



Research Paper

Petroleum Research

Petroleum Research, 2026(February-March), Vol. 35, No. 145, 15-17

DOI: 10.22078/pr.2020.4018.2829

Investigating Surface Energy to Predict and Reduce the Tendency of Wax Deposition in Oil Pipelines

Mahmood Bagheriana, Mohammad Reza Malayeri* and Hojjat Mahdiyar

Shiraz University/Department of Petroleum Engineering, School of Chemical and Petroleum Engineering, Shiraz, Iran

malayeri@shirazu.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2025.5678.3521

Received: May 12, 2025

Modify Date: November 22, 2025

Accepted: December 22, 2025

Introduction

Wax deposition is a frequent occurrence during production, transportation, and storage of crude oil when the temperature is below the wax appearance temperature (WAT). Wax precipitation increases the viscosity of the fluid, hindering the smooth flow of the fluid through equipment and pipelines, requiring higher pressure. The formation of paraffin deposits can reduce the effective flow area in pipelines, increase delivery pressure, and even cause blockage incidents [1]. As the wax crystal thickness increases, the pressure drop across the pipe increases. When the temperature of a waxy crude oil is reduced to its cloud point (appearance point), the heavier portions of its wax content begin to solidify first. As the temperature is reduced further to the pour point, almost all of its wax content solidifies [2]. This phenomenon is evident in subsea oil pipelines and also in places where the temperature changes of the seasons are very large, and it is even possible that due to the decrease in temperature in the early hours of the day compared to the middle of the day. Most common preventative and cleaning methods are reactive and cleaning. However, these methods cause the cessation of continuous production or continuous fluid transfer and are accompanied by very high costs of intervention and cleaning processes [3]. The solution of internal pipe coatings has a long-term performance and is more economical and environmentally friendly.

Various coatings have been developed to reduce wax

deposition [4], including fluoropolymer coatings such as polytetrafluoroethylene and polyfluoroalkoxy, which have shown better oil repellency compared to other surfaces. Therefore, fluoropolymer coatings provide significant resistance to wax deposition [5]. Published field reports of successful removal of wax deposition using coatings have been reported in previous studies.

Theoretical Background

Surface Energy

Surface energy is defined as the amount of energy required to form a new unit surface area. The surface energy of a solid is equivalent to the surface tension of a liquid. The term “surface energy” is usually used for a solid surface. In practice, materials with higher surface energy exhibit more reactive surfaces. Therefore, a chemically neutralized surface has the ability to prevent or at least reduce wax deposition [5]. Metal surfaces in their natural state tend to have high surface energy, meaning they attract contaminants and allow strong bonds to form, making the surface difficult to clean. While polymers tend to have low surface energy [6].

Interaction Energies

Among other important surface properties in adhesion and formation of deposits on the surface is the intermolecular interaction energy. The extended DLVO theory is used to analyze the intermolecular interactions and predict the adhesion tendency

between wax particles and the inner wall of the tube. This theory states that a higher total interaction energy acts as an energy barrier for adhesion. The total interaction energy is the sum of the four interaction energies: Electrostatic (EL), Lifshitz theory of van der Waals (LW), Lewis acid-base (AB), and Brownian (Br).

Materials and Methods

In the present study, an ultrapure paraffin wax sample was used to evaluate the tendency of metal and polymer surfaces subject to deposition of two organic media. In order to calculate the interaction energy between the wax deposit particles and substrates or the tendency of the surfaces to deposit, it is necessary to characterize the materials involved in the system. The metal in question is the most widely used material in the construction of transmission lines. A well-known method for measuring the surface free energy and characterization of a material is through contact angle measurement. After characterizing the surfaces, the interaction energies between the paraffin deposit particle and the surface in different fluid environments are calculated using the Lewis acid-base approach, and the important surface energy components that play the greatest role in the surface's tendency to form wax deposits are identified.

Results and Discussion

In the present study, the effect of surface chemistry on the deposition of wax particles was calculated based on the theoretical principles of surface energy and interaction energies of a simple system to serve as a basis for comparison in future studies to evaluate different surfaces of internal pipe coatings. Previous research in the field of interaction energies of deposition of organic petroleum materials has shown that the energies associated with LW and AB play a significant role, while the other two energies have a negligible effect. As a result, the total adhesion interactions are determined by summing the energies of LW and AB, the former being nonpolar and the latter polar. When calculating the polar components that contribute to the surface energy of paraffin, the polar component is zero because paraffin particles are nonpolar. Consequently, among the various interaction energies, only the LW interaction energy is considered for wax deposition.

The surface energy components of the paraffin wax sample and the 304 stainless steel surface were calculated using the van Oss method, which are presented in Table 1. For comparison, the surface energy components of a fluoropolymer as the inner coating of the pipes are also given in the table.

Figs. 1 and 2 show the LW interaction energy profiles between paraffin wax and metal and polymer surfaces at 298 K in normal dodecane, respectively.

Table 1 Surface energy components of paraffin, smooth metal surface and a polymer.

Material	LW (mN/m)	γ^+ (mN/m)	γ^- (mN/m)
paraffin	28.69	0	0.77
Metal	44.19	14.85	0.046
polymer	5	1.6	0.1

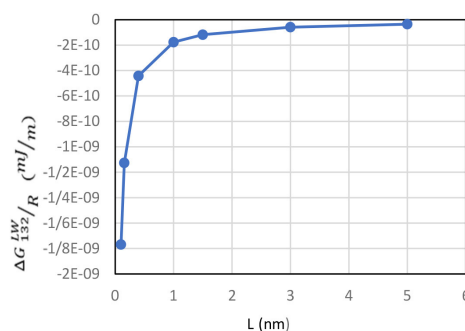


Fig. 1 LW interaction energy profile for paraffin wax and smooth surface in normal dodecane.

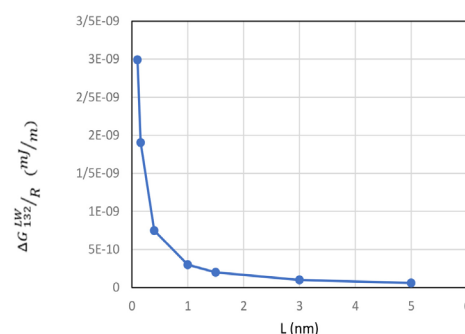


Fig. 2 LW interaction energy profile for paraffin wax and PFA polymer surface in Dodecanese.

According to these figures, the LW interaction energy value between wax particles in dodecane and metal surface is negative, which means it has a tendency to deposit, but it is positive for polymer surface, which can be used for anti-wax coating applications.

Conclusions

In this article, the use of coatings as a cost-effective, environmentally friendly and safe solution for controlling the formation of wax deposits was investigated. Surface energy was used as a useful tool to discern the chemical properties of the coating surfaces to investigate and evaluate the coatings, and it was seen that materials with low surface energy show the potential to improve wax removal. This strengthens the hope of finding a surface-based solution for controlling wax deposits. The goal is to provide a criterion that can be used to select the type of coating based on that without performing sedimentation tests. Therefore, this simple and fast method can be used in selecting coatings. The practical consequence is that only by modifying certain parameters, such as the surface energy components of the internal surfaces of oil and gas transmission pipes,

an effective process can be found to achieve an anti-fouling surface.

As shown in the results, the effect of changing the carbon chain length of the organic fluid and the type of surface on the deposition of a specific wax was investigated. It was seen that changing the carbon chain of the organic fluid does not change much on the tendency of wax deposition and deposition still occurs. By changing the type of surface, the interaction energies changed completely and became positive values, which prevented the wax deposits from adhering to the polymer surface. Of course, other parameters such as the type of wax and even the surface roughness play a role in this process, which must be investigated further. The importance of the surface type was such that the effect of carbon chain length in a system with a metal surface was different from another system with a polymer surface.

References

1. Li, W., Zhu, L., Liu, H., & Zhai, J. (2013). Preparation of anti-wax coatings and their anti-wax property in crude oil. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 103, 80–84. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.01.013>
2. Mansoori, G. A. (2009). Phase behavior in petroleum fluids. *Petroleum Engineering–Downstream Section*.
3. Kiyingi, W., Guo, J.-X., Xiong, R.-Y., Su, L., Yang, X.-H., & Zhang, S.-L. (2022). Crude oil wax: A review on formation, experimentation, prediction, and remediation techniques. *Petroleum Science*. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2022.08.008>
4. Bai, J., Jin, X., & Wu, J.-T. (2019). Multifunctional anti-wax coatings for paraffin control in oil pipelines. *Petroleum Science*, 16, 619–631.
5. Paso, K., Viitala, T., Aske, N., & Sjöblom, J. (2015). Surface Modifications and Prevention of Wax Depositions. In *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* (pp. 7045–7059). CRC Press.
6. Lauer, R. S. (2007). The use of high performance polymeric coatings to mitigate corrosion and deposit formation in pipeline applications. In *CORROSION 2007*. OnePetro. <https://doi.org/10.5006/C2007-07028>
7. Smith, C. (2018). Production Chemistry Networking Event 3 A Holistic Systems Approach to Production Chemistry Input to Flow Assurance.

بررسی انرژی سطح به‌منظور پیش‌بینی و کاهش تمایل رسوب‌گذاری واکس در خطوط لوله انتقال نفت

سیدمحمود باقریان، محمدرضا ملایری* و حجت مهدی‌یار

گروه مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۲/۲۲ تاریخ تغییر: ۱۴۰۴/۰۹/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۰/۰۱

چکیده

رسوب‌گذاری واکس یکی از مهم‌ترین چالش‌ها برای تضمین جریان خطوط لوله نفت خام است و با بهره‌برداری مداوم از منابع نفت و گاز فراساحلی و در شرایط سرد محیطی، به یکی از چالش‌برانگیزترین مسائل ایمنی جریان تبدیل شده‌است. خواص سطح داخلی لوله‌ها بر رسوب‌گذاری واکس تأثیر به‌سزایی دارد که می‌توان با تغییر خواص سطح داخلی توسط پوشش‌ها مانع از تشکیل و چسبیدن رسوبات واکس شد. این مطالعه ابتدا به معرفی پدیده و چالش بسیار مهم رسوب‌گذاری واکس در صنعت نفت و گستردگی و مشکلات آن می‌پردازد و برای مقابله با آن راه‌های پیش‌گیری و کاهش رسوب واکس در خطوط لوله انتقال نفت و گاز ارائه می‌دهد. در این مطالعه راه حل اصلاح سطح با استفاده از پوشش‌های با انرژی سطح کم در داخل لوله‌ها جهت کاهش چسبندگی و رسوب‌گذاری واکس پارافین ارائه شد. از نظریه XDLVO برای تجزیه و تحلیل برهمکنش‌های بین مولکولی و پیش‌بینی تمایل چسبندگی بین ذرات واکس و دیواره داخلی لوله در محیط آبی استفاده شد. ابتدا با اندازه‌گیری زوایای تماس مایعات آزمون بر روی لایه واکس، واکس بر اساس مولفه‌ی انرژی سطح مشخصه‌سازی شد و سپس انرژی‌های برهمکنش آن محاسبه شد که از بین انرژی‌های برهمکنش مختلف، انرژی سطح لیفشیتز - واندروالس دیواره داخلی لوله، مولفه غالب و تعیین‌کننده در تمایل سطح به تشکیل رسوب واکس می‌باشد که با تغییر سطح از فلزی به غیرفلزی این مولفه مقداری مثبت پیدا می‌کند که برای کاهش تمایل سطح به تشکیل رسوب واکس مفید خواهد بود.

کلمات کلیدی: رسوب‌گذاری واکس، انرژی سطح، پوشش‌های داخلی، خطوط لوله، انرژی‌های برهمکنش.

*مسئول مکاتبات

malayeri@shirazu.ac.ir

آدرس الکترونیکی

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2025.5678.3521)

مقدمه

ترسیب واکس، ویسکوزیته سیال را افزایش می‌دهد و مانع جریان راحت سیال از طریق تجهیزات و خطوط لوله می‌شود و نیاز به فشار بیشتری برای حفظ سرعت جریان ثابت دارد. تشکیل رسوب پارافین می‌تواند سطح جریان مؤثر در خطوط لوله را کاهش دهد، فشار تحویل^۲ را افزایش دهد و حتی باعث بروز حوادث انسداد^۳ شود [۵]. با افزایش اندازه کریستال واکس، افت فشار در سراسر لوله افزایش می‌یابد. در نتیجه، به‌علت تشکیل مخلوط مایع و جامدات ریز نامحلول، انرژی مورد نیاز برای انتقال نفت خام افزایش می‌یابد. هنگامی که دمای یک نفت خام واکسی به نقطه ابری (نقطه ظهور) آن کاهش می‌یابد، ابتدا بخش‌های سنگین‌تر محتوای واکس آن شروع به انجماد می‌کنند. با کاهش دما به نقطه ریزش خام، تقریباً تمام بخش‌های محتوای واکس آن منجمد می‌شود [۶]. این پدیده در لوله‌های انتقال نفت زیر دریا و همچنین در نقاطی که تغییرات دمایی فصول بسیار زیاد می‌باشد، مشهود است و حتی امکان دارد به‌دلیل کاهش دما در ساعات ابتدای روز نسبت به اواسط روز، دبی تولید نفت به‌دلیل کاهش دما و ترسیب واکس کمتر شود.

تشکیل رسوب واکس به دلایلی از قبیل افزایش عملیات استخراج نفت فرا ساحلی و نیز سنگین‌تر شدن نفت استخراجی در حال افزایش است. از دهه ۸۰ میلادی، مشکلات تضمین جریان ناشی از رسوب واکس به‌دلیل قرار گرفتن میدان‌های تولید در محیط‌های سخت و نامساعد (مناطق فراساحلی بسیار عمیق و سرد آب و هوایی) مورد تأکید قرار گرفته‌است [۷]. ارزش جهانی میلیاردها دلار مرتبط با مشکلات مربوط به واکس از اواسط دهه ۱۹۹۰ مکرراً مورد اشاره قرار گرفته‌است. در مجموع، مشکل رسوب پارافین یک مشکل میلیارد دلاری در صنعت نفت است [۸]. اگرچه هزینه‌های

نفت خام مخلوط پیچیده‌ای از هیدروکربن‌های مختلف مانند آروماتیک، آسفالتین، رزین و واکس‌ها است. رسوب جامدات آلی یک چالش جدی در صنعت نفت، از تولید گرفته تا عملیات انتقال و ذخیره‌سازی نفت است. هنگامی که فشار یا دمای نفت حین تولید تا ذخیره‌سازی نفت کاهش می‌یابد، پارافین و آسفالتین از سیال خارج شده و رسوب می‌کنند و احتمال دارد که در تمام فرآیند تولید بر روی سطوح از لوله گرفته تا مخازن و ابزار دقیق و مخازن سطحی تشکیل رسوب دهند. یکی از بزرگ‌ترین چالش‌های صنعت نفت، پدیده رسوب‌گذاری پارافین است که به‌علت انتقال نفت پارافینی در محیط سرد می‌باشد. واکس‌های نفتی دو نوع هستند: واکس‌های پارافینی (عمدتاً از آلکان‌های راست‌زنجیر) با فرمول کلی (C_nH_{2n+2}) در تقطیرهای نفتی و واکس‌های میکروکریستالی (پارافین‌های شاخه‌دار و حلقوی) در باقیمانده‌های نفتی. به واکس‌های پارافینی، واکس‌های ماکروکریستالی می‌گویند. واکس‌های گروه اول، ارزش بیشتری به نسبت واکس‌های گروه دوم دارند. پارافین‌های نرمال اولین اجزایی هستند که در دماهای بالاتر در حدود ۳۰ تا ۵۰ °C، متبلور می‌شوند زیرا زنجیره‌های مولکولی مستقیمی دارند که به راحتی به صورت بلور در می‌آیند [۱]. در شرایط مناسب رسوب می‌کنند، ولی پارافین‌های شاخه‌دار دیرتر و در دمای نسبتاً کمتر و در زیر ۲۰ °C به ریزذرات آمورف ترسیب می‌کنند و به صورت لجن کف تانک‌های ذخیره انباشته می‌شوند و واکس‌های پارافینی معمولاً در طول لوله کف دریا و یا حتی مناطق خشکی رسوب می‌دهند [۲-۴]. در این مطالعه، واکس و پارافین به یک معنا هستند. واکس‌های پارافینی در هنگام تولید، انتقال و ذخیره‌سازی نفت خام، زمانی که دما کمتر از دمای ظهور واکس (WAT)^۱ باشد، ترسیب می‌کنند.

1. Wax Appearance Temperature

2. Delivery pressure

3. Plugging

و پاک‌سازی می‌باشد. به همین علل جلوگیری از رسوب‌گذاری واکس نسبت به حذف آن بسیار مهم‌تر است. این اولویت نه‌تنها از نقطه‌نظر اقتصادی بلکه از نظر ملاحظات ایمنی و زیست‌محیطی نیز مهم است [۱۲]. روش‌های پیش‌گیری و کاهش رسوب‌گذاری واکس به سه دسته روش‌های حرارتی، مکانیکی و شیمیایی دسته‌بندی می‌شوند. به‌طور کلی، روش‌های حرارتی به دو دسته روش‌های گرمایی فعال و منفعل تقسیم می‌شوند [۱۳]. در روش‌های حرارتی منفعل با نگه‌داشتن سیال در دمایی بالاتر از نقطه ابری نفت خام با استفاده از یک عایق، می‌توان رسوب‌گذاری واکس را کاهش داد یا جلوگیری کرد. روش‌های حرارتی فعال به‌صورت گرم کردن با استفاده از جریان الکتریکی یا جریان سیال داغ به خطوط لوله می‌تواند از مانع کاهش دما به محدوده دمای ظهور واکس شد. متداول‌ترین روش مقابله و کاهش رسوب واکس پیگرانی^۱ می‌باشد، پیگرانی یا توپک‌پرانی به‌طور منظم انجام می‌شود تا از تجمع رسوباتی که ممکن است بیش از حد ضخیم و سخت شوند و در طی عمل حذف نشوند، جلوگیری شود. هنگامی که توپک‌پرانی در یک خط جریان تولید انجام می‌شود، احتمال توقف تولید وجود دارد [۱۴].

شناخته‌شده‌ترین رخدادها بسیار بیشتر بود، اما تخمین زده می‌شود که میانگین هزینه مستقیم (جدول ۱) هر حادثه تقریباً ۴۰ میلیون دلار است [۷]. در ایران چالش تشکیل رسوب آسفالتین و اکس در مناطق مختلف، به‌خصوص در مناطقی که دمای هوا سردتر است گزارش شده‌است. در میدان نفتی آذر، رسوب شدید آسفالتین و واکس مشاهده شده‌است که برای حل آن تحقیقات بر روی بازدارنده‌های بهینه در نظر گرفته شده‌است [۱۰]. در واحد بهره‌برداری سرکان که خط لوله از مسیر کوهستانی شهرستان پلدختر عبور می‌کند، خط لوله انتقال نفت دچار گرفتگی شده و واکس زیادی در طول این خط لوله تشکیل که در نهایت باعث افزایش افت فشار در این خط لوله می‌شود. توپک‌رانی به‌صورت مداوم در این خط لوله در دستور کار قرار دارد که تقریباً هر دو هفته یکبار انجام می‌شود [۱۱].

راه‌های متداول پیش‌گیری و کاهش رسوب‌گذاری واکس در خطوط لوله انتقال نفت خام

اغلب روش‌های رایج، شامل گزینه‌های جلوگیری و پاک‌سازی می‌باشند. اما این روش‌ها سبب توقف تولید پیوسته یا انتقال پیوسته سیال می‌شوند و همراه با هزینه‌های بسیار زیاد فرآیندهای مداخله

جدول ۱ عوامل مؤثر اقتصادی ناشی از تشکیل رسوب واکس [۹].

Table 1 Economic factors affecting wax deposition [9].

Layer	Nature	Costs to be accounted
Interventions due to wax blockage	Direct costs	Remedial measures Repair or removal and replacement actions Abandonment and decommissioning Permanent loss of production (in case of abandonment)
Deferred production		Flow rate reduction to partial cross-sectional blockage Production loss to downtime
Preventive measures		Preventive measures under normal production conditions
Indirect production costs and penalties	Indirect costs	Contract breaches and compensations Companies' value decreases due to supply shocks, including penalties for signed contracts; loss of opportunities, market share, reliability in production, and reputation Penalties and costs resulting from accidents
Environmental and socio-economic costs		Environmental costs Socio-economic costs

این مطالعه به معرفی و کاربرد این روش در دنیا برای کاهش نیروی جاذبه بین ذرات واکس و سطح لوله و در نتیجه کاهش رسوب گذاری پرداخته می‌شود.

پیش‌بینی و کاهش رسوب گذاری واکس درون لوله‌ها مستلزم شناخت تأثیر خواص سطح و شیمی سطح داخلی لوله‌ها می‌باشد. مطالعات نظری پیشین به بررسی پدیده تشکیل رسوب و چسبیدن و جذب سطحی رسوبات آلی به سطح فلزی و پوشش‌ها پرداخته‌اند. در این باره آباراهام و همکاران بیان کردند نیروی جاذبه واندروالس (غیر قطبی) بین سطح و گروه‌های عاملی آسفالتین‌ها، نیروی اصلی در چسبندگی آسفالتین به سطوح می‌باشد [۲۱]. ناطق و همکاران پایداری آسفالتین‌ها در تولوئن و تأثیر شیمی آسفالتین بر پایداری سیستم را با استفاده از نظریه توسعه‌یافته (XDLVO) بررسی کردند و نتیجه گرفتند که نیروی جاذبه لیف‌شیتز-واندروالس (LW) دلیل اصلی ترسیب آسفالتین در تولوئن است [۲۲]. در زمینه استفاده از حلال‌های یوتکتیک به عنوان بازدارنده رسوب گذاری آسفالتین مطالعه انجام شده‌گرفت. نتایج نشان داد که برهمکنش اسید-باز (AB) یک عامل مهم در جلوگیری از رسوب آسفالتین با کاهش نیروی جاذبه بین آسفالتین و دولومیت است [۲۳]. در مطالعه‌ای پایداری آسفالتین‌ها در نفت میدان‌های مختلف و رسوب آن‌ها بر روی فولاد نیز با استفاده از نظریه توسعه‌یافته ایکس دی ال وی او^۴ مورد بررسی قرار گرفت [۲۴]. نتایج نشان داد که برهمکنش واندروالس و اسید-باز، در میان سایر مولفه‌های انرژی سطح، در گسترش تجمع و رسوب آسفالتین با افزایش نیروی جاذبه بین آسفالتین‌های مشابه و آسفالتین-فولاد، به ترتیب غالب بودند. هادی زاده و همکاران رسوب گذاری آسفالتین در ستون چاه از دیدگاه انرژی برهمکنش بررسی کردند [۲۵].

طیف گسترده‌ای از مواد شیمیایی وجود دارد که می‌توانند برای بهبود جریان خطوط لوله و کاهش رسوب گذاری واکس مورد استفاده قرار گیرند، از جمله اصلاح‌کننده‌های کریستال واکس، مواد شوینده و پراکنده‌سازها، که همه آن‌ها می‌توانند برای کاهش مشکلات رسوب گذاری واکس استفاده شوند. اصلاح‌کننده‌های کریستالی، بازدارنده‌های واکس و کاهش‌دهنده نقطه ریزش (PPD)^۱ می‌توانند از ایجاد مولکول‌های بزرگ واکس در بازدارنده‌های واکس جلوگیری کنند [۱۵].

راهکار نوآورانه پوشش‌ها

تکنیک‌های نوآورانه سطح اصلاح‌شده^۲ مانند اصلاح سطح با استفاده از پوشش‌های مختلف داخلی در حال حاضر در مقایسه با استفاده از عامل شیمیایی توجه بیشتری را به خود جلب کرده‌اند [۱۶]. از جمله مثال‌های سطوح نچسب و ضدچسب در طبیعت می‌توان به پرها، پوست‌ها و برگ‌های فوق‌آب‌گریز^۳ اشاره کرد که امکان دفع سریع آب جمع‌شده را فراهم می‌کنند. پروتئین‌های ضدیخ که از انجماد بدن ماهی‌ها، حیوانات و گیاهان قطب شمال جلوگیری می‌کنند؛ سطوح طرح‌دار که می‌توانند آب مورد نیاز حشرات را در وسط بیابان تأمین کنند و موهای فوق‌العاده آب‌گریز که حشرات را قادر می‌سازند تا روی آب راه بروند یا در زیر آب تنفس کنند؛ اشاره کرد [۱۷]. در صنایع مانند صنعت غذایی، رنگ، دریایی، خودرو، زیست پزشکی، تریبولوژیکی، نوری برای جلوگیری از مشکلات مشابه رسوب گذاری استفاده می‌شود [۱۸].

راهکار پوشش‌های داخلی لوله‌ها دارای عملکرد طولانی‌مدت و مقرون‌به‌صرفه‌تر و سازگارتر با محیط‌زیست هستند [۱۶]. از نظر اقتصادی، ثابت شده‌است که پوشش‌های داخلی باعث کاهش هزینه‌های سرمایه‌ای و عملیاتی در بلندمدت می‌شوند [۱۹]. به عبارتی پوشش داخلی نباید به‌عنوان یک هزینه در نظر گرفته شود چرا که در بلندمدت سبب صرفه جویی‌های اقتصادی فراوان می‌شود [۲۰]. در

1. Pour Point Depressant
2. Treated Surface
3. Super Hydrophobic
4. XDLVO

نتیجه باعث افزایش قابل توجه جرم نفت چسبیده به دیواره لوله در شرایط دمای پایین می‌شود. یعنی نیرویی که سبب پیوستگی و رشد لایه نازک چسبیده روی دیواره داخلی لوله می‌شود نیروهای لیفشیتز-واندروالس می‌باشد. اکثر مطالعات نظری پیشین در حوزه بررسی پدیده رسوب‌گذاری و جذب سطحی رسوبات آلی به سطح فلزی درباره رسوب‌گذاری آسفالتین در ستون چاه یا پدیده چسبندگی نفت خام در محیط آبی پرداخته‌اند. اما در مورد بررسی انرژی سطح چسبندگی ذرات واکس ترسیب‌شده به دیواره لوله و تأثیر مولفه‌های خاص انرژی سطح در محیط سیال آلی مطالعه‌ای انجام نشده است. بدین منظور، این مطالعه با هدف بررسی انرژی‌های برهمکنش بین ذرات رسوب واکس جدا شده از سیال و سطح فلزی لوله‌ها در محیط آلی انجام شده است.

در این مقاله قسمت ۲، پیشینه نظری شامل مفهوم انرژی سطح و محاسبات آن و معادلات انرژی‌های برهمکنش با رویکرد اسید-باز لوییس برای سیستم سطح، محیط آلی و ذرات واکس تشریح می‌شود. در بخش ۳، روش کار توضیح داده خواهد شد. در این بخش ابتدا مواد مورد استفاده به طور کامل معرفی می‌شوند و سپس مواد درگیر در سیستم انرژی سطح از طریق اندازه‌گیری زوایای تماس مایعات آزمون^۲ از لحاظ مولفه‌های انرژی سطح مشخصه‌سازی می‌شوند. در بخش ۴، انرژی‌های برهمکنش محاسبه می‌گردد و نمودارهای آن‌ها رسم می‌شوند و نوع سیال نفتی و شیمی سطح فلزی و پلیمری مورد مقایسه قرار می‌گیرد. در نهایت در بخش ۵، تحلیل نتایج حاصله پرداخته خواهد شد و اثر مهم محیط سیال و تمایل سطوح مورد بررسی برای رسوب‌گذاری واکس ارزیابی و روشن می‌شود.

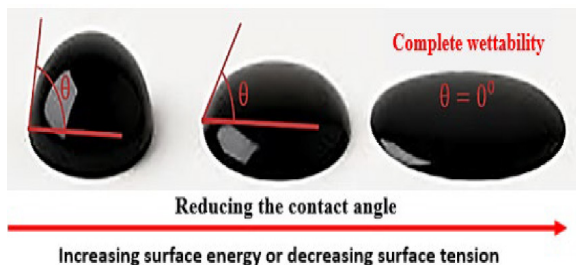
نتایج ایشان نشان داد که زیرمؤلفه دهنده الکترون انرژی سطح نفت خام به شدت بر رسوب‌گذاری آسفالتین در سطوح مختلف غالب می‌باشد. نتایج ایشان همچنین نشان داد که سطوح مختلف نسبت به هر نفت خام تمایل رسوب‌گذاری متفاوتی دارند. برای یک نمونه نفت معین، با توجه به نمونه‌های مختلف سطح، بیشترین سهم انرژی برهمکنش کل ناشی از مؤلفه اسید-باز است در حالی که انرژی برهمکنش لیفشیتز-واندروالس فقط تأثیر ناچیزی دارد. در مطالعه‌ای انجام شده توسط لو و همکاران تأثیر مولفه‌های مختلف انرژی سطح دیواره لوله بر کل انرژی برهمکنش چسبندگی نفت خام به سطح فلزی لوله در محیط آبی بر اساس نظریه نظریه توسعه‌یافته XDLVO بررسی شدند [۲۶]. نتایج نشان داد که با افزایش جزء دهنده الکترون در دیواره لوله، از چسبندگی ذرات نفت خام منجمد شده در محیط آبی پیش‌گیری می‌شود. طبق محاسبات نظری ایشان انرژی‌های اصلی مؤثر بر برهمکنش‌های چسبندگی در سیستم ذرات نفت منجمد / آب / دیواره لوله، برهمکنش‌های لیفشیتز-واندروالس و برهمکنش‌های اسید-باز لوییس هستند. هنگامی که فاصله بیشتر از ۲ nm باشد، انرژی برهمکنش لیفشیتز-واندروالس عامل غالب است. در مقابل، در فواصل کمتر از ۱ nm، انرژی برهمکنش اسید-باز لوییس به عنوان عامل اصلی در انرژی چسبندگی کلی ظاهر می‌شود. هم‌چنین لو و همکاران در مطالعه‌ای دیگر بر روی پیوستگی لایه نفت چسبیده به دیواره لوله و نفت منجمد شده معلق در توده آب با دیدگاه انرژی سطح انجام دادند [۲۷]. نتایج ایشان نشان داد که زیرمولفه‌های اسید-باز لوییس در دماهای پایین‌تر به طور قابل توجهی کاهش می‌یابند، در حالی که جزء غیرقطبی لیفشیتز-واندروالس افزایش می‌یابد. این تغییر در ویژگی‌های انرژی سطح منجر به کاهش قابل توجه انرژی پیونده^۱ بین ذرات نفت منجمد شده و تشدید برهمکنش آنها با لایه باقیمانده می‌شود و در

1. Cohesive
2. Probe Liquids

پیشینه نظری انرژی سطح

آن‌ها جذب ماده‌ای با انرژی کمتر بر روی سطح آن است. از طریق فرآیند جذب، تعداد اتم‌های سطح در معرض با انرژی سطح بالا به حداقل رسیده و تثبیت می‌شود. این پدیده، اساس علمی رسوب‌گذاری^۲ آلاینده‌ها بر روی ماده‌ای با انرژی سطح بالا را شرح می‌دهد [۳۱].

اصلاح سطحی روشی عالی برای تنظیم انرژی سطح یک ماده است و می‌تواند برای کاهش یا افزایش انرژی آن طراحی شود. درک این مکانیک‌ها برای کنترل خیس شدن، تأثیر گسترده‌ای بر بسیاری از اشیاء و کاربردها در زندگی روزمره ما مانند تابه‌های ضد چسبندگی^۳، پوشش‌های کم اصطکاک برای قطعات موتور؛ لنزهای تماسی راحت‌تر؛ پروتز بهتر (مبحث اندام مصنوعی) و مواد خود تمیز شونده^۴، ضد رسوب^۵ یا ضد خوردگی^۶ دارد [۳۱]. شکل ۱ برای نشان دادن چگونگی نشستن یک قطره آب بر روی سطحی با انرژی بالا را نشان می‌دهد.



شکل ۱ کاهش زاویه تماس و افزایش ترشوندگی سطح (جامد) با افزایش انرژی سطح (جامد) از چپ به راست.

Fig. 1 Decrease in contact angle and increase in surface (solid) wettability with increasing surface (solid) energy from left to right.

محاسبه مولفه‌های انرژی سطح

توصیف مولفه‌های انرژی سطح شامل تجزیه و تحلیل فعل و انفعالات مختلفی است که در فصل مشترک مواد در یک سیستم برهمکنش رخ می‌دهد.

انرژی سطح به‌عنوان مقدار انرژی مورد نیاز برای تشکیل یک واحد سطح جدید تعریف می‌شود. اصطلاح "انرژی سطح" معمولاً برای یک سطح جامد استفاده می‌شود مانند سطح لوله و رسوبات واکس و آسفالتین می‌شود، اما برای مایعاتی مانند حلال آلی و مایعات آزمون از "کشش سطحی" استفاده می‌شود [۲۸]. به مقدار نیرو یا انرژی اضافه مولکول‌ها روی سطح مشترک یا مقداری انرژی مورد نیاز برای جابه‌جایی مولکول‌ها از توده به سطح مشترک انرژی سطح گفته می‌شود. به طور کلی انرژی سطح به عنوان انرژی اضافی مرتبط با مولکول‌های سطحی موجود در سطح یک ماده، در مقابل انرژی مولکول‌های توده آن شناخته می‌شود.

در عمل، مواد با انرژی سطح بالاتر، سطوح واکنش‌پذیرتری را نشان می‌دهند. بنابراین یک سطح خنثی شده شیمیایی^۱، توانایی جلوگیری از نه‌تنها رسوب‌گذاری واکس، بلکه از چسبندگی پایدار رسوبات آسفالتین در کاربردهای میدانی را نیز نشان داده‌است [۲۹]. سطوح فلزی در حالت طبیعی خود تمایل به داشتن انرژی سطح بالایی دارند، به این معنی که آن‌ها آلاینده‌ها را جذب می‌کنند و اجازه می‌دهند پیوندهای قوی ایجاد شود و تمیز کردن سطح را دشوار می‌کند. در حالی که پلیمرها تمایل به انرژی سطح پایینی دارند. به همین دلیل است که ذرات تمایل بیشتری به چسبیدن به سطوح فلزی نسبت به سطوح مبتنی بر پلیمر دارند. مواد با انرژی سطح بالا بیشتر مستعد هسته‌زایی هستند و بنابراین مکان‌های هسته‌زایی بیشتری نسبت به مواد با انرژی سطح پایین‌تر دارند [۳۰].

سطح ماده همیشه سعی می‌کند انرژی خود را به حداقل برساند، یعنی به‌دنبال متعادل کردن انرژی تحقق‌نیافته اتم‌ها در سطح است. راه‌های زیادی برای رسیدن به این هدف وجود دارد، یکی از

1. Chemically Inert Surface
2. Fouling
3. Anti-sticking
4. Self-cleaning
5. Anti-fouling
6. Anti-corrosion

توجه است که انرژی سطح محاسبه شده ممکن است بسته به روش خاصی که برای محاسبه آن به کار می‌رود، تغییراتی را نشان دهد. یک تمایز کلیدی در بین این روش‌ها در تعداد سیالات مورد نیاز برای محاسبه یک جزء انرژی سطح نهفته است [۳۵]. عبارت ریاضی رویکرد اسید-باز لوییس را می‌توان به صورت معادله (۲) بیان کرد.

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \right) \quad (2)$$

معادله (۲) به معادله یانگ-دوپره مشهور است و در خط تماس^۱ سه فاز مایع، جامد و گاز نوشته می‌شود. در این معادله زیرنویس‌های «S» و «L» به ترتیب بیانگر سطح جامد و مایع آزمون هستند و بالانویس‌های LW، + و - به ترتیب مخفف مولفه‌های فرعی لیفشیتز-واندروالس (LW)، پذیرنده الکترون و دهنده الکترون انرژی سطح هستند. در این معادله، «θ» و «L» بیانگر زاویه تماس و کشش سطحی قطره مایع آزمون می‌باشند.

رویکرد اسید-باز لوییس کل انرژی سطح را یک جزء غیرقطبی یا لیفشیتز-واندروالس (γ^{LW}) و یک جزء اسید-باز قطبی یا لوییس (γ^{AB}) ترسیم می‌کند. در مقابل، مولفه قطبی شامل زیرمولفه‌های فرعی دهنده^۲ (γ^-) و گیرنده الکترون (γ^+) است. انرژی / کشش سطحی (γ_i) جزء i از برهمکنش‌های لیفشیتز-واندروالس و اسید-باز لوییس تشکیل شده است [۲۴].

$$\gamma_i^{Total} = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} = \gamma_i^{LW} + 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad (3)$$

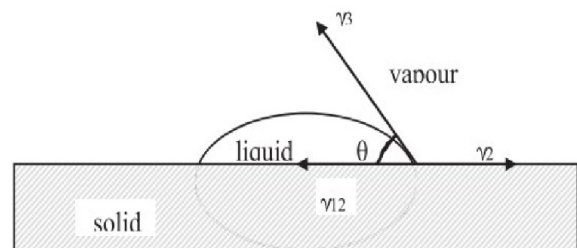
جزء لیفشیتز - واندروالس (LW) بیشتر از تعاملات پراکندگی لاندن ناشی می‌شود در حالی جزء اسید-باز (AB) حاصل از برهمکنش‌های غیرلاندن مانند پیوند هیدروژنی، پیوند π و برهمکنش‌های دهنده-پذیرنده است [۳۳].

1. Contact Line
2. Sub-components

انرژی سطح را می‌توان به مولفه‌های مختلفی تقسیم کرد که هر کدام به رفتار کلی یک ماده از نظر خیس‌شدن، پراکندگی و چسبندگی/پیوستگی کمک می‌کنند [۳۲]. نظریه انرژی سطح مبتنی بر معادله شناخته شده یانگ است که مولفه‌های انرژی (یا کشش) سطح با موازنه نیروی افقی را در خط تماس سه فازی یک قطره سیال بر روی یک بستر جامد، که در معادله (۱) تعریف شده و در شکل ۲ نشان داده شده است، مشخص می‌شود.

$$\gamma_2 = \gamma_{12} + \gamma_3 \cos \theta \quad (1)$$

که θ، γ₂، γ₃ و γ₁₂ به ترتیب زاویه تماس، انرژی جامد-بخار، مایع-بخار و جامد-مایع را نشان می‌دهند. θ ترشوندگی یک سطح جامد توسط یک مایع را مشخص می‌کند. زاویه تماس بین دو حد ۰ و ۱۸۰° تغییر می‌کند که به ترتیب نشان‌دهنده وضعیت آب‌گریز اگر θ > ۹۰° و آب‌دوست اگر θ < ۹۰° باشد.



شکل ۲ زاویه تماس و انرژی‌های سطحی بین جامد، مایع و گاز [۳۲].

Fig. 2 Contact angle and surface energies between solid, liquid and gas [32].

برای تعیین انرژی سطح و مولفه‌های آن می‌توان از چندین رویکرد استفاده کرد. در این مقاله، تعیین انرژی‌های سطح و مولفه‌های آن با استفاده از رویکرد اسید-باز لوییس پیشنهاد شده توسط ون اوس [۳۳] مطالعه شده است. این نظریه به این علت که اطلاعات بیشتری در زمینه مولفه‌های انرژی سطح در مقایسه با سایر روش‌ها در اختیار می‌گذارد، برتر است و این رو بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۴]. برای تعیین انرژی سطح یک جامد، اندازه‌گیری زاویه تماس مایعات آزمون مختلف با کشش سطحی شناخته شده مورد نیاز است. قابل

اتیلن گلیکول و آب انتخاب شدند چون مقدار این نسبت بیشتر می‌باشد.

انرژی‌های برهمکنش

از جمله دیگر خواص سطحی مهم در چسبیدن و تشکیل رسوب بر روی سطح، انرژی برهمکنش بین مولکولی‌اند. از نظریه توسعه‌یافته XDLVO برای برای تجزیه و تحلیل برهمکنش‌های بین مولکولی و پیش‌بینی تمایل چسبندگی بین ذرات واکس و دیواره داخلی لوله به کار گرفته می‌شود. این نظریه بیان می‌کند که انرژی برهم‌کنش کل بالاتر به عنوان مانع انرژی برای چسبندگی عمل می‌کند [۳۷]. برای سادگی، فرضیات زیر در نظر گرفته شد. ۱- واکس از ذرات کروی با اندازه مساوی تشکیل شده‌است. دیواره لوله صاف فرض شده‌است.

۲- ذرات واکس به صورت کره‌های صلب فرض شده‌اند.

۳- با فرض سطح صاف، از تأثیر ناهمخوانی زبری سطح در لایه واکس صرف نظر شده‌است [۲۶].

انرژی برهمکنش لیف‌نیتز - واندروالس (ΔE_{132}^{LW})

در میان سه برهمکنش واندروالس، برهمکنش پراکنده لاندن غالب است. از این رو، برهمکنش LW اغلب به عنوان انرژی برهمکنش پراکنده یا غیرقطبی شناخته می‌شود. این انرژی در درجه اول به خواص فیزیکی و شیمیایی و همچنین ساختار هندسی مولفه‌های برهمکنش کننده بستگی دارد.

$$\Delta E_{AOS}^{LW} = -\frac{4\pi d_o^2 R}{d} (\sqrt{\gamma_A^{LW}} - \sqrt{\gamma_O^{LW}}) (\sqrt{\gamma_S^{LW}} - \sqrt{\gamma_O^{LW}}) \quad (5)$$

در اینجا زیروندهای A و O و S به ترتیب به ذرات کروی آسفالتین (یا واکس)، نفت و بستر فولاد ضدزنگ اشاره دارند، d فاصله جدایی بین ذرات

با استفاده از اندازه‌گیری‌های زاویه تماس برای آب، اتیلن گلیکول و دی‌دومتان، مولفه‌های LW، دهنده الکترون و گیرنده الکترون ذرات واکس و یا صفحه فلزی داخلی لوله با حل معادلات جبری ارائه‌شده در معادله (۳) به صورت سه معادله و سه مجهول محاسبه می‌شوند. به عبارتی در معادله (۳)، انرژی‌های سطح LW، دهنده الکترون و گیرنده الکترون برای مایعات آزمون معلوم می‌باشد و هم‌چنین زاویه تماس نیز اندازه‌گیری می‌شود. برای هر مایع آزمون یک‌بار معادله نوشته می‌شود و در نتیجه سه معادله حاصل می‌شود. در این سه معادله سه مجهول انرژی سطح LW دهنده الکترون و گیرنده الکترون صفحه و یا ذرات واکس محاسبه می‌شود که معادل ماتریس 1×3 سمت راست رابطه (۵) می‌باشد.

$$\begin{bmatrix} \frac{\gamma_W^{Total} (1 + \cos \theta_W)}{2} \\ \frac{\gamma_{EG}^{Total} (1 + \cos \theta_{EG})}{2} \\ \frac{\gamma_D^{Total} (1 + \cos \theta_D)}{2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sqrt{\gamma_W^{LW}} & \sqrt{\gamma_W^-} & \sqrt{\gamma_W^+} \\ \sqrt{\gamma_{EG}^{LW}} & \sqrt{\gamma_{EG}^-} & \sqrt{\gamma_{EG}^+} \\ \sqrt{\gamma_D^{LW}} & \sqrt{\gamma_D^-} & \sqrt{\gamma_D^+} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sqrt{\gamma_S^{LW}} \\ \sqrt{\gamma_S^+} \\ \sqrt{\gamma_S^-} \end{bmatrix} \quad (4)$$

که در آن، زیروندهای «D»، «EG»، «W» و «S» به ترتیب نشان‌دهنده آب، اتیلن گلیکول، دی‌دومتان و سطح مورد اندازه‌گیری هستند. لازم به ذکر است که مایعات آزمون زیادی با انرژی سطح معلوم برای جایگذاری در معادله (۲) قابل انتخاب می‌باشد. یک معیار برای انتخاب مایعات آزمون وجود دارد [۳۶].

معادله (۲) یک ناپایداری ریاضی^۱ دارد و برای اینکه این ناپایداری بر روی نتایج معادله اثر نداشته‌باشد. در رویکرد اسید-باز لوییس در معادله (۲) دو مایع آزمون قطبی و یک مایع آزمون غیرقطبی انتخاب می‌شود. این دو مایع آزمون قطبی استاندارد باید دارای نسبت $(\gamma_L^- / \gamma_L^+)$ بالاتری باشند. هر چه قدر این نسبت بالاتر باشد نتایج حاصل، متقن‌تر خواهد بود. در این مطالعه دو مایع استاندارد قطبی

1. Mathematical Instability

واندروالس انرژی سطح است. ثابت هاماکر برای برهمکنش بین ذره پارافین واکس «۱» و یک سطح جامد «۲» در محیط «۳» به صورت زیر داده می شود:

$$A_{132} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (۸)$$

ترکیب معادلات (۶) و (۷) با معادله (۸)، انرژی برهمکنش لیفشیتز-واندروالس را می توان به صورت زیر بیان کرد:

$$\Delta E_{132}^{LW} = -\frac{4\pi l_0^2 R}{l} (\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_3^{LW}})(\sqrt{\gamma_2^{LW}} - \sqrt{\gamma_3^{LW}}) \quad (۹)$$

انرژی برهمکنش الکترواستاتیک دو لایه ای (ΔE_{132}^{EL})
 انرژی برهمکنش الکترواستاتیک دو لایه ای بین اشیا باردار در مایعات رخ می دهد. گونه های یونی را نمی توان در مایعات آلی با ثابت دی الکتریک کم مانند نفت خام تشکیل داد. با این حال، انتقال پروتون بین نفت و گروه های قابل یونیزاسیون^۲ از مواد غوطه ور مانند آسفالتین یا بستر فولادی می تواند باعث جذب یون ها در این مواد شود [۴۳]. تجزیه گروه های عملکردی بازی یا اسیدی سطح آسفالتین ها بار سطح را روی ذرات آسفالتین در محیط ایجاد می کند. گروه های عملکردی مانند کربوکسیلیک (اسیدی) و پیریدین (بازی) به ترتیب دارای پتانسیل زتای منفی و مثبت هستند [۴۴].
 انرژی برهمکنش EL بین آسفالتین ها (A) و بستر فولاد ضد زنگ (S) در نفت خام می تواند به این صورت بیان شود:

$$\Delta E_{AOS}^{EL} = \pi \varepsilon R (\zeta_A^2 + \zeta_S^2) \left[\frac{2\zeta_A \zeta_S}{\zeta_A^2 + \zeta_S^2} \ln \frac{1 + \exp(-kd)}{1 - \exp(-kd)} + \ln(1 - \exp(-2kd)) \right] \quad (۱۰)$$

در این معادله در این معادله، ε گذردهی نفت (11^{-1}) و A و S پتانسیل زتای ذرات است. $(2/1.02 \times C)/(V.m)$ است.

آسفالتین (یا واکس) و سطح است و d_0 حداقل فاصله تعادل بین دو ماده هنگام تماس با هم در حالت تعادل است. مقدار متوسط $d_0 = 0.165 \text{ nm}$ برای حداقل فاصله جدایی بین ذرات آسفالتین (یا واکس) و سطح گزارش شده است [۳۸].

برهمکنش های LW، برهمکنش های غیر کووالانسی و غیر الکترواستاتیکی بین مولکول ها هستند که شامل پراکندگی لاندن^۱ [۳۹]، نیروهای دوقطبی القا شده توسط دبی^۲ [۴۰] و نیروهای دوقطبی-دوقطبی کیسوم^۳ [۴۱] می شوند. نیروهای پراکندگی، که اولین بار توسط فریتز لاندن توضیح داده شد، بین همه اتم ها و مولکول ها، از جمله مولکول های غیرقطبی، وجود دارند. در هر لحظه، یک مولکول غیرقطبی به دلیل نوسانات در توزیع الکترون هایش، گشتاور دوقطبی خواهد داشت. این دوقطبی موقت، یک میدان الکتریکی ایجاد می کند که مولکول های مجاور را قطبی می کند و در نتیجه دوقطبی های القایی ایجاد می شوند. برهمکنش بین این دوقطبی ها باعث ایجاد انرژی جاذبه می شود. این نیروها عامل اصلی کنار هم نگه داشتن مولکول های هیدروکربن ها و گازهای مایع هستند [۴۲]. روابط برهمکنش برای هندسه های رایج مختلف توسط اسرائیل اچویلی خلاصه شده است [۳۸]. هندسه برهمکنش نوع کره-صفحه که پدیده رسوب گذاری را تقریب می زند، به صورت زیر بیان می شود:

$$\Delta E_{132}^{LW} = -\frac{A_{132} R}{6\ell} \quad (۶)$$

در اینجا R به شعاع واکس اشاره دارد که در آن واکس تا حدودی کروی فرض می شود. A و L به ترتیب به فاصله جدایش و ثابت هاماکر اشاره دارند. طبق گفته ون اوس، ثابت هاماکر را می توان به صورت تابعی از انرژی سطح بیان کرد:

$$A_{ii} = 24\pi \ell_0^2 \gamma_i^{LW} \quad (۷)$$

که در آن l_0 حداقل فاصله تعادلی بین دو جسم برهمکنش است. γ_i^{LW} مؤلفه غیرقطبی لیفشیتز-

1. Hamaker Constant
 2. Ionizable

برهمکنش و فاصله‌ی آن‌ها است و در عوض فقط با دما تغییر می‌کند [۲۸]. مقدار آن در دمای اتاق K ۲۹۸ برابر با زیر است.

$$\Delta E^{Br} = +k_B T; \quad \Delta E^{Br} = 4.11 \times 10^{-21} J \quad (11)$$

روش کار

محاسبه برهمکنش ذرات رسوب و اکس با سطح فولاد ضد زنگ

برای محاسبه انرژی برهمکنش بین ذرات رسوب و اکس و بستر فلزی نیاز است که مواد درگیر درون سیستم که شامل سطح فولاد ضد زنگ صاف، محیط سیال و ذرات واکس می‌باشند مشخصه‌یابی شوند. فلز مورد اشاره یکی از پرکاربردترین مواد مورد استفاده در ساخت خطوط انتقال می‌باشد.

مشخصه‌سازی پارافین واکس، سطح فلزی و محیط سیال

در این مطالعه از یک پارافین واکس دانه‌ای آزمایشگاهی فوق خالص با محدوده نقطه ذوب ۵۵ تا ۶۰ °C می‌باشد (شکل ۳)، استفاده شده‌است.



شکل ۳ نمونه واکس پارافین مورد بررسی.
Fig. 3 Paraffin wax sample under investigation.

برای مشخصه‌سازی پارافین واکس یک لایه از آن بر روی سطح فولاد ضد زنگ برای اندازه‌گیری زاویه تماس اعمال می‌شود. نهایت دقت به عمل آمد تا یک سطح همگن و یکنواخت از پارافین ایجاد شود. یک نمای کلی از مراحل آزمایش در شکل ۴ نشان داده شده است.

آسفالتین (یا واکس) و فولاد ضد زنگ در نفت است. شعاع ذرات آسفالتین، d فاصله بین ذرات آسفالتین و سطح، κ^{-1} ضخامت لایه دوگانه یا طول دِبا‌ی $1/23 \mu m$ است. در این مطالعه از مقادیر پتانسیل زتا برای آسفالتین بین ۱۰ تا ۶۰ mv استفاده شد [۲۲ و ۴۳].

انرژی برهمکنش اسید و باز لوییس (ΔE_{132}^{AB})

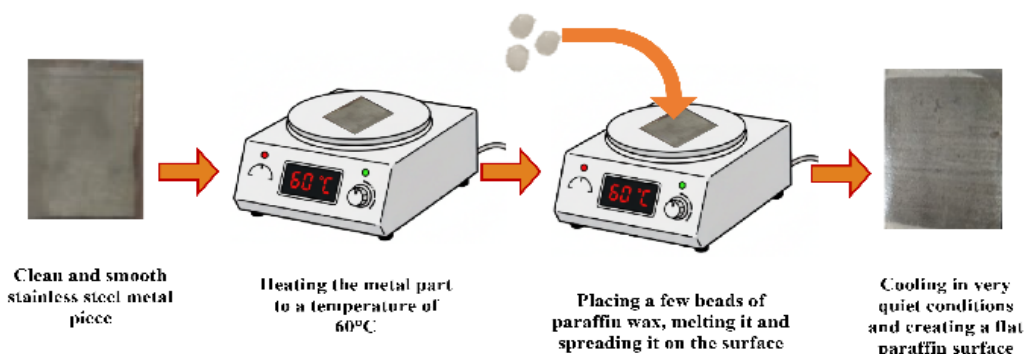
انرژی برهمکنش AB یا قطبی که در نظریه قدیمی DLVO گنجانده نشده‌است، برهمکنش‌های AB یا انتقال الکترونی بین اجسام درگیر در یک محیط را مورد مطالعه قرار می‌دهد. مولفه‌های انرژی سطح مواد درگیر و محیط تعیین می‌کند که آیا انرژی برهمکنش جاذبه است یا دافعه است [۳۳]. برای سامانه رسوب آسفالتین بر روی یک بستر فولادی، برهمکنش Lewis AB را می‌توان به صورت زیر تعریف کرد [۳۳]:

$$\Delta E_{AOS}^{Br} = 4\pi R\lambda \exp\left(\frac{d_0^- d}{\lambda}\right) \left(\sqrt{\gamma_A^+ \gamma_O^-} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_O^-}\right) + \sqrt{\gamma_A^- \gamma_O^+} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_O^+} - 2\sqrt{\gamma_O^+ \gamma_O^-} - \sqrt{\gamma_A^+ \gamma_S^-} - \sqrt{\gamma_A^- \gamma_S^+} \quad (11)$$

که در آن λ طول همبستگی مربوط به نفت است. بر اساس کار قبلی، مقدار $0.1 \pm 0.33 \text{ nm}$ برای λ برای هگزادکان تعیین شد [۴۵]. در این مطالعه، از 0.23 nm (پایین‌ترین مقدار بالا) استفاده شد زیرا نفت مدل آسفالتین حاوی تولوئن و هپتان و نفت مدل واکس حاوی احتمالاً نفت سفید یا حلال‌های پارافینی است.

انرژی برهمکنش انتشار براونی (ΔE^{Br})

حرکت براونی برآیند برخورد تصادفی ذرات معلق در نفت (مانند آسفالتین یا واکس) است که منتهی به برهمکنش رسوبات آسفالتین (یا واکس) و سطح داخلی لوله می‌گردد [۴۶]. این برهمکنش که همیشه دافعه است، مستقل از خواص اجسام

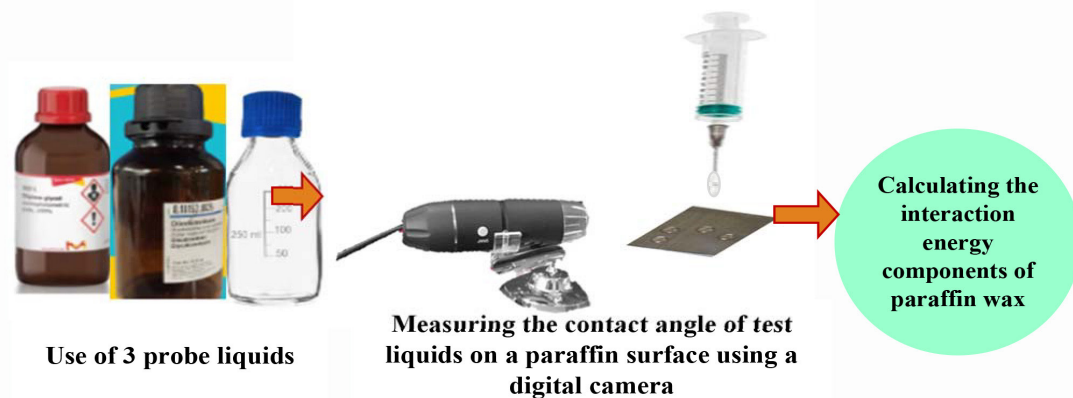


شکل ۴ نمودار شماتیک آماده‌سازی سطح لایه پارافین.
Fig. 4 Schematic diagram of paraffin layer surface preparation.

مایع آزمون روی سطح پارافین در دمای ۲۹۵ K و فشار اتمسفری برای تعیین زیرمولفه‌های انرژی سطح پارافین واکس با استفاده از یک دوربین دیجیتال اندازه‌گیری شدند. تمام شرایط یکسان فرض شد و با استفاده از یک سرنگ یک قطره از مایع به آرامی بر روی سطح پارافین انداخته می‌شود و زاویه تماس برای قطره ساکن بر روی سطح جامد اندازه‌گیری می‌شود. برای هر مایع آزمون چهار یا پنج قطره انداخته شد تا میانگین آنها در نظر گرفته شود. با اندازه‌گیری زاویه تماس در نقطه تماس سه فاز روی یک قطره چسبیده، زاویه تماس به دست می‌آید. با کمک یک دوربین دیجیتال از قطره عکس گرفته‌شد و سپس به راحتی زاویه‌های تماس با نرم افزار imageJ محاسبه شدند.

برای آماده‌سازی سطح فلز ابتدا کاملاً تمیز می‌شود تا هرگونه کثیفی، چربی و زنگ‌زدگی از بین برود و سپس خشک می‌شود. در مرحله بعد قطعه سطح فلز بر روی گرم‌کننده قرار داده می‌شود تا به دمای بالاتر از دمای ذوب نمونه پارافین واکس برسد. واکس جامد روی سطح فلزی قرار داده می‌شود تا ذوب‌شده و با یک میله تمیز به‌طور یکنواخت پخش می‌شود. در پایان، سطح پوشش‌دهنده به آرامی سرد شد، این مرحله نهایی برای اطمینان از اینکه لایه واکس روی سطح در اثر تکان‌های حرارتی در طول فرآیند سرد شدن مختل نمی‌شود و مولکول‌های واکس به‌اندازه کافی فرصت داشته‌باشند تا یک سطح یکنواخت ایجاد کنند، بسیار مهم است.

زیرمولفه‌های انرژی سطح پارافین واکس با استفاده از اندازه‌گیری‌های زاویه تماس مایعات آزمون تعیین می‌شوند (شکل ۵). زاویه‌های تماس سه



شکل ۵ نمودار شماتیک اندازه‌گیری زاویه تماس مایعات آزمون بر روی سطح پارافین.
Fig. 5 Schematic diagram of contact angle measurement of test liquids on paraffin surface.

۳ بار تکرار شد و متوسط آن برای محاسبه انرژی سطح در نظر گرفته شد. در بخش بعد معادلات برای این منظور معرفی خواهند شد. بدین منظور ابتدا به مباحث نظری و پایه‌ای انرژی سطح و انرژی‌های برهمکنش اشاره می‌شود.

نتایج و بحث

در مطالعه حاضر، تأثیر شیمی سطوح بر رسوب‌گذاری ذرات آلی واکس بر اساس مبانی نظری انرژی سطح و انرژی‌های برهمکنش یک سیستم ساده محاسبه شد تا در مطالعات بعدی مبنای مقایسه برای ارزیابی سطوح مختلف پوشش‌های داخلی لوله‌ها قرار گیرد. تحقیقات قبلی در حوزه انرژی‌های برهمکنش رسوب‌گذاری مواد آلی نفت نشان داده‌است که انرژی‌های مرتبط با LW و AB نقش مهمی ایفا می‌کنند، در حالی که دو انرژی دیگر تأثیر ناچیزی دارند [۴۸]. در نتیجه، کل برهمکنش‌های چسبندگی با جمع‌کردن انرژی‌های LW و AB، که اولی غیر قطبی و دومی قطبی است، تعیین می‌شوند.

هنگام محاسبه مولفه‌های قطبی که در انرژی سطح پارافین نقش دارند، مقدار $\sqrt{2}$ در معادله (۴) برای واکس منفی می‌شود و از نظر ریاضی یک رادیکال نمی‌تواند برابر با یک مقدار منفی شود و غیرقابل قبول می‌باشد و مقدار صفر دارد. یعنی مولفه γ^{AB} ، که طبق معادله (۳) برابر دو برابر ضرب رادیکال‌های مولفه فرعی مثبت و منفی قطبی است، برای ذرات واکس مقدار ندارد و صفر می‌باشد. با توجه به ماهیت غیر قطبی ذرات واکس می‌توان نتیجه گرفت که مقدار مولفه قطبی برای واکس صفر می‌باشد. این استنتاج معتبر است زیرا ذرات پارافین غیر قطبی هستند. در نتیجه، از بین انرژی‌های برهمکنش مختلف، فقط انرژی برهمکنش LW برای رسوب واکس در نظر گرفته می‌شود. بر این اساس،

زاویه تماس سه مایع آزمون استاندارد (اتیلن گلیکول، دی‌دومتان و آب مقطر) روی یک لایه پارافین واکس صاف و مسطح اندازه‌گیری شد. هر زاویه تماس نهایی با میانگین‌گیری چهار یا پنج اندازه‌گیری تعیین شد تا از دقت اندازه‌گیری و تکرارپذیری آن اطمینان حاصل شود.

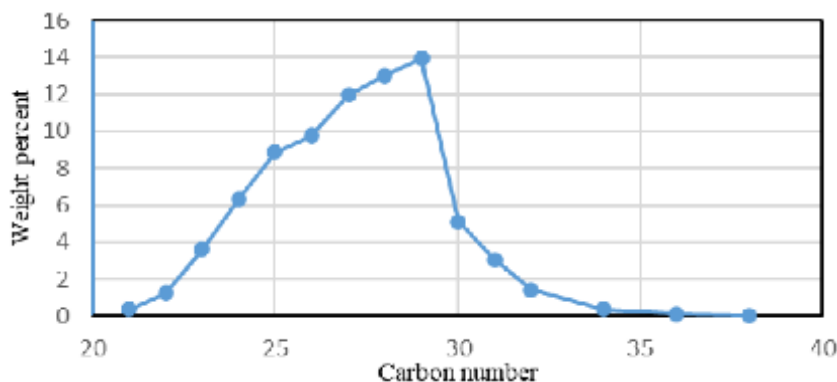
برای شناسایی دقیق‌تر ترکیب نمونه واکس پارافین، آزمون کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی^۱ (مدل ۷۸۹۰ B GC - ۵۹۷۷ A MSD، شرکت Agilent Technologies) بر روی آن انجام شد. جداسازی با استفاده از ستون موبینه SGE BPX ۵ (mm \times ۳۰ m) $0.25 \mu\text{m} \times 0.25$ انجام شد. برنامه دمایی کوره به این صورت بود: دمای اولیه 60°C (به مدت ۱ min)، سپس با نرخ $5^\circ\text{C}/\text{min}$ تا 220°C افزایش یافت، و بعد با نرخ $3^\circ\text{C}/\text{min}$ تا 280°C افزایش داده شد (به مدت ۳ min در این دما نگاه‌داشته شد). زمان کل آنالیز ۵۶ min بود. این آنالیز سبب شناسایی دقیق اجزای قطبی یا غیرقطبی و درصد غالب طول زنجیره کربن و روشن شدن فراوانی هر یک از اجزا در نمونه برای تحلیل بهتر نتایج انرژی سطح در این مطالعه اولیه و مقایسه با دیگر مطالعات آتی می‌شود.

از سیالات نرمال دودکان و نرمال‌هگزادکان که به ترتیب ۱۲ و ۱۶ اتم کربن دارا هستند، به عنوان محیط رسوب‌گذاری استفاده شدند. این نمونه‌ها به دلیل کاربرد رایج آن‌ها به عنوان حلال در مطالعات آزمایشگاهی رسوب پارافین انتخاب شدند. انرژی سطح آن‌ها در دمای ۲۹۸ K به ترتیب برابر $25/06$ و $26/35$ mN/m است که تنها شامل مولفه LW می‌باشند [۴۷]. سطح فولاد ضدزنگ با زبری صفر به عنوان سطح پایه برای رسوب‌گذاری واکس انتخاب شد. بدین منظور انرژی سطح آن با استفاده از اندازه‌گیری زوایای تماس ۳ مایع آزمون آب و اتیلن گلیکول و دی‌دومتان بر روی آن محاسبه می‌شود. اندازه‌گیری زوایای تماس برای هر مایع آزمون،

ایجاد شود که در شکل ۴ مراحل تهیه آن به صورت شماتیک نشان داده شد. برای به دست آوردن مولفه‌های انرژی سطح پارافین واکس باید قطرات مایع آزمون بر روی آن طبق روش استاندارد انداخته شود و سپس زاویه تماس آن با دوربین دیجیتال اندازه‌گیری شود (شکل ۵). به دلیل اینکه پدیده انداختن قطرات با سرنگ بر روی صفحه یک پدیده تصادفی می‌باشد، برای هر مایع آزمون چهار تا پنج قطره انداخته شد و با حذف موارد پرت، میانگین بهترین قطرات در نظر گرفته شد.

پروفایل انرژی‌های برهمکنش پارافین واکس و سطح رسم خواهد شد.

طبق آنالیز کروماتوگرافی گازی، عدد کربن غالب نمونه پارافین واکس بر اساس درصد مساحت، مربوط به Nonacosane (C29) است که با ۱۳/۹۲٪ بیشترین سهم را دارد. شکل ۶ نمودار رسم‌شده از توزیع عدد کربن این نمونه پارافین واکس می‌باشد. همان‌طور که در بخش روش کار ذکر شد، برای مشخصه‌سازی پارافین واکس یک سطح صاف و صیقلی از آن باید



شکل ۶ نمودار توزیع عدد کربن پارافین واکس مورد مطالعه.
Fig. 6 Carbon number distribution diagram of the paraffin wax studied.

بر اساس مراحل روش کار که در شکل ۵ آمده است، زاویه تماس قطرات اندازه‌گیری شد و زاویه‌های تماس ارائه شده در جدول ۲ به دست آمده است. این داده‌ها نشان می‌دهد که زاویه تماس آب‌مقطر روی سطح پوشش داده‌شده با واکس تقریباً ۱۱۱° است. این اندازه‌گیری، ویژگی آب‌گریزی سطح را تأیید کرد که با خواص غیرقطبی واکس که معمولاً چنین مقادیری را نشان می‌دهد، مطابقت دارد [۴۹]. زاویه تماس بین سه مایع آزمون (آب‌مقطر، اتیلن گلیکول و دی‌ودو متان) و سطح جامد پارافین واکس تعیین شد و مولفه‌های معلوم انرژی سطح مایعات آزمون و مقادیر زاویه‌های تماس سه مایع آزمون

به ترتیب در معادله (۲) قرار داده شدند. سپس، سه معادله به دست آمده به طور همزمان به صورت معادله ماتریسی در معادله (۴) حل می‌شوند تا مؤلفه انرژی سطح جامد پارافین واکس به دست آید. مولفه‌های انرژی سطح نمونه پارافین واکس و سطح فولاد ضد زنگ ۳۰۴ با استفاده از روش ون اوس با استفاده از معادله (۲) و حل ماتریس ضرایب مجهولات در سمت راست معادله (۴) محاسبه شده‌اند، که در جدول ۳ ارائه شده‌اند. برای مقایسه مولفه‌های انرژی سطح یک پلیمر فلئوئوردار به‌عنوان پوشش داخلی لوله‌ها نیز در جدول آورده شده است.

جدول ۲ زاویه تماس روی سطح پوشش داده شده با واکس.
Table 2 Contact angle on wax-coated surface.

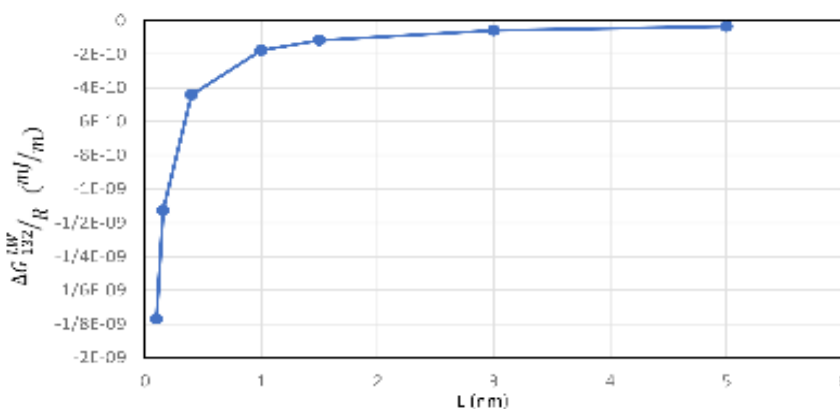
Probe liquid	Contact angle (°)	Error (%)
Ethylene glycol	67.7	1.9
diodomethane	59.8	1.06
distilled water	111.6	2.2

جدول ۳ مولفه‌های انرژی سطح پارافین واکس بررسی شده و سطح صاف فولاد ضد زنگ ۳۰۴ و یک پلیمر.
Table 3 Surface energy components of the investigated paraffin wax and the smooth surface of 304 stainless steel and a polymer.

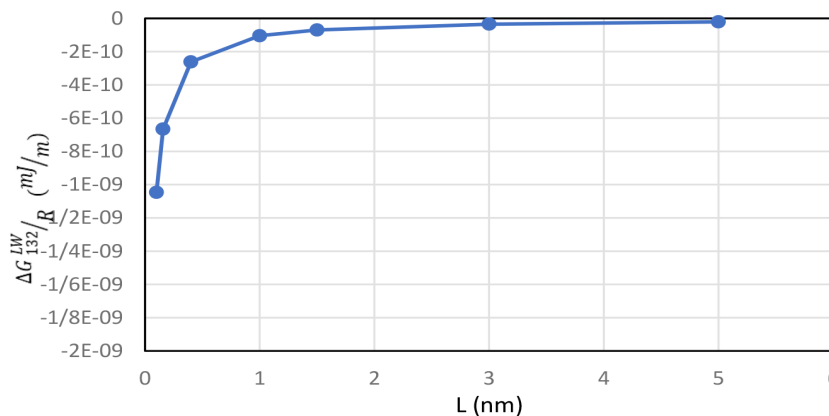
Material	γ (mN/m)	γ^{WL} (mN/m)	γ^+ (mN/m)
Wax deposit	0	28.69	0.77
Stainless steel surface	14.85	44.19	0.046
Polyfluoroalkoxy ¹ [50]	1.6	5	0.1

دمای ۲۹۸ K در نرمال دودکان و نرمال هگزادکان نشان می‌دهند. فاصله برهمکنش از l_0 شروع می‌شود که حداقل فاصله جدایش بین واکس و سطح ۰/۱۵۷ nm است، جایی که برهمکنش‌های مولکولی در حداکثر حالت خود رخ می‌دهند. با افزایش فاصله بین ذره پارافین و سطح، انرژی برهمکنش کل کاهش می‌یابد.

انرژی برهمکنش کل بین پارافین واکس و سطح
 برای تعیین انرژی برهمکنش بین ذره پارافین واکس و یک سطح، باید از معادله (۹) استفاده شود که مربوط به هندسه یک کره و یک صفحه تخت صاف است. شکل‌های ۷ و ۸ به ترتیب پروفایل انرژی برهمکنش LW بین پارافین واکس و سطح را در



شکل ۷ پروفایل انرژی برهمکنش LW برای پارافین واکس و سطح صاف در نرمال دودکان.
Fig. 7 LW interaction energy profile for paraffin wax and smooth surface in normal dodecane.



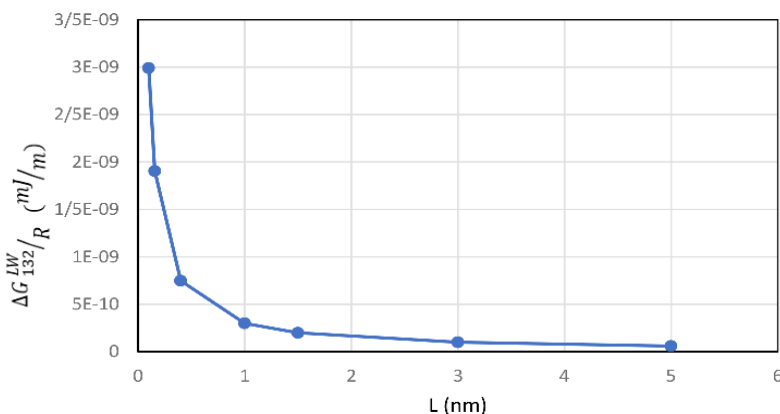
شکل ۸ پروفایل انرژی برهمکنش LW برای پارافین واکس و سطح صاف در نرمال هگزادکان.
Fig. 8 LW interaction energy profile for paraffin wax and smooth surface in normal hexadecane.

تعداد کربن واکس مورد مطالعه (۲۱ تا ۲۹) باشد. همان‌طور که در **شکل‌های ۷ و ۸** مشخص هست، با کم یا زیاد شدن طول زنجیره هیدروکربن سیال آلی همچنان تمایل رسوب‌گذاری واکس بر روی صفحه فلزی وجود دارد، هرچند احتمال تشکیل رسوب در سیال با زنجیره کربن نزدیک‌تر به واکس کمتر شده‌است. بنابراین تغییر محیط سیال آلی در سیستم مورد مطالعه، یعنی سیستم صاف و رسوب واکس مشخص، نمی‌توان به‌عنوان یک راهکار برای کاهش رسوب‌گذاری واکس در نظر گرفت. همان‌طور که در مقدمه بیان شد، یک راهکار جدید تغییر خواص سطح می‌باشد. بدین‌منظور در ادامه به تغییر خواص سطح پرداخته می‌شود.

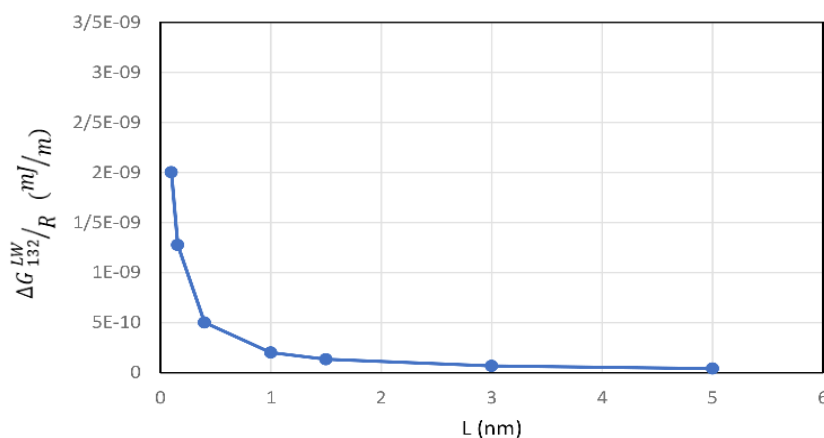
برای اینکه بتوان رسوب‌گذاری واکس را درون لوله‌ها کاهش داد باید انرژی برهمکنش بین رسوب واکس و سطح مقداری مثبت داشته‌باشد. با کاربرد مواد پلیمری به‌عنوان پوشش درون لوله‌ها این هدف تحقق پیدا می‌کند. بدین‌منظور یک پلیمر با انرژی سطح مشخص که در **جدول ۳** آمده‌است را جایگزین سطح فولاد ضدزنگ در معادله (۹) می‌شود و مقادیر انرژی برهمکنش به‌دست می‌آید و رسم می‌شود. مطابق **شکل‌های ۹ و ۱۰** مقدار انرژی برهمکنش LW بین ذرات واکس در دودکان و هگزادکان مثبت می‌باشد. در نتیجه می‌توان از آن برای کاربردهای پوششی ضدواکس استفاده کرد. در مقالات دیگر نیز ذکر شده است و کاربرد لوله‌های غیر فلزی در صنعت نفت نیز این مزیت را دارا می‌باشد. برای مثال در حال حاضر، ثابت شده است که لوله‌های غیرفلزی در به تأخیر انداختن رسوب واکس مؤثر هستند [۵۱]. طبق **جدول ۳** مقدار جزء LW مربوط به پلی‌فلوئوروآلکوکسی و فولاد ضدزنگ به ترتیب برابر ۵ و ۴۴/۱۹ mN/m می‌باشد، یعنی جزء LW سطح فلزی فولاد ۸/۸۴ برابر جزء LW سطح پلیمری می‌باشد.

انرژی برهمکنش لیفشیتز - واندروالس برای سطح صاف در این دو نرمال‌الکان منفی است. نظریه DLVO توسعه‌یافته بیان می‌کند که انرژی برهمکنش کل بالاتر به‌عنوان یک مانع انرژی برای چسبندگی عمل می‌کند. به عبارت دیگر، انرژی برهمکنش کل و تمایل به چسبندگی رسوب در یک سیستم با هم نسبت معکوس دارند. بر اساس **شکل‌های ۷ و ۸**، واضح است که انرژی برهمکنش برای سطح صاف در نرمال‌الکان‌های دودکان و هگزادکان منفی است. این نشان می‌دهد که در این سیستم، تمایل به رسوب‌گذاری واکس وجود دارد یا به عبارتی رسوب‌گذاری واکس در یک محیط آلی و سطح فولاد ضدزنگ صاف یک فرآیند خودبه‌خودی است. با کاهش فاصله‌ی جدایش ذرات واکس از دیواره‌ی لوله، انرژی برهمکنش لیفشیتز-واندروالس (LW) به دنبال یک تابع توانی، به ویژه هنگامی که فاصله‌ی جدایش از ۰ تا ۵ nm بود، کاهش نشان داد. این مشاهده نشان می‌دهد که با افزایش فاصله بین ذرات واکس و دیواره‌ی لوله در یک محیط آلی، تمایل به چسبندگی کاهش می‌یابد. نکته‌ی مهم این است که، همان‌طور که در **شکل‌های ۷ و ۸** نشان داده شده‌است، برهمکنش LW (غیر قطبی) به‌عنوان یک نیروی دوربرد^۱ توصیف می‌شود که حتی در فاصله جدایش ۵ nm نیز مؤثر باقی می‌ماند و نقش حیاتی آن را در فرآیند چسبندگی ذرات واکس برجسته می‌کند. با افزایش طول زنجیره کربنی، مقدار انرژی برهمکنش بیشتر (جاذبه کمتر) می‌شود. بنابراین، احتمال چسبندگی پارافین در آلکان‌های نرمال روی سطح صاف با افزایش تعداد کربن کاهش می‌یابد. این بدان معناست که در محدوده نرمال‌الکان و واکس مورد مطالعه برای سطح صاف، با افزایش تعداد کربن محیط، انرژی‌های برهمکنش بین واکس و سطح صاف به‌حالت مثبت‌تری تبدیل می‌شوند و سطح را کمتر مستعد رسوب‌گذاری واکس می‌کنند. شاید بتوان یکی از دلایل این تمایل نزدیک‌تر شدن طول زنجیره ۱۶ کربن به

1. Long-range



شکل ۹ پروفایل انرژی برهمکنش LW برای پارافین واکس و سطح پلیمر PFA در دودکان.
Fig. 9 LW interaction energy profile for paraffin wax and PFA polymer surface in dodecane.



شکل ۱۰ پروفایل انرژی برهمکنش LW برای پارافین واکس و سطح پلیمر PFA در هگزادکان.
Fig. 10 LW interaction energy profile for paraffin wax and PFA polymer surface in hexadecane.

مناسب نیست و سبب افزایش تمایل رسوب گذاری واکس می شود.

نتیجه گیری

در این مقاله کاربرد پوشش ها به عنوان راهکاری مقرون به صرفه و دوستدار محیط زیست و ایمن در مهار تشکیل رسوبات واکس اشاره شد. برای ارزیابی پوشش ها از انرژی سطح به عنوان ابزاری مفید استفاده شد و دیده شد مواد با انرژی سطحی پایین پتانسیل بهبود دفع واکس را نشان می دهند. هدف ارائه معیاری است که بتوان بر اساس آن نوع پوشش را بدون انجام آزمایشات رسوب انتخاب نمود. بنابراین، می توان در انتخاب پوشش ها از این روش ساده و سریع استفاده کرد. نتیجه گیری های

از طرفی مقدار انرژی برهمکنش LW سطح فولادی در کمترین فاصله جدایش در محیط سیال نرمال دودکان برای سطح فلز فولاد ضدزنگ و سطح پلیمری به ترتیب برابر $-1/177 \times 10^{-10}$ و -10^{-10} mJ/m می باشد. یعنی با ۸/۸۴ برابر شدن جزء LW سطح فلزی فولاد، مقدار انرژی برهمکنش LW سطح فولادی ۴/۵۴ برابر کوچک تر شده و در نتیجه چسبندگی بسیار بیشتر شده است.

از شکل های ۹ و ۱۰ مشخص است که با افزایش طول زنجیره محیط سیال آلی مقدار انرژی برکنش LW بین ذره پارافین و سطح پلیمری بر روی خلاف آنچه بر روی سطح فلزی مشاهده شد، کمتر شده است. یعنی در اینجا نزدیک تر شدن طول زنجیره محیط سیال به طول زنجیره کربنی واکس

شود و سپس یافته‌ها را در یک خط لوله میدان نفتی اجرا شود. در این مطالعه قدم اول برای بررسی انرژی‌های برهمکنش رسوب و سطح فلزی و پلیمری برداشته شد. در آینده نیاز هست که این مسیر با در نظر گرفتن نمونه‌های بیشتر و واقعی واکس این مسیر ادامه پیدا کند.

علائم و نشانه‌ها

- A: ثابت هاماکر، [J]
 kB: ثابت بولتزمن، [J/K]
 L: فاصله جدایش بین مواد درگیر، [m]
 γ : انرژی/کشش سطح، [J/m²]
 R: شعاع ذره پارافین واکس، [m]
 T: دما، [K]
 γ^+ : مولفه فرعی گیرنده الکترون انرژی سطح، [J/m²]
 γ^- : مولفه فرعی دهنده الکترون انرژی سطح، [J/m²]
 γ^{AB} : مولفه اسید-باز لوییس انرژی سطح، [J/m²]
 γ^{LW} : مولفه لیفشیتز-واندروالس انرژی سطح، [J/m²]
 θ : زاویه تماس، [درجه]
 ۱: ذره واکس
 ۲: سطح فولاد ضد زنگ یا پلیمر
 ۳: محیط سیال
 W: آب
 EG: اتیل گلیکول
 D: دیوومتان
 S: سطح جامد
 $E\Delta$: انرژی برهم‌کنش، [J]
 LW: لیفشیتز-واندروالس
 AB: اسید-باز
 EL: الکترواستاتیک
 Br: بروانین

اصلی به شرح زیر خلاصه می‌شوند:

- ۱- تغییر زنجیره کربنی سیال آلی تغییر چندانی بر تمایل رسوب‌گذاری واکس نمی‌گذارد و رسوب‌گذاری همچنان اتفاق می‌افتد.
- ۲- با تغییر نوع سطح، انرژی‌های برهمکنش به کلی تغییر پیدا کردند و مقدار مثبت شدند که مانع چسبیدن رسوبات واکس به سطح پلیمری می‌شوند. تأثیر جزء لیفشیتز-واندروالس انرژی سطح دیواره لوله بر کل انرژی برهمکنش چسبندگی ارزیابی شد. مشاهده شد که کل انرژی چسبندگی با کاهش جزء لیفشیتز-واندروالس افزایش می‌یابد. این امر مانع از چسبندگی می‌شود و بینش‌های جدیدی را برای پیشگیری و کنترل علمی رسوب‌گذاری واکس در حین انتقال نفت خام ارائه می‌دهد. البته در این بین پارامترهای دیگری مانند نوع واکس و حتی زبری سطح نقش دارند که باید آن‌ها نیز در نظر گرفت، که در اینجا ثابت فرض شدند.
- ۳- اهمیت پارامتر نوع سطح هنگامی که نوع محیط سیال تغییر پیدا کرد، به گونه‌ای بود که اثر طول زنجیره کربنی در یک سیستم با سطح فلزی با سیستمی دیگر با سطح پلیمری متفاوت بود و این بدان معناست که نتایج انرژی‌های برهمکنش به شدت به مواد درگیر در سیستم وابسته می‌باشد و با تغییر یک پارامتر مانند محیط سیال رسوب‌گذاری، وابستگی انرژی برهمکنش به نوع سطح تغییر می‌کند. بنابراین در مقایسه و بررسی مطالعات انرژی برهمکنش باید به دقت به نوع مواد درگیر در سیستم توجه شود.
- ۴- پیامد عملی این مطالعه این است که تنها با اصلاح پارامترهای خاص، مانند مولفه‌های انرژی سطح سطوح داخلی لوله‌های انتقال نفت و گاز، می‌توان به روندی مؤثر برای دستیابی به سطح ضد رسوب پیدا کرد. برای نزدیک شدن به شرایط واقع‌بینانه‌تر، لازم است نمونه واکس میدانی و حتی با مقداری ناخالصی مانند آسفالتین استفاده شود، بر روی اصلاح برخی معایب پوشش‌های داخلی کار

مراجع

- [1]. Makogon, T. Y. (2019). 2019. In T. Y. B. T.-H. of M. F. A. Makogon (Ed.), Handbook of Multiphase Flow Assurance. Gulf Professional Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813062-9.09995-4>
- [2]. Jafari Behbahani, T. (2016). Experimental study and a proposed new approach for thermodynamic modeling of wax precipitation in crude oil using a PC-SAFT model. *Petroleum Science*, 13(1), 155-166.
- [3]. Kurniawan, M., Subramanian, S., Norrman, J., & Paso, K. (2018). Influence of microcrystalline wax on the properties of model wax-oil gels. *Energy & fuels*, 32(5), 5857-5867. doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00774.
- [4]. Freund, M., Csikós, R., Keszthelyi, S., & Mozes, G. Y. (1982). Paraffin products: properties, technologies, applications.
- [5]. Li, W., Zhu, L., Liu, H., & Zhai, J. (2013). Preparation of anti-wax coatings and their anti-wax property in crude oil. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 103, 80-84. doi.org/10.1016/j.petrol.2013.01.013.
- [6]. Mansoori, G. A. (2009). Phase behavior in petroleum fluids. *Petroleum Engineering–Downstream section*.
- [7]. Sousa, A. M., Ribeiro, T. P., Pereira, M. J., & Matos, H. A. (2022). Review of the economic and environmental impacts of producing waxy crude oils. *Energies*, 16(1), 120. doi.org/10.3390/en16010120.
- [8]. Venkatesan, R., Nagarajan, N. R., Paso, K., Yi, Y. B., Sastry, A. M., & Fogler, H. S. (2005). The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions. *Chemical engineering science*, 60(13), 3587-3598. doi.org/10.1016/j.ces.2005.02.045.
- [9]. Sousa, A. M., Ribeiro, T. P., Pereira, M. J., & Matos, H. A. (2022). On the economic impact of wax deposition on the oil and gas industry. *Energy Conversion and Management: X*, 16, 100291. doi.org/10.1016/j.ecmx.2022.100291.
- [10]. Mashal. (2020). Interview with Saber Mohammadi, the executor of the flow assurance and production improvement plan in the Azar joint oil field. *Mashal Weekly - Issue 990*.
- [11]. Mashal. (2017). Negotiation with the CEO of the Western Oil and Gas Exploitation Company. *Mashal Weekly - Issue 853*.
- [12]. Kiyangi, W., Guo, J. X., Xiong, R. Y., Su, L., Yang, X. H., & Zhang, S. L. (2022). Crude oil wax: A review on formation, experimentation, prediction, and remediation techniques. *Petroleum Science*, 19(5), 2343-2357. doi.org/10.1016/j.petsci.2022.08.008.
- [13]. Vatan Doost, A., & Shirzadi, A. (2018). Investigation of thermal flow assurance methods to prevent wax deposition in deepwater offshore fields. *Exploration and Production*, 157, 73–80.
- [14]. Mahir, L. H. A., Vilas Bôas Fávero, C., Ketjuntawa, T., Fogler, H. S., & Larson, R. G. (2018). Mechanism of wax deposition on cold surfaces: Gelation and deposit aging. *Energy & Fuels*, 33(5), 3776–3786. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03139>. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03139>.
- [15]. Elkatory, M. R., Soliman, E. A., El Nemr, A., Hassaan, M. A., Ragab, S., El-Nemr, M. A., & Pantaleo, A. (2022). Mitigation and Remediation Technologies of Waxy Crude Oils' Deposition within Transportation Pipelines: A Review. *Polymers*, 14(16), 3231. <https://doi.org/Mitigation and Remediation Technologies of Waxy Crude Oils' Deposition within Transportation Pipelines: A Review>.
- [16]. Mahmoodi, L., Nikoo, A. H., Malayeri, M. R., & Riazi, M. (2023). Characterization of asphaltene removal mechanisms from well columns using surface energy. *Geoenery Science and Engineering*, 225, 211679. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.211679>
- [17]. Macdonald, B. (2022). Design and Application of Surfaces that Control Liquid and Solid Fouling. <https://doi.org/10.1126/science.aba5010>
- [18]. Paso, K., Braathen, B., Viitala, T., Aske, N., Rønningsen, H. P., & Sjöblom, J. (2009). 13 Wax Deposition Investigations with Thermal Gradient Quartz Crystal Microbalance. *Surface and Colloid Chemistry*, 14, 567. <https://doi.org/10.1201/9781420007206.ch13>
- [19]. Okyere, M. S., DAMOAH, L. N. W., NYANKSON, E., & KONADU, D. S. (2022). Synergetic effect of a drag reducer and pipeline internal coating on capacity enhancement in oil and gas pipelines: a case study. *Www. Ejmse.Ro*. <https://doi.org/10.36868/ejmse.2022.07.02.075>
- [20]. Lashkari, S., Ghaemi, N., & Agah, H. (2007). Benefits of using internal coating for oil and gas transmission pipes. In *The First Conference on Pipes and Related Industries*.
- [21]. Abraham, T., Christendat, D., Karan, K., Xu, Z., & Masliyah, J. (2002). Asphaltene– silica interactions in aqueous solutions: direct force measurements combined with electrokinetic studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(9), 2170–2177. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ie0107690>
- [22]. Nategh, M., Mahdiyari, H., Malayeri, M. R., & Binazadeh, M. (2018). Impact of asphaltene surface energy on stability of asphaltene–toluene system: a parametric study. *Langmuir*, 34(46), 13845–13854. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02566>
- [23]. Sanati, A., Malayeri, M. R., Busse, O., & Weigand, J. J. (2021). Inhibition of asphaltene precipitation using

- hydrophobic deep eutectic solvents and ionic liquid. *Journal of Molecular Liquids*, 334, 116100. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116100>.
- [24]. Nguyen, D., Cao, T., Pohl, E., Russell, C., & Lucente-Schultz, R. (2023). Investigation of Asphaltene Polydispersity, Stability, and Deposition on Steel Using XDLVO Theory. *Energy & Fuels*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00521>.
- [25]. Hadizadeh, S., & Malayeri, M. R. (2024). Surface treatment to mitigate asphaltene deposition in wellbores using adhesion energy. *Geoenergy Science and Engineering*, 212636. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2024.212636>.
- [26]. Liu, W., Huang, Q., Chen, J., Jiang, C., Huang, R., & Zheng, H. (2025). Analysis of pipeline clogging by oil sticking during low-temperature transportation using XDLVO theory. *Energy*, 135160. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2025.135160>.
- [27]. Liu, W., Huang, Q., Wang, K., Chen, J., Jiang, C., Pu, X., & Huang, R. (2025). Impact of temperature on oil-sticking layer growth: a surface energy perspective. *Energy*, 331, 137003. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2025.137003>.
- [28]. Nikoo, A. H., Kalantariasl, A., & Malayeri, M. R. (2020). Propensity of gypsum precipitation using surface energy approach. *Journal of Molecular Liquids*, 300, 112320. <https://doi.org/10.1080/01457632.2019.1589982>.
- [29]. Lauer, R. S. (2007). The use of high performance polymeric coatings to mitigate corrosion and deposit formation in pipeline applications. *CORROSION 2007*. <https://doi.org/10.5006/C2007-07028>.
- [30]. Smith, J. R., Leveneur, J., & Kennedy, J. V. (2018). Design of intelligent surfaces for energy intensive processing industry. *MATEC Web of Conferences*, 185, 1. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201818500001>.
- [31]. Patil, A., Mathias, T. A., & Drees, S. (2021). Using Nano-Materials to Change Metal Surface Characteristics and Slow the Buildup of Paraffins, Asphaltenes and Other Oil-Based Contaminants. *Offshore Technology Conference*. <https://doi.org/10.4043/30926-MS>.
- [32]. Hadizadeh, S., & Malayeri, M. R. (2024). Cohesive interactions during asphaltene deposition for different crude oils. *Journal of Molecular Liquids*, 125983. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.125983>.
- [33]. Van Oss, C. J. (2006). *Interfacial forces in aqueous media*. CRC press. <https://doi.org/10.1201/9781420015768>.
- [34]. Niko, A., & Malayeri, M. (2017). Study of the effect of surface properties on the intensity of deposit formation on modified surfaces. *Iranian Chemical Engineering*, 16(90), 86–104.
- [35]. Sharma, P. K., & Rao, K. H. (2002). Analysis of different approaches for evaluation of surface energy of microbial cells by contact angle goniometry. *Advances in Colloid and Interface Science*, 98(3), 341–463. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00004-0](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00004-0).
- [36]. Hollander, A. (1995). On the selection of test liquids for the evaluation of acid-base properties of solid surfaces by contact angle goniometry. In *Journal of Colloid And Interface Science* (Vol. 169, Issue 2, pp. 493–496). <https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1060>.
- [37]. Nikoo, A. H., Malayeri, M. R., & Al-Janabi, A. (2019). Fouling propensity of modified heat transfer surfaces. *Heat Transfer Engineering*. <https://doi.org/10.1080/01457632.2019.1589982>.
- [38]. Israelachvili, J. (2011). *Intermolecular and Surface Forces*; Israelachvili. JN Academic Press: Cambridge, MA, USA. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-375182-9.10001-6>.
- [39]. London, F. (1930). Zur theorie und systematik der molekularkräfte. *Zeitschrift Für Physik*, 63(3), 245–279. <https://doi.org/10.1007/BF01421741>.
- [40]. Debye, P. (1920). Die van der Waalsschen Kohasion-skrafte. *Phys. Zs.*, 21, 178–187.
- [41]. Keesom, W. H. (1921). Die van der waalschen kohaesionkraft. *Physikalische Zeitschrift*, 22(364), 12.
- [42]. Ghosh, P. (2009). *Colloid and interface science*. PHI Learning Pvt. Ltd.
- [43]. Torkaman, M., Bahrami, M., & Dehghani, M. (2017). Influence of temperature on aggregation and stability of asphaltenes. I. Perikinetik aggregation. *Energy & Fuels*, 31(10), 11169–11180. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00417>.
- [44]. Parra-Barraza, H., Hernández-Montiel, D., Lizardi, J., Hernández, J., Urbina, R. H., & Valdez, M. A. (2003). The zeta potential and surface properties of asphaltenes obtained with different crude oil/n-heptane proportions. *Fuel*, 82(8), 869–874. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00002-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00002-4).
- [45]. Tao, H., Huang, C., & Lodge, T. P. (1999). Correlation length and entanglement spacing in concentrated hydrogenated polybutadiene solutions. *Macromolecules*, 32(4), 1212–1217. <https://doi.org/10.1021/ma981468d>.
- [46]. Oliveira, R. (1997). Understanding adhesion: a means for preventing fouling. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 14(4), 316–322. [https://doi.org/10.1016/S0894-1777\(96\)00134-3](https://doi.org/10.1016/S0894-1777(96)00134-3).

- [47]. Zdziennicka, A., Krawczyk, J., Szymczyk, K., & Jańczuk, B. (2017). Components and parameters of liquids and some polymers surface tension at different temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 529, 864–875. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.002>.
- [48]. Nikoo, A. H., Ghaedi, M., Malayeri, M. R., & Riazi, M. (2023). Analysis of wellbore clogging by asphaltene deposition using interaction energies. *Fuel*, 352, 129111. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129111>.
- [49]. Chen, C., Chen, J., Zhang, S., Cao, J., & Wang, W. (2020). Forming textured hydrophobic surface coatings via mixed wax emulsion impregnation and drying of poplar wood. *Wood Science and Technology*, 54, 421–439. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s00226-020-01156-7>.
- [50]. Tsibouklis, J., & Nevell, T. G. (2003). Ultra-low surface energy polymers: the molecular design requirements. *Advanced Materials*, 15(7-8), 647–650. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.200301638>.
- [51]. Sun, Y., Li, S., Sun, R., Zhang, Q., Zhang, B., & Wei, Y. (2020). Dynamic Experimental Study on the Paraffin Deposition Prevention Performance of Tungsten Alloy Coating Pipe in Simulating Vertical Wellbore. *ACS Omega*, 5(36), 23284–23288.