

چالش‌های کاربرد نفت خام سنگین: تشکیل امولسیون‌های پایدار و مشکلات انتقال در خطوط لوله

لیلا داورپناه^{*}، الهام عبداللهزاده شرقی

گروه محیط زیست، پژوهشکده انرژی، پژوهشگاه مواد و انرژی، ایران

دریافت: 96/9/22 پذیرش: 95/2/2

چکیده

کاهش ذخایر منابع نفتی متعارف و افزایش تقاضای جهانی سبب افزایش بهره‌برداری از نفت سنگین که در صد قابل توجهی از ذخایر نفت خام دنیا را به خود اختصاص می‌دهد، شده است. تشکیل امولسیون‌های نفت در آب در مخازن هیدرولکربوری یا در خلال فرایندهای تولید اجتناب ناپذیر است که سبب ایجاد مشکلات زیست محیطی و افزایش هزینه انتقال و پالایش می‌گردد. همچنین ویسکوزیته بالای نفت سنگین مشکلات فراوانی را در خلال استحصال و انتقال ایجاد می‌نماید. فرایندهای کاهش ویسکوزیته نفت خام سنگین جهت انتقال در خطوط لوله موضوع بسیاری از تحقیقات بوده‌اند. در این مقاله چالش‌های مرتبط به استفاده از این ذخایر انرژی با مروری جامع بر متون علمی مورد ارزیابی قرار گرفته است.

کلمات کلیدی: نفت خام سنگین، کاهش ویسکوزیته، آسفالتین، امولسیون‌های نفتی

مقدمه

مطابق آمارهای آژانس جهانی انرژی¹، رشد متوسط مصرف انرژی جهان سالیانه 1/7 درصد است که این میزان تا سال 2030 به حدود 66 درصد می‌رسد. منابع انرژی جهان شامل نفت خام، گاز طبیعی، ذغالسنگ. انرژی‌های تجدیدپذیر (باد، آب و خورشید) و انرژی هسته‌ای می‌باشند [1]. منابع هیدرولکربنی در حدود 65 درصد کل منابع انرژی فعلی جهان را تشکیل می‌دهند که مهم‌ترین منبع هیدرولکربنی جهان نفت خام می‌باشد [2]. نفت خام یکی از مهم‌ترین کالاهای مورد داد و ستد در جهان محسوب می‌شود. قیمت نفت خام در پاسخ به شرایط بی ثباتی که بر عرضه و تقاضا تأثیر می‌گذارد، روزانه در تغییر است. تقاضای جهانی برای نفت خام در طول بیست سال گذشته شدت یافته است، به طوریکه میزان این تقاضا از حدود 60 میلیون

* l.davarpanah@merc.ac.ir

¹ International Energy Agency

بشکه در روز به 84 میلیون بشکه در روز رشد نموده است. این در حالی است که بهای بازار نفت خام سنگین تنها در حدود نیمی از مقدار مشابه آن برای نفت خام سبک می‌باشد [3]. هیدروکربن‌ها 50 تا 98 درصد نفت خام را تشکیل می‌دهند، به همین خاطر نفت خام را بر اساس نوع هیدروکربنی که در آن بیشتر یافت می‌شود، نام گذاری می‌کنند. به عنوان مثال، نفت خام پارافینی، نفت خام نفتی و نفت خام آسفالتی [4, 5]. آسفالتین‌ها در تعریف کلاسیک جزوی از نفت خام هستند که در تولوئن یا بنزن قابل حل بوده و توسط آلکان‌های سبک¹ نظیر پنتان، هگزان یا هپتان ترسیب می‌شوند. آسفالتین‌ها سنگین‌ترین، قطبی‌ترین و پیچیده‌ترین جزو نفت خام بوده که به صورت ذرات جامد سیاه یا قهوه‌ای رنگ پس از ترسیب ظاهر می‌شوند. این ترکیبات از آروماتیک‌های چند هسته ای مسطح احاطه شده توسط زنجیره‌های هیدروکربنی تشکیل شده‌اند و ذراتی با جرم مولی بین 500 تا 20000 گرم را تشکیل می‌دهند. آسفالتین‌ها شامل بسیاری از گروههای عاملی نظیر اسیدها و بازها، هترو اتم‌هایی از گوگرد، نیتروژن، اکسیژن و مقادیر ناچیزی از فلزات نیکل و وانادیم می‌باشند. میزان آسفالتین در نفت سنگین معمولاً بیش از 10 درصد وزنی بوده که روی خواص فیزیکوشیمیایی نفت سنگین تأثیر بسزایی دارد. رسوب آسفالتین در نفت سنگین به دلیل تغییرات فشار، دما و اجزای متشكله در فرایندهای تولید، انتقال و پالایش نهایی می‌تواند مشکل‌ساز باشد [6-9]. پس از تولید نفت، آسفالتین می‌تواند بروز چنین مشکلاتی را در پی داشته باشد:

- پایدار نمودن امولسیون‌های نفتی
- تجمع در سطح مشترک آب و نفت و مختلط نمودن جداسازی این دو فاز در جداکننده‌ها از طریق تشکیل لایه‌ای محکم و ویسکوز در سطح تماس
- ترسیب در جداکننده‌ها، کاهش ظرفیت حجمی آنها و در نتیجه کاهش زمان اقامت سیالات فراوری شده
- تجمع در انتهای جدا کننده، آلایندگی آب خروجی از آن و در نتیجه صدمه به سازند² در چاههای مصرفی

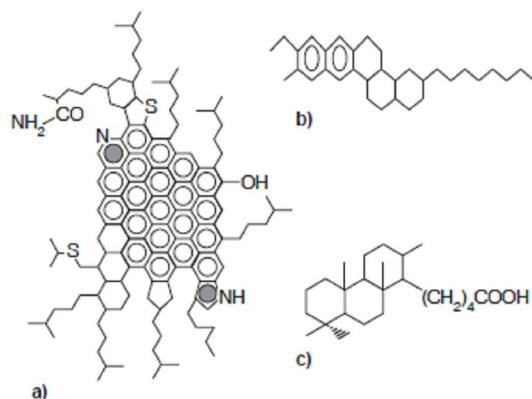
مکانیزم تجمع آسفالتین بسیار پیچیده است و تحت تأثیر برهم‌کنش آن‌ها با دیگر اجزای متشكله نفت خام قرار می‌گیرد [10, 11]. محتمل‌ترین مکانیزم تجمع آسفالتین همپوشانی $\pi-\pi$ بین آروماتیک‌های مسطح، پیوندهای هیدروژنی بین گروههای عاملی و دیگر برهم‌کنش‌های انتقال می‌باشد. توسط مدل‌سازی‌های ملکولی و ساختاری اخیر مدل مجتمع الجزایری³ برای آسفالتین‌ها تأیید شده است. در این مدل منورهای مجازی آسفالتین، توسط زنجیره‌های آلیفاتیکی پلی متیلن و حلقه‌هایی که شامل گروههای عاملی سولفید و کربونیل هستند، بهم اتصال دارند [12, 13]. از دیگر اجزای نفت خام می‌توان به رزین‌ها اشاره کرد که

¹ Low boiling point alkanes

² Formation

³ Archipelago model

همانند آسفالتین‌ها فعالیت سطحی دارند. رزین‌ها ملکول‌هایی هستند که در آلکان‌های سبک نظیر پنتان، هگزان و هپتان محلول، اما در پروپان مایع نامحلول می‌باشند.



شکل ۱. ساختار ملکولی آسفالتین (a)، رزین (b) و نفتینیک اسید (c).

آنها اساساً از هیدروکربن‌های آروماتیکی نفتی تشکیل شده‌اند و عامل پراکنده‌گی آسفالتین‌ها در نفت خام هستند. رزین‌ها در واقع آسفالتین‌ها از سطح تماس دور می‌نمایند [6, 7]. نفتینیک اسیدها که ملکول‌هایی سورفاکtant مانند می‌باشند، نیز در نفت خام وجود دارند. این اجزاء نفتی از اسید کربوکسیلیک‌های سیکلوآلیفاتیک جایگزین شده با بنیان آلکیل تشکیل شده‌اند و می‌توان توسط استخراج با قلیا^۱ این اجزاء را از نفت خام جدا نمود. این ترکیبات جذب سطح مشترک دو فاز آب و نفت می‌شوند و به طور قابل توجهی از تنفس سطح تماس^۲ (IFT) سیستم می‌کاهند [14]. در شکل ۱ ساختار ملکولی آسفالتین، رزین و نفتینیک اسید نمونه نفتی استخراج شده از مخازن نزوئلا و کانادا مشاهده می‌شود.

امروز نفت خام سنگین و فوق سنگین و قیرهای نفتی^۳ سهم بسیار بزرگی از منابع نفتی جهان را به خود اختصاص داده‌اند، اما در تولید نفت جهان سهم اندکی دارند. کافی است به این نکته توجه شود که اگر کانادا این توانایی را پیدا کند که از منابع نفت خام فوق سنگین خود بهره‌برداری کند، در تولید نفت خام پس از عربستان مقام دوم جهان را به خود اختصاص می‌دهد. با توجه به نیاز روزافزون انرژی در جهان صنعتی و کاهش شدید منابع انرژی، استفاده از نفت‌های خام سنگین و فوق سنگین که تاکنون به دلیل مشکلات و هزینه‌های حمل و نقل چندان اقتصادی نبوده است، اخیراً اهمیت زیادی پیدا نموده و مطالعات وسیعی در این زمینه آغاز شده است. به خاطر ویسکوزیته زیاد و هزینه‌های پمپاژ بالا استفاده از نفت‌های خیلی سنگین هنوز به طور کامل شکل اقتصادی به خود نگرفته است. نفت‌های خام سنگین و فوق سنگین عموماً از اکسیداسیون باکتریایی نفت خام در داخل مخازن ایجاد می‌شوند. این گونه‌های نفتی خواص متفاوتی اعم از

¹ Alkaline treatment

² Interfacial tension

³ Bitumen

ویسکوزیته بالا، محتوای بالای فلزات سنگین و درصد سولفور و نیتروژن زیاد دارا می‌باشند. تفاوت نفت خام سنگین و فوق سنگین از تفاوت دانسیتی‌ها ناشی می‌شود که مطابق تعاریف ذیل می‌باشد:

1. نفت خام سنگین، نفتی است که محدوده دانسیتی آن 20°API باشد.
2. نفت خام فوق سنگین، نفتی است که محدود دانسیتی آن 10°API باشد.

میزان منابع در جای نفت خام سنگین، فوق سنگین و قیر شناخته شده جهان در حدود 4700 میلیارد بشکه می‌باشد، حال آنکه درصد بسیار کمی از منابع نفت خام خیلی سنگین جهان (۱ تا ۲ درصد) در حال تولید هستند [15]. اجزاء متعدد نفت خام سنگین از نظر کمی و کیفی تابعی از منطقه جغرافیایی تهیه نمونه نفتی است (جداول ۱ و ۲).

جدول 2. جزئیات تفصیلی کمیت‌های اجزای متعدد نفت خام سنگین تهیه شده از مخازن نفتی و نزوئلا- اهمیت روش سنجش در تعیین کمیت‌ها [6]

	درصد وزنی (جزء * SARA هپتان)	آنالیز (پنتان)	آنالیز (هپتان)	SARA				
				C	H	N	O	S
آسفالتین	14/1	17	83/8	7/5	1/3	1/7	4/8	
رزین	37/3	33	82/8	8/9	1/5	2	3/4	
آروماتیک	37/2	37	84/3	10	<0/3	1/1	4	
اشباع	11/4	12	86/6	13	<0/3	<0/2	<0/1	

* اجزای اصلی نفت خام اعم از ترکیبات اشباع، آروماتیک، رزین‌ها و آسفالتین‌ها (SARA) بر اساس جزئیات آزمایشی ارائه شده در روش استاندارد ASTM D2007-03 و بر مبنای کروماتوگرافی با جاذبهای رس و سیلیکاژل تعیین می‌گردند.

جدول 1. محتوای کمی آسفالتین و رزین نفت خام سنگین از چند منطقه نفتی [6].

آسفالتین به رزین	آسفالتین (wt%)	رزین (wt%)	°API	نفت خام سنگین
1/07	15	14	8/3	آتاباسکا، کانادا
0/58	17/2	29/4	10/2	بسکان، نزوئلا
0/52	13	25	10/2	کلد لیک، کانادا
0/48	12/5	26	11/7	پانوکن، مکزیک

به منظور طبقه بندی با بیان اطلاعاتی از مشخصات فیزیکوشمیایی نفت خام دسته بندی معمول و متعارف به شرح زیر در موقعیت ترجیح یافته‌ای قرار می‌گیرند.

- نفت‌های سبک یا دسته A
- نفت‌های غیر چسبنده یا دسته B
- نفت‌های سنگین و چسبنده یا دسته C [16]

ویسکوزیته نفت سنگین

ویسکوزیته بالای نفت سنگین عامل مهمی است که بر عملیات برداشت، انتقال و پالایش نهایی آن تاثیرگذار است که شناخت بهتر و مدل سازی آن در یافتن شیوه های موثر و اقتصادی برای برداشت نفت و کاهش هزینه های اولیه و عملیاتی موثر است. به دلیل اجزاء پیچیده نفت سنگین مدل های ویسکوزیته مایعات ساده جهت پیش بینی ویسکوزیته آن قابل استفاده نمی باشد. در متون علمی دو نوع طبقه بندی برای مدل های ویسکوزیته نفت سنگین وجود دارد: مدل های نیمه تئوری و انطباق های¹ نیمه تجربی. مدل های نیمه تئوری بر اساس قانون حالات متناظر یا مکانیک آماری کاربردی می باشند، مثل مدل اصطکاک که بنابر این مدل ویسکوزیته جمع ترم گاز رقيق و ترم اصطکاک است و با یک آنالوژی می توان ترم اصطکاک را به ترم فشار دافعه واندروالس و ترم فشار جاذبه در یک معادله ارتباط داد. به عنوان مثال توسط تئوری اصطکاک، برای نرمال آلkan ها در محدوده وسیعی از دما و فشار می توان مدل دقیقی از ویسکوزیته ارائه داد. انطباق های نیمه تجربی بر پایه رگرسیون های غیرخطی به دست آمده اند، زیرا خواص فیزیکو شیمیایی نفت سنگین از یک مخزن به مخزن دیگر به طور بارز می تواند متغیر باشد. انطباق های نیمه تجربی مبنای تئوری اندکی دارند و تنها برای نفت های سنگین مورد آزمون تحت شرایط خاص آزمایشگاهی قابل استفاده هستند. از انطباق های نیمه تجربی می توان به معادله مربوط به لدرر² اشاره کرد که در جدول 3 نشان داده شده است.

جدول 3. معادلات پیشنهاد شده برای ویسکوزیته نفت سنگین

نام معادله	مدل ریاضی	مرجع
لدرر	$\log \mu = \left\{ \frac{\alpha V_0}{\alpha V_d + V_d} \right\} \log \mu_0 + \left\{ 1 - \frac{\alpha V_d}{\alpha V_0 + V_d} \right\} \log \mu_d$	17
شو	$\alpha = \frac{17.04(\rho_0 - \rho_d)^{0.5237} \rho_0^{3.2745} \rho_d^{1.6316}}{\ln(\frac{\mu}{\mu_d})}$	17
پال و رادس	$\mu_T = (1 - K\phi)^{-2.5}$	18
مونی	$\mu_T = \exp \left[\frac{[\mu]\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}} \right]$	18

معادله لدرر در واقع نوع اصلاح شده معادله آرنیوس است که برای تعیین ویسکوزیته مخلوط نفت خام سنگین با یک رقيق کننده³ به دست آمده است که در آن μ_0 و μ_d ویسکوزیته های نفت سنگین و مایع رقيق کننده، V_d و V_0 درصد های حجمی نفت سنگین و مایع رقيق کننده و ضریب تجربی α بین صفر و یک می باشد. شو⁴ نیز معادله ای را برای تعیین ضریب تجربی α برای مخلوط نفت سنگین و هیدروکربن های سبک بیان نمود (جدول 3). [17]

¹ Correlations

² Lederer

³ Diluent

⁴ Shu

مطالعات متعدد در زمینه ویسکوزیته نفت سنگین نشان داده است که ویسکوزیته به شدت به درصد حجمی، ساختار شیمیایی و خواص فیزیکوشیمیایی جزء آسفالتین که سنگین‌ترین و قطبی‌ترین جزء آن می‌باشد، بستگی خواهد داشت. یک روش موثر جهت مدل کردن ویسکوزیته نفت سنگین، در نظر گرفتن آن به عنوان یک سیستم سوسپانسیونی کلوئیدی می‌باشد که آسفالتین‌ها به صورت ذرات جامد در آن پراکنده شده‌اند. بنابر این نفت سنگین از تئوری‌هایی که جهت فرمولاسیون پیش‌بینی اثر ذرات جامد پراکنده بر یک سیستم سوسپانسیونی کلوئیدی به کار رفته‌اند، پیروی خواهد نمود. بر اساس این تئوری‌های موجود، درصد حجمی و حالت تجمع ذرات آسفالتین در نفت سنگین بر ویسکوزیته آن تاثیر فاحشی دارد. با استفاده از دو مدل که در متون برای مخلوط‌های کلوئیدی پیشنهاد شده‌اند و هر کدام دارای فرضیاتی می‌باشند، ویسکوزیته نفت سنگین به عنوان تابعی از محتوای آسفالتین آن بیان می‌شود. پال و رادس⁵ نیز مدل ویسکوزیته ای با فرض در نظر گرفتن اثر انحلال یک امولسیون غلیظ و ذرات کروی شکل پیشنهاد نمودند (جدول 3) که در آن k ، ضریب انحلال و Φ ، درصد حجمی فاز پراکنده می‌باشد. از طرفی مونی⁶ با در نظر گرفتن اثر فاز پراکنده معادله نیمه‌تجربی 4 را پیشنهاد نمود که در آن $[\mu]$ ، ویسکوزیته ذاتی و Φ_{max} ماکزیمم درصد حجمی فاز پراکنده می‌باشد. این معادله همچنین در جدول 3 مشهود است.

یافته‌های تحقیق لو و گو⁷ در بررسی اثر محتوای آسفالتین جدا شده از نمونه نفتی منطقه لویدمینستر⁸ کانادا بر ویسکوزیته نفت خام بازسازی شده نشان داد که مقدار آسفالتین نقش مهمی در ویسکوزیته بالای نفت خام به دلیل برهم‌کنش‌های میان ذرات آسفالتین ایفا می‌نماید. همچنین آنها توسط دو مدل پال-رادس و مونی رفتار ویسکوز نفت‌های خام بازسازی شده را مدل کردند. نتیجه این مدل سازی حاکی از آن بود که ثابت حلایت (k) و ضریب شکل (v) به دست آمده از معادله تعمیم یافته پال-رادس حل شدگی ذرات آسفالتین (غیر کروی) در مالتن را تایید نموده و در دماهای بالا رزین جذب شده می‌تواند انرژی گرمایی کافی جهت گریز از ذرات آسفالتین پیدا نموده و در نتیجه k و v کاهش می‌یابند. از طرفی ویسکوزیته ذاتی ($[\mu]$) و درصد حجمی ماکزیمم فشردگی (Φ_{max}) نیز توسط کاربرد معادله 4 تعیین گردید به‌طوری که با افزایش دما Φ_{max} افزایش می‌یابد که آنهم به دلیل کاهش حجم موثر ذرات آسفالتین به‌واسطه دفع رزین می‌باشد [18].

امولسیون‌های میادین نفتی⁹

یکی از معضلات مرتبط با عملیات استخراج و فرآوری نفت خام تشکیل امولسیون‌های پایدار می‌باشد [14]. در حدود 80 درصد نفت خام بهره‌برداری شده در جهان به صورت امولسیون می‌باشد. معمول‌ترین امولسیون‌های مرتبط با صنعت نفت از نوع آب در نفت¹⁰ (W/O) می‌باشند. امولسیون‌های تشکیل شده از

⁵ Pal and Rhodes

⁶ Mooney

⁷ Luo and Gu

⁸ Lloydminster

⁹ Oilfield emulsions

¹⁰ Water in oil

آب و نفتخام در بسیاری از مراحل حفاری، تولید، انتقال و فرآوری نفتخام و در بسیاری از محل‌ها اعم از مخازن هیدروکربوری، دهانه چاه‌ها، سیستم‌های انتقال و پالایشگاه‌ها اجتناب‌ناپذیر می‌باشند [6, 8, 19]. وجود سورفاکتانت‌های طبیعی موجود در نفتخام مسئول پایداری این امولسیون‌ها می‌باشد [11]. این امولسیون‌ها که دارای ویسکوزیته بالاتر از نفت و یا آب به تنها‌یی می‌باشند، از نظر ترمودینامیکی نایپایدارند. اما پایداری دینامیکی بالایی داشته و گاهی تا چند سال این پایداری ادامه می‌یابد. ترکیبات فعال سطحی موجود در نفتخام از یک طرف تنش سطح تماس بین آب و نفت را کاهش می‌دهند و امولسیون سازی را تسهیل می‌نمایند و از طرف دیگر به کمک دیگر ترکیبات، لایه‌ای پایدار بین دو فاز ایجاد می‌نمایند که از اتصال قطرات آب و در نتیجه نایپایدارسازی امولسیون جلوگیری می‌نمایند [19]. آسفالتین‌ها و رزین‌ها گذشته از آن که از نقطه نظر رسوب در خطوط جریان دارای اهمیت ویژه‌ای می‌باشند، اجزاء اصلی مسئول در پایداری امولسیون‌های نفتی W/O می‌باشند [20]. در واقع خواص این‌گونه امولسیون‌ها توسط پدیده‌های سطحی کنترل می‌شود و از طریق مطالعه خصوصیات سطح تماس، مکانیزم‌های بنیادی و کینتیک جذب ترکیبات فعال سطحی که حاکم بر رفتار امولسیون‌ها می‌باشد صورت می‌گیرد [13].

این امولسیون‌ها هنگامی که تشکیل می‌شوند، خصوصیات نفت اولیه را به‌طور بارزی تغییر می‌دهند. به عنوان مثال دانسیته امولسیون به بزرگی $1/03 \text{ gr/ml}$ در مقایسه با دانسیته اولیه $(0/8 \text{ g/ml})$ می‌رسد. تاثیر آن اما بر ویسکوزیته بارزتر است و گاهی تا 1000 برابر افزایش از مقدار اولیه صورت می‌پذیرد. تشکیل امولسیون‌های W/O هنگامی که نفت در آب دریاها و اقیانوس‌ها نشت نماید¹¹ و باعث آلودگی شود، نیز صورت می‌گیرد. معمولاً چنین امولسیون‌هایی هنگامی که پایدار باشند، در حدود 60 الی 80 درصد آب داشته و حجم نفت پراکنده شده را نسبت به حجم اولیه از دو تا پنج برابر گسترش می‌دهند [21]. دانش مرتبط به امولسیون‌های نفتخام کنترل و پیشبرد فرایندهای مربوطه ضروری می‌باشد. در طول 40 سال اخیر مطالعات بسیاری در این زمینه به منظور کسب اطلاعات بهتر از این سیستم‌های پیچیده صورت گرفته است. پیچیدگی این سیستم‌ها همان‌طور که ذکر شد به‌دلیل وجود ملکول‌های فعال سطحی موجود در نفتخام می‌باشد. این ملکول‌ها طیف وسیعی از ساختارهای شیمیایی، اوزان ملکولی و مقادیر توازن آب‌دوستی - آب‌گریزی¹² (HLB) را پوشش داده و می‌توانند با یکدیگر برهم‌کنش داشته باشند. این ترکیبات همچنین در سطح مشترک تجمع یافته و در سیستم‌های امولسیونی پیچیده‌تر امکان دارد گاز یا جامد نیز وجود داشته باشد [6]. مکانیزم پایداری اموسیون‌های W/O حضور شبکه‌ای در سطح مشترک می‌باشد که اطراف قطرات آب را احاطه می‌نماید. خصوصیات رئولوژی سطح تماس به شدت وابسته به غلظت نفت، غلظت‌های زرین و آسفالتین و نسبت زرین به آسفالتین می‌باشد [7].

¹¹ Oil spill¹² Hydrophilic- lipophilic balance

امولسیون‌های نامطلوب نفتی و مشکلات زیست محیطی [21]

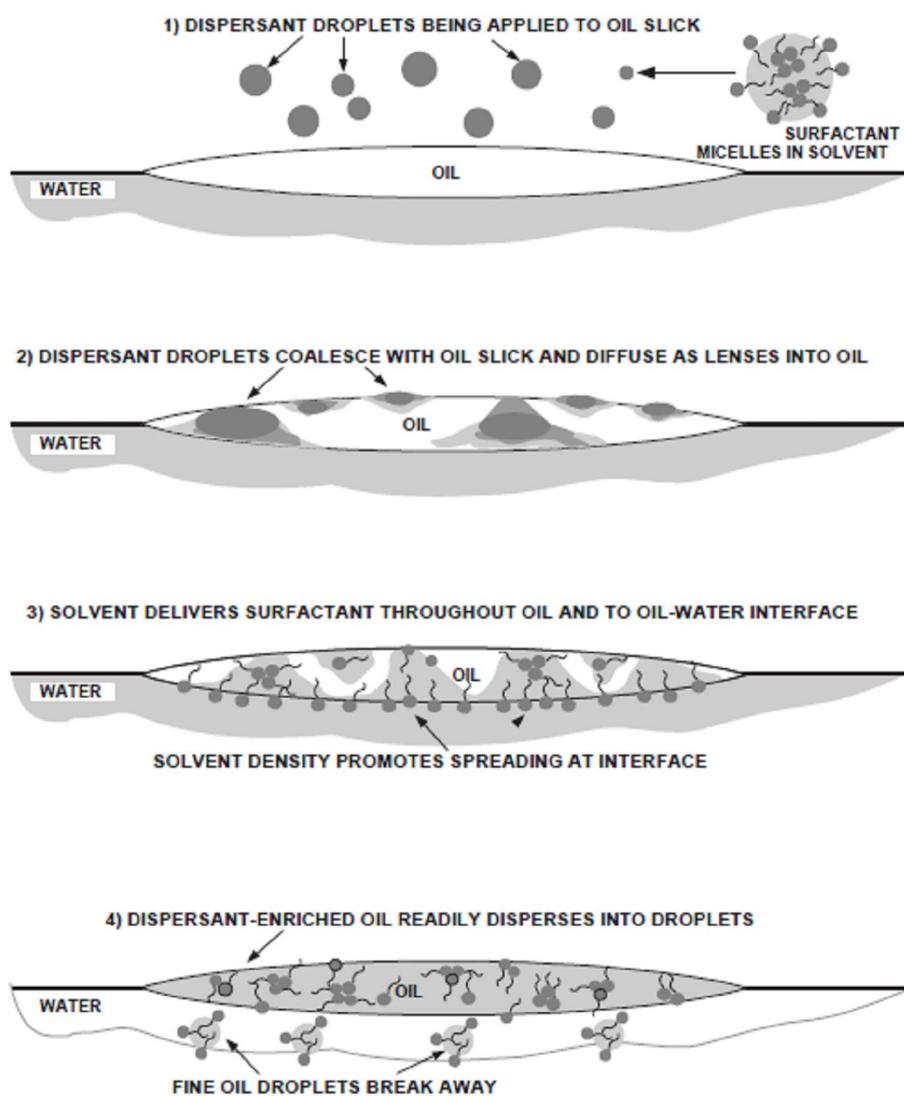
هنگامی که هر نوع ماده نفتی داخل اقیانوس‌ها و دریاها پراکنده شود و با جریان آب شروع به گسترش کند، نشت نفت رخ می‌دهد. تاریخ نشان داده که این نوع سوانح بارها اتفاق افتد و خواهد افتاد. پراکنده‌گی نفت هنگامی که در فواصل دور در اقیانوس رخ دهد اثرات آن حداقل می‌باشد، اما این اتفاق هنگامی که در نزدیکی ساحل رخ دهد حائز اهمیت بوده و موجب آلودگی اکوسيستم می‌شود. نواحی ساحلی زیست‌گاه بسیاری از حیوانات وحشی و دریایی است. نفت به عنوان یک ترکیب سمی روی حیات موجودات زنده تاثیر می‌گذارد در حالیکه آلودگی نواحی ساحلی را نیز سبب می‌شود که پاکسازی آن بسیار هزینه‌بر، زمان‌بر و پرزحمت می‌باشد. بنابراین نیاز به روش‌هایی موثر و سریع جهت پاکسازی آلودگی پیش از پخش بیشتر آن و نزدیکی به ساحل احساس می‌شود. روش‌های مختلفی برای زدودن نفت از سطح آب دریاها و اقیانوس‌ها استفاده می‌شود. روش به کار رونده بستگی به نوع نفت دارد، زیرا نفت از اجزای مختلف با هیدروکربن‌های متغیر از نظر زنجیره کربن و پیچیدگی ساختاری تشکیل شده است که ایجاد لایه‌هایی در سطح مشترک نفت و آب می‌نمایند. بسته به خصوصیات نفت آلودگی و روش آلودگی‌زدایی متغیر می‌باشد به عنوان مثال در برخی موارد پراکنده‌گی، نفت به سرعت تبخیر شده و در مواردی که نفت بسیار سنگین باشد به عمق آب فرو خواهد رفت. اما در حالت‌های ما بین این دو دانسیته، ویسکوزیته، میزان اجزای فرار و نقطه ریزش نفت پارامترهایی هستند که می‌بایست در نظر گرفته شوند. شرایط آب و هوایی و محل پراکنده‌گی نیز علاوه بر نوع نفت از عوامل تاثیرگذار هستند. شرایط آب و هوایی می‌تواند آلودگی‌زدایی را از نوع آسان به دشوار تغییر دهد. روش‌های مختلف آلودگی‌زدایی در شرایط آرام آب موثر هستند. همچنین استفاده از مواد شیمیایی در جریان‌های مغشوش روشی کارآمد می‌باشد. نرخ تغییر نفت نیز به عنوان یک عامل دیگر مطرح می‌باشد به طوری که با گذر زمان خصوصیات نفت به همراه محیط اطراف آن تغییر می‌کند و رفع آلودگی نیازمند سرعت می‌باشد.

جدول 4 برخی از انواع روش‌های حذف نشت نفت را به همراه مزایا و معایب مربوطه نشان می‌دهد. استفاده از پراکنده‌گر¹³‌ها یکی از روش‌هایی است که توسط مایعی که شامل ترکیبات فعال سطحی، پلیمرها، آب و هیدروکربن می‌باشد، نفت به صورت قطراتی کوچک در محیط آبی پراکنده شده و بدین صورت آلودگی مرتفع می‌گردد. سورفاکтанتها نیز جهت کاهش کشش میان سطحی بین آب و نفت و تهیه امولسیون به کار می‌روند. شکل 2 نیز مکانیزم مرحله به مرحله حذف آلودگی را توسط پراکنده‌ساز نشان می‌دهد.

مانند روش‌های دیگر حذف پراکنده‌گی نفتی، استفاده از پراکنده‌ساز نیز دارای مزایا و معایبی است. یکی از مزایای آن قابلیت این ترکیبات برای کاربرد در یک حجم وسیع و در زمانی کوتاه می‌باشد. پراکنده‌سازها در شرایط آب و هوایی خشن موثرتر می‌باشند. کاربرد آنها همچنین قابلیت تجزیه زیستی نفت را هنگامی که در حضور میکروب یا انرژی نور قرار می‌گیرد، افزایش داده و از اتصال نفت به رسوبات و ماسه‌های ساحلی جلوگیری می‌کند. روش استفاده از ماده پراکنده‌ساز به دلیل زمان پاسخ سریع و نیاز کمتر به نیروی انسانی،

¹³ Dispersant

مقرنون به صرفه‌ترین روش محسوب می‌شود. از طرفی پراکنده‌سازها اگر به میزان زیاد نیاز باشند به نوبه خود باعث آلودگی زیست محیطی خواهند شد.



شکل 2. مکانیزم عملکرد مایع پراکنده‌ساز بر گرفته از [21].

فرمولاسیون پراکنده‌گرهای سازگار با محیط زیست موضوع بسیاری از تحقیقات می‌باشد و یک روش برای محدود کردن آلاینده‌ها استفاده از موادی غیرسمی نظیر سیلیکا یا ذرات سیلیکا به همراه سورفاکtant می‌باشد که نفت به قطراتی پایدار شکسته شود. برخی از این ذرات جامد طبیعی و در دسترس بوده و گران قیمت نیز نیستند. حضور ذرات جامد همچنین اجزاه مصرف قطرات نفت را توسط میکروارگانیسم‌های تجزیه کننده نفت تسهیل می‌نماید. مکانیزم عملکرد ماده پراکنده‌ساز شکست نفت به قطرات پراکنده در محیط آبی به صورت یک امولسیون نفت در آب می‌باشد.

جدول 4. روش‌های حذف آلودگی نفتی آب دریاها و اقیانوس‌ها [21]

روش	شرح	مزایا	معایب
کف‌گیری ¹ از سطح	نفت به آسانی از روی سطح آب جدا می‌شود.	روشی غیر سمی در شرایط آرام جریان آب و نزدیک ساحل کاربرد دارد.	
سوزاندن	نفت توسط آتش سوزانده می‌شود.	زمان و هزینه نیروی انسانی حداقل می‌باشد، آلودگی هوا را به دنبال دارد.	جریان آب آرام و جو بدون باد نیاز
خلاء و سانتریفوژ	آب و نفت تحت خلا قرار گرفته و توسط سانتریفوژ جداسازی صورت می‌گیرد.	سریع	برای مقادیر کم نفت کاربرد ندارد.
جامد سازی ²	پلیمرهای آب‌دوست نفت روی روش تاثیر داشته و جامدی تولید می‌کنند که از طریق فیزیکی حذف می‌گردد.	ترکیب نفت بدون تاثیر روی آب جذب جامد می‌شود.	نفت بدون تاثیر روی نفت جذب شده می‌باشد و بازیافت شود.

نفت خام خصوصاً نفت خام سنگین همان‌طور که بیان شد شامل مقادیری زیاد از ترکیبات فعال سطحی می‌باشد که می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

- آسفالتین‌ها که اجزایی قطبی و با جرم ملکولی بالا می‌باشند.
- رزین‌ها که هیدروکربن‌های نفتینیک آروماتیک می‌باشند و در حلالیت آسفالتین در نفت خام نقش دارند (با حل کردن بخش قطبی و آروماتیک ملکول آسفالتین) و در نتیجه باعث ناپایدارسازی امولسیون از طریق جدایش آسفالتین از سطح تماس می‌شوند.
- اسیدهای چرب از قبیل نفتینک اسیدها، پورفیرین‌ها و کریستال‌های موم³ (این ترکیبات به تنها یک در تولید امولسیون‌های پایدار نقش ندارند، اما به همراه جزء آسفالتین می‌توانند امولسیون‌های پایدار ایجاد نمایند).

لازم به ذکر است که نفتینیک اسیدها و دیگر اسیدهای چرب طبیعی مسئول وابستگی پایداری امولسیون‌ها به pH می‌باشند. جامدات میادین نفتی⁴ که ذراتی از قبیل سیلیکا، رس⁵ و اکسیدهای آهن می‌باشند، در نفت خام وجود داشته و ذاتاً آب‌دوست می‌باشند، اما با قرار گیری در معرض نفت به مدت طولانی و در عدم حضور آب می‌توانند روغن خیس⁶ شوند و پایداری امولسیون‌های W/O را سبب گردند. امولسیون‌های نفتی شامل آسفالتین و ذرات جامد نسبت به امولسیون‌هایی که تنها شامل آسفالتین باشند، پایدارتر می‌باشند [6]. [19, 12]

امولسیون‌های پایدار شده توسط ذرات جامد در خلال استخراج و آبگیری از نفت خام و جداسازی نفت از پساب‌های آلوده تشکیل می‌شوند. دانش مربوط به جامدات ریز در پایداری امولسیون‌ها به زمان‌هایی بسیار

¹ Skimming

² Solidification

³ Wax

⁴ Oilfield solids

⁵ Clay

⁶ Oil wet

قبل بر می‌گردد. پس از آن بسیاری از محققان در زمینه امولسیون‌های ثبت شده توسط جامدات مطالعه نمودند و دریافتند که ذرات ریز جامد به عنوان یک سد از اتصال و بهم پیوستگی قطرات جلوگیری می‌کنند. شکست چنین امولسیون‌های از نقطه نظر محیط زیستی و اقتصادی بسیار اهمیت دارد. به عنوان مثال قیر نفتی رقیق شده و استحصال شده از کف نفتی⁷ شامل 0/5 درصد جامدات ریز و 3 درصد قطرات آب می‌باشد که این آب پراکنده شده در فاز نفتی رقیق باعث ایجاد مشکلات خوردگی در واحدهای ارتقاء پائین دستی بهدلیل وجود کلراید حل شده در آب می‌شود. در واقع می‌توان به جهت بازیافت قیر از یک رقیق کننده آلیفاتیک استفاده نمود که میزان آب را در محصول نهایی از 3 درصد وزنی به 0/3 درصد وزنی (همراه با کاهش میزان کلراید) کاهش دهد. حلal غیرقطبی به کار رونده باعث انعقاد⁸ قطرات آب پراکنده، اتصال جزئی آنها و در نتیجه جداسازی آنها از فاز نفتی (به صورت یک امولسیون ثانویه غلیظ) می‌شود. این امولسیون‌های ثانویه که متعاقب فرایندهای امولسیون زدایی صورت می‌گیرد، در آبزدایی از نفتخام و فرایندهای هیدرومالتالوژی معمول و متعارف می‌باشند. از این‌رو تعیین ماهیت امولسیون‌های W/O و ارزیابی روش‌های اقتصادی جهت شکست آنها بسیار پراهمیت می‌باشند. این امولسیون‌های ثانویه مجدداً می‌توانند در حضور ذرات جامد (با قطر کمتر از یک میکرون) تشکیل شوند. مکانیزم مذکور تغییر زاویه تماس⁹ ذرات جامد ریز می‌باشد که بر پایداری امولسیون‌ها تأثیرگذار می‌باشد و جذب ذرات رس در سطح تماس آب/نفت از نوع چند لایه‌ای می‌باشد. در زمینه امولسیون‌های W/O ثبت شده توسط ذرات جامد، نقصان اطلاعات علیرغم اهمیت آنها وجود دارد و بسیاری از پارامترها خصوصاً قابلیت تر شدن¹⁰ ذرات به منظور تعیین نقش آنها در پایداری امولسیون‌ها، می‌باشد تعیین گردند [22]. Moran و Zaranekی¹¹ در تحقیقات خود بر پایداری امولسیون‌های W/O نفتی دریافتند که یک لایه مستحکم در سطح قطرات آب ایجاد شده که عمدتاً شامل مولکول‌های بزرگ نظیر آسفالتین‌ها می‌باشد. در قیر رقیق شده که سطوح قطرات آب نسبتاً عاری از مولکول‌های سورفاکtant مانند با جرم مولکولی کم می‌باشند، استحکام بیشتر است. خواص این لایه با افزودن سورفاکtant با جرم مولکولی پایین (سدیم نفتنت، NaN) به فاز آبی به طور چشمگیری تغییر می‌نماید و با افزایش غلظت سورفاکtant سطح سفت قطره قابلیت انعطاف پیدا می‌کند. همچنین با اندازه گیری کشش میان سطحی مشخص شد که سطح تماس دو فاز کاملاً متأثر از سورفاکtant افزوده شده است و حتی بدون حضور سورفاکtant پس از چند روز IFT این سیستم کاهش چندانی ندارد که نشان از یک فرایند جذب بازگشت‌ناپذیر می‌باشد. به نظر می‌رسد که NaN مانع از جذب ترکیبات با جرم مولکولی بالا و با فعالیت سطحی کمتر در سطح تماس شده و با وجود پایدار ماندن قطرات علیرغم افزودن سورفاکtant، طبیعت پایداری تغییر کرده و فلوكه شدن قطرات رخ می‌دهد (این پدیده در عدم حضور سورفاکtant رخ نمی‌دهد) [23].

⁷ Bitumen froth⁸ Flocculation⁹ Contact angle¹⁰ Wettability¹¹ Moran and Czarnecki

mekanizm عملکرد ترکیبات مختلف بر تشکیل امولسیون‌های میادین نفتی

علاوه بر آسفالتین‌ها سایر اجزاء نفت خام سنگین اعم از رزین‌ها و وکس‌ها نیز در تولید و پایداری امولسیون‌های نفتی تاثیر دارند. این اجزاء به تنها‌ی قادر به تشکیل امولسیون‌های پایدار نیستند، اما در همراهی با جزء آسفالتین بر پایداری امولسیون‌ها تأثیر دارند. به عنوان مثال، رزین‌ها آسفالتین را در فاز نفت حل نموده و آنرا از سطح مشترک دو فاز دور نموده و در نتیجه از پایداری امولسیون‌ها می‌کاهند. کریستال‌های وکس نیز در سطح مشترک جذب شده و بر پایداری امولسیون‌ها می‌افزایند. نفتینیک اسیدها و دیگر اسیدهای چرب طبیعی به تنها‌ی قادر به پایدارسازی امولسیون‌ها نیستند، اگرچه امکان دارد تا حدی مسئول وابستگی فعالیت امولسیون به pH آب باشند. همان‌طور که قبل ذکر شد ذرات جامدی که در اثر تماس طولانی مدت با نفت خام اصطلاحاً روغن خیس شده‌اند، نیز در پایداری امولسیون‌های W/O نامطلوب میادین نفتی در همراهی با جزء آسفالتین تأثیر دارند. جذب آسفالتین‌ها به سطح مشترک نسبت به جذب سورفاکtant طولانی‌تر بوده و عمدتاً برگشت ناپذیر است. در بعضی مواقع آسفالتین‌ها به فرم تووده¹² جذب سطح مشترک شده و تشکیل لایه ای ضخیم (جامد مانند) می‌دهند. آسفالتین‌ها در محلول مطابق شکل 3 در حضور و عدم حضور رزین ایجاد تووده می‌نمایند. تجمع آسفالتین به صورت کرات منو و پلی دیسپرس¹³، دیسک مسطح و استوانه مدل شده است. پلی دیسپرس بودن آسفالتین باعث عدم تمایز شکل مشخص از آن خواهد شد. از برهم‌کنش تووده‌های آسفالتین توسط ملکول‌های رزین به طور کامل اطلاعاتی در دست نیست. رزین‌ها نقش حیاتی در نایپایدارسازی امولسیون‌ها از طریق جابجایی آسفالتین از سطح تماس دارند. رزین‌ها و آسفالتین‌ها نیز در تأثیر ذرات جامد بر پایداری امولسیون نقش دارند. آسفالتین‌ها ملکول‌هایی با طبقه ای از حلالیت¹⁴ می‌باشند که از یک نفت خام به نفت خام دیگر از لحاظ توزیع ساختار ملکولی تفاوت دارند. ملکول آسفالتین شامل هسته‌هایی از حلقه‌های آروماتیک با پیرامون آلیفاتیک می‌باشد. اجزاء دارای حلالیت کم و قطبی‌تر آسفالتین دلیل اصلی مشکلات مطرح در صنعت نفت از قبیل رسوب‌دهی در خطوط لوله و پایداری امولسیون‌ها W/O خواهند بود [6, 12].

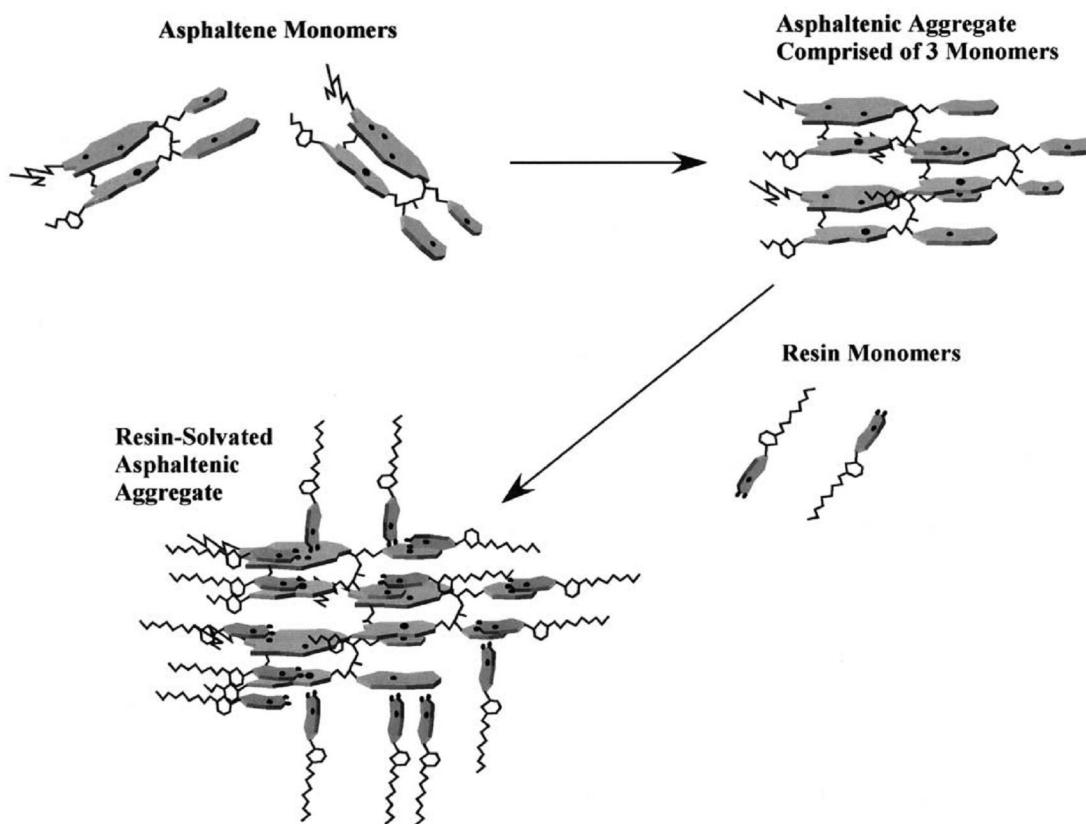
اسپیکر¹⁵ و همکاران بر تأثیرات رزین‌ها بر تجمع آسفالتین و تشکیل امولسیون مطالعه نمودند. آنها در چندین نمونه مختلف نفتی تأثیر رزین را بر حل شدن جزء آسفالتین بررسی کردند و دریافتند که توانایی رزین‌ها برای حل نمودن آسفالتین به دلیل طبیعت قطبی و پراکنده‌گر آنها می‌باشد. رزین‌ها در حل‌های بسیار آروماتیک در برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی و قطبی درون تووده‌های آسفالتین مداخله ایجاد می‌کنند، حال آنکه در حل‌هایی که کمتر آروماتیک می‌باشند، نقش آنها بر هم زدن پراکنده‌گر و برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی بین تووده‌ها است [12].

¹² Aggregate

¹³ Polydisperse

¹⁴ Solubility class

¹⁵ Spiecker



شکل 3. منومرهای آسفالتین و توده آسفالتین در حضور و عدم حضور رزین [12].

اثبات نقش جامدات در تشکیل سیستم‌های امولسیونی در حضور دیگر اجزاء جذب شونده دشوار است. امولسیون‌های بسیار پایدار (W/O¹⁶ و O/W) را از اختلاط فاز آبی، فاز آبی و جامدات می‌توان تشکیل داد. این امولسیون‌ها، اصطلاحاً امولسیون‌های ثبت شده توسط جامدات¹⁷ نامیده می‌شوند. نوع امولسیون ایجاد شده توسط ترشدگی ذره جامد (در غالب زاویه تماس¹⁸ ذرات جامد با سطح تماس دو فاز) تعیین می‌شود. در واقع اگر زاویه تماس از 90° کوچک‌تر باشد، ذرات آب‌دوست¹⁹ بوده و امولسیون O/W را پایدار می‌نمایند، حال آنکه اگر این زاویه بزرگ‌تر از 90° باشد، ذرات مذکور آب‌گریز²⁰ می‌باشند و با قرار گیری در سطح مشترک، امولسیون W/O را پایدار می‌نمایند. در حالیکه ذرات کاملاً توسط آب یا نفت (روغن) تر شوند، به صورت پراکنده در هر فاز باقی مانده و هیچ امولسیون پایداری تشکیل نخواهد شد. تئوری اینطور پیشگویی می‌کند که انرژی که توسط آن ذرات کروی در سطح نگه داشته می‌شوند، به زاویه تماس ذرات در مرز مشترک بستگی داشته و برای زاویه 90° این انرژی ماکزیمم می‌باشد. بینکز و لومسدون²¹ تأثیر ترشدگی

¹⁶ Oil in water

¹⁷ Solid stabilized emulsions

¹⁸ Contact angle

¹⁹ Hydrophilic

²⁰ Hydrophobe

²¹ Binks و Lumsdon

نانوکرات سیلیکا را بر نوع و پایداری امولسیون‌های تشکیل شده از آب و تولوئن بررسی کردند. آنها دریافتند که انرژی نگهداری ذرات در مرز مشترک با پایداری امولسیون ثبیت شده توسط ذرات جامدی که سطوح آنها شامل گروه‌های سیلانول و دی متیل دی کلروسیلان به نسبت‌های مختلف می‌باشد، ارتباط مستقیم دارد.

امولسیون‌های تهیه شده در هر مقداری از آب و ثبیت شده توسط ذرات بسیار هیدروفوب و یا بسیار هیدروفیل ناپایدار می‌باشند، حال آنکه ذرات جامد دارای آب‌گریزی متوسط در برابر اتصال قطرات پایدار می‌باشند. همچنین برای امولسیون‌های بسیار پایدار W/O شامل ذرات هیدروفوب جامد، اولترا سانتریفوژ باعث اتصال¹ قطرات فاز پراکنده در مقایر بالای g خواهد شد. امولسیون‌های W/O به یکباره با افزایش درصد حجمی آب، به نوع O/W تبدیل می‌شوند. میزان درصد حجمی آب مورد نیاز برای این تبدیل معکوس با افزایش آب‌گیری ذرات افزایش خواهد داشت [25]. مطالعات در زمینه نقش ذرات جامد ریز در پایدار نمودن امولسیون‌ها از قرن بیستم توسط پیکرینگ² آغاز شد و بعدها توسط فینکل³ و همکاران ارتباط بین نوع جامد و نوع امولسیون (O/W و W/O) حاصله تعیین گردید. آنها بیان نمودند که در یک امولسیون حاوی ذرات جامد، یکی از مایعات جامد موجود را نسبت به مایع دیگر، بیشتر تر می‌نماید. انواع مختلفی از جامدات به عنوان پایدار کننده‌های امولسیون‌های W/O یا O/W به کار رفته‌اند که از جمله آنها می‌توان به اکسیدهای آهن، سولفات‌های فلزی، سیلیکا، رس، هیدروکسیدها و کربن اشاره نمود. نقش موثر این جامدات در ثبیت امولسیون‌ها به سایز ذرات، شکل ذرات، غلظت ذرات، ترشدگی ذرات و برهم‌کنش بین ذرات وابسته می‌باشد [26]. جدول 5 خلاصه‌ای از برخی نتایج آزمایشگاهی از امولسیون‌های ثبیت شده با ذرات جامد را نشان می‌دهد.

در واقع جامدات با جذب در سطح تماس دو فاز به صورت مستقیم و یا با جذب در لایه ای که توسط اجزاء فعال سطحی (سورفاکتانت) تشکیل گردیده است، باعث پایداری امولسیون W/O می‌شوند. با این مکانیزم جذب، یک مانع فضایی بین قطرات آب مجاور ایجاد شده و از پیوستگی قطرات و در نتیجه ناپایداری امولسیون ممانعت می‌گردد. آنها همچنین در ویسکوز شدن و استحکام مکانیکی لایه مذکور با ایجاد شبکه‌ای فشرده از ذرات جامد نقش دارند. ذرات جامد با افزایش ویسکوزیته امولسیون شانس تفکیک فازهای آبی و آلی را کاهش می‌دهند.

جامدات مرتبط با امولسیون‌های نفتی کمتر از 1 μm قطر دارند. پایداری امولسیون‌ها با کاهش سایز ذرات و افزایش غلظت ذرات روند افزایشی دارد. هنگامی که این جامدات با آسفالتین همراه شوند، امولسیون حاصله بسیار پایدارتر خواهد بود. جامدات نقش بازدارنده اتصال قطرات آب را دارند حال آنکه نقش آسفالتین، استحکام سطح تماس می‌باشد [27].

¹ Coalescence

² Pickering

³ Finkle

جدول 5. نتایج برخی تحقیقات مرتبط با امولسیون‌های پایدار شده با ذرات جامد

مرجع	نتایج	نوع	جامد
		آبی امولسیون حاصله	فاز غیر آبی
26	امولسیون پایدار- تبدیل امولسیون به نوع W/O در درصد حجمی آب 0/7 اتفاق می‌افتد.	W/O تولوئن	ذرات سیلیکای هیدروفوب
22	قطر قطرات فاز پراکنده از $2\mu\text{m}$ تا $15\mu\text{m}$ متغیر است و اتصال قطرات رخ نمی‌دهد.	O/W .35 باپول دکان	میکروکرات پلی استایرن لاتکس هیدروفوب
27	امولسیون‌های تهیه شده با آسفالتین و جامدات ریز (از 50-500nm) در نسبت سطح جزئی ¹ آسفالتین به به ذرات جامد 2:1 از همه پایدارتر است. امولسیون‌های تهیه شده با ذرات جامد درشت در غلظت‌های بالاتر از 10 kg/m^3 بسیار پایدار می‌باشند.	W/O تولوئن، نرمال هپتان	ذرات جامد جدا شده از امولسیون‌های نفتی ² از $10\mu\text{m}$ تا 50nm و آسفالتین

مشکلات انتقال نفت خام سنگین در خطوط انتقال

انتقال نفت خام عملیاتی پیچیده و بسیار فنی می‌باشد. یکی از مهم‌ترین مشکلات اصلی در انتقال از طریق خطوط لوله سیالات بسیار ویسکوز نظری نفت خام سنگین می‌باشد که نیاز به یافتن راه‌هایی اقتصادی و موثر جهت انتقال را طلب می‌نماید. نفت‌های سنگین عمدتاً بسیار ویسکوز می‌باشند. لزجی آنها از ویسکوزیته یک ملاس سنگین³ تا یک جامد در دمای معمولی متغیر است و بهدلیل غلظت‌های بالای فلزات و سولفور در آنها به آسانی در خطوط انتقال پمپ نمی‌شوند. نفت‌هایی سنگین سیالاتی پیچیده بوده و عامل ایجاد مشکلات عدیدهای در مراحل تولید، جداسازی، انتقال و پالایش نفت خام می‌باشند [3]. با توجه به روند رو به زوال نفت‌های خام سبک در آینده‌ای نزدیک تولید از منابع نفت‌های خام سنگین انتظار می‌رود. نفت سنگین عموماً حاوی بیش از 10٪ وزنی آسفالتین می‌باشد که تاثیر شگرفی بر خواص فیزیکوشیمیایی آن خواهد داشت. همان‌طور که پیشتر ذکر شد، رسوب آسفالتین از نفت سنگین بهدلیل تغییرات دما، فشار و ترکیب درصد اجزاء نفت در تولید، انتقال و فرایندهای پالایش نهایی ایجاد مشکل می‌نماید. این فرایند ترسیب به عوامل متعددی از قبیل رسوب دهنده، زمان اقامت، فشار و دما بستگی دارد. لو⁴ و همکاران از سه نوع آلکان سبک (پروپان، نرمال پنتان و نرمال هپتان) به عنوان عامل ترسیب آسفالتین نفت سنگین استحصال شده از منطقه لویدمینستر کانادا استفاده نمودند و آسفالتین رسوب داده شده را توسط روش‌های مرسوم تجزیه ای

¹ Fractional area

² Native solids

³ Heavy molasses

⁴ Luo

شناسایی^۱ نمودند. آنها دریافتند که عامل رسوب دهنده، تاثیر مهمی بر بازده و خواص فیزیکوشیمیایی آسفالتین حاصل دارا می‌باشد. همچنین مشخص شد که نتایج آزمایشگاهی آنها قابل تعمیم به سایر نمونه‌های نفت سنگین می‌باشد و نمونه‌های دیگر نیز روند مشابه را از خود نشان داد. ویسکوزیته نسبی نفت سنگین کاملاً به درصد حجمی، ساختار شیمیایی و خواص فیزیکوشیمیایی آسفالتین موجود در آن بستگی دارد [2, 8, 18]. تشکیل رسوبات وکسی بر جدار لوله‌های انتقال نفت‌خام و ایجاد شبکه ای پیچیده و گسترده در اثر مرور زمان، سطح مقطع خطوط انتقال را کاهش داده و نیاز به اعمال نیروی پمپاز بالاتری خواهد بود. در پاره‌ای موارد گرفتگی به حدی شدید است که امکان دارد خطوط لوله از سرویس‌دهی خارج شوند. از مهم‌ترین این ترکیبات وکسی می‌توان به رزین‌ها، مرکاپتان‌ها^۲، آسفالتین‌ها، ترکیبات آلی فلزی^۳ و ترکیبات شبه الماس^۴ اشاره نمود.

وکس در نفت‌های خام پارافینی و نفت‌تنی یافت می‌شود که با کاهش دما کریستالی می‌شوند و به حالت جامد در می‌آیند. سولفید هیدورژن نیز یکی از ترکیبات موجود در نفت‌خام می‌باشد که در همه انواع نفت‌خام مقادیر قابل توجهی دارد. در بسیاری از نمونه‌های نفتی هم گوگرد آزاد به صورت محلول وجود دارد. مرکاپتان‌ها نیز از ترکیبات حاوی گوگرد موجود در نفت‌خام می‌باشند. میزان گوگرد به نوع نفت‌خام بستگی دارد. به عنوان مثال نفت‌خام مناطق خاورمیانه درصد بالایی گوگرد دارد. وجود گوگرد در نفت‌خام باعث خوردگی جدار داخلی خط لوله می‌شود. گوگرد آزاد در مقایسه با گوگرد موجود در ترکیبات خوردگی شدیدتری ایجاد می‌نماید. نمونه‌های نفت‌خام معمولاً حاوی مقادیری آب است که وجود این آب در نفت باعث تشدید خوردگی دیواره و سطوح داخلی خط لوله می‌شود. این معطل همواره یکی از مشکلات عمده صنعت خط لوله می‌باشد [30, 29, 28].

تکنیک‌های متعارف انتقال نفت‌خام سنگین

به‌دلیل ویسکوزیته بسیار بالای نفت‌های خام سنگین، انتقال آنها از خطوط لوله به صورت متداول امکان پذیر نمی‌باشد و نیاز به روش‌هایی جهت بهبود انتقال می‌باشد. از جمله این روش‌ها، کاهش ویسکوزیته نفت‌خام سنگین و یا کاهش اصطکاک در خط لوله (از طریق جریان حلقوی^۵) می‌باشد. کاهش ویسکوزیته نفت سنگین به روش‌های زیر امکان‌پذیر است که هر کدام به صورت مختصر شرح داده می‌شود.

- عملیات حرارت دهی^۶

- رقیق سازی^۷

- بهبود نسبی^۸

¹ Characterization

² Mercaptans

³ Organometalics

⁴ Diamondoids

⁵ Annular flow

⁶ Heat treatment

⁷ Dilution

⁸ Partial upgrading

- فناوری امولسیفیکاسیون¹

عملیات حرارت دهنده

از آنجایی که ویسکوزیته با افزایش دما به سرعت کاهش می‌یابد، حرارت دهنده یکی از روش‌های بهبود خواص جریانی نفت‌های خام سنگین می‌باشد. این روش به عنوان فرایندی ممکن جهت کاهش ویسکوزیته نفت‌های خام سنگین محسوب می‌شود. یک مثال مشهور خطوط لوله آلیسک² در آلاسکا می‌باشد که نفت خام را در دمای حدود 50°C انتقال می‌دهد. تجهیز یک خط لوله به سیستم حرارتی به دلیل بسیاری ملاحظات از قبیل انبساط خط انتقال، نیاز به ایستگاه‌های گرمایشی و پمپاژ و افت حرارتی در طول خط لوله آسان نمی‌باشد. در این روش برای گرم کردن نفت خام می‌باشد در فواصل مشخص از مسیر ایستگاه‌های گرمایشی نصب گردد. در این ایستگاه‌ها نفت خام که در اثر تبادل حرارت با محیط دچار افت دمایی شده است، حرارت داده می‌شود. این مسئله در مناطق سردسیر بسیار حاد و مشکل زا می‌شود به گونه‌ای که تعداد ایستگاه‌های گرمایشی در طول مسیر افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد. در پاره‌ای از مناطق به علت سرمای شدید هوای استفاده از این روش مقرن به صرفه نخواهد بود. انتقال نفت خام به کمک این روش هزینه زیادی خواهد داشت. از خود نفت خام سنگین هم می‌توان به عنوان سوخت ایستگاه‌های گرمایشی استفاده نمود. از معاایب این روش می‌توان به موارد ذیل اشاره نمود:

- هزینه‌های بالای عملیاتی
- شدت بالای خوردگی در خط لوله به دلیل دمای بالا
- تغییر در ساختار کلئیدی و خواص رئولوژی نفت خام
- هنگامی که خط لوله در زیر آب قرار دارد، انتقال نفت خام با سیستم گرمایش به دلیل اثرات روی محیط آبی اطراف و همچنین نیاز به ایجاد ایستگاه‌های گرمایشی و پمپاژ مشکل می‌باشد [3, 16].

رقیق سازی

یکی از روش‌های پیشرفته در ارتقاء انتقال نفت‌های خام سنگین اختلاط آنها با هیدروکربن‌هایی با ویسکوزیته کمتر از جمله نفت، نفت سفید، الکل و برش‌های سبک‌تر می‌باشد. یک رابطه نمایی بین ویسکوزیته نهایی مخلوط و جزء حجمی رقیق کننده وجود دارد که نشانگر تأثیر این روش خواهد بود. جهت رسیدن به حدودی قابل قبول برای ویسکوزیته به منظور بهبود انتقال، در حدود 30% حجمی رقیق کننده لازم می‌باشد. معمولاً از برش نفتی سبک با API³ بین 35 تا 42 جهت رقیق سازی استفاده می‌شود. نفتا نیز سازگاری خوبی با آسفالتین داشته و قابلیت استفاده مجدد را نیز دارا می‌باشد. استفاده از حللهای آلی نظری TAME و یا MTBE به جای هیدروکربن‌ها جهت رقیق سازی نفت سنگین نیز مورد مطالعه قرار

¹ Emulsification

² Alyesks

گرفته است. این حللاها معمولاً افزایش عدد اکتان بنزین به کار می‌روند. الكلهایی نظیر پنتانول، حداقل دو برابر نفت سفید در کاهش ویسکوزیته نفت سنگین موثر می‌باشند. این کاهش ویسکوزیته اضافی بهدلیل برهمکنش‌های بین گرووهای هیدروکسیل و برخی گرووهای عاملی آسفالتین می‌باشد. با افزایش غلظت آسفالتین در نفت خام (عارضی از آسفالتین)، بالاتر از یک غلظت بحرانی پیچیدگی¹ ذرات کلوئیدی رخ می‌دهد که این پیچیدگی ساختاری ویسکوزیته نفت خام سنگین را به طور چشمگیری می‌افزاید. کاهش پیچیدگی منجر به کاهش ویسکوزیته خواهد شد که آنهم با افزایش برهمکنش‌های بین حللا و گرووهای قطبی نفت خام (آسفالتین‌ها) و شکست برهمکنش‌های درون توده آسفالتین، ارتقاء می‌یابد. تئوری هنسن می‌تواند جهت یافتن بازده رقیق سازی حللا برای نفت خام به کار رود. اساس پارامترهای حللاست هنسن² اینستکه انرژی کل تبخیر یک مایع از چند قسمت مجزا نشات می‌گیرد: نیروهای پراکندگی (اتمی)، نیروهای دی پل-دی پل دائم (ملکولی) و نیروهای پیوند هیدروژنی (تبادل یونی). عبارت پارامتر حللاست ابتدا توسط هیلدربراند و اسکات³ به کار برده شد که به صورت ریشه دوم دانسیته انرژی چسبندگی بیان می‌شود.

از معایب روش رقیق‌سازی می‌توان به موارد ذیل اشاره نمود:

- مقادیر زیادی ترکیبات سبک و گران قیمت برای انتقال محصول مصرف می‌شوند.
- رقیق کننده مورد نظر می‌بایست با نفت خام قابل اختلاط باشد و این مسئله انتخاب آنرا مشکل می‌کند.
- برگشت رقیق کننده به سیستم خود باعث افزایش هزینه‌های سرمایه گذاری به جهت نصب یک خط لوله اضافی خواهد شد [32-34, 15, 3].

گاتو⁴ و همکاران نشان دادند که بازده رقیق سازی نفت خام سنگین و نزوئلا (API=8,5°) با اختلاط با حللاهایی برخوردار از گرووهای عاملی قطبی در مولکولهای آنها افزایش می‌یابد و در یک نرخ رقیق سازی ثابت هرچه قطبیت حللا افزایش یابد، کاهش ویسکوزیته نفت رقیق شده بیشتر خواهد بود. آنها همچنین نتیجه گرفتند که متیل اتیل کتون (MEK) انتخاب مناسبی جهت استفاده صنعتی می‌باشد [33].

بهبود نسبی

این روش بر اساس اصلاح ترکیبات شیمیایی نفت خام سنگین جهت کاهش ویسکوزیته آن استوار است. روش‌های بهبود دهی نسبی از قبیل هیدروتریتینگ⁵ که به طور متداول در پالایشگاه‌ها صورت می‌گیرند، جهت این کاربرد در نظر گرفته می‌شوند [15].

¹ Entanglement

² Hansen solubility parameters

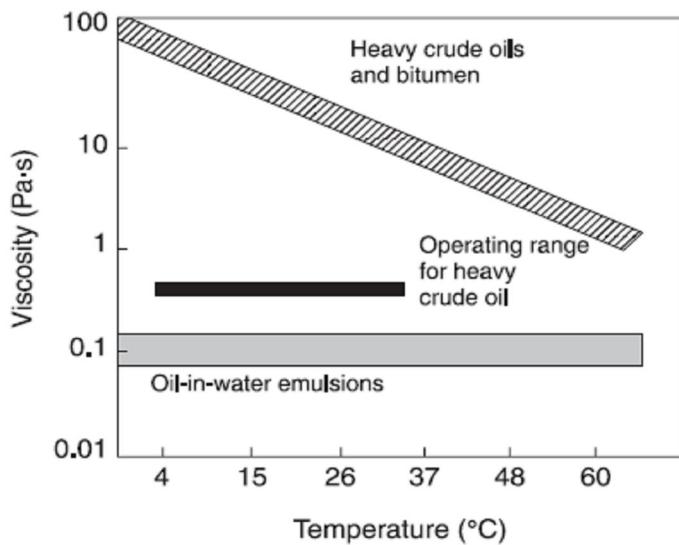
³ Hildebrand and Scott

⁴ Gateau

⁵ Hydrotreating

فناوری امولسیفیکاسیون

تشکیل امولسیون سیال نفت خام سنگین در آب روشی دیگر جهت بهبود انتقال نفت خام سنگین می‌باشد. در چنین روشی نفت سنگین به صورت کراتی با سایز میکرومتر¹ در یک فاز مداوم آبی به صورت پراکنده می‌شود و توسط استفاده از سورفاکtant یا دترجنت پایدار شده و تشکیل امولسیون O/W می‌دهد. نتیجه فرایند مذکور حصول سیالی با ویسکوزیته ظاهری کمتر می‌باشد. در واقع نفت سنگین در آب به صورت قطراتی پراکنده در می‌آید که توسط ماده‌ای که فعال ساز سطح می‌باشد²، ثبیت می‌گردد. یک امولسیون نمونه از 7٪ نفت خام سنگین، 30٪ فاز آبی و در حدود 2000-500 ppm افزودنی‌های شیمیایی تشکیل می‌شود. ویسکوزیته امولسیون حاصل cP 200-50 می‌باشد که در شرایط عملیاتی خط لوله خواهد بود (ماکزیمم ویسکوزیته قابل قبول خط لوله کمتر از 400 mPa.s می‌باشد). شکل 4 کاهش ویسکوزیته نفت خام سنگین و قیر طبیعی را پس از تبدیل به فرم امولسیون O/W نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل نمایان است، ویسکوزیته امولسیون O/W تشکیل شده از نفت سنگین در آب با تغییرات دما ثابت است و در محدوده ویسکوزیته قابل قبول خط لوله قرار می‌گیرد. جدول 6 نیز مشخصه‌های امولسیون و سورفاکtant‌های به کار رفته مختلف جهت تهیه امولسیون O/W در برخی تحقیقات را با هم مقایسه می‌کند. مشکل اساسی در استفاده از این تکنیک انتخاب و هزینه جزء سورفاکtant امولسیون می‌باشد. سورفاکtant به کار رونده می‌باشد نه تنها قادر به پایدار نمودن امولسیون در طول انتقال در خط لوله باشد، بلکه در نقطه مقصد نیز قابل جداسازی باشد.



شکل 4. کاهش ویسکوزیته نفت سنگین و قیر طبیعی پس از تبدیل به فرم امولسیون O/W [15]

¹ Micro spheres

² Surface active agent

خصوصیات امولسیون از قبیل پایداری و خواص رئولوژی توسط بسیاری متغیرها از جمله دما، ترکیب درصد و توزیع سایز قطره کنترل می‌شوند. بالاترین سطح کنترل تولید فازی تکپاشیده¹ می‌باشد [3, 15]. جهت انتقال نفت خام با استفاده از سیستم‌های امولسیونی سه مرحله صورت می‌گیرد: تشکیل امولسیون O/W، انتقال امولسیون تولید شده به مقصد مورد نظر و در نهایت جداسازی فازهای آب و نفت از یکدیگر. جهت تشکیل امولسیون روش معمول همگن نمودن به کار می‌رود، هرچند که روش‌های جدید امولسیون‌سازی توسط غشاء و امواج ماوراء صوت نیز اخیراً مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. پس از انتقال نفت خام روش‌های مختلفی جهت جداسازی فازهای نفت و آب می‌توانند به کار روند که برخی از این روش‌های مهم به شرح ذیل است:

- امولسیون‌زدایی حرارتی
- امولسیون‌زدایی الکتریکی
- امولسیون‌زدایی شیمیایی
- امولسیون‌زدایی توسط غشاء [2].

جدول 6. مقایسه مشخصه‌های امولسیون و سورفاکtant‌های به کار رفته مختلف جهت تهیه امولسیون O/W از نفت خام در برخی تحقیقات

نمونه نفتی	ماده فعال سطحی	شرایط ساخت امولسیون	شرایط عملیاتی	مرجع
نفت خام سنگین منطقه پایدار غرب و مدل نفتی یونی- Triton X-100	سورفاکtant غیر یونی- Triton X-100	*	25 -65°C 5-40 min 1000- 15000rpm	2
نف خام سنگین منطقه مصر Geisum	سورفاکtant غیر یونی نونیل فل (NPE)	اختلاط نفت خام با فاز آبی حاوی سورفاکtant با غلظت‌های مختلف	دماه 15, 60°C، 15 دقیقه 700- 1700rpm	35
نفت خام سنگین منطقه چین Liaoh و Gudao	سدیم دود سیل بنزن سولفونات (LAS)	ساخت مدل نفتی از رزین و آسفالتین در حال آلی تولوئن و نرمال دودکان و فاز آبی شامل امولسیفایر	*	38
نفت خام سنگین منطقه Wyoming و Onzowela	دو نوع سورفاکtant تجاری Em-8 و Igepal co-630	افزومن فاز آبی، امولسیفایر و سپس نفت خام همراه با اختلاط	10000rpm به مدت 2 دقیقه	39

¹ Monodisperse

3	*	افزودن نفت خام به صورت تدريجي به محلول آبی حاوي سورفاكتانت همراه با اختلاط	سورفاكتانت غير يونی- Triton X-100	Husky Energy Canada Llogminster
---	---	---	--------------------------------------	---------------------------------

* قيد نشده است.

ادame جدول 6. مقایسه مشخصه‌های امولسیون و سورفاكتانت‌های به کار رفته مختلف جهت تهیه امولسیون O/W از نفت خام در برخی تحقیقات

سورفاكتانت‌های شیمیایی و بیولوژیکی در ازدیاد برداشت نفت و اصلاح زیستی¹ آلاینده‌ها نقش مهمی دارند. کاربردهای مختلف سورفاكتانت‌ها و بیوسورفاكتانت‌ها در صنایع مختلف اعم نفت، محیط زیست، غذایی، بیولوژیکی، کشاورزی و بهداشتی آرایشی می‌باشد. کاربردهای صنعتی بیوسورفاكتانت‌ها به دلیل هزینه‌هایی بالای تولید آنها نسبت به سورفاكتانت‌های شیمیایی دارای محدودیت می‌باشد. از جمله سورفاكتانت‌های شیمیایی می‌توان به Triton X-100 (نوعی سورفاكتانت غیر یونی هیدروفیل که جهت تشکیل امولسیون‌های O/W مناسب است)، نونیل فنل اتوکسیلات (شامل 11 واحد اکسیداتیلن در هر مول و غیریونی) و غیره اشاره نمود [2, 35]. سورفاكتانت‌ها و بیوسورفاكتانت‌ها تنش سطح تماس میان آب و هیدروکربن را کاهش می‌دهند و در نتیجه نفت در فاز آب به صورت امولسیون به آسانی پخش می‌شود. به عنوان مثال برخی گلیکولیپیدهای تولید شده توسط باکتری‌ها، سورفاكتانت‌های بسیار موثر بوده و تنش سطح تماس میان آب و آلکان‌ها را به کمتر از 10^{-4} dyne/cm کاهش می‌دهند. هنگامی که یک امولسیون تشکیل می‌شود، توسط بیومولسیفایرها می‌تواند پایدار شود و بیومولسیفایرها معمولاً تنش سطح تماس را به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش نمی‌دهند، بلکه به سطح تماس ایجاد شده به صورت محکم اتصال یافته و قطرات فاز آبی را اتصال به یکدیگر محافظت می‌نمایند. بیومولسیفایرها معمولاً بیopolymerها با وزن ملکولی بالا نظیر امولسان² که یک لیپوهتروپی ساکارید پلی آنیونیک می‌باشد هستند. این بیopolymer تنش سطح تماس را به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش نمی‌دهد، اما به طور موثر امولسیون O/W را از اتصال قطرات فاز پراکنده محافظت مینمایند. مطالعات آزمایشگاهی مؤید این است که امولسان یکی از قدرتمندترین تثبیت کننده‌های امولسیون به شمار می‌آید. این بیopolymer توسط باکتری گرم منفی Acinetobacter Calcoaceticus تولید می‌شود. امولسان نسبت به سورفاكتانت‌های شناخته شده و پایدار کننده‌های امولسیون فواید ذیل را دارا می‌باشد:

- در یک امولسیون O/W، امولسان فقط در سطح تماس باقی می‌ماند و در فاز آب یا نفت یافت نمی‌شود، بنابراین تنها مقادیری محدود از امولسان حتی در حضور آب اضافه نیاز می‌باشد.

¹ Bioremediation

² Emulsan

- امولسیون‌های پایدار شده توسط امولسان در برابر وارونگی به امولسیون نوع W/O حتی در شرایطی که نسبت فاز آبی به آلی کمتر از 1 به 4 باشد، مقاومت می‌نمایند. این تا حدی به دلیل غیر قابل حل بودن امولسان در فاز آلی و ساختار سه بعدی مولکولی آن می‌باشد.
- امولسان غیر سمی است.
- امولسان قابل تجزیه بیولوژیکی می‌باشد. برخی میکروب‌ها آنزیم‌هایی تولید می‌نمایند که امولسان را به اجزایی کوچک می‌شکند. بنابراین می‌توان امولسیون زدایی را بدون نیاز به حرارت یا مواد شیمیایی کنترل نمود.
- کاربرد امولسان در انتقال هیدورکربن‌های سنگین (نفت سنگین)، بیانگر رفتار منحصر به فرد این بیوپلیمر می‌باشد [36, 37].

نتیجه گیری

با توجه به روند رو به زوال نفت‌های خام سبک در آینده ای نزدیک تولید از منابع نفت‌های خام سنگین انتظار می‌رود. امولسیون‌های تشکیل شده از آب و نفت‌خام در بسیاری از مراحل حفاری، تولید، انتقال و فرآوری نفت‌خام و در بسیاری از محل‌ها اعم از مخازن هیدروکربوری، دهانه چاه‌ها، سیستم‌های انتقال و پالایشگاه‌ها اجتناب ناپذیر می‌باشند که وجود سورفاکтанت‌های طبیعی موجود در نفت‌خام مسئول پایداری این امولسیون‌ها هستند. یکی از این ترکیبات فعال سطحی موجود در نفت سنگین که عموماً بیش از 10٪ وزنی آن را تشکیل می‌دهد، آسفالتین می‌باشد که تاثیر شگرفی بر خواص فیزیکوشیمیایی آن خواهد داشت. تشکیل امولسیون‌های نفتی به دلیل وجود اجزای فعال سطحی نظیر ذرات جامد موجود در میادین نفتی نیز امکان‌پذیر است. به دلیل ویسکوزیته بسیار بالای نفت‌خام سنگین، انتقال آنها از خطوط لوله به صورت متداول امکان پذیر نمی‌باشد و نیاز به روش‌هایی جهت بهبود انتقال می‌باشد. عملیات حرارت دهی، رقیق سازی، بهبود نسبی و فناوری امولسیفیکاسیون از جمله روش‌های کاهش ویسکوزیته نفت‌خام سنگین می‌باشند. اخیراً توجهات به استفاده از امولسیفایرها به منشاء طبیعی جهت کاربرد در صنعت نفت مرکز شده است تا قابلیت جایگزین شدن با انواع مختلف شیمیایی را داشته و برای محیط زیست نیز مضر نباشند.

منابع

- [1] Lanier D., Heavy oil- A major source for 21 st century, Heavy crude & tar sands conference, Beijing, China, 1998.
- [2] Ashrafizadeh S., N., M., Kamran, Emulsification of heavy crude oil in water for pipeline transportation, Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 71, 2010, pp 205-211.
- [3] Hasan Sh., Ghannam M. T., Esmail N., Heavy Crude Oil Viscosity Reduction and Reology for Pipeline Transportation, Fuel, Vol. 89(5), 2010, pp 1095–1100.
- [4] Heaton C. A., An introduction to industrial chemistry, Springer, 1996, pp 353-354.
- [5] Olah G. A., Monlar A., Hydrocarbon Chemistry, Wiley-IEEA, 2003, pp 6-11.



- [6] Langevin D., Poteau S., Henaut I., Argillier J.F., Crude Oil Emulsion Properties and their Application to Heavy Oil Transportation, *Oil & Gas Science and Technology – Rev.*, IFP, Vol. 59 (5), 2004, pp 511-521.
- [7] Dicharry Ch., Arla D., Anne Sinquin, Alain Graciaa, Patrick Bouriat, Stability of water/crude oil emulsions based on interfacial dilatational rheology, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 297, 2006, pp 785-791.
- [8] Luo P., Wang X., Gu Y., Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 291, 2010, pp 103-110.
- [9] Yang X., Hamza H., Czarnecki J., Investigation of subfractions of Athabasca asphaltenes and their role in emulsion stability, *Energy & Fuels*, Vol. 18, 2004, pp 770-777.
- [10] Khadim M. A., Sarbar M. A., Role of asphaltene and resin in oil field emulsions, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 23, 1999, pp 213-221.
- [11] Xia L., Lu Sh., Cao G., Stability and demulsification of emulsions stabilized by asphaltenes or resins, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 271, 2004, 504-506.
- [12] Spiecker P.M. , Gawrys K. L., Trail Ch. B., Kilpatrick P. K., Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 220, 2003, pp 9- 27.
- [13] Spiecker P.M., Kilpatrick P. K., Interfacial rheology of petroleum asphaltenes at the oil-water interface, *Langmuir*, Vol 20, 2004, pp 4022-4032.
- [14] Kiran S. K., Acosta E. J., Moran K., Evaluating the Hydrophilic-Lipophilic Nature of Asphaltenic Oils and Naphthenic Amphiphiles Using Microemulsion Models, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 336, 2009, pp 304-313.
- [15] Saniere A., Henaut I., Argillier J.F., Pipeline Transportation of Heavy Oils, a Strategic, Economic and Technological Challenge, *Oil & Gas Science and Technology – Rev.* IFP, Vol. 59 (5), 2004, pp 455-466.
- [16] Masseron J., *Petroleum Economics*, TECHNIP, 1990, pp. 235-237.
- [17] Gateau P., Henaut I., Barre L., Argillier J.F., Heavy Oil Dilution, *Oil & Gas Science and Technology – Rev.* IFP, Vol. 59 (5), 2004, pp 503-509.
- [18] Luo P., Gu Y., Effects of asphaltene content on the heavy oil viscosity at different temperatures, *Fuel*, Vol. 86, 2007, pp 1069-1078..
- [19] Schorling P. C., Rahimian D. G., Influence of the Crude Oil Resin/Asphaltene Ratio on the Stability of Oil/Water Emulsions, *Colloids and Surfaces, Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 152, 1999, pp 95-102.
- [20] Friberg S.E., Yang H., Midttun Q., Sjøblom J., Aikens P.A., Location of crude oil resin molecules at an interface-model system, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*, Vol. 136, 1998, pp 43-49.
- [21] Fingas, M., Fieldhouse B., Studies of the formation process of water-in-oil emulsions, *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 47, 2003, pp 369–396.
- [22] Bernard A., Emulsion Stabilization by Amphiphiles and Particles, MSc Thesis, University at Buffalo, State University of New York, May 2012.
- [23] Yan N., Gray M.R., Masliyah J. H., On Water in Oil Emulsions Stabilized by Fine Solids, *Colloids and Surfaces, Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 193, 2001, pp 97-107.
- [24] Moran K., Czarnecki J., Competitive adsorption of sodium naphthenates and naturally occurring species at water-in-crude oil emulsion droplet surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* Vol. 292, 2007, pp 87–98.

- [25] Spiecker P.M., Gawrys K. L., Kilpatrick P. K., Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 267, 2003, pp 178-193.
- [26] Binks B. P., Lumsdon S. O., Influence of Particle Wettability on the Type and Stability of Surfactant-Free Emulsions, *Langmuir* Vol. 16, 2000, pp 8622-8631.
- [27] Binks B. P., Lumsdon S. O., Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica, *Langmuir*, Vol. 16, 2000, pp 2539-2547.
- [28] Danuta M. Sztukowski, Harvey W. Yarranton, "Oilfield Solids and Water in Oil emulsion Stability", *Journal of Colloid and Interface Science*, 285 (2005) 821-833.
- [29] Himran S., Suwono A., Mansoori G.A., Characterization of alkanes and paraffin waxes for application as phase change energy storage medium, *Journal of Energy Sources*, Vol. 16, 1994, pp. 117-128.
- [30] Mansoori G.A., Barnes H.L., Webster G.M., Petroleum Waxes, Chapter 19 in Fuels and Lubricants Handbook, ASTM Int'l, 2003, pp. 525-558.
- [31] Mohitpour M., Szabo J., Hardeveld T.V., Pipeline Transportation & Maintenance: A Practical Approach, ASME Press, 2004, pp. 321-333.
- [32] Gerez J. M., Heavy oil transportation by pipeline, International Pipeline Conference, 2, ASME, 1996.
- [33] Iona M., Process for reducing low density low sulfure crude oil, US Patent, No. US4092238 A, 1976.
- [34] Hansen CH., Hansen Solubility parameters, A User's Handbook, 2000 by CRC Press LLC.
- [35] Ahmed N.S., Nassar A.M., Zaki N.N., Gharieb H., Formation of Heavy Oil in Water Emulsions for Pipeline Transportation, *Fuel*, Vol. 78, 1999, pp 593-600.
- [36] Hayes M. E., Nestaas E., Hrebenar K.R., Microbial surfactants, *Chemtech.*, 1986, pp 239-243.
- [37] Singh A., Van Hamme J., Ward O. P., Surfactants in microbiology and biotechnology: Part 2. Application aspects, *Biotechnology Advances*, Vol. 25 (1), 2007, pp 99-121.
- [38] Bai J., Zhang T., Fan W., The Synergetic Effects Between Heavy Oil Components and Emulsifier in Heavy Oil in Water Emulsion, *Journal of Petroleum science and Engineering*, Vol. 69, 2009, pp 189-192.
- [39] Pilehvari A., Saadevandi B., Halvaci M., Clark P. E., Oil/Water emulsions for pipeline transport of viscous crude oil, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2-5 October, Houston, Texas, 1988.