

## بررسی فعالیت سطحی بازدارنده‌های سینتیکی

فرناز سیفا<sup>۱</sup>، احمد باقری<sup>۲\*</sup>، فرشاد ورامینیان<sup>۳</sup>، فرشید فریدنی<sup>۴</sup>، علی اکبر نظری مقدم<sup>۵</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان  
<sup>۲</sup> استادیار، دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان  
<sup>۳</sup> دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان  
<sup>۴</sup> کارشناس ارشد، سازمان انرژی اتمی، تهران  
<sup>۵</sup> دانشجوی دکتری، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم تحقیقات، تهران

### چکیده

در این مقاله با بررسی تغییرات کشش سطحی، میزان فعالیت سطحی بازدارنده‌های تشکیل هیدرات گازی مورد بررسی قرار گرفته است. از روی تغییرات کشش سطحی، غلظت بحرانی تشکیل مایسل تعیین شد. برای بررسی تاثیر دما، آزمایش‌هایی در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۲، ۴۰، ۵۰ درجه سلسیوس انجام شدند. در آزمایشات مذکور از دو بازدارنده سینتیکی، پلی وینیل پیرولیدین با وزن مولکولی  $10000 \frac{g}{mol}$  و PVP25 با وزن مولکولی  $25000 \frac{g}{mol}$  استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد که حضور مواد بازدارنده سبب کاهش کشش سطحی آب به میزان کم می‌شود. از طرف دیگر با افزایش دما کشش سطحی کاهش می‌یابد و نیز با افزایش وزن مولکولی میزان غلظت بحرانی تشکیل مایسل کاهش خواهد یافت. همچنین با افزایش دما، تمایل جذب PVP ها در سطح، افزایش می‌یابد و در یک دمای معین با افزایش جرم مولکولی آن‌ها، به دلیل افزایش میزان جذب، سیستم ناپایدارتر خواهد شد.

### کلمات کلیدی

بازدارنده سینتیکی، هیدرات گازی، کشش سطحی، غلظت بحرانی مایسل، غلظت اضافی سطح

### نکات برجسته پژوهش

- بررسی فعالیت سطحی بازدارنده‌های سینتیکی
- بررسی اثر دما و تغییر وزن مولکولی بر کشش سطحی محلول حاوی بازدارنده‌ها
- محاسبه غلظت اضافی سطح و مشاهده تغییرات آن

\* a\_bagheri79@yahoo.com

## ۱- مقدمه

کشش سطحی نیرویی است که از مرز دو فاز عمود بر سطح به سمت توده مایع عمل می‌کند و تمایل به منقبض کردن سطح و حداقل کردن انرژی به ازای واحد سطح دارد. از لحاظ ابعادی، نیرو به ازای واحد طول، رایج‌تر است [1].

تغییر کشش سطحی وابسته به عوامل دما، فشار و مواد افزودنی می‌باشد. به طور کلی با افزایش دما و فشار کشش سطحی کاهش می‌یابد. مواد افزودنی نیز اثرات مختلفی بر روی کشش سطحی دارد، مثلاً مواد الکترولیت باعث افزایش و مواد آلی و فعال سطحی باعث کاهش این کمیت خواهند شد [2].

روش‌های جلوگیری از تشکیل هیدرات را می‌توان به پنج دسته کلی کنترل فشار، کنترل دما، خروج آب، خروج مولکول‌های مهمان و تزریق بازدارنده‌های شیمیایی تقسیم بندی کرد. امروزه استفاده از تزریق بازدارنده‌های شیمیایی در صنایع مختلف کاربرد گسترده‌ای دارد. بازدارنده‌های تشکیل هیدرات به سه گروه بازدارنده‌های ترمودینامیکی، بازدارنده‌های سینتیکی و بازدارنده‌های ضد کلوخه‌ای که هر یک از این بازدارنده‌ها معایب و مزایایی دارند، تقسیم بندی می‌شوند [3].

این بازدارنده‌ها به همراه ضد کف در برخی واحد‌های فرآیندی به کار می‌روند، در نتیجه برهم کنش بین بازدارنده‌ها و ضد کف بسیار اهمیت دارد و می‌تواند بر عملکرد این دو تأثیرگذار باشد. افزایش بسیار کم ماده فعال سطحی، سبب کاهش زیاد کشش سطحی آب می‌شود. آرایش این مواد به این صورت است که سر آب دوست آن داخل آب و سر آب گریز بیرون از آب قرار می‌گیرد. با افزایش غلظت مواد فعال سطحی، سطح از این مواد اشباع و در نتیجه کشش سطحی تقریباً ثابت می‌ماند. در این حالت مولکول‌های فعال سطحی می‌توانند در محلول‌های آبی تجمع یابند و مایسل‌ها را ایجاد کنند. کمترین غلظت ماده فعال سطحی مورد نیاز برای تولید مایسل، غلظت بحرانی مایسل نامیده می‌شود [4]. لازم به ذکر است که غلظت CMC را می‌توان با استفاده از روش‌های مختلفی از جمله؛ تغییرات هدایت الکتریکی، کشش سطحی، فشار اسمزی، پتانسیومتری و... تعیین نمود، که متداول‌ترین روش برای بررسی این موضوع، تغییرات کشش سطحی است [2]. جهت اندازه‌گیری میزان کشش سطحی از روش‌های گوناگون حلقه<sup>۱</sup>، صفحه ویلهلمی<sup>۲</sup>، موپینگی و... می‌توان استفاده کرد [5].

<sup>1</sup>Ring method

<sup>2</sup>Wilhelmy method

## ۲- بخش تجربی:

در این بخش بررسی تغییرات کشش سطحی (شکل ۱ و ۲) و محاسبه غلظت بحرانی مایسل (جدول ۱) در دماهای مختلف (۱۵، ۲۵، ۳۲، ۴۰، ۵۰ درجه سلسیوس) صورت پذیرفته است. در این آزمایشات از مواد و تجهیزات زیر استفاده شده است.

### ۲-۱- مواد

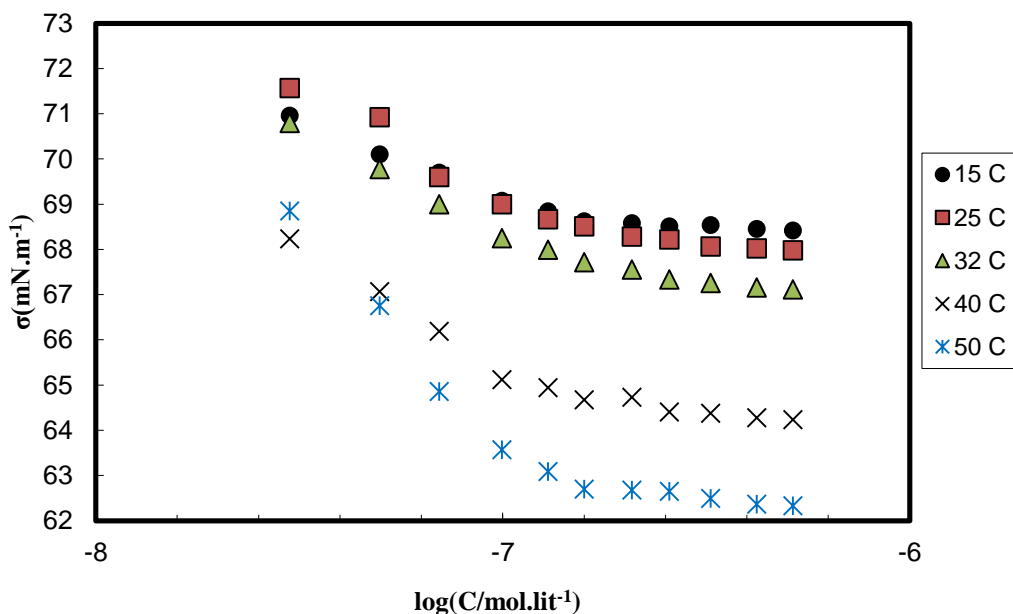
پلی وینیل پیرولیدین (PVP) ساخت شرکت آلدیچ با وزن مولکولی های ۱۰۰۰۰ و ۲۵۰۰۰ گرم بر مول تهیه و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت.

### ۲-۲- تجهیزات

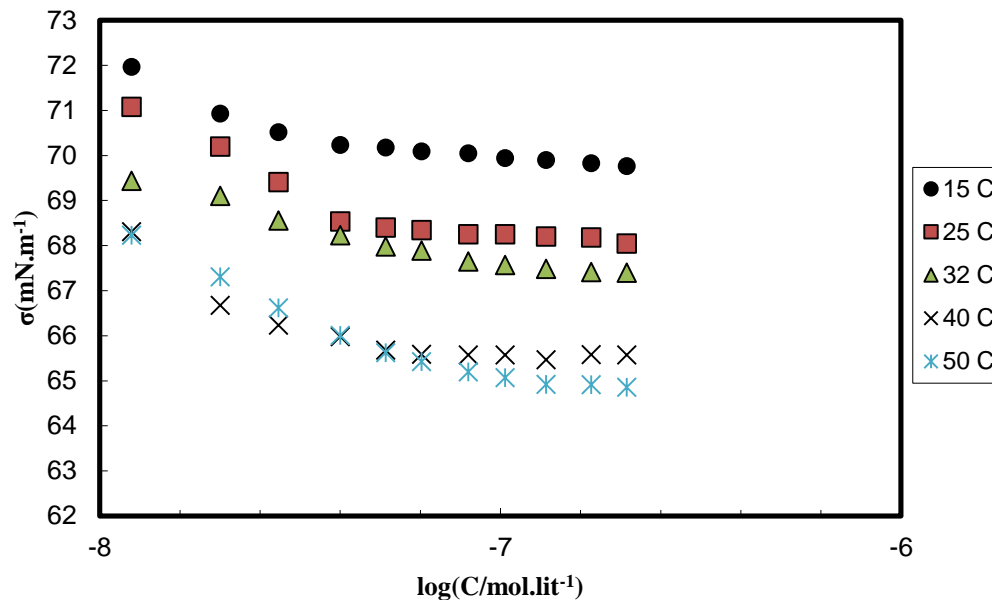
کشش سطحی با استفاده از دستگاه تنسیومتر مدل KSV Sigma 701 اندازه گیری شد. اندازه گیری ها با روش حلقه دونوی انجام شد. قبل از شروع آزمایش، حلقه (آلیاژ پلاتین و ایریدیوم) کاملاً تمیز شده و حرارت داده می شود. دقت اندازه گیری ها  $1 \pm 0.1 \text{ mN.m}^{-1}$  می باشد. دمای آزمایش ها با استفاده از یک سیرکولاتور (مدل W28 - ساخت انگلستان) تنظیم می شود. لازم به ذکر است که تمام اندازه گیری ها مطابق با استاندارد ASTM D-971 می باشد.

## ۳- نتایج:

### ۳-۱- بررسی تغییرات کشش سطحی بازدارنده ها:



شکل ۱: نمودار تغییرات کشش سطحی بر حسب غلظت PVP10 در دماهای مختلف



شکل ۲: نمودار تغییرات کشش سطحی بر حسب غلظت PVP25 در دماهای مختلف

همان طور که از شکل های ۱ و ۲ قابل برداشت است، در یک دمای معین، ضمن استفاده از مواد بازدارنده ی سینتیکی PVP10 و PVP25 کشش سطحی کاهش یافته است به این صورت که با افزایش تدریجی بازدارنده ها ابتدا میزان روند کاهشی زیاد بوده تا این که با افزایش غلظت آن ها در آب، تغییرات ناچیز خواهد شد. بعبارت دیگر با افزایش تدریجی غلظت PVP ها، سطح اشباع می شود (روند تغییرات کشش سطحی ناچیز خواهد شد) و توده های مایسلی شروع به تشکیل شدن می کنند. از دیگر نتایج حاصل از این نمودار ها، روند کاهشی کشش سطحی با افزایش دما می باشد. در واقع با افزایش دما، جنبش مولکول های بازدارنده و مولکول های آب زیاد شده و تشکیل توده های مایسلی دشوار تر خواهد شد. به طور کلی با بررسی تغییرات کشش سطحی، فعالیت سطحی PVP ها، مشخص می شود و می توانند در هنگام استفاده از سایر مواد فعال سطحی (ضد کف ها) اثرات مثبت (هم افزایی) و منفی (هم ستیزی) ایجاد کنند. البته لازم به ذکر است که این مواد در مقایسه با ضد کف ها فعالیت سطحی کمتری از خود نشان می دهند و کشش سطحی آب را در مقایسه سورفکتانت ها کمتر کاهش می دهد. با توجه به نمودارها، می توان نتیجه گرفت که PVP10 در مقایسه با PVP25 فعالیت سطحی بیشتری از خود نشان خواهد داد و همچنین در حین استفاده در حالت اختلاط با سایر سورفکتانت ها، تاثیر بیشتری بر روی عملکرد آن ها می گذارد. امروزه در بسیاری از صنایع مشکل تشکیل هیدرات و کف بصورت همزمان وجود دارد. با پی بردن به فعالیت سطحی PVP ها، می توان به بررسی اثرات متقابل آن ها بر روی پدیده های سطحی مختلف (تشکیل کف و...) پرداخت.

### ۳-۲- محاسبه غلظت بحرانی مایسل

جدول ۱: مقادیر CMC محاسباتی در دماهای مختلف

PVP 10		PVP 25	
T(°C)	CMC(M)×10 <sup>7</sup>	T(°C)	CMC(M)×10 <sup>8</sup>
۱۵	۱/۶۸۷	۱۵	۴/۱۶۱
۲۵	۲/۰۲۰	۲۵	۴/۶۶۰
۳۲	۲/۱۴۹	۳۲	۵/۸۷۵
۴۰	۲/۲۳۸	۴۰	۶/۵۵۲
۵۰	۲/۲۹۴	۵۰	۸/۶۰۹

با افزایش غلظت PVP ها در آب، ابتدا در غلظت های کم، مونومرهای مواد فعال سطحی به طور تصادفی در محلول توزیع می شوند این مواد به دلیل داشتن خاصیت سورفکتانتی (آبدوستی، آبگریزی) در سطح آب قرار می گیرند. این فرآیند باعث کاهش کشش سطحی آب می شود، که علت آن از بین رفتن شبکه مولکول های آب می باشد. فرآیند جذب مواد بازدارنده در سطح تا اشباع شدن سطح (کاهش روند تغییرات کشش سطحی) ادامه می یابد. پس از اشباع شدن سطح، برهم کنش های آبدوستی- آبگریزی این بار در داخل توده محلول باعث تشکیل تجمعاتی از قبیل مایسل می شود. با افزایش غلظت مواد، سرانجام در غلظتی معین، تجمع مواد بازدارنده رخ می دهد (نقطه شکست نمودار کشش سطحی برحسب غلظت). بهمین دلیل با اندازه گیری کشش سطحی و از روی مشاهده روند تغییرات آن، می توان غلظت بحرانی تشکیل مایسل را بدست آورد. از لحاظ صرفه اقتصادی هرچه میزان CMC کمتر باشد، مطلوب تر خواهد بود. زیرا مصرف کمتر و کاهش مشکلات عملیاتی (رسوب، گرفتگی و...) را به دنبال خواهد داشت. بنابراین از لحاظ اقتصادی PVP25 در مقایسه با PVP10 کاربردی تر خواهد بود. اگرچه هنوز نظریه قطعی برای چگونگی تاثیر دما بر CMC وجود ندارد اما همان طور که از نتایج پیداست با افزایش دما، جنبش مولکول ها افزایش یافته و به دلیل ایجاد این نیروهای دافعه ای، تشکیل توده های مایسلی دشوارتر خواهد شد و میزان CMC افزایش خواهد یافت و مقدار این با افزایش وزن مولکولی کاهش می یابد

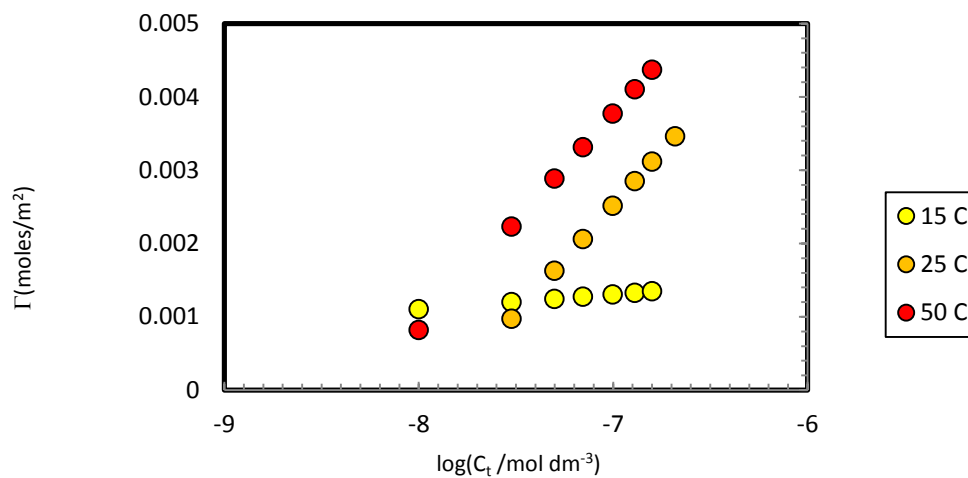
### ۳-۳ محاسبه غلظت اضافی سطح

غلظت اضافی سطح ( $\Gamma$ ) به تعداد مول های ماده فعال سطحی در هر متر مربع از سطح مشترک هوا- محلول اطلاق می شود. غلظت اضافی سطح ( $\Gamma$ ) از معادله جذب ایزوترم گیبس به دست می آید:

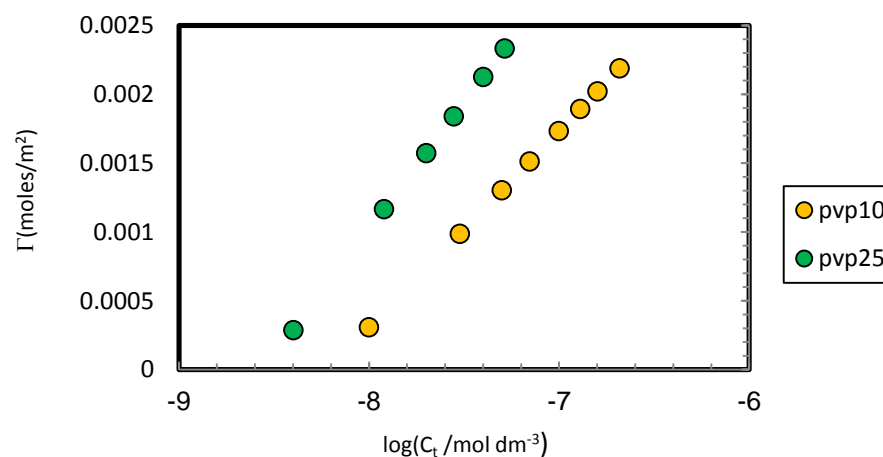
$$\gamma = -\frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \log c} \right)_T$$

این معادله، ارتباطی بین غلظت اضافی سطح ( $\Gamma$ )، غلظت مواد فعال سطحی (C) و کشش سطحی ( $\sigma$ ) بیان می

کند. برای محاسبه آن، ابتدا نمودار کشش سطحی برحسب غلظت ماده فعال سطحی را رسم، سپس نمودار حاصل را در ناحیه غلظت های کمتر از CMC با معادله درجه دوم برازش کرده، آنگاه مشتق معادله حاصل را محاسبه کرده و در معادله قرار داده شد [6]. با افزایش دما، میزان غلظت اضافی سطح افزایش یافته و پایداری سیستم کاهش می یابد به عبارت دیگر با افزایش دما، جنبش مولکول های بازدارنده و تمایل جذب آن ها در سطح افزایش می یابد (شکل شماره ۳). با افزایش جرم مولکولی پایداری سیستم کاهش و تمایل جذب سطحی افزایش می یابد (شکل شماره ۴). نتایج حاصل در نمودارهای زیر نشان داده شده است.



شکل ۳: نمودار تغییرات غلظت اضافی سطح (Γ) بر حسب غلظت PVP10 در دماهای مختلف



شکل ۴: نمودار تغییرات غلظت اضافی سطح (Γ) بر حسب غلظت در دمای ۲۵ درجه سلسیوس

#### ۴- نتیجه گیری

همان طور که از نتایج پیداست، این مواد بازدارنده خاصیت سورفکتانتی دارند و با افزایش غلظت آن ها میزان کشش سطحی آب کاهش می یابد تا به روند ثابتی برسد. با استفاده از روند تغییرات کشش سطحی میزان CMC در دماهای مختلف محاسبه شد. بطور کلی موادی که میزان CMC کمتری دارند، کاربرد صنعتی بیشتری خواهند داشت. اهمیت این موضوع در صرفه جویی های اقتصادی و کاهش مشکلات عملیاتی است. با افزایش وزن مولکولی مواد بازدارنده میزان آن کاهش یافت. از این رو می توان نتیجه گرفت که PVP 25 کاربرد صنعتی مطلوب تری خواهد داشت. با انجام آزمایشات در دماهای مختلف مشخص شد که میزان کشش سطحی با افزایش دما کاهش می یابد. با افزایش دما، تمایل جذب PVP ها در سطح، افزایش می یابد. همچنین در یک دمای معین با افزایش جرم مولکولی آن ها، به دلیل افزایش میزان جذب، سیستم ناپایدارتر خواهد شد.

#### سپاسگزاری

با سپاس بی پایان از کلیه مسئولین و کارکنان شرکت مصباح انرژی که نهایت همکاری را با اینجانب داشتند.

#### فهرست علائم

C	غلظت، (mol/lit)
$\sigma$	کشش سطحی، (mN/m)
$\Gamma$	غلظت اضافی سطح، (moles/m <sup>2</sup> )

#### مراجع

- [1] H.J Butt, K.Graf, M.Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA publishing, 2003
- [2] Krister Holmberg, Bo Jonsson, Bengt Kronberg, Bjorn Lindman, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons Publishing, 2002
- [3] Y.F.Makogan, T.Y.Makogan & S.A. Holditch, *Kinetics and mechanism of Gas hydrate formation and dissociation with inhibitors*, Annals of the New York Academy of Sciences, Vol 912, 2000
- [4] M.J. Rosen, *Surfactants And Interfacial Phenomena*, Wiley – Interscience publishing, 2004
- [5] J.Drelich, Ch.Fang, C.L.White, *Measurement of interfacial tension in fluid-fluid systems*, Encyclopedia of Surface and Colloid Science, 2002
- [6] A.Ch.Mitropoulos, *what is a surface excess?*, Journal of Engineering Science and Technology Review, 2008