

key words

Surfactant
Carbonate Rock
Adsorption Isotherm
Wettability alteration

Experimental Investigation and Modeling of AOT Surfactant Adsorption on Carbonate Rock Particles

Sepideh Veiskarami ^a, Arezou Jafari ^{a*}, Aboozar Soleymanzadeh ^b

a- Chemical Engineering Department, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

b- Petroleum Department, Petroleum University of Technology, Ahwaz, Iran

Abstract

The enhancement of energy consumption and increasing demand for oil have led to using improve oil recovery methods. Chemical enhanced oil recovery methods are among the most widely used techniques. Generally, the effect of these methods has been less than the predicted amounts by the studies. One of the leading causes, could be due to the loss of chemicals by adsorption or precipitation of the surfactants on the rock surface. The mineralogy of the reservoir rocks is effective in determination of the interaction between the bulk of the fluid phase and rock surface. This effect will change in the surface charge of the adsorbent and wettability alteration of the rocks.

Research subject: In this study, the adsorption of AOT surfactant on the surface of a hydrophilic adsorbent of carbonate reservoir was investigated. For this purpose, after the preparation of rock and fluid samples, the adsorption of surfactant was investigated in concentrations below and above the CMC.

Research approach: Batch adsorption experiments were conducted to measure the amount of surfactant adsorption on the surface of carbonate rock. First different concentration of AOT solutions and carbonate rock as adsorbent were combined. After 48h, the equilibrium concentrations were determined by using the calibration curve and. The amount of surfactant adsorption can be calculated by knowing the magnitudes of equilibrium and initial concentration of the surfactant.

Main results: The results showed that by increasing the concentration of the surfactant in the liquid phase, the adsorption increased until it reaches a saturation point at the concentration of 1200 ppm. The results of the modeling showed that the Freundlich equilibrium isotherm with $1/n$ equals 0.8971 was the best fit for describing the prediction of AOT surfactant adsorption behaviour.

*To whom correspondence should be addressed:

ajafari@modares.ac.ir

مطالعه آزمایشگاهی و مدل سازی جذب ماده فعال سطحی AOT بر روی ذرات سنگ کربناته

سپیده ویس کرمی^۱، آرزو جعفری^{۲*}، ابودر سلیمان زاده^۲

۱ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
۲ گروه مهندسی نفت، دانشکده نفت اهواز، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران

چکیده

روند رو به رشد مصرف انرژی و افزایش تقاضا برای نفت منجر به اعمال روش هایی برای افزایش بازیافت نفت شده است. از جمله این روش ها می توان به روش های شیمیایی ازدیاد برداشت اشاره کرد. اما عموماً تأثیر این روش ها از مقادیر پیش بینی شده توسط مطالعات، نامطلوب تر بوده است. یکی از علل عمده این امر، از دست رفتن ماده فعال سطحی از طریق جذب یا ایجاد رسوب بر روی سطح سنگ است. ترکیب کانی شناسی سنگ مخزن، در تعیین برهم کنش های بین سطح تماس مایع و جامد اثرگذار خواهد بود. این اثر به صورت تغییر در بار سطحی جاذب و تغییر ترشوندگی خواهد بود. در این پژوهش به بررسی اثر جذب ماده فعال سطحی AOT (Dioctyl sulfosuccinate sodium salt) بر روی جاذب سنگ مخزن کربناته آب دوست پرداخته شد. بدین منظور، پس از آماده سازی نمونه های سیال و سنگ، به بررسی جذب ماده فعال سطحی در غلظت های زیر CMC و بیش تر از آن پرداخته شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت ماده فعال سطحی در توده فاز مایع، جذب افزایش می یابد، تا در غلظت ۱۲۰۰ ppm به نقطه اشباع برسد. نتایج مدل سازی نشان داد که ایزوترم تعادلی فروندلیش با میزان $1/n$ مساوی با ۰/۸۹۷۱ به بهترین نحو، رفتار جذب ماده فعال سطحی AOT را پیش بینی و توصیف می کند.

پژوهش های کاربردی
مهندسی شیمی - پلیمر

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته ای
سال سوم، شماره ۳، نسخه ۱
پاییز ۱۳۹۸، صفحه ۵۰-۳۹

کلمات کلیدی

ماده فعال سطحی
سنگ کربناته
ایزوترم جذب
کنش بین سطحی

*مسئول مکاتبات:

ajafari@modares.ac.ir

مقدمه:

بین ماده فعال سطحی و سطح سنگ تشکیل می شود، واکنش های شیمیایی نیز نقش مهمی ایفا می کنند [۱۰]. همچنین پیوند های الکترواستاتیک در جذب انواع یونی ماده فعال سطحی بر جاذب های باردار اثرگذار خواهند بود [۶]. وقتی ماده فعال سطحی شامل گروه های هیدروکسیل، کربوکسیلیک، آمین و فنول باشد، جذب عمدتاً از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی رخ می دهد. جذب انواع آنیونی و صابونی از این گروه خواهد بود [۱۱-۱۳]. عوامل دیگری از جمله قدرت یونی، pH، دما، مقدار و غلظت الکتروولیت و نوع جاذب بر جذب مواد فعال سطحی تأثیر می گذارند [۷، ۱۴-۱۸].

به منظور برقراری ارتباط ریاضی بین میزان جذب تعادلی در سطح تماس مایع و جامد به غلظت تعادلی ماده فعال سطحی در فاز مایع از ایزوترم های جذب تعادلی استفاده می شود. ایزوترم های مختلف دوپارامتری و سه پارامتری در مطالعات دیگران بررسی شده است [۱۹-۲۱]. Wayman [۲۲]، با بررسی جذب یک ماده فعال سطحی آنیونی روی رس ها نشان داد که ایزوترم لانگمیر برای توصیف و پیش بینی رفتار آن ها مناسب است. همچنین Mannhardt و همکاران [۲۳]، به بررسی جذب مواد فعال سطحی آمفوتری بتائین و سولفوتائین پرداختند و نتایج کار خود را با نتایج جذب انواع آنیونی مقایسه کردند. در هر دو مورد جذب انواع آنیونی از انواع آمفوتری کم تر بود. شادی زاده و همکاران [۲۴] به بررسی جذب ماده فعال سطحی طبیعی که از درخت کنار استخراج شده بود پرداختند. آن ها از سنگ کربناته به عنوان جاذب استفاده کردند. نتایج کار آن ها نشان داد که با افزایش غلظت این ماده، میزان جذب افزایش پیدا کرده تا به نقطه اشباع برسد. همچنین دریافتند که ایزوترم فروندلیش برای پیش بینی جذب مناسب است. آن ها در پژوهش دیگری، اثر حضور نانوذره سیلیکا بر جذب ماده فعال سطحی مطالعه کردند [۲۵]. اثر نانوذرات بر جذب ماده فعال سطحی در مطالعات دیگری به طور گسترده بررسی شد [۲۶، ۲۷]. نتایج آزمایش های آن ها نشان داد که با افزایش غلظت نانوذره، میزان جذب ماده فعال سطحی کاهش می یابد؛ زیرا تمایل جذب در نانوذره آب دوست سیلیکا بیش تر است. براتی و همکاران [۲۸، ۲۹] در مطالعات خود به بررسی جذب ماده فعال سطحی طبیعی TGA روی جاذب های ماسه سنگی و کربناته، به روش هدایت الکتریکی پرداختند، آن ها از روش هوش مصنوعی برای بررسی سینتیک و دینامیک این فرایندها بهره جستند.

جذب بسیاری از مواد فعال سطحی بر روی جاذب های مصنوعی گزارش شده است. اما مرور منابع نشان می دهد که جذب ماده فعال سطحی آنیونی AOT بر

مخازن با سنگ های کربناته بخش عظیمی از منابع نفتی دنیا را تشکیل می دهند. اما ضریب بازیافت در این مخازن در مراحل اولیه و ثانویه در حدود ۴۵٪ است. لذا به منظور ازدیاد برداشت در این مخازن، از روش های ازدیاد برداشت ثالثیه استفاده می شود. مواد فعال سطحی از جمله موادی هستند که می توانند با کاهش کشش بین سطحی نفت و آب منجر به متحرک شدن نفت به دام افتاده در حفرات و تولید آن شوند. یکی از عمده ترین مشکلاتی که در حین عملیات سیلاب زنی مواد فعال سطحی ممکن است رخ دهد، سیلاب زنی غیراقتصادی و غیرمؤثر ماده فعال سطحی است. علت عمده این امر، جذب ماده فعال سطحی بر روی سنگ مخزن است. به همین جهت امکان سنجی اقتصادی استفاده از این مواد، یکی از عمده ترین جنبه های مورد توجه صنعت است. از بین رفتن ماده در اثر جذب و یا جای گیری در مکان های نامناسب باعث هدر رفت بخش عمده ای از ماده فعال سطحی می شود. جذب ماده فعال سطحی در محیط متخلخل شامل انتقال جرم و واکنش های شیمیایی می شود. در واقع، هنگامی که سطح انرژی جاذب از سطح انرژی سیال مطلوب تر باشد، مولکول های ماده فعال سطحی از توده فاز مایع جدا شده و به سطح سنگ می چسبند [۱، ۲]. جذب مواد فعال سطحی بر روی سطوح سنگ می تواند باعث کاهش اثرگذاری مواد فعال سطحی در کاهش کشش سطحی بین دو فاز شود. همچنین باعث از دست رفتن این ماده ارزشمند شده و منجر به کاهش ضریب بازیافت های حاصل از سیلاب زنی خواهد شد [۳، ۴].

فرایند جذب ماده فعال سطحی بر سطح تماس مایع و جامد، از طریق برهم کنش های پیچیده شامل برهم کنش های شیمیایی، الکترواستاتیکی، پیوندهای هیدروژنی و برهم کنش های آب گریز است [۵-۷]. در واقع، دو سازوکار اصلی منجر به جذب ماده فعال سطحی بر روی سطوح می شوند. اولین سازوکار، تعامل بین ماده فعال سطحی و سطح جاذب، و دومین سازوکار، تعاملات مولکول های ماده فعال سطحی که به عنوان اثر آب گریزی شناخته می شود. میزان اثر آب گریزی بسیار وابسته به ساختارهای مواد فعال سطحی است که در انواع ماده فعال سطحی با طول زنجیره هیدروکربوری بلند تر و شاخه های بیشتر، قوی تر خواهد بود [۸]. در واقع، پیوند آب گریزی نیروی محرکه ای است که بین مولکول های ماده فعال سطحی در توده فاز مایع و مولکول هایی که در حال حاضر بر سطح سنگ جذب شده اند، رخ خواهد داد. نتیجه این برهم کنش تشکیل تجمعات شبه مایسلی در سطح جاذب و جذب بیشتر خواهد بود [۹]. در مواردی که پیوند کوالانسی

Diffraction Standards شناسایی شد [۳۰]. ماده فعال سطحی مورد استفاده در این پژوهش، از ماده فعال سطحی AOT ساخت شرکت سیگما با درجه خلوص $>97\%$ و از انواع سولفوناته و آنیونی است، این ماده فعال سطحی، یک نمک اسیدسولفونیک (Sulfonic Acid) است که در آن گروه هیدروکسی سولفونیل (Hydroxy Sulfonyl) با حرارت و پیوند شیمیایی قوی بین اتم گوگرد و کربن به زنجیره هیدروکربنی آب‌گریز متصل شده است. از ویژگی‌های مطلوب آن می‌توان به قابلیت انحلال در آب، تجزیه زیستی، همچنین سمیت پایین آن اشاره کرد. سایر خواص این ماده فعال سطحی در جدول ۱ ارائه شده است.

برای اندازه‌گیری CMC ماده فعال سطحی مورد استفاده از یک نمونه نفت متعلق به یکی از میادین نفتی جنوب ایران استفاده شده است. ویژگی‌های نفت مورد استفاده در جدول ۲ ارائه شده است. لازم به ذکر است که برای اندازه‌گیری چگالی نفت از دستگاه DMA، گرانیروی از گرانیروی سنج‌های کنون فنسک (Cannon Fenske viscometer) برای اندازه‌گیری میزان آسفالتین موجود در نمونه از استاندارد IP-143 استفاده شد. عدد اسیدیته نیز، توسط روش تیتراسیون KOH به دست آمد. در این تحقیق، از میان روش‌های مختلف اندازه‌گیری

روی نمونه سنگ مخزن کربناته بررسی نشده است. لذا در این پژوهش، برای اولین بار، به بررسی اثر جذب ماده فعال سطحی آنیونی AOT بر سنگ‌های کربناته مخازن ایران پرداخته شده است. در این راستا، ابتدا ساختار کریستالی نمونه سنگ مخزن توسط آزمایش XRD بررسی شد. سپس به مشخصه‌سازی ماده فعال سطحی از طریق اندازه‌گیری CMC آن و تشکیل نمودار کالیبراسیون پرداخته شد. برای سنجش میزان جذب از آزمایش‌های جذب استاتیک استفاده شده است. لازم بذکر است که در این پژوهش از روش بسیار دقیق اسپکتروفوتومتری طیف‌نگاری برای تعیین غلظت‌های تعادلی استفاده شده است و در نهایت، میزان جذب در هر غلظت محاسبه شده و توسط ایزوترم‌های جذب، مدل‌سازی و پارامترهای مربوط به هر مدل محاسبه شد. نتایج این مطالعه در انتخاب ماده فعال سطحی مناسب برای مطالعات ازدیاد برداشت، بسیار حائز اهمیت است.

روش کار

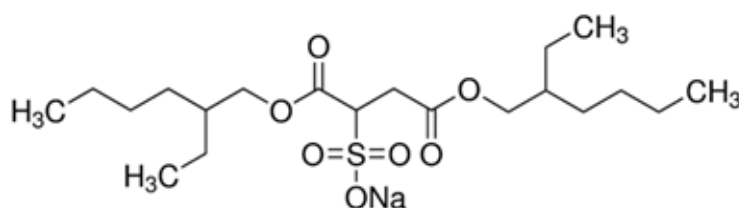
مواد مورد استفاده در پژوهش

در این پژوهش، به منظور تهیه جاذب از یک مغزه کربناته مربوط به یکی از مخازن جنوب ایران استفاده شده است. برای شناسایی ساختار کانی شناسی مغزه‌های مورد استفاده، آزمون XRD انجام شد. این روش از آن جهت که روش مستقیمی برای تعیین نوع فازها و

جدول ۱ ویژگی‌ها و خواص ماده فعال سطحی مورد استفاده

Table 1: Characteristics and properties of the used surfactant

Chemical Formulation	Atomic mass (g/mol)	Color	CMC (mmol/l) [31]	Toxity (mg/Kg)
C20H37NaO7S	444.56	White	2.55	1900



شکل ۱ ساختار شیمیایی ماده فعال سطحی [۳۱]

Figure 1: Chemical structure of the AOT surfactant

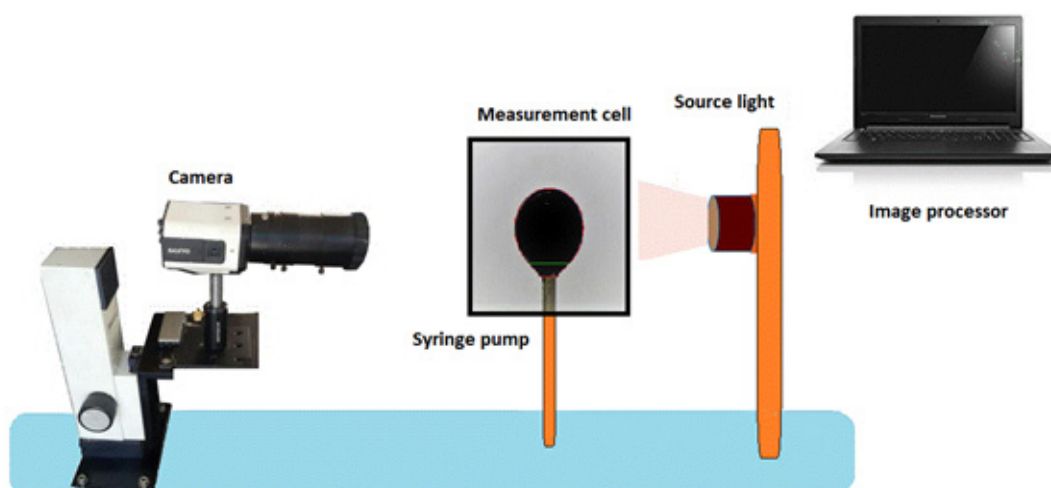
CMC، روش اندازه‌گیری کشش بین سطحی انتخاب شد. بدین منظور از دستگاه اندازه‌گیری کشش بین سطحی از قطره آویزان (Pendant Drop) مدل VIT-1000 ساخت شرکت ازدیاد برداشت فارس استفاده شد. لازم به ذکر است که اندازه‌گیری‌ها در دمای آزمایشگاه (۲۵ درجه سانتی‌گراد) انجام شد.

ساختار بلورین مواد است، دارای اهمیت ویژه است. به این منظور ساختار بلوری سنگ‌ها با استفاده از تابش $\text{Cu-K}\alpha$ و با شدت پراش در محدوده $2\theta < 90^\circ$ و با اندازه گام 0.02° درجه و زمان ۲ ثانیه در هر گام اندازه‌گیری شده است. طیف حاصل با مقایسه با داده‌های موجود در Joint Committee on Powder

جدول ۲ خواص نفت مورد استفاده در پژوهش

Table 2: Oil sample properties

Properties	Aspheltene content (%)	Acid Number (mg KOH/g oil)	Density (g/cm ³)	API	Dynamic gravity (Cp@ 25oC)
	2.99	0.91	0.899	26	15



شکل ۲ شماتیک دستگاه اندازه گیری کشش سطحی به روش قطره آویزان

Figure 2: Schematic of the IFT measuring device

استفاده از نمودارهای کالیبراسیون و دانستن غلظت اولیه و غلظت نهایی به دست می آید. لازم به ذکر است که در غلظت‌های بیش از ۱۵۰۰ mg/l، کدورت محلول بالا بوده و نمی توان از روش طیف نگاری برای تعیین غلظت‌ها استفاده کرد. با دانستن غلظت تعادلی ماده فعال سطحی، میزان جذب از طریق رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$q = \frac{m_{\text{solution}}(C_0 - C)}{m_{\text{rocksample}}} \times 10^{-3} \quad (1)$$

که در آن q میزان جذب ماده فعال سطحی روی سنگ، m_{solution} میزان جرم محلول اولیه، C_0 غلظت اولیه ماده فعال سطحی پیش از تماس با سنگ، C غلظت ثانویه پس از تماس با سنگ، $m_{\text{rocksample}}$ جرم ذرات سنگ است. در این روش دقت اندازه‌گیری‌ها ۵٪ بوده است.

بحث و نتایج

به منظور شناسایی کانی‌های موجود در نمونه‌های سنگ از تحلیل XRD استفاده شده است. در آنالیز نمونه سنگ که در جدول ۳ نشان داده شده است؛ عمده‌ترین کانی سازنده سنگ کلسیت است. همچنین حضور میزان اندکی دولومیت و سایدریت به چشم می خورد. این امر بدین معناست که از لحاظ ترکیب

شماتیک این دستگاه در شکل ۲ قابل مشاهده است.

روش انجام آزمایش‌ها

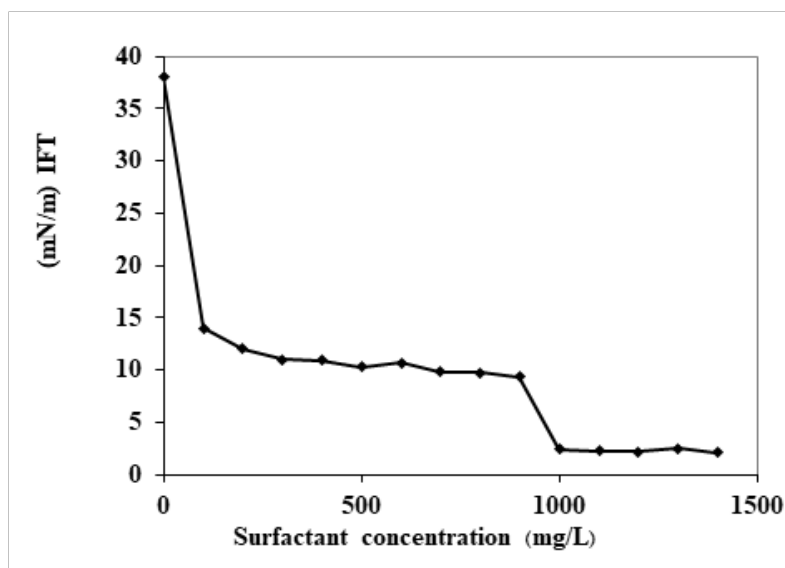
برای انجام آزمایش‌های جذب، نیاز به جذب است که از خرد کردن سنگ به دست می آید. به منظور دست‌یابی به اندازه مناسب ذرات، پس از خرد کردن سنگ با استفاده از الک‌های آزمایشگاهی اندازه ذرات مختلف آزمایش می شود. برای اندازه ذرات کوچک‌تر از ۲۰۰ میکرومتر، میزان جذب به دست آمده منفی خواهد بود، از آنجایی که در جذب AOT وجود ندارد؛ لذا میزان جذب محاسبه شده ناشی از حضور ذرات ریز مانند رس است. لذا اندازه ذرات نهایی بین ۲۱۰ تا ۳۰۰ میکرومتر (معادل مش ۷۰-۵۰) خواهد بود. پس از خرد کردن سنگ، خرده‌ها با آب مقطر شسته شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۵۰°C خشک می شوند. محلول‌های ماده فعال سطحی با غلظت‌های ۰ تا ۱۵۰۰ mg/l آماده شده‌اند و میزان جذب نور عبوری با استفاده از دستگاه OPTIZEN 3220 در بیشینه جذب دستگاه برای محلول که طول موج ۲۴۵ nm است، خوانده می شود. سپس جاذب و محلول‌ها به نسبت یک‌به‌ده مخلوط می شود. برای به دست آوردن میزان جذب، با استفاده از سانتریفیوژ و در ۵۰۰۰ rpm محلول از جاذب جدا می شود. و میزان ماده فعال سطحی جذب شده با

جدول ۳ ساختار کریستالی نمونه سنگ مورد استفاده
Table 3: Crystal structure of the rock sample

Mineral	CaCO ₃	CaMgCl ₂	FeCO ₃
Weight percent (%Wt.)	99.94	0.035	0.017

کانی شناسی این سنگ ها عمدتاً از کلسیت (CaCO₃) تشکیل شده اند و ساختار سنگ کربناته است. در واقع ساختار جاذب در این پژوهش همگن نبوده و از چند کانی تشکیل شده است.

کانی شناسی این سنگ ها عمدتاً از کلسیت (CaCO₃) تشکیل شده اند و ساختار سنگ کربناته است. در واقع ساختار جاذب در این پژوهش همگن نبوده و از چند کانی تشکیل شده است.



شکل ۳ نمودار میزان کشش سطحی بر حسب غلظت ماده فعال سطحی
Figure 3: IFT measurements in terms of surfactant concentration

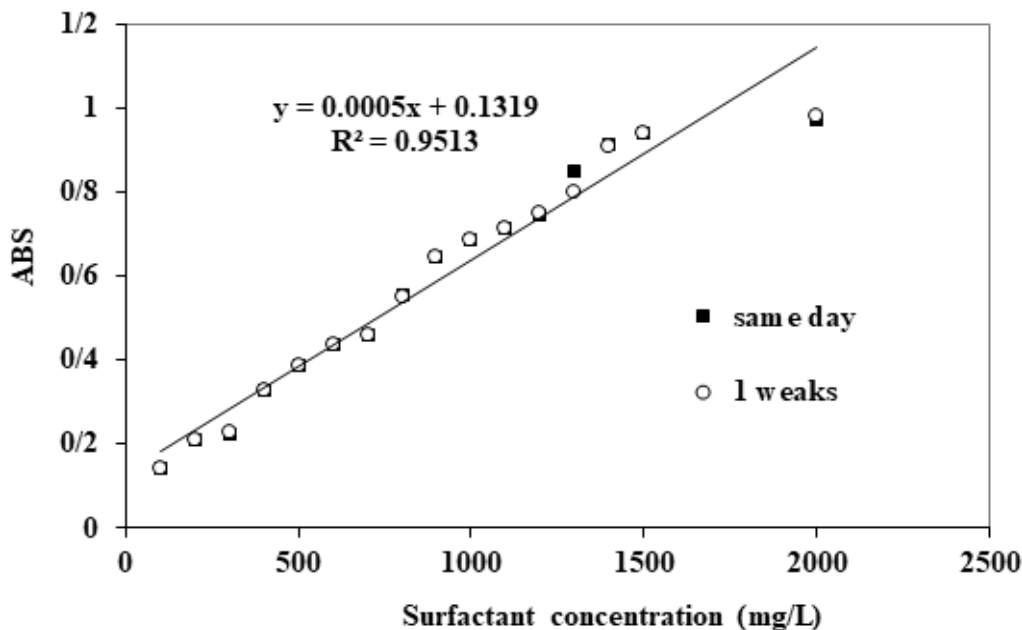
آزمایش ها، میزان جذب پس از یک هفته نیز تکرار شد. همان طور که مشاهده می شود میزان جذب پس از یک هفته تغییر محسوسی نداشته است که نشان از پایداری محلول های استاندارد دارد. همچنین همان طور که از شکل نتیجه می شود، میزان نور جذب شده و غلظت AOT رابطه ای خطی دارد. میزان جذب نور عبوری با استفاده از محلول های تهیه شده در روز اول و پس از یک هفته رسم شد تا رفتار ماده فعال سطحی پس از زمان دهی نیز مشاهده شود. مشاهدات حاکی از این بود که زمان دهی ماده فعال سطحی بر میزان نور عبوری تأثیر چندانی ندارد.

جذب ماده فعال سطحی بر روی سنگ از طریق برهم کنش های پیچیده بین آن ها به وجود می آید. این برهم کنش ها احتمالاً شامل، برهم کنش های شیمیایی، الکترواستاتیک و تشکیل پیوندهای هیدروژنی خواهند بود. شکل ۵ نمودار میزان جذب تعادلی را در غلظت های مختلف نشان می دهد. طبق این نمودار با افزایش غلظت ماده فعال سطحی میزان جذب زیاد می شود که نشان می دهد غلظت ماده فعال سطحی

به منظور اندازه گیری CMC ماده فعال سطحی از روش اندازه گیری کشش بین سطحی توسط دستگاه قطره آویزان استفاده شد. سپس مقدار کشش بین سطحی به دست آمده، بر حسب غلظت ماده فعال سطحی در شکل ۳ رسم شد.

با افزودن ماده فعال سطحی به فاز آبی، کشش سطحی آب و نفت، به طور چشمگیری کاهش می یابد. با افزایش غلظت ماده فعال سطحی، این روند ادامه خواهد یافت. اما در غلظت های بیش از ۱۰۰۰ ppm آبی تمایل به تشکیل تجمعات و ایجاد مایسل در فاز آبی بیشتر خواهد شد. لذا تشکیل تجمعات مایسلی، باعث تغییر ناگهانی خواص فیزیکی و شیمیایی محلول خواهند شد. لذا نقطه عطف مشاهده شده در نمودار، نقطه CMC محلول است که در اینجا برابر با ۱۰۰۰ ppm خواهد بود.

محلول های کالیبراسیون AOT در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد تهیه و توسط دستگاه UV و در طول موج ۲۴۵ nm که طول موج جذب بیشینه است، آنالیز شدند. غلظت محلول های مورد استفاده در محدوده

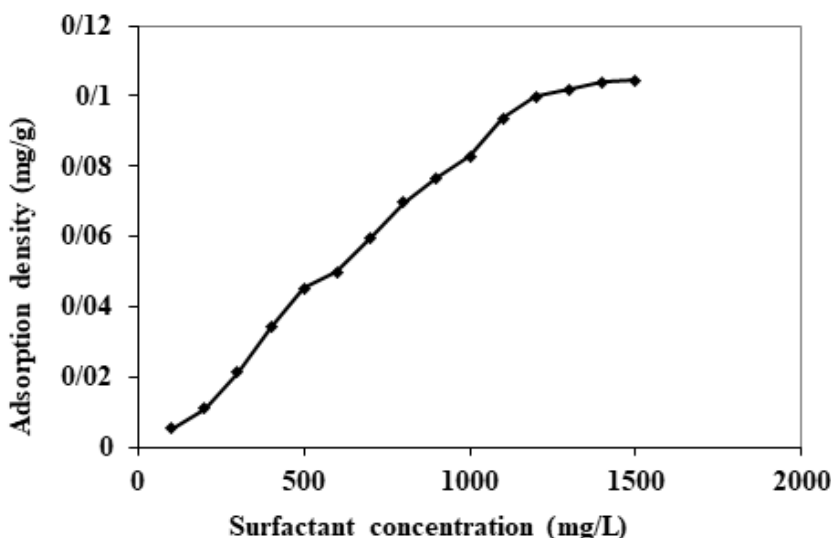


شکل ۴ نمودار کالیبراسیون جذب ماده فعال سطحی AOT در محلول‌های استاندارد (اندازه‌گیری در روز اول و پس از گذشت یک هفته از تهیه محلول‌ها)

Figure 4: Calibration diagram of AOT surfactant adsorption (measured at first day and after one week)

(Lateral Interaction) بین زنجیره هیدروکربوری مونومرهای جذب‌شده بر روی سطح سنگ و مونومرهای موجود در توده فاز مایع باشد. وجود این نیروی محرکه اضافی باعث تقویت نیروی الکترواستاتیک موجود و افزایش اندکی در میزان جذب‌شده است. اما رفته‌رفته تجمعات سطحی مونومرها باعث ایجاد شبه مایسل‌هایی (Hemimicelles) خواهد شد که ادامه جذب را با

در میزان جذب اهمیت بسزایی دارد. علت عمده آن، افزایش اختلاف غلظت بین سطح سنگ و میزان ماده فعال سطحی در توده سیال است. نکته دیگر در نمودار، تغییر شیب میزان جذب در غلظت ppm ۳۰۰ است. میزان جذب تا این غلظت با شیب زیاد افزایش می‌یابد و مونومرها به‌صورت الکترواستاتیک به جاذب می‌چسبند. در محدوده غلظت‌های ۳۰۰ تا



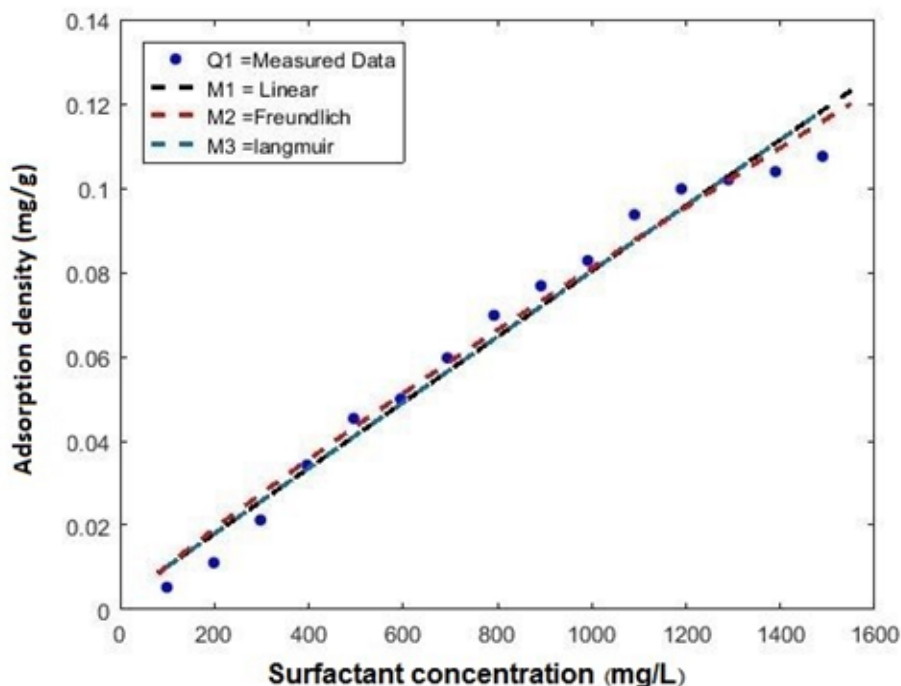
شکل ۵ نمودار چگالی جذب برحسب غلظت اولیه محلول ماده فعال سطحی

Figure 5: Adsorption density in terms of initial surfactant concentration

۱۱۰۰ ppm جذب با شیب اندکی تندتر ادامه می‌یابد. علت این امر می‌تواند برهم‌کنش‌های جانبی کنندی مواجهه کند. در غلظت‌های بیش از ۱۱۰۰ ppm میزان جذب با تغییرات بسیار اندک روبرو خواهد شد

R_L است که به عنوان عامل جداسازی یا پارامتر تعادلی شناخته می شود و از رابطه (۲) محاسبه می شود که در آن K_{ad} ثابت جذب لانگمیر و C_0 غلظت جذب اولیه است. میزان پارامتر R_L به دست آمده در این مطالعه، برای غلظت های مختلف مقداری بین صفر و یک دارد،

و به میزان تقریباً ثابتی (plateau) می رسد. علت این امر می تواند تشکیل تجمعات مایسلی در فاز مایع و کم تر بودن میزان جذب مایسلی به نسبت میزان جذب مونومرها باشد. مشاهدات مشابهی در نواحی مختلف جذب سایر انواع مواد فعال سطحی، توسط



شکل ۶ نمودار ایزوترم های خطی، لانگمیر و فروندلیش
Figure 6: Diagram of linear, Langmuir and Freundlich isotherms

که نشان دهنده میزان جذب مطلوب این ماده فعال سطحی خواهد بود.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_{ad}C_0} \quad (2)$$

در مورد ایزوترم فروندلیش (جدول ۴)، توزیع انرژی جذب سطحی به صورت نمایی در نظر گرفته می شود و توصیف کننده جذب چندلایه ای بر روی سطوح ناهمگن است. ضریب K_f نشان دهنده بیشینه میزان جذب و ضریب $1/n$ توصیف کننده شدت جذب توسط جاذب است. در این پژوهش میزان $1/n$ مساوی با $0/18971$ است که نشان از مطلوب بودن میزان جذب دارد. آزمون XRD (جدول ۳) نشان می دهد که جاذب تنها از کلسیت خالص تشکیل نشده است و احتمالاً ناخالصی هایی مانند دولومیت یا رس به همراه دارد. این ناخالصی ها، سطح ناهمگنی متشکل از گروه های مختلف از مکان های جاذب به وجود می آورد. در واقع شیمی سنگ کربناته و یون های کربنات محلول در آب تأثیر مهمی در جذب داشته و رفتار انحلالی نمک گونه ترکیبات کلسیت و دولومیت باعث متغیر بودن

دیگر پژوهشگران گزارش شده است [۲۸-۲۹، ۳۲]. به منظور بررسی بیشتر فرایند جذب ماده فعال سطحی از ایزوترم های جذب استفاده شده است. ایزوترم ها، نمودارهای جذب برحسب غلظت تعادلی در دمای ثابت هستند. در جدول ۴، از ایزوترم های دو پارامتری مطرح برای توصیف جذب ماده فعال سطحی AOT بر سطح سنگ کربناته آب دوست استفاده شده است. به منظور بررسی بیشتر جذب در سطح سنگ از این ایزوترم ها استفاده شده است. تصویر این ایزوترم ها در کنار داده های اندازه گیری شده در شکل ۶ قابل مشاهده است. میزان ضرایب با استفاده از رگرسیون غیرخطی توسط Curve Fitting Toolbox نرم افزار متلب به دست آمده و نتایج آن در جدول ۴ نشان داده شده است. اگرچه میزان ضریب رگرسیون R^2 در همه ایزوترم ها نسبتاً بالاست، اما بیش ترین مقدار، مربوط به ایزوترم جذب فروندلیش و کم ترین آن مربوط به ایزوترم جذب خطی است. ایزوترم جذب لانگمیر توصیف کننده مناسبی برای جذب تک-لایه ای مونومر ها است که بر روی سطوح همگن رخ می دهد. نکته مهم دیگر در رابطه با این ایزوترم بدون بعد

Isotherm	Equation	Parameters	
Linear	$q_e = k_l C_e$	K_l	0.0000779
		SSE	0.004125
		R^2	0.9759
		R^2_{ad}	0.9741
		RMSE	0.005633
Langmuir	$q_e = \frac{q_0 k_{ad} C_e}{1 + k_{ad} C_e}$	K_{ad}	1280000
		q_0	30.58
		SSE	0.0004125
		R^2	0.9759
		R^2_{ad}	0.9741
Freundlich	$q_e = k_f C_e^{1/n}$	K_f	0.0001649
		n	1.114
		SSE	0.0003233
		R^2	0.9811
		R^2_{ad}	0.9741

می شود.

- رفتار جذبی ماده فعال سطحی AOT، در غلظت های کم تر از CMC، تقریباً خطی است؛ در حالی که در غلظت های بیش از CMC، روند جذب کندتر خواهد شد تا به مقدار اشباع در نزدیکی ۱۲۰۰ ppm برسد.
- ایزوترم فروندلیش، با میزان $1/n$ مساوی با ۰/۸۹۷۱ مدل مناسبی برای توصیف جذب ماده فعال سطحی AOT بر سطح سنگ کربناته خرد شده است.

بار سطحی جاذب شده است. بیش ترین همبستگی در ایزوترم های جذب با این ایزوترم وجود دارد که فرضیه جذب چندلایه ای و وجود جاذب ناهمگن را تأیید می کند.

نتیجه گیری

در این مطالعه به بررسی اثر جذب ماده فعال سطحی AOT، بر روی سطح سنگ کربناته خرد شده پرداخته شد و نتایج زیر به دست آمد.

- در غلظت های اولیه، با افزایش غلظت ماده فعال سطحی، میزان جذب به صورت تقریباً خطی، دو برابر می شود. اما رفته رفته از مقدار این تغییرات کاسته

علامت	معادل انگلیسی	معادل فارسی
AOT	Aerosol OT (Dioctyle sulfosuccinate sodium salt)	ماده فعال سطحی AOT
C	Concentration of adsorbate in solution after equilibrium	غلظت تعادلی ماده فعال سطحی در فاز مایع
C ₀	initial concentration of surfactant in solution	غلظت اولیه ماده فعال سطحی در فاز مایع
CMC	critical micelle concentration	غلظت بحرانی تشکیل مایسل
IFT	interfacial tension	کشش بین سطحی
K _{ad}	Langmuir isotherm equilibrium binding constant	ثابت جذب ایزوترم لانگمیر
K _f	Freundlich isotherm constant	ثابت جذب ایزوترم فروندلیش
K _l	Linear isotherm constant	ثابت جذب ایزوترم خطی
m _{solution}	Mass of solution	جرم محلول
m _{rocksample}	Mass of rocksample	جرم نمونه سنگ
n	exponent in Freundlich isotherm	پارامتر توانی ایزوترم جذب فروندلیش
q	Initial concentration of surfactant	غلظت اولیه ماده فعال سطحی
q ₀	Theoretical monolayer capacity of Langmuir isotherm	ظرفیت تئوری تک لایه در ایزوترم لانگمیر
q _e	amount of the adsorption at equilibrium	مقدار جذب در حالت تعادلی

مراجع

- 1 A. Bera, T. Kumar, K. Ojha, and A. Mandal, «Adsorption of Surfactants on Sand Surface in Enhanced Oil Recovery: Isotherms, kinetics and Thermodynamic Studies,» *Applied Surface Science*, vol. -284 pp. 2013 ,99-87.
- 2 P. A. Siracusa and P. Somasundaran, «The Role of Mineral Dissolution in The Adsorption Of Dodecylbenzenesulfonate on Kaolinite and Alumina,» *Colloids and surfaces*, vol. -26 pp. 1987 ,77-55.
- 3 T. Austad, I. Fjelde, and K. Veggeland, «Adsorption VI. Nonequilibrium Adsorption of Ethoxylated Sulfonate Onto Reservoir Cores In The Presence of Xanthan,» *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. -12 pp. 1994 ,8-1.
- 4 P. E. Figdore, «Adsorption of Surfactants on Kaolinite: NaCl Versus CaCl₂ Salt Effects,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. -87 pp. 1982 ,517-500.
- 5 P. Somasundaran and R. Grieves, «Advances In Interfacial Phenomena of Particulate/Solution/Gas Systems; applications to flotation research,» in *AICHE Symposium Series*, vol. -71p. 1975 ,191.
- 6 R. Zhang and P. Somasundaran, «Advances in Adsorption of Surfactants and Their Mixtures at Solid/Solution Interfaces,» *Advances in colloid and interface science*, vol. -123 pp. 2006 ,229-213.
- 7 P. Somasundaran and L. Huang, «Adsorption/Aggregation of Surfactants and Their Mixtures At Solid-Liquid Interfaces,» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. -88 pp. 2000 ,208-179.
- 8 E. Alami, K. Holmberg, and J. Eastoe, «Adsorption Properties of Novel Gemini Surfactants With Nonidentical Head Groups,» *Journal of colloid and interface science*, vol. -247 pp. 2002 ,455-447.
- 9 S. Paria and K. C. Khilar, «A Review on Experimental Studies of Surfactant Adsorption at The Hydrophilic Solid-Water Interface,» *Advances in colloid and interface science*, vol. -110 pp 95.2004-75
- 10 A. S. Peck and M. E. Wadsworth, «Infrared Study of The Depression Effect of Fluoride, Sulphate And Chloride on The Chemisorption of Oleate on Fluorite and Barite,» in *7th International Mineral Processing Congress*, New York, 1964, pp. 2
- 11 R. O. James and T. W. Healy, «Adsorption of Hydrolyzable Metal Ions at The Oxide—Water Interface. III. A Thermodynamic Model of Adsorption,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. -40 pp. 1972 ,81-65.
- 12 L. Zhang, P. Somasundaran, J. Mielczarski, and E. Mielczarski, «Adsorption Mechanism of N-Dodecyl-B-D-Maltoside on Alumina,» *Journal of colloid and interface science*, vol. -256 pp. 2002 ,22-16.
- 13 D. Das, S. Panigrahi, P. K. Misra, and A. Nayak, «Effect of Organized Assemblies. Part 4. Formulation of Highly Concentrated Coal-Water Slurry Using A Natural Surfactant,» *Energy & Fuels*, vol. -22 pp. 2008 ,1872-1865.
- 14 S. Dick, D. Fuerstenau, and T. Healy, «Adsorption of Alkylbenzene Sulfonate (ABS) Surfactants at The Alumina-Water Interface,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. -37 pp. 1971 ,602-595.
- 15 D. Fuerstenau and T. Wakamatsu, «Effect of pH on the Adsorption of Sodium Dodecane-Sulphonate at The Alumina/ Water Interface,» *Faraday Discussions of the Chemical Society*, vol. -59 pp. 1975 ,168-157.
- 16 S. H. Wu and P. Pendleton, «Adsorption of Anionic Surfactant by Activated Carbon: Effect of Surface Chemistry, Ionic Strength, and Hydrophobicity,» *Journal of colloid and interface science*, vol. -243 pp. 2001 ,315-306.
- 17 B. Ball and D. Fuerstenau, «Thermodynamics and Adsorption Behaviour in The Quartz/Aqueous Surfactant System,» *Discussions of the Faraday Society*, vol. -52 pp. 1971 ,371-361.
- 18 M. Baviere, E. Ruaux, and D. Defives, «Sulfonate Retention by Kaolinite at High Ph-Effect of Inorganic Anions,» *SPE reservoir engineering*, vol. -8 pp. 1993 ,127-123.
- 19 I. Langmuir, «The Constitution and Fundamental Properties of Solids And Liquids. Part I. Solids,» *Journal of the American chemical society*, vol. -38 pp. 1916-2295-221,
- 20 I. Langmuir, «The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica And Platinum,» *Journal of the American Chemical society*, vol. -40 pp. 1918 ,1403-1361.
- 21 H. Freundlich, «Over The Adsorption in Solution,» *J. Phys. Chem*, vol. 7 -5pp. -1100

- 1906 ,1107.
- 22 C. H. Wayman, «Surfactant Sorption on Heteroionic Clay Minerals,» in Intern. Clay Conf., Stockholm, 1963, pp. 350-329.
- 23 K. Mannhardt, L. L. Schramm, and J. J. Novosad, «Adsorption of Anionic And Amphoteric Foam-Forming Surfactants on Different Rock Types,» Colloids and surfaces, vol. -68 pp. 1992 ,53-37.
- 24 M. A. Ahmadi and S. R. Shadizadeh, «Adsorption of Novel Nonionic Surfactant and Particles Mixture In Carbonates: Enhanced Oil Recovery Implication,» Energy & Fuels, vol. -26 pp. 2012 ,4663-4655.
- 25 S. Emadi, S. R. Shadizadeh, A. K. Manshad, A. M. Rahimi, and A. H. Mohammadi, «Effect of Nano Silica Particles on Interfacial Tension (IFT) and Mobility Control of Natural Surfactant (Cedr Extraction) Solution in Enhanced Oil Recovery Process by Nano-Surfactant Flooding,» Journal of Molecular Liquids, vol. -248 pp. 2017 ,167-163.
- 26 Y. Wu, W. Chen, C. Dai, Y. Huang, H. Li, M. Zhao, et al., «Reducing Surfactant Adsorption on Rock By Silica Nanoparticles For Enhanced Oil Recovery,» Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. -153 pp. -283 2017 ,287.
- 27 G. Cheraghian, «Evaluation of Clay And Fumed Silica Nanoparticles on Adsorption of Surfactant Polymer During Enhanced Oil Recovery,» Journal of the Japan Petroleum Institute, vol. -60 pp. 2017 ,94-85.
- 28 A. Barati-Harooni, A. Najafi-Marghmaleki, A. Tatar, and A. H. Mohammadi, «Experimental and Modeling Studies on Adsorption of A Nonionic Surfactant on Sandstone Minerals in Enhanced Oil Recovery Process With Surfactant Flooding,» Journal of Molecular Liquids, vol. -220 pp. ,1032-1022 2016.
- 29 A. Barati, A. Najafi, A. Daryasafar, P. Nadali, and H. Moslehi, «Adsorption of A New Nonionic Surfactant on Carbonate Minerals In Enhanced Oil Recovery: Experimental and Modeling Study,» Chemical Engineering Research and Design, vol. -105 pp. ,63-55 2016.
- 30 J. Clark, «Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Card, 1961.
- 31 T. Tichelkamp, Y. Vu, M. Nourani, and G. Øye, «Interfacial Tension Between Low Salinity Solutions of Sulfonate Surfactants and Crude And Model Oils,» Energy & Fuels, vol. -28 pp. 2014 ,2414-2408.
- 32 M. A. Ahmadi and S. R. Shadizadeh, «Experimental Investigation of Adsorption of A New Nonionic Surfactant on Carbonate Minerals,» Fuel, vol. -104 pp. 2013 ,467-462.