

ارائه روابط جهت پیش بینی کشش سطحی به صورت نیمه تحلیلی و تمام تحلیلی با بهره

## گیری از توابع ترمودینامیک بین مولکولی

پریسا بهنود، محمدرضا خرسند موقر\*، یوسف رفیعی

<sup>۱</sup> دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، دانشکده مهندسی نفت،

\* آدرس ایمیل نویسنده طرف مکاتبات: [m.khorsand@aut.ac.ir](mailto:m.khorsand@aut.ac.ir)

### چکیده

همواره در سطح مشترک فازهای سیال، نیروهای سطحی وجود دارند که بر تعادل فازی سیال مورد نظر تأثیرگذار میباشند. بدلیل عدم وجود موازنه میان این نیروها (شامل نیروهای جاذبه و دافعه مولکولی)، یک کششی وجود دارد. یک شاخص کمی از کشش مولکولی در سطح مشترک فاز بخار و مایع، کشش سطحی می باشد که به عنوان نیروی اعمال شده بر واحد طول سطح مشترک و یا انرژی در واحد سطح مشترک تعریف میگردد. کشش سطحی تنها هنگامی وجود دارد که دو فاز بخار و مایع در کنار هم در حال تعادل باشند.

از مهمترین کاربردهای ارزیابی کشش سطحی در مطالعات مخزن، پیش بینی فشار موئینگی جهت در نظر گرفتن نیروهای سطحی بر توزیع سیال درون یک مخزن و تخمین فشار امتزاجی کمینه در فرآیندهای تزریق گاز می باشد. اگرچه تراوایی نسبی بشدت وابسته به کشش سطحی می باشد، ارزیابی دینامیکی رفتار جریان چند فازی در محیط متخلخل نیز بشدت تحت تاثیر این پارامتر خواهد بود.

در این مطالعه مدلسازی جهت پیش بینی کشش سطحی با بهره گیری از مدل های ترمودینامیکی بین مولکولی شامل مدل دو پارامتری لنارد-جونز به صورت نیمه-تحلیلی و مدل سه پارامتری چاه-مربعی به صورت تمام تحلیلی در محدوده وسیعی از دما در مقیاس توده توسعه یافته است.

مقایسه نتایج برای سیالات هیدروکربونی (سبک تا سنگین) و سیالات غیر هیدروکربونی نشان میدهد که پیش بینی کشش سطحی از طریق مدل چاه-مربعی بدلیل انعطاف پذیری بالا و سادگی ریاضی نسبت به مدل لنارد-جونز، با داده های تجربی تطبیق قابل توجهی ارائه نموده است.

**واژگان کلیدی:** کشش سطحی، مدل های ترمودینامیک بین مولکولی، مدل چاه-مربعی، مدل لنارد-جونز، مقیاس توده

### مقدمه

کشش سطحی (ST) به عنوان یکی از جذابترین پیامدهای تأثیرگذار نیروهای بین مولکولی در سطوح سیال، یک ویژگی فیزیکی - شیمیایی مهم و مرتبط با پدیدههای طبیعی متعدد و کاربردهای عملی نیز می باشد [۱-۴]. طبق تعریف، کشش سطحی نیرویی است که در صفحه سطح به ازای واحد طول اعمال می شود [۵، ۶]. تلاش های نظری بسیاری برای محاسبه کشش سطحی های اجزای خالص و مخلوط ها با پیروی از رویکردهای تجربی گوناگون انجام شده و در مطالعات قبلی نیز به تفصیل بیان گردیده است. برای مثال، به عنوان یک مدل رایج، مک لئود یک فرمول تجربی پیشنهاد کرد و کشش سطحی فاز مایع در حال تعادل با فاز بخار آن را به عنوان تابعی از چگالی فاز مربوطه ارائه کرد [۷]. بعداً، فرمول مک لئود با افزودن یک پارامتر جدید به نام پاراکور اصلاح شد که از ساختار مولکولی به دست آمده بود، اینطور که فرمول مک لئود اصلاح شده به عنوان مدل پاراکور نامیده و شناخته گردید [۸]. در دهه های گذشته، مدل پاراکور به یکی از متداول ترین روش های مورد استفاده برای محاسبات کشش سطحی به واسطه عملکرد خوب و بیان ساده تبدیل شده است [۹-۱۲]. در همین حال، سه محدودیت اصلی

ذاتی مدل پاراکور در کاربردهای گسترده و متنوع آن ظاهر شده است: (الف) پاراکور یک پارامتر وابسته به دما است در حالی که شکل عملکردی آن با دما ناشناخته است؛ (ب) ماهیت تجربی پاراکور، استخراج یک بیان تحلیلی و دقیق را غیرممکن می کند. (ج) درصد میانگین انحراف مطلق (AAD%) در کشش سطحی های محاسبه شده با پیچیده شدن ساختارهای مولکولی اجزای مورد مطالعه افزایش می یابند [۱۲، ۱۳].

با تکیه بر ترمودینامیک آماری، یک رویکرد مناسب و قابل دسترس به منظور بیان تحلیلی محاسبه کشش سطحی توسعه یافته است.

به این ترتیب، یک فرمول دقیق از کشش سطحی برای یک سطح صفحه ای مشترک مایع-بخار با در نظر گرفتن ذرات متقابل جفتی پیشنهاد شد [۱۴]، که با استفاده از آن کشش سطحی را می توان از طریق شبیه سازی مونت کارلو [۱۵، ۱۶] یا شبیه سازی های دینامیکی مولکولی، تئوری تابعی چگالی [۱۷-۲۰] و توابع توزیع با رویه های تکراری محاسبه کرد [۲۱]. با این وجود، روش های فوق به مقدار قابل توجهی از محاسبات نیاز دارند. پس از آن، یک مدل نظری ساده بر اساس تئوری اغتشاش حاصل از ترمودینامیک آماری برای محاسبه کشش سطحی ایجاد گردید. بدین ترتیب که پتانسیل برهمکنش مولکولی به دو بخش مرجع و مغشوش با استفاده از تئوری اغتشاش تقسیم گردید. در این تئوری خواص مدل مرجع فرض میشود که شناخته شده اند و خواص تمام سیستم با میانگین گیری مناسب اغتشاش مدل مرجع تخمین زده می شود [۲۲].

استفاده از تئوری اغتشاش برای محاسبه دقیق کشش سطحی قبلا تایید شده است. این موضوع تا حد زیادی به این دلیل است که ساختار سیالات در درجه اول از طریق بخش دافعه تعیین می شود درحالیکه بخش جاذبه یک پتانسیل زمینه ای یکنواخت در حرکت مولکولی ارائه می کند.

اخیرا در روشی دیگر کشش سطحی با بهره گیری از روش انرژی لایه سطحی برای یک سطح صفحه ای مشترک مایع-بخار با بهره گیری از انرژی پتانسیل مولکولی مایع-مایع و مایع-بخار محاسبه گردیده است. نتایج حاصل از این روش که برای پیش بینی کشش سطحی اجزای مختلف ارائه گردیده تا حدی قابل قبول می باشد [۲۳].

در این مطالعه (در مطالعه حاضر) یک رابطه نیمه تحلیلی و تمام تحلیلی به منظور پیش بینی کشش سطحی بر اساس تئوری اغتشاش برگرفته از ترمودینامیک آماری با بهره گیری از توابع پتانسیل بین مولکولی (شامل تابع دو پارامتری لنارد جونز و تابع سه پارامتری چاه مربعی) توسعه یافته است. نتایج برای محدوده وسیعی از دما ارائه و با دیتاهای آزمایشگاهی مقایسه گردیده اند.

## تئوری

در سال ۱۹۴۹ کرکوود و باف (براساس در نظر گرفتن تنسور فشار میکروسکوپی) یک بیان دقیق برای کشش سطحی در سطح تماس بخار-مایع در سیستم ذرات متقابل جفتی بدست آوردند [۱۴].

$$\gamma = \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} dz_1 \int dr_{12} \left( r_{12} - \frac{3z_1^2}{r_{12}} \right) u'(r_{12}) \rho^{(2)}(r_1, r_2; \rho^{(1)}) \quad (1)$$

در عبارت بالا  $u(r_{12})$  پتانسیل برهمکنش جفتی مولکول های واقع در نقاط  $r_1$  و  $r_2$  سیستم ناهمگن بخار-مایع،  $\rho^{(1)}(r_{12}, z_1, z_2; \rho^{(1)}) = \rho^{(2)}(r_1, r_2; \rho^{(1)})$  یک تابع توزیع جفت سیستم است و  $\rho^{(l)}$  چگالی عددی آن است. استفاده از رابطه ۱ به منظور محاسبه کشش سطحی نیازمند دانش در رابطه با  $\rho^{(1)}$  و  $\rho^{(2)}$  است. آنچه که ما فاقد آن هستیم یک روش علمی و دقیق به منظور محاسبه ی هریک از چگالی ها و توابع توزیع، تنها از دانش پتانسیل  $u(r)$  است. در این جا برای حل این مسئله ساده ترین فرض را در نظر میگیریم به این معنا که  $\rho(z)$  یک ثابت برابر با  $\rho^l$  در طرف مایع سطح تقسیم کننده است و در طرف دیگر سطح تقسیم کننده  $\rho^g \approx 0$  است [۲۴]. با این تفاسیر داریم:

$$\begin{aligned} \rho(z) &= \rho^l \rightarrow (z \geq 0) \\ \rho(z) &= \rho^g \rightarrow (z \leq 0) \end{aligned} \quad (۲)$$

با در نظر گرفتن فرض بالا می توان عبارت  $\rho^2(r_1, r_2)$  را به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\rho^2(r_{12}, z_1, z_2) = \rho(z_1)\rho(z_2)g(r_{12}) \quad (۳)$$

که در این عبارت  $g(r)$  تابع توزیع شعاعی سیال همگن است.

این تقریب نخستین بار توسط فاوئر در سال ۱۹۳۷ ارائه گردید و سبب ارائه فرمولی برای  $\gamma$  با روش متفاوت گردید [۲۵]:

$$\gamma = \frac{\pi}{8} (\rho_l)^2 \int_0^\infty dr_{12} r_{12}^2 u'(r_{12}) g(r; \rho_l) \quad (۴)$$

که در آن  $g(r; \rho_l)$  تابع توزیع شعاعی برای سیال هموزن با چگالی  $\rho_l$  می باشد. تابع  $g(r; \rho_l)$  را می توان به صورت تجربی به وسیله اشعه ایکس یا پراکنش نوترونی یا به صورت عددی به کمک شبیه سازهای مونت کارلو و یا دینامیک مولکولی تعیین کرد. در محاسبه کشش سطحی ( $\gamma$ ) به منظور اینکه از لحاظ کمی دقیق تر باشد، باید وابستگی شدید تابع همبستگی به چگالی در نظر گرفته شود، لذا  $g$  را به صورت  $g(r; \rho_l) = e^{-\beta u(r)} y(r; \rho_l)$  ارائه می کنیم که به  $y(r; \rho_l)$  تابع حفره گفته می شود. لازم به ذکر است  $\beta = 1/KT$  و  $K$  ثابت بولتزمن نام دارد.

به منظور ساده سازی و بهبود محاسبه می توان تابع پتانسیل  $u(r)$  را به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$u(r) = u_1(r) + u_0(r)$$

$$\begin{aligned} u_0(r) &= \begin{cases} u(r) + \varepsilon & \rightarrow (r < r_m) \\ 0 & \rightarrow (r > r_m) \end{cases} \\ u_1(r) &= \begin{cases} -\varepsilon & \rightarrow (r < r_m) \\ u(r) & \rightarrow (r > r_m) \end{cases} \end{aligned} \quad (۵)$$

که در معادلات فوق  $\varepsilon$  انرژی پتانسیل مینیمم در فاصله بین مولکولی  $r_m$  است.

ایده اصلی رویکرد اغتشاشات در نظریه مایعات، که به واندروالس برمیگردد، این است که در ساختار یک سیال متراکم در درجه ی اول توسط قسمت دافعه پتانسیل تعامل ( در نظریه WCA ) تعیین می شود [۲۶]. بخش جاذبه،  $u_1(r)$  یک پتانسیل زمینه ای یکنواخت را فراهم می کند که در آن مولکول ها حرکت می کنند بنابراین نیروهای جاذبه به عنوان یک اختلال در سیستم مرجع با پتانسیل دافعه  $u_0(r)$  رفتار می کنند. در دامنه  $r < r_m$  می توان تابع حفره را با قسمت دافعه آن جایگزین کرد، یعنی:

$$y_0(r; \rho_l) = e^{\beta u_0(r)} g_0(r; \rho_l) \quad (۶)$$

که در آن  $g_0(r; \rho_l)$  سیستم مرجع تابع همبستگی می باشد. شایان ذکر است که  $y_0(r)$  تابع متغیر کندتری از  $r$  نسبت به  $g_0(r)$  می باشد. از آنجا که  $u_0(r)$  به شدت دافعه است،  $y_0(r)$  نسبتاً به هر شکل خاصی از پتانسیل دافعه حساس نیست؛ بنابراین می توان با عملکرد مشابه یک سیستم کره سخت با قطر موثر آن را به صورت زیر تقریب زد [۲۷]:

$$y_0(r; \rho_l) \approx y_d(d, \rho_l) = g_d(d^+, \rho_l) \quad (۷)$$

برای محاسبه  $g(d^+; \rho_l)$  از فرمول ارائه شده توسط کارناهان استارلینگ استفاده می کنیم که تا محدوده چگالی انجماد، نتایج دقیقی را ارائه می دهد [۲۸]:

$$g_d(d^+; \rho_l) = \frac{4 - 2\phi_d}{4(1 - \phi_d)^3} \quad (۸)$$

در عبارت فوق  $\phi_d = (\frac{\pi}{6})d^3 \rho_l$  را تحت عنوان hard sphere packing fraction شناسایی می کنیم که در آن  $d$  قطر موثر و  $\rho_l$  چگالی مایع می باشد. با در نظر گرفتن فرضیات و اعمال ساده سازی های گفته شده، بیان تحلیلی نهایی برای کشش سطحی به صورت زیر ارائه می گردد که از نظر چگالی صریح می باشد:

$$\gamma = \frac{\pi}{2} \rho_l^2 KT \left[ \int_0^\infty dr f(r) r^3 + (g_d(d^+; \rho_l) - 1) \int_0^{r_m} dr f_0(r) r^3 \right] \quad (۹)$$

در رابطه ۹،  $f(r)$  تحت عنوان تابع مایر به صورت زیر تعریف می گردد:

$$f(r) = \exp[-\beta u(r)] - 1 \quad (۱۰)$$

$$f_0(r) = \exp[-\beta u_0(r)] - 1$$

نتیجه فوق با تعیین  $\rho_l(T)$  یا بر اساس روابط پیشنهادی برازش شده با دیتاهای تجربی ارائه شده در مطالعات گذشته [۲۹] و یا بر اساس معادلات حالت [۳۰] تعیین می گردد.

برای محاسبه ی قطر موثر نیز از تئوری بارکر و هندرسون استفاده می کنیم که طبق آن  $d$  فقط تابع دماست و توسط یک فرم تحلیلی بسته ارائه می شود [۳۱]:

$$d = \int_0^\infty dr [1 - \exp(-\beta u_0(r))] \quad (۱۱)$$

## مدل و تئوری بالک (لنارد جونز)

تابع لنارد جونز یک تابع پتانسیل بین مولکولی دو پارامتری برای مولکول های متقارن کرومی می باشد. شکل کلی معادله ی لنارد جونز از قرار ذیل می باشد:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (12)$$

در تابع فوق پارامتر  $\varepsilon$  عمق چاه انرژی (مینیمم انرژی پتانسیل)، و  $\sigma$  قطر برخورد، بدان معنا که جدایش بین مولکولی در مقدار پتانسیل  $u(r) = 0$  رخ می دهد.

به عبارت دیگر معادله ی لنارد جونز بهترین تابع پتانسیل بین مولکولی دو پارامتری شناخته شده برای مولکول های کوچک و یا مولکول های غیرقطبی می باشد. در تابع لنارد جونز دیواره دافعه عمودی نیست اما شیب متناهی دارد. این امر نشان دهنده آن است که اگر دو مولکول دارای انرژی جنبشی بالایی باشند، ممکن است قادر به نفوذ به فواصل کوچکتر از قطر برخورد  $\sigma$  نیز باشند. توابع پتانسیل با چنین خاصیتی، پتانسیل کره-نرم نامیده می شود [۳۲].

با جایگزینی تابع پتانسیل لنارد جونز (معادله ۱۲) در معادله ۵ مربوط به رویکرد اغتشاشات، معادلات زیر حاصل می گردد:

$$u_0(r) = \begin{cases} u(r) + \varepsilon & \rightarrow (r < r_m) \\ 0 & \rightarrow (r > r_m) \end{cases} \quad (13)$$

$$u_1(r) = \begin{cases} -\varepsilon & \rightarrow (r < r_m) \\ u(r) & \rightarrow (r > r_m) \end{cases}$$

لازم به ذکر است که شعاع مینیمم در تابع پتانسیل لنارد-جونز برابر با  $r_m = \sqrt[6]{2} \sigma$  می باشد. پارامترها و توابع مورد نیاز جهت جایگزینی در معادله اصلی مربوط به محاسبه کشش سطحی (معادله ۹) با بهره گیری از تابع پتانسیل لنارد جونز محاسبه می گردند، از قرار زیر می باشد:

۱. ضریب دوم ویریا  $(B_2(T))$

$$B_2(T) = \frac{2\pi}{3} \times \sqrt{2\pi} \times \left(\frac{\varepsilon}{T}\right)^{\frac{1}{4}} H_{\frac{1}{2}} \left[ -\sqrt{\frac{\varepsilon}{T}} \right] \quad (14)$$

در عبارت فوق پارامتر  $H_{\frac{1}{2}}$  تابع چند جمله ای هرمیت از مرتبه  $\frac{1}{2}$  می باشد.

۲. قطر موثر  $(d)$

قطر موثر از طریق معادله ارائه شده توسط بارکر و هندرسون به فرمت ذیل ارائه می گردد [۳۱]:

$$d(T) = \frac{a_1 T + b}{a_2 T + a_3} \sigma \quad (15)$$

ضرایب  $a_1, a_2, a_3, b$  در مطالعه حاضر مجدداً از قرار ذیل تنظیم شده اند (باز تولید شده اند):

$$a_1 = 0.56165 \frac{K}{\varepsilon}, \quad a_2 = 0.60899 \frac{K}{\varepsilon}, \quad a_3 = 0.92868, \quad b = 0.9718 \quad (16)$$

لازم به ذکر است ضرایب فوق با در نظر گرفتن محدوده وسیع تر دمایی نسبت به مطالعه ی بارکر و هندرسون بدست آمده و ارائه شده اند.

۳. چگالی مایع  $\rho_l(T)$  به وسیله یک معادله حالت که توسط سانگ و میسون ارائه شده است، تعیین می گردد. یک تکنیک آشفتگی مشابه آنچه در بالا توضیح داده شد می تواند در معادله تراکم پذیری اعمال شود که منجر به معادله حالت سانگ و میسون می شود [۳۰]:

$$\frac{p}{\rho KT} = 1 + B_2 \rho + \alpha \rho [g_d(d^+; \rho_l) - 1] \quad (17)$$

که در آن فشار  $p$  و چگالی عددی است و :

$$B_2(T) = 2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 [1 - e^{-\beta u(r)}] \quad (18)$$

ضریب دوم ویریا ل سیستم اصلی و :

$$\alpha(T) = 2\pi \int_0^{r_m} dr r^2 [1 - e^{-\beta u_0(r)}] \quad (19)$$

ضریب دوم ویریا ل سیستم مرجع می باشد.

چگالی مایع تعادلی را می توان با اعمال شرایط تعادل فازی از رابطه ۱۷ یافت:

$$\begin{aligned} p(\rho_l, T) &= p(\rho_v, T) \\ \mu(\rho_l, T) &= \mu(\rho_v, T) \end{aligned} \quad (20)$$

که  $\mu$  پتانسیل شیمیایی نامیده می شود.

با توجه به تقریب فاولر، می توان فاز بخار را به عنوان یک گاز ایده آل با چگالی ناچیز در نظر گرفت؛ از این رو  $\rho_l(T)$  با حل معادله جبری مرتبه چهارم زیر حاصل می گردد:

$$\alpha(T) \rho_l [g_d(d^+; \rho_l) - 1] = -B_2(T) \rho_l - 1 \quad (21)$$

در نهایت چگالی مایع از طریق حل معادله فوق در دمای مورد نظر حاصل می گردد.

سایر پارامترهای دخیل در معادله اصلی مربوط به محاسبه کشش سطحی (معادله ۹) به صورت عددی و از طریق توابع ارائه شده در معادلات ۸، ۱۷، ۱۹ و ۲۱ محاسبه و جایگزین می گردد. در نهایت با جایگزینی توابع و پارامترهای فوق الذکر در معادله ۹ برای محاسبه ی کشش سطحی از طریق معادله ی لناردجونز به فرمت نیمه تحلیلی زیر دست خواهیم یافت:

$$\gamma = \frac{\pi}{2} \rho_l^2 KT \left[ (\sigma)^4 \times \left( \frac{\varepsilon/KT}{12\sqrt{\pi}} \right)^{\frac{1}{3}} \Gamma\left(-\frac{1}{3}\right) \Gamma\left(\frac{1}{6}\right) H_{\frac{2}{3}}\left(-\sqrt{\frac{\varepsilon}{KT}}\right) + (g_d(d^+; \rho_l) - 1) \int_0^{r_m} dr f_0(r) r^3 \right] \quad (22)$$

## مدل و تئوری بالک (چاه - مربعی)

تابع شناخته شده پتانسیل لنارد جونز یک تابع ریاضی ساده نمی باشد. بر این اساس به منظور ساده سازی محاسبات، نوعی طرح اولیه بر اساس شکل کلی تابع لنارد جونز پیشنهاد گردیده است. به واسطه ی وجود یک ناپیوستگی در این تابع، این طرح اولیه کاملاً نوعی ساده سازی غیر واقعی به نظر می رسد ولیکن به دلیل در برداشتن سادگی ریاضی و انعطاف پذیری قابل ملاحظه، کاربرد آن را برای محاسبات عملی تر می نماید.

این انعطاف پذیری به دلیل وجود سه پارامتر قابل تنظیم در این تابع می باشد: قطر برخورد  $\sigma$ ، عمق چاه  $\varepsilon$  (مینیمم انرژی پتانسیل) و پهنا ی کاهش یافته چاه  $R$ .

تابع پتانسیل چاه-مربعی عبارت است از:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \rightarrow r \leq \sigma \\ -\varepsilon & \rightarrow \sigma < r \leq R\sigma \\ 0 & \rightarrow r > \sigma \end{cases} \quad (23)$$

مدل چاه-مربعی دارای دیواره دافعه ای با شیب بی نهایت می باشد که در اینصورت از کره نفوذ ناپذیر (کره سخت) که با یک ناحیه نفوذ پذیر احاطه گردیده است [۳۲].

با جایگزینی تابع چاه-مربعی در معادله ۵ مربوط به رویکرد اغتشاشات، معادلات زیر حاصل می گردد:

$$u_0(r) = \begin{cases} \infty & \rightarrow r \leq \sigma \\ 0 & \rightarrow r > \sigma \end{cases} \quad (24)$$

$$u_1(r) = \begin{cases} 0 & \rightarrow r \leq \sigma \\ -\varepsilon & \rightarrow \sigma < r \leq R\sigma \\ 0 & \rightarrow R\sigma < r \end{cases}$$

پارامترها و توابع مورد نیاز جهت جایگزینی در معادله اصلی مربوط به محاسبه کشش سطحی (معادله ۹) با بهره گیری از تابع پتانسیل چاه-مربعی محاسبه می گردند، از قرار زیر می باشد:

۱- تابع مایر

$$f(r) = \exp[-\beta u(r)] - 1 = \begin{cases} -1 & \rightarrow r < \sigma \\ e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1 & \rightarrow \sigma < r < R\sigma \\ 0 & \rightarrow R\sigma < r \end{cases} \quad (25)$$

۲- ضریب دوم ویریا ل سیستم اصلی

$$B_2(T) = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \left\{ R^3 - (R^3 - 1)e^{\frac{\varepsilon}{kT}} \right\} \quad (26)$$

۳- ضریب دوم ویریا ل سیستم مرجع

$$\alpha(T) = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \quad (27)$$

۴- قطر موثر

$$d = \int_0^{\infty} [1 - \exp[-\beta u_0(r)]] dr = \int_0^{\sigma} [1 - 0] dr + \int_{\sigma}^{\infty} [1 - 1] dr = \sigma \quad (28)$$

۵- چگالی مایع

برای محاسبه چگالی مایع از رابطه زیر که از طریق برازش با دیتاهای تعادلات فاز مایع و بخار ارائه شده توسط زرون (۲۰۱۸) و دیتاهای ارائه شده توسط سینق (۲۰۰۳) (با در نظر گرفتن  $R$  برابر با ۱.۵ و ۱.۷۵) در این مطالعه حاصل و ارائه گردیده است، به فرمت زیر استفاده می شود [۲۹، ۳۳].

$$\rho = a + b \left( \frac{T}{\varepsilon} \right) + c \times R + d \times \left( \frac{T}{\varepsilon} \right)^2 + e \times R^2 + f \times \left( \frac{T}{\varepsilon} \right) \times R$$

$$a = 0.8 \quad b = -3.79 \quad c = 2.28$$

$$d = -0.66 \quad e = -1.62 \quad f = 3.02$$

(۲۹)

با جایگذاری تابع پتانسیل چاه-مربعی در تابع مایر معادله اصلی مربوط به محاسبه کشش سطحی (معادله ۹)، جملات اول و دوم معادله ۹ به صورت زیر محاسبه می گردد.  
جمله اول:

$$\int_0^{\infty} dr f(r) r^3 = \int_0^{\infty} (\exp[-\beta u(r)] - 1) r^3 dr = (-1) \int_0^{\sigma} r^3 dr + (e^{\varepsilon/KT} - 1) \int_{\sigma}^{R\sigma} r^3 dr + \int_{R\sigma}^{\infty} [1 - 1] r^3 dr \quad (30)$$

$$= -\frac{\sigma^4}{4} + (e^{\varepsilon/KT} - 1) \frac{\sigma^4}{4} (R^4 - 1)$$

جمله دوم:

$$\int_0^{r_m} dr f_0(r) r^3 = \int_0^{r_m} [\exp[-\beta u_0(r)] - 1] r^3 dr = -\frac{\sigma^4}{4} \quad (31)$$

در نهایت معادله کشش سطحی با استفاده از تابع پتانسیل چاه مربعی به صورت زیر محاسبه می گردد:

$$\gamma = \frac{\pi}{2} \rho_l^2 KT \frac{\sigma^4}{4} \left[ (-1 + (e^{\varepsilon/KT} - 1)(R^4 - 1)) + (g_d - 1)(-1) \right] \quad (32)$$

## نتایج و بحث

در این بخش با بهره گیری از روابط حاصل از تابع پتانسیل لنارد جونز به صورت نیمه تحلیلی و چاه-مربعی به صورت کاملاً تحلیلی، کشش سطحی مربوط به پنج جزء شامل سه جزء هیدروکربنی متان، بوتان، اکتان و دو جزء



غیر هیدروکربنی آرگون و دی اکسید کربن در مقیاس توده در محدوده وسیعی از دما محاسبه گردیده و نتایج با دیتاهای آزمایشگاهی تطبیق داده می شود.

شایان ذکر است به منظور بهره گیری از توابع یاد شده نیاز به محاسبات پارامترهای اختصاص داده شده هر تابع برای هر جزء می باشد.

تابع پتانسیل لنارد جونز: پارامترهای  $\sigma$  و  $\epsilon$

تابع پتانسیل چاه-مربعی: پارامترهای  $R$  و  $\sigma$  و  $\epsilon$

اغلب پارامترهای مولکولی فوق الذکر از طریق داده های ترمودینامیکی مانند ضریب دوم ویربال و یا پارامترهای مربوط به خواص انتقال مانند ویسکوزیته و ضریب نفوذ محاسبه می گردد [۳۴].

از آن جایی که توابع پتانسیل فرضی/ارائه شده، توابع پتانسیل واقعی نمی باشند بلکه فقط یک تقریبی از رفتار بین مولکولی ارائه می کنند؛ در نتیجه پارامترهای مولکولی هر تابع پتانسیل که از خواص مختلف ترمودینامیکی برای یک سیال بدست می آیند، دارای مقادیر متفاوتی می باشند. از این رو اگر قرار باشد برای محاسبه خواص تعادلی، از تابع انرژی پتانسیل خاصی استفاده شود، بهترین روش ارزیابی و محاسبه ی پارامترهای مربوطه از خاصیتی مشابه با خاصیت مورد مطالعه می باشد.

از آن جایی که کشش سطحی یک پارامتر تعادلی می باشد، مجاز به استفاده از سایر پارامترهای مولکولی حاصل از توابع ترمودینامیکی در محاسبات کشش سطحی نمی باشیم. بدین منظور پارامترهای مولکولی هر جزء با به کارگیری دیتای آزمایشگاهی کشش سطحی مربوط به همان جزء تنظیم سازی و محاسبه می گردد.

نتایج حاصل از تنظیم سازی و محاسبه پارامترهای مولکولی هر جزء با دیتاهای آزمایشگاهی موجود برای مدل لناردجونز در جدول ۱ و برای مدل چاه-مربعی در جدول ۲ ارائه شده است.

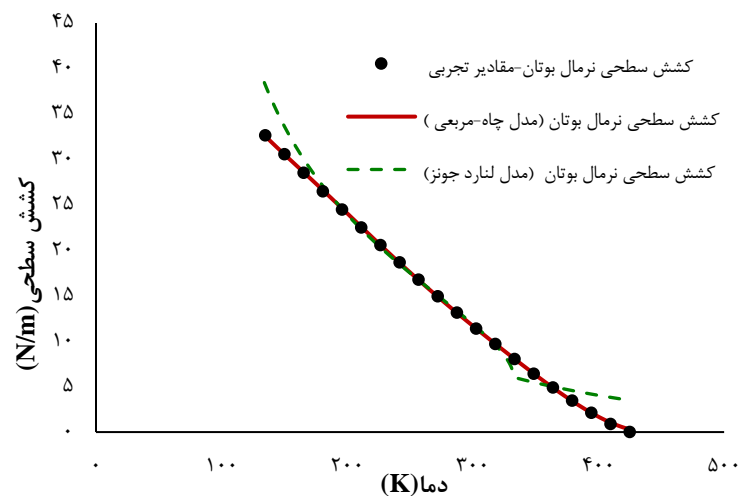
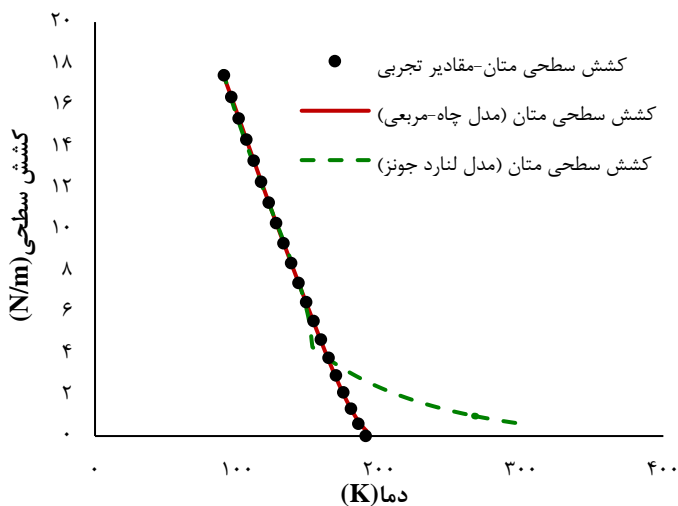
جدول ۱. پارامترهای تنظیم سازی شده مدل لنارد- جونز در مقیاس توده

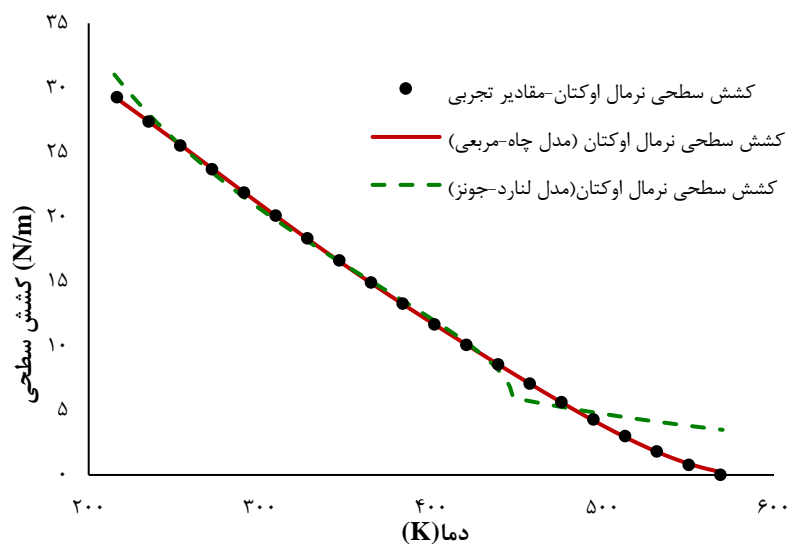
جزء	$\sigma$	$\epsilon$
متان	۳.۶	۱۳۶
بوتان	۴.۵۱	۲۹۶.۵
اکتان	۵.۲۵	۳۹۹
آرگون	۳.۱	۱۰۲.۲
دی اکسید کربن	۳.۵	۲۲۳.۵

جدول ۲. پارامترهای تنظیم سازی شده مدل چاه-مربعی در مقیاس توده

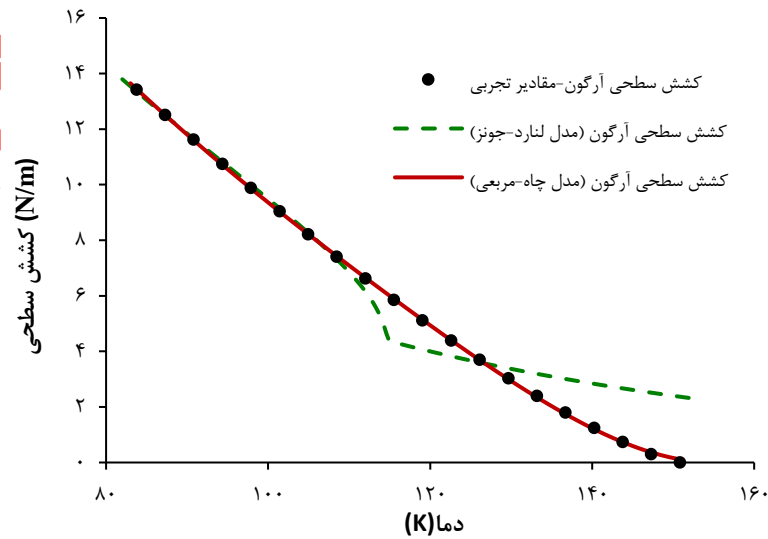
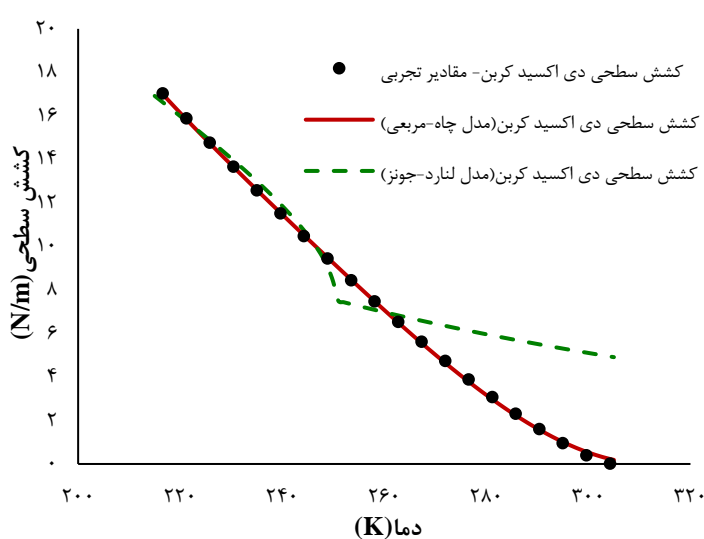
جزء	$\sigma$	$\varepsilon$	$R$
متان	۳.۷۷۲۴	۱۰۰.۴۳۵۰	۱.۶۷۴۸
بوتان	۴.۷۶۸۱	۲۲۹.۰۷۰۵	۱.۶۴۹۸
اکتان	۵.۴۸۰۸	۳۰۴.۷۸۷۱	۱.۶۵۱۴
آرگون	۳.۳۲۱۲	۸۲.۰۵۴۸	۱.۶۳۱۷
دی اکسید کربن	۳.۳۵۵۱	۱۲۶.۶۷۰۵	۱.۷۵۹۹

نتایج حاصل از محاسبات کشش سطحی با بهره گیری از توابع پتانسیل لnard جونز و چاه-مربعی با استفاده از پارامترهای تنظیم شده برای هر مدل مطابق جدول ۲و۱ در شکل ۱ برای اجزا هیدروکربنی و در شکل ۲ برای اجزا غیرهیدروکربنی در مقایسه با نتایج آزمایشگاهی برای محدوده وسیعی از دما ( دماهای پایین تا نزدیک نقطه بحرانی) ارائه گردیده است.





شکل ۱. مقایسه مقادیر کشش سطحی تجربی سه جزء هیدروکربنی با مقادیر محاسبه شده توسط مدل چاه-مربعی و مدل لنارد-جونز



شکل ۲. مقایسه مقادیر کشش سطحی تجربی دو جزء غیر هیدروکربنی با مقادیر محاسبه شده توسط مدل چاه-مربعی و مدل لنارد-جونز

مطابق نتایج مشاهده می شود که مقدار کشش سطحی برای اجزا سنگین تر، بیشتر می باشد. علاوه بر آن و به عنوان مهم ترین نتیجه، مدل چاه مربعی برای همه محدوده دمایی در نظر گرفته شده تطبیق بسیار خوبی با دیتاهای آزمایشگاهی دارد ولیکن مدل لنارد-جونز از دماهای متوسط تا بالا انحراف بسیار زیاد (قابل ملاحظه) با نتایج آزمایشگاهی نشان می دهد. این امر نشان دهنده آن است که مدل چاه-مربعی علاوه بر دارا بودن ساده سازی های ریاضی و به تبع آن انعطاف پذیری قابل ملاحظه، به خوبی و با دقت بالا توانسته است مقادیر کشش سطحی

را برای اجزا هیدروکربنی ( سبک تا سنگین) و همچنین اجزای غیرهیدروکربنی پر کاربرد در مسائل علمی و مهندسی مانند دی اکسید کربن و آرگون پیش بینی نماید.

## نتیجه گیری

کشش سطحی از اهمیت به سزایی در کاربردهای عملی و پدیده های طبیعی برخوردار می باشد. از مهم ترین کاربردهای ارزیابی کشش سطحی در مطالعات مخزن، پیش بینی فشار موئینگی جهت در نظر گرفتن نیروهای سطحی بر توزیع سیال درون یک مخزن و حتی تخمین فشار امتزاجی کمینه در فرآیندهای تزریق گاز می باشد. در این مطالعه براساس تئوری اغتشاش منتج از ترمودینامیک آماری، روابط نیمه تحلیلی و تمام تحلیلی به منظور پیش بینی کشش سطحی اجزای هیدروکربنی و غیرهیدروکربنی در مقیاس توده به ترتیب با بهره گیری از مدل پتانسیل بین مولکولی دو پارامتری لنارد-جونز و سه پارامتری چاه-مربعی توسعه یافته است.

نتایج نشان می دهد پیش بینی کشش سطحی با استفاده از مدل چاه-مربعی به طور دقیق برای همه محدوده های دمایی با نتایج آزمایشگاهی تطبیق می نماید در حالیکه پیش بینی کشش سطحی مربوط به مدل لنارد-جونز از دماهای متوسط تا دماهای بالا دارای انحراف قابل ملاحظه و زیادی می باشد.

بطوریکه آنالیز آماری و اعتبار سنجی مدل لنارد-جونز و مدل چاه-مربعی مربوط به دماهای متوسط تا دماهای بالا برای اجزاء مورد مطالعه ، بر اساس ارائه خطاها به صورت کمی برای جزء متان (نماینده اجزاء هیدروکربوری) به ترتیب میزان خطای ۹۷.۳٪ و ۵.۵٪ و برای دی اکسید کربن (نماینده اجزاء غیر هیدروکربوری) به ترتیب میزان خطای ۱۷۷٪ و ۵۳.۵٪ را نشان می دهد.

در انتها رابطه ساده ی کاملاً تحلیلی توسعه یافته شده بر اساس مدل سه پارامتری چاه-مربعی جهت پیش بینی کشش سطحی سیالات گوناگون در مقیاس توده پیشنهاد می گردد.

## مراجع

- [۱] Leonard, C., et al. (2018) *Measurements and correlations for gas liquid surface tension at high pressure and high temperature*. AIChE Journal. **64**(11): p. 4110-4117.
- [۲] Gharagheizi, F., et al. (2013) *Development of corresponding states model for estimation of the surface tension of chemical compounds*. AIChE Journal. **59**(2): p. 613-621.
- [۳] Fan, X., et al. (2009) *Impact of surface tension and viscosity on solids motion in a conical high shear mixer granulator*. AIChE journal. **55**(12): p. 3088-3098.
- [۴] Zhang, K., N. Jia, and L. Liu (2019) *CO2 storage in fractured nanopores underground: phase behaviour study*. Applied energy. **238**: p. 911-928.
- [۵] Escobedo, J. and G.A. Mansoori (1996) *Surface tension prediction for pure fluids*. AIChE Journal. **42**(5): p. 1425-1.۴۳۳
- [۶] Escobedo, J. and G.A. Mansoori (1998) *Surface-tension prediction for liquid mixtures*. AIChE Journal. **44**(10): p. 2324-2332.
- [۷] Macleod, D. (1923) *On a relation between surface tension and density*. Transactions of the Faraday Society. **19**(July): p. ۳۸-۴۱.
- [۸] Sugden, S. (1924) *VI.—The variation of surface tension with temperature and some related functions*. Journal of the Chemical Society, Transactions. **125**: p. 32-41.

- [9] Zhang, K., et al. (2018) *Thermodynamic phase behaviour and miscibility of confined fluids in nanopores*. Chemical Engineering Journal. **351**: p. 1115-1128.
- [10] Zuo, Y.X. and E.H. Stenby (1997) *Corresponding-states and parachor models for the calculation of interfacial tensions*. The Canadian Journal of Chemical Engineering. **75**(6): p. 1137-1138.
- [11] Ayirala, S.C. and D.N. Rao (2006) *A new mechanistic Parachor model to predict dynamic interfacial tension and miscibility in multicomponent hydrocarbon systems*. Journal of colloid and interface science. **299**(1): p. 321-331.
- [12] Tjahjono, M. and M. Garland (2010) *A new modified parachor model for predicting surface compositions of binary liquid mixtures. On the importance of surface volume representation*. Journal of colloid and interface science. **345**(2): p. 528-537.
- [13] Lekner, J. and J. Henderson (1977) *Surface tension and energy of a classical liquid-vapour interface*. Molecular Physics. **34**(2): p. 333-359.
- [14] Kirkwood, J.G. and F.P. Buff (1949) *The statistical mechanical theory of surface tension*. The Journal of Chemical Physics. **17**:(3)p. 338-343.
- [15] Potoff, J.J. and A.Z. Panagiotopoulos (2000) *Surface tension of the three-dimensional Lennard-Jones fluid from histogram-reweighting Monte Carlo simulations*. The Journal of Chemical Physics. **112**(14): p. 6411-6415.
- [16] Lee, J.K., J. Barker, and G. Pound (1974) *Surface structure and surface tension: Perturbation theory and Monte Carlo calculation*. The Journal of Chemical Physics. **60**(5): p. 1976-1980.
- [17] Park, S., J. Weng, and C. Tien (2001) *A molecular dynamics study on surface tension of microbubbles*. International Journal of Heat and Mass Transfer. **44**(10): p. 1849-1856.
- [18] Alejandre, J., D.J. Tildesley, and G.A. Chapela (1995) *Molecular dynamics simulation of the orthobaric densities and surface tension of water*. The Journal of chemical physics. **102**(11): p. 4574-4583.
- [19] Ebner, C., W. Saam, and D. Stroud (1976) *Density-functional theory of simple classical fluids. I. Surfaces*. Physical Review A. **14**(6): p. 2264.
- [20] Wu, J. (2006) *Density functional theory for chemical engineering :From capillarity to soft materials*. AIChE Journal. **52**(3): p. 1169-1193.
- [21] Toxvaerd, S.r. (1971) *Perturbation theory for nonuniform fluids: Surface tension*. The Journal of chemical physics. **55**(7): p. 3116-3120.
- [22] Weeks, J.D., D. Chandler, and H.C. Andersen (1971) *Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids*. The Journal of chemical physics. **54**(12): p. 5237-5247.
- [23] Feng, D., et al. (2020) *Nanoconfinement effect on surface tension: perspectives from molecular potential theory*. Langmuir. **36**(30): p. 8764-8776.
- [24] Rowlinson, J.S. and B. Widom (2013) *Molecular theory of capillarity*. Courier Corporation.
- [25] Fowler, R.H. (1937) *A tentative statistical theory of Macleod's equation for surface tension, and the parachor*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences. **159**(897): p. 229-246.
- [26] Kalikmanov, V. and G. Hofmans (1994) *The perturbation approach to the statistical theory of surface tension: new analytical results*. Journal of Physics: Condensed Matter. **6**(11): p. 2207.
- [27] Verlet, L. (1968) *Computer "experiments" on classical fluids. II. Equilibrium correlation functions*. Physical Review. **165**(1): p. 201.
- [28] Carnahan, N.F. and K.E. Starling (1969) *Equation of state for nonattracting rigid spheres*. The Journal of chemical physics. **51**(2): p. 635-636.
- [29] Zerón, I., C. Vega, and A. Benavides (2018) *Continuous version of a square-well potential of variable range and its application in molecular dynamics simulations*. Molecular Physics. **116**(21-22): p. 3355-3365.

- [30] Song, Y. and E. Mason (1989) *Statistical-mechanical theory of a new analytical equation of state*. The Journal of chemical physics. **91**(12): p. 7840-7853.
- [31] Barker, J. and D. Henderson (1976) *Rev. Mod. Phys.*
- [32] Prausnitz, J.M., R.N. Lichtenthaler, and E.G. De Azevedo(1998) *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Pearson Education.
- [33] Singh, J.K., D.A. Kofke, and J.R. Errington (2003) *Surface tension and vapor-liquid phase coexistence of the square-well fluid*. The Journal of chemical physics. **119**(6): p. 3405-3412.
- [34] Hirschfelder, J.O., C.F. Curtiss, and R.B. Bird (1964) *Molecular theory of gases and liquids*. Molecular theory of gases and liquids.

## Surface Tension and Foaming Study of Solution of N-Methyldiethanolamine and Amine Functionalized UiO-66 Nanofluid

In this study investigate the foaming behavior and surface tension of aqueous N-Methyldiethanolamine (MDEA) in the presence of amine functionalized UiO-66 (UiO-66-NH<sub>2</sub>) was studied. Foam volume and foam stability of solution containing of MDEA and MDEA + UiO-66-NH<sub>2</sub> nanofluid was measured and effect of added UiO-66-NH<sub>2</sub> to the MDEA solution on foam volume and foam stability was studied. Experiments were carried out at 313.15, 323.15 and 333.15 K and atmospheric pressures. Results show that addition of 0.1 % wt. of UiO-66-NH<sub>2</sub> to the solution of 40% wt. of MDEA, decreases up to 25% in foam volume and up to 47 % in foam stability. Besides, effect of addition UiO-66-NH<sub>2</sub> to the MDEA solution on surface tension was studied by LAUDA interfacial tensiometer model TD3, which uses the Du Noüy ring method and results of this study showed that addition of 0.1 % wt. of UiO-66-NH<sub>2</sub> to the solution of 40% wt. of MDEA increases 0.8 % in surface tension of solution. A suitable model was used to investigate foam property and highlights that solutions behave linearly in decreasing foam formation and surface tension with an increasing of temperature. Foaming model was successfully developed and was fitted to experimental data and and maximum error were 0.9957 and 12%, respectively

Keywords: Surface Tension, MDEA, UiO-66-NH<sub>2</sub>, Nanofluid, Foaming, Nanofluid