

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta
za gradbeništvo
in geodezijo



Jamova cesta 2
1000 Ljubljana, Slovenija
<http://www3.fgg.uni-lj.si/>

DRUGG – Digitalni repozitorij UL FGG
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

To je izvirna različica zaključnega dela.

Prosimo, da se pri navajanju sklicujete na bibliografske podatke, kot je navedeno:

Kvočka, D. 2013. Emulzifikacija nafte in izdelava modela EMU. Diplomski naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za gradbeništvo in geodezijo. (mentor Žagar, D.): 64 str.

University
of Ljubljana

Faculty of
Civil and Geodetic
Engineering



Jamova cesta 2
SI – 1000 Ljubljana, Slovenia
<http://www3.fgg.uni-lj.si/en/>

DRUGG – The Digital Repository
<http://drugg.fgg.uni-lj.si/>

This is original version of final thesis.

When citing, please refer to the publisher's bibliographic information as follows:

Kvočka, D. 2013. Emulzifikacija nafte in izdelava modela EMU. B.Sc. Thesis. Ljubljana, University of Ljubljana, Faculty of civil and geodetic engineering. (supervisor Žagar, D.): 64 pp.

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta za
*gradbeništvo in
geodezijo*



Jamova 2
1000 Ljubljana, Slovenija
telefon (01) 47 68 500
faks (01) 42 50 681
fgg@fgg.uni-lj.si

UNIVERZITETNI ŠTUDIJ
GRADBENIŠTVA
HIDROTEHNIČNA SMER

Kandidat:

DAVOR KVOČKA

**EMULZIFIKACIJA NAFTE IN IZDELAVA MODELA
EMU**

Diplomska naloga št.: 3283/HS

**WATER-IN-OIL EMULSIFICATION AND
DEVELOPMENT OF MODEL EMU**

Graduation thesis No.: 3283/HS

Mentor:
doc. dr. Dušan Žagar

Predsednik komisije:
doc. dr. Tomo Cerovšek

Član komisije:
prof. dr. Janez Žmavc

Ljubljana, 22. 02. 2013

Univerza
v Ljubljani

Fakulteta za
*gradbeništvo in
geodezijo*

Jamova 2
1000 Ljubljana, Slovenija
telefon (01) 47 68 500
faks (01) 42 50 681
fgg@fgg.uni-lj.si



STRAN ZA POPRAVKE, ERRATA

Stran z napako	Vrstica z napako	Namesto	Naj bo
-----------------------	-------------------------	----------------	---------------

IZJAVA O AVTORSTVU

Podpisani Davor Kvočka izjavljam, da sem avtor diplomske naloge z naslovom »**Emulzifikacija nafte in izdelava modela EMU**«.

Izjavljam, da je elektronska različica v vsem enaka tiskani različici.

Izjavljam, da dovoljujem objavo elektronske različice v repozitoriju UL FGG.

Ljubljana, 15.2.2013

Davor Kvočka

IZJAVE O PREGLEDU NALOGE

Nalogo so si ogledali naslednji profesorji:

BIBLIOGRAFSKO-DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK

UDK:	519.61/.64:551.35:553.98(043.2)
Avtor:	Davor Kvočka
Mentor:	doc. dr. Dušan Žagar
Naslov:	Emulzifikacija nafte in izdelava modela EMU
Tip dokumenta:	Diplomska naloga – univerzitetni študij
Obseg in oprema:	64 str., 15 sl., 18 en., 1 pril.
Ključne besede:	razlitje nafte, emulzifikacija, numerično modeliranje, stabilnost emulzije, model EMU

Izvleček

Razlitje nafte na morju predstavlja eno izmed največjih nevarnosti za okolje. Takoj po razlitju nafte pride do različnih fizikalnih, kemijskih in bioloških procesov med katerimi je eden izmed najpomembnejših proces emulzifikacije. Emulzificirano nafto je zelo težko čistiti, zato je poznavanje procesa emulzifikacije izjemno pomembno za uspešno odstranjevanje naftnega razlitja. Predpogoj za nastanek emulzije vode v nafti so ustrezni kemični pogoji in zadostna energija valovanja morja. Obnašanje nastale emulzije je odvisno predvsem od njene stabilnosti. Po več kot pol stoletja raziskav so znanstveniki ugotovili, da emulzijo stabilizirajo močni viskozno-elastični asfaltenski filmi, ki se naredijo okoli vodnih kapljic v nafti in da lahko emulzije delimo v štiri razrede stabilnosti: stabilne emulzije, metastabilne emulzije, nestabilne emulzije in neprave emulzije. Vzporedno z razvojem teorije o emulzifikaciji nafte so se razvijali tudi numerični modeli. V tem diplomskem delu je predstavljen razvoj teorije emulzifikacije, razvoj numeričnih modelov v zadnjih nekaj desetletjih in izdelava novega modela EMU. Model EMU temelji na trenutno najsodobnejših enačbah, ki določajo stabilnost in kinetiko emulzije in je prvi model izdelan na Fakulteti za gradbeništvo in geodezijo Univerze v Ljubljani, ki obravnava izključno proces emulzifikacije. Uporaba modela je tudi predstavljena na primeru naftnega razlitja Macondo.

BIBLIOGRAPHIC-DOCUMENTALISTIC INFORMATION

UDC: 519.61/.64:551.35:553.98(043.2)
Author: Davor Kvočka
Supervisor: assist. prof. Dušan Žagar, Ph.D
Title: Water-in-oil emulsification and development of model EMU
Document type: Graduation Thesis – University studies
Scope and tools: 64 p., 15 fig., 18 eq., 1 ann.
Keywords: oil spill, emulsification, numerical modelling, emulsion stability, model EMU

Abstract

Oil-spill at sea represents one of the greatest threats for the environment. Immediately after occurrence of an oil-spill several physical, chemical and biological processes occur, among which the process of emulsification is one of the most important. Emulsified oil is very difficult to clean; therefore, understanding of the emulsification processes is of great importance for successful clean-up. Preconditions for formation of water-in-oil emulsion are adequate chemical conditions and sufficient wave energy. The behaviour of formed emulsion depends mostly on its stability. After more than half a century of research, scientists have concluded that emulsions are stabilized by viscoelastic asphaltene films, which form around water droplets in oil and that emulsions can be divided into four stability classes: stable emulsion, mesostable emulsions, unstable emulsion and entrained water. Numerical models have been developed parallelly with the development of theory of the water-in-oil emulsification. In this work we describe the development of the water-in-oil emulsification theory, the development of the numerical models in the last few decades and the development of the model EMU. The EMU model was developed using most recent equations for prediction of the emulsion stability and emulsion kinetics. It is the first model developed at the Faculty of Civil and Geodetic Engineering of University of Ljubljana dedicated exclusively to the oil emulsification process. We also present the use of the model on the Macondo oil-spill case study.

ZAHVALA

Hvala Dušan za vso pomoč med pisanjem diplomske naloge. Posebna zahvala gre tudi dr. Mervu Fingasuu za vse podatke in strokovna mnenja.

Hvala Žigi, Matiji, Jaki in tudi vsem ostalim, ki so tako ali drugače bili del moje poti od prvega dne študija do zaključka tega diplomskega dela.

Hvala mami in očetu za vso podporo tekom študija.

KAZALO VSEBINE

STRAN ZA POPRAVKE, ERRATA	I
IZJAVA O AVTORSTVU.....	II
IZJAVE O PREGLEDU NALOGE.....	III
BIBLIOGRAFSKO-DOKUMENTACIJSKA STRAN IN IZVLEČEK	IV
BIBLIOGRAPHIC-DOCUMENTALISTIC INFORMATION.....	V
ZAHVALA.....	VI
KAZALO VSEBINE.....	VII
KAZALO SLIK.....	IX
KAZALO PREGLEDNIC	X
1 UVOD.....	1
2 RAZLITJE NAFTE NA MORJU.....	5
2.1 Lastnosti nafte	5
2.2 Značilnosti razlitja nafte na morju	6
2.3 Procesi pri razlitju nafte na morju	7
2.3.1 Izhlapevanje	8
2.3.2 Mehansko širjenje	10
2.3.3 Vertikalna razpršitev	10
2.3.4 Raztapljanje.....	10
2.3.5 Biološka razgradnja.....	11
2.3.6 Sedimentacija	11
2.3.7 Oksidacija.....	11
2.3.8 Odlaganje na obalo.....	12
3 EMULZIFIKACIJA	13
3.1 Definicija pojma emulzija	13
3.2 Razvoj teorije o nastanku emulzije vode v nafti	13
3.3 Stabilnost emulzije vode v nafti	14
3.3.1 Asfalteni kot glavni vir stabilnosti	14

3.3.2	Smole kot glavni vir stabilnosti	15
3.3.3	Voski kot glavni vir stabilnosti.....	15
3.3.4	Fingasove študije stabilnosti.....	16
3.3.4.1	Stabilne emulzije	16
3.3.4.2	Metastabilne emulzije.....	16
3.3.4.3	Nestabilne emulzije	16
3.3.4.4	Neprave emulzije.....	17
3.4	Povzetek znanja o procesu emulzifikacije.....	17
4	MODELIRANJE EMULZIFIKACIJE.....	19
4.1	Mackayeva ocenjevalna tehnika.....	19
4.1.1	Posodobitev Mackaya in Zagorskega	19
4.1.2	Posodobitev Kirsteina in Reddinga	20
4.1.3	Posodobitev Reeda	20
4.2	Modeliranje emulzifikacije po Fingasou	21
4.2.1	Razvoj prvih dveh modelov oz. pristopov.....	21
4.2.2	Razvoj novega regresijskega modela.....	24
4.2.3	Ocena časa nastanka emulzije na morju	30
5	IZDELAVA MODELA EMU.....	31
5.1	Predhodni izračuni korelacij.....	31
5.2	Opis izdelave modela EMU.....	33
6	UPORABA MODELA EMU NA PRIMERU NAFTNEGA RAZLITJA MACONDO	52
7	NOVE METODE MODELIRANJA EMULZIFIKACIJE	55
8	DISKUSIJA.....	56
9	ZAKLJUČKI	58
VIRI	59

KAZALO SLIK

Slika 1: Frakcionirana destilacija	1
Slika 2: Shematski prikaz procesov pri razlitju nafte	7
Slika 3: Časovna odvisnost pomembnosti posameznih procesov pri razlitju nafte	12
Slika 4: Stabilna emulzija (levo) in metastabilna emulzija (desno).....	18
Slika 5: Lastnosti surove nafte – model EMU.....	34
Slika 6: Vrsta nafte - model EMU	34
Slika 7: Transformacija - model EMU	35
Slika 8: Lastnosti emulzije - model EMU	37
Slika 9: Kinetika emulzifikacije - model EMU	40
Slika 10: Meni Datoteka - model EMU.....	40
Slika 11: Meni Natisni - model EMU.....	44
Slika 12: Meni Info - model EMU.....	50
Slika 13: Grafični vmesnik modela EMU	51
Slika 14: Rdečkasto-rjava emulzija okoli naftne ploščadi Deep Water Horizon.....	52
Slika 15: Račun stabilnosti emulzije naftnega razlitja Macondo.....	54

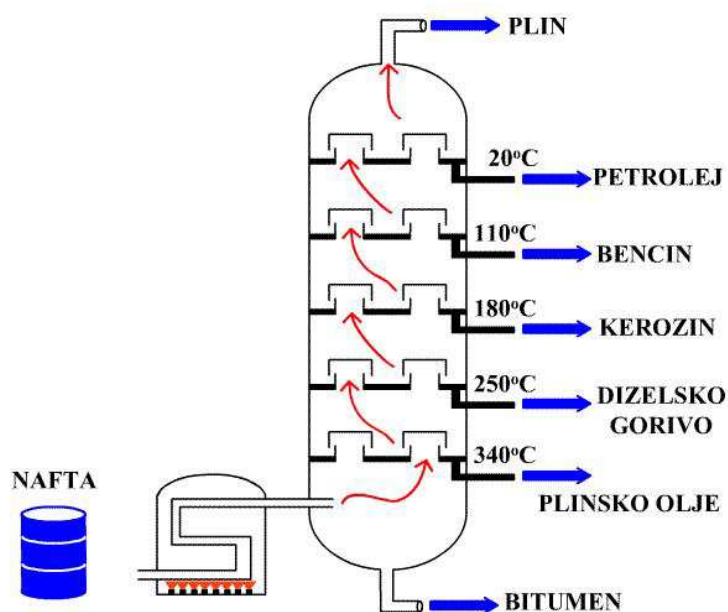
KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Fizikalne lastnosti surove nafte.....	5
Preglednica 2: Lastnosti stabilnostnih razredov emulzije.....	23
Preglednica 3: Korekcijske vrednosti vhodnih podatkov.....	25
Preglednica 4: Rezultati regresijskega procesa.....	26
Preglednica 5: Lastnosti emulzije glede na vrednost stabilnostnega indeksa C	29
Preglednica 6: Vrednosti konstant a in b za posamezen stabilnostni razred.....	30
Preglednica 7: Korelacijski koeficienti - stabilna emulzija.....	31
Preglednica 8: Korelacijski koeficienti - metastabilna emulzija.....	32
Preglednica 9: Korelacijski koeficienti - nepravna emulzija	32

1 UVOD

Poraba energije v svetu neprestano narašča. V zadnjih 40 letih se je končna poraba energije povečala za okoli 80 odstotkov in različne energetske agencije podoben trend napovedujejo tudi za prihodnji dve desetletji. Do leta 2030 se bo poraba energije povečala še za okoli 40 odstotkov, k čemur bodo najbolj pripomogla hitro razvijajoča se gospodarstva, medtem ko se v razvitih državah poraba energije ne bo bistveno spremenila (Povzeto po: http://www.dnevnik.si/objektiv/vec_vsebin/1042512262; pridobljeno 1.5.2012). Med glavnimi viri energije, kljub vztrajnemu povečevanju deleža ostalih virov, še vedno prevladuje nafta.

Nafta je, zaradi svoje visoke energijske gostote, preprostega transporta in relativno velikih zalog, najpomembnejši vir energije že od srede 50. let prejšnjega stoletja. Surova nafta ni uporabna. Iz nafte najprej odstranijo vodo, raztopljene snovi in druge primesi. Osnovne spojine izločijo s pomočjo postopka imenovanega frakcionirana destilacija. Frakcionirana destilacija poteka v visokem stolpu, ki ga imenujemo frakcionirana kolona. Ta je na dnu najbolj vroča, proti vrhu pa vedno hladnejša. Spojine s kratkimi verigami, ki imajo zato tudi najnižja vrelišča, destilirajo prve in dosežejo vrh kolone. Spojine z daljšimi verigami pa imajo višja vrelišča in se zbirajo na najnižjih mestih v koloni. Na ta način dobimo različne skupine spojin, ki jih imenujemo s skupnim imenom frakcije (Povzeto po: <http://www.educa.fmf.uni-lj.si/izodel/sola/2002/di/kandare/7razred/KEMIJA/SNOV/NAFTA/nafta.htm>; pridobljeno 22.5.2012). Proces frakcionirane destilacije je prikazan na Sliki 1.



Slika 1: Frakcionirana destilacija

(Vir: <http://web.sc-celje.si/tomi/seminarske2009/Nafta/robi.html>; pridobljeno 22.5.2012)

Frakcije se potem lahko uporabijo kot:

- **gorivo:** termoelektrarne, steklarne, jeklarne, gospodinjstva, pogon vozil
- **surovina:** detergenti, barvila, laki, gnojila, umetne mase, zdravila, pesticidi
- **izolacijska in hladilna olja:** kabli, transformatorji, rezanje kovin, hlajenje kovin
- **mazalna olja in masti:** kabli, stroji, zavore
- **voski:** sveče, izolacije, papir, maziva
- **bitumenski proizvodi:** izolacije, gradnja cest, strehe, barvila

Največji problem nafte je, kljub visoki energijski vrednosti in množični uporabi, njeno onesnaževanje okolja. Največji delež onesnaževanja okolja z nafto, če odznamemo onesnaževanja ozračja z izgorevanjem goriv, ki povzročajo t.i. efekt tople grede, odpade na nesreče pri samem črpanju in transportu nafte.

Na kopnem večina transporta poteka preko naftovodov, zato je tudi večina nesreč in izpustov nafte povezanih s poškodbami oz. eksplozijami naftovodov. Ena zadnjih se je zgodila konec leta 2011 v Keniji, kjer je iztekajočo nafto zanetil cigaretni ogorek. V eksploziji, ki je sledila, je umrlo 120 ljudi (Povzeto po: <http://www.delo.si/novice/svet/kenija-v-pozaru-naftovoda-umrlo-vec-kot-120-ljudi.html>; pridobljeno 1.5.2012). Na srečo so izpusti nafte iz naftovodov v večini primerov majhni oz. lokalno omejeni, saj se iztekanje nafte lahko hitro opazi in se naftovod lahko zapre dokler se poškodba ne sanira oz. se ne odpravijo njene posledice. Do nesreče lahko pride tudi že na samem črpališču nafte. Največja tovrstna nesreča se je zgodila na črpališču Lakeview Gusher leta 1910, kjer se je v obdobju 18. mesecev v okolico izteklo okoli 1,400,000 m³ surove nafte. Nesreča še vedno velja za največji nenamerni izliv nafte v zgodovini (Povzeto po: http://en.wikipedia.org/wiki/Oil_spill; pridobljeno 5.5.2012). Izjemo med naftnimi razlitji predstavljajo vojna območja, kot denimo Kuvajt leta 1991, kjer je umikajoča se iraška vojska sabotirala 300 naftnih polj iz katerih je nato v okolico izteklo okoli 7,900,000 m³ surove nafte (Povzeto po: http://en.wikipedia.org/wiki/Oil_spills#_Largest_oil_spills; pridobljeno 5.5.2012).

Naftovodi lahko potekajo tudi pod morsko gladino, toda večina transporta vseeno, zaradi visokih stroškov in zahtevnosti gradnje naftovodov pod morsko gladino, poteka preko tankerjev. Tako kot na kopnem lahko tudi na morju do nesreče pride že na samem črpališču. Nazadnje se je to zgodilo v Mehiškem zalivu leta 2010, ko je iz vrtnice črpališča Deepwater Horizon, družbe British Petroleum, v morje izteklo okoli 780,000 m³ nafte (Povzeto po: http://en.wikipedia.org/wiki/Deepwater_Horizon_oil_spill; pridobljeno 22.5.2012).

Večina nesreč se vseeno še vedno zgodi med prevozom nafte po morju. Najbolj znana nesreča se je zgodila leta 1989 ob obali Aljaske, kjer je iz tankerja Exxon Valdez v morje izteklo med 95,000 m³ in 120,000 m³ surove nafte, ki je onesnažila več sto kilometrov obale in povzročila eno največjih ekoloških katastrof (Povzeto po: http://en.wikipedia.org/wiki/Exxon_Valdez_oil_spill; pridobljeno 5.5.2012). Posledice nesreče se čutijo še danes, čeprav je bila nesreča uvrščena šele na 54. mesto največjih razlitij nafte v zgodovini (Povzeto po: http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_oil_spills; pridobljeno 22.5.2012).

Na kopnem lahko pride do razlitja nafte na površju ali pod površjem. Širjenje nafte po površju in pronicanje skozi zemljino je precej bolj komplicirano in nepredvidljivo kot širjenje naftnega madeža na vodi. Hitrost gibanja razlite nafte se razlikuje glede na tip nafte in habitat (urbano okolje, polje, tundra itd.) v katerem je prišlo do razlitja in je odvisna od specifičnih lastnosti zemljine, vlažnosti, naklona pobočja, višine talne vode, poraščenosti z vegetacijo, temperature, pokritosti s snegom in ledom. Glede na vse upoštevajoče faktorje se nato izbere najprimernejši način čiščenja oz. odstranjevanja posledic razlitja nafte. Postopki čiščenja oz. odstranjevanja posledic razlitja nafte na kopnem so podrobneje predstavljeni v literaturi (Fingas, 2001).

Na morju je stanje povsem drugačno. Takoj, ko nafta stopi v stik z vodo pride do procesov, ki vodijo do spremembe fizikalnih in kemijskih lastnosti (viskoznost, gostota, elastični modul itd.) nafte, veter in morski tok pa lahko naftni madež in njegove komponente dokaj hitro razpršita na več sto kvadratnih kilometrov veliko področje. Postopki čiščenja oz. odstranjevanja posledic razlitja nafte na morju so podrobneje predstavljeni v literaturi (Fingas, 2001).

Modeliranje naftnega razlitja na morju se je začelo že v 70. letih prejšnjega stoletja (Xie in sod., 2007). Modeli so po navadi sestavljeni tako, da preko matematičnih formul oz. algoritmov opisujejo obnašanje naftnega madeža (Yapa, 1996). Modeli so v veliko pomoč pri odstranjevanju naftnega madeža, saj nam povedo kam se bo naftni madež širil in kako se bodo njegove lastnosti (površina, debelina itd.) spreminjale s časom. Modele lahko delimo v dve skupini, in sicer poznamo psevdo-komponentne modele in analitične modele. Pri psevdo-komponentnih modelih potrebujemo informacije o sestavi in lastnostih nafte, medtem ko analitični modeli predvidijo, da je vsak tip nafte ena sama komponenta. Načeloma veljajo psevdo-komponentni modeli za bolj natančne (Betancourt in sod., 2005). Danes je v uporabi več modelov, ki predvidevajo obnašanje naftnega madeža na odprtem morju. Najbolj znan model je ADIOS (Lehr in sod., 2002), v uporabi pa so še številni drugi, na primer OSCAR (Aamo in sod., 1997), GULFSPILL (Al-Rabeh in sod., 2002), PISCES (Perkovič in sod., 2008) itd., obstajajo pa tudi modeli za simuliranje naftnega razlitja v rekah (Sayed in sod., 2008).

Na Fakulteti za gradbeništvo in geodezijo Univerze v Ljubljani je bilo prav tako narejenih že več modelov za simulacijo razlitja nafte na morju, kot na primer PT3DM (Širca, 1992) in SIMON (Žagar, 1994), kateremu je leta 1996 sledila nadgradnja z imenom NAFTA. Model NAFTA je bil v okviru diplomske naloge prirejen za OS Windows (Galuf, 2005) in poimenovan kot NAFTA2, eno zadnjih posodobitev pa je doživel leta 2011 in bil poimenovan kot NAFTA3D (Žagar in Četina, 2011). Modeli se ukvarjajo predvsem z advekcijo, disperzijo, mehanskim širjenjem in izhlapevanjem nafte na morju, medtem ko se z zelo pomembnim procesom emulzifikacije ne ukvarja noben izmed naštetih modelov.

Emulzifikacija je ključen proces pri določanju življenjske dobe naftnega madeža in s tem primerne načina odziva pri razlitju nafte (Nordvik, 1995). V procesu emulzifikacije nafte se lahko volumen razlite nafte poveča za 3-krat, viskoznost pa se lahko poveča celo za 1000-krat, kar predstavlja ogromen problem pri čiščenju oz. odstranjevanju razlite nafte. Emulzificirano nafto je zelo težko oz. skoraj nemogoče razpršiti, pobrati s skimerji ali zažgati (Fingas, 2001). Razumevanje procesa emulzifikacije, predvsem stabilnosti emulzije in časa njenega nastanka, je zato ključnega pomena za izbiro ustreznega načina ukrepanja v primeru nesreč. Temu procesu je tudi namenjena tema te diplomske naloge.

V nadaljevanju bodo najprej predstavljene lastnosti nafte, procesi pri razlitju nafte in nato še podrobno sam proces nastanka emulzije oz. emulzifikacija razlite nafte na morju. Sledil bo opis razvoja matematičnih modelov emulzifikacije in opis izdelave modela EMU. Model EMU bo zasnovan na trenutno najsodobnejših enačbah za račun stabilnosti emulzifikacije nafte in kinetike emulzifikacije nafte in bo prvi program izdelan na Fakulteti za gradbeništvo in geodezijo v Ljubljani, ki bo obravnaval samo proces emulzifikacije nafte. Uporaba modela bo tudi prikazana na primeru naftnega razlitja Macondo v Mehiškem zalivu.

2 RAZLITJE NAFTE NA MORJU

2.1 Lastnosti nafte

Surovo nafto lahko v grobem delimo v tri skupine:

- lahka surova nafta
- srednje težka surova nafta
- težka surova nafta

Vrste nafte se med seboj razlikujejo glede na izvor črpanja in po svojih fizikalnih lastnostih, katere vplivajo na sam transport nafte in njeno obnašanje ob morebitnem razlitju (Michel, 1992). Lastnosti so prikazane v Preglednici 1.

Preglednica 1: Fizikalne lastnosti surove nafte (Prirejeno po: Michel, 1992)

LASTNOSTI	LAHKA SUROVA NAFTA	SREDNJE TEŽKA SUROVA NAFTA	TEŽKA SUROVA NAFTA
Število ogljikovih atomov	do 10 atomov	10 do 22 atomov	več kot 22 atomov
Temperatura vrelišča	do 150°C	150 do 400°C	nad 400°C
Izhlapevanje	hitro in popolno	delno	skoraj brez izhlapevanja
Topnost v vodi	visoka	majhna	skoraj netopno
Akutna strupenost	velika	srednje velika	majhna
Možnost tvorbe bioakumulacije	brez	srednje potencialna	potencialna
Ostalo	-večinoma jo sestavljajo alkeni in cikloalkeni, ki imajo relativno majhno topnost	-sestavljajo jo degradirani alkeni -predstavljajo največjo nevarnost za okolje	- potencialna kronična zastrupljenost okolja - dolgotrajna prisotnost v sedimentih

Naslednja pomembna lastnost nafte je viskoznost. Nafta z nizko viskoznostjo se razširja po morski površini hitreje kot nafta, ki ima visoko viskoznost. Upoštevati moramo tudi dejstvo, da nafta postane bolj viskozna pri nižji temperaturi. V tankerju je temperatura pri prevozu nafte okoli 30°C, temperatura morja pa znaša običajno okoli 15°C, zato nafta kmalu po razlitju v morje postane bolj viskozna in se težje razširja (ITOPF, 2002, cit. po Jeglič, 2010).

Nafta vsebuje derivate z različno temperaturo vrelišča. Snovi z nizko temperaturo vrelišča bodo hitreje izhlapevale kot snovi z visoko temperaturo vrelišča. Slednje se bodo zaradi tega dlje zadrževale na morski gladini in se kasneje odložile na obalo. Pomembno vlogo ima tudi temperatura strdišča. Lahko se namreč zgodi, da se po razlitju v morje nafta tako ohladi, da se začne pri temperaturi strdišča strjevati in preneha teči, kar lahko bistveno vpliva na širjenje nafte po morju (ITOPF, 2002, cit. po Jeglič, 2010).

2.2 Značilnosti razlitja nafte na morju

Kakor navaja Michel (1992) se naftna razlitja lahko delijo v 4 skupine oz. tipe, ki se med seboj ločijo po vrsti nafte oz. frakcije, ki se je razlila, in svojih značilnostih.

TIP 1: ZELO LAHKA NAFTA (letalsko gorivo, bencin)

- skoraj popolno izhlapevanje
- visoke koncentracije topnih strupenih snovi
- ni potrebe po kemični razpršitvi po razlitju
- ni potrebe po čiščenju

TIP 2: LAHKA NAFTA (dizel)

- zmerno izhlapevanje (pojavi se ostanki)
- zmerne koncentracije topnih strupenih snovi
- možnost dolgotrajne kontaminacije
- ni potrebe po kemični razpršitvi po razlitju
- čiščenje je lahko zelo učinkovito, če je izvedeno hitro

TIP 3: SREDNJE TEŽKA NAFTA (večina surovih naft)

- ena tretjina izhlapi v roku 24 ur
- maksimalna topnost v vodi med 10 in 100 ppm¹
- kontaminacija je lahko resna in dolgotrajna
- kemična razpršitev je možna v prvih dveh dneh po razlitju
- čiščenje je učinkovito samo, če je izvedeno hitro

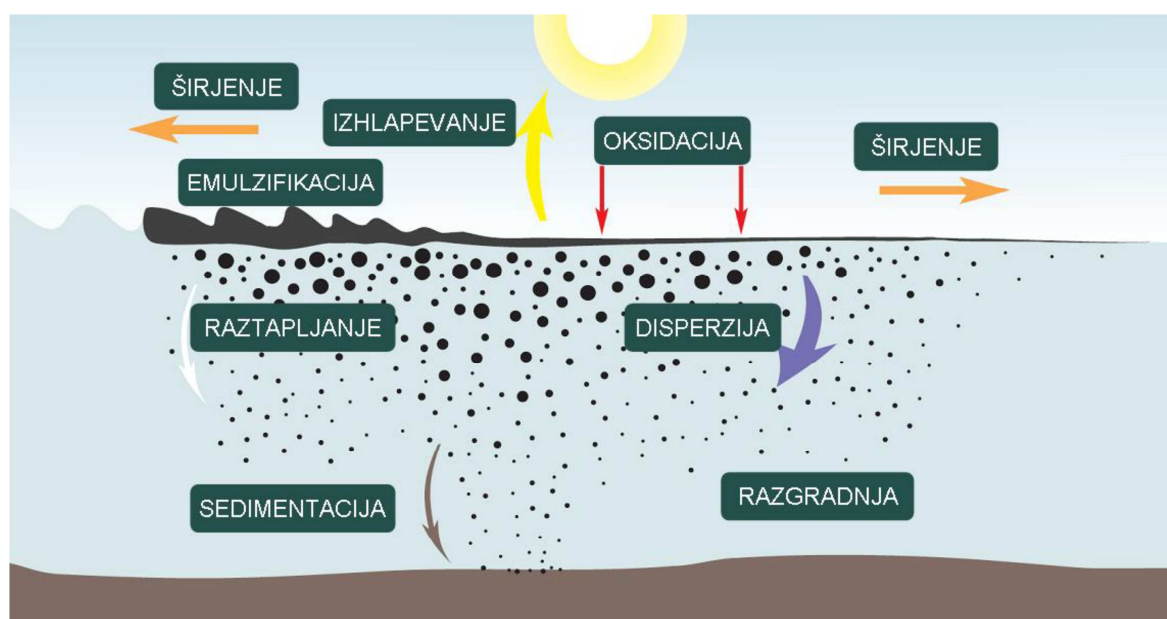
TIP 4: TEŽKA NAFTA (težka surova nafta)

- majhno oz. skoraj nično izhlapevanje
- topnost v vodi je manj kot 10 ppm
- kontaminacija je lahko resna in dolgotrajna
- kemična razpršitev po razlitju je srednje učinkovita
- čiščenje je lahko zelo zahtevno

¹ ppm – part per million (število delcev na milijon delcev)

2.3 Procesi pri razlitju nafte na morju

Naftno razlitje se razdeli na več ločenih naftnih madežev, ki se disipirajo s pomočjo naravnih procesov. Disipacijo naftnega madeža delimo na dva dela, in sicer na biodegradacijo (biološki procesi) in meteorizacijo (fizikalni in kemijski procesi). Delovanje fizikalnih, kemijskih in bioloških procesov pri razlitju nafte je odvisno od tipa razlute nafte oz. frakcije (na primer, kerozin izhlapi zelo hitro, zato čiščenje ni potrebno, medtem ko se parafin disipira zelo počasi in je čiščenje potrebno). Fizikalne lastnosti nafte, kot so gostota, viskoznost itd., pa določajo kako se bo naftni madež obnašal (Betancourt in sod., 2005). Nekateri procesi prevladujejo v prvih urah po razlitju, medtem ko drugi nastopijo po nekaj dneh in začnejo prevladovati šele po nekaj mesecih oz. letih. V prvih nekaj urah so najpomembnejši procesi izhlapevanje, emulzifikacija, mehansko širjenje in vertikalna razpršitev. Proces raztapljanja se prav tako začne takoj po razlitju nafte, toda njegova pomembnost je odvisna od stališča opazovalca. V primeru, da nas zanima samo razgradnja naftnega razlitja je proces skoraj nepomemben, v primeru, da nas zanima biološki vpliv na okolje pa je proces izjemno pomemben, saj so raztopljene komponente nafte lahko zelo strupene in lahko ogrozijo žive organizme v morju. Po nekaj dneh nastopita procesa biološke razgradnje in sedimentacije, ki začneta prevladovati šele po nekaj mesecih in sta lahko prisotna tudi več let. Proces celotnega poteka disipacije je prikazan na Sliki 2, časovna odvisnost pomembnosti posameznih procesov pa na Sliki 3. Razlita nafta lahko povsem potone na morsko dno ali pa doseže obalo in se začne na obalo odlagati. Pri razlitju nafte so v manjši meri prisotni tudi drugi procesi, npr. oksidacija, ki pa nimajo večjega vpliva na obnašanje naftnega madeža. Proces emulzifikacije bo posebej in podrobneje predstavljen v tretjem poglavju.



Slika 2: Shematski prikaz procesov pri razlitju nafte (Jeglič, 2010)

2.3.1 Izhlapevanje

Izhlapevanje je najpomembnejši proces po razlitju lahke nafte, saj najbolj vpliva na spremembo mase razlite nafte (Fingas, 2001). Okoljski faktorji, ki vplivajo na proces izhlapevanja so sledeči:

- spreminjajoča se površina madeža
- hitrost vetra
- razburkanost vodne površine
- temperatura zraka in sončno sevanje

Proces izhlapevanje je tesno povezan s procesom emulzifikacije, saj emulzifikacija drastično upočasni izhlapevanje razlite nafte (Michel, 1992).

Osnovni model za izračun izhlapele nafte je podal Mackay (1980). Proces začne potekati takoj po razlitju in je v okviru Mackayevega modela odvisen od temperature okolice, hitrosti vetra in površine naftnega madeža. Takšen model izhlapevanja nafte temelji na boljše poznanem procesu izhlapevanja vode. Pri izhlapevanju vode se tik nad gladino pojavi mejna plast nasičenega zraka, ki močno upočasni nadaljnje izhlapevanje. Z večanjem hitrosti vetra se mejna plast hitreje odstranjuje in je tako izhlapevanje bolj učinkovito. Podobno izhlapi več vode na enoto časa, če je površina gladine in s tem mejne plasti večja. Fingas in Fieldhouse (2004) sta eksperimentalno dokazala, da je Mackayeva predpostavka napačna. Izkazalo se je, da izhlapevanja nafte ne regulira mejna plast. Posledično jakost izhlapevanja nafte ni odvisna od hitrosti vetra (Fingas in Fieldhouse, 2004, cit. po Jeglič, 2010).

Fingas (2004) je v laboratoriju opazoval kako na hitrost izhlapevanja vplivajo veter, velikost površine naftnega madeža in temperatura. Iz meritev je razvidno, da je izhlapevanje vode močno odvisno od hitrosti vetra. Nasprotno pri bencinu in vrsti ameriške nafte Alberta Sweet Mixed Blend (ASMB) ni opaziti bistvene odvisnosti hitrosti izhlapevanja od hitrosti vetra. Zaključimo lahko, da je izhlapevanje nafte kvečjemu šibko regulirano z mejno plastjo, ker najverjetneje že zelo šibek veter odpravi mejno plast. V naslednjem koraku je bila eksperimentalno preverjena odvisnost hitrosti izhlapevanja od površine naftnega madeža. Iz meritev je bila opazna zelo jasna korelacija med hitrostjo izhlapevanja in maso nafte. Še več, hitrost izhlapevanja je celo premo sorazmerna masi nafte, kar znova pomeni, da pri tem procesu mejna plast ne igra pomembne vloge. Pri premosorazmernosti med hitrostjo izhlapevanja in maso nafte je potrebno biti previden, saj omenjena zveza zagotovo velja le za dovolj majhne debeline naftnih madežev. Iz tega sledi, da izhlapevanje takoj po razlitju še ni tako učinkovito, saj spodnje plasti ne morejo prispevati k izhlapevanju (Fingas in Fieldhouse, 2004, cit. po Jeglič, 2010).

Fingas (2004) je izmeril časovni potek izhlapele snovi (v odstotkih) za približno 200 različnih sestav nafte. Za večino vzorcev je ugotovil, da narašča odstotek izhlapele snovi logaritemsko s časom. Za nekatere vzorce pa odstotek izhlapele snovi narašča korensko s časom. Tako je Fingas (2004) empirične zveze, ki podajajo časovni potek izhlapevanja snovi, podal v preglednici, ki pa ni ravno priročna, saj za vsako vrsto snovi velja drugačna empirična zveza. Avtor je prišel do spoznanja, da so eksperimentalni podatki za časovno odvisnost izhlapevanja korelirani z vrednostjo odstotka destilacije (% D) pri 180°C. Po Fingas (2004) lahko logaritemsko časovno odvisnost zapišemo kot:

$$F = [0,165 \cdot \%D + 0,045(T - 15)] \ln(t), \quad (1)$$

kjer je F odstotek izhlapele nafte, % D vrednost odstotka destilacije pri 180°C, T temperatura nafte v stopinjah Celzijih in t čas v minutah.

Podobno za korensko časovno odvisnost lahko zapišemo:

$$F = [0,0254 \cdot \%D + 0,01(T - 15)]\sqrt{t}, \quad (2)$$

kjer je F odstotek izhlapele nafte, % D vrednost odstotka destilacije pri 180°C, T temperatura nafte v stopinjah Celzijih in t čas v minutah.

Pri tem moramo poudariti, da so destilacijski podatki običajno edini način karakterizacije nafte. Ob tem dejstvu sta enačbi (1) in (2) zelo pomembni, saj za modeliranje izhlapevanja potrebujemo le podatek o odstotku destilacije % D pri 180°C in temperaturo nafte v stopinjah Celzija. Gre za bistveno poenostavitev v primerjavi s starejšimi modeli, kjer je bilo izhlapevanje regulirano z mejno plastjo in smo za opis procesa izhlapevanja potrebovali številne dodatne parametre kot so hitrost vetra, površina madeža, njegova debelina ter stopnja turbulence morja (Jeglič, 2010).

2.3.2 Mehansko širjenje

Takoj po razlitju se nafta začne širiti po vodni površini v velik in tanek madež. Mehansko širjenje je posledica dinamičnega ravnovesja med težnostnimi silami, vztrajnostnimi silami, viskozni silami in silami zaradi površinske napetosti. Hitrost širjenja je odvisna predvsem od volumna razlite nafte, njene viskoznosti in površinske napetosti. Nafta z nizko viskoznostjo se širi hitro in pri tem debelina naftnega madeža hitro upada. Nasprotno se nafta z visoko viskoznostjo ne širi kot celota, ampak razpade na več relativno debelih delov. V primeru, da dosežejo temperaturo strdišča, so lahko madeži debeli več centimetrov. Poleg tega, da se nafta začne zaradi lastne teže širiti po vodni površini, nanjo delujejo tudi veter in morski tokovi, ki povzročijo premikanje in dodatno širjenje naftnega madeža v smeri teh tokov (Jeglič, 2010).

2.3.3 Vertikalna razpršitev

Vertikalna razpršitev je proces, kjer se nafta zaradi vpliva valov in turbulence razcepi na majhne oljne kapljice, ki se ne zadržujejo na gladini, ampak preidejo v zgornje sloje vodnega stolpca. Večji delci lahko ponovno pridejo na površje, kjer se z drugimi delci ponovno združijo v madež ali pa se po vodni površini razlezejo v tanko plast z značilnim mavričnim ali srebrnim sijajem. Vertikalna razpršitev pospešuje raztapljanje in sedimentacijo, turbulenca pa določa premer suspendiranih delcev in njihovo distribucijo. Intenziteta vertikalne razpršitve je odvisna od sestave nafte in stanja morja ter je izrazitejša v nafti z manjšo viskoznostjo. Z izhlapevanjem se viskoznost nafte povečuje, kar posledično zmanjšuje proces vertikalne razpršitve. Z dodajanjem kemikalij je mogoče vertikalno razpršitev umetno povečati, kar omogoča hitrejšo razgradnjo nafte (ITOPF, 2002, cit. po Jeglič, 2010; Betancourt in sod., 2005).

2.3.4 Raztapljanje

Raztapljanje se pojavi takoj po razlitju nafte v morje. Hitrost raztapljanja nafte v vodi je odvisna od temperature vode, sestave nafte, stopnje razpršenosti in turbulence. V vodi se raztapljajo le lažje komponente nafte, ki hkrati tudi hitro izhlapevajo. Proces izhlapevanja je za lažje komponente nafte od 10 do 100 krat hitrejši od procesa raztapljanja, kar pomeni, da raztapljanje ne igra pomembnejše vloge pri odstranjevanju naftnega madeža z gladine morja (ITOPF, 2002, cit. po Jeglič, 2010). Raztapljanje tako predstavlja le 1% izgube mase razlite nafte, toda proces je lahko zelo nevaren za okolje, saj so raztopljene komponente toksične (Betancourt in sod., 2005).

2.3.5 Biološka razgradnja

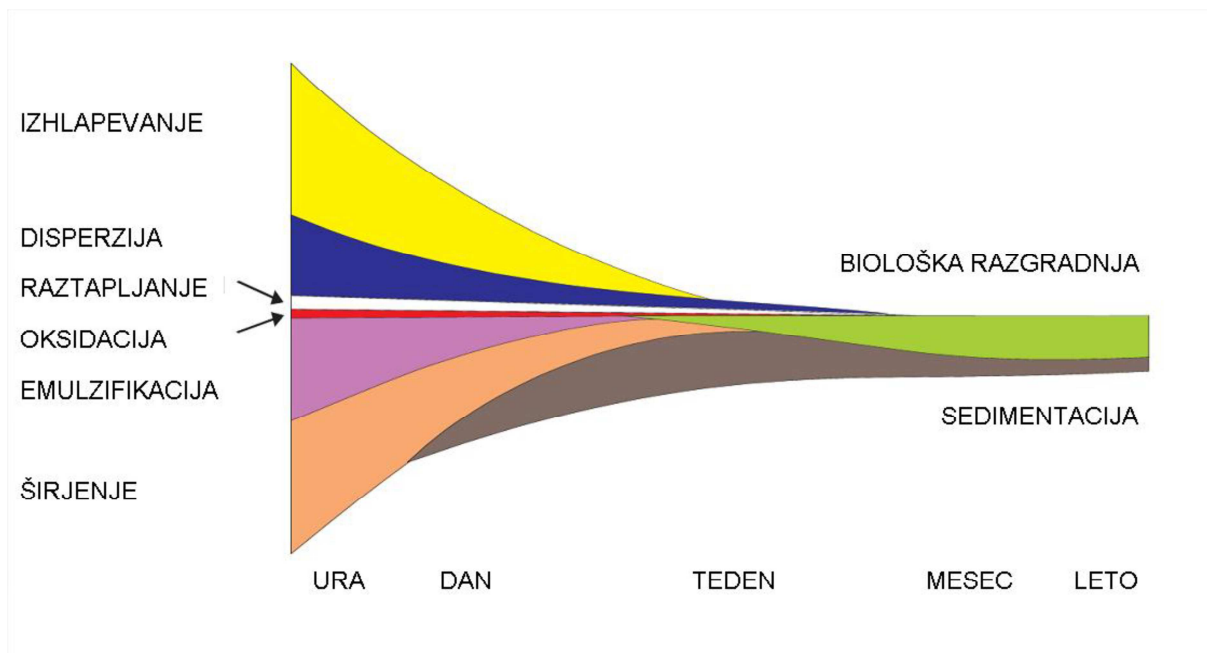
Biološka razgradnja je proces pri katerem mikroorganizmi presnavljajo sestavine v nafti. Med mikroorganizme sodijo bakterije, alge, kvasovke, plesni, gobe in praživali, katerim služi nafta kot vir ogljika in energije. Proces se začne po daljšem času od razlitja nafte v morju in lahko poteka več let. Hitrost razgradnje je odvisna od sestave nafte, prisotnosti kisika, dušika, fosfatov ter temperature. Vsaka vrsta mikroorganizmov je sposobna presnove le določne skupine ogljikovodikov, zato je za učinkovito razgradnjo potreben širok spekter različnih organizmov. Kljub temu, da je v morski vodi prisotno manjše število mikroorganizmov, se njihovo število namnoži v prisotnosti nafte. Razmnoževanje mikroorganizmov se ustavi, ko začne primanjkovati kisika ali hrane. Tako je biološka razgradnja neučinkovita v primeru, ko nafta v procesu sedimentacije potone na morsko dno, saj tam primanjkuje kisika. Podobno se dogaja z nafto, ki se odloži na obalo, saj mikroorganizmi živijo v morski vodi. Tvorba oljnih kapljic pri procesu disperzije pospeši biološko razgradnjo, saj se s tem efektivna površina nafte poveča (ITOPF, 2002, cit. po Jeglič, 2010).

2.3.6 Sedimentacija

Gostota nafte je večinoma manjša od gostote morske vode, zato le redke sestavine nafte potonejo na dno morja. Večina razlite nafte tako plava na površju, razen če se združi s težjimi sedimentnimi ali organskimi delci. Zelo učinkovita je sedimentacija oljnih kapljic, ki so nastale pri procesu disperzije v vodnem stolpcu. Običajno do sedimentacije pride v bližini obale, kjer je v morju prisotnih veliko lebdečih plavin (npr. mivka). Tako so sedimenti, ki so prepojeni z nafto, k sreči že po nekaj letnih ciklih prekriti z novimi plastmi sedimentov, ki so posledica erozije obale. Sedimentacija je mogoča tudi zaradi prehranjevanja zooplanktona z naftnimi delci in posledičnega izločanja (ITOPF, 2002, cit. po Jeglič, 2010).

2.3.7 Oksidacija

Oksidacija je fotokemični proces pod vplivom sončne svetlobe. Pri razlitju nafte v morje, lahko nekateri ogljikovodiki pod vplivom sončne svetlobe sčasoma reagirajo s kisikom v vodotopne produkte, ali pa v produkte, kot je katran, ki so odporni na vse zgoraj opisane procese. Proces oksidacije, tudi v primeru intenzivne sončne svetlobe in tanke plasti naftnega madeža, poteka zelo počasi, pri tem pa se razgradi manj kot promil nafte na dan (ITOPF, 2006, cit. po Jeglič, 2010).



Slika 3: Časovna odvisnost pomembnosti posameznih procesov pri razlitju nafte (Jeglič, 2010)

2.3.8 Odlaganje na obalo

Razlito nafto lahko morskimi tokovi potiskajo proti obali, kjer se razlita nafta nato začne odlagati. Efektivno se količina nafte v naftnem madežu zmanjša, vendar se po določenem času lahko del nafte zaradi tokov in plimovanja ponovno sprosti ter se vrne nazaj v morje, zato je pomembno, da poznamo razpolovni čas, ki meri sposobnost obale, da zadrži nafto. Natančneje, razpolovni čas pove v kolikšnem času se v morje vrne polovica prvotno odložene nafte. Proces ponovnega sproščanja nafte je za različne tipe obale opisal Torgrimson (1980). Na primer, za ravne betonske obale je razpolovni čas reda velikosti ene ure, za peščene obale nekaj dni, medtem ko lahko za skalnati tip obale ta čas presega eno leto. Pri modelu odlaganja nafte na obalo in kasnejšega sproščanja je predpostavljeno eksponentno zmanjševanje količine nafte na obali v odvisnosti od časa. To pomeni, da se po dovolj dolgem času vsa nafta vrne v morje. Na primer, če preteče petkratnik razpolovnega časa ostanejo na obali le še 3% prvotne količine nafte. Pri tem pristopu popolnoma zanemarimo fizikalno-kemijske lastnosti nafte, saj se razpolovni čas nanaša le na tip obale (Wang in sod., 2005, cit. po Jeglič, 2010).

3 EMULZIFIKACIJA

3.1 Definicija pojma emulzija

Emulzija je zmes dveh nemešljivih tekočin, od katerih je ena dispergirana v drugi, v obliki tekočih kapljic in/ali tekočih kristalov. Tekočina, ki se v obliki kapljic porazdeli med drugo tekočino se imenuje notranja faza, obdajajoča tekočina pa zunanja faza. Ena tekočina je hidrofobna (na primer olje), druga pa hidrofilna (običajno voda). Kadar je zunanja faza oljna, imenujemo takšno emulzijo emulzija vode v olju (V/O), v obratnem primeru pa govorimo o emulziji olja v vodi (O/V) (Povzeto po: <http://sl.wikipedia.org/wiki/Emulzija>; pridobljeno 1.5.2012).

3.2 Razvoj teorije o nastanku emulzije vode v nafti

V primeru razlitja nafte na morju govorimo o emulziji vode v nafti. Prvi je proces emulzifikacije, leta 1968, opisal Berridge in takrat tudi izmeril nekatere fizikalne parametre emulzije. V 70. letih prejšnjega stoletja so raziskovalci prišli do sklepa, da do emulzifikacije pride zaradi povečane turbulence vode pri razlitju nafte. Sestava nafte se v tistem času še ni zdela pretirano pomembna. Nekateri so sicer sklepali, da nek določen sestavni del nafte vpliva na nastanek emulzije, toda šele v 80. letih je prišlo do trdnejših zaključkov (Fingas in Fieldhouse, 2006).

Twardus (1980) je v svoji študiji prvi prišel do zaključka, da bi nastanek emulzije lahko bil odvisen od sestave nafte. Bridie in sod. (1980) so podali hipotezo, da asfalteni in voski stabilizirajo emulzijo vode v nafti. Mackay in Zagorski (1981, 1982) sta predstavila hipotezo, da stabilnost emulzije omogoča film, ki preprečuje koalescenco vodnim kapljicam v nafti. Narava samega filma ni bila opisana, toda mnenje je bilo, da ga povzročijo določene snovi v sami nafti. Kasnejše delo je privedlo do zaključka, da so te snovi asfalteni in voski. Delo Mackaya in Zagorskega (1981, 1982) je v naslednjih dveh desetletjih postalo osnova za večino teorij o tvorbi emulzije vode v nafti.

Thingstad in Pengerud (1983) sta opravila poskus s fotooksidacijo in ugotovila, da so fotooksidirane nafte tvorile emulzijo. Nesterova in sod. (1983) so prišli do sklepa, da je nastanek emulzije v močni korelaciji z asfalteni, vsebnostjo katrana in slanostjo vode. Mackay in Nowak (1984) sta odkrila, da imajo emulzije nizko prevodnost in posledično trajajočo oljno fazo. V isti raziskavi je bilo predstavljeno še mnenje, da vodne kaplje stabilizirajo asfalteni, voski ali kombinacija obojega. Desmaison in sod. (1984) so objavili, da je nastanek emulzije povezan z dvema faktorjema, in sicer z izpostavljenostjo fotooksidaciji in količino asfaltenov v nafti. Miyahara (1985) je prišel do zaključka, da je stabilnost emulzije odvisna od sestave nafte.

Zaradi velikega števila teorij so bili raziskovalci in strokovnjaki precej zmedeni glede stabilnosti emulzije, vzroka stabilnosti emulzije in lastnosti emulzije vode v nafti, zato so v naslednjih letih raziskovalci največ pozornosti namenili prav stabilnosti emulzije vode v nafti.

3.3 Stabilnost emulzije vode v nafti

Sjöblom in sod. (1990a, b, 1992a, b) so v študijah objavili, da noben tip nafte ne tvori emulzije, ko se iz nje odstrani aktivna medpovršinska frakcija. Stabilnost emulzije so ocenili na podlagi meritev separacije vode tekom časa. Destabilizacijske študije so pokazale, da je glavni razlog za razpad emulzije ali togost medpovršinskega filma ali reakcije komponent medpovršinskega filma. Friberg (1992) se je pri svoji raziskavi osredotočil na dva dejavnika, in sicer na reološke procese pri emulzifikaciji in mejo med razpršenimi kapljicami. Pokazal je, da povečanje viskoznosti v fazi, ko je nafta še v enem kosu, ne zagotavlja daljše obstojnosti emulzije. Tambe in Sharma (1994) sta predstavila model za stabilnost koloidno stabilizirane emulzije. Pokazala sta, da je učinkovitost koloidnih delcev pri stabilizaciji emulzije odvisna od sposobnosti teh istih delcev, da se lahko nahajajo v ravnovesju v medpovršinskem območju med vodo in nafto. Dodala sta še, da adsorpcija teh istih delcev vpliva tudi na samo reologijo medfaznega območja.

Te in podobne raziskave so potrdile dejstvo, da je stabilnost emulzije odvisna od sestavin nafte. Prevladala je domneva, da gre vzrok stabilnosti iskati med asfalteni, smolami, voski ali interakcijami med temi naftnimi komponentami, zato so se raziskovalci pri nadaljnjem proučevanju stabilnosti osredotočili predvsem na te tri komponente.

3.3.1 Asfalteni kot glavni vir stabilnosti

Mohammed in sod. (1993a,b) so preučevali površinsko napetost surove nafte ter raztopljenost asfaltenov in smol v sami nafti. Prišli so do hipoteze, da nizko razmerje smol proti asfaltenom vodi do bolj stabilne emulzije in obratno. Chaala in sod. (1994) so proučevali flokulacijo in koloidno stabilnost surovih frakcij nafte. Stabilnost so definirali kot razmerje spektralne absorpcije med dnom in vrhom testnega vzorca oz. emulzije. Opazili so tudi vpliv temperature in količine voskov na samo stabilnost emulzije. Urdhal in Sjöblom (1995) sta proučevala stabilizacijo in destabilizacijo emulzije vode v nafti. Ugotovila sta, da so avtohtone, medpovršinsko aktivne komponente v surovih naftah vzrok za stabilizacijo emulzije. Te komponente so asfalteni in smole.

McLean in Kilpatrick (1997a, b) sta predlagala hipotezo, da so asfalteni najučinkovitejši stabilizatorji emulzij, ko se približajo točki nastajanja oborine. Najbolj učinkoviti stabilizatorji naj bi bili tisti, ki so najbolj polarni in zgoščeni. Mouraille in sod. (1998) so proučevali stabilnost emulzije s pomočjo sedimentacijskih testov in jo destabilizirali z visoko napetostjo. Ugotovili so, da so asfalteni najpomembnejši faktor stabilizacije.

Sledila je ena najbolj ključnih raziskav v iskanju vzroka stabilnosti emulzije. Sjöblom in sod. (1999) so s pomočjo dielektrične spektroskopije proučevali emulzije v obdobju nekaj let. Ugotovili so, da so asfalteni glavni stabilizatorji emulzij, toda opaženo je bilo, da zaradi večje mobilnosti smole začasno stabilizirajo emulzijo dokler se asfalteni, ki migrirajo počasneje, ne povežejo v medpovršinskem območju in stabilizirajo emulzijo.

Vander Kloet in sod. (2001) so na podlagi svojih raziskav objavili, da so asfalteni ključni za stabilnost emulzije in da druge snovi, ki so prisotne v surovi nafti, lahko stabilnost samo zmanjšujejo ali povečujejo, vendar same zase ne morejo stabilizirati emulzije. Kilpatrick in Spieker (2001) sta prišla do zaključka, da emulzije stabilizirajo izključno asfalteni.

3.3.2 Smole kot glavni vir stabilnosti

Ronningsen in sod. (1995) so proučevali vpliv staranja nafte na stabilnost emulzije. Nafta je bila izpostavljena zraku in sončni svetlobi. Izkazalo se je, da s preperevanjem nafte emulzija postane bolj stabilna. Domnevali so, da k temu pripomorejo smole v nafti. Midttun in sod. (2000) so s pomočjo dielektrične spektroskopije proučevali vpliv smol na stabilnost emulzije. Ugotovili so, da imajo različne smole različne polarne značilnosti in zato formirajo različno stabilne emulzije. Pri razmerju asfalteni/smole enakemu 1 ali 5:3 se je izkazalo, da smole ustvarijo večjo stabilnost emulzije kot asfalteni. Pri razmerju asfalteni/smole enakemu 1:3 pa so smole zmanjševale stabilnost emulzije. Kilpatrick in Spieker (2001) sta objavila, da je naloga smol raztapljanje asfaltenov v nafti, ki potem lažje stabilizirajo emulzijo.

3.3.3 Voski kot glavni vir stabilnosti

McMahon (1992) je proučeval vpliv voskov na stabilnost emulzije. Ugotovil je, da voski, četudi absorbirajo delež asfaltenov in smole, sami ne morejo stabilizirati emulzije. Voski se zato ne smatrajo kot pomemben faktor pri stabilizaciji emulzije vode v nafti.

3.3.4 Fingasove študije stabilnosti

Fingas in sod. (2002) so v raziskavah prišli do sklepa, da emulzije lahko delimo na štiri razrede oz. oblike stabilnosti, ki temeljijo na podlagi življenjske dobe emulzije, zunanjšega videza, kompleksnega modula in spremembe viskoznosti. Ti razredi oz. oblike so: **stabilna emulzija**, **metastabilna emulzija**, **nestabilna emulzija** in **neprava emulzija**.

3.3.4.1 Stabilne emulzije

Stabilne emulzije so rdečkaste ali rjavkaste poltrdne zmesi, ki vsebujejo okoli 80% vode ob nastanku emulzije. Delež vode ostane enako velik tudi po enem tednu od nastanka emulzije. Stabilne emulzije, v laboratorijskih pogojih, ostanejo stabilne tudi po 4 tednih od nastanka. V dnevu nastanka emulzije se viskoznost poveča za okoli 400 krat, po enem tednu pa je viskoznost povečana za okoli 850 krat glede na začetno vrednost. Povprečne začetne vrednosti, ki so potrebne za nastanek stabilne emulzije, imajo sledeče vrednosti: gostota 0,9 g/mL; viskoznost 300 mPa.s; vsebnost smol 9%; vsebnost asfaltenov 5%; razmerje asfalteni/smole 0,6 (Fingas in Fieldhouse, 2009).

3.3.4.2 Metastabilne emulzije

Metastabilne emulzije so rdečkasto-rjave viskozne tekočine, ki v povprečju vsebujejo okoli 64% vode ob nastanku emulzije in manj kot 30% vode po enem tednu od nastanka emulzije. Metastabilne emulzije običajno razpadejo v roku enega tedna. V dnevu nastanka emulzije se viskoznost poveča za okoli 7 krat, po enem tednu pa je viskoznost povečana samo še za okoli 5 krat glede na začetno vrednost. Povprečne začetne vrednosti, ki so potrebne za nastanek metastabilne emulzije, imajo sledeče vrednosti: gostota 0,9 g/mL; viskoznost 1300 mPa.s; vsebnost smol 16%; vsebnost asfaltenov 8%; razmerje asfalteni/smole 0,5 (Fingas in Fieldhouse, 2009).

3.3.4.3 Nestabilne emulzije

Za nestabilne emulzije je značilno, da ne vsebujejo večjega deleža vode; če že vsebujejo večji del vode, ga nikoli ne zadržijo za dalj časa. Začetne vrednosti, ki so potrebne za nastanek nestabilne emulzije, se gibljejo v precej širšem območju kot pri ostalih treh tipih. Na primer, začetna vrednost viskoznosti je lahko zelo visoka ali pa zelo nizka. Nestabilne emulzije običajno tvorijo lahka goriva, npr. dizel, zelo viskozne nafte in vremensko preperle surove nafte (Fingas in Fieldhouse, 2009).

3.3.4.4 Neprave emulzije

Neprave emulzije so črnkaste viskozne tekočine, ki v povprečju vsebujejo okoli 45% vode ob nastanku emulzije in manj kot 28% vode po enem tednu od nastanka emulzije. V dnevu nastanka emulzije se viskoznost poveča za okoli 2 krat, vrednost pa ostane enaka tudi po enem tednu od nastanka emulzije. Povprečne začetne vrednosti, ki so potrebne za nastanek neprave emulzije, imajo sledeče vrednosti: gostota 0,97 g/mL; viskoznost 60000 mPa.s; vsebnost smol 18%; vsebnost asfaltenov 12%; razmerje asfalteni/smole 0,75 (Fingas in Fieldhouse, 2009).

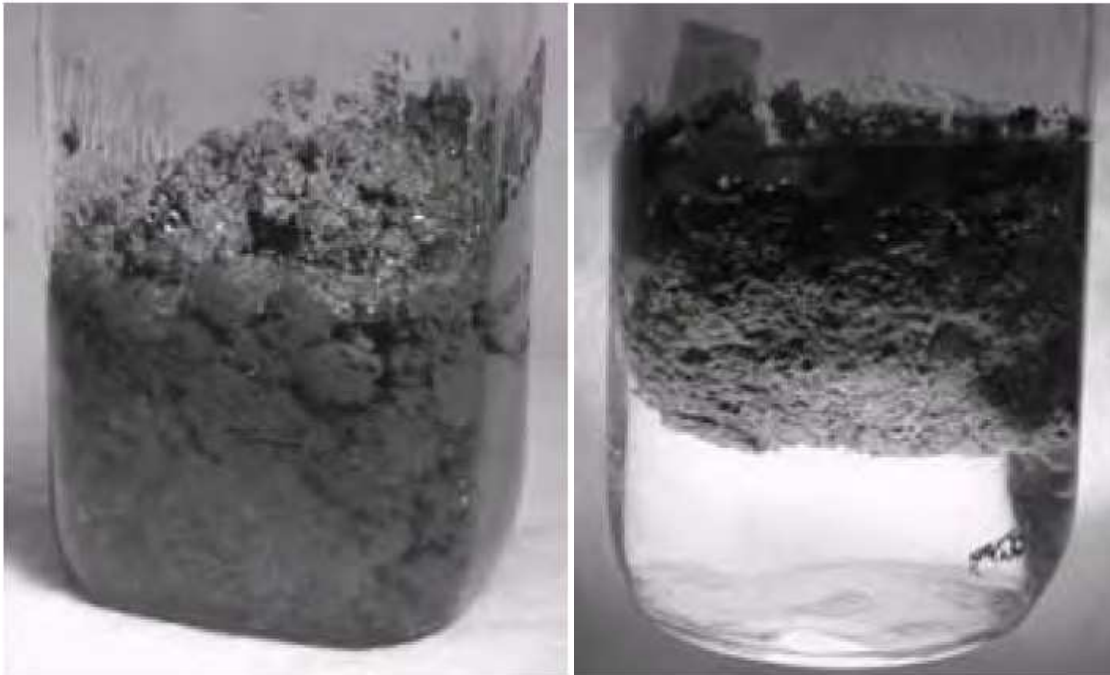
3.4 Povzetek znanja o procesu emulzifikacije

Teorije o stabilnosti emulzije so se razvijale preko več desetletij. Tehnični razvoj in napredek sta omogočila oblikovanje in razvoj novih vrst znanstvenih aparatov in procesov, ki so jih uporabili tudi za proučevanje stabilnosti emulzije. Za proučevanje stabilnosti so se uporabljale, na primer, dielektrična spektroskopija, nuklearna magnetna resonanca, atomska mikroskopija, razne akustične metode, optične metode itd.. Proučevale so se predvsem reološke lastnosti emulzije, medfazne lastnosti emulzije in fizikalne lastnosti emulzije kot so, na primer, struktura vodnih kapelj v emulziji, dinamika in termodinamika emulzije, vpliv same vrste nafte na nastanek emulzije in vpliv dodajanja emulzifikatorjev v nastajajočo emulzijo (Fingas in Fieldhouse, 2006).

Predpogoj za nastanek emulzije vode v nafti so ustrezni kemični pogoji in zadostna energija morja (Fingas in Fieldhouse, 2006). Na emulzifikacijo vpliva kemična sestava nafte, ki določa količino, velikost, sestavo in lastnosti omočevanja asfaltenov, smol in voskov; te komponente stabilizirajo emulzijo. Za uspešno emulzifikacijo morajo biti asfalteni, smole in voski med seboj v ustreznem razmerju. Asfalteni sami lahko stabilizirajo emulzijo, same smole lahko emulzijo samo začasno stabilizirajo, medtem ko sami voski ne morejo stabilizirati emulzije. Najstabilnejše emulzije so dosežene pri interakciji prej omenjenih komponent (Bobra in sod., 1992).

Iz dosedanjih raziskav lahko izluščimo osnovni princip stabilizacije emulzije. Emulzijo stabilizirajo močni viskozno-elastični asfaltenski filmi, ki se naredijo okoli vodnih kapljic v nafti. Hitro migrirajoče smole prve tvorijo emulzijo, ki pa ni stabilna. Emulzijo stabilizirajo samo začasno do prihoda počasneje migrirajočih asfaltenov, ki nato emulzijo trajno stabilizirajo (Fingas in Fieldhouse, 2009). Asfalteni so tako najpomembnejši dejavnik pri stabilizaciji emulzije, medtem ko smole in voski služijo predvsem kot pomoč asfaltenu pri stabiliziranju emulzije (Fingas in Fieldhouse, 2006).

Preperevanje razlite nafte prav tako vpliva na stabilnost emulzije. Preperevanje pospešuje vključevanje asfaltenov v proces emulzifikacije, kar pospeši sam proces emulzifikacije (Bobra in sod.,1992). S preperevanjem iz nafte izhlapijo ogljikovodiki in aromatične komponente nafte, poveča se viskoznost, oksidacija in fotooksidacija sprožita proizvodnjo bolj polarnih komponent nafte (Fingas in Fieldhouse, 2004). Vse omenjene spremembe oz. procesi povečujejo stabilnost emulzije.



Slika 4: Stabilna emulzija (levo) in metastabilna emulzija (desno) (Wang in sod., 2003)

4 MODELIRANJE EMULZIFIKACIJE

Že zelo zgodnje teorije o emulzifikaciji vode v nafti so bile prenesene v modelne enačbe. V zgodnjih teorijah je veljala predpostavka, da se nastanek emulzije lahko opiše z diferencialno enačbo prvega reda, ki se jo lahko aproksimira z logaritemsko oz. eksponentno krivuljo. Ta predpostavka se je nato uporabljala v večini matematičnih modelov, ki so opisovali proces emulzifikacije, čeprav ni bila v skladu z znanjem kako do nastanka emulzije sploh pride. Večina zgodnjih modelov, ki so opisovali emulzifikacijo, je temeljila na Mackayevi ocenjevalni tehniki (Fingas in Fieldhouse, 2009).

4.1 Mackayeva ocenjevalna tehnika

Mackay (1980) je predlagal naslednjo generično enačbo za določevanje vsebnosti vsrkane vode:

$$\Delta W = K_a(U + 1)^2 \cdot (1 - K_b \cdot W)\Delta t, \quad (3)$$

kjer je ΔW delež vsebnosti vsrkane vode, W frakcijska vsebnost vode, K_a empirična konstanta, U hitrost vetra v km/h, K_b konstanta z vrednostjo približno 1,33 in Δt časovni korak. Vrednost konstante K_a oz. postopek določanja vrednosti konstante ni podan, zato je enačba za praktično rabo neuporabna.

Enačba predvideva, da večina naft emulzijo formira hitro ob velikih hitrostih vetra, zato so nadaljnji uporabniki enačbo prilagajali s spreminjanjem konstant v enačbi ali z rahlimi spremembami oblike same enačbe.

4.1.1 Posodobitev Mackaya in Zagorskega

Mackay in Zagorski (1982) sta predlagala dve zvezi za predvidevanje nastanka emulzije. Prvič, stabilnost bi se lahko predvidela po enačbi:

$$S = x_a \cdot y_a \cdot \exp[K_{a0}(1 - x_a - x_w)^2 + K_{aw} \cdot x_w^2] \exp[-0,04(T - 293)], \quad (4)$$

kjer je S indeks stabilnosti, x_a delež asfaltenov, y_a aktivnost asfaltenov, K_{a0} konstanta z vrednostjo 3,3, x_w delež voskov, K_{aw} konstanta z vrednostjo 200 pri temperaturi 273 Kelvinov in T temperatura v Kelvinih. Vrednosti konstante K_{aw} za temperature različne od 273 Kelvinov oz. postopek določanja vrednosti konstante ni podan, zato je enačba za praktično rabo neuporabna.

Drugič, vsebnost vsrkane vode je bila določena kot:

$$\Delta W_T = \Delta W_L + \Delta W_S = \Delta T [k_f - k_1 \cdot W_1], \quad (5)$$

kjer je ΔW_T celotna sprememba deleža vode, ΔW_L sprememba deleža vode za velike kaplje, ΔW_S sprememba deleža vode za majhne kaplje, ΔT čas, k_f konstanta formacije, k_1 konstanta formacije velikih kapelj in W_1 delež velikih kapelj.

4.1.2 Posodobitev Kirsteina in Reddinga

Kirstein in Redding (1988) sta uporabila variacijo Mackayeve enačbe in jo zapisala kot:

$$(1 - k_2 \cdot W) \exp \frac{-2,5W}{1-k_1 \cdot W} = \exp(-k_5 \cdot k_3 \cdot t), \quad (6)$$

kjer je k_2 konstanta enaka inverzu maksimalne teže vode v mešanici, W težnostni delež vode v mešanici, k_1 Mooneyeva konstanta z vrednostjo 0,62-0,65, k_5 konstanta povečanja emulzifikacije s preperevanjem, k_3 konstanta enaka funkciji hitrosti vetra v vozlih in t čas v dnevih.

Sprememba viskoznosti je bila podana kot:

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp \frac{2,5W}{1-k_1 \cdot W}, \quad (7)$$

kjer je μ končna viskoznost, μ_0 začetna viskoznost nafte, W težnostni delež vode v mešanici in k_1 Mooneyeva konstanta z vrednostjo 0,62-0,65.

4.1.3 Posodobitev Reeda

Reed (1989) je uporabil Mackayevo enačbo v seriji različnih modelov. Konstante so bile prilagojene tako, da so se ujemale z terenskimi meritvami. Predlagal je naslednjo enačbo:

$$\frac{dF_{wc}}{dt} = 2 \cdot 10^{-5} (W + 1)^2 \left(1 - \frac{F_{wc}}{C_3}\right), \quad (8)$$

kjer je $\frac{dF_{wc}}{dt}$ delež vključitve vode, F_{wc} delež vode v nafti, W hitrost vetra v m/s in C_3 konstanta surove nafte z vrednostjo 0,7.

Viskoznost emulzije je bila predpostavljena po variaciji Mooneyeve enačbe:

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp\left(\frac{2,5F_{wc}}{1-0,65F_{wc}}\right), \quad (9)$$

kjer je μ viskoznost mešanice, μ_0 začetna viskoznost nafte in F_{wc} delež vode v nafti.

Vpliv izhlapevanja na spremembo viskoznosti je bil opisan kot:

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp(C_4 \cdot F_{evap}), \quad (10)$$

kjer je μ viskoznost mešanice, μ_0 začetna viskoznost nafte, C_4 konstanta z vrednostjo 1 za lahka goriva in 10 za težka goriva in F_{evap} delež, ki je izhlapel iz mešanice.

4.2 Modeliranje emulzifikacije po Fingas

Vsi prejšnji modeli so temeljili na Mackayevi enačbi, ki je bila razvita pred intenzivnejšim raziskovanjem same fizike stabilnosti emulzije. Po teh modelih se večina vrst nafte obnaša podobno in vse zajemajo veliko vode, kar pa se ne dogaja pri dejanskih razlitjih nafte v naravi. Fingas in sod. (2002) so v svojih raziskavah ugotovili, da lahko emulzije delimo v 4 razrede oz. oblike stabilnosti; to so **stabilna emulzija**, **metastabilna emulzija**, **nestabilna emulzija** in **neprava emulzija**. Prisotnost različnih oblik emulzije nakazuje na dejstvo, da preprosta enačba prvega reda ni zadosti za predvidevanje obnašanja in nastanka emulzije na morju. Prav tako se kinetičnim lastnostim nastanka emulzije na morju in ostalim modelnim podatkom v preteklosti ni posvečalo dovolj pozornosti (Fingas in Fieldhouse, 2009; Fingas, 2010). V luči teh neznank in pomanjkljivosti sta Fingas in Fieldhouse opravila množico meritev in opazovanj ter predstavila nove modele za določanje stabilnosti emulzije, ki temeljijo izključno na empiričnih podatkih.

4.2.1 Razvoj prvih dveh modelov oz. pristopov

Za obdelavo zbranih empiričnih podatkov sta bila naprej razvita dva modela oz. pristopa modeliranja emulzije. Pri **prvem modelu** oz. pristopu se je zbrane fizične podatke krivoljno prilagodilo stabilnostnemu indeksu, ki je enak razmerju kompleksnega modula emulzije proti začetni viskoznosti nafte. Iz vrednosti stabilnostnega faktorja se je nato določil stabilnostni razred (Fingas in Fieldhouse, 2009).

Zbrani podatki so bili uporabljeni za razvoj specifičnih modelnih enačb. Korelacije posameznih parametrov so bile izvedene v seriji različnih modelov z uporabo programa DataFit (Oakland Engineering). Proces se je izpeljal v dveh korakih, ker program DataFit ne more izračunati matematičnih funkcij, ki vsebujejo več kot dve spremenljivki, saj je na voljo preveč možnih rešitev. To je pomenilo, da so se funkcije, kot npr. linearna, kvadratna, logaritemska, računale v dveh korakih in se nato v presledkih uporabljale za razvoj matematičnega modela emulzifikacije (Fingas in Fieldhouse, 2004, 2009).

Pri **drugem modelu** oz. pristopu se razred stabilnosti določi neposredno iz samih podatkov. Naprej so se korelirali vsi razpoložljivi parametri. Regresijski koeficienti se optimizirajo s prilagoditvijo kriterija razreda z začetne vrednosti 1 na 4. Nato se te vrednosti razreda preračunavajo toliko časa dokler se ne doseže relativno stacionarna vrednost razreda. Rezultirajoče vrednosti so sledeče: 0,608 za stabilni razred, 0,686 za nepravni razred, 0,657 za metastabilni razred in 0,674 za nestabilni razred. Vhodni podatki so bili gostota, viskoznost, nasičeni ogljikovodiki, smole, asfalteni, razmerje asfalteni/smole in vsebnost aromатов (Fingas in Fieldhouse, 2009).

Sledi druga transformacija, kjer se podatki prilagodijo v eno samo naraščajočo ali padajočo funkcijo. Večina parametrov ima optimalno vrednost v odnosu na razred, to je, parametri imajo maksimalno vrednost v odnosu na razred. Po popravku se regresijski koeficient poveča. Vrednosti pred vrhom funkcije se aritmetično pretvorijo v vrednosti za vrhom funkcije in tako oblikujejo eno naraščajočo ali padajočo funkcijo. Optimalno vrednost manipulacije se določi po principu poskusa in napake, začenši s predpostavljenim maksimumom prve korelacije. Aritmetika je bila sledeča:

- če je začetna vrednost manjša od maksimalne vrednosti potem je prilagojena vrednost enaka razliki maksimalne vrednosti in začetne vrednosti;
- če je začetna vrednost večja od maksimalne vrednosti potem je prilagojena vrednost enaka razliki začetne vrednosti in maksimalne vrednosti

Vrednosti so se prav tako prilagajale s principom poskusa in napake, vse dokler se ni dosegel maksimalni regresijski koeficient za celoten model (Fingas in Fieldhouse, 2004).

Vrednosti druge transformacije so se nato korelirale s pomočjo programa DataFit (Oakland Engineering) in podale več možnih modelov. Najboljši model je bil tisti, ki je vseboval samo štiri parametre: **gostoto, viskoznost, delež smol in delež asfaltenov**. Regresijski koeficient deleža aromатов, voskov in razmerja asfalteni/smole je imel premajhno vrednost, da bi se lahko uporabili v modelu oz. imel kakršen koli večji vpliv na model (Fingas in Fieldhouse, 2009).

Za predvidenje nastanka emulzije je potrebno vhodne podatke najprej transformirati:

- **GOSTOTA [g/mL]:** če je vrednost gostote nafte manj kot 0,97, potem je parameter gostote enak razliki vrednosti 0,97 in vrednosti gostote nafte; če je vrednost gostote nafte več kot 0,97, potem je parameter gostote enak razliki vrednosti gostote nafte in vrednosti 0,97
- **VISKOZNOST [mPa.s]:** vzame se vrednost naravnega logaritma viskoznosti nafte; če je vrednost naravnega logaritma viskoznosti manj kot 8,7, potem je parameter viskoznosti enak razliki vrednosti 8,7 in vrednosti naravnega logaritma viskoznosti nafte; če je vrednost naravnega logaritma viskoznosti več kot 8,7, potem je parameter viskoznosti enak razliki vrednosti naravnega logaritma viskoznosti nafte in vrednosti 8,7
- **DELEŽ SMOL [%]:** če je delež smol v nafti enak 0 se za parameter izbere vrednost 20; če je vrednost deleža smol v nafti manjša od 5,4, potem je parameter deleža smol enak razliki vrednosti 5,4 in deleža smol v nafti; če je vrednost deleža smol v nafti večja od 5,4, potem je parameter deleža smol enak razliki deleža smol v nafti in vrednosti 5,4
- **DELEŽ ASFALTENOV [%]:** če je delež asfaltenov v nafti enak 0, se za parameter izbere vrednost 30; če je vrednost deleža asfaltenov v nafti manjša od 12, potem je parameter deleža asfaltenov enak razliki vrednosti 12 in deleža asfaltenov v nafti; če je vrednost deleža asfaltenov v nafti večja od 12, potem je parameter deleža asfaltenov enak razliki deleža asfaltenov v nafti in vrednosti 12

Razred stabilnosti se nato izračuna po naslednji enačbi:

$$RAZRED = 0,738 - 0,197 \cdot Dt - 0,0126 \cdot Vt - 0,0007 \cdot Rt - 0,00358 \cdot At, \quad (11)$$

kjer je Dt parameter gostote, Vt parameter viskoznosti, Rt parameter deleža smol in At parameter deleža asfaltenov (Fingas in Fieldhouse, 2005).

S pomočjo Preglednice 2 lahko predvidimo delež zajete vode v nafti in viskoznost emulzije.

Preglednica 2: Lastnosti stabilnostnih razredov emulzije (Prirejeno po: Fingas in Fieldhouse, 2006)

RAZRED STABILNOSTI EMULZIJE	IZRAČUNANA VREDNOST PO ENAČBI (11)	VSEBNOST VODE [%]	VEČKRATNIK POVEČAVE VISKOZNOSTI
NESTABILNA	manj kot 0,615	6	1,5
METASTABILNA	med 0,615 in 0,66	67	45
STABILNA	več kot 0,66	74	1500
NEPRAVA*	med 0,64 in 0,72	44	4

* gostota več kot 0,96 g/mL in viskoznost več kot 10 000 mPa.s

4.2.2 Razvoj novega regresijskega modela

Prva dva modela sta uporabljala vnaprej predpisano vrednost za določen tip emulzije vode v nafti, ki je nato bila regresirana z začetnimi vrednostmi surove nafte. Funkcionalno razmerje (kvadrat, logaritem itd.) odnosa začetnih vrednostih surove nafte je bilo prav tako določeno vnaprej in se je nato koreliralo z več-parametrično linearno metodo. Razvoj novega modela so omogočile študije stabilnosti emulzije, ki so privedle do definiranja stabilnostnega indeksa, katerega se je nato lahko uporabilo kot ciljno vrednost za korelacijo parametrov (Fingas in Fieldhouse, 2009).

Namreč, v študiji, ki sta jo opravila Fingas in Fieldhouse (2009), so se iskali parametri stabilnosti za katere bi lahko rekli, da so vsak zase pokazatelj nekega razreda stabilnosti. Ugotovila sta, da lahko vsi ti parametri skupaj tvorijo nek indeks po katerem bi se lahko med seboj ločili razredi stabilnosti emulzije vode v nafti. En indeks stabilnosti je bilo razmerje med kompleksnim modulom emulzije in začetne viskoznosti nafte; poimenovali so ga stabilnost A. Drugi indeks stabilnosti, ki je bil poimenovan stabilnost B, je bilo razmerje elastičnega modula prvega dne nastanka emulzije in začetne viskoznosti nafte. Najboljši indeks, ki je pokazatelj stabilnosti razreda oz. na podlagi katerega se razredi med seboj najbolje ločijo, je bil indeks poimenovan kot stabilnost C, ki je enak naravnemu logaritmu produkta stabilnosti A in stabilnosti B. Novi regresijski model temelji prav na izračunu stabilnosti C. Pri novem modelu je bil direktno uporabljen več-regresijski program, ki je obravnaval več različnih funkcionalnih transformacij vhodnih podatkov. Ostale spremembe, glede na starejše programe, so bile izvedene še z avtomatizacijo transformacij z uporabo prilagoditve maksimalnih vrednosti (iskali so rahlo drugačne vrednosti glede na prejšnje vrednosti), z novim naborom podatkov in z vključitvijo dodatnih funkcionalnih parametrov v končno enačbo (Fingas, 2010).

Najprej je potrebna transformacija, kjer se podatki prilagodijo v eno samo naraščajočo ali padajočo funkcijo. Večina parametrov ima optimalno vrednost v odnosu na razred, to je, parametri imajo maksimalno vrednost v odnosu na razred. Po popravku se regresijski koeficient poveča. Vrednosti pred vrhom funkcije se aritmetično pretvorijo v vrednosti za vrhom funkcije in tako oblikujejo eno naraščajočo ali padajočo funkcijo. Optimalna vrednost manipulacije so določili z uporabo maksimalne vrednosti funkcije in ne več s principom poskusa in napake. Začeli so s predpostavljenim maksimumom prve korelacije. Aritmetika je bila sledeča:

- če je začetna vrednost manjša od maksimalne vrednosti potem je prilagojena vrednost enaka razliki maksimalne vrednosti in začetne vrednosti;
- če je začetna vrednost večja od maksimalne vrednosti potem je prilagojena vrednost enaka razliki začetne vrednosti in maksimalne vrednosti

Prejšnji razvoj modelov je pokazal, da so matematične transformacije nujne za doseganje čim boljših korelacij (Fingas in Fieldhouse, 2009). Vrednosti transformacij so prikazane v Preglednici 3.

Preglednica 3: Korekcijske vrednosti vhodnih podatkov (Prirejeno po: Fingas in Fieldhouse, 2009)

VHODNI PODATEK	OBLIKA TRANSFORMACIJE	KOREKCIJSKA VREDNOST
Gostota	eksponentna	2,5
Viskoznost	naravna logaritemska	5,8
Nasičeni ogljikovodiki	standardna %	45
Smole	standardna %	10
Asfalteni	standardna %	4
Razmerje asfalteni/smole	standardna	0,6

Po transformaciji vhodnih vrednostih novi model direktno prilagodi več-parametrično linearno enačbo podanim podatkom. Izbira funkcije je odvisna od korelacije stabilnostne funkcije in podatkov, kjer so se potem najbolj primerne funkcije, npr. kvadratna, logaritemska itd., vključile v nadaljnji regresijski proces. Nadaljnja matematična analiza je precej podobna Gaussovi porazdelitveni regresijski tehniki (Araki in sod., 2008) in je podrobneje opisana v literaturi (Fingas in Fieldhouse, 2009). Z uporabo te tehnike so določili šest optimalnih vhodnih parametrov: **eksponentno vrednost gostote, logaritemsko (ln) vrednost viskoznosti, delež nasičenih ogljikovodikov v nafti, delež smol v nafti v procentih, delež asfaltenov v nafti v procentih in razmerje asfalteni/smole**. S temi šestimi parametri dobimo na razpolago 30 možnih vhodnih kombinacij (Fingas in Fieldhouse, 2009).

S programom DataFit (Oakland Engineering) se lahko naenkrat računa največ 20 kombinacij. Pomembnost posameznega parametra za model se je preverjala s **t-testom** in verjetnostjo **Prob(t)**.

T-test je razmerje predvidene vrednosti parametra glede na predvideno vrednost standardne deviacije. Večja kot je vrednost t-testa, bolj pomemben je parameter za regresijski model. Uporablja se kot statistični test z namenom ugotovitve ali je vrednost parametra enaka 0. V primeru, da je vrednost parametra enaka 0, se parametra ne uporabi v enačbi. Prob(t) je verjetnost, ki pove ali se parameter lahko izpusti iz modela, ne da bi se pri tem vplivalo na samo natančnost modela. Na primer, če je vrednost Prob(t) enaka 0,95 to pomeni, da obstaja 95% verjetnost, da je dejanska vrednost parametra enaka 0. V tem primeru se parameter potem lahko izpusti iz modela brez vpliva na samo natančnost regresije. Vrednosti pri katerih je bil faktor Prob(t) večji kot 0,9 so se izločile iz procesa, vse dokler se vsi ostali parametri niso dali izračunati naenkrat. Po dvajsetih regresijah so prišli do modela, ki je imel regresijski koeficient (r^2) enak 0,75. Izkazalo se je, da je ta model tudi najbolj optimalen.

Dobljena vrednost regresijskega koeficienta je bila precej visoka, saj je treba upoštevati veliko verjetnost možnih napak (Fingas in Fieldhouse, 2009; Fingas, 2010). Statistika novega modela je prikazana v Preglednici 4.

Preglednica 4: Rezultati regresijskega procesa (Prirejeno po: Fingas in Fieldhouse, 2012)

Spremenljivka	Vrednost	Standardna napaka	t-test	Prob(t)	Vhodna spremenljivka	Uporabljena funkcija
a	0,0126	0,0884979	0,1425058	0,88694	nasičeni ogljikovodiki	
b	-1,4900	0,4794662	-3,107765	0,00239	smole	
c	-12,6108	12,342752	-1,02172	0,30914	A/S*	
d	-0,0727	0,0183018	-3,973093	0,00013	ln viskoznosti	kubična
e	0,0019	0,0009297	2,0759919	0,0402	smole	kubična
f	0,00016	0,0007318	0,2193577	0,82677	asfalteni	kubična
g	-4,2316	14,213637	-0,297717	0,76648	A/S	kubična
h	-0,5918	0,7673133	-0,771334	0,44215	ln viskoznosti	naravna logaritemska
i	1,5920	1,0260337	1,5516535	0,12359	smole	naravna logaritemska
j	4,0275	2,5338275	1,5895106	0,11479	A/S	naravna logaritemska
k	3,728E-26	2,909E-26	1,2813983	0,20272	ln viskoznosti	exp. kvadratna
l	1,2068	7,0239297	0,1718108	0,8639	A/S	exp. kvadratna
m	0,0224	0,0140832	1,5902204	0,11463	exp gostote	log ₁₀ /kvadratna
n	0,1101	0,1329365	0,8282092	0,40933	A/S	log ₁₀ /kvadratna
o	17,8166	8,6022672	2,071147	0,04066	konstanta	

* razmerje asfalteni/smole

Vhodne parametre je potrebno najprej transformirati v eno naraščajočo ali padajočo funkcijo, in sicer:

- **GOSTOTA [g/mL]:** vzamemo eksponentno vrednost gostote nafte; če je eksponentna vrednost gostote nafte manj kot 2,5, potem je parameter gostote enak razliki vrednosti 2,5 in eksponentni vrednosti gostote nafte; če je eksponentna vrednost gostote nafte več kot 2,5, potem je parameter gostote enak razliki eksponentne vrednosti gostote nafte in vrednosti 2,5
- **VISKOZNOST [mPa.s]:** vzamemo vrednost naravnega logaritma viskoznosti nafte; če je vrednost naravnega logaritma viskoznosti manj kot 5,8, potem je parameter viskoznosti enak razliki vrednosti 5,8 in vrednosti naravnega logaritma viskoznosti nafte; če je vrednost naravnega logaritma viskoznosti več kot 5,8, potem je parameter viskoznosti enak razliki vrednosti naravnega logaritma viskoznosti nafte in vrednosti 5,8
- **DELEŽ NASIČENIH OGLJIKOVODIKOV:** če je vrednost deleža nasičenih ogljikovodikov v nafti manjša od 45, potem je parameter deleža nasičenih ogljikovodikov enak razliki vrednosti 45 in deleža nasičenih ogljikovodikov v nafti; če je vrednost deleža nasičenih ogljikovodikov v nafti večja od 45, potem je parameter deleža nasičenih ogljikovodikov enak razliki deleža nasičenih ogljikovodikov v nafti in vrednosti 45
- **DELEŽ SMOL [%]:** če je delež smol v nafti enak 0 se za parameter izbere vrednost 20; če je vrednost deleža smol v nafti manjši od 10, potem je parameter deleža smol enak razliki vrednosti 10 in deleža smol v nafti; če je vrednost deleža smol v nafti večja od 10, potem je parameter deleža smol enak razliki deleža smol v nafti in vrednosti 10
- **DELEŽ ASFALTENOV [%]:** če je delež asfaltenov v nafti enak 0, se za parameter izbere vrednost 20; če je vrednost deleža asfaltenov v nafti manjša od 4, potem je parameter deleža asfaltenov enak razliki vrednosti 4 in deleža asfaltenov v nafti; če je vrednost deleža asfaltenov v nafti večja od 4, potem je parameter deleža asfaltenov enak razliki deleža asfaltenov v nafti in vrednosti 4
- **RAZMERJE ASFALTENI/SMOLE:** razmerje je enako kvocientu deleža asfaltenov v surovi nafti, izraženega v odstotkih, in deleža smol v surovi nafti, izraženega v odstotkih; če je razmerje asfalteni/smole v surovi nafti manjše od 0,6 potem je parameter razmerja asfalteni/smole enako razliki vrednosti 0,6 in razmerja asfalteni/smole v surovi nafti; če je razmerje asfalteni/smole v surovi nafti večje od 0,6 potem je parameter razmerja asfalteni/smole enako razliki razmerja asfalteni/smole v surovi nafti in vrednosti 0,6

Stabilnostni indeks C, oz. stabilnost C, se nato izračuna po naslednji enačbi:

$$\begin{aligned}
 \text{Stabilnost } C = & 17,8166 + 0,0126 \cdot St - 1,49 \cdot Rt - 12,6108 \cdot \frac{A}{Rt} - 0,0727 \cdot Vt^3 + 0,0019 \cdot \\
 & Rt^3 + 0,00016 \cdot At^3 - 4,2316 \cdot \left(\frac{A}{Rt}\right)^3 - 0,5918 \cdot \ln Vt + 1,592 \cdot \ln Rt + \\
 & 4,0257 \cdot \ln \frac{A}{R} + 3,72 \cdot 10^{-26} \cdot \exp Vt^2 + 1,2068 \cdot \exp \left(\frac{A}{Rt}\right)^2 + 0,0224 \cdot \\
 & \frac{\log \exp Dt}{Dt^2} + 0,1101 \cdot \frac{\log \exp \left(\frac{A}{Rt}\right)}{\left(\frac{A}{Rt}\right)^2}, \quad (12)
 \end{aligned}$$

kjer je St parameter deleža nasičenih ogljikovodikov, Rt parameter deleža smol, $\frac{A}{Rt}$ parameter razmerja asfalteni/smole, Vt^3 tretja potenca parametra viskoznosti, Rt^3 tretja potenca parametra deleža smol, At^3 tretja potenca parametra deleža asfaltenov, $\left(\frac{A}{Rt}\right)^3$ tretja potenca parametra razmerja asfalteni/smole, $\ln Vt$ naravni logaritem parametra viskoznosti, $\ln Rt$ naravni logaritem parametra deleža smol, $\ln \frac{A}{R}$ naravni logaritem parametra razmerja asfalteni proti smolam, $\exp Vt^2$ je eksponentna vrednost druge potence parametra viskoznosti, $\exp \left(\frac{A}{Rt}\right)^2$ eksponentna vrednost druge potence parametra razmerja asfalteni/smole, $\frac{\log \exp Dt}{Dt^2}$ kvocijent logaritma (z osnovo 10) eksponentne vrednosti parametra gostote in druge potence parametra gostote in $\frac{\log \exp \left(\frac{A}{Rt}\right)}{\left(\frac{A}{Rt}\right)^2}$ kvocijent logaritma (z osnovo 10) eksponentne vrednosti parametra razmerja asfalteni/smole in druge potence parametra razmerja asfalteni/smole (Fingas, 2010; Fingas in Fieldhouse, 2012).

Stabilnost C se lahko izračuna tudi na podlagi meritev lastnosti emulzije vode v nafti. Tedaj se osnovna (nepopravljena) vrednost stabilnosti C izračuna kot:

$$X_{pr} = \frac{\text{kompleksni modul}}{\text{začetna viskoznost nafte}} \cdot \frac{\text{elastični modul prvega dne nastanka emulzije}}{\text{začetna viskoznost nafte}}, \quad (13)$$

Popravljen vrednost stabilnosti C pa je enaka:

$$\text{Stabilnost } C = \frac{\ln(X_{pr} \cdot X_{pr})}{10000}, \quad (14)$$

kjer je \ln naravni logaritem in X_{pr} vrednost izračunana po enačbi (13).

Stabilnost C lahko izračunamo še kot:

$$Stabilnost\ C = \frac{\ln(Stabilnost\ A \cdot Stabilnost\ B)^2}{10^{11}}, \quad (15)$$

kjer je \ln naravni logaritem, $Stabilnost\ A$ vrednost enaka razmerju med kompleksnim modulom emulzije in začetne viskoznosti nafte in $Stabilnost\ B$ vrednost enaka razmerju elastičnega modula prvega dne nastanka emulzije in začetne viskoznosti nafte (Fingas, 2010).

Vrednosti stabilnosti C izračunane po enačbi (12), ki določajo razred stabilnosti, so podane v Preglednici 5.

Preglednica 5: Lastnosti emulzije glede na vrednost stabilnostnega indeksa C (Prirejeno po: Fingas in Fieldhouse, 2012)

IZRAČUNANA VREDNOST STABILNOSTI C		OSTALI POGOJI	RAZRED STABILNOSTI	NAPAKA [%]
MIN.	MAX.			
4	29	/	stabilna emulzija	0
-10	5	/	metastabilna emulzija	9
-20	3	gostota* > 0,94; viskoznost** > 6000	neprava emulzija	7
-4	-18	gostota < 0,85 ali > 1; viskoznost < 100 ali > 800000; asfalteni ali smole < 1%	nestabilna emulzija	10

*gostota v g/mL, ** viskoznost v mPa.s

Iz tabele je razvidno, da je odstotek napake manjši pri bolj stabilnih emulzijah in večji pri manj stabilnih emulzijah. Odstopanje je bilo opaženo že pri starejših modelih (Fingas in Fieldhouse, 2004, 2005). Verjetni razlogi za odstopanje so (Fingas in Fieldhouse, 2009):

- nestabilne emulzije so po navadi sestavljene iz treh različni tipov nafte: lahke nafte, ki ima zelo majhen delež asfaltenov ali smol; zelo težke nafte, ki ima tako veliko viskoznost, da ne zajema vode; nafte, ki ima nepravo razmerje asfaltenov proti smolam. Težko je vse lastnosti matematično povezati v eno skupino
- nafti so dodani zaviralci emulzifikacije, kar zelo oteži predvideno dogajanje pri procesu emulzifikacije, saj parametri zavajajo regresijski proces modela
- obstaja veliko različnih vrst asfaltenov med katerimi eni tvorijo veliko bolj stabilne emulzije kot drugi

4.2.3 Ocena časa nastanka emulzije na morju

Fingas (2010) se je v svojih raziskavah posvetil tudi sami kinetiki nastanka emulzije. Kinetične študije so pokazale, da se stabilne in nepravne emulzije formirajo dokaj hitro, v roku nekaj minut. Podatki, ki so bili zbrani v študiji, posredujejo informacije o času nastanka emulzije in višini valov. Za čas nastanka emulzije se vzame čas pri katerem se razvije 75% maksimalne predvidene stabilnosti emulzije. Sam postopek testiranja in opravljanja meritev je opisan v literaturi (Fingas in sod., 2002). S pomočjo regresijskega procesa in velikega števila podatkov je nastala enačba, s katero lahko ocenimo čas nastanka emulzije. Čas nastanka lahko ocenimo za stabilne emulzije, metastabilne emulzije in nepravne emulzije, medtem ko za nestabilne emulzije enačba ne velja, saj sta njihovo nastajanje in stabilnost lahko zelo nepredvidljiva. Enačba je zapisana v obliki:

$$y = a + b/x^{1,5}, \quad (16)$$

kjer je y čas nastanka emulzije v minutah, x višina valov v centimetrih, a konstanta, katere vrednost je odvisna od stabilnosti emulzije, in b konstanta, katere vrednost je odvisna od stabilnosti emulzije (Fingas in Fieldhouse, 2005). Vrednosti konstant so podane v Preglednici 6.

Preglednica 6: Vrednosti konstant a in b za posamezen stabilnostni razred (Prirejeno po: Fingas, 2010)

STABILNOST EMULZIJE	VREDNOST KONSTANTE a	VREDNOST KONSTANTE b	VREDNOST REGRESIJSKEGA KOEFIČIENTA
STABILNA	27,1	7520	0,51
METASTABILNA	47	49100	0,95
NEPRAVA	30,8	18300	0,94

5 IZDELAVA MODELA EMU

5.1 Predhodni izračuni korelacij

Pred pričetkom izdelave modela EMU smo izračunali več korelacij med lastnostmi nafte in lastnostmi emulzije. Namen računa korelacij je bilo predvsem iskanje zveze med povečanjem viskoznosti in ostalimi lastnostmi nafte oz. emulzije. Viskoznost razlite nafte najbolj vpliva na lastnosti širjenja naftnega madeža, saj bolj ko je nafta viskozna težje se širi in obratno. Z morebitno ugotovitvijo oz. določitvijo zveze, ki bi opisovala za kolikokrat se bo povečala viskoznosti, bi bilo mogoče model EMU navezati oz. dograditi v druge modele razlitja, npr. NAFTA3D (Žagar in Četina, 2011), ki se ukvarjajo predvsem z mehanskimi procesi širjenja nafte.

Fingas in Fieldhouse (2012) sta izmerila lastnosti nastale emulzije za okoli 150 različnih tipov oz. vrst nafte. Izmerjene lastnosti emulzij za nafte, ki tvorijo stabilne, metastabilne in neprave emulzije so podane v Prilogah A, B in C. Na podlagi izmerjenih vrednosti smo izračunali korelacije med posameznimi parametri nafte in stabilnostjo emulzije ter lastnostmi nafte in viskoznostjo 24 ur stare emulzije. Vrednosti korelacijskih koeficientov so prikazane v Preglednici 7, 8 in 9.

Preglednica 7: Korelacijski koeficienti - stabilna emulzija

KORELACIJA	KOEFICIENT KORELACIJE
Izhlapevanje nafte in delež vode	-0,50
Delež vode in stabilnost emulzije	0,81
Izhlapevanje in stabilnost emulzije	-0,22
Gostota in stabilnost emulzije	-0,62
Viskoznost* in stabilnost emulzije	-0,57
Delež vode in viskoznost**	0,43
Viskoznost* in viskoznost**	-0,10
Gostota in viskoznost**	-0,47
Izhlapevanje nafte in viskoznost**	-0,32
Nasičeni ogljikovodiki in viskoznost**	0,10
Asfaltini in viskoznost**	0,38
Smole in viskoznost**	0,47
A/R razmerje in viskoznost**	0,49

* začetna viskoznost nafte

**viskoznost emulzije 24 ur po nastanku

Preglednica 8: Korelacijski koeficienti - metastabilna emulzija

KORELACIJA	KOEFICIENT KORELACIJE
Izhlapevanje nafte in delež vode	-0,50
Delež vode in stabilnost emulzije	0,81
Izhlapevanje in stabilnost emulzije	-0,22
Gostota in stabilnost emulzije	-0,62
Viskoznost* in stabilnost emulzije	-0,57
Delež vode in viskoznost**	0,38
Viskoznost* in viskoznost**	0,01
Gostota in viskoznost**	0,04
Izhlapevanje nafte in viskoznost**	-0,23
Nasičeni ogljikovodiki in viskoznost**	-0,17
Asfalti in viskoznost**	0,21
Smole in viskoznost**	0,18
A/R razmerje in viskoznost**	0,22

* začetna viskoznost nafte

**viskoznost emulzije 24 ur po nastanku

Preglednica 9: Korelacijski koeficienti - nepravna emulzija

KORELACIJA	KOEFICIENT KORELACIJE
Izhlapevanje nafte in delež vode	0,07
Delež vode in stabilnost emulzije	0,70
Izhlapevanje in stabilnost emulzije	0,33
Gostota in stabilnost emulzije	-0,68
Viskoznost* in stabilnost emulzije	-0,37
Delež vode in viskoznost**	0,30
Viskoznost* in viskoznost**	0,89
Gostota in viskoznost**	0,30
Izhlapevanje nafte in viskoznost**	0,57
Nasičeni ogljikovodiki in viskoznost**	-0,21
Asfalti in viskoznost**	0,37
Smole in viskoznost**	0,02
A/R razmerje in viskoznost**	0,19

* začetna viskoznost nafte

**viskoznost emulzije 24 ur po nastanku

Račun korelacij je ponovno potrdil dejstvo, da so lastnosti emulzije precej specifične od razreda stabilnosti do razreda stabilnosti in je skoraj nemogoče najti enostavno zvezo s pomočjo katere bi lahko z gotovostjo trdili kako se bo določena lastnost nafte spreminjala s procesom emulzifikacije. Še posebej to velja za spremembo viskoznosti. Že hiter pogled na viskoznost emulzije v Prilogi A nam pove, da se faktor povečanja viskoznosti močno razlikuje že od tipa nafte do tipa nafte v istem razredu stabilnosti. Na spremembo viskoznosti verjetno najbolj vplivajo začetne lastnosti nafte, poleg njih pa verjetno še izhlapevanje nafte in delež vode v emulziji. Iz podanih meritev bi lahko vzeli samo povprečne vrednosti viskoznosti za posamezen razred stabilnosti in z njimi operirali naprej, toda že po nekaj izračunanih primerih se izkaže, da upoštevanje principa povprečne vrednosti ne daje zanesljivih rezultatov. Obstaja kar nekaj enačb, npr. enačbe (7), (9) in (10), in tudi nekaj modelov, npr. model Varlamova (2001), ki sicer predvidijo spremembo viskoznosti, toda vse temeljijo na Mooneyevi enačbi (1951), ki pa je odvisna od drugih lastnosti emulzije (npr. deleža vode v emulziji) za katere pa spet ne obstajajo natančne zveze za določitev njihovih vrednosti in je poznavanje njihove vrednosti še vedno odvisno od domnev ali meritev. Za določitev zveze, ki bi natančno podala viskoznost emulzije, bi bilo potrebno opraviti veliko število meritev in izračunov, zato nadaljnje iskanje zveze prepuščamo drugim raziskovalcem in znanstvenikom.

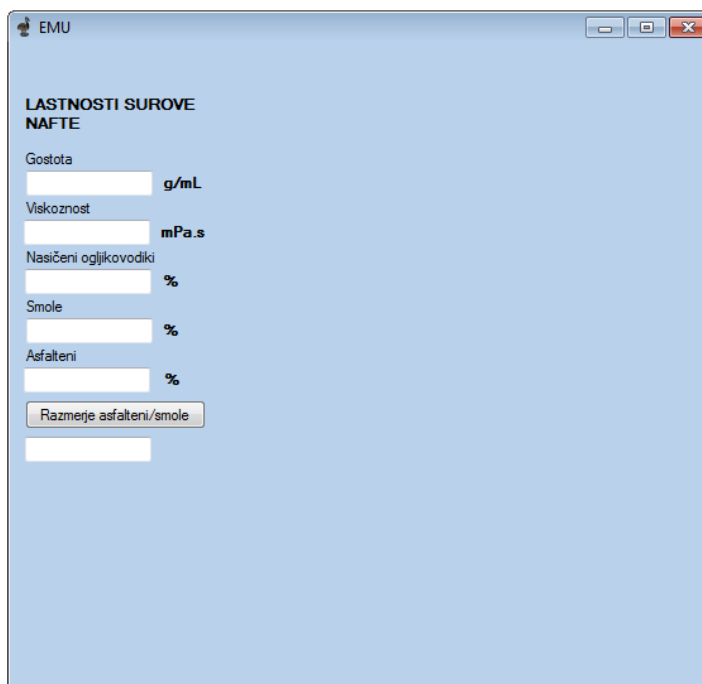
5.2 Opis izdelave modela EMU

Model EMU smo izdelali v okviru diplomske naloge in s pomočjo programske opreme Microsoft Visual Studio 2005. Model je napisan v programskem jeziku VB.NET. Model predvidi razred stabilnosti emulzije in čas nastanka emulzije, prav tako pa omogoča shranjevanje in tiskanje izračunov ter vsebuje krajšo razlago vseh ključnih vhodnih podatkov, transformacij in uporabljenih enačb.

Temeljna enačba modela je enačba (12), zato je tudi grafični vmesnik zasnovan na podlagi potrebnih vhodnih podatkov za enačbo (12). Najprej smo postavili šest polj za vnos lastnosti nafte, in sicer vrednosti za **gostoto nafte, viskoznost nafte, delež nasičenih maščobnih kislin v nafti, delež smol v nafti in delež asfaltenov v nafti**. Zadnje polje, t.j. šesto polje, v tem sklopu je bilo namenjeno za vrednost razmerja asfalteni/smole. S pritiskom na gumb *asfalteni/smole* se razmerje izračuna in izpiše v polju pod gumbom *asfalteni/smole*. Algoritem je v programu podan takole:

```
If Val(Smole) = 0 Then asfalteni / smole = 0  
If Val(Smole) > 0 Then asfalteni / smole = Math.Round(Val(Asfalteni) / Val(Smole), 2)
```

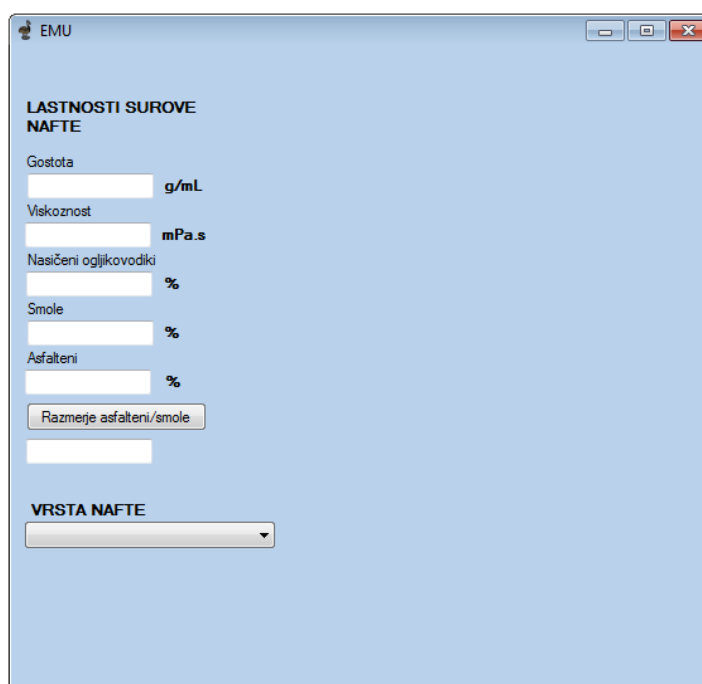
Del grafičnega vmesnika, ki je poimenovan *LASTNOSTI SUROVE NAFTE* je prikazan na Sliki 5.



The screenshot shows a software window titled "EMU" with a light blue background. The main heading is "LASTNOSTI SUROVE NAFTE". Below this, there are several input fields with labels and units: "Gostota" (Density) in g/mL, "Viskoznost" (Viscosity) in mPa.s, "Nasičeni ogljikovodiki" (Saturated hydrocarbons) in %, "Smole" (Resins) in %, and "Asfalteni" (Asphaltenes) in %. There is also a button labeled "Razmerje asfalteni/smole" (Asphaltene/resin ratio) and an empty input field below it.

Slika 5: Lastnosti surove nafte – model EMU

Nato smo v model vgradili parametre približno 150 vrst oz. tipov nafte za katere so že bile podane vhodne vrednosti. Tipi oz. vrste nafte, ki so bile vgrajene v program, so zapisane v Prilogi A. Del grafičnega vmesnika, ki je poimenovan *VRSTA NAFTE* je prikazan na Sliki 6.



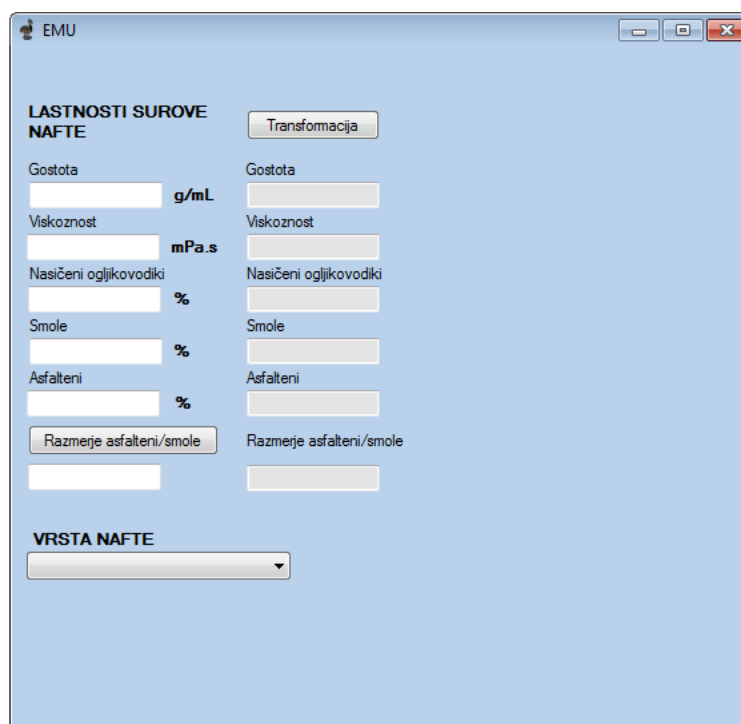
This screenshot is similar to the previous one, showing the "LASTNOSTI SUROVE NAFTE" section. However, the "Razmerje asfalteni/smole" button and its corresponding input field are not visible. Instead, there is a dropdown menu labeled "VRSTA NAFTE" at the bottom of the form.

Slika 6: Vrsta nafte - model EMU

Sledila je izdelava polj in zapis algoritmov transformacij vhodnih podatkov. Dodali smo novih šest polj, ki so postavljena vzporedno s prvimi šestimi polji. S pritiskom na gumb *Transformacija* se izvede transformacija za vse vhodne podatke. Transformirane vrednosti se nato izpišejo v dodanih novih šestih poljih. Algoritem transformacij v programu zajema naslednje enačbe:

```
If Math.Exp(Gostota) < 2.5 Then Gostota* = Math.Round(2.5 - Math.Exp(Gostota), 4)
If Math.Exp(Gostota) >= 2.5 Then Gostota* = Math.Round(Math.Exp(Gostota) - 2.5, 4)
If Math.Log(Viskoznost) >= 5.8 Then Viskoznost* = Math.Round(Math.Log(Viskoznost) - 5.8, 3)
If Math.Log(Viskoznost) < 5.8 Then Viskoznost* = Math.Round(5.8 - Math.Log(Viskoznost), 3)
If Val(Nasičeni ogljikovodiki) >= 45 Then Nasičeni ogljikovodiki* = Val(Nasičeni ogljikovodiki) - 45
If Val(Nasičeni ogljikovodiki) < 45 Then Nasičeni ogljikovodiki* = 45 - Val(Nasičeni ogljikovodiki)
If Val(Smole) = 0 Then Smole* = 20
If Val(Smole) >= 10 Then Smole* = Val(Smole) - 10
If Val(Smole) > 0 And Val(Smole) < 10 Then Smole* = 10 - Val(Smole)
If Val(Asfaltene) = 0 Then Asfaltene* = 20
If Val(Asfaltene) >= 4 Then Asfaltene* = Val(Asfaltene) - 4
If Val(Asfaltene) > 0 And Val(Asfaltene) < 4 Then Asfaltene* = 4 - Val(Asfaltene)
If Val(asfaltene / smole) >= 0.6 Then asfaltene/smole* = Math.Round(Val(asfaltene / smole) - 0.6, 2)
If Val(asfaltene / smole) < 0.6 Then asfaltene/smole* = Math.Round(0.6 - Val(asfaltene / smole), 2)
```

Del grafičnega vmesnika, ki je poimenovan *Transformacija* je prikazan na Sliki 7.



Slika 7: Transformacija - model EMU

Po vgraditvi polj za vhodne podatke ter vgraditvi algoritmov transformacij in polj za izpis transformiranih vrednosti je sledila vgradnja enačbe za izračun stabilnosti in zapis algoritmov za izpis razreda stabilnosti. Model smo zasnovali tako, da s pritiskom na gumb *Stabilnost C* program izračuna vrednost stabilnosti emulzije in jo izpiše v polju pod gumbom *Stabilnost C*. Enačbo Stabilnosti C smo v modelu zapisali kot:

$$\text{Stabilnost C} = \text{Math.Round}(17.8166 + 0.0126 * \text{St} - 1.49 * \text{Rt} - 12.6108 * \text{ARt} - 0.0727 * \text{Vt}^3 + 0.0019 * \text{Rt}^3 + 0.00016 * \text{At}^3 - 4.2316 * \text{ARt}^3 - 0.5918 * \text{Math.Log}(\text{Vt}) + 1.592 * \text{Math.Log}(\text{Rt}) + 4.0275 * \text{Math.Log}(\text{ARt}) + 3.728 * 10^{(-26)} * \text{Math.Exp}(\text{Vt})^2 + 1.2068 * \text{Math.Exp}(\text{ARt})^2 + 0.0224 * \text{Math.Log10}(\text{Math.Exp}(\text{Dt})) / \text{Dt}^2 + 0.1101 * \text{Math.Log10}(\text{Math.Exp}(\text{ARt})) / \text{ARt}^2, 1)$$

Na podlagi vrednosti Stabilnost C model nato določi in v polju *Stabilnosti razred* izpiše kateremu razredu stabilnosti emulzija pripada. Algoritem za določanje stabilnostnega razreda smo v programu podali takole:

```
If 4 < Stabilnost C And Stabilnost C < 29 Then
```

```
    Stabilnostni razred = "Stabilna emulzija"
```

```
End If
```

```
If -10 < Stabilnost C And Stabilnost C < 5 Then
```

```
    Stabilnostni razred = "Metastabilna emulzija"
```

```
End If
```

```
If (-20 < Stabilnost C And Stabilnost C < 3) And Gostota > 0.94 And Viskoznost > 6000 Then
```

```
    Stabilnostni razred = "Neprava emulzija"
```

```
End If
```

```
If (-18 < Stabilnost C And Stabilnost C < -4) And (Gostota < 0.85 Or Gostota > 1) And
```

```
(Viskoznost < 100 Or Viskoznost > 800000) And (Smole < 1 Or Asfaltene < 1) Then
```

```
    Stabilnostni razred = "Nestabilna emulzija"
```

```
End If
```

Del grafičnega vmesnika, ki je poimenovan *LASTNOSTI EMULZIJE* je prikazan na Sliki 8.

The screenshot shows the EMU software interface. It is divided into two main sections: 'LASTNOSTI SUROVE NAFTE' (Properties of Raw Oil) and 'LASTNOSTI EMULZIJE' (Properties of Emulsion). The 'LASTNOSTI SUROVE NAFTE' section includes input fields for 'Gostota' (Density) in g/mL, 'Viskoznost' (Viscosity) in mPa.s, 'Nasičeni ogljikovodiki' (Saturated hydrocarbons) in %, 'Smole' (Resins) in %, and 'Asfaltani' (Asphaltenes) in %. There is also a 'Razmerje asfaltani/smole' (Asphaltene/resin ratio) field. The 'LASTNOSTI EMULZIJE' section includes input fields for 'Gostota' (Density), 'Viskoznost' (Viscosity), 'Nasičeni ogljikovodiki' (Saturated hydrocarbons), 'Smole' (Resins), and 'Asfaltani' (Asphaltenes). There is also a 'Razmerje asfaltani/smole' (Asphaltene/resin ratio) field. A 'VRSTA NAFTE' (Oil Type) dropdown menu is located at the bottom left. A 'Transformacija' (Transformation) button is located between the two sections. A 'Stabilnost C' (Stability C) button is located in the 'LASTNOSTI EMULZIJE' section. The interface is light blue with white input fields and buttons.

Slika 8: Lastnosti emulzije - model EMU

Drugi del modela je namenjen kinetiki emulzifikacije oz. času nastanka emulzije. Čas nastanka emulzije je odvisen od višine valovanja morja in stabilnostnega razreda emulzije. Višino valovanja morja lahko vnesemo ročno ali pa določimo po naslednji približni enačbi (Brettschneider, 1952):

$$H_W = 0,0555 \cdot \sqrt{u_W^2 \cdot P_e}, \quad (17)$$

kjer je H_W višina valov v čevljih, u_W hitrost vetra 10 metrov nad gladino morja v vozlih in P_e privetrisče v navtičnih miljah.

Enačba (17) poda višino valovanja v čevljih, medtem ko za izračun časa nastanka emulzije potrebujemo višino valovanja v centimetrih, zato končno vrednost enačbe (17) pomnožimo s 30,48 in tako pretvorimo višino. Algoritem je v modelu podan takole:

$$H_w = \text{Math.Round}(0.0555 * \text{Math.Sqrt}(u_w * u_w * P_e) * 30.48, 4)$$

Sledi še zapis algoritma za čas nastanka emulzije, ki temelji na enačbi (16). S pritiskom na gumb *Čas nastanka emulzije* izračun tudi izvršimo.

Algoritem za predvidenje časa nastanka emulzije je v modelu podan takole:

```

If Not IsNumeric(Stabilnost C.Text) Then
    MsgBox("Stabilnost emulzije ni podana!", MsgBoxStyle.Information, "Napaka")
    Exit Sub
End If

If Ročni vnos.Checked = True Then

    If Not IsNumeric(Ročni vnos v cm) Then
        MsgBox("Višina valov ni podana!", MsgBoxStyle.Information, "Napaka")
        Ročni vnos.SelectAll()
        Ročni vnos v cm.Focus()
        Ročni vnos v cm.Clear()
        Čas nastanka emulzije.Clear()
        Exit Sub
    End If

    If TextBox15.Text < 0 Then
        MsgBox("Višina valov ne more biti manjša od 0!", MsgBoxStyle.Information, "Napaka")
        Ročni vnos v cm.SelectAll()
        Ročni vnos v cm.Focus()
        Ročni vnos v cm.Clear()
        Čas nastanka emulzije.Clear()
        Exit Sub
    End If

If Stabilnostni razred = "Stabilna emulzija" Then Čas nastanka emulzije = Math.Round(27.1 + 7520 / (Ročni vnos v cm ^ 1.5, 0)
If Stabilnostni razred = "Metastabilna emulzija" Then Čas nastanka emulzije = Math.Round(47 + 49100 / (Ročni vnos v cm ^ 1.5, 0)
If Stabilnostni razred = "Neprava emulzija" Then Čas nastanka emulzije = Math.Round(30.8 + 18300 / (Ročni vnos v cm ^ 1.5, 0)
If Stabilnostni razred = "Nestabilna emulzija" Then MsgBox("Nestabilnim emulzijam se časa nastanka ne da predvideti!", MsgBoxStyle.Information, "Obrazložilo")

If Stabilnostni razred = "Stabilna emulzija" And Ročni vnos v cm = 0 Then Čas nastanka emulzije = 7547.1
If Stabilnostni razred = "Metastabilna emulzija" And Ročni vnos v cm = 0 Then Čas nastanka emulzije = 49147
If Stabilnostni razred = "Neprava emulzija" And Ročni vnos v cm = 0 Then Čas nastanka emulzije = 18330.8
If Stabilnostni razred = "Nestabilna emulzija" And Ročni vnos v cm = 0 Then MsgBox("Nestabilnim emulzijam se časa nastanka ne da predvideti!", MsgBoxStyle.Information, "Obrazložilo")

End If

```

If Brettschneider.Checked = True Then

If Not IsNumeric(Višina valov) Then

MsgBox("Višina valov ni podana!", MsgBoxStyle.Information, "Napaka")

Višina valov.SelectAll()

Višina valov.Focus()

Hitrost vetra.Clear()

Privetrišče.Clear()

Višina valov.Clear()

Čas nastanka emulzije.Clear()

Exit Sub

End If

If Višina valov < 0 Then

MsgBox("Višina valov ne more biti manjša od 0!", MsgBoxStyle.Information, "Napaka")

Višina valov.SelectAll()

Višina valov.Focus()

Hitrost vetra.Clear()

Privetrišče.Clear()

Višina valov.Clear()

Čas nastanka emulzije.Clear()

Exit Sub

End If

If Stabilnostni razred = "Stabilna emulzija" Then Čas nastanka emulzije = Math.Round(27.1 + 7520 / (Hw ^ 1.5), 0)

If Stabilnostni razred = "Metastabilna emulzija" Then Čas nastanka emulzije = Math.Round(47 + 49100 / (Hw ^ 1.5), 0)

If Stabilnostni razred = "Neprava emulzija" Then Čas nastanka emulzije = Math.Round(30.8 + 18300 / (Hw ^ 1.5), 0)

If Stabilnostni razred = "Nestabilna emulzija" Then MsgBox("Nestabilnim emulzijam se časa nastanka ne da predvideti!", MsgBoxStyle.Information, "Obrazložilo")

If Stabilnostni razred = "Stabilna emulzija" And Hw = 0 Then Čas nastanka emulzije = 7547.1

If Stabilnostni razred = "Metastabilna emulzija" And Hw = 0 Then Čas nastanka emulzije = 49147

If Stabilnostni razred = "Neprava emulzija" And Hw = 0 Then Čas nastanka emulzije = 18330.8

If Stabilnostni razred = "Nestabilna emulzija" And Hw = 0 Then MsgBox("Nestabilnim emulzijam se časa nastanka ne da predvideti!", MsgBoxStyle.Information, "Obrazložilo")

End If

Del grafičnega vmesnika, ki je poimenovan *KINETIKA EMULZIFIKACIJE* je prikazan na Sliki 9.

The screenshot shows the EMU software interface with the following sections:

- LASTNOSTI SUROVE NAFTE** (Raw Oil Properties):
 - Gostota (Density): g/mL
 - Viskoznost (Viscosity): mPa.s
 - Nasičeni ogljikovodiki (Saturated hydrocarbons): %
 - Smole (Resins): %
 - Asfaltini (Asphaltenes): %
 - Razmerje asfaltini/smole (Asphaltene/resin ratio):
- VRSTA NAFTE** (Oil Type):
- LASTNOSTI EMULZIJE** (Emulsion Properties):
 - Stabilnost C (Stability C):
 - Stabilnostni razred (Stability class):
- KINETIKA EMULZIFIKACIJE** (Emulsification Kinetics):
 - Višina valovanja (Wave height):
 - Ročni vnos (Manual input): cm
 - Višina valovanja po Brettschneiderju (Wave height according to Brettschneider):
 - Hitrost vetra (Wind speed): kn
 - Privetrisče (Wave direction): NM
 - Višina valov (Wave height): cm
 - Čas nastanka emulzije (Emulsion formation time): min

Slika 9: Kinetika emulzifikacije - model EMU

Glavni del pisanja modela je bil s tem zaključen. Na koncu smo v model vgradili še tri dodatne menije: **Datoteka**, **Natisni** in **Info**.

Z izbiro menija **Datoteka** se odprejo štiri možnosti: *Nov primer*, *Odpri primer*, *Shrani primer* in *Izhod*.

The screenshot shows the EMU software interface with the 'Datoteka' (File) menu open. The menu options are:

- Nov primer (Ctrl+N)
- Odpri primer (Ctrl+O)
- Shrani primer (Ctrl+S)
- Izhod (Exit)

The background interface is the same as in Slika 9, but the 'Datoteka' menu is overlaid on top.

Slika 10: Meni Datoteka - model EMU

Z izbiro možnosti *Nov primer* se nam najprej pojavi okno, ki nas vpraša ali želimo shraniti trenutni primer. Po izbiri možnosti *Da* ali *Ne* model v skladu z našo izbiro trenutni primer shrani oz. ne shrani in izbriše vse vnesene vrednosti. Model je tako pripravljen na nov izračun.

Možnost *Odpri primer* omogoča odpiranje tekstovnih datotek (.txt), ki smo jih predhodno shranili z možnostjo *Shrani primer*. Algoritem možnosti *Odpri primer* smo v programu podali takole:

```
Dim Open As New OpenFileDialog()
Dim myStreamReader As System.IO.StreamReader
Open.Filter = "Text Format [*.txt*]*.txt"
Open.CheckFileExists = True
Open.Title = "Odpri"
Open.ShowDialog(Me)

Try

    Open.OpenFile()
    myStreamReader = System.IO.File.OpenText(Open.FileName)
    Vrsta nafte = myStreamReader.ReadLine()
    Gostota = myStreamReader.ReadLine()
    Viskoznost = myStreamReader.ReadLine()
    Nasičeni ogljikovodiki = myStreamReader.ReadLine()
    Smole = myStreamReader.ReadLine()
    Asfaltene = myStreamReader.ReadLine()
    Razmerje asfaltene/smole = myStreamReader.ReadLine()
    Gostota* = myStreamReader.ReadLine()
    Viskoznost* = myStreamReader.ReadLine()
    Nasičeni ogljikovodiki* = myStreamReader.ReadLine()
    Smole* = myStreamReader.ReadLine()
    Asfaltene* = myStreamReader.ReadLine()
    Razmerje asfaltene/smole* = myStreamReader.ReadLine()
    Stabilnost C = myStreamReader.ReadLine()
    Stabilnostni razred = myStreamReader.ReadLine()
    Ročni vnos višine valovanja = myStreamReader.ReadLine()
    Hitrost vetra = myStreamReader.ReadLine()
    Privetrišče = myStreamReader.ReadLine()
    Višina valovanja = myStreamReader.ReadLine()
    Čas nastanka emulzije = myStreamReader.ReadLine()
```

```
Catch ex As Exception
```

```
End Try
```

Možnost *Shrani primer* omogoča shranjevanje podatkov. Model podatke shrani v obliki tekstovne datoteke (.txt). Algoritem možnosti *Shrani primer* smo v modelu podali takole:

```
Dim Save As New SaveFileDialog()  
Dim myStreamWriter As System.IO.StreamWriter  
Dim pisava As New Font("Times New Roman", 12)  
  
Save.Filter = "Plain Text Files (*.txt)|*.txt|All files (*.*)|*.*"  
Save.CheckPathExists = True  
Save.Title = "Save"  
Save.ShowDialog(Me)
```

Try

```
myStreamWriter = System.IO.File.AppendText(Save.FileName)  
myStreamWriter.WriteLine(Vrsta nafte, pisava, Brushes.Black)  
myStreamWriter.WriteLine(Gostota, pisava, Brushes.Black)  
myStreamWriter.WriteLine(Viskoznost, pisava, Brushes.Black)  
myStreamWriter.WriteLine(Nasičeni ogljikovodiki, pisava, Brushes.Black)  
myStreamWriter.WriteLine(Smole, pisava, Brushes.Black)  
myStreamWriter.WriteLine(Asfalteni, pisava, Brushes.Black)  
myStreamWriter.WriteLine(Razmerje asfalteni/smole, pisava, Brushes.Black)  
myStreamWriter.WriteLine(Gostota*, pisava, Brushes.Black)  
myStreamWriter.WriteLine(Viskoznost*, pisava, Brushes.Black)  
myStreamWriter.WriteLine(Nasičeni ogljikovodiki*, pisava, Brushes.Black)  
myStreamWriter.WriteLine(Smole*, pisava, Brushes.Black)  
myStreamWriter.WriteLine(Asfalteni*, pisava, Brushes.Black)  
myStreamWriter.WriteLine(Razmerje asfalteni/smole*, pisava, Brushes.Black)  
myStreamWriter.WriteLine(Stabilnost C, pisava, Brushes.Black)  
myStreamWriter.WriteLine(Stabilnostni razred, pisava, Brushes.Black)  
myStreamWriter.WriteLine(Ročni vnos višine valovanja, pisava, Brushes.Black)  
myStreamWriter.WriteLine(Hitrost vetra, pisava, Brushes.Black)  
myStreamWriter.WriteLine(Privetrišče, pisava, Brushes.Black)  
myStreamWriter.WriteLine(Višina valovanja, pisava, Brushes.Black)  
myStreamWriter.WriteLine(Čas nastanka emulzije, pisava, Brushes.Black)  
myStreamWriter.Flush()
```

Catch ex As Exception

End Try

Model torej po vrsti shrani: ime nafte (v kolikor smo pri računu izbrali eno izmed že vgrajenih vrst nafte), lastnosti surove nafte, transformirane vrednosti, vrednost stabilnosti C, stabilnostni razred emulzije, višino valovanja morja in čas nastanka emulzije. Shranjena tekstovna datoteka (.txt) ima potem naslednjo obliko:

Lago

0,9128

7819

51

15

2

0,13

0,0087

3,164

6

5

2

0,47

5,2

Stabilna emulzija

7

1

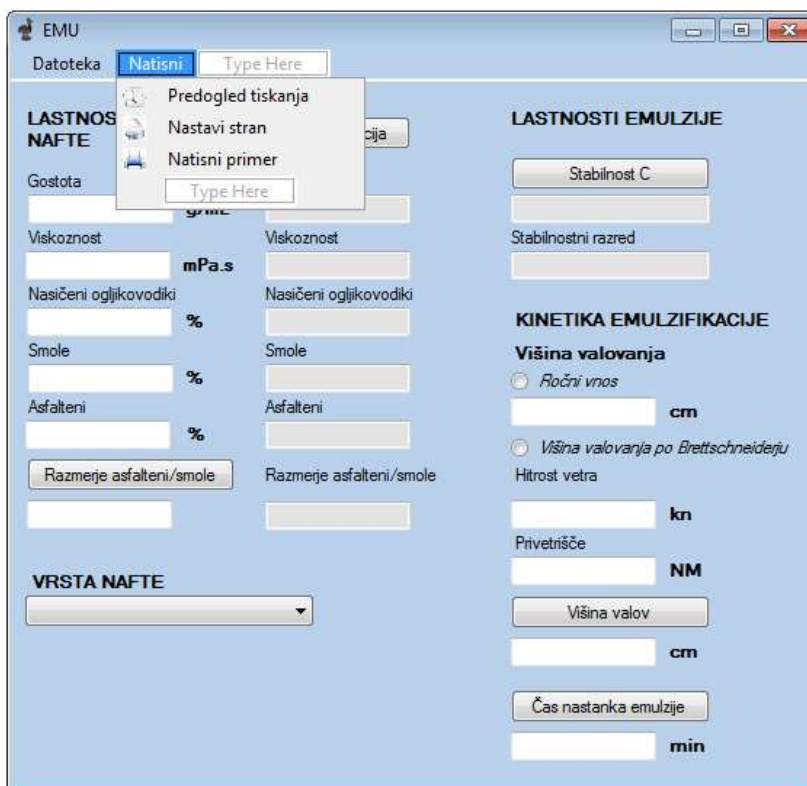
12

208

Višino valovanja lahko vnesemo ročno ali izračunamo po enačbi (17). Možnosti se v modelu izključujeta, zato model pusti prazno vrstico pri možnosti ročnega vnosa višine valovanja, ko smo izbrali možnost vnosa višine valovanja po enačbi Brettschneiderja (zgornji primer). Ravno obratno model pusti prazne vrstice pri možnosti vnosa hitrosti vetra, privetrišča in računa izračuna višine valovanja po metodi Brettschneiderja (1952), ko smo izbrali možnost ročnega vnosa višine valovanja.

Zadnja izbira menija **Datoteka** je možnost *Izhod*. Z izbiro možnosti Izhod se model zapre.

Z izbiro menija **Natisni** se odprejo tri možnosti: *Predogled tiskanja*, *Nastavi stran* in *Natisni primer*.



Slika 11: Meni Natisni - model EMU

Z izbiro možnosti *Predogled tiskanja* se odpre okno, ki je namenjeno pregledu dokumenta pred dejanskim tiskanjem. Algoritem možnosti *Predogled tiskanja* smo v modelu podali takole:

```
Dim PrintPreviewDialog1 As New System.Windows.Forms.PrintPreviewDialog()
PrintPreviewDialog1.Document = PrintDocument1
PrintPreviewDialog1.Show()
```

Z izbiro možnosti *Nastavi stran* se nam odpre okno v katerem lahko izberemo velikost lista, postavitev lista in določimo zunanje robove oz. meje zelenega dokumenta. Algoritem možnosti *Nastavi stran* smo v modelu podali takole:

```
PageSetupDialog1.PageSettings = PrintDocument1.DefaultPageSettings
If PageSetupDialog1.ShowDialog() = DialogResult.OK Then
PrintDocument1.DefaultPageSettings = PageSetupDialog1.PageSettings
End If
```

Zadnja izbira menija **Natisni** je možnost *Natisni primer*. Z izbiro možnosti *Natisni primer* se izračunani podatki natisnejo. Zapis možnosti *Natisni primer* smo v modelu podali takole:

```
PrintDocument1.Print()
```

Algoritem pomožne funkcije *PrintDocument1* pa smo podali kot:

```
Dim pisava As New Font("Times New Roman", 12)
```

```
Dim x As Single = 50
```

```
Dim y As Single = 100
```

```
If TextBox1.Text = "" And TextBox2.Text = "" And TextBox3.Text = "" And TextBox4.Text = "" And TextBox5.Text = ""  
And TextBox13.Text = "" And TextBox14.Text = "" And TextBox15.Text = "" And TextBox16.Text = "" And  
TextBox17.Text = "" And TextBox18.Text = "" And TextBox19.Text = "" And ComboBox1.SelectedItem = "" Then
```

```
e.Graphics.DrawString("", pisava, Brushes.Red, x, y - 40)
```

```
ElseIf TextBox2.Text = "" And TextBox3.Text = "" And TextBox4.Text = "" And TextBox5.Text = "" And TextBox13.Text  
= "" And TextBox14.Text = "" And TextBox15.Text = "" And TextBox16.Text = "" And TextBox17.Text = "" And  
TextBox18.Text = "" And TextBox19.Text = "" And ComboBox1.SelectedItem = "" Then
```

```
e.Graphics.DrawString("LASTNOSTI NAFTE", pisava, Brushes.Red, x, y)
```

```
e.Graphics.DrawString("Gostota: " & TextBox1.Text & " g/mL", pisava, Brushes.Black, x, y + 20)
```

```
ElseIf TextBox3.Text = "" And TextBox4.Text = "" And TextBox5.Text = "" And TextBox13.Text = "" And  
TextBox14.Text = "" And TextBox15.Text = "" And TextBox16.Text = "" And TextBox17.Text = "" And TextBox18.Text =  
"" And TextBox19.Text = "" And ComboBox1.SelectedItem = "" Then
```

```
e.Graphics.DrawString("LASTNOSTI NAFTE", pisava, Brushes.Red, x, y)
```

```
e.Graphics.DrawString("Gostota: " & TextBox1.Text & " g/mL", pisava, Brushes.Black, x, y + 20)
```

```
e.Graphics.DrawString("Viskoznost: " & TextBox2.Text & " mPa.s", pisava, Brushes.Black, x, y + 40)
```

```
ElseIf TextBox4.Text = "" And TextBox5.Text = "" And TextBox13.Text = "" And TextBox14.Text = "" And  
TextBox15.Text = "" And TextBox16.Text = "" And TextBox17.Text = "" And TextBox18.Text = "" And TextBox19.Text =  
"" And ComboBox1.SelectedItem = "" Then
```

```
e.Graphics.DrawString("LASTNOSTI NAFTE", pisava, Brushes.Red, x, y)
```

```
e.Graphics.DrawString("Gostota: " & TextBox1.Text & " g/mL", pisava, Brushes.Black, x, y + 20)
```

```
e.Graphics.DrawString("Viskoznost: " & TextBox2.Text & " mPa.s", pisava, Brushes.Black, x, y + 40)
```

```
e.Graphics.DrawString("Delež nasičenih maščobnih kislin: " & TextBox3.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 60)
```

```
ElseIf TextBox5.Text = "" And TextBox13.Text = "" And TextBox14.Text = "" And TextBox15.Text = "" And
TextBox16.Text = "" And TextBox17.Text = "" And TextBox18.Text = "" And TextBox19.Text = "" And
ComboBox1.SelectedItem = "" Then
```

```
e.Graphics.DrawString("LASTNOSTI NAFTE", pisava, Brushes.Red, x, y)
e.Graphics.DrawString("Gostota: " & TextBox1.Text & " g/mL", pisava, Brushes.Black, x, y + 20)
e.Graphics.DrawString("Viskoznost: " & TextBox2.Text & " mPa.s", pisava, Brushes.Black, x, y + 40)
e.Graphics.DrawString("Delež nasičenih maščobnih kislin: " & TextBox3.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 60)
e.Graphics.DrawString("Delež smole: " & TextBox4.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 80)
```

```
ElseIf TextBox13.Text = "" And TextBox14.Text = "" And TextBox15.Text = "" And TextBox16.Text = "" And
TextBox17.Text = "" And TextBox18.Text = "" And TextBox19.Text = "" And ComboBox1.SelectedItem = "" Then
```

```
e.Graphics.DrawString("LASTNOSTI NAFTE", pisava, Brushes.Red, x, y)
e.Graphics.DrawString("Gostota: " & TextBox1.Text & " g/mL", pisava, Brushes.Black, x, y + 20)
e.Graphics.DrawString("Viskoznost: " & TextBox2.Text & " mPa.s", pisava, Brushes.Black, x, y + 40)
e.Graphics.DrawString("Delež nasičenih maščobnih kislin: " & TextBox3.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 60)
e.Graphics.DrawString("Delež smole: " & TextBox4.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 80)
e.Graphics.DrawString("Delež asfaltenov: " & TextBox5.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 100)
```

```
ElseIf TextBox13.Text = "" And TextBox14.Text = "" And TextBox15.Text = "" And TextBox16.Text = "" And
TextBox17.Text = "" And TextBox18.Text = "" And TextBox19.Text = "" Then
```

```
e.Graphics.DrawString("TIP NAFTE: " & ComboBox1.SelectedItem, pisava, Brushes.Red, x, y - 40)
e.Graphics.DrawString("LASTNOSTI NAFTE", pisava, Brushes.Red, x, y)
e.Graphics.DrawString("Gostota: " & TextBox1.Text & " g/mL", pisava, Brushes.Black, x, y + 20)
e.Graphics.DrawString("Viskoznost: " & TextBox2.Text & " mPa.s", pisava, Brushes.Black, x, y + 40)
e.Graphics.DrawString("Delež nasičenih maščobnih kislin: " & TextBox3.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 60)
e.Graphics.DrawString("Delež smole: " & TextBox4.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 80)
e.Graphics.DrawString("Delež asfaltenov: " & TextBox5.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 100)
```

```
ElseIf RadioButton1.Checked = True And TextBox15.Text = "" And TextBox19.Text = "" Then
```

```
e.Graphics.DrawString("TIP NAFTE: " & ComboBox1.SelectedItem, pisava, Brushes.Red, x, y - 40)
e.Graphics.DrawString("LASTNOSTI NAFTE", pisava, Brushes.Red, x, y)
e.Graphics.DrawString("Gostota: " & TextBox1.Text & " g/mL", pisava, Brushes.Black, x, y + 20)
e.Graphics.DrawString("Viskoznost: " & TextBox2.Text & " mPa.s", pisava, Brushes.Black, x, y + 40)
e.Graphics.DrawString("Delež nasičenih maščobnih kislin: " & TextBox3.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 60)
e.Graphics.DrawString("Delež smole: " & TextBox4.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 80)
e.Graphics.DrawString("Delež asfaltenov: " & TextBox5.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 100)
e.Graphics.DrawString("", pisava, Brushes.Red, x, y + 120)
e.Graphics.DrawString("LASTNOSTI EMULZIJE", pisava, Brushes.Red, x, y + 140)
e.Graphics.DrawString("Stabilnost C: " & TextBox13.Text, pisava, Brushes.Black, x, y + 160)
```

e.Graphics.DrawString("Razred stabilnosti: " & TextBox14.Text, pisava, Brushes.Black, x, y + 180)

ElseIf RadioButton1.Checked = True And TextBox19.Text = "" Then

e.Graphics.DrawString("TIP NAFTE: " & ComboBox1.SelectedItem, pisava, Brushes.Red, x, y - 40)

e.Graphics.DrawString("LASTNOSTI NAFTE", pisava, Brushes.Red, x, y)

e.Graphics.DrawString("Gostota: " & TextBox1.Text & " g/mL", pisava, Brushes.Black, x, y + 20)

e.Graphics.DrawString("Viskoznost: " & TextBox2.Text & " mPa.s", pisava, Brushes.Black, x, y + 40)

e.Graphics.DrawString("Delež nasičenih maščobnih kislin: " & TextBox3.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 60)

e.Graphics.DrawString("Delež smole: " & TextBox4.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 80)

e.Graphics.DrawString("Delež asfaltenov: " & TextBox5.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 100)

e.Graphics.DrawString("", pisava, Brushes.Red, x, y + 120)

e.Graphics.DrawString("LASTNOSTI EMULZIJE", pisava, Brushes.Red, x, y + 140)

e.Graphics.DrawString("Stabilnost C: " & TextBox13.Text, pisava, Brushes.Black, x, y + 160)

e.Graphics.DrawString("Razred stabilnosti: " & TextBox14.Text, pisava, Brushes.Black, x, y + 180)

e.Graphics.DrawString("", pisava, Brushes.Red, x, y + 200)

e.Graphics.DrawString("KINETIKA EMULZIJE", pisava, Brushes.Red, x, y + 220)

e.Graphics.DrawString("Višina valovanja: " & TextBox15.Text & " cm", pisava, Brushes.Black, x, y + 240)

ElseIf RadioButton1.Checked = True Then

e.Graphics.DrawString("TIP NAFTE: " & ComboBox1.SelectedItem, pisava, Brushes.Red, x, y - 40)

e.Graphics.DrawString("LASTNOSTI NAFTE", pisava, Brushes.Red, x, y)

e.Graphics.DrawString("Gostota: " & TextBox1.Text & " g/mL", pisava, Brushes.Black, x, y + 20)

e.Graphics.DrawString("Viskoznost: " & TextBox2.Text & " mPa.s", pisava, Brushes.Black, x, y + 40)

e.Graphics.DrawString("Delež nasičenih maščobnih kislin: " & TextBox3.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 60)

e.Graphics.DrawString("Delež smole: " & TextBox4.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 80)

e.Graphics.DrawString("Delež asfaltenov: " & TextBox5.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 100)

e.Graphics.DrawString("", pisava, Brushes.Red, x, y + 120)

e.Graphics.DrawString("LASTNOSTI EMULZIJE", pisava, Brushes.Red, x, y + 140)

e.Graphics.DrawString("Stabilnost C: " & TextBox13.Text, pisava, Brushes.Black, x, y + 160)

e.Graphics.DrawString("Razred stabilnosti: " & TextBox14.Text, pisava, Brushes.Black, x, y + 180)

e.Graphics.DrawString("", pisava, Brushes.Red, x, y + 200)

e.Graphics.DrawString("KINETIKA EMULZIJE", pisava, Brushes.Red, x, y + 220)

e.Graphics.DrawString("Višina valovanja: " & TextBox15.Text & " cm", pisava, Brushes.Black, x, y + 240)

e.Graphics.DrawString("Čas nastanka emulzije: " & TextBox19.Text & " min", pisava, Brushes.Black, x, y + 260)

ElseIf RadioButton2.Checked = True And TextBox16.Text = "" And TextBox17.Text = "" And TextBox18.Text = "" And
TextBox19.Text = "" Then

e.Graphics.DrawString("TIP NAFTE: " & ComboBox1.SelectedItem, pisava, Brushes.Red, x, y - 40)

e.Graphics.DrawString("LASTNOSTI NAFTE", pisava, Brushes.Red, x, y)

e.Graphics.DrawString("Gostota: " & TextBox1.Text & " g/mL", pisava, Brushes.Black, x, y + 20)

e.Graphics.DrawString("Viskoznost: " & TextBox2.Text & " mPa.s", pisava, Brushes.Black, x, y + 40)

```
e.Graphics.DrawString("Delež nasičenih maščobnih kislin: " & TextBox3.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 60)
e.Graphics.DrawString("Delež smole: " & TextBox4.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 80)
e.Graphics.DrawString("Delež asfaltenov: " & TextBox5.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 100)
e.Graphics.DrawString("", pisava, Brushes.Red, x, y + 120)
e.Graphics.DrawString("LASTNOSTI EMULZIJE", pisava, Brushes.Red, x, y + 140)
e.Graphics.DrawString("Stabilnost C: " & TextBox13.Text, pisava, Brushes.Black, x, y + 160)
e.Graphics.DrawString("Razred stabilnosti: " & TextBox14.Text, pisava, Brushes.Black, x, y + 180)
```

```
ElseIf RadioButton2.Checked = True And TextBox17.Text = "" And TextBox18.Text = "" And TextBox19.Text = "" Then
```

```
e.Graphics.DrawString("TIP NAFTE: " & ComboBox1.SelectedItem, pisava, Brushes.Red, x, y - 40)
e.Graphics.DrawString("LASTNOSTI NAFTE", pisava, Brushes.Red, x, y)
e.Graphics.DrawString("Gostota: " & TextBox1.Text & " g/mL", pisava, Brushes.Black, x, y + 20)
e.Graphics.DrawString("Viskoznost: " & TextBox2.Text & " mPa.s", pisava, Brushes.Black, x, y + 40)
e.Graphics.DrawString("Delež nasičenih maščobnih kislin: " & TextBox3.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 60)
e.Graphics.DrawString("Delež smole: " & TextBox4.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 80)
e.Graphics.DrawString("Delež asfaltenov: " & TextBox5.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 100)
e.Graphics.DrawString("", pisava, Brushes.Red, x, y + 120)
e.Graphics.DrawString("LASTNOSTI EMULZIJE", pisava, Brushes.Red, x, y + 140)
e.Graphics.DrawString("Stabilnost C: " & TextBox13.Text, pisava, Brushes.Black, x, y + 160)
e.Graphics.DrawString("Razred stabilnosti: " & TextBox14.Text, pisava, Brushes.Black, x, y + 180)
e.Graphics.DrawString("", pisava, Brushes.Red, x, y + 200)
e.Graphics.DrawString("KINETIKA EMULZIJE", pisava, Brushes.Red, x, y + 220)
e.Graphics.DrawString("Hitrost vetra: " & TextBox16.Text & " kn", pisava, Brushes.Black, x, y + 240)
```

```
ElseIf RadioButton2.Checked = True And TextBox18.Text = "" And TextBox19.Text = "" Then
```

```
e.Graphics.DrawString("TIP NAFTE: " & ComboBox1.SelectedItem, pisava, Brushes.Red, x, y - 40)
e.Graphics.DrawString("LASTNOSTI NAFTE", pisava, Brushes.Red, x, y)
e.Graphics.DrawString("Gostota: " & TextBox1.Text & " g/mL", pisava, Brushes.Black, x, y + 20)
e.Graphics.DrawString("Viskoznost: " & TextBox2.Text & " mPa.s", pisava, Brushes.Black, x, y + 40)
e.Graphics.DrawString("Delež nasičenih maščobnih kislin: " & TextBox3.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 60)
e.Graphics.DrawString("Delež smole: " & TextBox4.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 80)
e.Graphics.DrawString("Delež asfaltenov: " & TextBox5.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 100)
e.Graphics.DrawString("", pisava, Brushes.Red, x, y + 120)
e.Graphics.DrawString("LASTNOSTI EMULZIJE", pisava, Brushes.Red, x, y + 140)
e.Graphics.DrawString("Stabilnost C: " & TextBox13.Text, pisava, Brushes.Black, x, y + 160)
e.Graphics.DrawString("Razred stabilnosti: " & TextBox14.Text, pisava, Brushes.Black, x, y + 180)
e.Graphics.DrawString("", pisava, Brushes.Red, x, y + 200)
e.Graphics.DrawString("KINETIKA EMULZIJE", pisava, Brushes.Red, x, y + 220)
e.Graphics.DrawString("Hitrost vetra: " & TextBox16.Text & " kn", pisava, Brushes.Black, x, y + 240)
e.Graphics.DrawString("Privetrišče: " & TextBox17.Text & " NM", pisava, Brushes.Black, x, y + 260)
```

Elseif RadioButton2.Checked = True And TextBox19.Text = "" Then

```
e.Graphics.DrawString("TIP NAFTE: " & ComboBox1.SelectedItem, pisava, Brushes.Red, x, y - 40)
e.Graphics.DrawString("LASTNOSTI NAFTE", pisava, Brushes.Red, x, y)
e.Graphics.DrawString("Gostota: " & TextBox1.Text & " g/mL", pisava, Brushes.Black, x, y + 20)
e.Graphics.DrawString("Viskoznost: " & TextBox2.Text & " mPa.s", pisava, Brushes.Black, x, y + 40)
e.Graphics.DrawString("Delež nasičenih maščobnih kislin: " & TextBox3.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 60)
e.Graphics.DrawString("Delež smole: " & TextBox4.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 80)
e.Graphics.DrawString("Delež asfaltenov: " & TextBox5.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 100)
e.Graphics.DrawString("", pisava, Brushes.Red, x, y + 120)
e.Graphics.DrawString("LASTNOSTI EMULZIJE", pisava, Brushes.Red, x, y + 140)
e.Graphics.DrawString("Stabilnost C: " & TextBox13.Text, pisava, Brushes.Black, x, y + 160)
e.Graphics.DrawString("Razred stabilnosti: " & TextBox14.Text, pisava, Brushes.Black, x, y + 180)
e.Graphics.DrawString("", pisava, Brushes.Red, x, y + 200)
e.Graphics.DrawString("KINETIKA EMULZIJE", pisava, Brushes.Red, x, y + 220)
e.Graphics.DrawString("Hitrost vetra: " & TextBox16.Text & " kn", pisava, Brushes.Black, x, y + 240)
e.Graphics.DrawString("Privetrišče: " & TextBox17.Text & " NM", pisava, Brushes.Black, x, y + 260)
e.Graphics.DrawString("Višina valovanja: " & TextBox18.Text & " cm", pisava, Brushes.Black, x, y + 280)
```

Elseif RadioButton2.Checked = True Then

```
e.Graphics.DrawString("TIP NAFTE: " & ComboBox1.SelectedItem, pisava, Brushes.Red, x, y - 40)
e.Graphics.DrawString("LASTNOSTI NAFTE", pisava, Brushes.Red, x, y)
e.Graphics.DrawString("Gostota: " & TextBox1.Text & " g/mL", pisava, Brushes.Black, x, y + 20)
e.Graphics.DrawString("Viskoznost: " & TextBox2.Text & " mPa.s", pisava, Brushes.Black, x, y + 40)
e.Graphics.DrawString("Delež nasičenih maščobnih kislin: " & TextBox3.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 60)
e.Graphics.DrawString("Delež smole: " & TextBox4.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 80)
e.Graphics.DrawString("Delež asfaltenov: " & TextBox5.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 100)
e.Graphics.DrawString("", pisava, Brushes.Red, x, y + 120)
e.Graphics.DrawString("LASTNOSTI EMULZIJE", pisava, Brushes.Red, x, y + 140)
e.Graphics.DrawString("Stabilnost C: " & TextBox13.Text, pisava, Brushes.Black, x, y + 160)
e.Graphics.DrawString("Razred stabilnosti: " & TextBox14.Text, pisava, Brushes.Black, x, y + 180)
e.Graphics.DrawString("", pisava, Brushes.Red, x, y + 200)
e.Graphics.DrawString("KINETIKA EMULZIJE", pisava, Brushes.Red, x, y + 220)
e.Graphics.DrawString("Hitrost vetra: " & TextBox16.Text & " kn", pisava, Brushes.Black, x, y + 240)
e.Graphics.DrawString("Privetrišče: " & TextBox17.Text & " NM", pisava, Brushes.Black, x, y + 260)
e.Graphics.DrawString("Višina valovanja: " & TextBox18.Text & " cm", pisava, Brushes.Black, x, y + 280)
e.Graphics.DrawString("Čas nastanka emulzije: " & TextBox19.Text & " min", pisava, Brushes.Black, x, y + 300)
```

Elseif RadioButton1.Checked = False And RadioButton2.Checked = False Then

```
e.Graphics.DrawString("TIP NAFTE: " & ComboBox1.SelectedItem, pisava, Brushes.Red, x, y - 40)
e.Graphics.DrawString("LASTNOSTI NAFTE", pisava, Brushes.Red, x, y)
e.Graphics.DrawString("Gostota: " & TextBox1.Text & " g/mL", pisava, Brushes.Black, x, y + 20)
```

```

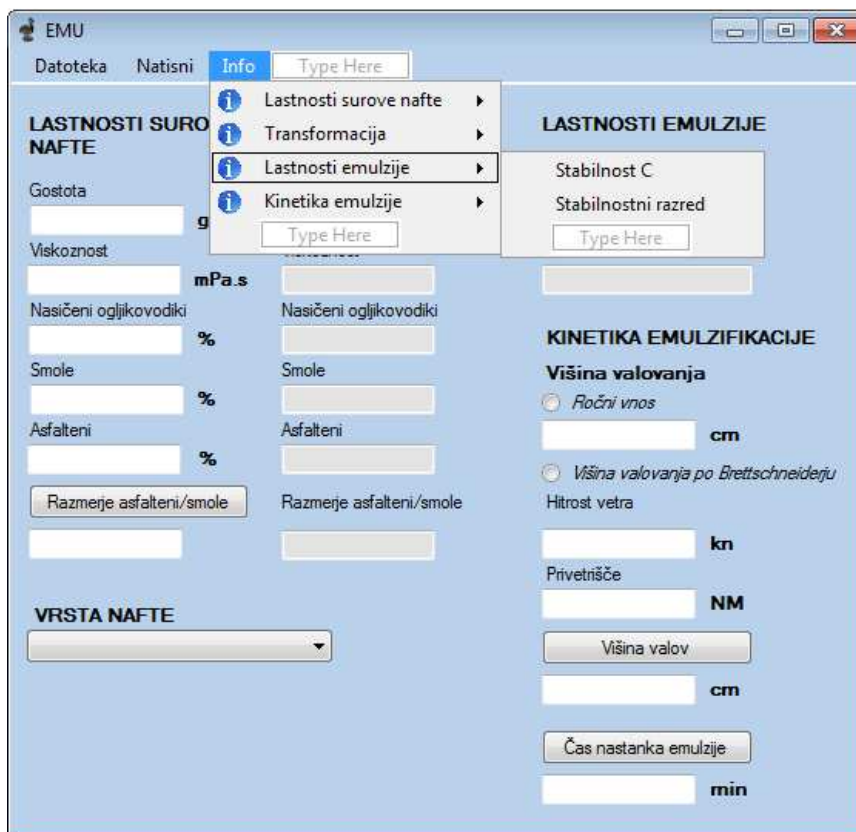
e.Graphics.DrawString("Viskoznost: " & TextBox2.Text & " mPa.s", pisava, Brushes.Black, x, y + 40)
e.Graphics.DrawString("Delež nasičenih maščobnih kislin: " & TextBox3.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 60)
e.Graphics.DrawString("Delež smole: " & TextBox4.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 80)
e.Graphics.DrawString("Delež asfaltenov: " & TextBox5.Text & "%", pisava, Brushes.Black, x, y + 100)
e.Graphics.DrawString("", pisava, Brushes.Red, x, y + 120)
e.Graphics.DrawString("LASTNOSTI EMULZIJE", pisava, Brushes.Red, x, y + 140)
e.Graphics.DrawString("Stabilnost C: " & TextBox13.Text, pisava, Brushes.Black, x, y + 160)
e.Graphics.DrawString("Razred stabilnosti: " & TextBox14.Text, pisava, Brushes.Black, x, y + 180)

```

End If

Zadnji dodatni meni je meni **Info**. Z izbiro menija **Info** se odprejo štiri možnosti:

- **Lastnosti surove nafte** z možnimi izbirami *Gostota, Viskoznost, Nasičeni ogljikovodiki, Smole, Asfalteni* in *Razmerje asfalteni/smole*
- **Transformacija** z možnimi izbirami *Gostota, Viskoznost, Nasičeni ogljikovodiki, Smole, Asfalteni* in *Razmerje asfalteni/smole*
- **Lastnosti emulzije** z možnima izbirama *Stabilnost C* in *Stabilnostni razred*
- **Kinetika emulzije** z možnima izbirama *Višina valov* in *Čas nastanka emulzije*



Slika 12: Meni Info - model EMU

Meni **Info** služi kot vir informacij uporabniku modela EMU. Uporabniku lahko posreduje:

- informacije o vhodnih podatkih (opis posamezne lastnosti surove nafte)
- razlago procesa transformiranja za posamezen vhodni podatek
- opis vseh ključnih enačb

Model EMU deluje na vsakemu računalniku, ki ima nameščen operacijski sistem MS Windows. Za pričetek dela z modelom EMU je potrebno na računalnik samo prekopirati datoteko *EMU.exe*. Model prav tako nima nobenih posebnih programskih zahtev in zavzame minimalno količino prostora na trdem disku računalnika.

The screenshot shows the EMU software interface with the following sections:

- LASTNOSTI SUROVE NAFTE** (Crude Oil Properties):
 - Buttons: Transformacija
 - Inputs: Gostota (g/mL), Viskoznost (mPa.s), Nasičeni ogljikovodiki (%), Smole (%), Asfalteni (%), Razmerje asfalteni/smole
- VRSTA NAFTE** (Oil Type):
 - Input: Dropdown menu
- LASTNOSTI EMULZIJE** (Emulsion Properties):
 - Buttons: Stabilnost C
 - Inputs: Gostota, Viskoznost, Nasičeni ogljikovodiki, Smole, Asfalteni, Razmerje asfalteni/smole
- KINETIKA EMULZIFIKACIJE** (Emulsification Kinematics):
 - Section: Višina valovanja (Wave Height)
 - Radio buttons: Ročni vnos, Višina valovanja po Brettschneiderju
 - Input: cm
 - Input: Hitrost vetra (Wind Speed) - kn
 - Input: Privetlišče (Wave Direction) - NM
 - Buttons: Višina valov (Wave Height), Čas nastanka emulzije (Emulsion Formation Time)
 - Input: min

Slika 13: Grafični vmesnik modela EMU

6 UPORABA MODELA EMU NA PRIMERU NAFTNEGA RAZLITJA MACONDO

Na naftni ploščadi Deepwater Horizon v Mehškem zalivu je 20. aprila 2010 prišlo do eksplozije, ki je privedla do doslej največje tovrstne katastrofe v ZDA. Iz poškodovane vrtine je v morje izteklo 780 milijonov litrov nafte. Kmalu po razlitju je bilo mogoče na površju opaziti emulzificirano nafto.



Slika 14: Rdečkasto-rjava emulzija okoli naftne ploščadi Deep Water Horizon

(Vir: <http://www.linternaute.com/actualite/monde/maree-noire/deepwater-horizon.shtml>;

pridobljeno 8.11.2012)

Naftna ploščad Deepwater Horizon je bila postavljena v Mehškem zalivu, okoli 66 km od obale zvezne države Louisiana (ZDA) in se je nahajala na črpališču imenovanem Macondo. Samo črpališče je del velikega naftnega polja imenovanega Mississippi Canyon. Nafta iz vrtine Macondo je dobila oznako Mississippi Canyon Block 252 oz. MC252.

Nafta, ki je uhajala iz vrtine Macondo je po razlitju formirala **stabilno emulzijo** (Povzeto po: http://www.cedre.fr/en/publication/jourinfo11/2-SINTEF_gb.pdf; pridobljeno 13.10.2012). Za račun stabilnosti emulzije v modelu EMU moramo poznati lastnosti surove nafte. Lastnosti nafte Mississippi Canyon Block 252 v času razlitja niso bile znane, saj so bili vzorci s katerimi določajo deleže posameznih sestavin nafte preslabe kvalitete. Podatkov o sestavi nafte Mississippi Canyon Block 252 še vedno ni mogoče pridobiti, zato smo si pomagali z drugimi znanimi podatki.

Sklepamo lahko, da imajo vse nafte, ki prihajajo z naftnega polja Mississippi Canyon (npr. MC72, MC194, MC807, Viosca Knoll Block 826) podobno kemijsko sestavo. Vemo tudi, da je pogoj za začetek procesa emulzifikacije zadostna postaranost razlite nafte oz. povedano drugače: pred pričetkom procesa emulzifikacije mora določen delež nafte izhlapeti. Za nafte, ki prihajajo s črpališč naftnega polja Mississippi Canyon znaša delež postaranja oz. evaporacije razlite nafte **26,8%**. Delež postaranja nafte, ki je uhajala iz vrtine Macondo pa je v znašal **27%** (Delno povzeto po: Merv Fingas, osebni vir, email 14.10.2012). Na delež postaranja razlite nafte vplivajo predvsem kemijske lastnosti nafte, zato lahko z zelo veliko zanesljivostjo trdimo, da so kemijske lastnosti nafte MC252 zelo podobne oz. skoraj enake kot pri ostalih tipih nafte iz naftnega polja Mississippi Canyon, saj pri vseh izhlapi enak odstotek razlite nafte pred začetkom procesa emulzifikacije, ko so izpostavljene enakim vremenskim pogojem.

Za račun v modelu EMU smo tako uporabili naslednje vhodne podatke:

- gostota: **0,9218 g/mL**
- viskoznost: **326 mPa.s**
- nasičeni ogljikovodiki: **59,4%**
- smole: **9,9%**
- asfalteni: **6,1%**

Vhodne podatke smo določili tako, da smo uporabili začetne vrednosti ostalih vrst nafte iz naftnega polja Mississippi Canyon (MC72, MC194, MC807, Viosca Knoll Block 826) in nato izračunali povprečno vrednost. Začetne vrednosti ostalih tipov nafte iz naftnega polja Mississippi Canyon so podane v literaturi (Fingas in Fieldhouse, 2012). Vrednosti smo vstavili v model EMU in pognali izračun. Račun je pokazal, da je razlita nafta formirala **stabilno emulzijo**. Račun stabilnosti emulzije je prikazan na Sliki 15.

Nato smo izračunali še čas nastanka emulzije. Emulzija naj bi se formirala v času **od treh do petih dni** po razlitju (Povzeto po: http://www.cedre.fr/en/publication/jourinfo11/2-SINTEF_gb.pdf; pridobljeno 13.10.2012). Za čas nastanka emulzije moramo upoštevati čas, ki je pretekel od začetka razlitja do točke, ko je izhlapela zadostna količina nafte in se je začel proces emulzifikacije in čas, ki je potreben za sam proces emulzifikacije. Čas izhlapevanja nafte, ki preteče pred pričetkom procesa emulzifikacije, določimo po enačbi (1). Povprečna zunanja temperatura v bližini črpališča Macondo je v prvih dneh po razlitju znašala 21°C (Povzeto po: http://www.ndbc.noaa.gov/view_text_file.php?filename=42040h2010.txt.gz&dir=data/historical/stdmet/; pridobljeno 8.11.2012).

Vrednost odstotka destilacije pri 180°C smo določili tako, da smo uporabili vrednosti odstotka destilacije (pri 180°C) ostalih tipov nafte iz naftnega polja Mississippi Canyon (MC72, MC194, MC807, Viosca Knoll Block 826) in nato izračunali povprečno vrednost. Povprečna vrednost znaša **2,22**. Vrednosti odstotka destilacije (pri 180°C) ostalih tipov nafte iz naftnega polja Mississippi Canyon so podane v literaturi (Fingas, 2004). Enačba izhlapevanja ima tako naslednjo obliko:

$$\ln(t) = \frac{27}{(2,22+0,045 \cdot 21)}, \quad (18)$$

kjer je t čas v minutah.

Iz enačbe izračunamo v kolikšnem času izhlapi 27% razlite nafte. Ta čas znaša **5070** minut. K temu času moramo nato prišteti še čas, ki je potreben za sam proces emulzifikacije nafte. V prvih dneh po razlitju je povprečna višina valov v okolici naftne ploščadi znašala 38 cm (Povzeto po: http://www.ndbc.noaa.gov/view_text_file.php?filename=42040h2010.txt.gz&dir=data/historical/stdme; pridobljeno 8.11.2012). Vrednosti smo vstavili v model EMU in pognali izračun. Račun je pokazal, da se je emulzija formirala v času **59 minut**. Račun časa nastanka emulzije je prikazan na Sliki 15. Od razlitja nafte do nastanka emulzije je tako preteklo približno **5130 minut** oz. emulzija se je formirala v približno **treh dneh in pol** od začetka uhajanja nafte.

The screenshot shows the EMU software interface with the following data:

LASTNOSTI SUROVE NAFTE		LASTNOSTI EMULZIJE	
Gostota	0.9218 g/mL	Gostota	0.0138
Viskoznost	326 mPa.s	Viskoznost	0.013
Nasičeni ogljikovodiki	59.4 %	Nasičeni ogljikovodiki	14.4
Smole	9.9 %	Smole	0.1
Asfalteni	6.1 %	Asfalteni	2.1
Razmerje asfalteni/smole	0.62	Razmerje asfalteni/smole	0.02
VRSTA NAFTE		Stabilnost C	5:1
		Stabilnostni razred	Stabilna emulzija
		KINETIKA EMULZIFIKACIJE	
		Višina valovanja	
		<input checked="" type="radio"/> Fločni vnos	38 cm
		<input type="radio"/> Višina valovanja po Brettschneiderju	
		Hitrost vetra	kn
		Privetnščice	NM
		Višina valov	cm
		Čas nastanka emulzije	59.2 min

Slika 15: Račun stabilnosti emulzije naftnega razlitja Macondo

7 NOVE METODE MODELIRANJA EMULZIFIKACIJE

Razvoj modela, ki temelji na več parametrični regresijski analizi je zelo kompleksen in vzame veliko časa, zato bi se lahko v prihodnje proces emulzifikacije nafte modeliral s pomočjo umetne inteligence (Yetilmezsoy in sod., 2011). Eno izmed področij umetne inteligence je tudi **strojno učenje**. Strojno učenje je področje umetne inteligence, ki se ukvarja z razvojem tehnik, ki omogočajo računalnikom oz. strojem, da se lahko učijo. Strojno učenje je v bistvu metoda za kreiranje računalniških programov na podlagi velikega števila podatkov (vzorcev). Močno se opira na statistiko, saj se tudi statistika ukvarja z podatki, vendar v nasprotju z njo se strojno učenje bolj ukvarja z algoritmi in računskimi operacijami. Nekateri sistemi strojnega učenja poskušajo eliminirati potrebo po človeški intuiciji pri analizi podatkov, medtem ko drugi sistemi temeljijo na sodelovanju med človekom in strojem (Povzeto po: <http://dat.si/publikacije/Article/Strojno-u--269-enje/66>; pridobljeno 18.8.2012). Najbolj znani predstavniki strojnega učenja so **nevronske mreže**, **metoda podpornih vektorjev** in **skriti model Markova** (Povzeto po: http://sl.wikipedia.org/wiki/Strojno_ucenje; pridobljeno 18.8.2012).

Yetilmezsoy in sod. (2011) so za razvoj novega modela uporabili t.i. **neuro-fuzzy** pristop. Neuro-fuzzy pristop temelji na uporabi **nevronskih mrež** in na t.i. **fuzzy logiki** oz. **mehki logiki**. Nevronska mreža je naprava za obdelavo informacij, ki deluje po vzoru človeških oz. živalskih možganov. Bistvo nevronskih mrež je v tem, da med učenjem same ugotovijo pravilo, ki povezuje izhodne podatke z vhodnimi. Nevronska mreža, ko je enkrat nečesa naučena, deluje tudi v situacijah s katerimi v procesu učenja ni imela opravka. To pomeni, da lahko rešuje tudi naloge, kjer ne obstaja rešitev v obliki zaporedja korakov (kot npr. pri računalniških algoritmih), čeprav pri tem obstaja večja nevarnost nepredvidljivega delovanja (Povzeto po: http://sl.wikipedia.org/wiki/Nevronska_mreza; pridobljeno 22.7.2012). Mehka logika se prav tako kot običajna logika ukvarja z izjavami. V običajni logiki so lahko izjave pravilne ali napačne. Mehka logika dovoljuje tudi vmesne vrednosti, torej dovoljuje tudi delno pravilnost neke vrednosti (Povzeto po: http://sl.wikipedia.org/wiki/Mehka_logika; pridobljeno 22.7.2012).

Več-parametrični regresijski modeli so zelo kompleksni, njihov razvoj zahteva ogromno časa in v povprečju se kar 25% vseh končnih rezultatov ne ujema z dejanskimi podatki. Neuro-fuzzy modeli pa so zelo enostavni, za določevanje enačb ne potrebujejo kompleksne matematike, določevanje enačb je relativno hitro in samo okoli 3% vseh končnih rezultatov se ne ujema z vhodnimi podatki. Uporaba umetne inteligence se tako ponuja kot optimalna rešitev za modeliranje procesa emulzifikacije nafte v prihodnosti. Prvi primer uporabe neuro-fuzzy pristopa je podrobneje predstavljen v literaturi (Yetilmezsoy in sod., 2011).

8 DISKUSIJA

Najpomembnejša lastnost emulzije vode v nafti je njena stabilnost. Stabilnost emulzije lahko delimo v štiri razrede stabilnosti: **stabilna emulzija**, **metastabilna emulzija**, **neprava emulzija** in **nestabilna emulzija**. Lastnosti posameznega razreda so si med seboj različne, zato je poznavanje stabilnosti ključno pri določanju razlik med posameznimi razredi emulzije vode v nafti. Problem se pojavi že pri samem določevanju lastnosti v posameznem razredu emulzije. Namreč, kot je opazno pri spremembi viskoznosti, trenutno ne obstajajo zveze s katerimi bi lahko natančno določili kako se bodo lastnosti nafte spremenile ob nastanku emulzije. Prav lastnosti emulzije pa predstavljajo bistvene podatke pri ločevanju emulzij v razrede stabilnosti, zato bi morebitna določitev zvez pomenila ogromen korak pri razumevanju procesa emulzifikacije in posledično tudi drugih fizikalnih procesov, ki se odvijajo pri razlitju nafte na morju.

Modeliranje emulzifikacije je, zaradi specifičnih lastnosti nafte in njenega spreminjanja po stiku z morskovo vodo, izjemno težavno. Model EMU temelji na enačbi, ki je bila pridobljena s pomočjo več-parametrične regresijske analize. Pri določanju stabilnosti emulzije upošteva samo kemijske lastnosti nafte in se tako precej razlikuje od starejših modelov, ki delujejo po diferencialni Mackayevi (1980) enačbi in predpostavijo količino nafte v vodi oz. količino emulzije. Kot smo že dejali so več-parametrični regresijski modeli zelo kompleksni, njihov razvoj zahteva ogromno časa in v povprečju se kar 25% vseh končnih rezultatov ne ujema z dejanskimi podatki. Trend določanja enačbe stabilnosti emulzije vode v nafti bo težil k temu, da bi bile enačbe v prihodnje čim bolj natančne in hkrati čim bolj enostavne, zato bi bilo smiselno razmisliti tudi, kako naj poteka nadaljnji razvoj več-parametričnih regresijskih modelov. Ena izmed možnosti nadgradnje več-parametričnih regresijskih modelov je uporaba umetne inteligence oz. uporaba neuro-fuzzy pristopa, ki je bil omenjen v sedmem poglavju.

Kinetiki emulzifikacije se do nedavnega skoraj ni posvečalo nobene pozornosti, zato je enačba (16) zgolj prvi približek. Problem predstavlja že princip, po katerem enačba (16) deluje. Ta namreč predvideva, da se emulzija formira samo v primeru, ko je višina valovanja konstanta tekom celotnega časa formiranja emulzije, kar pa je zelo dvomljivo, saj je skoraj nemogoče, da bi v naravi našli primer, ko bi bilo valovanje popolnoma enakomerno več ur skupaj. Pomanjkljivost izvira iz dejstva, da so pri določevanju enačbe (16) upoštevali samo višino valov, kar pa je premalo natančno, saj se v enačbi nikjer ne upoštevata perioda valovanja in strmina vala. Naslednja pomanjkljivost je tudi to, da ni jasno ali se upošteva višina valov ob naftnem madežu ali višina valov pod naftnim madežem. Enačba (16) ima tako še zelo veliko prostora za nadaljnji razvoj.

Vsekakor je tudi Brettschneiderjeva (1952) enačba za določitev višine valov zgolj prvi približek. Za natančno določitev valovanja so potrebni bolj kompleksni modeli. Enega takih razvijajo tudi pri nas. Na Nacionalnem inštitutu za biologijo in ARSO poteka razvoj modelov za napovedovanje stanja morja (Ličer in sod, 2012), ki obeta, da bo v kratkem možno pridobiti podatke o višini valov izračunane z modelom SWAN na podlagi dejanskih meteoroloških parametrov za katerokoli točko v Tržaškem zalivu. V prihodnje se bo torej potrebno veliko bolj podrobno posvetiti povezovanju znanja o različnih procesih pri razlitju nafte in hidrodinamiki morja, saj bo samo tako možno najti vse trenutno manjkajoče zveze in določiti enačbe, ki bodo sposobne natančno določiti želene parametre.

Na koncu pa izpostavimo največjo težavo pri proučevanju emulzifikacije nafte. Vse raziskave so opravljene v laboratoriju in pod laboratorijskimi pogoji, zato se skoraj vedno zgodi, da se v laboratoriju doseženega znanje ne da neposredno prenesti na praktične primere v naravi, pridobivanje podatkov iz dejanskih razlitij nafte pa je nemogoče ali vsaj zelo težko, saj se pri dejanskem razlitju vse moči usmerijo k odstranjevanju posledic razlitja. Posledica tega je tudi dejstvo, da po skoraj pol stoletja raziskovanja procesa emulzifikacije nafte še vedno ne razumemo popolnoma samega procesa. V preteklosti so sicer bile opravljene tudi terenske meritve na manjših, kontroliranih izpustih nafte v morje, toda količina podatkov je bila premajhna, da bi se lahko postavilo trdnejše zaključke. V kolikor se ne bo našel način, da se premosti razlike med laboratorijem in naravo je povsem mogoče, da procesa emulzifikacije nafte ne bomo nikoli povsem razumeli.

9 ZAKLJUČKI

V okviru diplomske naloge smo najprej predstavili značilnosti nafte, naftnega razlitja, procesov pri naftnem razlitju in nato še podrobno opisali proces emulzifikacije nafte. V nadaljevanju smo predstavili razvoj modeliranja procesa emulzifikacije in preverili obstoječe modele. Zbrane podatke smo prilagodili za izdelavo novega modela. Izdelali smo model EMU in izdelavo modela natančno opisali. Model EMU smo preverili na primeru naftnega razlitja Macondo in dosegli zelo dobro ujemanje rezultatov z meritvami in opazovanji na terenu. Na koncu smo podali pomanjkljivosti uporabljenih metod in predlagali izboljšave, ki jih je mogoče narediti v modelu EMU in v povezovanju modela EMU z drugimi modeli transporta in razgradnje nafte na morju.

VIRI

Aamo, O. M., Reed, M., Lewis, A. 1997. Regional contingency planning using the OSCAR oil spill contingency and response model. 1997 Oil Spill Conference. Conference report. Ft. Lauderdale, FL, American Petroleum Institute: str. 429–438.

Al-Rabeh, A. H., Lardner, R. W., Gunay, N. 2000. Gulfspill Version 2.0: a software package for oil spills in the Arabian Gulf. *Environmental Modelling & Software*, 17: loč. pag

Araki, Y., Konishi, S., Kawano, S., Matsui, H. 2008. Functional regression modeling via regularized Gaussian basis expansions. *Annals of the Institute of Statistical Mathematics*: str. 1-23.

Betancourt, F., Palacio, A., Rodriguez, A. 2005. Effects of the mass transfer process in oil spill. *American Journal of Applied sciences*: str. 939-946.

Bobra, M., Fingas, M., Tennyson, E. 1992. When oil spills emulsify. *CHEMTECH*: str. 236-241.

Brettschneider, C. L. 1952. The generation and decay of wind waves in deep water. *Trans. Am. Geophys. Union* 33,3: str. 381-389.

Bridie, A. L., Wanders, T.H., Zegveld, W., Van der Heijde, H.B. 1980. Formation, prevention and breaking of sea water in crude oil emulsions "chocolate mousses". *Marine Pollution Bulletin* 11: 5 str.

Chaalal, A., Benallal, B., Hachelef, S. 1994. Investigation on the flocculation of asphaltenes and the colloidal stability of the crude oil fraction (>210°C). *Canadian Journal of Chemical Engineering* 72: str. 1036-1041.

Desmason, M., Pierkarski, S., Pierkarski, C., Desmarquest, J.P. 1984. Formation et stabilisation des emulsions inverses eau de mer-petrole: Role de la tension et de la viscosite d'interface. *Revue de l'institute francaise du petrole* 39, 5: str. 603-615.

Fingas, M. 2001. *The basic of oil spill cleanup*. Florida, Lewis Publishers, CRC Press LLC: loč. pag.

Fingas, M. 2004. Modeling evaporation using models that are not boundary-layer regulated. *Journal of Hazardous Materials* 107: str. 27-36.

Fingas, M. 2010. Models for water-in-oil emulsion formation. V: Oil spill science and technology. M. Fingas (ur.). USA, Gulf Professional Publishing, Elsevier Inc.: str. 243-270.

Fingas, M., Fieldhouse, B., Lambert, P., Wang, Z., Noonan, J., Lane, J., Mullin, J. V. 2002. Water-in-oil emulsions formed at sea, in test tanks and in the laboratory. Ottawa, Environment Canada: loč. pag.

Fingas, M., Fieldhouse, B. 2004. Formation of water-in-oil emulsions and application to oil spill modelling. Journal of Hazardous Materials: str. 37-50.

Fingas, M., Fieldhouse, B. 2005. An update to the modeling of water-in-oil emulsions. AMOP. Conference report: loč. pag.

Fingas, M., Fieldhouse, B. 2006. A review of knowledge on water-in-oil emulsions. AMOP. Conference report: loč. pag.

Fingas, M., Fieldhouse, B. 2009. A new generation of models for water-in-oil emulsion formation. AMOP. Conference report: loč. pag.

Fingas, M., Fieldhouse, B. 2012. Water-in-Oil Emulsions: Formation and Prediction. Message to: Kvočka, D. Osebna komunikacija. (13.7.2012.)

Friberg, S. E. 1992. Emulsion stability. V: Emulsions: A fundamental and practical approach. J. Sjöblom (ur.). Dordrecht, The Netherlands, Kluwer Academic Publishers: str. 1-24.

Galuf, S. 2005. Simulacija razlitja nafte v Tržaškem zalivu. Diplomaska naloga. Ljubljana, UL-FGG (samozaložba S. Galuf): 71 str.

Jeglič, T. 2010. Modeliranje razlitja nafte v Tržašem zalivu. Diplomaska naloga. Ljubljana, UL-FGG (samozaložba T. Jeglič): 51 str.

Kilpatrick, P. E., Spiecker, P.M. 2001. Asphaltene emulsions. V: Encyclopedic handbook of emulsion technology. J. Sjöblom (ur.). New York, Marcel Dekker Inc.: str. 707-730.

Kirstein, B. E., Redding, R.T. 1988. Ocean-ice-oil-weathering computer program user's manual. Outer continental shelf environmental assesment program. N. o. a. a. a. US Department of commerce, US Department of the Interior. Washington, DC: 59 str.

Lehr, W., Jones, R., Evans, M., Simecek-Beatty, D., Overstreet, R. 2002. Revisions of the ADIOS oil spill model. *Environmental Modeling & Software*: str. 191-199.

Ličer, M., Žagar, D., Jeromel, M., Vodopivec, M. 2012. Numerični modeli za določanje stanja morja v jadranskem bazenu/Jadranskem morju. *Ujma*: loč. pag.

Mackay, D. 1980. A mathematical model of oil spill behaviour. Ottawa, ON, Environment Canada: loč. pag.

Mackay, D., Zagorski, W. 1981. Studies of the formation of water-in-oil emulsions. V: *Proceedings of the fourth annual Arctic marine oilspill program technical seminar*. Ottawa, ON, Environment Canada: str. 75-86.

Mackay, D., Zagorski, W. 1982. Water-in-oil emulsion: A stability hypothesis. V: *Proceedings of the Fifth Annual Arctic Marine Oilspill Program Tehcnical Seminar*. Ottawa, ON, Environment Canada: str. 61-74.

Mackay, D., Nowak, M. 1984. Water-in-oil emulsions; some recent advances. V: *Proceedings of the Seventh Annual Arctic Marine Oilspill Program Tehcnical Seminar*. Ottawa, ON, Environment Canada: str. 37-46.

McLean, J. D., Kilpatrick, P.K. 1997a. Effects of asphaltene solvency on stability of water-in-oil emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* 189: str. 242-253.

McLean, J. D., Kilpatrick, P.K. 1997b. Effects of asphaltene aggregation in model heptane-toluene mixtures on stability of water-in-oil emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* 196: 2 str.

McMahon, A. J. 1992. Interfacial aspects of water-in-crude oil emulsion stability. V: *Emulsions: A fundamental and practical approach*. J. Sjöblom (ur.). Dordrecht, The Netherlands, Kluwer Academic Publishers: str. 135-156.

Michel, J. 1992. Oil Behavior and Toxicity. Chapter 2 in: *An Introduction to Coastal Habitats and Biological Resources for Oil Spill responses*. NOAA Hazardous Materials Response and Assessment Division Report No. HMRAD 92-4: loč. pag.

Midttun, O., Kallevik, H., Sjoblom, J., Kvalheim, O.M. 2000. Multivariate screening analysis of water-in-oil emulsions in high external electric fields as studied by means of dielectric time domain spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science* 227: str. 262-271.

Miyahara, S. 1985. On the formation of water-in-oil emulsions. V: *Proceedings of oil in freshwater: Chemistry, Biology, Countermeasure technology*. J. H. Vandermulen (ur.), S. E. Hruday (ur.). New York, NY, Pergamon Press: loč. pag.

Mohammed, R. A., Bailey, A.I., Luckham, P.F., Taylor, S.E. 1993a. Dewatering of crude oil emulsions: 2. Interfacial properties of the asphaltic constituents of crude oil. *Colloids and Surfaces A* 80: str. 237-242.

Mohammed, R. A., Bailey, A.I., Luckham, P.F., Taylor, S.E. 1993b. Dewatering of crude oil emulsions: 1. Rheological behaviour of the crude oil-water interface. *Colloids and Surfaces A* 80: str. 223-235.

Mooney, M. 1951. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particle. *Journal of Colloid Science* 6 (Feb): str. 162-170.

Mouraille, O., Skodvin, T., Sjoblom, J., Peytavy, J.L. 1998. Stability of water-in-crude oil emulsions: Role played by the state of solvation of asphaltenes and by waxes. *Journal of dispersion science and technology* 19: str. 339-367.

Nesterova, M. P., Mochalova, O.S., Mamayev, A.B. 1983. Transformation of oil-in-water emulsion into solid tar balls in the sea. *Oceanology* 23, 6: str. 734-737.

Nordvik, A. B. 1995. The technology window-of-opportunity for marine oil spill response as related to oil weathering and operations. *Spill Science and Technology Bulletin* 2: 29 str.

Perkovič, M., David, M., Petelin, S., Harsh, R., Delgado, L. 2008. The necessity of applying SAR imagery to oil spill modeling in cases of data obfuscation. V: *Oil spill response: A global perspective*. W. F. Davidson (ur.), K. Lee (ur.). Cogswell, Springer: str. 237-256

Reed, M. 1989. The physical fates component on the natural resource damage assessment model system. *Oil and Chemical Pollution* 5: str. 99-123.

Ronningsen, H. P., Sjoblom, J., Mingyuan, L. 1995. Water-in-crude oil emulsions from the Norwegian continental shelf: 11. Ageing of crude oils and its influence on the emulsion stability. *Colloid and Polymer Science* 97: str. 119-128.

Sayed, M., Serrer, M., Mansard, E. 2008. Oil spill drift and fate model. V: *Oil Spill Response: A global perspective*. W. F. Davidson (ur.), K. Lee (ur.). Cogswell, Springer: str. 205-220.

Širca, A. 1992. Modeliranje transporta polutantov po metodi sledenja delcev. Magistrska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani – FAGG (samozaložba A. Širca): 87 str.

Sjöblom, J., Urdhal, O., Hoiland, H., Christy, A.A., Johansen, E.J., 1990a. Water-in-crude oil emulsions: Formation, characterization and destabilization. *Progress in Colloid & Polymer Science* 82: str. 131-139.

Sjöblom, J., Soderlund, H., Lindbald, S. Johansen, E.J., Skjarvo, I.M. 1990b. Water-in-crude oil emulsions from the Norwegian continental shelf: Part II. Chemical destabilization and interfacial tensions. *Colloid and Polymer Science* 268: str. 389-398.

Sjöblom, J., Urdhal, O., Borve, K.G.N., Mingyuan, L., Saeten, J.O., Christy, A.A., Gu, T. 1992a. Stabilization and destabilization of water-in-oil emulsions from the Norwegian continental shelf: Correlation with model systems. *Advances in Colloids and Interface Science* 41: str. 241-271.

Sjöblom, J., Mingyuan, L., Christy, A.A., Gu, T. 1992b. Water-in-crude oils emulsions from the Norwegian continental shelf: 7. Interfacial pressure and emulsion stability. *Colloids and Surfaces* 66: str. 55-62.

Sjöblom, J., Skodvin, T., Holt, O., Nilsen, F.F. 1997. Colloid chemistry and modern instrumentation in offshore petroleum production and transport. *Colloids and Surfaces* 123/124: str. 593-607.

Sjöblom, J., Fordedal, H., Skodvin, T., Gestblom, B. 1999. Emulsions characterized by means of time domain dielectric measurements (TDS): Technical applications. *Journal of Dispersion Science and Technology* 30, 3: str. 921-943.

Thambe, D. E., Sharma, M.M. 1994. The effect of colloidal particles on fluid-fluid interfacial properties and emulsion stability. *Advances in Colloids and Interface Science* 52: str. 1-63.

Thingstad, T., Penegrud, B. 1983. The formation of "chocolate mousse" from Statfjord crude oil and seawater. *Marine Pollution Bulletin* 14, 6: str. 214-216.

Torgrimson, G. M. 1980. The on-scene spill model: A user's guide. Technical Report, Hazardous Master. Response Branch, Natl. Oceanic and Atmos. Admin., Seattle, Washington: loč. pag.

Twardus, E. M. 1980. A study to evaluate the combustibility and other physical and chemical properties of aged oil and emulsions. Environmental Protection Service. Ottawa, ON, Environment Canada: loč. pag.

Urdhal, O. S., J. 1995. Water-in-crude oil emulsions from the Norwegian continental shelf: A stabilization and destabilization study. *Journal of Dispersion Science and Technology* 16: str. 557-574.

Vander Kloet, J., Schramm, L.L., Shelfantook, B. 2001. The influence of bituminous froth components on water-in-oil emulsion stability as determined by the micropipette technique. *Colloids and Surfaces A* 192: str. 15-24.

Varlamov, S. M. 2001. Oil spill simulation system: structure and verification for the sea of Japan. 24th Arctic Marine Oilspill Program Technical Seminar, Edmonton, AL, Environment Canada: loč. pag.

Xie, H., Yapa, P.D., Nakata, K. 2007. Modeling emulsification after an oil spill in the sea. *Journal of Marine Systems* 68: str. 489-506.

Yapa, P. D. 1996. State-of-the-art of modeling transport and of oil spills. *Journal of Hydraulics Engineering*: loč. pag.

Yetilmezsoy, K., Fingas, M., Fieldhouse, B. 2011. An adaptive neuro-fuzzy approach for modeling of water-in-oil emulsions. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects*: 13 str.

Žagar, D. 1994. Tridimenzijski model za simulacijo širjenja nafte in njegova aplikacija. Magistrska naloga. Ljubljana, Univerza v Ljubljani – FAGG (samozaložba D. Žagar): 67 str.

Žagar, D., Četina, M. 2011. Končno poročilo o izdelavi strokovne naloge NAFTA3d. Poročilo UL-FGG Ljubljana, Katedra za mehaniko tekočin: 22 str.

SEZNAM PRILOG

PRILOGA A: VRSTE SUROVE NAFTE

Priloga A.1: Vrste surove nafte, ki tvorijo stabilno emulzijo

Priloga A.2: Vrste surove nafte, ki tvorijo metastabilno emulzijo

Priloga A.3: Vrste surove nafte, ki tvorijo nepravo emulzijo

Priloga A.1: Vrste surove nafte, ki tvorijo stabilno emulzijo

STABILNA EMULZIJA

Vrsta nafte	Lastnosti nafte										Lastnosti emulzije 24 ur po nastanku					
	Zahlepanje %	Gostota (g/mL)	Viskoziteta (mPa.s)	Nasičene maščobne kisline (%)	Aromats (%)	Smole (%)	Acfileni (%)	A/R razmerje	Xpr	Stabilnost	Viskoziteta* (mPa.s)	Kompletni modul (mPa)	Elastični modul (mPa)	Viskozitetni modul (mPa)	Im delta (V/E)	Delež vode (%/w/w)
Alban Heavy Synthetic	0.00	0.84	155.50	41.10	26.70	26.20	6.00	0.23	13624.24	19.30	289750.00	1823500.00	1750000.00	696750.00	0.40	89.37
Arabian Light	0.00	0.87	14.00	51.00	39.00	6.00	3.00	0.50	112704.08	23.30	230000.00	470000.00	470000.00	50000.00	0.11	87.42
Arabian Medium	0.00	0.88	29.00	54.00	32.00	7.00	6.00	0.86	35447.32	21.00	410000.00	548000.00	544000.00	51000.00	0.09	84.68
Carolinean	0.00	0.88	46.00	60.00	24.00	8.00	8.00	1.00	810975.80	27.20	4150000.00	4135000.00	4135000.00	3210000.00	0.08	91.80
Carolinean (2)	6.97	0.90	103.00	57.00	25.00	8.00	9.00	1.13	20898.15	19.20	1495000.00	1483000.00	1940000.00	1940000.00	0.13	86.50
Carolinean (3)	13.50	0.91	254.00	56.00	25.00	8.00	10.00	1.25	1865.10	15.10	1108000.00	1086000.00	3100000.00	3100000.00	0.20	83.30
Carolinean (4)	21.01	0.92	1350.00	51.00	28.00	10.00	11.00	1.10	139.76	9.80	1688000.00	1555000.00	5100000.00	5100000.00	0.33	75.10
Cook Inlet - Swaseon River	39.69	0.91	152.00	36.00	29.00	7.00	7.00	1.00	1399.48	14.80	390000.00	6190000.00	597000.00	1640000.00	0.28	81.48
Fuel Oil #5 (2000)	0.00	0.99	1410.00	44.20	39.50	8.00	8.40	1.05	166.10	10.20	1850000.00	1785000.00	463000.00	463000.00	0.27	76.33
Garden Banks 4/5	7.25	1.00	4530.00	39.90	39.10	8.30	12.80	1.54	32.71	7.00	2672000.00	2512500.00	904000.00	904000.00	0.36	77.41
Hebron M-04	37.72	0.90	136.00	36.00	32.00	10.00	3.00	0.30	27.98	6.70	800000.00	647000.00	343000.00	343000.00	0.53	64.67
Hebron M-04 (2)	8.80	0.93	676.00	46.40	31.90	9.10	12.70	1.40	7.48	4.00	2350000.00	151980.00	1647500.00	1.13	74.99	
Hebron M-04 (3)	16.44	0.94	1442.00	40.10	34.60	11.50	13.80	1.20	13.48	5.20	588750.00	476000.00	3397500.00	3397500.00	0.89	71.64
Hebron M-04 (4)	22.60	0.96	7368.00	38.40	32.20	12.70	16.70	1.31	0.35	-2.10	5465000.00	3485000.00	4190000.00	4190000.00	1.26	56.54
Hondo	0.00	0.84	735.00	33.00	31.00	24.00	12.00	0.50	157.65	10.10	1100000.00	939000.00	907000.00	2410000.00	0.27	80.93
Hondo (2)	16.67	0.97	9383.00	27.00	33.00	29.00	12.00	0.41	1.60	0.90	1900000.00	1370000.00	1160000.00	536000.00	0.46	66.20
Lago	10.54	0.91	7819.00	51.00	33.00	14.00	2.00	0.14	0.03	-6.80	1762500.00	1132300.00	1327500.00	1.18	70.79	
Lago (2)	16.68	0.92	39320.00	33.00	30.00	14.00	3.00	0.21	0.01	-9.30	5077500.00	2887500.00	4165000.00	4165000.00	1.47	60.73
Lago Teco (2)	0.00	0.92	272.00	38.00	38.00	14.00	11.00	0.79	300.36	11.40	4797500.00	463500.00	1247500.00	1247500.00	0.27	83.15
Lucia (3)	0.00	0.86	43.00	67.00	22.00	8.00	4.00	0.50	33966.25	20.90	7970000.00	788000.00	1240000.00	1240000.00	0.16	84.63
Lucia (4)	15.41	0.89	6118.00	62.00	26.00	9.00	4.00	0.44	5.99	3.60	1515000.00	1480000.00	3090000.00	3090000.00	0.21	77.59
Malonzo (3)	11.83	0.90	6359.00	60.00	28.00	10.00	3.00	0.30	1.33	0.60	7410000.00	725000.00	1530000.00	1530000.00	0.21	70.50
Mississippi Canyon 72	26.15	0.91	195.00	52.00	34.00	11.00	3.00	0.27	115.71	9.50	329900.00	220000.00	200000.00	1010000.00	0.51	74.36
Mississippi Canyon 807	16.44	0.94	491.00	39.00	41.00	13.00	7.00	0.54	0.60	-1.50	178500.00	545000.00	265000.00	462000.00	1.90	67.51
Mississippi Canyon 807 (2)	25.51	0.96	3454.00	31.00	43.00	18.00	8.00	0.44	0.11	-4.50	336400.00	1600000.00	803000.00	1360000.00	1.65	65.44
Nepuna [2009]	0.00	0.92	401.67	57.90	13.30	18.60	10.10	0.54	7.22	4.00	272500.00	1712500.00	68000.00	1567500.00	2.38	80.55
Nepuna [2009] (2)	17.30	0.97	20673.33	55.20	15.00	18.70	11.20	0.25	2393.91	-5.50	1070000.00	6745000.00	3975000.00	5432500.00	1.39	65.52
Nepuna Sour (Vosca Knoll 8/56)	22.62	0.90	187.00	61.00	29.00	8.00	2.00	0.60	3.60	15.60	312450.00	915000.00	313000.00	313000.00	0.23	62.52
Platform Gail (Socieve) (3)	0.00	0.93	406.00	39.00	28.00	21.00	12.00	0.57	6.07	3.60	358250.00	1200000.00	83400.00	876000.00	1.06	75.78
Platform Gail (Socieve) (4)	7.34	0.95	14500.00	35.00	31.00	21.00	13.00	0.62	1.19	0.40	695200.00	2020000.00	1240000.00	1600000.00	1.25	75.06
Platform Gail (Socieve) (5)	13.33	0.96	7092.00	32.00	28.00	25.00	15.00	0.60	0.14	-3.90	112800.00	338000.00	215000.00	2560000.00	1.20	67.10
Pour Arguello Commingled (2)	0.00	0.92	533.00	36.00	25.00	23.00	16.00	0.70	199.48	10.60	180000.00	786000.00	721000.00	310000.00	0.43	82.31
Pour Arguello Commingled (3)	9.05	0.95	4988.00	31.00	33.00	19.00	17.00	0.89	2.72	2.00	1500000.00	8530000.00	794000.00	3110000.00	0.39	67.92
Pour Arguello Heavy (2)	0.00	0.84	3350.00	48.00	32.00	17.00	19.00	1.12	2.02	1.40	1500000.00	5120000.00	4160000.00	2980000.00	0.72	72.85
Pour Arguello Light	0.00	0.87	22.00	57.00	27.00	9.00	7.00	0.78	8555.79	22.70	670000.00	645000.00	642000.00	611000.00	0.10	93.14
Pour Arguello Light (2)	10.19	0.90	76.00	54.00	30.00	9.00	8.00	0.89	193715.37	24.30	2800000.00	3350000.00	3340000.00	1700000.00	0.05	88.84
Pour Arguello Light (3)	19.04	0.91	183.00	48.00	31.00	12.00	9.00	0.75	35028.22	20.90	2700000.00	3430000.00	3420000.00	2500000.00	0.07	85.50
Pour Arguello Light (4)	28.33	0.93	671.00	45.00	32.00	12.00	11.00	0.92	208.49	10.70	1400000.00	985000.00	953000.00	2490000.00	0.26	79.80
Prudhoe Bay (1995)	9.32	0.90	55.00	51.00	35.00	10.00	3.00	0.30	13625.12	19.00	46117.95	644000.00	640000.00	663000.00	0.10	85.07
Socieve	0.00	0.90	45.00	48.00	31.00	13.00	8.00	0.62	2070370.37	29.10	685395.00	6500000.00	6450000.00	4090000.00	0.07	86.51
Socieve (2)	12.50	0.92	163.00	44.00	32.00	15.00	11.00	0.60	5689.62	17.30	201845.38	1265000.00	1195000.00	2800000.00	0.24	80.71
Socieve (3)	22.10	0.93	628.00	39.00	34.00	15.00	11.00	0.73	479.23	12.30	249183.75	1400000.00	1350000.00	3540000.00	0.25	79.10
Socieve Commingled	0.00	0.94	550.00	34.00	32.00	21.00	13.00	0.62	2.72	2.00	38695.70	1190000.00	729000.00	860000.00	1.18	73.62
Socieve Sour	0.00	0.84	821.00	38.00	29.00	20.00	13.00	0.65	1.25	0.50	31995.25	1190000.00	710000.00	951000.00	1.34	73.64
Socieve Sour (2)	9.55	0.97	8708.00	29.00	31.00	22.00	17.00	0.77	0.44	-5.10	79054.80	3120000.00	1930000.00	2450000.00	1.27	59.93
Socieve Sweet (2)	26.91	0.92	321.00	48.00	33.00	14.00	6.00	0.43	247.44	11.00	47956.50	5130000.00	4970000.00	1290000.00	0.26	75.47
Tahula	0.00	0.86	110.00	65.00	22.00	8.00	2.00	0.25	7302.27	17.80	44678.67	9450000.00	9150000.00	1650000.00	0.17	84.76
Tahula (2)	11.00	0.89	844.00	62.00	24.00	10.00	4.00	0.40	193.73	10.50	83381.13	1200000.00	1150000.00	1850000.00	0.21	81.34
Tahula (3)	18.00	0.90	3148.00	60.00	25.00	11.00	4.00	0.36	12.77	5.10	112058.38	1150000.00	1100000.00	3180000.00	0.27	75.00
Vosca Knoll 8/26	23.97	0.91	325.00	59.00	29.00	8.00	3.00	0.38	106.22	9.30	13655.00	3400000.00	3300000.00	884000.00	0.27	64.14
Vosca Knoll 9/90	35.15	0.89	91.00	62.00	28.00	8.00	2.00	0.25	113.38	9.50	9338.50	978000.00	960000.00	338000.00	0.38	63.93

Priloga A.2: Vrste surove nafte, ki tvorijo metastabilno emulzijo

METASTABILNA EMULZIJA

Vrsta nafte	Izhlepanje				Lastnosti nafte										Lastnosti emulzije 24 ur po nastanku				
	%	Gostota (g/mL)	Viskoznost (mPa.s)	Nastekne masecne izline (%)	Aromatis (%)	Smoke (%)	Afalkeni (%)	A/R razmerje	Xpr	Stabilnost (mPa.s)	Viskoznost* (mPa.s)	Kompleksni modul (mPa.s)	Elastični modul (mPa.s)	Viskoznostni modul (mPa.s)	tan deka (V/E)	Delež vode (% w/w)			
Arabian Light [2002]	0.00	0.86	13.00	75.50	15.20	5.70	3.60	0.63	4788.2	16.9	92700.00	86200.00	34200.00	34200.00	0.39	91.10			
ASMB (std #5)	0.00	0.84	6.00	77.30	16.80	4.20	2.00	0.48	46919.4	21.5	133000.00	73000.00	47000.00	56000.00	0.32	89.60			
Carpanera	10.31	0.93	755.00	40.00	30.00	19.00	11.00	0.58	0.6	-1.0	21000.00	29000.00	82000.00	99000.00	1.20	71.80			
Carpanera (2)	14.87	0.95	3426.00	31.00	36.00	22.00	11.00	0.50	0.1	-4.8	29000.00	130000.00	82000.00	99000.00	1.20	54.26			
Cook Inlet - Granite Point	45.32	0.90	75.00	62.00	38.00	7.00	3.00	0.43	2342.5	15.5	16000.00	365000.00	361000.00	104000.00	0.29	83.05			
Cook Inlet - Swanson River	0.00	0.84	6.00	65.00	25.00	6.00	5.00	0.83	197.7	10.6	2900.00	10300.00	6910.00	7630.00	1.10	75.95			
Cook Inlet - Trading Bay	33.30	0.92	278.00	51.00	32.00	9.00	8.00	0.89	178.3	10.3	24000.00	371000.00	361000.00	130000.00	0.33	76.22			
Custana	38.31	0.90	326.00	71.00	22.00	5.00	2.00	0.40	188.3	10.5	46000.00	435000.00	148700.00	148700.00	0.35	71.50			
Dos Cuadras	11.17	0.93	187.00	42.00	31.00	20.00	7.00	0.35	0.0	-9.1	800.00	34500.00	1080.00	3290.00	3.03	47.60			
Dos Cuadras (2)	20.30	0.94	741.00	41.00	31.00	19.00	9.00	0.47	0.1	-4.2	9800.00	32800.00	20500.00	25600.00	1.25	68.55			
Genl E019	34.42	0.93	1357.33	59.20	20.80	12.40	7.50	0.60	29.6	6.8	119250.00	73250.00	734000.00	204000.00	0.28	77.91			
Garden Banks 387	23.30	0.93	579.00	46.00	40.00	13.00	2.00	0.15	0.0	-9.3	6835.00	8150.00	3980.00	7110.00	1.80	36.52			
Genesis	23.06	0.94	543.00	47.70	37.80	21.20	3.30	0.16	0.1	-5.2	10510.00	26450.00	8140.00	25300.00	3.10	61.51			
Green Canyon 184	38.21	0.90	117.00	54.00	34.00	11.00	1.00	0.09	2.1	1.5	8254.50	21800.00	13000.00	17300.00	1.34	69.48			
Green Canyon 200	30.70	0.91	121.00	77.00	13.00	9.00	1.00	0.11	6.9	3.9	39000.00	26000.00	26000.00	239000.00	1.14	78.20			
Green Canyon 65	7.70	0.95	457.00	38.00	42.00	15.00	5.00	0.33	5.3	3.3	137800.00	80230.00	112000.00	14000.00	1.40	78.30			
Green Canyon 65 (2)	13.13	0.96	800.00	36.00	44.00	15.00	4.00	0.27	1.0	0.0	114000.00	56700.00	98900.00	98900.00	1.75	73.46			
Green Canyon 65 (3)	22.91	0.97	4250.00	32.00	45.00	16.00	8.00	0.50	0.1	-5.6	156300.00	69850.00	140000.00	140000.00	2.00	57.22			
Green Canyon 65 (3)	29.78	0.91	202.00	46.00	42.00	12.00	1.00	0.08	2.8	2.1	41000.00	28000.00	30000.00	30000.00	1.09	75.70			
Gulfaks	0.00	0.85	13.00	73.00	18.00	7.00	2.00	0.29	11021.3	18.6	139000.00	134000.00	39000.00	39000.00	0.30	74.70			
Hibernia [2000]	11.78	0.88	35.00	71.00	19.00	8.00	2.00	0.25	1336.7	14.4	131000.00	125000.00	41000.00	41000.00	0.34	72.00			
Hibernia [2000] (2)	22.82	0.89	99.00	61.00	29.00	8.00	2.00	0.25	181.6	10.4	138000.00	129000.00	50300.00	50300.00	0.39	72.40			
Hibernia [2000] (3)	33.50	0.91	773.00	56.00	39.00	11.00	4.00	0.36	107.4	9.4	821000.00	782000.00	243500.00	243500.00	0.32	74.70			
Hibernia [2000] (4)	10.69	0.88	5214.00	64.00	33.00	8.00	4.00	0.50	0.7	-0.8	440500.00	466750.00	165000.00	165000.00	0.47	70.38			
MARS - TLP	8.42	0.91	93.00	55.00	28.10	10.70	6.20	0.38	0.8	-0.4	5836.00	13000.00	5560.00	8990.00	1.70	63.45			
MARS - TLP (2)	17.21	0.93	404.00	50.40	29.90	12.60	7.10	0.36	0.1	-4.4	10516.50	31000.00	5740.00	26500.00	5.50	64.85			
MARS - TLP (3)	26.15	0.95	2237.00	48.80	29.00	12.50	9.70	0.78	0.1	-5.2	30660.00	94500.00	40100.00	85600.00	2.15	62.17			
Mississippi Canyon 73	18.01	0.90	76.00	58.00	32.00	9.00	2.00	0.22	0.7	-0.8	4898.50	7000.00	5490.00	5050.00	0.92	51.93			
Mississippi Canyon 807	0.00	0.89	41.00	47.00	35.00	12.00	6.00	0.30	4.6	3.1	6199.00	10300.00	7650.00	5550.00	0.73	59.98			
Mississippi Canyon 807 (2)	8.67	0.92	127.00	39.00	41.00	13.00	7.00	0.54	0.7	-0.8	10130.00	19500.00	5500.00	18600.00	3.65	68.38			
Mississippi Canyon Block 807	0.00	0.95	5.00	73.00	15.00	6.00	5.00	0.83	977.6	13.8	26000.00	9400.00	24000.00	24000.00	3.84	79.70			
Mississippi Canyon Block 807 (2)	11.75	0.92	165.00	70.00	16.00	8.00	6.00	0.75	2.1	1.5	44900.00	13000.00	42000.00	42000.00	3.36	79.70			
Mississippi Canyon Block 807 (3)	22.40	0.96	396.00	66.00	17.00	10.00	7.00	0.70	0.7	-0.6	61000.00	19000.00	57600.00	57600.00	3.27	76.20			
Mississippi Canyon Block 807 (4)	35.90	0.97	1472.00	63.00	16.00	11.00	10.00	0.91	0.2	-2.8	142000.00	38000.00	136800.00	136800.00	3.65	73.10			
Morpeth EW921	15.20	0.94	551.00	66.00	18.00	10.00	6.00	0.60	0.9	-0.3	94000.00	28000.00	90100.00	90100.00	3.56	73.60			
Morpeth EW921 (2)	24.00	0.96	3697.00	60.00	19.00	13.00	8.00	0.62	0.2	-3.2	232000.00	121000.00	198000.00	198000.00	1.64	69.40			
Nepuna Spar (Viosca Kaoli 826)	15.41	0.89	84.00	62.00	29.00	7.00	2.00	0.29	4132.3	16.7	14120.00	54500.00	53500.00	105000.00	0.19	47.86			
North Slope (Midale Pipeline)	30.54	0.94	900.00	42.00	38.00	12.00	7.00	0.58	1.4	0.7	26000.00	110000.00	101000.00	48000.00	0.48	61.92			
North Slope (Northern Pipeline)	31.14	0.94	748.00	44.00	37.00	12.00	7.00	0.38	1.8	1.2	14000.00	106000.00	94300.00	47400.00	0.50	69.82			
North Slope (Southern Pipeline)	29.62	0.94	961.00	43.00	39.00	13.00	7.00	0.54	3.6	2.5	19000.00	189000.00	174000.00	74900.00	0.43	53.47			
Prudhoe Bay (1995)	0.00	0.88	21.00	52.00	34.00	10.00	4.00	0.40	0.6	4.5	500.00	6810.00	6800.00	220.00	0.03	43.06			
Prudhoe Bay (1995) (2)	27.25	0.94	623.00	43.00	38.00	15.00	5.00	0.33	6.2	3.6	1553.84	158000.00	152000.00	43100.00	0.28	20.37			
Sakhalin	42.00	0.92	52.00	56.00	32.00	10.00	2.00	0.20	65.1	8.4	44000.00	40000.00	17000.00	17000.00	0.45	45.90			
Santa Clara	0.00	0.92	304.00	36.00	22.00	29.00	13.00	0.45	0.0	-7.7	2700.00	16500.00	1210.00	16500.00	13.70	60.63			
Santa Clara (2)	11.40	0.95	1859.00	32.00	28.00	27.00	13.00	0.48	13.9	5.3	20000.00	698000.00	687000.00	126000.00	0.18	50.43			
Santa Clara (3)	21.63	0.97	22760.00	38.00	32.00	23.00	17.00	0.74	0.0	-8.5	100000.00	356000.00	203000.00	292000.00	1.44	38.99			
Sockette (2000) (3)	0.00	0.94	761.00	50.00	18.00	18.00	15.00	0.83	4.2	2.9	183000.00	132000.00	138000.00	138000.00	0.99	75.60			
Sockette (2000) (4)	7.00	0.95	2720.00	47.00	17.00	19.00	16.00	0.84	0.5	-1.3	251000.00	154000.00	198000.00	198000.00	1.29	73.30			
Sockette Sweet	17.46	0.91	103.00	50.00	32.00	13.00	5.00	0.38	8.5	4.3	31500.00	28700.00	12800.00	12800.00	0.45	81.75			
Waxy Light Heavy Blend	12.00	0.96	2002.00	32.00	38.00	24.00	6.00	0.25	0.0	-9.9	6164.48	30500.00	9310.00	29000.00	3.12	46.72			
Waxy Light Heavy Blend (2)	19.60	0.97	17280.00	30.00	35.00	28.00	6.00	0.21	0.0	-10.2	43908.98	190000.00	95000.00	165000.00	1.74	54.57			
West Texas (2000)	21.00	0.88	37.50	76.30	14.60	8.00	1.10	0.14	22.8	6.3	19100.00	16800.00	9600.00	9600.00	0.61	82.70			
West Texas (2000) (2)	31.00	0.90	112.00	74.80	13.80	9.90	1.60	0.16	51.1	7.9	81900.00	78200.00	29300.00	29300.00	0.38	63.60			

Priloga A.3: Vrste surove nafte, ki tvorijo nepravno emulzijo

NEPRAVA EMULZIJA

Vrsta nafte	Izhlepanje %	Lastnosti nafte										Lastnosti emulzije 24 ur po nastanku				
		Gostota (g/mL)	Viskoznost (mPa.s)	Nasičene masčne kisline (%)	Aromatis (%)	Smole (%)	Afiniteti (%)	A.R. razmerje	Xpr	Stabilnost	Viskoznost* (mPa.s)	Kompleksni modul (mPa)	Elastični modul (mPa)	Viskoznostni modul (mPa)	tan delta (N/E) (1/yr/yr)	Delež vode (1/yr/yr)
Beldridge Heavy	0	0.9746	12610	28	39	30	3	0.1	0.034903004	-6.7	43000.00	296000.00	187500.00	228750.00	1.22	37.92
Beth	0	0.9738	13380	21	39	31	7	0.223006452	0		811000.00	480000.00	660000.00	660000.00	1.30	36.44
Bunker C (1987)	0	0.9830	45030	24	55	15	7	0.466666667	0.019198098	-7.9	110000.00	0.019198098	480000.00	660000.00	1.30	36.44
Bunker C (Anchorage)	0	0.9891	8706	25	47	17	11	0.647058824	0.006100976	-10.2	28000.00	126000.00	367000.00	120000.00	3.27	34.74
California API 11.0	0	0.9882	34000				16	0	0							35.00
California API 15.0	0	0.9770	6400	19	35	23	22	0.956521739	0.868821411	-0.3	830500.00	485000.00	709800.00	709800.00	1.66	39.00
Cold Lake Bitumen	0	1.0166	825000	46	24	13	17	1.28030303	0.000332065	-1.6	2822500.00	8007500.00	2705000.00	339	17.11	
Ellen A038	0	0.9587	3098	39	23	24	14	0.592360986	0.002856169	-11.7	6972.50	43825.00	6212.50	4375.00	7.25	20.74
Ellen A040	0	0.9790	19680	43	19	25	14	0.384673460	5.81658E-05	-19.5	6750.00	42425.00	5310.00	4205.00	7.98	24.53
Gulf E010	0	0.9708	11560	37	14	25	23	0.908448819	0.01725743	-8.1	41100.00	258250.00	89300.00	242250.00	2.71	43.92
Heavy Fuel Oil 6303	0	0.9888	22800	43	29	16	13	0.838709677	0.09855569	-4.6		905300.00	565800.00	707300.00	1.26	37.30
Heavy Fuel Oil 6303 (2)	2.5	0.9988	149000	39	27	17	18	1.066746106	0.000839836	-14.2	865000.00	215500.00	837000.00	399	21.09	
High Viscosity Fuel Oil	0	1.0140	13460	18	43	13	26	2	0.02632863	-7.3	75626.00	318000.00	150000.00	280000.00	1.87	47.63
IFO - 180	0	0.9670	2324	29	29	11	10	0.908090909	0.584542498	-1.1	52861.80	241000.00	131000.00	203000.00	1.56	69.41
IFO - 180 (2)	7.77	0.9840	27280	28	39	17	15	0.88232941	0.033467688	-6.8	149617.00	606000.00	411000.00	446000.00	1.09	38.40
IFO - 300	0	0.9859	14470	26	52	12	10	0.833333333	0.03509919	-6.7	96610.50	393000.00	187000.00	345000.00	1.85	52.33
Irene (2009)	0	0.9591	8514	38	18	33	19	0.581039755	0.078080816	-5.1	60525.00	380300.00	148750.00	350000.00	1.36	48.88
Irene Commingled	0	0.9787	57347	40	21	23	16	0.710526216	0.008221337	-9.6	124730.00	784350.00	344750.00	704500.00	2.05	35.65
Lago Tesco	16	0.9661	16160	32	38	15	15	1	0.078244354	-5.1	53550.00	381750.00	375000.00	375000.00	0.98	62.61
Lucilia	26.93	0.9050	32590	59	26	12	4	0.333333333	0.3404872	-2.2	2065000.00	1749000.00	1088500.00	1088500.00	0.66	13.42
Malongo	15.54	0.9026	10950	55	29	13	3	0.230769231	4.878864158	3.2	2500000.00	3240000.00	862000.00	862000.00	0.37	30.59
Malongo (2)	21.74	0.9141	25600	54	28	15	4	0.266666667	1.463393066	0.8	3180000.00	2020000.00	990000.00	990000.00	0.33	45.99
Maya	15	0.9657	8670	31	41	10	17	1.7	0.183303426	-3.4	433000.00	304000.00	304000.00	335750.00	1.11	54.91
Oriente	21	0.9426	6124	41	33	11	15	1.365656364	1.239607336	0.4	760750.00	611500.00	449500.00	449500.00	0.75	35.65
Petronius Block VK 786A	0	0.8713	28	84	9	6	2	0.333333333	94.8979918	9.1	31000.00	24000.00	18000.00	18000.00	0.79	74.40
Petronius Block VK 786A (2)	8.0	0.8838	55	83	6	2	0.333333333	3104.132231	16.1	31000.00	30000.00	30000.00	81000.00	0.39	78.30	
Petronius Block VK 786A (3)	15.8	0.8978	146	81	10	7	2	0.285714286	846.6926053	13.5	437000.00	413000.00	413000.00	134000.00	0.39	78.90
Petronius Block VK 786A (4)	23.6	0.9096	327	79	10	8	3	0.375	886.9315153	13.6	991000.00	957000.00	251500.00	251500.00	0.27	78.40
Platform Gnil (Socheye)	20.63	0.9810	161500	27	29	25	19	0.76	0.003363398	-11.4	398200.00	1210000.00	725000.00	961000.00	1.34	44.41
Platform Irene	0	0.9907	76000	26	29	22	22	1	0.018241343	-8	390000.00	1390000.00	738000.00	1170000.00	1.54	62.22
Point Arguello Commingled	15.19	0.9688	41860	27	33	21	19	0.904761905	0.009520553	-9.3	140000.00	616000.00	272000.00	553000.00	2.04	30.15
Point Arguello Heavy	8.88	0.9706	59390	26	35	18	20	1.111111111	0.007509926	-9.8		849000.00	312000.00	789500.00	2.53	16.84
Port Hueneme	0	0.9602	4131	24	43	20	12	0.6	0.007814283	-9.7	160000.00	632000.00	211000.00	596000.00	2.83	37.97
Port Hueneme (2)	3.14	0.9745	7833	23	41	21	14	0.666666667	0.021611291	-7.7	46000.00	167000.00	79400.00	147000.00	1.85	45.33
Port Hueneme (3)	6.37	0.9787	20980	23	37	28	13	0.46285714	0.00827273	-9.6	71000.00	268000.00	136000.00	230000.00	1.69	43.37
Socheye (2000)	13	0.9692	15100	45	18	19	18	0.847368421	0.03609732	-6.6	391000.00	210500.00	329800.00	329800.00	1.57	33.40
Socheye (2000) (2)	20	0.9839	274000	42	18	20	20	1	0.000730985	-14.4	1298000.00	423800.00	1225000.00	1225000.00	2.91	17.70
Sumatran Heavy	0	0.9312	13300	46	30	13	10	0.769230769	0							20.97
Tapis	13.9	0.8237	57	77	19	3	1	0.333333333	0							22.68
Udang	0	0.9701	10700	32	41	24	3	0.125	0.012281029	-8.8	191300.00	73500.00	176300.00	176300.00	3.44	38.76
Zaire	0	0.8720	15100	64	22	9	5	0.555555556	0.107761228	-7.8	509500.00	482500.00	164250.00	164250.00	0.34	76.19
Zaire (2)	6	0.8872	52800	61	24	9	5	0.555555556	0.019798658	-7.8	752700.00	402500.00	162000.00	162000.00	0.24	65.45
Zaire (3)	14	0.9015	94580	59	26	10	5	0.5	0.014128074	-8.5	1150000.00	1093500.00	336500.00	336500.00	0.31	60.99