



بررسی ترمودینامیکی اثر سورفکتانت‌های کاتیونی بر کشش بین سطحی نفت - آب

صابر نیک سرشت^۱، فرشاد فرشچی تبریزی^{۱*}، مسعود ریاضی^۲

^۱دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

^۲مرکز ازدیاد برداشت از مخازن نفتی، پژوهشکده ازدیاد برداشت از مخازن نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۷ دی ۱۳۹۵

بازنگری: ۲۸ اسفند ۱۳۹۵

پذیرش: ۱۷ اردیبهشت ۱۳۹۶

ارائه آنلاین: ۲۷ اردیبهشت ۱۳۹۶

کلمات کلیدی:

جریان سیال
کشش بین سطحی
سیستم نفت - آب
سورفکتانت یونی
مساحت مولار

چکیده: جریان سیال چند فازی در محیط متخلخل به شدت تابع کشش بین سطحی سیالات غیر امتزاجی است. با تغییر کشش بین سطحی، مکانیک سیالات تحت تأثیر قرار می‌گیرد. این مقاله یک رویکرد جدید برای پیش‌بینی کشش بین سطحی سیستم نفت - آب در حضور سورفکتانت یونی بیان می‌کند. معادله این مطالعه بر اساس معادله بانلر است که اغلب برای به دست آوردن معادلات حالت کشش سطحی در سطح تماس‌های متفاوت استفاده می‌شود. به منظور اندازه‌گیری مقادیر ضریب فعالیت سورفکتانت در فاز توده از تئوری دیبای - هوکل استفاده شده است. سورفکتانت‌های کاتیونی دسیل تری متیل آمونیوم بروماید ($C_{10}TAB$) و دودسیل تری متیل آمونیوم بروماید ($C_{12}TAB$) برای ارزیابی معادله استفاده شده‌اند. معادله نهایی جدید می‌تواند کشش بین سطحی آلکان - آب در حضور محلول‌های تک سورفکتانت را به خوبی توصیف کند. در این مطالعه آلکان‌هایی چون هگزان، هپتان، اوکتان، دکان، دودکان و تترادکان به عنوان فاز نفت در نظر گرفته شده‌اند. با برازش منحنی پارامترهای مساحت مولار و ضریب توزیع توده - سطح سورفکتانت به دست آمده‌اند. تغییرات پارامترهای معادله در سیستم‌های آلکان - آب متفاوتی بحث شده است. معادله جدید به دست آمده با داده‌های آزمایشگاهی مورد مطالعه از سازگاری خوبی برخوردار است. این رویکرد به خصوص وقتی که داده‌های آزمایشگاهی کمیاب هستند، می‌تواند برای کاربرد عملی سورفکتانت‌ها در کاهش کشش بین سطحی نفت - آب مهم باشد.

۱- مقدمه

یک سورفکتانت (عامل فعال سطحی) ماده‌ای است که وقتی در غلظت کم در سیستم موجود باشد، ویژگی مربوط به جذب سطحی سطوح تماس سیستم را داراست و می‌تواند انرژی‌های آزاد سطحی یا بین سطحی آن سطوح تماس را به یک درجه مشخص تغییر دهد. اصطلاح «سطح تماس» یک مرز بین هر دو فاز امتزاج‌ناپذیر را نشان می‌دهد و اصطلاح «سطح» به سطح تماسی که یک فاز گاز (معمولاً هوا) است، اشاره دارد [۱].

فعالیت‌های انسانی بسیاری با سورفکتانت‌ها سروکار دارند. رشد چشم‌گیر سورفکتانت‌ها در صنعت نفت از حدود سال ۱۹۶۰ میلادی آغاز شد. برای کنترل افت فشار به عنوان یک ویژگی ساختار مخازن نفت، روش‌های تزریق آب و گاز به مخازن (برداشت نفت ثانویه) به شکل گسترده‌ای آغاز شد. به دلیل این که این روش‌ها ۵۰ تا ۷۰ درصد نفت اصلی را در محل باقی می‌گذاشتند، آزمایش‌ها و روش‌های عملی برای پیشرفت مرحله سوم روش‌های برداشت نفت یا ازدیاد برداشت نفت (EOR) آغاز شد [۲]. کاهش کشش بین سطحی یکی از شناخته شده‌ترین خواص سورفکتانت‌ها در محلول است. همان‌طور که معادله گیبسی^۱ [۳] نشان می‌دهد، این خاصیت به جایگزینی مولکول‌های حلال در سطح تماس به وسیله مولکول‌های سورفکتانت و در نتیجه به

غلظت اضافی سطحی (بین سطحی) سورفکتانت بستگی دارد [۱]. یکی از کارهای آزمایشگاهی اخیر در این زمینه، پژوهش میوسیک و همکاران [۴] است که کشش بین سطحی محلول‌های آبی در مقابل فازهای نفتی متفاوت با استفاده از آنالیز تنسیومتری پروفایل قطره برای $C_{10}TAB$ و $C_{12}TAB$ در بافر فسفات (PH7، ۱۰mM) اندازه‌گیری شده است [۴].

یک تئوری که بتواند کشش بین سطحی نفت - آب در حضور سورفکتانت‌ها را پیش‌بینی کند، می‌تواند از لحاظ کم کردن هزینه و هم‌چنین کاهش زمان مورد نیاز نسبت به روش‌های آزمایشگاهی ارزشمند باشد. علاوه بر معادله گیبسی، سه معادله دیگر شامل معادلات سیسکوفسکی^۲ [۵]، لنگمویر^۳ [۶] و فرومکین^۴ [۷] پیشنهاد شده‌اند که غلظت سورفکتانت در سطح تماس، کشش سطحی (بین سطحی) و غلظت تعادلی سورفکتانت در یک فاز مایع را به یکدیگر ارتباط می‌دهند. تأثیر مولکول‌های سورفکتانت روی کشش بین سطحی اغلب به وسیله یک معادله حالت سطحی توصیف می‌شود. معادلات حالت سطحی و روش‌های مختلف به دست آوردن آن‌ها به شکلی جامع در مراجع [۸ و ۹] مرور شده‌اند. در بعضی پژوهش‌ها، معادله حالت سطحی به شکلی که در اصل برای سورفکتانت غیر یونی به دست آمده، به کار گرفته شده است و برای توصیف جذب سطحی سورفکتانت‌های یونی استفاده

2 Szyszkowski

3 Langmuir

4 Frumkin

1 Gibbs

نویسنده عهده‌دار مکاتبات: farshchi@shirazu.ac.ir

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:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{0,\alpha} + RT \ln f_i^\alpha x_i^\alpha \quad (2)$$

که بالانویس α به محلول توده اشاره دارد.

با در نظر گرفتن یونیزاسیون سورفکتانت یونی ZY (۱:۱) [۱۶] و همچنین با تعریف میانگین کسر مولی یونی x_\pm و میانگین ضریب فعالیت یونی f_\pm [۱۷]، معادلات (۱) و (۲) به شکل زیر درمی‌آیند:

$$\mu_{ZY}^{\alpha\beta} = \mu_{ZY}^{0,\alpha\beta} + 2RT \ln f_{ZY}^{\alpha\beta} x_{ZY\pm}^{\alpha\beta} - \sigma\omega_{ZY} \quad (3)$$

$$\mu_{ZY}^\alpha = \mu_{ZY}^{0,\alpha} + 2RT \ln f_{ZY}^\alpha x_{ZY\pm}^\alpha \quad (4)$$

در ادامه برای سادگی از نوشتن زیرنویس \pm خودداری شده است.

در تعادل، با برابر قرار دادن پتانسیل‌های شیمیایی سورفکتانت یونی ZY با استفاده از معادلات (۳) و (۴) داریم:

$$\mu_{ZY}^{0,\alpha} + 2RT \ln f_{ZY}^\alpha x_{ZY}^\alpha = \mu_{ZY}^{0,\alpha\beta} + 2RT \ln f_{ZY}^{\alpha\beta} x_{ZY}^{\alpha\beta} - \sigma\omega_{ZY} \quad (5)$$

در اینجا ضریب توزیع توده-سطح را برای جزء i ، K_i و برای سورفکتانت، K_{ZY} تعریف می‌کنیم [۹]:

$$K_i = \exp\left(\frac{\mu_i^{0,\alpha\beta} - \mu_i^{0,\alpha}}{2RT}\right) \quad (6)$$

$$K_{ZY} = \exp\left(\frac{\mu_{ZY}^{0,\alpha\beta} - \mu_{ZY}^{0,\alpha}}{2RT}\right) \quad (7)$$

با قرار دادن معادله (۷) در معادله (۵) و با مرتب‌سازی، معادله‌ی (۸) حاصل خواهد شد:

$$\frac{\sigma\omega_{ZY}}{2RT} = \ln\left(\frac{K_{ZY} f_{ZY}^{\alpha\beta} x_{ZY}^{\alpha\beta}}{f_{ZY}^\alpha x_{ZY}^\alpha}\right) \quad (8)$$

برای رفتار سطحی ایده آل $f_i^{\alpha\beta} = 1$ [۱۸] و از آنجایی که جمع کسرهای مولی در سطح تماس باید برابر با ۱ شود، داریم:

$$\frac{f_{ZY}^\alpha x_{ZY}^\alpha}{K_{ZY}} \exp\left(\frac{\sigma\omega_{ZY}}{2RT}\right) + \sum \frac{f_i^\alpha x_i^\alpha}{K_i} \exp\left(\frac{\sigma\omega_i}{2RT}\right) = 1 \quad (9)$$

با فرض این که مساحت‌های مولار همه اجزاء در لایه سطحی باهم برابرند ($\omega_i = \omega$) و با فاکتورگیری از $\exp(\sigma\omega/2RT)$ خواهیم داشت:

$$\exp\left(\frac{\sigma\omega}{2RT}\right) \left[\frac{f_{ZY}^\alpha x_{ZY}^\alpha}{K_{ZY}} + \sum \frac{f_i^\alpha x_i^\alpha}{K_i} \right] = 1 \quad (10)$$

می‌شود. مدل جذب سطحی لنگمویر [۶] برای جذب سطحی تعادلی مخلوط و تک سورفکتانت غیر یونی در سطح تماس هیدروکربن - آب استفاده شده است [۱۲-۱۰]. با این حال، این چنین معادلات نمی‌توانند اثر وسیع الکترولیت غیر آلی روی جذب سطحی سورفکتانت‌های یونی را کاملاً در نظر بگیرند و محلول‌های بیش‌تر از یک سورفکتانت یونی را توصیف کنند.

کالینین و رادک [۱۳] مدلی متفاوت برای بیان جذب سطحی تعادلی سورفکتانت‌های یونی در سطح تماس‌های محلول آبی - سیال ارائه داده‌اند. مدل پیشنهادی ساختاری سه لایه برای سطح تماس در نظر می‌گیرد: (۱) یک صفحه سورفکتانت‌های جذب سطحی شده (صفحه سطح تماس)، (۲) یک صفحه ضدیون‌های تماس محدود، دی‌هیدرات شده جزئی (صفحه هلمهولتز داخلی) و (۳) یک صفحه ضدیون‌های هیدرات شده (صفحه هلمهولتز بیرونی). در این پژوهش بیانی تحلیلی برای کشش سطحی به صورت تابعی از پارامترهای شیمی-فیزیکی سیستم به دست آمده است.

یکی از آخرین پژوهش‌های انجام شده برای توصیف رفتار بین‌سطحی نفت - آب در حضور سورفکتانت‌های یونی، تئوری بهرامیان و زربخش [۱۴] است. این روش، متکی بر رفتار ایده‌آل سورفکتانت‌های یونیزه شده در سطح تماس نفت-آب است. معادله آن‌ها به سادگی کشش بین‌سطحی را به اندازه مولکولی سورفکتانت و غلظت بحرانی میسل (CMC) سورفکتانت در فاز آبی مرتبط می‌کند. توسعه مربوط به لایه‌های چندگانه مجتمع^۲ نیز در معادله در نظر گرفته شده است.

در این مطالعه سعی شده است که یک معادله حالت بین سطحی برای سورفکتانت‌های یونیزه شده در سطح تماس نفت - آب ارائه شود. این معادله ساده و دارای دو پارامتر تنظیم‌پذیر^۳ است. معادله جدید توانسته به شکل رضایت‌بخشی کشش بین سطحی آلکان - آب در حضور تک سورفکتانت یونی را پیش‌بینی کند.

۲- تئوری

در این بخش ابتدا معادله باتلر^۴ معرفی می‌شود. سپس معادله برای در نظر گرفتن حضور سورفکتانت یونی توسعه داده می‌شود. معادله باتلر که برای به دست آوردن معادلات حالت سطحی و ایزوترم‌های جذب سطحی استفاده شده به صورت زیر است [۱۵]:

$$\mu_i^{\alpha\beta} = \mu_i^{0,\alpha\beta} + RT \ln f_i^{\alpha\beta} x_i^{\alpha\beta} - \sigma\omega_i \quad (1)$$

در معادله (۱) پتانسیل شیمیایی $\mu_i^{\alpha\beta}$ به ترکیب لایه و کشش بین‌سطحی σ بستگی دارد؛ بالانویس $\alpha\beta$ به سطح تماس اشاره دارد، پتانسیل شیمیایی استاندارد، R ثابت جهانی گاز، T دما، f_i ضریب اکتیویته، x_i کسر مولی و ω_i مساحت مولار جزئی جزء $\alpha\beta$ است.

- 1 Counterion
- 2 Complex multi-layers
- 3 Fitting
- 4 Butler

آلکان‌های بررسی شده شامل هگزان، هپتان، اوکتان، دکان، دودکان و تترادکان هستند. به منظور ارزیابی معادلات از داده‌های آزمایشگاهی برای غلظت‌های کم‌تر و نزدیک به CMC استفاده شده است.

برای به دست آوردن پارامترهای تنظیم‌پذیر و کشش بین‌سطحی از روش بهینه‌سازی حداقل مربعات^۳ استفاده شده است. پارامترهای به‌دست‌آمده از معادله (۱۳) پس از سازگار سازی با داده‌های آزمایشگاهی در جدول ۱ گزارش شده‌اند. با افزایش طول زنجیر سورفکتانت، مقادیر ω در همه سطح تماس‌ها افزایش یافته است. مساحت هر مولکول سورفکتانت در این سطح تماس‌ها در حضور $C_{10}TAB$ از $۶۶/۱$ تا ۱۷۶ \AA^2 و در حضور $C_{12}TAB$ از ۱۳۵ تا ۲۴۷ \AA^2 است و وابستگی خاصی بین طول زنجیر آلکان و روند تغییر ω مشاهده نمی‌شود. شاید این وابسته بودن به این دلیل است که هر آلکان تأثیر خاص خود را روی فعالیت سطحی سورفکتانت دارد. بنابراین بعضی نفت‌ها بیش‌تر از دیگری، جذب سطحی سورفکتانت را ترجیح می‌کنند. در هر صورت، روند واضحی بر اساس تغییر اندازه مولکول نفت مشاهده نشد.

جدول ۱: پارامترهای به‌دست‌آمده از معادله (۱۳) پس از سازگار سازی با داده‌های آزمایشگاهی برای سطح تماس آلکان - آب در حضور $C_{10}TAB$ و $C_{12}TAB$ در دمای 25°C ; داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۴] استخراج شده است.

Table 1. Best-fit parameters of the Equation (13) for $C_{10}TAB$ and $C_{12}TAB$ solutions at the alkane-water interface at 25°C ; experimental data are taken from literature [4]

K_s	$\omega [\text{\AA}^2]$		نوع سطح تماس در مقابل آب - C_nTAB	
	$n=10$	$n=12$		
$8/6e-4$	$51e-4$	۱۳۵	۱۳۳/۸	هگزان
$3.0e-4$	$86e-4$	۱۶۳/۵	۱۱۶/۲	هپتان
$9/4e-4$	$1.0e-4$	۱۴۳	۱۱۸	اوکتان
$27e-4$	$77e-4$	۱۷۸	۱۱۹	دکان
$9.5e-3$	$63e-3$	۲۴۷	۱۷۶	دودکان
$62e-4$	$26e-4$	۱۶۸	۶۶/۱	تترادکان

با استفاده از روش آزمایشگاهی بازتاب نوترون^۴ (NR) مساحت هر مولکول سورفکتانت $C_{14}TAB$ در سطح تماس هگزادکان - آب با فرض این‌که سورفکتانت در فاز نفت باقی بماند، حدود ۱۲۴ \AA^2 و با فرض این‌که سورفکتانت در محیط آبی باقی بماند، حدود ۸۵ \AA^2 به‌دست‌آمده است [۲۱]. در شکل‌های ۱ تا ۶ داده‌های آزمایشگاهی [۴] و پیش‌بینی کشش بین‌سطحی به‌صورت تابعی از غلظت $C_{10}TAB$ و $C_{12}TAB$ در دمای 25°C برای معادله جدید به‌دست‌آمده در سطح تماس‌های آب - هگزان، هپتان، اوکتان، دکان، دودکان و تترادکان ارائه شده است. جذب سطحی $C_{10}TAB$ و $C_{12}TAB$ در غلظت‌های بسیار کم‌تر از سطح تماس هوا - آب [۲۲] شروع

وقتی که سورفکتانت در سیستم موجود نیست:

$$\exp\left(\frac{-\sigma_0\omega}{2RT}\right) = \sum \frac{f_i^\alpha x_i^\alpha}{K_i} \quad (11)$$

که کشش بین‌سطحی قبل از اضافه کردن سورفکتانت است.

با جایگذاری معادله (۱۱) در معادله (۱۰) داریم:

$$\exp\left(\frac{-\sigma\omega}{2RT}\right) - \exp\left(\frac{-\sigma_0\omega}{2RT}\right) = \frac{f_{ZY}^\alpha x_{ZY}^\alpha}{K_{ZY}} \quad (12)$$

برای به دست آوردن فشار سطحی $\sigma = \sigma_0 - \pi$ ، با فاکتورگیری از $\exp(-\sigma\omega/2RT)$ و مرتب‌سازی داریم:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma = 2 \frac{RT}{\omega} \ln \left[1 + \frac{f_{ZY}^\alpha x_{ZY}^\alpha}{K_{ZY}} \exp\left(\frac{\omega\sigma_0}{2RT}\right) \right] \quad (13)$$

معادله بالا شبیه به معادله وون و اسلتری [۱۸]، معادله لوکاسن-ریندرز [۱۹] و معادله بهرامیان و زربخش [۱۴] است. ورودی این معادله دما، غلظت سورفکتانت و کشش بین‌سطحی بدون حضور سورفکتانت است. این معادله دو پارامتر تنظیم‌پذیر ω و K_s را داراست و خروجی معادله کشش بین‌سطحی در حضور سورفکتانت یونی است.

با مهیا بودن ضریب فعالیت سورفکتانت در فاز توده، از معادله (۱۳) می‌توان برای پیش‌بینی کشش بین‌سطحی نفت - آب در حضور تک سورفکتانت یونی ZY استفاده کرد. برای جایگذاری میانگین ضریب فعالیت یون‌ها در محلول توده، از ضریب فعالیت میانگین دیبای - هوکل^۲ استفاده شده است که به‌صورت زیر بیان می‌شود [۲۰]:

$$\log f = -\frac{A_1\sqrt{I}}{1+A_2\sqrt{I}} + A_3I \quad (14)$$

I در معادله (۱۴)، قدرت یونی در واحد mol/l است. A_1 ، A_2 ، A_3 نیز ثابتی هستند که به دما وابسته‌اند. به عنوان مثال در دمای 25°C این سه پارامتر برابر:

$$A_1 = 0.5115 \text{ mol}^{-0.5}/\text{l}^{-0.5}, A_2 = 1/316 \text{ mol}^{-0.5}/\text{l}^{-0.5}, A_3 = 0.055 \text{ mol}^{-1}/\text{l}^{-1}$$

در بخش بعدی، معادله‌ی به‌دست‌آمده در این مطالعه برای پیش‌بینی کشش بین‌سطحی آلکان - آب بعضی محلول‌های تک سورفکتانت یونی بررسی می‌شود.

۳- نتایج و بحث

سطح تماس آلکان - آب در حضور سورفکتانت‌های $C_{10}TAB$ و $C_{12}TAB$ برای بررسی صحت معادله پیشنهادی انتخاب شده است.

3 Least squares
4 Neutron Reflectivity

1 Vaughn and Slattery
2 Debye-Hückel

غلظت‌های بالا و نزدیک به CMC کمتر از ۱ ساعت و برای غلظت‌های کمتر، تا ۳/۵ ساعت بوده است [۴].

در سطح تماس آلکان - آب مقادیر درصد میانگین انحراف مطلق $AAD\%$ برای معادله (۱۳) در حضور $C_{10}TAB$ و $C_{12}TAB$ در شکل ۷ آمده است.

معادله (۱۳) در حضور سورفکتانت $C_{10}TAB$ در سطح تماس‌های دکان - آب و دودکان - آب و در حضور سورفکتانت $C_{12}TAB$ در سطح تماس‌های هپتان - آب و دودکان - آب، کمترین انحراف را از داده‌های

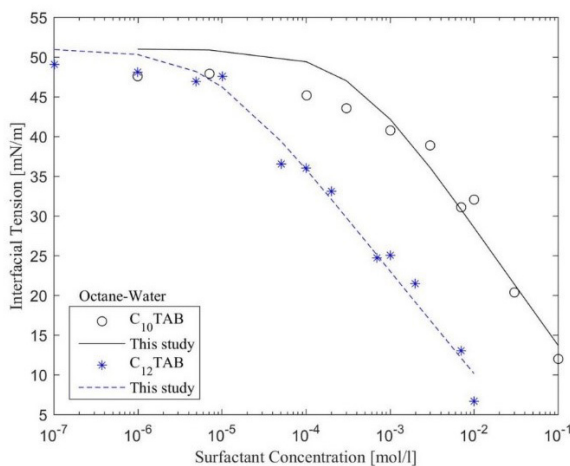


Fig. 3. Experimental and predicted interfacial tension for octane-water interface as a function of $C_{10}TAB$ and $C_{12}TAB$ concentration at 25°C. Experimental data are taken from literature [4]

شکل ۳: کشش بین‌سطحی آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده برای سطح تماس اوکتان - آب به صورت تابعی از غلظت $C_{10}TAB$ و $C_{12}TAB$ در دمای ۲۵°C. داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۴] استخراج شده است.

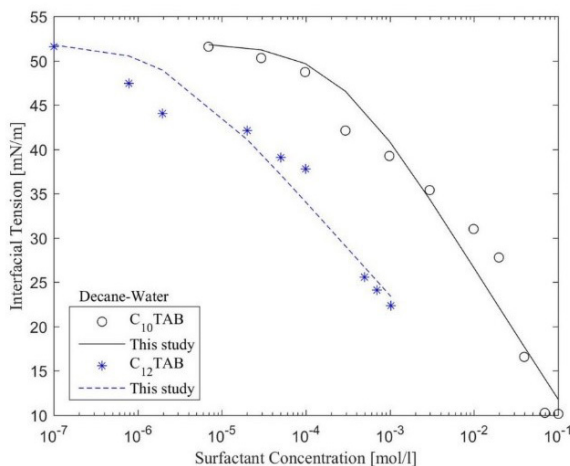


Fig. 4. Experimental and predicted interfacial tension for decane-water interface as a function of $C_{10}TAB$ and $C_{12}TAB$ concentration at 25°C. Experimental data are taken from literature [4]

شکل ۴: کشش بین‌سطحی آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده برای سطح تماس دکان - آب به صورت تابعی از غلظت $C_{10}TAB$ و $C_{12}TAB$ در دمای ۲۵°C. داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۴] استخراج شده است.

می‌شود و تا رسیدن به CMC حدود 10^5 برابر غلظت اولیه سورفکتانت نیاز است. در اینجا، مقدار بسیار کمی از مولکول‌های $C_{10}TAB$ یا $C_{12}TAB$ کشش بین‌سطحی را تغییر داده است.

اگرچه در بعضی از نقاط آزمایشگاهی کشش بین‌سطحی با نمودار معادله جدید به دست آمده اختلاف دارد، با این حال سازگاری خوبی بین این معادله و آزمایش مشاهده می‌شود. احتمالاً این اختلاف‌ها به دلیل خطاهای آزمایشگاهی منجر شده از زمان بسیار زیاد مورد نیاز جذب سطحی در غلظت‌های کم سورفکتانت است. در این آزمایش‌ها زمان تعادلی کافی برای

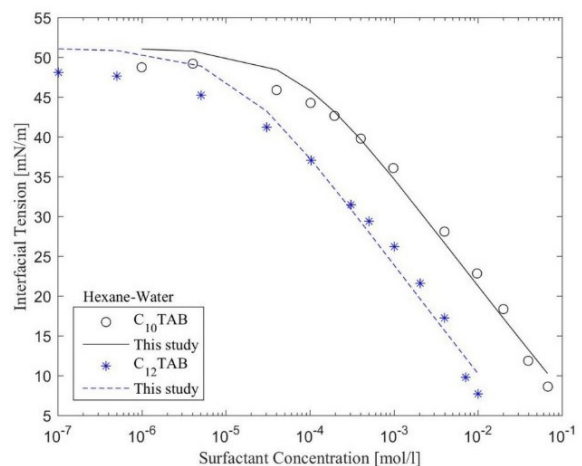


Fig. 1. Experimental and predicted interfacial tension for hexane-water interface as a function of $C_{10}TAB$ and $C_{12}TAB$ concentration at 25°C. Experimental data are taken from literature [4]

شکل ۱: کشش بین‌سطحی آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده برای سطح تماس هگزان - آب به صورت تابعی از غلظت $C_{10}TAB$ و $C_{12}TAB$ در دمای ۲۵°C. داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۴] استخراج شده است.

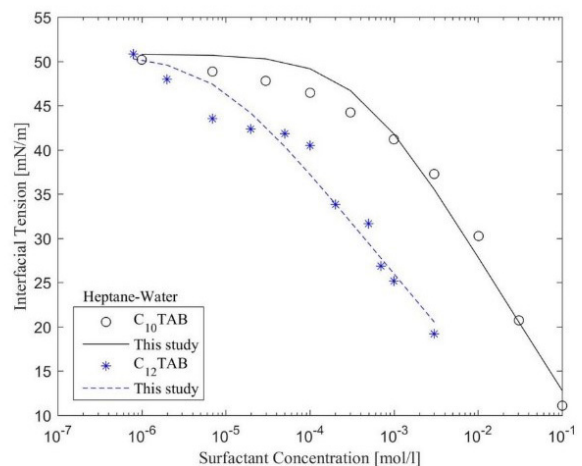


Fig. 2. Experimental and predicted interfacial tension for heptane-water interface as a function of $C_{10}TAB$ and $C_{12}TAB$ concentration at 25°C. Experimental data are taken from literature [4]

شکل ۲: کشش بین‌سطحی آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده برای سطح تماس هپتان - آب به صورت تابعی از غلظت $C_{10}TAB$ و $C_{12}TAB$ در دمای ۲۵°C. داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۴] استخراج شده است.

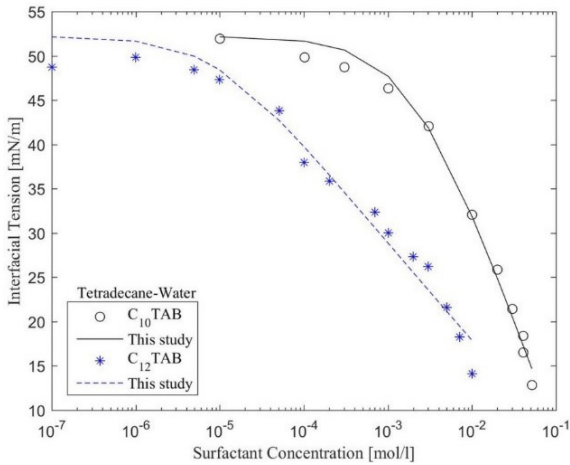


Fig. 6. Experimental and predicted interfacial tension for tetradecane-water interface as a function of C_{10} TAB and C_{12} TAB concentration at 25°C. Experimental data are taken from literature [4]

شکل ۶: کشش بین سطحی آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده برای سطح تماس تترادکان - آب به صورت تابعی از غلظت C_{10} TAB و C_{12} TAB در دمای ۲۵°C. داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۴] استخراج شده است.

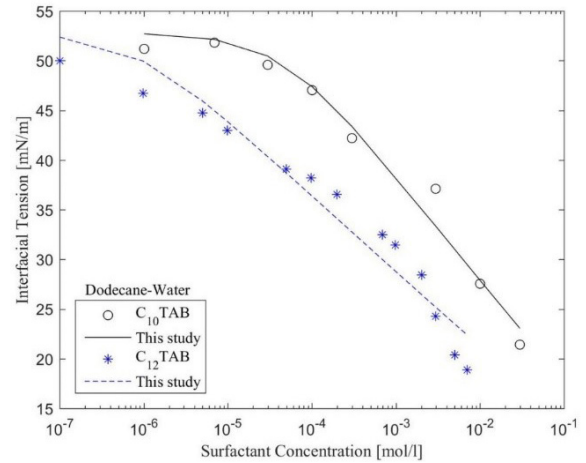


Fig. 5. Experimental and predicted interfacial tension for dodecane-water interface as a function of C_{10} TAB and C_{12} TAB concentration at 25°C. Experimental data are taken from literature [4]

شکل ۵: کشش بین سطحی آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده برای سطح تماس دودکان - آب به صورت تابعی از غلظت C_{10} TAB و C_{12} TAB در دمای ۲۵°C. داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۴] استخراج شده است.

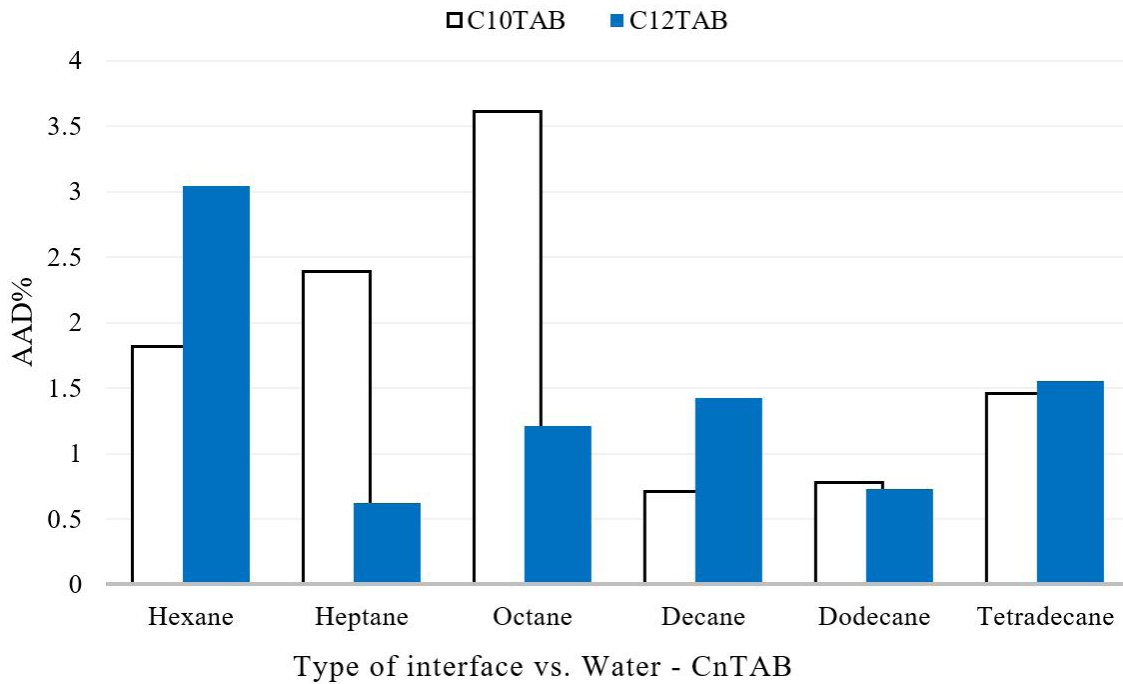


Fig. 7. Comparison of the average absolute percentage deviation (AAD%) values for alkane-water interface in the presence of C_{10} TAB and C_{12} TAB
 شکل ۷: مقایسه مقادیر درصد میانگین انحراف مطلق AAD% برای سطح تماس آلکان - آب در حضور C_{10} TAB و C_{12} TAB

۴- نتیجه گیری

بر اساس معادله شناخته شده باتلر، معادله جدیدی برای پیش‌بینی کشش بین سطحی سیستم نفت - آب در حضور سورفکتانت یونی توسعه داده شده است. پس از سازگارسازی داده‌های آزمایشگاهی با معادلات، پارامترهای مجهول معادله جدید شامل مساحت مولار (w) و ضریب توزیع توده - سطح سورفکتانت (K_s) به دست آمده‌اند. مساحت مولکول سورفکتانت در سطح تماس آلکان - آب با افزایش طول زنجیر سورفکتانت در همه سطح

آزمایشگاهی داشته است. انحراف این معادله از داده‌های آزمایشگاهی در حضور سورفکتانت C_{10} TAB در سطح تماس‌های هپتان - آب و اوکتان - آب و در حضور سورفکتانت C_{12} TAB در سطح تماس‌های هگزان - آب و تترادکان - آب، بیش‌تر از بقیه است.

Company, 1928.

- [4] N. Mucic, N. Kovalchuk, E. Aksenenko, V. Fainerman, R. Miller, Adsorption layer properties of alkyltrimethylammonium bromides at interfaces between water and different alkanes, *Journal of colloid and interface science*, 410 (2013) 181-187.
- [5] B.v. Szyszkowski, Experimental studies on capillary properties of aqueous solutions fatty acids, *Z. Phys. Chem*, 64 (1908) 385-414.
- [6] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. 1, *Journal of the American Chemical Society*, 39(9) (1917) 1848-1906.
- [7] A. Frumkin, Surface tension curves of higher fatty acids and the equation of condition of the surface layer, *Z. phys. Chem*, 116 (1925) 466-484.
- [8] E.H. Lucassen-Reynders, *Anionic surfactants: Physical chemistry of surfactant action*, Marcel Dekker, 1981.
- [9] D.A. Cadenhead, J.F. Danielli, *Progress in surface and membrane science*, Elsevier, 2016.
- [10] M.J. Rosen, D.S. Murphy, Effect of the nonaqueous phase on interfacial properties of surfactants. 2. Individual and mixed nonionic surfactants in hydrocarbon/water systems, *Langmuir*, 7(11) (1991) 2630-2635.
- [11] V. Fainerman, S. Zholob, R. Miller, Adsorption kinetics of oxyethylated polyglycol ethers at the water-nonane interface, *Langmuir*, 13(2) (1997) 283-289.
- [12] V. Fainerman, A. Makievski, R. Miller, Surfactant adsorption isotherms considering molecular reorientation or aggregation at liquid/fluid interfaces, *Reviews in Chemical Engineering*, 14(6) (1998) 373-407.
- [13] V. Kalinin, C. Radke, An ion-binding model for ionic surfactant adsorption at aqueous-fluid interfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 114 (1996) 337-350.
- [14] A. Bahramian, A. Zorbakhsh, Interfacial equation of state for ionized surfactants at oil/water interfaces, *Soft matter*, 11(32) (2015) 6482-6491.
- [15] J. Butler, 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) (1932) 348-375.
- [16] V. Fainerman, E. Lucassen-Reynders, Adsorption of single and mixed ionic surfactants at fluid interfaces, *Advances in colloid and interface science*, 96(1) (2002) 295-323.
- [17] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G. de Azevedo, *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, Pearson Education, 1998.
- [18] M.W. Vaughn, J.C. Slattery, A surface equation of state

تماس‌های بررسی شده افزایش یافته است. تفاوت در مقادیر ω و K_S برای سطح تماس‌های متفاوت بدون در نظر گرفتن داده‌های مستقلی که اثرات متقابل سورفکتانت، آب و نفت را در نظر بگیرد، به راحتی قابل تحلیل نیست. در این پژوهش تحلیل برای دو سورفکتانت در سطح تماس آلکان-آب انجام شده است و سازگاری معادله جدید به دست آمده در این مطالعه با داده‌های آزمایشگاهی مورد مطالعه در غلظت‌های کم‌تر و نزدیک به CMC رضایت بخش است.

فهرست علائم

غلظت بحرانی میسل (mol/l)	CMC
ضریب فعالیت	f
میانگین ضریب فعالیت یونی	f_{\pm}
قدرت یونی (mol/l)	I
ضریب توزیع توده - سطح جزء i	K_i
ثابت جهانی گاز	R
دما (K)	T
کسر مولی	x
میانگین کسر مولی یونی	x_{\pm}
علامت یونانی	
پتانسیل شیمیایی (Joule/mole)	μ
فشار سطحی (mN/m)	π
کشش بین سطحی (mN/m)	σ
کشش بین سطحی قبل از اضافه کردن سورفکتانت (mN/m)	σ_0
مساحت (\AA^2)	ω
زیرنویس	
جزء i ام	i
بالانویس	
مربوط به فاز توده	α و β
مربوط به سطح تماس	$\alpha\beta$
در شرایط استاندارد	0

منابع

- [1] M.J. Rosen, J.T. Kunjappu, *Surfactants and interfacial phenomena*, John Wiley & Sons, 2012.
- [2] D. Möbius, R. Miller, V. Fainerman, *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications*, Elsevier Amsterdam, 2001.
- [3] J.W. Gibbs, H.A. Bumstead, W.R. Longley, *The collected works of J. Willard Gibbs*, Longmans, Green and

- of Surfactants at the Oil– Water Interface by Neutron Reflectometry†, *Langmuir*, 25(7) (2009) 3953-3956.
- [22] N. Mucic, A. Javadi, N. Kovalchuk, E. Aksenenko, R. Miller, Dynamics of interfacial layers—experimental feasibilities of adsorption kinetics and dilational rheology, *Advances in colloid and interface science*, 168(1) (2011) 167-178.
- for a partially soluble ionized surfactant, *Journal of colloid and interface science*, 195(1) (1997) 1-7.
- [19] E. Lucassen-Reynders, Surface equation of state for ionized surfactants, *The Journal of Physical Chemistry*, 70(6) (1966) 1777-1785.
- [20] R.A. Robinson, R.H. Stokes, *Electrolyte solutions*, Courier Corporation, 2002.
- [21] A. Zarbakhsh, J. Webster, J. Eames, Structural Studies

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:

Please cite this article using:

S. Nikseresht, F. Farshchi Tabrizi, M. Riazi, Thermodynamic Investigation of Cationic Surfactants Effect on Oil-Water Interfacial Tension, *Amirkabir J. Mech. Eng.*, 50(2) (2018) 437-443.
DOI: 10.22060/mej.2017.12275.5318

