

A comparison between a produced biosurfactant and conventional surfactants (CTAB, DTAB, SDS and SDBS) for heavy oil recovery

Rasoul Khademolhosseini*, Arezou Jafari^{1*},
Seyyed Mohammad Mousavi*, Mehrdad Manteghian*

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

Abstract

Research Subject: Nowadays, application of biosurfactants in microbial enhanced oil recovery (MEOR) have aroused much attention and several investigations have been conducted on this field. But their performance in comparison to synthetic surfactants in enhanced oil recovery has little been studied. Most of these researches are limited to comparison of one produced biosurfactant with only a chemical surfactant. To fill this gap, in this research, the potential use of a rhamnolipid type biosurfactant in MEOR was compared to several conventional synthesized surfactants: SDS, SDBS, CTAB and DTAB.

Research Approach: Since the main goal of this research is the comparison between produced biosurfactant and conventional chemical surfactants in oil recovery, several flooding tests were conducted and involved mechanisms were investigated. All of tests were conducted in an oil wet glass micromodel saturated with heavy oil at ambient condition. Injected solutions were prepared at critical micelle concentration of surfactants. During the flooding tests, high quality pictures were taken with a camera connected to the computer to monitor the motion of injected solution in the micromodel.

Main Results: 40% oil recovery was achieved after biosurfactant flooding while SDBS, SDS, CTAB and DTAB resulted 36%, 34%, 32% and 29% oil recovery, respectively. For mechanistic study, the surface tension (ST) and viscosity measurements were performed and contact angle was determined. The surface tension reduction, wettability alteration towards more water-wet condition and increasing the ratio of injected fluid viscosity to oil viscosity were dominant mechanisms. The rhamnolipid was more effective than other surfactants in reduction of surface tension and altering the wettability towards favorable water-wet conditions. It decreased the surface tension of water from 72 to 28 mN/m, which was the least comparing to other surfactants and increased the capillary number about 19.4 times greater than in water flooding. Additionally, it changed the contact angle from 106 to 6, 94.3%, the widest change among applied surfactants.

Keywords

Enhanced oil recovery
Surfactants
Biosurfactants
Rhamnolipid
Surface tension

*To whom correspondence should be addressed:
lajafari@modares.ac.ir

مقایسه عملکرد ماده فعال سطحی زیستی تولید شده (رامنولیپید) و مواد فعال سطحی متداول (SDS، DTAB، CTAB و SDBS) در ازدیاد برداشت نفت

پژوهش‌های کاربردی
مهندسی شیمی - پلیمر

رسول خادم‌الحسینی^{*}، آرزو جعفری^{۱*}، سید محمد موسوی^{*}، مهرداد منطقیان^{*}
^{*} دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

فصلنامه علمی - پژوهشی بین‌رشته‌ای

سال سوم، شماره ۱، نسخه ۱،

بهار ۱۳۹۸، صفحه ۸۰-۶۹

چکیده

در سالیان اخیر مطالعات زیادی در مورد استفاده از مواد فعال سطحی در زمینه افزایش برداشت از مخازن نفتی انجام شده است؛ ولی تا کنون تحقیقات اندکی در مورد مقایسه عملکرد مواد فعال سطحی زیستی و شیمیایی صورت گرفته است که عموماً شامل مقایسه عملکرد ماده فعال سطحی زیستی با ماده فعال سطحی شیمیایی بوده و مطالعات جامعی در این زمینه انجام نشده است. لذا در این تحقیق کارایی انواع مواد فعال سطحی با تزریق در میکرومدل شیشه‌ای بررسی شد.

با کشت سویه سودوموناس آئروژینوزا HAK01 در محیط کشت تخصصی، ماده فعال سطحی زیستی رامنولیپیدی تولید، جداسازی و شناسایی شد و پایداری آن در محیط شور بررسی گردید. سپس محلول این ماده به همراه محلول مواد فعال سطحی SDS، SDBS، CTAB و DTAB (در غلظت بحرانی میسل) در آزمون‌های سیلابزنی میکرومدل استفاده شدند. در این تحقیق برای نخستین بار کارایی رامنولیپید تولیدی در ازدیاد برداشت نفت بررسی شد. از آزمون‌های گرانشی، کشش سطحی و بین سطحی و همچنین آزمون زاویه تماس برای بررسی مکانیسم‌های حاکم بر فرایند استفاده شد.

استفاده از مواد فعال سطحی فوق سبب افزایش میزان برداشت نفت در مقایسه با سیلابزنی آب گردید. رامنولیپید، SDBS و SDS به ترتیب با ۴۰٪، ۳۶٪ و ۳۴٪ بازدهی، بیشترین میزان برداشت را به خود اختصاص دادند. رامنولیپید تولیدی با کاهش کشش سطحی آب به ۲۸ mN/m عملکرد بهتری در مقایسه با سایر مواد فعال سطحی داشت. همچنین این مواد سبب تغییر ترشوندگی از حالت نفت دوست به آب دوست شدند؛ به طوری که رامنولیپید با تغییر زاویه تماس از ۱۰۶ به ۹۴٫۳٪ تغییر، بهترین عملکرد را در بین مواد فعال سطحی فوق داشت. SDS، SDBS، CTAB و DTAB به ترتیب با ۹۲٫۰٪، ۸۸٫۹٪ و ۸۶٫۶٪ تغییر در رده‌های بعدی قرار گرفتند. کاهش کشش بین سطحی و تغییر ترشوندگی، سازوکارهای اصلی حاکم بر فرایند بودند. بر اساس نتایج به دست آمده رامنولیپید تولید شده از توانایی بالایی در زمینه برداشت نفت برخوردار بوده و موثرتر از سایر مواد فعال سطحی در این زمینه عمل کرد.

واژه‌های کلیدی

ازدیاد برداشت نفت
ماده فعال سطحی
ماده فعال سطحی زیستی
رامنولیپید
کشش سطحی

* مسئول مکاتبات:

ajafari@modares.ac.ir

۱ مقدمه

به دلیل محدود بودن مخازن نفت سبک در دنیا، افزایش برداشت نفت از مخازن نفت سنگین مورد توجه قرار گرفته است. در فرایند برداشت اولیه از مخازن نفت سنگین فقط امکان بازیابی حدود ۵ درصد نفت وجود دارد که با استفاده از روش‌های برداشت ثانویه این میزان به حدود ۱۰-۱۵ درصد می‌رسد [۱-۳]. یکی از روش‌های موثر در افزایش برداشت نفت، استفاده از مواد فعال سطحی است. با تزریق این مواد و استفاده از سازوکارهای حاکم بر این فرایند می‌توان میزان نفت بیشتری را از درون مخازن بازیابی نمود. با توجه به اینکه ازدیاد برداشت از مخازن نفتی با استفاده از فناوری زیستی از روش‌های نوین در جهت افزایش تولید نفت از مخازن است، استفاده از مواد فعال سطحی زیستی در سالیان اخیر مورد توجه ویژه قرار گرفته است. این مواد همانند مواد فعال سطحی شیمیایی دارای یک بخش آب دوست و یک بخش آب گریز هستند [۴-۸]. قسمت آب گریز مولکول، معمولاً از زنجیر بلند اسیدهای چرب یا اسیدهای چرب هیدروکسیل تشکیل شده است. بخش آب دوست هم می‌تواند کربوهیدرات، آمینواسید، اسیدکربوکسیلیک یا الکل باشد. زیست تخریب پذیری بالا، سمیت کمتر، قابلیت تولید از منابع تجدیدپذیر و قدرت سازگاری بالا در شرایط سخت محیطی (مانند دما و شوری بالای محیط) از مزایای مواد فعال سطحی زیستی نسبت به مواد فعال سطحی شیمیایی است. مقدار غلظت بحرانی میسل این مواد در مقایسه با مواد فعال سطحی شیمیایی کمتر است و در برخی موارد این میزان به ۱۰ برابر کم‌تر هم می‌رسد و لذا برای حداکثر میزان کاهش کشش سطحی، مقدار کم‌تری از آن‌ها لازم است. گلیکولیپیدها نوعی از مواد فعال سطحی زیستی محسوب می‌شوند که از بخش قندی (رامنوز) و بخش چرب تشکیل می‌شوند. رامنولیپیدها از جمله مواد فعال سطحی زیستی گلیکولیپیدی هستند. دم آب گریز این ترکیبات، شامل زنجیر اسید چرب است که گروه کربوکسیلیک اسید آزاد آن به رامنولیپید ماهیت آنیونی

می‌دهد [۸-۱۰]. در سال‌های اخیر، مطالعات گسترده‌ای در زمینه استفاده از مواد فعال سطحی زیستی در ازدیاد برداشت نفت صورت گرفته است [۱۰-۱۲] ولی در مورد مقایسه عملکرد این مواد با چند ماده فعال سطحی شیمیایی در زمینه ازدیاد برداشت نفت تحقیقاتی صورت نگرفته است و مطالعات انجام شده نیز شامل مقایسه ماده فعال سطحی زیستی با ماده فعال سطحی شیمیایی است [۱۳]. لذا وجود تحقیق جامع در زمینه مقایسه عملکرد این مواد با یکدیگر ضروری است. هدف از این تحقیق بررسی تأثیر و سازوکار رامنولیپید تولیدی از سویه *Pseudomonas aeruginosa* HAK01 در فرایند ازدیاد برداشت نفت و مقایسه آن با عملکرد چند ماده فعال سطحی شیمیایی متداول است. همچنین این رامنولیپید برای نخستین بار در فرایند ازدیاد برداشت نفت مورد مطالعه قرار می‌گیرد و بررسی عملکرد آن می‌تواند ارائه دهنده اطلاعات مفیدی در زمینه نقش آن در صنعت نفت باشد.

۲ مواد و روش آزمایشگاهی

۲-۱ مواد

برای نفت دوست کردن میکرومدل از تولوئن، تری کلرو متیل سیلان، هیدروکسید سدیم و متانول و برای انجام آزمایشات سیلاب زنی از نفت خام میدان آزادگان شمالی (درجه API برابر ۱۹,۵، گرانشی برابر ۲۴۲ سانتی پواز در دمای ۲۵ °C و مقدار گوگرد ۴,۹۲ درصد وزنی) استفاده شد. مشخصات مواد به کار رفته در این تحقیق در جدول ۱ ارائه شده است.

۲-۲ روش‌های آزمایشگاهی

۲-۲-۱ جداسازی ماده فعال سطحی زیستی

سویه در محیط کشت تخصصی [۱۴] و در دمای ۳۰ °C درجه سانتی‌گراد در ارلن کشت داده شد. پس از شش روز محلول داخل ارلن، درون دستگاه سانتریفیوژ یخچال‌دار، دمای ۴ °C، دور ۷۰۰۰ rpm و مدت زمان ۱۵ دقیقه، قرار گرفت تا جرم میکروبی به طور کامل از آن

جدول ۱ مشخصات مواد فعال سطحی مورد استفاده در تحقیق

Table 1. Properties of rhamnolipid and surfactants used in this research

Surfactant Type	Rhamnolipid	Sodium Dodecyl Sulfate	Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate	Cetyl trimethyl ammonium bromide	Dodecyl trimethyl ammonium bromide
Abbreviation	-	SDS	SDBS	CTAB	DTAB
Company	-	Merck	Sigma-Aldrich	Merck	Sigma-Aldrich
CMC (mg/L)	120	2364	656	380	3390

نفت خام برای تعیین میزان فعالیت رامنولپید تولیدی در محیط شور نیز انجام شد.

۲-۲-۴ آزمون های سیلاب زنی

مشخصات میکرومدل پنج نقطه‌ای مورد استفاده در این تحقیق به شرح زیر است: تخلخل ۳۸٪، حجم متخلخل ۰٫۲۲ میلی لیتر، تراوایی ۸۹۰ میلی داری و عمق متوسط ۰٫۰۶ میلی متر [۱۶]. شکل ۱ طرح واره دستگاه تزریق سیال را نشان می دهد. در ابتدا میکرومدل، نفت دوست و با تولوئن شسته شد [۱۶] و سپس با نفت (۳ میلی لیتر بر ساعت) اشباع شد. پمپ تزریق سرنگی (مدل HPM، شرکت فناوران نانومقیاس) برای اشباع میکرومدل از نفت و تزریق سیالات به کار رفت. سپس سیال با دبی ۰٫۰۵ میلی لیتر بر ساعت تزریق شد که بیانگر سرعت سیال در مخازن نفتی، ۱٫۲ فوت در روز، است [۱۷]. یک دوربین با کیفیت عکس برداری بالا (Canon EOS 7D) به رایانه متصل شد تا هم زمان با انجام آزمایش ها و در بازه زمانی معین (۲ دقیقه) از حرکت سیال درون میکرومدل، عکس گرفته و آن ها را به رایانه منتقل کند. با استفاده از نرم افزار فتوشاپ، میزان بازیافت نهایی نفت به دست آمد. تمام آزمون ها در شرایط محیط و در غلظت بحرانی میسل با دوبرار تکرار، انجام و میانگین نتایج گزارش شده است.

۳ نتایج و بحث

۳-۱ شناسایی ماده فعال سطحی زیستی تولید شده

شکل ۲-الف آزمون طیف سنجی فرسرخ ماده فعال سطحی تولیدی را نشان می دهد. گروه های عاملی

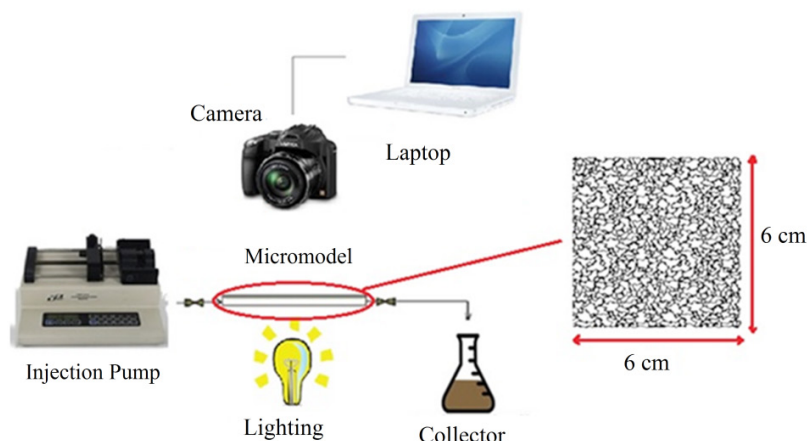
جدا شود. محلول حاوی ماده فعال سطحی زیستی، داخل بشر ریخته و pH آن در مقدار ۲ تنظیم و یک شب در دمای ۴ °C نگه داری شد. سپس به مدت ۱۵ دقیقه درون دستگاه سانتریفیوژ یخچال دار، دمای ۴ °C و دور ۱۲۰۰۰ rpm قرار گرفت [۱۵]. سپس مقداری اتیل استات به رسوب جدا شده، اضافه و پس از چند مرتبه استخراج با حلال با استفاده از آن جدا شده و ماده فعال سطحی زیستی خام به دست آمد.

۲-۲-۲ تهیه محلول

برای تهیه محلول های مورد نظر مقدار لازم از ماده فعال سطحی به وسیله ترازوی دیجیتال، توزین و به آب مقطر اضافه شد. سپس محلول به مدت ۱۰ تا ۱۵ دقیقه توسط همزن مغناطیسی و با دور ۳۰۰ rpm هم زده شد.

۲-۲-۳ آزمایش محلول های تهیه شده

گرانروی محلول با استفاده از دستگاه گرانروی سنج بروکفیلد در دمای ۲۵ °C اندازه گیری شدند. هر آزمون، دوبرار انجام شده و میانگین داده های حاصل گزارش شده است. برای انجام زاویه تماس ابتدا پنج سطح شیشه ای نفت دوست شده و سپس یک قطره از محلول های مورد نظر روی این سطوح قرار داده شد. سپس به مدت ۱۰ دقیقه و در فواصل زمانی یک دقیقه ای به طور پیوسته از این قطرات عکس گرفته شد. کشش سطحی محلول های فوق به روش قطره آویزان و با استفاده از دستگاه VIT-ES30 ساخت شرکت فناوری ازدیاد برداشت فارس تعیین شد. آزمایش جابجایی



شکل ۱ طرح‌واره دستگاه تزریق سیال به میکرومدل

Fig. 1 Schematic of used setup for micromodel flooding tests

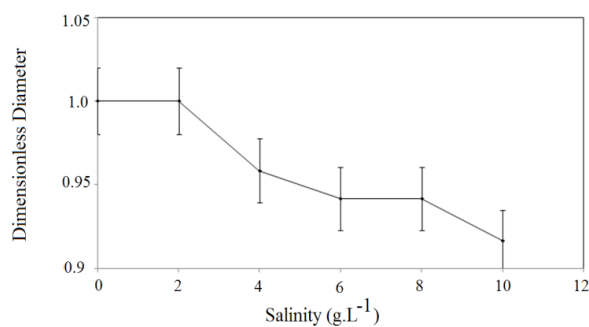
مشخص است، رامنولیپید تولیدی در غلظت‌های ۸٪ و ۱۰٪ نمک به ترتیب حدود ۹۴٪ و ۹۲٪ از میزان فعالیت خود را حفظ کرده است که بیانگر پایداری خوب آن در محیط شور است.

۲-۳ آزمون‌های سیلاب‌زنی

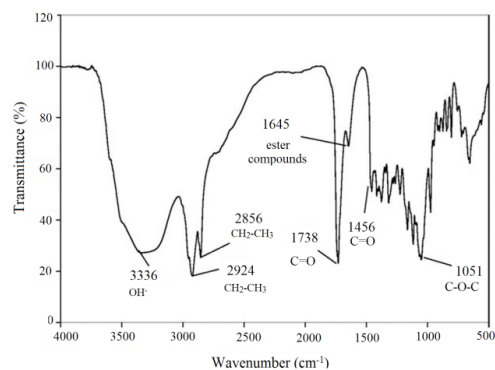
نتایج به صورت نمودار میزان بازیافت نفت برحسب حجم سیال تزریقی و زمان بدون بعد در شکل ۳ ارائه شده است.

با توجه به این شکل، میزان بازیافت نهایی نفت در سیلاب‌زنی‌های ماده فعال سطحی زیستی و مواد فعال

تشکیل‌دهنده ساختار ماده فعال سطحی زیستی، روی شکل نشان داده شده است. عدم وجود قله در محدوده 1552 cm^{-1} و 3422 cm^{-1} و 3245 cm^{-1} حاکی از عدم وجود گروه آمین و پیوند N-H است. نتایج، بیانگر رامنولیپیدی بودن ماده فعال سطحی تولیدی است. پایداری محلول رامنولیپید در محیط شور در شکل ۲-ب ارائه شده است. در آزمایش جابجایی نفت خام، قطر ناحیه شفاف ایجاد شده به عنوان معیار فعالیت سطحی، اندازه‌گیری شد. قطر بی بعد به صورت نسبت قطر ناحیه شفاف ایجاد شده در هر آزمون به حداکثر قطر ایجاد شده در آزمون‌ها تعریف شده است. همان‌گونه که از شکل



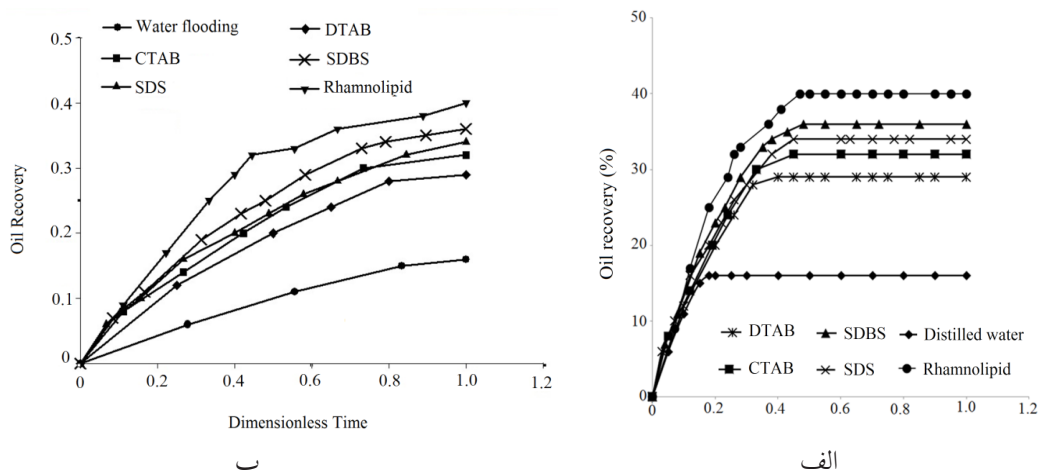
ب



الف

شکل ۲ الف- طیف فرسرخ رامنولیپید تولیدی ب- پایداری رامنولیپید در محیط شور

Fig. 2 a) FTIR spectrum profile of produced rhamnolipid by pseudomonas aeruginosa HAK01. b) The effect of salinity on the stability of rhamnolipid.



شکل ۳ میزان بازیافت نفت الف- برحسب حجم سیال تزریقی ب- برحسب زمان بدون بعد
Fig 3. Oil recovery versus a) pore volumes of injected fluid b) dimensionless time

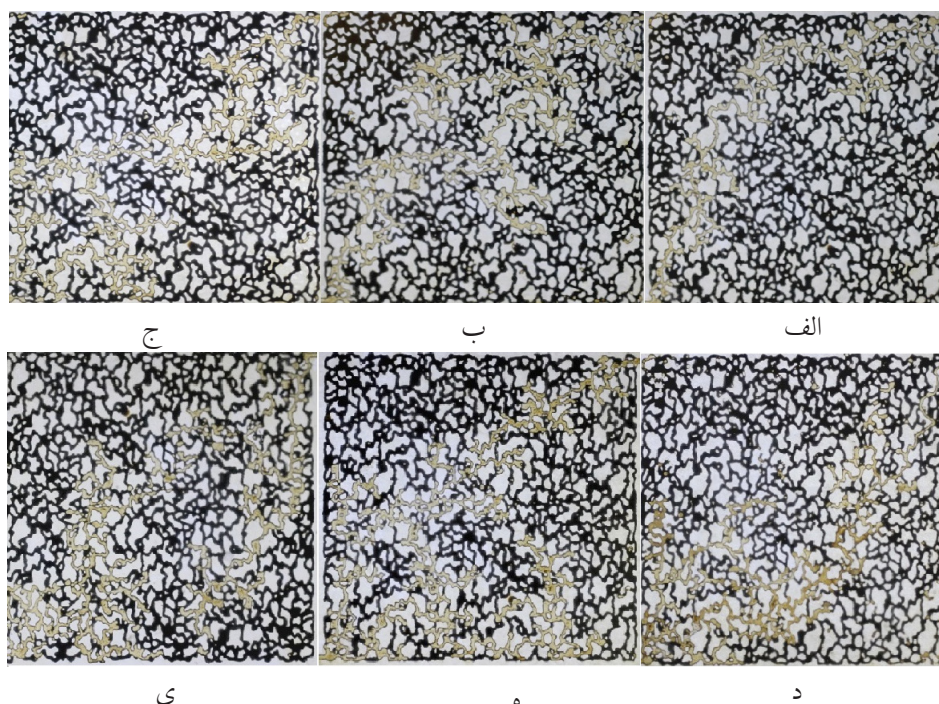
نفت به ترتیب مربوط به سیلاب زنی آب، ۱۶٪، و محلول رامنولپید، ۴۰٪ است و محلول های SDBS و SDS به ترتیب با ۳۶٪ و ۳۴٪ در رده های بعدی قرار دارند. شکل ۴ تصاویر میکروسکوپی سیلاب زنی، محلول های فوق را نشان می دهد. شکل الف، نشان دهنده الگوی جریان در فرایند سیلاب زنی آب است. با توجه به شکل، آب تزریقی با حجم اندکی از نفت در تماس است، جبهه جریان، پخش شدگی عرضی بسیار کمی داشته و تمایل آن برای نفوذپذیری بسیار ناچیز است. با باز شدن مسیری به سمت قسمت خروجی محیط متخلخل، آب از این مسیر برای گذر از بستر متخلخل

سطحی شیمیایی از مقدار آن در سیلاب زنی آب بیشتر است که بیانگر نقش موثر این مواد در فرایند برداشت نفت است. در شکل ۳- ب روند برداشت نفت برحسب زمان بدون بعد، نسبت زمان در آن مقطع به زمان متناظر با برداشت نهایی نفت به دست آمده در آن آزمون، ارائه شده است. با توجه به شکل، سیلاب زنی های آب و محلول رامنولپید به ترتیب کم ترین و بیش ترین روند افزایش برداشت نفت را دارند. زمان میان شکنی، میزان برداشت نفت در زمان میان شکنی و نیز میزان برداشت نهایی نفت در هریک از سیلاب زنی های فوق در جدول ۲ ارائه شده است. کم ترین و بیش ترین میزان برداشت نهایی

جدول ۲ میزان برداشت نفت و زمان میان شکنی در آزمون های سیلاب زنی

Table 2. oil recovery factor and breakthrough (BT) time of flooding tests

	Solution					
	Distilled Water	DTAB	CTAB	SDS	SDBS	Rhamnolipid
BT time (PV*)	0.18	0.32	0.33	0.38	0.38	0.37
BT time (minute)	51	84	87	100	100	98
Oil recovery @ BT time	16	28	30	32	34	36
Final Oil recovery	16	29	32	34	36	40



شکل ۴ الگوی جریان در فرایند سیلاب زنی الف- آب ب- DTAB ج- CTAB د- SDS ه- SDBS ی- رامنولپید

Fig 4. Oil displacement pattern in flooding of (a) Distilled water (b) DTAB (c) CTAB (d) SDS (e) SDBS (f) Rhamnolipid

بخش بیشتری را در میکرومدل، در مقایسه با حالت های قبل، جاروب کند و لذا نفت بیشتری را در مسیر حرکت خود جابجا می کند. شکل ی الگوی حرکت جریان در سیلاب زنی با رامنولپید را نشان می دهد. در این حالت، مانند شکل های د و ه جبهه سیال پخش شده است و مسیر بیشتری را در مسیر خود جابجا کرده است. شکل ۵ تصاویر میکروسکوپی سیلاب زنی آب و محلول مواد فعال سطحی فوق را نشان می دهد. رنگ های مشکی و کرم به ترتیب مشخص کننده نفت و سیال تزریقی هستند. شکل الف مقطعی از میکرومدل را پس از سیلاب زنی DTAB نشان می دهد.

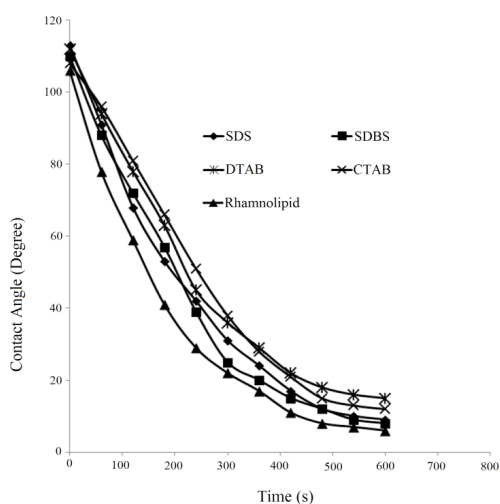
در این شکل قسمت عمده نفت از روی دیواره جاروب شده است ولی هنوز لایه نازکی از نفت به دیواره حفرات چسبیده است. در شکل ب تزریق محلول SDBS سبب کاهش بیشتر ضخامت لایه نفتی شده که بیانگر تأثیر مثبت این ماده فعال سطحی در تغییر ترشوندگی است. شکل ج همان وضعیت شکل

استفاده می کند. لذا قسمت عمده نفت درون میکرومدل در معرض جبهه سیال تزریقی واقع نشده که منجر به کاهش بازده جاروب و لذا میزان پایین برداشت نفت می شود. در فرایند سیلاب زنی محلول های DTAB و CTAB (شکل های ب و ج) سیال تزریقی، مسیر بیشتری را در میکرومدل طی می کند و با حجم بیشتری از نفت به تله افتاده در تماس است که منجر به میزان بیشتری از برداشت نفت، در مقایسه با تزریق آب می شود.

افزوده شدن مواد فعال سطحی به آب مقطر سبب افزایش گرانیروی سیال تزریقی و بهبود نسبت تحرک دو فاز می شود. این امر سبب تعویق زمان میان شکنی شده و محلول تزریقی می تواند به نقاط کم تراوا نفوذ کند. لذا توسعه جانبی جبهه سیال تزریقی بیشتر و حرکت آن پیوسته تر شده که خود باعث افزایش بازده جاروب و افزایش میزان برداشت نفت می شود. در فرایند سیلاب زنی با SDS و SDBS (شکل های د و ه) جبهه سیال تزریقی، تمایل بیشتری به پخش شدن دارد و توانسته

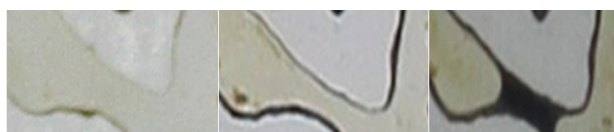
کرده و میان‌شکنی به تعویق افتد که در نتیجه میزان برداشت نفت، افزایش می‌یابد. همچنین نتایج به دست آمده از آزمون زاویه تماس در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل، با گذشت زمان، زاویه تماس قطرات، کاهش پیدا کرده و در نهایت به مقدار تقریباً ثابتی می‌رسد. این رفتار، بیانگر تغییر ترشوندگی سطح شیشه‌ای از نفت دوست به شدیداً آب دوست بوده که در فرایند ازدیاد برداشت نفت، بسیار مطلوب و مورد نیاز است. در آزمون محلول رامنولیپید، پس از سپری شدن ۱۰ دقیقه مقدار زاویه تماس از ۱۰۶ درجه در لحظه صفر (بلافاصله پس از قرار دادن قطره روی سطح شیشه‌ای) به ۶ درجه رسیده و در این مقدار تقریباً ثابت می‌ماند؛ درحالی‌که برای محلول‌های SDS و SDBS مقدار زاویه تماس نهایی به ترتیب به ۹ و ۸ درجه می‌رسد.

شکل ۷ وضعیت نهایی قطره محلول‌های مواد فعال سطحی و رامنولیپید را روی سطح شیشه‌ای نشان می‌دهد. بیش‌ترین میزان تغییر زاویه تماس مربوط به محلول رامنولیپید با ۹۴,۳٪ است و محلول‌های SDS و SDBS به ترتیب با ۹۲,۷٪ و ۹۲,۰٪ درصد تغییر در رده‌های دوم و سوم قرار دارند.



شکل ۶ تأثیر محلول‌های مواد فعال سطحی و رامنولیپید بر زاویه تماس سطح شیشه‌ای

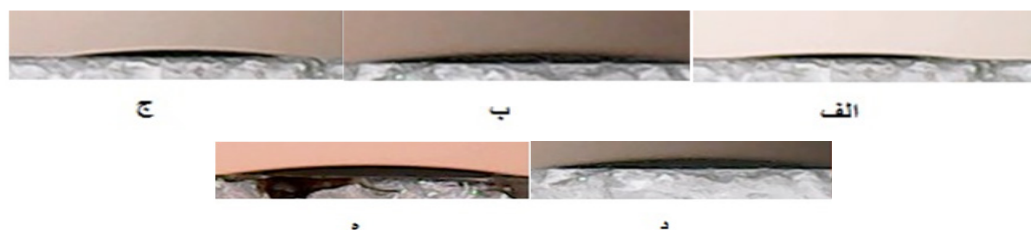
Fig 6. The Effect of surfactant and rhamnolipid solutions on contact angle of an oil-wet glass surface



شکل ۵ تغییر ضخامت لایه نفتی برای تزریق سیال الف- DTAB ب- SDBS ج- رامنولیپید تولیدی

Fig 5. Oil thickness on the walls of micromodel after injection of a) DTAB b) SDBS c) Produced rhamnolipid

ب را پس از سیلاب زنی رامنولیپید تولیدی نشان می‌دهد. با توجه به شکل، رامنولیپید تزریقی لایه نفتی را تقریباً به‌طور کامل از جداره جدا کرده و سیال تزریقی با جداره تماس پیدا کرده است و می‌توان بیان کرد که ترشوندگی محیط متخلخل، در مقایسه با سایر مواد فعال سطحی، به میزان بیشتری به سمت آب دوست تغییر کرده است که سبب افزایش میزان باز یافت نفت شده است. برای بررسی دقیق‌تر سازوکارهای حاکم بر فرایند، نتایج آزمون‌های گرانیروی، کشش سطحی و بین سطحی و زاویه تماس مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرد. گرانیروی محلول‌های تهیه شده از رامنولیپید SDS، CTAB و SDBS به ترتیب برابر با ۱,۸، ۲,۲، ۲,۲ و ۱,۸ سانتی‌پواز به دست آمد. دستگاه، گرانیروی آب در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد را ۱ سانتی‌پواز نشان می‌دهد. محلول‌های SDS و CTAB با ۱۲۰ درصد و محلول رامنولیپید تولیدی با ۸۰ درصد به ترتیب بیش‌ترین و کم‌ترین میزان تغییر در گرانیروی محلول را داشتند. در فرایند سیلاب زنی آب، به دلیل پایین بودن گرانیروی آب در مقایسه با نفت محبوس، نسبت تحرک مناسبی حاصل نمی‌شود. در نتیجه سرعت جبهه سیال تزریقی بالا است، سیال فرصت نفوذ به سایر مناطق را ندارد و در کوتاه‌ترین مسیر خود را به نقطه انتهایی می‌رساند. این امر باعث میان‌شکنی سریع و به‌دنبال آن کاهش میزان برداشت نفت می‌شود. در سیلاب زنی مواد فعال سطحی، افزایش گرانیروی سیال تزریقی با بهبود نسبت تحرک، باعث می‌شود که جبهه سیال، کندتر حرکت



شکل ۷ وضعیت پایدار قطره محلول مواد فعال سطحی روی شیشه‌ای پس از ده دقیقه الف- رامنولپید ب- SDBS ج- SDS د- CTAB ه- DTAB

Fig 7. Contact angle measurement on the glass surface after ten minutes a) rhamnolipid b) SDBS c) SDS d) CTAB e) DTAB

بیشتری به نفت درجا داشته، مسیر بیشتری را برای حرکت در بستر متخلخل طی می‌کند و در نتیجه میزان برداشت نفت افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج به دست آمده CTAB در مقایسه با DTAB قابلیت بیشتری در کاهش کشش سطحی دارد. هر دو ماده فعال سطحی از سر قطبی یکسان برخوردارند ولی دم هیدروکربنی CTAB تعداد ۴ اتم کربن بیشتر از دم هیدروکربنی DTAB دارد و لذا طول زنجیر هیدروکربنی در مولکول CTAB بیشتر از طول آن در مولکول DTAB است که سبب بروز آب‌گریزی بیشتر در مولکول CTAB می‌شود. این امر باعث می‌شود تا مولکول CTAB برای جذب از توده سیال به سطح مشترک آب / هوا تمایل بیشتری داشته باشد و آسان‌تر خود را به سطح مشترک برساند. این امر به معنای انرژی لازم کم‌تر برای آوردن مولکول CTAB به سطح مشترک است و در نتیجه کشش سطحی آب، کاهش بیشتری می‌یابد. از سوی دیگر تأثیر SDBS بر کاهش کشش سطحی بیشتر از تأثیر SDS است. علت این امر در وجود حلقه بنزنی در ساختار SDBS است. برهم‌کنش بین آب و سر قطبی ماده فعال سطحی نقش تعیین‌کننده‌ای در کاهش کشش سطحی دارد. به دلیل قطبی بودن مولکول آب، برهم‌کنش بین آب و ماده فعال سطحی عمدتاً تابع توزیع اتم‌های قطبی است. در مولکول SDS سه اتم اکسیژن موجود در گروه SO_3^- قطبی هستند که به سهم خود سبب افزایش بار اتم گوگرد می‌شوند. ضمن اینکه وجود یک اتم اکسیژن دیگر بین زنجیر آلکیل و گروه SO_3^- سبب افزایش

نتایج فوق، تأییدکننده این مطلب است که محلول رامنولپید در مقایسه با سایر محلول‌های مورد آزمایش، توانایی بیشتری در آب‌دوست کردن سطح شیشه‌ای داشته است. هرچند که تفاوت این محلول با محلول مواد فعال سطحی آنیونی SDBS و SDS زیاد نیست. با تزریق محلول ماده فعال سطحی به میکرومدل، قسمت آب‌گریز مولکول‌های این مواد با سطح نفت‌دوست شده میکرومدل تماس پیدا کرده و سر آب‌دوست آن در فاز آبی قرار می‌گیرد. این امر سبب افزایش برهم‌کنش دیواره سطح میکرومدل و فاز آبی شده و در نتیجه از برهم‌کنش دیواره سطح میکرومدل و فاز نفتی کاسته می‌شود. این پدیده سبب تغییر ترشوندگی سطح به سمت آب‌دوست شده و نتیجه آن جدا شدن نفت چسبیده به جداره و بازیافت آن است. کشش سطحی آب و محلول‌های تهیه شده از رامنولپید، SDBS، SDS، CTAB و DTAB، به ترتیب برابر با ۲۸، ۳۰، ۳۳، ۳۴ و ۳۵ mN/m به دست آمد. با توجه به داده‌های فوق، رامنولپید تولیدی بیش‌ترین کاهش را در کشش سطحی آب، معادل با ۶۱٫۱٪، ایجاد کرد. در فرایند تزریق محلول‌های مواد فعال سطحی، مولکول‌های این مواد در سطح مشترک نفت و آب تزریقی قرار می‌گیرند و کشش بین سطحی نفت و آب را کاهش می‌دهند. این امر سبب کاهش فشار موینگی در داخل منافذ و حفرات شده و این امکان فراهم می‌شود که محلول به‌سادگی به داخل حفرات نفوذ کرده و نفت به تله افتاده در این مناطق را جابجا کند. بدین ترتیب، سیال تزریق شده دسترسی

مواد فعال سطحی به کار رفته دارد. این موارد سبب می شود که رامنولپید در زمینه کاهش کشش سطحی و تغییر ترشوندگی، کارایی بهتری نسبت به سایر مواد داشته باشد که نتیجه آن دستیابی به بیشترین میزان برداشت نفت است. کشش بین سطحی محلول های فوق با نفت نیز به دست آمده است. کشش بین سطحی آب مقطر با نفت برابر $26,9 \text{ mN/m}$ به دست آمد. همچنین عدد موینگی در هر یک از آزمون های فوق محاسبه شده است. شایان ذکر است که عدد موینگی، نسبت نیروهای گرانشی به موین است و به صورت زیر تعریف می شود [7]:

$$N_c = \frac{U\mu}{\sigma} \quad (1)$$

که N_c عدد موینگی، U سرعت جریان، μ گرانشی و σ کشش بین سطحی نفت و محلول تزریق شده است. مواد فعال سطحی با کاهش کشش بین سطحی سبب کاهش نیروهای موین و افزایش عدد موینگی می شوند و لذا به آسانی به داخل حفرات و منافذ بستر متخلخل نفوذ کرده و به دنبال آن، نفت محبوس بیشتری را آزاد می کنند. خلاصه نتایج آزمون های فوق در جدول ۳ ارائه شده است.

بار اتم گوگرد و اتم کربن متصل به اکسیژن می شود. این موارد سبب قطبیت قابل توجه سر مولکول SDS می شود. در مولکول SDBS، همانند مولکول SDS، سه اتم اکسیژن موجود در گروه SO_3^- بار اتم گوگرد را افزایش می دهند ولی برخلاف مولکول SDS بین زنجیر آلکیل و گروه SO_3^- به جای اتم اکسیژن، حلقه بنزنی قرار گرفته است. افزوده شدن حلقه بنزنی میزان قطبیت این ماده فعال سطحی را نسبت به SDS افزایش می دهد که به نوبه خود سبب افزایش قابل توجه اثرات متقابل بین سر قطبی ماده فعال سطحی با مولکول آب می شود. این امر سبب کاهش بیشتر کشش سطحی آب، در مقایسه با SDS و همچنین CTAB و DTAB می شود. برخلاف مواد فعال سطحی شیمیایی به کار رفته در این تحقیق که بخش آب گریز آن ها به صورت زنجیر خطی مستقیم است، بخش آب گریز رامنولپید تولیدی از سه زنجیر تشکیل شده است. این امر سبب افزایش حجم قسمت آب گریز و نفوذ بهتر و موثرتر آن در فاز نفتی و برهم کنش بهتر با آن می شود. همچنین بخش قطبی رامنولپید به دلیل حضور اکسیژن و گروه های متعدد هیدروکسیل، برهم کنش بهتری با آب، در مقایسه با سایر

جدول ۳ زاویه تماس شیشه و قطره محلول، گرانشی و کشش سطحی محلول های مورد آزمایش و میزان تغییرات آن ها

Table 3. Results of contact angle measurements, viscosity and IFT tests of injected solutions

Solution	Rhamnolipid	SDBS	SDS	CTAB	DTAB
Initial contact angle	106	110	113	108	112
Final contact angle	6	8	9	12	15
contact angle variation (%)	94.3	92.7	92.0	88.9	86.6
Viscosity (cp)	1.8	2.2	2.0	2.2	1.9
Viscosity variation (%)	80	120	100	120	90
Surface Tension (ST) (mN/m)	28	30	33	34	35
ST variation (mN/m)	61.1	58.3	54.2	52.8	51.4
Interfacial Tension (IFT) (mN/m)	2.52	3.49	3.82	3.93	4.12
IFT variation (mN/m)	90.7	86.9	85.9	85.5	84.8
Capillary number (* 10^4)	3.81	3.37	2.80	2.99	2.46
Injected surfactant Capillary number to Injected water Capillary number	19.36	17.08	14.19	15.17	12.5

نفت برای نخستین بار مورد بررسی قرار گرفت. برای مطالعه سازوکارهای حاکم بر فرایند، آزمون‌های زاویه تماس، کشش سطحی و گرانیروی انجام شد و تصاویر ماکروسکوپی و میکروسکوپی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج به دست آمده در این تحقیق نشان داد که محلول‌های مواد فعال سطحی با استفاده از سازوکارهای تغییر ترشوندگی به سمت وضعیت آب دوست، کاهش کشش بین سطحی و افزایش نسبت گرانیروی سیال تزریقی به نفت (بهبود نسبت تحرک) سبب افزایش برداشت نفت شدند. رامنولپید تولیدشده با ۴۰٪ میزان برداشت نفت در مقایسه با سایر مواد فعال سطحی مورد آزمایش، عملکرد بهتری از خود نشان داد. مواد فعال سطحی آنیونی SDS و SDBS و مواد فعال سطحی کاتیونی CTAB و DTAB به ترتیب با ۳۶٪، ۳۴٪، ۳۲٪ و ۲۹٪ میزان برداشت، در رده‌های بعدی قرار گرفتند. نتایج، نشان داد رامنولپید تولیدی از توانایی بسیار مناسبی در تولید نفت در فرایند سیلاب زنی برخوردار است و می‌تواند به عنوان گزینه‌ای مناسب در فرایند ازدیاد برداشت میکروبی نفت لحاظ شود. آزمون‌های زاویه تماس و کشش بین سطحی نشان داد که رامنولپید به دست آمده به خوبی قادر است ترشوندگی را از حالت نفت دوست به آب دوست تغییر داده و کشش بین سطحی را به خوبی کاهش دهد. این ماده فعال سطحی زیستی با کاهش ۹۴٫۳٪ زاویه تماس و کاهش ۶۱٫۱٪ کشش سطحی، موثرتر از سایر مواد فعال سطحی، عمل کرد که خود تأییدکننده پتانسیل بالای آن در فرایندهای ازدیاد برداشت نفت است.

با توجه به این نتایج، می‌توان اذعان داشت که تغییر ترشوندگی به سمت وضعیت آب دوست، کاهش کشش بین سطحی و افزایش نسبت گرانیروی سیال تزریقی به نفت (بهبود نسبت تحرک)، سازوکارهای حاکم بر فرایند هستند که میزان تغییرات هر کدام در جدول ۳ مشخص است. هرچند که افزایش گرانیروی محلول رامنولپید در مقایسه با افزایش گرانیروی سایر محلول‌ها کم تر بوده است ولی مقدار کاهش کشش سطحی و میزان تغییر ترشوندگی میکرومدل به سمت وضعیت آب دوست تر، بیشتر از سایر مواد فعال سطحی بوده که در نهایت براینده این سه سازوکار از فرایند آن‌ها در سایر محلول‌ها بیشتر شده و منجر به دستیابی به بیشترین میزان برداشت نفت در مقایسه با سایر مواد فعال سطحی شده است. ویژگی‌های خاص مواد فعال سطحی زیستی مانند پایداری در محیط شور، زیست تخریب پذیری، فعالیت سطحی بیشتر و مقدار کمتر غلظت بحرانی میسل، سبب شده که این مواد عملکرد بهتری نسبت به مواد فعال سطحی شیمیایی داشته باشند.

۴ نتیجه گیری

در این تحقیق با انجام چند آزمون سیلاب زنی در میکرومدل شیشه‌ای، عملکرد ماده فعال سطحی زیستی رامنولپید که از سویه سودوموناس آئروژینوزا HAK01 به دست آمد، با عملکرد چند ماده فعال سطحی متداول در زمینه برداشت نفت مقایسه شد. بررسی‌ها نشان داد که رامنولپید تولید شده از این سویه در حضور کلرید سدیم از پایداری و فعالیت سطحی بسیار خوبی برخوردار است. کاربرد رامنولپید فوق در فرایند برداشت

مراجع

- 1- Ramkrishna S., *Biotechnology in Petroleum Recovery: The Microbial EOR*, Prog. Energy Comb. Sci., 34, 714 – 724, 2008.
- 2- Ahmadi M.A., Galedarzadeh M. and Shadizadeh S.R., *Wettability Alteration In Carbonate Rocks By Implementing New Derived Natural Surfactant: Enhanced Oil Recovery Applications*, Transp. Porous Med. 106, 645–667, 2015.
- 3- Ahmadi M.A., Arabsahebi Y., Shadizadeh S.R. and Behbahani S.S., *Preliminary Evaluation of Mulberry Leaf-Derived Surfactant on Interfacial Tension in An Oil-Aqueous System: EOR Application*, Fuel, 117A, 749–755, 2014.
- 4- Chakraborty S., Ghosh M., Chakraborti S., Jana S., Sen K.K., Kokare C. and Zhang L., *Biosurfactant Produced From Actinomycetes Nocardiosis A17: Characterization and Its Biological Evaluation.*, Int. J Biol. Macromol., 79, 405– 412, 2015.
- 5- Zahu X., Dong M. and Maini B., *The Dominant Mechanism of Enhanced Heavy Oil Recovery By Chemical Flooding in Two Dimensional Physical Model*, Fuel, 108, 261–268, 2013.
- 6- Al-Wahaibi Y., Joshi S., Al-Bahry S., Elshafie A., Al-Bemani A. and Shibulal B., *Biosurfactant Production By Bacillus Subtilis B30 and Its Application in Enhancing Oil Recovery*, Colloids Surf. B: Biointerfaces., 114, 324–333, 2014.
- 7- Kumar S. and Mandal A., *Studies on Interfacial Behavior and Wettability Change Phenomena By Ionic and Nonionic Surfactants in Presence of Alkalis and Salt for Enhanced Oil Recovery*, Appl. Surf. Sci., 372, 42-45, 2016.
- 8- Geetha S.J., Banat I.M and Joshi S.J., *Biosurfactants: Production and Potential Applications in Microbial Enhanced Oil Recovery (MEOR)*, Biocatal. Agric. Biotechnol., 14, 23-32, 2018.
- 9- Deepika K.V., Kalam S., Sridhar P.R., Podile A.R. and Bramhachari, P.V. *Optimization of Rhamnolipid Biosurfactant Production By Mangrove Sediment Bacterium Pseudomonas Aeruginosa KVD-HR42 Using Response Surface Methodology*, Biocatal. Agric. Biotechnol. 5, 38–47, 2016.
- 10- Najafi A.R., Rahimpour M.R., Jahanmiri A.H., Roostaazad R., Arabian D., Soleimani M. and Jamshidnejad Z., *Interactive Optimization of Biosurfactant Production By Paenibacillus Alvei ARN63 Isolated From An Iranian Oil Well*, Colloids Surf. B: Biointerfaces. 82, 33–39, 2011.
- 11- Varjani S.J. and Upasani V.N, *Critical Review on Biosurfactant Analysis, Purification and Characterization Using Rhamnolipid As A Model Biosurfactant*, Bioresour. Technol., 232, 389–397, 2017.
- 12- Maier R.M. and Soberon-Chavez G., *Pseudomonas Aeruginosa Rhamnolipids: Biosynthesis and Potential Applications*, Appl. Microbiol. Biotechnol., 54, 625–633, 2000.
- 13- Hajibagheri F., Hashemi A., Lashkarbolooki M. and Ayatollahi S., *Investigating The Synergic Effects of Chemical Surfactant (SDBS) and Biosurfactant Produced By Bacterium (Enterobacter Cloacae) on IFT Reduction and Wettability Alteration During MEOR Process*, J. Mol. Liq., 256, 277–285, 2018.
- 14- Hajfarajollah H., Mehvari S., Habibian M., Mokhtariani B. and Noghabi K.A., *Rhamnolipid Biosurfactant Adsorption on A Plasma-Treated Polypropylene Surface To Induce Antimicrobial and Antiadhesive Properties*, RSC Adv. 5, 33089–33097, 2015.
- 15- Sharafi H., Abdoli M., Hajfarajollah H., Samie N., Alidoust L., Abbasi H., Fooladi J., Zahiri H.S., and Noghabi K.A., *First Report of A Lipopeptide Biosurfactant From Thermophilic Bacterium Aneurinibacillus Thermoaerophilus MK01 Newly Isolated From Municipal Landfill Site*, Appl. Biochem. Biotechnol., 173(5), 1236-1249, 2014.
- 16- Yousefvand H.A. and Jafari A., *Stability and Flooding Analysis of Nanosilica/NaCl /HPAM/SDS Solution for Enhanced Heavy Oil Recovery*, J. Petrol. Sci. Eng., 162, 283–291, 2018.
- 17- Mohammadi S., Masihi M. and Ghazanfari M.H., *Characterizing The Role of Shale Geometry and Connate Water Saturation on Performance of Polymer Flooding in Heavy Oil Reservoirs: Experimental Observations and Numerical Simulations*, Transp. Porous. Med. 91, 973–998, 2012.