

رفتار رئولوژیکی امولسیون‌های نفت خام یکی از میادین نفتی ایران

پژوهش‌نفت

سال بیست و سوم

شماره ۷۵

۱۳۹۲

صفحه، ۱۹-۳

تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۱۱/۲۳

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۹/۲۷

محمد باقر صادقی^{*}، احمد رضوانی سعادت‌آبادی، وحید تقی‌خانی و سیروس قطبی

دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت

mbagher.66@gmail.com

چکیده

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 ۴۰ به‌عنوان عامل امولسیون‌کننده تهیه شد و سپس پارامترهای مهم و تأثیرگذار 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 داده‌های آزمایشگاهی سازگاری بالایی دارند. نتایج حاصل از بررسی‌های میکروسکوپی نشان داد که پدیده وارونگی فازها در گستره کسر حجمی ۴۰ تا ۵۰٪ از فاز پراکنده، 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 می‌گیرند، بدین‌صورت که با افزایش دما کاهش قابل ملاحظه‌ای در گرانروی، تنش برشی و مدول‌های دینامیکی نمونه‌ها مشاهده می‌شود. افزایش کسر حجمی آب تا قبل از نقطه وارونگی فازها باعث افزایش گرانروی و مدول‌های دینامیکی شد و پس از نقطه وارونگی با تغییر فاز پیوسته از نفت به آب، این مفادیر کاهش یافت. با بررسی تغییرات نرخ برشی بر روی نمونه‌ها 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 سورفکتانت در امولسیون‌ها نیز باعث افزایش گرانروی، تنش برشی و مدول‌های دینامیکی و کاهش پارامتر اتلاف شد و در نتیجه خاصیت الاستیک امولسیون‌ها افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: نفت خام، امولسیون، خواص رئولوژیکی،

کاهنده برشی، سورفکتانت

مقدمه

همواره شناخت خواص نفت خام و پدیده‌های ناشی از این ماده گران‌بها از اهمیت قابل توجهی برخوردار بوده است. یکی از این پدیده‌های حائز اهمیت، امولسیون است که به عنوان یک پدیده بسیار رایج در صنعت نفت مطرح می‌باشد. 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 این رو تقریباً در تمام واحدهای تولید، فرآیند ازدیاد برداشت و در اکثر مراحل حفاری، انتقال و پالایش نفت خام، امولسیون‌ها نقش چشم‌گیری دارند [۱ و ۲]. از خواص بسیار مهم نفت و امولسیون‌های حاصل از آن با آب، خواص رئولوژیکی است که داشتن دانش در این زمینه به درک بیشتر مسائل موجود در عرصه نفت منجر می‌شود. امولسیون‌ها سامانه‌هایی هستند که از پراکندگی حداقل یک مایع غیر قابل امتزاج در مایع دیگر تشکیل می‌شوند [۳ و ۴]. امولسیون‌ها دارای کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های متفاوتی نظیر فرآیندهای غذایی، دارویی، آرایشی و افزایش برداشت نفت می‌باشند و همچنین در سیستم‌های بیولوژیکی، حضور چشم‌گیری دارند [۳ و ۵-۸].

پایداری امولسیون به میزان سورفکتانتی بستگی دارد که در سطح مشترک دو مایع، از کشش دو مایع برای جداسدن 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. ویژگی‌های یک امولسیون نظیر توزیع اندازه قطرات و میانگین اندازه قطرات با گذشت زمان ثابت نمی‌ماند. از این رو پایداری امولسیون به توانایی پراکندگی و قابلیت حفظ خواص خود در یک بازه زمانی بستگی دارد [۹]. امولسیون‌ها را می‌توان با توجه به ویژگی‌های مختلف تقسیم‌بندی کرد. در دسته‌بندی سنتی امولسیون‌ها، دو مایع غیر محلول آب و نفت در دسته‌بندی نقش دارند. قابل ذکر است که هر دو مایع می‌توانند فاز پراکنده باشند. فاز پراکنده گاهی فاز درونی و فاز پیوسته گاهی فاز بیرونی نیز نامیده می‌شود

[۱۰ و ۱۱]. با توجه به این که کدام یک از این دو فاز، فاز پراکنده باشد، دسته‌بندی زیر استفاده می‌شود:

- نفت در آب (O/W) برای قطرات پراکنده شده نفت در آب

- آب در نفت (W/O) برای قطرات پراکنده شده آب در نفت

- نفت در آب در نفت (O/W/O)

- آب در نفت در آب (W/O/W)

دو دسته آخر، امولسیون چندگانه نام دارند و به مواردی که قطرات پراکنده خود نیز حاوی قطرات پراکنده جنس دوم باشند، اطلاق می‌گردد. بنابراین ممکن است نفت در آبی که خود در نفت پراکنده است (O/W/O) و یا آب در نفتی که خود در آب پراکنده است (W/O/W)، پراکنده شود که در واقع در این صورت برای مورد اول، آب و مورد دوم، نفت خام می‌تواند هم به عنوان فاز پراکنده و هم به عنوان فاز پیوسته عمل کند. شکل‌گیری انواع پیچیده‌تری از امولسیون‌ها نیز امکان‌پذیر می‌باشد [۱۰]. به فرآیند تشکیل امولسیون، امولسیون‌سازی^۱ گفته می‌شود که در تجهیزات و سامانه‌های متفاوتی نظیر همگن‌سازها، توربین‌های اختلاط، اولتراسونیکیتور^۲، جریان دو فاز در طول دیواره، آمیزنده استاتیک و یا ناحیه متخلخل تشکیل می‌شود [۹].

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 امولسیون‌کننده 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)، امولسیون‌ها رفتار نیوتنی دارند و رفته رفته با افزایش غلظت فاز پراکنده، امولسیون‌ها رفتار یک سیال کاهنده برشی^۳ را نشان می‌دهند. در بررسی

1. Emulsification
2. Ultrasonicator
3. Shear-Thinning

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 ۳۰۰ کیلومتر مربع می‌باشد که در فاصله ۹۳ کیلومتری 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 آورده شده است. از سورفکتانت اسپان^۲ ۴۰ ساخت شرکت مرک آلمان، به‌عنوان عامل امولسیون کننده استفاده شد. این خواص این سورفکتانت در جدول ۲ ارائه شده است. این نوع سورفکتانت، غیریونی بوده و در فاز نفت انحلال پذیر می‌باشد. در شکل ۱، ساختار شیمیایی این ماده رسم شده است. در تمامی آزمایش‌ها 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 [۱۴ 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 امولسیون‌ها مطالعات زیادی انجام شده است. ویژگی کلی این بررسی‌ها و مشاهدات آزمایشگاهی، وجود خصلت کاهنده برشی برای همه این امولسیون‌ها می‌باشد. اثرات توزیع و میانگین اندازه قطرات فاز پراکنده بر خواص رئولوژیکی امولسیون‌ها نیز توسط اوتسوبو و پرودهام [۱۶ 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 می‌توان ناچیز فرض کرد. همچنین کارهای متعدد دیگری نظیر کارهای پال [۱، ۸ و ۱۸ - ۲۳] در زمینه بررسی خواص و ساختار امولسیون‌ها و مطالعات رئولوژیکی این سامانه‌ها در حضور سورفکتانت انجام شده است. هدف از انجام این تحقیق، شناسایی و درک بهتر خواص رئولوژیکی نفت خام و

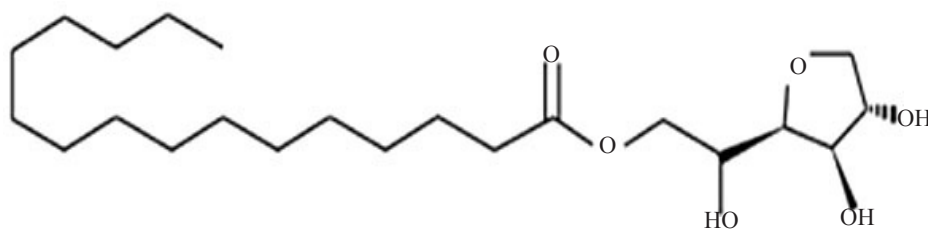
جدول ۱- خواص نمونه نفت خام نوروز

نفت خام	°API	درصد آسفالتین	درصد واکس	درصد سولفور	گرانروی در دمای ۳۰ °C	چگالی در دمای ۲۵ °C
نوروز	۱۶/۲	۱۲/۶	۱/۴	۳/۷	۱/۳۹ (Pa.s)	۰/۹۵۷۹ (g/cm ³)

جدول ۲- خواص سورفکتانت (اسپان ۴۰)

نوع	مشخصات ظاهری	فرمول مولکولی	وزن مولکولی	درصد رطوبت	دمای ذوب (°C)	HLB
غیر یونی	جامد، زرد کم رنگ	C ₂₂ H ₄₂ O ₆	۴۰۲/۵۷	≤۱/۵	۴۵-۴۷	۶/۷

1. Sand Stone
2. Span
3. Deionized Water



شکل ۱- ساختار شیمیایی سورفکتانت (اسپان ۴۰)

آماده‌سازی امولسیون‌ها

در ابتدا، نمونه نفتی جهت همگن‌سازی هم زده می‌شود. آن‌گاه، ۵۰ ml از نمونه نفتی به درون یک بشر ریخته شده و سپس مقدار مورد نیاز از سورفکتانت به بشر حاوی نمونه نفتی اضافه می‌گردد. پس از آن با استفاده از گرم‌کن، بشر حاوی مخلوط نفت خام و سورفکتانت، حدود ۱۰ دقیقه در دمای 80°C ، تحت گرمایش قرار می‌گیرد. در واقع انتخاب دمای 80°C 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 ثانیاً از آن‌جایی‌که رفتار رئولوژیکی نمونه‌ها 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 آزمایش‌ها نسبت به دماهای پایین‌تر جلوگیری به عمل آید. سپس در همین وضعیت با استفاده از هم‌زن مکانیکی، با دور حدود ۵۰۰ rpm مخلوط هم‌زده می‌شود. اکنون گرم‌کن خاموش شده و به مخلوط اجازه داده می‌شود تا از لحاظ دمایی با دمای محیط به تعادل برسد. سپس هم‌زدن نمونه با هم‌زن مکانیکی مذکور با دور حدود ۲۰۰۰ rpm شروع می‌شود و از زمان شروع فرآیند هم‌زدن، آب یون زوده شده به عنوان فاز آبی به صورت تدریجی به مخلوط اضافه می‌گردد. 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 می‌شود تا با شرایط محیطی به تعادل برسد و حباب‌های موجود در آن، طی این زمان خارج گردد. در این مرحله می‌توان از نمونه‌های تهیه شده، جهت انجام تست‌های رئولوژیکی و نیز تهیه تصاویر میکروسکوپی استفاده کرد. طی این کار، امولسیون‌های متعددی از برش‌های آب با کسرهای حجمی ۱۰٪، ۲۰٪،

۳۰٪، ۴۰٪ و ۵۰٪ و در حضور غلظت‌های مختلف از سورفکتانت تهیه شد.

اندازه‌گیری‌های میکروسکوپی و رئولوژیکی

بعد از آماده شدن نمونه‌ها، به منظور بررسی میکروسکوپی و مطالعه نوع ساختار امولسیون‌های تشکیل شده، از یک میکروسکوپ نوری Olympus (مدل BH-2) ساخت کشور ژاپن با درجه‌های بزرگ‌نمایی مختلف که از طریق یک دوربین دیجیتال (CoolSnap Pro, Media Cybernetics) جهت آنالیز به یک رایانه متصل می‌شد، استفاده گردید. پس از تهیه هر نمونه امولسیون، جهت تهیه تصاویر میکروسکوپی یک قطره از امولسیون به صورت لایه بسیار نازک بر روی لام پخش 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 نوری می‌باشد، لذا تهیه تصاویر با کیفیت بالا از نمونه مستلزم این است که نور بتواند از نمونه عبور کند و با گذشتن از عدسی‌ها به چشم برسد. به علاوه این نمونه باید آن قدر نازک باشد که جزئیات ساختاری 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 ۲ اتریش که مجهز به نرم‌افزار رئوپلاس ۳ 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.

1. Physica MCR 301
2. Anton paar
3. Rheoplus

تشخیص نوع امولسیون

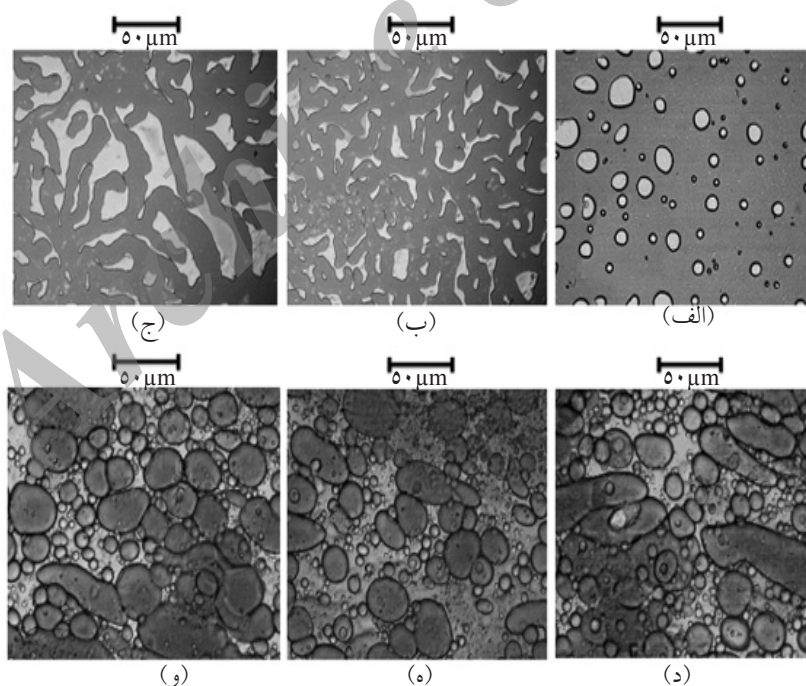
یکی از راه‌های مستقیم و قابل اعتماد جهت تشخیص نوع امولسیون، استفاده از تصاویر میکروسکوپی است. در این کار نیز از تمامی امولسیون‌ها تصاویر متعددی با بزرگ‌نمایی‌های متفاوت تهیه شد. با بررسی تصاویر مربوط به امولسیون‌های تهیه شده با کسر حجمی آب برابر با ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰٪ مشخص شد که همه این امولسیون‌ها از نوع آب در نفت (W/O) می‌باشند. در صورتی که در مورد امولسیون حاوی ۵۰٪ حجمی آب، امولسیون از نوع نفت در آب (O/W) بود. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که در مورد امولسیون‌های تشکیل شده برای نفت خام نوروز، نقطه وارونگی فازی در درصد حجمی بین ۴۰ تا ۵۰٪ از آب اتفاق می‌افتد. در شکل ۲ تصاویر مربوط به امولسیون‌های ۲۰٪ آب در نفت و ۵۰٪ نفت در آب، در زمان‌های مختلف نشان داده شده است.

فاصله ۰/۵ mm برای آزمون‌های مورد نظر با بررسی جهت یافتن فاصله بهینه انتخاب شد. در واقع با انتخاب این فاصله، کم‌ترین 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 نتایج

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.



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی امولسیون‌های نفت خام نوروز در حضور ۵٪ اسپان ۴۰، (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٪ نفت در آب، ۹۰ روز پس از آماده‌سازی

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

همان‌طور که از شکل ۲-الف) نیز مشخص است، قطرات آب پراکنده در فاز نفت، تقریباً به صورت کروی می‌باشند. ولی در شکل‌های ۲-ب) و ۲-ج) مشاهده می‌شود که قطرات در اثر گذر زمان و برهم‌کنش‌های 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 می‌تواند مدت‌ها با پایداری نسبی هر چند بسیار کمتر از امولسیون اولیه، در مقابل جدایش فازها پایدار باشد.

در شکل‌های ۲-د)، ۲-ه) و ۲-و) نیز تصاویر میکروسکوپی تهیه شده از امولسیون ۵۰٪ 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 طی حتی سه ماه از تهیه نمونه امولسیونی، پایداری قابل توجهی در امولسیون نسبت به امولسیون اولیه مشاهده می‌شود و اندازه قطرات نفتی پراکنده در امولسیون نسبت به نمونه اولیه تغییر زیادی نکرده است. با مقایسه این دو امولسیون برای نفت خام نرورز، می‌توان گفت که امولسیون‌های نفت در آب نسبت به امولسیون‌های آب در نفت، پایداری بیشتری دارند و قادرند مدت زمان طولانی‌تری، بدون انعقاد قطرات فاز پراکنده، پایدار بمانند. بررسی تأثیر غلظت سورفکتانت بر پایداری نمونه‌ها، با مطالعات میکروسکوپی امولسیون ۲۰٪ آب در نفت در حضور درصدهای مختلفی از سورفکتانت طی یک دوره سه ماهه انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت سورفکتانت، پایداری امولسیون افزایش می‌یابد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود در امولسیون ۲۰٪ آب در نفت، فاز پیوسته نفت و فاز پراکنده آب می‌باشد. در صورتی که در امولسیون ۵۰٪ نفت در آب، فاز پیوسته آب و فاز پراکنده نفت می‌باشد.

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 ۴۰، طی یک دوره سه ماهه نشان داده شده است. قابل ذکر است که همه امولسیون‌های تشکیل شده در شرایط دمای اتاق (حدود 27°C) و در یک محیط کاملاً تاریک و در شرایط کاملاً یکسان و ظروف مشابه، نگهداری شده است. فاز پراکنده به کمک لایه‌ای از سورفکتانت به صورت قطرات کروی در فاز پیوسته پراکنده شده‌اند. این لایه سورفکتانت دور تا دور قطرات را احاطه کرده و عامل اصلی پایداری قطرات فاز پراکنده و در نتیجه پایداری امولسیون می‌باشد. در واقع، پایداری یک سامانه امولسیونی 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 [۲۴].

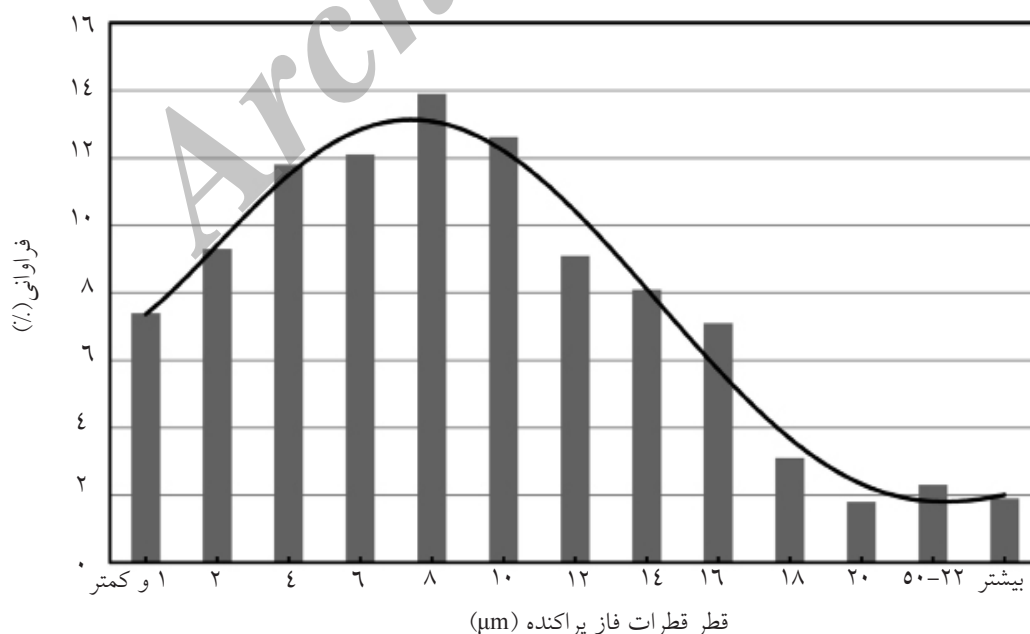
برهم‌کنش‌های بین سطوح مشترک شکل‌پذیر قطرات نقش اساسی در پایداری، توزیع اندازه ذرات و رفتار رئولوژیکی امولسیون‌ها ایفا می‌کند. برای فازهای پراکنده که دارای خاصیت تراکم‌ناپذیری هستند، مهم‌ترین برهم‌کنش به حجم مسدود شده^۱ مربوط می‌شود. برهم‌کنش دافعه اساسی دیگر، زمانی که دو قطره تحت نیروی اعمالی باهم تغییر شکل می‌یابند، از کار انجام شده در مقابل کشش بین سطحی جهت ایجاد مساحت سطح بیشتر قطرات ناشی می‌شود و در نهایت سورفکتانت یک نیروی دافعه کوتاه برد (فشار جدایش) جهت جلوگیری از انعقاد قطرات فراهم می‌کند. تفسیر اینکه سطوح مشترک قطرات چگونه با هم تحت نیروی اعمالی تغییر شکل می‌یابند، بسیار پیچیده است. سهم نیروی دافعه که از طریق سورفکتانت

1. Excluded Volume

برای نمونه‌های ۲۰٪ و ۴۰٪ آب در نفت و نمونه ۵۰٪ نفت در آب این میانگین به ترتیب ۹/۱، ۱۲/۳ و ۱۶/۶ μm می‌باشد. جهت بررسی تأثیر غلظت سورفکتانت بر میانگین و توزیع اندازه قطرات فاز پراکنده، مطالعات میکروسکوپی 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 ۵٪ اسپان ۴۰ ارائه شده است. همان‌طور که مشخص است، توزیع اندازه قطرات فاز پراکنده در این امولسیون یک توزیع پهن می‌باشد. قطر میانگین این امولسیون $9/1 \mu\text{m}$ است و حدود ۹۵٪ از قطرات دارای قطری کوچکتر از $20 \mu\text{m}$ هستند. در جدول ۳ اثر توزیع اندازه قطرات بر گرانیوی در 30°C و نرخ برش $0/1 \text{ s}^{-1}$ برای امولسیون ۲۰٪ آب در نفت خام نوروز نشان داده شده است. همان‌گونه که از نتایج مشخص است، با کاهش محدوده اندازه قطرات فاز پراکنده و میانگین قطر قطرات، گرانیوی امولسیون، افزایش می‌یابد.

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 انعقاد 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^۱ 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 ۰/۵ تا ۷۵ میکرومتر قرار می‌گیرند و از آنجا که در تقسیم‌بندی‌های کلاسیک امولسیون‌ها، به امولسیون‌هایی که اندازه قطرات فاز پراکنده در آنها در محدوده ۰/۵ تا $100 \mu\text{m}$ قرار می‌گیرند، ماکروامولسیون 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



شکل ۳- منحنی توزیع اندازه قطرات فاز پراکنده در امولسیون ۲۰٪ آب در نفت خام نوروز در حضور ۵٪ اسپان ۴۰

جدول ۳- اثر توزیع اندازه قطرات بر گرانروی در ۳۰ °C و نرخ برش $0.1 s^{-1}$ ، امولسیون ۲۰٪ آب در نفت خام نوروز

گرانروی در ۳۰ °C و نرخ برش $0.1 s^{-1}$ (Pa.s)	محدوده اندازه قطرات (μm)	قطر میانگین قطرات (μm)
۲۸/۷	۰/۸-۷۳	۱۲/۸
۳۵/۱	۰/۶-۶۵	۱۱/۹
۴۹/۶	۰/۵-۵۵	۹/۱
۶۷/۴	۰/۵-۴۶	۷/۵

در واقع می‌توان گفت که امولسیون‌ها با دارا بودن رفتار کاهنده برشی نظیر یک سیال شبه پلاستیک رفتار می‌کنند. اثر دما نیز در شکل‌های ۴ و ۵ مشهود است. در واقع با افزایش دما، نیروهای قوی بین مولکولی شکسته شده و در نتیجه گرانروی کاهش می‌یابد.

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 ۶ روند کلی و قابل پیش‌بینی 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 می‌شود، نمایانگر انحراف سامانه از حالت بدون تنش آن می‌باشد. از این رو 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 این رو با افزایش کسر حجمی فاز پراکنده، گرانروی امولسیون افزایش می‌یابد [۲۵].

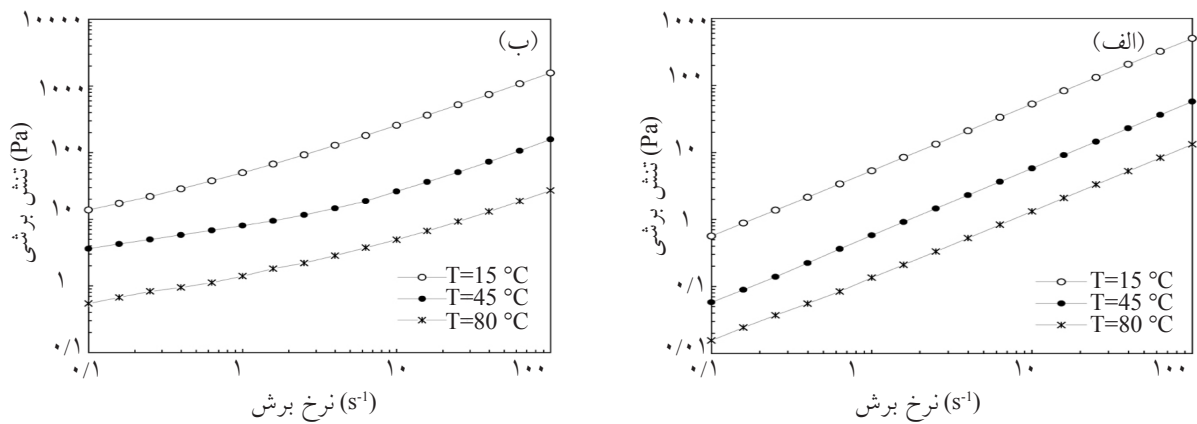
گرانروی بالاتر در یک کسر حجمی مشخص از فاز پراکنده، مربوط به حضور قطرات با اندازه کوچک‌تر می‌باشد. علت این امر را می‌توان به این صورت توجیه کرد که در این حالت فاصله بین قطرات کوتاه‌تر و در نتیجه برهم‌کنش‌های بین آنها در مقایسه با قطرات بزرگ‌تر، قوی‌تر است. از این رو با کاهش میانگین اندازه قطرات، اثرات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

اندازه‌گیری‌های رئولوژیکی

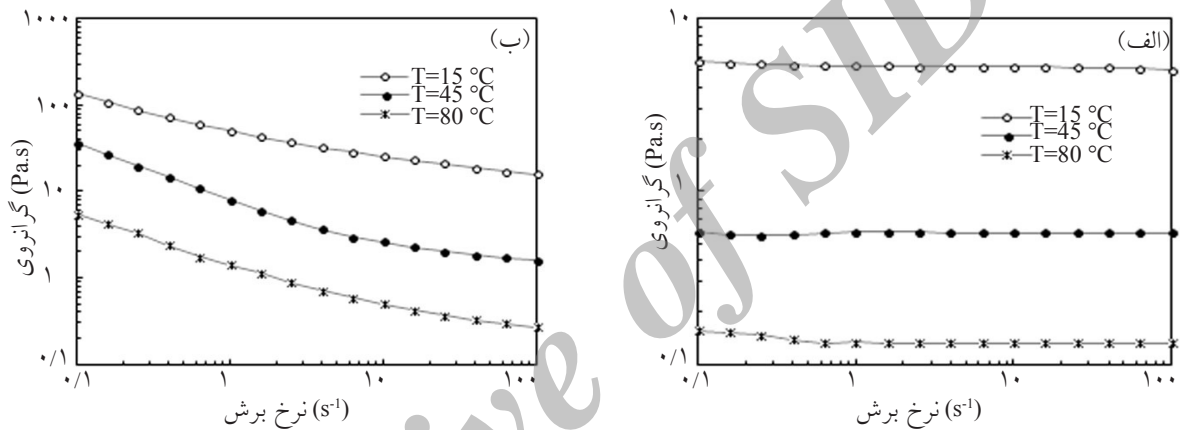
آزمون برشی پایا

یکی از اهداف اصلی اندازه‌گیری‌های 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 $0.1 s^{-1}$ تا $100 s^{-1}$ ، داده‌های گرانروی و تنش برشی به دست آمد. با رسم این داده‌ها در مقابل تغییرات نرخ برش، منحنی‌های جریان برای نمونه‌ها حاصل می‌شود. در شکل‌های ۴ و ۵، 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 ۴ و ۵ 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.



شکل ۴- 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٪ اسپان ۴۰



شکل ۵- تغییرات گرانیوی بر حسب نرخ برش در سه دمای متفاوت، (الف) نفت خام نوروز و (ب) امولسیون ۲۰٪ آب در نفت خام نوروز در حضور ۵٪ اسپان ۴۰



شکل ۶- شماتیک تغییر شکل قطرات فاز پراکنده در اثر اعمال برش

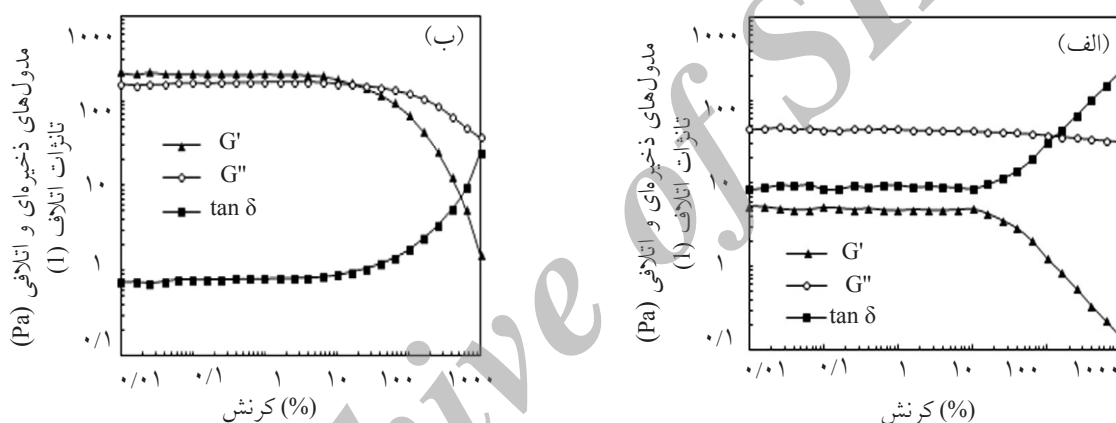
آزمون برشی دینامیکی

آزمون برشی دینامیکی به دو بخش پوشش کرنش (γ) و پوشش بسامد (ω) تقسیم می‌شود. در بخش پوشش کرنش تغییرات مدول ذخیره‌ای یا الاستیک (G')، مدول اتلافی یا ویسکوز (G'') و تانژانت اتلاف ($\tan \delta$) بر حسب تغییرات کرنش از ۰/۱ تا ۱۰۰٪ انجام شد. در واقع هدف اصلی از انجام این آزمون، تعیین ناحیه ویسکوالاستیک خطی است. آزمون پوشش بسامد نیز در گستره بسامد ۰/۵ تا ۵۰۰ هرتز انجام گرفت. در این آزمون تغییرات بسامد از بسامدهای بزرگ‌تر به سمت بسامدهای کوچک‌تر، یعنی از ۵۰۰ تا ۰/۵ هرتز اعمال گردید. در این آزمون سعی شد

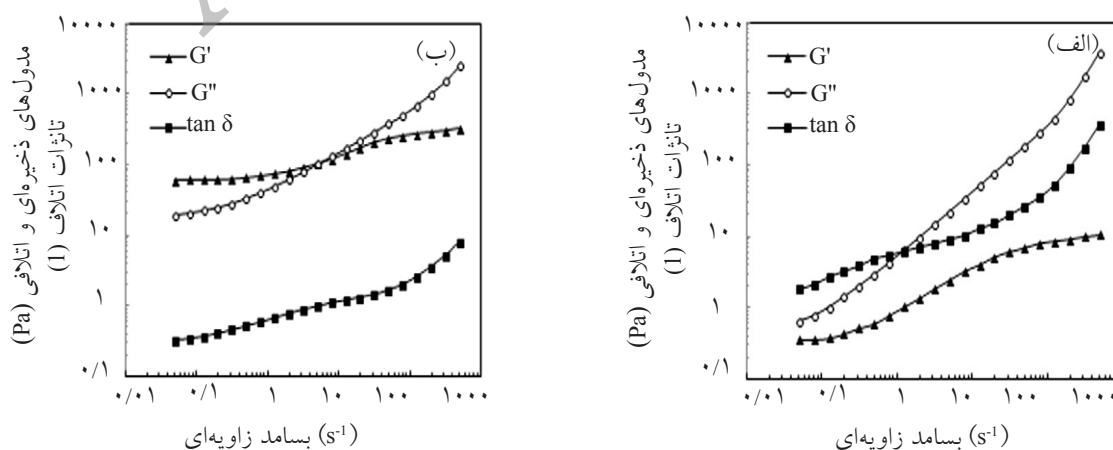
تا همه اندازه‌گیری‌ها در محدوده ویسکوالاستیک خطی اعمال شود. از آنجا که برای نمونه‌های متفاوت در آزمون پوشش کرنش این محدوده تعیین شده بود، لذا نتایج مربوط به آزمون در شرایط کرنش ثابت که منجر به قرارگیری تغییرات در گستره ویسکوالاستیک خطی می‌شود، حاصل شد. قابل ذکر است که G' معرف خواص الاستیک، G'' بیان‌گر خواص ویسکوز و تانژانت دلتا برابر با نسبت G'' به G' و معیاری از نسبت رفتار می‌باشد. بدین ترتیب که ارقامی با میزان تانژانت دلتای کمتر از ۴۵ درجه، بیشتر رفتار الاستیک و تانژانت دلتای بیشتر از ۴۵ درجه، بیشتر رفتار ویسکوز را دارا می‌باشند.

در شکل ۸ نیز منحنی تغییرات مدول‌های ذخیره‌ای و اتلافی و تانژانت اتلاف برحسب بسامد در دمای 30°C برای امولسیون ۱۰٪ آب در نفت و امولسیون ۵۰٪ نفت در آب رسم شده است. نتایج نشان می‌دهد که با کاهش بسامد زاویه‌ای می‌تواند یک روند کاهشی را در مدول‌های دینامیکی امولسیون‌ها مشاهده کرد. افزایش مدول ذخیره‌ای یا الاستیک با بسامد را می‌توان به تشکیل تجمعات قوی قطرات، نسبت داد. در واقع در ساختارهای تجمعی، مقادیر زیادی از فاز پیوسته به دام انداخته می‌شود که این خود منجر به برهم‌کنش‌های جاذبه‌ای بین قطرات می‌شود [۲۴].

در شکل ۷ تغییرات مدول‌های ذخیره‌ای و اتلافی و همچنین تانژانت اتلاف برحسب کرنش در دمای 30°C 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 می‌شود. مدول الاستیک تا زمانی که کرنش برشی یا تغییر شکل اعمالی باعث شکستن ساختار قطرات شود، ثابت باقی می‌ماند. با مشاهده نتایج، تقریباً می‌توان گستره کرنش ۰/۱ تا ۱۰٪ را به عنوان میانگین محدوده ویسکوالاستیک خطی برای این نمونه‌ها گزارش کرد.



شکل ۷- تغییرات مدول‌های ذخیره‌ای و اتلافی و تانژانت اتلاف برحسب کرنش در دمای $T=30^{\circ}\text{C}$ در حضور ۵ wt/vol اسپان ۴۰ برای (الف) امولسیون ۱۰٪ آب در نفت خام نوروز و (ب) امولسیون ۵۰٪ نفت خام نوروز در آب



شکل ۸- تغییرات مدول‌های ذخیره‌ای و اتلافی و تانژانت اتلاف برحسب بسامد در دمای 30°C در حضور ۵ wt/vol اسپان ۴۰. برای (الف) امولسیون ۱۰٪ آب در نفت خام نوروز و (ب) امولسیون ۵۰٪ نفت خام نوروز در آب

قطرات تأثیرگذار باشد. این اثر با حضور میزان بیشتر سورفکتانت در سطوح مشترک فاز پراکنده و پیوسته، برجسته‌تر نیز می‌شود. در واقع مقادیر بیشتر عامل امولسیون کننده، مساحت سطح بیشتری را بین قطرات فاز پراکنده و فاز پیوسته فراهم می‌آورد و از این رو این عامل منجر به تشکیل قطرات کوچک‌تر می‌شود [۱۰]. در جدول‌های ۴ و ۵، اثر غلظت سورفکتانت مورد استفاده (اسپان ۴۰) بر روی خواص جریانی امولسیون ۲۰٪ آب در نفت خام نوروز در دمای ۱۵ °C نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، با افزایش غلظت سورفکتانت، گرانیوی، 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 سورفکتانت افزایش می‌یابد. علت اصلی این تغییرات را می‌توان 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 جدا شده‌اند. 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.

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 می‌شود. در واقع این مسأله بیان کننده این واقعیت است که خاصیت ویسکوز در این امولسیون که از نوع رقیق می‌باشد، نسبت به رفتار الاستیک آن رفتاری غالب است. اما همان‌طور که در شکل ۷- (ب) مشاهده می‌شود، در امولسیون ۵۰٪ نفت در آب که تقریباً یک امولسیون غلیظ می‌باشد، خاصیت الاستیک در محدوده قابل توجهی از بسامد، رفتار غالب امولسیون می‌باشد. این رفتار الاستیک، از ساختار شبکه‌ای قطرات به علت نزدیکی قطرات در کسرهای حجمی بالا ناشی می‌شود. عواملی نظیر ذخیره انرژی در سطح مشترک و پاسخ الاستیک یا ویسکوالاستیک قطرات سهم عمده‌ای در رفتار الاستیک امولسیون‌ها دارند.

اثر سورفکتانت بر خواص رئولوژیکی

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

جدول ۴- اثر غلظت سورفکتانت بر روی گرانیوی و تنش برشی در دمای $T=15^{\circ}\text{C}$ ، امولسیون ۲۰٪ آب در نفت خام نوروز

$\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$		$\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$		غلظت سورفکتانت (wt/vol)
τ (Pa)	η (Pa.s)	τ (Pa)	η (Pa.s)	
۱۵۲	۱۵/۵	۱۰/۲۳	۱۰۲/۳	۰/۰۱
۲۱۸	۲۱/۸	۱۲/۴۹	۱۲۴/۹	۰/۰۳
۲۵۷	۲۵/۷	۱۳/۸۴	۱۳۸/۴	۰/۰۵
۲۸۴	۲۸/۴	۱۵/۲۳	۱۵۲/۳	۰/۰۸
۳۰۳	۳۰/۳	۱۶/۳۶	۱۶۳/۶	۰/۱

جدول ۵- اثر غلظت سورفکتانت بر روی مدول‌های ذخیره‌ای و اتلافی و تانژانت اتلاف در دمای $T=15^{\circ}\text{C}$ و $\omega=1\text{ s}^{-1}$ ، امولسیون ۲۰٪ آب در نفت خام نوروز

tan δ (1)	G'' (Pa)	G' (Pa)	غلظت سورفکتانت (wt/vol)
۲/۳۱	۱۹۴/۵۷	۸۴/۲۳	۰/۰۱
۲/۲۳	۲۵۳/۱۱	۱۱۳/۵۰	۰/۰۳
۲/۱۲	۳۵۱/۱۴	۱۶۵/۸۸	۰/۰۵
۲/۰۳	۴۰۵/۴۳	۱۹۹/۷۲	۰/۰۸
۱/۹۸	۴۵۵/۶۴	۲۳۰/۱۲	۰/۱

شده است. از بررسی این مدل برای نمونه‌ها مشاهده شد که نتایج حاصل از مدل قانون توانی با داده‌های آزمایشگاهی بسیار سازگار است که این نتیجه با موارد گزارش شده در مقالات علمی برای امولسیون‌های نفت خام مطابقت دارد.

مدل‌های تجربی و تئوری متعددی با استفاده از کسر حجمی به عنوان متغیر کنترل کننده اصلی برای پیش‌بینی و تخمین گرانروی امولسیون وجود دارد. از آنجا که گرانروی امولسیون به طور مستقیم تحت تأثیر گرانروی فاز پیوسته (η_c) می‌باشد، اکثر روابط پیشنهادی در منابع علمی بر حسب گرانروی نسبی (η_r) بیان می‌شوند:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_c} \quad (۳)$$

در سال ۱۹۳۳، ریچاردسون به معادله ساده‌ای دست یافت که در آن گرانروی، تابعی نمایی از کسر حجمی است و به صورت زیر می‌باشد:

$$\eta_r = \exp(\alpha\phi) \quad (۴)$$

ضریب این مدل، پارامتری قابل تنظیم است. مدل ریچاردسون 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 می‌شود، رابطه زیر را ارائه کرد:

$$\eta_r = \exp\left(\frac{[\eta]\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_m}}\right) \quad (۵)$$

که در آن ϕ_m ، بیشینه کسر حجمی فاز پراکنده، و $[\eta]$ گرانروی ذاتی^۳ است و به صورت رابطه زیر تعریف می‌شود:

این انرژی ذخیره شده، همان فشار جدایش است. وجود نیروهای جاذبه وان دروالس و نیروهای دافعه الکترواستاتیک و استریک بین این قطرات و نیز فشار جدایش ایجاد شده توسط لایه سورفکتانت موجود در سطح مشترک بین قطرات فاز پراکنده و فاز پیوسته عوامل مؤثر در پایداری و کنترل خواص رئولوژی امولسیون‌ها می‌باشد [۱۸].

مدل سازی رئولوژیکی

با مشاهدات تجربی مشخص شد که رفتار امولسیون‌های مورد بررسی، کاهنده برشی است، لذا مدل قانون توانی^۱ مدلی بسیار مناسب جهت پیش‌بینی 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 سامانه‌های امولسیونی حاصل از نفت خام دارد [۲۶].

$$\eta = m \dot{\gamma}^{n-1} \quad (۱)$$

این معادله را می‌توان بر حسب تنش برشی نیز نوشت:

$$\tau = m \dot{\gamma}^n \quad (۲)$$

برای سیالات شبه پلاستیک یا کاهنده برشی: $n < 1$

برای سیالات دایلاتنت یا فزاینده برشی^۲: $n > 1$

برای سیالات نیوتنی: $n=1$ و $m=\eta$

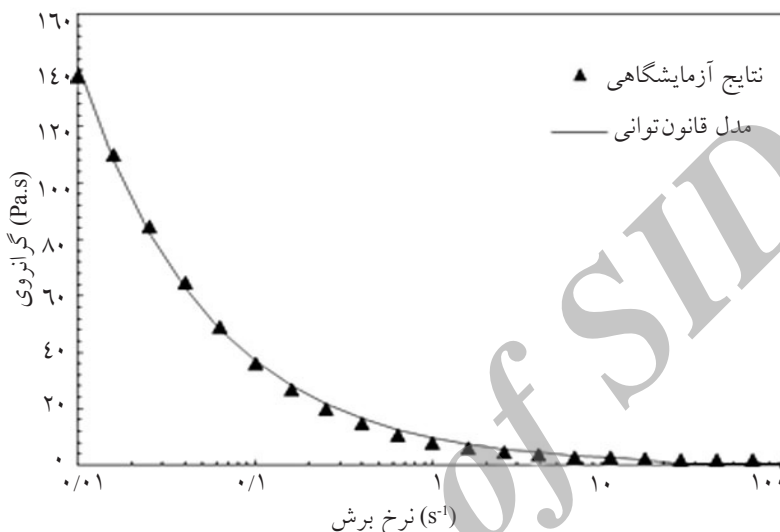
در جدول ۶، پارامترهای مدل توانی و ضرایب همبستگی برای امولسیون ۲۰٪ آب در نفت خام نوروز در دماهای ۱۵، ۳۰ و 50°C ، ارائه شده است. همان‌طور که در بالا اشاره شد، توان n در مدل قانون توانی برای سیالات شبه پلاستیک کوچک‌تر از یک است، که این مهم برای تمامی نتایج مشاهده شد. همچنین مشاهده گردید که با افزایش دما، مقدار پارامتر m کاهش می‌یابد.

در شکل ۹، نتایج آزمایشگاهی با مدل قانون توانی مقایسه

1. power-law model
2. Shear Thickening
3. Intrinsic viscosity

جدول ۶- پارامترهای مدل قانون توانی و ضرایب همبستگی، امولسیون ۲۰٪ آب در نفت خام نوروز

T = ۴۵°C			T = ۳۰°C			T = ۱۵°C		
R ²	n	m	R ²	n	m	R ²	n	m
۰/۹۹۸۶	۰/۴۱۴	۹/۴۹۴	۰/۹۹۶۲	۰/۳۴۵۴	۹/۸۳۶	۰/۹۹۳۱	۰/۵۰۷۲	۴۹/۱۸



شکل ۹- مقایسه نتایج آزمایشگاهی با نتایج حاصل از مدل قانون توانی، امولسیون ۲۰٪ آب در نفت خام نوروز در دمای ۳۰°C

گرانروی در زمینه سامانه‌های امولسیونی و سوسپانسیونی می‌باشد [۲۷].

لیو [۳۰] در سال ۲۰۰۰ مدل زیر را ارائه کرد:

$$\eta_r = [b(\frac{1}{K} - \phi)]^n \quad \text{یا} \quad \eta_r = [b(\phi_m - \phi)]^n \quad (10)$$

که در آن K ، b و n پارامترهای قابل تنظیم مدل هستند.

با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی، پارامترهای هر مدل در دماهای ۱۵°C، ۳۰°C و ۴۵°C تنظیم شدند.

پارامترهای محاسباتی و ضرایب همبستگی مدل‌ها با داده‌های آزمایشگاهی در جدول ۷ آورده شده است. نتایج

حاصل از این مدل‌ها نشان می‌دهد که مدل لیو نسبت به سه مدل دیگر بهتر می‌تواند داده‌های آزمایشگاهی را پوشش

دهد. یکی از دلایل این امر را می‌توان 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.

$$[\eta] = \frac{\eta_p}{\eta_c} - 1 \quad (6)$$

اندازه‌گیری آزمایشگاهی مقدار ϕ_m برای امولسیون‌ها چندان ساده نیست. برای تخمین ϕ_m ، لازم است نمودار ϕ بر حسب $\frac{1}{\eta_r - 1}$ رسم گردد و سپس ϕ_m از طریق برون‌یابی به دست 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. می‌توان این مدل را به صورت زیر نیز نوشت:

$$\eta_r = \exp\left(\frac{\alpha\phi}{1-K\phi}\right) \quad (7)$$

که در آن $K = \frac{1}{\phi_m}$ و $\alpha = [\eta]$ می‌باشد.

کریگر و داگرتی [۲۹]، در سال ۱۹۵۹، با اصلاح مدل مونی، مدل تجربی زیر را ارائه کردند:

$$\eta_r = [1 - (\frac{\phi}{\phi_m})]^{-[\eta]\phi_m} \quad (8)$$

$$\eta_r = (1-K\phi)^{-\alpha/K} \quad (9)$$

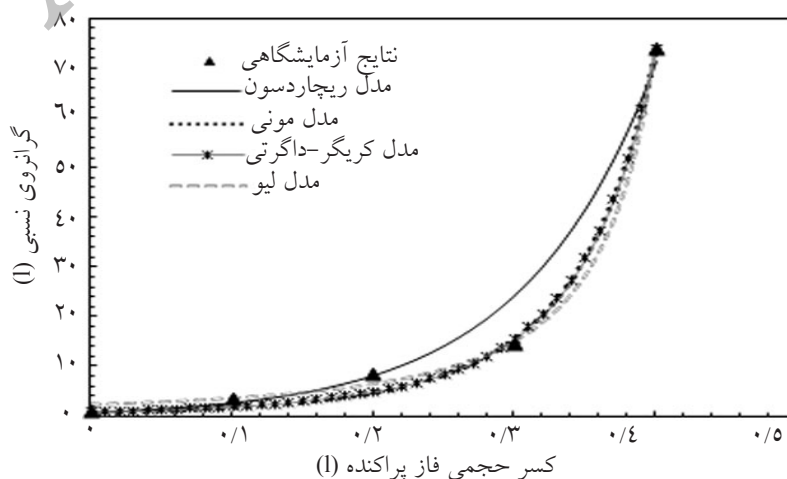
این معادله یکی از پرکاربردترین معادلات جهت تخمین

جدول ۷- پارامترهای مدل‌های لیو، ریچاردسون، مونی و کریگر- داگرتی و ضرایب همبستگی در نرخ برش s^{-1} ۱ در سه دمای مختلف

مدل ریچاردسون			مدل لیو				
R^2	α		R^2	n	K	b	دما
۰/۹۸۴۵	۱۰/۲۶۹		۰/۹۹۴۸	۲/۵۵	۱/۸۰۷	۱/۲۹۰	$T=۱۵^\circ C$
۰/۹۶۴۵	۱۰/۶۸۱		۰/۹۹۶۸	۱/۷۹۳	۲/۱۲۶	۱/۲۸۵	$T=۳۰^\circ C$
۰/۹۶۳۱	۱۲/۶۳		۰/۹۹۸۳	۱/۹۹۷	۲/۱۸۲	۱/۳۴۷	$T=۴۵^\circ C$
مدل کریگر-داگرتی			مدل مونی				
R^2	K	α	R^2	K	α		دما
۰/۹۹۲۸	۰/۹۷۹۱	۸/۱۳	۰/۹۹۲۷	۰/۵۴۹۹	۸/۰۴۷		$T=۱۵^\circ C$
۰/۹۹۴۸	۱/۵۹۵	۶/۷۶۱	۰/۹۹۴۵	۱/۰۰۳	۶/۴۴۶		$T=۳۰^\circ C$
۰/۹۹۷۹	۱/۷۸۶	۷/۲۴۳	۰/۹۹۷۷	۱/۱۷۸	۶/۷۲۳		$T=۴۵^\circ C$

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 s^{-1} ۱ و دمای $30^\circ C$ 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، پیش‌بینی 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 می‌باشند، 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. همان‌طور که قبلاً نیز گفته شد، این مدل تنها در مورد امولسیون‌های نفت خام کاربرد دارد. از این رو در این بخش از مدل‌سازی به عنوان یک مدل ساده و مناسب انتخاب شد. در جدول ۷ پارامترها و ضرایب همبستگی مدل‌های 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 s^{-1} ۱ و دمای $30^\circ C$ نفت خام نوروز

نتیجه‌گیری

امولسیون‌های مختلفی با استفاده از نمونه نفت خام نورو، آب یون زدوده و اسپان ۴۰ به‌عنوان سورفکتانت تهیه و اثر پارامترهای مختلف بر خواص رئولوژیکی نفت خام و امولسیون‌های حاصل از آن بررسی شد. با توجه به مطالعات و بررسی‌های انجام گرفته در این کار می‌توان 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 می‌شوند. 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 نورو در گستره وسیعی از نرخ برش همانند یک سیال نیوتنی رفتار می‌کند. اما در مورد امولسیون‌ها 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 لیو، ریچاردسون، مونی و کریگر-داگرتی بررسی گردید 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 ۴۵٪ 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 چشم‌گیرتر 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.

تشکر و قدردانی

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

علائم و نشانه‌ها

G' : مدول ذخیره‌ای (Pa)

G'' : مدول اتلاfi (Pa)

HLB : توازن چربی دوستی - آب دوستی

T : دما ($^{\circ}C$)

δ : تانژانت اتلاف

τ : تنش برشی (Pa)

ϕ : کسر حجمی فاز پراکنده

ϕ_m : بیشینه کسر حجمی فاز پراکنده

η : گرانروی (Pa.s)

$[\eta]$: گرانروی ذاتی

η_c : گرانروی فاز پیوسته (Pa.s)

η_D : گرانروی فاز پراکنده (Pa.s)

η_r : گرانروی نسبی

γ : کرنش

$\dot{\gamma}$: نرخ برش (s^{-1})

ω : بسامد زاویه‌ای (s^{-1})

مراجع

- [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 emulsion 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.
- [5]. Dimitrova T. D., "Leal-Calderon 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 single-drop 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.

- [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.