بررسی اثر نانو ذرات Fe_3O_4 و Al_2O_3 بر تشکیل واکس، ریخت شناسی و رفتار جریانی در نفت خام

سجاد وکیلی*+

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

چکیده: در این گزارش، از نانو ذرات Fe_3O_4 و Al_2O_3 برای بررسی اثرات آن‌ها بر تشکیل واکس، ریخت شناسی و رفتار جریانی نفت خام در یک نمونه نفتی استفاده‌شده است. برای این منظور، آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)، آنالیز میکروسکوپ قطبی نوری (CPM) و آنالیز ویسکومتری به‌عنوان تکنیک‌های اصلی تجربی مورداستفاده قرارگرفته‌اند. نانو ذرات Fe_3O_4 و Al_2O_3 به ترتیب با کاهش WAT از ۲۴ درجه سلسیوس به ۱۴ و ۱۷/۵ درجه سلسیوس در ppm ۱۰۰ بیشترین تأثیر مثبت را بر تشکیل اولین کریستال واکس (WAT) نفت خام داشته‌اند. افزودن نانو ذرات به نفت خام باعث تغییر شکل کریستال‌های واکس به ساختارهای کروی‌تر و منظم‌تر شده است. علاوه بر این، حضور نانو ذرات از تشکیل شبکه سه‌بعدی قوی در ساختارهای واکس در دماهای بالا جلوگیری کرده است. بنابراین، ویژگی‌های منحصربه‌فرد وابسته به‌اندازه نانو ذرات، عامل کنترل رشد هسته‌های کریستال واکس و کاهش WAT می‌باشد. یافته‌های این کار پتانسیل نانو ذرات Fe_3O_4 و Al_2O_3 را به‌عنوان افزودنی‌های کارآمد و کم‌هزینه برای تولید، ذخیره‌سازی و حمل‌ونقل نفت خام واکسی نشان می‌دهد.

واژگان کلیدی: نفت خام، واکس، نانو ذرات، کریستالیزاسیون، دمای تشکیل اولین کریستال واکس

KEYWORDS: *Crude oil, Wax, Nanoparticles, Crystallization, Wax Appearance Temperature (WAT)*

مقدمه

صنعت نفت به‌عنوان یکی از مهم‌ترین صنایع در اقتصاد جهان، از جایگاه ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. صنعت نفت شامل بخش‌های اکتشاف، استخراج، پالایش، انتقال و بازاریابی محصولات نفتی می‌باشد. وجود نفت برای بسیاری از صنایع حیاتی می‌باشد و دنیای صنعتی برای بقای خود به آن وابسته می‌باشد، بدین ترتیب نفت از اهمیت ویژه‌ای برای بسیاری از کشورها برخوردار می‌باشد [۲،۱]. نفت خام ترکیبی از تعداد زیادی هیدروکربن می‌باشد که تاکنون فقط تعداد محدودی از آن‌ها به‌خوبی شناخته‌شده‌اند. محتوای نفت بین ۸۳ تا ۸۷ درصد کربن و بین ۱۰ تا ۱۴ درصد هیدروژن می‌باشد. علاوه بر این‌ها مقادیر کمی نیتروژن، اکسیژن، گوگرد و همچنین فلزاتی مانند نیکل و وانادیم در ترکیبات نفت خام مشاهده می‌شود [۳]. این سیستم هیدروکربنی در اصل حاوی پارافین‌ها (نرمال پارافین‌ها و پارافین‌های شاخه‌دار)، نفتن (سیکلوپارافین‌ها)، آسفالتین، رزین، آروماتیک‌ها و سایر ترکیبات سبک و سنگین می‌باشند [۴]. اولین بخش عمده نفت خام، پارافین‌ها می‌باشند که آلکان نیز نامیده می‌شوند. پارافین یک ترکیب هیدروکربنی سیرشده می‌باشد که در

* عهده‌دار مکاتبات

+Email: vakilisajad9574@yahoo.com

آن تمامی اتم‌های کربن موجود در مولکول با پیوندهای ساده به یکدیگر متصل‌اند. فرمول کلی پارافین‌ها C_nH_{2n+2} می‌باشد. فاز واکس عمدتاً شامل پارافین‌های C_{20}-C_{50} می‌باشد [۴،۵].

در شرایط دما و فشار بالا، ترکیبات پارافینی (نرمال آلکان‌ها و آلکان‌های پارافینی) حلالیت بالایی در مخلوط نفت خام دارند اما با تولید نفت و کاهش دما و فشار، حلالیت این هیدروکربن‌ها کاهش پیدا می‌کند. هنگامی‌که دمای نفت به نقطه ابری شدن نزدیک می‌شود، این ترکیبات،کریستال‌های جامدی را در مخلوط نفت خام ایجاد می‌کنند. واکس نفتی توسط فرآیند تبلور یا کریستالیزاسیون ایجاد رسوب می‌کند [۶]. در حین فرآیند تولید و انتقال نفت خام، کیفیت نفت تغییر می‌کند و میزان اجزاء سنگین آن افزایش می‌یابد. هم‌چنین، درحالی‌که فشار مخزن کاهش می‌یابد، تولید نفت کمتر می‌شود و بنابراین سرعت جریان پایین می‌آید. این عمل باعث افزایش گرادیان دما در مجرای چاه می‌شود و درنتیجه تجمع هیدروکربنی افزایش می‌یابد و البته کاهش تولید منجر به کاهش سرعت جریان نفت می‌شود که منجر به افزایش زمان‌ماند نفت در خطوط لوله می‌شود که سبب بروز رسوب بیش‌تر می‌شود. این عوامل می‌توانند تشدیدکننده تشکیل رسوب واکس باشند [۷،۸]. عوامل متعددی می‌توانند در فرآیند رسوب واکس در خط لوله یا مخازن نگهداری، ازجمله میزان آسفالتین و رزین, نوع جریان (آرام یا متلاطم), جنس و نوع لوله, دمای دیواره لوله، ترکیبات نفت خام، دمای نفت خام، دمای محیط، سرعت جریان نفت خام، زمان ماندگاری، فشار و .... تأثیرگذار باشند [۶]. مکانیسم‌های احتمالی رسوب واکس تحت عناوین زیر مطرح‌شده‌اند [۹]:

۱- نفوذ مولکولی ۲-حرکت براونی ۳-گرانشی ۴-پراکندگی برشی.

مکانیسم نفوذ مولکولی به‌عنوان یک مکانیسم اصلی در رسوب واکس مطرح‌شده است. نشست بلورهای واکس ناشی از جاذبه، در شرایط جریان قابل صرف‌نظر می‌باشد. نشست ناشی از اثر جاذبه، بیشتر در شرایط ساکن مانند تانک‌های ذخیره حائز اهمیت می‌باشد [۷]. تبلور و تشکیل رسوب واکس در طی عملیات انتقال و تولید نفت خام سبب به وجود آمدن مسائل و مشکلات فراوانی می‌شود. این مسائل و مشکلات سبب هدر رفتن میلیون‌ها دلار می‌شود که این هزینه‌ها شامل هزینه‌های مربوط به مواد شیمیایی، کاهش تولید، استفاده کمتر از ظرفیت هر واحد، کانالیزه شدن جریان خطوط لوله نفتی، تخریب و فرسوده‌شدن تجهیزات، نیرو محرکه اضافی لازم و متوقف کردن عملیات یک واحد می‌باشد. بنابراین کنترل درست شرایط تشکیل واکس و رسوب آن در صنایع نفتی یکی از اولویت‌هایی می‌باشد که باید در تعریف طرح و توسعه میادین موردنظر قرار بگیرد [۱۰،۱۱]. مشکلات ناشی از رسوب واکس، مقرون‌به‌صرفه بودن فرآیند را کاهش می‌دهد. ازاین‌رو، محققان راه‌حل‌های مختلفی برای کاهش این مشکل ابداع کرده‌اند. به‌طور کلی، واکس پارافینی را می‌توان با دو روش حذف کرد: روش‌های فیزیکی و شیمیایی. روش‌های حرارتی، روش‌های مکانیکی، روش‌های مغناطیسی، روش‌های میکروبی و ... همه از روش‌های فیزیکی حذف واکس می‌باشند. جهت به حداقل رساندن هزینه و تعداد دفعات پاک‌سازی لوله‌ها (توپک رانی) بسته به شرایط حاکم معمولاً از ترکیبی از چند روش مختلف استفاده می‌شود. روش‌های فیزیکی به دلیل هزینه زیاد و اتلاف وقت مناسب نمی‌باشند. علاوه بر این، استفاده از روش مکانیکی به دلیل گیرافتادن ابزار در چاه نفت یا خط لوله و همچنین متوقف کردن یا ایجاد اختلال در تولید نفت، مناسب نمی‌باشد. باوجود هزینه‌های نسبتاً بالا و برخی پیامدهای نامطلوب روش‌های حرارتی، این روش‌ها هنوز موردتوجه می‌باشند. بنابراین استفاده از روش‌های شیمیایی دارای مزیت بیشتری می‌باشد و همچنین در دهه‌های گذشته توجه عملیاتی بیشتری را به خود جلب کرده است. در حال حاضر استفاده از روش‌های شیمیایی به خاطر سهولت و هزینه نسبتاً پایین در حال گسترش می‌باشد. بااین‌حال وابستگی شدید تأثیر این مواد به نوع نفت و شرایط فیزیکی و رئولوژی و نیز خطرات محیط زیستی جزء معایب بیشتر آن‌ها به شمار می‌روند. تنها با شناخت مواد شیمیایی، ساخت و یا انتخاب افزودنی مناسب به‌درستی انجام خواهد گرفت. به‌طورکلی، روش شیمیایی شامل دو حالت می‌باشد: حلال‌ها و بازدارنده‌ها [۱۲]. با توجه به مقدار قابل‌توجه حلال موردنیاز این روش غالباً پرهزینه‌ترین گزینه موجود می‌باشد. بنابراین باوجود عملکرد بسیار مطلوب تنها در موقعیت‌های خاص به کار می‌روند. حلال‌ها اجزاء سنگین نفت را در خود حل می‌کنند و سبب تأخیر در تشکیل رسوب می‌شوند و یا تشکیل آن را به میزان زیادی کاهش می‌دهند. این گروه از ترکیبات بازدارنده هیدروکربن‌های آلی با وزن مولکولی متوسط می‌باشند. ترکیبات آروماتیکی مانند تولون، زایلن و کروزن و نیز آلکان‌هایی نظیر پنتان، بوتان و هیدروکربن‌های ترکیب‌شده با کلر نظیر تتراکلریدکرین، دی سولفید کربن، تری کلرواتیلن و متیل اتیل کتن از حلال‌های متداول به شمار می‌روند [۱۳،۱۴]. در دهه گذشته مطالعه و کاربرد بازدارنده‌ها عموماً گسترش چشمگیری یافته است. بازدارنده‌ها معمولاً ترکیباتی پلیمری می‌باشند که از بخش هیدروکربنی و یک قسمت قطبی تشکیل

می‌شود. بخش هیدروکربنی موجب اتصال بازدارنده و پارافین می‌شود و قسمت قطبی با تغییر ریخت‌شناسی کریستال بر فرآیند کریستالیزاسیون تأثیر می‌گذارد. ازلحاظ عملیاتی و اقتصادی غالباً استفاده از مواد بازدارنده یکی از راه‌های مناسب جلوگیری از کریستالیزاسیون واکس می‌باشد. ازنظر عملیاتی و اقتصادی، استفاده از بازدارنده‌ها اغلب یکی از بهترین راه‌ها برای جلوگیری از تبلور واکس می‌باشد. با توسعه فناوری نانو، از نانو ذرات نیز در سال‌های اخیر به‌عنوان بازدارنده‌های شیمیایی در کاهش دمای WAT و بهبوددهنده جریان نفت استفاده‌شده است. بااین حال، مطالعات کمی برای بررسی تأثیر نانو ذرات بر میزان رسوب واکس انجام‌شده است. با افزودن نانو ذرات به ترکیبات کاهنده نقطه ریزش، خواص و ریخت‌شناسی بلورهای واکس را می‌توان اصلاح کرد و ویژگی‌های جریان را بهبود بخشید. به نظر می‌رسد استفاده از نانو ذرات در صنایع نفتی، به‌ویژه در مناطقی که دارای مشکل رسوب واکس می‌باشند، می‌تواند روشی جدید برای بهبود خصوصیات رئولوژیکی نفت خام ایجاد کند و هم‌چنین باعث کاهش میزان رسوبات واکسی شود. نانو ذرات از خواص خوبی مانند سطح‌فعال بالا و توانایی جذب زیاد برخوردار می‌باشند [۱۵].

سونگ و *همکاران*[۱] [۱۶] اثر نانو ذرات SiO_2 را بر کریستالیزاسیون واکس و رفتار رئولوژیکی نفت خام که حاوی مقادیر مختلف آسفالتین و رزین بود را موردبررسی قراردادند. نتایج به‌دست‌آمده حاکی از آن بود که نانوذره SiO_2 به‌عنوان مرکز هسته‌زایی عمل می‌کند و منجر به افزایش تعداد کریستال‌های واکس می‌شود البته درعین‌حال اندازه آن‌ها را کاهش می‌دهد. همچنین با افزایش میزان آسفالتین و رزین، دمای رسوب واکس نیز کاهش می‌یابد. محققان معتقدند که نانوذره SiO_2 از تجمع آسفالتین جلوگیری می‌کند و باعث کمتر شدن کریستال‌های واکس می‌شود که منجر به افزایش ناچیز اندازه ذرات می‌شود [۱۶]. در مطالعه دیگر *نورمن* و *همکاران*[۲] [۱۷] اثر نانوذره SiO_2 پوشیده شده با پلی اوکتادسیل اکریلات را روی دمای ابری شدن و ویژگی‌های رئولوژی نفت خام را بررسی کردند. با استفاده از آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی و تصویربرداری میکروسکوپی، آن‌ها مشاهده کردند که نانو ذرات کاملاً پوشیده از پلی اوکتادسیل اکریلات می‌توانند قدرت ژل را به میزان قابل‌توجهی کاهش دهند درحالی‌که PPD[۳]های نانو هیبریدی باروکش کم تأثیر زیادی روی استحکام ژل نمی‌گذارد. آن‌ها همچنین متوجه شدند که نانو ذرات با پوشش کامل PPD، دمای تشکیل واکس را اندکی کاهش داده است، اما پوشش بیش از ۱۰۰٪ از این نانو ذرات باعث کاهش معنی‌داری از نقطه ابری شدن نمی‌شود [۱۷]. بنابراین، این تحقیق باهدف تأثیر نانو ذرات بر تبلور واکس و رفتار جریان نفت انجام می‌شود. برای این منظور، از نانو ذرات Fe_3O_4 و Al_2O_3 در این مطالعه استفاده‌شده است. استفاده از این نانو ذرات صرفاً به خاطر مقرون‌به‌صرفه بودن نیست بلکه سازگاری خوب آن با محیط نیز حائز اهمیت می‌باشد. دمای تشکیل اولین کریستال واکس (WAT)، ریخت‌شناسی کریستال و رفتارهای رئولوژیکی نفت با استفاده از گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC)[۴]، میکروسکوپ قطبی نوری (CPM)[۵] و ویسکومتر اندازه‌گیری شد.

جدول ۱ - مشخصات کلی نمونه نفت خام

استاندارد	مقدار	مشخصات
ASTM-D4052	۱۹/۳	چگالی (^{0}API)
Osmometric	۶۲۰	وزن مولکولی (مول/گرم)
ASTM-D5853	-۴۶	نقطه ریزش (^{0}C)
ASTM-D2007	۶۴/۲	اشباع (% درصد جرمی)
ASTM-D2007	۲۵/۱	آروماتیک (% درصد جرمی)
ASTM-D2007	۹/۰	رزین (% درصد جرمی)
IP-143	۱/۷	آسفالتین (% درصد جرمی)
BP-23	۹/۵	رسوب واکس (% درصد جرمی)

بخش تجربی

مواد

به‌منظور انجام آزمایش‌ها از یک نفت ناپایدار واقع در جنوب ایران استفاده‌شده است. خواص کلی سیال نفتی در جدول ۱ نشان داده‌شده است. نانو ذرات Fe_3O_4 و Al_2O_3 از شرکت FINE NANO خریداری‌شده است. خواص کلی این نانوذره در جدول ۲ و تصاویر میکروسکوپی آن‌ها نیز در شکل ۱ آمده است.

آماده‌سازی نمونه

ابتدا نفت خام با فیلتر استوانه‌ای ۰/۵ میکرون فیلتر می‌شود تا از ورود مواد لجن احتمالی جلوگیری به عمل آید. سپس عمل فیلتراسیون توسط کاغذ صافی تکرار می‌شود تا از عدم وجود هرگونه مواد مضر

(۱) Song et al
(۲) Norrman et al
(۳) Pour Point Depressant
(۴) Differential scanning calorimetry
(۵) cross polarized microscope

جدول ۲ - مشخصات نانو ذرات

مشخصات	Fe_3O_4	Al_2O_3
مساحت سطح ویژه, A BET (m^2/g)	۷۸/۴۵۶	۵۸/۲۶۱
میانگین اندازه ذرات, d ave (nm)	۳۲/۱۵	۲۳/۸۰
میانگین قطر منافذ, d BET (nm)	۲۷/۸۳	۱۸/۴۹
متوسط قطر حفرات, d BJH (nm)	۲۵/۶۸	۲۰/۵۰
حجم ویژه کل منافذ (cm^3/g)	۰/۶۵۱۲	۰/۶۲۳۸

در نفت خام اطمینان حاصل شود. در مرحله بعد، نانو ذرات Fe_3O_4 و Al_2O_3 به‌طور جداگانه با نفت خام در غلظت‌های مختلف ۱۰۰، ۲۰۰ و ۵۰۰ ppm مخلوط می‌شوند. نمونه تهیه‌شده توسط همزن مغناطیسی با سرعت ۷۰۰ rpm به مدت ۲ ساعت هم زده می‌شود و سپس در دما ۳۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت در حمام التراسونیک قرار می‌گیرد تا یک محلول با پراکندگی پایدار تشکیل شود. درنهایت نمونه به‌منظور استفاده در آنالیزها به دست می‌آید.

دستگاه‌ها

آنالیز گرماسنجی روبشی

از آنالیز DSC حرارتی برای بررسی اثر نانو ذرات Fe_3O_4 و Al_2O_3 بر دمای تشکیل اولین کریستال واکس (WAT) در نمونه‌های نفت خام استفاده می‌شود. آنالیز DSC بر روی دستگاه گرماسنج Perkin Elmer 8000 انجام می‌شود. کالیبراسیون دستگاه با استفاده از استاندارد ایندیوم انجام می‌شود. هر نمونه (بین ۱۰ تا ۲۰ میلی‌گرم) ابتدا در دمای ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲۰ دقیقه حرارت داده می‌شود و سپس در محدوده دمایی ۹۰ تا ۱۰- درجه سلسیوس با سرعت ۵ درجه سلسیوس بر دقیقه سرد می‌شود.

میکروسکوپ نوری قطبی

میکروسکوپ نوری قطبی برای تشخیص اولین کریستال تشکیل‌شده و به دست آوردن دمای تشکیل اولین کریستال استفاده می‌شود. علاوه بر این، CPM امکان نظارت بر رشد کریستال واکس و ساختار و ریخت‌شناسی آن‌ها را فراهم می‌کند. بنابراین در این کار از میکروسکوپ قطبی (OLYMPUS BX51) با دوربین ۵ پیکسلی برای ارزیابی WAT و همچنین به دست آوردن شکل و اندازه کریستال‌ها استفاده‌شده است. نمونه‌ها ابتدا به مدت ۶۰ دقیقه تا دمای ۹۰ درجه سلسیوس گرم می‌شوند و تا ۵- درجه سلسیوس با سرعت ۰/۵ درجه سلسیوس بر دقیقه خنک می‌شوند. درنهایت تصاویر ساختار بلورهای واکس برای مطالعات مذکور تحلیل‌شده است.

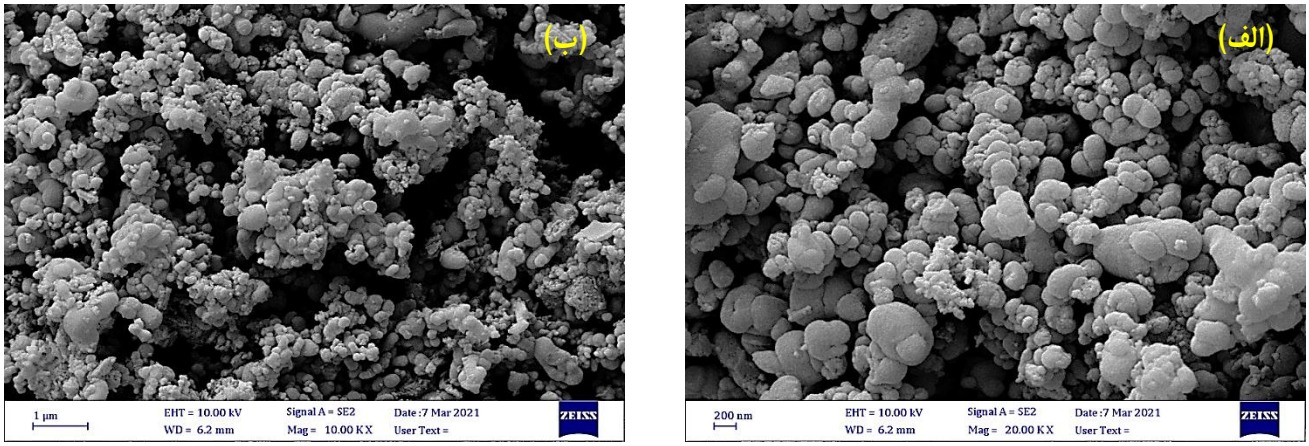
ویسکومتر

به‌منظور آنالیز تغییرات رفتار رئولوژیکی نمونه نفت خام با دما، از ویسکومتر Physica MCR301 استفاده‌شده است. برای این منظور ابتدا نمونه‌ها به مدت ۱ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس و ۱۰۰۰ دور در دقیقه توسط همزن گرم می‌شوند تا تمام کریستال‌های واکس تشکیل‌شده حل‌شده و درنهایت روی ویسکومتر بارگذاری می‌شوند تا آزمایش شروع شود. ویسکوزیته هر نمونه در دماهای ۵، ۱۵ و ۳۰ درجه سلسیوس و در تنش‌های برشی مختلف ۰/۰۱، ۰/۱۰ و ۱/۰۰ دور در دقیقه به دست می‌آید.

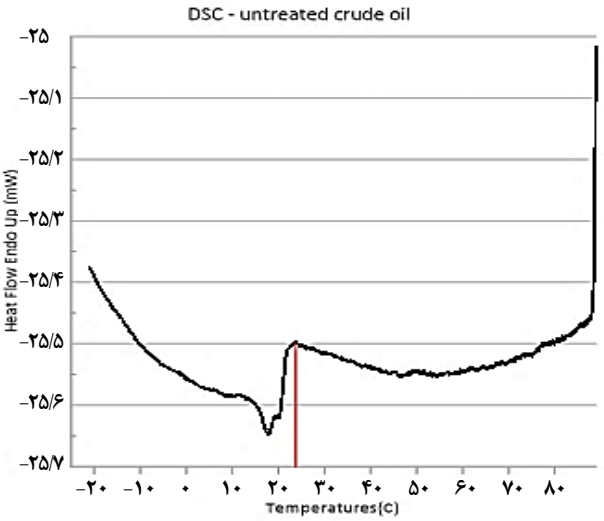
نتایج و بحث

نتایج آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی

در این آنالیز، نمونه که در این پژوهش منظور نفت خام بدون افزودنی (بدون نانوذره) و نمونه‌های نفتی حاوی نانو ذرات Fe_3O_4 و Al_2O_3 می‌باشد در۳ غلظت ۱۰۰، ۲۰۰ و ۵۰۰ ppm در ظرف نمونه در درون دستگاه گرماسنج روبشی تفاضلی قرار می‌گیرند. هرکدام از ظرف‌های ماده نمونه و ماده مرجع به ترموکوپل و گرم‌کن‌های جداگانه‌ای مجهز می‌باشد. دمای هر دو نمونه باید یکسان نگه‌داشته شود. انرژی که صرف یکسان نگه‌داشتن دمای نمونه و دمای مرجع می‌شود به دلیل تفاوت در ظرفیت گرمایی ماده نمونه و ماده مرجع متفاوت می‌باشد و تفاوت این میزان انرژی برحسب دما رسم می‌شود. هدف ما از این آنالیز تشخیص دمای تشکیل اولین کریستال (WAT) می‌باشد بنابراین نمونه‌های نفتی تحت فرآیند گرماگیری (سرد شدن) قرار می‌گیرند. در حین سرد شدن، در نزدیکی دمای تشکیل اولین کریستال واکس (WAT)، تغییر آنتالپی محسوسی در نمودار دیده می‌شود که نشان‌دهنده تغییر در ظرفیت گرمایی نمونه‌ها می‌باشد. بدین معنی که نمونه‌های نفتی در آستانه تغییر فاز از فاز مایع به فاز جامد می‌باشند. برای نمونه‌های نفتی، با توجه به ساختار شیمیایی نفت خام که دارای بخش آمورفی می‌باشند، تغییر فاز در نمودارهای مربوط فقط به‌صورت یک شکست در نمودار دیده می‌شود در حالیکه برای مواد با درصد کریستالیتی بالا، ناحیه‌هایی به شکل قله و دره نیز باید در حین تغییر فاز دیده شوند. ازآنجایی‌که هدف ما از مطالعه نانوذرات Fe_3O_4 و Al_2O_3 تأثیر این نانو ذرات روی کریستالیزاسیون و جریان پذیری نفت خام می‌باشد بنابراین آنالیز DSC را مبنای کار قرار داده‌ایم. دمای ظهور اولین کریستال (WAT)، دمایی می‌باشد که در آن اولین کریستال دیده می‌شود و پارامتری کلیدی برای ادامه



شکل ۱ – تصاویر میکروسکوپی نانو ذرات (الف) Fe_3O_4 و (ب) Al_2O_3



شکل ۲ – نمودار گرماسنجی روبشی تفاضلی نفت خام بدون افزودنی

کریستالیزاسیون واکس تا رسیدن به فاز جامد خواهد بود. بنابراین اولین دمایی که در آن نمودار دچار انحراف شود را به‌عنوان (WAT) در نظر می‌گیریم. شکل ۲ نمودار شار گرمایی – دما برای نمونه نفت خام بدون نانوذره را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای نمونه نفت خام بدون نانوذره دمای تشکیل اولین کریستال ۲۴ درجه سلسیوس می‌باشد. نشانگر قرمزرنگ برای تشخیص بهتر دما به‌کاررفته است.

بعد از اضافه کردن نانوذره Fe_3O_4 و Al_2O_3 به نفت خام و انجام آزمون DSC نتایج قابل‌توجهی نسبت به کاهش دمای تشکیل اولین کریستال واکس (WAT) به دست آمد که در شکل ۳ قابل‌مشاهده می‌باشد.

همان‌طور که از شکل ۳ مشخص می‌باشد نانو ذرات Fe_3O_4 و Al_2O_3 تأثیر بسزایی بر کاهش WAT نفت خام داشته است. میزان WAT در نمونه‌های نفتی حاوی نانوذره Fe_3O_4 برای غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰ و ۵۰۰ ppm به ترتیب برابر با ۱۴، ۲۱ و ۲۲ می‌باشد. بدین ترتیب نانوذره Fe_3O_4 در مقایسه با نفت خام بدون افزودنی توانسته است میزان WAT را به ترتیب ۱۰، ۳ و ۲ درجه سلسیوس کاهش دهد. همچنین نانوذره Al_2O_3 در غلظت‌های مدنظر میزان WAT را تا دماهای ۱۷/۵، ۲۰/۵ و ۲۲/۵ به ترتیب پایین آورده است و موفق به کاهش دمای ۶/۵، ۳/۵ و ۱/۵ درجه‌ی سلسیوس از دمای WAT شده است.

از نتایج بالا مشاهده می‌شود که همواره با افزایش غلظت نانو ذرات میزان WAT کاهش نمی‌یابد بلکه یک غلظت بهینه وجود دارد که با فاصله گرفتن از آن غلظت، میزان WAT افزایش می‌یابد. برای نانوذره Fe_2O_3 و Al_2O_3 غلظت بهینه برابر با ppm ۱۰۰ می‌باشد.

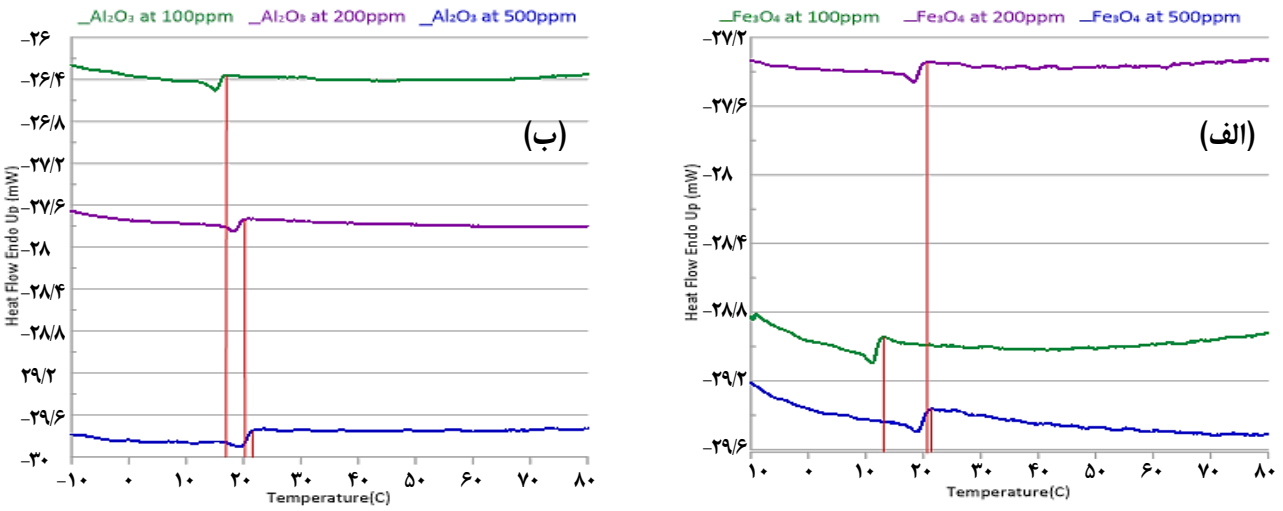
۳ سناریو متفاوت برای تأثیر نانو ذرات اضافه‌شده به نفت خام به‌منظور کاهش دمای ابری شدن(WAT) وجود دارد.

۱– اگر سایز نانو ذرات از هسته‌های کریستالی ایجادشده بزرگ‌تر باشد، نانو ذرات با توجه به سطح به حجم بالا و تخلل مناسب شروع به جذب فیزیکی هسته‌های بسیار کوچک کریستال‌های واکس می‌کنند. با جذب هسته‌های پارافینی به نانو ذرات، این هسته‌ها غیرفعال شده و توانایی رشد آن‌ها گرفته می‌شود. درواقع بدین‌صورت که هسته‌ها در بین حفرات سطح نانو ذرات به دام می‌افتند بنابراین هسته‌های کم‌تری برای فرآیند رشد کریستالی در دسترس خواهد بود.

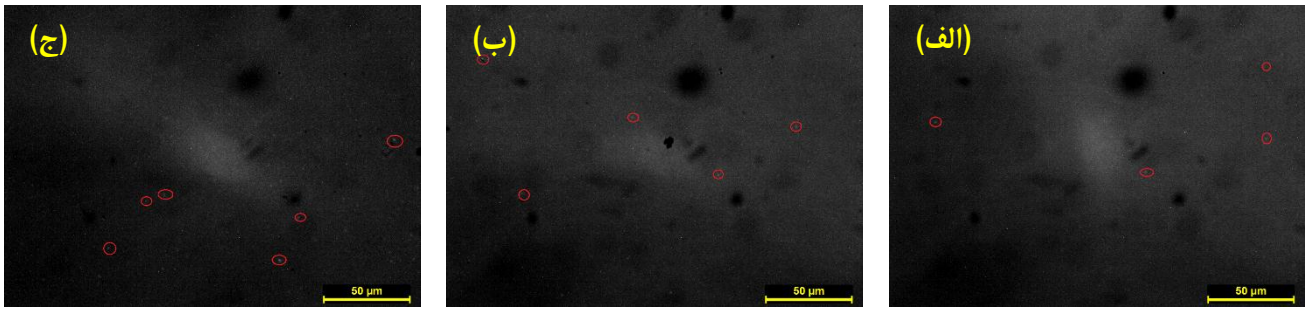
۲– اگر اندازه نانو ذرات از اندازه هسته‌های کریستالی کوچک‌تر باشد، نانو ذرات بدون اینکه هسته‌های کریستالی را جذب کنند، اطراف هسته را احاطه می‌کنند و مانع از جذب هسته‌های کریستالی به یکدیگر می‌شوند. در نتیجه تشکیل هسته‌های بزرگ‌تر جلوگیری می‌شود و فرآیند رشد کریستالی (طبق نظریه

جدول ۳ - نتایج حاصل از آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی

WAT Al_2O_3 (^0C)	WAT Fe_3O_4 (^0C)	غلظت نانو ذرات (ppm)
۲۴	۲۴	(نفت خام بدون افزودنی)
۱۷/۵	۱۴	۱۰۰
۲۰/۵	۲۱	۲۰۰
۲۲/۵	۲۲	۵۰۰



شکل ۳ - نمودار گرماسنجی روبشی نفت خام بدون افزودنی و نفت خام حاوی نانو ذرات (الف) Fe_3O_4 و (ب) Al_2O_3



شکل ۴ - نتایج آنالیز میکروسکوپ قطبی نوری نانو ذرات در غلظت ppm ۱۰۰ در نقطه WAT (الف) نفت خام بدون افزودنی، (ب) نفت حاوی Fe_3O_4 و (ج) نفت حاوی Al_2O_3

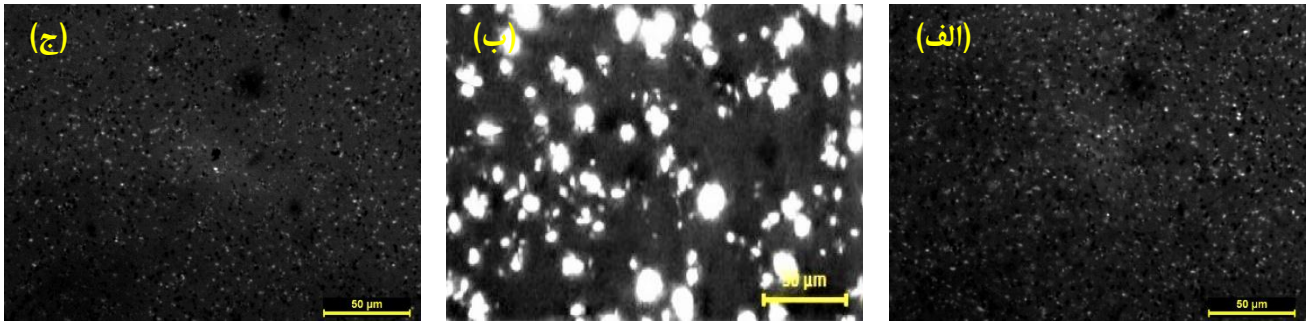
تجمع aggregation) متوقف می‌شود. در این حالت نانو ذرات درواقع به‌عنوان عامل تثبیت‌کننده عمل می‌کنند.

۳- اگر اندازه نانو ذرات و هسته‌های پارافینی تشکیل‌شده تقریباً یکسان باشد، نانو ذرات به‌عنوان مراکز هسته‌زایی عمل می‌کنند و باعث می‌شوند در یک غلظت یکسان از پارافین، تعداد هسته‌های بیش‌تر و در اندازه‌های کوچک‌تری ایجاد شود تا از تشکیل هسته‌های بزرگ‌تر جلوگیری کرده و به‌نوعی از شروع فرآیند رشد کریستالی تحت نظریه رشد همگن یا همان نفوذ مولکولی جلوگیری می‌کنند.

نتایج آنالیز میکروسکوپ نوری قطبی

در این آنالیز ابتدا به‌منظور تایید نتایج به‌دست‌آمده از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی انجام می‌شود. بنابراین شکل ۴ توسط میکروسکوپ نوری قطبی در نقطه پیدایش اولین کریستال واکس در غلظت‌های بهینه نانو ذرات Fe_3O_4 و Al_2O_3 ثبت‌شده است. بدین منظور برخی از هسته‌های اولیه توسط نشانگر قرمز مشخص‌شده است.

نتایج آنالیز میکروسکوپ نوری قطبی برای غلظت‌های بهینه نانو ذرات نیز تایید کننده نتایج آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی می‌باشد.



شکل ۵ – نتایج آنالیز میکروسکوپ قطبی نوری نانو ذرات در غلظت ppm ۱۰۰ در دمای صفر درجه سیلیوس (الف) نفت خام بدون افزودنی (ب) نفت حاوی Fe_3O_4 (ج) نفت حاوی Al_2O_3

یعنی دماهای به‌دست‌آمده در این دو آنالیز تقریباً یکسان بوده‌اند هرچند نتایج به‌دست‌آمده از آنالیز گرماسنجی روبشی تفاضلی به دلیل دخالت نداشتن نیروی انسانی (اپراتور) در حین آزمایش و درنتیجه آزمایش، قابل استنادتر می‌باشد. نتیجه دیگری که می‌توان از آنالیز میکروسکوپ قطبی نوری گرفت، تغییر در ساختار و ریخت‌شناسی کریستال‌های واکس می‌باشد. بدین منظور فرآیند خنک‌سازی نمونه‌های نفتی تا دمای صفر درجه سلسیوس ادامه می‌یابد تا تصاویر گویاتری از کریستال‌های واکس نفتی در حضور و عدم حضور نانو ذرات در نفت به دست آید.

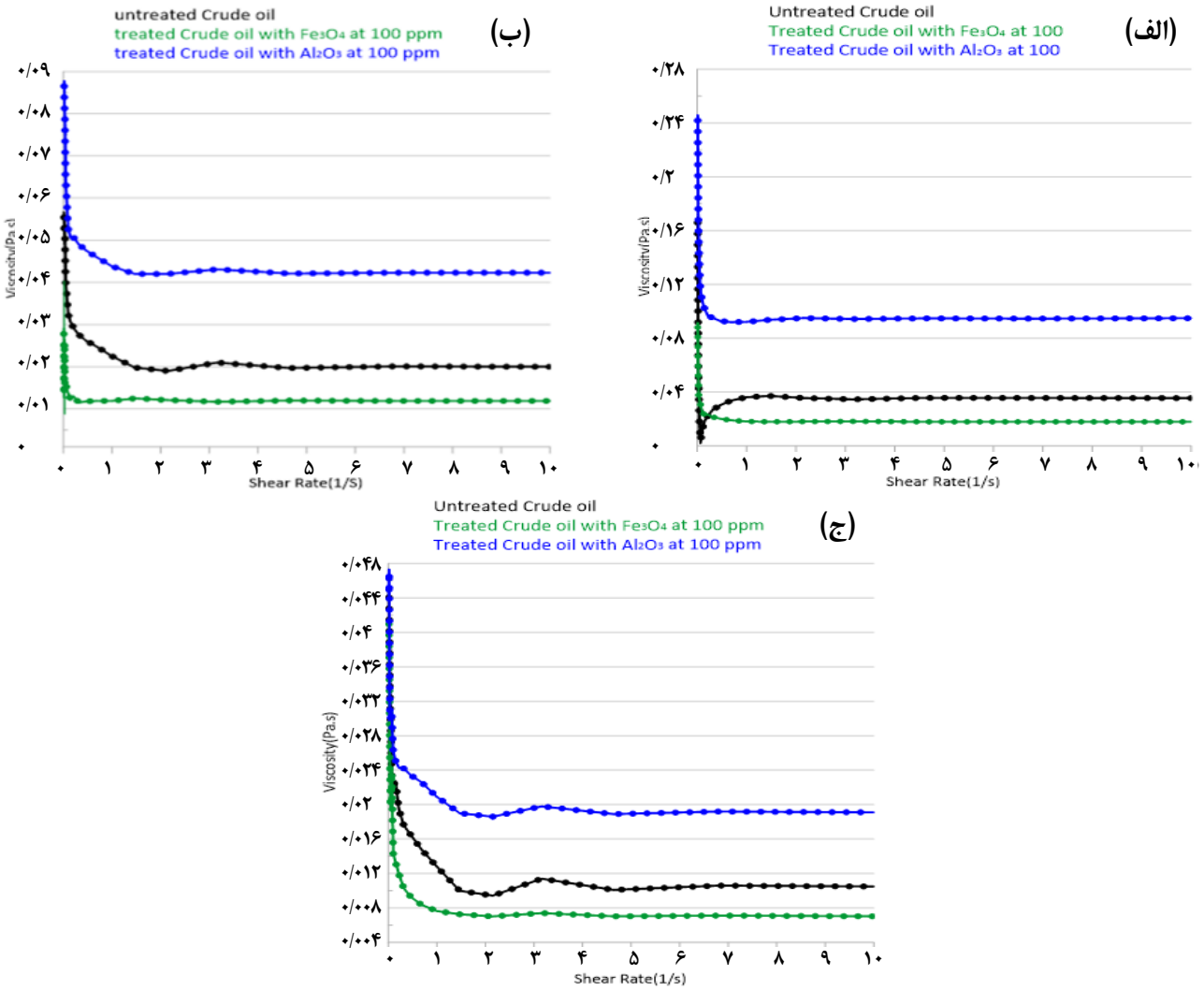
همان‌طور که از تصاویر شکل ۵ قابل‌مشاهده است، در حالت بدون نانو ذرات (الف)، تعدادی کریستال‌های دیسک مانند و سنگ‌دانه‌های بزرگ میله مانند وجود دارد که به‌راحتی قادر به تشکیل ساختارهای شبکه‌ای و درنتیجه ساختار فیزیکی ژل‌مانند می‌باشند. بعد از اضافه کردن نانو ذرات، کریستال‌های واکس در ساختارهای فشرده‌تر به ذرات کروی تبدیل می‌شوند و تعداد آن‌ها به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌یابد. در واقع نانو ذرات با افزایش تعداد هسته‌های کریستالی اما در اندازه‌های کوچک‌تر، کریستال‌های واکس را اصلاح‌کرده‌اند و مانع از تشکیل تجمعات بزرگ‌تر از کریستال‌های واکس شده‌اند. تغییر ریخت‌شناسی کریستال‌های واکس از دیسک مانند به کروی مانند می‌تواند به کاهش تجمع کریستال‌های واکس کمک کند و درنهایت باعث کاهش نقطه WAT شود.

نتایج آنالیز ویسکوزیته

ویسکوزیته یک ویژگی مهم در تجزیه‌وتحلیل رسوب واکس می‌باشد که می‌تواند نقش مهمی در توانایی جریان نفت خام داشته باشد. در این آنالیز به بررسی تأثیر نانو ذرات بر روی گرانروی نفت خام در سرعت‌های برشی متفاوت و دماهای متفاوت پرداخته‌شده است.

شکل ۶ نمودار ویسکوزیته _ سرعت برشی را در ۳ دمای ۵، ۱۵ و ۳۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد. هدف از نرخ برش پایین، مطالعه نفت خام در حالت نزدیک به سکون و در نرخ برشی متوسط و زیاد برای مطالعه نفت خام در خطوط انتقال نفت می‌باشد. افزایش دما، به‌نوبه خود، ویسکوزیته مایعات (نفت خام) را کاهش می‌دهد، که باعث تغییرات در خصوصیات رئولوژیکی نفت خام می‌شود. هنگامی‌که دمای نفت خام به زیر دمای تشکیل اولین کریستال واکس (WAT) می‌رسد، کریستال‌های واکس شروع به تعامل با یکدیگر می‌کنند و یک شبکه سه‌بعدی را تشکیل می‌دهند که درنهایت منجر به پیوند اجزای سبک‌تر نفت خام می‌شود. این موضوع به‌نوبه خود منجر به به‌دام انداختن نفت می‌شود و بنابراین ویسکوزیته نفت خام و افت فشار در خطوط انتقال را افزایش می‌دهد. بدیهی می‌باشد که فرآیند سرد شدن، تأثیر منفی بر میزان جریان نفت خام دارد و رفتار رئولوژیکی آن را به یک رفتار غیر نیوتنی تغییر می‌دهد.

نمودارهای a، b، c در شکل ۶ به ترتیب ویسکوزیته نمونه نفت خام بدون نانو ذرات و نمونه‌های نفت حاوی نانو ذرات را در دمای ۵، ۱۵ و ۳۰ درجه سلسیوس نشان می‌دهد. به‌طورکلی، در همه دماها و سرعت برشی‌های متفاوت، نانو ذرات Al_2O_3 تأثیر منفی و Fe_3O_4 تأثیر مثبت بر ویسکوزیته داشته‌اند. اثرات تغییرات دما قابل‌توجه نمی‌باشد و تنها تفاوت در دمای ۱۰ درجه سلسیوس می‌باشد که در واقع دمای پایین‌تر از WAT نمونه‌ها می‌باشد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که اثر دما بیشتر از اثر افزودن ذرات نانو در دمای زیر WAT می‌باشد و با کاهش دما گرانروی افزایش می‌یابد. در دماهای بالاتر از WAT، تأثیر دما و اثر افزودن نانو ذرات به نفت خام در یک راستا می‌باشند و ویسکوزیته را کاهش می‌دهند. افزودن نانو ذرات در سرعت‌های برشی بیش‌تر از ۰/۱، تغییری درروند نمودار ایجاد نکرده است و نمودار دارای شیب تقریباً ثابت می‌باشد. این مسئله را می‌توان



شکل ۶ - نتایج آنالیز ویسکوزیته-سرعت برشی در دماهای مختلف (الف)5^0C، (ب) 15^0C و (ج) 30^0C

این‌گونه تفسیر کرد که افزودن نانو ذرات در خطوط انتقال نفت خام با سرعت برشی بالاتر از ۰/۱ نمی‌تواند تغییرات قابل‌توجهی در ویسکوزیته داشته باشد. درحالی‌که از سرعت برشی ۰/۱ به سمت سرعت برشی‌های پایین‌تر، تغییرات ویسکوزیته کاملاً محسوس می‌باشد. به‌عنوان یک نتیجه کلی، به‌طور میانگین، تأثیر نانو ذرات بر ویسکوزیته کمتر از اثر دما و سرعت برشی می‌باشد.

نتیجه‌گیری

این مطالعه به‌منظور بررسی اثر نانو ذرات Fe_3O_4 و Al_2O_3 بر تشکیل واکس، ریخت‌شناسی کریستال‌های واکس و رفتار رئولوژیکی در یک نمونه نفت خام واکسی انجام شد. نتایج تجزیه‌وتحلیل DSC نشان داد که نانو ذرات Fe_3O_4 و Al_2O_3 تأثیر قابل‌توجهی بر کاهش WAT نفت خام دارند. عملکرد نانو ذرات برای پایین آوردن نقطه WAT در نفت خام موردمطالعه از طریق تکنیک‌های DSC به ترتیب زیر می‌باشد:

Fe_3O_4 (100 ppm) < Al_2O_3 (100 ppm) < Al_2O_3 (200 ppm) <Fe_3O_4 (200 ppm)

بنابراین بیشترین کارایی نانو ذرات Fe_3O_4 و Al_2O_3 در غلظت ۱۰۰ ppm به دست آمد. به دلیل سطح ویژه بالا و تخلخل نانو ذرات، نانو ذرات بزرگ‌تر از اندازه هسته‌های کریستالی، فرآیند هسته‌زایی واکس را غیرفعال کرده و از رشد کریستال‌های واکس جلوگیری می‌کنند. برای نانو ذرات کوچک‌تر از هسته‌های واکس، نانو ذرات هسته‌های واکس را احاطه کرده و از تجمع هسته‌های کریستالی مجاور جلوگیری می‌کنند. بر این اساس، از تشکیل هسته‌های واکس بزرگ‌تر جلوگیری می‌شود و فرآیند رشد کریستالی (تئوری تجمع)،

کنترل می‌شوند. برای نانو ذرات و هسته‌های واکس همان اندازه، نانو ذرات به‌عنوان مراکز هسته سازی عمل می‌کنند و در فرآیند رشد کریستال‌های واکس نقش دارند. بنابراین از تشکیل بلورهای بزرگ واکس و رشد آن‌ها جلوگیری می‌شود که بیانگر نظریه رشد همگن می‌باشد. نتایج به‌دست‌آمده از میکروسکوپ نوری قطبی، کاهش WAT نمونه‌های نفت توسط نانو ذرات Fe_3O_4 و Al_2O_3 را طبق آنالیز DSC تأیید می‌کند. وجود نانو ذرات در نفت خام به‌طور مؤثری ریخت‌شناسی موم را از دانه‌های دیسک مانند منسجم در نفت خام بدون افزودنی به ساختارهای کروی کوچک تغییر می‌دهد. درعین‌حال، با افزایش تعداد هسته‌های کریستالی و کاهش اندازه آن‌ها، شبکه‌های سه‌بعدی قوی از کریستال‌های موم تشکیل نمی‌شود. اثر نانو ذرات بر ویسکوزیته نفت خام به‌طور معنی‌داری مشهود نبود. در تمام دماها و نرخ‌های برشی آزمایش‌شده، نانو ذرات Al_2O_3 و Fe_3O_4 به ترتیب اثرات منفی و مثبت بر ویسکوزیته نفت دارند. به‌طورکلی، تأثیر نانو ذرات بر ویسکوزیته کمتر از تأثیر دما است. یافته‌های این کار، کاربردهای بالقوه مواد نانو ساختار را برای بهبود جریان پذیری نفت خام به دلیل خواص منحصربه‌فردشان مانند سطح به حجم زیاد، توانایی جذبی بالا و توانایی پراکندگی خوب بیان می‌کند. به‌عنوان آخرین نکته، در این کار، با استفاده از آزمایش‌های استاتیکی مختلف، تأثیر نانو ذرات بر تشکیل و رشد کریستال‌های واکس موردبررسی قرار گرفت. بااین‌حال، ارزیابی بهتر عملکرد نانوذرات برای کنترل رسوب واکس و مسائل مربوط به آن نیاز به آزمایش‌های دینامیکی دارد که برای کارهای آینده توصیه می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۰۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۰۹

مراجع

[1] Lonje B.M., Liu G., Review of Wax Sedimentations Prediction Models for Crude-Oil Transportation Pipelines, *Petroleum Research*, **43(5):** 2096–2124 (2021).

[2] Guevara Z., Sebastian A., Dumon F.C., Economy-Wide Impact of Conventional Development Policies in Oil-Exporting Developing Countries: The Case of Mexico, *Energy Policy*.,**161:** 112679 (2022).

[3] Speight J.G., Asphaltenes and the Structure of Petroleum, *Pet. Chem. Refin.*, **59(5):** 117–134 (2020).

[4] Das D.D., Cannella W.J., McEnally C.S., Mueller C.J., Pfefferle L.D., Two-Dimensional Soot Volume Fraction Measurements in Flames Doped with Large Hydrocarbons, *Proc. Combust. Inst.*, **36(1):** 871–879 (2017).

[5] Hanqing Zhao, Jun Xu, Tao Li, Tongshuai Wang, Xiaoming Wei, Jie Wang, Yisheng Xu, Li Li, and Xuhong Guo., Effect of Heteroaromatic Pendants in Comb Copolymers on Paraffin Crystallization and Cold Flow Ability of Crude Oil, *Energy and Fuels*, **30(7):** 5398–5403 (2016).

[6] Theyab M.A., Wax Deposition Process: Mechanisms, Affecting Factors and Mitigation Methods, *Open Access J. Sci.*, **2(2):** 112-118 (2018).

[7] Sajjad Vakili, Saber Mohammadi, Arash Mirzaei Derazi, Fatemeh Mahmoudi Alemi,Nasrollah Hayatizadeh, Omid Ghanbarpour, Fariborz Rashidi., "Effect of metal oxide nanoparticles on wax formation, morphology, and rheological behavior in crude oil: An experimental study", *Journal of Molecular Liquids*, **343:** 117566 (2021) .

[8] Neto D., Neto B., Determination of Wax Appearance Temperature (WAT) in Paraffin/Solvent Systems by Photoelectric Signal and Viscosimetry, *Brazilian J. Pet. Gas*, **3(4):** 149–157 (2009).

[9] Amiri-Ramsheh B., Safaei-Farouji M., Larestani A., Zabihi R., Hemmati-Sarapardeh A., Modeling of Wax Disappearance Temperature (WDT) Using Soft Computing Approaches: Tree-Based Models and Hybrid Models, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **208(E):** 109774 (2022).

[10] Wei L., Li D., Liu C., He Z., Ge Y., Study of Wax Deposition Pattern of High Wax-Bearing Crude Oil Based on Cold Finger Experiment, *processes*, **10(1):** 103 (2022).

[11] Li W., Zhang H., Li H., Wang W., A Promising Flow Assurance Application of Superparamagnetic Nanoparticle Heating for Wax Removal in Offshore Pipeline and Production Tubing: Mechanism and Simulation, *SPE J.*, **27(3):** 1597-1606 (2022).

[12] Al-yaari M., "Paraffin Wax Deposition : Mitigation & Removal Technique", *SPE Saudi Arabia section Young Professionals Technical Symposium*, Dhahran, Saudi Arabia, 14-16 March, (2011).

[13] Behbahani T.J., Dahaghin A., Kashefi K., Effect of Solvent on Rheological Behavior of Iranian Waxy Crude Oil, *Pet. Sci. Technol.*, **29(9):** 933–941 (2011).

[14] Afdhol M.K., Abdurrahman M., Hidayat F., Chong F.K., Mohd Zaid H.F., Review of Solvents Based on Biomass for Mitigation of Wax Paraffin in Indonesian Oilfield, *Appl. Sci.*, **9(24):** 5499 (2019).

[15] Yang F., Paso K., Norrman J., Li C., Oschmann H., Sjöblom J., Hydrophilic Nanoparticles Facilitate Wax Inhibition, *Energy and Fuels*, **29(3):** 1368–1374 (2015).

[16] Song X., Yin H., Feng Y., Zhang S., Wang Y., Effect of SiO_2 Nanoparticles on Wax Crystallization and Flow Behavior of Model Crude Oil, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55(23):** 6563–6568 (2016).

[17] Norrman J., Solberg A., Sjöblom J., Paso K., Nanoparticles for Waxy Crudes: Effect of Polymer Coverage and the Effect on Wax Crystallization, *Energy and Fuels*, **30(6):** 5108–5114 (2016).

[18] Rao Z.H., Zhang G.Q., Thermal Properties of Paraffin Wax-Based Composites Containing Graphite, *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **33(7):** 587–593 (2011).