

# معادله کشش بین سطحی فاز آلی - آب در حضور ماده فعال در سطح سدیم دودسیل سولفات (SDS)

صابر نیک سرشت، مسعود ریاضی، فرشاد فرشچی تبریزی\*<sup>+</sup>

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

**چکیده:** این مطالعه یک معادله ترمودینامیکی جدید برای کشش بین سطحی در سطح تماس فاز آلی - آب در حضور ماده فعال در سطح یونی ارائه می‌دهد. ماده فعال در سطح آنیونی سدیم دودسیل سولفات (SDS) برای درستی صحت معادله به دست آمده انتخاب شده است. دما ۲۵ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر از مرجع در نظر گرفته شده‌اند. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که معادله جدید می‌تواند کشش بین سطحی فاز آلی-آب در حضور تک ماده فعال در سطح را به خوبی توصیف کند. در این مطالعه هیدروکربن‌هایی چون نرمال هپتادکان، نرمال دکان، نرمال نونان، نرمال اوکتان، نرمال هگزان، ۱-اوکتن، ۱-هگزن، نرمال سیکلو هگزان، نرمال بوتیل بنزن و بنزن به عنوان فاز آلی در نظر گرفته شده‌اند. دو پارامتر (۱) مساحت مولار و (۲) ضریب توزیع توده - سطح ماده فعال سطحی، با برازش منحنی داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده‌اند. در همه مورد‌های بررسی شده، خط‌های معادله پیشنهادی این مطالعه نسبت به یکی از آخرین پژوهش‌های پیشین کم‌تر است. بازه میانی مربع‌های خطا (MSE) برای معادله پیشنهادی  $0.5-5.1$  (mN/m)<sup>۲</sup> و برای معادله پیشین  $1.8-23.9$  (mN/m)<sup>۲</sup> است. نتیجه‌ها سازگاری خوبی را با داده‌های آزمایشگاهی در غلظت‌های کم‌تر و نزدیک به غلظت بحرانی مایسل (CMC) نشان می‌دهد.

**واژه‌های کلیدی:** کشش بین سطحی؛ سطح تماس فاز آلی - آب؛ ماده فعال در سطح یونی؛ غلظت بحرانی مایسل.

**KEYWORDS:** Interfacial tension; Organic phase/water interface; Ionic surfactant; Critical micelle concentration.

## مقدمه

مقدار نفتی که از این روش به دست می‌آید، نفت باقی‌مانده<sup>(۴)</sup> شناخته می‌شود. این مقدار نفتی است که با توجه به عامل‌های اقتصادی با اعمال روش‌های برداشت اولیه و ثانویه از مخزن استخراج نشده است [۱] سه دسته‌بندی اصلی برای EOR وجود دارد: روش‌های گرمایی، گاز و شیمیایی. هر دسته‌بندی اصلی شامل چندین فرایند یگانه است. روش‌های شیمیایی شامل روش‌هایی

به طور معمول از اصطلاح‌های برداشت نفت اولیه<sup>(۱)</sup>، برداشت نفت ثانویه<sup>(۲)</sup> و برداشت ثالثیه نفت<sup>(۳)</sup> یا ازدیاد برداشت نفت برای توصیف روش تولید و یا زمان تولید هیدروکربن از مخازن زیرزمینی استفاده می‌شود. برداشت ثالثیه یا ازدیاد برداشت نفت، استخراج نفت مازاد بر روش‌های برداشت اولیه و ثانویه است. شیوه‌های گوناگونی از روش‌های ازدیاد برداشت (EOR) ارائه شده است.

\*عهد دار مکاتبات

+E-mail: farshchi@shirazu.ac.ir

(۱) Primary Oil Recovery

(۲) Secondary Oil Recovery

(۳) Tertiary Oil Recovery

(۴) Residual Oil

نوشته شده به شکل مناسب برای مقادیرهای دلخواه نمک، ترکیب شده است. این روند، توسعه‌ای از روش رهفلد است [۶].

تأثیر مولکول‌های ماده فعال در سطح روی کشش بین‌سطحی اغلب به وسیله یک معادله حالت سطحی توصیف می‌شود. معادله‌های حالت سطحی و روش‌های گوناگون به دست آوردن آن‌ها به شکلی جامع به وسیله لوکاسن - ریندرز<sup>(۹)</sup> [۸، ۷] مرور شده‌اند. پژوهش‌های آزمایشگاهی و نظری بسیاری در مورد جذب سطحی تعادلی مواد فعال در سطح در یک سطح تماس سیال - سیال انجام شده است. در برخی پژوهش‌ها، معادله حالت سطحی به شکلی که در اصل برای ماده فعال در سطح غیر یونی به دست آمده، به کار گرفته شده است و برای توصیف جذب سطحی مواد فعال در سطح یونی استفاده می‌شود. آشناترین نمونه‌های این گونه معادله‌ها، معادله حالت فرومکین<sup>(۱۰)</sup> [۹] و معادله لنگمویر<sup>(۱۱)</sup> [۱۰] برای هم‌دمای جذب سطحی هستند. مدل جذب سطحی لنگمویر برای جذب سطحی تعادلی مخلوط و تک ماده فعال در سطح غیر یونی در سطح تماس هیدروکربن - آب استفاده شده است [۱۳-۱۱]. با این حال، این چنین معادله‌ها نمی‌توانند اثر وسیع الکتروولت غیر آلی روی جذب سطحی مواد فعال در سطح یونی را به طور کامل در نظر بگیرند و محلول‌های بیش‌تر از یک ماده فعال در سطح یونی را توصیف کنند.

یکی از مدل‌های متفاوت اخیر که رفتار بین‌سطحی مخلوط‌های ماده فعال در سطح جذب شده در سطح تماس فاز آلی - آب را بر اساس مبانی مولکولی - ترمودینامیکی پیش‌بینی می‌کند، توسط مولکوئین و بلنکشتاین<sup>(۱۲)</sup> [۱۴] ارائه شده است. این مدل برای پیش‌بینی رفتار بین‌سطحی مخلوط‌های ماده فعال در سطح جذب شده در سطح تماس هوا-آب نیز توسعه داده شده است [۱۶، ۱۵]. اثرهای الکترواستاتیک مرتبط با حضور بارها در سرهای قطبی ماده فعال در سطح به صورت یک سهم افزاینده برای فشار سطحی مدل شده است. این اثرها با استفاده از توصیف اساسی گوی - چاپمن<sup>(۱۳)</sup> از لایه نفوذی محاسبه شده است.

مانند پلیمر، سیلابزنی ماده فعال در سطح، سیلابزنی کف و سیلابزنی قلیایی هستند. مکانیسم روش‌های شیمیایی بسته به مواد شیمیایی افزوده شده به مخزن متفاوت است. روش‌های شیمیایی ممکن است منجر به یک یا چندین اثر شوند: کاهش کشش بین‌سطحی<sup>(۱)</sup>، تغییر تر شونگی<sup>(۲)</sup>، امولسیون‌سازی<sup>(۳)</sup> و کنترل تحرک<sup>(۴)</sup> [۲]. توماس<sup>(۵)</sup> [۳] بیان کرد که محدودیت‌های فنی روش‌های سیلابزنی شیمیایی به دلیل درک ناکافی مکانیسم‌های درگیر و نبود شاخص افزایش مقیاس<sup>(۶)</sup> بوده است. افزون بر این، فرایند باید به صرفه باشد.

برای مخزنی که در آن آب تزریق شده است، روش اصلی برای متحرک کردن نفت باقی‌مانده به وسیله افزایش افت فشار (نیروهای پیشران) یا کاهش کشش بین‌سطحی انجام می‌شود. کشش بین‌سطحی می‌تواند به وسیله دما، فشار و ترکیب تغییر کند. مواد فعال در سطح مواد شیمیایی هستند که وقتی در غلظت‌های پایین در یک سامانه باشند، در سطح تماس سیال - سیال جذب سطحی می‌شوند. مواد فعال سطحی ویژگی‌های بین‌سطحی را به طور چشمگیری تغییر می‌دهند؛ به طور خاص، مواد فعال در سطح کشش بین‌سطحی را کاهش می‌دهند [۴].

داده‌های کشش بین‌سطحی برای جذب سطحی SDS از محلول‌های آبی در سطح تماس‌های هوا - آب و هیدروکربن‌های متفاوت - آب و همچنین تأثیر مایع‌های آلی روی غلظت بحرانی مایسل و هم‌دمای جذب سطحی توسط رهفلد<sup>(۷)</sup> [۵] ارائه شده است. سپس نشان داده شده است که نمودار کشش بین‌سطحی بر حسب لگاریتم غلظت ماده فعال در سطح می‌تواند به وسیله یک چندجمله‌ای درجه دو سازگار شود [۵]. گورکف<sup>(۸)</sup> و همکاران [۶] یک روش ترمودینامیکی ساده را برای اندازه‌گیری جذب سطحی ماده فعال در سطح یونی شرح دادند. این روش از هم‌دمای کشش بین‌سطحی اندازه‌گیری شده در حضور غلظت الکتروولت غیر آلی دلخواه (و معین) به دست آمده است. چندجمله‌ای مناسب کشش بین‌سطحی در مقابل لگاریتم فعالیت یونی میانگین با معادله جذب سطحی گیس

(۱) Interfacial Tension

(۲) Wettability

(۳) Emulsification

(۴) Mobility

(۵) Thomas

(۶) Scale-up

(۷) Rehfeld

(۸) Gurkov

(۹) Lucassen-Reynders

(۱۰) Frumkin

(۱۱) Langmuir

(۱۲) Mulqueen and Blankschtein

(۱۳) Gouy-Chapman

توسعه داده می‌شود. در انتهای بخش، معادله‌های یکی از آخرین پژوهش‌های انجام گرفته در این زمینه (معادله‌های بهرامیان و زربخش) ارائه می‌شود.

معادله باتلر که برای به دست آوردن معادله‌های حالت سطحی و هم‌دمای جذب سطحی استفاده شده، به صورت زیر است [۱۸]:

$$\mu_i^{\alpha\beta} = \mu_i^{\circ,\alpha\beta} + RT \ln f_i^{\alpha\beta} x_i^{\alpha\beta} - \sigma \omega_i \quad (1)$$

در معادله (۱)، پتانسیل شیمیایی  $\mu_i^{\alpha\beta}$  به ترکیب لایه و کشش بین سطحی  $\sigma$  بستگی دارد؛ بالانویس  $\alpha\beta$  به سطح تماس اشاره دارد،  $\mu_i^{\circ,\alpha\beta}$  پتانسیل شیمیایی استاندارد،  $R$  ثابت جهانی گاز،  $T$  دما،  $f_i$  ضریب فعالیت،  $x_i$  کسر مولی و  $\omega_i$  مساحت مولار جزئی جزء نام است.

یکی از روش‌هایی که برای به دست آوردن معادله حالت و هم‌دمای جذب سطحی به کار گرفته می‌شود، بر اساس آنالیز پتانسیل‌های شیمیایی حلال و گونه‌های حل شده در توده و در لایه سطحی است. در شرایط تعادل، پتانسیل‌های شیمیایی اجزاء در محلول توده با آن‌هایی که در لایه سطحی هستند، برابر است. برای پتانسیل‌های شیمیایی اجزاء در محلول توده داریم:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{\circ,\alpha} + RT \ln f_i^\alpha x_i^\alpha \quad (2)$$

که بالانویس  $\alpha$  به محلول توده اشاره دارد.

معادله‌های (۱) و (۲) با در نظر گرفتن یونیده شدن ماده فعال در سطح یونی SY (۱:۱) به شکل زیر درمی‌آیند [۱۹]:

$$\mu_{SY}^{\alpha\beta} = \mu_{SY}^{\circ,\alpha\beta} + RT \ln f_{SY}^{\alpha\beta} x_{SY}^{\alpha\beta} - \sigma \omega_{SY} \quad (3)$$

$$\mu_{SY}^\alpha = \mu_{SY}^{\circ,\alpha} + RT \ln f_S^\alpha f_Y^\alpha x_S^\alpha x_Y^\alpha \quad (4)$$

در اینجا با تعریف میانگین کسر مولی یونی  $x_\pm$  و میانگین ضریب فعالیت یونی  $f_\pm$  [۲۰]:

$$x_\pm = (x_S x_Y)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

$$f_\pm = (f_S f_Y)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

با جایگذاری معادله‌های (۵) و (۶) در معادله‌های (۳) و (۴) داریم:

$$\mu_{SY}^{\alpha\beta} = \mu_{SY}^{\circ,\alpha\beta} + 2RT \ln f_{SY\pm}^{\alpha\beta} x_{SY\pm}^{\alpha\beta} - \sigma \omega_{SY} \quad (7)$$

$$\mu_{SY}^\alpha = \mu_{SY}^{\circ,\alpha} + 2RT \ln f_{SY\pm}^{\alpha\beta} x_{SY\pm}^{\alpha\beta} \quad (8)$$

یکی از آخرین پژوهش‌های انجام شده برای توصیف رفتار بین سطحی فاز آلی - آب در حضور ماده فعال در سطح یونی، معادله بهرامیان و زربخش<sup>(۱)</sup> [۱۷] است. این روش، متکی بر رفتار ایده‌آل مواد فعال در سطح یونیزه شده در سطح تماس فاز آلی - آب است. معادله آن‌ها به سادگی کشش بین سطحی را به اندازه مولکولی ماده فعال سطحی و مقدار CMC ماده فعال سطحی در فاز آبی مرتبط می‌کند. توسعه مربوط به لایه‌های چندگانه مجتمع<sup>(۲)</sup> در معادله در نظر گرفته شده است. مدل پیشنهادی با فرض سطح تماس چندلایه، مساحتی را برای هر ماده فعال در سطح شبیه به مقدارهای به دست آمده با روش‌هایی مانند بازتاب نوترون<sup>(۳)</sup> (NR) ارائه می‌دهد. درحالی که فرض تک لایه، حدود نصف مقدار مربوط به روش‌های آزمایشگاهی را به دست می‌دهد. تأثیر فاز آلی حل شده و ترکیب‌های یونی نیز روی کشش بین سطحی مواد فعال سطحی یونیده شده در سطح تماس فاز آلی - آب توصیف شده است [۱۷].

همان‌گونه که اشاره شد، کاهش کشش بین سطحی یکی از عامل‌های مهم در ازدیاد برداشت نفت محسوب می‌شود. مدلی که بتواند کشش بین سطحی سامانه فاز آلی - آب در حضور مواد فعال در سطح را پیش‌بینی کند، می‌تواند از نظر کم کردن هزینه و همچنین کاهش زمان مورد نیاز، نسبت به روش‌های آزمایشگاهی ارزشمند باشد. برخی از نقص‌های مدل‌های پیشین عبارتند از: (۱) فقط یک یا چند هیدروکربن به عنوان فاز آلی در نظر گرفته شده و صحت مدل‌ها با داده‌های آزمایشگاهی محدودی بررسی شده است. (۲) برخی از مدل‌ها پیچیده و مبهم بوده و استفاده از آن‌ها به طور کامل مشخص نیست. در ادامه، یک معادله حالت بین سطحی برای مواد فعال سطحی یونیده شده در سطح تماس فاز آلی - آب ارائه می‌شود. استفاده از این معادله نسبت به معادله‌های پیشین ساده است و دو پارامتر برآزش دارد. همان‌گونه که دیده خواهد شد، معادله جدید می‌تواند به شکل رضایت بخشی برای دستیابی به کشش بین سطحی فاز آلی - آب در حضور غلظت‌های گوناگون یک ماده فعال در سطح یونی (سدیم دودسیل سولفات) استفاده شود. ۱۱ هیدروکربن به عنوان فاز آلی در نظر گرفته شده است.

## بخش نظری

در این بخش ابتدا معادله شناخته شده باتلر<sup>(۴)</sup> معرفی می‌شود. سپس معادله برای در نظر گرفتن حضور ماده فعال در سطح یونی

(۱) Bahramian and Zorbakhsh

(۲) Complex multi-layers

(۳) Neutron Reflectivity

(۴) Butler

$$\frac{f_{SY}^{\alpha} x_{SY}^{\alpha}}{K_S} \exp\left(\frac{\sigma \omega_{SY}}{2RT}\right) + \sum \frac{f_i^{\alpha} x_i^{\alpha}}{K_i} \exp\left(\frac{\sigma \omega_i}{2RT}\right) = 1 \quad (17)$$

با فرض این که مساحت‌های مولار همه اجزاء در لایه سطحی با هم برابرند ( $\omega_i = \omega$ ) و با فاکتورگیری از  $\exp\left(\frac{\sigma \omega}{2RT}\right)$  خواهیم داشت:

$$\exp\left(\frac{\sigma \omega}{2RT}\right) \left[ \frac{f_{SY}^{\alpha} x_{SY}^{\alpha}}{K_S} + \sum \frac{f_i^{\alpha} x_i^{\alpha}}{K_i} \right] = 1 \quad (18)$$

با مرتب کردن معادله فوق معادله‌ی (۱۹) به دست می‌آید.

$$\exp\left(\frac{-\sigma \omega}{2RT}\right) = \frac{f_{SY}^{\alpha} x_{SY}^{\alpha}}{K_S} + \sum \frac{f_i^{\alpha} x_i^{\alpha}}{K_i} \quad (19)$$

وقتی که ماده فعال سطحی در سامانه موجود نیست:

$$\exp\left(\frac{-\sigma_0 \omega}{2RT}\right) = \sum \frac{f_i^{\alpha} x_i^{\alpha}}{K_i} \quad (20)$$

که کشش بین‌سطحی پیش از افزودن ماده فعال در سطح است.

با جای‌گذاری معادله (۲۰) در معادله (۱۹) داریم:

$$\exp\left(\frac{-\sigma \omega}{2RT}\right) - \exp\left(\frac{-\sigma_0 \omega}{2RT}\right) = \frac{f_{SY}^{\alpha} x_{SY}^{\alpha}}{K_S} \quad (21)$$

برای به دست آوردن فشار سطحی  $\pi = \sigma_0 - \sigma$ ، با فاکتورگیری از  $\exp\left(\frac{-\sigma_0 \omega}{2RT}\right)$

$$\exp\left(\frac{-\sigma \omega}{2RT}\right) \left[ \exp\left(\frac{(\sigma_0 - \sigma) \omega}{2RT}\right) - 1 \right] = \frac{f_{SY}^{\alpha} x_{SY}^{\alpha}}{K_S} \quad (22)$$

با مرتب‌سازی‌های زیر:

$$\exp\left(\frac{(\sigma_0 - \sigma) \omega}{2RT}\right) = \frac{f_{SY}^{\alpha} x_{SY}^{\alpha}}{K_S} \exp\left(\frac{-\sigma \omega}{2RT}\right) + 1 \quad (23)$$

$$\pi = \sigma_0 - \sigma = 2 \frac{RT}{\omega} \ln \left[ 1 + \frac{f_{SY}^{\alpha} x_{SY}^{\alpha}}{K_S} \exp\left(\frac{\omega \sigma_0}{2RT}\right) \right] \quad (24)$$

معادله (۲۴) همانند به معادله‌های شناخته‌شده پیشین [۲۲، ۲۱، ۱۷] است. با مهیا بودن ضریب فعالیت ماده فعال سطحی در فاز توده از معادله (۲۴) می‌توان برای دستیابی به کشش بین‌سطحی سامانه فاز آلی - آب در حضور تک ماده فعال در سطح یونی SY استفاده کرد.

در ادامه برای سادگی، از نوشتن زیرنویس  $\pm$  خودداری شده است. در تعادل، با برابر قرار دادن پتانسیل‌های شیمیایی ماده فعال در سطح یونی SY با استفاده از معادله‌های (۷) و (۸) داریم:

$$\begin{aligned} \mu_{SY}^{\circ \alpha} + 2RT \ln f_{SY}^{\alpha} x_{SY}^{\alpha} &= \\ \mu_{SY}^{\circ \alpha \beta} + 2RT \ln f_{SY}^{\alpha \beta} x_{SY}^{\alpha \beta} - \sigma \omega_{SY} & \end{aligned} \quad (9)$$

با مرتب کردن و تقسیم طرفین بر  $2RT$  معادله (۹) به شکل زیر درخواهد آمد:

$$\frac{\alpha \omega_{SY}}{2RT} = \frac{\mu_{SY}^{\circ \alpha \beta} - \mu_{SY}^{\circ \alpha}}{2RT} + \ln \left( \frac{f_{SY}^{\alpha \beta} x_{SY}^{\alpha \beta}}{f_{SY}^{\alpha} x_{SY}^{\alpha}} \right) \quad (10)$$

در اینجا ضریب توزیع توده - سطح را برای جزء  $i$   $K_i$  و برای ماده فعال در سطح،  $K_S$  تعریف می‌کنیم [۸]:

$$K_i = \exp\left(\frac{\mu_i^{\circ \alpha \beta} - \mu_i^{\circ \alpha}}{2RT}\right) \quad (11)$$

$$K_S = \exp\left(\frac{\mu_{SY}^{\circ \alpha \beta} - \mu_{SY}^{\circ \alpha}}{2RT}\right) \quad (12)$$

با قرار دادن معادله (۱۲) در معادله (۱۰)، معادله‌ی (۱۳) به دست خواهد شد:

$$\frac{\sigma \omega_{SY}}{2RT} = \ln \left( \frac{K_S f_{SY}^{\alpha \beta} x_{SY}^{\alpha \beta}}{f_{SY}^{\alpha} x_{SY}^{\alpha}} \right) \quad (13)$$

برای رفتار سطحی ایده آل  $f_i^{\alpha \beta} = 1$  نشان داده شده است که مواد فعال در سطح یونی در سطح تماس فاز آلی - آب، سطوح ایده‌آل شکل می‌دهند [۲۱]، یعنی  $f_{SY}^{\alpha \beta} = 1$ . پس کسر مولی‌های ماده فعال در سطح SY و جزء  $i$  را می‌توان به شکل زیر بیان کرد:

$$x_{SY}^{\alpha \beta} = \frac{f_{SY}^{\alpha} x_{SY}^{\alpha}}{K_S} \exp\left(\frac{\sigma \omega_{SY}}{2RT}\right) \quad (14)$$

$$x_i^{\alpha \beta} = \frac{f_i^{\alpha} x_i^{\alpha}}{K_i} \exp\left(\frac{\sigma \omega_i}{2RT}\right) \quad (15)$$

از آنجایی که جمع کسرهای مولی در سطح تماس باید برابر با ۱ شود، پس

$$x_{SY}^{\alpha \beta} + \sum x_i^{\alpha \beta} = 1 \quad (16)$$

با قرار دادن معادله‌های (۱۴) و (۱۵) در معادله‌ی (۱۶) معادله‌ی زیر به دست می‌آید:

هیدروکربن‌های موجود در نفت خام (مانند آلکان‌ها، سیکلوآلکان‌ها، آروماتیک‌ها و غیره) به‌عنوان فاز آلی در نظر گرفته شده‌اند. به‌منظور بررسی معادله‌ها از داده‌های آزمایشگاهی در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر برای غلظت‌های کم‌تر و نزدیک به CMC استفاده شده است.

در جدول ۱ پارامترهای ترمودینامیکی به‌دست‌آمده از معادله جدید به‌دست‌آمده و معادله (۲۷) پس از سازگار سازی<sup>(۲)</sup> با داده‌های آزمایشگاهی آورده شده است. سطح تماس بنزن - آب و هگزان - آب در دو معادله بررسی شده بیش‌ترین مقدار  $\omega$  را دارا هستند. با دید مولکولی بین آلکان‌های بررسی شده، هگزان و بین همه هیدروکربن‌های بررسی شده، بنزن کم‌ترین وزن مولکولی را دارد. فیلم‌های سطحی SDS در سطح تماس آب - بنزن گسترده‌تر بوده و نفوذ<sup>(۳)</sup> یا حل شدن بیش‌تر بنزن در فیلم سطحی نسبت به دیگر هیدروکربن‌ها را نشان می‌دهد [۲۴]. مقدار CMC برای آلکان‌ها با کاهش طول زنجیر از هپتادکان تا هگزان، برای هگزان نسبت به اوکتان، برای سیکلوهگزان نسبت به سیکلوهگزان و برای بنزن نسبت به بوتیل‌بنزن کاهش می‌یابد. بنزن CMC را به پایین‌ترین مقدار خودش می‌رساند [۵]. در واقع برای آلکان‌ها با کاهش وزن مولکولی، CMC کاهش یافته است. بین همه هیدروکربن‌های بررسی شده، بنزن کم‌ترین وزن مولکولی را دارد و بیش‌تر از بقیه جذب سطحی ماده فعال در سطح را ترغیب می‌کند. برای ۱- اوکتان، ۱- هگزان و سیکلوهگزان (به ترتیب نسبت به نرمال اوکتان، نرمال هگزان و سیکلوهگزان) با غیراشباع شدن هیدروکربن، CMC کاهش یافته است. بنزن به عنوان غیراشباع‌ترین مولکول می‌تواند تمایل مولکول‌های ماده فعال سطحی به شکل دادن مایسل‌ها را افزایش دهد و در نتیجه CMC کاهش یابد. همچنین کاهش در CMC با قابلیت حل شدن هیدروکربن در آب مرتبط است؛ با افزایش حل شدن در آب، CMC کاهش یافته است [۵].

مساحت هر مولکول ماده فعال سطحی در سطح تماس، یک پارامتر مشترک بین این مطالعه و پژوهش‌های آزمایشگاهی و نظریه‌های دیگر است. با استفاده از مدل لوکاسن - ریندرز<sup>(۴)</sup> مساحت هر مولکول SDS در سطح تماس دکان - آب حدود  $51 \text{ \AA}^2$  و در سطح تماس هپتان - آب حدود  $50 \text{ \AA}^2$  به‌دست‌آمده است [۵]. با استفاده از روش آزمایشگاهی بازتاب نوترون<sup>(۵)</sup> (NR) مساحت

برای جای‌گذاری میانگین ضریب فعالیت یون‌ها در محلول توده، از ضریب فعالیت میانگین دیبای - هوکل<sup>(۱)</sup> استفاده می‌کنیم که به‌صورت زیر بیان می‌شود [۲۳]:

$$\log f = -\frac{A_1 \sqrt{I}}{1 + A_2 \sqrt{I}} + A_3 I \quad (25)$$

I در معادله (۲۵)، قدرت یونی در واحد mol/L است.  $A_1$ ،  $A_2$  و  $A_3$  نیز ثوابتی هستند که به دما وابسته‌اند. به‌عنوان مثال در دمای  $25^\circ \text{C}$  این سه پارامتر برابر:

$$A_1 = 0.5115 \text{ (mol/L)}^{-1/2}, \quad A_2 = 1.316 \text{ (mol/L)}^{-1/2}, \\ A_3 = 0.1055 \text{ (mol/L)}^{-1}$$

بر اساس نظریه بهرامیان و زربخش و با فرض سطح تماس تک‌لایه [۱۷]، برای یک ماده فعال در سطح یونی ۱:۱ معادله حالت بین سطحی به‌صورت زیر است:

$$\sigma_o - \sigma = \pi = \frac{RT}{\omega} \ln \left[ 1 + \frac{X_s^\alpha}{\gamma \text{CMC}} \exp \left( \frac{\omega}{RT} \sigma_o \right) \right] \quad (26)$$

که در آن  $\pi$  فشار سطحی،  $\omega$  مساحت مولار،  $X_s^\alpha$  کسر مولی ماده فعال سطحی در فاز توده  $\alpha$  و CMC غلظت بحرانی مایسل است. کشش بین سطحی برای سطح تماس n - لایه به‌صورت زیر تعیین می‌شود [۱۷]:

$$\sigma_o - \sigma = \pi = \frac{\gamma RT}{\omega} \ln \left[ 1 + \frac{X_s^\alpha}{\gamma \text{cmc}} \exp \left( \frac{\omega}{\gamma RT} \sigma_o \right) \right] \quad (27)$$

در بخش بعدی، معادله‌ی به‌دست‌آمده در این مطالعه و معادله‌ی مطالعه‌های پیشین (معادله‌های (۲۴) و (۲۷)) برای دستیابی به کشش بین سطحی فاز آلی - آب بعضی محلول‌های تک ماده فعال در سطح یونی بررسی می‌شوند. پس دو تابع هدف معادله‌های (۲۴) و (۲۷) هستند و از روش بهینه‌سازی کم‌ترین مربع‌های غیرخطی برای به دست آوردن پارامترهای برازش استفاده خواهد شد.

## نتیجه‌ها و بحث

سطح تماس هیدروکربن - آب در حضور ماده فعال سطحی SDS برای بررسی درستی معادله‌های پیشنهادی انتخاب شده است.

(۱) Debye-Hückel

(۲) Fitting

(۳) Penetration

(۴) Lucassen-Reynders

(۵) Neutron Reflectivity

جدول ۱- پارامترهای به دست آمده از معادله های (۲۴) و (۲۷) پس از سازگار سازی با داده های آزمایشگاهی برای سطح تماس هیدروکربن - آب در حضور SDS در دمای  $25^{\circ}\text{C}$ ; داده های آزمایشگاهی از مقاله [۵] استخراج شده است.

معادله (۲۷)	این مطالعه (معادله (۲۴))		نوع سطح تماس در مقابل آب- SDS
	$\omega [\text{\AA}^2]$	$K_s \times 10^5$	
۴۸/۱	۵۰/۹	۳۱	نرمال هپتادکان
۵۱/۳	۴۷	۲۵/۵	نرمال دکان
۵۱/۹	۴۶	۲۴/۵	نرمال نونان
۵۴/۶	۴۸/۵	۲۴/۱	نرمال اوکتان
۷۴/۵	۶۰/۲	۱۸/۷	نرمال هگزان
۵۶/۲	۴۳/۸	۲۲/۴	۱-اوکتن
۶۱/۳	۴۵/۵	۱۸/۵	۱-هگزن
۶۰/۹	۴۹/۸	۲۱	نرمال سیکلوهگزان
۶۸/۳	۴۹/۸	۱۸/۶	نرمال سیکلوهگزن
۵۹/۲	۵۵/۹	۲۱/۹	نرمال بوتیل بنزن
۷۳/۲	۵۹/۹	۱۷	بنزن

بهرامیان و زربخش (معادله (۲۷)) برای سطح تماس های آب-هپتادکان، دکان، نونان، اوکتان، هگزان، اوکتن، هگزن، سیکلوهگزان، سیکلوهگزن، بوتیل بنزن و بنزن ارایه شده است. داده های آزمایشگاهی [۵] نیز در شکل ها آورده شده است. همان گونه که نتیجه ها نشان می دهد، سازگاری بسیار خوبی بین داده های آزمایشگاهی و نظری وجود دارد.

میانگین مربع های خطا<sup>(۲)</sup> (MSE) به ما می گوید که یک خط برازش چقدر به یک مجموعه نقاط نزدیک است. MSE این کار را با اندازه گیری فاصله نقطه ها تا خط برازش و مربع کردن آنها انجام می دهد [۲۷]. مقدارهای MSE برای دو معادله (۲۴) و (۲۷) در شکل ۳ آمده است. همان گونه که دیده می شود، در همه سطح تماس ها مقدار MSE برای معادله (۲۴) نسبت به معادله (۲۷) کمتر است. فقط برای سطح تماس بوتیل بنزن - آب در حضور SDS نتیجه های دو معادله بررسی شده بر یکدیگر به تقریب منطبق شده است. بازه ی MSE برای معادله پیشنهادی و معادله پیشین به ترتیب  $(5.1-0.5 \text{ mN/m})^2$  و  $(23.9-1.8 \text{ mN/m})^2$  است.

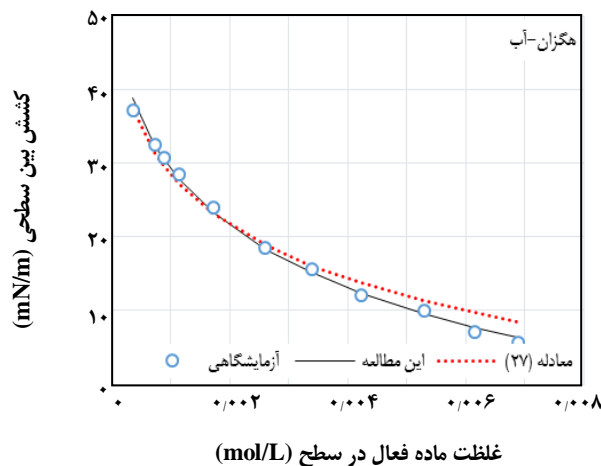
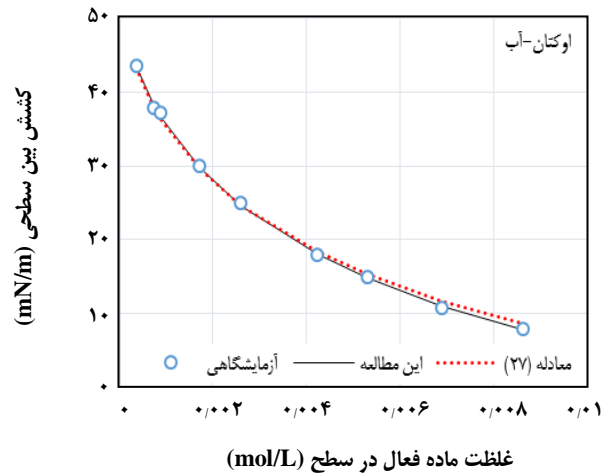
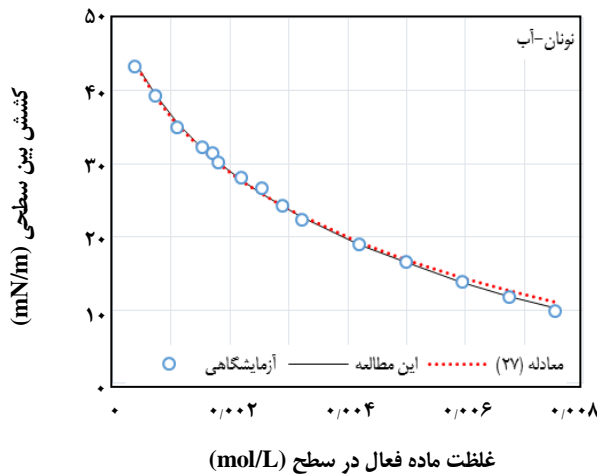
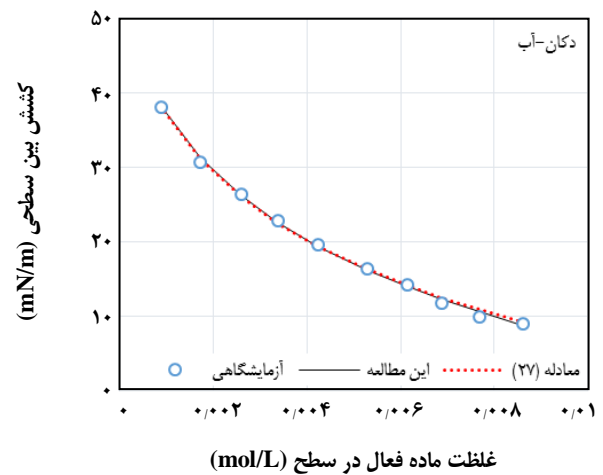
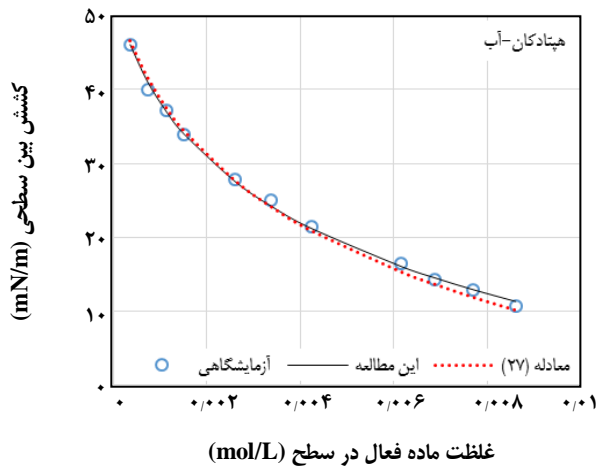
هر مولکول SDS در سطح تماس هوا-آب حدود  $42 \text{ \AA}^2$  به دست آمده است [۲۵]. مقدار به دست آمده از روش آزمایشگاهی پراکندگی زاویه کوتاه نوترون<sup>(۱)</sup> در سطح تماس هگزدکان - آب برابر با  $47 \text{ \AA}^2$  است [۲۶]. در این مطالعه نیز در سطح تماس های هیدروکربن - آب و بر اساس معادله (۲۴) مساحت هر مولکول SDS از  $46 \text{ \AA}^2$  تا  $60.2 \text{ \AA}^2$  به دست آمده است.

با بررسی کمیت های معادله (۲۴) مشخص است که مقدار  $K_s$  برای آلکان ها با افزایش طول زنجیر، افزایش یافته است ولی وابستگی خاصی بین طول زنجیر آلکان و روند تغییر  $\omega$  دیده نمی شود. شاید این وابسته نبودن به این دلیل است که هر آلکان تأثیر ویژه خود را روی فعالیت سطحی ماده فعال در سطح دارد؛ بنابراین برخی هیدروکربن ها بیش تر از دیگری جذب سطحی ماده فعال در سطح را ترغیب می کنند. در هر صورت، روند روشنی بر اساس تغییر اندازه مولکول هیدروکربن دیده نشد.

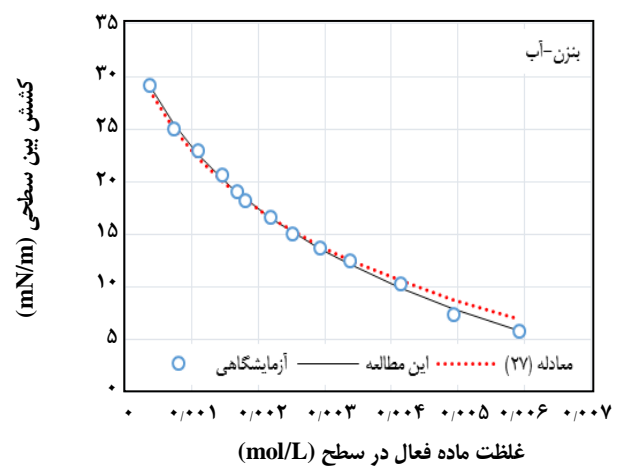
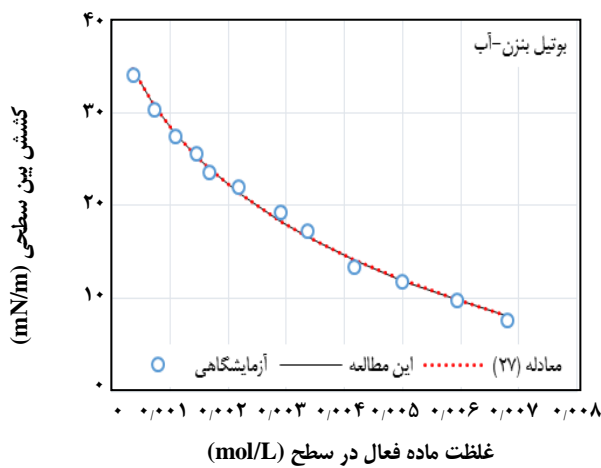
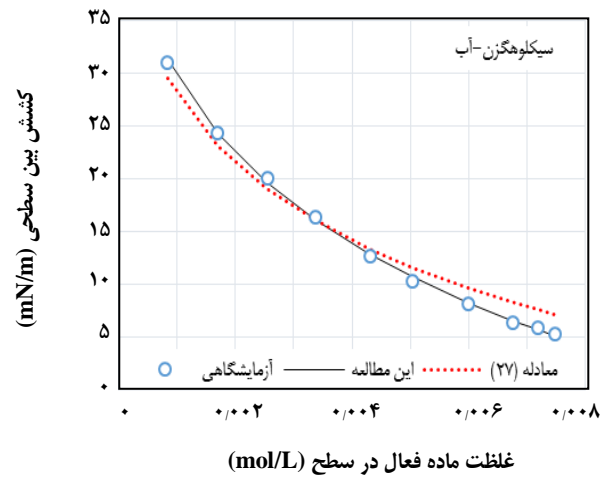
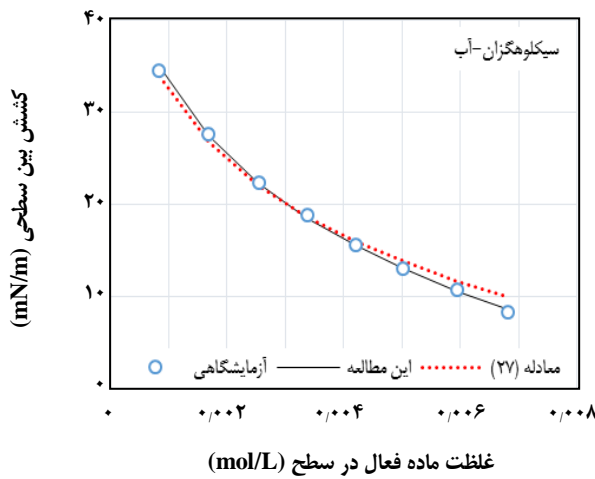
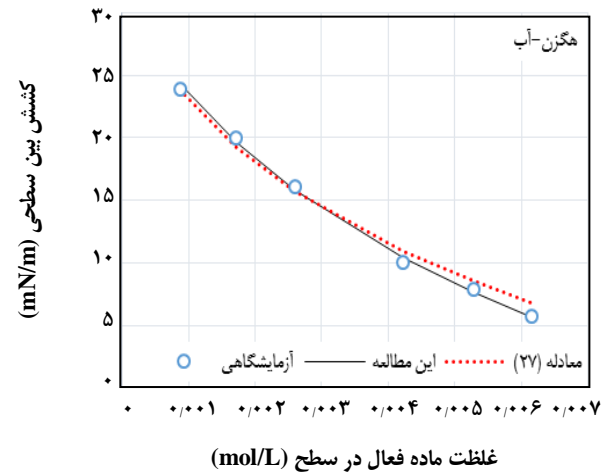
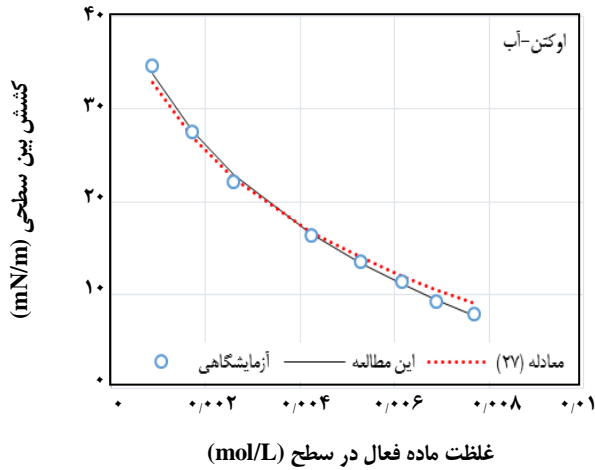
در شکل های ۱ و ۲ مقایسه پیش بینی کشش بین سطحی به صورت تابعی از غلظت ماده فعال در سطح SDS در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  برای معادله جدید به دست آمده (معادله (۲۴)) با معادله

(۱) Small-Angle Neutron Scattering

(۲) Mean Squared Error or Residual Mean Square



شکل ۱- مقایسه پیش‌بینی کشش بین سطحی معادله این مطالعه (معادله (۲۴)) و معادله (۲۷) برای سطح تماس هپتادکان-آب، دکان-آب، نونان-آب، اوکتان-آب و هگزان-آب در حضور SDS در دمای ۲۵°C؛ داده‌های آزمایشگاهی از مقاله [۵] استخراج شده است.



شکل ۲- مقایسه پیش‌بینی کشش بین‌سطحی معادله این مطالعه (معادله (۲۴)) و معادله (۲۷) برای سطح تماس اوکتن-آب، هگزن-آب، سیکلوهگزن-آب، سیکلوهگزن-آب، بوتیل بنزن-آب و بنزن-آب در حضور SDS در دمای ۲۵°C؛ داده‌های آزمایشگاهی از مقاله [۵] استخراج شده است.



بهراحتی قابل تفسیر نیست. سازگاری معادله جدید ارایه شده با داده‌های آزمایشگاهی مورد مطالعه در غلظت‌های کمتر و نزدیک به CMC بسیار خوب و رضایت‌بخش است.

### فهرست نمادها

CMC	غلظت بحرانی مایسل، mol/L
f	ضریب فعالیت
$f_{\pm}$	میانگین ضریب فعالیت یونی
I	قدرت یونی، mol/L
$K_i$	ضریب توزیع توده - سطح جزء i
R	ثابت جهانی گاز
T	دما، K
x	کسر مولی
$x_{\pm}$	میانگین کسر مولی یونی

### حروف یونانی

$\mu$	پتانسیل شیمیایی، Joule/mole
$\pi$	فشار سطحی، mN/m
$\sigma$	کشش بین سطحی، mN/m
$\sigma_0$	کشش بین سطحی قبل از اضافه کردن ماده فعال سطحی، mN/m
$\omega$	مساحت، $\text{\AA}^2$

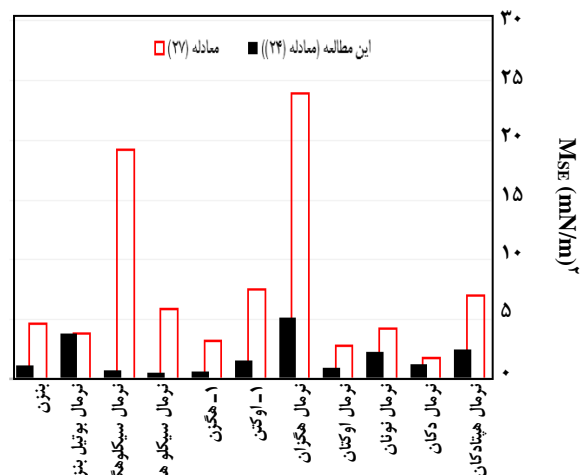
### بالانویس‌ها

$\beta$ و $\alpha$	مربوط به فاز توده
$\beta\alpha$	مربوط به سطح تماس
0	در شرایط استاندارد

### زیرنویس‌ها

i	جزء i ام
---	----------

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱/۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۲۴



شکل ۳- مقایسه مقدار میانگین مربعات خطا (MSE) در معادله این مطالعه و معادله (۲۷) برای سطح تماس هیدروکربن - آب در حضور SDS.

### نتیجه گیری

بر اساس نتیجه‌های این مطالعه می‌توان نتیجه گرفت که معادله نهایی جدید می‌تواند کشش بین سطحی سامانه فاز آلی - آب در حضور تک ماده فعال در سطح آبیونی را به خوبی توصیف کند. برای اندازه‌گیری مقدارهای ضریب فعالیت ماده فعال سطحی در فاز توده از معادله دیبای - هوکل استفاده شده است. پارامترهای ترمودینامیکی برای معادله‌های جدید به دست آمده شامل مساحت مولار  $\omega$  و ضریب توزیع توده - سطح ماده فعال در سطح  $K_s$  و برای معادله بهرامیان و زربخش شامل مساحت مولار ماده فعال در سطح  $\omega$  پس از سازگار سازی با داده‌های آزمایشگاهی مقاله‌ها به دست آمده‌اند. در همه موارد بررسی شده، میانگین مربع‌های خطا (MSE) برای معادله جدید به دست آمده در این مطالعه نسبت به معادله بهرامیان و زربخش کمتر است. مقدارهای پارامتر مشترک مدل‌ها و روش‌های آزمایشگاهی بررسی شده یعنی  $\omega$  برای سطح تماس‌های متفاوت در حضور ماده فعال سطحی SDS در یک بازه مشخص قرار دارد. مقدارهای  $\omega$  و  $K_s$  برای سطح تماس‌های متفاوت بدون در نظر گرفتن داده‌های مستقلی که اثرهای متقابل ماده فعال در سطح، آب و فاز آلی را در نظر بگیرد،

### مراجع

- [1] Ahmed T., "Reservoir Engineering Handbook", Gulf Professional Publishing (2006).  
 [2] Lake L.W., "Enhanced Oil Recovery", Prentice Hall (1989).

- [3] Thomas S., Ali S.F., [Status and Assessment of Chemical oil Recovery Methods](#), *Energy Sources*, **21**(1-2): 177-189 (1999).
- [4] Rosen M.J., Kunjappu J.T., ["Surfactants and Interfacial Phenomena"](#), John Wiley & Sons (2012).
- [5] Rehfeld S.J., [Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate at Various Hydrocarbon-Water Interfaces](#), *The Journal of Physical Chemistry*, **71**(3): 738-745 (1967).
- [6] Gurkov T.D., Dimitrova D.T., Marinova K.G., Bilke-Crause C., Gerber C., Ivanov I.B., [Ionic Surfactants on Fluid Interfaces: Determination of the Adsorption; Role of the Salt and the Type of the Hydrophobic Phase](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **261**(1): 29-38 (2005).
- [7] Lucassen-Reynders E.H., ["Anionic Surfactants: Physical Chemistry of Surfactant Action"](#), Marcel Dekker (1981).
- [8] Cadenhead D.A., Danielli J.F., ["Progress in Surface and Membrane Science"](#), Elsevier (2016).
- [9] Frumkin A., [Surface Tension Curves of Higher Fatty Acids and the Equation of Condition of the Surface Layer](#), *Z. Phys. Chem*, **116**: 466-484 (1925).
- [10] Langmuir I., [The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II. Liquids. 1](#), *Journal of the American Chemical Society*, **39**(9): 1848-1906 (1917).
- [11] Rosen M.J., Murphy D.S., [Effect of the Nonaqueous Phase on Interfacial Properties of Surfactants. 2. Individual and Mixed Nonionic Surfactants in Hydrocarbon/water Systems](#), *Langmuir*, **7**(11): 2630-2635 (1991).
- [12] Fainerman V., Zholob S., Miller R., [Adsorption Kinetics of Oxyethylated Polyglycol Ethers at the Water-Nonane Interface](#), *Langmuir*, **13**(2): 283-289 (1997).
- [13] Fainerman V., Makievski A., Miller R., [Surfactant Adsorption Isotherms Considering Molecular Reorientation or Aggregation at Liquid/Fluid Interfaces](#), *Reviews in Chemical Engineering*, **14**(6): 373-407 (1998).
- [14] Mulqueen M., Blankshtein D., [Theoretical and Experimental Investigation of the Equilibrium Oil-Water Interfacial Tensions of Solutions Containing Surfactant Mixtures](#), *Langmuir*, **18**(2): 365-376 (2002).
- [15] Mulqueen M., Blankshtein D., [Prediction of Equilibrium Surface Tension and Surface Adsorption of Aqueous Surfactant Mixtures Containing Ionic Surfactants](#), *Langmuir*, **15**(26): 8832-8848 (1999).
- [16] Mulqueen M., Blankshtein D., [Prediction of Equilibrium Surface Tension and Surface Adsorption of Aqueous Surfactant Mixtures Containing Zwitterionic Surfactants](#), *Langmuir*, **16**(20): 7640-7654 (2000).
- [17] Bahramian A., Zorbakhsh A., [Interfacial Equation of State for Ionized Surfactants at Oil/Water Interfaces](#), *Soft Matter*, **11**(32): 6482-6491 (2015).

- [18] Butler J., "The Thermodynamics of the Surfaces of Solutions", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, **135**(827): 348-375 (1932).
- [19] Fainerman V., Lucassen-Reynders E., Adsorption of Single and Mixed Ionic Surfactants at Fluid Interfaces, *Advances in Colloid and Interface Science*, **96**(1): 295-323 (2002).
- [20] Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., de Azevedo E.G., "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Pearson Education (1998).
- [21] Lucassen-Reynders E., Surface Equation of State for Ionized Surfactants, *The Journal of Physical Chemistry*, **70**(6): 1777-1785 (1966).
- [22] Vaughn M.W., Slattery J.C., A Surface Equation of State for a Partially Soluble Ionized Surfactant, *Journal of Colloid and Interface Science*, **195**(1): 1-7 (1997).
- [23] Robinson R.A., Stokes R.H., "Electrolyte Solutions", Courier Corporation (2002).
- [24] Hutchinson E., Films at Oil-Water Interfaces. I, *Journal of Colloid Science*, **3**(3): 219-234 (1948).
- [25] Bahramian A., Thomas R.K., Penfold J., The Adsorption behavior of Ionic Surfactants and Their Mixtures with Nonionic Polymers and with Polyelectrolytes of Opposite Charge at the Air-Water Interface, *The Journal of Physical Chemistry B*, **118**(10): 2769-2783 (2014).
- [26] Staples E., Penfold J., Tucker I., Adsorption of Mixed Surfactants at the Oil-Water Interface, *The Journal of Physical Chemistry B*, **104**(3): 606-614 (2000).
- [27] Wackerly D., Mendenhall W., Scheaffer R.L., "Mathematical Statistics with Applications", Nelson Education (2007).