

اهمیت سطوح بین‌فازی و مواد سطح فعال در صنعت نفت (بخش اول): پدیده‌های بین‌سطحی

حسین رضایی^۱، فاطمه حسنی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

چکیده

پدیده‌های بین‌سطحی و برهم‌کنش‌های شیمیایی در فصل مشترک بین فازهای مختلف در فن‌آوری‌های صنعت نفت بسیار حائز اهمیت هستند. این سطوح از فصل مشترک بین فازهای جامد/مایع مانند سنگ مخزن/نفت، مایع/مایع مانند نفت/آب‌شور گرفته تا فصل مشترک بین فازهای گاز/مایع مانند تشکیل فوم در صنایع پائین‌دستی را شامل می‌شوند. سطح‌فعال‌ها به دلیل ساختار و خواص ویژه‌شان نقش مهمی در رفتار سطوح بین‌فازی ایفا می‌کنند که آنها را برای صنعت نفت بسیار با ارزش ساخته است. در این مقاله پدیده‌های بین‌سطحی مختلف مانند جذب سطحی فیلم‌های سطح فعال، خودشکل‌گیری و تشکیل مایسل‌ها، زاویه‌ی تماس، ترشوندگی، فوم‌ها و امولسیون‌ها در فرآیندهای مختلف صنعت نفت بررسی خواهد شد.

اطلاعات مقاله

تاریخ ارسال نویسنده: ۹۸/۰۱/۲۰

تاریخ ارسال به داور: ۹۸/۰۲/۲۳

تاریخ پذیرش داور: ۹۸/۰۲/۲۳

واژگان کلیدی:

سطوح بین‌فازی، سطح فعال، پدیده‌های سطحی، ازدیاد برداشت نفت

مقدمه

امروزه زندگی اجتماعی و مصرف انرژی ارتباط تنگاتنگ و غیرقابل انکاری دارند. در بین منابع مختلف انرژی، سوخت‌های فسیلی یا نفت‌خام نقشی اساسی در تأمین انرژی جهان ایفا می‌کند. نفت‌خام یکی از منابع انرژی است که به‌سهولت در اختیار بشر قرار گرفته و به‌عنوان ماده‌ی خام اولیه برای بسیاری از صنایع شیمیایی مورد استفاده در تمدن‌های امروزی قلمداد می‌شود. بدون شک سطوح بین‌فازی، در اکثر (اگر نگوییم همه) فرآیندهای فن‌آوری‌های نفتی - از حفاری نفت‌خام گرفته تا تصفیه‌ی نفت و فرآورش محصولات پتروشیمی و بسیاری از صنایع وابسته‌ی دیگر نقش اساسی و محوری دارند. تمامی این فرآیندها شامل پدیده‌های بین‌سطحی و برهم‌کنش‌های شیمیایی سطح هستند. در فن‌آوری‌های نفتی با خواص سطوح بین‌فازی سیستم‌های مختلفی مثل نفت‌خام/هوا، نفت‌خام/آب یا آب‌نمک (آب‌شور)^۱ و نفت‌خام/سطوح جامد سروکار خواهیم داشت. بنابراین کشش سطحی^۲ (ST) و کشش بین‌سطحی^۳ (IFT)، زاویه‌ی تماس، ترشوندگی و بارهای سطحی (پتانسیل زتا) متغیرهایی هستند که برای مطالعه‌ی رفتار مواد در سطح اندازه‌گیری و بررسی می‌شوند [۱].

در این مقاله مفاهیم اساسی شیمی سطح بین‌فازی و نحوه‌ی ارتباط پدیده‌های مختلف این سطوح با صنعت نفت بررسی می‌شود. همچنین چندین زمینه‌ی مهم در صنعت نفت از جمله ازدیاد برداشت نفت، جلوگیری از خوردگی، پاک‌سازی لکه‌های نفتی، روان‌سازی قیر، امولسیون‌های آسفالتی، جداسازی نفت/آب و نمک‌زدایی از نفت‌خام که در آنها شیمی سطح بین‌فازی نقشی اساسی ایفا می‌کند بررسی خواهد شد.

۱- پدیده‌های بین‌سطحی و مواد سطح فعال

مولکول سطح فعال دو گروه اصلی موسوم به آب‌دوست (محلول در آب) یا گروه قطبی و یک گروه آب‌گریز (محلول در روغن) یا گروه غیرقطبی دارند. گروه آب‌گریز معمولاً یک زنجیره‌ی هیدروکربنی طولانی (C₈-C₁₈) است که ممکن است شاخه‌ای باشد و گروه آب‌دوست معمولاً از بخش‌هایی مثل کربوکسیلات‌ها، سولفات‌ها، سولفونات‌ها (آنیونی)، الکل‌ها، زنجیره‌های پلی‌اکسی اتیلن‌شده (غیرآنیونی) و نمک‌های آمونیوم چهارتایی (کاتیونی) تشکیل شده است [۲]. نفت‌خام اسیدهای آلی و نمک‌ها، الکل‌ها و دیگر مواد فعال سطحی دارد.

هنگامی که نفت‌خام در تماس با آب‌شور یا آب قرار می‌گیرد عوامل فعال سطح به‌صورت طبیعی در فصل مشترک آنها تجمع کرده و فیلمی را تشکیل می‌دهند که کشش بین‌سطحی آب/نفت را کاهش می‌دهد. با توجه به نوع نفت‌خام، فیلم جذب شده در فصل مشترک می‌تواند به‌صورت سیال یا بسیار ویسکوالاستیک بوده و مثل یک پوست عمل کند. با توجه به خواص نفت‌خام (مثلاً درجه‌ی سنگینی نفت (API)، مقدار سولفور، نمک و فلزات، گرانشی، نقطه‌ی ریزش و ...)، ساختارهای متعددی از این فیلم‌ها وجود دارد. بنابراین تراکم مولکولی، گرانشی، الاستیسیته‌ی سطحی و بار سطحی فیلم جذب شده متغیرهای مهمی برای تعیین پدیده‌های مختلف مانند انعقاد (به هم پیوستگی) قطرات امولسیون و همچنین حرکت قطرات نفت در محیط‌های متخلخل هستند.

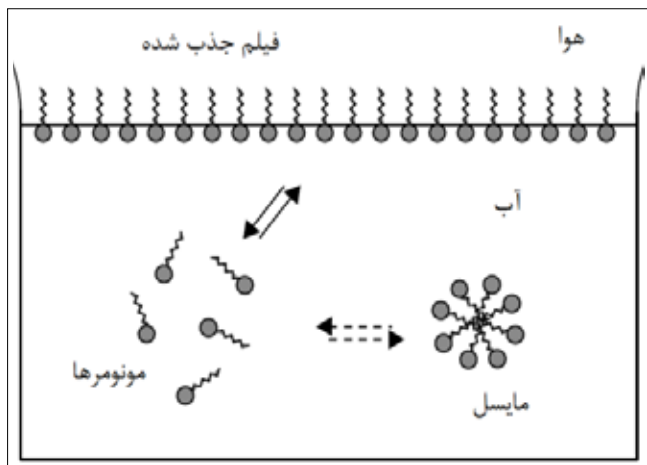
۱-۱- فیلم‌های جذب شده

جذب، فرآیندی با نیروی محرکه‌ی ناشی از آنتروپی است که طی آن مولکول‌ها، از فاز توده به سطح نفوذ می‌کنند. به دلیل تمایل مولکول‌های

* نویسنده‌ی عهد در مکاتبات (hrezaei@pedec.net)

توسط یک ثابت نرخ تعادل^۸ کنترل گردیده و در هر غلظتی انجام می‌شود. با افزایش شدید غلظت یک سطح فعال محلول در آب، غلظت سطح نیز افزایش می‌یابد و در یک غلظت توده‌ی خاص به بیشینه‌ی مقدار خود می‌رسد. در غلظت‌های بیشتر، مونومرهای سطح فعال به صورت مجزا شروع به تجمع با یکدیگر می‌کنند؛ به طوری که سرهای آب‌دوست آنها به سمت بیرون و در مقابل محلول قرار گرفته و دم‌های آب‌گریز آنها دور از آب و به سمت داخل قرار می‌گیرند و بدین ترتیب حداقل انرژی آزاد (یا حداکثر آنتروپی) سیستم محقق می‌گردد. غلظتی که در آن تجمع انجام می‌شود غلظت بحرانی مایسل^۹ (CMC) نام دارد. این تجمعات به مایسل موسوم هستند. عموماً مایسل‌ها به صورت تجمعات کروی مولکول‌های سطح فعال با قطر حدود ۱۰-۴ میلی‌متر هستند که با مونومرهای منفرد سطح فعال موجود در محلول آبی توده در تعادلند (شکل-۱).

غلظت بحرانی مایسل به ساختار مولکول‌های سطح فعال و شرایط فیزیکی-شیمیایی مانند دما، pH و ترکیب یونی محلول بستگی دارد. اگر غلظت کلی سطح فعال افزایش یابد با توجه به ساختار سطح فعال و شرایط فیزیکی-شیمیایی ممکن است ساختارهای دیگر مایسل مانند ساختارهای استوانه‌ای، شش‌وجهی و صفحه‌ای شکل گیرند (شکل-۲). اگر فاز توده غیر آبی باشد ممکن است مایسل معکوس شکل گیرد که سرها به سمت درون توده که هسته‌ای آبی هستند و دم‌های آب‌گریز به سمت بیرون در مقابل محلول غیر آبی (نفتی) قرار می‌گیرند. هنگامی که فازی نفتی در تماس با فازی آبی قرار گیرد ضریب افراز^{۱۰} آب/نفت مربوط به هر سطح فعال، درجه‌ی فعالیت سطحی و ساختار مولکولی را تعیین می‌کنند. این ضریب مشخص می‌کند که کدامیک از امولسیون‌های نفت در آب (o/w)، آب در نفت (w/o) یا ساختار کریستاله‌ی مایع شکل خواهد گرفت [۲].



شکل ۱ | شماتیک سه محیط (مونومر، مایسل و فیلم جذب شده) که در آن مولکول‌های سطح فعال در آب در غلظتی بیشتر از CMC حضور دارند

سطح فعال به فازهای قطبی و غیرقطبی، هنگامی که این سطح فعال‌ها در یک فصل مشترک قطبی/غیرقطبی (مثلاً نفت/آب یا هوا/آب) جذب می‌شوند پایداری ترمودینامیکی (یعنی کمینه در انرژی آزاد یا بیشینه در آنتروپی سیستم) رخ می‌دهد. اختلاف بین غلظت در توده و غلظت در فصل مشترک، غلظت اضافی سطح^۴ نام دارد که توسط معادله جذب گیبس به کشش سطحی و بین سطحی مرتبط می‌شود. فرم تجربی این معادله عبارتست از:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C} \quad (1)$$

که در آن Γ افزونی سطح به ازای واحد مساحت (مول بر سانتی‌متر مربع)، R ثابت جهانی گازها، T دما (برحسب کلونین)، γ کشش سطحی (گاهی با σ نمایش داده می‌شود) و C غلظت توده‌ی گونه‌های فعال سطحی هستند. اگر افزونی سطح، σ مشخص باشد مساحت به ازای هر مولکول سطح فعال جذب شده از رابطه‌ی ۲- تعیین می‌گردد:

$$area \text{ per molecule} (A^2) = \frac{10^{16}}{N_A \Gamma} \quad (2)$$

که در آن (N_A) عدد آووگادرو (6.023×10^{23}) است. معادله‌ی جذب گیبس، محاسبه‌ی مساحت به ازای هر مولکول را با استفاده از اندازه‌گیری کشش سطحی (یا بین سطحی) بر حسب غلظت سطح فعال در محلول امکان‌پذیر می‌کند. با محاسبه‌ی این مساحت، نسبت سطح به مولکول را می‌توان برای هر سطح فعال مطالعه کرد. تراکم مولکولی فشرده‌تر در فیلم جذب شده، کشش بین سطحی را بیشتر کاهش می‌دهد. به علاوه برای مولکول‌هایی که خیلی فعال سطحی هستند افزایش ناچیز در غلظت فاز توده کاهش چشمگیری در کشش بین سطحی ایجاد می‌کند. با استفاده از سطح فعال‌های ویژه و در شرایط فیزیکی-شیمیایی خاص، کشش بین سطحی فصل مشترک نفت/آب را می‌توان تا 10^4 mN/m کاهش داد [۳].

همان‌طور که در ادامه اشاره خواهد شد دستیابی به کشش بین سطحی بسیار کم^۵ در فن‌آوری‌هایی مثل فرآیندهای ازدیاد برداشت نفت از چاه‌های نفتی روبه‌اتمام^۶ بسیار حائز اهمیت است. حضور مولکول‌های سطح فعال در فصل مشترک دو فاز باعث تغییر بسیاری از خواص سطحی از جمله کشش‌های بین سطحی و سطحی، زاویه‌ی تماس، ترشوندگی، بار سطحی و رئولوژی سطحی (یعنی گراندروی سطح) می‌شود. سطح فعال‌ها همچنین هنگامی که در فصل مشترک جذب می‌شوند می‌توانند در نقش مانع عمل کرده و بر پدیده‌های انتقال جرم و حرارت و همچنین پایداری پراکندگی^۷ بین فازهای هم‌جوار تأثیر گذار باشند [۲].

۱-۲- مایسل‌ها

جذب مولکول‌های فعال سطحی از فاز توده به یک سطح یا فصل مشترک

۱-۳- زاویه‌ی تماس و ترشوندگی

تر شدن یک سطح با یک مایع و مقدار نهایی پخش شدن مایع روی سطح موضوع بسیار مهمی در شیمی سطح تجربی است. بسته به ترکیب شیمیایی جامدات و نفت‌خام، محیط متخلخل در مخازن نفتی ممکن است نفت-تر یا آب-تر باشد. مقدار تر کردن محیط متخلخل توسط نفت به‌طور مستقیم به مقدار کار مورد نیاز برای انتقال این نفت به سطح زمین ارتباط دارد. تر شدن سطح جامد با یک مایع توسط زاویه‌ی تماس بین آن مایع و سطح جامد سنجیده می‌شود (شکل-۳).

معمولاً تر کنندگی کامل بدین معناست که زاویه‌ی تماس بین مایع و جامد صفر یا بسیار نزدیک به صفر است. به‌طوری که مایع فوراً روی جامد پخش می‌شود. غیر تر کنندگی زمانی رخ می‌دهد که زاویه‌ی تماس بیشتر از ۹۰ درجه باشد. بنابراین مایع خودش را بالا می‌کشد (مانند آب بر سطح واکسی) [۵]. معادله‌ی یانگ^{۱۲} بیان کننده‌ی زاویه‌ی تماس است که با رابطه‌ی ۳- تعریف می‌شود:

$$\cos \theta = \frac{V_{SV} - V_{SL}}{V_{LV}} \quad (3)$$

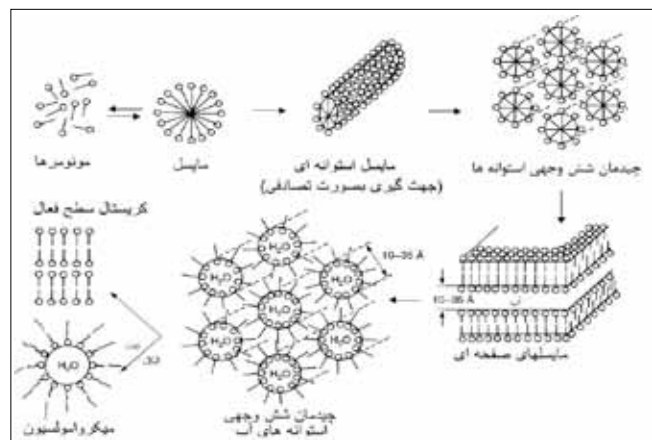
که در آن θ زاویه‌ی تماس V_{SV} ، V_{SL} و V_{LV} و به ترتیب کشش‌های بین سطحی جامد-بخار، جامد-مایع و بخار-مایع هستند. این معادله معمولاً برای توضیح تعادل تر کنندگی در اکثر رویدادها مفید و مکفی است. گاهی از این رابطه جهت بررسی تر شدن از لحاظ ترمودینامیکی استفاده می‌شود. برای اینکه فرآیندهای خودبه‌خودی یا سریع (مانند پخش شدن) رخ دهند باید انرژی آزاد فرآیند منفی باشد [۵]. بر اساس کشش‌های سطحی، ضریب پخش^{۱۳}، S_{LS} طبق رابطه‌ی ۴- تعریف می‌شود:

$$S_{LS} = V_{SV} - V_{LV} - V_{SL} \quad (4)$$

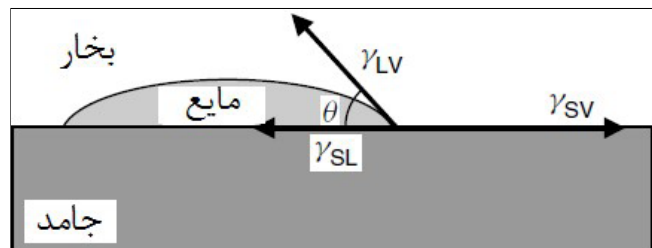
پخش‌شوندگی خودبه‌خودی هنگامی انجام می‌شود که $S_{LS} > 0$. بنابراین برای افزایش ترشوندگی باید V_{LV} و V_{SL} تا حد ممکن کاهش یابند که این امر با افزودن یک سطح فعال به فاز مایع و در نتیجه کاهش کشش بین سطحی مایع-بخار و جامد-مایع محقق می‌گردد.

زاویه‌ی تماس و تر کنندگی به برهم‌کنش‌های نفت ارتباط تنگاتنگی با سطح سنگ مخزن و ذرات جامد موجود در محیط متخلخل مخزن دارد. مثلاً سیلیکا در ماسه به‌صورت ذاتی آب-تر است و در نتیجه نفت نمی‌تواند سطح آنرا خیس کند. سیلیکا بار منفی پیدا کرده و بارهای منفی موجود در فیلم‌های جذب شده دور قطرات نفت باعث ایجاد دافعه بین جامد آب-تر و نفت و در نتیجه تشکیل بیدها (خوشه‌های نفت می‌شود. از طرف دیگر سنگ آهک^{۱۴} بار مثبت خالص دارد و به‌صورت ذاتی به سطح فعال‌های با بار منفی نفت مانند اسیدهای آلی تمایل دارد. بنابراین سر آب‌دوست سطح فعال روی آهک قرار گرفته، دم سطح فعال به‌سمت بیرون قرار خواهد گرفت و نفت را به‌سمت خود می‌کشد. در نتیجه نفت تمایل پیدا می‌کند

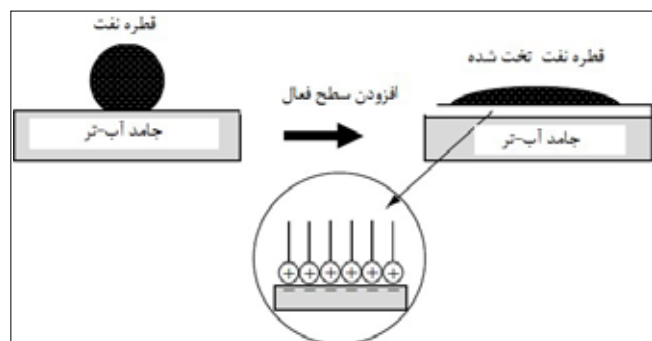
تشکیل تجمع سطح‌فعال‌ها، سیستم‌هایی دینامیکی هستند. انرژی گرمایی و نیروهای کولمبی، مونومرها و تجمعات را پویا نگه داشته و بر شدت تشکیل و جدایی این ساختارها مؤثرند. سیستم‌های مایسلی دو مشخصه دارند؛ زمان‌های آسوده شدن^{۱۱} که با T_1 و T_2 شناخته می‌شوند و به ترتیب به سرعت‌های ورود مونومرهای منفرد به تجمعات مایسلی و خروج از آنها و به سرعت‌های تشکیل و باز شدن یک مایسل کامل اطلاق می‌شود. سینتیک تشکیل مایسل به‌شدت بر پدیده‌های بین‌سطحی مانند زمان تر شدن، قابلیت تبدیل به فوم، اندازه‌ی قطرات امولسیون، سرعت انحلال نفت و مقدار کف‌کنندگی تأثیرگذار است [۴].



شکل ۲ | ساختارهای احتمالی شکل‌گرفته در محلول سطح فعال



شکل ۳ | توازن نیرو بین سه کشش سطحی (معادله‌ی یانگ). θ زاویه‌ی تماس مایع با سطح جامد است.



شکل ۴ | افزودن مولکول‌های سطح فعال روی سطح، ترشوندگی سطح یک جامد آب-تر در تماس با قطره‌ی نفت افزایش می‌یابد

■ نفوذ گاز به تله افتاده را از حباب‌های کوچک به حباب‌های بزرگ یا محیط اطراف به تأخیر اندازد.

شکل‌گیری فوم‌ها در مایعات خالص انجام نمی‌شود؛ چراکه این سیستم‌ها نمی‌توانند به سه معیار فوق دست یابند.

هنگام وجود مولکول‌ها یا پلیمرهای فعال سطحی در مایع، تأثیرات رئولوژیکی و جذب مولکول‌ها به پایداری فصل مشترک کمک کرده، مانع نفوذ گاز درون صفحات می‌شود که این شرایط در سیستم‌هایی که از لحاظ مکانیکی پایدارتر هستند امکان‌پذیر است [۶] (شکل-۵).

همان‌طور که قبلاً نیز بحث شد معادله‌ی جذب گیبس نشان می‌دهد که چطور افزایش مواد فعال سطحی می‌تواند منجر به کاهش کشش بین‌سطحی مایع شود. چون معادله‌ی جذب گیبس بر اساس ترمودینامیک است، کشش سطحی یک مقدار تعادلی است که به دلیل نفوذ و جذب روی فصل مشترک، عامل زمان را برای مولکول‌ها لحاظ نمی‌کند. کشش سطحی آنی یا دینامیک برای یک فصل مشترک تازه شکل گرفته همیشه بیشتر از کشش سطحی تعادلی است. در آزمایشگاه‌ها کشش سطحی دینامیک فیلم جذب شده را می‌توان با اندازه‌گیری حداکثر فشار ایجاد شده درون یک حباب صابون به صورت تابعی از زمان عمر حباب (شکل-۶) بیان کرد. اگر زمان تشکیل فصل مشترک (یعنی حباب) طولانی بود جریان یافتن سطح فعال از محلول توده به فصل مشترک نیازمند زمان است. با دادن زمان کافی، کشش سطحی دینامیک به مقدار تعادلی نزدیک می‌شود. اگرچه اگر فصل مشترک خیلی زود تشکیل شود (با حباب‌هایی با عمر کم)، سطح فعال‌ها شانس برای نفوذ از توده به فصل مشترک ندارند و بنابراین مقادیر کشش سطحی دینامیکی بیشتر مشاهده می‌شود. تأثیر بر کشش سطحی با جذب سطح فعال از محلول توده (اثر گیبس) و با نفوذ در طول فصل مشترک (اثر مارانگونی) گاهی به اثر ترکیبی گیبس-مارانگونی (شکل-۷) برمی‌گردد. هنگامی که یک لایه‌ی فوم کشیده می‌شود (مثلاً توسط جاذبه‌ی زمین، تلاطم، نوسانات دمایی یا تخلیه‌ی مایع (زه‌کشی))، نازک‌تر شده و یک سطح جدید تولید می‌شود که غلظت سطح فعال گذار پائین‌تری در سطح داشته و به تبع آن کشش سطحی بیشتری نسبت به سطح همسایه‌ی خود دارد. گرادیان کشش سطحی ایجاد می‌شود و در نتیجه جریان سطح فعال (و آب جمع شده در لایه‌ی مرزی) از نواحی با γ پائین به نواحی با γ زیاد برقرار شده و در جهت عکس نازک شدن فیلم عمل می‌کند. به همین ترتیب، نفوذ مولکول‌های سطح فعال توسط آبهای تجمع یافته نیز از فاز توده در جهت سطوح تازه شکل گرفته انجام می‌شود. این مکانیزم‌ها می‌توانند به عنوان اثری ترمیمی در ناحیه‌ای که نازک شده قلمداد گردند. با وجود آنکه اثرهای گیبس و مارانگونی مکمل

به درون سنگ آهک نفوذ کند. تشکیل بیش از حد خوشه‌ها (غیرترکننده) و نفت-تر بودن محیط متخلخل، هر دو تلفیق قطرات نفت و انتقال نفت را از محیط متخلخل به سطح زمین سخت‌تر می‌کنند.

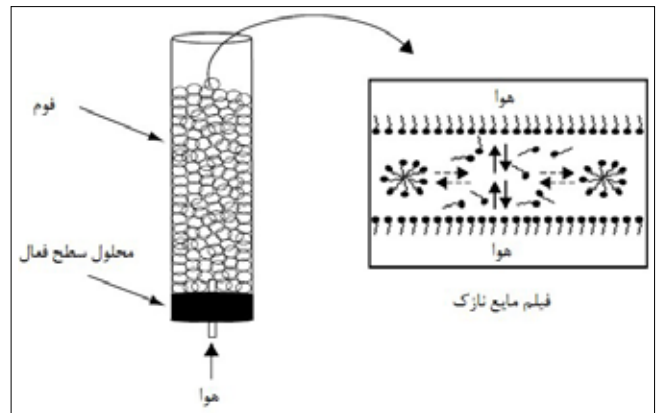
شکل-۴ یک سطح جامد آب-تر را در تماس با قطرات نفت نشان می‌دهد که ترشوندگی آن با جذب مولکول سطح فعال روی آن تغییر می‌کند. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده اگر سطح مایع بخش‌های منفی داشته باشد می‌تواند سطح فعال‌های کاتیونی را جذب کند. دم‌های آب‌گریز این مولکول‌ها می‌توانند در مقابل نفت قرار گرفته و با جذب مولکول‌های نفت، سطح جامد را نسبت به قطرات نفت، ترشونده‌تر نمایند.

۴-۱- فوم‌ها

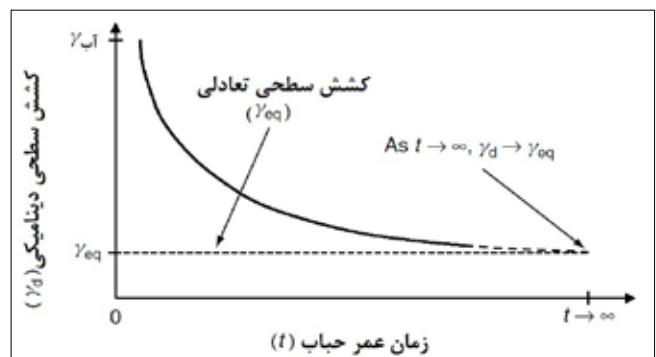
برای اینکه یک مایع بتواند یک فوم تولید کند باید بتواند:

■ سطح خود را به قدری گسترده کند که فیلمی نازک حول حباب‌های گاز تشکیل دهد

■ خواص رئولوژیکی و سطحی را بروز دهد که نازک‌سازی صفحات را به تأخیر بیندازد و امکان تلفیق حباب‌ها را فراهم آورد یا آنها را از بین ببرد



شکل ۵ | شماتیک جذب سطح فعال روی فصل مشترک تازه شکل‌گرفته‌ی هوا/آب هنگام تشکیل فوم



شکل ۶ | کشش سطحی دینامیک یک فصل مشترک تازه شکل‌گرفته بر حسب تابعی از زمان عمر حباب

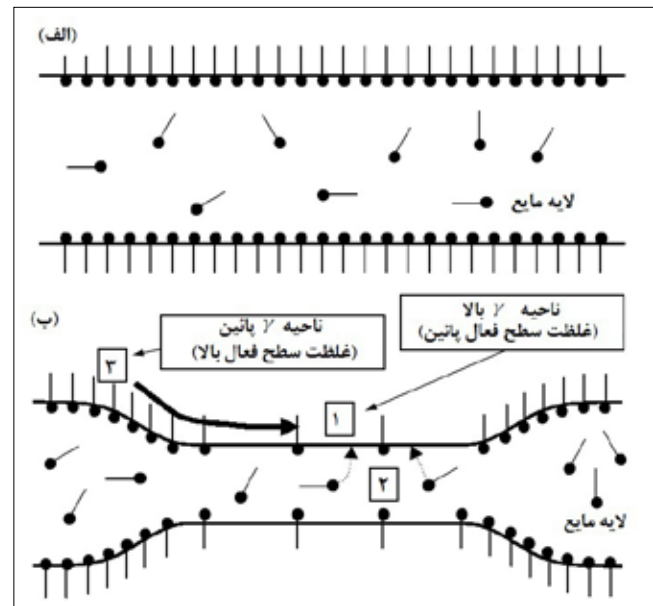
کافی مونومرهای سطح فعال در توده یا فصل مشترک وجود ندارند تا بتوانند به بخش‌های نازک شده‌ی فیلم نفوذ کنند. در غلظت‌های بسیار زیاد، مونومرهای بسیاری در سیستم حضور دارند و گرادیان غلظت کافی بین فیلم نازک شده، توده و سطوح همسایه ایجاد نمی‌گردد. عوامل دیگر نیز می‌توانند بر پایداری یک فوم تأثیرگذار باشند. از آن جمله می‌توان به دما، ساختار سطح فعال، گرانیروی سطح، شدت تخلیه و گرانیروی توده اشاره کرد.

۱-۵- امولسیون‌ها

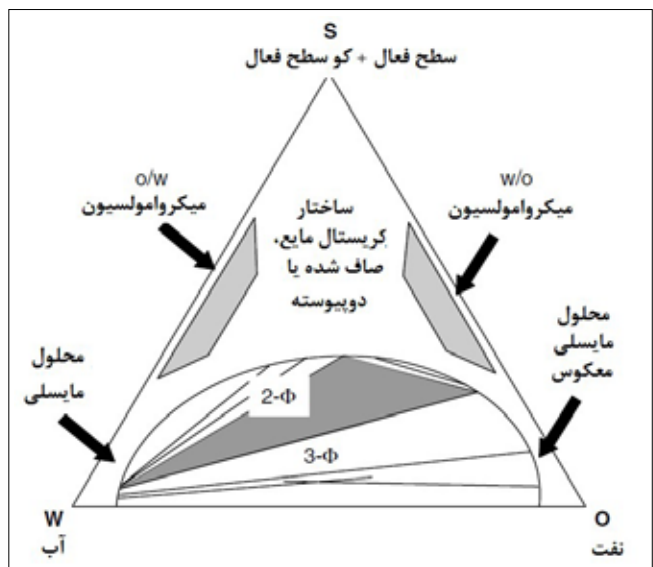
برای کسانی که با صنعت نفت سروکار دارند کار کردن با امولسیون چیز جدیدی نیست. اکثر مشکلات مهم ایجاد شده در صنعت نفت چه از لحاظ تاریخی و چه از لحاظ اقتصادی، در زمینه‌ی شکستن امولسیون‌های O/W ایجاد شده در مخازن بوده است. البته شکستن و تشکیل امولسیون‌ها نقشی مهم در دیگر کاربردهای فن‌آورانه در صنایع نفت نیز دارد. به دلیل کاربرد وسیع آنها ضروری است در مورد مفاهیم اساسی و روش‌های تعیین مشخصه‌ی امولسیون‌ها بیشتر بحث شود. یک امولسیون (که گاهی جهت تمیز دادن با میکروامولسیون با عنوان ماکروامولسیون هم نامیده می‌شود) به مخلوطی از دو مایع امتزاج‌ناپذیر می‌گویند که از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار است و در آن یک مایع نقش فاز پراکنده و دیگری نقش فاز پیوسته را ایفا می‌کند. نکته‌ی قابل ذکر اینکه امولسیون‌های تشکیل یافته از سطح فعال، نفت و آب در غلظت‌هایی در نواحی دوفازی و سه‌فازی از نمودار فازی سطح فعال/آب/نفت قابل‌دستیابی هستند (شکل-۸). اگرچه امولسیون‌ها به صورت ترمودینامیکی پایدار نیستند و نمی‌توان به چنین نموداری، نمودار فازی اطلاق کرد.

امولسیون‌های متداول صنعت نفت، امولسیون‌های نفت در آب (O/W) و آب در نفت (W/O) هستند. البته گاهی با امولسیون‌های چندتایی آب در نفت در آب (W/O/W) و نفت در آب در نفت (O/W/O) نیز مواجه خواهیم بود. ناپایداری ترمودینامیکی سیستم امولسیون بدین معناست که سوسپانسیون طی گذشت زمان به دو فاز مجزای آب و نفت تفکیک خواهد شد. این جدایش فازی به عوامل دیگری مثل شدت تلفیق قطرات امولسیون بستگی دارد. سطح پایداری امولسیون مورد نیاز در یک فرآیند به کاربرد سیستم امولسیون بستگی دارد. مثلاً میکروامولسیون‌هایی که در مخازن نفت خام ایجاد می‌شوند به نفت‌های محبوس در محیط متخلخل کمک می‌کنند که حرکت کرده و نفت را به سطح زمین روانه نمایند. اگرچه ترجیح داده می‌شود امولسیون آورده شده به سطح، به سرعت و به‌سادگی (یعنی ارزان) به فازهای جداگانه نفت و آب تبدیل گردد. از طرف دیگر، گاهی نیاز است امولسیون‌ها برای مدت طولانی پایدار بمانند

یکدیگرند، هر یک از آنها به تنهایی در رژیم‌های مختلف غلظت سطح فعال مهم هستند؛ هرچند هر دو مکانسیم به وجود گرادیان کشش سطحی وابسته‌اند و در جاهایی که غلظت‌های سطح فعال بسیار زیاد یا خیلی کم است، بی اثر هستند. در غلظت‌های سطح فعال بسیار کم، به‌اندازه‌ی



شکل ۷ | نمای شماتیک از اثرات گیبس مارانگونی؛ الف) فیلم بدون دستکاری ب) فیلم کشیده شده؛ کشیدن فیلم باعث ایجاد نواحی محلی با کشش سطحی، γ بالا (۱) می‌شود. مولکول‌های سطح فعال از فاز توده (۲) به سطح جریان می‌یابند (اثرات گیبس) و در طول سطح نیز جریان پیدا می‌کنند (۳) (اثرات مارانگونی) تا بتوانند فیلم کشیده شده را ترمیم کنند (۱)



شکل ۸ | نمودار فازی متداول برای سیستم نفت (O)/آب (W)/سطح فعال + کوسطح فعال. امولسیون‌ها از سطح فعال، نفت و آب در غلظت‌هایی در نواحی دوفازی و سه‌فازی نمودار مشاهده می‌شوند.

(۹) < سطح فعال‌های چربی دوست (محلول در روغن) و HLB های زیاد (۱۱) > سطح فعال آب دوست (محلول در آب) را معرفی می‌کند. اکثر سطح فعال‌های یونی HLB بیشتر از ۲۰ دارند. عموماً میکروامولسیون‌های آب در روغن (W/O)، HLB ۴-۸ را نشان می‌دهند. در حالی که HLB روغن در آب حدود ۱۸-۸ است. گروه‌های تابعی مولکولی (مثلاً O-COONa-CH₂ و غیره) نیز اعداد HLB مختص به خود را دارند [۱۱].

جدول ۱، HLB را برای کاربردهای مختلف نشان می‌دهد. عدد HLB تجربی با افزودن ۷ به جمع جبری اعداد گروه تابعی داده شده در جدول ۲- محاسبه می‌شود. مثلاً عدد HLB محاسبه شده برای سدیم لائورات (C₁₁H₂₃COONa) عبارت است از:

$$7+11(-0.475) + 19.1=20.9 \quad (۶)$$

روش تجربی، به دلیل سادگی هنوز متداول است. اما اثرات نوع و غلظت الکترولیت، دما و عوامل دیگر را در نظر نمی‌گیرد. جدول ۳- برخی از

مانند اریمولسیون® که نوعی امولسیون O/W با گرانروی بسیار کم (CP 350-150) است که از نفت خام سنگین تولید شده است [۷]. خواص متداول امولسیون مانند توزیع اندازه‌ی قطرات، نوع امولسیون، پایداری و خواص رئولوژیکی به عوامل متعددی بستگی دارد که عبارتند از:

- ترکیب شیمیایی (ساختار مولکولی و غلظت) نفت
- ترکیب شیمیایی (نوع و غلظت نمک‌های موجود) آب
- ترکیب شیمیایی (غیریونی، آنیونی، کاتیونی و زوج یونی و پلیمری) و غلظت سطح فعال‌ها
- ساختار و غلظت کوسطح فعال‌ها (مثلاً الکل‌های زنجیره-کوتاه)
- تعداد و انواع ذرات موجود که در نهایت جدا می‌شوند
- دما و فشار سیستم
- مقدار اختلاط اجزای اصلی
- ورودی انرژی

به وضوح مشخص است که امولسیون‌ها سیستم‌های بسیار پیچیده‌ای هستند. پیشرفت‌هایی که در مطالعات تئوری انجام شده تلاش کرده‌اند پیچیدگی‌های این سیستم‌ها را روشن کنند. اگرچه اکثر پیش‌بینی جهت تعیین نوع و پایداری امولسیون‌ها بیشتر بر اساس مشاهدات عملی بوده تا تئوری و بنابراین فرمولاسیون (ضابطه‌سازی) امولسیون در بسیاری از چرخه‌های صنعتی هنوز هم نوعی فن محسوب می‌شود تا یک روش علمی [۸].

۱-۵-۱- توازن آب دوستی - چربی دوستی

یکی از مفیدترین معیارهای رتبه‌بندی عددی سطح فعال‌ها، عدد HLB یا همان توازن آب دوستی - چربی دوستی است که اولین بار توسط گریفین [۹] مطرح گردید. در این روش تجربی، با توجه به حلالیت‌پذیری سطح فعال‌ها در آب عددی به آنها اختصاص داده می‌شود. این روش به خوبی با قانون بانکرافت مرتبط است. این قانون می‌گوید که فاز خارجی (پیوسته) یک امولسیون، فازی است که عامل امولسیون‌ساز (سطح فعال) در آن بیشتر حل می‌شود [۱۰]. سپس هر سطح فعال بر اساس این مقیاس درجه‌بندی شده و مخلوط‌های حاوی سطح فعال بر پایه‌ی یک تقسیم‌پذیری وزنی، عدد HLB متناظری را به خود می‌گیرند. رابطه‌ی HLB بر اساس روش گریفین عبارت است از:

$$HLB = \frac{M_w^h}{M_w} \times 20 \quad (۵)$$

که در آن M_w^h جرم مولکولی گروه آب دوست مولکول و M_w جرم مولکولی کل مولکول است. بر این اساس یک مقیاس بدون بُعد بین ۰-۲۰ به سطح فعال‌های غیر آنیونی اختصاص داده شده است. HLB های کم

۱ | مقیاس توازن آب دوست - آب‌گریز (HLB)

کاربرد	مقدار HLB	حلالیت سطح فعال/رفتار در آب
-	۰	پراکنده ناپذیر در آب
	۲	
امولسیفایر W/O	۴	پراکنده پذیری ضعیف
	۶	
عمل تر کننده	۸	پراکندگی شیری، ناپایدار
	۱۰	پراکندگی شیری، پایدار
امولسیفایر O/W	۱۲	محلول مات-به-شفاف
	۱۴	
	۱۶	محلول شفاف
	۱۸	

۲ | HLB برحسب گروه آب دوست و آب‌گریز

HLB	گروه آب‌گریز	HLB	گروه آب دوست
-۰/۴۷۵	-CH-	۳۸/۷	-SO ₄ Na
-۰/۴۷۵	-CH ₂ -	۲۱/۱	-COOK
-۰/۴۷۵	-CH ₃ -	۱۹/۱	-COONa
-۰/۴۷۵	-CH=	۱۱/۰	سولفونات
-۰/۱۵	-(CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O)	۹/۴	(آمین نوع سوم) -N
		۶/۸	استر (حلقه سوریتان)
		۲/۴	استر (آزاد)
		۱/۲	-COOH
		۱/۹	-OH (آزاد)
		۱/۳	-O-
		۰/۵	(حلقه سوریتان) -OH

۰ برای محاسبه HLB سطح فعال، عدد ۷ را به جمع جبری عدد HLB گروه‌های سطح فعال، اضافه نماید.

مثال‌های متداول HLB سطح فعال‌ها را نشان می‌دهد [۱۶].

۱-۵-۲- نسبت وینسور (R)

جهت فهم بهتر امولسیون می‌توان از مفهوم ارائه شده توسط وینسور [۱۷] استفاده کرد. بر اساس مفهوم تئوری وینسور، فرمولاسیون یک امولسیون را می‌توان با متغیر ساده‌ای که نسبت انرژی‌های برهم‌کنش بین مولکول‌های سطح فعال جذب شده و نفت و آب موجود در سیستم را نشان می‌دهد بیان کرد.

نشان داده شده که حالت و خواص یک سیستم تعادلی مستقیماً به ترکیب ویژه‌ی برهم‌کنش‌های بین‌سطح فعال، آب و نفت بستگی دارد. این ترکیب برهم‌کنش‌ها با نسبت R نشان داده می‌شود. $R < 1$ بدین معناست که برهم‌کنش‌های بین‌سطح فعال و نفت، قوی‌تر از برهم‌کنش بین‌سطح فعال و آبست. در این مورد سیستم‌های سطح فعال/آب/نفت گرایش به تشکیل امولسیون w/o دارند. $R=1$ برهم‌کنش‌های سطح فعال-آب و سطح فعال-نفت در توازنند. چنین سیستم‌هایی یک میکروامولسیون دوپوسته تشکیل می‌دهند که از لحاظ ترمودینامیکی پایدارند. در نهایت اگر $R > 1$ بدین معناست که برهم‌کنش‌های بین مولکول‌های سطح فعال و آب بیشتر از برهم‌کنش‌های بین‌سطح فعال و نفت هستند و این به یک میکروامولسیون o/w منتج می‌شود. بزرگ‌ترین عیب این روش آنست که برخلاف HLB، نسبت R وینسور معروف را نمی‌توان به صورت عددی محاسبه کرد و این نکته کار را برای فرمولاسیون امولسیون عملی مشکل می‌کند.

۱-۵-۳- دمای وارونگی فاز^{۱۵}

دمای وارونگی فاز (PIT) دمایی است که در آن فازهای پیوسته و پراکنده در امولسیون معکوس می‌شوند (یعنی امولسیون o/w به امولسیون w/o تبدیل می‌گردد و برعکس). این پدیده اولین بار توسط شینودا [۱۸] برای سیستم‌های امولسیونی حاوی سطح فعال‌های غیر یونی ارائه شد و می‌تواند به عنوان ابزاری ارزشمند برای پیش‌بینی رفتار امولسیونی چنین سیستم‌هایی محسوب گردد. وارونگی فاز زمانی اتفاق می‌افتد که دما افزایش یافته و به نقطه‌ای برسد که برهم‌کنش بین آب و مولکول‌های سطح فعال غیر یونی کاهش یابد و توزیع پذیری^{۱۶} سطح فعال در آب کاهش یابد. از این رو در دماهای فراتر از این دما، مولکول‌های سطح فعال شروع به توزیع در فاز نفتی می‌کنند. پدیده‌ی PIT با سطح فعال‌های یونی رخ نمی‌دهد؛ چراکه رابطه‌ی معمول بین دما و حلالیت وجود دارد (یعنی با افزایش دما حلالیت افزایش می‌یابد). بنابراین کاربرد آن محدود است. البته فرمولاسیون امولسیون گاهی به کلی با یک مخلوط سطح فعال‌های یونی و غیر یونی که در آن هنوز PIT حائز اهمیت است ارائه می‌شود.

۱-۵-۴- اختلاف تمایل (میل ترکیبی) سطح فعال^{۱۷} (SAD)

تحقیقات در زمینه‌ی ازدیاد برداشت نفت در دهه‌ی ۷۰ میلادی منجر به پیشرفت‌هایی در روابط تجربی شد و این روابط شرایط لازم جهت دستیابی به کشش بین‌سطحی فوق-کم و بیشینه‌ی پویایی نفت را توضیح می‌دهند. این روابط اختلاف تمایل (میل ترکیبی) سطح فعال (SAD)، اندازه‌گیری اختلاف بین پتانسیل‌های شیمیایی استاندارد یا انرژی آزاد گیبس سطح فعال در فازهای نفت و آب است (رابطه‌ی-۷):

$$SAD = \mu_w^* - \mu_o^* = \Delta G_{O \rightarrow W} = -RT \ln K_p \quad (7)$$

که در آن K_p ضریب افراز سطح فعال بین آب و نفت در دمای متناظر است که عددی قابل اندازه‌گیری است. در مقادیر $SAD = 0$ وابستگی سطح فعال برای فاز آب دقیقاً برابر وابستگی سطح فعال برای فاز نفت است؛ بدین معنی که یک فرمولاسیون بهینه و مطلوب حاصل شده است (یعنی یک کشش بین‌سطحی فوق-کم حاصل شده است). علامت SAD بیانگر وابستگی غالب سطح فعال است و مقدار آن بزرگی انحراف از فرمولاسیون بهینه را نشان می‌دهد. مقادیر $SAD < 0$ یعنی برهم‌کنش‌های سطح فعال-نفت غالبند و مقادیر $SAD > 0$ نشان می‌دهند که برهم‌کنش‌های آب و سطح فعال می‌چربند.

۱-۵-۵- میکروامولسیون

در شرایطی خاص، قطرات نفت یا آب در امولسیون‌ها را می‌توان به اندازه‌ی کافی کوچک کرد ($< 100 \text{ nm}$)؛ به طوری که امولسیون‌ها

۳ | مقادیر HLB تخمینی مواد سطح فعال [۱۵-۱۲]

HLB	سطح فعال
۱	اولئیک اسید
۲	سوربیتان تری استئارات (SPAN65)
۴	سوربیتان تری استئارات (SPAN65)
۶	دی‌اتیلن گلیکول مونولانورات
۹	سوربیتان مونولانورات (SPAN 20)
۱۱	گلیسرول مونو لانورات
۱۳	پلی‌اکسی‌اتیلن (۱۰) ستیل اتر (BRIJ 56)
۱۵	پلی‌اکسی‌اتیلن سوربیتان مونولانات (TWEEN 80)
۱۸	سدیم اکتادکانونات
۲۱	سدیم دودکانونات
۲۳	سدیم اکتانونات
۳۲	دی‌اکتیل سدیم سورفوساکسینات
۳۸	سدیم هیتادسیل سولفات
۴۰	سدیم دودسیل سولفات
۴۲	سدیم اکتیل سولفات

جهت دستیابی به سیالیت بین‌سطحی^{۲۰} یا گرانشی^{۲۱} در فصل مشترک نفت/آب هستند.

نتیجه‌گیری

در این مقاله اهمیت سطوح بین‌فازی در صنعت نفت و نقش مواد سطح فعال در این سطوح بررسی شد. در ابتدا شیمی سطح، پدیده‌ها، رفتار و تئوری‌های سطوح بین‌فازی مثل معادله‌ی گیبس، فیلم‌های جذب شده، زاویه‌ی تماس و ترشوندگی، نسبت وارونگی فاز، نسبت وینسور (R)، توان چربی‌دوستی-آب‌دوستی (HLB)، اختلاف تمایل (میل ترکیبی) سطح‌فعال (SAD) و مفاهیم مایسل، فوم و امولسیون معرفی و بررسی گردید و در مقاله‌ی آتی سطوح بین‌فازی و نقش مواد سطح فعال در رفتار این سطوح در فرآیندهای مختلف صنعت نفت از جمله کاربردهای مواد سطح‌فعال در صنعت نفت (نقش این مواد در ازدیاد برداشت نفت، پاک‌سازی آلودگی‌های نفتی، جداسازی آب از نفت (نمک‌زدایی) و جلوگیری از خوردگی) بررسی خواهد شد. ■

به‌صورت شفاف^{۱۸} ظاهر شوند. این پراکندگی‌ها، میکروامولسیون نام دارند. سه نوع میکروامولسیون می‌تواند شکل گیرد: نفت-در-آب، آب-در-نفت و میکروامولسیون‌های فاز-میانی^{۱۹} میکروامولسیون فاز-میانی زمانی رخ می‌دهد که $R=1$ و $SAD=0$ است. همه‌ی میکروامولسیون‌ها به‌صورت ترمودینامیکی پایدار هستند که نشان می‌دهد آنها به‌صورت خودبه‌خودی در غلظت‌های خاصی از نفت، آب و سطح فعال تشکیل می‌شوند و تشکیل آنها فقط با نفوذ مولکول‌ها کنترل می‌شود (به نفوذ مولکول‌ها بستگی دارد). اگر برای یک سیستم میکروامولسیون، انرژی آزاد پراکندگی را بر حسب اندازه‌ی قطرات در نظر بگیریم در یک اندازه‌ی تعادلی قطره (۱۰۰۰-۱۰۰ انگستروم) کمینه‌ی مقدار انرژی آزاد پراکندگی مشاهده می‌شود [۱۹]. میکروامولسیون‌ها برای پایدار کردن سطوح بسیار گسترده‌ی بین‌فازی که توسط نانو قطرات بسیار ایجاد شده‌اند نیازمند مقدار نسبتاً زیادی سطح فعال هستند. گاهی اوقات نیز نیازمند افزودن کوسطح فعال‌هایی مانند الکل‌های زنجیره-کوتاه

پانویس‌ها

1. Brine
2. Surface Tension
3. Interfacial Tension
4. surface excess concentration
5. ultra-low interfacial tensions
6. depleted oil wells
7. dispersion stability
8. equilibrium rate constant
9. Critical Micelle Concentration
10. Partition Coefficient
11. "relaxation" times
12. Young's equation
13. spreading coefficient
14. limestone
15. Phase-inversion temperature
16. Partitioning
17. Surfactant affinity difference
18. Transparent
19. middle-phase
20. Interfacial fluidity
21. surface viscosity

منابع

- [1] Kanicky, J.R., et al., Surface chemistry in the petroleum industry. Handbook of applied surface and colloid chemistry, 2001. 1: p. 251267-.
- [2] Shah, D., The world of surface science. Chemical Engineering Education, 1977: p. 1448-.
- [3] Shah, D. Fundamental aspects of surfactant-polymer flooding process. in Proceedings of the European symposium on Enhanced Oil Recovery. 1981.
- [4] Patist, A., et al., Importance of micellar relaxation time on detergent properties. Journal of Surfactants and Detergents, 1999. 2(3): p. 317324-.
- [5] Davies, J.T., Interfacial Phenomena 2e. 2012: Elsevier.
- [6] Myers, D., Surfaces, interfaces, and colloids. 1999: Wiley-Vch New York etc.
- [7] Ostazeski, S., S. Stout, and A. Uhler, Testing and characterization of Orimulsion 400. Report to Bitor America, 1998.
- [8] Schuster, D., Encyclopedia of Emulsion Technology: Basic theory, measurement, applications. Vol. 3. 1987: CRC Press.
- [9] Griffin, W.C., Classification of surface-active agents by " HLB". J Soc Cosmetic Chemists, 1946. 1: p. 311326-.
- [10] Bancroft, W.D., The theory of emulsification, V. The Journal of Physical Chemistry, 1913. 17(6): p. 501519-.
- [11] Becher, P., HLB-A survey. Surfactants in Solution, 1984. 3: p. 19251946-.
- [12] Myers, D., Surfactant Science and Technology. There is no corresponding record for this reference. 1988, New York: VCH. 118119-.
- [13] D. Myers, Surfaces, Interfaces, and Colloids. 1991, New York: VCH.
- [14] Cairns, R., et al. Theory and practice of emulsion technology. in Brunel Symposium. 1974.
- [15] Little, R.C., Correlation of surfactant hydrophile-lipophile balance (HLB) with solubility parameter. Journal of Colloid and Interface Science, 1978. 65(3): p. 587588-.
- [16] Schramm, L.L., E.N. Stasiuk, and D.G. Marangoni, 2 Surfactants and their applications. Annual Reports Section " C"(Physical Chemistry), 2003. 99: p. 348-.
- [17] Winsor, P.A., Solvent properties of amphiphilic compounds. 1954: Butterworths Scientific Publications London.
- [18] Shinoda, K. and H. Arai, The correlation between phase inversion temperature in emulsion and cloud point in solution of nonionic emulsifier. The Journal of Physical Chemistry, 1964. 68(12): p. 34853490-.
- [19] Ruckenstein, E. and J. Chi, Stability of microemulsions. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 1975. 71: p. 16901707-.