

# بررسی آزمایشگاهی جذب استاتیک ماده فعال سطحی تریتون-X ۱۰۰ روی سطح سنگ کربناته

مینا صیدی اسفهلان، میلاد عربلو، محمد حسین غضنفری\* و سعید جمشیدی

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

تاریخ دریافت: ۹۳/۲/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۳/۷/۲۸

## چکیده

تزریق مواد فعال سطحی به عنوان یکی از روش‌های مهم و اساسی در ازدیاد برداشت نفت از مخازن کربناته مطرح می‌باشد. با توجه به جذب بالای بعضی از این مواد روی سطوح کربناته، پیش بینی بازده تولید نفت در صورت استفاده از این مواد با محدودیت‌هایی مواجه می‌شود. در این مقاله، جذب ماده فعال سطحی تریتون-X ۱۰۰ روی سنگ کربناته بررسی شده است. به این منظور، محلول ماده فعال سطحی در تماس با سنگ کربناته خرد شده، قرار گرفته و پس از رسیدن به تعادل، میزان جذب آن روی سطح سنگ اندازه‌گیری شده است. مشاهده گردید که جذب این ماده در غلظت ۵۰۰ ppm به حد اشباع خود می‌رسد. با تطبیق مدل‌های جذب با نتایج حاصل از آزمایش، ایزوترم لانگ مویر به عنوان بهترین مدل با ثابت لانگ مویر برابر (grsol/gr surf) ۱۷۳/۳۴ و جذب ماکزیمم برابر (mg surf/gr rock) ۱۹/۲۳ محاسبه شده است. مقایسه جذب این ماده، روی سطوح کربناته با سطوح ماسه سنگ نشان می‌دهد که میزان جذب و تغییرات آن به خصوص در غلظت‌های بالای CMC، در سنگ کربناته به مراتب بیشتر از ماسه سنگ است. بنابراین، لازم است ترم جذب این ماده فعال سطحی و هدرروی آن هنگام تزریق در مخازن کربناته و شبیه‌سازی فرآیند تزریق در سنگ‌های کربناته، در نظر گرفته شود.

کلمات کلیدی: تریتون-X ۱۰۰، آزمایشگاهی، جذب سطحی، ایزوترم، سنگ کربناته

## مقدمه

به عنوان روشی موثر و پرکاربرد در تولید نفت باقی‌مانده پس از سیلاب زنی با آب، همواره مورد توجه مهندسیین نفت بوده است.

در تعریف ساده، ماده فعال سطحی ماده‌ای است که می‌توان با به کارگیری مقدار ناچیزی از آن، کشش سطحی بین دو فاز آب و نفت را به مقدار قابل توجهی کاهش داد. بارزترین ویژگی مواد فعال سطحی، دوگانه دوست بودن آنها است. بدین

بیشتر مخازن نفتی ایران از نوع کربناته هستند. در چنین مخازنی روش‌های معمول ازدیاد برداشت نفت مانند تزریق آب، کارایی چندانی در بهبود تولید نفت ندارد [۱]. لذا تزریق مواد فعال سطحی

\*مسئول مکاتبات

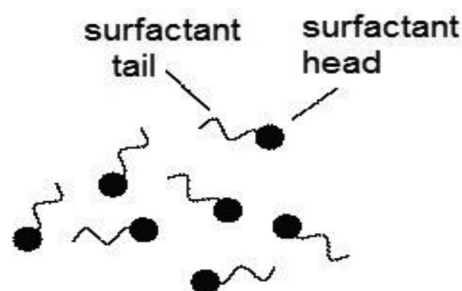
ghazanfari@sharif.edu

آدرس الکترونیکی

از این رو غلظت مواد فعال سطحی، عاملی مهم در فرآیندهای ازدیاد برداشت می‌باشد. شکل ۲ رابطه کشش سطحی به عنوان تابعی از غلظت ماده فعال سطحی را نشان می‌دهد [۶]. همان‌طور که در شکل مشخص است، در غلظت‌های کمتر از CMC مولکول‌ها به شکل مونومر هستند و کشش سطحی و بین سطحی<sup>۲</sup>، با افزایش غلظت ماده فعال سطحی، به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. اما در غلظت‌های بالای CMC، افزایش غلظت تاثیر چندانی روی کشش سطحی ندارد. بنابراین استفاده از غلظت‌های بسیار بالاتر از CMC در تزریق مواد فعال سطحی، به غیر از افزایش هزینه، نتیجه چندانی را در بر نخواهد داشت [۷]. البته در فرآیندهای تزریق، غلظت کمی بیشتر از حد بحرانی در نظر گرفته می‌شود تا از تشکیل مایسل و ماکزیمم تغییر کشش سطحی، اطمینان حاصل شود.

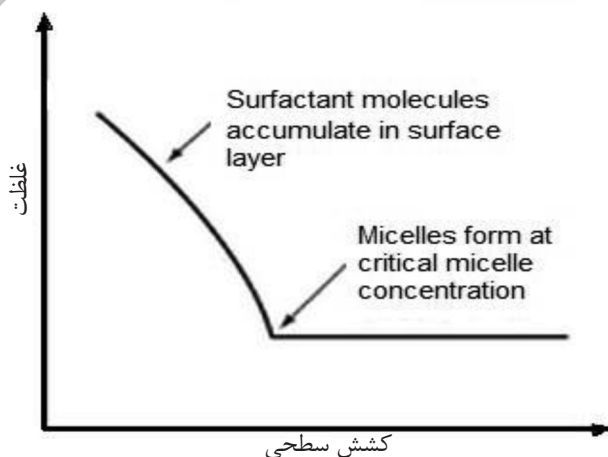
اولین مطالعات در زمینه جذب مواد فعال سطحی به حدود ۴۰ سال پیش بر می‌گردد. زمانی که اولین آزمایشات برای اندازه‌گیری میزان جذب مواد فعال سطحی متداول انجام گرفت [۸ و ۹]. در سال ۱۹۸۱ زیگلر و هندی [۱۰] اثر دما و میسر و سالتر [۱۱] تاثیر نسبت آب نفت را روی میزان جذب مواد فعال سطحی بررسی کردند.

معنا که هم دارای گروه آب‌گریز (دم آنها) و هم گروه آب‌دوست<sup>۱</sup> (سر آنها) می‌باشند (شکل ۱) [۲]. بنابراین به طور همزمان دارای ترکیبات غیر قابل حل در آب (محلول در نفت) و ترکیبات محلول در آب هستند [۳].



شکل ۱- مونومرهای ماده فعال سطحی [۲]

برای هر ماده فعال سطحی یک غلظت بحرانی تشکیل مایسل تعریف می‌شود که به اختصار CMC نامیده می‌شود. CMC برابر غلظتی است که در آن، تعداد زیادی از مولکول‌های ماده فعال سطحی روی هم انباشته شده و به تشکیل توده‌ای به نام مایسل منجر می‌شود. در محلولی با غلظت بحرانی، افزودن مجدد ماده فعال سطحی به تشکیل مایسل بیشتر منجر خواهد شد [۴]. در واقع، مواد فعال سطحی پس از تزریق به مخازن نفتی، با تشکیل مایسل بین دو فاز آب و نفت، باعث کاهش کشش بین سطحی تا مرز صفر شده و مقدار اشباع باقی‌مانده نفت را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهند [۵].



شکل ۲- شمای کلی از رابطه کشش سطحی با غلظت ماده فعال سطحی [۶]

1. lipophilic and Hydrophilic  
2. Surface and Interfacial Tension

فعال سطحی در میزان جذب پرداخته‌اند. مطالعات طباطبایی و همکارانش [۱۸] نشان می‌دهد که جذب مواد فعال سطحی آنیونی نسبت به کاتیونی روی سطح سنگ‌های کربناته بسیار بیشتر است. این امر در حضور یون‌های دو ظرفیتی افزایش می‌یابد، طوری که عملاً استفاده از مواد فعال سطحی آنیونی را ناکارآمد می‌سازد. همچنین سیتپالی و همکارانش [۶] گزارش نمودند که در سنگ‌های کربناته، توانایی مواد فعال سطحی آنیونی در تغییر تر شوندگی از نفت دوست به آب دوست نسبت به DTAB که یک ماده فعال سطحی کاتیونی متداول است، بیشتر می‌باشد [۶].

در این میان مواد فعال سطحی غیر یونی عموماً کمتر مورد توجه قرار گرفته است. لذا در این مقاله، ماده فعال سطحی غیر یونی به نام تریتون X-۱۰۰ بررسی شده است که کارایی لازم برای ازدیاد برداشت نفت را دارا می‌باشد.

یکی از متداول‌ترین روش‌های اندازه‌گیری میزان جذب مواد فعال سطحی در مقیاس آزمایشگاهی، انجام آزمایشات جذب به صورت استاتیک می‌باشد. در این روش نمونه سنگ خرده شده در تماس با محلول حاوی ماده فعال سطحی قرار داده می‌شود و پس از گذشت مدت زمان مشخص، میزان تغییر غلظت محلول که نشان‌گر میزان جذب ماده فعال سطحی می‌باشد، اندازه‌گیری می‌شود. در روش دیگر که به آن جذب دینامیک گفته می‌شود، محلول حاوی ماده فعال سطحی در نمونه سنگ مخزن تزریق شده و با اندازه‌گیری غلظت ماده فعال سطحی در خروجی، میزان جذب آن محاسبه می‌گردد. نهایتاً در هر دو روش، نتایج به صورت ایزوترم‌های جذب ارائه می‌شود.

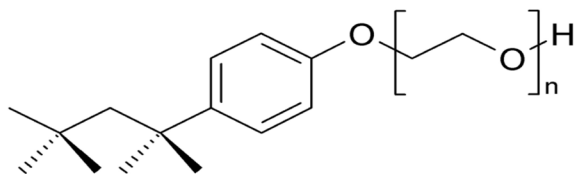
از آنجایی که نمونه‌های سنگ مورد بررسی در تحقیقات گذشته عموماً مربوط به مناطقی غیر از ایران است، کارایی لازم برای مخازن ایران را ندارد. به همین دلیل در این بررسی از نمونه سنگ مخازن ایران استفاده شده و با انجام آزمایشات

همچنین کریمرین و همکارانش [۱۲] تاثیر حضور آلکالین‌ها را در کاهش جذب مواد فعال سطحی مورد مطالعه قرار دادند. معرفی مواد فعال سطحی جدید، میزان جذب آنها، بررسی تاثیر عوامل گوناگون روی میزان جذب و یافتن روش‌هایی به منظور کاهش جذب از جمله کارهایی است که طی سال‌های گذشته به آن پرداخته شده است.

در سال ۲۰۰۴ کریگ و همکارانش [۱۳] به مطالعه جذب مواد فعال سطحی در مخازنی که تزریق CO<sub>2</sub> انجام شده، پرداختند. در سال ۲۰۰۶، هاموند و گوماری [۱۴] فرآیند آشام خود به خودی محلول حاوی مواد فعال سطحی را در مغزه نفت مدل‌سازی نمودند و جذب فرآیند را به صورت یک رابطه خطی وارد شبیه‌سازی کرده و پارامترهای آن را بر اساس تطبیق نتایج نهایی به دست آوردند. در سال ۲۰۱۲ ژو و همکارانش [۱۵]، برای بررسی نحوه جذب مواد فعال سطحی آمفوتر، OCT-1 را با غلظت ۰/۲٪ وزنی در نمونه سنگ کربناته تزریق کردند و با بررسی غلظت خروجی و میزان جذب، این ماده را از نقطه نظر جذب، ماده‌ای کاربردی در فرآیندهای تزریق معرفی نمودند. همچنین گزارش دادند که میزان جذب، با افزایش مقدار پارامتر هندسه منافذ کاهش می‌یابد. در سال ۲۰۱۳ هادی شمسی و همکارانش [۱۶] سدیم پلی‌اکریلات را به عنوان عامل کاهنده جذب مواد فعال سطحی روی سطح سنگ معرفی کردند. آنها با توجه به این مسأله که آلکالین‌های متداول مانند سدیم کربنات و سدیم هیدروکسید به عنوان افزودنی برای کاهش جذب مواد فعال سطحی هنگام تزریق در سنگ‌های حاوی انیدریت کارآمد نمی‌باشند، سدیم پلی‌اکریلات را به عنوان یک جایگزین مناسب معرفی نمودند. در سال ۲۰۱۴ لیو کویی و همکارانش [۱۷] جذب ماده فعال سطحی به نام C12 را مورد بررسی قرار دادند و جذب این ماده را تابعی از pH محیط دانستند.

برخی از محققین نیز به مطالعه تاثیر نوع ماده

وزن مولکولی آن به ترتیب  $۱/۰۶۷ \text{ gr/cc}$  و  $۶۲۵ \text{ gr/mol}$  می‌باشد. تریتون، در غلظت‌های بالای  $۲۲۰ \text{ ppm}$  تشکیل مایسل‌هایی با وزن مولکولی بیشتر از  $۸۰۰۰۰ \text{ gr/mol}$  می‌دهد. حضور گروه فنیل در این ماده فعال سطحی، موجی با طول  $۲۸۰ \text{ nm}$  را به شدت جذب می‌کند.



شکل ۳- ساختار مولکولی تریتون- $x$  [۱۹]

#### دستگاه‌های مورد استفاده

- ساکسوله برای شست‌وشوی نمونه استفاده شده است.  
- کوره‌ای از نوع بلو. ام<sup>۳</sup> برای خشک کردن سنگ استفاده شده است. برای این منظور، نمونه داخل کوره قرار گرفته و دمای کوره تا دمایی که همه سیالات درون نمونه بخار شود، بالا می‌رود. (حدود  $۱۲۰^\circ \text{C}$ )  
- الک لیزان برای الک کردن نمونه خرد شده استفاده می‌شود. الک‌هایی با مش‌بندی‌های متفاوت روی هم سوار شده و در دستگاه قرار می‌گیرند و پس از گذشت مدت زمان مشخص، نمونه الک شده و در چندین الک به صورت مش‌های متفاوت جدا می‌گردد.  
- اسپکتروفوتومتر تک پرتوی امواج مرئی/فرابنفش<sup>۴</sup> برای تعیین غلظت به کار می‌رود. با استفاده از این دستگاه که شدت نور را به صورت تابعی از طول موج اندازه‌گیری می‌کند، می‌توان با تعیین میزان جذب نور، غلظت را تعیین کرد.

#### روش انجام آزمایشات

در ابتدا، شرایط آزمایشات بیان می‌گردد. تمام آزمایشات

جذب استاتیک، مدل تعادلی متناسب با آن به دست آمده است تا بتوان با به کارگیری آن در مدل‌سازی‌های آتی، نتایجی دقیق‌تر از میزان ازدیاد برداشت و رفتار آینده مخزن هنگام استفاده از مواد فعال سطحی به دست آورد.

#### مطالعات آزمایشگاهی

در ابتدا خصوصیات ماده فعال سطحی مورد استفاده ارائه شده و در ادامه، نحوه انجام آزمایشات به اختصار آمده است.

#### خصوصیات ماده فعال سطحی

تمام مواد فعال سطحی، یک سر آب دوست و یک سر نفت دوست دارند و نسبت وزن مولکولی آنها، ظرفیت<sup>۱</sup> ماده فعال سطحی نامیده می‌شود. HLB که مخفف نسبت آب دوستی به نفت دوستی<sup>۲</sup> می‌باشد، تعیین‌کننده نحوه حلالیت ماده فعال سطحی است. برای محاسبه مقدار HLB هر ماده فعال سطحی، ابتدا باید گروه نفت دوست و آب دوست آن شناسایی گردد. سپس وزن مولکولی گروه آب دوست را به کل وزن مولکولی تقسیم کرده و نهایتاً عدد حاصل را تقسیم بر ۵ می‌نمایند. هر چه مقدار HLB ماده فعال سطحی بزرگ‌تر باشد، آن ماده در آب حلالیت بیشتری دارد و هر چه کوچکتر باشد، ماده فعال سطحی در نفت بیشتر حل شود. ماده مورد آزمایش در این پژوهش، تریتون  $x$ -۱۰۰ می‌باشد که ساختار مولکولی آن در شکل ۳ آمده است. با توجه به فرمول مولکولی این ماده  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$  ( $n = 9-10$ ) به صورت زیر محاسبه می‌شود.

$$HLB = \frac{\text{وزن مولکولی سر آب دوست}}{\text{کل وزن مولکولی}} = \frac{1}{5} * \frac{(12 * 2 + 4 + 16) * n}{(12 * 2 + 4 + 16) * n + (12 * 14 + 22 + 16)}$$

$$13 \cong (1)$$

این ماده فعال سطحی غیر یونی، مایعی بی‌رنگ و ویسکوز می‌باشد که در آب محلول بوده و دانسیته و

1. Ibalance

2. HYDROPHILE/LIPOPFILE/BALANCE

3. Blue M Standard Ultra-Temp

4. Camspec M501 Single Beam Scanning UV/Visible Spectro photometer

حمام امواج فراصوت قرار داده می‌شود.

#### رسم منحنی کالیبراسیون

محلول‌ها در دستگاه اسپکتروفوتومتر قرار داده می‌شوند. با عبور نور از آن‌ها، دو پیک جذب در ۲۲۵ nm و ۲۷۵ nm مشاهده شد. جذب اشعه با طول موج ۲۲۵ nm بسیار بالا بود که در مقادیر جذب بالا، منحنی کالیبراسیون از قوانین بیر و لامبرت پیروی نمی‌کند. از اشعه با طول موج ۲۷۵ nm استفاده گردید و برای هر محلول، میزان جذب نور با طول موج ۲۷۵ nm اندازه‌گیری شد. از این داده‌ها برای رسم منحنی کالیبراسیون استفاده می‌شود.

#### تماس محلول و سنگ

محلول‌های آماده شده از مواد فعال سطحی در غلظت‌های مختلف با مقادیر مشخص از نمونه سنگ خرد شده مخلوط می‌شوند. نسبت اختلاط به صورت ۱ gr سنگ به ازای هر ۲۰ gr محلول بوده است. محلول‌ها به مدت ۴۸ hr استراحت داده می‌شوند تا در تماس کامل با محلول قرار گرفته و جذب ماده فعال سطحی روی سطح سنگ به تعادل برسد. در ابتدا با گذر زمان میزان جذب افزایش می‌یابد، تا اینکه نهایتاً در مقداری ثابت می‌شود. در این حالت مقدار تعادلی جذب حاصل شده و این مقدار ماده جذب شده، روی سطح سنگ پایدار خواهد بود، مگر اینکه از طریق یک عامل خارجی، میزان جذب تغییر نماید.

#### جدا کردن محلول و سنگ

به منظور تعیین غلظت محلول، لازم است محلول و سنگ از هم جدا شوند. برای این کار فیلتر ۰/۲ μm مورد استفاده می‌گیرد.

#### اندازه‌گیری جذب نور پس از تماس با سنگ

پس از جداسازی خرده سنگ‌ها از محلول ماده فعال سطحی، باید غلظت آنها مشخص گردد. برای این منظور میزان جذب نور با طول موج ۲۷۵ nm توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر، اندازه‌گیری شده و توسط منحنی کالیبراسیون به غلظت معادل تبدیل می‌شود.

جذب در دما و فشار محیط انجام شده و جذب نیز به صورت استاتیک اندازه‌گیری شده است. هر چند متفاوت بودن دما و فشار با شرایط واقعی مخزن، اندکی کارایی مدل حاصل را برای شرایط مخزن تحت تاثیر قرار می‌دهد، بیشتر آزمایشات جذب در مقالات مختلف در همین شرایط انجام شده‌اند. مگر مواردی که محقق در پی مطالعه تاثیر دما یا فشار در میزان جذب بوده است. بنابراین این شرایط مبنایی است که سبب می‌شود نتایج حاصل از آن با نتایج سایر محققین از نظر میزان جذب مواد فعال سطحی مختلف، قابل مقایسه باشد.

#### آماده‌سازی نمونه سنگ خرد شده

ابتدا نمونه سنگ کربناته توسط محلول تولوئن در ساکسوله شسته شده و سپس در کوره خشک می‌گردد. نمونه تمیز پس از آماده شدن، توسط چکش خرد شده و به دانه‌های بسیار ریز تبدیل می‌شود. سپس با الک کردن توسط الک لرزان، سنگ خرد شده در اندازه دانه‌های متفاوت تقسیم‌بندی می‌گردد. با مخلوط کردن درصدهای مشخصی از هر دسته (مش‌های بین ۲۵۰ تا ۵۰۰ μm)، نمونه سنگ خرد شده آماده استفاده می‌باشد.

لازم به ذکر است که این نحوه اندازه‌گیری جذب از گذشته مرسوم بوده و با این روش، ناهمگونی سنگ تاثیری در نتایج نمی‌گذارد. بنابراین، به راحتی می‌توان میزان جذب ماده فعال سطحی را صرف‌نظر از هندسه سنگ به دست آورد. در نتیجه نتایج حاصل از این روش برای سنگ‌های مختلف و مواد فعال سطحی متفاوت با هم قابل مقایسه می‌باشد. در صورت تأثیر ناهمگونی سنگ در نتایج، نتایج مربوط به دو نوع سنگ با یکدیگر قابل مقایسه نمی‌باشد. زیرا علاوه بر نوع سنگ و یا نوع ماده فعال سطحی، هندسه سنگ نیز نتایج را تحت تاثیر قرار داده است.

#### آماده‌سازی محلول

۶ نوع محلول با غلظت‌های متفاوت از ۱۲۵ تا ۵۰۰ ppm ساخته می‌شود. به منظور انحلال کامل ماده فعال سطحی در آب، محلول‌ها به مدت ۲۰ دقیقه در

## نتایج و بحث

$$A=m*C+b \quad (۵)$$

$$m=0.0022 \quad b=-0.0565 \quad (۶)$$

پس از به دست آوردن منحنی کالیبراسیون، ۵ محلول از ماده فعال سطحی با غلظت‌های مختلف در محدوده ۱۲۵ و ۵۰۰ ppm ساخته شده و پس از ۴۸ hr تماس آنها با سنگ، میزان جذب نور با طول موج ۲۷۵ nm توسط محلول‌ها اندازه‌گیری شده است. این مقادیر توسط معادله کالیبراسیون به غلظت معادل تبدیل شده است.

در شکل ۵ غلظت اولیه و غلظت پس از تماس با سنگ، برای محلول‌های ساخته شده رسم شده است. فاصله این نمودارها بیان‌گر میزان جذب ماده فعال سطحی در تماس با سنگ می‌باشد که با کم کردن غلظت ماده فعال سطحی پس از تماس با سنگ از غلظت اولیه آن در محلول به دست می‌آید.

## تطبیق با مدل‌های تعادلی جذب

در ابتدا به منظور آشنایی اولیه، مدل‌های لانگ مویر و فرنلایش به اختصار معرفی شده‌اند.

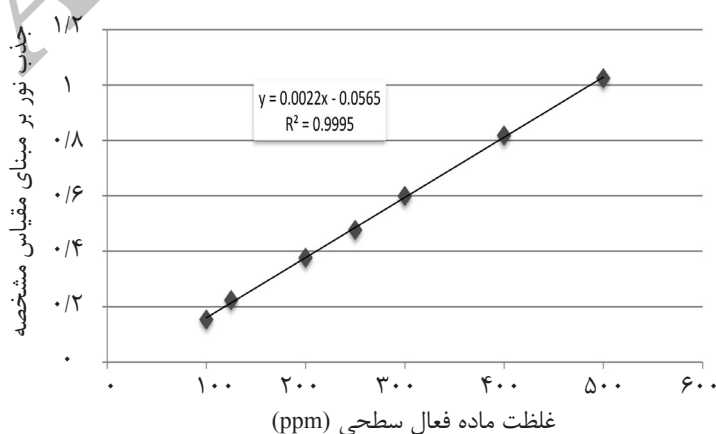
ایزوترم لانگمویر<sup>۱</sup>: این رابطه به شکل زیر بیان می‌شود [۲۱]:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{max}K_L C_e} + \frac{1}{\Gamma_{max}} \quad (۷)$$

در این رابطه،  $\Gamma$  (g/kg) مقدار ماده فعال سطحی جذب شده،  $K_L$  (L/g) ثابت تعادلی لانگ مویر و  $C_e$  (g of chemical)/(L of water phase) غلظت تعادلی فاز آبی<sup>۲</sup> می‌باشد.

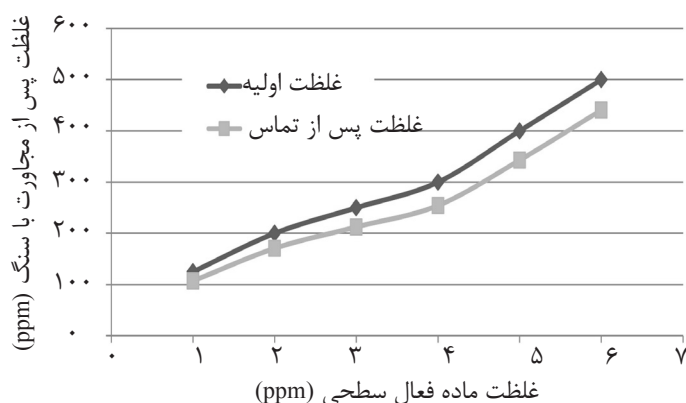
## تحلیل نتایج آزمایشگاهی جذب استاتیک تریتون x-۱۰۰

محلول‌هایی از آب و ماده فعال سطحی با ۷ غلظت ساخته شد و با عبور نور از محلول در دستگاه اسپکتروفوتومتری، پیک جذب نور در طول موج ۲۷۵ nm مشاهده گردید. این طول موج که در محدوده ۲۶۰ تا ۲۸۰ nm است، به حضور گروه فیل در ساختار مولکولی این ماده مربوط می‌شود [۲۰]. سپس میزان جذب نور با طول موج ۲۷۵ nm برای تمام محلول‌ها با دستگاه اسپکتروفوتومتری اندازه‌گیری و ثبت شده است. براساس قوانین بیر و لامبرت رابطه بین غلظت محلول و نور جذب شده به صورت خطی است و معمولاً در محدوده‌ای که جذب با غلظت رابطه خطی دارد، تعیین غلظت مواد انجام می‌شود. منحنی کالیبراسیون برای نتایج به دست آمده در شکل ۴ رسم شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، رابطه بین غلظت محلول و نور جذب شده به صورت خطی است و می‌توان برای هر محلول، با اندازه‌گیری میزان جذب نور، غلظت محلول را محاسبه نمود. رابطه خطی به دست آمده، بیان‌گر تبعیت این محلول از قوانین بیر و لامبرت است. رابطه زیر معادله خطی منحنی کالیبراسیون را نشان می‌دهد. در این رابطه، منظور از A میزان جذب نور و C غلظت ماده فعال سطحی می‌باشد.



شکل ۴- نمودار کالیبراسیون

1. Langmuir Adsorption Isotherm  
2. Aqueous



شکل ۵- نمودار غلظت اولیه محلول حاوی ماده فعال سطحی و غلظت آن پس از مجاورت با سنگ

آنها بر حسب وزن ماده فعال سطحی جذب شده به ازای وزن سنگ، مورد نیاز است. لذا تبدیلات زیر صورت می‌گیرد:

$$\text{میزان جذب (ppm)} \times \left( \frac{mg}{g_{rock}} \right) = \Gamma$$

$$0.001 \frac{mgsurf}{gr\ solution} \times 20gr \frac{solution}{gr\ rock} \quad (10)$$

داده‌های حاصل با سه معادله جذب بررسی شده‌اند که نتایج این بررسی در شکل‌های ۶ تا ۸ رسم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود معادله لانگ مویر کمترین رگرسیون را داشته است. بنابراین این معادله به عنوان معادله جذب انتخاب شده است. نهایتاً معادله لانگ مویر به صورت زیر به دست می‌آید:

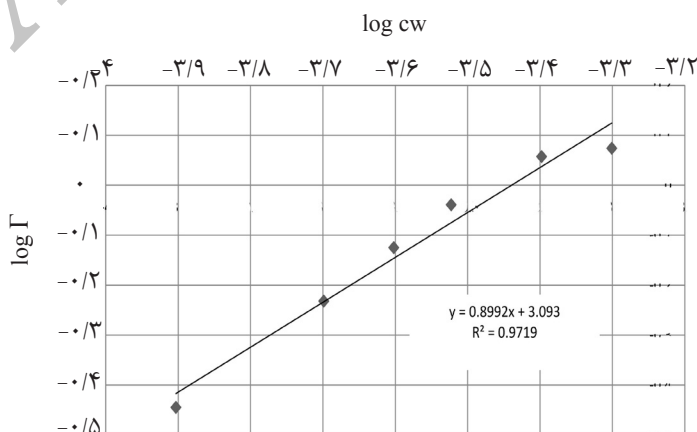
ایزوترم فرندلیش: مطابق این رابطه، اگر غلظت تعادلی ماده حل شونده در محلول ( $C_e$ )، به توان  $1/n$  رسانده شود، آنگاه عبارت  $\Gamma/C_e^{1/n}$  که در آن  $\Gamma$  مقدار جذب شده است، در دمای مشخص مقداری ثابت می‌باشد.

$$\Gamma = K_f C_e^{(1/n)} \quad (8)$$

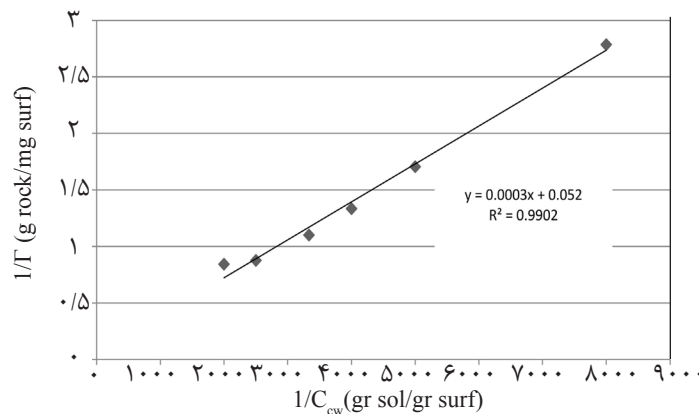
$$\log \Gamma = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

در این رابطه  $K_f$  ثابت تعادلی فرندلیش و  $n$  ثابت فرندلیش می‌باشد [۲۲].

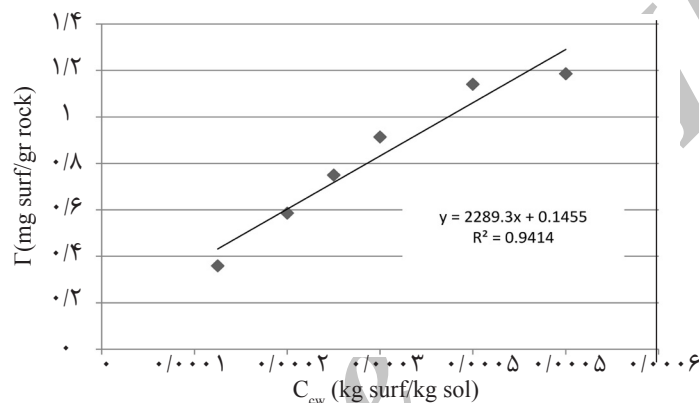
با توجه به نتایج آزمایش، مقادیر محاسبه شده از روی منحنی کالیبراسیون بر حسب ppm می‌باشد، در حالی که برای اعمال در معادلات جذب، مقدار



شکل ۶- نمودار تطبیق نتایج با معادله فرندلیش



شکل ۷- نمودار تطبیق نتایج با معادله لانگمویر



شکل ۸- نمودار تطبیق نتایج با معادله خطی

می‌کند و تنها یک لایه از ماده جذب شده ایجاد می‌شود.

۳- انرژی جذب در تمام نقاط با هم یکسان است و هیچ یک از مولکول‌های جذب شده امکان انتقال در سطح جاذب یا برهم‌کنش با مولکول‌های مجاور را ندارد.

۴- فرآیند جذب شامل دو فرآیند متقابل جذب ماده و جدا شدن آن از سطح جامد می‌باشد و بین این دو فرآیند، تعادل برقرار است.

۵- همان‌طور که در شکل ۸ نیز مشخص است، با افزایش میزان غلظت ماده فعال سطحی، میزان جذب آن روی سطح سنگ افزایش می‌یابد تا اینکه در غلظت حدود ۵۰۰ ppm جذب به اشباع خود می‌رسد. به عبارتی چنانچه غلظت ماده فعال سطحی از این مقدار تجاوز کند، میزان جذب آن روی سطح سنگ، تغییری نخواهد داشت.

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{max} K_L C_e} + \frac{1}{\Gamma_{max}} \rightarrow$$

$$\Gamma_{max} = 19.23 \frac{mgsurf}{gr\ rock}, K_L = 173.34 \frac{grsol}{gr\ surf} \quad (11)$$

$\Gamma_{max}$  بیان‌گر ماکزیمم مقدار جذب می‌باشد که به صورت تئوری در غلظت بی‌نهایت از ماده فعال سطحی حاصل می‌شود.  $K_L$  نیز ثابت لانگ مویر است.

ایزوترم لانگ مویر بر مبنای یک سری فرضیات می‌باشد که تطبیق نتایج با این ایزوترم نشان‌گر نزدیک بودن مکانیسم جذب به مکانیسم فرض شده در این ایزوترم است. براین اساس مکانیسم جذب به صورت زیر شرح داده شده می‌شود [۲۱]:

۱- جذب تنها در مناطق خاص از سطح جاذب رخ می‌دهد و ماده جذبی با کل سطح جاذب درگیر نمی‌باشد.

۲- هر کدام از این نقاط تنها یک مولکول را جذب



می‌شوند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، هر دو نمودار در غلظت حدود ۵۰۰ ppm به ماکزیمم میزان جذب رسیده‌اند. یعنی غلظت اشباع جذب برای هر دو نوع سنگ در این ماده فعال سطحی یکسان است.

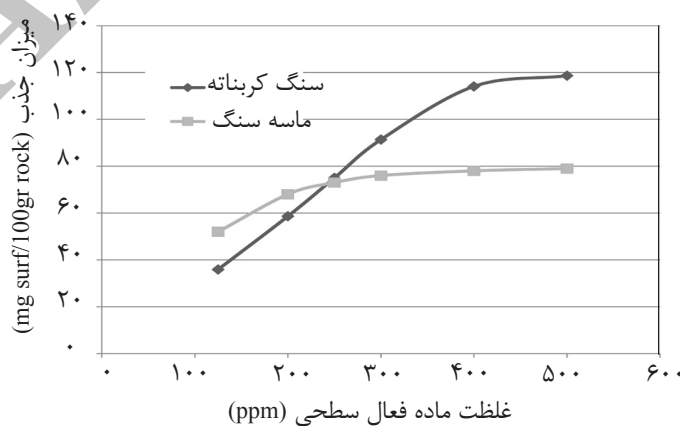
وابستگی میزان جذب به غلظت ماده فعال سطحی در مورد ماسه سنگ‌ها بسیار کمتر از سنگ‌های کربناته است. به طوری که تغییر غلظت ماده فعال سطحی از ۱۰۰ ppm تا ۵۰۰ ppm در مجاورت ماسه سنگ‌ها، میزان جذب را  $27 \text{ mg surf}/100\text{gr rock}$  تغییر داده است که می‌توان آن را تقریباً ثابت فرض کرد. در حالی که در سنگ‌های کربناته تغییرات بسیار زیاد است ( $82 \text{ mg surf}/100 \text{ gr rock}$ ). میزان جذب در غلظت‌های بالای CMC نیز برای سنگ کربناته نسبت به ماسه سنگ بسیار بالاتر است. (حدود ۱/۵ برابر).

با توجه به موارد ذکر شده، در مورد سنگ‌های کربناته نمی‌توان از میزان جذب در مدل‌سازی‌های تزریق صرف نظر نمود و پیشنهاد می‌گردد از مدل جذب ارائه شده، در شبیه‌سازی‌های تزریق استفاده شود.

### مقایسه میزان جذب تریتون-X-۱۰۰ روی سنگ کربناته با ماسه سنگ

آزمایشات جذب استاتیک تریتون-X-۱۰۰ روی ماسه سنگ بریا توسط کووک و همکارانش [۲۳] انجام شده است. از این نتایج برای مقایسه میزان جذب این ماده فعال سطحی روی ماسه سنگ و سنگ کربناته استفاده می‌شود. برای این منظور مقادیر جذب در غلظت‌های مورد نظر، از روی نمودارهای جذب [۲۳] به دست آمده و نهایتاً مقایسه میزان جذب به صورت منحنی در شکل ۹ آمده است.

در غلظت‌های پایین‌تر از ۲۴۰ ppm، میزان جذب در ماسه سنگ بیشتر از کربناته است. اما در غلظت‌های بالاتر، میزان جذب در سنگ‌های کربناته بیشتر می‌شود. از آنجایی که غلظت بحرانی تشکیل مایسل در این نوع ماده فعال سطحی حدود ۲۲۰ ppm می‌باشد، به نظر می‌رسد علت این تفاوت در میزان جذب، به حضور مایسل‌ها و تفاوت نحوه برهم‌کنش آنها با سطح سنگ کربناته و ماسه سنگ مربوط باشد. در واقع مایسل‌ها تمایل بیشتری به جذب روی سنگ کربناته دارند، در حالی که مونومرها روی سطح ماسه سنگ بیشتر جذب



شکل ۹- نمودارهای جذب ماده فعال سطحی روی سنگ کربناته و ماسه سنگ

### نتیجه گیری

تغییرات جذب بسیار زیاد است (mg surf/100 gr rock 82) و میزان جذب در غلظت‌های بالای CMC برای سنگ کربناته حدود ۱/۵ برابر ماسه سنگ می‌باشد. این امر لزوم در نظر گرفتن ترم جذب در مدل‌سازی پدیده تزریق در سنگ‌های کربناته را نشان می‌دهد. بر این اساس، پیشنهاد می‌شود برای مدل‌سازی فرآیند تزریق در مخازنی که از این ماده فعال سطحی به منظور ازدیاد برداشت استفاده می‌شود، ایزوترم لانگ مویر به دست آمده مورد استفاده قرار گیرد.

### تشکر و قدردانی

بدین وسیله از شرکت نفت و گاز پارس به خاطر حمایت از این پژوهش تشکر و قدردانی می‌گردد.

### علائم و نشانه‌ها

$C_e$ : غلظت تعادلی (g of chemical)/(L of water phase)  
 $K_L$ : ثابت تعادلی لانگ مویر (L/g)  
 $K_f$ : ثابت تعادلی فرندلیش (L/g)  
 $n$ : ثابت توانی فرندلیش (-)  
 $\Gamma$ : مقدار ماده جذب شده (g/kg)

در این مقاله، جذب ماده فعال سطحی تریتون ۱۰۰ روی سطح سنگ کربناته خرد شده مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که هر چه غلظت Tx-100 در محلول بالاتر می‌رود، میزان جذب آن روی سطح سنگ کربناته نیز افزایش می‌یابد، تا اینکه در غلظت حدود ۵۰۰ ppm جذب به اشباع خود می‌رسد. با تطبیق مدل‌های جذب متداول با نتایج حاصل از آزمایش، ایزوترم لانگ مویر به عنوان بهترین مدل به دست آمده است. ثابت لانگ مویر برای این ماده برابر (gr rsol/gr surf) ۱۷۳/۳۴ و جذب ماکزیمم برابر (mg surf/gr rock) ۱۹/۲۳ محاسبه شده است. تطبیق نتایج با معادله لانگ مویر نشان می‌دهد که جذب تریتون x-۱۰۰ تنها در محل‌های هموزن خاص از سطح سنگ کربناته و به صورت تک لایه رخ می‌دهد.

مقایسه جذب این ماده، روی سطوح کربناته با سطوح ماسه سنگ نشان می‌دهد که تغییر غلظت Tx-۱۰۰ از ۱۰۰ ppm تا ۵۰۰ ppm در مجاورت ماسه سنگ‌ها تاثیر کمی در میزان جذب داشته است (27 mg surf/100gr rock) که می‌توان آن را تقریباً ثابت فرض کرد. در حالی که در سنگ‌های کربناته

### مراجع

- [1]. Strand S., Standnes D. C. and Austad T., "Spontaneous imbibition of aqueous surfactant solutions into neutral to oil-wet carbonate cores: effects of brine salinity and composition," Energy & Fuels, Vol. 17, No. 5, pp. 1133-1144, 2003.
- [2]. Rangel-Yagui C. O., Junior A. P. and Tavares L. C., "Micellar solubilization of drugs," J. Pharm Pharmaceut Sci., Vol. 8, No. 2, pp. 147-163, 2005.
- [3]. Rosen M. J. and Kunjappu J. T., "Surfactants and interfacial phenomena," 4<sup>th</sup> ed., Wiley, 2012.
- [4]. Borzenkov M. and Hevus O., "Surface active monomers," Synthesis, Properties, and Application, Springer, 1<sup>st</sup> ed, 2014
- [5]. Levitt D. B., Jackson A. C., Heinson C., Britton L. N., Malik T., Dwarakanath V. and Pope G. A. "Identification and evaluation of high-performance EOR surfactants," SPE Res. Eval. & Eng., Vol. 12, No. 2, pp. 243-253, 2009.
- [6]. Seethepalli A., Adibhatla B. and Mohanty K. K., "Wettability alteration during surfactant flooding of carbonate

- reservoirs," SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, 2004.
- [7]. Florence A. T. and Attwood D., "Physicochemical principles of pharmacy," 5<sup>th</sup> ed., Pharmaceutical, 2011.
- [8]. Trogus F. J., Sophany T., Schechter R. S. and Wade W. H., "Static and dynamic adsorption of anionic and nonionic surfactants," SPE Journal, Vol. 17, No. 5, pp. 337-344, 1977.
- [9]. Trogus F. J., Schechter R. S., Pope G. A. and Wade W. H., "Adsorption of mixed surfactant systems," Journal of Petroleum Technology, Vol. 13, No. 6, pp. 769-778, 1976.
- [10]. Ziegler V. M. and Handy L. L., "Effect of temperature on surfactant adsorption in porous media," SPE Journal, Vol. 21, No. 2, pp. 218-228, 1981.
- [11]. Meyers K. O. and Salter S. J., "The effect of oil/brine ratio on surfactant adsorption from microemulsion," SPE Journal, Vol. 21, No. 4, pp. 500-512, 1981.
- [12]. Krumrine P. H., Falcone J. S. and Campbell T. C., "Surfactant flooding 1: the effect of alkaline additives on IFT, surfactant adsorption, and recovery efficiency," SPE journal, Vol. 22, No. 4, pp. 503-513, 1982.
- [13]. Grigg R. B., Bai B. and Liu Y., "Competitive adsorption of a hybrid surfactant system onto five minerals, berea sandstone, and limestone," SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, 2004.
- [14]. Hamouda A. A. and Gomari K. A. R., "Influence of temperature on wettability alteration of carbonate reservoirs," SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, USA, 2006.
- [15]. Zhou X., Han M., Fuseni A. B. and Yousef A. A., "Adsorption of an amphoteric surfactant onto permeable carbonate rocks," SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, 2012,
- [16]. Shamsijazeyi H., Hirasaki G. and Verduzco R., "Sacrificial agent for reducing adsorption of anionic surfactants," SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Woodlands, Texas, USA, 2013.
- [17]. Cui L., Ma k., Abdala A. A., Lu L.J., Tanakov I., Biswal S. L., and Hirasaki G. J., "Adsorption of a switchable cationic surfactant on natural carbonate minerals," SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, 2014.
- [18]. Tabatabai A, Gonzalez M. V., Harwell J. H. and Scamehorn J. F., "Reducing surfactant adsorption in carbonate reservoirs," SPE Reservoir Engineering, Vol. 8, No. 2, pp. 117-122, 1993.
- [19]. Amin M. A., Ahmed M. A., Arida H. A., Kandemirli F., Saracoglu M., Arslan T., Basaran M. A., "Monitoring corrosion and corrosion control of iron in HCl by non-ionic surfactants of the TRITON-X series – Part III. Immersion time effects and theoretical studies," Corrosion Science, Vol. 53, pp. 1895–1909, 2011.
- [20]. Pavia D., Lampman G., Kriz G. and Vyvyan J., *Introduction to spectroscopy*, 5<sup>th</sup> ed., Cengage Learning, 2013.
- [21]. Gunstone F. D., Harwood J. L. and Dijkstra A. J., *The lipid handbook with CD-ROM*, 3<sup>rd</sup> ed., CRC Press, 2007.
- [22]. Bain C. D., "Penetration of surfactant solutions into hydrophobic capillaries," Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 7, pp. 3048-3051, 2005.
- [23]. Kwok W., Nasr-El-Din H. A., Hayes R. E. and Sethi D., "Static and dynamic adsorption of a non-ionic surfactant on Berea sandstone," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 78, pp. 193–209, Oct. 1993.