



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



دانشکده محیط زیست



وزارت صنعت، معدن و تجارت  
دفتر HSE



سازمان حفاظت محیط زیست



ستاد محیط زیست و توسعه پایدار  
شهرداری تهران

## پنجمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 5th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - 1390

### ملاحظات زیست محیطی در انتخاب دمولسیفایر در نمکزدایی نفت خام

رضا ثقفی

کارشناس پژوهشی، گروه پژوهشی طراحی فرایندهای شیمیایی جهاد دانشگاهی واحد تهران)

zamen8@gmail.com

سعید ایرانیپور، پرویز احمدی اول، سیدعلی سادات، مهدی روزبهانی، مسعود کمبرانی

iranpor@ut.ac.ir, {pchemco},{sadat44321},{rouzbahani627}@gmail.com, kambarani@yahoo.com

#### چکیده

نفت خام استخراج شده از چاه به همراه خود مقداری آب، گل و لای، زنگ آهن، نمکهای قلیایی، شن و ماسه و... را حمل می کند. بخش اعظمی از این آب نمک با نفت خام تشکیل امولسیون پایداری را می دهد. عدم جداسازی مناسب آب نمک از نفت، باعث کاهش کیفیت نفت خام تولیدی نسبت به استانداردهای بین المللی گردیده، همچنین منجر به وارد شدن صدمات جدی به تاسیسات فرآورش و انتقال نفت خام می گردد.

در حال حاضر برای شکستن امولسیون بین نفت خام و آب نمک و جداسازی آب نمک از آن، از تلفیق چند روش در کنار هم استفاده می شود.

یکی از اصلی ترین مراحل در این عملیات، استفاده از مواد شیمیایی تعلیق شکن (دمولسیفایر) می باشد. این مواد بایستی متناسب با شرایط مختلف هر نوع نفت خام، بهترین عملکرد را در شکستن امولسیون موجود در نفت خام داشته باشند.

با توجه به حجم بالای تولید نفت خام و آب نمک جدا شده از آن پس از فرایند نمکزدایی، عدم رعایت ملاحظات زیست محیطی در بکارگیری دمولسیفایرهای مناسب باعث ایجاد مشکلات و آلودگیهای شدید زیست محیطی گردیده است. در این مقاله پس از بیان ملاحظات زیست محیطی در انتخاب دمولسیفایر مناسب نظیر تجزیه پذیری جزء فعال، انتخاب حلال و فرمولاسیون مناسب با حداقل اثرات زیست محیطی با معرفی چند دمولسیفایر مناسب، مقایسه ای از این ترکیبات با نمونه های تجاری و وارداتی موجود انجام داده و اثرات زیست محیطی نمونه های تجاری با نمونه های معرفی شده مقایسه گردیده و در نهایت بحث و نتیجه گیری خواهد شد.

#### کلمات کلیدی:

دمولسیفایر، تعلیق شکن، محیط زیست، امولسیون شکن، نمکزدایی، نفت خام



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



## پنجمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 5th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - 1390

### 1. مقدمه

ایران به دلیل داشتن بیش از  $29/61 \times 10^{12}$   $Nm^3$  (حدود 30 تریلیون) از ذخایر گاز طبیعی و حدود  $137 \times 10^9$  بشکه از ذخایر نفت خام (10٪ از ذخایر نفت خام جهان)، با تولید بیش از 4 میلیون بشکه نفت در روز، در بازارهای جهانی انرژی نقش اساسی دارد.

حدود 40 میدان تولید نفت ایران (27 میدان در خشکی و 13 میدان در دریا)، که عمدتاً در مناطق جنوب و جنوب غرب کشور قرار گرفته است، با مشکلات شدید امولسیون روبرو هستند. امولسیون به صورت طبیعی یا معکوس می‌باشد. اکثر نفت خام ایران بین 2 تا 11 درصد به آب و رسوب اولیه (BS&W) آلوده می‌باشد که بالاتر از BS&W استاندارد جهانی (کمتر از 0/5٪) می‌باشد. در نتیجه، کشور برای از میان بردن این امولسیون، هزینه بالایی را تحمل می‌کند.



شکل 1- مناطق نفتی در ایران

روش شکستن امولسیون نفتی و نمکزدایی در ایران، تلفیقی از تزریق دمولسیفایرها (شیمیایی)، روش گرمایی و اعمال جریان الکتریکی می‌باشد. انتخاب نوع دمولسیفایر بر اساس پارامترهای متعددی صورت می‌گیرد. بخش عمده ای از این مواد به صورت وارداتی تامین می‌گردد و ملاک انتخاب آنها اساساً عملکردشان در میزان نمکزدایی از نفت خام و قیمت ارائه شده توسط تامین کننده می‌باشد. به نظر می‌رسد آنچه که مورد غفلت واقع شده موضوع اثرات زیست محیطی محصولات منتج از آنها می‌باشد.

پس از نمکزدایی، نفت تایید شده جهت صادرات و یا انتقال به پالایشگاههای داخلی منتقل میگردد. لیکن حجم زیادی آب نمک در واحد نمکزدایی ایجاد شده که اقدامات اولیه بر روی آن نیز در این واحد نمیتواند آن را مناسب پذیرش محیط زیست نماید، به همین دلیل این حجم آب با صرف هزینه هنگفت به درون چاههایی پمپاژ میگردد و به دلیل آلودگی، علاوه بر اینکه، اثرات نامطلوب در آب و خاک منطقه دفن خود به جا میگذارند، مصرف مجدد آنها نیز در کشوری که شدیداً نیازمند به آب میباشد غیر ممکن میباشد.



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



دانشکده محیط زیست



وزارت صنعت، معدن و تجارت  
دفتر HSE



سازمان حفاظت محیط زیست



ستاد محیط زیست و توسعه پایدار  
شهرداری تهران

## پنجمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 5th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - 1390

### 2. امولسیون نفت خام

امولسیون آب در نفت در مرحله تولید نفت خام، که اغلب همراه با آب می باشد، تشکیل می شود ثبات امولسیون که بین چند دقیقه تا چندین سال می باشد، بستگی به طبیعت نفت خام و تا حدی ماهیت آب مورد استفاده [1] دارد. گزارش ها ی اخیر نشان داده است که حجم آب همراه نفت خام، روزانه حدود 60 میلیون بشکه [2] می باشد. در مرحله تولید، این آب می تواند به صورت قطرات کوچک در سراسر نفت خام پراکنده شود.

نفت خام، شامل مجموعه ای از هیدروکربن ها مانند آلکان ها، نفتنها و همچنین ترکیبات آروماتیک مانند فنول ها، اسیدهای کربوکسیلیک و فلزات می باشد. بخش عمده ای از ترکیبات دارای گوگرد و نیتروژن نیز ممکن است وجود داشته باشند. تعداد کربن در تمام این موارد در محدوده بین 1 (متان) تا 50 یا بیشتر (آسفالتین ها) می باشد. برخی از این ترکیبات می توانند فیلم هایی در سطوح نفتی تشکیل دهند و بقیه فعال سطحی هستند. بنابراین تمایل به تشکیل امولسیون پایدار یا ناپایدار در میان انواع نفت خام بسته به نوع ترکیب آنها فرق می کند [3].

امولسیون ها به دلیل داشتن آب، که باعث افزایش حجم اشغال شده در تجهیزات پردازش و خطوط لوله می شود، باعث افزایش فرایندهای مورد نیاز و هزینه های سرمایه ای نامطلوب می شوند. علاوه بر این، خصوصیات و خواص فیزیکی نفت حاوی امولسیون تغییر قابل توجهی می کند. چگالی امولسیون می تواند از  $800 \text{ kg/m}^3$  برای نفت طبیعی به  $1030 \text{ kg/m}^3$  افزایش یابد. مهم ترین تغییر برای امولسیون، تغییر در ویسکوزیته می باشد که به طور معمول از چند  $\text{mPa.s}$  و یا کمتر به حدود  $1000 \text{ mPa.s}$  افزایش می یابد [4].

در پالایش نفت خام، روش های نمک زدایی شامل مخلوط کردن عمدی نفت خام ورودی با "آب شستشوی" تازه می باشد تا به استخراج نمک های محلول در آب و جامد علاقمند به آب کمک کند. با این حال، وجود آب در نفت خام می تواند باعث افزایش مداخله در عملیات پالایش، تحریک خوردگی، افزایش ظرفیت گرمایی و کاهش ظرفیت مدیریت تجهیزات پالایش و خطوط لوله شود [5]. بنابراین از بین بردن امولسیون، یک موضوع مهم در استفاده از نفت، از زمان تولید تا زمانی که وارد فرآیند تصفیه می شود می باشد.

به منظور به حداقل رساندن مشکلات مرتبط با تولید امولسیون نفت خام و نگرانی های زیست محیطی، در فرآیندهای تصفیه نفت باید از شکل گیری این امولسیون ها جلوگیری شود یا به نحوی آنها را از بین برد [6]. در برخی موارد، وقتی تشکیل امولسیون ها نتیجه شرایط عملی ضعیف است جلوگیری از تشکیل امولسیون ممکن می باشد. با این حال، در بسیاری موارد، شکل گیری امولسیون قابل پیش بینی است. خالص سازی از آب در مرحله بازیابی از چاه های نفت به طور مستقیم، تک مرحله و همراه با پیشگیری از تلاطم، دشوار است، بنابراین به کارهای مقدماتی برای این کار نیاز می باشد.

### 3. امولسیون زدایی (نمک زدایی) نفت خام

عملیات حذف امولسیون آب در نفت خام، شامل استفاده از روش های حرارتی، الکتریکی، جداسازی ثقلی، استفاده از غشاء، استفاده از سانتریفیوژ، تابش دهی مایکروویو، روش اکوستیک، روش استخراج حلال، روش مکانیکی، استفاده از بیوسورفکتانت ها، فرآیندهای شیمیایی یا ترکیب تعدادی از این روش ها با یکدیگر است. روش گرمایی یا بهسازی حرارتی شکستن امولسیون معمولاً اساس تصویر اقتصادی در هر نوع عملیات ممکن می باشد. استفاده از حرارت اضافی وقتی که اضافه کردن مواد شیمیایی و یا بهره گیری از روش های گرما الکتروستاتیک مقرون به صرفه می باشد، توجیه پذیر نمی باشد درجه



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



دانشگاه محیط زیست



وزارت صنعت، معدن و تجارت  
دفتر HSE



سازمان حفاظت محیط زیست



ستاد محیط زیست و توسعه پایدار  
شهرداری تهران

## پنجمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 5th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

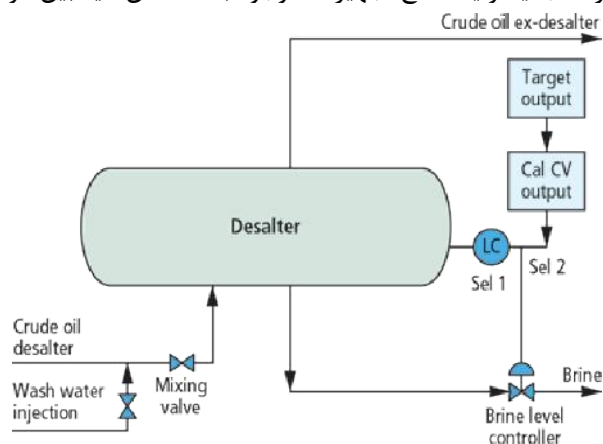
تهران - 1390

حرارت کافی که باعث شود حلالیت آب در نفت خام به میزان قابل توجهی افزایش یابد بالا نیست. و همچنین درجه حرارت بالا بر رسوب دادن آسفالتین‌ها اثر قابل توجهی ندارد [7].

روش‌های الکتریکی با تغییر جهت‌گیری و قطبیت سطحی قطرات و مولکول‌ها، کشش سطحی را کاهش می‌دهند [7]. این جهت‌گیری مجدد، فیلم اطراف هر یک قطره را ضعیف می‌کند؛ چرا که مولکول‌ها در سطح قطرات قطبیت شدید ندارند. به طور معمول این فرآیند به طور کامل و به خودی خود نمی‌تواند مشکل امولسیون را حل و فصل کند و اغلب استفاده از مواد شیمیایی یا گرما مورد نیاز می‌باشد.

تابش‌دهی مایکروویو در طول 20 سال اخیر ارائه شده، و باعث حذف ترکیبات قطبی به همراه آب می‌شود. بیوسورفکتانت‌ها ترکیبات فعال سطحی هستند که توسط باکتری‌ها، مخمرها و قارچ‌ها در متابولیسم میکروبی تولید می‌شوند، در مقایسه با سورفکتانت‌های سنتزی ساختارهای گوناگون، خواص سطح عالی، سمیت کم و سازگاری با محیط دارند یکی از مهمترین کاربردهایشان امولسیون‌زدایی است.

روش شیمیایی، معمول‌ترین روش برای حل مشکل امولسیون هم در میداین نفتی و هم در پالایشگاه‌ها می‌باشد. طراحی ترکیبی از حرارت و کاربرد مواد شیمیایی برای خنثی کردن اثرات مواد فعال سطحی مزایای بزرگی دارد، که قادر است بدون نیاز به اضافه کردن تجهیزات جدید و یا اصلاح تجهیزات موجود به شکستن لایه بین دو سطح به طور موثر کمک کند.



شکل 2- شماتیک یک دستگاه دیسالتر الکتریکی



شکل 3- تصویر یک جفت دستگاه دیسالتر الکتریکی در یک واحد نم‌زدایی نفت خام

4. تعلیق شکن‌های (دمولسیفایرهای) شیمیایی



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



دانشکده محیط زیست



وزارت صنعت، معدن و تجارت  
دفتر HSE



سازمان حفاظت محیط زیست



ستاد محیط زیست و توسعه پایدار  
شهرداری تهران

## پنجمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 5th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - 1390

سورفکتانتهای آنیونی، کاتیونی، غیریونی و آمفوتریک زیادی وجود دارند که می توانند به عنوان دمولسیفایر استفاده گردند. شکننده های امولسیون، معمولاً مختص سایتها و یا نوع نفت خام هستند. شکننده های امولسیونی متعارف عموماً با فرمول شیمیایی زیر هستند؛ پلی گلیکول ها و پلی گلیکول استرها، الکلها و آمین های اتوکسیله، رزین های اتوکسیله، رزین های فنل فرمالدئید اتوکسیله، نونیل فنل های اتوکسیله، الکل های چندعاملی، اتیلن اکساید، کاپلیمرهای پروپیلن اکساید با اسیدهای چرب، الکل های چرب، آمین های چرب و کوآترنری آمین ها و نمک های اسید سولفونیک.

در واقع، امولسیون شکن تجاری ممکن است تنها یک نوع ماده فعال داشته باشد. دمولسیفایرهای پلیمری، رایج ترین دمولسیفایرهای مورد استفاده برای شکستن امولسیون آب در نفت هستند. دمولسیفایرهای پلیمری قادر به جذب نفت یا آب به عنوان حد واسط توسط جابجایی گروه های سطحی خود می باشند. بخش فعال لایه سطحی، به واسطه وجود تعدادی از گروه های عاملی است که می توانند به نفت و یا آب اجازه نفوذ داده و باعث شوند امولسیون ها توسط دمولسیفایرها شکسته شوند [8].

در اغلب نفت های خام، مواد جامد از قبیل سولفید آهن، گل و لای، رس، مواد جامد گل حفاری و پارافین، فرایند شکستن امولسیون را پیچیده می کنند. اغلب چنین جامداتی مواد پایدار کننده اولیه هستند و حذف آنها برای رسیدن به امولسیون زدایی رضایت بخش ضروری می باشد. برای حذف جامدات از سطح مشترک، آنها می توانند در نفت پراکنده شده یا با آب مرطوب شده و سپس با آب حذف شوند. سینتیک فرایند امولسیون زدایی شیمیایی بستگی به سه اثر عمده دارد [9]:

الف) جابه جایی فیلم آسفالتینی از سطح مشترک آب/نفت، توسط دمولسیفایر

ب) لخته سازی

ج) انعقاد قطرات آب

اوایل دهه 1940، فن آوری ترکیبات آلکیلن اکساید در سراسر جهان شروع به تکامل نمود و از آن پس تقریباً تمام اجزای دمولسیفایرها از تراکم محصولات اکسیدهای اتیلن، پروپیلن و بوتیلن ساخته شد. بسیاری از اینها پلیمرهای آلکوکسیله هستند که عمدتاً اتوکسیله و یا پروپوکسیله شده و گاهی نیز هر ترکیبی از هر دو می باشند. این محصولات ماکرومولکولهای زنجیری هستند که به روش صنعتی از مواد شیمیایی نفت تولید شده اند [10].

کشف شد که محصولات تراکمی اتیلن اکساید در آب محلول هستند و واکنش پذیری بالای حلقه oxirane، آن را در یک گستره وسیع از واکنش های شیمیایی مفید قرار داده است. همچنین، دریافتند که پروپیلن اکساید، محصولات متراکم پلیمری که تمایل به انحلال در نفت را دارند تولید می نماید.

پلیمری که بیشترین کاربرد را در صنعت شکستن امولسیون داشته است سورفکتانتی است که هر دو گروه آب دوست و آب گریز را دارا می باشد. سورفکتانت های پلیمری هنگامی که به امولسیون نفت اضافه می شوند خود را در سطح مشترک بین مولکول های آب و نفت قرار می دهند. گروه های آب دوست به سمت آب و گروه های آب گریز به سمت نفت جهت گیری می کنند.

امروزه بهترین سورفکتانت های پلیمری مورد استفاده در سراسر جهان مشتقات مواد آلکوکسیله می باشند. از آنجا که آنها آلکوکسیله هستند، به عنوان پلیمرهای غیریونی در نظر گرفته می شوند. گاهی اوقات بسته به ویژگی های نفت مخلوطی از مواد غیریونی، آنیونی یا کاتیونی با هم استفاده می شوند. سورفکتانت های غیریونی اتوکسیله مواد متنوع و چند منظوره مؤثری می باشند. محصولات تجاری، توسط واکنش اتیلن اکساید با hydroprobe دارای گروه هیدروژن فعال (برای مثال اسیدهای چرب، آلکیل فنول ها یا الکل های چرب) در حضور کاتالیست های مناسب بدست می آیند. جدول (1) توسعه و تکامل دمولسیفایرهای شیمیایی را نشان می دهد.



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



دانشگاه محیط زیست



وزارت صنعت، معدن و تجارت  
دفتر HSE



سازمان حفاظت محیط زیست



سازمان محیط زیست و توسعه پایدار  
شهرداری تهران

## پنجمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 5th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - 1390

### جدول 1 پیشرفت ها و مقایسه دمولسیفایرهای شیمیایی [5]

Year	Demulsifiers
1920-1930	Soap, naphthenic acid salts and alkylaryl sulphonate, sulphated castor oil
1930-1940	Petroleum sulphonates, derivatives of sulpho-acid oxidized castor oil and sulphosuccinic acid ester
1940-1950	Fatty acids, fatty alcohols, alkylphenols
1950-1960	Ethylene oxide/propylene oxide copolymer, Alkoxyated cyclic p-alkylphenol formaldehyde resins
1960-1970	Amine alkoxyate
1970-1980	Alkoxyated cyclic p-alkylphenol formaldehyde resins
1980-1990	Polyesteramine and blends

دمولسیفایرهای تجاری که برای شکستن امولسیون آب در نفت استفاده شده اند، شامل دمولسیفایرهای محلول در آب و محلول در نفت هستند. در جدول 2 این دمولسیفایرها با یکدیگر مقایسه شده اند. به طور معمول، این دمولسیفایرهای محلول در نفت در حلال آلی تنها مانند تولوئن، زایلن، تتراهیدروفوران، دی اکسان، الکل های سبک، برشهای بنزین سبک با دمای جوش حدود 50 - 200 درجه سانتیگراد و یا در حلال متشکل از حلال آلی و آبی به صورت مشترک که در آن حلال آلی معمولاً آلکانول های بین C<sub>3</sub> تا C<sub>10</sub>، اتیلن دی آمین، دی اتیلن تری آمین یا اتانول آمین ها شامل دی اتانول آمین می باشد، فرموله می شوند [10].

جدول 2 مقایسه بین دمولسیفایرهای محلول در آب و

### دمولسیفایرهای محلول در نفت [11]

Types No.	Oil soluble demulsifiers	Water soluble demulsifiers
1	Moderately 2000-50,000 molecular weight (mw). High Mw are the preference.	10,000-15,000 molecular weight. Lower Mw are the preference.
2	Polydispersed interfacially active polymers.	Tetrapolymer or pentapolymer
3	Mostly non-ionic block polymer with hydrophilic and hydrophobic segments.	The polymer present hydrophilic (-COOH) and hydrophobic (alkyl) groups.
4	Dangerous and expensive chemicals like ethylene and propylene oxide.	Easy handling chemicals like methyl metachrylate, butyl acrylate, acrylic acid and methacrylic acid.

5. فرمولاسیون دمولسیفایرها

دمولسیفایرهای می توانند به تنهایی و یا به صورت ترکیبی از دو یا تعداد بیشتری دمولسیفایر مورد استفاده قرار گیرند. پیدا کردن یک سیستم دمولسیفایر خوب اغلب با آزمون و خطا انجام می شود. Grace اظهار داشت که روند انتخاب، از لحاظ تاریخی به صورت یک "هنر سیاه"، دیده شده که شکست ها و موفقیت های بسیاری را تولید نموده است [7]. اما شکست ها را



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



دانشگاه محیط زیست



وزارت صنعت، معدن و تجارت  
دفتر HSE



سازمان حفاظت محیط زیست



ستاد محیط زیست و توسعه پایدار  
شهرداری تهران

## پنجمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 5th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - 1390

می توان با افزایش درک از امولسیون ها و مواد شیمیایی امولسیون شکن، توسعه روش ها و دستگاه های آزمون جدید، و روش های سازمان یافته در انتخاب مواد شیمیایی از بین برد.

تا به امروز، اغلب محصولات دمولسیفایرها، سورفکتانت های آب دوست با تمایل شدید به تولید امولسیون نفت در آب از امولسیون آب در نفت هستند. این سورفکتانت ها در آب نسبت به نفت بیشتر حل می شوند و در نتیجه توانایی تبدیل امولسیون آب در نفت را به دو فاز جداگانه دارند. بنابراین، چنین محصولات دمولسیفایری زمانی که در یک محیط محدود مورد استفاده قرار گیرند مؤثرترند و به احتمال زیاد در آبهای آزاد بی اثر هستند. شکستن امولسیون های نیمه پایدار، که شایع ترین امولسیون های تولید شده در دریا هستند، نسبتاً آسان است، و با یک صدم همان محصولات دمولسیفایر ممکن است شکسته شوند. بعضی محصولات دمولسیفایر نمی توانند این امولسیون ها را بشکنند.

بهترین دمولسیفایرها آنهایی هستند که می توانند ویسکوزیته بریدن سطح مشترک را کاهش و تحرک سطح مشترک را افزایش دهند و لذا بی ثبات کننده امولسیون آب در نفت باشند. برای اطمینان از عملکرد با کیفیت بالا، یک دمولسیفایر باید دارای ویژگی های زیر باشد [12]:

- دمولسیفایر باید قابلیت پخش شدن در فاز آبی را دارا باشد؛
- محلول در فاز نفت باشد؛
- غلظت دمولسیفایر در قطرات باید کافی باشد تا از نفوذ به اندازه کافی بالای انتشار در سطح مشترک اطمینان حاصل شود؛

• فعالیت سطح مشترک دمولسیفایر باید به اندازه کافی بالا باشد؛

در فرایند امولسیون زدایی، سه حالت ممکن است رخ دهد [13]:

- 1) اگر دمولسیفایر برای تبدیل امولسیون نفت خام، کافی نباشد امولسیون نشکسته باقی می ماند،
- 2) اگر دمولسیفایر، بیش از مقدار کافی باشد، امولسیون شکسته خواهد شد، اما مقدار مشخصی از نفت خام پساب را آلوده خواهد نمود و ممکن است باعث تشکیل مجدد امولسیون نفت در آب شود
- 3) اگر دمولسیفایر دقیقاً به مقدار مورد نیاز باشد، بهترین تفکیک فاز نفت و آب خواهد داد.

### 6. تحقیق

نمونه نفت مورد آزمایش از نفت خام ورودی به واحد نمکزدایی مارون 4 از زیر مجموعه های شرکت ملی مناطق نفتخیز جنوب تهیه شد.

مقدار وزنی یکسان به تعداد 13 نمونه از این نفت در بطری ریخته شده و به 12 بطر از آنها 12 دمولسیفایر متفاوت به میزان 50ppm مقدار نفت خام، افزوده گردید. مشابه شرایط عملیاتی مقداری آب شهر نیز اضافه شد و در دمای 50°C عمل اختلاط آغاز و در شرایط محیطی این اختلاط به مدت 4 ساعت ادامه یافت.

دمولسیفایرهای انتخاب شده شامل سه نمونه از تولیدات شرکتهای خارجی که در ایران مصرف می شوند، دو نمونه از تولید و تامین کنندگان داخلی که در بعضی از واحدهای نمکزدایی کشور مورد استفاده قرار می گیرند و 7 نمونه از خانواده های متفاوت دمولسیفایر که پیشتر توضیح داده شده انتخاب گردیدند. نمونه سیزدهم نیز تمام شرایط آزمایش را بدون افزودن دمولسیفایر داشته و نتایج آن به عنوان شاهد در کنار دیگران مورد بررسی قرار گرفت. اطلاعات مربوط به ساختار دمولسیفایرها در جدول (3) آمده است.



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



دانشگاه محیط زیست



وزارت صنعت، معدن و تجارت  
دفتر HSE



سازمان حفاظت محیط زیست



ستاد محیط زیست و توسعه پایدار  
شهرداری تهران

## پنجمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 5th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - 1390



شکل 4 نمونه گیری از نفت خام واحد مارون 4

در پایان این عملیات، به نمونه ها 8 ساعت دیگر زمان داده شده تا جداسازی فازها انجام پذیرد.

1.6. کدورت و شکل ظاهری

فاز آبی نمونه های مذکور دارای ظاهری متفاوت نسبت به یکدیگر بوده، بیانگر تفاوت عملکرد دمولسیفایرها در شرایط یکسان می باشد.

فاز آبی کلیه نمونه ها از مخلوط جدا شده در ظروفی دیگر کدورت آنها مورد بازبینی قرار گرفت. وجود کدورت و رنگی شدن فاز آبی بیانگر انتقال ترکیبات شیمیایی آلی به فاز آبی می باشد که باعث آلودگی آب استخراج شده به ترکیبات شیمیایی میگردند. اما سوالی که مطرح است این است که آیا شفافیت فاز آبی دلیلی بر کم بودن آلودگی آب میباشد؟

جواب به این سوال منفی است، زیرا ممکن است وجود دمولسیفایر به عموماً ترکیبات فعال سطحی باعث شود تا ترکیبات شیمیایی در آب به صورت محلول درآمده، شفافیت کاذب بوجود آمده به دلیل انحلال کامل مواد شیمیایی آلی در آب باشد لذا آلودگی از طریق شکل ظاهری قابل بررسی نباشد. همچنین در صورتی که در فرمولاسیون دمولسیفایرها از ترکیبات محلول در آب نیز استفاده شده باشد که معمولاً اینگونه است، حضور این ترکیبات در آب نیز از طریق بررسی پارامتر کدورت قابل شناسایی نمی باشد. به همین منظور COD میتواند این موضوع را دقیق تر نشان دهد. عدم کدورت و رنگ در آب اولین قدم در انتخاب یک دمولسیفایر مناسب برای کاهش آلودگی آب میباشد، و برای شناسایی بیشتر آلودگی به روشهای تکمیلی می بایست مراجعه نمود.

جدول 3 ساختار دمولسیفایرهای مورد بررسی قرار گرفته

شماره نمونه	ساختار دمولسیفایر مصرفی	حلالیت در آب
1	رزین آلکوکسیله با ترکیبات دیسپرس شونده در فاز آبی	دیسپرس
2	رزین آلکوکسیله با ترکیبات امولسیون شونده در فاز آبی	امولسیون





انجمن مهندسی محیط زیست ایران



دانشگاه محیط زیست



وزارت صنعت، معدن و تجارت  
دفتر HSE



سازمان حفاظت محیط زیست



ستاد محیط زیست و توسعه پایدار  
شهرداری تهران

## پنجمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 5th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - 1390

3	رزین آلکوکسیله با ترکیبات غیر محلول در فاز آبی	نامحلول
4	رزین اتوکسیله با حلال آلی و ترکیبات غیر محلول در آب	بخش اعظم، نامحلول
5	رزین آلکوکسیله با حلال آلی	بخش اعظم، نامحلول بخشی محلول
6	دمولسیفایر با ترکیبات طبیعی و Biodegradable و اکتیواتور	محلول
7	دمولسیفایر با ترکیبات طبیعی و Biodegradable و ترکیبات شیمیایی اتوکسیله	محلول
8	ترکیبات شیمیایی اتوکسیله	محلول
9	ترکیبات اسید سولفونیک و اتوکسیله	محلول
10	پلیمرهای پروپیلن و اتیلن گلاکول و حلال	تا حد زیادی محلول
11	پلیمرهای رزینی و ترکیبات پلی ال	نامحلول
12	پلیمرهای رزینی	نامحلول
13	شاهد (بدون دمولسیفایر)	---



شکل 5 نمونه های نفتی دو فاز شده که تحت آزمایش قرار گرفته اند



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



دانشگاه محیط زیست



وزارت صنعت، معدن و تجارت  
دفتر HSE



سازمان حفاظت محیط زیست



ستاد محیط زیست و توسعه پایدار  
شهرداری تهران

## پنجمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 5th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - 1390



شکل 6 فازهای آبی استخراج شده از نمونه های نفت خام

جدول 4. Error! No text of specified style in document. شکل و رنگ ظاهری فاز آبی

شماره نمونه	شکل و رنگ ظاهری فاز آبی
1	زرد پر رنگ و دارای کدورت
2	بی رنگ و شفاف
3	بی رنگ و شفاف
4	زرد کم رنگ و دارای کدورت
5	بی رنگ و شفاف
6	بی رنگ و شفاف
7	زرد پر رنگ و شفاف
8	بی رنگ و شفاف
9	زرد رنگ و کمی کدر
10	تقریبا بی رنگ و کمی کدر
11	بی رنگ و شفاف
12	زرد کم رنگ و کدر
13	تقریبا بی رنگ و دارای ذرات معلق

6.2. نمک

در این تحقیق همچنین میزان نمک فاز آبی نیز اندازه گیری شد. نمک موجود در این بخش، معرف استخراج نمک از نفت خام می باشد که توسط آب و دمولسیفایر به فاز آبی منتقل شده است و این همان هدفی است که در مقیاس صنعتی در واحدهای نمکزدایی نفت خام مد نظر می باشد. نتایج این آنالیز در نمودار (1) آمده است. هر چه میزان نمک در آب بیشتر باشد بیانگر عملکرد بهتر دمولسیفایر در فرایند نمکزدایی می باشد.



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



دانشکده محیط زیست



وزارت صنعت، معدن و تجارت  
دفتر HSE



سازمان حفاظت محیط زیست

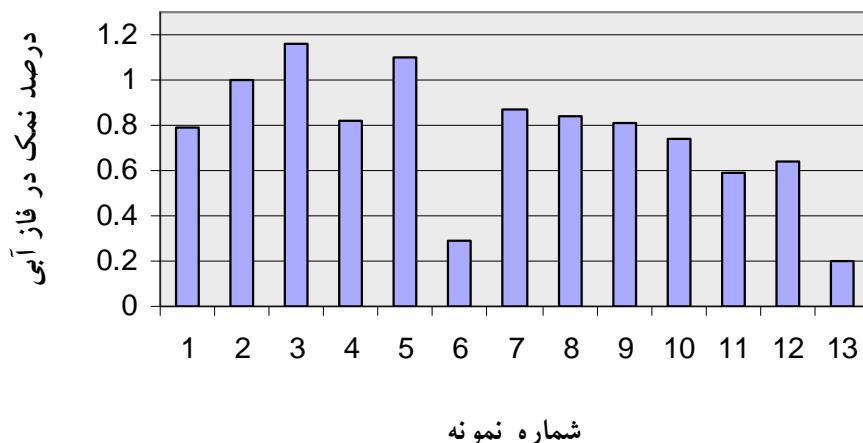


ستاد محیط زیست و توسعه پایدار  
شهرداری تهران

## پنجمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 5th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - 1390



نمودار 1- درصد نمک استخراج شده از فاز نفتی به فاز آبی در نمونه های مختلف

### COD 3.6

از آنجا که نفت خام ترکیبی از هیدروکربنهای سبک و سنگین، ترکیبات اشباع و غیر اشباع و همچنین آروماتیکها و ... می باشد، سمیت آن تا به حدی است که مانع رشد اکثر میکروارگانیسمها می شود. لذا آنالیز BOD با موضوعیت این مقاله توصیه نشده، خطای در آنالیز در اندازه گیری این پارامتر بالاست. لیکن اندازه گیری COD در فاز یکی از پارامترهای اساسی تعیین آلودگی زیست محیطی در فاز آبی می باشد. به همین منظور، از 13 نمونه مورد آزمایش، تست COD گرفته شد که نتایج آن در نمودار (2) آمده است.

از مشاهده نمودار (2) نکته جالبی مشخص میشود. نمونه شماره 13 که نمونه شاهد بوده و بدون دمولسیفایر می باشد دارای COD بیشتری از نمونه که حاوی دمولسیفایر است می باشد. این موضوع نشان می دهد که میتوان با انتخاب یک دمولسیفایر مناسب باعث شد تا ترکیبات شیمیایی کمتری حتی نسبت به زمانی که دمولسیفایر استفاده نمی شود وارد فاز آبی شده، آلودگی آب را به این طریق کاهش داد. اعداد بدست آمده در نمودار نشان می دهد که بعضی از دمولسیفایرهایی که همانکون در واحدهای نمکزدایی کشور مورد استفاده قرار میگیرند و از نظر نمکزدایی نتایج مطلوبی را در صنعت نفت ایفا می نمایند متاسفانه به شدت از نظر شیمیایی آب خروجی را آلوده می نمایند. توجه به این نکته در انتخاب فرمولاسیون دمولسیفایر مصرفی حائز اهمیت است که این مواد علاوه بر مطلوبیت در عملکرد نمکزدایی، از نظر آلودگی کاهش آب نیز میبایست مورد توجه قرار گیرند. استفاده از ترکیبات طبیعی زیست تخریب پذیر به همراه ترکیبات شیمیایی دیگر مانند نمونه شماره 7 که البته باید بهینه شود میتواند تا حد زیادی این هدف را تامین نماید.

### 4.6. اسیدیته

یکی دیگر از پارامترهایی که موجب اثرات نامطلوب محیطی می گردد "اسیدیته" آب نمک استخراج شده می باشد. اندازه گیری pH در نمونه های مورد نظر نشان داد که دمولسیفایرهای متفاوت، بر PH آب نمک خروجی نیز اثر دارند.



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



دانشگاه محیط زیست



وزارت صنعت، معدن و تجارت  
دفتر HSE



سازمان حفاظت محیط زیست



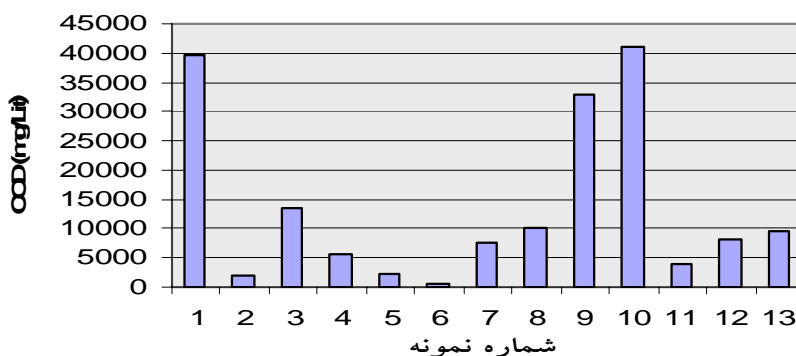
سازمان محیط زیست و توسعه پایدار  
شهرداری تهران

## پنجمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 5th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

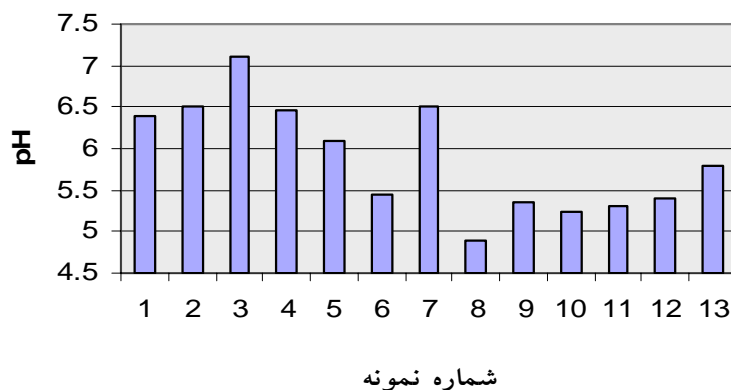
تهران - 1390

سوالی که در اینجا مطرح می شود این است که چگونه ممکن است استفاده از مقدار ناچیز 50ppm دمولسیفایر می تواند بر روی PH آب تاثیر داشته باشد. همانگونه که ذکر شد این تفاوت در نمودار (3) مشخص است.



نمودار 2- میزان COD در فاز آبی نمونه ها

جواب به این سوال را می توان اینگونه بیان نمود که PH اسیدی در فاز آبی نمونه شماره 13 که نمونه شاهد بوده و هیچ دمولسیفایری استفاده نشده نشان می دهد که مقداری از ترکیبات اسیدی موجود در نفت پس از اختلاط با آب در آب محلول بوده و به فاز آبی منتقل می شود. لذا اسیدیته آب نمک استخراج شده بر اثر ورود این ترکیبات اسیدی بالا می رود. استفاده از امولسیفایرهای مناسب باعث خواهد شد تا این ترکیبات به میزان کمتری وارد فاز آبی شوند و بالعکس استفاده نامناسب از آنها باعث خواهد شد تا اسیدیته آب بیشتر شده، اثرات مخرب زیست محیطی آن نیز افزایش یابد. این نمودار نشان می دهد که زرينه‌های آلکوکسیله که میزان حلالیت آنها در آب کم بوده و یا نامحلول هستند در PH مناسب تر آب تاثیر گذارتر هستند و دمولسیفایرهایی که حلالیت آنها در آب بیشتر است، و یا زرينه‌های پلیمری اسیدیته آب را افزایش می دهند. اسیدی بودن این حجم عظیم آب در واحد های نمکزدایی باعث استهلاک تجهیزات و در نهایت پس از انتقال به محیط زیست باعث تخریب خاک و اثرات جبران ناپذیر زیست محیطی میگردد.



نمودار 3- میزان PH در فاز آبی نمونه ها



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



دانشکده محیط زیست



وزارت صنعت، معدن و تجارت  
دفتر HSE



سازمان حفاظت محیط زیست



سناد محیط زیست و توسعه پایدار  
شهرداری تهران

## پنجمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 5th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - 1390

### 6.5. بحث و نتیجه گیری

می دانیم که نکته اساسی و اولیه برای فروش (صادرات) و پالایش نفت خام، نمکزدایی آن و کاهش میزان نمک در نفت، تا حد مجاز و قابل مصرف میباشد. در کنار این هدف اصلی میتوان با کمی توجه، حساسیت و البته تلاش از ترکیباتی به عنوان دمولسیفایر استفاده نمود که کمترین میزان آلودگی را در حجم عظیم آب خروجی از واحدهای نمکزدایی داشته، اثرات نامطلوب و جبران ناپذیر زیست محیطی را کاهش دهند. همچنین هزینه های سنگین تصفیه احتمالی را نیز می توان تا حد زیادی کاهش داد. در ایران مجموعه های تحقیقاتی، فعالیتهای زیادی را در جهت دسترسی به فرمولاسیون و سنتز دمولسیفایرهای مصرفی در کشور انجام داده اند لیکن این مقاله نشان داد که لزوم اجرای یک پروژه تحقیقاتی با نگرش حفظ محیط زیست و بهره گیری از فرمولاسیونی که علاوه بر هدف اصلی نمکزدایی، کمترین میزان آلودگی را در آب خروجی ایجاد نماید میبایست در دستور کار مجموعه های تحقیقاتی ذی صلاح قرار گیرد. این مقاله مقدمات این مسیر را برای محققان آتی روشن نمود که بهره گیری توامان از ترکیبات زیست تخریب پذیر و رزینهای آلکوکسیله نامحلول در آب میتواند علاوه بر کمیت نمکزدایی نفت در کیفیت آب خروجی نیز اثر مطلوب داشته باشد. نتایج بدست آمده نشان داد که استفاده از سورفکتانتهای محلول در آب به عنوان دمولسیفایر و یا ترکیبات کمکی در فرمولاسیون باعث استخراج ترکیبات نفتی به درون فاز آبی و در نتیجه افزایش آلودگی آب می شود، که این موضوع در تحقیقات آتی می بایست مد نظر قرار گیرد.

### 7. تقدیر و تشکر

در پایان این مقاله از راهنمایی و همکاری جناب آقای مهندس کوتی و مدیران و پرسنل عملیاتی واحدهای نمکزدایی اهواز 3 و مارون 4 از زیر مجموعه های شرکت ملی مناطق نفتخیز جنوب کمال تشکر را داشته، بدین وسیله از همکاری صمیمانه و خالصانه این عزیزان تقدیر می گردد. امید است به یاری خداوند متعال، زحمات ایشان در حفظ و استفاده بهینه از سرمایه های ملی، بیش از پیش مثمر ثمر باشد.

### 8. مراجع

- [1].Bhardwaj, A. and Hartland, S., *Studies On Build Up of Interfacial Film at The Crude Oil/Water Interface*. J. Dis. Sci. Tech., 19(4):465-473, (1998)
- [2].Ivanov I.B., and Kralchevcky, P.A. *Stability of Emulsion Under Equilibrium and Dynamic Conditions*. Coll. Surf. A. Physicochemical and Engineering Aspects. 128: 155-175, (1996).
- [3].Schramm, L. L. *Petroleum Emulsion*. In.: Schramm, L.L. *Emulsions Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. American Chemical Society, Washington DC. 1-45, (1992).
- [4]. Fingas,M., Fieldhouse, B., Bobra, M., and Tennyson, E. *The Physics and Chemistry of Emulsions*. Proceed Workshop on Emulsion. Marine Spill Response Corporation , Washington, DC, (1993).
- [5]. Selvarajan Radhakrisnan, Ananthasubramaniam Sivakumar and Robert A. M. *Aqueous Dispersion of an Oil Soluble Demulsifier For Breaking Crude Oil Emulsions*. (US Patent No. 6,294,093), (2001).
- [6].Gafonova, O.V. *Role of Asphaltenes and Resins in the Stabilization of Water- in-Hydrocarbon Emulsions*. The University of Calgary: MSc. Thesis., (2000).



انجمن مهندسی محیط زیست ایران



دانشگاه محیط زیست



وزارت صنعت، معدن و تجارت  
دفتر HSE



سازمان حفاظت محیط زیست



سازمان محیط زیست و توسعه پایدار  
شهرداری تهران

## پنجمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست

The 5th National Conference & Exhibition on Environmental Engineering

تهران - 1390

- [7]. Grace, R. *Commercial Emulsion Breaking*. In.: Schramm, L. L. *Emulsions Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. American Chemical Society, Washington DC. 313-338, (1992).
- [8]. Zaki, N.N., Manar Abd Raouf and Abdel Azim. *Propylene Oxide-Ethylene Oxide Block CoPolymer as Demulsifier for Water-In-Oil Emulsion- Effect of Molecular Weight and Hydrophilic-Lipophylic Balance on the Demulsification Efficiency*. Journal of Monatshefte fur Chemie. 127: 621-629, (1996).
- [9]. Bhattacharyya, B.R. *Water Soluble Polymer as Water-in-Oil Demulsifiers*. (US Patent 5,100,582), (1992).
- [10]. Bin Mat, Hanapi, *Study on demulsifier formulation for treating Malaysian crude oil emulsion*, Department of chemical engineering faculty of chemical and natural resources engineering, University technology Malaysia, 2006
- [11]. Aveyard, R., Binks, B.P., Fletcher, P.D.I. and Ye, X. *The Resolution of Emulsions, Including Crude Oil Emulsions, In Relation To HLB Behaviour*. In.: Sjoblom, J. (ed.). *Emulsions-A Fundamental and Practical Approach*. Kluwer Academic Publishers. Netherland. 97-110, (1992).
- [12]. Merchant, Jr. and Sylvia, M.L. *Water Based Demulsifier Formulation and Process for Its Use in Dewatering and Desalting Crude Hydrocarbon Oils*. (US Patent 4,737,265), (1988).
- [13]. Krawczyk, M.A. *Mechanisms of Demulsification*. Illinois Institute Of Technology: PhD Thesis, (1990).