

## تعیین دیمالسیفایر بهینه جهت جداسازی آب از امولسیون آب در مازوت با استفاده از مفهوم انحراف آب دوست - چربی دوست (HLD)

زهرا جوادی<sup>۱</sup>، محمد میرزاده<sup>۱</sup>، فاطمه اسلامی<sup>۱\*</sup>، رامین کریمزاده<sup>۱\*</sup>

۱- گروه فرایند، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

\* مسئول مکاتبات: رامین کریم زاده [ramin@modares.ac.ir](mailto:ramin@modares.ac.ir)، فاطمه اسلامی [f\\_eshlami@modares.ac.ir](mailto:f_eshlami@modares.ac.ir)

\* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۲/۱۷، دریافت آخرین اصلاحات: ۱۴۰۴/۰۵/۱۴، پذیرش: ۱۴۰۴/۰۵/۲۸)

**چکیده:** این پژوهش جهت شکست امولسیون آب در نفت با استفاده دیمالسیفایرهای شیمیایی است که دیمالسیفایر با استفاده از رابطه انحراف آب دوست- چربی دوست (HLD) انتخاب می شود. نفت مورد استفاده در این پژوهش، ترکیبی از مازوت و گازوئیل با نسبت جرمی ۲ به ۱ گازوئیل به مازوت است. با استفاده از اسکن شوری، مقدار پارامتر آب گریزی نفت (EACN) ترکیب مازوت و گازوئیل محاسبه شده و با جاگذاری مقدار آن در رابطه HLD، مقدار بهینه پارامتر سورفکتانت، Cc، معادل ۲/۷۳ شد. سه ترکیب دیمالسیفایر که Cc مخلوط آن‌ها برابر ۲/۷۳ است برای شکست امولسیون مورد بررسی قرار گرفت. بر این اساس مشخص شد که ترکیب AOT و Span80 بیشترین کارایی را در این امولسیون زدایی دارند. پس از آن تاثیر عوامل مختلف از جمله غلظت سورفکتانت، نسبت حجمی آب به نفت و تاثیر الکل و تولوئن مورد بررسی قرار گرفت. در نتیجه این بررسی‌ها مشخص شد که بهترین نتیجه امولسیون زدایی مربوط به استفاده از حلال ۲-بوتانول در کنار ترکیب دو سورفکتانت KELA3 و Span80 است. این ترکیب، توانایی جداسازی ۹۸ درصد آب را دارد.

**کلید واژگان:** جداسازی آب از سوخت مازوت، آب دوستی و چربی دوستی، روش HLD

### مقدمه

مازوت و یا نفت کوره، یکی از هیدروکربن‌های نفتی است که در مراحل پالایش نفت خام، پس از نفتا و بنزین و نفت سفید به دست می آید و چون سیاه‌رنگ است به نام نفت سیاه نیز خوانده می شود. این ماده ارزان‌ترین ماده سوختنی برای کوره‌ها، حمام‌ها و تنور نانوائی‌ها و موتورهای دیزلی و برخی نیروگاه‌ها است. جریان نفت ویسکوز به شکل امولسیون<sup>۱</sup>های آب در نفت همچنین یک مسیر جذاب برای انتقال هیدرولیک<sup>۲</sup> روغن‌های سنگین است، زیرا امولسیون‌سازی می‌تواند گرانیروی را کاهش دهد و روغن به آسانی پمپ شود. علاوه بر این، فناوری امولسیون می‌تواند حذف نفت باقیمانده از میدان‌های بالغ را که با روش‌های سنتی نظیر اعمال گرما یا با استفاده از رقیق‌کننده‌ها به اندازه کافی بازیابی نمی‌شوند، بهبود بخشد. این روش بر اساس تزریق یک فاز آبی امولسیون‌کننده به داخل چاه بدون هیچ‌گونه تغییری در سیستم عمل می‌کند. امولسیون‌ها در مواردی گرانیروی را ۳۰-۵۰ برابر کمتر و در مقایسه با تولید معمولی بدون امولسیون، بهره‌وری نفت را تا چهار برابر می‌کنند [۱]. در انتها، آب وارد شده در نفت باید امولسیون زدایی<sup>۳</sup> شود و در ادامه به این موضوع پرداخته شده است.

<sup>1</sup> Emulsion

<sup>2</sup> Hydraulic

<sup>3</sup> Demulsification

امولسیون‌های آب در روغن (W/O) سیستم‌های متداولی در صنعت نفت، صنایع غذایی، تولید مواد، مهندسی دارو و غیره هستند. در طول تولید نفت، از جمله بهره‌برداری از نفت خام، سورفکتانت‌های طبیعی با کاهش کشش سطحی بین نفت و آب در تثبیت امولسیون‌ها و جداسازی ذرات معدنی نامتعارف، نقش دارند. این سورفکتانت‌های طبیعی عمدتاً شامل مواد فعال سطحی مانند آسفالتین‌ها، رزین‌ها، اسیدهای نفتنیک و ذرات جامد هستند. در این مواد، آسفالتین‌ها<sup>۲</sup> تثبیت‌کننده اصلی برای امولسیون‌های آب و نفت در نظر گرفته می‌شوند. توده آسفالتین‌های جذب‌شده در فصل مشترک آب و نفت، یک فیلم سطحی سفت و محکم ایجاد می‌کنند که از انعقاد قطرات آب جلوگیری می‌کند. این امولسیون‌های پایدار اغلب باعث ایجاد خوردگی شدید یا مشکلات انسداد خطوط لوله پایین‌دست و تجهیزات کارخانه می‌شوند و باعث ایجاد موارد عملیاتی و ایمنی می‌شوند؛ بنابراین، چگونگی جداسازی امولسیون‌های آب و نفت یک موضوع مهم در تولید نفت است [۲].

تکنیک‌های متعددی برای شکست امولسیون گزارش شده است و آن‌ها می‌توانند در سه دسته مهم یعنی شیمیایی، فیزیکی (مکانیکی، حرارتی یا ماکروویو، الکتریکی، اولتراسونیک و غشایی) و بیولوژیکی گروه‌بندی شوند. روش شیمیایی شامل اضافه کردن دیمالسیفایرها<sup>۳</sup> به امولسیون است و یکی از مهم‌ترین روش‌های امولسیون‌زدایی است. کار اصلی افزودنی‌های شیمیایی استفاده شده برای شکست امولسیون، ناپایدار کردن عامل‌های امولسیون‌کننده است. دیمالسیفایرها ترکیباتی با سطوح فعال هستند که در سطح مشترک آب و نفت جذب شده، رفتار رئولوژیکی فیلم مایع موجود در سطح مشترک را تغییر می‌دهند. فرایند جداسازی آب شامل سه مرحله ناپایدارسازی امولسیون، به هم چسبیدگی قطرات آب و ته‌نشینی آنهاست. در مرحله اول، لایه فیلم سختی که قطرات آب را در بر گرفته است باید تخریب شده و مایع تخلیه شود. با شکسته شدن فیلم مایع، قطرات آب به یکدیگر نزدیک شده، شدت برخورد و در نتیجه منعقد شدن آن‌ها افزایش می‌یابد، به طوری که با گذشت زمان ماند کافی، قطرات آب ته‌نشین شده، از فاز نفت جدا می‌شوند [۳]. مطالعات نشان دادند که شکست بهینه امولسیون نفت خام با دیمالسیفایرها مستلزم این شرایط است: انتخاب دقیق مواد شیمیایی برای یک امولسیون معین، انتخاب مقدار مناسب مواد شیمیایی، اختلاط درست ماده شیمیایی در امولسیون و زمان نگهداری کافی در جداسازها برای اینکه قطرات آب بتوانند ته‌نشین شوند [۴].

در قرن گذشته، تلاش‌های زیادی برای ارتباط دادن مفهوم فرمولاسیون<sup>۴</sup> با پایداری امولسیون ارائه شد. اولین پیشنهاد، در سال ۱۹۱۳ با نام قانون بانکرافت<sup>۵</sup> ارائه شد که فاز پیوسته امولسیون را بر اساس تمایل بیشتر سورفکتانت به آن فاز مشخص می‌کرد. در ادامه تلاشی برای یافتن قاعده‌ای کمی برای توصیف عددی تأثیر گونه‌های مختلف درگیر در امولسیون صورت گرفت [۵].

در سال ۱۹۴۹، مفهوم تعادل آب‌دوست - چربی‌دوست<sup>۶</sup> (HLB) توسط گریفین<sup>۷</sup> به عنوان مقیاس تجربی معرفی شد. این مفهوم، توصیفی از آب‌دوستی و چربی‌دوستی یک مولکول سورفکتانت ارائه می‌کند [۵]. HLB عددی در مقیاس صفر تا ۲۰ است که تمایل نسبی یک سورفکتانت به حل شدن در روغن یا آب را نشان می‌دهد. در آن مقیاس، مقدار صفر با یک مولکول کاملاً آب‌گریز مرتبط است، در حالی که مقدار ۲۰ نشان دهنده یک مولکول کاملاً آب‌دوست است [۶].

مقیاس HLB تجربی و دارای چندین نقص بود، به‌ویژه این که هنگام مقایسه خانواده‌های مختلف سورفکتانت معیار نادرستی ارائه می‌کرد. همچنین اثرات دما، شوری و ماهیت گروه روغنی را در نظر نمی‌گرفت. مقیاس HLB که به دلیل سادگی بسیار زیاد، امروزه نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد، تنها برای مقایسه مواد در یک خانواده از سورفکتانت‌ها معتبر است [۵].

طبق نظر وینسور<sup>۸</sup> (سال ۱۹۴۸) در حالت تعادل، سیستم‌های میکروامولسیونی به چهار نوع اصلی طبقه‌بندی می‌شوند. این سیستم‌ها در شکل (۱) نشان داده شده‌اند. سیستم‌های وینسور نوع I از یک میکروامولسیون O/W (روغن در آب) تشکیل شده‌اند که

<sup>1</sup> Surfactant

<sup>2</sup> Asphaltene

<sup>3</sup> Demulsifier

<sup>4</sup> Formulation

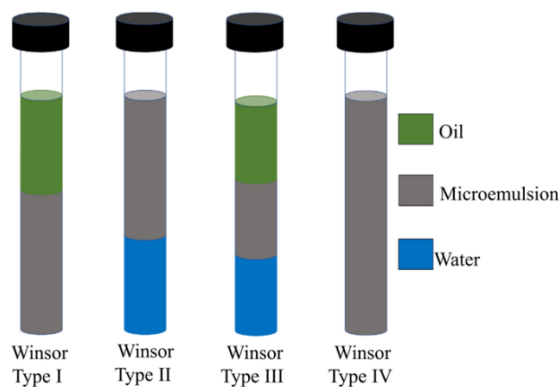
<sup>5</sup> Bancraft

<sup>6</sup> Hydrophilic-Lipophilic Balance

<sup>7</sup> Griffin

<sup>8</sup> Winsor

با فاز روغن اضافی در تعادل است. برعکس، در وینسور نوع II، یک میکروامولسیون W/O با یک فاز آب اضافی هم‌زیستی می‌کند. در وینسور نوع III، سه فاز مجزا شامل میکروامولسیون، آب و روغن با هم وجود دارند. در نهایت، وینسور نوع IV را می‌توان به‌عنوان سیستم‌های تک‌فازی همگن توصیف کرد که به‌طور کامل از یک فاز میکروامولسیونی تشکیل شده‌اند. میکروامولسیون‌های نوع IV توسعه سیستم‌های نوع III هستند. باین‌حال، آن‌ها با افزایش غلظت سورفکتانت تا زمانی که کل مایع به یک فاز تبدیل شود، تشکیل می‌شوند. برای کاربردهای امولسیون‌زدایی و ازدیاد برداشت نفت<sup>۱</sup> (EOR)، میکروامولسیون‌های نوع III معمولاً ترجیح داده می‌شوند؛ زیرا کمترین کشش بین سطحی<sup>۲</sup> (IFT) را در مقایسه با سایر سیستم‌ها ارائه می‌کنند [۶].



شکل ۱- طبقه بندی وینسورهای میکروامولسیون

Figure 1-Emulsion classification based on Winsor theory

معادله انحراف آب‌دوست-چربی‌دوست (HLD) بعداً توسط سالاجر<sup>۳</sup> و همکاران بیان شد که در آن ویژگی‌های سه جزء اصلی (سورفکتانت / روغن / فاز آبی) و همچنین دما به‌صورت مستقل نقش دارند. اثر الکل نیز به‌عنوان پارامتر مستقل فرضی معرفی شد که هم شامل ماهیت و هم غلظت آن بود؛ بنابراین، با توجه به پژوهش‌های انجام شده، رابطه HLD برای سیستم‌های SOW را می‌توان به شکل زیر بیان کرد [۷، ۸]:

$$HLD = F(S) - K(EACN) - f(A) - a_T(\Delta T) + Cc \quad (1)$$

که در آن S شوری فاز آبی (g NaCl/100 mL) است و منعکس‌کننده تأثیر شوری بر برهمکنش‌های آب-سورفکتانت است، F(S) تابع شوری است که به ترتیب برای سورفکتانت‌های یونی و غیر یونی به صورت Ln(S) و b(S) بیان می‌شود [۹]. عدد کربن آلکان معادل (EACN) پارامتر آب‌گریزی روغن است و Cc پارامتر مشخصه سورفکتانت است و نشان‌گر تمایل ذاتی سورفکتانت به حل شدن در فاز آبی یا روغنی است؛ به‌طوری‌که برای سورفکتانت‌های آب‌دوست مقدار آن منفی، برای سورفکتانت‌های چربی‌دوست مقدار آن مثبت، و برای سورفکتانت‌های متعادل (با تمایل یکسان به هر دو فاز) مقدار آن نزدیک به صفر است [۸، ۱۰]. اثر f(A) کوسورفکتانت الکلی است که اساساً به صورت  $m_A C_A$  بیان می‌شوند که در آن  $m_A$  یک ثابت است که به نوع الکل بستگی دارد و  $C_A$  غلظت الکل است [۱۱].  $\Delta T$  انحراف دما از دمای مرجع (۲۵ درجه سانتیگراد) بر حسب °C است. پارامتر K بیانگر میزان اثر آب‌گریزی روغن بر تعادل سیستم است، مقدار این ضریب به نوع سورفکتانت بستگی دارد و معمولاً در بازه‌ای بین ۰/۱ تا ۰/۱۷ برای بسیاری از سورفکتانت‌های یونی و غیر یونی گزارش شده است [۱۲].  $a_T$  ثابت دمایی سیستم است و برای سیستم‌های سورفکتانت یونی، منفی و برای غیر یونی، مثبت است [۱۳].

<sup>1</sup> Enhanced Oil Recovery

<sup>2</sup> Interfacial Tension

<sup>3</sup> Salager

HLD نقش مهمی در توصیف رفتار فازی سیستم‌های حاوی سورفکتانت، آب، روغن<sup>۱</sup> (SOW) ایفا می‌کند. هر زمان HLD مثبت یا منفی باشد، نوع امولسیون به ترتیب W/O یا O/W است، به شرطی که نسبت روغن و آب نسبتاً به واحد نزدیک باشد. از این رو، HLD یک مفهوم فرمول‌بندی کلی با مزیت بیان عددی سهم هر متغیر است؛ بنابراین، می‌توان رفتار و اثرات متقابل را به روشی پیش‌بینی شده کنترل کرد [۵]. حداقل پایداری در  $HLD = 0$  که به فرمولاسیون بهینه معروف است اتفاق می‌افتد و در این نقطه سیستم، کمینه کشش سطحی و کمینه گرانیروی را نشان می‌دهد که شرایط مناسب را برای امولسیون‌زدایی ایجاد می‌کند [۵]. مفهوم HLD به طور گسترده‌ای به‌عنوان ابزاری برای پیش‌بینی کمی فرمولاسیون میکروامولسیون یا نمایش ساختار سورفکتانت برای تشکیل میکروامولسیون‌های موردنظر استفاده شده است. نگویان<sup>۲</sup> و همکاران، تعدادی از روش‌ها را در استفاده از معادله HLD برای تعیین Cc سورفکتانت‌های مختلف با آب‌دوستی - چربی‌دوستی مختلف نشان دادند. در این مطالعه، مقادیر Cc برای سه نوع سورفکتانت AE، آلکیل پروپوکسی اتوکسی سولفات‌ها و آلکیل پروپوکسی اتوکسی کربوکسیلات‌ها که معمولاً مورد استفاده قرار می‌گیرند، تعیین شد. در این مطالعه، استفاده از مفهوم HLD و مقادیر Cc را در کاربردهای EOR ارزیابی کرده است؛ بنابراین مطالعه، سورفکتانت‌هایی که از نظر ساختار متفاوت هستند؛ اما از نظر Cc مشابه هستند می‌توانند بازده ازدیاد برداشت نفت مشابهی ایجاد کنند. این امر می‌تواند در طراحی سورفکتانت‌های مطلوب از مواد اولیه محدود مفید باشد. استفاده از معادله HLD برای تعیین EACN نفت خام ناشناخته نیز در این تحقیق نشان داده شد [۱۴].

در مطالعه زارات - مونوز<sup>۳</sup> و همکاران یک روش ساده برای اندازه‌گیری انحنای مشخصه (Cc) سورفکتانت‌های غیر یونی آلکیل اتوکسیلات تجاری معرفی شد. در این روش، شوری مطلوب ( $S^*$ ) مخلوط سورفکتانت‌های مرجع و آزمایشی با روغن‌های مختلف انجام شد. روش پایداری امولسیون یک تشخیص سریع از شوری مطلوب ( $S^*$ ) را فراهم می‌کند تا زمانی که شرایط اختلاط همگن برای تمام فرمولاسیون‌های موجود در اسکن‌ها برآورده شود. از آنجاکه این روش فقط نیاز به مطالعات اسکن فازی<sup>۴</sup> بدون تجهیزات تخصصی دارد، پروتکل ارائه شده، برای استفاده در آزمایشگاه‌ها که معمولاً از تست بطری استفاده می‌کنند نیز می‌تواند به کار رود [۱۵].

در پژوهش دیگر، آکوستا<sup>۵</sup> و همکارانش [۱۶] به دنبال یافتن سورفکتانت مناسب برای امولسیون زدایی از امولسیون آب در نفت‌های فوق سنگین بودند. آن‌ها در این پژوهش با استفاده از روش‌های آنالیز نوری به دنبال یافتن بازدهی دقیق‌تر، فهم مکانیسم ته‌نشینی، از تست‌های بطری بودند، به این منظور با استفاده از گونه‌های متفاوت سورفکتانت، در مقدار سورفکتانت ثابت (ppm ۲۵۰۰) و دمای ۶۰ درجه و نسبت آب به روغن ثابت (W/O=30/70 wt.%)، به امولسیون‌زدایی پرداختند. که بازدهی امولسیون‌زدایی در تست بطری ۸۳ درصد در ساعت اولیه با استفاده از برخی سورفکتانت‌ها حاصل شد و این نتایج با بررسی‌های دقیق نیز محقق شد.

در مطالعه کایران<sup>۶</sup> و همکاران [۱۷] بر روی تأثیر آسفالتین و اسید نفتیک بر روی امولسیون‌های آب در نفت، مشخص شد که برای بهینه‌سازی استخراج و بازیابی قیر از فرآیندهای بر پایه آب، توصیف کامل ماهیت آب‌دوست - چربی‌دوست آن ضروری است. با استفاده از مدل HLD برای سورفکتانت‌های یونی و همچنین چندین قانون اختلاط (قانون اختلاط حجمی ارجحیت دارد)، نشان داده شد که قیر دارای EACN برابر ۲/۵ است که مقدار آن کمی بالاتر از EACN آسفالت و نفتالین است. این مقادیر کم EACN ماهیت قطبی ترکیبات آروماتیک غیراشباع چندگانه موجود در این روغن‌ها را منعکس می‌کند. ماهیت قطبی آسفالتین‌ها بیشتر با این واقعیت توجیه می‌شود که EACN قیر بدون آسفالت تقریباً ۶/۲ است.

<sup>1</sup> Surfactant- Oil- Water

<sup>2</sup> Nguyen

<sup>3</sup> Zarate-Munoz

<sup>4</sup> Phase scan

<sup>5</sup> Acosta

<sup>6</sup> Kiran

طبق مطالعات آن‌ها، وقتی جرم مولکولی آسفالتین از ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ Da تغییر می‌کند، انحناى مشخصه (Cc) آن نیز بین ۰/۸ تا ۲/۳ متغیر است. علاوه بر این، آن‌ها از نظر کمی اثبات کردند که آسفالتین‌ها تحت شرایط خاص، فعال سطحی هستند (وقتی که کسر حجمی آسفالتین در نفت بیشتر از ۰/۰۵ می‌شود، کسر مولی آسفالتین در سطح مشترک بیشتر از ۰/۱۲ نخواهد بود و بقیه آن در فاز نفتی خواهد بود) و در مقایسه با نفتتیک اسید و نفتنات سدیم که به ترتیب دارای انحناى مشخصه ۰/۶۱- و ۲/۶- هستند، به‌طور قابل توجهی چربی‌دوست‌تر هستند. استفاده از این پارامترها در معادله HLD پیش‌بینی می‌کند که سیستم‌های قیر - آب امولسیون‌های آب در نفت را با پوسته‌های آسفالتین تولید می‌کنند، اما در حضور نفتنات این سیستم‌ها امولسیون‌های نفت در آب تولید می‌کنند. این پیش‌بینی‌ها با مشاهدات تجربی سازگار است. لازم به یادآوری است که مقادیر محاسبه شده EACN و انحناى ارائه شده در اینجا به ترکیب قیر، آسفالت و ترکیبات نفتنی بستگی دارد [۱۷].

آکوستا<sup>۱</sup> و همکاران [۱۸] در پژوهشی بر اساس مفهوم انحراف آب‌دوست- چربی‌دوست به توسعه روشی برای تعیین انحناى مشخصه (Cc) سورفکتانت‌های یونی براساس رفتار فازی پرداختند. در این روش برای تعیین سورفکتانت مورد آزمایش، تغییر غلظت الکترولیت بهینه به عنوان تابعی از کسر مولی سورفکتانت مجهول در مخلوطی با سورفکتانت مرجع (SDHS<sup>۲</sup>) بررسی شده و با اعمال معادله HLD مناسب برای مخلوط‌های یونی، Cc مجهول قابل محاسبه است.

مقادیر Cc برای طیف وسیعی از سورفکتانت‌ها از جمله سدیم دودسیل سولفات (SDS)، سدیم دودسیل بنزن سولفونات (SDBS)، نفتنات سدیم و غیره تعیین شد. این روش همچنین به افزودنی‌های غیر یونی و پیوندهای آب‌دوست تعمیم داده شد. مشاهده شد که مقادیر محاسبه‌شده Cc مشابه مقادیر پیش‌بینی‌شده توسط مدل‌های مشارکت گروهی بود، با این حال روش پیشنهادی را می‌توان حتی برای مخلوط‌های سورفکتانت پیچیده نیز استفاده کرد. در نهایت، وقتی مقادیر Cc با پارامتر شکلی سورفکتانت و مقادیر HLB مقایسه شد، مشخص شد که Cc با پارامتر شکلی سورفکتانت‌های یونی و Cc با مقدار HLB برای آمفی‌فیل‌های غیر یونی همبستگی دارد.

بررسی بازدهی فرآیند امولسیون زدایی و عوامل موثر بر آن در پژوهش‌های متعددی مورد بررسی قرار گرفته است. در پژوهش وزیری و حاجی‌وند [۱۹] نتایج بررسی عوامل موثر بر روی امولسیون زدایی از دو نمونه نفت سنتزی و نفت خام انجام شد. این پژوهش عوامل موثری مانند دمای فرآیند، میزان شوری فاز آبی و نوع دی‌مالسیفایر انتخابی را مورد بررسی قرار داد و پارامتر میزان امولسیون زدایی را به عنوان مولفه مورد بررسی انتخاب کرد. نتایج نشان داد که عملکرد امولسیون زدایی متأثر از دما و نوع سورفکتانت است، علاوه بر این حضور آسفالتین موجب اختلاف در نتایج حاصل از امولسیون زداهاى متفاوت شد. نتیجه بهینه امولسیون زدایی، در دمای بهینه ۷۰ درجه سانتی‌گراد و غلظت ۱۰ ppm برای سورفکتانت در نسبت W/O=30/70 در بازه زمانی یک ساعت به ۷۰ درصد فاز آبی رسید.

دیگر پژوهش انجام شده توسط قاسمی و اسلامی [۹] نیز امولسیون زدایی از یک نمونه امولسیون آب در نفت را مورد بررسی قرار داد که در نسبت حجمی‌های متفاوت نفت و آب و مقدار سورفکتانت ثابت انجام گرفت. این پژوهش در بررسی امولسیون زدایی از یک نمونه امولسیون سنتز شده مقدار جداسازی بیشینه ۹۰ درصد را بدست آورد. همچنین در بررسی تأثیر نسبت آب به روغن و همچنین تغییر میزان سورفکتانت در یک نمونه صنعتی نشان داد که مقدار جداسازی با تغییر نسبت آب به روغن کاهش می‌یابد و با افزایش میزان غلظت سورفکتانت، بازدهی امولسیون زدایی افزایش می‌یابد.

در مطالعات قبلی نظریه‌ها و تئوری‌های بنیادین ارائه شده است و بررسی‌های انجام شده بر روی امولسیون‌های تشکیل شده از نفت مدل بیان شده است. پژوهش حاضر به استفاده از تئوری‌ها و نظریات ارائه شده در مطالعات قبلی و گسترش آن برای نمونه‌های واقعی امولسیون مازوت می‌پردازد. در این مطالعه با به‌کارگیری ترکیب سورفکتانت آنیونی و غیر یونی در مواجهه با نمونه واقعی مازوت رقیق‌شده، عملکرد سیستم در شرایط نزدیک به واقعیت صنعتی بررسی می‌شود.

<sup>1</sup> Acosta

<sup>2</sup> Sodium dihexyl sulfosuccinate

## مواد و روش انجام تحقیق

در این پژوهش ابتدا پارامترهای تعیین کننده عبارت HLD برای امولسیون محاسبه می شود. فاز نفتی موردنظر یعنی مازوت از نظر ترکیب شناخته شده ای نیست پس EACN فاز نفتی ابتدا از طریق اسکن شوری محاسبه می شود. در روش اسکن شوری، در یک سری لوله های آزمایش، از یک سورفکتانت با پارامتر Cc شناخته شده و مقدار ثابت (۳-۵ درصد وزنی) و حجم مساوی روغن و آب استفاده می شود. از آنجا که شوری بر رفتار فازی سیستمها تأثیر می گذارد، با تغییر شوری لوله ها به دنبال لوله ای هستیم که وینسور ۳ (یعنی حالت سه فازی) در آن اتفاق بیفتد. به دلیل قیمت پایین و حساسیت بیشتر سورفکتانت های یونی به نمک نسبت به سورفکتانت های غیر یونی، بهتر است از این نوع سورفکتانتها در اسکن شوری استفاده کنیم. NaCl در اینجا به عنوان نمک استفاده می شود. لوله ای که حالت سه فازی در آن شکل می گیرد دارای مقدار بهینه شوری است و HLD آن برابر با صفر است. از آنجا که مقدار سایر پارامترهای رابطه HLD شناخته شده است، با معادل صفر قرار دادن پارامتر HLD، EACN محاسبه می شود [۱۲].

پس از به دست آوردن EACN ترکیب نفتی به منظور پیدا کردن دیمالسیفایر مناسب برای امولسیون زدایی هستیم. در این پژوهش امولسیون از آب (بدون هرگونه شوری) و ترکیب نفتی تشکیل می شود. در نتیجه در این سیستم، با جاگذاری EACN ترکیب نفتی و در نظر نگرفتن شوری به دنبال پارامتر Cc هستیم که HLD را صفر کند. این پارامتر منطبق بر Cc بهینه است. با توجه به اینکه ثابت شده است که ترکیبی از سورفکتانتها مؤثرتر از یک سورفکتانت عمل می کنند، در این پژوهش نیز ترکیب سورفکتانتها به عنوان دیمالسیفایر استفاده شده است [۲۰]. پس از پیدا کردن پارامتر Cc بهینه و انتخاب ترکیبهای مختلف دیمالسیفایر، غلظت بهینه عملیاتی هر یک از دیمالسیفایرهای موجود به دست آورده می شود که این کار توسط تست بطری انجام می شود [۱۸]. با استفاده از این روش، در یک غلظت خاص، زمان مورد نیاز برای جداسازی حجم مشخصی از سیستم (به عنوان مثال زمان مورد نیاز برای جداسازی ۵۰ درصد حجم سیستم) اندازه گیری شده، غلظت متناظر با کمینه این زمان به عنوان غلظت بهینه دیمالسیفایر شناخته می شود. بدیهی است دیمالسیفایری با غلظت بهینه کمتر و زمان کمتر برای جداسازی، در اولویت انتخاب قرار می گیرد [۱۳]. مواد مورد استفاده در پژوهش به صورت جدول (۱) است.

جدول ۱- مواد مورد استفاده در پژوهش

Table 1- Materials

Application	Purity	Producer	Name
Surfactant	99.9%	Sigma-Aldrich	AOT
Surfactant	99.9%	Merck	TWEEN 80
Surfactant	99.9%	Merck	SPAN 80
Surfactant	-	Kimiagaran	KELA3
Solvent	99.5%	Merck	2-Butanol
Oil phase	-	Refinery	Mazut
Diluent	-	Diesel pump	Gasoline
Water phase	99.5%	Labratory produced	Distillated water
Salt	99.9%	Sigma-Aldrich	Sodium Chloride

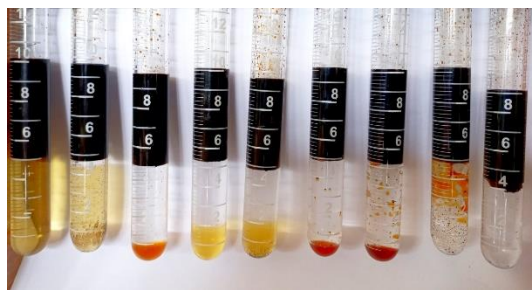
## آزمون های اولیه

نفت مورد استفاده در این پژوهش مازوت، با گرانیوی سینماتیکی ۲۸۰ سانتی استوکس (cSt) در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و چگالی ۰/۹۷ گرم بر سانتی متر مکعب ( $g/cm^3$ )، است. اما، مازوت خالص به دلیل گرانیوی بالایی که دارد در شرایط عادی، امکان امولسیون شدن با آب را ندارد؛ به همین دلیل، مازوت با گازوئیل ترکیب شد تا بتواند با آب تشکیل امولسیون دهد. من بعد از عبارت "ترکیب نفتی" برای این ترکیب، با نسبت جرمی گازوئیل به مازوت ۲ به ۱ در متن استفاده شده است.

به منظور محاسبه EACN مازوت، همان طور که گفته شد، از اسکن شوری و سورفکتانت معین AOT استفاده شده است.

برای این کار ۵ لوله در پیچدار با ظرفیت ۱۵ میلی لیتر انتخاب کرده و در هر کدام ۵ میلی لیتر ترکیب نفتی ریخته شد. سپس جهت ساخت فاز آبی، به ۵ عدد بشر که هر کدام حاوی ۵ میلی لیتر آب بودند، مقدار ۳ درصد وزنی سورفکتانت AOT اضافه شد. به منظور اسکن شوری، مقادیر مختلف نمک معادل ۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ گرم نمک در ۱۰۰ میلی لیتر آب، به هریک از بشرها اضافه شده و توسط همزن مغناطیسی در آب حل شدند. سپس محتوای هر کدام از بشرها به لوله‌های حاوی ترکیب اضافه شد. لوله‌ها به آرامی و به تعداد ۲۰ بار با نیروی دست در خلاف جهت عقربه‌های ساعت چرخانده و به مدت ۴۸ ساعت در مکانی ثابت با دمای اتاق قرار گرفتند تا به تعادل برسند.

با توجه به نتیجه اسکن شوری مشخص شد که محدوده تشکیل وینسور III در اطراف نمونه حاوی شوری ۱ گرم بر ۱۰۰ میلی لیتر آب است؛ اما برای تعیین دقیق نقطه شوری بهینه، اسکن شوری در بازه‌های کوچک‌تر و نزدیک شوری ۱ گرم بر ۱۰۰ میلی لیتر فاز آبی، یعنی شوری‌های ۰/۶، ۰/۸، ۱، ۱/۲، ۱/۴، ۱/۶، ۱/۸، ۲ و ۲/۲ انجام شد. نتیجه اسکن شوری به صورت شکل (۲) است:



شکل ۲- تصویر اسکن شوری ترکیب نفتی  
Figure 2-Salinity Scan Result

با توجه به شکل (۲) وینسور III در پنج لوله تشکیل شد که باید از بین آن‌ها یک لوله که کمترین میزان کشش سطحی را داراست انتخاب می‌شد. بهترین روش برای تعیین میزان کشش سطحی در میکروامولسیونها، به دلیل مقادیر پایین کشش سطحی، روش قطره چرخان<sup>۱</sup> است. با توجه به عدم دسترسی به این دستگاه در کشور، تعیین شوری بهینه به این روش، امکان پذیر نبود؛ پس از روش دیگری که بر اساس سرعت جدایش فازی است [۲۱]، انتخاب لوله حاوی شوری بهینه انجام شد. لوله‌ای که سریع‌ترین جدایش فازی را داشت، حاوی شوری ۰/۵ گرم بر ۱۰۰ میلی لیتر آب بود و این میزان شوری به عنوان شوری بهینه انتخاب شد. پس از به دست آوردن شوری بهینه، EACN ترکیب نفتی بایستی محاسبه شود. با توجه به استفاده از سورفکتانت یونی AOT، با میزان ثابت  $K=0.17$  برای این سورفکتانت [۲۲]، و عدم استفاده از الکل و همچنین انجام آزمایش در دمای محیط، رابطه (۱) به شکل زیر خلاصه می‌شود:

$$HLD_i = \ln(S) - K(EACN) + Cc_i \quad (2)$$

رابطه HLD در نمونه مربوط به شوری بهینه برابر صفر است پس رابطه به صورت زیر ساده می‌شود:

$$\ln(S^*) - K \times EACN_{\text{fuel oil}} + Cc_{\text{AOT}} = 0$$

$$\ln(0.5) - 0.17 \times EACN + 2.55 = 0$$

پس طبق محاسبات انجام شده، EACN ترکیب نفتی برابر با ۱۶/۰۷ است.

<sup>1</sup> spinning drop tensiometer

### محاسبه پارامتر مشخصه بهینه سورفکتانت

این پژوهش به دنبال پیدا کردن دیمالسیفایر (سورفکتانت) مناسب جهت امولسیون‌زدایی از امولسیون آب در ترکیب نفتی (ترکیب گازوییل و مازوت) است. همان‌طور که گفته شد بیشترین جدایش در یک امولسیون در کمینه کشش سطحی بین دو فاز اتفاق می‌افتد که معادل  $HLD = 0$  است. با نوشتن رابطه HLD برای امولسیون آب در ترکیب نفتی مسأله،  $Cc$  یا همان پارامتر مشخصه بهینه مربوط به دیمالسیفایر به منظور امولسیون‌زدایی به دست می‌آید:

$$HLD = -0.17 \times 16.07 + Cc_{opt} = 0$$

$$Cc_{opt} = 2.73$$

حال با استفاده از ترکیب سورفکتانت‌های متفاوت و استفاده از قانون اختلاط خطی بر اساس کسر مولی، می‌توان به این  $Cc$  بهینه دست‌یافت. در اولین مرحله از دو سورفکتانت AOT و SPAN80 استفاده می‌شود. جزییات محاسبه درصد‌های وزنی هر سورفکتانت برای این ترکیب دیمالسیفایر در زیر آمده است:

$$x_{AOT} Cc_{AOT} + x_{Span80} Cc_{Span80} = Cc_{mix}$$

$$x_{AOT} + x_{Span80} = 1$$

$$x_{AOT} \times 2.55 + (1 - x_{AOT}) \times 3.1 = 2.73$$

$$x_{AOT} = 0.67$$

$$\%w_{AOT} = \frac{x_{AOT} \times Mw_{AOT}}{x_{AOT} \times Mw_{AOT} + x_{span80} Mw_{span80}} = 66.6\%$$

$$\%w_{span80} = 33.4\%$$

جدول ۲- مقادیر  $Cc$  و جرم مولکولی سورفکتانت‌های تشکیل دهنده در ترکیب‌های مختلف دیمالسیفایر

Table 2- Surfactant properties ( $Cc$ ) and molecular weight of used mixture as demulsifier and their composition based on HLD calculation.

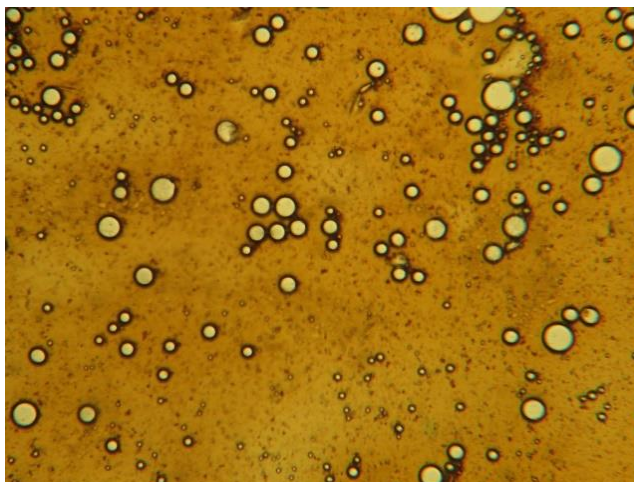
منبع		Optimum weight fraction	Surfactant value ( $Cc$ )	Molecular weight (g/mol)	Surfactant
[22]	Mixture 1	66.6	2.55	444	AOT
[23]		33.4	3.1	428.6	Span 80
[24]	Mixture 2	14.95	-3.7	1310	Tween80
		85.05	3.1	428.6	Span 80
[9]	Mixture 3	59.84	2.6	328	KELA3
		40.16	3.1	428.6	Span 80

در جدول (۲) اجزای تشکیل دهنده هر ترکیب دیمالسیفایر و درصد جرمی هر جزء جهت امولسیون‌زدایی از امولسیون آب در نفت آمده است. با ترکیب سورفکتانت‌ها بر اساس مقادیر آمده در جدول سه ترکیب دیمالسیفایر جهت انجام امولسیون‌زدایی آماده می‌شوند.

## ساخت امولسیون آب در ترکیب نفت

جهت بررسی میزان اثر سه ترکیب دیمالسیفایر محاسبه شده در بخش قبل، نیاز به یک امولسیون از نفت حاضر بود. همانطور که قبلاً نیز گفته شد، ترکیب نفتی مورد استفاده مازوت رقیق شده در گازوئیل است که این ترکیب حاوی ۴/۶۷ درصد وزنی آسفالتین است. جهت ساخت امولسیون، آب به ترکیب نفتی و با نسبت ۵۰/۵۰ اضافه شده و با کمک همزن مغناطیسی به مدت ۲۰ دقیقه با دور ۱۵۰۰ دور در دقیقه هم زده شد. ترکیب نفتی حاضر به دلیل داشتن مقدار قبل توجهی از آسفالتین، به راحتی با آب تشکیل امولسیون داد.

برای بررسی نوع امولسیون ساخته شده (آب در نفت است یا نفت در آب) و میزان پایداری آن، از میکروسکوپ نوری استفاده شد. امولسیون ساخته شده به مدت یک هفته در مکانی ثابت قرار داشته و سپس از آن تصویر میکروسکوپ نوری گرفته شد. تصویر گرفته شده به صورت شکل (۳) است که نشان می‌دهد امولسیون ساخته شده از نوع آب در نفت است و پس از گذشت یک هفته نیز پایداری خود را حفظ کرده است.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپی امولسیون ساخته شده آب در نفت

Figure 3- Microscopic image of W/O emulsion

## آماده‌سازی نمونه‌ها به منظور جداسازی امولسیون با استفاده از سه ترکیب دیمالسیفایر

به منظور جداسازی امولسیون، سه ترکیب دیمالسیفایر که Cc ترکیبی آن‌ها برابر با Cc بهینه یعنی عدد ۲/۷۳ است در ۱۰ میلی‌لیتر از امولسیون ساخته‌شده حل می‌شود. برای بیان میزان جداسازی فازهای امولسیون از تست بطری استفاده می‌شود. تست بطری به این صورت است که با اندازه‌گیری حجم آب جدا شده نسبت به حجم آب موجود در امولسیون، بازده عملکرد ترکیب سورفکتانت مشخص می‌شود.

## آماده‌سازی نمونه‌ها به منظور بررسی اثر غلظت دیمالسیفایر بر جداسازی فازی

اثرات تغییرات غلظت سورفکتانت در نسبت حجمی برابر آب و نفت بررسی شد. بر همین اساس، ترکیب اول دیمالسیفایر یعنی ترکیب سورفکتانت AOT و SPAN80 در درصدهای مختلف وزنی (نسبت به وزن محلول) در هر کدام از نمونه‌ها حل شدند و نتایج پس از گذشت ۴۸ ساعت گزارش شد.

### آماده‌سازی نمونه‌ها به منظور بررسی تأثیر نسبت‌های حجمی مختلف آب و نفت بر جداسازی فازی

به منظور بررسی تأثیر نسبت‌های حجمی مختلف آب و نفت بر میزان جداسازی، تست بطری بر روی نسبت‌های مختلف آب به نفت با ترکیب اول دیمالسیفایر انجام شده و نتیجه آن گزارش شد.

در این راستا، چهار ترکیب امولسیون با نسبت‌های حجمی ۲۰/۸۰، ۳۰/۷۰، ۴۰/۶۰ و ۵۰/۵۰ (اعداد بزرگ‌تر مربوط به فاز نفتی است) تهیه شدند. مقدار ۱/۵ درصد جرمی سورفکتانت (۱.۵ گرم سورفکتانت در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول) به هریک از نمونه‌ها تزریق شد. ترکیب سورفکتانت بدون استفاده از حلال، مستقیماً به نمونه‌ها اضافه شد.

### آماده‌سازی نمونه‌ها به منظور بررسی اثر الکل بر جداسازی آب

اثر الکل بر روی جداسازی آب از نفت با اضافه کردن مقدار ۳ درصد وزنی الکل به همراه هرکدام از ترکیب‌های دیمالسیفایر بررسی شد. الکل انتخاب شده برای این بررسی الکل ۲- بوتانول است چون این الکل اثری روی تغییر HLD ندارد. همچنین دلیل دیگر انتخاب این الکل، قیمت پایین و دسترسی آسان آن است. جهت بررسی اثر الکل، مقدار ۳ درصد وزن کل امولسیون به ترکیب دیمالسیفایر اضافه شد تا در آن حل شود و سپس محلول آماده شده به امولسیون اضافه شد.

### آماده‌سازی نمونه‌ها به منظور بررسی اثر تولوئن بر جداسازی فازی

تولوئن به عنوان یک حلال آروماتیک به همراه ترکیب دیمالسیفایر به امولسیون اضافه شد تا اثر آن بر روی جداسازی آب بررسی شود. دلیل انتخاب تولوئن این بود که باعث می‌شود آسفالتین از فصل مشترک جدا شده و در فاز نفت حل شود. مقدار تولوئن اضافه شده به اندازه ۳ درصد وزن کل امولسیون بود.

## نتایج

### اثر ترکیب دیمالسیفایرها بر میزان جداسازی فازی در امولسیون نفت و آب با نسبت حجمی برابر

در این بخش، نتایج حاصل از اضافه کردن سه ترکیب دیمالسیفایر مختلف با  $Cc_{mix} = 2/73$  در میزان جداسازی امولسیون گزارش و مورد بررسی قرار گرفت.

### الف) ترکیب اول: AOT و SPAN 80

آزمایش مربوط به اثر هرکدام از ترکیب‌های تعیین شده انجام شد و نتیجه آن در شکل (۴) آمده است. باتوجه به شکل ۴a مشاهده می‌شود که عملکرد ترکیب AOT و SPAN80 در میزان جداسازی به طور چشمگیری مؤثر بوده است. درصد جداسازی در این آزمایش برابر ۹۷ درصد حجمی در زمان ۶۰ دقیقه است.

این ترکیب توانست آب موجود در سیستم را به طور قابل توجهی در زمانی کوتاه جدا کند. ثابت ماندن سیستم سه‌فازی در همان حالت، پس از گذشت حدود ۲ هفته نشان‌دهنده میزان پایداری بالای فازهای جدا شده با استفاده از این ترکیب است.



شکل ۴- اثر سه ترکیب مختلف سورفکتانت در جداسازی آب از نفت. (a) ترکیب اول: AOT و SPAN 80 (b) ترکیب دوم: Tween80 و Span80 (c) ترکیب سوم: Span80 و KELA3

Figure 4 - The effect of different surfactant mixtures on water separation. a) Mixture 1: AOT and SPAN 80 b) Mixture 2: Span80 and Tween80 c) Mixture 3: Span80 and KELA3

#### ب) ترکیب دوم Span80 و Tween80

میزان عملکرد این ترکیب در شکل ۴b نشان داده شده است. این ترکیب در شرایط برابر عملیاتی، علاوه بر اینکه زمان جداسازی بالایی دارد، میزان جداسازی آن نیز کم است. نحوه جداسازی این امولسیون به صورت جدا شدن فاز نفتی از بالاست؛ در صورتی که در ترکیب اول، نفت از بالا و آب از پایین جدا می‌شد.

در مورد میزان عملکرد این ترکیب دیمالسیفایر، با بهره‌گیری از نتایج تست بطری، جداسازی ۲۰ درصدی فاز نفتی گزارش شد. فاز آبی جدا شده رنگ تیره‌تری نسبت به رنگ فاز آبی در ترکیب اول دارد که نشان‌دهنده توانایی کمتر ترکیب Tween80 و Span80 در جداسازی فازی است.

سورفکتانت Tween80 به دلیل آب‌دوستی بالا کمتر در فاز نفتی حل می‌شود، علاوه بر این وزن ملکولی بالای این ماده سبب نفوذ کند آن در فاز میانی می‌شود [۲۳]. علاوه بر موارد ذکر شده، در حالتی که فصل مشترک دو فاز با مقدار زیادی از آسفالتین پر شده است. نفوذ این سورفکتانت به فصل مشترک عملاً غیرممکن است [۲۴].

#### ج) ترکیب سوم Span80 و KELA3

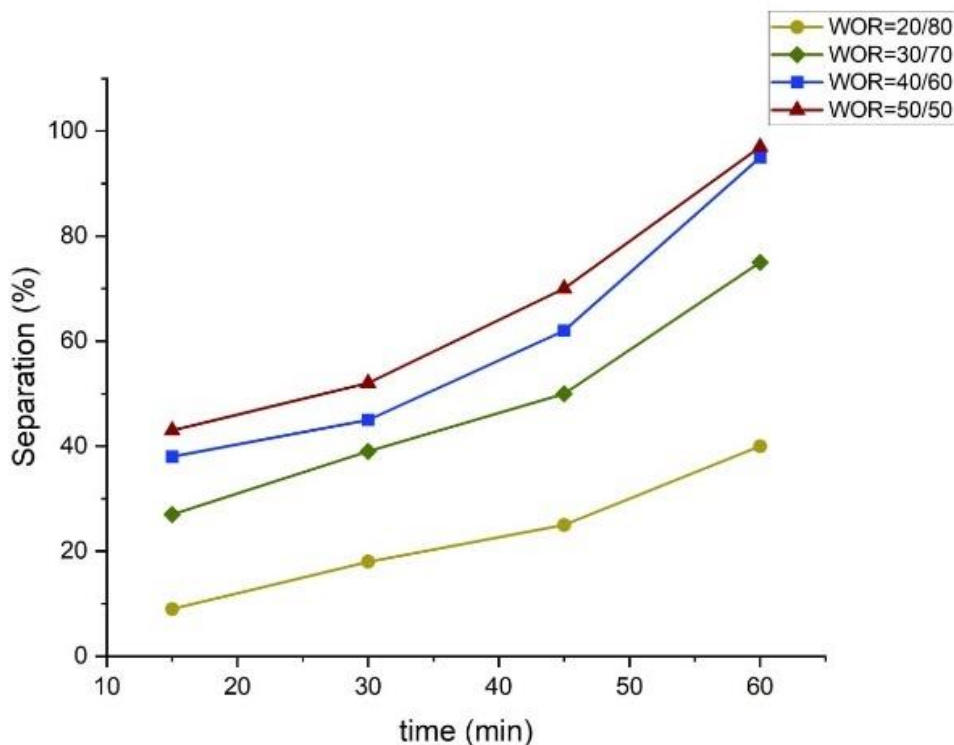
میزان عملکرد این ترکیب در شکل ۴c نشان داده شده است. این ترکیب زمان جداسازی بالایی دارد و میزان جداسازی آن کم و برابر ۲۴ درصد است. نحوه جداسازی این امولسیون هم به صورت جدا شدن فاز نفتی از بالاست. در نتیجه همان‌طور که مشاهده شد در این پژوهش بهترین ترکیب دیمالسیفایر برای ترکیب نفتی مازوت و گازوییل، ترکیب AOT و Span80 است.

باید توجه داشت که هر سه ترکیب دارای پارامتر مشخصه برابر هستند اما میزان عملکرد آن‌ها متفاوت است. یکی از دلایلی که می‌توان برای بیان این اختلاف نام برد، ساختار مولکولی متفاوت دیمالسیفایرهاست. بنابراین نحوه قرارگیری آن‌ها در فصل مشترک یکسان نیست. این عامل تفاوت در میزان جداسازی را در پی دارد. از طرفی میزان انحلال‌پذیری ترکیب دیمالسیفایرها در فازهای آبی و نفتی نیز متفاوت است.

رابطه HLD هیچ‌گونه اطلاعاتی درباره میزان حل‌پذیری سورفکتانت‌ها ارائه نمی‌کند. به همین خاطر نیاز به عبارتی برای بیان انحلال‌پذیری، بیش‌ازپیش حس می‌شود.

### تأثیر نسبت‌های حجمی مختلف آب و نفت بر جداسازی فازی

برای بررسی اثر نسبت‌های حجمی مختلف آب و نفت روی زمان و میزان جداسازی، ترکیب AOT+Span80 که بیشترین جداسازی را داشت انتخاب شد. نتیجه این اندازه‌گیری‌ها در شکل (۵) مشاهده می‌شود.

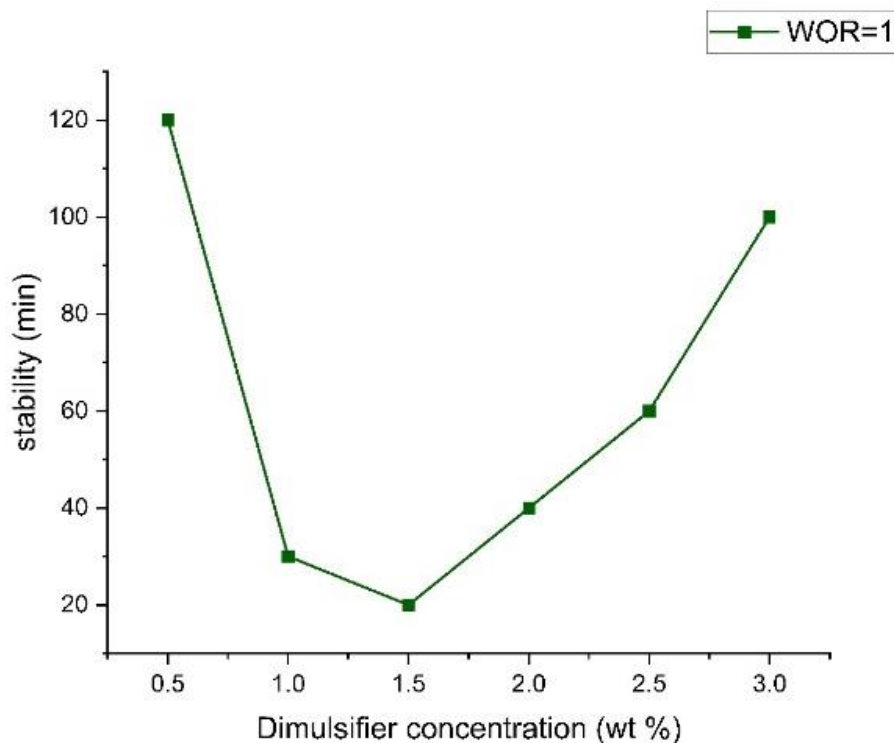


شکل ۵- نمودار درصد جداسازی بر حسب زمان در نسبت‌های حجمی مختلف  
Figure 5- Demulsification performance in different WOR

WOR سیستم تأثیر قابل توجهی بر سرعت شکست امولسیون دارد. پایدارترین امولسیون‌ها زمانی حاصل می‌شوند که حجم فاز پیوسته به میزان قابل توجهی از حجم فاز پراکنده بیشتر باشد. هنگامی که WOR در محدوده مرکزی ۷۰:۳۰-۳۰:۷۰ باشد، امولسیون‌زدایی بهتر صورت می‌گیرد اگرچه به غلظت آسفالتین نیز بستگی دارد. مطابق شکل ۵ مشاهده می‌شود که هرچه مقدار آب در سیستم کمتر شود، زمان جداسازی بیشتر و مقدار جداسازی کمتر می‌شود. به نظر می‌رسد در مقادیر کمتر آب، آسفالتین موجود در سیستم توانایی ایجاد قطرات آب کوچک‌تری دارد، همچنین قطرات فاصله بیشتری از هم دارند پس شکست لایه فصل مشترک و به هم پیوستن قطرات سخت‌تر می‌شود.

### اثر غلظت دیمالسیفایر بر پایداری امولسیون

شکل (۶) نشان‌دهنده اثر غلظت‌های مختلف ترکیب دیمالسیفایر AOT و Span80 بر روی پایداری امولسیون است. در دو ترکیب دیگر با تغییر غلظت دیمالسیفایر هیچ نوع تغییری در فازهای جدا شده رخ نداد و جداسازی محسوسی اتفاق نیفتاد.

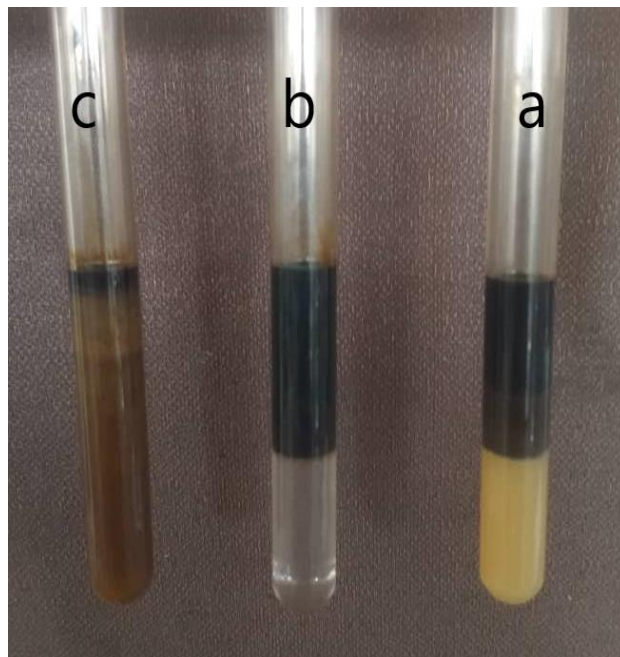


شکل ۶- نمودار اثر غلظت‌های مختلف دیمالسیفایر AOT+Span80 روی پایداری امولسیون  
Figure 6- AOT + Span80 concentration effect on emulsion stability

امولسیون در غلظت ۰/۵ درصد وزنی دیمالسیفایر، دارای پایداری بالایی است که نشان‌دهنده آن است که مقدار دیمالسیفایر جهت جداسازی فازها کم است. امولسیون در غلظت ۱/۵ درصد وزنی دارای کمترین میزان پایداری بوده و به همین دلیل این نقطه به‌عنوان غلظت بهینه دیمالسیفایر انتخاب می‌شود. بعد از غلظت بهینه با افزایش غلظت دیمالسیفایر، پایداری امولسیون بیشتر شده و همچنین از میزان جداسازی آب کاسته شده است. به نظر می‌رسد با افزایش غلظت دیمالسیفایر و بعد از عبور از یک غلظت بهینه، خود دیمالسیفایر به سطح مشترک نفت و آب نفوذ کرده و به‌عنوان پایدارکننده امولسیون عمل می‌کند و در نتیجه درصد مؤثر امولسیون‌زدایی کاهش می‌یابد.

#### بررسی اثر الکل بر جداسازی فازی

شکل (۷) تاثیر افزایش دو-بوتانول را بر میزان جداسازی نشان می‌دهد و همان‌طور که مشاهده می‌شود این الکل تأثیر بسیار قابل توجهی در ترکیب سوم دیمالسیفایر یعنی KELA3+Span80 از خود نشان می‌دهد.



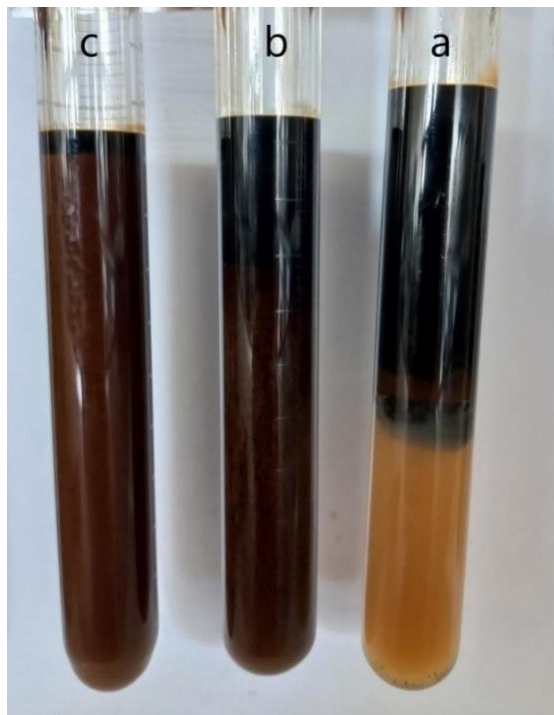
شکل ۷- اثر الکل ۲-بوتانول روی امولسیون زدایی. سورفکتانت‌های استفاده شده در هر یک از لوله‌ها (a KELA3+Span80 (b AOT+Span80 (c Tween80+Span80

Figure 7- Effect of 2-butanol on demulsification. a) AOT+Span80 b) KELA3+Span80 c) Tween80+Span80

با استفاده از الکل جدایش فازی این نمونه به میزان ۹۵ درصد رسیده و فاز آبی بسیار شفاف شده است. افزودن الکل به عنوان یک اصلاح کننده به فرآیند شکست امولسیون کمک می‌کند. به نظر می‌رسد که این الکل به عنوان سورفکتانت کمکی و همچنین سرعت‌دهنده جداسازی عمل می‌کند. مشخص است که بیشترین تأثیر الکل بر سیستم متشکل از ترکیب سوم دیمالسیفایر KELA3 و Span80 است؛ که می‌تواند به دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های الکل و اکسیژن گروه عاملی اتیلن اکساید (اپوکسی) موجود در مولکول KELA3 باشد که در نهایت باعث تقویت اثر دیمالسیفایر شده و موجب جداسازی بهتر می‌شود. این اثر در مورد سورفکتانت AOT نیز به میزان کمتر قابل مشاهده است که دلیل آن می‌تواند ایجاد جاذبه الکترواستاتیک بین سورفکتانت آنیونی و قسمت جزئی مثبت مولکول الکل باشد. به دلیل قدرت بیشتر پیوند هیدروژنی نسبت به جاذبه الکترواستاتیک، تأثیر الکل بر KELA3 بیشتر از AOT است. به نظر می‌رسد مولکول الکل تأثیر آنچنانی بر مولکول بزرگ Tween80 نداشته است که با توجه به حضور زنجیره بلند کربنی، قابل توجه است.

#### بررسی اثر تولوئن بر جداسازی

شکل (۸) اثر تولوئن به عنوان یک حلال و یک آروماتیک بر میزان جداسازی در امولسیون آب در نفت را نشان می‌دهد.



شکل ۸- اثر تولوئن روی امولسیون‌زدایی. سورفکتانت‌های استفاده شده در هر یک از لوله‌ها (a) AOT+Span80 (b) KELA3+Span80 (c) Tween80+Span80

**Figure 8- Effect of toluene on demulsification. a) AOT+Span80 b) KELA3+Span80 c) Tween80+Span80**

تصویر (۸) نشانگر آن است که تولوئن روی ترکیب اول بیشترین تاثیر را نشان داده و باعث جدا شدن آب شفاف‌تری نسبت به حالت بدون تولوئن در شکل ۴a شده است. تولوئن روی ترکیب دوم نیز بی‌اثر نبوده و باعث جداسازی حدود ۵۰ درصد نفت شده است. اما روی ترکیب سوم بی‌فایده بوده و اثر چندانی روی جداسازی آن‌ها نداشته است.

حضور یک ماده آروماتیک در کنار سورفکتانت آب‌گریز باعث افزایش جذب سورفکتانت روی سطوح قطبی می‌شود. این جذب بیشتر نیز باعث به هم پیوستن بیشتر قطرات آب و جداسازی آن‌ها از نفت می‌شود. استفاده از حلالی مانند تولوئن، باعث انحلال بیشتر آسفالتین‌ها در فاز آلی می‌شود و فعالیت سطحی آن‌ها و بنابراین ظرفیت تثبیت‌کننده آن‌ها را کاهش می‌دهد [۲۵].

مقایسه نتایج این پژوهش با مطالعات پیشین از جمله پژوهش‌های وزیری و حاجی‌وند [۱۹]، آکوستا و همکاران [۱۶]، و قاسمی و اسلامی [۹] نشان می‌دهد که استفاده از مدل HLD و تعیین پارامتر Cc در انتخاب دیمالسیفایرها، موجب افزایش چشمگیر بازدهی امولسیون‌زدایی در این تحقیق شده است. در حالی که پژوهش‌های پیشین عمدتاً بر بررسی تجربی دما، غلظت سورفکتانت و نسبت آب به نفت تمرکز داشتند، پژوهش حاضر با بهره‌گیری از تحلیل‌های ساختاری و استفاده از حلال‌هایی مانند الکل و تولوئن، توانسته است بازدهی جداسازی فاز آبی را تا ۹۸ درصد افزایش دهد. این نتایج نشان‌دهنده اثربخشی بالای ترکیب سورفکتانت‌های انتخاب‌شده و تطابق مکانیزم‌های امولسیون‌زدایی با مطالعات معتبر پیشین است.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، جداسازی آب از امولسیون آب در ترکیب نفتی مازوت و گازوییل با استفاده از رابطه HLD مورد بررسی قرار گرفت. بر این اساس، ابتدا آب‌گریزی ترکیب‌نفتی یا همان EACN با استفاده از اسکن شوری بدست آمد و پارامتر دیمالسیفایر (Cc) در حالت بهینه که منطبق بر مقدار صفر HLD است، محاسبه شد. در حالت بهینه سیستم امولسیون‌ی کمیته کشش سطحی و بیشینه

جداسازی را دارد. سپس میزان عملکرد سه ترکیب دیمالسیفایر با Cc بهینه یکسان، در جداسازی آب از امولسیون حاصل شده با نسبت حجمی برابر آب و نفت مورد بررسی قرار گرفت. بهترین ترکیب دیمالسیفایر برای این نفت ترکیب دو سورفکتانت یونی و غیریونی (AOT و Span80) بود. سپس تاثیر پارامترهای مختلف از جمله نسبت آب به نفت، غلظت دیمالسیفایر و همچنین حضور الکل و تولوئن بر میزان جدایش فازی مورد بررسی قرار گرفت. ملاحظه شد که با کاهش نسبت آب به نفت، مقدار جداسازی آب کمتر و زمان جدایش بیشتر می‌شود. همچنین، غلظت دیمالسیفایر بهینه برای ترکیب AOT و Span80 معادل ۱/۵٪ وزنی بدست آمد که در این غلظت، زمان جداسازی کمینه و مقدار جداسازی هر دو فاز آب و نفت بیشینه بود. در مقادیر کمتر و بیشتر از این غلظت بهینه، زمان جداسازی بیشتر شده و مقدار جداسازی نیز کم شد. حضور الکل ۲-بوتانول در ترکیب AOT و Span80 منجر به کاهش کدورت آب جدا شده شد و باعث افزایش کارایی این دیمالسیفایر شد. در ضمن، تاثیر الکل روی ترکیب Span80 و KEA3 بسیار خوب بوده و باعث جداسازی مقدار ۹۵ درصد آب کاملاً شفاف شد، هرچند این الکل روی ترکیب Tween80 و Span80 تاثیر چندانی از خود نشان نداد. افزایش تولوئن به دیمالسیفایر نیز تنها بر روی ترکیب AOT+Span80 تاثیر گذار بود و جداسازی بهتری نسبت به حالت بدون تولوئن مشاهده شد.

## منابع

- [1] R. Santos, W. Loh, A. Bannwart, and O. Trevisan, "An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 31, pp. 571-590, 2014.
- [2] J. Ma, X. Li, X. Zhang, H. Sui, L. He, and S. Wang, "A novel oxygen-containing demulsifier for efficient breaking of water-in-oil emulsions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 385, p. 123826, 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123826.
- [3] S. Ghader, N. Roshan, and M. R. Rahimpour, "Experimental study of Crude Oil demulsification by Demulsifier and process modeling by modification of Collision Frequency Function in Population Balance Equation," (in persian), *Journal of Applied Research of Chemical -Polymer Engineering*, vol. 1, no. 2, pp. 67-80, 2018.
- [4] M. Saad, M. Kamil, N. Abdurahman, R. M. Yunus, and O. I. Awad, "An overview of recent advances in state-of-the-art techniques in the demulsification of crude oil emulsions," *Processes*, vol. 7, no. 7, p. 470, 2019.
- [5] M. Rondón, P. Bouriat, J. Lachaise, and J. L. Salager, "Breaking of water-in-crude oil emulsions. 1. Physicochemical phenomenology of demulsifier action," *Energy and Fuels*, vol. 20, pp. 1600-1604, 2006, doi: 10.1021/ef060017o.
- [6] O. Massarweh and A. S. Abushaikha, "The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances," *Energy Reports*, vol. 6, pp. 3150-3178, 2020.
- [7] R. Antón, N. Garcés, and A. Yajure, "A correlation for three-phase behavior of cationic surfactant-oil-water systems," *Journal of dispersion science and technology*, vol. 18, no. 5, pp. 539-555, 1997.
- [8] J. Salager, J. Morgan, R. Schechter, W. Wade, and E. Vasquez, "Optimum formulation of surfactant/water/oil systems for minimum interfacial tension or phase behavior," *Society of Petroleum Engineers Journal*, vol. 19, no. 02, pp. 107-115, 1979.
- [9] H. Ghasemi and F. Eslami, "Design of industrial wastewater demulsifier by HLD-NAC model," *Scientific Reports*, vol. 11, no. 1, p. 16111, 2021.
- [10] M. Bourrel, J. Salager, R. Schechter, and W. Wade, "A correlation for phase behavior of nonionic surfactants," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 75, no. 2, pp. 451-461, 1980.
- [11] J.-L. Salager, A. M. Forgiarini, and J. Bullón, "How to attain ultralow interfacial tension and three-phase behavior with surfactant formulation for enhanced oil recovery: a review. Part 1. Optimum formulation for simple surfactant-oil-water ternary systems," *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 16, pp. 449-472, 2013.
- [12] J.-L. Salager, A. M. Forgiarini, and J. Bullón, "How to attain ultralow interfacial tension and three-phase behavior with surfactant formulation for enhanced oil recovery: a review. Part 1. Optimum

- formulation for simple surfactant–oil–water ternary systems," *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 16, no. 4, pp. 449-472, 2013.
- [13] J. Lang Jr and B. Widom, "Equilibrium of three liquid phases and approach to the tricritical point in benzene-ethanol-water-ammonium sulfate mixtures," *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 81, no. 2, pp. 190-213, 1975.
- [14] T. T. Nguyen, "Application of the Hydrophilic – Lipophilic Deviation Concept to Surfactant Characterization and Surfactant Selection for Enhanced Oil Recovery," 2019, doi: 10.1002/jsde.12305.
- [15] S. Zarate-Muñoz, F. Texeira De Vasconcelos, K. Myint-Myat, J. Minchom, and E. Acosta, "A Simplified Methodology to Measure the Characteristic Curvature (Cc) of Alkyl Ethoxylate Nonionic Surfactants," *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 19, pp. 249-263, 2016, doi: 10.1007/s11743-016-1787-x.
- [16] M. Acosta, L. H. Reyes, J. C. Cruz, and D. Pradilla, "Demulsification of Colombian heavy crude oil (W/O) emulsions: Insights into the instability mechanisms, chemical structure, and performance of different commercial demulsifiers," *Energy & Fuels*, vol. 34, no. 5, pp. 5665-5678, 2020.
- [17] S. K. Kiran, E. J. Acosta, and K. Moran, "Evaluating the hydrophilic-lipophilic nature of asphaltenic oils and naphthenic amphiphiles using microemulsion models," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 336, pp. 304-313, 2009, doi: 10.1016/j.jcis.2009.03.053.
- [18] E. J. Acosta, J. S. Yuan, and A. S. Bhakta, "The characteristic curvature of ionic surfactants," *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 11, no. 2, pp. 145-158, 2008.
- [19] P. Hajivand and A. Vaziri, "Optimization of demulsifier formulation for separation of water from crude oil emulsions," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 32, no. 1, pp. 107-118, 2015.
- [20] S. K. Kiran, E. J. Acosta, and K. Moran, "Evaluating the hydrophilic–lipophilic nature of asphaltenic oils and naphthenic amphiphiles using microemulsion models," *journal of colloid and interface science*, vol. 336, no. 1, pp. 304-313, 2009.
- [21] S. Wang *et al.*, "Design of extended surfactant-only EOR formulations for an ultrahigh salinity oil field by using hydrophilic lipophilic deviation (HLD) approach: From laboratory screening to simulation," *Fuel*, vol. 254, p. 115698, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.115698.
- [22] E. J. Acosta and A. S. Bhakta, "The HLD-NAC model for mixtures of ionic and nonionic surfactants," *Journal of surfactants and detergents*, vol. 12, pp. 7-19, 2009.
- [23] M. Mirzadeh, Z. Javadi, and F. Eslami, "Water-in-Oil demulsification with the HLD and HLD-NAC approach and salt effect," *Fuel*, vol. 385, p. 134170, 2025.
- [24] M. Rondón, J. C. Pereira, P. Bouriat, A. Graciaa, J. Lachaise, and J. L. Salager, "Breaking of water-in-crude-oil emulsions. 2. Influence of asphaltene concentration and diluent nature on demulsifier action," *Energy and Fuels*, vol. 22, pp. 702-707, 2008, doi: 10.1021/ef7003877.
- [25] J. G. Alvarado, J. G. Delgado-Linares, A. M. Forgiarini, and J.-L. Salager, "Breaking of water-in-crude oil emulsions. 8. demulsifier performance at optimum formulation is significantly improved by a small aromatic content of the oil," *Energy & Fuels*, vol. 33, no. 3, pp. 1928-1,2019,936

## English Abstract

# Determination of optimum demulsifier for water separation from Mazut emulsion using hydrophilic–lipophilic deviation (HLD) concept

Zahra Javadi<sup>1</sup>, Mohammad Mirzadeh<sup>1</sup>, Fatemeh Eslami<sup>1\*</sup>, Ramin Karimzadeh<sup>1\*</sup>

Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

\* Ramin Karimzadeh [ramin@modares.ac.ir](mailto:ramin@modares.ac.ir), Fatemeh Eslami [f\\_eslami@modares.ac.ir](mailto:f_eslami@modares.ac.ir)

\*Corresponding author

(Received: 2025/05/07, Received in revised form: 2025/08/05, Accepted: 2025/08/19)

## Abstract

This study focuses on breaking water-in-oil emulsions using chemical demulsifiers, with the demulsifier selected based on the Hydrophilic–Lipophilic Deviation (HLD) concept. The oil phase used in this study is a blend of diesel and heavy fuel oil (mazut) with a mass ratio of 2:1 (diesel to mazut). By performing a salinity scan, the Equivalent Alkane Carbon Number (EACN) of the diesel–mazut mixture was determined. Substituting this EACN value into the HLD equation yielded an optimal surfactant parameter (Cc) of 2.73. Three demulsifier formulations with a combined Cc value of 2.73 were tested for emulsion breaking. Among these, the combination of AOT and Span80 exhibited the highest demulsification efficiency. Subsequently, the effects of various factors such as surfactant concentration, water-to-oil volume ratio, and the presence of alcohols and toluene were investigated. The results indicated that the best demulsification performance was achieved using 2-butanol as a co-solvent in combination with the surfactants KELA3 and Span80, which enabled up to 98% water separation from the emulsion.

**Key words:** Separation of water from Heavy Fuel Oil, Mazut, Hydrophilicity, Lipophilicity, HLD Method, Demulsifier