

**فصل سوم :**

**بررسی نقطه شروع تجمع آسفالتین**

### 3 - 1 - خلاصه

اخيراً، روش جدیدی برای تعیین نقطه شروع تجمع توده های آسفالتین مطرح شده است . این روش جدید بر اساس اندازه گیری ویسکوزیته نفت خام تیترا شده با یک سیال ته نشین کننده استوار شده است . این سیال ته نشین کننده می تواند n-heptane و n-pentane باشد . نقطه شروع تجمع آسفالتین وقتی که اجتماع ذرات آسفالتین رخ می دهد ، با افزایش سریع ویسکوزیته نسبی یک سوسپانسیون ، آشکار می گردد . نکته کلیدی در این پیشامد اینست که اثر طبیعی تجمع آسفالتین موجب شده است که یک هیروکربن نرمال پارافین در نفت خام حرکت چرخشی داشته باشد . این روش پیشنهاد شده همچنین می تواند عملاً نقطه شروع رسوب گذاری آسفالتینها را در حلالهای آروماتیکی مشخص کند .

در این مقاله ، روش جدید پیشنهاد شده از لحاظ تئوریک تأیید می شود .

### 3 - 2 - مقدمه

کارهای تجربی مختلف نشان داده است که ماهیت کلوئیدی آسفالتین کسری از نفت خام را تشکیل می دهد . Kawanaka که در این زمینه کار کرده است ، فرض کرد که آسفالتینهای موجود در نفت خام به شکل ذرات معلق و محلول هستند . آسفالتینهای پخش شده که به صورت بلوری با رزینهای طبیعی مستحکم شده اند ناگهان شارژ می شوند . این آسفالتینها دارای قطری در حدود 30 تا 40 درجه آنگستروم می باشند . تجمع این اجزا با اضافه شدن به یک حلال

مناسب که سبب ضعیف شدن پیوندهای بین مولکولهای رزین سطح ذرات آسفالتین می شود ، می تواند شکسته شود . این حلال مناسب می تواند n-heptane باشد . وقتی دو ذره آسفالتین از قسمت پوشیده نشده از رزین خود برخوردار می کنند ، تجمع رخ می دهد . بنابراین ما انتظار داریم که در یک حلال با غلظت ویژه ، فرایند تجمع نسبتاً شدیدی وجود داشته باشد . زمانی که این اتفاق رخ می دهد را به عنوان نقطه شروع تجمع آسفالتین تعریف می کنند . مقدار حلال مورد نیاز برای رسیدن به نقطه شروع ، به نوع نفت خام تجزیه شده موجود ، و مخصوصاً حجم رزین بستگی دارد . قبلاً ثابت شده است که بعد از نقطه شروع ، مقادیر تجمع یافته اجزای خارج شده از محلول ، به سرعت افزایش می یابد . بعلاوه بهتر است بگوییم که وقتی آسفالتینها از نفتهای خام ته نشین شدند ، در واقع به دو صورت high polydispersity و nonsphericity نشان داده می شوند . شکل واقعی آسفالتینها شناخته نشده است .

مطالعات روی خواص کلوئیدی و ماهیت خود اشتراکی آسفالتینها در حلالهای قطبی مانند i.e.toluene ، اظهار می دارند که سیستم آسفالتین - تولوئن ، یک سیستم نیوتنی است . وقتی مولکولهای آسفالتین در معرض مقدار اضافی یک حلال آروماتیکی مانند e.g.toluene هستند ، امکان تشکیل مایسل وجود دارد . بنابراین روش اندازه گیری ویسکوزیته می تواند برای پیدا کردن نقطه شروع مایسل آسفالتین ( asphaltene micellization ) کاربرد داشته باشد .

این روش بر این اساس است که برای اکثر مایعات خالص و بسیاری از سوسپانسیونها در فشار و دمای مشخص ، ویسکوزیته کمیتی است که مستقل از تنش برشی و گرادیان سرعت به خوبی تعریف می شود به شرطی که رژیم جریان آرام باشد ( سیالات نیوتنی ) . هرچند برای دیگر

محلولها و سوسپانسونها ، انحراف از رفتار نیوتنی مشاهده شده است . علت‌های اصلی ویسکوزیته های غیر نیوتنی ، در خیلی موارد ، تأثیرات ذرات بر یکدیگر ، عدم وجود تقارن بین ذرات و موقعیت ذرات معلق شده می باشد . موقعیتهای سیال - ذره و ذره - ذره بیشتر به اندازه ذره ، شکل ، موقعیت ، و حالت مخصوص سطح مربوط می شود .

اندازه ذرات تا حد زیادی ماهیت و اهمیت نسبی نیروهای نفوذی و رفتار رائلوژی و هیدرودینامیکی سوسپانسیون را مشخص می کند . در صورتی که غلظت ، میزان تأثیرات متقابل ذرات را معین می کند . اثرات سیالات غیر نیوتنی حتی در غلظتهای پایین برای سوسپانسیونهای سخت و ذرات غیر کرووی مهم هستند . وقتی تأثیرات متقابل بین ذرات خیلی زیاد باشد ، برای مواردی که ذرات معلق کرووی هستند ، رفتار غیر نیوتنی در غلظتهای بالا اهمیت می یابند .

عموماً ، تأثیرات ذرات معلق جریان منحصر به فرد سیال میزبان ، باعث افزایش ویسکوزیته می شود . مسئله ارتباط ویسکوزیته های سوسپانسیونهای کلئیدی با خواص ذرات پخش شده ، موضوع فرضهای متعدد تئوری و تجربی بوده است .

Einstein که در این زمینه تحقیقاتی کرده است نتیجه گیری کرده که تأثیر ذرات معلق ، روی ویسکوزیته سوسپانسیون فقط به حجم اشغال شده توسط کل ذرات مربوط می شود و به اندازه ذرات بستگی ندارد . هرچند ، این موضوع تنها برای سوسپانسیونهای شدیداً رقیق شده ، دارای ذرات سخت ، کرووی ، هم اندازه و بدون اثرات متقابل بین ذرات ، اعتبار دارد .

Rutgers و Sherman ثابت کرده اند که در غلظتهای مناسب ، بی نظمی های نسبتاً بزرگی در قسمتهایی از اطراف جریان ذرات وجود دارد و این بی نظمی ها برای ذرات غیر کرووی و

یا ذراتی که از شکل طبیعی خارج شده اند ، بسیار عمده می باشد . اگرچه ، این یافته ها برای سوسپانسیونهایی که بصورت ملایم غلیظ شده اند کاربرد دارد .

برای مواردی که ذرات با اندازه و شکلهای مختلف با هم جمع می شوند ، Gillespie در مورد اثر تجمع و اندازه ذرات بر روی ویسکوزیته سوسپانسیونهای نیوتنی ، مطالعاتی کرد . او در پایان مطالعاتش ، به این نتیجه رسید که ویسکوزیته نسبی این سوسپانسیونها افزایش می یابد .

### 3-3 - نتایج بدست آمده با روش جدید شرح داده شده

نفت خام Maya سنگین است و دارای دانسیته  $0.9164 \text{ g/cm}^3$  در  $25^\circ \text{C}$  و ظرفیت آسفالتین آن  $12.38 \text{ wt\%}$  می باشد و نفت خام Isthmus سبک بوده ، در دمای  $25^\circ \text{C}$  دارای دانسیته  $0.8357 \text{ g/cm}^3$  هست و ظرفیت آسفالتین آن  $1.9 \text{ wt\%}$  می باشد . برای نفت خام Maya ، سه عامل ته نشین کننده مختلف مورد استفاده قرار می گیرد . این سه عامل n-pentane و n-heptane و n-nonane می باشد . در صورتی که برای نفت خام Isthmus فقط از n-heptane استفاده می شود . فرض می شود که برای هر دو نمونه نفت خام maya و Isthmus دو حلال غیر ته نشین کننده مانند toluene و THF-S جهت مقایسه استفاده شود .

### 3-4 - تجزیه و تحلیل تئوریک برای روش جدید پیشنهاد شده

ثابت شده است که روش جدید پیشنهاد شده برای مشخص کردن نقطه شروع تجمع آسفالتین ، به یک میزان برای هر دو نفت خام سبک و سنگین موفقیت آمیز است . این روش جدید نسبت به روشهای ارائه شده در قبل ، برتری دارد . بنابراین این موضوع برای انجام دادن

تجزیه و تحلیل تئوریک، جهت توضیح نقش ویسکوزیته در تعیین نمودن نقطه شروع تجمع آسفالتین، ارزشمند می باشد.

چندین تعریف در نوشته ها ارائه شده است که از همه آنها می توان جهت تجزیه و تحلیل

تأثیر ذرات معلق روی ویسکوزیته سوسپانسیونها، استفاده کرد. این تعاریف در زیر آمده است:

$$\mu_r = \mu_s / \mu_o, \quad (1a)$$

$$\mu_{sp} = (\mu_s - \mu_o) / \mu_o, \quad (1b)$$

$$\mu_{red} = (\mu_s - \mu_o) / (\mu_o c), \quad (1c)$$

در این روابط،  $\mu_r$  ویسکوزیته نسبی،  $\mu_s$  ویسکوزیته سوسپانسیون،  $\mu_o$  ویسکوزیته متوسط ذرات معلق،  $\mu_{sp}$  ویسکوزیته مخصوص،  $\mu_{red}$  ویسکوزیته کاهش یافته و  $c$  غلظت ذرات در سوسپانسیون می باشد.

درتعمیم این روش جدید برای تعیین نقطه شروع تجمع آسفالتین، toluene و THF-S به عنوان حلالهای مرجع مورد استفاده قرار می گیرند. زیرا آنها اثر بی نظمی ندارند و محلولهای آنها به فرم نفتهای خام، نیوتنی هستند. علاوه بر این آسفالتینها کاملاً در این گونه حلالها قابل حل می باشند.

### 3-5- پیش بینی ویسکوزیته زمینه (Background Viscosity)

پیش بینی و ویسکوزیته های مایع مسئله بزرگی است، بنابراین رابطه های ارائه شده در نوشته ها که می تواند به صورت موفقیت آمیزی برای برآورد کردن این خواص فیزیکی استفاده شود، نادرست است. وقتی ترکیب پیچیده ای از نفت خام به صورت یک مخلوط داده شده باشد،

خیلی مشکل است که پیش بینی ویسکوزیته ها با موفقیت انجام شود . با وجود این تعدادی از رابطه هایی که در نوشته ها مطرح شده است ، برای پیش بینی ویسکوزیته مخلوط نفت خام – حلال قطبی استفاده می شود .

پیش بینی های قابل قبول با استفاده از معادلات مطرح شده توسط Lobe ، بدست می آیند . رابطه ای برآش پیش بینی ویسکوزیته سینماتیک یک مخلوط چند جزئی ، به شکل زیر داده شده است :

$$v_m = \sum \phi_i v_i \text{Exp}(\sum (a_j \phi_j / RT)); j \neq i \quad (2)$$

در این رابطه  $a_j$  نشان ویژه پارامتر ویسکوزیته برای  $j$  امین جزء ، در مخلوط می باشد ،  $\phi_i$  و  $\phi_j$  به ترتیب کسر حجمی I امین و  $j$  امین جزء در مخلوط هستند ،  $v_m$  و  $v_i$  به ترتیب ویسکوزیته های سینماتیک مخلوط و I امین جزء می باشد . وقتی ترکیبی از مخلوط نفت خام بدون داده های توصیفی داده شده ، فرض می کنیم که سیستم یک مخلوط دو جزئی شامل یک حلال و نفت خام می باشد . پس معادله داده شده در بالا بصورت زیر نوشته می شود :

$$v_m = \phi_A v_A \exp(\phi_B v_B \exp(\phi_A a_A)) \quad (3)$$

در این رابطه متغیر A جزء دارای ویسکوزیته پایینتر و متغیر B جزء دارای ویسکوزیته بالاتر می باشد و  $a_j$  بصورت  $a_j = a_j / RT$  تعریف می شود . Lobe پیشنهاد کرد که اگر ویسکوزیته سینماتیک مخلوط بصورت یکنواخت تغییر کند ، پارامتر  $a_A$  و  $a_B$  با معادلات زیر بدست می آیند :

$$a_A = -1.7 \text{Ln}(v_B / v_A) \quad (4)$$

$$a_B = 0.27 \text{Ln}(v_B / v_A) + [1.3 \text{Ln}(v_B / v_A)]^{1/2} \quad (5)$$

ضرایب در دو معادله (4) و (5) با جمع و جور کردن داده های ویسکوزیته سینماتیک تجربی برای تعداد زیادی از مخلوطهای دو جزئی نیوتنی ، بدست آمده اند .

در مورد نفتهای خام ، پارامترهای  $a_A$  و  $a_B$  با جمع و جور کردن داده های تجربی ، از معادله (3) ، بدست آمده اند . بنابراین فقط برای ویسکوزیته سینماتیک جزء خالص ، امکان تخمین زدن ویسکوزیته مخلوط دو جزئی نفت - حلال وجود دارد . در ابتدا ممکن است استفاده از این معادله تجربی ، سبب خطا شود . زیرا این معادله بصورت بسیار ساده نوشته شده است . هر چند که برای این معادلات ثابت شده است پیش بینی های خوبی در مورد ویسکوزیته داده می شود . ملاحظه شود که به جز در نسبتهای پایین رقیق شدگی ، ویسکوزیته های پیش بینی شده برای مخلوط نفت خام Maya و حلال THF-S به شکل خوبی با داده های تجربی توافق دارد ( به جز جاهایی که ظرفیت آسفالتین بالا باشد ) . این موضوع امکان پذیر است . زیرا در غلظتهای بالا ، در تراکم های بزرگتر ، آسفالتینها به حالت خود تجمع ( self-associate ) تمایل دارند . بنابراین برای پیش بینی بهتر ویسکوزیته برای این نفتهای خام سنگین ، باید تأثیرات آسفالتینهای خود تجمع ، بر ویسکوزیته مخلوط را در معادلات وارد کنیم . هرچند ، از نقطه نظر تجزیه و تحلیل ارائه شده ، می توان فرض کرد که روش بکار رفته در معادلات فوق معتبر باشند .

ظرفیت آسفالتین در این نوع نفت خام ، نسبتاً پایین است ( 1.9 wt% ) . بنابراین تأثیر

آسفالتین خود تجمع در این نفت خام نسبت به نفت خام Maya چندان مهم نیست .

سازش بسیار خوبی بین داده های تجربی و ویسکوزیته های سینماتیک پیش بینی شده ، برای این سیستم نیز ملاحظه می شود . تأثیر آسفالتین خود تجمع کم ظاهر شده است . زیرا در نسبت رقیق شدگی پایین ، پیش بینی ویسکوزیته سینماتیک تقریباً خوب ارائه شده است .

نتایج بدست آمده برای مخلوط نفت خام ( II ) - تولوئن نیز بسیار خوب با داده های تجربی سازش دارد. این مطلب اشاره می کند که تأثیر آسفالتین خود تجمع در این مورد نیز بسیار کم است .

به طور متوسط نفتهای خام I و II و نفتهای خام سبک ( Isthmus ) ، به همراه toluene و THF-S محلولهای نیوتنی می سازند . ولی برای نفتهای خام سنگین Maya وقتی غلظت آسفالتین بالا باشد ، به میزان کمی انحراف از رفتار نیوتنی مشاهده می شود . این موضوع امکان پذیر است ، زیرا در غلظتهای بالا ، آسفالتین به حالت خود تجمع تمایل دارد . هر چند به خاطر کوچکی این تأثیرات می توان از آنها صرف نظر کرد .

هم اکنون اگر n-heptane به عنوان حلال خوبی برای آسفالتینها رفتار کند ، از محلولهای مرکب از نفت خام - n-heptane ، انتظار می رود که همانند موارد قبلی ، نیوتنی باشند . بنابراین معادله ( 3 ) را می توان برای تخمین ویسکوزیته مخلوط نفت خام - n-heptane استفاده کرد . از آنجا که ویسکوزیته سینماتیک THF-S خیلی به n-heptane شباهت دارد ، انتظار می رود که پارامترهای  $a_A$  و  $a_B$  در معادله ( 3 ) برای این دو حلال با هم شباهت نزدیکی داشته باشند . بنابراین ، ویسکوزیته برای مخلوط نفت خام - n-heptane با

استفاده از  $a_A$  و  $a_B$  که قبلاً برای مخلوط نفت خام – THF-S بدست آمده اند ، پیش بینی می شود .

شکل 6 منحنی های ویسکوزیته مخصوص بر حسب یک کسر حجمی حلال ته نشین کننده در یک مخلوط برای نفتهای خام Maya و Isthmus را نشان می دهد . از این منحنی های می توان دریافت که نقطه ای در این طرحها وجود دارد که بعد از این نقطه ، بیشترین افزایش را برای ذرات معلق مشاهده می کنیم . این نقاط بر نقاط شروع تجمع آسفالتین که قبلاً برای این نفتهای خام بدست آمده است ، منطبق می باشد . افزایش سریع در ویسکوزیته مخصوص ، می تواند توضیح دهد که در نقطه شروع ، به طور کلی تجزیه فاز جامد وجود ندارد . بعد از این نقطه میزان تجمع آسفالتین در محلول با افزایش غلظت حلال در حال رسیدن به حجم محدود ، به شدت افزایش پیدا می کند . علاوه بر این ، چنانچه غلظت حلال ته نشین کننده در مخلوط افزایش یابد ، قطر آسفالتین جمع شده نیز به همان میزان افزایش می یابد . نوسانات مشاهده شده در ویسکوزیته مخصوص ، توضیح می دهد که در واقع تجمعات بزرگ تولید شده در نسبتهای رقیق شدگی بالا ، دارای ساختار سختی نیستند . آنها ممکن است به آسانی با تکان خوردن یا لرزیدن و یا به واسطه تنشهای برشی که به طور کلی در مدت اندازه گیری ویسکوزیته تجربه می شوند ، شکسته شوند . همچنین در این مدت نسبتهای رقیق شدگی پایین ، حرکت ابروانی و تأثیرات متقابل بین ذرات موجب تأثیرات هیدرودینامیکی می شوند .

### 3-6- تأثیر حلال ته نشین کننده روی اندازه و شکل ذرات آسفالتین

در قسمت قبلی نشان داده شد که نقطه شروع تجمع آسفالتین ، بدرستی با رسم کردن ویسکوزیته مخصوص بر حسب کسر حجمی حلال در یک مخلوط بدست می آید . چنانچه قبلاً ذکر شد ، رسم این نوع نمودارها ، تأثیر ویژه ذرات معلق شده ، بر ویسکوزیته سوسپانسیون را صریحاً نشان می دهد . بنابراین دانستن غلظت ذراتی که باعث افزایش ویسکوزیته مخصوص می شوند ، مهم است . این موضوع بسیار بعید به نظر می رسد . هر چند که غلظت ذرات آسفالتین مؤثر در تغییر ویسکوزیته می تواند دقیقاً اندازه گیری شود . برای این مسئله چندین دلیل وجود دارد که در ذیل می آید :

نفت خام یک مخلوط بسیار پیچیده است ؛ مکانیسم تجمع آسفالتین در طبیعت بسیار پیچیده و شکننده است؛ تراکم آسفالتین درجه زیادی از Poly dispersity را نشان می دهد ؛ قطر این تراکمها و درجه Poly dispersity یا چند پاشیدگی هر دو توابعی از غلظت حلال ته نشین کننده می باشند ؛ و تأثیرات متقابل رزین - آسفالتین خوب تشخیص داده نشده است ( رزینها به عنوان مواد استحکام دهنده به آسفالتینها ، در نفتهای خام فرض می شوند ) . با وجود این ، از راه برآورد کسر حجمی مؤثر ذرات آسفالتین در سوسپانسیون استفاده کنیم . برای ویسکوزیته نسبی یک سوسپانسیون ، Gillespie ، رابطه زیر را پیشنهاد کرد :

$$\mu_r = (1 + \phi_{eff} / 2) / (1 - \phi_{eff}) \quad (6)$$

در این رابطه  $\mu_r$  ، ویسکوزیته نسبی سوسپانسیون می باشد و  $\phi_{eff}$  ، کسر حجمی مؤثر ذرات در سوسپانسیون است . رابطه 6 ، تأثیر به وجود آمده توسط تجمع و اندازه ذرات در ویسکوزیته یک سوسپانسیون را در خود منظور کرده است . در ریشه رابطه 6 ، ویسکوزیته دینامیک به کار

رفته است . بنابراین رابطه فوق باید تغییر شکل داده شود تا برای ویسکوزیته سینماتیکی قابل اجرا شود . رابطه تغییر شکل یافته به صورت زیر است :

$$v_r = (p_o / p_s)[(1 + \phi_{eff}^2)/(1 - \phi_{eff})] \quad (7)$$

در این رابطه  $v_r$  ، ویسکوزیته سینماتیک نسبی بوده ،  $p_o$  ، چگالی ویژه متوسط ذرات معلق و  $p_s$  چگالی ویژه سوسپانسیون می باشد . ویسکوزیته متوسط ذرات معلق با این فرض تعیین می شود که ته نشین کننده ( n-heptane ) به صورت یک حلال خوب برای آسفالتینها رفتار می کند . بنابراین می توان فرض کرد که دانسیته متوسط ذرات معلق تقریباً شبیه دانسیته سوسپانسیون است . بنابراین رابطه 6 را می توان بصورت زیر نیز نوشت :

$$v_r = (1 + \phi_{eff} / 2)/(1 - \phi_{eff})^2 \quad (8)$$

با استفاده از معادله ( 8 ) ، می توانیم رابطه ای را برای ویسکوزیته ویژه بدست آوریم :

$$v_{sp} = (2.5\phi_{eff} - \phi_{eff}^2)/(1 - \phi_{eff})^2 \quad (9)$$

رابطه ( 9 ) با رابطه Einstein مقایسه شده و رابطه ای برای ویسکوزیته ویژه به شکل زیر بدست می آید :

$$v_{sp} = 2.5\phi \quad (10)$$

رابطه ( 9 ) می تواند برای برآورد کسر حجمی ذرات آسفالتین معلق برای داده های ویسکوزیته تجربی مورد استفاده قرار گیرد .

همچنین می توان فرمول phenomenological که توسط Krieger به صورت زیر ارائه شده است را مورد استفاده قرار داد .

$$v_r = (1 + \phi_s / \phi_m)^{-2.5\phi_m} \quad (11)$$

که کسرهای حجمی از داده های ویسکوزیته تجربی تعیین می شود. در این معادله  $\phi_a$  کسر حجمی ذره و  $\phi_m$  کسر جور شده ماکسیمم می باشد که برای تنشهای برشی پایین، معادل 0.63 است.

معادلات (9) و (11) می توانند به تنهایی با ویسکوزیته ویژه برآورد شده قبلی برای تعیین کسر حجمی مؤثر ذراتی که باعث افزایش ویسکوزیته مخصوص مخلوط نفت خام - n-heptane می شوند، استفاده شوند.

این نکته جالب است که حتی قبل از نقطه شروع تجمع، کسر حجمی ذرات معلق با افزایش غلظت حلال ته نشین کننده، افزایش می یابد. این مطلب اشاره می کند که در غلظتهای پایین حلال، تجمع ایجاد شده در نرخ پایین تری قرار می گیرد. بعد از نقطه شروع، مکانیسم تجمع خیلی سریع صورت می گیرد. این وضعیت با نقطه ای نشان داده شده است که بعد از آن نقطه، کسر حجمی مؤثر نسبت به به غلظت حلال، با بیشترین سرعت افزایش می یابد. این رفتار می تواند توضیح دهد که نقطه شروع، آغاز جداسازی فاز جامد را نشان می دهد. بنابراین چنانچه غلظت n-heptane افزایش یابد، مقدار آسفالتین تجمع یافته، با افزایش محلول، به همان میزان افزایش می یابد. همچنین یک نقطه ماکزیمم در کسر حجمی مؤثر ذرات آسفالتین وجود که بعد از آن کاهش صورت می گیرد. مقدار رسوب آسفالتین بعد از نقطه شروع ته نشینی، به سرعت افزایش می یابد. در این افزایش سریع رسوب گذاری، حجم حلال تغییر زیادی ندارد (تقریباً ثابت است). این موضوع، نقطه ماکسیمم مشاهده شده در کسر حجمی مؤثر را توجیه می کند. در مورد نفت خام، کاهش در کسر حجمی مؤثر را می توان به صورت گفته شده در فوق

توجیه کرد ، با توجه به این موضوع که در نسبت‌های رقیق شدگی بالا ، قطر خوشه های آسفالتین ته نشین شده ، زیاد و در حدود  $300\mu m$  می باشد . قطر ذرات گفته شده بیشتر از محدوده براونی هستند ، بنابراین برعکس اثرات هیدرودینامیکی مهم هستند . همچنین مشاهده های تجربی ثابت کرده است که این خوشه های بزرگ سخت نیستند و به آسانی با تنشهای برشی ( آشفستگی یا جریان ) شکسته می شوند . بنابراین می توان انتظار داشت که در مدت اندازه گیری ویسکوزیته این خوشه های بزرگ ، خوشه ها شکسته شوند و شکسته های به وجود آمده ، تجزیه شوند . زیرا تنشهای برشی باعث کاهش در کسر حجمی می شوند .

شکل ( 8 ) نمودار ویسکوزیته نسبی بر حسب کسر حجمی مؤثر ذرات آسفالتین را برای نفتهای خام Maya و Isthmus ، نشان می دهد . از این شکل دریافت می شود که تأثیر خالص ذرات معلق ، افزایش در ویسکوزیته نسبی سوسپانسیون می باشد . این موضوع با یافته های گزارش شده در نوشتارها سازگار است . همچنین ملاحظه می کنیم که رابطه ( 1 ) عموماً همانند رابطه ( 9 ) ، ویسکوزیته نسبی را بیشتر از حد معمول پیش بینی می کند . این موضوع امکان پذیر است ، زیرا این رابطه همانند رابطه ( 9 ) برای توزیع اندازه و تجمع ذرات آسفالتین جواب نمی دهد . همچنین رابطه ( 1 ) عموماً کسر حجمی مؤثر ذرات را کمتر از حد معمول پیش بینی می کند و این موضوع نیز به خاطر دلیل ارائه شده در بالا ممکن است .

موضوع دیگری که در رائلوژی سوسپانسیون خیلی مهم است ، محاسبه حجم هیروودینامیک ذرات می باشد . این کار با استفاده از طرحهای Einstein صورت می گیرد . این طرحها با اندازه گیری ویسکوزیته نسبی سوسپانسیون در غلظتهای رقیق شده ، بدست می آید (  $e < 0.02 \frac{g}{cm^3}$  ) .

بطوری که ذرات معلق بدون تأثیرات متقابل بر یکدیگر ملاحظه می شوند . برای رسیدن به این هدف ،  $\phi = qc$  تعریف می شود . در این رابطه  $\phi$  کسر حجمی ذرات معلق ،  $c$  غلظت ذرات در سوسپانسیون بر حسب  $\frac{g}{cm^3}$  ، و  $q$  حجم مخصوص ذرات دینامیکی سیال می باشد . طبق این تعریف ، برای کسر حجمی ذره ، از رابطه ( 10 ) ، بدست می آوریم :

$$v_{sp} = 2.5qc \quad (12)$$

نمودار ویسکوزیته مخصوص بر حسب غلظت ( حجم / جرم ) ذرات معلق باید به صورت یک خط راست گذرنده از مبدأ با یک شیب برابر نسبت به حجم مخصوص بدست آید . بنابراین حجم مخصوص بدست آمده ، حجم هیدرودینامیکی یک ذره واحد می باشد . برای ذرات تثبیت شده استریکال ( sterically ) ، مانند آسفالتین ، این حجم مخصوص باید با حجم هیدرودینامیکی بدست آمده از ضرایب نفوذ ، مطابقت داشته باشد .

برای امتحان این سیستم ، در شکل ( 9 ) نمودار ویسکوزیته مخصوص بر حسب غلظت ذرات آسفالتین (  $\frac{g}{cm^3}$  ) در مخلوط برای نفت خام Isthmus داده شده است . نفت خام Isthmus به این دلیل انتخاب شده است که محدوده غلظت یکنواخت برای حلال در مخلوط به طور کامل بین 0 تا 100% vol می باشد . همچنین ویسکوزیته زمینه ( background ) برای این مورد با بیشترین دقت بدست می آید . جالب است گفته شود که تجزیه ذرات به شکلی متمرکز در سمت چپ شکل مشاهده می گردد . به این دلیل که فعلاً فقط در این قسمت منحنی ، قسمت اعظم آسفالتین ته نشین شده از محلول را داریم . از این شکل دریافت می شود که خط راست کشیده شده دارای شیبی معادل  $57.34 \frac{cm^3}{g}$  در برابر حجم مخصوص ذرات دینامیکی سیال

$q = 22.92 \text{ cm}^3/\text{g}$  می باشد . با استفاده از حجم  $q$  که درست بدست آمده است ، می توان از تعریف  $\phi = qc$  برای تعیین کسر حجمی ذرات آسفالتین استفاده کرد . در غلظتهای پایین آسفالتین ، سازش قابل ملاحظه ای بین حجمهای پیش بینی شده با رابطه ( 10 ) و حجمهای بدست آمده با استفاده از حجم ذرات دینامیکی سیال ،  $q$  ، مشاهده می شود . این موضوع ثابت می کند که تحلیل ما درست است .

هم اکنون می توان میزان آسفالتینی که از محلول ته نشین شده است را برحسب غلظت  $n$ -heptane برای نفت خام Isthmus تعیین نمود . اختلاف بین کسر حجمی ذرات که از دور حل تعیین شده اند باید با میزان آسفالتین ته نشین نشده مطابقت داشته باشد . لازم به ذکر این نکته است که کسر حجمی تخمین زده شده با رابطه (10) بر پایه داده های تجربی ویسکوزیته مخصوص قرارداد ( $\phi = v_{sp}/2.5$ ) . بنابراین اختلاف بین این دو مجموعه از داده های ارائه شده باید با میزان آسفالتینی که هنوز ته نشین نشده است ، مطابقت داشته باشد . بنابراین میزان آسفالتینهای ته نشین نشده با رابطه زیر داده می شود :

$$w = c - v_{sp} / 2.5q \quad (13)$$

که در این رابطه  $W$  میزان کلی آسفالتینهای حل شده است .  
 قبلاً با اندازه گیری های تجربی ، مقدار آسفالتین ته نشین شده روی نرمال پارافینهای اضافه نفت خام ، بدست آمده است . این موضوع ثابت می کند که تحلیل ما به طور کیفی صحیح است .  
 عدم وجود داده های تجربی در مورد آسفالتینهای ته نشین شده از مخلوط نفت خام  $n$ -heptane Isthmus - ، تشخیص اینکه آیا این تحلیل از لحاظ کمی نیز صحیح است یا خیر ، را غیر ممکن

کرده است . با وجود این ، هدف این تحلیل ارائه شده است ، زیرا ما نشان دادیم که نقطه شروع تجمع آسفالتین که با اندازه گیری ویسکوزیته تعیین می شود دارای خطای زیادی است .

### 3-7- جمع بندی پایانی

ما از تئوری ویسکوزیته برای اعتبار بخشیدن به روش جدیدی که اخیراً از لحاظ تئوریک برای تعیین نقطه شروع تجمع آسفالتین پیشنهاد شده است ، استفاده کردیم . برای استفاده کردن از این تئوری ، ویسکوزیته زمینه ( background ) را تخمین زدیم . با فرض اینکه حلال ته نشین کننده به عنوان یک حلال مناسب برای آسفالتین رفتار کند . این موضوع باعث تحلیل ویسکوزیته نسبی و مخصوص سوسپانسیون تشکیل شده از نرمال پارافین ، نفت خام و آسفالتین می شود . رفتار این ویسکوزیته ها از نظر این اطلاعات ارائه شده ، تجمع آسفالتین را توضیح می دهد . کسر حجمی مؤثر ذرات آسفالتین معلق شده ، با استفاده از رابطه های داده شده برای ویسکوزیته نسبی که در نوشتارها موجود می باشد ، بدست آمده است .

رابطه های استفاده شده به همان خوبی که برای اثرات توزیع و اندازه ذرات جواب می دهند ، برای تجمع ذرات نیز مناسب هستند . از این موضوع نتیجه گیری شده است که حضور ذرات معلق باعث افزایش در ویسکوزیته نسبی ( یا مخصوص ) سوسپانسیون می شود . این افزایش ویسکوزیته در نقطه شروع تجمع آسفالتین و بعد از آن قابل ملاحظه است . همچنین از این موضوع نتیجه گیری می شود که حتی قبل از نقطه شروع تجمع ، اثر حلال ته نشین کننده در مخلوط مهم می باشد . همچنین نشان دادیم که مقدار آسفالتین ته نشین شده از حلال ، از داده های ویسکوزیته تعیین می شود .

یک مزیت این روش جدید این است که می تواند به صورت موفقیت آمیزی برای هر دو نفت خام سبک و سنگین استفاده شود ، بر خلاف روشهای دیگر که یا برای نفت خام سبک و یا نفت خام سنگین مناسب هستند و برای هر دو نفت استفاده نمی شوند . مزیت مهمتر این روش ، کم خرج بودن آن است . این روش معایبی نیز دارد . هرچند که با وجود این معایب نیز ، نقطه شروع را می توان تعیین نمود .

وقتی مولکولهای آسفالتین در معرض مقدار اضافی یک حلال آروماتیکی قرار می گیرند ، امکان تشکیل مایسلار ( micelle ) شدت می گیرد . بنابراین گمان می رود که این روش جدید همچنین بتواند برای یافتن غلظت بحرانی مایسلار ( micelle ) مورد استفاده قرار می گیرد .

**Irche.com**  
Iranian Chemical Engineers Website