رفتار رئولوژیکی امولسیونهای نفت خام یکی از میادین نفتی ایران

محمد باقر صادقي*، احمد رمضاني سعادتآبادي، وحيد تقي خاني و سيروس قطبي

دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت



سال بیست و سوم شماره ۷۵ صفحه، ۱۹ – ۳ ۱۳۹۲ تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۱۱/۲۳ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۹/۲۷

mbagher.66@gmail.com

چکیدہ

در این پژوهش، امولسیونهای مختلفی با استفاده از نمونه نفت خام نوروز بهعنوان فاز نفتی، آب یون زدوده شده بهعنوان فاز آبی و سورفکتانت از نوع اسپان ٤٠ به عنوان عامل امولسیون کننده تهیه شد و سپس پارامترهای مهم و تأثیر گذار بر خواص رئولوژیکی این امولسیونها و نیز نمونه نفت خام بررسی شد. همچنین جهت بررسی کیفیت امولسیونها، پایداری آنها در یک دوره زمانی سه ماهه مورد مطالعه قرار گرفت. تابعیت گرانروی نسبت به نرخ برش با استفاده از مدل توانی و نسبت به کسر حجمی فاز پراکنده با استفاده از مدلهای کسر حجمی لیو، ریچاردسون، مونی و کریگر- داگرتی بررسی گردید و مشاهده شد که نتایج حاصل از مدلها با داده های آزمایشگاهی سازگاری بالایی دارند. نتایج حاصل از بررسی های میکروسکوپی نشان داد که پدیده وارونگی فازها در گستره کسر حجمی ٤٠ تا ٥٠٪ از فاز يراکنده، اتفاق میافتد. همچنین با بررسی پارامترهای مختلف بر روی خواص رئولوژیکی مشخص شد که در کلیه نمونهها اعم از نفت خام و امولسیونها، متغیرهای رئولوژیکی شدیداً تحت تأثیر

تغییرات دمایی قرار می گیرند، بدین صورت که با افزایش دما کاهش قابل ملاحظه ای در گرانروی، تنش برشی و مدول های دینامیکی نمونه ها مشاهده می شود. افزایش کسر حجمی آب تا قبل از نقطه وارونگی فازها باعث افزایش گرانروی و مدول های دینامیکی شد و پس از نقطه وارونگی با تغییر فاز پیوسته از نفت به آب، این مقادیر کاهش یافت. با بررسی تغییرات نرخ برشی بر روی نمونه ها مشاهده شد که نمونه نفت خام در بیشتر محدوده برش اعمالی، رفتار سیال نیوتنی را دارد در صورتی که با تشکیل امولسیون و افزایش کسر حجمی فاز پراکنده، رفتار کاهنده برشی افزایش مییابد. افزایش غلظت سور فکتانت در امولسیون ها نیز باعث افزایش گرانروی، تنش برشی و مدول های دینامیکی و کاهش پارامتر اتلاف شد و در نتیجه خاصیت الاستیک امولسیونها افزایش یافت.

واژههای کلیدی: نفت خام، امولسیون، خواص رئولوژیکی، کاهنده برشی، سورفکتانت

پژهشرنفت شماره ۷۵

[۱۱ و ۱۱]. با توجه به این که کدام یک از این دو فاز، فاز پراکنده باشد، دسته بندی زیر استفاده می شود:
– نفت در آب (O/W) برای قطرات پراکنده شده آب در آب در نفت
– آب در نفت (W/O) برای قطرات پراکنده شده آب در نفت
– نفت در آب در نفت (O/W/O)

دو دسته آخر، امولسیون چندگانه نام دارند و به مواردی که قطرات يراكنده خود نيز حاوى قطرات يراكنده جنس دوم باشند، اطلاق می گردد. بنابراین ممکن است نفت در آبی که خود در نفت پراکنده است (O/W/O) و یا آب در نفتی که خود در آب یراکنده است (W/O/W)، یراکنده شود که در واقع در اینصورت برای مورد اول، آب و مورد دوم، نفت خام مى تواند هم به عنوان فاز پراكنده و هم به عنوان فاز پیوسته عمل کند. شکلگیری انواع پیچیدهتری از امولسيونها نيز امكان پذير مي باشد [١٠]. به فرآيند تشكيل امولسيون، امولسيونسازي گفته مي شود که در تجهيزات و سامانههای متفاوتی نظیر همگن سازها، توربین های اختلاط، اولتراسونيكيتور'، جريان دو فاز در طول ديواره، آميزنده استاتيك و يا ناحيه متخلخل تشكيل مي شود [٩]. مطالعه رفتار رئولوژیکی امولسیونها توجه بسیاری از دانشمندان را در گستره وسیعی از زمینهها به خود جلب کرده است [۱۲]. در سالهای اخیر مطالعات گستردهای در زمینه رفتار رئولوژیکی نفت خام و امولسیونهای حاصل از نفت خام و آب در حضور عامل المولسيون كننده صورت گرفته است. رفتار رئولوژیکی یک امولسیون میتواند هم به صورت نیوتنی و هم به صورت غیرنیوتنی باشد که وابسته به ساختار آن است. در مقادیر پایین کسر حجمی فاز پراکنده (φ)، امولسيونها رفتار نيوتني دارند و رفته رفته با افزایش غلظت فاز یراکنده، امولسیونها رفتار یک سیال کاهنده برشی^۳ را نشان میدهند. در بررسی

مقدمه

همواره شناخت خواص نفت خام و پدیدههای ناشی از این ماده گرانبها از اهمیت قابل توجهی برخوردار بوده است. یکی از این یدیده های حائز اهمیت، امولسیون است که به عنوان یک پدیده بسیار رایج در صنعت نفت مطرح می باشد. مقادیر قابل توجهی آب در مخازن نفتی به همراه نفت وجود دارد. همچنین در فرآیندهای حرارتی تزریق، بخار آب جهت ازدیاد برداشت از مخازن نفت سنگین، مقادیر زیادی به درون مخازن وارد میشود. از اینرو تقریباً در تمام واحدهای تولید، فرآیند ازدیاد برداشت و در اکثر مراحل حفاری، انتقال و پالایش نفت خام، امولسیون ها نقش چشم گیری دارند [۱ و ۲]. از خواص بسیار مهم نفت و امولسیون های حاصل از آن با آب، خواص رئولوژیکی است که داشتن دانش در این زمینه به درک بیشتر مسائل موجود در عرصه نفت منجر می شود. امولسیون، سامانه هایی هستند که از پراکندگی حداقل یک مایع غیر قابل امتزاج در مایع دیگر تشکیل می شوند [۳ و ٤]. امولسیونها دارای کاربردهای گستردهای در زمینههای متفاوتی نظیر فرآیندهای غذایی، دارویی، آرایشی و افزایش برداشت نفت میباشند و همچنین در سیستمهای بيولوژيکي، حضور چشم گيري دارند [۳ و ٥-٨].

پایداری امولسیون به میزان سورفکتانتی بستگی دارد که در سطح مشترک دو مایع، از کشش دو مایع برای جداشدن خود به خودی جلوگیری میکند [۹ و ۱۰].

فاز داخلی یا فاز پراکنده در امولسیون غالباً تمایل به پراکندگی به صورت قطرات کروی شکل دارد. ویژگی های یک امولسیون نظیر توزیع اندازه قطرات و میانگین اندازه قطرات با گذشت زمان ثابت نمی ماند. از این رو پایداری امولسیون به توانایی پراکندگی و قابلیت حفظ خواص خود در یک بازه زمانی بستگی دارد [۹]. امولسیونها را می توان با توجه به ویژگی های مختلف تقسیم بندی کرد. و نفت در دسته بندی نقش دارند. قابل ذکر است که هر دو مایع می توانند فاز پراکنده باشند. فاز پراکنده گاهی فاز درونی و فاز پیوسته گاهی فاز بیرونی نیز نامیده می شود

^{1.} Emulsification

^{2.} Ultrasonicator

^{3.} Shear-Thining

رفتار رئولوژيكى امولسيون هاى ...

امولسیونهای حاصل از آن میباشد. لذا سعی شده است تا در این کار، علاوه بر بررسی رفتار رئولوژیکی نمونه نفت خام سنگین نوروز، اثر تغییر پارامترهای مختلف نظیر دما، نرخ برش و غلظت سورفکتانت بر روی پایداری، خواص میکروسکوپی و رفتار رئولوژیکی امولسیونهای تشکیل شده از ترکیب نمونه نفتی نوروز با آب در حضور یک سورفکتانت مناسب مورد مطالعه قرار گیرد.

آزمایشگاهی مواد و روشها

نفت خام مورد استفاده در این کار، نفت خام نوروز میباشد. میدان نفتی نوروز از جمله میادین نفت سنگین کشور محسوب میشود. این میدان نفتی دارای وسعت سمال غربی جزیره خارک واقع شده است. جنس این شمال غربی جزیره خارک واقع شده است. جنس این مخزن از نوع ماسه سنگ^۱ میباشد و دارای شکل بیضی طاقدیسی است. خواص این نمونه نفت خام در جدول ۱ ورده شده است. از سورفکتانت اسپان^۲ ٤٠ ساخت شرکت مرک آلمان، به عنوان عامل امولسیون کننده استفاده شد. نوع سورفکتانت، غیریونی بوده و در فاز نفت انحلال پذیر میباشد. در شکل ۱۰ ساختار شیمایی این ماده رسم شده است. در تمامی آزمایش ها از آب یون زدوده^۳ به عنوان فاز آبی استفاده شد.

رفتار رئولوژیکی امولسیونها، باید به این نکته توجه کرد که عوامل متعددی در تغییرات این رفتار نقش دارند. همه این عوامل از طبیعت و خواص مواد و اجزای مورد استفاده و نیز شرایط حاکم بر انجام آزمایش ناشی میشوند. در کارهای منتشر شده از پرینسن [۱۳] و همچنین پرینسن و کیس [۱۵ و ۱۵] اثر غلظت فاز پراکنده بر روی خواص رئولوژیکی امولسیون، نظیر گرانروی برشی، تنش تسلیم و مدولهای دینامیکی بررسی شده است. در مقالات علمی بر روی منحنی جریان امولسیون،ا مطالعات زیادی انجام شده است. ویژگی کلی این بررسیها و مشاهدات آزمایشگاهی، وجود خصلت کاهنده برشی برای همه این امولسيونها ميباشد. اثرات توزيع و ميانگين اندازه قطرات فاز پراکنده بر خواص رئولوژیکی امولسیونها نیز توسط اوتسوبو و پرودهام [۱۲ و ۱۷] مطالعه شده است. آنها در بررسیهایشان در مورد خواص رئولوژیکی امولسیونهای W/O دریافتند که گرانروی، به ویژه در غلظتهای بالای فاز پراکنده، تابع قوی از تغییرات توزیع اندازه قطرات میباشد. با این حال برای امولسیونهایی که دارای توزیع اندازه ذرات نسبتاً باریکی هستند، این اثر را می توان ناچیز فرض کرد. همچنین کارهای متعدد دیگری نظیر کارهای پال [۱، ۸ و ۱۸ – ۲۳] در زمینه بررسی خواص و ساختار امولسيونها و مطالعات رئولوژيكي اين سامانهها در حضور سورفكتانت انجام شده است. هدف از انجام اين تحقيق، شناسایی و درک بهتر خواص رئولوژیکی نفت خام و

نوروز	، خام	نفت	نمونه	خواص	جدول۱-
-------	-------	-----	-------	------	--------

چگالی در دمای ۲۵ °C	گرانروی در دمای ۳۰ °C	درصد سولفور	درصد واكس	درصد آسفالتين	°API	نفت خام
•/90V9 (g/cm ³)	۱/۳۹ (Pa.s)	٣/٧	١/٤	17/7	١٦/٢	نوروز

ىورفكتانت (اسپان ٤٠)	جدول۲ - خواص س
----------------------	-----------------------

HLB	دمای ذوب (C°)	درصد رطوبت	وزن مولكولي	فرمول مولكولي	مشخصات ظاهري	نوع
7/V	٤٥-٤٧	≤\/o	٤ • ٢/٥٧	$C_{22}H_{42}O_{6}$	جامد، زرد کم رنگ	غير يونى

1. Sand Stone

2. Span

3. Deionized Water



شکل ۱- ساختار شیمیایی سورفکتانت (اسپان ٤٠)

آمادهسازي امولسيونها

۳۰٪، ٤۰٪ و ۵۰٪ و در حضور غلظتهای مختلف از سورفکتانت تهیه شد.

اندازه گیریهای میکروسکوپی و رئولوژیکی

بعد از آماده شدن نمونهها، به منظور بررسی میکروسکویی و مطالعه نوع ساختار امولسیونهای تشکیل شده، از یک میکروسکوپ نوری Olympus (مدل BH-2) ساخت کشور ژاین با درجههای بزرگنمایی مختلف که از طریق یک دوربين ديجيتال (CoolSnap Pro, Media Cybernetics) جهت آنالیز به یک رایانه متصل می شد، استفاده گردید. يس از تهيه هر نمونه امولسيون، جهت تهيه تصاوير میکروسکوپی یک قطرہ از امولسیون به صورت لایه بسیار نازک بر روی لام یخش شد. پس از آن از لامل جهت پوشاندن سطح باز لایه امولسیون پخش شده بر روی لام استفاده گردید. از آنجا که میکروسکوپ استفاده شده از نوع نوري مي باشد، لذا تهيه تصاوير با كيفيت بالا از نمونه مستلزم این است که نور بتواند از نمونه عبور کند و با گذشتن از عدسی ها به چشم برسد. به علاوه این نمونه بايد آن قدر نازك باشد كه جزئيات ساختاري آن به وضوح دیده شود. از این رو سعی شد تا نمونههای امولسیون بسیار تیره، به صورت لایهای نازک و شفاف بر روی لام قرار گیرد. کلیه اندازهگیریهای رئولوژیکی نمونهها با استفاده از رئومتر نوع فیزیکا ام سی آر ۳۰۱'، ساخت شرکت آنتون پار ٔ اتریش که مجهز به نرمافزار رئوپلاس ؓ بود، انجام شد. در تمام اندازهگیریها از سیستم اندازهگیری با هندسه صفحات موازی (با قطر ۲۵ mm و با فاصله ۰/۵ mm استفاده شد.

3. Rheoplus

آنگاه، ml ۵۰ ml زنمونه نفتی به درون یک بشر ریخته شده و سپس مقدار مورد نیاز از سورفکتانت به بشر حاوی نمونه نفتی اضافه می گردد. پس از آن با استفاده از گرمکن، بشر حاوی مخلوط نفت خام و سورفکتانت، حدود ۱۰ دقیقه در دمای C° ۸۰ تحت گرمایش قرار می گیرد. در واقع انتخاب دمای C° ۸۰ به عنوان دمای گرمایش به این دلیل است که اولاً سورفکتانتها به کمک فرآیند همزدن، همزمان با گرمایش به صورت کامل در فاز نفتی حل گردند و ثانياً از آنجایی که رفتار رئولوژیکی نمونه ها تا این دما نیز بررسی میشود، سعی بر این بوده تا با گرمایش نفت در این دما و همگن شدن آن از تغییرات حاصل از تبخیر اجزای سبک نفت و تغییر خواص آن در زمان آزمایش،ها نسبت به دماهای پایین تر جلوگیری به عمل آید. سپس در همین وضعیت با استفاده از همزن مکانیکی، با دور حدود ovv rpm مخلوط همزده می شود. اکنون گرمکن خاموش شده و به مخلوط اجازه داده می شود تا از لحاظ دمایی با دمای محیط به تعادل برسد. سپس همزدن نمونه با همزن مکانیکی مذکور با دور حدود ۲۰۰۰ تسروع می شود و از زمان شروع فرآیند همزدن، آب یون زدوده شده به عنوان فاز آبی به صورت تدریجی به مخلوط اضافه می گردد. در این مرحله، فرآیند همزدن حدود ۳۰ دقیقه به طول میانجامد. در نهایت پس از آماده شدن امولسیون، به آن حدود یک ساعت اجازه داده می شود تا با شرایط محیطی به تعادل برسد و حبابهای موجود در آن، طی این زمان خارج گردد. در این مرحله می توان از نمونه های تهیه شده، جهت انجام تستهای رئولوژیکی و نیز تهیه تصاویر میکروسکوپی استفاده کرد. طی این کار، امولسیونهای متعددی از برش های آب با کسر های حجمی ۱۰٪، ۲۰٪، www.SID.ir

در ابتدا، نمونه نفتی جهت همگن سازی هم زده می شود.

^{1.} Physica MCR 301

^{2.} Anton paar

فاصله mm ۰/۰ برای آزمونهای مورد نظر با بررسی جهت یافتن فاصله بهینه انتخاب شد. در واقع با انتخاب این فاصله، کم ترین خطا در تکرار آزمونها به دست آمد. تقریباً همه آزمونها با سه بار تکرار انجام شد. برای گزارش اطلاعات به دست آمده از تکرار آزمایشات و مشاهدات، از میانگین دادهها استفاده شد. لازم به ذکر است که پیش از انجام همه آزمونهای رئولوژیکی در دماهای مختلف، به نمونهها حدود ۱۰ دقیقه زمان استراحت جهت رسیدن به دمای تعادلی داده شد.

بحث و نتايج

بررسیهای میکروسکوپی

جهت تشخیص نوع ساختار امولسیونها، بررسی پایداری و ارزیابی توزیع اندازه قطرات و همچنین میانگین اندازه آنها از تصاویر میکروسکوپی تهیه شده با میکروسکوپ نوری استفاده شد.

تشخيص نوع امولسيون

یکی از راههای مستقیم و قابل اعتماد جهت تشخیص نوع امولسیون، استفاده از تصاویر میکروسکوپی است. در این کار نیز از تمامی امولسیونها تصاویر متعددی با بزرگنماییهای متفاوت تهیه شد. با بررسی تصاویر مربوط به امولسیونهای تهیه شده با کسر حجمی آب برابر با ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ٤٠ ٪ مشخص شد که همه این امولسیونها از نوع آب در نفت (٥/٧) میباشند. در صورتی که در مورد امولسیون حاوی ٥٠ ٪ حجمی آب، امولسیون از نوع نفت در آب (٥/٧) بود. از این رو میتوان نتیجه گرفت که در وارونگی فازی در درصد حجمی بین ٤٠ تا ٥٠ ٪ از آب اتفاق میافتد. در شکل ۲ تصاویر مربوط به امولسیونهای ۲۰ ٪ آب در نفت و ٥٠ ٪ نفت در آب، در زمانهای مختلف نشان داده شده است.



شکل۲ - تصاویر میکروسکوپی امولسیونهای نفت خام نوروز در حضور ۵ ٪ اسپان ٤٠، (الف) امولسیون ۲۰ ٪ آب در نفت، یک ساعت پس از آمادهسازی؛ (ب) امولسیون ۲۰ ٪ آب در نفت، ۳۰ روز پس از آمادهسازی، (ج) امولسیون ۳۰ ٪ نفت در آب، ۹۰ روز پس از آمادهسازی، (د) امولسیون ۵۰ ٪ نفت در آب، یک ساعت پس از آمادهسازی، (ه) امولسیون ۵۰ ٪ نفت در آب، ۳۰ روز پس از آمادهسازی، (و) امولسیون ۵۰ ٪

پژوش نفت شماره ۷۵

همان طور که مشاهده می شود در امولسیون ۲۰٪ آب در نفت، فاز پیوسته نفت و فاز پراکنده آب می باشد. در صورتی که در امولسیون ۵۰٪ نفت در آب، فاز پیوسته آب و فاز پراکنده نفت می باشد.

بررسی پایداری و توزیع اندازه قطرات فاز پراکنده

جهت بررسی پایداری امولسیونهای تشکیل شده پس از تهیه تصاویر اولیه، دو تصویر دیگر به فاصله زمانی یک ماه و سه ماه پس از آمادهسازی، از نمونههای مورد مطالعه، تهیه گردید. برای نمونه در شکل ۲، پایداری دو امولسیون ۲۰٪ آب در نفت و ۵۰ ٪ نفت در آب در حضور ۵ ٪ اسپان ٤٠، طي يک دوره سه ماهه نشان داده شده است. قابل ذکر است که همه امولسیونهای تشکیل شده در شرایط دمای اتاق (حدود C° ۲۷) و در یک محیط کاملاً تاریک و در شرایط کاملاً یکسان و ظروف مشابه، نگهداری شده است. فاز یراکنده به کمک لایهای از سورفکتانت به صورت قطرات کروی در فاز پیوسته پراکنده شدهاند. این لايه سورفكتانت دور تا دور قطرات را احاطه كرده و عامل اصلی پایداری قطرات فاز پراکنده و در نتیجه پایداری امولسيون مي باشد. در واقع، پايداري يک سامانه امولسيوني یا سوسپانسیونی زمانی که نیروهای دافعه، غالب باشند، امری تضمین شده است، در حالی که وجود نیروهای جاذبه قوی، باعث گردآمدگی و انعقاد قطرات فاز پراکنده و در نتیجه ناپایداری خواهد شد [۲٤].

برهم کنش های بین سطوح مشتر ک شکل پذیر قطرات نقش اساسی در پایداری، توزیع اندازه ذرات و رفتار رئولوژیکی امولسیونها ایفا می کند. برای فازهای پراکنده که دارای خاصیت تراکمناپذیری هستند، مهم ترین برهم کنش دافعه حجم مسدود شده' مربوط می شود. برهم کنش دافعه اساسی دیگر، زمانی که دو قطره تحت نیروی اعمالی باهم تغییر شکل می یابند، از کار انجام شده در مقابل کشش بین سطحی جهت ایجاد مساحت سطح بیشتر قطرات ناشی می شود و در نهایت سورفکتانت یک نیروی دافعه کوتاه برد (فشار جدایش) جهت جلوگیری از انعقاد قطرات فراهم می کند. تفسیر اینکه سطوح مشترک قطرات چگونه با هم تحت نیروی اعمالی تغییر شکل می یابند، بسیار پیچیده است. سهم نیروی دافعه که از طریق سورفکتانت

ایجاد می شود، در واقع با ضخامت لایه سورفکتانت حول قطرات فاز پراکنده ارتباط مستقیم دارد [۱۲].

همان طور که از شکل ۲-(الف) نیز مشخص است، قطرات آب پراکنده در فاز نفت، تقریباً به صورت کروی می باشند. ولی در شکلهای ۲-(ب) و ۲-(ج) مشاهده می شود که قطرات در اثر گذر زمان و برهم کنشهای انجام شده در اثر نیروهای جاذبه و دافعه بین قطرات و نیز قطرات و فاز پیوسته، تغییر شکل دادهاند. از این رو گذشت مدت زمان سه ماه، باعث شده تا امولسیون کم کم پایداری خود را از دست داده و در نتیجه پدیده انعقاد روی دهد. با این حال با وجود انعقاد قطرات موجود در فاز پراکنده، هنوز هم امولسیون از نوع آب در نفت است و می تواند مدتها با پایداری نسبی هر چند بسیار کمتر از امولسیون اولیه، در مقابل جدایش فازها پایدار باشد.

در شکل های ۲-(د)، ۲-(ه) و ۲-(و) نیز تصاویر میکروسکویی تهیه شده از امولسیون ۰۰ ٪ نفت در آب به ترتیب در زمانهای یک ساعت، یک ماه و سه ماه پس از آمادهسازی امولسیون ارائه شده است. در این حالت همانطور که از تصاویر نیز مشخص است، فاز نفت از فاز پیوسته امولسیون ۲۰ ٪ آب در نفت به فاز پراکنده و به صورت قطرات در فاز پیوسته آب تبدیل شده است. در این امولسیون، برخلاف امولسیون ۲۰ ٪ آب در نفت، پس از طي حتى سه ماه از تهيه نمونه امولسيوني، پايداري قابل توجهي در امولسيون نسبت به امولسيون اوليه مشاهده می شود و اندازه قطرات نفتی پراکنده در امولسیون نسبت به نمونه اولیه تغییر زیادی نکرده است. با مقایسه این دو امولسیون برای نفت خام نوروز، می توان گفت که امولسيون هاى نفت در آب نسبت به امولسيون هاى آب در نفت، پایداری بیشتری دارند و قادرند مدت زمان طولاني تري، بدون انعقاد قطرات فاز پراكنده، پايدار بمانند. بررسى تأثير غلظت سورفكتانت بريايداري نمونهها، با مطالعات میکروسکویی امولسیون ۲۰ ٪ آب در نفت در حضور درصدهای مختلفی از سورفکتانت طی یک دوره سه ماهه انجام شد. نتايج نشان مىدهد كه با افزايش غلظت سورفكتانت، يايداري امولسيون افزايش مي يابد.

^{1.} Excluded Volume

رفتار رئولوژيكى امولسيون هاى ...

برای نمونه های ۲۰ ٪ و ٤٠ ٪ آب در نفت و نمونه ۵۰ ٪ نفت در آب این میانگین به ترتیب ۹/۱ ، ۱۲/۳ و ۱۲/۳ می باشد. جهت بررسی تأثیر غلظت سورفکتانت بر میانگین و توزيع اندازه قطرات فاز پراكنده، مطالعات ميكروسكوپي امولسیون ۲۰ ٪ آب در نفت پایدار شده با غلظتهای مختلفی از سورفکتانت نیز انجام شد. نتایج نشان میدهد که با افزایش غلظت سورفکتانت، قطر میانگین و توزیع اندازه قطرات کاهش مییابد. در شکل ۳ منحنی توزیع اندازه قطرات فاز پراکنده در امولسیون ۲۰ ٪ آب در نفت خام نوروز در حضور ٥ ٪ اسپان ٤٠ ارائه شده است. همانطور که مشخص است، توزیع اندازه قطرات فاز پراکنده در این امولسیون یک توزیع پهن میباشد. قطر میانگین این امولسیون ۳m ۹/۱ است و حدود ۹۵ ٪ از قطرات دارای قطری کوچکتر از µm ۲۰ هستند. در جدول ۳ اثر توزیع اندازه قطرات بر گرانروی در C° ۳۰ و نرخ برش ^۱-۱ s^{-۱} برای امولسیون ۲۰ ٪ آب در نفت خام نوروز نشان داده شده است. همان گونه که از نتایج مشخص است، با کاهش محدوده اندازه قطرات فاز پراکنده و میانگین قطر قطرات، انروی امولسیون، افزایش می یابد.

در واقع در مورد غلظتهای کمتر از ۲ ٪ از سورفکتانت مشاهده شد که پس از سپری شدن یک ماه، قطرات فاز پراکنده به میزان قابل ملاحظهای دچار پدیده انعقاده شدهاند. قابل توجه است که با این بررسی میتوان نتیجه گرفت که غلظت بحرانی مایسلی شدن برای این سورفکتانت در این نمونه و تحت شرایط آزمایش، غلظتی بالاتر از ۱۰ ٪ است و لذا با این پدیده در امولسیونها مواجه نیستیم.

لازم به ذکر است که کلیه نمونههای امولسیونی تهیه شده در این کار از نوع چندپراکنشی' میباشند. یعنی امولسیونها حاوی گسترهای از قطرات با اندازه متفاوت بوده و منحنی توزیع اندازه قطرات آنها دارای توزیع پهن میباشد. اندازه تمامی قطرات فاز پراکنده در امولسیونهای تهیه شده در محدوده ٥/٠ تا ٢٥ میکرومتر قرار می گیرند و از آنجا که در تقسیمبندیهای کلاسیک امولسیونها، به امولسیونهایی که اندازه قطرات فاز پراکنده در آنها در گفته میشود، امولسیونهای تهیه شده در این کار نیز جزء دسته ماکروامولسیونها میباشند. در بررسی میانگین اندازه قطرات مشخص شد که با افزایش کسر حجمی فاز پراکنده، میانگین اندازه قطرات افزایش مییابد. برای مثال



شکل۳- منحنی توزیع اندازه قطرات فاز پراکنده در امولسیون ۲۰ ٪ آب در نفت خام نوروز در حضور ۵٪ اسپان ٤٠

1. Polydispers

بروش نفت شماره ۷۵

	רי ביינט יני יינע איני <u>ר</u> א איניר	
گرانروی در C° ۳۰ و نرخ برش ۰/۱s ^{-۱} (Pa.s)	محدوده اندازه قطرات (µm)	قطر میانگین قطرات (µm)
۲۸/۷	• /٨–٧٣	۸/۲/
٣٥/١	•/٦-٦٥	11/9
٤٩/٦	•/0-00	٩/١
٦٧/٤	•/0-27	V/0

جدول۳– اثر توزیع اندازه قطرات بر گرانروی در C° ۳۰ و نرخ برش ^۱۰٬۱۶۰ امولسیون ۲۰٪ آب در نفت خام نوروز

گرانروی بالاتر در یک کسر حجمی مشخص از فاز پراکنده، مربوط به حضور قطرات با اندازه کوچکتر میباشد. علت این امر را میتوان به این صورت توجیه کرد که در این حالت فاصله بین قطرات کوتاهتر و در نتیجه برهمکنشهای بین آنها در مقایسه با قطرات بزرگتر، قویتر است. از اینرو با کاهش میانگین اندازه قطرات، اثرات کاهنده برشی نیز چشم گیرتر است [۸ و ۱۷]

> اندازهگیریهای رئولوژیکی آزمون برشی پایا

یکی از اهداف اصلی اندازه گیریهای رئولوژیکی در شرایط پایا، بررسی توانایی سیالات در مقابل تغییرات ساختاری طی جریان برشی ساده میباشد. برای انجام آزمونهای رئولوژیکی در شرایط برشی پایا، به ازای تغییر افزایشی نرخ برش از ¹⁻s ۲۰۱۰ تا ¹⁻s ۱۰۰۰ دادههای گرانروی و تنش برشی برش، منحنیهای جریان دادهها در مقابل تغییرات نرخ شکلهای ٤ و ٥، به ترتیب تغییرات تنش برشی و گرانروی بر حسب تغییرات نرخ برش برای نفت خام و امولسیون ۲۰ ٪ آب در نفت خام رسم شده است.

نتایج نشان میدهد که نفت خام نوروز در گستره وسیعی از نرخ برش، همانند یک سیال نیوتنی رفتار میکند. این امر را میتوان با توجه به شکلهای ٤ و ٥ و اینکه برای نفت خام تغییرات تنش برشی بر حسب نرخ برش خطی است و گرانروی با افزایش نرخ برش تقریباً ثابت میماند، توجیه نمود. اما در مورد امولسیون، مشاهده شد که با افزایش نرخ برش، روند خطی در افزایش تنش برشی مشاهده نمیشود. همچنین گرانروی امولسیون کاهش مییابد.

در واقع می توان گفت که امولسیونها با دارا بودن رفتار کاهنده برشی نظیر یک سیال شبه پلاستیک رفتار میکنند. اثر دما نیز در شکلهای ٤ و ٥ مشهود است. در واقع با افزایش دما، نیروهای قوی بین مولکولی شکسته شده و در نتیجه گرانروی کاهش می یابد.

در سامانههای امولسیونی، حرکت برشی بر روی آرایش و موقعیت قطرات و همچنین کلیه مولکولها تأثیرگذار است و موجب میشود تا خواص امولسیون، غیر ایزوتروپیک گردد، یعنی تابع جهت شود. شکل ٦ روند کلی و قابل پیش بینی توانایی کش آمدن قطرات فاز پراکنده در اثر اعمال برش که منجر به رفتار کاهنده برشی به ویژه در کسرهای حجمی بالای فاز پراکنده میشود را نشان میدهد.

انحراف توزیع آرایش مولکولها و نیز قطرات فاز پراکنده از حالت توزیع تصادفی، که وقتی سیال در حالت سکون است حاصل می شود، نمایان گر انحراف سامانه از حالت بدون تنش آن میباشد. از اینرو تغییرات گرانروی سامانه امولسیونی طی اعمال برش، بسته به تعداد و پیکربندی قطرات فاز پراکنده در امولسیون و میزان غلظت امولسیون، با روند کاهشی مواجه میشود که این روند میتواند به صورت ملایم و یا با شیب تند باشد. با افزایش کسر حجمی فاز پراکنده، اندازه قطرات کوچکتر میشود، لذا تعداد قطرات بر واحد حجم امولسیون افزایش یافته و در نتیجه فاصله بین قطرات کاهش مییابد که این عامل باعث کاهش تحرک قطرات و در نتیجه افزایش مقاومت امولسیون در مقابل جریان میشود، از اینرو با افزایش کسر حجمی فاز پراکنده، گرانروی امولسیون افزایش مییابد [۲۵]. 11

رفتار رئولوژيكى امولسيون هاى ...



شکل٤- تغییرات تنش برشی بر حسب نرخ برش در سه دمای متفاوت، (الف) نفت خام نوروز؛ (ب) امولسیون ۲۰٪ آب در نفت خام نوروز در حضور ۵٪ اسیان ٤٠



شکل٥- تغییرات گرانروی بر حسب نرخ برش در سه دمای متفاوت، (الف) نفت خام نوروز و (ب) امولسیون ۲۰٪ آب در نفت خام نوروز در حضور ٥٪ اسپان ٤٠



آزمون برشي ديناميكي

آزمون برشی دینامیکی به دو بخش پویش کرنش (γ) و پویش بسامد (۵) تقسیم میشود. در بخش پویش کرنش تغییرات مدول ذخیرهای یا الاستیک ('G)، مدول اتلافی یا ویسکوز ("G) و تانژانت اتلاف (δ tan) بر حسب تغییرات کرنش از ۲۰/۰٪ تا ۲۰۰۰٪ انجام شد. در واقع هدف اصلی از انجام این آزمون، تعیین ناحیه ویسکوالاستیک خطی است. آزمون پویش بسامد نیز در گستره بسامد ۲۰/۰ تا است. آزمون پویش بسامد نیز در گستره بسامد ۲۰/۰ تا بسامدهای بزرگتر به سمت بسامدهای کوچکتر، یعنی از میسامدهای بزرگتر به سمت بسامدهای کوچکتر، یعنی از

تا همه اندازه گیریها در محدوده ویسکوالاستیک خطی اعمال شود. از آنجا که برای نمونه های متفاوت در آزمون پویش کرنش این محدوده تعیین شده بود، لذا نتایج مربوط به آزمون در شرایط کرنش ثابت که منجر به قرارگیری تغییرات در گستره ویسکوالاستیک خطی می شود، حاصل شد. قابل ذکر است که 'G معرف خواص الاستیک، "G بیان گر خواص ویسکوز و تانژانت دلتا برابر با نسبت "G به 'G و معیاری از نسبت رفتار می باشد. بدین ترتیب که ارقامی با میزان تانژانت دلتای کمتر از 20 درجه، بیشتر رفتار الاستیک و تانژانت دلتای بیشتر از 20 درجه، بیشتر رفتار ویسکوز را دارا می باشند. ی شرع شرعت شماره ۷۵ در شکل ۸ نیز منحنی تغییرات مدول های ذخیر های و اتلافی و تانژانت اتلاف بر حسب بسامد در دمای ۲۰ ۳۰ برای امولسیون ۱۰.٪ آب در نفت و امولسیون ۰۰.٪ نفت در آب رسم شده است. نتایج نشان می دهد که با کاهش بسامد زاویه ای می توان یک روند کاهشی را در مدول های دینامیکی امولسیون ها مشاهده کرد. افزایش مدول ذخیر های یا الاستیک با بسامد را می توان به تشکیل تجمعات قوی قطرات، نسبت داد. در واقع در ساختارهای تجمعی، مقادیر زیادی از فاز پیوسته به دام

انداخته می شود که این خود منجر به برهم کنش های جاذبه ای

بين قطرات مي شود [٢٤].

در شکل ۷ تغییرات مدولهای ذخیرهای و اتلافی و همچنین تانژانت اتلاف بر حسب کرنش در دمای ۲° ۳۰ برای امولسیون ۱۰٪ آب در نفت و همچنین امولسیون ۵۰٪ نفت در آب نشان داده شده است. ناحیهای که در آن مدول الاستیک ثابت است، به عنوان ناحیه ویسکوالاستیک خطی شناخته می شود. مدول الاستیک تا زمانی که کرنش برشی یا تغییر شکل اعمالی باعث شکستن ساختار قطرات شود، ثابت باقی می ماند. با مشاهده نتایج، تقریباً می توان گستره کرنش ۱۰/۰ تا ۱۰٪ را به عنوان میانگین محدوده ویسکوالاستیک خطی برای این نمونهها گزارش کرد.



٤٠ شکل۷- تغییرات مدولهای ذخیرهای و اتلافی و تانژانت اتلاف برحسب کرنش در دمای ۲۰ ۳۰ T در حضور wt/vol ۵٪ اسپان ٤٠ شکل۷- تغییرات مدولهای ذخیرهای و اتلافی و تانژانت اتلاف برحسب کرنش در دمای ۲۰ ۲۰ میرای (الف) امولسیون ۱۰ ٪ آب در نفت خام نوروز و (ب) امولسیون ۵۰ ٪ نفت خام نوروز در آب



شکل۸- تغییرات مدولهای ذخیرهای و اتلافی و تانژانت اتلاف برحسب بسامد در دمای ۲۰ ۳۰ در حضور wt/vol ۷٪ اسپان ٤٠. برای (الف) امولسیون ۱۰ ٪آب در نفت خام نوروز و (ب) امولسیون ۵۰ ٪ نفت خام نوروز در آب

برای امولسیون ۱۰٪ آب در نفت، مقادیر مدول ویسکوز در همه محدودههای بسامد مورد بررسی، از مدول الاستیک بالاتر است، که این اختلاف، در بسامدهای بالا بیشتر مشاهده می شود. در واقع این مسأله بیان کننده این واقعیت است که خاصیت ویسکوز در این امولسیون که از نوع رقیق می باشد، نسبت به رفتار الاستیک آن رفتاری غالب است. اما همان طور که در شکل ۷- (ب) مشاهده می شود، در امولسیون ۵۰٪ نفت در آب که تقریباً یک امولسیون غلیظ می باشد، خاصیت الاستیک در محدوده قابل توجهی از بسامد، رفتار غالب امولسیون می باشد. این رفتار الاستیک، از ساختار شبکه ای قطرات به علت نزدیکی قطرات در کسرهای حجمی بالا ناشی می شود. عواملی نظیر ذخیره انرژی در سطح مشترک و پاسخ الاستیک یا ویسکوالاستیک قطرات سهم عمدهای در رفتار الاستیک امولسیونها دارند.

اثر سورفكتانت بر خواص رئولوژيكى

سورفکتانت نقش اساسی در پایداری امولسیون داشته و به دلیل نقش اثرگذار آن در پیکربندی و ساختار قطرات و نیز برهمکنشهای بین آنها میتواند به صورت مؤثری بر خواص رئولوژیکی یک امولسیون تأثیرگذار باشد. با افزایش میزان سورفکتانت، میانگین و توزیع اندازه قطرات فاز پراکنده کاهش مییابد. رئولوژی بین سطحی قطرات میتواند بهطور قابل ملاحظهای بر روی برهمکنشهای

قطرات تأثير گذار باشد. اين اثر با حضور ميزان بيشتر سورفکتانت در سطوح مشترک فاز پراکنده و پیوسته، برجستهتر نیز می شود. در واقع مقادیر بیشتر عامل امولسیون كننده، مساحت سطح بیشتری را بین قطرات فاز پراكنده و فاز پیوسته فراهم میآورد و از اینرو این عامل منجر به تشکیل قطرات کوچکتر می شود [۱۰]. در جدول های ٤ و ٥، اثر غلظت سورفكتانت مورد استفاده (اسپان ٤٠) بر روى خواص جریانی امولسیون ۲۰٪ آب در نفت خام نوروز در دمای C° ۱۵ نشان داده شده است. همانطور که مشخص است، با افزایش غلظت سورفکتانت، گرانروی، تنش برشی و مدولهای ذخیرهای و اتلافی امولسیون افزایش و پارامتر اتلاف یا تانژانت اتلافی کاهش مییابد. در واقع میتوان گفت که خاصیت الاستیک امولسیون با افزایش میزان سورفكتانت افزایش می یابد. علت اصلی این تغییرات را می توان به کاهش اندازه قطرات فاز پراکنده و در نتیجه افزایش برهمکنشهای بین آنها به ویژه برهمکنشهای دافعه استریک در اثر افزایش غلظت سورفکتانت نسبت داد [۲۳]. در امولسیونهای غلیظتر، قطرات فاز پراکنده بسیار به هم دیگر نزدیک هستند و با فیلم نازکی از فاز پیوسته از یکدیگر جداشدهاند. در این امولسیونها سطوح مشترک قطرات فاز پراکنده که شامل غلظتی از سورفکتانت نیز میباشد، مقدار انرژی که از طبیعت الاستیک امولسیونها ناشی میشود را در خود ذخیره میکند.

	÷ ,	<u> </u>			
$\dot{\gamma} = 1 \cdot s^{-1}$			$\dot{\gamma} = \cdot / 1 \text{ s}^{-1}$		
	τ (Pa)	η (Pa.s)	τ (Pa)	η (Pa.s)	غلظت سورفكتانت (wt/vol)
	107	10/0	۱۰/۲۳	۱۰۲/۳	•/• 1
	717	۲۱/۸	17/29	172/9	• / • ٣
	70V	70/V	١٣/٨٤	١٣٨/٤	•/•0
	٢٨٤	۲۸/٤	10/88	107/8	•/•A
	٣.٣	٣٠/٣	17/27	1737	• / 1

جدول ٤- اثر غلظت سورفکتانت بر روی گرانروی و تنش برشی در دمای C°T=۱۵، امولسیون ۲۰ ٪ آب در نفت خام نوروز

برهش نفت شماره ۷۵

$\tan \delta(1)$	G'' (Pa)	G' (Pa)	غلظت سورفكتانت (wt/vol)
۲/۳۱	192/0V	٨٤/٢٣	•/• \
۳۲/۲	۲٥٣/۱۱	117/0.	•/•٣
7/17	301/12	170/11	•/•0
۲/۰۳	٤ • ٥/٤٣	199/17	•/•A
1/91	٤٥٥/٦٤	۲۳۰/۱۲	•/1

جدول۵- اثر غلظت سورفکتانت بر روی مدولهای ذخیرهای و اتلافی و تانژانت اتلاف در دمای T=۱۵°C و s-۱ s-۱ امولسیون ۲۰ ٪ آب در نفت خام نوروز

شده است. از بررسی این مدل برای نمونه ها مشاهده شد که این انرژی ذخیره شده، همان فشار جدایش است. وجود نیر وهای نتایج حاصل از مدل قانون توانی با دادههای آزمایشگاهی جاذبه وان دروالس و نیر وهای دافعه الکتر واستاتیک و استریک بین اين قطرات و نيز فشار جدايش ايجاد شده توسط لايه سورفكتانت موجود در سطح مشترک بین قطرات فاز پراکنده و فاز پیوسته عوامل مؤثر در پایداری و کنترل خواص رئولوژی امولسیونها

با مشاهدات تجربی مشخص شد که رفتار امولسیونهای مورد بررسی، کاهنده برشی است، لذا مدل قانون توانی' مدلی بسیار مناسب جهت پیشربینی دادهها محسوب میشود. m و n پارامترهای موجود در این معادله هستند. این مدل، ساده بوده و کاربرد گستردهای در تخمین گرانروی به ویژه در سامانه های امولسیونی حاصل از نفت خام دارد [۲٦].

() $\eta = m \gamma^{n-1}$ این معادله را می توان بر حسب تنش برشی نیز نوشت : $\tau = m \dot{\gamma}^n$ (٢) برای سیالات شبه پلاستیک یا کاهنده برشی: n < 1 براى سيالات دايلاتنت يا فزاينده برشى^۲: 1 < n

برای سیالات نیوتنی: n=1 و m=η

در جدول ٦، پارامترهای مدل توانی و ضرایب همبستگی برای امولسیون ۲۰ ٪ آب در نفت خام نوروز در دماهای ۱۵، ۳۰ و C° ٤٥، ارائه شده است. همانطور که در بالا اشاره شد، توان n در مدل قانون توانی برای سیالات شبه پلاستیک کوچکتر از یک است، که این مهم برای تمامی نتایج مشاهده شد. همچنین مشاهده گردید که با افزایش دما، مقدار يارامتر m كاهش مى يابد.

در شکل ۹، نتایج آزمایشگاهی با مدل قانون توانی مقایسه www.SID.ir

بسیار سازگار است که این نتیجه با موارد گزارش شده در مقالات علمي براي امولسيونهاي نفت خام مطابقت دارد. مدلهای تجربی و تئوری متعددی با استفاده از کسر حجمي بهعنوان متغير كنترل كننده اصلي براي ييش بيني و تخمين گرانروي امولسيون وجود دارد. از آنجا که گرانروي امولسيون به طور مستقيم تحت تأثير گرانروی فاز پيوسته (n_c) می باشد، اکثر روابط پیشنهادی در منابع علمی بر ب گرانروی نسبی (η_r) بیان میشوند: $\eta_r = -\frac{\eta}{\eta_r}$ در سال ۱۹۳۳، ریچاردسون به معادله سادهای دست یافت که در آن گرانروی، تابعی نمایی از کسر حجمی است و به صورت زير ميباشد: $\eta_r = \exp(\alpha \varphi)$ (٤) ضريب اين مدل، پارامتري قابل تنظيم است. مدل ريچاردسون به صورت ویژه در امولسیونهای نفت خام کاربرد دارد [۲۷]. مونی [۲۸]، در سال ۱۹۵۱ با در نظر گرفتن بیشینه غلظت فاز پراکنده در زمانی که گرانروی امولسیون بینهایت می شود، رابطه زیر را ارائه کرد: (٥)

 $\eta_r = \exp\left|\frac{[\eta]\varphi}{1-\frac{\varphi}{\varphi}}\right|$

که در آن ϕ_{m} ، بیشینه کسر حجمی فاز پراکنده، و [\eta] گرانروی ذاتی آ است و به صورت رابطه زیر تعریف مى شود:

3. Intrinsic viscosity

مى باشد [١٨].

مدلسازی رئولوژیکی

^{1.} power-law model

^{2.} Shear Thickening

Т	= ٤°°C			$T = \mathbf{\tilde{r}} \cdot \mathbf{\tilde{C}}$		$T = 10^{\circ}C$			
R ²	n	m	R ²	n	m	R ²	n	m	
•/٩٩٨٦	•/٤١٤	٩/٤٩٤	•/٩٩٦٢	•/٣٤٥٤	٩/٨٣٦	•/٩٩٣١	•/0•V7	٤٩/١٨	

جدول٦- پارامترهای مدل قانون توانی و ضرایب همبستگی، امولسیون ٢٠٪ آب در نفت خام نوروز



شکل۹– مقایسه نتایج آزمایشگاهی با نتایج حاصل ازمدل قانون توانی، امولسیون ۲۰٪ آب در نفت خام نوروز در دمای C° ۳۰

 $[\eta] = \frac{\eta_D}{\eta_D} - 1$ (٦) اندازهگیری آزمایشگاهی مقدار φ_m برای امولسیونها چندان ساده نیست. برای تخمین φ، لازم است نمودار φ بر حسب $\frac{1}{n-1}$ رسم گردد و سپس $\varphi_{\rm m}$ از طریق برونیابی بهدست آید (نقطهای که به ازای آن محور قائم صفر شود). همانگونه که گرانروی نسبی امولسیون به سمت بینهایت میل میکند، φ نیز به سمت φ_m میل میکند. این روش برونیابی، مقادیر قابل قبولی برای φ_m فراهم میآورد. می توان این مدل را به صورت زیر نیز نوشت: $\eta_r = \exp\left(\frac{\alpha\varphi}{1 - K\varphi}\right)$ (V) که در آن $[\eta] = \alpha = K = \frac{1}{\varphi_m}$ می باشد. کریگر و داگرتی [۲۹]، در سال ۱۹۵۹، با اصلاح مدل کریکر و درسری ر مونی، مدل تجربی زیر را ارائه کردند: $\eta_r = [1 - (\frac{\varphi}{\varphi_m})]^{-[\eta]_{\varphi_m}}$ $\eta_{\mu} = (1 - K \varphi)^{-\alpha/K}$ (9)

این معادله یکی از پرکاربردترین معادلات جهت تخمین

گرانروی در زمینه سامانههای امولسیونی و سوسپانسیونی مى باشد [٢٧]. ليو [۳۰] در سال ۲۰۰۰ مدل زير را ارائه كرد: $\eta_r = [b(\varphi_m - \varphi)]^{-n} \downarrow, \quad \eta_r = [b(\frac{1}{k} - \varphi)]^{-n}$ $(\mathbf{1},\mathbf{1})$ که در آن b ·K و n، پارامترهای قابل تنظیم مدل هستند. با استفاده از دادههای آزمایشگاهی، پارامترهای هر مدل در دماهای C° ۱۵، C° ۳۰ و C° ٤۵ تنظیم شدند. پارامترهای محاسباتی و ضرایب همبستگی مدلها با دادههای آزمایشگاهی در جدول ۷ آورده شده است. نتایج حاصل از این مدل ها نشان می دهد که مدل لیو نسبت به سه مدل دیگر بهتر می تواند دادههای آزمایشگاهی را پوشش دهد. یکی از دلایل این امر را می توان وجود پارامترهای تنظیمپذیر بیشتر این مدل نسبت به مدلهای دیگر بررسی شده، ذکر کرد. در واقع در این صورت هر مدلی بسته به مفاهیم فیزیکی پارامترها میتواند برای طیف گستردهای از دادههای آزمایشگاهی به کار گرفته شود.

پژوش نفت شماره ۷۵

ون	ل ريچاردس	مد	مدل ليو					
R ²		α	R ²	n	K	b	دما	
•/٩٨٤٥	1	•/779	•/٩٩٤٨	۲/٥٥	١/٨٠٧	1/79.	T=\o°C	
•/9720	1	•/٦٨١	•/٩٩٦٨	1/293	۲/۱۲٦	1/7/0	Т =ү.∘С	
•/973	1	۲/٦٣	•/99/2	1/99V	7/1/7	1/321	T=٤°C	
لر تى	مدل کریگر-داگرتی			مدل مونى				
R ²	K	α	R ²		K	α	دما	
•/997٨	•/٩٧٩١	۸/۱۳	•/٩٩٢	Ϋ́ν	•/0299	٨/•٤٧	T=\o°C	
•/992٨	1/090	٦/٧٦١	•/٩٩٤	.0	1/٣	٦/٤٤٦	Т = ₩∙°С	
•/٩٩٧٩	١/٧٨٦	٧/٢٤٣	•/٩٩٧	/V	1/174	7/77	Т = ٤ 0 °С	

جدول۷- پارامترهای مدلهای لیو، ریچاردسون، مونی و کریگر- داگرتی و ضرایب همبستگی در نرخ برش ^۱ s⁻ در سه دمای مختلف

بسیار به هم نزدیک میباشند. با این حال مدل کریگر-داگرتی به مقدار کمی نتایج را بهبود میبخشد. در شکل ۱۰ مقایسهای از نتایج هر یک از این مدلها و دادههای آزمایشگاهی در نرخ برش ^{۱-}۱۶ و دمای C^o ۲۰ برای نفت خام نوروز، ارائه شده است. بهترین نتیجه با استفاده از مدل لیو حاصل شد، هر چند مدلهای مونی و کریگر- داگرتی نیز سازگاری بسیار خوبی با دادهها نشان دادند. همچنین، مدل ریچاردسون با توجه به اینکه مدل سادهتری است و تنها یک پارامتر قابل تنظیم دارد، پیش بینی خوبی دارد، گرچه این نتایج نسبت به سه مدل دیگر با دادههای آزمایشگاهی سازگاری کمتری داشت. همچنین از جدول ۷ مشخص است که ضرایب همبستگی مربوط به مدل ریچاردسون، نسبتاً بالا و قابل قبول می باشند، که این امر با توجه به ساده بودن این مدل در مقایسه با مدلهای دیگر و اینکه تنها یک پارامتر قابل تنظیم دارد، مزیت این مدل را برجستهتر کرده است. همان طور که قبلاً نیز گفته شد، این مدل تنها در مورد امولسیونهای نفت خام کاربرد دارد. از اینرو در این بخش از مدل سازی به عنوان یک مدل ساده و مناسب انتخاب شد. در جدول ۷ پارامترها و ضرایب همبستگی مدل های مونی و کریگر – داگرتی نیز در سه دمای مختلف ارائه شده است. نتایج مربوط به این دو مدل با توجه به این موضوع که مدل کریگر – داگرتی تصحیحی از مدل مونی است و اینکه پارامترهای موجود در هر دو مدل یکی هستند و اساس فیزیکی یکسانی دارند،



شکل ۱۰ - مقایسه مدلهای وابسته به کسر حجمی با نتایج آزمایشگاهی در نرخ برش ^{۲۰} ۱ و دمای C° ۳۰ نفت خام نوروز

نتيجهگيرى

امولسيون هاي مختلفي با استفاده از نمونه نفت خام نوروز، آب یون زدوده و اسپان ٤٠ بهعنوان سورفکتانت تهیه و اثر یارامترهای مختلف بر خواص رئولوژیکی نفت خام و امولسیونهای حاصل از آن بررسی شد. با توجه به مطالعات و بررسی های انجام گرفته در این کار می توان دما را بهعنوان مهمترین عامل معرفی نمود. نتایج آزمایشگاهی نشان میدهد که با افزایش دما پارامترهای رئولوژیکی نظیر گرانروی، تنش برشی، مدول ذخیرهای، مدول اتلاف و تانژانت اتلاف با افت قابل ملاحظهای مواجه می شوند. نتایج حاصل از بررسی اثر تغییرات نرخ برش بر گرانروی و تنش برشی مربوط به نمونه نفت خام و امولسیونهای حاصل از آن در دماهای متفاوت حاکی از این است که نفت خام نوروز در گستره وسیعی از نرخ برش همانند یک سيال نيوتني رفتار ميكند. اما در مورد امولسيونها مشاهده شد که با افزایش نرخ برش، گرانروی امولسیون یک روند کاهشی را داشته و به صورت یک سیال شبه پلاستیک رفتار میکند. تابعیت گرانروی نسبت به نرخ برش با استفاده از مدل توانی و نسبت به کسر حجمی فاز پراکنده با استفاده از مدلهای کاربردی مورد استفاده برای نفت خام نظیر مدل ليو، ريچاردسون، مونى و كريگر- داگرتى بررسى گرديد و مشاهده شد که نتایج حاصل از این مدلها با دادههای آزمایشگاهی سازگاری بسیار مناسبی دارند.

با بررسی تصاویر میکروسکوپی و مطالعات انجام شده جهت یافتن تابعیت کسر حجمی و غلظت سورفکتانت نسبت به توزیع و میانگین اندازه قطرات، مشخص شد که با افزایش کسر حجمی، میانگین اندازه قطرات فاز پراکنده افزایش مییابد. میانگین اندازه قطرات با افزایش غلظت سورفکتانت در یک کسر حجمی ثابت، کاهش مییابد و همچنین امولسیون پایدارتری حاصل میشود که قادر است مدت زمان بیشتری را در مقابل انعقاد قطرات، پایدار بماند. این مطالعات منجر به یافتن نقطه وارونگی فازها در کسر حجمی از فاز پراکنده برابر با 20 ٪ شد. همچنین

بررسیهای رئولوژیکی اثر این پارامترها را بر خواص رئولوژیکی مشخص کرد. بدین صورت که با افزایش کسر حجمی و غلظت سورفکتانت، رفتار کاهنده برشی در امولسیونها چشم گیرتر میشود و گرانروی، تنش برشی، مدولهای ذخیرهای و اتلاف افزایش و تانژانت اتلاف کاهش مییابد. لذا با افزایش این دو پارامتر تأثیرگذار، میتوان شاهد افزایش خاصیت الاستیک در امولسیونها بود.

تشكر و قدرداني

بدینوسیله نویسندگان از همکاران در مرکز بیوشیمی دانشگاه صنعتی شریف به خاطر کمکها و راهنماییهای ارزشمندشان سپاسگزاری مینمایند.

علائم و نشانهها

[1]. Pal R., "Shear viscosity behavior of emulsions of two immiscible liquids", J. Colloid Interface Sci., Vol. 225, pp. 359–366, 2000.

[2]. Langevin D., Poteau S., Hénaut I. and Argillier J. F., "*Crude oil eEmulsion properties and their application to heavy oil transportation*", Oil Gas Sci. Technol., Vol. 59, pp. 511–521, 2004.

[3]. Datta S. S., Gerrard D. D., Rhodes T. S., Mason T. G. and Weitz D. A., "*Rheology of attractive emulsions*", Phys. Rev. E, Vol. 84, 041404, 2011.

[4]. Derkach S. R., "Rheology of emulsions", Adv. Colloid Interface Sci., Vol. 151, pp. 1–23, 2009.

پروش نفت شماره ۷۵

[5]. Dimitrova T. D., "Leal-Calderonb F., Rheological properties of highly concentrated protein-stabilized emulsions", Adv. Colloid Interface Sci., Vol. 108–109, pp. 49–61, 2004.

[6]. Capron I., Costeux S. and Djaburov M., "Water in water emulsions: phase separation and rheology of biopolymer solutions", Rheol. Acta., Vol. 40, pp. 441–456, 2001.

[7]. Windhab E. J., Dressler M., Feigl K., Fischer P. and Megias-Alguacil D., "Emulsion processing—from singledrop deformation to design of complex processes and products", Chem. Eng. Sci., Vol. 60, pp. 2101–2113. 2005
[8]. Pal R., "Rheology of simple and multiple emulsions", Curr. Opin. Colloid Interface Sci., Vol. 16, pp. 41–60, 2011.

[9]. Schramm L. L., "*Petroleum emulsion: basic principles, in emulsions fundamentals and applications in the petroleum industry*", Schramm, L. L., Editor, Advances in Chemistry Series-231: Washington DC, Chapter-1, 1992.

[10]. Sjöblom J., Emulsions and emulsion stability, 2nd Edition, CRC press, Taylor and Francis group, 2006.

[11]. Masmoudi H., Piccerelle P., Le Dréau Y. and Kister J., "*A rheological method to evaluate the physical stability of highly viscous pharmaceutical oil-in-water emulsions*", Pharm. Res., Vol. 23, pp. 1937–1947, 2006.

[12]. Mason T. G., "*New fundamental concepts in emulsion rheology*", Curr. Opin. Colloid Interface Sci., Vol. 4, pp. 231–238, 1999.

[13]. Princen H. M., *The structure, mechanics and rheology of concentrated emulsions and fluid foams*, in Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology, Sjöblom J., ed. CRC Press, 2001.

[14]. Princen H. M. and Kiss A. D., "*Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions: IV. An Experimental Study of the Shear Viscosity and Yield Stress of Concentrated Emulsions*", J Colloid Interface Sci, Vol. 128, pp. 176–187, 1989.

[15]. Princen H. M. and Kiss A. D., "*Rheology of foams and highly concentrated emulsions: III. static shear modulus*", J Colloid Interface Sci, Vol. 112, pp. 427–437, 1986.

[16]. Otsubo Y. and Prud'homme R. K., Rheology of Oil-in-Water Emulsions, Rheol. Acta, Vol. 33, pp. 29–37, 1994.

[17]. Otsubo Y., Prud'homme R.K., "*Effect of drop size distribution on the flow behavior of oil-in-water emulsions*", Rheol. Acta, Vol. 33, pp. 303–306, 1994.

[18]. Pal R., "Rheology of high internal phase ratio emulsions", Food Hydrocoll., Vol. 20, pp. 997–1005, 2006.

[19]. Pal R., "Viscosity models for multiple emulsions", Food Hydrocoll., Vol. 22, pp. 428–438, 2008.

مراجع

19

[20]. Pal R., "Shear viscosity behavior of emulsions of two immiscible liquids", J. Colloid Interface Sci., Vol. 225, pp. 359–366, 2000.

[21]. Pal R., "Viscous behavior of concentrated emulsions of two immiscible Newtonian fluids with interfacial tension", J. Colloid Interface Sci., Vol. 263, pp. 296–305, 2003.

[22]. Pal R. and Rhodes E., "Viscosity-concentration relationships for emulsions", J Rheol., Vol. 33, pp. 1021– 1045, 1989.

[23]. Pal R., "Effect of droplet size on the rheology of emulsions", AIChE J., Vol. 42, pp. 3181–3190, 1996.

[24]. Olhero S. M. and Ferreira J. M. F., "Influence of particle size distribution on rheology and particle packing of silica-based suspensions", Powder Technology, Vol. 139, pp. 69–75, 2004.

[25]. Hayati I. N., Che Man Y., Tan C. P. and Idris N. A., "Stability and rheology of concentrated O/W emulsions based on soybean oil/palm kernel olein blends", Food Res. Inter., Vol. 40, pp. 1051–1061, 2007.

[26]. Krishnan J. M., Deshpande A., "*Rheology of complex fluids*", (chapter 1: Non Newtonian Fluids: An Introduction by Chhabra R.P.), New York, pp. 9–12, 2010.

[27]. Quintero C. G., Noik C., Dalmazzone C. and Grossiord J. L., "Modelling and characterisation of diluted and concentrated water-in-crude oil emulsions: comparison with classical behaviour", Rheol Acta, Vol. 47, pp. 417–424, 2008.

[28]. Mooney M., "The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles", J. Colloid Interface Sci., Vol.6, pp. 162–170, 1951.

[29]. Krieger I. M. and Dougherty T. J., "A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres", Trans. Soc. of Rheo., Vol. 3, pp. 137–52, 1959.

[30]. Liu D. M., "Particle packing and rheological property of highly-concentrated ceramic suspensions: φ m determination and viscosity prediction", J. Mater. Sci., Vol. 35, pp. 5503–5507, 2000.