بررسی اثرنانوذره‌های تیتانیوم اکسید بر عملکرد سورفکتانت‌های ساپونین و سدیم دودسیل سولفات در فرایند پاک سازی مخازن ذخیره نفت خام سنگین

ریحانه عضدی آبادشاپوری
گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

حسین امانی
گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

رضا حاجی محمدی*+، هادی سلطانی
گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

چکیده: در این پژوهش، اثر نانوذره‌های تیتانیوم اکسید برعملکرد سورفکتانت‌های ساپونین و سدیم دودسیل سولفات در تمیز کردن مخزن ذخیره نفت خام سنگین بررسی شد. همچنین پس از فرایند پاکسازی، از سدیم دودسیل سولفات، ساپونین و نانوذره‌های تیتانیوم اکسید برای بازیابی نفت از لجن ته مانده مخازن ذخیره نفت خام در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شد. نتیجه‌ها نشان داد، مقدار دلخواه HLBبرای فرایند استخراج در حدود ۲۴/۱ برای مخلوط، ۴۰٪ سدیم دودسیل سولفات و ۶۰٪ ساپونین بود. همچنین نتیجه‌ها نشان داد که استفاده هم‌زمان از سورفکتانت‌ها و نانوذره‌ها منجر به یک اثر هم‌افزایی می‌شود که به طور چشمگیری بازده فرایند استخراج را افزایش می دهد. بیش‌ترین مقدار باقی‌مانده نفت در لجن در شرایط دلخواه حدود ۳/۶٪ (مقدار HLB= ۲۴/۱ برای مخلوط سورفکتانت‌ها و ۳g/l نانوذره‌های تیتانیوم اکسید) به‌دست آمد که این مقدار برای هر یک از سورفکتانت‌ها بدون حضور نانوذره‌های تیتانیوم اکسید، ۹۲/۵ و ۹۳/۷٪ برای ساپونین و سدیم دودسیل سولفات بود. نتیجه‌های مطالعه حاضر نشان داد که این روش پتانسیل کاربردهای صنعتی را دارد و می‌تواند در بازیافت نفت از لجن ته مانده نفتی مورد استفاده قرار گیرد.

واژگان کلیدی: محلول تمیز کننده، سورفکتانت، لجن نفتی، نانوذره تیتانیوم اکسید، مخزن ذخیره‌سازی

KEYWORDS: *Cleaning solution, Surfactant, Petroleum sludge, Titanium oxide nanoparticles, Storage tank*

مقدمه

گوناگونی از مخازن ذخیره‌سازی احتیاج دارد [۲،۱]. ته مانده مخازن می‌تواند خوردگی را تسریع کرده و ظرفیت ذخیره سازی را کاهش داده و همچنین عملیات انتقال نفت خام سنگین را مختل کند [۴،۳]. به طور روزانه مقدارهای زیادی نفت خام جابه‌جا شده و با تانکرهای حمل نفت، ماشین‌های مخزن‌دار و کامیون‌ها به پالایشگاه‌ها توزیع می‌شود. بنابراین تولید، تصفیه و توزیع فرآورده‌های نفتی به طور معمول به انواع

* عهده‌دار مکاتبات
+E- mail: reza_h1978@yahoo.com & r_hajimohammadi@iau-ahar.ac.ir

[۱۰، ۱۱]. اثر هم‌افزایی دو سورفکتانت با توجه به متفاوت بودن HLB (Hydrophilic/Lipophilic Balance) می‌تواند بازدهی سامانه را افزایش دهد. یکی از ویژگی‌های مهم که بر اساس آن تعلیق‌شکن‌ها را تقسیم بندی می‌کنند بر اساس خصوصیت انحلال آن‌ها و یا به اصطلاح HLB می‌باشد. HLB نسبت آب‌دوستی و چربی‌دوستی سورفکتانت‌ها را نشان می‌دهد. بنابراین، براساس HLB به ترکیب‌های محلول در روغن، اعداد پایین و اعداد بالاتر به ترکیب‌هایی که تمایل بیش‌تری به حلالیت در آب دارند اختصاص داده می‌شوند. میزان HLB را می‌توان براساس تعداد گروه‌های چربی دوست و آب‌دوست به روش معادله (۱) محاسبه نمود [۱۲]. با توجه به این که از کارهای پژوهشی پیشین ویژگی‌های خوب ساپونین مانند کاهش کشش سطحی و تعلیق کنندگی برای ما مشخص بود لذا در این پژوهش از زیست‌سورفکتانت ساپونین[۴] استفاده شد [۱۳]. نانوذره‌های تیتانیوم هم اخیرا در صنایع نفتی به‌دلیل داشتن ویژگی‌هایی از قبیل کاهش کشش سطحی و همچنین تغییر ترشوندگی بسیار مورد توجه بوده است. در واقع یکی از روش‌های افزایش ضریب برداشت نفت استفاده از نانوذره‌های تیتانیوم همراه با تزریق آب به مخازن نفتی است. نانوذره‌ها با تغییر ترشوندگی سنگ مخزن به‌وسیله کاهش کشش سطحی باعث جابه‌جایی نفت به تله افتاده در سنگ مخزن شده و میزان نفت بیش‌تری را استخراج می‌کنند. لذا در این پژوهش از این مواد استفاده شد [۱۵،۱۴]. با این حال، اگر چه مطالعه‌های زیادی در مورد تمیز کردن مخازن نفت خام سنگین وجود دارد [۱۶]، اما در مورد اثر هم‌افزایی[۵] سورفکتانت‌های زیستی و نانوذره‌ها بر تمیز کردن مخازن ذخیره نفت خام سنگین، مطالعه کمی انجام شده است. بنابراین، این مطالعه می‌کوشد با بررسی اثر هم‌افزایی زیست‌سورفکتانت ساپونین و سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات و نانوذره‌های تیتانیوم اکسید گام مؤثری در پاک‌سازی مخازن ذخیره نفت خام سنگین بردارد.

بخش تجربی

مواد

تنوع مواد مصرفی مانند ساپونین و سورفکتانت شیمیایی مانند سدیم دودسیل سولفات به همراه نانوذره برای بهبود پاک‌سازی مخازن نفتی و غلظت‌های گوناگون آن‌ها و همچنین متغییرهای مستقل و وابسته زیاد، ایده طراحی آزمایش در این پژوهش بود. در این پژوهش معمول، ته مخازن (لجن نفتی) را می‌توان به روش فرایندهای گوناگون فیزیکی و شیمیایی مانند رطوبت زدایی، استخراج حلال، شستشو با سورفکتانت‌ها تمیزکاری کرد [۶،۵]. *سانپنگ* و *همکاران*[۱] سامانه‌های تمیزکاری دستی، اتوماتیک و رباتیک را مورد ارزیابی قرار داده و هر یک از روش‌ها را با توجه به برتری‌ها و معایب آن تجزیه و تحلیل کرده‌اند [۷]. سامانه‌های تمیز کردن سنتی بر اساس حذف دستی لجن است. چالش‌های بسیاری در این مورد وجود دارد، این موارد شامل خطرهای ایمنی بالا و حجم زیاد پساب برای واجذب می‌باشد. روش‌های جداسازی فیزیکی شامل استفاده از دستگاه‌ها بسیاری مانند سانتریفیوژها و مواد شوینده برای افزایش بازیابی لجن بسیار مناسب است. این روش رسوب‌ها را تنها از لجن جدا می‌کند ولی هیچ بازیابی واقعی در نفت اتفاق نمی‌افتد، تنها ایجاد یک فاز نفت ناپایدار است که پس از پمپ شدن در مخزن دیگر، دوباره رسوب می‌کند. سامانه تمیز کردن خودکار سریع‌ترین سامانه تمیز کردن است اما تمیز کردن با روبات‌ها هیچ تأثیری در بازیابی لجن ندارد [۹،۸]. سورفکتانت‌های شیمیایی که برای افزایش حلالیت آلاینده‌های موجود استفاده می‌شوند، اغلب سمی هستند. تا حد امکان در این موارد می‌توان از زیست‌سورفکتانت‌ها کمک گرفت. زیست‌سورفکتانت‌ها[۲] ترکیب‌های آمفیفیلیکی هستند که با انباشتگی در بین مایع‌های غیرقابل مخلوط یا یک مایع و یک ماده جامد، تنش‌های سطحی را کاهش می‌دهند و باعث افزایش سطح تماس ترکیب‌های نامحلول می‌شوند و کشش سطحی و بین سطحی را کاهش می‌دهند. سورفکتانت‌ها توسط بسیاری از سویه‌های باکتریایی تولید می‌شوند که می‌توانند اجزای فرآورده‌های نفتی را تخریب یا به مواد مؤثری تبدیل کنند. *بانات*[۳] و *همکاران* از زیست‌سورفکتانت‌ها برای تمیز کردن مخزن ذخیره نفت استفاده کردند [۱۴-۱۰]. نتیجه‌های آن‌ها نشان داد که لجن نفت به طور چشمگیری از کف مخزن برداشته شده و در تعلیق تشکیل شده حل شده است. این تمیزکاری مخازن با سورفکتانت‌ها، ۹۱٪ هیدروکربن‌های موجود در لجن را بازیابی کرد. *احتسابی* و *همکاران* در مورد ازدیاد برداشت نفت با استفاده از نانوذره‌های تیتانیوم اکسید مطالعه‌ای انجام دادند. آن‌ها نشان دادند در غلظت ۰/۰۱ درصد از نانوذره‌های تیتانیوم اکسید بازدهی فرایند ۴۵ تا ۵۵ درصد بود. در مطالعه دیگری *چراغیان* و *همکاران* در مورد کاربرد نانوذره‌هایی مانند سیلیکا در ازدیاد برداشت نفت خام پژوهش کردند و اهمیت و کاربردهای این نانوذره‌ها را در فرایند ازدیاد برداشت نفت خام به خوبی نشان دادند

(۱) Sanpeng et al
(۲) Biosurfactants
(۳) Banat et al
(۴) Saponin
(۵) Synergistic Effect

جدول ۱ - مشخصه‌های فیزیکی شیمیایی ته مانده پساب نفتی

درصد نفت (درصد وزنی)	آب (درصد وزنی)	جامدها (درصد وزنی)	دانسیته (g/ml)	ویسکوزیته (mm^2/s)	pH	نقطه فلش (°C)
۴۸/۲	۳۷/۱	۱۴/۷	۱/۴	۱۹۰	۷/۲	۱۳۱

جدول ۲ - مشخصه‌های سورفکتانت‌های مورد استفاده

نام ماده	ساپونین	سدیم دودسیل سولفات
فرمول شیمیایی	C36H58O9	NaC12H25SO4
وزن مولکولی (g/mol)	۶۳۴/۸۵۱	۲۸۸/۳۷۲
CMC (mg/l)	۱۵۰	۲۳۵۰
HLB	۱۳/۵	۴۰

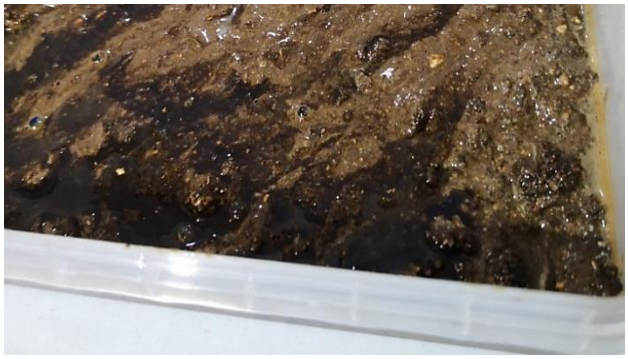
از غلظت‌های بالای CMC (Critical Micelle Concentration)برای دو سورفکتانت استفاده شد. در غلظت‌های بالای CMC معمولا کم‌ترین کشش سطحی و بین سطحی که بسیار مهم است، در پاک‌سازی مخازن نفتی به‌دست می‌آید. غلظت‌های نانوذره هم براساس موارد گزارش شده در مقاله‌ها استفاده شد. نمونه لجن نفت از ته مانده مخازن نگهداری نفت خام سنگین از مناطق صنعتی شهر تبریز تهیه شد (شکل ۱). ویژگی‌های نمونه لجن نفت در جدول ۱ نشان داده شده است. ساپونین یک سورفکتانت طبیعی و سازگار با محیط‌زیست است و در ضمن غیرسمی است و هدف دیگر مقایسه نتیجه‌های آن با سورفکتانت شیمیایی سدیم دو دسیل سولفات است. نانوذره تیتانیوم اکسید یکی از پرکاربردترین نانوذره‌هایی است که در صنعت نفت از آن در فرایند ازدیاد برداشت نفت و فرایندهای تعلیق‌سازی استفاده می‌شود [۱۴]. لذا از این مواد برای فرایند تعلیق‌سازی استفاده شد. زیست‌سورفکتانت ساپونین و سدیم دودسیل سولفات و نانوذره‌های تیتانیوم اکسید از شرکت مرک آلمان خریداری شده است. همچنین ویژگی‌های سورفکتانت‌های مورد استفاده در جدول ۲ ذکر شده است. مقدارهای HLB هریک از سورفکتانت‌ها با استفاده از معادله (۱) به دست آمده است.

$$HLB = \sum(\text{hydrophilic group number}) - \sum(\text{hydrophobic group number}) + 7 \quad (۱)$$

فرایند تمیز کردن لجن نفت خام سنگین

حذف لجن ته مخزن روغن توسط سورفکتانت‌های سدیم دودسیل سولفات و ساپونین

۱۰۰ میلی‌لیتر از غلظت‌های گوناگون سدیم دودسیل سولفات (۰/۵، ۱/۰، ۱/۵، ۲/۰، ۲/۵ و ۳/۰ g/l) و ساپونین (۰/۵، ۱/۰، ۱/۵، ۲/۰، ۲/۵ و ۳/۰ g/l) به ۴۰g گرم نمونه لجن اضافه شد. روش انجام آزمایش و غلظت‌های به کار رفته از مطالعه پیشین الگوبرداری شده است [۱۳]. برای تعیین بازده حذف و سپس



شکل ۱ - نمونه لجن نفت از ته مانده مخزن جداکننده نفت

استخراج، نمونه‌های دارای مواد جامد و نفت خام به مدت ۵ روز در دمای محیط، درون شیکر انکوباتور (مدل KMC65، ساخت شرکت فن آزما گستر) دور ۱۵۰ دور در دقیقه و pH=۶/۸ قرار داده شد. دما در ۲۵ درجه سلسیوس تنظیم شد. در پایان روز پنجم، نمونه همگن به مدت ۱۵ دقیقه در ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد و فاز جامد از سامانه جدا شد. سپس تعلیق نفت بازیابی شده در واحد حجم اندازه‌گیری شد. جامد به‌دست آمده در لایه پایین سپس در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت در یک اجاق خشک شد. در فاز مایع به‌دست آمده نسبت نفت باقی‌مانده با استفاده از معادله (۲) تعیین شد.

$$\text{درصد نفت باقی‌مانده} = (1\text{-Voil} / V\ \text{total}) \times 100 \quad (۲)$$

که در آن V_{oil} و V_{total} به ترتیب حجم فاز نفت استخراج شده و حجم فاز مایع کل می‌باشد.

تعیین غلظت بهینه سورفکتانت‌ها

برای به دست آوردن مقدار HLB بهینه درصدهای گوناگونی از مخلوط سورفکتانت‌ها استفاده شد. مقدار HLB بهینه با مخلوط کردن سدیم دودسیل سولفات و ساپونین توسط معادله (۳) به‌دست آمد [۱۷].

$$HLBds = HLBd \times D\% + HLBs \times S\% \quad (۳)$$

که در آن HLBd، HLBS و HLBds به ترتیب HLB سدیم دودسیل سولفات، ساپونین و مخلوط سورفکتانت‌ها هستند. همچنین، D٪ و S٪ درصد سدیم دودسیل سولفات و ساپونین در محلول است. نتیجه‌ها در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳ - ترکیب درصد سورفکتانت‌های مورد استفاده در مقدارهای گوناگون HLB

سدیم دودسیل سولفات (درصد)	ساپونین (درصد)	مخلوط HLB
۱۰	۹۰	۱۶/۱۵
۱۵	۸۵	۱۷/۵
۲۰	۸۰	۱۸/۸
۳۰	۷۰	۲۱/۵
۴۰	۶۰	۲۴/۱
۵۰	۵۰	۲۶/۷۵
۶۰	۴۰	۲۹/۵
۷۰	۳۰	۳۲
۸۰	۲۰	۳۴/۷
۹۰	۱۰	۳۷/۴

فرایند تمیزکاری در حالت هم‌افزایی سورفکتانت‌ها

۴۰ گرم نمونه لجن و ۱۰۰ ml محلول تمیز کننده (مخلوط زیست‌سورفکتانت‌ها) مطابق جدول ۳ در ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد.

برای تعیین قدرت تمیز کردن مخلوط سورفکتانت‌ها، محلول به‌دست آمده در ۲۵ دمای درجه سلسیوس و ۱۵۰ دور در دقیقه به مدت پنج روز هم‌زده شدند. پس از ۲۴ ساعت نگهداشت در حالت سکون نسبت نفت باقی‌مانده مطابق با معادله (۱) تعیین شد.

اثر هم‌افزایی نانوذره‌های تیتانیوم اکسید

برای بررسی تأثیر هم‌افزایی نانوذره‌های تیتانیوم اکسید، غلظت‌های گوناگون نانوذره‌های تیتانیوم اکسید به مخلوط سورفکتانت‌ها در حالت HLB بهینه اضافه شد و سپس نسبت نفت باقی‌مانده طبق معادله (۲) تعیین شد.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی عملکرد سدیم دودسیل سولفاتو ساپونین در تمیز کردن مخزن

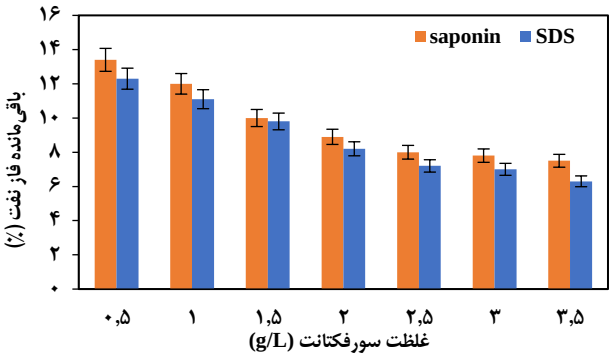
شکل ۲ نتیجه‌های عملکرد سدیم دودسیل سولفات و ساپونین در حذف نفت خام سنگین از مخزن ذخیره را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۲ نشان داده شده است، عملکرد سدیم دودسیل سولفات در فرایند تمیزکاری بهتر از ساپونین بود. همچنین آزمایش کشش سطحی برای اثبات این فرایند انجام شد. کشش سطحی[۱] و کشش بین سطحی[۲] با استفاده از روش رینگ متد و با یک تنسیومتر[۳] دیجیتالی

جدول ۴ - مقدارهای کاهش در کشش سطحی و بین سطحی توسط سورفکتانت‌ها

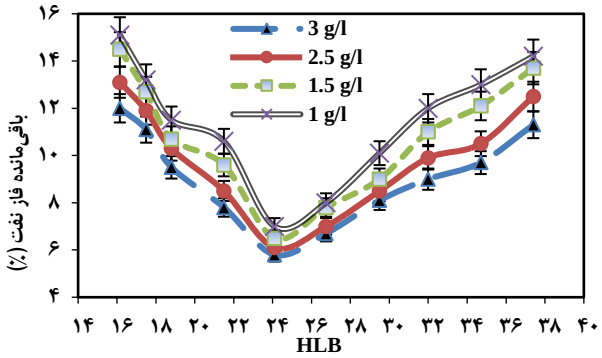
سورفکتانت	کشش بین سطحی (mN/m)	کشش سطحی (mN/m)
ساپونین	۲/۴	۳۳/۴
سدیم دودسیل سولفات	۵/۴	۴۵/۶

مدل (Kruss، K10ST، آلمان) در ۲۵ درجه سلسیوس اندازه‌گیری شد. وقتی یک حلقه غوطه‌ور در آب به بیرون کشیده می‌شود اگر حلقه با نیروی F کشیده شود، مقدار این نیرو برحسب کشش سطحی مایع با هوا و زاویهٔ تماس آب با حلقه قابل محاسبه است. در واقع آب به خاطر کشش سطحی‌اش حلقه را به پایین می‌کشد. وقتی حلقه بیرون کشیده می‌شود بر اساس میزان نیروی وارد شده، زاویهٔ آب با حلقه تغییر کرده به گونه‌ای که حلقه به صورت تعادلی می‌ایستد. یک نیروی بیشینه‌ای در این فرایند وجود دارد. در این نیرو آب متصل به حلقه به صورت عمود بر سطح تراز آب ایستاده است و نیازی نیست که زاویه‌ای در نظر گرفته شود. در واقع با کشیدن حلقه به بالا به مرور زاویهٔ آب با حلقه به صورت عمودی در می‌آید و جایی که نیرو بیشینه می‌شود زاویهٔ آب متصل به حلقه با راستای عمودی صفر است. نیرویی که یک مرز آب به حلقه وارد می‌کند برابر با γL است که L محیط حلقه است. با استفاده از دستگاه تنسیومتر به‌طور کاملا اتوماتیک می‌توان کشش سطحی و کشش بین سطحی را اندازه‌گیری کرد. تنسیومتر KRUSS K10ST از نوع تنسیومتر دیجیتالی می‌باشد. در این روش، نیروی کششی که در اثر خیس شدگی یک میله سنجش آغشته شده در مایع به‌وجود می‌آید اندازه‌گیری می‌شود. میله سنجش اندازه‌گیری، معمولا رینگ دو نوی[۴] است [۱۸]. همان‌گونه که در جدول ۴ نشان داده شده است، کشش بین سطحی میان آب و نفت خام به ترتیب ۳۹/۷ mN/m بود. کشش بین سطحی سدیم دودسیل سولفات (۳g/l) و ساپونین (۳g/l) به ترتیب ۵/۴ و ۲/۴mN/m بود. همچنین آزمایش‌ها نشان داد ساپونین و سدیم دودسیل سولفات کشش سطحی آب را به ترتیب به میزان ۳۳/۴ و ۴۵/۶ mN/m کاهش دادند. بنابراین، سدیم دودسیل سولفات به دلیل کاهش بیش‌تر در کشش سطحی و کشش بین سطحی، بهتر از ساپونین عمل کرده است. در این پژوهش، مقدارهای نفت باقی‌مانده به ترتیب برای ساپونین و سدیم دودسیل سولفات به ترتیب ۷/۵ و ۶/۳ درصد به‌دست آمد. با توجه به وجود

(۱) Surface Tension
(۲) Interfacial Tension
(۳) Tensiometer
(۴) Du Nouy



شکل ۲ - عملکرد سورفکتانت‌ها بر روی جداسازی نفت از لجن



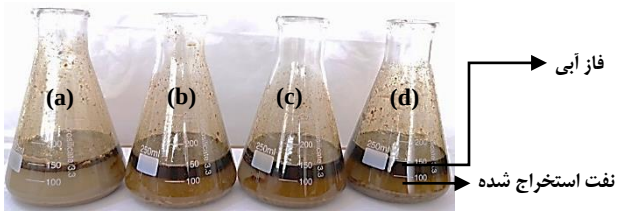
شکل ۳ - اثر هم‌افزایی سورفکتانت‌ها بر روی جداسازی نفت از ته مانده مخازن نفتی

پارامترهای زیاد طراحی آزمایش می‌تواند داده‌های با دقت بالا نیز در این فرایند ارایه دهد.

اثر هم‌افزایی سورفکتانت‌ها روی تمیز کردن مخازن

در این قسمت، فرایند تمیز کردن با استفاده از مخلوط سورفکتانت‌ها مطابق جدول ۳ و معادله (۲) انجام شد. نتیجه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است.

مطابق شکل ۳ در غلظت ۳g/l مخلوط سورفکتانت‌ها (۶۰ درصد ساپونین و ۴۰ درصد سدیم دودسیل سولفات)، مقدار بهینه HLB در حدود ۲۴/۱ به دست آمد. بیش‌ترین نفت خام باقی‌مانده حدود ۵/۸ درصد بود. به عبارت دیگر بازده بازیافت نفت خام در فرایند تمیزکاری، حدود ۹۴/۲ درصد بود. طبق نتیجه‌های به‌دست آمده، ترکیب ساپونین و سدیم دودسیل سولفات تأثیر چشمگیری بر عملکرد بازیابی نفت خام دارد. به نظر می‌رسد مخلوط ساپونین و سدیم دودسیل سولفات می‌تواند یک فیلم در اطراف فاز پراکنده شده ایجاد کند و ثبات فاز آبی و فیلم بین سطحی را بهبود بخشد. در حقیقت زیست‌سورفکتنت‌ها سرعت



شکل ۴ - فرایند تعلیق‌سازی و استخراج نفت خام سنگین از لجن در حالت مخلوط سورفکتانت‌ها و مقدار HLB برابر با ۲۴/۱ پس از گذشت ۲۴ ساعت از حالت سکون a) ۱، b) ۱/۵، c) ۲/۵، d) ۳/۵ g/L

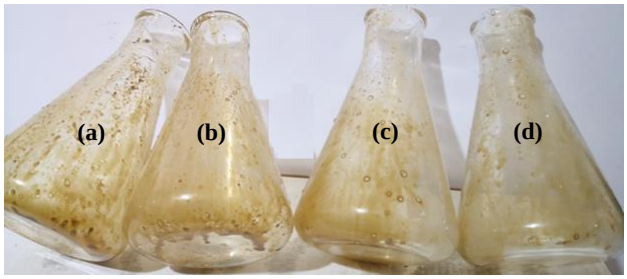
فرایند استوالد رایپنینگ[1] در تعلیق‌های نفت در آب کاهش می‌دهند. اوستوالد رایپنینگ به فرایند درشت شدن ذره‌های فازی در محیط‌های جامد، مایع و گاز اشاره دارد. درشت شدن فازی که در واقع رشد متوسط اندازه ذره‌ها می‌باشد، با مصرف شدن ذره‌های ریز موجود در سامانه همراه است. این ذره‌های ریز نخست بهم چسبیده و سپس ذره‌های بزرگ‌تر را تشکیل می‌دهند [۱۹]. شکل ۴ فرایند استخراج نفت خام سنگین از لجن را در مقدار HLB بهینه به خوبی نشان می‌دهد.

اثر هم‌افزایی نانوذره‌های تیتانیوم اکسید

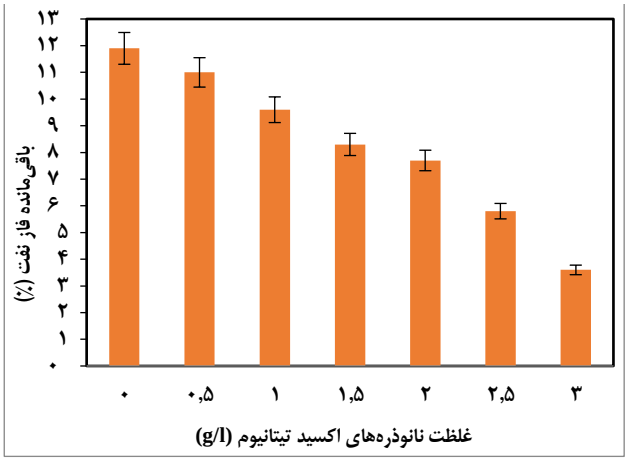
پس از تعیین غلظت بهینه سورفکتانت‌ها، غلظت‌های گوناگونی از نانوذره‌های تیتانیوم اکسید به مخلوط سدیم دودسیل سولفات و ساپونین اضافه شد. نتیجه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که از شکل پیداست اثر هم‌افزایی زیست‌سورفکتانت‌ها و نانوذره‌ها برای تمیز کردن مخزن مشاهده شد. مکانسیم عمل در فرایند پاک‌سازی مخازن، شامل ۲ مکانیزم کلی کاهش کشش سطحی و تعلیق کنندگی سورفکتانت‌ها و سپس تغییر ترشوندگی[2] و افزایش نفوذ سورفکتانت‌ها به درون فصل مشترک جامد و مایع توسط نانوذره‌ها می‌باشد. به نظر می‌رسد سورفکتانت‌ها نقش اساسی در کاهش کشش سطحی را بازی می‌کنند و نانوذره‌های تیتانیوم اکسید بیش‌تر برای ترشوندگی سامانه و همچنین بهبود نسبت نفوذ سورفکتانت‌ها به درون فصل مشترک فازهای جامد و مایع به فرایند تعلیق‌سازی کمک می‌کند. همچنین ذره‌های نانویی دارای اندازه‌های کوچک و در نتیجه نفوذ پذیری بالا می‌باشند [۲۱،۲۰]. کوچکی این ذره‌ها به آن‌ها این قابلیت را می‌دهد که درون روزنه‌ها نفوذ کرده و با تغییر ترشوندگی، از نفت دوستی به آب‌دوستی، سبب خروج نفت از درون روزنه‌ها گردند و همچنین تشکیل میسل و تعلیق‌های نفت در آب با نفوذ به لایه‌های نفت و افزایش سطح تماس را تسهیل می‌کنند. برطبق مطالعه‌های *امانی* و *همکاران* [۲۲] نانوذره‌ها همچنین می‌توانند به روش سازوکار به سطح مشترک جامد و مایع

(۱) Ostwald Ripening

(۲) Wetting



شکل ۵ - تأثیر نانوذره‌های تیتانیوم اکسید در پاک سازی مخازن نفتی در حالت مخلوط سورفکتانت‌ها و مقدار HLB برابر با ۲۴/۱ (a ۱ (b ۱/۵ (c ۲/۵ (d ۳/۵ g/L



شکل ۶ - تأثیر نانوذره‌های تیتانیوم اکسید در بازیابی مقدار نفت موجود در لجن مخازن نفتی در حالت مخلوط سورفکتانت‌ها و مقدار HLB برابر با ۲۴/۱

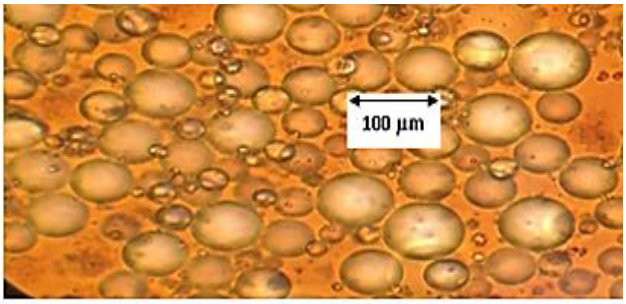
جریان داشته باشند و در کاهش کشش سطحی و کشش بین سطحی، نقش به سزایی می‌توانند داشته باشند. همان‌گونه که در شکل ۶ نشان داده شده است در مقدار بهینه HLB، بیش‌ترین نفت باقی‌مانده در غلظت ۳ g/l از نانوذره‌های تیتانیوم اکسید، حدود ۳/۶٪ بود.

تصویری از لجن باقی‌مانده نفتی پس از تمیز کردن و خشک شدن در شکل ۷ و تصویر میکروسکوپی از تعلیق نفت در آب تشکیل شده حین فرایند جداسازی در شکل ۸ نشان داده شده است. با توجه به نتیجه‌های این مطالعه، استفاده هم‌زمان از سورفکتانت‌ها و نانوذره‌ها منجر به یک اثر هم‌افزایی می‌شود که به طور چشمگیری روند بازیابی نفت را افزایش می‌دهد [۲۳]. به‌طور خلاصه نتیجه‌های این پژوهش به صورت مقایسه‌ای در جدول ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که از نتیجه‌های جدول ۵ مشخص می‌شود، بازده بازیافت نفت در حالت اثر هم‌افزایی و استفاده از نانوذره‌های تیتانیوم اکسید بیش‌تر از تک تک سورفکتانت‌ها می‌باشد. به‌طوری‌که در حالت هم‌افزایی مقدار بازیافت نفت در حضور نانوذره‌های تیتانیوم اکسید حدود ۹۶/۴٪ بود که این مقدار

جدول ۵ - مقایسه مقدار بازیابی نفت خام در حالت سورفکتانت‌ها به تنهایی (۳/۵g/l)، مخلوط آن‌ها و استفاده از نانوذره‌های تیتانیوم اکسید (۳g/l)

مقدارهای HLB	فاز نفت باقی‌مانده (٪)
سدیم دودسیل سولفات(HLB=۴۰)	۶/۳
ساپونین(HLB= ۱۳/۵)	۷/۵
HLB بهینه (HLB= ۲۴/۱)	۵/۸
HLB بهینه + نانوذره‌های تیتانیوم اکسید(۳g/l)	۳/۶

شکل ۷ - تصویری از لجن باقی‌مانده نفتی پس از تمیز کردن و خشک شدن



شکل ۸ - تصویر میکروسکوپی از تعلیق نفت در آب تشکیل شده حین فرایند جداسازی

برای هر یک از سورفکتانت‌ها بدون حضور نانوذره‌های تیتانیوم اکسید، ۹۲/۵ و ۹۳/۷٪ برای ساپونین و سدیم دودسیل سولفات بود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، فرایند تمیز کردن مخزن ذخیره‌سازی نفت خام سنگین با استفاده از محلول شستشو (مخلوطی از سدیم دودسیل سولفات، ساپونین و نانوذره‌های تیتانیوم اکسید) مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که استفاده هم‌زمان از سورفکتانت‌ها و نانوذره‌ها منجر به یک اثر هم‌افزایی می‌شود که به طور چشمگیری بازده فرایند تمیزکاری را افزایش می‌دهد. بیش‌ترین مقدار نفت باقی‌مانده در شرایط بهینه (مقدار HLB=۲۴/۱ برای مخلوط سورفکتانت و ۳ g/l نانوذره‌های

تیتانیوم اکسید)، حدود ۳/۶٪ بود به عبارت دیگر بازده بازیافت نفت خام سنگین در فرایند تمیز کاری فرایند حدود ۹۶/۴٪ بود. همچنین بازده بازیافت نفت خام برای هر یک از سورفکتانت‌ها بدون حضور نانوذره‌های تیتانیوم اکسید، ۹۲/۵ و ۹۳/۷٪ برای ساپونین و سدیم دودسیل سولفات بود. از نظر زیست محیطی این روش تمیز کردن مخازن ذخیره می‌تواند برای صنایع نفت و پتروشیمی مفید واقع شود. در مقیاس آزمایشگاهی و در مقیاس ارلن خوشبختانه جواب‌های خوبی به‌دست آمده شد ولی در مقیاس صنعتی باید آزمایش‌های تکمیلی در مخازن واقعی‌تر انجام شود. این پژوهش می‌تواند قدم‌های اولیه‌ای برای کارهای صنعتی محسوب شود. در استفاده از این روش‌ها هدف استفاده از مواد دوست‌دار محیط‌زیست می‌باشد که کم‌ترین آسیب را به طبیعت و افراد شاغل در محیط وارد کند، به‌طوریکه سلامت کارکنان و ایمنی آن‌ها در تمیز کردن مخازن حفظ شود. لذا می‌توان گفت که با پیشرفت علم زیست‌تکنولوژی و نانوتکنولوژی کاهش هزینه‌ها هم صورت می‌گیرد.

تاریخ دریافت : ۱۴۰۰/۰۴/۰۳ ؛ تاریخ پذیرش : ۱۴۰۰/۱۰/۱۳

مراجع

[1] Kim J.G., Kim J.H., Song B.J., Lee C.W., Lee Y.S., Im J.S., Empirical Approach to Determine Molecular Weight Distribution using MALDI-TOF Analysis of Petroleum-Based Heavy Oil, *Fuel*, **186:** 20-23 (2016).

[2] Wylde, J.J., Successful Field Application of Novel, Nonsilicone Antifoam Chemistries for High-Foaming Heavy-Oil Storage Tanks in Northern Alberta, *SPE Production & Operations*, **25(1):** 25-30 (2010).

[3] Hassanzadeh M., Tayebi L., Dezfouli H., Investigation of Factors Affecting on Viscosity Reduction of Sludge from Iranian Crude Oil Storage Tanks, *Petroleum Science*, **15(3):** 634-643 (2018).

[4] Dakhel A.A., Rahimi M., CFD Simulation of Homogenization in Large-Scale Crude Oil Storage Tanks, *Journal of petroleum science and Engineering*, **43(3-4):** 151-161 (2004).

[5] Narayani B., Ravichandran S., Rajagopal P., Design and Simulation of a Tank Floor Cleaning Mechanism for Mobile Robots used in Storage Tanks, *In Proceedings of the Advances in Robotics*, **46(1):** 1-6 (2019).

[6] Wylde J.J., Slayer J.J., Development, Testing, and Field Application of a Heavy-Oil Pipeline-Cleaning Chemical: A Cradle-to-Grave Case History, *SPE Projects, Facilities & Construction*, **5(1):** 22-30 (2010).

[7] Sanpeng D., Xiaoli X., Chongning L., Xinghui Z., Research on the Oil Tank Sludge Cleaning Robot System, *In 2010 International Conference on Mechanic Automation and Control Engineering* 5938-5942 (2010).

[8] Topalis P., Korneliussen G., Hermanrud J., Steo Y., Risk based Inspection Methodology and Software Applied to Atmospheric Storage Tanks, *Journal of Physics: Conference Series*, **364(1):** 21-25 (2012).

[9] Jin Y., Zheng X., Chu X., Chi Y., Yan J., Cen K., Oil recovery from Oil Sludge through Combined Ultrasound and Thermochemical Cleaning Treatment. *Industrial & engineering chemistry research*, **51(27):** 9213-9217 (2012).

[10] Ehtesabi H., Ahadian M.M., Taghikhani V., Enhanced heavy Oil recovery Using TiO_2 Nanoparticles: Investigation of Deposition during Transport in Core Plug, *Energy & Fuels*, **29**(**1):** 1-8 (2015).

[11] Cheraghian G., Hendraningrat L., A Review on Applications of Nanotechnology in the Enhanced Oil Recovery part A: Effects of Nanoparticles on Interfacial Tension, *International Nano Letters*, **6(2):** 129-138 (2016).

[12] Kozlov M.Y., Melik-Nubarov N.S., Batrakova E.V., Kabanov A.V., Relationship between Pluronic Block Copolymer Structure, Critical Micellization Concentration and Partitioning Coefficients of Low Molecular Mass Solutes, *Macromolecules*, **33(9):** 3305-3313 (2000).

[13] Hajimohammadi R., Hosseini M., Amani H., Najafpour G.D., Production of Saponin Biosurfactant from Glycyrrhiza Glabra as an Agent for Upgrading Heavy Crude Oil, *Journal of Surfactants and Detergents*, **19(6):** 1251-1261 (2016).

[14] Ehtesabi H., Ahadian M.M., Taghikhani V., Ghazanfari M.H., Enhanced Heavy Oil Recovery in Sandstone Cores using TiO_2 Nanofluids, *Energy & Fuels*, **28(1):** 423-430 (2014).

[15] Eltoum H., Yang Y.L., Hou J.R., The Effect of Nanoparticles on Reservoir Wettability Alteration: a Critical Review, *Petroleum Science*, **18(1):** 136-153 (2021).

[16] Banat I.M., Samarah N., Murad M., Horne R., Banerjee S., Biosurfactant Production and use in Oil Tank Clean-up, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, **7(1):** 80-88 (1991).

[17] Hajimohammadi R., Johari-Ahar S., Synergistic Effect of Saponin and Rhamnolipid Biosurfactants Systems on Foam Behavior, *Tenside Surfactants Detergents*, **55(2):** 121-126 (2018).

[18] Wanic M., Cabaleiro D., Hamze S., Fal J., Estellé P., Żyła G., Surface Tension of Ethylene Glycol-Based Nanofluids Containing Various Types of Nitrides, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **139(2):** 799-806 (2020)

[19] Zhu Q., Pan Y., Jia X., Li J., Zhang M., Yin L., Review on the Stability Mechanism and Application of Water-in-Oil Emulsions Encapsulating Various Additives, *Comprehensive reviews in food science and food safety*, **18(6):** 1660-1675 (2019).

[20] Hajimohammadi R., Johari-Ahar M., Ahmadpour S., Designing of Dual Biosensor System for Detection of Zinc and Chromium from Contaminated Soil using Saponin Biosurfactant and Bioluminescence Bacteria, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **2(1):** 1-11 (2020).

[21] Mori Y., Okastu Y., Tsujimoto Y., Titanium Dioxide nanoparticles Produced in Water-in-oil Emulsion, *Journal of Nanoparticle Research*, **3(2):** 219-225 (2001).

[22] Amani H., Synergistic Effect of Biosurfactant and Nanoparticle Mixture on Microbial Enhanced Oil Recovery, *Journal of Surfactants and Detergents*, **20(3):** 589-597 (2020).

[23] Maurya N.K., Mandal A., Investigation of Synergistic Effect of Nanoparticle and Surfactant in Macro Emulsion Based EOR Application in Oil Reservoirs, *Chemical Engineering Research and Design*, **132:** 370-384 (2018).