

امولسیون‌ها و مشکلات مربوطه در واحدهای بهره‌برداری نفت و فرمول‌بندی یک امولسیون شکن برای امولسیون (آب-نفت سفید)

محمدعلی تکاسی*، اسماعیل جیریایی، ابوالقاسم حبیبی، حسین تقوی مقدم

اهواز، دانشگاه صنعت نفت، دانشکده نفت

پیام نگار: takassi@put.ac.ir

چکیده

آب موجود در مخازن نفت در ضمن عملیات بهره‌برداری مشکلاتی را ایجاد می‌کند و باعث بالا رفتن هزینه حمل و نقل و ایجاد خوردگی در لوله‌ها و مخازن نفت می‌شود. از آنجایی که آب همیشه دارای نمک است باعث پدیده رسوب و گرفتگی در تبادلهای حرارتی، تجهیزات جداسازی و پالایشی می‌گردد. میزان آب و نمک موجود در نفت حد معینی دارد. بنابراین از لحاظ اقتصادی، جداسازی آب شور از نفت خام در واحدهای بهره‌برداری شرکت‌های نفتی دارای اهمیت فراوان است. مطالعات نظری مربوط به ساخت امولسیون شکن، طیفی از مواد شیمیایی را به ما معرفی کرده که آنها می‌توانند به‌عنوان شکننده امولسیون عمل کنند. امولسیون شکن‌های ساخته شده مخلوطی از چندین مواد شیمیایی هستند که جزء اصلی تشکیل‌دهنده هر امولسیون شکن در این مطالعه نفتای سنگین آروماتیک است. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده که به‌عنوان واکنش‌دهنده به‌کار رفتند عبارت‌اند از: ایزوپروپانول، نفتالن، اتیل بنزن، زایلن. در یک امولسیون شکن که شامل نفتای آروماتیک سنگین، ایزوپروپانول، نفتالن و اتیل بنزن بود حد اکثر ۷۸٪ جداسازی آب از امولسیون آب و نفت سفید انجام گرفت.

کلمات کلیدی: امولسیون، نفتای آروماتیک سنگین، امولسیون شکن

۱- مقدمه

امولسیون‌ها ذراتی معلق با قطر بزرگتر از ۰/۱ میکرون هستند که اساساً از دو مایع غیر قابل امتزاج تشکیل یافته‌اند که یکی از این مایعات در داخل دیگری پخش شده است. امولسیون‌سازی نفت از طریق پخش مولکولی آب در نفت صورت می‌گیرد که این پدیده باعث افزایش گرانشی نفت می‌شود. عوامل حضور آب در نفت خام عبارتند از:

- مخلوط شدن طبیعی در طی فرایند مهاجرت

- شستشوی لوله‌ها جهت حل مواد رسوبی

- تزریق آب در بازیابی ثانویه جهت حفظ فشار مخازن

- نشست آب از سازند مخازن

- آلودگی آب دریا در طی حمل و نقل دریایی

آب موجود در مخازن در ضمن عملیات بهره‌برداری مشکلاتی ایجاد می‌کند و باعث بالا رفتن هزینه حمل و نقل و ایجاد خوردگی در لوله‌ها و مخازن می‌شود. از آنجایی که آب همیشه دارای نمک است باعث پدیده رسوب و گرفتگی در تبادلهای حرارتی، تجهیزات

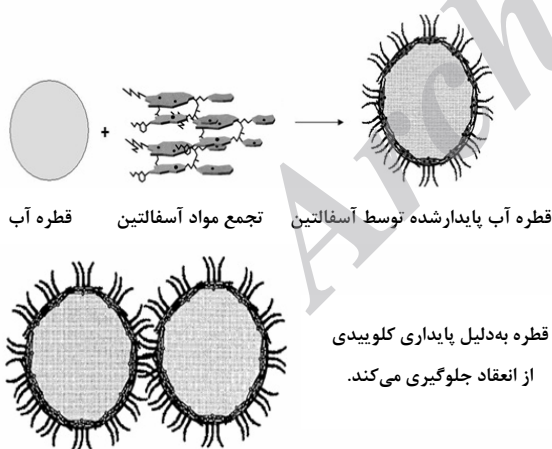
امولسیون‌ها گرفته شوند و یا به‌عبارت دیگر امولسیون‌ها طی فرایندی شکسته شوند [۳-۱].

۳- نظریهٔ امولسیون

امولسیون یک سیستم مایع هموزن (همگن) است که از دو مایع غیر قابل امتزاج تشکیل یافته که یکی از این مایعات به‌صورت قطراتی در مایع دوم پخش شده است.

یک امولسیون از پخش ماده یک مایع در مایع دیگر به این صورت متمایز می‌شود که در واقع در یک امولسیون احتمال پیوستگی قطرات در تماس با یکدیگر به‌دلیل حضور یک مادهٔ امولسیون‌کننده شدیداً کاهش یافته که از پیوستگی جلوگیری می‌کند. چنین مانعتی در یک پخش ساده وجود ندارد. پایداری امولسیون توسط نوع و مقدار مواد فعال سطحی و یا مواد جامد کاملاً ریز شده کنترل می‌شود که معمولاً به‌عنوان عامل‌های امولسیون‌کننده عمل می‌کند [۴ و ۵].

همان‌گونه که در شکل (۱) نشان داده شده است عامل‌های امولسیون‌کننده تشکیل فیلم‌های بین سطحی در اطراف قطرات فاز پخش شده می‌دهند و مانعی ایجاد می‌نمایند که از تجمع و پیوستگی قطرات جلوگیری می‌کنند.



شکل ۱- عامل‌های امولسیون‌کننده تشکیل فیلم‌های بین سطحی در اطراف قطرات فاز پخش شده را می‌دهند [۶].

فضای پیوسته امولسیون، فاز پیوسته یا خارجی نامیده می‌شود. آن قسمت از امولسیون را که به شکل قطرات ریز می‌باشد فاز داخلی،

جداسازی و پالایشی می‌شود. میزان آب و نمک موجود در نفت حد معینی دارد. بنابر این از لحاظ اقتصادی، جداسازی آب شور از نفت خام در واحدهای بهره‌برداری (واحد نمکزدایی) شرکت‌های نفتی اهمیت فراوان دارد.

آب موجود در نفت خام می‌تواند به‌صورت آزاد یا یک امولسیون باشد. آب آزاد از طریق ته‌نشینی جدا می‌شود. اما امولسیون‌ها در بسیاری از جاهایی که در آنها تلاطم وجود دارد، نظیر داخل لوله‌ها، پمپها و شیر فلکه‌ها تشکیل می‌شوند و رفع آنها نیاز به عملیات مدونی دارد.

۲- امولسیون‌های (آب / نفت)

آنها اساساً امولسیون‌هایی از نوع آب در نفت می‌باشند. نفت فاز پیوسته و آب فاز پخش شده است. مقدار آب امولسیون دارای نسبت‌های متفاوت است.

۲-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی امولسیون‌های (آب / نفت)

جرم مخصوص: جرم مخصوص امولسیون مستقیماً تابعی از نسبت فازهای موجود مایع و جرم مخصوص هر فاز می‌باشد.

گرانروی: گرانروی به‌صورت تابعی از امولسیون موجود افزایش می‌یابد. توزیع یکنواخت امولسیون منجر به افزایش گرانروی می‌شود. هرچه امولسیون پایدارتر باشد، گرانروی آن نیز بالاتر است.

پایداری: از دیدگاه ترمودینامیکی، این امولسیون‌ها ناپایدار هستند و با گذشت زمان، تجمع ذرات پخش شده منجر به جداسازی این دوفاز می‌شود. این موضوع به‌خاطر وجود یک لایه جذب‌کننده است که باعث پایداری امولسیون آب در نفت می‌شود. علاوه بر انواع امولسیون‌های معمولی، امولسیون‌های چندگانه نظیر قطرات نفت پخش شده در قطرات آب که در نهایت در یک فاز پیوسته نفت پخش شده‌اند نیز ایجاد می‌شوند. اندازهٔ قطرات آب در امولسیون نفت خام می‌تواند به بالای $100 \mu\text{m}$ برسد که در مقایسه با حد بالایی متداول و تعریف شده کلوییدی بسیار بزرگ است ($1 \mu\text{m}$).

تشکیل امولسیون نتیجه تولید مشترک آب و نفت از یک مخزن است. در طی فراورش، گرادیان فشاری که در شیر فلکه‌ها ایجاد می‌شود انرژی مکانیکی زیادی را جهت پخش آب در نفت تحمیل می‌کند، در نتیجه برای افزایش کیفیت نفت لازم است که

چند مرحله شناخته شده است. در جداسازی امولسیون به صورت آب و نفت، امولسیون‌های چند مرحله‌ای ایجاد می‌گردد. هر چه میزان به هم زدن شدیدتر باشد، امکان تشکیل امولسیون چند مرحله‌ای بیشتر است.

۴- تشکیل امولسیون

نفت خام و آب نسبت به هم غیر قابل امتزاج هستند. اگر به آرامی داخل یک مخزن ریخته شوند به سرعت از هم جدا می‌شوند. اگر آب و نفت را کاملاً به هم بزنیم، قطرات ریز آب در فاز پیوسته نفت، و همچنین، قطرات ریز نفت در فاز پیوسته آب پخش می‌شوند. اگر آنها را بحال خود رها کنیم (بدون حرکت) در این صورت لایه‌های آب و نفت به سرعت جدا می‌شوند. اگر هر گونه امولسیونی تشکیل شود، بین نفت در بالا و آب در پایین خواهد بود. وقتی که صحبت از امولسیون‌های خام می‌شود، معمولاً با امولسیون آب در نفت سر و کار داریم چون اغلب امولسیون‌ها از این نوع هستند.

اختلاط و به هم خوردن لازم برای تشکیل یک امولسیون، ممکن است در چندین منبع ایجاد گردد:

۱- پمپ درون چاهی ۲- جریان از میان لوله‌های سرچاهی، چند راهه یا خطوط جریان ۳- پمپ انتقال بر روی زمین ۴- افت فشار در کاهنده‌ها، شیر فلکه‌ها یا سایر تجهیزات سطح الارضی.

هر چه میزان به هم خوردن بیشتر باشد، در این صورت قطرات آب پخش شده در نفت ریزتر خواهند بود. مطالعات بر روی امولسیون‌های آب در نفت نشان می‌دهد که قطرات آب دارای اندازه‌های مختلف از ۱ میکرومتر تا ۱۰۰ میکرومتر می‌باشند. امولسیون‌های دارای که قطرات ریزتر معمولاً پایداری بیشتری دارند و کار کردن با آنها مشکل‌تر است.

اگر نفت خام و آب دارای عامل امولسیون‌کننده نباشند، در این صورت، آب و نفت ممکن است یک محلول پخش شده تشکیل دهند که به سرعت جدا می‌شوند. به عبارت دیگر، اگر عامل امولسیون‌کننده در نفت خام حضور داشته باشد، یک امولسیون بسیار پایدار می‌تواند تشکیل شود.

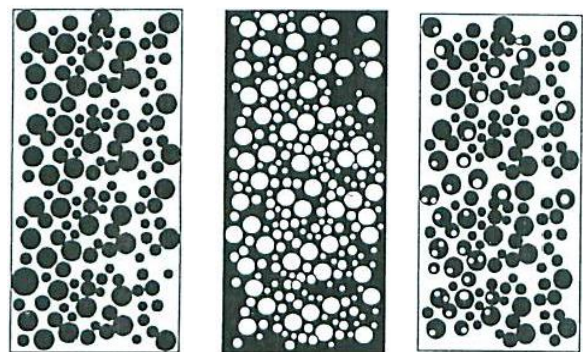
اگر یک امولسیون مورد جداسازی قرار نگیرد، مقداری آب از نفت جدا می‌شود (در اثر تجمع و ته‌نشینی در اختلاف چگالی آب و

پخش شده یا غیر پیوسته می‌نامند. امولسیون‌هایی که در اینجا از آنها نام برده می‌شود از نفت خام و آب یا آب نمک تولیدی همراه آن تشکیل شده‌اند.

در اغلب امولسیون‌های نفت خام و آب، آب کاملاً در نفت پخش شده است. شکل کروی گلوبول‌های آب در نتیجه کشش بین سطحی است که باعث می‌شود تا آنها کوچکترین سطح ممکن را در برابر نفت از خود نشان دهند. این گونه امولسیون‌ها را امولسیون نرمال می‌گویند.

در ضمن نفت می‌تواند در آب پخش شود که تشکیل امولسیون نفت در آب را می‌دهد که به آن امولسیون معکوس می‌گویند.

امولسیون‌ها گاهی اوقات در یک شکل بسیار پیچیده ارتباط درونی ظاهر می‌شوند. در شروع، ممکن است امولسیون به صورت آب در نفت یا نفت در آب باشد، اما در اثر به هم زدن اضافی ممکن است باعث چند مرحله ای شدن آن شود. اگر از ابتدا یک امولسیون آب در نفت باشد، در این صورت اگر حجم کوچکی از امولسیون اولیه آب در نفت در فیلم کوچکی از آب احاطه شده باشد. یک امولسیون آب در نفت در آب می‌تواند شکل بگیرد. شکل‌های مختلف امولسیون‌های آب و نفت در شکل (۲) نشان داده شده‌اند.



امولسیون
(نفت-آب)

امولسیون
(آب-نفت)

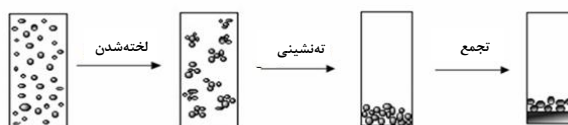
امولسیون
(آب-نفت-آب)

شکل ۲- اشکال مختلف امولسیون‌های آب در نفت، نفت در آب و همچنین امولسیون (آب-نفت-آب) را نشان می‌دهد [۷]

همان طوری که در شکل‌های فوق نشان داده شده است، امکان تشکیل امولسیون‌های چند مرحله ای در یک فاز پیوسته نفت وجود دارد. این ترتیب جایگزینی فاز خارجی / فاز داخلی / فاز خارجی در

1. Choke

نفت). مراحل جداسازی آب از امولسیون‌های (آب-نفت) در شکل (۳) نشان داده شده است.



شکل ۳- مراحل مختلف جداسازی آب از امولسیون‌های

(آب-نفت) [۸]

۴-۱ عامل امولسیون‌کننده

عوامل امولسیون‌کننده ترکیبات فعال در سطح می‌باشند که به سطح قطره آب می‌چسبند و کشش بین سطحی (آب/نفت) را پایین می‌آورند. وقتی که در اثر بهم زدن مخلوط، انرژی به آن اضافه می‌شود، در این صورت، قطرات فاز پخش شده شکسته شده و به قطرات ریزتر تبدیل می‌شوند.

در مورد عوامل امولسیون‌کننده در امولسیون‌های نفت خام، نظریه‌های زیادی وجود دارد. بنظر می‌رسد که برخی از امولسیون‌کننده‌ها از لحاظ ماهیت، آسفالتی می‌باشند. آنها به‌ندرت به تنهایی در نفت حل می‌شوند و با قدرت به آب چسبیده‌اند. آنها از محلول خارج شده و خود را به قطرات آب می‌چسبانند. آنها تشکیل فیلم‌های ضخیمی می‌دهند که قطرات آب را محاصره می‌کنند و از تماس سطح قطرات آب جلوگیری به‌عمل می‌آورند.

مواد جامد مرطوب با نفت^۱ نظیر ما سه، سیلت، ذرات شیل، پارافین کریستال شده، آهن، روی، سولفات کلسیم، سولفید آهن و مواد معدنی مشابه که در سطح تماس (آب / نفت) جمع می‌شوند به‌عنوان امولسیون‌کننده عمل می‌کنند.

یک امولسیون نفت سفید و آب با مقدار کمی سم ضد آفت جهت پاشیدن به درختان میوه مورد استفاده قرار می‌گیرد: صابون به‌عنوان عامل امولسیون‌کننده به‌کار می‌رود.

۴-۲ جلوگیری از تشکیل امولسیون

اگر به‌هنگام تولید نفت بتوان تمام آب را از آن خارج کرد و یا اینکه از به‌هم خوردن سیالات خروجی از چاه جلوگیری نمود، در این

صورت هیچ امولسیون‌ی تشکیل نمی‌شود. خارج کردن آب از برخی چاه‌ها مشکل و عملاً غیر ممکن است و نیز جلوگیری از به‌هم خوردن تقریباً محال است.

پایداری امولسیون: عموماً نفت خام با API^۱ پایین (جرم مخصوص زیاد) تشکیل امولسیون پایدار و با درصد حجمی بالا می‌دهد. نفت خام با پایه آسفالتین در مقایسه با نفت خام با پایه پارافینی، تمایل بیشتری برای امولسیون شدن دارند. نفت خام با گرانیروی بالا در مقایسه با نفت خام با گرانیروی پایین، تشکیل امولسیون پایدارتر می‌دهد.

به‌علاوه نفت خام با گرانیروی و جرم مخصوص بالا، معمولاً دارای امولسیون‌کننده‌های بیشتری در مقایسه با نفت‌های سبک‌تر هستند.

طبیعت و نحوه عملکرد پایدارکننده‌های امولسیون:

همان‌طوری که قبلاً گفته شد برخی از مواد طبیعی موجود در نفت، وقتی که در تلاقی سطح تماس آب و نفت جذب شوند، ایجاد یک مانع فیزیکی می‌کنند که خواص مکانیکی آن از تجمع قطرات آب در ضمن برخورد جلوگیری بعمل می‌آورد. طبیعت و ماهیت شیمیایی فرآورده‌های جذب شده پیچیده می‌باشند.

اجزای اصلی پایدارکننده‌های امولسیون عبارتند از: آسفالتین، رزین، اسیدهای نفتیک، آمین‌های پورفیری، پارافین‌های میکروکریستال، خاک رس و شن. میزان این اجزاء در لایه درونی به مقدار زیادی متغیر هستند [۱۰-۶]:

آسفالتین: ۳ تا ۷۰٪

رزین: ۷ تا ۵۵٪

پارافین: ۲۰ تا ۹۰٪

برخی از این مواد به‌صورت قطبی هستند. اسیدهای نفتیک، آمین‌ها، پورفیرین‌ها با استفاده از خاصیت‌های قطبی باعث پایداری امولسیون‌ها می‌شوند. نحوه عملکرد آسفالتین و سایر میکروذرات‌های جامد متفاوت‌اند. اینها غیر قطبی هستند و با ساختار نامتقارن باعث تجمع در لایه درونی شده و در نتیجه نقش پایدارکننده امولسیون را ایفا می‌کنند. چگونگی تجمع مواد آسفالتین و رزین و جذب سطحی آنها در سطح تماس (آب-نفت) در شکل (۴) نشان داده شده است.

همه امولسیون‌ها بجز میکرو امولسیون‌ها، از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار هستند. حضور انواع مختلف پایدارکننده‌ها، به هر حال می‌تواند باعث پایداری یک امولسیون در یک دوره طولانی شود.

2. American Petroleum Index

1. Oil wet

نمونه‌برداری نباید پدیدهٔ امولسیون شدن اتفاق افتد. نمونه‌های گرفته شده در سرچاه، چند راهه، یا تفکیک‌کنندگان نفت و گاز ممکن است در صد بالایی از امولسیون را نشان دهد. اما نفت و آب در سیستم، ممکن است عملاً به‌صورت امولسیون در نیامده باشند. این موضوع نشان می‌دهد که تشکیل امولسیون به‌دلیل تلاطم ایجاد شده در هنگام نمونه‌برداری روی داده است.

۴-۴-۱ روش مورد استفاده در حل مشکل امولسیون نفت خام

سه مرحله بنیادی در جداسازی یک امولسیون (نفت / آب) به‌صورت فازهای اصلی آب و نفت مورد نیاز می‌باشند.

مرحله ۱- ناپایدارسازی: پوسته یا فیلمی که قطرات آب پخش شده را در بر گرفته است باید ضعیف شده و شکسته شود. این کار معمولاً با افزودن گرما و یا یک ماده شیمیایی فعال بین سطحی به امولسیون امکان‌پذیر است.

مرحله ۲- تجمع ذرات: بعد از اینکه فیلم‌های محافظ قطرات پخش شده شکسته شدند، قطرات پخش شده باید تجمع یابند و به‌صورت قطرات بزرگ از فاز پیوسته نفت خارج شوند. این کار با استفاده از مخلوط کردن ملایم یا با وارد کردن امولسیون ناپایدار شده در یک میدان الکتریکی متناوب امکان‌پذیر است.

مرحله ۳- جداسازی ثقلی: باید به اندازهٔ کافی فرصت ته‌نشینی فراهم شود تا در اثر اختلاف چگالی بین آب و نفت، خارج شدن قطرات تجمع یافته امکان‌پذیر گردد. این کار با ایجاد زمان ماند (ماندگاری) کافی و نیز الگوی جریان مناسب در یک مخزن میسر می‌شود که متعاقب آن قطرات تجمع‌یافته آب از نفت جدا می‌شوند.

۵- آبیگری شیمیایی

امولسیون‌شکن‌های شیمیایی چگونه کار می‌کنند؟ ترکیبات شیمیایی خاصی وجود دارند که در حد وسیع جهت ناپایدار کردن و نیز کمک به تجمع امولسیون‌های نفت خام مورد استفاده قرار می‌گیرند. اینها را امولسیون‌شکن یا مواد شیمیایی نم زدایی می‌نامند. این روش استفاده از مواد شیمیایی به‌دلیل کاربرد آسان و اعمال بر امولسیون متداول است و از لحاظ هزینه و مصرف انرژی نیز به صرفه می‌باشد.

موادی که می‌توانند به‌عنوان پایدارکننده در صنعت نفت عمل کنند عبارتند از: آسفالتین، مواد رزینی، اسیدهای نفتینک، رسوب‌های کربناتی کاملاً خرد شده، سلیس، خاک رس، سولفیدهای فلزی و افزودنی‌های شیمیایی.



شکل ۴- تجمع مواد آسفالتین و رزین و جذب سطحی آنها در سطح تماس (آب- نفت) [۸]

۴-۳ تأثیر امولسیون بر گرانروی یک سیال:

گرانروی یک امولسیون همیشه بیشتر از گرانروی نفت موجود در آن امولسیون است. نسبت گرانروی یک امولسیون به گرانروی نفت خام خالص در امولسیون‌های میدان نفتی بستگی به نسبت برشی دارد که بر آن وارد می‌شود. نسبت تأثیر امولسیون بر گرانروی یک سیال در معادله (۱) نشان داده شده است.

$$\frac{\mu_e}{\mu_o} = 1 + 2/5F + 1/4 F^2 \quad (1)$$

μ_e = گرانروی امولسیون

μ_o = گرانروی نفت خالص

F = کسر فاز پخش شده

۴-۴ نمونه‌برداری و آنالیز امولسیون نفت خام

خریداران نفت خام بر اساس مقدار آب و رسوبات موجود در نفت اقدام به خرید می‌نمایند. اگر مقدار آب و رسوبات موجود در نفت خام بیش از حد تعیین شده باشد در این صورت، خریدار با اعتراض و کسر مقدار آب و رسوب اقدام به خرید نفت خام می‌کند. در هنگام

برای اینکه امولسیون‌شکن‌ها بتوانند کار خود را انجام دهند باید:

۱) به درون امولسیون تزریق شوند.

۲) کاملاً با امولسیون مخلوط شوند و خود را به تمام فیلم‌های محافظ قطرات پخش شده برسانند.

۳) در سطح داخلی اثر عامل امولسیون‌کننده را جابه‌جا یا خنثی نمایند.

برای یک امولسیون‌شکن شیمیایی لازم است چهار عمل صورت گیرد:

۵-۱ اتصال یا کشش قوی به سطح تماس (آب / نفت):

امولسیون‌شکن باید قدرت مهاجرت سریع از میان فاز نفت و رسیدن به سطح تماس داخلی را داشته باشد تا بتواند با عامل امولسیون‌کننده برخورد کند.

۵-۲ تجمع مؤثر

امولسیون‌شکن نسبت به قطرات آب باید دارای کشش و جاذبه با بار غیر مشابه بوده و آنها را دور هم جمع کند. بدین طریق قطرات آب به دور یکدیگر تجمع می‌کنند که شبیه جمع شدن تخم‌های ماهی بدور هم است.

۵-۳ تجمع ذرات

بعد از انعقاد، فیلم امولسیون‌کننده هنوز پیوسته است. اگر امولسیون‌کننده ضعیف باشد در این صورت نیروی انعقاد ممکن است برای تجمع کافی باشد. در اغلب موارد، این درست نیست و امولسیون‌شکن باید امولسیون‌کننده را خنثی کرده و باعث پارگی درونی فیلم اطراف قطره شود که این باعث می‌شود تا پدیده تجمع قطرات آب انجام گیرد.

۵-۴ مواد ترک‌کننده جامد

سولفیدهای آهن، خاک رس و گل حفاری را می‌توان به صورت ترشونده با آب^۱ درآورد و در نتیجه آنها به سمت سطح تماس داخلی رفته و در داخل قطرات آب گرانیروی فیلم آنها را کاهش می‌دهند یا اینکه به صورت (نفت- تر) در می‌آیند به طوری که در نفت پخش می‌شوند.

1. water wet

۶- انتخاب یک امولسیون‌شکن

انتخاب یک امولسیون‌شکن باید به گونه‌ای باشد که تمام عوامل انجام کار سیستم‌ها را در نظر بگیرد.

اگر فرایند یک مخزن (تانک نفت) ته‌نشینی باشد، یک امولسیون‌شکن با عملکرد نسبتاً کند می‌تواند نتایج خوبی داشته باشد. به عبارت دیگر، اگر سیستم یک فرایند الکترواستاتیک باشد، جایی که برخی از عمل انعقاد و تجمع در اثر میدان الکتریکی ایجاد می‌شود، در این صورت، یک امولسیون‌شکن با عملکرد سریع مورد نیاز است. زمان تحمّل امولسیون‌شکن در یک عمل‌کننده الکترواستاتیک است.

مواد شیمیایی شکنده امولسیون، ترکیبات کمپلکس آلی با مشخصه‌های فعال در سطح می‌باشند. خواص فعال ممکن است از مواد غیر یونی، کاتیونی، آنیونی و یا ترکیب آنها باشد. با توجه به این موارد، درجات مختلفی از توازن (آبگریز/ آبدوست) برای مواد شیمیایی به وجود می‌آید. اجزای فعال، بسیار گرانبه هستند و گاهی اوقات حتی مواد جامد می‌باشند.

جهت استفاده راحت‌تر بهتر است از یک حامل استفاده شود که بدون استثناء این حامل یک حلال آلی است. سیستم‌های حلال به این خاطر طراحی شده‌اند تا شکنده‌های امولسیون را با سیستم نفت خام، سازگار کنند. امولسیون‌شکن‌های تجارتي اساساً مخلوطی از چندین جزء می‌باشند که ساختارهای شیمیایی متنوع دارند و محدوده ای وسیع از جرم مولکولی را پوشش می‌دهند. برخی از این ساختارهای شیمیایی که به عنوان امولسیون‌شکن به کار می‌روند در مجلات علمی نام برده شده‌اند [۱۱، ۱۲].

در ضمن لازم است مواد مزاحم در فرایندهای پالایشی نظیر موادی که کاتالیزگر را سمی می‌کنند، حذف کنیم. بنا بر این در ساخت مواد تصفیه‌کننده امولسیون از کلریدهای آلی، برومیدها، یدیدها، فلئوئوریدها یا ترکیبات آرسنیک یا سرب استفاده نمی‌شود.

برخی از انواع امولسیون‌شکن‌ها به صورت‌های ذیل می‌باشند:

پلی گلایکول اترها: مشخصه آنها شفاف‌سازی سریع امولسیون‌هاست. اما اغلب باعث کاهش تشکیل قطرات آب و لخته‌ای شدن می‌شوند و این، مشکلات نتیجه تصفیه بیش از حد می‌باشد.

مشتقات رزینی با جرم مولکولی پایین: مشتقات رزینی با جرم مولکولی پایین، تمایل به قطره آب سریع دارند و خواص کلی خوب

آزمایش منتقل می‌کنیم. چندین ماده شیمیایی را که به‌عنوان امولسیون‌شکن عمل می‌کنند به مقادیر مختلف به بطری‌ها اضافه می‌کنیم تا تعیین کنیم که امولسیون‌شکن به بهترین شکل، امولسیون را می‌شکند. با آزمایش‌های بیشتر نسبت بهینه امولسیون‌شکن به سیال را تعیین می‌کنیم. قبل از اینکه بتوان انتخابی انجام داد لازم است که چندین سری آزمایش در نسبت‌ها و دماهای مختلف انجام دهیم.

بعد از اتمام آزمایش‌هایی که در بطری‌ها انجام شد دو یا سه تا از بهترین امولسیون‌شکن‌ها انتخاب می‌شوند، بعداً آنها را برای آزمایش‌های میدانی امتحان می‌نمایند تا بهترین امولسیون‌شکن‌ها انتخاب شوند. آزمایش‌ها در سیستم تصفیه (آبگیری) باید در غلظت‌ها، دماهای عملیاتی، زمان‌های ته‌نشینی، درجه اختلاط‌های مختلف و... انجام شوند تا بر اساس آنها با توجه به کارایی و هزینه انتخاب نهایی صورت گیرد.

امولسیون‌شکن بهینه شفاف‌ترین جداسازی آب از نفت را در پایین‌ترین دما، در کمترین غلظت و با کمترین هزینه به ازای هر بشکه تحت فراروش انجام می‌دهد. غلظت لازم برای امولسیون‌شکن نفت بعضی از چاه‌ها حداکثر ۸ گالن به ازای ۱۰۰۰ بشکه حدود ۲۰۰ ppm و حداقل یک گالن در ۵۰۰۰ بشکه حدود ۵۰ ppm می‌باشد. بهترین محدوده برای تزریق ماده شیمیایی بین ۱۰ ppm تا ۶۰ ppm است.

۷- اثر گرما

اعمال گرما بر یک امولسیون بعد از اینکه با یک امولسیون‌شکن مخلوط شد، با کاهش دادن گرانش امولسیون و نیز مخلوط شدن بهتر ماده شیمیایی با امولسیون، کارایی آنرا افزایش می‌دهد. در دماهای بالاتر، واکنش شیمیایی با سرعت بیشتری در سطح تماس آب و نفت روی می‌دهد.

۸- روش‌های مواد شیمیایی

نقطه تزریق ماده شیمیایی امولسیون‌شکن در داخل امولسیون مهم است. ماده شیمیایی باید در داخل امولسیون طوری تزریق و با آن مخلوط شود که در اثر حرارت، پیوستگی و ته‌نشینی در سیستم تصفیه کاملاً در سراسر امولسیون به‌خوبی توزیع شود. مواد شیمیایی

برای عمل امولسیون‌شکن را دارا می‌باشند و در امولسیون‌های با API^o بالا، تمایل به سمت تصفیه بیش از حد دارند.

مشتقات رزینی با جرم مولکولی بالا: مشتقات رزینی با جرم مولکولی بالا تمایل به ترشوندگی قوی و شفاف‌سازی مناسب و مشخصه‌های قطره شدن آب دارند. آنها همیشه در ترکیب با سایر مواد مورد استفاده قرار می‌گیرند.

سولفونات‌ها: سولفونات‌ها کارایی خوبی در ترشوندگی با قطره آب دارند؛ توانایی شفاف‌سازی نفت را دارند و تمایل بسیار کمی به تصفیه بیش از حد دارند، به‌خصوص در امولسیون‌های با جرم مخصوص بالا.

روغن‌های بسپارش شده و استرها: تولید، خواص ویژه‌ای بر روی امولسیون‌های مخصوص دارد. کاربردشان بسیار زیاد نیست و اغلب در ترکیبات با مواد دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرند.

آلکانول آمین‌ها: میعان‌ات آلکانول آمین در برخی از امولسیون‌ها قطره آب را توسعه می‌دهند و ایجاد شفاف‌سازی می‌کنند و برای کارایی بهتر با سایر مواد مخلوط می‌شوند.

فنول‌های اکسی آلکیلات شده: فنول‌های اکسی آلکیلات شده اساساً عامل‌های ترکنده با خواص امولسیون‌شکنی نسبتاً ضعیف هستند و برای اینکه کارایی امولسیون‌شکن بهبود یابد با مواد دیگر مخلوط می‌شوند.

مشتقات پلی آمین: مشتقات پلی آمین مشخصه‌های شفاف‌سازی خوبی تولید می‌کنند و عامل‌های مخلوط شونده خوبی هستند.

هر سیستم تصفیه باید مورد آزمایش و بازرسی قرار گیرد تا مطمئن شویم که مواد شیمیایی مورد استفاده در تصفیه آب که باید دور ریخته شوند با مواد شیمیایی به‌کار رفته برای تصفیه امولسیون نفت تلاقی نکنند. یک ماده شیمیایی نباید با سایر مواد واکنش دهد تا مشکلاتی بروز نکند که نمونه آن پایدارسازی نفت در آب است. سازگاری دو ماده شیمیایی باید با آزمایش‌هایی که در بطری^۱ انجام می‌گیرد مشخص شود. از طرفی برای هر گونه مواد شیمیایی که به سیالات تولید شده اضافه می‌شوند باید آزمایش‌های سازگاری اجرا شود. انتخاب ماده شیمیایی بهینه معمولاً به طریق زیر شروع می‌شود.

یک نمونه کلی از سیال تهیه کرده آن را به داخل چندین بطری

1. bottle test

مقادیر بیشتر ماده شیمیایی به سیستم آگیری گاهی باعث حل این مشکل می‌شود.

برای جلوگیری از بزرگ نمودن واحد تصفیه چندین راه حل وجود دارد. گاهی اوقات می‌توان از یک ماده شیمیایی استفاده کرد که سرعت عمل آن زیاد باشد. اگر بتوان دمای امولسیون را افزایش داد بدون اینکه باعث کاهش قابل توجه حجم و گرانش شود در این صورت امکان دارد که امولسیون سریعتر شکسته شود.

۹- تنظیم کارهای آزمایشگاهی و مراحل آن

۹-۱ چگونه یک امولسیون بسازیم؟

در بین روش‌های متعدد و امکانات موجود، با استفاده از یک ظرف آزمایشگاهی که مجهز به یک همزن مغناطیسی بود برای مدت طولانی عمل اختلاط ادامه یافت. ترکیب امولسیون عبارت بود از نود درصد نفت سفید و ده درصد آب، برای اینکه در آزمایش‌ها امولسیون نسبتاً پایدار داشته باشیم، یک میلی لیتر از یک ماده امولسیون کننده تجاری را به داخل ظرف آزمایشگاه اضافه کردیم، زمان لازم برای داشتن یک امولسیون پایدار حدود بیست و چهار ساعت است. سرعت دوران همزن مغناطیسی در ظرف آزمایشگاهی هزار دور در دقیقه است.

۹-۲ چگونه یک امولسیون شکن بسازیم؟

مطالعات نظری مربوط به ساخت امولسیون شکن‌ها، طیفی از مواد شیمیایی را به ما معرفی کرده که می‌توانند به‌عنوان شکننده امولسیون عمل کنند. امولسیون شکن‌های ساخته شده مخلوطی از چندین مواد شیمیایی هستند که جزء اصلی تشکیل دهنده هر امولسیون شکن در این مطالعه نفتای سنگین آروماتیک است. نفتای سنگین آروماتیک که از محصولات پالایشگاه آبادان است احتمالاً دارای برخی مواد شیمیایی آروماتیک در داخل خود می‌باشد. مولکول‌های آروماتیک سنگین هم تمایل به آب و هم تمایل به نفت دارند. بنا بر این پایداری امولسیون را به تأخیر می‌اندازند. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده که به‌عنوان واکنش دهنده به کار رفتند عبارت‌اند از:

ایزوپروپانول، نفتالین، اتیل بنزن، زایلین.

امولسیون شکن باید به‌طور پیوسته و با حجمی متناسب با حجم امولسیون تزریق شود. در طی به‌هم زدن طولانی نباید امولسیون شکن‌های خاصی در امولسیون وجود داشته باشند زیرا که اثر مفید امولسیون شکن بر اثر تلاطم و به‌هم زدن مصرف می‌شود و در عوض امکان دارد که تبدیل شدن دوباره به امولسیون روی دهد. ایجاد تلاطم، نفوذ امولسیون شکن را از میان امولسیون سرعت می‌دهد، تعداد و همچنین شدت برخورد را با قطرات آب بالا می‌برد. ایجاد تلاطم باید به اندازه کافی طولانی باشد تا باعث شود که مواد شیمیایی خود را به سطح تماس بین نفت خام و تمام قطرات پخش شده آب برساند. اما شدت تلاطم و مدت زمان آن باید طوری کنترل شود که باعث ایجاد امولسیون بیشتر نگردد.

تلاطم یک عامل دینامیکی است که آب را در نفت پخش می‌کند و پیش شرط لازم بر تشکیل امولسیون است. کنترل تلاطم در یک حد متعادل باعث برخورد قطرات پخش شده و نیز پیوستگی آنها می‌شود. معمولاً این تلاطم از طریق جریان عادی سیال در خطوط لوله زمینی، چند راه‌ها و تفکیک کننده‌ها و نیز با توجه به جریان سیال در واحد تصفیه امولسیون ایجاد می‌شود. تغییرات دما برخی از امولسیون‌ها را تحت تأثیر بیشتری قرار می‌دهد. در عمل برای تصفیه یک امولسیون گرم، ماده شیمیایی کمتری در مقایسه با تصفیه یک امولسیون سرد مورد نیاز می‌باشد، که این موضوع تقریباً برای تمام محدوده دما که در میدان نفتی با آن برخورد می‌کنیم مصداق پیدا می‌کند. اما باید متذکر شویم که در دماهای بالا میزان صرفه جویی در مصرف مواد شیمایی جهت شکستن امولسیون بیشتر است.

۸-۱ رابطه مقدار مواد شیمیایی با زمان ته‌نشینی

رابطه بین مقدار صحیح ماده شیمیایی مورد نیاز و مدت ته‌نشینی لازم برای آب و نفت احتمالاً آن رابطه‌ای در آگیری است که بیشترین اشتباه در درک آن برداشت می‌شود. مقدار و نوع ماده شیمیایی اثر معینی بر چگونگی شکستن امولسیون دارد، اما بر سرعت شکستن امولسیون تأثیر ندارد. در نتیجه در مخزن ذخیره بعد از اینکه امولسیون تصفیه شد اگر آب آزاد مشاهده شود اغلب دلالت بر این دارد که فرایند شکستن هنوز ادامه دارد و اینکه زمان کافی به سیستم داده نشده است و دیگر اینکه سیستم از لحاظ ابعاد و اندازه در حد کافی جهت آگیری مقدار مورد نظر نیست. افزودن

۳-۹ میزان کارایی یک امولسیون شکن

کارایی مواد شیمیایی شکننده امولسیون در تجزیه امولسیون‌های آب در نفت به مقدار زیادی تحت تأثیر (نفت / امولسیون شکن) می‌باشد و مقدار امولسیون شکن مصرفی و نیز فرایندهایی که نفت در تماس با امولسیون شکن طی کرده است به شدت آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

خاصیت یک امولسیون شکن رابطه قوی با میزان آب آزاد در محدوده بالا و پایین آن دارد. با افزایش انرژی اختلاط اعمال شده به یک سیال، درجه شکستن امولسیون نیز بالا می‌رود. افزایش شدت جریان و در نتیجه میزان تلاطم و نیز زیاد شدن طول مسیر جریان، شکستن امولسیون را افزایش می‌دهد.

تأثیر درصد وزنی برخی از مواد شیمیایی بر عمل امولسیون شکن:

در آزمایش‌های انجام شده، مشاهده گردید که در بین تمام اجزای تشکیل دهنده امولسیون شکن‌ها برخی از این مواد در جداسازی میزان آب از امولسیون بسیار مهم هستند. آزمایش‌های مربوطه در صد وزنی نفتای آروماتیک سنگین، ایزوپروپانول، نفتالن و زایلن را بر مقدار جداسازی نشان می‌دهد.

با مشاهده نتایج معلوم می‌شود که افزایش نفتای آروماتیک سنگین تأثیر منفی بر مقدار جداسازی دارد که ناشی از مقدار کم آروماتیک موجود در نفتای سنگین است که در آزمایش‌ها از آن استفاده شده است. افزایش درصد وزنی ایزوپروپانول و زایلن در ترکیب امولسیون شکن باعث افزایش ۲۰٪ تا ۳۰٪ در جداسازی آب از امولسیون می‌شود. اما مقدار نفتالن و اتیل بنزن تأثیر کمتری بر عملکرد امولسیون شکن دارد، هر چند با افزایش مقدار نفتالن و اتیل بنزن افزایش کمی در میزان جداسازی آب ایجاد شده است.

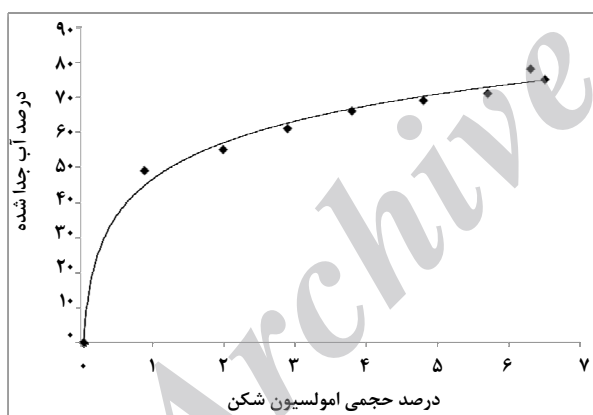
کلیه آزمایش‌های امولسیون شکن‌ها در جداسازی آب از امولسیون‌های آب - نفت سفید به روش زیر انجام گرفت:

به هشت لوله آزمایش بزرگ، هر کدام، ۲۵ میلی لیتر امولسیون اضافه شد. در لوله آزمایش اول جهت ته‌نشینی خودبخود آب، امولسیون شکن اضافه نشد و در لوله‌های آزمایش دیگر به ترتیب ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۲۵، ۱/۵، ۱/۷۵ و ۲ میلی لیتر امولسیون شکن اضافه گردید. بعد از ۲۵ دقیقه در لوله آزمایش اول هیچگونه آبی از امولسیون جدا نشد و این پایداری امولسیون ساخته شده را نشان می‌دهد. آبهای جدا شده در لوله‌های آزمایش دیگر جدا

اندازه شده‌اند. سپس جهت جداسازی بقیه امولسیون‌هایی که نتوانسته‌اند توسط امولسیون شکن جدا شوند آنها را به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ کردیم. در یک امولسیون شکن که شامل نفتای آروماتیک سنگین، ایزوپروپانول، نفتالن و اتیل بنزن بود حد اکثر ۷۸٪ جداسازی آب از امولسیون آب و نفت انجام گرفت. جدول (۱) ترکیب یک امولسیون شکن جهت جداسازی آب از امولسیون آب و نفت را نشان می‌دهد. شکل (۵) درصد آب جدا شده بر اثر درصد حجمی امولسیون شکن مصرف شده را نشان می‌دهد.

جدول ۱- ترکیب یک امولسیون شکن امولسیون (آب- نفت سفید)

درصد وزنی	مواد شیمیایی
۴۰	نفتای آروماتیک سنگین
۳۰	ایزوپروپانول
۱۵	نفتالن
۱۵	اتیل بنزن



شکل ۵- درصد آب جدا شده در اثر درصد حجمی امولسیون شکن

۱۰- بحث و نتیجه

بدون آزمایش عملی پیش بینی محصول یا مخلوطی که بتواند بهترین نتیجه را بر روی یک امولسیون بدهد تقریباً غیر ممکن است. آزمایش‌های خاصی باید بر روی نمونه‌های تازه و خام یعنی امولسیون اکسید نشده و شکسته نشده صورت گیرد. به محض جمع آوری نمونه‌ها در یک میدان تولیدی، باید آزمایش امولسیون شکن‌ها انجام شود. در این مورد، از روش ساده ای بنام آزمایش بطری که

قبلاً ذکر شد به صورت ذیل استفاده می‌شود:

۱. ناپایداری شیمیایی از روش‌های متداول برای ناپایدار کردن امولسیون‌هاست. در ضمن هزینه کل مربوط به اجرا یا تغییر برنامه یک ماده شکننده امولسیون نسبتاً کم است و می‌تواند بدون وقفه انجام شود.
 ۲. شکستن یک امولسیون نیاز به مقداری انرژی دارد. برای انواع امولسیون‌شکن‌ها، مصرف انرژی متغیر است به طوری که برخی از معرفها بدون مصرف انرژی نمی‌توانند یک امولسیون را بشکنند. شکل القاء انرژی به صورت تکان دادن یا دوارن دادن تأثیری ندارد.
 ۳. برای هر امولسیون‌شکن دمایی وجود دارد که در آن دما امولسیون‌شکن بهترین کارایی را دارد.
 ۴. روش آزمایش بطری مطمئن‌ترین روشی است که بر اساس آن می‌توان یک امولسیون‌شکن مناسب را برای امولسیون خاص انتخاب کرد.
 ۵. برای به دست آوردن یک نتیجه مناسب نیاز به زمان کافی اختلاط است که این زمان با توجه به نوع امولسیون‌شکن تغییر می‌کند. برای اینکه فاز آب شفاف شود. حداقل نیاز به یک ساعت زمان می‌باشد. بعد از گذشت سه ساعت، در اکثر آزمایش‌ها افزایش بیشتری در کارایی یک امولسیون‌شکن مشاهده نمی‌شود.
 ۶. افزایش جرم مولکولی و درجه شاخه‌ای شدن، خاصیت تأثیرگذاری امولسیون‌شکن را بهبود می‌بخشد.
 ۷. پایداری امولسیون، نسبت ماده شیمیایی مورد نیاز را تغییر می‌دهد.
 ۸. خواص امولسیون در طول عمر یک چاه نفت ثابت نمی‌ماند. بنابراین آزمایش بطری باید به طور منظم انجام شود تا کاربرد بهینه امولسیون‌شکن و پیشگیری از مواد شیمیایی اضافی تعیین شود.
 ۹. به نظر می‌رسد حداکثر کارایی یک امولسیون‌شکن زمانی است که به طور مساوی در نفت و فاز آبی محلول باشد.
- در سال‌های اخیر میزان آب برداشتی همراه نفت در برخی از مخازن جنوب ایران افزایش یافته است. لذا نیاز شدید به مطالعه و ساخت مواد و فرمول‌بندی امولسیون‌شکن می‌باشد.

۱- دریک بطری مدرج به حجم تقریبی ۲۰۰ ml به مقدار ۱۰۰ ml امولسیون تازه وارد می‌کنیم.

۲- بطری را در حمامی که تقریباً دارای دمای میدان است قرار می‌دهیم.

۳- امولسیون‌شکن را به اندازه مورد نظر اضافه می‌کنیم.

۴- با تکان دادن پی در پی، عمل همزدن در بطری را انجام می‌دهیم.

۵- بطری را مجدداً در حمام قرار داده میزان آب جدا شده را چندین بار می‌خوانیم. در پایان آزمایش شفافیت و تمیزی آب و حضور

لجن، فیلامنت و ابری شدن یادداشت می‌شوند.

وقتی که حجم آب ته‌نشین شده افزایش نشان ندهد، آنالیز نفت برای آب و میزان نمک صورت می‌گیرد.

آزمایش‌ها را با غلظت‌های مختلف امولسیون‌شکن تکرار می‌کنیم تا غلظت بهینه را تعیین کنیم و عملکرد ترکیبات مختلف را ارزیابی نماییم. بعد از انتخاب بهترین ماده شیمیایی آزمایش میدانی بین ۲ تا ۴ هفته انجام می‌شود تا نتایج آزمایش بطری تأیید شود و نیز بهینه‌سازی غلظت محصول تزریقی صورت گیرد تا هزینه تصفیه (آب‌زایی) کاهش یابد.

روش آزمایش بطری علیرغم عدم توانایی در آنالیز مشخصه‌های امولسیون، سریعترین روش برای انتخاب بهترین فرمول‌بندی برای امولسیون می‌باشد.

۱۰-۱ نحوه کاربرد امولسیون‌شکن

معمولاً امولسیون‌شکن‌ها به صورت خالص تزریق می‌شوند. رقیق کردن محصول فقط زمانی ضرورت دارد که سرعت تزریق خیلی کم و کمتر از قابلیت‌های پمپ باشد. نقطه تزریق امولسیون‌شکن‌ها به عوامل مختلف از جمله طبیعت امولسیون و تجهیزات زمین بستگی دارد.

امولسیون‌شکن‌ها را می‌توان به داخل چاه نفت از طریق چند راهه یا خطوط لوله و همچنین از طریق ذخیره‌سازی در مخازن تزریق کرد. دو روش اول از همه بیشتر متداول هستند.

در حال حاضر دامنه اطلاعات در مورد مواد شکننده امولسیون، کم است و نیاز به پژوهش و توسعه در تمام فازها دارد. مطالعات نشان داده‌اند که عوامل مهم برای آزمایش امولسیون‌ها و مواد شکننده امولسیون مطابق ذیل است:

- [1] Kokal, S. "Crude Oil Emulsions", Petroleum Engineering Handbook", Vol. I, pp. 533-570, Saudi Aramco and SPE Production & Facilities, 20(1), 5-13, (2005).
- [2] Johnsen, E.E., Ronningsen, H.P. "Viscosity of water in crude oil emulsions, experimental work and validation of correlations", J. Pet. Sci. Eng. 38, 23-32, (2003).
- [3] Fingas, M., Fieldhouse, B. "Studies on crude oil and petroleum product emulsions", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. 333, 67-81, (2009).
- [4] Becher, P "Emulsions: Theory and Practice", second Ed. "Advances in Chemistry Series" No. 162, Am. Chem. Soc. Washington DC, pp. 25-67, (1992).
- [5] Becher, P "Encyclopedia of Emulsion Technology", Vol. 3, Dekker, New York, pp. 123-176, (1988).
- [6] Mclean, J.D. Kilpatrick, K. "Effects of asphaltene solvency on stability of crude oil emulsions", J. Colloid interface Sci, 189, 242-253, (1997).
- [7] Kilpatrick, P. K., Spiecker, P. M. "Asphaltene Emulsion", SPE Annual Technical Conference, SPE 77497, pp. 707-780, (2002).
- [8] Auflem, I.H. "Influence of Asphaltene Aggregation and pressure on crude oil emulsion stability", A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for Ph.D. Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, , pp. 9-39, (June 2002).
- [9] Spiecker, P.M., Gawrys, K.L., Trail, C.B., Kilpatrick, P.K. "Effects of petroleum resins on asphalete aggregation and water- in- oil emulsion formation", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. 220, 9-27, (2003).
- [10] Kokal, S.L., Al-Juraid, J.I. "Quantification of various factors affecting emulsion stability: water cut, temperature, shear, asphalt content, demulsifier dosage, and mixing different crudes", paper SPE 56641.
- [11] Nour, A.H., Yunus, R.M., Jemaat, Z. "Chemical Demulsification of water-in-crude oil Emulsion", J. Applied Sci., 7(2), 196-201, (2007).
- [12] Jones, T.J. Neustadter, E.L., Wittingham, K.P., 1978. "Water-in crude oil emulsion stability and emulsion destabilization by chemical demulsifiers", J. Cdn. Pet. Tech. April-June, 100-109, (1978).