}_{cm}(t)\|^2 \rangle}{\partial t} \quad (4)$$

## نتایج و بحث

شکل ۲ نتایج محاسباتی به دست آمده از دینامیک مولکولی را در خصوص دانسیته (جذب) هر یک از انواع مولکول‌های به کار رفته در سیستم (با سیال خالص) در فضای نانوحفرات با دیواره‌های کربناته و کائولینیت نشان می‌دهد.

سیستم و  $d$  معرف دیمانسیون<sup>۱</sup> سیستم (در اینجا  $d=3$  سه بعدی) می‌باشد. شایان ذکر است که شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی صورت گرفته با استفاده از نرم‌افزار محاسباتی لمپس<sup>۲</sup> انجام پذیرفته است.

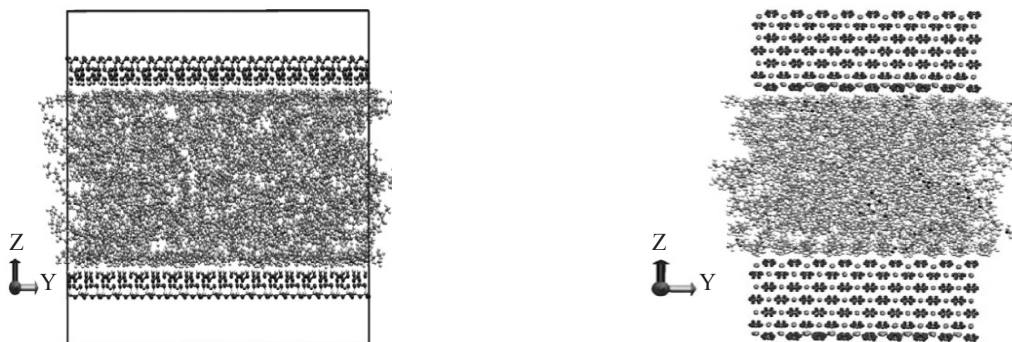


شکل ۲ توزیع دانسیته جذب در سیستم‌های (A) P-Calcite- $C_{10}$ , (B) P-Calcite- $H_{20}$ , (C) P-Calcite- $H_2S$ , (D) P-Calcite- $CO_2$ , (a) P-Kaolinite- $C_{10}$ , (b) P-Kaolinite- $H_{20}$ , (c) P-Kaolinite- $H_2S$ , (d) P-Kaolinite- $CO_2$  در هر آنگستروم مکعب و محور افقی معرف فاصله بر حسب آنگستروم می‌باشد.

1. Dimensionality
2. LAMMPS
3. Adsorption Density

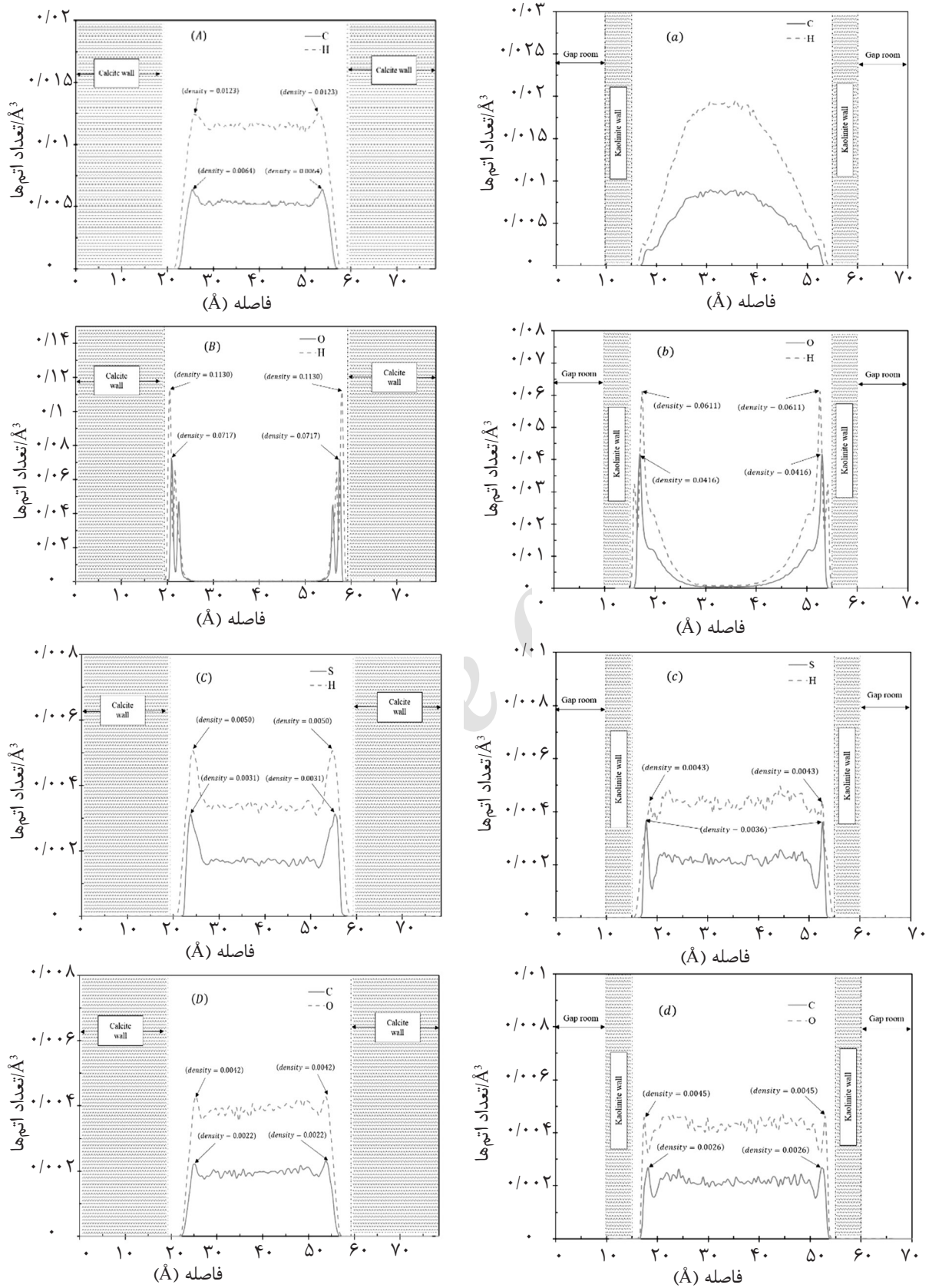
می‌دهند. شایان ذکر است که نتایج محاسباتی ما در خصوص دانسیته (توضیحی) اکسیژن در نانو حفرات کائولینیتی منطبق بر یافته‌های دیگر پژوهشگران (از روش‌های کوانتومی<sup>۲</sup>) می‌باشد، که صحت شبیه‌سازی‌های انجام شده را تایید می‌نماید. شکل ۴ نتایج محاسباتی دانسیته جذب را در فضای نانو حفرات با دیواره‌های کربناته و کائولینیتی در شرایطی که سیال موجود در حفره مخلوطی از هیدروکربن-آب-گازهای اسیدی باشد (ترکیب درصدها مطابق جدول ۲) نشان می‌دهد. علی‌رغم هیدروفیل بودن سطح کائولینیت، نتایج شبیه‌سازی مولکولی گویای چینه‌ش منظم تر مولکول‌های آب بر سطح کلسیت (نسبت به سطح کائولینیت) در مقیاس نانومتری می‌باشد (شکل ۵). نتایج همچنین حاکی از تجمع مولکول‌های هیدروکربن (در شرایط سیال مخلوط) در فضای میانی نانوحفره شبیه‌سازی شده است، که به‌صورت مستقل در تحقیقات محاسباتی اخیر نیز مشاهده شده است. جدول ۳ نتایج ضرایب نفوذ مولکولی را برای مولکول‌های مختلف در شبیه‌سازی‌های صورت گرفته (در فضای نانوحفرات) نشان می‌دهد. براین اساس، میزان ضریب نفوذ مولکول‌های آب با قرارگیری در وضعیت سیال مخلوط کاهش قابل توجهی پیدا نموده است. توجه‌پذیری این رویداد را می‌توان در جذب قوی‌تر مولکول‌های آب در این وضعیت دانست.

لازم به ذکر است که به جهت اختصار، دانسیته جذب مولکول‌های هیدروکربنی صرفاً برای مولکول نرمال-دکان در شکل آورده شده است. نتایج دانسیته جذب مولکول نرمال دکان در سیستم کربناته، معرف دو مقدار حداکثر<sup>۱</sup> در فضای نانو حفرات می‌باشد. تصویر وضعیت (تعادلی) این دو سیستم (P-Kaolinite-C<sub>10</sub> و P-Calcite-C<sub>10</sub>) در شکل ۳ ارائه شده است. بر این اساس، چینه‌ش مولکول‌های نرمال دکان در نانوحفرات کربناته (شکل ۳ a) نسبت به نانوحفرات کائولینیتی (شکل ۳ b) از وضعیت منظم‌تری برخوردار می‌باشد. نتایج محاسباتی ما در خصوص دانسیته جذب کربن‌دی‌اکسید در نانوحفرات کربناته، انطباق بالایی بر نتایج مقالات منتشره دارند [۲]. این نتایج همچنین حاکی از تمایل قوی‌تر کربن‌دی‌اکسید در جذب بر سطح کائولینیت نسبت به کلسیت است، که این امر در میزان دانسیته کلی یکسان در دو سیستم به ثبت رسیده است. در خصوص مولکول‌های هیدروژن سولفید نیز روند مشابهی مشاهده گردیده است، مبنی بر تمایل بیشتر آنها در جذب بر سطوح کائولینیتی (نسبت به سطوح کربناته). لکن این روند در خصوص مولکول‌های آب به گونه‌ای وارونه است. این بدان معنا است که شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی نشان می‌دهند که در فضای نانوحفرات سنگ، مولکول‌های آب تمایل بیشتری در جذب بر سطوح کربناته (نسبت به سطوح کائولینیتی) از خود نشان



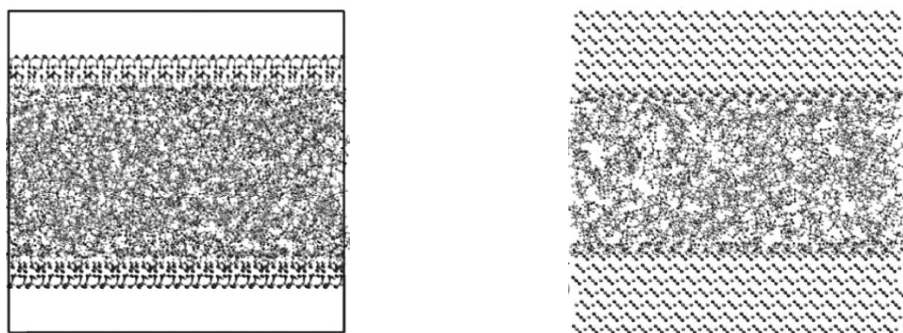
شکل ۳ نمایشی از توزیع (تعادلی) مولکولی در سیستم‌های P-Calcite-C<sub>10</sub> (چپ) و P-Kaolinite-C<sub>10</sub> (راست) در دمای ۳۴۰ K.

1. Peak
2. Quantum Ab-initio Methods



شکل ۴ توزیع دانسیته جذب در سیستم‌های (A) M-Calcite-C<sub>10</sub> , (B) M-Calcite-H<sub>2</sub>O , (C) M-Calcite-H<sub>2</sub>S , (D) M-Calcite-CO<sub>2</sub> , (a) M-Kaolinite-C<sub>10</sub> , (b) M-Kaolinite-H<sub>2</sub>O , (c) M-Kaolinite-H<sub>2</sub>S , (d) M-Kaolinite-CO<sub>2</sub> در هر محور عمودی معرف دانسیته در هر آنگستروم مکعب و محور افقی معرف فاصله بر حسب آنگستروم می‌باشد.





شکل ۵. نمایی از توزیع (تعادلی) مولکولی در حین شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در سیستم‌های M-Calcite (a) و M-Kaolinite (b) در دمای ۳۴۰ کلوین. تصاویر سطح مقطع سیستم را در راستای عمود بر محور  $y$  نشان می‌دهند.

جدول ۳. مقادیر ضرایب نفوذ محاسبه شده از روش دینامیک مولکولی در نانوحفرات بر حسب  $(10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})$  و دمای K ۳۴۰.

P-Calcite-X	P-Kaolinite-X	M-Calcite-X	M-Kaolinite-X	
X=C <sub>3</sub>	۳۷۳/۸۸	۵۱۷/۹۳	۳۴/۶۴	۱۲/۳۴
X=C <sub>6</sub>	۵۲/۹۶	۷۱/۲۴	۲۲/۴۹	۱۱/۱۷
X=C <sub>7</sub>	۴۲/۹۰	۴۸/۵۷	۱۶/۵۸	۱۲/۱۰
X=C <sub>10</sub>	۹/۲۹	۹/۶۹	۹/۱۸	۹/۰۵
X=H <sub>2</sub> O	۱۴۱/۸۰	۱۴۵/۴۶	۷/۶۳	۱۲/۹۸
X=H <sub>2</sub> S	۲۶۰/۸۳	۴۹/۳۱	۴۴/۵۴	۲۰/۹۵
X=CO <sub>2</sub>	۴۵۵/۸۹	۳۹۹/۷۱۵	۴۶/۴۰	۲۱/۹۶

بالاتر مولکول‌های آب در جذب بر دیواره نانوحفرات کربناته (با شبکه کریستالی (۱۰۱۴) نسبت به دیواره نانوحفرات کائولینیت (با شبکه کریستالی ۰۰۱) است. دینامیک مولکولی نشان می‌دهد که (بر خلاف آب) گازهای اسیدی در رقابت جذب بر سطح نانوحفرات کائولینیتی موفق تر خواهند بود. وجود یک فاز آبی در فضای میانی نانوحفرات کربناته (با قطر Å ۴۰) توسط دینامیک مولکولی (به‌نحو مستقلاً) مورد تایید قرار گرفته است. همچنین، ایجاد تغییر در مقادیر ضریب نفوذ مولکولی (به‌دست آمده از دینامیک مولکولی) در فضای نانوحفرات با عنایت به تغییر در میزان جذب مولکول‌ها قابل تفسیر خواهد بود. بدین نحو که با کاهش میزان جذب بر سطح (با تغییر شرایط سیستم)، درجه آزادی جابه‌جایی مولکول‌ها افزایش می‌یابد که به تبع آن ضریب نفوذ محاسبه شده جزء مورد بررسی نیز افزایش پیدا خواهد نمود.

مع هذا، به‌واسطه میزان جذب پایین‌تر مولکول‌های آب در سیستم کائولینیتی، تعداد بیشتری از مولکول‌های آب موجود، آزادی عمل<sup>۱</sup> جابه‌جایی در فضای نانومتری حفره را پیدا می‌نمایند، که این امر سبب افزایش ضریب نفوذ مولکولی آب می‌گردد. این پدیده برای مولکول‌های کربن‌دی‌اکسید به‌صورت مشابهی رخ می‌دهد، بدین نحو که با جذب کمتر آنها بر سطوح کربناته، آزادی عمل جابه‌جایی کربن‌دی‌اکسید در جابه‌جایی افزایش می‌یابد و لذا ضرایب نفوذ بالاتری (برای کربن‌دی‌اکسید) در این سیستم‌ها به ثبت می‌گردد. بدیهی است که تفسیر نتایج به‌دست آمده از دینامیک مولکولی در خصوص میزان ضرایب نفوذ مولکولی هیدروژن سولفید نیز به طریق اولی قابل استحصال خواهد بود.

### نتیجه‌گیری

نتایج به‌دست آمده از دینامیک مولکولی بیانگر تمایل

1. Freedom

## مراجع

- [1]. Javanbakht G. Sedghi M. Welch W. and Goual L., "Molecular dynamics simulations of CO<sub>2</sub>/water/quartz interfacial properties: impact of CO<sub>2</sub> dissolution in water", *Langmuir*, Vol. 31 No. 21, pp. 5812–5819, DOI:10.1021/acs.langmuir.5b00445, 2015.
- [2]. Fazelabdolabadi B. and Alizadeh Mojarad A., "On the adsorption and hydrodynamics behavior of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> molecules in organic liquids inside nanoslit pores in vicinity of calcite {1014} surface", *J. Natural Gas Science and Engineering* 28, pp. 106-120, DOI:10.1016/j.jngse.2015.11.023, 2016.
- [3]. Oughanem R., Youssef S., Bauer D., Peysson Y., Maire E. and Vizika O., "A multi-scale investigation of pore structure impact on the mobilization of trapped oil by surfactant injection", *Transport Porous Med.* 109(3), pp.673-692 (2015). DOI:10.1007/s11242-015-0542-5.
- [4]. Hou B., Wang Y. and Huang Y., "Mechanistic study of wettability alteration of oil-wet sandstone surface using different surfactants", *Appl. Surf. Sci.* 330, pp. 56-64, DOI:10.1016/j.apsusc.2014.12.185, 2015.
- [5]. Šolc R., Gerzabek M. H., Lischka H. and Tunega D., "Wettability of kaolinite (001) surfaces—molecular dynamic study", *Geoderma*, 169, pp. 47-54, DOI:10.1016/j.geoderma. 2011.02.004, 2011.
- [6]. Liascukiene I., Steffenhagen M., Asadauskas S. J., Lambert J. and Landoulsi J., "Self-assembly of fatty acids on hydroxylated al surface and effects of their stability on wettability and nanoscale organization", *Langmuir* Vol. 30 No. 20, pp. 5797–5807, DOI: 10.1021/la404756y, 2014.
- [7]. Pernyeszi T., Patzko A., Berkesi O. and Dékány I., "Asphaltene adsorption on clays and crude oil reservoir rocks", *Colloid Surface A*, Vol. 137, No. 1, pp. 373-384, DOI:10.1016/S0927-7757(98)00214-3, 1998.
- [8]. Cooke D. J., Gray R. J., Sand K. K., Stipp S. L. and Elliott J. A., "Interaction of ethanol and water with the {1014} surface of calcite", *Langmuir* Vol. 26, No. 18, pp. 14520-14529, DOI:10.1021/la100670k, 2010.
- [9]. Jorgensen W. L., Maxwell D. S. and Tirado Rives J., "Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids", *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 118, No. 45, pp. 11225–11236, DOI:10.1021/ja9621760, 1996.
- [10]. Sekkal W. and Zaoui A., "Nanoscale analysis of the morphology and surface stability of calcium carbonate polymorphs", *Sci. Rep.* 3, p.1587, DOI:10.1038/srep01587, 2013.
- [11]. Harris J. G. and Yung K. H., "Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model", *J. Phys. Chem.* Vol. 99, No. 31, pp 12021–12024, DOI: 10.1021/j100031a034, 1995.
- [12]. Headen T. F. and Boek E. S., "Molecular dynamics simulations of asphaltene aggregation in supercritical carbon dioxide with and without limonene", *Energy Fuels*, Vol. 25, No. 2, pp 503–508, DOI: 10.1021/ef1010397, 2011.