

3. تؤثر العناصر الموجودة في غاز CO_2 بشكل سلبي على عملية الحقن مثل (الآزوت ، الأوكسجين ، أكاسيد الآزوت ، غاز الكبريت بخار الماء) وذلك إذا كانت نسبتها أعلى من الحدود المسموح بها .
4. إعادة تدوير غاز CO_2 المحقون بعد فصله على السطح مرة ثانية لتخفيض الكلفة الاقتصادية .
5. إن ضغط امتزاج غاز CO_2 مع النفط يختلف من حقل لآخر ولذلك فإنه من الضروري توفر تركيز معين من غاز CO_2 لكل حقل .
6. دلت التجارب على أن انحلال غاز CO_2 بالمياه يقلل من انتفاخ الغضار وبالتالي فإن هذه الطريقة تعتبر إحدى الطرق المعيقة لانتفاخ الغضار .
7. استخدام معدات معدنية مقاومة للتآكل وذلك لحقن غاز CO_2 مثل الألمنيوم .
8. لتجنب انخفاض استطاعة المضخات الإنتاجية يفضل استخدام طريقة الإنتاج بالرفع الغازي Gas - Lift .
9. لتخفيض حركية غاز CO_2 في الطبقة يجب إجراء حقن متناوب لغاز CO_2 مع الماء وتنظيم حقن غاز CO_2 مع محاليل رغوية .

الفصل الخامس

مخفضات التوتر السطحي ودورها في تحسين الإنتاج

5-1- مقدمة

تتوزع المواقع ضمن المكنن النفطي وفقاً لخواصها الفيزيائية وهي على تماس مع الصخر وهناك ظواهر سطحية تحصل على سطوح الفصل بين السوائل والصخور وكذلك بين السوائل نفسها وهي ناتجة عن القوى المتبادلة بين الجزيئات . تساهم هذه القوى في الاحتفاظ بقسم كبير من محتوى الطبقة من النفط ، ومع تطور الإنتاج النفطي اتجه البحث نحو تحرير هذه الكمية المهمة من النفط وذلك بحقن مواد مخفضة لتلك القوى وأعطت نتائج مرضية .

5-2- دور الظواهر السطحية في حركة النفط والغاز

إن حركة السوائل والغازات في الطبقة تتعلق بما يلي :

1- خواص السوائل والغازات

2- وجود الظواهر السطحية التي تحدث على سطح تلامس هذه السوائل مع الصخور .

إن الظواهر السطحية تؤثر على شكل المكامن النفطية والغازية ، على سبيل

المثال :

أ- درجة عدم قبول سطح القنوات المسامية للنفط .

ب- بناء سطح تلامس النفط مع الغاز أو النفط مع الماء .

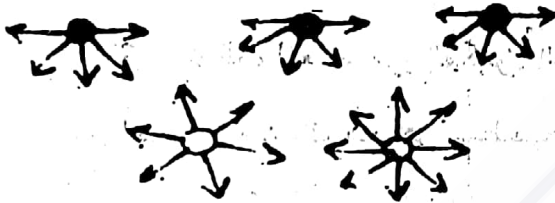
ج- توزيع كل من النفط والغاز والماء في الوسط المسامي .

د- نسبة المياه والنفط المتبقية في الطبقة .

قبل أن نستعرض دور مخفضات التوتر السطحي في رفع عامل المردود النفطي لا بد من دراسة كل من التوتر السطحي وظواهر التبلل .

5-3- التوتر السطحي

وهو عبارة عن القوى التي تتعرض لها جزيئات السائل الموجودة على السطح كما في الشكل (1-5) .



من خلال دراسة التوتر السطحي للسوائل التطبيقية يمكن الحكم على ما يلي :

- 1- خواص السوائل المتلامسة .
- 2- قانونية التأثير المتبادل بين الجزيئات الصلبة والسائلة .

● جزي غير متوازن ○ جزي متوازن

3- عملية الإمتزاز .

الشكل (1-5)

4- التركيب الكمي والكيفي للمركبات

القطبية في السائل .

5- فعالية ظهور القوى الشعرية .

5-3-1- علاقة التوتر السطحي بالضغط ودرجة الحرارة :

سوف ندرس علاقة التوتر السطحي بالضغط ودرجة الحرارة لكل من الماء والنفط على حدة .

1- علاقة التوتر السطحي بالضغط ودرجة الحرارة بالنسبة للماء على الحد الفاصل مع الغاز :

أ- تأثير درجة الحرارة : مع زيادة درجة الحرارة سيتناقص التوتر السطحي للماء على الحد الفاصل مع البخار وذلك نتيجة لإضعاف القوى بين الجزيئات لدى رفع درجة الحرارة ويؤكد ذلك العلاقة التالية :

$$\sigma_t = \sigma_0 (1 - \gamma \cdot t)$$

σ_0 - التوتر السطحي عند درجة الحرارة (0) واحدته mN/m

σ_t - التوتر السطحي عند درجة الحرارة (t) واحدته mN/m

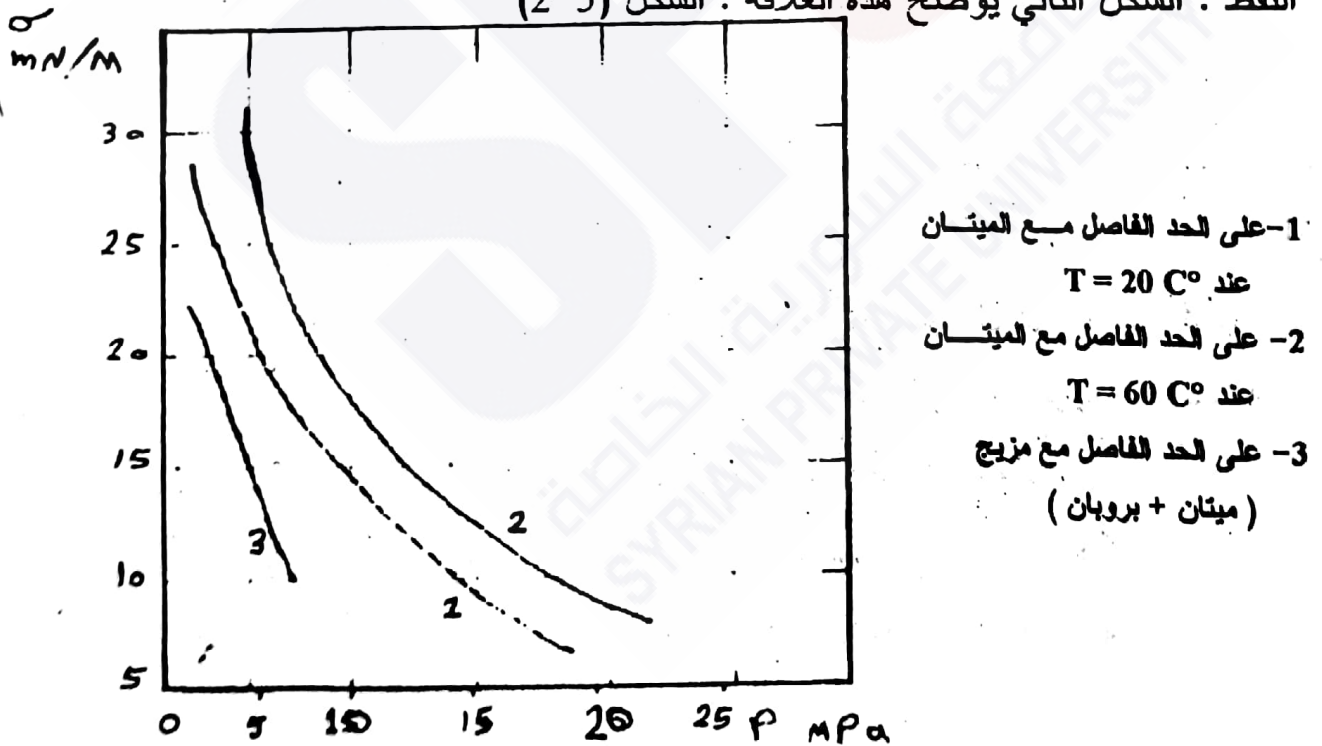
γ - المعامل الحراري للتوتر السطحي $1/T$ واحدته $1/C^\circ$

t - درجة الحرارة C°

ب- **تأثير الضغط** : لدى رفع الضغط فإن التوتر السطحي للماء على الحد الفاصل مع الغاز ينخفض وذلك بسبب انخفاض الطاقة السطحية الحرة نتيجة لانضغاط الغاز وانخلاله في السائل .

2- علاقة التوتر السطحي بالضغط ودرجة الحرارة بالنسبة للنفط على الحد الفاصل مع الغاز .

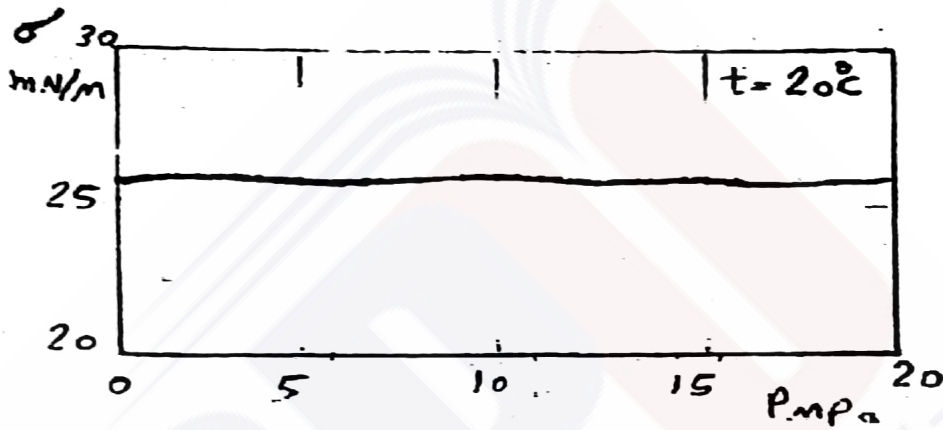
تعتبر علاقة التوتر السطحي للنفط بالضغط ودرجة الحرارة على الحد الفاصل مع الغاز أكثر تعقيدا حيث سترتبط σ هنا بتركيب النفط وكمية الغاز المنحل في النفط . الشكل التالي يوضح هذه العلاقة : الشكل (2-5)



الشكل (2-5) علاقة التوتر السطحي للنفط بالضغط ودرجة الحرارة على الحد الفاصل مع الغاز

1- كلما ازدادت انحلالية الغاز فإن انخفاض التوتر السطحي سيكون أكثر شدة لدى ارتفاع الضغط .

2- إن التوتر السطحي للنفط غير المستقطب والمفصول عنه الغاز على الحد الفاصل مع الماء ضمن حدود الضغوط التي يمكن أن تصادف في الحقول يتعلق قليلاً بالضغط والحرارة .
الشكل التالي يوضح ذلك رقم (3-5) .



الشكل (3-5) علاقة التوتر السطحي للنفط غير المستقطب على الحد الفاصل مع الماء بدرجة الحرارة والضغط .

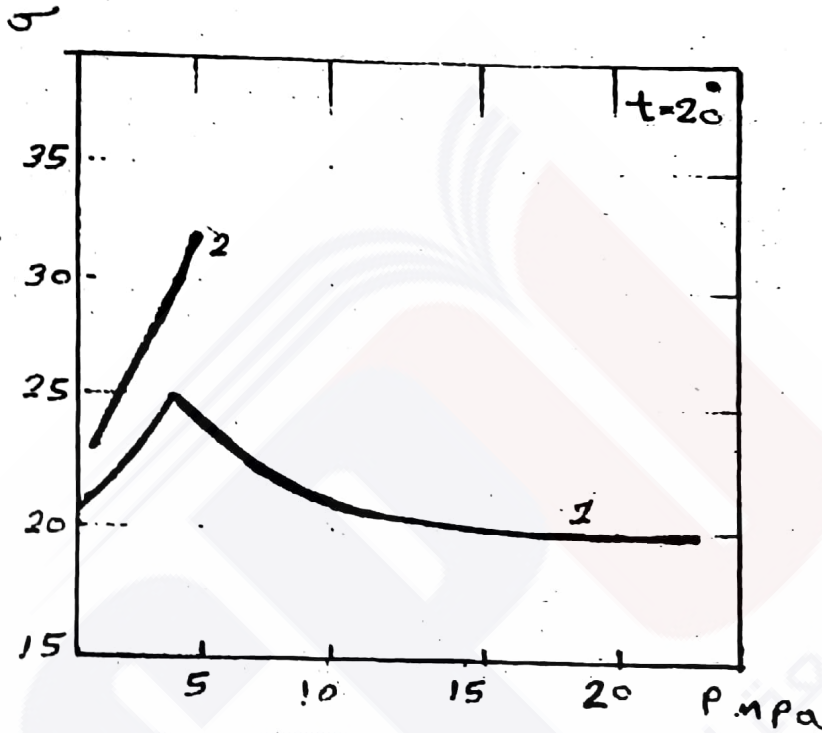
3- عند احتواء النفط على المركبات المستقطبة القابلة للانحلال في الماء فإن التوتر السطحي له على الحد الفاصل مع الماء يمكن أن يزداد بزيادة درجة الحرارة والضغط وذلك نتيجة لانحلال هذه المركبات في الماء .

4- إن علاقة التوتر السطحي للنفط على الحد الفاصل مع الماء بدرجة الحرارة والضغط عند ظروف تشبع النفط بالغاز هي علاقة معقدة كما يظهرها الشكل (4-5) .

5- إن التوتر السطحي للنفط على الحد الفاصل مع الغاز ينخفض بشكل أكبر منه بالنسبة للماء على الحد الفاصل مع الغاز وذلك لكون انحلالية الغاز في النفط

أكبر منها في الماء وذلك عند ارتفاع الضغط حتى ضغط الإشباع (عند درجة حرارة ثابتة) .

وبالنتيجة سيزداد الفرق بين التوتر السطحي للنفط والماء على الحد الفاصل مع الغاز لدى ارتفاع الضغط مما يعني ازدياد التوتر السطحي على الحد الفاصل بين النفط والماء .



1- لدى تشبع الطورين بالميتان 2- لدى تشبع الطورين بمزيج من الميتان والبروبان .

الشكل (4-5) علاقة التوتر السطحي للنفط على الحد الفاصل مع الماء بدرجة الحرارة والضغط عند ظروف التشبع

6- إن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى انخفاض انحلالية الغاز في النفط وزيادة معامل انضغاطيته لذلك فإن التوتر السطحي له على الحد الفاصل مع الماء سوف ينخفض .

وهكذا نجد أن زيادة الضغط والحرارة معا يؤديان إلى تأثيرين متعاكسين على مقدار التوتر السطحي نفط - ماء . وبالتالي يمكن القول :

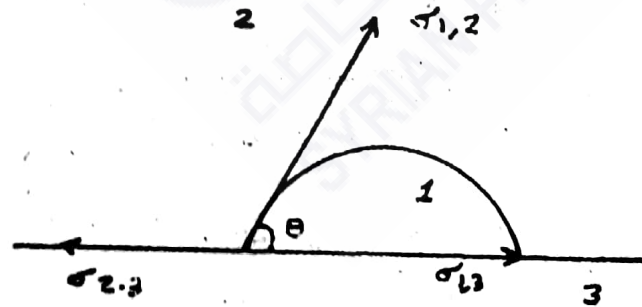
إن الارتفاع المشترك للضغط والحرارة لا يؤثر على التوتر السطحي لـ **نـفـط** - ماء .

7- من المهم جداً معرفة خواص النفط وتوتره السطحي مخبرياً حيث أن معرفة التوتر السطحي للأجزاء القلوية من النفط على الحد الفاصل من الهواء يمكننا من تقييم محتوى هذه الأجزاء من الشوائب ذوات الصفة الحمضية والتي تصبح على شكل صابون عند تماس النفط مع المياه القلوية حيث تنتقل إلى المياه . ولهذه العملية أهمية كبيرة في تقييم الخواص التنظيفية للمياه .

5-4- قياس التوتر السطحي

إن قياس التوتر السطحي لجسم صلب بشكل مباشر صعب جداً ولذلك تستخدم الطرق غير المباشرة لدراسة الظواهر السطحية التي تظهر على سطح تماس الأجسام الصلبة والسائلة والغازية ومن هذه الطرق : طريقة قياس قوة الالتصاق : حيث يتم قياس العمل المصروف من أجل فصل السائل عن الجسم الصلب باتجاه يعامد سطح التلامس .

ليكن لدينا قطرة من السائل واقعة على سطح جسم صلب : تحت تأثير القوى الشعرية تلتصق القطرة بالجسم الصلب وتأخذ الشكل العدسي التالي ، الشكل رقم



(5-5) .

الشكل (5-5) التوتر السطحي على الحدود

الفاصلة سائل - صلب - غاز .

إن زاوية التبلل للمماس القطرة تتعلق بقيمة التوتر السطحي ($\sigma_{2,3}$, $\sigma_{1,2}$, $\sigma_{1,3}$) على الحدود الفاصلة بين الجسم الصلب و السائل والغازي. ففي المراجع النفطية يرمز :

1 : الطور السائل (على سبيل المثال النفط)

2 : الطور الغازي (الغاز الهيدروكربوني)

3 : الطور الصلب (الحبيبات الصخرية)

5-5- زاوية التبلل

تقاس زاوية التبلل دائما بين المماس للقطرة و سطح الجسم الصلب وذلك باتجاه القطرة .

وانطلاقا من شروط التوازن (يفترض أن زاوية التبلل تعبر عن التوازن الترموديناميكي) فإنه :

يمكن الحصول على العلاقة الآتية التي سميت باسم علاقة يونغ :

$$\sigma_{2,3} = \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} \cos \theta$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}}{\sigma_{1,2}}$$

إن قيمة كل من $\sigma_{1,3}$, $\sigma_{2,3}$ غير معروفة لذلك فإنه يمكن الحصول على قيمة θ من خلال القياس المباشر أو بالطرق غير المباشرة .

تتعلق زاوية التبلل بالعوامل التالية :

1- بنية السطح .

2- امتزاز الغاز على سطح الجسم الصلب

3- المواد المقللة للتوتر السطحي .

4- اتساخ السطح

5- الشحنة الكهربائية للسطح .

5-6- الامتزاز

تعتبر عملية الامتزاز من الأمور الهامة فإذا التصق بالسطح سلسلة هيدروكربونية غير مستقطبة مؤلفة من مواد مقللة للتوتر السطحي فإنها تتجه باتجاه السائل حيث تعطي القدرة للماء على تبليل السطح . هذه المواد تمتز على سطح الجسم الصلب وتختلف عملية الإمتزاز من جسم إلى آخر بشكل انتقائي .

5-7- قوة الالتصاق

نعطي قوة الالتصاق بالمعادلة التالية (وذلك بالعودة إلى الشكل) :

$$W_a = \sigma_{2.3} + \sigma_{1.2} - \sigma_{1.3}$$

حيث أن :

$\sigma_{1.2}$: التوتر السطحي للسائل على الحد الفاصل مع الغاز .

$\sigma_{1.3}$: التوتر السطحي بين السائل والجسم الصلب .

$\sigma_{2.3}$: التوتر السطحي بين الغاز والجسم الصلب .

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{2.3} - \sigma_{1.3}}{\sigma_{1.2}}$$

نجد بالتعويض : $W_a = \sigma_{1.2} (1 + \cos \theta)$

5-8- التبلل الكامل

عند فصل السائل عن الجسم الصلب وذلك في حالة الالتصاق الكامل $\cos \theta = 1$ فإن العمل اللازم لتشكيل سطحين من السائل يعطى بالعلاقة

التالية:

$$W_k = 2\sigma_{Lg}$$

حيث أن :

σ_{Lg} : التوتر السطحي للسائل على الحد الفاصل مع الغاز .

وهذا يعني أنه عندما يكون السائل قادراً على التبليل الكامل للجسم الصلب فإنه لا ينفصل عنه بل يحدث انقسام السائل نفسه حيث يبقى جزء ملتصق بالجسم الصلب والآخر ينتقل أو ينفصل وهذا يعني أنه عند التبليل الكامل للسائل فإن :

$$\sigma_{1.2} \leq \sigma_{1.3}$$

5-9- عدم التبلل الكامل

مثل هذه الحالة تحدث عندما يكون الجسم الصلب غير محب للسائل حيث يكون : $\sigma_{1.2} > \sigma_{1.3}$ أي أنه يمكن للسائل أن ينفصل عن سطح الجسم الصلب نهائياً وهذا يحصل عندما تكون $\theta = 180^\circ$ وهنا يكون العمل اللازم لفصل السائل عن الجسم الصلب مساوياً للصفر .

يمكننا تقييم درجة تبلل الجسم الصلب بالعلاقة مع قوى تجاذب السائل والجسم الصلب على الشكل التالي :

$W_a > 0.5 W_k$ تبلل الجسم الصلب بالسائل جيد ($\cos \theta$ موجب)

$W_a < 0.5 W_k$ تبلل الجسم الصلب بالسائل قليل ($\cos \theta$ سالب)

$W_a = 0$ السائل لا يبلل الجسم الصلب نهائياً ($\cos \theta = -1$) .

5-10- العمل النسبي للفصل

ويعطى بالعلاقة التالية :

$$Z = \frac{W_a}{W_k}$$

وهو نسبة قوة الالتصاق إلى العمل اللازم لتشكيل سطحين من

السائل .

5-11- معامل التماس

ويعطى بالعلاقة :

$$S = \sigma_{sg} - \sigma_{sl} - \sigma_{lg}$$

حيث أن :

σ_{sg} : التوتر السطحي على الحد صلب - غاز

σ_{sl} : التوتر السطحي على الحد الفاصل صلب - سائل

σ_{lg} : التوتر السطحي على الحد الفاصل سائل - غاز

وبما أن :

$$W_a = \sigma_{2,3} + \sigma_{1,2} - \sigma_{1,3}$$

$$W_a = \sigma_{sg} + \sigma_{lg} - \sigma_{sl}$$

أو :

نجد أن :

$$S = W_a - 2\sigma_{lg}$$

ومن أجل قوة التماسك الكامل يجب أن تكون قوة الالتصاق أكبر بمقدار $(2\sigma_{lg})$ وبالتعويض في علاقة يونغ نجد :

$$\cos \theta = \frac{(W_a - \sigma_{lg})}{\sigma_{lg}}$$

نلاحظ من هذه العلاقة أن كل قيمة فيها يمكن قياسها وبالتالي يمكن استخدامها عمليا .

بعد أن أجرينا دراسة للتوتر السطحي وزاوية التبلل سوف نستعرض المواد المنخفضة للتوتر السطحي والتي تستخدم لرفع عامل المردود النفطي :

5-12- مادي مخفضات التوتر السطحي :

وهي عبارة عن أملاح الحموض الدسمة تحتوي على سلسلة هيدروكربونية

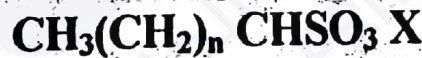
طويلة نسبياً تحمل مجموعات ذوات خواص قطبية شاردية أو غير شاردية .
الجزء الهيدروكربوني فيها غير قابل للانحلال في الماء أو كاره للماء
(Hydrophobe) في حين أن الجزء القطبي محب للماء (Hydrophil) وتنتج
خواص المخفضات عن التعاكس بين هاتين الخاصيتين أو عن توافقهما . هناك
مخفضات توتر سطحي مشحونة وهناك مخفضات توتر سطحي حيادية .

مخفضات التوتر السطحي المشحونة إما أن تكون مشحونة إيجابياً أو مشحونة
سلبياً أما مخفضات التوتر السطحي الحيادية فهي غير مشحونة أو متعادلة الشحنة .
يجب أن تتوافق شحنة الصخر مع نوع مخفض التوتر السطحي المستخدم على
سبيل المثال : تستخدم مخفضات التوتر السطحي السالبة في معالجة الطبقات
الغضارية لأن الغضار له شحنة سطحية سالبة فتحدث عملية تآفر مما يسمح
لإزاحة النفط الممتز على الغضار .

أما مخفضات التوتر السطحي الموجبة فإنها تستخدم في الطبقات التي تكون
مشحونة إيجابياً فقط مثل أكاسيد السيليسيوم (الطبقات الرملية) .

5-12-1- تحضير مخفضات التوتر السطحي :

تحضر مخفضات التوتر السطحي السالبة من الزمرة الأروماتية بإجراء عملية
ألكلة للحلقة البنزينية متبوعة بعملية سلفنة لها فتأخذ الصيغة التالية :



X : إما أن تكون Na , Ca , K الخ .

ويتم اختيارها تبعاً لنوع الغضار في الطبقة فإذا كان الغضار صودي تكون X =

Na أما إذا كان الغضار كلسي فإن X = Ca وهكذا ... الغاية من ذلك : حتى لا

يحصل عملية تبادل شاردية .

إن عدد ذرات الكربون في السلسلة تختار بحيث تحقق أقل توتر سطحي وبكلفة

اقتصادية .

يجب أن يكون عدد ذرات الكربون في السلسلة 8 على الأقل وإذا قلت عن 8 يكون سعر المخفض غالي بالإضافة إلى أنه لا يمتز على سطح الصخر أما إذا زاد عدد ذرات الكربون عن 8 فإننا نحتاج إلى كميات أقل من المخفض ولكن يمكن أن نحصل على ترسب بسرعة أكبر .

5-12-2- ما هو الاختيار الصحيح لعدد ذرات الكربون

الاختيار الصحيح هو الذي يحقق الناحية الاقتصادية وبحيث يغطي جزئ المخفض أكبر مساحة ممكنة على سطح الجسم الصلب وبحيث لا يترسب إضافة إلى امتزازه بالحدود الدنيا .

فإذا كان المخفض له سلسلة مستقيمة فالمساحة التي يغطيها الجزيء الواحد هي $35^{\circ}A^2$ وذلك إذا كانت عدد ذرات الكربون في السلسلة 8 فأكثر وعندما تكون درجة الحرارة أكبر من حرارة كرافت .

أما إذا كانت درجة الحرارة أقل من حرارة كرافت فالجزيء نفسه يغطي مساحة $20.5^{\circ}A^2$.

إذا كان المخفض يحوي سلسلة متفرعة وفي كل فرع يوجد 4 ذرات كربون فما فوق فإن الجزيء الواحد يغطي مساحة $70^{\circ}A^2$ وذلك إذا كانت درجة الحرارة أعلى من حرارة كرافت .

وسوف يغطي مساحة $40^{\circ}A^2$ إذا كانت الحرارة أقل من حرارة كرافت .

5-12-3- تمثيل جزئ المخفض

يمثل جزئ المخفض الواحد على الشكل التالي :

رأس قطبي : سلسلة هيدروكربونية



5-12-4- صيغ مخفضات التوتر السطحي :

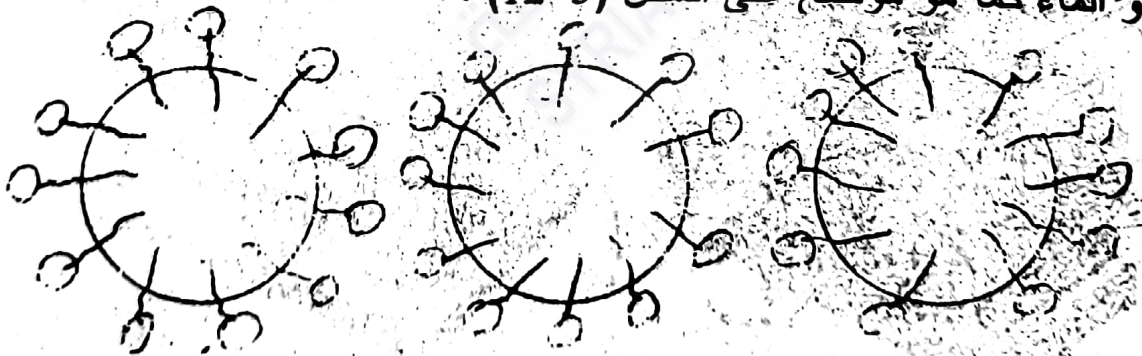
هناك أنواع كثيرة للمخفضات وفقا لنوع الشاردة X ووفقا لنوع السلسلة الهيدروكربونية (مستقيمة - متفرعة) .

يوضح الجدول التالي بعضا من مواصفات مخفضات التوتر السطحي العطرية :

الجدول رقم (5-1) صيغ بعض مخفضات التوتر السطحي ومواصفاتها

تركيز الإشباع	T_k ($^{\circ}C$)	C.M.C.	الكتلة المولية	الصيغة	اسم مخفض التوتر السطحي
10^{-1}	18	1.2×10^{-2}	292.38	$C_8H_{17}C_6H_4.SO_3Na$	OBSNa
2.2×10^{-3}	29	3×10^{-3}	320.36	$C_{10}H_{21}C_6H_4SO_3Na$	DBSNa
5×10^{-2}	18	1.8×10^{-3}	348	C_3H_7 $CH. C_6H_4.SO_3Na$ C_8H_{17}	4DBSNa
5×10^{-3}	>20	3.9×10^{-4}	404	C_7H_{15} $CH. C_6H_4.SO_3Na$ C_8H_{17}	8HBSNa
5×10^{-2}	16	2.1×10^{-3}	376	C_7H_{15} $CH. C_6H_4.SO_3Na$ $C_4H_9 \quad C_2H_5$	5DPEBSNa

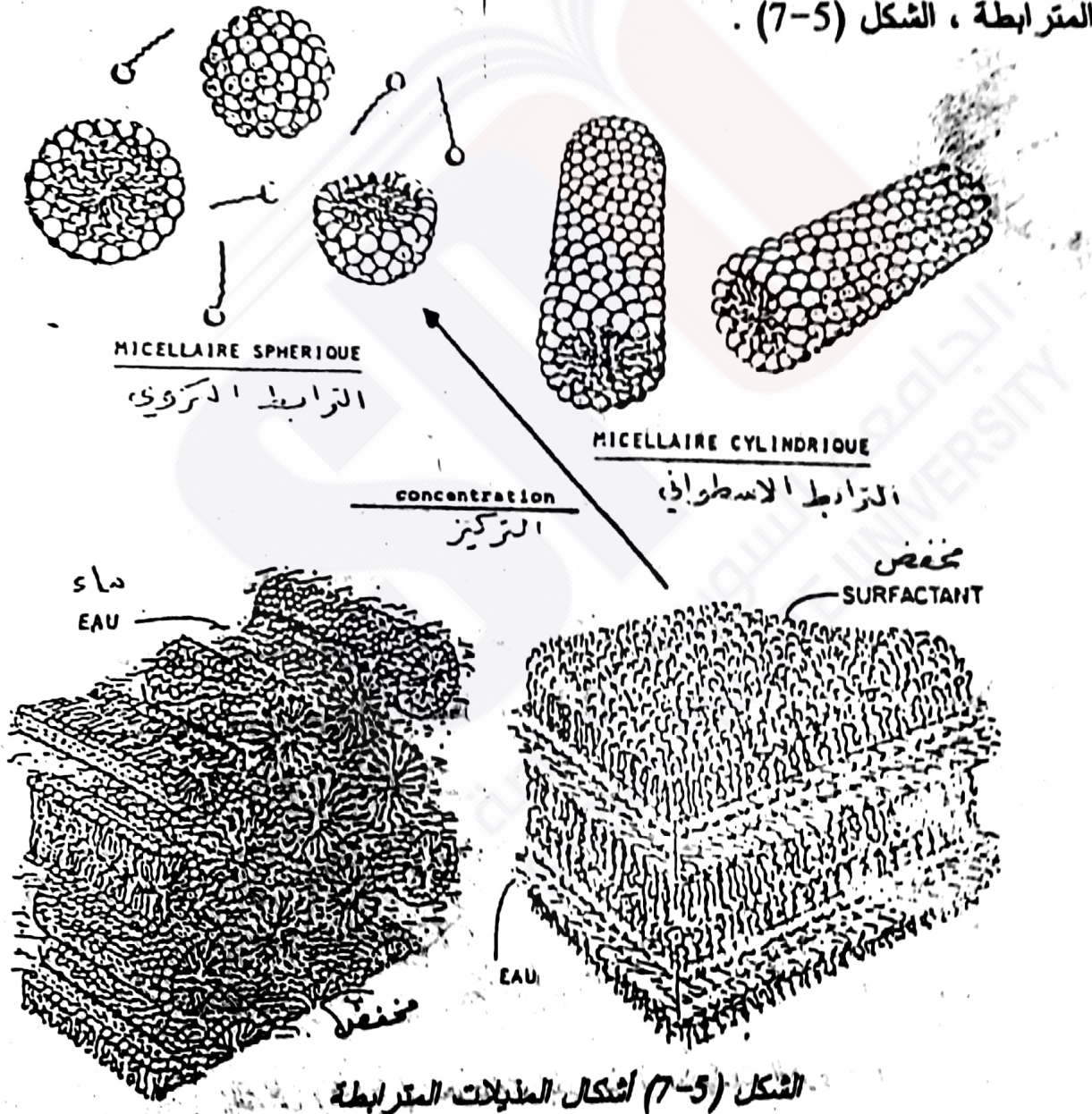
تميل مخفضات التوتر السطحي في وسط مائي لسحب جزئها غير القطبي والكاره للماء من التماس مع الماء وبنفس الوقت فإن الجزء القطبي يميل للاتجاه نحو الماء كما هو موضح على الشكل (5-12) :



الشكل (5-12) الجزيئات الكروية (المذيلات الكروية)

C0ncentration micellaire critique

وهو التركيز الذي يبدأ عنده أول جزئ كروي (مذيل كروي) بالظهور ويسمى اختصاراً (C.M.C) وبالضرورة تكون درجة الحرارة أعلى من حرارة كرافت وبعد الوصول إلى (C.M.C) فإن إضافة جزيئات جديدة إلى المحلول تؤدي إلى تشكيل مذيلات مترابطة جديدة بأشكال مختلفة تابعة للتركيز إذ تكون في البداية ذات شكل كروي ثم تأخذ أشكالاً عدة (متطاولة - أسطوانية) وبتكرير عالي تظهر أطوار معقدة الترابط صفائحية ... الشكل التالي يظهر نماذج من أشكال المذيلات المترابطة ، الشكل (5-7) .

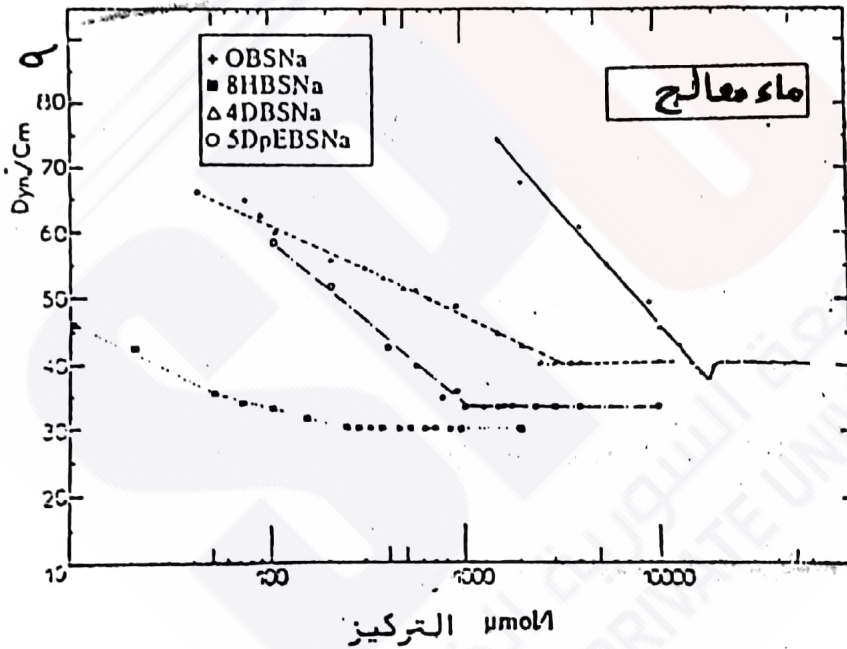


5-14-14- تحديد الـ (C.M.C)

يتم تعيين التركيز المذيلى الحدي إما بقياس التوتر السطحي كتابع للتركيز وإما بقياس الناقلية الكهربائية بالعلاقة مع التركيز .

5-14-1- بقياس التوتر السطحي

بزيادة تركيز المخفضات في المحلول يتناقص التوتر السطحي σ وبمتابعة زيادة التركيز يواصل التوتر السطحي σ انخفاضه حتى نصل إلى النقطة التي يصبح عندها المنحني أفقياً (أي مهما زدنا التركيز فإن σ لا تنخفض) نقطة الانكسار في المنحني توافق (بإسقاطها على محور التراكيز) قيمة التركيز المذيلى الحدي كما هو موضح في الشكل رقم (5-8) .

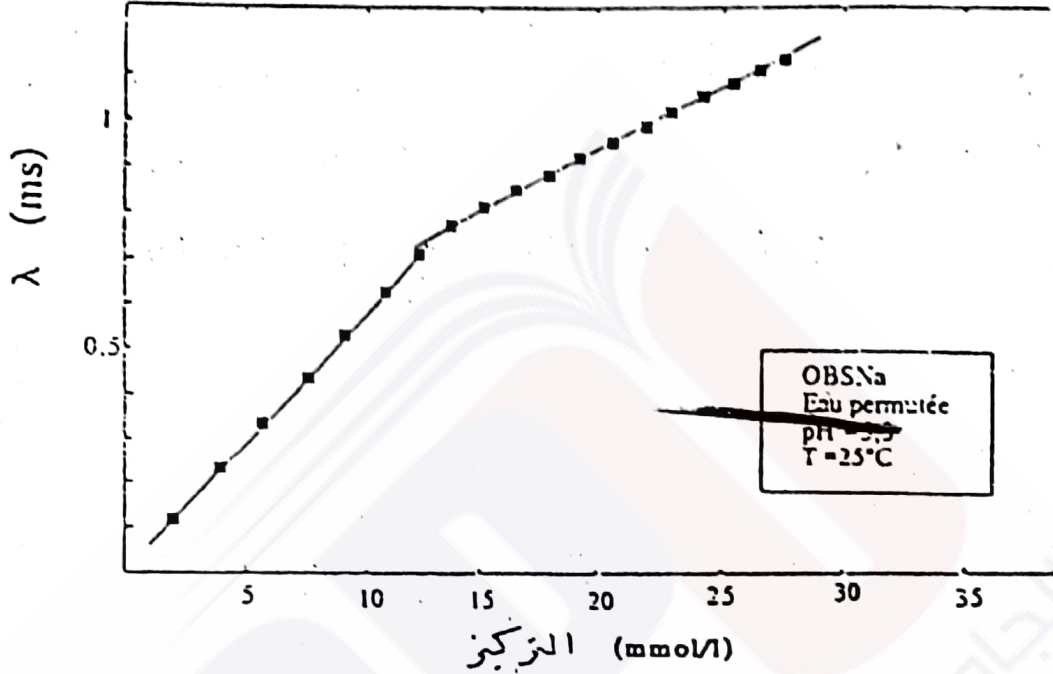


الشكل (5-8) تحديد قيم C.M.C للمخفضات في الماء المعالج بقياس التوتر السطحي .

5-14-2- بقياس الناقلية الكهربائية :

من المعروف أن للماء ناقلية كهربائية ضعيفة ولكن عندما تضاف مخفضات التوتر السطحي فإن الجزيئات في البداية (جزيئات المخفض) تكون غير مترابطة

مما يرفع قيمة الناقلية الكهربائية للمحلول طردا مع زيادة التركيز حتى نصل إلى مرحلة معينة من زيادة التركيز يحصل عندها هبوط في قيمة الناقلية نقطة الهبوط توافق (بإسقاطها على محور التراكيز) قيم C.M.C إن تجمع المذيلات الأحادية البسيطة على شكل جزئ (مذيبي) كروي هو السبب في هبوط الناقلية الكهربائية للمحلول ، الشكل رقم (5-9) يوضح ذلك .



الشكل (5-9) تحديد قيمة الـ C.M.C لـ (OBSNa) في الماء المعالج بقياس الناقلية الكهربائية

5-15- العوامل المؤثرة على تحديد قيمة C.M.C :

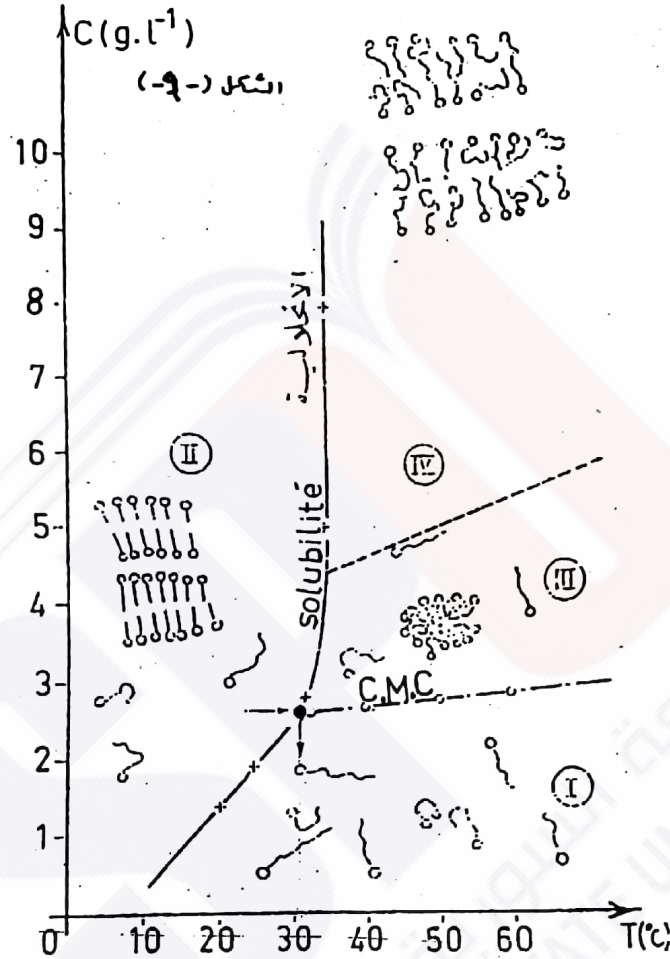
5-15-1- تأثير درجة الحرارة على تحديد قيمة التركيز المذيبي

الحدى C.M.C

سوف ندرس هذا التأثير من خلال المنحني التالي الذي يمثل العلاقة بين تركيز المخفض ودرجة الحرارة الشكل (5-10) نلاحظ من هذا الشكل ما يلي :

- زيادة درجة الحرارة تزداد الكمية المنحلة من المخفض .
- عند تركيز معين للمخفض تبدأ المذيلات الأحادية البسيطة بالتجمع مع بعضها

على شكل جزئ كروي يكون عدد المذيلات الأحادية البسيطة فيه 32 مذيل .
 وعند ظهور أول جزئ كروي فإنه يعني بداية التركيز المذيلي الحدي
 - لا يمكن أن تظهر الجزيئات الكروية إلا إذا كانت درجة الحرارة أعلى من
 قيمة معينة تسمى حرارة كرافت .



الشكل (5-10)

إذا يجب توفر درجة حرارة معينة حتى تتشكل الجزيئات (المذيلات) الكروية
 الموافقة C.M.C .

- قبل حرارة كرافت تكون الجزيئات إما أحادية بسيطة أو على شكل بلورات
 مميهة وبعد حرارة كرافت تكون هناك مذيلات أحادية بسيطة في توازن مع
 المذيلات الكروية .

إذا يمكن القول أنه عند حرارة كرافت تتواجد الأطوار الثلاثة التالية:

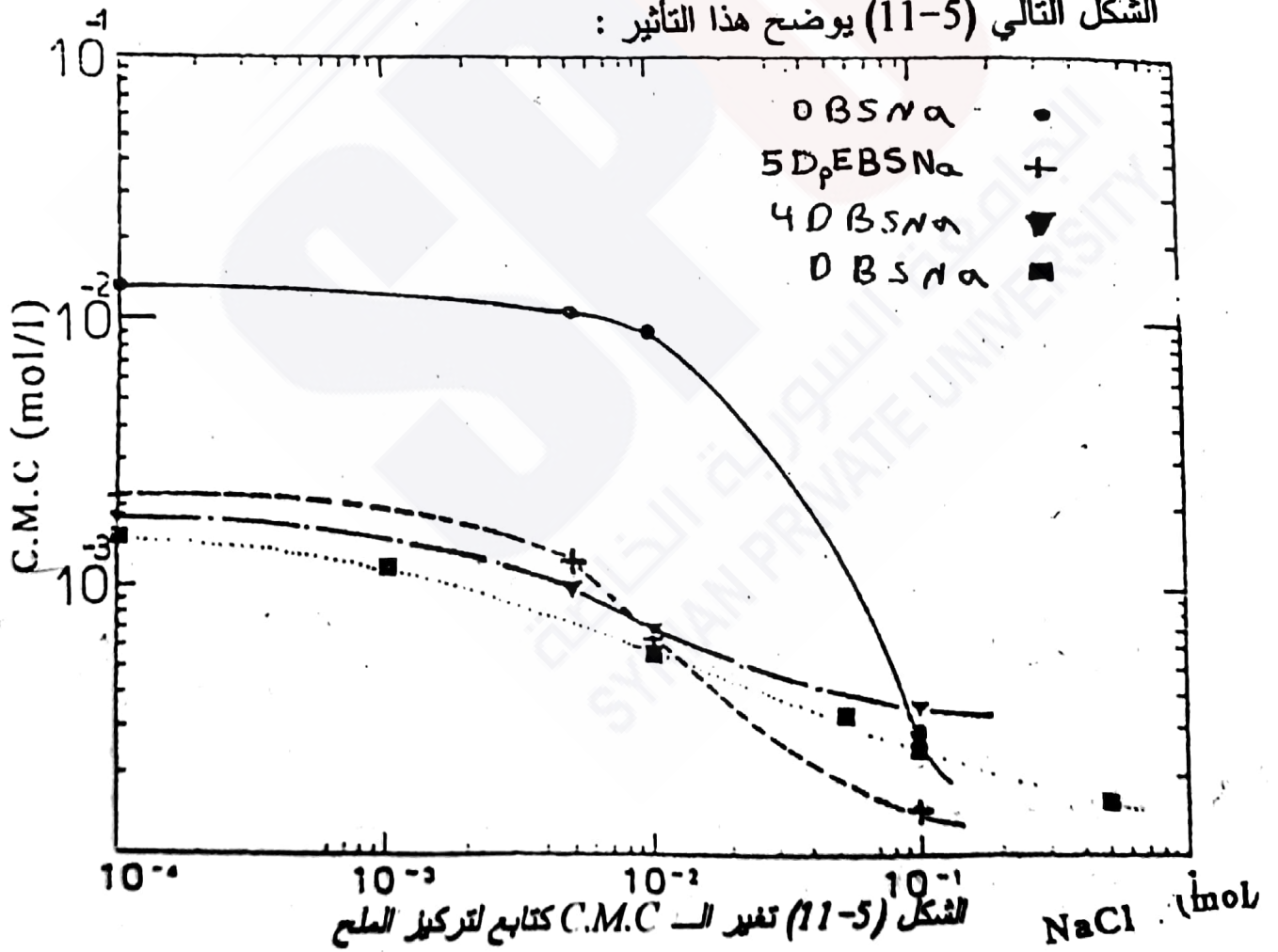
مذيلات أحادية بسيطة - مذيلات كروية - بلورات مميهة

- إذا زدنا التركيز فوق حرارة كرافت فإنه يتشكل مذيلات (أو جزيئات) أسطوانية أو صفائحية وهي مذيلات مترسبة . بينما يعتبر تأثير درجة الحرارة على قيمة الـ C.M.C مهملًا .

درجة حرارة كرافت : هي درجة الحرارة التي تبدأ عندها البلورات المميهة بالانصهار والتي تتشكل عندها الأطوار الثلاثة المذكورة سابقًا والموافقة للتركيز المذيلي الحدي C.M.C يجب أن تكون درجة حرارة الطبقة أعلى من حرارة كرافت .

5-15-2- تأثير الأملاح على الـ C.M.C :

الشكل التالي (5-11) يوضح هذا التأثير :



حيث يلاحظ بشكل عام من الشكل أنه بزيادة تركيز الملح فإن قيمة التركيز المذيلى الحدي C.M.C تنخفض لجميع أنواع المخفضات الموجودة بالشكل إذ يقوم الملح بالتحريض على تشكيل المذيلات الكروية الموافقة لـ C.M.C .

آلية التحريض :

بزيادة تركيز الشوارد في المحلول بسبب وجود الملح فإن عدد الاصطدامات بين الشوارد تزداد الأمر الذي يسرع في تجمع المذيلات الأحادية البسيطة على شكل مذيل كروي بسرعة أكبر حيث تتجه الرؤوس القطبية لتشغل أكبر مساحة مع الماء لكونها محبة للماء (هيدروفيل) .

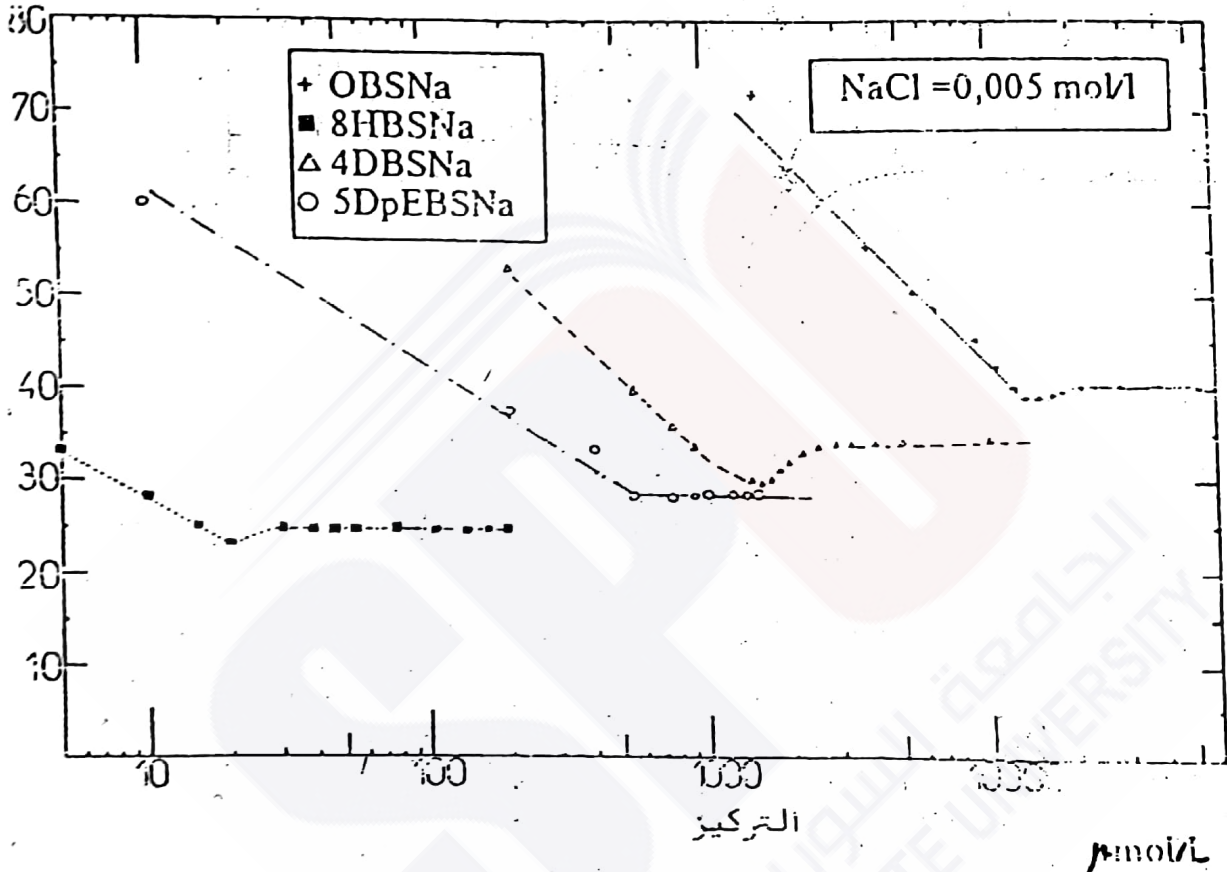
وبما أن الأملاح تخفض قيمة C.M.C لذلك فإنها تضاف إلى المخفضات المحقونة (حتى لا تستهلك كميات كبيرة من المخفضات) وذلك لكونها غالية الثمن ولأن المخفضات يجب أن تحقق في الطبقة بتركيز أعلى من التركيز المذيلى الحدي، إن الأملاح المضافة إلى المخفضات يجب أن تكون موافقة لتركيب المخفض ، على سبيل المثال : عندما تستخدم OBSNa نضيف أملاح الصوديوم وإذا استخدمنا المخفض $(\text{OBS})_2\text{Ca}$ نضيف أملاح كلسية (CaCl_2) وذلك لتجنب ظاهرة التبادل الشاردي وهنا لا بد من الإشارة إلى أن اختيار المخفضات (كلسية أو صودية) يتم بناء على الدراسة الجيولوجية للطبقة فإذا كانت الطبقة غضارية صودية فيجب حقن مخفضات صودية وإذا كانت الطبقة غضارية كلسية يجب حقن مخفضات كلسية وهكذا ...

5-15-3- تأثير الكحولات على قيم الـ C.M.C :

تساهم الكحولات في إنقاص قيم الـ C.M.C لأن جزيئات الكحول تساهم في تشكيل الجزيء الكروي الموافق للتركيز المذيلى الحدي وذلك عن طريق توضعها بين المذيلات الأحادية البسيطة أي يصبح المذيل الكروي مؤلفاً من جزيئة كحول + مذيلة أحادية بسيطة من المخفض .

5-15-4- تأثير طول السلسلة الهيدروكربونية على الـ C.M.C :

بزيادة طول السلسلة الهيدروكربونية الكارهة للماء فإن قيم الـ C.M.C تتناقص كما هو موضح بالشكل رقم (5-12) .



الشكل (5-12) تأثير طول السلاسل الكربونية على تحديد C.M.C

5-16- أسباب ضياع مخفضات التوتر السطحي :

إن مخفضات التوتر السطحي المحقونة في الطبقة يضيع قسم منها في أثناء انتشارها في الوسط المسامي يتحدد هذا الضياع بالأشكال التالية :

الامتزاز - الترسيب - الاحتجاز في المسامات - الامتصاص الكيميائي
سنركز في دراستنا على عمليات الامتزاز والترسيب لأن الاحتجاز والامتصاص
الكيميائي يصعب التغلب عليهما عملياً .

5-16-1- الامتزاز :

وهو ميل المخفض للتجمع على السطح وبمعنى آخر هو عملية امتصاص الموانع
على سطح الجسم الصلب ويتم بتأثير قوى كهربائية ساكنة تعتبر السبب الرئيسي
 لعملية الامتزاز تتحد القوى المسؤولة عن الامتزاز كما يلي :

أ- التجاذب الكهربائي الساكن لسطوح الأجسام الصلبة المشحونة والتي تؤدي إلى
انتشار طبقة كهربائية على السطح الصلب مسؤولة عن عملية الامتزاز خاصة
عندما يكون للصخر والمخفض شحنتان كهربائيتان متعاكستان .

ب- الامتصاص الكيميائي : (رابطة مشتركة) مثال ذلك استبدال CO_3^{--}
بـ RCO_3^- على سطح الكالسيت .

5-16-1-1- منحنيات الامتزاز :

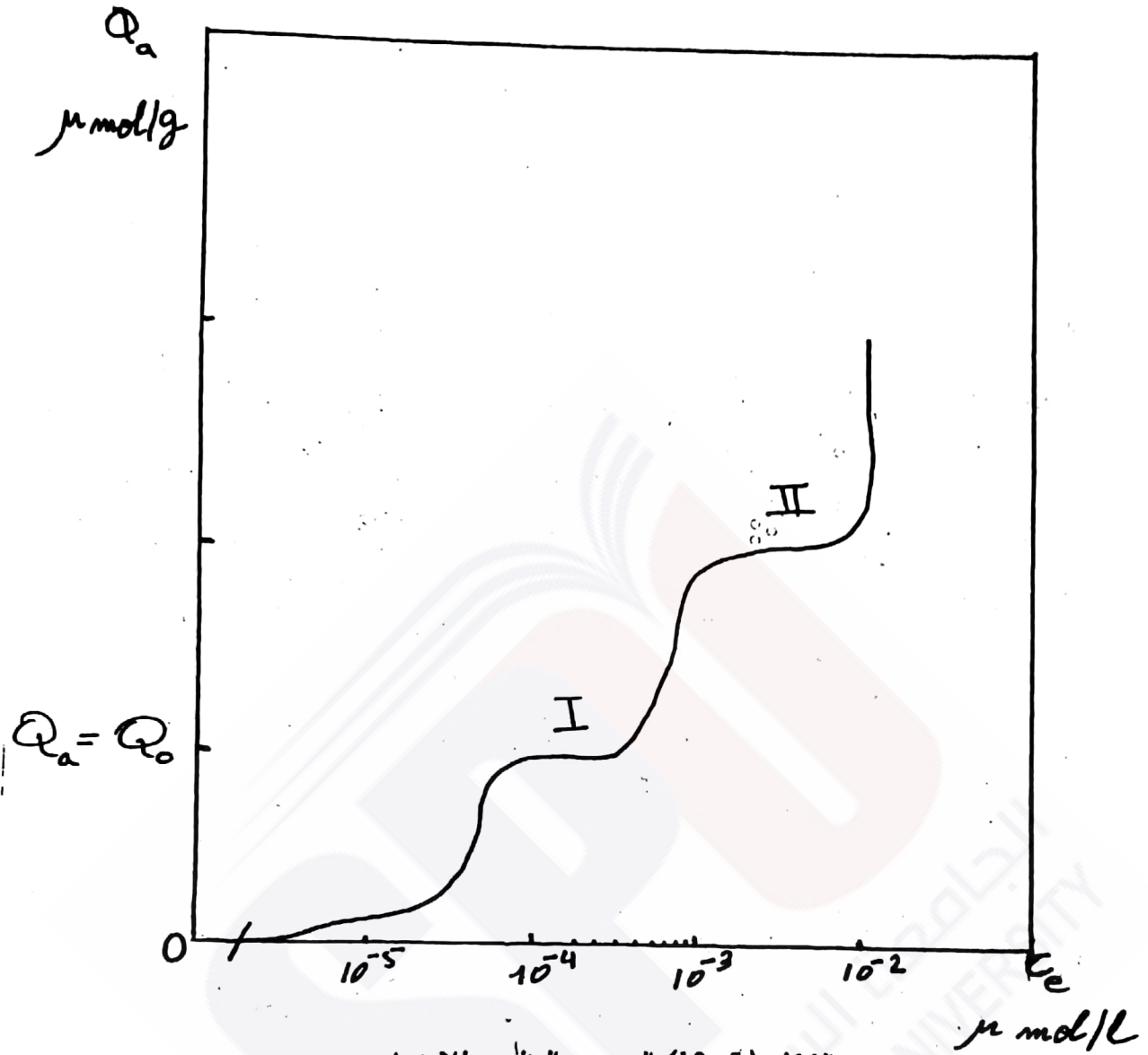
إن آلية حصول الامتزاز للمخفض على السطوح الصلبة يمكن معرفتها من خلال
دراسة منحنيات الامتزاز .

الشكل (5-13) يوضح منحنى امتزاز نظري عام (محور العينات يمثل الكميات
الضائعة بالامتزاز ، محور السينات يمثل تركيز المخفض "تركيز التوازن") .

نلاحظ من المنحني ما يلي :

ظهور عتبات تدل على ثبات الكمية الضائعة بالامتزاز :

أ- العتبة الأولى I : تعني ثبات الكمية الضائعة بالامتزاز ويكون عندها كامل
السطح قد غطي تماماً بمذيلات أحادية بسيطة من المخفض وتثبت عندها
عملية الامتزاز وبمعنى آخر فإن الكمية الضائعة بالامتزاز تساوي الكمية
اللازمة لتشكيل الطبقة الأحادية وإذا رمزنا بـ θ لدرجة تغطية السطح يكون:



الشكل (5-13) المنحنى النظري للامتزاز

$$\theta = \frac{Q_a}{Q_0} = 1 \Rightarrow Q_a = Q_0$$

حيث أن :

Q_0 : الكمية اللازمة لتشكيل الطبقة الأحادية .

ب- **العتبة II** : تعني ثبات الكمية الضائعة بالامتزاز على السطح الصلب والموافقة لتوضع الطبقة الثانية من جزيئات المخفض فوق الطبقة الأولى ويكون عندها :