

## جداسازی امولسیون های پایدار نفتی در میدان امواج ایستای فراصوت با شدت بالا به همراه روش های تنظیم pH و شیمیایی

حانیه غفوریان نصیری<sup>۱</sup>، محمدتقی حامد موسویان<sup>۲\*</sup>، رسول کدخدایی<sup>۳</sup>

۱. دانشگاه فردوسی مشهد، دپارتمان مهندسی شیمی (hanie.ghafourian@gmail.com)

۲. دانشگاه فردوسی مشهد، دپارتمان مهندسی شیمی (hmosavian@gmail.com)

۳. پژوهشکده علوم و صنایع غذایی، مشهد (rkadkhodae@yahoo.com)

### چکیده

در برخی شرایط تشکیل امولسیون ها نامطلوب است. بنابراین امولسیون باید به دو فاز آب و روغن جدا شود. در این تحقیق از امواج ایستای فراصوت با انرژی بالا برای شکستن امولسیون پایدار نفت در آب استفاده شد. بعد از طراحی و ساخت سامانه جداسازی، راندمان جداسازی در سه زمان صوت دهی و سه موقعیت قرارگیری امولسیون نسبت به منبع فراصوت بررسی شد. همچنین، ترکیب دو روش جداسازی دیگر (شیمیایی و تنظیم pH) با فراصوت نیز مطالعه شد. راندمان و مکانیزم جداسازی توسط اندازه گیری اندازه ذرات امولسیون و عکس های میکروسکوپی بررسی گردید. نتایج آزمایشات نشان داد که امواج ایستای فراصوت قادر به شکست امولسیون ها بودند. با این حال راندمان جداسازی به پارامترهای موقعیت نمونه و زمان صوت دهی وابسته است. همچنین ترکیب فراصوت با روش های تنظیم pH و نیز افزودن مواد منعقد کننده به امولسیون روش کارآمدتری را ایجاد می کند.

### مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۲۴ مرداد ۹۰

دریافت پس از اصلاح: ۲۰ اردیبهشت ۹۱

پذیرش نهایی: ۲۵ اردیبهشت ۹۱

کلمات کلیدی:

امولسیون نفت در آب

جداسازی

امواج فراصوت

pH

کلرید کلسیم

\* عهده دار مکاتبات

حقوق ناشر محفوظ است.

## ۱- مقدمه

یکی دیگر از روش های جداسازی امولسیون های پایدار، تنظیم pH با افزودن الکترولیت به امولسیون است. از این روش برای افزایش راندمان جداسازی همراه با سایر روش ها استفاده می گردد. معمولاً روش شیمیایی و یا حرارتی همزمان با روش تنظیم pH برای شکست امولسیون ها به کار می روند [۸، ۹].

اگر اندازه ذرات امولسیون موجود در آب کوچکتر از ۱ میکرون باشد، روش های مرسوم جداسازی امولسیون روغن در آب دیگر مؤثر نیست و باید از روش های دیگری استفاده نمود [۱۰]. علاوه بر این، روش هایی که تاکنون برای جداسازی امولسیون ها معرفی شدند، علی رغم برخورداری از برخی مزایا، محدودیت ها و مشکلاتی نیز دارند. به عنوان مثال در روش شیمیایی، واکنش های شیمیایی باعث تغییر خواص مواد می شوند. یا کنترل شرایط برای تنظیم pH، در این روش مشکل است. به علت مشکلاتی که در روش های جداسازی ذکر شده وجود دارد، تحقیقات به سمت استفاده از فناوری های جدید معطوف شده اند. استفاده از فناوری امواج فراصوت برای شکستن امولسیون ها، روش نسبتاً جدیدی است که در چند سال اخیر مطرح شده است [۱۱، ۱۲، ۱۳، ۱۴، ۱۵]. برای مثال استاک از میدان امواج ایستای فراصوت برای جداسازی امولسیون گریس در آب استفاده کرد و همزمان با فراصوت اثر پارامترهای دما و pH را نیز بررسی نمود [۱۴].

در این پروژه، برای اولین بار از امواج ایستای فراصوت با انرژی بالا برای شکستن امولسیون پایدار نفت در آب استفاده شد. راندمان جداسازی فراصوت در سه زمان صوت دهی و سه موقعیت قرارگیری امولسیون نسبت به منبع فراصوت بررسی شد. علاوه بر آن ترکیب دو روش جداسازی شیمیایی و تنظیم pH با فراصوت نیز به منظور مقایسه تأثیر آنها با روش فراصوت (به تنهایی) بر شکست امولسیون مورد مطالعه قرار گرفت.

عملکرد روش های جداسازی توسط اندازه گیری قطر متوسط، توزیع اندازه و سطح ویژه قطرات امولسیون همچنین محاسبه شاخص خامه ای شدن و سرعت تشکیل لایه سرم بررسی شد. علاوه بر تحلیل آماری، برای بررسی مکانیزم فرآیند جداسازی، نمونه های امولسیون بعد از تیمار با هر یک از روشهای اخیر الذکر، توسط میکروسکوپ نوری مشاهده شد.

## ۲- مواد و روش ها

## ۲-۱- سامانه جداسازی فراصوت

فناوری تولید امولسیون ها در صنایع مختلف اعم از شیمیایی، دارویی، غذایی، بهداشتی و آرایشی از جایگاه ویژه و شناخته شده ای برخوردار است. امولسیون ها سامانه های جدید و نوظهوری نیستند و از دوران باستان تاکنون به طرق مختلف و روش های گوناگون تهیه می شوند. امروزه فناوری تولید امولسیون ها بسیار گسترش یافته و تنوع مصارف و کاربردهای آنها، بر پیچیدگی این صنعت افزوده است.

از سوی دیگر در برخی شرایط تشکیل امولسیون ها مضر و نامطلوب است و باید تدابیری را اتخاذ کرد تا با شکست امولسیون، دو فاز مجزای اولیه آب و روغن به طور کامل از یکدیگر جدا شوند. مثلاً در جریان استخراج نفت خام و در حین عبور آن از مجاری تنگ زیرزمینی بخشی از آن به صورت قطرات ریزی در آب امولسیون می شود. علاوه بر این در حین انتقال آن به پالایشگاه و نیز در طی تصفیه و پالایش مقدار بیشتری از آن به شکل امولسیون در می آید که از نقطه نظر ملاحظه های اقتصادی و زیست محیطی جداسازی آن از آب اهمیت به سزایی دارد.

در صنعت در شرایطی که امولسیون های ناخواسته تشکیل می شوند، باید تدابیری را اتخاذ کرد تا فرآیند شکست امولسیون انجام و دو فاز اولیه آب و روغن از یکدیگر جدا شوند. شکست یا جدایش بعضی امولسیون های پایدار به راحتی صورت نمی گیرد و نیاز به صرف انرژی زیادی دارد. تکنیک ها و روش های مختلفی از جمله استفاده از حرارت، امواج ماکروویو، میدان های الکتریکی، شناورسازی، جداسازی غشایی، تنظیم pH و نیز مواد شیمیایی به این منظور توسعه یافته اند، اما هیچ یک به تنهایی قادر نیستند صددرصد نفت امولسیون شده در آب را بازیافت نمایند.

یکی از روش های بسیار متداول برای شکست امولسیون ها در صنعت، اضافه کردن مواد شیمیایی (یا دمولسیفایر) است. این مواد غشای محافظ ایجاد شده توسط امولسیفایرها در اطراف قطرات را می گسلد و نیروهای لایه مضاعف الکتریکی را خنثی می کند. معمولاً از کلرید کلسیم و کلرید آلومینیوم برای شکستن امولسیون های نفت در آب [۱] و برای جداسازی امولسیون آب در نفت گروه های آمینی، الکلی، اسیدها و پلیمرها اضافه می شوند [۲]. تحقیقات زیادی در جستجوی انتخاب ماده شیمیایی مناسب با بیشترین توانایی ناپایدار کردن امولسیون های نفتی انجام شده است [۳، ۴، ۵، ۶، ۷].

برای تهیه امولسیون نفت در آب بازی ( $pH > 7$ )؛ به امولسیون، محلول سود ۰.۱ نرمال اضافه شد و pH آن در ۸ و ۱۱ توسط دستگاه PH متر (مدل Metrohm, 780) تنظیم گردید. همچنین امولسیون نفت در آب با نمک منعقد کننده از ترکیب ۵۰ cc امولسیون با ۵۰ cc محلول  $(W/V) CaCl_2$  ۱۰٪ بر روی هم زن مغناطیسی به مدت ۵ دقیقه با ۱۲۰۰ دور در دقیقه حاصل شد تا مخلوط امولسیونی با نسبت ۱:۱ ساخته شود. به همین روش مخلوط امولسیونی با نسبت ۴:۱ تهیه گردید.

### ۳-۲- روش های جداسازی مورد استفاده

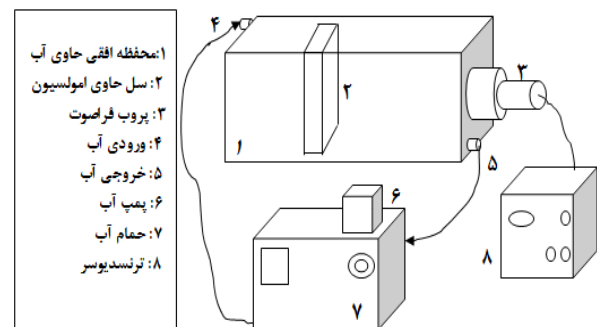
در این پروژه، از امواج ایستای فراصوت با انرژی بالا برای جداسازی امولسیون پایدار نفت در آب استفاده شد. علاوه بر آن سایر روش های جداسازی مانند شیمیایی و تنظیم pH نیز به تنهایی، و در ترکیب با روش فراصوت به کار برده شدند. به منظور بررسی اثر امواج فراصوت بر پایداری امولسیون، نمونه های امولسیون در فاصله های ۱۷.۵، ۲۵ و ۳۷ سانتی متر از منبع تولید فراصوت در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد، برای زمان های ۵، ۱۵ و ۳۰ دقیقه با شدت ۲۰ درصد و حداکثر توان اسمی تحت امواج فراصوت قرار گرفتند. همچنین امولسیون نفت در آب بازی برای مدت زمان ۱۵ دقیقه در فاصله های مذکور از منبع تولید فراصوت تحت تأثیر امواج ایستای فراصوت قرار گرفتند. در روش ترکیبی فراصوت و شیمیایی، امولسیون ۵ درصد نفت خام در آب با محلول کلرید کلسیم ۱۰٪ به نسبت های ۱:۴ و ۱:۱ مخلوط شد و سپس برای زمان ۳۰ دقیقه در معرض امواج فراصوت قرار گرفت.

### ۴-۲- تحلیل داده های تجربی

قطر متوسط و توزیع اندازه قطرات امولسیون توسط دستگاه سنجش اندازه ذرات (Fritsch, Analysette22) بعد از هر آزمایش مورد اندازه گیری قرار گرفت. سرعت دو فاز شدن و ناپایداری امولسیون نیز از روی شاخص خامه ای شدن محاسبه شد. بدین منظور ۱۰ میلی لیتر از هر نمونه امولسیون به لوله فالکون ۱۴ میلی لیتر منتقل و به مدت ۲۰ روز در دمای محیط نگهداری گردید. نتایج بصورت درصدی از میزان خامه ای شدن به ارتفاع کل بیان شد. علاوه بر شاخص خامه ای شدن، سرعت تشکیل لایه سرم نیز محاسبه شد.

یک محفظه از جنس استیل ضد زنگ به صورت مکعب مستطیل رو باز با ابعاد ۸، ۴۸.۵، ۹ سانتی متر ساخته شد. محفظه دو جداره بود. از محل دیوار جانبی مکعب مستطیل، پروب اعمال فراصوت (Sonic, S&M 630-0457) وارد محفظه شد. دیوار جانبی مقابل، به عنوان برگشت دهنده امواج عمل می کرد. در این نوع طراحی، امواج صوتی ایستا به صورت افقی اعمال گردید.

محفظه اعمال فراصوت با ۲۰۰۰ cc آب مقطر پر می شد. آب داخل محفظه محیط انتقال امواج فراصوت به امولسیون بود. در طول آزمایش با چرخش آب در جداره ظرف، دمای آن ثابت نگه داشته شد. ۵۰ cc امولسیون به ظرف های پلکسی با ابعاد ۶×۶×۲ سانتی متر منتقل و در محل دلخواه در داخل محفظه فراصوتی قرار داده می شد. شدت و زمان اعمال فراصوت از طریق سونیکاتور (Sonic, VCX 750, ۷۵۰w و ۲۰ kHz) تنظیم گردید. شماتیک سامانه در شکل ۱ آورده شده است.



شکل (۱) شماتیک سامانه افقی فراصوت

### ۲-۲- تهیه و آماده سازی محلول ها و امولسیون ها

نفت خام (با API حدود ۳۱) از سوی پژوهشگاه صنعت نفت تهران در اختیار قرار گرفت. Tween80، هیدروکسید سدیم و کلرور کلسیم از شرکت مرک آلمان خریداری گردیدند. برای ساخت محلول ها و امولسیون ها از آب مقطر دیونیزه استفاده شد. برای تهیه امولسیون نفت خام در آب، ۵ cc نفت خام با ۰.۵ cc از Tween80 مخلوط و با ۹۴/۵ cc آب مقطر مخلوط گردید. سپس به مدت ۱۰ دقیقه با ۱۱۰۰ دور در دقیقه در اولتراتوراکس (IKA Lab., T25) هم زده شد. (امولسیون ۵ درصد حجمی نفت در آب با متوسط اندازه قطرات ۰.۷ میکرون با  $pH=5.5$ ). همه امولسیون ها در حجم های ثابت ۱۰۰ cc درست شدند.

قرارگیری امولسیون، قطر قطرات نسبت به امولسیون پایدار اولیه بزرگتر بود اما با دور شدن از منبع صوتی، شکست با شیب کندتری افزایش یافت که حاکی از پایین بودن راندمان جداسازی نفت در این فواصل می باشد. امولسیون اولیه پایدار بود و از ذرات ریزی تشکیل شده بود (شکل ۳-الف) اما با قرار گیری در معرض امواج فراصوت فراصوت برای مدت کوتاه ۵ دقیقه، قطرات کوچک نفت تحت نیروی فراصوت به یکدیگر نزدیک شده و توده های نفتی را تشکیل دادند (شکل ۳-ب). با گذشت زمان ۱۵ دقیقه تعداد توده های نفتی زیادت شد و بعضی از آنها در هم ادغام شدند و لایه بزرگ تری را تشکیل دادند (شکل ۳-ج). افزایش زمان تیمار با فراصوت، این روند را تسریع کرد و در نهایت باعث جدایی بیشتر دو فاز گردید (شکل ۳-د). در فاصله ۱۷.۵ سانتی متر از منبع صوت و زمان صوت دهی ۳۰ دقیقه، امولسیون به طور کامل جدا شد و لایه روغن سیاه رنگ بر روی سطح سل آزمایش قرار گرفت (شکل ۳-ز). عکس های گرفته شده توسط میکروسکوپ نشان داد که فرآیند تجمع قطرات و به هم پیوستگی آنها در فواصل دورتر (۳۷ سانتی متر) نیز اتفاق افتاده بود (شکل ۳-ش).

در شکل ۴ شاخص خامه ای شدن و سرعت تشکیل لایه سرم داده شده است. چنان که ملاحظه می شود نمونه ها متحمل تغییر فاز شدند هرچند میزان خامه ای شدن در آن ها بین ۱.۲۵ تا ۳۱.۲۵ درصد متغیر بود. از سوی دیگر شاخص خامه ای شدن امولسیون ها با افزایش زمان صوت دهی به طور قابل ملاحظه ای افزایش یافت. از سوی دیگر مشاهده می شود که علاوه بر زمان صوت دهی پارامتر موقعیت قرارگیری امولسیون در میدان فراصوت نیز کم و بیش بر سرعت دو فاز شدگی تأثیر دارد. تأثیر کلی این متغیر را می توان به افزایش اندازه قطرات با نزدیک شدن به منبع تولید صوت توجیه نمود.

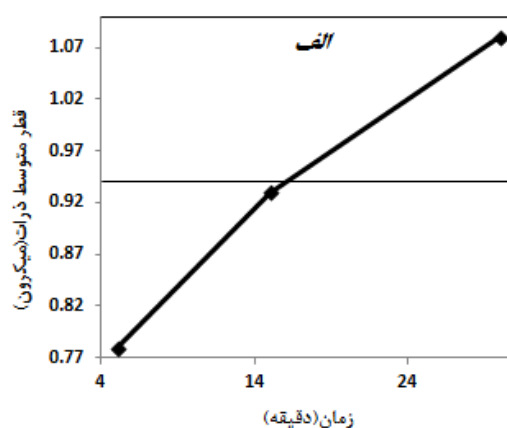
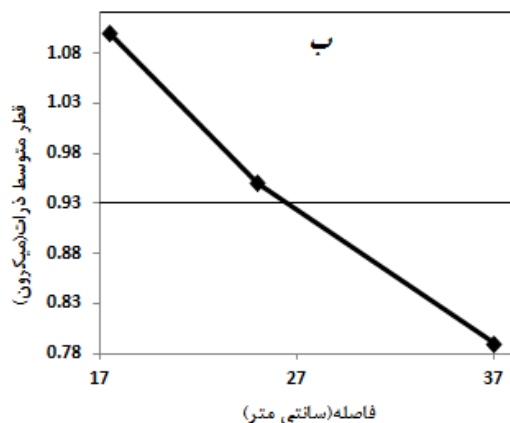
برای بررسی مکانیزم فرآیند جداسازی، نمونه های امولسیون بعد از تیمار، توسط یک میکروسکوپ نوری (ANMO Electronics, CARL ZEISS, JENA) مشاهده شده و توسط دوربین (Dino-Lite) از آن ها عکس برداری گردید. کلیه آزمایشات در قالب طرح کاملاً تصادفی با استفاده از آزمایش فاکتوریل انجام شد. برای تحلیل واریانس از نرم افزار ۱۵ Minitab استفاده گردید. میانگین ها به روش آزمون چند دامنه ای دانکن در سطح اطمینان ۹۵٪ مورد مقایسه قرار گرفتند.

### ۳- نتایج و بحث

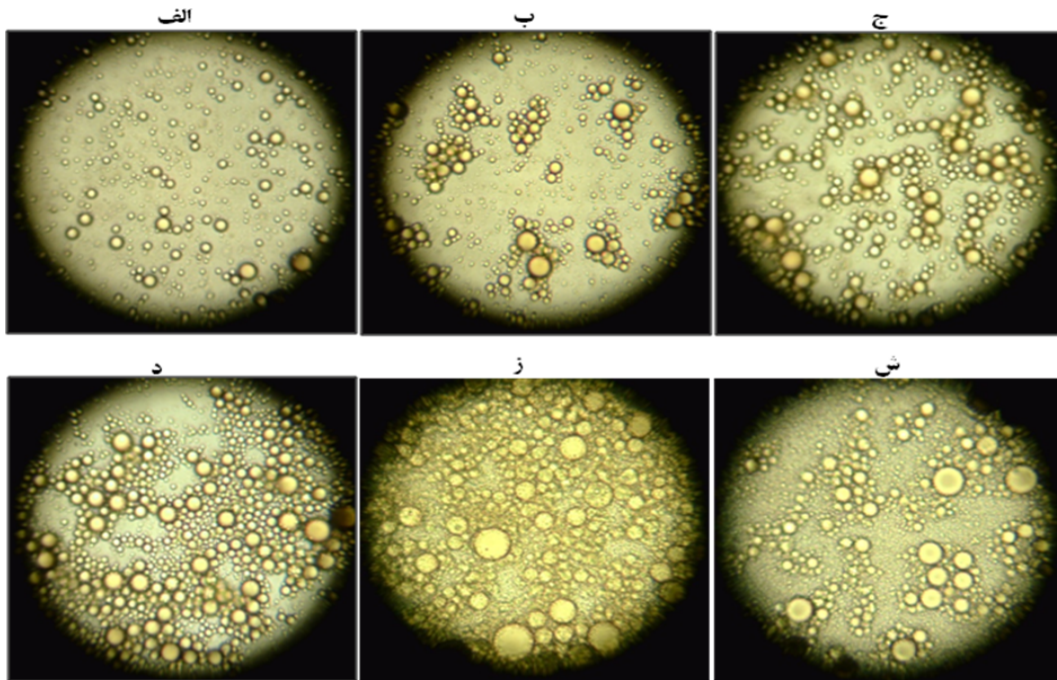
#### ۳-۱- بررسی شکست امولسیون توسط امواج ایستای فراصوت در سامانه طراحی شده

نتایج تغییرات متوسط اندازه قطر قطرات برای امولسیون نفت خام در آب در شکل ۲ آورده شده است (برای هر دو متغیر  $p < 0.05$ ). برای تمام موقعیت های قرارگیری نمونه، افزایش زمان صوت دهی تا ۳۰ دقیقه به بزرگتر شدن قطرات تحت میدان فراصوت کمک کرد (شکل ۲-الف). افزایش زمان صوت دهی به قطرات روغن در امولسیون فرصت بیشتری برای جابجایی و در نهایت اتصال داد. نتیجه این واکنش ها، بزرگ تر شدن اندازه قطرات روغن بود. افزایش زمان صوت دهی بیشتر اگرچه باعث افزایش اندازه متوسط قطر قطرات می گردد ولی سرعت افزایش تغییرات کاهش یافت.

چنان که در شکل ملاحظه می شود برای امولسیون با فاصله گرفتن از منبع تولید فراصوت میزان متوسط قطر قطرات کم شد (شکل ۲-ب). اگرچه در تمام این موقعیت های



شکل (۲) الف. تأثیر زمان صوت دهی (دقیقه) و ب. تأثیر فاصله نمونه از منبع فراصوت (cm) بر متوسط اندازه قطر قطرات امولسیون (میکرون).



شکل (۳) عکس های میکروسکوپی الف. امولسیون اولیه، امولسیون تحت صوت به مدت (دقیقه) و فاصله (سانتیمتر) از منبع صوتی به ترتیب: ب. ۲۵/۵ ج. ۲۵/۱۵ د. ۲۵/۳۰ ز. ۱۷.۵/۳۰ ش. ۳۷/۳۰.

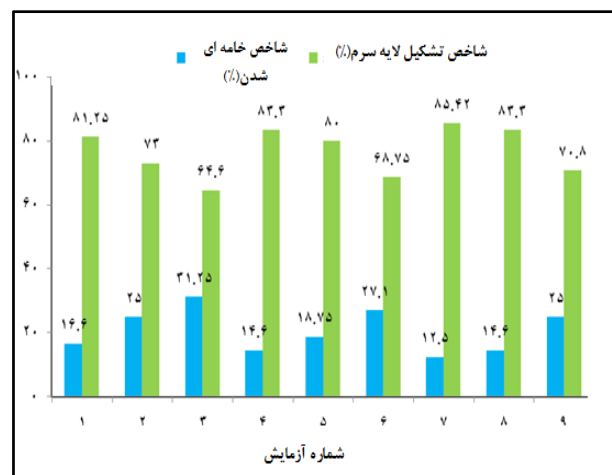
راندمان جداسازی در این پروژه به صورت نسبت درصد اختلاف اندازه متوسط قطر قطرات امولسیون قبل و بعد از صوت دهی به مقدار آن قبل از اعمال فراصوت تعریف شد. در این حالت مقدار راندمان جداسازی برای امولسیون ۵ درصد نفت در آب در حالت های مختلف آزمایش در جدول ۱ محاسبه شد. برای مثال راندمان جداسازی برای امولسیون در فاصله ۲۵ سانتی متر از منبع فراصوت برای مدت در معرض بودن ۱۵ دقیقه، ۴۱.۴۳ درصد است یا مقدار راندمان شکست برای همین فاصله ولی مدت زمان صوت دهی ۳۰ دقیقه، ۷۱.۴۳ درصد است.

### ۲-۳- بررسی تأثیر جداسازی ترکیبی امواج ایستای فراصوت و pH

بیشترین تأثیر pH بر روی اندازه قطرات روغن در نقطه ۸ رخ داد (شکل ۵-الف). به طوریکه با افزایش pH از ۵.۵ (امولسیون اولیه) به ۸ قطر قطرات به مقدار قابل ملاحظه ای (۸۶.۸ درصد) افزایش یافت.

تنها جزء موجود در امولسیون نفت خام در آب که دارای بار الکتریکی است خاک رس است که به عنوان ناخالصی وارد نفت خام می شود. بنابراین افزایش قطر قطرات در پاسخ به تغییرات pH را می توان به تغییرات پتانسیل الکتریکی سطحی آنها مربوط دانست.

چنان چه در شکل نیز مشاهده می شود، افزایش نرخ خامه ای شدن با کاهش سرعت تشکیل لایه سرم همراه است. نرخ تشکیل لایه سرم برای امولسیون، بین ۶۴.۶ تا ۸۵.۴۲ درصد محاسبه شد. بهترین حالت برای فاصله ۱۷.۵ سانتی متر از منبع فراصوت و مدت سونیکاسیون ۳۰ دقیقه بود که شاخص خامه ای شدن آن حدود ۳۱.۲۵٪ به دست آمد.



شکل (۴) محاسبه شاخص خامه بستن و لایه سرم برای امولسیون ۵ درصد نفت در آب برای زمان صوت دهی (دقیقه) و فاصله از منبع صوتی (cm): (۱) ۱۷.۵-۵ (۲) ۱۷.۵-۱۵ (۳) ۱۷.۵-۳۰ (۴) ۲۵-۵ (۵) ۲۵-۱۵ (۶) ۲۵-۳۰ (۷) ۲۷-۵ (۸) ۳۷-۱۵ (۹) ۳۷-۳۰

جدول (۱) محاسبه راندمان جداسازی امولسیون (درصد) برای حالت های مختلف pH، زمان صوت دهی و فاصله از منبع.

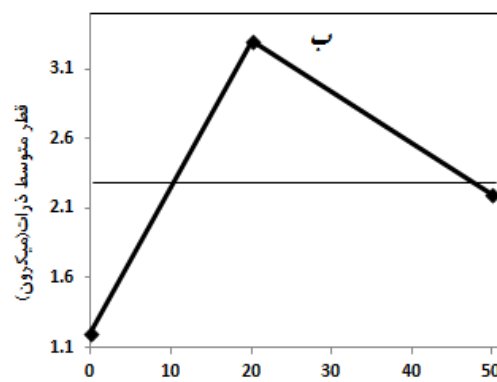
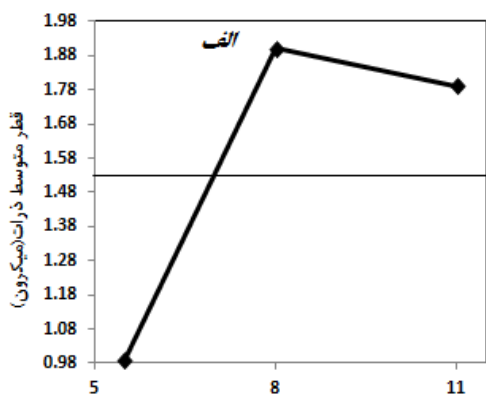
pH	۵.۵	۵.۵	۵.۵	۸	۱۱
مدت زمان صوت دهی (دقیقه)	۵	۱۵	۳۰	۳۰	۳۰
فاصله از منبع = ۱۷/۵cm	۲۰۲.۸	۲۳۷/۱	۱۳۷/۱۴	۸۰	۲۵/۷۱
فاصله از منبع = ۲۵cm	۱۴۲.۸	۱۵۷/۱	۷۱/۴۳	۴۱/۴۳	۱۴/۲۸
فاصله از منبع = ۳۷cm	۱۱۴.۲	۱۴۱/۴	۳۸/۵۷	۱۵/۷۱	۷/۱۴

سکوز نوع سوم نسبت داد، که تأثیر این دو عامل را بر ضخامت لایه جذب شده در اطراف قطرات توضیح می دهد [۱۶]. بر این اساس چنانچه قدرت یونی و pH فاز آبی به گونه ای تغییر کند که دامنه الکترواستاتیک بین قطرات از بر هم کنش ها و نیروهای جاذبه کمتر می شود، قطرات شروع به فلوکولاسیون و چسبیدن به یکدیگر می کند و گرانیروی ظاهری امولسیون افزایش می یابد و آن را به یک سیال رقیق شونده با برش تبدیل می کند [۱۷]. افزایش pH از ۸ به ۱۱ موجب کاهش اندازه قطرات روغن می گردد (شکل ۵-الف). این یافته ها با نتایج گزارش شده توسط بعضی محققین متفاوت است. به عنوان نمونه فورچونی برای شکستن امولسیون نفت خام در pH های ۷، ۹ و ۱۲ بهترین حالت جداسازی را برای بیشترین pH گزارش کرده است [۱۸]. در کار مشابه دیگری، در pH=۱۲ در محدوده مورد بررسی رنج ۱ تا ۱۲، به عنوان نقطه بهینه جداسازی امولسیون گریس در آب تعیین گردید [۱۴]. با این حال نتایج این تحقیق به یافته های همپونسرت و همکارانش نزدیک است. این پژوهشگران با مطالعه بر روی چهار سطح pH (۵، ۷، ۹ و ۱۱) برای شکستن امولسیون روغن زیتون در آب، بیشترین اندازه گویچه روغن را در pH مساوی

پتانسیل الکتریکی سطحی (پتانسیل زتا) خاک رس موجود در امولسیون با افزایش pH از ۵.۵ به ۸ افزایش می یابد. این افزایش به معنای کاهش بار الکتریکی منفی در سطح قطرات روغن و در نتیجه کاهش دافعه الکترواستاتیک بین آن ها می باشد. تحت این شرایط احتمال بر هم کنش قطرات و در هم آمیختگی آنها با یکدیگر و ایجاد اتصالات عرضی بین قطره ای و یا تجمع و فلوکولاسیون تشدید می شود.

تأثیر این فعل و انفعالات بر توزیع اندازه ذرات در شکل ۶ نشان داده شده است. چنان که ملاحظه می شود در pH=۸ منحنی اندازه ذرات به طور کامل به سمت راست یا ناحیه قطرات درشت تر جابجا می شود. این نتایج را بر اساس pH ایزوالکتریک خاک رس می توان تفسیر کرد. بنابراین انتظار می رود در این محدوده قدرت امولسیون کنندگی آن کاهش یابد و به عبارت دیگر اندازه قطرات افزایش یابد.

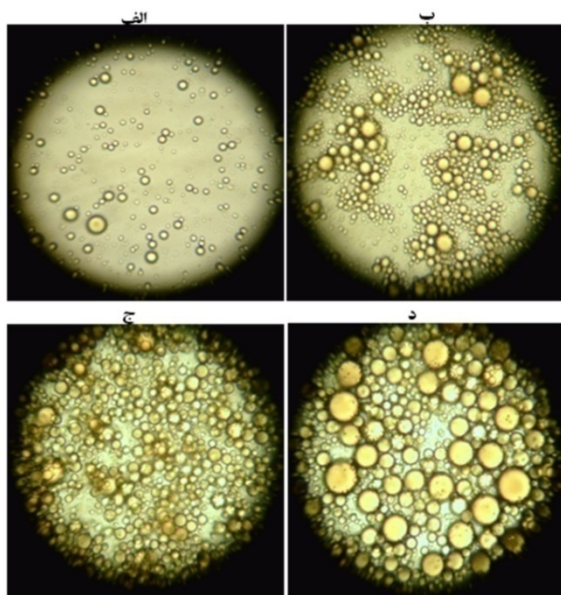
با افزایش pH به بالاتر از ۸ و برگشت بار الکتریکی سطح خاک رس و افزایش دافعه الکتریکی بین قطره ها از دامنه بر هم کنش بین آنها کاسته می شود و در نتیجه قطر قطرات کاهش می یابد. در هم آمیختگی قطرات در قدرت یونی بالا (درصد بالای نمک) یا pH پایین را می توان به اثر الکترووی-



شکل (۵) الف. تأثیر (الف) مقدار pH، (ب) غلظت نمک منعقد کننده در امولسیون بر متوسط اندازه قطر قطرات امولسیون (میکرون).



چنان که در نمودار شکل ۵-ب ملاحظه می شود روند تغییرات اندازه قطرات حاکی از این است که افزایش نسبت محلول نمک از ۰ به ۲۰ درصد در فاز آبی باعث رشد قطر قطرات روغن گردید. به عبارت دیگر با اضافه شدن غلظت الکترولیت قطر قطرات زیاد می شود. این افزایش در اندازه قطرات را می توان از طریق تأثیر نمک بر روی نیروهای الکترواستاتیکی سطح آنها توضیح داد. این نتایج با یافته های سایر محققین نیز کاملاً مطابقت دارد. در مطالعه ای بر روی تأثیر غلظت نمک منعقد کننده بر روی امولسیون روغن در آب، گزارش شده که افزایش غلظت نمک از ۰/۰۲۵ تا ۰/۱ مول بر لیتر باعث رشد اندازه قطرات و افزایش سرعت خامه بستن گردیده است [۱۹]. ریوس نیز در مطالعات خود دریافت که افزایش غلظت الکترولیت کلرید کلسیم و کلرید آلومینیوم در محدوده ۵ تا ۴۰ گرم بر لیتر، به فلوکولاسیون سریعتر روغن کمک کرد [۱]. همچنین در پژوهش مشابه دیگری افزایش غلظت نمک از ۰/۰۰۱ به ۰/۱ مول بر لیتر از یک سو موجب کاهش تعداد قطرات و از سوی دیگر باعث افزایش قطر آنها گردید. در این تحقیق رشد اندازه قطرات روغن به کاهش پتانسیل الکتریکی سطح آنها در اثر افزایش قدرت یونی محیط مربوط گردید. تحت این شرایط قطرات در یکدیگر در آمیخته که در نتیجه تعداد آنها کاهش و اندازه آنها افزایش یافت [۲۰]. همان گونه که در شکل ۵-ب ملاحظه می شود افزایش غلظت نمک به ۵۰ درصد میزان جدایش دو فاز را کاهش داد.

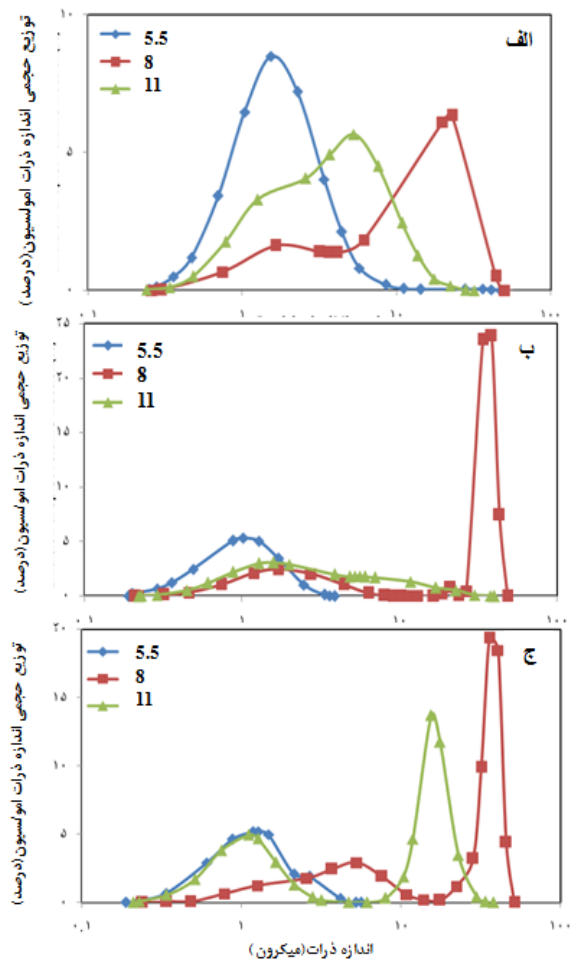


شکل (۷) تصاویر میکروسکوپی از الف. امولسیون ۵ درصد نفت در آب و امولسیون بعد از صوت دهی به ترتیب با pH ب. ۵.۵، ج. ۱۱،

د. ۸.

با ۷ و ۹ گزارش نمودند [۸]. در پژوهش دیگری با هدف شکستن امولسیون آب در نفت، محیط آلکانی با pH=۹.۵ با بیشترین بازده گزارش شده است [۶]. در تمام کارهای فوق علل رخداد چنین اتفاقاتی بررسی نگردیده و تنها به ذکر روند تغییرات اکتفا شده است.

عکس های میکروسکوپی امولسیون ۵ درصد نفت خام که در pH های مختلف بلافاصله بعد از اعمال صوت دهی گرفته شد (شکل ۷)، با توضیحات داده شده قبلی مطابقت دارد. مطابق جدول ۱، اگرچه تعریف راندمان جداسازی ناقص است، استفاده از ترکیب دو روش جداسازی فراصوت و pH نسبت به روش فراصوت به تنهایی راندمان جداسازی را به شدت افزایش داد.



شکل (۶) نمودار توزیع حجمی اندازه قطرات امولسیون ۵ درصد نفت در آب در pH های مختلف به ترتیب برای فاصله الف. ۱۷.۵، ب. ۲۵، و ج. ۲۷ سانتی متر از منبع صوت.

۳-۳- بررسی تأثیر جداسازی ترکیبی امواج ایستای فراصوت و شیمیایی

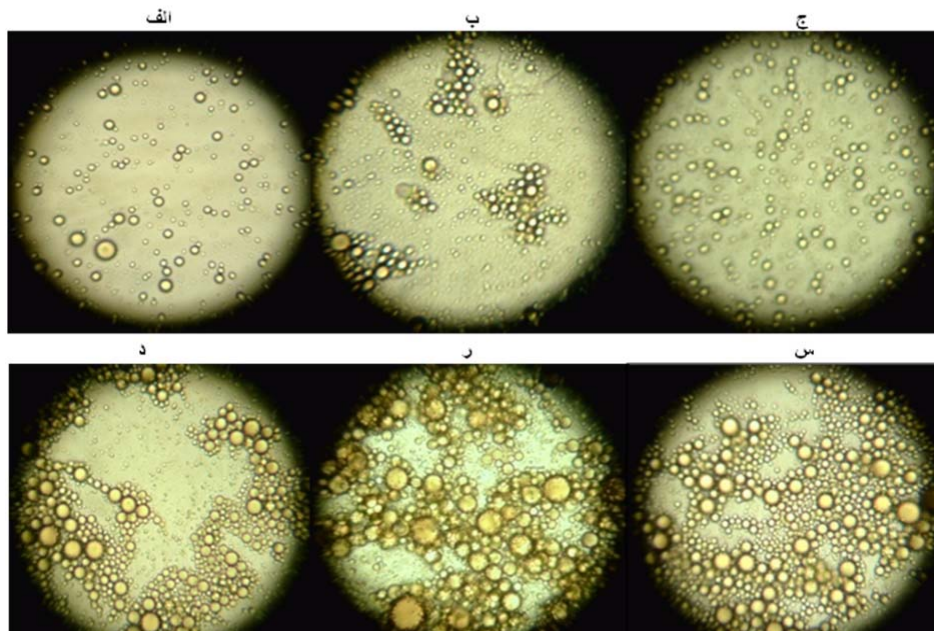
- ملاحظه بوده به طوری که هر چقدر قطر قطرات هم بزرگ باشد ممانعت لازم در برابر حرکت رو به بالای آنها وجود داشته و در نتیجه سرعت دو فاز شدن و شاخص خامه‌ای شدن کاهش می‌یابد. عکس های میکروسکوپی در شکل ۸ نیز تأییدی بر صحت داده های کمی است. استفاده از دو روش همزمان شیمیایی و فراصوت نسبت به روش فراصوت به تنهایی سبب افزایش توده های نفتی در امولسیون شده است.

#### ۴- نتیجه گیری

نتایج مطالعات انجام شده در این پژوهش نشان داد که امواج ایستای فراصوت با شدت بالا توانایی لازم برای جداسازی امولسیون های پایدار نفت در آب و درشت کردن قطرات روغن تا چندین برابر اندازه اولیه را دارند. با این حال راندمان جداسازی به عوامل مختلفی از جمله موقعیت نمونه نسبت به منبع فراصوت و زمان صوت دهی وابسته است. افزایش زمان صوت به بزرگتر شدن قطرات تحت میدان فراصوت کمک کرد درحالیکه با فاصله گرفتن از منبع فراصوت، شکست امولسیون با شیب کندتری افزایش یافت که حاکی از پایین بودن راندمان شکست امولسیون با شیب کندتری افزایش یافت که حاکی از پایین بودن راندمان جداسازی نفت در این فواصل می باشد. بهترین حالت برای جداسازی، برای فاصله ۱۷.۵ سانتی متر از

علت وقوع این رویداد مشخص نیست. با این حال تصور می شود برهم کنش های الکتروستاتیکی و نیروهای الکتروویسکوز در آن مؤثر باشند. از مقایسه نتایج آزمایشات چنین نتیجه می شود که بسته به نوع امولسیون مورد مطالعه ممکن است غلظت بهینه‌ای برای شکست امولسیون توسط نمک وجود داشته باشد که با بررسی تغییرات اندازه ذرات و پایداری آن قابل تعیین می‌باشد.

شاخص خامه بستن برای امولسیون بدون نمک منعقد کننده بعد از اعمال صوت در فاصله ۱۷.۵ سانتی متری، ۵۶.۲۵ درصد بود درحالی که مقدار آن برای امولسیون با ۲۰ درصد محلول نمک منعقد کننده بعد از صوت دهی، ۶۴.۵۸ درصد و برای امولسیون با ۵۰ درصد محلول نمک منعقد کننده تا ۶۰.۴۱ درصد افزایش یافت. از آنجایی که سرعت خامه ای شدن امولسیون به اندازه قطرات بر اساس قانون استوکس مربوط است واضح است که در حضور نمک شاخص خامه‌ای شدن افزایش می یابد. با در نظر گرفتن اثرات نمک بر روی اندازه ذرات و گرانی می‌توان چنین نتیجه گیری کرد که در نسبت‌های پایین نمک (کمتر از ۵۰ درصد) رشد اندازه ذرات به حدی است که علی‌رغم افزایش گرانی موجب تسریع روند خامه ای شدن امولسیون می‌شود، اما در غلظت ۵۰ درصد نمک، افزایش ضریب قوام و گرانی محیط قابل-



شکل ۸: عکس های میکروسکوپی از الف. امولسیون ۵درصد نفت در آب، ب. امولسیون اولیه با ۲۰درصد محلول منعقد کننده، ج. امولسیون اولیه با ۵۰درصد محلول منعقد کننده، د. امولسیون الف بعد از ۳۰ دقیقه صوت در فاصله ۱۷.۵ سانتیمتر، د. امولسیون ب بعد از ۳۰ دقیقه صوت در فاصله ۱۷.۵ سانتی متری، س. د. امولسیون ج بعد از ۳۰ دقیقه صوت در فاصله ۱۷.۵ سانتی متری.



*Journal of Dispersion Science and Technology*, 14, 541-557.

- [8] J. Hempoonsert and B. Tansel (2010) "Effect of temperature and pH on droplet aggregation and phase separation characteristics of flocs formed in oil-water emulsions after coagulation", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 353, 37-42.
- [9] M. Li, M. Lin, Z. Wu and A.A. Christy (2005) "The influence of NaOH on the stability of paraffinic crude oil emulsion" *Fuel*, 84, 183-187.
- [10] H. Ito and H. Hayashi (2002) "Rapid Separation of Oil Particles from Low-Concentrated O/W Emulsions in the Presence of Anionic Surfactants Using Fibrous Slag", *Journal of Colloid and Interface Science*, 252, 214-221.
- [11] G. D. Pangu and D. L. Feke (2004) "Acoustically aided separation of oil droplets from aqueous emulsions", *Chemical Engineering Science*, 59, 3183 – 3193.
- [12] G. Ye and X. Lu (2008) "Application of ultrasound on crude oil pretreatment", *Chemical Engineering and Processing*, 47, 2346-2350.
- [13] X. G. Yang and W. Tan, X.F. Tan (2009) "Demulsification of Crude Oil Emulsion via Ultrasonic Chemical Method" *Petroleum Science and Technology*, 27, 2010-2020.
- [14] L. J. Stack and P. A. Carney (2005) "Factors influencing the ultrasonic separation of oil-in-water emulsions", *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 153-160.
- [15] S. Nii and S. Kikumoto (2009) "Quantitative approach to ultrasonic emulsion separation", *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 145-149.
- [16] P. C. Hiemenz and R. Rojagopalon (1997) *Principles of colloid and Surface chemistry*, New York, Marcel Dekker.
- [17] R. J. Hunter (1981), *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Sydney: Academic Press.
- [18] M. Fortuny and C. B. Z. Oliveira (2007) "Effect of Salinity, Temperature, Water Content, and pH on the Microwave Demulsification of Crude Oil Emulsions", *Energy and Fuels*, 21, 1358-1364.
- [19] G. Gutierrez and A. Lobo (2008) "Influence of Coagulant Salt Addition on the Treatment of Oil-in-Water Emulsions by Centrifugation, Ultrafiltration, and Vacuum Evaporation", *Separation Science and Technology*, 43, 1884-1895.
- [20] M. K. Baloch and G. Hamead (2005) "Emulsification of oil in water as affected by different parameters", *Journal of colloid and Interface Science*, 285.

منبع فراصوت و مدت سونیکاسیون ۳۰ دقیقه بود که شاخص خامه ای شدن آن حدود ۳۱.۲۵٪ به دست آمد. استفاده از روش های ترکیبی جداسازی، راندمان شکست امولسیون به دو فاز اولیه را بهبود می بخشد. افزایش pH به نقطه ایزو الکتريک ترکیبات فعال در سطح باعث کاهش دافعه الکترواستاتیک بین قطرات روغن شده و به این ترتیب راندمان جداسازی را زیاد می کند. همچنین افزایش قدرت یونی محیط از طریق افزودن نمک باعث کاهش بار الکتريکی سطحی قطرات و کم شدن دافعه الکترواستاتیک بین آنها و در نتیجه فلوکولاسیون و درهم آمیختگی بیشتر قطرات و افزایش راندمان جداسازی می شود. لازم به ذکر است که برای غلظت نمک مقدار بهینه ای وجود دارد که در بالاتر از آن، اثرات سویی بر راندمان جداسازی دارد.

## مراجع

- [1] G. Rios and C. Pazos (1998) "Destabilization of cutting oil emulsions using inorganic salts as coagulants", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 138, 383-389.
- [2] M. A. Krawczyk and D. T. Wasan (1991) "Chemical Demulsification of Petroleum Emulsions Using Oil-Soluble Demulsifiers", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 30, 367-375.
- [3] J. Wang and C. Q. Li (2007) "Demulsification of crude oil emulsion using polyamidoamine dendrimers", *Separation Science and Technology*, 42, 2111-2120.
- [4] R. A. Mohammed, A.I. BAILEY, P.F. LUCKHAM and et al.(1994) "Dewatering of Crude-Oil Emulsions .3. Emulsion Resolution by Chemical Means", *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 83, 261-271.
- [5] R. A. Mohammed, A.I. Bailey, P.F. Luckham, S.E. Taylor (1994) "The Effect of Demulsifiers on the Interfacial Rheology and Emulsion Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions", *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 91, 129-139.
- [6] J. Liu, Y. Ma, T. Xu, G. Shao (2010) "Optimization of biodemulsifier production from *Alcaligenes* sp. S-XJ-1 and its application in breaking crude oil emulsion", *Journal of Hazardous Materials*, 183, 466-473.
- [7] A. Bhardwaj and S. Hartland (1993) "Study of Demulsification of Water-in-Crude Oil Emulsion",

# Separation of Stable Crude Oil Emulsion in the High Intensity Ultrasonic Standing Wave Field Combined with pH Adjustment and Chemical Methods

Hanie Ghafourian Nasiri<sup>1</sup>, Mohammad Taghi Hamed Mosavian<sup>2,\*</sup>, Rassoul Kadkhodaei<sup>3</sup>

1. Department of Chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran  
(hanie.ghafourian@gmail.com)

2. Department of Chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran  
(hmosavian@gmail.com, mosavian@um.ac.ir)

3. Department of Food Technology, Khorasan Research Institute for Food Science and Technology, Mashhad, Iran (rkadkhodaei@yahoo.com)

---

## ABSTRACT

In some cases, emulsion formation is undesirable. Therefore it is desirable in such cases to separate the emulsion into two initial oil and water phases. In this research, high intensity ultrasonic standing waves were used to break stable crude oil in water emulsions. The set-up was build as per design requirement. Then, the separation efficiency was calculated for three different ultrasonic exposure time and sample position in regard to ultrasound source. Also effects of using two other separation methods (chemical and pH adjustment) in combination with ultrasound were investigated. Efficiency and mechanism of separation were investigated with respect to emulsion particle size and microscopic pictures. Experimental results indicated that ultrasonic standing waves could break the emulsion. It is observed that the separation efficiency was also firmly depended on ultrasonic exposure time and sample position and also confirmed that the combination of ultrasound technique with pH adjustment and addition of chemical coagulant (to the emulsion) might provide a more efficient method for emulsion separation.

All right reserved.

---

## ARTICLE INFO

Article history:

Received: 14 Aug. 2011

Received in revised form: 9 May 2012

Accepted: 14 May 2012

---

Key words:

crude oil in water emulsion  
separation

ultrasound wave

pH

CaCl<sub>2</sub>

---

\* Corresponding author