

" بررسی میکرو امولسیونهای هیدروکربوری "

از: داوود حیرخواه

چکیده:

میکرو امولسیونها^۱ که توانایی زیادی برای جایجا کردن نفت در مخازن دارند و بازدهی را محسوسا " افزایش می دهند ، از اهمیت زیادی در بهره برداری مجدد از مخازن نفت برخوردارند . در طی این تحقیق ، میکرو امولسیونهای مختلفی از نفت خام و دیگر مواد هیدروکربوری (همراه با الکل و مواد فعال کننده سطحی^۲) مطالعه شده و مشخصات آنها به ویژه گرانیروی^۳ بررسی شده است . نتایج به دست آمده حاکی از آن است که : طول زنجیر ملکول ، عامل اساسی در ایجاد میکرو امولسیون است . میکرو امولسیونها در دماهای بالا غیر نیوتونی عمل می کنند و پایداری خود را از دست می دهند . گرانیروی میکرو امولسیونهای " آب در نفت " با افزایش آب ، افزایش می یابد ، به نقطه ماکزیمی می رسد و پس از تغییر نوع میکرو امولسیون شروع به کاهش می کند .

مقدمه:

بررسی چگونگی تشکیل امولسیونها :

به طور کلی دو نوع امولسیون وجود دارد .
۱ - میکرو امولسیون .
۲ - ماکرو امولسیون .
فرق اصلی بین این دو نوع امولسیون ، عبارت از پایداری نسبی آنها در جدا شدن فازها و اندازه ذرات فاز ناپیوسته^۵ در فاز پیوسته^۶ است . بر اساس تحقیقات انجام شده ، ماکرو امولسیونها غالبا " ذرات ناممتصلی بد قطر حدود ۵۰۰۰ انگستروم دارند ولی میکرو امولسیونها ، شفاف اند و قطر ذرات آنها بین ۱۰۰ تا ۶۰۰ انگستروم تغییر می کند . از جنبه ترمودینامیکی ، ماکرو امولسیونها ناپایدارند ولی میکرو امولسیونها ، پایدارند و یک فاز - به صورت قطرات مجزا در فاز دیگر به طور ثابت و دائمی - قرار می گیرند .

روشها و تکنولوژی های رایج فعلی برای افزایش باز یافت از مخازن نفتی بر چند گونه اندو یکی از تازه ترین آنها ، استفاده از میکرو امولسیونهاست . این امولسیونها جایجا در صد بسیار زیادی از نفت مخازن را میسر می سازند و امکان بهره برداری با ضریب بالا از مخازن نفت را فراهم می کنند . میکرو امولسیونهای مطلوب در تماس با آب و سنگ مخزن پایدارند و می توانند کنترل لازم را برای تحرک سیال مخزن به وجود آورند . این روش اکنون مراحل آزمایشی خود را طی می کند و پیش بینی می شود که در آینده ، یکی از روشهای بسیار مؤثر باز یافت ثانویه نفت شود . برای بررسی این امولسیونها و مواد به کار رفته در آنها تحقیق و آزمایشهای گوناگونی انجام شده که در زیر به شرح آنها می پردازیم :

۱ - Micro emulsions ۲ - Surfactants ۳ - Viscosity ۴ - Macro emulsion
۵ - Dispersed Phase ۶ - Continuous phase

هرگاه ماکرومولسیونها در میدانهای گریز از مرکز بسیار شدید قرار گیرند، فوراً "به دوفاز شکسته می شوند ولی این میدانها در میکرومولسیونها ناپایداری و تغییری به وجود نمی آورند. از علائم مشخصه میکرومولسیونها مقدار کشش سطحی آنهاست: به ازای $\gamma_{m/o} < \gamma_{m/w}$ میکرومولسیون "آب در نفت" و به ازای $\gamma_{m/o} > \gamma_{m/w}$ میکرومولسیون "نفت در آب" تشکیل می شود. از مطالعه خواص فیزیکی و شیمیایی میکرومولسیونها، چنین برمی آید که از لحاظ نظری، لازم است نوعی کشش سطحی منفی در آنها وجود داشته باشد. همچنین بنا به نظریه فازها^۱ اگر حجم نسبی فاز ناپیوسته از ۷۴ درصد بالاتر رود، مولسیون باید یا شکسته شود و یا نوع آن تغییر یابد. ولی عملاً، مولسیونهای "نفت در آب" با حجم ۹۹ درصد نیز تولید شده است. در موقع تغییر نوع مولسیون، میکرومولسیون تبدیل به سیال نایزوتروپ^۲ و ویسکوالاستیک^۳ می شود ولی پس از گذشتن از این وضعیت، دوباره به صورت سیال ایزوتروپ در می آید. تغییر نوع میکرومولسیونها مستقیماً از اندازه گیری مقاومت الکتریکی آنها نیز مشخص می شود. مقدار مقاومت اگر نفت، فاز پیوسته باشد زیاد و اگر آب فاز پیوسته باشد کم است. این دو نوع میکرومولسیون ("آب در نفت" و "نفت در آب") ایزوتروپ اند و گرانیروی اندک دارند. گرانیروی مولسیونها بنا بر تحقیقات فراوانی که انجام شده می تواند از رابطه زیر محاسبه شود:

$$\mu = \mu_o e \left[\frac{a (\phi - \phi_s)}{1 - K(\phi - \phi_s)} \right]$$

اهداف و موارد بررسی:

هدفهای بررسی عبارت بوده اند از:

- ۱- تهیه میکرومولسیونهای شفاف.
- ۲- تهیه میکرومولسیون از نفت خام.
- ۳- بررسی مشخصات میکرومولسیونها و به ویژه گرانیروی آنها در موقع تغییر فاز.

و بررسی درباره دو نوع امولسیون "هیدروکربور در آب" و "آب در هیدروکربور" انجام شده است. برای تهیه میکرومولسیونهای مطلوب، از آنجا که نفت و آب، بدون افزودن یک ماده دیگر بدانها، قابلیت مخلوط شدن پایدار ندارند، از مواد فعال کننده سطحی استفاده شده است. این بررسی نشان می دهد که الکل نیز، به عنوان ماده چهارم می تواند اضافه شود و وجود آن، باعث افزایش محدوده درصدهای مواد تولید کننده میکرومولسیون می شود. در این بررسی از مواد فعال سطحی مختلفی استفاده شده که مشخصات آنها در جدول ۱ داده شده است.

ماتحتقیق را با ایزواکتان، مواد فعال کننده سطحی مختلف والکل ایزوپروپیل شروع کردیم، در بین میکرومولسیونهای که از این مخلوط به دست آمدند، بعضی شفاف و دارای بیش از ۶۰ درصد الکل بودند. چون طول زنجیر مولکول الکل نسبت به مولکول هیدروکربور، پارامتر مهمی در تولید میکرومولسیون است، از الکل نرمال اکتیل استفاده کردیم در نتیجه تعدادی میکرومولسیون شفاف و غیر شفاف پایدار با هگزادکان، نفت سفید^۴، روغن سفید^۵، و نفت خام با مشخصات داده شده در جدول ۲ بدست آمد.

بافت خام، میکرومولسیون و ماکرومولسیونهای گوناگونی تهیه شد. میکرومولسیونهای حاصل از نفت سفید نیمه شفاف و دارای گرانیروی زیاد بودند. امکان تهیه تعدادی میکرومولسیون نیز بدون افزودن الکل مشخص شد. از اندازه گیری گرانیروی میکرومولسیونهای تهیه شده به وسیله ویسکومتر نوع هاگ^۶ مشخص شد که غالب این میکرومولسیونها در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد به صورت سیال نیوتونی عمل می کنند ولی با افزایش دما، به سمت سیال غیر نیوتونی گرایش می یابند. این رفتار نیوتونی و چگونگی تأثیر دما، در شکل ۱ (به صورت نمونه و برای یکی از میکرومولسیونها) نشان داده شده است. شکل شماره ۲ مقایسه گرانیروی نفت خام و امولسیونهای (ماکرومیکرو) تهیه شده از آن را نشان می دهد. گرانیروی میکرومولسیونها با ویسکومتر اسوالد^۷ نیز اندازه گیری شد ولی نتایج آن با ارقام حاصل از ویسکومتر هاگ سازگار نبود. علت این امر، غیر نیوتونی بودن سیال

۱ - Phase Volume theory

۲ - Anisotropic

۳ - Visco elastic

۴ - Kerosine

۵ - White Oil

۶ - Haake Rotoviscomter

۷ - Ostwald Viscometer

جدول شماره (۱)
" مشخصات مواد فعال کننده سطحی "

نوع	نام
آنیونی	AEROSOL OT-751
غیرآنیونی	IGEPAL CO - 520
غیرآنیونی	IGEPAL LO - 530
آنیونی	O.K. LIQUID
آنیونی	TRITONX - 152
	SODIUM OLEATE
	POTASIIUM OLEATE

جدول شماره (۲)
" مشخصات کلی بعضی از میکرومولسیونهای بررسی شده "

نوع امولسیون	رنگ	اجزاء	سیستم
W/O	شفاف (قهوه‌ای)	اولیت پتاسیم ، الکل نرمال اکتیل ، آب ، هگزادکان	۱
W/O	شفاف (بیرنگ)	IGEPAL CO-520 " الکل نرمال اکتیل ، آب ، نفت سفید	۲
W/O, O/W	شفاف (بیرنگ)	IGEPAL LO-530 " الکل نرمال اکتیل ، آب ، روغن سفید	۳
W/O	شفاف (بیرنگ)	IGEPAL LO-530 " الکل نرمال اکتیل ، آب ، نفت سفید	۴
W/O	شفاف (بیرنگ)	AEROSOL OT-751 " الکل نرمال اکتیل ، آب ، نفت سفید	۵
W/O	قهوه‌ای	IGEPAL LO-530 " الکل نرمال اکتیل ، آب ، نفت خام	۶
W/O	قهوه‌ای	الکل نرمال اکتیل ، آب ، نفت خام	۷
W/O	شفاف (بیرنگ)	TRITON X-152 " الکل ایزوپروپیل ، آب ، ایزواکتان	۸
W/O	شفاف	O.K. LIQUID " الکل ایزوپروپیل ، آب ، ایزواکتان	۹
W/O	شفاف (بیرنگ)	AEROSOL OT-751 " الکل نرمال اکتیل ، آب ، نفت سفید	۱۰
W/O	شفاف (قهوه‌ای)	الکل نرمال اکتیل ، آب ، هگزادکان	۱۱

۴ - غالب میکرومولسیونها در دماهای پایین رفتار نیوتونی و در دماهای بالا رفتار غیرنیوتونی داشتند. میکرومولسیونهای حاصل از نفت خام به طور کلی رفتار غیرنیوتونی داشتند.

۵ - میکرومولسیونها حساسیت زیادی به تغییر دما داشتند و اغلب در دماهای کمتر و بیشتر از دمای محیطی که در آن ایجاد شده بودند پایداری خود را از دست می دادند.

۶ - افزایش مقدار آب در میکرومولسیونهای "آب در نفت"، باعث افزایش گرانیوی می شد و ماکزیمم گرانیوی در نقطه تغییر نوع امولسیون از نوع "آب در نفت" به "نفت در آب"، اتفاق می افتاد.

نمادها

γ کشش سطحی

μ گرانیوی امولسیون

ϕ حجم فاز ناپیوسته

ϕ_s حجم فاز پیوسته

μ_0 گرانیوی فاز پیوسته

a, K ضرایب ثابت

$\gamma_{m/o}$ کشش سطحی (بین مواد فعال کننده

سطحی و نفت)

$\gamma_{m/w}$ کشش سطحی (بین مواد فعال کننده

سطحی و آب)

وحساسیت آن به دما بود. تقریباً در همه میکرومولسیونها رابطه مستقیمی بین حساسیت پایداری امولسیون و دما مشاهده شد. شکل شماره ۳، تغییرات گرانیوی را بر حسب عکس دما نشان می دهد. این نوع منحنی، در مایعات ساده، خطی است ولی در میکرومولسیونها نوعی انحناء نشان می دهد. همه امولسیونها بجز سیستم ۳، کم شدن گرانیوی را در افزایش دما نشان دادند. در سیستم ۳، به علت جدا شدن فازها و به وجود آمدن یک فاز ژلاتینی، تغییر ویژه ای در گرانیوی ملاحظه شد.

شکل شماره ۴، وضعیت تغییرات امولسیونها را در اثر افزایش آب نشان می دهد و بنا بر آن، نوع سیال (نیوتونی و غیرنیوتونی) بر اساس مقدار فاز آب تغییر می کند ولی الگوی مشخصی برای این گونه تغییرات در میکرومولسیونها به دست نیامد. افزودن آب به میکرومولسیون "آب در نفت" باعث شده که گرانیوی سیستم افزایش یابد و پس از گذشتن از یک منطقه چسبنده^۱، شروع به کاهش کند (شکل شماره ۵).

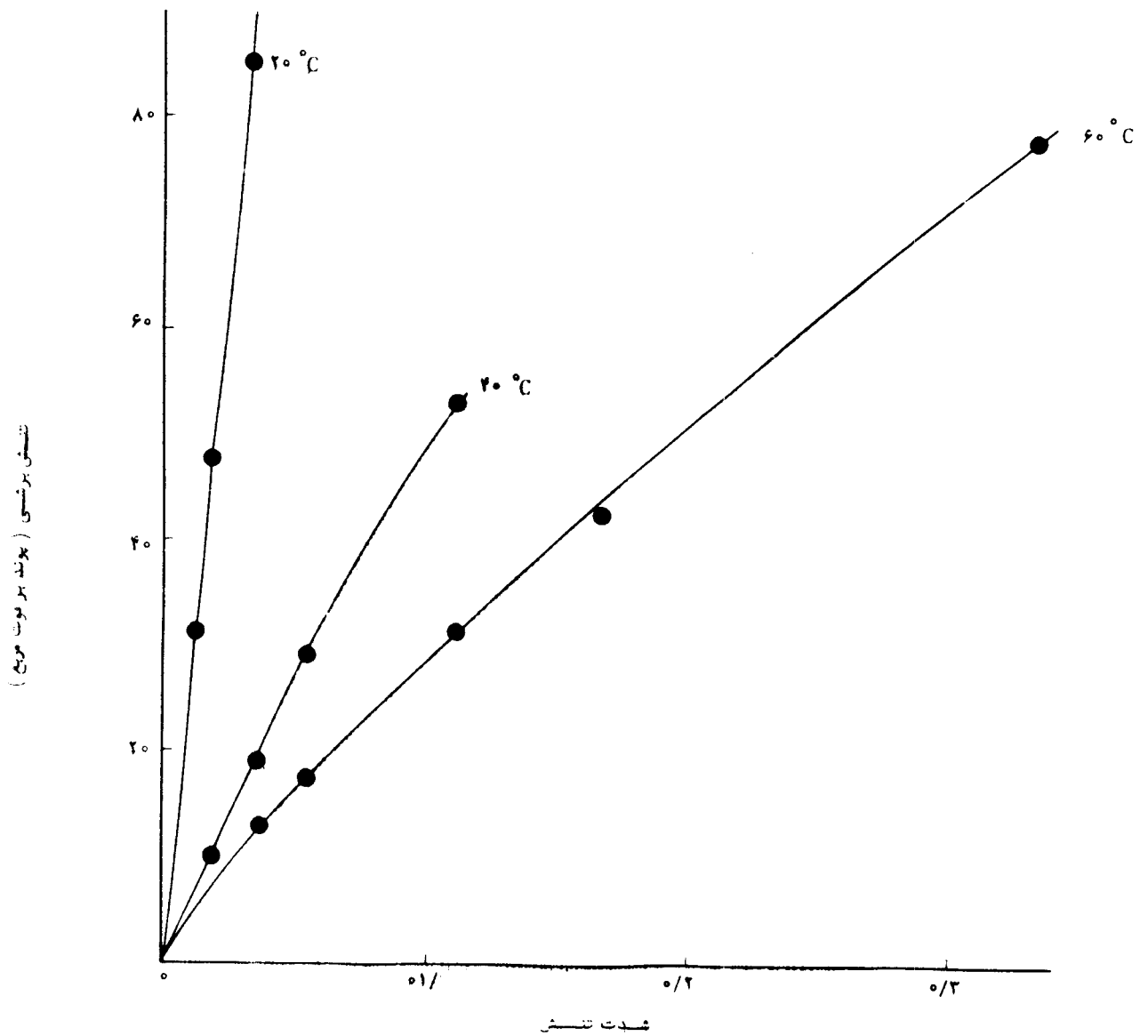
تغییر نوع امولسیون، برای روغن سفید، در ۷۰ در صد حجم آب اتفاق افتاد (که با فرضیه تغییر نوع امولسیون سازگار است) و گرانیوی ماکزیمم این سیستم حدود ۱۲۸ سانتی پواز اندازه گیری شد. در نفت سفید، تغییر فاز در ۵۰ درصد حجم آب قرار گرفت و حداکثر گرانیوی برابر ۹۷ سانتی پواز به دست آمد.

نتایج:

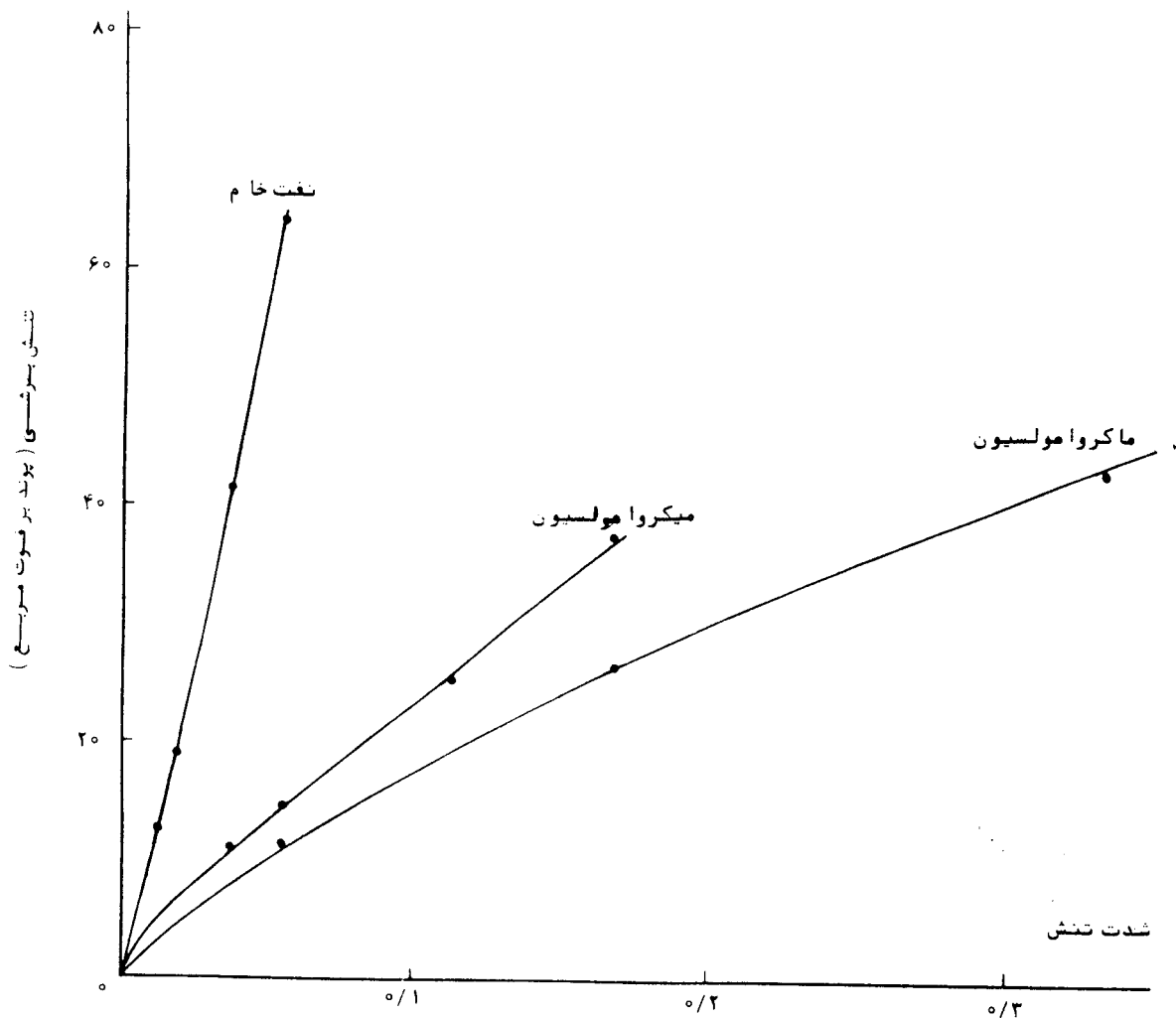
۱ - به کمک مواد فعال کننده سطحی آنیونی و غیر آنیونی میکرومولسیونهای شفاف از روغن سفید و نفت سفید با استفاده، از الکل و نیز بدون استفاده از آن بدست آمد.

۲ - مشخص شد که طول زنجیر مولکول الکل، عامل اساسی در ایجاد میکرومولسیون است و برای هیدروکربورهای دارای مولکولهای طولانی باید طول زنجیر مولکول الکل نیز افزایش یابد.

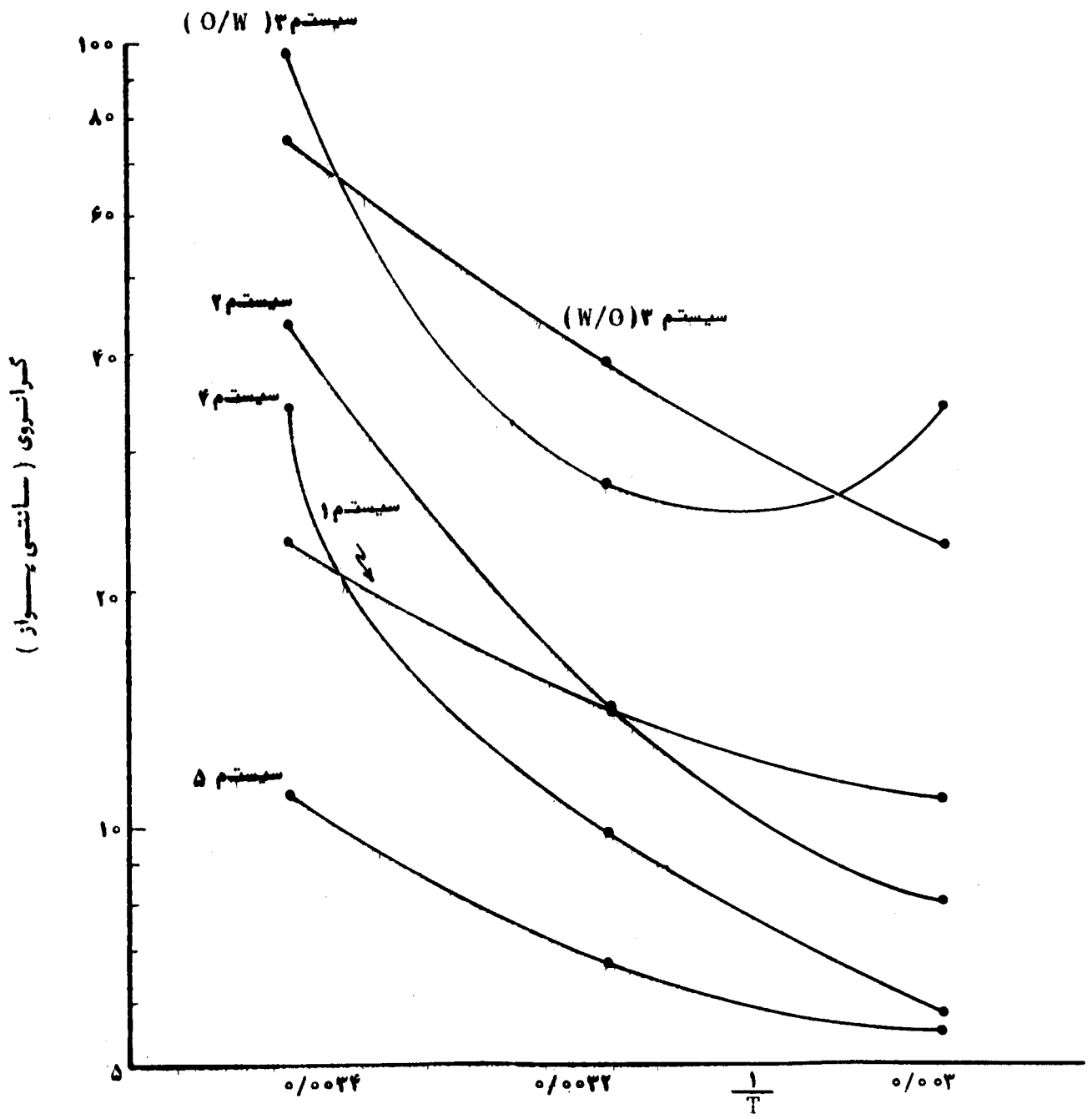
۳ - هم میکرومولسیون و هم ماکرومولسیون از نفت خام تهیه شد.



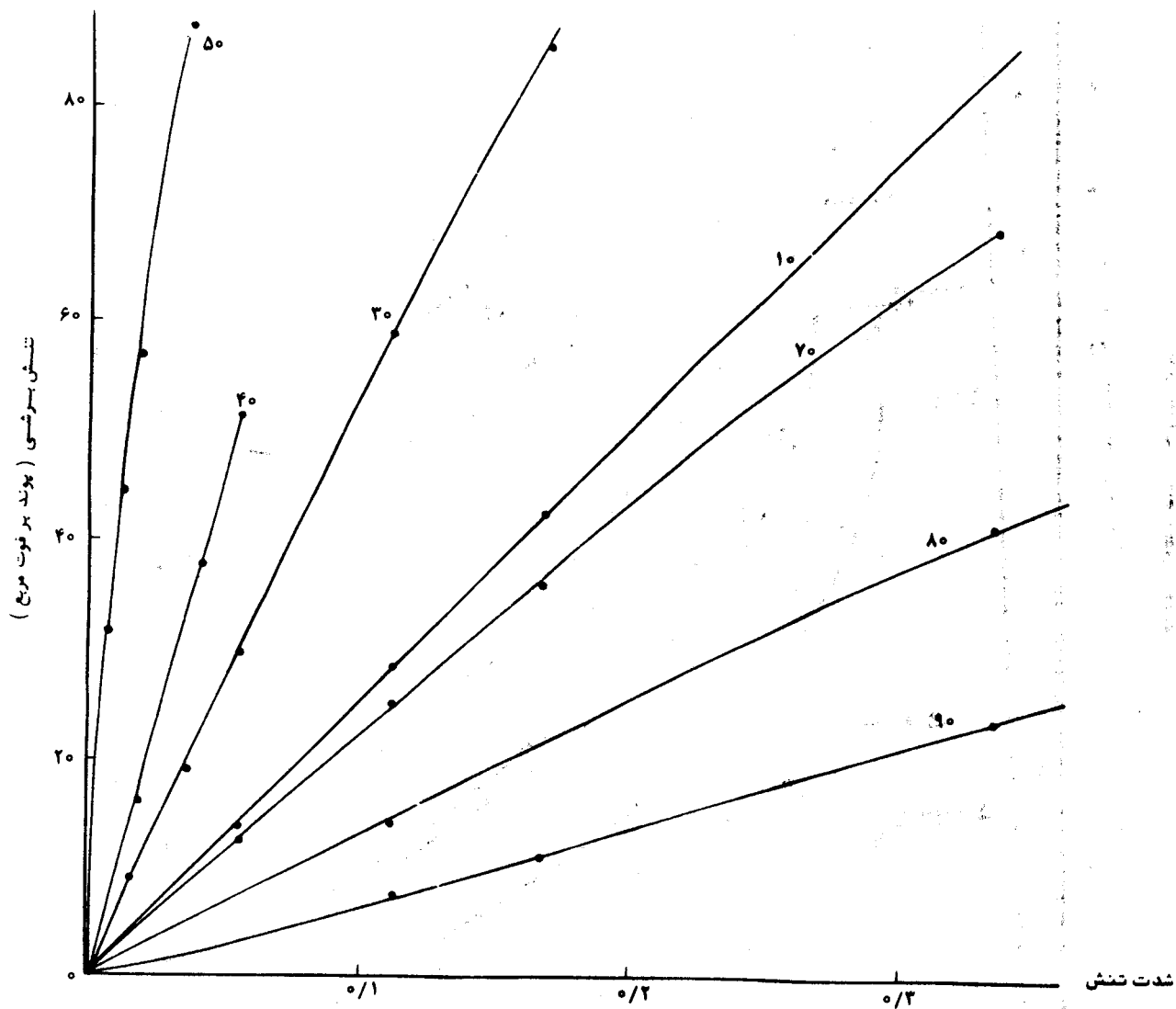
شکل شماره (۱) - تغییرات تنش برشی بر حسب شدت تنش برای دماهای مختلف در سیستم ۲.



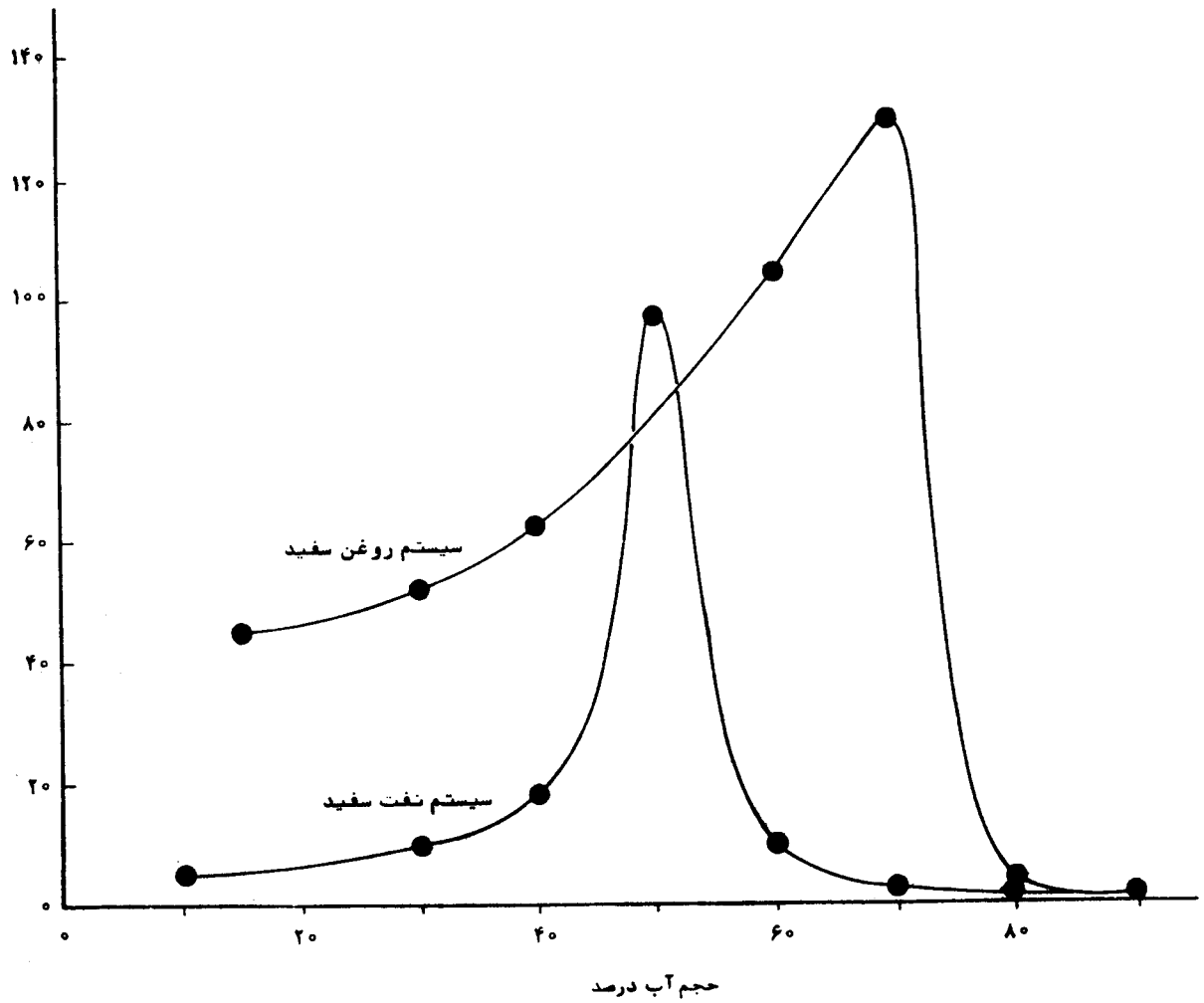
شکل شماره (۲) - تغییرات تنش برشی بر حسب شدت تنش برای نفت خام و امولسیونهای آن در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد



شکل شماره (۲) - تغییرات کرنشروی برحسب عکس دمای کلوین در میکرومولسیونها



شکل شماره ۴ - تغییرات تنش برشی بر حسب شدت تنش برای درمدهای مختلف آب در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد.



شکل شماره (۵) - تغییر گرانروی میکرومولسیونها بر حسب حجم آب

فهرست منابع

1. Schulman, J.H. and McRoberts, T.S.: "On the Structure of Transparent Water and Oil Dispersions (Solubilised Oils)", Trans., Faraday Society (1946) 42B, 165-170.
2. Schulman, J.H. and Riley, D. P.: "X-Ray Investigation of the Structure of Transparent Oil-Water Disperse Systems. I", J. Colloid Science (1948) 3, 383-405.
3. Schulman, J.H. and Friend, J.A.: "Light Scattering Investigation on the Structure of Transparent Oil-Water Disperse Systems. II", J. Colloid Science (1949) 4, 497-509.
4. Schulman, J.H., Stoeckenius, W. and Prince, L.M.: "Mechanisms of Formation and Structure of Micro Emulsions by Electron Microscopy", J. Phys. Chem. (1959) 63, 1677-1680.
5. Schulman, J.H.: "Colloid Chemistry", Annual Revue of Phys. Chem. (1960) II, 169-186.
6. Stoeckenius, W., Schulman, J.H. and Prince, L. M.: "The Structure of Myelin Figures and Microemulsions as Observed with the Electron Microscope", Koll-Zeit. (1960) 169, Heft 1-2, 170-180.
7. Schulman, J.H. and Montagne, J.B.: "Formation of Microemulsions by Amino Alkyl Alcohols", Annual, N.Y. Academy of Science (1961) 92, 366-371.
8. Gogarty, W.B. and Olson, R.W.: "Use of Microemulsions in Miscible-Type Oil Recovery Procedure, "U.S. Patent No. 3,254,714 (June 7, 1966).
9. Gogarty, W.B., Meabon, H.P., and Milton, H.W.: "Mobility Control Design for Miscible-Type Waterfloods". Paper SPE 1847-E presented at SPE 42nd Annual Fall Meeting held in Houston, Tex., Oct. 1-4, 1967.
10. Gogarty, W. B.: "Rheological Properties of Pseudoplastic Fluids in Porous Media", Soc. Pet. Eng. J. (June, 1967). 149-160.
11. Gogarty, W.B.: "Mobility Control with Polymer Solutions", Soc. Pet. Eng. J. (June, 1967) 161-173.
12. Matsumoto, S. and Sherman, P.: "The Viscosity of Microemulsions", J. Colloid Science (1969) 30, 525-536.
13. Alexander, A.E. and Johnson, P. "Colloid Science", London. Oxford University, 1949.
14. Einstein, A., Ann Physik (4) 19, 289 (1906); 34-591. (1911).
15. Becher, P. "Emulsions: Theory and Practice", American Chemical Society, New York.
16. Hatschek, E., Kolloid-Z, 8-34 (1911).