



Investigation of the Effect of Marangoni Flow and Molecular Arrangement on the Stability of Nanoparticle-stabilized Foam- An Experimental Study

Fateme Reisi¹, Maryam Khosravi^{2*}, Behzad Rostami¹, Hamid Vatanparast² and Alireza Fathollahi¹

1. Institute of Petroleum Engineering, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Iran

2. Petroleum Engineering Research Division, Faculty of Research and Development in Upstream Petroleum Industry (FRDUPI), Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

khosravim@ripi.ir

DOI:10.22078/PR.2022.4686.3105

Received: December/25/2021

Accepted: May/08/2022

Introduction

Foam injection is one of the EOR techniques, but this method faces the challenge of stability. Extensive studies have been conducted on the stability of foam, and effective stability factors include: gravity, Marangoni effect, disjoining pressure, capillary pressure, and presence of oil [1-3]. This study has focused on the molecular arrangement in lamella and the role of Marangoni convection in foam stability in the presence of nanoparticles. Convective flow of fluids from a low surface tension (ST) point to a high surface tension point is named Marangoni flow. In a foam system, when gravity drains the lamella and liquid flows from the film to the plateau border, the bubble surface increases. Therefore, the concentration of surfactant decreases in the middle of the film. Therefore, a flow from the plateau border toward

the middle of the film occurs. This flow reduces the drainage rate and stabilizes the foam by returning the bubble to its primary shape [4,5]. Research has shown that nanoparticles increase foam stability significantly. There are several mechanisms and the phenomenon which strengthen the foam stability in the presence of nanoparticles. Some of the includes: particle detachment energy, maximum capillary pressure, repulsive forces and particle arrangement during film drainage [6-8].

Materials and Methods

Based on Table 1, two sets of experiments were done for 4 series: Ross-Miles (static tests), and surface tension measurement. Two types of surfactants as the foaming agent were utilized; 1) Hexadecyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB, purity >99.97) and 2) Sodium Dodecyl Sulfate (SDS, purity >99.969) as a cationic and an anionic surfactant, respectively.

Table 1 Experiment Series

Series	SDS	CTAB	SiO ₂
1	☑	-	-
2	-	☑	-
3	☑	-	☑
4	-	☑	☑

Hydrophilic silica nanoparticles with a mean diameter of 12-14 nm were used as stabilizing agents. Distilled water was used as the aqueous phase for surfactants and nanoparticles.

Results and Discussion

As shown in Figure 1, by increasing the concentration of the SiO_2 at the constant concentration of CTAB, the foamability decreases, but the foam stability improves. Also, Figure 2 shows, in unlike-charge system surface tension decreases as the concentration of nanoparticles increases. Foamability and surface tension reduction means less surfactant has reached the interface. Despite the surfactant molecules reduction at the interface, the foam stability boosts at the presence of CTAB. Previous studies have shown that nanoparticles are adsorbed to the interface, in the presence of CTAB^{33,34}. Therefore, it can be inferred that the nanoparticle molecules have been transferred to the interface and changed the bubbles' surface properties. Figure 3 illustrates that in like-charge system by increasing the weight percent of SiO_2 , foamability and

foam stability increase linearly. Additionally, Figure 2 demonstrates that surface tension increases as the concentration of nanoparticles increases. Foamability and surface tension improvement indicates that nanoparticles cause more surfactant molecules to be transferred to the interface due to the repulsive electric forces.

The effect of Marangoni convection is investigated using the gradient in the surface tension due to gradient in the nanoparticles concentration. The results in Table 2 show that the surface tension gradient increases with the increase in nanoparticles concentration in a like-charge system. This increase in surface tension gradient indicates the positive effect of Marangoni convection, which boosts the foam stability. Unlike SDS- SiO_2 foam, in the CTAB- SiO_2 foam system, the surface tension gradient decreases as nanoparticles concentration increases. As discussed, in the unlike-charge case, nanoparticles reach the interface; thus, solid particles at the interface change it to a solid-like surface and diminish Marangoni convection; therefore, in this case, Marangoni convection does not affect the stability of the foam.

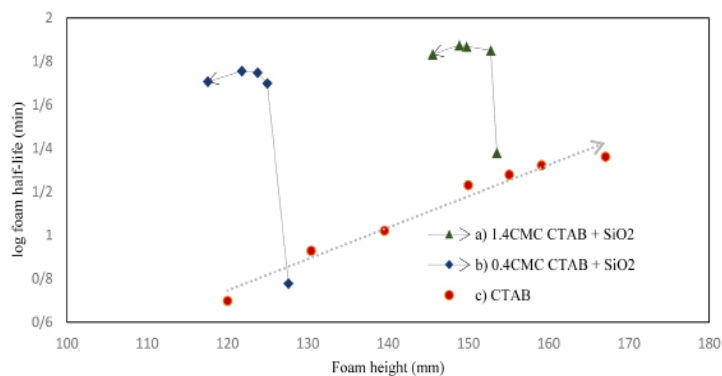


Fig. 1 Comparison of the logarithm of foam half-life (foam stability) versus foam height (foamability) for the foam with; a) 1.4 CMC of CTAB and 0.2/0.4/0.6/1 Wt.% of SiO_2 . b) 0.4 CMC of CTAB with 0.2/0.4/0.6/1 Wt.% of SiO_2 . c) CTAB (0.2-2 CMC) without presence of SiO_2 .

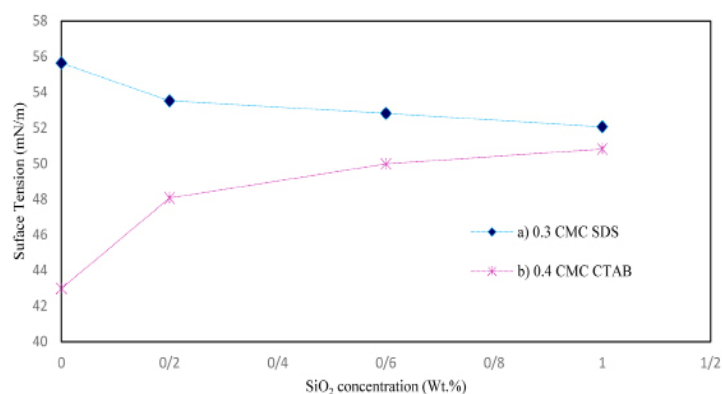


Fig. 2 Variation of surface tension versus SiO_2 concentration for SiO_2 -foam with; a) 0.3 CMC of SDS, b) 0.4 CMC of CTAB.

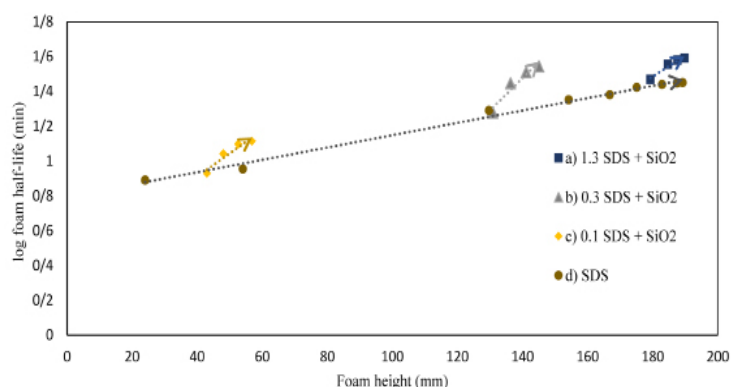


Fig. 3 Comparison of the logarithm of foam half-life (foam stability) versus foam height (foamability) for the foam with; a) 1.3 CMC of SDS + 0.8/1/1.2 Wt.% of SiO₂. b) 0.3 CMC of SDS + 0.2/0.6/1 Wt.% of SiO₂. c) 0.1 CMC of SDS + 0.2/0.4/0.6 Wt.% of SiO₂. d) 1.3 CMC of SDS-no SiO₂.

Table 2 Surface Tension Experiments Result.

SDS (CMC)	CTAB (CMC)	SiO ₂ (Wt%)	
0.3	-	0.2	1.69
0.3	-	0.6	1.81
0.3	-	1	1.93
-	0.4	0.2	6.08
-	0.4	0.6	3.43
-	0.4	1	0.77

Conclusions

In the following paragraph, the essential results of this research are highlighted.

1-The presence of the nanoparticles in like-charge foam systems increases both foamability and foam stability and reduces the surface tension. However, the presence of nanoparticles in unlike-charge foam systems reduces foamability and increases the surface tension; it significantly boosts foam stability.

2-) In like-charge cases, the repulsion forces between particles and surfactant molecules cause more molecules to reach the interface and increase stability. Also, Marangoni convection compensates for the gravity drainage and contributes to foam stability.

3- In an unlike-charge foam system, the presence of the nanoparticles- surfactant molecules complexes at interface, change interface to a solid-like surface. Although these complexes cause Marangoni flow to be lost, improve the foam stability.

References

- Green D W, Willhite G P (1998) Enhanced oil recovery, Henry L, Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers. 1-80.
- Singh R, Mohanty K (2016) Foams stabilized by in-situ surface-activated nanoparticles in bulk and porous media, SPE Journal, 21: 121-130.
- Maini B, Ma V (1984) Relationship between foam stability measured in static tests and flow behavior of foams in porous media, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, OnePetro.
- Thiele R, Brettschneider O, Repke J, Thielert H, Wozny G (2003) Experimental Investigations of Foaming in a Packed Tower for Sour Water Stripping, Industrial and Engineering Chemistry Research, 42: 1426-1432.
- Khosravi M, Bahramian A, Emadi M, Roostami B, Roayaie E (2014) Effect of Marangoni flow on recovery of bypassed oil during CO₂ injection, Journal of Petroleum Science and Engineering, 114: 91-98.
- Madadzadeh A, Sadeghein A, Riahi S (2020) The use of nanotechnology to prevent and mitigate fine migration: a comprehensive review, Reviews in Chemical Engineering, 38, 1: 1-16.
- Singh R, Mohanty K (2014) Synergistic stabilization of foams by a mixture of nanoparticles and surfactants, SPE Improved Oil Recovery Symposium, OnePetro.
- Vatanparast H, Samiee A, Bahramian A, Javadi A (2017b) Surface behavior of hydrophilic silica nanoparticle-SDS surfactant solutions: I. Effect of nanoparticle concentration on foamability and foam stability, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 513: 430-441.

بررسی اثر جریان مارانگونی و چینش مولکولی در پایداری فوم ایجاد شده توسط نانوذرات - مطالعه آزمایشگاهی

فاطمه رئیسی^۱، مریم خسروی^{۲*}، بهزاد رستمی^۱، حمید وطن پرست^۲ و علیرضا فتح اللهی^۱

۱- انستیتو مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۲- پژوهشکده مهندسی نفت، پردیس توسعه صنایع بالادستی نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۰۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۲/۱

چکیده

استفاده از نانو ذرات به همراه سورفکتانت برای تولید و پایدار کردن فوم می‌تواند باعث رفع محدودیت‌های استفاده از سورفکتانت شود و پایداری فوم را به میزان قابل توجهی افزایش دهد. هدف اصلی مطالعه حاضر بررسی و پیدا کردن نحوه چینش نانوذرات و مولکول‌های سورفکتانت در سطح تماس و تأثیر جریان مارانگونی در پایداری فوم در حضور نانوذرات است. در این مطالعه، آزمایشات برای دو سیستم فوم مختلف: (۱) نانوذرات آنیونی-سورفکتانت کاتیونی (CTAB) و (۲) نانوذرات آنیونی-سورفکتانت آنیونی (SDS) انجام شدند. برای تعیین چینش مولکول‌های سورفکتانت و نانوذرات در سطح تماس و فیلم مایع و تعیین اثر مارانگونی نتایج این آزمایش‌ها با آزمایش‌های پایه متناظر در غیاب نانوذرات مقایسه شدند. مشاهدات نشان می‌دهند اگرچه حضور نانوذرات باعث افزایش پایداری فوم در هر دو سیستم می‌شود، اما مکانیسم‌های موثر در پایداری سیستم‌ها متفاوت هستند. براساس مشاهدات، حضور نانوذرات در سیستم فوم SDS (همبار) باعث افزایش فوم‌زایی و پایداری فوم می‌شود، اما در سیستم فوم CTAB (ناهمبار) علی‌رغم کاهش فوم‌زایی، پایداری فوم افزایش می‌یابد. بنابر مشاهدات ذکر شده در سیستم همبار مؤثرترین عامل در پایداری فوم، نیروهای دافعه هستند که مولکول‌های سورفکتانت بیشتری را به سطح تماس ارسال می‌کنند. تحلیل نتایج کشش سطحی نشان داد در این سیستم جریان مارانگونی با اثر منفی تخلیه مایع در اثر گرانش مقابله می‌کند و باعث پایداری فوم می‌شود. از سوی دیگر در سیستم ناهمبار حضور نانوذرات در سطح تماس با کاهش نفوذ مولکولی و افزایش انرژی جدا کردن ذرات باعث افزایش پایداری فوم می‌شود. حضور نانوذرات در سطح تماس آن را به یک سطح جامد مانند تبدیل می‌کند و به علت الاستیسته بالای سطح جریان مارانگونی اتفاق نمی‌افتد.

کلمات کلیدی: نانوذرات، پایداری فوم، فوم‌زایی، اثر مارانگونی، چینش مولکولی

مقدمه

تزریق گاز یکی از رایج‌ترین و مرسوم‌ترین تکنیک‌های ازدیادبرداشت نفت است، اما به دلیل تحرک بالای فاز گاز (و در نتیجه، پدیده‌ی انگشتی شدن، کانال‌زنی و بالاروی ثقلی^۱) بازده نسبتاً پایینی دارد. تزریق فوم راه حل پیشنهادی برای بهبود تحرک‌پذیری گاز است. فوم از طریق کاهش تراوایی نسبی گاز به وسیله به دام انداختن گاز و نیز افزایش گرانی مؤثر گاز، سبب کاهش تحرک‌پذیری گاز و کاهش جدایش ثقلی می‌شود اما، این روش با چالش پایداری مواجه است. به همین منظور، مطالعات گسترده‌ای برای افزایش پایداری فوم و عوامل مؤثر بر آن شامل اثر گرانش، اثر مارانگونی، نفوذ مولکولی، فشار جدایش، فشار موئینگی و اثر نفت انجام شده است. در چند دهه اخیر یکی از راه‌های پیشنهادی برای افزایش پایداری فوم استفاده از نانوذرات برای افزایش پایداری است. تمرکز اصلی این مطالعه بررسی اثر مارانگونی در حضور نانوذرات، و قرارگیری مولکول‌های سورفکتانت و نانوذرات در سطح تماس، در پایداری فوم است [۸-۱]. اثر مارانگونی برای اولین بار توسط وبر برای پدیده اشک شراب مورد بررسی قرار گرفت. او ادعا کرد این پدیده به علت گرادیان تنش میان رویه اتفاق می‌افتد. در اصل، جریان همرفتی سیالات از نقطه‌ای با کشش سطحی کم تا نقطه‌ای با کشش سطحی بالا را جریان مارانگونی می‌نامند. مطالعات نشان داده‌اند در سیستم فوم، هنگام تخلیه مایع از یک فیلم به علت حرکت فیلم مایع به سمت مرز مسطح و اختلاف فشار موئینگی، فیلم در یک منطقه نازک می‌شود و باعث افزایش سطح حباب می‌شود. بنابراین در قسمت وسط فیلم نسبت به مرز مسطح غلظت سورفکتانت کمتر است، در نتیجه یک جریان از مرز مسطح به سمت وسط فیلم (عکس جریان در تخلیه فیلم مایع) در سطح مایع اتفاق می‌افتد که سرعت تخلیه را پایین می‌آورد [۹ و ۱۰].

تأثیر دیگر مارانگونی هنگامی است که حباب به دلایل مختلف کشیده می‌شود و یک افزایش سطح اتفاق می‌افتد. بنابراین، غلظت سورفکتانت در برخی قسمت‌های حباب کم می‌شود، پس مارانگونی باعث حرکت سورفکتانت روی سطح حباب و برگرداندن حباب به شکل اولیه‌اش و در نتیجه پایداری فوم می‌شود. مطالعات بررسی اثر مارانگونی در فوم نشان داده است اگرچه جریان مارانگونی باعث کاهش تخلیه فیلم مایع می‌شود اما میزان تأثیر آن وابسته به گرادیان کشش سطحی و ویسکوزیته سطحی حباب متفاوت است و در گرادیان کشش سطحی بالاتر و ویسکوزیته سطحی کمتر جریان مارانگونی تأثیر به سزاتری در پایداری فوم ایفا می‌کند [۱۱ و ۱۰]. تحقیقات نشان داده است که یکی از مؤثرترین راه‌ها برای تثبیت کف استفاده از نانوذرات است. موهانتی یک مطالعه تجربی جهت بررسی فوم پایدار شده توسط سورفکتانت-نانوذرات انجام داد. نتایج آزمایشات نشان داد که در حضور نانوذرات، نیمه عمر فوم و ضریب بازیافت نفت به طرز چشم‌گیری افزایش می‌یابد و همچنین در سیستم‌هایی که نانوذرات به سطح تماس گاز و مایع جذب می‌شوند، مقدار قابل توجهی انرژی برای حذف ذرات از سطح مورد نیاز است و این انرژی، انرژی جداسازی^۲ نامیده می‌شود. همچنین مطالعات نشان داده است در برخی سیستم‌های فوم حضور نانوذرات در سطح تماس به علت تغییر خواص سطحی باعث افزایش چشم‌گیر پایداری فوم می‌شود و در برخی از سیستم‌ها برخلاف عدم حضور نانوذرات در سطح تماس، پایداری فوم افزایش می‌یابد [۱۲-۱۷]. همان‌طور که گفته شد، مطالعات متعددی برای تعیین تأثیر نانوذرات بر پایداری فوم انجام شده است. با این حال، مطالعات کمی رفتار فوم را در سیستم‌های همبار و ناهمبار به‌طور هم‌زمان بررسی کرده‌اند.

1. Gravity Override

2. Detachment Energy

برمید (CTAB) با درجه خلوص بیش از ۹۷/۷٪ و سدیم دودسیل سولفات (SDS خلوص <۹۹/۶۹۶) به ترتیب به عنوان سورفکتانت کاتیونی و آنیونی استفاده شدند. نانوذرات آب دوست سیلیکا (SiO_2) به قطر میانگین ۱۲ تا ۱۴ nm که از شرکت نانو صدرا تهیه شدند به عنوان پایدارکننده فوم به کار رفتند. از آب مقطر جهت پراکنده ساختن سورفکتانت و نانوذرات استفاده شد.

آماده سازی محلول

به منظور به حداقل رساندن خطا، ۱۰۰ g محلول حاوی ۵ CMC سورفکتانت تهیه شده، سپس به غلظت های مورد نظر رقیق شد و همچنین به منظور جلوگیری از تشکیل ترکیب جدید به علت در معرض رطوبت قرار گرفتن سورفکتانت، روزانه قبل از انجام آزمایشات محلول جدیدی ساخته می شد. در ابتدا، سورفکتانت با استفاده از ترازوی دیجیتالی با دقت ۵ رقم اعشار وزن شد. پس از آن، آب مقطر به آرامی و با استفاده از یک پیپت کالیبره اضافه شد. در مرحله بعدی برای پراکنده شدن سورفکتانت در فاز آبی، محلول در حمام اولتراسونیک به مدت ۱ h ۲-۳ قرار داده شد. طبق محاسبات، به منظور تهیه غلظت مد نظر به چند گرم از محلول ۵ CMC، آب مقطر اضافه می شد و سپس محلول آماده شده مجدداً به مدت ۴۵ min در حمام اولتراسونیک قرار داده شد. به منظور تهیه محلول حاوی نانوذرات روش مشابهی اعمال شد و تنها به جای حمام اولتراسونیک از اولتراسونیک پروب دار (۴۰۰-UHP- شرکت پژوهش گران نانو فن آوری) به مدت ۱ h استفاده شد.

بنابراین، این مطالعه با دیدگاهی جدید طراحی شده است تا با بررسی فوم زایی، پایداری فوم و کشش سطحی در حضور و عدم حضور نانوذرات بینشی از آرایش نانوذرات در لاملا ارائه دهد. لازم به ذکر است به علت جای خالی بررسی اثر مارانگونی بر پایداری فوم حاوی نانوذرات در مطالعات انجام شده، در این مقاله با مشاهده تغییر کشش سطحی با غلظت نانوذرات تأثیر جریان مارانگونی بر پایداری فوم در حضور نانوذرات مشخص می گردد.

طراحی آزمایشات

به منظور بررسی چینهش نانوذرات و مولکول های سورفکتانت در فیلم مایع و سطح تماس، آزمایشات استاتیک (به منظور اندازه گیری فوم زایی و پایداری فوم) و کشش سطحی در حضور و عدم حضور نانوذرات انجام شدند و به منظور بررسی اثر مارانگونی گرادیان آزمایش های کشش سطحی در حضور نانوذرات مورد بررسی قرار گرفتند. آزمایشات راس میلز (آزمایش استاتیک) و اندازه گیری کشش سطحی برای چهار سری ذکر شده در **جدول ۱** انجام شد. در این جدول حضور دو نوع سورفکتانت آنیونی و کاتیونی مورد استفاده و نانوذرات در هر سری آزمایش مشخص می شود. علامت تیک به منزله حضور ماده مورد نظر در آن سری از آزمایشات است.

مواد استفاده شده

از دو نوع سورفکتانت به عنوان عامل ایجادکننده فوم استفاده شده است. هگزا دسیل تری متیل آمونیم

جدول ۱ جدول سری های آزمایشات

نانوذرات	سورفکتانت هگزا دسیل تری متیل آمونیم برمید	سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات	شماره سری
-	-	☑	۱
-	☑	-	۲
☑	-	☑	۳
☑	☑	-	۴

به اهداف مورد نظر انجام شد. مقدار cc ۵۰ از محلول‌ها در بشر ریخته شده و پس از ۲۰ min در دستگاه سیگما قرار داده شدند و در نهایت، عددی که دستگاه به آن همگرا شد به عنوان عدد کشش سطحی ثبت شد.

ارائه و تحلیل نتایج

همان‌طور که در قسمت قبل ذکر شد، دو دسته آزمایش صورت گرفت: ۱) آزمایشات استاتیک که از طریق این آزمایش‌ها، ارتفاع (قابلیت فوم‌زایی) و نیمه عمر فوم (پایداری) اندازه‌گیری شد. ۲) براساس نتایج آزمایشات استاتیک، آزمایش‌های کشش سطحی در چندین غلظت انتخابی انجام شدند. در ادامه به بررسی و تحلیل نتایج می‌پردازیم. در ابتدا، آزمایشات استاتیک برای هر دو سورفکتانت، در غیاب نانوذرات انجام شد. در غلظت‌های مختلف سورفکتانت از CMC ۵/۰ تا CMC ۲، ارتفاع فوم و نیمه عمر ثبت شدند. براساس شکل ۱ نمودار نیمه عمر فوم براساس ارتفاع فوم در غلظت‌های مختلف سورفکتانت برای هر دو مورد صعودی و کاملاً خطی است ($R^2 \sim 1$) که این نتایج با مطالعات صورت گرفته مطابقت دارد و صحت آزمایش‌ها را تأیید می‌کند [۲۰]. همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است، هنگامی که غلظت سورفکتانت افزایش می‌یابد و به علت حضور مولکول‌های سورفکتانت بیشتر در سطح تماس، کشش سطحی کاهش یافته و پایداری فوم افزایش می‌یابد که به‌طور کامل با نتایج آزمایشات استاتیک مطابقت دارد. در مرحله بعد به منظور بررسی اثر نانوذرات و تعیین آرایش ذرات در سطح تماس، دو یا سه غلظت از هر سورفکتانت انتخاب شد. برای هر دو سورفکتانت، یکی از غلظت‌های انتخابی بیشتر از CMC ۱ بود. در هر غلظت سورفکتانت، غلظت‌های مختلفی از نانوذرات اضافه شد. در شکل ۳ نیمه عمر فوم براساس ارتفاع فوم برای سری‌های یک و سه رسم شده است

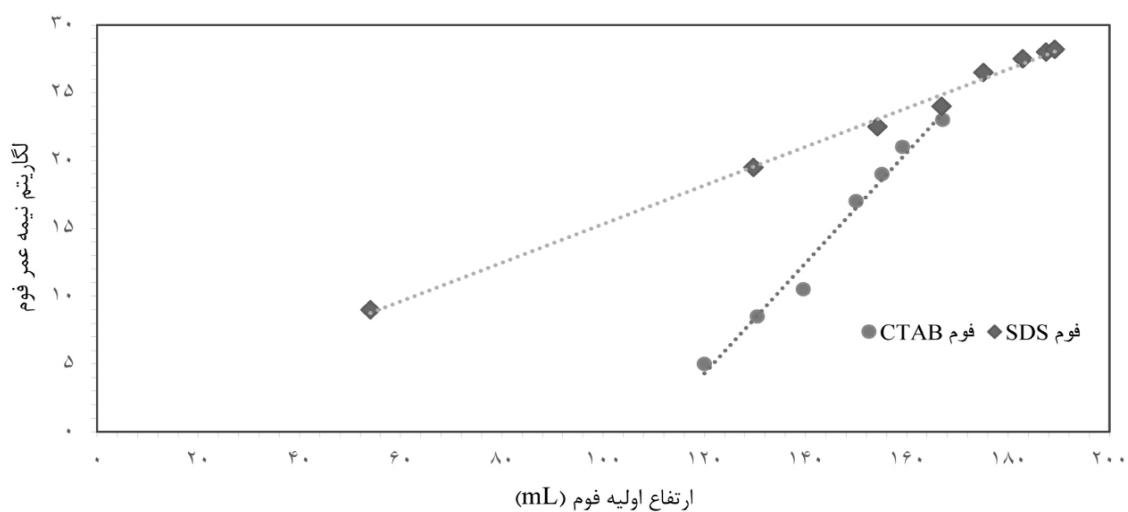
به منظور ترکیب کردن محلول‌های حاوی نانوذرات و سورفکتانت، محلول حاوی سورفکتانت روی استیرر مغناطیسی قرار داده شده و سپس محلول حاوی نانوذرات با استفاده از سرنگ و به صورت قطره‌ای اضافه شد و در نهایت پس از آماده شدن، محلول مجدداً به مدت ۴۵ min در حمام اولتراسونیک قرار داده شد.

اندازه‌گیری پایداری و ارتفاع فوم با استفاده از آزمایش‌های استاتیک

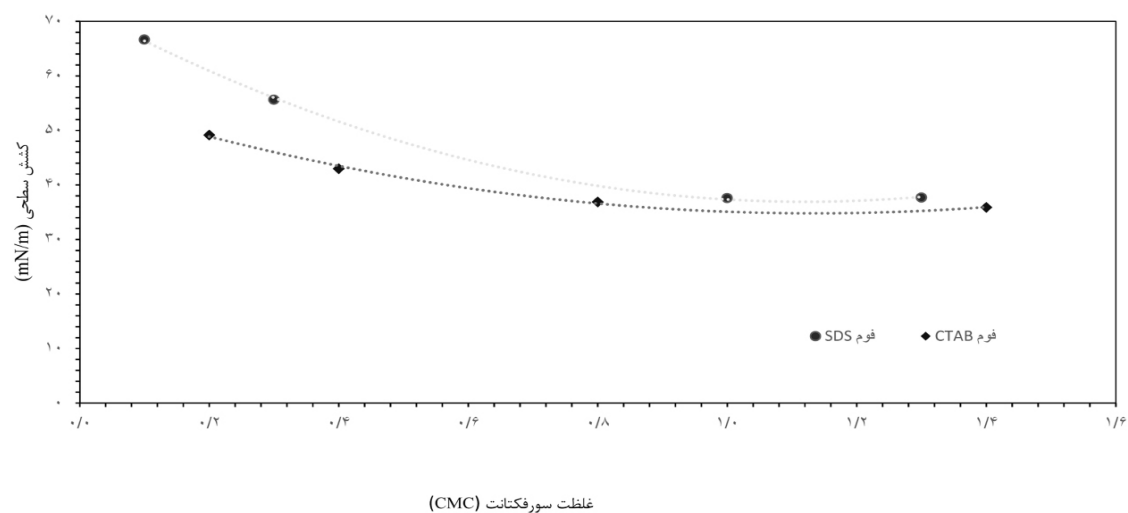
به منظور اندازه‌گیری قابلیت فوم‌زایی و پایداری فوم، آزمایش‌های استاتیک مطابق با استاندارد راس-میلز انجام شد [۱۹ و ۱۸]. مقدار cc ۲۰۰ از محلول آماده شده در بورت و cc ۵۰ در استوانه مدرج به آرامی ریخته شد. پس از ۲۰ min (جهت پایدار شدن محلول) شیر بورت باز شده و بلافاصله پس از ریختن آخرین قطره محلول، ارتفاع فوم توسط کولیس دیجیتال اندازه‌گیری شد. در نهایت، مدت زمانی که طول کشید ارتفاع فوم به نصف ارتفاع اولیه برسد، به عنوان نیمه عمر فوم ثبت شد. تمامی آزمایشات استاتیک سه مرتبه با دقت بالا تکرار شد، با این حال که خطای آزمایشات کمتر از ۵/۰٪ بود مقادیر متوسط گزارش شده‌اند. به منظور کاهش خطای آزمایش تمام آزمایش‌های مربوط به هر سورفکتانت و حتی در شرایطی که نانوذرات اضافه می‌شدند، در یک روز انجام شدند. با این روش، میزان خطا به علت تغییر دما، شرایط آزمایشگاه و حتی تحت تأثیر قرار گرفتن نتایج به علت بوی مواد شیمیایی مورد استفاده در آزمایشات دیگر به حداقل رسید.

اندازه‌گیری کشش سطحی

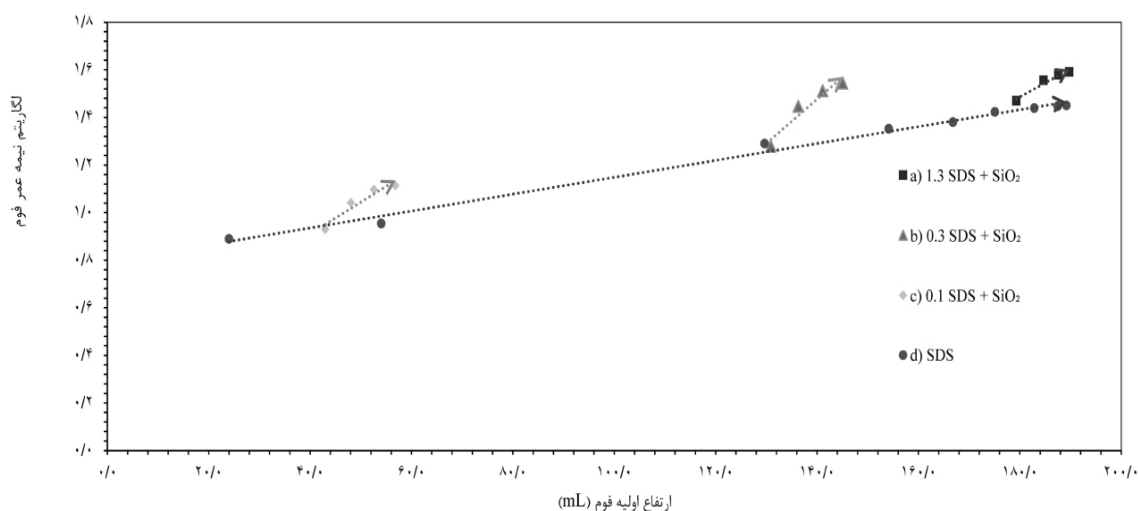
کشش سطحی محلول‌ها با استفاده از دستگاه ۷۰۰ Sigma (Biolin scientific, Sweden) اندازه‌گیری شد. تمام محلول‌ها ۴ h قبل از انجام آزمایش‌ها آماده و همه اندازه‌گیری‌ها در دما و فشار محیط انجام شده‌است. لازم به ذکر است که اندازه‌گیری کشش سطحی برای برخی از غلظت‌های انتخاب شده براساس نتایج آزمایشات استاتیک برای دست‌یابی



شکل ۱ مقایسه تغییرات نیمه عمر فوم براساس ارتفاع اولیه فوم در دو سورفکتانت SDS و CTAB



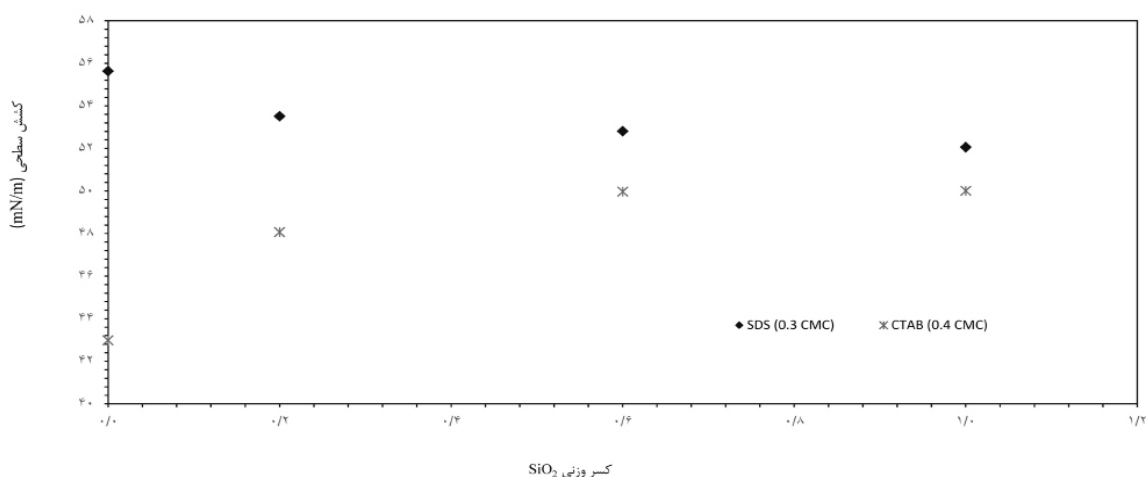
شکل ۲ تغییرات کشش سطحی براساس غلظت سورفکتانت برای فوم تشکیل شده از سورفکتانت های SDS و CTAB



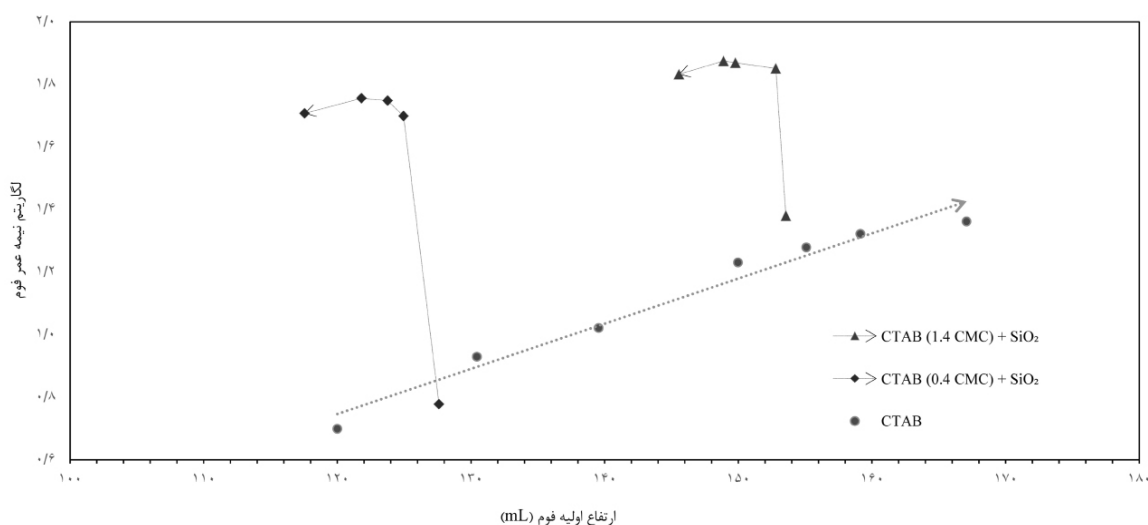
شکل ۳ مقایسه نیمه عمر فوم (پایداری) برحسب ارتفاع اولیه فوم (فوم زایی) برای سورفکتانت SDS بدون حضور نانوذرات و در حضور نانوذرات

نیمه عمر فوم براساس ارتفاع فوم برای سری های دو و چهار رسم شده است و در این شکل هر نقطه بیانگر یک غلظت است و افزایش غلظت در جهت فلش است. همان طور که در **شکل ۵** نشان داده شده است، با افزایش غلظت SiO_2 در یک غلظت ثابت CTAB، ارتفاع فوم کاهش می یابد اما پایداری فوم بیشتر می شود. تشکیل فوم کمتر به این معنی است که سورفکتانت کمتری به سطح تماس رسیده است که نتایج کشش سطحی طبق **شکل ۴** نیز این فرض را تأیید می کند. همان طور که در این شکل قابل مشاهده است، در غلظت های بالاتر نانوذرات، کشش سطحی بیشتر است و بیانگر این امر است که مولکول های سورفکتانت کمتری در سطح تماس وجود دارند. علی رغم کاهش قابلیت فومزایی و افزایش کشش سطحی، که به صورت طبیعی به علت کاهش حضور مولکول های سورفکتانت در سطح تماس باید پایداری فوم را کاهش دهد، پایداری افزایش می یابد. براساس این مشاهدات، می توان استنباط کرد که دلیل حضور کمتر مولکول های سورفکتانت در سطح تماس درگیر شدن با نانوذرات است و طبق مشاهدات این مطالعه و همچنین نتایج مطالعات پیشین می توان نتیجه گرفت افزایش پایداری به علت حضور نانوذرات در سطح تماس است [۱۲ و ۲۱، ۲۲].

و در این شکل هر نقطه بیانگر یک غلظت است و افزایش غلظت در جهت فلش است. همان طور که **شکل ۴** نشان می دهد، در حضور SDS با افزایش کسر وزنی SiO_2 قابلیت فومزایی و پایداری فوم به صورت خطی افزایش می یابد و این روند را می توان در سه غلظت انتخابی مشاهده کرد. براساس **شکل ۳** زمانی که نانوذرات بیشتری به محلول اضافه می شود، ارتفاع فوم افزایش می یابد. بنابراین، می توان فرض کرد که مولکول های سورفکتانت بیشتری در حضور نانوذرات به سطح تماس می رسند. برای صحت سنجی این فرض، آزمایش های کشش سطحی مورد بررسی قرار گرفتند. **شکل ۴** نشان می دهد که افزایش غلظت نانوذرات در یک غلظت ثابت سورفکتانت، کشش سطحی را کاهش می دهد، لازم به ذکر است در این شکل غلظت در جهت فلش ها افزایش می یابد. کاهش کشش سطحی نشان دهنده وجود سورفکتانت بیشتری در سطح تماس است. در نتیجه می توان گفت که نیروهای دافعه بین مولکول های سورفکتانت و نانوذرات و همچنین اندازه بسیار کوچک تر مولکول های سورفکتانت در مقایسه با نانوذرات، باعث می شود مولکول های سورفکتانت بیشتری به سطح تماس برسند [۲۰]. هنگامی که از سورفکتانت CTAB استفاده شد، روند متفاوتی مشاهده شد. در **شکل ۵**



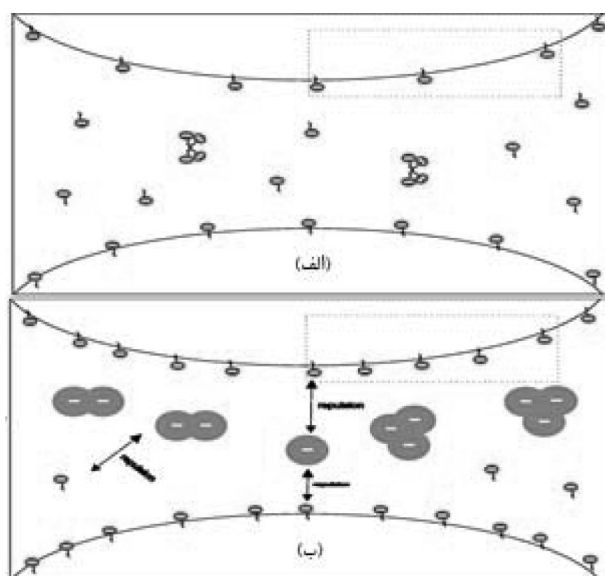
شکل ۴ تغییرات کشش سطحی براساس غلظت SiO_2 برای فوم تشکیل شده از ۰/۳ CMC SDS و ۰/۴ CMC سورفکتانت CTAB



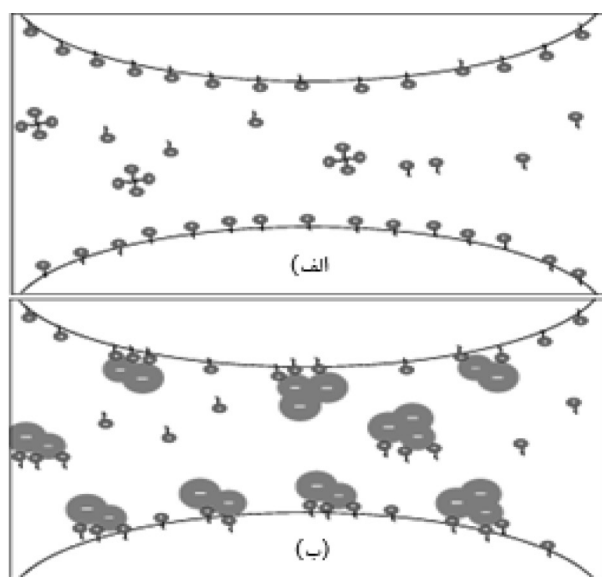
شکل ۵ مقایسه نیمه عمر فوم (پایداری) بر حسب ارتفاع اولیه فوم (فومزایی) برای سورفکتانت CTAB بدون حضور و در حضور نانوذرات

فومزایی کاهش می‌یابد. در این حالت، نانوذرات و مولکول‌های سورفکتانت به دلیل بارهای متفاوت یکدیگر را جذب می‌کنند. همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، این جاذبه ترکیب جدیدی از نانوذرات و مولکول‌های CTAB را ایجاد می‌کند. در واقع سر مولکول‌های سورفکتانت به نانوذرات متصل شده و ترکیبی ایجاد می‌کند که دارای یک سر آب دوست و یک سر آب‌گریز است، بنابراین می‌تواند به عنوان یک مولکول سورفکتانت عمل کند. همانند مولکول‌های سورفکتانت، ترکیب تشکیل شده نیز تمایل دارد به سطح تماس برسد. افزایش انرژی جداسازی ذرات و کاهش نفوذ مولکولی به دلیل وجود نانوذرات در سطح تماس، پایداری را به میزان قابل توجهی افزایش می‌دهد. بدیهی است که به دلیل درگیر شدن مولکول‌های سورفکتانت با نانوذرات و تشکیل ترکیبات ذکر شده مولکول‌های سورفکتانت کمتری به سطح تماس می‌رسند، پس فومزایی کاهش و کشش سطحی افزایش می‌یابد. پس از بررسی آرایش ذرات می‌توان به بررسی اثر مارانگونی بر پایداری فوم در حضور نانوذرات پرداخت. جهت بررسی و مقایسه اثر مارانگونی از عدد مارانگونی که در رابطه ۱ تعریف شده است استفاده می‌شود.

اگرچه آرایش مولکول‌های سورفکتانت و نانوذرات به طور مختصر در پاراگراف‌های قبلی توضیح داده شد، این پاراگراف آن را با جزئیات بیشتری موشکافی می‌کند. همان‌طور که در شکل ۶ مشخص است، در حالتی که هم بار سورفکتانت و هم بار نانوذرات منفی هستند (سیستم فوم هم بار)، دافعه الکترواستاتیک از نزدیک شدن مولکول‌های سورفکتانت و نانوذرات جلوگیری می‌کند. بدیهی است که مولکول‌های سورفکتانت بسیار سبک‌تر از نانوذرات هستند. مولکول‌های سورفکتانت به دلیل وزن کمتر، یک سر آب دوست و یک سر آب‌گریز، تمایل بیشتری برای رفتن به سطح تماس دارند. در نتیجه، وجود نانوذرات در فیلم مایع به عنوان یک محرک برای مولکول‌های سورفکتانت عمل می‌کند و نیروی دافعه باعث می‌شود مولکول‌های سورفکتانت موجود در فیلم مایع به سطح تماس برسند. با توجه به دلایل ذکر شده، استفاده از نانوذرات به همراه سورفکتانت معادل است با استفاده از غلظت‌های بیشتر سورفکتانت و در نتیجه قابلیت فومزایی را افزایش می‌دهد. همان‌طور که در پاراگراف‌های بالا اشاره شد، در حالت دوم (سورفکتانت کاتیونی و نانوذرات آنیونی)، با افزایش غلظت SiO_2 ، برخلاف پایداری فوم و کشش سطحی،



شکل ۶ الف) چیدمان مولکول‌های SDS در لاملا و سطح تماس در غیاب نانوذرات و ب) آرایش مولکول‌های SDS و نانوذرات در لاملا و سطح تماس



شکل ۷ الف) چیدمان مولکول‌های CTAB در لاملا و سطح تماس در غیاب نانوذرات و ب) آرایش مولکول‌های CTAB و نانوذرات در لاملا و سطح تماس.

کاهش سطحی با افزایش غلظت نانوذرات در یک سیستم همبار افزایش می‌یابد. این افزایش شیب کششی سطحی نشان‌دهنده افزایش عدد مارانگونی و در نتیجه تأثیر مثبت اثر مارانگونی است که ثبات کف را افزایش می‌دهد. برخلاف سیستم فوم همبار، در سیستم فوم ناهمبار، گرادیان کاهش سطحی با افزایش غلظت نانوذرات کاهش می‌یابد. همان‌طور که ذکر شد در سیستم ناهمبار، نانوذرات به سطح

عدد مارانگونی (Ma) عدد بی‌بعدی است که از نسبت نیروی کشش سطحی به نیروی ویسکوزیته حاصل می‌شود. افزایش این عدد به منزله افزایش گرادیان کشش سطحی است که عامل رخداد اثر مارانگونی است. در این مطالعه، اثر مارانگونی طبق رابطه ۱ با استفاده از گرادیان کشش سطحی بر غلظت نانوذرات مورد بررسی قرار گرفته است [۲۳] و [۱۱]. نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد که گرادیان

جدول ۲ نتایج مربوط به تغییرات کشش سطحی براساس غلظت نانوذرات برای بررسی اثر مارانگونی

سديم دودسيل سولفات (CMC)	هگزا دسیل تری متیل آمونیم برمید (CMC)	نانوذرات کسر وزنی	$ d\sigma/dc $
۰/۳	-	۰/۲	۱/۶۹
۰/۳	-	۰/۶	۱/۸۱
۰/۳	-	۱	۱/۹۳
-	۰/۴	۰/۲	۶/۰۸
-	۰/۴	۰/۶	۳/۴۳
-	۰/۴	۱	۰/۷۷

همبار) و (۴) سورفکتانت CTAB و نانوذرات SiO_2 (سیستم ناهمبار) انجام شدند. نتایج حاصل از این مطالعه در ادامه ذکر شده‌اند.

• حضور نانوذرات باعث افزایش پایداری فوم در هر دو سیستم مورد مطالعه می‌شود درحالی‌که فوم‌زایی برخلاف سیستم همبار در سیستم ناهمبار کاهش می‌یابد.

• در سیستم فوم نانوذرات آنیونی-سورفکتانت آنیونی (همبار)، نیروهای دافعه بین نانوذرات و مولکول‌های سورفکتانت باعث می‌شود مولکول‌های سورفکتانت بیشتری به‌سطح تماس برسند و در نتیجه پایداری فوم افزایش می‌یابد. علاوه‌براین، جریان مارانگونی با جریان تخلیه فیلم مایع مقابله می‌کند و عامل دیگر پایداری فوم است.

• در سیستم فوم سورفکتانت کاتیونی-نانوذرات آنیونی (ناهمبار)، عامل اصلی که پایداری فوم را بهبود می‌بخشد، وجود ترکیب‌های تشکیل شده از مولکول‌های سورفکتانت و نانوذرات در سطح تماس است. حضور این ترکیب‌ها در سطح تماس، انرژی جداسازی ذرات را افزایش می‌دهد و پایداری فوم را افزایش می‌دهد. برخلاف سیستم همبار در این سیستم، الاستیسیته بالای سطح مانع جریان مارانگونی می‌شود.

تماس می‌رسند. بنابراین، وجود ذرات جامد در سطح تماس باعث می‌شوند سطح تماس جامد شود [۱۲] و جامد مانند شدن سطح مانع جریان یافتن سورفکتانت در سطح تماس می‌شود. لذا در این سیستم جریان مارانگونی اتفاق نمی‌افتد.

$$M \propto \frac{1}{\mu D} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (۱)$$

μ ویسکوزیته، D ضریب نفوذمولکولی، σ کشش سطحی، C غلظت و M عدد مارانگونی است.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه به‌منظور بررسی تأثیر جریان مارانگونی در حضور نانوذرات و آرایش نانوذرات و مولکول‌های سورفکتانت در لاملا بر پایداری فوم دو سیستم همبار و ناهمبار فوم به‌صورت هم‌زمان و در شرایط یکسان مورد مطالعه قرار گرفتند. برای هر دو سیستم آزمایشات مشابه در شرایط یکسان انجام شدند تا رفتار دو سیستم مقایسه شود و عوامل مؤثر در پایداری آن‌ها مشخص شود. بدین منظور، آزمایش‌های استاتیک جهت اندازه‌گیری پایداری فوم‌زایی و اندازه‌گیری کشش سطحی انجام شدند. همه آزمایشات ذکر شده برای چهار سری فوم تشکیل شده از: (۱) سورفکتانت SDS، (۲) سورفکتانت CTAB سورفکتانت SDS و نانوذرات SiO_2 (سیستم

مراجع

- [1]. Green D W, Willhite G P (1998) Enhanced oil recovery, Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers.
- [2]. Singh R, Mohanty K K (2016) Foams stabilized by in-situ surface-activated nanoparticles in bulk and porous media, SPE Journal, 21: 121-130.
- [3]. Maini B Ma V (1984) Relationship between foam stability measured in static tests and flow behavior of foams in porous media, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, OnePetro.
- [4]. Sohrabi M, Danesh A, Tehrani D H, Jamiolahmady M (2008) Microscopic mechanisms of oil recovery by near-miscible gas injection, Transport in Porous Media, 72: 351-367.
- [5]. Madadzadeh A, Sadeghein A, Riahi S (2020) The use of nanotechnology to prevent and mitigate fine migration: a comprehensive review, Reviews in Chemical Engineering.
- [6]. Khoshnevis N, Mahani H, Rehling J (2017) Investigation of pressure transient behavior during Injection Fall-off (IFO) test in foam flooding, Journal of Petroleum Science and Engineering, 149: 860-872.
- [7]. Shojaiepour M, Rashidi F, Dabir B, Amirsardari M (2021) Investigation of foam injection scenarios to control the gas oil ratio in carbonate reservoirs with permeability heterogeneity: simulation of the process in an oil reservoir sector, Journal of Petroleum Research, 31, 119: 3-14.
- [8]. Khoshkalam Y, Khosravi M, Roostami B (2019) An experimental investigation on foam injection in a fractured matrix: effect of viscous cross flow, Journal of Petroleum Research, 29, 98-2: 61-71.
- [9]. Weber E H (1854) Mikroskopische beobachtungen sehr gesetzmäßiger bewegungen, welche die bildung von niederschlagen harziger körper aus weingeist begleiten berichte über die verhandlungender königlich schsischen gesellschaft der wissenschaften, Mathematisch-Physische Classe, 57.
- [10]. Thiele R, Brettschneider O, Repke J U, Thielert H, Wozny G (2003) Experimental investigations of foaming in a packed tower for sour water stripping, Industrial and Engineering Chemistry Research, 42: 1426-1432.
- [11]. Khosravi M, Bahramian A, Emadi M, Roostami B, Roayaie E (2014) Effect of Marangoni flow on recovery of bypassed oil during CO₂ injection, Journal of Petroleum Science and Engineering, 114: 91-98.
- [12]. Singh R, Mohanty K K (2014) Synergistic stabilization of foams by a mixture of nanoparticles and surfactants, SPE Improved Oil Recovery Symposium, OnePetro.
- [13]. Nguyen P, Fadaei H, Sinton D (2014) Nanoparticle stabilized CO₂ in water foam for mobility control in enhanced oil recovery via microfluidic method, SPE Heavy Oil Conference-Canada, OnePetro.
- [14]. Ma H, Luo M, Dai L L (2008) Influences of surfactant and nanoparticle assembly on effective interfacial tensions, Physical Chemistry Chemical Physics, 10: 2207-2213.
- [15]. Maestro A, Rio E, Drenckhan W, Langevin D, Salonen A (2014) Foams stabilised by mixtures of nanoparticles and oppositely charged surfactants: relationship between bubble shrinkage and foam coarsening, Soft Matter, 10: 6975-6983.
- [16]. Yang W, Wang T, Fan Z, Miao Q, Deng Z, Zhu Y (2017) Foams stabilized by in situ-modified nanoparticles and anionic surfactants for enhanced oil recovery, Energy and Fuels, 31: 4721-4730.
- [17]. Zhao J, Torabi F, Yang J (2021) The synergistic role of silica nanoparticle and anionic surfactant on the static and dynamic CO₂ foam stability for enhanced heavy oil recovery: An experimental study, Fuel, 287: 119443.
- [18]. Rosen M, Solash J (1969) Factors affecting initial foam height in the Ross-Miles foam test, Journal of the American Oil Chemists' Society, 46: 399-402.
- [19]. John R, Miles, G. D (1941) An apparatus for comparison of foaming properties of soaps and detergents, Oil and Soap, 18, 5: 99-102.
- [20]. Vatanparast H, Samiee A, Bahramian A, Javadi A (2017b) Surface behavior of hydrophilic silica nanoparticle-SDS surfactant solutions: I. Effect of nanoparticle concentration on foamability and foam stability, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 513: 430-441.
- [21]. Binks B P, Lumsdon S (2000) Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions, Langmuir, 16: 8622-8631.
- [22]. Vatanparast H, Javadi A, Bahramian A (2017a) Silica nanoparticles cationic surfactants interaction in water-oil system, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 521: 221-230.
- [23]. Saranjam N, Chandra S, Mostaghimi J, Fan H, immer J (2016) Orange peel formation due to surface tension-driven flows within drying paint films, Journal of Coatings Technology and Research, 13, 3: 413-426.