



مجموعه مقالات

دومین کنفرانس بین المللی تکنولوژیک هاک جدید در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی

2nd International Conference on:
New Technologies in Oil, Gas
and Petrochemical Industries



برگزار کننده

انجمن مهندسی گاز ایران

اسفند ۱۳۹۹



مجموعه مقالات

دومین کنفرانس بین المللی فناوری های جدید در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی

۵-۶ اسفندماه ۱۳۹۹

دانشگاه تهران

برگزارکننده: انجمن مهندسی گاز ایران

شماره مجوز ISC: ۹۲۰۰-۲۵۴۸۰

مجوز وزارت علوم، تحقیقات و فناوری به شماره ۳/۳/۳/۱۷۰۶۹ مورخ ۱۳۹۹/۲/۱۰



شناسنامه

ناشر: انجمن مهندسی گاز ایران

تهیه و تنظیم: کمیته انتشارات انجمن

طراحی و صفحه آرایی: حمیدرضا کریمی / طلیمه حضرتی

چاپ: اول - (الکترونیکی)

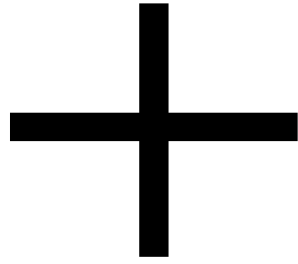
تاریخ انتشار: اردیبهشت ماه ۱۴۰۰

آدرس: تهران، خیابان سپهدقونی، پلاک ۱۹۶، کدپستی ۱۵۹۸۹۹۵۷۱۲

تلفن: ۰۲۱)۸۸۵۵۲۰۴۸ (دورنگار: ۰۲۱)۸۸۵۵۲۴۵۹ پست الکترونیکی: info@irangi.org

سر شناسه:	دومین کنفرانس بین المللی فناوری‌های جدید در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی (اولین: ۱۴۰۰: تهران)
عنوان و نام پدیدآور:	مجموعه مقالات دومین کنفرانس بین المللی فناوری‌های جدید در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی / انجمن مهندسی گاز ایران؛ به کوشش منصور دفتریان؛ تهیه و تنظیم حمیدرضا کریمی / طلوعه حضرتی انجمن مهندسی گاز ایران
مشخصات ناشر:	انجمن مهندسی گاز ایران
مشخصات ظاهری:	۹۸۵ ص: مصور، جدول، عکس.
شابک:	
وضعیت فهرست نویسی:	فیبا
موضوع:	تحقیق و پژوهش -- ایران -- کنفرانس‌ها
موضوع:	Research and Technology--Iran -- Conferences
شناسنامه افزوده:	دفتریان، منصور، ۱۳۱۸-
شناسنامه افزوده:	Daftarian, Mansour
شناسنامه افزوده:	انجمن مهندسی گاز ایران
رده‌بندی کنگره:	
رده‌بندی دیویی:	
شماره کتابشناسی ملی:	

عنوان	مجموعه مقالات دومین کنفرانس بین المللی فناوری‌های جدید در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی
به کوشش	مهندس منصور دفتریان
ویرایش	مهندس مختاری
تهیه و تنظیم	کمیته انتشارات انجمن مهندسی گاز ایران
طراحی و صفحه آرایی	حمیدرضا کریمی / طلوعه حضرتی
ناشر	انجمن مهندسی گاز ایران
تاریخ انتشار	بهار ۱۴۰۰
شابک	
	کلیه حقوق برای انجمن مهندسی گاز ایران محفوظ است.
	آدرس: تهران، خیابان سپهبدفرنی، پلاک ۱۹۶، کدپستی ۱۵۹۸۹۹۵۷۱۲
	تلفن: ۸۸۵۵۲۰۴۸ (۰۲۱) دورنگار: ۸۸۵۵۲۴۵۹ (۰۲۱)
	پایگاه اینترنتی: www.irangi.org پست الکترونیکی: info@irangi.org



- ۱ Wettability Alteration Due to Low Salinity Water Flooding: Discussion About Optimal Deployment Scenario (۱)
علیرضا بیگلری
- ۲۰ Adsorption of Thiophene from Fuel on Modified Nay Zeolite (۲)
قاسم دشت پیم، سید رضا شعبانیان، جواد احمدپور، مریم نیکزاد
- ۲۹ Glass Fiber Reinforced Vinylester (GRVE) Composite Pipes for Oil Transportation: Temperature While Exposed to Sunlight (۳)
شیرین شکوهی، علی اصغر داودی
- ۳۴ West Karoon Oil Fields EOR - Shall We Go for Smart Waterflooding? (۴)
نوذر صالحی، امیرحسین سعیدی دهقانی
- ۴۱ A Method for Determining the Amount of Asphaltene Adsorbed to Metal Surfaces Upon Exposure to Solvents (۵)
مجتبی اشرفی، سپیده ویس کریمی، بهرام سلطانی سولگانی، قاسم زرگر
- ۴۸ Asphaltene Stability and Wettability Alteration During Smart Water Flooding (۶)
سپیده ویس کریمی، سیاوش عاشوری، بهرام سلطانی سولگانی
- ۵۶ Experimental Investigation of Adsorption Behavior of DSS Surfactant on Carbonate Rock (۷)
سپیده ویس کریمی، بهرام سلطانی سولگانی
- ۶۳ The Experimental Study of CO₂, CH₄ and Their Mixture Solubility in Aqueous Solution of Amin + Ionic Liquids (Gas Sweetening) (۸)
محمد رضا اقلیم پور، رضا مسیبی بهبهانی، ماکان یوسفی، مانه زرگر
- ۸۰ Review of Modeling of Solubility and Heat Absorption of CO₂ in Amine Solution (۹)
محمد دلاوری، مریم خواجه نوری، علی تقی ذوقی
- ۹۱ Evaluation of Poly (Vinylidene Fluoride) Ultrafiltration Membrane Modules for Pretreatment of Reverse Osmosis Plants (۱۰)
مریم توکل مقدم، فاطمه رکابدار، مجید اسماعیلی
- ۹۸ Investigating of Sabatier Reaction Parameters (۱۱)
امین کریملو، علی تیموری، مجتبی رحمتی
- ۱۰۶ Comparison of Thermal-Hydraulic Performance of V-bend, L-bend and U-bend Zigzag Channels Using Computational Fluid Dynamics (۱۲)
سعید سلیمی، رضا بیگزاده
- ۱۱۷ Modeling and Optimization of the Eyring Equation by Pseudo Ideal Solution Model (PISM) to Predict the "Methyl Di-Ethanol Amine-Bmim PF₆" Solvent Viscosity in the CO₂ Capturing Pilot Plant (۱۳)
محمد رضا جعفری نصر، حمیدرضا کلاتجاری، فرزانه فراهانی
- ۱۳۰ Direct Compatibilization of PS/EPDM/PA6 Ternary Polymer Blends Through EPDM-G-GMA: Effect of Comonomer Content on the Morphology and Properties (۱۴)
مرضیه علیادادی شمس آبادی، شیرین شکوهی
- ۱۳۶ A Comprehensive Review on Advantages and Issues of Nanotechnology in the Oxidative Desulfurization Method for the Production of Ultra-Clean Fuels (۱۵)
زهرا مباشری، حسین زهدی فسائی
- ۱۴۹ Predicting the Excess Air Ratio in Industrial Porous Media Burners to Increase the Temperature and Reduce the Emission of NO Using the Method of NSGA-II (۱۶)
ایمان محمدی، مهدی نوروزی
- ۱۶۴ معرفی تزیق دی متیل اتر به عنوان یک روش نوین جهت ازدیاد برداشت از مخازن نفتی (۱۷)
پویان بازوند، کامیار احمدپور، بهنام نصرت پناه
- ۱۸۱ بهینه سازی چند هدفه روش ازدیاد برداشت شیمیایی ASP (۱۸)
هادی احمدی، محمد شریفی، محمد احمدی

- ۱۹۰ بهینه سازی پارامترهایی موثر بر فشار ته چاهی به منظور بهبود هرزروی در سازندهای آسماری، پابده، ایلام و کژدمی (مطالعه موردی یکی از میداین جنوب ایران)
احسان جعفریگی، بهنام رنجبر، احسان کمری
- ۲۰۷ مدل سازی پیامد نشتی و شکست ناگهانی مخازن ذخیره متانول با استفاده از نرم افزار PHAST در یک مجتمع پتروشیمی
غزاله حدادزاده، مریم دهقان نیری
- ۲۲۶ بررسی ازدیاد برداشت نفت در مخازن شکافدار با استفاده از روش های حرارتی
زهرا حیدرخانی خرشتمی، بهناز بابائی کورنده، عاطفه حسن زاده
- ۲۳۹ روش های میکروبی جهت کاهش رسوب آسفالتین و کاهش کشش بین سطحی در مخازن شکافدار
امیررضا قدیمی، عاطفه حسن زاده
- ۲۵۳ روشی نوین برای مسدود کردن آب در چاه های نفتی
حسین شفیع کولایی، یاسین ریگی، عاطفه حسن زاده
- ۲۶۵ ارزیابی جامع سیستم های حفاری فروتعدالی (UBD) در بهبود شاخص بهره وری مخازن هیدروکربوری
عباس هاشمی زاده، یاسین خلیلی، امیر کاظم زاده
- ۲۹۰ راه کارهای کاربردی برای حل مشکلات مشعل های سوزا در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی
سید سعید زعیمی، سید دانیال زعیمی، الهام آقابیکی
- ۳۱۳ کاربرد و تکنولوژی نمودارگیری پتانسیل خودزا (Spontaneous Potential) در مخازن هیدروکربناته
مجید سجادیان، سعید شیرگیر، حسین قاسمی
- ۳۲۲ طراحی و کاربرد سیال حفاری مخزنی نوین
مجید سجادیان
- ۳۳۴ مواد کنترل کننده هرزروی هوشمند برای مخازن هیدروکربنی
مجید سجادیان، احسان اسماعیل پور مطلق
- ۳۴۸ مطالعه آزمایشگاهی خصوصیات رئولوژی، فیلتراسیون و حرارتی سیالات حفاری بهسازی شده با نانو ذرات
مجید سجادیان
- ۳۶۰ کاربرد مواد کنترل کننده هرزروی منتخب جهت بهبود هرزروی گل سازند آژکند در میدان نفتی خبیز- عراق
مجید سجادیان
- ۳۷۰ مطالعه آزمایشگاهی و تست میدانی کاربرد کره های شیشه ای توخالی بمنظور ایجاد سیال حفاری پایه آبی با وزن پایین (سبک)
مجید سجادیان
- ۳۸۴ اقتصاد عملیات حفاری چاه چند شاخه ای
مجید سجادیان، سعید شیرگیر، حسین قاسمی
- ۳۹۵ چالش های استفاده از ماشین یادگیری در تولید از میدان های نفتی ایران
فرخ خیرری اوروند، سیامند سلیمی بانه
- ۴۰۹ بررسی و شبیه سازی اثرات برخورد غیر مستقیم صاعقه بر مخازن سقف شناور
حامد عزیزخانی، حسین رمضانی، علیرضا شریعتی مقدم، حمیدرضا الهیاری
- ۴۲۲ استفاده از آب هوشمند جهت بهبود بازیافت نفت در یکی از مخازن کربنات جنوب غربی ایران
عاطفه کعبی پور

- ۴۲۹ (۳۶) شناسایی مخاطرات فرآیندی خطوط لوله یکی از مراکز انتقال نفت کشور با استفاده از تکنیک HAZOP
علیرضا گل‌بابا، طیبه خسروی
- ۴۴۳ (۳۷) مدل‌سازی پیامد نشتی و شکست ناگهانی مخزن بنزین با استفاده از نرم‌افزار PHAST
زهرا محمدی، طیبه خسروی
- ۴۵۷ (۳۸) آنالیز پیوسته همزمان با حفاری، سیال حفاری و کنده‌های سازند حفاری توسط ابزار و سنسورهای واحد نمودارگیری گل
میثم هژبری، محسن مهمیدی
- ۴۶۹ (۳۹) شبیه‌سازی و ارزیابی اقتصادی تولید همزمان متانول، هیدروژن، دی‌اکسید کربن، گاز ازت، برق و بخار از گازهای ارسالی به برج
مشعل (فلر)
محمد شهاب دلجو، سیده روشنگر موسوی، مصطفی جعفری، علی وطنی
- ۴۸۸ (۴۰) بررسی اثر تغییر پارامترهای عملیاتی مختلف بر روی میزان راندمان بازیافت گوگرد
رضا احمدی پویا
- ۵۰۴ (۴۱) رسوب زدایی و ترمیم آسیب دیواره چاه‌های تولیدی نفت و گاز با استفاده از امواج میلیمتری
احسان خنده‌نگزار، محمدابراهیم شفیعی، مستانه حاجی پور
- ۵۱۳ (۴۲) روش‌های حذف فومینگ در برج جذب با حلال آمین در شیرین‌سازی گاز طبیعی
امیر رفیعی شادان، هومن فتوره چی، سهرابعلی قربانیان، مد فروغی دهر
- ۵۲۲ (۴۳) شبیه‌سازی و بهینه‌سازی واحد جداسازی گاز کربن دی‌اکسید به روش جذب با حلال شیمیایی
خشایار عرفان، حسین سخانی نیا، وحید پیروزفر
- ۵۳۹ (۴۴) زنجیره NGH، کاربرد نانو ذرات و راه‌های جلوگیری از هیدرات‌های گازی
سیامند سلیمی بانه، فرخ خیری اوروند، مرضیه خزنی، محمدرضا کرمی
- ۵۵۷ (۴۵) بهینه‌سازی حفاظت کاتدی مخازن زیرزمینی جایگاه‌های سوخت و تحلیل تجربی تغییرات عمر مخازن و میزان صرفه جویی اقتصادی
امیر شریفی میاوقی، علیار بوستانی، منصور ابراهیم پور خطاپیلو، وحید محمدزاده
- ۵۶۶ (۴۶) بررسی تأثیر میزان اثربخشی نظام چرخش شغلی بر اشتیاق کاری (مورد مطالعه منطقه ۲ عملیات انتقال گاز)
مسعود غفاری، سید رسول آقا داوود، محمدرضا دلوی
- ۵۸۶ (۴۷) بررسی تأثیر میزان اثر بخشی نظام چرخش شغلی بر بهبود اصلاح فرایندهای اداری (بهره‌وری) (مورد مطالعه منطقه ۲ عملیات انتقال
گاز)
مسعود غفاری، راضیه بحرانی فرد
- ۶۰۰ (۴۸) مقایسه عملیاتی عملکرد بسترهای ثابت و سیال در فرایند بازیابی آمین مستعمل توسط رزین تبادل یونی
موسی دهقان، مهدی کریمی، بیژن حجاری
- ۶۰۹ (۴۹) بررسی فنی و اقتصادی ضرورت استخراج هلیوم از گاز طبیعی در ایران
شبنم مجدی تقی دیزج، میثم نجفی ارشادی، علی کلاکی، مهدی اسکندرزاده اصل، هادی غائبی
- ۶۲۵ (۵۰) ارزیابی ساختار فیلم‌های متراکم سیلیکونی به عنوان لایه فعال غشاهای کامپوزیت با هدف بازیافت مونومر در صنعت پتروشیمی
بنت الهادی قلی زاده، مجید اسماعیلی، فاطمه رکابدار، مریم توکل مقدم
- ۶۳۴ (۵۱) مدل‌سازی و ارزیابی عملیات حذف دی‌اکسید کربن از جریان دودکش در یک مازول غشایی الیاف توخالی در فرایند تماس دهنده
غشایی با نرم‌افزار Comsol
میثم محمدی سعادت، سمیه نوروز بهاری، مجید اسماعیلی

- ۶۴۵ (۵۲) شبیه سازی تفکیک گر دوفازی واحد تنظیم نقطه شبنم هیدروکربوری پالایشگاه فراشبند جهت اصلاح طراحی
ارشاد امینی، علیرضا نامی نژاد، مریم اسفندانی
- ۶۵۴ (۵۳) بازتولید منحنی های عملکرد کمپرسورهای ایستگاه تقویت فشار گاز نار
مریم اسفندانی، ارشاد امینی
- ۶۶۴ (۵۴) بهبود پایداری نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم در محیط های آبی
پریا تقوی سیاهکلی، محمد قربانپور، فرهاد صادق مغانلو
- ۶۷۳ (۵۵) اثر افزودنی پلی ونیل الکل بر مشخصات ساختاری پایه کاتالیستی گاما آلومینای کروی تهیه شده به روش قطره ریزی در روغن
سروش سماک، فرشته پردلی، ملیحه غفران پاکدل، حسین زهدی فسانی
- ۶۸۲ (۵۶) بهبود عملکرد واحد تصفیه نفت خام میدان نفتی آزادگان جنوبی
محمدرضی نورالدین، نسیم طاهونی، مژگان عباسی، محمدحسن پنجه شاهی
- ۶۹۰ (۵۷) بهبود راندمان یکپارچه سازی واحد چرخه رانکین آلی با جریان گاز طبیعی مایع
محسن فخارزاده، نسیم طاهونی، مژگان عباسی، محمدحسن پنجه شاهی
- ۷۰۲ (۵۸) بررسی فرآیند جذب آسفالتین از نفت خام در حضور نانو ذره مگمایت در سیستم ناپیوسته
اکبر طوسی، بهروز میرزایی، علی نعمت اله زاده
- ۷۱۳ (۵۹) بهینه سازی یکپارچه تاسیسات سطح الارضی میدان نفتی با استفاده از رویکرد بهینه سازی بی درنگ
مژگان عباسی، علی ملوندی، نسیم طاهونی
- ۷۲۳ (۶۰) طراحی و ساخت سیستم مانتورینگ و کنترل دمای یک میکروآکتور با ماژول آردوینو
هومن فتوره چی
- ۷۳۱ (۶۱) بررسی قابلیت استفاده از اکسید روی به عنوان فتوکاتالیست به منظور کاهش غلظت آلاینده آمونیاک موجود در پساب
محمد قانع عزآبادی، مرجان ابهجی عزآبادی، نصیر مهرانبد، داریوش مولا
- ۷۴۶ (۶۲) بررسی عددی تولید استیلن از طریق اکسیداسیون جزئی متان تحت شرایط مایلد
عاطفه قلی زاده، سید رضا شعبانیان، مرتضی قدیریان، جواد احمدپور
- ۷۵۷ (۶۳) بررسی اثر تجهیزات داخلی بر عملکرد جداکننده های دو فازی
سامان محمدی، علیرضا میراولیایی، ندا عظیمی
- ۷۷۵ (۶۴) بررسی احداث طرح متانول به منظور ایجاد ارزش افزوده با در نظرگیری منابع گاز طبیعی و بازار جهانی محصول
علی اکبر دیبایی، مهناز سیروس
- ۷۹۳ (۶۵) کاربرد نانو ذرات زئولیت در فرآیندهای تبدیل موثر متانول به موکول های با ارزش افزوده بالا
مهادی هوشیاری، میثم شقاقی
- ۸۰۵ (۶۶) ارزیابی آزمایشگاهی استفاده از نانو ذرات کیتوسان و سلنیوم در سیال حفاری پایه آبی برای بهبود رئولوژی و کنترل فیلتراسیون
مجید سجادیان
- ۸۱۳ (۶۷) اهمیت و ضرورت پژوهش های نوین در صنعت سیال حفاری - چهارچوب و سازکار فنی - اقتصادی پژوهش
مجید سجادیان
- ۸۲۱ (۶۸) مطالعه آزمایشگاهی کاهش آسیب سازند مخازن هیدروکربنی با استفاده از نانو سیالات نوین
مجید سجادیان
- ۸۳۲ (۶۹) ارزیابی آزمایشگاهی کنترل هرزروی در سازند ماسه سنگ با استفاده از سیال حفاری هوشمند
مجید سجادیان

- ۸۴۲ (۷۰) بررسی تاثیر عنصر سلنیوم بر روی جذب مولکول آروماتیک مسطح ضد سرطان جنستین در ورق گرافن
مرضیه چوپانی، حسین سخائی نیا، افشار علی حسینی، مجید منجمی
- ۸۵۴ (۷۱) بررسی تجربی و دینامیک سیالات محاسباتی رفتار حباب در فرآیند جوشش نانوسیالات
هادی صالحی، حسن افتخاری، امیر فرزانه
- ۸۷۰ (۷۲) خنک سازی نفت خام با استفاده از اتاقک تبادل حرارت
احمد بدرام
- ۸۷۸ (۷۳) شبیه سازی عددی تبادل حرارت نفت خام در فرآیند انتقال
احمد بدرام
- ۸۸۶ (۷۴) ارائه مدلی جهت عیب یابی هوشمند پمپ گریز از مرکز با استفاده از تحلیل رفتار ارتعاشی و روش ترکیبی FIS_J48
حمید مظفری، امیر حیدری نیا
- ۸۹۶ (۷۵) بررسی رفتار ارتعاشی پمپ در حین ایجاد کاویتاسیون و ارائه مدلی هوشمند برای پیش بینی کاویتاسیون
حمید مظفری، امیر حیدری نیا
- ۹۰۸ (۷۶) اثر پارامترهای محلول قلیایی بر مقاومت فشاری ملات ژئوپلیمری عمل آوری شده در دمای محیط
سروناز مرادی خو، حسین سخائی نیا، افشار علی حسینی
- ۹۲۲ (۷۷) بررسی تاثیر دمای کوره زباله سوز و تزریق آب بر میزان آلاینده‌گی واحدهای تولید قیر دمیده
رضا سلیمانی مرغملکی
- ۹۳۵ (۷۸) سنتز و شناسایی نانوکاتالیست‌های ژئولیتی فری سیلیکات با ساختار ZSM-5 جهت حذف آلاینده فنول با روش فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتون: بهینه سازی با روش طراحی آزمایش
عاطفه کوهستان پناه، محمد قدیری، الهام جلیل نژاد
- ۹۴۵ (۷۹) مروری بر حذف همزمان فلز کروم (VI) و آلاینده‌های رنگی توسط فرآیندهای فتوکاتالیستی
مینا مسعودی، شیوا سالم
- ۹۶۴ (۸۰) ارزیابی یک خط مبنای یکتا جهت مدیریت عملکرد انرژی یک توربین گازی
محمد کهترپور، محمد فلاح کوشکی
- ۹۷۷ (۸۱) موتورهای درون چاهی در حفاری جهت دار
محسن مهمیدی، میثم هژبری

مقالات انگلیسی

Wettability Alteration Due to Low Salinity Water Flooding: Discussion About Optimal Deployment Scenario

Alireza Bigdeli^{1*}

1. Laboratory of Computation Fluid Dynamics, Block 730, Federal University of Ceará, Av. Humberto Monte, s/n, 60455-900, Fortaleza, Ceará, Brazil

Corresponding author Email address: alirezabigdeli71@alu.ufc.br

ABSTRACT:

Low salinity waterflooding (LSWF) is an interesting hydrocarbon recovery method from both academics and industrial points of view. Publication of various experimental, modeling, simulation, and review papers show the scoops of interest in this method. The purpose of this paper is to gather the latest novel observation for optimal deployment and implementation of LSWF, including; 1-the philosophy of the chemistry of injected brine, 2- the release and mobility of the oil phase, 3- crude oil-brine-rock (COBR) interactions 4- salinity-dependent wettability alteration 5-shortcomings of the laboratory execution protocols, and 6- modeling LSWF by low-salinity relative permeability curves.

All in all, instead of reporting another review paper, this paper, for the first time, addresses some practical guides for optimal deployment of LSWF. The outcome of this report shows that lowering the salinity is not always the best approach for improving the recovery factor of the reservoirs. The current understanding of the LSWF suffers from the view of the point of the authors, and there is not a unique protocol that points and fills the gaps in the literature.

Keywords: *Low Salinity Water Flooding, Wettability Alteration, Salinity, Brine*

1. INTRODUCTION

Continues production from hydrocarbon reservoirs requires multi-disciplinary processes to avoid pressure decline [1,2,3,4,5]. To do so, among various methods presented in the upstream sector, water flooding is known as the most applied method, in which significant volumes of the water is injected into the reservoirs. From an engineering point of view, the quality of injected water can impact the final performance of the projects, remarkably [6]. The quality of injected water can be modified through its chemistry, whether by lowering the Total Dissolved Salt (TDS) or manipulating ionic compositions of the water, or both. These processes are known as low salinity water, smart water, and engineered water flooding, respectively [7,8,9]. Regardless of the process type, the growing attention toward water chemistry leads to more advanced experimental executions [10]. Additionally, the concept of low salinity condition combined with other chemical Enhanced Oil Recovery (EOR) processes, such as surfactant or polymer flooding [11,12]. Consequently, improvements in the injection water chemistry have increased the number of hybrid formulations of chemicals. In this context, Brine Dependent Fluids (BDFs) refers to water-based fluids, which can be low salinity, smart, engineered waters, or their combination with Nano, polymer, and surfactant materials. Based on the mineralogy of the system, various mechanisms have been proposed to capture the exact interactions that take place once BDFs are injected. For more recent information readers can refer to [13,14,15], however, the main goal here is not to discuss the mechanism.

This paper for the first time reports some clues and novel observations that existed in the literature, to provide optimal deployment scenarios and implementation considerations. It was revealed that lowering the salinity is not always the best approach for improving the recovery factor of the reservoirs. The current understanding of the LSWF suffers from the view of the point of the authors, and there is not a unique protocol that points and fills the gaps in the literature.

2. The Philosophy of the Chemistry of Injected Brine

There are tremendous efforts and numbers of articles that the subject of BDFs injection was investigated in them, for different applications. Core flooding, contact angles, interfacial tension (IFT) measurements, micromodel studies are some of the common examples. Scholars have reported the performance of BDFs with different terminologies, such as engineered, modified, tuned, adjusted, controlled, manipulated. Before the discussion of the origin of each term, it is important to know the role of salinity concentration. Low salinity waterflooding's impact has been observed for the water with a salinity concentration of less than 5000 ppm [16]. The first question that arises from this classification

is which approach is better, to inject a water recipe that has a TDS with less than 5000 ppm or water whose ionic composition should satisfy this criteria. The second question is, in the case of ionic composition, which ions have advantages, and what is the interaction of each ion. This question is answered by the appearance of new terminology in the literature. PDI or Potential Determining Ions are referred to as the types of ions that are believed to have the most significant impact [17]. A water compatibility test is another type of experiment that has got more attention in association with the performance evaluation of BDFs[18]. Another problem is, based on the high salinity fluids, such as seawater, produced water, or any other water resource, what is the dilution factor. Two different seawaters can be diluted to the same level of low salinity concentration, 5000 ppm, with different dilution factors. For example, the salinity of seawater reported 33,567 and 57,670 ppm in [19] and [20], respectively. Thus, the concept of dilution factor may not be a precise indicator. Sodium Adsorption Ratio (SAR) can be a better representative for swelling of clay minerals [21]. Equation 1 shows a mathematical expression of the SAR

$$SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{2}}} \quad (1)$$

This is an example that shows most of the experiments regarding BDFs are case sensitive. Hence, the main purpose or philosophy of the injected brine is the key factor for designing a successful water flooding program. Looking at the problem from a philosophical perspective has been reported in [22] for EOR operations. Before any lab, pilot, or field application, an engineer should know what is the main goal of the operation. This perspective can question the origin of the main assumption of most reported articles which believed that by lowering the salinity, the recovery factor will improve. More details about the effect of salinity on the recovery factor are discussed in section 6.

However, a common assumption of all of the engineered, modified, tuned, adjusted, controlled, manipulated terminologies is that some processes should take a place to obtain the best possible water chemistry for injection plans. For example, swelling of the clay content is important for the sandstone reservoirs while the reactivity of the surface should be monitored for carbonate rocks. Engineered and tuned water seems a more precise terminology because, by tuning or engineering the LSWF projects, academia and industry can start to formulate some criteria and generate some new tools like dimensionless number [23] and screen tables [24] and by using them, operators can refer to the previous experiences. Also, this can lead to the generation of some data bank for LSWF. For example, Figure1 shows the relation between additional oil recovery versus the Calcium/Sodium ratio.

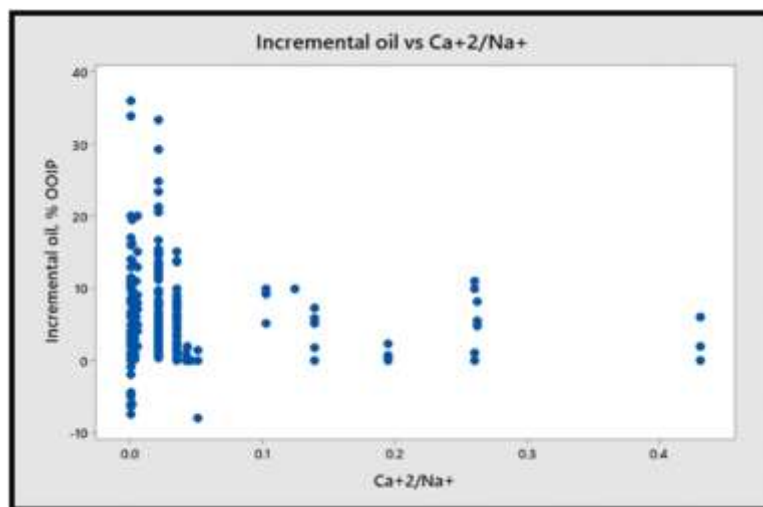


Fig. 1. The plot of the additional oil recovery versus the Calcium/Sodium ratio. From [21]

Another important benefit of considering the philosophy of the chemistry of injected brine is that it can help researchers to investigate the proposed mechanisms with adjustable resolutions due to the required level of uncertainties. Thus, the investigation is not limited to the specific range of materials or salinity concentrations, such as low salinity concentration less than 5000 ppm. The final advantage of using the philosophical perspective for LSWF is that if the scope of the operation is based on engineered water, the master development plans can be reported with more specific information regarding surface facilities equipment, such as separators for stable emulsions. In other words, optimized chemistry water injection may be a better terminology rather than LSWF [25]

3. The Release and Mobility of the Oil Phase

Aside from the water preparation processes, the chemistry of crude oil and its behavior should be reconsidered. At the pore scale, it is important to know the mechanism of trapping. In general, there are four types of mechanisms 1- oil film adhered to pore walls 2- oil trapped in dead ends 3-oil trapped due to heterogeneous porous media, and 4-oil ganglia in pore throats [26]. In the first and almost the second mechanisms, the release (or detachment) of oil droplets matters, while for the third and fourth mechanisms the mobility of the oil phase is important.

In most of the reports regarding LSWF, the main assumption was the more water-wet condition can result in lowering the residual oil saturation. But with this perspective in mind, it seems that only the release of oil droplets is considered in the aforementioned reports. For example, [27-28] explained that by lowering the salinity concentration of injected brine, SO_4^{2-} decreases the positive charge of chalk samples, and Ca^{2+} replacement, will change the wettability by the detachment of the Carboxylic group. Also, it has been reported that lowering the salinity concentration increases the solubility of carboxylic compounds in solution [29]. Additionally, in this regard, [30] and [31] reported that plots of the residual

oil saturation (S_{or}) curve against the wettability index (WI) shows that the minimum residual oil saturation is achieved at a WI of 0–0.25 or from neutral-wet to weakly water-wet [30]. This observation questions more water-wet assumptions as to be the best possible situation. Figure 2 presents neutral conditions as the optimum wettability condition.

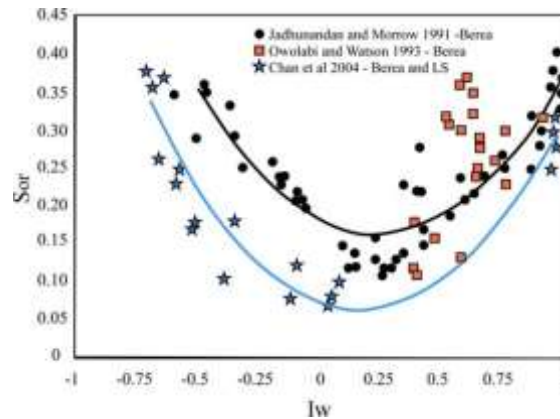


Fig. 2. Experimental results of the residual oil saturation (S_{or}) curve against the wettability index (WI). From [31]

Also, it is worth mentioning that, if the fine migration or clay swelling are the dominant mechanisms during the LSFW, the migration of fine or swelling of clays, can either block the high-velocity channels of water or generate some new pathways and direct the flooding to the unswept areas of the porous media [32]. In both situations, mobility is more important than the release of the oil phase. In such cases, continuous production or a higher recovery factor depends on the mobility of detached oil droplets. Figure 3 shows a conceptual schematic of the relation of recovery factor and wettability for two different situations. The blue section shows the effect of adhesion (or detachment of oil droplets) while the green section shows the snap-off (or the mobility of the detached oil droplets). Water-wettability increases from left to right. As can be seen, in the middle, the maximum oil recovery takes place. This point is indicated with the red dot where the maximum mobile oil droplets are released.

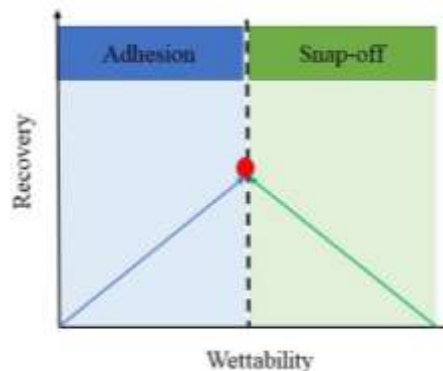


Fig. 3. The conceptual schematic of the relation of recovery factor and wettability for two different situations. Water-wettability increases from left to right. The maximum mobile oil droplets are released at the redpoint. Modified From

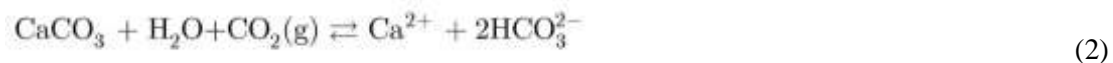
To gain a better insight into the optimum wettability condition, the next section will discuss the Crude oil-brine-rock (COBR) interactions with emphasizing the Carbonate rocks.

4. Crude Oil-Brine-Rock (COBR) Interactions

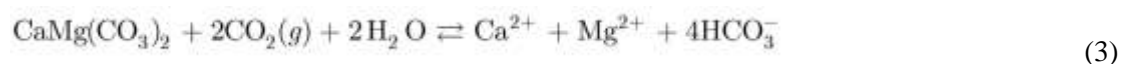
Understanding the status of the wettability and the process of its alteration intensively depend on the accurate modeling of COBR interactions. The wettability of the system is established due to the thermodynamic of the reservoir. Injection of BDFs will alter the established forced at the reservoir condition. The change of the salinity, pH, temperature, ionic concentrations, and fine disturbance are some examples when BDFs are injected. Each one of these parameters can affect the properties of the porous media at different scales. Hence, the scale of the experiment can affect the technique of investigation. In general, the concept of LSWF has been investigated at four length scales [16], including 1- reservoir scale, 2- Darcy scale (cm to m) 3-pore network scale (μm to mm), and 4- sub-pore scale (μm and below). Regardless of the scale of the investigation, there are three types of COBR interactions [33]. 1-dissolution and precipitation, 2-sorption, 3-surface complexation.

Considering the dissolution and precipitation mechanism, the following equations show the reactions of Carbonate rocks:

For Calcite:



For Dolomite:



For Anhydrite:



By looking at the above equations, it can be notably observed that Calcium, Magnesium, Bicarbonate and Sulfate ions are the controlling ions of the dissolution and precipitation mechanism. As can be seen from Eqs 3 and 4, carbon dioxide can also change the rate of dissolution and precipitation. The same behavior exists for dolomite samples. However, the dissolution rate of dolomite is lower than Calcite. This information is in line with experimental observations of the previous reports [34,35,36]. The appearance and role of carbon dioxide in the above equation is another reason that shows why LSWF can be used with other EOR techniques, such as (WAG), Carbonated water, or CO_2 injection. Also, the temperature window that experiments are under investigation is the most influential parameter for the acceleration and direction of the reactions. In the case of the Anhydrite, the sulfate precipitation is strongly dependent on the temperature of the system [33]. Hence, those experiments that have been conducted at room temperature may not be a good representative of the reservoir condition. Some

authors such as [37] reported that a water recipe with four times sulfate concentration (14220 ppm of sulfate) is the optimum water recipe. In the report, 43280 and 2800 ppm were the concentrations of seawater and sulfate ions, respectively. What has been suggested in section 1, the generation of new dimensionless numbers, can be useful for modeling the reactions for the carbonate reservoirs. The different ratios of Calcium, Magnesium, Bicarbonate, and Sulfate and how they are interacting with each other, for the temperature can generate in a series of patterns or guideline curves.

Electrical Double Layer (EDL) expansion, surface charge variation, multivalent ionic exchange (MIE), electrostatic bond linkages, are other types of electrostatic interaction that the wettability alteration was explained by them. Regarding the sorption mechanism, [16] listed twelve sorption reactions and constants reported in the literature.

Surface Complexation Models (SCMs) are another type of model that considers the chemical description of the interface of a colloidal particle and aqueous medium. Phreeqch is a geochemistry package that can consider the SCMs. Coupling Phreeqc and fluid flow simulators, such as UTCOMP is a technique used to model reactive fluid flow in porous media [38]. Figure 4 shows how fluid flow and reactive transport equations are coupled. [39]

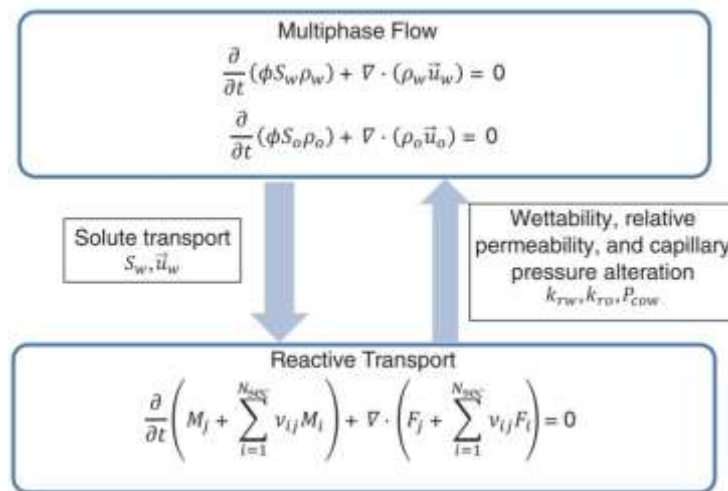


Fig. 4. The governing equations of coupling fluid flow and reactive transport for modeling LSWF. From [39]

5. Salinity-dependent wettability alteration

Investigation of the salinity effect on the wettability alteration resulted in using some new series of experiments. Salinity-dependent contact angles and modified flotation tests are some examples. Traditionally, the contact angles of COBR are measured versus time. However, efforts to find the exact mechanism of LSWF has gained researchers' attention toward the salinity effect on contact angles. Figure 5 shows the effect of pH and salinity on contact angles for two different experiments. As can be seen, different ions can result in different behavior of contact angles. Magnesium, for example, shows a

minimum value. Carbonate surface charges are positive in brine with pH values less than 8-9 pH [40]. This observation indicates that the ionic composition of the BDFs should be carefully investigated for avoiding the compatibility problem and obtaining the best optimum wetting condition.

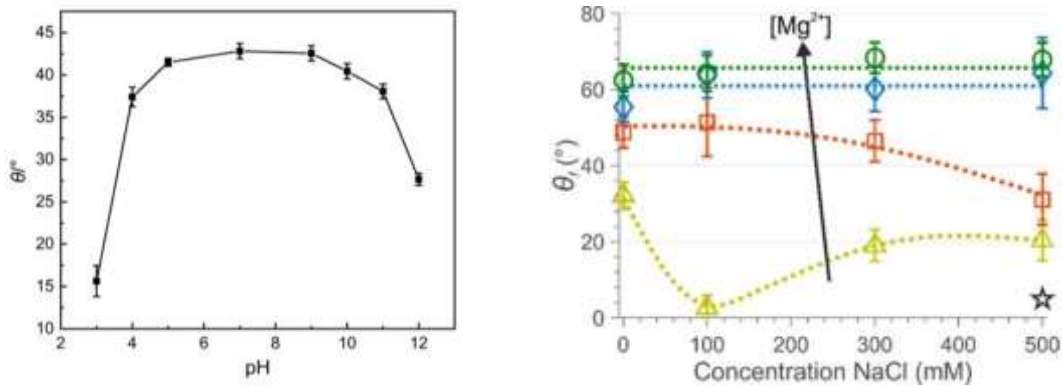


Fig. 5. Left: The results of contact angles of pure water with different pH in octadecylamine decane and quartz thin section. From [41] Right: The results of salinity-dependent contact angles for n-decane + 100 μM of stearic acid on muscovite with NaCl and MgCl_2 brine. The concentration of monovalent cation increases from left to right. The divalent cation concentration of 500, 100, 10, and 1 mM is shown with green, blue, orange, and olive colors respectively. From [42]

Microscopic sweep efficiency can be significantly improved by modifying the interfacial and surface tension forces, wettability, capillary pressure, relative permeability, and miscibility between BDFs and hydrocarbons. The general status of the wettability is strongly affected by the chemical composition of the BDFs, hydrocarbons, and the tendency of the rock to each one of them. Acid and base are examples of other types of chemicals that can be added to alter the chemistry of the BDFs [43]. The required salinity concentration is the dominant factor that can relate all of these elements together. Aside from the chemistry of the BDFs, oil chemistry is also affected by salinity concentration. In this regard, wettability alteration was investigated, by a modified flotation technique, as a function of salinity and temperature to determine the role of crude oil's organic acid surface-active compounds in [44]. The flotation test is a qualitative method of measuring wettability that has been used in petroleum industries since the 1980s [44]. Modified flotation test is a modified format of flotation test which is correlated directly with contact angle measurements [45] and it is faster in comparison to the contact angle measurements. Figure 5 shows the experimental procedure of the modified flotation test. Also, for additional information regarding different methods of wettability measurements, readers can refer to [44].

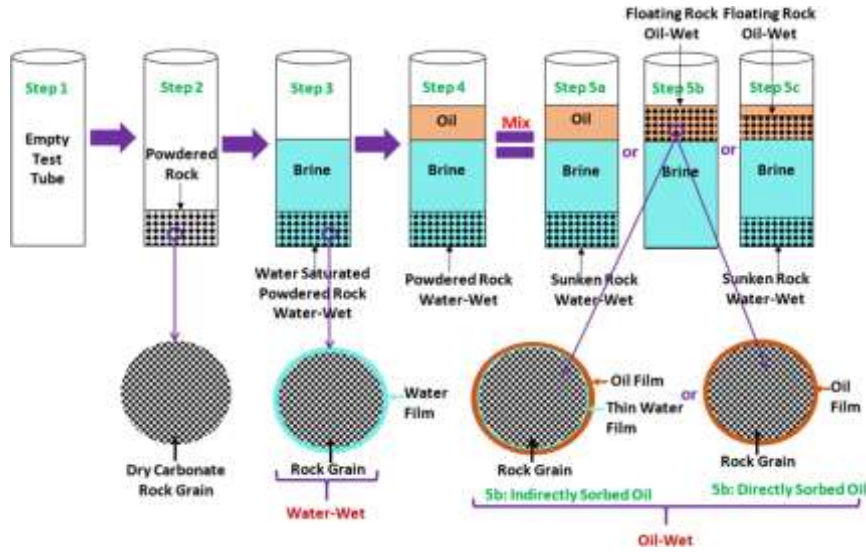


Fig. 6. Conceptual graph of the steps of the Modified flotation test. From [44]

The effect of the salinity on contact angle is also used to correlate the relative permeability of the reservoir which has been subjected to LSWF. Equation 5 shows the general equation that [46] used to correlate the relative permeability for the Carbonate reservoirs.

$$k_r = \theta \omega^{HS}(S^*) + (1 - \theta) \omega^{LS}(S^*) \quad (5)$$

where HS and LS refer to either high- and low-salinity conditions, ω , and θ are weightings controlling parameters and relative permeability.

Based on what has been discussed here, the effect of salinity and wettability alteration of LSWF opened new chapters for more precise investigations. The concept of salinity-dependent wettability alteration can be investigated in various experimental, numerical, and modeling forms, however, before doing that it is necessary to know what are the shortcomings of the laboratory execution protocols. The next section has addressed this gap.

6. Shortcomings of the Laboratory Execution Protocols

There are series of barriers that avoid the current knowledge to reach the optimal deployment scenario. Below are the most important issues.

6.1 Range of Salinity

As stated before, the effect of the salinity on the wettability alteration was observed for salinity concentration less than 5000 ppm. This implies that if there is any meaningful relation, for the ideal condition, the plot of recovery factor versus salinity will be a straight line with a negative slope. However, this behavior has not been observed for both carbonate and sandstone rocks. Recently findings

showed the analysis of the results for more than 500 core-flood experiments in Sandstone samples [21], and the outcome of the report revealed some useful information about salinity range selection. Figure 7 shows tertiary incremental oil versus salinity. As can be seen from Fig 7, there are high salinity concentrations where the tertiary incremental oil is higher than the low salinity concentration.

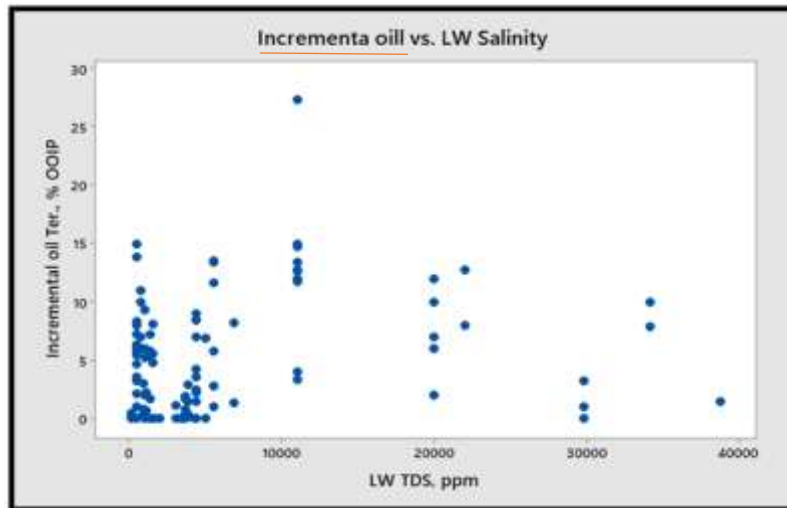


Fig. 7. The plot of tertiary incremental oil versus salinity for sandstone samples. From [21]

The same observation exists for Carbonate reservoirs. Figure 8 illustrates the oil recovery versus salinity for Carbonate samples. Again, as can be seen, a higher oil recovery factor observed at salinity concentrations higher than 5000 ppm. Although the scale of the salinities is not equal, Figures 7 and 8 indicate that the concept of lowering the salinity may not necessarily be the best approach for increasing oil recovery (factor). These observations are very important for the selection of the operational range of experiments where their main target is salinity dependent wettability alteration.

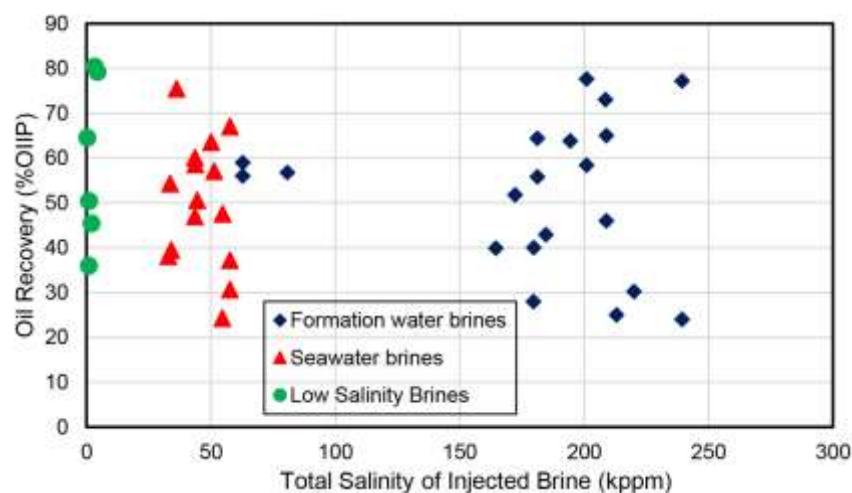


Fig. 8. The plot of oil recovery versus salinity for Carbonate samples. From [16]

As the first shortcoming, the salinity range of the experiments is not at the best possible condition (higher recovery factor).

6.2 Range of Temperature

The second common mistake that can result to question the performance of the previous experiments is the effect of temperature. Figure 9 shows the effect of temperature on oil recovery. There are some important findings in this plot. First of all, a higher temperature can increase the recovery factor. Secondly, a temperature condition around 60°C can be considered as a critical temperature where the reactions of the Carbonate samples are taking place. Third of all, those experiments that are reported at room conditions are not necessarily representing the exact interactions that exist at the reservoir conditions due to higher temperature windows. Temperature can act as an accelerator for the direction of the reactions presented in section 4. Finally, the different types of recovery, whether they are 2nd or 3rd, should be repeated at the same temperature for the sake of the comparison.

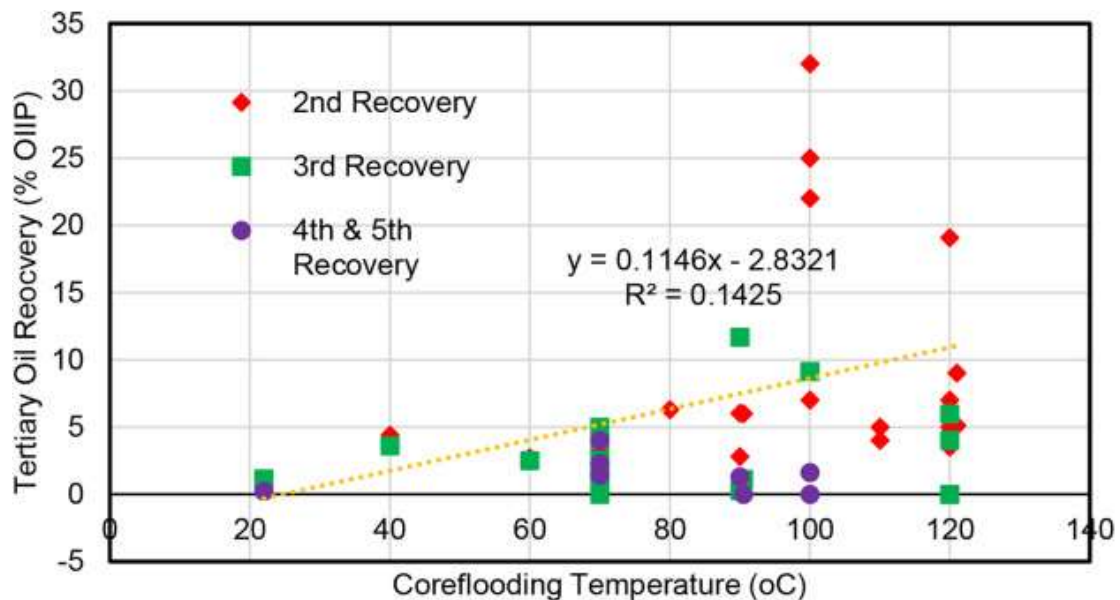


Fig. 9. The plot of the effect of temperature on oil recovery for Carbonate samples. From [16]

Hence, the range of the temperature can be considered as the second shortcoming of the previous experiments.

6.3 Chemistry of Crude Oil

The third shortcoming of the laboratory execution protocols is the chemistry of crude oil. Total Acid Number (TAN) is a number that shows the amount of acidity of crude oil. It is determined by the amount of potassium hydroxide in milligrams that are needed to neutralize the acids in one gram of oil. Figure 10 shows the recovery factor versus AN and BN for different crude oil samples.

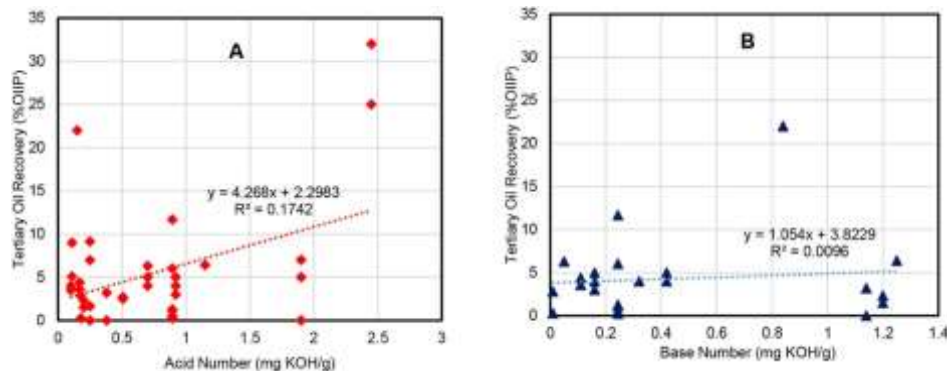


Fig. 10. The plot of recovery factor versus AN and BN for different crude oil samples. From [16]

As can be seen, there is not any meaningful correlation between the recovery factor and Acid number (or Base number). This is very important information. In other words, it means that the effect of BDFs has been applied to different systems. It might be the reason that explains why the researchers were not able to propose an accurate mechanism, or why the results are so case-sensitive. Different manipulated waters have been injected in the different crude oils at different temperature scales. It seems that rather than a systematic approach of implementation, a series of experiments have been conducted over and over. They were based on the information of the previous experiments, without considering a unique protocol for increasing the recovery factor. More information about the laboratory technique and the number of publications can be found in [16]. However, some questions may remain unanswered. For example, if someone wants to implement LSWF experiments, what type of water has to be chosen? what temperature window should be set? what type of experimental equipment should be used? what scale of the investigation should be observed? what is the cost of desalination or ionic manipulation of the water? what type of simulators existed? what type of mathematical equations should be coupled? and what is the sequence of solving those models? To the best of the author's knowledge, there is not any protocol to address all of these problems. Although there are some review papers [13,14,15,16], a step-by-step guideline or protocol is what can be considered as the potential topic for the future of LSWF. The next generation of the experiments should be carried out in a way that tries to formulate a series of conditions for better laboratory execution. The current methods of LSWF suffer from the view of the point of the authors, and there is not a unique protocol that points and fills the gaps in the literature.

7. Modeling LSWF by Low-Salinity Relative Permeability Curves

The final discussion for the optimal deployment scenario of LSWF is the method of the treatment of the relative permeabilities. Traditionally, simulators, such as GEM and UTCOMP have included the effect of LSWF, by shifting the relative permeabilities curves. This is the only practical option for simulators to capture all of the mechanisms of LSWF. Figure 11 shows the change of the relative

permeability for a dolomite sample generated by CMG. For example, CMG can consider Sodium or Calcium ion exchange for sandstone reservoir, Sulfate simple relative permeability interpolation, or Sulfate and carboxylate ion-exchange option for Carbonate reservoirs [47]. Also, GEM has access to the Phreeqc database.

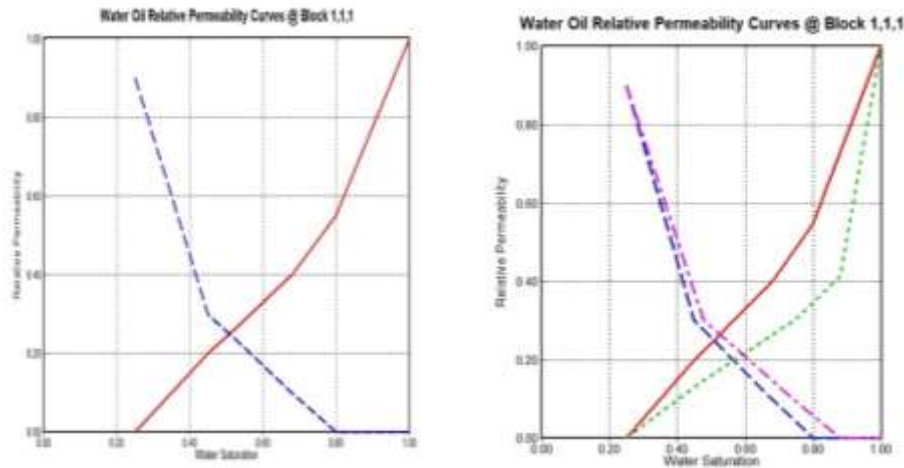


Fig. 11. The plot of relative permeability versus water saturation for Dolomite samples (left) initial curve, (right) water with 2000 ppm salinity concentration.

Although this approach may be useful, the experiential observation of [48] does not approve this method. Figure 12 shows the results of relative permeabilities versus water saturation for low salinity, high salinity, and surfactant flooding. As can be seen, although shifting the curve can be useful for surfactant flooding (see and compare red and black curves), this treatment is not applicable for low salinity water (see and compare blue and black curves). During low salinity water injection, there is an inclination point at the water saturation around 0.8. This inclination cannot be captured precisely if the method of treatment is only shifting the curve similar to what has been presented in Figure 11.

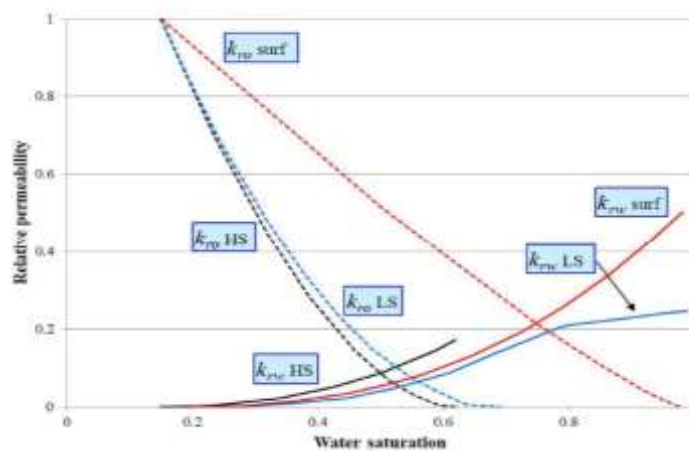


Fig. 12. The plot of relative permeabilities versus water saturation for low salinity water, high salinity water, and surfactant flooding. Modified From [48]

Also, the effect of relative permeabilities, endpoints, and how they affect the history match of LSWF in Carbonate rock is reported in [49]. The final note here is the concept of relative permeability and methods of interpolation exist for one or two relative permeability sets and no simulators can handle more than two sets. In other words, it means that simulators assume that in the reservoir condition there are only two phases, water, and oil, but such an assumption is not necessarily true. Relative permeabilities are not only a function of water saturation, they can be a function of brine, surfactant, and polymer. This is a very important step toward modeling, not only for LSWF but for hybrid EOR processes. Low-salinity relative permeability curves, such as Figure 12 should be investigated more, and they have to be inserted in simulators. The current treatment method of the simulators (shifting the curves) is not an accurate method for capturing the interactions during LSWF.

8. Conclusions

LSWF is an interesting hydrocarbon recovery method that has opened new chapters for investigation regarding the quality and the contents of injected brines. By focusing on the carbonate reservoirs, this paper has gathered the latest novel observation for optimal deployment and implementation of LSWF for the first time. The following are the final takeaways and remarks:

- BDFs should be investigated from a philosophical perspective. Among the available terminologies, 'tuned' and 'engineered' are useful, however, optimized chemistry water injection may be a better terminology rather than LSWF. The concept of the dilution factor is not useful due to the different salinity concentration of water resources. Here it is suggested that it might be useful to define standard seawater, such as the Gulf of Mexico, or the Persian Gulf seawaters and all of the experiments report their water composition based on that.
- Academia and industry should start to formulate some criteria and generate new tools like dimensionless numbers, flow charts, the ratio of ions, etc. Also, it is necessary to generate a series of databanks for LSWF and the pros and cons of each reported project that has been performed globally. And by using them, operators can have access to previous experiences.
- The release and also mobility of the oil phase should be considered simultaneously. Focusing only on the release of the oil droplet can not necessarily show the exact mechanism of LSWF and interactions as the reservoir condition. Also, the scale of the investigation and type of the mechanism and reaction of the surface of the carbonate samples should be known to the researchers before any lab, pilot, or field implementation.

- Salinity-dependent wettability alteration, the role of each ion, and pH on the contact angles should be investigated and compared with modified flotation tests.
- The range of salinity, temperature, and the chemistry of crude has been investigated haphazardly. Different manipulated waters have been injected in the different crude oils at different temperature scales. It was revealed that lowering the salinity of injected brine can not necessarily improve the recovery factor neither for Sandstone nor Carbonate samples. For the Carbonate reservoir, under the temperature below 60°C, the recovery factor is low. There was not any meaningful correlation between the recovery factor and the chemistry of crude oils. LSWF should be investigated more precisely.
- Low-salinity relative permeability curves should be investigated more, and they have to be inserted into the simulators. The current method of treatment of the simulators (shifting the curves) is not accurate.
- Finally, although there are some review papers, a step-by-step guideline or protocol is what can be considered as the potential topic for the future of LSWF. The next generation of the experiments should be carried out in a way that tries to formulate a series of conditions for better laboratory execution. The current methods of LSWF suffer from the view of the point of the authors, and there is not a unique protocol that points and fills the gaps in the literature.

REFERENCES

- [1]. Nwidee, L. N., Theophilus, S., Barifcani, A., Sarmadivaleh, M., Iglauer, S.(2008) EOR processes, opportunities and technological advancements. in Chemical Enhanced Oil Recovery (cEOR) - a Practical Overview, ed. L. Romero-Zeron (London: InTech). doi: 10.5772/64828
- [2]. Thomas, S., Enhanced oil recovery—an overview. Oil Gas Sci Technol. 63(1):9-19. doi:10.2516/ogst:2007060
- [3]. Muggeridge, A., Cockin, A., Webb, K., Frampton, H., Collins, I., Moulds, T.(2014) Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits. Philos Trans A Math Phys EngSci 372:1–25. doi:10.1098/rsta.2012.0320
- [4]. Machale, J., Majumder, S., K., Ghosh, P., Sen. T., K.(2019). Role of chemical additives and their rheological properties in enhanced oil recovery. Rev Chem Eng. 1-42. <https://doi.org/10.1515/revce-2018-0033>

- [5]. Pal, S., Mushtaq, M., Banat, F., Al Sumaiti, A., M. (2019) Review of surfactant-assisted chemical enhanced oil recovery for carbonate reservoirs: challenges and future perspectives. *Pet. Sci.* 15:77–102. <https://doi.org/10.1007/s12182-017-0198-6>
- [6]. Henthorne, L., Pope, G., A., Llano, V., Weerasooriya, U., P. (2014) Impact of Water Softening on Chemical Enhanced Oil Recovery Project Economics. SPE Paper 169165-MS. In: SPE Improved Oil Recovery Symposium, Society of Petroleum Engineers, Tulsa, OK, USA. <https://doi.org/10.2118/169165-MS>
- [7]. Bigdeli, A. (2017). Experimental Investigation of Combined Surfactant and Low Salinity Water Injection at Optimum Salinity Condition for Carbonate Reservoirs. Master thesis, University of Tehran.
- [8]. Bigdeli, A. (2017). Wettability Alteration Due to Low Salinity Water Technology: Rock and Fluids Interactions. University of Tehran. DOI: 10.13140/RG.2.2.20289.25440
- [9]. Bigdeli, A. (2016). Underlying Mechanisms of Low Salinity (LoSal) Water Injection. University of Tehran. DOI:10.13140/RG.2.1.3319.1280
- [10]. Ghosh, B., Sun, L., Samuel, O. (2016). Smart-Water EOR Made Smarter A Laboratory Development." Paper presented at the International Petroleum Technology Conference, Bangkok, Thailand. doi: <https://doi.org/10.2523/IPTC-18988-MS>
- [11]. Shakeel, M., Pourafshary, P., Rehan Hashmet, M. (2020). Hybrid Engineered Water–Polymer Flooding in Carbonates: A Review of Mechanisms and Case Studies. *Appl. Sci.* 10, no. 17: 6087. <https://doi.org/10.3390/app1017608>
- [12]. Adila, S., Al-Shalabi, E., W., AlAmeri, W. (2020) Recent Developments in Surfactant Flooding for Carbonate Reservoirs Under Harsh Conditions. Paper presented at the Offshore Technology Conference Asia, Kuala Lumpur, Malaysia. doi: <https://doi.org/10.4043/30318-MS>
- [13]. Bartels, W.-B. Mahani, H., Berg, B. Hassanizadeh, S.M. (2019) Literature review of low salinity waterflooding from a length and time scale perspective. *Fuel*, Vol 236, pp 338-353.
- [14]. Sheng, J. (2014). Critical review of low-salinity waterflooding. *J. Pet. Sci. Eng.* Vol 120, pp 216–224.
- [15]. Chavan, M., Dandekar, A., Patil, S., Khataniar, S. (2019) Low-salinity-based enhanced oil recovery literature review and associated screening criteria. *Petroleum Science* 2019, 1-17.
- [16]. Tetteh, J.T., Brady, P.V., Ghahfarokhi R.B. (2020). Review of low salinity waterflooding in carbonate rocks: mechanisms, investigation techniques, and future directions *Adv. Colloid Interface Sci.*, 102253.m DOI: 10.1016/j.cis.2020.102253
- [17]. Moradpour, N., Karimova, M., Pourafshary, P., Zivar, D. (2020). *ACS Omega* 2020 5 (29), 18155-18167. DOI: 10.1021/acsomega.0c01766

- [18]. Gandomkar, A., Rahimpour, M.R. (2015). Investigation of low-salinity waterflooding in secondary and tertiary enhanced oil recovery in limestone reservoirs. *Energy Fuel.*, Vol 29, pp. 7781-7792
- [19]. Seyyedi, M., Tagliaferri, S., Abatzis, J., Nielsen, S. (2018). An integrated experimental approach to quantify the oil recovery potential of seawater and low-salinity seawater injection in North Sea chalk oil reservoirs. *Fuel*, 232 pp. 267-278
- [20]. Zahid, A. , Shapiro, A. , Skauge, A. (2012). Experimental Studies of Low Salinity Water Flooding in Carbonate Reservoirs: A New Promising Approach. Paper presented at the SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman. doi: <https://doi.org/10.2118/155625-MS>
- [21]. Snosy, M.F., Abu El Ela, M., El-Banbi, A. (2020). Comprehensive investigation of low-salinity waterflooding in sandstone reservoirs. *J Petrol Explor Prod Technol* 10, 2019–2034 <https://doi.org/10.1007/s13202-020-00862-z>
- [22]. Babadagli, T. (2019). Philosophy of EOR. SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, Bali, Indonesia p.41. <https://doi.org/10.2118/196362-MS>
- [23]. Khandoozi, S., Malayeri, M., Riazi, M., Ghaedi, M. (2020) Inspectional and dimensional analyses for scaling of low salinity waterflooding (LSWF): From core to field scale *J. Pet. Sci. Eng.*, Vol 189, Article 106956
- [24]. Al-Murayri, M. T., Al-Mayyan, H. E., Faraj, A. A., Abdullah, M. B., Pitts, M..., Wyatt. (2017). Evaluation of Enhanced Oil Recovery Technologies for the Sabriyah Lower Burgan Reservoir Kuwait. Paper presented at the SPE Reservoir Characterisation and Simulation Conference and Exhibition, Abu Dhabi, UAE. doi: <https://doi.org/10.2118/186026-MS>
- [25]. Ayirala, S.C., Al-Saleh, S.H., Al-Yousef, A.A. (2017). Microscopic scale interactions of water ions at crude oil/water interface and their impact on oil mobilization in advanced water flooding. *J. Pet. Sci. Eng.*, Vol 163, pp. 640-649
- [26]. Druetta, P., Raffa, P., Picchioni, F. (2019), Chemical enhanced oil recovery and the role of chemical product design *Appl. Energy*, Vol 252, Article 113480.
- [27]. Shariatpanahi, S.F., Strand, S., Austad, T. (2010). Evaluation of water-based enhanced oil recovery (EOR) by wettability alteration in a low-permeable fractured limestone oil reservoir *Energy Fuel*, 24 , pp. 5997-6008
- [28]. Austad, T. (2013). Water based EOR in carbonates and sandstones: new chemical understanding of the EOR-potential using “ Smart Water.” *Enhanc Oil Recover F Cases*, pp. 301-332

- [29]. Lashkarbolooki, M., Riazi, M., Hajibagheri, F., Ayatollahi, S. (2016). Low salinity injection into asphaltenic-carbonate oil reservoir, mechanistical study. *J. Mol. Liq.*, 216 (2016), pp. 377-386
- [30]. M.A. Sohal, G. Thyne, E.G. Sjøgaard. (2017). Effects of temperature on wettability and optimum wetting conditions for maximum oil recovery in carbonate reservoir systems. *Energy & Fuels*, Vol 31, pp 3557–3566
- [31]. Thyne, G. (2015). Wettability alteration in reservoirs: How it happens and how it boosts production. AAPG/SPE Reality-Based Reservoir Development Meeting. DOI: 10.13140/RG.2.1.3325.8321
- [32]. Alotaibi, B., Nasr-El-Din, H. (2009). Chemistry of Injection Water and Its Impact on Oil Recovery in Carbonate and Clastics Formations." Paper presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands. Texas. doi: <https://doi.org/10.2118/121565-MS>
- [33]. Alexeev, A. (2015). Modeling of Salinity Effects on Waterflooding of Petroleum Reservoirs. Ph.D. Dissertation, Technical University of Denmark
- [34]. Shariatpanahi, S. F., Hopkins, P., Aksulu, H, Strand, S., Puntervold, T., Austad. T. (2016). Water Based EOR by Wettability Alteration in Dolomite. *Energy Fuel*, Vol 30, pp. 180-187
- [35]. Kafili Kasmaei, A., Rao, D. N. (2014) Is Wettability Alteration the Main Cause for Enhanced Recovery in Low-Salinity Waterflooding? *SPE Reserv. Eval. Eng.*, Vol 18, pp. 228-235
- [36]. Saikia, B.D., Mahadevan, J., Rao, D.N. (2015). Exploring mechanisms for wettability alteration in low-salinity waterfloods in carbonate rocks *J. Pet. Sci. Eng.*, 164 (2017), pp. 595-602
- [37]. Awolayo, A., Hemanta, S., AlSumaiti, A. (2014) A Laboratory Study of Ionic Effect of Smart Water for Enhancing Oil Recovery in Carbonate Reservoirs." Paper presented at the SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman. doi: <https://doi.org/10.2118/169662-MS>
- [38]. Kazemi Nia Korrani, A. (2014). Mechanistic modeling of low salinity water injection. Ph.D. Dissertation, The University of Texas at Austin
- [39]. Qiao, C., Li, L., Johns, R.T., T., J.. Xu. (2015) A Mechanistic Model for Wettability Alteration by Chemically Tuned Waterflooding in Carbonate Reservoirs. *SPE J.* 20 ;767–783. doi: <https://doi.org/10.2118/170966-PA>
- [40]. Hirasaki, GJ. (1991). Wettability: Fundamentals and Surface Forces. *SPE Form Eval* 6: 217–26. <https://doi.org/10.2118/17367-PA>.
- [41]. Sun, C., Liu, M., Xu, S., Zhu, S., Wu, J., Bai, B. (2021) Ion-induced oil–water wettability alteration of rock surfaces. Part I: Polar interactions between oil and solid. *J. CES.* Vol 232, pp 116366

- [42]. Haagh, M. E. J., Sretanu, I., Duits, M., Mugele, F. (2017) Salinity-dependent contact angle alteration in oil/brine/silicate systems: the critical role of divalent cations. *Langmuir* 33, 3349–3357.
- [43]. Thyne G. (2020) Optimized salinity for enhanced water flood applications. US Patent App.
- [44]. Mwangi, P., Brady, P.V., Radonjic, M., Thyne, G. (2018) The effect of organic acids on wettability of sandstone and carbonate rocks. *J Petrol Sci Eng*, 165, pp. 428-435
- [45]. Mwangi, P., Thyne, G., Rao, D. (2013). Extensive experimental wettability study in sandstone and carbonate-oil-brine systems: Part 1 Screening tool development. Society of Core Analysts (2013), pp. SCA2013-S2084
- [46]. Al-Shalabi, E.W. (2014). Modeling the effect of injecting low salinity water on oil recovery from carbonate reservoirs. Ph.D. Dissertation, The University of Texas at Austin
- [47]. GEM User Manual. (2019) Computer Modeling Group
- [48]. Skauge. A. (2015) Modelling of Hybrid Waterflood EOR Processes, 18th European Symposium on Improved Oil Recovery in Dresden, Germany.
- [49]. Al-Shalabi, E.W., Sepehrnoori, K., Delshad M. (2014) Mechanisms behind low salinity water injection in carbonate reservoirs *Fuel*, 121, pp. 11-19

Adsorption of Thiophene from Fuel on Modified Nay Zeolite

Ghasem Dashtpeyma¹, Seyed Reza Shabani^{1*}, Javad Ahmadpour¹, Maryam Nikzad¹

1. Department of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, 4714871167, Iran

Corresponding author Email address: shabani@nit.ac.ir

ABSTRACT:

Both the poor adsorption capacity and low selectivity to sulfur compounds restrict some usage in the fields of adsorption desulphurization. Adsorption of thiophene from fuel on NaY zeolite modified with different concentration of NaOH aqueous solutions and HCL aqueous solution was investigated. Mesoporosity was introduced to access active sites and enhance the zeolite properties and adsorption capacity. The obtained samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption – desorption (BET), and scanning electron microscope (SEM). The results showed that the mesopore surface area up to 48.89 m²/g was obtained for meso-Y when the parent zeolite NaY was subjected to desilication by NaOH. On the other hand, when the parent zeolite NaY was subjected to sequential treatment by Hydrochloric acid and NaOH as dealumination and desilication respectively, the mesoporosity reduced and the intrinsic crystallinity destroyed completely. The adsorption desulfurization results showed that hierarchically structured (meso-Y) exhibited much higher desulphurization performance than microporous NaY zeolite. The order of increasing the adsorption capacity is as follows: NaY-0.2 > NaY-0.4 > Parent zeolite NaY > DA – 0.25. DS – 0.4. This result proves that creating mesoporosity by DA – 0.25. DS – 0.4 reduces the adsorption capacity.

Keywords: NaY zeolite, Mesopore, Adsorption desulphurization, Thiophene

جذب تیوفن از سوخت بر روی زئولیت NaY اصلاح شده

قاسم دشت پیما^۱، سید رضا شعبانیان^{۱*}، جواد احمدپور^۱، مریم نیکزاد^۱

۱. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ۴۷۱۴۸۷۱۱۶۷، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: shabanian@nit.ac.ir

چکیده:

ظرفیت جذب و گزینش پذیری پایین ترکیبات گوگردی تعدادی از کاربردها در زمینه گوگردزدایی جذبی را محدود می کند. جذب تیوفن از سوخت بر روی زئولیت NaY اصلاح شده با غلظت های مختلف محلول های NaOH و محلول HCL بررسی شد. مزوحفرگی برای دسترسی به مکان های فعال، افزایش خواص زئولیت و ظرفیت جذب معرفی شد. نمونه های به دست آمده با آنالیز SEM XRD و BET آنالیز شدند. نتایج نشان داد که سطح مزوحفره وقتی که زئولیت مادر NaY تحت عمل سیلیس زدایی با محلول NaOH قرار گرفت، به $4889 \text{ m}^2/\text{gr}$ رسیده است. از طرف دیگر، وقتی زئولیت مادر NaY تحت عملیات آلومینیوم زدایی و سیلیس زدایی با محلول HCL و NaOH قرار گرفت، سطح مزوحفره کاهش یافته و بلورینگی زئولیت از بین رفته و کاملاً تخریب شد. نتایج گوگردزدایی جذبی نشان داد زئولیت مزوحفره عملکرد بهتری در مقایسه با زئولیت میکروحفره دارد. ترتیب افزایش ظرفیت جذب به صورت $DA - 0.25. DS - 0.4 > Parent zeolite NaY > NaY - 0.4 > NaY - 0.2$ است. این نتیجه ثابت می کند که $DA - 0.25. DS - 0.4$ ظرفیت جذب را کاهش می دهد.

کلمات کلیدی: زئولیت NaY، مزوحفره، گوگردزدایی جذبی، تیوفن

1. INTRODUCTION

Due to combustion of fossil fuels, several million tons of sulfur dioxide is annually released into the atmosphere. Sulfur dioxide is a toxic gas with a burnt match smell. It is released naturally by volcanic activity and is produced as a by-product of the burning of fossil fuels contaminated with sulfur compounds and copper extraction. Sulfur dioxide is the most important cause of acid rain. The effect of acid rain is ruinous. It eliminates animal, plant and microbial species, destroys forests, agricultural lands and historical buildings, Causes respiratory problems. In addition, sulfur compounds in the fuel cause corrosion in the devices and reduce the quality of the products. The easiest way to limit carbon dioxide dissemination in the air is to control fuel quality by reducing the amount of sulfur in the fuel. [1] to [2].

Desulphurization methods from liquid fuels include Hydro Desulfurization, Oxidative Desulfurization, Adsorptive Desulfurization, Bio Desulfurization, Extractive Desulfurization and Supercritical Water Desulfurization. The most common industrial process used to remove sulfur is the hydrogen desulphurization process. In this process, the sulfur content of the oil composition in the presence of hydrogen gas and appropriate catalysts like Nickel-Molybdenum based on alumina (NiMo/Al₂O₃) and Cobalt-Molybdenum Based on Alumina (CoMo/Al₂O₃) are converted to hydrogen sulfide. The hydrogen sulfide from this process is converted to sulfur through the modified Claus process. The operating condition of this process has a partial pressure between 150-200 psi and temperature between 200-425 °C. Difficult operating conditions, high hydrogen consumption, need of very active catalyst, and the most important high cost and energy must be utilized for hydro desulfurization. In addition, it may require high hydrogen consumption and accompany a considerable loss of octane number due to transformation of olefin to alkane for removing the sulfur compounds such as thiophene, benzothiophene and their derivatives in fuels. Among the other methods, adsorptive desulfurization has received much attention because it needs low hydrogen consumption, moderate and mild conditions. Also, it is able to obtain zero-sulfur fuels. [3] to [4].

There are various types of adsorbents for desulfurization of fuels, which have been widely investigated, such as carbon-based sorbents (active carbon and clay), metal adsorbents (reduced metals, metal oxides and metal sulfides), activated alumina, boron nitride, silica-based sorbents, metal organic frameworks (MOFs) and zeolites. Among these adsorbents, zeolites have received considerable attention. They are crystalline aluminosilicates with well-defined microporous system. These materials are very suitable for the adsorption method due to high thermal stability, regenerability and safe operations, high specific surface area, cavity structure with a large number of pores and acidic sites. Y zeolite has shown to be a good sorbent for its pore structure and availability in active sites. On the other hand, microporous of 7.4 Å of Y zeolite cages allow only certain molecules to access the active acid sites and both adsorption capacity and selectivity are limited. In addition, the microporosity of Y zeolite

limits the transport of refractory sulfur compounds such as benzothiophene, dibenzothiophene and their derivatives in fuels. [5] to [6].

Diffusion restrictions have a negative influence on zeolite activity and catalysts lifetime. There are several ways to solve the above problems including top-down and bottom-up approaches such as desilication or dealumination. Desilication of zeolites has appeared as an effective and suitable way of producing hierarchical zeolites that makes it easy to access the active acid site and make mesoporous zeolites. Beside the desilication, sequential dealumination-desilication can lead to introducing mesoporous in the zeolite crystal and increase the thermal stability. By carrying out desilication and dealumination two important factors in adsorptive desulfurization, zeolite adsorption capacity and selectivity are increased and it provides better access to internal surfaces and cavities. There are various types of adsorption methods used in adsorptive desulfurization including reactive adsorption, selective adsorption, π -complexation and polar adsorption which selective adsorption and π -complexation has gotten more attention. [7]

Yang and co-workers have reported that cation-exchanged Y zeolites can keep sulfur compounds in fuels by π -complexation bonds with the transition metal cations in the zeolites. They determined that Ag-, Cu-, or Ni-exchanged Y zeolite adsorb thiophene from benzene selectively by π -complexation between sulfur compounds and the transition-metal cations from the zeolites, and Ag, Cu- exchanged zeolites both exhibit high capacities of desulfurization. However, when aromatics exist in transportation fuels, the capacities for adsorption desulfurization fall sharply. [8]

A number of researchers have investigated the effect of mesoporous zeolites on the adsorption performance of sulfur compounds. Hierarchically structured zeolite is a kind of ideal material to investigate the role of the pore size of the adsorbent in adsorptive desulfurization. Top-down and bottom-up approaches such as desilication or dealumination has not been reported much in the field of adsorptive desulfurization. In this work, the NaY zeolite modified with NaOH aqueous solution as desilication and HCL and NaOH aqueous solution as dealumination-desilication has been introduced. The main objective of this work is to use the modified adsorbent with best thiophene removal performance.

2.EXPERIMENTAL

2.1 Materials

All chemicals were used as received without further purification. The starting material was NaY zeolite in powder form, which was purchased from Iran Zeolite co. in Tehran, having a SiO₂/Al₂O₃ ratio 5.2. Sodium hydroxide (NaOH \geq 99%), Hydrochloric acid (37 %), n-Octane and thiophene were purchased from Merck.

2.2 Adsorbent preparation

At first, the parent NaY zeolite [9] was washed to remove impurities completely. Desilication experiments were performed as follows. First, two NaOH aqueous solutions (400 ml each) with concentration of 0.2 and 0.4 mol/L were heated to 338 K. Then, 13.2 g of the parent NaY zeolite was added into each of heated solutions in an autoclave. The suspensions were kept at 338 K for 30 minutes while stirring. Then, the obtained NaY zeolite were suction filtered and washed thoroughly with distilled water until a PH of 8.0. The solid products were collected and dried at 383 K overnight in oven, and calcined at 823 K. The obtained adsorbents were labeled as NaY-0.2 and NaY-0.4, where the number is the concentration of the NaOH aqueous solution. Dealumination-Desilication experiment was performed as follows. First, 0.25 M HCL aqueous solution (400 ml) was heated to 338 K. Then, 13.2 g of the parent NaY zeolite was added into the heated solution in an autoclave. The suspension was kept at 338 K for 6 hours while stirring. Then, the obtained NaY zeolite was suction filtered and washed thoroughly with distilled water until a PH of 8.0. The solid product was collected and dried at 383 K overnight in oven. The dealuminated sample was obtained and treated with 0.4 M NaOH as follows. First, 0.4 M NaOH aqueous solution (400 ml) was heated to 338 K. Then, 13.2 g of the dried dealuminated sample was added into the heated solution. The suspension was kept at 338 K for 30 minutes while stirring. Then, the obtained zeolite was suction filtered and washed thoroughly distilled water until a PH of 8.0. The solid product was collected and dried at 383 K overnight in oven, and calcined at 823 K. The obtained adsorbent was labeled as DA-0.25.DS-0.4. [10]



Fig. 1. Schematic of the Dealumination-Desilication process

2.3 Adsorptive Desulfurization

The desulfurization performance of the adsorbent was evaluated by a model fuel. One type of model fuel with a sulfur concentration of 1000 mg/L was prepared by adding thiophene into n-Octane solvent and denoted as model fuel. The fuel consumption for zeolite adsorbents was considered to be about 5 cc. Prior to adsorption tests, the zeolite adsorbents were dried in an oven at 110 ° C for 12 hours to completely remove the adsorbent moisture. Adsorption experiments were performed in a batch system at room temperature and atmospheric pressure. 0.1 g of the adsorbent was quickly mixed with the fuel model in a micro tube and stirred for 4 hours in a shaker at room temperature. The results showed that adsorption in 4 hours is sufficient to achieve equilibrium. The concentration of sulfur was analyzed by TS-3000 fluorescence sulfur tester.

3. RESULT AND DISCUSSION

3.1 XRD

X-ray diffraction analysis was used for identifying changes to the mineralogical structures of the zeolites after modifications. The patterns were recorded with the 2θ ranging from 5 to 80 at scanning rate of 5 min^{-1} . Powder X-ray diffraction patterns of the zeolite under study are shown in fig. 1. As shown in fig. 1a, meso-NaY by desilication displayed a similar XRD pattern as parent NaY. Except that the intensities of the diffraction peaks to some extent decreased. Decreasing of the diffraction peaks has been depended on the concentration of NaOH in desilication. The higher the NaOH concentration, the higher the destruction of diffraction peaks of meso-NaY zeolite. As depicted in fig.1b, meso-NaY by dealumination-desilication displayed no similarity XRD pattern as parent NaY. In the other words, when the parent NaY zeolite is treated with 0.25 mol/L HCL the diffraction peak completely destroyed.

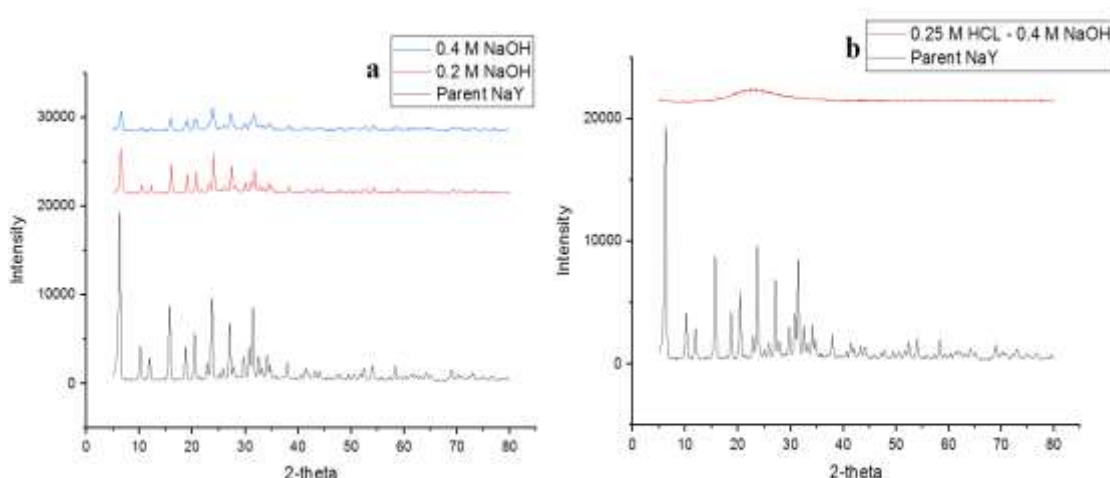


Fig. 2. XRD patterns of parent zeolite NaY and meso-NaY after

(a) desilication (b) dealumination-desilication

3.2 BET

N₂ adsorption-desorption isotherms have been shown in the following figure and structural properties has been presented in the following table. As shown in the figure, the N₂ adsorption-desorption of parent NaY zeolite is type I and the microporous volume of 0.335 cm³/g is characteristic of Y zeolite. According to the reported results in the table, total surface area and total pore volume of parent NaY are respectively 758.38 m²/gr and 0.357 cm³/gr. The external surface area (38.69 m²/gr) and external pore volume (0.022 cm³/gr) are a little low. On the other hand, samples NaY – 0.2, NaY – 0.4 displayed mesopores and showed hysteresis loop in the physisorption isotherm at relative pressure above 0.5 ($P/P_0 \geq 0.5$) but sequential dealumination-desilication with HCL and NaOH destroyed the mesopore and micropore volume.

Table 1. Structural properties of NaY, NaY – 0.2, NaY – 0.4 and DA – 0.25. DS – 0.4

	S_t (m ² /g)	S_{micro} (m ² /g)	S_{meso} (m ² /g)	V_t (cm ³ /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	V_{meso} (cm ³ /g)
Parent NaY	758.38	719.69	38.69	0.357	0.335	0.022
NaY – 0.2	801.42	752.53	48.89	0.399	0.350	0.049
NaY – 0.4	808.44	760.44	48	0.395	0.354	0.041
DA – 0.25. DS – 0.4	44.82	38.67	6.15	0.031	0.017	0.014

St: total surface area; **S_{micro}:** surface area of micropores; **S_{meso}:** surface area of mesopores;

V_t: total pore volume; **V_{micro}:** microporous pore volume; **V_{meso}:** mesopores pore volume;

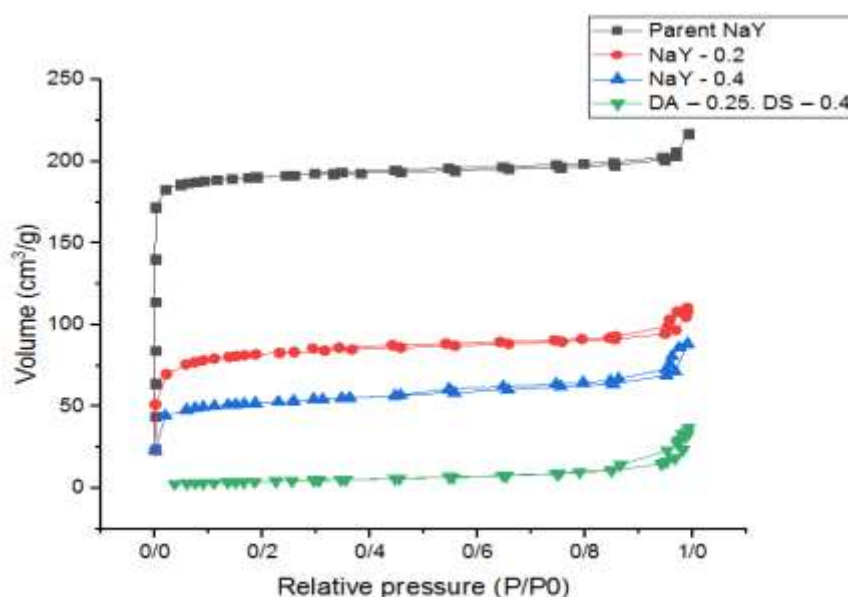


Fig. 3. N₂ adsorption – desorption isotherms of parent zeolite NaY, NaY–0.2, NaY–0.4, DA–0.25. DS–0.4

3.3 FE-SEM

The scanning electron microscopy images of the parent NaY zeolite and hierarchically structured Y zeolite samples after treatment are shown in fig. 3. The image size was in 2 μm . Some degradation has occurred on modified zeolite particles and components during alkaline operations

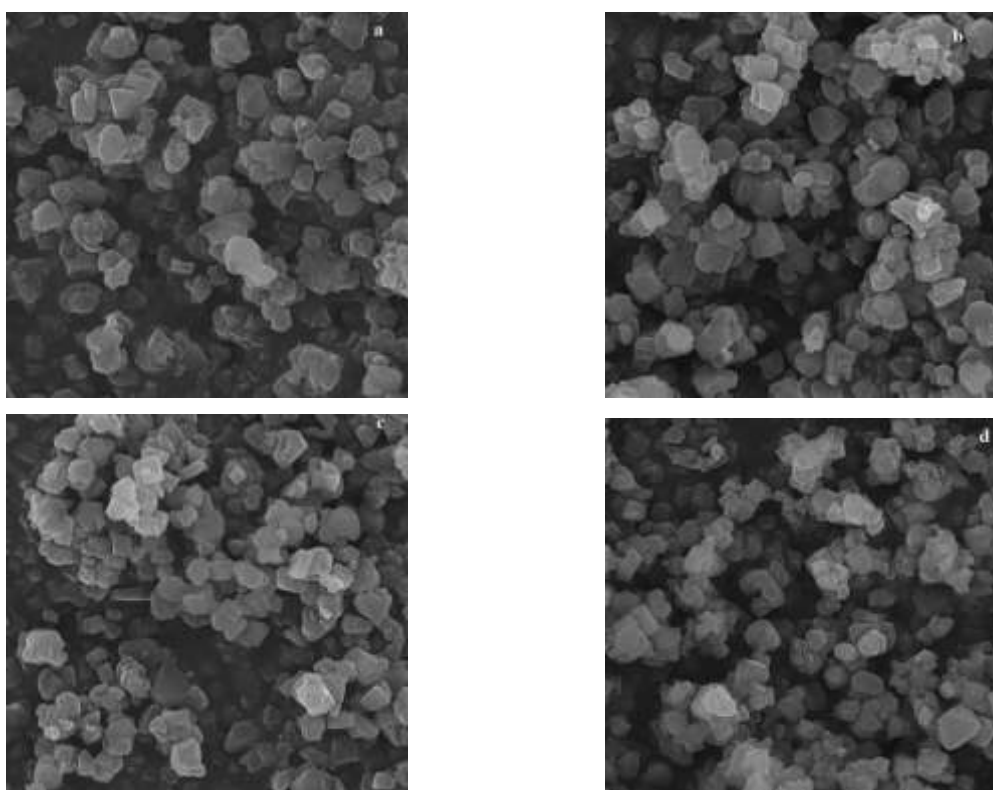


Fig. 4. SEM images of (a) parent zeolite NaY, (b) NaY-0.2, (c) NaY-0.4, (d) DA-0.25. DS-0.4

3.4 Adsorption Desulphurization Performance

As shown in table 2, the NaY-0.2 shows a sulfur removal of 15 % and adsorption capacity of 7.5 that is higher than parent NaY and NaY-0.4. Although the adsorbent DA – 0.25. DS – 0.4 does not create mesoporosity according to structural properties and N₂ adsorption – desorption isotherms, and reduces the sulfur removal and adsorption capacity.

Table 2. Adsorption desulphurization performance

Samples	Sulfur Removal (%)	Adsorption Capacity (mg/g)
Parent NaY	9	4.5
NaY – 0.2	15	7.5
NaY – 0.4	11.6	5.8
DA – 0.25. DS – 0.4	3	1.5

4. CONCLUSION

In this study, mesoporous hierarchical structure of NaY zeolite was successfully achieved by desilication at different concentration of NaOH and dealumination-desilication with HCL and NaOH. The adsorbent NaY-0.2 presented better desulphurization performance than microporous parent NaY zeolite and other adsorbents. Adsorption of thiophene from fuel with adsorbents were compared together. When NaY-0.2 was used in the adsorption desulphurization, the adsorption capacity was 7.5 mg/g and sulfur removal was 15 %.

REFERENCES

- [1]. VC. Srivastava "An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels.", Rsc Advances, 2012;2(3):759-83. Boguslawski, L. (2004).
- [2]. R. Javadli, A. De Klerk "Desulfurization of heavy oil.", Applied Petrochemical Research, 2012 Mar 1;1(1-4):3-19.
- [3]. M. Toba, Y. Miki, Y. Kanda, T. Matsui, M. Harada, Y. Yoshimura "Selective hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo/Al₂O₃ sulfide catalyst.", Catalysis Today, 2005 Jun 15;104(1):64-9.
- [4]. HY. Sun, LP. Sun, F. Li, L. Zhang "Adsorption of benzothiophene from fuels on modified NaY zeolites.", Fuel Processing Technology, 2015 Jun 1;134:284-9.
- [5]. S. Velu, X. Ma, C. Song "Selective adsorption for removing sulfur from jet fuel over zeolite-based adsorbents", Industrial & engineering chemistry research, 2003 Oct 15;42(21):5293-304.
- [6]. F. Tian, Q. Shen, Z. Fu, Y. Wu, C. Jia "Enhanced adsorption desulfurization performance over hierarchically structured zeolite Y.", Fuel processing technology, 2014 Dec 1;128:176-82.
- [7]. I. Graça, MC. Bacariza, A. Fernandes, D. Chadwick "Desilicated NaY zeolites impregnated with magnesium as catalysts for glucose isomerisation into fructose.", Applied Catalysis B: Environmental, 2018 May 1;224:660-70.
- [8]. KX. Lee, JA. Valla "Adsorptive desulfurization of liquid hydrocarbons using zeolite-based sorbents: a comprehensive review.", Reaction Chemistry & Engineering, 2019;4(8):1357-86.
- [9]. Y. Shi, X. Yang, F. Tian, C. Jia, Y. Chen "Effects of toluene on thiophene adsorption over NaY and Ce (IV) Y zeolites.", Journal of natural gas chemistry, 2012 Jul 1;21(4):421-5.
- [10]. D. Verboekend, G. Vilé, J. Pérez-Ramírez "Hierarchical Y and USY zeolites designed by post-synthetic strategies." Advanced functional materials, 2012 Mar 7;22(5):916-28.

Glass Fiber Reinforced Vinylester (GRVE) Composite Pipes for Oil Transportation: Temperature While Exposed to Sunlight

Shirin Shokoohi^{1*}, Ali Asghar Davoodi¹

1. Chemical, Polymeric and Petrochemical Technology Development Research Division ,Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: shokoohish@ripi.ir

ABSTRACT:

In this study, the maximum temperature undergone by a typical aboveground glass reinforced vinylester composite pipe exposed to summer sunlight at Ahwaz pipeline operating conditions is estimated, regarding to the general misconception that considers the carrying fluid or the ambient temperature as the pipe surface temperature. The temperature was calculated at different pipe diameters considering the possible environmental irradiations as well as the insulating thermoset polymer nature and the final result is compared to the experimental data collected by Infra-red non-contact thermometer for the composite material as well as the surrounding environment. The differences in between would appear to be surprising contrary to what is expected. Results provide the system design engineer and the material selection specialist with an actual temperature data as well as the criteria for maximum allowable temperature.

Keywords: GRVE, Thermoset Polymer, Composite pipes, Maximum Allowable Temperature.

1. INTRODUCTION

Pipes manufactured on the basis of carbon steel and copper nickel alloys are traditionally used for industrial transportation of water, oil, sewage, etc. In the last decades, advanced composites with higher strength-to-weight ratios, resistance to corrosion and significant lightness compared to steel are introduced. Regarding the facility to control the base-resin type and direction of the fibrsl in GRPs (Glass-Reinforced Plastics), composite pipes become an ideal candidate for widely varying applications (LANEY, 2002). Anyhow, This new technologies has raised challenges and questions corresponding the material and process engineering that still remains obscure. While the operating temperature for glass reinforced vinylester pipes is restricted to -40 to $G'Tg-17$ °C or $HDT-17$ °C in ASME NM.2 (2020) (ASME(NM.2-2018), 2018);, the real temperature experienced by the material surface is required to be estimated.

Thermal issues such as temperature distribution, residual thermal stress, thermo-mechanical loading related to composite pipes have been investigated so far (WANG & YANG, 2007; BAKAIYAN et al., 2009). However, there is a common mistake that assumes the object bulk temperature equal to the ambient temperature. Gorman et al. (GORMAN et al., 2013) published an experimental/analytical study based on a special measurement instrument on metallic pipes to challenge the incorrect procedure of pipe surface temperature measurement in industry when the temperature of the flowing fluid is required. To reduce the extent of the problem to a manageable size, they used dimensionless variables, Reynolds and Prandtl numbers, neglecting solar irradiation. Differences between the measured pipe wall temperature and real fluid temperature at 23°C ambient temperatures were determined to be 15.2°C. The gap between these two values might differ in polymer-based pipes due to the thermal conductivity issues. This paper analyzes the differences between the experimentally measured external surface temperature of an aboveground GRP pipe and the ambient/fluid temperature determining the maximum temperature experienced by the pipe surface. the approach used to solve the problem is analytical concept.

To calculate the maximum surface temperature, irradiation by sun and sky as well as the ground are considered while neglecting convection heat transfer through the air passing over the outer surface of the pipe. Thus; factors which might faint in some conditions or those with lower significance are neglected.

2. Theoretical

An aboveground composite pipeline in Ahwaz experiences heat exchange with ambient through long wavelength radiation (wavelengths >2.8 μm) as well as the atmosphere direct scattering solar short wavelength radiation (wavelengths 0.3-2.8 μm) as well as ground reflected part of the sun radiation on the pipe outer surface during daytime (LIU et al., 2012; TAVAKOLI & BAKTASH, 2012). Radiation

heat flux is the sum of solar radiation (I_{sun}), the ambient radiation (I_{sky}) and radiation from ground (I_{Ground}). absorptivity of the pipe surface color (α) equal to 0.5. Solar constant or global solar energy reaching the earth surface is 1367 W/m². Heat exchange of a body through radiation is estimated using the Stefan–Boltzmann law, where the total thermal radiated energy per second per unit area is proportional to the fourth power of its absolute temperature and is given by ($I_{sky} = \frac{I_d}{2}$). Where I_d stands for diffuse radiation rate defined as the solar radiation that is absorbed, scattered, or reflected by water vapor, dust particles or pollution when passing through the atmosphere. Also, T is the thermodynamic temperature of ambient (in Kelvin), ϵ is the body emissivity and σ is the Stefan–Boltzmann constant ($5.67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4}$). Accordingly, energy balance would be as:

$$q = \alpha I_{solar} + \epsilon \sigma (T_{sky}^4 - T_p^4) + I_{Ground} = \frac{k}{r_i \ln \frac{r_o}{r_i}} A_p (T_p - T_{\infty}) \quad (1)$$

Pipe surface temperature (T_p) could be estimated according to equation 1, according to the pipe material characteristics and enviromental parameters.

3. Experimental

Two 50bar glass reinforced vinyl ester composite pipes with nominal diameter of 8" and 14" both containing 70% E-glass fiber content was prepared using bisphenol-A vinyl ester resin (Table 1). Pipe wall thickness was respectively 17 and 15 mm according to the design requirements of pipe pressure rating.

Measurement of pipe outer surface temperature and Ambient temperature was conducted using a non-contact infrared temperature meter (CEM DT-8863, Shenzhen, China) and (CEM DT-1700, Shenzhen, China) laboratory temperature and humidity data logger, consequently. Accuracy of the thermometers were $\pm 1\%$.

Table 1. Main characteristics of Vinylester thermoset resin and glass fiber used in this study.

Material	Property	Unit	Value
Vinylester	Appearance	-	Clear
	Viscosity	cP	450
	Styrene content	%	45
	density	g/cm ³	1 ±0.01
Glass fiber	Glass type	-	ECR
	Color	-	off –white
	Filament diameter	µm	12±2
	Tensile strength	mN/Tex	250
Cured Composite Properties	Tensile strength	MPa	85
	Tensile modulus	GPa	2.5
	Elongation at break	%	4
	Hardness	Barcol	45
	HDT	°C	100
	Tg	°C	105

4. RESULTS AND DISCUSSION

To have a rough estimation of the worst case for the aboveground/underground installed pipe at operating conditions Ahwaz ambient temperature should be checked. Soil temperature variations versus depth might alter by soil type (volume heat capacity, thermal conductivity and the latent heat), air conditioning and atmospheric radiations. Figure 1 shows Ahwaz soil temperature at different depths during a summer day. As shown, sensitivity of soil temperature to ground temperature fluctuations reaches to zero at a depth of about 120 cm. Maximum temperature fluctuations for a pipe buried at 08-1.5 m depth is estimated to be about 20°C where this value would reach to 50°C for a aboveground pipe.

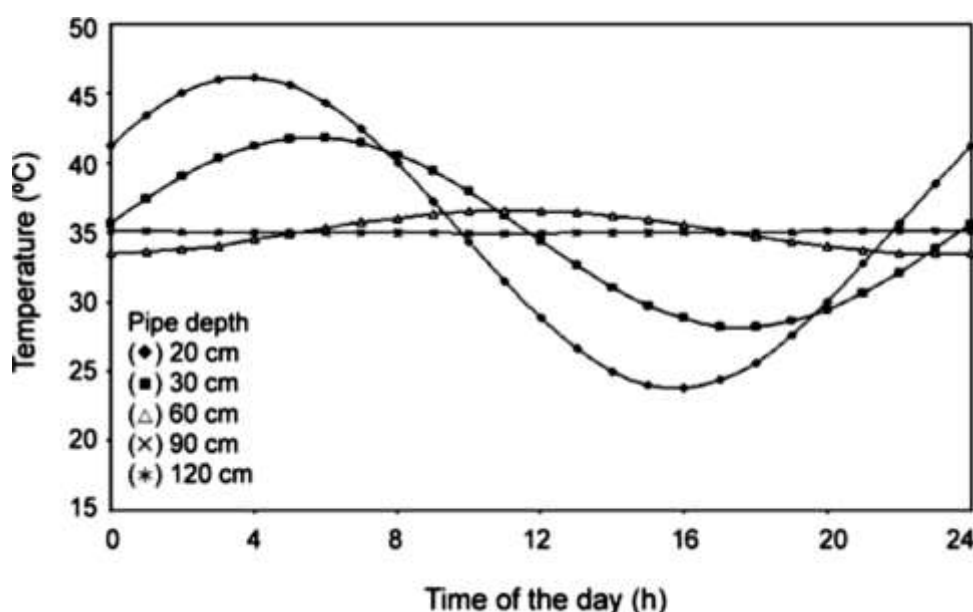


Figure 1. Ahwaz soil temperature at different depths during a summer day.

Table 2 shows the surface temperature measured for Glass reinforced Vinylester (GRVE) composite pipes with two nominal diameters at Ahwaz ambient temperature of 60°C (Worst Case) compared to the results of analytical calculations mentioned in the theoretical section. The maximum surface temperature values for The 8" and 14" were 75.8 and 73.9 which does not touch the upper limit of the restrictions announced by in ASME NM.2 at 2020 (Tg-17 °C or HDT-17 °C).

Table 2. Pipe surface temperature at 60°C ambient temperature.

Pipe Nominal Diameter	Analytically Estimated Maximum Pipe Surface Temperature	Measured Pipe Surface Temperature
Inches	°C	°C
8	75.8	70.3
14	73.9	69.1

5. CONCLUSIONS

In this study, real surface temperature of two aboveground Glass reinforced Vinylester (GRVE) composite pipes with two nominal diameters (8" and 14") at Ahwaz ambient temperature of 60°C were measured using a non-contact infrared temperature meter to challenge the common mistake that assumes the object bulk temperature equal to the ambient temperature. At both cases a temperature difference about 10°C was observed with the operating ambient temperature, unexpectedly. Analytical calculations based on the solar radiation, ambient radiation (Stefan–Boltzmann law) and radiation from ground. Results showed an acceptable consistency with the measured results. Furthermore, The maximum surface temperature values calculated for the two pipe samples did not touch the upper limit of the restrictions announced by in ASME NM.2 at 2020.

REFERENCES

- [1]. ASME(NM.2-2018). 2018. Glass-Fiber-Reinforced Thermosetting-Resin Piping Systems, ASME Standards for Nonmetallic Pressure Piping Systems. New York, The American Society of Mechanical Engineers.
- [2]. BAKAIYAN, H., HOSSEINI, H. and AMERI, E. (2009), Analysis of multi-layered filament-wound composite pipes under combined internal pressure and thermomechanical loading with thermal variations Composite Structures 88 532-541.
- [3]. GORMAN, J., SPARROW, E. and ABRAHAM, J. (2013), Differences between measured pipe wall surface temperatures and internal fluid temperatures Case Studies in Thermal Engineering 1 13-16.
- [4]. LANEY, P. (2002), Use of composite pipe materials in the transportation of natural gas Idaho International Engineering and Environmental Laboratory, Bechtel BWXT Idaho, LLC
- [5]. LIU, H., CHEN, Z. and ZHOU, T. (2012), Theoretical and experimental study on the temperature distribution of H-shaped steel members under solar radiation Applied Thermal Engineering 39 329-335.
- [6]. TAVAKOLI, A. and BAKTASH, M. (2012), Numerical Approach for Temperature Development of Horizontal Pipe Flow with Thermal Leakage to Ambient International Journal of Modern Engineering Research 2 3784-3794.
- [7]. WANG, Y.F. and YANG, Z.G. (2007), Finite element analysis of residual thermal stress in ceramic-lined composite pipe prepared by centrifugal-SHS Materials Science and Engineering: A 460 130-134.

West Karoon Oil Fields EOR - Shall We Go for Smart Waterflooding?

Nowzar Salehi^{1*}, Amir H. Saeedi Dehaghani¹

1. Chemical Engineering Department, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: salehi_n@yahoo.com

ABSTRACT:

Waterflooding as a secondary EOR and Smart waterflooding as a tertiary chemical EOR method has long history which mainly have been applied in sandstone reservoirs. On the contrary, in Iran there are a few oil fields that water injection has been experienced. However, the need for chemical EOR implementation and lack of gas source availability pushes Iranian authorities to go for waterflooding in the WK area. The main challenges of the nominated oil fields in the west Karoon area is that they mainly producing from carbonate rocks with different fluid characteristics specially their API gravity that is limited to the heavy crude oils and the size of the project in terms of area and economy. Immense studies are needed in order to evaluate the possibility of approach success.

Reference to the favored projects implemented in the world, by tuning injection water in terms of salts and other rheology properties by adding surfactant and/or polymers; the rock wettability alteration, interfacial tension reduction and better mobility control to help increasing sweep efficiency are variables that would increase recovery factor under smart waterflooding which can encourage using that approach.

Keywords: Chemical EOR, Smart Waterflooding, Wettability alteration, Carbonate Rock, West Karoon

1. INTRODUCTION

More than 90 percent of Iranian oil reservoirs are carbonate[1]. Meanwhile, most of the oil fields are in the late one-third of their lifetime. Water injection into oil reservoir in Iran, has more than 40 years' history while sea water is mainly injecting into sandstone reservoir in Persian Gulf[2]. Today, due to significant drop in oil production and reservoir pressure drop, the only remained tool apart from Improved Oil Recover(IOR) approaches such as artificial lift, is going for Enhanced Oil Recovery(EOR) and especially chemical EOR. Smart waterflooding seems to be a cogent option when it combines with surfactant and polymer in order to change carbonate rock wettability and IFT reduction between oil and injected water and controlling mobility ratio as well. At the same time and due to the lack of gas resources in West Karoon area, it is reasonable to make shift toward chemical EOR approaches.

2. West Karoon current state

The main oil fields in WK area are Azadegan, Yadavaran, Sepehr, Jofeyr, Darquain and some other small fields. Table 1. is showing a summary of these fields information such as producing formation and applied IOR/EOR approaches.

Table 1. WK Major Oil Fields

Field	Formation/s	Oil API degree	STOOIP (STB)	Recovery Factor	IOR/EOR
Azadegan	Sarvak-Ilam- Gadvan- Kazhdumi		35079		Natural Depletion/ESP
Yadavaran	Sarvak- Fahlyian		31413		Natural Depletion
Darquain	Fahlyian	37	3597		Associated Miscible Gas injection
Jofeyr	Ilam-Sarvak		6956		----
Sepehr	Ilam- Sarvak		6121		----

According to the field development plan of each oil field, the natural depletion recovery factor is low for those fields that are producing from Sarvak and Ilam formation. Apart from Darquain oil field which has EOR method applied since production commencement, other fields that are producing from Sarvak with heavy oil needs to apply IOR methods such as gas lift and ESPs at the early stages and later on starting a proper EOR method to increase the recovery factor to a rational value.

2.1 West Karoon oil fields development plan

According to the recent development plans are provided by different IOCs based on the available data and gathered information, one of the main proposed EOR method for carbonate Sarvak formation is waterflooding.

Based on those mentioned proposals, NIOC's authorities introduced a new project in order to transfer needed amount of sea water from Persian Gulf to WK. these water will be treated initially in the source point and then delivered to 3 main stations. So far this project is ongoing. The technical points in terms of reservoir engineering and management has to be deeply studied.

Fortunately, the first waterflooding pilot is performed and the primary information proved waterflooding to be efficient at least in the north part of Azadegan Oil field. The Fig.1 demonstrated the pressure support and production rate remained constant after 3 months of waterflooding in pilot test. As it can be seen the water cut is increasing as the injection rate increases and the reservoir pressure also raised, which shows waterflooding impact at least in terms of pressure maintenance. It is clear that for having better results, applying the smart waterflooding is reasonable provided that the necessary studies are performed.



a)



b)

Fig. 1. Primary pilot test results, a) General view b) Observer well THP

However, due to formation heterogeneity and very vast area of each field, it was suggested to have several pilot test in different fields and areas. Fig.2 is showing an example of three different pilot location on aerial map of North Azadegan oil field.

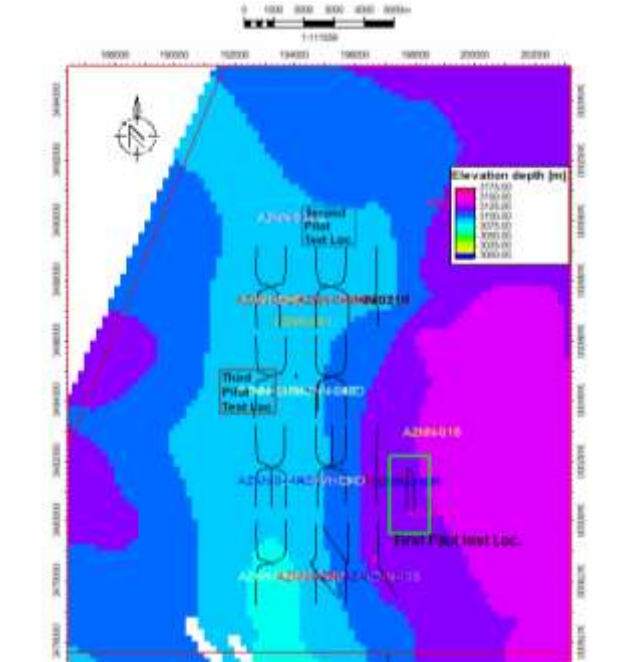


Fig. 2. Three pilot location in North Azadegan Oil Field

3. Smart waterflooding in brief

Water injection into reservoir aquifer is a routine practice of secondary oil recovery method. However, in the recent decade several petroleum companies encouraged to use smart waterflooding to make benefit of higher recovery factor comparing to sea waterflooding. At the same time many studies are ongoing in order to augment waterflooding efficiency by tuning base water and by adding surfactants and polymer[3].

In smart waterflooding, about 17 mechanisms have been recognized which could be categorized mainly in 7 groups. Table 2. is summary of those mechanisms involving in smart waterflooding as static and dynamic mechanisms[3].

Table 2. Involving mechanisms in Smart waterflooding

Static Mechanisms(no need for fluid flow)	Dynamic Mechanisms(need fluid flow)
Wettability Alteration	Heterogeneity and fluid diversion
Surface Ion exchange	Fines migration
Electric double layer effect	Scale
Mineral Dissolution	Fine separation from rock
Interfacial Tension	Emulsification
Viscosity Change	Fine aided Emulsion
Rock Compaction	Salt-in
	Increase of pH (create surfactant, wettability change and IFT reduction)
	Water micro dispersion
	Interfacial viscoelasticity Buildup

However, the main diagnosed mechanisms are categorized to wettability alteration toward water-wet condition, IFT reduction and mobility control.

4. Main IOR/EOR challenges in West Karoon oil fields

According to above statement, gas lift applied in the north part of Azadegan and ESPs which are using in the east part of Azadegan are quite efficient as improved oil recovery methods. The point is after a while it is needed to implement a proper and efficient enhanced oil recovery method to achieve rational reserves out of those fields. Nonetheless, the main real challenges in West Karoon area are listed as below:

4.1 Extensive Area

West Karoon area is around 6500 square kilometers. Figure 3. is showing the aerial map of WK area. It makes the water injection into the reservoirs program as a mega project with very complicated issues. However, extensive planning needs to be made at the beginning stages.



Fig. 3. West Karoon Aerial Map - Red Polygon

4.2 Several Oil Fields and Reservoirs

As it was mentioned earlier, there are several oil fields and reservoirs in this area. There is a concern; although they are producing from Sarvak, Ilam and Fahlyian formations as the main reservoirs but the fluid properties and formation rock and reservoir characteristics are different. Meanwhile, the program would consider both carbonate reservoirs such as Fahlyian, Sarvak and Ilam and sandstone reservoirs such as Khazdumi and Gadvan. One key point is to evaluate carbonate reservoir performance once

waterflooding implementation. So far the feasibility study for transferring seawater from Persian Gulf to this area is ongoing.

4.3 Large Economic Scale

Based on the foreseen oil production, already pressure drop and considering proper voidage ratio for all those oil fields, the volume of needed water is calculated to be around 6 cubic meter per second which is equal to more than 3 million barrel of water daily. Initial water treatment such as clarification, filtration and water deaerating should be performed in source location prior to transferring the water to the destination. The needed water volume per field is demonstrated in the following table.

Table 3. Calculated waterflooding volume

Field	Calculated Volume (Mbbbl/day)
Azadegan	1000
Yadavaran	900
Darquain	300
Jofeyr / Sepehr	30
Ab-Teymoor	600
Mansouri*	230

* Mansouri is located in the East part of Karoon river

It is clear that based on experimental results of each field, the transferred water should be treated properly in order to achieve the most efficient smart water for waterflooding. In the filed location the salts, surfactant and polymer may be added to the treated water to increase the final oil recovery based on the chemical EOR. Based on the literatures the estimated incremental of oil recovery factor varies in the range of 5-10 % [4]. Surely, if water is tuned and surfactant and polymer is added to the injected water, then the results may be more promising. However, more experimental and pilot test results could validate such a recovery incremental. In other words, prior to implement such a mega transferring water volume almost to 190 km from the source, the feasibility and the huge experimental work would be necessary for each field and reservoir.

5. Conclusion

The main purpose of this preparatory work is to attract the attention of researchers who like to work on this subject. However detail extensive studies are needed prior to commence the transferring sea water. The clear message from this work is to flag main challenges and all necessary activities prior to transfer the sea water. Delayed implementation of any kind of EOR in WK, must not push the hastiness into this Project. Therefore:

1. Immense literature review must be performed with considering real waterflooding projects in carbonate oil reservoir in the world and specially in Middle East.
2. All experimental and pilot test should be designed and performed firstly
3. The gathered data should be converted to valuable and applicable results as the base
4. If the above activities lead the implementation of waterflooding and/or smart waterflooding promisingly then the sea water transferring project must be run in several phases in terms of volume of water.
5. Environmental issues due to disposed water at the field location
6. It is wise to make benefit of Smart waterflooding plus surfactant and polymer to increase oil recovery factor by 5-10% at least. However, considering those fields circumstances there is no other option unless smart waterflooding.

REFERENCES

- [1]. Jamshidnezhad, M., Performance of One of the Iranian Carbonate Reservoirs. SPE/Petroleum Society of CIM/CHOA 78952, 2002.
- [2]. Moghadasi, J., et al., Formation Damage in Iranian Oil Fields, in Proceedings of International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control. 2002.
- [۳]. صالحی، ن. بررسی اثرات شوری، نوع یون، سورفکتانت و پلیمر در تزریق آب هوشمند به مخازن کربناته. پژوهش دانشجویی، ۱۳۹۹.
- [4]. Sheng, J.J., Critical review of low-salinity waterflooding. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2014. **120**: p. 216-224.

A Method for Determining the Amount of Asphaltene Adsorbed to Metal Surfaces Upon Exposure to Solvents

Mojtaba Asharafi¹, Sepideh Veiskarami¹, Bahram Soltani Soulgani^{1*}, Ghasem Zargar¹

1. Petroleum Engineering Department, Ahvaz Faculty of Petroleum Engineering, Petroleum University of Technology (PUT), Ahvaz, Iran

Corresponding author Email address: soltani.b@put.ac.ir

ABSTRACT:

Quartz crystal microbalance (QCM) has been used to investigating the effect of different factors such as concentration, n-hexane ratio on the asphaltene adsorption on a metal surface. Different toluene-asphaltene solution at concentrations of 100 to 2000 mg /L have been used for asphaltene adsorption experiments on metal and surfaces of carbonate rock. Experimental results showed that the asphaltene adsorption on gold surface has increased by increase in concentration of asphaltene and ratio of n-hexane to toluene. Adsorption of asphaltene is extremely dependent on the nature of the solvent, so that when the hexane/toluene ratio increases, absorption of asphaltene from the solution increases to a certain ratio and then decreases

Keywords: *Quartz crystal microbalance (QCM), Asphaltene, Adsorption Study*

1. INTRODUCTION

Asphaltenes are the heaviest and most polar fraction of crude oil that has not been chemically identified [1]. Asphaltenes are classified based on their solubility. These compounds are insoluble in low molecular weight normal kinds of paraffin but soluble in aromatic compounds such as toluene and benzene [2-5]. Asphaltene as the most polar element of crude oil precipitates under certain operating conditions, which cause damage in the reservoir formation, surface equipments, and pipelines [4-7]. Asphaltenes with different origins may have different physical and chemical properties due to the nature of the raw materials and special regional changes in terms of maturity and crude oil formation [4-6, 8, 9]. The presence of polar functional groups and nanostructures in asphaltene creates the surface activity in these molecules [10]. Therefore, asphaltene adsorbs intensely to the minerals, reservoir rocks, and metal surfaces due to several interactions including colloidal ones [11, 12]. Thereupon asphaltene precipitation causes a significant increase in operating costs, reduces reservoir efficiency, and also a negative impact on production rate [13-15].

One of the alternative techniques in the field of oil studies is using different types of sensors such as quartz crystal microbalance (QCM). In this study, the adsorption process of asphaltene on the gold surface of QCM has been investigated. In QCM sensors, the crystal is located between a pair of metal electrodes. By applying an alternating electric voltage on two electrodes, the quartz crystal starts to oscillate at a specified frequency, which depends on the amount of mass change in the quartz surface. Any mass added or loaded on the crystal surface causes a drop in the oscillation frequency of the crystal. So, when asphaltene particles are adsorbed onto the sensor crystal, it can be treated as an equivalent mass change of the crystal itself. Therefore, the change in mass per unit area at the QCM electrode surface can be related to the change in the oscillation frequency of the crystal according to the following equation:

$$\Delta m = -C_f \cdot \Delta f \quad (1)$$

In which, Δf is the frequency change in Hz, Δm is the mass change per unit area in mg/m^2 , and, C_f is the sensitivity factor, which defines as:

$$C_f = \frac{(\rho_q \cdot \mu_q)^{1/2}}{2f_0^2} \quad (2)$$

for the crystal = $0.1227 \text{ mg}/\text{Hzm}^2$ for a 6 MHz AT-cut quartz crystal at room temperature, f_0 is Resonant frequency of unloaded crystal in Hz = 6MHz for crystals employed, ρ_q Density of quartz = $2.648 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$, and μ_q is shear modulus of quartz = $2.947 \times 10^{10} \text{ Pa}$ or $2.947 \times 10^{11} \text{ gr}/\text{cm.s}^2$.

However, Eq. 1 is valid when the following conditions are satisfied:

- The adsorbed mass is evenly distributed on the sensor crystal.
- Δm is much smaller than the mass of the sensor crystal itself (<1%).
- The adsorbed mass is rigidly attached, with no-slip or inelastic deformation in the added mass

Dodasova et al. examined the available asphaltenes in toluene or in heptane/toluene mixture by using QCM covered by FeO_x, Al₂O₃, TiO_x, SiO₂ absorption rate of solution of 1 g/l. This group reported the amount of absorption of asphaltenes for toluene/heptane solution 1/5-9/8 mg/m² and for toluene solution 1/7-9/1 mg/m² [16, 17]. Farooq et al. used QCM to study asphaltene desorption from quartz crystalline surface covered by silica which was exposed to salt solutions with different concentrations. Their results showed that asphaltene desorption rate depends on electrolyte concentration and the injection sequence of these solutions [18]. Ekholm et al. studied the adsorption of asphaltenes onto a gold surface using QCM-D. They reported that asphaltenes re-dissolved in heptane-toluene mixtures were adsorbed on the gold surface by forming a rigid layer over an asphaltene concentration range of 25–1000 ppm. In toluene, the adsorption isotherm did not level off for asphaltene concentrations between 50 and 10000 ppm, suggesting multilayer adsorption [19].

Xie et al. used QCM to study the absorption of asphaltene in the mixture of hypotensive / toluene on metal surfaces. Their results showed that no balance was found for concentrations 100-200 ppm asphaltene after 700 minutes. And the absorption rate was reported after consuming this time for asphaltenes soluble in heptane/toluene (50-50) between 4 to 22 Mg / m² [20].

Rodruck used the combinations of QCM and XPS to measure the absorption rate of asphaltenes on the surface of gold and estimated the amount of absorbed asphaltenes for asphaltene/toluene solution (50-150 ppm) after 200 minutes 2-9 mg/m² [21]. Zahabi et al. used QCM to study the absorption of asphaltene on the surface of gold and water-friendly and sidestep water particles of silica. The pentane blend and crude oil samples are used in this review. The ratio of solvent is considered variable in this study [22].

Abudu et al. measured the amount of adsorbed mass on the gold surface by using QCM and toluene-crude oil solution with different concentrations. This research group reported the amount of adsorbed mass for a solution of crude-toluene (0/5-30 % mass) 3/27-3/48 mg/m² that almost this amount was constant at all concentrations. Also, they examined the amount of absorbed asphaltene in crude oil-heptane/toluene solutions with different concentrations [23]. Zahabi et al. used QCM. To study the absorption of asphaltene on the surface of gold and water-friendly and sidestep water particles of silica. The pentane blend and crude oil samples are used in this review. The ratio of solvent is considered variable in this study [22].

Other research groups investigated the asphaltene adsorption [24-26]. In these experiments, the effect of different organic solvents on asphaltene desorption by QCM has been investigated. Their results showed that Pyridine has the best performance and carbon disulfide has the lowest performance. They examined the inclination of asphaltene to sediment by using QCM. This group used a mixture of 10% weight of oil along with 90% weight of the hypothalamus (Heptane/toluene) for their studies and they showed that asphaltene sedimentation occurs at 75% weight of heptane.

2. METHODS

Asphaltene adsorption on metal surfaces is measured by QCM NANO SENSE. The quartz crystal used in this device is covered with gold foil and is AT-cut. Asphaltene adsorption experiments were performed with the following procedures:

- Preparing 10 ml of the test solution
- Cleaning the sensor before testing.
- Set up the QCM device
- The sensor was placed in the air to create a baseline and ensure that the device is ready to use.
- To test the accuracy of the QCM before each measurement, the frequency shift obtained when changing the sensor environment from air to liquid was verified and compared with the estimated values for toluene.
- Inserting the device sensor inside the sample.
- Collecting frequency changes in 3600 seconds
- Cleaning the sensor for the next experiment

A chemical treatment procedure is used to clean the asphaltene particles from the crystal surface. After the experiment, the sensor crystal was cleaned with toluene by sonication for 20 min followed by exposure to absolute ethanol for 20 min. Next, the samples were then completely washed with deionized water and slowly dried with a nitrogen gas stream.

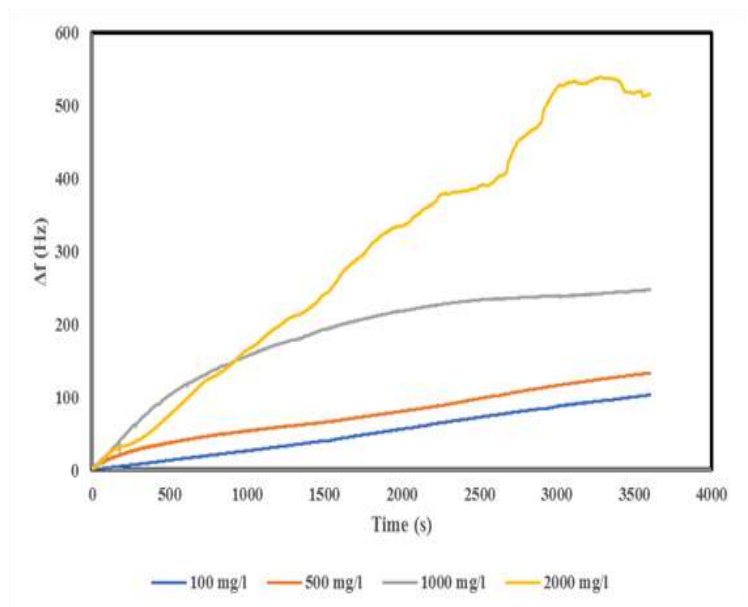
First, the asphaltene-toluene solution was prepared. The QCM sensor was then placed in 30 cc for 20 minutes until the frequency changes were fixed. Finally, using Isco pump with a constant discharge rate of 0.4 cc/min, hexane was injected into the solution and determined Onset point according to the frequency variation. These experiments were run at room temperature (20 °C).

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

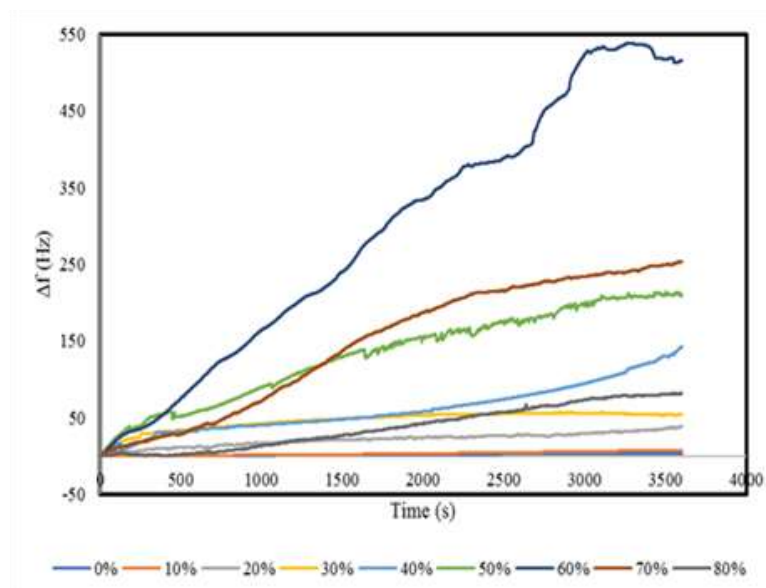
The effect of asphaltene concentration on its adsorption is shown in part a of Fig. 1. These results showed that one of the important factors that affect asphaltene adsorption is the concentration of the asphaltene in the solution. As the concentration increases molecular diffusion and mass transfer occur easily and asphaltene molecules have adsorbed on the surface.

The adsorption of asphaltene from solutions with asphaltene concentrations of 2000 mg /l and different volumes of heptane and toluene have been shown in part b of Fig.2. Based on experimental results, when the hexane/toluene ratio increases, adsorption of asphaltene from the solution increases to a certain ratio and then decreases. This maximum amount of asphaltene deposition is occurring for our model oil system at a 40:60 ratio of hexane and toluene. Therefore, it seems that for ratios greater than 40:60 toluene-hexane, with increasing n-hexane ratio of asphaltene solution, asphaltene adsorption

decreases onto the gold crystal surface. For ratios greater than 40:60 toluene-hexane, with increasing the amount of n-hexane the accumulation of asphaltene molecules occurs quickly, which is why the adsorption of asphaltene molecules on the crystal has decreased.



(a)



(b)

Fig. 1: (a) Effect of concentration on the frequency changes with constant volume fraction n-hexane and temperature of 60% and 20 °C (b) Effect of volume fraction n-hexane on the frequency changes with Asphaltene concentration and temperature of 2000 mg/l and 20 °C

4. CONCLUSIONS

This study focuses on the investigation of the asphaltene adsorption from organic solvents using the QCM method, in an attempt to better understand the adsorption process on the surface of metals. The aromatic effect of solvent on the adsorption of asphaltene on solid surfaces was determined using the QCM-D method. Adsorption of asphaltene is extremely dependent on the nature of the solvent, so that when the hexane/toluene ratio increases, adsorption of asphaltene from the solution increases to a certain ratio and then decreases

REFERENCES

- [1]. Goual, L., et al., Asphaltene Aggregation and Impact of Alkylphenols. *Langmuir*, 2014. **30**(19): p. 5394-5403.
- [2]. Mullins, O.C., et al., *Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics*. 2007: Springer Science & Business Media.
- [3]. Kord, S., et al., Further investigation into the mechanisms of asphaltene deposition and permeability impairment in porous media using a modified analytical model. *Fuel*, 2014. **117**: p. 259-268.
- [4]. Mullins, O.C. and E.Y. Sheu, *Structures and dynamics of asphaltenes*. 2013: Springer Science & Business Media.
- [5]. Mullins, O.C., *The asphaltenes*. *Annual review of analytical chemistry*, 2011. **4**: p. 393-418.
- [6]. Zuo, P., S. Qu, and W. Shen, *Asphaltenes: Separations, structural analysis and applications*. *Journal of Energy Chemistry*, 2019. **34**: p. 186-207.
- [7]. Jamialahmadi, M., et al., Measurement and prediction of the rate of deposition of flocculated asphaltene particles from oil. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2009. **52**(19-20): p. 4624-4634.
- [8]. Rastegari, K., W.Y. Svrcek, and H.W. Yarranton, Kinetics of asphaltene flocculation. *Industrial & engineering chemistry research*, 2004. **43**(21): p. 6861-6870.
- [9]. Spiecker, P.M., et al., Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 2003. **220**(1-3): p. 9-27.
- [10]. Raj, G., et al., Direct Observation of Asphaltene Nanoparticles on Model Mineral Substrates. *Langmuir*, 2017. **33**(25): p. 6248-6257.
- [11]. Liu, J., et al., Colloidal Interactions between Asphaltene Surfaces in Aqueous Solutions. *Langmuir*, 2006. **22**(4): p. 1485-1492.

- [12]. Porte, G., H. Zhou, and V. Lazzeri, Reversible Description of Asphaltene Colloidal Association and Precipitation. *Langmuir*, 2003. **19**(1): p. 40-47.
- [13]. Civan, F., Reservoir formation damage. 2015: Gulf Professional Publishing.
- [14]. González, G., M.A. Sousa, and E.F. Lucas, Asphaltenes precipitation from crude oil and hydrocarbon media. *Energy & fuels*, 2006. **20**(6): p. 2544-2551.
- [15]. Asaadian, H., B. Soltani Soulgani, and A. Karimi, An experimental study on electrical effect on asphaltene deposition. *Petroleum Science and Technology*, 2017. **35**(24): p. 2255-2261.
- [16]. Dudášová, D., A. Silset, and J. Sjöblom, Quartz crystal microbalance monitoring of asphaltene adsorption/deposition. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2008. **29**(1): p. 139-146.
- [17]. Yarranton, H.W., W.A. Fox, and W.Y. Svrcek, Effect of Resins on Asphaltene Self-Association and Solubility. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2007. **85**(5): p. 635-642.
- [18]. Farooq, U., J. Sjöblom, and G. Øye, Desorption of asphaltenes from silica-coated quartz crystal surfaces in low saline aqueous solutions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2011. **32**(10): p. 1388-1395.
- [19]. Ekholm, P., et al., A quartz crystal microbalance study of the adsorption of asphaltenes and resins onto a hydrophilic surface. *Journal of colloid and interface science*, 2002. **247**(2): p. 342-350.
- [20]. Xie, K. and K. Karan, Kinetics and thermodynamics of asphaltene adsorption on metal surfaces: A preliminary study. *Energy & fuels*, 2005. **19**(4): p. 1252-1260.
- [21]. Rudrake, A., K. Karan, and J.H. Horton, A combined QCM and XPS investigation of asphaltene adsorption on metal surfaces. *Journal of colloid and interface science*, 2009. **332**(1): p. 22-31.
- [22]. Zahabi, A., M.R. Gray, and T. Dabros, Kinetics and properties of asphaltene adsorption on surfaces. *Energy & Fuels*, 2012. **26**(2): p. 1009-1018.
- [23]. Abudu, A. and L. Goual, Adsorption of crude oil on surfaces using quartz crystal microbalance with dissipation (QCM-D) under flow conditions. *Energy & Fuels*, 2008. **23**(3): p. 1237-1248.
- [24]. Tapio, L., et al., Solvent desorption of asphaltenes from solid surfaces. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2017. **38**(3): p. 355-360.
- [25]. Tavakkoli, M., et al., Asphaltene deposition in different depositing environments: part 1. Model oil. *Energy & fuels*, 2013. **28**(3): p. 1617-1628.
- [26]. Tavakkoli, M., et al., Asphaltene deposition in different depositing environments: Part 2. Real oil. *Energy & Fuels*, 2014. **28**(6): p. 3594-3603.

Asphaltene Stability and Wettability Alteration During Smart Water Flooding

Sepideh Veiskarami¹, Siavash Ashouri¹, Bahram Soltani Soulgani^{1*}

1. Petroleum Engineering Department, Ahvaz Faculty of Petroleum Engineering, Petroleum University of Technology (PUT), Ahvaz, Iran

Corresponding author Email address: soltani.b@put.ac.ir

ABSTRACT:

Invasion of external fluids into the reservoir during different operations could cause formation damage in the form of asphaltene deposition, which consequently, reduces the oil recovery of the recoverable reserve. Removing and preventing the asphaltene deposition is a very challenging task. The objective of the present study is to experimentally investigate the wettability alteration during surfactant-smart water flooding and its potential to mitigate asphaltene deposition damage in original oil-wet reservoirs. In this regard, contact angle experiments on carbonate surface treated with different solutions showed contact angles lower than 90°. Thus, wettability alteration from oil wetting to more favorable water wet states was achieved. The highest wettability alteration index of 0.9 was obtained when surfactant in a brine solution containing 9.61 g/l sulfate ion has been used, which revealed that large amounts of carboxylate acid adsorbed on the carbonate surface, were removed. The modified surface reduced the hydrophobicity of the surface and promoted the oil production from the reservoir.

Keywords: Surfactant flooding, Smart water flooding, Wettability alteration, Contact angle, Asphaltene

1. INTRODUCTION

Asphaltenes are defined as the most polar fraction of crude oil that can precipitate in the presence of low molecular weight alkanes but at the same time, soluble in aromatic solvents [1-3]. Precipitation of asphaltene in petroleum reservoirs, often causes intense permeability reduction and uncontrolled flow assurance which in turn make cutbacks in the productivity of oil wells and well plugging [4]. As a result, asphaltene as the most problematic component of crude oil has attracted much attention in the petroleum industry [5, 6]. The low recovery rate of petroleum production in asphaltenic reservoirs, cause more than two-thirds of oil remains in such reservoirs [7, 8]. Water injection has been used to displace oil from the subsurface petroleum reservoirs. In most cases, seawater has been applied for this purpose mainly due to its availability and relative cheapness of the water sources concerning other injected fluids [9-11]. But, despite the considerable effect of oil composition, a few investigations have been launched into the possible impacts of indigenous surfactants (i.e., resin and asphaltene) of crude oil on the performance of smart waterflood. Reviewing the previous investigations discloses a limited attention to the experimental studies which investigate the effect of asphaltene presence on the performance of smart waterflooding scenarios. In this regard, two oil samples with different resin and asphaltene fractions from two Iranian reservoirs were used to determine the effect of crude oil on the interfacial tension and wettability alteration. Also, the effect of SO_4^{2-} ions on wetting characteristics of the carbonate rocks in the presence and absence of sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS), as an anionic surface-active agent has been studied. The interactions between carbonate rock surface, SO_4^{2-} and surfactant were examined using contact angle and interfacial tension measurements.

Two different crude oil samples from two Iranian reservoirs, namely AS and BS, and a carbonate core sample as the solid surface were used. Physical Properties and compositional analysis of these oil samples have been presented in Table 1. Sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) and salts were received from Merck KGaA.

Table 1: The physical properties of studied crude oils

	Crude oil AS	Crude oil BS	SARA analysis	Crude oil AS	Crude oil BS
Specific gravity (60°F)	0.899	0.9091	Saturates (%)	55.5	52
Molecular weight	210.1	238.6	Aromatics (%)	12.5	11.5
API gravity (60°F)	32.81	24.15	Resins (%)	29.1	26.8
Viscosity (60°F, cP)	13.17	59.52	Asphaltene (%)	2.9	9.7

To investigate the effect of the sulfate ion on the stability of the smart water brines (SWB) and surfactant smart water solutions (SWS), four different brine samples, namely B1 to B4, and formation brine (FB) were synthesized. The compositions of these brines are listed in Table 2.

Table 2: Composition of different brines

Specification	Brine Name				
	Formation Brine (FB)	CaMgS (B1)	CaMg2S (B2)	CaMg4S (B3)	0Ca0Mg4S (B4)
NaCl(g/l)	212.06	27.04	21.11	9.24	21.02
MgCl ₂ (g/l)	1.15	5.25	5.25	5.25	0
CaCl ₂ (g/l)	21.53	1.33	1.33	1.33	0
Na ₂ SO ₄ (g/l)	1.48	4.81	9.61	19.23	19.23
Total salinity (ppm)	236224	38432	37305	35053	40245
Ionic strength	4.278	0.7657	0.7657	0.7657	0.7657
Density (g/cm ³)	1.17	1.1	1.1	1.1	1.1
Viscosity (cP)	1.31	1.12	1.12	1.12	1.12

2. METHODS

Quantitative measurement of the wettability was done using contact angle experiments. Different rock samples with dimensions of 1.5" diameter and thickness of 2 mm were prepared. Samples were prewetted in the synthetic FB for two days and first step contact angles (θ_i) were measured at this time. Then half of the thin sections were soaked in the AS oil sample, and the others were aged in BS crude oil, for two weeks at 75°C. Thereupon, the excess oils and minerals were rapidly washed with distilled water from the surface of the samples, and then they were dried in an oven. Second step contact angles (θ_o) were measured after the aging process to ensure oil wetness. Afterward, rock sections were placed in the different treating solutions, and after three days, third step contact angles (θ_f) were evaluated. Experiments were conducted at room temperature (25°C). Also, the measurement resolution of each test was $\pm 0.1^\circ$. Moreover, the interfacial tension between each solution and the oil phase was obtained using an optical tensiometer (Biolin Scientific, Attension and Theta)

3. RESULTS AND ANALYSIS

The initial contact angle (θ_i) of the core chips was about 37° which confirms the water-wet state of the samples. Thereafter, aging with the FB, and crude oil samples were done, and second step contact angles (θ_o) were measured. Results showed contact angles of 155 and 161 for samples soaked in AS and BS crude oils, respectively. These results reveal the oil-wet attribute of the samples as a result of the formation of an oil film on the rock surface. This can be ascribed to the adsorption of acidic and asphaltenic components of the crude oil to the surface of the rock during the aging process. Another noteworthy point is that the contact angle of the thin sections which were aged in BS crude oil was higher than those aged in the AS oil sample. This could be related to the higher acidic content of BS oil

sample. Besides, BS had higher asphaltene content, which causes a higher percentage of natural surface-active compounds stick to the pore surfaces and makes them water repellent.

To evaluate the extent of possible wettability alterations due to the application of each treating solution, four series of contact angle measurements were carried out using SWB and SSW solutions listed in Table 2 as treating fluids. Fig. 1a shows the final results of contact angle experiments after treating them. In the case of FB treating solution, contact angles of 135 and 140 were achieved, respectively, which shows the little capacity of high salinity brine on wettability alteration of the surface. Results showed a more water-wet state after treating the surface of the samples with SWS solutions. Possible mechanisms behind the effectiveness of SWS in wettability alteration could be related to three main mechanisms including salting in effect, calcite dissolution, and double-layer expansion. As it is shown in Fig. 1a, adding surfactant in treating solutions, results in lowering the contact angle significantly. This means that the synergic effect of surfactant molecules and smart water cause more desorption of the carboxylate groups from the rock surface and altering the wettability of the surface to a more water-wet condition. On the other hand, electrostatic interaction between adsorbed carboxylate group and hydrocarbon tail of surfactant forms a monolayer on the rock surface and change the wettability of the rock to more favorable water wet states.

For adjusting measured values of wettability of the rock samples soaking in different solutions to a notionally common scale, the wettability alteration index (WAI) was calculated as follows:

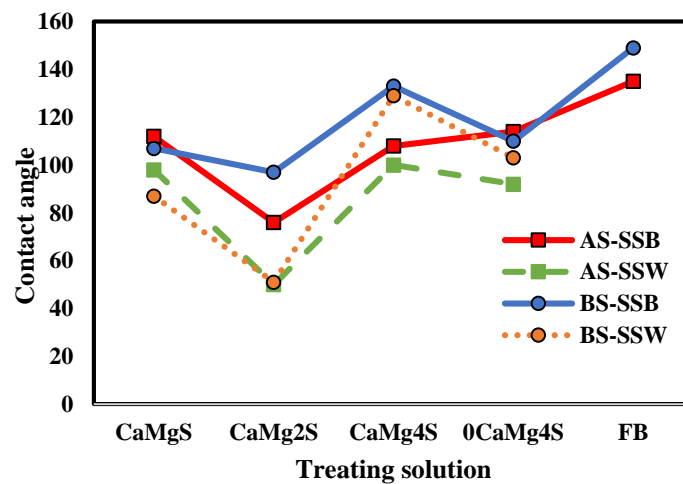
$$WAI = \frac{\theta_o - \theta_f}{\theta_o - \theta_i} \quad (1)$$

Where θ_i is the initial contact angle at the start of the test, which was measured after aging in the formation brine, θ_o is the oil-wet contact angle of the samples after aging in crude oil, and θ_f is the contact angle after treating with different solutions. WAI values for different solutions are shown in Fig. 1b. FB brine has the minimum WAI index of 0.17 and 0.1 for rock samples wetted with AS and BS crude oils, respectively. Moreover, the largest indexes are related to B2S, which was 0.89 for both AS and BS oil samples. Meanwhile, SWS has a limited wettability alteration potential, concerning SSW, which resulted in the moderate values of WAI. Moreover, the values of WAI for BS oil samples were lower than those of the AS oil samples. It is mainly due to the higher interaction of the BS oil sample and the surface of the rock. Indeed, as a result of a strong interaction between adsorbed components of the oil sample BS and carbonate surface, similar treatment solutions had a much lower capacity to desorb organic materials from the BS-wetted samples than AS-wetted ones.

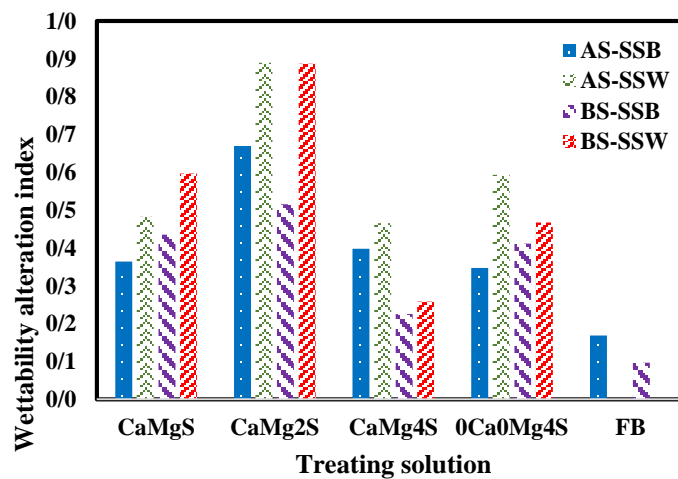
Interfacial tensions between different smart water SDBS in the presence of AS and BS oil phases were measured and presented in Fig. 3. Obtained IFT measurements between FB brine and crude oils resulted in IFTs of 38 and 28 mN/m for AS and BS brine. This could be related to the compositional analysis of the oil samples. As all of the IFT measurements in this work performed at the interface

between oil and aqueous phase, where the resin components are abundant., due to good solubility of resins in both saturated and aromatic fractions, assumed to be dissolved in the bulk volume of the oil phase. On the contrary, asphaltene molecules tend to become more interfacial active. This behavior should be related to their stability in the bulk oil. For the two oil samples, the values of the Colloidal instability index (CII) has been calculated using SARA analysis (Table 1) using the following relationship: [12].

$$CII = \frac{\text{Saturates} + \text{Asphaltene}}{\text{Aromatics} + \text{Resins}} \quad (2)$$



(a)



(b)

Fig. 2: comparative results of contact angle in AS and BS crude oil crude oils; (b): Wettability Alteration Index for different designed solutions

Equation 2 states that the stability of an oil sample is a function of its aromatics and resins concentrations in the solution. Thus, the higher the CII ratio, the lower the colloidal stability. As a result, the values of 1.40 and 1.61 were obtained for CII of AS and BS crude oils, respectively, which confirms more interfacial activity of asphaltene components and consequently lower O/W IFT in BS crude oil. As a general trend in all experiments, the same aqueous solutions showed lower IFT values in contact with BS crude oil which confirms the above-mentioned phenomenon. IFT determinations in the presence of B1 brine as a representative of unmodified seawater brine showed lower IFT concerning the values obtained in the presence of high salinity FB brine. This is mainly because reducing the salinity of the aqueous phase resulted in an increase in water solubility of organic material due to the salting-in effect. As a result, natural surface-active compounds of the crude oil migrates to the O/W interface and reduce the IFT by more than one order of magnitude. Obtained results showed that the IFT values were strongly affected by the variation of the ionic composition of the brine especially the presence of the sulfate ions. The lowest IFT was measured in B2 brine, which could be related to the increase in the concentration of sulfate ions. More increase in the concentration of the sulfate ions adversely affects the IFT reduction trend. The presence of high amounts of sulfate ions destabilize the aqueous phase and cause precipitation. Also, results revealed that the presence of divalent cations in the brine B2 resulted in a more significant IFT reduction in comparison to solutions containing only sodium chloride and sodium sulfide with the same ion strength B4. This proves the interface activity of divalent ions. IFT values between SSW solutions and crude oil samples, decreased when surfactant has been added to the solution. The IFT reduction is more drastic in the case of the B2S solution. Hence, this formulation could be a good candidate for EOR studies.

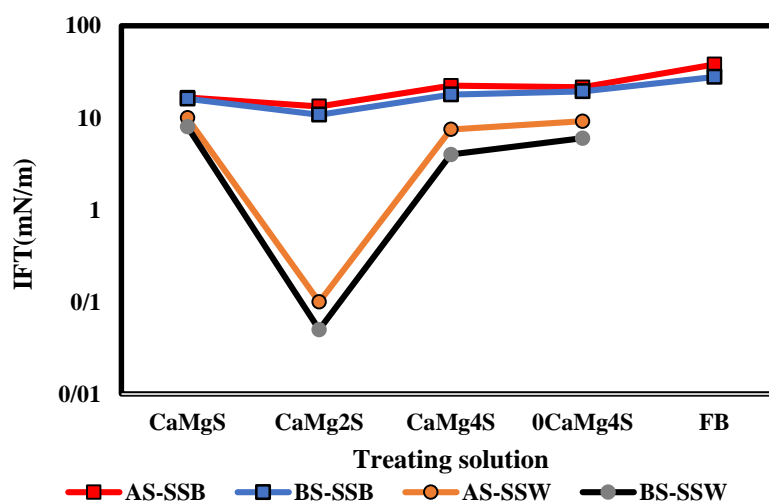


Fig. 3: Results of IFT measurements between AS and BS crude oil samples and different Smart water and Surfactant Smart water formulations

4. CONCLUSIONS

This study has demonstrated the effects of smart water surfactant solutions on the stability, wettability alterations, and recovery of two different oil samples. To this end, stability analysis experiments were conducted, using two different oil samples. The wettability alteration potential of the prepared brine and the brine in the presence of SDBS surfactant was investigated by contact angle determination. Finally, the enhanced oil recovery potential of the different solutions was examined using microvisual experiments. A comparison between obtained wettability alteration during contact angle experiments for different treatment solutions showed that the highest WAI values were obtained in the B2 solutions and the lowest was in FB brine solutions. The presence of SDBS anionic surfactant resulted in an increase in the wettability alteration index for both AS and BS oil wetted samples. It should be pointed out that, oil sample BS created a more oil-wet surface than the AS oil sample after the aging of carbonate rock samples. Thus, wettability alteration in this oil sample was more difficult.

REFERENCES

- [1]. O. C. Mullins and E. Y. Sheu, Structures and dynamics of asphaltenes: Springer Science & Business Media, 2013.
- [2]. P. Zuo, S. Qu, and W. Shen, "Asphaltenes: Separations, structural analysis and applications," Journal of Energy Chemistry, vol. 34, pp. 186-207, 2019/07/01/ 2019.
- [3]. M. Jamialahmadi, B. Soltani, H. Müller-Steinhagen, and D. Rashtchian, "Measurement and prediction of the rate of deposition of flocculated asphaltene particles from oil," International Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 52, pp. 4624-4634, 2009.
- [4]. J. Taheri-Shakib, A. Shekarifard, and H. Naderi, "Experimental investigation of comparing electromagnetic and conventional heating effects on the unconventional oil (heavy oil) properties: Based on heating time and upgrading," Fuel, vol. 228, pp. 243-253, 2018.
- [5]. Z. Qi, A. Abedini, P. Lele, N. Mosavat, A. Guerrero, and D. Sinton, "Pore-scale analysis of condensing solvent bitumen extraction," Fuel, vol. 193, pp. 284-293, 2017/04/01/ 2017.
- [6]. A. K. Ghahfarokhi, P. Kor, R. Kharrat, and B. S. Soulgani, "Characterization of asphaltene deposition process in flow loop apparatus; An experimental investigation and modeling approach," Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 151, pp. 330-340, 2017.
- [7]. T. Dantas, V. Santanna, T. Souza, C. Lucas, A. D. Neto, and P. Aum, "MICROEMULSIONS AND NANOEMULSIONS APPLIED TO WELL STIMULATION AND ENHANCED OIL RECOVERY (EOR)," Brazilian Journal of Petroleum and Gas, vol. 12, 2019.

- [8]. P. Sharma, K. Kostarelos, and S. Palayangoda, "Hydrocarbon Recovery from Oil Sands by Cyclic Surfactant Solubilization in Single Phase Microemulsions," *Journal of Energy Resources Technology*, 2019.
- [9]. L. Wang and X. Fu, "Data-driven analyses of low salinity water flooding in sandstones," *Fuel*, vol. 234, pp. 674-686, 2018.
- [10]. Y. Wang, H. Liu, J. Wang, X. Dong, and F. Chen, "Formulation development and visualized investigation of temperature-resistant and salt-tolerant surfactant-polymer flooding to enhance oil recovery," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 174, pp. 584-598, 2019.
- [11]. H. Al-Ibadi, K. D. Stephen, and E. Mackay, "Insights into the fractional flow of low salinity water flooding in the light of solute dispersion and effective salinity interactions," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 174, pp. 1236-1248, 2019.
- [12]. S. Ashoori, M. Sharifi, M. Masoumi, and M. M. Salehi, "The relationship between SARA fractions and crude oil stability," *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 26, pp. 209-213, 2017.
- [13]. A. Bera, T. Kumar, K. Ojha, and A. Mandal, "Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: isotherms, kinetics and thermodynamic studies," *Applied Surface Science*, vol. 284, pp. 87-99, 2013.
- [14]. A. Barati, A. Najafi, A. Daryasafar, P. Nadali, and H. Moslehi, "Adsorption of a new nonionic surfactant on carbonate minerals in enhanced oil recovery: experimental and modeling study," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 105, pp. 55-63, 2016.
- [15]. A. Barati-Harooni, A. Najafi-Marghmaleki, A. Tatar, and A. H. Mohammadi, "Experimental and modeling studies on adsorption of a nonionic surfactant on sandstone minerals in enhanced oil recovery process with surfactant flooding," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 220, pp. 1022-1032, 2016.
- [16]. M. A. Ahmadi and S. R. Shadizadeh, "Adsorption of novel nonionic surfactant and particles mixture in carbonates: enhanced oil recovery implication," *Energy & Fuels*, vol. 26, pp. 4655-4663, 2012.

Experimental Investigation of Adsorption Behavior of DSS Surfactant on Carbonate Rock

Sepideh Veiskarami¹, Bahram Soltani Soulgani^{1*}

1. Petroleum Engineering Department, Ahvaz Faculty of Petroleum Engineering, Petroleum University of Technology (PUT), Ahvaz, Khuzaestan, Iran

Corresponding author Email address: soltani.b@put.ac.ir

ABSTRACT:

The enhancement of energy consumption and increasing demand for oil have led to using improve oil recovery methods. One of these methods can be chemical enhanced oil recovery methods. Generally, the effect of these methods has been less than predicted values by the studies. One of the main causes of this is the loss of chemicals by adsorption or precipitation of the surface of the rock surface. The mineralogy of the reservoir is effective in the determination of the interaction between the bulk of the fluid phase and the rock surface. This effect will change in the surface charge of the absorbent and wettability alteration of the rocks.

In this study, the adsorption of DSS surfactant on an absorbent of hydrophilic carbonate reservoir was investigated. For this purpose, after the preparation of rock and fluid samples, the adsorption of surfactant was investigated in concentrations below and above CMC. The results showed that by increasing the concentration of the surfactant in the liquid phase, the adsorption increased until reach a saturation point at a concentration of 1200 ppm. The results of the modeling showed that the Freundlich equilibrium isotherm with $1/n$ equals 0.8971 is the best for the prediction and description of DSS surfactant adsorption behavior

Keywords: Carbonate Rock, Adsorption Isotherm, Interfacial Tension; DSS surfactant, Smart water

1. INTRODUCTION

In conventional carbonate petroleum reservoirs, maximum oil production by primary and secondary drive mechanisms is less than 45% of initial oil in place. To enhance the amount of oil production from these reservoirs, tertiary oil recovery techniques are introduced. Surfactant injection is one of the effective approaches introduced in the literature. The loss of material due to the adsorption or misplacement leads to the loss of the surfactant. The adsorption of surfactant in the porous medium involves the mass transfer and chemical reactions. When the absorbent energy level is more favorable than the fluid energy level, the surfactant molecules of the bulk of the liquid phase are separated and adsorbed to the surface of the rock [1, 2]. Adsorption of surfactant on the surface of the rock can reduce the effect of active material in reducing the surface tension between the two phases. It also results in the loss of this material and leads to a reduction in the recovery of flooding [3, 4]. To establish a mathematical relationship between the equilibrium adsorption at the solid surface and the bulk of the liquid phase, the equilibrium concentration of the surfactant in the liquid phase was used from equilibrium adsorption isotherms. Different two-parametric and isotherm are presented in the literature of the research [5, 6]. Mannhardt et al. [7] also investigated the adsorption of amphoteric surfactants and compared their results with the adsorption results of various anionic ones.

For the first time in his research, the effect of adsorption of DSS anionic surfactant on carbonate rocks of Iranian reservoirs was examined. In this regard, first, the crystalline structure of the reservoir sample was investigated by XRD analysis. Afterward, the surfactant was characterized by measuring its CMC and forming a calibration curve. Static batch adsorption experiments have been performed to measure equilibrium adsorption values by using an accurate spectrophotometric method. Furthermore, experimental equilibrium adsorption data were analyzed by using adsorption isotherm models calculated parameters, as well as the estimation error parameters for different two-parameter equilibrium models, were obtained. The results of this study are very important in the screening of appropriate surfactants for enhanced oil recovery applications.

2. RESEARCH METHOD

In this work, a series of adsorption experiments on crushed samples of Iranian carbonates reservoir core samples were done. XRD analysis of these core plugs shows that calcite is the most prominent component of the samples. Mineral compositions are mentioned in Table 1.

Table 3: Mineral composition of the carbonate rock sample

Element	Calcite (CaCl ₂)	Dolomite (CaMgCl ₂)	Siderite (FeCO ₃)
Weight percent (%)	99.94	0.035	0.017

The surfactant used in this study was Dioctyl Sulfosuccinate Sodium Salt (DSS, Sigma Corporation, purity > 97%) The atomic weight of this chemical is 444.56 g/mol. Furthermore, a crude oil sample with properties listed in Table 2 was used to obtain CMC of the surfactant using a pendant drop apparatus (Fig.1).

Table 4: The composition and physical property of used crude oil

Property	Asphaltene concentration	Acid Number (mg KOH/ g Oil)	Density (g/cm ³)	API	Dynamic Viscosity (cP)
	2.9	0.91	0.899	26	15

In this study, static equilibrium adsorption experiments were performed to determine the adsorption value of DSS surfactant on crushed carbonate rock samples (particle size between 210 to 300 μm equivalents to 70-50 mesh). First, the adsorption value of each solution was measured using the OPTIZEN 3220 spectrophotometer apparatus.

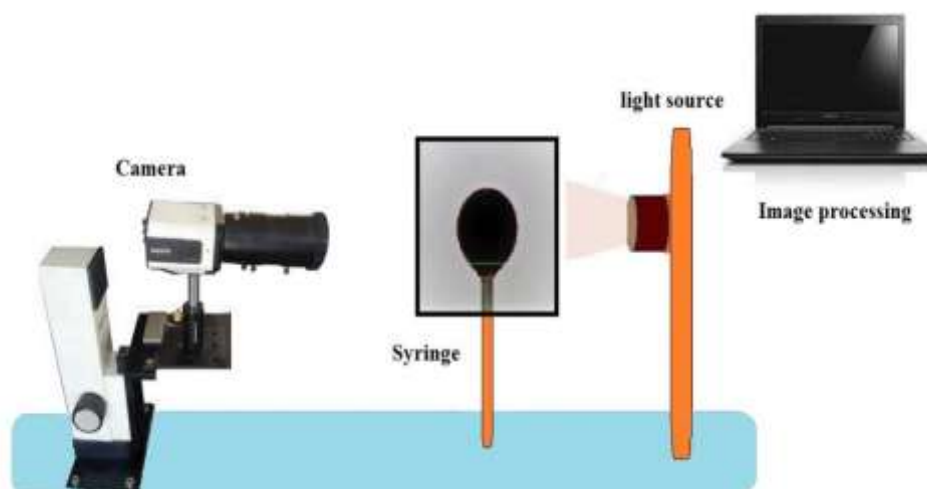


Fig 4. Schemata diagram of pendant drop interfacial tension measurement setup.

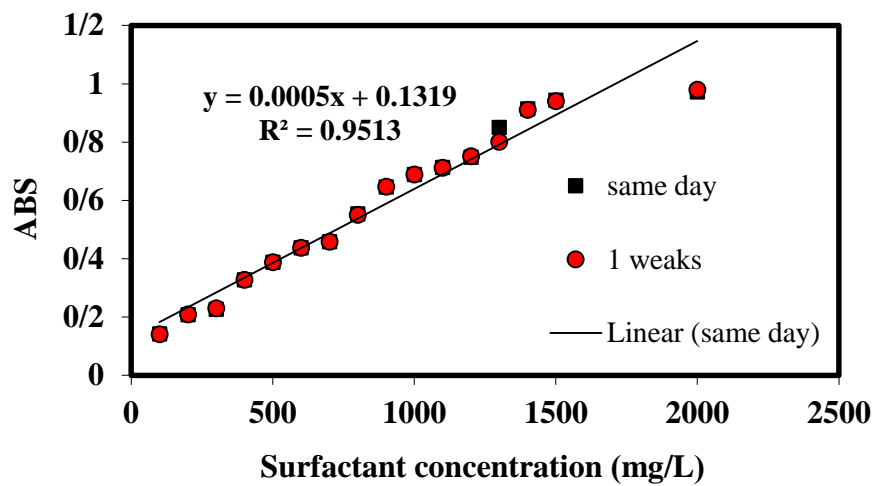
The adsorption of each sample was plotted versus concentration to construct a standard calibration curve which is depicted in Fig. 2a. Then, the absorbent and surfactant solutions with a ratio of 1:10 were combined. The residual surfactant concentrations were determined after 48 h using the calibration curve. Afterward, surfactant adsorption can be calculated by knowing the equilibrium concentration and initial concentration of surfactant and the following equation

$$q = \frac{m_{\text{solution}}(C_0 - C)}{m_{\text{rocksample}}} \times 10^{-3} \quad (1)$$

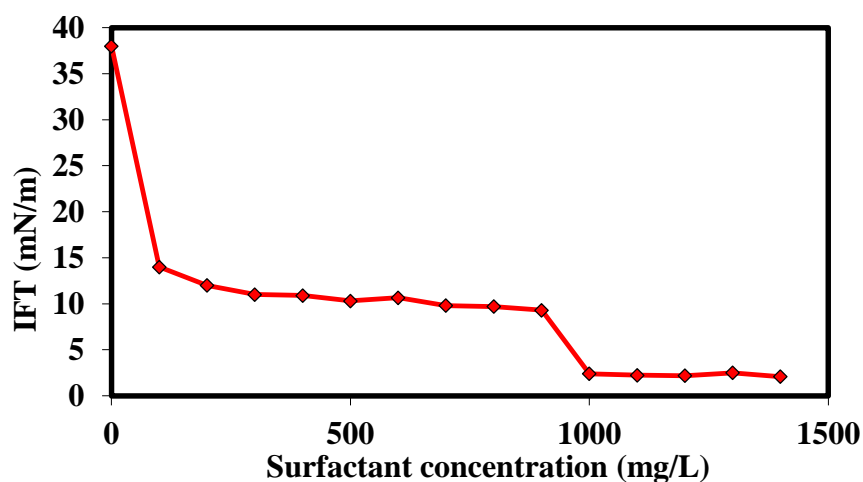
Where q is the absorbance of the surfactant on the rock, m_{solution} the initial solution mass, C_0 is the initial concentration of the surfactant before contact with the rock, C is the equilibrium concentration, $m_{\text{rocksample}}$ is the mass of the rock sample.

3. RESULTS AND ANALYSIS

The critical micelle concentration (CMC) of DSS surfactant was quantified by using a pendant drop interfacial tension setup. With the increases in surfactant concentration, its monomers form aggregate micelles. This change leads to a sharp alteration in some physicochemical surfactant properties including interfacial tension (1). As it can be seen in Fig. 2.b, the CMC was found at the concentration of 1000 mg/l.



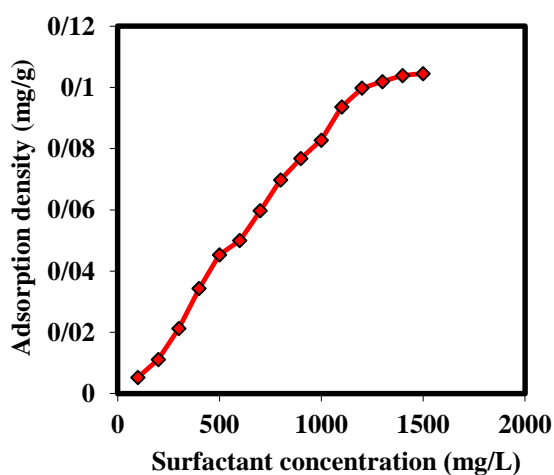
a



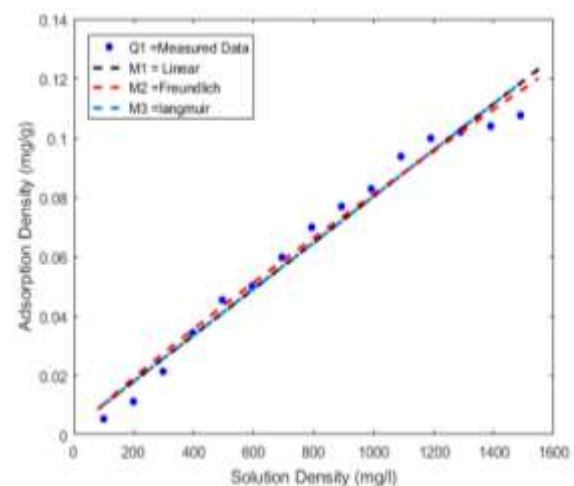
b

Fig. 5: (a) Calibration curve of surfactant. (b) Interfacial tension versus DSS surfactant concentration

Static adsorption tests were performed to obtain the amount of surfactant adsorption on carbonate surfaces at various concentrations. Fig. 3.a illustrates the equilibrium adsorption of surfactant on the surface of carbonate rock at different concentrations. The Fig. shows that the amount of adsorption on rock surface increases with the increase in surfactant concentration. The adsorption of the surfactant on the rock occurs through complex interactions between them. These interactions may include chemical, electrostatic, and hydrogen bonding. Fig. 3.b shows the equilibrium adsorption graph in different concentrations. According to this chart, as the concentration of surfactant increases, the amount of adsorption will increase, which indicates that the effect of surfactant concentration on the adsorption rate was significant. Another point in the graph is fluctuation in the adsorption rate at concentrations higher than 300 ppm. Afterward, the adsorption rate increases to a large extent until this concentration and the monomers adhere electrostatically to the adsorbent surface. In the range of 300 to 1000 ppm adsorption continues with a slightly steeper slope. The reason for this could be the lateral interactions between the hydrocarbon chain of adsorbed monomers and the monomers present in the liquid phase, which increases the magnitude of electrostatic force slightly and thus increases the amount of absorbed surfactant. Thereafter, the surface aggregates form semi-micelles, and the adsorption rate slows down. At concentrations of more than 1,100 ppm, the adsorption rate was very small and reaches a saturation point. The reason for this could be the formation of micelles constituents in the liquid phase and the lower adsorption rate of micelles concerning the adsorption rate of monomers. This indicates that the adsorption is characterized by a short period of rapid adsorption, followed by a long period of slower adsorption. Similar trends of adsorption behavior for other types of surfactant have been reported by other researchers (2-4).



(a)



(b)

Fig. 6. (a) Adsorption density versus surfactant concentration (b) Graphical results of two-parameter models.

Table 3 shows the analysis of experimental equilibrium adsorption data and calculated isotherm parameters as well as the estimation error parameters for different two-parameter equilibrium models. According to Table 3, the Freundlich model is more suitable for fitting of experimental adsorption data. It is clear from this table that the value of R² for this model is greater than other models. Besides, the values of R²_{ad} for this model are bigger than other models which confirms that the adsorption of DSS is best described by this model. The Langmuir and Freundlich models are also well-established models in the surfactant adsorption process.

Table 3: Regression results measure of two-parameter equilibrium adsorption models

Isotherm	Equation	Parameters	
Linear	$q_e = k_1 C_e$	KI	0.0000779
		SSE	0.004125
		R ²	0.9759
		R ² _{ad}	0.9741
		RMSE	0.005633
Langmuir	$q_e = \frac{q_0 k_{ad} C_e}{1 + k_{ad} C_e}$	Kad	1280000
		q ₀	30.58
		SSE	0.0004125
		R ²	0.9759
		R ² _{ad}	0.9741
		RMSE	0.005633
Freundlich	$q_e = k_f C_e^{1/n}$	K _f	0.0001649
		n	1.114
		SSE	0.0003233
		R ²	0.9811
		RMSE	0.005633

4. CONCLUSIONS

In this study, the adsorption of DSS on the surface of carbonate rock was studied and the following results were obtained:

- At initial concentrations, with increasing surfactant concentration, the adsorption rate is almost linear. However, at near CMC concentrations, the amount of adsorption changes gradually reduces to reach a saturation value near 1200 ppm.
- Freundlich isotherm, with 1/n ratio equals 0.8971, is the most suitable model for describing the adsorption behavior of DSS active material on the carbonate rock surface.

REFERENCES

- [1]. Ahmadi, M. A., & Shadizadeh, S. R. (2012). Adsorption of novel nonionic surfactant and particles mixture in carbonates: enhanced oil recovery implication. *Energy & Fuels*, 26(8), 4655-4663.
- [2]. Austad, T., Fjelde, I., & Veggeland, K. (1994). Adsorption VI. Nonequilibrium adsorption of ethoxylated sulfonate onto reservoir cores in the presence of xanthan. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 12(1), 1-8.

- [3]. Barati-Harooni, A., Najafi-Marghmaleki, A., Tatar, A., & Mohammadi, A. H. (2016). Experimental and modeling studies on adsorption of a nonionic surfactant on sandstone minerals in enhanced oil recovery process with surfactant flooding. *Journal of Molecular Liquids*, 220, 1022-1032.
- [4]. Bera, A., Kumar, T., Ojha, K., & Mandal, A. (2013). Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Applied Surface Science*, 284, 87-99.
- [5]. Freundlich, A., & Alemu, A. (2005). Multi quantum well multijunction solar cell for space applications. *physica status solidi (c)*, 2(8), 2978-2981. Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11), 2221-2295.
- [6]. Mannhardt, K., Schramm, L. L., & Novosad, J. J. (1992). Adsorption of anionic and amphoteric foamforming surfactants on different rock types. *Colloids and surfaces*, 68(1-2), 37-53.
- [7]. Park, S., Lee, E. S., & Sulaiman, W. R. W. (2015). Adsorption behaviors of surfactants for chemical flooding in enhanced oil recovery. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 1239-1245. Wayman, C. H. (1963). Surfactant sorption on heteroionic clay minerals. Paper presented at the Intern. Clay Conf.,

The Experimental Study of CO₂, CH₄ and Their Mixture Solubility in Aqueous Solution of Amin + Ionic Liquids (Gas Sweetening)

Mohammad Reza Eghlmpour^{1*}, Reza Mosayebi Behbahani¹, Makan Yousefi¹, Maede Zargar¹

1. Petroleum University of Technology, Abadan, Iran

Corresponding author Email address: m.r.eghlmpour@gmail.com

ABSTRACT:

Carbon dioxide has been identified as the main factor responsible for global warming. Currently, the process applied for CO₂ capture at a large scale is the amine-based solvent absorption process. Amines, considered as conventional solvents, are being used for gas sweetening process. The main disadvantages of these conventional amines are solvent degradation, high volatility, corrosion and high energy cost of their regeneration causing low solvent recovery and high energy consumption in the regeneration process because of the large enthalpy of formation produced in reactions with CO₂. Ionic liquids, known as “green solvents”, are considerably given attention as promising alternatives for amines to remove acid gases in gas sweetening process. Ionic liquids have several remarkable advantages such as low vapor pressure, low cost of regeneration, nonflammability, high thermal and chemical stability. The main aim of this thesis was to experimental investigation on the Solubility and Absorption of CO₂ and CH₄ in Aqueous Mixtures of Methyldiethanolamine (MDEA) with the Ionic Liquid 1-butyl-3-methylimidazolium acetate ([Bmim][Ac]. The solubility of CO₂, CH₄, and CO₂/CH₄ mixtures (25/75 mol%, 50/50 mol% and 75/25 mol%) in Aqueous Mixtures of ionic liquids [Bmim][Ac], and MDEA are measured at 308.15 K for pressures up to 50 bar.

Keywords: amine-based, gas sweetening, Methyldiethanolamine (MDEA), Ionic Liquid

1. INTRODUCTION

Absorption is one of the most effective methods to remove carbon dioxide (CO₂) and hydrogen sulfide (H₂S), namely acid gases, from natural gas. Amines, considered as conventional solvents, are being used for gas sweetening. Alkanolamines including diethanolamine (DEA), monoethanolamine (MEA), and methyl-diethanolamine (MDEA) are being utilized for CO₂ capture. Amine-based processes are also used for H₂S capture together with CO₂, for natural gas sweetening. However, there are some disadvantages in commercial use of these amine solutions, including solvent degradation, high volatility, corrosion and high energy cost of their regeneration as well as insufficient CO₂/H₂S capture capacity. The regeneration of amines may be 70% of the total operating costs of gas sweetening process (4 GJ/ton of CO₂). Since CO₂ is widely regarded as a major greenhouse gas, potentially contributing to global warming, there has been considerable interest in developing technologies for capturing and sequestering large quantities of CO₂ produced from industrial sources such as fossil fuel electric power generation facilities. Various technologies have been developed for CO₂ and H₂S removal from gas streams including absorption by chemical and physical solvents, cryogenic separation, and membrane separation. Among these methods, gas absorption using chemical solvents such as aqueous solutions of alkanolamines is one of the most popular and effective technologies.

Methyldiethanolamine (MDEA) is an alkanolamine widely used in industry for CO₂ removal. It has a higher loading capacity and a lower heat of reaction in comparison to secondary alkanolamines such as DEA, but the CO₂ absorption rate in MDEA is very low. Thus, there is a growing interest in the use of activated aqueous MDEA for gas-treating processes.

Recently, Ionic liquids (ILs), known as “green solvents”, are considerably given attention as promising alternatives for amines to remove acid gases in gas sweetening process. ILs are organic salts that melt below 100 °C and have many interesting properties that make them excellent candidates for use in a variety of applications. The ILs have several remarkable advantages such as low vapor pressure, low cost of regeneration, nonflammability, high thermal and chemical stability. The ILs can be easily tuned for a specific process by manipulating their bulky asymmetric cation and anion structures. In that way, IL properties can be tailor-designed to meet the specific needs for natural gas sweetening processes: high solubility of CO₂, increased CO₂ selectivity, high thermal stability and low toxicity. An appropriate solvent removal of acid gases should not only be able to attract CO₂ and H₂S and its tendency for methane (CH₄) should be as low as possible. Solvents should derive the acid gases from the hydrocarbons such as CH₄.

The strategy to improve the performance of the ionic liquids is to use their mixtures with amines. In this project we present the results of the absorption and solubility of CO₂ in mixtures of ionic liquids,

1-butyl-3-methylimidazolium acetate ([bmim][acetate]), in an aqueous solution of MDEA for CO₂ absorption in a gaseous stream. There are some studies on CO₂ solubility in mixture of ILs with Amins.

1.1 Purpose of the study

In this research, a new aqueous solution of ILs with Amins is examined for absorbing CO₂ form CH₄ by the combination of physical and chemical absorption.

The studied ILs were 1-butyl-3-methylimidazolium acetate ([Bmim][Ac]) and Amin is MDEA. In this work, the solubility of CO₂, CH₄, and CO₂/CH₄ gas mixtures (25/75 mol%, 50/50 mol% and 75/25 mol%) in ILs [Bmim][Ac], and MDEA Amin aqueous solution with different percentage are measured at 308.15 K for pressure up to 50 bar.

2. LITERATURE REVIEW

In this section a brief explanation about the principles of the absorption and related literatures on absorption will be provided.

2.1 CO₂ solubility

Afshin Ahmady et al.[1] present the results of the initial absorption rate and solubility of CO₂ in aqueous 4 M methyldiethanolamine (MDEA) mixed with various concentrations of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF₄]) at (303, 313, 323, and 333) K. All experiments were carried out at low partial pressures of CO₂, below 110 kPa. The results of this research suggested that the presence of a low concentration of [Bmim][BF₄] in aqueous 4 mol ·L⁻¹ MDEA has no significant effect on the mixture loading capacity, but increased the initial absorption rate. The amine CO₂ loading capacity showed a significant decrease in the presence of high concentrations of ionic liquid in the mixture.

The solubility of CO₂ in aqueous solutions of 2 mol ·L⁻¹ [Bmim][BF₄] + 4 mol ·L⁻¹ MDEA was measured for various CO₂ partial pressure from (10 to 50) kPa. Furthermore, the effect of [Bmim][BF₄] on the CO₂ solubility in aqueous solutions of MDEA + ILs was evaluated for two CO₂ partial pressures, (40 and 100) kPa. According to the solubility results, the CO₂ loading decreased with increasing [Bmim][BF₄] concentration in the mixture due to a lack of water at high concentrations of [Bmim][BF₄]. The same fact can justify the decreasing CO₂ absorption rate in the mixture at high concentrations of ILs.

Zhang Feng et al.[2] measured Absorption of CO₂ in the aqueous solutions of functionalized ionic liquids and MDEA. Four ionic liquids (ILs)—tetramethylammonium glycinate (= [Gly]), tetraethylammonium glycinate ([N2222][Gly]), tetramethylammonium lysinate ([N1111][Lys]) and tetraethylammonium lysinate ([N2222][Lys]) were synthesized and mixed with water or N-

methyldiethanolamine (MDEA) aqueous solutions to form a new type of solvents for the uptake of CO₂. The solubility or absorption of CO₂ in these IL +MDEA aqueous solutions was investigated over a wide range of IL concentrations (5–100%), temperature (298–318 K) and partial pressure of CO₂ (4–400 kPa). The results indicated that ionic liquid could greatly enhance the absorption and increased the absorption rate of CO₂ in MDEA aqueous solutions. It had been found that the aqueous solutions of 15% IL and 15% MDEA had higher absorption rate and larger uptake than other IL +MDEA solutions of 30% total amines.

The solubility of CO₂ in aqueous solutions of IL +MDEA is illustrated in Fig 2.2, showing that under low equilibrium pressure (<25 kPa), the absorption capacity of the four solutions were very close to each other. Due to the smallest molecule weight, there were more [N1111][Gly] molecules in the solution than other ILs of same weight, thus [N1111][Gly] could absorb more CO₂ under the low pressure of the sweep gas. The absorption capacity of lysine based IL +MDEA aqueous solutions was much larger than that of glycine based IL +MDEA aqueous solutions when the equilibrium pressure was over 25 kPa, resulting from the two amine groups in one lysine molecule. As shown in Fig 2.2, under the same weight, glycine based ILs and lysine based ILs were suitable for the absorption of CO₂ under low pressure and high pressure, respectively.

Abolfazl Shojaeian, et al[3] investigated experimentally solubility and density of carbon dioxide in different aqueous alkanolamine solutions blended with 1-butyl-3-methylimidazolium acetate ionic liquid at high pressure. In this work using a high pressure static equilibrium cell, the newest of the experimental data for the solubility of carbon dioxide in the aqueous solutions of the four types of alkanolamine + ionic liquid mixtures was obtained over the wide range of pressures from 1 to 40 bar at 323.15 K, so that the different weight percent of [bmim][acetate] (0–10 wt%) and the alkanolamines such as MDEA, DEA, DIPA and AMP at 30–40 wt% were used.

The results showed that the CO₂ molality in all alkanolamine + IL solutions increases with enhancing CO₂ partial pressure. It had been found that the CO₂ molality significantly decreased the replacement of alkanolamines with ionic liquid in the total 40 wt% concentration of alkanolamine + IL aqueous solutions. Also, the results was shown that addition of 10 wt% [bmim][acetate] to 30 wt% alkanolamine aqueous solutions slightly decrease the CO₂ molality respect to the free IL of 30 wt% alkanolamine solutions.

2.2 CH₄ Solubility

CH₄ has much lower solubility than CO₂ in ILs higher than H₂, CO, N₂, and O₂. Compared with other gaseous hydrocarbons (e.g., ethane, propane, and butane), CH₄ is significantly less soluble in ILs. The number of researches available in literature to measure solubility of CH₄ in ILs are very fewer compared to CO₂. Hert et al. [4] measured the solubility of CH₄ in ([Hmim][Tf₂N]) with and without

CO₂ at 298 K and pressures up to 1.3MPa. CH₄ solubility found to be increased in the presence of CO₂. Yuan et al. [5] utilized 1,1,3,3-tetramethylguanidium lactate (TMGL) to absorb CH₄ in at 308-327 K and 0-11 MPa. The results showed an increase in CH₄ solubilities by increasing pressure and decreasing temperature.

2.3 CO₂/CH₄ mixture solubility

For the real gas sweetening process, the gas mixtures should be simultaneously considered. The CO₂/CH₄ solubility selectivity in different solvents (ILs, Amins, aqueous solution of Amins, or Amins+ILs) should be high in order to better CO₂ separation in gas sweetening process. Researchers presented two types of solubility selectivity for CO₂/CH₄ gases in solvents: ideal solubility selectivity (assumed no tertiary solute effects and it is calculated from binary systems of CO₂ + solvent and CH₄ + solvent) and solubility selectivity (actual selectivity encountered in natural gas sweetening process and it is calculated from ternary system of CO₂ + CH₄ + IL). The CO₂/CH₄ ideal solubility selectivity is easily obtained from pure CO₂ and CH₄ solubilities in the same condition of temperature and pressure.

Jan Addicks et al measured experimentally solubility of CO₂ & CH₄ in aqueous MDEA solution. The vapor-liquid equilibrium of the system methane, carbon dioxide, N-methyldiethanolamine (MDEA), and water measured at pressures

up to 200 bar and at the temperatures 313.15 and 353.15 K. The concentration of carbon dioxide in the vapor phase varied between 0.02 and 0.20 mole fraction, and the concentrations of the aqueous MDEA solution were 0.30 and 0.50 mass fraction. The phase equilibrium was measured in a variable-volume static cell. The pressure in the cell can reach a maximum of 600 bar, and the temperature of the cell can range from 223.15 to 473.15 K.

There are number of paper that investigated solubility of CO₂/CH₄ in ILs. Finotello et al. [8] investigated the CO₂/CH₄ ideal solubility selectivity in RTILs [emim][Tf₂N], [emim][BF₄], [hmim][Tf₂N], and [mmim][MeSO₄] at 25, 40, 55, and 70 °C. Their results showed that higher ideal solubility selectivities were obtained in imidazolium-based RTILs with smaller molar volumes. The CO₂/CH₄ solubility selectivity in different binary mixtures of [C₂mim][Tf₂N] + [C₂mim][BF₄] (0, 25, 50, 75, 90, 95, and 100 mol % [C₂mim][BF₄] in [C₂mim][Tf₂N]) were experimentally studied by Finotello et al. [8] at 40 °C and ambient pressures. They found that the higher CO₂/CH₄ solubility selectivities belong to RTIL mixtures with the smaller molar volumes. Chen et al. [9] reported the experimental CO₂/CH₄ ideal solubility selectivity in different ILs 298.15 K and 0.5 bar. Their results showed that ILs were successfully applied to separate CO₂ from CH₄ because of high values of CO₂/CH₄ ideal solubility selectivity. Radmin et al. [10] measured the CO₂/CH₄ ideal solubility selectivity in several ILs at the temperature range of 303.15-363.15 K and pressures up to 14 MPa. The

obtained CO₂/CH₄ ideal solubility selectivities in studied ILs were in the range of the common solvents like sulfolane, purisol, selexol, and rectisol. Their results also indicated that the increase of temperature and IL molecular weight led to lower values of CO₂/CH₄ ideal solubility selectivity.

The measurement of CO₂/CH₄ gas mixture solubility in ILs are more difficult and its experimental data is only reported in two studies [11, 12]. Hert et al. [11] provided the experimental data for CO₂ + CH₄ + [hmim][Tf₂N] system at 25 °C and pressures up to 13 bar. According to their results, CH₄ solubility in IL was increased in the presence of CO₂. This implies that the real CO₂/CH₄ solubility selectivity is decreased in a real gas sweetening process because of the effect of interaction and competition between CO₂ and CH₄ gases for absorption. Radmin et al. [12] measured the solubility of gas mixtures of CO₂ and CH₄ (25/75 mol%, 50/50 mol% and 75/25 mol%) in [bmim][Tf₂N], [emim][dep], [thtdp][dca], and [thtdp][phos] ILs at a temperature range of 303.15–363.15 K and pressures up to 14 MPa using visual synthetic method. They compared the CO₂/CH₄ solubility selectivity (ternary system of CO₂ + CH₄ + IL) with CO₂/CH₄ ideal solubility selectivity in the investigated ILs.

3. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The objectives of this research are the determining of the solubility data of CO₂, CH₄ and CO₂/CH₄ in aqueous MDEA & [Bmim][Ac] solution. As a result, the contents of the present section are about the introduction to the experimental set-up utilized for solubility measurements and the chemical materials used in the experimental work.

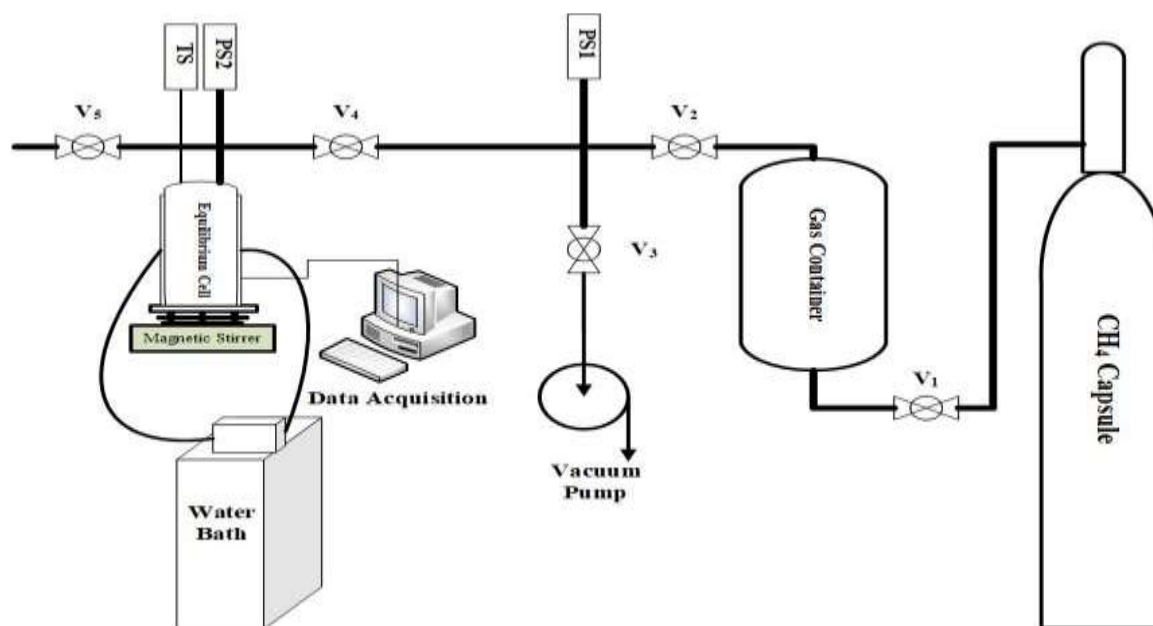


Figure 1. Volumetric diagram of the apparatus.

3.1 Single Gas

It consists of a high-pressure equilibrium cell (autoclave). The equilibrium cell is connected through a ball valve (V5) to the gas chromatography. The equilibrium cell is maintained in constant temperature by a water bath. The equilibrium cell pressure was measured using pressure transmitter sensors. The valve V4 is embedded to evacuate the whole system by a vacuum pump. The composition of the gas phase, which was assumed to be solely composed of CO₂ (or CH₄).

A known mass of solvent is placed into the equilibrium cell, and then the entire setup is evacuated by a vacuum pump. The temperature of solvent inside the equilibrium cell is set to desire degrees by a thermal bath. By opening V4, a known amount of CO₂ (or CH₄) is introduced to equilibrium cell. The total moles of injected CO₂ (or CH₄) into the equilibrium cell can be calculated by

$$n_{\text{gas}} = \frac{V}{RT} \left(\frac{P_i}{Z_i} - \frac{P_f}{Z_f} \right) \quad (1)$$

where V, T and R are the volume from gas container to V4, the temperature of gas container and the universal gas constant, respectively. P_i and P_f are the initial and final pressures obtained from PS1. Z_i and Z_f stand for the compressibility factors corresponding to the initial and final pressures and temperature of gas container, respectively. Then, solvent and CO₂ (or CH₄) will be contacted and mixed inside the autoclave after injecting CO₂ (or CH₄) by valve V4. Equilibrium is achieved by the constant pressure of the autoclave with time called equilibrium pressure (P_{equil}).

The moles of CO₂ (or CH₄) remained in the gas phase can be obtained by using an appropriate equation of state at P_{equil}, T of the autoclave and V from V5 & V4 to autoclave. The moles of CO₂ (or CH₄) in the liquid phase n_{gas}^l will be determined from.

$$n_{\text{gas}}^l = n_{\text{gas}} - n_{\text{gas}}^g \quad (2)$$

3.2 Mixed Gas

Mixed gases of CO₂ and CH₄ are prepared by Pars Gas Combined Complex. The solubility measurements were done in a high-pressure stainless-steel stirred equilibrium cell. A known amount of solvent is placed in the equilibrium cell. The liquid phase in the equilibrium cell is well-agitated by a magnetic stirrer. Whole set-up is evacuated by a vacuum pump. The temperature of the equilibrium cell is controlled within ± 0.1 K of the desire degree of temperature using a water bath. Known moles of mixed gas (n_{gas}) is injected to the equilibrium cell by knowing the pressure drop of gas container before and after injection by a precise pressure transmitter as follows:

$$n_{\text{gas}} = \frac{V}{RT} \left(\frac{P_i}{Z_i} - \frac{P_f}{Z_f} \right) \quad (3)$$

where V and T are the volume and temperature of the gas container. P_i and P_f indicate initial and final pressures measured by pressure transmitter before and after mixed gas injection, respectively. PR EoS in the aspen hysys fluid package was applied to calculate the compressibility factor of the CO₂ and CH₄ mixtures at the corresponding temperature and pressure. By knowing gas composition we can measure the number of moles CO₂ and CH₄. The achievement of equilibrium condition was ensured when the pressure of equilibrium cell reached a constant value with no change. According to the temperature and pressure of equilibrium, the mole number of mixed gas ($n_{\text{gas}}^{\text{v}}$) is calculated by using PR EoS. The composition of CO₂ and CH₄ in the vapor phase at equilibrium condition is also obtained by gas chromatography (GC). The moles of mixed gas in the liquid phase $n_{\text{gas}}^{\text{l}}$ is determined as follows:

$$n_{\text{gas}}^{\text{l}} = n_{\text{gas}} - n_{\text{gas}}^{\text{g}} \quad (4)$$

The solubility of each gases CO₂ and CH₄ in solvent is obtained by mole balance by knowing the composition of feed and vapor phase.

4. RESULTS & DISCUSSION

4.1 CO₂ solubility

Gas sweetening process requires an efficient solvent with strong absorption capability to capture acid gases from flue gas. Absorption can be strong by a chemical formation (as “chemical” absorption) or simple with no chemical reactions (as “physical” absorption). The CO₂ solubility for aqueous mixtures containing 10 % [Bmim][Ac] + 30 % MDEA, 5 % [Bmim][Ac] + 35 % MDEA and 40 % MDEA are measured at the temperature (308.15 K) and for pressures up to 50 bar.

4.1.1. Experimental

The solubility of CO₂ in our aqueous mixtures of [Bmim][Ac] & MDEA have been measured experimentally for temperatures of 308.15 K and for the pressure up to 50 bar.

Figure 2. show the CO₂ absorption curves for the aqueous mixtures of [Bmim][Ac] & MDEA at different concentrations. It is observed that the absorption capacity increases as the concentration of [Bmim][Ac] in the mixture is increased. The combination of chemical and physical absorption took place in the aqueous mixtures of [Bmim][Ac] & MDEA.

Table 1. Solubility of CO₂ in aqueous mixtures of [Bmim][Ac] & MDEA (in mass fraction (wt%)) at T=308.15 K and pressures up to 50 bar. The solubility of CO₂ is expressed by x_{CO2} (mole fraction of CO₂ in liquid phase)

CO ₂ + aqueous mixtures of [Bmim][Ac] & MDEA	P/bar	X _{CO2}
	T=308.15 K	
aqueous mixtures of 40 wt% MDEA	36.53	0.608
	23.74	0.563
	18.49	0.508
	6.91	0.467
	2.37	0.441
aqueous mixtures of 35 wt% MDEA+ 5 wt% [Bmim][Ac]	39.28	0.631
	28.46	0.618
	19.5	0.522
	12.38	0.484
	6.57	0.429
aqueous mixtures of 30 wt% MDEA+ 10 wt% [Bmim][Ac]	37.63	0.637
	27.27	0.622
	18.58	0.519
	11.51	0.475
	5.84	0.423

Standard uncertainties u are u(P) = 0.01 bar, u(T) = 0.2 K, u(w(IL)) = 0.01, u(x) = 0.015.

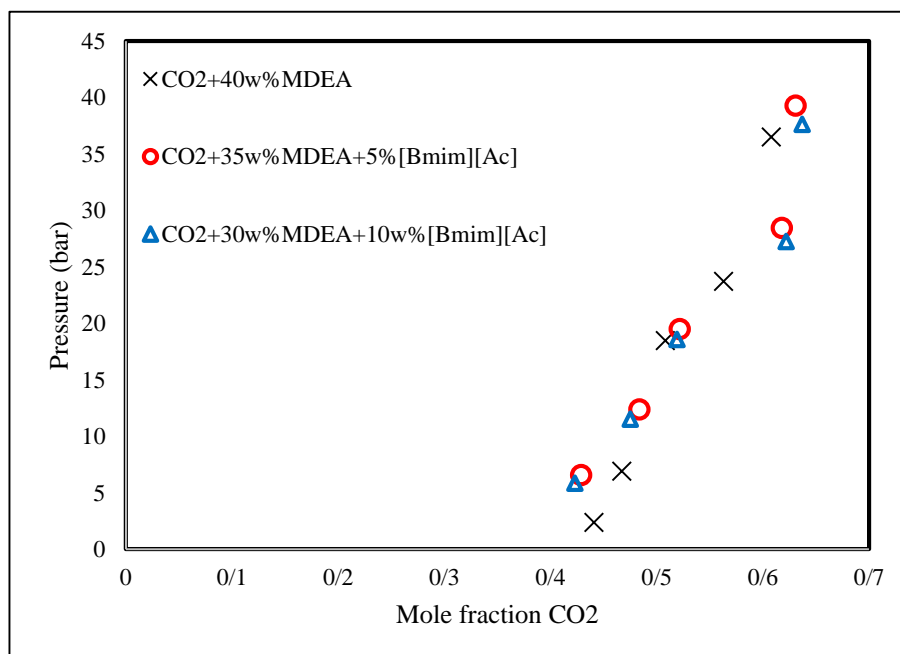


Figure 2. CO₂ solubility in aqueous mixtures of [Bmim][Ac] & MDEA (in mass fraction (wt%)) at T=308.15 K and pressures up to 50 bar.

4.2 CH₄ solubility

The solubility of CH₄ in aqueous mixtures of [Bmim][Ac] & MDEA are investigated here at T=303.15 K and pressures up to 50 bar. Aqueous mixtures containing 10 % [Bmim][Ac] + 30 % MDEA, 5 % [Bmim][Ac] + 35 % MDEA and 0 % [Bmim][Ac] + 40 % MDEA are provided to investigate the CH₄ solubility.

Table 2. Solubility of CH₄ in aqueous mixtures of [Bmim][Ac] & MDEA

(in mass fraction (wt%)) at T=308.15 K and pressures up to 50 bar.

The solubility of CH₄ is expressed by x_{CH_4} (mole fraction of CH₄ in liquid phase)

CH ₄ + aqueous mixtures of [Bmim][Ac] & MDEA	P/bar		X _{CH₄}
	T=308.15 K		
aqueous mixtures of 40 wt% MDEA	32.51		0.0178
	23.74		0.0144
	14.32		0.0083
	8.2		0.0049
	2.25		0.0027
aqueous mixtures of 35 wt% MDEA+ 5 wt% [Bmim][Ac]	32.86		0.0139
	23.26		0.0114
	14.67		0.0095
	8.47		0.0053
aqueous mixtures of 30 wt% MDEA+ 10 wt% [Bmim][Ac]	2.88		0.0019
	30.95		0.0146
	22.99		0.0111
	14.91		0.008
	9.3		0.0034
	2.93		0.0016

Standard uncertainties u are $u(P) = 0.01$ bar, $u(T) = 0.2$ K, $u(w(IL)) = 0.01$, $u(x) = 0.015$.

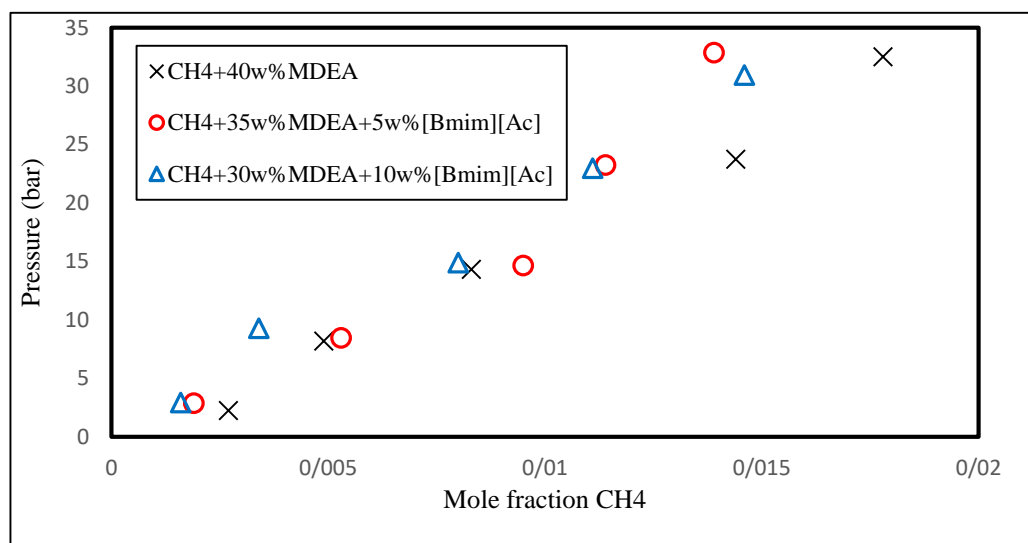


Figure 3. CH₄ solubility in aqueous mixtures of [Bmim][Ac] & MDEA
(in mass fraction (wt%)) at T=308.15 K and pressures up to 50 bar.

CH₄ solubility in [Bmim][BF₄] has been shown in Figure 3. The results showed that CH₄ solubility were decreased by decreasing the pressure. It is observed that the CH₄ solubility in mixture has been decreased approximately by adding [Bmim][Ac] to the aqueous mixture of MDEA.

4.3 CO₂/CH₄ solubility

Design of suitable solvent is important to separate CO₂ from natural gas. ILs, known as “green solvents”, are proper alternatives for conventional solvents in gas sweetening process. Using mixtures of ionic liquids and organic amines is initially a new approach to design a solvent having the desired properties for CO₂ capture, but without many of their inherent drawbacks,⁴ as well as decreased energy required to process CO₂.⁴ Here, the abilities of aqueous mixtures of [Bmim][Ac] & MDEA are experimentally investigated for CO₂ separation from CH₄. The solubility of CO₂/CH₄ mixtures (25/75 mol%, 50/50 mol% and 75/25 mol%) in Aqueous mixtures containing 10 % [Bmim][Ac] + 30 % MDEA, 5 % [Bmim][Ac] + 35 % MDEA and 0 % [Bmim][Ac] + 40 % MDEA are measured at 308.15 and for pressures up to 50 bar. The ideal and real CO₂/CH₄ solubility selectivities for the studied mixtures are also compared.

Table 3. Solubility of CO₂/CH₄ (25/75 mol%)+ in aqueous mixtures of [Bmim][Ac] +MDEA (in mass fraction (wt%)) at T=308.15 K and pressures up to 50 bar. The solubility is expressed by (mole fraction of CO₂/CH₄ in liquid phase)

CO ₂ /CH ₄ (25/75 mol%)+ aqueous mixtures of [Bmim][Ac] +MDEA	Temperature=308.15K		
	P/bar	x _{CO₂}	x _{CH₄}
aqueous mixtures of 40 wt% MDEA	36.37	0.231	0.0134
	28.56	0.204	0.01
	20.01	0.179	0.0082
	10.46	0.125	0.0056
	4.88	0.106	0.0016
aqueous mixtures of 35 wt% MDEA+ 5 wt% [Bmim][Ac]	37.54	0.235	0.0116
	28.81	0.209	0.0078
	19.14	0.182	0.0067
	11.07	0.146	0.0054
	4.99	0.009	0.0018
aqueous mixtures of 30 wt% MDEA+ 10 wt% [Bmim][Ac]	29.75	0.225	0.011
	25.86	0.214	0.0096
	19.47	0.188	0.0064
	10.92	0.137	0.0029
	5.79	0.007	0.0012

Standard uncertainties u are $u(P) = 0.01$ bar, $u(T) = 0.2$ K, $u(w(IL)) = 0.01$, $u(x) = 0.015$.

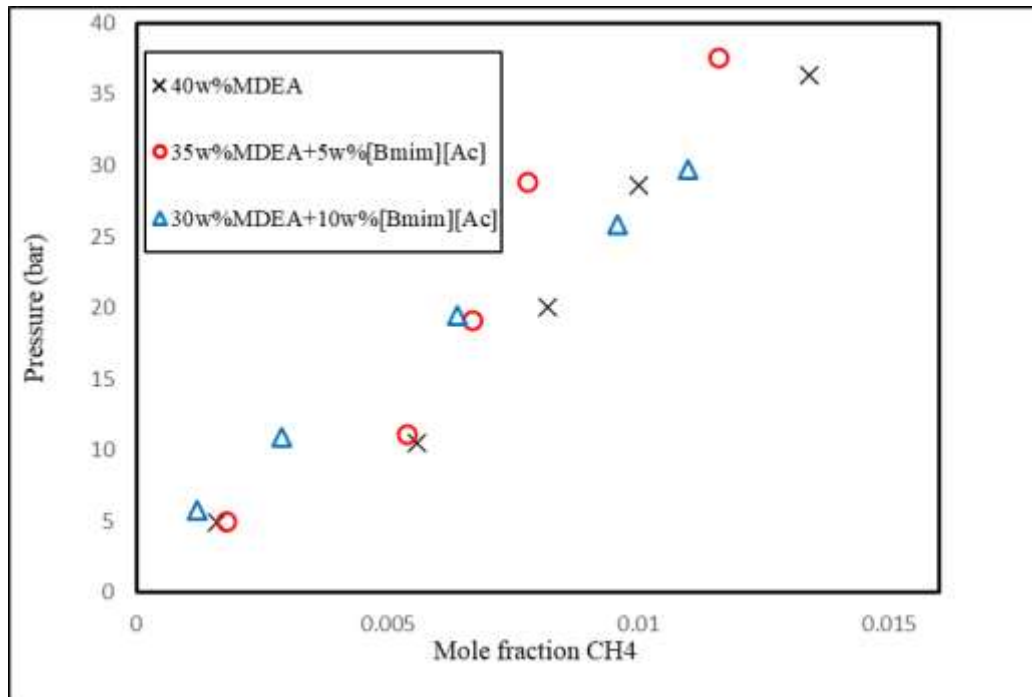


Figure 4. Solubility of CH₄ in mixture CH₄/CO₂ (75/25 % mole) in aqueous mixtures of [Bmim][Ac] +MDEA (in mass fraction (wt%)) at T=308.15 K and pressures up to 50 bar.

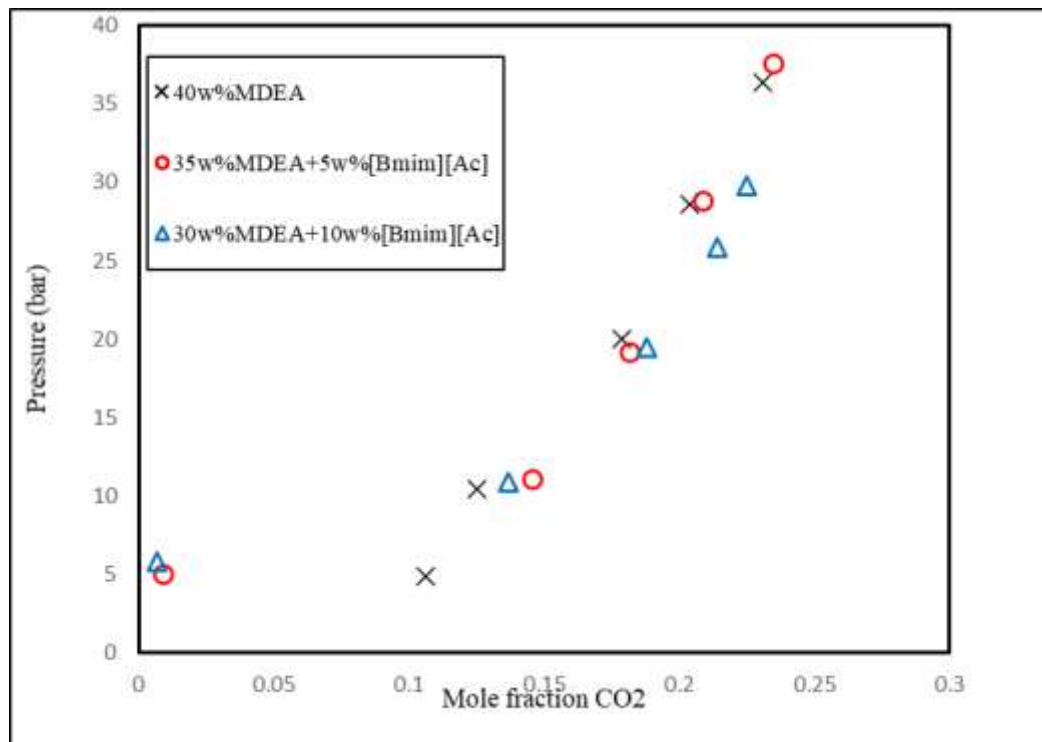


Figure 5. Solubility of CO₂ in mixture CH₄/CO₂ (75/25 % mole) in aqueous mixtures of [Bmim][Ac] +MDEA (in mass fraction (wt%)) at T=308.15 K and pressures up to 50 bar.

Table 4. Solubility of CO₂/CH₄ (50/50 mol%)+ in aqueous mixtures of [Bmim][Ac] +MDEA (in mass fraction (wt%)) at T=308.15 K and pressures up to 50 bar.

The solubility is expressed by (mole fraction of CO₂/CH₄ in liquid phase)

CO ₂ /CH ₄ (50/50 mol%)+ aqueous mixtures of [Bmim][Ac] +MDEA	Temperature=308.15K		
	P/bar	x _{CO2}	x _{CH4}
aqueous mixtures of 40 wt% MDEA	37.5	0.377	0.0063
	28.78	0.342	0.0051
	20.17	0.306	0.0038
	12.32	0.26	0.0022
	6.19	0.218	0.0006
aqueous mixtures of 35 wt% MDEA+ 5 wt% [Bmim][Ac]	39.05	0.381	0.0083
	28.06	0.345	0.0045
	19.07	0.297	0.0038
	11.56	0.244	0.0021
	5.19	0.197	0.0006
aqueous mixtures of 30 wt% MDEA+ 10 wt% [Bmim][Ac]	32.77	0.322	0.0076
	26.05	0.273	0.0054
	18.24	0.249	0.0025
	10.76	0.213	0.0014
	5.12	0.166	0.0005

Standard uncertainties u are $u(P) = 0.01$ bar, $u(T) = 0.2$ K, $u(w(IL)) = 0.01$, $u(x) = 0.015$.

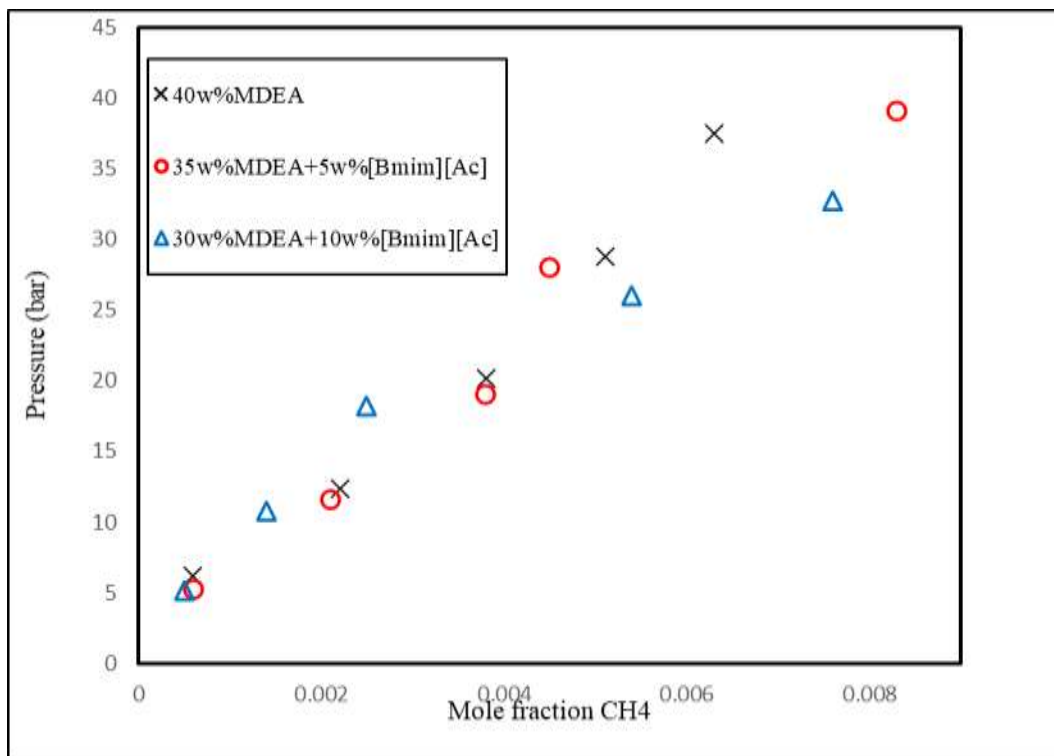


Figure 6. Solubility of CH₄ in mixture CH₄/CO₂ (50/50 % mole) in aqueous mixtures of [Bmim][Ac] +MDEA (in mass fraction (wt%)) at T=308.15 K and pressures up to 50 bar.

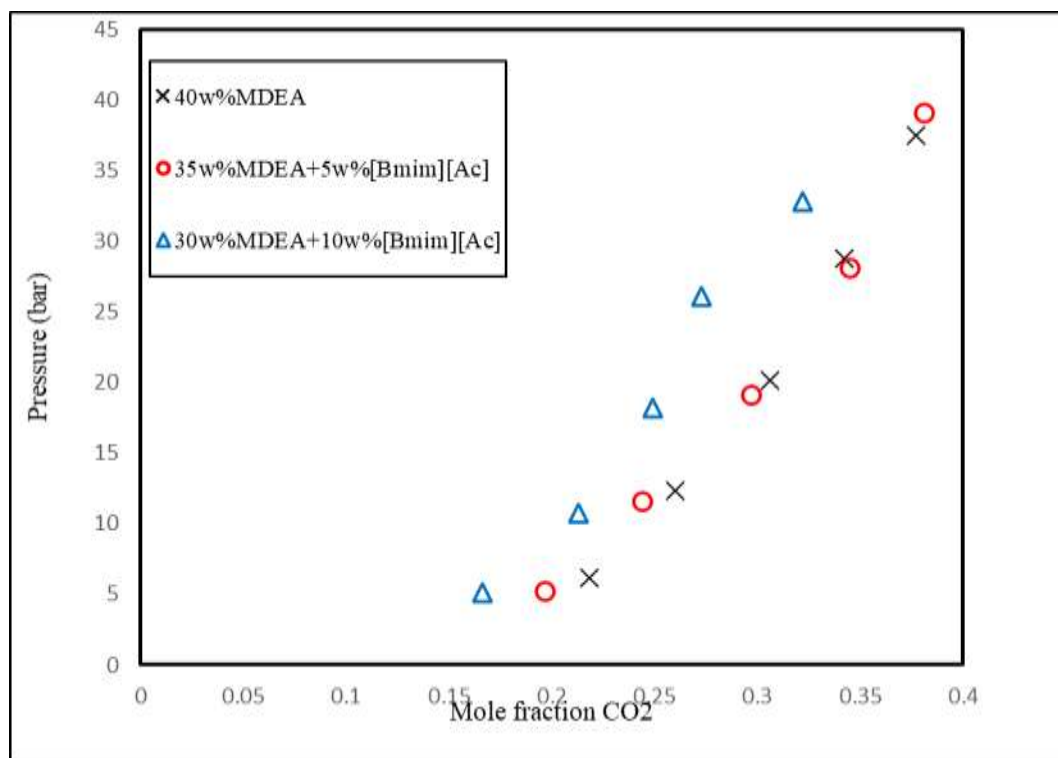


Figure 7. Solubility of CO₂ in mixture CH₄/CO₂ (50/50 % mole) in aqueous mixtures of [Bmim][Ac] +MDEA (in mass fraction (wt%)) at T=308.15 K and pressures up to 50 bar.

Table 5. Solubility of CO₂/CH₄ (75/25 mol%)+ in aqueous mixtures of [Bmim][Ac] +MDEA (in mass fraction (wt%)) at T=308.15 K and pressures up to 50 bar.

The solubility is expressed by (mole fraction of CO₂/CH₄ in liquid phase)

CO ₂ /CH ₄ (75/25 mol%)+ aqueous mixtures of [Bmim][Ac] +MDEA	Temperature=308.15K		
	P/bar	x _{CO2}	x _{CH4}
aqueous mixtures of 40 wt% MDEA	38.53	0.571	0.0045
	28.89	0.546	0.0031
	20.74	0.505	0.0019
	12.08	0.443	0.0008
	6	0.364	0.0004
aqueous mixtures of 35 wt% MDEA+ 5 wt% [Bmim][Ac]	36.5	0.574	0.0038
	27.69	0.553	0.0033
	19.35	0.519	0.0018
	13.17	0.418	0.0009
	7.51	0.34	0.0003
aqueous mixtures of 30 wt% MDEA+ 10 wt% [Bmim][Ac]	37.72	0.576	0.0026
	28.04	0.531	0.0017
	17.97	0.503	0.0009
	10.6	0.447	0.0006
	6.77	0.318	0.0002

Standard uncertainties u are $u(P) = 0.01$ bar, $u(T) = 0.2$ K, $u(w(IL)) = 0.01$, $u(x) = 0.015$.

As shown in Figure 2-9, the effect of the concentration of the ionic liquid on the CO₂ absorption is different at low pressure as compared to high pressure and at different gas mixture. For example in the case of gas mixture containing 50% mole CO₂ the presence 5% of an ionic liquid in solution increased the CO₂ absorption at high pressure but the presence 10% of an ionic liquid in solution decreased the CO₂ absorption at high pressure. For case of gas mixture containing 25% mole CO₂ the presence 10% of an ionic liquid in solution increased the CO₂ absorption at high pressure.

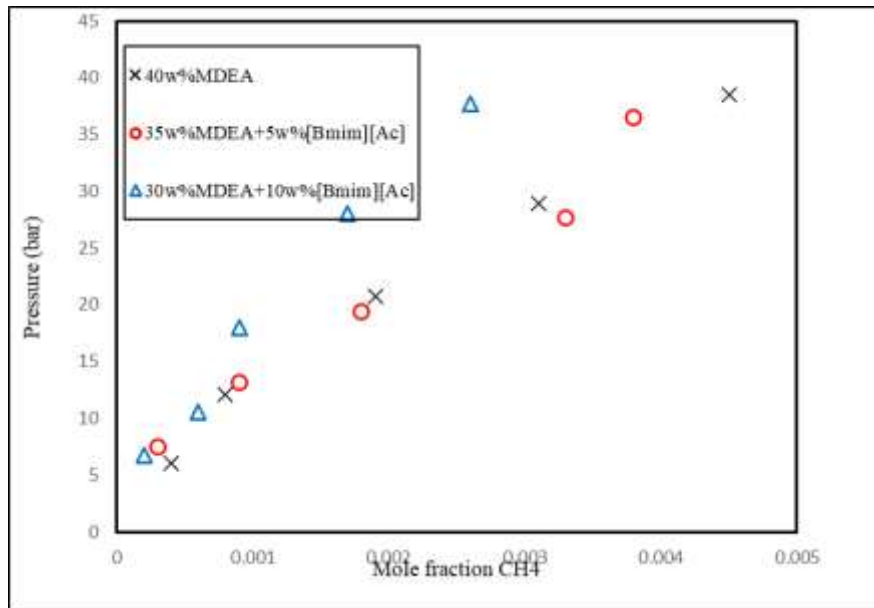


Figure 8. Solubility of CH₄ in mixture CH₄/CO₂ (25/75 % mole) in aqueous mixtures of [Bmim][Ac] +MDEA (in mass fraction (wt%)) at T=308.15 K and pressures up to 50 bar.

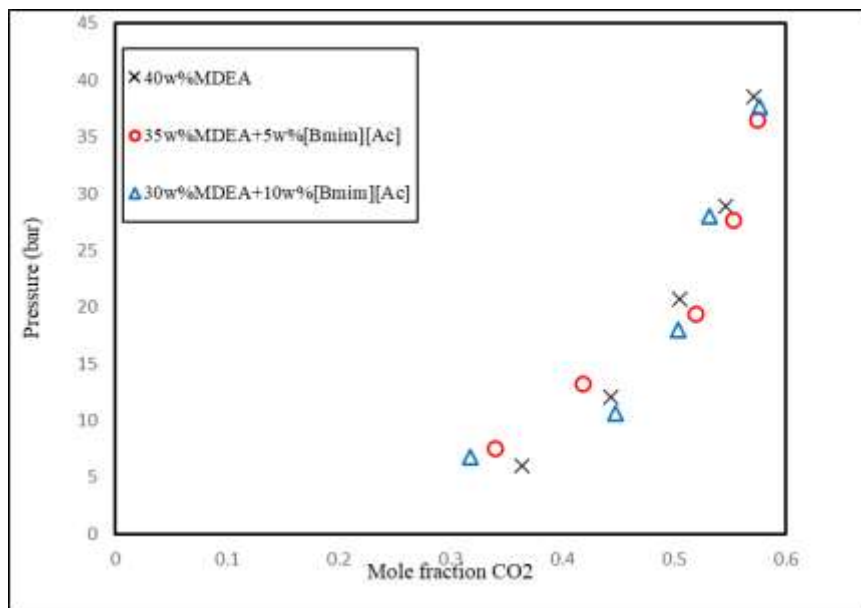


Figure 9. Solubility of CO₂ in mixture CH₄/CO₂ (25/75 % mole) in aqueous mixtures of [Bmim][Ac] +MDEA (in mass fraction (wt%)) at T=308.15 K and pressures up to 50 bar.

5. CONCLUSION

It is a necessity to know solubility of gases in our solvent in a wide range of molar fractions, temperatures and pressures for gas sweetening process. In this thesis, the CO₂, CH₄ and CO₂/CH₄ solubility are experimentally measured in aqueous mixtures of [Bmim][Ac] + MDEA at different mass fraction. [Bmim][Ac] were mixed with aqueous solution of MDEA to form a new type of absorbent for the CO₂ capture. Three feed gas compositions of CO₂/CH₄=75/25, 50/50 and 25/75 mol% are also applied to check the solubility and selectivity of CO₂/CH₄ mixture in solvent. It had been found that adding amino acid IL greatly reinforced the CO₂ absorption of MDEA aqueous solution at high pressure. For feed gas CO₂/CH₄=75/25 & 50/50 mol% aqueous mixtures of 35 wt% MDEA+ 5 wt% [Bmim][Ac] had higher capacity to absorbed CO₂ and For feed gas CO₂/CH₄= 25/75 mol% 30 wt% MDEA+ 10 wt% [Bmim][Ac] led to higher values of CO₂ solubility at medium and high pressures. Aqueous mixture of [Bmim][Ac]+MDEA had higher capacity to absorb CO₂ at high pressure because of the physical absorption CO₂ gas by ionic liquid ([Bmim][Ac]) in liquid phase. On other hand at low pressure MDEA led to chemical absorption of CO₂ therefore had higher capacity to absorb CO₂. CH₄ solubility in mixture has been decreased approximately by adding [Bmim][Ac] to the aqueous mixture of MDEA

REFERENCES

- [1]. Afshin Ahmady, Mohd Ali Hashim, and Mohamed Kheireddine Aroua, Experimental Investigation on the Solubility and Initial Rate of Absorption of CO₂ in Aqueous Mixtures of Methyldiethanolamine with the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, Chemical Engineering Department, University of Malaya, 50603 Kuala Lumpur, Malaysia
- [2]. Zhang Fenga,c, Fang Cheng-Gangb,Wu You-Tingb, Wang Yuan-Taob, Li Ai-Mina,*, Zhang Zhi-Bingb, Absorption of CO₂ in the aqueous solutions of functionalized ionic liquids and MDEA, Chemical Engineering Journal 160 (2010) 691–697
- [3]. Abolfazl Shojaeian, Ali Haghtalab. Solubility and density of carbon dioxide in different aqueous alkanolamine solutions blended with 1-butyl-3-methylimidazolium acetate ionic liquid at high pressure. Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran
- [4]. D.G. Hert, J.L. Anderson, S.N.V.K. Aki, J.F. Brennecke, Enhancement of oxygen and methane solubility in 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide using carbon dioxide, Chemical Communications, (2005) 2603-2605.

- [5]. X. Yuan, S. Zhang, Y. Chen, X. Lu, W. Dai, R. Mori, Solubilities of Gases in 1,1,3,3-Tetramethylguanidium Lactate at Elevated Pressures, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51 (2006) 645-647.
- [6]. Mahinder Ramdin,[†] Aris Amplianitis,[†] Stepan Bazhenov,[‡] Alexey Volkov,[‡] Vladimir Volkov,[‡],[¶]Thijs J.H. Vlugt,^{*},[†] and Theo W. de Loos[†]. Solubility of CO₂ and CH₄ in Ionic Liquids: Ideal CO₂/CH₄ Selectivity. [†]Engineering Thermodynamics, Process & Energy Department, Faculty of Mechanical, Maritime and Materials Engineering, Delft University of Technology, Leeghwaterstraat 39, 2628 CB Delft, The Netherlands [‡]A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninsky prospect 29, Moscow 119991, Russian Federation [¶]National Research Nuclear University MEPhI, Kashirskoye shosse 31, Moscow 115409, Russian Federation
- [7]. Jan Addicks* and Geir A. Owren. Solubility of Carbon Dioxide and Methane in Aqueous Methyl-diethanolamine Solutions, Department of Refrigeration and Air Conditioning, Norwegian University of Science and Technology, Kolbjørn Hejes vei 1B, 7491 Trondheim, Norway, Arne O. Fredheim and Kirsti Tangvik Statoil, Research & Development, Postuttak, 7005 Trondheim, Norway.
- [8]. A. Finotello, J.E. Bara, D. Camper, R.D. Noble, Room-temperature ionic liquids: temperature dependence of gas solubility selectivity, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 3453-3459.
- [9]. Y. Chen, F. Mutelet, J.-N. Jaubert, Solubility of carbon dioxide, nitrous oxide and methane in ionic liquids at pressures close to atmospheric, *Fluid Phase Equilibria*, 372 (2014) 26-33.
- [10]. M. Ramdin, A. Amplianitis, S. Bazhenov, A. Volkov, V. Volkov, T.J. Vlugt, T.W. de Loos, Solubility of CO₂ and CH₄ in ionic liquids: ideal CO₂/CH₄ selectivity, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 15427-15435.
- [11]. D.G. Hert, J.L. Anderson, S.N.V.K. Aki, J.F. Brennecke, Enhancement of oxygen and methane solubility in 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide using carbon dioxide, *Chemical Communications*, (2005) 2603-2605.
- [12]. M. Ramdin, A. Amplianitis, T.W. de Loos, T.J.H. Vlugt, Solubility of CO₂/CH₄ gas mixtures in ionic liquids, *Fluid Phase Equilibria*, 375 (2014) 134-142.

Review of Modeling of Solubility and Heat Absorption of CO₂ in Amine Solution

Mohammad Delavari¹, Maryam Khajenoori^{1*}, Ali.T.Zoghi²

1. Separation Processes Group, Department of Chemical, Oil and Gas Engineering, Semnan University, Semnan, Iran

2. Gas Refining Technology Group, Gas Research Institute, Petroleum Industry Research Institute, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: m_khajenoori@semnan.ac.ir

ABSTRACT:

Electrolyte solutions modeling is very importance. One model that can be used in Extensive temperatures and pressures range is very good model. Modeling the acid gases can be used in three class: first approach are empirical and semi-empirical models. Secondary models are models based on excess Gibbs free energy and third approach are models based on the equation of state. In recent years, due to the benefits of the equation of state, researchers have switched to these models. The equation of state models are the interest models for researcher in VLE calculation of CO₂ in amines. Thus, research on these models to calculate the solubility and heat absorption in CO₂-H₂O-Amine systems is one of the common topics in this field.

Keywords: Heat of absorption, Thermodynamic modeling, Equation of state.

1. INTRODUCTION

Nowadays, due to the world population increases, and increase to use the fossil fuels, increased the greenhouse gases. Greenhouse gasses are such as CO₂, H₂S, CH₄, in the atmosphere [1]. CO₂ is the common greenhouses gas. Earth warming is due to release this gas. CO₂ in atmosphere increased in 1860 from 280 ppmv to 316 ppmv and increased to 370 ppmv in 2005. It is predicted concentration of CO₂ increased to 750 ppmv on 2100 [2]. There are a different methods to CO₂ capture like absorption, adsorption, and membrane separation [1]. But all of them are not used in industrial scale. Chemical absorption in amine solution is a traditional method is used in industrial scale for many years. Electrolyte solutions are used in the electrolyte systems, such as gas industries to remove acid gases by chemical absorption in the amine solutions. In these systems, phase equilibrium is very importance. Thus, to work with these systems, it is necessary to understanding thermodynamic properties of the electrolyte solutions. one model that can be used to calculate in Extensive temperature and pressure range is very good model. Thermodynamic modeling is used to validate the experimental data. There are three approaches to model the acid gases: First approach are empirical and semi-empirical models, Secondary models are based on excess Gibbs free energy model and third approach are models based on equation of state. Today due to the benefits of equation of state, researchers have switched to these models. Different Research was carried on VLE calculations of acid gas-H₂O-amine systems. Extended UNIQUAC can be used to calculate CO₂-MDEA/MEA-H₂O systems behavior. Rashed and Ali used the electrolyte-UNIQUAC model to modeling the solubility of CO₂ in methyl diethanol amine solution. Furst & Renon model is the common equation of state [3]. Pahlavanzadeh used PC-SAFT model for DEA and MEA solutions. From review of literature can be seen that the SAFT-HR model in the past was not used to estimate the VLE calculation for MEA+H₂O+CO₂ system. Several researchers were using Kent-Eisenberg model to define water-carbon dioxide-Alkanolamine systems [4].

2. Equilibrium calculation

2.1 Chemical Equilibrium

Thermodynamic modeling uses the Phase Equilibrium and chemical Equilibrium to model the CO₂-H₂O-Amine systems. Equilibrium reactions for CO₂-H₂O-MDEA can be written in equations 1-4 [3]:

- a) Ionization of water



- b) Dissociation of carbon dioxide



c) Dissociation of bicarbonate ion



d) Dissociation of protonated MDEA



2.2 Phase Equilibrium

Phase equilibrium calculations are used to calculate components concentration in liquid phase and gas phase. It's assumed that, amine is not present due to its low vapor pressure in the vapor phase, thus, phase equilibrium calculation are solved for CO₂ and H₂O. Equilibrium conditions in CO₂ and H₂O can be showed in equation 5, 6 [2]:

$$y_{\text{CO}_2} P \phi_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2} H_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{CO}_2}^* \quad (5)$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}} P \phi_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} P^{\text{sat}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \quad (6)$$

Where y , x are mole fraction in vapor and liquid phase, P is total pressure in Equilibrium conditions. γ , ϕ are activity coefficient and fugacity coefficient, respectively. H_{CO_2} is Henry's law constant. P^{sat} is vapor pressure for water in the system temperature.

3. Thermodynamic modeling

Acid gases absorption processes in the amine solution have two equilibrium, physical equilibrium or phase equilibrium and chemical equilibrium. First, the acid gas moved from the vapor to the liquid phase then absorbed gas is reacted with the amine solution. Thermodynamic modeling is a mathematical model to validation of the experimental data. thermodynamic models for carbon dioxide divided into the three groups: first approach is empirical and semi-empirical models. Second approach are based on excess Gibbs free energy and third approach are based on EoS (equation of state).

3.1 Empirical models

Empirical models like Kent-Eisenberg are based on equilibrium chemical reactions in the liquid phase [3]. The Kent-Eisenberg model is one of the most common models that is used in the literature due to the benefits of this model, like low complexity. All fugacity and activity coefficients are alike equal 1 and the equilibrium constant is showed in equation 7 Which depends on the temperature [5]:

$$k = \exp\left(a_1 + \frac{a_2}{T} + \frac{a_3}{T^2} + \frac{a_4}{T^3} + \frac{a_5}{T^4}\right) \quad (7)$$

Jou et al. expanded kent-eisenberg model. They showed that the equilibrium constants dependent on temperature, loading of CO₂ (a) and concentration of solvent (C) that Can be shown in Equation 8 [5]:

$$k = \exp\left(a_1 + \frac{a_2}{T} + \frac{a_3}{T^2} + a_4 \times \alpha + \frac{a_5}{\alpha} + \frac{a_6}{\alpha^2} + a_7 \times \ln C\right) \quad (8)$$

3.2 Activities coefficient models

In this approach, activity coefficients are for non-ideality explanation of liquid phase [2]. These models are such as Extended UNIQUAC model, e-NRTL model, Deshmukh Mather model. Extended UNIQUAC model can be written as:

3.2.2 Extended UNIQUAC model

Extended UNIQUAC model is combined with the real UNIQUAC model and extended Debye–Huckel therm. This theory is explained the long range interactions. Activity coefficient of liquid phase and fugacity coefficient of vapor phase calculated by Extended UNIQUAC model and SRK EoS, respectively. This model is combined with entropic, enthalpic and the electrostatic term that shown in equation 9 [3].

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{\text{UNIQUAC Entropic}} + \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{\text{UNIQUAC Enthalpic}} + \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{\text{Extended DebyeHuckel}} \quad (9)$$

The activity coefficient is calculate by equation 10.

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial \left(\frac{G^E}{RT}\right)}{\partial n_i} \right]_{P;T;n_j \neq i} \quad (10)$$

3.3 model based on equation of state

This approach is used to calculate both of the vapor and the liquid phase. These models are, such as CPA EoS, em-PRCPA EoS, Saft models, Saft-VR, Saft-HR, PC-Saft.

3.3.1 emPR-CPA EoS model

This model is combined in two parts. Part one is the nonelectrolyte contribution, and is combined the mPR EoS with the association term in Wertheim's theory. Part two is electrolyte contribution and is combined with the Furst and Renon model and the born term [6], that are Showed in equation 11.

$$\frac{A^r}{RT} = \left(\frac{A^r}{RT}\right)_{RF} + \left(\frac{A^r}{RT}\right)_{SR_1} + \left(\frac{A^r}{RT}\right)_{Assoc} + \left(\frac{A^r}{RT}\right)_{SR_2} + \left(\frac{A^r}{RT}\right)_{LR} + \left(\frac{A^r}{RT}\right)_{Born} \quad (11)$$

SR₁, RF are Short range Interactions and Repulsive forces, respectively. Assoc is association interaction, SR₂ is Short-range ionic interaction, LR is long-range ionic interaction and Born is born term.

3.3.2 SAFT Models

These models are from family of EoS, that studies on the thermodynamic properties of a system based on interactions between the components of the system. these models are represented the molecules as chains of spherical parts.

3.3.2.1 SAFT-VR EoS model

SAFT-VR model is used in variable range (VR). this model is based on the Helmholtz free energy A. SAFT-VR model is combined with associating intraction and chain intraction, that can be shown in equation 12 [7]:

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A^{ideal}}{NkT} + \frac{A^{mono}}{NkT} + \frac{A^{chain}}{NkT} + \frac{A^{assoc}}{NkT} \quad (12)$$

in this equation, N, k, T are number of molecule, Boltzmann constant and absolute temperature, respectively.

3.3.2.2 SAFT-HR EoS model

SAFT-HR EoS model framework, is based on the Helmholtz free energy (A) that is presented in equation 13 [8]:

$$\frac{A^{res}}{N_A k_B T} = \frac{A^{hs}}{N_A k_B T} + \frac{A^{disp}}{N_A k_B T} + \frac{A^{chain}}{N_A k_B T} + \frac{A^{assoc}}{N_A k_B T} \quad (13)$$

In this equation, a^{res} is residual contribution, a^{hs} is hard-sphere contribution, and a^{disp} is dispersion contribution. a^{chain} and a^{assoc} are chain and association contributions. N_A , k , T are Avogadro number, Boltzmann's constant and temperature, respectively.

3.3.2.3 PC-SAFT EoS model

Due to different of molecular interactions, the residual Helmholtz free energy terms are used in PC-SAFT. PC-SAFT model is combined from dispersion contribution, association contribution and polar contribution. PC-SAFT EoS can be shown from equation 14 [9]:

$$a^{\text{res}} = a^{\text{hc}} + a^{\text{disp}} + a^{\text{assoc}} + a^{\text{polar}} \quad (14)$$

a^{res} is the residual Helmholtz energy in temperature and fluid density. a^{polar} is polar contribution of Helmholtz free energy. Actually, Polar contribution is only importance in SAFT EoS to model a solution that has polar compounds or one associating and one polar compound.

Table 1 shows reviews on VLE calculation CO_2 in amine. In this table is showed temperature and pressure range in different models. In table 2 shows reviews on amine solution in temperatures and different CO_2 loading.

Table 1. Reviews model on the Solubility of CO_2 in amine solvents.

Model	Amine solution	Temperature	Pressure	AAD%	Reference
Extended UNIQUAC	19.19wt.% MDEA	40°C	5000KPa	14.7	[3]
em-PR	32.2wt.% MDEA	313K, 333K, 373K, 393K and 413K	10000KPa	16.22, 31.1, 24.55, 11.12	[6]
PC-SAFT EoS	30wt.% MEA	313K, 393K	10 ⁵ KPa	53.53, 43.16, 21.03	[4]
SAFT-HR EoS	30wt.% MEA	313K, 393K	10 ⁴ KPa	72.67, 49.52, 39.96	[4]

Table 2. Shows reviews on amine solutions.

Amine Solution	wt. %	Temperature	CO ₂ loading (mol CO ₂ /mol amine)	ΔH _{abs}	Reference
MDEA	2M	313K	0.921	40 kJ/mol	[10]
MEA	30%	353K	0.700	92 kJ/mol	[11]
DEEA	1.5M	60°C	0.818	45.53 kJ/mol	[12]
DMAE+MAPA	40wt.%+5wt.%	328.15K	0.935	35 kJ/mol	[2]
DEEA+MAPA	1.9M+0.1M	40°C	0.924	38.9 kJ/mol	[12]

4. Results and discussions

SAFT-HR and PC-SAFT model, were examined to calculate VLE of CO₂ in CO₂-H₂O-MEA system. SAFT-VR EoS calculated the Solubility and Heat of absorption of CO₂ in MEA. em-PRCPA-EoS model was examined to model VLE calculation of CO₂ in MDEA solution. Extended UNIQUAC model calculated the Solubility and Heat of absorption of CO₂ in MDEA solution.

4.1 Ternary CO₂-H₂O-MDEA system

em-PR CPA model was used to calculate the total pressure of carbon dioxide in 32.2 wt. % methyl diethanolamine and at temperatures range 313.15K, 333.15K, 373.15K, 393.15K, 413.15K , that Shown in figure 1.

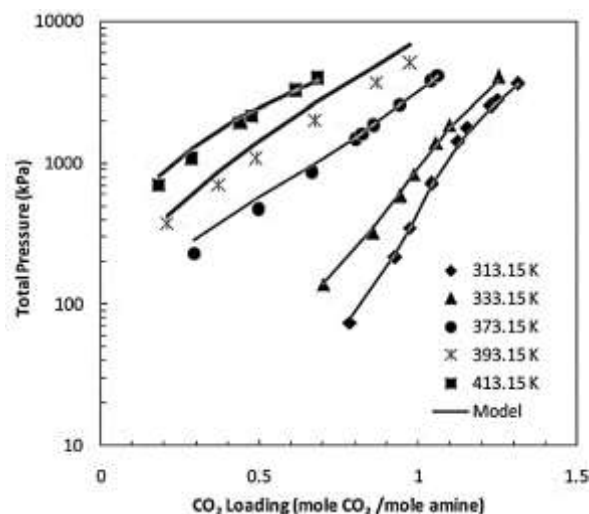


Figure 1. Experimental data for 32.2 wt. % MDEA in different temperatures, line: model (em-PRCPA EoS), Symbol: experimental data [6].

Negar sadegh et al. calculate the total pressure of carbon dioxide in 19.19 wt. % MDEA Solution and compared with experimental data at 40°C. heat of absorption of carbon dioxide in 30 wt. % MDEA was examined and was compared with experimental data in 99.75°C & at 510 and 1000 KPa. Results are showed in figures 2, 3.

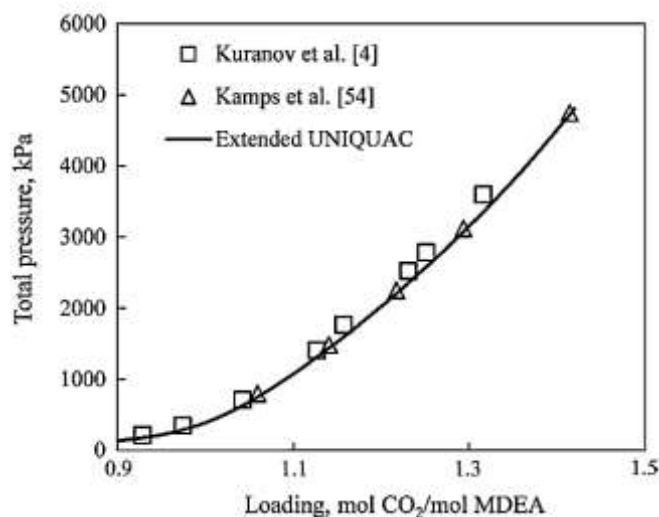


Figure 2. Modeling and experimental Solubility of CO₂ in 19.19 wt. % methyl diethanol amine and in 40°C, line: model (Extended UNIQUAC model), Symbol: experimental data [3].

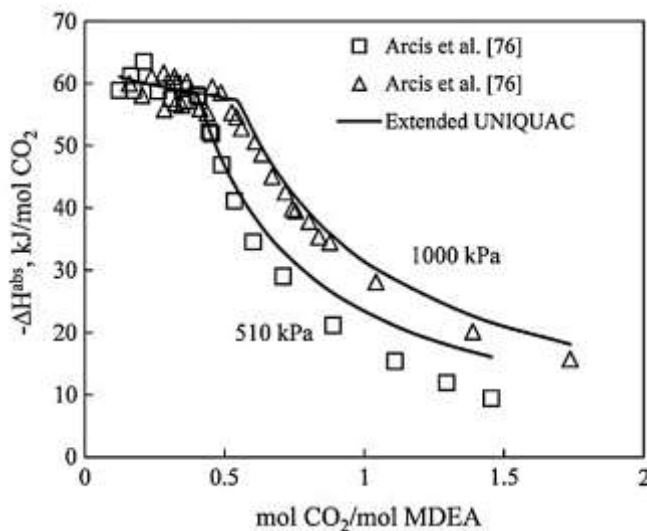


Figure 3. experimental and modeling Heat of absorption of carbon dioxide in 30 wt. % MDEA in Temperature 99.75°C and at pressure 510 and 1000 KPa, line: model (Extended UNIQUAC model), Symbol: experimental data [3].

4.2 Ternary CO₂-H₂O-MEA system

Solubility of carbon dioxide in 30 wt. % MEA was calculated by Najaflo et al. and was compared with experimental data at 313.15K and 393.15K . Result is showed in figure 4.

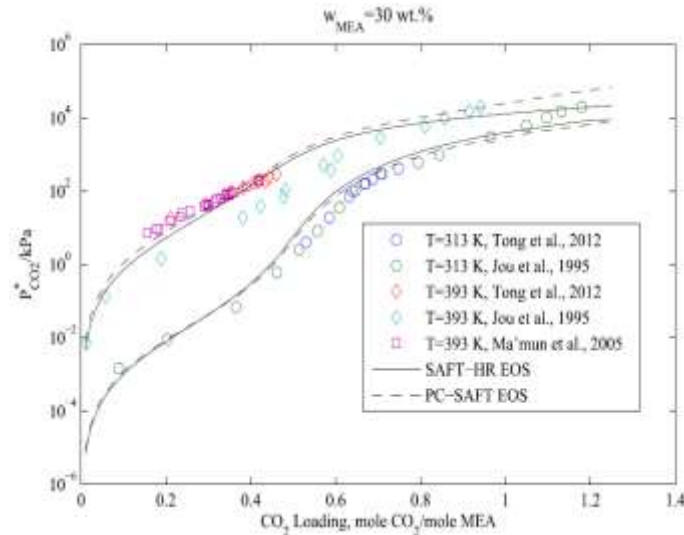


Figure 4. Experimental and modeling Solubility of CO₂ in 30 wt. % MEA solution in different temperatures, line: (SAFT-HR EoS model), dashed line (PC-SAFT EoS mode) Symbol: experimental data [4].

Modeling Solubility of carbon dioxide into 30 wt. % MEA versus experimental data was calculated from Brand et al. and in temperature range (313K, 353K, and 393K). Heat of absorption of carbon dioxide in 30 wt. % MDEA versus experimental data was calculate in 313K, 393K. Results are showed in figures 5, 6.

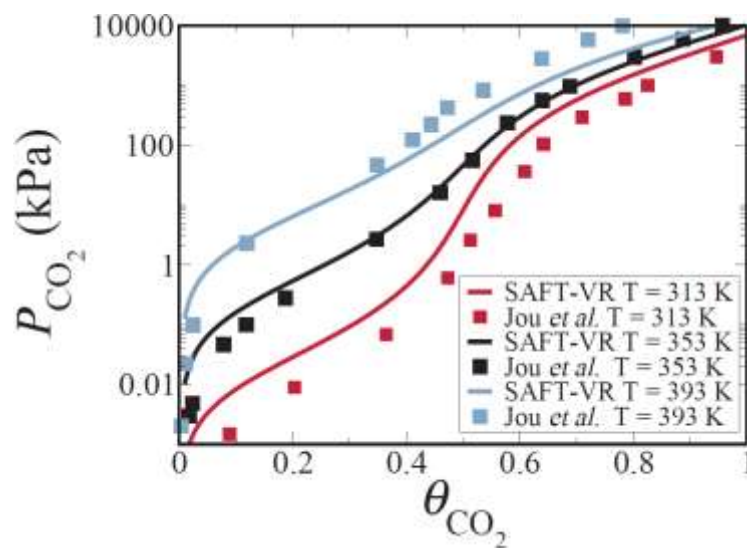


Figure 5 modeling and experimental total pressure of carbon dioxide in 30 wt. % MEA at differential temperatures. symbol: experimental data, line: model [7].

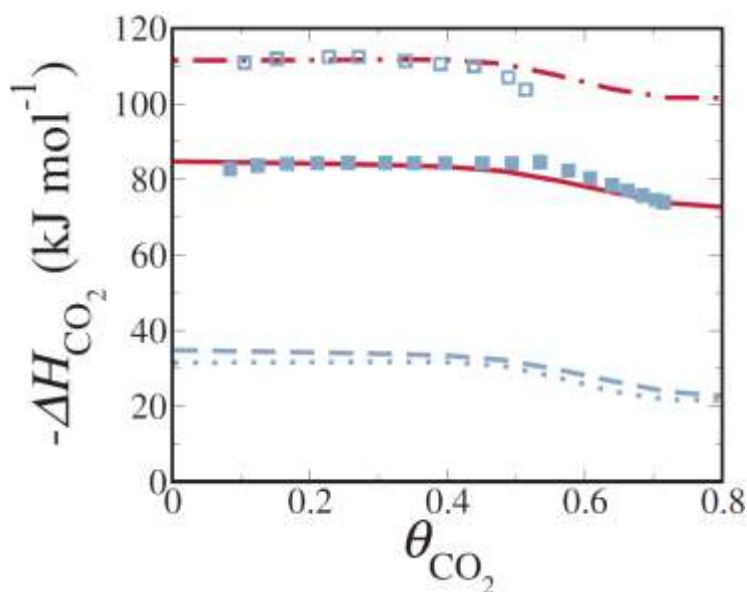


Figure 6. Modeling and experimental measurement of heat of absorption of carbon dioxide in 30 wt. % MEA solution at 313K, 393K. Dashed line: model at 313 K. Continuous line: model at 313 K. Dotted line: model at 393 K. dot-dashed line: model at 393 K. void squares: experimental data at 393 K. and squares: experimental data at 313 K [7].

5. Conclusions

In this paper, modeling of electrolyte solutions was reviewed. Electrolyte solutions are used for chemical absorption with amine solution in acid gas-H₂O-Amine systems. In these systems phase equilibrium is very important. Therefore, sufficient information on thermodynamic properties for modeling electrolyte solutions is very important. Thermodynamic models for acid gases can be classified in three groups: first approach are empirical and semi-empirical models. Second approach are based on excess Gibbs free energy and third approach are models based on the equation of state. Empirical and semi-empirical models are based on Operational conditions, thus with change the Operational conditions it can't be used. Excess Gibbs free energy models are valid at system temperatures and pressures. Equation of state are used in Extensive range of temperature and pressure. Thus, these models are used in high pressure and Activity coefficient models are used in low pressure. In recent years, due to the benefits of the equation of state, researchers are using these models. Today the equations of state are the models of interest for researchers to calculate the solubility and heat of absorption of carbon dioxide in amine solutions. Thus, research on these models to model the solubility and heat absorption in acid gases is one of the common topics in this field.

REFERENCES

- [1]. Behrooz, A.H., N. Akbarzad, and A. Ghaemi, CO₂ Reactive Absorption into an Aqueous Blended MDEA and TMS Solution: Experimental and Modeling. *International Journal of Environmental Research*, 2020. **14**(3): p. 347-363.
- [2]. Zoghi, A.T., et al., Measuring and modeling equilibrium solubility of carbon dioxide in aqueous solution of dimethylaminoethanol and 3-methylaminopropylamine. *Thermochimica Acta*, 2020: p. 178565.
- [3]. Sadegh, N., E.H. Stenby, and K. Thomsen, Thermodynamic modeling of CO₂ absorption in aqueous N-Methyldiethanolamine using Extended UNIQUAC model. *Fuel*, 2015. **144**: p. 295-306.
- [4]. Najafloo, A. and S. Zarei, Modeling solubility of CO₂ in aqueous monoethanolamine (MEA) solution using SAFT-HR equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 2018. **456**: p. 25-32.
- [5]. Ramezani, R., S. Mazinani, and R. Di Felice, A comprehensive kinetic and thermodynamic study of CO₂ absorption in blends of monoethanolamine and potassium lysinate: Experimental and modeling. *Chemical Engineering Science*, 2019. **206**: p. 187-202.
- [6]. Zoghi, A.T., F. Feyzi, and M.R. Dehghani, Modeling CO₂ solubility in aqueous N-methyldiethanolamine solution by electrolyte modified Peng–Robinson plus association equation of state. *Industrial & engineering chemistry research*, 2012. **51**(29): p. 9875-9885.
- [7]. Brand, C., CO₂ capture using monoethanolamine solutions: Development and validation of a process model based on the SAFT-VR equation of state. 2013, Imperial College London.
- [8]. Najafloo, A., F. Feyzi, and A.T. Zoghi, Development of electrolyte SAFT-HR equation of state for single electrolyte solutions. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2014. **31**(12): p. 2251-2260.
- [9]. Nasrifar, K. and A.H. Tafazzol, Vapor– liquid equilibria of acid gas– aqueous ethanolamine solutions using the PC-SAFT equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010. **49**(16): p. 7620-7630.
- [10]. Jonassen, Ø., I. Kim, and H.F. Svendsen, Heat of absorption of carbon dioxide (CO₂) into aqueous N-methyldiethanolamine (MDEA) and N, N-dimethylmonoethanolamine (DMMEA). *Energy Procedia*, 2014. **63**: p. 1890-1902.
- [11]. Kim, I. and H.F. Svendsen, Heat of absorption of carbon dioxide (CO₂) in monoethanolamine (MEA) and 2-(aminoethyl) ethanolamine (AEEA) solutions. *Industrial & engineering chemistry research*, 2007. **46**(17): p. 5803-5809.
- [12]. Kierzkowska-Pawlak, H. and K. Sobala, Heat of absorption of CO₂ in aqueous solutions of DEEA and DEEA+ MAPA blends—A new approach to measurement methodology. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2020. **100**: p. 103102.

Evaluation of Poly (Vinylidene Fluoride) Ultrafiltration Membrane Modules for Pretreatment of Reverse Osmosis Plants

Maryam Tavakolmoghadam^{1*}, Fatemeh Rekabdar¹, Majid Esmacili¹

1. Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: mtavakolm83@gmail.com

ABSTRACT:

Water treatment and reuse in oil and gas industry are essential issues. Water shortage problems have become more severe and the need for compact and mobile water treatment installations is felt more in recent decades. In this regards, membrane processes have been properly and widely applied in various sectors of water and wastewater treatment. Ultrafiltration (UF) as a major section, plays a very important role in this field. Polyvinylidene fluoride (PVDF) UF membranes are considered as the best options for pretreatment of Reverse Osmosis (RO) plants which serve as the main supply of boiler feed water in oil refineries or petrochemical companies. In this study, Different types of spiral wound PVDF UF membrane modules of 100-200 KDa (MWCO) which were all fabricated at Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Iran, were characterized and evaluated for their permeation and rejection performance. SEM analysis, pure water flux, solute rejection, flux recovery ratio and TSS removal efficiency tests were performed for modules. The results were compared with two commercial PVDF UF membrane modules, too.

It was shown that the water permeation flux and MWCO of the fabricated modules are in acceptable permeation range of industrial modules and have the potential of being used as pretreatment of RO plants.

Keywords: PVDF, UF membrane, Spiral-wound modules, wastewater treatment, RO pretreatment

1. INTRODUCTION

Oil and gas industries produce a large amount of wastewater, which is considered as the major source of pollution in this field and contains different components such as oil, salts, aromatics, organic acids etc. There are two main approaches to overcome the pollution problems, which are reinjection to the discharging wells and treatment [1-2]. Because of water shortage problems in most oil field areas, treatment has received more attention. In this way, the treated water can be reused after the removal of contaminants. Water treatment in the oil & gas industries covers a wide range of applications, such as: Disposal or re-use of oily wastewater at refineries, Desalination of seawater for drinking water or process water, Disposal or re-use of produced water, boiler feed water supply, cooling and process water, EOR and IOR, Reverse osmosis (RO) and so on [1]. Indeed, Methods and equipment like gravity separators (API), hydrocyclones, centrifuges, and membranes have been already used to remove oil from petroleum refinery wastewater [1]. Among them, membranes are newer and in most cases more efficient.

Ultrafiltration (UF) membranes were found to reduce footprint, chemical consumption and life cycle costs, which are increasingly important for offshore applications in oil & gas industry. Process water needs to meet certain quality standards to protect equipment and maintain production levels. Produced water needs treatment to ensure regulatory criteria or recycling. Indeed, industries are facing stringent limits to the levels water contaminants to discharge. On the other hand, fluctuating oil and gas prices have limited selections of the production locations, and water treatment installations need to be more compact and mobile than ever [3-4].

Depending on the operating mode, UF is known for complete removal of all suspended solids and free/dispersed/emulsified oil. One of its main applications; worth mentioning is refinery cooling tower feed systems that use RO permeate for boiler feed. In this regards, UF membranes are recognized to be best pretreatment for RO units. It removes all the suspended solids and biological substances of the wastewater in only one physical filtration stage.

In this study, Different types of spiral wound PVDF UF membrane modules of 100-200 KDa (MWCO) which were all fabricated at Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Iran, were characterized and evaluated for their permeation and rejection performance for pretreatment of RO.

1.1 Materials and Methods

1.1.1 Materials and Membrane Modules

Four different types of membranes modules fabricated at RIPI, were used in this study the properties of which were shown in Table 1. Bovine serum albumin (BSA, Mw: 67KDa) was provided from Merck and used for the membranes evaluation. Fajr Petrochemical RO feed water characterizations were shown in table 2 and Fig 1.

Table 1. Membrane Modules Specifications

Module Name	Polymer	Pore size (nm)/MWCO	Module Size/Type	Manufacturer/ Country
RIPI-108	PVDF	15-30	2521	RIPI/Iran
RIPI-108-A		15-30	2521	RIPI/Iran
AMT-100		100	2521	ANDE/China
400-31F		100	4040	Sepro/USA

Table 2. Fajr Petrochemical RO feed water characterizations

Oil content (ppm)	Turbidity (NTU)	TDS (ppm)	COD (ppm)
<1.5	0.3	1072	80

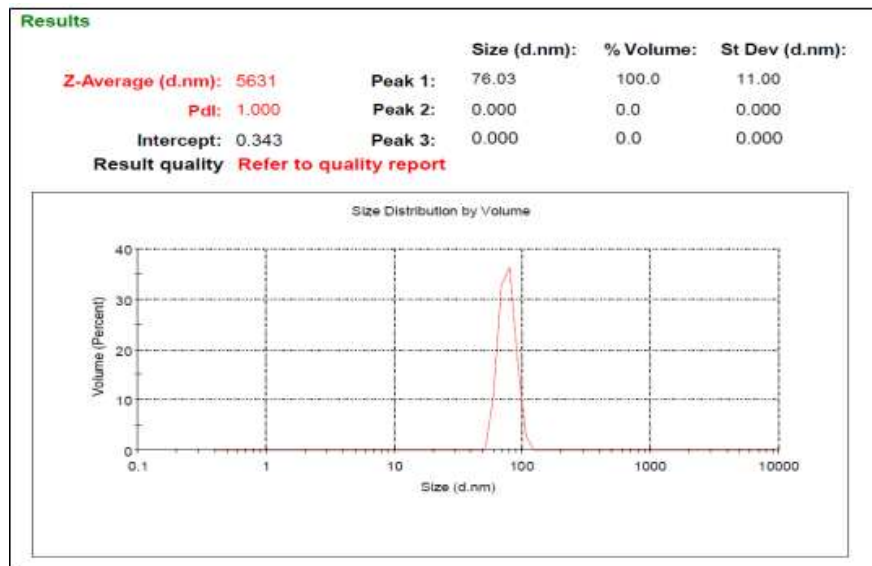


Fig. 1. Particle size distribution of Fajr Petrochemical RO feed water

1.1.2 Membrane Morphology Analysis

Surface of the prepared membranes were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM, MIRA3Tescan-XMU) analysis and before imaging, the samples were coated with gold sputtering.

1.2 Membrane Performance Evaluation

1.2.1 Membrane Permeation System

Pure water flux (PWF) of the prepared membranes modules were measured using a module filtration system as shown in Fig. 2, with effective filtration area of about 0.75 m². Before measurement of PWF of the membranes, the prepared membranes were compacted at pressure of 3 MPa for 30 min. Then, the PWF of the membranes was determined by passing the deionized (DI) water through the compacted

membranes in steady state at 0.2 MPa pressure and room temperature. The PWF was calculated using the following equation:

$$J_{w1} = V / (A \cdot \Delta t) \quad (1)$$

where J_{w1} is PWF ($l/m^2 \cdot h$), V is the permeate volume (l), A is the membrane area (m^2) and Δt is the permeation time (hr). For error reduction, each experiment was repeated three times and the mean results were reported.



Fig. 2. Membrane module filtration setup

1.2.2 BSA Rejection

BSA rejection of the prepared membranes were measured using the same filtration setup and feed solution was prepared by dissolving BSA in phosphate buffer solution. In all experiments, the BSA concentration was kept constant at 1 g/l (1000 ppm). Also, the pH of the BSA solution was maintained at constant value of 7.2 using phosphate buffer solution (1M, PBS). The BSA rejection was calculated according to the following equation:

$$R(\%) = [1 - (C_p / C_f)] \times 100 \quad (2)$$

where C_p and C_f are the BSA concentration in the permeate and feed streams, respectively. UV spectrophotometer (Shimadzu UVmini-1240) at 280 nm was used to measure BSA concentration. Then, membranes were washed by DI water and PWF of the washed membranes (J_{w2}) were measured from Eq. (1). Consequently, flux recovery ratio (FRR) was determined by using Eq. (3) to analyze the membranes fouling:

$$FRR = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100 \quad (3)$$

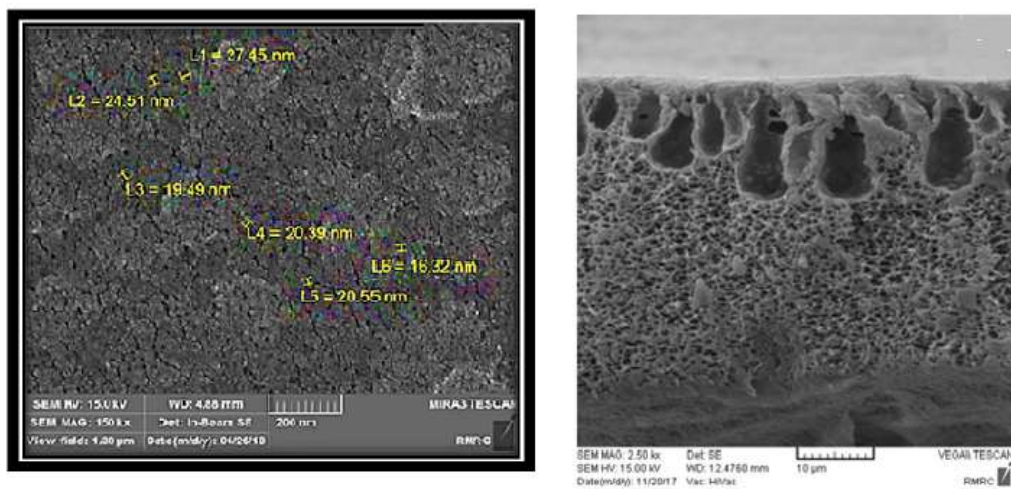
TSS removal of the membrane modules were evaluated by DLS test of the feed and permeate during filtration of fajar Petrochemical RO feed water.

2. RESULTS AND DISCUSSION

1. Morphological Analysis

The cross section and surface of the membranes were analyzed base on the SEM images as shown in Fig. 3.

(108)



(108W)

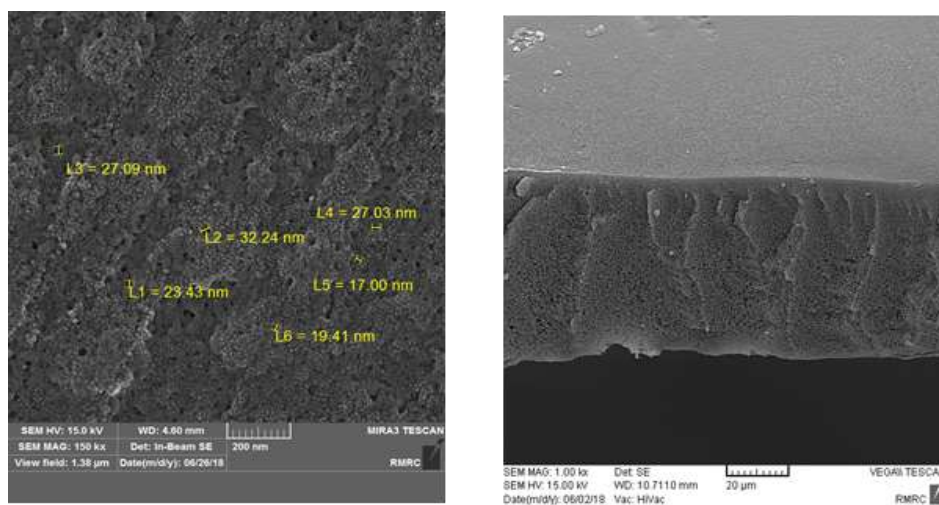


Fig. 3. SEM Images

2. Performance Analysis

Water flux, BSA rejection and FRR of the membrane modules were shown in Fig. 4 and table 2, respectively. In comparison to the commercial membranes, the water flux of RIPI- membranes are acceptable range for ultrafiltration. Indeed the TSS removal efficiency of the both modules showed 100 % rejection, as can be seen in Fig. 4.

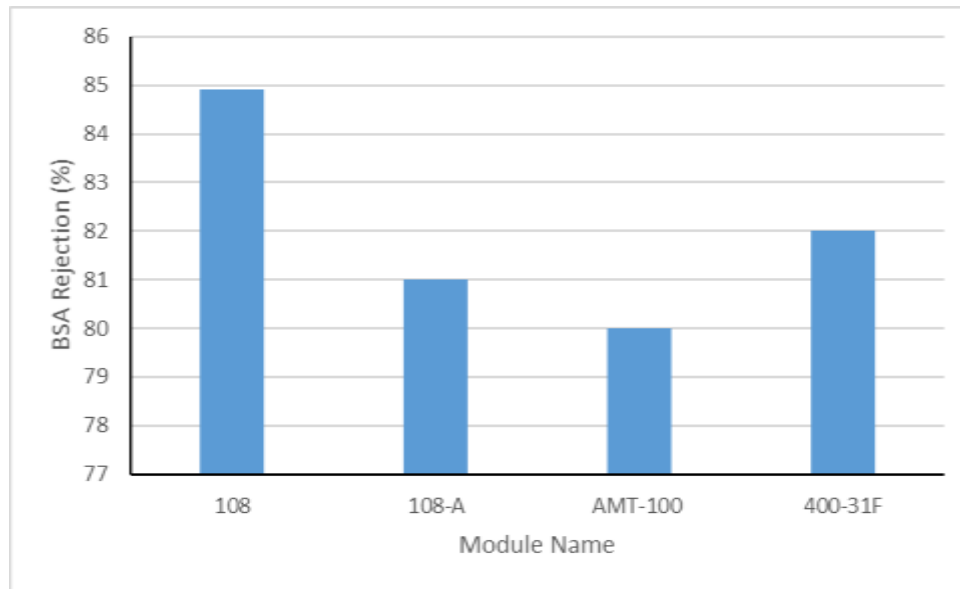


Fig. 4. Pure water Flux of membrane modules

Table 3. BSA Rejection and Flux Recovery Ratio of RIPI Membrane Modules

Membrane Module	BSA Rejection (%)	FRR (%)
RIPI-108	84.91	50
RIPI-108-A	81	80

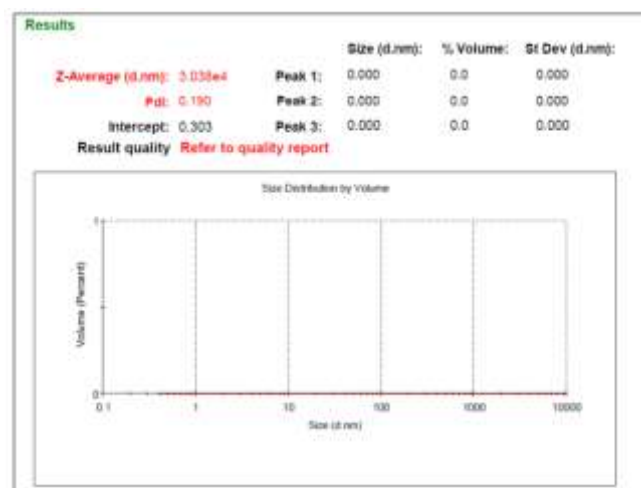


Fig. 5. TSS of the permeate of RIPI membrane modules

3. Conclusion:

The water permeation flux and pore size of the fabricated modules at RIPI are in acceptable permeation range of industrial modules and have the potential of being used as pretreatment of RO plant based on TSS removal efficiency. However further evaluation is required to study the fouling behavior of the modules during long term filtration.

REFERENCES

- [1]. Yu L, Han M, He F. "A review of treating oily wastewater, Arabian Journal of Chemistry", 2017, 10:S1913-S1922.
- [2]. M.Tavakolmoghadam et al., "A predictive model for tuning additives for the fabrication of porous polymeric membranes", 2020 Mater. Res. Express 7 015312
- [3]. Y. Osada, T. Nakagawa, Membrane Science and Technology, Marcel Dekker Inc., New York, 1992.
- [4]. S.S. Kulkarni, E.W. Funk, N.N. Li, Membranes, In Membrane Handbook, Springer, Boston, MA, 1992.

Investigating of Sabatier Reaction Parameters

Ali Teymoori^{1*}, Amin Karimloo², Mojtaba Rahmaty³

1.BSc student, Chemical engineering, university of Zanjan, Zanjan,Iran

2.MSc student, Energy engineering, Tarbiat modarres university of Tehran, Tehran, Iran

3.MSc student, process engineering, Imamhossein university, Tehran,Iran

Corresponding author Email address: a.teimury13@yahoo.com

ABSTRACT:

Producing CH₄ from Sabatier reaction can be helpful to produce energy instead of extraction fuel from natural gas. There are some important parameters that must be ascertained such as temperature and pressure. Another factor is the types of catalyst that are used in this process, since with changing at type of catalyst the kinetics equation will be altered. To resist against sintering phenomenon in the catalyst it's better to increase pressure rather than temperature. The efficiency of this process is strongly related to CO₂ conversion and this parameter pertains to process conditions which investigated in this article.

Keywords: Sabatier reaction, CO₂, CH₄, Greenhouse gas

بررسی پارامترهای فرایند متاناسیون

علی تیموری^{۱*}، امین کریملو^۲، مجتبی رحمتی^۳

۱. فارغ التحصیل کارشناسی دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد گرایش انرژی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۳. دانشجوی کارشناسی ارشد گرایش فرایند، دانشگاه امام حسین، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : a.teimury13@yahoo.com

چکیده

تولید متان از کربن دی اکسید با توجه به نشر گازهای گلخانه ای و مسئله گرمای کره زمین در چندین سال اخیر یکی از مهم ترین مسائل زیست محیطی بشر بوده. فرایند Sabatier فرایندی است که در طی آن کربن دی اکسید در طی دو واکنش سری به گاز با ارزش متان تبدیل می گردد. با توجه به آلودگی بالای سوخت های فسیلی و محدودیت استفاده از آنها برای تامین انرژی و از سویی استفاده از منابع انرژی تجدید پذیر برای تامین انرژی مورد نیاز این فرایند به منظور تولید متان از کربن دی اکسید مورد استفاده قرار گرفته است بطوریکه در این چند سال اخیر بسیار مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است. ما در این مقاله به بررسی پارامترهای اساسی این واکنش نظیر دما و فشار واکنش و همچنین بررسی مقاومت کاتالیستها در برابر دماهای بالا پرداخته ایم.

کلمات کلیدی: فرایند متاناسیون، نشر گلخانه ای، تولید متان، کربن دی اکسید

1. INTRODUCTION

According to the Green House Gas (GHG) emission in the world and other environmental issues other methods can be replaced with the traditional methods to produce energy and materials such as fuels (methane, methanol or ethane). One of these modes is the Sabatier reaction to produce methane via reaction between hydrogen and carbon dioxide in the tubular reactor or in the catalytic membrane reactors. This process can have effective impact on the GHG emission to protect the environment in comparison to extraction fuels from natural gas or crude oil. Today this process is being developed to utilize in the industrial scales, also, in some countries companies have decided to use catalytic membrane reactor to produce and separate the production from impurities simultaneously rather than occurring the reaction in the tubular reactor and separate other components from productions at other equipment. In this article Sabatier reaction in the cylindrical catalyst bed has been assessed based on micro scale simulation.

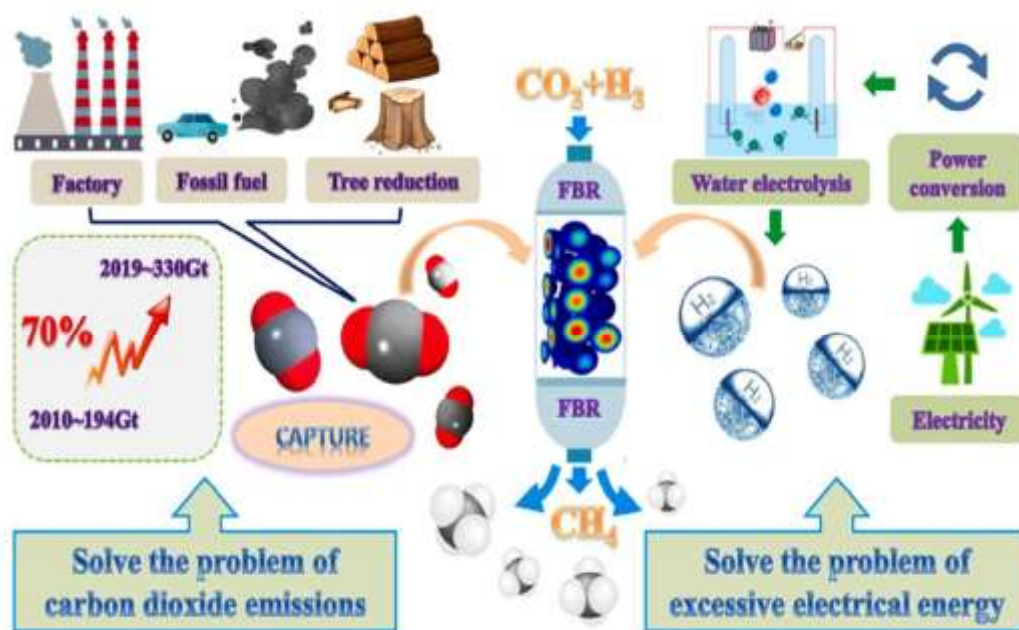


Fig 1: CO₂ system reactions

2. Method

The reactor is a cylindrical reactor that feed (CO₂+H₂) enters to the top of the reactor and react with each other in the presence of catalyst which are located in the middle of reactor approximately. After passing the feed through the reactor in the outlet area productions are left. the schematic of the mechanism of the reaction has been shown in the fig 2. It's clear that all of three reactions that pertain to carbon dioxide and methane and carbon monoxide have been represented below:

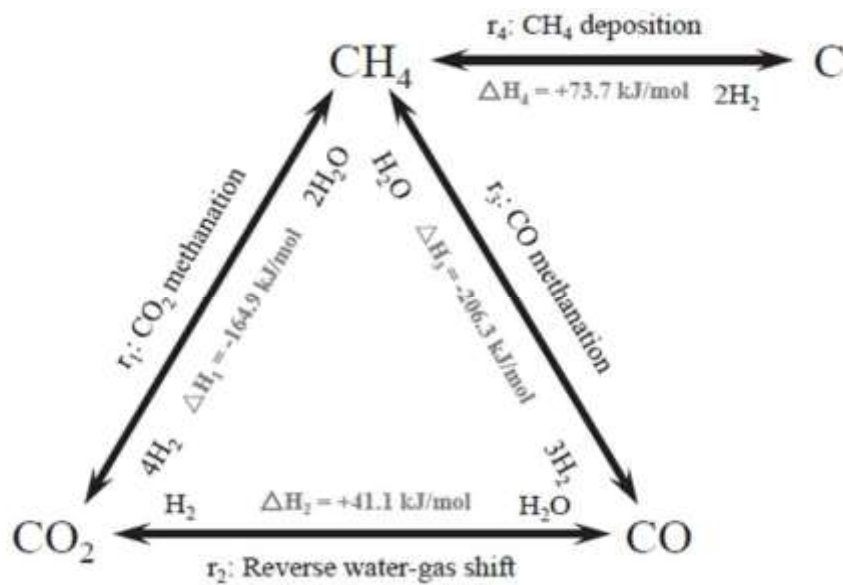


Fig. 2.

The schematic of the tubular reactor has been brought in fig 3. According to fig 3 this length of reactor is 90mm and is divided in to three equal segment that the length of each segment is 30mm. the feed is entered to the top of reactor, the middle of reactor there are catalyst to accelerate the reaction. This part is variable approximately because the size of this part can be increase to 45mm the other name of this part is accumulation part because of the accumulation of catalysts at this part. Finally, the outlet segment which is located at the bottom of the reactor that productions are left from this part. The values of parameters for initial condition of this reactor have been brought in table 1. for instance the density of the catalysts is 947kg/ ,or the radius of reactor is 15mm.

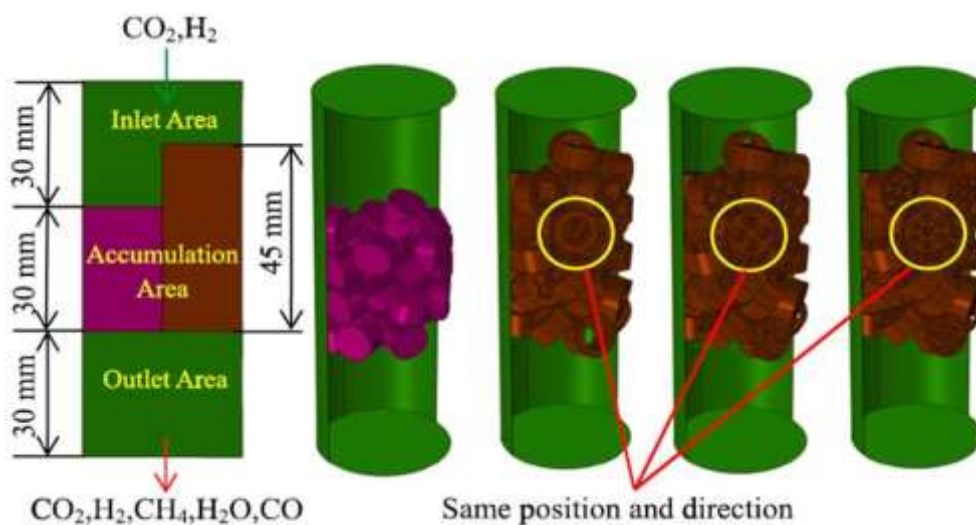


Fig. 3. Reactor model anf parameters

Table 1
Initial conditions.

Parameters	Values
Effective thermal conductivity of catalyst	1 W m ⁻¹ K ⁻¹
Wall thermal conductivity	25 W m ⁻¹ K ⁻¹
Wall heat transfer coefficient	10 W m ⁻² K ⁻¹
Carbon deposits density, graphite	2281 kg m ⁻³
Catalyst density, Al ₂ O ₃	947 kg m ⁻³
Wall material density, alloy steel	8000 kg m ⁻³
Catalyst tortuosity factor	3.54
Equivalent diameter of cylindrical catalyst	8.28 mm
Reactor radius	15 mm
Reactor height	45 mm
Operating pressure	101325 Pa
Inlet temperature	573.15 K
Particle Reynolds number, Re	100
Catalyst porosity	0.44
Inlet CO ₂ :H ₂	0.2:0.8

According to the mass transfer equations, kinetics equations and boundary conditions and simulation in numerical solving and simulation results have been illustrated in the figures 4,5,6. Results

By determining the conversion of carbon monoxide by temperature we reach the results which is represented in fig 4. It's clear by increasing the temperature from 350K to 520K there is no difference in conversion of carbon monoxide while between the temperature 520K and 630K this conversion has increased rapidly until reach from 0% to 100%, then with the increasing temperature from 650K to 900K the amount of conversion is being declined from 100% to approximately 60%. But there is a point in this cart, the line graph in this chart is related to simulation based results while the scatter graph is related to experimental based results.

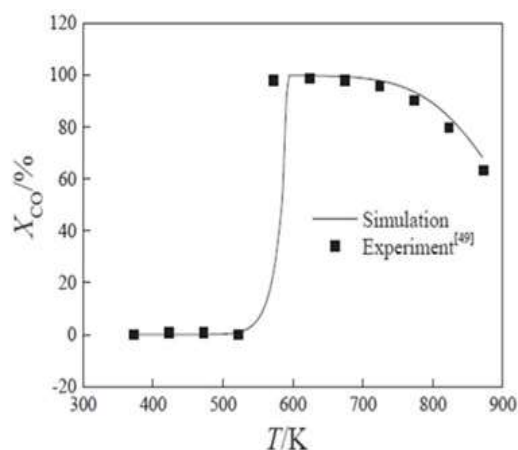


Fig. 4. Experimental verification of CO methanation

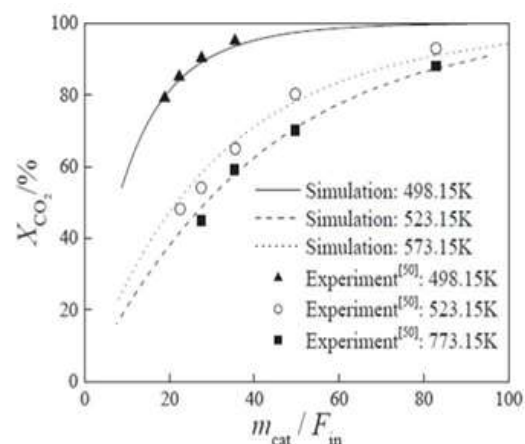


Fig. 5. Experimental verification of CO₂ methanation

Other results have been represented in figures 5. According to the figure 5 it's clear that the amount of CO₂ conversion in comparison to portion of mass of catalyst and inlet flow to reactor is variable, for instance with increasing the temperature and portion of catalyst and flow the conversion is risen. Another tip is that by increasing temperature the amount of catalyst is decreased one example is that at temperature 498K the conversion has higher amount than at temperature 573K, Also, by experimental based information this problem is proofed.

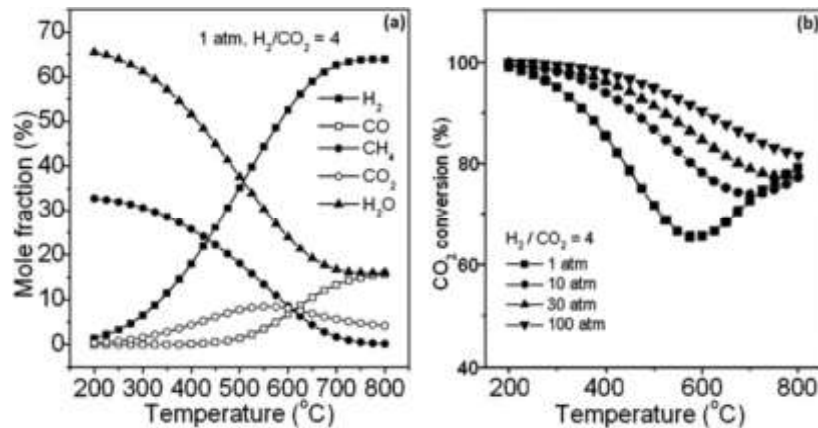


Fig 6: the effects of temperature on a: components mole fraction, b: CO₂ conversion.

Some results which have been represented in figure 6, is represented us the conditions of the methanation process. According to this figure we can see the optimum conditions are occurred at low temperature (200K) so this idea can proof the previous opinion which in the low temperature the conversion had been increased (520K). thus with rising the temperature the rate of conversion is being declined until reach to 60% conversion and then is increased to approximately 80%. Also we have to consider the pressure impact on the process since with rising the pressure and decreasing temperature we can reach to optimum conditions. Whilst with decreasing pressure from 100atm to 1atm and increasing temperature reaching to optimum conditions is become difficult in other words with increasing pressure and decreasing temperature there are a little fluctuation in conversion although by increasing temperature and decreasing pressure the fluctuations in conversion is increased. So adjusting the pressure and temperature for this process is essentially important.

According to the fig 6 (a) it's clear with increasing temperature some components concentrations are being decreased for instance methane's mole fraction by increasing temperature from 200K to 800K has been declined from approximately 32% to 0%, or H₂O concentrations has similar result, this means mole fraction for this component decreased from 65% to 20%. In other word differences in pressure and temperature have key roles in this process. For hydrogen this opinion is against to others because according to the chart above with increasing temperature mole fraction rose from 0% to 65%. These

conditions for reactant is not obvious, it's clear the fluctuation of mole fractions for reactant in spite of previous components which have been discussed is not visible thus differences are so low.

In this process it's better to adjust the pressure rather than temperature because at the higher temperature sintering phenomenon is occurred for catalysts so to protect catalysts and resist against to these conditions adjusting pressure is a good idea, also control of the process can be easily by this method.

The amount of CH₄ in the feed does not significantly effect on the conversion, but leads to increase in the carbon deposition. This phenomenon occurs at temperatures above 400C due to the methane cracking reaction. The. The conversion of CO₂ decreased from 96% to 92% at 1 bar when the CH₄ fraction was increased from 0% to 64%. Whilst, by increasing the pressure, this influence has been compensated quickly. At the pressure of 10 bar, the CH₄ conversion decreased from 98% at 0% mole fraction to 97% at 64% CH₄ fraction in the biogas feed. In the pressure above 8 bar there is a very small influence of the CH₄ content in the feed on the conversion of CO₂. The results clearly represent that CH₄ removal before the Sabatier is not essentially if the operation pressure is elevated.

REFERENCES

- [1]. (Stangeland, Kalai et al. 2017)Stangeland, K., et al. (2017). "CO₂ methanation: the effect of catalysts and reaction conditions." *Energy Procedia* **105**: 2022-2027.
- [2]. Vickers, N. J. (2017). "Animal communication: when i'm calling you, will you answer too?" *Current biology* 27(14): R713-R715.
- [3]. Shen, W., et al. (2020). "Micro-scale simulation and intensification of complex Sabatier reaction system in cylindrical catalyst bed." *Fuel*: 119399.
- [4]. Götz, M., et al. (2016). "Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review." *Renewable energy* 85: 1371-1390.
- [5]. Ricca, A., et al. (2019). "Study of the role of chemical support and structured carrier on the CO₂ methanation reaction." *Chemical Engineering Journal* 377: 120461.
- [6]. Meylan, F. D., et al. (2016). "Material constraints related to storage of future European renewable electricity surpluses with CO₂ methanation." *Energy Policy* 94: 366-376.
- [7]. Shen, J., et al. (1994). "Synthesis and surface acid/base properties of magnesium-aluminum mixed oxides obtained from hydrotalcites." *Langmuir* 10(10): 3902-3908.
- [8]. Wang, X., et al. (2016). "Application of Ni–Al-hydrotalcite-derived catalyst modified with Fe or Mg in CO₂ methanation." *Applied Petrochemical Research* 6(3): 217-223.
- [9]. He, L., et al. (2014). "Unique catalysis of Ni-Al hydrotalcite derived catalyst in CO₂ methanation: cooperative effect between Ni nanoparticles and a basic support." *Journal of energy chemistry* 23(5): 587592.

- [10]. Brooks, K. P., et al. (2007). "Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors." *Chemical Engineering Science* 62(4): 1161-1170.
- [11]. Martínez Román, I. (2020). "Influencia de la adición de modificadores sobre el catalizador modelo 10Ni10Na2CO3/Al2O3 para el almacenamiento de CO2 y metanación en ciclos."
- [12]. Amundarain Hidalgo, I. (2020). "Estrategias de operación para la gestión del calor en la reacción de metanación de CO2."
- [13]. Zavarkó, M., et al. "Dynamic Co-Capabilities in Innovation Management: the Case of Power-To-Gas Technology Development and Implementation."
- [14]. Lee, J.-J., et al. (2019). "Manufacturing Optimization of Ni Based Disk Type Catalyst for CO₂ Methanation." *Journal of Environmental Science International* 28(1): 65-73.
- [15]. Tripodi, A., et al. (2020). "Carbon Dioxide Methanation: design of a fully integrated plant." *Energy & Fuels*.
- [16]. Dace, E., et al. (2014). Selecting a catalyst for methanation process: Technical and economic performance based TOPSIS Analysis. *Proceedings of the 27th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems*.
- [17]. Jürgensen, L., et al. (2015). "Dynamic biogas upgrading based on the Sabatier process: thermodynamic and dynamic process simulation." *Bioresource technology* 178: 323-329.
- [18]. Califano, S. (2012). *Pathways to modern chemical physics*, Springer Science & Business Media.
- [19]. Pastor-Pérez, L., et al. (2019). "14. Gas phase reactions for chemical CO₂ upgrading." *Carbon Dioxide Utilisation*: 249.
- [20]. Jones, J.-P. (2015). *Chemistry Surrounding Tin: From a New Electrocatalyst for CO₂ Reduction to Syngas to a Novel CF₂H Transfer Reagent and Related Computational Studies*, University of Southern California.
- [21]. Aresta, M. and F. Nocito (2019). *Large Scale Utilization of Carbon Dioxide: From Its Reaction with Energy Rich Chemicals to (Co)-processing with Water to Afford Energy Rich Products. Opportunities and Barriers. An Economy Based on Carbon Dioxide and Water*, Springer: 1-33.
- [22]. Schiebahn, S., et al. (2013). "Power to gas." *Transition to renewable energy systems*: 813-848.
- [23]. Rabiou, A. M., et al. (2012). "Further investigation into the formation of alcohol during Fischer Tropsch synthesis on Fe-based catalysts." *APCBEE Procedia* 3: 110-115.
- [24]. Barbarossa, V., et al. (2020). "Kinetic parameter estimation for methanol dehydration to dimethyl ether over sulfonic and polymeric acid catalysts." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 95(6): 1739-1747.
- [25]. Massa, F., et al. "SORPTION-ENHANCED CO₂ METHANATION: A THERMODYNAMIC STUDY."
- [26]. Coppola, A., et al. "A PRELIMINARY STUDY OF FLUIDIZED BED SORPTION-ENHANCED METHANATION BY CaO."
- [27]. Melo, C. I., et al. (2019). "Carbon Dioxide to Methane Using Ruthenium Nanoparticles: Effect of the Ionic Liquid Media." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7(14): 11963-11969.

Comparison of Thermal-Hydraulic Performance of V-bend, L-bend and U-bend Zigzag Channels Using Computational Fluid Dynamics

Saeid Salimi^{1*}, Reza Beigzadeh²

1. Masters Student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

2. Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

Corresponding author Email address: saeid.salimi@eng.uok.ac.ir

ABSTRACT:

Heat exchangers are very important equipment in chemical and process industries. For this reason, improving performance and increasing their efficiency has always been considered. In recent study, the thermal-hydraulic performance of three types of zigzag channels was investigated using Computational Fluid Dynamics (CFD). The V-bend zigzag Channels (VZC), the L-bend zigzag Channels (LZC), and the U-bend zigzag Channels (UZC) were studied. The length of all channels was equal to 2.3 meters and their hydraulic diameter was determined to be 0.01 meters. The working fluid in this study was water and the flow inside channels was turbulent and the Reynolds (Re) range was selected from 20000 to 60000. Fluid flow was considered to be fully developed. The standard k-epsilon model was used for modeling. Boundary and initial conditions for modeling were equal to constant temperature of 353 K for channels wall and temperature of inlet fluid to channel equal to 298 K. The VZC The zigzag channel had the best thermal performance, but at the same time, it also had the weakest hydraulic performance. The UZC had the best hydraulic performance and weakest thermal performance. In total, the THP of the UZC was higher and better than the other channels.

Keywords: Heat transfer, Pressure drop, Heat exchangers, Zigzag channels, Thermal-hydraulic performance (THP), Computational fluid dynamics (CFD)

مقایسه عملکرد حرارتی-هیدرولیکی کانالهای زیگزاگ با زاویه خم‌هایی به شکل L ، V و U با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی

سعید سلیمی^{۱*}، رضا بیگزاده^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: saeid.salimi@eng.uok.ac.ir

چکیده:

مبدل‌های حرارتی تجهیزات بسیار مهمی در صنایع شیمیایی و فرآوری هستند. به همین دلیل، بهبود عملکرد و افزایش کارایی آنها همیشه مورد توجه بوده است. در مطالعه‌ی اخیر، عملکرد حرارتی-هیدرولیکی سه نوع کانال زیگزاگ، با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) بررسی شد. کانال‌های زیگزاگ با زاویه‌ی خم V (VZC)، کانال‌های زیگزاگ با زاویه‌ی خم L (LZC) و کانال‌های زیگزاگ با زاویه‌ی خم U (UZC) مورد مطالعه قرار گرفتند. طول همه‌ی کانال‌ها برابر با ۲/۳ متر و قطر هیدرولیکی آنها ۰/۰۱ متر تعیین شد. سیال کار در این مطالعه آب بود و جریان داخل کانال‌ها آشفته انتخاب شد و دامنه‌ی رینولدز (Re) از ۲۰۰۰۰ تا ۶۰۰۰۰ تعیین شد. جریان مایع ورودی به طور کامل توسعه یافته در نظر گرفته شد. برای مدل‌سازی از مدل استاندارد k -epsilon استفاده شد. شرایط مرزی و اولیه برای مدل‌سازی برابر با دمای ثابت ۳۵۳ کلوین برای دیواره کانال‌ها و دمای سیال ورودی به کانال برابر با ۲۹۸ کلوین بود. کانال زیگزاگ VZC بهترین عملکرد حرارتی را داشت، اما در عین حال، ضعیف‌ترین عملکرد هیدرولیکی را داشت. کانال UZC بهترین عملکرد هیدرولیکی و ضعیف‌ترین عملکرد حرارتی را داشت. در مجموع، عملکرد حرارتی-هیدرولیکی (THP) کانال UZC بالاتر و بهتر از کانال‌های دیگر بود.

کلمات کلیدی: انتقال حرارت، افت فشار، مبدل‌های حرارتی، کانال‌های زیگزاگ، عملکرد حرارتی-هیدرولیکی (THP)، دینامیک سیالات محاسباتی (CFD)

1. INTRODUCTION

In recent decades, extensive researches have been conducted to increase the efficiency of various types of heat exchangers, as increasing thermal efficiency and reducing fluid pumping costs at the same time is very important [1]. Heat exchangers are vital and efficient equipment in the process operations of factories [2]. Various types of serpentine channels are used in heat exchangers and micro-reactors. In this type of channel, transport phenomena are performed with higher speed and quality than direct and ordinary channels [3]. It is clear that the actual increase in efficiency in heat exchangers has been considered due to the importance of this equipment in various engineering applications. There are several ways to improve the efficiency of heat exchangers. One of the most important ways is to use optimized geometric parameters to design the channels that have the least pressure drop [4]. Channel bend areas play an important role in the channel line system in converters. Because it provides channel flexibility in various converters. Investigating the behavior of fluid flow in passing bends is very important in recognizing and modifying their performance and minimizing energy loss [5-7]. The use of water as a working fluid in curved channels is found in many applications in industry. Many researchers have studied the behavior of turbulent flows at the bend of channels using numerical, experimental, and theoretical methods [8-11]. Curved channels have been considered for their less space occupation and optimal THP. Thus, transport phenomena (mass, momentum, and heat) that occur in these channels are more than direct and simple channels. The passage of fluid through spirally, helically, or serpentine channels creates centrifugal curves in the fluid flow path, thus, creating rotational currents that have the potential to increase the amount of triple transfer phenomena in curvatures [12].

The results show that Nusselt number (Nu) in zigzag channels is always better than direct channels, and their proportion increases with increasing Re , and due to their special geometry, they reduce and weaken the thickness of the thermal boundary layer at the surface of the channel, which is an important factor to reduce thermal resistance and increases the thermal efficiency of heat exchangers [13-14]. The sharper the bend angle, the greater the effect on increasing the pressure drop, Nu and friction factor (f), because the flow turbulence in channels with sharp bend angle is bigger than the soft and circular bend angle [15-16]. And increasing the rate of Inlet fluid to the channel has a direct effect on thermal performance [17]. In zigzag Printed Circuit Heat Exchangers (PCHEs), the bend angle has the greatest effect on the increase of Nu and f , and in the angle above 30° , due to the appearance of areas with the secondary flow, the respect of increasing f is greater than Nu increase [18].

2. COMPUTATIONAL FLUID DYNAMICS MODELING

In this study, the initial geometry of the channels was drawn with SolidWorks software and then with the help of Gambit software, meshing, and boundary conditions definition were performed. The meshes

were selected from the organized hexagonal type and the boundary conditions were defined as the wall, velocity inlet, and pressure outlet. The models included V-bend, L-bend, and U-bend zigzag channels. The bend angle of all channels with respect to the horizon line was 45 degree. Also, the length of the flow path was the same in all channels and was considered equal to 2.3 meters, and also their hydraulic diameter was selected to be 0.01 meters. The length of the straight part of the channels, which is the same as the inlet and outlet areas, was considered equal to 0.15 meters, and the number of steps in all channels was 10. The length of all steps was the same in all three types. Each step was 0.2 meters long. before modeling, mesh independence was performed and the number of meshes was set at 300,000 for all channels. Table (1) shows the mesh independence tests. The measure of independence from the mesh was for pressure drops below 30 Pascals. The following figures provide additional information on boundary conditions, geometric characteristics, meshing, and domain of problem of channels.

Table 1. Mesh independence test in terms of pressure drop

Number of meshes	Pressure drop (Pascal)	Pressure drop difference
99936	13834.741	-
150528	13567.296	267.445
199488	13396.607	170.689
252452	13290.718	105.889
302031	13214.465	76.253
356740	13184.698	29.767

In Figure (1) a general schematic of a geometry designed in the software was presented, as well as boundary conditions at the inlet and outlet of the channels and the path of fluid flow in the channel. In Figures (2), (3) and (4) the number of steps in each geometry, as well as the geometric characteristics in each of the geometries, were determined. In Figure (5) the type of mesh used to meshing the geometries was shown, which was an organized hex/wedge type. The domain solver for the geometries was also defined.

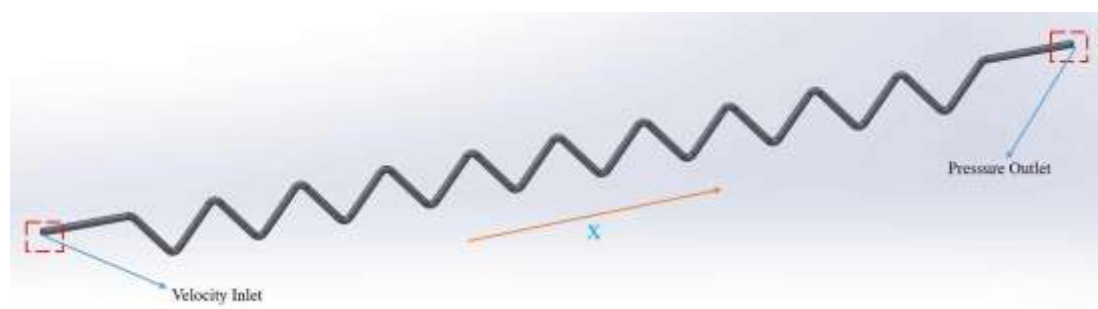


Fig. 1. Direction of fluid motion and boundary conditions at the inlet and outlet of the channels

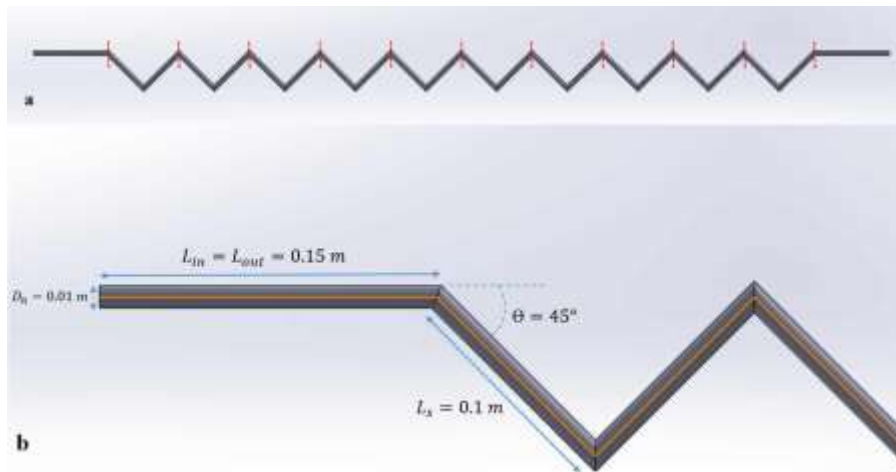


Fig. 2. a) Number of steps and b) Channel geometric parameters in VZC

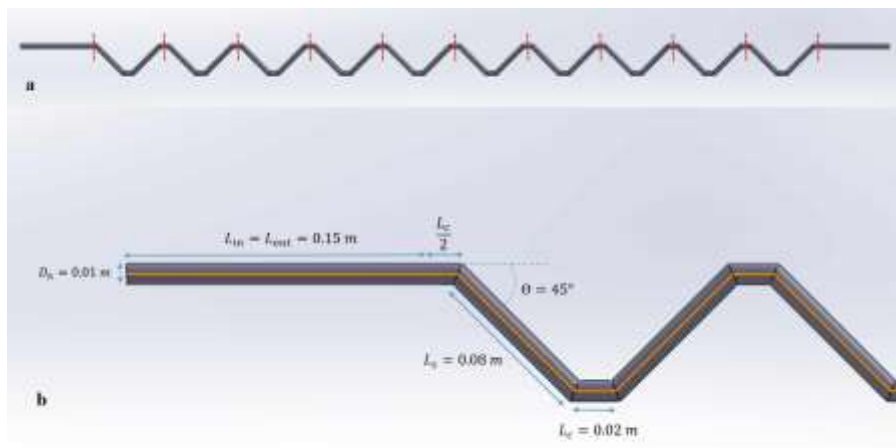


Fig. 3. a) Number of steps and b) Channel geometric parameters in LZC

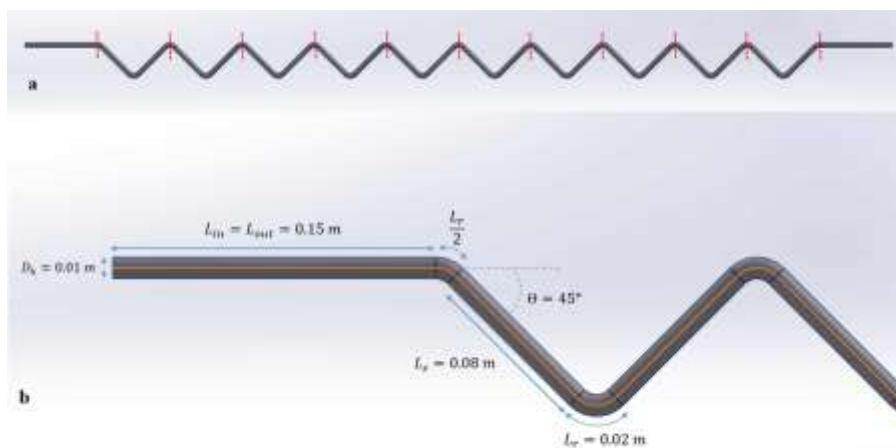


Fig. 4. a) Number of steps and b) Channel geometric parameters in UZC

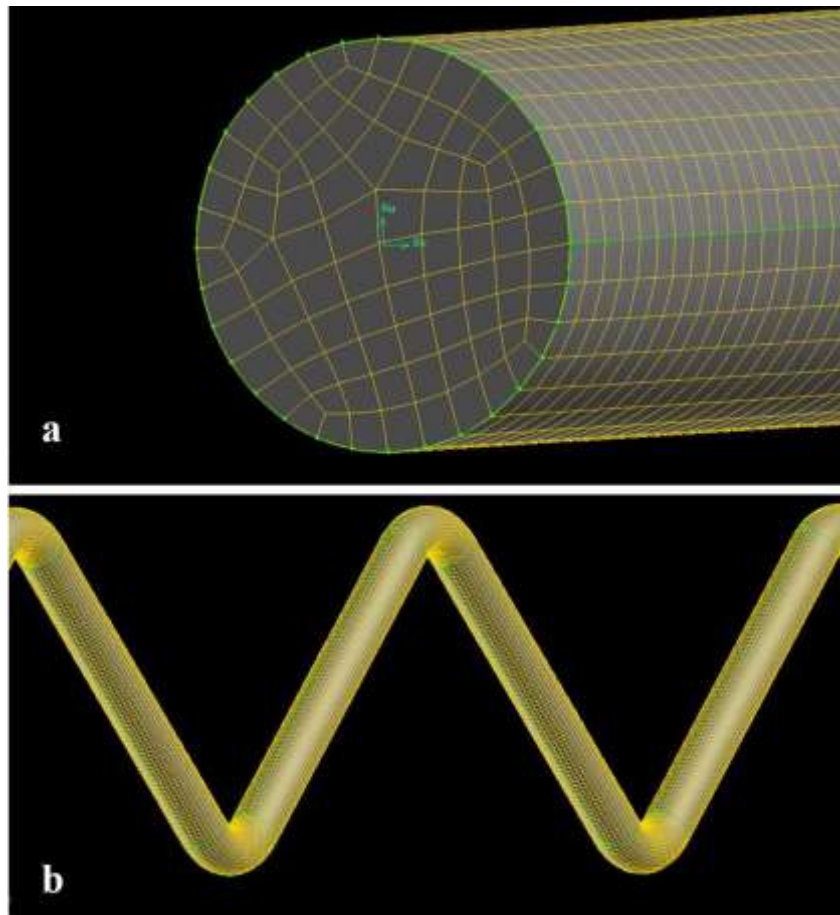


Fig. 5. a) Type of mesh used (organized hex/wedge) and b) Modeling solution domain

The Reynolds number was calculated from the following formula:

$$Re = \frac{\rho u D_h}{\mu} \quad (1)$$

To calculate the Nusselt number we have:

$$Nu = \frac{h D_h}{K} \quad (2)$$

The following formula was used to calculate the friction factor:

$$f = \frac{2 \Delta P D_h}{\rho u^2 D_h L} \quad (3)$$

The following formula is provided to calculate the thermal-hydraulic performance:

$$THP = \frac{Nu/Nu_s}{(f/f_s)^{1/3}} \quad (4)$$

To calculate the pressure drop in channels, the pressure at the channels outlet was considered equal to the atmospheric pressure. For modeling, the solver was selected with double precision, and all models were three-dimensional, and the pressure-based solver, which is sensitive and accurate, was used. It was used for all zigzag channels (k-epsilon model → Standard → Standard wall functions), and the computational accuracy for convergence was set at 10^{-10} . The working fluid in this modeling was water and changes in all physical properties, including changes in thermal conductivity, density, specific heat capacity, and dynamic viscosity at the average of inlet and outlet temperature, were considered and applied.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In this study, the thermal-hydraulic performance of V-bend, L-bend, and U-bend zigzag channels was studied qualitatively. Pressure, temperature, and velocity gradients at $Re=20000-60000$ for the channels were evaluated and compared. This helps to better understand the thermal-hydraulic behavior of the fluid inside these types of channels. The contours shown in the figures belong to steps 5 and 6 in the channels.

Figure (6) showed the pressure drop contours in zigzag channels. It was found that the pressure drop in the VZC was more than all the channels. The pressure drop difference between the LZC and UZC was very low. But the pressure drop in the zigzag channel was much higher than the other two channels and was almost twice as high as the other channels. This factor is a very big weakness for the VZC. The contours showed that the steeper the bending angle, the greater the pressure drop. In VZC, because the bend angle was sharp, the larger turbulence Intensity and secondary flow appeared than other channels, which caused the intense increase in pressure drop. Because by increasing turbulence Intensity and secondary flow, pressure drop increases. In the LZC and UZC, because the intensity of the bend angles is not high, a weaker secondary current was formed and their pressure drop was much less.

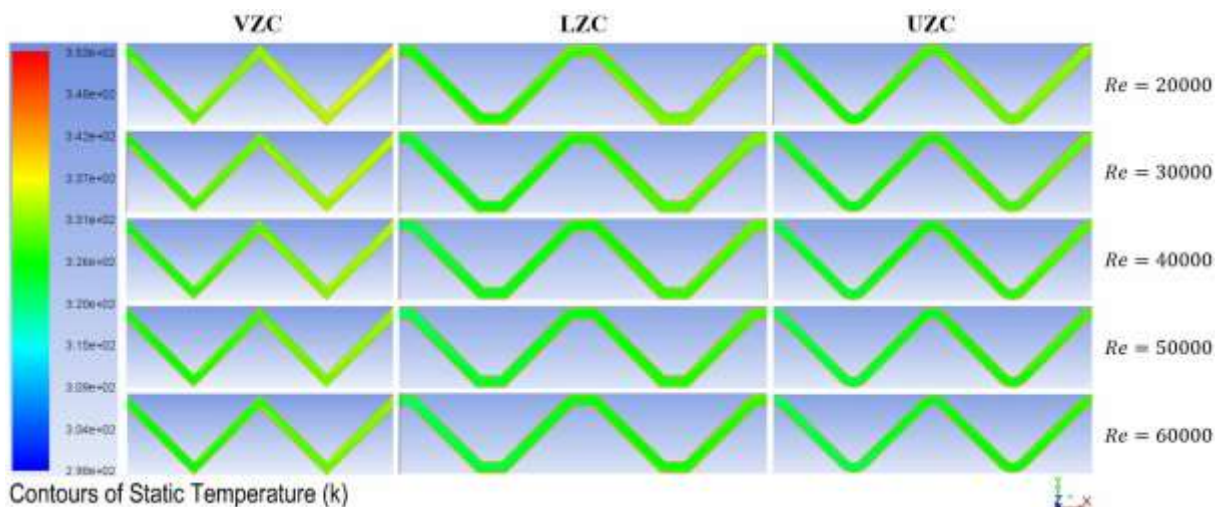


Fig. 6. Pressure drop contours for VZC, LZC and UZC in $Re=20000-60000$

In Figure 7. The velocity gradient for zigzag channels was displayed at $Re=20000-60000$. Based on the contours, the velocity gradient in the curved parts and bend angles was greater than in the straight parts of the channels. In the UZC and VZC, there was one bend angle at each step, and the velocity gradient was greater at that point. But in the LZC, there were two bending angles and two big velocity gradients. But VZC showed more of the velocity gradient compared to other channels. As the fluid velocity increased, the velocity gradient increased. The intensity of fluid flow and dead areas in the LZC and UZC was less than VZC, and therefore the secondary flow in VZC was higher than the other channels.

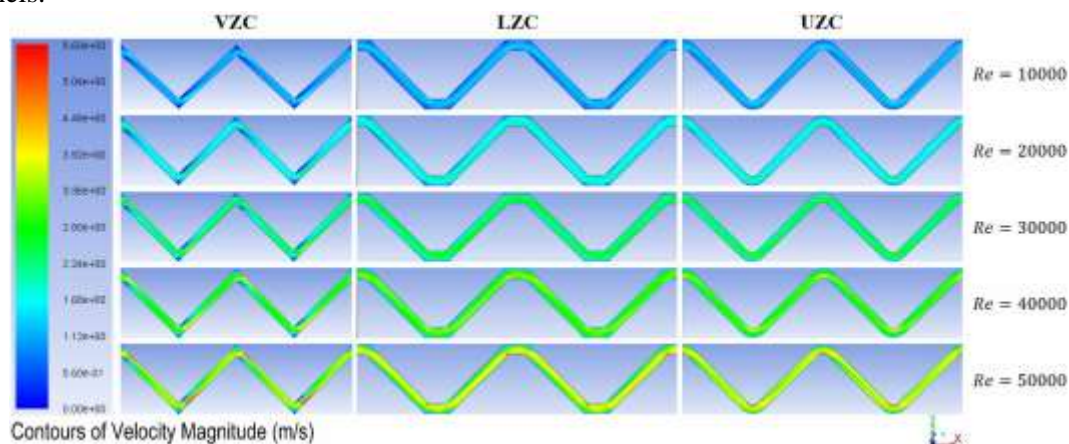


Fig. 7. Velocity contours for VZC, LZC and UZC in $Re=20000-60000$

In Figure 8. The temperature gradient of the channels was displayed. The temperature gradient in VZC was more than other channels. UZC had the lowest temperature gradient. Because the VZC had a sharp bend angle, the secondary flow increased, thus contributing to the mixing and turbulence of the fluid flow. This factor increased the convection heat transfer rate between the fluid and the channel surface and thus increased the thermal performance of VZC. Sharp bend angle helps to reduce the thermal boundary layer and accelerates heat transfer. Increasing Re increases Nu , but as the fluid retention time inside the tube decreases, so does the temperature of the outlet fluid. The temperature gradient was higher in the areas where the secondary flow occurred.

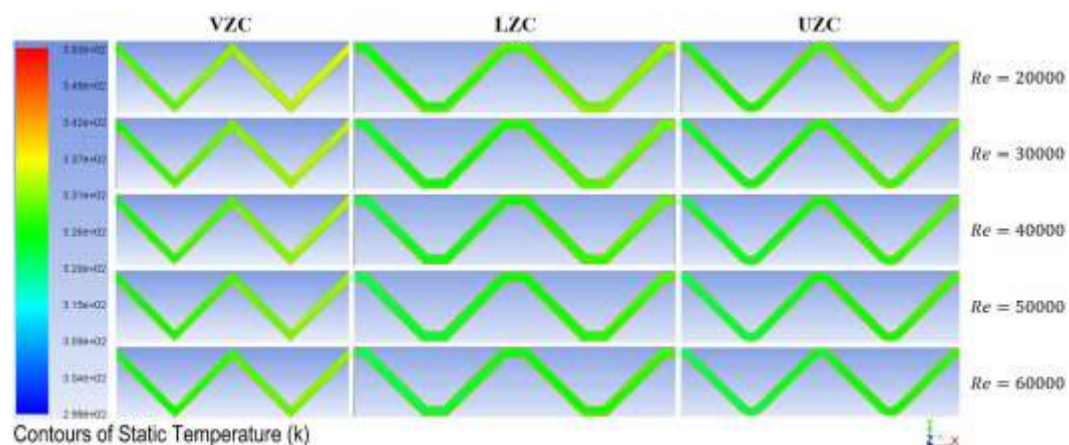


Fig. 8. Temperature contours for VZC, LZC and UZC in $Re=20000-60000$

Figure 9. Shows the thermal-hydraulic performance (THP) of channels. According to the results, the best THP was related to UZC and the weakest THP was related to VZC. During the increase of Reynolds, the ratio of Nusselt increase to increase of friction factor was lower, which reduces the efficiency of channels with sharp bend angle. The pressure drop is more sensitive to changes in angle and bend position in the channels than the convection heat transfer coefficient.

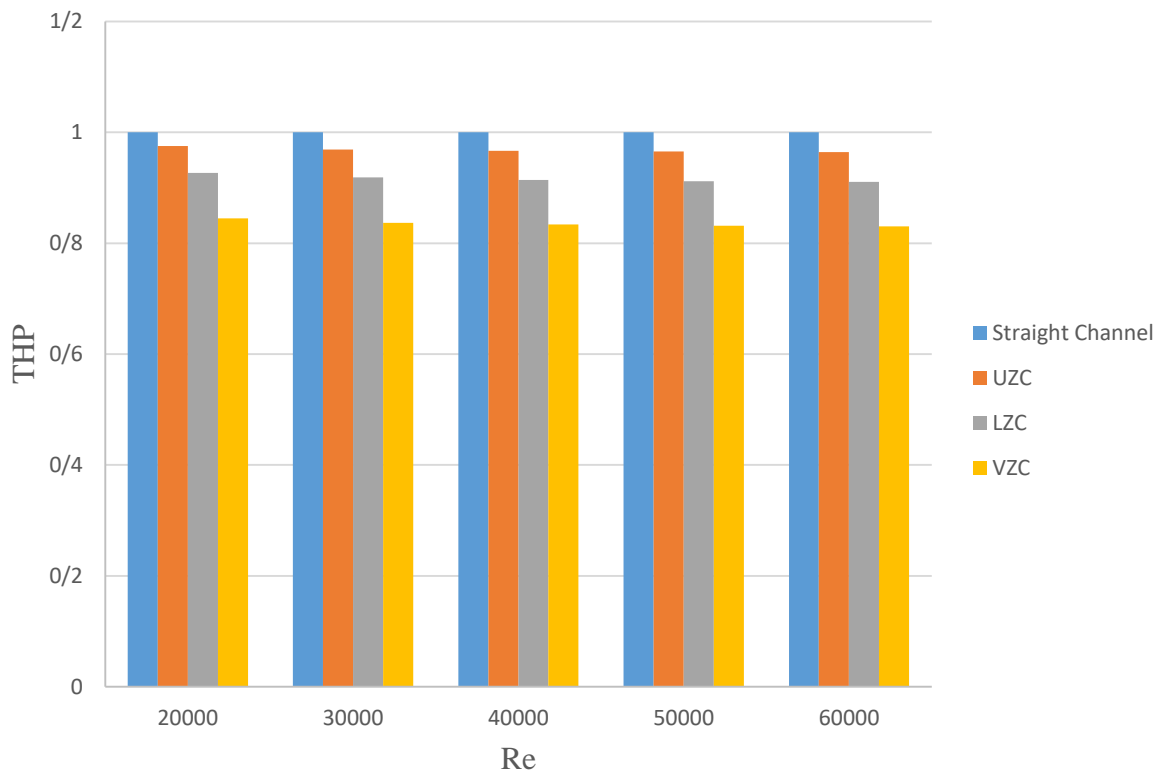


Fig. 9. The thermal-hydraulic performance (THP) for VZC, LZC and UZC in Re=20000-60000

4. CONCLUSIONS

In the present study, we tried to investigate the thermal-hydraulic performance of V-bend, L-bend and U-bend zigzag channels and then based on the modeling outputs, an analysis commensurate with the purpose of the study, and finally provide a comparison of their performance. The modeling was performed in the range of Re from 20000 to 60000 and the simulation results were as follows:

- The pressure drop changes at Re=20000-60000 in the VZC were between 121 - 141% greater than in the UZC channel, and also between 86 - 92% greater than in the LZC. As a result, the best hydraulic performance belonged to UZC and the weakest hydraulic performance belonged to VZC.
- Friction factor variations at Re=20000-60000 in the VZC were between 130 - 153% greater than in the UZC channel, and also between 93 - 102% greater than in the LZC. In other words, because

the friction factor, such as pressure drop, is a negative factor for hydraulic performance, the weak hydraulic performance of VZC is once again proven.

- The Nusselt changes at $Re=20000-60000$ in the VZC were between 14.5 - 17.4% greater than in the UZC, and also between 13.6 – 15.3% greater than in the LZC. As a result, the best thermal performance belonged to VZC and the weakest hydraulic performance belonged to UZC.
- The sharper the bend angle, the higher the secondary flow, which is both a positive factor for thermal performance and a negative factor for hydraulic performance. But the negative effect of bending angle, flow turbulence and secondary flow on the hydraulic performance is much greater than their positive effect on the thermal performance of the channels. The hydraulic sensitivity of the channels is higher than the thermal sensitivity due to changes in bend angle.
- Overall, the best thermal-hydraulic performance belonged to UZC and the weakest thermal-hydraulic performance belonged to VZC.

REFERENCES

- [1]. Salimi, S., & Beigzadeh, R. (2019). Computational fluid dynamics study and GA modeling approach of the bend angle effect on thermal-hydraulic characteristics in zigzag channels. *Iranian Journal of Chemical Engineering (IJChE)*, 16(3), 70-83.
- [2]. Beigzadeh, R., Parvareh, A., & Rahimi, M. (2015). Experimental and CFD Study of the Tube Configuration Effect on the Shell-Side Thermal Performance in a Shell and Helically Coiled Tube Heat Exchanger. *Iranian Journal of Chemical Engineering (IJChE)*, 12(2), 13-25.
- [3]. Karale, C. M., Bhagwat, S. S., & Ranade, V. V. (2013). Flow and heat transfer in serpentine channels. *AIChE Journal*, 59(5), 1814-1827.
- [4]. Ozbolat, V., Tokgoz, N., & Sahin, B. (2013). Flow characteristics and heat transfer enhancement in 2D corrugated channels. *International Journal of Mechanical Science and Engineering*, 7(10), 796-800.
- [5]. Arvanitis, K. D., Bouris, D., & Papanicolaou, E. (2018). Laminar flow and heat transfer in U-bends: The effect of secondary flows in ducts with partial and full curvature. *International Journal of Thermal Sciences*, 130, 70-93.
- [6]. Takamura, H., Ebara, S., Hashizume, H., Aizawa, K., & Yamano, H. (2012). Flow visualization and frequency characteristics of velocity fluctuations of complex turbulent flow in a short elbow piping under high Reynolds number condition. *Journal of fluids engineering*, 134(10).
- [7]. Kim, J., Yadav, M., & Kim, S. (2014). Characteristics of secondary flow induced by 90-degree elbow in turbulent pipe flow. *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics*, 8(2), 229-239.

- [8]. Anand, N. (2020). Application of Ferrohydrodynamic Flows for Heat Transfer Enhancement and Energy Harvesting.
- [9]. Naphon, P., & Wongwises, S. (2006). A review of flow and heat transfer characteristics in curved tubes. *Renewable and sustainable energy reviews*, 10(5), 463-490.
- [10]. Wang, J., Wang, S., Zhang, T., & Battaglia, F. (2018). Numerical and analytical investigation of ice slurry isothermal flow through horizontal bends. *International Journal of Refrigeration*, 92, 37-54.
- [11]. Kalpakli, A., & Örlü, R. (2013). Turbulent pipe flow downstream a 90 pipe bend with and without superimposed swirl. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 41, 103-111.
- [12]. Khoshvaght-Aliabadi, M., Khaligh, S. F., & Tavassoli, Z. (2018). An investigation of heat transfer in heat exchange devices with spirally-coiled twisted-ducts using nanofluid. *Applied Thermal Engineering*, 143, 358-375.
- [13]. Shi, H., Raimondi, N. D. M., Fletcher, D. F., Cabassud, M., & Gourdon, C. (2019). Numerical study of heat transfer in square millimetric zigzag channels in the laminar flow regime. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 144, 107624.
- [14]. Ajeel, R. K., Salim, W. I., & Hasnan, K. (2018). Thermal and hydraulic characteristics of turbulent nanofluids flow in trapezoidal-corrugated channel: Symmetry and zigzag shaped. *Case studies in thermal engineering*, 12, 620-635.
- [15]. Chen, M., Sun, X., & Christensen, R. N. (2019). Thermal-hydraulic performance of printed circuit heat exchangers with zigzag flow channels. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 130, 356-367.
- [16]. Meshram, A., Jaiswal, A. K., Khivsara, S. D., Ortega, J. D., Ho, C., Bapat, R., & Dutta, P. (2016). Modeling and analysis of a printed circuit heat exchanger for supercritical CO₂ power cycle applications. *Applied Thermal Engineering*, 109, 861-870.
- [17]. Bennett, K., & Chen, Y. T. (2019). A two-level Plackett-Burman non-geometric experimental design for main and two factor interaction sensitivity analysis of zigzag-channel PCHes. *Thermal Science and Engineering Progress*, 11, 167-194.
- [18]. de la Torre, R., François, J. L., & Lin, C. X. (2021). Optimization and heat transfer correlations development of zigzag channel printed circuit heat exchangers with helium fluids at high temperature. *International Journal of Thermal Sciences*, 160, 106645.

Modeling and Optimization of the Eyring Equation by Pseudo Ideal Solution Model (PISM) to Predict the “Methyl Di-Ethanol Amine-Bmim PF6” Solvent Viscosity in the CO₂ Capturing Pilot Plant

Mohamad Reza Jafari Nasr¹, Hamid Reza Kalatjari², Farzan Farahani^{2*}

1. Petroleum and Chemical Engineering Department, Science & Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2. Process Department, Sazeh Engineering Consultants, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: farzanfarahani13@gmail.com

ABSTRACT:

The purpose of this study was to propose a new simulation model for calculation of the actual viscosity of the “Methyl Di-Ethanol Amine (MDEA)-[B_{mim} PF₆] ionic liquid solvent” in the CO₂ capturing pilot plant. To do so, a combination of the Pseudo Ideal Solution Model and Eyring’s mixture viscosity equation was implemented in the MATLAB software. We determined the viscosities of the MDEA-Ionic Liquid (IL) blends at different concentrations and various temperatures in the CO₂ capturing pilot plant. The results were comparable to those obtained from the PISM-Eyring model, Eyring-Wilson method, S. Cheng & Meisen equation, Aspen Plus and Promax with eNRTL model that presented the actual viscosity values of the liquid solutions. The calculated solvent viscosity values with PISM-Eyring model at different temperature profiles were achieved using an Average Absolute Deviation (AAD %) of about 2.35% and 2.70% in absorber and desorber for solvent (MDEA=40 wt.% & IL=37.2 wt.%) and 2.51% and 2.67% in absorber and desorber for solvent (MDEA=45 wt.% & IL=39.3 wt.%), respectively. The consideration of a suitable model for the determination of viscosity has a significant role in energy consumption in the CO₂ capturing pilot plant. An average absolute deviation of about 0.71% for solvent (MDEA=40 wt.% & IL=37.2 wt.%) and within 0.68% for solvent (MDEA=45 wt.% & IL=39.3 wt.%) at high CO₂ feed. The results obtained from the PISM-Eyring simulation model using the experimental data revealed a high degree of accuracy.

Keywords: Ionic liquid, (MDEA-[B_{mim}] PF₆), PISM-Eyring model, Viscosity, CAPEX, OPEX

1. INTRODUCTION

Anthropogenic carbon dioxide (CO₂) emissions are considered as a great threat to the environment because of their contribution to the greenhouse effect and global warming. CO₂ is considered to be responsible for 60% of the global warming caused by greenhouse gases (GHGs). Efficiently separating CO₂ from rich gas is one of the key steps in the environmentally responsible uses of fossil fuel for energy production. Amines treatment is currently being used for separating CO₂. Chemical or physical absorption processes are widely used in the sweetening gas as well as for CO₂ capturing industries. During the last decade, ionic liquids (ILs) evolved as a new class of materials with unique physical properties that make them appropriate for various industrial applications, including CO₂ capture. ILs are organic salts with melting points usually near room temperature, usually consisted of a bulky organic cation and an organic or inorganic anion. In this study, with consideration of phase equilibria of CO₂ absorption, focusing on the properties of ionic liquids as alternative solvents for CO₂ capturing. The ionic liquid “1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([Bmim] PF₆)” has been selected and it shows a lower viscosity compared to other ionic liquids [1, 2].

In this study, we defined a new model, based on Jung-Tsung Hung et al. study [7]. He proposed Pseudo Ideal Solution Model (PISM) and supposed all molecules occupy sites on a lattice obey the ideal solution rule, and interaction forces between different kinds of molecules are the same. We followed Jung-Tsung Hung et al. point of view for rich and lean MDEA solution at different process conditions in the absorber and desorber in the integrated dynamic pilot plant.

In this study, by combining the PISM with Eyring’s reaction rate theory, a set of new simulated models was successfully developed to correlate the viscosity of ILs Solvent-CO₂ mixtures at various temperatures, low pressures, and different concentrations in a dynamic integrated pilot plant [3, 4]. In the present work, it is not well recognized whether the quality of the experimental data for the CO₂ solubility in the ionic liquid solvent is acceptable to justify the use of a proper model, which depends on a large number of adjustable parameters that must be measured using data provided by the pilot plant [5].

2. EXPERIMENTAL PILOT PLANT (EPP)

The absorber is a packed column (Structural Flexipac) where the process gas meets the absorbent solution in counter-current flow. The CO₂ is removed from the gas by absorption in an MDEA solution. In the absorber the CO₂ is removed from the gas by counter-current absorption. At the outlet of the absorber, the CO₂ content in the gas is reduced to less than 0.1 mol% on dry basis. The lean amine solution from desorber send the top of the absorber. The solution is heated by the exothermic absorption reactions. The rich solution leaving the bottom of the absorber is first sent through the lean/rich solutions

exchanger, and then to the desorber. The desorber is a packed column (Structural Flexipac). In the desorber the CO₂ is stripped off by hot vapor. The heat required for stripping is produced in the electrical heat reboiler. The CO₂ leaving the top of the desorber is saturated with water. The vapor is cooled in the condenser, and the condensate is removed in the condensate separator. The condensate is returned to the CO₂ desorber by the condensate reflux pump. The lean solution from the bottom of the desorber is cooled in the lean/rich solution exchanger, and in the lean solution cooler, before it is pumped to the top of the absorber by means of the lean solution pump.

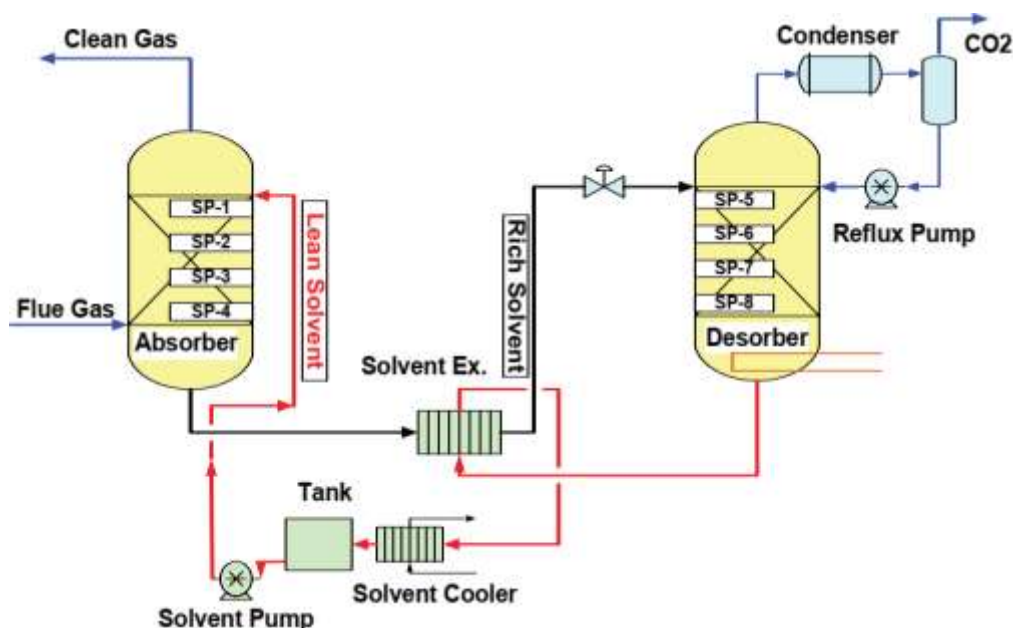


Figure-1: Schematic diagram of CO₂ capturing plant with “MDEA-([Bmim] PF₆) ionic liquid solvent”

Experimental Pilot Plant (EPP) process flow diagram shows the schematic of Experimental Pilot Plant (EPP) (Figure-1). The process conditions and item characteristics in EPP are shown in Tables 1 and 2.

Table-1: Specification of the High CO₂ Feed Experimental Pilot Plant (EPP)

Absorber	Desorber
- Packing Height: 1.9 m	- Packing Height: 1.9 m
- Diameter: 0.25 m	- Diameter: 0.25 m
- Allowable Pressure Drop: 0.1 bar	- Allowable Pressure Drop: 0.2 bar
- Number of Stages: 7	- Number of Stages: 7
- Packing Type: FLEXIPAC structured	- Packing Type: FLEXIPAC structured
Rich / Lean Solvent Heat Exchanger:	Solvent Trim Cooler:
- Allowable Pressure Drop: 0.1 bar	- Allowable Pressure Drop: 0.2 bar
HP Solvent Pump:	Solvent Storage Tank:
- Pressure Change: 1.35 bar	- Dimensions (Height x Dia.): 1.5 m x 0.75 m
- Power: < 5 kW	

Table-2: Process Conditions in the High CO₂ Feed Gas Experimental Pilot Plant (EPP)

Stream	Composition (mol. fraction)	Pressure (barg)	Temperature (°C)	Flow Rate (kg/hr)	Solvent (wt.%)
CO ₂ Feed Gas to Absorber	CO ₂ = 0.903 N ₂ = 0.097	2.75	25-35	55-73	-
B: Lean "MDEA+IL" Blends to Absorber (*) (**)	H ₂ O = 0.759 MDEA = 0.0849 [B _{mim}]PF ₆ =0.152 CO ₂ = 0.0041	2.35	30 35 40	220	MDEA=40 + B _{mim} PF ₆ =37.2
	H ₂ O = 0.742 MDEA = 0.141 [B _{mim}]PF ₆ =0.114 CO ₂ = 0.003		35 45 55		

(*) Ionic liquids solvent means that the mixing of Pure MDEA+ ([B_{mim}] PF₆).

(**) [B_{mim}] PF₆ (1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate) is an imidazolium-based, hydrophobic, room temperature ionic liquid (RTIL). Chemical Formula is C₈H₁₅N₂ F₆P, Density = 1.38 g/cm³ (@20 °C), Melting Point = 12 °C and Molecular Weight: 284.18 g/mol.

3. PREDICTION OF VISCOSITY VALUE IN “IONIC LIQUID (IL) + MDEA” SOLUTION

3.1 CHENG & MEISEN MODEL

Cheng et al. [6] calculated the selected physical property, i.e. viscosity, using “Equations 1-3”:

$$\mu_{\text{mix}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{(1-C)} + \mu_{\text{MDEA+IL}}^C + \exp \left\{ \frac{191.5999 \cdot C^{6.1955} (1-C)^{1.8322}}{T^{0.4626}} \right\} \quad (1)$$

Where :

$$\mu_{\text{MDEA+IL}} = \exp \left\{ \frac{2843.4104}{T^{1.5435} + 839.6707} - 3 \cdot 1796 T^{0.1669} \right\} \quad (2)$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \exp \left\{ \frac{897.9879}{T^{0.6542} + 78.1912} - \frac{17.6742}{T^{0.004707}} \right\} \quad (3)$$

T = Temperature (°C)

C = Solution weight fraction

μ = Mixing of (MDEA+ ([B_{mim}] PF₆)) Viscosity (Pa.s)

3.2 EYRING-WILSON METHOD TO DETERMINE THE VISCOSITY OF THE LIQUID SOLUTION

The respective equation is as follows [7]:

$$\ln(\mu_{\text{mix}} \cdot V_{\text{mix}}) = x_{\text{CO}_2} \times \ln(\mu_{\text{CO}_2} \cdot V_{\text{CO}_2}) + x_{\text{MDEA+ILs}} \times \ln(\mu_{\text{MDEA+ILs}} \cdot V_{\text{MDEA+ILs}}) + \frac{\Delta G^E}{RT} \quad (4)$$

When μ_{mix} is the viscosity of the mixture, ΔG^E Excess Gibbs Energy and V_{mix} is the molar volume. The Wilson model for binary mixtures can be written as [8]:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G^E}{RT} = & -x_{CO_2} \ln \left[x_{CO_2} + x_{MDEA+ILs} \times \frac{V_{MDEA+ILs}}{V_{CO_2}} \exp\left(\frac{-\lambda(ij)}{RT}\right) \right] \\ & - x_{MDEA+ILs} \ln \left[x_{MDEA+ILs} + x_{CO_2} \times \frac{V_{CO_2}}{V_{MDEA+ILs}} \exp\left(\frac{-\lambda(ji)}{RT}\right) \right] \end{aligned} \quad (5)$$

Where V_i is the molar volume of component i and $\lambda(ij)$ and $\lambda(ji)$ are the interaction parameters that are obtained by optimization of viscosity data. By combining “Equations 4 and 5”, the Eyring-Wilson equation is obtained to calculate the mixture viscosity. The most frequent formula for the consideration of the temperature dependence of the parameters in the activity coefficient models is as follows,

$$\lambda_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} \quad (6)$$

Where T denotes temperature (K), and A_{ij} and B_{ij} are temperature independent coefficients of the parameters for a given mixtures [15].

3.3 THE EYRING-PISM SIMULATED MODEL FOR DETERMINATION OF THE VISCOSITY OF THE LIQUID SOLUTION (A NEW METHOD)

The Eyring viscosity equation is a popular viscosity theory and could give a qualitative description of the molecular transport mechanism, and its prediction that the viscosity value of liquid decreases with the increase of temperature agrees with experimental results. However, the Eyring viscosity equation is not a perfect theory; it did not take account of the probability of creating a hole in liquid and the probability of a molecule jumping to the hole, which could affect the viscosity because of the very small number of holes in liquid. Based on the Eyring reaction rate equation and Boltzmann statistical theory, and including the probabilities of creating a hole in liquid and the transition to the neighboring hole, an improved Eyring viscosity equation is proposed. In this work, based on the Eyring absolute reaction rate theory, the Eyring viscosity equation was improved by taking account of the probabilities of creating a hole and the molecular transition to the hole. Lattice model complied with the ideal solution (MDEA-IL blends) rule and the interaction forces between different kinds of molecules to be equal [9]. In this study, the PISM was developed to correlate the viscosity of the ionic liquid + MDEA solutions based on Jung Hung et al.’s approach. “Jung Hung et al.’s [7]” approach supposed two types of molecules with different molecular sizes including small and large sizes in the mixture. Considering Jung Hung et al.’s study, the interactions between unlike-borders (A-B) and like-borders (A-A and B-B) must be of the same average strength to obtain an ideal mixture of molecules A and B. We assumed the small molecule size for CO_2 and the large molecule size for rich and lean solvent, respectively. Furthermore,

“Jung Hung et al.’s approach defined PISM that supposed all molecules to be on a lattice complied with the ideal solution (MDEA-IL) rule and the interaction forces among different kinds of the molecules to be equal. In a binary mixture of molecules, McAllister assumed that different possible types of interactions might occur in a solution concerning the molecular motion. “McAllister [10]” assumed a three-body interaction [11]. The presence of the adjustable parameters in three-body models restricts the use of the McAllister model because of the need for costly and time-consuming viscosity-composition data to determine the values of these parameters. Based on Jung Hung et al.’s approach, the followings prerequisites should be considered in PISM [15]:

- “n” molecules of CO₂ are aggregated to form a new “pseudo-CO₂ molecule”,
- The molecular number of the pseudo-CO₂ molecule decreases from $x_{CO_2} \rightarrow x_{CO_2}^* = \frac{x_{CO_2}}{n}$
- The molecular weight of the pseudo-CO₂ molecule increases from $MW_{CO_2} \rightarrow n \cdot MW_{CO_2}$
- The new molar volume of the pseudo-CO₂ molecule ($V^*_{CO_2}$) is the same as the molar volume of liquid solvent ($V_{MDEA+ILs}$),
- The viscosity of the pseudo-CO₂ molecule is expressed as ($\mu^*_{CO_2}$).

The key points of PISM are how to calculate the “n” value, and to verify the relationship among viscosity, molecular weight, and molar volume [7]. An expression for the momentum flux between two layers in a relative motion yields the following expression for viscosity [12]. Due to the vicinity between the interaction forces in an ideal solution (IL+MDEA blends) and those of dilute CO₂ gas in the liquid state, the relationship among viscosity, molecular weight, and molar volume in the ideal solution (IL+MDEA blends) could be considered analogous to that of the dilute gas [15].

$$\mu_{mix} = \exp[X_{CO_2} * \ln(K * \mu_{CO_2} * V_{CO_2}) + X_{MDEA+ILs} * \ln(\mu_{MDEA+ILs} * V_{MDEA+ILs}) - \ln(V_{mix})] \quad (7)$$

4. CALCULATION OF ENERGY CONSUMPTION IN THE SIMULATION MODEL

CapEx (Capital Expenditure) and OpEx (Operational Expenditure) of a plant are directly influenced by the design and operating parameters of the process. To reduce the capital and operating costs of a carbon capture plant, great efforts have been made to achieve optimal design and operation through process modeling, simulation, and optimization. Optimization of liquid solvent viscosity in different concentrations is the most important factor that is influencing the cost of a CO₂ capturing plant. A key challenge in this field is to optimize a large amount of energy required for the regeneration of the liquid solvent. In the simulated models, the major process requires energy in the reboiler and the condenser in the regeneration section. The reboiler duty changes significantly with process conditions. The optimum operating point is the point that operates at the minimum reboiler duty, for a given amount of CO₂

removed. The process variables whose effects on the reboiler duty are the liquid solvent rate, the heights of the columns, the CO₂ concentration in the rich gas, the ratio of heat-stable salts to total liquid solvent, and the desorber pressure [5]. In this study, the reboiler duty is always reported normalized to the moles of CO₂ recovered in below equations [5, 14]:

$$\frac{Q_r}{n_{CO_2}} = -\Delta H_{abs,CO_2} + \frac{(V - n_{H_2O})}{n_{CO_2}} * \Delta H_{g,H_2O} + \frac{L * C_p}{n_{CO_2}} * (T_{bottom} - T_{top}) \quad (8)$$

An energy balance around the reboiler:

$$Q_r = V * \Delta H_{g,H_2O} \quad (9)$$

In the regeneration section, the sensible heat term the temperature at the bottom is set by the flash temperature of the liquid at the bottom pressure and the heat to reverse the CO₂+IL Solvent reaction are provided by condensing steam.

$$n_{H_2O} * \Delta H_{g,H_2O} = -n_{CO_2} * \Delta H_{abs,CO_2} + L * C_p * (T_{bottom} - T_{top}) \quad (10)$$

Where:

Q_r = Reboiler duty

$\Delta H_{abs,CO_2}$ = Heat of CO₂ absorption

$\Delta H_{g,H_2O}$ = Heat of water vaporization

n_{CO_2} = Number of desorbed CO₂ moles in the desorber

n_{H_2O} = Number of moles of condense water in desorber

V = Vapor mole flow rate in reboiler

L = Liquid mole flow rate in reboiler

C_p = Liquid specific heat

$T_{bottom} - T_{top}$ = Temp. gradient between top & bottom of the desorber (Regeneration section)

5. RESULTS AND DISCUSSION

Based on Jung Hung et al.'s approach, all models should provide very similar results in non-polar systems [13]. However, the difference of the extrapolations depends mainly on the flexibility of the used mixing rule in polar systems [7]. Under the experimental conditions with a wide range of liquid solvent with a high viscosity to low viscosity, the PISM viscosity model demonstrated a good potential to correlate the various viscosity over a wide composition range in a CO₂ capturing unit. "Figures 2-13" illustrates the graphical comparisons between the different scenarios and experimental mixed viscosity values of solvent in the experimental pilot plant. The test run in the pilot plant are recorded at different solvent concentrations and over a wide temperature range from 30°C to 120°C in the absorber and

desorber sections. The error of the calculated mixed viscosity for all scenarios can be estimated as follows:

$$AAD(\%) = \frac{|\mu(\text{experimental data}) - \mu(\text{calculated})|}{\mu(\text{experimental data})} \times 100 \quad (11)$$

The thermodynamic properties of the mixture are far from the ideal conditions. Since the main purpose of PISM is to make the mixture more 'ideal', PISM viscosity model would have good ability to correlate with both higher viscosity difference for solvent concentration (MDEA=40 wt.% & ILs=37.2 wt.%) and lower viscosity difference for solvent concentration (MDEA=45 wt.% & ILs=39.3 wt.%). The viscosity of the Solvent-CO₂ mixture is typically composition-dependent. Therefore, it is of great importance for a model to be able to extrapolate the viscosities over a certain composition range. The mentioned objective can be met using the information obtained from a given composition. The calculated solvent viscosity values with PISM-Eyring model were achieved using an Average Absolute Deviation (AAD %) of about 2.35% and 2.70% in absorber and desorber for solvent (MDEA=40 wt. % & IL=37.2 wt. %) and 2.51% and 2.67% in absorber and desorber for solvent (MDEA=45 wt.% & IL=39.3 wt.%), respectively.

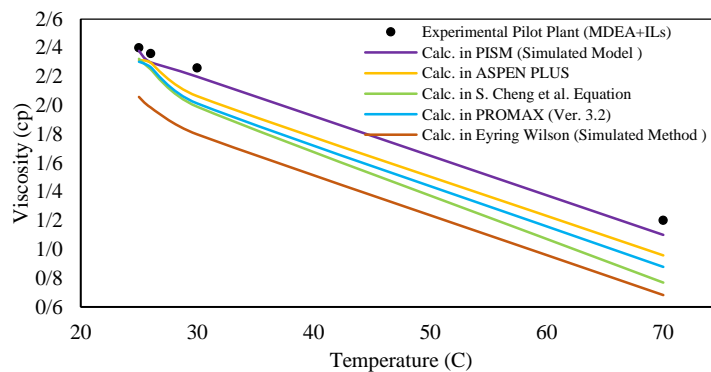


Figure-2: Viscosity Values vs. various Temperatures in the Absorber Section (Solvent Concentration: MDEA=40 wt.% & ILs=37.2 wt.% at T_{Solvent} = 30°C)

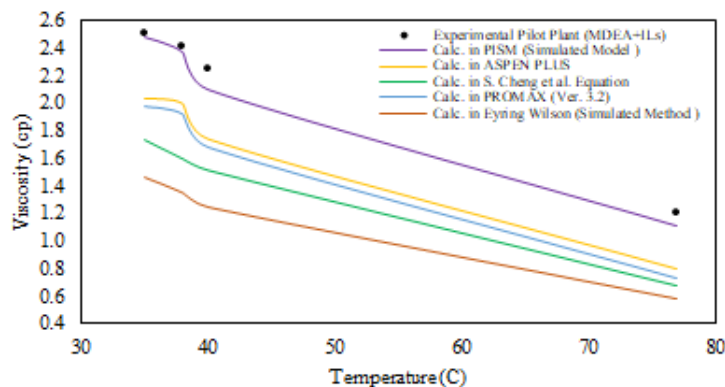


Figure-3: Viscosity Values vs. various Temperatures in the Absorber Section (Solvent Concentration MDEA=40 wt.% & IL=37.2 wt.% at T_{Solvent} =35°C)

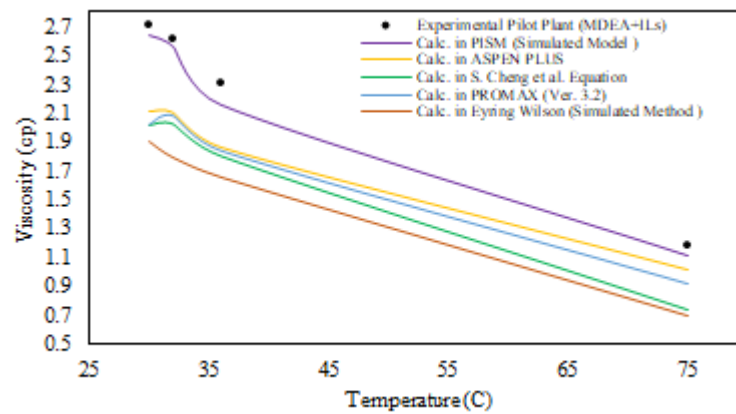


Figure-4: Viscosity Values vs. various Temperatures in the Absorber Section
(Solvent Concentration: MDEA=40 wt.% & IL=37.2 wt.% at $T_{\text{Solvent}} = 40^{\circ}\text{C}$)

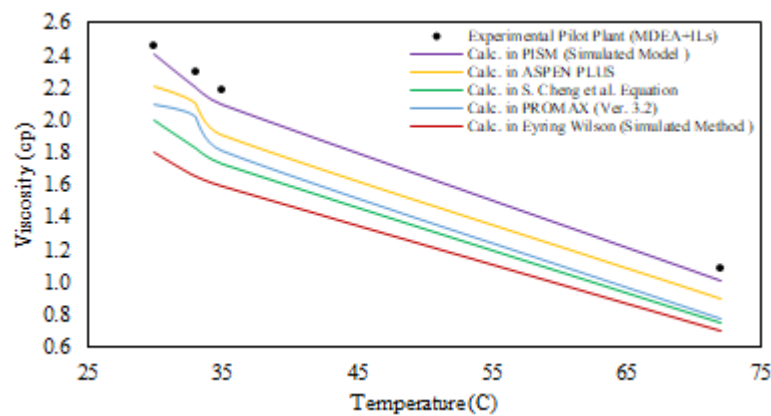


Figure-5: Viscosity Values vs. various Temperatures in the Absorber Section
(Solvent Concentration: MDEA=45 wt.% & IL=39.3 wt.% at $T_{\text{Solvent}} = 35^{\circ}\text{C}$)

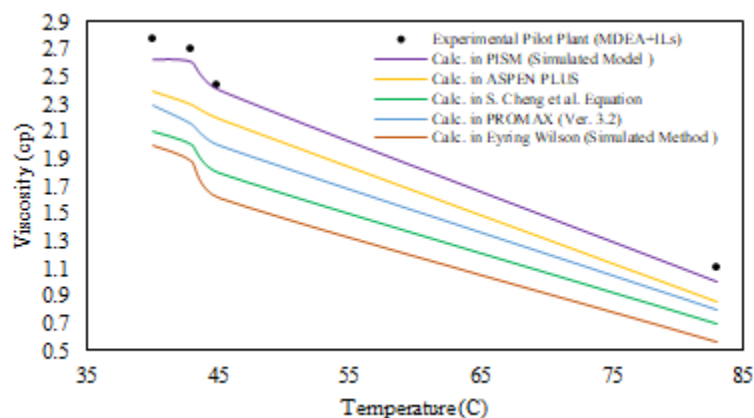


Figure-6: Viscosity Values vs. various Temperatures in the Absorber Section
(Solvent Concentration: MDEA=45 wt.% & IL=39.3 wt.% at $T_{\text{Solvent}} = 45^{\circ}\text{C}$)

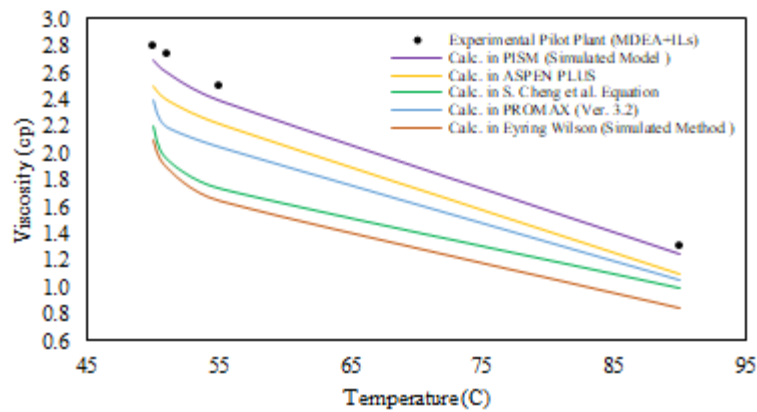


Figure-7: Viscosity Values vs. various Temperatures in the Absorber Section
(Solvent Concentration: MDEA=45 wt.% & IL=39.3 wt.% at $T_{\text{Solvent}} = 55^{\circ}\text{C}$)

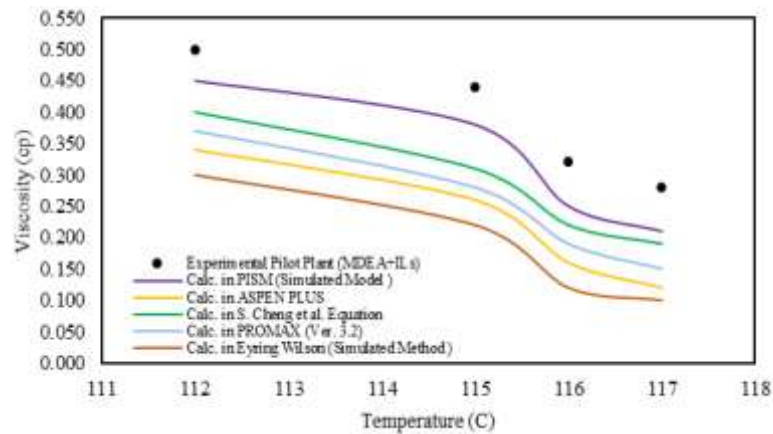


Figure-8: Viscosity Values vs. various Temperatures in the Desorber Section
(Solvent Concentration: MDEA=40 wt.% & IL=37.2 wt.% at $T_{\text{reboiler}} = 117^{\circ}\text{C}$)

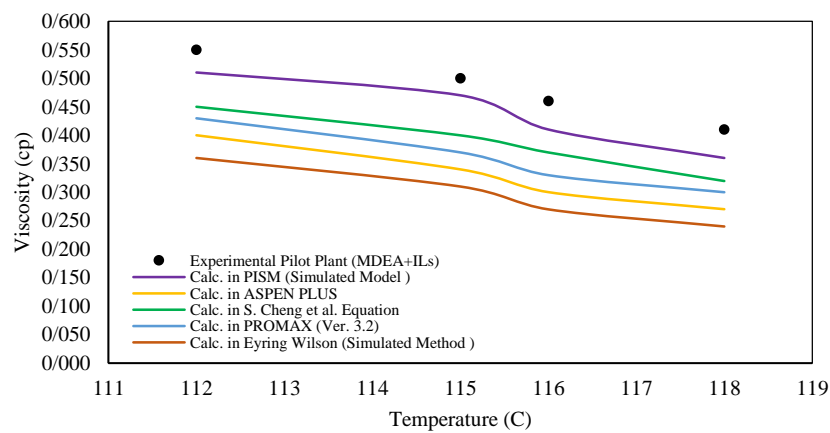


Figure-9: Viscosity Values vs. various Temperatures in the Desorber Section
(Solvent Concentration: MDEA=45 wt.% & IL=39.3 wt.% at $T_{\text{reboiler}} = 118^{\circ}\text{C}$)

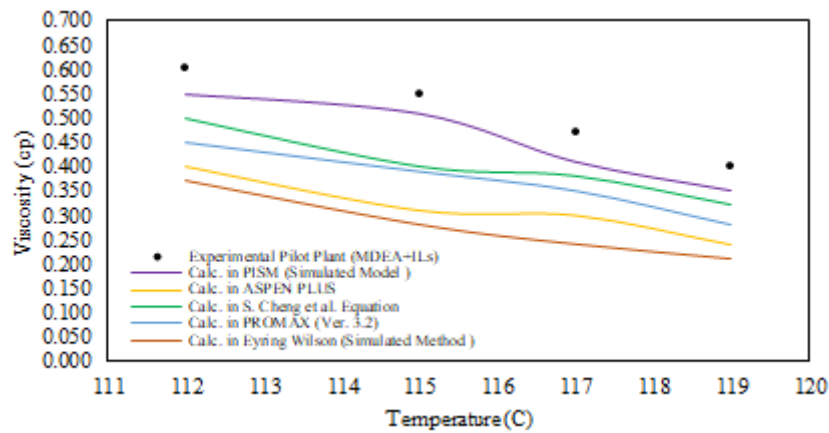


Figure-10: Viscosity Values vs. various Temperatures in the Desorber Section
(Solvent Concentration: MDEA=40 wt.% & IL=37.2 wt.% at $T_{reboiler}= 118\text{ }^{\circ}\text{C}$)

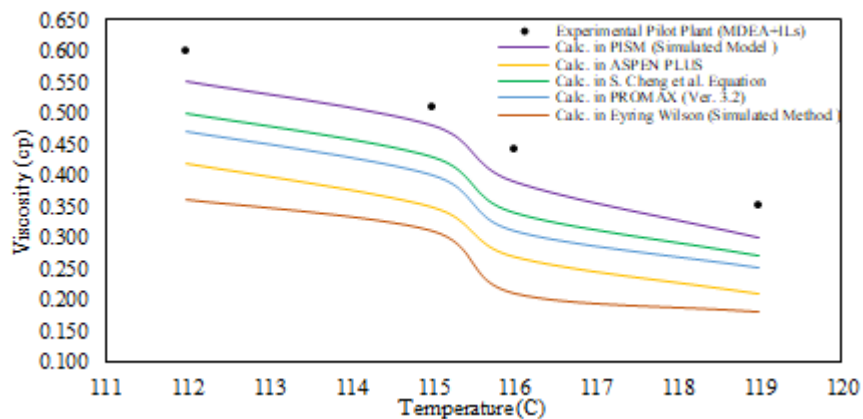


Figure-11: Viscosity Values vs. various Temperatures in the Desorber Section
(Solvent Concentration: MDEA=40 wt.% & IL=37.2 wt.% at $T_{reboiler}= 119\text{ }^{\circ}\text{C}$)

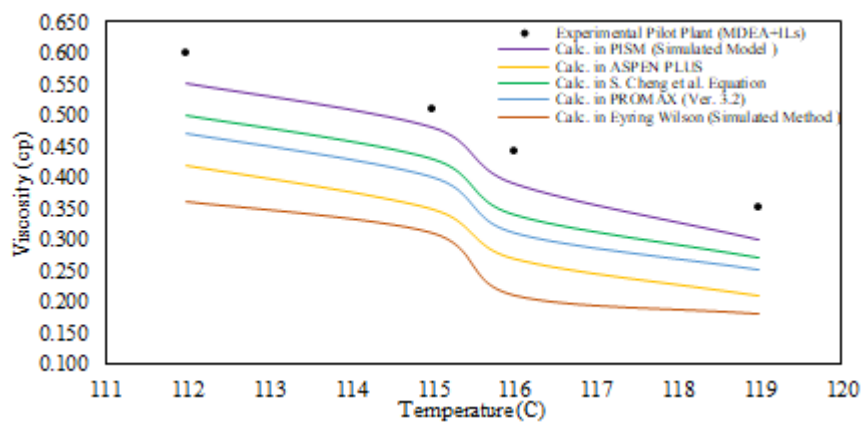


Figure-12: Viscosity Values vs. various Temperatures in the Desorber Section
(Solvent Concentration: MDEA=45 wt.% & IL=39.3 wt.% at $T_{reboiler}= 119\text{ }^{\circ}\text{C}$)

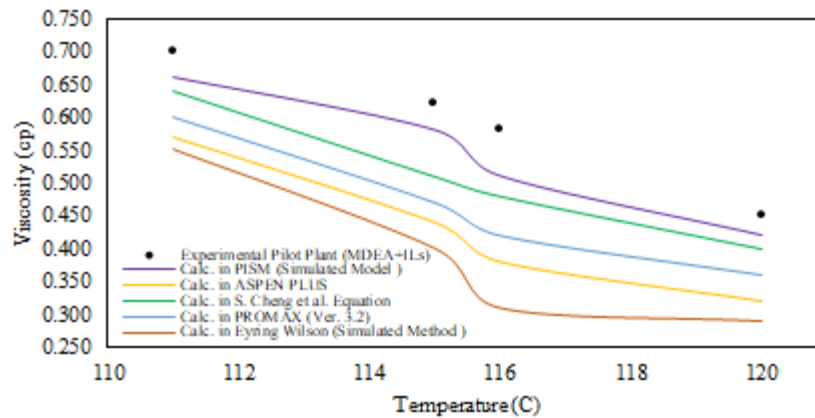


Figure-13: Viscosity Values vs. various Temperatures in the Desorber Section
(Solvent Concentration: MDEA=45 wt.% & IL=39.3 wt.% at $T_{reboiler}=120\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Energy consumption rate in regeneration section (including solvent circulating pump, condenser, and reboiler) are compared for the experimental pilot plant, simulation study with ASPEN PLUS default, Promax with eNRTL model, the simulated model with Eyring-Wilson method, Cheng & Meisen equation and the PISM simulated model (based on Eyring method) in Table 3.

Table-3: Duty consumption in regeneration section for high CO₂ feed gas in different scenarios

Energy Consumption Rate - High CO ₂ Feed Gas (> 99 wt.%)						
Equipment	Experimental Pilot Plant (MDEA+IL)		Eyring - Wilson Model		New PISM-Eyring Model	
	MDEA:40 wt.% +IL:37.2 wt.%	MDEA:45 wt.% +IL:39.3 wt.%	MDEA:40 wt.% +IL:37.2 wt.%	MDEA:45 wt.% +IL:39.3 wt.%	MDEA:40 wt.% +IL:37.2 wt.%	MDEA:45 wt.% +IL:39.3 wt.%
MDEA Pump Duty (kJ/hr)	102	110	98	104	105	112
Condenser Duty (kJ/hr)	572110	575872	618736	622805	600715	604665
Reboiler Duty (kJ/hr)	794761	798721	859534	863816	834499	838657
Total Duty (kJ/hr)	1366973	1374703	1478368	1486725	1435319	1443434
Equipment	PROMAX Software (Ver. 3.2)		Aspen Plus Software (Ver.9)		Cheng et al. Model	
	MDEA:40 wt.% +IL:37.2 wt.%	MDEA:45 wt.% +IL:39.3 wt.%	MDEA:40 wt.% +IL:37.2 wt.%	MDEA:45 wt.% +IL:39.3 wt.%	MDEA:40 wt.% +IL:37.2 wt.%	MDEA:45 wt.% +IL:39.3 wt.%
MDEA Pump Duty (kJ/hr)	122	122	125	125	91	94.5
Condenser Duty (kJ/hr)	655860	660173	662418	666774	675666	673441
Reboiler Duty (kJ/hr)	911106	915644	920217	924800	929419	934048
Total Duty (kJ/hr)	1567088	1575939	1582760	1591699	1605176	1607583

The new PISM-Eyring is a suitable model for the determination of viscosity has a significant role in energy consumption in the CO₂ capturing pilot plant. An average absolute deviation of about 0.71% for solvent (MDEA=40 wt.% & IL=37.2 wt.%) and within 0.68% for solvent (MDEA=45 wt.% & IL=39.3 wt.%) at high CO₂ feed.

REFERENCES

- [1]. Martinez, Maria Teresa Mota, CO₂ capture from natural gas using ionic liquids: a thermodynamic study, Eindhoven University of Technology, 2015.
- [2]. Yang-Chun He, Xue-Jiao Xu, Li-Jun Yang, Bing Ding, "Viscosity Modeling for Ionic Liquid Solutions by Eyring–Wilson Equation," *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* 2012, vol. 18 (3), pp. 441–447.
- [3]. Luo, X., "Improving Prediction Accuracy of a Rate-Based Model of an MEA-Based Carbon Capture Process for Large Scale Commercial Deployment Engineering", 2017, pp. 232-243.
- [4]. Weihong, C., "Statistical Thermodynamic Model for Viscosity of Pure Liquids and Liquid Mixtures," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1992, pp. 2603-2619.
- [5]. Kalatjari HR., Haghtalab, A, Jafari Nasr, MR., Heydarinasab, A., "Experimental, Simulation and Thermodynamic Modeling of an Acid Gas Removal Pilot Plant for CO₂ Capturing by Mono-Ethanol Amine Solution," *Journal of Natural Gas Engineering and Science*, 2019, vol. 72, no. 103001.
- [6]. Cheng, S. and Meisen, A., "Predict Amine Solution Properties Accurately," *Hydrocarbon Processing*, February 1996, pp. 81-84.
- [7]. Hung, J., Tsaih, J.S., and Tang H.H., "A New Method for Calculating Viscosity and Solubility of Lubricant- Refrigerant Mixtures," in *International Refrigeration and Air Conditioning Conference*, Purdue, 2014.
- [8]. Scatchard, G., Wilson, G.M. and Frank G.S., "Vapor-Liquid Equilibrium. X. An Apparatus for Static Equilibrium Measurements," *Journal of the American Chemical Society*, 1964, vol. 86, pp. 2, 125–127.
- [9]. GuangZe,H. , ZengKe,F. & MingDong,C., "Modified Eyring viscosity equation and calculation of activation energy based on the liquid quasi-lattice model," *SCIENCE CHINA (Physics, Mechanics & Astronomy)*, 2010, No.10, Vol.53, pp. 1853–1860.
- [10]. McAllister, RA., "The Viscosity of Liquid Mixtures," *AIChE J.*, 1960, vol. 6, pp. 427-430.
- [11]. Hanan El-Sayed Moussa, "PhD Thesis: Viscosities and Densities of Some Multi-Component Regular Liquid Solutions at Different Temperature Levels," University of Windsor, Ontario, Canada, 2009.
- [12]. Lein, S.A.K., "An Improved Extended Corresponding States Method for Estimation of Viscosity of Pure Refrigerants and Mixtures," *International Journal of Refrigeration*, 1997, pp. 635-653.
- [13]. Weirong, J.I., Lempe, D.A., "Calculation of Viscosities of Liquid Mixtures Using Eyring's Theory in Combination with Cubic Equations of State," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2006, pp. 770-779.
- [14]. Tobiesen, A., "Experimental Validation of a Rigorous Absorber Model for CO₂ Post Combustion Capture," *ALCHE Journal*, 2007, No.4, Vol. 53, pp. 846~865.
- [15]. Kalatjari HR., Jafari Nasr, MR., Haghtalab, A, Heydarinasab, A., "Improving the accuracy of the Eyring equation by pseudo-ideal solution model to predict the viscosity of the mono-ethanol amine-[Bmim] PF₆ ionic liquid blends in a CO₂ capturing pilot plant", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, (Accepted, 9 Sep. 2020).

Direct Compatibilization of PS/EPDM/PA6 Ternary Polymer Blends Through EPDM-G-GMA: Effect of Comonomer Content on the Morphology and Properties

Marzieh Alidadi-Shamsabadi¹, Shirin Shokoohi^{2*}

1. Polymer Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

2. Chemical, Polymeric and Petrochemical Technology Development Research Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: shokoohish@ripi.ir

ABSTRACT:

In this study, Ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) and Polyamide6 (PA6) were used to improve the toughness while maintaining tensile modulus of Polystyrene (PS) as a general purpose polymer widely used in several industrial applications. The effect of the direct injection of GMA (glycidyl methacrylate) as a functionalizing monomer on the morphology and properties PS/EPDM/PA6 blends was investigated. PS/EPDM/PA6 ternary blends containing GMA monomer and DCP (dicumylperoxide) initiator were prepared by a batch internal mixer at 120 rpm and 220 °C. ATR-FTIR (Attenuated total reflection- Fourier transform infrared) results confirmed the grafting reaction of GMA functionalizing monomer on the polymer backbone and the epoxy-amine compatibilizing reaction. SEM micrographs of all studied ternary blends showed to change the type of morphology from separated dispersed to partial core-shell morphology. The finest morphology was achieved at 10 wt.% EPDM-g-GMA (T10-C). The results of tensile test showed a valley shape for tensile modulus (min at T10-C 1835±25 MPa and a hill shape for yielding stress (max at T10-C 27.2±0.6 MPa). This behavior can be attributed to an increasing interfacial adhesion in low content of compatibilizer (up to 10 wt.%) and appearing a coarse morphology in high content of compatibilizer (up to 15 wt.%) because of coalescence phenomenon in the rubber phase. An impact test showed a hill shape (max T10-C 32.7±0.7 J/m). A sudden fall of impact strength in high content of compatibilizer (T15-C) can be due to stress concentration on the large dispersed particles. Finally, it can be claimed that the ternary blend containing 10 wt.% (T10-C) appeared the most balanced mechanical properties and the finest morphology.

Keywords: Polymers, Ternary Blends, Direct compatibilizing, glycidyl methacrylate, Toughness.

1. INTRODUCTION

Ternary polymer blends can exhibit separated dispersed, partial core-shell and core-shell morphologies [1, 2]. It is well known that the microstructure of polymer blends determine the mechanical properties [3]. So in this study, PS/EPDM/PA6 was compatibilized by direct injection GMA monomer and DCP initiator during melt blending. Then the main reactions and morphology was evaluated by studying ATR-FTIR spectrums and SEM images. Finally, the relationship between morphology and mechanical properties by performing tensile and impact tests.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materials

Materials used in this research were (1) GPPS, Solarene® G-144; (2) EPDM, Kep270; (3) PA6, Ultramid® B3S; (4) GMA supplied by Aldrich Chemical Co. and (5) DCP supplied by Merck Millipore; and (6) formic acid and n-Heptane supplied by Merck Millipore.

2.2 Blend preparation

All ternary blend samples were prepared at 220°C in an internal batch-mixer (Brabender GmbH, Germany) with a rotor speed of 120 rpm. Before mixing, GMA and DCP initiator were directly added to EPDM in a closed container for 20 min. Then all components were blended together simultaneously using the internal mixer for 10 min [3]. All prepared samples were listed in Table 1. It's worth noting that before blending, all components were dried in oven at 80°C for 24h. The used compatibilizing formulation (GMA=3phr, DCP=0.15phr) is derived from the previous paper [4], as the most suitable formulation .

Table 1. Ternary blends components.

Sample code	PS(wt.%)	EPDM(wt.%)	EPDM-g-GMA(wt.%)			PA6(wt.%)
			EPDM(wt.%)	*GMA(phr)	*DCP(phr)	
T0	70	15	0	3	0.15	15
T5-C	70	10	5	3	0.15	15
T7.5-C	70	7.5	7.5	3	0.15	15
T10-C	70	5	10	3	0.15	15
T15-C	70	0	15	3	0.15	15

2.3 Characterization

Samples T5-C, T7.5-C, and T15-C were selectively characterized with ATR-FTIR spectroscope (Bruker Vertex 70, United states). Moreover, each sample was also analyzed after keeping immersed in formic acid for one week to remove un-reacted PA6. ATR-FTIR analysis was used to confirm the compatibilizing reaction during melt blending.

A Philips (XL30, Netherlands) scanning electron microscope was used to observe the phase morphology of ternary blends. Fracture surface of impact tests was etched by n-Heptane to remove EPDM phase for 24h. Etched surfaces were then coated with a thin layer of gold by BAL-TEC SCD 005 sputter coater.

Standard specimens for tensile and impact strength tests were machined from sheets compression-molded at 240°C. Tensile tests measuring stress-strain variations under load were executed by Galdabini testing machine (Italy) with crosshead speed of 1 mm/min at room temperature according to ASTM D638. Un-notched Izod impact tests were performed using Ueshima impact tester machine (Japan) according to ASTM D4812.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 ATR-FTIR Analysis

Figure 1 shows ATR-FTIR spectrums for selected ternary blends.

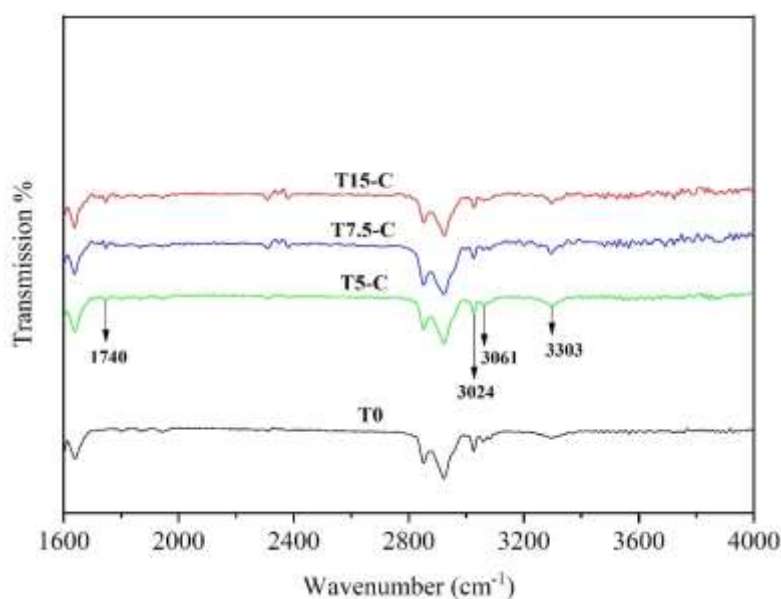


Fig. 1. ATR-FTIR spectra of selected prepared ternary blends

The peak appeared at 1740 cm⁻¹ for selected samples confirms the formation of C=O carbonyl groups upon the grafting reaction of GMA on the polymer chains (especially EPDM backbone) [5]. As shown in Figure 1, primary and secondary amine groups of PA6 would reveal twin and single peaks at 3000–3100 cm⁻¹ and 3303 cm⁻¹, respectively [6]. Unexpectedly, these peaks are not thoroughly disappeared for formic acid etched samples. It is evident that these reacted PA6 chains are not soluble in the etching liquid and part of PA6 has reacted with rubbery phase by compatibilizing reaction. Overall, all ATR-FTIR results are in accordance with the occurrence of the expected grafting/copolymerization reactions.

3.2 Morphological study

Figure 2 shows SEM micrographs of etched fracture surface of all ternary blends prepared according to Table 1.

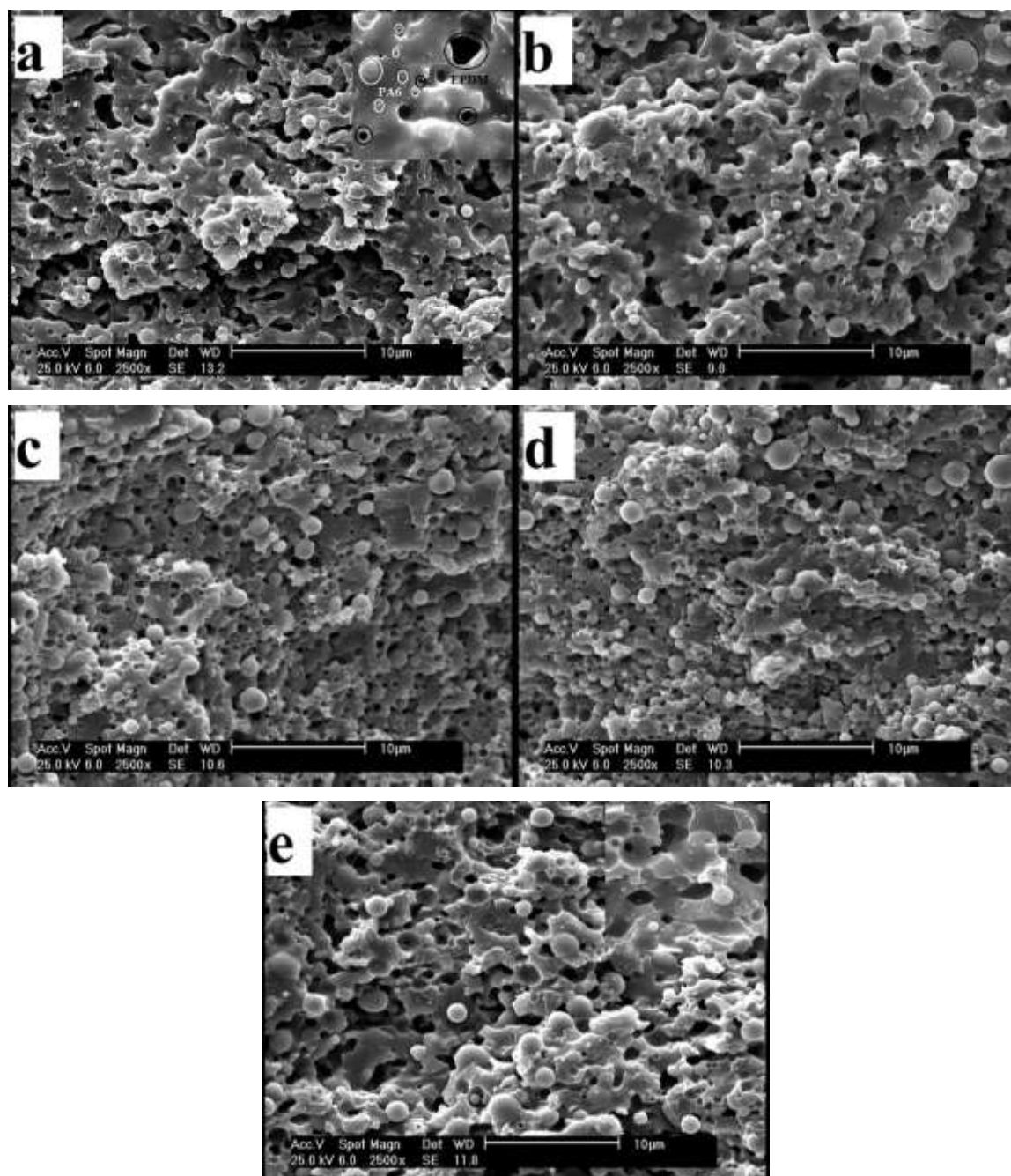


Fig. 2. SEM micrographs of etched fracture surface of all ternary blends: (a) T0, (b) T5-C, (c) T7.5-C, (d) T10-C and (e) T15-C

The comparison between Figure 2(a) and (d) shows an obvious morphological change from separated dispersion to separated dispersed of rubbery droplets participant with partial core-shell morphology. Finally, it is clear in Figure 2(e) that the integration of partial core-shells and rubbery particles led to a

partial large core-shell and separated dispersed large rubbery droplets morphology in T15-C [7, 8]. So it can be claimed that adding compatibilizer has led to change in the size and the type of morphology. The finest morphology can be seen for T10-C.

3.3 Mechanical study

Figure 3(a) and (b) display changes in tensile and impact properties, respectively. In Figure 3(a), a valley shape and a hill shape variations are clear for tensile modulus and yield stress, respectively, that it can be attributed to an increasing interfacial adhesion in low content of compatibilizer and appearing a coarse morphology in high content of compatibilizer because of coalescence phenomenon in the rubber phase [7-9].

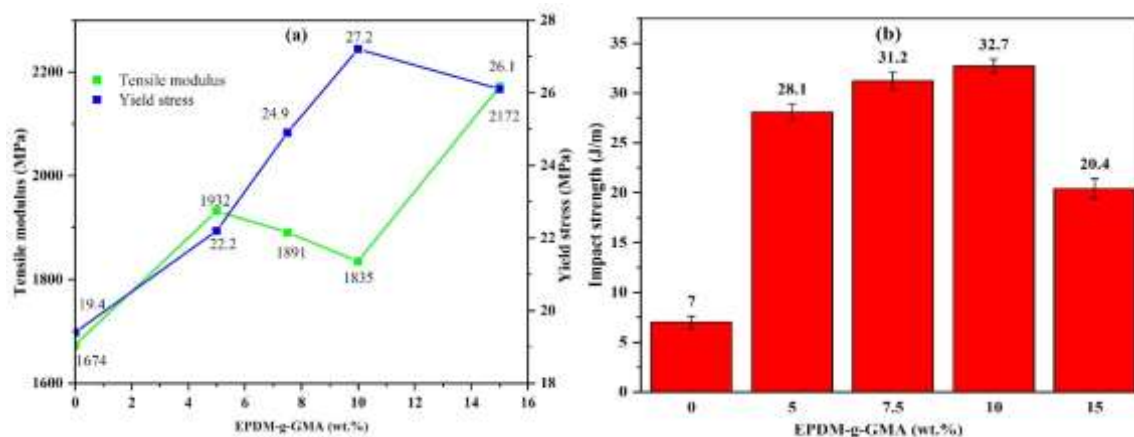


Fig. 3. Mechanical properties of all prepared ternary blends: (a) tensile properties and (b) impact strength

A hill shape can be seen in Figure 3(b) for impact strength with increasing compatibilizer content. A sudden decrease for impact strength in high compatibilizer content is due to stress concentration on the large particles [9]. It can be claimed that the highest yield stress (27.2 MPa) and impact strength (32.7 J/m) can be achieved in 10 wt.% compatibilizer (T10-C), but at the same time tensile modulus reveals its lowest value (1835 MPa) compare to the other compatibilized samples. These results support the finest morphology for T10-C seen at the previous section (Morphological study) very well.

4. CONCLUSIONS

In this study, the effect of EPDM-g-GMA content (direct injection of GMA and DCP) as a compatibilizer on the morphology and mechanical properties of PS/EPDM/PA6 ternary blend was investigated. Finally, the following results were achieved:

- ATR-FTIR results conformed grafting/compatibilizing reactions during melt blending.
- SEM micrographs emphasized changing the size and type of blends microstructure with adding compatibilizer up to 15 wt.%.

- The finest morphology revealed for T10-C.
- Tensile modulus will be minimized and yield stress and impact stress will be maximized for T10-C.
- Compatibilized ternary blend contain 10 wt.% compatibilizer (T10-C) revealed the most moderate mechanical properties.

REFERENCES

- [1]. Jazani, O.M., et al. (2016). Structure–property relationships in ternary polymer blends with core–shell inclusions: revisiting the critical role of the viscosity ratio. *Journal of Polymer Research*, vol. 23, no. 11, p. 231.
- [2]. Shokoohi, S. and G. Naderi (2016). Development and Experimental Validation of Morphology Predictive Model for Compatibilized Ternary Polymer Blends I. Effect of Interfacial Tension. *JOM*, vol. 68, no. 1, p. 37-48.
- [3]. Alidadi-Shamsabadi, M., A. Arefazar, and S. Shokoohi (2020). Response Surface Analysis of PS/EPDM/PA6 Ternary Blends: Effect of Mixing Sequence, Composition, and Viscosity Ratio on the Mechanical Properties. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, vol. 26, no. 3, p. 282-290.
- [4]. Alidadi-Shamsabadi, M., A. Arefazar, and S. Shokoohi (2020). IMPROVEMENTS IN THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GLYCIDYL METHACRYLATE–GRAFTED EPDM THROUGH MELT FREE-RADICAL PROCESS. *Rubber chemistry and technology*, vol. 93, no. 1, p. 222-234.
- [5]. Al-Malaika, S. and W. Kong (2005). Reactive processing of polymers: Functionalisation of ethylene–propylene diene terpolymer (EPDM) in the presence and absence of a co-agent and effect of functionalised EPDM on compatibilisation of poly(ethylene terephthalate)/EPDM blends. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 90, no. 2, p. 197-210.
- [6]. Alidadi-Shamsabadi, M. and S. Shokoohi (2020). An investigation on melt free-radical grafting of GMA onto EPDM backbone: Effect of EPDM-g-GMA on the morphology and mechanical properties of PS/EPDM/PA6 ternary blends. *Polyolefins Journal*, no.
- [7]. Jazani, O.M., et al. (2011). A study on the effects of SEBS-g-MAH on the phase morphology and mechanical properties of polypropylene/polycarbonate/SEBS ternary polymer blends. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 121, no. 5, p. 2680-2687.
- [8]. Jazani, O.M., et al. (2013). The Influence of NBR-g-GMA compatibilizer on the morphology and mechanical properties of poly (ethylene terephthalate)/polycarbonate/NBR ternary blends. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 52, no. 13, p. 1295-1302.
- [9]. Jazani, O.M., et al. (2013). SEBS-g-MAH as a reactive compatibilizer precursor for PP/PTT/SEBS ternary blends: Morphology and mechanical properties. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 52, no. 2, p. 206-212.

A Comprehensive Review on Advantages and Issues of Nanotechnology in the Oxidative Desulfurization Method for the Production of Ultra-Clean Fuels

Zahra Mobasheri ¹, Hossein Zohdi-Fasaei ^{1*}

1. Department of chemical engineering, Faculty of engineering, University of Sistan and Baluchestan, P.O. Box 98164-161, Zahedan, Iran

Corresponding author Email address: zohdi@eng.usb.ac.ir

ABSTRACT:

Today, producing clean fuel oil is one of the major challenges in the world. One of the factors that causes environmental pollution is the sulfur compounds in crude oil. In today's world, there are strict rules for reducing the amount of sulfur in fuel. There are several ways to remove sulfur compounds from fuels, such as hydrodesulfurization (HDS), extractive distillation, biodesulfurization, adsorption desulfurization, and oxidative desulfurization (ODS). Some refractory sulfur compounds that are not removed from the fuel oil by the HDS can be easily removed by oxidation method. Nowadays, the ODS method is known as a complement to the HDS method. In the oxidation method, sulfur compounds are converted to the corresponding sulfonates by catalysts and oxidants and then separated from the feed by polar solutions or adsorbents. Various researches have been done on the Catalysts and oxidants of the ODS method. In this study, a comprehensive review has been carried out on the application of nanotechnology in the oxidative desulfurization method. Based on previous researches and available articles, nanocatalysts used in the oxidation process can be classified into five groups; polyoxometalates, transition metal oxide, carbon materials, ionic liquids and metal-organic frameworks (MOF). Also, different nanocatalysts and oxidants and optimal conditions to achieve the highest conversion percentage for the removal of sulfur compounds were investigated.

Keywords: nanocatalyst, oxidative desulfurization, fuel oil

1. INTRODUCTION

The presence of sulfur in petroleum feeds has adverse environmental effects. Sulfur compounds in crude oil include thiophenes (T), benzothiophenes (BT), and dibenzothiophenes (DBT) and mercaptans which produce sulfur oxide (SO_x), these are the main causes of environmental pollution (Figure 1) [1]. In recent years, desulfurization of crude oil has received much attention and refineries are required by world law to reduce sulfur to less than 10ppm [2]. Also, the amount of sulfur allowed for fuel cells should be less than 0.1ppm [3]. Many different methods, such as hydrodesulfurization (HDS), biodesulfurization (BDS), adsorption desulfurization (ADS) and oxidative desulfurization (ODS), have been used to desulfurize fuel oil [1]. The hydrodesulfurization reaction takes place in the presence of metallic catalysts (Ni, Mo and Co) and hydrogen gas at high temperatures (up to 400°C) and pressures (up to 100atm) [4-5]. Hydrodesulfurization (HDS) is very efficient in removing T, BT, DBT, but some sulfur compounds in heavy oil cuts require higher operating conditions (High temperature and pressure) and that means more operating costs [6-7]. It is very difficult and expensive to achieve ultra-clean fuel using hydrodesulfurization method for environmental reasons [4].

Oxidative desulfurization (ODS) method has attracted a lot of attention compared to HDS method due to the mild reaction conditions (low temperature and pressure) and no need to use hydrogen [8-9]. Oxidation desulfurization has two main steps. At first, sulfur compounds are oxidized to other compounds such as sulfone. This conversion occurs in the presence of oxidants. In the second stage, oxidized compounds will be removed from the reaction mixture by the extraction methods [1]. In recent years, different catalysts have been used for oxidative desulfurization. One of the cases that has been widely used in the production of catalysts is the use of nanotechnology. In this paper reviewed the works about the applications of nanotechnology in the oxidative desulfurization method.

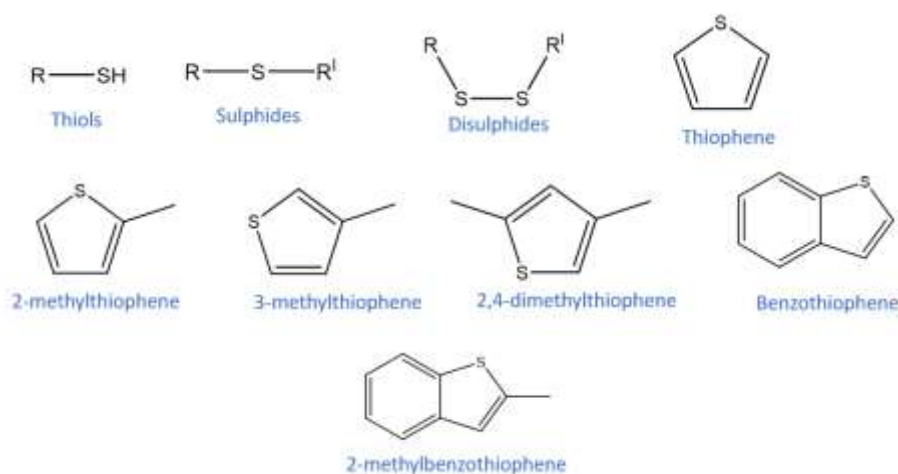


Fig. 1. Sulfur compounds in crude oil [1]

2. Nanotechnology in Catalytic Oxidation desulfurization process

2.1. Polyoxometalate catalytic oxidation system

Polyoxometalates are one of the subdivisions of transitional metal ions and polyoxoanions. They are robust catalysts due to the presence of multifunctional active sites in their structure like protons, oxygen atoms, and metals. Polyoxometalates have been considered in the desulfurization process as efficient catalysts in the presence H_2O_2 oxidant [10].

Rezvani et al. applied polyoxometalate@ceramic@polyaniline nanocatalyst for oxidative desulfurization of simulated fuels and gasoline containing sulfur refractory compounds (such as Th, BT, and DBT) in a mixture of hydrogen peroxide/acetic acid as an oxidizing agent and acetonitrile was used as an extraction solvent. The sulfur content was finally reduced to 97% at optimal condition; reaction temperature of 35 °C and reaction time 1 h. [11].

Nogueira et al. examined silica nano-sized sphere catalysts $[PW_{11}Zn(H_2O)O_{39}]^{5-}$, for oxidative desulfurization of olefins. The nanocomposite proved to be a very powerful and versatile heterogeneous catalyst for the oxidation of various olefins and also for the oxidative desulfurization of a model oil, in the presence of H_2O_2 as the oxidant and MeCN as the solvent. After 1 h, in temperature of 50°C and three consecutive ODS cycles desulfurization of DBT reached 100%. Also, desulfurization of 4, 6-DMDBT after three consecutive ODS cycles, 2h and temperature of 50°C reached 100% efficiency [12].

Ahmed et al. studied oxidative desulfurization (ODS) of light naphtha feedstock in a batch reactor using new homemade nano-catalyst, zinc oxide supported on zeolite nanoparticles, and used air as oxidant. The experimental results show that at 54.4 °C for 163.6 minutes and an initial concentration of 335.3 ppm and in the presence of nanocatalysts (ZnO/zeolite nanoparticles) the conversion was more than 99%. [5].

Liu et al. studied the removal of sulfur compounds from crude oil using the oxidative desulfurization method, with magnetically recoverable catalysts $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}/nano\ Fe_3O_4/SiO_2$ and $H_3PW_{12}O_{40}/nano-Fe_3O_4/SiO_2$. The results of catalyst characterization showed that the produced catalyst has a magnetic property, which makes it easily extracted under a magnetic field. Under the experiment conditions (temperature 60 °C and 180min), the sulfur removal rates by using $H_3PW_{12}O_{40}/nano-Fe_3O_4/SiO_2$ and $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}/nano-Fe_3O_4/SiO_2$ reached 99.4% and 91.4% respectively in the model oil. This catalyst had a good catalytic effect for model oil and was also recyclable, but its effect on real oil is not yet acceptable [13].

Mohammadi Meman et al. investigated the deep oxidative desulfurization of sour petroleum fractions with H_2O_2 as oxidant and MnO_x /FMWNT heterogeneous nano-catalyst. The sulfur removal efficiency reached 99.85% at temperature of 25 °C and time 30 min and atmospheric pressure [4].

Chen et al. used the HPW- NH_2 -HHSS catalyst as an effective catalyst for Oxidative-adsorptive desulfurization of fuels. They investigated the effect of reaction parameters such as reaction temperature, reaction time, initial DBT concentration, catalyst dose and O/S molar ratio on sulfur removal of the OADS reaction efficiency. Under optimal conditions; temperature of 60 °C, sulfur concentration 300 mg/l, O/S molar ratio 2.5 and time of 30 minutes, DBT removal reached 99.36%. at the end They considered the polarity and size of the catalyst holes to be the main factors influencing the reaction efficiency [14].

Ghahramaninezhad et al. used a polyoxometalate ($\{Mo_{132}\}$ nanoballs supported over the Zeolitic imidazolate framework-8) and tert-butyl hydroperoxide (TBHP) as oxidant to desulfurize the model fuel. The reaction was performed in a batch reactor system. Under the optimal conditions; temperature of 80 °C, time of 8 h, catalyst dosage 150 mg, O/S molar ratio 1 and initial sulfur concentration 500ppm reached 95% conversion [15]. Saha et al. Used nano silver supported on titanium dioxide (Ag/TiO_2) as catalyst and Tertiary-butyl hydroperoxide as oxidant to remove thiophene from the model oil. They examined the effect of various parameters such as catalyst weight, O/Smolar ratio, silver charge on the catalyst and reaction temperature. Finally, the conversion rate of 63 was the highest reported in 90 minutes and 10 wt% Ag/TiO_2 catalyst [16].

Jarullah et al. used the new nano-catalyst $CuO+NiO$ supported on HY zeolite and air as an oxidizer to oxidative desulfurize the light gas oil. Under optimal conditions; the temperature of 413 K and the time of 90min using the (20% $CuO+10\%NiO$) catalyst reached a conversion rate of 92.15 to remove sulfur [17].

Xiao et al. Used a flower-like $WO_3 \cdot H_2O$ catalyst and H_2O_2 as an oxidant to remove dibenzothiophene in the sample oil. Under optimal conditions, the temperature of 70 °C, Sulfur compounds was reduced from 4000 to 220 $\mu g/g$ in 60 minutes [18].

He et al. used $PtCu/BNNS$ as a catalyst and O_2 as an oxidizer to oxidative desulfurization of fuel oil. They examined the effect of the reaction parameters and in the optimal reaction conditions; the temperature of 110°C and the time of 7h, the amount of sulfur reached 7.9ppm, and the conversion was 92.1% [19]. Table 1 compares some of the Polyoxymetalate nanocatalysts in ODS process.

Table 1. Polyoxometalate nanocatalysts in ODS process

catalyst	Source of sulfur	Oxidizing agent	Reaction condition	Sulfur removal efficiency%	Ref.
Polyoxometalate@ Ceramic@ Polyaniline	real gasoline	hydrogen peroxide/ acetic acid	T = 35 °C, t = 60 min	97	[11]
[PW11Zn (H₂O)₃₉]⁵⁻	DBT	H ₂ O ₂	T = 50 °C, t = 60min	100	[12]
ZnO /Zeolite nanoparticle	light naphtha feedstock	air	T = 54.4 °C, t = 163.6min	99	[5]
Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀/ NanoFe₃O₄/SiO₂	Model oil	H ₂ O ₂	T = 60 °C, t = 180 min	99.4	[13]
MnO_x/FMWNT	sour petroleum	H ₂ O ₂	T = 25 °C, t = 30 min	99.85	[4]
HPW-NH₂-HHSS	DBT	H ₂ O ₂	T = 60 °C, t = 30 min	99.36	[14]
ZIF-8@{Mo₁₃₂}	DBT	TBHP	T = 80 °C, t = 8 h	95	[15]
Ag/TiO₂	Th	Tertiary-butyl hydroperoxide	T = Not specified, t = 90 min	63	[16]
CuO+NiO supported on HY zeolite	light gas oil	air	T =140 °C, t = 90 min	92.15	[17]
WO₃·H₂O	DBT	H ₂ O ₂	T =70 °C, t = 60 min		[18]
PtCu/BNNS	real diesel fuel	O ₂	T =110 °C, t = 7 h	92.1	[19]

2.2. Carbon nano materials

Recently, the use of carbon nanotubes in desulfurization has been considered due to its special structural properties. Wang et al. examined the performance of carbon nanotubes supported Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ as an effective catalyst for the oxidative desulfurization of diesel. According to laboratory studies, it was concluded that the catalyst has a high efficiency for oxidizing DBT. The efficiency obtained is equal to 100% under optimal conditions; temperature of 60 °C, catalyst dosage 1.0 wt. % and 30min [20]. Zhang et al. studied the effect of carbon nanotubes as a new catalyst and molecular oxygen as oxidant in the oxidation desulfurization of model oil. Experimental results showed that when CNT-SZ was used as catalysts, the sulfur removal efficiency reached 100% at 150 °C within 40min [21].

There are also studies showing that carbon nanotubes have been used as a support. Wang et al. used tungsten trioxide catalyst immobilized on CNT to remove dibenzothiophene by oxidative desulfurization method. H₂O₂ was used as an oxidant. CNT was dispersed and the catalyst was charged on it in the presence of ionic liquid [C₁₆ mim] Cl. They also examined the effect of different forms of WO₃ catalysts based on the same CNT. Finally, it was concluded that the use of tungsten trioxide catalyst in the form of tetrahedral was most effective and in the optimal reaction conditions, the conversion percentage of DBT reached 90.73 % [22].

Gao et al. synthesized and compared two types of carbon nanotube-based polyoxometalate catalysts (POM@CNTs, CNTs@PDDA@Mo₁₆V₂) for oxidative desulfurization of model fuels. Finally, they

concluded that the CNTs@PDDA@Mo₁₆V₂ catalyst was more efficient in the presence of H₂O₂ oxidant and the conversion rate of dibenzothiophene reached 99.4% at 70 °C [23]. Table 2 shows the applications of carbon materials in ODS process.

Table 2. Carbon materials in ODS process

catalyst	Source of sulfur	Oxidizing agent	Reaction condition	Sulfur removal efficiency%	Ref.
C _{S2} .5H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀ /MWNT	DBT	H ₂ O ₂	T = 60 °C, t = 30 min	100	[20]
CNT-SZ	DBT	O ₂	T = 150 °C, t = 40 min	100	[21]
WO ₃ /CNT	DBT	H ₂ O ₂	T = 60 °C, t = 60 min	90.73	[22]
CNTs@PDDA@Mo ₁₆ V ₂	DBT	H ₂ O ₂	T = 70 °C, t = min	99.4	[23]

2.3. Ionic liquids

Today, the use of ionic liquids as catalysts in the desulfurization process has been studied and considered. Ionic liquids, also known as green solvents, have unique physical and chemical properties such as electrical conductivity and high partial vapor pressure, fluidity over a wide temperature range, and good solubility. However, some weaknesses, such as high prices, difficult separation of these compounds, and the retention of some ionic liquid in the fuel, have limited the use of ionic liquids. Of course, there are solutions to these problems. One of these solutions is the stabilization of ionic liquids on the basis of solid catalysts such as silica and gamma alumina. Also, Saberi et al. used the magnetic separation method using iron oxide nanoparticles to solve the separation problem [24,25,26].

Poursaberi et al. investigated the efficiency of iron oxide magnetic nanoparticles as catalysts for oxidative desulfurization of model and real oil. Ionic liquid was used to synthesize the catalyst and modify the surface of iron oxide nanoparticles. The conversion of sulfur aromatic compounds using this catalyst (Fe₃O₄/APTES/IL) in 15 minutes and 25 ° C reached 51.3% and after 5 repetitions reached 90.3%. Also, using this catalyst, oxidized compounds were removed magnetically[25].

Cruz et al. synthesized two types of titanium catalysts for the oxidative desulfurization of model oil and the removal of dibenzothiophene. One catalyst was synthesized using ionic liquid (Titanium hybrid mesoporous silica nanoparticles(ILBF_{4-x}%TiCp₂-MSN))and the other without ionic liquid(TiCp₂-MSN). The results showed that the catalyst synthesized with ionic liquid has a better efficiency for removing sulfur compounds and under optimal conditions: Temperature 60 °C and time 6h and in the presence of H₂O₂ as an oxidizer the conversion rate of DBT reached 99.1% [26].

Wang et al. Used ionic liquid to synthesize photocatalytic nano-titanium oxide(nano-TiO₂) catalysts. The results showed that this catalyst had a good ability to remove sulfur compounds in gasoline using the ODS method and using UV radiation for 10 hours reduced amount of sulfur in gasoline to 8 ppm

[27]. li et al. also used this catalyst without UV irradiation to remove DBT and 4,6-dimethyldibenzothiophene, and reached a conversion rate of 100% [28].

Xun et al. synthesized a Phosphomolybdate-based ionic liquid $[(C_8H_{17})_3NCH_3]_3PMo_{12}O_{40}$ catalyst based on magnetic mesoporous silica ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2@mSiO_2$) to produce a magnetic catalyst for oxidative desulfurization of DBT in model oil. Using this magnetic catalyst in the presence of air as an oxidant, debenzothiophene was completely removed in 5 hours at a temperature of 120 °C and reached a conversion rate of 100% [29]. Table 3 indicates the applications of Ionic liquids nanocatalysts in ODS process.

Table 3. Ionic liquids nanocatalysts in ODS process

catalyst	Source of sulfur	Oxidizing agent	Reaction condition	Sulfur removal efficiency%	Ref.
$Fe_3O_4/APTES/IL$	DBT		T = 25 °C, t = min	90.3	[25]
$ILBF_{4-x}\%TiCp_2\text{-MSN}$	DBT	H_2O_2	T = 60 °C, t = 6h	99.1	[26]
nano-TiO ₂	gasoline	O ₂	T = 25 °C, t = 10h	94.3	[27]
nano-TiO ₂	DBT	H_2O_2	T = 70 °C, t = 50s	100	[28]
$[(C_8H_{17})_3NCH_3]_3PMo_{12}O_{40}/\gamma\text{-MMS}$	DBT	air	T = 120 °C, t = 5h	100	[29]

2.4. Transition metal oxide

The choice of heterogeneous catalyst for oxidative desulfurization has been considered due to its easy separation and good catalytic properties. One of the types of heterogeneous catalysts used in the oxidative desulfurization process is transition metal oxides (MTO_s). Catalysts such as molybdenum, vanadium, tungsten, zinc, cobalt, etc. These catalysts are based on materials such as alumina, silica, titanium oxide, etc. for stabilization and usability. One of the best cases in which the bases can be used is to use them in the nanostructure mode, because in this structure the base has the best performance and the catalyst is spread on it better [30].

Yao et al. used molybdenum oxide nanoparticles based on graphene-analogous boron nitride to remove DBT from oil by oxidative desulfurization. Due to the effect of particle size control and the interaction of catalyst particles with the support on improving aerobic oxidative desulfurization, the catalyst and the base are used as nanostructures. Using this catalyst and molecular oxygen as an oxidant under optimal conditions, DBT was completely removed within 3 hours and the conversion reached 100% [31].

Chen et al. also used molybdenum oxide nanocatalysts for oxidative desulfurization of model oil. To stabilize the nanocatalysts, they fixed them on a mesoporous titanium phosphonates base. High specific surface area and high and uniform dispersion of molybdenum oxide on the base as well as more active

sites and the coupling property between the base and the active component are the reasons for using the base in the nanostructured state. Using this catalyst at a temperature of 40 °C and a time of 30 minutes, the removal of sulfur compounds reaches 100% [32].

Zou et al. used vanadium pentoxide nanoparticles (V_2O_5 NPs) for aerobic oxidation desulfurization. Using oxygen in the air as an oxidant and under optimal conditions: the temperature of 120 °C and the time of 4 hours conversion reached 99.7% [33].

Li et al. used pure nano- TiO_2 as catalyst for the oxidative desulfurization of simulated fuels directly without UV irradiation and with H_2O_2 as an oxidant. The results showed that the nanocatalyst had very good properties and high catalytic activity because the conversion rate was near to 100% after 50 seconds under optimal operating conditions; the molar ratios of H_2O_2 to sulfide as well as DBT to 4,6DMDBT were 10:1 and 15:1, respectively [34].

Bazyari et al. studied ultra-deep desulfurization of model fuel oil with titania-silica nanocomposite catalysts. The effects of various parameters such as metal loading, reaction temperature and calcination temperature were investigated. The experimental results showed that loading the metal at 50% at high acidity caused the conversion rate of 98% in 20 minutes [35].

Lu et al. applied CeO_2/TiO_2 nanotubes for photocatalytic oxidative desulfurization of model oil. It was found that nearly 90% of the sulfur compounds in the model oil were photo catalytically oxidized and removed by the catalyst CeO_2/TiO_2 nanotube arrays in 5 hours [36].

Rezvani et al. also used a titanium oxide supported catalyst ($(TBA)_4PW_{11}Fe@TiO_2@PVA$) for oxidative desulfurization of the fuel. Using this catalyst and $H_2O_2/HOAc$ as oxidant and benzothiophene (BT) 96%, dibenzothiophene (DBT) 99%, 4-MDBT 97% and 4,6-DMDBT 98% were removed. Under optimal reaction conditions: at 60 °C and 2 hours, 97% of the sulfur compounds were removed [37].

Zhao et al. used copper phthalocyanine molecular sieve catalyst supported on HZSM-5 zeolite ($Cu_2(PcTN)/W-HZSM-5$) to desulfurize fuel oil. They examined the effect of reaction temperature, reaction time, and catalyst load. Under optimal reaction conditions: temperature 60 °C, time of 3 hours and catalyst loading of 0.1 g, conversion percentages reached 93.82%, 91.23%, 87.32% for TH, BT and DBT, respectively [38].

Yang et al. used molybdenum supported on 4A molecular sieve catalyst ($MoO_3/4A$) to oxidative desulfurization of BT and DBT from n-octane. They used cyclohexanone peroxide (CYHPO) as an oxidant and examined the effect of the reaction parameters; molybdenum loading, reaction temperature, reaction time, the molar ratio of CYHPO/DBT and the weight of catalyst $MoO_3/4A$ and achieved 99% conversion rate under optimal conditions [39]. Table 4 summarized the conditions and removal efficiency of Transition metal oxide nanocatalysts in ODS process.

Table 4. Transition metal oxide nanocatalysts in ODS process

catalyst	Source of sulfur	Oxidizing agent	Reaction condition	Sulfur removal efficiency%	Ref.
MoO _x NPs/g-BN	DBT	O ₂	T = Not specified , t = 3 h	100	[31]
5%Mo/TiO ₂ -350	DBT	TBHP	T = 40 °C, t = 30 min	100	[32]
V ₂ O ₅ NPs	fuel oil	O ₂	T = 120 °C, t = 4 h	99.7	[33]
TiO ₂ -SiO ₂	DBT	TBHP	T = 80 °C, t = 20 min	98	[35]
CeO ₂ /TiO ₂	model oil	H ₂ O ₂	T = Not specified, t = 5 h	90	[36]
(TBA)4PW ₁₁ Fe@TiO ₂ @PVA	model oil	H ₂ O ₂ /HOAc	T = 60 °C, t = 2 h	97	[37]
Cu ₂ (PcTN) 2/W-HZSM-5	DBT	H ₂ O ₂	T = 60 °C, t = 3 h	87.32	[38]
MoO ₃ /4A	DBT	CYHPO	T = 100 °C, t = 30 min	99	[39]

2.5. Metal organic frameworks

Metal organic frameworks (MOFs) are a type of crystalline material that have been considered for their unique properties such as large internal surface area and high porosity. This material consists of the bonding of small metal ions, including metal, to several organic ligands, such as sulfoxalate, and carboxylate, via a co-ordination bond. One of the most important properties of MOFs is that the size and shape of the cavities can be precisely controlled by selecting its components such as metals and organic binders and how they are connected to each other. Using this property, nanostructured catalysts can be produced from these materials [40].

Li et al. used POM@MOF-199@MCM-41 catalysts and molecular oxygen (O₂) as oxidants for oxidative desulfurization of the model fuel. POM and MOF-199 were used in the nanostructured state, which improved the catalyst synthesis. By examining different reaction parameters: temperature, time and amount of catalyst, it was concluded that at a temperature of 85 °C and time of 180 minutes and the amount of catalyst 2 g / l, benzothiophene was removed up to 98.5% [41].

GhahramaniNejad et al. used ZIF-8@{Mo₁₃₂} nano catalyst to remove DBT from model oil by oxidative desulfurization method. Using TBHP as an oxidant under optimal conditions: temperature of 80 °C and time 12 hours conversion of DBT reached 92% [15].

Xu et al. synthesized a POM Co-MOF catalyst in Nano sheet structure using the top-down method. By comparing the performance of the nano sheets catalyst and the bulk state, it was found that the nanostructured state has a better performance for oxidative desulfurization. Using this nanostructured sheet catalyst, DBT in the model oil was completely removed in 60 minutes. Table 5 shows the applications of Metal organic framework nanocatalysts in ODS process.

Table 5. Metal organic framework nanocatalysts in ODS process

catalyst	Source of sulfur	Oxidizing agent	Reaction condition	Sulfur removal efficiency%	Ref.
POM@MOF-199@MCM-41	DBT	O ₂	T = 85 °C, t = 180 min	98.5	[41]
ZIF-8@{Mo ₁₃₂ }	DBT	TBHP	T = 80 °C, t = 12 h	92	[15]
[Co ₂ (H ₂ O) ₄ (BTX) ₃][PMO ₁₂ O ₄₀]	DBT	H ₂ O ₂	T = Not specified, t = 60 min	100	[42]

3. Conclusion

Hydrogen desulfurization is used as a well-known method in oil refineries. However, this method alone is not effective due to high operating conditions as well as high cost and inability to remove some sulfur compounds. One of the effective methods along with HDS method is oxidation desulfurization method (ODS). The oxidation method has received much attention due to its moderate operating conditions as well as its selectivity in the removal of sulfur compounds. Various studies have been conducted on the factors affecting this method. One of the investigated factors is the effect of different nanostructured catalysts on this method. According to studies, titanium nanocatalysts have a significant effect on the removal of sulfur and have achieved a high conversion rate in a relatively short period of time. Also, carbon nanotubes have achieved a 100% conversion rate in the removal of sulfur compounds due to their suitable structure and high surface area.

4. Acknowledgement

The authors would like to acknowledge the financial and instrumental supports from the University of Sistan and Baluchestan, Iran.

REFERENCES

- [1]. Muhammad Nobi Hossain.; H. Park and H.Choi. A Comprehensive Review on Catalytic Oxidative Desulfurization of Liquid Fuel Oil. *Catalysts* 2019, 9, 229.
- [2]. Kaveh Kalantari, M. Kalbasi, M. Sohrabi and S. J. Royaeae, Synthesis and characterization of N-doped TiO₂ nanoparticles and their application in photocatalytic oxidation of dibenzothiophene under visible light, *Ceramics International*.(2016) .06.117.
- [3]. Antony Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana. Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis today* 153(2010) 1-68.
- [4]. Neda Mohammadi Meman, M. Pourkhalil, A. Rashidi, B. ZareNezhad. Synthesis, characterization and operation of a functionalized multi-walled CNT supported MnOx nanocatalyst for deep

- oxidative desulfurization of sour petroleum fractions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. (2014)
- [5]. Ghazwan S. Ahmed, A. T. Jarullah, B. A. Al-Tabbakh, I.M. Mujtaba. Design of an environmentally friendly reactor for naphtha oxidative desulfurization by air employing a new synthetic nano-catalyst based on experiments and modelling. *Journal of Cleaner Production* 257 (2020) 120436.
- [6]. J.M. Campos-Martin, M.C. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas and J.L.G. Fierro. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. *J Chem Technol Biotechnol* 2010; 85: 879–890.
- [7]. M.A. Rezvani, Z.N. Oghoulbeyk, S. Khandan, H.G. Mazzei, Synthesis and characterization of new nano organic-inorganic hybrid (TBA)4PW₁₁Fe@TiO₂@PVA as a promising phase-transfer catalyst for oxidative desulfurization of real fuel, *Polyhedron* (2019), poly 14219
- [8]. Betiha, M.A.; Rabie, A.M.; Ahmed, H.S.; Abdelrahman, A.A.; El-Shahat, M.F. Oxidative desulfurization using graphene and its composites for fuel containing thiophene and its derivatives: An update review. *Egypt. J. Pet.* 2018, 27, 715–730
- [9]. Dai, Y.; Qi, Y.; Zhao, D.; Zhang, H. An oxidative desulfurization method using ultrasound/Fenton's reagent for obtaining low and/or ultra-low sulfur diesel fuel. *Fuel Process. Technol.* 2008, 89, 927–932
- [10]. S. Wang and G. Y. Yang. Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions. *Chem. Rev.* 2015, 115, 11, 4893–4962.
- [11]. M. A.Rezvani, P. Rahmani. Synthesis and characterization of new nanosphere hybrid nanocomposite polyoxometalate@ceramic@polyaniline as a heterogeneous catalyst for oxidative desulfurization of real fuel. *Advanced Powder Technology*. 2019, 30, 3214-3223.1
- [12]. L. S. Nogueira, S. Ribeiro, C. M. Granadeiro, E. Pereira, G. Feio, L. Cunha-Silvaa and S. S. Balula. Novel polyoxometalate silica nano-sized spheres: efficient catalysts for olefin oxidation and the deep desulfurization process. *Dalton Trans.*, 2014, 43, 9518–9528.
- [13]. R. Liu, S. Dou, M. Yu, R. Wang. Oxidative desulfurization of fuel oil catalyzed by magnetically recoverable nano-Fe₃O₄/SiO₂ supported heteropoly compounds. *Journal of Cleaner Production* 168 (2017) 1048e1058.
- [14]. M. Chen, J. Cui, Y. Wang, Ch. Wang, Y. Li, Ch. Fan, M. Tian, M. Xu, W. Yang. Amine modified nano-sized hierarchical system for highly effective and stable oxidative-adsorptive desulfurization. *Fuel* 266 (2020) 116960
- [15]. M. Ghahramaninezhad, F. Pakdel, M.N. Shahrak, Boosting oxidative desulfurization of model fuel by POM-grafting ZIF-8 as a novel and efficient catalyst, *Polyhedron* (2019), POLY 13983
- [16]. B. Saha, S. Kumar, S. Sengupta, Green Synthesis of Nano Silver on TiO₂ Catalyst for Application in Oxidation of Thiophene, *Chemical Engineering Science* (2019), CES 14735
- [17]. A. T. Jarullah, S. K. Aldulami, B. A. Al-Tabbakh, I. M. Mujtaba. A new synthetic composite nano-catalyst achieving an environmentally friendly fuel by batch oxidative desulfurization. *Chemical engineering research and design* 160 (2020) 405-416.

- [18]. X. Xiao, H. Zhong, C. Zheng, M. Lu, X. Zuo, J. Nan, Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene using a flower-like $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ catalyst in an organic biphasic system, *Chemical Engineering Journal* (2016), CEJ 15471
- [19]. J. He, Y. Wu, P. Wu, L. Lu, C. Deng, H. Ji, M. He, W. Zhu, H. Li, Synergistic Catalysis of the PtCu Alloy on Ultrathin BN Nano sheets for Accelerated Oxidative Desulfurization, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020, 8, 4, 2032–2039
- [20]. R. Wang, F. Yu, G. Zhang, H. Zhao. Performance evaluation of the carbon nanotubes supported $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ as efficient and recoverable catalyst for the oxidative removal of dibenzothiophene. *Catalysis Today* 150 (2010) 37–41.
- [21]. W. Zhang, H. Zhang, J. Xiao, Z. Zhao, M. Yu and Z. Li. Carbon nanotube catalysts for oxidative desulfurization of a model diesel fuel using molecular oxygen. *The Royal Society of Chemistry* 2013. DOI: 10.1039/c3gc41106k.
- [22]. C. Wang, A. Li, J. Xu, J. Wen, H. Zhang, L. Zhang, Preparation of WO_3/CNT catalysts in presence of ionic liquid $[\text{C16mim}]\text{Cl}$ and catalytic efficiency in oxidative desulfurization, *Chem Technol Biotechnol* 2019; 94: 3403–3412
- [23]. Y. Gao, R. Gao, G. Zhang, Y. Zheng, J. Zhao, Oxidative desulfurization of model fuel in the presence of molecular oxygen over polyoxometalate based catalysts supported on carbon nanotubes, *Fuel* 224 (2018) 261–270
- [24]. H. Azimzadeh, A. Akbari, M. Omidkhah, Oxidation desulfurization of dibenzothiophene with ionized liquid catalyst based on gamma alumina base, *Iranian Chemical Engineering Journal – Vol. 16 - No. 92* (2017)
- [25]. T. Poursaberi, M. Hasani-sadi, K. Torkestani, E. Karimi-zand, Use of magnetic nanoparticles functionalized with ionic liquids to remove aromatic sulfur compounds of gasoline, *Oil Research & Technology* (2012) 77-84
- [26]. P. Cruz, E.A. Granados, M. Fajardo, I. D. Hierro, Y. Pérez, Heterogeneous oxidative desulfurization catalysed by titanium grafted mesoporous silica nanoparticles containing tethered hydrophobic ionic liquid: A dual activation mechanism, *Applied Catalysis A, General* 587 (2019) 117241
- [27]. X. J. Wang, F. Li, J. Liu, Ch. Kou, Y. Zhao, Y. Hao, D. Zhao, Preparation of TiO_2 in Ionic Liquid via Microwave Radiation and in Situ Photocatalytic Oxidative Desulfurization of Diesel Oil, *Energy Fuels* 2012, 26, 6777–6782
- [28]. L. Li, J. Zhang, C. Shen, Y. Wang, G. Luo, Oxidative desulfurization of model fuels with pure nano- TiO_2 as catalyst directly without UV irradiation, *Fuel* 167 (2016) 9–16
- [29]. S. Xun, W. Jiang, T. Guo, M. He, R. Ma, M. Zhang, W. Zhu, H. Li, Magnetic mesoporous nanospheres supported phosphomolybdate-based ionic liquid for aerobic oxidative desulfurization of fuel, *Journal of Colloid and Interface Science* (2018), YJCIS 24048
- [30]. M. Haghghi, S. Gooneh-Farahani, Insights to the oxidative desulfurization process of fossil fuels over organic and inorganic heterogeneous catalysts: advantages and issues, *Environmental Science and Pollution Research*

- [31]. X. Yao, C. Wang, H. Liu, H. Li, P. Wu, L. Fan, H. Li, W. Zhu, Immobilizing highly catalytically molybdenum oxide nanoparticles on graphene-analogous BN: stable heterogenous catalysts with enhanced aerobic oxidative desulfurization performance, *Ind. Eng. Chem. Res.* Just Accepted Manuscript
- [32]. L. Chen, Z. P. Hu, J. T. Ren, ZH. Wang, ZH. Y. Yuan, Efficient oxidative desulfurization over highly dispersed molybdenum oxides supported on mesoporous titanium phosphonates, *Microporous and Mesoporous Materials* 315 (2021) 110921
- [33]. Y. Zou, C. Wang, H. Chen, H. Ji, Q. Zhu, W. Yang, L. Chen, Z. Chen, W. Zhu, Scalable and facile synthesis of V_2O_5 nanoparticles via ball milling for improved aerobic oxidative desulfurization, *Green Energy & Environment*, GEE 323
- [34]. L. Li, J. Zhang, C. Shen, Y. Wang, G. Luo. Oxidative desulfurization of model fuels with pure nano- TiO_2 as catalyst directly without UV irradiation. *Fuel* 167 (2016) 9–16
- [35]. A. Bazyari, A. A.Khodadadi, A. Haghghat Mamaghani, J. Beheshtian, L. T.Thompson, Y. Mortazavi, Microporous titania-silica nanocomposite catalyst-adsorbent for ultra-deep oxidative desulfurization, *Applied Catalysis B, Environmental*
- [36]. X. Lu, X. Li, J. Qian, N. Miao, C. Yao, Z. Chen, Synthesis and characterization of CeO_2/TiO_2 nanotube arrays and enhanced photocatalytic oxidative desulfurization performance, *Journal of Alloys and Compounds* (2015), doi: 10.1016/j.jallcom.2015.11.148.
- [37]. M.A. Rezvani, Z.N. Oghoulbeyk, S. Khandan, H.G. Mazzei, Synthesis and characterization of new nano organic-inorganic hybrid $(TBA)_4PW_{11}Fe@TiO_2@PVA$ as a promising phase-transfer catalyst for oxidative desulfurization of real fuel, *Polyhedron* (2019), POLY 114291
- [38]. N. Zhao, S. Li, J. Wang, R. Zhang, R. Gao, J. Zha, J. Wang. Synthesis and application of different phthalocyanine molecular sieve catalyst for oxidative desulfurization. *Journal of Solid State Chemistry* 225 (2015) 347–353
- [39]. Ch. Yang, K. Zhao, Y. Cheng, G. Zeng, M. Zhang, J. Shao, L. Lu. Catalytic oxidative desulfurization of BT and DBT from n-octane using cyclohexanone peroxide and catalyst of molybdenum supported on 4A molecular sieve. *Separation and Purification Technology* 163 (2016) 153–161
- [40]. H. Soleimani, M. Meftahi, R. Nikfarjam, MOFs as a new generation of heterogeneous catalysts and study of the catalytic effect of these compounds on the oxidation of alkanes, alcohols and organic sulfides, 1st national conference of future of engineering and trchnology
- [41]. S. W. Li, R. M. Gao, R. Zhang, J. Zhao, Template method for a hybrid catalyst material POM@MOF-199 anchored on MCM-41: Highly oxidative desulfurization of DBT under molecular oxygen, *Fuel* 184 (2016) 18–27
- [42]. L. Xu, Y. Wang, T. Xu, SH. Liu, J. Tong, R. Chu, X. Hou, B. Liu, Exfoliating Polyoxometalate-Encapsulating Metal-Organic Framework into Two-Dimensional Nanosheets for Superior Oxidative Desulfurization, *ChemCatChem* 2018, 10, 5386 – 5390

Predicting the Excess Air Ratio in Industrial Porous Media Burners to Increase the Temperature and Reduce the Emission of NO Using the Method of NSGA-II

Iman Mohammadi^{1*}, Mahdi norouzi²

1.Ph.D. of Mechanical Engineering, conversion of Energy, Gas Company in Khorasan Razavi, Mashhad, Iran

2.B.Sc. of mechanical Engineering, solid mechanic, Gas Company in Khorasan Razavi, Mashhad, Iran

Corresponding author Email address: iman2960@gmail.com

ABSTRACT:

In this paper, an approach for the optimization of the porous media burner operation by changing the excess air ration is presented. For this purpose, a two-dimensional axisymmetric numerical model for premixed methane-air combustion in porous media has been developed and multi-step mechanisms have been used. This model solves the continuity equation, momentum equations, the solid and gas phase energy and the chemical species transport equations by using the finite volume method. The pressure and velocity have been coupled with the SIMPLE algorithm. The purposes of this paper is to determine the excess air ratio as design variable so that NO production be at its lowest level or be less than an acceptable certain amount, and the burner temperature to be at its highest level using the NSGA-II method. The goal of multi-objective optimization is to find a set of possible solutions. The results showed that by increasing the excess air ratio to 1.7, the NO emission will be at its lowest level and, the temperature is at the highest level for excess air ratio 1.5. The excess air ratio of 1.6 is selected as the optimal value at which the NO emission rate and the burner temperature are at the acceptable value.

Keywords: porous media burner, axisymmetric combustion, multi-objective optimization, emission of pollutant, Non-Dominated Sorting Genetic Algorithm.

1. INTRODUCTION

In recent years, many researchers have done the problem of studying the flow and heat transfer of a cylinder covered by a porous media due to its wide applications in various industries such as pipe insulation, food industry, catalytic reactors, dense heat exchangers, solar power tanks and many other applications. A lot of researches have been done in this field so far. Here is a review of numerical and experimental studies performed in this field.

Sobera et al. [1] in 2002, performed numerical simulations for turbulent flow around a cylinder with a circular cross-section covered by a porous layer. They used the k- ϵ model to simulation of the turbulent flow. Numerical simulation of the flow around a square cylinder covered by porous material was performed by Rong et al. [2] in the same year. According to their study, by increasing the thickness of the porous layer, the vortex behind the cylinder penetrates more into this layer. Also, at higher Darcy numbers, the current penetrates the porous region more easily. Layeghi and Nouri-Borujerdi [3] in 2004, worked numerically on the fluid flow and heat transfer around a cylindrical cross-section with the presence and absence of a porous layer around the cylinder. Their results showed that porous materials are effective in increasing heat transfer from the cylinder. Also, the presence of a porous layer around the cylinder always increases the pressure drop. They did not discuss the effects of porous materials in reducing heat transfer and also the effect of thermal conductivity of porous medium on increasing and decreasing heat transfer from the cylinder in their studies. The effect of the presence of a porous layer on the fluid flow has also been discussed in detail in their work. Bhattacharyya et al. [4] in 2006, analyzed the fluid flow around and inside a porous circular cylinder. They showed that the drag created on the porous cylinder decreases uniformly by increasing Reynolds number and decreasing Darcy number. Ait Saada et al. [5] in 2007, conducted a numerical study on free heat transfer around a rigid circular cylinder covered by a layer of porous material. They did not mention fluid flow in their studies. Bruneau and Mortazavi [6] in 2008, investigated numerically on flow control using a porous medium. They found that adding porous material to a rigid body reduced the vortex-induced vibrations as well as the drag coefficient. An increase in heat transfer from a rigid cylinder covered by a porous layer was studied numerically by Bhattacharyya and Singh [7] in 2009. They found that a thick porous layer around the rigid cylinder with high thermal conductivity can increase heat transfer from the cylinder even at low permeabilities. Forced convection around a horizontal cylinder buried in a porous medium was investigated by Ahmed [8] in 2010, experimentally. He proved that the maximum temperature and minimum velocity occur at the rear of the cylinder and the minimum temperature and maximum static pressure occur at the front of the cylinder. Salman Ahmed et al. [9] in 2011, numerically investigated the displacement of the mixture in a vertical tube filled with porous materials saturated by temperature imbalance conditions. They found that as the Peclet number increased, the Nusselt number of the fluid

decreased slowly. Also, the solid Nusselt number increased with increasing thermal conductivity. Al-Salem et al. [10] in 2011, investigated the effects of porosity and thickness of a porous layer on increasing heat transfer on a heated cylinder in an experimental method. They observed that increasing the porous layer could increase the pressure drop due to the increase in diameter. Also, the average Nusselt number increases with increasing porosity of the porous layer. Forced convection heat transfer from a coated tube in a horizontal bed filled with spherical particles under temperature imbalance conditions was studied numerically by Sumaily et al. [11] in 2012. They showed that an increase in the Biot number leads to a decrease in the fluid Nusselt number and, an increase in the solid Nusselt number. Also, the high value of the solid-to-liquid conductivity ratio leads to the establishment of thermal equilibrium conditions in the porous bed. Their studies also showed that the effect of Reynolds number on fluid Nusselt is greater than the effect of thermal conductivity ratio due to the effect of heat dissipation. In 2015, Arjmandi et al. [12], showed a numerical investigation of the entropy generation in and thermodynamic optimization of a combustion chamber. They used the swirl number, bluff size, equivalence ratio, inlet fuel flow rate and the inlet air velocity as design parameters. Their objective functions were the entropy generation, maximum temperature, and flame height. In this work, two common methods of entropy generation calculation are compared. They found that the two opposing factors, namely chemical reaction, and heat transfer, have the main contribution to the total entropy generation. Amani and colleagues [13], investigated the design and optimize the rotational air for a gas turbine combustion chamber in 2016 by optimizing multi-objective functions. They used to minimize the amount of entropy generation as well as the emission of CO and NO pollutants as objective functions. The swirl number was considered as the design parameter. The results showed that the optimal swirl number was 44% lower than the base value. The base value is actually the amount of swirl number in which the combustion efficiency has its highest value. In 2019, Song et al. [14], three different arrangements of porous media were numerically investigated, and the effects of the firing rate and LCG (Low Calorific Gases) heat value on the flame temperature, flame-stability limits, and pollutant emissions were evaluated. The results showed that the burner with radially increasing and gradually varying porous media has lower flame-stability limits than those with radially decreasing and gradually varying porous media. In contrast, the burner with higher axially increasing and gradually varying porous media has lower flame-stability limits. Moreover, CO emissions decrease with increasing heat value of the LCG, which is an opposite trend to that of the corresponding firing rate of the flame-stability limits for different arrangements.

In this paper we used NSGA-II (Non-Dominated Sorting Genetic Algorithm) to optimized the porous media burner to increase the temperature and reduce the emission of NO at the outlet of burner. The excess air ratio is selected as design parameter.

Assumptions:

- The fluid flow is steady, laminar and Newtonian.
- Despite the variation of porosity, Darcy and Forchheimer equations are valid.
- Effects of viscosity and body forces are negligible.
- The catalytic effect of porous material at high temperatures is ignored.
- Effects of Soret and Dufour are negligible.
- Non-slip condition at the walls of the burner is used.
- Methane-air mixture is considered in the form of perfect gas and incompressible.

Governing equations:

The governing equations are as below [15-19].

Continuity equation

$$\nabla \cdot (\rho \vec{V}_s) = 0 \quad (1)$$

Momentum equation

$$\nabla \cdot (\rho u \vec{V}_s) = \nabla \cdot (\mu \nabla u) - \frac{\partial p}{\partial x} - \left(\frac{\Delta P}{\Delta L} \right)_x \quad (2)$$

$$\nabla \cdot (\rho v \vec{V}_s) = \nabla \cdot (\mu \nabla v) - \frac{\partial p}{\partial r} - \left(\frac{\Delta P}{\Delta L} \right)_r \quad (3)$$

Where μ , is dynamic viscosity of the gas mixture and ρ is the density of the gas mixture.

In the momentum equations, an additional pressure drop has to be considered, which depends on the properties of the porous medium. Second-order polynomials are used to describe this pressure drop according to the Forchheimer equation for the i th direction [15-17, 20-21].

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta L} \right)_i = \frac{\mu}{K_1} \vec{V}_s + \frac{\mu}{K_2} \vec{V}_s |\vec{V}_s| \quad (4)$$

$$K_1 = \frac{(d_m)^2 \varepsilon^3}{180 \mu (1-\varepsilon)^2}$$

$$K_2 = \frac{(d_m) \varepsilon^3}{1.8 \rho_f (1-\varepsilon)}$$

Where \vec{V}_s is the superficial velocity and d_m is the characteristic diameter. The tensors K_1 and K_2 are the linear and turbulent permeability coefficients that describe the pressure loss in the porous medium. These coefficients can be experimentally determined.

The superficial velocity is related to physical velocity via:

$$\vec{V}_s = \varepsilon \vec{V} \quad (5)$$

Where \vec{V}_s and \vec{V} are superficial and physical velocity respectively, and ε is the porosity of the media.

Gas-phase energy

$$(6) \quad \nabla \cdot (\rho \vec{V}_s C_p T_f) = \nabla \cdot (\varepsilon \lambda_f \nabla T_f) + H(T_s - T_f) - \varepsilon \sum_{K=1}^{N_S} \dot{\omega}_k h_k$$

Solid-phase energy

$$(7) \quad \nabla \cdot ((1 - \varepsilon) \lambda_{eff_i} \nabla T_s) + H(T_f - T_s) + Q_R \delta = 0$$

Where T_f is the gas temperature, λ_f is the gas conductivity, H is the volumetric heat transfer coefficient, $\dot{\omega}_k$ is the production and conversion of species k due to the chemical reactions, h_k is the heat of formation, λ_{eff} is the effective conductivity of the porous region, T_s is the solid temperature and Q_R is the radiation heat transfer between solid and environment. The radiation heat transfer in the porous matrix (Rosseland Approximation) and between the solid phase and the environment can be defined by λ_{eff_i} and Q_R respectively. Effective thermal conductive coefficient (λ_{eff_i}) contains all of the main mechanisms of the energy transfer in the porous medium, and it depends on the thermal conductivity of the solid and gas phases, the radiation properties of the solid phase, the pressure, the temperature, the porosity, and the porosity matrix geometry (including characteristic diameter, pore shape, etc.). The effective thermal conductivity is defined as below [18, 22-24].

$$(8) \quad \lambda_{eff_i} = \lambda_{eff}^{\circ} + \frac{\dot{m}}{A} \cdot \frac{C_p \cdot d}{K_i}$$

In which the first term λ_{eff}° is the conductive and radiative heat transfer without fluid flow and as a function of temperature is determined experimentally [22-24], and the second term is related to the effects of convective diffusion. The second part depends on the mass flow density $\frac{\dot{m}}{A}$, the heat capacity of the fluid C_p , a characteristic diameter (the pores hydraulic diameter) d , and the dispersion coefficients k_i . The radiation heat transfer between the solid phase and the environment can be defined using the extinction formulation for the porous matrix [18].

$$(9) \quad Q_R = (1 - \varepsilon) \cdot \frac{a C_B \cdot (T_s^4 - T_o^4)}{\Delta l} e^{-\psi x}$$

$$\psi = -\frac{1}{\Delta l} \ln \varepsilon$$

Where Δl is the characteristic length which is proportional to the hydraulic diameter of the pores and can be used as a model constant, ψ is the extinction coefficient for the porous matrix, a is the emissivity, and C_B is the Stefan-Boltzmann constant ($5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$). The volumetric heat transfer coefficient can be defined as below [25-28].

$$H = a_v h \quad (10)$$

$$a_v = 169.4 \text{ PPC}$$

Where h is the convective heat transfer coefficient, a_v is the Cross-sectional area per unit volume of porous material that this coefficient can be experimentally determined [29], and PPC is the number of pores per cm of the porous medium length. $\delta=0$ at inlet and outlet of the burner and is equal to unity at elsewhere.

Species conservation equations

$$\nabla \cdot (\rho \vec{V}_s Y_k) = \nabla \cdot (\rho \varepsilon D_{km} \nabla Y_k) + \varepsilon \dot{\omega}_k \quad , K \in [1, N_s] \quad (11)$$

Where D_{km} is the mass diffusion coefficient of each species in the mixture and Y_k is the mass fraction of species. The term of the production and conversion of species k due to the chemical reactions appear as source/sink terms in the gas phase energy and the chemical species transfer equations:

$$\dot{\omega}_k = M_k \sum_{l=1}^{N_R} (v''_{kl} - v'_{kl}) K_1 \cdot \left(\prod_{\text{reactants}} C^{v'_{kl}} - \frac{1}{K_c} \prod_{\text{products}} C^{v''_{kl}} \right) \quad (12)$$

Where v'_{kl} and v''_{kl} are the stoichiometric coefficients and must be satisfied equation (13).

$$\sum_{k=1}^{N_s} v'_{kl} A_k \leftrightarrow \sum_{k=1}^{N_s} v''_{kl} A_k \quad (13)$$

And K_1 is the reaction rate coefficient and is defined by the Arrhenius expression [30]

$$K_1 = K_1^0 T^{\beta_1} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad (14)$$

Where all variables are also described in the Nomenclature.

Gas-phase thermochemical and transport properties are calculated by subroutine TRANFIT [31], and thermodynamic database of the CHEMKIN library. All simulations are conducted for premixed methane-air mixture and multi-step chemical kinetics GRI 3.0 (53 species and 325 chemical reactions).

boundary conditions

Inlet

At the inlet of the burner, temperature, the mass fraction of species and velocity are specified by equation (15):

$$u = u_{in}, \quad v = 0, \quad T_f = T_{f,in}, \quad Y_i = Y_{i,in}, \quad (1-\varepsilon)\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} = -\varepsilon_r C_B (T_s^4 - T_o^4) \quad (15)$$

T_o is ambient temperature and is set equal to 300K.

Outlet

All the parameters such as axial velocity, radial velocity, gas temperature and mass fraction of species at the outlet of the burner are assumed as fully developed and are calculated by equation (16).

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial T_f}{\partial x} = \frac{\partial Y_i}{\partial x} = 0, \quad (1-\varepsilon)\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} = -\varepsilon_r C_B (T_s^4 - T_o^4) \quad (16)$$

On the wall

At the wall of the burner, the no-slip condition is used, and the gradient of the mass fraction, normal to the surface, is set equal to zero. Also, wall temperature is assumed to be adiabatic in the preheating zone, and equal to 1410K in the combustion zone.

On the axis

At the centerline of the burner, the axisymmetric condition according to the equation (17), is imposed.

$$\frac{\partial u}{\partial r} = \frac{\partial T_f}{\partial r} = \frac{\partial T_s}{\partial r} = \frac{\partial Y_i}{\partial r} = 0, \quad v = 0 \quad (17)$$

Porous media burner:

Figure 1 shows the understudy burner. Premixed methane air mixture enters to preheating zone. It is slightly preheated and enters to combustion zone and combustion occurs. The heat of combustion products is transferred to the upstream by the conduction and radiation heat transfer.

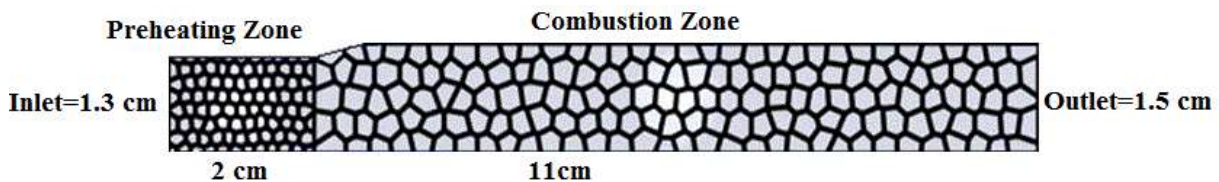


Fig. 1- Understudy burner

Mesh independence test and Validation of results:

Mesh independence test means choosing the most optimal grid size possible to get the right answers. To check mesh independence, various grid sizes were examined, and finally, 260×26 grid nodes were used, and to check the validation of results we compared and studied the temperature profiles and the mass fraction of the NO species with Durst and Trimis experimental results [32]. To see more details for mesh independence test and validation of results please notice to references 33-36.

2. Results and discussion:

In this paper, the NSGA-II method is used for optimization. For this purpose, we selected the initial population consisting of 20 members between 1 and 1.8 and then performed the optimization. Due to the limitations of the display, only a small number, which was significant, are displayed in the figures.

Figure 2 shows the diagram of the gas temperature on the centerline of the burner for different values of the excess air ratio. As can be seen, by increasing the excess air ratio, first the maximum temperature at the outlet of the burner increases and then decreases. The maximum temperature at the outlet of the burner is related to the excess air ratios of 1.6 and 1.7. According to the figure, the maximum amount of temperature is for stoichiometric conditions and is related to the area where combustion takes place.

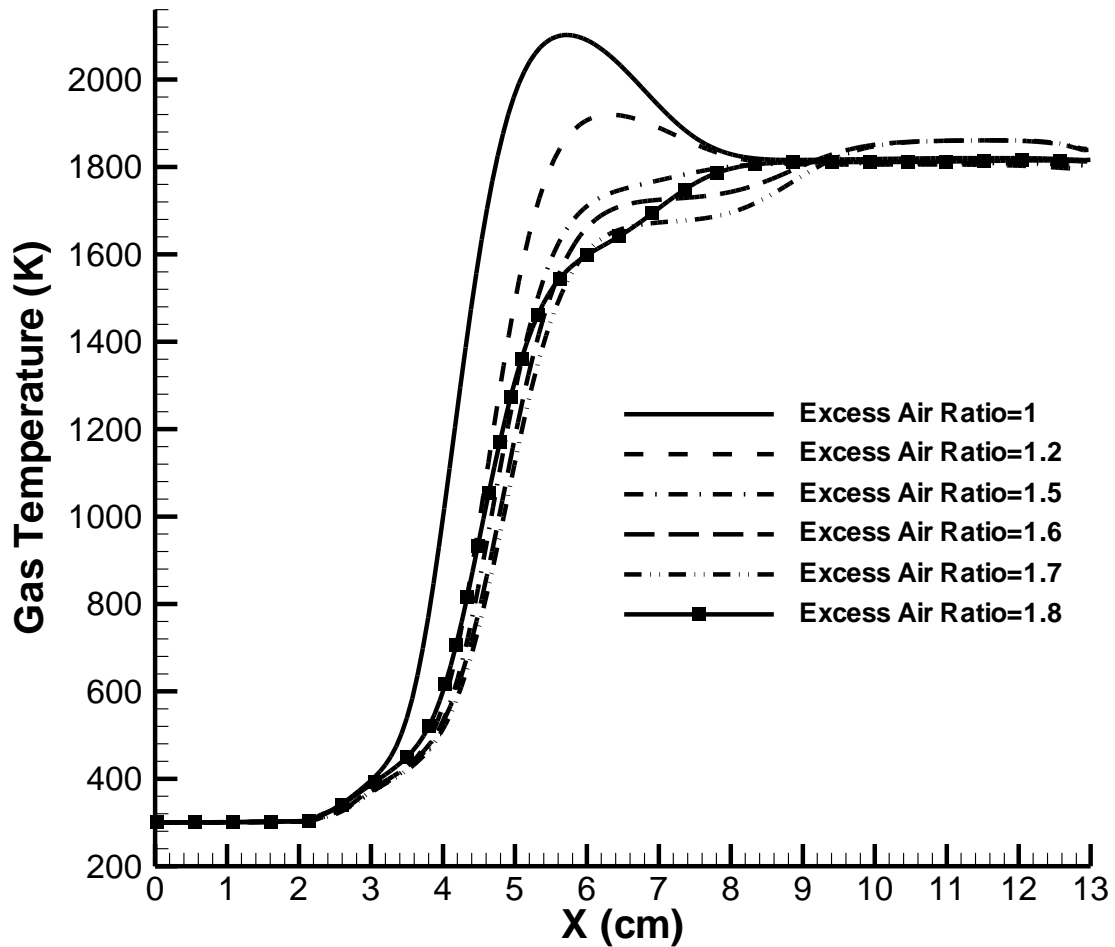


Fig. 2- Gas temperature profiles on the centerline of the burner for various values of excess air ratio

Figure 3 shows the diagram of the mass fraction of NO for different values of excess air ratio in two modes of full-length burner and magnification at the end of burner. According to the diagram in the excess air ratio of 1.7, despite the fact that the temperature at the outlet of burner is higher, but the amount of emission of this pollutant is lower, and this shows that in addition to the outlet temperature, other parameters such as average temperature of field are affected.

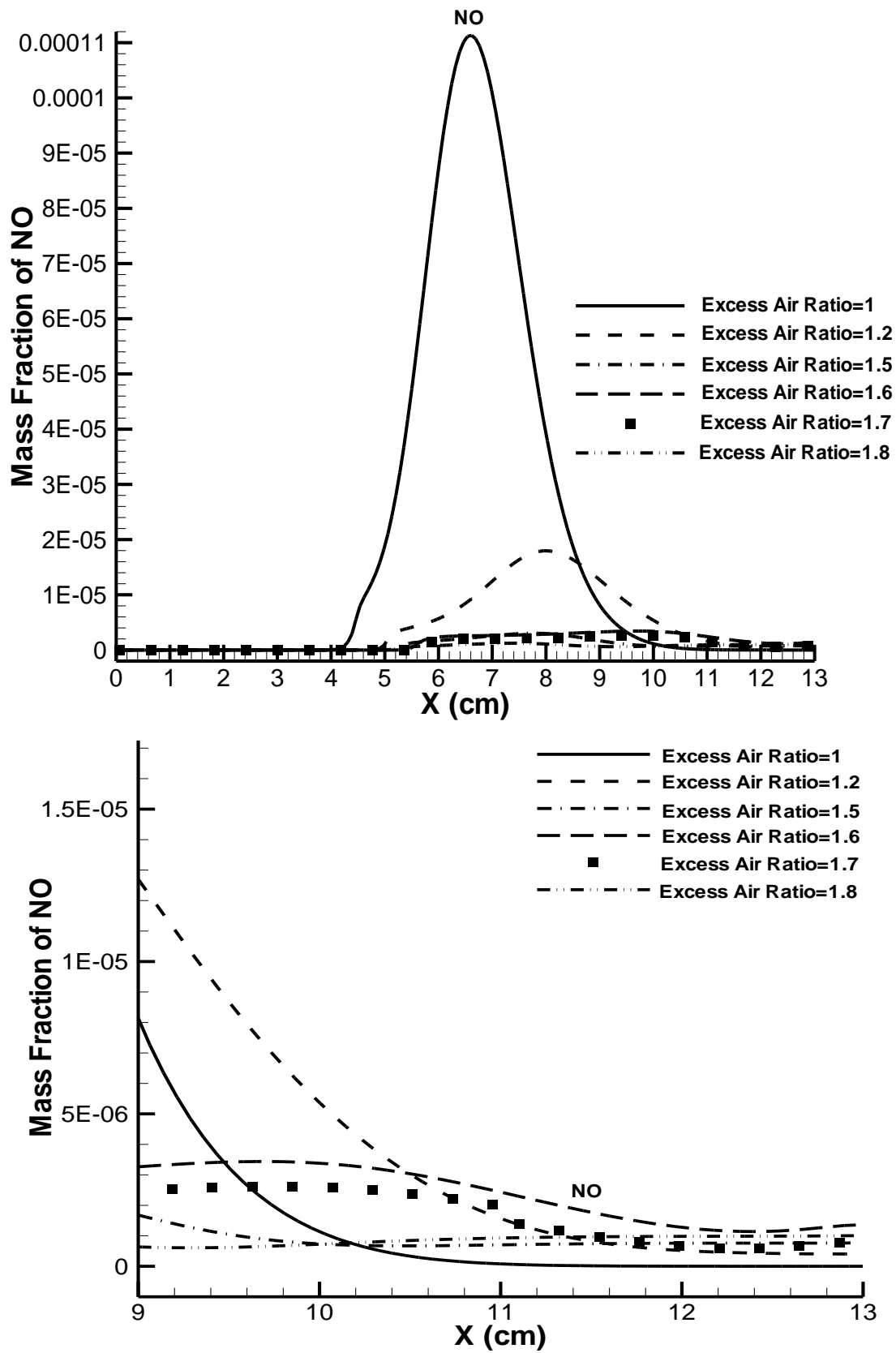


Fig. 3- Mass Fraction of NO on the centerline of the burner for various values of excess air ratio

Figure 4 shows a diagram of the mass fraction of CO for different values of excess air ratio. According to the figure, by reducing the excess air ratio to the stoichiometric conditions, the flame front, moved to the upstream. Because the temperature is at its maximum value, so the reaction of decomposition of CO_2 to CO and O, which is very endothermic, has taken place and will produce more CO, but then the reactions will be completed and its emission at the outlet of burner will be very close to zero.

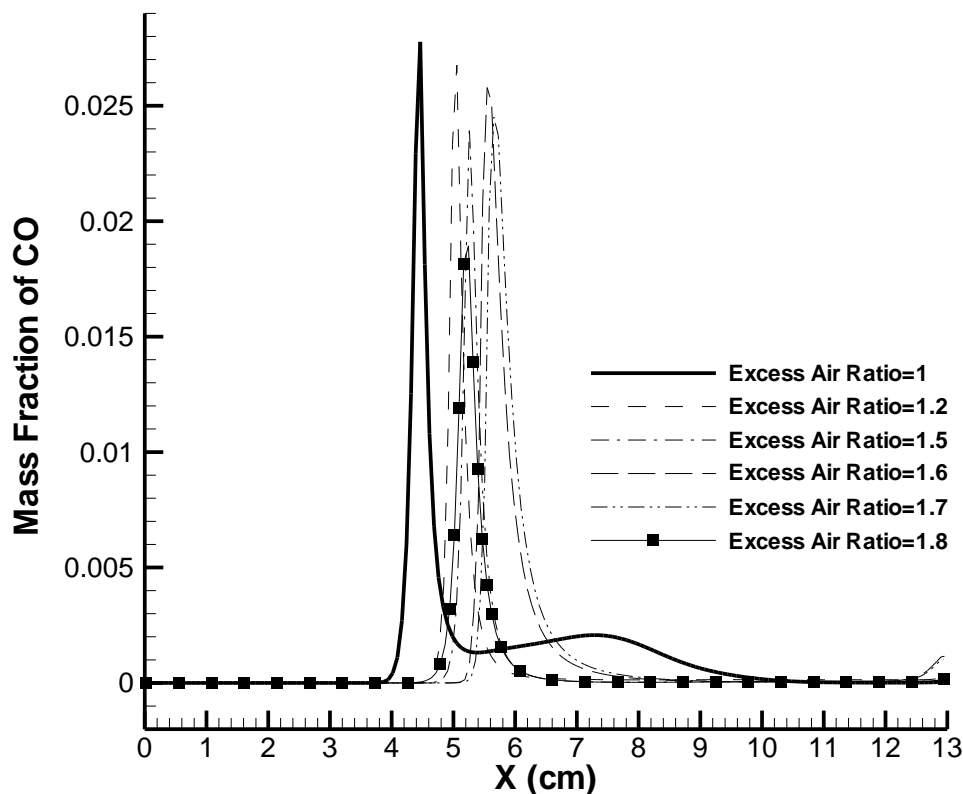


Fig. 4- Mass Fraction of CO on the centerline of the burner for various values of excess air ratio

Figure 5 shows the mass fraction of the reactive species CH_4 and O_2 . According to the figure, the amount of CH_4 starts from a certain initial value and reaches zero towards the end of the burner, which will indicate complete combustion. The O_2 emission rate will be zero only in stoichiometric conditions at the outlet of burner, and in other cases the O_2 emission rate will increase by increasing excess air ratio.

Figure 6 shows a diagram of the CO_2 species for different values of excess air ratio. As the excess air ratio increases, the amount of emission of this pollutant at the outlet of the burner decreases and the flame front is moved to the downstream. The highest production of this pollutant is related to stoichiometric conditions.

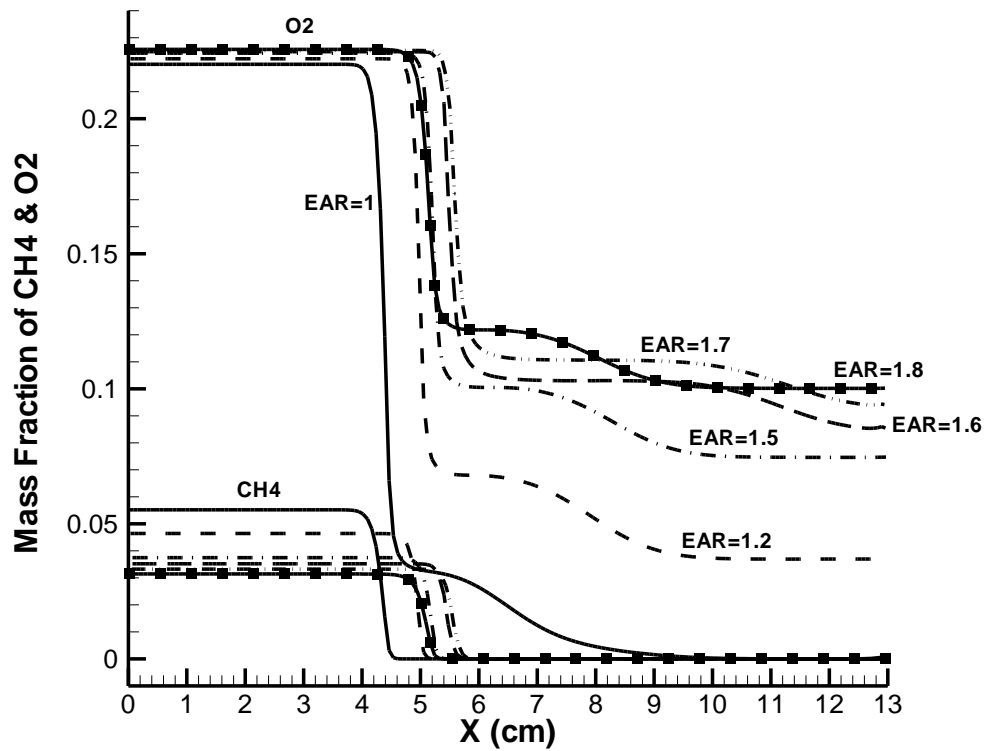


Fig. 5- Mass Fraction of CH₄ and O₂ on the centerline of the burner for various values of excess air ratio

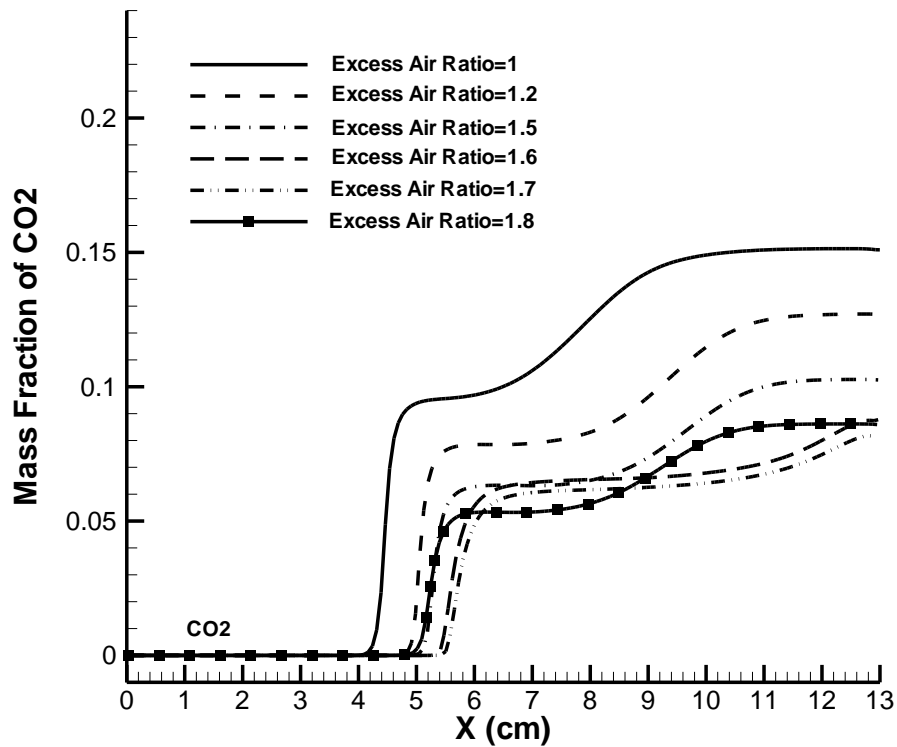


Fig. 6- Mass Fraction of CO₂ on the centerline of the burner for various values of excess air ratio

Figure 7 shows a diagram of the H₂O species. As can be seen, the amount of this species in the reaction zone first increases and then decreases slightly and then tends towards a constant value at the end of the burner. Since the GRI.3.0 mechanism is used, which is a complete mechanism for methane gas combustion, the behavioral trend of all species will be much closer to reality.

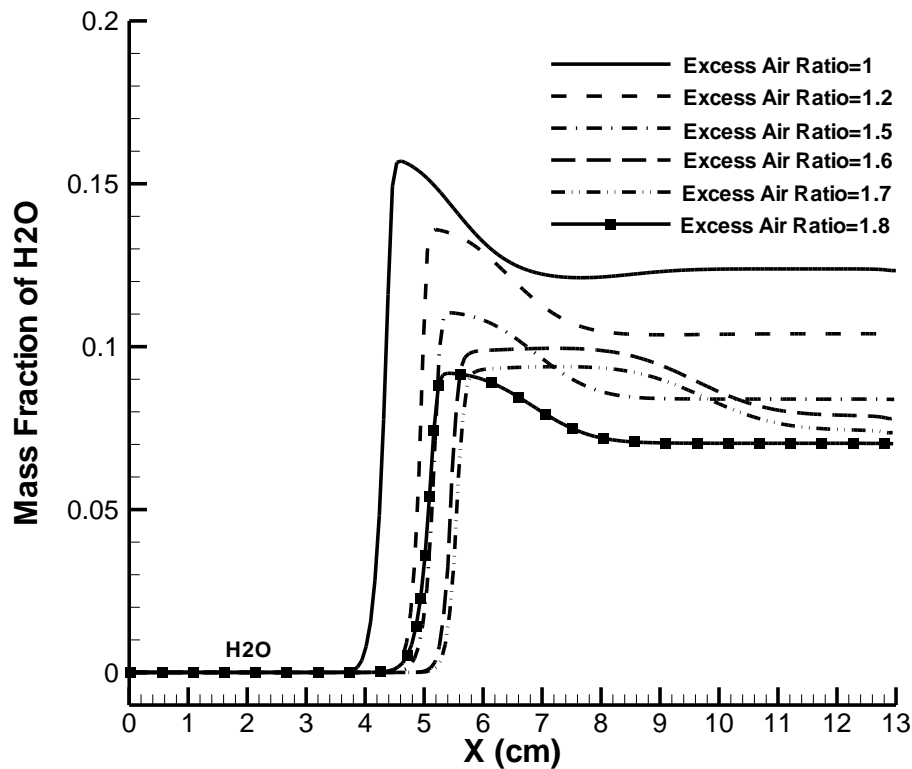


Fig. 7- Mass Fraction of H₂O on the centerline of the burner for various values of excess air ratio

3. Conclusion:

In this work, the results of optimization of the porous media burner, where the values of excess air ratio is selected as design parameters, are presented. The purposes are to minimize NO emission and maximize temperature in the burner. For this purpose, the NSGA -II (Non-dominated Sorting Genetic Algorithm-II) model is used and the Arithmetic and Gaussian methods are used for crossover and mutation, respectively. The results are as follows.

- a) The temperature at the outlet of the burner by increasing the excess air ratio to 1.7 increased and then by increasing the excess air ratio to 1.8 decreased.
- b) By increasing the excess air ratio, because the temperature at the outlet of burner increases the mass fraction of NO increased but at the excess air ratio, 1.7 the emission of NO is at an acceptable value.

REFERENCES

- [1]. M. P. Sobera, Chris R. Kleijn, Harry E. A. van den Akker, Paul Brassler, Numerical simulations of the flow around a circular cylinder covered by a porous medium, Defense Technical Information Center (2002).
- [2]. F.M. Rong, Z.L. Guo, J.H. Lu, B.C. Shi, Numerical simulation of the flow around a porous covering square cylinder in a channel via lattice Boltzmann method, *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, **66**, p. 1217–1230, (2002).
- [3]. M. Layeghi, A. Nouri-Borujerdi, Fluid flow and heat transfer around circular cylinder in the presence and no-presence of porous media, *Journal of Porous Media* **7** (3), p. 239–247, (2004).
- [4]. S. Bhattacharyya, S. Dhinakaran, A. Khalili, Fluid motion around and through a porous cylinder, *Chemical Engineering Science* **61**, p. 4451-4461, (2006).
- [5]. M. Ait Saada, S. Chikh, A. Campo, Natural convection around a horizontal solid cylinder wrapped with a layer of fibrous or porous material, *International Journal of Heat and Fluid Flow*, **28**, p. 483–495, (2007).
- [6]. C.H. Bruneau, I. Mortazavi, Numerical modeling and passive flow control using porous media, *Computers & Fluids*, **37**, p. 488–498, (2008).
- [7]. S. Bhattacharyya, A.K. Singh, Augmentation of heat transfer from a solid cylinder wrapped with a porous layer, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **52**, p. 1991–2001, (2009).
- [8]. A.H. Ahmed, Forced convection about a horizontal cylinder embedded in a porous medium, *Journal of Kirkuk University-Scientific Studies*, **5**, p. 37–52, (2010).
- [9]. N.J. Salman Ahmed, Irfan Anjum Badruddin, Jeevan Kanesan, Z.A. Zainal, K.S. Nazim Ahamed, Study of mixed convection in an annular vertical cylinder filled with saturated porous medium, using thermal non-equilibrium model, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **54**, p. 3822–3825, (2011).
- [10]. K. Al-Salem, H.F. Oztop, S. Kiwan, Effects of porosity and thickness of porous sheets on heat transfer enhancement in a cross flow over heated cylinder, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, **38**, p. 1279–1282, (2011).
- [11]. G.F. Al-Sumaily, J. Sheridan, M.C. Thompson, Analysis of forced convection heat transfer from a circular cylinder embedded in a porous medium, *International Journal of Thermal Sciences*, **51**, 121-131, (2012).
- [12]. Amani, A. and H.R. Arjmandi, "A Numerical Investigation of the Entropy Generation in and Thermodynamic Optimization of a Combustion Chamber", *Energy*, **81**, p. 706-718 (2015).
- [13]. Torkzadeh, M.M. and E. Amani, "An Investigation of Air Swirl Design Criteria for Gas Turbine Combustion through a Multi-Objective CFD Optimization", *fuel*, **182**, p. 734-749 (2016).

- [14]. F. Song, Z. Wen, Z. Dong, E. Wang, X. Liu, Numerical study and optimization of a porous burner with annular heat recirculation, *Applied Thermal Engineering*, **157**, p. 113741, (2019).
- [15]. M. Farzaneh, R. Ebrahimi, M. Shams et al., "Two-Dimensional Numerical Simulation of Combustion and Heat Transfer in Porous Burners," *Engineering Letters*, **15**(2), p. 370-375, (2007).
- [16]. I. Malico, X. Y. Zhou, and J. C. F. Pereira, "Two-Dimensional Numerical Study of Combustion and Pollutants Formation in Porous Burners," *Combustion Science and Technology*, **152**, p. 57-79, (2000).
- [17]. S.C. Mishra, M. Steven, S. Nemoda, P. Talukdar, D. Trimis, F. Durst, Heat Transfer Analysis of a Two-Dimensional Rectangular Porous Radiant Burner, *International Communication in Heat and Mass Transfer*, **33**, p. 467-474, (2006).
- [18]. S. Nemoda, D. Trimis, and G. Zivkovich, "Numerical Simulation of Porous Burners and Hole Plate surface Burners," *Journal of Thermal Science*, **8**, p. 3-17, (2004).
- [19]. C. J. Tseng, "Effect of Hydrogen Addition on Methane Combustion in a Porous Medium Burner," *International Journal of Hydrogen Energy*, **27**, p. 699-707, (2002).
- [20]. S. Ergun, "Fluid Flow through Packed Columns," *Chemical Engineering Progress*, **48**, p. 89-94, (1952).
- [21]. I. F. MacDonald, M. S. El-Sayed, K. Mow et al., "Flow through Porous Media Ergun Equation Revisited," *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **18**, p. 199-208, (1979).
- [22]. M.A. Mujeebu, M. Abdullah, A. Mohamad, Development of Energy Efficient Porous Medium Burners on Surface and Submerged Combustion Modes, *Energy*, **36**(8), p. 5132-5139 (2011).
- [23]. H.L. Pan, O. Pickenacker, K. Pickenacker, D. Trimis, T. Weber, in: 5th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers, p. 11-14, (2000).
- [24]. K. Vafai, *Handbook of Porous Media*, Second ed., Taylor & Francis Group, LLC USA, (2005).
- [25]. X. Fu, R. Viskanta, and J. P. Gore, "Measurement and Correlation of Volumetric Heat Transfer Coefficients of Cellular Ceramics," *Experimental Thermal, and Fluid Science*, **17**, p. 285-293, (1998).
- [26]. M. Kaviany, *Principles of Heat Transfer in Porous Media*, Second ed., New York: Springer-Verlag, (1999).
- [27]. R. Viskanta, "Interaction of combustion and heat transfer in porous inert media." p. 64-87.
- [28]. L. B. Younis, and R. Viskanta, "Experimental Determination of the Volumetric Heat Transfer Coefficient between Steam of Air and Ceramic Foam," *International journal of Heat Mass Transfer*, **36**, p. 1425-1434, (1993).

- [29]. L.A. Catalano, A. Dadone, D. Manodoro, A. Saponaro, Efficient Design Optimization of Duct-Burners for Combined Cycle and Cogenerative Plants Engineering Optimization **38**, p. 801-820, (2006).
- [30]. R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, The Chemkin Thermodynamic Data Base, Sandia National Laboratories. Report. SAND-8215B, (1992).
- [31]. R.J. Kee, G. Dixon-Lewis, J. Warnatz, M.E. Coltrin, J.A. Miller, A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Multi-Component Transport Properties, Sandia National Laboratories Report SAND86-8246, (1986).
- [32]. F. Durst, and D. Trimis, "Compact Porous Medium Burner and Heat Exchanger for Household Applications," EC project report (contract no. JOE3-CT95-0019), (1996).
- [33]. I. Mohammadi, and S. Hossainpour, "The Effects of Chemical Kinetics and Wall Temperature on the Performance of Porous Media Burners," Heat and Mass Transfer, **49**, p. 869-877, (2013).
- [34]. I. Mohammadi, and S. Hossainpour, "Investigation of the Effects of Several Porosity Variation Profiles on Performance and Pollutants Emission of the Porous Media Burners," Fire and Materials, **40**, p. 3-17, (2014).
- [35]. I. mohammadi , Hossein Ajam , Theoretical study on optimization of porous media burner by the improvement of coefficients of porosity variation equations , International Journal of Thermal Sciences , **153**, P. 106386-106398, (2020).
- [36]. I. mohammadi , Hossein Ajam , A theoretical study of entropy generation of the combustion phenomenon in the porous medium burner , Energy , **188**, P. 116004-116015, (2019).

معرفی تزریق دی‌متیل‌اتر به عنوان یک روش نوین جهت ازدیاد برداشت از مخازن نفتی

پویان بازوند^{۱*}، کامیار احمدپور^۲، بهنام نصرت پناه^۲

۱. کارشناس ارشد پژوهش‌های مهندسی مخازن، شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب، پژوهش و فناوری، نشانی: اهواز، نیوساید، ساختمان ۵ طبقه، بلوک ۲، طبقه همکف، اتاق ۱۱۷، تلفن: ۰۶۱۳۴۱۲۲۵۸۰

۲. کارشناس ارشد پژوهش‌های مهندسی مخازن، شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب، پژوهش و فناوری، نشانی: اهواز، نیوساید، ساختمان ۵ طبقه، بلوک ۲، طبقه همکف، اتاق ۱۲۴/۵

۳. کارشناس ارشد پژوهش‌های بالادستی، شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب، پژوهش و فناوری، نشانی: اهواز، نیوساید، ساختمان ۵ طبقه، بلوک ۲، طبقه همکف، اتاق ۱۲۴/۶

ایمیل نویسنده مسئول: bazvand.p@nisoc.ir

چکیده

یکی از مهمترین اهداف شرکتهای تولیدکننده نفت، افزایش حداکثری ضریب بازیافت مخازن نفتی و بهبود تولید با لحاظ نمودن تولید صیانتی می باشد. رسیدن به این هدف نیازمند استفاده از تکنولوژی‌های جدید و روش‌های فناورانه میباشد. روشهای ازدیاد برداشت به مجموعه روشهایی گفته میشود که پس از مراحل تولید طبیعی و یا تثبیت فشار مخزن و با هدف افزایش ضریب بازیافت نهایی به کار گرفته میشود. این روشها شامل تزریق گازهای امتزاجی و غیر امتزاجی، مواد شیمیایی، استفاده از انرژی حرارتی و یا روشهای نوین دیگر است. از روشهای نوینی که اخیراً در دنیا تعدادی مطالعه آزمایشگاهی در خصوص آن انجام شده است، اضافه کردن دی‌متیل‌اتر^۱ به آب تزریقی جهت بهبود بازدهی تزریق آب در مخزن میباشد. دی‌متیل‌اتر ساختاری قطبی دارد. با اضافه کردن دی‌متیل‌اتر به آب تزریقی و تزریق در مخزن، دی‌متیل‌اتر بین فاز نفتی و فاز آبی قرار گرفته، به داخل نفت نفوذ کرده و موجب تورم نفت کمیشود. در نتیجه ویسکوزیته نفت کاهش یافته و موجب افزایش تحرک پذیری نفت می شود. در این مقاله نتایج تعدادی از پروژه‌های تحقیقاتی انجام شده در خصوص تزریق دی‌متیل‌اتر در سنگ‌های ماسه‌ای و کربناته نشان داده شده است. آزمایشات مربوطه به صورت آشام خودبخودی و آشام اجباری انجام شده است و در هر دو حالت اضافه نمودن دی‌متیل‌اتر به آب تزریقی موجب کاهش قابل توجه نفت باقیمانده در نمونه سنگ مخزن شده است. مطالعات آزمایشگاهی انجام شده حاکی از افزایش ضریب بازیافت به میزان ۱۰ تا ۳۵ درصد در اثر اضافه نمودن دی‌متیل‌اتر به آب تزریقی می باشد [1, 2].

کلمات کلیدی: ازدیاد برداشت نفت، دی‌متیل‌اتر، آشام خودبخودی، آشام اجباری، ویسکوزیته، تورم نفت

¹ DME

² Oil swelling

Introduction of Dimethyl Ether Injection as a New Method for Enhanced Oil Recovery in Oil Reservoirs

Pouyan Bazvand^{1*}, Kamyar Ahmadpour², Behnam NosratPanah³

1. Senior Reservoir Engineering Research Expert, R&T Department, National Iranian South Oil Company, no. 117, 2nd Block, Administrative Building, Newside District, Ahvaz, Iran. Tel: +986134122580
2. Senior Reservoir Engineering Research Expert, R&T Department, National Iranian South Oil Company, no. 124/5, 2nd Block, Administrative Building, Newside District, Ahvaz, Iran
3. Senior Upstream Research Expert, R&T Department, National Iranian South Oil Company, no. 124/6, 2nd Block, Administrative Building, Newside District, Ahvaz, Iran

Corresponding author Email address: bazvand.p@nisoc.ir

ABSTRACT:

One of the most important goals of oil companies is to increase oil recovery factor of reservoirs and improve production by taking into account conservative production. Achieving this goal requires the use of new technologies and technological methods. EOR consist of methods that are used after the natural production stages or stabilization of the reservoir pressure and with the aim of increasing the final recovery factor. These methods include the injection of miscible or immiscible gases, chemicals, and the use of thermal energy or other new methods. Recently, a number of laboratory projects are understudied to add dimethyl ether (DME) to injecting water to improve water injection efficiency. Dimethyl ether has a polar structure. By adding dimethyl ether to the injecting water, the dimethyl ether sits between the oil phase and the aqueous phase, penetrating into the oil and causing oil swelling. As a result, the oil viscosity is decreased and the oil mobility is increased. This paper presents the results of some research projects concerning the injection of dimethyl ether into sandstone and carbonate rocks. Some experiments have been carried out on spontaneous and forced imbibition, and in both cases the addition of dimethyl ether to the injected water has significantly reduced the residual oil of the reservoir core. Laboratory studies have shown that the oil recovery coefficient is increased by 10 to 35% due to the addition of dimethyl ether to injected water.

Keywords: Enhanced Oil Recovery, Dimethyl Ether, Spontaneous Imbibition, Forced Imbibition, Oil Swelling

۱. مقدمه

از مهمترین ماموریت‌های اصلی شرکت‌های تولیدکننده نفت، افزایش حداکثری ضریب بازیافت مخازن نفتی و بهبود تولید با لحاظ نمودن تولید صیانتی می‌باشد. افزایش ضریب بازیافت نفت از مخازن نفتی نیاز به استفاده از تکنولوژی‌های جدید و روش‌های فناورانه دارد. با توجه به میزان حجم نفت در جای مخازن کشور، افزایش هر یک درصد ضریب بازیافت نفت، موجب افزایش تولید نفت قابل توجهی خواهد شد. علاوه بر این بکارگیری برخی از روش‌های ازدیادبرداشت در کشور با توجه به پیچیدگی‌های ذاتی مخازن، با محدودیت‌ها و ریسک‌هایی مواجه است. با توجه به نفت‌دوست و شکافدار بودن اکثر مخازن نفتی کشور (به خصوص مخازن بنگستانی در حوزه فعالیت شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب)، بازدهی تزریق آب در این مخازن پایین است. از طرف دیگر تزریق گازهای امتزاجی خطر تشکیل رسوب آسفالتین در مخزن و یا نزدیک دیواره چاه را به دنبال دارد. همچنین عمق بالا، شوری زیاد و دمای بالای این مخازن، امکان کاربرد روش‌های حرارتی را با مشکل مواجه نموده است. ضمناً با توجه به بالا بودن دمای برخی مخازن و شوری بالای آب سازند، کاربرد روش‌های شیمیایی نظیر سورفکتانت نیز با ریسک بالایی مواجه می‌باشد. احتمال موفقیت تزریق پلیمر نیز با توجه به تراوایی کم این مخازن پایین است.

هدف از تهیه این مقاله آشنایی با آخرین تحقیقات علمی انجام شده در سطح دنیا در خصوص مزایا و معایب روش تزریق دی‌متیل‌اتر در مخزن می‌باشد. روش مذکور یکی از روش‌های نوین ازدیادبرداشت در سطح دنیا می‌باشد که اولین بار توسط شرکت شل معرفی شده است و تاکنون فقط تعداد محدودی مطالعه آزمایشگاهی در این خصوص انجام شده و تست میدانی نداشته است. مطالعات آزمایشگاهی نشان داده است که در این روش، دی‌متیل‌اتر به صورت محلول در آب به مخزن تزریق شده و به سرعت به داخل نفت نفوذ کرده و موجب متورم شدن نفت، بهم چسبیده قطرات نفت جدا شده، کاهش گرانیوی و کاهش دانسیته نفت و خارج شدن بخش زیادی از نفت باقیمانده از مخزن می‌شود. در نتیجه میزان نفت باقیمانده در سنگ کاهش می‌یابد. از طرف دیگر امکان بازیافت دی‌متیل‌اتر از چاه‌های تولیدی وجود دارد و این موضوع با توجه به گران بودن دی‌متیل‌اتر حائز اهمیت می‌باشد. طبق مطالعات آزمایشگاهی انجام شده، بازدهی این روش به اندازه تزریق دی‌اکسیدکربن می‌باشد، مضافاً این روش فاقد محدودیت‌هایی است که در روش تزریق دی‌اکسیدکربن (یافتن منشأ و تشکیل رسوبات آلی و معدنی) وجود دارد [3]. دی‌متیل‌اتر در تماس اولیه با نفت بصورت امتزاجی در می‌آید ولی امتزاج دی‌اکسیدکربن به صورت اولیه با نفت نیاز به فشار بالایی دارد. در مقایسه با روش تزریق آب کربناته نیز باید گفت که حداکثر میزان انحلال گاز در آب ۱ الی ۲ درصد است ولی دی‌متیل‌اتر در نسبت بالایی در آب حل می‌شود. به همین دلیل ضریب پارتیشن دی‌متیل‌اتر در فاز نفتی بیشتر از آب کربناته است. بدیهی است جهت انتخاب روش ازدیادبرداشت مناسب در مخزن بایستی مطالعات جامعی (تست‌های آزمایشگاهی، شبیه‌سازی، ارزیابی اقتصادی و...) صورت گیرد.

¹ Swelling² First Contact³ Miscibility⁴ Partition

۲. معرفی دی متیل اتر و تاریخچه کاربرد آن در صنعت

طی سالیان اخیر دی متیل اتر با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی آن به عنوان یکی از منابع جدید تامین کننده انرژی و از افزاینده های شیمیایی مورد استفاده در افزایش ضریب بازیافت نفت از مخزن مدنظر قرار گرفته است. دی متیل اتر ساده ترین نوع اتر است. دارای دو واحد متیل متصل به اکسیژن می باشد. در شرایط اتمسفریک بصورت گازی است. با افزایش فشار به بیشتر از ۵ Bar در دمای محیط و یا کاهش دما به کمتر از 25°C در فشار محیط بصورت مایع می باشد. همچنین در دمای اتاق و فشار بیشتر از ۵ Bar دارای ویسکوزیته پایین در فاز مایع، چگالی کم و حلالیت بالا در آب (۱۷٪ مولی) می باشد. اشتعال این ماده نیز مانند گاز طبیعی است. در این ماده مقدار دی اکسید نیتروژن و مشتقات سولفور بسیار پایین است. میزان سمی بودن دی متیل اتر کم می باشد و تاثیر مخربی بر روی لایه ازن ندارد. همچنین نسبت به دی اکسید کربن تاثیر کمتری در میزان گرم شدن کره زمین دارد. به همین مشخصات فیزیکی دی متیل اتر مشابه گاز مایع^۱ است. این خاصیت موجب می شود که بتوان از زیربناهای موجود برای ذخیره سازی و انتقال گاز مایع برای دی متیل اتر نیز استفاده کرد. در جدول شماره ۱ خصوصیات فیزیکی دی متیل اتر و پروپان با هم مقایسه شده است [4].

جدول ۱- مشخصات فیزیکی دی متیل اتر و پروپان

پروپان	دی متیل اتر	مشخصات فیزیکی
C_3H_8	CH_3OCH_3	فرمول شیمیایی
۴۴/۱۰	۴۶/۰۷	وزن مولکولی (g/mol)
۶۴/۴	۲۸/۴۳	ارزش حرارتی (MJ/Kg)
-۴۲/۱	-۲۴/۸	نقطه جوش ($^{\circ}\text{C}$)
۹۶/۸	۱۲۶/۹	دمای بحرانی ($^{\circ}\text{C}$)
۴۲/۶	۵۳/۷	فشار بحرانی (bar)
۵۰۹	۶۶۸	چگالی مایع در دمای محیط (Kg/m^3)
۱/۵۵	۱/۶۳	چگالی بخار نسبی
۸/۳۳	۵/۱۰	فشار بخار در دمای محیط (bar)
-۱۰۴	-۴۲/۲	دمای فلش ($^{\circ}\text{C}$)
۱/۷-۱۰/۸	۲/۷-۳۲	کمترین-بیشترین حد قابل انفجار (vol%)
۰/۰۷۵	۷۰	حلالیت در آب در دمای محیط (g/l)

طی سال های گذشته مهمترین کاربرد دی متیل اتر استفاده از آن در اسپری ها به عنوان پیشران بوده است. اما در سال های اخیر اهمیت این ماده شیمیایی بیش از پیش روشن شده است. به دلیل شباهت دی متیل اتر با ال پی جی، این ماده می تواند جایگزین مناسبی برای گاز مایع باشد. از طرف دیگر دی متیل اتر به دلیل داشتن عدد ستان و مقدار اکسیژن بالا (۳۵٪ وزنی) می تواند به عنوان سوخت دیزل مورد استفاده قرار گیرد. شایان ذکر است که این ماده به دلیل نداشتن پیوند کربن-کربن در ساختار، دوده بسیار کمی در گاز خروجی از موتور دیزل ایجاد می کند. همچنین به دلیل غیرسمی بودن دی متیل اتر، این ماده می تواند جایگزین مناسبی برای متانول باشد. دی متیل اتر در حضور کاتالیست می تواند به اولفین های سبک و آروماتیک تبدیل گردد.

¹ Additive

² LPG(Liquefied Petroleum Gas)

۳. سنتز دی‌متیل‌اتر

سنتز دی‌متیل‌اتر از بیشتر منابع کربنی شامل گاز طبیعی، زغال سنگ و حتی دی‌اکسیدکربن امکان پذیر است. همین موضوع آن را به یک خوراک پایدار تبدیل می‌کند. بنابراین تولید آن در ایران با توجه به منابع بزرگ گازی و روشی برای کاهش انتشار گاز گلخانه‌ای دی‌اکسیدکربن قابل توجه است. دی‌متیل‌اتر اغلب به دو صورت (سنتز مستقیم و دی‌هیدراته کردن متانول) قابل تهیه می‌باشد. در روش مستقیم گاز سنتز (مخلوط مونوکسیدکربن و هیدروژن) در حضور کاتالیست به دی‌متیل‌اتر تبدیل می‌شود. در روش غیرمستقیم ابتدا گاز سنتز به متانول تبدیل شده و سپس در مرحله بعد دی‌متیل‌اتر از واکنش آبیگری متانول به دست می‌آید. در نیروگاه‌های گازی میتوان با اضافه کردن مرحله دی‌هیدراته کردن، دی‌متیل‌اتر را تهیه کرد. این روش برای تهیه مقادیر بسیار زیادی دی‌متیل‌اتر مناسب‌تر می‌باشد. واکنش‌های شیمیایی در زیر نشان داده شده است.



قیمت دی‌متیل‌اتر وابسته به قیمت متانول است. بزرگترین کشورهای تولیدکننده دی‌متیل‌اتر، چین، ژاپن، توباگو، آمریکای شمالی و اندونزی می‌باشند. با در نظر گرفتن هزینه‌های ذخیره‌سازی و حمل و نقل، قیمت تمام شده دی‌متیل‌اتر از ال‌پی‌جی و ان‌جی‌ال مناسب‌تر است. همچنین با تغییرات محدود، امکان استفاده از تجهیزات مورد نیاز جهت حمل و نقل ال‌پی‌جی جهت حمل و نقل دی‌متیل‌اتر نیز وجود دارد.

۴. مکانیزم‌های موثر در تزریق دی‌متیل‌اتر در مخازن

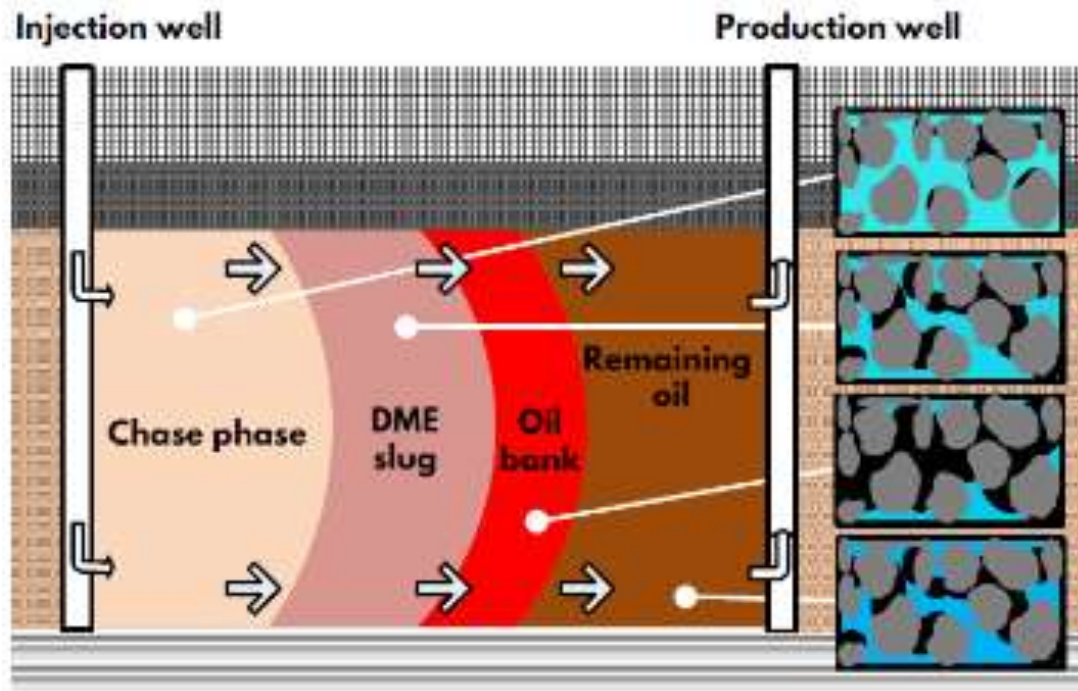
جهت بررسی هر روش ازدیادبرداشت بایستی اثرات مثبت و منفی مطالعه گردد. طبق مطالعات انجام شده تورم نفت، کاهش ویسکوزیته و دانسیته نفت، افزایش تراوایی نسبی نفت و کاهش تراوایی نسبی آب مهم‌ترین اثرات تزریق دی‌متیل‌اتر در مخزن می‌باشد [5]. با نفوذ دی‌متیل‌اتر به فاز نفتی، حجم نفت افزایش یافته و موجب کاهش ویسکوزیته و دانسیته نفت خواهد شد. نفتی که با دی‌متیل‌اتر رقیق شده است با تزریق پلیمر یا آب نمک به طرف چاه تولیدی حرکت می‌کند.

در مخازن ناهمگن و یا دارای تحرک سیال بالا ($M > 5$) بازدهی ماکروسکوپیکی تزریق سیال کم است و منطقه وسیعی تحت تأثیر تزریق قرار نمی‌گیرد. همانطور که در شکل ۱- نشان داده شده است، با اضافه کردن دی‌متیل‌اتر به آب تزریقی نرخ تحرک کاهش می‌یابد و در نتیجه بازدهی ماکروسکوپیکی افزایش می‌یابد [6].

¹ NGL(Natural Gas Liquids)

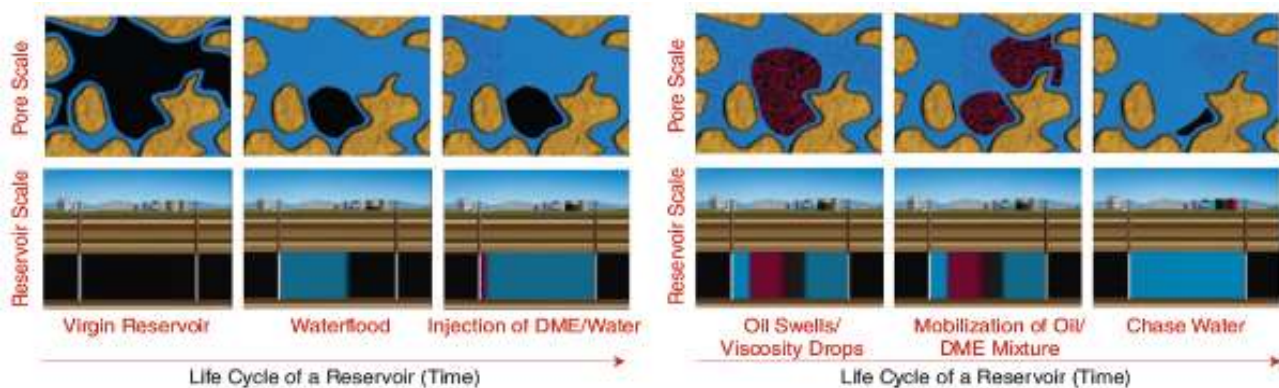
² Heterogeneous

³ Mobility



شکل ۱- تزریق دی‌متیل‌اتر در مخزن

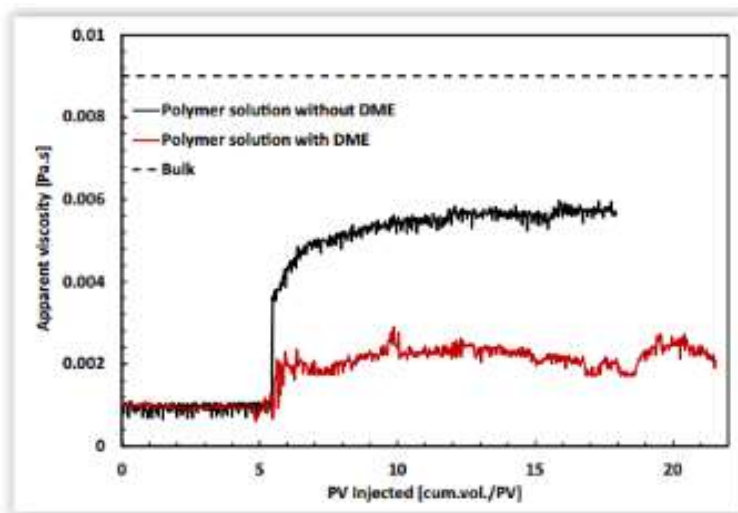
نفت باقیمانده در سنگ مخزن یا بصورت ناپیوسته وجود دارد و یا در مناطقی است که تحت تزریق سیال قرار نمی‌گیرد. دی‌متیل‌اتر هم در فاز آبی و هم در فاز نفتی محلول می‌باشد. با تزریق دی‌متیل‌اتر به همراه آب نمک یا پلیمر، دی‌متیل‌اتر بین فاز آبی و فاز نفتی قرار می‌گیرد. سپس به داخل فاز نفتی نفوذ می‌کند و موجب تورم فاز نفتی گردیده و آن را رقیق می‌کند. به این ترتیب حجم فاز نفتی افزایش و حجم فاز آبی کاهش می‌یابد. با توجه به تفاوت حجم مولی نسبی دی‌متیل‌اتر در فازهای آبی و نفتی، حجم مقدار دی‌متیل‌اتر منتقل شده از فاز آبی به فاز نفتی افزایش می‌یابد که خود موجب افزایش ضریب بازیافت نفت می‌شود [7, 8]. در شکل شماره ۲ نحوه تاثیر دی‌متیل‌اتر بر ازدیاد برداشت نفت از مخزن نشان داده شده است.



شکل ۲- شماتیک فرآیند تزریق آب بهبود یافته با دی‌متیل‌اتر در مخزن

۱.۴. گرانروی

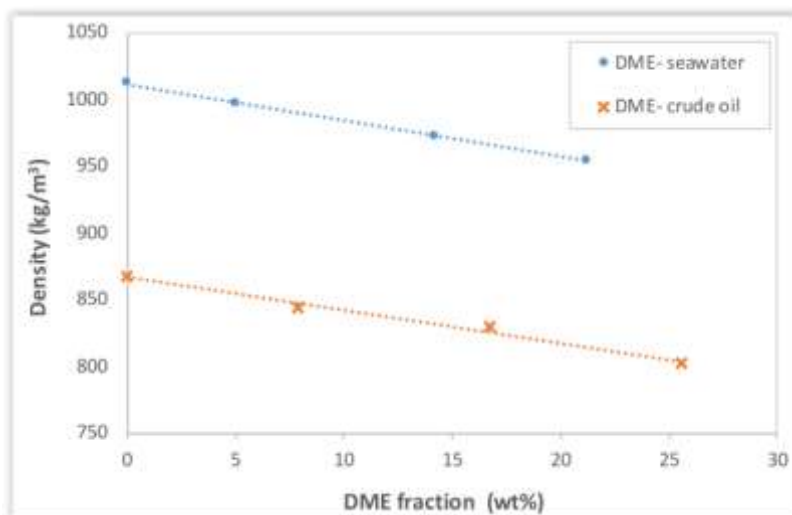
چهاردولی و همکاران [8] تاثیر اضافه کردن دی‌متیل‌اتر به سیال تزریقی را بر گرانروی ظاهری مورد بررسی قرار دادند. آنها ابتدا پلیمر و سپس پلیمر مخلوط شده با دی‌متیل‌اتر را در پلاگ تزریق و گرانروی ظاهری را محاسبه کردند. نتایج آزمایشات (شکل شماره ۳) نشان می‌دهد با اضافه کردن دی‌متیل‌اتر به پلیمر، گرانروی ظاهری کاهش می‌یابد.



شکل ۳- تاثیر اضافه کردن دی‌متیل‌اتر بر گرانروی پلیمر

۲.۴. دانسیته

با توجه به پایین بودن دانسیته دی‌متیل‌اتر، حل شدن دی‌متیل‌اتر در فاز نفت و یا فاز آب موجب کاهش دانسیته سیال می‌شود. جوانمرد و همکاران [6] با اندازه‌گیری دانسیته در فشار ۱۹۰ Bar و دمای ۶۰ °C نشان دادند با افزایش غلظت دی‌متیل‌اتر دانسیته محلول کاهش می‌یابد (شکل-۴). در طی فرآیند تزریق دی‌متیل‌اتر حل شده در آب، دی‌متیل‌اتر از فاز آب خارج و وارد فاز نفت می‌شود. به این ترتیب دانسیته فاز آبی افزایش و دانسیته فاز نفتی کاهش می‌یابد.



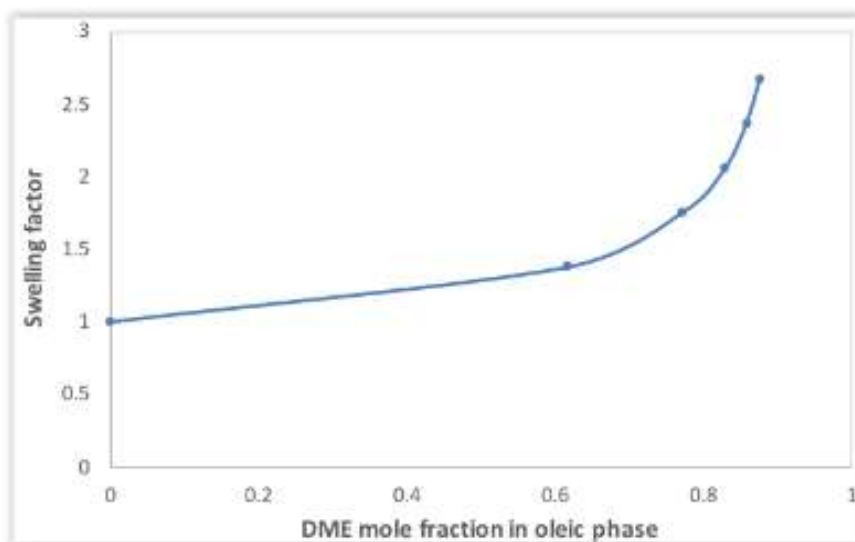
شکل ۴- تغییرات دانسیته محلول با افزایش غلظت دی‌متیل‌اتر

۳.۴. تورم نفت

جوانمرد و همکاران [6] با انجام آزمایشات تماس چندگانه بین فاز آب حاوی غلظت‌های مختلف دی‌متیل‌اتر و فاز نفت و اندازه‌گیری میزان غلظت دی‌متیل‌اتر هر دو فاز در پایان هر آزمایش نشان دادند که دی‌متیل‌اتر به سرعت از فاز آب خارج و داخل فاز نفتی می‌شود به طوری که بیش‌ترین میزان دی‌متیل‌اتر داخل شده به فاز نفت در همان تماس ابتدایی رخ می‌دهد (جدول-۲). این محققین در ادامه با اندازه‌گیری ضریب تورم نفت نسبت به غلظت دی‌متیل‌اتر حل شده در فاز نفتی نشان دادن ضریب تورم (SF) با شیب بیشتری نسبت به حالت خطی افزایش می‌یابد. این موضوع در غلظت‌های بیشتر دی‌متیل‌اتر محسوس‌تر می‌باشد (شکل شماره ۵). همانطور که در شکل-۵ مشخص است بیش‌ترین میزان ضریب تورم حاصل شده $\frac{2}{7}$ است که نسبت به سایر حلال‌های مورد استفاده در ازدیادبرداشت بیش‌تر است. به عنوان مثال حداکثر ضریب تورم نفت در اثر حل شدن گاز دی‌اکسیدکربن کمتر از $\frac{1}{5}$ است. نتیجه مهم دیگری که از انجام این آزمایشات به دست آمد این بود که ترکیب نفت در پایان هر مرحله از آزمایش (بر خلاف تزریق دی‌اکسیدکربن) ثابت می‌ماند و این نکته از مزایای تزریق دی‌متیل‌اتر نسبت به سایر روش‌ها می‌باشد.

جدول ۲- نتایج آزمایش چند تماسی

contact number	aqueous phase	oleic phase	partition coefficient
1	3.4	61.7	18.3
2	5.5	77.2	14.0
3	6.1	83.0	13.6
4	6.6	85.9	13.0
5	6.8	87.7	12.9



شکل ۵- ضریب تورم نفت نسبت به غلظت دی‌متیل‌اتر حل شده در فاز نفتی

۵. بررسی آزمایشگاهی تاثیر تزریق دی‌متیل‌اتر بر افزایش بازیافت نفت

تاکنون تعداد اندکی فعالیت آزمایشگاهی در خصوص اثر اضافه کردن دی‌متیل‌اتر به آب تزریقی بر ضریب بازیافت نفت انجام شده است. در ادامه نتایج برخی از آزمایشات آشام خودبخودی و آشام اجباری در سنگ‌های کربناته و ماسه‌ای ارائه می‌شود.

۵.۱. آزمایشات آشام خودبخودی^۱

چهاردولی و همکارانش [1] در سال ۲۰۱۶ تعدادی آزمایش آشام خودبخودی جهت تعیین اثر دی‌متیل‌اتر بر روی ضریب بازیافت نفت در سنگ‌های ماسه‌ای و کربناته انجام دادند. خواص فیزیکی سیالات استفاده شده به شرح جدول ۳- می‌باشد. محلول آبی با اضافه کردن ۱۰ درصد مولی دی‌متیل‌اتر به آب نمک و هم زدن ۳ الی ۴ ساعت در یک ظرف با فشار بیشتر از ۹ بار تهیه شد. مشخصات فیزیکی دی‌متیل‌اتر در جدول ۴- ذکر شده است.

جدول ۳- خواص فیزیکی نفت و آب

نام	دانسیته (kg/m ³)	ویسکوزیته (mPa.s)
نفت نوع III	۸۴۴	۴۱
نفت نوع IV	۸۳۶	۶/۵
آب نمک (۳ درصد وزنی)	۱۰۲۰	۱/۲۵

جدول ۴- خواص فیزیکی دی‌متیل‌اتر در دمای ۲۰ °C

ویژگی	مقدار
ویسکوزیته در حالت مایع (mPa.s)	۰/۱۲۹
وزن مولکولی (Kg/Kmol)	۴۶/۰۶
دمای جوش در فشار اتمسفریک (°C)	-۲۴
وزن مخصوص	۷۳۵/۲
فشار بخار (بار)	۵/۰۹

جهت انجام آزمایشات آشام خودبخودی از دو نوع سنگ ماسه‌ای و کربناته استفاده شد. خصوصیات فیزیکی سنگ استفاده شده در جداول ۵ و ۶ ذکر شده است.

جدول ۵- خواص فیزیکی سنگ‌های ماسه‌ای

ویژگی	مقدار
طول مغزه (سانتیمتر)	۵
قطر مغزه (سانتیمتر)	۳
تخلخل (درصد)	۲۰
تراوایی (میلی‌داری)	۱۵۰-۲۵۰

¹ Spontaneous imbibition

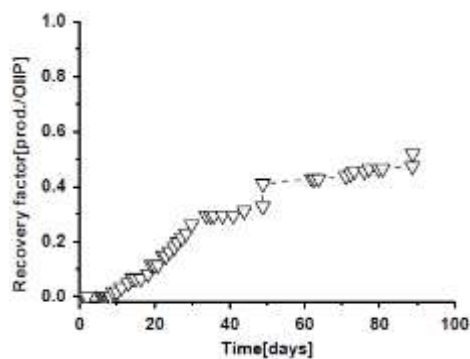
جدول ۶- خواص فیزیکی سنگ کربناته

ویژگی مغزه	Lim1	Lim4	Lim7
تخلخل (درصد)	۲۸	۳۰	۳۰
تراوایی (میلی داریسی)	۳/۴۴	۴/۵۲	۴/۶۷
اشباع آب	۰/۱۷۳	۰/۱۶۹	۰

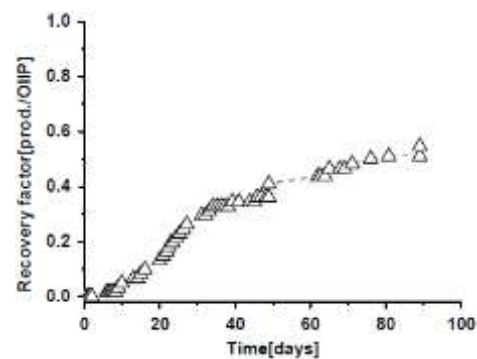
۵.۱.۱. نتایج آزمایشات آشام خودبخودی در مغزه های ماسه سنگی

در شکل شماره ۶ نتایج آزمایشات آشام دو مرحله‌ای در مغزه های ماسه سنگ در شرایط مرزی مختلف (بخش بالایی مغزه در تماس با سیال، بخش پایینی مغزه در تماس با سیال، بخش های بالایی و پایینی مغزه در تماس با سیال و کلیه اطراف مغزه در تماس با سیال) نشان داده شده است. در مرحله اول آب نمک (سه درصد وزنی NaCl) ظرف مدت ۴۹ روز طی فرآیند آشام خودبخودی به داخل مغزه نفوذ پیدا می‌کند. در مرحله دوم آب نمک حاوی دی‌متیل اتر (۱۰ درصد مولی دی‌متیل اتر) ظرف مدت ۴۰ روز در تماس با مغزه قرار می‌گیرد. همانطور که در شکل مشخص است در کلیه شرایط مرزی متفاوت، با افزودن دی‌متیل اتر به آب ضریب بازیافت نفت زیاد شده است. افزایش ناگهانی در میزان ضریب بازیافت مربوط به قطره‌های نفتی است که به سطح سنگ چسبیده است.

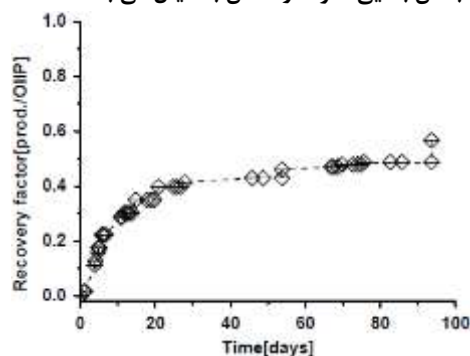
درصد ضریب بازیافت در شکل‌های ۶-الف و ۶-ب (که یک طرف مغزه در تماس با سیال است) در مرحله اول ۴۱ درصد است که با اضافه شدن دی‌متیل اتر به ترتیب ۱۱ و ۱۴ درصد به آن اضافه شده است. ضریب بازیافت در مغزه‌ای که از بالا و پایین در تماس با سیال است حدود ۴۶ درصد است که بیشترین ضریب بازیافت نفت در مرحله اول می‌باشد. در این مغزه بازیافت ثانویه حدود ۱۱ درصد می‌باشد. درصد ضریب بازیافت اولیه در مغزه‌ای که از همه اطراف با سیال در تماس است حدود ۳۸ است که کمترین ضریب بازیافت نفت در مرحله اول می‌باشد. در این مغزه بازیافت ثانویه حدود ۱۶ درصد می‌باشد.



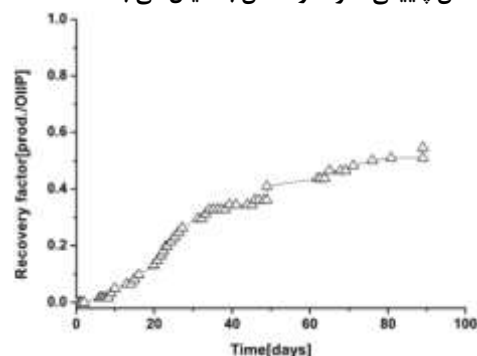
الف. بخش بالایی مغزه در تماس با سیال می‌باشد



ب. بخش پایینی مغزه در تماس با سیال می‌باشد



ج. بخش های بالایی و پایینی مغزه در تماس با سیال می‌باشد

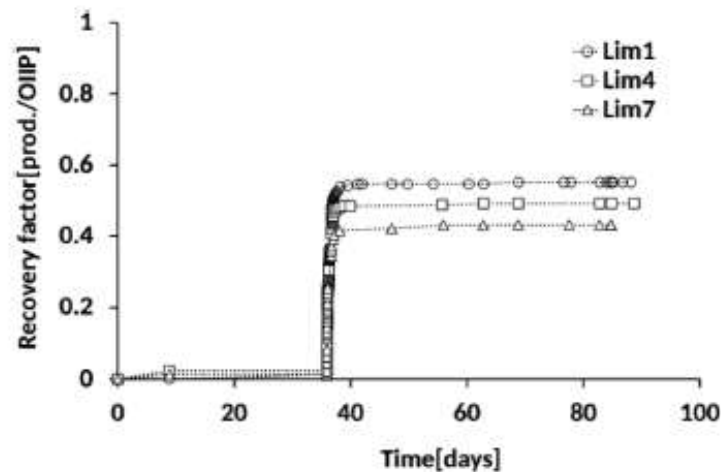


د. کلیه اطراف مغزه در تماس با سیال می‌باشد

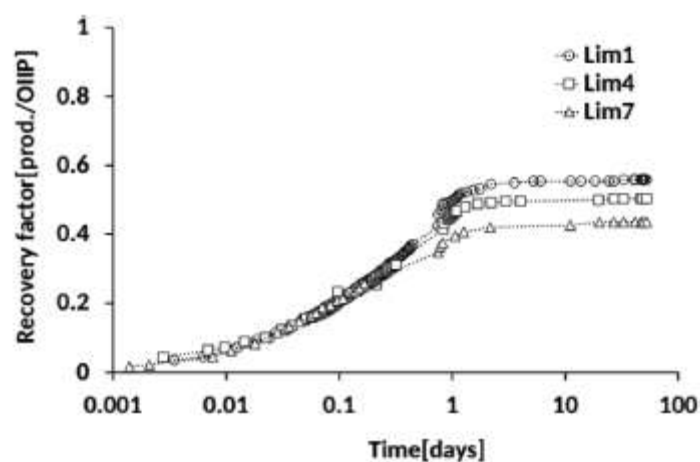
شکل ۶- نتایج آزمایشات آشام خودبخودی در مغزه های ماسه سنگی

۵.۱.۲. نتایج آزمایشات آشام خودبخودی در مغزه‌های کربناته

در شکل شماره ۷ نتایج آزمایشات آشام دو مرحله‌ای در مغزه‌های کربناته نشان داده شده است. مغزه‌های مذکور از کلیه اطراف در تماس با سیال می‌باشند. در مرحله اول آب نمک (سه درصد وزنی NaCl) ظرف مدت ۳۶ روز طی فرآیند آشام خودبخودی به داخل مغزه نفوذ پیدا می‌کند. در مرحله دوم آب نمک حاوی دی‌متیل اتر (۱۰ درصد مولی دی‌متیل اتر) ظرف مدت ۵۴ روز در تماس با مغزه قرار می‌گیرد. این آزمایشات در سه نوع مغزه آهکی انجام شده است. نتایج آزمایشات آشام خودبخودی در مغزه‌های کربناته در شکل ۷ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۷ مشخص است ضریب بازیافت اولیه نفت پس از ۳۶ روز بسیار پایین می‌باشد. با افزودن دی‌متیل اتر افزایش قابل توجهی در میزان ضریب بازیافت همه مغزه‌ها رخ داده است. به منظور بررسی سرعت تخلیه نفت از مغزه‌ها، نمودار فوق بصورت لگاریتمی رسم شده است. همانطور که در شکل شماره ۸ مشخص است به محض اضافه شدن دی‌متیل اتر تخلیه نفت از سنگ با سرعت زیادی انجام شده است، به طوری که ظرف مدت ۱ روز ۹۰ درصد نفت قابل استحصال تخلیه شده است.



شکل ۷- نتایج آزمایشات آشام خودبخودی در مغزه‌های کربناته



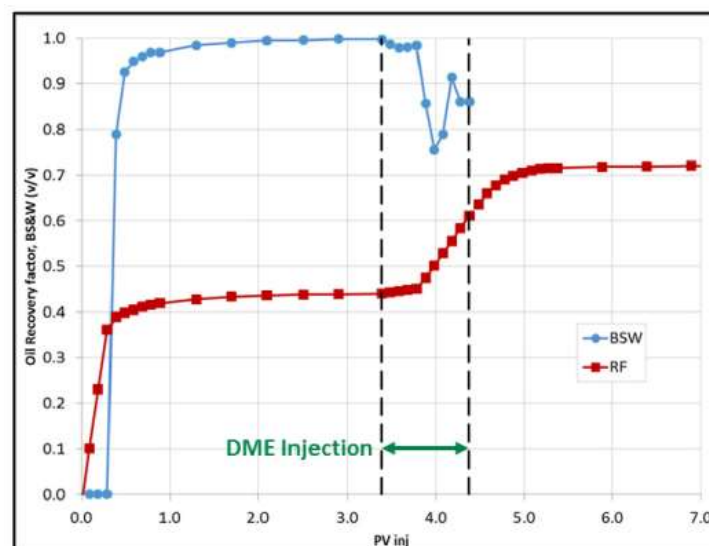
شکل ۸- نتایج آزمایشات آشام خودبخودی در مغزه‌های کربناته

جدول ۷- نتایج آزمایش آشام خودبخودی بر روی نمونه‌های ماسه سنگ و کربناته

کربناته		ماسه سنگ		شرایط مرزی مغزه در تماس با سیال
درصد بازیافت ثانویه با آب نمک حاوی DME	درصد بازیافت اولیه با آب نمک ۳ درصد	درصد بازیافت ثانویه با آب نمک حاوی DME	درصد بازیافت اولیه با آب نمک ۳ درصد	
-	-	۱۱	۴۱	بخش بالایی مغزه
-	-	۱۴	۴۱	بخش پایینی مغزه
-	-	۱۱	۴۶	بخش های بالایی و پایینی
۹۰	۲-۱	۱۶	۳۸	تمام اطراف مغزه

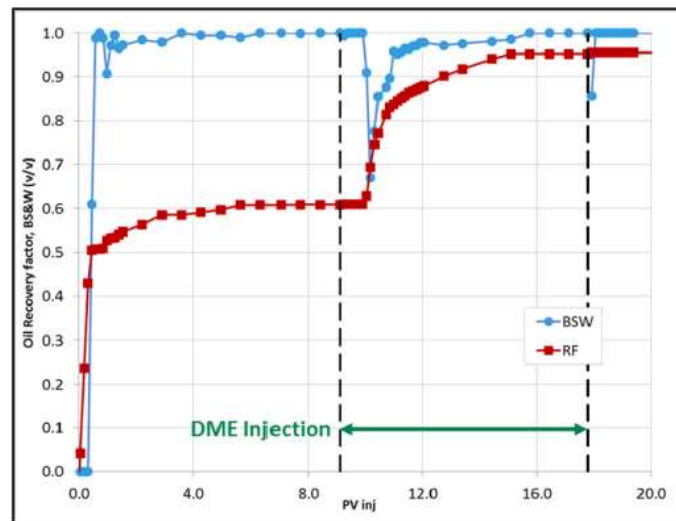
۵.۲. آزمایشات آشام اجباری^۱

پاراسون و همکاران [2] در سال ۲۰۱۶ تعدادی آزمایش جهت بررسی اثر دی‌متیل‌اتر بر بازدهی آب تزریقی در سنگ‌های کربناته و ماسه‌ای طی آزمایشات آشام اجباری انجام دادند. شکل شماره ۹ نتایج آزمایش تزریق آب در سنگ‌های ماسه‌ای (Berea Sandstone) را نشان می‌دهد. ویسکوزیته نفت استفاده شده ۶۵ سانتی پویز است. همانطور که در شکل شماره ۸ مشاهده می‌شود میزان افزایش ضریب بازیافت در اثر اضافه کردن دی‌متیل‌اتر به آب تزریقی حدود ۳۰ درصد می‌باشد. شکل شماره ۱۰ نتایج آزمایش در سنگ فشرده کربناته را نشان می‌دهد. گرانیوی نفت استفاده شده ۵ سانتی پویز و تراوایی مغزه بین ۵ تا ۱۰ میلی‌داری می‌باشد. همانطور که در شکل شماره ۹ مشاهده می‌شود میزان افزایش ضریب بازیافت در اثر اضافه کردن دی‌متیل‌اتر به آب تزریقی حدود ۳۵ درصد می‌باشد.



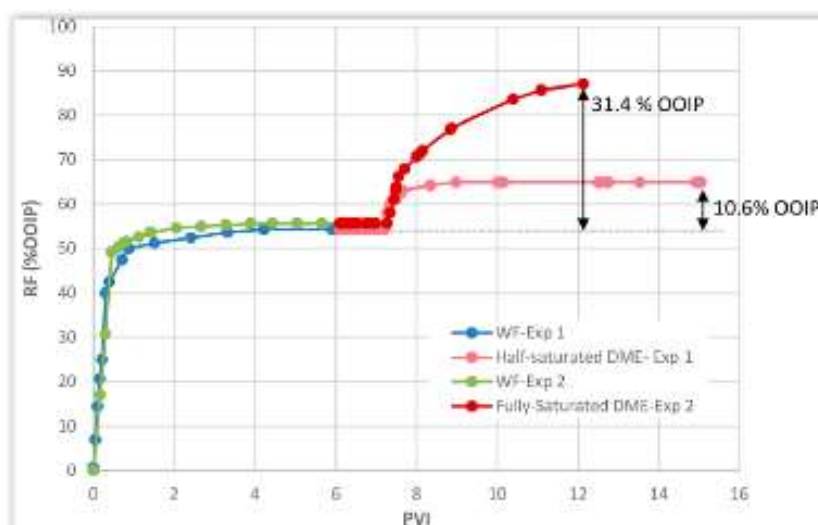
شکل ۹- نتایج آزمایشات تزریق آب بهبود یافته با دی‌متیل‌اتر در مغزه‌های ماسه‌سنگی

¹ Forced imbibition

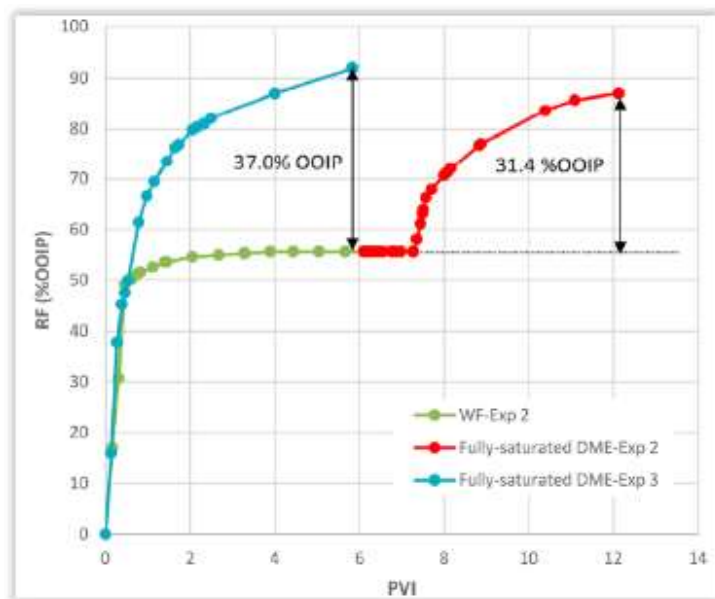


شکل ۱۰- نتایج آزمایشات تزریق آب بهبود یافته با دی‌متیل‌اتر در مغزه‌های کربناته

جوانمردی و همکاران [4] در سال ۲۰۱۸ پتانسیل تزریق دی‌متیل‌اتر به عنوان یک روش ازدیادبرداشت را با انجام آزمایشات سیلابزنی در شرایط مخزن مورد بررسی قرار دادند. در این آزمایش از مغزه‌های آهکی با تخلخل بین ۳۲-۲۵ و تراوایی بین ۰/۱-۳۶/۲۶ میلی‌داری و نفت خام با گرانیوی ۰/۶ سانتی پویز استفاده شده است. سنگ و سیال استفاده شده مربوط به مخازن دریای شمال است. ابتدا تأثیر میزان غلظت دی‌متیل‌اتر حل شده در آب بر افزایش ضریب بازیافت نفت مورد بررسی قرار گرفت. به همین خاطر ابتدا آب دریا در دو نمونه مغزه تزریق شد. سپس در یکی از مغزه‌ها آب دریای اشباع کامل از دی‌متیل‌اتر (۲۰ درصد وزنی) و در مغزه دیگر آب دریای اشباع نصفه (۱۰ درصد وزنی) از دی‌متیل‌اتر در حالت ثالثیه در مغزه‌ها تزریق شد. همانطور که در شکل ۱۱ مشخص است، با افزایش غلظت دی‌متیل‌اتر در آب دریا، میزان تولید نفت اضافی بیشتر می‌شود. در آزمایش سوم، تزریق آب دریای اشباع کامل شده از دی‌متیل‌اتر در حال ثانویه در مغزه تزریق شد. نتایج آزمایش در شکل ۱۲ نشان داده شده است. تزریق در حالت ثانویه بازدهی بیشتری نسبت به حالت ثالثیه دارد.



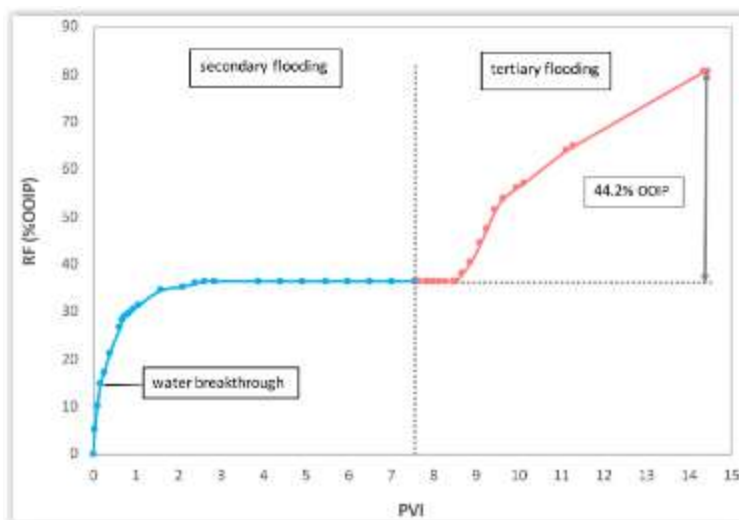
شکل ۱۱- اثر تغییر غلظت دی‌متیل‌اتر در آب بر ضریب بازیافت نفت



شکل ۱۲- بررسی اثر سناریوی تزریق دی‌متیل‌اتر بر ضریب بازیافت نفت

۳.۵. آزمایشات بررسی افزایش ضریب بازیافت در مخازن شکافدار

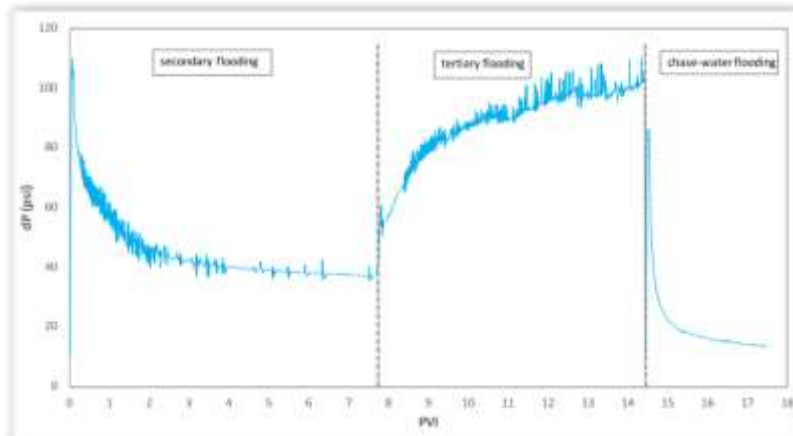
جوانمرد و همکاران [4] با انجام آزمایش سیلابزنی، تزریق دی‌متیل‌اتر در مخازن کربناته شکافدار را مورد بررسی قرار دادند. جهت انجام این آزمایش از پلاگ مخزنی حاوی شکاف‌های طبیعی استفاده شد. نتایج آزمایش در شکل شماره ۱۳ نشان داده شده است.



شکل ۱۳- نتایج آزمایش سیلابزنی، تزریق دی‌متیل‌اتر در پلاگ کربناته دارای شکاف

همانطور که در شکل ۱۳- مشخص است، ضریب بازیافت در تزریق ثانویه آب ۳۶/۵ درصد است که با تزریق دی‌متیل‌اتر ۴۴ درصد به میزان ضریب بازیافت افزوده می‌شود. دی‌متیل‌اتر به سرعت و در همان تماس اول به داخل نفت باقیمانده نفوذ کرده و با افزایش حجم نفت و به هم چسبیده قطرات نفت، حرکت نفت را تسهیل و با افزایش تراوایی نسبی نفت، موجب خارج شدن نفت باقیمانده از داخل پلاگ می‌شود. همچنین به هم پیوستن نفت مانع از حرکت آب خواهد شد به طوری که تراوایی نسبی آب

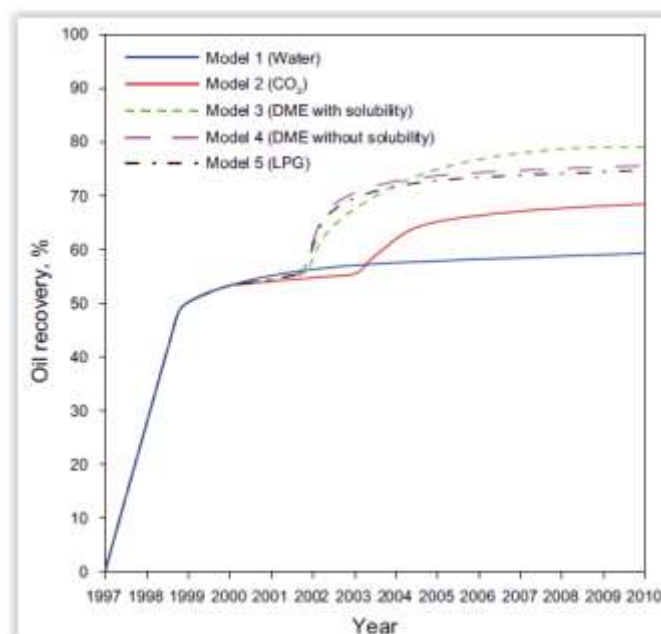
کاهش می یابد. افزایش فشار ناشی از تزریق دی متیل اتر در شکل-۱۴ در تزریق ثالثیه این موضوع را اثبات می کند. لازم به ذکر است که در این آزمایش، حدود ۵۷ درصد از دی متیل اتر، همراه نفت تولید شده و حدود ۱۲ درصد از آن همراه با آب پشت دی متیل اتر خارج می گردد. به این ترتیب حجم عمده دی متیل اتر قابلیت بازیافت و تزریق مجدد به مخزن را دارد.



شکل ۱۴- نتایج افزایش فشار ناشی از تزریق دی متیل اتر در تزریق ثالثیه

۶. شبیه سازی فرآیند تزریق دی متیل اتر در مخزن

چو و همکاران در سال ۲۰۱۷ [10] با انجام مطالعات شبیه سازی در یک سکتور، اثر تزریق دی متیل اتر را مورد بررسی قرار داده و نتایج آن را با روش های دیگر از دید برداشت نظیر تزریق آب، دی اکسید کربن و گاز مایع مقایسه کردند. همانطور که در شکل شماره ۱۵ نشان داده شده است، نتایج شبیه سازی حاکی از بالاتر بودن ضریب بازیافت نفت در روش تزریق دی متیل اتر محلول در آب نسبت به سایر روش ها می باشد.



شکل ۱۵- نتایج ضریب بازیافت در اثر سناریوهای مختلف تزریقی

۷. نتیجه گیری:

با توجه به مطالب بیان شده، نتایج زیر قابل ارائه میباشند:

- (۱) بر اساس مطالعات آزمایشگاهی انجام شده، اضافه نمودن دی‌متیل‌اتر به آب تزریقی موجب افزایش قابل توجه ضریب بازیافت نفت در مقیاس مغزه خواهد شد [2, 3].
- (۲) طبق مطالعات انجام شده، تورم نفت، کاهش ویسکوزیته و دانسیته نفت، افزایش تراوایی نسبی نفت و کاهش تراوایی نسبی آب مهم‌ترین دلایل جذابیت تزریق دی‌متیل‌اتر در مخزن می باشد. دی‌متیل‌اتر محلول در آب به سرعت به داخل نفت نفوذ کرده و موجب تورم نفت خواهد شد.
- (۳) با توجه به نرخ بالای حلالیت دی‌متیل‌اتر در آب، بهتر است دی‌متیل‌اتر بصورت اسلاگ به همراه آب نمک و یا پلیمر تزریق گردد. همچنین دی‌متیل‌اتر تولیدی قابلیت بازیافت و تزریق مجدد به مخزن را دارد.
- (۴) دی‌متیل‌اتر تزریق شده در مخزن بیشتر تحت تأثیر نفت قرار می‌گیرد، به جنس سنگ بستگی نداشته و در سنگ کربناته و ماسه‌ای موجب افزایش ضریب بازیافت نفت خواهد شد.
- (۵) میزان دی‌متیل‌اتر حل شده در آب با ضریب بازیافت نفت رابطه مستقیم دارد. با افزایش غلظت دی‌متیل‌اتر در آب تزریقی میزان ضریب بازیافت نفت افزایش می‌یابد.
- (۶) سناریوی تزریق دی‌متیل‌اتر بر بازدهی تزریق اثر گذار است. تزریق ثانویه دی‌متیل‌اتر نسبت به تزریق ثالثیه بازدهی بیشتری دارد.
- (۷) با توجه به میزان بالای حلالیت دی‌متیل‌اتر در آب نسبت به سایر حلال‌های مورد استفاده در روش‌های ازدیادبرداشت، ضریب تورم نفت در تزریق دی‌متیل‌اتر از سایر حلالها بیشتر است.

مراجع

- [1]. M. Chahardowli, Delft University of Technology, R. Farajzadeh, Shell Global Solutions International B.V, S. K. Masalmeh, Shell, H. Mahani, Shell Global Solutions International B.V, H. Bruining, Delft University of Technology. 2016. A Novel Enhanced Oil Recovery Technology Using Dimethyl Ether/Brine: Spontaneous Imbibition in Sandstone and Carbonate Rocks. SPE-181340-MS
- [2]. C.Parson, A. Chernetsky, D. Eikmans, P. te Riele, D. Boersma, I. Sersic, and R. Broos, Shell Global Solutions International B.V. 2016. Introducing a Novel Enhanced Oil Recovery Technology. SPE-179560-MS
- [3]. M. Chahardowli, Delft University of Technology, 2016, Dimethyl Ether and Diethyl Ether for Enhanced Oil Recovery from Conventional and Fractured Reservoirs

- [4]. H. Javanmard, M Seyyedi, and S.M. Nielsen. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2018. On Oil Recovery Mechanisms and Potential of DME–Brine Injection in the North Sea Chalk Oil Reservoirs
- [5]. P. te Riele, C.Parson, P. Boerrigter, J. Plantenberg, B. Suijkerbuijck, J. Burggraaf, A. Chernetsky, D. Boersma, and R. Broos, hell Global Solutions International B.V. 2016. Implementing a Water Soluble Solvent Based Enhanced Oil Recovery Technology-Aspects of Field Development Planning. SPE-179849-MS
- [6]. H. Javanmard, M. Seyyedi, Sian A. Jones, and Sidsel M. Nielsen. Energy & Fuels 2019 33 (11), 10718-10727. Dimethyl Ether Enhanced Oil Recovery in Fractured Reservoirs and Aspects of Phase Behavior.
- [7]. Wilson, Adam, 2017. A Field Trial in a Carbonate Reservoir Using a Solvent-Based Waterflood Process.
- [8]. M. Chahardowli, R. Farajzadeh, and J. Bruining, J. Indian. Eng. Chem. 2016, 38 (25). Pp 50-60: Experimental investigation of use of the dimethyl ether/polymer as a novel enhanced oil recovery method.
- [9]. A. Chernetsky, S. Masalmeh, D. Eikmans, P.M. Boerrigter, A. Fadili, C.A, Parsons. SPE Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference, 2015. A Novel Enhanced Oil Recovery Technique: Experimental Results and Modelling Workflow of the DME Enhanced Waterflood Technology. SPE-177919.
- [10]. J. Cho, T. H. Kim, K. S. Lee. Petroleum Science, 2017. Compositional modeling and simulation of dimethyl ether (DME)-enhanced waterflood to investigate oil mobility improvement

بهینه سازی چند هدفه روش ازدیاد برداشت شیمیایی ASP

هادی احمدی^۱، محمد شریفی^{۲*}، محمد احمدی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی نفت، دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه امیرکبیر، تهران، ایران

۲- عضو هیئت علمی، دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه امیرکبیر، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: m_sharifi@aut.ac.ir

چکیده:

در مخازن تخلیه شده و یا اینکه تزریق آب در آنها صورت گرفته، نفت باقی مانده توسط نیروهای موینگی در محیط متخلخل به دام می افتد که گاهی اوقات می تواند تقریباً ۷۰ درصد از نفت موجود در مخزن را تشکیل دهد [۱]. روش ازدیاد برداشت شیمیایی ASP، به عنوان یکی از روش های ازدیاد برداشت نفت، اثرات قابل توجهی بر کاهش میزان اشباع نفت باقی مانده در مقیاس آزمایشگاهی دارد.

طراحی و بهینه سازی بسیاری از پروژه های ازدیاد برداشت شیمیایی به طور معمول به صورت تک هدفه و تنها برای افزایش میزان تولید نفت بر اساس تابع هزینه صورت می پذیرد در حالی که به لحاظ اقتصادی، استراتژی بهینه سازی باید میزان تولید نفت را به حداکثر برساند و میزان مصرف مواد شیمیایی (آلکالین، سورفکتانت، پلیمر) را به حداقل برساند. بنابراین باید بهینه سازی پروژه های سیلابزنی مواد شیمیایی با در نظر گرفتن توازن بین این دو هدف متضاد از هم باشد.

در این کار به تعریف ترکیبی از توابع هدف می پردازیم. سپس از مفهوم بهینگی پارتو برای تولید مجموعه ای از جواب های بهینه پارتو مبتنی بر الگوریتم بهینه سازی چند هدفه ژنتیک در بهینه سازی روش ازدیاد برداشت شیمیایی ASP استفاده می کنیم.

در این روش الگوریتم بهینه سازی چند هدفه ژنتیک مقادیر اعضای جمعیت را با یکدیگر مقایسه می کند و سپس اعضای جمعیت مغلوب شده کنار گذاشته می شوند سپس اعضای باقی مانده جمعیت به عنوان جواب بهینه سازی شده در نظر گرفته می شوند.

کلمات کلیدی: ازدیاد برداشت شیمیایی، بهینه سازی چند هدفه، بهینه سازی، تابع هزینه.

Multi Objective Optimization of ASP Method

Hadi ahmadi¹, Mohammad Sharifi^{1*}, Mohammad ahmadi¹

1. Department of Petroleum Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: m_sharifi@aut.ac.ir

ABSTRACT:

In the depleted and water flooded reservoirs, residual oil is trapped in the porous media by capillary forces, which can sometimes account for almost 70% of the initial oil in place[1]. Alkaline-surfactant-polymer (ASP) flooding as one of enhanced oil recovery methods, has shown significant effects on reducing residual oil saturation in laboratory scale by reducing interfacial tension and mobility ratio between oil and water phase.

Many chemical enhanced oil recovery projects are typically designed and optimized to maximize a single objective (i.e. only to increase oil production based on cost function), while economically, the optimization strategy should maximize oil production and minimize the consumption of chemicals (alkaline, surfactant, polymer). Therefore, the optimization of chemical flood projects should be by considering the balance between these two conflicting goals.

In this work, we define a combination of objective functions. We then use Pareto's optimization concept to generate a set of Pareto optimal solutions based on a multi-objective genetic optimization algorithm in optimizing of ASP method.

In this method, the proposed multiobjective genetic algorithm compare the value of the population members to each other and then discard the non-dominated population members. Then the remaining members of the population are considered as optimized results.

Keywords: *Chemical enhanced oil recovery, Multiobjective optimization, Optimization, Net present value.*

۱. مقدمه:

پس از مرحله‌ی اولیه تولید نفت از مخازن به روش طبیعی مقدار قابل توجهی از نفت اولیه در مخزن باقی می‌ماند. که این میزان از نفت باقی مانده بسیار با ارزش بوده و سرمایه‌گذاری جهت تولید از آن دارای اهمیت بسزایی است. جهت حفظ و افزایش فشار مخزن، سیالات مختلفی به آن تزریق می‌شود که این کار بازبایی ثانویه نام دارد. که با تزریق سیال در درون مخزن تولید نفت افزایش می‌یابد. لازم به ذکر است که سیال تزریقی به مخزن نمی‌تواند تمام نفت را جابجا کند به دلیل اینکه مقدار قابل توجهی از نفت در منافذ سنگ‌ها به دام افتاده‌اند. که میزان راندمان و بازده کلی عملیات مرحله دوم به تعداد و محل چاه‌های تزریقی، مشخصات مخزن، مشخصات نفت و عوامل متعددی بستگی دارد. در صورتی که ادامه‌ی عملیات تولید نفت توجیه اقتصادی نداشته باشد از روش بازبایی مرحله سوم استفاده می‌شود. روش بازبایی مرحله سوم را روش‌های ازدیاد برداشت نفت می‌نامند. روش‌های ازدیاد برداشت نفت در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است، زیرا توانایی بازیافت نفت باقی مانده در اثر نیروی موئینگی را دارند.

مطالعات اولیه روش‌های ازدیاد برداشت نفت نشان می‌دهد که با انتخاب مناسب و کارآمد یکی از روش‌های ازدیاد برداشت، می‌توان میزان نفت قابل توجهی از مخازن نفتی بازیافت نمود. اما صرف نظر از اینکه کدام یک از روش‌های ازدیاد برداشت بکار گرفته شود، در دسترس بودن سیال تزریقی، مناسب بودن و امکان سنجی اقتصادی نیز باید در برنامه‌ریزی و طراحی اولیه روش‌های ازدیاد برداشت در نظر گرفته شود.

بنابراین از لحاظ فنی، طراحی و بهینه‌سازی فرآیند سیلابزنی ASP باید از سه اصل: میزان پراکندگی و انتشار سورفکتانت و پلیمر، میزان جذب کم‌تر مواد شیمیایی و بهبود میزان بازیافت نفت پیروی کند. برای رسیدن به این سه هدف، پارامترهای مختلفی باید مورد بررسی قرار گیرند، مانند تاثیر فرمولاسیون‌های مختلف مواد شیمیایی بر روی رفتار فازی و جذب سطحی سیال، داده‌های مخزن و سیال، غلظت محلول ASP، اندازه میزان حجم ماده شیمیایی مصرفی و غیره.

در این تحقیق ابتدا به معرفی الگوریتم بهینه‌سازی چند هدفه ژنتیک می‌پردازیم. سپس با معرفی مدل زمین‌شناسی بکار رفته شده، به بهینه‌سازی میزان مصرف مواد شیمیایی (آلکالین، سورفکتانت، پلیمر) و میزان تولید نفت تجمعی می‌پردازیم.

۲. الگوریتم بهینه‌سازی تک هدفه ژنتیک

الگوریتم ژنتیک یکی از روش‌های بهینه‌سازی تکاملی است که برای بسیاری از مسائل مهندسی نفت به کار رفته است [۲، ۳]. این الگوریتم در دهه‌های ۶۰ و ۷۰ میلادی توسط جان هالند و همکاران معرفی شد [۴، ۵]. الگوریتم ژنتیک از نظریه تکامل زیستی که توسط داروین ارائه شده، الهام گرفته است. در واقع مکانیزم اصلی شبیه‌سازی شده در این الگوریتم بر مبنای بقا در طبیعت است بدین معنا که موجوداتی که احتمال سازگاری بیشتری را در طبیعت دارند مناسب‌تر هستند. که این ویژگی کمک می‌کند تا ژن‌های خود را به نسل‌های بعدی منتقل کنند که با گذشت زمان، ژن‌های مناسب داری سازگاری بهتر با محیط، در نسل‌های بعدی غالب شوند.

¹ Natural Drive² Secondary Recovery³ Tertiary Recovery⁴ Enhanced Oil Recovery

الگوریتم ژنتیک با الهام از کروموزوم‌ها و ژن‌ها در طبیعت، مسائل بهینه‌سازی را به عنوان مجموعه‌ای از متغیرها نشان می‌دهد. هر جواب برای مسئله بهینه‌سازی مربوط به یک کروموزوم و هر ژن مربوط به یک متغیر از مسئله است. به عنوان مثال، برای مسئله‌ای با ۱۰ متغیر، الگوریتم ژنتیک از کروموزوم‌هایی با ۱۰ ژن استفاده می‌کند. الگوریتم ژنتیک از سه عملگر اصلی برای بهبود کروموزوم‌ها در هر نسل استفاده می‌کند که عبارتند از:

۱- عملگر انتخاب^۱

۲- عملگر تقاطع^۲

۳- عملگر جهش^۳

۳. تعریف بهینه‌سازی چند هدفه

در کاربردهای دنیای واقعی، بیشتر مسائل بهینه‌سازی دارای بیش از یک هدف برای بهینه‌سازی هستند. این اهداف در بسیاری از مسائل مهندسی اغلب با هم در تضاد هستند، به عنوان مثال، به حداکثر رساندن میزان عملکرد یک سیستم، به حداقل رساندن هزینه و غیره. در این حالت، یک راه‌حل ایده آلی برای هر دو تابع هدف وجود ندارد و جواب بهینه یک هدف، بهترین جواب برای اهداف دیگر نخواهد بود. بنابراین به دلیل وجود اهداف متضاد چندگانه، پیدا کردن یک راه‌حل بهینه که همه اهداف را برآورده کند، امکان پذیر نیست. در عوض، راه‌حل‌ها به صورت مسالمت آمیز هستند که به عنوان راه‌حل‌های بهینه پارتو نیز شناخته می‌شوند [۶].

۳-۱. الگوریتم بهینه‌سازی چندهدفه ژنتیک

یکی از معروف‌ترین الگوریتم‌های بهینه‌سازی چند هدفه، الگوریتم بهینه‌سازی چند هدفه ژنتیک^۴ می‌باشد، که ابتدا توسط دب^۵ و همکاران براساس الگوریتم ژنتیک مرتب‌سازی نامغلوب (NSGA) پیشنهاد شد [۷] که نسبت به الگوریتم NSGA مزیت‌های بهتری را دارد. این الگوریتم همان ساختار و ویژگی الگوریتم تک هدفه ژنتیک دارد اما در بخش انتخاب جمعیت اصلی دو ویژگی منحصر به فردی را به ترتیب الویت زیر در نظر می‌گیرد.

۳-۱-۱. رتبه بندی نامغلوب در انتخاب جمعیت اصلی

در این روش مقادیر اعضای جمعیت با یکدیگر مقایسه می‌شوند و تعداد مغلوب شدن هر کدام از اعضای جمعیت نسبت به سایر اعضا محاسبه می‌شود. آن اعضای جمعیتی که توسط هیچ کدام از اعضای جمعیت مغلوب نمی‌شوند به عنوان جبهه اول ($f1$) در نظر گرفته می‌شوند. اگر اعضای جمعیت جبهه اول را حذف نماییم، اعضای جمعیت بعدی که توسط سایر اعضای جمعیت دیگر مغلوب نمی‌شوند را به عنوان جبهه دوم ($f2$) در نظر گرفته می‌شوند. همین طور با صرف نظر کردن اعضای جمعیت جبهه اول و دوم، اعضای جمعیت دیگری که بر سایر اعضای جمعیت مغلوب نمی‌شوند به عنوان جبهه سوم ($f3$) معرفی می‌شوند. که

¹ Selection

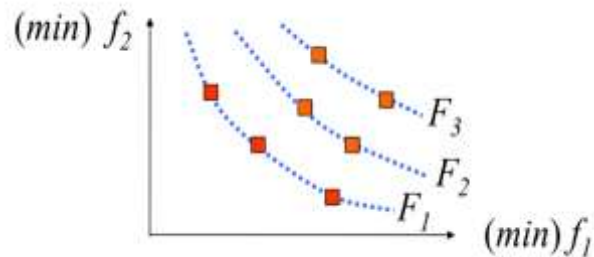
² Crossover

³ Mutation

⁴ NSGA2

⁵ Deb

بدین ترتیب می توانیم اعضای جمعیت را مطابق (شکل ۱) رتبه بندی نماییم و از این طریق اعضای جمعیت اصلی را انتخاب نماییم.



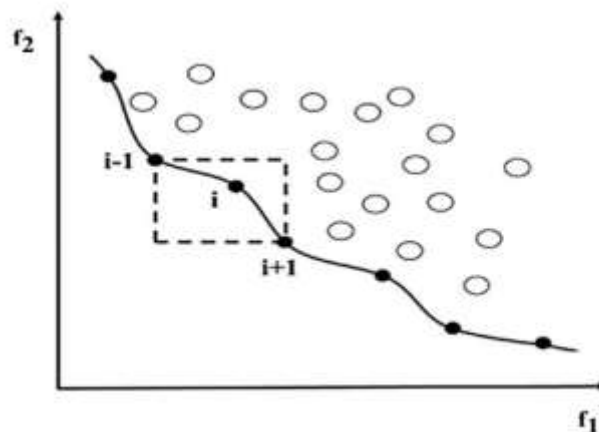
شکل ۱- رتبه بندی نامغلوب در انتخاب جمعیت اصلی

۳-۱-۲. فاصله ازدحامی جمعیت

به جهت تخمین میزان تراکم جواب های اطراف بدست آمده یکی از اعضای جمعیت از فاصله ازدحامی استفاده می شود. که رابطه ی آن به صورت زیر بدست می باشد:

$$d_i = d_i^1 + d_i^2 + \dots + d_i^m = \sum_{j=1}^m d_i^j \quad (1)$$

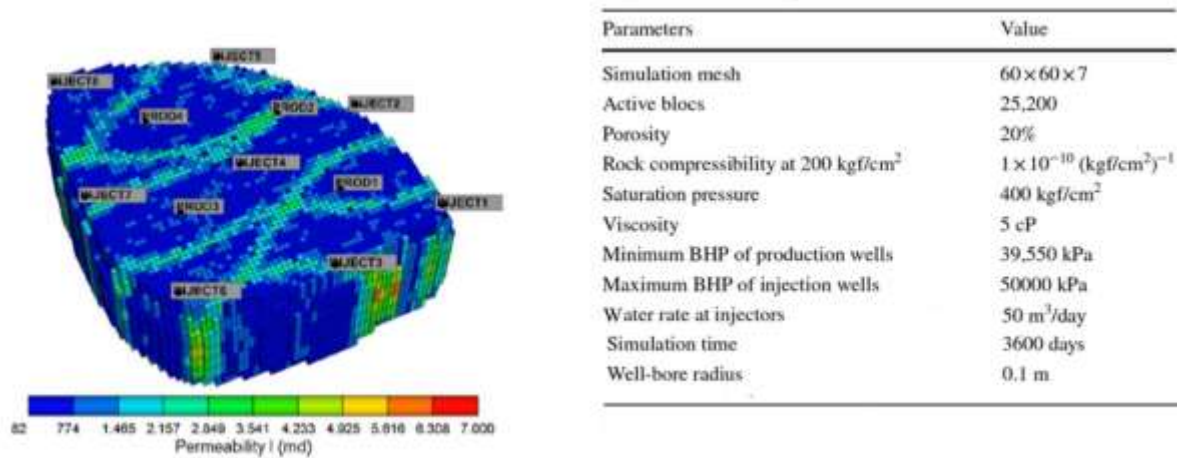
$$d_i^j = \frac{|f_j^{i+1} - f_j^{i-1}|}{|f_j^{\max} - f_j^{\min}|} \quad (2)$$



شکل ۲- نحوه محاسبه فاصله ازدحامی جمعیت

۴. معرفی مدل زمین شناسی

در این پژوهش از مدل زمین شناسی Egg، جهت شبیه سازی روش ازدیادبراشت شیمیایی ASP استفاده شده است. این مدل در بسیاری از مقالات در موضوعات مختلفی بکار گرفته شده است. خصوصیات و میزان پارامترهای کنترلی چاه های تولیدی و تزریقی در (شکل ۳) نمایش داده شده است.



شکل ۳ - خصوصیات و پارامترهای کنترلی مدل زمین شناسی Egg

در این مدل میزان غلظت هر کدام از مواد شیمیایی (آلکالین، پلیمر و سورفکتانت) بین ۰ تا ۱/۵ کیلوگرم بر مترمکعب در نظر گرفته شده است. همچنین مدت زمان تزریق ASP در طول بازه زمانی ۱ تا ۵ سال متغیر می باشد.

۵. معرفی توابع هدف بکار رفته

یکی از مهم ترین اهداف بهینه سازی روش های ازدیاد برداشت شیمیایی افزایش میزان تولید نفت تجمعی به همراه کمترین میزان مصرف مواد شیمیایی می باشد. بنابراین با توجه به تضاد بودن این دو هدف بهینه سازی توابع هدف، به صورت زیر نوشته می شود.

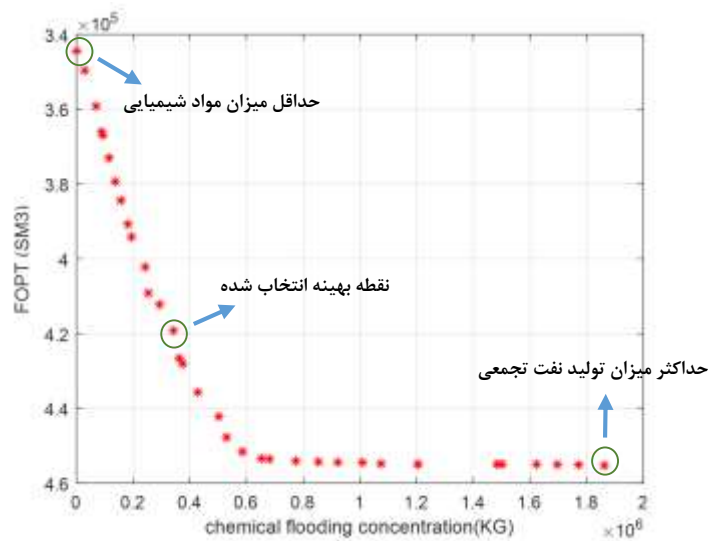
$$C_0 = \text{Field oil production total} \quad (3)$$

$$C_c = C_a + C_p + C_s \quad (4)$$

همانطور که (روابط ۳ و ۴) مشاهده می کنید C_0 برابر با میزان تولید نفت تجمعی، C_s برابر با میزان سورفکتانت مصرفی، C_p برابر با میزان پلیمر مصرفی، C_a برابر با میزان آلکالین مصرفی، C_c برابر با مجموع میزان مواد شیمیایی مصرفی می باشد.

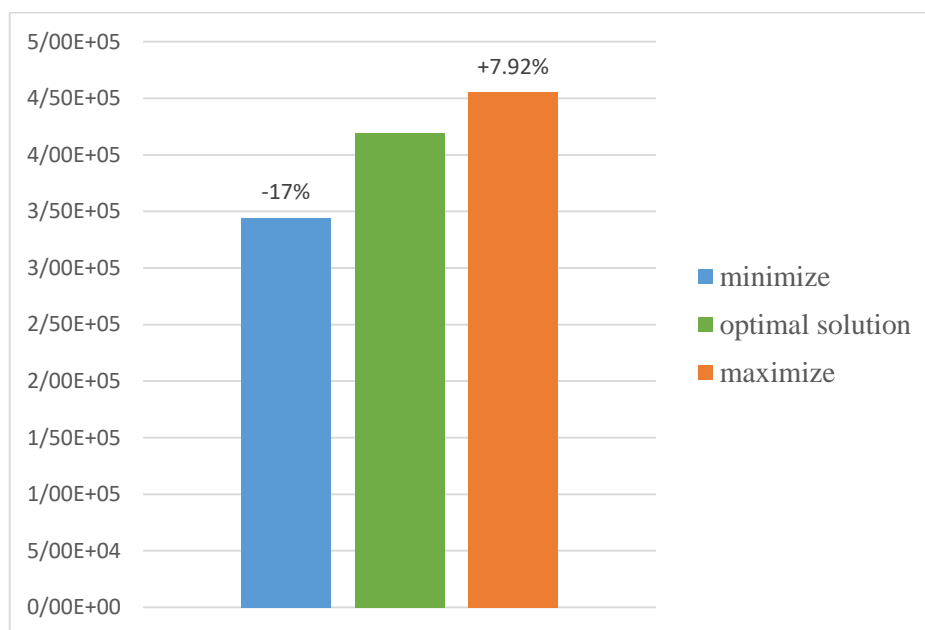
۶. نتایج حاصل از بهینه سازی ازدیاد برداشت شیمیایی ASP

همانطور که در (شکل ۴) مشاهده می کنید. با در نظر گرفتن مجموع میزان مواد شیمیایی مصرفی و میزان تولید نفت تجمعی با استفاده از الگوریتم چند هدفه ژنتیک به مجموعه ای از جواب های بهینه رسیده ایم که می توانیم بر حسب شرایط عملیات تزریق ASP، هر کدام از جواب های بهینه را انتخاب نماییم و یا اینکه نسبت به سایر جواب های بهینه سازی بدست آمده مقایسه نماییم.



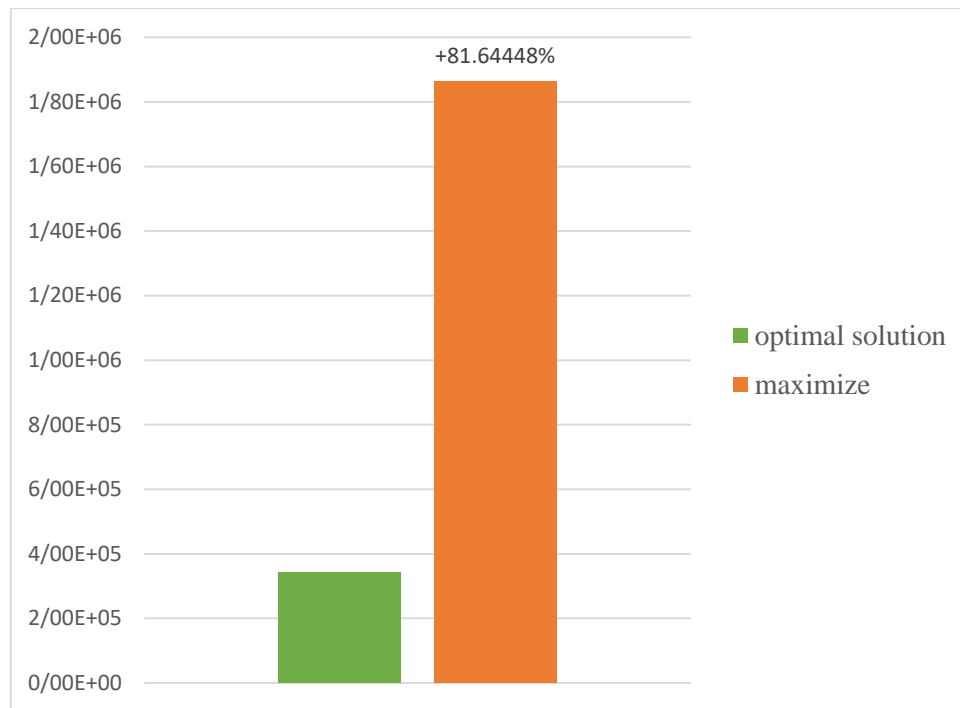
شکل ۴ - جبهه پارتو بدست آمده حاصل از بهینه سازی الگوریتم ژنتیک چند هدفه

سپس با استفاده از نمودار بهینه سازی پارتو نقطه بهینه‌ای را از جواب‌های بهینه بدست آمده انتخاب می‌کنیم. که نتایج مقایسه (شکل ۴) به صورت (شکل‌های ۵ و ۶) خواهند بود.



شکل ۵ - مقایسه میزان تولید نفت تجمعی

همانطور که در (شکل ۵) مشاهده می‌شود میزان نفت تجمعی تولید شده در جواب بهینه انتخاب شده حدوداً ۱۷ درصد از نقطه Minimize بیشتر بوده و تنها میزان نفت تجمعی تولید شده در نقطه Maximize حدوداً ۸ درصد بیشتر از جواب بهینه انتخاب شده می‌باشد.



شکل ۶ - مقایسه میزان تزریق مواد شیمیایی تزریقی

همچنین از نتایج (شکل ۶) می توان مشاهده نمود که میزان مواد شیمیایی مصرفی در نقطه Maximize حدوداً ۸۱ درصد بیشتر از نقطه بهینه انتخاب شده می باشد.

۷. نتیجه گیری

در این مقاله، ما روشی را برای بررسی ارتباط میان تولید نفت تجمعی و میزان مواد شیمیایی مصرفی در پروژه های ازدیاد برداشت شیمیایی ASP پیشنهاد کرده ایم. روش بهینه سازی چند هدفه می تواند به عنوان یک ابزار موثر برای بهینه سازی تولید نفت تجمعی مورد استفاده قرار گیرد. نتایج اصلی بدست آمده در این روش به شرح زیر است:

الگوریتم بهینه سازی چندهدفه ژنتیک مجموعه ای از جواب های بهینه ای را تولید می کند که می تواند یک توازنی را برای به حداکثر رساندن تولید نفت تجمعی و در عین حال مصرف کم تر مواد شیمیایی را نشان دهد. با بررسی نتایج (شکل ۵ و ۶) می توان مشاهده نمود که استفاده بیش از اندازه مواد شیمیایی، باعث افزایش تولید نفت تجمعی قابل توجهی در مقایسه با جواب بهینه انتخاب شده نمی شود.

همچنین با استفاده از جواب بهینه بدست آمده توسط الگوریتم بهینه سازی چند هدفه ژنتیک، می توانیم بر حسب شرایط عملیات تزریق ASP، هر کدام از جواب های بهینه را انتخاب نماییم و یا اینکه نسبت به سایر جواب های بهینه سازی بدست آمده مقایسه ای را داشته باشیم تا بهترین استراتژی را برای تزریق مواد شیمیایی داشته باشیم.

مراجع

- [1]. Doscher, T. and F. Wise, Enhanced crude oil recovery potential-an estimate. Journal of Petroleum Technology, 1976. 28(05): p. 575-585.
- [2]. Cheng, H., K. Dehghani, and T.C. Billiter. A structured approach for probabilistic-assisted history matching using evolutionary algorithms: Tengiz field applications. in SPE annual technical conference and exhibition. 2008. Society of Petroleum Engineers
- [3]. Moradi, H., Experimental investigation of polymer flow through water-and oil-wet porous media. 2011, University of Stavanger, Norway.Udwadia, F. E. and Trifuna
- [4]. Sampson, J.R., Adaptation in natural and artificial systems (John H. Holland). 1976, Society for Industrial and Applied Mathematics.
- [5]. De Jong,K.A., Analysis of the behavior of a class of genetic adaptive system.1975
- [6]. Malekmohammadi, B., B. Zahraie, and R. Kerachian, Ranking solutions of multi-objective reservoir operation optimization models using multi-criteria decision analysis. Expert systems with applications, 2011. 38(6): p. 7851-7863.
- [7]. Deb, K., et al. A fast elitist non-dominated sorting genetic algorithm for multi-objective optimization: NSGA-II. in International conference on parallel problem solving from nature. 2000. Springer

بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر فشار ته چاهی به منظور بهبود هرزروی در سازندهای آسماری، پابده، ایلام و کژدمی (مطالعه موردی یکی از میادین جنوب ایران)

احسان جعفربیگی^{۱*}، بهنام رنجبر^۲، احسان کمری^۳

۱- گروه مهندسی شیمی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران

۲- شرکت پالایش و پخش نفت کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

۳- گروه مهندسی نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: ehsanjafarbigi@yahoo.com

چکیده

یکی از دلایل افزایش هزینه های حفاری و هزینه سالانه مواد گل و همچنین عامل به وجودآورنده اتلاف زمان در دستگاه حفاری، پدیده هرزروی سیال در مخازن نفتی است. بروز این فرآیند هرزروی خیلی پرهزینه می باشد و از طرفی رایج ترین مشکل صنعت حفاری است که برحسب شرایط موجود، با روش های خاص باید به مقابله با آن پرداخت. در این مطالعه به بررسی روش های کاهش هرزروی مرتبط با فشار ته چاهی پرداخته شده است. به طوری که در این راستا میزان هرزروی در ۹ چاه نفتی از یکی از میادین جنوب ایران و در قالب سازندهای آسماری، پابده، ایلام و کژدمی مورد مطالعه و بررسی واقع شده است. همچنین، در ادامه تمام پارامترهایی که بر فشار ته چاهی در در میدان تاثیر گذاشته اند، از جمله ویژگی های سیال حفاری، رشته حفاری، لوله جداری و دبی پمپ مورد بررسی و مورد بهینه سازی قرار گرفته شده است. نتایج نشان می دهد شناسایی این مکانیزم ها می تواند به عنوان یکی از راه های موثر در انتخاب صحیح و بهینه سیالات حفاری و در نتیجه کاهش هزینه های اضافی باشد. با انجام فرآیندهای صورت گرفته در این مطالعه می توان هرزروی را در مخازن نفتی به حداقل ممکن رساند.

کلمات کلیدی: سازند، سیال حفاری، شکستگی، پارامترهای بهینه حفاری

Optimization Parameters Affecting Bottom Hole Pressure to Improve Loss in Asmari, Pabdeh, Ilam and Kazhdumi (Case Study One of the Fields in Southern Iran)

Ehsan Jafarbeigi^{1*}, Behnam Ranjbar^{1,2}, Ehsan Kamari³

1. Department of chemical engineering, Kermanshah Branch, Islamic Azad University,
2. Kermanshah Oil Refining & Distribution Company, Kermanshah, Iran.
3. Department of Petroleum Engineering, Research Institute of petroleum Industry, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: ehsanjafarbigi@yahoo.com

ABSTRACT:

The phenomenon of loss in oil reservoirs is one of the most important reasons that lead to increase in drilling costs and the annual cost of mud materials, as well as the time wastage in the drilling machine. The occurrence of the loss process is very costly and on the other hand is the most common problem of the drilling industry that according to the existing conditions, must be solved by special methods. In this research, the methods of reducing the loss associated with bottom hole pressure have been investigated. In this regard, the amount of loss in 9 oil wells from one of the southern fields of Iran in the form of Asmari, Pabdeh, Ilam and Kozhdami formations has been studied. In the following, all the parameters affecting the bottom hole pressure in the field, including the characteristics of drilling fluid, drilling string, casing and pump rate, have been also studied and optimized. The results show that the identification of these mechanisms can be one of the effective ways in the correct and optimal selection of drilling fluids and thus reduce additional costs. By executing the processes performed in this research, loss in oil reservoirs can be minimized as much as possible.

Keywords: Formation, drilling fluid, fracture, optimal drilling parameters.

۱. مقدمه

عدم کنترل مناسب ویژگی‌های مربوط به سیستم حفاری و سازند، باعث به هدر رفتن سیال حفاری به دو صورت غیر سازندی شامل (نشت تجهیزاتی) یا سازندی به صورت (حفره ای، شکسته، متخلخل، و نفوذ پذیری) در عملیات حفاری (اعم از عملیات حفاری به صورت لوله بالا و پایین و همچنین در زمان تعویض کردن لوله‌ها) می‌شود که این پدیده، هرزروی نام دارد. این رویداد می‌تواند گاهی اوقات منجر به از دست رفتن چاه شود [۷-۱۱]. از دست دادن سیالات در هنگام شکستگی در سازند، بازدهی فرآیند را محدود می‌کند [۸]. هرزروی در نوع، شدت و مکان وقوع درون چاه متفاوت است. اما روشی سیستماتیک برای کنترل هرزروی به صورت اقتصادی و مؤثر شناخته شده است. این روش شامل هر دو عامل پیشگیری و اصلاحی برای این روش است [۹]. هرزروی در صنعت به صورت نشت (کمتر از 10 bbl/hr)، (مختصر $10-100 \text{ bbl/hr}$)، (شدید 100 bbl/hr) و کامل بیشتر از 500 bbl/hr) طبقه بندی می‌شود [۱۰ و ۱۱]. باید توجه داشت که کاهش حجم گل از میزان حجم کل آن در اثر کم شدن عصاره گل و پر کردن چاه جدید، کاملاً متفاوت از هرزروی است [۱۲]. در واقع هرزروی زمانی اتفاق می‌افتد که یک ناحیه بسیار متخلخل، حفره ای یا لایه دارای شکستگی مسیر فعلی چاه را بگیرد و گل حفاری در آن لایه تحت فشار بیش از حد بین دیواره چاه و سازند از بین برود [۱۳ و ۱۴]. در زمان شروع حفاری، نوع گل با توجه به هزینه‌های حفاری انتخاب می‌شود که به طور معمول این شیوه برای حفاری سریع به کار می‌رود. و قسمت نفتنده سازند و چگونگی حفظ حداکثر بهره دهی چاه باید به عنوان اصلی ترین مسئله مدنظر قرار گیرد، هر چند ممکن است این مطلب موجب کندی عملیات حفاری گردد [۱۵]. گل پایه آبی و روغنی معمول ترین مایعات حفاری هستند، و هر دو دارای چند ویژگی اند که از آنها برای فشار بالا، درجه حرارت بالا و اهداف و شرایط دیگر استفاده می‌شوند [۱۶]. یکی از بزرگترین نگرانی‌های طراحی سیال حفاری عمیق، کنترل رئولوژی در دمای پایین است [۱۷]. البته سیالات حفاری توانایی تشکیل در درجه حرارت حفره‌هایی که بیش از حد بالا هستند، و به خصوص در حضور آلاینده را دارا هستند [۱۸]. گل حفاری از مهمترین عواملی است که بر هزینه‌های حفاری تاثیر دارد، بنابراین برای جلوگیری از افزایش هزینه، گل را باید طوری طراحی کرد که با شرایط فشار و دمای چاه سازگار بوده و با افزایش عمق و زیاد شدن دما و فشار چاه، خواص رئولوژی آن تغییر نکرده و پایدار بماند. پایداری چاه یک مشکلات شایع در مهندسی حفاری، و یکی از مشکلات پرهزینه ترین و وقت گیر در حین حفاری است [۱۹]. در واقع سیال حفاری باید به نحوی فرموله شود که از یک سو مانع از تراوش سیالات سازندی از درون سنگ‌های تراوا شود و از طرف دیگر بتواند یک فیلتر کیک نازک تراوا تشکیل دهد که موقتا موجب مسدود شدن منافذ سازند شود. هر چه میزان ذرات جامد پراکنده در گل افزایش یابد، چگالی گل بالاتر رفته و ویسکوزیته پلاستیکی افزایش می‌یابد. از آنجا که اغلب مخازن ایران از نوع کربناته با شکستگی‌های فراوان هستند، کاربرد حفاری بالای تعادل در این مخازن باعث ایجاد مشکل‌های بسیاری از جمله هرزروی گل می‌شود [۲۰]. در این رابطه طراحی سیالات حفاری، برای حفاری در مخازن گازی عمیق و چاه‌های زمین گرمایی یک چالش عمده است [۲۱]. در مطالعات قبلی معمولاً به صورت جزئی به بررسی پدیده هرزروی در مخازن نفتی پرداخته شده و کمتر به جزئیات حل این پدیده در نظر گرفته شده است. هدف از این مطالعه بهینه سازی پارامترهایی مؤثر بر فشار ته چاهی به منظور بهبود هرزروی در سازندهای آسماری، پابده، ایلام و کژدمی در یکی از میادین جنوب ایران می‌باشد. به طوری که میزان هرزروی سیال حفاری در کل چاه‌ها مورد مطالعه با استفاده از داده‌های گزارش‌های روزانه حفاری محاسبه گردیده و در ادامه تمام پارامترهایی که بر فشار ته چاهی در چاه‌ها تاثیر گذاشته‌اند، مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفته و سپس به آنالیز آنها پرداخته شده است. از نتایج این تحقیق می‌توان، به عنوان یک ایده ای جدید، هرزروی سیال حفاری در چاه‌های نفتی را به حداقل مقدار لازم رساند.

۲. مواد و روش ها

۲-۱. محاسبات دانسیته سیال حفاری

در این تحقیق فشار لایه و افت فشار ناشی از نقطه واروی (Yield Point (Y.P)) و ویسکوزیته پلاستیکی و ((Plastic Viscosity (P.V)) برحسب دانسیته بیان شده است. شکل ۱ هرزروی در ۴ لایه آسماری، پابده، ایلام و کژدمی بر حسب دانسیته سیال حفاری نشان داده شده است. به طوری که با مطالعه رفتار ۹ عدد از چاه های حفاری شده در میدان مورد مطالعه این اطلاعات بدست آورده شده است. در نمودار های افقی اعداد ۱ الی ۴ به ترتیب بیانگر لایه های آسماری، پابده، ایلام و کژدمی می باشد. که هر عدد بیانگر وجود یک لایه می باشد. معمولاً افت فشار مربوط به Y.P و P.V به فشار هیدروستاتیک گل حفاری تاثیر داده شده است. ولی با توجه به اینکه یکی از اهداف این تحقیق طراحی مقدار دانسیته مناسب است و از طرفی هم چون مقدار دانسیته سیال مجهول است، بنابراین افت فشار مربوط به Y.P و P.V از دانسیته معادل فشار هر لایه سازند کم می شود. همچنین افت فشار مربوط به Y.P و P.V و فشار هیدروستاتیک با توجه به ارتفاع هر لایه به دانسیته تبدیل شده است تا مقایسه با دانسیته سیال حفاری ساده تر صورت گیرد. بنابراین باید دانسیته تقریبی را حدس زد که مقدار آن برابر با (pcf) ۶۰، سپس افت فشار ناشی از آنها در دالیز محاسبه گردیده تا به دانسیته تبدیل شود در ادامه آن را از دانسیته لایه کم می کنیم و در پایان با دانسیته جدید، Y.P و P.V را مشخص می کنیم و اختلاف Y.P و P.V جدید و قبلی را مقایسه می نماییم، در صورتیکه اختلاف آنها قابل چشم پوشی نباشد باید مراحل قبل را با دانسیته جدید طی کنیم این روند را تا جایی ادامه می دهیم که اختلاف ویژگی های سیال به مقدار ناچیز برسد.

در شکل ۲ الف، ۴ الف و ۶ الف که دانسیته معادل سازند (بدون در نظر گرفتن افت فشار ناشی از Y.P و P.V و اضافه فشار ناشی از قطعات حفاری در دالیز) بر حسب شماره لایه ها رسم شده اند. در این راستا محاسبات آنها بر اساس معادله (۱) صورت گرفته شده است:

$$ED = 144(P) / H \quad (1)$$

در این معادله ED دانسیته معادل هر لایه در سازند و P فشار هر لایه در سازند و H ارتفاع هر لایه در سازند می باشد. حال در شکل ۲ ب، ۴ ب و ۶ ب که دانسیته معادل سازند با در نظر گرفتن ۲۰۰psi اضافه فشار (بدون در نظر گرفتن افت فشار ناشی از Y.P و P.V و اضافه فشار ناشی از قطعات حفاری در دالیز) بر حسب شماره لایه ها رسم شده اند. در این رابطه محاسبات آنها بر اساس معادله (۲) صورت گرفته شده است:

$$ED = 144(P) / H + 144(200) / H \quad (2)$$

در شکل ۲ پ، ۴ پ و ۶ پ که دانسیته معادل سازند با در نظر گرفتن افت فشار ناشی از Y.P (بدون در نظر گرفتن افت فشار ناشی از P.V و اضافه فشار قطعات حفاری در دالیز) بر حسب شماره لایه ها رسم شده اند. در این راستا محاسبات آنها بر اساس معادله (۳) صورت گرفته شده است:

$$ED = 144(P) / H - 144(L_P)(Y_P) / (200(H)(D-D_P)) - 144(L_C)(Y_P) / (200(H)(D-D_C)) \quad (3)$$

در این معادله LC طول لوله های وزنه و LP طول لوله های حفاری و Y.P نقطه واروی سیال حفاری D قطر داخلی لوله جداری و DP قطر خارجی لوله حفاری و DC قطر خارجی لوله وزنه می باشد.

در شکل ۲، ۴ و ۶ که دانسیته معادل سازند با در نظر گرفتن افت فشار ناشی از Y.P و P.V (بدون در نظر گرفتن اضافه فشار ناشی از قطعات حفاری در دالیز) بر حسب شماره لایه ها رسم شده اند. در این راستا محاسبات آنها بر اساس معادله (۴) صورت گرفته شده است:

$$ED = 144(P) / H - 144(L_P)(Y_P) / (200(H)(D-D_P) - 144(L_C)(Y_P) / (200(H)(D-D_C)) - 144(L_P)(P_V)(V_P) / (1000(H)(D-D_P)^2) - 144(L_C)(P_V)(V_C) / (1000(H)(D-D_C)^2) \quad (4)$$

در این معادله P.V ویسکوزیته پلاستیکی و V_P سرعت سیال در دالیز در اطراف لوله حفاری و V_C سرعت سیال در دالیز در اطراف لوله وزنه می باشد.

در شکل ۲، ۴ و ۶ که دانسیته معادل سازند با در نظر گرفتن افت فشار ناشی از Y.P و P.V (بدون در نظر گرفتن اضافه فشار ناشی از قطعات حفاری در دالیز) بعلاوه ۳۰۰ psi اضافه فشار بر حسب شماره لایه ها رسم شده اند. در این راستا محاسبات آنها بر اساس معادله (۵) صورت گرفته شده است:

$$ED = 144(P) / H + 144(300) / H - 144(L_P)(Y_P) / (200(H)(D-D_P) - 144(L_C)(Y_P) / (200(H)(D-D_C)) - 144(L_P)(P_V)(V_P) / (1000(H)(D-D_P)^2) - 144(L_C)(P_V)(V_C) / (1000(H)(D-D_C)^2) \quad (5)$$

۲-۲. محاسبات رشته حفاری

تغییرات افت فشار در اطراف لوله وزنه بر حسب تغییرات قطر بیرونی لوله وزنه بر اساس معادله (۶) صورت گرفته است.

$$DP = (LC)(P.V)(V_C) / (1000 (D - D_C)^2) + (LC)(Y.P) / (200 (D-DC)) \quad (6)$$

در معادله فوق DP افت فشار در اطراف لوله وزنه می باشد. با توجه به اینکه وزن روی مته باید ثابت باشد. در جهت جبران آن دو روش وجود دارد. روش اول با کاهش قطر خارجی لوله وزنه قطر داخلی آن کاهش یابد که معادله آن مطابق معادله (۷) می باشد.

$$OD_2 = (ID_2^2 + (OD_1^2 - ID_1^2))^{0.5} \quad (7)$$

در رابطه (۷) OD₂ قطر بیرونی لوله وزنه بعد از کاهش آن و OD₁ قطر بیرونی لوله وزنه قبل از کاهش آن و ID₂ قطر داخلی لوله وزنه بعد از کاهش آن و ID₁ قطر داخلی لوله وزنه قبل از کاهش آن می باشد. روش دوم کاهش قطر بیرونی لوله وزنه و افزایش طول لوله وزنه و در نتیجه کاهش طول لوله حفاری می باشد. با این حال افت فشار کل از معادله (۸) محاسبه گردیده است.

در شکل ۸ افت فشار ناشی از Y.P و P.V بر حسب دبی رسم شده است. و محاسبات آنها بر اساس معادله (۸) صورت گرفته است. در اینجا فشار اضافی در دالیز به دلیل درصد قطعات حفاری با افزایش GPM کاهش می یابد ولی افت فشار ناشی از Y.P و P.V با افزایش GPM افزایش می یابد.

$$DP = (LC)(P.V)(V_C) / (1000 (D-DC)_2) + (LC)(Y.P) / (200 (D-DC)) + (LP)(P.V)(V_P) / (1000 (D-DP)_2) + (LP)(Y.P) / (200 (D-DP)) \quad (8)$$

از طرفی دیگر در اینجا معادله تغییرات طول لوله به صورت معادله (۹) می باشد.

$$OD_2 = (ID_2^2 + (OD_1^2 - ID_1^2)(L_1/L_2))^{0.5} \quad (9)$$

در رابطه (۹) طول لوله وزنه قبل از افزایش آن و L_2 طول لوله وزنه بعد از افزایش آن می باشد.

همچنین تغییرات افت فشار در اطراف لوله حفاری بر حسب تغییرات قطر بیرونی لوله حفاری با استفاده از معادله (۱۰) محاسبه گردیده شده است.

$$D.P = (LP)(P.V)(VP) / (1000 (D-DP)^2) + (LP)(Y.P) / (200 (D-DP)) \quad (10)$$

حال اگر قطر بیرونی لوله حفاری کاهش یابد، و در مقابل برای آنکه لوله حفاری در مقابل پیچش، خمش، کشش و ... مقاومت کافی داشته باشد باید از قطر داخلی کمتری استفاده شود که با توجه به جنس لوله می توان آن را انتخاب نمود.

۲-۳. محاسبات درصد قطعات حفاری

در شکل ۸ الف، ب، پ، ت اضافه فشار ناشی از درصد قطعات حفاری بر حسب دبی رسم شده است. در این مطالعه درصد قطعات و دانسیته اضافی در دالیز و اضافه فشار آن مطابق معادلات (۱۱-۱۸) محاسبه گردیده شده است.

$$ROP = L_D / T_D \quad (11)$$

در رابطه (۱۱) ROP سرعت نفوذ در سازند و L_D طول حفاری شده در یک روز و T_D مدت زمان خالص حفاری در یک روز می باشد.

$$T_W = (L_C) / (V_C) + (L_P) / (V_P) \quad (12)$$

در رابطه (۱۲) T_W مدت زمانی که طول می کشد سیال از ته چاه به سطح زمین برسد و L_C طول لوله های وزنه و L_P طول لوله های حفاری و V_C سرعت سیال در اطراف لوله های وزنه و V_P سرعت سیال در اطراف لوله های حفاری می باشد.

$$V_C = 0.41Q / (D^2 - D_C^2) \quad (13)$$

در رابطه (۱۳) Q دبی پمپ و D قطر داخلی لوله جداربو D_C قطر خارجی لوله های وزنه می باشد.

$$V_P = 0.41Q / (D^2 - D_P^2) \quad (14)$$

در رابطه (۱۴) D_P قطر خارجی لوله های حفاری می باشد.

$$L_W = (ROP)(T_W) \quad (15)$$

در رابطه (۱۵) L_W طول حفاری شده در مدت زمانی که سیال از ته چاه به سطح زمین می رسد و T_W مدت زمانی که طول می کشد سیال از ته چاه به سطح زمین برسد می باشد.

$$\%V = (D_B^2)(L_W) / ((D^2 - D_C^2)(L_C) + (D^2 - D_P^2)(L_P + L_W)) \quad (16)$$

در رابطه (۱۶) D_B قطر مته و $\%V$ درصد حجمی قطعات حفاری شده در دالیز می باشد.

$$\rho_a = S_o (\Phi)(\rho_o) + S_w (\Phi)(\rho_w) + (1-\Phi)(\rho_r) \quad (۱۷)$$

در رابطه (۱۷) S_w درصد اشباع آب در سنگ مخزن و S_o درصد اشباع نفت در سنگ مخزن و Φ تخلخل کل سنگ مخزن و ρ_o دانسیته نفت و ρ_w دانسیته آب و ρ_r دانسیته دانه های سنگ مخزن و ρ_a دانسیته متوسط سنگ مخزن می باشد.

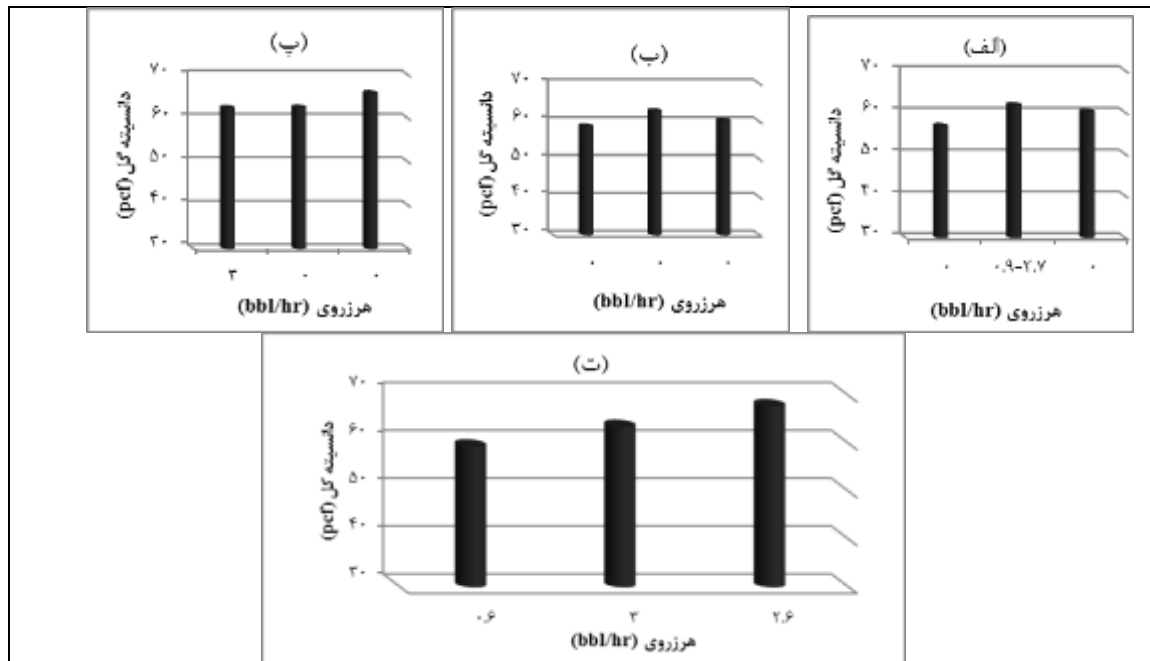
$$\Delta P = (\%V)(\rho_a \rho_f) (H) / 144 \quad (۱۸)$$

در رابطه (۱۸) ρ_f دانسیته سیال حفاری در سطح زمین و ΔP اضافه فشار ناشی از قطعات حفاری در دالیز می باشد.

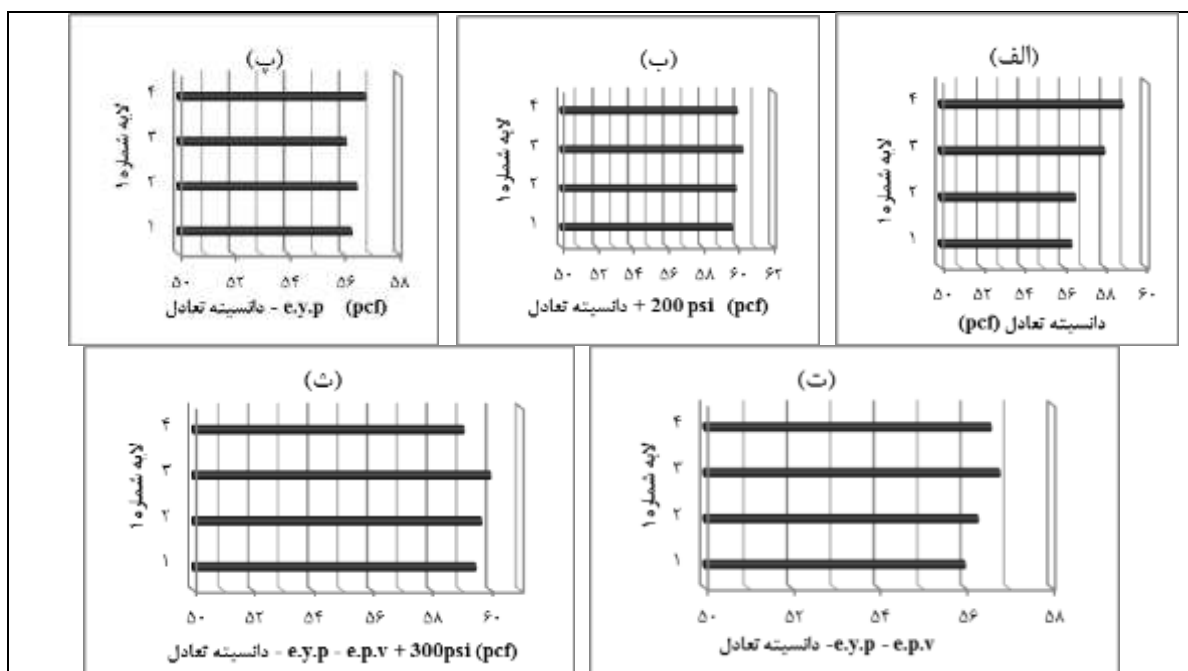
۴-۲. بهینه سازی دانسیته سیال حفاری

برای بهینه سازی عملکرد حفاری چاه های نفت، سیال حفاری با خواص رئولوژیکی بهتر و کنترل خواص فیلتراسیون مورد نیاز است [۲۲]. دما و فشار با افزایش عمق در چاه افزایش می یابد. با افزایش فشار، تراکم گل نیز افزایش می یابد، اما با افزایش دما چگالی کاهش می یابد [۲۳ و ۲۴]. لذا شکل ۱ الف، ب، پ بیانگر رفتار لایه های ۱، ۲ و ۳ می باشند و نشان می دهند در لایه های مذکور هرزروی بسیار ناچیز و در اکثر مواقع صفر می باشد. این بدان معنا است که ذرات موجود در گل حفاری فضاهای خالی را پوشش می دهد و از نفوذ سیال حفاری به درون سازند جلوگیری می کند. البته در بعضی مواقع اختلاف فشار لایه ۱ و فشار ته چاه به ۷۰۰ psi رسیده است اما هرزروی صفر می باشد که بیانگر عبارت فوق است. با توجه به شکل ۱ ا در زیر لایه ۳، در تمام چاه های ناحیه A هرزروی داریم. بنابراین بهینه سازی فشار برای لایه ۳ و پایین تر از آن بسیار مهم می باشد اما این به این معنا نیست در حین حفاری لایه ۱، ۲ و ۳ فشار ته چاه بهینه نشود، چون اگر اختلاف فشار بهینه نباشد در لایه های ۱، ۲ و ۳ کیک گل ضخیمی ایجاد می شود و در مقابل لایه های پایین مانند یک کاهنده عمل می کنند. بنابراین در حفاری هر لایه باید به آن لایه و لایه های قبل توجه شود و پرفشارترین لایه بین آنها مشخص شود. شکل ۲ الف دانسیته معادل فشار لایه های مختلف (بدون محاسبه افت فشار ناشی از P.V و Y.P و اضافه فشار ناشی از درصد قطعات برحسب شماره لایه در یکی از چاه های ناحیه A را نشان می دهد. شکل ۲ ب دانسیته معادل فشار لایه های مختلف (بدون محاسبه افت فشار ناشی از P.V و Y.P و اضافه فشار ناشی از درصد قطعات) بعلاوه ۲۰۰ psi اضافه فشار برحسب شماره لایه در یکی از چاه های ناحیه A را نشان می دهد. شکل ۲ پ دانسیته معادل فشار لایه های مختلف با محاسبه افت فشار ناشی از Y.P (بدون محاسبه افت فشار ناشی از P.V و اضافه فشار ناشی از درصد قطعات در دالیز) برحسب شماره لایه در یکی از چاه های ناحیه A را نشان می دهد. با توجه به اینکه (مطابق معادله ۱، در این ناحیه سیال با توجه به عمق، هر ۱ pcf حدوداً ۸۰-۱۰۰ psi فشار هیدروستاتیک اعمال می کند. از طرف دیگر شکل ۲ پ همان شکل ۲ ب است فقط تاثیر Y.P در آن تاثیر داده شده است و اختلاف دانسیته شکل ۲ ب، پ تقریباً ۰/۸ pcf می باشد. در نتیجه افت فشار ناشی از Y.P حدوداً ۸۰ psi می باشد. شکل ۲ ت دانسیته معادل فشار لایه های مختلف با محاسبه افت فشار ناشی از Y.P و P.V (بدون محاسبه افت فشار ناشی از درصد قطعات در دالیز) برحسب شماره لایه در یکی از چاه های ناحیه A را نشان می دهد. با توجه به اینکه شکل ۲ ت همان شکل ۲ پ است با این تفاوت P.V در آن تاثیر شده است و اختلاف دانسیته معادل شکل ۲ پ، ت تقریباً ۰/۲ pcf می باشد. در نتیجه افت فشار ناشی از P.V حدوداً ۲۰ psi می باشد. شکل ۲ ث دانسیته معادل فشار لایه های مختلف با محاسبه افت فشار ناشی از Y.P و P.V (بدون محاسبه اضافه فشار ناشی از درصد قطعات در دالیز) بعلاوه ۳۰۰ psi برحسب شماره لایه در یکی از چاه های ناحیه A را نشان می دهد. با توجه به اینکه شکل ۲ ث همان شکل ۲ ت است فقط بجای اضافه فشار ۲۰۰ psi، اضافه فشار ۳۰۰ psi بعلاوه افت فشار در آن

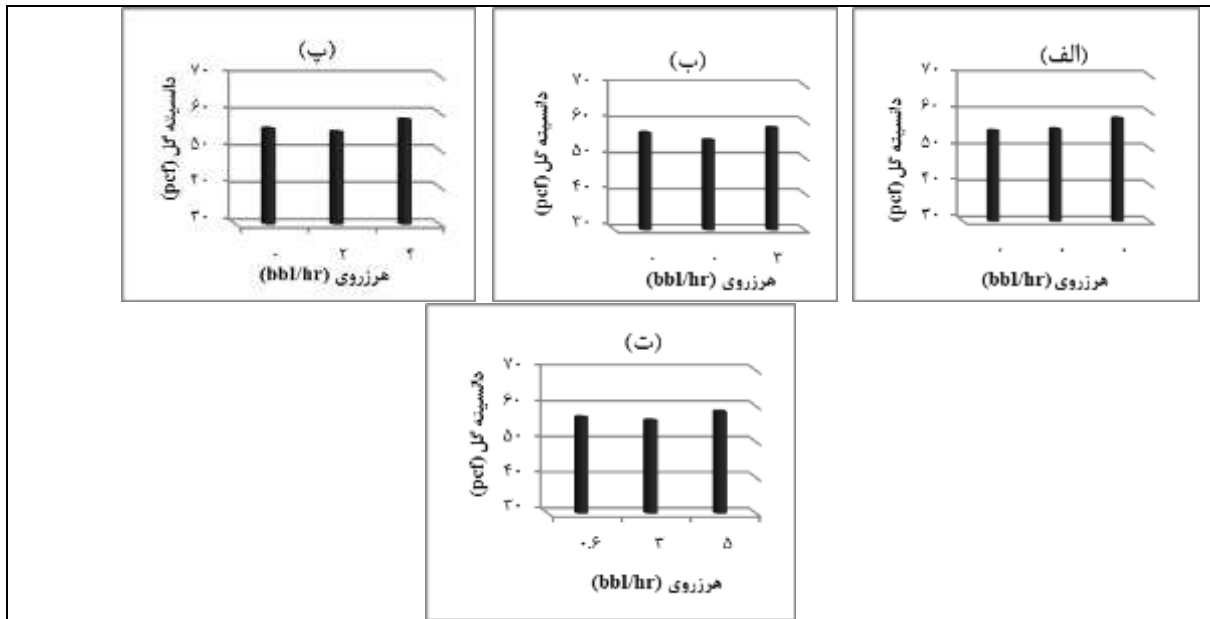
تاثیر داده شده است. مقایسه شکل ۲ب و شکل ۲ث نشان می دهد که دانسیته های تعادل این دو شکل با هم برابر هستند. این بدین معنا است که اضافه فشار ۲۰۰ psi درصنعت حفاری ظاهری است و اضافه فشار واقعی شکل ۲ث حداقل ۳۰۰ psi می باشد. البته هنوز اضافه فشار درصد قطعات در دالیز محاسبه نگردیده است. از طرف دیگر اشکال (۳الف، ب، پ، ت)، (۴الف، ب، پ، ت، ث)، (۵الف، ب، پ، ت)، (۶الف، ب، پ، ت، ث) و (۲الف، ب، پ، ت، ث) می باشند با این تفاوت که ناحیه های آنها یعنی (B و C) فرق می کنند و اعداد آنها نیز با هم تفاوت دارند.



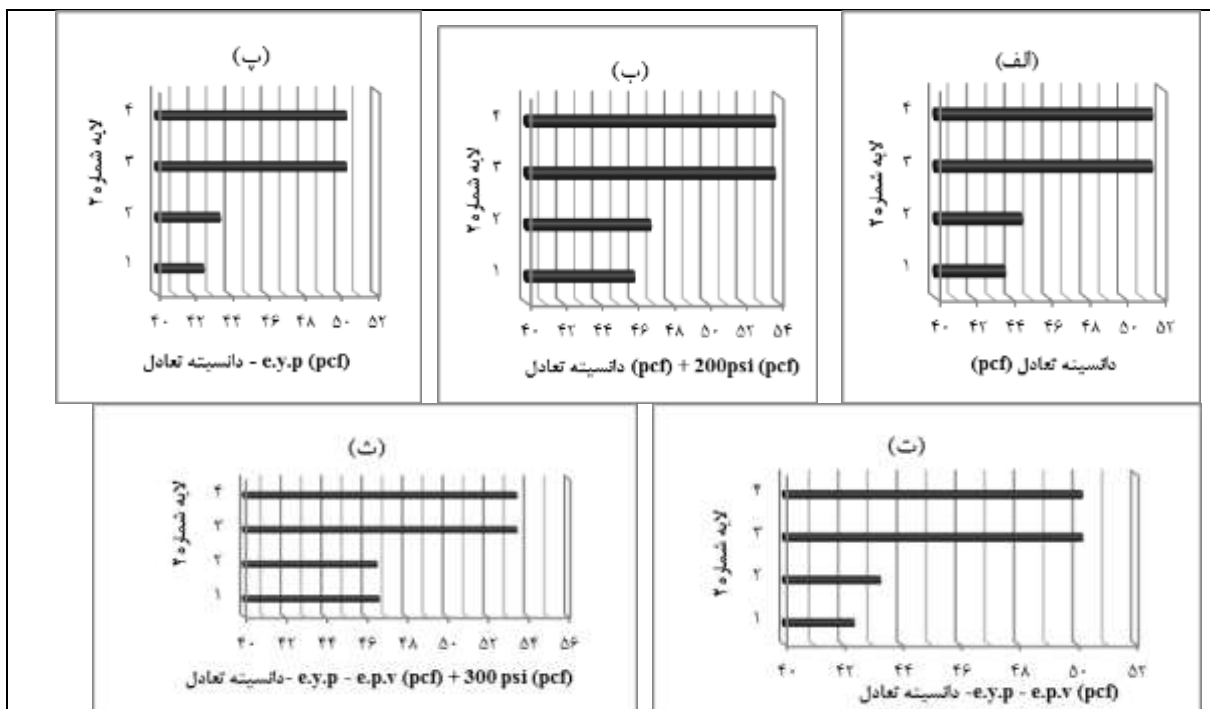
شکل ۱- هرزروی سیال بر حسب دانسیته سیال در لایه های ۱، ۲، ۳ و ۴ در چاه های (۱۵۷، ۲۴۸ و ۳۰۵)



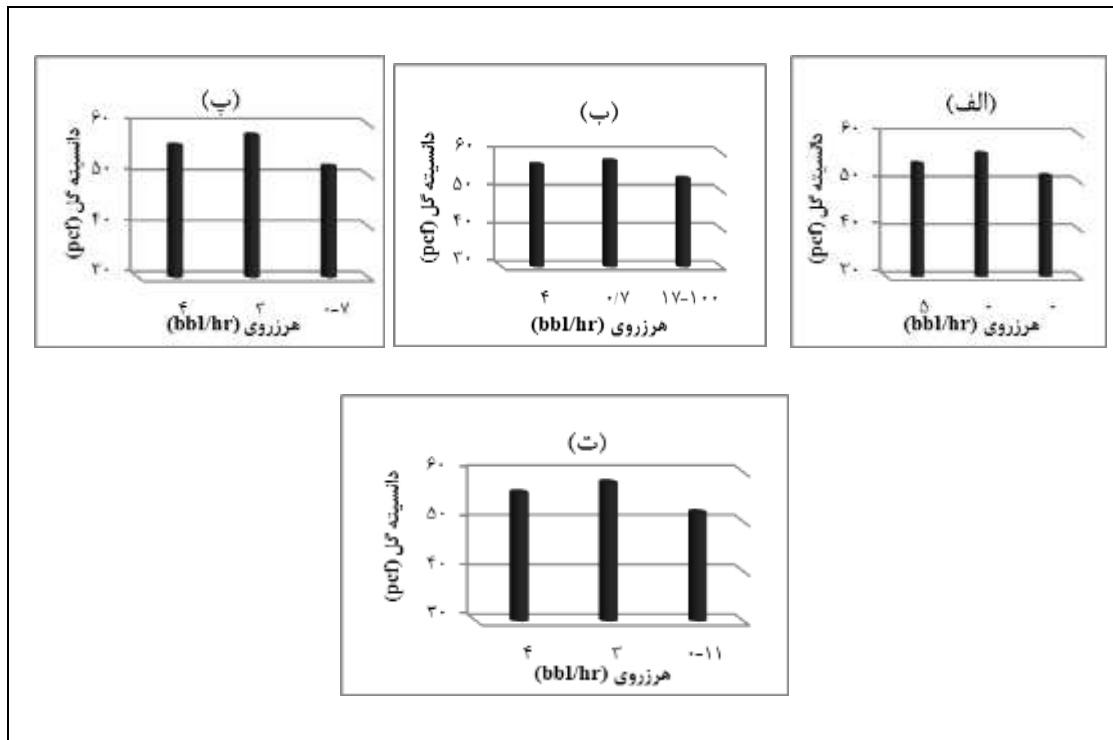
شکل ۲- دانسیته معادل فشار لایه های مختلف در یکی از چاه های ناحیه A



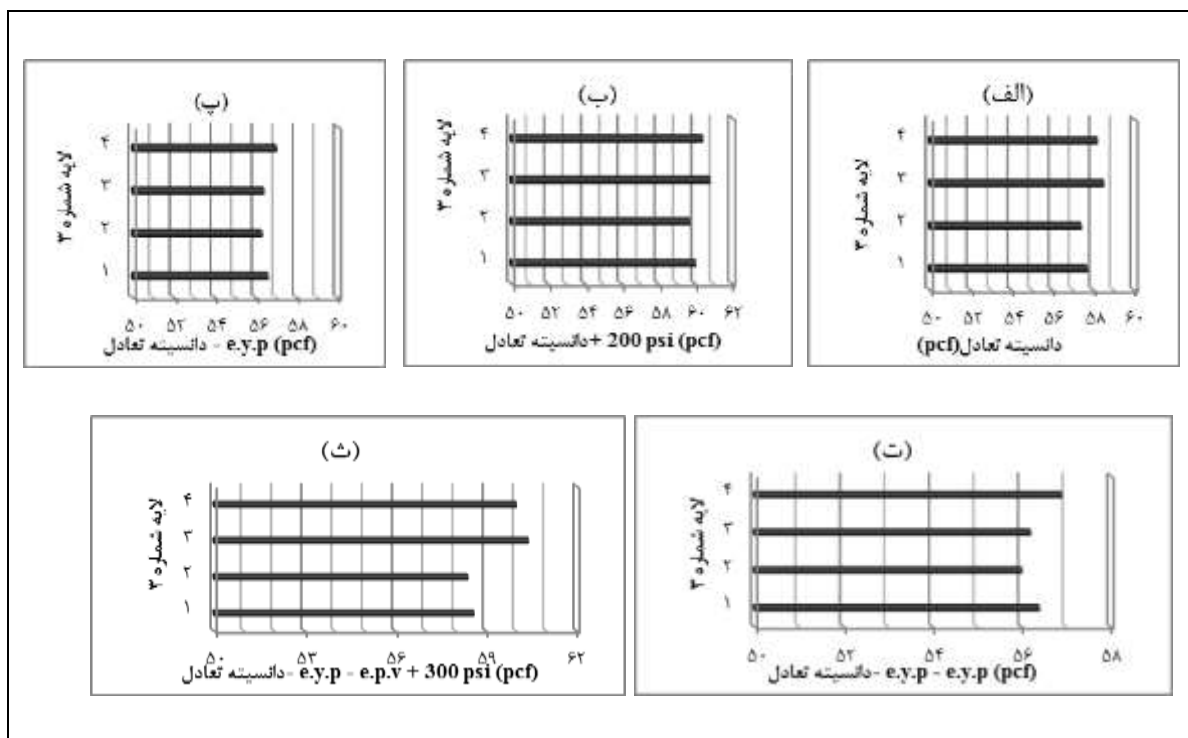
شکل ۳- هرزروی سیال بر حسب دانسیته سیال در لایه های ۱، ۲، ۳ و ۴ در چاه های (۱۰۴، ۱۸۲ و ۱۹۳)



شکل ۴- دانسیته معادل فشار لایه های مختلف در یکی از چاه های ناحیه B



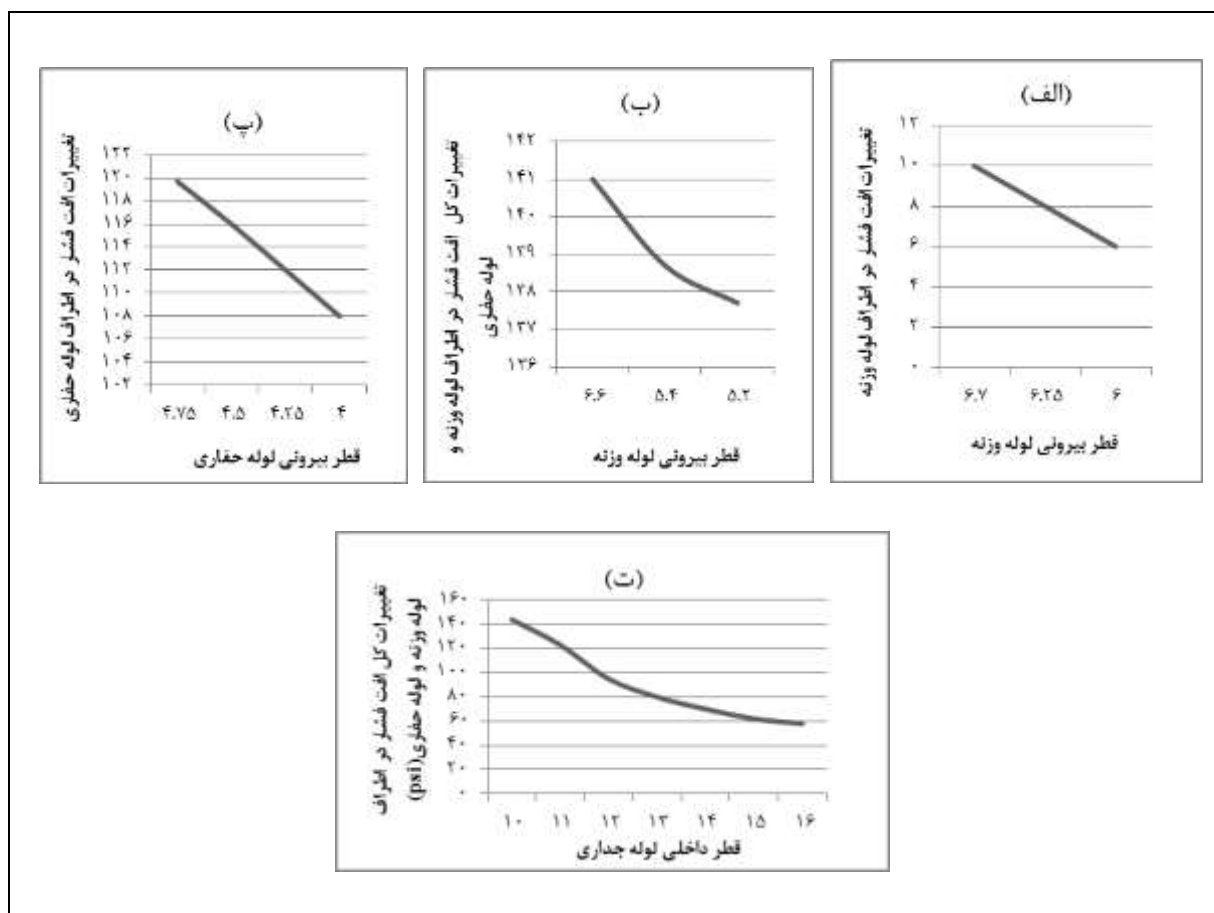
شکل ۵- هرزروی سیال بر حسب دانسیته سیال در لایه های ۱، ۲، ۳ و ۴ در چاه های (۱۵۴، ۲۰۰ و ۲۱۹)



شکل ۶- دانسیته معادل فشار لایه های مختلف در یکی از چاه های ناحیه C

۲-۵. بهینه سازی رشته حفاری

رشته های حفاری تحت تاثیر نیروهای دینامیکی بسیار پیچیده ای قرار دارند که این نیروها باعث ارتعاشات رشته شده و استهلاک سیستم را به دنبال دارد. این ارتعاشات موجب کاهش سرعت حفاری، کاهش ایمنی و افزایش هزینه حفاری خواهند شد [۲۵]. در شکل ۷ تغییرات افت فشار در اطراف لوله وزنه را بر حسب قطر بیرونی لوله وزنه نشان داده شده است، این بیانگر آن است که نرخ افت فشار به مقدار ۴ psi/in می باشد. از طرفی هم در شکل ۷ ب تغییرات کل افت فشار در اطراف لوله وزنه و لوله حفاری را بر حسب قطر بیرونی لوله وزنه نشان داده شده است (وقتی که قطر بیرونی لوله وزنه کاهش یابد، به منظور جبران وزن روی مته طول لوله وزنه افزایش و طول لوله حفاری کاهش یابد) و این نشان می دهد که نرخ افت فشار به میزان ۱/۵ psi/in می باشد. همچنین در ۷ پ تغییرات افت فشار در اطراف لوله حفاری را بر حسب قطر بیرونی لوله حفاری نشان داده شده است (وقتی که قطر بیرونی لوله حفاری کاهش برای تامین مقاومت های کششی، برشی، پیچشی و... قطر داخلی لوله حفاری باید کاهش یابد) و این بیانگر آن است که نرخ افت فشار ۱۶ psi/in می باشد. شکل ۷ تغییرات کل افت فشار در اطراف لوله وزنه و لوله حفاری را بر حسب قطر داخلی لوله جداری را بیان می کند و نشان می دهد، که اگر لوله جداری ۵-۹/۸ in را با یک لوله آستری تغییر داد افت فشار حدوداً ۵۰-۷۰ psi کاهش می یابد.

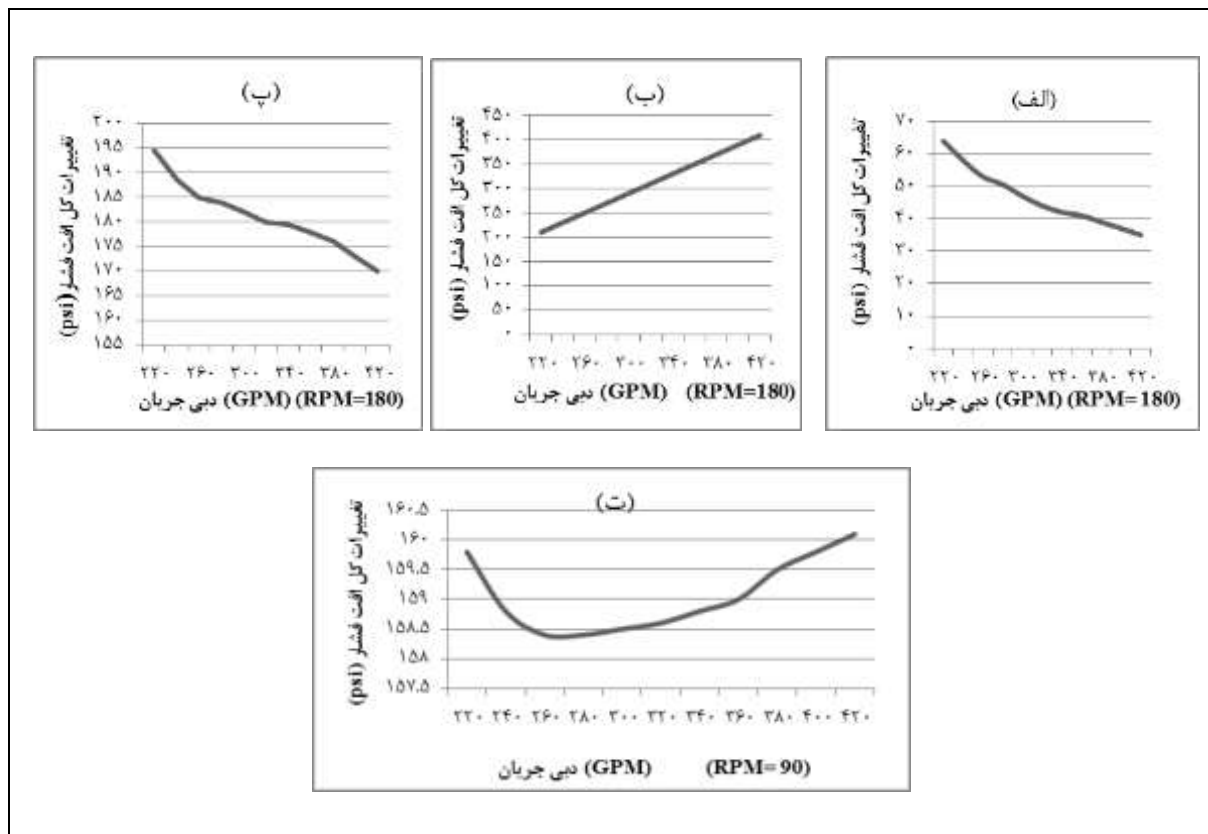


شکل ۷- تغییرات افت فشار در اطراف لوله های وزنه و حفاری بر حسب قطر داخلی و قطر بیرونی لوله های حفاری و وزنه

۲-۶. بهینه سازی دبی پمپ

برای دستیابی به حداکثر بهره وری از سیستم پمپ، بهینه سازی برنامه های کار پمپ و تنظیمات کنترل پمپ در طی سال های گذشته به عنوان یک موضوع تحقیقاتی و با اهمیت شناخته شده است. کارایی پمپ معمولاً در طول عملیات، به طور متوسط ۲۵-۱۰٪ قبل از جایگزینی آن، کاهش می یابد [۲۶]. در این مطالعه در شکل ۸ الف تغییرات کل اضافه فشار در اطراف لوله حفاری و لوله وزنه که ناشی از قطعات حفاری در دالیز است را بر حسب دبی پمپ (۲۲۰-۴۲۰) GPM و در RPM بالا یعنی (۱۸۰) را بیان می کند و این نشان می دهد که اضافه فشار ناشی از قطعات حفاری شده، ۳۵-۶۵ psi است و این مقدار با افزایش GPM کاهش می یابد البته زمانی که مخزن را حفاری می کنیم معمولاً با دبی ۴۲۰-۳۷۰ GPM گل به گردش در آورده می شود، که در این رابطه اضافه فشار قطعات حدوداً ۲۵ psi می باشد. شکل ۸ ب تغییرات کل افت فشار در اطراف لوله های حفاری و لوله های وزنه ناشی از Y.P و P.V را بر حسب دبی پمپ در RPM بالا (۱۸۰) را بیان می کند و این نشان می دهد که با افزایش GPM این افت فشار بیشتر می شود، بنابراین با توجه به اینکه شکل ۸ الف و ب عکس هم عمل می کنند بنابراین باید هر دو را در کنار هم قرار داد و GPM بهینه را مشخص نمود. همچنین شکل ۸ پ تغییرات کل افت فشار در اطراف لوله های حفاری و لوله های وزنه ناشی از Y.P و P.V بعلاوه اضافه فشار ناشی از قطعات حفاری در دالیز بر حسب دبی پمپ در RPM بالا (۱۸۰) را نشان می دهد و این بیان می کند که با افزایش GPM برآیند آنها کاهش می یابد و مقدار بهینه حدوداً GPM ۴۲۰ می باشد، و از طرف دیگر نشان می دهد که با وجود اینکه اعداد افت فشار Y.P و P.V بین ۷-۳ برابر اضافه فشار ناشی از حجم قطعات حفاری می باشد. اما در سرعت چرخش بالا (RPM=۱۸۰) نقطه بهینه توسط حجم قطعات حفاری تعیین می شود.

شکل ۸ ت تغییرات کل افت فشار در اطراف لوله های حفاری و لوله های وزنه ناشی از Y.P و P.V بعلاوه اضافه فشار ناشی از قطعات حفاری در دالیز بر حسب دبی پمپ در سرعت چرخش پایین (RPM=۹۰) را بیان می کند و نشان می دهد که برآیند فشار آنها در دبی کمتر از ۲۶۰ GPM نزولی و در دبی بیشتر از ۲۸۰ GPM صعودی است و مقدار دبی بهینه بین این دو عدد است. بنابراین هرچه سرعت چرخش (RPM) کمتر شود تاثیر اضافه فشار ناشی از قطعات حفاری نسبت به تاثیر افت فشار ناشی از Y.P و P.V کمتر می شود. از طرفی این نشان می دهد که کاهش خیلی زیاد دبی پمپ می تواند باعث ماندن قطعات حفاری در فضای دالیز شود و باعث بالا رفتن دانسیته سیال حفاری در دالیز و بالا رفتن فشار هیدروستاتیک شود، بنا براین در جهت کاهش سرعت سیال حفاری ابتدا باید حداقل RPM و در نتیجه حداقل سرعت مورد نیاز جهت انتقال قطعات حفاری تعیین شود، و سپس سرعت سیال را کاهش داد. به طوری که در این راستا وجود لوله آستری در این بحث می تواند تاثیر بیشتری داشته باشد، چون حجم سیال داخل فضای دالیز بیشتر می شود و درصد حجمی قطعات کمتر می شود. و در نتیجه تاثیر قطعات حفاری در جهت افزایش دانسیته سیال در دالیز کمتر می شود. با توجه به اینکه تجربه در صنعت نشان می دهد که کاهش دبی پمپ و کاهش سرعت چرخش (RPM) هرزروی را به اندازه چشمگیری کاهش می دهد. از طرف دیگر با این روش فشار بین ۵-۱۵ psi کاهش می یابد. بنابراین حتی فشار ۱ psi را هم باید در محاسبات تاثیر داده شود. چون تاثیر قابل توجه ای می تواند در روند عملیات توجه داشته باشد.



شکل ۸- تغییرات کل اضافه فشار در اطراف لوله های حفاری و وزنه ناشی از کنده های حفاری در دالیز بر حسب دبی پمپ

۳. نتیجه گیری

- در عملیات حفاری هر لایه ای که پرفشار است، به عنوان پرفشارترین لایه در بین آن لایه و لایه های قبل مشخص می شود، به طوری که در این رابطه هر لایه ای که حفاری می شود به لایه پایینی باید توجه نشود (بجز در مرز لایه ها)، تا لایه های بالایی برای تشکیل کیک گل ضخیم فرصت کمتری نداشته باشند.
- افت فشار ناشی از Y.P حدوداً ۴ برابر افت فشار ناشی از P.V است پس اگر مواد افزودنی وجود داشته باشد که مقدار Y.P را کاهش دهد و طرفی مقدار P.V را افزایش دهد، از آنها استفاده شود.
- اضافه فشار ۲۰۰ psi در صنعت حفاری ظاهری است و اضافه فشار واقعی حدوداً ۳۵۰ psi می باشد.
- وقتی که قطر بیرونی لوله وزنه کاهش می یابد برای جبران وزن روی مته قطر داخلی لوله وزنه باید کاهش یابد که نرخ افت فشار آن ۴ psi/in می باشد.
- وقتی که قطر بیرونی لوله وزنه کاهش می یابد برای جبران وزن روی مته باید طول لوله وزنه افزایش و طول لوله حفاری کاهش یابد که نرخ افت فشار آن ۱/۵ psi/in می باشد.
- وقتی که قطر بیرونی لوله حفاری کاهش می یابد (برای تامین مقاومت های کششی، برشی، پیچشی و.... قطر داخلی لوله حفاری باید کاهش یابد) که مقدار نرخ افت فشار آن ۱۶ psi/in می باشد.
- اگر بجای لوله جداری یک لوله آستری استفاده شود افت فشار حدوداً ۵۰-۷۰ psi کاهش می یابد که ۴ برابر بهینه سازی با کاهش RPM و GPM می باشد.

- با وجود اینکه اعداد افت فشار Y.P و P.V بین ۳ الی ۷ برابر اضافه فشار ناشی از حجم قطعات حفاری می باشد اما در سرعت چرخش بالا ($RPM=180$) نقطه بهینه توسط حجم قطعات حفاری تعیین می شود. دلیل آن هم این است که نرخ تغییرات اضافه فشار ناشی از قطعات نسبت به تغییرات دبی برابر است با 0.15 psi/gpm و نرخ تغییرات اضافه فشار ناشی از P.V و Y.P نسبت به تغییرات دبی برابر است با 0.05 psi/gpm که تاثیر قطعات ۳ برابر تاثیر P.V و Y.P است.
- در جهت کاهش فشار در سرعت چرخشی بالا ($RPM=180$) دبی پمپ باید بالا باشد (حدوداً 600 GPM) و در سرعت چرخشی پایین ($RPM=90$) دبی پمپ باید پایین باشد، (حدوداً $280 - 260 \text{ GPM}$).
- با کاهش دبی پمپ، هرزروی کاهش می یابد. در واقع عامل اصلی کاهش هرزروی این است که ما به نوعی مجبور هستیم سرعت چرخشی را کاهش دهیم و در این رابطه در نتیجه حجم قطعات کاهش می یابد و در پایان مقدار فشار اضافی قطعات حدوداً ۳ برابر اضافه فشار ناشی از P.V کاهش می یابد.

فهرست اختصارات

D	: قطر داخلی لوله جداری [in]
D_B	: قطر مته [in]
D_C	: قطر خارجی لوله های وزنه [in]
D_P	: قطر خارجی لوله های جداری [in]
DP	: افت فشار در اطراف لوله وزنه [psi]
ED	: دانسیته معادل هر لایه در سازند آسماری [pcf]
H	: ارتفاع هر لایه در سازند آسماری [psi]
ID_1	: قطر داخلی لوله وزنه قبل از کاهش آن [in]
ID_2	: قطر داخلی لوله وزنه بعد از کاهش آن [in]
L_1	: طول لوله وزنه قبل از افزایش آن [ft]
L_2	: طول لوله وزنه بعد از افزایش آن [ft]
L_C	: طول لوله های وزنه [ft]
L_D	: طول حفاری شده در یک روز [ft]
L_p	: طول لوله های حفاری [ft]
L_w	: طول حفاری شده در مدت زمانی که سیال از ته چاه به سطح زمین برسد [s]
OD_1	: قطر بیرونی لوله وزنه قبل از کاهش آن [in]
OD_2	: قطر بیرونی لوله وزنه بعد از کاهش آن [in]
P	: فشار هر لایه در سازند آسماری [psi]
PV	: Plastic viscosity, [cp]
Q	: دبی پمپ [GPM]
ROP	: سرعت نفوذ در سازند [ft/s]
S_o	: درصد اشباع نفت در سنگ مخزن (بدون بعد)
S_w	: درصد اشباع آب در سنگ مخزن (بدون بعد)
T_D	: مدت زمان خالص حفاری در یک روز [s]

T_w	: مدت زمانی که طول می‌کشد سیال از ته چاه به سطح زمین برسد : [s]
V	: درصد حجمی قطعات حفاری شده در دالیز (بدون بعد) :
V_C	: سرعت سیال در دالیز در اطراف لوله وزنه : [ft/s]
V_P	: سرعت سیال در دالیز در اطراف لوله حفاری : [ft/s]
$Y.P$: Yield point, [100 lb.s/(ft)]
Φ	: تخلخل کل سنگ مخزن (بدون بعد) :
ρ_a	: دانسیته متوسط سنگ مخزن : [pcf]
ρ_o	: دانسیته نفت : [pcf]
ρ_r	: دانسیته دانه های سنگ مخزن : [pcf]
ρ_w	: دانسیته آب: [pcf]

مراجع

- [1]. Ameen Rostami, S., Kinik, K., Gumus, G. (2015), "Dynamic Calibration of the Empirical Pore Pressure Estimation Methods Using MPD Data," OTC-25953-MS, Houston, Texas, p18.
- [2]. Karimi-Vajargah, A., van. Oort, E. (2015), "Automated Drilling Fluid Rheology Characterization with Downhole Pressure Sensor Data," Paper SPE 173085, London, England, UK, p 22.
- [3]. Kinik, K., Wojtanowicz, A.K., Gumus, F. (2014), "Temperature-Induced Uncertainty of the Effective Fracture Pressures: Assessment and Control," Paper SPE 170316-MS, Galveston, Texas, USA, P. 23, 2014.
- [4]. Erge, O., Karimi-Vajargah, A., Evren-Ozbayoglu, M., van Oort, Eric. (2015), "Frictional pressure loss of drilling fluids in a fully eccentric annulus," Journal of Natural Gas Science and Engineering, vol. 26, p 1119-1129.
- [5]. Kumar, A., Savari, S. (2011), "Lost Circulation Control and Wellbore Strengthening: Looking beyond Particle Size Distribution," In AADE national technical conference and exhibition, Houston, Texas, USA, p 12-14.
- [6]. Nasiri, A., Ghaffarkhah, A., Keshavarz-Moraveji, M., Gharbanian, A., Valizadeh, M. (2016), "Experimental and field test analysis of different loss control materials for combating lost circulation in bentonite mud," Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 44, p. 1-8.
- [7]. Jia, L., Chen, M., Hou, B., Sun, Zh., Jin. (2014), "Drilling fluid loss model and loss dynamic behavior in fractured formations," Petroleum Exploration and Development, vol. 41, Issue 1, p 105-112.

- [8]. Clark, P. E. (2010), "Analysis of fluid loss data II: Models for dynamic fluid loss," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 70, p 191–197.
- [9]. Daccord, G., Craster, B., Ladva, H., Jones, T.G.J., Manescu, G. (2006), "Cement-Formation Interactions," Chapter 6 in Nelson EB and Guillot, 2nd Edition, Houston: Schlumberger, Sugar Land, vol. 773.
- [10]. Bahmani, H. (2013). "Principles of engineering and eruption and control operations and of oil and gas field of Tehran," Tehran University Science and Technology Park.
- [11]. Lummus, J. L. (1986), "Drilling Fluids Optimization: A Practical Field Approach," 1st Edition, Penn Well Publishing Company Tulsa Oklahoma, p. 283, 1986.
- [12]. Davidson, E., Richardson, L., Zoller, S. (2000), "Control of Circulation in Fractured Limestone Reservoir," IAD/ SPE, Kuala Lumpur, Malaysia, p. 9.
- [13]. Chena, Y., Yu, M., Miska, S., Ozbayoglu, E., Zhou, Sh., Al-Khanferi, N. (2017), "Fluid flow and heat transfer modeling in the event of lost circulation and its application in locating loss zones," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 148, p 1–9.
- [14]. Majidi, R., Miska, S., Yu, M. (2008), "Losses of Yield Power Law Drilling Fluid Losses into Naturally Fractured Formations," (Ph.D. Dissertation), University of Tulsa, Tulsa, OK, USA.
- [15]. Saki, Y., Dinarvand, N., Habibnia, B., Shahbazi, K., "Experimental Investigation of Possibility of Replacing Oil Based Muds with Environmentally Friendly Water-Based Glycol Muds in Maroon Oil Field," Paper SPE 132769, 2010
- [16]. Abduo, M. I., Dahab, A. S., Abuseda, H., Abdulaziz- M, AbdulAziz. and Elhossieny, S. (2016), "Comparative study of using Water-Based mud containing Multiwall Carbon Nanotubes versus Oil-Based mud in HPHT fields," *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 25, pp 459–464.
- [17]. Zhao, X., Qiu, Z., Huang, W., Wang, M. (2017), "Mechanism and method for controlling low-temperature rheology of water-based drilling fluids in deepwater drilling," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 150, p 405–416.
- [18]. Conn, L., Roy, S. (2014), *Drill. Contract*, p 52–53.
- [19]. Liz Losada, R. J. (2000), "Modified safe mud weight window representations to prevent wellbore instability," *Pacific Drilling Technology*, SPE.
- [20]. Abaszadeh shahri, A., ghaderi, A., kherizadeh, O. (2012), "Drilling mud engineering," 1st Edition, Ava Book Publishing, p176.
- [21]. Sedaghatzadeh, M., Khodadadi, A. A., Tahmasebi-Birgani, M. R. (2012), "An Improvement in Thermal and Rheological Properties of Water-based Drilling Fluids Using Multiwall Carbon Nanotube (MWCNT)," *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*, vol. 1, No. 1, p 55-65.

- [22]. Yunita, P., Irawan, S., Kania, D. (2016), "Optimization of Water-based Drilling Fluid using Non-ionic and Anionic Surfactant Additives," *Procedia Engineering*, vol. 148, p 1184–1190.
- [23]. Osman, E. A., Aggour, M. A. (2003), "Determination of drilling mud density change with pressure and temperature made simple and accurate by ANN," paper SPE-81422, Bahrain, p12.
- [24]. Ali-Ahmadi, M., Shadizadeh, S.R., Shah, K., Bahadori, A. (2016), "An accurate model to predict drilling fluid density at wellbore conditions," *Egyptian Journal of Petroleum*, p 9.
- [25]. Shahbazi, Kh., Afshari, M. H. (2014), "Optimization of drilling parameters for controlling torsional vibrations using artificial intelligence and genetic algorithm," 2nd National Iranian Oil and Gas Conference, p 4.
- [26]. Koor, M., Vassiljev, A., Koppel, T. (2015), "Optimization of pump efficiencies with different pumps characteristics working in parallel mode," *Advances in Engineering Software*, *Advances in Engineering Software*, p1–8.

مدل سازی پیامد نشستی و شکست ناگهانی مخازن ذخیره متانول با استفاده از نرم افزار PHAST در یک مجتمع پتروشیمی

غزاله حدادزاده^{۱*}، مریم دهقان نیری^۲

۱- دانشجوی کارشناسی مهندسی ایمنی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه علم و فرهنگ، تهران، ایران، کدپستی: ۱۳۱۴۵-۸۷۱

۲- مدرس گروه مهندسی ایمنی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه علم و فرهنگ، تهران، ایران، کدپستی: ۱۳۱۴۵-۸۷۱

ایمیل نویسنده مسئول: ghzlhaddazade@gmail.com

چکیده:

صنایع نفت، گاز و پتروشیمی به دلیل ماهیت مواد موجود در آن، از نظر حوادث جزء صنایع بحرانی می‌باشند، به این دلیل که وقوع یک حادثه در این صنایع می‌تواند صدمات جبران‌ناپذیری را به پرسنل، تجهیزات و محیط زیست وارد کند. از مهمترین مواد خطرناک موجود در این صنایع می‌توان به متانول اشاره کرد. آستانه مجاز تنفس این ماده ۲۰۰ ppm است، این ماده سمی بوده و برای انسان و محیط زیست خطرناک است و در استاندارد NFPA، جزء مواد با قابلیت اشتعال بالا تقسیم بندی شده و بخارات آن در هوا مخلوط انفجاری ایجاد می‌کند. یکی از روش‌های موثر در انجام اقدامات پیشگیرانه و کنترلی در این صنایع، مطالعه پیامد حوادث فرآیندی می‌باشد. با توجه به اهمیت ارزیابی پیامد حوادث، در این مقاله ارزیابی پیامد نشستی و شکست ناگهانی مخازن ذخیره متانول با استفاده از نرم افزار PHAST 7.2 مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج مدل سازی سناریو نشستی از مخزن اتمسفریک، در دو سایز ۲۵ و ۱۰۰ میلی‌متر در شرایط آب و هوایی مختلف (زمستان و تابستان) نشان داد که امکان بروز آتش‌فروانی، آتش‌استخری، آتش ناگهانی و انفجار نیز وجود دارد. در سناریو با قطر نشستی ۲۵ میلی‌متر، شرایط آب و هوایی تابستان پیامدهایش از نظر تولید ابر غلظتی، فواصل پخش و شدت تشعشعات آتش‌فروانی و آتش ناگهانی بیشتر از زمستان است، بنابراین تبعات این سناریو در فصل تابستان نسبت به زمستان بیشتر است. در سناریو نشستی ۱۰۰ میلی‌متر، بیشترین شدت تشعشعات آتش‌استخری تاخیری ۵۱,۲ kw/m^2 تا فاصله ۶۳ متری از مخزن (مرگ آنی افراد در معرض) و بیشترین پهنه آتش ناگهانی تا ۲۱,۳ متری از نشستی گسترده می‌شود و موج فشاری ناشی از انفجار تا فاصله ۵۸,۴ متری در فصل زمستان ادامه می‌یابد، لذا پیامدهای انفجار و شدت تشعشعات در زمستان بیشتر است. در انتها سناریوهای شکست ناگهانی مخزن متانول و نشستی ۵ میلی‌متر با دو ارتفاع نشستی مختلف (۱ و ۵ متر) در نظر گرفته شد، بر اساس معیارهای سنجش پیامد حوادث و نتایج عددی مربوط به مدل سازی شدت تشعشعات و برد حوادث در ارتفاع ۵ متری از نشستی بیشتر از ارتفاع ۱ متری است. لذا با توجه به موارد بیان شده در این مطالعه، اقدامات کنترلی به منظور افزایش سطوح ایمنی در مورد مخازن متانول پیشنهاد شده است.

کلمات کلیدی: ارزیابی پیامد، نرم افزار PHAST، حوادث فرآیندی، مخازن ذخیره، متانول، نشستی

Modeling the Leak and Catastrophic Rupture Consequences of Methanol Tanks Using PHAST Software in a Petrochemical Complex

Ghazale Hadadzade^{1*}, Maryam Dehghan Niri²

1. Undergraduate Student of Safety Engineering, Faculty of Engineering, University of Science and Culture, Tehran, Iran, Postal Code: 13145-871

2. Lecturer in Safety Engineering, Faculty of Engineering, University of Science and Culture, Tehran, Iran, Postal Code: 13145-871

Corresponding author Email address: ghzlhadzade@gmail.com

ABSTRACT:

The oil, gas, and petrochemical industries are critical industries due to the nature of the materials contained therein, because the occurrence of an accident in these industries can cause irreparable damage to personnel, equipment, and the environment. Methanol is one of the most important and hazardous materials in these kinds of industries. The threshold exposure limit for this substance is 200 ppm; it is toxic and dangerous for humans and the environment, but what is even more perilous is methanol's flammability. According to the NFPA standard, this material is classified as highly flammable material, and its vapor forms an explosive mixture in the air. One of the effective methods in performing preventive and control measures in these industries is to study the consequences of process accidents. Due to the importance of accident outcome assessment, in this paper, the assessment of leak consequences and Catastrophic Rupture of methanol storage tanks has been investigated using PHAST 7.2 software. The results of modeling the leak scenario from the atmospheric reservoir, in two sizes of 25 and 100 mm in different weather conditions (winter and summer) showed that there is a possibility of jet fire, pool fire, flash fire and explosion. In the 25 mm leak scenario, summer weather conditions have more consequences in terms of cloud density production, propagation intervals, and intensity of fire and jet fire radiation than in winter, so the consequences of this scenario are greater in summer than in winter. In the 100 mm leak scenario, the maximum intensity of early pool fire radiation is 51.2 kw/m² to a distance of 63 m from the reservoir (instantaneous death of exposed persons) and the maximum sudden fire range is extended to 21.3 m from the leak. The distance of 58.4 meters continues in winter, so the consequences of the explosion and the intensity of radiation in winter are greater. Finally, the scenarios of sudden failure of methanol reservoir and leak of 5 mm with two different leakage heights (1 and 5 m) were considered, based on the criteria for measuring the outcome of accidents and numerical results related to modeling the intensity of radiation and the range of accidents at a height of 5 m. Leakage is more than 1 m high. Therefore, according to the cases stated in this study, control measures have been proposed to increase safety levels for methanol tanks.

Keywords: Consequence Assessment, PHAST Software, Process Event, Storage Tank, Methanol, Leak

۱. مقدمه

پیشرفت صنایع شیمیایی از جمله صناعی است که توجه همگان را به خود جلب نموده است. صنایع فرآیندی مانند پتروشیمی، اغلب با مواد شیمیایی خطرناک و واحدهای عملیاتی تحت شرایط حاد با حجم عظیم نگهداری مواد خطرناک، فشار و دمای بالا سر و کار دارند. بنابراین، احتمال وقوع حوادثی از قبیل نشت مواد سمی، انفجار و آتش‌سوزی در آنها وجود دارد [۲۰].

مخازن ذخیره سازی در صنایع شامل حجم وسیعی از مواد شیمیایی پر خطر و آتش‌زا است. مخازن ذخیره‌سازی در مقایسه با تجهیزات دیگر بیشتر دچار حادثه می‌شوند، زیرا شکننده بوده و در اثر افزایش جزئی فشار یا خلاء به آسانی خسارت می‌بینند. اینگونه حوادث موجب خسارات مالی، اتلاف مواد و ایجاد وقفه در امر تولید شده و ممکن است خسارات جانی نیز به دنبال داشته باشد. با توجه به حوادثی که در سال‌های اخیر در مورد تانک‌های ذخیره اتفاق افتاده است می‌توان به اهمیت بررسی پیامد و ارزیابی ریسک مخازن ذخیره در واحدهای صنعتی پی برد. اولین قدم در بررسی و ارزیابی پیامدهای حوادث احتمالی همچون رهاش مواد پرخطر در یک واحد فرآیندی، مدلسازی این رهاش است. مدل‌سازی پیامد حوادث شیمیایی و فرآیندی که با اهداف مختلفی نظیر اولویت‌بندی مخاطرات، لزوم استفاده از پوشش‌های حرارتی، جانمایی تجهیزات فرآیندی، موقعیت فلرها و دودکش‌ها، برآورد تاثیرات زیست محیطی و... به کار می‌رود، نقش مهمی را در مدیریت ریسک و تهیه طرح واکنش در شرایط اضطراری ایفا می‌کند. امروزه مدل‌سازی پیامدها به دلیل پیچیدگی روابط مربوط به مدل‌سازی و زمان‌بر بودن حل آن‌ها، توسط نرم‌افزارهای کامپیوتری انجام می‌گیرد. در بین نرم‌افزارهای مختلف، PHAST یکی از قوی‌ترین و مشهورترین نرم‌افزارهای موجود است که در این مطالعه برای مدل‌سازی پیامد نشتی و شکست ناگهانی مخازن متانول در یک مجتمع پتروشیمی مورد استفاده قرار گرفته است [۳]. این نرم‌افزار از جنبه‌های بانک اطلاعاتی مواد، پیش‌بینی غلظت در یک مکان و لحظه مشخص، نمودارهای تشعشع آتش و موج انفجار، سرعت باد، شرایط جغرافیایی، زبری سطح زمین، مسافت و مدت زمان مدل‌سازی و انتخاب سناریوهای خاص توسط کاربر، از پرکاربردترین نرم‌افزارها در زمینه ایمنی است. متانول، یکی از سه محصول بسیار مهم صنایع شیمیایی در دنیا بوده و مواد بسیاری از آن مشتق می‌شوند. همچنین با توجه به کمبود قابل‌پیش‌بینی منابع انرژی در آینده، مصارف مستقیم متانول به عنوان سوخت پاک و یا در تولید هیدروژن مصرفی پیل-های سوختی، بسیار مورد توجه است [۴].

عواملی همچون شرایط آب و هوایی، کلاس اتمسفری، ارتفاع انتشار مواد، ناهمواری‌های سطح زمین و اندازه حرکت مواد رها شده بر شکل ابر و نحوه پخش شدن آن و در نتیجه پیامد ناشی از آن موثر است [۵]. بنابراین در این مطالعه، ارزیابی پیامد در دو شرایط آب و هوایی مختلف (تابستان و زمستان) و ارتفاع‌های نشتی متفاوت در نظر گرفته شده است.

۲. روش انجام تحقیق

در مطالعه پیش‌رو، ارزیابی پیامدهای ناشی از نشت و شکست ناگهانی مخازن ذخیره متانول با استفاده از نرم‌افزار تخصصی PHAST 7.2 مورد تحلیل قرار گرفته است. نرم‌افزار PHAST پس از دریافت اطلاعات و پارامترهای مورد نیاز و با توجه به سناریوی مورد مطالعه پیامد حادثه را مدل‌سازی می‌کند و نتایج را در قالب نمودارها و نقشه‌های الکترونیکی منتشر می‌کند.

• سناریوهای مورد بررسی

سناریو، واقعه یا مجموعه‌ای از وقایع است که سبب ایجاد حادثه می‌شود و اکثراً به صورت پارگی و یا نشستی از تجهیزات فرآیندی (مخزن، تانک، لوله و ...) حاوی مواد خطرناک (سمی، قابل اشتعال) تعریف می‌شود [۶].

محل‌های اصلی نشستی معمولاً شامل موارد زیر است:

- اتصالات (فلنج، شیر، محل‌های آب‌بندی و ...)
- تجهیزات ابزار دقیق
- بدنه‌ی لوله و مخازن

در این مطالعه، سناریو اول به بررسی نشستی (Leak) از مخزن اتمسفریک، حامل ۴۲۵۰۰ مترمکعب متانول در یک مجتمع پتروشیمی می‌پردازد. نشستی در دو سایز، ۲۵ و ۱۰۰ میلی‌متر و در ارتفاع دو متری از کف مخزن و در شرایط آب و هوایی مختلف (تابستان و زمستان) بررسی می‌شود. نشستی از مخزن می‌تواند به یکی از دلایل خوردگی، مکانیکی یا خطای انسانی صورت گرفته روی جداره مخزن باشد.

سناریوی دوم، تخلیه ناگهانی (Catastrophic Rupture) از مخزن اتمسفریک، حامل ۹۵۰۰۰ مترمکعب متانول در ارتفاع دو متر از کف مخزن در نظر گرفته شده است و در سناریوی سوم، نشستی از مخزن حامل ۹۵۰۰۰ مترمکعب متانول در دو ارتفاع مختلف نشستی ۱ و ۵ متر از کف مخزن مورد بررسی قرار گرفت.

• شرایط آب و هوایی

شرایط آب و هوایی از مهم‌ترین عوامل تاثیرگذار در نتایج حاصل از مدل‌سازی است. بنابراین تعیین این شرایط و پارامترهای مربوط به آن از الزامات مدل‌سازی پیامد است. به این منظور بایستی از اطلاعات هواشناسی ثبت شده در منطقه تحت بررسی استفاده نمود. در این مطالعه منطقه مورد بررسی بندر ماهشهر است که در جدول ۱ داده‌های مربوط به هواشناسی قابل مشاهده است.

جدول ۱- داده‌های هواشناسی ماهشهر [۷]

پارامتر	تابستان	زمستان
دمای هوا	۳۶	۱۶
رطوبت نسبی	۵۲٪	۴۱٪
سرعت باد	۵	۳
پایداری جو	D	D

• ارتفاع منبع رهايش

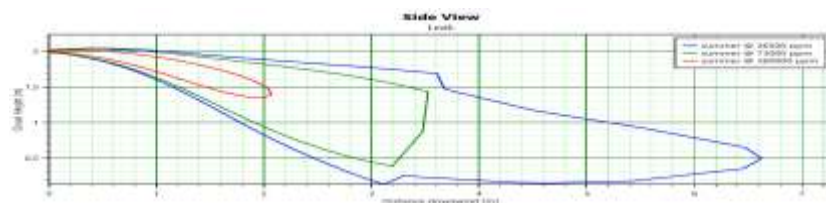
منابع انتشار از لحاظ ارتفاع به سه دسته منابع روی سطح زمین، بالاتر از سطح زمین و منابع پایین‌تر از سطح زمین تقسیم بندی می‌شوند. با افزایش ارتفاع منابع انتشار از سطح زمین، مسافتی که ابر گازی برای رسیدن به سطح زمین می‌پیماید افزایش یافته و به دنبال آن میزان اختلاط هوا با ابر گازی بیشتر می‌شود. بنابراین غلظتی که افراد در یک فاصله خاص از محل رهايش دریافت می‌کنند، به مراتب کمتر از زمانی خواهد بود که انتشار در ارتفاع پایین رخ می‌دهد.

۳. نتایج و بحث

نتایج مدل‌سازی با استفاده از نرم افزار PHAST 7.2 برای هر سناریو ارائه شده است که هر کدام اطلاعات مفیدی را در دسترس می‌گذارد و از میان خروجی‌های متعدد نرم افزار، نمودارهای مهم در ادامه بررسی شده است. با توجه به اینکه متانول جزو مواد سمی و آتش‌گیر محسوب می‌شود، علاوه بر آتش و انفجار، سمیت از دیگر پیامدهای مهم مربوط به این سناریوها است. بنابراین بررسی اثر ناشی از تشکیل ابر سمی از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. اثرات مواد سمی به میزان غلظت ماده سمی در هوا و مدت زمان در معرض قرارگیری بستگی دارد.

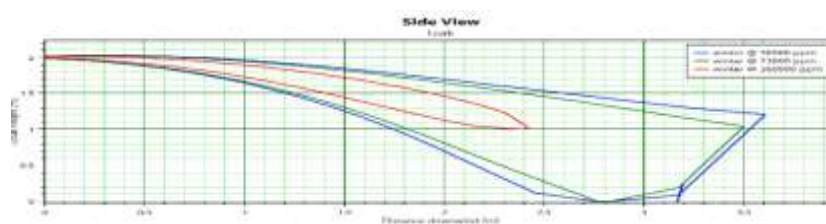
• سناریو نشتی ۲۵ میلی‌متر

نتایج حاصل از مدل‌سازی توسط نرم افزار PHAST، پیامدهای Flash fire، Jet fire، Pool fire و Toxic را ارائه می‌دهد. اگر در هنگام نشتی مخزن، اشتعال یا جرقه‌ای رخ ندهد انتشار مواد قابل اشتعال پیامد مد نظر خواهد بود. شکل ۱ نمای جانبی از غلظت‌های بخارات متانول در فصل تابستان را در فاصله‌های مختلف از محل نشتی در راستای نشتی و با احتساب جهت وزش باد در یک ساعت پس از نشتی نشان می‌دهد.



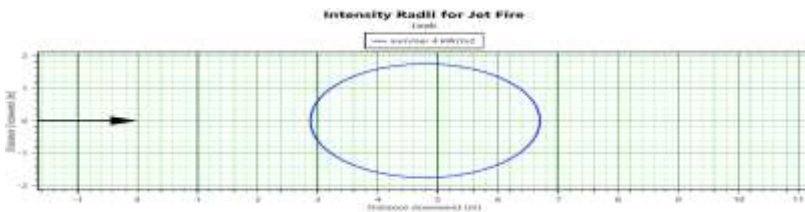
شکل ۱ - نمای جانبی ابر بخار منتشر شده سناریو نشتی ۲۵ میلی‌متر در تابستان

همان گونه که از شکل ۱ مشخص است، تا فاصله ۶،۶۲ متری از نشتی (ناحیه آبی) غلظت ابر بخار منتشر شده ۳۶۵۰۰ ppm (برابر ۰،۳۶۵٪) است و از حد اشتعال‌پذیری متانول کمتر است. بنابراین در این فاصله خطر اشتعال‌پذیری و آسیب به افراد وجود ندارد. در فاصله ۳،۵۲ متری از نشتی (ناحیه سبز) غلظت ابر بخار ۷۳۰۰۰ ppm (برابر ۰،۷۳٪) است و خطر اشتعال‌پذیری وجود دارد. تا فاصله ۲ متری از نشتی (ناحیه قرمز) که غلظت بخارات متانول ۳۶۰۰۰۰ ppm است که برابر حد بالای اشتعال‌پذیری متانول است و خیلی خطرناک است و علاوه بر خطر مواجهه با مواد سمی، خطر آتش‌سوزی وجود دارد. بنابراین در صورتی که تیم تعمیرات جهت برطرف کردن نشتی در محل حضور پیدا کردند باید توجه داشته باشند که از فعالیت بیشتر از یک ساعت اجتناب کنند. هم چنین در محدوده اطراف نشتی قابلیت اشتعال‌پذیری وجود دارد پس باید از فعالیت‌هایی که قابلیت تولید انرژی لازم جهت اشتعال را دارند، اجتناب شود.



شکل ۲ - نمای جانبی ابر بخار منتشر شده سناریو نشتی ۲۵ میلی‌متر در زمستان

بر اساس نتایج ارائه شده از شکل ۲، تا فاصله ۴٫۲ متری از نشتی (ناحیه آبی) غلظت ابر بخار منتشر شده ۳۶۵۰۰ ppm حجمی است که برابر ۳٫۶۵٪ است و از حد اشتعال پذیری متانول کمتر است، بنابراین در این فاصله خطر اشتعال پذیری وجود ندارد. در فاصله ۳٫۴۹ متری از نشتی (ناحیه سبز) غلظت ابر بخار ۷۳۰۰۰ ppm است که برابر ۷٫۳٪ است و خطر اشتعال پذیری وجود دارد. در فاصله ۲٫۴۱ متری از نشتی (ناحیه قرمز) که غلظت بخارات متانول ۳۶۰۰۰۰ ppm می باشد که برابر حد بالای اشتعال پذیری متانول است و این مقدار برای افراد در معرض خیلی خطرناک است.

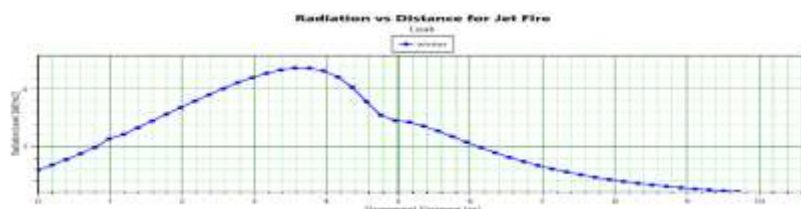


شکل ۳ - میزان تشعشع ناشی از آتش فورانی بر حسب فاصله سناریو نشتی ۲۵ میلی متر تابستان

اگر در هنگام نشتی و خروج ماده از محل نشتی انرژی فعال سازی (مانند جرقه آبی) جهت شروع آتش سوزی به هر نحوی فراهم شود به دلیل وجود فشار زیاد در محل نشتی، آتش فورانی رخ می دهد که پیامد این حادثه تشعشع می باشد. یکی از پارامترهایی که مورد بررسی قرار می گیرد میزان تشعشعی است که از سطح آتش به محیط افراد انتشار می یابد. در شکل ۳ میزان تشعشع حریق را در فواصل مختلف نمایش می دهد، تا فاصله ۶٫۶۹ متری از محل نشتی میزان تشعشع به مقدار ۴ Kw/m² وجود دارد، طبق جدول ۲ این شدت از تشعشع در این فاصله برای افراد حد آستانه درد به گونه ای است که افراد توانایی فرار دارند و که باعث سوختگی درجه اول می شود.

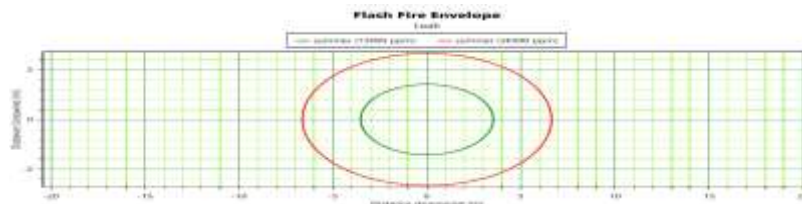
جدول ۲- تاثیرات سطوح مختلف حرارتی [۸]

پیامدها	میزان تشعشع (kw/m ²)
تابش آفتاب	۰٫۵
در اثر تماس طولانی ایجاد عوارض نسبتاً خفیفی می کند	۱٫۶
ایجاد درد در افرادی که حداقل ۲۰ ثانیه در معرض آن می باشند، سوختگی درجه اول	۴٫۵
حداقل انرژی لازم برای ایجاد جرقه در پایلوت های چوبی و ذوب شدن مواد پلاستیکی	۱۲٫۵
آسیب جدی به افراد در معرض در صورت نرسیدن تیم نجات موجب مرگ می شود	۲۰
خسارت به واحدها و تجهیزات فرآیندی ایجاد مرگ آبی برای افراد در معرض آن	۳۷٫۵



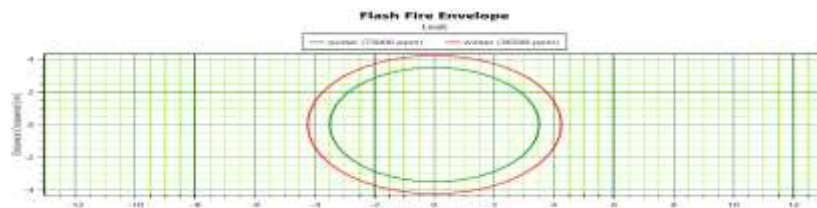
شکل ۴ - میزان تشعشع ناشی از آتش فورانی بر حسب فاصله سناریو نشتی ۲۵ میلی متر در زمستان

همان طور که در شکل ۴ ملاحظه می شود، در فاصله ۳٫۵۶ تا ۳٫۷۶ متری از نشتی بیشترین میزان تشعشع ۲٫۳۶ kw/m² می باشد که در اثر تماس طولانی با این میزان تشعشع عوارض نسبتاً خفیفی برای افراد ایجاد می کند ولی از فاصله ۷٫۷۲ متری از نشتی هیچ آسیبی به افراد نمی رسد.



شکل ۵ - تغییرات غلظت برای ایجاد Flash Fire سناریوی نشتی ۲۵ میلی متر بر حسب فاصله تابستان

اگر پس از ایجاد نشتی و انتشار سیال در محیط، مقداری از بخارات متانول در اثر تبخیر در محیط جمع شود و انرژی اولیه جهت اشتعال فراهم شود بسته به غلظت بخارات دو احتمال وجود دارد: اگر میزان غلظت بخارات در محوطه مشخص زیاد باشد باعث انفجار ابر بخارات می شود و اگر میزان غلظت بخارات در محوطه مشخص کم باشد باعث آتش ناگهانی می شود. با توجه به خروجی نرم افزار و نتایج بدست آمده و میزان نشتی در سناریو مد نظر، غلظت بخارات به مقداری نمی باشد که بتواند باعث ایجاد انفجار شود اما حتی اگر غلظت بخارات حاصل از نشتی کم باشد با تامین شدن انرژی فعال سازی جهت اشتعال، آتش ناگهانی رخ می دهد. در شکل ۵ دو محدوده سبز و قرمز نشان داده شده است که غلظت بخارات در محدوده سبز (LFL) ۷۳۰۰۰ ppm تا فاصله ۳،۵۲ متری و در محدوده قرمز (LFL) ۰،۵ غلظت بخارات ۳۶۵۰۰ ppm تا فاصله ۶،۶۲ متر می باشد.



شکل ۶ - تغییرات غلظت برای ایجاد Flash Fire سناریوی نشتی ۲۵ میلی متر بر حسب فاصله زمستان

همان طور که در شکل ۶ مشخص است، در فاصله ۴،۲۳ متری (ناحیه قرمز) غلظت متانول نشت یافته ۳۶۵۰۰ ppm (۰،۵ LFL) و تا فاصله ۳،۴۹ متری (ناحیه سبز) از مخزن غلظت بخارات ۷۳۰۰۰ ppm است در نتیجه تا فاصله ۴،۲۳ متر از منبع رهایش در صورتی که منبع جرقه وجود داشته باشد منجر به آتش ناگهانی شده و اگر فردی تا فاصله ۳ متری قرار گیرد منجر به مرگ فرد می شود.

در بررسی و تحلیل نتایج حاصل از سناریو نشتی ۲۵ میلی متر در دو شرایط آب و هوایی (تابستان و زمستان) با در نظر گرفتن معیارهای سنجش پیامد حوادث، مربوط به سطوح آسیب، موج انفجار، سرعت و جهش باد و در نظر گرفتن نتایج عددی مربوط به مدل سازی نشان می دهد تبعات این سناریو در شرایط آب و هوایی اول (تابستان) نسبت به شرایط آب و هوایی دوم بیشتر است. همچنین پروفایل غلظت در فصل تابستان نسبت به زمستان کشیده تر است و تا ۶،۶۲ متری از نشتی ادامه می یابد و بیشترین غلظت ها مربوط به تابستان است. نتایج بدست آمده با انتظارات موجود همخوانی دارد زیرا با توجه به برابری کلاس پایداری و نظر به بالاتر بودن دمای تابستان، آهنگ تبخیر و در نتیجه مقدار ماده ای که به حالت گازی در می آید، در این فصل بیشتر است. نتایج حاصل از بررسی آتش فورانی در این سناریو نشان داد که بیشترین میزان گرمای تابشی در تابستان ۶،۳ kw/m^2 در فاصله ۵،۵ متری از مخزن بوده و میزان تشعشع ناشی از آتش فورانی تا ۱۳،۵ متری از مخزن ادامه می یابد. شعاعی که در آن فاصله در غلظت های ۳۶۵۰۰ ppm (LFL) ۰،۵ و ۷۳۰۰۰ ppm (LFL) آتش ناگهانی رخ می دهد، توسط نرم افزار PHAST مدل سازی و نتیجه آن به تفکیک فصل، در جدول ۳ آمده است همانطور که مشاهده می کنید، میزان تشعشع در فصل تابستان بیشترین شعاع را در بر می گیرد.

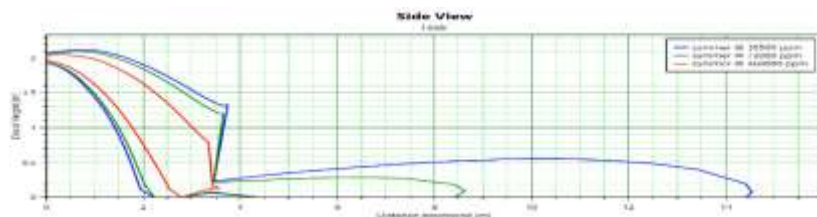
جدول ۳- مسافت های امکان بروز آتش ناگهانی بر حسب غلظت در نشستی ۲۵ میلی متر

غلظت	تابستان	زمستان
ناحیه سبز (۷۳۰۰۰ ppm)	m ۳,۵۲	m ۳,۴۹
ناحیه قرمز (۳۶۵۰۰ ppm)	m ۶,۶	m ۴,۲

ناحیه محصور به غلظت آتش گیری (LFL) و نصف غلظت آتش گیری (۰,۵ LFL) به عنوان ناحیه خطرناکی است که در صورت وجود جرقه در فصول مختلف آتش ناگهانی رخ می دهد. بررسی میزان تشعشع ناشی از آتش فورانی و ناگهانی نشان دهنده این است که در فصل تابستان شدت حادثه و برد تشعشعات نسبت به فصل زمستان بیشتر است.

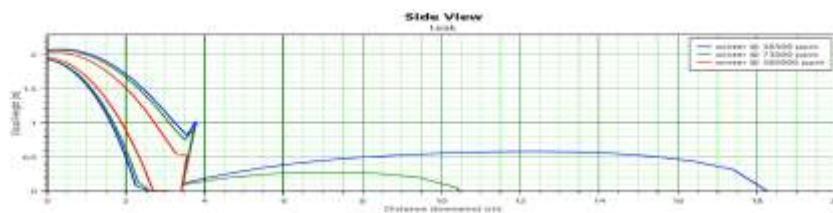
• سناریو نشستی ۱۰۰ میلی متر

سناریو نشستی از مخزن متانول با قطر ۱۰۰ میلی متر و در ارتفاع دو متری از کف مخزن در دو شرایط آب و هوایی (تابستان و زمستان) در نظر گرفته شده است. بر اساس یافته های حاصل از مدل سازی این مخزن می تواند ایجاد حریق های آتش استخری، آتش فورانی و آتش ناگهانی و انفجار نماید. در این سناریو در فصل تابستان در مدت زمان ۳۶۰۰ s مقدار ۶۷۲۷۹,۶۸ kg متانول با نرخ تخلیه ۱۸,۶۸۸۸ kg/s و در فصل زمستان در همان مدت زمان مقدار ۶۸۹۴۴,۳۲ kg متانول با نرخ تخلیه ۱۹,۱۵۱۲ kg/s از این نشستی تخلیه می شود.



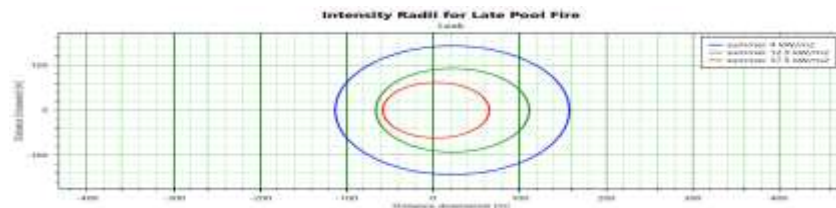
شکل ۷ - نمای جانبی ابر بخار منتشر شده سناریو نشستی ۱۰۰ میلی متر در تابستان

شکل ۷ نشان دهنده غلظت بخارات متانول در فواصل مختلف از نشستی است. تا فاصله ۲۰,۷ متر (ناحیه آبی) غلظت ۳۶۵۰۰ ppm می باشد که از حد اشتعال پذیری متانول پایین تر است از این رو در این فاصله خطر اشتعال پذیری وجود ندارد. تا فاصله ۹,۴ متری از نشستی (ناحیه سبز) غلظت بخارات منتشر شده ۷۳۰۰۰ ppm است پس خطر آتش سوزی در این محدوده وجود دارد. تا فاصله ۳,۵ متر (ناحیه قرمز) غلظت بخارات متانول ۳۶۰۰۰ ppm (بسیار خطرناک) و برابر حد بالای اشتعال پذیری متانول است در این محدوده همانند ناحیه قبل، خطر آتش سوزی و مواجهه با مواد شیمیایی خطرناک وجود دارد.



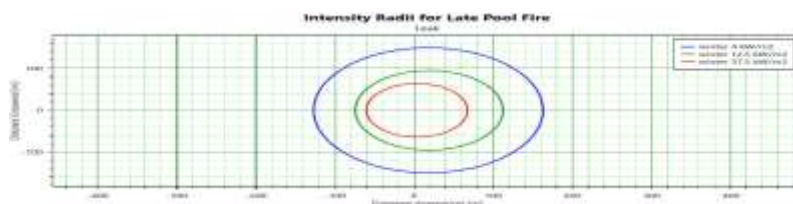
شکل ۸ - نمای جانبی ابر بخار منتشر شده سناریو نشستی ۱۰۰ میلی متر در زمستان

همانطور که از شکل ۸ مشخص است، تا فاصله ۲۱,۳۶ متری از نشستی (ناحیه آبی) غلظت ابر بخار منتشر شده ۳۶۵۰۰ ppm حجمی است و از حد اشتعال‌پذیری متانول کمتر است، بنابراین در این فاصله خطر اشتعال‌پذیری و آسیب به افراد وجود ندارد. در فاصله ۱۰,۹۲ متری از نشستی (ناحیه سبز) غلظت ابر بخار ۷۳۰۰۰ ppm است و خطر اشتعال‌پذیری وجود دارد. همچنین تا فاصله ۳,۵ متری از نشستی (ناحیه قرمز) غلظت بخارات متانول ۳۶۰۰۰۰ ppm می‌باشد که برابر حد بالای اشتعال‌پذیری متانول و این محدوده خیلی خطرناک است. علاوه بر خطر مواجهه با مواد سمی، خطر آتش‌سوزی وجود دارد. با افزایش فاصله از مخزن متانول، غلظت متانول منتشر شده کاهش می‌یابد.



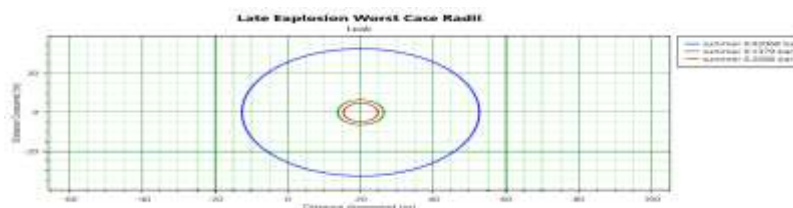
شکل ۹ - تشعشعات ناشی از late pool fire بر حسب فاصله از نشستی ۱۰۰ میلی‌متر در تابستان

میزان تشعشع این نوع آتش بر حسب فاصله از نشستی در تابستان در شکل ۹ نشان داده شده است. همانطور که قابل مشاهده است میزان تشعشع ۴ Kw/m² تا فاصله ۱۵۷,۵ متری از مخزن (ناحیه آبی) ادامه می‌یابد، این حجم از تشعشع حد آستانه درد برای افراد در معرض است و بیشترین مقدار تشعشع ۳۷,۵ Kw/m² تا فاصله تقریباً ۶۴,۹ متری (ناحیه قرمز) از منبع نشستی است و این میزان تشعشع موجب آسیب جدی به تجهیزات، واحد فرآیندی و مرگ آنی افراد می‌شود. هم‌چنین در فاصله ۱۱۱ متری (ناحیه سبز) از نشستی میزان تشعشع ۱۲,۵ است که حداقل انرژی لازم برای ایجاد جرقه در پایلوت‌های چوبی و ذوب شدن مواد پلاستیکی را فراهم می‌کند.



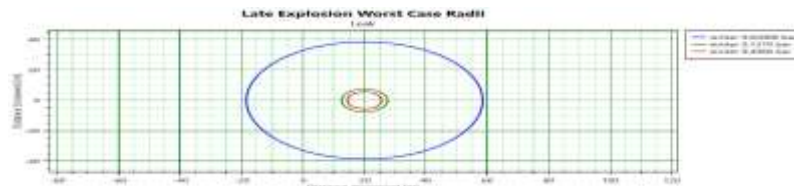
شکل ۱۰ - تشعشعات ناشی از late pool fire سناریو نشستی ۱۰۰ میلی‌متر زمستان

شکل ۱۰ نشان دهنده میزان تشعشع ناشی از آتش استخری بر حسب فاصله در فصل زمستان می‌باشد. بیشترین میزان تشعشع برابر ۳۷,۵ kw/m² تا محدوده ۶۷,۲ متری از مخزن (ناحیه قرمز) گسترده می‌شود و موجب خسارت به واحد، تجهیزات و مرگ آنی افراد در معرض می‌شود. پس از آن در محدوده ۱۱۲ متری (ناحیه سبز) میزان تشعشع ۱۲,۵ kw/m² است و کمترین میزان تشعشع تا محدوده ۱۶۲,۷ متری (ناحیه آبی) ۴ kw/m² می‌باشد و حد آستانه درد است.



شکل ۱۱ - فشار امواج حاصل از انفجار در فواصل مختلف از نشستی ۱۰۰ میلی‌متر تابستان

همان طور که از شکل ۱۰ استنباط می-شود، با در نظر گرفتن بدترین شرایط فشار ۰,۰۲ bar (معادل ۰,۳ psi) نهایتاً به شعاع ۵۲,۶ متری مخزن در فصل تابستان می-رسد که موجب آسیب جزئی به ساختمان می-شود. هم چنین تا فاصله ۲۶,۳ متر (ناحیه سبز) موج فشاری ۰,۱۳ bar (معادل ۲ psi) احساس می-شود که موجب خسارت قابل جبران و خسارت به سازه‌های سبک می-شود. بیشترین فشار ۰,۲ bar (معادل ۳ psi) در محدوده قرمز به شعاع ۲۴,۷ متری مخزن می-باشد که می-تواند به تجهیزات اصلی آسیب غیر قابل جبران وارد نماید.



شکل ۱۲ - فشار امواج حاصل از انفجار در فواصل مختلف از نشتی ۱۰۰ میلیمتر زمستان

شکل ۱۲ نتایج حاصل از انفجار بر حسب فاصله در زمستان نشان می-دهد. با در نظر گرفتن بدترین شرایط فشار ۰,۰۲ bar (معادل ۰,۳ psi) نهایتاً به شعاع ۵۸,۴۳ متری مخزن در زمستان می-رسد که موجب آسیب جزئی به ساختمانها می-شود. هم چنین تا فاصله ۲۷,۴ متر (ناحیه سبز) موج فشاری ۰,۱۳ bar (معادل ۲ psi) احساس می-شود که موجب خسارت قابل جبران و خسارت به سازه‌های سبک می-شود. بیشترین فشار ۰,۲ bar (معادل ۳ psi) در محدوده قرمز تا شعاع ۲۵,۵ متری مخزن می-باشد که می-تواند به تجهیزات اصلی آسیب غیر قابل جبران وارد نماید.



شکل ۱۳ - تغییرات غلظت برای ایجاد Flash Fire سناریوی نشتی ۱۰۰ میلی‌متر بر حسب فاصله تابستان

همان گونه که در شکل ۱۳ مشخص است، در فاصله ۲۰,۷ متری از مخزن (ناحیه قرمز) غلظت متانول نشت یافته ۳۶۵۰۰ ppm (۰,۵ LFL) و تا فاصله ۹,۴ متری (ناحیه سبز) از مخزن غلظت بخارات ۷۳۰۰۰ ppm (LFL) است در نتیجه تا فاصله ۲۰,۷ متر از منبع رهاش در صورتی که منبع جرقه وجود داشته باشد منجر به آتش ناگهانی شده و اگر فردی تا فاصله ۹,۴ متر قرار گیرد منجر به مرگ فرد می-شود.



شکل ۱۴ - تغییرات غلظت برای ایجاد Flash Fire سناریوی نشتی ۱۰۰ میلی‌متر بر حسب فاصله زمستان

همان گونه که در شکل ۱۴ نمایش داده شده است، تا فاصله ۲۱,۳ متری (ناحیه قرمز) غلظت متانول نشت یافته ۳۶۵۰۰ ppm (۰,۵ LFL) و تا فاصله ۱۰,۹ متری (ناحیه سبز) از مخزن غلظت بخارات ۷۳۰۰۰ ppm است در نتیجه تا فاصله ۲۱,۳ متر از منبع رهاش در صورتی که منبع جرقه وجود داشته باشد منجر به آتش ناگهانی می شود و اگر فردی تا فاصله ۱۰,۹ متری قرار گیرد منجر به مرگ فرد می شود.

بررسی و تحلیل نتایج حاصل از سناریو نشتی ۱۰۰ میلیمتر در دو شرایط آب و هوایی (تابستان و زمستان) نشان می دهد تبعات این سناریو در شرایط آب و هوایی دوم (زمستان) نسبت به شرایط آب و هوایی اول (تابستان) بیشتر است. همچنین پروفایل غلظت در فصل زمستان نسبت به تابستان کشیده تر است و تا ۲۱,۳۶ متری از نشتی ادامه می یابد و بیشترین غلظت ها مربوط به فصل زمستان است. با افزایش سرعت باد ماده پخش شده در محیط سریعتر در جهت باد حرکت می کند و بیشتر در محیط پخش می گردد. پیامدهای ناشی از آتش استخری و آتش فورانی در سه منطقه تشعشع ۴, ۱۲,۵ و ۳۷,۵ Kw/m² مورد بررسی قرار گرفته و در جدول ۴ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می شود میزان تشعشع آتش فورانی در فصل تابستان بیشتر است و تا ۲۶,۶ متری از مخزن ادامه می یابد. با توجه به جدول ۴ شدت حادثه و برد تشعشعات آتش استخری در فصل زمستان نسبت به تابستان بیشتر می باشد.

جدول ۴- پیامد آتش های استخری، فورانی بر حسب متر در دو فصل تابستان و زمستان

میزان تشعشع	آتش فورانی	آتش استخری
Kw/m ² ۴	m ۲۶,۶	m ۱۵۷,۵
	m ۱۶,۹۶	m ۱۶۲,۷
Kw/m ² ۱۲,۵	m ۲۲,۳	m ۱۱۱
	m ۱۴,۹	m ۱۱۲
Kw/m ² ۳۷,۵	-	m ۶۴,۹
	-	m ۶۷,۲

شعاعی که در آن فاصله در غلظت های ۳۶۵۰۰ ppm (۰,۵ LFL) و ۷۳۰۰۰ ppm (LFL) آتش ناگهانی رخ می دهد، توسط نرم افزار PHAST مدل سازی و نتیجه آن به تفکیک فصل در جدول ۵ آمده است. همانطور که مشاهده می کنید میزان تشعشع در فصل زمستان بیشترین شعاع را در بر می گیرد. ناحیه محصور به غلظت آتش گیری (LFL) و نصف غلظت آتش گیری (۰,۵ LFL) به عنوان ناحیه خطرناکی است که در صورت وجود جرقه در فصول مختلف آتش ناگهانی رخ می دهد.

جدول ۵- مسافت های امکان بروز آتش ناگهانی بر حسب غلظت در نشتی ۱۰۰ میلی متر

غلظت	تابستان	زمستان
ناحیه سبز (۷۳۰۰۰ ppm)	۹,۴	۱۰,۹
ناحیه قرمز (۳۶۵۰۰ ppm)	۲۰,۷	۲۱,۳

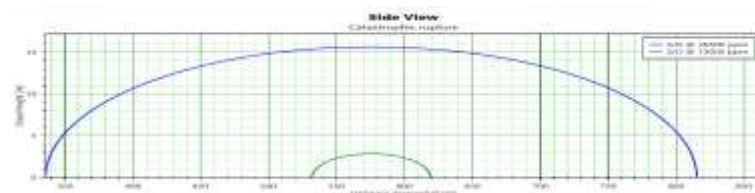
پیامدهای حاصل از انفجار در این سناریو برای هر دو شرایط آب و هوایی بر حسب فاصله از مخزن در جدول ۶ آمده است و با توجه به حداکثر شعاع موج فشار در جهت باد به هنگام نصب تجهیزات در محدوده مخزن متانول می-بایست به محدوده موج فشاری آن توجه کرد تا بتوان از صدمه دیدن تجهیزات، ممانعت به عمل آورد. حداکثر موج تخریب ناشی از انفجار در این سناریو در فصل زمستان می-باشد. بنابر نتایج حاصل از مدل سازی، پیامدهای انفجار و تشعشع ناشی از آتش ناگهانی و استخري در فصل زمستان بیشتر است.

جدول ۶- پیامدهای ناشی از انفجار بر حسب متر در نشستی ۱۰۰ میلی متر

موج فشار bar	تابستان	زمستان
۰,۰۲	۵۲,۶ متر	۵۸,۴ متر
۰,۱۳	۲۶,۳ متر	۲۷,۴ متر
۰,۲	۲۴,۷۵ متر	۲۵,۶ متر

• سناریو شکست ناگهانی

در این مطالعه سناریو تخلیه ناگهانی (Catastrophic Rupture) از یک مخزن اتمسفریک، حامل ۹۵۰۰۰ مترمکعب متانول در دمای ۱۶ درجه سلسیوس و در ارتفاع یک متری از مخزن در نظر گرفته شده است. بر اساس یافته‌های حاصل از مدل سازی تخلیه ناگهانی این مخزن می-تواند ایجاد حریق-های آتش استخري، آتش ناگهانی و انفجار ابر بخار نماید. در شکل ۱۵ نمای جانبی از غلظت متانول منتشر شده بر حسب فاصله از مخزن نشان داده شده است.



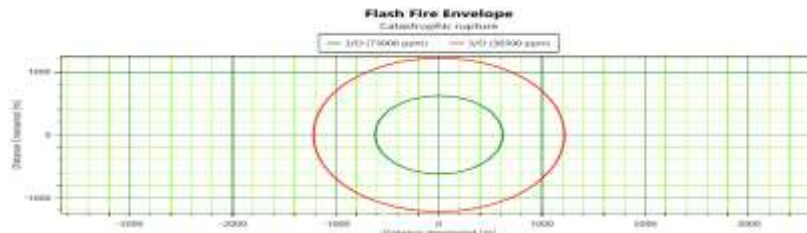
شکل ۱۵ - نمای جانبی از غلظت متانول بر حسب فاصله در سناریو شکست ناگهانی

همان گونه که در شکل ۱۵ ملاحظه می-کنید، تا فاصله ۸۱۵ متر از مخزن (ناحیه آبی) غلظت ۳۶۵۰۰ ppm می-باشد که از حد اشتعال پذیری متانول پایین تر است، از این رو در این فاصله خطر اشتعال پذیری وجود ندارد. تا فاصله ۶۱۸,۸ متری از نشستی (ناحیه سبز) غلظت بخارات منتشر شده ۷۳۰۰۰ ppm است بنابراین خطر آتش سوزی و مواجهه با مواد سمی در این محدوده وجود دارد. با افزایش فاصله از مخزن غلظت متانول تخلیه شده کاهش می-یابد.



شکل ۱۶- فشار امواج حاصل از انفجار در فواصل مختلف در سناریو شکست ناگهانی

شکل ۱۶ فشار امواج حاصل از انفجار را در فواصل مختلف برای سناریو تخلیه نشان می-دهد، با در نظر گرفتن بدترین شرایط فشار ۰,۲ bar (معادل ۰,۳ psi) نهایتاً به شعاع ۱۴۶۹,۸ متری مخزن می-رسد که موجب آسیب جزئی به ساختمان می-شود. هم چنین تا فاصله ۹۰۲,۸ متر (ناحیه سبز) موج فشاری ۰,۱۳ bar (معادل ۲ psi) احساس می-شود که موجب خسارت قابل جبران و خسارت به سازه های سبک می-شود. بیشترین فشار ۰,۲ bar (معادل ۳ psi) در محدوده قرمز تا شعاع ۸۹۲,۹ متری مخزن می-باشد که می-تواند به تجهیزات اصلی آسیب غیر قابل جبران وارد نماید.



شکل ۱۷ - تشعشعات ناشی از آتش ناگهانی بر حسب فاصله در سناریو شکست ناگهانی

همانطور که از شکل ۱۷ مشاهده می-شود، دایره سبز رنگ فاصله LFL تا مخزن متانول و دایره قرمز رنگ فاصله LFL تا مخزن را نشان می-دهد. در این سناریو LFL بخارات در ۶۱۹ متری و LFL در ۱۲۱۶ متری از مخزن خواهد بود که در صورت وجود منبع جرقه موجب مرگ افراد در معرض می-شود.

نتایج حاصل از سناریو شکست ناگهانی مخزن نشان داد که در صورت ترکیب مخزن، میزان غلظت تا ۱۰ ثانیه صفر بوده و پس از آن در ۱۳۱ ثانیه به پیک خود رسیده و در این ثانیه غلظت متانول ۹۴۷۹۶,۷ ppm می-رسد که می-تواند باعث ایجاد ریسک مرگ و میر ۱۰۰ درصدی افراد شود. تحلیل نمودارها و نتایج این سناریو نشان دهنده آن است که قدرت تخریب این سناریو بسیار زیاد است و پیامدهای ناشی از این سناریو در جدول ۷ ارائه داده شده است.

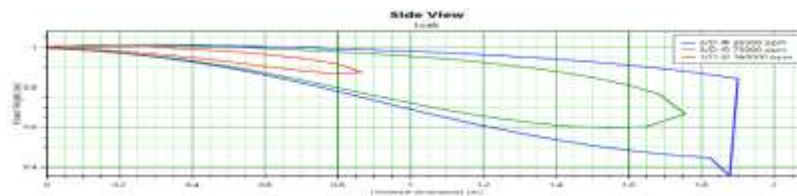
جدول ۷- پیامدهای سناریو شکست ناگهانی

حداکثر شعاع ناشی از آتش استخری kw/m^2	حداکثر شعاع تشعشع آتش استخری m	حداکثر شعاع تشعشع آتش ناگهانی m	حداکثر موج فشاری ناشی از انفجار bar	حداکثر پهنا آسیب پذیری ناشی از انفجار m
۸۰,۸	۳۵۸۵,۳	۱۲۱۶	۱۹,۷	۱۴۶۹,۸

قابل ذکر است که با در نظر گرفتن سطوح آسیب ناشی از موج انفجار و نتایج عددی بدست آمده بایستی برنامه ریزی لازم جهت پیشگیری از میزان خسارت، جانمایی تجهیزات مجاور، کنترل آلودگی و طرح واکنش در شرایط اضطراری انجام شود.

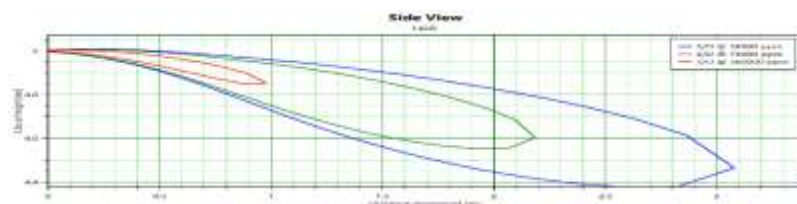
• سناریو نشتی ۵ میلی-متر

در نهایت سناریو نشتی (Leak) از مخزن حامل ۹۵۰۰۰ مترمکعب متانول با قطر نشتی ۵ میلی-متر در دو حالت (ارتفاع ۵ و ۱ متری از کف مخزن) مورد بررسی قرار گرفت. پیامدهای حاصل از این سناریو در ارتفاع یک متری آتش استخری، آتش فورانی و آتش ناگهانی می-باشد و در مدت زمان ۳۶۰۰ s مقدار ۱۷۲,۳ kg متانول با نرخ تخلیه ۰,۰۴۷۸۷۷۹ kg/s از این نشتی تخلیه می-شود.



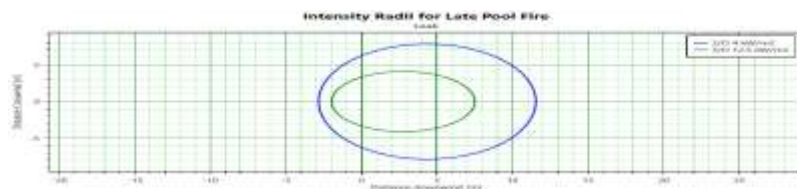
شکل ۱۸- نمای جانبی از غلظت ابر بخار منتشر شده در سناریو نشتی ۵ میلی متر و ارتفاع ۱ متر

همان گونه که از شکل ۱۸ ملاحظه می-کنید، تا فاصله ۱,۹ متری از نشتی (ناحیه آبی) غلظت ابر بخار منتشر شده ۳۶۵۰۰ ppm حجمی است که برابر ۳,۶۵٪ می-باشد و از حد اشتعال پذیری متانول کمتر است، بنابراین در این فاصله خطر اشتعال پذیری و آسیب به افراد وجود ندارد. تا فاصله ۱,۷ متری از نشتی (ناحیه سبز) غلظت ابر بخار ۷۳۰۰۰ ppm است که برابر ۷,۳٪ می-باشد و خطر اشتعال پذیری وجود دارد. همچنین تا فاصله ۰,۸۶ متری از نشتی (ناحیه قرمز) که غلظت بخارات متانول ۳۶۰۰۰۰ ppm می-باشد که برابر حد بالای اشتعال پذیری متانول است و این محدوده بسیار خطرناک است و علاوه بر خطر مواجهه با مواد سمی، خطر آتش سوزی وجود دارد. با افزایش فاصله از مخزن متانول، غلظت ابر بخار منتشر شده کاهش می-یابد.



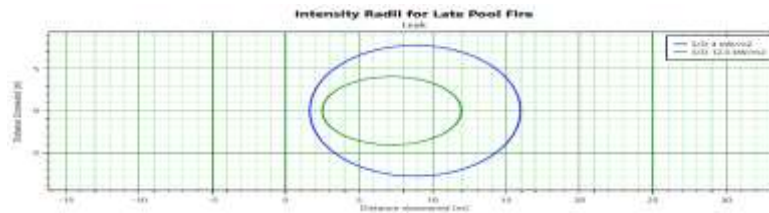
شکل ۱۹- نمای جانبی از غلظت ابر بخار منتشر شده در سناریو نشتی ۵ میلی متر و ارتفاع ۵ متر

همانطور که از شکل ۱۹ مشخص است، تا فاصله ۳ متری از نشتی (ناحیه آبی) غلظت ابر بخار منتشر شده ۳۶۵۰۰ ppm حجمی است که برابر ۳,۶۵٪ می-باشد و از حد اشتعال پذیری متانول کمتر است بنابراین در این فاصله خطر اشتعال پذیری و آسیب به افراد وجود ندارد. تا فاصله ۲,۱ متری از نشتی (ناحیه سبز) غلظت ابر بخار ۷۳۰۰۰ ppm است که برابر ۷,۳٪ می-باشد و خطر اشتعال پذیری وجود دارد. همچنین تا فاصله ۰,۹۸ متری از نشتی (ناحیه قرمز) که غلظت بخارات متانول ۳۶۰۰۰۰ ppm می-باشد که برابر حد بالای اشتعال پذیری متانول است و این محدوده خیلی خطرناک است و علاوه بر خطر مواجهه با مواد سمی، خطر آتش سوزی وجود دارد.



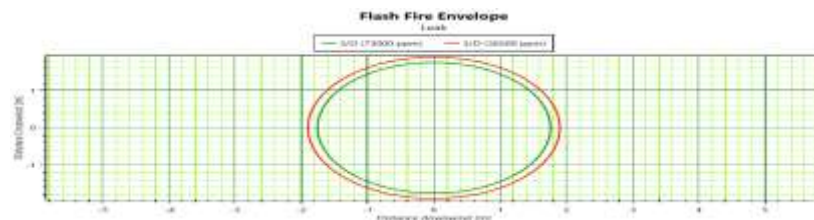
شکل ۲۰- تشعشعات ناشی از آتش استخری تاخیری در سناریو نشتی ۵ میلی متر و ارتفاع ۱ متر

همان گونه که در شکل بالا قابل مشاهده است تا فاصله ۱۱,۵ متری (ناحیه آبی) میزان تشعشع ۴ Kw/m² احساس می-شود و با این میزان تشعشع برای افراد حد آستانه درد به گونه ای است که توانایی فرار دارند. تا فاصله ۷,۵ متری (ناحیه سبز) میزان تشعشع ۱۲,۵ Kw/m² است که حداقل انرژی لازم برای ایجاد جرقه در پایلوت های چوبی و ذوب شدن مواد پلاستیکی را فراهم می-کند.



شکل ۲۱- تشعشعات ناشی از آتش استخری تاخیری در سناریو نشتی ۵ میلی‌متر و ارتفاع ۵ متر

شکل ۲۱ نشان دهنده میزان تشعشع ناشی از آتش استخری بر حسب فاصله از نشتی می‌باشد. میزان تشعشع 4 Kw/m^2 محدوده ۱۵٫۹ متری از مخزن (ناحیه آبی) گسترده می‌شود و با این میزان تشعشع برای افراد حد آستانه درد به گونه‌ای است که توانایی فرار دارند. تا فاصله ۱۲ متری (ناحیه سبز) میزان تشعشع 12.5 Kw/m^2 است که حداقل انرژی لازم برای ایجاد جرقه در پیلوت‌های چوبی و ذوب شدن مواد پلاستیکی را فراهم می‌کند. با افزایش فاصله از مخزن میزان تشعشعات کاهش می‌یابد.



شکل ۲۲- میزان تشعشع ناشی از آتش ناگهانی در سناریو نشتی ۵ میلی‌متر و ارتفاع ۱ متر

همانطور که در شکل ۲۲ نمایش داده شده است، تا فاصله ۱٫۹ متری (ناحیه قرمز) غلظت متانول نشت یافته 36500 ppm (LFL ۰٫۵) و تا فاصله ۱٫۷ متری (ناحیه سبز) از مخزن غلظت بخارات 73000 ppm است، در نتیجه تا فاصله ۱٫۹ متر از منبع رهایش در صورتی که منبع جرقه وجود داشته باشد منجر به آتش ناگهانی می‌شود.



شکل ۲۳- میزان تشعشع ناشی از آتش ناگهانی در سناریو نشتی ۵ میلی‌متر و ارتفاع ۵ متر

شکل بالا میزان تشعشع ناشی از آتش ناگهانی را در فواصل مختلف نمایش می‌دهد، تا فاصله ۳ متری (ناحیه قرمز) غلظت متانول نشت یافته 36500 ppm (LFL ۰٫۵) و تا فاصله ۲ متری (ناحیه سبز) از مخزن غلظت بخارات 73000 ppm است در نتیجه تا فاصله ۳ متر از منبع رهایش در صورتی که منبع جرقه وجود داشته باشد منجر به آتش ناگهانی می‌شود.

نتایج مدل سازی برای نشتی ۵ میلی‌متر از مخزن اتمسفریک حامل 95000 مترمکعب متانول در دو ارتفاع مختلف ۵ و ۱ متری نشان داد که تبعات و پیامد این سناریو در ارتفاع نشتی ۵ متری نسبت به ارتفاع ۱ متری بیشتر است. در حالت دوم ارتفاع نشتی ۵ متری پروفایل غلظت کشیده تر است و تا فاصله ۳ متری از مخزن ادامه می‌یابد ولی در حالت اول ارتفاع یک متری از کف مخزن غلظت ابر بخار تا ۳ متر منتشر شده است. بیشترین میزان تشعشع ناشی از آتش فورانی در حالت اول 0.4 kw/m^2 می‌باشد که تا ۲٫۳ متری از مخزن روی سطح زمین گسترده می‌شود. بیشترین میزان گرمای تابشی ناشی از آتش استخری و

آتش ناگهانی در ارتفاع نشستی یک متری می‌باشد. در جدول ۸ میزان حرارت ناشی از آتش استخری برای هر دو حالت ارائه شده است با توجه به جدول تاثیرات آتش استخری در حالت دوم (ارتفاع نشستی ۵ متر) بیشتر می‌باشد. همچنین پیامدهای ناشی از آتش ناگهانی در حالت دوم بیشتر است و تا فاصله ۲ متری از مخزن را تحت تاثیر قرار می‌دهد.

جدول ۸- پیامد ناشی از آتش استخری در دو حالت (ارتفاع نشستی ۱ و ۵ متری)

آتش استخری	میزان تشعشع
۱۱,۵ متر (حالت اول) ۱۵,۹ متر (حالت دوم)	4 Kw/m^2
۷,۵ متر ۱۲ متر	$12,5 \text{ Kw/m}^2$

۴. نتیجه‌گیری

به منظور ارزیابی ریسک ناشی از فعالیت‌های صنعتی و همچنین آمادگی برای فعالیت در شرایط اضطراری، اطلاع از پیامدهای حوادث احتمالی ضروری است به همین منظور در این مقاله ارزیابی پیامد حوادث مخازن متانول در یک مجتمع پتروشیمی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج کلی مربوط به سناریو نشستی ۲۵ میلی‌متر نشان داد که در دو شرایط آب و هوایی (تابستان و زمستان) احتمال رخداد آتش فورانی، آتش استخری و آتش ناگهانی وجود دارد. بیشترین شدت تشعشع آتش فورانی $6,3 \text{ kw/m}^2$ در فاصله ۵,۵ متری در شرایط آب و هوایی اول (تابستان) می‌باشد که برای افرادی که حداقل ۲۰ ثانیه در معرض آن باشند موجب درد و سوختگی درجه اول می‌شود. همچنین بیشترین شعاع آتش ناگهانی تا فاصله ۶,۶ متری از نشستی در شرایط آب و هوایی اول (تابستان) می‌باشد. بنابراین تبعات این سناریو در فصل تابستان نسبت به زمستان بیشتر است.

نتایج مدل‌سازی پیامد حاصل از سناریو نشستی ۱۰۰ میلی‌متر در دو شرایط آب و هوایی (تابستان و زمستان) نشان داد که امکان بروز آتش فورانی، آتش استخری و آتش ناگهانی و همچنین انفجار وجود دارد. بیشترین شدت تشعشعات آتش استخری تاخیری $51,2 \text{ kw/m}^2$ تا فاصله ۶۳ متری از مخزن (مرگ آنی افراد در معرض) و بیشترین پهنه آتش ناگهانی تا ۲۱,۳ متری از نشستی در زمستان گستره می‌شود هم‌چنین موج فشاری ناشی از انفجار در زمستان تا ۵۸,۴ متری ادامه می‌یابد بنابراین پیامدهای انفجار نیز در زمستان بیشتر است. نتایج حاصل از سناریو تخلیه ناگهانی مخزن متانول نشان داد که در صورت ترکیب مخزن، میزان غلظت تا ۱۰ ثانیه صفر بوده و پس از آن در ۱۳۱ ثانیه به پیک خود رسیده و در این زمان غلظت متانول $94796,7 \text{ ppm}$ می‌رسد که می‌تواند باعث ایجاد ریسک مرگ و میر ۱۰۰ درصدی افراد شود. تحلیل نمودارها و نتایج این سناریو نشان دهنده آن است که قدرت تخریب این سناریو بسیار زیاد است و پیامدهای ناشی از این سناریو آتش استخری، آتش ناگهانی و انفجار می‌باشد. در سناریو نشستی ۵ میلی‌متر با دو ارتفاع نشستی مختلف (۱ و ۵ متر) مشاهده گردید که شدت تشعشع و برد حادثه در ارتفاع ۵ متری از نشستی بیشتر است. نتایج حاصل از مدل‌سازی سناریوهای مدنظر در مطالعه حاضر و نتایج سایر تحقیقات انجام شده در زمینه ارزیابی پیامد حوادث در جدول ۹ مقایسه گردید.

جدول ۹- مقایسه نتایج حاصل از مطالعه حاضر با نتایج سایر تحقیقات انجام‌شده

مرجع	پیامد	سناریوهای مورد مطالعه	شرایط عملیاتی تجهیز	سیال	نوع تجهیز
مطالعه حاضر	-آتش فورانی -آتش استخری -آتش ناگهانی -انفجار -پراکندگی ابر بخار	-نشستی (قطرهای ۰.۲۵ و ۱.۰ میلی‌متر)	T1=36C T2=16C P=1atm	متانول	مخزن ذخیره
مطالعه حاضر	-آتش استخری (بیشترین مقدار تشعشع ۸۰.۸ کیلووات بر متر مربع) -آتش ناگهانی -انفجار (بیشترین موج انفجار ۱۹.۷ بار) -آتش فورانی -آتش استخری -آتش ناگهانی	Rupture- نشستی	T=16C P=1atm	متانول	مخزن ذخیره
[۹]	-انفجار -آتش استخری -آتش ناگهانی	Rupture-	T=-5C P=3.1bar	اتیلن اکساید	مخزن ذخیره
[۱۰]	-آتش فورانی -آتش ناگهانی -انفجار (بیشترین موج انفجار ۰.۲bar)	-نشستی Rupture-	T=25C P=41.3bar	بنزین	خط لوله متصل به مخزن
[۱۱]	-آتش فورانی -آتش استخری -انفجار	-نشستی (قطرهای ۸،۱۰،۱۲ اینچ) -شکست ناگهانی مخزن	T=-104C P=1atm	پنتان	مخزن
[۱۲]	-آتش فورانی -آتش ناگهانی -انفجار	-نشستی (قطرهای ۵.۲۵، ۱.۰ میلی‌متر)	T=45C P=1atm	پروپیلن اکساید	مخزن
[۱۳]	-آتش فورانی (بیشترین مقدار تشعشع: ۳۹.۲۶ کیلووات بر متر مربع) -انفجار	-نشستی -شکست ناگهانی مخزن -آتش فورانی -انفجار	T=12C P=200bar	متان	مخزن ذخیره
[۱۴]	-انفجار -پراکندگی ابر بخار	-شکست ناگهانی مخزن	T=15C P=1atm	کروسن	مخزن ذخیره
[۱۵]	-آتش استخری -آتش ناگهانی	-نشستی	T=-102C P=0.06bar	اتیلن	مخزن

۵. ارائه پیشنهادات

- به منظور نگهداشت بهتر مخازن ذخیره سازی مواد شیمیایی خطرناک، بهره برداری موثر و منظم و همچنین برای جلوگیری از بروز حوادث اقدامات زیر پیشنهاد می-شود:
- (۱) برای مخازنی که احتمال آتش استخری وجود دارد، پیشنهاد می-گردد در اطراف این مخازن سد یا دیوارهایی که در اصطلاح DIKE نامیده می-شوند، احداث شود که در این صورت مایع نشت یافته به محیط در ناحیه کمتری پخش می-شود و در نتیجه در صورت وقوع این نوع آتش سوزی، تلفات و تخریب تجهیزات دیگر کاهش خواهد یافت.
 - (۲) پیامد سمیت تابع Dose ماده سمی است و با توجه به اینکه Dose ماده سمی برابر حاصل ضرب غلظت ماده سمی در مدت زمان در معرض بودن آن می-باشد، این پیامد تابع زمان می-باشد. بنابراین پیشنهاد می-گردد سنسورهای حساس به مواد سمی (متانول) و سیستم-های هشدار دهنده در نزدیکی مخازن مواد سمی نظیر مخازن متانول نصب شود تا به محض نشت این مواد در محوطه، در سریع ترین زمان ممکن محل نشت مواد تعمیر شود که در این صورت میزان خسارات و تلفات حداقل خواهد شد.
 - (۳) استفاده از شیرهای فشار اطمینان، ونت‌ها، بریسرها برای جلوگیری از مچالگی یا پارگی در مخازن در حین بالا رفتن یا پایین آمدن فشار از حد مجاز و بازرسی منظم و دوره‌ای آنها برای اطمینان از کارکرد مناسب
 - (۴) نصب شناساگرها و هشدار دهنده‌های ارتفاع سطح سیال مخازن برای بالا نرفتن و پایین نیامدن سطح سیال از ارتفاع مجاز
 - (۵) پاکسازی و دفع صحیح آب کف مخزن به وسیله سیستم تخلیه آب برای حفظ کیفیت فرآورده، افزایش عمر مخزن و جلوگیری از رخداد فرا جوشش در صورت وقوع آتش سوزی
 - (۶) بازرسی های منظم و دوره‌ای برای اطمینان از سالم بودن دیواره مخازن متانول
 - (۷) مخازنی که دارای مواد قابل اشتعال هستند را تا جایی که امکان دارد از تابش مستقیم آفتاب دور کنیم.
 - (۸) تکمیل باندهای اطراف مخازن برای مقاوم سازی مخازن، تکمیل هایدرانت‌های اطراف مخازن، چک کردن منظم و دوره‌ای سیستم فولینگ و کولینگ و ونت‌ها
 - (۹) لایروبی منظم و دوره‌ای مخازن برای حفظ کیفیت فرآورده‌ها و جلوگیری از زنگ زدگی و فرسودگی جداره‌های تحتانی و کف مخزن
 - (۱۰) حفاظت از کارکنان مستقر در تاسیسات با استفاده از استقرار آنها در اتاقهای کنترل و استفاده از دیوارها و مصالح ضد حریق در اطراف ناحیه‌ی حریق برای جلوگیری از توسعه حریق و همچنین جلوگیری از انتقال تشعشع به قسمت‌هایی که پرسنل در حال تردد هستند.
 - (۱۱) انجام ممیزهای ایمنی کارا و اثر بخش در راستای شناسایی، حذف و کنترل خطرات موجود در واحد فرایندی
 - (۱۲) تهیه و اجرای دستورالعمل‌هایی در جهت بالابردن ضریب ایمنی واحد به هنگام تعمیرات در مواردی همچون صدور مجوز کارهای گرم تعمیراتی و قطع منابع انرژی به هنگام تعمیرات
 - (۱۳) تیم مدیریت بحران در صحنه وجود داشته باشند تا در مواقع اضطراری بتوانند در صحنه حضور موثر پیدا کنند.
 - (۱۴) آموزش‌های لازم به نفرات در خصوص استفاده از لوازم حفاظت تنفسی مناسب و همچنین آشنای افراد با محل-های تجمع و تخلیه اضطراری
 - (۱۵) بررسی عوامل زیست محیطی با استفاده از نرم افزار AERMOD

- ۱۶) شناسایی از خطرات با استفاده از روشهای شناسایی خطر همچون FMEA، JSA، FTA، JHA، HAZOP و غیره
- ۱۷) مدل‌سازی پیامد سایر سناریوهای محتمل مخازن متانول با استفاده از نرم افزار PHAST
- ۱۸) مدل‌سازی پیامد با سایر نرم افزارهای ارزیابی پیامد مانند ALOHA

مراجع

- [1]. Lees F. Lees Loss prevention in the process industries. Hazard identification, Assessment and Control, Butterworth, 2012.
- [2]. Jafari MJ, Nourai F, Torabi Sa, Barriers to adopting inherently safer design philosophy in Iran process safety progress, 2018.
- [۳]. بهمن عبدالحمیدزاده و ناصر بدری، ارزیابی کمی و کیفی ریسک در صنایع فرآیندی، تهران، انتشارات اندیشه سرا
- [4]. www.fnpsc.com
- [5]. TAW, Technical Advisory Committee on Water Defenses, "Some considerations of an acceptable level of risk in The Netherlands", Taw, 1985
- [6]. Dadashzadeh M, Khan F, Amoyotte P. An integrated approach for fire and explosion consequence modelling, 2013.
- [7]. www.irimo.ir
- [۸]. رضا پیغامی گنجی، فهامه ذوالفقارزاده بایی، محمد امین میرزایی، رضا افشار، "مدلسازی پیامد نشتی و پارگی خط لوله بنزین با استفاده از نرم‌افزار PHAST"، پنجمین کنفرانس ملی پژوهش‌های نوین در شیمی و مهندسی شیمی، بهمن ۱۳۹۷
- [۹]. چراغی، سلطان زاده، قیاسی، "مدلسازی پیامد انفجار مخازن نگهداری اتیلن اکساید با استفاده از نرم‌افزار PHAST"، مقاله پژوهشی، تابستان ۱۳۹۷
- [۱۰]. پیغامی گنجی، میرزایی، افشار، "مدلسازی پیامد نشتی و پارگی خط لوله انتقال بنزین با استفاده از نرم‌افزار PHAST"، پنجمین کنفرانس ملی پژوهش‌های نوین در مهندسی شیمی، بهمن ۱۳۹۷
- [۱۱]. بهرام سالاری فر، رضائی، چنایی، مزدبان فرد، "آنالیز و مدلسازی پیامد مخزن پنتان در واحد پنتان پالایشگاه کرمانشاه با استفاده از نرم‌افزار PHAST"، آبان ۱۳۹۵
- [۱۲]. هراتی، کریمی، عسکری، دهقانی، "مدلسازی و ارزیابی پیامدهای ایمنی حاصل از نشت پروپیلن اکساید در یک صنعت پتروشیمی"، تابستان ۱۳۹۷
- [۱۳]. صادقی یارندی، کریمی، "ارزیابی پیامد حریق و انفجار گاز متان در یک جایگاه توزیع گاز طبیعی فشرده"، مجله ارتقای ایمنی و پیشگیری از مصدومیت‌ها، زمستان ۱۳۹۷
- [۱۴]. بیگلرزاده، شکاریان، شکوهی، "بررسی رهایش آنی مخزن فارم نگهداری کروسن توسط نرم‌افزار PHAST"، اولین کنفرانس بین‌المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی، خرداد ۱۳۹۱
- [۱۵]. قاسمی و همکاران، مدلسازی پیامد انفجار مخزن اتیلن با نرم‌افزار PHAST در یک صنعت پتروشیمی و ارائه طرح واکنش اضطراری، خرداد ۱۳۹۴

بررسی ازدیاد برداشت نفت در مخازن شکافدار با استفاده از روش‌های حرارتی

زهرا حیدرخانی خرشتمی^۱، بهناز بابائی کورنده^۱، عاطفه حسن زاده^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی مهندسی نفت، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده فنی فومن، فومن، گیلان، ایران

۲- استادیار، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده فنی فومن، فومن، گیلان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: hasanzadeh.a@ut.ac.ir

چکیده:

براساس اطلاعات و آمار موجود بعد از مرحله اول تولید نفت به روش طبیعی مقدار زیادی از نفت اولیه در مخزن باقی می‌ماند. این مقدار از نفت بسیار با ارزش بوده و سرمایه‌گذاری جهت تولید آن دارای اهمیت بسزایی است. افزایش برداشت نفت و کاهش میزان نفت باقی مانده در مخازنی که مدتی از تولید طبیعی آن می‌گذرد کمک قابل توجهی در جهت افزایش بهره‌دهی و مقاصد اقتصادی خواهد داشت. در این مطالعه، یک بررسی جامع برای تعیین امکان بازیابی نفت سنگین از مخازن کربناته شکافدار با استفاده از تحریک بخار چرخشی، تزریق بخار، احتراق درجا، تخلیه جاذبه به کمک بخار، استخراج بخار و تخلیه جاذبه با کمک حلال بخار انجام شده است در نهایت، مستدل‌ترین روش حرارتی برای تولید از مخازن نفت سنگین، به طور خاص تزریق بخار است.

کلمات کلیدی: ازدیاد برداشت نفت، مخازن کربناته شکافدار، روش حرارتی، احتراق درجا، تزریق بخار، استخراج بخار

Investigation of Enhanced Oil Recovery in Fractured Carbonate Reservoirs Using Thermal Methods

Zahra Heydakhani Khorshatmi¹, Behnaz Babaei Koorandeh¹, Atefeh Hasan-Zadeh^{1*}

1. Fouman Faculty of Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Fouman, Gilan, Iran

Corresponding author Email address: hasanzadeh.a@ut.ac.ir

ABSTRACT:

According to the available information and statistics, after the first stage of oil production in a natural way, a large amount of primary oil remains in the reservoir. This amount of oil is very valuable and investing in its production is very important. Increasing oil extraction and reducing the amount of oil remaining in reservoirs that have been in natural production for some time will significantly help increase productivity and economic goals. In this study, a comprehensive study to determine the possibility of recovering heavy oil from rift carbonate reservoirs using rotary steam stimulation, steam injection, in-situ combustion, steam-assisted gravity discharge, vapor extraction and expanding solvent-steam assisted gravity drainage is performed. The most rational thermal method for production from heavy oil reservoirs, specifically steam injection.

Keywords: *Enhanced Oil Recovery, Fractured Carbonate Reservoirs, Thermal Method, In-situ Combustion, Steam Injection, Vapor Extraction*

۱. مقدمه

براساس اطلاعات و آمار موجود بعد از مرحله اول تولید نفت به روش طبیعی^۱ مقدار زیادی از نفت اولیه^۲ در مخزن باقی می‌ماند. یک مخزن بالاخص مخزن نفت سنگین بعد از تولید اولیه، دچار افت تولید می‌شود. با توجه به این که ایران جزو کشورهای نفت خیز بوده و اقتصاد آن تا حد زیادی به نفت وابسته است، ضرورت استحصال بیشتر این ماده و تبدیل آن به محصولات با ارزش افزوده بالا احساس می‌شود. بنابراین وجود روش‌هایی که بتوان با آن تولید را افزایش داد و یا مقداری از نفت باقی مانده در مخزن را به صورت اقتصادی تولید نمود، حائز اهمیت فراوان است.

برای حفظ و افزایش فشار مخزن، سیالات مختلفی به آن تزریق می‌شود. این امر بازیابی ثانویه^۳ نام دارد. معمولاً در این حالت از تزریق آب یا تزریق گاز محلول استفاده می‌شود. با تزریق سیال به مخزن، تولید نفت افزایش یافته و با ادامه عملیات نهایتاً ماده تزریقی از مخزن خارج می‌شود. لازم به ذکر است که سیال تزریقی نمی‌تواند تمام نفت را جا به جا کند زیرا مقدار قابل ملاحظه‌ای از نفت در منافذ سنگ‌ها به دام می‌افتد. بازده کلی عملیات مرحله دوم به تعداد و محل تزریق کننده‌ها، مشخصات مخزن، مشخصات نفت و عوامل متعددی بستگی دارد. در صورتی که ادامه عملیات نفت توسط بازیابی ثانویه توجیه اقتصادی نداشته باشد، از روش بازیابی مرحله سوم^۴ استفاده می‌شود. روش‌های بازیابی مرحله سوم را روش‌های ازدیاد برداشت نفت^۵ می‌نامند.

افزایش برداشت نفت و کاهش میزان نفت باقی مانده در مخازنی که مدتی از تولید طبیعی آن می‌گذرد نیز کمک قابل توجهی در جهت افزایش بهره‌دهی و مقاصد اقتصادی خواهد داشت. در مورد مخازن شکافدار طبیعی، تجربه‌های علمی نشان دهنده این واقعیت است که در بیش از ۹۰ درصد از چاهایی که در یک مخزن شکافدار طبیعی حفر شده‌اند، میزان بازیافت نفت بسیار کمتر از چاهایی است که در مخازن معمولی حفاری شده‌اند. در نتیجه تولید نفت سنگین از مخازن کربناته شکافدار نقش مهمی در آینده مصرف انرژی در حال رشد جهان دارد.

از آن جایی که مخازن شکافدار درصد مهمی از مخازن هیدروکربنی موجود در سراسر دنیا را تشکیل می‌دهد و به طور کلی مخازن شکافدار به عنوان مخازنی با عمر کوتاه، شدت جریان تولید بالا و ضریب بازیافت نهایی پایین شناخته می‌شوند، یافتن روش بهینه برای افزایش برداشت نفت از مخازن، نیازمند انجام مطالعات جامع و اقتصادی است. از این رو، بررسی روش‌های ازدیاد برداشت حرارتی در این مخازن از اهمیت بالایی برخوردار است. نفت سنگین در مخازن شکافدار کربناته خاورمیانه ۲۵ تا ۳۰ درصد از کل نفت موجود در منطقه را تشکیل می‌دهد. برای مخازن با ضریب بازیابی بالا، به حداقل رساندن میزان اشباع نفت باقیمانده ماتریکس سنگ، مسئله مهمی برای افزایش طول عمر مخزن است. برای مخازن با ضریب بازیابی پایین، تسریع در سرعت تولید بسیار حیاتی است. برای جزئیات بیشتر به [۱-۵] مراجعه نمایید.

¹ Natural Drive

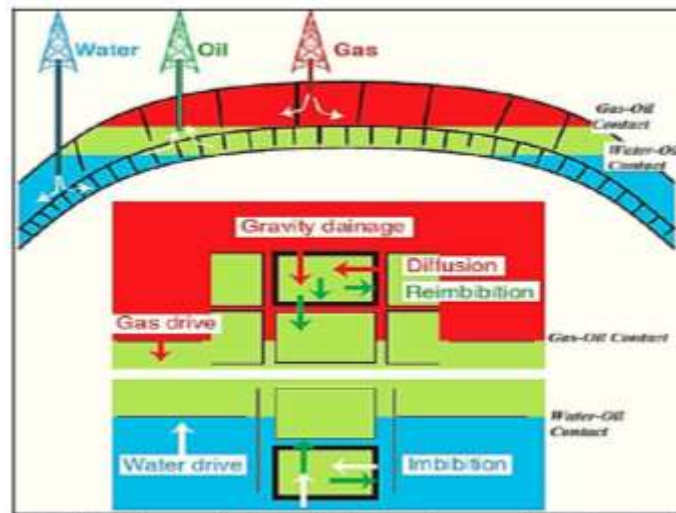
² OOIP

³ Secondary Recovery

⁴ Tertiary Recovery

⁵ Enhanced Oil Recovery

در این مطالعه، یک بررسی جامع برای تعیین امکان بازیابی نفت سنگین از مخازن کربناته شکافدار با استفاده از تحریک بخار چرخشی^۱، تزریق بخار، احتراق درجا^۲، تخلیه جاذبه به کمک بخار^۳، استخراج بخار^۴ و تخلیه جاذبه با کمک حلال بخار^۵ انجام شده است. اثبات شده ترین روش حرارتی برای تولید از مخازن نفت سنگین، به طور خاص تزریق بخار است. مکانیسم های اصلی محرک در مخازن شکسته شده در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. مکانیسم های محرک اصلی در مخازن شکسته [۶]

۲. روش های حرارتی ازدیاد برداشت برای نفت سنگین

۱.۲. تحریک بخار چرخشی

در این فرآیند بخار تحت فشار و درجه حرارت بالا تزریق می شود. فشار زیاد تزریق، سنگ مخزن را دچار شکستگی می کند و دمای بالا به کاهش ویسکوزیته نفت کمک می کند. تزریق چرخه ای در سه مرحله انجام می شود:

(۱) زمان تزریق

(۲) زمان خیساندن

(۳) زمان تولید

بازیابی نفت در این روش می تواند حداقل به اندازه ۱۰ یا ۲۰ درصد از حجم نفت اصلی باشد. مکانیسم های غالب در انتقال گرما عبارتند از: رسانایی و همرفت اجباری در هنگام تزریق، هدایت و حداقل اثر همرفت در طول دوره خیساندن و جریان متقابل با جریان همرفتی در طول دوره تولید. نکته مهم این است که در تزریق بخار چرخه ای، مخزن می تواند دارای چنین نفت غلیظی باشد که بتوان آن را جامد در نظر گرفت. نقش بخار حل کردن این ماده جامد و اجازه دادن به جریان آن از طریق مخزن است. زمان خیساندن پس از تزریق بخار می تواند از چند روز تا هفته متفاوت باشد. نظرات مختلفی در مورد بهینه سازی زمان خیساندن وجود دارد. چاه تیمار می شود، سپس در تولید قرار می گیرد و باید با فراآوری طبیعی با انرژی خاص مخزن، در طول

¹ CSS

² ISC

³ SAGD

⁴ VAPEX

⁵ ES-SAGD

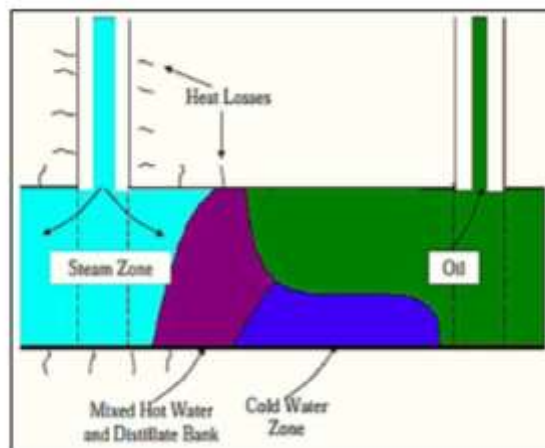
روزها تولید شود. این عمل مطلوب است زیرا فشار ته چاه تحمیل شده مانع از تولید آب در دمای بالا می شود. در دوره بعد، چاه بایستی پمپ شود.

۲.۲. تزریق بخار پیوسته

تزریق بخار به عنوان یک روش بازیابی برای نفت سنگین، سالهاست که مورد استفاده قرار می گیرد. بازیابی نفت در این فرآیند می تواند به ۵۰ درصد یا بیشتر برسد. گرم کردن نفت دارای اثرات زیر است:

- (۱) انبساط حرارتی
- (۲) کاهش ویسکوزیته
- (۳) فعال سازی محرک گاز محلول
- (۴) تقطیر (ترک حرارتی)
- (۵) اصلاح ترشوندگی بالقوه

تزریق بخار در مخازن کربناته شکافدار حاوی نفت سنگین در نظر گرفته شده است. تاثیر ویسکوزیته در اینجا بسیار مهم است. یکی دیگر از روش های EOR مبتنی بر بخار که در مخازن کربناته شکافدار مورد استفاده قرار می گیرد، تخلیه جاذبه گاز - نفت به طور حرارتی است. در فرآیند TA - GOGD، بخار به مخزن تزریق می شود و بلوک های ماتریکس سنگ را از طریق شبکه شکستگی نفوذپذیری بالاتر گرم می کند و بازیافت نفت را عمدتاً با کاهش ویسکوزیته نفت و در نتیجه افزایش نرخ تخلیه جاذبه از طریق ماتریکس بهبود می بخشد. طرح تزریق بخار با در نظر گرفتن جاذبه در شکل ۲ نشان داده شده است.

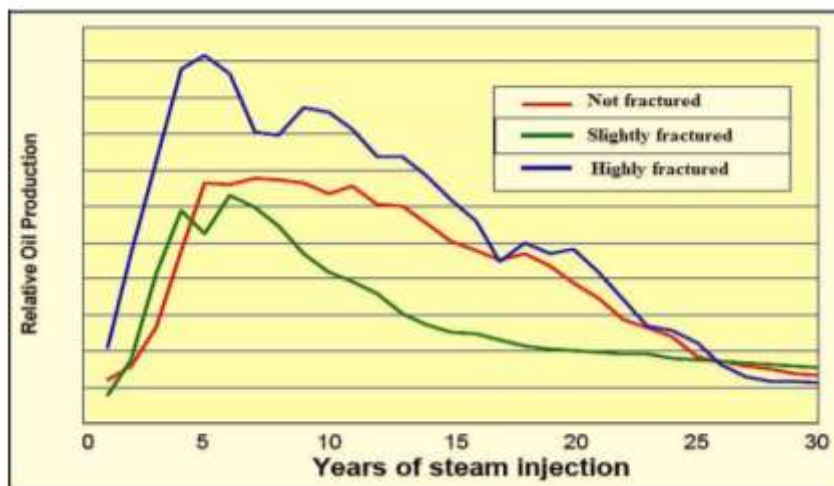


شکل ۲. طرح تزریق بخار با توجه به جاذبه زمین [۷]

روش های تزریق پیوسته و دوره ای بخار اغلب ترکیب و استفاده می شوند که در آن چاهها از طریق تحریک چرخه ای قبل از شروع تزریق مداوم بخار، نفت تولید می کنند. این ارتباط می تواند از طریق ایجاد شکستگی در میان چاهها ایجاد شود که با تزریق بخار در فشارهای بالا انجام می شود. بازده جابجایی با افزایش گرما به نسبت جریان نفت افزایش بیشتری پیدا می کند. اگر عدد

^۱ TA - GOGD

مویبگی بیشتر از عدد بحرانی باشد، بخار می تواند سیالات را در ماتریکس جابجا کند، در غیر این صورت فقط به سمت شکست حرکت می کند. اثر شدت شکستگی بر بازیابی نفت از طریق تزریق بخار در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳. اثر شدت شکستگی بر بازیابی نفت از طریق تزریق بخار [۸]

اگر عدد مویبگی بیشتر از عدد بحرانی باشد، بخار می تواند سیالات را در ماتریکس جابجا کند، در غیر این صورت فقط به سمت شکستگی حرکت می کند. برای بررسی روش های ازدیاد برداشت حرارتی از دو مخزن شکافدار نفتی (به عنوان مدل استفاده می شود). این مدل ها برای تعیین عوامل کلیدی تعیین کننده موفقیت بازیابی حرارتی در مخازن شکسته، با تراوایی کم استفاده شده است. نشان داده شده است که تزریق بخار در گرم کردن ماتریکس از تزریق آب گرم برتر است.

یک مدل شامل یک چاه تزریق با دنباله ای از شکستگی های افقی به همان اندازه فاصله یا مناطق با تراوایی بالا، با ماتریکس تراوایی کم بین شکستگی ها است. در صفحه منطقه، مخزن به ۱۰ سیلندر مساحت مساوی با شعاع کل تقسیم می شود که از الگوی پنج نقطه ای تقسیم می شود. فرضیات انجام شده در توالی محاسبه به شرح زیر است:

- (۱) تزریق مایعات گرم بین هر عنصر تکراری به طور مساوی توزیع می شود.
- (۲) ضخامت هر عنصر تکراری برابر است با ضخامت کل مخزن تقسیم بر تعداد شکستگی یا مناطق با تراوایی بالا.
- (۳) جریان سیال گرم در مناطق شکستگی یا تراوایی زیاد شعاعی است.
- (۴) جریان گرما در شکستگی ها فقط از طریق همرفت است، در حالی که جریان گرما در ماتریکس با هدایت طبیعی شکستگی است.
- (۵) خصوصیات حرارتی ناحیه شکستگی و ماتریکس یکسان است.
- (۶) هیچ هدایت گرمایی در جهت شعاعی نه در شکستگی و نه در ماتریکس وجود ندارد.
- (۷) منطقه الگو به عنوان یک منطقه شعاعی معادل رفتار می شود.
- (۸) فرض می شود نفت دفع شده از ماتریکس در هر بخش شعاعی به سرعت از طریق سیستم شکست به تولیدکنندگان الگو منتقل می شود.
- (۹) دفع نفت هم با انبساط حرارتی ماتریکس و سیالات آن و هم با احتراق ضد جریان صورت می گیرد.

۱۰) انبساط حرارتی مستقیماً از انتقال گرمای رسانا بین مایع گرم در شکستگی و قطعه‌های ماتریکس حاصل می‌شود.

۱۱) فرض بر این است که فقط نفت پس از گرم شدن از ماتریکس خارج می‌شود.

۱۲) مقدار بازیافت نفت با احتراق ضد جریان باید از اندازه گیری های آزمایشگاهی برآورد می‌شود و سپس مطابق با معادله

(۱) برابر می‌شود:

$$t_D = t \sqrt{\frac{k}{\phi}} \left(\frac{\sigma}{L_c^2} \right) \sqrt{\lambda_{nw}^*} \sqrt{\lambda_{rnw}^*} \frac{1}{(\sqrt{M^*}) + \left(\frac{1}{\sqrt{M^*}} \right)} \quad (1)$$

که در آن t زمان (s)، k تراوایی (cm^3)، ϕ تخلخل، σ کشش سطحی (dynes/cm)، L_c مشخصات طول (فاصله بین شکستگی‌های افقی)، λ_{rnw}^* تحرک نسبی نقطه پایانی برای مراحل ترشوندگی و غیرترشوندگی ($\text{cm}^2/\text{dyne-sec}$) و M^* نسبت تحرک نقطه پایانی (بدون بعد) است.

اندازه گیری‌های آزمایشگاهی نشان داده است که بازیابی نفت با احتراق ضد جریان با افزایش دما افزایش می‌یابد. بازیابی افزایشی، بالاتر از آنچه که با احتراق در دمای مخزن به دست می‌آید، با افزایش دما بیش از دمای مخزن، یک روند تقریباً خطی را دنبال می‌کند و روش تجربی برای تخمین بازیابی نفت به تدریج توسط انسداد موئینگی به عنوان تابعی از دما و زمان ارائه شده است. در سیستم‌هایی با قابلیت ترشوندگی متفاوت، بازیابی جزئی در مقابل زمان بدون بعد ممکن است به یک منحنی واحد سقوط نکند. برای محاسبه دما در ماتریکس برای حالت تزریق بخار، از معادله زیر از هدایت گرما استفاده می‌کنیم:

$$T(z,t) = T_r + (T_s - T_r) \text{erfc} \left[\frac{z}{2\sqrt{\alpha(t - \tau)}} \right] \quad (2)$$

که در آن T_r دمای مخزن ($^{\circ}\text{F}$)، T_s دمای بخار ($^{\circ}\text{F}$)، z فاصله عمودی از منطقه بخار (ft)، α نفوذ حرارتی (ft^2/D)، t کل زمان سپری شده از زمان شروع تزریق (days)، τ زمان رسیدن بخار در موقعیت شعاعی (days) و erf تابع خطای مکمل است.

با توزیع دما در دست، می‌توانیم حجم انبساط عنصر تکراری و سیالات آن را محاسبه کنیم تا بازیابی افزایشی توسط انبساط حرارتی را تخمین بزنیم. همانطور که نشان داده شد، پیش بینی مدل به طور کلی عملکرد واقعی پروژه را با خوش بینانه تر بودن مدل دنبال می‌کند. یکی از نتایج محاسبات مدل، اهمیت نسبی دو مکانیزم بازیابی است:

۱) انبساط حرارتی

۲) لخته شدن جریان متناوب

در نرخ پایین تزریق بخار برای پروژه، محاسبات مدل نشان می‌دهد که حرارت ماتریکس بسیار ضعیف است. در نرخ گرمایش پایین، بازیابی کلی کم است و تحت تأثیر انبساط حرارتی است. بازیابی برای دیاتومیت در مقایسه با شیل تسریع می‌شود. دو مکانیزم بازیابی در مدل فرض شده است:

۱) انبساط حرارتی

۲) احتراق ضد جریان

بر اساس درصد، انبساط حرارتی تقریباً ۲۵ درصد از کل بازیابی نفت را تشکیل می‌دهد و بیشترین بازیابی ناشی از احتراق ضد جریان است. از آنجا که گرم شدن ماتریکس در درجه اول با هدایت اتفاق می‌افتد، انتظار می‌رود که فاصله شکستگی‌های افقی یا مناطق با تراوایی زیاد تأثیر قابل توجهی در بازیابی نفت داشته باشد. همانطور که قبلاً ذکر شد، بخش‌هایی از رسوبات دیاتومیت بلریج^۱ و سایر دیاتومیتها وجود دارد که حاوی نفت سنگین هستند. تأثیر بخار دادن دیاتومیت حاوی نفت چسبناک‌تر

¹ Belridge Diatomite

باید گسترش مقیاس زمانی بدون بعد (معادله ۱) باشد که بر اساس اثرات گرانیروی نفت بالاتر بر تحرک نفت و نسبت تحرک است.

با افزایش دمای تزریق انتظار می‌رود که بازیابی تدریجی نفت افزایش یابد. این رفتار با افزایش ترشوندگی آب سازگار است. محاسبات مدل، همانطور که انتظار می‌رود، افزایش بازیابی نفت با دما را تأیید می‌کند. درجه حرارت حاصل از تزریق بخار در یک مخزن شکسته به سرعت تزریق و خصوصیات سیستم شکستگی بستگی دارد. جریان بخار در مخازن معمولی اغلب با سرعت تزریق $1.5 B / D / \text{acre-ft}$ از حجم مخزن انجام می‌شود. به نظر می‌رسد این میزان برای مخزن شکسته هدف معقولی باشد. توانایی دستیابی به این میزان هدف به تراوایی مناطق شکستگی بستگی دارد.

مدل‌های تحلیلی جاری شدن آب گرم و جاری شدن بخار در مخازن شکافدار توسعه یافته و در برابر آزمایش‌های صحرائی و شبیه‌سازی حرارتی تأیید شده است. استفاده از این مدل‌ها منجر به نتیجه‌گیری زیر می‌شود:

- ۱) تزریق بخار برای تقویت بازیابی از مخازن شکسته دیاتومیت یا شکسته شیلی از تزریق آب گرم برتر است.
- ۲) بازیابی نفت بیش از ۴۰ درصد OOIP ممکن است با تزریق بخار به دیاتومیت بریج قابل دستیابی باشد. برآورد بهبودی از شیل آنتلپ نیاز به بدست آوردن داده‌های احتراق وابسته به دما دارد.
- ۳) با نرخ تزریق مناسب، انبساط حرارتی در جریان بخار مخزن شکسته، کمک اولیه به EOR است، با احتراق ضد جریان که بر بازیابی بعدی تسلط دارد و تقریباً ۷۵ درصد از کل بازیابی را ارائه می‌دهد.
- ۴) کاهش فاصله شکست باعث گرم شدن رسانای ماتریکس می‌شود و منجر به تسریع و افزایش بازیابی نفت از مخازن دیاتومیت شکسته می‌شود.
- ۵) افزایش تراوایی ماتریکس و اثرات افزایش دما باعث بهبود سرعت بازیابی با انسداد موینگی می‌شود.
- ۶) اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی برای تعیین مقدار نفت دفع شده توسط احتراق ضد جریان به عنوان تابعی از دما و زمان مورد نیاز است.
- ۷) روش افزایش سرعت تزریق و یا دمای بخار باعث تسریع و افزایش بازیابی نفت جریان بخار از مخازن شکسته دیاتومیت می‌شود.
- ۸) به نظر می‌رسد میزان تزریق $1.5 B / D / \text{acre-ft}$ ، استاندارد برای مخازن نفت‌های سنگین معمولی، یک هدف مناسب برای مخازن شکسته است.
- ۹) بررسی اقتصادی آزمایشی نه‌الگوی بالقوه در مخازن دیاتومیت و شیل نشان می‌دهد که پروژه دیاتومیت دارای شاخص-های سود مطلوبی با قیمت‌های فعلی نفت است. یک پروژه شیل برای تأمین اکثر موانع اقتصادی به قیمت نفت تقریباً 75 درصد بیشتر نیاز دارد.

۳.۲. احتراق درجا

روش احتراق درجا با تزریق هوای گرم به درون مخزن نفت آغاز می‌شود. گرما در نتیجه اکسیداسیون نفت تولید می‌شود و دما را افزایش می‌دهد. با ادامه اکسیداسیون، در هنگام ایجاد احتراق، دما در نهایت به دمای اشتعال می‌رسد. در آن مرحله تزریق هوای سرد برای تداوم روند کار ضروری است. جبهه احتراق هرگونه مایعات مخزن به دام افتاده را به سمت چاه تولیدی جابجا می‌کند (از جمله گازهای تزریق شده و گازهای حاصل از احتراق). در ایران، سنگ‌های کربناته بیش‌ترین نفت خام سنگین را

دارند. انجام فرآیند احتراق درجا در مخازن کربناته ممکن است به دلیل احتمال تجزیه سنگ و تولید دی اکسید کربن در دماهای بالا، خطرناک باشد. مهم ترین مشکلات عملیاتی موثر بر بازیابی از مخازن نفت سنگین با استفاده از الگوی چاه عمودی - عمودی احتراق درجا عبارتند از:

(۱) تفکیک جاذبه یا غلبه بر گاز، به دلیل تفاوت بین چگالی گاز و نفت

(۲) کانال گذاری، به دلیل ناهمگنی نامساعد سنگ

(۳) نسبت نامطلوب تحرک پذیری گاز به نفت

THAI تزریق هوا Toe-to-Heel فرآیندی از ازدیاد برداشت است که احتراق درجا و مفاهیم پیشرفته چاه افقی را ادغام می کند. در این فرآیند از یک چاه افقی به عنوان تولید کننده نفت در پایین مخزن استفاده می شود و از یک چاه عمودی به عنوان تزریق کننده هوا در بالا و نزدیک به انتهای چاه افقی استفاده می شود. هوای تزریق شده به چاه عمودی جبهه احتراق را تولید می کند که بخشی از نفت را می سوزاند و گرما را آزاد می کند. گرما ویسکوزیته نفت درون مخزن را کاهش می دهد که به خاطر جاذبه به چاه افقی در پایین جریان می یابد. نتایج اثر انگشتی شدن حرارتی TGA از هشت نمونه نفت سر چاهی اولیه و ثالثیه به منظور توسعه معیارهای غربالگری برای انتخاب مخازن مناسب برای استفاده از یک فرآیند احتراق درجا و تعیین اثرات فرآیندهای بازیابی بر نفت تولید شده ارائه شده است. نتایج TGA، HPDSC و XRD به دست آمده در چهار مغزه نفت سنگین، نفت های استخراج شده و مواد معدنی برای تخمین انرژی فعال سازی، فاکتورهای پیش دبستانی، ثابت های سرعت، آنتالپی ها برای تجزیه شیمیایی در اثر حرارت (ترمولیز)، اکسیداسیون، ترک خوردگی، واکنش های کک سازی و احتراق و تمایل ساختار کک استفاده شد.

از نرخ محاسبه شده اکسیداسیون یک نفت می توان برای تخمین سهم فرآیندهای شیمیایی مختلف در تشکیلات گرما و کک استفاده کرد. میزان گرمایش نمونه در آزمایشهای TGA باید با نرخ گرم شدن سنگ مخزن درست جلوتر از قسمت احتراق در یک فرآیند احتراق درجا قابل مقایسه باشد. پیامد دیگر مطالعه نرخ این است که تخمینی از نرخ ها را در یک نرخ گرمایش مشخص ارائه می دهد. آزمایش های TGA را می توان به گونه ای تنظیم کرد که تخمین نرخ نسبتاً ساده، سریع و ارزانی داشته باشد که متناسب با شرایط میدانی باشد. اثر انگشتی شدن چند نمونه نفت جمع آوری شده از چاه های نفت سنگین تحت تولید اولیه جریان بخار و جریان گرما، اثرات مشخص فرآیندهای ترمیم روی نفت های تولید شده را نشان می دهد. این نتایج ممکن است به درک مشکلات بازیابی، امولسیون و فرآوری مرتبط با نفت سنگین کمک کند.

نتایج به دست آمده از مطالعات TGA روی نمونه های نفت و مغزه، رژیم های دمایی را نشان می دهد که در آن گروه هایی از راکتورهای شیمیایی مانند تجزیه شیمیایی در اثر حرارت (ترمولیز)، اکسیداسیون در دمای پایین، متوسط و زیاد، درجه حرارت، ترک خوردگی، کک سازی و احتراق اتفاق می افتد. تأثیر نرخ گرمایش بر میزان کاهش وزن در حالت TGA در هوا غیرخطی بود و نشان دهنده نیاز به شبیه سازی شرایط مخزن در آزمایشگاه به منظور تولید پارامترهای سینتیکی و ترموشیمیایی قابل مقایسه است. این نتایج توسط آزمون های TGA ارائه شده است که به راحتی و با هزینه کم، می تواند برای استفاده از داده های قابل استفاده در مخزن استفاده شود. از آنجا که ماده معدنی موجود در مغزه تأثیر عمیقی بر عملکرد کک دارد، برای تولید داده های مربوطه باید مطالعات ویژه مخزن انجام شود.

نتایج نشان می دهد که تمام محتوای آسفالتین نفت به کک تبدیل نمی شود. مواد غیر آسفالتین مانند رزین از پیش سازهای کک است. به خوبی مشخص شده است که رزین ها تحت تنش گرمایی، به آسانی به آسفالتین و سپس به کک تبدیل می شوند. بنابراین، برای روشن کردن نقش آنها در مکانیسم کلی تشکیل کک، یک مطالعه دقیق حرارتی از بخشهای رزین و مالتین می تواند مطلوب باشد. نتایج فوق نشان می دهد که یک آزمایش قابل اعتماد برای عملکرد کک در مغزه ها، نفت استخراج شده و اجزای تشکیل دهنده آن می تواند با آزمایش TGA فراهم شود. داده های مربوط به عملکرد کک می تواند به عنوان یک معیار غربالگری مخازن مناسب برای فرآیندهای احتراق درجا استفاده شود.

مطالعه حاضر نشان می دهد که تکنیک های TGA و DSC به طور معمول می توانند داده های جنبشی و حرارتی مغزه، مواد معدنی، نفت استخراج شده و اجزای آن را تحت شرایط مختلف فراهم کنند. پارامترهای آرنیوس به ترکیب نفت و سنگ مغزه بستگی دارد که نشان می دهد برای تولید چنین داده هایی باید از هر سیستم استفاده شود. تکنیک های TGA و DSC فشار بالا برای تولید سینتیک و مقادیر آنتالپی برای واکنش های نفت هسته، نفت و شن جدا شده تحت شرایط بی اثر و اکسیداسیون ترکیب شدند. داده های مربوط به سینتیک، ترموشیمی برای طراحی و شبیه سازی عددی فرآیند احتراق درجا بسیار مفید هستند.

۴.۲. تخلیه جاذبه به کمک بخار

این روش شامل دو چاه موازی افقی است که به صورت عمودی توسط یک فاصله کوتاه از هم جدا شده اند که در آن چاه بالایی به عنوان تزریق کننده بخار عمل می کند و چاه پایینی آب مخزن، آب متراکم و نفت گرم را برداشت می کند. جاذبه نیروی محرک در این فرآیند است. دمای داخل محفظه بخار اساساً برابر با دمای بخار تزریق شده می باشد. ملاحظه می شود که بخار در فصل مشترک با نفت سرد متراکم می شود و گرما به نفت منتقل می شود. سپس، نفت گرم شده و آب متراکم از طریق نیروی جاذبه تخلیه می شوند، تا زمانی که چاه افقی تولید شده در پایین مخزن واقع شود.

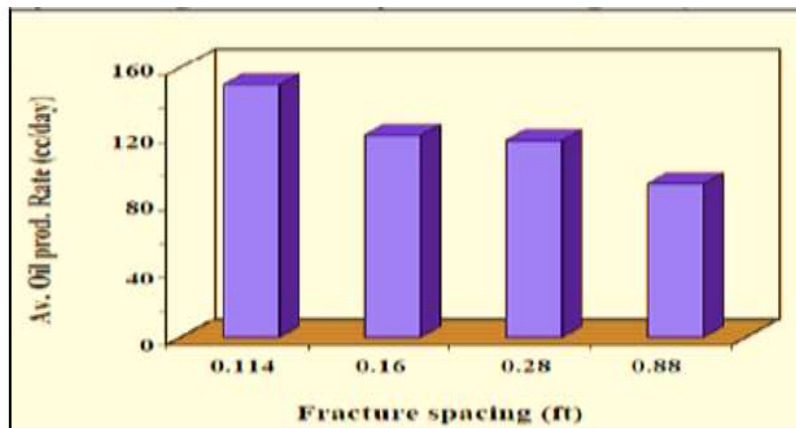
در این فرآیند محفظه بخار شروع به رشد به سمت بالا و نزدیک شدن به بالای مخزن می کند و بعداً به صورت افقی گسترش می یابد و ممکن است با تزریق مداوم بخار رشد کند. اگر چاه تزریقی در نزدیکی چاه تولیدی واقع شده باشد، در پایه مخزن بخار بالا رفته و مایعات متراکم پایین می روند. بنابراین، روند جریان بخار به سمت چاه تولیدی کاهش می یابد. این فرآیند عمدتاً به اختلاف چگالی بین محفظه بخار و فاز مایع و همچنین به نفوذپذیری موثر عمودی مخزن بستگی دارد. به عبارت دیگر، تولید نفت زمانی اتفاق می افتد که بخار تزریق می شود و هر چه دمای بخار بالاتر و طول چاه ها بیشتر باشد، سودآوری پروژه افزایش می یابد. در مقایسه با تزریق بخار معمولی، SAGD یک مزیت بسیار قابل توجه دارد، در تزریق مداوم، نفت به یک منطقه سرد رانده می شود و از آنجا که جلوتر از منطقه بخار است، تحرک آن کم است. با این حال، در فرآیند SAGD، نفت در جریانی که تقریباً موازی با محفظه بخار است تخلیه می شود و در نتیجه با تحرک بالا به چاه تولیدی می رسد. بعلاوه، از تمایل بخار برای ایجاد مسیری در میان نفت به نفع این فرآیند استفاده می شود.

علاوه بر مزایای اثرات جاذبه، این فرآیند پوشش بخار سیستماتیک تر مخزن را پیش بینی می کند، تماس بیشتر حجم نفت را فراهم می کند و نفت را در طول تولید گرم نگه می دارد. عملکرد SAGD می تواند به طور قابل توجهی تحت تاثیر انتخاب هندسه و پارامترهای عملیاتی قرار گیرد. نمونه هایی از این موارد عبارتند از: فاصله عمودی بین چاه ها، طول افقی چاه های تزریق کننده و تولید کننده، حضور شیل، نفوذپذیری، ویسکوزیته نفت، ویژگی های آبد، کلاهدک گازی و غیره.

۵.۲. استخراج بخار

این فرآیند شامل تزریق بخارات حلال یا مخلوط‌های حلال حاوی گاز غیر متراکم شونده به درون مخزن است. نفت خام با حلال‌های حل‌شده رقیق می‌شود و به سمت پایین به سمت چاه تولیدی به وسیله جاذبه هدایت می‌شود. این فرآیند یک جایگزین امیدوار کننده برای فرآیندهای حرارتی است. برای یک سیستم خاص، یک فرآیند بهینه‌سازی برای پیدا کردن نرخ تزریق حلال بهینه از نظر فنی و اقتصادی ضروری است.

پارامترهایی که باید در نظر گرفته شوند عبارتند از ابعاد سیستم، خواص سنگ و سیال و زمان نفوذ حلال. به طور کلی، شکستگی‌ها احتمالاً با بهبود تماس بین حلال و نفت موجود در بلوک‌های ماتریکس، روند را بهبود می‌بخشند. همچنین، شکستگی‌ها احتمالاً با افزایش نفوذپذیری عمودی کلی در سیستم، روند را بهبود می‌بخشند. فرکانس شکستگی بالاتر باعث بازیابی بیشتر نفت می‌شود همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴. تأثیر فاصله شکستگی بر تولید نفت در فرآیند VAPEX [9]

۶.۲. تخلیه جاذبه به کمک حلال بخار

این فرآیند ترکیبی از تزریق حلال و بخار است که از گرمای ارائه شده توسط بخار و امتزاج پذیری ارائه شده توسط حلال استفاده می‌کند. این روش یک فرآیند جدید است که در حال حاضر در میدان‌های نفتی امتحان شده است و منجر به بهبود نرخ تولید نفت و نسبت بخار نفت می‌شود. این فرآیند نسبت به SAGD به انرژی کمتری نیاز دارد. مفهوم اصلی ES - SAGD تزریق یک هیدروکربن سبک افزودنی در غلظت پایین به همراه بخار در فرآیندی است که به موجب آن نیروی گرانش غالب است. افزودنی به گونه‌ای انتخاب می‌شود که در شرایط آب بخار شده و متراکم شود.

در این روش، حلال می‌تواند با بخار نزدیک به فصل مشترک اتاق بخار، متراکم شود. هیدروکربن اضافه شده به شکل بخار تزریق می‌شود. حلال غلیظ در نفت رقیق می‌شود و به کمک گرما، ویسکوزیته نفت در مخزن را کاهش می‌دهد. فرآیند ES - SAGD برای بهبود بازده انرژی و تخلیه نفت SAGD توسعه داده شد. در این فرآیند، مقدار کمی از حلال با دمای تبخیر به طور همزمان با بخار تزریق می‌شود. به عنوان حلال با بخار در امتداد مرز محفظه گاز متراکم می‌شود، در قیر حل می‌شود و در نتیجه ویسکوزیته آن کاهش می‌یابد و میزان بازیافت نفت افزایش می‌یابد.

۳. نتیجه‌گیری

در هر یک از این انواع مخازن، روش‌های مختلف ازدیاد برداشت نفت (EOR) باید در نظر گرفته و بر این اساس اجرا شوند. روشهای حرارتی بازیافت نفت عمدتاً در نفت‌های سنگین یا ماسه‌های قیری با هدف کاهش ویسکوزیته نفت در مخزن، افزایش تحرک آن و جابجایی بهتر به چاه‌های تولیدی استفاده می‌شود. در مخازن نفت سنگین فرآیندهای اولیه و ثانویه کمتر از نه درصد نفت اولیه در را محل بازیابی می‌کنند. فرآیند انتخاب شده همیشه به ویژگی‌های مخزن، مایعات مخزن، منطقه و تجربه حاصل از مخازن مشابه بستگی دارد. نیاز است تا مشخص شود کدام فرآیند در به حداقل رساندن مقدار مایع تزریق شده کارآمدتر است.

۴. قدردانی

از دبیرخانه و کمیته علمی و اجرایی دومین کنفرانس بین‌المللی تکنولوژی‌های جدید در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی به منظور فراهم شدن این فرصت مناسب پژوهشی قدردانی می‌شود.

مراجع

- [1]. Ziegler, V. M. (2019), "Models of Thermal Enhanced Oil Recovery in Fractured Reservoirs," Society of Petroleum Engineers, **22**(1), SPE-180361-PA.
- [2]. Ghoojani, E., Kharrat, R., Vossoughi, M., Bolouri, S. H. (2012), "A Review on Thermal Enhanced Heavy Oil Recovery from Fractured Carbonate Reservoirs, Society of Petroleum Engineers", SPE Heavy Oil Conference Canada, 12-14 June, Calgary, Alberta, Canada.
- [3]. Jha, K. N. (1985), "Screening Of Heavy Oil Reservoirs For Enhanced Oil Recovery By Thermal Methods", Petroleum Society of Canada, Annual Technical Meeting, June 2 - 5, Edmonton, Alberta, 1985.
- [4]. Mokheimer, E. M. A., Hamdy, M., Abubakar, Z., Shakeel, M. R., Habib, M. A., Mahmoud, M. (2019), "A Comprehensive Review of Thermal Enhanced Oil Recovery: Techniques Evaluation," J. Energy Resour. Technol. **141**(3): 030801, 18 pages.
- [5]. Askarova, A., Turakhanov, A., Markovic, S., Popov, E., Maksakov, K., Usachev, G., Karpov, V., Cheremisin, A. (2020), "Thermal enhanced oil recovery in deep heavy oil carbonates: Experimental and numerical study on a hot water injection performance", Journal of Petroleum Science and Engineering, 194, 107456, doi: 10.1016/j.petrol.2020.107456.
- [6]. Taber, J. J., Martin, F. D., Seright, R.S. (1997), "EOR Screening Criteria Revisited- Part 1: Introduction to Screening Criteria and EOR Field Projects", SPE Reservoir Engineering. 12: 189-198.

- [7]. Chierici, G. L., Della Canne, A., Properzi, O. (1985), "Steam Drive in a Fractured Carbonate Pilot," Presented at the European Meeting on Improved Oil Recovery, Rome Italy.
- [8]. Bahonar, M., Ataei, A., Masoudi, R., Mousavi Mirkalaei, S. M. (2007), "Evaluation of Steam Injection in a Fractured Heavy-Oil Carbonate Reservoir in Iran", SPE, 105299.
- [9]. Azin, R., Kharrat, R., Ghotbi, C., Vossoughi, S. (2005), "Applicability of the VAPEX Process to Iranian Heavy Oil Reservoirs", SPE 92720 Presented at the 14th SPE Middle East Oil & Gas Show and Conference Bahrain 12-15 March.

روش‌های میکروبی جهت کاهش رسوب آسفالتین و کاهش کشش بین سطحی در مخازن شکافدار

امیررضا قدیمی^۱، عاطفه حسن زاده^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی مهندسی نفت، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده فنی فومن، فومن، گیلان، ایران

۲- استادیار، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده فنی فومن، فومن، گیلان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: hasanzadeh.a@ut.ac.ir

چکیده:

رسوب آسفالتین در صنعت نفت یکی از مهم‌ترین دغدغه‌ها است که در صورت ناپایدار شدن باعث بسته شدن تجهیزات تولیدی و همچنین خلل و فرج‌های سنگ مخزن و در نتیجه کاهش تخلخل خواهد شد. در این مقاله ابتدا تاریخچه و گروه بندی انواع مولکول آسفالتین و ویژگی‌های آن‌ها بررسی شده است. در ادامه تعدادی از روش‌های اصلی ارزیابی رفتار آسفالتین، روش‌های اندازه‌گیری اجزای اصلی نفت و روش‌های جلوگیری و پیشگیری از تشکیل این رسوب بررسی شده است. روش تزریق میکروبی یکی از روش‌های موثر در پایدار کردن آسفالتین در مخزن است جزئیات این روش نیز و تاثیر آن بر ضریب بازیافت بررسی شده است.

کلمات کلیدی: رسوب آسفالتین، ضریب بازیافت، تزریق میکروبی، سرفکتانت، استخراج آسفالتین

Microbial Methods for Reducing Asphaltene Sediment and IFT at Fractured Reservoir

Amir-Reza Ghadimi¹, Atefeh Hasan-Zadeh^{2*}

1. BSc Student of Petroleum Engineering, Fouman Faculty of Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Fouman, Gilan, Iran
2. Assistant Professor, Fouman Faculty of Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Fouman, Gilan, Iran

Corresponding author Email address: hasanzadeh.a@ut.ac.ir

ABSTRACT:

Asphaltene is one of the significant concern in oil industry which different in situations can cause instability and sediment formation. Sediment can lead to core and production clogging. Indeed problems like this can reduce porosity and recovery factor.

In this article we analyze history of asphaltene in oil industry and various properties of asphaltene molecule which is related to extracting oil from reservoirs. In the following we evaluate different methods for measurement of main compounds concentration. Asphaltene is one of them.

Methods for stopping asphaltene from forming sediment has being noticed in the article which microbial method is one of the efficient one.

Keywords: *Asphaltene sediment, Microbial method, Recovery Factor, Asphaltene extraction*

۱. مقدمه

آسفالتین ابتدا توسط بوسینگولت^۱ به عنوان باقیمانده تقطیرهای ایجاد شده از مواد قیری نام برد که توسط الکل نامحلول و در ترابنتین^۲ محلول است (نوعی ماده‌ی به وجود آمده از درخت کاج که سقز نیز نام دارد). این تعریف بعدها اصلاح شد زیرا وجود آسفالتین را فقط محدود به قیرهای طبیعی کرده بود.

امروزه آسفالتین به عنوان سنگین‌ترین جزء موجود در سیالات نفتی هستند که به صورت نامحلول آلکان‌های نرمال مانند n-pentane و n-heptane هستند و در ترکیبات آروماتیک مثل تولوئن محلول هستند.

آسفالتین به عنوان جزء جامدی از ترکیبات نفتی دارای وزن ملکولی بالایی است. اصلی‌ترین دلیل که وجود آسفالتین مشکل ساز خواهد بود وزن ملکولی و جامد بودن آن است. آسفالتین می‌تواند باعث تشکیل لخته‌ها رسوبات در داخل مخزن، چاه و در سیستم انتقال نفت شود که در نهایت می‌تواند عملیات تولید را متوقف کند و ضررهای مالی زیادی بر جای بگذارد.

تحقیقات زیادی در زمینه ته نشین شدن ترکیبات دارای وزن ملکولی بالا در داخل حفرات مخزن‌های متداول انجام شده است که نشان می‌دهد این رسوبات جامد و سنگین توانایی چسبیدن به سنگ مخزن و مسدود کردن محل عبور جریان را دارند. آسفالتین بدترین نوع از ترکیبات با وزن ملکولی بالا است که می‌تواند در مخزن رسوب کند.

با این حال روش‌های زیادی برای تشخیص رسوب کردن آسفالتین وجود دارد مانند نمودار دی بوئر^۳ و روش نسبت آسفالتین به رزین، شاخص ناپایداری کلوییدی، فیلتراسیون و رنگ نگاری به وسیله گاز و غیره وجود دارد.

در این مقاله جزئیات این موضوعات و تعدادی از روش‌های اصلی ارزیابی رفتار آسفالتین، روش‌های اندازه‌گیری اجزای اصلی نفت و روش‌های جلوگیری و پیشگیری از تشکیل این رسوب بررسی شده است.

۲. رسوب آسفالتین

آزمایشات نشان می‌دهد که در تزریق CO₂ در درون مخزن اگر فشار پایین‌تر از کمترین فشار امتزاجی باشد باعث افزایش رسوب آسفالتین در مخزن‌های ماسه‌سنگی خواهد شد و اگر بالاتر از کمترین فشار امتزاجی باشد این عملیات باعث کاهش رسوب آسفالتین می‌شود.

ترکیبات آروماتیک حلال‌های بسیار خوبی برای رسوب آسفالتین هستند که می‌توان تولوئن و در متیل بنزن را بهترین آن‌ها نام برد اما به دلیل خاصیت اشتعال‌زایی این مواد در کنار هوا استفاده از آن‌ها بسیار خطرناک است.

SARA مخفف کلماتی از ترکیبات موجود در نفت خام است که به ترتیب زیر می‌باشند.

(۱) saturates (هیدروکربن‌های کاملاً اشباع شده مثل نرمال پروپان)

(۲) Aromatic (ترکیبات آروماتیک)

(۳) Resin (رزین)

(۴) Asphaltene (آسفالتین)

¹ Boussingault

² Turpentine

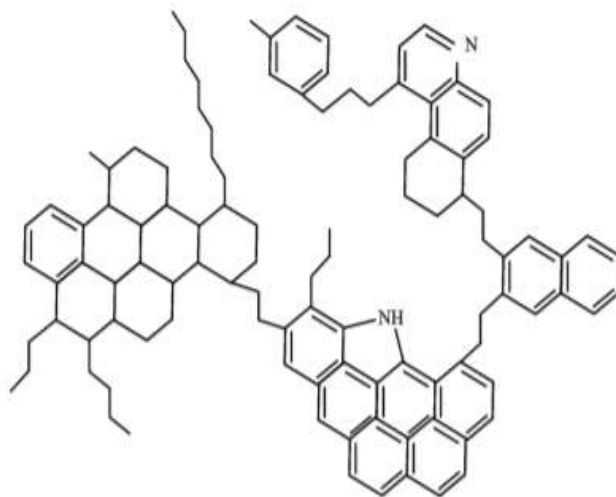
³ De boer plot

گروه اول هیدروکربن های اشباع نام دارند که در آن ها پیوند دوگانه وجود ندارد و تمام ظرفیت های اتم کربن توسط هیدروژن مورد پیوند قرار گرفته است. به طور کلی نام آن ها آلکان است که ساده ترین آن ها متان است. اغلب این ترکیبات در فشار اتمسفری به حالت گازی هستند.

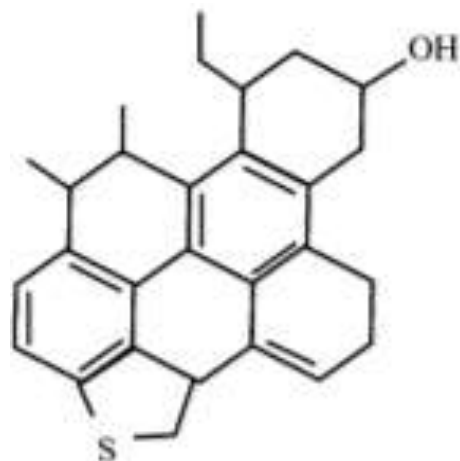
این گروه از با ارزش ترین جزء های موجود در ترکیبات نفت خام هستند. در فشارهای بالا می توانند به صورت مایع نیز وجود داشته باشند. هیدروکربن های اشباع تأثیری قابل ملاحظه ای در پایدار بودن آسفالتین ندارند و آسفالتین در آن ها محلول است تا نقطه ای که توسط عوامل دیگر تحت تأثیر قرار بگیرد.

گروه دوم ترکیبات آروماتیک هستند که ویژگی مشترک آن ها وجود حلقه بنزنی است در ترکیبات آن ها است. این گروه ترکیبات ناقطبی هستند که دارای تعداد زیادی پیوند کربن-کربن دو گانه در آن ها وجود دارد که به این دلیل هیدروکربن های غیر اشباع نیز نامیده می شوند. این ترکیبات در حضور آسفالتین که که داری قطبیت نسبتاً بالایی است ناپایدار خواهد بود. رزین ها دارای پیچیدگی بیشتر هستند و وزن ملکولی بالایی نسبت به دو ترکیب قبلی دارند. این گروه نقش بسیار مهمی در پایدار نگه داشتن آسفالتین و جلوگیری از رسوب آن در مخزن دارا هستند. نفت خام غیر قطبی است و این بدین معنا است که در آب که یک ترکیب قطبی است حل نمی شود.

از طرفی آسفالتین دارای قطبیت است که این امر باعث می شود تا درون نفت خام ناپایدار باشد و رسوب کند. رزین ها دارای هر دو سر قطبی و غیر قطبی هستند که می توانند از ناپایدار شدن آسفالتین در نفت خام جلوگیری کند. با توجه به شکل ۲ آسفالتین یکی از پیچیده ترین ترکیبات موجود در نفت خام است که به صورت جامد یافت می شود و در صورت ناپایدار شدن می تواند رسوب کند و باعث بسته شدن مجاری عبوری شود. یکی دیگر از پیچیدگی های آسفالتین نبود یک طبقه بندی مثل ۳ گروه قبلی است.



شکل ۲- نمونه ای از ساختارهای موجود برای آسفالتین



شکل ۱- ساختار رزین

آسفالتین ها به دلیل پیچیدگی که دارند نمی توان شکل و ویژگی مشخصی برای آن ها مشخص نمود. معمولاً آن ها را بر اساس حلالیتشان طبقه بندی می کنند. با این حال می توان آن ها را به چند گروه کلی بر اساس ظاهر و ساختار آن ها طبقه بندی کرد.

انواع گروه‌های آسفالتین به صورت زیر خواهد بود.

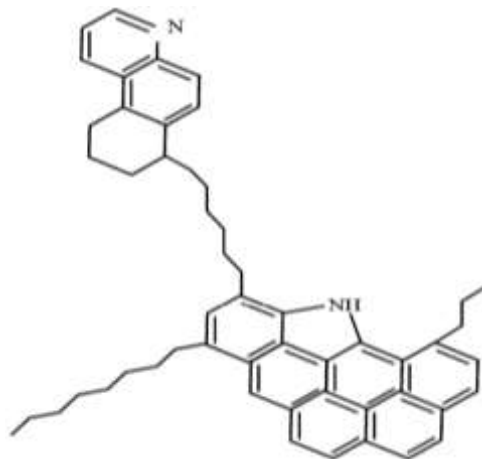
Archipelago model (۱)

continental model (۲)

Anionic continental model (۳)

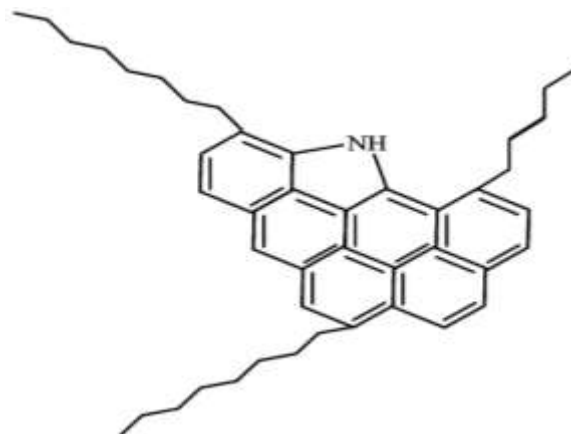
Yen-Mullins model (۴)

در گروه اول چندین حلقه آروماتیک متصل بهم توسط زنجیره‌های آلیفاتیک به یکدیگر متصل هستند. چندین گروه از حلقه‌های آروماتیک به وسیله چندین گروه آلیفاتیک به یکدیگر متصل می‌شوند و آسفالتین را به وجود می‌آورند. در تعداد حلقه‌های موجود در هر گروه آروماتیک عدم قطعیت وجود دارد. طول زنجیره‌های آلیفاتیم از ۵ تا ۷ کربن تشکیل شده‌اند (شکل ۳).



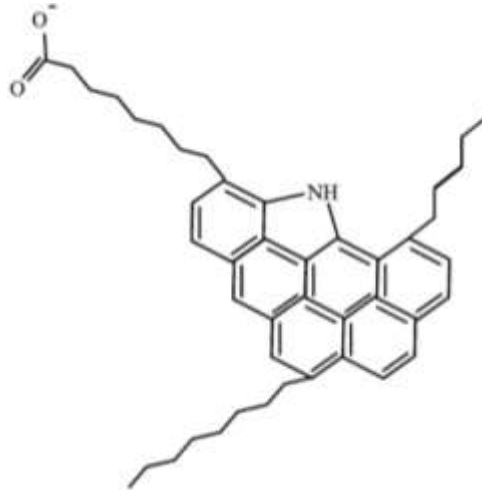
شکل ۳- مشخصه ساختاری آسفالتین، Archipelago model

در مدل گروه دوم ساختار آسفالتین بدین صورت است که گروه بزرگی از آروماتیک‌های متصل در وسط مولکول آسفالتین قرار می‌گیرد و دارای چندین شاخه از زنجیره‌های آلیفاتیک خواهد بود. این گروه از آسفالتین وزن مولکولی کمتری نسبت به گروه قبلی دارند و دارای حلقه‌های آروماتیکی متراکم هستند (شکل ۴)



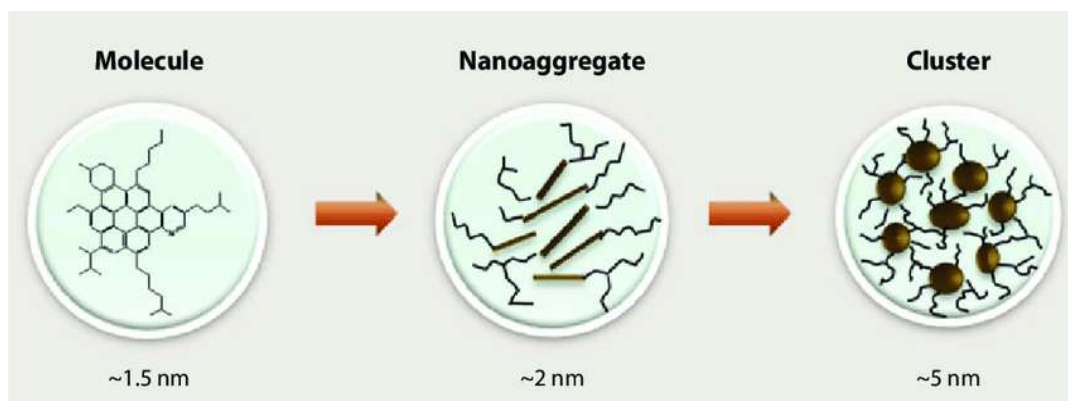
شکل ۴- مشخصه ساختاری مولکول آسفالتین، continental model

گروه سوم ساختاری مشابه با گروه دوم دارد با این تفاوت که، گروه سوم دارای بار منفی متصل به زنجیر آلیفاتیک دارد که این ویژگی پایداری آسفالتین را تحت تاثیر قرار خواهد داد (شکل ۵)



شکل ۵ - مشخصه ساختاری مولکول آسفالتین، Anionic continental model

گروه چهارم در بین گروه‌های قبلی از مقبولیت بیشتری برخوردار است و انواع آسفالتین‌های بیشتری را تحت پوشش قرار می‌دهد. این مدل بر اساس اندازه ساختار آسفالتین و رفتار آن که تابعی از نفت خام است طبقه بندی می‌شود. در نفت‌های سبک که API آن‌ها بالا است آسفالتین به عنوان هیدرو کربن پلیمری دارای غلظت کمی خواهد بود و قطر مولکول‌های آن ۱/۵ نانومتر به صورت میانگین خواهد بود و به صورت ملکول‌های جداگانه وجود خواهد داشت. در API‌های کمی پایین‌تر غلظت آسفالتین بالاتر خواهد رفت و نسبتاً مولکول‌های بیشتری بهم نزدیک‌تر خواهند شد پس قطر مولکول میانگین ۲ نانومتر خواهد بود. مولکول‌های آسفالتین به صورت نانوآگریگت^۱ وجود خواهند داشت. در نفت‌های سنگین که API آن‌ها پایین است غلظت آسفالتین نسبتاً بالاتر خواهد بود که به دلیل تجمع مولکول‌های زیاد آسفالتین، غشایی از این مولکول‌ها به وجود خواهد آمد که به آن‌ها تجمع غشایی می‌گویند که قطر مولکول‌ها به ۵ نانومتر می‌رسد (شکل ۶).



شکل ۶- مشخصه‌های ظاهری آسفالتین، Yen-Mullins model به ترتیب از چپ به راست غلظت آسفالتین افزایش می‌یابد.

¹ Nanoaggregates (تجمع نانویی)

² Aggregated clusters

آسفالتین فازهای مختلفی با توجه به میزان پایداری خود و تحت شرایط مختلف تا ایجاد رسوب و جامد شدن می‌تواند طی می‌کند که عبارتند از:

- (۱) آسفالتین پایدار
 - (۲) ته نشین شدن آسفالتین
 - (۳) لخته شدن آسفالتین
 - (۴) تفکیک کردن آسفالتین
 - (۵) رسوب آسفالتین
- (۱) در مرحله‌ی اول آسفالتین به صورت حل شده در نفت خام دارای شرایط ثابت است، وجود دارد و این پایداری تا زمانی پابرجا خواهد ماند که این تعادل بر هم نخورد.
- (۲) با ایجاد هرگونه اختشاش و ناپایداری در تعادل موجود بین نفت خام و آسفالتین، ته نشین شدن آسفالتین رخ خواهد داد. این آشفتگی می‌تواند از طریق تزریق و یا تولید نفت ایجاد شود که باعث خروج آسفالتین از حالت پایدار خواهد شد. تا زمانی که آسفالتین در تعادل با نفت خام است هیچ مشکلی برای ما به وجود نخواهد آورد اما در صورتی که ته نشین شود باعث کاهش ضریب بازیافت خواهد شد.

عواملی که می‌توانند تعادل بین نفت و آسفالتین را برهم بزنند عبارتند از:

- (۱) کارهای عملیاتی مثل تولید و تزریق نفت
 - (۲) تزریق حلال
 - (۳) غلظت حلال
 - (۴) دما
 - (۵) فشار
 - (۶) گاز حل شده در نفت
 - (۷) وسکوزیته نفت
 - (۸) نوع نفت و غیره
- برای جزئیات بیشتر به [۲] مراجعه نمایید.
- (۳) با ته نشین شدن رسوبات آسفالتین این مولکول‌ها رفته رفته به یکدیگر می‌چسبند و تشکیل مولکول بزرگ‌تری را می‌دهند که دارای چگالی بیشتری نسبت به مولکول‌های جدای آسفالتین دارند. این لخته‌های به وجود آمده می‌توانند لوله‌های انتقال را مسدود کنند پس باید آن‌ها را از هم تفکیک کرد.
- (۴) اگر در زمان مناسب متوجه تشکیل لخته‌های آسفالتین در مخزن شویم، می‌توان با استفاده از روش‌های مناسب از بهم پیوستن مولکول‌های خارج شده از تعادل جلوگیری کرد و آن‌ها را از هم تفکیک کرد.
- برای جلوگیری از بهم پیوستن مولکول‌های آسفالتین بهترین راه تزریق سرفکتانت است. در واقع سرفکتانت‌ها پلی بین نفت خام و آسفالتین ایجاد می‌کنند که دارای دو سر هستند که یک سر آن‌ها که خاصیت ناقطبی دارد به نفت خام و سر دیگر آن‌ها به آسفالتین خواهند چسبید و آن را به حالت پایدار نگاه خواهد داشت و از رسوب آن در حفرات جلوگیری خواهد کرد. برای جزئیات بیشتر به [۳] مراجعه نمایید.

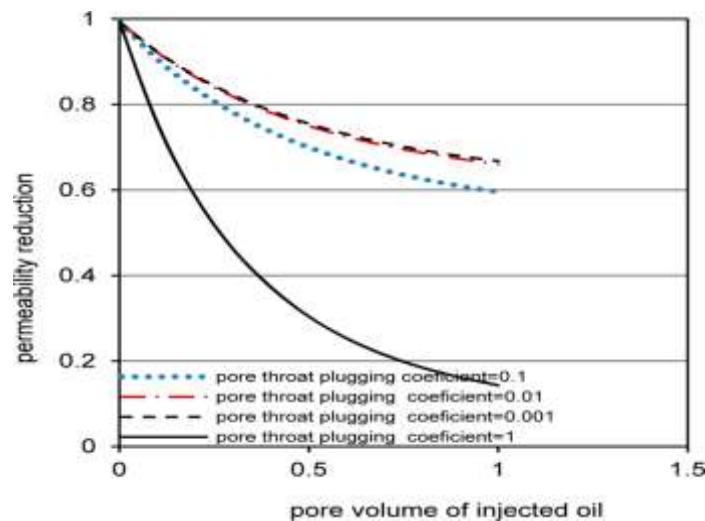
¹ Recovery factor

² Surfactant

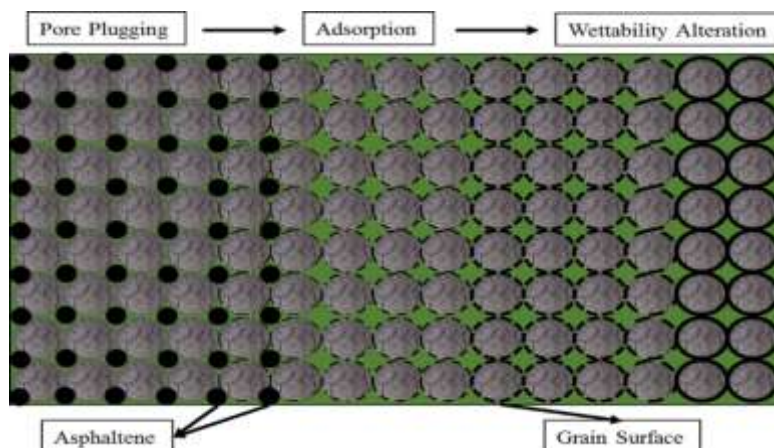
دی متیل بنزن را می توان یکی از پرکاربردترین مواد برای جلوگیری از ته نشین شدن رسوب آسفالتین دانست. این ماده به دلیل خاصیت اشتعال زایی که در مجاورت هوا دارد، معمولاً با یک حلال مشترک دیگری بین نفت و رسوب آسفالتین رقیق می شود تا از حادثه های احتمالی جلوگیری کند.

روش های زیاد دیگری نیز بر حسب ویژگی مخزن وجود دارد تا از تشکیل رسوب جلوگیری کرد مثل تزریق نانومولکول هایی که بر سطح سنگ مخزن می نشینند و از تغییر ترشوندگی توسط رسوب آسفالتین و بسته شدن حفرات جلوگیری می کنند. (۵) اگر لخته های آسفالتین به موقع تشخیص داده نشوند رفته رفته رسوب می کنند و اندازه و حجم این رسوبات افزایش پیدا خواهد کرد تا جایی که حفره های مخزن را خواهد بست و باعث نابودی کامل مخزن می شوند.

وجود آمدن رسوبات آسفالتین، باعث بسته شدن حفرات موجود در سنگ مخزن می شود که این امر هم تراوایی و هم تخلخل سنگ را کاهش خواهد داد و مسیر عبور جریان نفت و ارتباط بین حفرات را خواهد بست و تاثیر به سزایی بر روی ضریب بازیافت خواهد گذاشت. همچنین این رسوبات می توانند جذب سطح سنگ های مخزن شوند که امکان تغییر ترشوندگی به نفت دوست را ایجاد می کند. این امر نیازمند این است تا طول مولکول های بهم پیوسته آسفالتین به اندازه کافی برسد تا بتواند جذب سطح شود. رسوب آسفالتین می تواند در ویژگی های مربوط به نفت خام نیز باعث ایجاد تغییرات شود. به عنوان مثال می تواند آن را به نفت سنگین تر و ویسکوزتری تبدیل نماید (شکل های ۷ و ۸).



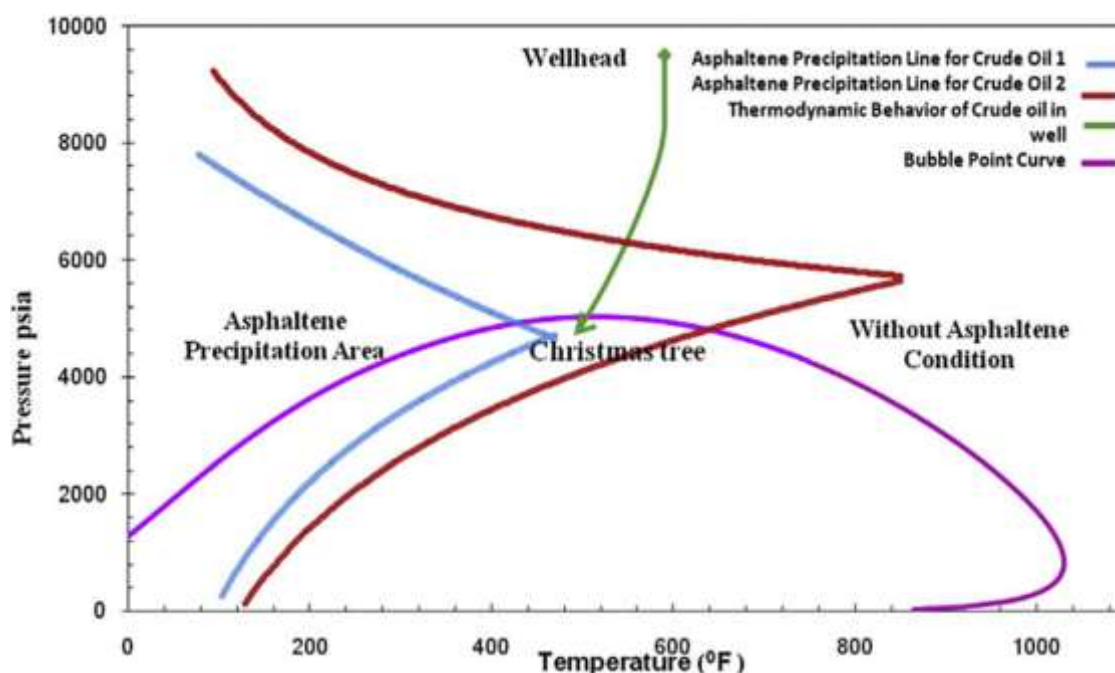
شکل ۷- نمودار تاثیر بسته بودن حفرات بر تراوایی



شکل ۸- گرفتگی حفرات و تغییر ترشوندگی به نفت دوست به وسیله رسوب آسفالتین

۳. بحث و بررسی

پیشگیری از تشکیل رسوب آسفالتین می تواند بسیاری از هزینه های ایجاد شده توسط آسیب های به وجود آمده از رسوب آسفالتین را به طرز چشمگیری کاهش دهد. در صنعت نفت مشکل تشکیل رسوب آسفالتین در ماتریکس ها را می توان به وسیله نگه داشتن فشار مخزن بالای فشار تشکیل رسوب آسفالتین از آن جلوگیری کرد. در حین کاهش فشار، فشاری که در دمای مورد نظر آسفالتین شروع به ته نشین شدن را می کند فشار شروع آسفالتین می نامند. تشخیص زمان ته نشین شدن آسفالتین که بسیار مهم است، به آنالیز کامل از رفتارهای تولیدی مخزن و ویژگی های مخزن بستگی دارد (شکل ۹). برای جزئیات بیشتر به [۵-۶] مراجعه نمایید.



شکل ۹- نمودار مربوط به رفتار فازی و محدوده فشار آسفالتین

برای ارزیابی یک مخزن و پتانسیل آن در راستای جهت تولید رسوب آسفالتین در حین عملیات بهره برداری و یا حتی وجود درصد ترکیب بالای رسوب آسفالتین در ابتدا شروع حفر چاه، انجام آزمایشاتی در راستای تعیین درصد ترکیب کلی رسوب آسفالتین و همچنین ۳ ترکیب اصلی دیگر، ضروری است. با ارزیابی رفتار کلی مخزن در رابطه با تشکیل رسوب آسفالتین می توان از به وجود آمدن مشکلات بالقوه که این رسوب ایجاد خواهد کرد جلوگیری کرد.

از طریق روش های آزمایشگاهی زیر می توان درصد ترکیب اجزای اصلی نفت را بدست آورد. مشکلات مربوط به ته نشین شدن رسوبات آسفالتین را می توان توسط مکانیسم های در حد کوچک تر مخزن و در سطح آزمایشگاهی نیز پی برد و ویژگی های آن را مشخص کرد. یکی از آزمایش های مورد نظر استفاده از حلالی است که فقط باعث استخراج آسفالتین از نمونه نفت گرفته شده از مخزن مورد نظر، می شود.

(۱) آزمایش استخراج آسفالتین به وسیله حلال

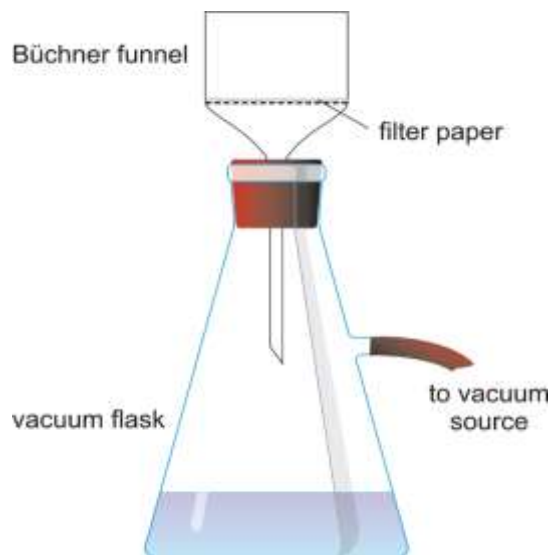
شیوه انجام آزمایش: برای انجام این آزمایش از ۳ حلال پنتان، هگزان و هپتان استفاده می شود و از هپتان به تنهایی و از مخلوط دو حلال دیگر نیز استفاده می شود. ۲۰۰ میلی لیتر از حلال مورد نظر را با ۵ میلی لیتر از نمونه نفت خام برداشت شده از مخزن قاطی کی کنیم تا نسبت ۱ به ۴۰ را داشته باشیم. محلول را با سرعت ۱۷۰ دور بر دقیقه توسط همزن مقناطیسی مورد چرخش قرار می دهیم و آن را در دمای اتاق نگه می داریم. سپس به وسیله فیلتر و کیومی^۱ (شکل ۱۰) محلول مورد نظر فیلتر می کنیم تا آسفالتین جامد را جدا کنیم. آزمایش را با مخلوط کردن دو حلال پنتان و هگزان با نسبت ۱ به ۱ دوباره انجام می دهیم. سپس نمونه مورد ۴۸ ساعت در دمای اتاق قرار می دهیم تا خشک شود. وزن آسفالتین را با موازنه بدست آورده و از معادله (۱) غلظت آسفالتین بدست خواهد آمد:

$$\text{asphaltene content} = \frac{\text{weight of fried asphatene}}{\text{crude oil used}} \quad (1)$$

با توجه به داده های بدست آمده است از جدول ۱، مشاهده می شود که پنتان توانایی بهتری برای خروج آسفالتین از نفت خام را دارد (شکل ۱۰).

جدول ۱- داده های واقعی بدست آمده از آزمایش استخراج آسفالتین به وسیله حلال

Solvents	Dry Asphaltene (g)	Asphaltene content (g/mL)
Pentane	1.12	23.2
Hexane	1.10	22.3
Heptane	1.08	22.2



شکل ۱۰- شماتیک دستگاه فیلتراسیون و کیومی

می توان حلال ها را نیز به نسبت ۳ به ۱ با یک دیگر مخلوط نمود که سریع ترین نتیجه مربوط به مخلوط ۷۵ میلی لیتر هپتان به علاوه ۲۵ پنتان خواهد بود. در واقع زمان عبور از فیلتر کمتر از بقیه می باشد (جدول ۲ و شکل ۱۱).

¹ Vacuum filter

جدول ۲- داده های واقعی بدست آمده از آزمایش استخراج آسفالتین به وسیله حلال مخلوط شده با نسبت ۳ به ۱

(mL) Solvents	Dry Asphaltene (g)	Asphaltene content (g/mL)
75mL(C ₇)+25mL(C ₅)	0.42	16.8
75mL(C ₆)+25mL(C ₇)	0.51	20.31
75mL(C ₇)+25mL(C ₅)	0.63	25.2
75mL(C ₇)+25mL(C ₆)	0.59	23.6
75mL(C ₅)+25mL(C ₇)	0.63	25.09
75mL(C ₅)+25mL(C ₆)	0.63	24.90



Pentane



Hexane



Heptane

شکل ۱۱- آسفالتین جامد خارج شده در آزمایش استخراج آسفالتین به وسیله حلال

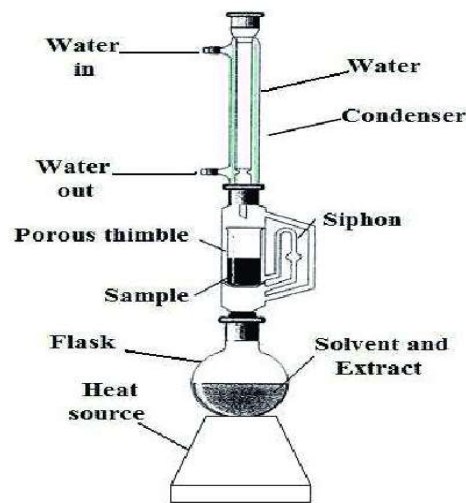
(۲) آزمایش اندازه گیری SARA

تئوری آزمایش: آنالیز ترکیب در صد نفت خام می تواند بی نهایت پیچیده باشد. مقدار جزییات جمع آوری نشان دهنده این است که چه اطلاعاتی برای ما مناسب خواهد بود. یکی از ساده ترین روش هایی که برای آنالیز نفت خام به کار می رود روش SARA است که نفت را به چهار جزء اصلی تشکیل دهنده تقسیم می کند و سپس به وسیله روش های گوناگون که یکی از آنها استفاده از حلال مناسب است، درصد جزء هر یک از چهار بخش مورد نظر نفت را حساب می کنند.

اطلاعات بدست آمده از این روش که درصد آسفالتین پایدار در نفت خام را نشان می دهد، به ما کمک خواهد که رفتار مخزن در قبال رسوب آسفالتین را پیش بینی کنیم و از مشکلات احتمالی که در بخش مقدمه ذکر شد، جلوگیری کنیم.

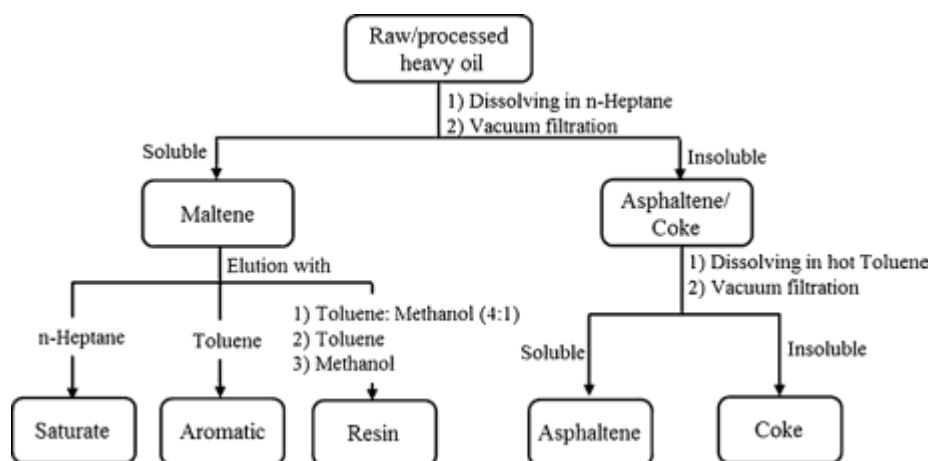
نحوه انجام آزمایش: آسفالتین از هر نفت سنگینی توسط حلال هپتان با نسبت ۱ به ۴۰ از حلال مخلوط می شود. محلول یک ساعت تحت تاثیر امواج صوتی قرار می گیرد. یک شب آن را استراحت می دهیم، مایع بالایی قرار گرفته را بر روی فیلتر و دستگاه فیلتراسیون می ریزیم و رسوبات باقی مانده را با نسبت ۴ به یک از نرمال هپتان دوباره مخلوط می کنیم. دوباره آن را در برابر امواج صوتی برای یک ساعت قرار داده و آن را فیلتر می کنیم.

مقدار آسفالتین شسته نشده بدست می آید، به وسیله گاز N₂ آسفالتین مورد نظر را خشک کرده تا جایی که دیگر تغییر وزن نداشته باشیم. آسفالتین بدست آمده از این روش دارای رزین و جامدات غیر آسفالتینی هستند که ایده آل ما است و هدف ما از این آزمایش بدست آوردن مقدار آسفالتین برای پیش بینی رفتار های مخزن است. برای بدست آوردن آسفالتین خالص و عاری از رزین نمونه مورد نظر در دستگاه saxhlet (شکل ۱۲) توسط نرمال هپتان شستشو داده می شود.



شکل ۱۲- شماتیک دستگاه saxhlet

برای پاک کردن نمونه آسفالتین از جامدات غیر آسفالتینی، بعد از انجام آزمایش saxhlet نمونه را با تولوئن شستشو داده و محلول را از فیلتر عبور می دهیم. سپس توسط بخار گاز N₂ خشک می شود تا فقط جامدات آسفالتین باقی بماند. هیدروکربن-های اشباع، آروماتیکها و رزینها توسط روش ASTM D2007M استخراج می شوند. بدین صورت که ابتدا نفت سنگین یا قیر طبیعی توسط نرمال پنتان آسفالتینش خارج می شود، سپس نفت بدون آسفالتین که مالتین نام دارد و با پنتان نرمال مخلوط شده است وارد دستگاه HPLC^۳ می کنیم. در این دستگاه حلال فشرده شده توسط پمپ به ستون که جنس آن از جاذبهای سطحی هستند وارد می شود. هر یک از مواد موجود در مخلوط با تداخلی که با سطح جاذب دارند دارای نرخ جریان متفاوتی نسبت به هم خواهند بود که با ورود به شناساگر نموداری برای این مخلوط به ما خواهد داد (که بر اساس تجزیه الکترونی است این شناساگر) که با تطابق دادن با مرجعهای قبلی درصد جزء هر یک از مواد مورد آزمایش بدست می آید (شکل ۱۳).



شکل ۱۳- نمونه چارت از یک آنالیز SARA

¹ Bitumen

² Maltenes

³ High pressure liquid chromatography

۴. بررسی چگونگی انجام و مزایا و معایب تزریق میکروبی برای جلوگیری از تشکیل رسوب آسفالتین

با گذشت زمان و افت فشار مخزن، اعمال روش‌های ازدیاد برداشت برای افزایش مقدار حجم تولیدی و همچنین اقتصادی کردن مخزن مورد نظر امری حیاتی است. روش‌های مختلفی برای افزایش ضریب بازیافت وجود دارد که هر یک مزایا و معایب خود را دارند.

تزریق آب و گاز در داخل بخش نفتی مخزن یکی از مرسوم‌ترین روش‌های ازدیاد برداشت است. اعمال اکثر روش‌های ازدیاد برداشت مانند تزریق آب و گاز باعث برهم زدن تعادل و ناپایدار شدن آسفالتین شود که در نهایت امکان ایجاد رسوب را در مخزن فراهم خواهد کرد.

معایب دیگری که می‌توان به روش‌های ازدیاد برداشت، در نظر گرفت، مقدار آسیمی است که به مخزن وارد می‌کنند. به عنوان مثال در تزریق آب می‌تواند حجم آب تولیدی را افزایش دهد یا روش‌های حرارتی که امکان نابود شدن کلی مخزن وجود دارد. با بررسی و ارزیابی‌های انجام شده از مخزن، با تقریب نسبتاً دقیقی می‌توان رفتار رسوب آسفالتین را در سیر مراحل مختلف در مخزن پیش بینی کرد. برای جلوگیری از تشکیل رسوب آسفالتین، یکی از روش‌های مورد استفاده، تزریق گروهی از بایومیکروباها است که از تشکیل رسوب آسفالتین جلوگیری می‌کنند و باعث پایدار بودن آن در مخزن می‌شود. این میکروباها علاوه بر جلوگیری از تشکیل رسوب، با تغییر برخی از ویژگی‌های مخزن نیز می‌توانند باعث افزایش ضریب بازیافت شوند. در واقع تزریق بیومیکروبا در مخزن را می‌توان یکی از روش‌های ازدیاد برداشت نیز دانست.

ایرادی که می‌توان برای این روش در نظر گرفت، قیمت بالای این میکروباها و باکتری‌های پرورش یافته است و همچنین انحصاری بودن و پیچیده بودن پرورش میکروباهایی که بتوانند در دما و فشار مخزن زنده بمانند، دسترسی راحت و همگانی شرکت‌های نفتی را دشوار کرده است.

در این روش میکروباها و باکتری‌های پرورش داده شده، در برخی موارد امکان این را دارند تا تجزیه اجزای سنگین‌تر نفت، باعث کاهش گرانیوی نفت مورد نظر می‌شود که این امر ضریب بازیافت را افزایش می‌دهد. همچنین میکروباها می‌توانند به عنوان سرفکتانت بین نفت و آسفالتین عمل کنند و از ناپایدار شدن آسفالتین و تشکیل رسوب جلوگیری کنند. میکروباها در جلوگیری از تشکیل امولسیون نیز موثر خواهند بود که این امر باعث کاهش نسبی کشش سطحی بین اجزای تشکیل دهنده مفت موجود در مخزن خواهد شد.

شیوه انجام این روش به این صورت است که ابتدا حجم مشخصی از این میکروباها که بین ۲۲۰ تا ۳۳۰ گالن است به داخل چاه تزریق می‌شود، سپس بین ۴۸ تا ۷۲ ساعت چاه بسته می‌شود تا میکروباها بتوانند حداکثر بازدهی خود را داشته باشند. سپس هر هفته مقدار ۱۵ گالن از این میکروباها به چاه تزریق می‌شوند.

این روش برای مخرنی با تخلخل ۲۰/۷ درصد، تراوایی ۱۲۲ میلی داری، ۵۵۹ مگا بشکه نفت درجا، تولید ۲۴۵۰ بشکه مایع در روز، دمای ۱۸۰^o فارنهایت، با غلظت ۲۱۳۲ میلی گرم بر لیتر از میکروبا و مقدار ۳۳۰ گالن از میکروبا بدست انجام شده است که نتایج زیر را به دنبال داشته است.

(۱) افزایش API^o نفت

(۲) کاهش گرانیوی نفت

(۳) کاهش رسوب آسفالتین

(۴) کاهش غلظت سولفور

این نتایج پس از ۶ ماه بعد از اولین تزریق به وجود دست آمده است که به مدت ۷۲ ساعت چاه بسته شده است.

۵. نتیجه‌گیری

بهترین عملکرد در برخورد با جلوگیری از تشکیل رسوب آسفالتین، پیشگیری است. اگر در فشار مناسب از مخزن مورد نظر تولید کنیم حجم رسوب تشکیل شده کم خواهد بود. هرچند در بعضی از مواقع، تشکیل رسوب آسفالتین اجتناب ناپذیر است، ارزیابی و پیش بینی رفتار مخزن در شرایط مختلف از اهمیت بالایی برخوردار است؛ به این صورت که در شرایط آزمایشگاهی و در مقیاس کوچک رفتار رسوب آسفالتین را بررسی می‌کنند. یکی از روش‌های ازدیاد برداشت که عملکرد نسبتاً خوبی در جلوگیری از تشکیل رسوب آسفالتین دارد، روش تزریق میکروبی است که به وسیله ایجاد سرفکتنت باعث پایدار شدن آسفالتین در نفت می‌شود و میزان ضریب بازیافت را افزایش خواهد داد.

۶. قدردانی

از دبیرخانه و کمیته علمی و اجرایی دومین کنفرانس بین‌المللی تکنولوژی‌های جدید در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی به منظور فراهم شدن این فرصت مناسب پژوهشی قدردانی می‌شود.

مراجع

- [1]. Fakher, S., Ahdaya, M., Elturki, M., Imqam, A. (2019), "Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil," *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 1-18.
- [2]. Mohamed Ahdaya, S. F., Elturk, M. (2020), "Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil," *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10, 1183–1200.
- [3]. Li, R. f., Yan, W. (2010), "Foam Mobility Control For Surfactant Enhanced Oil Recovery", *SPE J.* **15**(04): 928–942.
- [4]. Fan, T., Buckley, J. (2002), "Evaluating Crude Oil by SARA Analysis", *SPE*, <https://doi.org/10.2118/75228-MS>.
- [5]. Nancy, E. Burke, R. E. (1990), "Measurement and Modelling of Asphaltene Precipitation," *Journal of Petroleum technology, J Pet Technol*, **42**(11), 1440–1446.
- [6]. Shen, Z, Sheng, J. (2017), "Investigation of asphaltene deposition mechanisms during CO₂ huff-n-puff injection in Eagle Ford shale", *Petroleum Science and Technology*, 35, 1960-1966.
- [7]. Zeinali Hasanvand, M., Shokrolahzadeh, S. (2015), "Defeating Asphaltene Precipitation Obstacle in Vertical Wells via Redesigning of Production Facilities, *Petroleum*, **1**(2), DOI: 10.1016/j.petlm.2015.07.002.
- [8]. Mognol, J. B. B, Rabiou, A., Obanijesu, E., Sam, Z. (2018), "Asphaltene Extraction Capacity of Different Solvents," *Proceedings of the 7th International Conference on Informatics, Environment, Energy and Applications*.
- [9]. Gunturu, B. (2018), "Review on the Extraction Methods of Crude oil from all Generation Biofuels in last few Decades", *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, 330: 012024.
- [10]. Kang J, Myint, A. A, Sim, S., Kim, J., Kong, W., Lee, Y. W. (2017), "Kinetics of the upgrading of heavy oil in supercritical methanol," *The Journal of Supercritical Fluids*, 14, 144-151.

روشی نوین برای مسدود کردن آب در چاه‌های نفتی

حسین شفیعی کولایی^۱، یاسین ریگی^۱، عاطفه حسن زاده^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی مهندسی نفت، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده فنی فومن، فومن، گیلان، ایران

۲- استادیار، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده فنی فومن، فومن، گیلان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: hasanzadeh.a@ut.ac.ir

چکیده:

تولید آب یکی از نگرانی‌های عمده شرکت‌های نفتی است زیرا نه تنها هزینه زیادی برای جابجایی آب روی سطح دارد، بلکه مسائل مربوط به مقیاس و خوردگی در لوله‌ها و همچنین کاهش کلی تولید هیدروکربن را شامل می‌شود. یافتن راه حل‌های مناسب برای هر مورد یک چالش است زیرا راه حل مناسبی برای تمامی موارد وجود ندارد. درمان‌های شیمیایی کنترل آب ارزان‌تر از درمان‌های مکانیکی هستند و می‌توانند طراحی هدفمندی را ارائه دهند، اما اغلب خطرات عملیاتی بالاتری دارند. در این مقاله نتایج حاصل از یک سیستم جدید کنترل آب بر اساس یک ماده افزودنی ذره‌ای به طور گسترده تحت شرایط آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفته است که در مقایسه با اکثر سیستم‌های متداول قطع آب، موجب صرفه‌جویی در وقت و هزینه می‌شود.

کلمات کلیدی: سیستم ژل ذره‌ای، نانوذرات، مسدود کردن آب، سختی آب

A Novel Methodology for Water Shut-Off in Oil Wells

Hosein Shafiei Koolaei¹, Yasin Rigi¹, Atefeh Hasan-Zadeh^{1*}

1. Fouman Faculty of Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Fouman, Gilan, Iran

Corresponding author Email address: hasanzadeh.a@ut.ac.ir

ABSTRACT:

Water production is a major concern for oil companies because not only does it cost a lot to move water on the surface, but it also involves issues with scale and corrosion in tubulars, as well as the overall reduction in hydrocarbon production. Finding the right solution for each case is a challenge because there is no one-size-fits-all solution. Chemical treatments for water control are cheaper than mechanical ones and can provide targeted design, but often have higher operational risks.

In this paper, the results of a new water control system based on a particulate additive are extensively studied under laboratory conditions, which saves time and money compared to most conventional water shut-off systems.

Keywords: *Particulate Gel System, Nanoparticles, Water Shut-off, Water Hardness*

۱. مقدمه

کنترل تولید آب ناخواسته از یک چاه تولیدی یک کار چالش برانگیز است که نیازمند روش‌های مهندسی است. این امر تا حدودی به این دلیل است که مکانیسم‌های بسیاری برای تولید آب وجود دارد، به عنوان کانال‌دهی آب از طریق مناطق با نفوذ بالاتر، مخروطی شدن آب نزدیک به چاه و نشست آب از طریق پوشش. علاوه بر این، با بلوغ این میدان با گذشت زمان، نسبت آب به نفت تمایل به افزایش دارد، تا جایی که تولید هیدروکربن‌ها غیر اقتصادی می‌شود. به عنوان مثال، در یک قسمت تخلیه شده، WOR نزدیک به ۹:۱ است. مدیریت آب روی سطح عملیاتی بسیار پرهزینه است و از این رو توانایی کنترل تولید آب در سطح منبع بسیار مهم است [۱].

با گذشت سالها، راه‌حلهای مکانیکی پرهزینه از جمله دوشاخه‌های پل و محلول‌های شیمیایی از جمله ژل‌های درجا، سیمان و رزین‌ها تولید شدند که هرکدام مزایا و معایب خاص خود را داشتند. سیمان معمولاً اولین انتخاب برای جداسازی دائمی یک منطقه تولید آب در منطقه نزدیک چاه است. از طرف دیگر، ژل‌های درجا (مبتنی بر پلی‌آکریل آمید) برای نفوذ عمیق‌تر به درون سازه و ایجاد یک پلاگین قوی در محیط متخلخل ساخته شده‌اند. در هر دو مورد، خطر برگشت دوغاب سیمان یا ژل به عقب و استقرار آن در ابزار یا رشته کار وجود دارد و در نهایت منجر به انجام اقدامات درمانی بسیار پرهزینه می‌شود. همچنین، انجام چنین درمان‌های شیمیایی بسیار ساده است. یک سیستم پلیمری مستلزم مخلوط شدن مایعات پیچیده روی سطح با چندین جزء شیمیایی است. نسبت هر یک از اجزاء برای بدست آوردن خاصیت مایع مورد نظر بسیار مهم است.

انحراف از غلظت شیمیایی می‌تواند عواقب قابل توجهی داشته باشد زیرا می‌تواند ژل را قبل از موعد در دستگاه پمپاژ یا لوله‌ها تنظیم کند. به طور کلی، برای تنظیم فرمولاسیون مایعات بر اساس شرایط چاه، به آزمایش اولیه تجربی نیاز است. جایگذاری نیز می‌تواند به دلیل گرانی زیاد یا اندازه ذرات در این سیستم‌ها مسئله‌ساز باشد. در حقیقت، سیمان معمولاً در مناطق با نفوذپذیری کم توصیه نمی‌شود زیرا ذرات سیمان نمی‌توانند به منافذ کوچک موجود در تشکیلات با نفوذپذیری کم نفوذ کنند. در این حالت، دوغاب سیمان تمایل به فیلتر شدن و تشکیل یک کیک فیلتر بر روی صورت سازنده ایجاد افزایش فشار دهانه چاه دارد. با این حال، هنگامی که چاه دوباره در حالت تولید قرار گرفت، کیک فیلتر تحت فشار کشش برداشته می‌شود تا آب به سطح آب برگردد. در دهه گذشته، بسیاری از محلول‌های شیمیایی، از جمله ذرات قابل تورم، سیستم مایع با پایه سیلیکون و ژل ذره‌ای پیوند خورده تولید شدند [۲-۴]. استفاده از فناوری نانو به طور کلی در صنعت نفت و گاز رشد کرده و از آن در بسیاری از کاربردهای تجاری استفاده شده است. ورود نانوذرات به سیستم سیال باعث ایجاد خصوصیات مایعات جدید بسیار متفاوت از محلول‌های پلیمری می‌شود. به طور کلی، نانوذرات از طریق برهم‌کنش غیر کووالانسی، ایجاد شبکه‌ای از ذرات و در نتیجه تشکیل ژل، در میان یکدیگر تعامل خواهند داشت. در شرایط برشی، ذرات نانو با جریان همسو می‌شوند و باعث می‌شوند مایع به عنوان سیکسوتروپیک باشد.

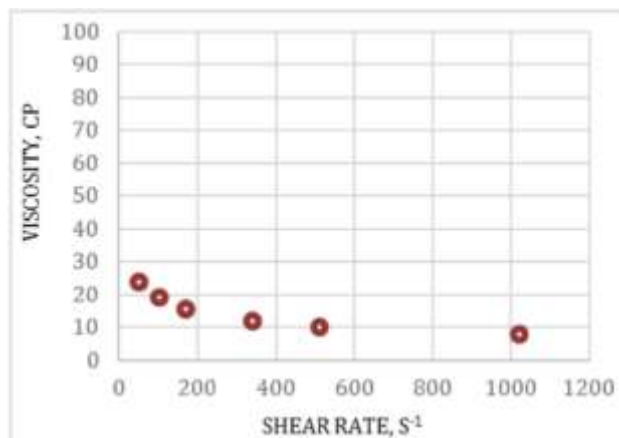
در این کار، یک سیستم کنترل آب تازه توسعه یافته بر اساس یک ماده افزودنی نانوذره در شرایط آزمایشگاهی به طور گسترده ارزیابی شده و سپس با موفقیت در این زمینه اجرا شده است. برخلاف ژل‌های کنترل‌کننده آب سنتی که در شکل‌گیری بهبود می‌یابند، سیستم ذرات جدید با اتصال منافذ فیزیکی کار می‌کند و به مکانیزم پخت متکی نیست. دامنه کار ارزیابی بسته عملیاتی و بهترین شرایط برای استقرار مایع جدید در این زمینه بود.

۲. سیستم ژل ذره‌ای: آماده سازی و خصوصیات

آماده سازی مایعات سیستم ژل ذره‌ای در آزمایشگاه با مخلوط کردن یک ماده افزودنی نانوذره در آب شیرین با استفاده از مخلوط کن Waring در ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه تهیه شد. پایداری سیالات به عنوان تابعی از غلظت ذرات نانو گرایش ته‌نشینی ذرات نانو در مایع بسیار تحت تأثیر غلظت آن است. علاوه بر این، افزودن بیش از حد ذرات نانو در مایع باعث افزایش ویسکوزیته سیال می‌شود که در نهایت می‌تواند باعث ایجاد نگرانی در مورد پمپاژ شود. از این رو، شناسایی غلظت مطلوب ذرات نانو در مایع مهم است. برای تعیین غلظت بهینه، یک بازرسی بصری از سیستم ژل ذره‌ای با غلظت‌های مختلف ذرات نانو از ۱ درصد وزنی تا ۵ درصد وزنی انجام شد. مایعات آماده شده به ویال‌های شیشه‌ای اضافه شده و پس از ۳۰ دقیقه بصورت بصری از نظر ته‌نشینی/تشکیل مایعات آزاد بازرسی شدند. در مرحله بعدی، اندازه‌گیری ویسکوزیته مایعات (سیال) ترجیحی در دمای محیط با استفاده از ویسکومتر شش سرعت Fann35 با هندسه Couette، ضریب فنر ۰/۲ و ترکیب روتور و باب R1-B1 انجام شد. محلول‌های حاوی ۱ درصد وزنی و ۲ درصد وزنی نانوذرات پس از ۳۰ دقیقه رسوب می‌کنند. هنگامی که غلظت ذرات نانو بیش از ۴ درصد وزنی باشد، تبدیل به ژل شدن مشاهده می‌شود، مایع به دلیل فشار پمپاژ کمتر مطلوب است. مایعات حاوی ۳ درصد وزنی (شکل ۱) ذرات نانو پس از ۳۰ دقیقه نشست یا ژل شدن نشان نمی‌دهد و این را به گزینه مطلوب تبدیل می‌کند. این مایع بیشتر از نظر رئولوژی در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که مشاهده می‌شود، مایع رفتار رقیق شدن برشی را نشان می‌دهد که برای حفظ فشار اصطکاک کم هنگام تحویل از طریق لوله‌های پیچ خورده ایده آل است و دارای ویسکوزیته کافی کم ($> 20 \text{ cP}$) در بیشترین سرعت برشی است (شکل ۲).

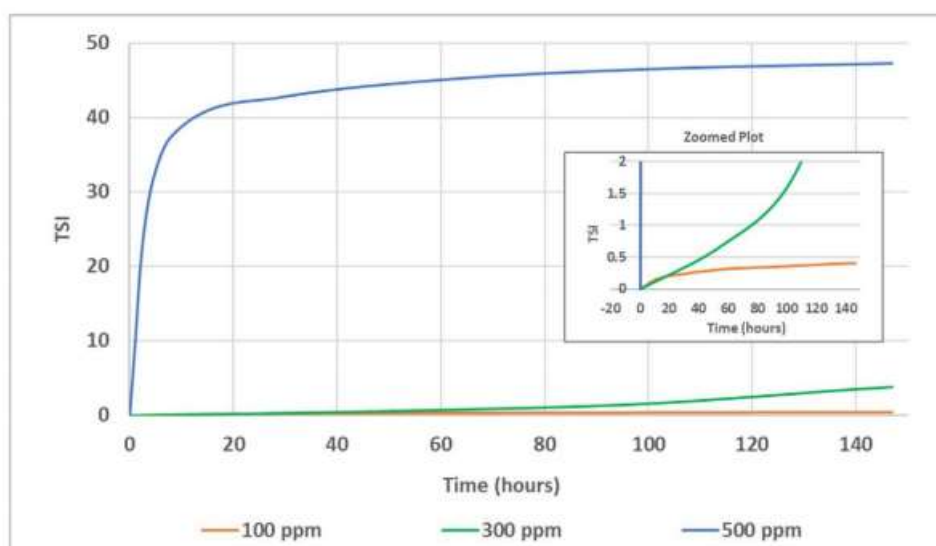


شکل ۱- مایعات حاوی ۳ درصد وزنی نانوذرات. پس از ۳۰ دقیقه مخلوط کردن هیچ نشانی از ته‌نشینی/ژل شدن مشاهده نشد [۵].



شکل ۲- خصوصیات رئولوژی مایع حاوی ۳ درصد وزنی ذرات نانو [۵].

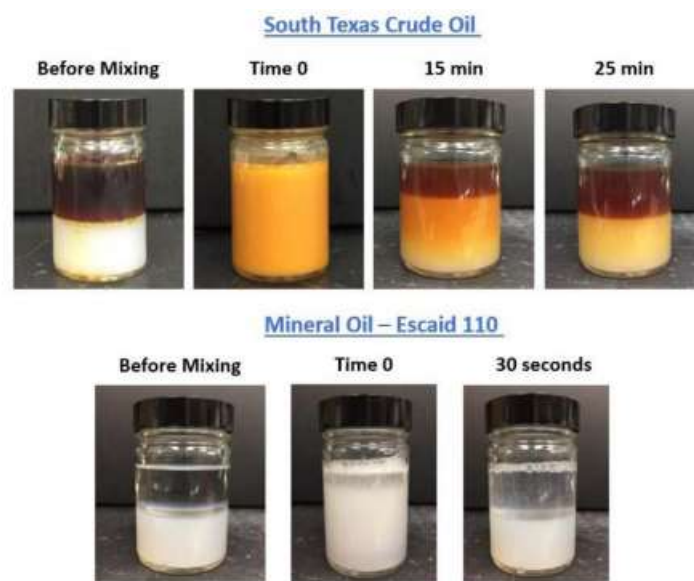
بنابراین، بر اساس مشاهده بصری و اندازه گیری ویسکوزیته، غلظت نانوذره ۳ درصد وزنی برای آزمایش و خصوصیات بیشتر انتخاب شد. اثر سختی آب بر خصوصیات سیالات مشخص شد که سختی آب بر پراکندگی ذرات نانو و در نتیجه خصوصیات مایع تأثیر می‌گذارد. از این رو، شناسایی حدود سختی آب که نانوذرات می‌توانند تحمل کنند مهم است. یک ژل ذره‌ای ۳ درصد در آب شبیه سازی شده با سطوح مختلف سختی کل تهیه شد. تمام فرمولاسیون‌های آب سخت تهیه شده حاوی ۵۰٪ کلرید منیزیم (MgCl) و ۵۰٪ کلرید کلسیم کلرید (CaCl₂.2H₂O) بود که نمایانگر سختی احتمالی آب در میدان است. از Turbiscan برای ارزیابی ثبات مایع در طول زمان استفاده شد. Turbiscan ثبات را از نظر شاخص پایداری (TSI) اندازه گیری می‌کند. این شاخص شفافیت نور نمونه را نشان می‌دهد، هرچه عدد شاخص بیشتر باشد، میزان استقرار بیشتر است. نمونه‌ها به مدت ۶ روز در Turbiscan در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند و TSI به عنوان تابعی از زمان ردیابی شد. با افزایش سختی آب، TSI افزایش می‌یابد که نشان دهنده ته‌نشینی و بی‌ثباتی مایعات است (شکل ۳). از این رو، برای عملیات میدانی ترجیح داده می‌شود که سطح کل سختی آب زیر ۳۰۰ قسمت در میلیون (ppm) باشد.



شکل ۳- پایداری ژل ذره‌ای ۳ درصد وزنی در سختی آب کلی ۱۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ ppm [۵].

پایداری امولسیون به دلیل تعامل نفت خام و ژل ذره‌ای به چند دلیل نامطلوب است. اولاً، امولسیون‌های پایدار نسبت به نفت خام گرانی‌تری دارند و بنابراین جریان دادن آنها دشوارتر است. دوم، این امولسیون‌ها باید در سطح تصفیه شوند تا نفت خام جدا شود. آزمایشاتی برای اندازه‌گیری تمایل نفت‌ها (نفت خام و نفت معدنی) به تشکیل امولسیون با ژل ذره‌ای و پایداری این نوع امولسیون‌ها انجام شد.

ژل ذره‌ای با نسبت ۱:۱ با نفت مخلوط شده و ۴۰ ثانیه با دست تکان داده شد. سپس بطری بدون مزاحمت رها شده و هر ۵ دقیقه برای جدا شدن فاز بصری مشاهده می‌شود. نفت خام نفت خام تگزاس جنوبی و نفت معدنی Escaid 110 بود. ژل ذره‌ای یک امولسیون ضعیف با نفت خام و نفت معدنی تشکیل می‌دهد. امولسیون با نفت خام در ۲۵ دقیقه و آن با نفت معدنی در ۳۰ ثانیه جدا شد (شکل ۴).

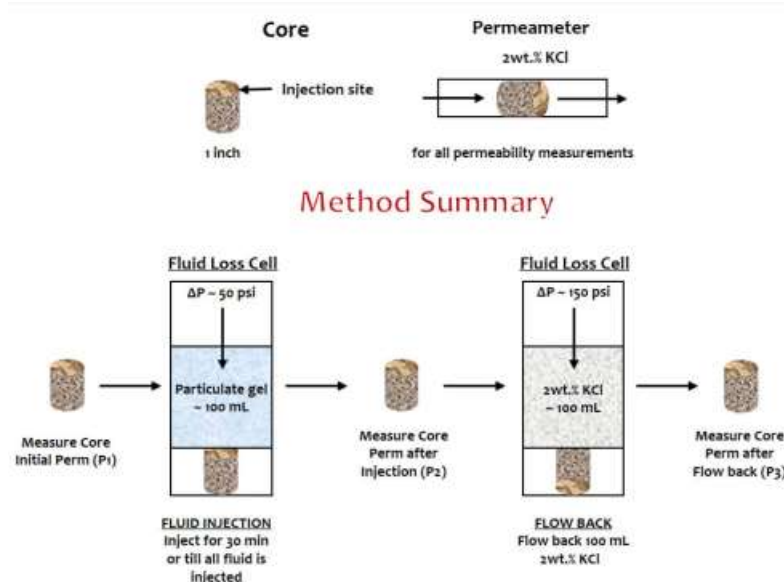


شکل ۴- پایداری امولسیونی ژل ذرات معلق با نفت خام و نفت معدنی [۵].

روش غربالگری سریع برای کاهش نفوذپذیری سازه‌ها به جای انجام آزمایش‌های دشوار جریان جریان هسته‌ای برای تعیین کاهش نفوذپذیری تشکیلات پس از تزریق ژل ذره‌ای، یک روش اصلاح شده و نسبتاً ساده با استفاده از یک نفوذسنج و تنظیمات از دست دادن مایعات برای غربالگری سریع کاهش نفوذپذیری در چندین سازه ایجاد شده است.

شکل ۵ شماتیک روش توسعه یافته را نشان می‌دهد. تمام آزمایشات در دمای محیط در یک اینچ انجام شد. هسته خارج شده اشباع شده در ۲ درصد وزنی نمک کلرید پتاسیم (KCl). ابتدا نفوذپذیری اولیه هسته به آب نمک (۲ درصد وزنی KCl) با استفاده از یک نفوذسنج (P1) اندازه‌گیری شد. سپس هسته در پایین سلول بارگیری شد و ۱۰۰ میلی لیتر ژل ذره‌ای روی آن ریخته شد. سپس، ژل با فشار دیفرانسیل ثابت ۵۰ psi در هسته تزریق شد. فشار تزریق بسته به نفوذپذیری هسته متفاوت است. مرحله تزریق حداقل ۳۰ دقیقه یا تا زمانی که تمام مایعات از طریق هسته تزریق شود، ادامه یافت. پس از تزریق، نفوذپذیری هسته (P2) تا ۲ درصد وزنی KCl با استفاده از دماسنج اندازه‌گیری شد. اکنون هسته را ورق زده و در سلول از دست رفتن مایعات بارگذاری کرده تا از تولید تقلید کند. سپس تقریباً ۱۰۰ میلی لیتر ۲ درصد وزنی KCl در بالای هسته ریخته شد و از طریق هسته با فشار دیفرانسیل ۱۵۰ psi جریان یافت. پس از برگشت، نفوذپذیری نهایی (P3) اندازه‌گیری شد. درصد خسارت با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد:

$$\% \text{ Damage} = \frac{\text{Initial Permeability (P1)} - \text{Permeability (P2 or P3)}}{\text{Initial Permeability}} \times 100 \quad (1)$$



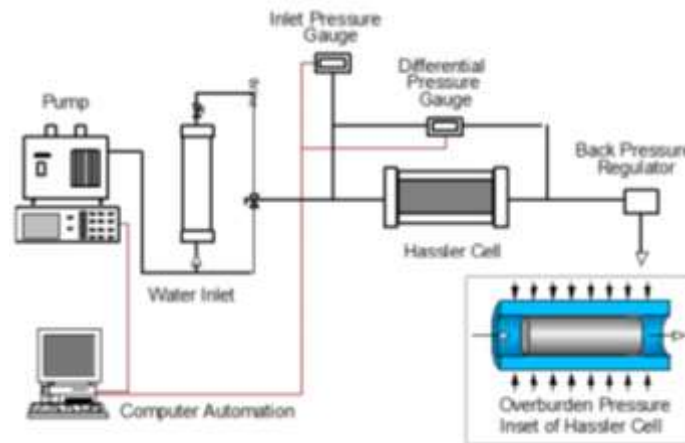
شکل ۵ - شماتیک روش غربالگری سریع برای ارزیابی آسیب دیدگی تشکیل به دلیل ژل ذره‌ای ایجاد شده [۵].

جدول ۱ نتایج خسارت تشکیل را با استفاده از این روش آزمون غربالگری سریع به طور خلاصه به دست می‌آورد. برای تمام انواع سازند، درصد آسیب پس از تزریق و برگشت جریان مشابه است، این نشان می‌دهد که ژل ذره‌ای برای سازند بسیار آسیب‌رسان است و آسیب ایجاد شده حتی پس از برگشت چندین منافذ (PVS) به راحتی پاک نمی‌شود. درصد خسارت/ قطع آب به عنوان تابعی از نفوذپذیری تشکیل و اندازه منافذ متفاوت است. در سازه‌های با نفوذپذیری بسیار بالا مانند Idaho (۳/۵) داری، ژل ذره‌ای بیشتر اندازه منافذ را متصل می‌کند، اما درصد خسارت پس از برگشت فقط ۸۹٪ است که نشان می‌دهد قادر به اتصال/حفظ منافذ بسیار بزرگ منافذ نیست. به همین ترتیب، در هسته Bentheimer، خسارت ۹۳٪ است، اما هنوز در سطح مورد نیاز نیست. به نظر می‌رسد این درمان برای سازندهای با نفوذپذیری از ۵۰ تا ۲۵۰ میلی لیتر که متوسط آسیب تشکیل ۹۷٪ است، بهترین نتیجه را می‌دهد. برای نفوذپذیری‌های زیر ۵۰ میلی لیتر، درمان کمتر موثر است زیرا ژل ذره‌ای قادر به نفوذ در تشکیلات و ایجاد آسیب نیست.

جدول ۱- آسیب شکل‌گیری به عنوان تابعی از نوع سازند [۵].

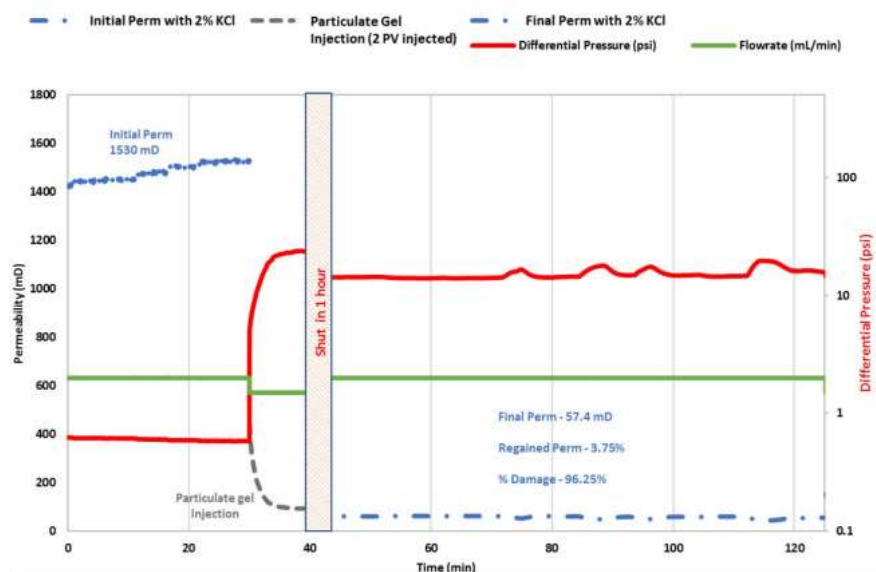
Formation Type	Measured Initial Permeability (md)	Particulate Gel Injected (PV)	Percent of Damage after Injection	Volume of 2% KCl Flown Back (PV)	Percent of Damage after Flowback
Idaho	3500	21.5	91%	26.5	89%
Bentheimer	1200	31.5	93%	44.7	93%
Buff Berea	240	6.9	97%	46.5	97%
Gray Berea	51	2.7	99%	34.1	97%
Indiana Limestone	4.8	1.7	65%	15.7	63%
Kentucky	0.2	1.8	65%	2.2	55%

آزمایش جریان اصلی برای کاهش نفوذپذیری سازه برای انجام آزمایش جریان هسته از دستگاه جریان اصلی همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است استفاده شد. یک 1x1 در هسته Bentheimer ابتدا در ۲ درصد وزنی نمک KCl اشباع شد. هسته اشباع شده تحت فشار محدود کننده فشار بیش از حد 1000 psi در نگهدارنده هسته بارگذاری شد. از آنجا که این آزمایش در دمای محیط انجام شد، هیچ فشاری اعمال نشد. نفوذپذیری اولیه هسته با جریان ۲ درصد وزنی KCl از طریق هسته با ۲ میلی لیتر در دقیقه در جهت تولید اندازه گیری شد.



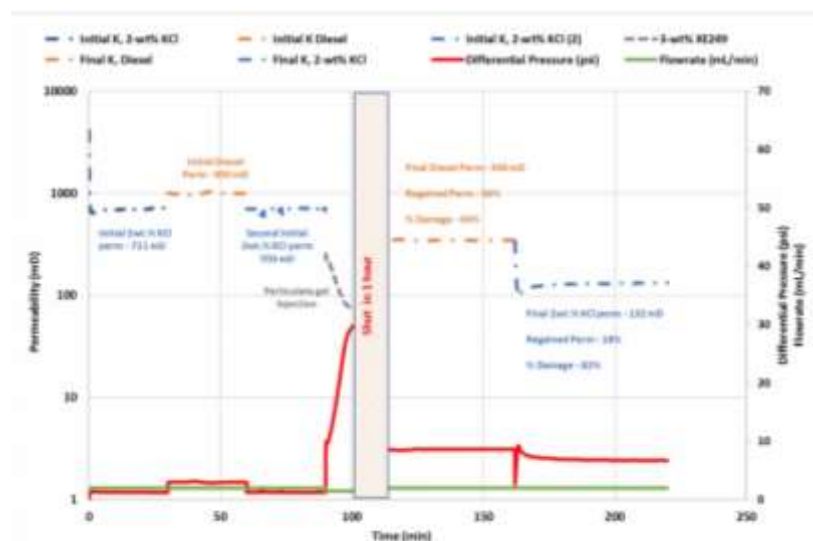
شکل ۶ - دستگاه تست جریان هسته برای آزمایش نفوذپذیری [۵].

نفوذپذیری اولیه 1530 میلی متر اندازه گیری شد. سپس، ۳ درصد وزنی ژل ذره ای با سرعت جریان ثابت 1/5 میلی لیتر در دقیقه به مدت 10 دقیقه به هسته تزریق شد و فشار در هسته ثابت شد. تزریق ژل ذره ای در هسته منجر به افزایش شدید فشار تا 24 psi پس از تزریق PV2 می شود. تزریق در این مرحله متوقف شد و سیستم به مدت 1 ساعت متوقف شد. برگشت جریان با همان سرعت جریان مورد استفاده برای اندازه گیری نفوذپذیری اولیه (۲ میلی لیتر در دقیقه) انجام شد. پس از جریان دادن 25 PV با ۲ درصد وزنی KCl از طریق هسته، نفوذپذیری هسته تا تقریباً ۵۷ میلی ثانیه تثبیت شد که مربوط به درصد آسیب 96٪ بود (شکل ۷).



شکل ۷ - نتایج تست جریان هسته برای هسته Bentheimer [۵].

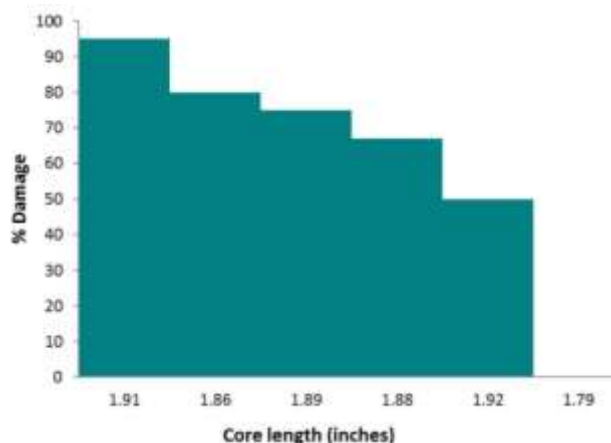
برای یک هسته مشابه، خسارت اندازه‌گیری شده پس از درمان با روش غربالگری سریع ۹۳ بود که قابل مقایسه با آسیب اندازه‌گیری شده توسط آزمون جریان سنتی هسته است. بنابراین، روش جدید غربالگری سریع مطابق با آزمایش جریان سنتی هسته است و می‌تواند به عنوان یک تست مرجع سریع قبل از اعتبار سنجی با یک آزمایش جریان هسته‌ای استفاده شود. آزمایش جریان دو هسته‌ای سیستم دو فاز در بیشتر موارد، منطقه‌ای که با سیستم قطع آب تصفیه می‌شود حاوی مخلوطی از نفت و آب می‌تواند باشد. برای تقلید از این وضعیت، یک آزمایش جریان دو فاز هسته‌ای انجام شد (شکل ۸). دو فاز شده KCl و گازوئیل ۲ وات بود. هسته مورد استفاده یک هسته Bentheimer ۱۲ × ۱۰ اینچ بود. ابتدا نفوذپذیری اولیه هسته با ۲ درصد وزنی KCl اندازه‌گیری شد. نفوذپذیری اندازه‌گیری شده ۷۱۱ میلی متر بود. سپس، نفوذپذیری اولیه با گازوئیل اندازه‌گیری شد و مقدار ثبت شده ۹۵۰ میلی‌متر بود. این با اندازه‌گیری نفوذپذیری اولیه دوم با ۲ درصد وزنی KCl دنبال شد. مقدار اندازه‌گیری شده ۷۰۳ میلی‌لیتر بود که قابل مقایسه با اولین اندازه‌گیری است. سپس دو حجم منافذ ژل ذره‌ای ۳ درصد وزنی سپس با سرعت جریان ثابت ۱/۵ میلی‌لیتر در دقیقه به هسته تزریق شد. پس از تزریق، سیستم به مدت یک ساعت خاموش شد. جریان برگشتی ابتدا با گازوئیل انجام شد و پس از آن ۲ درصد وزنی KCl انجام شد. نفوذپذیری مجدد با گازوئیل ۳۴۶ میلی‌لیتر بود که مربوط به درصد خسارت ۶۴٪ و با ۲ درصد وزنی KCl ۱۳۲ میلی‌لیتر بود که ۸۲٪ خسارت را نشان می‌دهد.



شکل ۸ - نتایج تست جریان هسته دستگاه دوفازی برای هسته Bentheimer [۵].

وجود نفت باقیمانده در هسته اشباع شده از نمک منجر به کاهش آسیب نسبت به هسته اشباع تک فاز می‌شود (شکل ۶). این می‌تواند به دلیل نفوذ کمتری در سیستم ژل ذره‌ای معلق در هسته باشد. از این رو، برای عملیات میدانی، توصیه می‌شود قبل از تزریق درمان، سطح شستشوی منطقه مورد نظر را انجام دهید تا بیشترین آسیب ممکن را بدست آورید. میزان نفوذ ژل ذره‌ای در تشکیل علاوه بر درک میزان خسارت ایجاد شده در اثر تصفیه آب، شناسایی عمق نفوذ درمان نیز بسیار مهم است. درمان سطحی ممکن است طولانی نباشد و در طی چند هفته/ماه جای خود را بگیرد. علاوه بر این، ممکن است در بعضی از مناطق تغییر شکل مجدد ایجاد شود، این بدان معنی است که نفوذ در فاصله کوتاه ترجیح داده می‌شود. بنابراین، تصفیه آب قطع آب باید به گونه‌ای باشد که به اندازه کافی در عمق سازه نفوذ کند تا آسیب بزرگی ایجاد کند.

برای ارزیابی میزان نفوذ سیستم ژل ذره‌ای، یک آزمایش جریان هسته روی 12×1 اینچ انجام شد. دو حجم منافذ ژل ذره‌ای ۳ درصد وزنی به هسته و تقریباً ۲۵ منافذ حجم منیزیم ۲ درصد وزنی KCl به جهت تولید برای تمیز کردن هسته به عقب منتقل شدند. سپس هسته درمان شده به شش قطعه به طول ۲ اینچ برش داده شد و نفوذپذیری هر قطعه در دمای محیط با استفاده از یک دماسنج اندازه‌گیری شد. مشخص شد که بیشترین آسیب در ۲ تا ۶ ورودی اول هسته رخ داده است، اما درمان تقریباً به کل طول هسته نفوذ کرده است (شکل ۹).



شکل ۹ - آسیب درصدی به عنوان تابعی از طول هسته [۵].

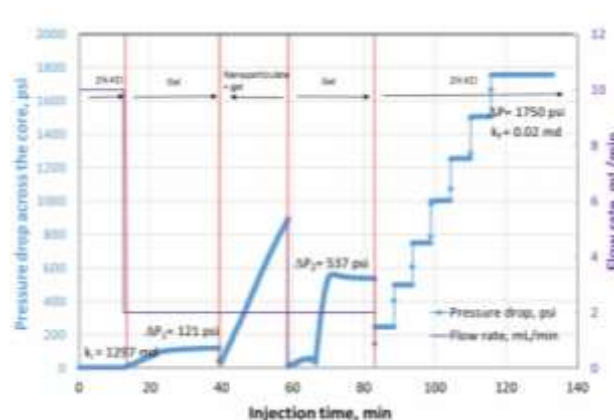
پایداری در تصفیه آب خاموش سرانجام، برای اطمینان از موفقیت در یک درمان قطع آب، بسیار مهم است که درمان تزریق شده به طور دائمی در شکل‌گیری باقی بماند. اگر این امر به نتیجه نرسد، تولید آب می‌تواند پس از دفع مواد شیمیایی خاموش از سازند آغاز شود. بنابراین، طول عمر درمان به توانایی ماده شیمیایی برای ماندن در ترکیب برای مدت زمان طولانی بستگی دارد. این آزمایش با انجام آزمایش جریان هسته در دمای ۷۷ درجه سانتی‌گراد بر روی هسته 12×1 اینچ انجام شد. هسته Idaho(10) نفوذپذیری هسته اولیه با ۲ درصد وزنی KCl-3 دارسی اندازه‌گیری شد.

هسته با تزریق ۶ PV از ژل ذره‌ای ۳ درصد وزنی در ۲ میلی‌لیتر در دقیقه آسیب دید. پس از تزریق، برگشت جریان با ۲ درصد وزنی KCl ابتدا با سرعت جریان ثابت ۵ میلی‌لیتر در دقیقه انجام شد. پس از جریان ۵۰ PV آب نمک با ۵ میلی‌لیتر در دقیقه، نفوذپذیری مجدد هسته تنها ۳٪ بود. جریان برگشتی ادامه داشت، این بار تحت فشار مداوم. فشارهای مختلفی که برگشت جریان در آنها انجام می‌شود و پس از برگشتن در هر فشار، نفوذپذیری‌های مربوطه را به طور خلاصه بازبازی می‌کند.

جدول ۲- فشارهایی که در آن جریان برگشتی رخ داده و تراوایی بازبازی شده متناظر پس از برگشت جریان [۵].

Flowback Pressure (psi)	Volume of 2 wt. % Brine Flown (PV)	Flowback Time (min)	Regained Permeability (%)
100	1.3	5	3.43
500	6.5	5	4.53
1000	16.1	4	8.49

حتی پس از برگشت در چندین فشار افزایشی، پاکسازی فقط ۸٪ بود (آسیب مربوطه ۹۲٪). در مجموع ۷۰ PV از آب نمک از طریق هسته به عقب منتقل شد و هنوز هم درمان قادر به نگهداری و شکل‌گیری بود. این قدرت درمان و توانایی آن در اتصال و ماندن در ترکیب را نشان می‌دهد (شکل ۱۰).



شکل ۱۰ - تست جریان هسته روی هسته Idaho [۵].

۳. نتیجه گیری

بر اساس مشاهدات صورت گرفته و به استناد [۶] یک سیستم مایع منحصر به فرد برای عملیات قطع آب ارائه شده است که مزایای قابل توجهی نسبت به تصفیه آب پلیمری سنتی دارد:

- ۱) سیستم کم خطر است. این به پیوند عرضی پلیمر متکی نیست. بنابراین نیازی به درمان نیست.
- ۲) سیستم ساده است، فقط شامل آب و یک ماده افزودنی نانو است.
- ۳) سیال ویسکوزیته کمی دارد و پمپاژ آن آسان است.
- ۴) اتصال از طریق اتصال فیزیکی یک ماده افزودنی نانو رخ می دهد.
- ۵) آزمایش تجربی نشان داد که شاخه با گذشت زمان پایدار است.
- ۶) درمان به چند اینچ درون هسته نفوذ می کند که برای اتصال قوی در نزدیکی مناسب است.
- ۷) فرآیند انتخاب شده همواره به ویژگی های مخزن، مایعات مخزن، منطقه و تجربه حاصل از مخازن مشابه بستگی دارد. نیاز است تا مشخص شود کدام فرآیند در به حداقل رساندن مقدار مایع تزریق شده کارآمدتر است.

۴. قدردانی

از دبیرخانه و کمیته علمی و اجرایی دومین کنفرانس بین المللی تکنولوژی های جدید در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی به منظور فراهم شدن این فرصت مناسب پژوهشی قدردانی می شود.

مراجع

- [1]. Curtice. R. J., Dalrymple, R. D. (2004), "Just the Cost of Doing Business? World Oil, 225(10).
- [2]. Almohsin, A., Huang, J., Karadkar, P. (2017), "Nanosilica Based Fluid System for Water Shutt Off", Presented at the 22nd World Petroleum Congress, Istanbul, Turkey, 9-13 July. Paper WPC-22-0468.

-
- [3]. Huang, J., Al-Mohsin, A., Batawell, M. (2017), "Systematic Approach to Develop a Colloidal Silica Based Gel System for Water Shut-off", SPE-183942-MS.
- [4]. Lei, G., Li, L., Nasr-El-Din, H. (2010), "New Gel Aggregates for Water Shut-Off Treatments", Presented at the SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, 24-48 April, SPE-129960-MS.
- [5]. Lafitte, V., Panga, M. K., Vaidya, N., Nikolaev, M., Enkababian, P., Teng, L. K., Zhao, H. (2018), "A Particulate Gel Based System for Water Shut-Off Applications", SPE-191982-MS.
- [6]. Al-Ebrahim, A., Al-Houti, N., Al-Othman, M. (2019), "A New Cost Effective and Reliable Water Shutoff System: Case Study in Kuwait", Presented at the Dhahi International Petroleum Exhibition & Conference, Abu Dhabi, UAE, 13-16 November. SPE-188293-MS.

ارزیابی جامع سیستم‌های حفاری فروتعدالی (UBD) در بهبود شاخص بهره‌وری مخازن هیدروکربوری

عباس هاشمی زاده^{۱*}، یاسین خلیلی^۱، امیرکاظم زاده^۱

۱. دانشکده مهندسی نفت و پتروشیمی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: a.hashemizadeh@hsu.ac.ir

چکیده:

امروزه با توجه به تجدید ناپذیر بودن ذخایر هیدروکربنی، لزوم بکارگیری روش‌های نوین در حفاری، امری ضروری به نظر می‌رسد. بدون شک افت فشار ناشی از برداشت زیاد از این مخازن موجب می‌شود تا روش‌های حفاری متداول به تدریج کارایی خود را از دست بدهند زیرا استفاده از حفاری فراتعدالی باعث بروز ضایعات جبران ناپذیری به سنگ مخزن می‌شود. یک روش مناسب در حفاری چاهها، بدون صدمه زدن به سازند، حفاری فروتعدالی می‌باشد که در آن فشار هیدرواستاتیک ته چاه پایین تر از فشار سازند نگه داشته می‌شود. البته هنگام استفاده از این روش ممکن است پدیده‌ی تخریب و ریزش دیواره‌ی چاه به علت نفوذ سیال مخزن به داخل چاه و غلبه بر ستون هیدرواستاتیک گل حفاری، رخ دهد. لذا تحلیل و پیش بینی پایداری چاه از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این مقاله ابتدا انواع روش‌های حفاری، مزایا و معایب آنها مورد بررسی قرار گرفته است و سپس یک دید جامع از حفاری فروتعدالی ارائه گردیده است.

کلمات کلیدی: ذخایر هیدروکربنی، حفاری، فراتعدالی، فشار هیدرواستاتیک، فروتعدالی

Comprehensive Evaluation of Unbalanced Drilling Systems (UBD) in Improving the Productivity Index of Hydrocarbon Reservoirs

Abbas hashemizadeh^{1*}, Yasin khalili¹, Amir kazemzadeh¹

1. Petroleum and Petrochemical Engineering School, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran.

Corresponding author Email address: a.hashemizadeh@hsu.ac.ir

ABSTRACT:

Today, due to the non-renewable nature of hydrocarbon reserves, the need to use new methods in drilling, it seems necessary. Undoubtedly, the pressure drop due to excessive extraction from these reservoirs will cause conventional drilling methods to gradually lose their efficiency because the use of ultra-equilibrium drilling causes irreparable damage to the reservoir rock. A suitable method in drilling wells without damaging the formation is underbalanced drilling in which the hydrostatic pressure at the bottom of the well is kept below the formation pressure. However, when using this method, the phenomenon of destruction and collapse of the good wall may occur due to the infiltration of reservoir fluid into the well and overcoming the hydrostatic column of the drilling mud. Therefore, analysis and forecasting of good stability are of special importance. In this paper, first, the types of drilling methods, their advantages and disadvantages are examined, and then a comprehensive view of sub-equilibrium drilling is presented.

Keywords: *Hydrocarbon reserves, drilling, overbalanced, hydrostatic pressure, underbalanced.*

۱- مقدمه:

حفاری زیر تعادلی یک فناوری پیشرفته است که امکان تولید و پمپاژ سیال حفاری دوفازی (مایع و گاز) را جهت ایجاد فشار هیدرواستاتیکی کمتر از فشار منفذی سازند فراهم می کند. حفاری زیر تعادلی به روشی از حفاری گفته می شود که در آن فشار گردش سیال حفاری درون فضای حلقوی از فشار سازند کمتر باشد. فشار گردش سیال حفاری درون فضای حلقوی برابر است با مجموع فشار هیدرواستاتیک ناشی از ستون سیال، فشار پمپاژ سیال حفاری در سطح و افت فشار ناشی از اصطکاک به عبارتی دیگر طبق رابطه ۱ [1]:

$$P_{res} > P_{hyd} + P_{pump} + P_{fric} \quad (1)$$

هد هیدرواستاتیکی در این روش ممکن است به دو روش طبیعی یا انگیزشی از فشار سازند کمتر باشد. در روش طبیعی، گل استفاده شده با وزن طبیعی خود این شرایط را ایجاد می کند اما در روش انگیزشی، با تزریق نیترژن، گاز طبیعی یا هوا به سیال حفاری این عمل صورت می گیرد. در حفاری زیر تعادلی، فشار ته چاهی باید در بین دو حد بالا و پایین قرار گیرد که حد بالا، فشار سازند می باشد و حد پایین، حداقل فشاری است که تامین کننده ی پایداری دیواره چاه است. یکی از راه های اصلی برای به دست آوردن بازدهی بالا در حفاری چاه ها و نیز تکمیل و تعمیر چاه های جدید و قدیم بدون صدمه زدن به سازند، حفاری زیر تعادلی می باشد. پیشرفت ادوات و فناوری در سال های اخیر، این عمل را اقتصادی کرده و مشکلات زیادی از حفاری را حل نموده است [2]. کاستن از ضایعات حفاری و متعاقب آن جلوگیری از صدمه دیدن سازند، افزایش تولید نفت و گاز و در نهایت بهینه نمودن تولید از امتیازات حفاری زیر تعادلی است. اگرچه بعضی از اشکال عملیات حفاری زیر تعادلی نظیر حفاری با هوا، حفاری با گل هوازده و... بیش از نیم قرن است که مورد استفاده قرار می گیرند، ولی روش حفاری زیر تعادلی در مخزن به شکل مدرن آن از سال ۱۹۹۷ میلادی در دریای شمال آغاز گردید. مزیت های بسیار زیاد این روش حفاری در مخازن نظیر افزایش سرعت حفاری، پایین آوردن مخارج، عدم استفاده از گل های سنگین، جلوگیری از صدمه دیدن سازند و... باعث شده است که سالانه ۱۸ درصد به چاه هایی که با این روش حفاری می شوند افزوده گردد. در سال ۱۳۷۵ حدود ۳۰۰۰ حلقه چاه در دنیا به صورت زیر تعادلی حفاری شد و این تعداد در سال ۲۰۰۵ میلادی به ۱۲ هزار حلقه افزایش یافت. مطالعات در خصوص به کارگیری روش حفاری زیر تعادلی مخزن برای میادین نفتی ایران از سال ۱۳۷۷ آغاز شد. در سال ۲۰۰۲ میلادی این مطالعات به صورت ویژه و کاربردی با هماهنگی مدیریت امور مهندسی شرکت ملی حفاری ایران و اساتید محترم دانشکده فنی دانشگاه تهران ادامه یافت که در نتیجه در دی ماه سال ۱۳۸۳ برای این بار در کشور، تکنولوژی حفاری فروتعادلی مخزن در چاه شماره ۳۳۳ میدان گچساران بدست متخصصان داخلی و پرسنل شرکت ملی حفاری ایران با موفقیت کامل بکار گرفته شد [3].

۲- انواع روش های حفاری در صنعت نفت:

در این بخش حالت های مختلف حفاری از نظر مقایسه فشار سیال حفاری با فشار سیال مخزن را مورد بررسی قرار می دهیم [4].

۱-۲- حفاری فراتعادلی:

در این نوع حفاری، فشار ایستایی اعمال شده توسط ستون عمودی سیال حفاری در بالای سازند مورد نظر از فشار سازند بیشتر است. این عمل سبب می شود که چاه کنترل شده و موجب عدم بازگشت سیال سازند به سطح و عدم اعمال فشار بازگشتی به سطح توسط سازند شود. هم اکنون این روش به صورت معمول برای حفاری اغلب چاه ها در سراسر دنیا استفاده می شود [4].

۲-۲- حفاری کم فشار:

در این نوع حفاری، تلاش بر این است تا جایی که به میزان کم یا به طور متوسط فشار به صورت فراتعادلی باشد. به منظور حفظ کنترل چاه، جریان یا فشار نباید به سمت سطح وجود داشته باشد، همچنین باید از مقدار فشار فراتعادلی که بر سازند اعمال می‌شود، کاسته شود. اما این روش غالباً در سازندهای تخلیه شده و کم فشار مورد استفاده قرار می‌گیرد. عملیات حفاری کم فشار در برخی موارد با استفاده از سیستم‌های پایه آبی کم چگال بدون مواد جامد، سیستم‌های پایه روغنی سبک یا نسبتاً سنگین یا سیستم‌های پایه آبی یا آب‌گازدار انجام می‌شود که در این حالات چگالی به اندازه کافی برای حفظ فشار فراتعادلی مورد نظر بالا بوده ولی در عین حال فشار فراتعادلی کل نیز کاهش یافته است [4].

۲-۳- حفاری متوازن:

در این نوع حفاری متصدی عملیات تمام تلاش خود را برای حفظ توازن دقیق بین فشار سازند و مجموع فشار ایستایی و فشار اصطکاکی که سیال حفاری اعمال می‌کند، به کار می‌بندد. به طور ایده آل، هیچ جریانی نباید به سمت سطح وجود داشته باشد. با این حال حفظ و کنترل چنین فشار ظریفی، به خصوص در عملیات‌های پیچیده و طولانی، مانند چاه‌های حفاری افقی غیر ممکن بوده و در نتیجه در برخی از قسمت‌های چاه عملیات تا حدی، هم فراتعادلی و هم فروتعادلی خواهد شد [5].

۲-۴- حفاری با جریان سیال:

حفاری با جریان سیال به نوعی حفاری گفته می‌شود که در آن، سازند فشار کافی برای ایجاد شرایط فروتعادلی در تمام یا بخشی از چاه با استفاده از سیال حفاری پایه آبی یا پایه روغنی معمولی دارد. این شرایط در برخی سازندهای دارای فشار بالا با استفاده از گل پایه آبی و در برخی از سازندهای کم فشار با استفاده از گل کم چگال تر پایه روغنی می‌تواند ایجاد شود. حفاری با جریان سیال گاهی حفاری بدون کنترل نامیده می‌شود، زیرا متصدی عملیات کنترل مستقیمی بر چگالی سیال، جز هنگام استفاده از دانه‌های پر چگال برای کنترل فشار ندارد [5].

۲-۵- حفاری فروتعادلی:

در این نوع حفاری فشار سیال حفاری بکارگرفته شده در محل تماس با سازند کمتر از فشار موثر سیال سازند می‌باشد. در این روش اجازه داده می‌شود در قسمت‌هایی که به عنوان نواحی تولیدی مخزن شناخته می‌شوند، جریان نفت، آب یا گاز که ممکن است در توده سنگ باهم ترکیب شده باشند به درون چاه راه یابند. این سیالات به همراه گردش سیال حفاری به سطح منتقل می‌شوند [6].

۳- اهمیت و نقش حفاری فروتعادلی:

حفاری فروتعادلی به دلیل مزایای فراوان به طور مداوم در صنعت نفت و گاز مورد استفاده قرار می‌گیرد. بزرگترین مزیت شناخته شده حفاری فروتعادلی کاهش آسیب پورته به سازند حین عملیات حفاری است. در کنار آن مزایای فراوان دیگری همچون کاهش هرزروی گل، افزایش نرخ نفوذ مته، افزایش عمر مته، کاهش احتمال گیر اختلاف فشاری، کاهش نیاز به عملیات

تحریک چاه و بهبود کیفیت ارزیابی سازند نیز وجود دارند. اگرچه حفاری فروتعدالی دارای این مزایاست اما این مساله که کدامیک از این مزایا قابل دستیابی است به مخزن مورد نظر و چاه حفاری شده بستگی دارد. از سال ۱۳۷۸ خورشیدی که اولین چاه نفت ایران در مسجد سلیمان حفاری شد، تاکنون کلیه روشهای بکارگرفته شده برای انجام عملیات حفاری و تکمیل چاهها به صورت حفاری فراتعدالی بوده است. در این روش به دلیل بیشتر بودن فشار ته چاهی سیال حفاری از فشار سازند، همیشه هجوم سیال حفاری به درون سازند وجود دارد. ضایعات حاصل از این هجوم در سازندهایی که بالای پوش سنگ قرار دارند، در فرآیند تولید هیدروکربن تاثیر بسزایی ندارند، ولی باعث افزایش بیش از حد هزینه های حفاری می گردند. اما این ضایعات در سازندهای زیر پوش سنگ که حاوی هیدروکربن هستند، به شدت باعث آسیب دیدگی غیرقابل جبران سنگ مخزن و در نهایت کاهش شاخص بهره دهی چاه می شوند. برای جلوگیری از این آسیب دیدگی ها می بایستی از هجوم سیال حفاری به درون سازند، یعنی هرزروی آن جلوگیری نمود. برای این کار باید فشار ته چاه، کمتر از فشار سازند نگه داشته شود. این روش، حفاری فروتعدالی نامیده می شود. میادین نفتی ایران در اثر سالها تولید متوالی از مخزن، دچار افت فشار متوسط مخزن گردیده اند که نامزد خوبی برای حفاری فروتعدالی به شمار می آیند. از جمله می توان به میادین گچساران، بی بی حکیمه، کرنج، پارسی، لب سفید، دهلران، دانان، سرکان و مالکوه اشاره نمود. مخازن نفتی این میادین اکثرا دارای شکافهای طبیعی هستند و میزان تراوایی و تخلخل سنگ مخزن در دامنه نسبتا خوبی قرار دارند، ولی فشار آنها در اثر تولید به حدی کاهش یافته که هنگام حفاری به روش معمولی تمام سیال حفاری به درون مخزن هجوم می برد و علاوه بر ایجاد آسیب های بسیار زیاد به مخزن، امکان ادامه عملیات حفاری را از بین می برد. هم اکنون امکان انجام عملیات حفاری در میادین کرنج و پارسی به روش معمول فراتعدالی کاملا از بین رفته است و با این که میزان شاخص بهره دهی در این میادین بسیار زیاد می باشد و پتانسیل خوبی برای تولید نفت دارند، امکان دسترسی به لایه های تولیدی وجود ندارد و نیاز به حفاری فروتعدالی کاملا محسوس می باشد. در میادین گچساران و بی بی حکیمه نیز که مخازن نفتی آنها جز مخازن شکافدار طبیعی هستند، امکان انجام عملیات حفاری تا انتهای چاه وجود ندارد. عملیات حفاری در فواصل انتهایی چاه معمولا بدون برگشت سیال حفاری صورت می گیرد که در بعضی حالات رشته حفاری درون چاه گیر می کند و آزاد نمی شود و منجر به بریدن و عملیات مانده یابی و صرف هزینه های گزاف می شود. مزایای بسیار زیاد حفاری به روش فروتعدالی در مخازن، مانند سرعت زیاد حفاری، کاهش هرزروی گل، طولانی شدن عمر مته های حفاری، عدم استفاده از گل های سنگین و جلوگیری از صدمه دیدن، باعث شده است که سالانه ۱۸ درصد به چاههایی که با این روش حفاری می شوند، افزوده شود [7].

۴- تعریف حفاری فروتعدالی (UBD):

هنگامی که فشار موثر گردش سیال حفاری یعنی فشار ایستایی ستون سیال + فشار پمپ + فشار اصطکاکی ترجیحا کمتر از فشار موثر سیال درون سازند در نزدیکی چاه باشد، سیال سازند به درون مخزن نفوذ کرده و در سطح تولید می شود، که به این فناوری، حفاری فروتعدالی گفته می شود. به طور معمول، چاه های نفت و گاز با فشاری بیش از فشار سازند حفاری می شوند که این حالت باعث ایجاد امکان کنترل چاه می شود. فشار وارد بر چاه از سه مکانیزم مختلف ایجاد می شود [8]:

(۱) فشار ایستایی مواد درون چاه که ناشی از چگالی سیال مورد استفاده (گل حفاری) و چگالی حاصل از کنده های حفاری است.

۲) فشار جنبشی حرکت سیال ناشی از سیستم گردش سیال مورد استفاده و حرکت نسبی که ناشی از پیچش و تلاطم لوله‌های حفاری است.

۳) فشار تحمیلی که به دلیل پوشانده شدن سطح لوله حفاری با گل و در نتیجه ایجاد یک ناحیه با اختلاف فشار می‌شود.

حفاری فروتعدالی اینگونه تعریف می‌شود که فشار ایستایی سیال ترجیحا به گونه‌ای طراحی شود که کمتر از فشار سازند در حال حفاری باشد. فشار سیال مورد استفاده ممکن است به طور طبیعی کمتر از فشار سیال سازند باشد یا به صورت مصنوعی به این حالت درآید. حالت مصنوعی ممکن است با اضافه نمودن گاز طبیعی، نیتروژن یا هوا به فاز مایع سیال حفاری ایجاد شود. به هر حال، حالت فروتعدالی چه طبیعی و چه مصنوعی باشد، نتیجه نفوذ سیال موجود در سازند به درون چاه است که باید به وسیله گردش گل، از درون چاه خارج و در سطح زمین کنترل شود. حفاری فروتعدالی در شرایط عملی منجر به جریان سیال از یک یا چند بخش سازند به درون چاه می‌شود، که بیشتر شبیه جریان متقاطع از یک بخش از سازند است. اما پتانسیل این چنین جریانی از آنجاست که کمتر بودن فشار ایستایی مانع از تشکیل کیک گل بروی سازند و نفوذ گل و خرده‌های حفاری به درون سازند می‌شود. این مساله باعث بهبود بهره‌دهی و کاهش مشکلات مرتبط با حفاری می‌شود. هنگامی که حفاری فروتعدالی با حفاری فراتعدالی مقایسه می‌شود، روشن است که نفوذ سیال سازند باید کنترل گردد تا از ایجاد مشکلات کنترل چاه پیشگیری شود. در حفاری فروتعدالی برای کنترل چاه، سیال بازگشتی از چاه به یک سیستم بسته در سطح هدایت می‌شود. بر این اساس سیستم فوران گیر در هنگام حفاری بسته نگاه داشته می‌شود. در حالی در مقایسه با سیستم معمول حفاری، سیالات حفاری وارد یک سیستم بسته می‌شوند و چاه در معرض فشار جو قرار دارد [9].

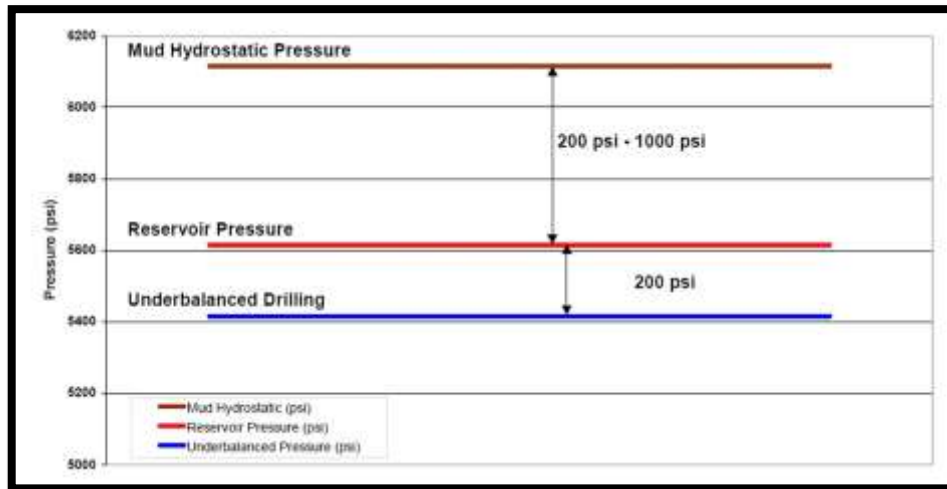
۵- انتخاب سیستم حفاری فروتعدالی:

برای انتخاب روش فروتعدالی، چهار مرحله اصلی می‌توانند به منظور تعیین گزینه‌ها و تجهیزات مورد نیاز برای یک چاه فروتعدالی به کار روند:

- ۱) تعیین فشار ته چاهی مورد نیاز
- ۲) تعیین گزینه‌های گل حفاری
- ۳) طراحی چاه و مدلسازی جریان
- ۴) انتخاب تجهیزات سطحی [5].

۵-۱- فشار ته چاهی مورد نیاز:

در حفاری فراتعدالی وزن گل باید به گونه‌ای انتخاب شود که فشار ایستایی ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ psi بیشتر از فشار مخزن را فراهم نماید. در حفاری فروتعدالی سیالی انتخاب می‌شود که فشار ایستایی ۱۰۰ تا ۲۰۰ psi کمتر از فشار اولیه مخزن را ایجاد کند. این محدوده اولین مرحله از روند انتخاب سیستم حفاری است [4]. در شکل ۱ مقایسه ی حفاری فروتعدالی و فراتعدالی از نظر فشار سیال حفاری ارائه گردیده است.



شکل ۱) مقایسه‌ی حفاری فروتعدالی و فراتعدالی از نظر فشار سیال حفاری [5].

۵-۲- سیستم‌های سیال حفاری مورد استفاده در حفاری فروتعدالی:

انتخاب صحیح سیستم سیال مورد استفاده در حفاری فروتعدالی کلید اصلی اجرای موفقیت آمیز حفاری فروتعدالی است. سیستم‌های سیالات مورد استفاده در حفاری فروتعدالی عبارتند از [7]:

۱- سیالات گازدار و تراکم پذیر (دوفازی):

حفاری با سیالات تراکم پذیر، در اصل تکنیکی از حفاری است که در آن سیالات معمول حفاری یعنی آب یا گل به وسیله گازهای تراکم پذیر جابه جا می‌شوند، یا گاز در آنها تزریق می‌شود. این گازها از عهده بیشتر وظایف سیال حفاری بر می‌آیند. قابلیت استفاده از سیالات تراکم پذیر تنها به مجموعه‌ای خاص از شرایط سنگ شناسی و فشار سازند محدود می‌شود. همچنین موجب صرفه جویی فراوانی در زمان دکل و هزینه انجام می‌شود بدون اینکه نیازی به تجهیزات اضافی باشد. سیالاتی که در این نوع حفاری مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از: هوا، مه و کف. در حفاری فراتعدالی رایج، سیال حفاری چند وظیفه اصلی را برعهده دارد، به عنوان مثال: روغنکاری، خنک کردن، انتقال کنده‌های حفاری شده، کنترل فشار ته چاهی و ایجاد اندود گلی برای کنترل نفوذ سیال و جامدات به درون سازند. برای انجام کارهای فوق چندین ماده شیمیایی باید به سیال پایه اضافه شود مانند [9]:

۱) مواد سنگین برای اطمینان از کنترل چاه

۲) مواد ایجاد کننده اندودگلی برای به حداقل رساندن هرزروی سیال

۳) مواد شیمیایی و گرانبه‌ها برای اطمینان از خوب تمیزشدن چاه.

طراحی سیال حفاری برای انجام عملیات فروتعدالی با طراحی سیال حفاری رایج که وظایف متفاوتی دارد، کاملاً فرق می‌کند. چون در حفاری فروتعدالی هرزروی سیال نداریم، نیازی به اضافه کردن مواد ایجادکننده اندود گلی نیست. ترکیب هیدروکربن تولیدی از مخزن با سیال حفاری عموماً باعث افزایش سرعت‌های دالیزی می‌شود. پیامد افزایش سرعت‌های دالیزی، بهبودی تمیزی چاه است و در نتیجه به افزودن گرانبه‌ها نیاز کمتری می‌باشد. ممکن است بستگی به فشار مخزن و میزان افت فشار مورد نیاز، به اضافه کردن مواد سنگین احتیاج باشد. حفاری با سیال گازدار جدیدترین فناوری است که در آن سیال پایه آبی یا

روغنی با یک گاز همچون هوا، گاز طبیعی و در اغلب موارد نیتروژن مخلوط شده تا چگالی موثر کل سیستم را کاهش دهد و شرایط ته چاهی را به صورت فروتعدالی درآورد. این نحوه حفاری فروتعدالی تا حدی به متصدی امکان کنترل فشار ته چاهی را با تغییر مقدار گاز تزریقی و در نهایت تغییر چگالی ستون سیال حفاری هنگام مواجه با شرایط فشاری مختلف سازندها که اغلب در چاه های طویل افقی مشاهده می شود، می دهد. وقتی درون ریزی آب به اندازه ای زیاد باشد که باروش های حفاری با مه یا کف قابل خارج کردن نیست یا وقتی فشار ایستایی بالاتری برای حفظ پایداری چاه مورد نیاز است، می توان از سیال گازدار استفاده کرد تا شرایط فروتعدالی حاصل شود. حمل کننده های حفاری شده توسط خواص فاز مایع کنترل می شوند. نرخ بهینه مایع و گاز توسط پارامترهای درون چاهی مانند شکل چاه، خواص گل، بازدهی پمپ، دما، نرخ هرزروی و سطح آب در چاه کنترل می شود. دامنه نرخ های سیال حفاری در حال چرخش از ۰/۳ الی ۰/۸ متر مکعب بر دقیقه برای سیالات پایه و ۳۰ تا ۶۰ متر مکعب بر دقیقه برای گاز تغییر می کنند. سیالات مورد استفاده در سیستم های مایع گازدار باید طوری انتخاب شوند که در صورت نفوذ سیال به مخزن، آسیب دیدگی سازند به حداقل برسد. هنگام استفاده از سیالات گازدار، احتمال خوردگی بسیار زیاد است و باید استفاده از خاصیت اسیدی بالا و بازدارنده های خوردگی مد نظر قرار داد. چگالی های مایعات گازدار معمولاً بسته به نرخ مایع و گاز از ۳/۲۵ تا ۷ پوند بر گالن تغییر می کند. استفاده از سیال گازدار در حفاری سنگ های آهنکی و دولومیتی حفره دار می تواند مناسب باشد [1].

۲- سیالات گازی:

این سیالات در واقع سیستم های گازی هستند. در حفاری های فروتعدالی اولیه از هوا برای حفاری استفاده می شد. امروزه حفاری با هوا هنوز در حفاری سنگ های سخت یا حفاری چاه های آب استفاده می شود. استفاده از هوا در سازندهای حاوی هیدروکربور به دلیل ترکیب اکسیژن و گاز طبیعی و امکان ایجاد ترکیبات قابل انفجار توصیه نمی شود. گزارش های زیادی از مواردی که انفجار درون چاه باعث ویرانی رشته حفاری گردیده وجود دارد. همچنین در صورت رسیدن این ترکیب به سطح، پتانسیل آتش گرفتن دکل نیز وجود دارد. لذا به منظور اجتناب از خطر احتمالی، به ناچار گاز مورد استفاده تغییر کرد و از نیتروژن استفاده شد. تجربه نیتروژن در عملیات مختلف مهندسی نفت، باعث شد تا به عنوان اولین انتخاب برای عملیات فروتعدالی مطرح گردد. اما استفاده از نیتروژن برودتی یا تانکر نیتروژن مایع در عملیات فروتعدالی به دلیل مسایل حمل و نقل و همچنین مقادیر بسیار فراوان نیتروژن مورد نیاز برای عملیات حفاری فروتعدالی دچار محدودیت است. گزینه دیگری که وجود دارد، استفاده از گاز طبیعی است که در صورت در دسترس بودن، ارزش خود را در عملیات های متناوب به اثبات رسانیده است. در صورتی که یک مخزن گازی به صورت فروتعدالی حفاری شود، یک چاه تولیدی یا خطوط لوله انتقال می تواند گاز طبیعی را در فشار مورد نیاز، برای حفاری تامین نماید. این روش از در معرض قرار گرفتن اکسیژن چاه جلوگیری می کند. در صورت در دسترس بودن می تواند یک سیستم حفاری ارزان را ایجاد کند. گاز های که در عملیات حفاری فروتعدالی استفاده می شود به شرح زیر است [2].

(۱) هوا

(۲) نیتروژن برودتی

(۳) نیتروژن تولید شده از غشای اسمزی

(۴) گاز طبیعی.

۳- حفاری با هوا:

دسترسی ارزان و آسان باعث شده که برای سال‌های زیادی در عملیات حفاری از هوا به طور مداوم استفاده شود. با این حال، در اغلب عملیات‌های فروتعدالی هوا به دلیل محدودیت‌های زیر، یک انتخاب مناسب نیست؛

الف) احتمال بالقوه آتش سوزی و انفجار درون چاهی و سطحی به دلیل احتراق خودبخودی بین اکسیژن و گازهای قابل اشتعال تولید شده از سازند.

ب) مخلوط‌های آب، هوا، آب نمک به خصوص اگر همانطور که در اغلب آب‌های تولیدی سازند رایج است مقدار کلرید بالا باشد و حتی مقادیر کم دی‌اکسید کربن یا سولفید هیدروژن می‌تواند باعث خوردگی شدید بین سیالات حفاری در حال چرخش و رشته حفاری، موتورها، رشته‌های جداری بالای چاه و تجهیزات سطحی شود.

ج) هوا می‌تواند با هیدروکربن‌های مایع همچون نفت‌ها و میعانات گازی که از چاه تولید می‌شوند، واکنش دهد. نتیجه این واکنش اکسایش و اتصال عرضی است که باعث رسوب آسفالتین در سیستم جداساز حلقوی یا سطحی در حال چرخش می‌شود. کنده‌های حفاری شده به واسطه انتقال توسط گاز پرسرعت در حدود ۳۰۰۰ فوت بر دقیقه فرسوده شده و توسط رشته حفاری خرد می‌شود تا اینکه به صورت غبار در سطح مشاهده می‌شود. حفاری با گاز خشک سریع‌ترین نرخ نفوذ را ایجاد می‌کند. مهم‌ترین دلیل استفاده از هوا به عنوان سیال حفاری به شرح زیر است [10]:

(۱) حذف یا کاهش آسیب دیدگی سازند

(۲) کاهش مشکلات حفاری مانند گیر اختلاف فشاری و هرزروی گل حفاری

(۳) افزایش قابل توجه نرخ نفوذ تا ۱۰ برابر یا بیشتر و افزایش عمر مته حفاری.

هنگام حفاری سازندهای خشک یا وقتی که درون ریزی آب به اندازه‌ای کم باشد که توسط جریان هوا قابل جذب باشد، از این روش استفاده می‌شود. هنگام مواجهه با درون ریزی قابل توجه آب، سازندهای پرفشار و پرتراوایی که برای کنترل فوران از گل سنگین باید استفاده شود. در سازندهای غیر یکپارچه که مشکل پوسته‌ای شدن در آنها وجود دارد و سازندهایی که به واسطه سرعت بالای گاز، چاه، به طور ناخواسته با فرسایش روبرو شده است، استفاده از روش حفاری با گاز خشک پیشنهاد نمی‌شود. این روش حفاری مشکلات و محدودیت‌هایی را نیز با خود به همراه دارد:

(۱) نمونه‌گیری از کنده‌های حفاری پودر شده باعث ارزیابی ضعیف زمین‌شناسی و کنترل چاه‌ها می‌شود.

(۲) مسایل مربوط به کنترل چاه در نواحی پر فشار

(۳) افزایش خطرات آتش سوزی و انفجارهای درون چاهی

(۴) به دلیل تمیز نبودن چاه جریان آب می‌تواند باعث گیرکردن لوله شود. در موارد بدتر، کنده‌های حفاری شده ریزتر وقتی با آب مخلوط شوند، نوعی سیمان تشکیل می‌دهند که به درون رشته‌های جداری می‌چسبند. این موقعیت می‌تواند منجر به عملیات طولانی و مشقت بار دیوار تراشی و در برخی موارد تخریب دیواره چاه شوند.

(۵) تشکیل لعاب و صیقلی شدن نزدیک چاه به دلیل ضعف در تمیزی چاه و دمای بسیار بالای سنگ و مته می‌باشد [10].

۳-۱- خصوصیات حفاری با هوا:

- (۱) نرخ بالای نفوذ مته
- (۲) عمر بیشتر مته
- (۳) سیمانکاری مناسب پس از عملیات
- (۴) تولید بهتر
- (۵) نیازمند حداقل نفوذ آب
- (۶) اتکا به سرعت دالیز برای جابجایی کنده‌های حفاری [10].

۴- نیتروژن مایع:

نیتروژن مایع رایج‌ترین سیال مورد استفاده در عملیات فروتعدالی تا به امروز است. فرآیند سرمایی از هوای خیلی سرد برای تولید نیتروژن مایع استفاده می‌کند. مقادیر زیادی از نیتروژن مایع در دمای پایین و به صورت مایع قابل انتقال به محل است. این ماده به مجموعه به تبخیرکننده گرمایی فرستاده می‌شود که در آنجا نیتروژن مایع به گاز نیتروژن خالص تبدیل می‌شود در حالی که بالابردن فشار توسط جداساز تا هر مقدار موردنظر بستگی به شرایط کنترل شده و حجم مایع گرم شده، می‌تواند نیاز به متراکم کردن پر هزینه و به میزان زیاد گاز را برای تزریق به چاه حذف کند. نیتروژن مایع اساساً خالص است و مزایای زیادی دارد که آن را برای حفاری فروتعدالی به یک انتخاب مناسب تبدیل می‌کند. به عنوان مثال؛ غیر سمی و غیر قابل اشتعال است، خوردگی ندارد، حلالیت خیلی کمی در آب و سیالات پایه نفتی دارد و واکنش پذیری قابل توجهی با هیدروکربن‌های مایع ندارد. از معایب ابتدایی نیتروژن مایع برای استفاده در حفاری فروتعدالی به دلیل مقادیر زیادی که به ویژه برای استفاده در چاه‌های افقی دامنه وسیع مورد نیاز است، هزینه آن می‌باشد. نیتروژن مایع می‌تواند تا ۳۰ الی ۴۰ درصد کل هزینه چاه را بگیرد و ممکن است از نظر اقتصادی روی عملیات فروتعدالی تاثیر قابل توجهی بگذارد [3].

۵- گاز طبیعی:

در صورتی که گاز طبیعی به سهولت در دسترس باشد، یک سیال مفید از نظر هزینه می‌باشد و می‌تواند به عنوان فاز گاز برای ایجاد شرایط فشار فروتعدالی به کار رود. یکی از فواید آشکار گاز طبیعی هزینه آن است و در فشارهای بالای خط لوله، ممکن است نیاز به متراکم کردن گاز برای فرستادن آن به سمت چاه حذف شود. چون قیمت‌های گاز طبیعی بسته به موقعیت جهانی کاملاً نوسان دارد، اقتصاد استفاده از آن در مقایسه با گازهای دیگر بسته به شرایط و قیمت ناحیه‌ای می‌تواند تغییر کند. گاز طبیعی شیرین، غیر رسمی و غیر خورنده است و اگر اکسیژن برای ایجاد احتراق در سیستم نباشد، پتانسیل آتش سوزی انفجار درون چاهی حذف می‌شود [3].

۶- حفاری با جریان گازی مه آلود:

اگر سیستم‌های گازی برای اضافه کردن مقادیر کم مایع مناسب نباشد، سیستم مه آلود ایجاد می‌شود. سیالی که به محیط گازی اضافه می‌شود، به صورت قطرات بسیار ریز پراکنده می‌شود و یک سیستم مه آلود برای استفاده در حفاری ایجاد می‌کند.

در حالت کلی این روش در محیط‌هایی مورد استفاده قرار می‌گیرد که برخی سازندها با استفاده از هوا در حفاری، ناسازگاری نشان می‌دهند. در واقع این نوع حفاری نوعی از عملیات فروتعدالی برای ایجاد شرایطی است که در آن، وزن بسیار پایین گل برای ایجاد حداقل فشار فروتعدالی، همچون آنچه که برای سازندهای بسیار تخلیه شده مشاهده می‌شود، مورد نیاز است. یک سیال از پیش آماده شده مانند آب، همراه با یک ماده فعال سطحی با غلظت مناسب در سطح به گاز تزریق می‌شود. غلظت این سیال با روش آزمایش و خطا تعیین می‌شود. این باعث تولید نوعی مه می‌شود که در آن ماده فعال سطحی به درون چاه منتقل شده، با آب سازند مخلوط و آب سازند و کنده‌های حفاری شده را به صورت قطراتی در جریان گاز برگشتی پخش می‌کند. نرخ سیال پایه ۱۰ الی ۱۰۰ لیتر بر دقیقه، همراه با تزریق گاز برای تولید مه می‌باشد. مقدار کم سیال موجود در سیستم سبب کاهش دمای مته حفاری و نیز تمیزی مته حفاری می‌گردد، که از بروز انفجار در صورت عدم وجود مایع جلوگیری می‌کند. حجم هوای مورد استفاده در حفاری با مه در حدود ۳۰ الی ۴۰ درصد بیشتر از حفاری با هوای خشک می‌باشد و به طور کلی در مورد مه از فشارهای ۲۰۰ الی ۴۰۰ و در مورد هوا از فشارهای ۱۰۰ الی ۳۰۰ پوند بر اینچ مربع استفاده می‌شود. چگالی‌های مه نسبت به فشار و دما تا ۲ پوند بر گالن قابل تغییر است. از مزایای این روش، سازگاری خیلی بالای آن با درون ریزی‌های جزئی آب جلوگیری از تشکیل حلقه‌های گل می‌باشد. از محدودیت‌های این روش می‌توان به نیاز به حجم بالای گاز، خوردگی و اثر آن روی شیل‌ها اشاره کرد [6].

۶-۱- خصوصیات حفاری با جریان مه آلود:

- ۱) مشابه حفاری با هواست، با این تفاوت که مقداری مایع به سیستم اضافه می‌شود.
- ۲) برای جابجایی کنده‌های حفاری متکی به سرعت دالیز است.
- ۳) تشکیل حلقه‌های گل در اطراف رشته حفاری را کاهش می‌دهد.
- ۴) مقادیر حجمی بیشتری از سیال برای حفاری مورد نیاز است (۳۰ الی ۴۰ درصد بیشتر از حفاری با هوای خشک).
- ۵) در حالت کلی فشار بیشتر از حفاری با هوای خشک است.
- ۶) نسبت نامناسب هوا یا گاز با مایع منجر به جریان ضربه‌ای همراه با افزایش فشار وابسته به آن می‌شود [6].

۷- حفاری با کف:

اگر مقادیر بیشتری مایع به همراه یک ماده کف زا به سیال اضافه شوند، کف پایدار تشکیل می‌شود. کف پایداری که برای حفاری مورد استفاده قرار می‌گیرد، از نظر ساختاری شباهتی به کف اصلاح ندارد. این کف یک سیال حفاری بخصوص و مناسب با ظرفیت حمل بالا و چگالی پایین است. یکی از مشکلاتی که همواره دست به گریبان سیستم‌های معمول کف پایدار است، عملکرد این نوع کف در سطح و پس از بازگشت به سطح است. زیرا کف پایدار همانگونه عمل می‌کند که به نظر می‌رسد، یعنی حتی هنگامی که به سطح می‌آید پایدار باقی می‌ماند. در صورتی که کف به سرعت متلاشی نشود، می‌تواند روی دکل باعث ایجاد مشکلاتی گردد. در سیستم‌های قدیمی، مقدار کف زا باید به دقت آزمایش شده تا کف پیش از آن که در جداساز باقی بماند از بین برود. در سیستم‌های حفاری بسته، کف پایدار می‌تواند مشکلاتی را به وجود آورد که شرح داده خواهد شد. سیستم‌های کف پایدار اخیر، آسان تر شکسته می‌شوند و مایع به دست آمده نیز به راحتی به کف تبدیل می‌شود. بنابراین عامل کف زای کمتری

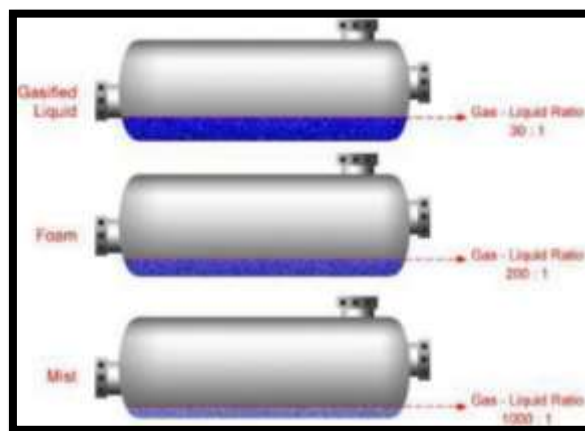
مورد نیاز بوده و سیستم حفاری بسته نیز قابل استفاده خواهد بود. اگرچه حفاری با مه، حفاری مستقیم با هوا را در بعضی موارد بهبود بخشیده است، با این حال هنوز هم درون ریزی آب سبب بروز مشکلات زیادی می‌شود، زیرا تبدیل شدن سیال حفاری از حالت آب در گاز به گاز در آب باعث کاهش توانایی سیال حاصله در حمل کنده‌های حفاری شده، خواهد شد. بنابراین در مواردی که حفاری حفاری گازی یا مه قابل استفاده نیست، اما فشار درون چاهی پایینی برای شرایط فروتعدالی مورد نیاز است، کف‌ها باید مورد استفاده قرار گیرند. کف‌های پایدار مخلوطی از آب تازه، مواد فعال سطحی، افزودنی‌های شیمیایی و گاز متراکم همچون هوا، نیتروژن، گاز طبیعی یا دی‌اکسید کربن می‌باشند که در آن حباب‌های گاز به طور یکنواخت در یک فاز مایع پیوسته پخش شده‌اند. مزیت اصلی حفاری با کف توانایی بالای حمل کنده‌های حفاری می‌باشد. کنده‌های حفاری شده بعد از توقف چرخش برای مدت زمان‌های طولانی می‌توانند معلق باشند. علاوه بر این، اگر فشار مخزن برای ایجاد حالت فروتعدالی با یک مایع گازدار، خیلی پایین باشد، می‌توان از کف پایدار تولید شده با هوا یا نیتروژن استفاده کرد. خوردگی تجهیزات سطحی و درون چاهی در آنها کمتر است، روغن کاری بهتری ایجاد می‌کنند، به انرژی کمتری برای پمپ کردن نیاز دارند و نسبت به گاز یا مه، بهتر می‌توانند آب تولید شده را خارج کنند. کف‌ها در صورت پایداری قادرند مشکل آتش سوزی در حفاری با هوا را با جدا کردن هر نوع هیدروکربن تولیدی از هوا و فراهم کردن آب برای خاموشی آتش، به حداقل برسانند. مشکل اصلی این سیستم، ناپایداری با افزودنی‌های شیمیایی سیال برگشتی از چاه می‌باشد. کف‌ها در تماس با نفت‌های خام تولیدی که به عنوان کف زدا عمل می‌کنند می‌توانند ناپایدار شوند. فرآیند ناپایداری گاهی اوقات مانع گردش سیال حفاری در سیستم بسته می‌شود و اگر در یک سیستم باز استفاده شود، می‌تواند پتانسیل آتش سوزی را فراهم کند. با این وجود، پیشرفت‌های اخیر در فناوری کف با استفاده از کنترل خاصیت اسیدی سیال پایه می‌تواند مشکلات گردش دوباره سیال حفاری را مرتفع کند. کف‌های خیلی خشک با استفاده از بنتونایت و پلیمرها تهیه می‌شوند و هدف آن بهبود پایداری چاه و توانایی حمل کنده‌های حفاری شده است. در صورتی که هدف کاهش آسیب دیدگی سازند باشد، استفاده از بنتونایت و پلیمرها پیشنهاد نمی‌شود، چون این مواد می‌توانند بسیار آسیب‌زا باشند. موادی با آسیب‌زایی کمتر مانند کربنات کلسیم قادرند، خاصیت پایداری موردنظر را فراهم کنند. چگالی کف معمولاً بسته به کیفیت کف که همان کسر حجمی گاز است، فشار و دما از ۲ الی ۳/۵ پوند در گالن تغییر می‌کند. معمولاً کیفیت ۰/۷۵ برای انتقال کنده‌های حفاری شده در چاه‌های عمودی، کافی است. اما در چاه‌های انحرافی یا چاه‌های افقی، کیفیت‌های بالاتر مورد نیاز است [8].

۷-۱- ویژگی‌های حفاری با کف:

- (۱) سیال اضافی موجود در سیستم باعث کاهش تشکیل آب می‌گردد.
- (۲) ظرفیت حمل بالا.
- (۳) کاهش دبی مورد نیاز پمپ به دلیل بهبود ظرفیت حمل کنده‌های حفاری.
- (۴) بهبود کنترل سطحی و محیط پایدارتر درون چاه [2]. در شکل ۲ به بررسی ویژگی‌های سیالات حفاری فروتعدالی و در شکل ۳ نسبت گاز به مایع در سیالات به کار رفته در حفاری فروتعدالی ارائه گردیده است.



شکل ۲) مقایسه‌ی میان ویژگی‌های مختلف سیالات بکار رفته در حفاری فروتعدالی [2].



شکل ۳) مقایسه‌ی میان نسبت گاز به مایع در سیالات مورد استفاده در حفاری زیر تعادلی [2].

۸- سیستم‌های مایع تبخیری:

در صورتی که سیستم کف برای چاه بسیار سبک باشد، می‌توان از سیستم تبخیری استفاده کرد. در این سیستم‌ها چگالی مایع، در اثر تبخیر کاهش می‌یابد. روش‌های زیادی وجود دارند که به وسیله آنها می‌توان یک سیستم مایع را به سیستم تبخیری تبدیل کرد. استفاده از گاز و مایع به عنوان سیستم گردش در چاه، هیدرولیک طراحی شده را پیچیده می‌کند. نسبت گاز و مایع باید به دقت محاسبه شود تا از پایداری سیستم گردش سیال حفاری مورد استفاده اطمینان حاصل گردد. اگر از مقدار بسیار زیاد گاز استفاده شود، منجر به ایجاد پدیده لختگی جریان خواهد شد و در صورتی که گاز مورد استفاده کافی نباشد، فشار حاصل بیش از فشار ته چاهی مورد نیاز بوده و چاه فراتعدالی خواهد شد [4].

۸-۱- خصوصیات سیستم های مایع تبخیری:

- ۱) سیال اضافی در سیستم اغلب مانع تشکیل سیال سازند می شود، مگر در حالتی که ناسازگاری رخ دهد.
- ۲) در حالت کلی گاز کمتری مورد نیاز است
- ۳) تجهیزات سطحی بیشتری برای تمیز کردن و نگهداری سیال پایه مورد نیاز است
- ۴) سرعت ها به ویژه در سطح، کمتر است که منجر به ساییدگی و فرسایش تجهیزات سطحی و درون چاهی می شود [4].

۹- سیالات تکفازی:

در صورتی که امکان داشته باشد، در روش اول باید به صورت طبیعی از یک سیستم سیال تکفازی با چگالی به اندازه کافی پایین استفاده شود تا شرایط فروتعدالی فراهم آید. اگر امکان استفاده از آب وجود داشته باشد، آنگاه اولین چیزی که است که باید استفاده نمود و در صورتی که آب سنگین باشد، می توان از نفت استفاده کرد. استفاده از افزودنی هایی چون مهره های شیشه ای توخالی می تواند برای سبک کردن سیال حفاری مورد استفاده قرار گیرد. اما از آنجایی که مهره های شیشه ای در هنگام بالا آمدن و عبور از لرزاننده ها در بخش جداسازی جامدات جدا می شوند یا خرد شده یا در طول سیستم گردش گل از بین می روند، به مهره های جدیدی نیاز خواهد بود که به طور مداوم به سیال حفاری اضافه شوند. بنابراین استفاده از مهره های شیشه ای انتخابی پر هزینه است که خیلی در سبک کردن سیال موثر نیست [10].

۱۰- سیالات جدید کم چگال برای حفاری فروتعدالی :

یک افزودنی سبک به سیال حفاری، به اندازه کافی باعث کاهش فشار ته چاهی گشته و هزینه حفاری را کاهش می دهد. همچنین آسیب به سازند را حین عملیات حفاری و تکمیل چاه به حداقل می رساند. این روش استفاده از ذرات کروی شیشه ای توخالی در مقیاس های بسیار کوچک برای کاهش چگالی سیالات حفاری و غلبه بر مشکلات فعلی سیستم های حفاری با هوا، مه، کف و ... است. اولین بار روس ها این ذرات کروی را در سال ۱۹۸۰ برای غلبه بر هرزروی بیش از حد گل در کوه های اورال استفاده کردند. این پروژه شامل انتقال فناوری روسیه به آمریکا و استفاده از مهره های کروی با قطر سه میلی متر که تا غلظت ۵۰ درصد برای کاهش چگالی سیال حفاری، یا سیال تکمیل چاه اضافه می شود. به عنوان مثال، اضافه کردن ۵۰ درصد ذرات کروی به گل ۸/۵ پوند بر گالن چگالی آن را به ۵/۸۴ پوند بر گالن، بدون اضافه نمودن هوا، کاهش می دهد. این ذرات ریز کروی از نظر شیمیایی بی اثر و تراکم ناپذیر هستند و بنابراین قادرند بر بسیاری از مشکلاتی که در مورد سیالات گازدار شده وجود دارد، از جمله پدیده خوردگی، هزینه بالای متراکم کننده ها، ارتعاشات رشته حفاری، گشتاور و کشیدگی بیش از اندازه، اشتعال درون چاه و لایروبی نامناسب چاه، غلبه کنند. هنگامی که یک چاه تکمیل می شود، این ذرات ریز می توانند به همراه ذرات گل خارج شوند و در چاه های بعدی مورد استفاده قرار گیرند. بنابراین، به میزان زیادی هزینه خرید این ذرات کاهش می یابد. آسان ترین راه برای خارج نمودن این ذرات، رقیق نمودن گل های پایه آبی به وسیله آب و اجازه دادن به این ذرات است تا با شناور شدن روی سطح آب بازیافت شوند [11]. در شکل ۴ و ۵ روند انتخاب سیال حفاری در دو حالت افقی و عمودی در روش فروتعدالی ارائه گردیده است.

۶- مزایای حفاری فروتعدالی:

مزایای این روش نسبت به روش معمولی حفاری عبارتند از [5]:

۶-۱- کاهش آسیب دیدگی سازند:

تولیدکنندگان نفت و گاز بطور روزافزون خواهان بهره گیری از فناوری حفاری فروتعدالی می باشند. زیرا این تکنولوژی میزان آسیب به سازند در طول حفاری را به کمتری مقدار ممکن می رساند. بهره دهی قابل انتظار یک چاه اغلب توسط آسیب دیدگی سازند اطراف چاه و کم شدن تراوایی کاهش می یابد. این آسیب دیدگی به علت ورود مایعات یا جامدات و یا هر دو به درون سازند است. در روش UBD چنین صدماتی وجود ندارد، ولی بدین معنا نیست که احتمال آسیب دیدگی سازند از جانب سیال حفاری به طور کامل برطرف شده است، چرا که در بعضی حالات، اختلاف پتانسیل شیمیایی بین سیال حفاری و سیال سازند باعث ورود آب سیال حفاری به درون سازند می شود و آسیب دیدگی را به وجود می آورد. همچنین در روش UBD ممکن است در هنگام قطع گردش سیال حفاری، حالت فوق تعادل بوجود آید و باعث آسیب دیدگی سازند شود. همچنین با انجام حفاری فروتعدالی می توان از اثرات مخرب تهاجم مواد جامد و سیال حفاری که باعث تغییر خاصیت ترشوندگی سنگ، تغییر تراوایی های نسبی و مسدود شدن خلل و فرج سنگ می شوند، جلوگیری نمود. این تغییرات باعث کاهش تراوایی موثر سیال مطلوب (نفت یا گاز) در مخزن می گردد. در هر حال تعداد زیادی چاه حفاری شده به روش UBD وجود دارند که بهره دهی آنها از چاه های مجاور که به روش معمولی حفاری شده اند، بیشتر است [1,9].

۶-۲- افزایش سرعت حفاری:

حفاری با روش UBD، سرعت حفاری (ROP) را افزایش می دهد. اکثر مراجع و گزارش های مربوط به عملیات حفاری نشان می دهد که استفاده از سیالات سبک حفاری در مقایسه با سیالات سنگین حفاری، ROP بیشتری را سبب می گردد. حفاری فروتعدالی از ایجاد فشار بالای تعادلی روی سنگی که زیر مته حفاری قرار دارد، جلوگیری می کند. از میان رفتن همین فشار محدود کننده باعث می شود که برش سنگ برای دندانهای مته آسان تر گردد و نیز برادهای تولید شده، از ماندن در ته چاه رهایی یابند. این مساله به تمیز شدن ته چاه کمک می کند و باعث افزایش میزان نفوذپذیری مته و در نتیجه سرعت پیشروی حفاری می گردد. یک مرور سیستماتیک از عملیات حفاری با هوا که توسط کاردن انجام شد نشان داده که سرعت حفاری با هوا را می توان تا ۱۰ برابر بیش از مقدار آن برای حفاری با گل در سازندهای مشابه افزایش داد. در حفاری با هوا و گاز به آسانی می توان به یک ROP به بزرگی ۱۲۰ ft/hr دست یافت [7].

۶-۳- کاهش هرزروی گل تا کمترین حد ممکن:

حفاری فروتعدالی، یکی از راه های موثر برای به حداقل رساندن میزان هرزروی گل در حفاری مخازن نفت خام که به طور طبیعی شکافدار هستند و یا مخازن تخلیه شده فشار می باشد. هرزروی گل حفاری در زمانی که سیال حفاری به انتهای حفره باز سازند وارد شود بیش از زمانی است که به سطح برمی گردد. این امکان برای هرزروی سیال حفاری در شکاف های طبیعی که دیواره چاه را قطع می کنند یا شکاف هایی که در اثر فشار اضافی گل حفاری به وجود می آیند، وارد شود. هرزروی گل در عملیات

معمولی حفاری بسیار گران تمام می‌شود. چرا که سیال از دست رفته باید جایگزین و با اضافه کردن مواد LCM مسیر هرزروی گل حفاری مسدود گردد. بنابراین چون در روش UBD، هیچگونه نیروی فیزیکی برای رانش گل حفاری به درون سازند وجود ندارد، مسزاد هرزروی به صفر می‌رسد. البته استفاده از یک سیال حفاری سبک، لزوماً هرزروی را به صفر نمی‌رساند و فقط هنگامی این اتفاق می‌افتد که فشار هیدرواستاتیک سیال حفاری از فشار سیال سازند، کمتر باشد [3].

۶-۴- افزایش عمر مته:

هنگامی که به جای گل حفاری معمولی از سیالات سبک شده حفاری استفاده شود، عمر مته افزایش می‌یابد. مقاومت تراکمی سنگ در اثر فشار بالای تعادلی سیال حفاری، زیاد می‌شود. این محدودیت فشار، در حین حفاری فروتعادلی وجود ندارد. بنابراین در مقایسه با حفاری فراتعادلی، سنگ می‌تواند به آسانی به وسیله دندان‌های مته خرد شود. به عبارت دیگر، رفع محدودیت فشار این امکان را برای کنده‌های حفاری فراهم می‌آورد که بطور آسانتری با سیال حفاری همراه شوند و این باعث می‌شود که کار آسیاب مجدد خرده سنگ‌ها به وسیله دندان‌های مته به حداقل برسد. بنابراین مقدار کار لازم برای حفاری یک حجم معین از سنگ کاهش می‌یابد و افزایش بازده حفاری، سبب افزایش متراژ پیش از پایان عمر مته می‌گردد [11].

۶-۵- به حداقل رساندن گیر لوله به جداره چاه در اثر اختلاف فشار:

در روش‌های حفاری معمولی، بدلیل رسوب جامدات درون گل حفاری، یک اندود گل بر روی دیواره چاه تشکیل می‌شود. در چنین حالتی رشته حفاری به دلیل بیشتر بودن فشار سیال حفاری نسبت به فشار سازند به اندود گل روی دیواره می‌چسبد و قسمت زیادی از سطح جانبی آن در این حالت گیر می‌افتد. در بعضی حالات برای آزاد کردن رشته حفاری ممکن است نیرو محوری بیشتری نسبت به مقاومت کششی لوله‌ها لازم باشد. این حالت را گیر اختلاف فشاری می‌نامند. در حین انجام حفاری فروتعادلی، هیچگونه اندود گلی تشکیل نمی‌شود. بنابراین پدیده گیر اختلاف فشاری در حفاری به روش UBD روی نمی‌دهد [8].

۶-۶- نیاز کمتر به انگیزش چاه:

در روش‌های حفاری معمولی، پس از اتمام عملیات حفاری، به منظور افزایش بهره دهی چاه عملیات انگیزش مثل اسید کاری انجام می‌شود. بدین ترتیب کاهش آسیب دیدگی سازند در روش UBD هزینه‌های مربوط به انگیزش چاه را از بین می‌برد [10].

۶-۷- بهبود ارزیابی سازند:

در روش UBD، حفاری سازندی که دارای هیدروکربن باشد باعث می‌شود نسبت هیدروکربن به حجم کل سیال درون چاه افزایش یافته و به سطح زمین بیاید. در نتیجه با مشاهده مستقیم سیال بازگشتی حفاری، وسیله ای برای کشف فوری نواحی دارای هیدروکربن فراهم می‌شود. هنگامی که چاه به صورت فراتعادلی حفاری می‌شود، ممکن است به گونه‌ای از کنار این نواحی تولیدی عبور شود. به دلیل برگشت سریع سیال حفاری که کنده‌های حفاری و سیالات مخزن را با خود به همراه دارد، عمق نواحی نفت ده و گازده را می‌توان در روش UBD با دقت بیشتری تعیین کرد. در صورتیکه در روش‌های معمول حفاری،

ناحیه‌هایی که دارای هیدروکربن هستند، به وسیله آنالیز کنده‌های حفاری، آنالیز مغزه‌های حفاری، نمودارگیری و یا لایه آزمایی با ساق مته (DST) مشخص می‌شوند. به علاوه کاهش یا حذف اثرات تهاجم سیال حفاری به سازند و آسیب دیدگی سازند که از مزایای حفاری فروتعدالی می‌باشد، به تفسیر بهتر نمودارهای حفره باز و آزمایش‌های ناپایداری فشار کمک می‌کند [1].

۶-۸- تولید زودهنگام نفت:

در حین حفاری فروتعدالی، با فراهم بودن تجهیزات سطحی مناسب می‌توان به محض ورود به یک ناحیه بهره ده، هیدروکربن را دریافت نمود. هنگامی که عملیات حفاری برای نفوذ به بیشتر ادامه می‌یابد، نفت تولیدی جمع آوری می‌شود. در چاه‌هایی که به صورت فروتعدالی حفاری می‌شوند، این امکان وجود دارد که بتوان در حین حفاری از آنها بهره برداری نمود [1,2].

۶-۹- مزایای زیست محیطی:

حفاری به روش UBD بخصوص هنگامی که عملیات حفاری با هوای خشک و یا دیگر سیالات گازی صورت می‌پذیرد، از آلودگی احتمالی محیط به وسیله گل حفاری در خلال حفاری و بعد از آن جلوگیری می‌کند، چرا که هیچگونه مایعی وجود ندارد که محیط را آلوده کند. مواد شیمیایی که در حفاری با هوای مرطوب و کف مورد استفاده قرار می‌گیرند، معمولاً بی زیان و قابل تجزیه به وسیله محیط می‌باشند و تاثیر زیادی روی محیط زیست نمی‌گذارند. البته به منظور به حداقل رساندن احتمال آلودگی محیط زیست، لازم است سیالاتی که در حین حفاری فروتعدالی از سازند تولید می‌شوند را با استفاده از سیستم‌های سطحی بسته، انتقال داد و یا در صورت باز بودن سیستم، باید این سیالات به وسیله مخازن مخصوص به نقطه مورد نظر حمل شوند. دستیابی به مزایای فوق به خصوصیات مخزن و سازندهایی که حفاری می‌شوند، بستگی دارد [12].

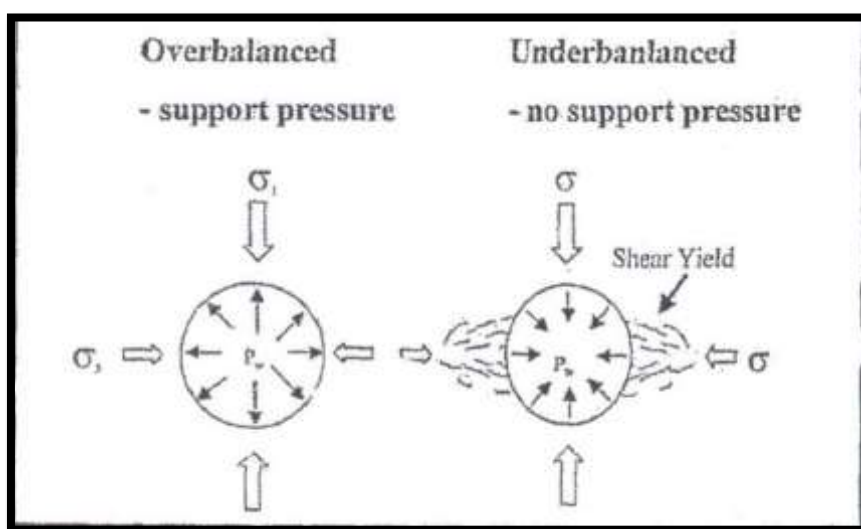
۷- محدودیت‌های حفاری فروتعدالی:

فناوری محافظت از مخزن هنوز در حال تکامل تدریجی می‌باشد ولی از نوشته‌ها، گزارشات و نیز تجربه میدان‌های نفتی به روشنی می‌توان دریافت که حفاری فروتعدالی و تکمیل کردن چاه با استفاده از تکنولوژی موجود، تمامی مشکلات مربوط به بهره دهی کم چاه را برطرف نخواهد کرد. حفاری فروتعدالی، یک روش افزایش تولید و یا راه حل همه مشکلات نیست. اگر مخزنی بدون شکافتن به بهره برداری نمی‌رسد، شاید استفاده از حفاری فروتعدالی مناسب نباشد. حفاری به روش UBD، تنها می‌تواند از آسیب دیدگی سازند و مسدود شدن شکاف جلوگیری نماید. محدودیت‌های این روش حفاری به شرح زیر می‌باشند [11,12].

۷-۱- مشکلات ناپایداری دیواره چاه:

در روش معمول حفاری (OBD)، به دلیل بیشتر بودن فشار هیدرواستاتیک سیال حفاری نسبت به فشار سیال سازند، دیواره چاه دارای پایداری بیشتری است. ولی در روش UBD، این پایداری کمتر می‌شود و هرچقدر که اختلاف فشار سیال سازند بیشتر شود، تمایل برای ناپایداری دیواره چاه نیز بیشتری می‌شود. همچنین فشار کمتر دیواره چاه، تمایل به تنگ شدن حفره را به علت تسلیم بعضی از سازندها، افزایش می‌دهد. این عامل اختلاف فشار می‌تواند یک حد پایین برای فشار ستون سیال حفاری به وجود آورد که فشار کمتر از این حد برای ادامه حفاری غیر ممکن باشد. این حد فشار زیر تعادل بستگی به تنش‌های درونی سازند که از نظر زمین شناسی قدیمی تر و سخت ترند، مقاومت کافی در برابر حفاری با هوا بدون ایجاد مشکلات ناپایداری دیواره چاه را

دارند. اغلب اوقات، قطع‌های بزرگی از سنگ نفت‌زاد حفاری فروتعدالی مشاهده می‌شود. این قطعات بزرگ سنگ نفت‌زا، کنده‌های ناشی از کار مته حفاری در ته چاه نمی‌باشند، بلکه در اثر ایجاد حفره در دیواره چاه و یا پوسته پوسته شدن دیواره چاه ایجاد شده‌اند. این نوع مشکل ناپایداری دیواره چاه، ممکن است هنگامی روی دهد که سازندهای حفاری دارای مقادیر قابل توجهی خاک رس حساس به آب باشند. بسیاری از سنگ‌های نفت‌زای سخت و شکننده، تمایل به خرد شدن و تولیدکننده‌های ریزشی و ایجاد غار در دیواره چاه دارند. همچنین تمایل به پوسته پوسته شدن داشته و یا بعضی اوقات دچار روان شدگی می‌گردند. این موضوع به خصوص در سازندهایی که به طور طبیعی شکستگی دارند و در سنگ‌های نفت‌زای خیلی شکننده، بیشتر محتمل می‌باشد. فراخ شدگی چاه می‌تواند خیلی ناگهانی (حتی فاجعه بار) باشد. سازندهایی که تحت تنش زیاد باشند، بیشتر مشکل ساز هستند [12]. در شکل ۶ ناپایداری دیواره ی چاه در حفاری فروتعدالی ارائه گردیده است.



شکل ۶ ناپایداری دیواره‌ی چاه در حفاری فروتعدالی [12].

۷-۱-۱- نشانه‌های ریزش دیواره چاه عبارتند از:

- (۱) خرده‌های سنگ نفت‌زا با ظاهری مخصوص بر روی الک لرزان وجود خواهند داشت (دارای سطحی منحنی شکل و هموار که نشان دهنده کنده شدن قطعات از دیواره چاه است)
- (۲) میزان کنده‌ها بر روی الک لرزان بطور ناگهانی افزایش می‌یابد و احتمالاً قطعات نسبتاً بزرگ وجود خواهند داشت.
- (۳) به علت گیرکردن لوله حفاری در لبه و برآمدگی حاصل از وجود ریزش در دیواره چاه انجام لوله پایین با مشکل مواجه می‌شود.
- (۴) فروریختن کنده‌ها به علت ضعیف شدن عمل تمیز کردن چاه باعث بروز پدیده روان شدگی نیز می‌شود.
- (۵) گشتاور فشارهای پمپ سیال حفاری افزایش می‌یابند.
- (۶) زمان انتقال مواد از ته چاه به سطح، افزایش پیدا می‌کند (افزایش زمان تاخیر).
- (۷) عملیات هدایت کردن چاه با مشکل مواجه می‌شود [5].

۷-۲- مشکل ورود آب سازند به درون چاه:

آب ورودی از سازند می‌تواند مانع از انجام حفاری فروتعدالی گردد. وقتی که سیال حفاری گاز باشد، آب سازند، کنده‌های ته چاه را مرطوب می‌کند و باعث چسبندگی آنها به یکدیگر و نهایتاً تجمع آنها بر روی رشته حفاری و دیواره چاه می‌گردد. این عمل اغلب در بالای لوله‌های وزنه در قسمت BHA یعنی جایی که قطر رشته حفاری کم می‌شود و سرعت دالیزی کاهش می‌یابد، روی می‌دهد و موجب تشکیل حلقه گل می‌شود. اگر این تجمع زیاد شود، رشته حفاری به تله می‌افتد. برای جلوگیری از این مشکل، به سیال حفاری در حال گردش (گاز) مقداری آب افزوده می‌شود. به طور کلی وقتی از سیال حفاری تکفازی گازی شکل استفاده می‌شود که سازند اصطلاحاً خشک باشد و اگر درون سازند، آب وجود داشته باشد باید از سیال دوفازی استفاده گردد تا از چسبیدن کنده‌های حفاری به یکدیگر جلوگیری کند [2,3].

۷-۳- تولید زیاد هیدروکربن:

هر چند تولید نفت در حین حفاری تا حدی مطلوب است، با این حال نیازمند آن است که تجهیزات سطحی قادر به جابجایی ماکزیمم میزان نفت تولیدی، با ایمنی و فشار معین باشند. دستورالعمل‌های مختلفی برای کنترل چاه در روش UBD مورد نیاز است. در اکثر حالات، تجهیزات سطحی مناسبی می‌توانند سیالات تولید شده از مخزن در حین حفاری را کنترل و نگهداری کنند. در هنگام انجام عملیات UBD، با توجه به مشخصات و پارامترهای مخزن باید انتظار دبی و فشار زیاد تولید هیدروکربن را داشت. این دو عامل می‌توانند عملیات UBD را سخت و پیچیده کنند. به هر حال تجهیزات سطحی باید طوری طراحی شوند که حداکثر مقدار جریان و فشار تولید چاه را کنترل کنند. در صورتی که دبی و فشار نفت تولیدی بسیار زیاد باشد، باید حفاری فروتعدالی را به حفاری فراتعدالی تبدیل نمود [2,9].

۷-۴- مشکلات حفاری جهت دار (انحرافی و افقی):

در تکنولوژی UBD به دلیل استفاده از سیالات حفاری تراکم پذیر، نمی‌توان در عملیات حفاری چاه‌های انحرافی و به خصوص چاه‌های افقی از ابزار معمول مثل موتورهای درون چاهی و سیستم‌های اندازه‌گیری زاویه انحراف و جهت چاه استفاده کرد. این بدان علت است که ضربان‌های فشار که به وسیله ابزارهای اندازه‌گیری در حین حفاری (MWD) به منظور انتقال سیگنال‌ها تولید می‌شوند، از میان سیالات تراکم پذیر، با دامنه نوسان قابل آنالیز به دستگاه‌های مستقر در سطح زمین منتقل نمی‌شوند. البته توسعه چنین سیستم‌هایی که بتواند با سیالات تراکم پذیر سازگار باشند، بطور سریعی در حال بهبود می‌باشد. در سال ۱۳۸۰ دو حلقه چاه به صورت آزمایشی با بکارگیری تجهیزات موجود در میدان گچساران به روش فروتعدالی حفاری گردیدند و نتیجه بسیار مهمی که بدست آمد این بود که ابزار معمولی اندازه‌گیری زاویه و جهت در حین حفاری (MWD) تا زمانی که درصد گاز درون سیال حفاری کمتر از ۱۷٪ باشد، سیگنال‌های مناسبی به سطح زمین می‌فرستد و بنابراین قابل تجزیه و تحلیل می‌باشند. اگر درصد گاز درون سیال حفاری بیشتر از ۱۷٪ شود، می‌بایست از ابزارهای الکترومغناطیسی اندازه‌گیری در حین حفاری (EMWD) استفاده شود. شکل مجموعه ابزار ته چاهی (BHA) با ابزارهای MWD و موتور درون چاهی، در حفاری فروتعدالی و فراتعدالی یکسان است. در حفاری ضربه‌ای با گاز، به لوله‌های وزنه بسیار کوچکی نیاز می‌باشد [6].

۷-۵- مسایل ایمنی:

آتش سوزی درون چاه یا به عبارت دیگر انفجارهای درون چاهی که در حین حفاری با هوا و تحت شرایط ویژه‌ای روی می‌دهد، یکی دیگر از محدودیت‌های این تکنولوژی می‌باشد. هرچند این آتش سوزی‌ها به ندرت به وقوع می‌پیوندد، ولی در صورت بروز، پیامدهای وخیمی در پی خواهند داشت. در اثر آتش سوزی، مجموعه ابزار ته چاهی و لوله‌های وزنه و مته درون چاه ذوب می‌شوند. انفجار درون چاهی وقتی صورت می‌گیرد که ترکیب درون چاهی، مخلوط هیدروکربن و هوای تزریق شده، در یک دامنه قابل اشتعال باشند. چنین عملی وقتی به وجود می‌آید که شرایط درون چاهی، مکانیزم لازم برای آتش سوزی را مهیا کند. مثلاً وقتی که در حفاری با هوا، حلقه گل تشکیل شود و گردش دورانی هوا ادامه یابد، در صورت وجود یک تله هیدروکربنی در سازند، فشار مخلوط هوا و هیدروکربن افزایش می‌یابد تا به نقطه احتراق برسد. این عمل شبیه فرآیند احتراق در موتورهای دیزلی می‌باشد. مثال دیگری از آتش سوزی درون چاهی، هنگامی است که به علت سایش بین رشته حفاری و مواد معدنی سخت درون دیواره چاه، جرقه‌ای به وجود می‌آید و موجب احتراق مخلوط هوا و هیدروکربن می‌شود. در هر حال با بکاربردن کف یا هوای مرطوب بجای هوا و نیز صرف نظر کردن از سرعت بیشتر حفاری می‌توان احتمال وقوع آتش سوزی درون چاه را به حداقل رساند. ارتعاش رشته حفاری و سرو صدا نیز از جمله مسایل ایمنی در حفاری با هوا یا گاز می‌باشند. ارتعاش می‌تواند موجب خرابی رشته حفاری و آزار کارکنان شود و سرو صدای زیاد نیز برای سلامتی خدمه، مضر می‌باشد [9,10].

۷-۶- ملاحظات اقتصادی:

اگر حفاری یک چاه به صورت UBD از نظر فنی ممکن باشد، اقتصادی بودن آن در تمامی موارد بعید می‌باشد. عواملی که می‌توانند از اقتصادی بودن روش UBD جلوگیری کنند، شامل ورود دبی‌های بسیار زیاد آب از سازند به درون چاه و همچنین سرعت زیاد حفاری و بهره‌وری خوب به وسیله استفاده از تکنیک‌های معمول حفاری می‌باشد. در بعضی از محل‌های حفاری، محدودیت‌های زیست محیطی موجب افزایش هزینه دفع آب تولیدی می‌گردد. در حفاری فروتعدالی، صرفه جویی در هزینه در اثر افزایش سرعت حفاری، ممکن است با هزینه جابجایی نفت تولیدی قابل جبران نباشد. سود ناشی از تولید زودرس چاه در اثر حفاری فروتعدالی، همیشه نمی‌تواند توجیه کننده هزینه حفاری باشد. این موضوع به ویژه در مواردی که پس از حفر چاه UBD به یک عمل شکافتن هیدرولیکی هم نیاز باشد، صادق است. به علاوه فراهم بودن تجهیزات موضعی و سازماندهی تدارکات و خدمات در محل، از عوامل مهمی هستند که در هنگام اجرای پروژه UBD باید مد نظر قرار گیرند. پروژه‌های جدید فروتعدالی، اغلب در چاه‌هایی به انجام می‌رسند که شانس بسیار کمی برای موفقیت وجود دارد و از اینرو خطر آسیب دیدن سازند و یا تحمیل شدن هزینه‌های کلان، کم می‌باشد. یک چاه فقیر و در نهایت نتایج یا تولید اندک، از توانایی و اعتبار یک تکنولوژی روبه تکامل می‌کاهد. آنچه در زیر می‌آید، یک دستور العمل کلی را برای انجام حفاری فروتعدالی در صورت برخورد با لایه‌ها و سازندهای دردسرساز، به اختصار نمایش می‌دهد. برای انجام حفاری فروتعدالی، در صورت وجود هر یک از شرایط زیر لازم است که این قسمت‌ها در پشت لوله جداری قرار گرفته باشد و نباید در قسمت حفره باز واقع شوند. وجود هر یک از شرایط زیر در قسمت حفره باز مستلزم آن است که حفاری فروتعدالی در آن قسمت متوقف شود. در هر حال قطعیت تقسیم بندی زیر، کم است و تجارت و شرایط محلی می‌تواند روی آن تاثیر گذار باشد [11].

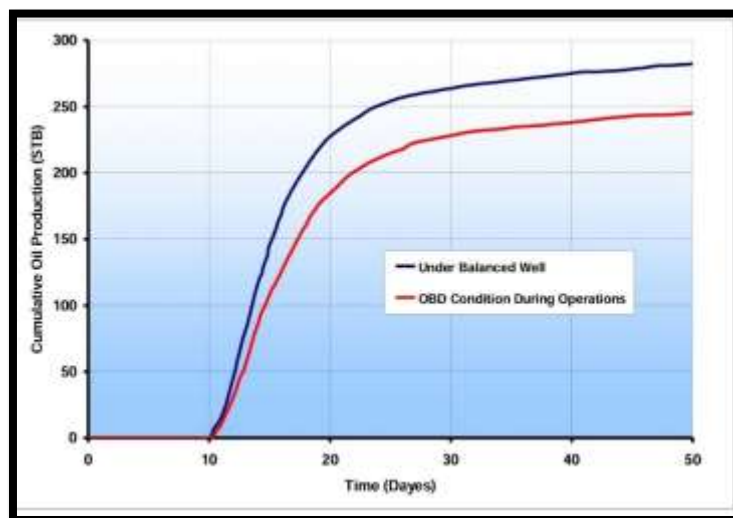
چاه نباید به صورت فروتعدالی حفاری شود اگر:

- (۱) وجود سازندهای ضعیف (مشکل شسته شدن دیواره چاه وجود دارد)
- (۲) وجود سازندهای شکاف دار اریب (مشکل تورفتن دیواره چاه وجود دارد)
- (۳) وجود لایه‌های ضخیم زغال سنگ (مشکل ریزش دیواره چاه وجود دارد)
- (۴) وجود سنگ‌های نفت زای جوان تحت فشار لایه‌های زمین (مشکل چاه تنگ وجود دارد)
- (۵) وجود لایه ضخیم شیل یا شیل‌های قدیمی تر تحت فشار لایه‌های زمین (مشکل تورفتن دیواره چاه وجود دارد)
- (۶) وجود لایه‌های نازک و سخت نمک (مشکل چاه تنگ وجود دارد)
- (۷) وجود دبی‌های بسیار زیاد آب تولید شده از سازند (مشکل دفع آب تولیدی وجود دارد)
- (۸) وجود سولفید هیدروژن (ایمنی کارکنان، یک مساله حیاتی می‌باشد) [4,5].

۸- کاربردهای حفاری فروتعدالی در ایران:

شرکت ملی حفاری ایران در پنج سال گذشته موفق به انجام ۱۲ هزار متر حفاری به روش فروتعدالی (UBD) روی ۳۰ حلقه چاه در میدان‌های نفت و گاز کشور شده است. حفاری به روش فروتعدالی، یکی از مهم‌ترین راه‌های به دست آوردن راندمان بالا در حفاری چاه‌ها و نیز تکمیل، تعمیر و تعمیق چاه‌های جدید و قدیم بدون صدمه زدن به مخزن است. کاستن از ضایعات حفاری نظیر آسیب دیدگی مخزن، مخارج تامین سیال حفاری و مواد جلوگیری کننده از هرزروی، گیرهای رشته و ادوات حفاری درون چاه‌ها از جمله مزیت‌های این شیوه حفاری محسوب می‌شود. نیاز نداشتن به انگیزش اولیه و اسیدکاری چاه و کاهش آلودگی زیست محیطی، همچنین افزایش سرعت حفاری، طولانی شدن عمر مته، بهبود ارزیابی مخزن، افزایش تولید نفت و گاز و در نهایت بهینه کردن تولید از ذخایر هیدروکربوری، از دیگر امتیازهای حفاری فروتعدالی یا فروتعدالی به شمار می‌آید. از سال ۱۳۸۷ خورشیدی که نخستین چاه نفت در ایران در مسجد سلیمان حفاری شد تا آذر ۱۳۸۳ تمام روش‌های به کار گرفته شده برای انجام عملیات حفاری و تکمیل چاه‌ها به صورت فراتعدالی (OBD) بوده است، در این روش به دلیل اینکه فشار ته چاهی سیال حفاری از مخزن بیشتر است، همیشه شاهد هجوم سیال حفاری به درون سازند هستیم. ضایعات حاصل از هجوم در سازندهایی که بالای پوش سنگ قرار دارند، باعث افزایش بیش از حد هزینه‌های حفاری و در سازندهای زیرپوش سنگ که حاوی هیدروکربن هستند (مخزن) به شدت آسیب دیدگی جبران ناپذیر سنگ مخزن و در نهایت کاهش شاخص بهره دهی چاه می‌شود. حفاری به شیوه فروتعدالی از نظر تجهیزات مورد استفاده و نیز نحوه عملیات به طور کامل با حفاری فراتعدالی معمولی متفاوت است و در این شیوه با کم کردن فشار هیدرواستاتیک سیال حفاری از طریق تزریق گاز نیتروژن درون گل حفاری، فشار ته چاهی کمتر از فشار مخزن نگه داشته می‌شود و در چنین حالتی هنگامی که یک لایه بهره ده حفاری می‌شود، سیالات مخزن (نفت و گاز) به درون چاه افزایش می‌یابد و موجب افزایش فشار سرچاهی می‌شود. کنترل فشار سرچاهی در زمان حفاری و تفکیک و هدایت سیالات چهار فازی برگشتی از چاه با استفاده از تجهیزات گسترده سطحی از یک سو و طراحی، برنامه ریزی پارامترهای مخزن و چاه در عمق‌های مختلف و راهبری عملیات (UBD) با استفاده از نرم افزارهای بسیار پیشرفته شبیه ساز و محاسبات دقیق مهندسی از سوی دیگر به عهده گروه‌های عملیاتی (UBD) است. اداره حفاری زیرفشارتعدادل مخزن شرکت ملی حفاری یکی از مهم‌ترین ارکان مدیریت خدمات فنی شرکت است که متولی ارائه خدمات در تمام میدان‌های نفت و گاز کشور که نامزد این نوع عملیات حفاری هستند به شمار می‌رود، برخی میدان‌های که بر اثر سالیان متوالی تولید دچار افت فشار متوسط مخزن

شده‌اند، نامزد خوبی برای حفاری فروتعدالی محسوب می‌شوند. تولید روزانه از یک چاه نمونه که تحت حفاری فروتعدالی با به کارگیری تجهیزات مورد نیاز قرار گرفته گاهی تا ۱۰ برابر بیش از زمانی است که چاه تحت حفاری معمولی فراتعدالی قرار گیرد، ضمن اینکه سرعت حفاری بین ۳ تا ۹ برابر بیشتر از مرحله قبل بوده و بیشتر پارامترهای مخزن و چاه نیز در پایان عملیات حفاری محاسبه شده است. ضرورت بهره‌گیری از فناوری روزآمد جهان در حفاری چاه‌های چاه‌های نفت و گاز موجب شد تا مطالعات درباره روش حفاری پیشرفته فروتعدالی در میدان‌های کشور از سال ۱۳۷۶ آغاز و در سال ۱۳۸۱ این مطالعات به صورت ویژه و کاربردی ادامه یابد و از سال ۱۳۸۳ یک مجموعه تجهیزات و ماشین‌آلات موردنیاز طراحی، انتخاب و تامین شد. تولید ۲۰۰ هزار بشکه نفت خام هنگام عملیات حفاری فروتعدالی ۳۰ حلقه چاه در پنج سال گذشته توسعه ناوگان عملیاتی UBD با راه اندازی مجموعه دوم تجهیزات در سال جاری در برنامه شرکت تعریف شده و در جهت میل به خودکفایی بیش از ۸۰ درصد ماشین‌آلات و تجهیزات این مجموعه با استفاده از توان سازندگان و تامین‌کنندگان داخلی ساخته یا خریداری شده است. همچنین در بعد کیفی اعزام کارشناسان مجرب به دوره‌های آموزشی داخل و خارج از کشور با هدف ارتقای دانش فنی و مهارت‌های عملیاتی، ارتباط مستمر با معتبرترین موسسات علمی و تحقیقاتی کشور به ویژه دانشکده فنی دانشگاه تهران، حضور در همایش‌های بین‌المللی به منظور آشنایی با آخرین دستاوردهای علمی و انجام منظم بازرسی‌های دوره‌ای تجهیزات به منظور افزایش ضریب اطمینان و کاهش حوادث اولویت برنامه‌های این اداره است [13]. در شکل ۷ تاثیر شرایط فراتعدالی موقت در حفاری فروتعدالی با حالت کاملاً فروتعدالی بر تولید تجمعی نفت ارائه گردیده است.



شکل ۷) تاثیر شرایط فراتعدالی موقت در حفاری فروتعدالی با حالت کاملاً فروتعدالی بر تولید تجمعی نفت [13].

۹- نتیجه‌گیری:

۱- برنامه ریزی و اجرای عملیات UBD بسیار پیچیده تر از حفاری معمولی می‌باشد، این پیچیدگی شامل تهیه سیستم ایمن تر کنترل چاه در حین حفاری، جداسازی سیالات برگشتی از درون چاه و مهمتر از همه تنظیم شرایط و پارامترهای حفاری برای مقابله با چالش‌های درون چاهی می‌باشد.

۲- با توجه با واقعیت مخازن ایران، هم به دلیل وجود ترک‌های طبیعی و هم به دلیل افت فشار در اثر تولید اضافی، این میادین گونه‌های ایده آلی برای UBD هستند و در شرایط پایداری دیواره چاه، UBD را به عنوان مفیدترین روش می‌توان انتخاب کرد.

- ۳- از آنجایی که اکثر سیالات مورد استفاده UBD تراکم پذیر هستند، بنابراین نیاز است که طراحی هیدرولیکی ویژه‌ای برای چاه‌های عمیق در میدان مورد مطالعه صورت گیرد.
- ۴- حفاری فروتعدالی یک تکنولوژی نو پا در صنعت نفت و به ویژه صنعت نفت ایران می‌باشد که با پیشرفت‌های انجام شده در این زمینه می‌توان بر بسیاری از مشکلات حفاری از جمله آسیب سازند، گیر کردن لوله‌های حفاری، حفاری در مخازن شکافدار، سرعت حفاری، ارزیابی سازند در حین حفاری، مسایل زیست محیطی و کم بودن عمر مته غلبه کرد.
- ۵- حفاری فروتعدالی چاه‌های افقی، شرایط مناسبی را برای تولید از سازندهایی که تولید از آنها به روش حفاری معمولی امکان پذیر و یا اقتصادی نیست، فراهم کرده است و در نتیجه باعث افزایش بالقوه ذخایر هیدروکربوری شده است.
- ۶- انجام حفاری فروتعدالی نیاز به یک طراحی دقیق و حساب شده دارد تا بتوان از منابع و مهارت‌های موجود به خوبی استفاده کرده و حفاری را با ایمنی و با موفقیت انجام داد.
- ۷- کاهش مشکلات حفاری، کاهش آسیب سازند و امکان ارزیابی مخزن در حین حفاری، باعث می‌شود تا هزینه حفاری کاهش یافته، میزان تولید از مخزن افزایش یابد و مدیریت مخزن به خوبی صورت گیرد که مجموع این عوامل هزینه‌های توسعه ای را کاهش می‌دهد که در نهایت سبب افزایش ارزش خالص فعلی مخازن می‌شود.
- ۸- امروزه در حفاری دیواره‌های نمناک از پودر سیلیکات به عنوان ماده جاذب رطوبت که از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه است استفاده می‌کنند.
- ۹- باتوجه به مزایای استفاده از سیالات حفاری زیرفشار تعادلی در دستیابی به مخازن نفت و گاز از جمله افزایش سرعت حفاری، کاهش هرزروی سیال، افزایش عمر مته، ارزیابی بهتر سازندها، کاهش صدمه دیدگی سازندها و تولید زودتر از مخازن و از آنجا که کشور ما کلیه شرایط موردنیاز برای به کارگیری این شیوه از حفاری اعم از مخازن با نفوذپذیری کم، مخازن شکافدار، مخازن تخلیه شده و کم فشاری که دارای سازندهای سخت و پرفشار را دارد، شایسته است که مسؤلان طراح چاه و برنامه ریزان عملیات حفاری، استفاده از این روش حفاری را در دستور کار خود قرار دهند تا از این طریق، ضمن کاهش هزینه‌های جاری حفارچاه و افزایش میزان تولید، اقدامات عملی را در جهت صیانت از مخازن نفت و گاز به اجرا درآورند.
- ۱۰- امروزه کارشناسان در حال مطالعه بر روی سیالات کم فشاری هستند که در عملیات حفاری چاه‌های نفت و گاز از آن استفاده شود تا از این طریق ضمن افزایش سرعت حفاری، عمر طولانی مته و صدمه زدگی کم به سازندها، هزینه‌های جاری حفاری را نیز کاهش دهند. سیالات حفاری فروتعدالی باید با سیالات تولیدی مخزن سازگاری داشته باشد ولی سیالات حفاری معمولی نیازی به سازگاری با سیالات تولیدی از مخزن ندارد.

مراجع

- [1]. Bennion, D. Brant, and F. Brent Thomas. "Underbalanced Drilling: A Reservoir Design Perspective." SPE/CIM Seventh One-Day Conference on Horizontal Well Technology. Society of Petroleum Engineers, 1999.
- [2]. Bennion, D. Brant. "UBD technology offers pathway to solving complex reservoirs problems." Amer. Oil Gas Rep, VOL. 42.2 1999. 49-54.

- [3]. Ghalambor, A., Salehi, S., Shahri, M. P., & Karimi, M. "Integrated workflow for lost circulation prediction." SPE international symposium and exhibition on formation damage control. Society of Petroleum Engineers, 2014.
- [4]. Short, James A. Introduction to directional and horizontal drilling. Pennwell Corporation, 1993.
- [5]. Bourgoyne Jr, Adam T., et al. "Applied drilling engineering." (1991).
- [6]. Austin, Ellis H. Drilling engineering handbook. Springer Science & Business Media, 2012.
- [7]. Senftle, T. P., Hong, S., Islam, M. M., Kylasa, S. B., Zheng, Y., Shin, Y. K., ... & Verstraelen, T. "The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions." npj Computational Materials 2.1 (2016): 1-14.
- [8]. Haduch, G. A. "Solution of common stuck pipe problems through the adaptation of torque drag calculations." SPE/IADC Drilling Conference. Society of Petroleum Engineers, 1994.
- [9]. Ma, Tianshou, Ping Chen, and Jian Zhao. "Overview on vertical and directional drilling technologies for the exploration and exploitation of deep petroleum resources." Geomechanics and Geophysics for Geo-Energy and Geo-Resources 2.4 (2016): 365-395.
- [10]. Hawkes, C. D., S. P. Smith, and P. J. McLellan. "Coupled Modeling of Borehole Instability and Multiphase Flow for Underbalanced Drilling." IADC/SPE Drilling Conference. Society of Petroleum Engineers, 2002.
- [11]. Scott, Paul D., Mario Zamora, and Catalin Aldea. "Barite-sag management: challenges, strategies, opportunities." IADC/SPE Drilling Conference. Society of Petroleum Engineers, 2004.
- [12]. Santos, Helio. "Differentially stuck pipe: early diagnostic and solution." IADC/SPE Drilling Conference. Society of Petroleum Engineers, 2000.
- [13]. Salehi, S., et al. "Wellbore stability analysis in UBD wells of Iranian fields." Shiraz 2009-1st EAGE International Petroleum Conference and Exhibition. European Association of Geoscientists & Engineers, 2009.

راه کارهای کاربردی برای حل مشکلات مشعل های سوزا در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی

سید سعید زعیمی^{۱*}، سید دانیال زعیمی^۲، الهام آقاییکی^۳

۱- مجری طرح توسعه منصوری، شرکت مهندسی و توسعه نفت، تهران، ایران

۲- دانشجو کارشناسی مهندسی نفت، دانشکده فنی مهندسی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۳- دانشگاه صنعتی امیر کبیر تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: sszaimy@gmail.com

چکیده:

مشعل سوزی، پدیده سوزاندن گازها و هیدروکربور اضافه در مشعل واحدهای بهره برداری صنایع نفت، گاز و پتروشیمی است و یکی از اصلی ترین معضلات زیست محیطی است که در آلودگی محیط زیست و مناطق مسکونی نقش بسزایی دارد و سلامت انسان، گیاهان و سایر جانوران را به خطر می اندازد. با استفاده از روش های ایمن مقابله با آلودگی ناشی از گازهای مشعل معضلات آلودگی هوا و محیط زیست در صنایع نفت به کمترین مقدار خود خواهد رسید. همچنین می توان با مدیریت صحیح، گاز های مشعل را بازیافت نموده و علاوه بر حصول درآمد بیشتر از صنعت نفت و گاز، هزینه های عملیاتی را نیز کاهش داد. در این مقاله ابتدا انواع مختلف سیستم مشعل های سوزا بررسی شده و سپس انواع روش های جمع آوری، فرورش و مصرف گازهای مشعل ارائه می گردد. سپس به بیان تجربیات موفق بین المللی (برنامه های بانک جهانی) در این زمینه پرداخته و همزمان عوامل و ریشه های مشعل سوزی در صنایع نفت ایران را آسیب شناسی نموده و لزوم توجه به تغییر استانداردهای داخلی و همچنین وضع دستورالعمل های کاربردی در بهره برداری واحدهای صنایع نفت و گاز مورد تأکید قرار می گیرد. همچنین لزوم توجه به خلاقیت در تحقیقات داخلی دانشگاهی منطبق بر نیاز واقعی عملیاتی و تجدید نظر در الگوهای فنی مورد استفاده در صنعت جهت حل این معضل مورد توجه قرار گرفته است. در مرحله بعد ضمن بررسی سوابق کارهای انجام شده در پروژه های جمع آوری گازهای مشعل و تفاهم نامه های همکاری فیما بین وزارت نفت و شرکت های نفتی (که در سال های اخیر بدلیل آلودگی های محیط زیستی در دستور کار وزارت نفت و پیمانکاران و شرکت های نفتی قرار گرفته است) با ارائه راهکارهای جدید در عوامل فنی، سرمایه گذاری، سوددهی مالی و حقوقی الگوی جامع مناسب راهکارهای حل مشکلات مشعل سوزی را در صنعت نفت را ارائه می دهیم. این مقاله در ایجاد خطوط تحقیقاتی دانشگاهی جدید برای دانشجویان و اساتید دانشگاهها و همچنین در مدیریت استراتژیک جمع آوری گازهای مشعل برای مسئولین مربوطه در وزارت نفت و صاحبان صنایع مشتاق برای سرمایه گذاری در بخش های زیست محیطی صنعت نفت و همچنین قانون گذاران مسئول در این بخش الگو دهنده و مفید خواهد بود.

کلمات کلیدی: مشعل سوزی، مشعل سوزا، گازهای مشعل، مشکلات زیست محیطی، استاندارد، بانک جهانی

Practical Solutions to Solve the Problems of Flaring in the Oil, Gas and Petrochemical Industries

Seyed Said Zaimy Taklimy^{1*}, Seyed Danial Zaimy Taklimy², Elham Aghabeiki³

1. Manager of Mansouri development project, Iran, Tehran, Petroleum Engineering and Development Company, PO Box 1598846511

2. Student of Petroleum Engineering, Iran, Tehran, Islamic Azad University, South Tehran Branch, Faculty of Engineering, South

3. Graduated from Master of Science Nano, Iran, Tehran, Amirkabir University of Technology

Corresponding author Email address: sszaimy@gmail.com

ABSTRACT:

Flaring is the process of burning gases and excess hydrocarbons in the flares of oil, gas and petrochemical industries and is one of the main environmental problems that play a significant role in environmental pollution and residential areas and the health of humans, plants and other animals. By using safe methods to deal with pollution caused by flare gases, air and environmental pollution problems in the oil industry will be minimized. With proper management, flare gases can also be recycled and, in addition to generating more revenue from the oil and gas industry, operating costs can be reduced.

In this article, first, different types of flaring systems are studied and then various methods of collecting, processing and consuming flare gases are presented. Then we expressed the successful international experiences (World Bank programs) in this field and at the same time pathologically identified the causes and roots of flares in Iran's oil industry and the need to pay attention to changing domestic standards as well as setting practical guidelines for production units in oil and gas industry units is emphasized. Also, the need to pay attention to creativity in internal university research in accordance with the real operational need and revision of technical models used in industry to solve this problem has been considered. In the next stage, while reviewing the records of work done in flare gas collection projects and memorandums of cooperation between the Ministry of Oil and oil companies (which in recent years due to environmental pollution on the agenda of the Oil Ministry and contractors and oil companies) by providing new solutions in technical factors, investment, financial and legal profitability, we provide a comprehensive model of solutions to solve flare problems in the oil industry. This article is about creating new academic research lines for university students and professors, as well as the strategic management of flare gas collection for the relevant officials in the Ministry of Oil and industry owners eager to invest in the environmental sectors of the oil industry as well as legislators.

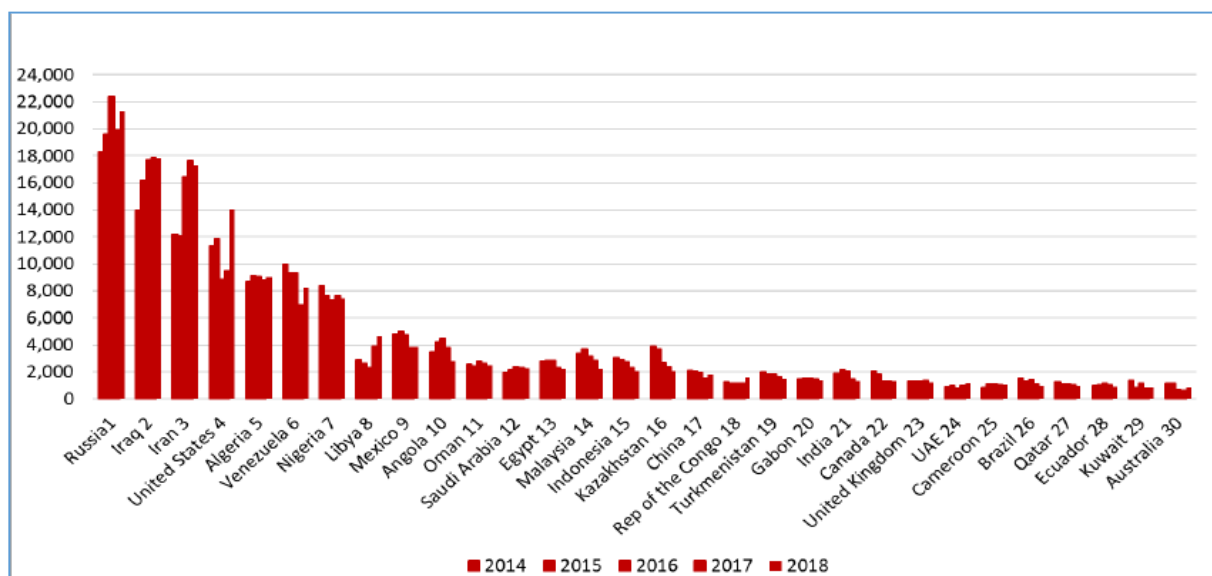
Keywords: Flaring, Flare, Flare Gas, Enviromental Problems, Standard, World bank

۱. مقدمه

مشعل سوزی روشی برای احتراق گازهای قابل اشتعال ناخواسته است. معمولاً گاز سوزانده شده در مشعل (احتمالاً همراه با مایعات هیدروکربور) به علت عدم صرفه اقتصادی، نبود تاسیسات فرآورش و یا شرایط خاص و یا اضطراری مورد استفاده قرار نمی‌گیرد و سوزانده میشود. این امر می‌تواند به علت دور بودن خطوط انتقال و یا ترش بودن گاز و وجود مقادیر زیاد هیدروژن سولفید و ترکیبات مضر در گاز باشد. اجزای یک سیستم مناسب مشعل سوزی عبارتند از: ورود سوخت و نفوذ هوا، سیستم جرقه، تبخیر سوخته‌های مایع و احیانا جامد، بازتاب گرمایی شعله، میزان سوخت و هوای متناسب، پایداری شعله و قراردادن آتش در سطوح مفید پخش گرما. بروز اختلال در هر یک از مکانیسم‌های فوق باعث سوخت ناقص و آلودگی‌های ناشی از آن خواهد بود. امروزه بهسوزی مشعل سوزی یکی از مهمترین اهداف اصلاح سیستم‌های نامناسب مشعلها میباشد که با صرف هزینه کم، آثار آلودگیهای زیست محیطی سوخت ناقص را به حداقل میرساند.

تخمین زده می‌شود که تنها در سال ۲۰۰۸ بیش از ۱۳۹ میلیارد متر مکعب گاز در دنیا سوزانده شده است. بر اساس آمارها تا سال ۲۰۱۱، سالانه بیش از $3/5 \times 10^{12}$ فوت مکعب گاز همراه با نفت پس از تفکیک شدن در جهان سوزانده شده است. بیشترین میزان گاز سوزانده شده در دنیا تا سال ۲۰۱۰ به وسیله ی روسیه صورت پذیرفت که سهم ۲۶٪ در این فرایند را به خود اختصاص داد. ایران نیز با ۸٪، در این زمینه رتبه سوم را دارد. [۱]

شکل-۱ آمار اعلام شده گازهای توسط بانک جهانی در سال‌های ۲۰۱۴ تا ۲۰۱۸ به شرح زیر است:



شکل ۱- آمار مشعل سوزی در ۳۰ کشور طی سال‌های ۲۰۱۴-۲۰۱۸ بر حسب متر میلیون متر مکعب گاز در سال

طبق آمار روسیه رتبه اول و ایران رتبه سوم را دارد. [۲] در ایران طبق ماده ۴۸ برنامه ششم توسعه کلیه طرحهای جمع‌آوری، مهار، کنترل و بهره‌برداری از گازهای همراه تولید و مشعل در کلیه میادین نفتی و تاسیسات صنعت نفت با تعیین نرخ عادلانه خوراک آنها از طریق فراخوان به مردم و بخش غیر دولتی واگذار نماید به گونه‌ای که تا پایان برنامه حداقل ۹۰ درصد گازهای مشعل مهار و کنترل شده باشد. بر این اساس طرحهای جدید در صنعت نفت میبایستی بر مبنای حذف مشعل سوزی

باشد و مشعل تنها برای اطمینان و مواقع اضطراری با رعایت قواعد بهسوزی در احتراق خواهد بود. در این مقاله سعی بر آن شده که جزئیات فنی، مالی و قوانین در این بخش را مرور و راهکارهای مناسبی ارائه گردد.

برای مقابله با آثار نامناسب زیست محیطی مشعل سوزی، بخشهای عمده زیر مد نظر قرار گرفته است: حذف سوخت و گازهای ورودی به مشعل، استفاده از گازها در کاربردهای مختلف صنعتی و نهایتاً در صورتی که دو روش اخیر قابل اجرا نباشد بهسوزی مشعل با شرایط موجود در دستور کار قرار خواهد گرفت. با استفاده از تکنولوژی‌های جدید می‌توان گامهای مهمی در زمینه کاهش مشعل سوزی و استفاده از مشتقات گازی حاصل از فراورش گازهای مشعل برداشت.

کاهش گازهای مشعل بوسیله کمک به رفع موانع فنی و نظارتی، انجام تحقیقات بومی و کاربردی، انتشار و اطلاع‌رسانی بهترین روش‌های اجرایی و توسعه برنامه‌های کاهش مشعل سوزی برای هر کشور به صورت جداگانه و خاص، افزایش مصرف گاز طبیعی همراه با نفت میسر خواهد بود. برخی راهکارهای بانک جهانی برای کاهش مشعل سوزی در مقیاس بزرگ عبارتند از:

- تهیه و تصویب برنامه جامع کاهش مشعل سوزی
 - توسعه کارآمد بازارهای گاز طبیعی
 - انتخاب و اجرای سیاست جایگزین مشعل سوزی در هر میدان نفتی
 - ساخت نیروگاه گازی برای ارسال حجم زیاد گازهای مشعل حاصل از یک میدان
 - استفاده از فلرهای پیشرفته برای کاهش آلودگی و فیلتر کردن گازهای احتراق
 - مشخص کردن شرایطی که سوزاندن گاز همراه بلامانع است (برای مثال در هنگام عملیات چاه آزمایشی)
- یکی دیگر از اقدامات بانک جهانی جمع‌آوری و انتشار آمار مشعل سوزی در جهان است، توجه شود که این آمار به صورت رسمی از شرکتهای نفتی اخذ شده و ممکن است از مقدار واقعی گاز سوخته شده کمتر باشد.

۲. مشعل‌ها

۱,۲ مشعل‌های باز و بسته

مشعل‌های گازی در طول زمان و با پیشرفت تکنولوژی تغییرات چشمگیری داشتند. مشعل‌ها به دو دسته اصلی مشعل باز و بسته تقسیم می‌شوند، مشعل‌های باز نظیر مشعل‌های سنتی و قدیمی که در اکثر پالایشگاه‌ها و میادین نفتی قابل مشاهده می‌باشند. مشعل‌های بسته نسل جدیدتری از مشعل‌ها با آلودگی و دود کمتر، ایمنی بیشتر و تابش گرمایی (Heat Radiation) کمتر هستند. امروزه استفاده از مشعل‌های بسته در بسیاری از کمپانی‌های بزرگ نفتی دنیا یک امر ضروری و جزئی از دستورالعمل اصلی کار می‌باشد.

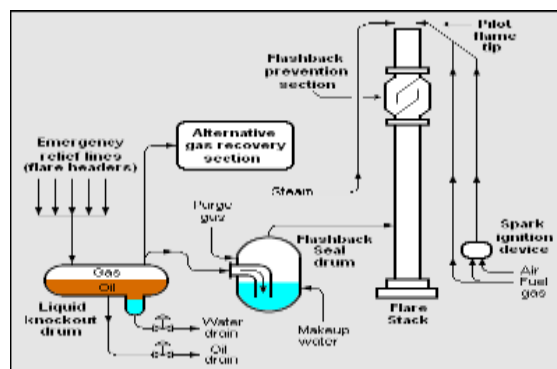
۱,۱,۲- مشعل‌های باز (Open Flare):

مشعل‌های باز به دو دسته تقسیم می‌شوند: مشعل‌های زمینی (Ground Flare or Burn Pit) و مشعل‌های در ارتفاع (Elevated Flare). مشعل‌های در ارتفاع عمدتاً در صنایع نفت و گاز بنا به مسائل ایمنی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این مشعل‌ها گاز با استفاده از هدرهای مشعل در ارتفاع بالا شعله ور شده و مورد احتراق قرار می‌گیرد. مشعل‌های در ارتفاع نیز بسته به نوع گاز، فشار گاز ورودی، دودزا یا غیر دودزا بودن، داشتن یا نداشتن سیستم پایلوت و ... به انواع مختلف تقسیم می‌شوند.

مشعل‌های باز صدا و تابش گرمایی شدید ایجاد می‌کنند لذا باید در ارتفاع مناسب از سطح زمین قرار گیرند تا برای پرسنل و دستگاه‌های اطراف مخاطرات جدی به همراه نداشته باشند.

دسته دیگری از مشعل‌های در ارتفاع، مشعل‌های با کمک بخار (Steam-Assisted Flare) هستند این مشعل‌ها از بخار برای از بین بردن دود ناشی از احتراق هیدروکربن‌های سنگین استفاده می‌کند. شبیه به مشعل‌های مرتفع بدون دود که با هوا احتراق می‌کنند اما در این مورد از بخار برای سوخت احتراق استفاده می‌شود.

مشعل‌های صوتی (Sonic Flare) معمولاً زمانی استفاده می‌شوند که گاز احتراق با فشار بالا باشد. با استفاده از این مشعل‌ها احتراق بدون دود هیدروکربن‌های سنگین ممکن می‌شود. سرعت احتراق در این مشعل‌ها معمولاً 332 m/s است و در ارتفاع پایین‌تری نسبت به سایر مشعل‌ها قرار دارند.



شکل ۲- شماتیک طرز کار سیستم مشعل

۲،۱،۲- مشعل‌های بسته (Enclosed Flare):

مشعل‌های بسته نسل جدید مشعل‌های صنایع نفت و گاز هستند. این مشعل‌ها در حال حاضر در اکثر پروژه‌های پالایشگاهی و پتروشیمی دنیا مورد استفاده قرار می‌گیرند. مزایای استفاده از این مشعل‌ها حذف دود حاصله از احتراق ناقص و ایجاد شرایط مناسب و برقراری جریان هوا مورد نیاز برای احتراق بدون دود است. به صورتی که بدنه مشعل یک استوانه بزرگ تو خالی به ارتفاع ۳۰ متر می‌باشد و گاز احتراق زمان ورود به مشعل در بدنه جمع می‌شود سپس با استفاده از نازل‌هایی که دور تا دور بدنه داخلی مشعل طراحی شده‌اند، گاز با حالت پاششی-پودری به داخل مشعل وارد می‌شود و سیستم جرقه زن باعث احتراق می‌شود در همین حین یک فن بزرگ طراحی شده در پایین مشعل هوا را با دبی بالا به منطقه احتراق می‌رساند که در نتیجه احتراق کامل و بدون تولید مونوکسید کربن صورت می‌گیرد.

دیواره مشعل عایق حرارتی بوده و گرمای کمی را از خود عبور می‌دهد در نتیجه مشکل تابش گرمایی و گرمای زیاد ایجاد شده اطراف مشعل حل شده، همچنین فن احتراق نقش خنک کننده را نیز برای اجزای داخلی مشعل ایجاد می‌کند و گرما از بالای مشعل خارج می‌شود.

در انتها در قسمت خروجی بالای مشعل نیز فیلترهایی طراحی شده که بسته به نوع آنها می‌توانند ذرات جامد ناشی از گاز احتراق را با باردار کردن ذرات جداسازی نموده و همچنین با فیلترهای H_2S گوگرد را از گاز احتراق جدا کرده و مانع ورود این ماده سمی به هوا شوند.



شکل ۳- مشعل بسته نمای درونی و بیرونی

۳،۱،۲ مشعل زمینی بسته Erthen Enclosed (شکل ۴- الف)

۴،۱،۲ مشعل دریایی با پل Offshore Bridge (شکل ۴- ب)

۵،۱،۲ مشعل های قابل حمل Portable (شکل ۴- پ)



شکل ۴- انواع مشعلها

۲.۲ مشعل‌های مرتفع و زمینی

به طور کلی دو نوع سیستم مشعل وجود دارد: مشعل‌های مرتفع (Elevated Flares) و مشعل‌های زمینی (Ground Flares). انتخاب نوع سیستم مشعل به عوامل مختلفی بستگی دارد که در زیر آورده شده‌اند:

- فضای در دسترس
- مشخصه‌های گاز مشعل اعم از ترکیبات، مقدار و فشار
- مسائل اقتصادی شامل هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی
- و قوانین داخلی و بین‌المللی

۱.۲.۲ سیستم مشعل مرتفع

از مشعل‌های مرتفع در بسیاری از تجهیزات پالایشگاهی و کارخانه‌ها بهره می‌گیرند. گاز اضافی (خوراک ورودی) به داخل ستون سیستم مشعل وارد می‌شود و در بالای آن می‌سوزد. ارتفاع این ستون از ۱۰ تا ۱۰۰ متر متغیر است. انواع مختلف سیستم مشعل مرتفع عبارتند از:

- مشعل با کمک بخار (Steam Assisted)
 - مشعل با کمک هوا (Air Assisted)
 - مشعل بدون تجهیزات کمکی (Non-Assisted)
 - مشعل هیدروژنی
- هوا یا بخار، به منظور سوختن بدون دود و کاهش نور شعله حاصل از سوختن مورد استفاده قرار می‌گیرد. از نکات منفی استفاده از تزریق بخار یا هوا، ایجاد نویز (آلودگی صوتی) در محیط است.

۲.۲.۲ سیستم مشعل زمینی

به سیستمی که در آن عمل سوختن در سطح زمین انجام بگیرد، مشعل زمینی می‌گویند. معمول‌ترین نوع مشعل‌های زمینی شامل آرایش چندین جت مشعل (Multi-Jet Flare) با سیستم بسته است. در مشعل‌های زمینی، بخش سوزان در داخل یک محفظه عایق قرار گرفته است که نویز، نور شعله و انتقال حرارات تشعشعی را کاهش می‌دهد و حفاظی در برابر باد ایجاد می‌کند. یک نازل افت فشار هم به منظور اختلاط مناسب مواد و احتراق کامل در نظر گرفته می‌شود تا نیازی به تزریق بخار نباشد. در مقایسه با مشعل‌های مرتفع، مشعل‌های زمینی به طور کلی دوده، نویز و نور کمتری دارند به شرط آنکه دبی جریانی گاز، از مقدار طراحی شده فراتر نرود. علاوه بر این، بر خلاف سیستم مشعل مرتفع، این نوع از مشعل‌ها، مواد سوختنی را کمتر پخش می‌کنند چراکه در زمین قرار گرفته‌اند.



شکل ۵- مشعل مرتفع و زمینی

۳. بهینه سازی سیستم عملکرد مشعلها

بهینه سازی مشعلهای موجود و در حال کار بر دو پایه عمده "جلوگیری از ارسال گازها به مشعل" و "بازیافت گازهای ارسالی به مشعل" استوار میباشد که بشرح آنها میپردازیم.

۱.۳ جلوگیری از ارسال گازها به مشعل

برای جلوگیری از انتشار آلاینده‌ها به واسطه وجود و عملکرد مشعل، باید معیار کنترل آن مشخص شود. معیار کنترل آلودگی در مشعل می‌تواند شامل ساختار مشعل باشد، همچنین می‌توان با کنترل گازهای ارسالی به مشعل با روش‌های حذف یا کاهش آنها، به بهبود عملکرد آن کمک کرد.

یکی از دلایل وجود مشعل سوراخ شدن گازهای خروجی از شیرهای اطمینان است. شیرهای اطمینان معمولاً به منظور حفظ ایمنی سیستم در مواقعی که فشار سیستم از فشار بیشینه مجاز طراحی شده افزایش می‌یابد و احتمال خطر انفجار یا ترکیدگی در سیستم وجود دارد، طراحی و تعبیه می‌شود که در اینگونه مواقع این نوع شیرها باز شده و جریان گاز از آن به خط لوله متصل به مشعل برای سوختن ارسال می‌شود. اگر تدابیری اندیشیده شود که از افزایش فشار سیستم به بیش از فشار بیشینه طراحی ممانعت به عمل آید و نیاز به طراحی و نصب شیر اطمینان نباشد، جریان گازی به مشعل منتقل نخواهد شد. این کار با استفاده از تکنولوژی سیستم یکپارچه حفاظتی بالا امکان پذیر می‌باشد که این سیستم که نوعی سیستم ابزار دقیق است شامل دو عدد شیر و یک آشکار ساز فشار می‌باشد. در این سیستم به محض رسیدن فشار سیستم به میزان بیشینه طراحی شده، شیرها عمل نموده و در کمتر از چند ثانیه بسته می‌شود تا مسیر عبور جریان به سیستم که باعث افزایش فشار تا بیش از حد مجاز می‌شود، بسته شود؛ بدین ترتیب دیگر به شیر اطمینان نیازی نیست و گازی به سمت مشعل هدایت نمی‌شود [۳].

طراحی مشعل بر اساس یک دبی و ترکیب مشخص صورت می‌گیرد. در حالی که شرایط تئوری با شرایط عملی متفاوت است و از میزان دبی و ترکیب (میزان مایعات) مبنای طراحی انحراف دارد. می‌بایست میزان تجاوز از طراحی مشخص و طراحی براساس انحراف و تجاوز احتمالی صورت گیرد.

در استاندارد (1) IPS-E-PR-460 (استاندارد مهندسی برای طراحی فرآیندی مشعل و سامانه‌های تخلیه)، دستورالعمل‌های طراحی ارائه شده است، با این وجود الزامات لازم برای طراحی به گونه‌ای که مشعل دود نکند، در آن دیده نشده است [۳]. علاوه بر این در طراحی مشعل‌ها می‌بایست بررسی همه جانبه صورت گیرد و همه احتمالات در نظر گرفته شود (یعنی ممکن است دبی گاز، دبی سیال، نسبت ترکیب و ... دستخوش تغییر شود و همه این موارد می‌بایست با ضریب احتمال بالا در نظر گرفته شود). هم چنین می‌بایست قوانین جدیدی در IPS وضع شود به گونه‌ای که پیمانکار را ملزم به ارائه مشعل مناسب، به گونه‌ای که در تمام شرایط فرآیندی بدون دود عمل کند، سازد. پیشنهاد می‌شود روی سیستم مشعل، سیستم اصلاحی جهت عملکرد مطلوب آن، نصب شود.

۲,۳ باز یافت گازهای ارسالی به مشعل

با استفاده از سیستم باز یافت گازهای ارسالی به مشعل می‌توان علاوه بر کاهش آلودگی و اتلاف انرژی، از گازهای ارسالی به مشعل انرژی تولید کرده و یا آن را به شبکه گاز مصرفی تزریق نمود. با توجه به ترکیب و حجم گازهای ارسالی به مشعل و موقعیت مکانی واحد صنعتی روش‌ها و فناوری‌های متعددی برای باز یافت این گازها آزمایش و ارائه شده است که در ذیل به برخی از این فناوری‌ها اشاره می‌گردد [۳]:

۱,۲,۳ جمع آوری و تزریق به مخازن نفتی

از جمله گازهای ارسالی به مشعل گازهای همراه در میادین نفتی است. تزریق گاز همراه به مخازن نفتی به منظور ازدیاد برداشت همواره یکی از روشهای جلوگیری از سوزاندن این گازها می‌باشد. در ایران علاوه بر برداشت اولیه که تولید طبیعی از مخزن است، روشهای برداشت ثانویه تزریق گاز یا آب در اکثر مخازن در حال برنامه‌ریزی و اجرا می‌باشد که باعث افزایش برداشت حدود ۵٪ از مخازن می‌گردد. در حال حاضر تزریق گاز به میادین بی بی حکیمیه، پازنان، پارسی، رامشیر، کرنج، کوپال، گچساران، رگ سفید، مارون و هفتکل صورت می‌پذیرد [۴].

۲,۲,۳ جمع آوری و تزریق به مخازن زیر زمینی

چنانچه حجم گازهای ارسالی به مشعل کم باشد یا ابزار لازم برای استحصال انرژی آن در دسترس نباشد و یا اینکه هزینه‌های سرمایه گذاری برای باز یافت این گازها بالا باشد، برای جلوگیری از انتشار آلودگی ناشی از احتراق این گازها در مشعل می‌توانند بجای انتقال به مشعل در مخازن خالی زیرزمینی ذخیره شوند تا به محض فراهم شدن شرایط مناسب برای کاربردهای بهینه صنعتی استفاده شوند [۴].

۳.۲.۳ جمع آوری و تزریق به تاسیسات جمع آوری گاز طبیعی و انتقال به شبکه گاز سراسری

استفاده از این فناوری در کنار طراحی مشعل از دیر باز متداول بوده است. به کمک این روش ۲۰٪ از گازهای تخلیه اضطراری و ۹۰٪ گاز در حالت عادی به فرایند باز می‌گردد. با توجه به واحدهای حذف آلاینده در پالایشگاه‌های گازی، این روش می‌تواند با بازده بالایی قابل استفاده قرار گیرد [۳].

۴.۲.۳ تولید برق

با استفاده از تکنولوژی مولدهای الکتریسیته و سیستم بازیابی گازهای ارسالی مشعل می‌توان انرژی الکتریکی تجاری و مفید تولید نمود. فناوری تولید برق به روشهای ذیل می‌تواند انجام شود [۵]:

- موتور گازسوز
- توربو ژنراتور
- میکرو توربین

- APR Energy: TM2500+TM Mobile Gas Turbine (Turnkey power generation using gas turbines)
شرکت APR انرژی، تولید برق را با استفاده از توربین های گازی انجام می دهد.
- Capstone Turbine Corporation: C30, C65, C200, C600S, C800S and C1000S (Micro-turbine power generation)
شرکت کپستون توربین تولید برق را با استفاده از میکروتوربین انجام می دهد.
- GE: Waukesha and Jenbacher (Power generation using reciprocating gas engines)
شرکت GE، Waukesha و Jenbacher تولید نیرو را با استفاده از موتورهای گاز رفت و برگشتی انجام می دهد.
- LPP combustion, LLC (Fuel prepration skifd for making flar gas usable in turbines or engines)
تکنولوژی احتراق LPP، LLC، آماده سازی سوخت برای استفاده از گازهای فلر در توربین ها یا موتورها.
- Moser Energy System (Power generation using natural gas generator)
سیستم انرژی موزر، تولید برق با استفاده از ژنراتور گاز طبیعی را انجام می دهد.
- OPRA Turbine: OP16 Gas Turbine (Power generation using radial gas turbine)
توربین OPRA، توربین گازی OP16، تولید برق را با استفاده از توربین گازی شعاعی انجام می دهد.
- Turboden-Mitsubishi Heavy Industries Group (Power generation)
گروه صنایع سنگین توربودن- میتسوبیشی، تولید برق را انجام می دهند.
- Unicorn Power and Green Recycling Technologies (Power generation using gas turbine)
تکنولوژیهای بازیافت سبز و نیروی Unicorn، تولید برق با استفاده از توربین گازی را انجام می دهند.
- Wartsila SG, LG and GD flexible power plants (Power generation using gas engines) [۶]
نیروگاه های Wartsila SG, LG and GD، تولید برق با استفاده از موتورهای گازی را انجام می دهد.

تولید برق در حوزه مشعل سوزی می تواند در چند مقیاس مختلف انجام پذیرد:

- ۱) تولید برق دکل، استفاده از توربین های کوچک جهت برق رسانی به تجهیزات دکل
 - ۲) تولید برق وسیع، استفاده از توربین های بزرگ جهت تولید برق در پالایشگاه
 - ۳) تولید برق در نیروگاه، ساخت Power Plant با توربین های گاز و ارسال گاز های همراه چند پالایشگاه به نیروگاه
- در مورد آخر می توان به نیروگاه واقع در نیجریه ساخت کمپانی Total، یا پروژه مجنون شرکت Shell در عراق اشاره کرد. امروزه تکنولوژی در حوزه توربین های مخصوص گازهای مشعل پیشرفت چشم گیری داشته است و شرکت های سازنده در سرتاسر دنیا آمادگی خود را برای همکاری با واحدهای نفتی اعلام می دارند. توربین گاز مصرف کننده گازهای مشعل مانند یک توربین گاز معمولی عمل نکرده و فاکتورهای فشار گاز متناوب، ترش بودن گاز و متفاوت بودن ترکیبات گازی باید در آن لحاظ شوند، لذا فناوری پیشرفته برای ساخت این گونه توربین ها مورد نیاز است. این توربین ها اکثرا با یک Skid برای جداسازی H₂S و سیستم هوشمند سازی همراه با سنسور برای تشخیص ترکیبات گاز و در برخی مواقع تمهیداتی برای افزایش فشار گاز همراه می باشند.
- بانک جهانی هرساله تکنولوژی های به روز صنعت نفت در زمینه مشعل سوزی را معرفی کرده و حتی برای خریداران بین المللی در پروژه ها وام خرید در نظر می گیرد.

یک نمونه از توربین های گازی معرفی شده توسط این سازمان به شکل زیر است:

Capstone Turbine Corporation: C30, C65, C200, C600S, C800S and C1000S

Capstone is a member of the U.S. Environmental Protection Agency's Combined Heat and Power Partnership, which is committed to improving the efficiency of the nation's energy infrastructure and reducing emissions of pollutants and greenhouse gases. A UL-Certified ISO 9001:2008 and ISO 14001:2004 company, Capstone is headquartered in the Los Angeles area with sales and/or service centers in the United States, Latin America, Europe, Middle East, China and Singapore.

Contact: Augusta Ferra, Augusta.Ferra@capstoneturbine.com



Capstone – Technology & operating conditions	Size range & cost	Additional operational requirements	O&M	Offshore suitability	Business model	Experience to date
Micro-turbine power generation Gas volume requirement: 30 Mcf/day for 30 kW; 20 Mcf/day for 65 kW; 54 Mcf/day for 200 kW Gas inlet pressure is 55-60 psig for C3 model, 75-80 psig for C65 to C1000 models Handles variable gas composition (up to 70% CO ₂ , 22% N ₂ , 30,000 ppm H ₂ S) and flow Pre-processing is not expected to be required Multi-fueling is possible using diesel, propane and kerosene	Unit sizes available: 30, 65, 200, 600, 800, 1000 kW Units are scalable and modular. Can be put in parallel. All models can be skid or trailer mounted, or containerized Cost USD1,000 – 1,700/kW depending on model, configuration and options	Beside gas flare, air and fuel free of liquids and filtered for particulates are required for off-grid application.	Includes the first 8,000 hours and then the 40,000 hours overhauls. Air and fuel filters change (site dependent). No lubricants or refrigerant required	Available configuration suitable for offshore. Compliant for explosive environments (ATEX Directive 94/9/EC)	Sale through international distributors' network. Lease and financing options also available	Several units C30s, C65, C800s, C1000s operating on wet flare gas in Germany, the U.S. (Wyoming, California) and Russia. The units in Russia operate on flare gas containing up to 3.5% H ₂ S

شکل ۶- یک نمونه از توربین های مخصوص گاز مشعل با اطلاعات فنی

همانطور که در اطلاعات فنی ذکر شده این توربین توانایی استفاده از گاز با ترکیبات مختلف مانند C3 در فشار 55-60 psig را دارد. همچنین اگر گاز ورودی تا ۷۰٪ کربن دی اکسید، ۲۲٪ نیتروژن و 30000 ppm H₂S باشد را بدون خوردگی قطعات تحمل می کند [۷].

۵,۲,۳ استفاده در فرآیند GTL

تبدیل گاز به مایع (GTL) با استفاده از گرمای حاصل از سوختن گاز مشعل یکی دیگر از روشهای مناسب در بازیافت گاز مشعل می باشد. در این فرآیند از گاز مشعل برای تولید گرما اصلاح کننده بخار (Steam Reforming) استفاده می شود. واضح است در صورت عدم استفاده از سیستم احتراق کنترل شده با انتشار کم گازهای آلاینده، در عمل فقط انرژی گاز مشعل بازیافت شده است و آلایندهی گاز مشعل کماکان برقرار می باشد. لذا در این فرآیند حذف گازهای آلاینده با استفاده از روش های سوختن و احتراق پیشرفته و کنترل شده، کمک مضاعفی به کاهش گازهای آلاینده می کند. استفاده از میکرو کانال، باعث افزایش بازده مبدل حرارتی و در نتیجه کاهش مصرف انرژی و همچنین بالا رفتن سرعت فرآیند می شود [۳].

- Calvert Energy Group/OXEON

گروه انرژی Calvert/OXEON

- Compact GTL (small scale GTL via a patented two-stage Fisher-Tropsch process)

GTL فشرده (GTL مقیاس کوچک از طریق یک فرآیند Fisher-Tropsch دو مرحله ای)

- Emerging Fuels Technology:EFT

فناوری سوخت های نوظهور : EFT

- GasTechno Energy & Fuels (GEF): (Direct partial oxidation of natural gas to produce methanol, ethanol and formaldehyde)

سوختها و انرژی تکنوگاز (GEF)، اکسیداسیون نسبی مستقیم گاز طبیعی برای تولید اتانول، متانول و فرمالدئید را انجام می دهند.

- Greyrock (Gas-to-liquid Fischer Tropsch conversion)

شرکت Greyrock تبدیل گاز به مایع را با استفاده از روش Fischer Tropsch انجام می دهد.

- Metgas Processing Technologies S.p.A—Siluria (Small-scale GTL)

تکنولوژیهای فرآیندی متگاز S.p.A—Siluria با استفاده از تکنولوژی GTL مقیاس کوچک

- Primus Green Energy (Gas-to-liquid (GTL) technology [۶]

فناوری انرژی سبز پریموس با استفاده از تکنولوژی تبدیل گاز به مایع (GTL)

۶,۲,۳ استفاده در پیلهای سوختی

پیل سوختی اساساً وسیله ای است که سوخت (مانند هیدروژن، متانول، گاز طبیعی، بنزین و ...) و اکسیدان (مانند هوا و اکسیژن) را به برق، آب و حرارت تبدیل می کند. پیل های سوختی می توانند سوخت های حاوی هیدروژن مانند متانول اتانول، گاز طبیعی و حتی بنزین و گازوئیل را مورد استفاده قرار دهند. گاز هیدروژن به دلیل تمایل واکنش دهندگی بالا به همراه چگالی انرژی بالا به عنوان سوخت ایده آل در پیل سوختی مورد استفاده قرار می گیرد. هیدروژن را می توان از تبدیل هیدروکربن ها از طریق واکنش کاتالیستی، تولید و به صورت های گوناگون ذخیره سازی کرد. بطور کلی در سوخت های هیدروکربوری، هیدروژن توسط یک دستگاه اصلاحگر سوخت (Fuel Reformer)، از آنها جدا شده و بکار گرفته می شود. با توجه به اینکه گازهای ارسالی

به مشعل در بیشتر موارد حاوی مقدار زیادی ترکیبات گازی هیدروکربنی است، از طریق بازیافت هیدروژن موجود در این ترکیبات و ارسال آن به آند خوراک اولیه پیل سوختی تأمین و بدین ترتیب از گازهای ارسالی برای احتراق به مشعل برق، آب و حرارت تولید می‌شود [۳].

۷,۲,۳ استفاده در شیرین‌سازی آب دریا

پیش از اینکه به کاربرد و استفاده گازهای ارسالی به مشعل در شیرین‌سازی آب دریا پرداخته شود، فرآیند مورد نظر با استفاده از روش تقطیر موثر چندگانه MED تشریح می‌شود. این فرآیند شامل چند مرحله می‌باشد که در هر مرحله آب دریا بر روی لوله‌های مارپیچ حاوی بخار داغ پاشیده می‌شود. بر اثر تبادل حرارتی بین بخار داغ و آب دریا، بخار جاری در لوله‌ها مایع شده و از انتهای ظرف وارد مسیر آب تقطیر شده می‌شود. بخش تبخیر شده که به مراتب دما و فشار کمتری نسبت به بخار موجود در لوله دارد به سمت بالای ظرف منتقل و سپس وارد لوله‌های مارپیچ مرحله بعدی می‌شود و فرآیند مرحله اول در این مرحله نیز تکرار می‌شود با این تفاوت که در هر مرحله تقطیر تحت دما و فشار کمتری انجام می‌شود. بخار حاصل از قسمت نهایی این سیستم برای فشارافزایی وارد کمپرسور بخار حرارتی (TVC) شده و بطور مجدد چرخه تولید آب نمکزدایی شده از آب دریا ادامه می‌یابد.

از آنجایی که برای تولید بخار در مرحله نخست احتیاج به یک بویلر با جریانی از سوخت کم فشار می‌باشد، گازهای ارسالی به مشعل می‌تواند به عنوان سوخت بویلر استفاده شود. گرمای حاصل از احتراق این گازها انرژی لازم برای تبخیر آب و تولید بخار ورودی به کمپرسورهای بخار حرارتی را تأمین خواهد نمود [۳].

۸,۲,۳ استفاده از سیستم Mini-LNG

یکی از بهترین پیشنهادات به منظور بازیافت گاز مشعل، استفاده از سیستم Mini-LNG می‌باشد. در این سیستم گاز مشعل بعد از افت فشار به درون مخازن ذخیره هدایت می‌شود. در این مرحله پس از حذف گازهای همراه آلاینده، با استفاده از سیستم‌های کوچک پالایش و مایع‌سازی گاز به LNG، گاز مشعل آماده فروش بوده و به بازار مصرف حمل می‌گردد [۳].

۹,۲,۳ فرآورش گاز

بکارگیری گازهای مشعل در واحدهای LNG^۱ روش دیگری برای استفاده از گازهای همراه نفت است. در این واحد گازهای همراه نفت بعد از فرآورش اولیه و جداسازی مایعات، گاز سبک بدست آمده در واحدهای مایع‌سازی به صورت مایع تبدیل خواهد شد.

در صورتی که گاز مشعل در بخش دریایی وجود داشته باشد آنگاه برای استفاده از گازهای مشعل واقع در دریا می‌توان از FLNG استفاده نمود. از آنجایی که در میادین دریایی ایران از قبیل فروزان و سلمان گازهای مشعل با حجم بالا وجود دارد که

¹ Liquefied Natural Gas (LNG)

² Floated Liquefied Natural Gas Terminals (FLNG)

شرایط دریایی جمع‌آوری این گازها را دچار مشکل کرده است، در این قسمت در رابطه با تکنولوژی FLNG توضیحاتی ارائه شده است.

کارخانه‌های شناور LNG یا FLNG به نوعی از واحدهای تولید LNG اطلاق می‌شود که عملیات تولید آن در میادین دریایی توسط ترمینال‌های سیار که بر کشتی‌ها مستقر هستند، انجام می‌شود. تأسیسات تولید FLNG به صورت نظری، بالای ذخایر گاز طبیعی و یا در کنار تأسیسات تولید گاز در دریا قرار می‌گیرند و به تولید، مایع سازی، ذخیره سازی و انتقال گاز طبیعی مایع شده (LNG) (LPG و میعانات گازی) می‌پردازند. نمونه‌ای از این تأسیسات به وسیله شرکت رویال داچ شل توسعه یافته و طبق برنامه در سال ۲۰۱۷ تکمیل شد. مراحل توسعه و تولید از میدان‌های FLNG تفاوتی با پروژه‌های LNG مرسوم ندارد.

یکی دیگر از راه‌های فرآورش گاز همراه نفت تبدیل آن به CNG است. CNG بوسیله متراکم سازی گاز به کمتر از ۱ درصد حجمش در فشار محیط تولید می‌شود. گاز همراه نفت می‌تواند در میدان تحت یک فرآورش اولیه قرار گیرد تا آب، دی اکسیدکربن و سولفور آن حذف شود و سپس در حمل‌کننده‌ها CNG متراکم گردد و سپس به واحدهای فرآورش گاز انتقال یابد. در این روش، حمل‌کننده‌های CNG جایگزین خطوط لوله می‌شوند.

شایان ذکر است که امکان بکارگیری این راهکار برای استفاده از گازهای همراه نفت تولیدی در میادین دریایی نیز وجود دارد [۸].

- Aspen Engineering Services (Gas treatment and NGL extraction)
خدمات مهندسی اسپین عملیات گاز و استخراج NGL را انجام می‌دهد.
- CleanSmart (Membrane diffusion gas recovery)
شرکت کلین اسمارت بازیابی گاز پراکنده شده را با استفاده از غشا انجام می‌دهد.
- EcoVapor Recovery Systems (Oxygen removal units)
سیستم‌های بازیابی اکوویپر با استفاده از واحدهای حذف اکسیژن
- Expantion Energy (Gas processing using mechanical refrigeration)
شرکت انرژی گسترده (فرآورش گاز با استفاده از تبرید مکانیکی)
- GTUIT (On-Site gas processing using mechanical refrigeration and gas compression)
شرکت GTUIT، پردازش گاز با استفاده از تبرید مکانیکی و فشرده سازی گاز را انجام می‌دهند.
- Membrane Technology & Research Inc (Gas processing using hybrid combination of membrane & chiller)
شرکت تحقیقاتی و فناوری غشا، پردازش گاز را با استفاده از تکنولوژی ترکیبی غشا و چیلر انجام می‌دهد.
- Nacelle:Big DogTM Flare Recovery System (Gas processing, NGL extraction based on membrane separation)
شرکت Nacelle، سیستم بازیابی فلر Big DogTM، پردازش گاز و استخراج NGL را با استفاده از غشای جداکننده، انجام می‌دهد.

- Pioneer Energy: Flarecatcher and NGL Distillation Systems (Flarecatcher- Gas processing plant using mechanical refrigeration to chill to -65 °C)
شرکت Pioneer انرژی، سیستم های Flarecatcher و تقطیر NGL، کارخانه فرآورش گاز – Flarecatcher با استفاده از تبرید مکانیکی برای خنک شدن تا ۶۵- درجه سانتی گراد.
- Unicorn Power Ltd. And Green recycling Technologies (Cold-plasma gas scrubber conversion of associated gas to syngas)
شرکت انرژی Unicorn و تکنولوژیهای بازیافت سبز (تبدیل Scrubber گاز پلاسما سرد مربوط به گاز به Syn Gas)
- GE (CNG In BoxTM system/custom CNG packages)
شرکت GE، سیستم CNG در جعبه / بسته های CNG سفارشی را ارائه می دهد.
- Beerensgroup DMCC (Small Scale liquefaction plants, transport and storage of LNG)
شرکت Beerensgroup DMCC دارای کارخانه های مایع سازی با مقیاس کوچک ، تکنولوژی حمل و ذخیره سازی LNG است.
- Calvert Energy Group/Cosmodyne (Small-scale modular LNG liquefaction plants)
گروه Calvert Energy/Cosmodyne دارای کارخانه های مقیاس کوچک مایع سازی LNG است.
- Chart Industries (Small-scale LNG liquefaction)
صنایع چارت دارای تکنولوژی مایع سازی LNG در مقیاس کوچک است.
- Expansion Energy (Mini- LNG liquefaction using patented methane expansion cycle: the “VXTM Cycle”)
تکنولوژی انبساط انرژی با استفاده از مایع سازی LNG در مقیاس کوچک با استفاده از چرخه انبساط متان ثبت شده؛ چرخه VXTM.
- Galileo (Mini- LNG liquefaction. Joule Thomson plus a closed loop single refrigerant (propane))
شرکت گالیله مایع سازی LNG در مقیاس کوچک را با استفاده از ژول تامسون به علاوه یک مبرد حلقه ای بسته، انجام می دهد.
- Linde Cryostar-StarLiteLNGTM (Mini- LNG)
شرکت Linde Cryostar-StarLiteLNGTM دارای تکنولوژی LNG در مقیاس کوچک است.

۱۰،۲،۳ سیستم ازکتور

در برخی از صنایع احتیاج به جریان گاز با فشار متوسط می باشد، برای دستیابی به این جریان می توان از یک ازکتور استفاده نمود. ازکتور دارای دو جریان ورودی می باشد. جریان گاز با فشار بالا به عنوان محرک که به طور مستقیم وارد بخش نازل ازکتور می شود و جریان با فشار پایین که عمود بر جریان محرک وارد ازکتور می گردد. پس از ورود دو جریان با فشارهای بالا و پایین با هم مخلوط شده و جریان گاز خروجی با فشار متوسط ایجاد می گردد.

۱۱,۲,۳ سیستم کمپرسور با سیکل مایع

یکی دیگر از روش‌های بازیافت گازهای ارسالی به مشعل استفاده این جریان گازی در کمپرسورهای با جریان مایع می‌باشد. کمپرسور سیستمی است برای افزایش فشار گاز، که همراه با افزایش دما نیز می‌باشد. بطوریکه در بیشتر موارد ناگزیر از خنک کننده‌ها برای کاهش دمای گاز استفاده می‌شود. کمپرسورهای با جریان مایع این قابلیت را دارا هستند که همراه افزایش فشار گاز دمای آنها نیز بر اثر جریان مایع پایین نگه داشته می‌شود و نیازی به سیستم‌های خنک کننده اضافی نخواهند داشت. حال این جریان گاز می‌تواند جریان گازهای ارسالی به مشعل باشد و اگر این گازها دارای ترکیبات گوگرد (H_2S) بوده و به اصطلاح ترش باشند، از جریان مایع با ترکیب آمین در کمپرسور استفاده می‌شود تا علاوه بر پایین نگه داشتن دمای گاز، ترشی و ترکیبات گوگردی آن نیز توسط جریان مایع آمین زدوده شود.

۴. سوابق بهینه سازی سیستم‌های مشعل

در سراسر جهان سالانه ملیاردها متر مکعب گاز طبیعی در میادین نفتی فلر شده و می‌سوزد. گازهای همراه نفت یک منبع انرژی با ارزش است که می‌تواند برای حمایت از رشد و پیشرفت اقتصادی بکارگیری شود. همچنین مشعل سوزی با آزادسازی میلیون‌ها تن CO_2 به جو زمین در تغییرات تغییرات آب و هوا نقش منفی دارد. بانک جهانی یک نقش اساسی در راستای کاهش مشعل سوزی دارد، تشکیل شراکت جهانی کاهش مشعل سوزی (GGFRP: Global Gas Flaring Reduction Partnership) متشکل از ۱۶ کشور نظیر کانادا، مکزیک، کویت، قطر، الجزایر، عراق و ... و ۱۳ شرکت نفتی بزرگ نظیر Shell, BP, TOTAL و ... از اقدامات بانک جهانی در این حوزه می‌باشد.

GGFR با کمک به رفع موانع فنی و نظارتی در زمینه کاهش مشعل سوزی، انجام تحقیقات، انتشار و اطلاع‌رسانی بهترین روش‌های اجرایی و توسعه برنامه‌های کاهش مشعل سوزی برای هر کشور به صورت جداگانه و خاص، افزایش مصرف گاز طبیعی همراه در تولید نفت را افزایش می‌دهد. به بیان دیگر پیدا کردن روش‌های مناسب برای جلوگیری از مشعل سوزی با توجه به شرایط جغرافیایی، نوع مخازن، سیاست‌های نفتی هر کشور. منابع گاز طبیعی به کشورها کمک می‌کند تا به سمت یک برنامه انرژی پایدارتر حرکت کنند.

۱,۴ تجربیات موفق بین‌المللی

برخی از تجربیات موفق جهانی در زمینه کاهش مشعل سوزی عبارتند از:

۱,۱,۴ نیجریه

در این کشور اعمال نظارت و سیاست‌های تنبیهی و تشویقی در خصوص جمع‌آوری گازهای همراه نفت و عرضه آن به بازار داخلی یا صادرات، مد نظر قرار گرفته است.

الف) سیاست‌های تشویقی در نیجریه

- معافیت‌ها و تخفیفات مالیاتی بلندمدت برای طرح‌های مرتبط با جمع‌آوری گازهای مشعل
- تسهیلات در نظر گرفته شده در خصوص عوارض گمرکی

ب) سیاست‌ها و مقررات تنبیهی در نیجریه

- الزام اپراتورهای نفتی به ارائه‌ی برنامه‌های تفصیلی در خصوص چگونگی جمع‌آوری و استفاده از گازهای همراه قبل از اعطای مجوز فعالیت توسط دولت
- ارائه‌ی گزارش‌های سالیانه در خصوص مقدار گازهای همراه نفت سوزانده شده در کنار بازرسی‌های مکرر از سایت‌های مربوطه
- وضع جریمه‌ی سوزاندن گازهای همراه نفت بدون مجوز وزارت نفت، حداقل برابر با قیمت گاز به علاوه‌ی جریمه‌ی کیفری [۹]

۲،۱،۴ عربستان

این کشور موفقیت خود در زمینه‌ی جمع‌آوری و کاهش گازهای مشعل را مدیون سه موضوع اساسی است:

- سیستم جامع گاز توسط شرکت‌های خارجی احداث شده و در ادامه شرکت نفتی آرامکو با استفاده از زیرساخت‌های موجود و تجربیات آموخته شده، این سیستم را توسعه داده است.
- تراکم گازهای همراه در میدین عظیم نفتی (مثل قوار) در خشکی است که هزینه جمع‌آوری گازهای همراه نفت را بسیار کاهش داده است.
- تخصیص گاز به بخش پتروشیمی و نیروگاهی که نسبت به بخش خانگی، بازده و ارزش افزوده بیشتری دارد. [۹]

۳،۱،۴ روسیه

روسیه از لحاظ ساختار دولتی صنعت نفت و گاز تشابه زیادی به ایران دارد. تفاوت اساسی روسیه با ایران در ساختار قراردادی بالادستی این کشور است که عمدتاً به صورت قراردادهای امتیازی بوده و شرکت‌های توسعه دهنده میدین نفتی، خود مسئولیت جمع‌آوری گازهای همراه نفت را برعهده گرفته‌اند. از مهم‌ترین مشکلات جمع‌آوری گاز همراه می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- حجم اندک گازهای همراه نفت میدین نفتی فعال در این کشور
 - عدم دسترسی به شبکه‌ی انتقال گاز و برق به خصوص در میدین واقع و در منطقه‌ی سیبری
 - نبود ظرفیت خالی در شبکه‌ی انتقال گاز سراسری در مناطقی که زیرساخت‌ها در دسترس هستند
- راهکارهای روسیه در این زمینه به شرح زیر است:
- استفاده از گازهای همراه نفت در میدین دوردست مثل سیبری برای تولید برق جهت استفاده در محل
 - عرضه‌ی گازهای همراه نفت به پالایشگاه‌های گاز برای جداسازی مایعات گازی در مناطق دارای دسترسی به زیرساخت‌های لازم [۹]

۲،۴ سوابق اقدامات اجرایی در داخل کشور

با توجه به پدیده گرمایش زمین (Global Warming) و آلودگی شدید هوا به خصوص در شهرهای صنعتی و حوالی میدین نفت و گاز و پالایشگاه‌ها، همچون اهواز و آبادان، کاهش مشعل سوزی و چاره‌اندیشی در این حوزه از جدی‌ترین اقدامات وزارت نفت در مورد مشکلات محیط زیستی به شمار می‌رود. در سال ۹۶ وزارت نفت شیوه نامه داد و ستد با خریداران گازهای مشعل را ابلاغ کرد تا برای عقد قراردادهای خرید و فرآورش گازهای مشعل مورد استفاده قرار گیرد. طرف این قراردادها شرکت‌های

مهندسی و توسعه نفت، شرکت مناطق نفت خیز جنوب، فلات قاره و ... به عنوان کارفرما و طی قراردادهای جاری شرکت‌هایی مانند پتروشیمی مارون و گازتامکار و ... به عنوان پیمانکار می‌باشند.

طی این شیوه نامه امتیازات زیادی برای خریداران گازهای همراه نفت در نظر گرفته شده و همچنین اجازه‌ی اجاره تأسیسات نفتی پالایشگاه و استفاده از خط لوله‌های شرکت ملی نفت برای جابجایی گاز (Swap) داده شده است.

همچنین در ادامه پتروشیمی‌های مختلف داخلی برای مواد فراوری شده به عنوان خوراک پتروشیمی برای تولید اوره، آمونیاک و ... معرفی شده و نرخ خرید گاز متان فراوری شده برای تزریق مجدد به شبکه گاز رسانی اعلام شده است. [۱۰]

۱,۲,۴ پروژه های اجرا شده در داخل کشور

در جداول زیرسوابق پروژه های جمع آوری گازهای همراه اجرا شده و در حال اجرا در سالهای اخیر که برگرفته از سایتهای اطلاع رسانی شرکت ملی نفت ایران میباشد، ارائه گردیده است.

جدول ۱- پروژه های جمع آوری گازهای مشعل اجرا شده در ایران

کارفرما	پیمانکار	شروع	اتمام	شرح کار
مناطق نفت خیز جنوب	شرکت ساخت تجهیزات گاز تامکار		۹۸,۵,۲	جمع آوری گازهای مشعل میدان پارسی کلاستر، احداث یک واحد تقویت و افزایش فشار گاز با ظرفیت حدود ۷,۵ میلیون فوت مکعب در روز
مناطق نفت خیز جنوب	شرکت ساخت تجهیزات گاز تامکار		۹۸,۵,۲	جمع آوری گازهای مشعل مارون ۶
شرکت ملی نفت ایران	شرکت بهره برداری نفت و گاز آغاچاری		۹۷,۲,۱۲	افتتاح ایستگاه جمع آوری گازهای مشعل میدان پارسی
شرکت نفت فلات قاره ایران			۹۲	ساخت سکوی تقویت فشار گاز مجتمع نفتی ابودر در خلیج فارس
شرکت نفت فلات قاره ایران			۹۶,۱۲,۹	افتتاح مجتمع فرآوری گاز هنگام
	شرکت پالایش نفت تبریز و کنسرسیومی متشکل از شرکت Pields و Engineering کره جنوبی و شرکت پتروسازه ایرانیان	۹۳,۹,۱	۹۵,۶,۷	پروژه بازیافت گازهای ارسالی به مشعل پالایشگاه تبریز
شرکت نفت فلات قاره ایران	شرکت نفت و گاز نوگام (زیرمجموعه بانک ملت)	۹۳	۹۵,۱,۳۰	امضا فروش گازهای مشعل میدان فروزان افتتاح واحد مایع سازی گاز در دریا (FLNG) در ایران با استفاده از گازهای همراه نفت میدان فروزان
شرکت ملی گاز ایران	شرکت پالایش گاز شهید هاشمی نژاد		۹۵,۳,۴	افتتاح فاز دوم پروژه بازیابی گازهای ارسالی به مشعل پالایشگاه شهید هاشمی نژاد در منطقه خانگیران

۲،۲،۴ پروژه‌های در حال اجرا در داخل کشور

جدول ۲- پروژه‌های جمع‌آوری گازهای مشعل در حال اجرا در ایران

شرح کار	شروع	پیمانکار	کارفرما
طرح‌های جمع‌آوری گازهای مشعل و ارسال به پارس جنوبی و ان‌جی‌ال‌های ۳۱۰۰، ۳۲۰۰، خارک و پالایش گاز بیدبلند خلیج فارس برای تأمین خوراک مجتمع‌های پتروشیمی	۹۸،۶،۳۱	هلدینگ خلیج فارس و پتروشیمی مارون	؟
اجرا و تأمین مالی پروژه‌های جمع‌آوری گازهای مشعل و تبدیل به خوراک پتروشیمی میادین اهواز، منصوری، آب‌تیمور، رامین، دارخوین، گچساران، رگ سفید، بی بی حکیمه، سیاهمکان، پرنج، کرنج، پارسی، آغاچاری، رامشیر، مارون و زیلابی در قالب ۲۴ پروژه	۹۷،۶،۱۳	پتروشیمی مارون صنایع پتروشیمی خلیج فارس (هلدینگ خلیج فارس)	مناطق نفتخیز مناطق نفتخیز
جمع‌آوری گازهای ارسالی به مشعل در فاز ۱۲ میدان گازی پارس جنوبی برای تولید برق و نوسازی تجهیزات نفت و گاز	۹۶،۷،۲۶	شرکت آنسالدو ایتالیا	شرکت ملی نفت
پروژه بازیافت و مصرف گازهای مشعل پالایشگاه دوم پارس جنوبی (فازهای ۲ و ۳) پالایشگاه دوم پارس جنوبی گازهای تولیدی طرح توسعه فازهای ۲ و ۳ این میدان مشترک را فرآوری می‌کند.	۹۶،۱۵،۶	کنسرسیومی متشکل از شرکت سفره‌گاز (SOFREGAZ) فرانسه و شرکت صنعت سازه‌تیمین	شرکت ملی نفت
ساخت بخش PC2 کارخانه NGL3100 دهلران.	۹۸،۷،۱۰	شرکت مهندسی و ساختمان صنایع نفت (OIEC) و شرکت بین‌المللی پیمانکاری عمومی ایران (IGC)	
پروژه جمع‌آوری گازهای مشعل را در میدان‌های نفت‌شهر و سومار	۹۷،۱۲،۲۸		شرکت نفت مناطق مرکزی ایران
پروژه استفاده از روش تزریق هوای فشرده در واحد بهره‌برداری شماره ۲ اهواز	۹۷	شرکت بهره‌برداری نفت و گاز کارون	مناطق نفت خیز
قرارداد فروش گاز مشعل پالایشگاه نهم مجتمع گاز پارس جنوبی	۹۶،۱۹،۱۲	شرکت درسی انرژی پویا	مجتمع گاز پارس جنوبی
جمع‌آوری گازهای همراه با نفت شمال خوزستان	۹۸،۸،۱	پتروپالایش بختیاری	شرکت ملی مناطق نفتخیز
جمع‌آوری گازهای مشعل منطقه گچساران	۹۸،۸،۱	شرکت پتروشیمی پالایش بیدبلند خلیج فارس	شرکت ملی مناطق نفتخیز
جمع‌آوری گازهای مشعل منطقه مارون و اهواز	۹۸،۸،۱	شرکت پتروشیمی مارون	شرکت ملی مناطق نفتخیز
بهسوزی مشعل بدون دود واحد بهره‌برداری شماره ۲ اهواز	۹۸،۸،۱		شرکت بهره‌برداری نفت و گاز کارون
جمع‌آوری گازهای مشعل	۹۵،۳،۱۱	شرکت بهره‌برداری نفت و گاز آغاچاری	شرکت ملی نفت ایران

شایان ذکر است که در دیماه ۱۳۹۹ طرح پالایشگاه گازی بید بلند خلیج فارس بعنوان بزرگترین تاسیسات جمع آوری و فرآوری گاز با ظرفیت ۵۶ میلیون متر مکعب بطور رسمی افتتاح گردید که تاثیر بسیارمناسبی در روند جمع آوری و حذف مشعل سوزی گازهای همراه درکشور را خواهد داشت.

۵. آسیب شناسی و ارائه راهکارهای مفید

جدول ۳- مشکلات و راهکارهای پیشنهادی

مشکلات و راهکارهای پیشنهادی		
بخش	شرح مشکلات و موانع	راهکارهای پیشنهادی
مالی	- کمبود منابع مالی برای سرمایه گذاری در بخش رفع مشکلات گازهای مشعل	تأمین اعتبار و اجرای پروژه ها در مقیاس کوچک و تشویق بخش خصوصی به استفاده از تسهیلات بانک جهانی
	- نبود الگوهای مالی توجیه پذیر و منطبق با قوانین و ضوابط جاری برای پروژه های کاهش و بهینه سازی فرآیند سوخت در گازهای مشعل	ایجاد الگوهای مالی توجیه پذیر و منطبق با قوانین و ضوابط جاری برای پروژه های کاهش و بهینه سازی فرآیند سوخت در گازهای مشعل
	- مقیاس بزرگ اغلب طرح های استفاده از گازهای همراه نفت و هزینه های سرمایه ای زیاد آنها	اجرای پروژه ها در مقیاس کوچک و شکست پروژه های بزرگ به طرحهای کوچکتر با مشارکت بخش خصوصی
	- کوتاه مدت بودن زمان بهره برداری و زمان قراردادهای واگذاری گاز مشعل به سرمایه گذاران بخش خصوصی	ایجاد زیرساخت های قراردادی جذاب برای جذب سرمایه گذران داخلی و خارجی
	- نبود ساز و کار شفاف و بصره اقتصادی برای قیمت گذاری گازهای همراه نفت	ایجاد ساز و کار شفاف و بصره اقتصادی برای قیمت گذاری گازهای همراه نفت بر اساس شرایط اقتصادی روز
	- ضرر اقتصادی ناشی از هدر رفت گاز	جلوگیری از هدر رفت گاز و تدوین برنامه جامع تولید و مصرف
فنی و تحقیقاتی	- فاصله زیاد بین مراکز جمع آوری گازهای مشعل و مراکز فرآوری و بازار مصرف محصولات نهایی	ایجاد مراکز جمع آوری و ارسال گازهای مشعل
	- پراکندگی زیاد مکانی منابع تولید گازهای مشعل	ایجاد مراکز جمع آوری و ارسال گازهای مشعل
	- ضعف فنآوری در زمینه ارتقا تاسیسات محدود سازی گازهای مشعل	استفاده از فن آوری های جدید برای کاهش سوزاندن گازهای مشعل از طریق سرمایه گذاری بخش های داخلی و خارجی
	- عدم تلاش مفید برای دسترسی و بومی سازی و اقتصادی سازی برخی فنآوری ها و تجارب بین المللی مفید.	اعتقاد به سیستم تحقیقاتی در مقیاس کوچک، با پول کم، کارآمد و در آمدزا Low Cost & Effective Technology
	- گستره وسیع موانع و مشکلات فنی در بخش عملیات بهره برداری در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی	ایجاد استانداردها و دستورالعملهای مناسب در زمینه طراحی، ساخت و بهره برداری از مشعلهای گاز های همراه و نظارت بر عملکرد آنها
- عدم دسترسی مناسب به زیرساخت های مورد نیاز شامل برق، گاز سوختی و بخار	ایجاد زیرساخت های مناسب مورد نیاز شامل برق، گاز سوختی و بخاربا مشارکت بخش خصوصی	

<p>اصلاح و بروز رسانی رویه مهندسی در طراحی و دستورالعملهای بهره برداری و نظارتی</p>	<p>عدم تطابق رویه مهندسی در طراحی سیستمهای گازهای مشعل با رویه و عملکرد جاری واحد های بهره برداری گاز و پتروشیمی و خروج مداوم از شرایط طراحی در مدت زمان بهره برداری بدلیل ورود ترکیبات مضر ناخواسته و تغییر شرایط دبی و دما و فشار گازهای ارسالی به مشعل بدلیل نبود الگوی طراحی بومی بر مبنای عملکرد واقعی</p>	
<p>ارائه راهکار برای سوخت صحیح گازهای مشعل در شرایطی که پارامترهای طراحی تغییر شدید دارد و نگرش همه جانبه برای طراحی مشعل ها با کمک مراکز پژوهشی داخل</p>	<p>- عدم وجود راهکار برای سوخت صحیح گازهای مشعل در شرایطی که پارامترهای طراحی تغییر شدید دارد</p>	
<p>تحقیق برای شناخت صحیح و دقیق ماهیت واقعی عملیات بهره برداری واحدها و بروز اختلافات عمیق در عملکرد واقعی و الگوهای تئوری بهره برداری</p>	<p>- عدم شناخت صحیح از ماهیت واقعی عملیات بهره برداری واحدها و بروز اختلافات عمیق در عملکرد واقعی و الگوهای تئوری بهره برداری</p>	
<p>تمرکز بر پژوهشهای کاربردی خاص و موردی برای هر پروژه با توجه مالی و بکارگیری صحیح نیروهای علمی دانشگاهها و مراکز تحقیقاتی توسط بهره برداران</p>	<p>- عدم تمرکز بر پژوهشهای کاربردی خاص و موردی برای هر پروژه با توجه مالی و عدم بکارگیری صحیح نیروهای علمی دانشگاهها و مراکز تحقیقاتی توسط بهره برداران</p>	
<p>انجام پژوهشهای خلاقانه با رویکرد نتیجه محور و دارای توجه اقتصادی و ارائه راهکارهای قابل اجرا از نظر فنی و مالی</p>	<p>- انجام پژوهشهای ضعیف و عاری از خلاقیت و توجه اقتصادی و ارائه راهکارهای کلی و بعضا غیر قابل اجرا از نظر فنی و مالی از سوی دانشگاهها و مراکز تحقیقاتی بخاطر نبود سیستم نظارت دقیق برای انجام این تحقیقات در دانشگاهها</p>	
<p>بکارگیری سیستمهای بهینه سازی نظیر تزریق بخارتزریق ، کاربرد مشعل ها به عنوان یک مشعل پیش اختلاط توزیع جریان بین چندین مشعل کوچک و دیگر تدابیر ارائه شده در این مقاله ساخت واحدهای مینی SRP با تکیه بر دانش بومی برای تسویه و تولید گوگرد از گاز های اسیدی مشعل</p>	<p>- سوخت ناقص مشعل ها، آلوده ساختن محیط زیست و ایجاد آلاینده ها</p>	
<p>وضع قوانین و سیاست گذاری زیرساختی شرکت ملی نفت ایران در خصوص کاهش گازهای مشعل</p>	<p>- شفاف نبودن قوانین محدود کننده کاهش گازهای مشعل در خصوص ارائه راهکارها برای مشکلات جاری</p>	<p>حقوقی</p>
<p>ایجاد الگوی حقوقی با توجه اقتصادی مناسب پروژه ها در بازار فعلی داخلی ایران برای مقابله با کاهش آلودگی گازهای همراه</p>	<p>- نبود الگوی حقوقی با توجه اقتصادی مناسب پروژه ها در بازار فعلی داخلی ایران برای مقابله با کاهش آلودگی گازهای همراه</p>	
<p>ملزم ساختن شرکت های تولیدی و بهره بردار از میادین نفتی برای ارائه برنامه کاهش گازهای مشعل در پروژه های موجود و جلوگیری از انتشار این گاز ها در پروژه های جدید با وضع قوانین موثر منطقه ای</p>	<p>- پیروی از الگوی وضع قوانین کلی برای کل کشور و نبود قوانین و مقررات خاص برای مناطق عملیاتی تولید نفت و گاز</p>	
<p>ایجاد قوانین و مقررات تنبیهی و تشویقی جهت مدیریت انتشار گازهای مشعل برای بخش خصوصی و دولتی</p>	<p>- نبود قوانین داخلی تشویق کننده برای پروژه های کاهش گازهای مشعل</p>	

۶. نتیجه‌گیری:

آلودگی زیست محیطی و ارزش افزوده از دست رفته ناشی از گازهای مشعل موجب گردیده است تا جمع‌آوری این گازها در کشورهایی دارای گازهای مشعل، مورد توجه قرار گیرد. طی ۱۰ سال اخیر شرکت‌های بزرگ نفتی جهان اقدام به جمع‌آوری و فراورش گازهای مشعل کرده‌اند و این مسئله به قدری در صنایع نفت و گاز اهمیت دارد که پیمانکاران نفتی در مرحله برنامه‌ریزی و انجام تمهیدات کامل برای حداقل سازی میزان مشعل سوزی می‌باشند.

ایران نیز طی ۴ سال اخیر پروژه‌های جمع‌آوری، فراورش، تزریق و تولید برق از گازهای همراه نفت را آغاز کرده و با استفاده از تکنولوژی‌های روز دنیا این پروژه‌ها می‌توانند با راندمان بیشتر پیشرفت کرده و باعث رونق اقتصادی شوند.

در این مقاله روش‌های بهینه مشعل سوزی و تکنولوژی‌های جایگزین مشعل سوزی مورد بررسی قرار گرفت و راهکارهای کاربردی در بخش‌های مالی، فنی و حقوقی برای حل مشکلات موجود ارائه گردید. معضلات محیط زیستی ناشی از مشعل سوزی، عموماً بر اثر نبودن مدیریت عملیاتی و نبود سرمایه‌گذاری کافی و تکنولوژی‌های مورد نیاز برای سیاست‌های جایگزین مشعل سوزی، ایجاد می‌شوند. با ایجاد یک برنامه دقیق برای کاهش مشعل سوزی و با همکاری بانک جهانی می‌توان از گازهای همراه نفت، بهره‌برداری اقتصادی کرد و همچنین آلودگی زیست محیطی را کاهش داد. اهم پیشنهادات برجسته فنی و تحقیقاتی بشرح زیر می‌باشد:

- پیشنهاد اصلاح استاندارد طراحی فلر در IPS برای لحاظ نمودن اجباری تمامی گزینه‌های آتی حذف آلاینده‌های فلر در شرایط طراحی و پیش‌بینی بدترین شرایط عملیاتی خارج از قواعد حفظ محیط زیست. لحاظ نمودن کلیه امکانات مورد نیاز فلر در طراحی و اجرا.

- پیشنهاد ایجاد استاندارد بومی اجباری نحوه راهبری و بهره‌برداری از مشعل‌های صنایع نفت و گاز و پتروشیمی در اسرع وقت و تدوین و ابلاغ و نحوه نظارت بر عملیات بهره‌برداری. مخصوصاً فلرهای که عملکرد نامناسب دارند تحت نظارت و پایش مهندسی بهره‌برداری قرار گیرند تا از طریق بهبود عملیات بهره‌برداری و بدون صرف هزینه زیاد مشکلات عمده‌ای از آلودگی حل گردد.

- ایده حذف کامل فلر گاز شیرین و یا گاز ترش: GTL مواد جامد، آب و مایعات نفتی در فلر جداسازی و ذخیره گردد. گازهای باقیمانده شیرین و یا ترش کمپرس شده و به مایع تبدیل گردد و تمامی این محصولات تحویل واحدهای تصفیه مایعات و گاز در واحدهای دیگر بهره‌برداری گردد تا مواد هیدوکربور آن تصفیه و به محصول تبدیل گردد.

- پیشنهاد اجبار استاندارد IPS برای اعمال سیستم Smokeless Flare با طرح Steam Assisted و یا Air Assisted برای تمامی فلرهای تاسیسات جدید.

- پیشنهاد بومی سازی سیستم فلرهای Enclosed Flares و مشخص کردن جایگاه آنها در بخش‌های صنعت نفت

- ساخت واحدهای مینی (SRP) (Sulphur Recovery Plant) با تکیه بر دانش بومی برای تسویه و تولید گوگرد از گازهای اسیدی مشعل

- پیشنهاد طراحی اصلاح مکانیسم احتراق و شکل شعله برای کاربرد در مواقعی که فلر عملکرد نامناسب احتراقی دارد و مجبور است در شرایط ناسالم کار کند. این سیستم می‌تواند شامل تنظیم میزان هوا و بخار تزریقی برای بهسوزی باشد. این سیستم بهینه‌سازی با صرف هزینه‌ای اندک بر روی بیشتر فلرهای با عملکرد نامناسب کاربرد دارد.

مراجع

- [1]. International Association of Oil and Gas Producers, "Flaring and Venting in the Oil and Gas Exploration and Production Industry, An overview of purpose, quantities, issues, practices and trends", Report No. 2.79/288, 2000.
- [2]. <https://www.worldbank.org/en/programs/gasflaringreduction#1>
- [۳]. خطیبی، ا. و یوسفی، ل.، "مطالعه و بررسی روشهای بازیافت و گازهای ارسالی به مشعل"، شرکت مهندسیین مشاور سازه پردازی ایران، دومین همایش مهندسی فرآیند، ۱۳۹۳.
- [4]. Rahimpoura, M.R. and Jamshidnejad, Z. and Jokar, S.M. and Karimi, G. and Ghorbani, A. (2012), "A comparative study of three different methods for flare gas Asalooye Gas Refinery", Journal of Natural Gas Science and Engineering Volume 4, Pages 17–28
- [۵]. مهندس فراکش، م.، "ثروتی که می سوزد"، نشریه علمی، آموزشی و پژوهشی صنعت نفت، گاز و پتروشیمی - سفیر امید - اول شماره ۴، صفحات ۴۲-۴۹، ۱۳۹۱.
- [6]. GGFR Technology Overview-Utilization of Small-Scale Associated Gas, July 2019
- [7]. <https://www.worldbank.org/en/programs/gasflaringreduction#5>
- [۸]. وضعیت گازهای مشعل و آسیب شناسی عدم موفقیت جمع آوری این گازها وزارت علوم، تحقیقات و فناوری مرکز پژوهشی آرا، ۱۳۹۵.
- [۹]. رحمتی، ع.ا. و علیخانی، ف.، "بررسی مقدار انتشار گازهای مشعل و لزوم سیاست گذاری جهت کاهش انتشار آن"، شرکت ملی نفت ایران، ۱۳۹۸.
- [۱۰]. زنگنه، ب؛ وزیر نفت، شیوه نامه نحوه داد و ستد با خریداران گاز های مشعل، ۱۳۹۶.

کاربرد و تکنولوژی نمودارگیری پتانسیل خودزا (Spontaneous Potential) در مخازن هیدروکربناته

مجید سجادیان^{۱*}، سعید شیرگیر^۲، حسین قاسمی^۲

۱- اداره حفاری، مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران، تهران، ایران

۲- دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: sajjadian.m@gmail.com

چکیده

نمودارگیری، یکی از روش‌های مهم در اکتشاف و بهره‌برداری نفت و گاز است که بیش از نیم قرن از بکارگیری آن میگذرد و شناخت پارامترهای پتروفیزیکی با استفاده از داده‌های چاه پیمایی مستلزم، در دسترس قرار گرفتن انواع نمودارهای چاه پیمایی است. نقش چاه پیمایی در مطالعات اکتشافی هیدروکربن‌ها و ارزشیابی افق‌های حفاری بسیار چشم‌گیر است. که در این جا به پردازش لاگ پتانسیل خودزا می‌پردازیم، این لاگ شامل ثبت پیوسته و مداوم پتانسیل‌های طبیعی در قسمت‌های مختلف چاه نسبت به یک نقطه در روی زمین می‌باشد، که برای تشخیص لایه‌های شیلی و ماسه سنگ و تعیین محل نمونه‌گیری در چاه بدون لوله‌گذاری و تعیین مقاومت آب‌سازندی در سازند‌های آب‌شور و شیرین استفاده می‌شود. پدیده‌ی پتانسیل خودزا به علت نفوذ گل حفاری به دیواره چاه ایجاد می‌شود. نمودار پتانسیل خودزا عمدتاً برای ارتباط مسائل زمین‌شناسی، تعیین ضخامت و مجزا کردن لایه‌های متخلخل از غیر متخلخل در ترادف شیل، ماسه سنگ و شیل سنگ‌های کربناته بکار می‌رود. این نمودار در چاه‌های بدون لوله‌ی جداری مورد استفاده می‌باشد. به‌طور کلی، هنگام اندازه‌گیری SP از درون چاه چهار بخش مختلف برای جریانات SP وجود دارد که در این مقاله به آنها پرداخته شده است. این نمودار جزء نمودارهای الکتریکی محسوب می‌شود، که تابع مواردی مانند: سیال حفاری و شوری آب‌سازند، پایه‌ی سیال حفاری می‌باشد.

کلمات کلیدی: پتانسیل خودزا، شیل، سیال حفاری، لوله‌گذاری

Spontaneous (Potentially Spontaneous) Potential in Hydrocarbonate Reservoirs

Majid sajjadian^{1*}, Saeed shirgir², hosein ghasemi²

1. Drilling Office, Exploration Directorate of National Iranian Oil Company, Tehran, Iran
2. Islamic Azad University, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: sajjadian.m@gmail.com

ABSTRACT:

Logging is one of the most important methods in the exploration and exploitation of oil and gas, which has been used for more than half a century, and understanding petrophysical parameters using well surveying data requires the availability of various well surveying diagrams. The role of well drilling in hydrocarbon exploration studies and drilling horizon evaluation is very significant. Here we are processing the autogenous potential log, this log includes continuous and continuous recording of natural potentials in different parts of the well relative to a point on the ground, which is used to identify shale and sandstone layers and determine the location of the sample. Drilling in wells without wall pipes and determining the water resistance of the formation is used in saline and fresh water formations. The phenomenon of spontaneous potential is caused by the penetration of drilling mud into the well wall. Spontaneous potential log are mainly used to relate geological problems, determine thickness and separate porous layers from non-porous ones in the shale, sandstone and carbonate shale sequences. This logging is used in wells without wall pipes. In general, when measuring sp from inside the well, there are four different sections for sp flows that are addressed in this article. This diagram is considered as an electrical log, which is a function of such things as: drilling fluid and salinity of water formation, the basis of drilling fluid.

Keywords: Spontaneous potential, shale, drilling fluid, wall pipe

۱. مقدمه

اولین نمودار الکتریکی در سال ۱۹۲۷ در یکی از چاههای نفتی میدان (pechelbron) در (Alsace) از استان های شمال غربی فرانسه ثبت شد و تنها شامل یک نمودار مقاومت مخصوص الکتریکی بود که برای ثبت آن شیوه ایستایی استفاده گردید. با این روش، دستگاه اندازه گیری که سوند نامیده میشود، در مقابل لایه های مورد نظر در چاه توقف می کرد و مقاومت اندازه گیری شده نیز با دست رسم می شد. بعد از آن در سال ۱۹۲۹ اولین نمودار مخصوص برای مقاصد اقتصادی در ونزوئلا، ایالت متحده آمریکا و روسیه مورد استفاده قرار گرفت. سودمندی این نمودار در تطابق لایه ها و تشخیص لایه های هیدروکربن دار در صنعت نفت مورد توجه قرار گرفت. در سال ۱۹۳۱ نمودار پتانسیل خودزا نیز تحت نمودار مقاومت مخصوص توسعه یافت. بعد از سال ۱۹۴۹ نمودار نوترون بصورت یک تعیین کننده ی تخلخل مورد توجه واقع گردید و در سال ۱۹۶۲ نمودار (SNP) و به دنبال آن دستگاه دوگانه نوترون ابداع و به بازار ارائه شد. در این مقاله هدف پردازش به این لاگ می باشد.

۲. نیاز صنعت نفت برای مشخص کردن مخازن هیدروکربن دار

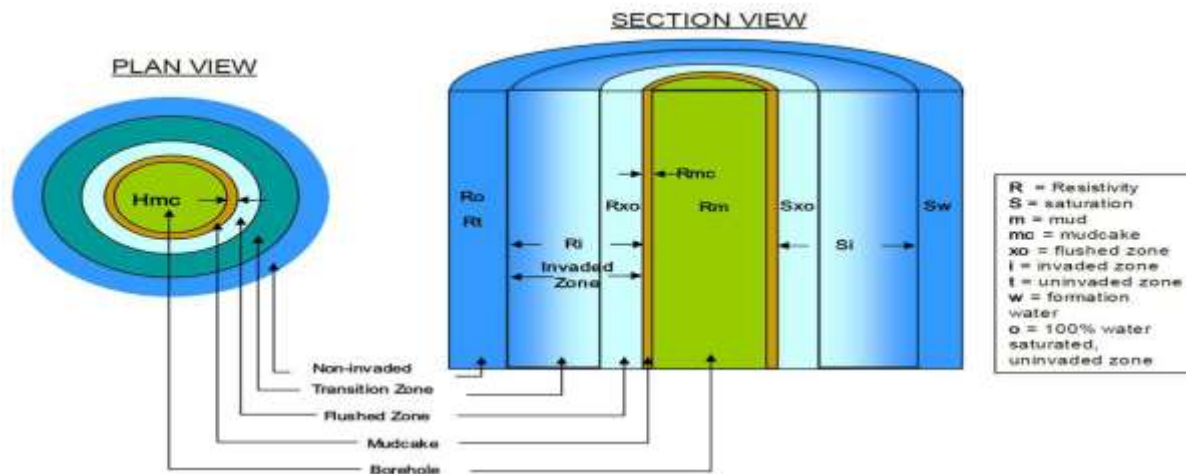
روشهای زمین شناسی سطحی برای تعیین ساختارهایی که احتمال وجود سیال در آن باشد کمک می نماید ولی قادر به پیش بینی وجود هیدروکربن در آن نیست. در حال حاضر برای تعیین دقیق وجود هیدروکربن در طبقات، راه حل دیگری به غیر از حفاری وجود ندارد. که در حین حفاری ما نیز از عملیات زیر برای بررسی سازند و بدست آوردن اطلاعات لازم استفاده میکنیم، که میتوان آن را به چهار دسته تقسیم کرد (جدول ۱) [1].

جدول ۱ - شیوه های دستیابی به اطلاعات سازند حفاری شده

انواع شیوه های دستیابی به اطلاعات سازند حفاری شده
نمودارهای گل نگاری، اندازه گیری در حین حفاری
برسی مغزه
نمودارهای چاه پیمایی (نمودارهای الکتریکی، نمودارهای صوتی، نمودارهای رادیواکتیو، نمودارهای الکترومغناطیسی)
آزمایشهای تولیدی

۳. اثرات حفاری

در روش حفاری چرخشی دوران مته حفاری (50 to 150 rpm) و وزن اعمال شده به مته با توجه به نوع مته، آرایش رشته حفاری و نوع سازند سبب حفر سنگ می شود. وزن هیدرواستاتیک اعمال شده از بر هم آمدن چاه جلوگیری می کند، خرده های حفاری توسط گل حفاری از ته چاه به سطح زمین انتقال می یابد. بدین ترتیب که گل حفاری با فشار زیاد از درون رشته حفاری به درون چاه پمپ می شود و پس از خروج از نازل های مته از اطراف لوله حفاری به سطح زمین برمی گردد. در حین حفاری امکان دارد قطر چاه دچار ریزش شده و حفره آن از قطر مته بزرگتر شود، یا اینکه گل حفاری به درون بخشهایی از سازند نفوذ کند و (mud cake) را تشکیل داده و بعد از آن (mud filtrate) در سازند، سبب ایجاد مشکلاتی در نمودار گیری می شود که وضعیت سازند پس از این تهاجم از طرف سیال حفاری که فشارش بیشتر از فشار سازند می باشد به سه ناحیه با توجه به شکل ۱ تقسیم میشود [2].



شکل ۱ - وضعیت سازند بعد از آسیب توسط گل حفاری

۴. خصوصیات چاه

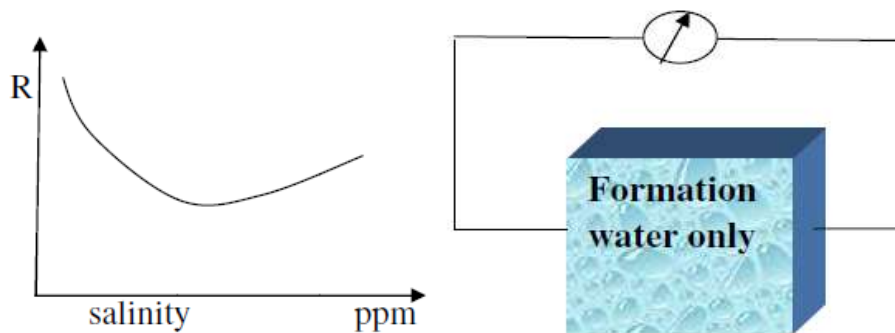
عوامل موثر در نمودارگیری در جدول ۲ ارائه شده است. همانطور که در جدول مشخص است برای هر پارامتر موثر در نمودارگیری محدوده اشاره گردیده است.

جدول ۲ - خصوصیات عملیات حفاری و چاه موثر در عملیات نمودارگیری

پارامتر	دامنه تغییر
عمق چاه	بین (300 to 8000) متر
قطر چاه	بین (5 to 17 in)
انحراف چاه	کمتر از 60 درجه
حرارت ته چاهی	(100 to 400) درجه فارنهایت
شوری گل حفاری	1000 to 30000 ppm
وزن مخصوص گل	9 to 17 ppg
فشار ته چاه	500 to 20000 psi
ضخامت mud cake	1 to 1 Inch.
ناحیه ی نفوذی	از چند اینچ تا چند فوت درون دیواره چاه متغییر می باشد

۵. مقاومت آب سازند

باتوجه به اشکال زیر می توان دریافت که آب درون سازند باید پیوسته باشد تا بتواند باعث رسانایی در سنگ شود. همانطور که در شکل ۲ نمایان است با افزایش غلظت شوری آب مقاومت کم میشود، اما اگر از حد اشباع فراتر رویم دیگر نمک نا محلول است و یونیزه نمی شود و به صورت جامد می ماند و مقاومت را زیاد میکند [3].

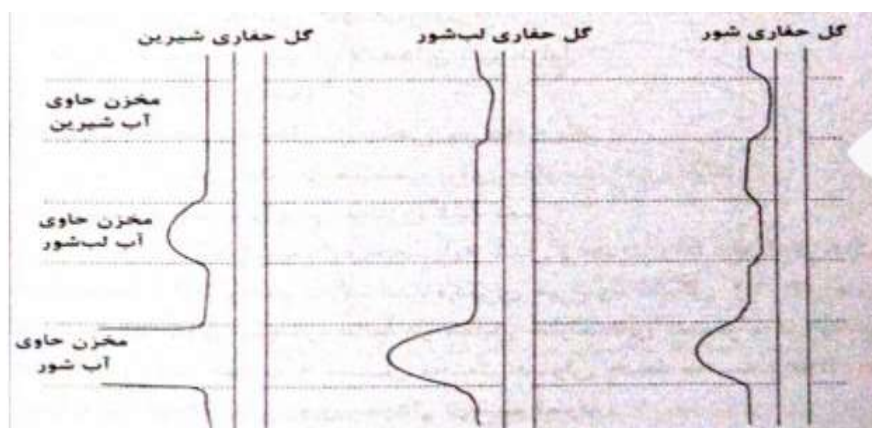


شکل ۲ - تاثیر شوری آب سازند بر مقاومت

$$R_t = R_w \left\{ \begin{array}{l} \phi = 100\% \\ S_w = 100\% \end{array} \right. \quad R_w = \left(0.0123 + \frac{3647.5}{\text{salinity}^{0.995}} \right) \frac{75 + 6.77}{T + 6.77} \quad T (F), \text{ salinity (ppm)} \quad (1)$$

۶. تاثیر سیال حفاری بر عملیات نمودار گیری

اثر سیال حفاری بر نتایج دستگاه اندازه گیری وابسته به قطر چاه و ماهیت و چگالی سیال می باشد. بر اساس ماهیت سیال مورد استفاده در حفره چاه، امکان یا عدم امکان ثبت بعضی از پارامترها فراهم می شود و گل پایه روغنی امکان جریان الکتریکی را فراهم نمی سازد. در صورتیکه، یک گل اشباع از نمک بسیار رسانا بوده و جریان الکتریکی را به خوبی انتقال می دهد (شکل ۳). [3]



شکل ۳ - تاثیر سیال حفاری بر عملیات نمودار گیری

۷. روش نمودار گیری

مطابق برنامه ای از پیش تعیین شده، کامیون حامل دستگاه نمودارگیری را در راستای چاه (دکل حفاری) قرار می دهد. سپس کابل نمودارگیری را از روی قرقه های مخصوص عبور داده و در نهایت پس از اتصال ابزار نمودارگیری با آن کابل و ابزار

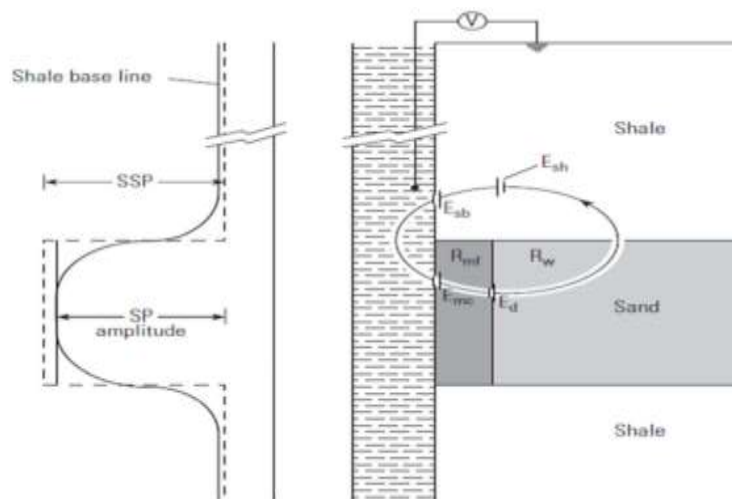
را به درون چاه هدایت میکند. سرعت نمودارگیری بر اساس نوع نمودار بین (1800 to 6000 ft/h) تنظیم میشود. معمولاً قطر ابزار نمودارگیری 8.35in و طول آن (6 to 15 m) می باشد. متناسب با حفرة چاه، به دلیل صرفه جویی در زمان ابزار نمودارگیری را به صورت ترکیبی به درون چاه فرستاده میشود. معمول ترین ترکیب ابزار عبارت است از: منحنی نمودار القایی دوتایی صوتی و گاما، منحنی نمودار جرم مخصوص و غیره بر حسب نیاز. اغلب نیروی محرکه برق مورد نیاز ابزار توسط یک جفت سیم حاوی برق که درون (wireline) قرار دارد به داخل چاه فرستاده می شود و اطلاعات حاصل از ابزار توسط 5 انتقال دهنده ی جریان الکتریکی به سطح فرستاده می شود. [4]

۸. لاگ sp

لاگ پتانسیل خودزا یا به عبارتی (spontaneous potential log) از پتانسیل طبیعی که در اثر عدم تقارن بارهای موجود در نقاط مختلف زمین و یا اختلاف پتانسیل بین یک الکتروود مستقر در سطح زمین و یک الکتروود متحرک در چاه اندازه گیری میشود [4].

۹. مولفه ی ssp (استاتیک sp)

هنگامی که گل حفاری شیرین تر از آب سازند باشد، منحنی sp به طرف چپ خط پایه شیل منحرف خواهد شد و در حالت عکس یعنی زمانی که آب سازند شیرین تر از گل حفاری باشد، منحنی sp به طرف راست منحرف می گردد. sp اندازه گیری شده، نشان دهنده ی کسری از افت پتانسیل کل است. زیرا، در سازند افتهایی به وجود می آورد. در صورت جلوگیری از انتشار جریانها، sp استاتیک یا همان ssp اندازه گیری می گردد. ssp حاصل از شیل را پتانسیل صفر در نظر می گیرند، و مقدار جابجایی منحنی را در زمانهای دیگر نسبت به خطی به نام خط پایه شیل می سنجند، که در شکل ۴ نیز به خوبی نمایان شده است. [4]



شکل ۴- مقدار جابجایی منحنی

۱۰. منشاء sp log

منشاء این لاگ توسط دو گروه اصلی نیروهای الکترو شیمیایی و الکترو سنتیک به وجود می آید که در جدول ۳ نشان داده شده است [9]. عوامل موثر بر شکل، دامنه و انحراف SP در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول ۳ - مولفه های اثر گذار بر روی لاگ پتانسیل خودزا

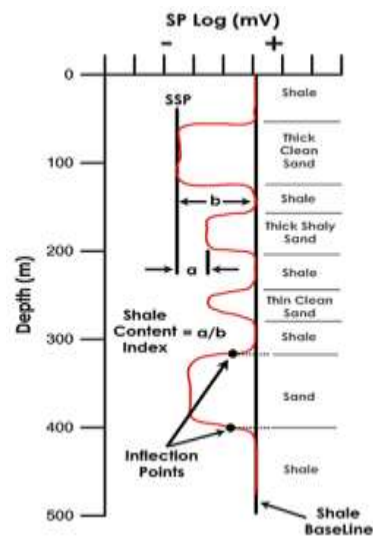
مولفه ی الکتروشیمی	اگر شوری آب سازند بیشتر از گل حفاری باشد که معمولاً همچین است، آب سازند معمولاً حاوی مقدار زیادی نمک بوده و دارای یونهای زیادی همچون سدیم و کلر میباشد. همانطور که میدانید شیل به دلیل دارا بودن خاصیت یونهای سدیم را از خود عبور داده و یونهای کلر را از خود عبور نمی دهد و این باعث انباشته بار الکتریکی شده و در شیل ایجاد جریان میکند.
مولفه الکترو سنتیک	این بخش از SP پتانسیل الکتروفیلتراسیون نامیده می شود. گل حفاری در سازند ها به فراخور تراوایی که دارند تراوش میکنند، و به همین علت در دیواره چاه و پیرامون آن اختلاف فشاری ایجاد می شود.

جدول ۴ - عوامل موثر بر انحراف لاگ پتانسیل خودزا

تاثیر امواج سطحی
چاه حتما باید حاوی گل باشد و گل حفاری باید رسانا باشد، در گل های پایه روغنی کاربردی ندارد.
چاه باید open hole باشد.
ضخامت لایه
قطر چاه
تاثیر رس، سازند متراکم

۱۱. تفسیر لاگ sp:

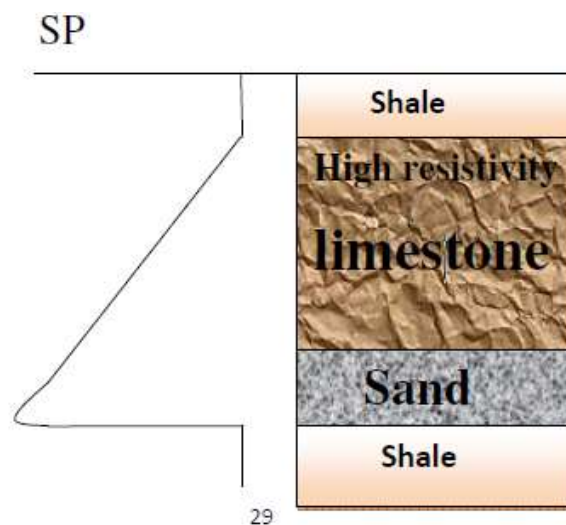
این لاگ در مقابل لایه های شیلی انحرافی به سمت راست دارد و در مقابل لایه های هیدرو کربنی به سمت چپ منحرف میشود، و همانطور که گفته شده در بالا عواملی همچون ضخامت لایه، قطر چاه و غیره بر روی این نمودار تاثیر دارد. که میتوان با آن مقاومت سازند و تشخیص لایه های تراوا و غیر تراوا را نشان داد. وقتی شوری آب سازند در لایه های مختلف تغییر کند تشخیص (shale based line) برای محاسبه ی SSP سخت خواهد بود. عواملی که باعث می شود این لاگ به خوبی نمایان نشود به سه دسته تقسیم می شود که شامل: ضخامت لایه تراوا کم باشد، وجود رس در لایه ی تراوا، وجود هیدرو کربن در لایه ی تراوا است [5].



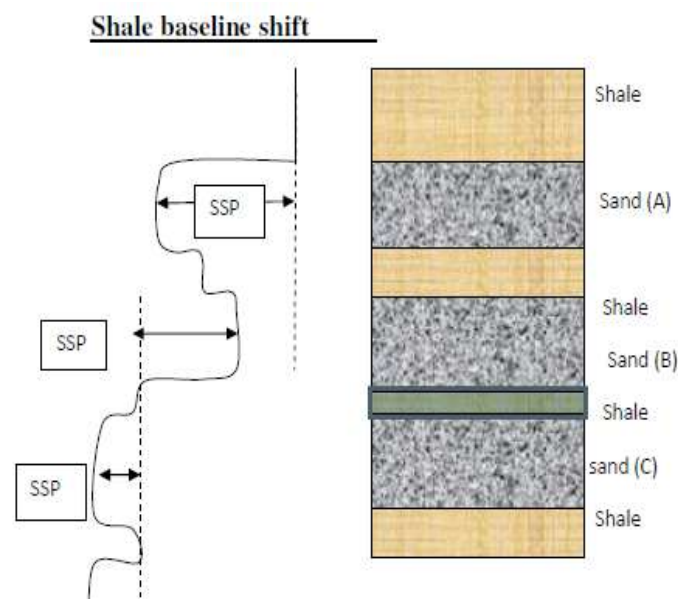
شکل ۵- نمونه ای از تفسیر و لاگ پتانسیل خودزا

۱۲. محدودیت های نمودار پتانسیل خودزا:

منحنی نمودار پتانسیل خودزا در شرایط مختلف، متفاوت است. در سازندهایی با مقاومت بالا که بین لایه های شیلی و تراوای مخزن قرار گرفته اند، شکل منحنی پتانسیل خودزا تحت تاثیر قرار میگیرد. این تاثیر باعث میشود تا شکل منحنی بر خلاف آنچه پیش بینی شده است تغییر کند. در این شرایط تشخیص مرز لایه ها با استفاده از نمودار پتانسیل خودزا به آسانی امکان پذیر نمی باشد با توجه به شکل ۶(a). تغییر مکان خط مبنای شییل زمانی اتفاق می افتد که آب سازندی در عمق های مختلف با درجه شوری متفاوت با لایه های شیلی جدا شود، که در این صورت صورت پتانسیل کاملی نخواهیم داشت. در شکل ۶(b) زیر که یکی از آنها نمودار پتانسیل خودزا ثبت شده است که توسط لایه های نازک شیلی و ماسه ای از هم جدا شده اند. در این موارد تعیین خط مبنای شییل برای تعیین پتانسیل خودزا ایستا (ssp) مشکل است [5].



الف



ب

شکل ۶- الف و ب: اثر ضخامت لایه ها را بر نمودار پتانسیل خودزا

۱۳. نتیجه گیری

استفاده بهینه و به موقع از لاگ های مختلف و در زمانهای خاص، لازم و ضروری می باشد استفاده همزمان چند لاگ با یکدیگر میتواند کمک شایانی برای جمع آوری اطلاعات به مهندسين امر کند. با توجه به موارد ذکر شده، دریافتیم که لاگ پتانسیل خودزا به مواردی همچون سیال رسانا و درجه شوری سیال سازند و ... بستگی دارد. این لاگ که بیشتر در مخازن شیلی و ماسه سنگ مورد استفاده قرار میگیرد. با توجه به این که مخازن ایران از جنس کربناته می باشد این لاگ برای مخازن شیلی و ماسه سنگی طراحی شده و کاربرد محدودی نیز در ایران دارد.

مراجع

- [1]. Tixier, M.P., Loveless, G.W., (1973), Anderson, R.A.: "Estimation of Formation Strength From the Mechanical Properties Log," paper SPE 4532 presented at the SPE Annual Meeting.
- [2]. Newberry, B.M., Nelson, R.F., and Aluned, U., (1985), "Prediction of Vertical Hydraulic Fracture Migration Using Compressional and Shear Wave Slowness," paper SPE/DOE 13895 presented at the SPE/DOE Low Permeability Gas Reservoirs Symposium.
- [3]. Anderson, R.A., Ingram, J.S., and Zanier, A.M., (1972), "Fracture Pressure Gradient Determination from Well Logs," paper SPE 4135 presented at the SPE Annual Meeting.
- [4]. Ahmed, U., Newberry, B.M., and Cannon, D.E., (1985), "Hydraulic Fracture Treatment Design of Wells with Multiple Zones," paper SPE/DOE 13857 presented at the SPE/DOE Low Permeability Gas Reservoirs Symposium.
- [5]. Morita, N., whit till, D. F., (1985)., "perpetration Techniques to Evaluate Formation Collapse in the North Sea Chalk", paper presented at the Symposium on North Sea Chalk, Stavanger.

طراحی و کاربرد سیال حفاری مخزنی نوین

مجید سجادیان^{*۱}

۱- اداره حفاری، مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: sajjadian.m@gmail.com

چکیده:

صنعت حفاری چاه‌های نفت و گاز همواره با سیستم‌های سیال حفاری نوین برای عملیات حفاری لایه‌های تولیدی مواجه است. در عملیات حفاری انحرافی سیالات حفاری لایه تولیدی برای عملیاتهای تعمیر و بهسازی چاه که نگهداشت و صیانت از سازند مخزنی یک نگرانی برجسته است، استفاده می‌شود. در قیاس با سیالات حفاری متداول، سیالات لایه مخزنی ناشی از ترکیب و فرمولاسیون موجب کاهش آسیب سازند می‌شوند. این سیالات اغلب از فاز پیوسته آب نمک، مواد منتخب متصل‌کننده و پلیمرهای خاص تشکیل شده است. در این مقاله نخست به بررسی و تشریح مزایا و معایب سیالات لایه مخزنی پرداخته شده و در نهایت فرمولاسیون نوین از سیال لایه مخزنی با کمترین میزان آسیب سازند و خواص رئولوژی و فیلتراسیون برجسته توسط انجام آزمایشات منطبق با استاندارد API ارائه شده است.

کلمات کلیدی: سیال حفاری لایه مخزنی، آسیب سازند، تولید مخازن

Design and Application of New Non-Solid Drill-in Fluid

Majid Sajjadian^{1*}

1. Drilling Office, Exploration Directorate of National Iranian Oil Company, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: sajjadian.m@gmail.com

ABSTRACT:

The drilling industry of oil and gas wells is always faced with modern drilling fluid systems for drilling production layers. In diversion drilling operations, the production layer drilling fluids are used for well repair operations, in which maintenance and protection of the reservoir formation is a major concern. Compared to conventional drilling fluids, reservoir layer fluids due to composition and formulation reduce formation damage. These fluids are often composed of a continuous phase of brine, selected binders, and special polymers. In this paper, first, the advantages and disadvantages of reservoir fluid are discussed and finally, a new formulation of reservoir fluid with the least amount of damage and outstanding rheology and filtration properties are performed by performing tests in accordance with API standard.

Keywords: *drill in fluid, formation damage, reservoir production*

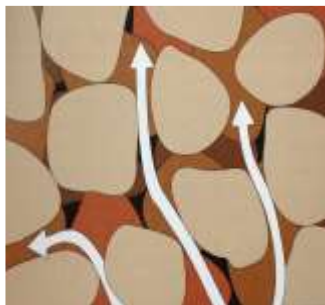
۱. مقدمه

تمرکز این تحقیق بر سیالات تکمیل چاه، سیال حفاری لایه مخزنی بر سیالات لایه مخزنی متداول است. لذا، یافتن رفتار درون چاهی این سیالات در لایه مخزنی به منظور دستیابی به بیشینه تولید و کاهش آسیب سازند ضرورت دارد. از اینرو، این مقاله به طور مختصر به درک بهتری از سیالات حفاری فاقد مواد جامد نامحلول پرداخته است. ترکیبات هیدروکربنی شامل نفت و گاز از هیدروژن و کربن تشکیل شده است. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود تخلخل سنگ مشاهده می شود. در ماسه سنگ تخلخل طبیعی در حد ۳۰٪ است که بدین معنی می باشد که ۳۰٪ جرم سنگ احیاناً با هیدروکربن یا مایعات دیگر اشغال شده است [1].



شکل ۱- تخلخل سنگ [1]

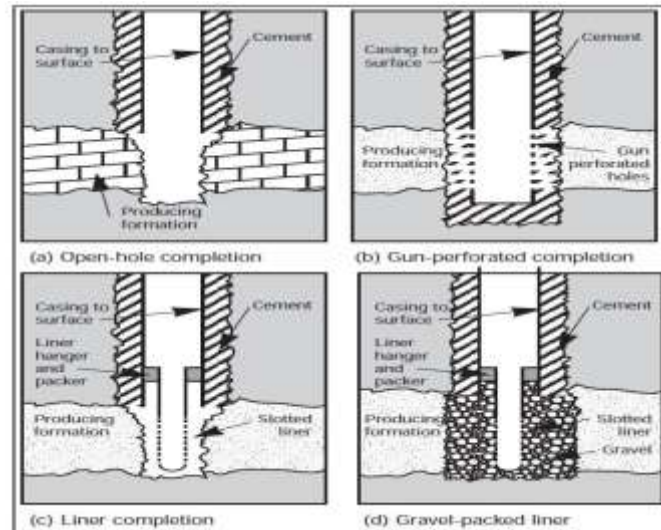
تراوایی به صورت حفرات به هم متصل معنی می دهد، در نتیجه هیدروکربن یا دیگر سیالات یا گاز می تواند از یک حفره به حفرات دیگر عبور کند و درون سنگ مخزن جریان یابند (شکل ۲). سنگ مخزن خوب بایست متخلخل بوده و تراوایی مناسبی داشته باشد. همچنین، حجم زیادی از هیدروکربن بایست درون آن باشد تا به میزان کافی برای اکتشاف اقتصادی باشد [1].



شکل ۲- حفرات متصل شده که تراوایی سنگ مخزن را تشکیل می دهند [1].

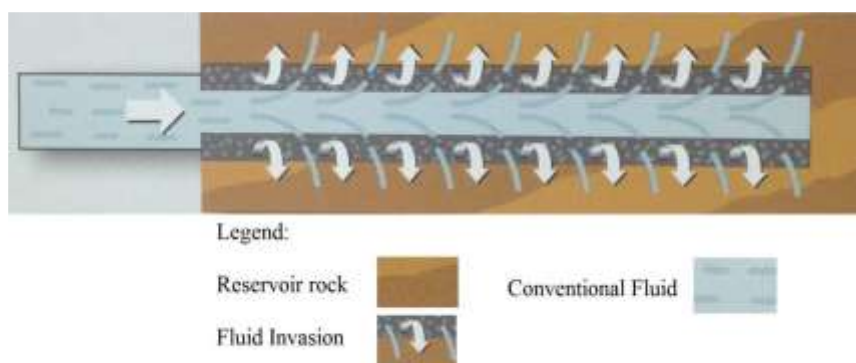
یکی از فناوری های استفاده شده در صنعت حفاری سیالات حفاری است. سیالات حفاری سوسپانسیون کلوئیدی ترکیبی از افزایه های شیمیایی مختلف در فاز سیال پایه برای حصول خواص مطلوب موثر در انجام وظایف حفاری است [6]. سیالات حفاری متداول شامل سیستم های سیال حفاری پایه آبی، روغنی و سینتیک است که در عملیات حفاری برای دستیابی به بازدهی بیشتر تحت دما و فشار مشابه شرایط ته چاهی استفاده می شود [7]. برخی از اصلیتترین وظایف سیال حفاری شامل جدا نمودن کنده های حفاری از درون چاه، تعلیق و ترخیص کنده های حفاری، آبدی سازندهای تراوا، حفظ پایداری حفره چاه، کمینه نمودن آسیب سازند، خنک نمودن، روانکاری و نگهداشت مته و تجهیزات رشته حفاری، انتقال انرژی هیدرولیک به اوات حفاری و مته، اطمینان از ارزیابی صحیح سازند، کنترل خوردگی، دوستاندار محیط زیست، تسهیل نمودن عملیات سیمانکاری و تکمیل

چاه است [7]. فاز بعدی پس از حفاری تکمیل چاه است. چهار نوع تکمیل چاه در شکل ۳ مشاهده می شود. سیالات خاصی به فاز تکمیل چاه کمک می کنند که به عنوان سیالات تکمیل نامیده می شوند. سیالات تکمیل سیالاتی در عملیات تکمیل چاه هستند که به کنترل فشار سازند، کمینه نمودن آسیب مخزن و افزایش میزان تولید کمک شایانی می کنند. [2]



شکل ۳ - انواع تکمیل چاه [2]

سیالات لایه تولیدی، تعمیر و تکمیل چاه به عنوان سیالات خاصی تقسیم بندی می شوند. این سیالات موجب مزیت های اقتصادی برجسته در عملیات حفاری می شود از اینرو این سیالات در مراحل پایانی حفاری چاه بکار می روند. حفاری لایه مخزنی با سیالات حفاری متداول مواجه با برخی ریسک های جدی را سبب می شود که می توانند به طور مستقیم سبب انسداد حفرات سنگ مخزن و یا ورود سیال به درون لایه تولیدی شوند (شکل ۶) [3].



شکل ۴ - ورود سیال متداول به درون مخزن [1]

ترکیب سیالات حفاری لایه مخزنی به سازندی که حفاری شده بستگی دارد. کثرت سیالاتیکه میتوانند برای این منظور استفاده شوند شامل آب، آب نمک، گازوئیل، و سیالات پایه سینتیک با افزودنی های شیمیایی خاص که برای انجام وظایف مختلف مطابق با جنبه های زیر به سیال پایه افزوده می شوند.

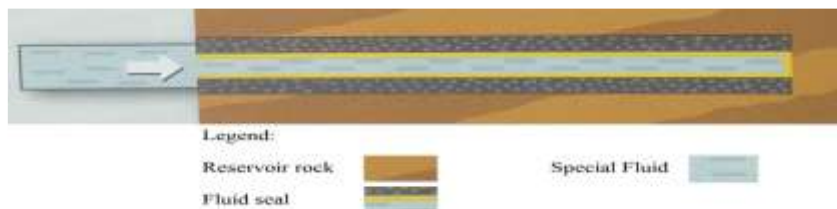
۲. کنترل آسیب سازند

الف - سیالات حفاری لایه مخزنی نیایست محتوی جامدات خنثی از قبیل باریت، شن و رس باشند که ممکن است موجب آسیب سازند از طریق ته نشینی یا رسوب حفرات مخزن و انسداد شود.

ب- سیستم سیال بایست با افزایش های کنترل کننده فیلتراسیون سازگار باشد که منجر به محدود شدن ورود صافاب به درون سنگ مخزن شود.

ج- سیستم سیال طراحی شده بایست خاصیت بازدارندگی رس به منظور مهاجرت ذرات رس، تورم و انسداد سنگ مخزن شود. همچنین، سازگاری سیال با خاصیت شیمی طبیعی سیال مخزن بایست سازگار بوده و با تشکیل امولسیون موجب انسداد حفرات مخزن نشود.

نمونه خوبی از سیال حفاری لایه مخزنی در شکل ۵ می توان مشاهده نمود. این سیالات قابلیت انسداد گراول های تراوا به منظور تشکیل فیلتر کیک نازک و ناتروا را دارا باشد.



شکل ۵ - لایه مخزن آبندی شده با سیال حفاری لایه مخزنی

۳. بازدهی حفاری

الف - سیال حفاری لایه مخزنی مانند سیال متداول بایست پایداری حفره چاه و گشادشدگی حفره چاه حین عملیات حفاری در حفره باز را ایجاد کند.

ب - سیال حفاری لایه مخزنی در انتقال کننده ها (تمیزکاری حفره چاه)، کمینه نمودن ناپایداری شیل و روانکاری تجهیزات حفاری کمک کند.

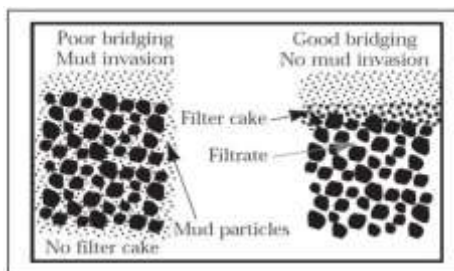
- سیال حفاری لایه مخزنی بایست با سیال سازند و تکمیل چاه سازگار باشد.
- ترکیب سیال بایست شامل موادی باشد که در آب، اسید و یا حلالهای خاص برای تمیزکاری بهتر محلول باشند.

❖ مکانیسم های آسیب سازند

گروهی از چندین عامل که موجب آسیب سازند تولیدی و کاهش مقدار هیدروکربن می شوند شامل موارد ذیل است:

(۱) انسداد جامدات

مقدار زیادی از مواد جامد درون سیال حفاری شامل محدوده وسیعی از جامدات حفاری، مواد شیمیایی، موارد رس پایه گرانبوی افزایش قابلیت انسداد حفرات سنگ مخزن را دارند. افزودن این مواد جامد شیمیایی به منظور تشکیل کیک گل بین سازند و سیال بایست دانه بندی مناسب داشته باشند (شکل ۶).



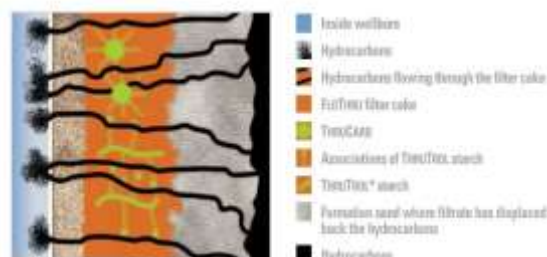
شکل ۶ - مقایسه خاصیت انسداد مختلف

۲) مهاجرت و انتقال ذرات رس

وقتی ذرات رس در برخی از سازندهای ماسه سنگ در معرض صافاب سیال حفاری، سیمان و سیالات حایل قابلیت تورم، تحرک و یا تغییر اندازه را خواهند داشت که در برابر جریان طبیعی مخزن در مرحله تولید تاثیر گزار است.

۳) تشکیل امولسیون و ضایعات (scaling)

تشکیل این دو مکانیسم به تماس نامطلوب ترکیب سیال حفاری لایه مخزنی و سیال مخزن بستگی دارد. اگر سیستم سیال به صورت شیمیایی برای کمینه نمودن خاصیت شیمیایی سیال مخزن مهندسی نشده باشند، امولسیون‌ها ممکن است تشکیل شود و موجب انسداد یا کاهش جریان طبیعی سیال شوند. رسوب تشکیل شده از واکنش شیمیایی بین صافاب سیال و سیال مخزن ضایعات (scaling) نامیده می‌شود. برای مثال واکنش یون کلسیم موجود با سازندهای کربناته (CO₃-2) تشکیل ضایعات کربنات کلسیم می‌دهد. در شکل ۷ فیلتر کیک خاص تشکیل شده بوسیله سیستم سیال حفاری لایه مخزنی با قابلیت محدود کردن ورود صافاب در سازندهای تولیدی را نشان می‌دهد.



شکل ۷- فیلتر کیک خاص تشکیل شده بوسیله سیستم سیال حفاری لایه مخزنی

۴. انواع و کاربرد سیالات حفاری لایه مخزنی

در این بخش چندین سیستم سیال حفاری لایه مخزنی نوین شرکت M-I SWACO ارائه شده است. سیستم **DIPRO**: این سیستم یک سیستم سیال حفاری لایه مخزن پیاپی آبی فاقد بیوپلیمر است که در صنعت نفت و گاز استفاده می‌شود. این سیستم قابلیت استفاده در چاههای خشکی و دریایی با وزن بالا و کمترین میزان جامدات در فاز تکمیل را دارد [1]. سیستم مذکور دارای خواص رئولوژی پایدار، مقدار صافاب کم، پایداری شیل است. از مزایای این سیستم میتوان به کمینه نمودن آسیب سازند، صرفه اقتصادی، بازدهی بالا در چاههای عمیق و سازگار با شیوه های تکمیل چاه است. ترکیب فرمولاسیون این سیستم سیال با کمترین میزان جامدات و آسیب سازند در جدول ۱ ارائه شده است. در جدول ۲ خواص سیستم سیال با کمترین میزان جامدات و آسیب سازند مشخص است.

جدول ۱- ترکیب سیستم DIPRO [4], [5]

Product	Functions	Description
CaCl ₂ , CaBr ₂ , CaCl ₂ /CaBr ₂ , CaBr ₂ /ZnBr ₂ , CaCl ₂ /CaBr ₂ /ZnBr ₂	Shale inhibition; Density	Brine
DI-Trol*	FLC agent; Viscosifier	Starch derivative
DI-Balance*	pH balance; Viscosifier	Inorganic compound
Safe-Carb* (all grades) (CaCO ₃)	Bridging, plugging and weighting agent	Calcium Carbonate (CaCO ₃)
DI-Boost* (optional)	Viscosity stabilization	Glycol blend

جدول ۲ - خواص سیستم سیال

Typical DiPro properties	
Fluid density (MW)	11.6 – 17.0 lb/gal
Plastic viscosity (PV)	15 – 35 cP
Yield point (YP)	15 – 35 lb/100 ft ²
3 RPM	2 – 7 cP
HTHP Fluid Loss	< 5.0 ml/60 min @ 150°F (66° C)

سیستم **Faze Pro**: این سیستم به خوبی سیستم سیال پایه روغنی متداول و میزان تمیزکاری مناسب سیالات پایه آبی را دارد. همچنین، قابلیت انعطاف پذیری خواص، کنترل فعالیت شیل، افزایش سرعت حفاری، فراهم نمودن پایداری حفره چاه، فاز خارجی آب برای بهبود تمیزکاری و کمترین تاثیر بر عملیات تکمیل چاه را دارد [6]. بیشترین کاربرد در چاههای تکمیل به صورت حفره باز، آستری متراکم شده با گراول و چاههای تزریقی جداره گذاری شده را دارد. مزایای این سیستم شامل بیشینه بازدهی حفاری در فاز روغنی، تمیزکاری مناسب با فاز آبی، بازدارندگی شیل مطلوب، کاهش تولید ضایعات، سهولت در زدایش کیک گل، پایداری حفره چاه و میزان کم بهسازی مورد نیاز است. [7,8]. در جدول ۳ ترکیب شیمیایی و ماهیت سیستم faze pro ارائه شده است [5], [7]. در جدول ۴ خواص متداول این سیستم ارائه شده است.

جدول ۳- ترکیب شیمیایی و ماهیت سیستم faze pro

Product	Functions
Synthetic, mineral oil, olefin, paraffin	Provides continuous phase for system
CaCl ₂ , CaBr ₂ , NaCl, NaBr (Brines)	Internal phase inhibition
VG-69*, VG-Plus*	Viscosifiers
Faze-Mul*	Primary emulsifier
Faze-Wet*	Wetting agent / HTHP FLC agent
Lime (Ca(OH) ₂)	Control alkalinity
EcoTrol*	FLC agent
Safe-Carb* (all grades) (CaCO ₃)	Acid-soluble bridging agent

جدول ۴ - خواص متداول سیستم faze pro

Typical FazePro properties	
Fluid density (MW)	9.0 – 12.0 lb/gal
Plastic viscosity (PV)	25 – 35 cP
Yield point (YP)	20 – 25 lb/100 ft ²
10 sec. Gel	6 – 10 lb/100 ft ²
10 min. Gel	10 – 20 lb/100 ft ²
3 RPM	5 – 7 cP
P _{om} – Alkalinity of whole mud	< 3.0 ml
Electric stability (ES)	500 – 800 volts
HTHP Fluid Loss	< 5.0 ml/30 min @ 200°F (95° C)
Oil/brine ratio	80/20 – 60/40 %

سیستم **FloPro NT**: این سیستم، پایه آبی فاقد آسیب سازند، دوستدار محیط زیست، بسیار کارآمد در انتقال کنده های حفاری و موثر در سرعت حفاری بالا است [7]. این سیستم برای تکمیل حفره باز و خصوصاً برای هر کاربرد منحصر به فردی استفاده می شود [8]. این سیستم به عنوان یک سیستم چند گانه برای چاههای خشکی و دریا که سیستم بدون آسیب سازندی را برای شیوه های مختلف تکمیل چاه از قبیل دانه های گراول حفره باز، لوله آستری مشبک شده یا شیاری، حفره جداری گذاری شده، توری و شرایط دمای بالا کاربرد دارد [8]. مزایای این سیستم شامل کاربرد در سازندهای منحصر به فرد، کیک گل بسیار کم تراوا، کمینه نمودن آسیب سازند، خواص رئولوژی مهندسی شده، بیشینه نمودن تولید، کاهش هزینه نهایی، کمینه نمودن ورود سیال و جامدات به درون مخزن، کاهش فشار پمپ، بیشینه نمودن سرعت حفاری و دوستدار محیط زیست است [8]. این سیستم از محدوده وسیعی از آب نمک ها شامل (کلرید کلسیم، برمید کلسیم، ترکیبی از کلرید کلسیم و برمید کلسیم، ... که قابلیت ایجاد محدوده وسیعی از وزن ۸،۴ تا ۱۴،۷ پوند بر گالن (۱ تا ۱،۸ SG) بدون افزودن هرگونه مواد وزن افزای را دارد [3]. کلیه مواد شیمیایی تشکیل دهنده این سیستم در اسید و آب محلول هستند که شیوه ساده ای برای زدودن کیک گل است. شیوه خاصی قبل از فاز تکمیل چاه اسپات پیل بدون جامد برای شکستن و جداسازی کیک گل است [3]. در جدول ۵ ترکیبات، کارکرد و توصیف ترکیبات موجود در سیستم FLOPRO NT ارائه شده است. در جدول ۶ خواص متداول سیستم FLOPRO NT مشخص است.

جدول ۵- ترکیبات در سیستم FLOPRO NT

Product	Functions	Description
Base fluid (brine) – halide or formates	Density and shale inhibition	Base Brine
Flo-Vis Plus*, Flo-Vis NT*	Viscosifiers	Premium grade xanthan gum
Dual-Flo*, Flo-Trol*	FLC	Modified starch
Greencide 25G	Bactericide	Glutaraldehyde
Caustic Soda (NaOH), MgO, KOH	Control pH	Alkalinity
Safe-Carb* (all grades)	Bridging, plugging and weighting agent	Calcium Carbonate (CaCO ₃)
Kla-Guard*, Kla-Stop*	Shale inhibition	Amine type of shale inhibitors

جدول ۶ - خواص متداول سیستم FLOPRO NT

Typical FloPro NT properties	
Fluid density (MW)	8.8 – 18.0 lb/gal
Plastic viscosity (PV)	12 – 20 cP
Yield point (YP)	20 – 35 lb/100 ft ²
3 RPM	10 – 15 cP
pH	8.5 – 10.0
HTHP Fluid Loss	< 5.0 ml/30 min @ 150°F (66° C)

سیستم **NOVAPRO SYSTEM**: سیال حفاری امولسیون معکوس لایه مخزنی سینتیک پایه که برای کمینه نمودن آسیب سازند در کلیه تکمیل ها طراحی شده است. این سیستم با شرایط مخزن و حفاری و پروتکل های زیست محیطی سازگار است [8]. این سیستم مزایای مشابه با سیستم سیال پایه روغنی فراهم می کند. اگرچه، از سیستم های پایه روغنی گرانتر است اما امکان تخلیه کنده های حفاری را در بسیاری از نواحی در سرتاسر جهان فراهم می کند. مزایای این سیستم شامل طراحی به منظور سازگاری با کلیه شیوه های تکمیل، سیال پایه سنتزی به عنوان فاز خارجی، داشتن خواص سیال حفاری پایه امولسیونی معکوس، بازدهی حفاری بهبود یافته، کاهش صافاب، سرعت حفاری و روانکنندگی و پایداری حفره چاه بالا، دوستدار محیط زیست، کمترین میزان آسیب سازند با بیشینه تولید سازند می باشد. در جدول ۷ ترکیبات و کارکرد هر یک از مواد شیمیایی موجود در سیستم ارائه شده است [8]. در جدول ۸ خواص متداول این سیستم ارائه شده است.

جدول ۷ - ترکیبات و کارکرد هر یک از مواد شیمیایی موجود در سیستم NOVAPRO

Product	Functions
Base synthetic	Provides the continuous phase
Brine	Provides the internal phase; shale inhibition
VG-Plus*	Viscosity
NovaMul*, SureMul*	Primary emulsifier
NovaWet*, SureWet*	Wetting agent
Lime (Ca(OH) ₂)	Control alkalinity
Safe-Carb* (all grades)	Acid-soluble bridging material

جدول ۸ - خواص متداول این سیستم NOVAPRO

Typical NovaPro properties	
Fluid density (MW)	9.0 – 16.0 lb/gal
Plastic viscosity (PV)	10 – 40 cP
Yield point (YP)	10 – 25 lb/100 ft ²
3 RPM	5 – 15 cP
P _{om} – Alkalinity of whole mud	< 3.0 ml
Electric stability (ES)	>500 volts
HTHP Fluid Loss	< 5.0 ml/30 min @ 250°F (121° C)

سیستم **FLOTHRU**: سیستم سیال پایه آبی که در کیک گل حفارات متصل چربی دوست ایجاد می کند که منجر به تسهیل جریان هیدروکربن علیرغم سخت شدن جریان آب سازندی مخزن می شود [8]. مزایای این سیستم شامل عدم نیاز به

بهسازی با مواد شیمیایی برای تمیزکاری حفره چاه، ایجاد کانالها در فیلتر کیک برای جریان هیدروکربن، مقاومت بالا در برابر آلودگی جامدات حفاری، کاهش زمان تکمیل چاه و هزینه های مربوطه، افزایش نرخ تولید، فراهم نمودن تمیزکاری یکنواخت، حذف ریسکهای تمیزکاری حفره چاه و هزینه های مربوط می شود [8]. در جدول ۹ ترکیبات و کارکرد فرمولاسیون سیستم FLOTHRU ارائه شده است [7]. کاربرد این سیستم در حفره باز برای کلیه چاههای تولیدی هیدروکربنی که اغلب از شکننده شیمیایی استفاده می کنند، می باشد [8]. در جدول ۱۰ خواص متداول این سیستم نشان داده شده است.

جدول ۹- ترکیبات و کارکرد فرمولاسیون سیستم FLOTHRU

Product	Functions	Description
Base fluid (brine)	Density and shale inhibition	Base brine
Flo-Vis Plus*, Flo-Vis NT*	Viscosifiers	Premium-grade xanthan gum
ThruTrol*	FLC and viscosity	Organophilic starch
ThruCarb*	FLC and bridging agent	Organophilic Calcium Carbonate
Greencide 25G	Bactericide	Gluteraldehyde
Caustic Soda, MgO, KOH	Control pH	Alkalinity
Safe-Carb* (all grades)	Bridging, plugging and weighting agent	Calcium Carbonate (CaCO ₃)
Kla-Guard*, Kla-Stop*, Kla-Cure*	Shale inhibition	Amine type of shale inhibition

جدول ۱۰ - خواص متداول سیستم FLOTHRU [7], [8]

Typical FloThru properties	
Fluid density (MW)	8.8 – 18.0 lb/gal
Plastic viscosity (PV)	15 – 20 cP
Yield point (YP)	25 – 35 lb/100 ft ²
10 sec. Gel	10 – 12 lb/100 ft ²
10 min. Gel	13 – 18 lb/100 ft ²
3 RPM	10 – 15 cP
pH	8.5 – 9.5
API Fluid Loss	< 5.0 ml/30 min @ ambient temp.
HTHP Fluid Loss	< 10.0 ml/30 min @ 150°F (66° C)

سیستم **VERSAPRO**: سیال حفاری لایه مخزنی پایه روغنی قابلیت استفاده در کلیه انواع تکمیل چاه را دارد و مطابق با فرمولاسیون گل پایه روغنی متداول Versa Clean طراحی شده است. این سیستم اغلب در حفاری لایه مخزنی در دریای شمال استفاده شده است. تست های آزمایشگاهی پیشین سرچاهی انجام شده بر سیستم پایه روغنی متداول Versa Clean کارایی برجسته این سیستم را مشخص نمود. چگالی سیستم VERSAPRO از طریق فاز خارجی (آب نمک - brine) ایجاد می شود که استفاده از محدوده وسیعی از آب نمک ها از چگالی ۷ تا ۱۴٫۲ پوند بر گالن در آن محتمل است.

جدول ۱۱- محدوده چگالی سیستم VersaPro [8].

Brine internal phase	Maximum density (lb/gal)
Calcium Chloride (CaCl ₂)	9.4 lb/gal
Potassium Formate (KHCO ₂)	10.6 lb/gal
Calcium Bromide (CaBr ₂)	11.2 lb.gal
Cesium Formate (CsHCO ₂)	14.2 lb/gal

کاربرد این سیستم برای لایه های مخزنی سیال حفاری لایه مخزنی پایه روغنی برای تکمیل های حفره باز یا جداری گذاری شده است. این سیستم فاقد جامدات یا دارای جامدات کم و همچنین، میزان صافاب کم است [8]. مزایای این سیستم شامل میزان جامدات کم، آب نمک سنگین به عنوان فاز خارجی، فاز روغنی به عنوان فاز پیوسته، پایداری تحت دماهای بالا، صافاب کم، کاهش انسداد توری، بیشینه نمودن نرخ تولید، کاهش احتمال ته نشست، رسوب و ژله ای شدن است [1]. در جدول ۱۲ ترکیبات و کارکرد سیستم VersaPro ارائه شده است. در جدول ۱۳ خواص متداول سیستم مذکور نشان داده شده است [8].

جدول ۱۲- ترکیبات و کارکرد سیستم VersaPro

Product	Functions
Base oil	Continuous phase
Brine	Internal phase
VG-Plus*	Viscosifiers
VersaPro P/S, VersaCoat*, VersaWet*	Primary emulsifier
EcoTrol*	FLC agent
Lime	Alkalinity
Safe-Carb* (all grades)	Acid-soluble bridging material

جدول ۱۳- خواص متداول سیستم VersaPro

Typical VersaPro properties	
Fluid density (MW)	9.0 – 16.0 lb/gal
Plastic viscosity (PV)	10 – 40 cP
Yield point (YP)	10 – 25 lb/100 ft ²
3 rpm	5 – 15 cP
P _{om} – Alkalinity if whole mud	< 3.0 ml
Electric stability	>300 volts
HTHP Fluid Loss	< 5.0 ml/30 min @ 250°F (121° C)

۵. ایمنی، امنیت و نگرانی های زیست محیطی

موارد ایمنی، امنیت و نگرانی های زیست محیطی مرتبط با تاثیر بر محیط در تماس با عملیات حفاری و تکمیل چاه است. حمایت از محیط زیست و ایمنی پرسنل یکی از مهمترین نگرانی های است که عملیات حفاری امروزه با آن مواجه است. شرکت های سیال برای توسعه و تولید محصولات دوستدار محیط زیست جهت کمک به عملیات حفاری برای کمینه نمودن، اندازه گیری و مدیریت آلودگی ها در رقابت هستند. تجهیزات حفاظت فردی مناسب حین فعالیت با کلیه سیالات که سبب انواع تحریکات

به چشم، پوست و ارگانهای داخلی می‌شود ضروری است. همچنین، فرم اطلاعات ایمن مواد بایست برای یافتن شیوه ایمن کار با این مواد و تماس مستقیم با آنها مطالعه شود [3]. تاثیرات زیست محیطی با مجموعه ای از شیوه‌ها مدیریت می‌شود.

(۱) کنترل آلودگی

(۲) بازیافت

(۳) کمینه نمودن حجم تولیدی ضایعات

(۴) بهسازی و دفن [8].

۶. جمع بندی

این تحقیق در مورد اهمیت و ضرورت یک سیال حفاری پایه آبی و دوستدار محیط زیست به منظور حفاری لایه مخزنی برای جایگزینی با سیالات حفاری پایه روغنی طراحی و ساخته شده است. این سیال دارای خواص مطلوبی برای حفاری لایه‌های مخزنی می‌باشد. در این تحقیق ترکیب و خواص چندین نوع این سیالات ارائه شده است. استفاده از این سیالات میتواند از طریق کاهش آسیب سازند کمک شایانی به افزایش تولید از مخازن کند که این امر در میداین مشترک از اهمیت دوچندانی برخوردار است.

مراجع

- [1]. P. Bommer, 2008, A Primer of Oilwell Drilling – Seventh Edition, by The University of Texas at Austin, pg. 1, 7-12, 55- 60, 173- ISBN 0-88698-227-8
- [2]. M-I Swaco, 2009, Drilling Fluids Engineering Manual, Version 2.2, Litho in USA, pg. 1.1-1.17, 21A, 21B, 23.1GMC.9903.1112. R2 (E).
- [3]. M-I Swaco, 2013, Basic Mud School Presentation Manual, Houston USA, Chapter 3 Functions of Drilling Fluids pg. 1-13; Chapter 7 Water Base Mud Products and Testing pg. 1-21; Chapter 9 Water Base Drilling Fluids Products & Systems pg. 1-53; Chapter 11 Water Base Mud Contaminants and Treatment pg. 1-43; Chapter 16 Non Aqueous Fluids pg. 1-53; Chapter 17 OBM/SBM Testing pg. 1-14; Chapter 22 RDF and Brines pg. 1-59.
- [4]. Drill-in Fluid Types, PetroWiki Published by Society of Petroleum Engineers http://petrowiki.spe.org/Drilling_fluid_types 08.04.2014
- [5]. M-I Swaco, 2009, Wellbore Productivity, Version 4, Mark of M-I L.L.C. CMC.2300.0902.R1 (E) 2.5M Litho USA, pg. 8-37, 1501.42, 2.1-2.51, 4.1-4.6, 14.1-14-20CMC.0306.1210.R4 (E) 500.
- [6]. M-I Swaco, 2001, DiPro System, Mark of M-I L.L.C. Order No. MS-04313 2.5M 4/05 Litho in USA. Pg. 2-5.
- [7]. M-I Swaco, 2013, Basic Mud School Presentation Manual, Houston USA, Chapter 3 Functions of Drilling Fluids pg. 1-13; Chapter 7 Water Base Mud Products and Testing pg. 1-21; Chapter 9 Water Base Drilling Fluids Products & Systems pg. 1-53; Chapter 11 Water Base Mud Contaminants and Treatment pg. 1-43; Chapter 16 Non Aqueous Fluids pg. 1-53; Chapter 17 OBM/SBM Testing pg. 1-14; Chapter 22 RDF and Brines pg. 1-59 .
- [8]. Alexandru Chiriac, Reservoir Drill-in Fluids, Completion and Workover Fluids, Aalborg University, Esbjerg, 6th of June 2014.

مواد کنترل کننده هرزروی هوشمند برای مخازن هیدروکربنی

مجید سجادیان^{۱*} ، احسان اسماعیل پور مطلق^۲

۱- اداره حفاری، مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران، تهران، ایران

۲- دانشگاه صنعتی امیر کبیر، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: sajjadian.m@gmail.com

چکیده:

هرزروی گل حفاری مشکل جدی حین عملیات حفاری است که میتواند منجر به هزینه های اقتصادی سنگین در افزایش زمانهای غیر تولیدی می شود. در موارد شدید هرزروی سیال حفاری حتی ممکن است منجر به فوران چاه و متعاقب با آن مشکلات زیست محیطی جدی و غیر قابل جبران شود. علیرغم پیشرفتهای اخیر در دو دهه گذشته در تولید مواد کنترل کننده هرزروی، افزایه های مذکور همچنان معایبی از جمله آسیب به مخازن هیدروکربنی، عدم یا کاهش کارایی در شکافهای بزرگ یا انسداد تجهیزات حفاری را دارند. در این مقاله، نوع جدیدی از مواد کنترل کننده هرزروی منبسط شونده هوشمند برای کنترل از راه دور نیرو و عملکرد مواد کنترل کننده هرزروی تزریقی پیشنهاد داده می شود. مواد هوشمند کنترل کننده هرزروی از نوع خاصی پلیمر تهیه شده است که با تغییرات دما فعال می شوند. این ذرات پس از فعال شدن در اثر حرارت به طور موثری برای انسداد عرض دهانه شکافها بدون آسیب به سازند تولیدی عمل می کند. دمای فعال شدن مواد هوشمند کنترل کننده هرزروی بر اساس دمای سازند هرزرو طراحی می شود. مجموعه ای از آزمایشات برای سنجش بازدهی و کارآمدی مواد هوشمند کنترل کننده هرزروی در این مقاله انجام شده است. دیسکهای شیار دار مختلف برای شبیه سازی نمودن شکافها و ترکهای موجود در سازند در این مقاله استفاده شده است. همچنین، شیوه های آزمایشگاهی در این مقاله از شیوه های تست استاندارد شامل انستیتو نفت آمریکا "۱۳" ب ۱ و "۲" برای ارزیابی این محصول تبعیت کرده است.

کلمات کلیدی: مواد کنترل کننده هرزروی منبسط شونده، صافاب استاتیک و دینامیک، آسیب سازند

Smart Lost Circulation Additives for Productive Reservoir

Majid Sajjadian^{1*}, Ehsan Esmaeel pour Motlagh²

1. Drilling Office, Exploration Directorate of Natural Iranian Oil Company, Tehran, Iran

2. Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: sajjadian.m@gmail.com

ABSTRACT:

Lost circulation has been a serious problem while drilling that may lead to heavy financial costs in the form of lost rig time and lost mud fluid. In severe cases, it can lead to well blowout with serious environmental hazards and safety consequences. Despite extensive advances in the last couple of decades, lost circulation materials used today still have disadvantages such as damaging production zones, failing to seal large fractures or plugging drilling tools. Here, we propose a new class of smart expandable lost circulation material (LCM) to remotely control the expanding force and functionality of the injected LCM. Our smart LCM is made out of shape memory polymers that become activated by formation's natural heat. Once activated, these particles can effectively seal fractures' width without damaging pores in the production zone or plugging drilling tools. The activation temperature of the proposed LCM can be adjusted based on the formation's temperature. We conducted a series of experiments to measure the sealing efficiency of these smart LCMs as a proof of concept study. Various slot disk sizes were used to mimic different size fractures in the formation. The API RP 13B-1 and 13B-2 have been followed as standard testing methods to evaluate this product.

Keywords: *Expandable lost circulation material, Static fluid loss, Dynamic fluid loss, Formation Damage*

۱. مقدمه

یکی از ضروری‌ترین تصمیمات در عملیات حفاری انتخاب نوع و وزن صحیح سیال حفاری است. سیال حفاری در عملیات حفاری برای ایجاد فشار فراتعادلی به ته چاه و ممانعت از برهم آمدن حفره چاه است. همچنین، سیال حفاری برای خنک نمودن مته حفاری و انتقال کنده‌های حفاری به سطح استفاده می‌شوند. علیرغم بسته بودن سیستم گردش سیال حفاری ممکن است سیال حفاری درون سازندها دارای شکاف هدر رود. هرزروی سیال مشکل افزایش هزینه و ایجاد زمان غیر مفید را ایجاد می‌کند که اگر کنترل نشود میتواند منجر به مخاطرات زیست محیطی جدی از قبیل فوران شود. در جدول ۱- هزینه هرزروی گل بر اساس هزینه‌ها در بازار سیال حفاری مشخص است. میتوان مشاهده نمود که کنترل هرزروی شدید سیال حفاری میتواند از ۳ تا ۷ روز زمانبر باشد. بیشترین هرزروی گل در سازندهای شکافدار طبیعی و پرتراوا مشاهده شده است. ۲۶٪ چاههای سرتاسر جهان تجربه چنین مشکلاتی را داشته‌اند. برطرف نمودن هرزروی بخصوص در قیمت نفت پایین برای افزایش حاشیه سود و درآمد با کمینه نمودن هزینه‌ها بسیار سودمند و ضروری است. دو شیوه کلی برای ممانعت یا کمینه نمودن مشکلات هرزروی سیال حفاری وجود دارد. شیوه نخست، شیوه پیشگیری نامیده می‌شود. این شیوه زمانی استفاده می‌شود که مهندس حفار انتظار مواجه با هرزروی را در سازند خاصی دارد. در این شیوه هنوز هرزروی رخ نداده است. اغلب مواد خاصی برای آبنندی شکاف‌ها و تحکیم سازند به سیال حفاری افزوده می‌شود. از اینرو، از توزیع بیشتر شکاف یا بیشتر شدن میزان هرزروی جلوگیری می‌کند. شیوه دوم بهسازی و برطرف نمودن هرزروی گل است که با افزودن مواد که به عنوان مواد کنترل کننده هرزروی شناخته میشوند، آماده می‌شود. با مخلوط شدن این مواد در گل حفاری، قابلیت گل حفاری برای انسداد و آبنندی شکاف ایجاد می‌شود. بزرگی به مقدار کافی سایز مواد کنترل کننده در عملکرد مواد کنترل کننده هرزروی ضروری است. پارامترهای مهم در طراحی سیال برای کنترل هرزروی شامل نوع، شکل، اندازه، ترکیب، توزیه اندازه و استحکام مواد کنترل کننده هرزروی می‌شود [1-2].

جدول ۱- هزینه هرزروی سیال حفاری [3]

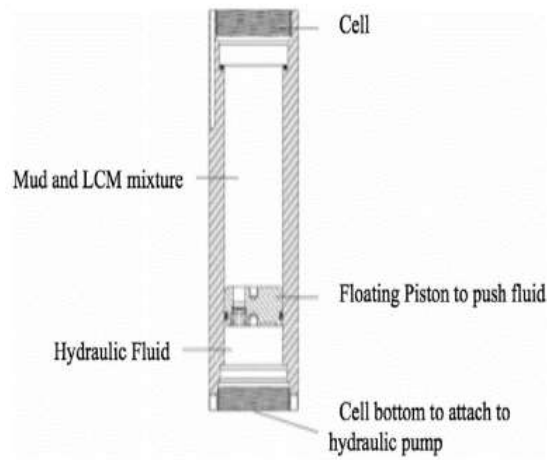
	Onshore operation	Offshore operation
Number of days spent to control lost circulation	3	7
Cost per day of the drilling operation (\$)	65,000	120,000

۲. مواد کنترل کننده هرزروی

ناپایداری حفره چاه تخمین زده می‌شود که سبب اتلاف در حدود ۸ میلیارد دلار در هر سال شده است. از ۸ میلیارد دلار، پیش بینی می‌شود که هرزروی گل به تنهایی سبب ۲ تا ۴ میلیارد دلار ناشی از اتلاف زمان می‌شود. در خلیج مکزیک، هرزروی گل، گیر لوله، شیل‌های دوغابی و برهم آمدن حفره چاه ۴۴٪ از زمان غیر تولیدی نهایی را شامل می‌شوند. زمان غیر تولیدی بیشتر موجب افزایش هزینه‌های عملیات حفاری می‌شود. هرزروی غیرقابل کنترل در لایه مخزنی میتواند آسیب سازند مخزنی را به همراه داشته باشد و منجر به هدررفت اقتصادی بیشتر می‌شود. استفاده از گلهای پایه سنتزی در محدوده ۱۰۰ تا ۲۰۰ دلار بر بشکه باعث هدر رفت بیشتر این سیالات پر هزینه می‌شود [2-3].

۳. شیوه آزمایشگاهی هرزروی استاتیک

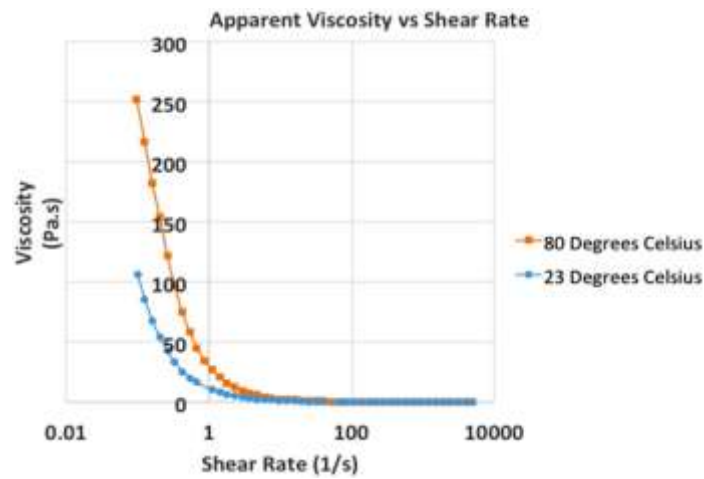
در این بخش، مواد کنترل کننده هرزروی هوشمند به منظور ارزیابی خواص آبندی و گستردگی با استفاده از ابزار particle plugging apparatus پرداخته شده است. این ابزار دستگاه دما - فشار بالا که قابلیت مقاومت ۵۰۰ PSI تا ۵۰۰ درجه فارنهایت را دارد. دستگاه شامل پمپ هیدرولیک به منظور پمپ سیال و اندازه گیری فشار تا ۱۰۰ PSI، محفظه، دیسک شیاری نشاندهنده شکاف سازندی، ترموسات با حساسیت یک درجه فارنهایت و یک سیلندر مدرج برای اندازه گیری میزان هرزروی با حساسیت یک میلی متر می شود. شماتیک دستگاه در شکل-۱ مشاهده می شود که اغلب از مخلوط سیال حفاری و مواد کنترل کننده هرزروی پر می شود. دیسک شیاری در بالای مخلوط قرار می گیرد. محفظه دستگاه یک پیستون شناوری درون خود دارد که روغن پمپ هیدرولیک از ترکیب گل و مواد کنترل کننده هرزروی جدا می کند. مخزن برای جمع آوری و اندازه گیری میزان سیال هرزرو در زیر محفظه دستگاه تعبیه شده است. پمپ هیدرولیک به انتهای محفظه متصل است. مواد کنترل کننده هرزروی هوشمند در آزمایشات به شکل دیسک ها می باشند و دمای فعالیت ۱۵۸ و دمای مایع شدن ۲۴۸ درجه فارنهایت است. دمای تست مواد کنترل کننده هرزروی، دمای بین دو دمای مذکور است. دمای فعال سازی دمایی است در آن دما مواد کنترل کننده هرزروی شروع به انبساط نموده و به شکل لاستیک سخت در می آیند. ذرات دیسک مانند در شکافها در طول ضخامت نشست می کنند. در نتیجه، انبساط آنها به طور نرمال درون شکاف پدید خواهد آمد که منجر به آبندی بهتر می شود. شکل-۲ قبل و پس از فعالیت مواد کنترل کننده هوشمند را نشان می دهد. مواد کنترل کننده هرزروی هوشمند چگالی ۵۹,۳ پوند بر فوت مکعب، ضریب پواسون ۰,۴، بیشینه کشش مواد کنترل کننده هرزروی ۲۵٪ است. کلیه آزمایشات با نوع مشابه از مواد کنترل کننده هرزروی هوشمند اما با اندازه و شکلهای متفاوت انجام شد. نمونه سیالات حفاری با افزودن ۰,۰۸۴ پوند بنتونیت به ۰,۰۹۲ گالن آب تهیه شد. چگالی سیال ۸,۹ پوند بر گالن و فرمولاسیون آن در جدول-۲ مشخص می باشد. ۱۷۰ میلی لیتر از این گل جدا شده و غلظت ۰,۳ پوند بر گالن مواد کنترل کننده هرزروی به آن افزوده شد. این غلظت از مواد کنترل کننده هرزروی معادل تقریباً ۵۰ ذرات در هر نمونه تست است. در یکی از تست ها، تغییر غلظت LCM برای یافتن رابطه غلظت مواد کنترل کننده هرزروی با آبندی شکاف انجام گردید. محفظه دستگاه با ترکیب سیال و LCM پر شد. شکل-۳، گرانروی بر حسب نرخ برشی نمایان است. با توجه به شکل-۳، میتوان دریافت که گرانروی ظاهری گرانروی ظاهری سیال محتوی مواد کنترل کننده هرزرو در دمای محیط و دمای فعال شدن مواد چگونه است. همچنین، میتوان دریافت که با افزایش دما تا دمای فعال شدن میزان گرانروی ظاهری افزایش می باشد. با افزایش نرخ برش، گرانروی کاهش می یابد که ناشی از خاصیت shear thinning است. دیسک های شیاری یا مخروطی در بالای محفظه تعبیه می شود. خصوصیات دیسکها در جدول-۳، مشاهده می شود. ابعاد مشابه با مورد استفاده شده در تست آبندی شکافهای بزرگ توسط مواد متداول LCM است. در نهایت، کلیه آزمایشات سه بار تکرار شد [3-5].



شکل ۱- ابزار انسداد تراوایی



شکل ۲- مواد کنترل کننده هرزروی هوشمند قبل (چپ) و پس از فعال شدن (راست) [5]



شکل ۳- گرانروی بر حسب نرخ برشی [5]

جدول ۲- فرمولاسیون گل [5]

Products	lb/gal (ppg)	% by weight	% by volume
Water	8.35	90.19	95.76
Bentonite	21.0	9.81	4.25

جدول ۳ - ابعاد دیسکها [5]

Type	Length (inches)	Width (inches)
Slot disk	0.279	0.1
Tapered disk	1.700	0.04-0.1

۴. تست بازدهی میزان آبندی

هدف از این تست بررسی چگونگی تاثیر LCM هوشمند با سنجش میزان هرزروی و افزایش یکباره فشار که LCM فعال می شود با توجه به زمان است. این تست پیشنهاد می شود برای مشخص شود که کاهش در هرزروی به دلیل آبندی شکاف است. پوشش گرمایی تا ۱۶۷ درجه فارنهایت گرم می شود. مواد LCM در این آزمایش ترکیبی از دو سایز مختلف هستند. اندازه مواد هوشمند ۳ و ۵ میلی متر است که غلظت ۰,۱۵ پوند بر گالن از هر افزایه هوشمند به ۱۷۰ میلی لیتر سیال پایه آبی افزوده می شود. محفظه سپس در ژاکت حرارتی قرار گرفته و و به مدت ۳۰ دقیقه قبل از اعمال فشار باقی می ماند. در طول این مدت حرارت قابلیت انتقال به محفظه برای شبیه سازی شرایط ته چاهی دارد. میزان هرزروی و بیشینه فشار ایجاد شده ناشی از آبندی با زمان ثبت می گردد. میزان پمپاژ سیال ۲ میلی لیتر بر ثانیه است. زمانیکه با گذشت زمان شکاف شروع به آبندی می کند. سیال نمیتواند از شکاف عبور کند و در نتیجه فشار افزایش می یابد. این فشار افزایش یافته با زمان ثبت می شود [4-5].

۵. آزمایش میزان کرنش حجمی

هدف از این تست آنالیز خاصیت تغییر حجمی مواد LCM به عنوان تابعی از فشار است. از آنجایی که حفره چاه محیط محدودی است مواد کنترل کننده هرزروی قابلیت بازدهی حداکثر شکل آنها به دلیل فشار ته چاهی ندارند. در نتیجه این تست کمک میکند به مهندسين تا چگونگی مواد LCM هوشمند تحت فشارهای مختلف منبسط شوند. دو ذره مواد LCM انتخاب شده و میزان قطر، ضخامت و وزن آنها اندازه گیری می شود. این ذرات با آب مخلوط و در محفظه تست قرار می گیرند. نخست از یک دسیک بدون شیار برای یافتن حداکثر افزایش فشار قابلیت دستگاه استفاده می شود. روغن پمپ شده توسط پمپ هیدرولیک برای افزایش فشار تا ۳۰۰۰ psi استفاده می شود. سپس، دما تا ۱۷۶ درجه فارنهایت افزایش می یابد. پس از گذشت ۳۰ دقیقه، فشار تا صفر تخلیه شده و دما تا دمای محیط ۷۳ درجه فارنهایت خنک می شود. ذرات سپس از دستگاه بیرون آمده و خواص فیزیکی آنها شامل ضخامت، وزن و شکل اندازه گیری می شود. آزمایش در فشارهای ۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ psi تکرار می شود [4-5].

۶. تست انسداد تراوایی

هدف این تست اندازه گیری بازدهی آبندی مواد LCM هوشمند در ۱۷۶ و ۷۳ درجه فارنهایت با ملاحظه زمان و مقایسه نتایج است. این آزمایش به مهندسين در چگونگی اختلاف بین مواد کنترل کننده هرزروی هوشمند و نرمال کمک می کند. مواد LCM نرمال خواص خاصیت منبسط شوندگی ندارند. این تست همچنین، برای مشخص نمودن قابیت مواد LCM هوشمند در حالت غیر فعال به کار می رود [5].

۷. غلظت مورد نیاز برای تست آبندی

هدف از این تست آزمایش غلظت های مختلف مواد LCM از درون دیسک شیاری یا مخلوطی است تا دریافت چه میزان LCM مورد نیاز برای آبندی کارآمد مورد نیاز است. شکل ذرات مواد LCM استفاده شده به صورت صفحات نازک مخالف شکل دیسک در آزمایشات قبلی است. این مواد LCM بسیار کوچک در محدوده اندازه ۰,۲۵ تا ۱ میلی متر هستند. آنها از مواد مشابهی ساخته شده اند اما شکل مختلفی دارند. همچنین، هدف دیگر این آزمایش دریافتن تاثیر شکل مواد LCM در آبندی شکاف و چگونگی شکل مواد LCM زمان آبندی شکاف است. این مواد LCM هوشمند با ۱۷۰ میلی لیتر سیال حفاری در غلظت ۰,۲۴، ۰,۴۸ و ۰,۹۶ پوند بر گالن مخلوط شدند. ژاکت حرارتی در دمای ۱۸۵ درجه فارنهایت تنظیم شد. ترکیب بدن حرکت برای ته نشین شدن به مدت ۳۰ دقیقه قبل از انجام هر تست باقی ماند [5].

۸. شیوه آزمایشگاهی هرزروی دینامیکی

هدف از آزمایشات هرزروی دینامیک انجام شده در این مقاله، اندازه گیری کارآمدی مواد LCM در آبندی شکاف است. طراحی آزمایشگاهی در جدول ۴- نشان داده شده است که در آن دما و ترکیب گل دو پارامتر مستقل می باشند. میزان هرزروی تجمیعی پارامتری مستقل است. گل پایه آبی به عنوان سیال پایه تعیین شد. جدول ۵-، نشان داد که سیال پایه کنترل با افزودنی های سیال حفاری با تاثیر کم تا بدون تاثیر بر خواص فیلتراسیون و هرزروی گل دارد. ۵ پوند بر بشکه پلیمر متورم شونده LCM در فرمولاسیون دوم استفاده شده است همانطور که در جدول ۶ و ۷ مشاهده می شود. بر اساس نتایج آزمایش از فرمولاسیون دوم و برخی از تست های اولیه، ترکیبی از مواد LCM و فیبر در فرمولاسیون سوم ۵ پوند بر بشکه استفاده شد. وزن گل طراحی شده ۱۰ ppg و دمای ۱۲۰ و ۲۱۲ درجه فارنهایت به عنوان دمای پایین و بالا انتخاب گردید. مطابق با تحقیقات قلمبر و همکاران، هجوم سیالات حفاری و هرزروی گل به هرزروی های درون دهانه حفارات، شکاف های طبیعی و القایی و درون حفارات غارمانند تقسیم بندی می شود. در این مطالعه، دیسک سیلندری با شکاف ۲۰۰۰ میکرومتر استفاده شده است. زیرا، عرض شکاف در محدوده شکاف القایی متداول بدست آمده از نمودارهای تصویر پتروفیزیکی قرار می گیرد. شکل ۴- چپ دو بخش (بالا و پایین) شکاف سیلندری شکل را نشان داد. قسمت پایین راستی و طول شکاف ۱۰ میلی متر را نشان می دهد. ابعاد شکاف سیلندری شامل قطر خارجی: ۱,۵ اینچ، قطر داخلی: ۱ اینچ و طول: ۱,۱ اینچ است. شکل ۴- سمت راست نشان می دهد که شکاف سیلندری به طور دقیق درون نگهدارنده مغزه بطوری قرار گرفته است که مجرای خروجی سیال صرفاً از درون شکاف باشد. شکل ۵، مراحل مختلف راه اندازی دستگاه استفاده شده در تعیین هرزروی سیال حفاری دینامیک برای نمونه های مغزه و دیسکها نشان می دهد. بر اساس تست های پیشین و کالیبراسیون اولیه، پارامترهای ۵۰ rpm، ۱۰۰ psi، ۲۰۰ psi برای سرعت چرخش، فشار back و فشار محفظه به ترتیب انتخاب شدند. نتایج تست میزان کرنش حجمی در جدول ۸- مشاهده می شود [5].

جدول ۴- طراحی آزمایشات [5].

Mud blend	Temp. 1 (120 °F)	Temp. 1 (212 °F)
Base mud	Test 1	Test 4
Polymer blend	Test 2	Test 5
Polymer/fiber blend	Test 3	Test 6

جدول ۵- فرمولاسیون سیال پایه [5].

Products	lb/bbl	% by weight	% by volume
Water	319.2	75.9	91.2
Gel	20.0	4.8	2.4
Caustic soda	0.5	0.1	0.1
Lignite	4.0	1.0	0.8
Desco	4.0	1.0	0.7
Barite	72.8	17.3	4.9

جدول ۶- فرمولاسیون گل با مواد LCM هوشمند [5].

Products	lb/bbl	% by weight	% by volume
Water	313.0	74.4	89.4
Gel	20.0	4.8	2.4
Caustic soda	0.5	0.1	0.1
Lignite	4.0	1.0	0.8
Desco	4.0	1.0	0.7
Polymer LCM	5.0	1.2	1.7
Barite	74.0	17.6	4.9

جدول ۷- فرمولاسیون گل محتوی LCM هوشمند / فیبر [5].

Products	lb/bbl	% by weight	% by volume
Water	310.0	73.7	88.6
Gel	20.0	4.8	2.4
Caustic soda	0.5	0.1	0.1
Lignite	4.0	1.0	0.8
Desco	4.0	1.0	0.7
Polymer LCM	5.0	1.2	1.7
Fiber	5.0	1.2	1.0
Barite	72.0	17.1	4.8



شکل ۴- شکاف با عرض ۲ میلی متر (چپ) و شکاف تعبیه شده در نگهدارنده مغزه (راست) [5].



شکل ۵- مراحل مختلف راه اندازی دستگاه استفاده شده در تعیین هرزروی سیال حفاری دینامیک برای نمونه های مغزه و دیسکها [5].

۹. نتایج هرزروی گل استاتیک

چهار تست با استفاده از تجهیزات استاتیک برای تست مواد LCM هوشمند انجام شد. در این بخش، نتایج هر تست تشریح می شود. میتوان از نتایج دریافت که هرزروی گل به صورت منظم تا صفر با انبساط ذرات و شروع فرآیند پل زنی کاهش می یابد. ذرات قابلیت تشکیل اتصالات منسجم ناگهانی با یکدیگر حین فعال شدن را دارند همانطور که در شکل ۶- مشاهده می شود. انسداد ایجاد شده سخت در برابر شکستن هستند و قابلیت تحمل فشار تا $PSI 5000$ را دارند [5].



شکل ۶- دیسک شیاری (چپ) و مخروطی (راست) [5].

جدول ۸- نتایج تست میزان کرنش حجمی [5].

	0 psi	1000 psi	2000 psi	3000 psi
First test				
Initial diameter (mm)	5.05	5.21	6.14	4.29
Thickness (mm)	1.82	1.96	2.02	1.81
Diameter after expansion (mm)	4.82	4.97	5.49	4.2
Thickness after expansion (mm)	3.36	3.33	2.84	1.95
dv/v	0.755	0.607	0.194	0.0354
Second test				
Initial diameter (mm)	5.55	4.91	5.07	5.5
Thickness (mm)	2.39	1.79	2.03	2.01
Diameter after expansion (mm)	5.23	4.17	4.67	5.47
Thickness after expansion (mm)	4.65	3.21	2.69	2.07
dv/v	0.830	0.492	0.167	0.019
Average dv/v for both tests				
Average dv/v	0.79	0.55	0.18	0.03

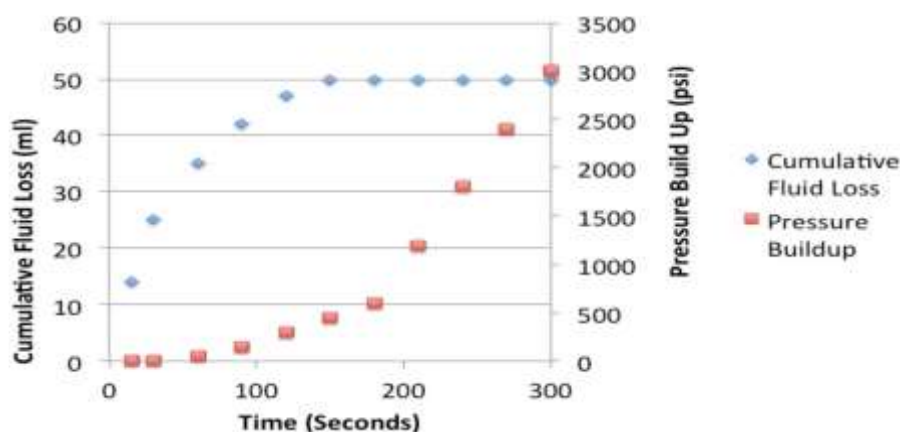
جدول ۹- پارامترهای تست انسداد تراوایی [5].

	Test 1 @176 °F	Test 2 @73 °F	Test 3 @73 °F
Average particle volume (mm^3)	30.06	30.06	32.20

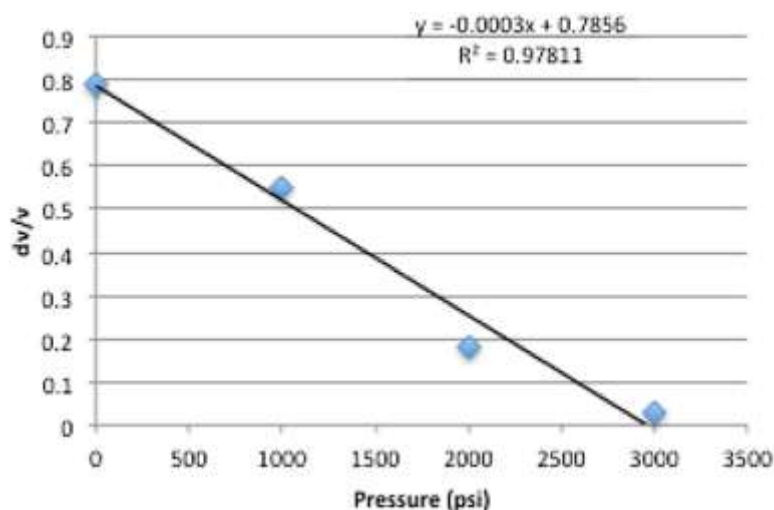
۱۰. تست انسداد تراوایی

هدف این آزمایش مقایسه بازدهی آبندی مواد LCM هوشمند در حالت فعال و غیر فعال شدن است. جدول ۹- پارامترهای تست را نشان می دهد. مواد LCM هوشمند دارای حجم متوسط $30.06 mm^3$ هستند. مواد LCM به 170 میلی لیتر گل در غلظت $0.3 PPG$ افزوده شد. ترکیب در محفظه دستگاه قرار گرفت. ترموسات در دمای 176 درجه فانهایت تنظیم شد. مدت زمان 8 دقیقه برای رسیدن به این دما زماندهی شد. سپس، روغن از پمپ هیدرولیک با نرخ 2 میلی لیتر بر ثانیه پمپ شد. هر

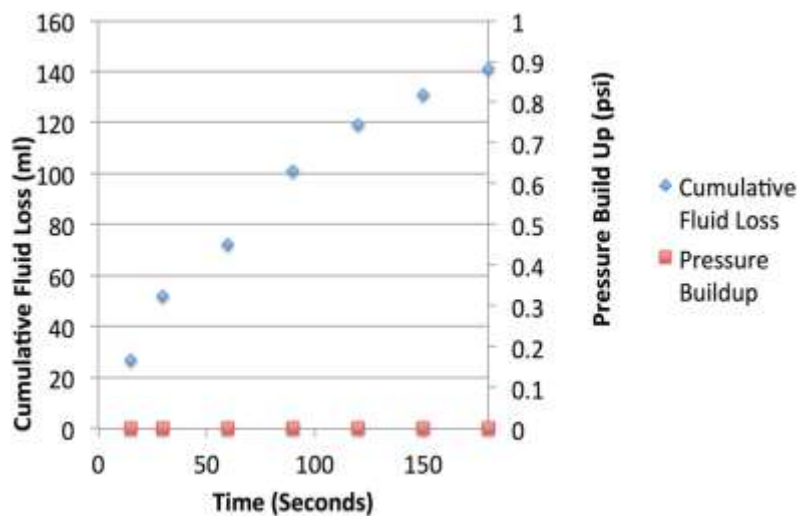
۳۰ ثانیه، میزان هرزروی گل و فشار با قابلیت آبندی همانطور که در شکل-۷ مشاهده می شود، اندازه گیری می شود. با رسیدن فشار به ۳۰۰۰ PSI، پمپ هیدرولیک قطع می شود. همانطور که در شکل ۸-، مشخص است مشخص شد که ذرات منبسط می شوند به میزان ۳٪. در این فشار ۳۰۰۰ PSI. از اینرو، برای یافتن کارایی ذرات مواد LCM هوشمند در دمای کمتر از ۷۳ درجه فارنهایت دو آزمایش دیگر انجام شد. در تست نخست، صرفاً هدف بررسی کارایی ذرات مواد LCM هوشمند در دمای کمتر از فعال شدن بود. لذا شرایط تست و غلظت مقدار مواد LCM هوشمند ۳۰،۰۶ میلی متر مکعب کاملاً مشابه تست پیشین در دمای بیشتر از فعال شدن است. در تست بعدی، فرض می شود که دلیل آبندی مواد LCM هوشمند صرفاً انبساط در اندازه هست و مواد LCM استفاده شده در این مقاله اندازه بزرگتری دارد که در آن حجم متوسط ۳۲،۲ میلی متر مکعب در دمای محیط است. این مواد برای اطمینان از قابلیت آبندی تست می شوند. شکل‌های ۹ و ۱۰ نتایج این دو تست را نشان می دهند. از نتایج تست های فوق میتوان دریافت که خواص انبساط شونده منجر به آبندی شکاف می شود. آنچه باعث می شود که مواد LCM هوشمند انتخاب ایده آل برای آبندی شکاف است که قابلیت انطباق با شکل شکاف برای اتصال و چسبیدن به شکاف همزمان به منظور مقاومت در فشار بالا را دارد [5].



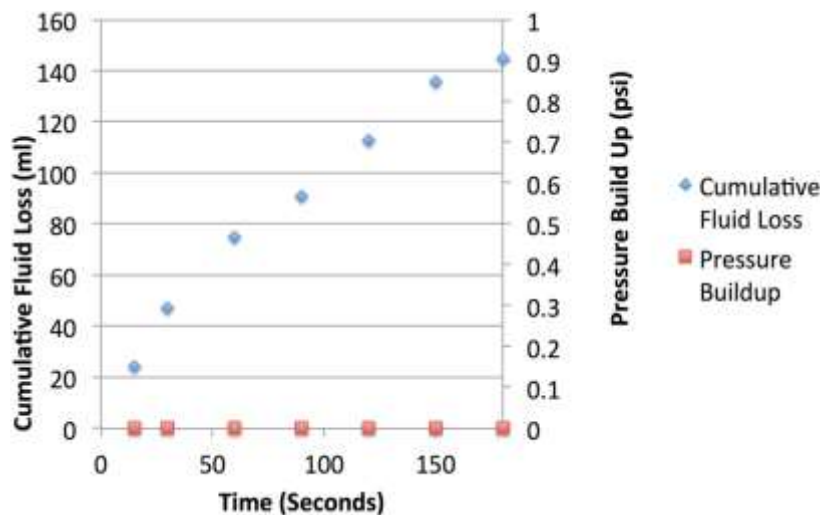
شکل ۷- هرزروی گل و فشار افزایش یافته در ۸۰ درجه سانتیگراد [5].



شکل ۸- تغییر در حجم مواد کنترل کننده هرزروی هوشمند بر حسب فشار [5].



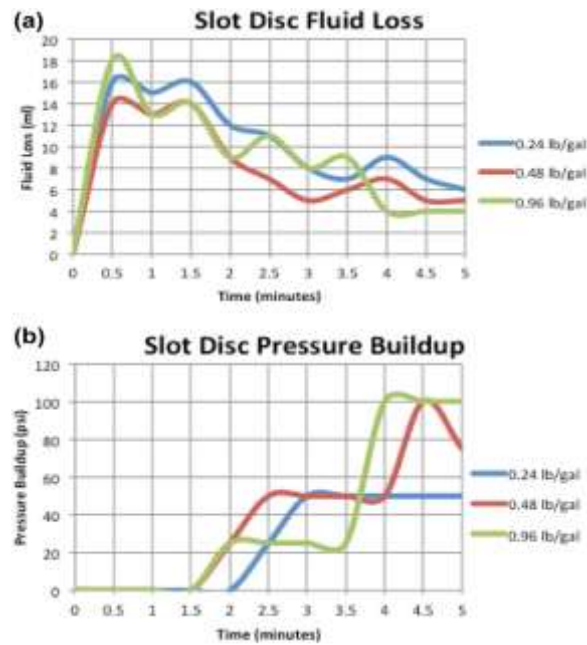
شکل ۹- نتایج برای مواد LCM اندازه عادی غیر فعال در ۲۳ درجه سانتیگراد [5].



شکل ۱۰- نتایج برای مواد LCM منبسط شونده غیر فعال در ۲۳ درجه سانتیگراد [5].

۱۱. غلظت مورد نیاز برای تست آبندی

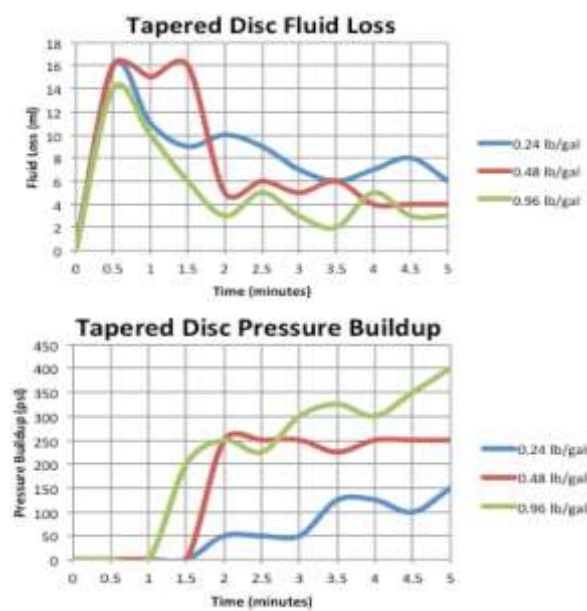
هدف از این تست آزمایش غلظتهای مختلف مواد LCM هوشمند درون دیسکهای شیاری یا مخلوطی و یافتن غلظت مناسب مواد LCM هوشمند برای آبندی است. شکل-۱۱ a و b هرزروی گل و افزایش فشار بر حسب زمان برای دیسک شیاری در هر غلظت به ترتیب نشان می دهد. میتوان مشاهده نمود همانطور که غلظت افزایش می یابد میزان هرزروی گل کاهش می یابد. آبندی نمی تواند فشار زیادی را بر خلاف آزمایشات دیگر تحمل کند. شکل-۱۲ نشان داد که دیسک شیاری در دو غلظت مختلف آبندی شده است. میتوان مشاهده نمود که با افزایش غلظت، ذرات شروع به پر کردن شکاف و به یکدیگر متصل می شوند. شکل-۱۳ هرزروی گل و افزایش فشار در برابر زمان را برای دیسک های شیاری در غلظتهای مختلف را به ترتیب نشان می دهد. همانطور که نمایان است که با افزایش غلظت میزان هرزروی گل کاهش و میزان تحمل فشار آبندی در شکافهای عریض طولی افزایش می یابد. غلظت مواد LCMS تاثیر برجسته ای بر نحوه آبندی دارد [5].



شکل ۱۱ a: هرزروی گل بر حسب زمان برای دیسک شیاری ب: فشار افزایش یافته بر حسب زمان برای دیسک شیاری [5].



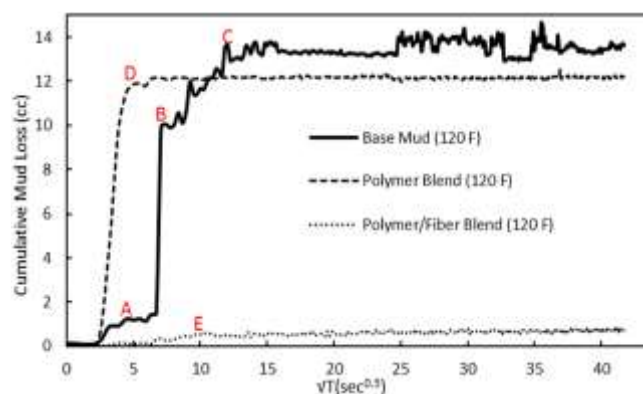
شکل ۱۲- دیسک شیاری در دو غلظت مختلف آبدی [5].



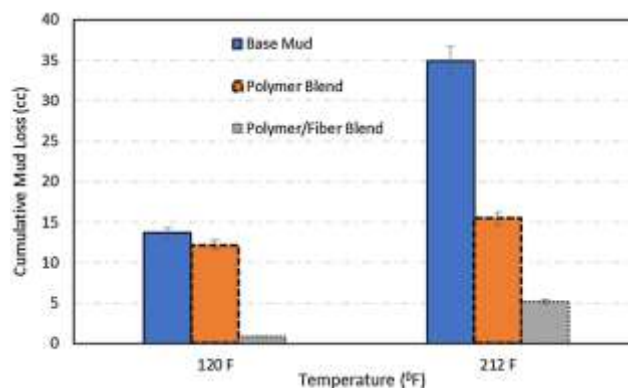
شکل ۱۳- هرزروی گل و افزایش فشار در برابر زمان را برای دیسک های شیاری در غلظت های مختلف [5].

۱۲. نتایج آزمایش هرزروی دینامیکی:

نتایج آزمایش دینامیکی در شکل‌های ۱۴ و ۱۵ مشاهده می‌شود. برای گل پایه اولین میزان هرزروی گل برجسته به میزان ۱,۴۸۸ میلی لیتر پس از ۴۰ ثانیه رخ داده است که در شکل ۱۴ نمایان است. در شکل ۱۵ میزان هرزروی تجمیعی بر حسب دما برای نمونه سیال مختلف مشاهده می‌شود. میزان هرزروی تجمیعی در پایان آزمایش ۱۲,۲۰۳ میلی لیتر است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش دما میزان هرزروی یگل برای کلیه نمونه‌های سیال حفاری افزایش یافته است [5].



شکل ۱۴ - الگوی هرزروی گل دینامیک برای سیال حفاری با فرمولاسیون گل مختلف [5].



شکل ۱۵ - میزان هرزروی تجمیعی بر حسب دما [5].

۱۳. نتیجه‌گیری

نوع جدیدی از مواد کنترل کننده هرزروی در این مقاله برای جلوگیری از هرزروی و افزایش مقاومت سازند استفاده شد. مواد کنترل کننده هرزروی منبسط شونده هوشمند به شیوه آزمایشگاهی با استفاده از ابزار هرزروی دینامیکی و استاتیکی برای ارزیابی کارایی آبندی مواد کنترل کننده هرزروی استفاده شد. برخی از نتایج به شرح ذیل است:

- خواص منبسط شونده مواد LCM پیشنهادی یک سیستم سیال کارامدی را برای آبندی درزها و شکاف‌ها ایجاد نمودند.
- مطابق با آزمایشات هرزروی استاتیک، مواد LCMS هوشمند قابلیت تحمل فشار تا ۵۰۰ psi بدون شکست را دارند.

- عملکرد مواد LCMS هوشمند کاملاً به دما بستگی دارد و اگر به دمای فعال شدن نرسند، قابلیت انسداد خود را از دست می‌دهند.
 - آزمایشات هرزروی دینامیکی نشان داد که مواد LCMS هوشمند حین ترکیب با فیبرها بسیار موثرتر عمل خواهند نمود.
 - این مواد LCMS هوشمند در صورت استفاده به عنوان عامل ممانعت‌کننده می‌توانند به طور رقابتی در هزینه برای اپراتورها عمل کنند تا زمان غیر تولیدی را همراه با اقدامات پیشگیرانه کاهش دهد.
 - امید است کارشناسان و محققین با لحاظ نمودن این فناوری نوین به بررسی و ارزیابی فنی بیشتر این محصول با اخذ نمونه از شرکهای خارجی و کاربرد فناوری ضروری از قبیل مهندسی معکوس به بومی سازی فناوری و تولید محصول بپردازند.
- در این مقاله شیوه آزمایشگاهی برای ارزیابی مواد کنترل‌کننده هرزروی ارائه شده است. از اینرو، محققین میتوانند ارزیابی فنی و تخصصی ارائه شده در این مقاله را برای تجزیه و تحلیل کامل و جامع مواد کنترل‌کننده هرزروی نوین استفاده نمایند. بدیهی است شیوه‌های آزمایشگاهی بروز در این مقاله میتوانند پیشبینی دقیق و صحیح تری از کارایی و اثربخشی افزایش کنترل‌کننده هرزروی در شرایط دما - فشار بالا ارائه دهد. در نهایت، مقاومت صنعت برای پذیرش فناوری نوین را به میزان وسیعی توسط نتایج تستهای جامع و کامل ارائه شده از دیدگاه فنی و تخصصی کاهش دهد.

مراجع

- [1]. Al-Saba, MT. Nygaard, R. Saasen, A. Nes, OM. (2014), "Lost circulation materials capability of sealing wide fractures", Paper SPE 170285, presented in SPE deep water drilling and completions conference. Society of Petroleum Engineers, Galveston, TX, USA.
- [2]. Ezeakacha, C. Salehi, S. Ghalambor, A. (2016), "An integrated study of mud plastering effects for reducing filtrate's invasion", <https://doi.org/10.2118/179016-MS>.
- [3]. Ezeakacha, CP. Salehi, S. Bi, H. (2017), "How does rock type and lithology affect drilling fluids filtration and plastering. Paper AADENTCE-094", presented in AADE national technical conference and exhibition, Houston, TX, USA.
- [4]. Mansour, AK. Taleghani, A.D. Li, G. (2017), "Smart lost circulation materials for wellbore strengthening", Paper ARMA 17-0492, presented at the 51st US rock mechanics/geomechanics symposium in San Francisco, CA, USA.
- [5]. Mansour, A. Taleghani, A. D. Salehi, S. Li, G. Ezeakacha, C. (2019), "Smart lost circulation materials for productive zones", Journal of Petroleum Exploration and Production Technology 9:281–296 <https://doi.org/10.1007/s13202-018-0458-z>.

مطالعه آزمایشگاهی خصوصیات رئولوژی، فیلتراسیون و حرارتی سیالات حفاری بهسازی شده با نانو ذرات

مجید سجادیان^{*}

۱- اداره حفاری، مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: sajjadian.m@gmail.com

چکیده

طراحی سیالات حفاری پایدار با خواص حرارتی مناسب یکی از بزرگترین چالشها در صنعت سیال حفاری است. افزایشهای مناسب سیال حفاری می تواند خوردگی و تغییر شکل مته حفاری ایجاد شده توسط تنش حرارتی القایی کاهش یا برطرف نماید. مزایای منحصر به فرد نانو ذرات، بهبود قابلیت خصوصیات حرارتی سیال حفاری محتمل می سازد. از اینرو، تاثیر چندین نانو ذرات قابلیت انتقال حرارت، رسانش حرارتی، خصوصیات کنترل خواص رئولوژی و فیلتراسیون سیال حفاری پایه آبی در این مقاله بررسی و مقایسه شده است. نانو ذرات نانو لوله های کربنی خام، عاملدار و گرافن برای آماده نمودن سیال حفاری پایه آبی محتوی نانو با غلظت های مختلف استفاده شده است. نتایج آزمایشگاهی نشان داد که خصوصیات رئولوژیکی و فیلتراسیون در حضور نانو ذرات بهبود یافته است. بهبود قابل ملاحظه ای همچنین خصوصیات رئولوژی از قبیل گرانروی ظاهری و پلاستیک، نقطه واروی و مقاومت ژله ای نانو سیالات حفاری در قیاس با سیال پایه ارزیابی شدند. افزودن نانو ذرات منجر به کاهش صافاب و آسیب سازند می شود. نتایج نشان داد که کاربرد نانو ذرات ممکن است منجر به کاهش هزینه بهسازی دیواره چاه و جایگزینی مته حفاری از طریق بهبود خصوصیات رئولوژیکی و کاهش آسیب سازند از طریق کاهش صافاب می شود.

کلمات کلیدی: سیال حفاری پایه آبی، نانوذرات، خصوصیات رئولوژی و فیلتراسیون.

Experimental Research on Rheology, Filtration and Thermal Properties of Drilling Fluids Modified with Nano Additives

Majid Sajjadian^{1*}

1. Drilling Office, Exploration Directorate of National Iranian Oil Company, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: sajjadian.m@gmail.com

ABSTRACT:

Designing stable drilling fluids with suitable thermal properties is one of the biggest challenges in the drilling fluid industry. Appropriate drilling fluid additions can reduce or eliminate corrosion and deformation of the drill bit caused by induced thermal stress. The unique advantages of nanoparticles make it possible to improve the thermal properties of the drilling fluid. Therefore, the effect of several nanoparticles on heat transfer capability, thermal conductivity, control properties of rheological properties and filtration of water-based drilling fluid is investigated and compared in this paper. Nanoparticles raw, functionalized and graphene nanotubes have been used to prepare nano-based water-based drilling fluid with different concentrations. Experimental results showed that rheological properties and filtration were improved in the presence of nanoparticles. Significant improvement was also assessed in rheological properties such as viscosity and plasticity, yield point and gel strength of drilling nanofluids compared to base fluid. Addition of nanoparticles reduces mud filtration volume and formation damage. The results showed that the application of nanoparticles may lead to a reduction in the overall cost of drilling and drilling drill replacement by improving the rheological properties, reducing the well condition, and formation damage.

Keywords: *Water-based drilling fluid, nanoparticles, rheological properties and filtration.*

۱. مقدمه

خنک نمودن یکی از مهمترین چالشها در صنایع مختلف از جمله صنعت حفاری است. سیالات حفاری این وظیفه مهم اولیه را عملیات حفاری به منظور ممانعت از افزایش هزینه آسیب مته حفاری را دارند. سیال حفاری وظایف بسیاری را در حین عملیات حفاری انجام می‌دهد که شامل انتقال کنده های سنگ، حفظ یکپارچگی ساختار چاه، کنترل فشار سازندی، روانکاری و خنک نمودن تجهیزات حفاری و ممانعت از فوران چاه است. یکی از مهمترین چالشها مرتبط با حفاری چاههای عمیق ایجاد و حفظ خواص رئولوژی مطلوب سیال حفاری است. کاربرد سیال حفاری پایه آبی در مواردیکه پیشین سیال پایه روغنی ناشی از ملاحظات محیط زیستی و اقتصادی ارجح بود، رو به فزونی است. بدین منظور بایست برای کاربرد در شرایط دما - فشار طراحی و مهندسی گردد. محققین مختلفی تاثیر نانو ذرات بر سیال حفاری در قابلیت‌های مختلف ارزیابی کردند. عاملهای گرانیوی افزای های مختلف از قبیل نشاسته، پلی اکریلاتها، صمغ زانتان و محدوده وسیعی از پلیمرهای طبیعی و سنتزی در آماده نمودن و کنترل خواص رئولوژی سیال حفاری پایه آبی استفاده می‌شوند. سیالات حفاری در معرض دماهای بالاتر از ۳۰۰ درجه فارنهایت که در مواجهه با سازندهای زمین شناسی ایران شامل کژدمی، فهلیان و غیره در اعماق بیش از ۳۹۰۰ متری اغلب کارایی خود را از دست می‌دهند. همچنین، شکستن رئولوژی سیال حفاری میتواند سبب عدم کارایی تعلیق مواد جامد از قبیل مواد وزن افزا، پل زن و حتی کنده های حفاری شود. این پدیده میتواند منجر به بروز مشکلات اساسی حین عملیات حفاری از قبیل ته نشینی و نوسان در وزن سیال حفاری که در نهایت فوران چاه محتمل می‌گردد. در این تحقیق به ارزیابی آزمایشگاهی تاثیر چندین نوع نانو ذرات فلزی شامل نانو لوله های کربنی خام، عاملدار و گرافن بر سیال حفاری پایه آبی آب نمک اشباع در وزن کم برای عملیات حفاری پرداخته شده است [1-2].

۲. مواد و شیوه آزمایشات:

آنالیز نانو سیالات برای اطمینان از تعلیق پایدار نانو ذرات در آب ضرورت دارد. خواص نانو ذرات در جدول ۱ قابل مشاهده است. مواد استفاده شده در این تحقیق با خلوص بالا و درجه حفاری انتخاب شدند. همچنین، از تاثیر افزایش حجم مواد بر سیال پایه در طراحی سیال حفاری پایه آبی اغماض گردیده است.

جدول ۱ - خصوصیات نانو ذرات در این مقاله

نانو ذرات	شکل	سطح مخصوص
نانو لوله های کربنی چند دیواره خام	سوزنی شکل	250-300 m ² /gr
نانو لوله های کربنی چند دیواره عاملدار	سوزنی شکل	250-300 m ² /gr
نانو گرافن	صفحه ای	1500-200 m ² /gr

۳. آماده نمودن نمونه های سیال:

سیال پایه با مخلوط نمودن بنتونیت در آب به دست می آید. نخست ۳۵۰ میلیتر آب شیرین با استفاده از استوانه مدرج درون بشر ۵۰۰ میلی لیتری ریخته و سپس ۴ درصد وزنی بنتونیت حین همزن مغناطیسی افزوده می شود. برای آماده نمودن نمونه آزمایش دوم، به سیال حفاری پایه شامل مخلوط آب و بنتونیت مقدار مشخص مقدار توزین شده صمغ زانتان ۱,۵ گرم افزوده و به مدت ۲۰ دقیقه مخلوط می شود. سپس، ۰,۵ گرم اکسید مس توزین شده و به ترکیب فوق افزوده و به مدت ۲۰ دقیقه مخلوط می شود. نمونه آزمایش سوم محتوی ۰,۵ گرم صمغ زانتان و ۱,۵ گرم اکسید مس توزین شده است که پس از ۲۰ دقیقه زمان همزدن به سیال پایه افزوده شدند.

۴. بررسی نانو ذرات بر سیال حفاری پلیمری اشباع از نمک وزن کم (سبک):

در این بخش دو سری آزمایشات بمنظور بررسی تاثیر نانو ذرات مطالعه شده در این پروژه شامل نانو لوله های کربنی چند دیواره خام، نانو لوله های کربنی چند دیواره عاملدار و گرافن بر بازدهی سیال حفاری پلیمری اشباع از نمک در وزن مختلف شامل ۷۲ pcf بررسی شده است. در بخش نخست، یک سری آزمایشات برای بررسی کاربرد نانو ذرات مورد استفاده در این پروژه در سیال حفاری پلیمری اشباع از نمک با وزن ۷۲ pcf (سبک) انجام شد. غلظت هر یک از نانو ذرات مورد استفاده در این پروژه مشابه آزمایشات در گل بنتونیتی است. عملکرد سیال حفاری در خواصی شامل گرانیروی، مقاومت ژله‌ای، نقطه واروی، افت صافی و بازدارندگی شیل به صورت قیاس با سیال حفاری پایه فاقد نانو ذرات سنجیده شده است. میزان تغییر در هر یک از خواص فوق با استفاده از نانو ذرات در سیستم سیال حفاری ثبت شده است. برای ارزیابی نانو ذرات بر سیستم سیال حفاری پایه آبی پلیمری اشباع نمک، نمونه پایه منطبق بر فرمولاسیون گل پلیمری اشباع نمک آماده شد. ترکیب متداول نمونه گل پلیمری اشباع نمک رایج در صنعت حفاری ایران شامل هریک از افزایه ها و کاربرد آنها در سیستم سیال حفاری در جدول ۲ مشاهده می‌شود.

جدول ۲ - ترکیب نمونه گل پلیمری اشباع نمک رایج در صنعت حفاری

ردیف	افزایه	کاربرد	واحد	مقدار
۱	آب	فاز پایه	میلی لیتر	۳۵۰
۲	سودا اش	کنترل سختی	گرم	۰,۲
۳	نمک کلرید سدیم	وزن افزای محلول	گرم	۱۴۰-۱۰۰
۴	نشاسته سبز	کاهنده افت صافی	گرم	۸-۶
۵	پلی آنیون سلولز	کنترل افت صافی و گرانیروی افزای	گرم	۴-۲
۶	صمغ زانتان	گرانیروی افزای	گرم	۲-۱
۷	آهک	کنترل قلیانیت	گرم	۰,۵-۰,۲

خواص نمونه سیال حفاری پلیمری اشباع نمک رایج در صنعت حفاری ایران در جدول ۳ مشخص شده است. این سیستم گل به عنوان سیال حفاری پایه در نظر گرفته می‌شود.

جدول ۳ - خواص نمونه سیال حفاری پلیمری اشباع نمک کم وزن (سبک)

خواص	واحد	مقدار	خواص	واحد	مقدار
وزن	pcf	۷۲-۷۵	گرانروی پلاستیک	cP	۵±۱۴
ویسکوزیته	ثانیه	±۳۵ ۵	نقطه واروی	lbf/100ft ²	۳±۱۷
pH	-	۱۰-۹	میزان افت صافی	ml	۱±۲۰

خواص نمونه های سیال حفاری مورد آزمایش بر اساس استاندارد API اندازه گیری شده است و نتایج در جداول زیر ثبت شده است. در جدول ۴ ترکیب فرمولاسیون نمونه سیالات حفاری مورد آزمایش محتوی نانو ذرات شامل افزایه های شیمیایی و غلظت آنها مشخص شده است.

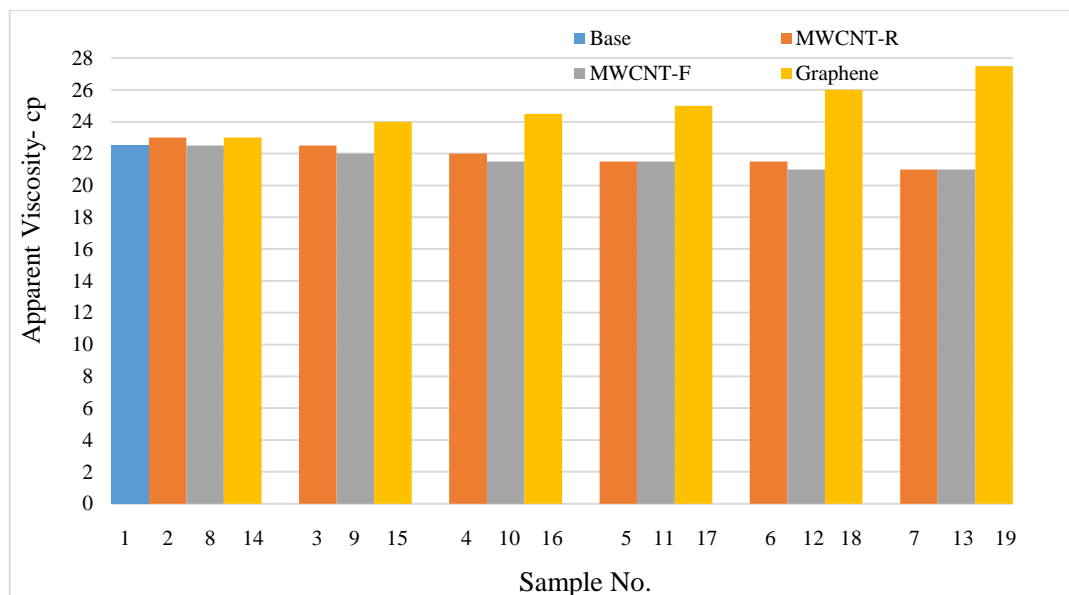
جدول ۴ - مواد مورد استفاده در فرمولاسیون نمونه سیالات حفاری پلیمری اشباع نمک کم وزن جهت ارزیابی تاثیر نانو ذرات مختلف

ترکیب سیال شماره نمونه	Water	Nacl	G-Starch	XC-polymer	Lime	MWCNTs-raw	MWCNTs-modified	Graphene
Unit	ml	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
1	350	125	6	0.5	0.5	-	-	-
2	350	125	6	0.5	0.5	0.05	-	-
3	350	125	6	0.5	0.5	0.01	-	-
4	350	125	6	0.5	0.5	0.1	-	-
5	350	125	6	0.5	0.5	0.2	-	-
6	350	125	6	0.5	0.5	0.3	-	-
7	350	125	6	0.5	0.5	0.5	-	-
8	350	125	6	0.5	0.5	-	0.05	-
9	350	125	6	0.5	0.5	-	0.01	-
10	350	125	6	0.5	0.5	-	0.1	-
11	350	125	6	0.5	0.5	-	0.2	-
12	350	125	6	0.5	0.5	-	0.3	-
13	350	125	6	0.5	0.5	-	0.5	-
14	350	125	6	0.5	0.5	-	-	0.05
15	350	125	6	0.5	0.5	-	-	0.01
16	350	125	6	0.5	0.5	-	-	0.1
17	350	125	6	0.5	0.5	-	-	0.2
18	350	125	6	0.5	0.5	-	-	0.3
19	350	125	6	0.5	0.5	-	-	0.5

جدول ۵ خواص رئولوژی گل پلیمری اشباع نمک محتوی نانو ذرات سبک را برای نمونه های سیالات حفاری مورد آزمایش نشان می دهد.

جدول ۵ - خواص رئولوژی نمونه‌های گل پلیمری اشباع نمک کم وزن محتوی نانو ذرات

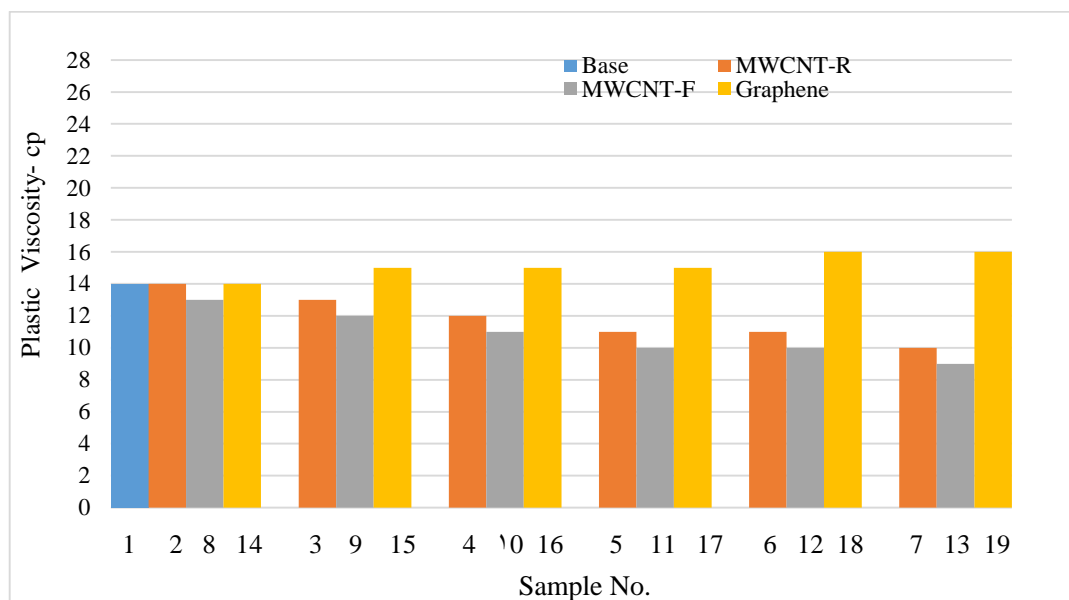
Sample Number	Ø600	Ø300	Ø200	Ø100	Ø6	Ø3	PV	YP	Gel Strength	
									10 sec.	10 min.
1	45	31	28	25	2	1	14	17	1	2
2	46	32	27	25	2	1	14	18	1	2
3	45	32	27	24	2	1	13	19	1	2.5
4	44	32	26	24	2	1	12	20	1.5	3
5	43	32	26	23	2.5	1	11	21	1.5	3
6	43	32	25	23	2.5	1.5	11	21	1.5	3.5
7	42	32	24	22	2.5	1.5	10	22	2	3.5
8	45	32	29	26	2	1	13	19	1	2.5
9	44	32	28	26	2	1	12	20	1	3
10	43	32	25	22	2	1	11	21	2	3
11	43	33	26	21	2.5	1.5	10	23	2	3.5
12	42	32	25	22	2.5	1.5	10	22	2	3.5
13	42	33	26	21	3	1.5	9	24	2.5	4
14	46	32	29	24	2	1	14	18	1	2.5
15	48	33	32	27	2	1	15	18	1	3
16	49	34	34	28	2	1	15	19	1.5	3
17	50	35	35	29	2.5	1.5	15	20	1.5	3.5
18	52	36	33	28	2.5	1.5	16	20	1.5	3.5
19	55	39	35	30	3	1.5	16	23	2	4



شکل ۱ - تاثیر مقادیر مختلف نانو ذرات مورد مطالعه بر گرانیوی ظاهری نمونه سیال حفاری پلیمری اشباع نمک سبک

همانطور که در شکل ۱ قابل مشاهده است، ویسکوزیته ظاهری را برای نمونه سیالات حفاری مورد آزمایش محتوی نانو ذرات مختلف در سیال حفاری پلیمری اشباع نمک نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، میزان ویسکوزیته ظاهری برای سیالات حاوی گرافن بیش از سایر نمونه‌ها می‌باشد. ویسکوزیته ظاهری برای نمونه‌های سیال با افزایش غلظت نانو لوله

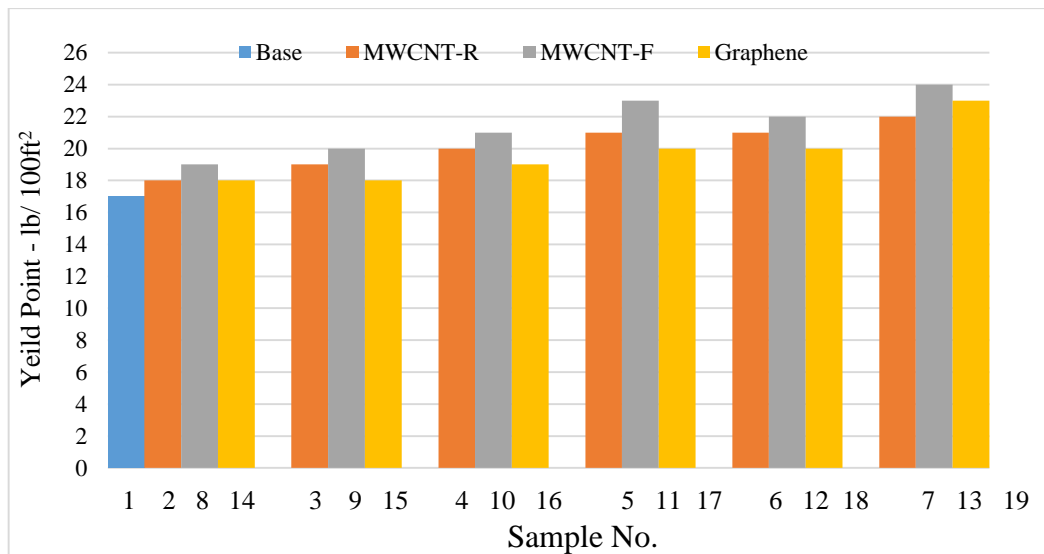
های کربنی روند کاهش می دارد که این میزان روند کاهش می در نانو لوله های کربنی چند دیواره عاملدار نسبت به خام شدید تر است. این امر ناشی از تعلیق بهتر نانو لوله های کربنی چند دیواره عاملدار نسبت به خام و گرافن است. شکل ۲ تغییرات ویسکوزیته پلاستیک را برای مقادیر مختلف از نانو ذرات شامل نانو لوله های کربنی چند دیواره خام، نانو لوله های کربنی چند دیواره بهسازی شده و گرافن نانو لوله های کربنی چند دیواره خام نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود حضور نانو لوله های کربنی چند دیواره در سیستم گل منجر به کاهش گرانروی پلاستیک می شود. گرافن منجر به افزایش پرانروی پلاستیک شده است؛ کمترین میزان ویسکوزیته پلاستیک برای نمونه سیال محتوی نانو لوله های کربنی چند دیواره عاملدار بدست آمده است. همچنین، با افزایش غلظت نانو لوله های کربنی عاملدار کاهش بیشتری در گرانروی پلاستیک ایجاد شده است. دلیل این امر ناشی از تعلیق بهتر در نانو لوله های کربنی چند دیواره نسبت به گرافن است.



شکل ۲ - تاثیر مقادیر مختلف نانو لوله های کربنی خام، عاملدار و گرافن بر ویسکوزیته پلاستیک گل پلیمری اشباع نمک کم وزن

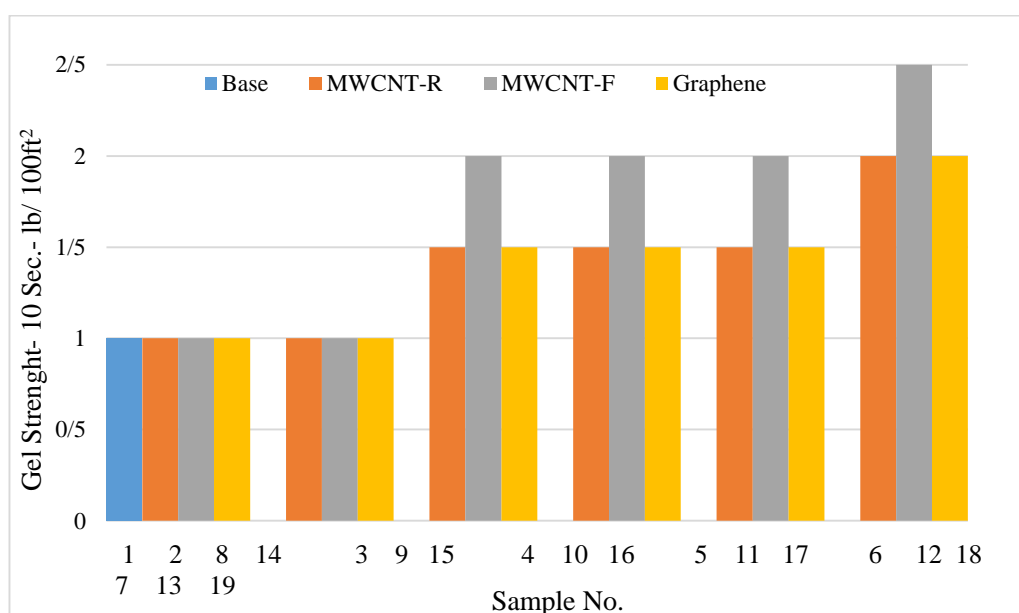
کاهش گرانروی پلاستیک در عملیات حفاری صنعت نفت منجر به کاهش فشار بر پمپ های دکل حفاری و همچنین افزایش سرعت حفاری می شود. اگر چه، مقدار بهینه آن با توجه به تاثیر مثبت گرانروی پلاستیک بر قابلیت حمل کننده های حفاری و هیدرو لیک مته ضروری است.

در شکل ۳ تغییرات نقطه واروی برای غلظت های مختلف نانو ذرات موجود در سیستم گل پلیمری اشباع نمک نشان داده شده است. با توجه به شکل، میزان نقطه واروی برای کلیه نمونه سیالات نسبت به سیال حفاری پایه افزایش می یابد. این امر به جهت، افزایش نیروهای الکترومغناطیسی در حضور نانو ذرات در ترکیب سیال پلیمری اشباع نمک است. بیشترین میزان نیروهای الکترو شیمیایی در غلظت های بیشتر نانو لوله های کربنی چند دیواره عاملدار پدید می آید همانطور که در شکل زیر مشاهده می شود. نقطه واروی بمنظور افزایش کارایی سیال حفاری در تمیز کاری حفره چاه، افزایش بازدهی مته و خروج کننده های حفاری از حفره چاه اهمیت بسزائی دارد.



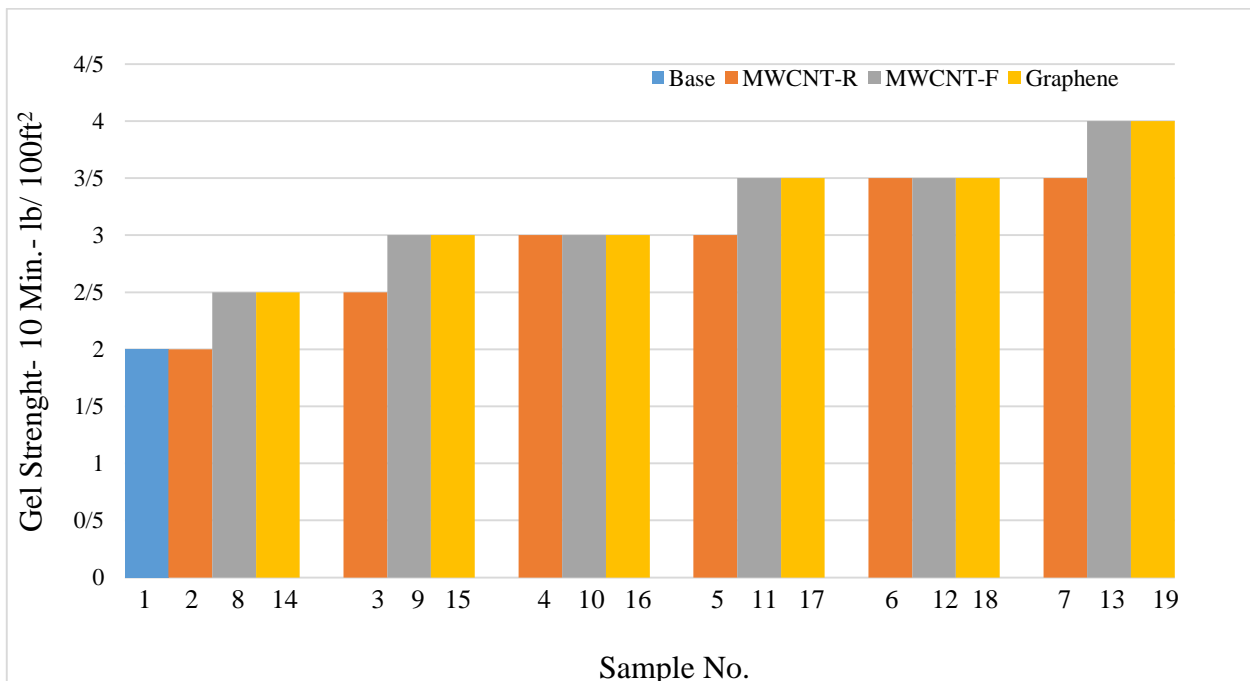
شکل ۳ - تاثیر مقادیر مختلف نانو ذرات بر نقطه واروی گل پلیمری اشباع نمک کم وزن

همانطور که قبلاً ذکر شد مقاومت ژله ای ۱۰ ثانیه و ۱۰ دقیقه برای سیال حفاری نشاندهنده قدرت استحکام ساختار ژله ای ترکیب سیال حفاری هستند که در حالت سکون مانع از سقوط و ته نشین شدن جامدات درون گل حفاری شامل کنده های حفاری و افزایه های وزن افزا می شود. بدیهی است عدم تشکیل ساختار ژله ای مناسب سیال حفاری از طریق خاصیت کم و یا ضعیف مقاومت ژله ای منجر به مشکلات زیادی حین عملیات حفاری می شود. مقاومت ژله ای و نقطه واروی هر دو ناشی از نیروهای الکتروشمیایی می باشند که صرفاً مقاومت ژله ای در شرایط استاتیک و نقطه واروی در شرایط دینامیک است. در شکل ۴ تغییرات مقاومت ژله ای ۱۰ ثانیه برای غلظت های مختلف نانو ذرات نشان داده شده است. با توجه به شکل میتوان دریافت که میزان مقاومت ژله ای ۱۰ ثانیه برای سیال بنتونیتی محتوی نانو ذرات در قیاس با سیال پایه ناشی از دلیل مشابه با نقطه واروی افزایش می یابد. این روند افزایشی برای نانو ذرات مورد مطالعه در این پروژه با افزایش غلظت بیشتر خواهد شد.



شکل ۴ - تاثیر مقادیر مختلف نانو ذرات بر مقاومت ژله ای ۱۰ ثانیه گل پلیمری اشباع نمک کم وزن

در شکل ۵ تغییرات مقاومت ژله ای ۱۰ دقیقه برای غلظت‌های مختلف نانو ذرات نشان داده شده است. با مشاهده به شکل، میزان مقاومت ژله ای ۱۰ دقیقه برای گل پلیمری اشباع نمک در مقادیر مختلف از نانو ذرات استفاده شده در این پروژه، بیشتر از مقاومت ژله ای ۱۰ دقیقه گل بنتونیتی پایه (فاقد نانو ذرات) می‌باشد. روند تغییرات مقاومت ژله ای ۱۰ دقیقه مشابه ۱۰ ثانیه است. اگرچه، روند افزایشی در مقاومت ژله ای ۱۰ دقیقه با افزایش غلظت نانو ذرات مشاهده می‌شود. اما، بیشترین افزایش در مقاومت ژله ای ۱۰ دقیقه با استفاده از نانو ذرات شامل گرافن و نانو لوله های کربنی چند دیواره عاملدار ایجاد شد. از آزمایشات انجام شده مشخص می‌شود که تاثیر مطلوب نانو ذرات بر گل پلیمری اشباع نمک غیر قابل انکار است. موثرترین کارآمدترین نانو ذرات در این پروژه نانو لوله های کربنی چند دیواره عاملدار است که بهترین کارایی را بر خواص گل حفاری داشته است. نانو ذرات گرافن تاثیر مستقیمی بر افزایش خواص رئولوژی شامل پارامترهای گرانی و مقاومت ژله ای نشان داده است این تاثیر مستقیم بر گرانی و پلاستیک نامطلوب است.



شکل ۵ - تاثیر مقادیر مختلف نانو ذرات استفاده شده در این مطالعه بر میزان مقاومت ژله ای ۱۰ دقیقه گل پلیمری اشباع نمک کم وزن

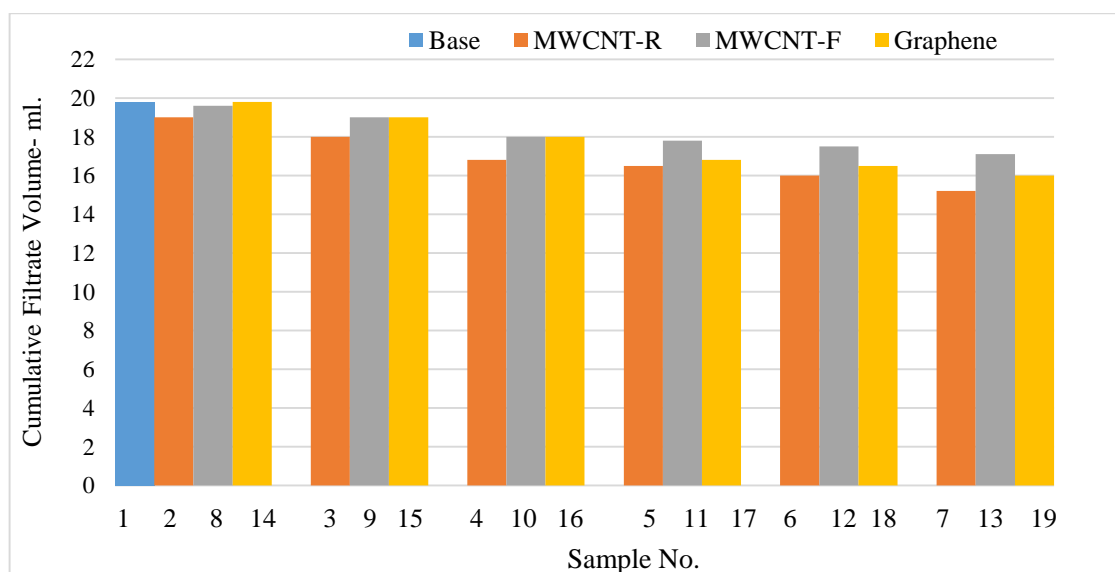
۵. آزمایش افت صافی دما- فشار پایین API گل پلیمری اشباع نمک کم وزن:

خواص افت صافی نمونه سیالات حفاری گل پلیمری اشباع نمک مطابق استاندارد API مشابه سری قبلی آزمایشات تعیین می‌شود. نتایج آزمایشات افت صافی انجام یافته در این مطالعه در جدول ۶ مشاهده می‌شود. مقدار افت صافی پس از ۳۰ دقیقه (مطابق با استاندارد API) بر حسب میلی لیتر اندازه گیری می‌شود. مقادیر افت صافی برای هر یک از نمونه های سیال حفاری در مدت زمان آزمایش در جدول زیر به صورت تجمعی مشخص است. مقادیر افت صافی نهایی هر یک از نمونه های سیال حفاری گل پلیمری اشباع نمک پس از مدت زمان ۳۰ دقیقه مشخص شده است. نانو لوله های کربنی چند دیواره خام بیشترین قابلیت را در کاهش افت صافی بدست آمده در مدت ۳۰ دقیقه داشته است که نشاندهنده تاثیر کارآمد بر کاهش افت صافی نمونه سیال حفاری گل پلیمری اشباع نمک است. با توجه به نتایج داده های آزمایش افت صافی که در جدول فوق قابل مشاهده است می‌توان دریافت که افزودن نانو ذرات مختلف به گل پلیمری اشباع نمک کم وزن موجب کاهش مقدار افت صافی

می شود که دلیل این امر افزایش میزان جامدات در سیستم ترکیب گل بنتونیتی از طریق کاهش تراوایی کیک افت صافی است. نانو لوله های کربنی چند دیواره عاملدار- به سازی نشده تاثیر بیشتری بر کاهش میزان افت صافی نمونه گل بنتونیتی ناشی از افزایش نیروی جاذبه بین ذرات است که منجر به انصال و تجمع ذرات جامد در سیستم نمونه سیال حفاری می تواند به تشکیل کیک گل در زمان کوتاهتر و میزان تجمعی افت صافی کمتر کمک کنند. در شکل ۶ میزان افت صافی هر یک از نمونه های سیال حفاری پلیمری اشباع نمک با وزن کم (سبک) مشخص است که کارایی موثرتر نانو لوله های کربنی چند دیواره عاملدار نسبت به نانو لوله های کربنی خام و گرافن نشان می دهد.

جدول ۶ - میزان افت صافی تجمعی نمونه های سیال حفاری پلیمری اشباع نمک کم وزن

Sample Number	Cumulative Filtrate Volume					
	5 min.	10 min.	15 min.	20 min.	25 min.	30 min.
1	16.5	17.8	18.8	19.1	19.5	19.8
2	14.4	16.9	17.5	18.4	18.8	19
3	14	16	16.4	17.1	17.5	18
4	13.1	13.9	15.2	16.1	16.5	16.8
5	13	13.8	15	15.8	16	16.5
6	12.7	13.6	14.7	15	15.5	16
7	12.3	13.3	14	14.5	14.9	15.2
8	15.6	17.3	18.2	18.9	19.3	19.6
9	15.1	16.4	17.8	18.6	18.8	19
10	14.7	15.8	16.7	17.3	17.7	18
11	14.6	15.5	16.5	17.2	17.5	17.8
12	14.4	15.3	16.3	17.1	17.3	17.5
13	14.2	15.1	16.2	16.9	17	17.1
14	16.5	17.8	18.8	19.1	19.5	19.8
15	14.4	16.9	17.5	18.4	18.8	19
16	14	16	16.4	17.1	17.5	18
17	13.1	13.9	15.2	16.1	16.5	16.8
18	13	13.8	15	15.8	16	16.5
19	12.7	13.6	14.7	15	15.5	16



شکل ۶ - میزان افت صافی API نمونه های سیال حفاری پلیمری اشباع نمک کم وزن

۶. تجزیه و تحلیل مقدار افت صافی ناگهانی

مقدار افت صافی ناگهانی میزان افت صافی وارد شده از سیستم سیال حفاری به درون محیط متخلخل (سازند حفاری) قبل از تشکیل کیک گل است. بدیهی است کاهش این میزان افت صافی ناشی از عدم تشکیل کیک گل بسیار ضروری است که منجر به آسیب سازند و ناپایداری دیواره چاه می‌شود. روش تعیین افت صافی ناگهانی بایست در چند لحظه اولیه آزمایش افت صافی دما- فشار پایین انجام شود که در این پروژه از تعیین معادله افت صافی بر حسب زمان و بررسی مقدار اولیه افت صافی در زمان شروع آزمایش استفاده می‌شود. نمودار افت صافی برای هر یک از نمونه‌های مورد آزمایش در ضمیمه ترسیم شده است. در جدول ۷ معادله متناظر با داده‌های آزمایش افت صافی هر یک از نمونه‌های مورد آزمایش و مقدار افت صافی ناگهانی ثبت شده است.

جدول ۷ - تجزیه و تحلیل داده‌های آزمایشگاهی افت صافی

برای هر یک از نمونه‌های سیال حفاری پلیمری اشباع نمک کم‌وزن مورد آزمایش

Sample Number	Equation	R ²	Spurt fluid loss – ml.
1	$y = 0.1251x + 16.393$	0.9029	16.393
2	$y = 0.1691x + 14.54$	0.8503	14.54
3	$y = 0.144x + 13.98$	0.8964	13.98
4	$y = 0.1554x + 12.547$	0.9493	12.547
5	$y = 0.1423x + 12.527$	0.9495	12.527
6	$y = 0.1286x + 12.333$	0.9581	12.333
7	$y = 0.1131x + 12.053$	0.9536	12.053
8	$y = 0.1526x + 15.48$	0.9081	15.48
9	$y = 0.1571x + 14.867$	0.8908	14.867
10	$y = 0.1303x + 14.42$	0.9448	14.42
11	$y = 0.1297x + 14.247$	0.9452	14.247
12	$y = 0.1274x + 14.087$	0.924	14.087
13	$y = 0.1194x + 13.993$	0.8828	13.993
14	$y = 0.1251x + 16.393$	0.9029	16.393
15	$y = 0.1691x + 14.54$	0.8503	14.54
16	$y = 0.144x + 13.98$	0.8964	13.98
17	$y = 0.1554x + 12.547$	0.9493	12.547
18	$y = 0.1423x + 12.527$	0.9495	12.527
19	$y = 0.1286x + 12.333$	0.9581	12.333

همانطور که در جدول فوق مشاهده می‌شود میزان افت صافی ناگهانی با استفاده از نانو ذرات نسبت کاهش یافته است که نشانگر کاربرد موثر این افزایه‌ها در صنعت حفاری می‌باشد. همچنین، بیشترین کاربرد ناشی از نانو لوله‌های کربنی چند دیواره بهسازی نشده است.

۷. جمع بندی:

در این مقاله تاثیر سه نوع از نانو ذرات بر عملکرد نوعی از سیال حفاری پایه آبی شامل سیال اشباع نمکی ارزیابی شده است. نتایج نشان‌دهنده تاثیر بسیار مطلوب نانو ذرات بر عملکرد سیال حفاری شامل خصوصیات گرانشی و خواص فیلتراسیون است. همچنین، در این مقاله به منظور تعیین هرزروی ناگهانی مدل میزان فیلتراسیون سیال حفاری با استفاده از داده آزمایشگاهی

تعیین شده است. در نهایت مشخص شده است که نانو ذرات قابلیت کاهش مقدار صافاب به خصوص صافاب ناگهانی را دارند که منجر به کاهش آسیب سازند می شود. نتایج دیگر از کاربرد نانوذرات مذکور به صورت زیر است:

- کاهش هزینه ساخت سیال حفاری.
- کاهش افزایش های شیمیایی در تهیه سیال حفاری منجر به کاهش زمان آماده سازی سیال حفاری و در نهایت منجر به کاهش هزینه مربوط به پرسنل دستگاه حفاری و NPT عملیات حفاری می شود.
- کاهش هزینه اجاره دستگاه حفاری
- کاهش هزینه انبارداری افزایش های شیمیایی
- کاهش هزینه حمل و نقل مواد شیمیایی
- کاهش هزینه پرسنل مستقر در دستگاه و خدمات مهندسی حفاری

مراجع

- [1]. Guana, O. S., Gholami, R., Raza, A., Rabiei, M., Fakhari, N., Rasouli, V., O. Nabinezhad. (2018), A nano-particle based approach to improve filtration control of water based muds under high pressure high temperature conditions. *j. petlm*. 1 (6) 43-52. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2018.10.006>.
- [2]. Bayat A.E., Moghanloo P. J., Piroozian, A. Rafati, R.(2018), Experimental investigation of rheological and filtration properties of water based drilling fluids in presence of various nanoparticles *Colloids and Surfaces A*, 555. 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.07.001>.

کاربرد مواد کنترل کننده هرزروی منتخب جهت بهبود هرزروی گل سازند آژکند در میدان نفتی خبیز - عراق

مجید سجادیان^{*۱}

۱- اداره حفاری، مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: sajjadian.m@gmail.com

چکیده:

مدیریت هرزروی گل حفاری حین عملیات حفاری هنوز یکی از موارد چالشزا در سازندهای طبیعی شکافدار و غاری است. این شرایط در صورت وجود لایه های پر فشار محتوی هیدروکربنی شامل نفت و گاز در لایه های بالایی بسیار چالشزاتر خواهد بود. مشکل هرزروی گل حفاری در برخی میداین نفت شمالی عراق شامل میدان نفتی خبیز پدید می آید. مواد کنترل کننده هرزروی مخصوص برای بسیار سالها به منظور کنترل هرزروی گل استفاده می شود. اگرچه، مواد کنترل کننده هرزروی متداول به طور موثری برای هرزروی شدید یا کامل گل در سازندهای شکافدار یا غاری مانند کارایی ندارند. در این تحقیق، ارزیابی آزمایشگاهی برای برطرف نمودن مشکل هرزروی در میدان نفتی خبیز انجام شده است. آزمایشات با بکارگیری سیستم چرخه هرزروی گل برای شبیه سازی هدررفت سیال حفاری درون سازند استفاده شده است. چندین نمونه مغزه از سازند آژکند میدان نفتی خبیز از اعماق مختلف در آزمایشات استفاده شد. آزمایشات در سه بخش شامل آماده سازی سیال حفاری پایه آبی، تست ارزیابی میزان هرزروی شدید با سیال پایه آبی پایه و مواد کنترل کننده هرزروی متداول و پلیمر مخصوص برای یافتن چگونگی تاثیر افزایه نوین پلیمری بر میزان هرزروی انجام گردید.

کلمات کلیدی: سیال حفاری پایه آبی، هرزروی گل، مواد کنترل کننده هرزروی متداول و نوین.

Applying Selected Lost Circulation Materials to Study Lost Circulation of Azkand Formation in Khabaz Oil Field

Majid Sajjadian^{1*}

1. Drilling Office, Exploration Directorate of National Iranian Oil Company, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: sajjadian.m@gmail.com

ABSTRACT:

Managing lost circulation during drilling is a major challenge issue in naturally fractured or vuggy formations. This situation becomes further complicated if there are gas or oil returns at the same formation or at a formation above it. The lost circulation problem happens in some of the northern Iraqi oil fields such as Khabaz oil field. Particulate lost circulation materials (LCM) have been used for many years to control lost circulation. However, these traditional LCMs are not efficiently applicable to cure severe to total losses, such as highly fractured formations and formation with large vugs. In this work, an experimental attempt was done to solve such problem in Khabaz oil field. The experiments were carried out using a closed loop circulation system that simulates the drilling fluid loss into formations. Five core plugs from Azkand formation of Khabaz oil field from different depths were used. The experiments were grouped into three, the first was done with the fresh-water-based drilling fluid to measure the severity of losses. The second, fresh-water based drilling fluid was treated with traditional LCM (cotton seeds) to investigate how the severity of losses is affected by these materials. Adding polymer lost circulation material were the last sets to modify the drilling fluid rheological properties which prepare a medium within the lost circulation zone that increases the friction inside the losses paths to increase the LCMs (the polymer itself) sealing efficiency.

Keywords: *water based drilling fluid, conventional and novel mud lost circulation, lost circulation materials*

۱. مقدمه

هرزروی سیال حفاری می‌تواند به صورت کاهش یا از دست رفتن کل جریان سیال حفاری در فضای حلقوی زمانی که سیال حفاری درون رشته حفاری پمپ می‌شود، تعریف شود. همچنین، هرزروی را میتوان به عنوان کاهش میزان سیال حفاری برگشتی به سطح پس از پمپ درون چاه شناخت. هرزروی حین مواجه شدن مته حفاری درون شکاف‌های طبیعی، غارها و ترک‌ها رخ می‌دهد و گل درون فضاهای خالی موجود جریان می‌یابد. همچنین، با اعمال فشار سیال حفاری بیشتر (حفاری فروتعدالی) از مقاومت طبیعی بر سازند منتج به بازشدگی بیشتر شکاف و جریان گل درون آن می‌شود. علیرغم، شناختن هرزروی گل به عنوان یک مشکل برای سالها و یکی از عوامل اصلی زمان غیر مفید مطرح است. حین گردش گل حفاری برگشتی از دهانه چاه به سطح، جریان گل در تماس مستقیم با دیواره داخلی حفره چاه قرار می‌گیرد. در عملیات حفاری متداول، فشار حفره چاه بیشتر از فشار سازند است تا عملیات حفاری بدون ورود سیال سازندی به درون حفره چاه ادامه یابد. همانطور که پیشین ذکر گردید، هرزروی سیال حفاری به درون سازند ناشی از بیشتر بودن فشار حفره چاه از فشار سازندی است. حین هرزروی سیال از حفره چاه بدرون سنگ سازند، فرآیند فیلتراسیون رخ می‌دهد که به موجب آن ذرات معلق جامد و قطرات امولسیون بر دیواره حفره چاه تجمع می‌یابد و کیک فیلتراسیون پس از جدا و جاریشدن فاز مایع درون سنگ، تشکیل می‌شود. در صورت کم بودن تراوایی سنگ سازند اغلب میزان هرزروی سیال کم خواهد بود. اگرچه در سنگ شکافدار طبیعی، بسیار متخلخل یا شکافدار القایی، زمانیکه فشار حفره چاه بیشتر از مقاومت کششی سنگ باشد، هرزروی گل با مقدار عظیم سیال حفاری درون لایه هرزرو پدید می‌آید. مطابق با برنامه مدیریت هرزروی سیال حفاری جامع شامل چهار بخش است. سه روش نخست بر شیوه‌های جلوگیری از هرزروی متمرکز است درحالیکه، شیوه چهارم بر کاربرد مواد کنترل‌کننده هرزروی که قابلیت پمپ شدن بهمراه سیال حفاری را دارد، اشاره می‌کند. این مواد کنترل‌کننده هرزروی قابلیت برطرف نمودن هرزروی با رسیدن به ناحیه هرزرو دارا هستند [1-3]. بهترین شیوه برای مدیریت هرزروی سیال حفاری ارزیابی میزان شدت هرزروی شامل (جزئی، نسبی، شدید یا کامل) و انطباق مواد و شیوه‌های بهسازی با توجه به اندازه و کاربرد مواد کنترل‌کننده هرزروی است. به طور کلی مواد کنترل‌کننده هرزروی با توجه به اندازه، در چهار بخش تقسیم بندی می‌شوند:

- ۱) مواد ریز: در اکثر موارد، این مواد از توری‌های الک لوزان عبور می‌کنند و در سیستم گردش گل باقی خواهند ماند.
- ۲) مواد با اندازه متوسط: این مواد متمایل به خروج از سیستم گل از طریق الک لوزان هستند. اگرچه، در بیشتر مواد نازل‌های مته و ابزار MWD را پلاگ نمی‌کنند.
- ۳) مواد درشت: این مواد قابلیت انسداد توری‌های شیکر و نازل‌های مته را دارند. لذا، بایست در لوله‌های حفاری ته‌باز و مته‌های مخروطی چرخشی بدون نازل استفاده گردد.
- ۴) مواد بسیار درشت: این افزایش اغلب در حفرات اولیه (TOP HOLE) عملیات حفاری چاه یا هرزروی کامل سیال حفاری بدون جریان برگشتی استفاده می‌شود.

از دیدگاه عملیاتی توسط برخی متخصصین پیشنهاد می‌شود حین استفاده مواد کنترل‌کننده هرزروی از عدم وجود توری لوله PIPE SCREEN در استند لوله حفاری و مته PDC در رشته حفاری اطمینان حاصل شود. شایان ذکر است چندین سیستم سیالات کنترل‌کننده هرزروی از قبیل محلول سیلیکات با انسداد شیمیایی، باریت پلاگ، گانک پیل، پیل X-LINK و پلاگ سیمانی استفاده می‌شود. در جدول ۱، شرایط تهیه و مزایا و محدودیت هر یک از سیستم‌های فوق به صورت اجمالی تشریح گردیده است.

جدول ۱- شرایط تهیه، مزایا و محدودیتهای هر یک از سیستم‌های کنترل سیال هرزروی

محدودیت‌ها	مزایا	ترکیبات	نوع سیستم	ردیف
<ul style="list-style-type: none"> - وزن بالای مخلوط - امکان پمپاژ 	<ul style="list-style-type: none"> - کم هزینه و در دسترس بودن افزایش های مورد نیاز - سهولت در تهیه 	<ul style="list-style-type: none"> - افزودن ۷۰۰ تا ۱۵۰۰ پوند بر بشکه باریت به آب شیرین - افزودن کاستیک برای تنظیم قلیانیت - مخلوط مذکور پس از قرارگیری در ناحیه هرزرو، باریت ته نشست کرده که منجر به تشکیل مانع سخت می‌شود 	باریت پلاگ	۱
<ul style="list-style-type: none"> - جلوگیری از تماس با آب در مخازن دکل - محدودیت در افزایش وزن آن 	<ul style="list-style-type: none"> - کم هزینه و در دسترس بودن افزایش های مورد نیاز - سهولت در تهیه 	<ul style="list-style-type: none"> - آماده سازی مخلوط ۱۵۰ تا ۳۰۰ پوند بر بشکه بنتونیت در گازوییل - پمپاژ ۵ تا ۱۰ بشکه گازوییل قبل و پس از مخلوط فوق - پمپاژ آب از انالوس اگر چاه خالی باشد یا از طریق رشته حفاری - در اثر اختلاف دانسیته آب و گازوییل، تماس آب با بنتونیت منجر به تشکیل مانع سخت بنتونیتی می‌شود. 	گانگ پیل	۲
<ul style="list-style-type: none"> - گرانی و مشکل در تهیه افزایش‌ها - محتمل بودن فعالیت مخلوط قبل از رسیدن به عمق نهایی - پلاگ شدن مخزن و رشته حفاری 	<ul style="list-style-type: none"> - انسداد بهتر - زمان و هزینه اجرا کمتر از پلاگ سیمان 	<ul style="list-style-type: none"> - افزودن ۳۰ تا ۷۰ پوند بر بشکه x-link - به آب (نمک) به آرامی و کنترل شده - افزودن افزایشنده x-link retarder به مخلوط فوق به صورت هر ۵ تا ۱۰ کیسه x-link به کیسه x-link retarder - پمپاژ آن در محل لایه هرزرو 	پلاگ x-link	۳
<ul style="list-style-type: none"> - گرانی و مشکل در تهیه افزایش‌ها - محتمل بودن فعالیت مخلوط قبل از رسیدن به عمق نهایی - پلاگ شدن مخزن و رشته حفاری 	<ul style="list-style-type: none"> - انسداد بهتر - زمان و هزینه اجرا کمتر از پلاگ سیمان - امکان استفاده در وزن‌های مختلف 	<ul style="list-style-type: none"> - افزودن ۷٫۵ تا ۱۰٪ سدیم سیلیکات به آب (گل سیستم) - افزودن پلیمر، مواد وزن‌افزای و مواد بازدارنده در صورت لزوم - افزودن مواد کنترل‌کننده هرزروی به مقدار لازم - پمپاژ مخلوط در محل لایه هرزرو 	مخلوط سیلیکات*	۴
<ul style="list-style-type: none"> - زمان اجرای طولانی - عدم فقیقت در صورت هرزروی - کامل دوغاب سیمان - احتمال کم پلاگ رشته 	<ul style="list-style-type: none"> - انسداد کامل - دسترسی و سهولت افزایش‌ها 	<ul style="list-style-type: none"> - ساختن دوغاب سیمان و پمپاژ آن در لایه هرزرو 	پلاگ سیمان	۵

* بر اساس شیوه مماندج در نشریات خارجی، شیوه عملیاتی متداول در صنعت حفاری ایران در ادامه توضیح داده شده است.

مخلوط سیلیکات در حین آماده سازی گرانروی کمی دارد. اگرچه پس از گذشت زمان بستگی به دمای سیال و شرایط طراحی، گرانروی سلوشن به سرعت افزایش یافته و ساختار ژله ای تشکیل میشود. ساختار ژله ای تشکیل شده منسجم، مستحکم و فاقد آب آزاد با گذشت زمان است. گرانروی کم در زمان های اولیه پس از آماده سازی موجب پمپاژ آسان در رشته حفاری تا محل لایه هرزروی می‌شود. شیوه متداول در صنعت حفاری ایران برای کاربرد سیلیکات سدیم به منظور کاهش هرزروی شامل مراحل زیر است:

مراحل پمپاژ سیالات مورد استفاده در این سیستم به صورت زیر است:

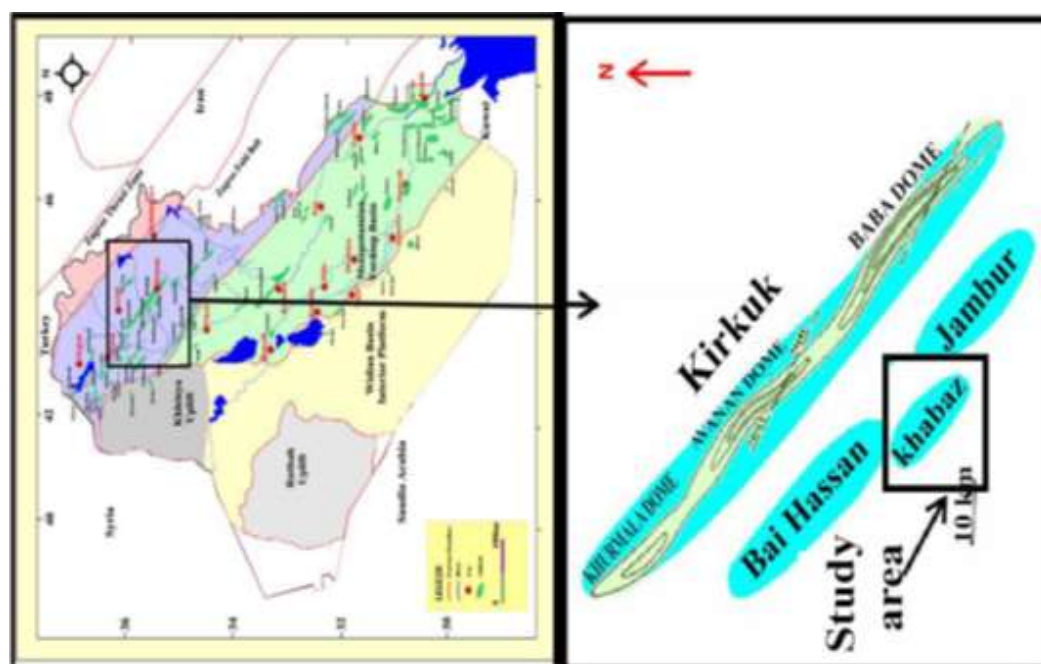
- (۱) آماده نمودن ۲۴ بشکه سیلیکات سدیم در یکی مخازن از مخازن پمپ تراک سیمان کاری
- (۲) آماده نمودن محلول کلرید کلسیم ۳۵ پوند بر بشکه در آب
- (۳) پمپاژ ۵ بشکه آب شیرین از طریق پمپ تراک سیمان کاری
- (۴) پمپاژ ۸ بشکه از محلول کلرید کلسیم به درون رشته حفاری
- (۵) پمپاژ ۵ بشکه آب شیرین از طریق پمپ تراک سیمان کاری
- (۶) پمپاژ ۱۲ بشکه سیلیکات سدیم از طریق پمپ تراک سیمان کاری
- (۷) پمپاژ ۵ بشکه آب شیرین از طریق پمپ تراک سیمان کاری
- (۸) پمپاژ ۸ بشکه از محلول کلرید کلسیم به درون رشته حفاری
- (۹) پمپاژ ۵ بشکه آب شیرین از طریق پمپ تراک سیمان کاری
- (۱۰) پمپاژ ۱۲ بشکه سیلیکات سدیم از طریق پمپ تراک سیمان کاری
- (۱۱) پمپاژ ۱۰ بشکه آب شیرین از طریق پمپ تراک سیمان کاری
- (۱۲) جابجایی سیستم سیالات فوق در محل لایه هرزرو با سیال حفاری سیستم (قلیانیت بیشتر از ۹)

مواد کنترل کننده جایگزین با سیمان یا پیل هیدراسیون هرزروی به منظور انسداد نسبی شکافهای بزرگ استفاده می‌شود. نتایج نشان داد که استفاده از مواد کنترل کننده هرزروی با تنوع در شکل و اندازه و نیز، میزان شکل پذیری میتوانند به تنهایی یا در کنار مواد کنترل کننده هرزروی دیگر شکافهای بزرگ را آبندی کنند. برخی محققین نتیجه گرفتند که استفاده از مدل چندگانه توزیع اندازه ذرات و انحلال در اسید میتواند منجر به برطرف نمودن هرزروی گل در شکافهای طبیعی سازندهای مخزنی شود. استفاده از مواد کنترل کننده هرزروی دوستدار محیط زیست ارزیابی شده است. دو نوع از این مواد شامل نوعی از علف خاص و نوع دیگر از گیاه گلدار تهیه شده است. در مطالعات پیشین نتیجه گرفته شد که مواد مذکور دوستدار محیط زیست قابلیت بهتری در قیاس با مواد کنترل کننده هرزروی متداول دارند [4,5].

هدف از این مقاله ارزیابی آزمایشگاهی کاربرد مواد کنترل کننده هرزروی متداول شامل دانه های کتان و مقایسه با مواد کنترل کننده نوین پلیمر اتصالاتگر عرضی است. نتایج با ارائه شیوه نوین آزمایشگاهی ارائه شده است.

۲. معرفی میدان نفتی

پنج نمونه مغزه دولومیتی در این تحقیق استفاده شدند. نمونه های مغزه از سازند آز کند میدان نفتی خبیز اخذ گردیده است. مشخصات نمونه های مغزه در جدول ۲-۱، مشخص شده است. اطلاعات گل حفاری، عمق سازندهای حفاری شده و مواد کنترل کننده هرزروی استفاده شده از چاههای 35, kz-30 جمع آوری شده است. میدان نفتی خبیز یک طاقدیس ناهمگون زیرسطحی سات که یال شمالی آن از جنوبی عمیق تر است. این میدان نفتی در ۲۳ کیلومتری شهر کرکوک در شمال عراق واقع شده است همانطور که در شکل ۲ مشخص است [5].








شکل ۱- موقعیت میدان نفتی خبیز [5]

۳. مواد و شیوه های آزمایشگاهی:

این مطالعه بازدهی گل پایه و تاثیر افزودن دو مواد کنترل کننده هرزروی به آن را ارزیابی نموده است. ترکیب گل پایه در جدول ۲ مشخص شده است. خواص رئولوژی سیستم گل در جدول ۳ مشاهده می شود. همانطور که در جدول ۳ مشخص می شود. افزودن ۱۰۰ گرم دانه های کتان منجر به کاهش کلیه خواص رئولوژی و فیلتراسیون می شود. اندازه بزرگ دانه های کتان (۵ تا ۸ میلی متر) موجب جداسازی صفحات بنتونیت شده که منجر به کاهش در نقطه واروی، گرانروی پلاستیک و مقاومت ژله ای می شود. کاهش افت صافی به دلیل وجود دانه های کتان در کیک گل پدید می آید. حین افزودن پلیمر Flosorb CE 300 S در چهار غلظت (۰.۲، ۰.۵، ۲ و ۵ گرم بر لیتر) به نمونه گل پایه منجر به افزایش نقطه واروی و گرانروی پلاستیک ناشی از فلوکوله شدن صفحات بنتونیت می شود. بهبود در خواص فیلتراسیون ناشی از تاثیر افزودن پلیمر است [5].

جدول ۲- مشخصات نمونه های مغزه [5]

Core No	Depth (ft)	L (cm)	D (cm)	K (md)	Appearance
2	7226.5	4.37	3.77	30.92	
4	7236.4	4.38	3.79	59.28	
6	7246.2	4.4	3.77	39.44	
1	7251.1	4.37	3.79	319.93	
3	7261	4.37	3.79	14.43	

جدول ۳- فرمولاسیون نمونه های گل مورد آزمایش [5]

Materials	Concentration (gm/litre)	Primary Function	Solubility in Water
Bentonite	60	Viscosity and fluid- loss control	Insoluble
Soda Ash , Sodium Carbonate, Na ₂ CO ₃	1	pH controller	Soluble
XC Polymer	5	Viscosity and fluid-loss control	Soluble
Starch	5	Fluid- loss control and viscosity	Insoluble
Flosorb CE 300 S	2 or 5	LCM	Insoluble
Cotton Seeds (5-8 mm size)	100	LCM	Insoluble

جدول ۴- خواص رئولوژی و فیلتراسیون نمونه های گل مورد آزمایش [5]

SP,GR	1.02	0.97	1.01	1	1.02	0.995
10 sec gel, lb _f /100 ft ²	78	67	72	85	132	124
10 min gel, lb _f /100 ft ²	117	88	110	119	154	125
Filter Volume, ml	7.4	6.6	7.4	7.8	5.8	5.6
Mud Cake Thickness, mm	1.1	7	0.9	0.9	1	0.8
pH	10.66	10.66	10.4	10.3	10.3	10.25
YP, lb _f /100 ft ²	116	117	108	116	178	165
PV, cP	13	1.4	15.6	16.7	59	34

۴. دستگاه سیستم گردش گل بسته

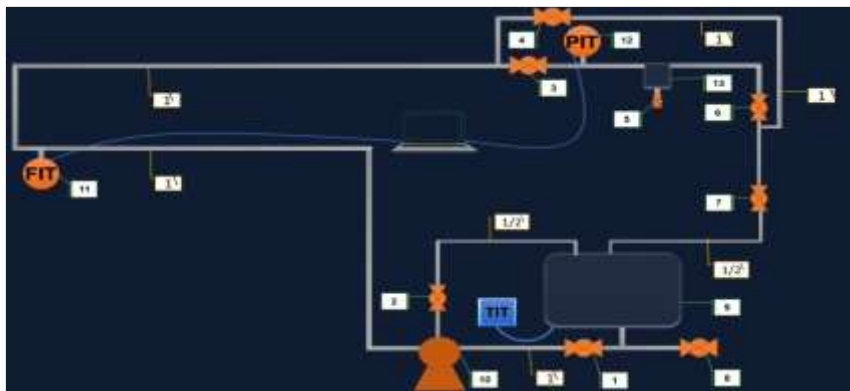
ترکیبات سیستم گردش گل در شکل ۲ مشاهده می شود. همچنین، سیستم گردش گل بسته به منظور شبیه سازی گردش گل درون چاه در شکل ۳- نمایان است [5].

۵. محفظه هرزروی گل دینامیک

محفظة هرزروی گل دینامیک شامل نگهدارنده مغزه تهیه شده از فلز ضد زنگ برای تعبیه مغزه ۴,۴ سانتیمتری در آن است. مغزه در غلاف لاستیکی تعبیه شده است و فشار روباره با اعمال فشار از کمپرسور هوا دو طرف لاستیک آبندی می کند. این فشار برای ممانعت از جریان گل در فاصله بین نمونه مغزه با غلاف لاستیکی است [5].



شکل ۲- ترکیبات اصلی سیستم گردش گل بسته [5]



شکل ۳- شماتیک سیستم گردش گل بسته [5]:

1-8 isolation valves, 9- mud tank, 10- pump, 11- flow rate indicator transmitter, 12- pressure indicator (transmitter, and 13- core holder)

۶. شیوه آزمایش:

قبل از شروع آزمایش، هشت تا ده لیتر گل آماده شد. شیوه تست به صورت زیر تشریح شده است. نمونه های مغزه در غلاف لاستیکی قرار گرفته و با تنظیم شیرهای مربوطه جریان گل گردش می یابد. همزمان گردش تا انتهای آزمایش، گل میزان هدر رفت گل درون مغزه ها اندازه گیری می شود. فشار گردش گل ۱۲۰ psi و دما ۶۰ درجه سانتیگراد است [5].

۷. بحث و نتیجه گیری:

بازدهی مواد افزوده شده به گل مرجع در شکلهای ۵ تا ۸ نمایان است. دانه های کتان و فیبر به یکدیگر روی سطح مغزه پلاگ متصل شده و منجر به کاهش هرزروی می شوند. دانه های کتان حجم هرزروی گل با افزودن غلظت ۱۰۰ گرم بر لیتر به میزان ۷,۷ تا ۲۰,۷٪ نسبت به گل پایه به ترتیب در نمونه مغزه های ۵ و ۶ کاهش یافته است. با افزودن پلیمر در غلظت ۰,۲۵ گرم بر لیتر موجب کاهش هرزروی ۳۷,۵ تا ۶۰٪ شده است. افزایش غلظت پلیمر تا ۰,۵ گرم بر لیتر در گل پایه بازدهی بر طرف نمودن هرزروی به میزان ۸۰٪ در مغزه شماره ۳ را سبب می شود. افزودن ۵ گرم بر لیتر پلیمر منجر به کاهش ۷۰٪ در هرزروی گل برای مغزه شماره ۱ و ۹۰٪ برای مغزه شماره ۲ و مغزه شماره شماره ۳ گردید. مغزه شماره ۴ و ۵ با تراوایی ۵۹,۲۸ و ۳۹,۴۴ میلی داری به ترتیب ۸۰٪ و ۲۰٪ کاهش در میزان هرزروی گل مواجه شدند. با افزایش تراوایی نمونه مغزه شماره ۱ تا ۳۱۹,۹۳ میلی داری قابلیت دانه های کتان برا یکاهش هرزروی در قیاس با پلیمر بسیار ضعیف بود. افزودن پلیمر تا غلظت ۲ و ۵ گرم بر لیتر موجب کاهش هرزروی گل تا ۹۵٪ می شود. اگرچه، بر خواص رئولوژی سیال تاثیر دارد.

۸. نتیجه گیری

- پلیمر در کلیه نمونه های پلاگ با میزانت راوایی مختلف، عملکرد بهتری از دانه های کتان برای ممانعت از هرزروی گل دارد.
- افزودن غلظت کم از پلیمر تا ۵ گرم بر لیتر در قیاس با غلظت دلانه های کتان ۱۰۰ گرم بر لیتر مزیت اقتصادی و فنی بیشتری در کنترل هرزروی دارد.
- اگرچه غلظت بالای پلیمر به میزان ۲ و ۵ گرم بر لیتر میزان هرزروی را بیشتر کاهش می دهد اما تاثیر نامطلوب بر افزایش بسیار خواص رئولوژی دارد.
- افزودن پلیمر مانع از انسداد رشته حفار یو نازل های مته می شود.

۹. قدردانی

از ریاست بخش سیالات حفاری جناب آقای دکتر فاروق مسگری و ریاست عملیات گل حفاری جناب آقای مهندس فرهاد کریمی مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران به دلیل فراهم نمودن زمینه شرکت در کنفرانس و رهنمودهای ضروری تقدیر و قدردانی به عمل می آید.

مراجع

- [1]. Y. J. J. F. G. K. Feng 2016 A review on fracture-initiation and propagation pressure for lost circulation and wellbore strengthening SPE Drilling & Completion 31 134-144.
- [2]. C. R. Mirand, J. L. Oliveira, G. M. S. Cavalcante, A. R. d'Almeida, R. F. L. Pereira, R. L. L. Santos and R. Surmas 2017 Materials for controlling severe lost circulation – laboratory evaluation in SPE Latin America and Caribbean petroleum engineering conference (Buenos Aires) Schlumberger.
- [3]. R. I. McNeil and S. C. Zeilinger 2001 Designing an LCM Program for Drilling Depleted Zone AADE National Drilling Conference Drilling Technology- The Next 100 years (Omni in Houston, Texas).
- [4]. B. Vidick, J. Yearwood and H. Perthuis 1988 How to Solve Lost Circulation Problems International Meeting on Petroleum Engineering (Tianjin).
- [5]. Mazin J. Shabeeb, Asawer A. Alwasiti , Nada S. Al_Zubaidi. 2019 Applying Selected Lost Circulation Materials to Study Lost Circulation of Azkand Formation in Khabaz Oil Field- 1st International Conference on Petroleum Technology and Petrochemicals IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 012005.

مطالعه آزمایشگاهی و تست میدانی کاربرد کره‌های شیشه‌ای توخالی بمنظور ایجاد سیال حفاری پایه آبی با وزن پایین (سبک)

مجید سجادیان^{*۱}

۱- اداره حفاری، مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: sajjadian.m@gmail.com

چکیده:

سیال حفاری ترکیبی از سیال است که در عملیات حفاری چاه ژئوترمال، نفت و گاز استفاده می‌شود. ایجاد فشار هیدرواستاتیک، حمل‌کننده‌های حفاری به سطح و حفظ پایداری حفره چاه همراه با وظایف مهم دیگر برای سیال حفاری ضروری است. در مخازن فشار کم، فشار هیدرواستاتیک سیال حفاری بایست کم باشد. به منظور دستیابی به این امر، وزن سیال بایست کم باشد. همچنین، استفاده از سیال حفاری با چگالی بالاتر ممکن است منجر به شکست سازند و در نهایت، هرزروی گل حفاری به درون سازند به صورت جزئی یا کامل شود که محتمل به مشکلات جدی ختم می‌شود. برای دستیابی به چگالی گل کمتر، شیوه‌هایی از قبیل کاربرد حفاری با هوا و گل پایه روغنی ارجح است. اگرچه، ناشی از دلایل زیست محیطی و هزینه، کره‌های شیشه‌ای توخالی به عنوان جانشین جدی مطرح هستند. هدف از این مقاله یافتن نوع مناسب کره‌های شیشه‌ای توخالی در ترکیب مطلوب گل پایه آبی است. در این مقاله، کره‌های شیشه‌ای توخالی قابلیت فراهم نمودن چگالی پایین تا ۶,۸۸ پوند بر گالن در قیاس با چگالی آب ۸,۳۳ پوند بر گالن دارد. کره‌های شیشه‌ای توخالی بر اساس مقاومت فشاری و بهبود خواص گل از قبیل صافاب گل، رئولوژی، کیفیت کیک گل، میزان قلیانیت و مقاومت زلزله‌ای انتخاب شدند. پس از انتخاب نوع مناسب کره‌های شیشه‌ای توخالی، تست‌های آزمایشگاهی با سیستم‌های مختلف سیال حفاری پایه آبی شامل گل پلیمری - کلرید پتاسیم، گل پایه پلیمری با غلظت‌های مختلف کره‌های شیشه‌ای توخالی انجام شد. گل پایه پلیمری با کره‌های شیشه‌ای توخالی بهترین یازدهی در خواص کیک گل و قابلیت انتقال نشان داد. همچنین، سیال مذکور در دماهای بالاتر برای چاه‌های ژئوترمال ارزیابی شد و مشخص شد که کره‌های شیشه‌ای توخالی افزوده شده به سیال حفاری سبک در دماهای بالاتر کارایی مناسبی دارد. همچنین، استفاده موفقیت‌آمیز از کره‌های شیشه‌ای در تست میدانی به طور کامل در این مقاله ارائه شده است.

کلمات کلیدی: کره‌های شیشه‌ای، سیال حفاری پایه آبی، هرزروی گل، تست میدانی

Laboratory and Field Study of Hollow Glass Spheres Application to Create a Low Weight (Light) Water-Based Drilling Fluid

Majid Sajjadian^{1*}

1. Drilling Office, Exploration Directorate of National Iranian Oil Company, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: sajjadian.m@gmail.com

ABSTRACT:

Drilling fluid is a fluid mixture that is used in oil, gas drilling operations. Generating hydrostatic pressure, carrying cuttings to the surface and maintaining wellbore stability is essential for drilling fluid with its other important functions. For low pressure reservoirs, hydrostatic pressure of the drilling fluid should be low. To achieve that, mud density should be lowered. However, use of drilling fluids with higher density than required may fracture the formation and could cause partial or complete loss of drilling fluid into the formation that may cause serious problems. To obtain lower mud densities, methods such as air/dust drilling can be used or oil based muds can be preferred. But for environmental reasons and cost issues, HGS are a serious alternative. This study aims to find proper HGS type with a convenient composition in a water based mud. Also, the successful application of glass spheres in field testing is fully presented in this paper.

Keywords: Glass Spheres, water-based drilling fluid, lost circulating, field test

۱. مقدمه

حفاری مخازن کم فشار همواره برای عملیات حفاری مشکلزا است. مخازن کم فشار با تراوایی کم و لایه های تخلیه شده دارای پیچیدگی برای حفاری ناشی از ناکارآمدی فناوری و هزینه های بالاتر می باشد. استفاده از سیال حفاری با وزن بالا می تواند سبب هرزروی کامل یا جزئی سیال حفاری شود که این امر باعث افزایش هزینه حفاری ناشی از افزایش زمان های غیر تولیدی شامل زمان عملیات بهسازی چاه، شکاف سازند و احتمال آسیب سازند است. دسترسی به وزن گل پایین تر از آب از چندین شیوه محدود ممکن است فراهم شود [1-2]. دو شیوه ممکن شامل گل حفاری پایه روغنی و حفاری هوا است. افزودن کره های شیشه ای توخالی به گل حفاری، شیوه نوین به عنوان جایگزین جدی برای دستیابی به سیال حفاری چگالی پایین در صنعت حفاری است. کره های شیشه ای توخالی به عنوان عامل کاهنده وزن در سیال حفاری برای رسیدن به وزن گل کمتر استفاده می شود. این افزایه پایدار، تراکم ناپذیر و نامحلول در آب و نفت است. چگالی کره های شیشه ای توخالی از ۰,۳۸ تا ۰,۴۲ گرم بر میلی لیتر وابسته به مقاومت فشاری و تغییرات اندازه ذرات بین ۱۵ تا ۱۳۵ میکرومتر متغییر است [1,2].

۲. شیوه آزمایشگاهی

مواد شیمیایی بر اساس مشخصات فنی 13-A [3] با ترازوی الکترونیک آماده شدند. هر ماده شیمیایی به آب مقطر در مدت یک دقیقه افزوده شده و برای ۳ دقیقه با همزن چند گانه مخلوط می شود. همزن چند گانه مطابق با استاندارد API - 13B [4] در نرخ ۱۱۵۰۰ دور بر دقیقه عمل می کند. پس از آماده نمودن سیال پایه، وزن گل اندازه گیری می شود. کره های شیشه ای به سیال حفاری افزوده می شود. کره های شیشه ای به عنوان موادی سبک و برشور شکل را نمیتوان با استفاده از همزن چندگانه مخلوط کرد. نخست، کره های شیشه ای به سیال حفاری مخلوط شده و با استفاده از قاشق مخلوط می شوند. سپس، مخلوط به مدت ۵ دقیقه با همزن چند گانه مخلوط می شود. در نهایت، خصوصیات شیمیایی و فیزیکی سیال حفاری آماده شده اندازه گیری می شود [5,6].

۱.۲. چگالی سیال حفاری

با استفاده از ترازوی گل مطابق با استاندارد API - 13B با دقت اندازه گیری می شود. هوا محبوس در محفظه محتوی سیال حفاری قبل از اندازه گیری به دقت خارج می شود.

۲.۲. خواص رئولوژی و مقاومت ژله ای

خواص رئولوژی با ویسکومتر فن مطابق با استاندارد API - 13B تحت دمای ۱۲۰ درجه فارنهایت اندازه گیری می شود. گل قبل از ریختن در محفظه ویسکومتر حرارت داده می شود. گرانروی پلاستیک و نقطه واروی محاسبه می شوند. سپس، به مدت ۱۵ ثانیه گل در نرخ ۶۰۰ دور بر دقیقه همزده می شود و به مدت ۱۰ ثانیه و ۱۰ دقیقه به ترتیب خاموش شده و پس از سپری شدن مدت ۱۰ ثانیه و ۱۰ دقیقه به ترتیب در ۳ دور بر دقیقه قرائت می شود.

۳.۲. آنالیز صافاب و کیک گل

مقدار صافاب و ضخامت کیک گل مطابق از طریق تست فیلتراسیون مطابق با استاندارد API 13B-1/ ISO 10414-1 در دما محیط و فشار پایین به مقدار ۱۰۰ psi به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد.

۴.۲. اندازه گیری قلیائیت

میزان قلیائیت به عنوان سنجش غلظت یون هیدروژن است و به طور مستقیم با استفاده از قلیائیت سنج اندازه گیری مطابق با استاندارد API 13B-1 می شود.

۵.۲. اندازه توزیع ذرات

آنالیز اندازه ذرات با توری لرزان انجام شده است. هر دو آنالیز توری خشک و تر مطابق با ASTM STP 447-B انجام شد.

۶.۲. زماندهی حرارتی

این تست با استفاده از محفظه های حرارت دهی و آون غلطان انجام می شود. نمونه ها در آون به مدت ۱۶ ساعت نگهداری شد و آزمایش برای اندازه گیری دما بالا استفاده می شود.

۳. نتایج آزمایشگاهی

نمونه سیال حفاری پس از زماندهی در دمای ۱۵۰ درجه فارنهایت به مدت ۱۶ ساعت برای تعیین رفتار سیال تحت دما ارزیابی می شود. ترکیب شیمیایی و خواص سیال حفاری گل پلیمری محتوی کره های شیشه ای قبل و پس از حرارتی در جدول ۱ الف و ب مشاهده می شود. با توجه به خواص قبل و پس از زماندهی حرارتی میتوان دریافت که این سیال برای استفاده در دمای بالاتر در چاههای عمودی عمیق مطلوب می باشند [5,6]. ضخامت کیک گل پلیمری محتوی کره های شیشه ای در شکل ۱- مشاهده می شود.



شکل ۱- اندازه گیری ضخامت کیک گل پلیمری محتوی کره های شیشه ای

جدول ۱- ترکیب شیمیایی و خواص سیال حفاری گل پلیمری محتوی کره های شیشه ای الف- قبل از حرارت و پس از حرارت

"ب"

"الف"

ADDITIVES	TD*: 6.88 ppg
Water, cc	350
M. Starch, ppb	4
Pac-Lv, ppb	3
XCD, ppb	0.25
CaCO ₃ , ppb	10
NaOH, ppb	0.1
HGS5000, ppb	48.44
Volume of base fluid, bbl	0.84
Mud, cc	294
RESULTS	
600	105
300	62
200	46
100	27
6	4
3	3
pH	9.7
PV, cp	43
YP, lb/100ft ³	19
Gel Strength 10sec/10min	4/5
Fluid Loss, cc	6.8
Mud Density, ppg	6.88

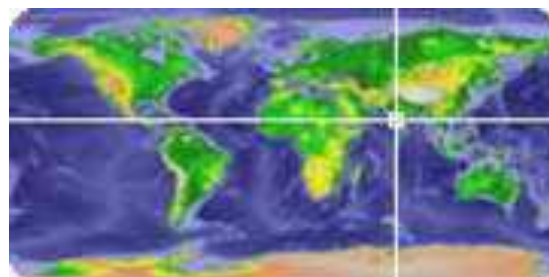
* TD: Target Density

ADDITIVES	TD*: 6.88 ppg
Water, cc	350
M. Starch, ppb	4
Pac-Lv, ppb	3
XCD, ppb	0.25
CaCO ₃ , ppb	10
NaOH, ppb	0.1
HGS5000, ppb	48.47
Volume of base fluid, bbl	0.84
Mud, cc	292.6
RESULTS	
600	87
300	50
200	36
100	21
6	3
3	2
pH	9.7
PV, cp	37
YP, lb/100ft ³	13
Gel Strength 10sec/10min	3/4
Fluid Loss, cc	3.8
Mud Density, ppg	6.88

* TD: Target Density

۴. تست میدانی:

مخازن در منطقه میوسن L-3 در بمبئی واقع شده است که به طور عمده از سنگ آهک با میان لایه های شیل پوشانده شده است. این مخزن بزرگترین مخزن تولیدی در منطقه بمبئی HAI است (شکل-۲). اگرچه لایه L-3 کم فشار بوده و مشکلات عمده های را مرتبط با سازندهای کم فشار از قبیل افزایش میزان صافاب، هرزروی گل و آسیب سازند ایجاد می کند. همچنین، استفاده از پیلهای کنترل هرزروی متداول برای لایه L-3 از آنجاییکه شکافها مسیر اصلی برای مهاجرت نفت از سازند به چاه است. شایان ذکر است که طراحی سیال حفاری برای حفاری مجدد به درون سازند L-3 به منظور انجام فعالیتهای بهسازی و آسیب سازند ضروری است. این پارامترها عوامل کلیدی بودند که منجر به طراحی سیستم سیال حفاری پایه میکروکره های شیشه های یکنواخت برای حفاری مخزن L-3 است [7].



شکل ۲- شماتیک میدانی در منطقه بمبئی HAI

۱.۴. اهداف:

- اهداف اصلی کاربرد میدانی سیال حفاری کره های شیشه ای طراحی شده به صورت زیر است:
- (۱) طراحی سیال حفاری با وزن کم در شرایط میدانی (۵،۶-۸ ppg) به منظور حفاری لایه های تخلیه شده
 - (۲) کاهش زمانهای غیر تولیدی با طراحی مواد کنترل هرزروی
 - (۳) کاهش آسیب سازند و بهبود تولیدپذیری با حفاری در حالت نزدیک تعادلی
 - (۴) ایجاد سیال حفاری فاقد آسیب با کره های شیشه ای در شرایط میدانی و تعیین میزان دوام کره های شیشه ای در سیستم گردش گل از مته های حفاری، موتورهای گل و تجهیزات سطحی.

۲.۴. اطلاعات چاه:

چاههای A و B برای حفاری لایه تخلیه شده L-3 با سیال حفاری پایه کره های شیشه ای انتخاب شد. فشار لایه مخزنی چاه معادل وزن گل ۶،۵ ppg است.

• سیستم گل:

سیستم سیال حفاری طراحی شده در آزمایشگاه شامل پلیمر صمغ زانتان، نشاسته، PAC و کربنات کلسیم در محدوده ۱۵-۲۰ درصد وزنی کره های شیشه ای به عنوان عامل کاهنده چگالی (پارامترهای گل برای چاههای A و B داده شده است). سیال برای حفاری حفره ۶" اینچ به طول ۵۰۰ متر و طول عمودی از ۱۳۰۰ تا ۱۴۰۰ متری طراحی شده است (جدول ۲). چگالی سیال حفاری محتوی کره های شیشه ای بین ۶،۵ تا ۶،۸ PPG است [7].

جدول ۲ - پارامترهای گل برای چاه A و B

(Well A)

DEPTH m	MW ppg	F V Sec	WL cc	PV cp	YP lbf / 100 ft ²	GEL 0 lbf / 100 ft ²	GEL 10 lbf / 100 ft ²	SOL IDS %	pH	ppm Cl
1900- 2061	7.3+ 7.8	53-68	7-5.2	20-30	19-20	8-5	10-5	20-24	9	10000-9000
2061- 2288	7.7+ 7.8	68-77	6.4- 6.8	27-32	26-29	4-5	5-6	26-28	9	8000-9000
2288- 2500	7.8- 7.9+	77-90	5.4- 5.6	44-47	34-44	6	9-10	30-32	9	8000
After drilling	7.9+ 8.2	80-90	5	42-44	32	4-5	6	31	9	8000

(Well B)

DEPTH m	MW ppg	F V Sec	WL cc	PV cp	YP lbf/ 100 ft ²	GEL 0 lbf/ 100 ft ²	GEL 10 lbf/ 100 ft ²	SOL IDS %	pH	ppm Cl
1992- 2062	7.3- 7.5+	48-52	8	16	22	5	7	--	10	--
2062- 2203	7.5+- 7.7	52-72	9.6- 10	18-26	22-32	5-10	8-15	--	9.5- 10	1600
2203- 2364	7.7- 7.9	75-85	9.7- 9.8	24-25	33	8-9	15-17	--	9.7	1600
2364- 2425	7.8+- 8.0+	70-95	7-8.2	29-30	29-33	7-9	21-24	--	9.3	1600
2425- 2490	7.9- 8.0+	65-88	6-6.4	23-27	22-25	5-6	15-17	--	9.5	1450
After adding glycol	8.0	70	6.0	31	37	9	18	--	9.0	1300

• ملاحظات لجستیکی:

در کاربرد میدانی، افزودن کره های شیشه ای به سیال حفاری به طور معمول با استفاده از پمپ خلا از مخزن انجام شد. مقدار زیادی از کره های شیشه ای در حدود ۱۰۰ هزار پوند بر بشکه برای دو چاه لازم است. کره های شیشه ای با آب مخلوط شدند تا دوغاب از کره ها تشکیل شود. این عملیات به سهولت انجام شده و زمان غیر تولیدی را کاهش می دهد. سپس، دوغاب محتوی کره های شیشه ای از طریق هاپر درون مخازن گل پمپ شد. افزودن مقدار زیادی از حبابهای شیشه ای مستقیماً به درون مخازن گل به عنوان فرآیند زمانبر در نظر گرفته می شود [7].

• جزئیات عملیات حفاری – F1

در چاه A (عمق ۱۳۰۰ تا ۱۴۰۰ متر) حفره ۶ اینچ تخلیه شده به ضخامت ۵۰۰ متر با استفاده از سیال حفاری سبک محتوی کره های شیشه ای حفاری شد. چگالی در محدوده ۷٫۲ تا ۷٫۹ ppg نگاشته شد. حفاری با هرزروی ۶ تا ۸ بشکه بر ساعت اتمام یافت. کاهش هرزروی گل دستاوردی برجسته در قیاس با سیال حفاری متداول با فرمولاسیون ۸٫۶ تا ۸٫۸ ppg با هرزروی تا ۱۰۰ بشکه بر ساعت است. همچنین، چاه دوم - B در حفره تخلیه شده ۶ اینچ بدون هرزروی گل حفاری شد. افزایش چگالی گل ناشی از تجمع کننده های حفاری (سازند limestone) و فرسایش کره های شیشه ای (در حدود ۲۵٪ ناشی از تاثیر نازل مته در حفره چاه) در سیستم گردش سیال حفاری ایجاد شد. این موارد منجر به افزایش سطح جامدات و افزایش وزن مخصوص سیال حفاری می شود. با این اوصاف، این تست میدانی نشاندهنده سازگاری سیال حفاری پایه کره های شیشه ای با فناوری های رایج از قبیل تجهیزات موجود در رشته حفاری، ابزار نمودار گیری و ... حین حفاری بخش B تخلیه است. سیستم کنترل جامدات در دستگاه شامل الک ارزان حرکت خطی با توری ۱۰۰ تا ۱۵۰ مش و هیدروکلونها است. سانتریفیوژ در این چاه برای تثبیت خواص رئولوژی و وزن استفاده شد [7].

• مدیریت خواص سیال حفاری:

مدیریت چگالی سیال حفاری حین عملیات حفاری چالشزا بود. مشخص شد که در اولین چاه چگالی سیال حفاری به دلایل زیر افزایش می‌یابد.

الف- جامدات حفاری سازند لایمستون (۲,۶ گرم بر سانتیمتر مکعب) به طور مداوم در گل حفاری ناشی از محدودیت در عملکرد تجهیزات کنترل جامدات افزایش می‌یابد.

ب- رقیق سازی با افزودن آب برای مدیریت خصوصیات رئولوژی و چگالی سیال استفاده می‌شود. اگرچه این فرآیند مشخص شد به دلیل چگالی بیشتر آب نسبت به سیال حفاری مطلوب ناکارآمد است.

ج- افزودن کره‌ها به عنوان وسیله‌ای برای حفظ چگالی سیال ناشی از تغییرات در رئولوژی سیال سبب شده به وسیله کره‌ها محدود شد.

نرخ سایش کره‌های شیشه‌ای (پیشینی به میزان ۲۵٪) بر هر دو چگالی و رئولوژی سیال حفاری اثر می‌گذارد و تجمع کنده‌های حفاری در سیستم سیال فعال انباشته شد. جداسازی این ترکیبات از سیستم مخازن فعال با استفاده از سیستم کنترل جامدات موجود بی‌تاثیر بود. مدیریت وزن گل رقیق سازی بیشتر با آب پیش مخلوط شده با کره‌های شیشه‌ای نیاز دارد. گلابکول به چاه B برای کمک به روانکاری بیشتر و شرایط تنگی چاه افزوده شد. اگرچه، استفاده از سانتریفیوژ برای بهینه سازی پارامترهای عملیاتی خاص مورد نیاز است [7].

• جمع بندی تست میدانی خشکی در بمبئی، هند

سیال حفاری فاقد آسیب طراحی شده با کره‌های شیشه‌ای به طور موفقیت آمیزی در دو چاه خشکی در سازندهای با فشار پایین 1-3 استفاده شد. کره‌های شیشه‌ای طراحی شده سیال حفاری بدون آسیب موجب کاهش هرزروی از ۱۰۰ بشکه به ۶ بشکه بر ساعت می‌شود. حفاری تعادلی، ممانعت از کنترل هرزروی و فیلتر کیک خارجی تشکیل شده بوسیله کره‌های شیشه‌ای منتج به تولید مایع مهایی بیشتر از دو چاه مورد مطالعه (تا ۲۲۰۰ بشکه بر فعالیت تحقیق و توسعه بیشتر بر کاربرد کره‌های شیشه‌ای در سیال حفاری بر توسعه کره‌های مستحکم متراکم تر برای دوام بهتر تحت شرایط ته چاهی و جدایش جامدات از سیستم فعال سیال بهینه نمود [7].

• تست میدان در دکل کاتوسا:

تست های میدانی پیشین در پروژه ONGC تایید کرد که کره‌های شیشه‌ای می‌تواند به طور موفقیت آمیزی به عنوان افزاینده چگالی عمل کند و کمک به موارد حفاری در محیط های چالشزا برای ایجاد کاهش برجسته در زمان حفاری و هرزروی گل باشد. اگرچه، پروژه های تحقیقاتی نشان داد که استفاده موفقیت آمیز از کره های شیشه ای به انتخاب، کنترل و نظارت دقیق بر برخی پارامترهای خاص بستگی دارد. تجهیزات کنترل جامدات، نحوه کنترل جامدات و انتخاب حبابهای شیشه ای پارامترهای اصلی در انتخاب این فناوری می‌باشند. این مقاله برای ارزیابی بهینه نمودن تجهیزات کنترل جامدات متداول برای استفاده با سیالات حفاری کم وزن طراحی شده با کره های شیشه ای انجام شد. همچنین، فرصت برای اثبات مزایای محصول کره های شیشه ای جدید تحت شرایط میدانی واقعی که دارای اندازه ذرات کوچکتر و استحکام بیشتری نسبت به محصولات پیشین فراهم می‌کند [7].

• تست تجهیزات GTI Catoosa:

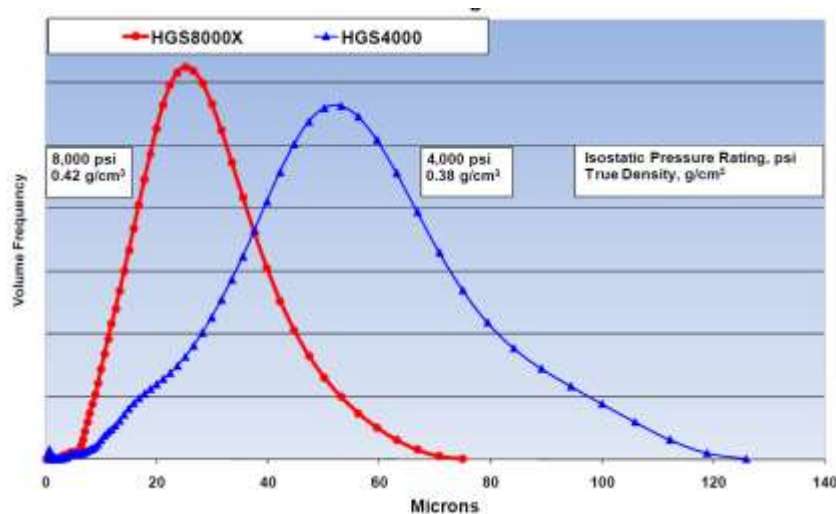
تست تجهیزات GTI Catoosa در Owasso اکلاهما واقع شده است. مساحت اولیه متشکل از سازندهای مختلف لایمستون، ماسه سنگ، شیل، دولومیت و گرانیت برای تست در دسترس می باشد. مشخصات دکل ۱۱ استفاده شده در این پروژه شامل mast derrick ۱۰۷ فوت، پمپ های سه گانه ۵ تا ۶۵۰ گالن بر دقیقه، Kelly bushing ۲۲ فوتی با سیستم گل فعال به میزان ۳۳۰ بشکه است. در شکل ۳ شماتیکی از دکل مشخص است [7].



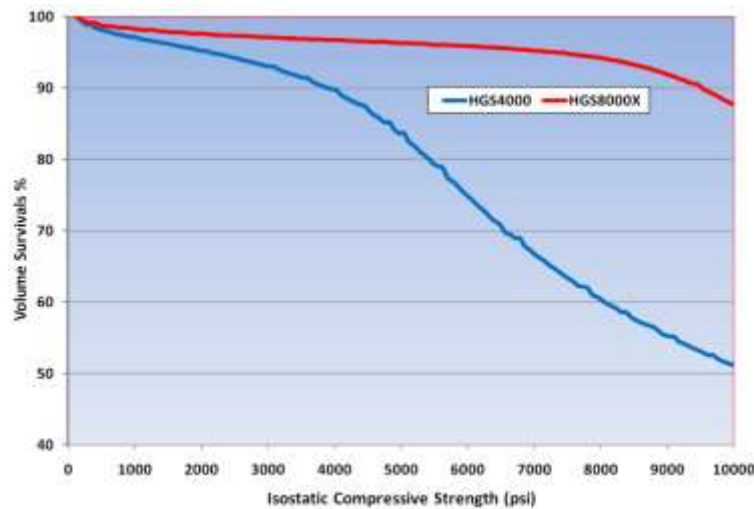
شکل ۳ - شماتیک دکل ۱۱

• سیال حفاری کم وزن:

گل پلیمری محتوی صمغ زانتان طراحی شد و برای جایگزینی با سیال حفاری پیشین استفاده شد. با افزودن ۰.۲۵٪ حجمی کره های شیشه ای وزن سیال از ۸.۶ به ۷.۳ ppg کاهش یافت. معیار انتخاب کره های شیشه ای بر اساس توزیع اندازه ذرات کوچکتر و نسبت بیشتر استحکام به چگالی محصول منتخب در قیاس با محصولات دیگر است. شکل ۴ نشان می دهد که قطر کره های شیشه ای ۲۵ تا ۵۰ میکرون در این پروژه استفاده شده است. شکل ۵، مقاومت تراکمی دو محصول HGS8000X و HGS4000 را نشان می دهد. چگالی ۰.۴۲ گرم بر سانتیمتر مکعب و حداقل مقاومت تراکمی ۸۰۰۰ psi برای دستیابی به چگالی مطلوب برای ایجاد خصوصیات رئولوژی انتخاب شدند. اندازه کوچکتر ذرات امکان غربالگری بیشتری در توری لرزان فراهم می کند. این امر در فرآیند کنترل جامدات بسیار سودمند است [7].



شکل ۴ - اندازه توزیع ذرات



شکل ۵ - مقاومت تراکمی دو محصول HGS4000 و HGS8000X

• تشریح میکرو کره های شیشه های توخالی:

کره های شیشه ای توخالی از ترکیبات شیشه بروسیلیکات آهک سودا تشکیل شده است که در جدول ۳ نشان داده شده است. این فرمولاسیون مجب می شود این افزایه از نظر شیمیایی خنثی با پایداری حرارتی و همچنین، نسبت استحکام به چگالی بالا جهت مقابله با فشارهای ایزواستاتیک بالا باشد [7].

جدول ۳- ترکیب کره های شیشه ای توخالی

Composition of HGS8000X Hollow Glass Spheres (expressed as oxides)	
SiO ₂	~70 - 80 wt%
CaO	~5 - 15 wt%
Na ₂ O	~3 - 8 wt%
B ₂ O ₃	~2 - 6 wt%

• انتخاب چاه:

میدان برای تست دارای بسیاری چاه موجود است. عمیقترین چاه ۱۵۰ فوت جداره گذاری شد و با حفره باز ۶ ۷/۸" به میزان ۱۷۱۶ فوت با انحراف ۱۵ درجه از حالت افقی است. لیتولوژی سازند در این حفره شامل ترکیبات سیلیسی، دولومیت متراکم تا نسبتاً کریستالی تشکیل شده است. جزئیات چاههای عمیق تر مجاور نشان داد که گروه Arbuckle محتوی شکاف هایی تا ۲۰ میلی میتر عرض و لیتولوژی های دیگر مانند شیل متراکم، کوارتز شکافدار دولومیت سخت و شیل های لایه ای سیلیسی است [7].

• ادوات حفاری و کنترل جامدات:

آزمایش میدانی پیشین اهمیت مواد کنترل جامدات را نشان داد. در ادامه، اهمیت انتخاب نوع مته، اندازه های نازل برای استفاده ارائه می شود [7].

• کنترل جامدات

در این تست میدانی از تجهیزات کنترل جامدات شامل الک لرزان، مجموعه هیدروکلون و سانتریفیوژ استفاده می شود. (اشکال ۶، ۷ و ۸). بهینه نمودن سیستم جامدات برای تثبیت چگالی سیال حفاری محتوی کره های شیشه ای مورد توجه واقع شد. در جدول ۵ مشخصات تجهیزات کنترل جامدات ارائه شده است. اندازه کوچکتر کره های شیشه ای سیستم کنترل جامدات را قادر ساخت تا از توری های با مش ریزتر استفاده شود. با دور آرام سانتریفیوژ تا ۲۱۲۸ دور بر دقیقه، کره های شیشه ای قابلیت باقی ماندن در جریان سیال مخازن فعال را دارند. آنالیزهای صورت گرفته مشخص نمود که میزان کره های شیشه ای در جریان تخلیه سانتریفیوژ کمتر از ۰,۱ درصد ورنی است. جریان ورودی به ادوات تصفیه گل شامل سانتریفیوژ و هیدروکلون از مخزن شیل است. مخزن ته نشینی شن (sand trap) از طریق جریان روباره به مخزن شیل متصل است [7].



شکل ۶ - الک لرزان



شکل ۷ - مجموعه هیدروکلون



شکل ۸ - سانتریفیوژ

- **منته حفاری**

منته PDC با چهار نازل برای حفاری سازند انتخاب شد. اندازه نازل‌های منته ۱۴/۳۲ و ۱۰/۳۲ برای ارزیابی میزان افت فشار با تمیزکاری مناسب حفره چاه سیال محتوی کره های شیشه های انتخاب شدند [7].

- **فرآیند نمونه گیری سیال حفاری**

این فواید به منظور گرفتن نمونه های انتخابی سیال حفاری در فواصل معین در زمانیکه پارامترهای حفاری تغییر می کند طراحی شده است. برای هر آزمایش مجموعاً هفت نمونه هر ۵ دقیقه جمع آوری شده است. نمونه نخستین به عنوان نمونه مرجع برای مقایسه قبل و پس از تست استفاده می شود. پس از هر تغییر در پارامترهای حفاری گردش گل به مدت ۲۰ دقیقه برای ایجاد تعادل صورت می گیرد. نمونه گیری بر اساس نرخ جریان ۲۵۰ گالن بر دقیقه صورت گرفته است. نمونه های ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی لیتری در نقاط مختلف مسیر کنترل جامدات جمع آوری شده است تا از عبور موفقیت آمیز کره های شیشه ای از تجهیزات کنترل جامدات اطمینان حاصل شود [7].

- **افزودن کره های شیشه ای به سیال حفاری**

کره های شیشه ای به دو صورت به سیال حفاری افزوده می شوند. در شیوه نخست افزودن مستقیم کره های شیشه ای به مخازن گل است. در شیوه دیگر، از طریق هاپر و پمپ دیافراگمی متصل به آن استفاده می شود. اگرچه هر دو روش موفقیت آمیز بود اما مشخص گردید شیوه افزودن مستقیم کره های به مخازن مدت زمان بیشتری را نیاز دارد. بسته بندی محتوی محصول دریافتی برای تست میدانی شامل پالت های دوردیفی با شرایط خوب می باشد. قسمت فوقانی هر کیسه لایه پلاستیکی پلی اتیلن مقاوم در برابر باران و رطوبت پوشانده شده است. زمان میانگین برای تخلیه ۷۰۰ کیسه در مخازن سیال حفاری ۹ دقیقه است. با استفاده از کمپرسور هوا جریان هوای فشرده درون کیسه ها به تخلیه آنها در مخازن گل کمک می کند (شکل ۹). کره های شیشه ای به سرعت و کارآمدی در تماس با سیال حفاری در مخازن همزن افزوده می شوند. در شیوه دیگر افزودن کره های شیشه ای، برای هر جامبو ۷۰۰ پوندی حدود ۲۵ دقیقه ناشی از ضعیف بودن فشار هوا زمان می برد. مدت زمان متوسط تخلیه هر جامبو با تخلیه مناسب در هاپر به ۱۵ دقیقه کاهش می یابد [7].



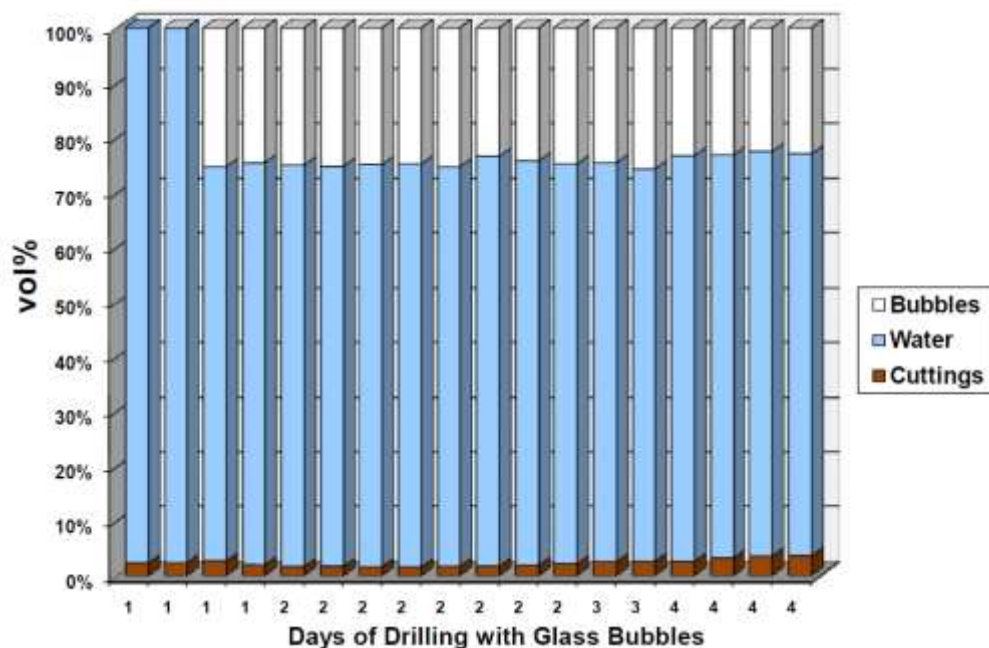
شکل ۹- مجرای هوای فشرده

• آنالیز نمونه های سیال حفاری

نمونه سیال حفاری در هر فاز: میزان کره های شیشه ای و کنده های حفاری و آب اندازه گیری می شود. توسط تست ریتورت فزاهای مختلف درون نمونه سیال حفاری جدا می شوند. نمونه سیال جداسازی شده در ریتورت تست سپس به مدت ۲۰ دقیقه در ۲۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ می شود. فاز جامد محتوی کره های شیشه ای پس از شستشو توسط دیسک سرایمیکی خشک کننده توزین می شوند (شکل ۱۰). در نهایت، وزن و چگالی هر فاز تعیین شده و به صورت درصدی از وزن اولیه کل نمونه بیان می شود. شکل ۱۱ درصد حجمی آب، کنده های حفاری و کره های شیشه ای در کل مقطع حفاری نشان می دهد. گردش سیستم سیال حفاری حدود ۶۰ بار در این تست رخ داده است. غلظت اولیه کنده های حفاری ۲۴,۵٪ حجمی است که تا ۲۲,۳ درصد حجمی کاهش می یابد. با افزودن ۲ کیشه ۷۰۰ پوندی کره های شیشه ای به سیستم سیال حفاری در روز سوم میتوان دریافت که نرخ ماندگاری این مواد بیش از ۸۰٪ است [7].



شکل ۱۰ - جداسازی ترکیب گل محتوی کره های شیشه ای



شکل ۱۱- درصد حجمی آب، کنده های حفاری و کره های شیشه ای در کل مقطع حفاری

۵. جمع بندی

در این مقاله شیوه ارزیابی آزمایشگاهی و تست میدانی فناوری نوین حبابهای شیشه ای برای کاهش وزن سیال حفاری گل پایه آبی ارائه شده است. این فناوری تا کنون در صنعت حفاری تایران استفاده نشده است. نتایج حاصل از ارزیابی آزمایشگاهی تایید کرد که کره های شیشه ای به طور موفقیت آمیزی قابلیت کاهش وزن سیال حفاری را دارند. تجهیزات کنترل جامدات متداول میتوانند برای تثبیت چگالی در محدوده مقبول بهینه شوند. این محصول نوین شیوه کارآمد، موثر و مسیر پایداری برای کاهش چگالی سیال حفاری است. نتایج آزمایشگاهی نشان داد که سیال حفاری منتخب برای کاربرد حبابهای شیشه ای بین سه سیستم سیال شامل Flo-Pro, KCl/Polymer and Polymer سیال پلیمری است. از نتایج آزمایشگاهی میتوان دریافت که با افزایش میزان کره های شیشه ای در نمونه های سیال حفاری دیگر بیشتر از گل پلیمری است. آزمایشات نشان می دهد که یکنواختی سیال حفاری با میزان کره های شیشه ای نسبت معکوس دارد. خواص گل پلیمری با کره های شیشه ای پس از ۱۶ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه فارنهایت در اثر دما تغییرات برجسته ای نداشته است. همچنین، کاربرد موفقیت آمیزی این محصول در تست میدانی نشاندهنده قابلیت های برجسته آن است.

مراجع

- [1]. Thyagaraju, B. A., Pratap, K. K., Pangtey, K. S., Trivedi, Y. N., Garg, S., Georges, G. P., Goff, D. A., & Devadass, M. (2009), "Case Study Using Hollow Glass Microspheres to Reduce the Density of Drilling Fluids in the Mumbai High, India and Subsequent Field Trial at GTI Catoosa Test Facility", SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference Exhibition, Manama, Bahrain.
- [2]. Devadass, M. (2007). "Glass Bubbles in O&G Applications", 3M Glass Bubbles for Drilling Fluids.
- [3]. API Spec 13A, (2010). Specification for Drilling Fluids- Specifications and Testing, (ver ed. 18th). American Petroleum Institute.
- [4]. API Spec 13B-1, (2009), "Recommended Practice for Field Testing Water-Based Drilling Fluids", (ver ed. 4th).
- [5]. Annis, M. R. & Smith, M. V. (1996), "Drilling Fluids Technology. USA: Exxon. Manual on Test Sieving Methods", STP 447B. American Society for Testing and Materials (ASTM).
- [6]. Arı, T. Ç. and Akın, S. (2015), "An Experimental Study on Usage of Hollow Glass Spheres (HGS) for Reducing Mud Density in Geothermal Drilling", Proceedings World Geothermal Congress. Melbourne, Australia.
- [7]. Thyagaraju, B.A. Pangtey, K.S. Trivedi, Y.N. Garg. S. Georges P.G. Goff, D. A. Devadass, M. (2009), "Case Study Using Hollow Glass Microspheres to Reduce the Density of Drilling Fluids in the Mumbai High Basin, India and Subsequent Field Trial at GTI Catoosa Test Facility, Tulsa", SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference & Exhibition held in Manama, Bahrain, 26-28 October, SPE/IADC 125702.

اقتصاد عملیات حفاری چاه چند شاخه‌ای

مجید سجادیان^{۱*}، سعید شیرگیر^۲، حسین قاسمی^۲

۱- اداره حفاری، مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران، تهران، ایران

۲- دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: sajjadian.m@gmail.com

چکیده:

امروزه شرکت‌های عملیاتی نفتی توجه خود را به بهینه‌سازی تولید، کاهش هزینه و افزایش بازیابی نفت متمرکز کرده‌اند؛ از این رو حفر چاه‌های چند شاخه‌ای گسترش زیادی یافته است. چاه‌های چند شاخه‌ای با هزینه بیشتری از چاه‌های معمولی و افقی حفر می‌شوند، ولی حجم برداشت از مخزن و فاکتور بازیابی بیشتری نسبت به دو روش دیگر دارند که در توجیه اقتصادی این روش تاثیر زیادی دارد. تولید از شاخه‌های مجزا می‌تواند از طریق رشته‌های لوله‌های مغزی جداگانه باهم ترکیب شوند، امروزه چاه‌ها می‌توانند از تجهیزات تکمیل پیشرفته‌ای برای مونیتور کردن و کنترل جریان از هر شاخه جانبی استفاده کنند، تماس بیشتر شاخه‌های جانبی با مخزن نسبت به یک چاه تک حفره‌ای تولید بیشتری را ایجاد میکند. در بعضی میدان‌ها، چاه‌های چند شاخه‌ای مزیت‌های بیشتری به دیگر تکنولوژی‌های تکمیل (مانند چاه‌های قائم و افقی متداول یا تحریک شکستگی‌ها) دارد. امروزه از این چاه‌ها به منظور حفاری بیش از یک مخزن یا سازند‌های مختلف استفاده می‌شود و تنها وسیله اقتصادی تولید از قسمت‌های مجزا در یک مخزن و مخازن حاوی ذخیره محدود است. در این مقاله به بررسی تحلیل اقتصادی که طراحی شامل سناریوهای مختلف حفاری و تکمیل می‌باشد و در مرحله بعد هزینه‌های حفاری این چاه‌ها در میادین نفتی در حال تخمین زده شده و همچنین به بررسی میزان افزایش تولیدی چاه‌های چند شاخه بدست آمده و در پایان نتایج حاصل شده حاکی از این است که با وجود افزایش ناچیز هزینه عملیات حفاری و تکمیل چاه مجموع تولید از چاه چند شاخه‌ای در مقایسه با تک شاخه‌ای بیشتر می‌باشد.

کلمات کلیدی: چاه‌های چند شاخه‌ای، بهینه‌سازی عملیات حفاری، تکمیل چاه چند شاخه‌ای، اقتصاد چاه‌های چند شاخه‌ای

Multilateral Well Economics

Majid Sajadian^{1*}, Saeed Shirgir², Hosein Ghasemi²

1. Drilling Office, Exploration Directorate of National Iranian Oil Company, Tehran, Iran
2. Islamic Azad University, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: sajjadian.m@gmail.com

ABSTRACT:

Today, oil companies are focusing on optimizing production, reducing costs, and increasing oil recovery; hence, drilling multi-branch wells has become more widespread. Multi-branch wells are more expensive than conventional wells and They are drilled horizontally, but the volume of harvest from the reservoir and the recovery factor have more than the other two methods, which has a great impact on the economic justification of this method. Production from separate branches can be combined through separate brain tube strings, today Wells can use advanced complementary equipment to monitor and control the flow from each side branch, making more contact of the side branches with the reservoir generating more output than a single-hole well. In some fields, multiple wells A branch has more advantages over other complementary technologies (such as conventional vertical and horizontal wells or fracture stimulation). Today, these wells are used to drill more than one reservoir or different formations, and the only economical means of production Separate parts in a tank and tanks containing limited storage. In this article we examine the economic analysis that the design includes. There are different drilling and completion scenarios, and in the next stage, the drilling costs of these wells in the oil fields are being estimated, and also the increase in the production of multi-branch wells has been obtained, and in the end, the results indicate that with There is a slight increase in the cost of drilling operations and well completion. Total production from multi-branch wells is higher compared to single-branch wells.







Keywords: Multi-branch wells, optimization of drilling operations, completion of multi-branch wells, economics of multi-branch wells

۱. مقدمه

امروزه شرکت‌های عملیاتی نفتی توجه خود را به بهینه‌سازی تولید، کاهش هزینه و بازیابی نفت متمرکز کرده‌اند؛ از این رو حفره‌های چند شاخه‌ای گسترش زیادی یافته است. در بیش از ۱۰ درصد از ۷۴ هزار چاه حفاری شده در جهان از این فناوری استفاده شده است، همچنین این فناوری برای ورود مجدد به چاه‌های موجود نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. چاه‌های چند شاخه‌ای با هزینه‌ی بیشتری از چاه‌های معمولی و افقی حفر می‌شوند، ولی حجم برداشت از مخزن و فاکتور بازیابی بیشتری نسبت به دو روش دیگر تأثیر زیادی دارد. اولین چاه چند شاخه‌ای (چند جهتی) در سال ۱۹۵۳ میلادی در کشور شوروی پیشین حفر شد، این چاه با ۹ شاخه جانبی در ردیف‌های کربناته کربونیفر به منظور سطح تماس بیشتر با مخزن حفاری شد. این روش و تجهیزات تکمیل آن، تنها برای شرایط محدودی مناسب بود، در دهه‌های ۱۹۹۰ میلادی پیشرفت‌هایی در تکنیک‌های حفاری به وجود آمد که اجازه حفاری و تکمیل تعداد بیشتری از چاه‌ها را با شاخه‌های جانبی میداد. امروزه حفره‌های اصلی و شاخه‌های جانبی آنها می‌تواند به طور قائم با زاویه‌های بالا یا بطور افقی برای برداشت از مخازن مختلف حفاری شوند، چاه‌های چند شاخه‌ای می‌توانند از حفره اصلی دارای یک شاخه یا چندین شاخه جانبی باشند.

هزینه‌های طبقه‌بندی‌های مختلف چاه چند بخشی

هزینه‌های حفاری و تکمیل چاه‌های چند شاخه‌ای به شدت به روش اتمام جانبی و روش تکمیل اتصال متصل می‌شود. چرا که همه چاه‌های چند شاخه‌ای نیازمندی‌های مشابهی ندارند، گام‌های عملیاتی نصب، ویژگی‌ها یا پروسه‌های خطر. به طور کلی، چندگانگی سطح ۱ کمترین پیچیدگی است، زیرا آنها فقط پیاده روی‌های openhole هستند. با افزایش سطح، پیچیدگی و ویژگی‌ها به طور کلی افزایش می‌یابد. سطح ۶ استثنا به این معنی است که صنعت این را به عنوان طراحی اتصال نهایی با جامعیت کامل پوشش در اتصال می‌داند، و اگر یک سطح قابل اعتماد ۶ می‌تواند مد نظر قرار گیرد، یک سادگی خطر کم خطر درک می‌شود. اگرچه چندین مدل اتصالات سطح ۶ در بازار وجود دارد، اما آنها دارای فشارهای اتصالی پایین‌تر از رتبه‌بندی پوسته اسمی هستند و یا نیازی به حفاری عمیق اتصال شاخه بزرگتر دارند. برای بدست آوردن دیدگاه مفید است که مبنای تجربه فعلی و عوامل هزینه‌مقایسه‌ای برای طرح‌های مختلف TAML را درک کنید (با توجه به شکل ۱). به وضوح اندازه پوشش، مواد اتصال، مکان‌های جغرافیایی و محدوده آنچه که در قیمت اتصالات گنجانده شده، باعث تغییرات می‌شود، اما این یافته را از سال ۲۰۰۳ ارائه می‌دهد. در ارزیابی اقتصاد چاه‌های چندجانبه، باید هر دو مزایا و معایب تکنولوژی خاصی را که در برنامه کاربردی مورد استفاده قرار می‌گیرند، در جدول ۲ مزایا و معایب تکنولوژی چندجانبه‌ای فعلی را فهرست می‌کند و به عنوان چک لیست در تهیه یک صفحه گسترده برای تجزیه و تحلیل پروژه عمل می‌کند. [1]

Level	Description
	1 Open unsupported junction Barefoot motherbore and lateral or slotted liner hung off in either bore
	2 Motherbore cased and cemented, lateral open Lateral either barefoot or with slotted liner hung off in open hole
	3 Motherbore cased and cemented, lateral cased but not cemented Lateral liner anchored to motherbore with a liner hanger but not cemented
	4 Motherbore and lateral cased and cemented Both bores cemented at the junction
	5 Pressure integrity at the junction Pressure integrity provided by using straddle packers
	6 Pressure integrity at the junction Integral mechanical casing seal (cement alone is NOT sufficient) Includes reformable junctions as well as nonreformable, full-diameter splitters that require larger-diameter wellbores

شکل ۱- تفسیر ۶ سطح از تکمیل چاه

۲. ملاحظات اقتصادی اصلی:

معیارهای زیادی برای ارزیابی اقتصادی پروژه وجود دارد. این شامل ارزش فعلی خالص (NPV)، نرخ بازگشت (ROR) و زمان پرداخت (POT) می باشد. در حالی که این کتاب قصد ندارد پوشش جامعی از این مسائل را فراهم کند، قرار گرفتن در معرض ابتدایی در زیر آمده است.

جدول ۱ - ملاحظات اقتصادی با توجه به سود و ضرر تکمیل چاه

Level	Approximate Global Use	Approximate Price per Junction
1	2,500+	< 20,000
2	1,000+	28,000–50,000
3	350+	75,000–200,000
4	170+	80,000–400,000
5	40+	500,000–1.3 million
6	16	160,000–1 million

Advantages	Disadvantages
<ul style="list-style-type: none"> Increased reservoir exposure Increases areal connectivity Reduced coning, cusping, sand influx Increased sweep efficiency Cost savings of original well if it exists Increased deliverability per offshore slot Reduced number of surface sites— permits and planning cost Increased ultimate recoveries 	<ul style="list-style-type: none"> Well intervention complexity Reservoir management/control complexity Well construction risks Well control issue in drilling Crossflow concern in production Cleanup issue in construction Concentration of investment and risk Dependence on new technology

نرخ تنزیل تعدادی از ملاحظات را بازتاب می‌دهد، یکی از آنها در دراز مدت است، اما دیگران شامل افزایش ارزش سرمایه گذاری‌های رقابتی هستند که حداقل نرخ بهره توسط موسسات بانکی است. یکی دیگر از موارد مهم ریسک این است که می‌تواند بسیاری از تظاهرات، از عناصر به ژئوپولیتیک و زیرساخت‌های یک مکان را بگیرد. با توجه به ترکیب اصلی سالیانه، میزان تخفیف بزرگ به طور قابل توجهی NPV درآمد آینده را کاهش می‌دهد. در مثال بالا، نرخ انحصاری ۳۰٪ منجر به ارزش فعلی درآمد برابر با ۲,۴۴ میلیون دلار و کاهش قابل توجه NPV به ۰,۴۴ میلیون دلار می‌شود. یک نقطه اضافی ارزش فعلی درآمد است که مدت زمان طولانی از حال حاضر است. اگر سالهای ۶ تا ۱۰ در نظر گرفته شود، تنها ۰,۶۳ میلیون دلار اضافه خواهند شد. واضح است که NPV مثبت یک الزام اولیه برای هر هزینه سرمایه است، اما مناسب نیست. همچنین باید با سایر گزینه‌های سرمایه گذاری برای سرمایه مشابه رقابت کند. بزرگترین NPV بین این گزینه‌ها جذاب تر میشود. معادله ای که در فوق ذکر شده است اگر مجموعه ای برابر با صفر باشد، می‌تواند برای تعیین ROR و POT، دو معیار اقتصادی استفاده می‌شود. انتظار می‌رود که ROR در میان سرمایه گذاری‌های رقابتی حداکثر شود (یا حداقل دارای حداقل قابل قبول)؛ POT باید به حداقل برسد. با معادله فوق برابر با صفر است، تنظیم تعداد سالها N، ما می‌توانیم برای آن، که نرخ بازگشت است، حل کنیم. در مثال بالا، با $N = 5$ ، نرخ بازده به ۴۰٪ محاسبه می‌شود که نرخ تنزیل است که در آن درآمد آینده ارزش فعلی برابر سرمایه گذاری دارد. اگر در عوض، ما نرخ فسفر را فسخ می‌کنیم، سپس می‌توانیم سال‌هایی را برای پرداخت سرمایه گذار محاسبه کنیم، یعنی زمانی که درآمد با درآمد تخمین شده برابر سرمایه گذاری است. در مثال بالا اگر $\text{من} = 20\%$ ، زمان پرداخت کمی کمتر از ۳ سال است. [2]

۳. توسعه گچ آستین - تک در مقابل چاه خوشه ای دوگانه

گچ آستین، که قسمت زیادی از ایالت تگزاس را از شمال شرقی تا جنوب غربی تشکیل می‌دهد، یکی از زمینه‌های اصلی فعالیت‌های افقی است. شکل گیری، یک کربناتا به طور طبیعی شکست خورده از نفوذ پذیری بسیار کم مخزن (به عنوان مثال، ۰,۱ میلی متر) توسط بسیاری به عنوان مکان ایده آل برای چاه‌های افقی در نظر گرفته شده است، که بسیار بهتر از چاه‌های عمودی شکستگی هیدرولیکی است.

بدین ترتیب، دو طرفه جانبی با دو لبه ۲,۰۰۰ ft طولانی، نرخ تولید اولیه STB / D ۲۷۲ را در مقایسه با تولید اولیه ۱۶۲ B / D از یک طرفه ۴۰۰۰ فوت دارند. ما می‌توانیم بین این معماری چاه با توازن درآمد پیش بینی شده با هزینه‌های افزایشی تصمیم‌گیری کنیم. فرض کنید که برای تخلیه داده شده کاهش یک افق تنها ۲۰ درصد در سال باشد، در حالی که برای تصحیح جانبی دو طرف کاهش خواهد بود ۳۰ درصد در سال بود. برنامه تولید ماهانه می‌تواند با استفاده از آن تخمین زده شود.

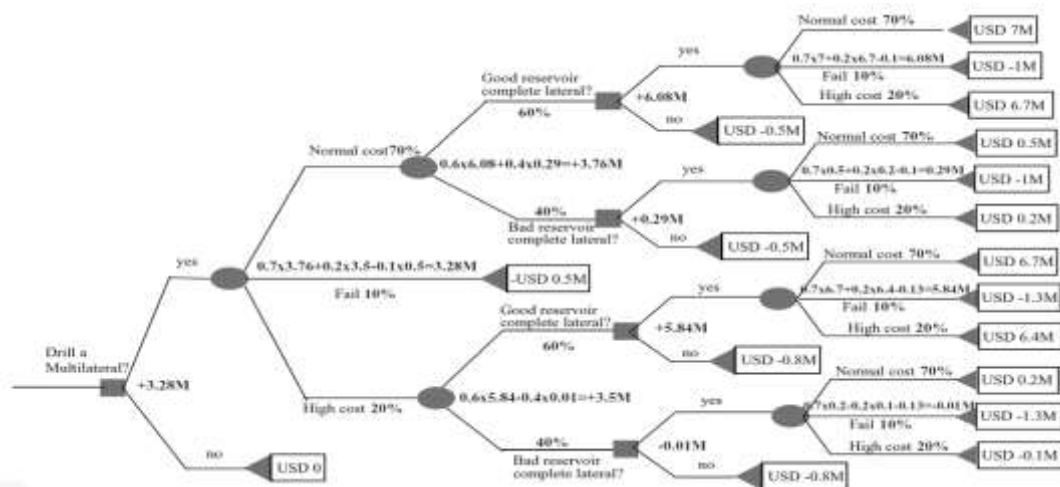
جدول ۱ حاوی اطلاعات مهم برای این محاسبه است. پیش بینی نرخ تولید روزانه و بازبایی تجمعی برای دو مصوبه برای اولین ۵ سال عملیات ذکر شده است. با استفاده از نرخ تنزیل ۱۵٪ و $USD 10 / STB$ پس از جریان نقدینگی، ارزش فعلی درآمدها به ترتیب ۲ میلیون دلار و ۱,۴۳ میلیون دلار است. این به این معنی است که اگر هزینه ساخت و ساز ساختار جانبی دو طرفه کمتر از ۵۷۰,۰۰۰ دلار در مقایسه با هزینه یک چاه افقی باشد، دوگانه باید حفاری شود. نیازی به گفتن نیست که قیمت نفت یک عنصر مهم در چنین محاسباتی است، همانطور که با تمام محاسبات تولید نفت. برای درآمد خالص ۵۰ دلار در هر بشکه، سرمایه گذاری افزایشی بیش از ۲,۵ میلیون دلار، توجیه شده است که با توجه به جدول ۲ نیز آورده شده. [3]

جدول ۲ - توجیه اقتصادی با توجه نوع تکمیل چاه

Year	Dual q (STB/D)	N_p (STB)	Single q (STB/D)	N_p (STB)
0	272		162	
1	211	88,000	137	54,600
2	165	68,600	116	46,200
3	128	53,500	98	39,000
4	100	41,600	83	33,000
5	78	32,500	70	28,000

۴. تجزیه و تحلیل ریسک در پیشرفت های چاه های چند جانبه

توجه به ریسک در ارزیابی اقتصاد چند جانبه بسیار مهم است زیرا سرمایه گذاری حفاری و تکمیل در تعداد محدودی از چاه ها متمرکز شده و خطرات ناشی از شکست در هنگام حفاری چندین حفره افزایش مییابد. مقایسه توسعه یک چاه با چاه های چندمنظوره با توسعه چاه های چندگانه، نمونه کلاسیک «داشتن تمام تخم مرغ ها در یک سبد» است - مزایای اقتصادی توسعه خوب چند جانبه می تواند بسیار زیاد باشد اما خرابی ها می توانند بسیار گران باشند. هر گونه تجزیه و تحلیل جدی اقتصادی از استفاده از فن آوری های چاه چندجانبه باید یک تجزیه و تحلیل خطر کمی را شامل شود. یک روش ساده برای ارزیابی خطرات در یک برنامه توسعه، استفاده از تجزیه و تحلیل درخت تصمیم است. یک درخت تصمیمی قطعی، بر اساس اطلاعات برآورد هزینه های پروژه، ارزش پروژه (درآمد) و اطلاعات ریسک، تصمیم "برو" یا "بدون برو" را ارائه می دهد. یک درخت تصمیم گیری آماری، طیف وسیعی از پارامترها و حساسیت پارامترهای مورد استفاده در تحلیل ریسک را مورد بررسی قرار می دهد. در یک درخت تصمیمی قطعی، سه نوع گره وجود دارد: ترمینال، شانس، و گره تصمیم گیری. گره های ترمینال توسط مثلث نشان داده می شوند، شانس های بیضی هستند و تصمیمات مستطیل هستند، همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است. هر گره در یک درخت تصمیم دارای یک مقدار است. ارزش شانس مورد انتظار است (Vem) در آن گره، مشخص شده است. این وجود خواهد داشت. ارزش شانس ارزش پولی مورد انتظار است (Vem) در آن گره، مشخص شده است.



شکل ۲ - تجزیه و تحلیل ریسک پیشرفت به صورت درختی

$$V_{em} = \sum_i (\text{probability of outcome} \times \text{value of outcome})_{\text{outcome } i}$$

در نهایت، ارزش یک نتیجه ارزش نتیجه در گره است که بالاترین مقدار است. در گره تصمیم گیرگزینه بالاترین مقدار همیشه به عنوان تصمیم نهایی انتخاب می شود که تصمیم گیری همیشه از راست به چپ شروع می شود. مثال زیر نشان می دهد که چگونه از درخت تصمیم گیری قطعی برای انجام تحلیل ریسک استفاده کنید. مثال تجزیه و تحلیل درخت تصمیم گیری قطعی افزودن یک جانبی به یک چاه موجود. تصمیم گیری در مورد اینکه آیا یک طرف جانبی اضافی از یک تولید کننده موجود وجود دارد یا خیر، یعنی یک چاه افقی به یک چاه دو طرفه تبدیل شود. هزینه حفاری جانبی می تواند از ۵۰۰،۰۰۰ تا ۸۰۰،۰۰۰ دلار باشد و هزینه های تکمیل آن ممکن است از ۵۰۰،۰۰۰ تا ۸۰۰،۰۰۰ دلار باشد. احتمال ۲۰٪ هزینه حفاری بالا (۸۰۰،۰۰۰ دلار) و احتمال ۱۰٪ که حفاری ممکن است ناکام باشد. به طور مشابه، تکمیل می تواند در هزینه های معمول (USD 500,000، احتمال ۷۰٪)، پایان بالا (USD 800,000، احتمال ۲۰٪) یا شکست (احتمال ۱۰٪) باشد. اگر مخزن به عنوان انتظار می رود، درآمد ۸ میلیون دلار خواهد بود، و اگر در حد کم باشد، درآمد ۱،۵ میلیون دلار خواهد بود. ما فرض می کنیم که هزینه های حفاری و تکمیل معمول را می توان برای موارد نقص مورد استفاده قرار داد (این ممکن است خوش بینانه باشد، اغلب در پایان هزینه های بیش از حد است). تصمیم منطقی در مورد برنامه توسعه چیست؟ شکل (۲) درخت تصمیم گیری برای این مشکل را نشان می دهد. از سمت راست، ابتدا ارزش گره احتمال را تصحیح می کنیم که برای تکمیل جانبی در یک مخزن خوب مقدار هزینه اتمام طبیعی، درآمد در این مورد (مخزن خوب ۸ میلیون دلار یا ۸ میلیون دلار) منهای هزینه حفاری و تکمیل (USD 0.5M + USD 0.5M) است که منجر به ۷ میلیون دلار می شود. ارزش برای هزینه های بالای تکمیل درآمد در این مورد (مخزن خوب، ۸ میلیون دلار) منهای هزینه حفاری و تکمیل (USD 0.5 + 0.8 دلار) است که ۶،۷ میلیون دلار می باشد. ارزش خرابی مورد: کل هزینه حفاری و تکمیل است و با استفاده از مورد معمول هزینه، ارزش USD 1M- است. بنابراین ارزش گره است:

$$\begin{aligned} V_{em} &= (\text{probability of normal completion cost})(\text{value of normal completion cost}) \\ &+ (\text{probability of high completion cost})(\text{value of high completion cost}) \\ &+ (\text{probability of failure})(\text{value of failure}) \\ &= (0.7 \times 7 \text{ USD M}) + (0.2 \times 6.7 \text{ USD M}) + (0.1 \times -1 \text{ USD M}) \\ &= 6.08 \text{ USD M} \end{aligned}$$

ارزش ترمینال غیر کامل - USD -0.5 M - هزینه برای تمرین، اما کامل نیست بنابراین، در گره تصمیم گیری، برای تکمیلی نواختن جانبی، انتخاب ارزش بالاتر را انتخاب می کنیم در نتیجه لبه ها را کامل می کنیم، و ارزش آن گره ۶،۰۸ میلیون دلار است. بقیه درخت تصمیم گیری را می توان با روش مشابهی محاسبه کرد. در سمت چپ گره، ما ارزش ۳،۲۸ میلیون دلار را داریم اگر ما یک چاه چند شاخه را تمرین کنیم یا صفر دلار دیگر، و تصمیم داریم چاه چند جانبه را تمرین کنیم. روش مناسب برای ارزیابی و ارزیابی میزان خطر توسط روش تجزیه و تحلیل درخت تصمیم گیری آماری از طریق تکنیک های مونت کارلو است که در آن همه متغیرهای ورودی برای تجزیه و تحلیل اقتصادی به عنوان مقادیر ثابت معرفی نشده اند، اما در عوض، با احتمال وقوع توصیف می شوند. به عنوان مثال، سرمایه گذاری مورد انتظار را می توان انتظار داشت که ارزش ۲ میلیون دلار باشد، اما سرمایه گذاری واقعی می تواند توزیع گاوسی با این میانگین را دنبال کند. به طور مشابه، تولید مخزن انتظار می رود بر این اساس. قیمت نفت می تواند بیشترین تغییر را از همه داشته باشد. تجزیه و تحلیل این وضعیت با تکرار انجام می شود به

عنوان مثال، یک ژنراتور عدد تصادفی، با انتخاب یک مقدار از متغیر $s_{sampled}$ از یک تابع چگالی احتمال نتایج NPV، ROR، یا POT نیز از لحاظ احتمال وقوع خواهد بود. محدوده این مقادیر و به خصوص کسری بالاتر یا کمتر از ارزش قابل قبول، معیار جذابیت پروژه می‌شود. شرکت‌های ریسک‌پذیر ممکن است تصمیم‌گیری متفاوت از شرکت‌های ریسک‌پذیری بگیرند. [4]

۵. کاهش هزینه‌های سرمایه در چاه‌های چندجانبه‌ای

برای برآورد ارزش یک چاه چندجانبه، چنین رویکردی به بهره‌برداری مخزن باید با برخی دیگر از گزینه‌های بعدی مقایسه شود. همانطور که قبلاً نشان داده شد، یک طرفه دوگانه ممکن است به یک چاه تک افقی جداگانه‌ای از طول دیگر مقایسه شود. در مورد یک چاه موجود، رها کردن تولید فعلی و کنار گذاشتن چاه به یک هدف جدید، ممکن است با یک رویکرد چندجانبه که فقط در تولید فعلی به منظور جلوگیری از اضافه شدن یک لبه جدید، که به تولید فعلی افزوده می‌شود، مقایسه شود. در مورد محدودیت‌های اسلات در یک پلت فرم دریایی و یایک پله حفاری، هزینه اضافه کردن یک اسلات جدید و سپس حفاری و تکمیل آن ممکن است با بازسازی یک چاه موجود به عنوان چندجانبه برای تخلیه هدف جدید مخزن شناسایی شده مقایسه شود. یک روش تخمین ارزش تکنولوژی این است که هزینه‌های تصفیه چاه‌های چندجانبه را با سایر مصادیق و تعادل در برابر جریان درآمد هر سناریو مقایسه کنید. هزینه اولیه شامل هزینه‌های فروشندگان سخت افزار و نصب و راه‌اندازی مربوط به اتصال، هزینه عملیاتی دستگاه برای نصب اتصالات و هزینه‌های معمول حفاری چاه و تکمیل برای طول جانبی داده شده است. هزینه نصب هزینه اتصال بستگی دارد به:

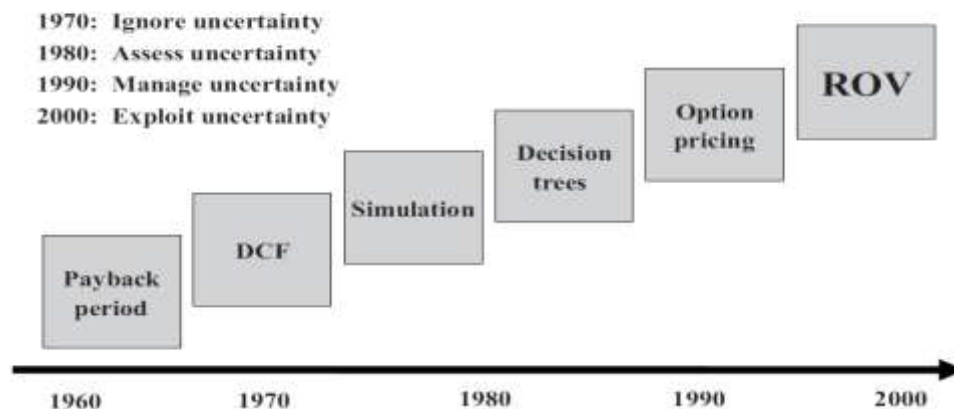
- (۱) تعداد $trip$ های مورد نیاز برای نصب اتصال
- (۲) عمق اتصال
- (۳) زمان $trip$ برای رسیدن به عمق اتصال
- (۴) زمان "on-bottom" برای ساختن اتصال مورد نیاز است
- (۵) سرعت چرخش دکل

اتصال عمیق‌تر، سرعت بالاتر، تعداد دفعات سفر مورد نیاز برای نصب اتصال، و کمتر زمان لازم برای زمان پایین، پس از آن بزرگتر از بهره‌وری از رویکرد چندجانبه است. هزینه‌های کل باید توسط یک عامل برای افزایش ریسک مکانیکی تحلیل رسمی ریسک انجام شود. اگر بودجه معمولی حفاری و تکمیل مجاز باشد (به عنوان مثال، حاشیه + ۵٪)، پس چندجانبه ممکن است افزایش ۱۵ درصدی در هزینه‌های جانبی را متوقف کند، بسته به سطح بلوغ سیستم چندجانبه که در نظر گرفته شده است. ریسک مخزن برای کاهش تولید پیش‌بینی شده است که احتمال دارد که مخزن ممکن است با نرخ‌های پیش‌بینی نشده تولید شود. در چاه‌های چندمنطقه متداول، درآمد حاصل از تولید نمی‌تواند شروع شود تا تمام لبه‌ها کامل شود و تولید کامل به خوبی انجام شود. این بدان معنی است که هزینه‌های ساخت و ساز هزینه‌های جانبی اضافی باید با توجه به تأخیر در تولید از حفاری‌هایی که قبلاً ساخته شده‌اند، استفاده شود. کل زمان مورد نیاز برای ساختن چاه‌های جانبی جانبی به عنوان تأخیر در تولید چاه‌های هسته‌ای اعمال می‌شود. هر یک از طرفین می‌توانند یک برگه هزینه درآمد داشته باشند و کل مقادیر در برگه‌ها مجموعی NPV تخفیف‌دهنده طرح زهکشی را در نظر بگیرند. [6]

۶. ارزیابی گزینه‌های واقعی:

یک اصطلاح که بیشتر و بیشتر استفاده می‌شود، "ارزش گذاری گزینه‌های واقعی" (ROV) است. اینیک روش پاسخ دادن به عدم اطمینان است که در هر پروژه توسعه نفت و گاز به دلیل عدم توانایی ما با اطمینان شناختن زمین شناسی که قبل از حفاری و یا قیمت نفت یا گاز به دلیل رویدادهای جهانی رژیوم‌های فاکتور جایی که دولتها پایدارترند این عدم قطعیت از لحاظ تاریخی اداره می‌شد با اطمینان از این که اقتصاد پروژه به اندازه کافی قوی برای جذب تعرفه‌های اشتباه آماری هنگام وقوع آنها بود (شکل ۳). در تفکرات واقعی گزینه‌ها، عدم اطمینان مورد بهره برداری قرار می‌گیرند: "من قیمت نفت را با اطمینان ۲ سال از زمان حال نمی‌دانم، اما من می‌توانم در مجموعه فرصت‌های من یک گزینه برای افزایش تولید به سرعت به سرعت در پاسخ به افزایش قیمت نفت نگه دارید." این گزینه برای سرمایه‌گذاری در تغییر قیمت ارزش دارد.

Why Real Options Valuation (ROV)?



شکل ۳ - ارزیابی گزینه‌های واقعی

تجزیه و تحلیل پول نقد با تخفیف (DCF) در مقایسه با تفکر گزینه‌های واقعی با بازی قرعه‌کشی در برابر بازی پوکر مقایسه شده است. هنگام بازی در قرعه‌کشی، شما به سادگی خریدیک بلیط و منتظر دیدن نتیجه هستید. هنگام بازی پوکر، شرط‌های افزایشی را در بازی می‌گذارید تا زمانی که اطلاعات بیشتری در مورد تعیین تصمیم خود مبنی بر قرار دادن شرط بزرگتر، نگه دارید یا برابر کنید. DCF کلاسیک فرض می‌کند که شما فقط در قرعه‌کشی بازی می‌کنید به این معنی که شما کنترل تصمیمات پایین دست را ندارید. پروژه‌های واقعی بیشتر شبیه پوکر هستند، جایی که شما می‌توانید پروژه را فعالانه نگه دارید تا گزینه‌ها را باز نگه دارید و عدم قطعیت را قبل از تعهدات غیرقابل برگشت ایجاد کنید. این در حال حاضر در صنعت برق تولید شده است، که در آن بار پایه ممکن است با زغال سنگ یا نیروگاه‌های هسته‌ای تامین شود. با این حال در طول ساعات پیک مصرفی، نیاز به تولید نسل بالا است. این نسل سرچشمه باید سریع به سرعت فعال شود، و به طور معمول قیمت فوق‌العاده ایدارد. در قلمرو چاه‌های نفت و گاز، دارایی‌های زمین که می‌تواند به سرعت حفاری شود، ممکن است به عنوان گزینه‌هایی برای افزایش ظرفیت در نظر گرفته شود، در حالی که توسعه آب‌های عمیق با تعهد میلیارد دلاری به راحتی نمی‌تواند به راحتی

روشن و خاموش شود. (هان، این بیانیه باید به عنوان یک مفهوم عمومی در نظر گرفته شود. در زمین، صاحبان حقوق صاحبان حق امتیاز و سایر شرکا نیز باید در نظر گرفته شود. با این حال، عموماً در تمایز دریایی از دارایی های زمین صادق است) کلیدیک رویکرد گزینه های واقعی شناسایی گزینه های ذاتی پروژه مورد مطالعه است. گزینه ها ممکن است شامل امکان تأخیر یا عدم تصمیم گیری یا تعهدات غیرقابل برگشت سرمایه تا زمان عدم قطعیت کاهش یابد. برای رها کردن یک پروژه، یا گسترش یا قراردادن یک دامنه پروژه؛ برای تعطیل کردن در حال حاضر و راه اندازی مجدد بعد؛ برای تغییر مواد ورودی یا خروجی برای استفاده از قیمت های مختلف بازار؛ برای مثال، به عنوان مثال، با تویی و طرح هایی صحبت می شود که گزینه هایی برای افزودن تولید از خواص همسایه ها را فراهم می کند، زمانی که یک تاسیسات تویی وجود دارد. راه اندازی تحلیل پروژه به این شیوه مدیریت فعالانه دارایی را به عنوان واقعیت تکامل می بخشد. مقدار گزینه واقعی می تواند به مراتب بیش از مقدار حاصل از تحلیل معمول NPF بیشتر باشد و هر چه مقدار عدم قطعیت نوسانات بالاتر باشد، مقدار گزینه افزایش می یابد. اگر ارزش این گزینه نادیده گرفته شود، شرکت های سرمایه گذاران ممکن است با استفاده از تصمیم گیری صرفاً بر روی تجزیه و تحلیل DCF، ارزش شرکت را نابود کنند. چاه های چند شاخه قابلیت انعطاف پذیری در یک طرح پروژه را فراهم می کند با امکان بیشتر نقاط تخلیه مخزن برای اسلات سکوی دریایی داده شده، با امکان گسترش تولید با باز کردن laterals به جریان همزمان، با امکان گزینه های تعویض بین جریان نفت و گاز تولید laterals و یا با کاهش حساسیت به آنیزوتراپی از طریق اضافه کردن laterals در جهات مختلف نسبت به نفوذ پذیری مخزن. ترکیب بندی تکنولوژی چند جانبه با تکنولوژی هوشمند نظارت و کنترل، ممکن است برای تأثیر گزینه های پیشنهادی مورد نیاز باشد. هان گزینه ارزش واقعی جنبه های هوشمندانه را در مقاله خود در مورد موضوع مشخص نمود. در موارد خاص مورد تجزیه و تحلیل، گزینه هزینه ۱۳ میلیون دلار برای اضافه کردن هوشمندانه نظارت و کنترل افزایش NPV پروژه مشترک توسعه از ۲۸۱ میلیون دلار به NPV بهبود یافته با ۴۹۱ میلیون دلار - تقریباً دو برابر بازگشت بالقوه است. این نمونه ای از گزینه واقعی کلاسیک - اهرم است - توانایی "به حداکثر رساندن دستاوردهای صعودی و به حداقل رساندن ضرر و زیان ناشی از واکنش و پاسخ به عدم اطمینان در طول زمان، با ادغام مدل های یادگیری با این گزینه، انعطاف پذیری، تصمیم گیری های سرمایه گذاری و بازده پروژه می تواند بیشتر بهبود یابد. [6]

۷. نتیجه گیری

با توجه به اینکه بسیاری از میدانهای نفت و گاز دچار کاهش بازدهی شدند. ارزش فناوری چاه های چند شاخه ای بسیار نمایان گر است. به طور کلی ارزش افزوده در چاههای چند شاخه ای اغلب با کاهش هزینه ها و یا کم کردن هزینه و به تاخیر انداختن تولید سیالات ناخواسته، شتاب دادن به تولید سیالات دلخواه و قابلیت انعطاف برای روبرویی با مشکلات عملیاتی حاصل می شود و همچنین این فناوری چاههای چند شاخه ای میتواند در بهینه سازی عملیات ازدیاد برداشت، کاهش تولید آب و کنترل آن با استفاده از هوشمند سازی چاه های چند شاخه ای بخصوص در مناطق دریایی بسیار کار آمد است که به کمک هوشمند سازی چاه می توان الگوریتم های مختلف پیشینه و کمینه این تابع را محاسبه نمود و عملکرد چاه ها را در هر لحظه بهینه سازی کرد، که باعث افزایش چشم گیر بازافت مخزن و افزایش زمان تولید می باشد.

مراجع

- [1]. Afaleg, N.I., Pham, T.R., Al-Otaibi, U.F., Amos, S.W., and Sarda, S. 2005. Design and Development of Maximum Reservoir Contact Wells With Smart Completions in the Development of a Carbonate Reservoir. Paper SPE 93138 presented at the SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, Jakarta, 5–7 April. DOI: [10.2118/93138-MS](https://doi.org/10.2118/93138-MS).
- [2]. Babu, D.K. and Odeh, A.S. 1988. Productivity of a Horizontal Well, Appendices A and B. Paper SPE 18334 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, 2–5 October. DOI: [10.2118/18334-MS](https://doi.org/10.2118/18334-MS).
- [3]. Babu, D.K. and Odeh, A. S. 1989. Productivity of a Horizontal Well. SPERE 4 (4): 417–421. SPE-18298-PA. DOI: [10.2118/18298-PA](https://doi.org/10.2118/18298-PA).
- [4]. Waterflood Development of a Low-Permeability Carbonate Reservoir. Paper SPE 71609 presented at the 174 References SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, 30 September–3 October. DOI: [10.2118/71609-MS](https://doi.org/10.2118/71609-MS).
- [5]. Bourgoyne, A.T., Chenevert, M.E., Millheim, K.K., and Young, F.S. Jr. 1986. Applied Drilling Engineering, SPE Textbook Series, Vol. 2. Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers.
- [6]. Brown, G., Storer, D., McAllister, K., Al-Asimi, M., and Raghavan, K. 2003. Monitoring Horizontal Producers and Injectors During Cleanup and Production Using Fiber-Optic-Distributed Temperature Measurements. Paper SPE 84379 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, 5–8 October. DOI: [10.2118/84379-MS](https://doi.org/10.2118/84379-MS).

چالش های استفاده از ماشین یادگیری در تولید از میدان های نفتی ایران

فرخ خیری اوروند^{۱*}، سیامند سلیمی بانه^۲

۱- استاد گروه مهندسی نفت دانشگاه آزاد اسلامی واحد خمینی شهر اصفهان، اصفهان، ایران

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی نفت گرایش بهره برداری دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: farokh.kheiri@iaukhsh.ac.ir

چکیده

کنترل فرایند پیشرفته (*Advance process control*) امکان کنترل و بهینه سازی تولید از صدها چاه را فراهم میکند. بر خلاف روش های کنترل فرایند معمول با استفاده از ماشین لرنینگ (یادگیری ماشین) می توان میادین و چاه های بسیاری را در زمان کمتر شناخت ، مدیریت کرد و توسعه داد.

استفاده از تکنیک های نوآورانه تجزیه و تحلیل داده ها بر حصول اطمینان بیشتر ضروری است و لزوم استفاده و استقرار هر چه سریع تر *APC* در ابعاد بزرگ احساس میشود. الگوریتم یادگیری ماشین برای دسته بندی رفتارهای مشابه چاه استفاده میشود. استفاده از ماشین لرنینگ میتواند زمان اجرا و تحقق اهداف را به میزان چشمگیری کاهش دهد.

کلمات کلیدی: کنترل فرآیند ، توسعه میادین ، ماشین لرنینگ ، یادگیری ماشین ، آرمکو ، هوش مصنوعی ، مدل سازی ،

مدیریت مخازن *Esp* , *Apc*

Challenges of Using Machine Learning in Production from Iranian Oil Fields

Farrokh Kheiri Orvand^{1*}, Siamand Salimi Baneh²

1. Professor, Department of Petroleum Engineering, Islamic Azad University, Khomeini Branch, Isfahan, Iran

2. Master student of Petroleum Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Corresponding author Email address: farokh.kheiri@iaukhsh.ac.ir

ABSTRACT:

Advanced process control (Advance process control) Apc allows control and optimization of production from hundreds of wells. Unlike conventional process control methods, many fields and wells can be identified, managed, and developed in less time using machine learning.

The use of innovative data analysis techniques is essential to ensure greater reliability and the need to use and deploy large-scale APCs as soon as possible. Machine learning algorithm is used to classify well-like behaviors. Using a learning machine can significantly reduce the execution time and achievement of goals.

Keywords: *Process Control, Field Development, Machine Learning, Machine Learning, Armco, Artificial Intelligence, Modeling, Apc Reservoir Management, Esp*

۱. مقدمه

سالها از عمر بسیاری از میادین ایران و استخراج و بهره برداری از مخازن آنها می گذرد و در اغلب آنها صدها چاه جهت توسعه میادین و بهره برداری از آنها حفاری شده که اطلاعات مطلوبی را جهت شناخت هرچه بهتر مخازن در اختیار مهندسين نفت قرار می دهد. ایران با برخورداری از ذخایر نفت و گاز فراوان، در رتبه نخستین کشور دارنده ذخایر هیدروکربوری دنیا قرار دارد. آماري که بریتیش پترولیوم در شصت و ششمین گزارش سالانه خود موسوم به مرور آمار انرژی جهان ۲۰۱۷ منتشر کرد، درباره وضعیت انرژی در ۲۰۱۶، برای اولین بار ایران را دارنده بیشترین حجم ذخایر هیدروکربوری جهان معرفی کرد و طبق همین گزارش و مطابق با احتساب روند معمول تولید نفت در سال ۲۰۱۶ میلادی، ضریب ذخایر به تولید ایران برابر با ۹۴٫۳ سال می باشد. مفهوم این ضریب به طور ساده آن است که در صورت تداوم روند فعلی تولید و تثبیت حجم ذخایر، پیش بینی می شود، کشور تا حدود ۹۴ سال آینده نفت خام برای تولید داشته باشد. همزمان بر اساس اعلام سازمان زمین شناسی آمریکا، ایران از حیث برخورداری از ظرفیت های اکتشافی جدید، پس از عراق و روسیه در رتبه سوم جهان قرار گرفته است. ایران هم اکنون با دارا بودن بیش از ۱۶۰ میلیارد بشکه ذخیره در جای نفت و حدود ۳۴ تریلیون متر مکعب ذخیره در جای گاز از وضعیت مناسبی برای تامین انرژی در دهه های آینده برخوردار است. با در نظر گرفتن اهمیت تولید صیانتی جهت افزایش ضریب بازیافت نفت با هدف تولید بهینه و از طرفی لزوم به کارگیری متودها و روش های علمی برای برطرف سازی موانع تولید یا کاهش خطاها و اصلاح خودکار آنها و کنترل فرآیند تولید با توجه به اهمیت زمان و هزینه بر آن شدیم تا با بررسی استفاده از (Advance Apc (process control در میادین نفت توسط شرکت آرمکو امکان استفاده از آن در میادین کشورمان را بیان نماییم.

۲. بررسی میادین نفتی ایران

در مجموع ۷۳ میدان نفت و گاز جدید مشتمل بر ۳۶ میدان نفتی و ۳۷ میدان گازی کشف شده است، همچنین ۳۶ لایه جدید در میدان های کشف شده پیشین شناسایی شده و با حفر چاه های تحدیدی حجم هشت لایه مخزنی نیز در این مدت افزایش یافته است.

از مجموع ذخایر نفتی کشف شده، ۴۵ درصد توسعه نیافته است که این مقدار در بخش گاز به ۷۷ درصد می رسد. همچنین این آمار، اطمینان خاطر و حق انتخاب کافی برای صنعت نفت و کشور در زمینه توسعه میدان های نفتی و گازی ایجاد می کند. کل تعداد میادین فعال نفتی در سال ۱۳۹۵، مطابق جدول ۱، ۷۴ میدان می باشد.

جدول ۱ - تعداد میادین فعال نفتی خشکی و دریایی را در سال ۱۳۹۵ نشان می دهد.

عنوان / شرکت	تعداد (میدان)
شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب	۳۷
شرکت نفت مناطق مرکزی ایران	۱۴
شرکت بهره برداری نفت و گاز اروندان ^(۱)	۵
شرکت نفت فلات فارس ایران	۱۸
جمع کل	۷۴

جدول ۲ - میادین فعال نفتی شرکت ملی نفت ایران به تفکیک مخزن در سال ۱۳۹۵

تعداد (میادین)	عنوان / شرکت	
۳	شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب (سازندی)	خشکی
۲	شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب (گنبدی)	
۱۳	شرکت نفت مناطق مرکزی ایران (میادین مستقل گازی) ^(۱)	
۱	شرکت نفت و گاز پارس	دریا
۱	شرکت نفت فلات قاره ایران (سازندی)	
۲	شرکت نفت فلات قاره ایران (میادین مستقل گازی)	
۲۲	جمع کل	

۱.۲. منابع موجود نفت خام

شرکت‌های تولیدی کشور در بخش بالادستی نفت و گاز به دو بخش عمده مناطق خشکی و مناطق دریایی به شرح زیر تفکیک شده‌اند. جدول ۳ میادین فعال نفتی در مناطق خشکی و دریایی را در شرکت‌های تولیدی شرکت ملی نفت ایران نشان می‌دهد.

جدول ۳ - میادین فعال نفتی شرکت ملی نفت ایران به تفکیک مخزن در سال ۱۳۹۵

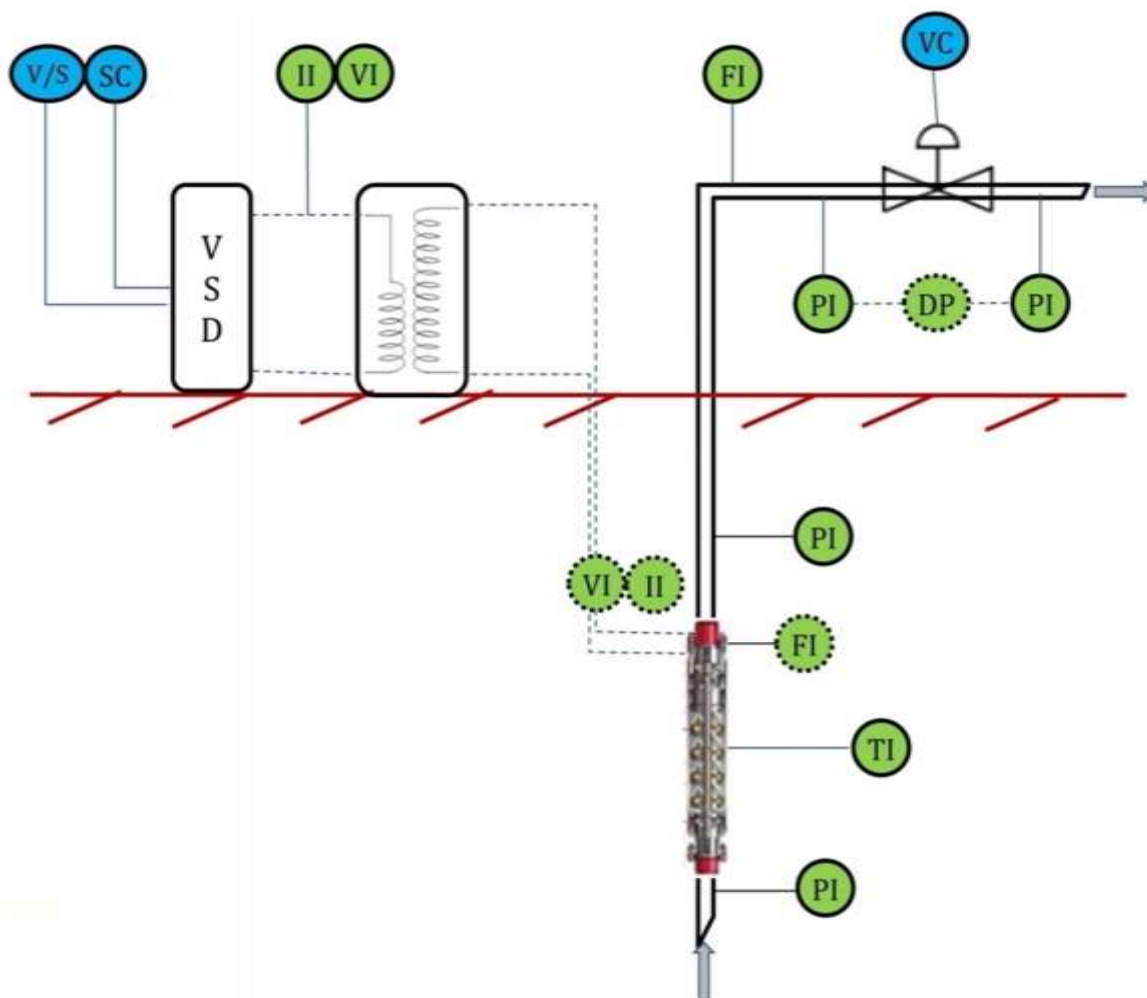
منابع نفتی دریایی	منابع نفتی خشکی				
	نفت و گاز اروندان	نفت مناطق مرکزی	مناطق نفت خیز جنوب		
نفت فلات قاره	آزادگان شمالی	آبان	گچساران - آسماری	رلمین	آب تیمور - ایلام
ابوذر	آزادگان جنوبی	پایدار غرب	گچساران - جنگستان	رامشیر - آسماری	آب تیمور - سروک
الوند	جفیر	پایدار شرق	لالی - آسماری	رامشیر - جنگستان	آغاچاری
اسفند	دارخوین	چشمه خوش	لالی - جنگستان	رگ سفید - آسماری	اهواز - آسماری
بهرگانسر	پاد آوران	دهلران	لب سفید	رگ سفید - جنگستان	اهواز - جنگستان
بلال	پاران	دنان	مسجد سلیمان	زیلای - آسماری	بالارود
درود		دلبری	متصوری - آسماری	زیلای - جنگستان	بینک - آسماری
دنا		سرکان	متصوری - جنگستان	سیاه مکان	بینک - جنگستان
رشادت		سروستان	مارون - آسماری	شادگان	پیری حکیمه
رسالت		سعادت آباد	مارون - جنگستان	قلعه نار	پارسی
سلمان		سومار	متصور آباد	کارون	پرسپاه
سیوند		ماله کوه	ترگسی	کرنج	پرنج
سروش		نفت شهر	نفت سفید - آسماری	کبود	پلنگان
فروزان		آذر	نفت سفید - جنگستان	کوبال - آسماری	پازنان
نصرت			هنگل	کوبال - جنگستان	چلنگر خامی (فهلان)
نوروز			کیلور کریم	گرنگان	چلنگر خامی (سورمه)
هنگام				گلخاری	چهاربیشه
هندیجان					
لایه نفتی پارس جنوبی					
۱۸	۵	۱۴	جمع کل: ۲۷		

۳. بررسی APC

در ابتدا به بررسی APC در یک میدان نفتی خواهیم پرداخت و به دنبال آن چالش های پیش رو را مورد بررسی قرار داده و الگوریتم گروه بندی بدون نظارت را معرفی و پیشنهاد میکنیم و به دنبال آن بحث در مورد چگونگی استفاده از گروه بندی ها و نتایج بدست آمده و سپس نتیجه گیری و جهت گیری آینده را خواهیم داشت

جزئیات استقرار APC در میداین نفتی بزرگ توسط Patel et al ۲۰۱۸ منتشر شده است که در این بخش از مطالب آن استفاده میکنیم.

شکل ۱ شماتیک یک چاه نفتی را نشان میدهد که در آن از Electrical Submersible Pump (ESP) برای فراآوری مصنوعی نفت استفاده شده است. دایره های سبز متغیرهایی را نشان میدهند که اندازه گیری و یا محاسبه شده اند در حالی که دایره های آبی متغیرهایی را نشان می دهند که برای دستیابی و تطابق جریان با هدف تولید بوسیله مدیریت و بهره وری و ESP میتواند تغییر کند.



شکل ۱ - شماتیک یک چاه نفت با ESP معمولی

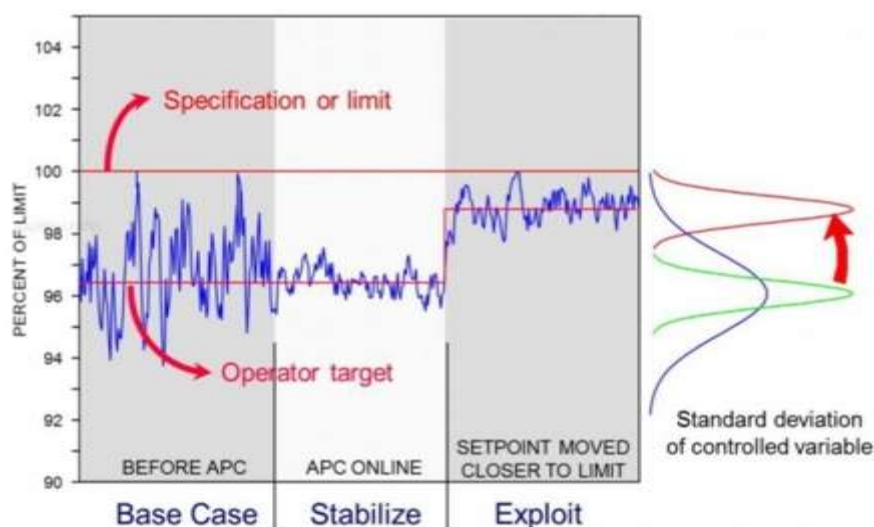
این چاه نفتی شامل ESP نصب شده در هزاران فوت زیر زمین است که همزمان با پمپاژ فشار تخلیه و دمای موتور را اندازه گیری می کند. ESP از یک مکانیسم سرعت متغیر (Variable speed drive vsd) که توسط ترانسفورماتورهای افزایشنده نصب شده در سطح که میتواند سرعت ESP را از راه دور کنترل میکند.

vsd میتواند اجازه دهد نسبت ولتاژ به سرعت تغییر کند. ولتاژ سه فاز و جریان خروجی از vsd اندازه گیری شده و برای محاسبات ولتاژ و جریان موتورهای Esp مورد استفاده قرار میگیرند. سیالات را به سمت بالا پمپ میکند که این سیالات از یک choke valve عبور میکند که میتوان دهانه آن را از راه دور تنظیم کرده با اندازه گیری فشار بالا و پایینی میتوان گرادبان فشار عبوری از چوک ولو را بدست آورد.

سیال تولیدی معمولاً بوسیله یک دبی سنج چند فاز اندازه گیری میشود. APC یک فناوری چند ورودی چند خروجی است (MIMO : multi-input multi output) که بوسیله پایش متغیرهای مختلف یا چند ورودی عملیات را اداره میکند و رفتار متغیرهای فرآیند پیش بینی میکند متغیرهای چند خروجی را برای دستیابی به اهداف عملیاتی به طور منظم دستکاری و تغییر میدهد. متغیرهای ورودی پایش شده به اختصار controlled variable یا CV نامیده میشوند و در شکل ۱ با دایره های زرد رنگ نشان داده شده است در حالی که متغیرهای خروجی دستکاری شده MV یا Manipulated variable نامیده میشوند و در شکل ۱- آن نشان داده شده اند. هر دوی آن ها (MV و CV) محدودیت هایی در APC برای مدیریت فرایند دارند.

MV ها محدودیت سخت و دقیقی دارد که همیشه رعایت میشوند در حالی که محدودیت های CV ها برخلاف mv ها محدودیت های سخت و دقیقی ندارد و APC سعی میکند آن را مدیریت کند البته شاید همیشه نتواند موفق به انجام آن شود. یک مدل تجربی داخلی عبارت است از ارتباط بین MV ها و CV ها برای پیش بینی رفتار آینده، بهینه سازی و محاسبه تغییرات MV ها.

وقتی APC در یک فرایند مورد استفاده قرار بگیرد بوسیله کاهش متغیرهای CV باعث یا باسازی و تثبیت فرآیند میشود وقتی فرایند تثبیت شد هرچه اهداف عملیاتی به محدودیت تجهیزات یا خصوصیات تولید نزدیکتر شد (مثل شکل ۲) میتوان به حداکثر درآمد و حداقل انرژی یا هر دوی آنها دست یافت.



شکل ۲ - مزایای استفاده از APC

جدول ۴ - لیست MV و CV یک چاه نفت (طراحی برنامه APC هنگام اجرای APC به طور خلاصه در جدول ۴ آمده است).

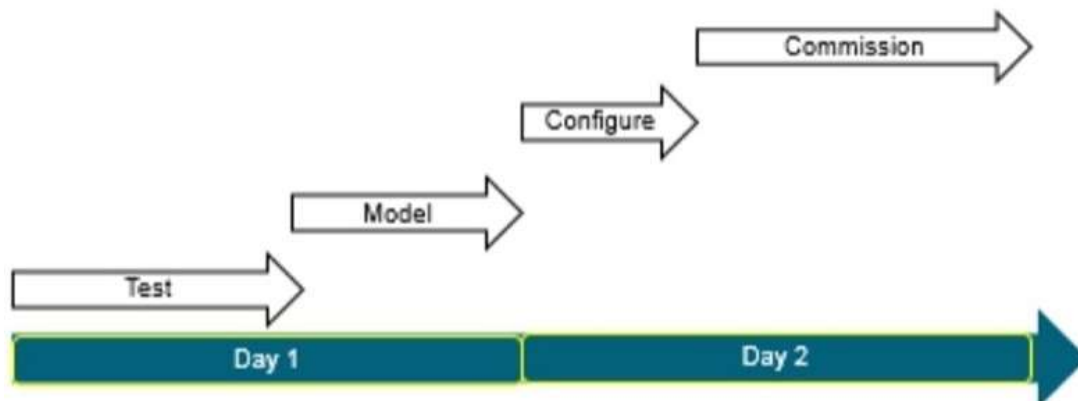
Process variable	Variable Type	APC philosophy
Choke Valve opening	MV	Maximize
ESP Speed	MV	Minimize
ESP Volt@60Hz (representing the volts to speed ratio)	MV	Minimize
Oil production flow	CV	Hold at target
Choke Valve DP	CV	Minimize to a low limit
Wellhead pressure	CV	Keep below high limit
Downhole flow	CV	Keep within upthrust and downthrust limits
VSD output volts	CV	Keep below Max VSD output
Motor volts x 3	CV	Keep within motor volt rating
Motor amps x 3	CV	Keep within motor amp rating
Motor winding temperature	CV	Keep below motor rating
Pump intake pressure	CV	Keep above bubble point pressure
Pump discharge pressure	CV	Keep below high limit

جدول ۵ - حالت پایدار APC (نمایش ماتریس جدولی مدل تجربی مورد استفاده در برنامه APC برای یک چاه نفت در جدول ۵ نشان داده شده است).

CVs / MVs → ↓	Choke Valve (%)	ESP Speed (Hz)	Volt@60Hz (volts)
Oil production (bpd)	100	300	
Choke Valve DP (psig)	-5	5	
Wellhead pressure (psig)	-5	5	
Downhole flow (bpd)	125	400	
VSD output volts (volts)		6	1
Motor volts x 3 (volts)		7	6
Motor amps x 3 (amps)	1	8	0.1
Motor winding temperature (DegC)	0.5	3	
Pump intake pressure (psig)	-1	-5	
Pump discharge pressure (psig)	-4	6	

۱.۳. چالش ها

- تست پاسخ را روی چاه انجام دهید، این تست شامل تنظیم اطلاعات جمع آوری شده و آزمایش مرحله ای هر یک از mv ها برای توصیف شرایط داینامیک مثل شرایط پایدار و نتیجه بین mv و cv
- شناسایی مدلی برای چاه، این مورد شامل تجزیه و تحلیل داده های جمع آوری شده در تست پاسخ و ایجاد یک سری زمانی چاه است که نتیجه داینامیک و پایدار پروژه را می گیرد.
- پیکر بندی برنامه APC با استفاده از مدل شناسایی شده
- راه اندازی آنلاین برنامه APC، انجام مراحل بالا برای چاه حدوداً دو روز طول میکشد. یک روز برای کار مهندسی مربوط به آزمایش و مدل سازی چاه ها یک روز برای پیکر بندی و راه اندازی.



شکل ۳ - زمان اجرای APC معمولی برای یک چاه

از آنجایی که یک میدان نفتی شامل صدها حلقه چاه تولیدی است میزان کار و تلاش در پیاده سازی کنترل کننده ای APC برای همه چاه های تولیدی قابل توجه است.
در زیر محاسبه زمان لازم برای اجرا APC در یک میدان نفتی داده شده است :

Number of production wells	350
Number of days to implement APC	$350 \times 2 = 700$ man-days
Number of days available in 1 year	$365 - 52 \times 2 - 10 = 251$ man-days (Working days excluding weekends and holidays)
Number of man years to implement APC	$700/251 = 2.8$ man-years

اجرای این کار ۲٫۸ ساله اگر پرسنل و راحتی میتواند ۵۶ سال طول بکشد اگر اجرای این برنامه که به ۲٫۸ سال نیاز دارد اگر شرایط عملیاتی و پرسنل مهیا باشد ممکن است ۵۶ سال طول بکشد.
حال آن که در طول این مدت بسیاری از متغیرها و شرایط تغییر نمیکنند ESPها جایگزین میشوند و... که این باعث زحمت و دردسر بیشتری خواهد شد که عملاً انجام این کار با استفاده از روش های مرسوم اجرای APC غیر قابل کنترل خواهد بود.
چالش یافتن رویکردی نوآورانه برای کاهش دردسرها و مشکلات اجرا و اطمینان از آن بود و اینکه پروژه میتواند به موقع به پایان برسد.

۴. مقدمه ای برای دسته بندی

تحلیل داده ها طیف وسیعی از الگوریتم های یادگیری ماشین را ارائه میدهد. این الگوریتم های یادگیری ماشین نمیتوانند دو دسته یادگیری تحت نظارت و یادگیری بدون نظارت طبقه بندی شوند. یادگیری تحت نظارت باعث ایجاد یک هدف یا متغیرهای خاص میشود که از آن میتوان برای پرورش یک یا چند مدل دیگر استفاده کرد. مدل توسعه داده شده با استفاده از مجموعه داده های بدست آمده برای متغیرهای هدف روی یک مجموعه داده ی جدید برای ایجاد پیش بینی استفاده کرد . یادگیری تحت نظارت میتواند در موارد زیر مورد استفاده قرار گیرد .

۱.۴. طبقه بندی :

هنگامی که از داده ها برای پیش بینی یک متغیر استفاده میشود. شاخصه یا نشانگر (به عنوان مثال کمپرسور) در حال اجرا یا خاموش شدن است. از مشکلات طبقه بندی باینری این است که فقط دو طبقه بندی وجود دارد و هر کدام از نمونه ها به یکی از کلاس ها تعلق دارند، وقتی بیش از دو دسته بندی مورد نیاز باشد از طبقه بندی چند کلاسه یا چند جمله ای استفاده میشود.

۲.۴. رگرسیون

وقتی که متغیر هدف یک متغیر پیوسته باشد مسئله به رگرسیون تبدیل میشود به عنوان مثال تولید بردارهای شیفت برای اجرای LP (linear programming) های برنامه با استفاده از شبیه سازی داده.

۳.۴. پیش بینی

شامل پیش بینی آینده باتوجه به داده های فعلی و آینده است به عنوان مثال پیش بینی آینده وضعیت ستون نفتی با استفاده از داده های تاریخچه و مدل های فرآیند یادگیری بدون نظارت شامل داده های کاملاً بدون برچسب است. در این مورد از الگوریتم های یادگیری ماشین خواسته میشود الگوهای موجود در دادههای احساسی مانند دسته بندی نقاط مشابه داده را بیابد.

۴.۴. دسته بندی

مجموعه ای از متغیرهای رفتاری مشابه با توجه به برخی معیار ها که معمولاً برای تقسیم کل مجموعه به چندین گروه استفاده میشود. تجزیه و تحلیل و تکمیل میتواند در گروههای جداگانه برای یافتن الگوهای اصلی انجام شود.

۵.۴. کاهش ابعاد

کاهش تعداد متغیرهای مورد بررسی مثلاً در بسیاری از موارد به دلیل وجود سنسور های فراوان داده های خام ممکن است از ابعاد زیادی برخوردار باشد. کاهش ابعاد به پیدا کردن روابط اصلی که براساس قوانین فیزیکی - موازنه جرم و انرژی استوار هستند کمک میکند.

۶.۴. کاربرد دسته بندی

یکی از راه های کاهش زمان اجرای APC در نظر گرفتن چاه های تولیدی در یک گروه است به طوری که یک مدل مشخص برای یک چاه میتواند برای سایر یک گروه استفاده شود این امر موجب کاهش قابل توجه تلاش های مهندسی و درگیری اپراتور ها در آزمایش و مدلسازی چاه میگردد.

روش یادگیری ماشین بدون نظارت که دو قسمت های قبل توضیح داده شد برای این شرایط مناسب است.

مراحل زیر با تکرار برای دسته بندی چاه های تولیدی که میتوان از اطلاعات بدست آمده از یک چاه برای سایر چاه های آن دسته بندی استفاده کرد.

ضمناً از یک نرم افزار تجزیه و تحلیل پیشرفت (IBM 2014)^۳ برای خوشه بندی چاه ها استفاده شد.

۱. ایجاد و تهیه پایگاه داده

۲. اعمال خوشه بندی

۳. خوشه بندی زیر گروه ها

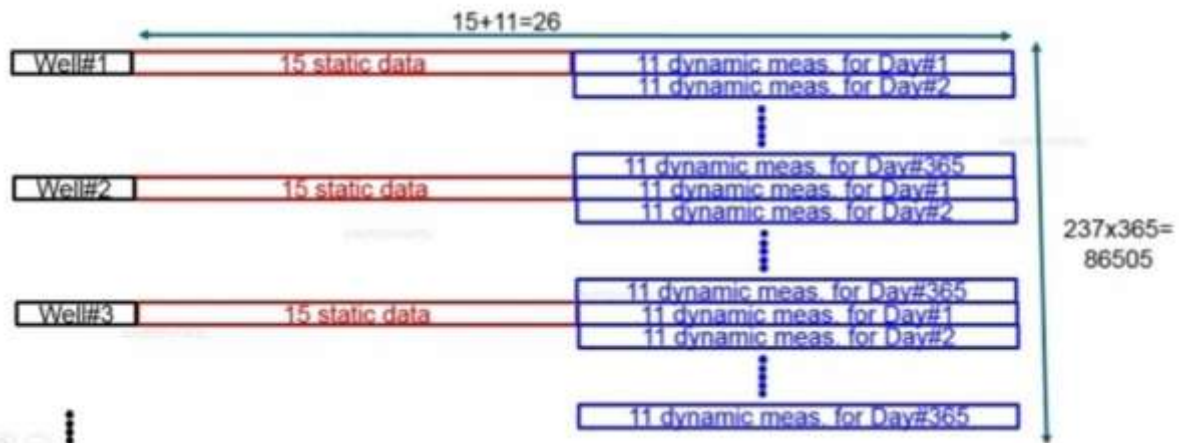
یک بانک اطلاعاتی اکسل با داده های استاتیک و دینامیک برای ۲۳۷ حلقه چاه تولیدی تهیه شده است.

جدول ۶ - داده های استاتیک چاه (اطلاعات استاتیک تشکیل شده است از اطلاعات مربوط به یک چاه که معمولاً در طول عمر چاه تغییر نمیکند که شامل ۱۵ مورد است که در جدول ۶ نشان داده شده است و اندازه بانک اطلاعاتی ۱۵×۲۳۷ است).

Static well Characteristic	Description
INST_CO	Installation company
INSTALL_DATE	ESP install date
START_DATE	ESP start date
DEPTH	Depth at which ESP is installed
MODEL	ESP pump model
STAGES	Number of pump stages in ESP
M_TYPE	ESP motor type
M_HP	ESP horse power rating
M_AMP	ESP motor current rating
M_VOLT	ESP motor coltage rating
GROUP	Group number in oil field
S_LONG	Well longitude at surface
S_LAT	Well latitude at surface
D_LONG	Well longitude downhole
D_LAT	Well latitude downhole

جدول ۷ - داده های دینامیک چاه (اطلاعات دینامیک شامل اندازه گیری های متغیر فرآیند است که روز به روز تغییر میکنند که شامل مقادیر متوسط اندازه گیری پارامتر مختلف برای هر چاه است که در (جدول ۷) آمده است).

Dynamic well measurements	Description
SI-xyz	ESP speed
MI-xyz	Choke valve position
FI-xyzA	Oil production
FI-xyzB	Water production
PI-xyzA	Choke valve upstream pressure
PI-xyzB	Choke valve downstream pressure
EI-xyz	VFD volts
II-xyz	ESP Motor current
PI-xyzC	Pump intake pressure
PI-xyzD	Pump discharge pressure
TI-xyz	Motor winding temperature



شکل ۴ - اندازه کل پایگاه داده (اندازه یا یک اطلاعات برای یک چاه برابر است با $365 \times 11 \times 237$ با ترکیب اطلاعات استاتیک و دینامیک برای 237 حلقه چاه اندازه پایگاه داده برابر میشود با $365 \times (11 \times 15) \times 237$)

استفاده از خوشه بندی بدون نظارت به طور مستقیم به کل پایگاه داده و تجزیه و تحلیل خوشه ها با توجه به هدف خوشه بندی که گروه بندی چاه ها بر اساس شباهت در مدل های آنها بود ، مربوط نبود . مشخصا اندازه مجموعه داده باید کاهش یابد تا برای هدف معنی دارتر شود.

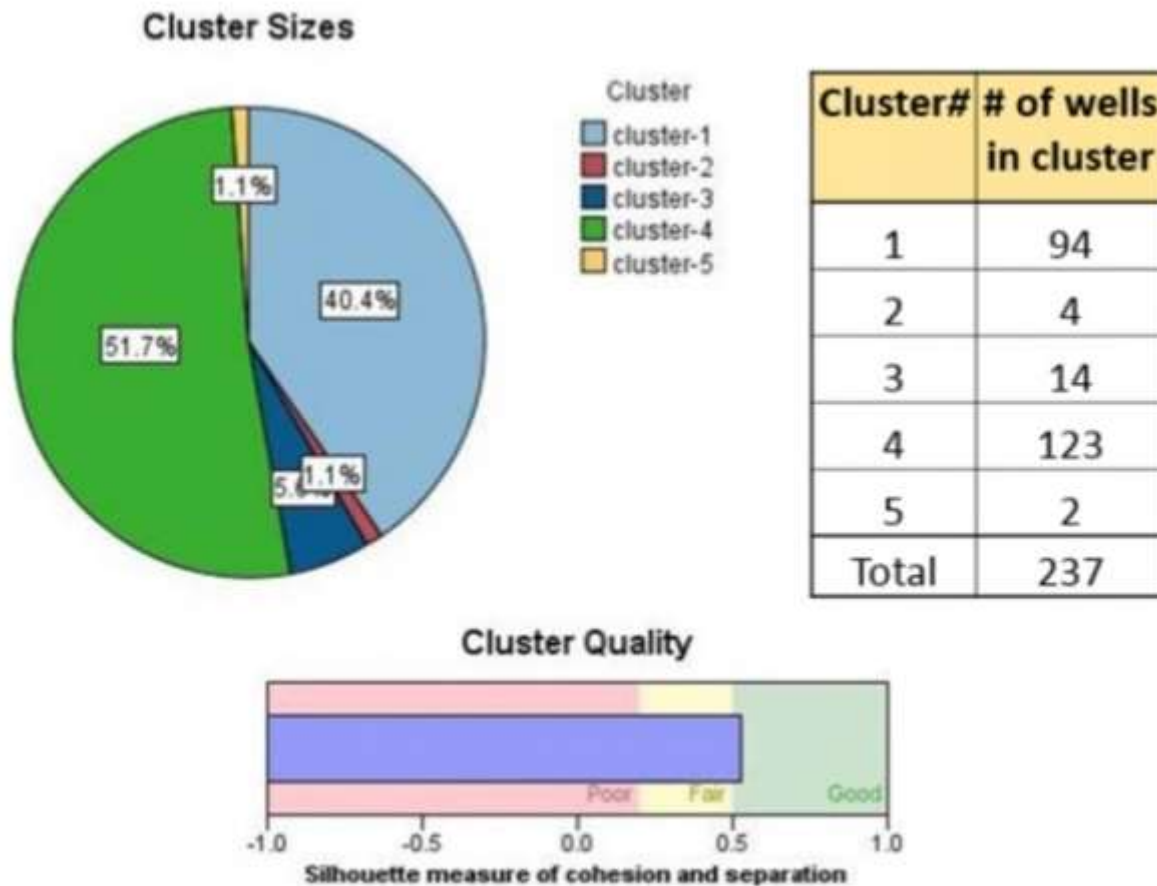
جدول ۸ - مواردی برای کاهش اندازه پایگاه داده

(گزینه های در نظر گرفته شده برای کاهش اندازه پایگاه داده در جدول ۸ ذکر شده است).

Options	Remarks
Average	This was rejected as averaging would result in losing the model related information content in the data.
Correlation coefficients between MVs and CVS	This seemed to be a good option as it will provide information on relationship between MVs and CVs which is similar to the model gains. But as the correlation coefficients are scaled between -1 to 1, with 1 or -1 representing good correlation and 0 representing no correlation, the difference between a high flow gain well and a low flow gain well was lost as the correlation coefficients for flow for both the wells got scaled to 1. So this too was rejected.
Model gain calculation	This was used. More details provided below.

جدول ۹ - گزینه های کاهش اندازه پایگاه داده (۴ برنامه در جدول ۸ نشان داده شده است که با استفاده از میانگین روزانه اندازه گیری ها محاسبه شده است، این ۴ مورد است که انتظار می رود برنامه APC از آنها استفاده کند).

	Downhole Flow CV	Choke DP CV
Speed MV	✓	✓
Choke MV	✓	✓



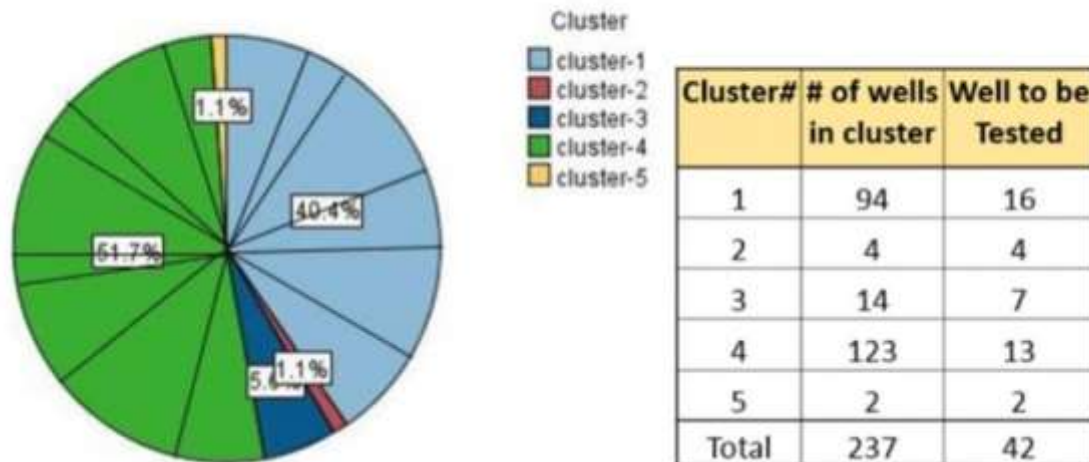
شکل ۵ - نتیجه خوشه بندی (پس از چند تکرار دسته بندی با استفاده از ۴ گزینه بالا و با استفاده از سایر متغیرهای استاتیک و داینامیک همانطور که در شکل ۵ دیده می شود به ۵ دسته بندی با کیفیت و کارا دست پیدا کردیم).

با توجه به اینکه تعداد زیادی از چاه ها در دو دسته بندی بزرگ قرار گرفتند تصمیم گرفته شد تعدادی زیرگروه در نظر بر اساس تشابهات آنها گرفته شود . ۵ دسته قبل به عنوان اهداف یا متغیرهای طبقه ای و داده های استاتیک چاه ها به عنوان متغیرهای ورودی تنظیم شدند.

Use?	Graph	Model	Build Time (mins)	Overall Accuracy (%)	No. Fields Used
<input checked="" type="checkbox"/>		C5 1	< 1	88.608	5

شکل ۶ - صحت طبقه بندی دسته ها (همانطور که در شکل ۶ مشاهده می شود، دسته ها با دقت ۸۸٪ طبقه بندی شده اند).

Cluster Sizes



شکل ۷ - نتیجه زیر گروه بندی

(نوع پمپ و اندازه شیر خفه کن (چوک ولو) عوامل اصلی در دسته بندی ، یا زمینه های پیش بینی درخت تصمیم گیری بودند. بر اساس نوع پمپ و اندازه شیر خفه کن ، ۵ دسته به ۴۲ زیر گروه تقسیم شدند. نتیجه ی زیر گروه بندی در شکل ۷ نشان داده شده است).

از هر زیر گروه ، یک چاه برای آزمایش و شناسایی مدل و استفاده در برنامه APC انتخاب شد . سپس از مدل شناسایی شده برای پیکربندی برنامه APC برای سایر چاههای موجود در همان زیر گروه استفاده مجدد شد و بنا بر این اجرا و تلاش های مهندسی با سرعت بیشتری انجام گرفت . به طور کلی ، فقط ۴۲ مورد از ۲۳۷ حلقه چاه باید آزمایش و شناسایی شوند که ۸۰٪ کاهش تلاش مهندسی را نشان می دهد
میزان کاهش تلاش مهندسی به شرح زیر محاسبه می شود :

Original implementation time	2.8 man years
Original engineering effort	350 mandays or 1.4 man years
80% reduction in engineering effort	0.8x1.4 man years = 1.12 man years (~1 man year)

بنابراین اجرای APC و سود آن ، که بالغ بر چندین میلیون دلار در سال است ، ۱ سال زودتر حاصل شد .

۵. نتیجه گیری

APC برای یک میدان نفتی با صدها چاه غیر عملی است. تلاش مهندسی و مشارکت اپراتور در روش مرسوم پیاده سازی و ساخت مدل برای هر چاه قابل توجه است.

استفاده از تکنیک های یادگیری ماشین برای دسته بندی چاه هایی با رفتار مشابه اجازه می دهد تا از یک مدل مشخص شده برای یکی از آنها برای همه چاه های یک گروه استفاده شود. این اجازه می دهد تا اجرای APC بسیار سریعتر انجام شود و روند را قابل کنترل نگه می دارد. هنگام کار با چندین چاه / تجهیزات که از لحاظ ساختاری مشابه هستند ، استفاده از یادگیری ماشین و تکنیک های دسته بندی نهادهای مشابه برای کاهش کار مهندسی توصیه می شود. بهترین یادگیری ماشین و هوش مصنوعی

برنامه‌های کاربردی در صنعت فرآیند مواردی است که در آنها تخصص دامنه (انسانی) به طور موثر با ابزار یادگیری ماشین / هوش مصنوعی ترکیب شده باشد. با توجه به اینکه در میادین مختلف صدها حلقه چاه تولیدی وجود دارد با استفاده از یک برنامه دقیق مهندسی و با به کار بردن موارد فوق در جهت تولید صیانتی گام برداشت و حتی از نتایج موجود در جهت مواردی چون شبیه سازی مخزن استفاده کرد.

مراجع

- [1]. <https://www.mop.ir/>
- [2]. Patel, K., Bakurji, A., Salloum, H., Kim, H., Winarno, M., and Mubarak, S. 2018. Use of Advanced Process Control for Automating Conventional Oilfield Operations. SPE Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition, April 2018, Dammam, Saudi Arabia. <https://doi.org/10.2118/192393-MS>
- [3]. IBM SPSS Modeller user's guide, 2014, IBM Company

بررسی و شبیه سازی اثرات برخورد غیر مستقیم صاعقه بر مخازن سقف شناور

حامد عزیزخانی^{۱*}، حسین رضانی^۲، علیرضا شریعتی مقدم^۲، حمید رضا الهیاری^۳

۱- ایران ، تهران ، شرکت سازه پایدار آرمان نیرو

۲- ایران ، بوشهر ، کنگان ، پالایشگاه نهم مجتمع گاز پارس جنوبی

۳- ایران ، تهران شرکت مبتکران صنعت و دانش

ایمیل نویسنده مسئول: hamed.azizkhani@gmail.com

چکیده:

صاعقه یکی از اصلی ترین خطرات تهدید کننده مخازن نفتی سقف شناور بزرگ است که این پدیده سالانه خسارات بزرگی به صنعت نفت کشور وارد می نماید. به منظور یافتن تأثیرات غیر مستقیم صاعقه روی مخازن سقف شناور نفتی، این مقاله یک روش عددی مبتنی بر روش حوزه زمانی اختلاف محدود را برای آنالیز تأثیر توزیع شدت میدان الکتریکی روی مخازن بزرگ سقف شناور و محاسب قدرت تشعشع تخلیه صاعقه پیشنهاد داده است. همچنین تأثیر دامنه ی جریان صاعقه، محل اصابت و مقاومت خاک روی شدت میدان الکتریکی تحلیل شده است. نتایج محاسبات نشان می دهند که اگر محل اصابت صاعقه درون یک فاصله خطرناک با دامنه ی مشخص باشد می تواند باعث ایجاد آتش سوزی در تانک شود. و هنگامیکه صاعقه در فاصله ای کمتر از ۵۰۰ متری از مرکز تانک برخورد کند خطراتی برای تجهیزات الکترونیکی روی تانک بوجود می آورد. شدت میدان الکتریکی با "دامنه ی جریان صاعقه و مقاومت خاک" نسبت مستقیم، و این کمیت با "فاصله محل برخورد و تانک" نسبت عکس دارد. برای راحتی در تحلیل های مهندسی منحنی هایی که نشان دهنده رابطه بین دامنه جریان صاعقه، فاصله برخورد و شدت میدان الکتریکی نتیجه گیری شده اند.

کلمات کلیدی: صاعقه ، مخازن سقف شناور ، شدت میدان الکتریکی ، سیستم زمین

Investigation and Simulation of the Effects of Indirect Lightning Strike on Floating Roof Tanks

Hamed Azizkhani^{1*}, Hossian Ramezani², Alireza Shariati Moghadam², HamidReza Allahyari³

1. SEPANIRO Company, Tehran, Iran
2. The Ninth Refinery of the South Pars gas field, Kangan, Bushehr, Iran
3. MSDCO, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: hamed.azizkhani@gmail.com

ABSTRACT:

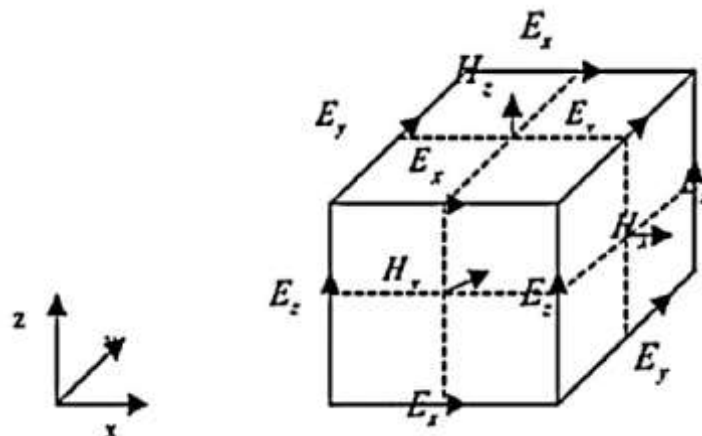
Lightning is one of the major dangers of large floating oil reservoirs that cause great damage to the country's oil industry annually. In order to investigate the effect of indirect lightning on floating roof tanks, this paper proposes a numerical method based on the finite difference time domain method to analyze the electric field strength distribution in large floating tanks and calculate the radiant discharge power of lightning. The effect of lightning current amplitude, impact position and soil resistance on the electric field resistance are analyzed. The calculation results show that if the lightning strikes a certain distance of lightning at a dangerous distance, it may ignite the tanks. And in case of lightning strike within 500 meters of the tank, it is dangerous for the electronic equipment of oil tanks. The strength of the electric field increases with the amplitude of the lightning current and the increase of the soil resistance. It breaks down as the distance between the point of impact and the tank increases. For convenience and simplicity in engineering analysis, connection curves represent the relationship between lightning current amplitude, distance, and electric field strength.

Keywords: lightning ,floating roof tank , electric field strength , earthing

۱. مقدمه

آتش یکی از خطرات جدی در رابطه با مخازن می باشد که می تواند منجر به تلفات و عواقب شدید چه از لحاظ مالی و چه از لحاظ سیاسی گردد [۱]. طبق داده های آماری، ۳۱٪ سوانح آتش سوزی تانک ها به صاعقه نسبت داده شده است [۲]. و این در حالیست که مخازن نفتی قبلاً مجهز به اقدامات حفاظتی مناسب نظیر سیستم زمین تانک، اتصالات الکتریکی بین دیواره و سقف شناور، و نصب صفحه های هادی روی نشت بند^۱ ثانویه شده اند [۳،۴]. صاعقه چه بصورت مستقیم و چه بصورت غیر مستقیم موجب آتش سوزی در مخازن می گردد. تحقیقات گسترده ای چه از طریق شیوه های تئوری و چه از طریق شیوه های عملی برای به دست آوردن شیوه ای جهت حفاظت مخازن از برخورد مستقیم صاعقه صورت گرفته است [۵-۸] در حالیکه تأثیر برخورد غیر مستقیم صاعقه روی مخازن سقف شناور هنوز بطور کامل بررسی نشده است. در شرایط عادی، برخورد صاعقه در مجاورت مخازن نفتی محتمل تر از برخورد مستقیم است. و میدان های الکتریکی و مغناطیسی ناشی از برخورد غیر مستقیم ممکن است منجر به آتش سوزی مخزن شوند. آتش سوزی مخزن نفتی پایانه خارک که در آبان ۱۳۹۶ در ایران رخ داد یکی از مثال های نوعی نشان دهنده تأثیر برخورد غیر مستقیم می باشد. در نتیجه باید توجه بیشتری به برخورد غیر مستقیم صاعقه گردد.

در سال های اخیر مخازن سقف شناور بیشتری در ایران ساخته می شوند. بیشتر این مخازن سقف شناور دارای قطری در بازه ی ۸۰-۱۰۰ متر هستند و از برخوردهای غیر مستقیم صاعقه بیشتر متأثر می گردند [۱۱]. در چنین مخازنی وجود ترکیبات نفتی و گازی بین نشت بند ثانویه و اولیه در مخزن نفتی دلیل اصلی ایجاد آتش توسط صاعقه است. هنگامیکه غلظت گازهای نفتی در این ناحیه بیش از ۱% باشد یک جرقه ی کوچک که انرژی بیش از ۰.۲ mj داشته باشد می تواند باعث انفجار گردد [۱۲ و ۱۳]. اشتعال جرقه های الکتریکی بسته به توزیع شدت میدان الکتریکی روی مخزن نفتی می باشد، بنابراین آنالیز توزیع میدان الکتریکی ناشی از برخورد های غیر مستقیم صاعقه، روی چنین تانک هایی که اهمیت بالایی دارد.



شکل شماره ۱

شیوه ی حوزه زمانی اختلاف محدود (FDTD) یک روش موثر برای حل مسائل پیچیده ای نظیر توزیع میدان الکتریکی ناشی از برخورد غیر مستقیم صاعقه روی مخازن بزرگ نفتی سقف شناور می باشد. روش FDTD بصورت مستقیم و عددی

^۱Secondary seal

معادلات ماکسول را حل می کند. در مقایسه با شیوه های متعارف، محاسبات مبتنی بر FDTD برتری هایی از لحاظ مدل کردن پارامترهای ناهمگن زمین، ساختارهای سه بعدی، و سیستم های زمین دارد [۱۴-۱۷].

جدول شماره ۱

Waveform	τ_{11} (s)	τ_{21} (s)	n_1
1	0.25	2.1	2
2	2.5	230	2

برای محاسبه شدت میدان الکتریکی ناشی از برخورد غیر مستقیم صاعقه روی یک مخزن نفتی سقف شناور، این مقاله از مدل^۱ MTLE (مدل اصلاح شده ی خطوط انتقال با نزول نمایی جریان با ارتفاع) برای انتشار جریان صاعقه روی کانال های صاعقه استفاده کرده است. یک مدل سه بعدی مخزن نفتی بزرگ سقف شناور و کانال صاعقه جهت تحلیل شدت میدان الکتریکی بین سقف شناور و دیواره تانک پیشنهاد شده است و توان شعاعی تخلیه ی صاعقه محاسبه گردیده است. تأثیرات محل برخورد، دامنه ی جریان صاعقه و مقاومت خاک روی توزیع شدت میدان الکتریکی تحلیل شده است. بر اساس نتایج محاسبات، این مقاله فاصله ی خطر در برخورد های غیر مستقیم صاعقه را به دست آورده است.

۲. آنالیز FDTD

۱.۲. روش FDTD

روش FDTD مسائل الکترومغناطیس را در وزه های زمان و فضا حل کرده و از زمان معرفی آن توسط YEE [۱۸] به سرعت تبدیل به یکی از موثرترین شیوه ها در نوع خود گردید. برای حل معادلات ماکسول، بردار الکترومغناطیس می تواند در حوزه زمان و در سیستم مختصات دکارتی بیان گردد [۱۹]. در شیوه FDTD حوزه های زمان و فضا به قطعات گسسته تقسیم می گردند. فضا به سلول های جعبه ای شکل تقسیم میگردد. میدان الکتریکی در گوشه های این جعبه ها و میدان مغناطیسی روی صفحات جعبه جایگذاری می گردند که در شکل ۱. نمایش داده شده است.

زمان به گام های کوچکی کوانتیزه می گردد و هر گام بیانگر زمان مورد نیاز برای جابجایی میدان از یک سلول تا سلول بعدی می باشد. طبق شرایط پایدار کورنت، گام زمانی باید درون یک بازه ی مشخص تنظیم شود.

حجم سه بعدی مسئله به سلولهای فراوان FDTF تقسیم می گردد، و تبدیل به یک مش یا شبکه FDTF می گردد. هر سلول FDTF هر سلول FDTF شامل دارای سه جزئ میدان الکتریکی است که در یک نقطه ی مشترک شروع می شوند. میدان الکتریکی که در ۷ گوشه دیگر سلول FDTF شروع می شود مربوط به سلول های همسایه می باشد. هر سلول همچنین دارای سه جزء میدان مغناطیسی نیز می باشد که از صفحه هات سلول مجاور نقطه مشترک میدان الکتریکی شروع می شود. محیط فضای آنالیز ایزوتوپریک و غیر-واگرا می باشد. بر اساس الگوریتم لیپفراگ معادلات ۱ و ۲ جهت بروزرسانی میدان های الکتریکی و مغناطیسی استفاده می شوند:

$$E^{n+1} = E^n + \frac{\Delta t}{\epsilon} \nabla \times H^{n+1/2} - \frac{\Delta t}{\epsilon \Delta s^2} J^{n+1/2} \quad (1)$$

$$H^{n+3/2} = H^{n+1/2} - \frac{\Delta t}{\mu} \nabla \times E^{n+1} \quad (2)$$

که در این معادلات Δt گام زمانی می باشد. Δs سایز سلول (فضای سلول) است. بالانویس n نشان دهنده گام های تکرار در زمان $n\Delta t$ است.

¹modified transmission-line model with exponential current decay with height

۲.۲. جریان صاعقه و مدل کانالی

فلش ابر به زمین (CG) خطرناک ترین جزء صاعقه برای مخازن نفتی می باشد و بیش از ۹۰ درصد فلش های صاعقه، صاعقه منفی هستند. در میان ضربه های CG، اولین ضربه بازگشتی خطرناک ترین ضربه برای تانک می باشد. بنابراین تنها اولین ضربه بازگشتی فلش صاعقه در محاسبات مد نظر قرار می گیرند. در مدل کانال صاعقه فرض طول کانال صاعقه روی دقت محاسبات و زمان محاسبات تاثیر می گذارد. طبق منابع موجود [۲۲ و ۲۳] طول کانال 3000m برای محاسبات تاثیرات ناشی از برخورد در فاصله ۱۰۰۰ متری تانک کافی می باشد. فرضیات زیر در مدل کانال صاعقه مد نظر گرفته شده اند:

الف- تنها اولین ضربه بازگشتی صاعقه مد نظر قرار گرفته شده است.

ب- کانال صاعقه عمود بر زمین و با شاخه های خارجی است بنابراین شکل کانال تأثیر بسیار کمی روی توزیع کانالهای همجوار دارد.

پ- کانال جریان صاعقه همانند یک آنتن تک قطبی با ارتفاع ۳۰۰ متر مدل شده است.

مدل MTLE برای توصیف انتشار جریان در طول کانال صاعقه به کار گرفته شده است. سرعت ضربه بازگشتی برابر با $v=1/3 \times 10^8$ m/s در نظر گرفته شده است.

مدل MTLE جریان صاعقه را در یک کانال توصیف می کند. جریان صاعقه $i(z', t)$ بدین صورت بیان می شود:

$$i(z', t) = i\left(0, \frac{z'}{v}\right) e^{-\alpha z'} \quad (3)$$

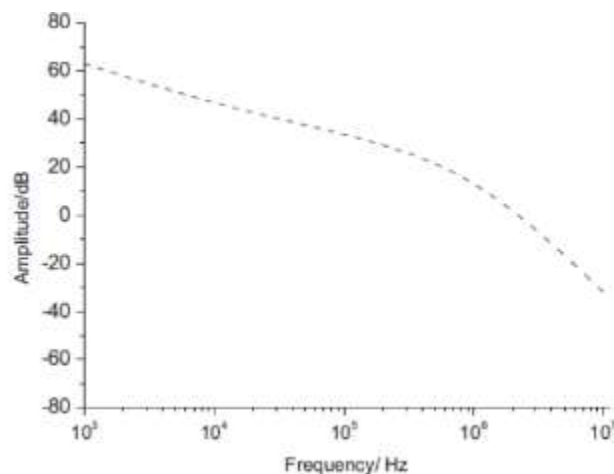
که در این معادله ثابت افت جریان α برابر با 0.6 (1/km) است. $I(0, t-z'/v)$ جریان پایه کانال است. V عبارتست از سرعت انتشار موج جریان. مدل جریان پایه کانال را می توان بر اساس مدل هیلدر با دو معادله اضافه شده ی هیلدر توصیف کرد.

$$i(0, t) = \sum_{i=1}^2 \frac{I_{0i}}{\eta_i} \frac{(t/\tau_{1i})^{\eta_i}}{1 + (t/\tau_{2i})^{\eta_i}} e^{-t/\tau_{2i}} \quad (4)$$

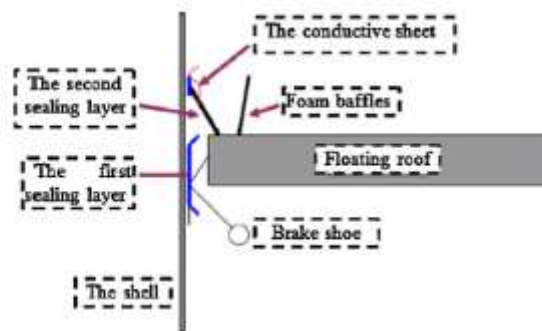
$$\eta_i = \exp\left[-\frac{\tau_{1i}}{\tau_{2i}} \left(\eta_i \frac{\tau_{2i}}{\tau_{1i}}\right)^{1/\eta_i}\right] \quad (5)$$

پارامترهای شکل موج جریان صاعقه در شبیه سازی نشان داده شده در جدول-۱ به دست آمده اند.

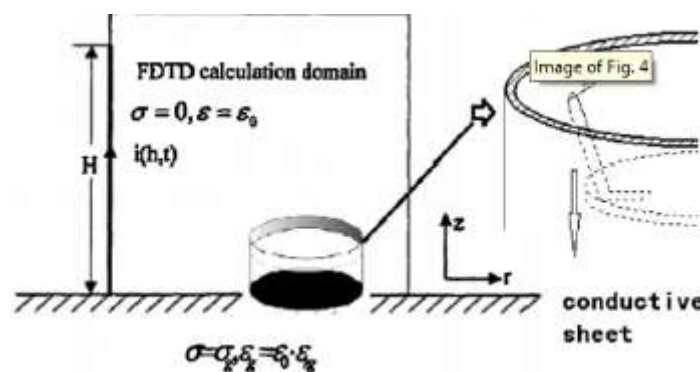
طیف فرکانسی مدل هیلدر که توصیف کننده جریان صاعقه است در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل شماره ۲



شکل شماره ۳



شکل شماره ۴

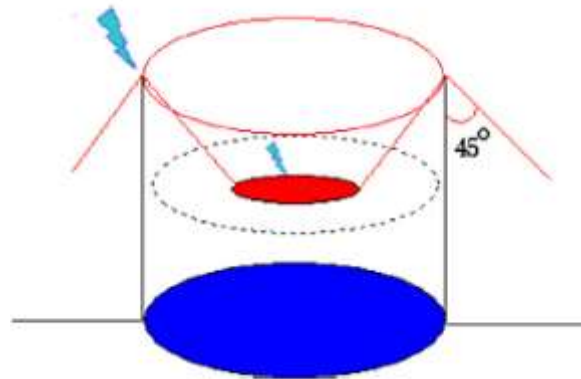
۱.۲.۲. مدل شبیه سازی

یک مخزن سقف شناور را در نظر بگیرید که شامل، سقف شناور، بدنه تانک متشکل از کف و دیواره تانک، و اتصالات نشت بد بین دیوار و سقف شناور می باشد. ناحیه نشت بند عموماً دارای ۴ قسمت می باشد: الف- لایه نشت بند اولیه ب- لایه نشت بند دوم پ- صفحات هادی ت- ابزار ثابت کننده که در شکل ۳ نشان داده شده است. در حین عملکرد تانک ترکیبات گازی نفت در ناحیه بین نشت بند اولیه و ثانویه وجود دارند. جرقه ها بین صفحات هادی و دیواره ی تانک رخ می دهند و ممکن است منجر به انفجار تحت شرایط صاعقه گردند. [۸]

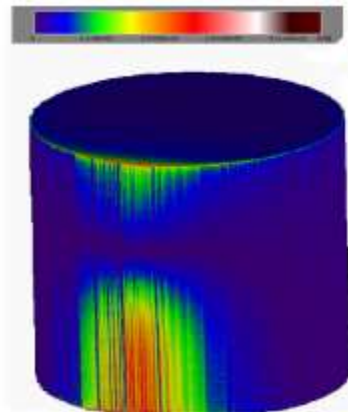
در مدل های شبیه سازی قطر تانک ۸۰ متر و ارتفاع تانک ۲۲ متر در نظر گرفته شده است. ضخامت بدنه تانک ۴۵ میلی متر می باشد. شرایط هنگامیکه سقف شناور در بالاترین حالت خود قرار دارد به عنوان بدترین حالت در توزیع میدان الکتریکی در نظر گرفته شده است. فاصله ی بین لبه ی سقف شناور و دیواره تانک ۲۵۰ میلی متر است. ۸۴ صفحه اتصال با ضخامت ۱۵۰ میلی متر که بصورت متوازن پیرامون تانک پخش شده اند وظیفه انتقال بار بین سقف شناور و دیواره ی تانک را به عهده دارند که مطابق با استاندارد در رابطه با این تانک می باشد. [۸]

ماده نشت بند و کفشک ها که تأثیری در توزیع میدان الکتریکی تانک ندارند در این مدل نادیده گرفته شده اند [۱۳]. لایه جاذب بیرونی و هفت لایه ی به خوبی تطبیق داده شده (PML) در شبیه سازی ها لحاظ شده اند. مدل توسعه داده شده FDTD برای آنالیز اثرات غیر مستقیم صاعقه روی مخازن نفتی سقف شناور در شکل ۴ نشان داده شده است. با در نظر گرفتن اینکه طیف اصلی الکترومغناطیسی صاعقه در بازه $10^2 - 10^6$ Hz گسترده شده، قطر بیرونی مخزن نفتی در ۱۰۰ متر و

ضخامت دیواره تانک ۵۰ میلی متر است، شیوه ی global grid and local fine grid combined subdivision method به کار گرفته شده است.



شکل شماره ۵



شکل شماره ۶

جدول شماره ۲

Lightning current amplitude I (kA)	Electric field strength (kV/m)
10	158.5
30	344.5
50	612.7
70	903.5
100	1235.4
130	1576.2
160	1895.2
200	2423.2

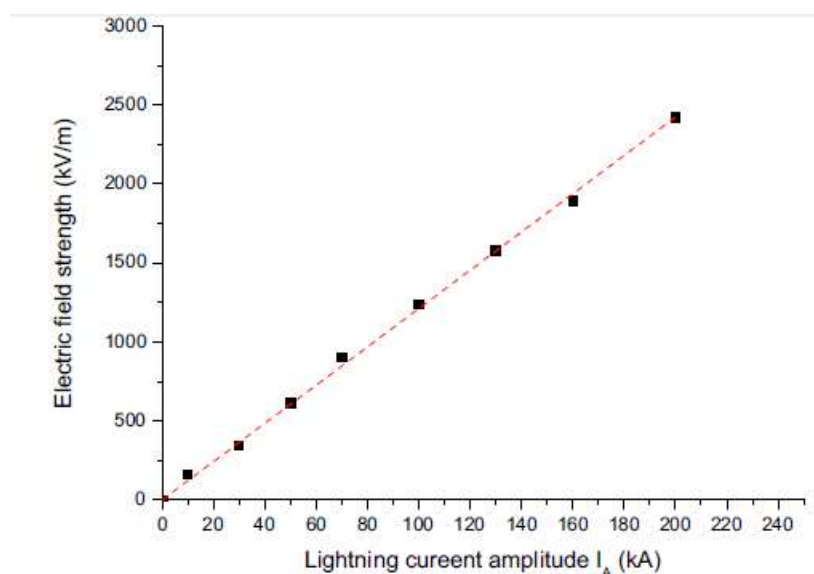
همانگونه که در شکل ۵ نشان داده شده است، استاندارد IEC از شیوه ی زاویه ی حفاظتی برای تخمین بازه ای که تحت حفاظت بدنه تانک می باشد استفاده کرد [۲۵]. تحت شرایط زاویه حفاظتی ۴۵ درجه، بازه ی حفاظت شده ۲۲ متر است، یعنی هنگامیکه اثرات غیر مستقیم صاعقه را در نظر می گیریم، نزدیک ترین نقطه ی قابل توجه ۲۲ متری تانک می باشد. در حالت شبیه سازی نقاط برخوردی با فواصل ۲۲ متر، ۴۰ متر، ۸۰ متر، ۱۲۰ متر، ۱۶۰ متر، و ۲۰۰ متر و رسانایی زمین بی نهایت و 0.001 S/m در نظر گرفته شده اند.

۳. نتایج شبیه سازی

۱.۳ تأثیرات دامنه ی جریان صاعقه روی توزیع میدان الکتریکی

دامنه ی جریان صاعقه فاکتوری مهم در توزیع یدان القا شده روی تانک است. با در نظر گرفتن دامنه جریان 30KA، فاصله برخورد ۲۲ متر، و رسانایی زمین بی نهایت، توزیع میدان الکتریکی القا شده (بالاترین دامنه) روی تانک در شکل ۶ نشان داده شده است. بیشترین شدت میدان الکتریکی در بالای تانک برابر 344.5 KV/m است.

ماکسیمم شدت میدان های الکتریکی تحت دامنه های مختلف جریان صاعقه از 10Ka تا 200Ka در فاصله ی برخورد ۲۲ متر، درجدول ۲ ارائه شده است.



شکل شماره ۷

جدول شماره ۳

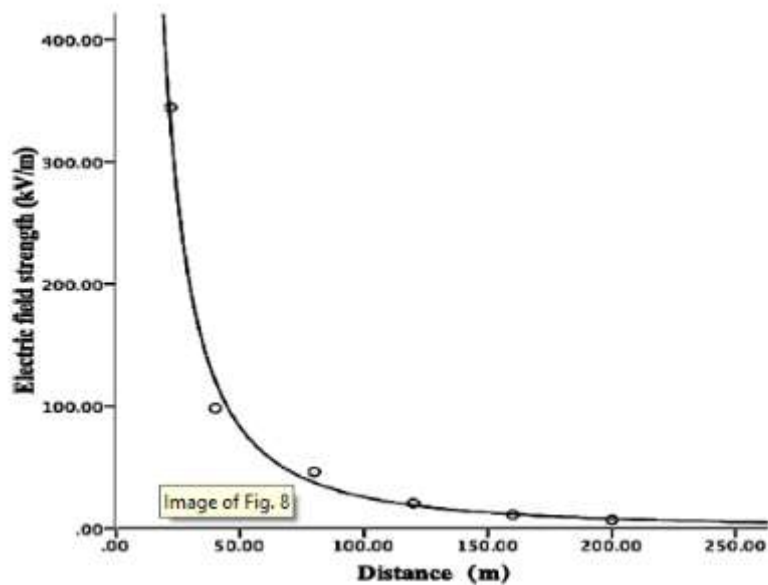
Lightning stroke distance (m)	Electric field strength (kV/m)
22	344.5
40	98.7
80	46.5
120	20.8
160	11.5
200	7.2

از نتایج شبیه سازی نتیجه گرفته می شود که شدت میدان الکتریکی بطور خطی با دامنه ی جریان صاعقه افزایش می یابد. برای راحتی در محاسبات مهندسی منحنی های تطابق یافته نشان دهنده روابط بین دامنه جریان صاعقه و حداکثر شدت میدان الکتریکی در شکل ۷ نشان داده شده است. معادله ی تطابق دهنده عبارتست از:

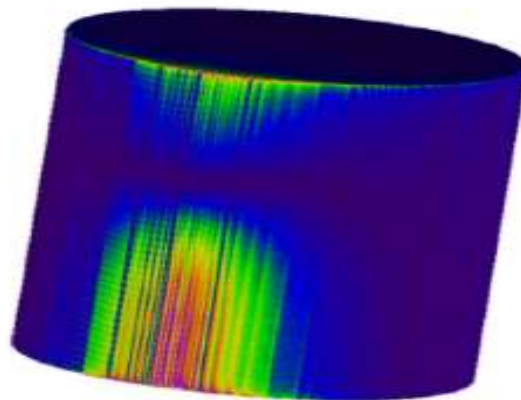
$$E=12.11 I_A$$

که E حداکثر شدت میدان الکتریکی در قسمت فوقانی دیواره ی تانک بر حسب KV/m و I_A دامنه جریان صاعقه بر حسب KA می باشد.

¹Fitting curve



شکل شماره ۸



شکل شماره ۹

۲,۳ تأثیر نقطه ی برخورد روی میدان الکتریکی توزیع شده

حداکثر شدت میدان الکتریکی در لبه ی فوقانی دیواره ی تانک با فاصله برخورد صاعقه نسبت عکس دارد. خطرناکترین حالت زمانیست که نقطه برخورد در نزدیکترین مکان ممکن یعنی ۲۲ متری از تانک است. زمانیکه دامنه جریان صاعقه ۲۲ کیلوآمپر با شدت حداکثر شدت میدان الکتریکی ۱۳۴۴.۵ KV/M است. در فاصله ۲۲ تا ۲۰۰ متری از تانک و تحت شرایط حداکثر جریان صاعقه ۳۰KA، حداکثر شدت میدان الکتریکی در لبه فوقانی تانک در جدول ۳ نشان داده شده است. برای راحتی در محاسبات مهندسی، منحنی های تطابق داده شده برای بیان رابطه بین نقطه برخورد و میدان الکتریکی القایی در شکل ۸ نشان داده شده است. معادله ی تطابق دهنده عبارتست از:

$$E=59599.97d^{-1.681}$$

که در آن، E حداکثر شدت میدان الکتریکی در لبه ی فوقانی سقف، KV/M و d فاصله ی برخورد می باشد.

جدول شماره ۴

Distance r (m)	Electric field strength (kV/m)	Radiated power (W)
1.0	1632.254	23,589.297
10.0	348.742	1076.832
20.0	235.622	491.553
50.0	38.259	12.960
100.0	22.657	4.545
500.0	4.352	0.167
1000.0	2.225	0.043
2000.0	0.825	0.006

جدول شماره ۵

Lightning current amplitude I (kA)	Dangerous distance (m)
10	17.2
17	22.0
30	30.0
50	40.0
70	48.4
100	59.4
130	69.2
160	78.1
200	88.9

۴. بحث درباره ی فاصله ی خطر خطر تانک از صاعقه

طبق یک گزارش موجود، هنگامیکه شدت میدان الکتریکی در صفحات هادی به 200 KV/m میرسد [۲۶] امکان ایجاد جرقه های آتش زا و احتمالاً انفجار تانک به وجود می آید. ثابت شده است که شدت میدان الکتریکی با افزایش نقطه برخورد از تانک کاهش می یابد. فاصله ی خطر به عنوان فاصله ای از تانک که برخورد صاعقه در آن نقطه باعث ایجاد میدان الکتریکی بالقابی با شدتی بیش از 200KV/M ایجاد کند، تعریف می شود. فاصله های خطر محاسبه شده تحت دامنه های مختلف جریان صاعقه در جدول ۵ نشان داده شده است.

باتوجه نتایج محاسباتی فوق، نتیجه گرفته می شود که اصابت های نزدیک به تانک با جریانی کمتر از 17KA در مخازن بزرگ بدون خطر می باشد.

زمانیکه شدت میدان الکتریکی در مجاورت تجهیزات الکترونیکی روی مخزن نفتی بیش از 1.15kV/m باشد باعث تأثیر روی این تجهیزات می شود [۲۷ و ۲۸]. از نتایج فوق می توان نتیجه گرفت هر برخوردی با جریان بیش از 30KA در فاصله ای کمتر از ۱۲۰۰ متری از مخزن نفتی برای تجهیزات الکترونیکی نصب شده روی مخزن خطرناک می باشد. بنابراین همواره نیاز به محافظت از تجهیزات روی تانک وجود دارد.

شدت میدان الکتریکی با افزایش دامنه جریان صاعقه افزایش و با فاصله نقطه برخورد و تانک کاهش می یابد. برای راحتی در محاسبات مهندسی یک منحنی تطبیق یافته که هم نشان دهنده تأثیر جریان صاعقه و هم اثر نقطه برخورد می باشد و توسط معادله ی زیر بیان می شود:

$$E=1998.11d^{-1.66}I_A d \geq 22$$

که E حداکثر شدت میدان الکتریکی روی تانک بر حسب KV/m و d فاصله برخورد بر حسب متر و I_A دامنه جریان صاعقه بر حسب kA می باشند.

۵- نتیجه گیری

توزیع میدان الکتریکی روی یک تانک بزرگ نفتی نوعی با قطر ۸۰ متر و ارتفاع ۲۲ متر تحت شرایط برخورد نزدیک با استفاده از مدل پیشنهادی FDTD آنالیز شد. از چنین مورد مطالعه شده نتایج زیر به دست می‌آید:

الف- حداکثر شدت میدان الکتریکی روی مخزن نفتی بطور خطی با افزایش دامنه جریان صاعقه افزایش می‌یابد. حداکثر شدت میدان الکتریکی القا شده روی تانک تحت جریان‌های صاعقه نزدیک به تانک را می‌توان توسط یک رابطه تطابقی به دست آورد. هر جریان صاعقه با دامنه ای بیش از 17kA می‌تواند برای مخزن خطرناک باشد.

ب- حداکثر شدت میدان الکتریکی روی تانک بطور نمایی با فاصله بین نقطه برخورد و تانک کاهش می‌یابد. یک رابطه تطابقی برای تخمین فواصل خطرناک تحت جریان‌های مختلف صاعقه پیشنهاد داده شد.

پ- برای راحتی در محاسبات نرم افزارهای مهندسی یک معادله تطابقی همزمان تأثیر دامنه جریان صاعقه و فاصله ی اصابت صاعقه با تانک را با حداکثر شدت میدان الکتریکی روی تانک بیان می‌کند.

پ- با در نظر گرفتن توان الکترومغناطیسی متساع از تخلیه ی صاعقه، حفاظت تمامی تجهیزات روی مخازن در برابر برخوردهای نزدیک صاعقه ضروری می‌باشد.

مراجع

- [1]. B.Q. Liu, A.F. Jiang, Z.C. Fu, Scale model experiment for the study of lightning-induced spark discharge on large floating roof oil tanks, in: 2018 International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE), Shanghai, China, 2018, pp. 81–84.
- [2]. J.I. Chang, C.C. Lin, A study of storage tank accidents, J. Loss Prev. Process Ind. 19 (1) (2012) 51–59.
- [3]. J. Liu, Q.Z. Liu, B.Q. Liu, X. Gao, X.L. Bi, H.Y. Hu, Analysis on lightning fire accident of large floating roof storage tank, J. Saf. Sci. Technol. 9 (2019) 109–112.
- [4]. China Petroleum and Chemical Corporation, GB 50074-2002, Code for Design of Oil Depot, China Petroleum and Chemical Corporation, Beijing, 2009.
- [5]. A.A. Mohamed, I. Wahab, Matsubara, Scale model experimental study on the effect of lightning stroke in clination on the overvoltages across insulator strips, Electr. Power Syst. Res. 32 (1999) 55–61.
- [6]. C. Buccella, A. Orlandi, An efficient technique for the evaluation of lightning-induced voltage in a cylindrical vessel containing charged oil, IEEE Trans. Ind. Appl. 39 (2) (2009) 368–373.
- [7]. X.M. Ren, Z.C. Fu, N.N. Yan, W. Sun, Analysis and experimental investigation of direct lightning protection for floating roof oil tanks, Electr. Power Syst. Res. 94 (2019) 134–139.
- [8]. H.Y. Hu, B.Q. Liu, Q.Z. Liu, T.T. Zhang, X. Gao, Analysis on second sealing oil and gas space discharge in floating roof tank, China Saf. Sci. J. 21 (3) (2017) 106–109.

- [9]. G.C. Song, The explosion accident of Huangdao tank fire and its lessons, *Pet.Process. Petrochem.* 2 (1999) 14–18.
- [10]. X.X. Ge, X.L. Dong, Q.Y. Guo, K. Tang, Study on the fire-fighting design of largeoil storage tanks, *China Saf. Sci. J. (CSSJ)* 18 (9) (2014) 79–83.
- [11]. J. Wang, P.M. Kang, Hazards of lightning to oil depot and protective measure, *Oil Depot Gas Station* 13 (2010) 18–19.
- [12]. H. Gong, Q.Z. Liu, X.S. Song, X.Q. Lang, J.X. Li, Analysis of fire accidents caused by lightning strike on the seal ring of large floating roof tanks, *Saf. Health Environ.* 8 (10) (2016) 7–8.
- [13]. B.Q. Liu, Q.Z. Liu, X. Gao, H.Y. Hu, J. Liu, Lightning risk for the secondary seal that of floating-roof tank, *Oil Gas Stor. Transp.* 31 (3) (2018) 193–195.
- [14]. K. Yamamoto, T. Noda, S. Yokoyama, Experimental and analytical studies of lightning overvoltages in wind turbine generator systems, *Electr. Power Syst. Res.* 79 (3) (2015) 436–442.
- [15]. H.M. Ren, B.H. Zhou, V.A. Rakov, Analysis of lightning-induced voltages on over-head lines using a 2-D FDTD method and Agrawal coupling model, *IEEE Trans. Electromagn. Compat.* 50 (3) (2014) 651–659.
- [16]. F. Napolitano, An analytical formulation of the electromagnetic field generated by lightning return strokes, *IEEE Trans. Electromagn. Compat.* 53 (1) (2017) 108–113.
- [17]. A. Tatematsu, T. Noda, Three-dimensional FDTD calculation of lightning-induced voltages on a multiphase distribution line with the lightning arresters and an overhead shielding wire, *IEEE Trans. Electromagn. Compat.* 56 (1) (2014) 159–167.
- [18]. K. Yee, Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic medium, *IEEE Trans. Antennas Propag.* 14 (3) (1966) 302–307.
- [19]. A. Taflov, M.E. Brodwin, Numerical solution of steady-state electromagnetic scattering problems using the time-dependent Maxwell's equations, *IEEE Trans. MTT* 23 (8) (1975) 623–630.
- [20]. V. Cooray, *Lightning Protection*, The Institution of Engineering and Technology, London, United Kingdom, 2010.
- [21]. V. Mazur, Triggered lightning strikes to aircraft and natural intracloud discharges, *J. Geophys. Res.* 94 (3) (1989) 3311–3325.
- [22]. B. Yang, B.H. Zhou, Y.G. Chen, M. Xin, Influences of mesh size and lightning channel length on lightning electromagnetic field calculation using FDTD algorithm, *Fifth Asia-Pacific Conference Environmental Electromagnetics*, Xi'an, China, 2018, pp. 349–352.

- [23]. C. Buccella, S. Cristina, A. Orlandi, Frequency analysis of the induced effects due to the lightning stroke radiated electromagnetic field, *IEEE Trans. Electromagn. Compat.* 34 (3) (1991) 338–344.
- [24]. M.J. Master, M.A. Uman, Lightning induced voltages on power lines: theory, *IEEE Trans. Power Apparatus Syst.* 9 (1984) 2502–2515.
- [25]. IEC, Protection against lightning-Part 3: Physical damage to structures and life hazard, in: *IEC Std 62305-3*, IEC, 2012.
- [26]. Z.G. Wang, The reason and counter method of oil gas space explode and fire in the first and second seal of oil floating roof tank, *Fire Sci. Technol.* 6 (22) (2013) 654–655.
- [27]. L.B. Huang, W.Y. Chai, W.Y. Li, Research on the safety of secondary spark discharge to oil/gas area induced by lightning, *Static Electron.* 10 (1999) 45–47.
- [28]. P. Huang, X. Qian, W. Sun, Safety influence of lightning-induced secondary spark discharge on oil tanks area, *Ninth International Conference on Reliability, Maintainability and Safety (ICRMS)*, Guiyang, China, 2017, 521–526.

استفاده از آب هوشمند جهت بهبود بازیافت نفت در یکی از مخازن کربنات جنوب غربی ایران

عاطفه کعبی پور^{۱*}

۱. کارشناسی ارشد مهندسی نفت ، دانشگاه آزاد خارگ، جزیره خارگ، بوشهر، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: kabipour.atefe@yahoo.com

چکیده:

امروزه یکی از چالش های بزرگ در میادین نفتی لزوم به گارگیری روش های نوین در مطالعات توسعه میادین و ازدیاد برداشت می باشد، یکی از روش های متداول و پرکاربرد برای افزایش تولید نفت از مخازن، تزریق آب است. یکی از چالش های استفاده از این فرآیند، بازدهی کم مخازن در بهبود بازیافت نفت می باشد. بیش از نیمی از نفت های دنیا در مخازن کربناته می باشد اما حداقل بازیافت نفت بیش از ۳۰ درصد نمی باشد. ترشوندگی اکثر مخازن کربناته نفت-دوست است و این موضوع اشاره به این دارد که تزریق آب معمولی در اینگونه مخازن مطلوب نمی باشد. آب دریا به عنوان آب هوشمند می تواند با تغییر ترشوندگی سطح سنگ کربنات ها را از حالت نفت-دوست به حالت آب-دوست تغییر دهد و سبب افزایش بازیافت نفت در جای باقیمانده شود. در این مقاله به طور مقدماتی غلظت و واکنش یون های موجود در آب دریا بر روی سطح نمونه مغزه های کربنات ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج ثابت می کند که تعامل یون ها با سطح سنگ که در واقع یک تعامل شیمیایی ایجاد می کند، به غلظت نسبی یون ها بسیار حساس است. این نتایج نشان می دهد که آب دریا می تواند به صورت هوشمند به عنوان سیال افزایش بازیافت نفت عمل کند.

کلمات کلیدی: آب هوشمند، کربنات ها، ترشوندگی، غلظت یون ها، بازیافت نفت.

Using of Smart Water to Improve Oil Recovery in a Carbonate Reservoir South-West of Iran

Atefe kabipour^{1*}

1. Master degree in petroleum engineering ,The University of Kharg, Kharg Island, Bushehr, Iran

Corresponding author Email address: kabipour.atefe@yahoo.com

ABSTRACT:

Todays, one of the biggest challenge infield development studies and enhanced oil recovery is using of new methods. One of the common and useful method for increase production in reservoir is water flooding.one of the challenge in this process is low efficiency to improve oil recovery. There is more than half of worldwide oil in carbonate reservoir but oil recovery does not exceed more than 30%.wettability of most carbonate reservoir is naturally oil-wet and his issue refers to, that ordinary water flooding is not desirable in these reservoir .seawater as smart water can change wettability of carbonate surface from oil-wet to water-wet and increase recovery of oil in place. In this study, it is preliminary investigated, that concentration and interaction between potential determinant ions in seawater and surface of carbonate core. The result proves, ions interaction toward carbonate surface make chemical interaction. These observation shows that seawater can act as smart water to improve oil recovery.

Keywords: smart water, carbonate, wettability, concentration of ions, oil recovery.

۱. مقدمه

بازیافت نفت از سنگ های کربناته نفت دوست به عنوان یک چالش بزرگ ثابت شده است. در فرآیند بازیافت نفت، بیشتر سیال تزریقی به دلیل تراوایی بالا شبکه شکاف از میان آن ها عبور می کند و نمی تواند وارد شبکه ماتریکس سنگ شود، در نتیجه جایگزین درصد کمی از نفت اولیه تولیدی (OOIP) می شود. به منظور ورود سیال تزریقی به ماتریکس سنگ نفت - دوست باید بتواند بر فشار مووینگی ماتریکس سنگ غلبه کند. عامل دیگری که سبب کاهش درصد بازیافت نفت خام می شود خاصیت ترشوندگی سطح کربنات ها می باشد. ترشوندگی تاثیر مهمی بر روی موقعیت و جریان نفت و آب درون مخزن در طی عملیات تولید دارد. ارزیابی حالت ترشوندگی برای مخازن مختلف نشان داد که بیشتر سنگ مخزن های کربناته به طور طبیعی نفت-دوست می باشند. تحقیقات نشان داده است تغییر ترشوندگی سطح کربنات ها از آب-دوست به نفت-دوست به دلیل جذب گروه کربوکسیلیک موجود در نفت خام است، بنابراین مقدار شماره اسید نفت خام نشان داده است که یک عامل اساسی برای حالت ترشوندگی کربنات ها می باشد. انواع روش های ازدیاد برداشت مانند روش های امتزاجی، حرارتی و شیمیایی می تواند در اصلاح شرایط ترشوندگی مورد استفاده قرار بگیرد، روش های شیمیایی با هدف افزایش جابجایی حجمی در مقیاس میکروسکوپی با تغییر کربنات ها به سمت حالت آب دوستی همراه است. اگر چه انجام برخی از تست های Pilot و تست های میدانی نشان داده است که تزریق مواد فعال سطحی به علت گران بودن در مخازن بزرگ مناسب نمی باشد. یکی از روش های جدید برای بهبود بازیافت نفت (EOR) استفاده از آب دریا به عنوان آب هوشمند می باشد.

آب دریا توانایی تغییر ترشوندگی از حالت نفت-دوست به حالت آب-دوست را دارند از این رو جذب آب درون ماتریکس سنگ به آسانی است. آب دریا شامل یون های تعیین بالقوه ($SO_4^{2-}, Ca^{2+}, Mg^{2+}$) برای بهبود تغییرات ترشوندگی به سمت شرایط آب دوست است، که می تواند باعث افزایش آشام خود به خودی آب درون ماتریکس ها ی سنگ شود. انرژی فعال برای اصلاح شرایط ترشوندگی به قدرت ترکیبات نفت بر روی سطح معدنی سنگ و واکنش پذیری یون های موجود در آب تزریقی بستگی دارد. از مزایای استفاده از آب هوشمند نسبت به سایر روش های ازدیاد برداشت می توان به نهایت بازیافت نفت با حداقل سرمایه گذاری، قابل اجرا در طی تمامی مراحل عمر مخزن و دوستار محیط زیست اشاره کرد.

یک نمونه موفقیت در زمینه بازیافت نفت به وسیله تزریق آب دریا در میدان کربناته چالکی EKOFISK که یک میدان شکافدار با ترشوندگی مخلوط است انجام گرفت. چالک یک ماده خالص زیستی است که می تواند ناحیه سطحی خیلی بزرگتری نسبت به سنگ آهک داشته باشد. بنابراین واکنش پذیری سطح چالک ها با یون های تعیین بالقوه به مراتب بیشتر از سطح سنگ آهک (Limestone) می باشد. Austad و Standnes دریافتند که اگر سیال جذب حاوی سولفات باشد روند شرایط ترشوندگی و بهبود آشام خودبخودی در مخازن چالکی نفت-دوست تسریع می شود. سولفات می تواند درمحل های آب-دوست به روی سطح چالک ها جذب شود و چگالی بار مثبت سطح چالک ها را کاهش دهد که باعث می شود دفع مواد کربوکسیلیک با بار منفی راحتتر انجام بگیرد. تجربه آزمایشگاهی نشان داد که سولفات ها می توانند، بدون حضور مواد فعال سطحی گران قیمت در تعدیل کردن ترشوندگی به تنهایی عمل کند. در حقیقت سولفات یک یون قوی نسبت به $Ca CO_2$ دارد و اینکه غلظت یون سولفات در آب دریا دو برابر غلظت کلسیم است که این امر می تواند پتانسیل زتا را در سطح کربنات ها تغییر دهد. جذب خود به خودی آب با افزایش غلظت سولفات، افزایش می یابد. جذب مشترک کلسیم بر روی چالک ها در حضور سولفات، غلظت کلسیم را در نزدیکی سطح چالک ها افزایش می دهد که این امر فرآیند دفع گروه های کربوسیک را آسان تر می کند. همچنین

Austad و همکارانش دریافتند که دما یک پارامتر مهم می‌باشد. وقتی که دما افزایش می‌یابد، بعلت جذب قوی تر سولفات و کلسیم روی سطح چالک‌ها نرخ آشام و بازیافت نفت افزایش می‌یابد. یون منیزیم یک یون کوچک با چگالی بار زیاد می‌باشد از این جهت، دارای قابلیت حل شونده‌گی زیاد در آب است. وقتی که دما افزایش می‌یابد، منیزیم واکنش بیشتری را نشان می‌دهد. Korsnes و همکارانش در سال ۲۰۰۷ به صورت آزمایشگاهی نشان دادند که با افزایش دما بالاتر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد وقتی که آب دریا به آرامی از میان مغزه‌های چالکی عبور می‌کند، منیزیم می‌تواند جایگزین کلسیم شود. به نظر می‌رسد که واکنش پذیری یون‌های کلسیم، منیزیم و سولفات با سطح چالک‌ها یک مکانیسم شیمیایی برای تبدیل ترشوندگی است. در طی مطالعه مکانیسم تغییر ترشوندگی برخی از ضوابط برای تعامل باید حضور داشته باشد.

- سولفات باید جذب سطح مثبت چالک شود و زمانی که دما بالا برود جذب افزایش می‌یابد
- جذب مشترک کلسیم به علت کاهش بار مثبت سطحی سنگ توسط جذب سولفات اتفاق خواهد افتاد
- در دمای بالا بعضی اوقات منیزیم توانایی دارد که جایگزین کلسیم بر روی سطح شود.

در مطالعات گذشته، تاثیر شوری و ترکیبات یون‌های آب دریا به روی بازیافت نفت در دماهای مختلف مطالعه شد و نتایج نشان داد که علاوه بر غلظت یون‌های فعال مانند سولفات، کلسیم و منیزیم که برای تغییر ترشوندگی مهم است مقدار نمک‌های غیر فعال مانند NaCl تاثیر مهمی در روند تغییر ترشوندگی دارند.

اگر چه ترکیبات شیمیایی چالک و سنگ آهک مشابه است اما ممکن است واکنش پذیری کربنات کلسیم در برابر یون‌های موجود در آب دریا با ملاحظه به اصلاح ترشوندگی متفاوت باشد. در یک مطالعه بسیار مقدماتی توسط Strand و همکارانش مشخص شد واکنش سطحی نمونه مغزی‌های سنگ آهک کربناته بر روی $(SO_4^{2-}, Ca^{2+}, Mg^{2+})$ یک رفتار مشابه سطح چالک‌ها دارند.

۲. بخش آزمایشگاهی

۲-۱ مواد

۲-۱-۱ محلول‌های آبی

برای تهیه محلول آب هوشمند، سه نمک کلسیم کلراید ($CaCl_2$)، منیزیم کلراید ($MgCl_2$) و سدیم سولفات (Na_2SO_4) تهیه شده از نمایندگی مرک آلمان، به آب مقطر دوبار تقطیر اضافه شد و محلول روی استیرر مغناطیسی قرار داده شد تا زمانی که کاملاً شفاف شود. از آب دریای خلیج فارس که دارای شوری ۵۰۰۰۰ ق.د.م^۱ می‌باشد نیز به عنوان آب دریا استفاده شد. در جدول شماره ۱ نمونه نمک‌های استفاده شده نشان داده شده است.

جدول ۱- مقدار جامدات حل شده در محلول‌های آبی مورد استفاده در آزمایشات سیلابزنی

محللول آبی	کل جامدات حل شده (ق.د.م)
آب دریا	۵۰۰۰۰
آب دریا ده برابر رقیق شده	۵۰۰۰
آب هوشمند	۵۰۰۰۰
آب هوشمند کم شور	۵۰۰۰

۲-۱-۲ نمونه سنگ

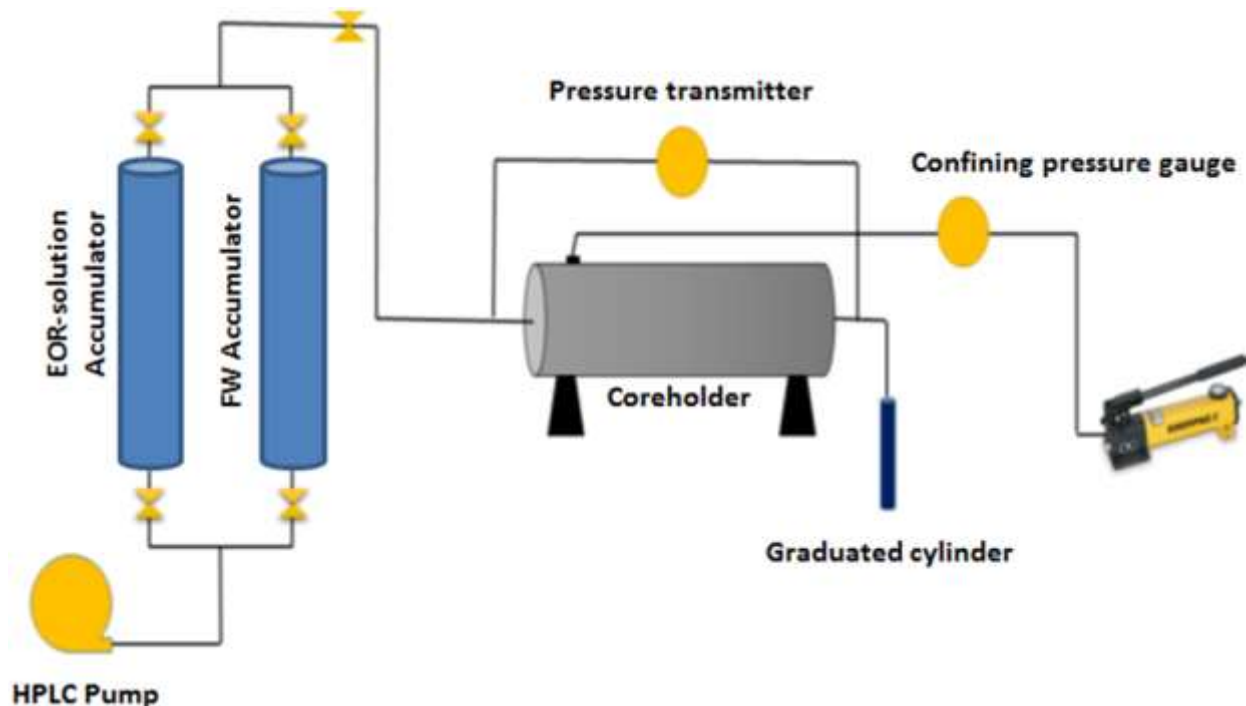
نمونه پلاگ های تهیه شده از یکی از مخازن کربناته ایران پس از شستشو، با آب مصنوعی سازند که حاوی ۲۰۰۰۰۰ ق.د.م سدیم کلرید معادل بود اشباع شدند و سپس با نفت مخزن (مشخصات نفت در جدول ۲ آمده است) سیلابزنی شدند تا زمانیکه هیچ آبی در خروجی دیده نشد. از تفاضل حجم آب موجود در پلاگ و حجم آب خارج شده از پلاگ، میزان حجم آب باقیمانده در پلاگ که همان اشباع آب کاهش نیافتنی درون پلاگ می باشد بدست آمد. مشخصات نمونه پلاگ ها در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۲- ترکیبات نفت مرده استفاده شده در آزمایشات سیلابزنی

ترکیبات	اشباع	آروماتیک	رزین	آسفالتین
درصد وزنی	46.68	29.87	20.92	2.53

جدول ۳- مشخصات نمونه پلاگ های استفاده شده در آزمایشات سیلابزنی

	L	D	K	Phi	PV	Swi	EOR solution
A101	3.8	4.91	22.88	29.46	10.23	0.12554	Sea water (SEW)
A102	3.81	4.87	20.59	25.43	11.84	0.14184	10 times diluted sea water (10TSEW)
A103	3.86	5.22	21.19	25.32	10.59	0.13857	Smart water (SW)
A104	3.81	4.92	22.52	27.64	12.18	0.12729	Low salinity smart water (LSSW)



شکل ۱. تجهیزات استفاده شده در آزمایشات سیلابزنی

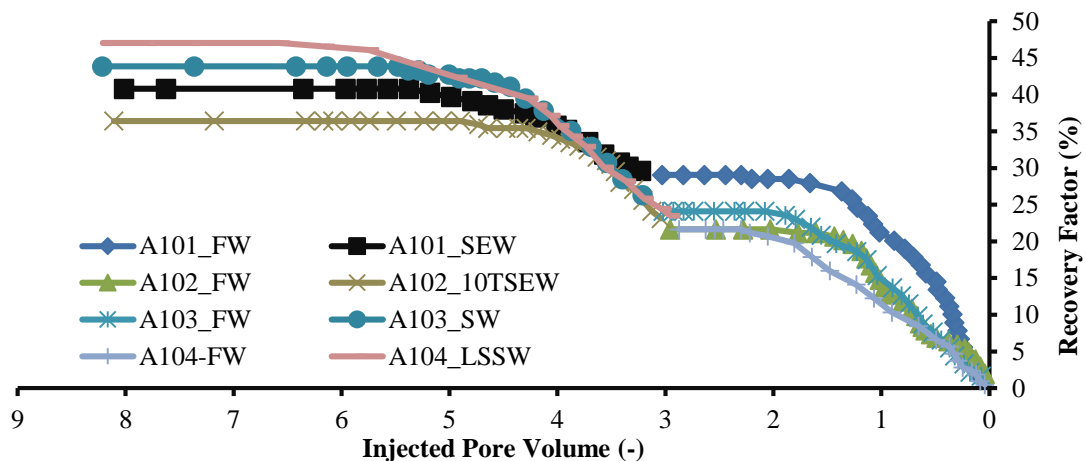
۲-۲ روش انجام آزمایش

به منظور برگرداندن ترشوندگی نمونه پلاگ ها به ترشوندگی اولیه مخزن، نمونه پلاگ ها به مدت ۱۰۰۰ ساعت در دمای ۷۰ درجه درون نفت مخزن قرار داده شد.

پس از اتمام فرایند تغییر ترشوندگی (aging)، نمونه پلاگ ها درون مغزه نگهدارنده قرار داده شدند، ۴۰۰ پام فشار روباره بر آن ها اعمال شد و به منظور جابجایی ذرات رسوب کرده احتمالی درون پلاگ ها، حدود یک برابر حجم فضای خالی نفت به پلاگ ها تزریق شد. پس از آن ابتدا آب سازند تزریق شد و بعد از محاسبه میزان بازیافت نفت و اشباع نفت باقیمانده، هرکدام از محلول های آبی موجود در جدول ۱ به عنوان محلول ازدیاد برداشتی به پلاگ ها تزریق شد. جدول ۲ نشان می دهد که هر محلول به کدام پلاگ تزریق شده است.

۳. نتایج

نتایج میزان بازیافت نفت از هر پلاگ در مرحله تزریق آب سازندی و همچنین در مرحله تزریق سیال ازدیاد برداشتی در شکل ۲ قابل مشاهده است.



شکل ۲. میزان بازیافت نفت از هر پلاگ و در هر مرحله

همچنین مقادیر عددی بازیافت نهایی هر مرحله در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴ - مقادیر عددی بازیافت نهایی از هر مرحله به تفکیک پلاگ

	secondary recovery (FW)	tertiary recovery	enhanced oil recovery
A101	29.06	40.80	11.74
A102	21.65	36.42	14.76
A103	24.12	43.85	19.73
A104	21.64	47.04	25.40

همانطور که در نتایج مشاهده می شود میزان بازیافت نفت در مرحله ثالثیه برای پلاگ (A104) که با آب هوشمند کم شور سیلابزنی شده است مقدار قابل ملاحظه ای نسبت به موارد دیگر افزایش یافته است.

مراجع

- [1]. Strand,S. Et All. (2008), "Smart Water For Oil Recovery From Fractured Limestone: A Preliminary Study". Energy And Fuels, 22(8), 3126-3133
- [2]. Austad, T. Matre, B. Milter,J. Saevereid,A. And Oyno,L. (1997), "Chemical Flooding Of Oil Reservoirs And Spantaneous Oil Expulsion From Oil-Wet And Water-Wetlow Permeable Chalk Material By Imbibition Of Aqueous Surfactant Solution". Collid Surf A, 137, 177-122.
- [3]. Zhang,P. Tweheyo,M. And Austad,T. (2007), "Wettability Alteration And Improved Oil Recovery By Spontaneous Imbibition Of Seawater Into Chalk Impact Of The Potential Etermining Ions Ca^{2+} , Mg^{2+} And So_4^{2-} ".Colloids And Surf A;Physicochemical And Engineering Aspects, 301, 199-208.
- [4]. Webb,K.J. Black,C.J.J. And Tjetland,G. (2005),"A Laboratory Study Investigation Methods For Imorovingoil Recovery In Carbonate". Spe Internatinal Petroleum Technology Conference,Dohe,Gatar, Paper Spe 10506.
- [5]. Salehi,M. Johnson,S.J. And Liang,J.T.(2008),"Mechanistic Study Of Wettability Alteration Using Surfactants With Application In Naturally Fractured Reservoirs". Journal Od Langmuir,24(24), 14099-14107.
- [6]. Strand,S. Puntervold,T. Asstad,T.(2008),"Effect Of Temperture On Enhanced Oil Recovery From Mixed Wet Chalk Cores Bu Spantaneous Imbibition And Forced Displacement Using Seawater". Energy.Fuel, 22(5), 3222-3225.
- [7]. Bagci,S. Kok,M.V. And Turksoy,U. (2007),"Effect Of Brine Composition An Oil Recovery By Warwe Flooding". J.Petrol.Sci.Technol, 19(34), 359-372.
- [8]. Zhang,P. Tweheyo,M.V. And Austad,T.(2006),"Wettebility Alteration And Improved Oil Recovery In Chalk : The Effect Of Calcium In The Presence Of Sulfate".Energy And Fuels,20(5) 2056-2062.
- [9]. Khaksar Manshad,A. Olad,M. Aldin Taghi Pour, M. And Nowrouzi,I.(2016),"Effects Of Water Soluble Ions On Interfacial Tension Between Oil And Brine In Smat And Carbonate Smart Water Injection Process In Oil Reservoirs". Journal Of Molecular Liquids, 223, 987-993.
- [10]. Fathi,J. Austad,T. And Strand,S.(2011),"Water-Based Enhancedoil Recovery By Smart Water : Optimal Ionic Composition For Eor In Carbonate". Energy Ducls, 25, 5173-5179.
- [11]. Tang,G-O. And Kovscek,A.R.(2004),"An Experimental Investigation Of The Effect Of Temerature On Recovery Of Heavy Oil From Diatomite". Spe Journal,9.02, 163-179.
- [۱۲]. رضوی فرم. قاجار،ج. (۱۳۷۹) ، "مروری بر تزریق آب هوشمند و آب با شوری کم در سنگ های کربناته"و. ماهنامه مستقل دانشجویی،دانشگاه شیراز،ایران، سال اول ،شماره اول، ۲۰-۳۴.

شناسایی مخاطرات فرآیندی خطوط لوله یکی از مراکز انتقال نفت کشور با استفاده از تکنیک HAZOP

علیرضا گل‌بابا^۱، طیبه خسروی^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی مهندسی ایمنی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه علم و فرهنگ، تهران، ایران، کدپستی: ۱۳۱۴۵-۸۷۱

۲- استادیار و مدیر گروه مهندسی ایمنی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه علم و فرهنگ، تهران، ایران، کدپستی: ۱۳۱۴۵-۸۷۱

ایمیل نویسنده مسئول: t.khosravi@usc.ac.ir, khosravi_t@yahoo.com

چکیده

با گذشت زمان، و با عبرت گرفتن از حوادث اتفاق افتاده در گذشته، که منجر به پیامدهای مالی و جانی زیادی در جهان گردیده امروزه اهمیت موضوع شناسایی و ارزیابی مخاطرات و تلاش برای کاهش سطح ریسک آنها بیش از پیش احساس می‌شود. مطالعه‌ی صورت گرفته، به منظور شناسایی مخاطرات فرآیندی واحدی از یکی از مراکز انتقال نفت ایران با استفاده از تکنیک HAZOP و با کمک نرم‌افزار PHA-Pro انجام گردیده است. در این مطالعه، واحد به ۱۱ گره تقسیم‌بندی گردید و در مجموع این گره‌ها، ۴۶ انحراف شناسایی شد که برای این انحرافات ۶۶ دلیل بیان گردید. پیامدهای ناشی از انحرافات، ۱۰۷ مورد گزارش شدند. همچنین ۸۰ تجهیز ایمنی در این واحد مشاهده شد و در نهایت برای کاهش پیامدها ۵۲ پیشنهاد ارائه گردید. که از مهم‌ترین پیشنهادها می‌توان به نصب هشداردهنده‌ها و ایجاد مسیر بای پاس اشاره کرد. همچنین مهم‌ترین گره‌ی این واحد گره ۸ که وظیفه‌ی پمپاژ نهائی سیال به طرف مقصد نهایی را بر عهده دارد، بیان شد.

کلمات کلیدی: شناسایی مخاطرات، انحرافات فرآیندی، خطوط لوله، HAZOP، ایمنی فرآیند

Identification of Process Hazards of Pipelines of a Country's Transmission Centers Using HAZOP Technique

Alireza Golbaba¹, Tayebeh Khosravi^{2*}

1. Undergraduate Student of Safety Engineering, Faculty of Engineering, University of Science and Culture, Tehran, Iran, Postal Code: 13145-871
2. Assistant Professor and Director of Safety Engineering Department, Faculty of Engineering, University of Science and Culture, Tehran, Iran, Postal Code: 13145-871

Corresponding author Email address: t.khosravi@usc.ac.ir, khosravi_t@yahoo.com

ABSTRACT:

Over time, and by learning from the events of the past, which have had many financial and human consequences in the world, show the main reason for this and can reduce the level of risk and feel more than ever. This study was conducted to identify process hazards, a unit of one of the oil transfer centers of Iran using HAZOP technique and with the help of PHA-Pro software. In this study, the unit was divided into 11 nodes and a total of 46 deviations were identified from these nodes, for which 66 reasons were stated. Consequences of deviations, 107 cases were reported. Also, 80 safety equipments were observed in this unit and finally 52 suggestions were presented to reduce the consequences. One of the most important suggestions is to install alarms and create a bypass path. Also, the most important node of this unit, node 8, which It is responsible for the final pumping of the fluid to the final destination, it was stated.

Keywords: Hazard Identification, Process Deviations, Pipelines, HAZOP, Process Safety.

۱. مقدمه

یکی از مهم‌ترین مقدمات ارزیابی کیفی و همین‌طور ارزیابی کمی ریسک، شناسایی مخاطرات است. روش‌های مختلفی برای شناسایی مخاطرات وجود دارد و یکی از این روش‌ها استفاده از تکنیک HAZOP است. در میان روش‌های گوناگون شناسایی مخاطرات، روش HAZOP به دلیل سیستماتیک بودن و شامل شدن خلاقیت و همکاری اعضای گروه، بیشترین مقبولیت را در میان سایر روش‌ها در صنایع فرآیندی دارد.

با گذشت زمان، و با عبرت گرفتن از حوادث اتفاق افتاده در گذشته، که منجر به پیامدهای مالی و جانی زیادی در جهان گردیده امروزه اهمیت موضوع شناسایی و ارزیابی مخاطرات و تلاش برای کاهش سطح ریسک آن‌ها بیش از پیش احساس می‌شود. حوادثی نظیر انفجار پالایشگاه فیسین فرانسه با ۱۸ نفر کشته، انفجار سکوی تولید نفت دریای شمال پایپر آلفا با ۱۶۷ نفر کشته، بوپال هندوستان با ۳۱۵۰۰۰ نفر کشته و زخمی، چرنوبیل اوکراین با ۳۱ کشته، مجتمع شیمیایی فلیکسبرو با ۲۸ کشته و ده‌ها حادثه دیگر اهمیت شناسایی مخاطرات و تلاش برای کاهش سطح ریسک آن‌ها را نشان می‌دهد. [۱ و ۲ و ۳]

زینب روشن ضمیرنیکو با استفاده از تکنیک HAZOP به ریسک فرآیندی موجود در کارخانه تولید اتانول از مواد لیگنوسلولزی پرداخت و پارامترهای فشار، شدت جریان و درجه حرارت سیال را مورد بررسی قرار داد و ۳۱۸ مورد انحراف در این مطالعه شناسایی گردید. نصب سیستم اطفاء حریق اتوماتیک روی برج‌ها و مخازن (برای کاهش پیامد) و اجرای برنامه‌ی دقیق بازرسی‌های دوره‌ای و تعمیرات پیشگیرانه (برای کاهش احتمال وقوع)، از مهم‌ترین پیشنهاداتی هستند که توسط خانم روشن ضمیرنیکو ارائه گردید. [۴]

مقاله‌ی پیش‌رو، به شناسایی مخاطرات فرآیندی خطوط لوله یکی از مراکز انتقال نفت کشور با استفاده از روش HAZOP و با کمک نرم‌افزار PHA-Pro پرداخته است. این واحد به عنوان یکی از قدیمی‌ترین و مهم‌ترین واحدها است که وظیفه‌ی انتقال ایمن و پایدار فرآورده و نفت خام را پس از دریافت از واحدهای دیگر دارد. لذا شناسایی مخاطرات آن از اهمیت بسزایی برخوردار است.

۲. انجام تحقیق

در دهه ۵۰ میلادی، مدیریت ایمنی و ارزیابی ریسک اهمیت ویژه‌ای در جهان پیدا کرد. به همین جهت، به تدریج و به مرور، مدیریت ریسک جایگاه خود را در صنایع، به خصوص صنایع فرآیندی مستحکم‌تر از پیش کرد. روش هازوپ در دهه ۱۹۶۰ توسط صنایع شیمیایی ICI معرفی گشت و از آن پس در صنایع مختلفی از قبیل صنایع تولید مواد غذایی، پالایشگاه‌ها، خطوط لوله و ... مورد استفاده قرار گرفت. [۵]

مطالعه‌ی HAZOP روشی موثر و قابل اعتماد برای کشف خطرات خصوصا در مراحل ابتدایی طراحی فرآیند است. معمولا این روش، روشی طولانی و زمان‌بر است ولی از جهت دیگر بسیار مقرون به صرفه از لحاظ اقتصادی می‌باشد. اگر HAZOP به موقع انجام شود باعث کاهش چشمگیر هزینه‌ها در آینده می‌شود. از این هزینه‌ها می‌توان به هزینه‌هایی به منظور بهبود طراحی فرآیند یا شرایط عملیاتی انجام می‌شود نام برد. موفقیت HAZOP به عوامل مختلفی نظیر تجربه و دانش اعضای گروه انجام دهنده بستگی دارد؛ لذا می‌بایست برای هر چه بهتر شدن نتیجه‌ی مطالعه از افراد مجرب و آگاه به مسائل ایمنی فرآیندی و با تخصص‌های متفاوت در تشکیل گروه استفاده شود. [۶]

شکل ۱ که در صفحه ۴ آمده است، مراحل اجرای مطالعه‌ی HAZOP را نشان می‌دهد. اولین مرحله برای اجرای هزوپ، گره‌بندی واحد است. واحد مورد بررسی در این مطالعه پس از بررسی نقشه‌های PFD و P&ID واحد، به ۱۱ گره تقسیم‌بندی شد که در هر گره تجهیزات و وسایل ابزار دقیقی خاص خود موجود است. پس از گره‌بندی واحد، مطالعه روی یک گره خاص متمرکز می‌شود و انحرافات روی آن گره بررسی می‌گردد. جدول ۱ پارامترهایی که در این مطالعه بررسی شده‌اند را نشان می‌دهند و جدول ۲ نیز نشان‌دهنده انحرافات هستند که در این مطالعه شناسایی شده‌اند.

جدول ۱- پارامترهای فرآیندی مورد مطالعه

Flow	جریان
Pressure	فشار
Level	سطح
Temperature	دما
Composition	ترکیب

جدول ۲- انحرافات شناسایی شده

Reverse Flow	جریان برعکس
High Flow	جریان زیاد
Low Flow	جریان کم
High Pressure	فشار زیاد
Low Pressure	فشار کم
High Suction Pressure	فشار زیاد مکش
Low Suction Pressure	فشار کم مکش
High Discharge Pressure	فشار زیاد تخلیه
Low Discharge Pressure	فشار کم تخلیه
High Level	سطح زیاد
Low Level	سطح کم
Contaminants	ترکیب مواد

بیش‌ترین انحرافات که در این مطالعه آورده شده‌اند، فشار کم و فشار زیاد می‌باشند و با توجه به اساس کار واحد، و موقعیت مکانی آن، انحراف فشار کم از اهمیت بیشتری نسبت به فشار زیاد برخوردار است و احتمال وقوع آن بیشتر است. همچنین لازم به توضیح است که در گره‌ی مطالعاتی شماره ۳، هیچ انحرافی که منجر به پیامد در این واحد گردد شناسایی نگردید. لازم به توضیح است که پارامترهای فشار زیاد- کم مکش و فشار زیاد- کم تخلیه، برای گره‌های شماره ۷ و ۸ که در آن پمپ قرار دارد استفاده شده است. این در حالی است که سایر انحرافات، در بین تمامی گره‌ها پخش شده‌اند.



شکل ۱- فلوجارت مراحل اجرای HAZOP [۷]

۳. نتایج و بحث

جدول ۳ که در صفحه ی بعد تحت عنوان کاربرد نتایج HAZOP آمده است، خروجی نرم افزار PHA-Pro است که در آن انحرافات، علت های بوجود آمدن انحرافات، پیامدهای حاصل از آنها، حفاظ های ایمنی موجود در هر گره و در نهایت پیشنهادات برای کاهش پیامدها و یا از بین بردن آنها بیان شده است. در جدول ۳ تنها کاربرگ های مربوط به گره های شماره ۱، ۴، ۸، ۱۰ و ۱۱ قرار داده شده است.

آقایان محمدرضا اطهری و نادر نوبهانی نیز مطالعه‌ی خود را در همین زمینه در واحد چشمه‌شور با کمک نرم‌افزار PHA-Pro به انجام رساندند. [۸]

همچنین جدول ۶، هر ۱۱ گره را مورد ارزیابی و مقایسه از جهت تعداد انحراف‌ها، علت‌ها، پیامدها، حفاظ‌های ایمنی موجود و تعداد پیشنهادات مقایسه کرده است.

جدول ۳- کاربرد نتایج HAZOP

Node	Deviation	Cause	Consequence	Effective Safeguards	Recommendations
۱. خطوط "۱۰"، "۱۶" و "۱۸" که وارد محدوده مرکز انتقال می‌شوند	1. High Pressure	۱. افزایش فشار در بالادست	۱. ترکیدگی در خط	۱. فشارسنج PG پس از فنس ولو در خط لوله "۱۶"	۳. گذاشتن فشار سنج پیش از فنس ولو در خط "۱۶"
			۲. توقف خط	۲. فشارسنج PG پیش از فنس ولو در خط لوله های "۱۰" و "۱۸"	۲. گذاشتن فشارسنج بعد از فنس ولو در خطوط "۱۰" و "۱۸"
	۲. بسته بودن HOV۷۴۷، HOV۷۶۵ و HOV۷۷۹ (خطای انسانی)	۱. ترکیدگی در خط	۱. فشارسنج PG پس از فنس ولو در خط لوله "۱۶"	۴. ایجاد لاین بای پاس قبل از فنس ولو ورودی در هر خط ۳	
			۲. توقف خط	۲. فشارسنج PG پیش از فنس ولو در خط لوله های "۱۰" و "۱۸"	۴. نصب هشدار دهنده فشار زیاد PAH نصب PSV روی هر ۳ خط ۴۷
	2. Low Pressure	۱. کاهش فشار در بالادست	۱. خالی شدن خط	۱. فشارسنج PG پس از فنس ولو در خط لوله "۱۶"	۶. نصب کنترل ولو برای جلوگیری از خالی شدن
			۲. توقف خط	۲. فشارسنج PG پیش از فنس ولو در خط لوله های "۱۰" و "۱۸"	۷. نصب هشداردهنده فشار کم PAL
۲. بسته بودن HOV۷۴۷، HOV۷۶۵ و HOV۷۷۹ (خطای انسانی)		۱. در بخش قبل بیان شد	۱. در بخش قبل بیان شد	۵. در بخش قبل بیان شد	

Node	Deviation	Cause	Consequence	Effective Safeguards	Recommendations		
	3. High Flow	۱. افزایش شدت جریان در بالادست	۱. افزایش فشار در خط	1. HOV	۸. نصب هشدار دهنده جریان زیاد FAH		
				2. PI	۱۰. نصب FT در ورودی		
	4. Low Flow	۱. کاهش شدت جریان در بالادست	۱. کاهش فشار و عدم کارکرد مناسب خط که منجر به نیاز پمپاژ می گردد	1. PI	۹. نصب هشدار دهنده جریان کم FAL ۱۱. نصب FT در ورودی		
	۴. مخازن رلیف (آلوده) و ۲ پمپ آلوده	1. Low Level	۱. وجود نشتی یا ترکیب در مسیر ورودی	۱. انتشار مواد قابل اشتعال		۱۶. نصب هشدار دهنده سطح کم LLA	
۲. خالی شدن مخزن				۱۷. بازرسی مستمر			
		۲. خالی شدن مخزن	۱. خالی شدن مخزن		۲۰. نصب هشدار دهنده سطح کم LLA		
2. High Level		۱. کارکرد غیر روتین پمپ p-۷۱۴	۱. سرریز از مخزن	۱. سرریز از مخزن		۱۸. نصب هشدار دهنده سطح زیاد LAH	
	۲. بسته بودن ولو خروجی (خطای انسانی)					۲۱. بازدید مستمر	
	3. Low Pressure	۱. دور زیاد پمپ p-۷۰۶ و p-۷۰۷	۱. تغییر جهت جریان سیال	1. Check Valve	۷. نصب هشدار دهنده فشار کم PAL		
			۲. کاویتاسیون		نصب PI بعد از P-۷۰۷ و P-۷۰۶		
		۲. بسته بودن ولوهای ورودی پمپ	۱. کاویتاسیون	۱. در بخش بالا بیان شد.	۱۳. در بخش بالا بیان شد		
			۲. خالی شدن خط				
	4. High Pressure	۱. دور کم پمپ	۱. ترکیدگی در خط	۱. پمپ یدکی	۱۴. نصب هشدار دهنده فشار زیاد PAH		
			۲. بسته بودن ولوهای خروجی پمپ		۱. ترکیدگی	۱. در بخش بالا بیان شد.	نصب PI بعد از P-۷۰۷ و P-۷۰۶
					۲. توقف پمپاژ		۱۳. در بخش بالا بیان شد
		۳. بسته بودن ولوهای HOV-۷۹۴	۱. ترکیدگی در خط	۱. در بخش بالا بیان شد.	۱۳. در بخش بالا بیان شد		

Node	Deviation	Cause	Consequence	Effective Safeguards	Recommendations	
		۷۹۷-۷۹۶-۷۹۵ (خطای انسانی)				
	5. High Temperature	.۱ خطا در سیستم خنک کاری	.۱ آسیب به قطعات پمپ		.۲۳ نصب هشداردهنده دما TA	
			.۲ آتش سوزی در صورت وجود نشستی		.۲۴ نصب TI	
					.۲۵ نصب TSV	
	6. Contaminants					
۸. پمپها شامل ورودی پمپها و خروجی پمپها	1. Low Suction Pressure	.۱ بسته بودن MOV-۳۱ (خطای برقی- مکانیکی)	.۱ کاهش فشار خروجی	.۱ پمپ یدکی	.۷ نصب هشداردهنده فشار کم PAL	
			.۲ کاویتاسیون	.۲ PG فقط در پمپ P-۷۰۳	.۴۰ نصب PG یا PI در پمپ های یدکی P ۷۰۲-۷۰۱	
				3. TSV		
		.۲ دور زیاد پمپ P ۷۰۳-۷۰۲-۷۰۱	.۱ در بخش بالا بین شد.	.۱ در بخش بالا بیان شد.	.۳۳ در بخش بالا بیان شد.	
		.۳ نشستی در ورودی پمپ P ۷۰۱- ۷۰۳-۷۰۲	.۱ رهایش مواد اشتعال زا			.۳۲ نصب سیستم F&G
	.۲ انفجار					
	2. High Suction Pressure	.۱ دور کم پمپ P- ۷۰۹	.۱ نشستی/نرکیدگی در ورودی پمپ		.۱ PG فقط در پمپ P-۷۰۳	.۱۴ نصب هشداردهنده فشار زیاد PAH
					.۴۱ نصب PG یا PI در پمپ های یدکی P ۷۰۲-۷۰۱	
		.۲ افزایش فشار در بالادست (گره)	.۱ ترکیدگی در خط		1. PI 2. STR 780-781 3. لاین بای پاس	45. نصب PSV
3. Low Discharge pressure	.۱ دور کم پمپ P ۷۰۳-۷۰۲-۷۰۱	.۱ توقف پمپاژ		.۱ پمپ یدکی	.۷ نصب هشداردهنده فشار کم PAL	
						2. PI 3. MOV
	.۲ فشار کم در ساکشن پمپ	.۱ در بخش قبل بیان شد	.۱ در بخش قبل بیان شد	.۴۲ در بخش قبل بیان شد		
	.۳ نشستی در خروجی پمپ	.۱ اشتعال انفجار رهایش مواد		1. PI	.۳۲ نصب سیستم F&G	

Node	Deviation	Cause	Consequence	Effective Safeguards	Recommendations			
4. High Discharge Pressure	.۱ بسته بودن -MOV ۱۲-۲۲ (خطای مکانیکی-برقی) ۳۲	.۱ ترکیدگی در خط	.۱ PSV	.۱ نصب هشداردهنده فشار ۱۴. زیاد PAH	.۳۲ نصب سیستم F&G			
						.۲ توقف پمپاژ	.۲ PI	.۴۳ ایجاد لاین بای پاس برای خروجی پمپ اصلی به سمت خط اصلی خروجی
	.۲ فشار زیاد در ساکشن پمپ	.۱ در بخش بالا بیان شد.	.۱ در بخش بالا بیان شد.	.۱۳ در بخش بالا بیان شد				
5. Reverse								
6. High Temperature	.۱ خطا در سیستم خنک کاری	.۱ آتش سوزی در صورت وجود نشستی	.۱ TSV	.۳۲ نصب سیستم F&G				
		.۲ آسیب به قطعات پمپ			.۲۳ نصب هشداردهنده دما TA			
7. Low Flow	.۱ دور پمپ کم	.۱ تغییر جهت جریان سیال	.۱ MOV	.۳۹ نصب هشداردهنده جریان کم FAL				
		.۲ خالی شدن خط			.۱۵ نصب FT			
	.۲ کاهش جریان در بالادست (در گره ۷)	.۱ تغییر جهت جریان سیال	.۱ در بخش بالا بیان شد.	.۳۳ در بخش بالا بیان شد.				
		.۲ خالی شدن خط						
.۳ توقف پمپاژ								
	8. High Flow	.۱ دور پمپ زیاد	.۱ افزایش فشار در خط	.۱ MOV	.۴۳ ایجاد لاین بای پاس برای خروجی پمپ اصلی به سمت خط اصلی خروجی			
.۲ آتش سوزی در صورت وجود نشستی			.۲ Check Valve			.۳۸ نصب هشداردهنده جریان زیاد FAH		
							.۳۲ نصب سیستم F&G	
.۲ افزایش فشار در بالادست (گره ۷)		.۱ در بخش بالا بیان شد.	.۱ PI	.۳۲ نصب سیستم F&G	.۳۸ نصب هشداردهنده جریان زیاد FAH			
	.۲ لاین بای پاس قبل از پمپ اصلی و یدکی							
		.۱ خالی شدن خط	.۱ PI					

Node	Deviation	Cause	Consequence	Effective Safeguards	Recommendations	
۱.۰ مسیر ارسال پیگ	1. Low Pressure	۱. بسته بودن HOV ۸۲۸-۸۲۷-۸۲۶	۲. توقف خط		نصب هشداردهنده فشار ۰.۷ کم PAL	
	2. High Pressure	۱. گیر کردن پیگ در ولو خروجی	۱. توقف خط	1. PI	نصب هشداردهنده فشار ۰.۱۴ زیاد PAH	
			۲. ترکیب‌گی در خط	۲. لاین بای پاس		
	3. Low Flow	۱. دور پمپ کم	۱. گیر کردن پیگ در خط		نصب هشداردهنده جریان کم FAL	
					نصب FT ۰.۱۵	
	4. High Flow	۱. دور پمپ زیاد	۱. افزایش فشار در خط		نصب هشداردهنده جریان زیاد FAH ۰.۸	
۱.۱ خط ۳ "۱۸ از مخازن ذخیره‌سازی واحد، که وارد محدوده مرکز انتقال می‌شوند.	1. High Pressure	۱. بسته بودن ولوهای HOV-۸۰۸ تا HOV-۸۱۳ (خطای انسانی)	۱. ترکیب‌گی در خط	۱. ابتدای هر ۳ لاین، دابل ولو وجود دارد.	نصب PI پیش از -HOV ۸۰۸-۸۱۰ ۸۱۲	
			۲. توقف خط		نصب هشداردهنده فشار ۰.۱۴ زیاد PAH	
			۲. افزایش فشار در بالادست	۱. در بخش بالا بین شد.	۱. در بخش بالا بیان شد.	۰.۳۳ در بخش بالا بیان شد.
	2. Low Pressure	۱. کاهش فشار در بالادست	۱. خالی شدن خط	۱. ابتدای هر ۳ لاین، دابل ولو وجود دارد.	۰.۷ نصب هشداردهنده فشار کم PAL	
			۲. توقف خط		نصب Check Valve ۰.۴۹ در هر ۳ لاین	
			۳. تغییر جهت جریان سیال		نصب PI ۰.۳۱	
						قراردادن پمپ جهت تقویت فشار ۰.۵۰
	3. High Flow	۱. افزایش جریان در بالادست	۱. افزایش فشار در خط	۱. ابتدای هر ۳ لاین، دابل ولو وجود دارد.	۰.۳۸ نصب هشداردهنده جریان زیاد FAH	
			۲. نشستی/انتشار مواد قابل اشتعال		نصب FT در ورودی ۰.۱۰	
						نصب PSV روی هر ۳ خط ۰.۴۷
		۲. بسته بودن ولوهای خروجی، HOV ۸۱۲-۸۱۰-۸۰۸ (خطای انسانی)	۱. در بخش بالا بین شد.	۱. در بخش بالا بیان شد.	۰.۳۳ در بخش بالا بیان شد.	
					بازرسی مستمر ۰.۱۷	

Node	Deviation	Cause	Consequence	Effective Safeguards	Recommendations
	4. Low Flow	۱. کاهش جریان در بالادست	۱. کاهش فشار و عدم کارکرد مناسب خط که منجر به نیاز پمپاژ می‌گردد.	۱. ابتدای هر ۳ لاین، دابل ولو وجود دارد.	۳۹. نصب هشداردهنده جریان کم FAL
			۲. تغییر جهت جریان سیال		۱۰. نصب FT در ورودی
			۳. خالی شدن خط		۵۱. نصب Check Valve در هر ۳ لاین برای جلوگیری از برگشت سیال.
					۵۲. قراردادن پمپ جهت تقویت فشار

جدول ۴- انحراف فشار زیاد گره مسیر ارسال پیگ

Cause	Consequence	Effective Safeguards	Recommendations
۱. گیر کردن پیگ در ولو خروجی	۱. توقف خط	1.PI	۱. نصب هشداردهنده فشار زیاد
	۲. ترکیدگی در خط	۲. لاین بای پاس	

دلیل انحراف فشار زیاد در گره شماره ۱۰ که مسیر ارسال پیگ است، گیر کردن پیگ در ولو خروجی بیان شده است. عملیات پیگ‌رانی عموماً به منظور تمیز کردن خط لوله و از بین بردن ذرات شن، ذرات خارجی رسوب کرده بر دیواره خط لوله، براده‌ها و ... صورت می‌پذیرد. اگر پیگ حین این عملیات در ولو خروجی گیر کند؛ سبب افزایش دبی سیال در خط گردیده و این افزایش دبی می‌تواند منجر به ترکیدگی در خط و توقف خط شود. با این حال حفاظ‌های ایمنی موجود در این گره، می‌تواند به pressure indicator به منظور نشان دادن فشار در خط و وجود لاین بای پاس به منظور هدایت سیال در خط جدید برای جلوگیری از ترکیدگی و توقف واحد اشاره کرد. با این وجود برای کاهش سطح ریسک در این گره نصب هشداردهنده فشار زیاد ارائه گردید.

جدول ۵- انحراف سطح زیاد مخازن آلوده

Cause	Consequence	Effective Safeguards	Recommendations
۱. کارکرد غیرروتین پمپ P714	۱. سرریز از مخزن		۱. نصب LI
			۲. نصب هشداردهنده سطح زیاد LAH
۲. بسته بودن ولو خروجی (خطای انسانی)	۱. سرریز از مخزن		۱. بازدید مستمر
			۲. نصب هشداردهنده سطح زیاد LAH

یکی از دلایل انحراف سطح زیاد در گره شماره ۴ که شامل ۲ مخزن و ۲ پمپ آلوده است، کارکرد غیرروتین پمپ P714 است. اگر این پمپ به هر دلیلی غیر روتین کار کند و دور موتور ساکشن پمپ کم باشد، دبی خروجی سیال کاهش پیدا کرده و دبی کمتری از حد انتظار از مخزن خارج گردیده و اگر دبی ورودی به مخزن بیشتر از خروجی آن باشد به مرور شاهد افزایش سطح مخزن خواهیم بود که در نهایت منجر به سرریز شدن سیال از مخزن می‌شود. لذا نصب LI و نصب هشدار دهنده سطح زیاد برای کاهش ریسک پیشنهاد گردیده است.

اگر اپراتور حاضر در سایت مخزن را به هر دلیلی تخلیه نکند و شیر تخلیه را باز نکند سطح سیال در مخزن بالا رفته و ممکن است سیال از مخزن سرریز گردد. لذا بازدید مستمر از سایت و نصب هشدار دهنده سطح زیاد (LAH)، برای کاهش ریسک این خطر توصیه می‌گردد.

جدول ۶- تعداد موارد مطالعه در هر گره به تفکیک

Node	Number of Study Items				
	Deviations	Causes	Consequences	Safeguards	Recommendations
خطوط ۱۰، ۱۶ و ۱۸ که وارد محدوده مرکز ۱. انتقال می‌شوند	4	6	9	10	12
خطوط ورودی از پالایشگاه که وارد محدوده مرکز ۲. انتقال می‌شوند	4	5	8	6	9
خطوط ۱۰ از مرکز انتقال به سمت بخش توزیع ۳. واحد	0	0	0	0	0
مخازن رلیف (آلوده) و ۲ پمپ آلوده ۴.	6	10	15	5	18
مسیر درین‌ها ۵.	4	5	6	5	13
مرکز انتقال، واحد ۶.	2	0	0	0	0
پمپاژ اولیه و خارج شدن از مرکز انتقال ۷.	7	12	21	12	23
پمپ‌ها، ورودی پمپ‌ها و خروجی پمپ‌ها ۸.	8	15	26	26	25
خط مربوط به انتقال فرآورده از مخازن ذخیره-۹. سازی واحد، به سمت مقصد	3	3	4	7	5
مسیر ارسال پیگ ۱۰.	4	4	6	3	5
۳ خط ۱۸ از مخازن ذخیره‌سازی واحد، که ۱۱. وارد محدوده مرکز انتقال می‌شوند.	4	6	12	6	17

۴. جمع‌بندی

در مطالعه‌ی هزوپ واحد مورد بررسی، این واحد به ۱۱ گره تقسیم‌بندی گردید و روی هر کدام از این گره‌ها مطالعه صورت پذیرفت. طبق نرم‌افزار در کل در تمام این ۱۱ گره، ۴۶ انحراف شناسایی گردید که علت‌های این ۴۶ انحراف، ۶۶ مورد گزارش گردید. پیامدهای ناشی از انحراف‌ها ۱۰۷ مورد هستند. در نهایت ۸۰ تجهیزات ایمنی موجود در واحد شناسایی شد و ۵۲ پیشنهاد برای کاهش خطرات و بعضاً از بین بردنشان ذکر گردید.

یکی از گره‌های بسیار مهم و حیاتی واحد را می‌توان گره شماره ۸ در نظر گرفت. جایی که سیال پمپاژ می‌گردد تا به سمت مقصد نهایی روانه گردد. این گره شامل ۳ پمپ برای تزریق فشار، صفحه‌ی اوریفیس، Check Valve و Indicator ها می‌باشد. برای این گره به تنهایی ۸ انحراف شناسایی گردید که ۲۶ پیامد با سطوح مختلف را شامل شد. برای این انحرافات، ۱۵ علت شناسایی شد و همچنین ۲۶ تجهیز ایمنی موجود نیز مورد توجه قرار گرفت. در نهایت ۲۵ پیشنهاد برای کاهش سطح ریسک در این گره نیز ارائه گردید که در مقایسه با کل پیشنهادات ارائه شده عدد جالبی است. لذا تمام این‌ها، باعث اهمیت بیش از پیش این گره می‌شوند.

از اقدامات مفیدی که می‌توانست در این پروژه استفاده شود، همان‌طور که وحید عزیزنژاد در مطالعه‌ی خود تحت عنوان بررسی مخاطرات فرایندی واحد تامین آب utility و مطالعه‌ای که نازنین نایب حسینی و ایرج ناصر تحت عنوان برآورد آسیب‌ها و رخدادهای فرآیندی واحد افزایش دمای آمونیاک در صنعت پتروشیمی به کار بردند، محاسبه‌ی ریسک پیش از کاهش خطر و محاسبه‌ی ریسک پس از کاهش خطر (پس از اعمال پیشنهادات ارائه شده در واحد عملیاتی مورد ارزیابی)، مقایسه‌ی اعداد ریسک با یکدیگر و کشیدن ماتریس ریسک آن‌ها می‌باشد. [۱] و [۹]

از دیگر فعالیت‌های متمر ثمر در صنایع فرآیندی و شیمیایی می‌توان به پیش بردن همزمان مطالعات از روش HAZOP و دیگر روش‌ها اشاره کرد. همان‌طور که محمدجواد جعفری مطالعه‌ی خود را تحت عنوان ارزیابی لایه‌های حفاظتی مستقل برج‌های شیرین‌سازی پالایشگاه گاز، واقع در منطقه پارس جنوبی با استفاده از روش‌های HAZOP و LOPA به طور همزمان انجام داد. [۱۰]

یکی دیگر از گره‌های مهم این واحد گره شماره ۴ است. این گره مربوط به مخازن آلوده‌ی واحد می‌باشد. جایی که ۲ مخزن در نزدیکی واحد با حداقل تجهیزات ایمنی موجود قرار گرفته‌است. در این گره ۶ انحراف شناسایی شد که علت این ۶ انحراف را می‌توان در ۱۰ علت شناسایی شده پیدا کرد. همچنین این انحرافات شناسایی شده باعث بوجود آمدن ۱۵ پیامد مختلف با سطوح متفاوت می‌گردد که برای کاهش این پیامدها و کاهش سطح ریسک آن‌ها ۱۸ پیشنهاد متفاوت ارائه گردید. نکته‌ای که در این گره حائز اهمیت است، تجهیزات ایمنی موجود در این گره است. تنها ۵ تجهیز در این گره شناسایی گردید که با توجه به وجود مخزن، در این گره و با توجه به نوع ماده‌ی نگهداری شده در آن، این عدد کم است.

مراجع

- [۱]. نازنین نایب حسینی، ایرج ناصر، "برآورد آسیب‌ها و رخدادهای فرآیندی واحد افزایش دمای آمونیاک در صنعت پتروشیمی با استفاده از تکنیک HAZOP"، سومین همایش بین المللی نفت، گاز، پتروشیمی و HSE، ۱۳۹۷
- [۲]. پریسا حدادی، علیرضا چائی‌چی، "شناسایی مخاطرات HAZOP در واحد تولید روغن صنعتی، کنگره ملی شیمی و نانو شیمی از پژوهش تا توسعه ملی"، تهران ۱۳۹۶
- [3]. Health & Safety Commission (1979). Advisory Committee on Major Hazards: Second Report. London: HMSO. ISBN 0-11-883299-9. Retrieved 7 July 2014.

- [۴]. روشن ضمیرنیکو زینب، اسلاملوئیان رضا، سرشار محمد، "بررسی ریسک فرآیندی موجود در کارخانه تولید اتانول از مواد لیگنوسلولزی"، همایش ملی بیوانرژی ایران، دوره ۴، ۱۳۹۲
- [5]. Mushtaq, F., Chung, P.W.H., 2000. "A systematic Hazop procedure for batch processes and its application to pipeless plants". Journal of Loss Prevention in the Process Industries 13, 41– 48
- [6]. Turner. B.A, Pidgeon. N, " Safety culture: its importance in future risk management", Position paper for the second world bank safety workshop, Sweden, 1989.
- [۷]. محمد فام ایرج، کیانفر علی، " کاربرد تکنیک مطالعه عملیات و خطر HAZOP در ارزیابی خطرات ایمنی، بهداشتی و زیست محیطی (مطالعه موردی: انبار نفت شرکت ملی پخش فراورده های نفتی)", علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره ۱۲، شماره ۱، بهار ۱۳۸۹
- [8]. Athari Mohammadreza, Nabhani Nader, Anvaripour Bagher, 1399, "Model-based Hazard & operability (HAZOP) Study in 16 pipeline (Ahvaz-Tehran) of Cheshmeh shour oil pumping station", همایش ملی پژوهش های دانش بنیان در صنایع نفت، گاز، پالایش و پتروشیمی، اهواز
- [۹]. عزیزنژاد وحید، رضایی کاوه، چنانی علی، مزدیان فرد محمدرضا، شریعتی مهر هدایت اله، " بررسی مخاطرات فرآیندی واحد تامین آب Utility پالایشگاه پنجم مجتمع گاز پارس جنوبی با استفاده از تکنیک HAZOP"، همایش علمی مهندسی فرآیند، پالایش و پتروشیمی، دوره ۴، ۱۳۹۴
- [۱۰]. محمدجواد جعفری، علیرضا عسکریان، لیلا امیدی، "ارزیابی لایه‌های حفاظتی مستقل برج‌های شیرین‌سازی گاز در دو پالایشگاه گاز"، نشریه ارتقای ایمنی و پیشگیری از مصدومیت‌ها، شماره ۲، دوره ۲، تایستان ۱۳۹۳

مدل‌سازی پیامد نشتی و شکست ناگهانی مخزن بنزین با استفاده از نرم‌افزار PHAST

زهرا محمدی^۱، طیبه خسروی^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی مهندسی ایمنی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه علم و فرهنگ، تهران، ایران، کدپستی: ۱۳۱۴۵-۸۷۱

۲- استادیار و مدیر گروه مهندسی ایمنی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه علم و فرهنگ، تهران، ایران، کدپستی: ۱۳۱۴۵-۸۷۱

ایمیل نویسنده مسئول: t.khosravi@usc.ac.ir, khosravi_t@yahoo.com

چکیده:

ارزیابی حوادث در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی بسیار حائز اهمیت است؛ به همین دلیل در مقاله پیش رو حوادث یک مخزن بنزین، ارزیابی شده است. در این ارزیابی، سناریوهای نشتی (*Leak*) و نشتی متغیر با زمان (*Time Varying Leak*) در سه سایز ۵، ۲۵ و ۱۰۰ میلی‌متر و سناریوی گسست ناگهانی (*Catastrophic Rupture*) مورد بررسی قرار گرفته است. در سایز ۵ میلی‌متر، حوادث شامل پراکندگی ابربخار، آتش فورانی، آتش ناگهانی، تبخیر از استخر، آتش استخری تاخیری و آتش استخری زودهنگام و در سایز ۲۵ و ۱۰۰ میلی‌متر علاوه بر پراکندگی ابربخار، آتش فورانی، آتش ناگهانی، تبخیر از استخر، آتش استخری تاخیری و آتش استخری زودهنگام، حادثه انفجار نیز رخ می‌دهد. سناریوی گسست ناگهانی مخزن حوادث آتش ناگهانی، آتش استخری تاخیری و انفجار را شامل می‌شود. پس از ارزیابی مشخص گردید بیشترین میزان نرخ تخلیه در میان سناریوهای نشتی، مربوط به سناریوی نشتی ۱۰۰mm و به مقدار ۶۸,۲۳ kg/s می‌باشد. حداکثر میزان تشعشع آتش فورانی مربوط به سناریوی نشتی ۱۰۰mm و به مقدار ۲۱۴,۸۴ kW/m² می‌باشد. حداکثر شعاع غلظت لازم ابربخار منتشر شده برای ایجاد آتش ناگهانی نیز مربوط به سناریوی گسست ناگهانی و به میزان ۲۰۹۳,۹۷ m و همچنین بیشترین پهنه آسیب‌پذیری ناشی از انفجار مربوط به سناریوی ذکر شده و برابر با ۶۰۲۴,۷۵ m می‌باشد.

کلمات کلیدی: ارزیابی پیامد، نرم‌افزار PHAST، حوادث فرایندی، مخزن ذخیره، بنزین، نشتی

Modeling the Leak and Catastrophic Rupture Consequences of a Gasoline Tank Using PHAST Software

Zahra Mohammadi¹, Tayebeh Khosravi^{2*}

1. Undergraduate Student of Safety Engineering, Faculty of Engineering, University of Science and Culture, Tehran, Iran, Postal Code: 13145-871
2. Assistant Professor and Director of Safety Engineering Department, Faculty of Engineering, University of Science and Culture, Tehran, Iran, Postal Code: 13145-871

Corresponding author Email address: t.khosravi@usc.ac.ir, khosravi_t@yahoo.com

ABSTRACT:

Accident assessment in the oil, gas and petrochemical industries is very important; for this reason, in this paper, the accidents of a gasoline tank have been analyzed. In this evaluation, Leak and Time Varying Leak scenarios in three sizes of 5, 25 and 100 mm and Catastrophic Rupture scenario have been examined. In the size of 5 mm, accidents including Dispersion, Jet Fire, Flash Fire, Pool Vaporisation, Late Pool Fire and Early Pool Fire, and in the size of 25 and 100 mm, in addition to Dispersion, Jet Fire, Flash Fire, Pool Vaporisation, Late Pool Fire and Early Pool Fire, Explosion incident Occurs. The scenario of Catastrophic Rupture includes Flash Fire, Late Pool Fire and Explosion. After evaluation, it was found that the highest discharge rate among leak scenarios is related to Leak 100 mm scenario and is 68.23 kg/s. The maximum amount of fire radiation is related to the Leak 100 mm scenario and is 214.84 kW/m². The maximum radius of concentration required for supervapour emitted to cause a Flash Fire is also related to the Catastrophic Rupture scenario and is 2093.97 m and also the highest vulnerability due to the Explosion is related to the mentioned scenario and is equal to 6024.75 m.

Keywords: Consequence Assessment, PHAST Software, Process Events, Storage Tank, Gasoline, Leak

۱. مقدمه

امروزه داشتن محیطی ایمن و وجود صنایعی عاری از خطر برای عموم مردم و متخصصان و صنعتگران اجتناب ناپذیر می باشد. حوادث واحدهای صنعتی با وجود وضع قوانین ملزوم به ایمنی و ابداع روش هایی برای شناسایی و کنترل مخاطرات همچنان رخ می دهند؛ حتی بهترین واحدهای صنعتی برخوردار از آخرین متدهای طراحی و مجرب ترین پرسنل بهره بردار در کشورهای پیشرفته نیز مصون از حوادث نیستند [۱].

صنایع فرآیندی، اغلب با حجم عظیم نگهداری مواد خطرناک، فشار و دمای بالا سروکار دارند؛ در نتیجه احتمال رخ دادن حوادثی نظیر آتش سوزی، انفجار و رهایش مواد سمی در آنها وجود دارد. [۲ و ۳ و ۴]. یکی از مهم ترین بخش های صنایع فرآیندی مخازن است که در آنها نفت، محصولات پتروشیمی و طیف گسترده ای از مواد شیمیایی به طور موقت ذخیره می شود. ایجاد کوچکترین حادثه ای در این مخازن ممکن است هزینه های گزاف و وقفه های بلندمدت به تولید صنایع وارد سازد [۵ و ۶]. مخازن ذخیره سازی بیشتر از تجهیزات دیگر دچار حادثه می شوند؛ زیرا شکننده بوده و در اثر افزایش جزئی فشار یا خلاء به راحتی خسارت می بینند [۷].

حوادث صنایع نفت و گاز همواره با یک رخداد آغاز شده که می تواند شامل ترکیدن یا شکستن خط لوله، ایجاد سوراخ در مخزن و یا وقوع واکنش های غیرقابل کنترل باشد. وقایع علاوه بر ازدست دادن منابع، منجر به پخش و گسترده شدن مواد در محیط اطراف می شوند [۱]. در اثر تماس منبع با جرقه، حریق آغاز می شود و در اثر تماس با مخزن می تواند باعث انهدام مخزن و به سبب آن انفجار شود [۸]. بنابراین، شناسایی علل رهایش محتویات مخازن ذخیره و تعیین پیامدهای آن برای پیشگیری از حوادث احتمالی و همچنین تعیین پهنه آسیب پذیری برای کاهش خسارات امری ضروری می باشد [۵]. در این بررسی به بررسی پیامد مخزن بنزین پرداخته خواهد شد. بنزین ماده ای بسیار فرار است و بخارات آن با هوا مخلوط می شود و ترکیبی قابل انفجار به وجود می آورد. حد بالا و پایین انفجار آن ۱٫۴ و ۷ درصد حجمی بخار بنزین در هوا است. در طبقه بندی مواد شیمیایی بنزین ماده ای سمی است و استنشاق آن باعث ایجاد سردرد، سرگیجه و تهوع می شود [۷]. به همین منظور در این مطالعه به بررسی مخزن بنزین پرداخته شده است.

۲. روش انجام تحقیق

در مطالعه پیش رو، از نرم افزار PHAST 7.2 که یکی از قوی ترین و مشهورترین نرم افزارها از طرف شرکت DNV و برای مدل سازی حوادث ناشی از آتش سوزی، انفجار و رهایش مواد سمی می باشد [۱۱]، استفاده شده است.

• مشخصات فنی تجهیز:

در این پژوهش حادثه نشت از مخزن ذخیره بنزین با دمای C ۲۰ به محیط اطراف مورد بررسی قرار گرفته است. ارتفاع ورودی مخزن از کف ۳۰ cm و ارتفاع خروجی از کف ۴۰ cm گزارش شده است. کف مخزن هم سطح با زمین بوده و دمای زمین برابر دمای محیط در نظر گرفته شده است. مشخصات فنی تجهیز در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱. مشخصات فنی تجهیز

ردیف	عنوان	مقدار
۱	حجم مخزن	۴۱۰۰۰ m ³
۲	ارتفاع مخزن	۱۸,۳ m
۳	قطر مخزن	۵۳,۵ m
۴	دمای درون	۲۰ °C
۵	قطر ورودی	۱۶ in
۶	قطر خروجی	۳۰ in

• شرایط آب و هوایی منطقه:

در این بخش علاوه بر اطلاعات ذکر شده در مرحله اول، تمام شرایط فیزیکی تأثیرگذار بر پیامدهای منجر از سناریو شناسایی می شوند به عبارت دیگر عوامل مؤثر بر چگونگی شکل گیری و پیشرفت پیامدهای ناشی از سناریوها مشخص می گردد. از مهم ترین موارد می توان به شرایط آب و هوایی نظیر دمای هوا، رطوبت، میزان تشعشع آفتاب و سرعت و جهت وزش باد اشاره کرد. شرایط آب و هوایی در جدول ۲ درج گردیده است.

جدول ۲. شرایط آب و هوایی

ردیف	سرعت باد	۳ m/s
۲	جهت باد	غرب به شرق
۳	پایداری جو	F
۴	ناهمواری سطح	۱۲۰۰ mm
۵	رطوبت محیط	۵۰٪
۶	دمای محیط	۴۱ °C

شرایط آب و هوایی بصورتی انتخاب گردید که بیانگر متوسط شرایط در یک دوره زمانی یکساله باشد. شرایط غالب در این پژوهش مدنظر قرار گرفته و اطلاعات آن از سازمان هواشناسی استخراج شده است. در این پژوهش برای تعیین سرعت و جهت وزش باد غالب از نمودار گلباد جهت تعیین پایداری جو از معیار پاسکوییل استفاده شده است. در جدول ۳ ترکیب درصد مواد مورد نظر به عنوان بنزین آورده شده است.

جدول ۳. ترکیب درصد مواد مختلف در سیال شبیه سازی شده بنزین

ردیف	نام ماده	درصد (weight%)
۱	n-pentane	۴,۵
۲	n-hexane	۲۲,۵
۳	n-heptane	۳
۴	n-octane	۳
۵	n-nonane	۲۲,۵
۶	1,3-butadiene	۳
۷	1-butene	۱۰
۸	M-Xylene	۸
۹	Benzen	۱۶
۱۰	Toluene	۷,۵

• سناریوهای مورد بررسی:

سناریو، حادثه یا ترکیبی از حوادث است که رخ دادن آن منجر به تولید یک یا چند حادثه فرآیندی همچون آتش سوزی، انفجار و رهائش مواد سمی می گردد. در انتخاب سناریو باید دقت شود که حادثه منتخب محتمل و دارای شدت کافی باشد [۹ و ۱۰]. سناریوهای بررسی شده در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۴. سناریوهای تخلیه مورد بررسی

اندازه نشتی	سناریو
۵، ۲۵ و ۱۰۰ میلی متر	Leak
۵، ۲۵ و ۱۰۰ میلی متر	Time Varying Leak
—	Catastrophic Rupture

۳. نتایج و بحث

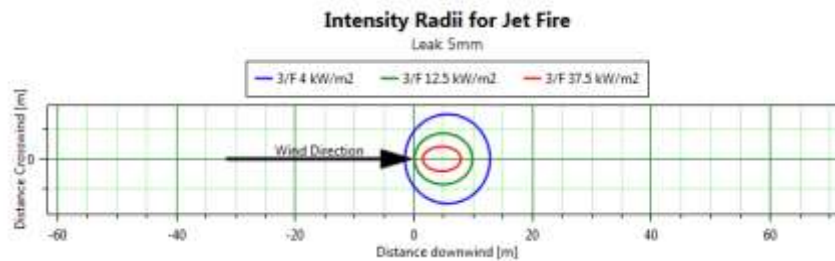
• سناریوی نشتی ۵ میلی متر

ابتدا سناریوی Leak با اندازه نشتی ۵ میلی متر بررسی گردید. در این سناریو در مدت زمان ۳۶۰۰s، ۶۱۴,۱۱۶۸ kg بنزین، با نرخ تخلیه ۰,۱۷۰۵۸۸ kg/s از این نشتی تخلیه می شود.



شکل ۱. نمای کنار ابربخار منتشرشده سناریوی Leak ۵ mm در فواصل مختلف از نشتی

همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود، تا فاصله ۹,۸۸ متری از نشتی، غلظت ابر بخار منتشر شده ۹۵,۵۴۴۵ ppm می باشد که تقریباً برابر با ۰,۵۴٪ می باشد که از حد اشتعال بنزین (۱,۴٪) کمتر می باشد؛ پس در این فاصله خطر اشتعال پذیری وجود ندارد اما این غلظت از مقدار ERPG-3 بنزین که ۴۰۰۰ ppm می باشد بیشتر است، تا فاصله ۵۹,۵ متری غلظت ابربخار ۱۰۸۹۱,۹ ppm و تقریباً برابر با ۱,۰۸٪ می باشد که کمتر از حد اشتعال بنزین می باشد و در این ناحیه همانند ناحیه آبی خطر اشتعال وجود ندارد؛ اما تا فاصله تقریباً ۲ متری غلظت بخارات بنزین ۷۵۰۶۱,۳ ppm می باشد که برابر با ۷,۵٪ و بالاتر از حد اشتعال بنزین است، پس در ناحیه قرمز رنگ علاوه بر خطر مواجهه با مواد شیمیایی خطرناک، خطر اشتعال پذیری نیز وجود دارد که کارکنان باید توجه داشته باشند در صورت بروز نشتی، تا زمان تعمیر و همچنین در حین تعمیر از فعالیت مداوم در مدت زمان ۱ ساعت و همچنین فعالیت هایی که پتانسیل ایجاد انرژی اشتعال را دارند، خودداری نمایند. بر این اساس اگر خطرها را به سه دسته زیاد، متوسط و کم دسته بندی کنیم، خطر تا فاصله ۲ متری زیاد، تا فاصله ۵,۵۹ متری متوسط و تا فاصله ۹,۸۸ متری کم می باشد.



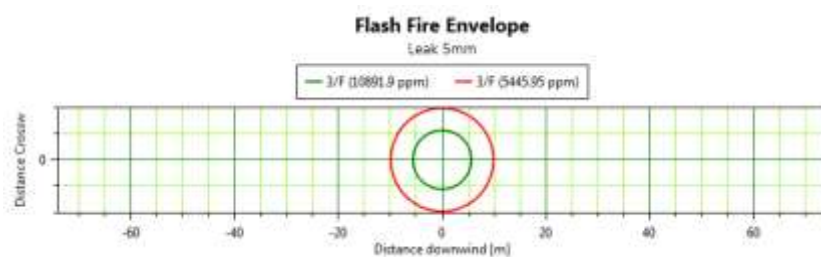
شکل ۲. میزان تشعشع Jet Fire سناریوی Leak ۵ mm در فواصل مختلف

در صورتی که سیال با سرعت زیاد از نشتی خارج شود و با جرقه آبی برخورد کند، آتش فورانی رخ می‌دهد. شکل ۲ تشعشعات ناشی از آتش فورانی یا Jet Fire را نمایش می‌دهد. نرم‌افزار سرعت این آتش را ۲۰,۱۲ m/s تخمین زده است. همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است، تشعشع تا فاصله ۷,۹۱ متری از محل نشتی میزان تشعشع 37.5 kW/m^2 می‌باشد که باتوجه به جدول ۵ این میزان تشعشع منجر به مرگ آبی فرد در معرض آن می‌گردد. کمترین میزان تشعشع نیز 4 kW/m^2 و تا فاصله ۱۲,۸۱ متری می‌باشد که در شکل ۲ با رنگ آبی مشخص شده است. طبق جدول ۵ اگر فردی در عرض ۲۰ ثانیه در مواجهه با این مقدار تشعشع قرار گیرد، مبتلا به سوختگی درجه اول می‌شود و همچنین احساس درد در آن فرد پدید می‌آید. با افزایش فاصله از نشتی به طوریکه در نمودار هم مشاهده می‌شود از فاصله ۱۲,۸۱ متری به بعد شدت تشعشعات کاهش می‌یابد. پس در هنگام بروز آتش فورانی، با توجه به این موضوع که شدت تشعشعات آن، آسیب‌های جدی برجای می‌گذارند، باید فواصل ایمن رعایت شود.

جدول ۵. تاثیرات سطوح مختلف حرارتی [۱۲]

پيامدها	میزان تشعشع (Kw/m^2)
تابش آفتاب	۰.۵
در اثر تماس طولانی ایجاد عوارض نسبتاً خفیفی می‌کند	۱.۶
ایجاد درد در افرادی که حداقل ۲۰ ثانیه در معرض آن می‌باشند، سوختگی درجه اول	۴.۵
حداقل انرژی لازم برای ایجاد جرقه در پایلوت‌های چوبی و ذوب شدن مواد پلاستیکی	۱۲.۵
آسیب جدی به افراد در معرض، در صورت نرسیدن تیم نجات موجب مرگ می‌شود	۲۰
خسارت به واحدها و تجهیزات فرآیندی، ایجاد مرگ آبی برای افراد در معرض آن	۳۷.۵

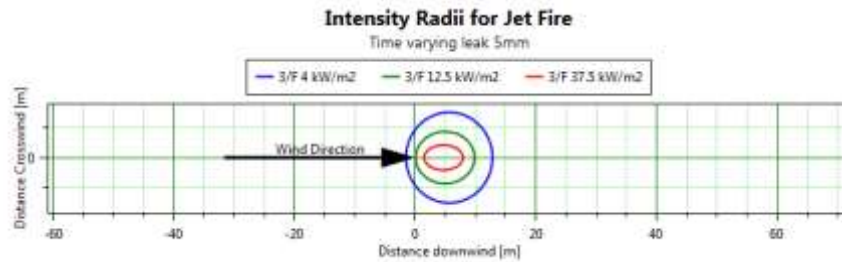
اگر پس از نشتی، بخارات حاصل از بنزین در محیط باز جمع شوند و به حد اشتعال برسند و با تاخیر با جرقه برخورد کنند، آتش ناگهانی رخ خواهد داد که در شکل ۳ غلظت لازم برای پیدایش آتش ناگهانی توسط نرم‌افزار محاسبه شده است.



شکل ۳. تغییرات غلظت برای ایجاد Flash Fire سناریوی Leak ۵ mm بر حسب فاصله

بنابراین افرادی که در محدوده سبز رنگ یا LFL با غلظت 10891.9 ppm قرار دارند به احتمال زیاد کشته می‌شوند و در خارج از محدوده سبزرنگ احتمال مرگ و میر وجود ندارد.

در ادامه در شکل ۴، میزان تشعشع آتش فورانی سناریوی Time Varying Leak با سایز نشتی ۵ میلی‌متر آورده شده است.



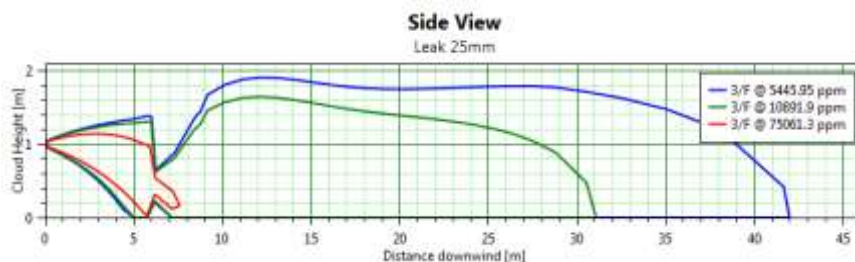
شکل ۴. میزان تشعشع Jet Fire سناریوی Time Varying Leak ۵ mm در فواصل مختلف

همانگونه که از شکل ۴ استنباط می‌شود، تشعشع تا فاصله ۱۲٫۸ متری به 4 kW/m^2 می‌رسد که از عوارض آن می‌توان به سوختگی درجه اول اشاره کرد. تا فاصله ۹٫۸۲ متری، همان‌طور که با رنگ سبز نمایش داده شده است، میزان تشعشع به 12.5 kW/m^2 می‌رسد که این میزان تشعشع می‌تواند باعث ذوب شدن مواد گردد و تا فاصله ۷٫۹۱ متری میزان تشعشع به 37.5 kW/m^2 می‌رسد که باتوجه به جدول ۵ منجر به مرگ آنی افراد می‌شود.

حداکثر میزان تشعشع آتش فورانی در دو سناریوی Leak و Time Varying Leak به ترتیب برابر با 89.3 kW/m^2 و 89.24 kW/m^2 می‌باشد. از مقایسه دو سناریوی Leak و Time Varying Leak برای نشتی ۵ mm دریافت می‌شود که در سایز پایین نشتی، نتایج این دو سناریو تفاوت چشمگیری با یکدیگر ندارند و تقریباً می‌توان گفت مقادیر به دست آمده یکی هستند.

• سناریوی نشتی ۲۵ میلی‌متر

در سناریوی Leak 25mm بنزین در 3600 s با نرخ تخلیه 42647 kg/s تخلیه می‌شود.

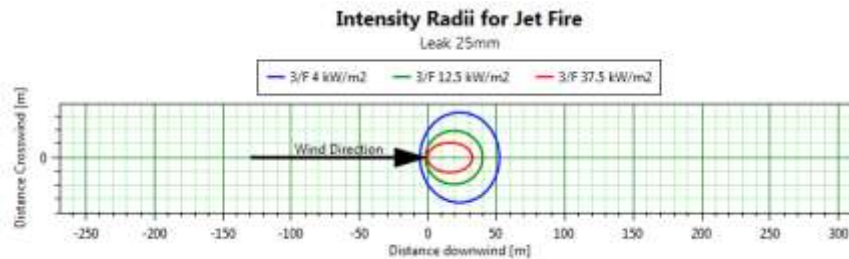


شکل ۵. نمای کنار ابربخار منتشرشده سناریوی Leak ۲۵ mm برحسب فاصله از نشتی

همان‌طور که از شکل ۵ به دست می‌آید تا فاصله 41.97 m که با رنگ آبی مشخص شده است، غلظت ابربخار منتشر شده 5445.95 ppm می‌باشد که تقریباً برابر با 0.54% می‌باشد که از حد اشتعال بنزین که برابر با 1.4% می‌باشد، کمتر است ولی از ERPG-3 بنزین (4000 ppm) بیشتر است؛ پس در این ناحیه خطر مسمومیت وجود دارد و مصون از اشتعال پذیری می‌باشد.

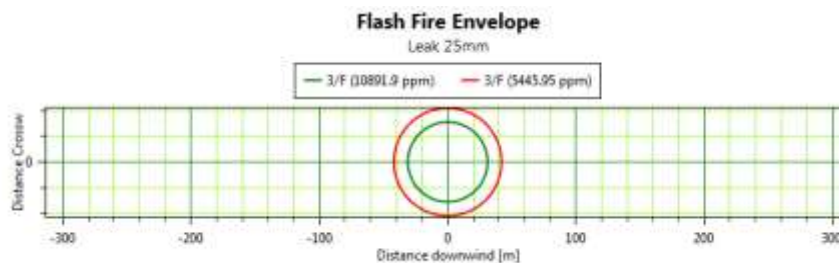
در فاصله 31.06 متری از نشتی که با رنگ سبز مشخص شده است، غلظت ابربخار منتشر شده 10891.9 ppm و تقریباً برابر با

۱,۰۸٪ می باشد که کمتر از حد اشتعال بنزین است بنابراین در ناحیه سبز نیز خطر اشتعال وجود ندارد. همین طور تا فاصله ۷,۵۸ متری از نشتی غلظت بخارات بنزین ۷۵۰۶۱,۳ ppm و به طور تقریبی برابر با ۰,۷۵٪ و بالاتر از حد اشتعال بنزین می باشد؛ در نتیجه در ناحیه قرمز رنگ علاوه بر مواجهه با مواد شیمیایی خطرناک، خطر درگرفتن آتش نیز وجود دارد.



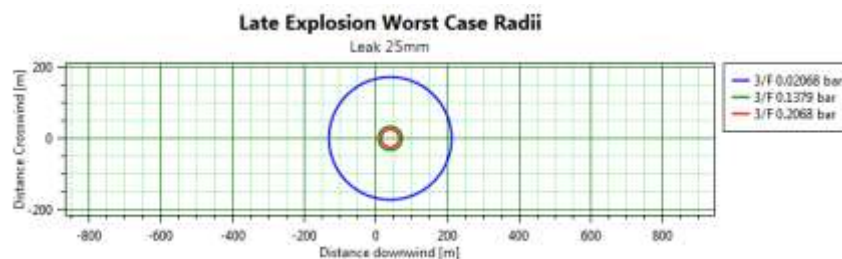
شکل ۶. میزان تشعشع Jet Fire سناریوی Leak ۲۵ mm در فواصل مختلف

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۶، تشعشع تا فاصله ۳۲,۴ متری $۳۷,۵ \text{ kW/m}^2$ می باشد که با توجه به جدول ۵، این میزان تشعشع موجب خسارت به واحدها و تجهیزات فرآیندی و مرگ آبی افراد در معرض می شود. ناحیه سبزرنگ تشعشع $۱۲,۵ \text{ kW/m}^2$ را تا فاصله ۳۹,۹ متری از نشتی را نشان می دهد که این میزان تشعشع مطابق جدول ۵، حداقل انرژی لازم در پیلوت های چوبی و ذوب شدن مواد پلاستیکی را فراهم می کند. کمترین میزان تشعشع نیز که با رنگ آبی مشخص شده است به مقدار ۴ kW/m^2 تا فاصله ۵۲,۱۹ m می باشد که باعث سوختگی درجه اول می شود.



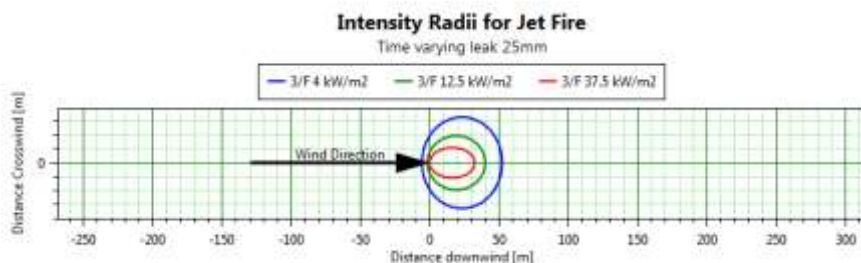
شکل ۷. تغییرات غلظت برای ایجاد Flash Fire سناریوی Leak ۲۵ mm بر حسب فاصله

بر مبنای شکل ۷ افرادی که در محدوده سبزرنگ یا LFL با غلظت ۱۰۸۹۱,۹ ppm قرار دارند به احتمال زیاد کشته خواهند شد و در خارج از محدوده سبزرنگ احتمال مرگ و میر تقریباً مساوی با صفر است.



شکل ۸. فشار امواج حاصل از انفجار سناریوی Leak ۲۵ mm در فواصل مختلف از مبدا انفجار

شکل ۸ فشار امواج حاصل از انفجار پس از ترکیبگی مخزن را نمایش می دهد که بر اساس آن دریافت می شود تا فاصله ۶۴٫۹۱ متری بیشترین فشار یعنی ۰٫۲ bar، تا فاصله ۷۳٫۲۲ متری ۰٫۱۳ bar و تا فاصله ۲۱۱ متری ۰٫۰۲ bar حاصل می شود.



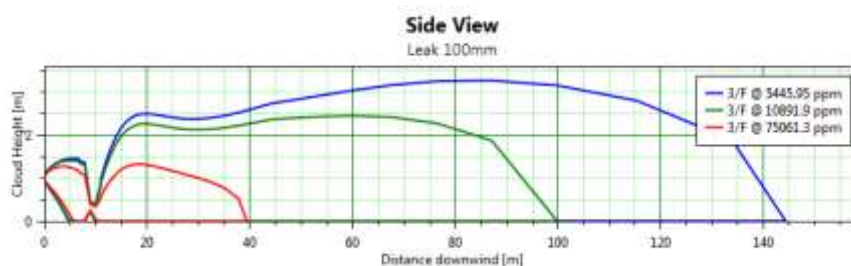
شکل ۹. میزان تشعشع Jet Fire سناریوی Time Varying Leak ۲۵ mm در فواصل مختلف

بر اساس شکل ۹، میزان تشعشع آتش فورانی تا فاصله ۵۲٫۰۸ متری 4 kW/m^2 می باشد که طبق جدول ۵ از عوارض آن می توان به ایجاد درد در افرادی که حداقل ۲۰ ثانیه در معرض آن باشند و سوختگی درجه اول اشاره کرد. ناحیه سبز، تشعشع 12.5 kW/m^2 را تا فاصله ۳۹٫۸۲ متری نشان می دهد که حداقل انرژی لازم برای ایجاد جرقه در پایلوت های چوبی و ذوب شدن مواد پلاستیکی را به همراه دارد. میزان تشعشع تا فاصله ۳۲٫۳۴ متری 37.5 kW/m^2 می باشد که منجر به خسارت به واحدها و تجهیزات فرآیندی و مرگ آنی افراد در معرض آن می شود.

حداکثر میزان تشعشع آتش فورانی در دو سناریوی Leak و Time Varying Leak به ترتیب برابر با 145.93 kW/m^2 و 145.76 kW/m^2 می باشد؛ در نتیجه در نشستی ۲۵ mm تفاوت نتایج حاصل در Leak و Time Varying Leak همچنان چشمگیر نمی باشد ولی تفاوتها نسبت به تفاوت در نشستی ۵ mm اندکی بیشتر شده است.

• سناریوی نشستی ۱۰۰ میلی متر

در سناریوی Leak 100 mm در مدت ۳۶۰۰ s بنزین با نرخ 68.23 kg/s تخلیه می شود.

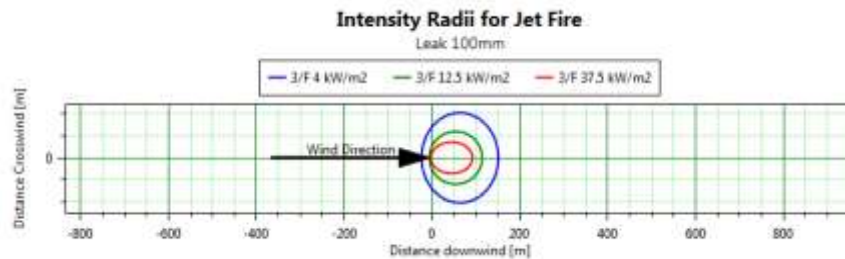


شکل ۱۰. نمای کنار ابربخار منتشرشده سناریوی Leak ۱۰۰ mm در فواصل مختلف از نشستی

نتایج شکل ۱۰ نشان می دهد که تا فاصله ۱۴۴٫۳۲ متری غلظت بخارات منتشر شده 5445.95 ppm می باشد و به طور تقریبی برابر با ۰٫۵۴٪ می باشد که این مقدار از حد اشتعال بنزین (۱٫۴٪) کمتر است؛ بنابراین در این فاصله خطر اشتعال پذیری وجود ندارد ولی به دلیل اینکه این غلظت از مقدار ERPG بنزین که مقدار آن 4000 ppm می باشد بیشتر است کارکنان نباید در مدت زمان بیشتر از ۱ ساعت فعالیت مداوم داشته باشند.

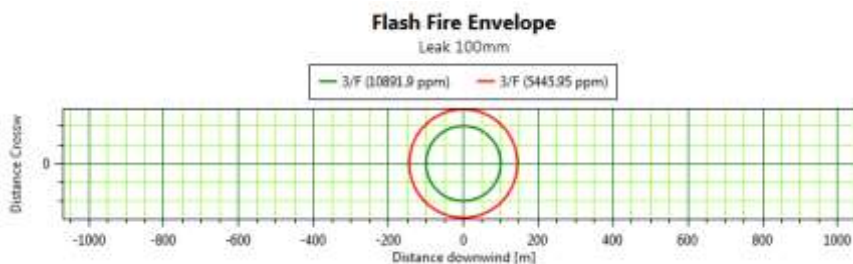
تا فاصله ۹۹٫۸۲ متری غلظت بخارات 10891.9 ppm و تقریباً برابر با ۱٫۰۸٪ می باشد که کمتر از حد اشتعال بنزین است؛

پس در ناحیه سبز همانند ناحیه آبی خطر اشتعال وجود ندارد. تا فاصله ۳۹,۳۷ متری غلظت ابربخار ۷۵۰۶۱,۳ ppm و تقریباً برابر با ۰,۷۵٪ می باشد؛ پس در ناحیه قرمز رنگ علاوه بر خطر مواجهه با مواد شیمیایی خطرناک، خطر اشتعال پذیری نیز وجود دارد.



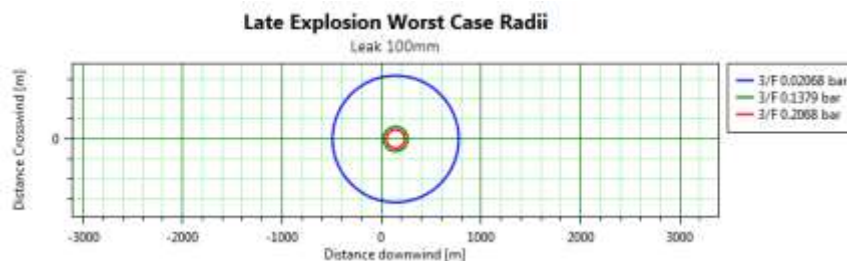
شکل ۱۱. میزان تشعشع Jet Fire سناریوی Leak ۱۰۰ mm در فواصل مختلف

همان طور که در شکل ۱۱ مشاهده می شود، تشعشع تا فاصله ۱۵۰,۶۳ متری ۴ kW/m² می باشد که طبق جدول ۵ برای افرادی که حداقل ۲۰ ثانیه در معرض آن باشند ایجاد درد می کند و سبب سوختگی درجه اول نیز می شود. ناحیه قرمز رنگ تشعشع ۳۷,۵ kW/m² را تا فاصله ۹۱,۷۷ متری نشان می دهد که این مقدار تشعشع باعث خسارت به واحدها و تجهیزات فرآیندی و مرگ آنی افراد می شود.



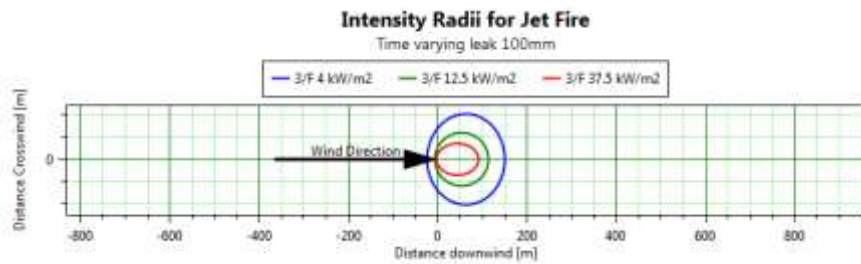
شکل ۱۲. تغییرات غلظت برای ایجاد Flash Fire سناریوی Leak ۱۰۰ mm بر حسب فاصله

طبق شکل ۱۲ افرادی که در محدوده LFL که با رنگ سبز نمایش داده شده است، قرار دارند به احتمال زیاد کشته می شوند و در خارج از محدوده LFL، افراد از مرگ و میر مصون هستند.



شکل ۱۳. فشار امواج حاصل از انفجار سناریوی Leak ۱۰۰ mm در فواصل مختلف از مبدا انفجار

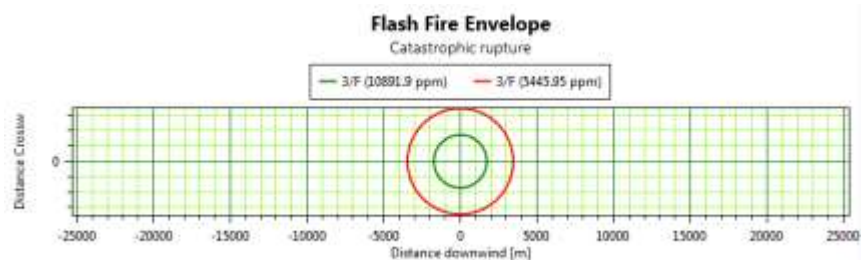
بر اساس شکل ۱۳ فشار امواج حاصل از انفجار پس از ترکیبگی مخزن تا فواصل ۷۷۳,۵۴ m، ۲۶۳,۱۳ m و ۲۳۲,۳۲ m به ترتیب ۰,۰۲ bar، ۰,۱۳ bar و ۰,۲ bar می باشد.



شکل ۱۴. میزان تشعشع Jet Fire سناریوی ۱۰۰ mm Time Varying Leak در فواصل مختلف

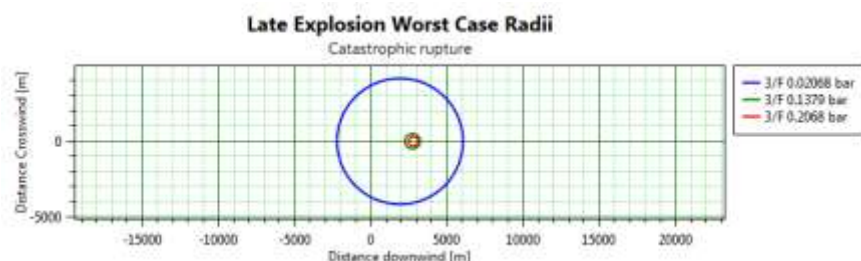
شکل ۱۴ میزان تشعشع آتش فورانی را ارائه می دهد که این مقدار تا فاصله ۱۵۰٫۲۱ متری از نشتی 4 kW/m^2 می باشد که باتوجه به جدول ۵ در فرد ایجاد درد و سوختگی درجه اول می کند و بیشترین میزان تشعشع آتش فورانی در این نشتی مربوط به منحنی قرمز تا فاصله ۹۱٫۵۴ متری به مقدار 37.5 kW/m^2 می باشد که منجر به مرگ آنی فرد در معرض تشعشع می گردد. حداکثر میزان تشعشع آتش فورانی در دو سناریوی Leak و Time Varying Leak به ترتیب برابر با 214.84 kW/m^2 و 214.52 kW/m^2 ؛ بنابراین در نشتی ۱۰۰ mm تفاوت نتایج ارائه شده برای Leak و Time Varying Leak نسبت به دو سناریوی قبلی اندکی بیشتر است بدین صورت که مقدار عددی نتایج حاصل، در Time Varying Leak کمتر از Leak می باشد.

• سناریوی شکست ناگهانی مخزن



شکل ۱۵. تغییرات غلظت برای ایجاد Flash Fire سناریوی Catastrophic Rupture برحسب فاصله

باتوجه به شکل ۱۵ افرادی که در دایره سبز قرار دارند احتمال مرگشان بالا خواهد بود و افراد خارج از این دایره خطر مرگ تهدیدشان نخواهد کرد.



شکل ۱۶. فشار امواج حاصل از انفجار سناریوی Catastrophic Rupture در فواصل مختلف از مبدا انفجار

مطابق شکل ۱۳ فشار امواج حاصل از انفجار پس از ترکیدگی مخزن تا فواصل 6042.75 m ، 3223.51 m و 3108.8 m به ترتیب 0.02 bar ، 0.13 bar و 0.2 bar می باشد.

در جدول ۶، مهم ترین نتایج تمامی سناریوهای بررسی شده آورده شده است.

جدول ۶. مهم ترین نتایج سناریوها

عنوان / سناریو	Leak 5 mm	Time Varying Leak 5 mm	Leak 25 mm	Time Varying Leak 25 mm	Leak 100 mm	Time Varying Leak 100 mm	Catastrophic Rupture
نرخ تخلیه (kg/s)	۰,۱۷۰۵	۰,۱۷۰۲	۴,۲۶۴۷	۴,۲۵۴۸	۶۸,۲۳	۶۸	-
حداکثر تشعشع آتش فورانی (kW/m ²)	۸۹,۳	۸۹,۲۴	۱۴۵,۹۳	۱۴۵,۷۶	۲۱۴,۸۴	۲۱۴,۵۲	-
حداکثر پهنا تشعشع آتش فورانی (m)	۱۳,۳۳	۱۳,۳۲	۵۲,۱۹	۵۲,۰۸	۱۵۰,۶۳	۱۵۰,۲۱	-
حداکثر تشعشع آتش استخری تاخیری (kW/m ²)	۱۲۷,۸۵	۱۲۷,۸۴	۲۱۸,۱۹	۲۱۸,۱۵	۳۲۸,۲۸	۳۲۸,۱۵	۶۲۸,۴۸
حداکثر پهنا تشعشع آتش استخری تاخیری (m)	۲۶,۴	۲۶,۳۹	۱۳۴,۹۶	۱۳۴,۸۶	۵۲۴,۵	۵۲۳,۷۵	۵۵۴۶,۸۲
حداکثر شعاع غلظت لازم برای ایجاد آتش ناگهانی (m)	۵,۶۳	۵,۶۲	۳۱,۰۶	۳۱,۰۱	۹۹,۸۲	۹۹,۶۲	۲۰۹۳,۹۷
حداکثر پهنا آسیب پذیری ناشی از انفجار	-	-	۲۱۱	۲۱۰,۸۴	۷۷۳,۵۴	۷۷۲,۴	۶۰۴۲,۷۵

۴. نتیجه گیری

پس از مطالعات مشخص شد با افزایش قطر نشتی ایجاد شده بر روی مخزن، نرخ تخلیه تقریباً از مقدار ۰,۱۷ kg/s به ۰,۱۷ kg/s و در آخرین سایز نشتی بررسی شده به ۶۸,۲ kg/s افزایش می یابد.

حداکثر شدت تشعشع آتش فورانی نیز تقریباً از مقدار ۸۹,۳ kW/m² به ۱۴۵,۹ kW/m² و در نشتی ۱۰۰ میلی متر به ۲۱۴,۸ kW/m² می رسد؛ پس با افزایش قطر نشتی، شدت تشعشعات آتش فورانی و همچنین مسافتی که تاثیر می پذیرد، افزایش می یابد.

فاصله تشعشعات آتش استخری تاخیری از نشتی و میزان تشعشعات آن با افزایش سایز نشتی افزایش می یابد و حداکثر میزان تشعشعات آتش استخری تاخیری با افزایش قطر نشتی از ۵ میلی متر به ۲۵ میلی متر و سپس ۱۰۰ میلی متر به ترتیب تقریباً برابر با ۲۶,۴ kW/m²، ۱۳۴,۹ kW/m² و ۳۲۸,۲ kW/m² می شود، اما در شکست ناگهانی مخزن، حداکثر مقدار این تشعشعات به بیشترین مقدار ممکن یعنی ۶۲۸,۴۸ kW/m² می رسد.

شعاع ابربخار با غلظت لازم برای ایجاد آتش ناگهانی نیز با افزایش سایز نشتی تقریباً از ۵,۶ متر به ۳۱ متر و ۹۹,۸ متر افزایش می یابد و بیشترین شعاع مشاهده شده مربوط به سناریوی شکست ناگهانی مخزن به مقدار ۲۰۹۳,۹۷ متر می باشد.

در سناریوهای با سایز نشتی ۵ میلی متر انفجار مشاهده نمی شود ولی در باقی سناریوهای بررسی شده، بیشترین پهناهی که متاثر از موج فشاری انفجار ایجاد شده می باشد، با افزایش سایز نشتی از ۲۱۱ متر به ۷۷۳ متر می رسد که این فاصله در سناریوی شکست ناگهانی مخزن به ۶۰۴۲,۷ متر می رسد و همان طور که مشخص است، فاصله بسیار زیادی را نسبت به نشتی ها درگیر می کند.

در جدول ۷ نتایج حاصل از مطالعه حاضر با نتایج پاره‌ای از تحقیقات انجام شده، ارائه شده است.

جدول ۷. مقایسه نتایج حاصل از مطالعه حاضر با نتایج سایر تحقیقات انجام شده

مرجع	پیامد	سناریوهای مورد مطالعه	شرایط عملیاتی تجهیز	سیال	نوع تجهیز
مطالعه حاضر	- آتش فورانی (بیشترین مقدار تشعشع: ۲۱۴,۸۴ کیلووات بر مترمربع) - آتش استخری (بیشترین مقدار تشعشع: ۶۲۸,۴۸ کیلووات بر مترمربع) - آتش ناگهانی (بیشترین فاصله: ۲۰۹۳,۹۷ متر) - انفجار (خطرناک ترین موج انفجار: ۱۹,۷ بار) - پراکندگی ابربخار	- نشتی (قطر ۵، ۲۵ و ۱۰۰ میلی متر) - شکست ناگهانی مخزن	$T=20^{\circ}C$ $P=ATM.$	بنزین	مخزن ذخیره
[۱۰]	- انفجار (بیشترین پهنا آسیب پذیری: ۴۶۰ متر) - پراکندگی ابربخار	- شکست ناگهانی مخزن	$T=15^{\circ}C$ $P=ATM.$	کروسن	مخزن ذخیره
[۲]	- انفجار (بیشترین پهنا آسیب پذیری: ۷۷۳ متر)	- شکست ناگهانی مخزن - نشتی (مایع و گاز)	$T=-5^{\circ}C$ $P=3,1bar$	اتیلن اکساید	مخزن ذخیره
[۵]	- آتش فورانی (بیشترین پهنا آسیب پذیری: ۹۵۰ متر) - آتش ناگهانی (بیشترین پهنا آسیب پذیری: ۳۶۰۰ متر) - آتش تویی (بیشترین پهنا آسیب پذیری: ۵۵۰ متر) - انفجار ابربخار (بیشترین پهنا آسیب پذیری: ۳۸۵۰ متر) - انفجار مایع در حال جوشیدن (بیشترین پهنا آسیب پذیری: ۴۸۰ متر)	- نشتی	$T_1 = 27,3^{\circ}C$ $T_2 = 9,7^{\circ}C$ 200-psi $P=150$	LPG	مخزن ذخیره
[۸]	- آتش ناگهانی (بیشترین پهنا آسیب پذیری: ۳۹ متر) - آتش فورانی (بیشترین مقدار تشعشع: ۱۶,۵ کیلووات بر مترمربع، بیشترین پهنا آسیب پذیری: ۱۸۰۰ متر)	- نشتی (۵، ۲۵ و ۱۰۰ میلی متر)	$T=45^{\circ}C$ $P=4bar$	پروپیلن اکساید	خط لوله متصل به مخزن
[۱۲]	- آتش فورانی (بیشترین پهنا آسیب پذیری: ۸۰۰ متر) - آتش ناگهانی (بیشترین پهنا آسیب پذیری: ۲۵۰۰ متر) - انفجار (بیشترین پهنا آسیب پذیری: ۵۰۰ متر)	- نشتی	$T=25^{\circ}C$ $P=60\text{-psi}$	بنزین	خط لوله متصل به مخزن
[۷]	- آتش استخری - آتش ناگهانی	- نشتی	$T=31,7^{\circ}C$ $P=60\text{-mbarg}$	اتیلن	مخزن
[۱]	- آتش فورانی (بیشترین پهنا آسیب پذیری: ۳۰۰ متر) - پراکندگی ابربخار	- نشتی (۸، ۱۰ و ۱۲ اینچ) - شکست ناگهانی مخزن	$T=-10,4^{\circ}C$ $P=ATM.$	پنتان	خط لوله متصل به مخزن
[۱۱]	- آتش فورانی (بیشترین مقدار تشعشع: ۴۲,۰۳ کیلووات بر مترمربع) - انفجار (بیشترین پهنا آسیب پذیری: ۴۰۰ متر)	- نشتی - شکست ناگهانی مخزن - آتش فورانی - انفجار	$T=12^{\circ}C$ $P=200\text{-bar}$	متان	مخزن

مراجع

- [۱]. بهرام سالاری فر، کاوه رضائی، علی چنانی، محمدرضا مزدیان فرد، سیدمهدی هاشمی پور، "آنالیز و مدل سازی پیامد مخزن پنتان در واحد پنتان پالایشگاه کرمانشاه با استفاده از نرم افزار PHAST"، آبان ۱۳۹۵
- [۲]. حمیدرضا چراغی، احمد سلطان زاده، سمیرا قیاسی، "مدل سازی پیامد انفجار مخازن نگهداری اتیلن اکساید با استفاده از نرم افزار PHAST"، مقاله پژوهشی، شهریور ۱۳۹۷
- [3]. Lees F. Less' Loss Prevention in the Process Industries: "Hazard Identification, Assessment and Control Oxford: Butterworth-Heinemann"; 2012
- [4]. Jafari MJ, Nourai F, Pouyakian M, Torabi SA, Rafiee Miandashti M, Mohammadi H, "Barriers to adopting inherently safer design philosophy in Iran". Process safety Progress 2018;37(2):221-29
- [۵]. محمد کاظم رضانی خوشنامه، مهناز میرزا ابراهیم طهرانی، یوسف بابایی مسدرقی، "ارزیابی ریسک رهاش مواد قابل اشتعال مخزن گاز نفتی مایع شونده (LPG) با استفاده از روش Bowtie و تعیین پهنه آسیب پذیری با استفاده از نرم افزار PHAST"، مقاله پژوهشی، دی ۱۳۹۷
- [6]. Chang JI, Lin C-C. "A study of storage tank accidents". Loss Prevention in Process Industries 2006;19(1):51-9
- [۷]. مهدی قاسمی، سعید گیوه چی، مهناز نصرآبادی، "مدل سازی پیامد انفجار مخزن اتیلن با نرم افزار PHAST در یک صنعت پتروشیمی و ارائه طرح واکنش اضطراری"، مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی فرآیند، پالایش و پتروشیمی، خرداد ۱۳۹۴
- [۸]. بهرام هراتی، علی کریمی، علی عسکری، فاطمه دهقانی، عارف نصراللهی، "مدل سازی و ارزیابی پیامدهای ایمنی حاصل از نشت پروپیلن اکساید در یک صنعت پتروشیمی"، فصلنامه بهداشت و ایمنی کار، جلد ۸، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۷
- [9]. Khan F.I., Abbasi S.A., "A Criterion For Developing Credible Accident Scenarios For Risk Assessment", Loss Prevention In Process Industries Journal 2002; 15467-475
- [۱۰]. عباس بیگلرزاده، احسان شکاریان، یوسف شکوهی، "بررسی رهاش آنی مخزن فارم نگهداری کروسن توسط نرم افزار PHAST"، اولین کنفرانس بین المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی، خرداد ۱۳۹۱
- [۱۱]. محسن صادقی یارندی، علی کریمی، "ارزیابی پیامد حریق و انفجار مخازن گاز متان در یک جایگاه توزیع گاز طبیعی فشرده"، مجله ارتقای ایمنی و پیشگیری از مصدومیت ها، دوره ۶، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۷
- [۱۲]. رضا پیغامی گنجی، فهامه ذوالفقارزاده بایی، محمدامین میرزایی، رضا افشار، "مدلسازی پیامد نشتی و پارگی خط لوله بنزین با استفاده از نرم افزار PHAST"، پنجمین کنفرانس ملی پژوهش های نوین در شیمی و مهندسی شیمی، بهمن ۱۳۹۷

آنالیز پیوسته همزمان با حفاری، سیال حفاری و کنده‌های سازند حفاری توسط ابزار و سنسورهای واحد نمودارگیری گل

میثم هژبری^۱، محسن مهمیدی^{۱*}

۱. زمین شناس نفت - شرکت پترو اسماری، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: mis_1365@yahoo.com

چکیده

نمودارگیری گل حفاری: آنالیزهای پیوسته همزمان با حفاری سازند بر روی سیال نظارت دقیق بر عملیات حفاری و ، حفاری و کنده های سازندهای حفاری شده نیز انجام محاسبات فنی و تخصصی و تحلیل های سرچاهی است که نهایتا اطلاعات بسیار با ارزشی را از وضعیت زیر سطحی لایه های زمین و نیز مانیتورینگ مراحل عملیات حفاری سازند توسط دکل حفاری را به ارمغان می آورد. واحد نمودارگیری : جهت مانیتورینگ اطلاعات حفاری تعدادی سنسور سطحی در نقاط مختلف دستگاه حفاری و مخازن گل حفاری نصب میشوند. بسته به نوع سنسور و محل قرارگیری آنها پالسهای را به یونیت (SYSTEM BUS) ارسال میکنند. که سیستم باس نیز که یک سیستم الکترونیکی است پالس های رسیده از سنسورها را به سیگنال های بین ۰ تا ۲۰ میلی آمپر (در این یونیت اکثر سیگنال ها بین ۴ تا ۲۰) تبدیل می کند سپس این سیگنال ها طی مراحل پردازش و به صورت پارامترهای قابل مشاهده در نرم افزار (Well VIEW) درمی آیند. دقت، توجه و آنالیز این پارامترها از وظایف مادلاگر میباشد. همچنین این اطلاعات و پارامترها توسط مانیتورهای که در اتاق کمپانی من، زمین شناسی، ریس دستگاه حفاری، اتاقک حفار نصب میگردد در اختیار آنها جهت مشاهده قرار می گیرد.

کلمات کلیدی: نمودارگیری گل ، سنسور ، اطلاعات حفاری ، زمین شناس

Continuous Analysis Simultaneously with Drilling, Drilling Fluid and Stumps of the Formation by Tools and Sensors of Mud Diagram Unit

Meysam Hozhabri¹, Mohsen Mohmudi^{1*}

1. Petroleum Geologist - Petro Asmari Company, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: mis_1365@yahoo.com

ABSTRACT:

Drilling mud diagramming: Continuous analysis simultaneously with drilling the formation on the fluid to closely monitor drilling operations and drilling and stumps of drilled formations is also perform technical and specialized calculations and wellhead analysis, which ultimately provides very valuable information about the subsurface. Ground layers as well as monitoring the drilling operations of the formation by the drilling rig. Graphing unit: To monitor drilling information, a number of surface sensors are installed in different parts of the drilling machine and drilling mud tanks. Depending on the sensor and their location, they send pulses to the unit (SYSTEM BUS). The bus system, which is an electronic system, converts the pulses received from the sensors into signals between 0 and 20 mA (in this unit, most signals are between 4 and 20). They are visible in the software (Well VIEW). Accuracy, attention and analysis of these parameters are the tasks of the modeler. Also, this information and parameters are provided to them for monitoring by monitors that are installed in my company room, geology, drilling rig, drilling chamber.

Keywords: mud diagram, sensor, drilling information, geologist

۱. مقدمه

داده‌های مربوط به به پارامترهای حفاری همراه با اطلاعات زمین‌شناسی که کارشناسان اداره نمودارگیری از سیال حفاری بعد از بررسی کنده‌های طبقات حفاری شده بدست می‌آورند، جهت تشخیص ساختارهای زیر سطحی زمین‌شناسی، خصوصاً پوش سنگ، سنگ مخزن و ارزیابی دقیقتر سیالات موجود در مخزن به کار گرفته می‌شود. نمونه‌گیری از خرده‌های حفاری در حین حفاری در تعیین سراسازنده‌ها و کنترل نقاط جداره‌گذاری نقش اساسی داشته ولی خود تابعی از دومتغیر زمان تاخیر و دقت در برداشت می‌باشد. یکی از وظایف گل‌نگاری تعیین زمان تاخیر و عمق نمونه بالا آمده به طور دقیق و منظم می‌باشد. مدت زمانی که طول می‌کشد تا خرده‌های سنگ حاصل از حفاری یا نمونه‌ها از زیر مته به سطح زمین برسد را زمان تاخیر می‌گویند. سیستم گل‌نگاری برای محاسبه این زمان از فرمول زیر استفاده می‌کند. نمونه‌ای از الک لرزان برداشت می‌شود مربوط به عمقی است که از حفاری آن زمانی گذشته است و سیستم عمق مورد نظر را نسبت به زمان محاسبه می‌کند و انرا بصورت نمونه برای ما شناسایی می‌کند. عمق نمونه و زمان تاخیر در نمایشگر گروه گل‌نگاری نمایش و ثبت می‌شود. بنابراین زمین‌شناس با دقت بیشتر و در فواصل عمقی معین بر اساس تشخیص خود و اهمیت سازنده نمونه برداری می‌کند و انرا پس از شستشو از نظر سنگ‌شناسی توصیف می‌کند. نمونه‌ایی که از روی الک لرزان (شیل شیکر) (صفحه‌ای فلزی با منافذ سرشار که همواره در حال لرزش است و گل حفاری با کنده‌ها روی آن سرازیر می‌شود و مایع گل حفاری از سوراخ‌ها عبور نموده و در حالی که مواد جامد به ویژه کنده‌های حفاری روی آن مانده و به خاطر لرزش صفحه به بیرون هدایت می‌شود) برداشت می‌شود دقیقاً متعلق به عمق مورد نظر می‌باشد که از حفاری آن زمانی گذشته است.

۲. روش کار

۱- سنسورهای Pit Level

این سنسور بر اساس اندازه‌گیری‌های مافوق صوت کار می‌کند. به این صورت که ابتدا از طریق آشکار سازی که بر روی سنسور قرار دارد یک پالس مافوق صوت به سطح مخزن فرستاده می‌شود در این حالت آشکار ساز نقش یک منتشرکننده را ایفا می‌کند. این صوت با برخورد به سطح مخزن، انعکاس داده شده و به آشکار ساز که در این زمان نقش یک رسیور را ایفا می‌کند می‌رسد. با کم و یا زیاد شدن سطح مخزن، زمان رسیدن پالس و در نتیجه برگشت آن تغییر می‌کند. در صورتی که سنسور به درستی کالیبره شده باشد این سنسور قادر به اندازه‌گیری دقیق سطح مخازن می‌باشد. این سنسورها بر روی Pitها قرار می‌گیرند.

۲- سنسورهای Flow out (paddle)

این سنسور دارای یک بازوی متحرک به همراه یک پاروی متناسب با آن بوده که به یک پتانسیومتر متصل است و جریان گل خروجی را ثبت می‌کند. عملیات اندازه‌گیری گل خروجی وابسته به زاویه ای است که پارو نسبت به وضعیت قائم دارد. در صورتی که پارو نسبت به بدنه در وضعیت قائم قرار داشته باشد جریان گل خروجی معادل با صفر می‌باشد. هر چه این زاویه نسبت به وضعیت قائم سنسور بیشتر باشد جریان گل خروجی بیشتر و هر چه این زاویه کمتر باشد جریان گل خروجی کمتر می‌باشد و سیگنال خروجی کمتری را ایجاد می‌نماید.

۳- سنسورهای Mud Weight

جهت اندازه گیری وزن گل ورودی و خروجی استفاده می شوند. این سنسورها در دو قسمت از سیستم گردش گل نصب می شوند:

سنسور In Weight Mud (وزن گل ورودی) درون Tank Suction و سنسور Out Weight Mud (وزن گل خروجی) درون Box Shaker Shale قرار می گیرد. هر سنسور Weight Mud از دو سنسور فشاری یکی در بالا و یکی در پایین تشکیل شده است. فاصله این دو سنسور از یکدیگر در سنسور In Weight Mud حدود ۶۰ سانتی متر و در سنسور Out Weight Mud حدود ۳۰ سانتی متر می باشد. مبنای کار این سنسورها فشاری است که گل سنسورها وارد می کند، که میانگین سنسورهای پائین و بالا (۱ و ۲) وزن گل را نشان می دهد. این سنسورها توسط سیم های دو رشته ای تغذیه می شوند. *** توضیح: در سنسورهایی که توسط سیم های دو رشته ای تغذیه می شوند، نیروی برق مورد نیاز سنسور و همچنین مسیر لازم جهت ارسال سیگنالهای سنسور از همین دو رشته سیم تامین می شود ولی در سنسورهایی که توسط سیم های چهار رشته ای تغذیه می شوند، نیروی برق مورد نیاز سنسور توسط دو سیم از چهار سیم و مسیر ارسال سیگنالها توسط دو سیم دیگر تامین می شود.

۴- سنسورهای Temperature

جهت اندازه گیری دمای گل استفاده می شوند. سنسور دمای گل از یک مقاومت با خصوصیات گرمایی و یک سپر برای محافظت از سنسور در دماهای بالا استفاده می کند. این سنسورها در دو قسمت از سیستم گردش گل نصب می شوند:

الف: Tank Suction که دمای گل ورودی را نشان می دهد.

ب: Box Shaker Shale که دمای گل خروجی را نشان می دهد.

۵- سنسور Conductivity

این سنسور هدایت الکتریکی سیال اطراف سنسور را با استفاده از قابلیت القاء که در ارتباط مستقیم با مقاومت ویژه است اندازه گیری می کند. این نوع سنسور (۲۲۶ model Rosemount) به یک امپلی فایر متصل می باشد. این سنسور از ۴ برد تشکیل شده که عملیات پردازش سیگنالهای الکتریکی را قبل از انتقال به واحد نمودارگیری انجام می دهد. Conductivity تنها در شرایطی که گل حفاری پایه آبی (Mud Base Water) باشد قابل استفاده است.

۶- سنسورهای Stroke Per Minute (SPM)

جهت اندازه گیری میزان پمپاژ گل بر اساس تعداد رفت و برگشت های پیستون پمپ، استفاده می شوند. محل نصب سنسورهای SPM بر روی پیستون پمپ گل می باشد. سنسورهای SPM از نوع Proximity بوده و نسبت به حرکت فلزی که به عنوان محرک سنسور بر روی پیستون پمپ قرار دارد حساس است

۷- سنسور Stand Pipe Pressure (SPP)

جهت اندازه گیری مقدار فشار ستون گل استفاده می شود. این سنسور از نوع فشاری بوده و بر روی StandPipe نصب می شود. مبنای کار این سنسور فشاری است که گل به دیافراگم سنسور وارد می کند و در نتیجه پالسهایی توسط سنسور ارسال می

شود. (سنسور SPP و WOH و CUP هر سه از نوع فشاری بوده، فقط تفاوت آن ها در ظرفیتشان است. سنسورهای CPU 105 MPA، SPP 42 Mpa و WHO 21 Mpa هستند.)

۸ - سنسور (CP)Cassing Pressure

جهت اندازه گیری مقدار فشار فضای حلقوی درون چاه استفاده می شود. این سنسور نیز از نوع فشاری بوده و بر روی Manifold Chock نصب می شود.

کار Manifold Chock کنترل چاه در هنگام Flow می باشد. Manifold Chock شبکه ای است که مقداری از گل خروجی از چاه وارد آن می شود. در هنگام Flow و بالا رفتن فشار چاه با باز کردن دریچه های آن فشار فضای حلقوی و چاه کنترل می شود. فشار درون Manifold Chock به صورت فشار هیدرولیکی به سنسور منتقل می شود. روغن به دیافراگم سنسور نیرو وارد می کند و در نتیجه با لسهایی توسط سنسور ارسال می شود.

۹- سنسور Hookload

۱۰- سنسور Depth

جهت اندازه گیری عمق و تعیین وضعیت حرکتی Hook استفاده می شود. این سنسور از نوع سنسورهای Proximity بوده و نسبت به حرکت رفت و برگشتی فلز حساس است. محل نصب این سنسور بر روی Shaft Works Draw می باشد.

۱۱- سنسور Revolution Per Minute (RPM)

جهت اندازه گیری مقدار چرخش رشته حفاری استفاده می شود.

۱۲- سنسور Torque

جهت اندازه گیری میزان جریانی که توسط Table Rotary کشیده می شود استفاده می شود. زمانی که مته با سازند در ته چاه درگیر است نیروی بازدارنده ای توسط سازند به مته وارد می شود؛ در این زمان برای غلبه بر این نیروی بازدارنده، مته می باید با قدرت و سرعت بیشتری دوران کند؛ در نتیجه Table Ratoary که عامل چرخش رشته حفاری و در نتیجه مته است نیروی بیشتری را از موتور برق دریافت میکند. زمانی که مته به شدت با سازند درگیر شود و یا در آن گیر کند میزان آمپری که دستگاه حفاری از سیستم برق می گیرد به طور ناگهانی و به شدت افزایش می یابد. برای نشان دادن این حالت از سنسور Torque استفاده می شود.

۱۳ - سنسور H2S

جهت اندازه گیری گاز سولفید هیدروژن موجود در هوا استفاده می شود. این گاز بسیار سمی و خطرناک بوده و منشا آن می تواند از درون زمین باشد که در هنگام حفاری به همراه سیال حفاری به سطح رسیده و در هوا پراکنده می شود. این سنسور در محل هایی قرار داده می شود که احتمال خروج گاز بیشتر است. این محل ها عبارتند از:

Shaker Tank – Sub Structure – Rig Floor - Bus system

***سنسورهای (Pressure sensors-Temp-Mw-Pit Level-Flow out-RPM-SPM) از سیم های دو رشته ای تغذیه می کنند.

* سنسورهای (Torque-H₂S) از سیم های ۳ رشته ای تغذیه می کنند.

* سنسور works Draw از سیم چهار رشته ای تغذیه می کند.

۳. آشنایی با سیستم گاز - کروماتوگراف Agilent ۷۸۹۰ A

در ابتدا با پنل عملیاتی گاز (Panel Treatment Gas) (یا به اختصار GTP آشنا می شویم.

عملیات انجام شده توسط GTP عبارتند از :

- پمپ کردن سمپل گاز (gas sample) و فرستادن آن به سیستم آنالیز کننده
- پالایش هوا ، هیدروژن و سمپل گاز
- تنظیم فشار جریان هوا ، هیدروژن و گاز

نکاتی که هنگام تعیین محل نصب سنسورها باید به آنها توجه کرد با در نظر گرفتن نوع سنسورها عبارتند از:

۱. سنسورهای حجم مخازن:

- محل نصب سنسور در صورت امکان باید حداکثر فاصله را با محل قرار گرفتن پروانه میکسرهای درون مخزن داشته باشد تا آشفتگی جریان گل (در محل برخورد امواج صوتی تولید شده توسط سنسور به سطح گل) حداقل باشد.
- سنسور در محلی نصب شود که کمترین مزاحمت را برای تردد پرسنل دکل ایجاد کند.
- محل عبور کابل ها و نیز محل نصب سنسور نباید به شکلی باشد که تردد افراد یا فعالیت های معمول پرسنل آن قسمت از دکل باعث ضربه خوردن یا آسیب دیدن سنسور و کابل های متصل به آن شود.
- همیشه کوتاه ترین مسیر را برای کابل کشی مدنظر قرار دهید.
- در صورتیکه برای اولین بار قرار است سنسورهای حجم مخازن روی مخازن گل نصب شود حتماً با گل شناس در مورد محل نصب آنها مشورت کنید.
- محل سنسور به نحوی تعیین گردد که مانعی (از قبیل لوله ها یا شیلنگ های رابط) بین سنسور و کف مخازن وجود نداشته باشد.

۲. سنسورهای گاز H₂S:

- سنسور و کابل کشی آن باید به شکلی واقع شود که مزاحمتی برای پرسنل دکل و فعالیت های آنان ایجاد نکند.
- سنسور هنگام انجام Trip یا شستشوی دکل در معرض پاشیده شدن آب یا سیال حفاری (بخصوص گل های پایه روغنی) قرار نداشته باشد زیرا انسداد مجرای ورود هوا به سنسور در اثر آلودگی ها و رسوبات ناشی از گل حفاری باعث کاهش حساسیت سنسور و عدم بازدهی آن می گردد.

ضمناً خیس شدن سنسور در هنگام شستشوی دکل و نیز باران های شدید ممکن است سبب ایجاد حساسیت در حد چند

ppm و احتمالاً به صدا درآمدن هشداردهنده H₂S گردد.

- سنسورهایی را که قرار است در نزدیکی الک لرزان (shaker) و نیز قسمت پایه دکل یا نصب (sub structure) کنید، در صورت امکان توسط کیسه‌های نایلونی بپوشانید (طوری که مجرای هوا به سنسور از اطراف آن پوشانده نشود) تا از نفوذ آب و سیال حفاری به درون سنسور جلوگیری شود.
- بهتر است به منظور جلوگیری از تکان خوردن سنسور در اثر حرکات احتمالی پایه‌های قوسی سنسور را که به روی میله‌های محل نصب قرار می‌گیرند توسط کمربندهای پلاستیکی و به صورت ضربدری محکم کنید.
- اولویت نصب برای سنسورهای H₂S و دلایل آن عبارت است از:

۱. اطراف الک لرزان (Shaker)

به دلیل اینکه اولین علائم وجود گاز در سیال حفاری از Flow Line به درون الک لرزان قابل احساس است.

۲. اطراف سکوی حفاری (Rig Floor)

چون مقداری از گاز که از ابتدای Flow Line متصاعد می‌شود در محوطه‌ی سکو قابل استشمام خواهد بود.

۳. اطراف دهانه‌ی چاه یا پایه‌ی دکل (Sub Structure)

به دلیل سنگین‌تر بودن گاز H₂S نسبت به هوا، این گاز تمایل به قرار گرفتن در نقاط کم ارتفاع و پایین دارد.

۴. مخزن مکش گل (Suction)

به این علت که گل برگشتی از چاه دوباره از طریق مخزن مکش به درون چاه منتقل می‌شود.

۳. سنسورهای وزن گل:

- سنسور را به هنگام نصب حداقل به اندازه ۳۰ الی ۴۰ سانتیمتر از کف مخزن فاصله دهید.
- سنسورها را طوری نصب کنید که کم‌ترین مزاحمت را برای تردد پرسنل دکل ایجاد کرده و به راحتی قابل باز کردن و بالا آوردن باشند. (برای تمیز کردن)
- سنسورهای وزن گل نباید خیلی به کناره‌ها یا جداره مخزن نزدیک باشند. در صورت امکان در جایی نصب شوند که گل به راحتی در جریان باشد چون اگر در جایی نصب شود که گل ساکن باشد به ویژه در مورد گل‌های پایه آبی این مسئله باعث رسوب مرتب و زود هنگام گل و مواد وزن افزا در قسمت دیافراگم تحتانی سنسور خواهد شد که مرتباً نیاز به شستشو و تمیز کردن خواهد داشت.
- در صورتی که پایه سنسور برای فرو رفتن کامل دیافراگم فوقانی سنسور در زیر سیال کافی نباشد بهتر است با جوش دادن یا اضافه کردن یک میله یا نبشی بلندتر به بالای میله‌ی نگهدارنده (Support) سنسور آن را برای فرو بردن در عمق مناسب مخزن آماده کرد. از طرف دیگر می‌توان با جوش دادن یک میله‌ی فلزی دیگر به میله‌ی نگهدارنده (Support) کف سنسور از خطر سقوط به درون مخزن جلوگیری کرد ضمن اینکه در این حالت فاصله‌ی استاندارد سنسور از کف مخزن نیز باید رعایت شود.
- محل نصب سنسورهای وزن گل و نیز هدایت الکتریکی طوری باشد که پایه سنسورها و نیز کابل‌های مربوطه در معرض رفت و آمد افراد و یا ضربه دیدن نباشد.

۴. هشداردهنده‌های سکو (Rig Floor):

بهترین مکان برای نصب این هشداردهنده‌ها جایی است که همیشه در دید حفار و پرسنل سکو باشد (ترجیحاً جایی نزدیک پانل حفار) به نحوی که مزاحم تردد پرسنل دکل و یا در معرض آسیب ناشی از برخورد و حرکت ابزار و تجهیزات متحرک روی سکو نباشد ولی می‌توان آنها را بالای درب ورودی Dog house نیز نصب کرد.

۵. سنسورهای فشار:

چون سنسورهای Stand Pipe Pressure و Annular Pressure در جاهایی نصب می‌گردند که پرسنل دکل جهت انجام تعمیرات و یا انجام بعضی از تست‌ها، اتصالات آنجا را با ضربات چکش یا پتک باز و بسته می‌کنند لذا نهایت دقت را در انتخاب محل نصب این دو سنسور اعمال کنید.

- سنسورها و کابل‌های آنها نباید ممانعتی در رفت و آمد پرسنل دکل ایجاد کنند.
- در صورت امکان سنسورهای و شیلنگ‌های مربوط به آنها در محلی باشند که در معرض تابش مستقیم آفتاب قرار نگیرند، چون تابش آفتاب و حرارت مستقیم ناشی از آن سبب انبساط روغن هیدرولیکی شیلنگ‌های متصل به سنسور شده و ایجاد فشار داخلی می‌کند.
- بدنه سنسورهای فشاری را توسط کیسه‌های نایلونی بپوشانید تا آب باران یا سیال حفاری به درون آنها نفوذ نکند.
- معمولاً سنسور وزن رشته‌ی حفاری (Hook Load) را می‌توان پس از باز کردن پیچ U شکل آن، به راحتی توسط یک G کلمس به بدنه دکل محکم کرد. هنگام اتصال Fitting شیلنگ هیدرولیکی سنسور، ابتدا مطمئن شوید Fitting سنسور شما و Nipple محلی که قصد اتصال سنسور خود به آنجا را دارید حتماً از یک نوع بوده و کاملاً در یکدیگر چفت می‌شوند. قبل از اتصال هر Fitting، حتماً با استفاده از برس سیمی Nipple مربوطه را به خوبی تمیز و جرم‌ها و رسوبات اطراف آن را پاک کنید. به یاد داشته باشید که در هنگام متصل کردن Fitting سنسورهای فشاری به Nipple دکل، هیچگونه فشاری نباید در پشت Nipple وجود داشته باشد چون باعث خالی شدن ناگهانی روغن هیدرولیکی و از کار افتادن gaguge وزن نمای دکل می‌گردد، به همین دلیل همیشه این کار را با اطلاع و در حضور رئیس دستگاه و یا حفار و در زمانی که هیچ فشاری پشت Nipple وجود ندارد، انجام دهید.

۶. مانیتور حفار (Challenger):

- مانیتور حفار باید جایی نصب شود که مانع دید حفار به ویژه در هنگام Trip (که حفار نیاز مبرم به دیدن کابل حفاری دارد) نباشد.
- همیشه باید پشت مانیتور از زنجیره آچار هوا (که دقیقاً از بالا و پشت پانل حفار می‌گذرد) به اندازه کافی فاصله داشته باشد تا حرکات شدید زنجیر باعث ضربه خوردن و آسیب دیدن مانیتور و کابل‌های متصل به پشت آن نشود.
 - سعی کنید مسیر کابل‌های برق، سیگنال و سیم اتصال بدنه مانیتور را از جایی عبور دهید که کمتر در معرض نور آفتاب، رطوبت و نیز آسیب دیدن توسط قسمت‌های متحرک دکل، واقع شود.
 - یکی از بهترین انتخاب‌ها در این خصوص، کشیدن کابل‌های مذکور از کنار شیلنگ‌های هیدرولیکی مربوط به پانل حفار است که در نهایت به Dog house ختم می‌شود.

- هنگام کشیدن کابل سیگنال مانیتور حفار، plug ابتدا و انتهای آن را حتماً توسط کیسه نایلونی و چسب ایزوله کرده و ببوشانید تا حین کار توسط گل و لای محیط یا گرد و غبار، کثیف و خراب نشوند.

۷. تلفن‌های ضد حریق (Explosion proof phones):

همانطور که می‌دانید برای راه اندازی ارتباط تلفنی روی سکو و نیز قسمت آزمایشگاه مخازن گل از تلفن‌های ضد حریق استفاده می‌کنیم. مناسب‌ترین محل برای نصب تلفن حفار، جایی در نزدیکی پانل حفار و یا صندلی محل استقرار حفار است، البته به شرطی که در معرض بارندگی، خطر سقوط یا برخورد ابزارآلات و یا تردد افراد نبوده و نیز احتمال نفوذ آب و یا گل حفاری در آن نقطه بسیار ناچیز باشد. در غیر این صورت آن را داخل Dog house و جایی نزدیک به درب آن نصب کنید.

- تلفن قسمت مخازن گل را نیز می‌توان در داخل آزمایشگاه مخازن و در نزدیکی درب آن قرار داد تا از تابش مستقیم آفتاب و یا بارش باران در امان باشد.

۸. سنسورهای RPM:

اگر از سنسور تسمه‌ای برای RPM استفاده می‌کنید باید آن را جایی نصب کنید که تسمه آن به راحتی توسط (محور جعبه‌دنده‌ی میز دوار) به حرکت درآید. برای نوع مجاورتی (Proximity) نیز سنسور را باید از قبل روی پایه‌ای که در کنار محور جعبه‌دنده جوش داده‌اید، نصب کنید.

- جوش دادن یک قطعه فلزی به Flange متحرکی که از جلوی سنسور می‌گذرد برای حفظ فاصله سنسور از Flange در حال حرکت و نیز افزایش دقت عملکرد سنسور بسیار مؤثر است.

هر بار عبور این قطعه فلزی از جلوی سنسور سبب ایجاد پالس می‌شود. ضمن اینکه بایستی حداقل فاصله استاندارد قطعه متحرک تا سنسور (کمتر از یک سانتیمتر) رعایت شده باشد.

- در صورتیکه قصد دارید سنسور مجاورتی (Proximity) را بر روی پایه‌ای به بدنه دکل و در نزدیکی Flange محور جعبه‌دنده‌ی میز دوار جوش داده‌اید نصب کنید، حتماً مطمئن شوید این پایه از استحکام کافی برخوردار بوده و با تکان‌های دکل به راحتی به ارتعاش در نمی‌آید، زیرا کم شدن فاصله سنسور با قطعات متحرک دکل، خطرناک بوده و در بسیاری از موارد سبب برخورد آنها با یکدیگر و از بین رفتن سنسور گردیده است. چنانچه دوران محور میز دوار با لنگی گیم همراه باشد، لازم است موقعیت سنسور طوری تعیین گردد که نوسان چرخش محور در فاصله‌ی بین سنسور و قطعه‌ی فلز تأثیر نگذارد.

۹. سنسورهای SPM:

این سنسورها را بر روی پمپ‌ها و با G کلمس نصب می‌کنند. به این ترتیب که با هر بار عبور میله‌ی پیستون از زیر سنسور یک پالس ایجاد می‌کند.

- جوش دادن یک بازوی فلزی نواری شکل بر روی پیستونی که از زیر سنسور می‌گذرد و دادن شکل لازم به آن جهت ایجاد فاصله مناسب بین سنسور و نوار فلزی فوق‌الذکر می‌تواند بسیار سودمند باشد.

- دقت کنید پس از به دست آوردن فاصله لازم سنسور تا نوار فلزی در حال حرکت زیر آن (کمتر از یک سانتیمتر)، بایستی سنسور را طوری جابه‌جا کنید که هر بار رفت و برگشت پیستون، فقط یک ضربه توسط سنسور محسوب شود.

عدم رعایت این نکته، در صورتی که حتی با فاصله سنسور تا نوار جوش داده شده روی بیستون زیر آن مناسب باشد، موجب چند برابر نشان دادن تعداد ضربات پمپ می شود.

- بهتر است سنسورهای SPM را توسط کیسه های نایلونی ایزوله کرده و بپوشانید تا رطوبت و یا نفوذ سیال حفاری به آنها آسیب نرساند.

۱۰. سنسور TORQUE (سیستم میز دوار یا Rotary):

سعی کنید این سنسور را تا آنجا که ممکن است نزدیک به اتاق SCR و در سایه قرار دهید تا از اثر تابش نور مستقیم آفتاب و بارندگی در امان باشد، ضمن اینکه این سنسور ضدحریق نیست و به همین علت باید آن را در جایی به دور از حرارت و مواد اشتعالزا قرار داد.

۱۱. سنسورهای LEL (Low Explosion Level):

محل نصب این سنسورها نیز دقیقاً مانند محل نصب سنسورهای H₂S می باشد. یعنی روی الک لرزان، روی سکو، اطراف دهانه ی چاه یا قسمت پایه ی دکل (Sub Structure) و نیز روی Flow Line و مخزن مکش (Suction).

۴. اولویت های سه گانه نصب سنسورها:

پس از اتمام عملیات کابل کشی نوبت به نصب سنسورها در جاهای از قبل تعیین شده می رسد. پیشتر در مورد محل نصب سنسورها بحث شد اما نکته ای که از نظر زمان بندی برای عملیاتی کردن دستگاه های نمودارگیری بسیار حائز اهمیت است نصب و راه اندازی سنسورهای مهم تر و پارامترهای اصلی حفاری در کمترین زمان ممکن می باشد به این معنی که براساس اهمیت پارامترها، کلیه سنسورها را دسته بندی کرده و نسبت به نصب و راه اندازی آنها مطابق اولویت هایی که مشخص کرده ایم، اقدام کنیم.

ما در الگوی پیشنهادی زیر براساس اهمیت پارامترها سه اولویت را برای تعیین ترتیب نصب سنسورها و اتصال آنها در نظر گرفته ایم:

اولویت اول:

۱. سنسور Hook Load

۲. سنسور BIO

۳. سنسور Torque

۴. سنسور RPM

اولویت دوم:

۱. سنسور SPP یا (Stand Pipe Pressure)

۲. سنسورهای وزن گل ورودی و خروجی (Mud Weight IN & OUT)

۳. سنسورهای حجم مخازن (Pit LEVEL)

اولویت سوم:

- (۱) سنسور هدایت الکتریکی و دمای گل (Mud Conductivity & Temperature)
- (۲) سنسورهای تشخیص گاز H₂S
- (۳) توجه: در صورتی که محل حفاری چاه در مناطق و مخازن گازی باشد نصب این سنسورها در اولویت دوم قرار خواهند گرفت.
- (۴) دستگاه Gas Trap
- (۵) سنسور فشار دالیز (Annular Pressure)
- (۶) بادسنج و بادنما
- (۷) هشداردهنده‌های روی سکو و سقف یونیت

نکته: اگر هنگام برپایی دستگاه به دلیل رسیدن مراحل حفاری چاه به سازند مخزن و یا مناطق گازی، لزوم راه‌اندازی سنسورها و تجهیزات تشخیص گاز، احساس شد بایستی این تجهیزات و هشداردهنده‌های مربوطه را به سرعت همراه سنسورهای اولویت‌های اول یا دوم نصب و راه‌اندازی کرد.

برای افزایش سرعت عملکرد گروه و کاهش زمان مورد نیاز برای عملیاتی کردن دستگاه نمودارگیری پیشنهاد می‌شود تقسیم بندی کارشناسان گروه برای انجام برپایی دستگاه به نحوی انجام گیرد که پس از نصب سنسورهای اولویت اول و دوم توسط کل افراد، گروه به دو قسمت تقسیم شود و یک قسمت نصب اولویت سوم را دنبال کند و گروه دیگر راه‌اندازی سیستم تلفن داخلی و تجهیزات شبکه را عهده‌دار شود.

۵. نتیجه گیری

برخی از اطلاعاتی که سرویس مادلاگینگ به زمین شناس دکل حفاری ارائه می‌دهد عبارتند از:

- (۱) GPM: میزان پمپاژ گلی است که وارد چاه می‌شود و واحد آن gal است.
- (۲) SPM: تعداد استروک در یک دقیقه را برای هر پمپ نشان می‌دهند و واحد آن استروک بر دقیقه است.
- (۳) SPP: فشار Stand Pipe ما را بر حسب Psi نشان می‌دهد.
- (۴) WOH (Weight On Hook): وزن روی هوک را نشان می‌دهد و واحد آن پوند است.
- (۵) WOB: وزن روی مته ما را نشان می‌دهد و واحد آن پوند است.
- (۶) RPM: میزان چرخش رشته حفاری. (minute per Revolution)
- (۷) TRQ (Torque): زمانی که مته ما یا لوله ما در سازند گیر می‌کند ما باید نیروی بیشتری روی مته بگذاریم تا بتوانیم آن قسمت را حفاری کنیم
- (۸) ROP: سرعت حفاری ما می‌باشد که واحد آن متر بر ساعت است.
- (۹) FLW OUT (Flow Out): خروجی گل ما از چاه را که از Line Flow خارج می‌شود بر حسب درصد نشان می‌دهد.
- (۱۰) H₂S Max: میزان گاز سولفید نیتروژن را بر حسب ppm نشان می‌دهد.
- (۱۱) BD (Bit Depth): عمق مته ما را بر حسب متر نشان می‌دهد. در واقع عمق نوک رشته حفاری ما را نشان می‌دهد.
- (۱۲) TD (Total Depth): عمق نهایی ما و یا به عبارتی بیشترین عمق حفاری شده ما را بر حسب متر نشان می‌دهد.

۱۳) Lag Depth: عمق نمونه ای که روی شیکرهای ما است بر حسب متر. یعنی نشان می دهد این نمونه که روی شیکر است مربوط به چه عمقی است.

۱۴) LT (Lag Time): همان up bottoms است. مدت زمانی که طول می کشد گل از ته چاه بر روی شیکرها برسد بر حسب دقیقه $(\text{Time Lag} = (\text{عمق} \times \text{عدد مته}) / \text{GPM})$

مراجع

- [۱]. اکبری، ک، ۱۳۸۴، نمودار گیری از کل حفاری، گزارش ج-۸۹، شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب، زمین شناسی گسترشی، اداره عملیات زمین شناسی
- [۲]. صادقی، ع، ۱۳۹۲، گسترش نقش نمودار گیری سطحی، آموزش شرکت ملی حفاری ایران،
- [۳]. محمد خان، ا.، جهانی، د، وزیری، س. ح.، ۱۳۹۱، تحلیل داده های گل نگاری در حفاری چاه های نفتی در یکی از میادین جنوب غربی ایران، پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال،
- [4]. Bond, J, D., 1986, Mud Logging, International Human Resources Development Corporation, P.174.
- [5]. Haywood, J, T. 1940, Continuous Logging at rotary drilling wells, Presented at the 1940 drilling practices annual meeting, Chicago, November.
- [6]. Lynch E. j., Harper & Row, 1962. "Foundation evaluation" "Discusses the factor influencing mud log shows and an attempt to quantify mud logging shows."

شبیه‌سازی و ارزیابی اقتصادی تولید همزمان متانول، هیدروژن، دی‌اکسید کربن، گاز ازت، برق و بخار از گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر)

محمد شهاب دلجو^۱، سیده روشنگر موسوی^۲، مصطفی جعفری^۱، علی وطنی^{۱*}

۱- دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده فنی دانشگاه تهران، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۲- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی همدان، همدان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: avatani@ut.ac.ir

چکیده:

با توجه به گسترش جوامع بشری و به دنبال آن افزایش مصرف انرژی، استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر نظیر زیست‌توده‌ها، انرژی خورشیدی، انرژی گرمایی و منابع انرژی تجدیدناپذیر نظیر گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر)، راه‌حلی بسیار منطقی و اقتصادی برای رسیدن به اهداف گوناگون محسوب می‌گردد. در این پژوهش یک واحد چند منظوره برای تولید همزمان متانول، هیدروژن، دی‌اکسید کربن، گاز ازت، برق و بخار از گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر) موجود در میدین گازی پارس جنوبی و منطقه عسلویه طراحی و شبیه‌سازی شده است. هدف از این تحقیق، ارزیابی اقتصادی و به دست آوردن هزینه سرمایه‌گذاری، سود عملیاتی و نرخ بازگشت سرمایه است. در این واحد بخشی از گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر) پس از تصفیه و حذف گازهای سولفید هیدروژن در واحد آمین به همراه بخار آب در واحد تولید گاز سنتز، تولید هیدروژن و مونوکسید کربن کرده و سپس برای تولید متانول وارد راکتور سنتز متانول می‌شود. در واحد متانول مقادیر بسیار زیادی گاز واکنش نداده که غنی از هیدروژن است، وجود دارد که پس از ارسال به واحد جداسازی غشایی، هیدروژن خالص تولید می‌شود. گاز عاری از هیدروژن به همراه بخشی از گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر) هم به منظور تولید برق و بخار وارد نیروگاه چرخه گازی می‌شود. در نهایت گازهای حاصل از احتراق نیز به دلیل اهمیت محیط زیستی و عدم ارسال گازهای گلخانه‌ای به اتمسفر وارد واحد جداسازی دی‌اکسید کربن شده و در آن نیتروژن و دی‌اکسید کربن به صورت خالص تولید خواهد شد. در این واحد به میزان ۸۱۳۳ کیلوگرم در ساعت متانول، ۶۵۳/۷ کیلوگرم در ساعت گاز هیدروژن، ۴۶۹۵۰ کیلوگرم در ساعت گاز نیتروژن (گاز ازت)، ۹۱۰۳ کیلوگرم در ساعت گاز دی‌اکسید کربن، ۱۰۹۸۵۰ کیلوگرم در ساعت بخار فشار متوسط و ۳/۷ مگاوات برق خالص تولید خواهد شد. هزینه سرمایه‌گذاری این واحد ۷۱ میلیون دلار، سود عملیاتی این واحد ۱۱۵ میلیون دلار در سال، نرخ بازگشت سرمایه ۲/۸ ساله خواهد بود.

کلمات کلیدی: گاز فلر، متانول، هیدروژن، گاز ازت، برق، نرخ بازگشت سرمایه، سامانه‌های چند منظوره

Simulation and Economic Evaluation of Poly-Generation System for Co-Production of Methanol, Hydrogen, Carbon Dioxide, Nitrogen Gas, Electricity and Steam from the Gases Sent to the Flare

Mohammad Shahab deljoo¹, Seyedeh Roshanak Mousavi², Mostafa Jafari¹, Ali Vatani^{1*}

1. School of Chemical Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran
2. School of Chemical Engineering, Hamedan university of Technology, Hamedan, Iran

Corresponding author Email address: avatani@ut.ac.ir

ABSTRACT:

Given the expansion of human societies and the consequent increase in energy consumption, the use of renewable energy sources such as biomass, solar energy, heat energy and non-renewable energy sources such as gases sent to the flare, is considered as a logical and economical solution. In this research, a multi-purpose unit has been designed and simulated for the poly-generation of methanol, hydrogen, carbon dioxide, nitrogen gas, electricity and steam from the gases sent to the torch tower (Flare) at the South Pars gas fields and Assaluyeh region. The purpose is the economic evaluation of the process to achieve the investment cost, operating profit and return rate on investment. After the purification and removal of hydrogen sulfide in the amine unit, the products will join the steam at the synthesis gas production unit resulting in the generation of H₂ and CO which finally enters the methanol synthesis reactor. At this unit non-reacting hydrogen-rich gases, are used to produce pure H₂ after being sent to the membrane separation unit. Hydrogen-free gas, along with some of the ones sent to the flare, will enter the gas cycle power plant to generate electricity and steam. Finally, to stop greenhouse gases from releasing to the atmosphere, combustion gases enter the CO₂ separation unit, where pure nitrogen and carbon dioxide will be produced. In this unit, 8133 kg per hour of methanol, 653.7 kg per hour of hydrogen gas, 46950 kg per hour of nitrogen gas (nitrogen gas), 9103 kg per hour of carbon dioxide gas, 109850 kg per hour of medium pressure steam and 3.7 MW of net electricity will be generated. The investment cost and the operating profit of this unit are 71 million USD and 115 million USD per year, respectively. The payoff period will be 2.8 years.

Keywords: Flare gas, Methanol, Hydrogen, Nitrogen, Power, Payoff Period, Poly-Generation

۱. مقدمه

فلرینگ برای جلوگیری از ارسال گازهای زائد به محیط، که حاوی گازهای غنی از گاز اسیدی و گازهایی که در موارد اضطراری باید سوزانده شوند، استفاده می‌شود. این روش معمولاً برای دفع گازهای قابل احتراق که توانایی بازیابی ندارند استفاده می‌شود. سوزاندن گازهای ارسالی به مشعل (فلر) مقدار زیادی دی‌اکسید کربن، اکسیدنیترژن و اکسید گوگرد و سایر گازهای گلخانه‌ای را در اتمسفر آزاد می‌کند. با سوزاندن این گازها اغلب اجزای سمی زیادی در جو رها می‌شوند و ممکن است تأثیرات جدی بر محیط پیرامون خود داشته باشد. این امر باعث ایجاد دو چالش عمده نظیر گرم شدن کره زمین و آلودگی محیط زیست در جهان شده است. این گازها دارای ارزش اقتصادی زیادی هستند و استفاده از آنها می‌تواند منجر به افزایش بازده انرژی شود. در سال ۲۰۱۸، ایران در تولید و سوزاندن گاز ارسالی به برج مشعل (فلر) در رتبه سوم قرار گرفت و به مقدار $17,3 \times 10^9$ مترمکعب گاز مشعل (فلر) تولید کرده است. میزان کل گازهای مشعل (فلر) تولید شده در جهان 145×10^9 متر مکعب بوده است. بنابراین بازیابی و استفاده مجدد از این گازها برای تبدیل به انرژی یا محصولات با ارزش توسط شرکت ملی نفت ایران مورد توجه قرار گرفته است [۱].

بازیابی گاز مشعل به عنوان روشی موثر در کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و جلوگیری از هدر رفتن هیدروکربن‌های با ارزش در نظر گرفته می‌شود. روش‌های مختلفی برای کاهش و بازیابی گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر) وجود دارد. این روش‌ها شامل تولید برق، نمک زدایی از آب دریا، فشرده سازی و تزریق به داخل خطلوله، تولید بنزین، تولید LPG، تولید هیدروژن و غیره که سامانه تولید چند منظوره^۳ یک راه‌حل مفید برای این مسائل است. انتخاب این روش‌ها به شرایط گاز مشعل (فلر) مانند ترکیب درصد، دبی حجمی، سود فروش محصول، عدم آسیب به محیط زیست و نیازهای بازار بستگی دارد. در یک سامانه چند منظوره، علاوه بر تولید برق و حرارت، محصولات بیشتری از قبیل بخار، متانول، هیدروژن و غیره همزمان تولید می‌شوند. سامانه‌های چندمنظوره تولید دارای بازده بیشتری هستند و به زودی مورد توجه قرار خواهند گرفت. یکی از بزرگترین مزایای این سامانه‌ها تامین برق و یوتیلیتی گرم یا سرد فرآیند توسط خود این فرآیند است که مازاد آن را می‌توان به فروش رساند. از چالش‌های مهم استفاده از گازهای مشعل (فلر) برای استفاده مداوم در حالات مختلف، کنترل میزان دبی حجمی و ترکیب درصد آن است. برای کنترل دبی و ترکیب درصد گازهای مشعل (فلر)، می‌توان گاز طبیعی یا بخشی از گاز تصفیه شده را به عنوان جریان جبران کننده به جریان خوراک برگرداند. در ایران تنها فقط فلرینگ پالایشگاه‌های گاز مستقر در منطقه عسلویه روزانه حدود ۳/۵ میلیون مترمکعب (استاندارد) را به خود اختصاص می‌دهد. لذا علاوه بر جریمه‌های هنگفت بین‌المللی، سرمایه‌های عظیمی نیز تلف می‌شود [۲-۴]. پژوهش‌های متعددی در زمینه بازیابی گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر) انجام شده است.

شفیعی و همکاران در سال ۲۰۲۰، ارزش اقتصادی گازهای مشعل شده در پالایشگاه گاز پارس جنوبی (فاز ۱۲) را بررسی کردند. اقتصاد این کار خود از دو منظر مورد بررسی قرار دادند. اولین روش تبدیل گازهای مشعل به برق. در روش دوم، حجم گازهای مشعل شده معادل مقدار گاز مصرفی در صنایع، خانوارها و صادرات است. نتایج نشان داد که سود ناخالص حاصل از تبدیل گاز مشعل به برق ۱۲۳۱۲۵ دلار در سال است. حجم گازهای ارسالی شده به مشعل معادل ۰/۷۷ درصد حجم مصرف نیروگاه‌ها، ۱/۲۴ درصد حجم مصرف صنایع و مصرف داخلی و ۰/۳ درصد مصرف تجاری است [۵].

¹ GHG

² FGR

³ Poly-Generation

فلاح و همکاران در سال ۲۰۱۹، پتانسیل تولید برق از گازهای ارسالی به مشعل تولید شده در شرکت های تولید کننده نفت و گاز را بررسی و شبیه سازی کردند. از نرم افزار اولگا برای بررسی امکان انتقال گاز مشعل در همان خط لوله انتقال نفت و آب استفاده شد. به منظور بررسی امکان سنجی فرآیند، ارزیابی فنی، اقتصادی و زیست محیطی انجام شد. نتایج نشان داد که روند حذف فلرینگ ارزش خالص فعلی حدود ۴۰۸۳۱۵ دلار در سال و دوره بازپرداخت ۳/۲ سال را می‌دهد [۱].

شایان و همکاران در سال ۲۰۲۰، موضوع شبیه سازی و ارزیابی اقتصادی روش های FGR گاز مشعل و مقایسه سیستم های مختلف تولید بخار و برق را بررسی کردند. در این مطالعه، چهار روش برای FGR معرفی شده است، یعنی تولید بخار HP، توربین بخار، تولید گرما و انرژی و چرخه ترکیبی، و با استفاده از Aspen HYSYS شبیه سازی شده اند. نتایج نشان داد که میزان بازده سرمایه گذاری برای چهار فرآیند تولید بخار HP، توربین بخار، تولید گرما و نیرو و چرخه ترکیبی به ترتیب ۱۸/۶۶، ۱۹/۷۶، ۲۵/۷۹ و ۳۱/۹۷ بود. نتایج نشان داد که نرخ بازده سرمایه گذاری روش چرخه ترکیبی بیشتر از بقیه است [۶].

بهناز رحمتمند و همکاران در سال ۲۰۱۹، با معرفی یک فرآیند جدید برای افزایش تبدیل syngas به متانول از طریق کاتالیست Cu / ZnO / Al₂O₃ که در یک پیکربندی جدید، راکتورهای water-cooled Adiabatic و Plate، که APW نامیده می شود را بررسی کردند. در پیکربندی APW، راکتور گازسوز با دو راکتور آدیاباتیک با طراحی اولیه بهینه جایگزین می شود. راکتور water-cooled مانند یک مبدل حرارتی صفحه ای با سه بخش با تعداد مختلف صفحه ها است. میزان جریان گاز از طریق هر بخش بهینه شده است، به طوری که تغییرات فشار و دما در طول این بخش ها تقریباً یکسان است. مدل سازی ریاضی نشان می‌دهد که افزایش دما در راکتور آدیاباتیک مانع تشکیل میعانات گازی می‌شود و در نتیجه دوام کاتالیست را بهبود می‌بخشد. همچنین، درجه حرارت متوسط بالا و افت فشار کم در امتداد بسترهای آدیاباتیک باعث افزایش تولید متانول می‌شود. پیکربندی پیشنهادی مزایای متفاوتی را نسبت به فرآیند معمول فراهم می‌کند، به عنوان مثال افت فشار کم، راندمان خنک کنندگی زیاد راکتور water-cooled و تبدیل H₂ و CO₂ بالاتر. پیکربندی APW در مقایسه با پیکربندی معمولی، میزان تولید متانول را ۱۲/۲٪ افزایش می‌دهد. از دیگر مزایای این پیکربندی، حذف تشکیل میعانات، جلوگیری از انتشار گازهای گلخانه ای و بهبود دوام کاتالیزور است [۷].

جعفری و همکاران در سال ۲۰۱۸ با مطالعه و انجام شبیه سازی و آنالیز حساسیت تولید همزمان برق و حرارت از گازهای فلر در نیروگاه سامانه ترکیبی دریافتند که برای تولید برق و حرارت از ۲ مولد توان توربین گاز یا ترکیبی از توربین گاز و توربین بخار می‌توان استفاده کرد و برای جداسازی سولفید هیدروژن از فرآیندهای غشایی چند مرحله‌ای استفاده کردند و همچنین شبیه سازی و آنالیز حساسیت استفاده از گازهای فلر برای تولید همزمان برق و حرارت در نیروگاه چرخه ترکیبی در نرم افزار Aspen HYSYS انجام دادند، نتایج شبیه سازی و آنالیز حساسیت نشان داد با استفاده از منبع انرژی گاز فلر می‌توان در یک نیروگاه چرخه ترکیبی ۱۰۰ مگاوات برق احداث و تولید کرد [۸].

رحیم پور و همکاران در سال ۲۰۱۲، مطالعه مقایسه ای سه روش مختلف برای بازیابی گاز مشعل در پالایشگاه گاز عسلویه، سه روش بازیافت گازهای ارسالی شده به برج مشعل را به جای احتراق معمول در پالایشگاه گاز ارائه دادند. روش های پیشنهادی شامل: (۱) تولید ۲ GTL تولید نیرو و (۳) فشرده سازی و تزریق در خطوط لوله پالایشگاه. نتایج شبیه سازی نشان داد که ۴۸۰۵۶ بشکه در روز محصولات با ارزش GTL با روش اول تولید می‌شود. روش دوم و سوم به ترتیب ۲۱۳۰ مگاوات برق و گاز

طبیعی فشرده با فشار ۱۲۹ بار برای تزریق در خطوط لوله پالایشگاه فراهم می‌کند. نتایج نشان داد که برای ۳۳۷۶۰۰ کیلوگرم در ساعت گاز مشعل از پالایشگاه گاز عسلویه، تولید GTL بالاترین نرخ بازگشت سرمایه را فراهم می‌کند. با این وجود GTL به بالاترین هزینه سرمایه گذاری نیاز دارد. روش سوم که فشرده سازی گاز بود، بالاترین نرخ بازده سرمایه گذاری را دارد و به دلیل هزینه پایین سرمایه گذاری، بهترین انتخاب برای پالایشگاه گاز عسلویه است [۹].

در این پژوهش طرحی برای استفاده از منابع عظیم گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر) میادین گازی پارس جنوبی و منطقه عسلویه، برای تولید همزمان متانول، هیدروژن، دی‌اکسید کربن، گاز ازت، برق و بخار در یک سامانه چندمنظوره ارائه شده است. تولید ازت و دی‌اکسید کربن بیشتر به این خاطر است که هیچ گازی (گازهای حاصل از احتراق) به اتمسفر ارسال نشود و بیشتر جنبه محیط زیستی دارد، اما در کنار آن می‌توان نیم نگاهی به درآمد حاصل از فروش این گازها داشت. در این پروژه سعی می‌شود با استفاده از فرآیندهای رایج، محصولات مورد نظر تولید و از لحاظ تولید یا مصرف انرژی و همچنین اقتصادی بررسی شوند. در ادامه فرآیندهای تولید همزمان محصولات از گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر) شرح داده می‌شود. شبیه‌سازی، ارزیابی اقتصادی و به‌دست آوردن هزینه سرمایه گذاری، سود عملیاتی، سود نرخ بازگشت سرمایه در این سامانه چندمنظوره توسط نرم‌افزار Aspen One v.10، از نوآوری‌های این تحقیق است که در کارهای قبلی ارائه نشده است.

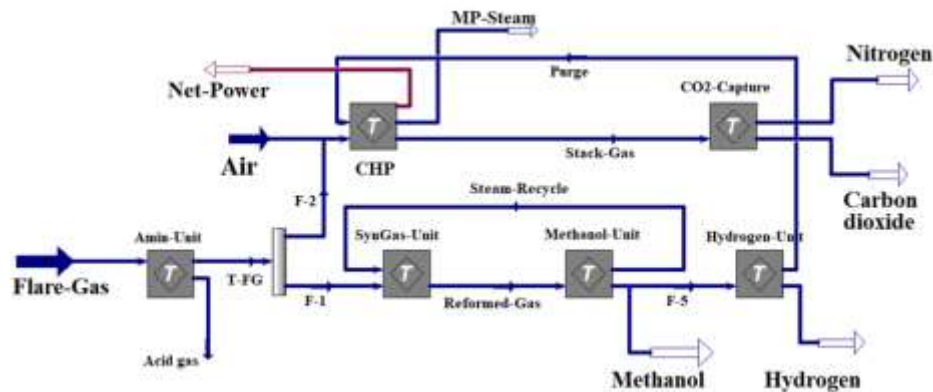
۲. راهبرد شبیه‌سازی تبدیل گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر) به محصولات در سامانه چندمنظوره

پارس جنوبی و منطقه عسلویه یکی از بزرگترین منبع تولید گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر) در کشور است. گازهای ارسالی به برج مشعل در منطقه عسلویه عمدتاً شامل متان است. سایر ترکیبات گازهای برج مشعل (فلر) این منطقه شامل هیدروکربن‌های C₂-C₆، نیتروژن، سولفید هیدروژن و دی‌اکسید کربن است. شبیه‌سازی تبدیل گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر) به محصولات مورد نظر در نرم‌افزار Aspen HYSYS v.10 صورت گرفته است [۱۰]. معادله ترمودینامیکی که در این شبیه‌سازی استفاده شده است، PRSV است اما بعضی از واحدها نیاز به تعریف معادله ترمودینامیکی مجزا دارند تا شبیه‌سازی با دقت بسیار بالایی انجام شود. معادله‌های ترمودینامیکی که در این واحدهای مختلف مورد استفاده قرار گرفته است عبارت‌اند از:

- واحد شیرین‌سازی گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر) و واحد جداسازی دی‌اکسید کربن: گاز اسیدی-حلال‌های شیمیایی^۱
- واحد تولید گاز سنتز: PRSV
- واحد سنتز متانول، واحد تولید هیدروژن، واحد تولید برق: Peng-Robinson

(شکل ۱) شماتیک تبدیل گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر) به محصولات در یک سامانه چندمنظوره که از ۶ مرحله تشکیل شده است نشان داده شده است: (۱) فرایند شیرین‌سازی گاز فلر (۲) واحد تولید گاز سنتز، (۳) تبدیل گاز سنتز به متانول، (۴) واحد خالص‌سازی هیدروژن، (۵) واحد تولید همزمان برق و حرارت (۶) واحد جداسازی دی‌اکسید کربن

¹ Acid Gas-Chemical Solvents



شکل ۱- نمای کلی از فرایند چندمنظوره تبدیل گازهای ارسالی به برج‌مشعل (فلر) به محصولات [۱۰].

۱-۲. واحد شیرین‌سازی گاز مشعل (فلر)

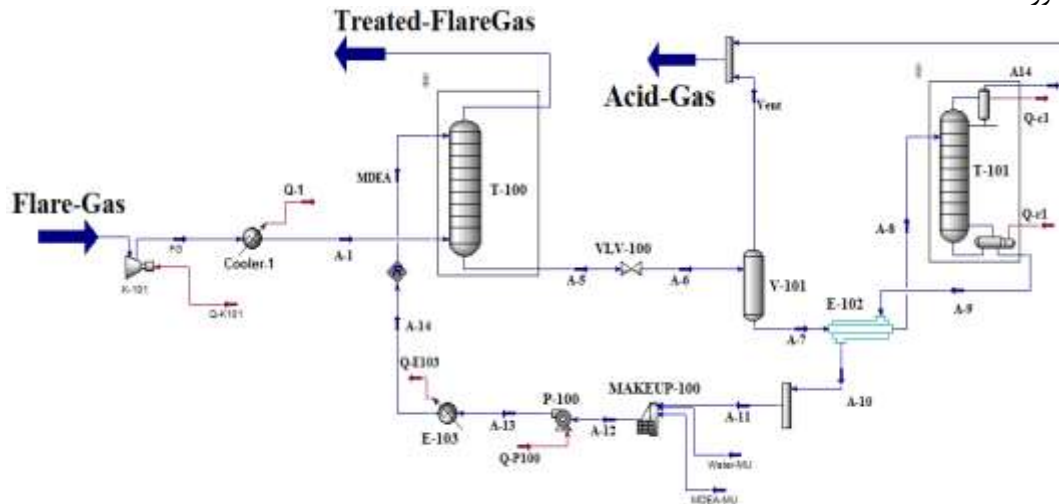
از آنجایی که در گازهای ارسالی به برج‌مشعل (فلر) ترکیب H_2S وجود دارد، پس ابتدا باید گازهای ارسالی به برج‌مشعل (فلر) به واحد شیرین‌سازی فرستاده شود که مشخصات این خوراک در (جدول ۱) آورده شده است. گازهای ارسالی به برج‌مشعل (فلر) با دبی جرمی ۹۶۹۰ کیلوگرم در ساعت، دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱۰۰ کیلوپاسکال پس از افزایش فشار تا ۲۵۰۰ کیلوپاسکال و کاهش دمای آن تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد وارد برج جذب (T-100) می‌شود تا گازهای اسیدی آن توسط حلال متیل دی اتانول آمین (MDEA) جدا شوند.

جدول ۱- مشخصات نمونه گازهای ورودی سیستم تولید همزمان

مقدار	شرایط خوراک
9690 kg/h	دبی جرمی
30 °C	دما
100 kPa	فشار
ترکیب درصد مولی	اجزا
0.8458	متان
0.0518	اتان
0.0191	پروپان
0.0055	بوتان
0.0036	ایزوبوتان
0.0016	پنتان
0.0017	ایزوپنتان
0.0101	C_6^+
0.0202	کربن دی اکسید
0.0354	نیتروژن
0.0052	هیدروژن سولفید

دبی جرمی حلال آمین ۲۹۰۰۰ کیلوگرم در ساعت با غلظت ۴۵ درصد جرمی محلول در آب است. فشار برج جذب ۲۵۰۰ کیلوپاسکال است. این برج جذب دارای ۲۰ مرحله واقعی است. جریان گازهای ارسالی به برج‌مشعل (فلر) تصفیه شده، که حاوی مقدار بسیار ناچیزی (کمتر از 4 PPM) سولفید هیدروژن است، از بالای برج جذب خارج شده و به واحد تولید گاز سنتز ارسال می‌شود. برای احیای آمین غنی‌شده باید آن را گرم و در برج تقطیر (T-101) احیاء کرد. در این برج، آمین غنی از گازهای اسیدی وارد برج احیاء شده و با بالا رفتن دمای آن توسط ریویولر برج دفع، گازهای اسیدی (Acid-Gas)، از آن جدا شده و به

واحد بازیافت گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر) بازگشت داده می شود. تعداد سینی های برج احیاء، ۲۰ عدد و فشار بالا و پایین برج به ترتیب ۱۶۰ و ۱۸۰ کیلوپاسکال است [۱۰-۱۲]. شبیه سازی واحد شیرین سازی گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر) در (شکل ۲) آورده شده است.



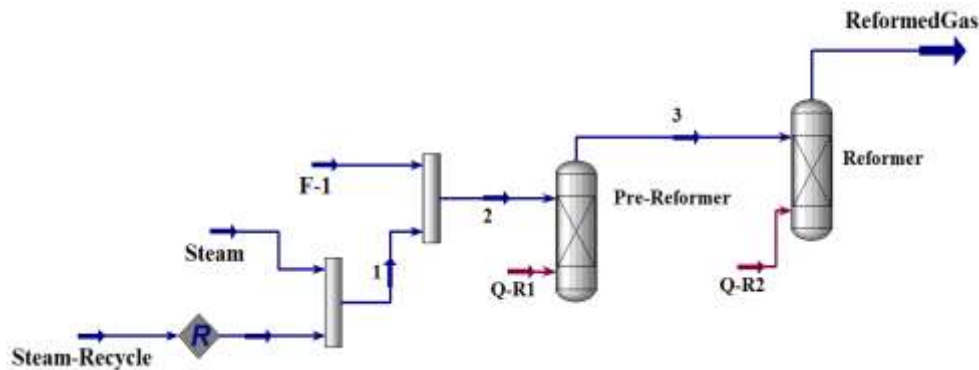
شکل ۲- شبیه سازی واحد شیرین سازی گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر) [۱۳].

۲-۲. واحد تولید گاز سنتز

همان طور که در (شکل ۱) نشان داده شده است، جریان گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر) تصفیه شده (Treated-Flare Gas) یا به اختصار (T-FG)، به دو قسمت تقسیم می شود به طوری ۶۵ درصد از گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر) تصفیه شده وارد واحد تولید گاز سنتز و ۳۵ درصد آن وارد واحد تولید همزمان برق و حرارت می شود. تولید گاز سنتز از نوع ریفورمینگ بخار متان است که از دو راکتور (Pre-Reformer) و (Reformer) استفاده شده است که واکنش های آن در (جدول ۲) آورده شده است. برای انجام واکنش های گاز سنتز نیاز به بخار آب است که تقریباً ۴۵ درصد این بخار از واحد سنتز متانول تامین می شود. (شکل ۳) شماتیک شبیه سازی واحد تولید گاز سنتز را نشان می دهد [۱۴].

جدول ۲- لیست انواع واکنش های پیش ریفورمینگ و ریفورمینگ [۱۴].

واکنش های تبدیلی Pre-Reforming	استوکیومتری واکنش ها (درصد تبدیل ۱۰۰٪)
ریفورمینگ اتان	$C_2H_6 + 2H_2O \rightarrow 2CO + 5H_2$
ریفورمینگ پروپان	$C_3H_8 + 3H_2O \rightarrow 3CO + 7H_2$
ریفورمینگ نرمال بوتان	$i - C_4H_{10} + 4H_2O \rightarrow 4CO + 9H_2$
ریفورمینگ ایزو بوتان	$n - C_4H_{10} + 4H_2O \rightarrow 4CO + 9H_2$
ریفورمینگ نرمال پنتان	$i - C_5H_{12} + 5H_2O \rightarrow 5CO + 11H_2$
ریفورمینگ ایزو پنتان	$n - C_5H_{12} + 5H_2O \rightarrow 5CO + 11H_2$
واکنش های تعادلی Reforming	استوکیومتری واکنش ها
Steam Methane Reforming	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$
Water Gas Shift	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$



شکل ۳- شبیه‌سازی واحد تولید گاز سنتز [۱۳].

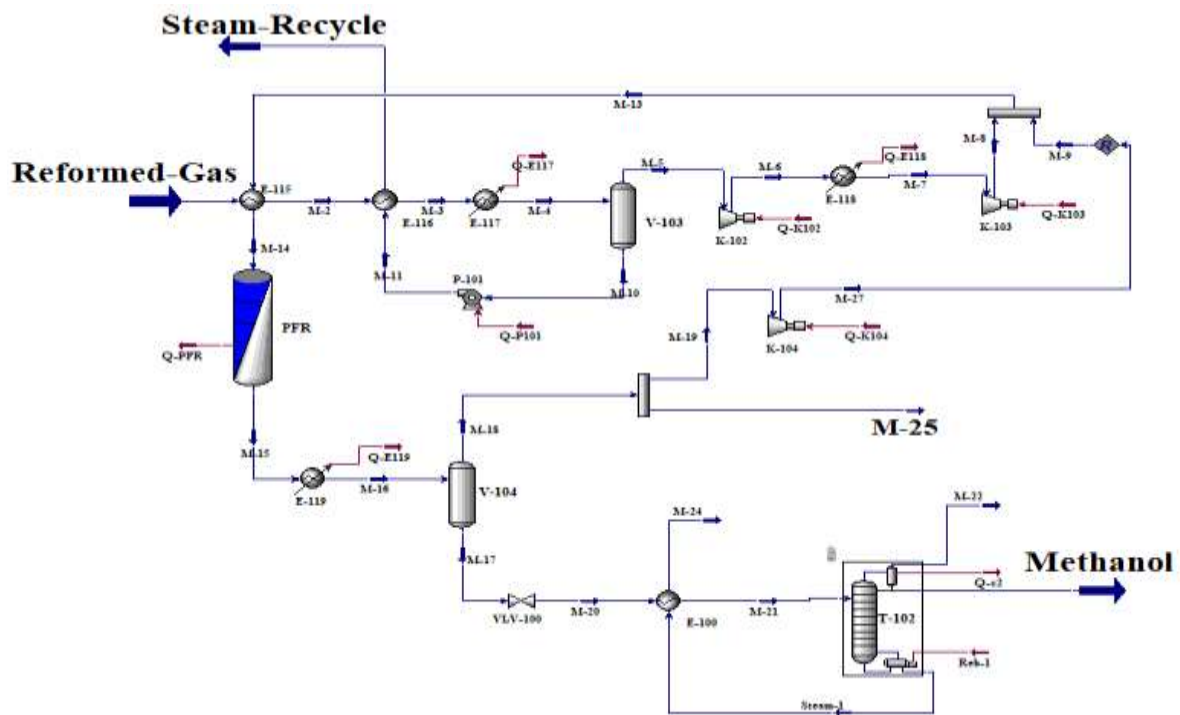
۳-۲. فرآیند سنتز متانول

برای حداکثر تولید متانول باید متانول موجود در گاز خروجی از راکتور جدا شده و بقیه گاز مجدداً به راکتور بازگردانده شود که به همین منظور از چرخه سنتز متانول استفاده می‌شود. چرخه سنتز متانول شامل راکتورهای سنتز، خنک‌کننده‌ها، ظروف جداکننده متانول و مبدل‌های حرارتی است. مطابق شکل ۴، جریان گاز سنتز (Reformed-Gas) تولیدشده در واحد گاز سنتز بعد از سردسازی در مبدل‌های حرارتی تا ۳۵ درجه سانتی‌گراد وارد جداکننده (V-103) می‌شود. در این جداکننده بخار آب از گاز سنتز جدا شده و وارد کمپرسور می‌شود تا فشار آن تا ۳۳۶۰ کیلوپاسکال افزایش پیدا کند. بخار آب جدا شده در این مرحله به واحد گاز سنتز Recycle می‌شود تا بخشی از بخار مورد نیاز واحد تامین شود. سپس جریان گاز سنتز به راکتور سنتز متانول (PFR) ارسال می‌شود [۱۵]. زمان ماند واکنش ۴۱/۶ ثانیه، طول لوله ۸ متر، تعداد لوله ۱۵۰۰، قطر لوله ۰/۴۰۳ متر و ضریب تخلخل کاتالیست، ۰/۴۵ از مهم‌ترین مشخصات هندسه این راکتور است [۱۵]. واکنش سنتز متانول از سینتیک کاتالیستی به حالت لانگمیر-هینشلوود پیروی می‌کنند. در (جدول ۳) روابط این سینتیک‌ها و مقادیر پارامترهای آن‌ها آورده شده است.

جدول ۳- واکنش‌های کاتالیستی و روابط مربوط به سینتیک‌ها [۱۶].

$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O + \text{hea}$		واکنش سنتز متانول	
$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O - \text{heat}$		واکنش شیفت گاز-آب	
$r_1 = \frac{k_1 P_{CO_2} P_{H_2} - k_1' P_{CH_3OH} P_{H_2O} P_{H_2}^{-2}}{[1 + K_1 P_{H_2}^{0.5} + K_2 P_{H_2} + K_3 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}]^3}$	$[r] = \frac{\text{K mole}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$	$[P_i] = \text{bar}$	
$r_2 = \frac{k_2 P_{CO_2} - k_2' P_{CO} P_{H_2O} P_{H_2}^{-1}}{[1 + K_1 P_{H_2}^{0.5} + K_2 P_{H_2} + K_3 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}]}$	$[r] = \frac{\text{K mole}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$	$[P_i] = \text{bar}$	
k_1	$1/2$	E_2'	55200 kJ/kmole
E_1	-۳۶۴۵۰ kJ/kmole	K_1	0.449
k_1'	$۴/۲۲۳۸ \times 10^{11}$	E_{Ad1}	-17197 kJ/kmole
E_1'	۲۱۶۷۰ kJ/kmole	K_2	6.62×10^{-11}
k_2	$1/۲۳ \times 10^{11}$	E_{Ad2}	-1.2412×10^{-5} kJ/kmole
E_2	۹۴۸۵۰ kJ/kmole	K_3	3454.4
k_2'	$1/۱۵۲۱ \times 10^8$	E_{Ad3}	0

در جدا کننده (V-104) گازهای واکنش نداده جداسازی می‌گردد. بخشی از گازهای واکنش نداده بعد از عبور از کمپرسور دوباره به مسیر تولید متانول بازگشت داده شده و محصول ناخالص متانول برای جداسازی و خالص سازی متانول نهایی به برج خالص سازی متانول (T-102) ارسال می‌گردد. درصد خلوص متانول خروجی در حدود ۹۶ تا ۹۹ درصد است. تعداد مراحل تعادلی برج خالص سازی متانول ۲۰، سینی خوراک ۲ است، فشار پایین و بالای برج به ترتیب ۳۰۴ و ۲۰۴ کیلوپاسکال است. از واحد متانول جریان بنام M-25 از بالای جداکننده به عنوان گاز سبک دورریز که غنی از هیدروژن است خارج می‌شود و برای تولید هیدروژن وارد واحد جداسازی غشایی هیدروژن می‌شود. (شکل ۴) شماتیک شبیه سازی واحد سنتز متانول را نشان می‌دهد [۱۵].



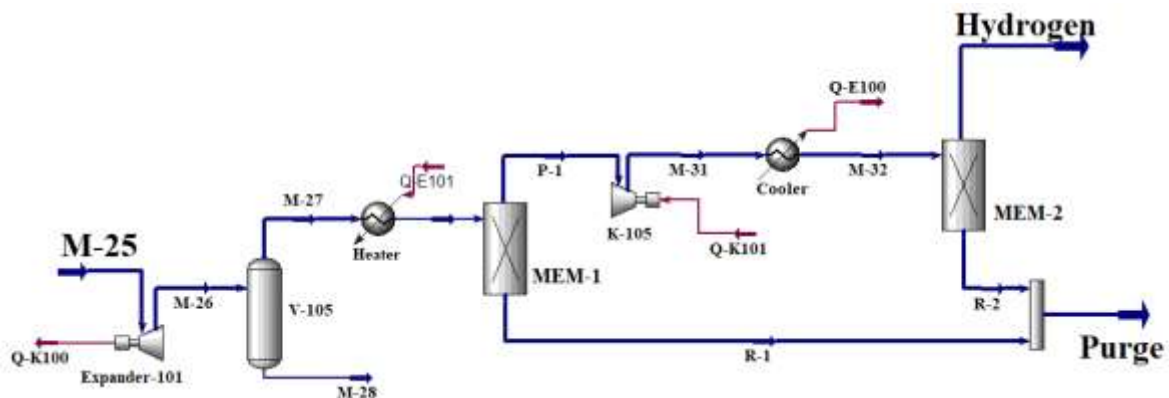
شکل ۴- شبیه سازی واحد سنتز متانول [۱۰].

۴-۲. فرآیند تولید هیدروژن

گازهای دورریز سبک که از واحد متانول خارج می‌شود، غنی از هیدروژن و دارای ترکیبات با ارزشی نظیر متان است. این جریان با دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۴۷۰۰ کیلوپاسکال وارد واحد خالص سازی غشایی می‌شود که در این واحد از دو مرحله غشای سیلیکایی به صورت سری استفاده شده است. مشخصات این غشا در (جدول ۴) آورده شده است. از آنجایی که در نرم افزار Aspen HYSYS نمی‌توان شبیه سازی غشا را انجام داد، نیاز به نرم افزار شبیه ساز دیگری برای مرتفع نمودن این کار است. از آنجایی که نرم افزار PRO/II قادر به شبیه سازی یک سامانه غشایی است [۱۰]. ابتدا این سامانه غشایی در این نرم افزار شبیه سازی شده و سپس با استفاده از خروجی نرم افزار PRO/II، عیناً عملکرد این سامانه غشایی در نرم افزار Aspen HYSYS (شکل ۵) توسط تجهیز Component Splitter پیاده سازی شده است [۱۶]. با این مشخصات عبوردهی غشای سیلیکایی و گرادیان فشار، در غشای اول ۱۳۰ متر مربع و در غشای دوم ۴۰ متر مربع غشا استفاده شده است.

جدول ۴- مشخصات غشای سیلیکایی [۱۶].

مقدار	مشخصات
1300	فشار جریان عبور کرده (کیلو پاسکال)
1200	گرادیان فشار (کیلو پاسکال)
0.0003225	ثابت عبور دهی ^۱ هیدروژن $\frac{m^3}{m^2 \cdot hr \cdot pa}$
0.005375×10^{-3}	ثابت عبور دهی هیدروژن سولفید $\frac{m^3}{m^2 \cdot hr \cdot pa}$
6.45×10^{-8}	ثابت عبور دهی متان $\frac{m^3}{m^2 \cdot hr \cdot pa}$
8×10^{-8}	ثابت عبور دهی اتان $\frac{m^3}{m^2 \cdot hr \cdot pa}$
5×10^{-9}	ثابت عبور دهی پروپان $\frac{m^3}{m^2 \cdot hr \cdot pa}$
5×10^{-9}	ثابت عبور دهی C_3^+ $\frac{m^3}{m^2 \cdot hr \cdot pa}$



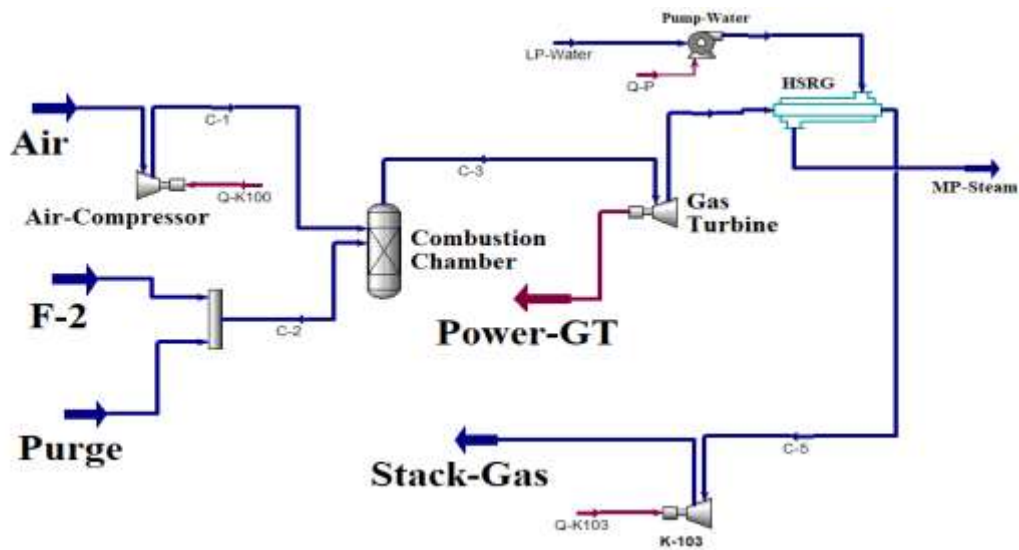
شکل ۵- شبیه سازی واحد خالص سازی هیدروژن با دو مرحله غشای سیلیکایی [۱۰].

۲-۵. واحد تولید همزمان برق و حرارت (بخار) یا CHP

همان طور که گفته شد ۳۵ درصد از گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر) تصفیه شده به همراه گاز عاری از هیدروژن (Purge) که از واحد خالص سازی هیدروژن ارسال شده است و غنی از متان است برای تولید همزمان برق و حرارت وارد واحد CHP می شود. دبی جرمی گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر) تصفیه شده و گاز عاری از هیدروژن ارسالی به واحد CHP، به ترتیب برابر با ۳۳۰۸ و ۱۶۴۶ کیلوگرم در ساعت است. هوا با دبی مولی ۱۰ برابر گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر) تصفیه شده در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و فشار ۱۰۰ کیلو پاسکال وارد کمپرسور هوا می شود تا به فشار ۱۵۰۰ کیلو پاسکال برسد، سپس وارد کوره یا combustion chamber می شود. در این کوره متان دچار احتراق کامل می شود و باعث تولید انرژی فراوانی می شود. در این کوره فرض می شود تمامی واکنش ها کامل و درصد تبدیل در آن ۱۰۰ است. در این کوره هیدروکربن ها به طور کامل سوزانده می شوند و به دی اکسید کربن و آب تبدیل می شود. جریانی که از کوره خارج می شود عمدتاً شامل دی اکسید کربن، آب و نیتروژن است که در فشار و دمای بالایی قرار دارد. به منظور تولید برق این جریان وارد یک توربین گازی می شود و فشار آن تا

¹ Permeation Constant

۵۰ کیلوپاسکال کاهش پیدا می‌کند. سپس جریان خروجی از توربین وارد مبدل HRSG به منظور تولید گرما می‌شود [۱۷]. در (شکل ۶) شماتیک شبیه‌سازی تولید همزمان برق و حرارت در نیروگاه چرخه گازی نشان داده شده است.

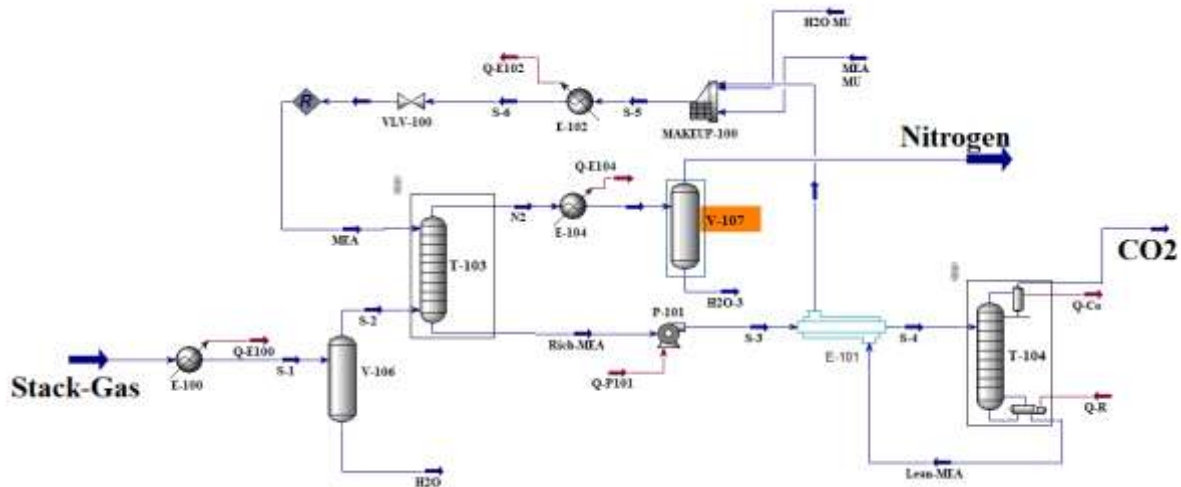


شکل ۶- شبیه‌سازی واحد نیروگاه چرخه گازی تولید همزمان برق و حرارت [۱۸].

۲-۶. واحد جداسازی دی‌اکسید کربن از گازهای احتراقی

تغییرات اقلیمی یکی از بزرگ‌ترین و احتمالاً بیشترین تهدیدات زیست‌محیطی، اجتماعی و اقتصادی است که در این قرن در معرض جهان قرار دارد. این معضل آلودگی محیط‌زیست و به طبع آن، تغییرات آب‌وهوا، یکی از مهم‌ترین مشکلاتی است که بشر تا به حال با آن مواجه شده است، زیرا از یک طرف نیاز به تولید انرژی و محصولات روزبه‌روز افزایش می‌یابد و از طرف دیگر برآورده کردن این نیازها موجب افزایش آلودگی می‌شود. طی سال‌های اخیر با افزایش گرمایش زمین و گازهای گلخانه‌ای ناشی از احتراق سوخت‌های فسیلی، لزوم توجه به واحدهای جداسازی دی‌اکسید کربن از لحاظ محیط‌زیستی و اقتصادی (فروش دی‌اکسید کربن و نیتروژن) بیش از پیش اهمیت یافته است.

در این واحد گازهای احتراقی (Stack Gas) ایجاد شده توسط نیروگاه تولید همزمان برق و حرارت وارد واحد جداسازی دی‌اکسید کربن یا CO₂ Capture می‌شود. گاز احتراقی با دبی ۶۵۵۰۰ کیلوگرم در ساعت (۷۱ درصد جرمی نیتروژن، ۱۳ درصد جرمی دی‌اکسید کربن و مابقی آب) پس از کاهش دما تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد وارد برج جذب (T-103) می‌شود تا نیتروژن خالص آن توسط حلال آمین (MEA) جدا شوند. دبی جرمی حلال مونواتانول آمین ۱۵۰ هزار کیلوگرم در ساعت با غلظت ۲۸ درصد جرمی محلول در آب است. فشار بالا و پایین برج جذب ۲۹۰۰ و ۲۸۰۰ کیلوپاسکال است. برای احیای حلال آمین و همچنین برای جداسازی دی‌اکسید کربن آن، حلال غنی از دی‌اکسید کربن وارد برج (T-104) می‌شود تا دی‌اکسید کربن خالص از آن جدا شود. تعداد سینی‌های برج (T-104) 20 عدد و فشار بالا و پایین برج به ترتیب ۳۴۰ و ۳۶۰ کیلوپاسکال است [۱۹]. شبیه‌سازی جداسازی دی‌اکسید کربن در (شکل ۷) آورده شده است.



شکل ۷- شبیه سازی واحد جداسازی دی اکسید کربن [۲۰].

۳. راهبرد ارزیابی اقتصادی تبدیل گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر) به محصولات در سامانه چندمنظوره

در ادامه باید بررسی شود که با توجه به هزینه‌ای که برای تولید محصولات مورد نظر از گاز فلر باید متقبل شد، آیا از لحاظ اقتصادی به صرفه است یا نه. از آن جایی که طراحی این واحد چندمنظوره ابتکاری است، باید طراحی مورد نظر از لحاظ بهینه‌سازی و ارزیابی اقتصادی به دقت بررسی شود. مهم‌ترین مسئله در ارزیابی اقتصادی این واحد ابتکاری، هزینه سرمایه‌گذاری، سود خالص این واحد و نرخ بازگشت سرمایه است. برای ارزیابی اقتصادی این واحد دو راهکار وجود دارد: اول اینکه با استفاده از کتب مرجع و به صورت دستی ارزیابی اقتصادی صورت بگیرد که اصولاً این روش تا ۳۰ درصد خطا به همراه دارد. دوم استفاده از نرم‌افزارهای ارزیابی اقتصادی واحدهای پتروشیمی و پالایشگاهی که بسیار رایج شده است. طراحی و ارزیابی اقتصادی واحدها و سایزینگ تجهیزات فرآیندی، بدون استفاده از نرم‌افزار، با توجه به پیچیدگی‌های روزافزون این فرآیندها و تجارب محدود در این زمینه، بسیار سخت و زمان‌بر است. یکی از بهترین نرم‌افزارهای کامل و منحصر به فرد در زمینه طراحی فرآیند، ارزیابی و آنالیز اقتصادی فرآیندهای شیمیایی نرم افزار Aspen Process Economic analyzer یا به اختصار APEA است [۱۹].

در ارزیابی اقتصادی واحد چندمنظوره تولید محصولات حاصل از گازهای ارسالی به برج‌مشعل (فلر) مواردی نظیر: هزینه سرمایه‌گذاری، هزینه عملیاتی، هزینه یوتیلیتی، هزینه خرید مواد اولیه، فروش محصولات، سود عملیاتی و در نهایت تخمین نرخ بازگشت سرمایه به دست خواهند آمد. در مرحله طراحی مفهومی ۸۰ درصد از هزینه‌های سرمایه‌گذاری و ۹۵ درصد از هزینه‌های عملیاتی مشخص می‌شود [۱۹]. قیمت فروش محصولات نظیر متانول، هیدروژن، نیتروژن، دی‌اکسید کربن و برق را وارد خواهیم کرد. قیمت خرید گاز فلر و فروش محصولات و یوتیلیتی‌ها در (جدول ۵) آورده شده است.

جدول ۵- قیمت خرید و فروش مواد اولیه، محصولات، آب، برق و بخار فرآیند

مرجع	واحد	قیمت	نام جریان
[5]	USD/m ³	0.02	گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر)
[5]	USD/Tonne	400	متانول
[5]	USD/Tonne	12000	هیدروژن
[5]	USD/Tonne	40	نیتروژن
[5]	USD/Tonne	20	دی اکسید کربن
[19]	USD/kJ	2.125×10^{-7}	آب خنک کننده
[19]	USD/kJ	2.5×10^{-6}	بخار فشار بالا
[19]	USD/kJ	2.2×10^{-6}	بخار فشار متوسط
[19]	USD/kJ	1.9×10^{-6}	بخار فشار پایین
[19]	USD/kJ	1.58×10^{-5}	برق

هزینه‌های عملیاتی اصولاً ۲ تا ۳ برابر بیشتر از هزینه سرمایه‌گذاری است. تصمیمات درست اتخاذ شده در طی عملیات ارزیابی اقتصادی نظیر انتخاب درست نوع تجهیزات و نوع یوتیلیتی تاثیر عمده‌ای بر ارزیابی اقتصادی صحیح خواهد داشت. در ابتدای کار، قیمت خرید خوراک و فروش محصولات وارد می‌شود تا مشخص شود، آیا طراحی واحد مورد نظر توانایی کسب درآمد را دارد یا خیر؟ از بین جریان‌های ورودی به واحد فقط قیمت گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر) و ورودی به فرآیند مشخص خواهد شد. بعد از مشخص کردن قیمت خرید گازهای ارسالی به برج مشعل (فلر) و فروش محصولات نوع یوتیلیتی تجهیزات را انتخاب می‌شود. نوع یوتیلیتی تجهیزات هر واحد به تفکیک در (جدول ۶) نشان داده شده است. با مشخص شدن هزینه یوتیلیتی واحد می‌توان سود عملیاتی این فرآیند را حساب کرد. سود عملیاتی این فرآیند به این صورت تعریف می‌شود.

سود عملیاتی = (قیمت فروش محصولات + قیمت فروش برق + قیمت فروش بخار) - (قیمت خرید خوراک + هزینه یوتیلیتی)

جدول ۶- نوع یوتیلیتی تجهیزات فرآیند چند منظوره تولید محصولات از گاز فلر

نوع یوتیلیتی	نوع تجهیز
Power	کمپرسورها، پمپها و توربین‌ها در کل فرآیند
Cooling Water	خنک‌کننده‌ها و کندانسورهای برج در کل فرآیند
LP Steam	ریبویلر برج احیاء در واحد شیرین‌سازی
MP steam	ریبویلر برج احیاء در واحدهای جداسازی دی‌اکسید کربن و برج خالص‌سازی متانول
HP steam	بار حرارتی راکتور ریفورمینگ و پیش ریفورمینگ واحد تولید گاز سنتز

گام اساسی در ارزیابی اقتصادی در نرم‌افزار APEA، نقشه‌برداری تجهیزات است. نقشه برداری لیست‌های آنالیز صدها نوع مختلف از تجهیزات و ترکیبات را برای هر مدل شبیه‌سازی شده فرآیندی گزارش می‌کند. عملیات نقشه برداری به کاربر اجازه می‌دهد تا تجهیزات را تک تک و به نوبت یا همه تجهیزات را هم زمان بررسی نماید. عملیات نقشه برداری کمک می‌کند که نوع

تجهیز به‌طور دقیق مشخص شود و پس از آن با ساینزینگ تجهیزات ارزیابی اقتصادی دقیق صورت گیرد. نوع تجهیزات و عملیات واحد آن در (جدول ۷) آورده شده است.

جدول ۷- مشخصات تجهیزات و نوع عملیات واحد آن‌ها به منظور نقشه برداری از تجهیزات

نوع تجهیزات	نوع عملیات واحد
برج‌های جذب و تقطیر فرآیند چندمنظوره	تک قطره-برج سینی دار
پمپ‌های فرآیند چندمنظوره	Centrifugal single or multi stage pump
کمپرسورهای فرآیند چندمنظوره	Centrifugal-integral gear
خنک‌کننده‌های فرآیند و کندانسورهای برج تقطیر	مبدل حرارتی پوسته لوله با استاندارد TEMA
هیترهای فرآیند و ریبویلرهای برج تقطیر	مبدل حرارتی پوسته لوله با استاندارد TEMA
جدا کننده‌های دو فاز فرآیند چندمنظوره	مخزن عمودی
کمپرسور هوا واحد CHP	کمپرسور هوا با موتور
توربین گازی و کوره واحد CHP	Gas turbine with combustion chamber
غشای سرامیکی (۲۵۰ دلار به ازای هر متر مربع)	قیمت آن را به نرم افزار تعریف می‌کنیم
راکتور PFR واحد متانول	برج پر شده

پس از مشخص شدن نوع عملیات واحد تجهیزات و ساینزینگ ارزیابی اقتصادی در نرم‌افزار APEA، پایان می‌پذیرد و نتایج گزارش خواهند شد. بعد از عملیات نقشه برداری از تجهیزات نوبت به ساینزینگ تجهیزات می‌رسد. پس از ساینزینگ تجهیزات ارزیابی اقتصادی به پایان می‌رسد. ساینزینگ بر اساس داده‌های شبیه‌سازی و طراحی استاندارد صورت می‌گیرد. ارزیابی قیمت تجهیزات هم براساس ساینزینگ صورت می‌گیرد. هزینه نصب هم شامل نصب تجهیز، برق کشی، محوطه سازی و ... است. در نرم‌افزار APEA، هزینه نصب بیشتر از هزینه تجهیز است.

۴. تحلیل نتایج و بحث

در کلیه آرایش‌های شبیه‌سازی شده ارتباط بین جریان‌ها در صفحات اصلی جریان^۱ و فرعی جریان^۲ به خوبی انجام شده است. در این مطالعه، به شبیه‌سازی و ارزیابی اقتصادی یک سامانه چندمنظوره تولید محصولاتی نظیر متانول، هیدروژن، نیتروژن، دی‌اکسید کربن، برق و بخار از گازهای ارسالی به برج‌مشعل (فلر) پرداخته شد. در (جدول ۸) دبی گازهای ارسالی به برج‌مشعل (فلر)، دبی محصولات، مقدار توان تولیدی در واحد CHP، مقدار مصرف یوتیلیتی و قیمت خرید و فروش آنها آورده شده است. این جدول نشان می‌دهد که تولید هیدروژن و سپس متانول می‌تواند بسیار سودآور باشد. برق تولیدی توسط واحد تولید CHP علاوه بر تامین کل نیاز فرآیند، مازاد آن به شبکه ملی برق فروخته شود که می‌تواند بسیار سودآور باشد. همچنین این فرآیند

¹ Main Flow Sheet

² Sub-Flow Sheet

به بخار در سطوح مختلفی (بخار فشار پایین، فشار متوسط و فشار بالا) نیاز دارد. در واحد CHP، بخار فشار متوسط تولید شد که تمامی نیاز بخار فشار متوسط فرآیند تامین شد و مازاد این بخار را می‌توان به فروش رساند.

جدول ۸- شدت جریان گازهای ارسالی به برج‌مشعل (فلر)، محصولات، مقدار توان تولیدی در واحد CHP، مقدار مصرف یوتیلیتی و هزینه خرید یا فروش

واحد	مقدار	خرید/فروش	واحد	مقدار	جریان
USD/h	193.8	خرید	kg/h	9690	گازهای ارسالی به برج‌مشعل (فلر) ورودی به فرآیند
USD/h	3253.04	فروش	kg/h	8133	تولید متانول
USD/h	7628.72	فروش	kg/h	654	تولید هیدروژن
USD/h	1877.95	فروش	kg/h	46950	تولید نیتروژن
USD/h	182.063	فروش	kg/h	9104	تولید دی‌اکسید کربن
USD/h	773.507	فروش	kg/h	177410	تولید بخار
USD/h	55.22	خرید	kg/h	12430000	مصرف آب خنک‌کننده
USD/h	231.3	خرید	kg/h	54330	مصرف بخار فشار بالا
USD/h	294.5	خرید	kg/h	67550	مصرف بخار فشار متوسط
USD/h	18.45	خرید	kg/h	4421	مصرف بخار فشار پایین
USD/h	1260	خرید	MW	22.17	مصرف برق
USD/h	1470	فروش	MW	25.87	تولید برق

تولید نیتروژن و دی‌اکسید کربن بیشتر جنبه حفظ محیط زیست را دارد. از آنجایی که با ارسال گازهای گلخانه‌ای به اتمسفر جریمه‌های هنگفت بین‌المللی متوجه کش و رمان خواهد کرد، بنابراین علاوه بر جلوگیری از این‌گونه جرایم، فروش گاز نیتروژن و دی‌اکسید کربن هم می‌تواند سودآور باشد. در (جدول ۹)، سود عملیاتی فرآیند چندمنظوره تبدیل گازهای ارسالی به برج‌مشعل (فلر) به محصولات محاسبه و نشان داده شده است. همان‌طور که در این جدول نشان داده شده است، قیمت خرید گازهای ارسالی به برج‌مشعل (فلر) بسیار پایین است و این فرصتی برای سرمایه‌گذاران داخلی و خارجی فراهم می‌کند تا با تولیدات محصولات با ارزش‌تر، سود زیادی را نصیب خود و کشور ایران کنند. احداث واحد CHP در کنار سایر واحدها یک ایده بسیار خوب و سودآور است، چرا که در کنار تامین بخشی از یوتیلیتی مورد نظر واحد، مازاد آن را می‌توان به فروش رساند. همان‌طور که در (جدول ۹) مشاهده می‌شود، فروش یوتیلیتی بیشتر از هزینه مصرف یوتیلیتی شده است و این نشان از سودآور بودن واحد CHP دارد.

جدول ۹- قیمت خرید، فروش و سود عملیاتی واحد چند منظوره تبدیل گازهای ارسالی به برج‌مشعل (فلر) به محصولات

واحد	مقدار	قیمت خرید و فروش به همراه سود عملیاتی
USD/h	193.8	قیمت خرید مواد اولیه
USD/h	1859.47	قیمت خرید یوتیلیتی
USD/h	12941.773	قیمت فروش محصولات
USD/h	2243.507	قیمت فروش یوتیلیتی
USD/h	13132.01	سود عملیاتی

در (جدول ۱۰) ارزیابی اقتصادی هر واحد به تفکیک آورده شده است و در هر واحد هزینه تجهیزات، هزینه نصب، هزینه عملیاتی و هزینه سرمایه‌گذاری گزارش شده است.

جدول ۱۰- هزینه تجهیزات، هزینه نصب، هزینه سرمایه‌گذاری، هزینه عملیاتی

واحد	هزینه تجهیزات MUSD	هزینه نصب MUSD	هزینه عملیاتی MUSD/year	هزینه سرمایه‌گذاری MUSD
شیرین‌سازی	2.91	4.86	5.56	10.54
گاز سنتز و متانول	4.9	7.1	8.2	13.8
هیدروژن	1.25	1.75	2.1	5.1
جداسازی دی‌اکسید کربن	3.85	7.76	3.62	15.1
تولید همزمان برق و حرارت	16.8	17.75	8.4	26.5

جدول ۱۱- خلاصه‌ای از ارزیابی اقتصادی واحد چند منظوره تولید محصولات گوناگون از گازهای ارسالی به برج‌مشعل (فلر)

واحد	مقدار	خلاصه ارزیابی اقتصادی
USD	29.71	هزینه خرید تجهیزات
USD	39.22	هزینه نصب تجهیزات
USD/Year	2.7	هزینه یوتیلیتی (تامین بخشی زیادی از یوتیلیتی توسط CHP)
USD/Year	1.7	هزینه خرید مواد اولیه
USD/Year	113.36	هزینه فروش محصولات
USD/Year	6.03	هزینه فروش برق و بخار مازاد
Year	2.8	نرخ بازگشت سرمایه
USD/Year	27.88	هزینه عملیاتی
USD/Year	71.04	هزینه سرمایه‌گذاری

در (جدول ۱۱) جمع‌بندی هزینه‌های مختلف مربوط به خرید تجهیزات، هزینه نصب، هزینه یوتیلیتی، هزینه خرید مواد اولیه و فروش محصولات، هزینه عملیاتی و نشان داده شده است. با این نتایج در ارزیابی اقتصادی به نظر می‌رسد این فرایند چندمنظوره پتانسیل یک سرمایه‌گذاری بسیار سودآور را دارد و نرخ بازگشت سرمایه آن فقط ۲/۸ سال است.

۵. نتیجه‌گیری

- در این مطالعه از بخشی گازهای ارسالی به برج‌مشعل (فلر) میادین گازی پارس جنوبی و عسلویه به‌منظور تولید همزمان متانول، هیدروژن، گاز ازت، دی‌اکسید کربن، برق و بخار در یک سامانه چندمنظوره استفاده شده است.
- استفاده از گازهای ارسالی به برج‌مشعل (فلر) می‌تواند در راستای افزایش بهره‌وری انرژی در کشور و توسعه پایدار آن نقش به‌سزایی داشته باشد. همچنین از لحاظ حفظ محیط زیست و جلوگیری از جریمه‌های بین‌المللی بسیار موثر است.
- در این تحقیق تولید همزمان محصولات گوناگون از گازهای ارسالی به برج‌مشعل (فلر) طراحی، شبیه‌سازی و ارزیابی اقتصادی انجام شده است و هزینه سرمایه‌گذاری، سود عملیاتی و نرخ بازگشت سرمایه آن به‌دست آمد.
- در این واحد چندمنظوره از گازهای ارسالی به برج‌مشعل (فلر) با دبی ۹۶۹۰ کیلوگرم در ساعت (۲۹۵۹۲۰ متر مکعب در روز) استفاده شده است که ۳۵ درصد آن برای تولید برق استفاده شده است. نتایج شبیه‌سازی در نرم‌افزار Aspen

HYSYS نشان داد در این فرآیند به میزان ۸۱۳۳ کیلوگرم در ساعت متانول (۱۶۲۵ بشکه در روز)، ۶۵۳/۷ کیلوگرم در ساعت گاز هیدروژن، ۴۶۹۵۰ کیلوگرم در ساعت گاز نیتروژن، ۹۱۰۳ کیلوگرم در ساعت دی‌اکسید کربن، ۲۵/۸۷ مگاوات برق در توربین گازی و ۱۷۷۴۰۰ کیلوگرم در ساعت بخار فشار متوسط تولید شده است.

- از آنجایی که این فرآیند نیاز به برق، بخار در سطوح مختلف و .. دارد، بخشی عمده‌ای از برق و بخار تولیدی در خود فرآیند مصرف خواهد شد. در این فرآیند به میزان ۲۲/۱۷ مگاوات برق و ۶۷۵۵۰ کیلوگرم در ساعت بخار فشار متوسط نیاز است. بنابراین میزان برق خالص تولیدی در این فرآیند ۳/۷ مگاوات و میزان بخار فشار متوسط تولیدی ۱۰۹۸۵۰ کیلوگرم در ساعت خواهد بود.
- نتایج ارزیابی اقتصادی در نرم‌افزار APEA نشان داد، هزینه خرید مواد اولیه ۱/۷ میلیون دلار در سال، هزینه فروش محصولات ۱۱۳/۳۶ میلیون دلار در سال، هزینه مصرف کل یوتیلیتی (با در نظر گرفتن تامین برق و بخار فشار متوسط تولیدی توسط واحد CHP) ۲/۷۰ میلیون دلار در سال، هزینه فروش برق و بخار ۶/۰۳ میلیون دلار در سال و سود عملیاتی این فرآیند ۱۱۵ میلیون دلار در سال خواهد بود.
- هزینه خرید تجهیزات ۲۹/۷۱ میلیون دلار، هزینه نصب تجهیزات ۳۹/۲۲ میلیون دلار و هزینه سرمایه‌گذاری این فرآیند ۷۱ میلیون دلار خواهد شد. نرخ بازگشت سرمایه در این فرآیند ۲/۸ سال خواهد بود.
- در تحقیقات آتی لازم است برای اقتصادی‌تر شدن این فرآیند با توجه به پتانسیل جریان‌های خنک‌کننده و گرم‌کننده یکپارچه‌سازی حرارتی، آنالیز پینچ و اکسرژی صورت گیرد.
- همچنین ضرورت دارد بهینه‌سازی‌های چند هدفه و تک‌هدفه به منظور کاهش مصرف انرژی، کاهش هزینه سرمایه‌گذاری و افزایش تولید محصولات با ارزش نظیر: متانول و هیدروژن صورت گیرد.
- واحدهای دیگری نظیر تولید آمونیاک، یا تبدیل متانول به محصولات با ارزش تر نظیر بنزین یا الفین و تولید گاز طبیعی مایع شده (LNG) در مقیاس کوچک طراحی و اضافه گردد.

مراجع

- [1]. Fallah, Tawba, Jalel Belghaieb, and Nejib Hajji. (2019), "Analysis and simulation of flare gas recovery in oil and gas producing company, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects,": 1-7.
- [2]. Zoeir, Ahmed, Alireza Tabatabaei Nejad, and Elnaz Khodapanah. (2019), "mpact of H2S Content and Excess Air on Pollutant Emission in Sour Gas Flares, Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology,". 8.1: 1-10.
- [3]. Chen, Liwen, et al. (2016), "Simulation and economic evaluation of a coupled thermal vapor compression desalination process for produced water management," Journal of Natural Gas Science and Engineering 36: 442-453.
- [4]. Snytnikov, P. V., et al. (2018), "Approaches to Utilizing Flare Gases at Oil and Gas Fields: A Review, Catalysis in Industry,". 10.3: 202-216.

- [5]. Shafiee, Mojtaba.(2020), "Recovering Gas Flares from the 12th Gas Phase of the South Pars Gas Refinery, *Advanced Journal of Chemistry, Section A: Theoretical, Engineering and Applied Chemistry*," 3.1: 49-57 .
- [6]. Shayan, Maryam, Vahid Pirouzfard, and Hossein Sakhaeinia.(2020), "Technological and economical analysis of flare recovery methods, and comparison of different steam and power generation systems, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*,". 139.4: 2399-2411,.
- [7]. Behnaz Rahmatmand, Mohammad Reza Rahimpour and Peyman Keshavarz.(2019), "Introducing a novel process to enhance the syngas conversion to methanol over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst,". *Fuel Processing Technology* 193, 159–179.
- [۸]. جعفری و همکاران، ۱۳۹۸، "شبیه‌سازی و آنالیز حساسیت تولید همزمان برق و حرارت از گازهای فلر در نیروگاه چرخه ترکیبی،" بیست و هفتمین کنفرانس سالانه بین‌المللی انجمن مهندسان مکانیک ایران، تهران.
- [9]. Rahimpour, M. R., et al.,(2012), "A comparative study of three different methods for flare gas recovery of Asalooeye Gas Refinery, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*,". 4:17-28,.
- [10]. Jafari, Mostafa, et al.(2018), "Plant-wide Simulation of an Integrated Zero-Emission Process to Convert Flare Gas to Gasoline," *Gas Processing* 6.1: 1-20,.
- [11]. Seidi, Masoud, et al.,(2019), "The Selection of Amine Solvent in Gas Treating Process Considering Physical and Process Criteria Using Multiple Criteria Decision-making Techniques: A Case Study of Ilam Gas Treating Company, " *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology* 8.3: 73-88,.
- [12]. Radzuan, MR Aliff, et al.,(2019), "Sustainable Optimization of Natural Gas Sweetening Using A Process Simulation Approach and Sustainability Evaluator, *Materials Today: Proceedings* 19," 1628-1637,.
- [13]. Sharif Dashti, Sajjad, Ahmad Shariati, and Mohammad Reza Khosravi Nikou.,(2015) "Sensitivity analysis for selection of an optimum amine gas sweetening process with minimum cost requirement, " *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 10.5, 709-715.
- [14]. Roohollahi, Gholamreza, and Mohammadreza Ehsani.,(2019), "An Investigation into the Effect of Hydrotalcite Calcination Temperature on the Catalytic Performance of Mesoporous Ni-MgO-Al₂O₃ Catalyst in the Combined Steam and Dry Reforming of Methane," *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology* 8.4: 64-84,.
- [15]. Liu, Hua, et al.(2019), "Design and optimization of small-scale methanol production from sour natural gas by integrating reforming with hydrogenation," *International Journal of Hydrogen Energy*.
- [16]. Gallucci, Fausto, et al.,(2013), "Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production," *Chemical Engineering Science* 92: 40-66,.

- [17]. Khademi, Maryam, Atefeh Behzadi Forough, and Ahmad Khosravi.,(2019), “Techno-economic operation optimization of a HRSG in combined cycle power plants based on evolutionary algorithms: A case study of Yazd, Iran, Energy Equipment and Systems,” 7.1: 67-79,.
- [18]. Zolfaghari, Mohabbat, Vahid Pirouzfard, and Hossein Sakhaeinia.,(2017), “Technical characterization and economic evaluation of recovery of flare gas in various gas-processing plants,” Energy 124: 481-491,.
- [19]. Jafari, Mostafa, et al.,(2019), “Comparative Study of Membrane and Absorption Processes Performance and their Economic Evaluation for CO₂ Capturing from Flue Gas,” Gas Processing 7.2: 37-52,.
- [20]. Younessi Sinaki, S., et al.,(2019), “Post-combustion of mazut with CO₂ capture using aspen hysys,” Petroleum Science and Technology 37.20: 2122-2127,.

بررسی اثر تغییر پارامترهای عملیاتی مختلف بر روی میزان راندمان بازیافت گوگرد

رضا احمدی پویا*

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، معاونت عملیات بهره‌برداری، واحد بازیافت گوگرد، پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد سرخس، خراسان رضوی، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: pooya14092@yahoo.com

چکیده:

در ضمن شیرین سازی گاز طبیعی، ترکیب سولفید هیدروژن از گاز جدا می شود. هدف از طراحی واحدهای بازیافت گوگرد (بعنوان واحدهای پایین دست تصفیه گاز)، تبدیل این ترکیب (آلاینده محیط زیست) به بخارات گوگرد بر پایه واکنش کلاوس است. که در نهایت منجر به بازیافت گوگرد خواهد شد. بر این اساس همواره در واحدهای بازیافت گوگرد، تلاش بر حفظ راندمان بازیافت و تبدیل گوگرد است. از جمله مهمترین پارامترهای عملیاتی موثر بر راندمان بازیافت گوگرد می توان به دمای هوا و گاز اسیدی خوراک ورودی، ترکیب درصد گاز اسیدی ورودی، دمای کوره واکنش، دمای زباله سوز و در نهایت نحوه طراحی واحدهای بازیافت گوگرد اشاره نمود. در این مقاله با شبیه سازی واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد بر پایه نرم افزار PROMAX، نحوه اثر تغییر هر یک از پارامترهای فوق بر راندمان بازیافت گوگرد بررسی شده است.

کلمات کلیدی: بازیافت گوگرد، راندمان تبدیل گوگرد، واکنش کلاوس، نرم افزار PROMAX

Investigation of the Effect of Different Operating Parameters on Sulfur Recovery Efficiency

Reza Ahmadi Pouya^{1*}

1. Senior of chemical engineering, Shahid Hasheminejad Gas Processing Company (S.G.P.C.), Razavi Khorasan, Iran

Corresponding author Email address: pooya14092@yahoo.com

ABSTRACT:

While sweetening natural gas, the hydrogen sulfide compound is separated from the gas. The purpose of designing sulfur recovery units (as downstream gas treatment units) is to convert this compound (environmental pollutant) into sulfur vapors based on the modified Claus reaction. Which will eventually lead to sulfur recovery. Accordingly, in sulfur recycling units, there is always an effort to maintain the efficiency of recycling and conversion of sulfur. Among the most important operational parameters affecting the efficiency of sulfur recycling are the air and acid gas feed stream temperature, the composition of the percentage of acidic gas input, the temperature of the reactor furnace, the temperature of the incinerator and finally the design of sulfur recycling units. In this paper, by simulating the sulfur recovery unit of Shahid Hasheminejad Gas Refinery based on PROMAX software, the effect of changing each of the above parameters on the sulfur recovery efficiency has been investigated.

Keywords: *sulfur recovery, Claus reaction, efficiency of sulfur conversion, PROMAX software*

۱. مقدمه

بطور کلی در پالایشگاه‌های گازی، فرایند تصفیه گاز ترش با جداسازی هیدروژن سولفید صورت می‌پذیرد. معمولاً گاز اسیدی خروجی از برج‌های احیای واحدهای تصفیه گاز شامل ترکیبات اصلی H_2S و CO_2 می‌باشد. با توجه به ملاحظات زیست محیطی و مضرات انتشار گاز H_2S به محیط و از طرفی ملاحظات اقتصادی ناشی از بازیافت گوگرد، بایستی هیدروژن سولفید را به گوگرد عنصری تبدیل نماییم. که این مهم در واحدهای بازیافت گوگرد انجام می‌شود. فرایندهای مختلف بازیافت گوگرد را می‌توان در دو دسته کلی تفکیک نمود: فرایندهای جذب مایع-اکسیداسیون و فرایندهای اکسیداسیون مستقیم. فرایندهای مایع معمولاً بر پایه استفاده از یک اکسیدانت یا کاتالیست در فاز مایع برای تماس با گاز حاوی H_2S می‌باشد. فرایندهای شناخته شده بازیافت گوگرد عبارتند از [1]:

فرایند فراکس (Ferrox)، فرایند پروکس (Perox)، فرایند گلیلارکو-تروکوک (Gilmarco-Vetrocoke)، فرایند گلاذ (Glud)، فرایند منچستر (Manchester)، فرایند استرتفورد اسید دی سولفونیک آنتراکونینون (Stretford A.D.A)، فرایند تیلوکس (Thylox)، فرایند تاکاهاس (Takahax)، فرایند سولفیران (Sulfiran)، فرایند لای-کلاسر (Lacy-Keller)، فرایند تاونسند (Townsend)، فرایند شل-سولفولانس (Shell-Sulfolance)، فرایند فریپورت (Freeport) و فرایند کلاوس [2].

در میان فرایندهای مختلف، رایج‌ترین فرایند بازیابی گوگرد بر پایه واکنش کلاوس اصلاح شده است. واکنش اصلی کلاوس بر پایه اکسیداسیون هیدروژن سولفید با هوا (اکسیژن) در حضور کاتالیست آلومینا انجام می‌شود و محصولات نظیر گوگرد عنصری و آب بدست می‌آیند، [3].

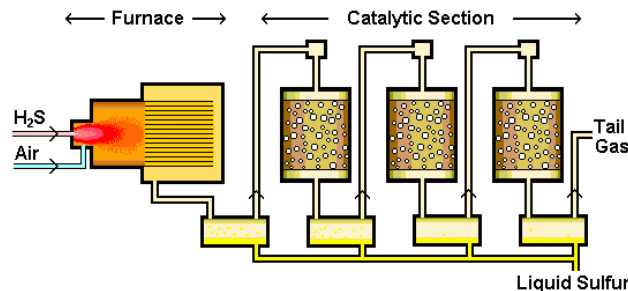
در روش کلاوس اصلاح شده، فرایند بازیابی گوگرد عنصری، در طی دو مرحله واکنش گاز اسیدی به صورت زیر انجام می‌شود، [4].



واکنش کلی کلاوس را نیز می‌توان به صورت زیر بیان نمود.



در این واکنش فرض شده است که هیچ مواد ناخالصی و مزاحم وجود ندارد. این واکنش‌ها با حدود ۷۰ درصد پیشرفت واکنش اساساً در یک کوره واکنش انجام می‌شوند. بخش دیگری از واکنش تبدیل هیدروژن سولفید به بخارات گوگرد در راکتورهای پر شده کاتالیستی (معمولاً سه یا چهار بستر کاتالیستی) در حضور کاتالیست آلومینا و کبالت-مولیبدن تکمیل می‌گردد. هیدرولیز ترکیبات نامطلوب جانبی مانند CS_2 و COS نیز در این مرحله (بستر اول کاتالیستی) انجام می‌شود. گوگرد تولیدی بعد از مراحل احتراق و کاتالیستی، به منظور پیشرفت واکنش، کندانس شده و از جریان گاز جدا می‌گردد. در تمام مراحل فوق، گوگرد بایستی در فاز بخار قرار داشته باشد. بدین جهت برای بالا نگهداشتن دمای جریان گازی در درجه حرارت بالاتر از نقطه شبنم گوگرد، جریان گاز قبل از ورود با بسترهای کاتالیستی مجدداً گرم می‌شود. شمای کلی از عملیات بازیابی گوگرد بر پایه واکنش کلاوس را می‌توان در شکل ۱ مشاهده نمود.



شکل ۱- نمای کلی فرایند بازیابی گوگرد بر پایه واکنش کلاوس

عمده واکنش هایی که در کوره واکنش و راکتورهای کاتالیستی رخ می دهند، را می توان به صورت زیر بیان نمود. روابط سینتیک هر یک از واکنش های فوق به صورت زیر نوشته می شوند.

واکنش های کوره واکنش: [5-8]



$$-r_{H_2} \left(\frac{mol}{m^3 \cdot sec} \right) = 4.3 \times 10^6 \exp \left(-\frac{26}{RT} \left(\frac{kcal}{mol} \right) \right) C_{H_2} P_{S_2} (atm) - 3.6 \times 10^8 \exp \left(-\frac{48}{RT} \left(\frac{kcal}{mol} \right) \right) C_{H_2S}$$

$$CO + 0.5S_2 \rightleftharpoons COS ; \quad (5)$$

$$-r_{CO} \left(\frac{kmol}{m^3 \cdot sec} \right) = 3.18 \times 10^5 \exp \left(-\frac{55.8}{RT} \left(\frac{kcal}{mol} \right) \right) C_{CO} \cdot C_{S_2} - 4.36 \times 10^9 \exp \left(-\frac{180}{RT} \left(\frac{kJ}{mol} \right) \right) C_{COS} \cdot C_{total}$$

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O ; \quad (6)$$

$$-r_{CO_2} \left(\frac{kmol}{m^3 \cdot sec} \right) = 8.59 \times 10^{10} \exp \left(-\frac{270.5}{RT} \left(\frac{kJ}{mol} \right) \right) \cdot \left(C_{CO_2} C_{H_2}^{0.5} - \frac{1}{K_{eq.}} \frac{C_{CO} \cdot C_{H_2O}}{C_{H_2}} \right)$$

$$CO + H_2S \rightleftharpoons COS + H_2 ; \quad (7)$$

$$-r_{CO} \left(\frac{kmol}{m^3 \cdot sec} \right) = 1.59 \times 10^5 \exp \left(-\frac{110.91}{RT} \left(\frac{kJ}{mol} \right) \right) \left[C_{CO} \cdot C_{H_2S}^{0.5} - \frac{C_{COS} \cdot C_{H_2}}{C_{H_2S}^{0.5} \cdot K_{eq.}} \right]$$

$$H_2S + 0.5SO_2 \rightleftharpoons H_2O + 0.75S_2 ; \quad (8)$$

$$-r_{H_2S} \left(\frac{mol}{m^3 \cdot sec} \right) = 3.18 \times 10^6 \exp \left(-\frac{14.3}{RT} \left(\frac{kcal}{mol} \right) \right) C_{H_2S} \cdot C_{SO_2}^{0.5} - 31081 \exp \left(-\frac{8.5}{RT} \left(\frac{kcal}{mol} \right) \right) C_{H_2O} \cdot C_{S_2}^{0.75}$$

$$CH_4 + 1.5O_2 \rightarrow CO + 2H_2O ; \quad (9)$$

$$-r_{CH_4} \left(\frac{mol}{cm^3 \cdot sec} \right) = 10^{13.2} \exp \left(-\frac{48.4}{RT} \left(\frac{kcal}{mol} \right) \right) C_{CH_4}^{0.7} \cdot C_{O_2}^{0.8}$$

$$H_2S + 1.5O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O ; \quad (10)$$

$$-r_{H_2S} \left(\frac{mol}{cm^3 \cdot sec} \right) = 14 \cdot \exp \left(-\frac{11}{RT} \left(\frac{kcal}{mol} \right) \right) \cdot P_{H_2S} (atm) \cdot P_{O_2}^{1.5}$$

$$NH_3 \rightarrow 0.5N_2 + 1.5H_2 ; \quad (11)$$

$$-r_{NH_3} \left(\frac{mol}{cm^3 \cdot sec} \right) = 0.00842 \exp \left(-\frac{16.5}{RT} \left(\frac{kcal}{mol} \right) \right) \cdot P_{NH_3}^{1.25} (atm)$$



$$-r_{C_2H_4} \left(\frac{mol}{cm^3 \cdot sec} \right) = 2.4 \times 10^{12} \cdot \exp \left(-\frac{30 \left(\frac{kcal}{mol} \right)}{RT} \right) \cdot C_{C_2H_4}^{0.1} \cdot C_{O_2}^{1.65}$$



$$-r_{C_2H_6} \left(\frac{mol}{cm^3 \cdot sec} \right) = 1.3 \times 10^{12} \cdot \exp \left(-\frac{30 \left(\frac{kcal}{mol} \right)}{RT} \right) \cdot C_{C_2H_6}^{0.1} \cdot C_{O_2}^{1.65}$$



$$-r_{C_3H_8} \left(\frac{mol}{cm^3 \cdot sec} \right) = 1 \times 10^{12} \cdot \exp \left(-\frac{30 \left(\frac{kcal}{mol} \right)}{RT} \right) \cdot C_{C_3H_8}^{0.1} \cdot C_{O_2}^{1.65}$$



$$-r_{C_4H_{10}} \left(\frac{mol}{cm^3 \cdot sec} \right) = 8.8 \times 10^{11} \cdot \exp \left(-\frac{30 \left(\frac{kcal}{mol} \right)}{RT} \right) \cdot C_{C_4H_{10}}^{0.1} \cdot C_{O_2}^{1.65}$$



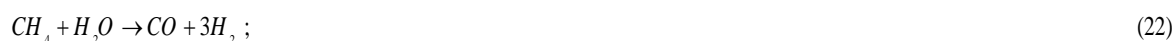
$$r_{H_2O} \left(\frac{mol}{cm^3 \cdot sec} \right) = 1.08 \times 10^6 \cdot \exp \left(-\frac{30 \left(\frac{kcal}{kgmol} \right)}{RT} \right) \cdot C_{H_2} \cdot C_{O_2}$$



$$r_{CS_2} \left(\frac{m^3}{kgmol \cdot s} \right) = 5.53 \times 10^{10} \cdot \exp \left(-\frac{0.038 \left(\frac{kcal}{kgmol} \right)}{RT} \right) \cdot C_{CH_4} \cdot C_{S_2}$$



$$r_c \left(\frac{m^3}{kgmol \cdot s} \right) = 5 \times 10^9 \exp \left(-\frac{0.239 \left(\frac{kcal}{kgmol} \right)}{RT} \right) \cdot C_c \cdot C_{O_2}$$



واکنش های راکتورهای کاتالیستی : [9-13]

در تمام راکتورهای کاتالیستی :



$$-r_{H_2S} = \frac{-k_s \left(P_{H_2S} \cdot P_{SO_2}^{0.5} - \left(\frac{1}{k} \right) P_{H_2O} \cdot P_{S_6}^{0.25} \right)}{\left(1 + K_{H_2O} \cdot P_{H_2O} \right)^2}$$

در راکتور کاتالیستی اول :



$$r_{COS} = \frac{k_i P_i P_{H_2O}}{(1 + K_{H_2O} \cdot P_{H_2O})}$$



$$r_{CS_2} = \frac{k_i P_i P_{H_2O}}{(1 + K_{H_2O} \cdot P_{H_2O})}$$

در تمام راکتورهای کاتالیستی (واکنش تعادلی) :

$$S_6 \rightleftharpoons \frac{6}{n} S_n ; \quad n=2,4,8 \quad (26)$$

در روابط بالا ؛ r_i (mol / m³.sec) ، سرعت واکنش جزء i ، C_i (mol / m³) ؛ ترکیب درصد مولی (غلظت) جزء i ، p_i (atm or Pa) ، فشار جزئی جزء i ، P (Pa or atm) ؛ فشار کل ، k_i (mol / kg.s.Pa) ؛ ثابت سرعت واکنش معادله سرعت هیدرولیز ، $K_i \approx K_{eq} \cdot (Pa / mol)^{3/x-1}$ ؛ ثابت تعادلی واکنش کلاوس ، $R (= 8.314 \text{ J/mol.K})$ ؛ ثابت جهانی گازها و T (°K or °C) ؛ دما و می باشند.

۲. روش های مختلف فرایند کلاوس :

با توجه به درصد مولی H₂S در خوراک جریان گاز اسیدی ، روشهای مختلفی بر پایه فرایند کلاوس شناسایی شده اند. که به طور مختصر در جدول ۱ قابل مشاهده هستند. روش اصلی Straight-Through ، برای گازهای اسیدی بیشتر از ۵۰ درصد مولی مورد استفاده قرار می گیرند. و بیشترین بازده را در کل فرایندها دارا می باشد. برای جریان های رقیق گاز اسیدی (۵۵٪) ، معمولاً روش های دیگری استفاده می شود. روش Split-Flow یا Split-Stream ، برای محدوده ۲۰ تا ۴۰ درصد مولی H₂S کاربرد فراوانی دارد. برای جریان های خوراک ضعیف تر معمولاً بازگشت بخارات گوگرد مدنظر قرار می گیرد و یا از روش های دیگر بازیافت گوگرد استفاده می شود، [14,15].

جدول ۲- روش های مختلف فرایند کلاوس

درصد مولی H ₂ S در خوراک گاز اسیدی	روش مورد استفاده
۱۰۰-۵۵	Straight-through(one-through)
۳۰-۵۵	Straight-through or Straight-through with acid gas and or air preheat
۱۵-۳۰	Split flow or Straight-through with feed and or air preheat
۱۰-۱۵	Split flow with acid gas and or air preheat
۵-۱۰	Split flow with fuel added or with acid gas and or air preheat, or direct oxidation or sulfur recycle
>۵	Sulfur recycle or variations of direct oxidation or other sulfur recovery processes

اما به طور کلی ، اساس کار تمامی روش های فوق مشابه است و تمامی تغییرات جهت به حداقل رساندن مواد نامطلوب همراه جریان گاز و کنترل عملیات مناسب همراه با ملاحظات زیست محیطی مدنظر قرار گرفته است.

۳. شبیه سازی واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد:

واحد بازیافت گوگرد متشکل از دو بخش اصلی شامل بخش حرارتی (کوره واکنش با دمای بالا ، کوره کمکی اول و دوم و زباله سوز) و بخش واکنشی- سینتیکی (سه راکتورهای کاتالیستی بستر پر شده) به همراه تجهیزات جداسازی گوگرد مایع (سه کندانسور ، چهار کوالیسر) است.

بر پایه توضیحات ارائه شده در بخش قبل ، شبیه سازی واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد با توجه به اطلاعات استخراج شده از نقشه های عملیاتی موجود (جدول ۲) با استفاده از نرم افزار PROMAX انجام شد. که دیاگرام نهایی از شبیه سازی فوق را می توان در شکل ۲ مشاهده نمود.

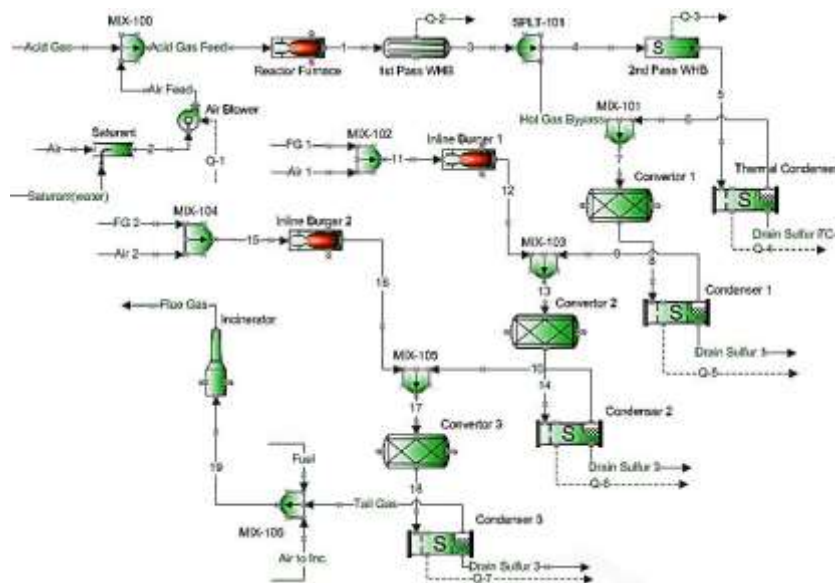
همانطور که از شکل ۲ بر می آید ، جهت تنظیم دمای گاز اسیدی ورودی به بسترهای کاتالیستی و عملیات بازیافت در بالای نقطه شبنم گوگرد ، در بستر اول از یک جریان بای پاس گاز داغ با دمای حدود 650°C و در بسترهای دوم و سوم از روش پیش گرمایش مستقیم گاز اسیدی به کمک کوره های کمکی استفاده شده است. مقایسه نتایج حاصل شده از شبیه سازی فوق و اطلاعات عملیاتی واقعی موجود (جدول ۳) ، حاکی از انطباق مناسب نتایج بدست آمده می باشد. بطوریکه می توان با اعمال تغییرات عملیاتی مورد نظر در طرح شبیه سازی فوق ، تا حدودی وضعیت واقعی را پیش بینی و راه کارهای اصلاحی را پیشنهاد نمود. در ضمن انجام عملیات بازیابی گوگرد ، پروفایل تغییرات دمای کوره واکنش و همچنین نحوه توزیع ترکیب درصد اجزا را می توان به ترتیب در شکل های ۳ و ۴ مشاهده نمود.

بر این اساس، ضمن افزایش تدریجی دمای کوره واکنش از حدود 400°C به بالاتر از 1000°C ، واکنش سوختن $1/3$ از هیدروژن سولفور و تولید دی اکسید گوگرد و همچنین واکنش بین $2/3$ باقیمانده از هیدروژن سولفور و دی اکسید گوگرد و تولید بخارات گوگرد انجام می شود. که روند تغییر غلظت اجزای فوق را به روشنی در شکل ۳ نمایان است. از طرفی برخی محصولات ناخواسته از جمله COS و CS_2 نیز در ضمن عملیات حرارتی در کوره واکنش تولید می شوند. بیشترین میزان گوگرد تولیدی در این بخش به صورت S_2 و S_3 می باشد.

برخی دیگر اجزا نیز همچون گاز بی اثر ازن، اکسیژن، متان و هیدروکربون های غیراشباع همراه گاز اسیدی در کوره واکنش حضور دارند. در نهایت با توجه به حضور ترکیبات هیدروکربونی با زنجیره کربنی غیر خطی مانند زایلن ، بنزن ، اتیل بنزن و تولوئن بعنوان مهمترین عوامل مسمومیت کاتالیستی ، بایستی تا حد امکان عملیات حرارتی در کوره واکنش در دمای بالا صورت پذیرد تا درصد بیشتری از این ترکیبات تخریب گردند.

جدول ۲- اطلاعات جریان گاز اسیدی ورودی به واحد بازیافت گوگرد

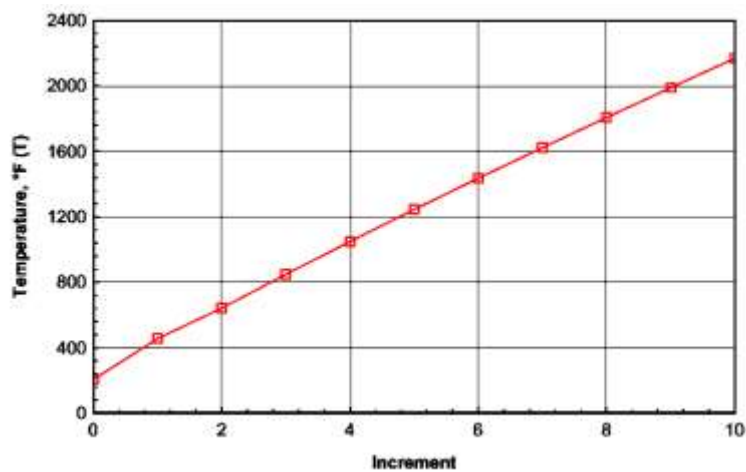
Kg.mol/hr	%Mol	ترکیب درصد اجزاء
۹,۰۵	۲۴۲,۸	آب
-----	-----	ازت
۵۶,۳	۱۵۱۰,۴	گاز کربنیک
۳۳,۶	۹۰۱,۵	هیدروژن سولفور
-----	-----	کربنیل سولفاید
-----	-----	گوگرد دی اکسید
-----	-----	کربن مونو اکسید
-----	-----	هیدروژن
-----	-----	گوگرد
۱,۰۵	۲۸,۲	متان
۱۰۰	۲۶۸۲,۹	مقدار کل
۱۰۵۴۹,۹	۵۹۱۴,۸	lb.Mol/hr (LIQ./VAP.)
۱۶۵۵۲۸	۱۰۲۰۱۴	Kg/hr (LIQ. /VAP.)
۳۶۴۶۰۰	۲۲۴۹۰۰	Lb/hr (LIQ. /VAP.)
۳۴,۵۶	۳۸,۰۲	MW (LIQ. /VAP.)
۱,۳۴	۱,۵۴	Kg/cm ² .A
۱۹	۲۱,۹	PSIA
۲۴۰	۵۲	TEMP. °C
۴۶۴	۱۲۵	TEMP. °F
۹۶	۵۳,۸	MMSCFD @ 14.7 PSIA & 60 °F



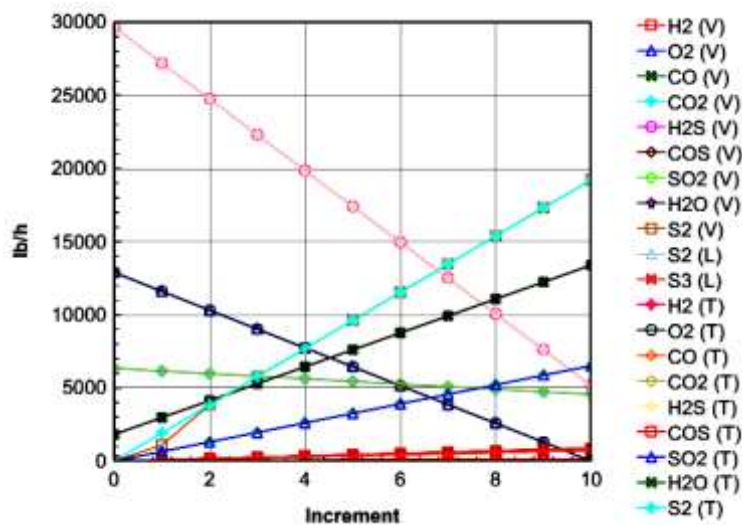
شکل ۲- شبیه سازی واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد
با استفاده از نرم افزار PROMAX (در تحت شرایط عملیاتی موجود)

جدول ۳- مقایسه داده های عملیاتی و شبیه سازی

شبه سازی	عملیاتی	پارامتر
۸۳۵	۸۴۰	دمای کوره واکنش (°C)
۳۱۶/۲۵۰	۳۱۸/۲۴۰	دمای بستر کاتالیستی اول : ورودی/خروجی (°C)
۲۲۸/۲۰۰	۲۲۷/۲۰۰	دمای بستر کاتالیستی دوم : ورودی/خروجی (°C)
۱۹۳,۴/۱۹۰,۴	۱۹۳/۱۹۰	دمای بستر کاتالیستی سوم : ورودی/خروجی (°C)

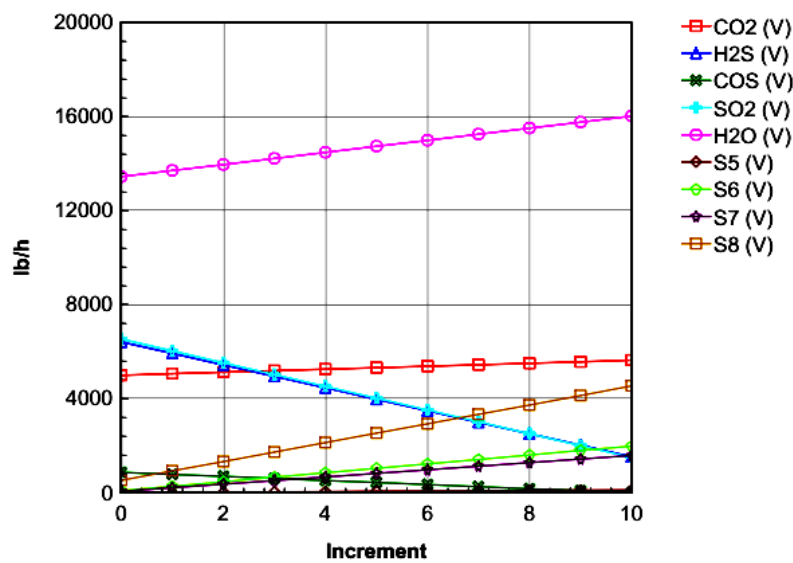


شکل ۳- پروفایل تغییرات دمای کوره واکنش

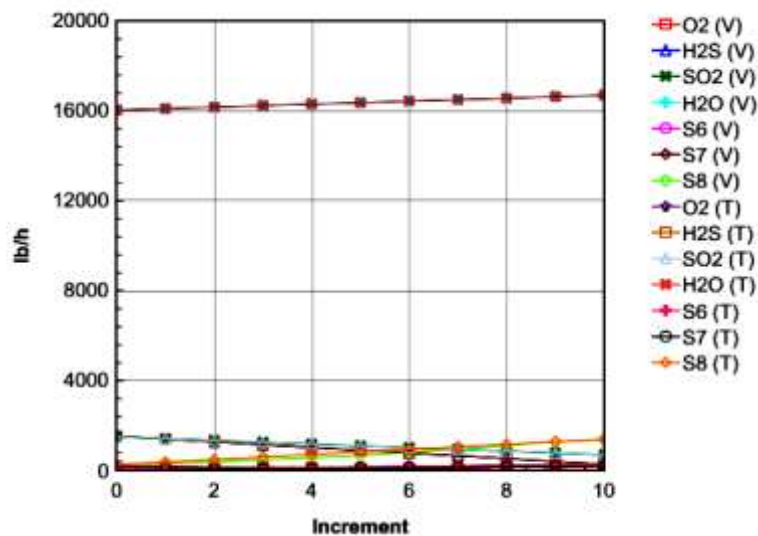


شکل ۴- نحوه توزیع ترکیب درصد اجزا در کوره واکنش

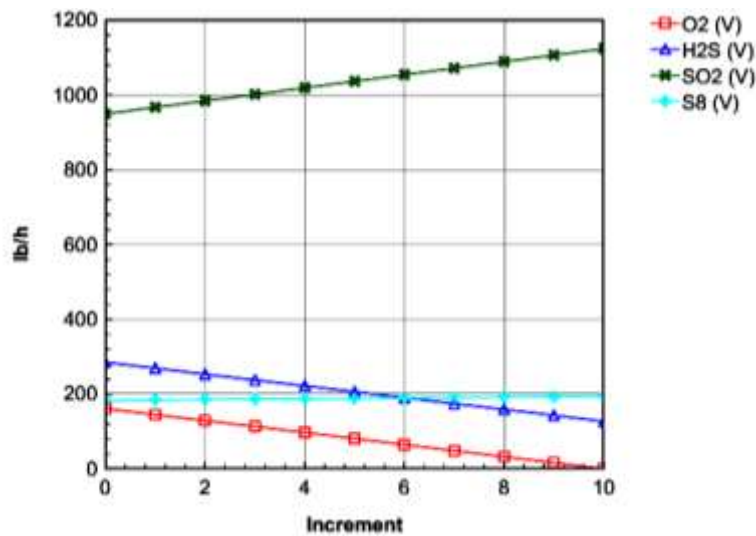
مرحله مهم دیگر واکنش در فرایند کلاوس ، در بخش بسترهای کاتالیستی انجام می شود. بطور کلی کاتالیست های کاملاً فعال ، توانایی پیشرفت واکنش تا حد تعادلی را دارا می باشند. واکنش کلاوس در بسترهای کاتالیستی گرمازا است. بطوریکه میزان افزایش دما در طول بستر ، معیار مناسبی جهت سنجش فعالیت کاتالیست ها خواهد بود. با گذشت زمان و کاهش طول عمر مفید کاتالیست ها بعلت افزایش عوامل مسمومیت کاتالیستی (تغییرات ساختاری و یا حضور مواد آلوده کننده مانند کربن ، گوگرد ، نمک های آمونیوم ، آمین و هیدروکربورهای سنگین در سطح کاتالیست) ، میزان افزایش دما به تدریج کاهش می یابد. بر این اساس ، به منظور جلوگیری از میعان شدن گوگرد در سطح کاتالیست ، بایستی عملیات تبدیل گوگرد در بسترهای کاتالیستی در دمای بالاتر از دمای نقطه شبنم گوگرد انجام شوند. نحوه توزیع محصولات حاصل از واکنش در بسترهای اول ، دوم و سوم در واحد بازیابی گوگرد در شکل های ۵ تا ۷ نشان داده شده اند.



شکل ۵- نحوه توزیع محصولات واکنش در طول بستر اول کاتالیستی



شکل ۶- نحوه توزیع محصولات واکنش در طول بستر دوم کاتالیستی



شکل ۷- نحوه توزیع محصولات واکنش در طول بستر سوم کاتالیستی

به منظور محاسبه پارامترهای درصد تبدیل H_2S ، گزینش پذیری گوگرد و درصد تولید گوگرد در فرایند بازیابی گوگرد، به ترتیب از روابط (۲۷)، (۲۸) و (۲۹) استفاده شده است، [16].

$$\text{conversion of } H_2S (\%) = \frac{[H_2S]_{inlet} - [H_2S]_{outlet}}{[H_2S]_{inlet}} \times 100 \quad (27)$$

$$\text{Selectivity of Sulfur } (\%) = \frac{[H_2S]_{inlet} - [H_2S]_{outlet} - [SO_2]_{outlet}}{[H_2S]_{inlet} - [H_2S]_{outlet}} \times 100 \quad (28)$$

$$\text{Yield of Sulfur } (\%) = \frac{\text{conversion of } H_2S \times \text{selectivity of sulfur}}{100} \quad (29)$$

در روابط (۲۷)، (۲۸) و (۲۹)، $[H_2S]_{inlet}$ و $[H_2S]_{outlet}$ ، به ترتیب غلظت ترکیب هیدروژن سولفید در ورودی و خروجی گاز اسیدی هستند.

بر این اساس میزان راندمان کلی بازیافت گوگرد و همچنین میزان درصد بازیابی گوگرد در هر یک از مراحل جداسازی گوگرد بطور مجزا در تحت شرایط عملیاتی موجود واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد در جدول ۴ ارائه شده است.

جدول ۴- میزان درصد بازیابی گوگرد در هر مرحله و راندمان کلی بازیافت گوگرد در شرایط عملیاتی موجود

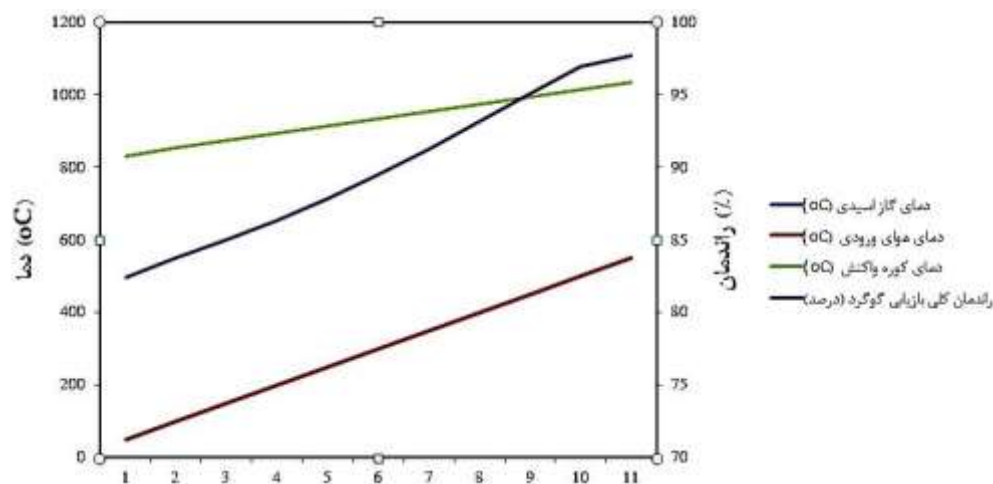
راندمان کلی بازیافت گوگرد (درصد)	میزان گوگرد بازیابی شده در هر مرحله به صورت S_1 (درصد)			
	خروجی کندانسور سوم	خروجی کندانسور دوم	خروجی کندانسور اول	خروجی دیگ بازیافت گرما
۸۲٫۷۰۰۵	۱٫۲۳۲۰۲	۴٫۸۰۸۲۱	۳۲٫۰۶۹۶	۴۴٫۵۹۰۶

۴. بررسی اثر تغییر پارامترهای عملیاتی مختلف بر روی میزان راندمان بازیافت گوگرد

پارامترهای عملیاتی مختلف تاثیرگذار بر روی راندمان بازیابی گوگرد عبارتند از: دمای جریان هوا و گاز اسیدی ورودی به واحد بازیافت گوگرد، ترکیب درصد جریان گاز اسیدی، دمای کوره واکنش، دمای زباله سوز و نوع طراحی فرایند بازیابی گوگرد.

۴-۱- اثر تغییر دمای جریان هوا و گاز اسیدی ورودی :

در این مورد، اثر افزایش همزمان دمای جریان هوا و گاز اسیدی ورودی در یک بازه تغییرات دمایی از ۵۰ °C تا ۵۵۰ °C را مورد بررسی قرار گرفت. که نتایج در جدول ۵ آورده شده است. بر پایه نتایج بدست آمده از جدول ۵، با افزایش همزمان دمای جریان هوا و گاز اسیدی ورودی به واحد بازیافت گوگرد، راندمان تبدیل و تولید و به دنبال آن راندمان کلی بازیافت گوگرد رشد چشمگیری داشته است. بنابراین می‌توان پیش‌گرمایش جریان هوا و گاز اسیدی را بعنوان یکی از راه‌کارهای بهبود عملکرد واحد بازیافت گوگرد در نظر گرفت. بدین منظور البته بایستی مطالعات امکان‌سنجی اقتصادی، فرایندی-توپولوژی و نصب تجهیزات مناسب جهت طراحی سیستم پیش‌گرمایش جریان هوا و گاز اسیدی به کمک منابع یوتیلیتی موجود و یا بخار مازاد تولیدی در سطح فشار بالا انجام شود. رابطه اثر تغییرات دمای جریان هوا، گاز اسیدی و کوره واکنش و بر روی میزان راندمان کلی بازیابی گوگرد در شکل ۸ بیان شده است.



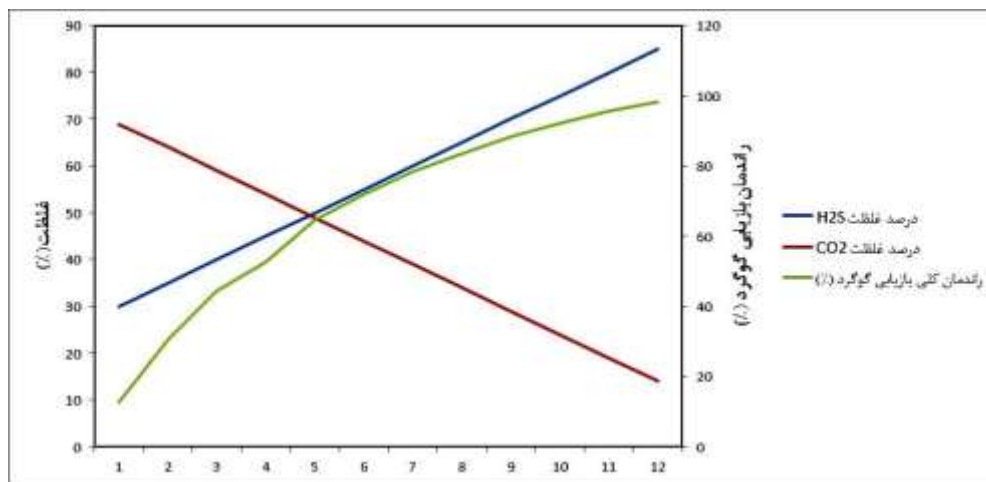
شکل ۸- اثر تغییرات دمای جریان هوا، گاز اسیدی و دمای کوره واکنش بر روی میزان راندمان بازیابی گوگرد

جدول ۵- اثر تغییر همزمان دمای هوا و گاز اسیدی و دمای کوره واکنش بر روی راندمان بازیابی گوگرد

راندمان کلی بازیافت گوگرد (درصد)	دمای کوره واکنش (°C)	دمای هوای ورودی (°C)	دمای گاز اسیدی ورودی (°C)
۸۲٫۴۵	۸۳۰	۵۰	۵۰
۸۳٫۷۵	۸۵۳	۱۰۰	۱۰۰
۸۴٫۹۸	۸۷۳	۱۵۰	۱۵۰
۸۶٫۳۵	۸۹۳	۲۰۰	۲۰۰
۸۷٫۸۶	۹۱۳	۲۵۰	۲۵۰
۸۹٫۵۰	۹۳۳	۳۰۰	۳۰۰
۹۱٫۲۷	۹۵۳	۳۵۰	۳۵۰
۹۳٫۱۵	۹۷۳	۴۰۰	۴۰۰
۹۵٫۱۲	۹۹۴	۴۵۰	۴۵۰
۹۶٫۹۶	۱۰۱۴	۵۰۰	۵۰۰
۹۷٫۶۸	۱۰۳۴	۵۵۰	۵۵۰

۴-۲- اثر تغییر ترکیب درصد گاز اسیدی ورودی :

در این مورد ، اثر تغییر ترکیب درصد جریان گاز اسیدی ورودی مورد بررسی قرار گرفته است . که نتایج در جدول ۶ ارایه شده اند. بر پایه نتایج بدست آمده ، با افزایش غلظت هیدروژن سولفور در جریان گاز اسیدی ورودی به واحد بازیافت گوگرد ، راندمان کلی بازیافت گوگرد با رشدی قابل توجه همراه بوده است. بطوریکه با افزایش غلظت H_2S از حدود ۳۰ درصد به حدود ۸۵ درصد ، میزان راندمان کلی از حدود ۱۳ درصد به حدود ۹۸ درصد بهبود پیدا کرده است. بنابراین روش تغلیظ جریان گاز اسیدی ورودی (به ویژه در مورد واحدها با جریان گاز اسیدی با غلظت پایین H_2S) ، می تواند بعنوان راه کاری مناسب جهت افزایش و بهبود راندمان کلی بازیافت گوگرد لحاظ گردد. البته این امر مستلزم طراحی یک واحد تصفیه مجدد گاز اسیدی با آمین و جذب انتخابی محتوی CO_2 پیش از ورود گاز اسیدی به واحد بازیافت گوگرد است. رابطه اثر تغییرات درصد مولی گاز اسیدی بر روی راندمان کلی بازیابی گوگرد در شکل ۹ بیان شده است.



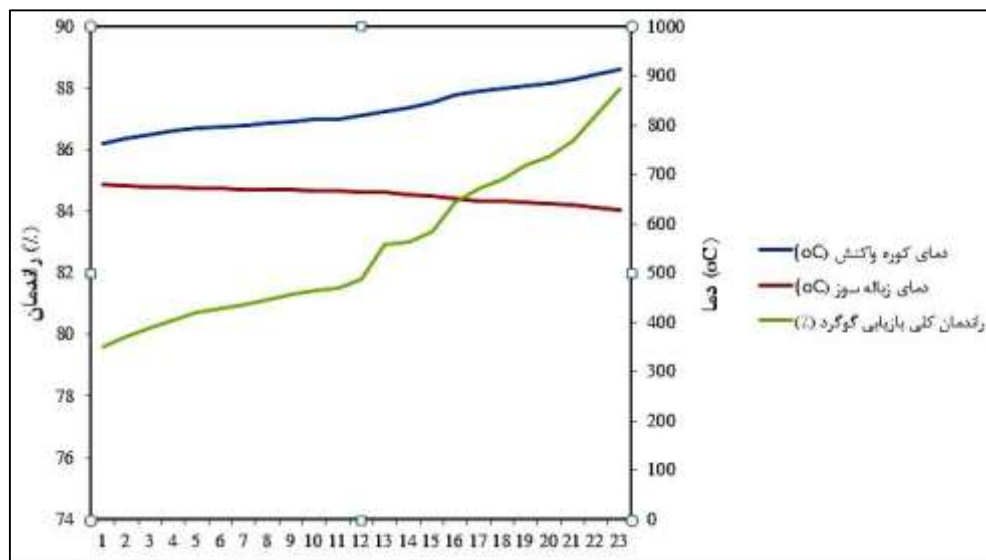
شکل ۹- اثر تغییر درصد مولی گاز اسیدی بر روی راندمان کلی بازیابی گوگرد

جدول ۶- اثر تغییر ترکیب درصد گاز اسیدی بر روی راندمان کلی بازیابی گوگرد

راندمان کلی بازیافت گوگرد (درصد)	ترکیب درصد گاز اسیدی ورودی (درصد)	
	CO_2	H_2S
۱۲٫۸۴	۶۹	۳۰
۳۰٫۶۱	۶۴	۳۵
۴۴٫۵۲	۵۹	۴۰
۵۲٫۶۳	۵۴	۴۵
۶۴٫۶۲	۴۹	۵۰
۷۲٫۰۹	۴۴	۵۵
۷۸٫۳۵	۳۹	۶۰
۸۳٫۶۸	۳۴	۶۵
۸۸٫۲۷	۲۹	۷۰
۹۲٫۲۶	۲۴	۷۵
۹۵٫۷۶	۱۹	۸۰
۹۸٫۴۳	۱۴	۸۵

۴-۳- اثر تغییر دمای کوره واکنش و زباله سوز :

در این مورد، تغییرات دمای کوره واکنش و به دنبال آن تغییر دمای واحد زباله سوز حرارتی و اثر آن بر روی راندمان کلی بازیافت گوگرد مورد بررسی قرار گرفته است. که نتایج در جدول ۷ آورده شده اند. بر پایه نتایج بدست آمده از جدول ۷، با افزایش دمای کوره واکنش از حدود 762°C به حدود 914°C ، میزان راندمان کلی بازیافت گوگرد به تدریج افزایش یافته است. بطوریکه این میزان از حدود ۸۰ درصد تا حدود ۸۸ درصد رشد داشته است. این در حالی است که روند تغییرات دمای کوره واکنش و دمای واحد زباله سوز حرارتی نسبت معکوس دارند و با افزایش دمای کوره واکنش، دمای زباله سوز کاهش می‌یابد. که امری طبیعی به نظر می‌رسد. زیرا با افزایش دمای کوره واکنش، بخش عمده‌ای از واکنش‌های تبدیل و تولید گوگرد در این واحد و سایر مراحل کاتالیستی انجام می‌شود. و گوگرد کمتری به بخش زباله سوز خواهد رفت و به تبع دمای زباله سوز کاهش خواهد یافت. رابطه تغییرات همزمان دمای کوره واکنش و زباله سوز و اثر آن بر روی راندمان کلی بازیافت گوگرد در شکل ۱۰ بیان شده است.



شکل ۱۰- رابطه تغییرات دمای کوره واکنش و زباله سوز و اثر آن بر روی راندمان کلی بازیافت گوگرد

جدول ۷- اثر تغییر همزمان دمای کوره واکنش و زباله سوز بر روی راندمان کلی بازیافت گوگرد

راندمان کلی بازیافت گوگرد (درصد)	دمای زباله سوز ($^{\circ}\text{C}$)	دمای کوره واکنش ($^{\circ}\text{C}$)
۷۹٫۶	۶۷۹٫۳۷	۷۶۱٫۷۶
۷۹٫۹۲	۶۷۷٫۲۷	۷۷۱٫۹۴
۸۰٫۲۰۶	۶۷۵٫۴۷	۷۸۰٫۰۸۶
۸۰٫۴۸	۶۷۳٫۷۳	۷۸۷٫۵
۸۰٫۷۱	۶۷۲٫۲۰۷	۷۹۳٫۶۸
۸۰٫۸۳	۶۷۱٫۴۹	۷۹۶٫۵
۸۰٫۹۸	۶۷۰٫۵۳	۸۰۰٫۲
۸۱٫۱۵	۶۶۹٫۴۲	۸۰۴٫۳۴
۸۱٫۲۹	۶۶۸٫۴۹	۸۰۷٫۷

ادامه جدول ۷- اثر تغییر همزمان دمای کوره واکنش و زباله سوز بر روی راندمان بازیابی گوگرد

راندمان کلی بازیافت گوگرد (درصد)	دمای زباله سوز (°C)	دمای کوره واکنش (°C)
۸۱٫۴۴	۶۶۷٫۵۸	۸۱۱
۸۱٫۵۳	۶۶۶٫۹۷	۸۱۳
۸۱٫۸۱	۶۶۵٫۱۸	۸۱۹٫۲
۸۲٫۹۳	۶۶۳٫۸۲	۸۲۷٫۲۲
۸۳٫۰۱	۶۵۹٫۴۵	۸۳۵٫۷۸
۸۳٫۳۴	۶۵۵٫۸۳	۸۴۶٫۰۸۴
۸۴٫۰۲	۶۵۲	۸۵۷٫۵۱۴
۸۴٫۳۰	۶۴۹٫۸	۸۶۲٫۰۷۵
۸۴٫۷۳	۶۴۷٫۱	۸۶۸٫۹
۸۵٫۰۲۷	۶۴۵٫۲۲	۸۷۳٫۴۵
۸۵٫۴۸	۶۴۲٫۳۵	۸۸۰٫۲۶
۸۵٫۸۰	۶۴۰٫۴	۸۸۵
۸۶٫۲۸	۶۳۷٫۳۹	۸۹۱٫۵۷
۸۷٫۱۱	۶۳۲٫۲۰	۹۰۲٫۸۶
۸۷٫۹۸	۶۲۴٫۸	۹۱۴٫۱۰

۵. نتیجه گیری

به طور کلی راندمان کلی بازیابی گوگرد در واحدهای بازیافت گوگرد تحت تاثیر پارامترهای عملیاتی مختلفی است. که از جمله آنها می توان به ترکیب درصد جریان گاز اسیدی ورودی ؛ دمای کوره واکنش ؛ دمای زباله سوز ؛ شرایط طراحی و آرایش جریان هوا و گاز اسیدی ورودی به واحد بازیافت گوگرد ؛ دما و فشار گاز اسیدی ورودی ؛ میزان دبی حجمی جریان خوراک گاز اسیدی ورودی ؛ میزان فعالیت کاتالیست ها ؛ ضریب عملکرد جداسازی تجهیزات جداکننده گوگرد در بالادست ؛ و حتی شرایط واحد تصفیه و فرآورش گاز اسیدی بعنوان واحد بالادستی و در نهایت شرایط دینامیکی سیال گاز ورودی (سرعت گاز ورودی) اشاره نمود. تحلیل چگونگی اثر پارامترهای فوق به دو شیوه تحلیل کمی و کیفی انجام می شود. بدین معنا که برخی از پارامترها را می توان در مقیاس عددی و به صورت پروفایل تغییرات بررسی نمود. در مورد تعدادی دیگر از پارامترهای مذکور ، تحلیل کمی آنها نیاز به شبیه سازی دینامیکی سیالاتی دارد. که البته در اینجا مورد بحث ما نیستند.

سایر پارامترها را نیز صرفاً می توان از طریق کیفی و استناد آزمایشات و تجربیات فرایندی مورد مطالعه قرار داد. بر پایه تحلیل کمی نتایج بدست آمده در مورد عملیات بازیابی گوگرد در واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد از بخش قبل ، می توان به موارد زیر اشاره کرد .

- افزایش همزمان دمای جریان هوا و گاز اسیدی ورودی ، سبب افزایش همزمان دمای کوره واکنش و به دنبال آن افزایش راندمان بازیابی گوگرد خواهد شد.
- با افزایش غلظت H₂S (تغلیظ گاز اسیدی) ، میزان راندمان کلی بازیابی گوگرد افزایش می یابد.
- افزایش دمای کوره واکنش با نسبت معکوس باعث کاهش دمای زباله سوز خواهد شد. این افزایش دمای کوره واکنش در نهایت منجر به افزایش میزان راندمان بازیابی گوگرد خواهد شد.

مراجع

- [1]. H.G.Paskall and J.A.Sames,(2008) , “Sulfur recovery technology,”, Eleventh Edition, Sulphur Experts Inc.
- [2]. Goar B,(1986) “Sulfur recovery technology,”., Energy Progress, 6(2):pp.71-75
- [3]. Adesina et al., 1995; Chin, 2000; Dowling and Clark, 1999; Dowling et al., 1990; Harvey et al., 1998; Hawboldt et al., 2000; Kaloidas and Papayannakos, 1989; Karan et al.1999
- [4]. Karan et al., 1998; Karan et al., 1999; Klemm and Davis, 1974
- [5]. Bustamante et al., 2005; Graven and Long, 1954; Jones and Lindstedt, 1988; Karan, 1998; Tingey, 1966, Karan et al., 1999
- [6]. Monnery et al., 2000; Tesner et al., 1990
- [7]. Dryer and Glassman, 1973; Westbrook and Dryer, 1981; Williams et al., 1969
- [8]. Monnery et al., 2000
- [9]. Zarei, S., Ganji, H., Sadi, M., Rashidzadeh, M., (2016), “Kinetic Modeling and Optimization of Claus Reaction Furnace”, Journal of Natural Gas Science & Engineering, doi:10.1016/j.jngse.2016.03.086
- [10]. N.J.Nabikandi, S.Fatemi, (2015), “Kinetic modeling of a commercial sulfur recovery unit based on Claus straight through process: comparison with equilibrium model”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry,<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.05.001>
- [11]. Arthur L. Kohl, Richard B. Nielsen,(1997) , “Sulfur recovery processes”, in Gas Purification (Fifth Edition)
- [12]. Dogru O, Guzel B, Gamze IS, et al.(2018) , “ Modeling Thermal Part of Sulfur Recovery Unit and Simulation Based Analysis of Effects of Air Temperature on Entire Plant”. Int J Petrochem Res.; 2(3): 223-229. doi: 10.18689/ijpr-1000139
- [13]. M. Pahlavan, M.A. Fanaei,(2016), “Modeling and simulation of claus unit reaction furnace”, Iran, J. Oil Gas Sci. Technol. 5 ,42–52, <https://doi.org/10.22050/IJOGST.2016.13828>.
- [14]. D. Jones, D. Bhattacharyya, R. Turton, S.E. Zitney,(2012), “ Rigorous kinetic modeling and optimization study of a modified claus unit for an integrated gasification combined cycle (IGCC) power plant with CO2 capture”, Ind. Eng. Chem. Res. 51 : 2362–2375, <https://doi.org/10.1021/ie201713n>.
- [15]. S. Asadi, M. Pakizeh, C.M. Pourafshari, M. Shanbedi, A. Amiri,(2011), “ Effect of H₂S. concentration on the reaction furnace temperature and sulphur recovery”, Int. Appl. Eng. Res. Dindigul 1 : 961–972.
- [16]. D.barba, F.Cammarota, V.Vaiano, E.Salzano , V.Palma, (2016), “ Experimental and numerical Analysis of the oxidative decomposition of H₂S ” ,Fuel journal, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.038>.

رسوب زدایی و ترمیم آسیب دیواره چاه های تولیدی نفت و گاز با استفاده از امواج میلیمتری

احسان خدمتگزار^{۱*}، محمدابراهیم شفیعی^۲، مستانه حاجی پور^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی نفت، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

۲- عضو هیئت علمی، موسسه مطالعات بین المللی انرژی، تهران، ایران

۳- استادیار گروه مهندسی نفت، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: ehsan.khedmatgozar@srbiau.ac.ir

چکیده

یکی از مواردی که سبب افت تولید در مخازن نفتی می گردد، رسوبات دیواره چاه می باشند که انواع مختلفی داشته و در این مقاله بررسی شدند. این رسوبات که عموماً در دیواره چاهها رسوب می کنند با کاهش نفوذپذیری سنگ مخزن سبب کاهش ورود سیال از مخزن به درون چاهو در نهایت آسیب به سازند می گردند. در این مطالعه به مرور آخرین مطالعات در خصوص اثر امواج الکترومغناطیسی بروی رسوبات دیواره چاه پرداخته شده است. آسیب سازند مشکلی عملیاتی و اقتصادی می باشد که می تواند در حین مراحل مختلف برداشت نفت و گاز در مخازن زیر زمینی شامل بهره برداری، حفاری، شکاف هیدرولیکی و عملیات تعمیر رخ دهد. باتوجه به هزینه های بسیار بالای حفاری چاه های نفت و گاز و لزوم صیانت و مدیریت توان تولیدی چاه ها و جلوگیری از اختلاف افت فشار مابین مخزن و تنوره چاه می بایست روش های جدیدتر، مناسب تر، ارزان تر با دقت نظر بالاتر در اولویت قرار بگیرد. نتایج این مطالعه می تواند معرف تکنولوژی امواج میلیمتری در طیف الکترومغناطیسی جهت رسوب زدایی و ترمیم دیواره چاههای نفتی باشد که یکی از مشکلات رایج در مخازن نفتی کشور ایران است.

در سال های اخیر کشورهای پیشرفته به صورت جدی روش های جرم زدایی به وسیله امواج الکترومغناطیسی را مورد مطالعه قرار داده و نتایج مطلوبی را پیشنهاد نموده اند.

کلمات کلیدی: امواج میلیمتری، رسوبات، ضریب پوسته، آسیب سازند، پرتوهای پرانرژی

Scale Removal and Near Wellbore Formation Damage Mitigation Using Millimeter Waves

Ehsan Khedmatgozar^{1*}, Mohammad Ebrahim Shafiee², Mastaneh Hajipour¹

1. Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran
2. Institute for International Energy Studies, Ministry of Petroleum, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: ehsan.khedmatgozar@srbiau.ac.ir

ABSTRACT:

One of the causes of production decline in oil reservoirs are well wall sediments that have different types and were studied in this article. These sediments, which are generally deposited in the walls of wells, reduce the infiltration of reservoir rock by reducing the inflow of fluid from the reservoir into the well and ultimately damage the formation. In this study, the latest studies on the effect of electromagnetic waves on well wall sediments are reviewed. Dam formation is an operational and economic problem that can occur during various stages of oil and gas extraction in underground reservoirs, including exploitation, drilling, hydraulic fracturing and repair operations.

Due to the very high costs of drilling oil and gas wells and the need to maintain and manage the production capacity of wells and prevent pressure drop between the tank and the well furnace, newer, more appropriate, cheaper methods should be prioritized with higher accuracy. To take. The results of this study can represent the technology of millimeter waves in the electromagnetic spectrum for descaling and repairing the walls of oil wells, which is one of the common problems in oil reservoirs in Iran.

In recent years, developed countries have seriously studied the methods of decriminalization by electromagnetic waves and have proposed desirable results.

Keywords: Millimeter waves, Sediments, Skin factor, Formation damage, High Energy Beams

۱. مقدمه

آسیب سازند اصطلاحی کلی مربوط به ایجاد اختلال در تراوایی سازندهای حاوی نفت می باشد که می تواند در حین مراحل مختلف برداشت نفت و گاز در مخازن هیدروکربوری رخ دهد.

در دهه های اخیر استفاده از سوخت هیدروکربوری به عنوان سوختی مناسب، با توانایی تامین انرژی کافی، در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی بسیار گسترش یافته است به منظور دستیابی به میزان تولید بهینه هیدروکربن، نیاز به کاهش آسیب سازند می باشد.

آسیب سازند مشکی عملیاتی و اقتصادی می باشد که می تواند در حین مراحل مختلف برداشت نفت و گاز در مخازن زیر زمینی شامل بهره برداری، حفاری، شکاف هیدرولیکی و عملیات تعمیر رخ دهد.

باتوجه به هزینه های بسیار بالای حفاری چاه های نفت و گاز و لزوم صیانت و مدیریت توان تولیدی چاه ها و جلوگیری از اختلاف افت فشار مابین مخزن و تنوره چاه می بایست روش های جدیدتر، مناسب تر، ارزان تر با دقت نظر بالاتر در اولویت قرار بگیرد.

در سال های اخیر کشورهای پیشرفته به صورت جدی روش های جرم زدایی به وسیله امواج الکترومغناطیسی را مورد مطالعه قرار داده و نتایج مطلوبی را پیشنهاد نموده اند.

همچنین به دلیل رسیدن مخازن نفتی ایران به نیمه دوم عمر خود اهمیت عملیات تعمیر و نگهداری از چاه ها بیش از پیش مورد توجه می باشد.

الکترومغناطیس شاخه ای از علم فیزیک است که به مطالعه پدیده های الکتریکی و مغناطیسی و ارتباط این دو می پردازد. نیرویی که الکترون ها و پروتون ها را در داخل اتم کنار هم نگه می دارد نیروی الکترومغناطیسی می باشد.

۲. روش تحقیق

در این مقاله بر اساس تحقیقات و یافته های آزمایشگاهی جدید در منابع اطلاعاتی بین المللی نظیر وان پترواد^۱ حوزه امواج به بررسی تاثیر تابش امواج میلیمتری در ناحیه اطراف دیواره چاه در سازندهای حاوی نفت و گاز جهت جرم زدایی، از بین بردن رسوبات کاهش آسیب سازند و در نتیجه بهبود توان تولیدی چاه بر اساس آزمایش بر روی مغزه با تابش و تحت تاثیر امواج میلیمتری پرداخته خواهد شد.

۳. آسیب سازند

یکی از مشکلات مربوط به استخراج نفت تشکیل رسوبات و اجرام جامد در نواحی اطراف دیواره چاه می باشد که در زمره آسیب های سازند طبقه بندی می گردند و جزو عوامل تاثیر گذار در ضریب پوسته می باشند.

آسیب سازند اصطلاحی کلی مربوط به ایجاد اختلال در تراوایی سازند حاوی نفت و مشکی عملیاتی و اقتصادی می باشد که می تواند در حین مراحل مختلف برداشت نفت و گاز در مخازن زیر زمینی شامل بهره برداری، حفاری، شکاف هیدرولیکی و عملیات تعمیر رخ دهد. (خامه چی، ۱۳۹۱)

عمده ترین علل ایجاد آسیب های سازند عبارتند از انسداد تخلخل ها و راه های ارتباطی آن ها توسط ذرات جامد گل حفاری، ذرات همراه با سیالات تزریقی، مهاجرت ذرات سازند و تشکیل رسوبات آلی و معدنی در دیواره چاه خاصه ناشی از اختلاف فشار مابین سازند و تنوره چاه در هنگام تولید می باشد. وجود این مواد در سازند باعث آسیب های فراوان از قبیل کاهش تراوایی، افت فشار و نهایتاً پایین آمدن توان تولید در مخازن نفت و گاز می گردند. (لطف اللهی، ۱۳۹۵)

هنگامی که تراوایی نزدیک به دهانه چاه کاهش می یابد، اصطلاح آسیب چاه را به کار می بریم، کاهش تراوایی معمولاً طی حفاری یا تکمیل چاه اتفاق می افتد. در طی حفاری معمولاً مواد ریز موجود در سیال حفاری باعث بسته شدن منافذ سازند شده و تراوایی را کاهش می دهد. همچنین واکنش بین سازند و کیک گل حفاری، کاهش تراوایی را در پی خواهد داشت، مانند کانی های رسی موجود در سازند که در تماس یا سیال با شوری کم، متورم می شوند این واکنش طی تبادل یونی بین کانی های رسی و کیک گل حفاری رخ می هد. سیالات تکمیل چاه نیز هنگامی که وارد سازند می شوند به طور مشابه باعث کاهش تراوایی می گردند. (سی سخت ۱۳۹۵)

تحریک چاه معمولاً در نتیجه ی پدیده هایی همچون اسیدکاری یا شکاف هیدرولیکی حاصل می شود. این پروسه ها را عمداً در چاه اجرا می کنند تا قابلیت تولید چاه را افزایش دهند. در پروسه ی اسیدکاری، اسید را از مشبک کاری به درون سازند تزریق می کنند تا موادی که منافذ چاه را مسدود کرده حل کنند. به دنبال حل شدن مواد مسدود کننده یا حتی برخی قسمت های سازند، تراوایی افزایش می یابد. (Lee, J.W, ۱۹۸۲)

تزریق سیال و مواد شیمیایی جهت بهبود بازیافت و آزادسازی گازهای محلول (مانند دی اکسید کربن و هیدروکربن های سبک) از سیال مخزن در حین بهره برداری و همچنین تغییر در اشباع سیالات می تواند سبب ایجاد تغییر در دما و فشار نواحی نزدیک چاه شود. این تغییر سبب بر هم زدن تعادل ترمودینامیکی و ایجاد رسوب، کریستال و هیدرات گازی می گردد. ایجاد رسوب یا کریستال سبب به وجود آمدن آسیب سازند می گردد.

ضریب پوسته به عنوان یک پارامتر بی بعد برای اندازه گیری و یا بیان انحراف یک چاه از حالت ایده آل میباشد. ضریب پوسته اغلب شامل بعنوان یک آسیب به محل های نزدیک چاه بر اثر حفاری و یا تکمیل چاه و بالطبع کاهش تراوایی و افزایش افت فشار می شود. (خامه چی، ۱۳۹۱)

ون اورینگن در سال ۱۹۵۳ ضریب پوسته را بصورت یک افت فشار اضافی در نزدیکی چاه که بر اثر حفاری، تکمیل و عملیات تولیدی بوجود می آید تعریف کرده است. در سال ۲۰۰۷ بایرن^۳ و همکارانش این افت فشار به وجود آمده را بر اثر تغییر تراوایی در محدوده ی چاه بیان کرده اند.

همه ی معادلات پیش بینی دبی در مخازن دارای پارامتر ضریب پوسته هستند. این ضریب اغلب ضریب کلی می باشد. ضریب کلی مجموعی است از ضریب پوسته های زیر:

ضریب مکانیکی پوسته^۱ بر اثر نفوذ گل حفاری به درون سازند^۲ نفوذ سیمان، ذرات ریزی از گل که حین حفاری وارد سازند می شوند، تکمیل چاه و یا عملیات تعمیر چاه و که باعث کاهش تراوایی اطراف چاه میشود به وجود می آید این پدیده معمولاً

¹ Dimensionless Parameters.

² Van Everingen.

³ Byrne.

⁴ Mechanical Skin.

⁵ Formation.

به عنوان آسیب چاه نام برده میشود و محدوده ای که تراوای در آن تحت تاثیر قرار میگیرد را محدوده ی ضریب پوسته می نامند. (Arabzadeh, 2017)

به طور کلی ذراتی که منافذ سنگ و نواحی اطراف دیواره چاه را مسدود می کنند عبارتند از انواع رسوبات که به دو دسته آلی و غیر آلی تقسیم می گردند؛ ۱- آسفالین : رسوب آسفالتین عمدتاً در چاه های تولید نفت و گاز مشاهده می شود ، آسفالتین معمولاً به عنوان سنگین ترین و قطبی ترین ترکیبات در نفت معرفی می شود ، عواملی که باعث رسوب آسفالتین می شوند عبارتند از تزریق دی اکسید کربن، سیلاب زنی با گاز، تغییرات PH، به هم پیوستن جریان های نفت با ترکیبات متفاوت مواد شیمیایی آلی ناسازگار ، تنش برشی و اختلاف پتانسیل های جریانی . (زینلی حسونند ۱۳۹۶) ۲- واکس: واکس ها نیز ترکیباتی با جرم مولکولی زیاد هستند که ساختار بلورین داشته و از نظر مولکولی کاملاً اشباع شده اند، مولکول های واکس های نرمال آلکان هایی هستند که تعداد اتم کربن آن ها بسیار زیاد است و مهمترین عامل رسوب واکس کاهش دما است که در این حالت نرمال آلکان ها به هم می چسبند و رشته های دراز تری تشکیل می دهند. (امیری ۱۳۹۶) ۳- رسوبات معدنی: مهمترین رسوبات معدنی در جریان تولید نفت عبارتند از کانی های محلول در سیال خصوصاً در شرایطی که PH آن حالت اسیدی داشته باشد مانند کربنات کلسیم، کربنات آهن، سولفید آهن، اکسید آهن و کربنات منیزیم. و کانی های نا محلول در سیال مانند سولفات کلسیم، سولفات باریوم و سولفات استرانسیوم. این رسوبات که دارای ساختاری کاملاً یونی می باشند هر کدام دارای حلال های منحصر به خود هستند. (خامه چی ، ۱۳۹۱)

سایر جرم های موجود در دیواره چاه که موجب بسته شدن منافذ سنگ و کاهش تراوایی می شوند شامل واتر بلاک^۱، نفوذ ذرات گل حفاری و سیالات استفاده شده در تکمیل چاه و تراویدن آن به درون سازند می باشد. روش های مرسوم برای رفع این مشکلات به وسیله ی اسیدکاری تنوره و دیواره چاه، تغییرات گل حفاری ، انواع شکست های هیدرولیکی و... که اغلب این ها پرهزینه و دارای محدودیت های متعدد زیست محیطی و عملیاتی می باشند.

۴. امواج با فرکانس بالا

امواج میلیمتری از طیف الکترومغناطیسی با محدوده طول موج ۱۰ میلی متر (۰,۴ اینچ) تا ۱ میلی متر (۰,۰۴ اینچ) با شدت فرکانس ۳۰ گیگاهرتز تا ۳۰۰ گیگاهرتز دسته بندی شده اند فرکانس بالا ۳۰ گیگاهرتز عموماً جزو فرکانس های فوق العاده بالا نامیده می شود.

طول امواج میلیمتری از امواج مادون قرمز و اشعه ایکس بلندتر و از امواج رادیویی و ماکروویو کوتاه تر است.

بنابر تحقیقات موسسه فناوری ماساچوست استفاده امواج میلیمتری با ایجاد گرما و تکنولوژی حفاری مستقیم^۲ تا عمق ۳۰,۰۰۰ متری با جنس سنگ های گرانیت ، بازالت ، ماسه سنگ ، سنگ آهک شده اند.

۵. طیف الکترومغناطیسی

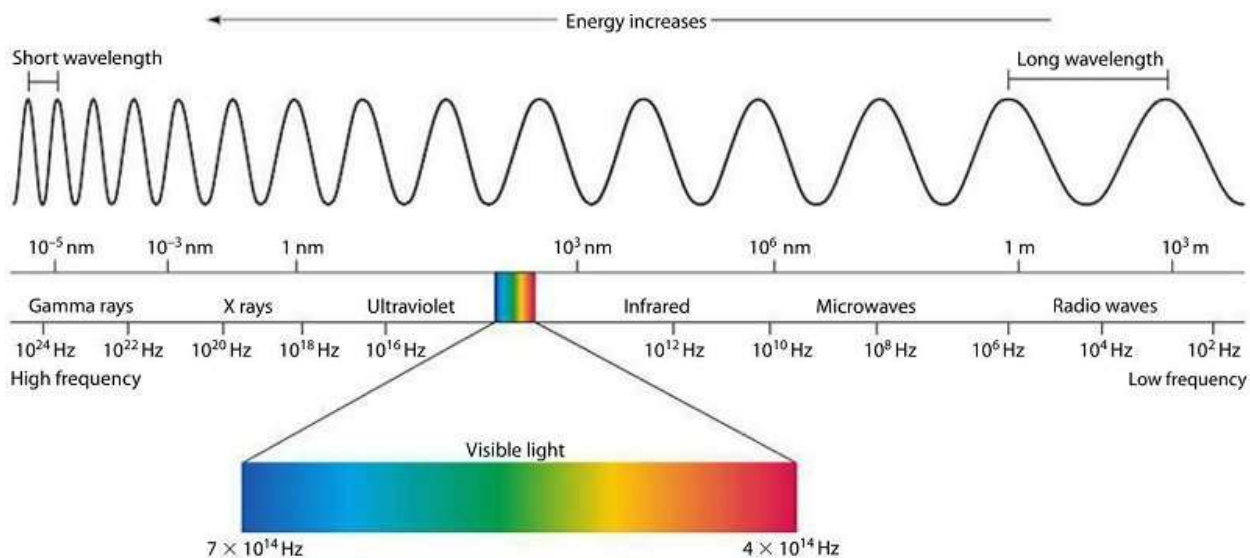
تابش الکترومغناطیسی جریانی از فوتو نهایی است که در امواج انتقال می یابند. فوتون ذره ای بنیادی برای تمامی اشکال تابش الکترومغناطیسی است. فوتون توده ای از نور با ماهیت انرژی است

¹ Water block.

² Direct Energy Drilling

که همواره در حال حرکت می باشد. میزانی از انرژی که یک فوتون با خود حمل می کند، باعث رفتاری هایی همانند موج و یا ذره می شود که از این پدیده به نام دوگانگی موجی ذره ای یاد می شود. فتون های کم انرژی مانند نمونه هایی که در امواج رادیویی وجود دارند رفتاری شبیه به موج از خود بروز می دهند و فتون ها با انرژی بالا مانند اشعه ایکس بیشتر رفتار ذره ای از خود نشان می دهند.

بر خلاف سایر امواج نظیر امواج صوتی که نیازمند رابط و یا رسانا برای انتقال خود هستند تابش های الکترومغناطیسی می توانند از فضاهای خالی (خلأ) نیز عبور کنند. در طیف الکترومغناطیسی تابش ها از پایین ترین سطح انرژی و بالاترین طول موج به بالاترین سطح انرژی و پایین ترین مقادیر طول موج مرتب شده اند. به عبارتی هر قدر که انرژی تابش بیشتر باشد قدرت آن نیز بیشتر است و در نتیجه اثر گذاری بیشتری روی مواد خواهد داد. تفاوتی که میان موج رادیویی و پرتوی گاما وجود دارد در میزان سطوح انرژی فتون های آن می باشد. در شکل شماره یک نمای کلی از طیف الکترومغناطیسی قابل ملاحظه است.



شکل شماره ۱ - نمای کلی از طیف الکترومغناطیسی

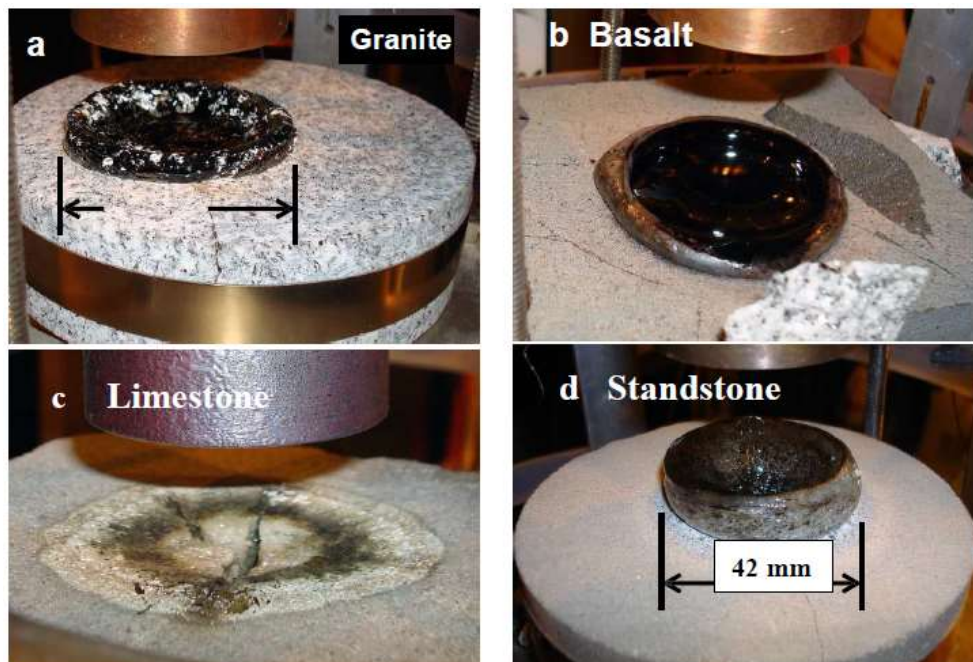
امواج رادیویی دارای بزرگترین طول موج در طیف الکترومغناطیسی می باشند این امواج کاربردهایی اساسی در زندگی روزمره ما دارند که شامل سیگنال های گوشی های همراه ، شبکه های رادیویی و... می باشند.

۶. یافته ها

با توجه به هزینه های بسیار بالای حفاری چاه های نفت و گاز و لزوم صیانت و مدیریت توان تولیدی چاه ها و جلوگیری از اختلاف افت فشار مابین مخزن و تنوره چاه می بایست روش های جدیدتر، مناسب تر، ارزان تر با دقت نظر بالاتر در اولویت قرار بگیرد.

در سال های اخیر مطالعات آزمایشگاهی بسیاری بر اساس انتقال امواج ماکروویو و فرا صوت جهت پاکسازی دیواره چاه و انگیزش آن صورت گرفته و نتایج قابل قبولی به دست آمده است.

- از این رو استفاده از روش‌های نوین با دقت و مزایای بالا از اولویت‌های صنعت نفت و گاز می‌باشد.
- در سال ۲۰۰۴ محققان شرکت نفت چین با بررسی تاثیر امواج فرکانس بالا جهت بهبود بازیافت نفت سنگین در میادین کشور چین و با انجام چهار آزمایش میدانی به این نتیجه رسیدند که استفاده از امواج با فرکانس بالا با توجه به مزایایی نظیر کم بودن هزینه‌ها، تولید آسان امواج، عدم آسیب به سازند و عملیات آسان موجب بهبود بازیافت نفت شده و سرعت بازیافت را نیز افزایش می‌دهد. (۱)
 - در سال ۱۳۸۸ طی تحقیقاتی که در دانشگاه صنعت نفت ایران انجام شد اثر امواج فراصوت بر پاکسازی دیواره چاه از ذرات جامد مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایش به بررسی رفتار رسوبات جامد در معرض امواج فراصوت پرداخته شد که در نتیجه آن استفاده از امواج با بسامد بالا در پاکسازی جرم‌های دیواره مخازن کربناته و ماسه سنگی موجب افزایش سرعت انحلال اجرام می‌شود و تراوایی و تخلخل سازند را بهبود می‌بخشد. (۲)
 - در سال ۲۰۰۹ دستگاه حفاری و شکست هیدرولیکی با مکانسیم امواج میلیمتری به وسیله‌ی محققان موسسه فناوری ماساچوست (MIT) در ایالات متحده آمریکا ثبت اختراع گردید و طبق ادعای مخترعین این دستگاه نوین ترین روش حفاری و ایجاد شکست می‌باشد و تا عمق ۲۵۰۰۰ فوت توانایی انجام عملیات را داشته است. تصویر شماره ۲ تاثیر امواج میلیمتری و مکانسیم شکست سنگ‌ها با قرار گرفتن در معرض پرتوی ۲۸ گیگاهرتز MMW تا ۴,۲ کیلووات روی سنگ‌های گرافیت، بازالت، سنگ آهک و سنگ ماسه‌ای را نشان می‌دهد. (۳)



شکل شماره ۲ - تاثیر امواج میلیمتری بر روی ۴ نوع سنگ در مدت بیش از ۳۰ دقیقه با قرار گرفتن در معرض پرتوی ۲۸ گیگاهرتز MMW تا ۴,۲ کیلووات

- در سال ۱۳۹۱ پژوهشگران دانشگاه صنعتی شریف با استفاده از مدل سازی ریاضی تاثیر عملیات انگیزش چاه با استفاده از امواج فراصوت مورد بررسی قرار دادند در این مدل سازی بر اساس حل معادلات انتشار امواج برای

یک محیط استوانه ای، تنش های وارده به سنگ مخزن در هر نقطه محاسبه شد و نتایج به دست آمده نشان داد امواج با فرکانس بالاتر از ۲۰ کیلوهرتز با دامنه حدود صد میکرون توان پاکسازی منافذ اطراف چاه را به خوبی خواهند داشت. (۴)

- در سال ۲۰۱۴ محققان موسسه فناوری ماساچوست (MIT) با همکاری دولت ایالات متحده آمریکا تحت برنامه تکنولوژی های نوین زمین گرمایی با استفاده از تکنولوژی امواج میلیمتری موفق به حفاری چاه هایی عمیق با استفاده از تکنولوژی ثبت شده تا عمق ۳۰،۰۰۰ متری شده اند که نتایج آن تحت گزارش رسمی منتشر شد و نتایج آن شامل کاهش هزینه های و زمان حفاری بوده است. (۵)

- در سال ۲۰۱۴ محققان دانشگاه شاه سعودی با بررسی تجربی کاربرد امواج فراصوت در بهبود بازیابی نفت در سیلاب زنی ، به کمک ساطع نمودن امواج فراصوت بر روی دیواره چاه و تحریک سازند به این نتیجه رسیدند که استفاده از امواج فراصوت در هنگام سیلاب زنی تا ۱٪ بازیابی نفت را بهبود می بخشد. (۶)

- در سال ۲۰۱۴ محققان شرکت نفتی هالیبرتون با بررسی روش انگیزش چاه به کمک امواج فراصوت با وارد کردن دستگاه ایجاد امواج درون چاه به این نتیجه رسیدند که امواج با فرکانس بالا یک تکنیک منحصر به فرد جهت انگیزش چاه است و همچنین امواج فراصوت توانایی زدودن فیلترکیک از دیواره چاه را دارند. (۷)

- در سال ۱۳۹۵ پژوهشگران پژوهشکده صنعت نفت با بررسی اثر امواج ماکروویو بر روی رسوبات چاه به این نتیجه رسیدند که امواج ماکروویو سبب شکسته شدن ذرات آسفالتین می شود و اثر امواج در نمونه نفت های سبک و سنگین سبب متلاشی شدن رسوبات و جلوگیری از بهم پیوستن مجدد آن ها خواهد شد. (۸)

- در سال ۲۰۱۸ محققان دانشگاه نیل نیجریه با شبیه سازی عملکرد امواج فراصوت در برنامه متلب به این نتیجه رسیدند که استفاده از امواج فراصوت در انگیزش چاه باز یافت موجب افزایش نفت تا ۵۰٪ خواهد شد. (۹)

- در سال ۲۰۱۸ محققان انجمن مکانیک آسیا با بررسی عملکرد انتشار امواج کم توان ماکروویو مشاهدات خود در خصوص شکستگی ها سنگ ثبت نمودند، آن ها با بررسی روش های سابق حفاری و تکه تکه شدن سنگ های سخت که شامل استفاده از مواد منفجره ، ضربه و شکست هیدرولیکی است به این نتیجه رسیدند که شکستگی و ایجاد ترک به وسیله ی امواج ماکروویو داری سرعت بیشتر و قابلیت این را دارد تا در محدوده کوچک عمق بیشتری را حفاری نماید. (۱۰)

۷. نتیجه گیری

مشکل رسوب در دیواره چاه و آسیب سازند به واسطه ضریب پوسته در میادین نفتی خصوصاً در میادین نفتی ایران یکی از بزرگترین مشکلات کاهش میزان تولید در اثر پلاگ کردن سنگ مخزن و ایجاد سدی در برابر ورود سیال مخزن از دهانه چاه به درون چاه است. در خصوص روش های نوین پاکسازی جداره چاه به وسیله امواج در فرکانس فراصوت از نیروی فرکانس خارجی برای شکستن رسوب استفاده می شود، اما نتایج کنونی نشان از آن دارد که این روش سبب تغییراتی در ترکیبات شیمیایی نیز می گردد. استفاده از امواج مافوق صوت یکی از روش های موثر در حذف رسوب آسفالتین از مخازن نفتی می باشد. مشکل عمده ای که به این روش وارد است آن است که این امواج سبب تخریب ساختار سنگ شده و می تواند سبب بروز تغییراتی در نفوذپذیری سنگ مخزن گردد، در خصوص استفاده از امواج لیزری به دلیل ذوب نمودن سنگ باعث کاهش تراوایی سنگ و در

نتیجه ضریب پوسته می شوند، امواج ماکروویو نیز به دلیل بالابردن دمای محل اصابت موجب ایجاد مشکلات دیگری همچون کاهش تراوایی و هیداراته شدن می گردد.

در این مطالعه پس از بررسی تاثیر امواج بر روی انواع سنگ ها و نحوه ی عملکرد آن ها نشان داده شد که امواج میلیمتری از طیف الکترومغناطیسی سبب شکسته شدن ذرات سنگ می گردد. از نتایج این مطالعه می توان به استفاده از تکنولوژی امواج میلیمتری در طیف الکترومغناطیسی در حذف رسوبات و ترمیم دیواره چاه و در نتیجه کاهش ضریب پوسته به عنوان تکنولوژی موثر و با بازدهی بالا اشاره نمود.

مراجع

- [1]. MEINEL, H.H. (1992). Millimeter wave applications and technology trends. Ann.TELECOMMUN.(47), 11-12.
- [2]. JAMALUDDIN, A.K.M. & VANDAMME, L.M. (1998). Heat Treatment for Clay-related Near Wellbore Formation Damage. The Journal of Canadian Petroleum Technology. (37)1, 95-67.
- [3]. Alhomadhi, E. & Amro, M. (2013). Experimental application of ultrasound waves to improved oil recovery during water flooding. Engineering Sciences.26, 103-110.
- [4]. Prozument, k. & Park, G.B. (2014). Chirped-pulse millimeter-wave spectroscopy for dynamics and kinetics studies of pyrolysis reactions. Royal Society of Chemistry (RSC).16, 15739-15751
- [5]. Chen, Z. & Zhang, L.(2015). Molecular Structure and Association Behavior of Petroleum Asphaltene. Springer International Publishing Switzerland. (168). 1-38.
- [6]. Arabzadeh, H. & Amani, M. (2017). Application of a Novel Ultrasonic Technology to Improve Oil Recovery with an Environmental Viewpoint. Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology. (8)2, 2-8.
- [7]. Mullakaev, M.S. & Abramov, O.V. (2018). DEVELOPMENT AND STUDY OF OPERATING EFFICIENCY OF TECHNOLOGICAL ULTRASONIC INSTALLATIONS . Chemical and Petroleum Engineering. (44) , 433-440.
- [۸]. صبور، سمانه. و لطف الهی، محمدنادر. (۱۳۹۱). تعیین مقدار رسوب در فرایند تزریق آب به مخازن نفتی ایران. نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران. ۳۱(۱)، ۱۲۲-۱۱۵.
- [۹]. امانی، سجاد. و بلوچی، سعید. (۱۳۹۱). تحریک صوتی؛ یک روش جدید در تمیزسازی ته چاه. ماهنامه علمی-ترویجی اکتشاف و تولید نفت و گاز. (۸۹)، ۴۱-۳۱.
- [۱۰]. حسینی سی سخت، عباس محمد. و نوروزی، علی. (۱۳۹۳). استفاده از ابزار اینرکت جهت پیشگیری از تشکیل رسوب در چاههای نفت. ماهنامه علمی-ترویجی اکتشاف و تولید نفت و گاز. (۱۱۰)، ۳۸-۳۲.
- [۱۱]. زینلی حسونند، مهدی. و موسوی دهقانی، سیدعلی. (۱۳۹۶). شبیه سازی یکپارچه فرایند تشکیل رسوب آسفالتین در دیواره چاههای نفتی. پژوهش نفت. (۹۱)، ۹۱-۱۰۶.
- [۱۲]. امیری، سحر. (۱۳۹۶). روش های رایج مورد استفاده در ازدیاد برداشت نفت. ماهنامه علمی - تخصصی پژوهش های نوین علوم مهندسی. ۲(۱۲)، ۱۰- ۱.

روش های حذف فومینگ در برج جذب با حلال آمین در شیرین سازی گاز طبیعی

امیر رفیعی شادان^۱، هومن فتوره چی^{۲*}، سهرابعلی قربانیان^۳، محمد فروغی دهر^۴.

۱. دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۲. استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۳. دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۴. دانش آموخته دکتری تخصصی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: hfatoorehchi@ut.ac.ir

چکیده:

گاز طبیعی، ناخالصی کربن دی اکسید و سولفید هیدروژن (گازهای ترش) دارد که باعث خوردگی در لوله و تجهیزات صنایع می شود. به منظور جلوگیری از این اثرات منفی، گازهای ترش را باید جدا کرد و به اصطلاح عملیات شیرین سازی روی گاز انجام داد. یکی از راه های شیرین سازی، استفاده از حلال هایی است که به وسیله آن ها گازهای ترش در برج های جذب به صورت شیمیایی یا فیزیکی جداسازی می شوند. در فرآیند جذب از آلکانوآمین ها استفاده می شود که از مهم ترین مشکلات این ترکیبات، ایجاد کف در طی فرآیند شیرین سازی است. از مهم ترین عوامل ایجاد کف، وجود اسیدهای آلی در جریان گاز ترش ورودی، ذرات معلق ریز جامد در آمین، مواد بازدارنده خوردگی (تزیق شده خطوط لوله گاز) است. پدیده ایجاد کف باعث اتلاف آمین و حتی توقف واحد خواهد شد. برای حذف فوم و جلوگیری از آن روش های مختلفی از جمله استفاده از ذرات جامد اکسید آهن و سولفات کلسیم، تغییر پارامترهای عملیاتی نظیر دبی گاز ورودی، کاهش ناخالصی ها قبل از ورود به برج جذب، استفاده از مواد ضد کف، استفاده از فیلتراسیون مکانیکی و کربنی پیشنهاد شده است. در این مقاله بررسی و ارزیابی این تکنولوژی ها از دیدگاه کاربردی و صنعتی ارائه شده است.

کلمات کلیدی: برج جذب، شیرین سازی گاز طبیعی، آنتی فومینگ، آلکانوآمین

Foaming Mitigating in the Absorption Column of Natural Gas Sweetening Units

Amir Rafiei Shadan¹, Hooman Fatoorehchi^{2*}, Sohrabali Ghorbanian³, Mohammad Foroughi-Dahr⁴

1. MSc graduate, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran
2. Assistant Professor, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran
3. Associate Professor, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran
4. PhD graduate, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: hfatoorehchi@ut.ac.ir

ABSTRACT:

Natural gas contains large amounts of impurities of carbon dioxide and hydrogen sulfide (sour gases) causing corrosion in pipelines and industrial equipment. The sour gases must be separated and removed during the gas sweetening operation, in order to prevent their negative impacts. One of the gas sweetening method is the absorption process using the chemical solvents by which the sour gases are chemically or physically removed in absorption columns. One of the solvents used in the gas sweetening process are alkanoamines. The drawback of these chemicals is the formation of foams during the sweetening process. The most important foaming agents are the presence of organic acids in the inlet sour gas stream, fine solid particles suspended in the amine, corrosion inhibitors injected to the gas pipeline. Formation of foam may cause the loss of amine and even the shut down of the gas sweetening unit. There are a number of methods removing and mitigating the foam formation including: using solid particles of iron oxide and calcium sulfate, changing operating parameters such as inlet gas flow, reducing the impurities before entering the absorption column, using anti-foam agents, using mechanical and carbon filtration. In this paper, different technologies for the removing and mitigating the foams are studied and evaluated industrially point of view.

Keywords: Absorption tower, Natural gas sweetening, Antifoaming, Alkanoamine

۱. مقدمه

گاز طبیعی منبع اصلی تولید انرژی به عنوان سوخت صنعتی و خانگی مورد استفاده قرار می‌گیرد. به منظور استفاده از گاز طبیعی، عملیات فرآوری بر روی آن انجام می‌شود [۱]. اگر این ناخالصی‌ها در گاز باقی بماند باعث ایجاد مشکلاتی از قبیل خوردگی، یخ‌زدگی، فرسایش و مشکلات ایمنی و محیط زیستی را به همراه دارد.

از جمله ناخالصی‌های گاز طبیعی، ناخالصی کربن‌دی‌اکسید و سولفید هیدروژن (گازهای ترش) است که باعث خوردگی در لوله و تجهیزات صنایع مرتبط با آن می‌شود. با حذف و کاهش این گازها، اثرات منفی، گازهای ترش در فرآیند کاهش یافته و به اصطلاح عملیات شیرین‌سازی روی گاز انجام می‌شود [۲].

روش‌های مختلفی برای شیرین‌سازی گاز وجود دارد. مهم‌ترین این فرایندها را می‌توان به صورت زیر دسته‌بندی نمود [۳]:

- ۱) جذب ناپیوسته بستر جامد: مانند آهن اسفنجی، جاذب مولکولی و اکسید روی
- ۲) حلال‌های واکنشگر: مانند ترکیبات آمین، کربنات پتاسیم داغ و حلال‌های مخلوط [۴]
- ۳) حلال‌های فیزیکی
- ۴) اکسیداسیون مستقیم گوگرد
- ۵) روش‌های غشایی [۵]

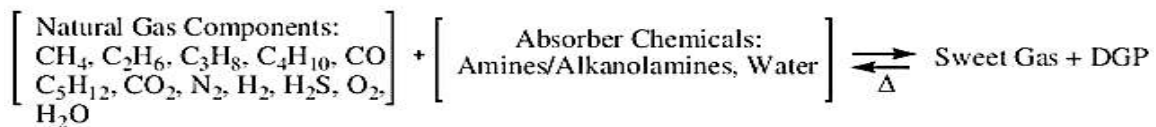
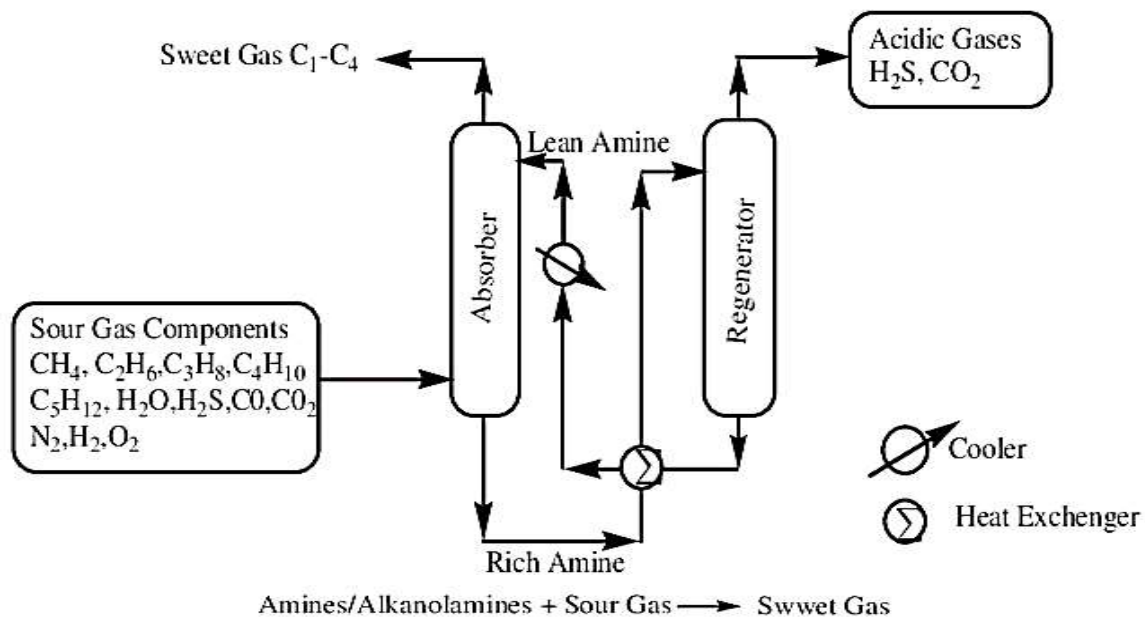
تولید کف در خطوط تولید و واحدهای مختلف در صنعت وجود دارد. گاهی این کف در فرآیند مورد نظر اختلال ایجاد می‌کند. در صنایع شیرین‌سازی گاز به علت فعل‌وانفعال میان مواد و حلال استفاده شده در برج جذب کف ایجاد می‌شود. در ادامه به روش‌های کنترل و از بین بردن کف می‌پردازیم.

۲. شیرین‌سازی گاز در برج‌های جذب

شیرین‌سازی گاز یکی از مهم‌ترین عملیات در فرآیندهای گاز است. سولفید هیدروژن موجود در گاز خوراک واحد، مهم‌ترین ناخالصی در گاز است که حذف و کاهش مقدار آن تا حد مجاز و قابل قبول ضرورت دارد. این گاز به علت نداشتن ارزش حرارتی، مطلوب نبوده و زدودن آن برای تولید محصول با کیفیت استاندارد، از نظر جلوگیری از آلودگی و خوردگی جداره‌های فولادی ضروری است [۶]. فرآیندهای متداول حذف گاز اسیدی از گاز طبیعی دارای معایب زیر است:

- ۱) ظرفیت بارگیری پایین گاز اسیدی
- ۲) میزان خوردگی بالای تجهیزات
- ۳) مصرف انرژی بالا [۷]

یکی از راه‌های شیرین‌سازی، استفاده از حلال‌هایی است که به وسیله آن‌ها گازهای ترش در برج‌های جذب به صورت شیمیایی یا فیزیکی جداسازی می‌شوند. این عملیات به وسیله مواد جاذب از نوع ترکیبات مختلف صورت می‌گیرد. در فرآیند جذب از آلکانوآمین‌ها استفاده می‌شود که از مهم‌ترین مشکلات این ترکیبات، ایجاد کف در طی فرآیند شیرین‌سازی است [۸]. در شکل یک فرآیند شیرین‌سازی به روش جذب توسط آلکانول آمین‌ها را مشاهده می‌نماییم که در یک برج جذب انجام می‌شود و در برج دیگر احیا صورت می‌گیرد.



DGP= Degradation Products; Δ = Absorber/ Stripper Temperature

شکل ۱۱- فرآیند شیرین‌سازی گاز توسط جاذب‌های آلکانول آمین [۹]

آلکانول آمین، آمین‌های دارای الکی هستند که عموماً به‌منظور جذب هیدروژن سولفید و کربن‌دی‌اکسید از گاز طبیعی به عنوان حلال استفاده می‌شوند. این مواد به دلیل میل ترکیبی مناسب و در دسترس بودن و همچنین قیمت ارزان در مقایسه با مواد مشابه که همین عمل را انجام می‌دهند در شیرین کردن گازهای طبیعی مورد استفاده قرار می‌گیرند. گروه عاملی هیدروکسیل که به آمین متصل می‌شود موجب افزایش جذب مولکولی و کاهش فشار بخار آمین می‌گردد. از مهم‌ترین عوامل ایجاد کف، وجود اسیدهای آلی در جریان گاز ترش ورودی، ذرات معلق ریز جامد در آمین، مواد بازدارنده خوردگی (تزیق شده خطوط لوله گاز) است [۸].

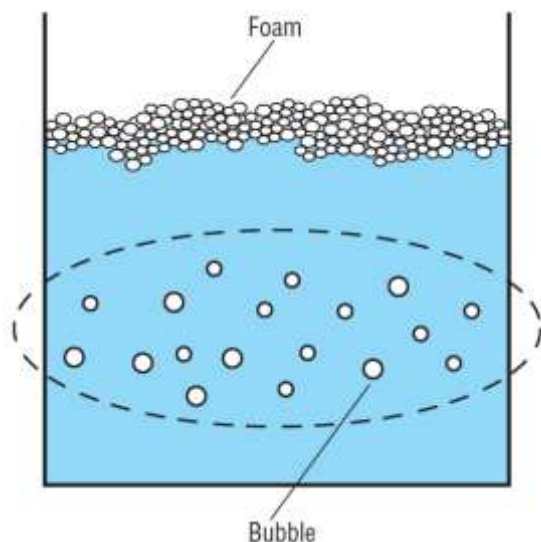
در صورت وجود نشت بخار آمین رقیق خواهد شد. آمین رقیق و کثیف خاصیت اسیدی پیدا کرده و باعث خوردگی در سیستم می‌شود. برای افزایش غلظت آمین می‌توان آب رفلکس را به سیستم فاضلاب صنعتی بسته هدایت نمود. برای انجام این کار حتماً لازم است که آب رفلکس را هرگز به سیستم فاضلاب روباز تخلیه نکنید، چون آب رفلکس از هیدروژن سولفید شدیداً اشباع (یا فوق اشباع) بوده و بسیار خطرناک می‌باشد.

اغلب گازهای ترش علاوه بر هیدروژن‌دی‌سولفید، مقادیر زیادی کربن‌دی‌اکسید نیز دارند. در واحد جذب علاوه بر هیدروژن سولفید، درصد زیادی از کربن‌دی‌اکسید نیز جذب می‌شود [۱۰]. جذب گاز کربن‌دی‌اکسید در واحد پالایش گاز باعث اتلاف انرژی و موجب کاهش ظرفیت واحد برای حذف سولفید هیدروژن می‌شود. به‌منظور به حداقل رساندن مقدار کربن‌دی‌اکسید جذب‌شده می‌توان تعداد سینی‌های بکار گرفته‌شده برای جذب کربن‌دی‌اکسید را کاهش داد [۱۱].

آمین غنی خارج شده از فلش درام برای ورود به برج احیاء نیاز به گرما دارد. چون این برج در دمای بالا افشار پایین کار می کند شیر مربوط که قبل از مبدل وجود دارد جایی قرار گرفته است که باعث شود جریان آمین غنی ورودی به مبدل دارای کمترین بخار باشد. هیدروژن سولفید و کربن دی اکسید در آمین غنی توسط جریان بخار تولید شده توسط تبخیرکننده که خلاف جهت جریان آمین غنی شده از پایین برج وارد می شود جدا می شود. فشار در بالای برج احیاء برابر ۲,۳ بار و فشار پایین آن ۲,۵۵ بار است.

۳. کف در فرآیندهای شیرین سازی

یک مشکل عملیاتی در صنعت شیرین سازی گاز ایجاد کف به واسطه استفاده از آمین است. کف کردن باعث از دست رفتن سرمایه و تولید سالانه در صنعت و در نتیجه افزایش هزینه های عملیاتی و کاهش کارایی فرآیند می شود. فوم حاصل ترکیب مکانیکی و فیزیکی گاز در مایع است که در آن مایع یک حجم گاز و در نتیجه آن حباب را ایجاد می کند. در صنعت کف ایجاد شده در دو حالت نشان می دهد که برای فرآیند مشکل ایجاد خواهد کرد. حالت اول تمایل به کف کردن و سهولت تشکیل حباب کف در محلول است و حالت دوم پایداری فوم است که در مقابل شکستن در فاز مایع مقاومت می کند [۱۲]. اگر حبابها با سرعت بیشتری نسبت به شکستن حبابهای موجود تشکیل شوند ، به صورت کف جمع می شوند. شکل گیری و پایداری حباب به شرایط فیزیکی و ویژگی های سطح بستگی دارد. فوم های تثبیت شده نتیجه آلودگی هایی است که باعث ایجاد یک لایه ژلاتینی می شود، ویسکوزیته سطح را افزایش می دهد و در نتیجه این عملکرد، مانع خروج مایع درگیر در حباب می شود..



شکل ۱۲- فوم ایجاد شده در برج جذب واحد شیرین سازی گاز

برای از بین بردن فوم های ایجاد شده از ضد کف می توان استفاده کرد. برای اثربخشی یک ضد کف موارد زیر مورد نیاز است:

- ۱) در فرآیند کف سازی نامحلول باشد.
- ۲) کشش سطحی کمتری از محیط کف داشته باشد .
- ۳) به سرعت در سیستم کف پراکنده شود [۱۲].

موارد اشاره شده موارد اصلی ویژگی های یک آنتی فوم است. علاوه بر این موارد هزینه مناسب [۱۳]، راندمان بالا در دوز پایین، سهولت استفاده، امولسیون های بر پایه آب، نداشتن اثرات منفی بر خروجی مورد انتظار فرآیند نیز برای یک ضدکف نیاز است.

۴. ایجاد کف در سیستم های آمین

در سیستم های آمین، وجود آلاینده باعث ایجاد کف در آن می شود. فرایندهای آمین بدون توجه به نوع آمین با مشکلات عملیاتی خوردگی، تجزیه محلول و کف کردن مواجه هستند. پدیده ایجاد کف باعث اتلاف آمین و حتی توقف واحد خواهد شد. تخریب آمین و تشکیل نمک های پایدار در برابر حرارت را می توان با تنظیم دقیق پارامترها به حداقل رساند [۱۴]. کف کردن معمولاً اولین علامت آلودگی در سیستم آمین است که می تواند با غلظت کمی از هیدروکربن های سنگین، ذرات جامد یا مواد شیمیایی تزریقی ایجاد شود. غالباً، کف کردن در به طور هم زمان از چند عامل هم زمان ایجاد می شود. موارد زیر علائم معمول برای نشان دادن کف در سیستم آمین است.

- ۱) افزایش ناگهانی فشار دیفرانسیلی ستون (DP)
- ۲) انتقال محلول بالا برای تجهیزات پایین دستی
- ۳) کاهش نامنظم / شدید سطح مایعات
- ۴) افزایش شدید جریان گاز فلاش
- ۵) دمای غیرطبیعی ستون جذب (دمای بالاتر در سینی های بالاتر) [۷]
- ۶) مشخصات جریان خروجی (بارهای بالای گاز اسید و راندمان پایین حذف CO₂)

۵. روش های جلوگیری از کف

به طور معمول، اولین راه حل برای کف ایجاد شده، افزودن ماده ضد کف به سیستم است. به منظور کاهش ایجاد کف روش های مختلف بررسی شد. افزودن ضد کف فقط باید به عنوان یک اقدام موقتی نه یک راه حل دائمی دیده می شود [۱۵]. از ویژگی های مطلوب برای ضدکف مناسب پراکنده شدن راحت در آب، قابلیت کاربرد در رنج وسیع دمایی و سرعت در شکستن کف و ممانعت از تشکیل مجدد کف است.

ضد کف ها با تضعیف ساختار سلولی حباب ها، از بین بردن آن ها را تسهیل می کنند. اگرچه این امر ممکن است تولید کف را کنترل کند و شدت کف را کاهش دهد اما به طور دائم کف های ایجاد شده از بین نمی رود. علت این امر وجود آلاینده های عامل ایجاد کف است که هنوز در سیستم آمین به صورتی چرخشی در طی فرآیند وجود دارد و با گذشت زمان باعث می شود که افزودن ضد کف، اثر کمتری داشته باشد. وقتی قطرات ضد کف به قطرات بزرگ تر تبدیل می شوند، بازده کمتری در از بین بردن کف دارند. همچنین ضد کف ها وقتی با مواد جامد معلق ترکیب شوند غیرفعال می شوند [۱۶].

برای تزریق ضد کف شیمیایی به سیستم محلول آمین در گردش در قسمت مکش پمپ آمین است. ضد کف ترکیبی سیلیکونی به صورت امولسیون در آب تغلیظ شده است. این ماده توسط آب رقیق شده و در مخزن آنتی فوم (ضد کف) برای تزریق به چرخه آمین ذخیره شده است. عملیات تزریق ضد کف توسط دو پمپ تزریق انجام می شود یک پمپ حجمی برای تزریق در عملیات عادی و یک پمپ حجمی برای تزریق سریع و حجیم فقط در مواردی که مقدار زیادی کف تشکیل شده است به کار می روند. ضد کف های سیلیکونی مزیت های زیر را دارند [۱۷]:

- (۱) سرعت‌بالا در از بین بردن کف
- (۲) مقاومت بالا در شرایط عملیاتی و حرارتی
- (۳) استفاده آسان در فرآیند^۱

فیلترهای دنبال هم برای جذب همه قطعات جامد موجود در محلول آمین نیاز است. هیدروکربن‌های نامحلول و کثیف‌کننده می‌توانند باعث ایجاد خوردگی و ایجاد کف در واحد شوند [۱۸].

در عملیات فیلتراسیون مکانیکی و کربن در جریان گردشی تقریباً ۱۰-۱۲٪ جریان آمین گردش مجدد باید از فیلترهای مکانیکی عبور کند. ذرات سولفید آهن با فیلتراسیون مکانیکی از محلول آمین خارج می‌شوند. ضد کف و سایر مواد آلی محلول نیز توسط بستر کربن فعال حذف می‌شوند. زمانی که سیستم ضدکف کاهش عملکرد داشته باشد، روش فیلتر مکانیکی و بستر کربن فعال جایگزین می‌شوند [۲].

کاهش بازدهی جذب آمین آلوده با افزایش جریان آمین گردشی قابل جبران باشد. درحالی‌که این کار باعث افزایش مصرف بخار آب در ریویولرهای برج احیا می‌گردد و یا اگر برای جلوگیری از خوردگی آمین کثیف از غلظت پایین آن استفاده شود، نیاز به آمین گردشی برای تأمین جذب گازهای اسیدی و در نتیجه نیاز به بخار آب افزایش خواهد یافت [۱۹].

زمانی از عملیات مخزن فلش استفاده می‌شود که هیدروکربن‌ها دلیل ایجاد کف در مخازن هستند باید عملیات با حداقل فشار انجام شود تا هیدروکربن اضافی از این لایه جدا شود. بایستی از مخزن فلش و همچنین Reflux Drum استفاده شود تا هیدروکربن‌های بیشتری از سیستم گرفته شود و از تجمع هیدروکربن‌ها جلوگیری کند [۲۰].

عملیات باید در دمای عملیاتی مناسب انجام شود. اگر احتمال می‌رود که هیدروکربن‌ها عامل ایجاد کف در برج جذب باشند، دمای آمین ورودی ۵،۶ تا ۸،۳ درجه سانتی‌گراد بالاتر از خوراک گاز ورودی باشد تا از تراکم هیدروکربن جلوگیری کند [۷]. کاهش میزان مصرف مواد ضدکف در محلول‌های آمین به دلیل کاهش کارایی حذف گازهای اسیدی توسط محلول آمین در اثر حضور ماده ضدکف یا غیرفعال شدن مواد ضدکف با افزایش تمرکز در سطح است. پس به‌منظور جلوگیری از ایجاد کف مواردی مانند غلظت آمین، شدت جریان گاز و دما را کنترل می‌نماییم [۱۸].

۶. نتیجه‌گیری

یکی از مشکلات عملیاتی در صنعت شیرین‌سازی گاز، ایجاد کف به واسطه استفاده از آمین است. ایجاد کف باعث از دست رفتن سرمایه و تولید سالانه در صنعت و در نتیجه افزایش هزینه‌های عملیاتی و کاهش کارایی فرآیند می‌شود.

در این مقاله بررسی و ارزیابی تکنولوژی کاربردی و صنعتی صورت گرفت. ایجاد کف تا زمانی که سیستم آمین مربوطه به‌دقت بررسی نشود، همچنان یک مشکل عمده عملیاتی خواهد بود. اقدامات دائمی مانند حذف آلاینده‌ها و یا شناسایی آن‌ها به‌جای اقدامات کنترل موقت (استفاده از مواد ضد فوم) برای کاهش کف باید انجام شود.

برای حذف فوم و جلوگیری از آن، از ذرات جامد اکسید آهن و سولفات کلسیم، تغییر پارامترهای عملیاتی نظیر دبی گاز ورودی، کاهش ناخالصی‌ها قبل از ورود به برج جذب، استفاده از مواد ضد کف، فیلتراسیون مکانیکی و کربنی استفاده می‌شود.

¹ <https://www.momentive.com/en-us/categories/antifoams/sag-7133-antifoam-emulsion>

مراجع

- [1]. S. Mitra, A technical report on gas sweetening system. 2015.
- [2]. M. Al Rumaih, "Acid Gas Removal Unit Successful Switch from Silicon to Polyglycol Antifoam to Eliminate Foaming," in Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, 2019: Society of Petroleum Engineers.
- [3]. M. Stewart and K. Arnold, Gas sweetening and processing field manual. Gulf Professional Publishing, 2011.
- [4]. P. Pal, A. AbuKashabeh, S. Al-Asheh, F. J. J. o. N. G. S. Banat, and Engineering, "Role of aqueous methyldiethanolamine (MDEA) as solvent in natural gas sweetening unit and process contaminants with probable reaction pathway," vol. 24, pp. 124-131, 2015.
- [5]. K. Ghasemzadeh, M. Jafari, A. A. J. C. P. Babalou, and P. Modeling, "Performance investigation of membrane process in natural gas sweetening by membrane process: Modeling study," vol. 11, no. 1, pp. 23-27, 2016.
- [6]. A. J. Kidnay, W. R. Parrish, and D. G. McCartney, Fundamentals of natural gas processing. CRC press, 2019.
- [7]. Y. Tavan, H. Gholami, and S. J. J. o. L .P. i. t. P. I. Shahhosseini, "Some notes on process intensification of amine based gas sweetening process for better temperature distribution in contactor to reduce the amount of amine as a result of corrosion and foaming," vol. 41, pp. 169-177, 2016.
- [8]. I. M. Elvevoll, "Experimental study of foaming in alkanolamine system," Thesis. Norwegian University of Science and Technology, 2013.
- [9]. M. S. Islam, R. Yusoff, B. Si Ali, M. Islam, and B. Chakrabarti, "Degradation studies of amines and alkanolamines during sour gas treatment process," International Journal of Physical Sciences, vol. 6, pp. 5883-5896, 11/23 2011.
- [10]. P. S. Northrop and R. B. Anderson, "Removal of acid gases from a gas stream, with CO₂ capture and sequestration," ed: Google Patents, 2۰۱۵.
- [11]. Y. Ke, B. Shen, H. Sun, J. Liu, X. J. J. o. N. G. S. Xu, and Engineering, "Study on foaming of formulated solvent UDS and improving foaming control in acid natural gas sweetening process," vol. 28, pp. 271-279, 2016.

- [12]. R. J. A. i. c. Pugh and i. science, "Foaming, foam films, antifoaming and defoaming," vol. 64, pp. 67-142, 1996.
- [13]. H. Wu, R. Dong, and S. J. C. E. J. Wu, "Exploring low-cost practical antifoaming strategies in the ammonia stripping process of anaerobic digested slurry," vol. ۳۴۴ .pp. 228-235, 2018.
- [14]. M. Pandey, "Process optimization in gas sweetening unit-A case study," in International Petroleum Technology Conference, 2005: International Petroleum Technology Conference.
- [15]. R. Rafati, A. S. Haddad, H. J. C. Hamidi, S. A. Physicochemical, and E. Aspects, "Experimental study on stability and rheological properties of aqueous foam in the presence of reservoir natural solid particles," vol. 509, pp. 19-31, 2016.
- [16]. A. L. Cummings, D. Street, and G. Lawson, "Contaminants and Their Effects on Operations–Yes! You Can Have Better Operating Amine and Glycol Systems!," in The Brimstone Sulfur Conference, Banff, Alberta,(May), 2003.
- [17]. K. Koczo and D. G. Quinn, "Low-foaming gas processing compositions and uses thereof," ed: Google Patents, 2011.
- [18]. S. A. von Phul and A. L. Cummings, "Control of foaming in amine systems," ed, 2007.
- [19]. N. Hajilary and M. J. C. C. J. Rezakazemi, "Ethylene glycol elimination in amine loop for more efficient gas conditioning,".2018
- [20]. N. Verma and A. J. F. P. T. Verma, "Amine system problems arising from heat stable salts and solutions to improve system performance," vol. 90, no. 4, pp. 483-489, 2009.

شبیه سازی و بهینه سازی واحد جداسازی گاز کربن دی اکسید به روش جذب با حلال شیمیایی

خشایار عرفان^۱، حسین سخائی نیا^{۲*}، وحید پیروزفر^۲.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران ایران

ایمیل نویسنده مسئول: h.sakhaenia@iauctb.ac.ir ، sakhaeih@gmail.com

چکیده:

جذب سولفید هیدروژن در محلول منو اتانول آمین بدون حضور دی اکسید کربن خیلی زیاد است، در حالیکه جذب همزمان گازهای اسیدی، به صورت رقابتی بوده و بر روی یکدیگر اثر می گذارند. در برج جذب با افزایش شماره سینی ها از پایین به بالا، میزان جذب CO_2 در مقایسه با H_2S افزایش می یابد. این افزایش جذب به علت واکنش آنی H_2S با MEA در پایین برج می باشد. بنابراین در سینی های پایین تر جذب برای H_2S بیشتر می باشد. در هر صورت جذب CO_2 از اواسط برج با شدت بیشتری شروع می گردد. تأثیر واکنش توسط پارامتری به نام عامل بهبود مورد بررسی قرار گرفت. عامل بهبود جذب در طول برج برای H_2S روند یکسانی را طی میکند که دلیل آن به خاطر واکنش آنی این جزء و همچنین جذب زیاد H_2S در پایین برج می باشد. ولی این پارامتر برای CO_2 در پایین برج با شدت کم در حال افزایش می باشد و در میانه های برج افزایش چشم گیری را نشان می دهد. دلیل این است که در پایین برج جذب CO_2 بسیار کم بوده و به تدریج در حال افزایش است. همچنین به دلیل اینکه در بالای برج جذب اجزاء بسیار کم است، مقدار این پارامتر ثابت می ماند. در برج دفع ضمن حرکت مایع به سمت پایین، CO_2 و H_2S از فاز مایع به فاز گاز منتقل می گردند. بنابراین مقاومت در فاز گاز وجود دارد و عامل بهبود دفع برای هر دو جزء روند یکسانی را طی می کند.

کلمات کلیدی: جذب، شبیه سازی، بهینه سازی، شیرین سازی، آمین

Simulation and Optimization of Carbon Dioxide Separation Unit Using Absorption in Chemical Solvent

Khashayar Erfan¹, Hossein Sakhaeinia^{2*}, Vahid Pirouzfard²

1. MSc. Student, Department of Chemical Engineering, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran Iran.
2. Department of Chemical Engineering, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran Iran.

Corresponding author Email address: h.sakhaeinia@iauctb.ac.ir, sakhaeih@gmail.com

ABSTRACT:

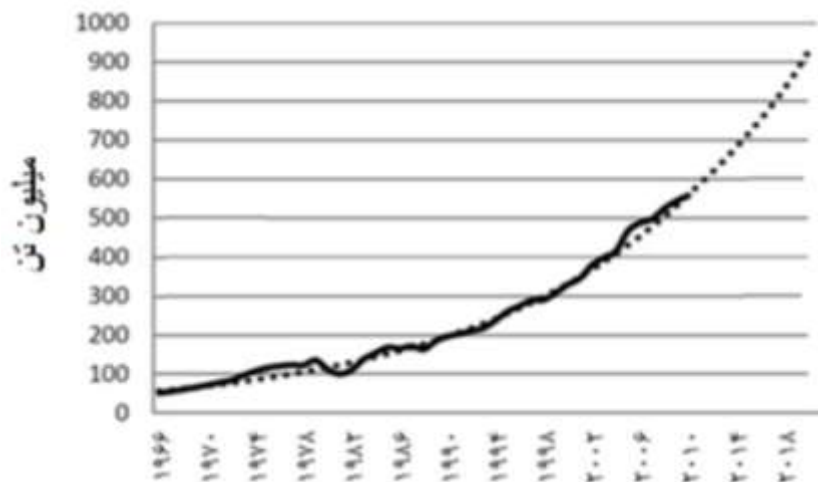
The absorption of hydrogen sulfide in solution of monoethanol amine without carbon dioxide is very high, while simultaneous absorption of acid gases is competitive and affects each other. In the absorption tower, the amount of CO₂ increases compared to H₂S by increasing the number of trays from bottom to top. This increase in absorption is due to instantaneous reaction of H₂S with MEA at the bottom of the tower. Therefore, the absorption of H₂S is higher for lower trays. So, the absorption of CO₂ starts from the middle of the tower with more intensity. The effect of the reaction was investigated by a parameter called the improvement factor. The improvement factor of absorption along the tower for H₂S has the same trend which is due to the instantaneous reaction of this component as well as the high absorption of H₂S at the bottom of the tower. But this parameter is increasing with low intensity for CO₂ at the bottom of the tower and shows a significant increase in the middle of the tower. This is because the absorption of CO₂ is very low at the bottom of the tower and it is gradually increasing. Also, because the absorption of components is very low at the top of the tower, the value of this parameter remains constant. As the liquid moves down the desorption tower, CO₂ and H₂S are transferred from the liquid phase to the gas phase. Therefore, there is resistance in the gas phase and the improvement factor of desorption has the same trend for both components.

Keywords: Absorption; Simulation; Optimization; Sweetening; Amine.

۱. مقدمه

مهم‌ترین مسئله‌ای که امروزه توجه بسیاری از دانشمندان را به خود جلب کرده است گرم شدن زمین در اثر گازهای گلخانه‌ای است که این مسئله جهان را در آستانه یک فاجعه بزرگ انسانی و زیست محیطی قرار داده و دانشمندان عامل اصلی آن را انتشار گازهای دی‌اکسیدکربن ناشی از سوخت‌های فسیلی و معدنی کشورهای صنعتی می‌دانند [۱]. از آغاز انقلاب صنعتی به بعد در حدود ۲۸۰ میلیارد تن کربن به جو زمین اضافه شده و برای کاهش آن به نصف حدود ۵۰ سال زمان لازم است. در حال حاضر سالانه ۲۷ میلیارد تن گاز دی‌اکسیدکربن در جهان تولید می‌شود که با ادامه روند فعلی در سال ۲۰۵۰ مقدار آن به ۹۰ میلیارد تن در سال خواهد رسید [۱]. تکنولوژی حذف و ذخیره کربن، پتانسیل خوبی را برای کاهش مقدار انتشار دی‌اکسید کربن در اتمسفر فراهم می‌کند. می‌توان از کربن دی‌اکسید جذب شده به عنوان ماده اولیه برای تولید سوخت، تولید مواد شیمیایی، به عنوان خوراک اولیه برای تولید زیست توده، به عنوان نوشیدنی‌ها و به گازهای بی‌اثر و همچنین کپسول آتش‌نشانی استفاده کرد [۲]. در فرآیند جذب شیمیایی در فاز مایع عموماً از محلول‌های آلکانول آمین به عنوان جاذب استفاده می‌گردد. استفاده از آلکانول آمین‌ها برای اولین بار در سال ۱۹۳۰ و توسط شخصی به نام باتوز؛ مطرح شد. این مواد به علت ارزان بودن و نیز خاصیت واکنش جذب در صنعت شیرین‌سازی گاز به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳]. دی‌اتانول آمین (DEA) و مونو اتانول آمین (MEA) دارای بیشترین مصرف تجاری در تصفیه گاز هستند. تری اتانول آمین (TEA) به علت فعالیت کمتر، وزن مولکولی نسبتاً بالا و عدم پایداری کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. متیل دی اتانول آمین (MDEA) در سال ۱۹۵۰ توسط کوهل؛ مصرف شد و در سال‌های اخیر بشدت در صنعت مورد استفاده قرار گرفته است [۳]. آمین‌هایی با عناوین تجاری و فرمول‌های اختصاصی مانند Ucarsol و MDEA نیز وجود دارند که مخلوطی از آمین‌ها، مواد ضد خوردگی، ضد کف و افزودنی‌های فعال‌ساز می‌باشند و CO_2 از کارایی جذب بسیار بالایی برخوردار می‌باشند [۳]. مهم‌ترین اثر مخرب CO_2 در اتمسفر، پدیده گلخانه‌ای می‌باشد که در اثر افزایش میزان گازهای گلخانه‌ای بوجود می‌آید. این گازها عبارتند از CH_4 ، SF_6 و CO_2 . وجود این گازها در جو زمین موجب می‌شود که اتمسفر، انرژی و گرمای بیشتری را در خود نگه دارد و موجب تغییرات زیادی در آب و هوا می‌گردد و آسیب زیادی به کشاورزی، جنگل‌ها، آب‌های زیرزمینی و اکوسیستم حیوانات وارد می‌کند. گاز دی‌اکسیدکربن بیش‌ترین سهم را در بین گازهای گلخانه‌ای دارا می‌باشد. به همین دلیل جداسازی آن از اهمیت بالایی برخوردار است [۲]. در شکل ۱ روند رو به رشد انتشار دی‌اکسیدکربن در کشورمان در طی سال‌های ۱۹۹۶ تا ۲۰۲۰ بیان شده است [۲]. خطوط ممتد روند واقعی و نقطه‌چین پیش‌بینی انتشار را نشان می‌دهد.

¹ Battoms² Kohel³ Sulfur hexafluoride



شکل ۱: روند واقعی و پیش بینی انتشار گاز دی‌اکسیدکربن در ایران برای سال‌های ۱۹۶۶ تا ۲۰۲۰ [۲]

عوامل مؤثر در انتخاب فرآیند شیرین‌سازی تصفیه گاز شامل جداسازی ناخالصی‌های اسیدی مانند SO_2 ، CO_2 ، H_2S و ترکیبات آلی گوگرد و ناخالصی‌های دیگر می‌باشد. ناخالصی‌ها به منظور جلوگیری از خوردگی، بسته شدن و بلوکه شدن جریان گاز و سمی بودن آن‌ها، بایستی از جریان گاز طبیعی به وسیله روش‌های مختلف جدا گردند. فرآیند باید به گونه‌ای باشد که به حد نشانه خلوص برسیم. پارامترهای مختلف برای انتخاب فرآیند شیرین‌سازی بدین صورت است [۲]:

الف) نوع ناخالصی که باید از گاز جدا گردد

ب) میزان غلظت ناخالصی و حد نشانه خلوص گاز

ج) جذب انتخابی گازهای اسیدی

د) میزان گاز ترش و شرایط دما و فشار گاز

د) عملی و مطلوب بودن واحد بازیافت گوگرد

و) اقتصادی بودن فرآیند.

در فرآیند شیرین‌سازی گاز طبیعی به وسیله آلکانول آمین‌ها، ابتدا گازهای اسیدی باید در فاز مایع حل شده و سپس با محلول آمین واکنش دهند. جهت بالا بردن حلالیت این گازها در فاز مایع و در برج‌های جذب از فشارهای بالا استفاده می‌شود. در مقیاس صنعتی فرآیندهای مختلفی برای جذب گازهای اسیدی با اتانول آمین‌ها وجود دارد [۶]. گازهای اسیدی از قسمت پایین، وارد برج جذب می‌گردند و از بالا آمین تمیز به صورت جریان متقابل وارد برج می‌گردد. گازهای اسیدی CO_2 و H_2S ضمن تماس با محلول آمین پس از نفوذ در فاز مایع واکنش شیمیایی داده و از توده گاز خارج می‌گردند به این ترتیب گاز ضمن عبور از برج جذب تصفیه می‌گردد. آمین خروجی از برج جذب احوازی گازهای ترش می‌باشد. آمین خروجی از برج جذب ابتدا وارد جداکننده شده و گازهای سبک جذب شده جدا می‌شود. سپس وارد مبدل حرارتی آمین آمین می‌شود. آمینی که از برج عریان کننده خارج می‌شود، دمای آن بالاست با آمین خروجی برج جذب تبادل حرارتی کرده، باعث افزایش دمای آمین خروجی از برج جذب می‌شود. در واحدهای شیرین‌سازی در فشارهای بالا قبل از برج دفع معمولاً از یک تبخیرکننده ناگهانی جهت جدا کردن هیدروکربن‌های حل شده در آمین استفاده می‌گردد. در برج دفع با استفاده از بخار و حرارت واکنش معکوس انجام شده

¹ Rich Amine

و محلول آمین، CO_2 و H_2S خود را از دست می‌دهد. قسمت اعظم بخار آب در کندانسور تبدیل به آب شده و به عنوان مایع برگشتی به برج بر می‌گردد. آمین احیا شده پس از گذشتن از مبدل آمین توسط کولر تا دمای حدود ۱۰۰ درجه فارنهایت سرد می‌شود. اگر درجه حرارت آمین از این حد بیشتر باشد قدرت جذب گازهای اسیدی در آمین کم می‌شود [۴]. محلول بعد از سرد شدن در مبدل‌های حرارتی مجدداً وارد برج جذب می‌گردد و این چرخه به همین ترتیب ادامه می‌یابد [۳]. در فرآیندهای آمینی تصفیه گاز، H_2S ، COS و CO_2 از فاز هیدروکربنی به فاز آبی منتقل شده و در آنجا با آمین واکنش می‌دهند. آمین مصرف شده بازیافت شده و به سیستم بازگردانده می‌شود. در واحدهای تصفیه گاز، به دلیل حجم زیاد گاز موجود و ظرفیت محدود گاز در حالت طغیان کرده، فاز گاز معمولاً فاز پیوسته است [۵]. آمین‌ها به طور کلی به سه دسته تقسیم می‌شوند [۵]:

(۱) آمین‌های نوع اول (همانند مونواتانول آمین^۱): دارای یک بنیان الکلی بوده، خاصیت بازی قوی تری دارند و به خوبی می‌توانند CO_2 و H_2S را از توده گاز حذف کنند.

(۲) آمین‌های نوع دوم (همانند دی ایزوپروپانول آمین): دارای دو بنیان الکلی بوده و خاصیت بازی آنها ضعیف‌تر از آمین‌های نوع اول است، ولی در بعضی از فرآیندها استفاده می‌شوند.

(۳) آمین‌های نوع سوم (همانند تری اتانول آمین^۲): دارای سه بنیان الکلی بوده خاصیت بازی ضعیف‌تری نسبت به دو آمین ذکر شده دارند با این وجود با H_2S واکنش می‌دهند ولی مستقیماً با CO_2 وارد واکنش نمی‌شوند. بنابراین طبق این خاصیت می‌توان از آمین‌های نوع سوم جهت جذب انتخابی H_2S در حضور CO_2 استفاده کرد.

در این پژوهش از مونواتانول آمین به عنوان حلال اصلی استفاده شده است. فشار بخار مونواتانول آمین از سایر آمین‌ها بیشتر است و با سولفید کربنیل^۳ و دی سولفید کربن^۴ بطور برگشتناپذیر^۵ ترکیب می‌شود و باعث ایجاد ذرات جامد و هدر رفتن آمین می‌شود. مقداری نیز به علت تبخیر کم می‌شود که اگر گاز شیرین شده با آب شستشو شود مساله تبخیر آمین از بین می‌رود. MEA بیشترین جذب گازهای اسیدی را بر واحد وزن دارد چون جرم مولکولی آن از سایر آمین‌ها کمتر است. MEA مقدار گازهای اسیدی را براحتی تا ۰/۲۵ گرین^۶ می‌رساند. (یک پوند معادل ۷۰۰۰ گرین است). مشکل عمده MEA همان بالا بودن فشار بخار آن می‌باشد که باعث خروج قسمتی از آمین به صورت بخار همراه با گاز تصفیه شده می‌گردد. بنابراین این آمین در سیستم‌هایی با فشار کمتر از ۲۰۰ psig مورد استفاده قرار نمی‌گیرد [۴،۷]. در واحدهای MEA غلظت ۱۰ تا ۲۰ درصد وزنی در آب بکار می‌رود [۴].

۲- شبیه سازی فرایند:

در این شبیه سازی فرایند شیرین سازی گاز طبیعی توسط محلول آمین از نرم افزار HYSYS از یک مدل بر اساس روش Kent and Eisenberg برای بررسی انحلال پذیری تعادلی گازهای اسیدی در آمین استفاده شده است. بسته نرم افزاری آمین مورد استفاده این شبیه ساز دارای قابلیت محاسبه راندمان جداسازی برای هر ماده بر روی سینی های مختلف به صورت جداگانه و بر اساس مشخصات و طراحی هیدرولیکی و مکانیکی دقیق سینی ها و ضریب انتقال روی آنها است. همچنین در بسته نرم

¹ MEA

² TEA

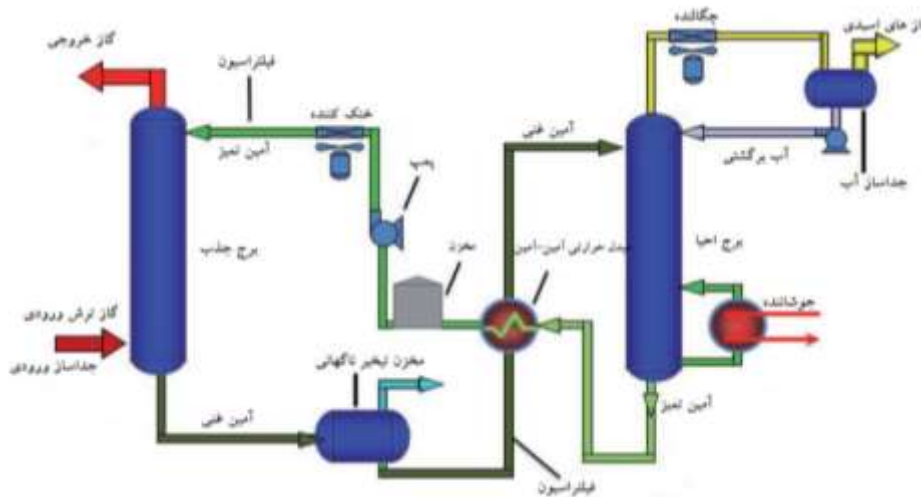
³ Carbonyl sulfide

⁴ Carbon disulfide

⁵ Irreversible

⁶ Grain

افزاری آمین مورد استفاده این شبیه ساز، علاوه بر تعادل ترمودینامیکی بین فازها تأثیر سینتیکی واکنش ها را در فاز آبی در نظر می گیرد و این ویژگی های متمایز باعث می گردد تا نتایج به دست آمده بسیار به نتایج واقعی نزدیک باشند. در نظر گرفتن تعادل فازی، تعادل شیمیایی، تعادل بار الکترونی و موازنه جرم و انرژی منجر به دسته معادلات غیر خطی می شود که حل هم زمان آنها، نسبت های تعادلی K یا ضرایب توزیع را برای هر ماده روی سینی تعیین می نماید. با استفاده از نرم افزار هایسیس می توان عملیات مجتمع را به سرعت بهبود بخشید و از درستی کارکرد دستگاهها اطمینان حاصل کرد. برای مثال در تشخیص نقص دستگاهها مانند جرم گرفتگی مبدل ها و پدیده طغیان در برج های تقطیر می توان از آن استفاده کرد. در این نرم افزار مجموعه بسیار جامعی از داده های کتابخانه ای از قبیل خواص مواد خالص، معادلات حالات مختلف، معادلات ضریب اکتیویته برای سیستم های ایده ال و غیر ایده ال وجود دارد.



شکل ۲: دیاگرام فرآیند شیرین سازی گاز با آمین

۳- مشخصات واحد شیرین سازی:

پارامترهای تحت بررسی شامل: غلظت دی اتانول آمین، دمای آمین فعال، فشار آمین فعال، میزان جریان آمین فعال در گردش و تغییر در نوع آمین مصرفی می باشد. بطور کلی بازه هایی برای پارامترهای مذکور در نظر گرفته شده است که در برج جذب و دفع عملیاتی باشد و برجهای در خارج از این بازه تعریف نشده اند. در قسمت اول برای محاسبه حالت بهینه در شبیه سازی ها، تمامی پارامترها ثابت نگه داشته شده و تنها پارامتر مورد نظر تغییر میکند و مقدار بهینه آن محاسبه می شود. پارامترهای اصلی که در قسمت خروجی شبیه سازی به عنوان پارامتر اصلی برای مقایسه در نظر گرفته شده است عبارتند از: میزان گاز سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن خروجی از برج جذب بر حسب واحد در میلیون، بار حرارتی جوشاننده برج دفع، بار حرارتی خنک کننده گازهای اسیدی خروجی از برج دفع و بار حرارتی خنک کننده آمین فعال.

جدول ۱: مشخصات برج جذب

۲/۸۹۵	قطر برج (m)
۱۶/۴۶	ارتفاع برج (m)
۱۷	تعداد سینی
۱۴۹۰	فشار برج (KPa)

جدول ۲: مشخصات برج دفع

۳/۸۱	قطر برج (m)
۲۱/۳۳۶	ارتفاع برج (m)
۲۳	تعداد سینی
۲۵۰	فشار برج (KPa)

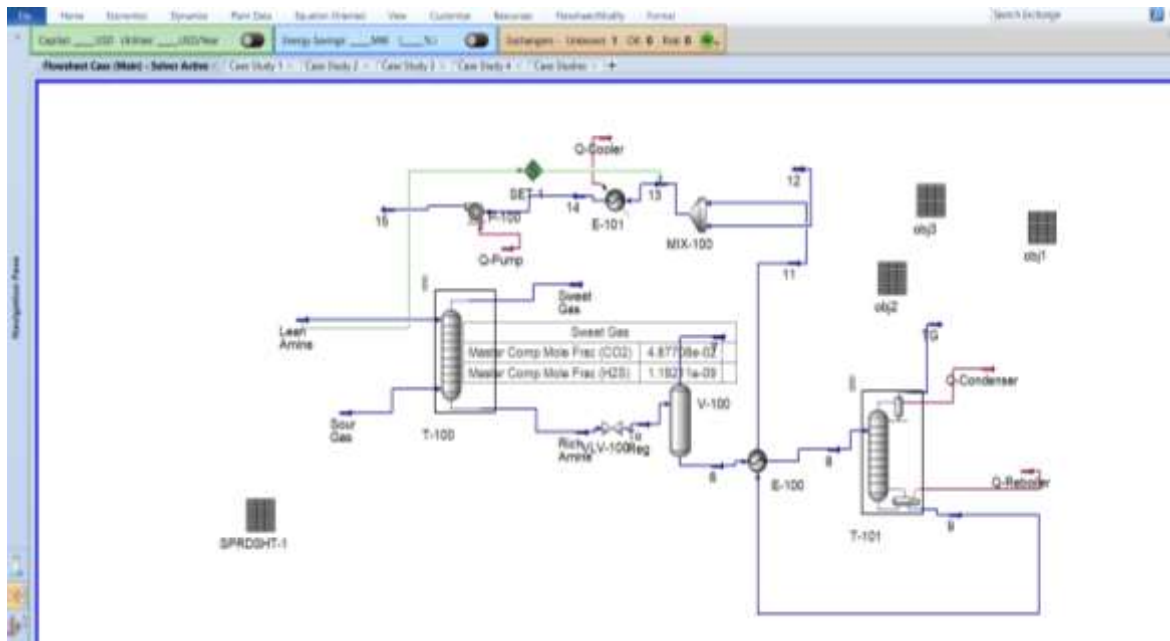
جدول ۳: مشخصات جریان گاز ترش ورودی به برج جذب

۴۹۸۱،۱۴	دبی (kmol/HR)
۲۷،۹۸	دما (°C)
۱۲۵۰	فشار (KPa)
جز مولی	ترکیب درصد اجزا
۰/۲۳۹۸	H ₂
۰/۲۹۲۵۳	CO
۰/۱۹۳۸۲	CO ₂
۰/۰۰۶۸	H ₂ S
۰/۱۵۹۵۱	C ₁
۰/۰۲۴۱	H ₂ O
۰	O ₂
۰	N ₂
۰/۰۰۳۴۲	C ₂
۰/۰۱۰۱	C ₃
۰/۰۰۰۰۰۱۶۲	iC ₄
۰/۰۰۱۹۳	nC ₄
۰/۰۰۰۱۴۹	nC ₅
۰/۰۰۰۲۱۶	iC ₅

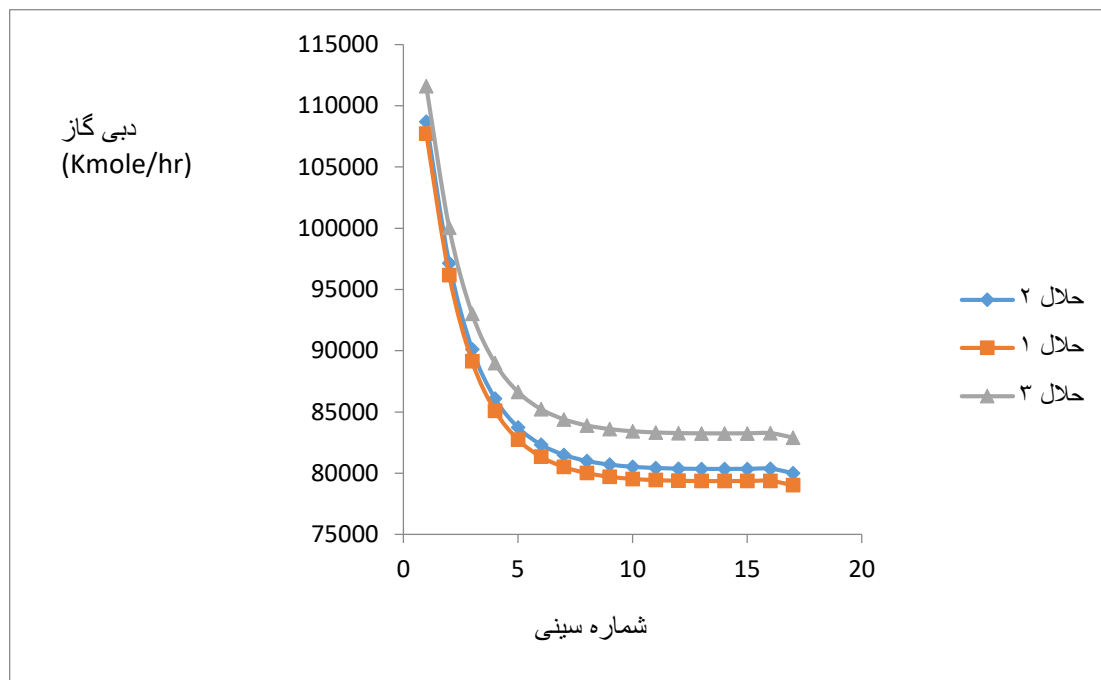
جدول ۴: مشخصات آمین سبک در گردش

حلال ۱	حلال ۲	حلال ۳	
56580	56580	56580	دبی (kmol/HR)
35	35	35	دما (°C)
1440	1440	1440	فشار (KPa)
جز وزنی	جز وزنی	جز وزنی	ترکیب درصد
0.0018	0.0018	0.0018	CO ₂
0.698	0.698	0.698	H ₂ O
0.3	0.2	0.1	MEA
0	0.1	0.2	TMBPA

۴- آنالیز و بررسی واحد شیرین سازی:



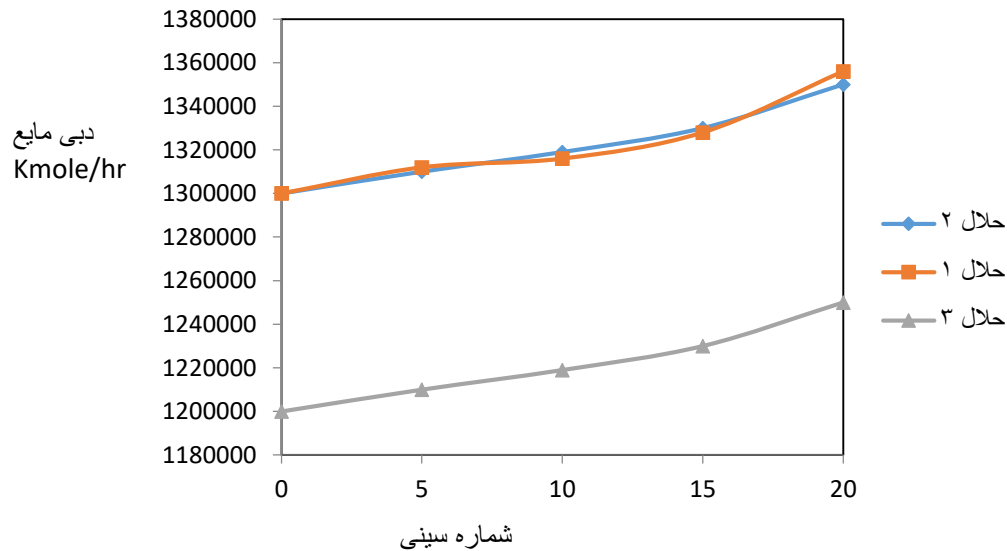
شکل ۳: شبیه سازی فرایند



شکل ۴: تغییرات دبی جریان فاز گاز در طول برج جذب

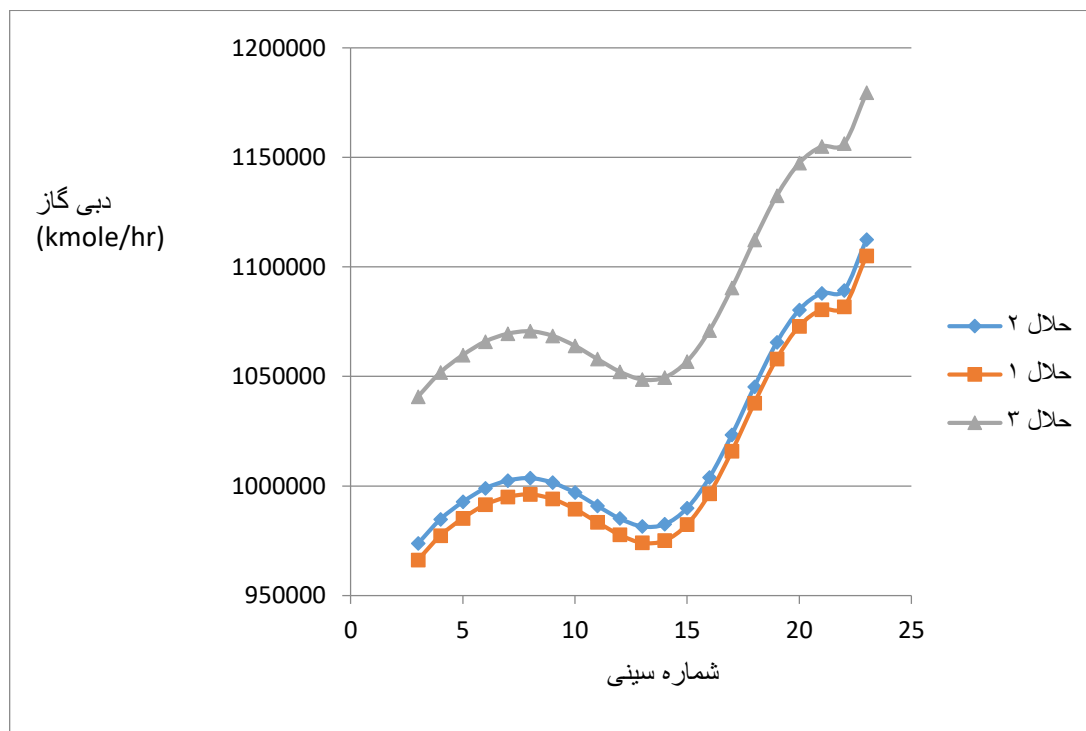
با توجه به شکل ۴ دبی جریان گاز در طول برج از پایین به سمت بالا در حال کاهش می باشد. به تدریج که فاز گاز از قسمت پایین برج به سمت بالای برج حرکت می کند در اثر تماس با فاز مایع و انتقال جرم صورت گرفته در روی هر سینی، گازهای اسیدی از فاز گاز به فاز مایع منتقل می گردند. همچنین با افزایش دمای فاز مایع که به سمت پایین در حرکت است، مقداری

بخار آب تبخیر شده و وارد فاز گاز می گردد. کاهش دبی فاز گاز در طول برج نشان می دهد که میزان دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن انتقال یافته از فاز گاز به فاز مایع بیشتر است.



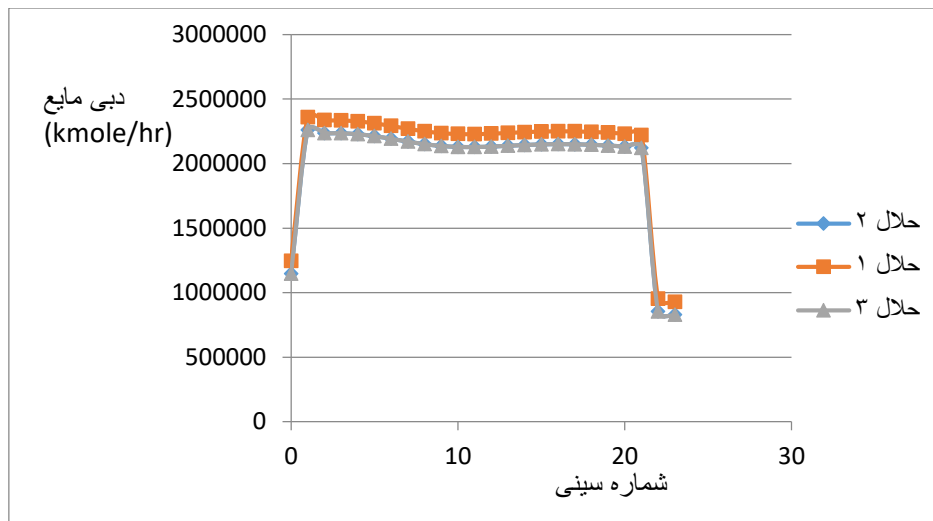
شکل ۵: تغییرات دبی جریان فاز مایع در طول برج جذب

چنانکه در شکل ۵ مشاهده می شود با ورود جریان مایع از بالای برج دبی این جریان ضمن پایین آمدن به تدریج افزایش می یابد. افزایش تدریجی دبی این فاز به علت جذب دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن می باشد. این افزایش در پایین برج با شدت بیشتری صورت می گیرد، که به علت زیاد بودن گازهای اسیدی در فاز گاز می باشد.



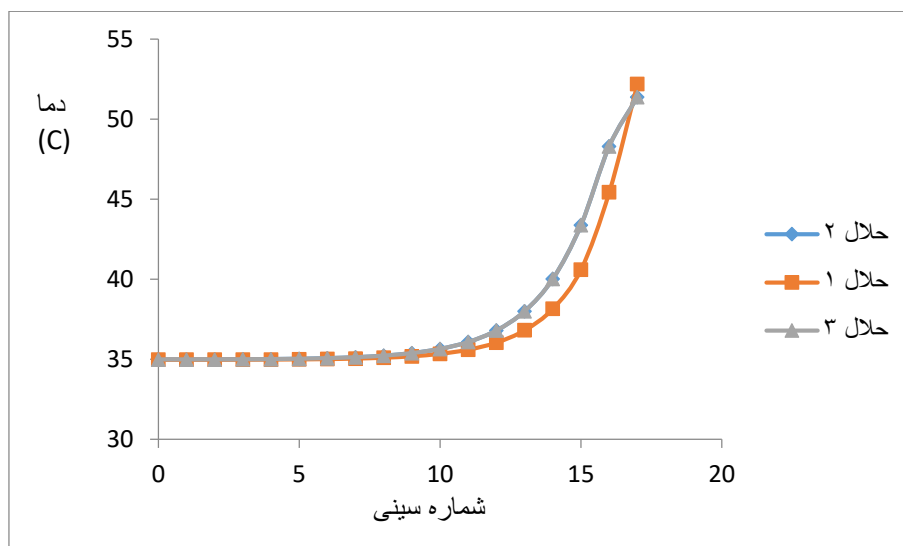
شکل ۶: تغییرات دبی جریان فاز گاز در طول برج دفع

مطابق شکل ۵ با بالارفتن گاز در برج دفع به دبی این فاز به تدریج افزوده می گردد. زیرا در طول برج و به دلیل انتقال حرارت ناشی از تماس دو فاز، مقداری از بخار آب چگالش یافته و موجب افزایش دبی فاز مایع می گردد. افزایش دبی فاز گاز در طول برج نشان می دهد که میزان دی اکسیدکربن و سولفید هیدروژن انتقال یافته از فاز مایع به فاز گاز در مقایسه با آب انتقال یافته از فاز گاز به فاز مایع بیشتر است.



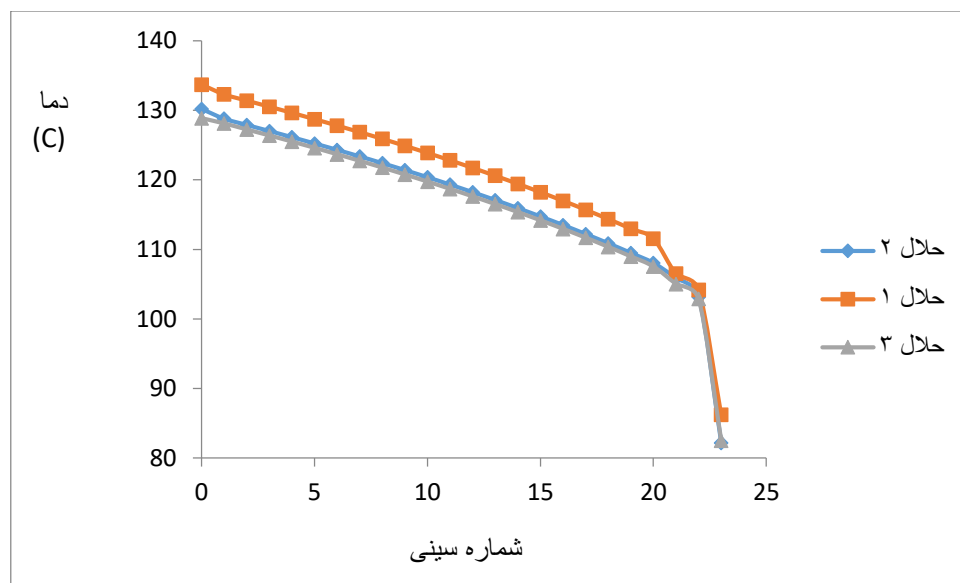
شکل ۷: تغییرات دبی جریان فاز مایع در طول برج دفع

با توجه به شکل ۶ آمین غنی از سینی ۲۰ وارد برج می شود. در ۴ سینی بالایی دبی فاز مایع بسیار کاهش می یابد زیرا فقط مایع برگشتی به برج دفع از روی این ۴ سینی عبور می کند که این مایع آب می باشد. در این ۴ سینی انتقال جرمی صورت نمی گیرد. کاهش دبی فاز مایع از سینی ۱ تا ۲۰ به دلیل دفع دی اکسیدکربن و سولفید هیدروژن از این فاز می باشد. همچنین مقداری از بخار آب فاز گاز چگالش یافته و وارد فاز مایع می شود. وارد شدن این مقدار آب در برابر دفع اجزاء اسیدی ناچیز می باشد. بنابراین دبی فاز مایع از بالا به طرف پایین برج در حال کاهش است.



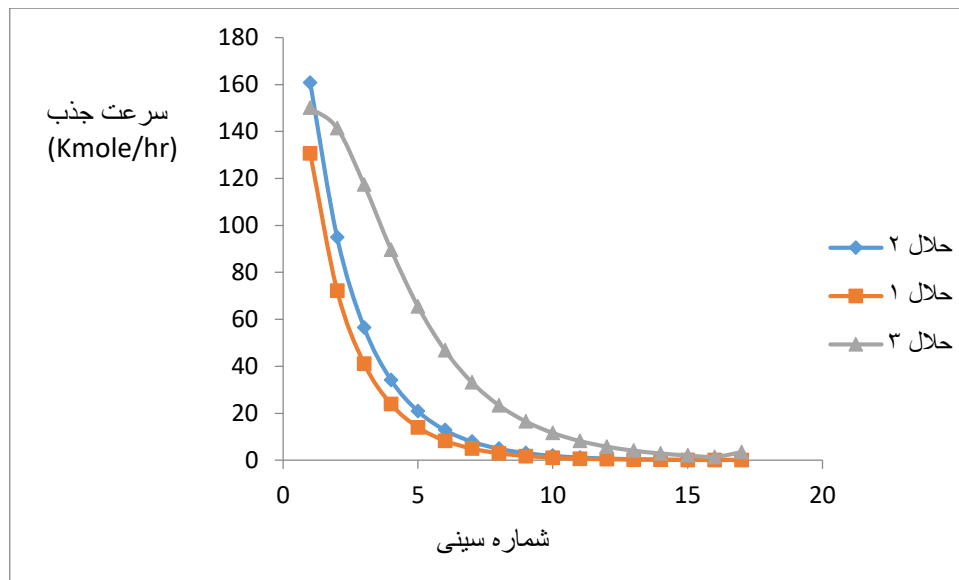
شکل ۸: نمودار تغییرات دمای جریان های گاز در طول برج جذب

گاز ورودی به برج جذب دارای دمای پایینی می‌باشد. در حین بالا رفتن گاز تبادل حرارت بین دو فاز انجام می‌گردد و دمای فاز گاز افزایش می‌یابد. همچنین به دلیل بالا رفتن دمای فاز مایع، مقداری آب تبخیر شده و به فاز گاز وارد می‌شود که دلیل دیگری بر بالا رفتن دمای فاز گاز می‌باشد. این روند صعودی از پایین به سمت بالای برج را در شکل ۷ مشاهده می‌نماییم. از پایین برج تا اواسط برج جذب گازهای اسیدی زیاد بوده و در حین انجام واکنش شیمیایی گرمای زیادی تولید شده و دمای فازها دچار تغییر محسوسی می‌شوند، که در نمودار این تغییرات واضح است. با توجه به نمودار مربوطه، دمای فاز گاز و مایع در سینی ۱۷ بر یکدیگر منطبق می‌گردد که نشان می‌دهد دمای فاز گاز و مایع با یکدیگر برابر شده‌اند. به دلیل ناچیز بودن تغییرات دما در بالای برج، دمای گاز در این سینی با دمای مایع ورودی به برج جذب تقریباً برابر می‌باشد. بنابراین دمای گاز در روی این سینی به دمای مایع ورودی رسیده است.

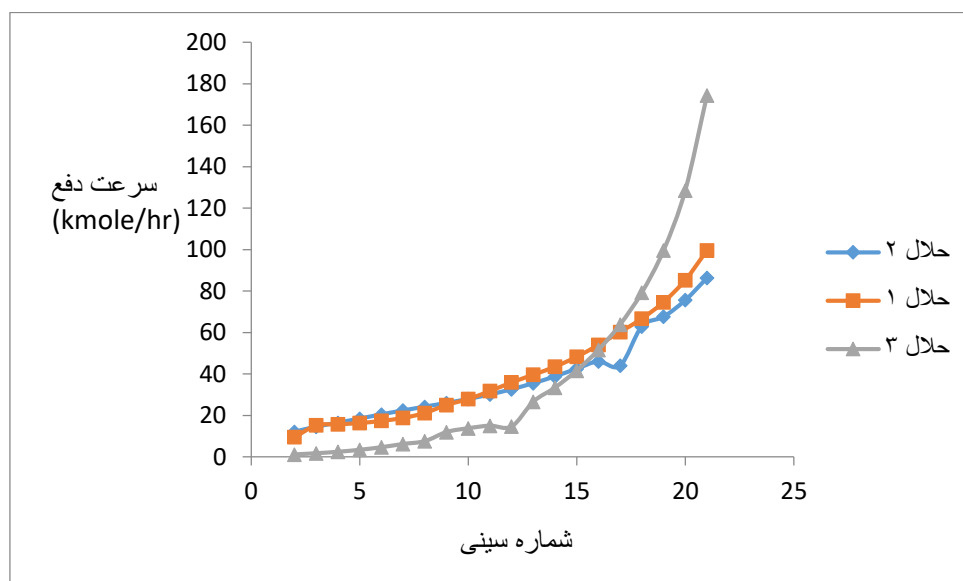


شکل ۹: نمودار تغییرات دمای جریان گاز در طول برج دفع

در برج دفع نیز، به دلیل وجود اثرات گرمایی ناشی از انجام واکنش شیمیایی در فاز مایع و تبادل حرارتی بین دو فاز، دمای فازها تغییر می‌کند. این تغییرات در شکل ۸ مشاهده می‌شود. فاز مایع از سینی ۲۰ با دمای پایین وارد می‌شود و به تدریج که به سمت پایین در حرکت است مقداری حرارت از فاز گاز به این فاز منتقل می‌شود. همچنین مقداری حرارت نیز از آزاد شدن گرمای میعان بخار آب به فاز مایع منتقل می‌شود که بخشی از این حرارت صرف انجام واکنش شیمیایی می‌شود و باقیمانده آن باعث افزایش دمای جریان مایع در ضمن پایین آمدن از برج می‌گردد. علت سرعت بیشتر افزایش دما در پایین برج را می‌توان کمتر بودن دبی مایع در پایین برج نسبت به قسمت بالای برج توجیه کرد. دمای جریان گاز به تدریج که از پایین برج به طرف بالای آن حرکت می‌کند کاهش می‌یابد. علت کاهش دمای گاز در طول برج از پایین به سمت بالای برج، تبادل حرارتی بین فاز مایع و گاز و همچنین کم بودن دبی فاز گاز در این قسمت از برج می‌باشد. در برج دفع همانند برج جذب، دمای فاز گاز و مایع در بالای برج با یکدیگر برابر می‌شوند که نشان‌دهنده رسیدن دمای فاز گاز به دمای مایع ورودی می‌باشد.



شکل ۱۰: نمودار تغییرات سرعت جذب CO₂ در برج جذب



شکل ۱۱: نمودار تغییرات سرعت دفع CO₂ در برج دفع

پارامتر مهم دیگر سرعت جذب و دفع می‌باشد، که با عبارت فلاکس انتقال جرم به سطح مشترک تعریف می‌گردد. تغییرات سرعت جذب دی‌اکسید کربن و در شکل ۹ مشاهده می‌شود. سرعت جذب برای این جزء در بالای برج بسیار کم است که به علت کاهش نیرو محرکه در این قسمت از برج می‌باشد و نشان می‌دهد که به تعادل نزدیک می‌شویم. قابل ذکر است که سرعت جذب منو اتانول آمین نسبت به آمین‌های دیگر زیادتر است. همانطور که در شکل ۱۰ می‌بینیم، جذب در پایین برج با شدت بیشتری انجام می‌گیرد، که به دلیل افزایش گازهای اسیدی در گاز ورودی به برج می‌باشد. تغییرات سرعت دفع در شکل ۱۰ ترسیم شده است. سرعت دفع اجزاء در بالای برج زیاد می‌باشد. دلیل زیاد بودن سرعت دفع در بالای برج به دلیل اشباع بودن محلول ورودی به برج از دی‌اکسید کربن می‌باشد.

۵- بهینه سازی فرایند:

در این قسمت با استفاده از ابزار بهینه سازی شرایط عملیاتی بهینه با هریک از سه حلال را خواهیم یافت. همانند هر مساله بهینه سازی دیگر باید این سه مورد را مشخص کنیم: ۱- تابع هدف ۲- متغیرها ۳- قید تابع هدف را بر مبنای بیشترین جذب CO₂ از جریان گاز طبیعی قرار میدهم که به این بازیابی گاز CO₂ تعریف میگردد.

$$Re_{CO_2} = \frac{F_{CO_2in} - F_{CO_2out}}{F_{CO_2in}} \times 100$$

متغیرهای فرآیندی دخیل در این بهینه سازی، شامل شرایط عملیاتی برج های جذب و دفع و همچنین دبی حلال در گردش میباشد. حدود بالا و پایین این متغیرها به ترتیب زیر است:

$$8.5 \leq F_{Amine}/F_{CO_2} \leq 10.5$$

$$27 \leq T_{sourgas}(C) \leq 35$$

$$90 \leq T_{rich amine}(C) \leq 95$$

$$3 \leq P_{rich amine}(bar) \leq 7$$

$$1.5 < P_{Re generator}(bar) < 2$$

$$(TMBPA/MEA)Mass(\%) = 0\%/30\% - 10\%/20\% - 20\%/10\%$$

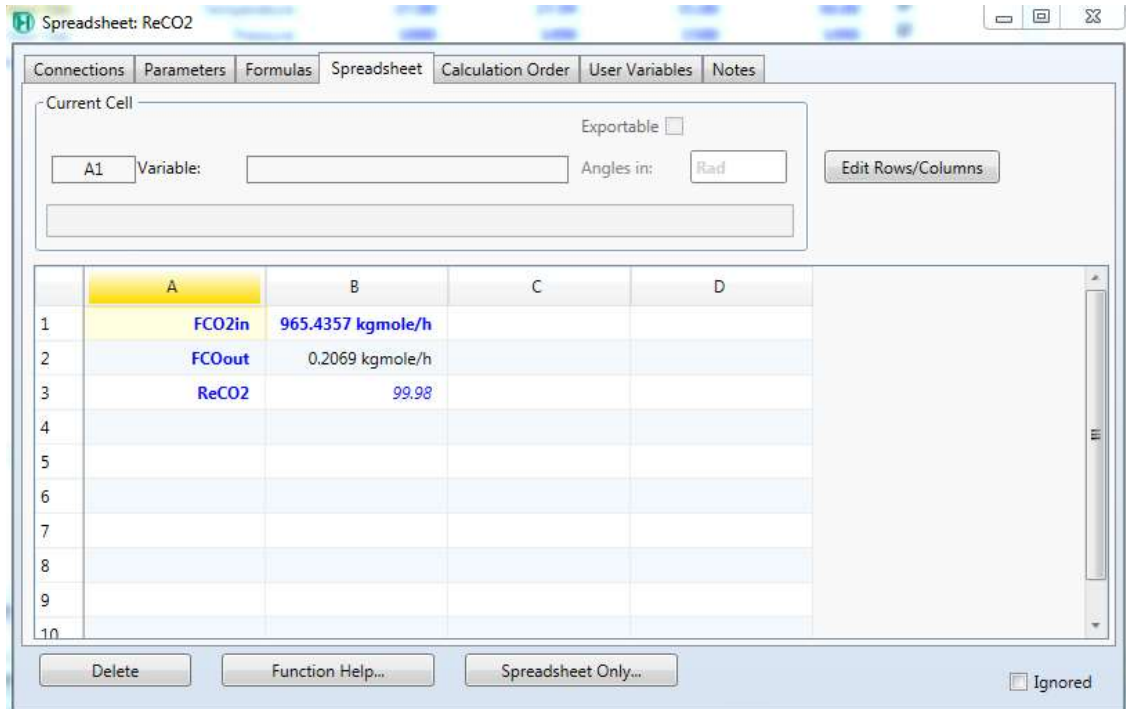
قیدهای اعمال شده در این فرآیند میزان حضور گاز اسیدی H₂S و CO₂ در جریان گاز شیرین شده است که میزان هیدروژن سولفید باید کمتر از ۱۰ پی پی ام مولی و میزان کربن دی اکسید کم تر از ۲ درصد مولی باشد.

$$CO_2(\%Mole)@SweetGas \leq 2$$

$$H_2S(\%Mole)@SweetGas \leq 10ppm$$

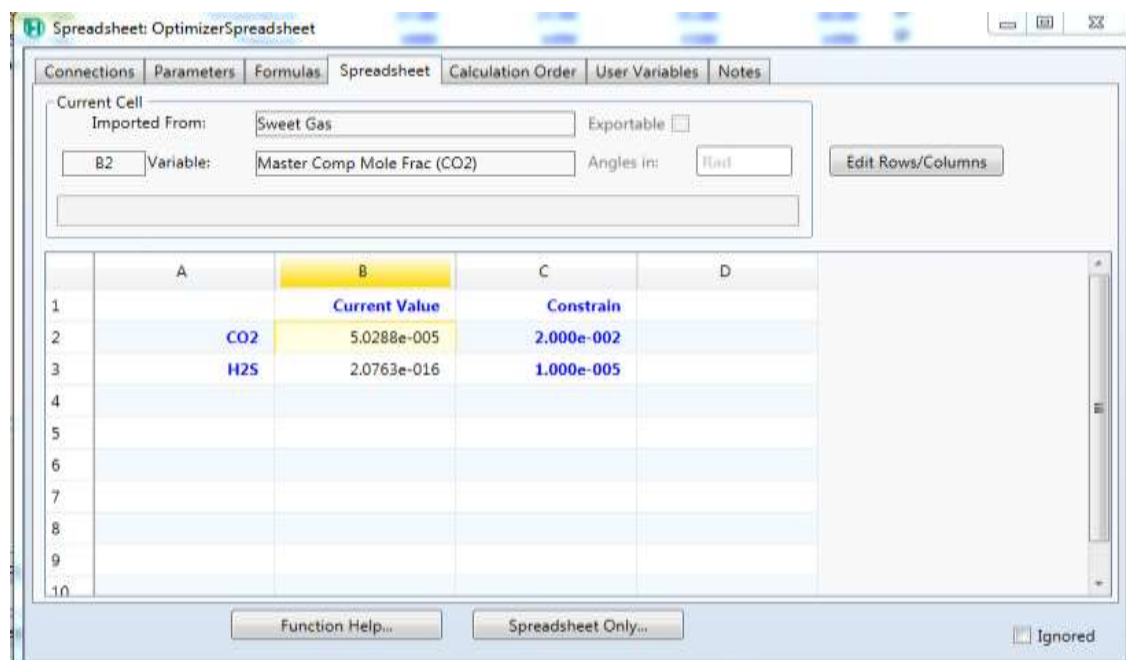
Object	Variable Description	Low Bound	Current Value	High Bound	Reset Value	Enabled
Sour Gas	Temperature	27.00	27.99	35.00	30.00	<input checked="" type="checkbox"/>
Sour Gas	Pressure	1000	1490	1500	1490	<input checked="" type="checkbox"/>
Lean Amine	Molar Flow	1.900e+004	5.592e+004	7.888e+004	3.900e+004	<input checked="" type="checkbox"/>
To Reg	Pressure	290.0	450.0	700.0	300.0	<input checked="" type="checkbox"/>
II	Temperature	90.00	92.48	95.00	92.50	<input checked="" type="checkbox"/>
T-101	Stage Pressure (Reboiler)	150.0	250.0	260.0	250.0	<input checked="" type="checkbox"/>

در صفحه Function نیز باید تابع هدف و قیود فرآیندی را اضافه کرد. برای اینکار ابتدا باید در یک صفحه که امکان فرمول نویسی را فراهم می آورد، تابع هدف رو تعیین کنیم. برای این کار از صفحه گسترده Spreadsheet در هایسیس استفاده کنیم که همانند اکسل میباشد و امکان فرمول نویسی دارد.



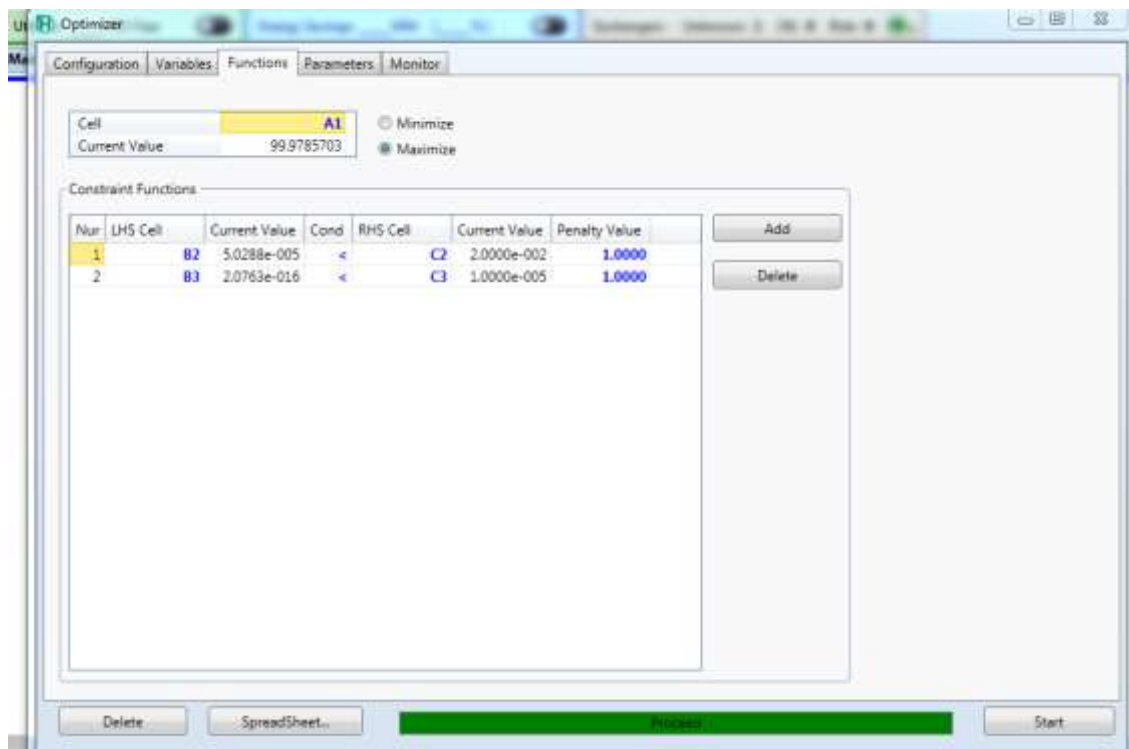
	A	B	C	D
1	FCO2in	965.4357 kgmole/h		
2	FCOout	0.2069 kgmole/h		
3	ReCO2	99.98		
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				

و به همین ترتیب باید متغیر هایی که به عنوان قید مطرح شده اند رو از طریق همین صفحه اضافه کنیم و همچنین حد بالا و پایین این قیود را توسط یک سلول ایجاد کنیم.



	A	B	C	D
1		Current Value	Constrain	
2	CO2	5.0288e-005	2.000e-002	
3	H2S	2.0763e-016	1.000e-005	
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				

اکنون در صفحه Function میتوانیم تابع هدف و قیود فرآیندی را با استفاده از نامگذاری سلول مربوطه فراخوانی کنیم.



اکنون بهینه ساز نرم افزار آماده اجرا میباشد . با اجرای بهینه ساز ، نرم افزار متغیرهای فرآیندی را در محدود اعلام شده تغییر داده و به ازای هر کدام تابع هدف را محاسبه میکند . با توجه به اینکه متغیرهای بهینه سازی چندین مورد است ، نرم افزار در این زمینه نمودار تولید نمیکند و فقط برای هر متغیر اعلام شده عدد نهایی را اعلام خواهد کرد که همان شرایط عملیاتی خواهد بود . پس از اجرای نرم افزار شرایط بهینه برای سه حلال و همچنین مقدار تابع هدف در حالت استفاده از سه حلال به ترتیب جدول زیر خواهد بود.

جدول ۵: مقادیر بهینه متغیرهای مستقل برای سه حالت مورد بررسی با تابع هدف درصد حذف گاز کربنیک

	حلال ۱	حلال ۲	حلال ۳
F_{Amine}/F_{CO_2}	۹	۱۰	۹,۴
$T_{sourgas}(C)$	۲۹	۲۷,۹۸	۳۰,۳۸
$T_{rich amine}(C)$	۹۶	۹۲,۴۸	۹۲,۴۸
$P_{rich amine}(bar)$	۴,۵	۴,۹۵	۴,۸
$P_{Re generator}(bar)$	۲,۵	۲,۴۹۸	۲,۴۹
R_{CO_2}	۹۹,۹۹	۹۹,۹۷۸۷	۹۹,۶۴

۶- نتیجه گیری:

یک واحد شیرین‌سازی صنعتی با در نظر گرفتن تجهیزات اصلی شامل برج جذب، برج دفع و مخزن تبخیر آبی به صورت انتگرالی شبیه‌سازی شده است. برای شبیه‌سازی دو برج، روش مبتنی بر سرعت برای جذب و دفع گازهای اسیدی از مخلوط محلول منواتانول آمین و TMBPA در سه ترکیب درصد مختلف انتخاب شده است. در این روش از تئوری دو فیلمی استفاده شده است. همچنین اثر واکنش بر روی جذب و دفع مورد بررسی قرار گرفته است. پروفایل غلظت اجزاء واکنش دهنده در فیلم مایع توسط یک دستگاه معادلات غیرخطی بر روی هر سینی به دست می‌آید.

جذب سولفید هیدروژن در محلول منواتانول آمین بدون حضور دی‌اکسیدکربن خیلی زیاد است، در حالی که جذب همزمان گازهای اسیدی، به صورت رقابتی بوده و بر روی یکدیگر اثر می‌گذارند. در برج جذب با افزایش شماره سینی‌ها از پایین به بالا، میزان جذب CO_2 در مقایسه با H_2S افزایش می‌یابد. این افزایش جذب به علت واکنش آبی H_2S با MEA در پایین برج می‌باشد. بنابراین در سینی‌های پایین‌تر جذب برای H_2S بیشتر می‌باشد. در هر صورت جذب CO_2 از اواسط برج با شدت بیشتری شروع می‌گردد.

تأثیر واکنش توسط پارامتری به نام عامل بهبود مورد بررسی قرار گرفته است. عامل بهبود جذب در طول برج برای H_2S روند یکسانی را طی کرده که به خاطر واکنش آبی این جزء و همچنین جذب زیاد H_2S در پایین برج می‌باشد. ولی این پارامتر برای CO_2 در پایین برج با شدت کم در حال افزایش بود و در میانه‌های برج افزایش چشم‌گیری را نشان می‌دهد. دلیل این است که در پایین برج جذب CO_2 بسیار کم بوده و به تدریج در حال افزایش است. همچنین به دلیل اینکه در بالای برج جذب اجزاء بسیار کم است، مقدار این پارامتر ثابت می‌ماند. در برج دفع ضمن حرکت مایع به سمت پایین، CO_2 و H_2S از فاز مایع به فاز گاز منتقل می‌گردند. بنابراین مقاومت در فاز گاز وجود دارد و عامل بهبود دفع برای هر دو جزء روند یکسانی را طی می‌کند. علاوه بر جذب شیمیایی، گازها به صورت فیزیکی در محلول آمین حل می‌گردند. گازهایی که به صورت فیزیکی جذب شده‌اند، در دستگاه تبخیر ناگهانی جدا می‌شوند و از بالای این مخزن خارج می‌گردند. علاوه بر هیدروکربون‌ها، CO_2 و H_2S و آب نیز جزء این گازها هستند، ولی مقدارشان جزئی است که می‌توان از جذب فیزیکی آنها صرف‌نظر کرد.

حلال‌های ترکیبی که جهت شیرین‌سازی گاز طبیعی استفاده شد، در شرایط عملیاتی متفاوت با استفاده از نرم افزار بهینه سازی شده و نتیجه این بهینه سازی با مقادیر شبیه سازی متفاوت می‌باشد. با توجه به نتیجه بهینه سازی صورت گرفته، مقدار جذب کربن دی‌اکسید با استفاده از حلال‌های ترکیبی به حداکثر می‌رسد و این مقادیر نشان دهنده این است که با تغییر برخی پارامترها در شرایط عملیاتی می‌توان جذب کربن دی‌اکسید را به بیشترین میزان خود در یک واحد شیرین‌سازی گاز طبیعی با استفاده از محلول‌های آمین رساند.

مراجع

- [۱]. نیک نژاد، داوود، "بررسی پیامدهای ناشی از گازهای گلخانه‌ای و اثرات آن بر روی کره زمین"، سومین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست، تهران، مهرماه ۱۳۸۸.
- [۲]. لطفعلی پور، محمدرضا و فلاحی، محمدعلی و بستام، مرتضی، بررسی مسائل زیست محیطی و پیش بینی انتشار دی اکسید کربن در اقتصاد ایران، مطالعات اقتصادی کاربردی ایران، سال اول ص ۸۱-۱۰۹، شماره ۳ پاییز ۹۱.

- [3]. Kucka, L., Müller, I., Kenig, E. Y., & Górak, A. (2003). On the modelling and simulation of sour gas absorption by aqueous amine solutions. *Chemical engineering science*, 58(16), 3571-3578.
- [۴]. معینی زاده، افروز و سروش زرین آبادی، ۱۳۹۲، شیرین سازی گازها با استفاده از واکنش های آمین و تأثیرات پارامترهای مختلف در این فرایند، نخستین همایش مهندسی فرآیند در صنایع نفت، گاز، پتروشیمی و انرژی، تهران، هم اندیشان انرژی کیمیا،
- [5]. Sanggie, F. W. (2011). *Process Modeling And Comparison Study Of Acid Gas Removal Unit By Using Different Aqueous Amines* (Doctoral dissertation, UMP).
- [6]. Menon, Surabi, et al. *Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry*. No. LBNL-464E. Lawrence Berkeley National Lab.(LBNL), Berkeley, CA (United States), 2007.
- [7]. Kohl, A. L., and R. B. Nielsen. "Gas purification. 5th." Houston, TX: Gulf Pub (1997).

زنجیره NGH، کاربرد نانو ذرات و راه‌های جلوگیری از هیدرات‌های گازی

سیامند سلیمی بانه^{۱*}، فرخ خیری اوروند^۲، مرضیه خزنی^۳، محمد رضا کرمی^۴

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی نفت گرایش بهره برداری دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران
- ۲- استاد گروه مهندسی نفت دانشگاه آزاد اسلامی واحد خمینی شهر اصفهان، اصفهان، ایران
- ۳- دانشجوی کارشناسی مهندسی نفت دانشگاه آزاد اسلامی واحد خمینی شهر اصفهان، اصفهان، ایران
- ۴- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی نفت گرایش مخازن دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: salimibaneh@yahoo.com

چکیده

هیدرات‌های گازی ترکیبی از گازهای سبک مثل متان، اتان یا دی‌اکسید کربن است که تحت یک شرایط خاص دمایی و فشاری با مولکول‌های آب ترکیب شده و ماده‌ای شبیه به یخ را تشکیل می‌دهد، که حجم زیادی از گاز را در خود جای داده‌است. در این مقاله راه‌های تولید هیدرات که معمولاً به دو صورت خشک و دوغاب مانند می‌باشد بررسی شده و همچنین راه‌های انتقال گاز طبیعی بررسی می‌شود که عموماً برای انتقال گاز طبیعی در مسافت‌های بالا از NGH استفاده می‌کنیم و نحوه تبدیل مجدد به گاز هیدرات‌های گازی گفته شده و همچنین از نانو ذرات به منظور بهبود زمان القا تشکیل هیدرات متان استفاده شده است که وجود نانو ذرات باعث می‌شود که ضریب انتقال حرارت سیال به میزان زیادی نسبت به سیال پایه افزایش یابد، دلیل دیگر این است که حضور نانوذرات در سیال سبب می‌گردد محل‌های جدید و مناسبی برای جوانه زنی ناهمگن هیدرات فراهم شود.

کلمات کلیدی: هیدرات‌های گازی، زنجیره NGH، بهبود دهنده، هیدروتروپ‌ها، مواد فعال سطحی، نانو ذرات

NGH Chain, Application of Nanoparticles and Ways to Prevent Gaseous Hydrates

Siamand Salimi Baneh^{1*}, Farokh Kheiri Avarvand², Marzieh Khazni³, Mohammad Reza Karami⁴

1. Master student of Petroleum Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
2. Professor, Department of Petroleum Engineering, Islamic Azad University, Khomeini Shahr Branch, Isfahan, Iran
3. BS student in Petroleum Engineering, Islamic Azad University, Khomeini Shahr Branch, Isfahan, Iran
4. Master student of Petroleum Engineering, Department of Reservoirs, Islamic Azad University, Tehran Cent, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: salimibaneh@yahoo.com

ABSTRACT:

Gaseous hydrates are a combination of light gases such as methane, ethane, or carbon dioxide that combine with water molecules to form ice-like substances under a certain temperature and pressure conditions, which hold a large volume of gas. have given.

In this article, the ways of hydrate production, which are usually dry and slurry-like, are examined, as well as the ways of natural gas transfer, which we generally use NGH for long-distance natural gas transfer, and how to convert it back to Gas hydrates and nanoparticles have also been used to improve the induction time of methane hydrate formation. The presence of nanoparticles causes the heat transfer coefficient of the fluid to increase significantly compared to the base fluid. Another reason is that the presence of Nanoparticles in the fluid provide new and suitable sites for heterogeneous hydrate germination.

Keywords: *Gaseous Hydrates, NGH Chain, Improvers, Hydrotropes, Surfactants, Nanoparticles*

۱. مقدمه

در تعریف کلی، هیدرات ها ترکیباتی هستند که دارای آب باشند. در مهندسی نفت هیدرات یا هیدرات گازی به ترکیباتی کریستالی و برف گونه ای گفته می شود که از حبس شدن مولکول های سبک گازی در بین مولکول های آب تشکیل می شوند. این ترکیبات کریستالی در دمایی بالاتر از دمای انجماد آب تشکیل شده و مشکلات زیادی را در تولید، انتقال و فراورش گاز طبیعی ایجاد می کنند. به عنوان مثال تشکیل این ترکیبات جامد در خطوط انتقال گاز می تواند موجب افزایش افت فشار، انسداد و حتی انفجار خط لوله شوند و یا تشکیل این ترکیبات در لوله حفاری، فوران گیر (BOP) و یا شیر جریان (Choke) موجب توقف عملیات حفاری می شود. مهمترین مشکلات مربوط به تشکیل این ترکیبات در خطوط انتقال گاز اتفاق می افتد. از دید مولکولی علت تشکیل هیدرات گازی حبس شدن مولکول های سبک گازی در بین مولکول های آب است. مولکول های آب به علت داشتن پیوند های هیدروژنی دارای جهت گیری های منظمی هستند. با قرار گیری مولکول های سبک گازی در بین مولکول های آب، ساختار کریستالی پایداری شکل گرفته و رسوبات جامد هیدرات تشکیل می شوند.

۲. شرایط تشکیل هیدرات

برای تشکیل هیدرات های گازی برقراری سه شرط زیر الزامی است :

- ۱ - وجود آب
- ۲ - وجود مولکول های کوچک گازی مانند متان، اتان، دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن
- ۳ - شرایط دمایی و فشاری مناسب یعنی دمای کم و فشار زیاد

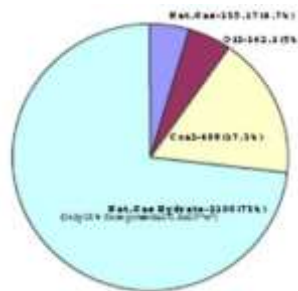


شکل ۱ - شرایط تشکیل هیدرات

* از ترکیبات هیدروکربنی موجود در گاز طبیعی فقط متان، اتان، پروپان و ایزوبوتان می توانند تشکیل هیدرات گازی دهند. هیدرات گازی نرمال بوتان به سختی تشکیل شده و ساختاری ناپایدار دارد و مولکول های بزرگتر از بوتان نیز به هیچ وجه در ساختمان هیدرات شرکت نمی کنند.

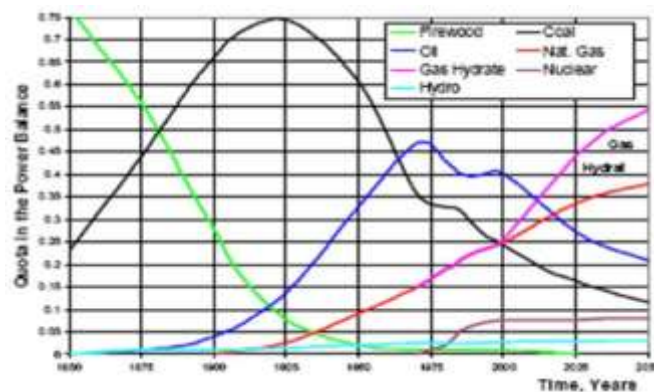
۱.۲. زنجیره NGH

زنجیره NGH شامل تولید، انتقال و تبدیل مجدد به گاز می باشد. قبل از وارد شدن به طرح تولید NGH لازم است نگاهی به منابع انرژی جهان در آینده و مقایسه بین سهم مختلف انرژی در جهان داشته باشیم.



شکل ۲ - منابع انرژی جهان در آینده

با توجه به شکل بالا منابع انرژی جهان را در آینده حدود ۷۲ درصد گاز طبیعی به فرم هیدرات تشکیل میدهد، ۱۷ درصد آن را زغال سنگ و ۵ درصد نفت و ۴٫۷ درصد آن را گاز طبیعی و ... تشکیل می دهند.



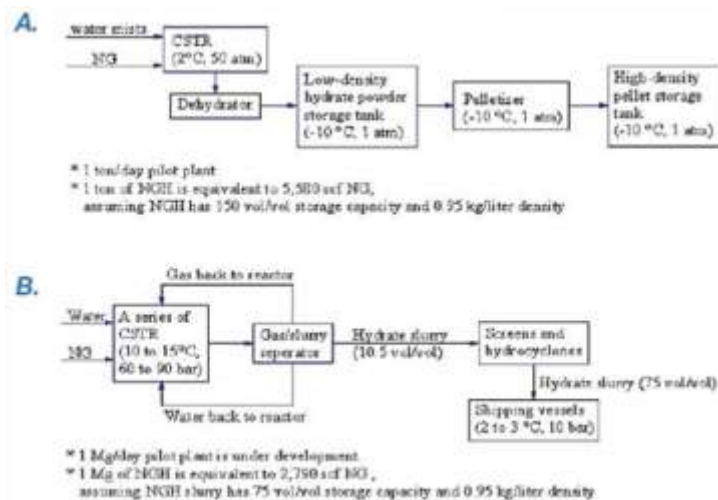
نمودار ۱ - سهم انرژی جهان در مقابل زمان

از طرفی طبق نمودار بالا که سهم انرژی جهان در مقابل زمان رسم شده است، ملاحظه می شود که مصرف هیزم که در سال ۱۸۵۰ بالاترین مقدار خود را داشته حدود ۷۵ درصد در سال ۱۹۵۰ به حداقل خود رسیده و نزدیک صفر ثابت باقی مانده است. همچنین مصرف زغال سنگ که در سال ۱۸۵۰ حدود ۲۵ درصد بوده است و رو به افزایش گذاشته و در سال ۱۹۲۵ به بالاترین سطح خود رسیده و دوباره کاهش پیدا کرده است و طبق پیش بینی ها در سال ۲۰۵۰ مقدار مصرف آن حدود ۲۰ درصد خواهد بود. مصرف نفت که در سال ۱۸۵۰ مقدار آن صفر بوده حدوداً از سال ۱۸۷۵ مصرف آن آغاز شده و در سال ۱۹۷۵ به مقدار ماکزیمم خود یعنی حدود ۴۷ درصد رسیده و طبق پیشبینی ها مصرف آن در سال ۲۰۵۰ دوباره کاهش پیدا کرده و به حدود ۲۰ درصد خواهد رسید. مصرف انرژی هسته ای از سال ۱۹۷۵ شروع شده و در سال ۲۰۱۰ به ۸ درصد خواهد رسید. مصرف گاز طبیعی از سال ۱۹۰۰ که حدود صفر بوده رو به افزایش گشته و در سال ۲۰۵۰ به ۳۸ درصد خواهد رسید. مصرف هیدرات طبق پیشبینی ها در سال ۲۰۵۰ به ۵۵ درصد خواهد رسید که از اینجا به اهمیت هیدرات پی برده می شود که کار روی هیدرات ارزش اقتصادی و فنی بسیار بالایی خواهد داشت.

۱.۱.۲. تولید هیدرات

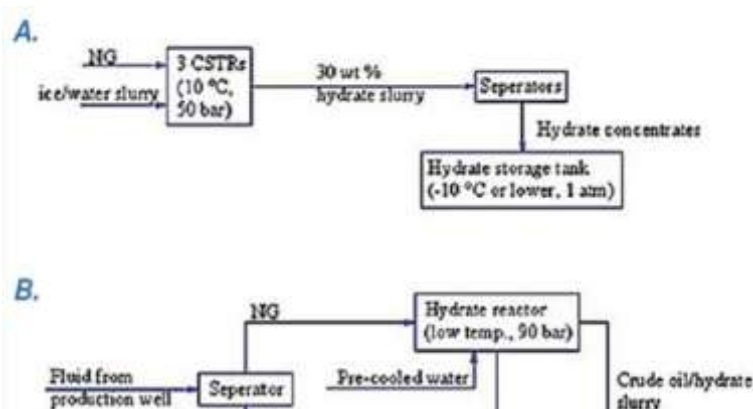
هیدرات هایی که با آن سر و کار داریم معمولاً به دو صورت خشک و دوغاب مانند تولید می شوند.

الف - در شکل زیر نحوه تولید هیدرات به دو صورت A خشک و B به صورت دوغاب در کشور ژاپن نشان داده شده است. در حالت A آب و گاز طبیعی وارد چند راکتور که به صورت سری هستند در دمای ۲ درجه سانتی گراد و فشار ۵۰ اتمسفر وارد شده و پس از تولید هیدرات در این راکتورها وارد واحد آبزدایی می‌شوند و در آنجا آب آن گرفته شده و پودرهای هیدرات بالا دانسیته کم و دمای ۱۰- درجه سانتی گراد و فشار ۱ اتمسفر در تانک ذخیره، نگهداری می‌شوند سپس وارد قسمتی می‌شوند که در شرایط دمایی ۱۰- درجه سانتی گراد و فشار ۱ اتمسفر به صورت دانه ای یا قرص مانند در آمده که داری دانسیته بالایی بوده و هیدرات‌های تشکیل شده در این مرحله در دمای ۱۰- درجه سانتی گراد و فشار ۱ اتمسفر ذخیره شده و سپس به بازارهای مصرف روانه می‌شود.



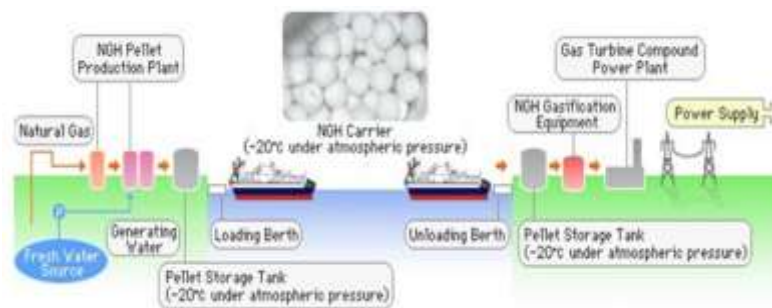
شکل ۳ - نحوه تولید هیدرات به دو صورت A خشک و B به صورت دوغاب در کشور ژاپن

در قسمت B که به صورت دوغاب تولید می‌شود باز هم آب و گاز طبیعی وارد راکتورهایی که به صورت سری به هم وصل هستند می‌شوند که شرایط راکتورها در دمای ۱۰ تا ۱۵ درجه سانتی گراد و فشار ۶۰ تا ۹۰ بار است. بعد از این که هیدرات به صورت دوغاب مانند تولید شد، آب آن را گرفته و دوباره به راکتور برمی‌گردانند و گازی هم که آزاد شده است را دوباره به راکتور بر می‌گردانند، هیدرات‌های تولیدی به صورت دوغاب در اینجا دارای درصد حجمی به حجمی ۱۰٫۵ درصد است. این هیدرات‌ها وارد قسمت غربال و سیکلون شده و هیدرات به صورت دوغاب با درصد حجمی به حجمی ۷۵ درصد خارج می‌شود. این هیدرات‌ها وارد کشتی‌های حمل شده و بازارهای مصرف روانه می‌شوند.



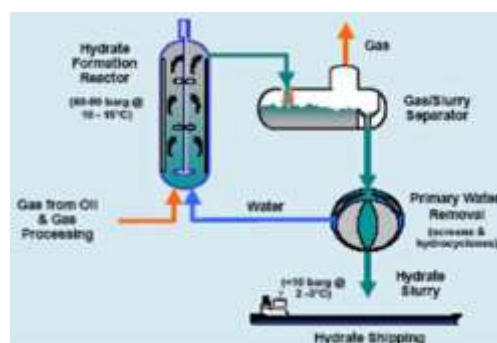
شکل ۴ - نحوه تولید هیدرات به دو صورت A خشک و B به صورت دوغاب در کشور نروژ

ب - در آزمایش دیگری که نروژی ها انجام داده اند و در شکل بالا آمده است به تولید هیدرات به دو صورت خشک و دوغاب مانند می پردازد. در قسمت A که تولید هیدرات به صورت خشک و دانه مانند است، گاز طبیعی و دوغاب آب و یخ وارد ۳ عدد راکتور که به صورت سری در شرایط ۱۰ درجه سانتی گراد و فشار ۵۰ بار قرار دارند می شود. هیدرات تشکیل شده به صورت دوغاب با درصد وزنی حدود ۳۰ درصد از راکتور ها خارج شده و وارد جدا کننده می شوند، سپس هیدرات تغلیظ شده از جداکننده ها خارج می شود و به تانک ذخیره در شرایط ۱۰- درجه سانتی گراد و فشار ۱ اتمسفر برده می شود. در قسمت B سیال از چاه تولیدی وارد یک جداکننده می شود و بعد از آن گاز آن جدا شده و جهت مصرف وارد راکتور تشکیل هیدرات که در شرایط ۹۰ بار و دمای پایین قرار دارد، می شود. آب نیز وارد راکتور شده و هیدرات تشکیل شده به صورت دوغاب و نفت خام خارج می شوند سپس هیدرات جدا شده، و در دمای ۱۰- درجه سانتی گراد و فشار ۱ اتمسفر در تانک ذخیره نگهداری می شود. در شکل زیر باز هم تولید هیدرات به صورت دانه ای نشان داده شده است.



شکل ۵ - تولید هیدرات به صورت دانه ای

آب و گاز طبیعی وارد قسمت تولید NGH به صورت قرص شده و هیدرات پس از تولید در تانک ذخیره در ۲۰- درجه سانتی گراد و فشار زیر اتمسفری ذخیره می شود و پس از آن به کشتی های حمل بار منتقل شده و دوباره در مقصد در دمای ۲۰- درجه سانتی گراد و فشار زیر اتمسفری ذخیره شده و پس از آن تبدیل به گاز شده و وارد بازار مصرف می شود. در شکل زیر هم که به تولید هیدرات به صورت دوغابی می پردازد، آب و گاز وارد یک راکتور همزن دار می شود که در آن جا باید تبدیل به هیدرات شود. هیدرات تشکیل شده در شرایط ۶۰ تا ۹۰ بار و دمای ۱۰ تا ۱۵ درجه سانتی گراد وارد یک جدا کننده می شود تا هیدرات دوغاب مانند جدا شود و آب و گاز جدا شده نیز مجدداً برای مصرف به راکتور بازگردانده می شود. در مرحله ی بعدی دوباره از هیدرات دوغابی، آب زدایی شده و هیدرات با درصد وزنی بالا در شرایط ۲ تا ۳ درجه سانتی گراد و فشار کمتر از ۱۰ بار وارد کشتی شده و بعد از تبدیل مجدد به گاز به بازار های مصرف می رسد.



شکل ۶ - تولید هیدرات به صورت دوغابی

البته فرآیند تولید هیدرات به صورت دوغاب یک سری معایبی دارد که مهمترین آن ها عبارتند از :

- ۱ - شدت تولید آن کم است.
 - ۲ - نیازمند فشار بالا برای نمزدایی آب است.
- البته فرآیند NGH مزایای زیادی دارد که مهمترین آن ها عبارتند از :
- ۱ - این فرآیند به دمای خیلی پایین نظیر LNG و فشار خیلی بالا نظیر CNG نیاز ندارد.
 - ۲ - این فرآیند به واحد های پیچیده نیاز ندارد و با تجهیزات استاندارد ساده انجام می شود.
 - ۳ - میتوان تجهیزات این فرآیند را روی کشتی بار زد و از میدانی به میدان دیگر برد.
 - ۴ - یک تکنولوژی قابل رقابت برای میدان های گازی با سایز متوسط است.
 - ۵ - تولید آن در فشارها و دماهای میانی و متوسط صورت می گیرد. (۱۰ تا ۱۵ درجه سانتی گراد و ۶۰ بار)
 - ۶ - روش مطمئن برای حمل و نقل و ذخیره گاز طبیعی است چون حمل و نقل و انتقال و ذخیره آن در فشار های اتمسفری و دمای ۲۰- درجه سانتی گراد انجام می شود.
 - ۷ - ۱ متر مکعب از NGH به اندازه ۱۸۰ متر مکعب گاز طبیعی در خود جای می دهد.

۲.۱.۲. انتقال هیدرات

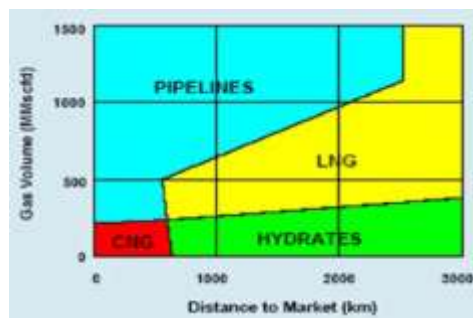
چهار روش اصلی برای انتقال گاز طبیعی وجود دارد تا به بازار مصرف برسد که عبارتند از :

- ۱ - توسط خط لوله
- ۲ - توسط LNG
- ۳ - توسط CNG
- ۴ - توسط NGH

۱.۲.۱.۲. مسافت انتقال

برای گاز طبیعی در مسافت های مختلف جهت حمل با شرایط زیر از یک از چهار روش فوق استفاده می کنیم :

- ۱ - خطوط لوله گاز برای انتقال گاز طبیعی در مسافت های کوتاه کمتر از ۱۰۰۰ کیلومتر مناسب خواهند بود.
 - ۲ - استفاده از NGH برای مسافت های میانی و بلند ۱۰۰۰ تا ۱۲۰۰۰ کیلومتر مناسب می باشد.
 - ۳ - حمل گاز به وسیله LNG زمانی مناسب است که مسافت ما کمتر از ۶۰۰۰ کیلومتر باشد.
- شکل زیر نموداری را نشان می دهد که در آن مسافت تا بازار مصرف بر حسب حجم گازی که باید انتقال دهند را رسم کرده است. طبق شکل ملاحظه می شود که CNG برای مسافت های کوتاه و حجم گاز کم مناسب است. انتقال گاز به وسیله خط لوله برای مسافت های کوتاه تا متوسط و حجم زیاد گاز مناسب می باشد. و انتقال گاز به صورت LNG همان طوری که گفته شد برای مسافت متوسط تا بالا و حجم گاز متوسط تا بالا کاربرد دارد. انتقال گاز به وسیله هیدرات برای حجم گاز کم و مسافت های طولانی مناسب خواهد بود.



شکل ۷ - مسافت تا بازار مصرف بر حسب حجم گازی

در یک طراحی که در کشور نروژ انجام شده است برای انتقال ۴۰۰ MMSCFD گاز طبیعی حدود ۷ کشتی به ابعاد ۳۵۷ متر طول، ۶۰ متر عرض و ۲۰ متر ارتفاع برای مسافت ۳۵۰۰ مایل دریایی لازم است.

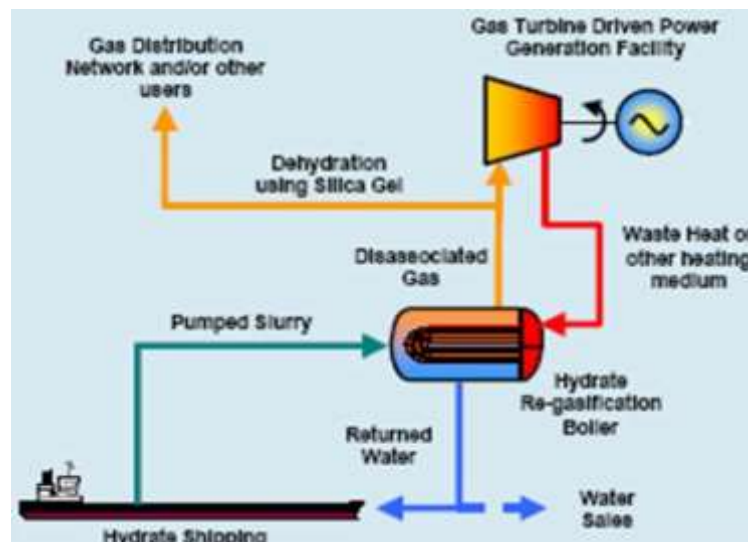
۳.۱.۲. تبدیل مجدد به گاز هیدرات

۱.۳.۱.۲. برای هیدرات‌های دانه ای

در ترمینال مقصد آب در ۲۰ درجه سانتی‌گراد به داخل کشتی پمپ می‌شود و هیدرات ذوب شده و گاز آن از داخل لوله های قطور کشتی به کمپرسور در سطح زمین پمپ می‌شود. سپس گاز درون کمپرسور از فشار اتمسفری به فشار ۸۰ بار کمپرس می‌شود و بعد از آن گاز طبیعی قبل از وارد شدن به بازار مصرف در واحد نم زدایی آب توسط گلایکول آب زدایی شده و آب آن جدا می‌شود.

۲.۳.۱.۲. برای هیدرات‌های دوغابی

در شکل زیر تبدیل مجدد به گاز برای هیدرات‌های دوغابی شکل نشان داده شده است که در آن هیدرات از کشتی به داخل بویلری پمپ می‌شود که حرارت خود را از توربین گازی تامین می‌کند. سیال گرم هم توسط کمپرسور وارد بویلر می‌شود و در آنجا هیدرات ذوب شده و آب آن جدا می‌شود و گاز از آن خارج می‌شود و آبی که همراه گاز است توسط ژل سیلیکا آب زدایی شده و گاز وارد شبکه توزیع یا سایر مصارف می‌شود.



شکل ۸ - تبدیل مجدد به گاز برای هیدرات‌های دوغابی

۲.۲. تاثیر نانو ذرات در تشکیل هیدرات

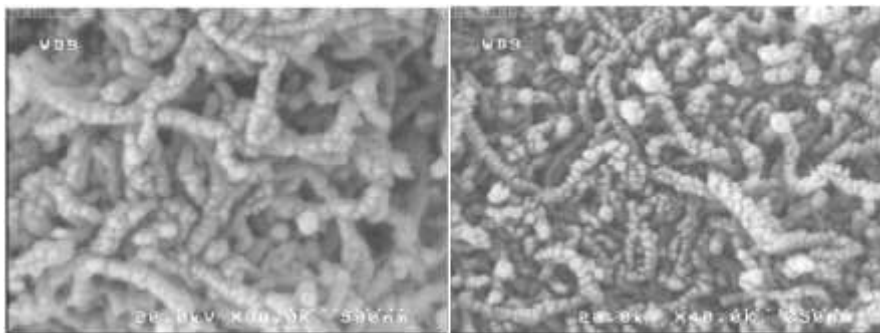
ابتدا روش سنتز نانوذرات و مشخصه های آن به کمک آزمون های گرفته شده، عکس برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM و پراش پرتو ایکس XRD بررسی و ارائه می‌شود. سپس آزمایش های انجام شده برای بررسی اثر نانوذرات بر تشکیل هیدرات متان ارائه و نتایج حاصل ارزیابی می‌شود.

۱,۲,۲. سنتز نانو ذرات

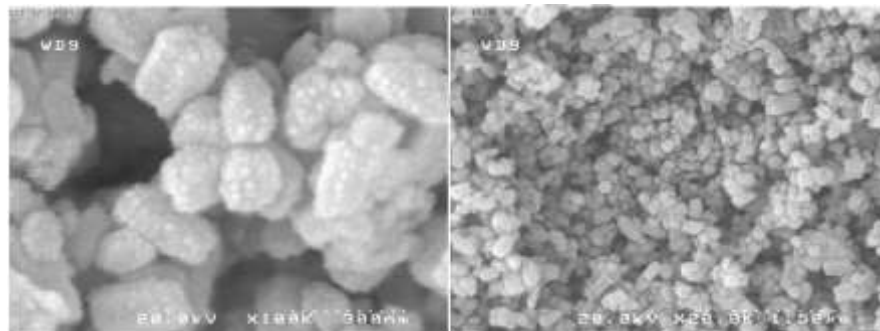
در این تحقیق نانوذرات به روش های احتراق در محیط قلیایی (نانوذرات اکسید روی)، سل ژل (نانوذرات اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم) سنتز شده اند. نانوذرات CNT از شرکت نوترینو خریداری شده است.

۲,۲,۲. مشخصه یابی و آنالیز نانوذرات سنتز شده

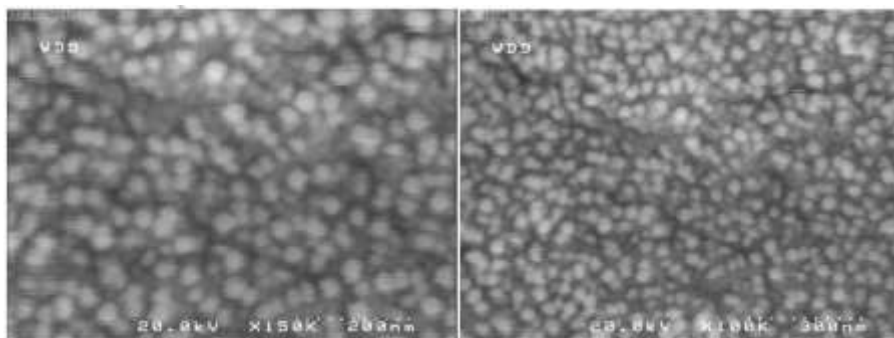
SEM برای بررسی شکل نانوذرات و پراکندگی نانوذرات از آنالیز SEM استفاده شده است. تصاویر SEM در شکل های ۱ تا ۴ نشان داده شده اند.



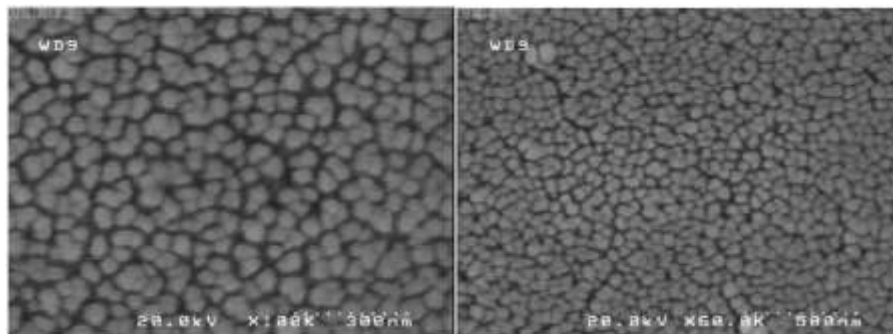
شکل ۹ - نانو ذرات مهره ای شکل CNT



شکل ۱۰ - نانوذرات کروی شکل ZnO

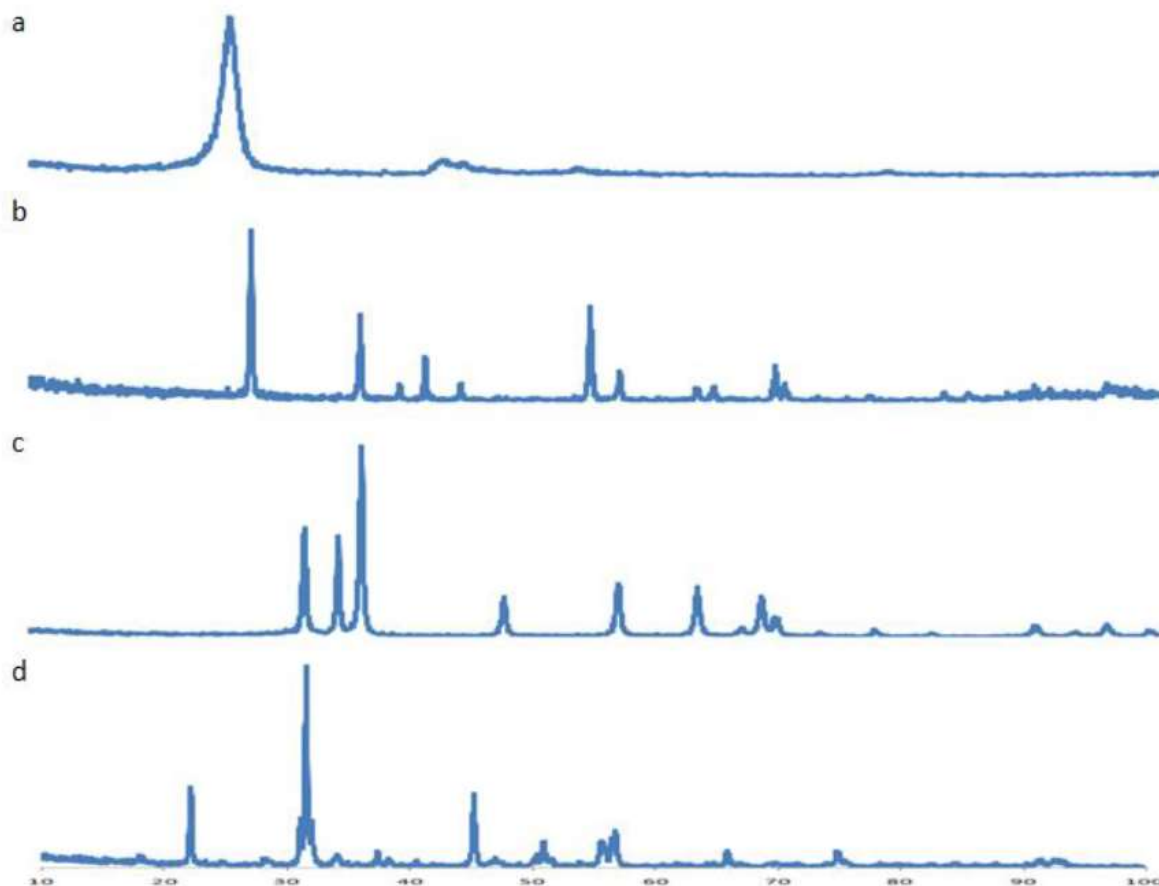


شکل ۱۱ - نانوذرات کروی شکل ZrO2



شکل ۱۲ - نانوذرات کروی شکل TiO_2

XRD از این آنالیز اطلاعات مربوط به جنس ماده، ساختار کریستالی، فاصله صفحات کریستال و ... به دست می‌آید. نمودار XRD مربوط به نانوذرات مورد استفاده در نمودار زیر آورده شده است.



نمودار ۲ - نمودار XRD نانوذرات. (a) CNT (b) TiO_2 (c) ZnO (d) ZrO_2

از مقایسه پیک های نمودار ها با کارت های استاندارد آنالیز XRD مشخص می شود که نانوذرات TiO_2 ، ZrO_2 ، ZnO و CNT به ترتیب با کارت های استاندارد ۰۷۵-۰۱-۰۵۷۸، ۰۹۴۱-۰۸۳-۰۱، ۰۱۵۱۰-۰۷۸-۰۱ و ۰۰۸-۰۰-۰۴۱۵ تطابق خوبی دارند که مربوط به ساختار های هگزاگونال، مونوکلینیک، روتایل تتراگونال و هگزاگونال می باشد.

۳. انواع راه های جلوگیری از تشکیل هیدرات

۱.۳. عایق بندی سیستم و جلوگیری از خنک شدن خطوط لوله انتقال گاز یا استفاده از گرم کن ها

برای جلوگیری از تشکیل هیدرات، میتوان سیال را تا دمای بالاتر از دمای تشکیل هیدرات گرم نمود. البته با در نظر گرفتن مواد ایمنی و حفاظتی، با توجه به اینکه لوله های مدفون در خاک همانند یک جریان سیال با محیط اطراف تبادل گرما می کنند لذا در چنین شرایطی کنترل دما در طول لوله باید به گونه ای باشد که در هیچ نقطه ای هیدرات تشکیل نشود. معمولاً گرما به دو صورت انجام می شود. به کمک گرمکن های خط یا حرارت متمرکز. برای گرم نگاه داشتن سیال می توان از گرمکن استفاده نمود. در واقع یک نقطه برای دادن انرژی ایجاد می شود و مقدار انرژی نیز باید به حدی باشد که سیال را در بالای نقطه تشکیل هیدرات نگاه دارد تا آن که به نقطه بعدی نصب گرمکن برسد و گرما دهی تکرار شود. در واقع سیال ورودی در لوله باید کاملاً در بالای دمای تشکیل هیدرات قرار داشته باشد. روش دیگر گرمادهی استفاده از سیستم ردیاب حرارتی است. در این روش گرما به طور پیوسته در طول خط لوله وارد می شود. بنابراین لازم نیست دمای سیال، در یک نقطه خیلی زیاد باشد. در مقابل با دادن پیوسته انرژی، لازم است دمای سیال در یک نقطه بالاتر از دمای تشکیل هیدرات باشد و نیازی به گرم تر کردن آن نیست. ردیاب حرارتی میتواند الکتریکی یا محیط سیال باشد. (برای مثال روغن داغ یا گلیکول)

در هر صورت ردیاب حرارتی درست نزدیک به خط لوله جایی که باید حرارت داده شود قرار می گیرد. حرارت دهی متمرکز به ویژه برای شیرها مفید است. شیرها مستعد تشکیل هیدرات هستند زیرا به دلیل اثر ژول - تامسون سرد می شوند. روش دیگر جلوگیری از تشکیل هیدرات، عایق بندی است. خط لوله عایق بندی شده، حرارت را آهسته تر از لوله های بدون عایق از دست می دهد. بنابراین گرما دهی کمتری لازم است و در نتیجه گرمکن ها کار کمتری انجام خواهند داد که باعث هزینه کمتر است. در واقع ممکن است با عایق بندی مناسب نیازی به گرمکن نباشد.

۲.۳. حذف آب به وسیله به کار گیری مواد جاذب رطوبت (مواد آب گیر) و سپس بازیافت آن ها

برای اطمینان از عملکرد روان و مناسب گاز در خطوط انتقال آب گیری لازم است. آب گیری از تشکیل هیدرات های گازی جلوگیری کرده و خوردگی را کاهش می دهد. در صورتی که گازها آب گیری نشوند آب مایع در لوله ها در اثر تراکم جمع می شود و باعث کاهش جریان می گردد. روش های گوناگونی برای آب گیری گازها در مقیاس صنعتی گسترش یافته است. سه روش اصلی آب گیری عبارتند از: ۱ - سرد کردن مستقیم ۲ - جذب سطحی ۳ - جذب الک های مولکولی، سیلیکاژل ها و بوکسیت، خشک کننده هایی هستند که در فرآیند های جذب سطحی به کار می روند. در فرآیند های جذب، خشک کننده های متداول عبارتند از: دی اتیلن و تری اتیلن گلیکول ها. معمولاً سیکل جذب برای حذف مقادیر زیاد آب و جذب سطحی برای سیستم های سرد کننده (کرایوژنیک) و به منظور رسیدن به محتوای کم رطوبت به کار می رود.

۱.۲.۳. سرد کردن مستقیم

با کاهش دما یا افزایش فشار محتوای بخار اشباع گاز طبیعی کاهش می یابد. بنابراین گازهای داغ اشباع شده از آب با روش سرد کردن مستقیم ممکن است به طور جزئی آب گیر شوند. گازهای تحت فشار عموماً پس از سرد شدن همه آب موجود در

گاز را حذف می‌کند. در مراحل سرد شدن باید دما تا حدی کاهش یابد که آب موجود در گاز در مواجهه با فشار متداول دوباره متراکم نشود.

۲.۲.۳. جذب آب گلیکول‌ها

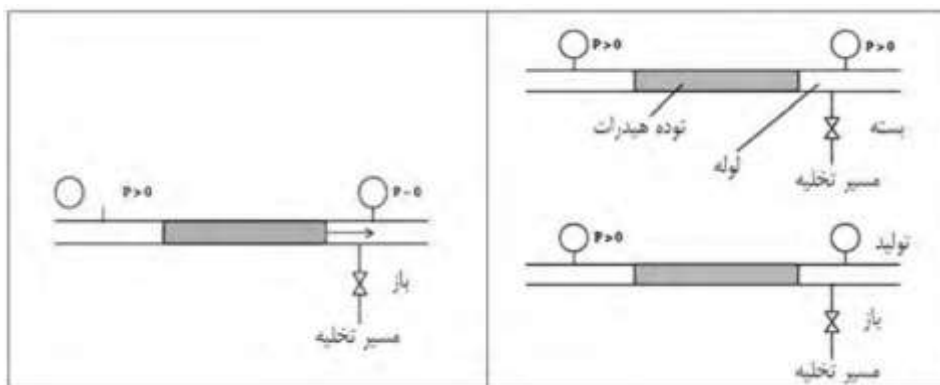
در آب‌گیری جذبی از یک مایع خشک‌کننده برای حذف بخار آب از گاز استفاده می‌شود. گرچه بسیاری از مایعات توانایی جذب آب را از گاز دارند اما باید مایعات مورد استفاده برای آب‌گیری در مقیاس صنعتی و تجاری دارای ویژگی‌های زیر باشد:

* کارایی بالای آب‌گیری، تولید ساده و اقتصادی، غیر خورنده و غیر سمی بودن، هنگامی که در غلظت‌های بالا مصرف می‌شوند مشکل عملکردی نداشته باشند، با بخش هیدروکربنی گاز وارد واکنش نشوند و با گازهای اسیدی آلوده نگردند.

۳.۳. کاهش فشار خطوط لوله

راه دیگری که برای مبارزه و خلاصی از هیدرات‌ها به کار می‌رود کاهش فشار است. وقتی فشار کاهش می‌یابد، هیدرات‌ها دیگر فاز پایدار نیستند. هیدرات‌ها با یخ متفاوت هستند. کاهش فشار اثر کمی بر نقطه انجماد یخ دارد. از لحاظ نظری این رویه کارایی دارد اما در عمل این فرآیند فوری نیست و مقداری زمان لازم است تا هیدرات ذوب شود. بعضی مواقع در یک خطوط لوله، فشار را کاهش داده و سپس اتصالات را باز می‌کنند تا هیدرات‌ها مانند یک فشنگ به سمت بیرون پرتاب شود.

در شکل ۳ خطرات احتمالی ذوب توده هیدرات با استفاده از کاهش فشار آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود ذوب هیدرات‌ها با کمک خط خروجی صورت می‌گیرد. از این حالت فشار فقط در یک طرف هیدرات‌ها کاهش می‌یابد و توده لقی شده و در طول لوله‌ها سرعت زیاد مانند یک توپ حرکت می‌کند. در واقع هیدرات‌ها درون خط لوله مانند فشنگ درون لوله تفنگ با شتاب به حرکت در می‌آید. سرعت توده اغلب به وسیله فیلم نازکی از آب (به عنوان روان‌کننده) نیز افزایش می‌یابد در این شرایط بهتر است تا فشار در دو طرف توده کاهش یابد. در صورت امکان باید فشار دو سوی توده تقریباً یکسان باشد. حفظ فشار برابر دو سوی توده از حرکت آن جلوگیری می‌کند. در صورتی که کاهش فشار دو سوی خط لوله امکان پذیر نباشد باید کاهش فشار به صورت تدریجی و مرحله‌ای صورت گیرد. ابتدا مقداری از فشار کاهش می‌یابد و اجازه داده می‌شود تا توده ذوب شود تا باعث افزایش فشار شود. سپس کاهش فشار بیشتری اعمال می‌شود. این روند ادامه می‌یابد تا کل توده ذوب گردد. مسئله اصلی در این روش این است که فشار باید به حدی کاهش یابد تا باعث ذوب هیدرات‌ها و از تبدیل آن به یک پرتابه جلوگیری شود. اگر فشار در لوله هنوز بیش از فشار تشکیل هیدرات‌ها باشد کاهش فشار باعث ذوب هیدرات‌ها نخواهد شد. اگر فشار داخل لوله زیاد باشد حتی کاهش فشار ۲۰۰ تا ۳۳۳ psi که برای تولید یک پرتابه خطرناک کافی است ممکن است برای ذوب هیدرات‌ها کافی نباشد.



شکل ۱۳ - هیدرات تشکیل شده تحت فشار، لوله را مسدود کرده و مانع حرکت سیال شده است. در مرحله بعد شیر برای افت فشار و تجزیه هیدرات باز شده که در نتیجه می تواند باعث حرکت سریع توده هیدرات شده و خطرساز باشد.

مطابق شکل ۳ شیر در خط خروجی باز شده، تا فشار کاهش یابد و هیدرات ذوب شود. در نتیجه توده هیدرات سریعاً شروع به حرکت خواهد کرد. کاهش فشار نا مناسب برای توده هیدرات باعث می شود هیدرات مانند یک پرتابه عمل کند. بنابراین دانستن فشار تشکیل هیدرات برای تعیین مقدار کاهش مهم است.

۴.۳. توپک رانی

هر چند سابقه توپک رانی کاملاً روشن نیست ولی پذیرفته شده که این روش در سال ۱۸۷۰ در آمریکا هنگامی آغاز شده که خطوط لوله برای انتقال نفت از چاه پالایشگاه جایگزین روش قدیمی انتقال مخازن ذخیره توسط اسب گردید. به دلیل عدم تعمیرات و نگهداری و نیز در اثر مرور زمان کارایی خطوط و پمپ های فشار بالا کاهش می یافت. به شکل سنتی پارچه های مندرسی را به هم می بستند و در مسیرهایی که کارایی پمپ های فشار بالا کاهش می یافت، به جریان می انداختند. در نتیجه سریعاً مشکل تجمع رسوبات برطرف می شد. با گذشت زمان بسته های پارچه مندرسی، با کلاف های چرمی محکم بسته شده جایگزین شد. این بسته های چرمی به علت مقاومت در برابر جذب رطوبت و تورم، نتایج بهتری را نشان دادند. بعد ها بسته های کلاف سیم خاردار مورد استفاده قرار گرفت، البته همگی این موارد صرفاً یک راه حل موقت برای صنعت بود.

۵.۳. اهمیت صنعتی بازدارنده ها

به منظور جلوگیری از تشکیل هیدرات ها در خطوط لوله استراتژی کنترل عبارت است از : بهره گیری از بازدارنده های ترمودینامیکی مانند الکل، عموماً در غلظت های بالا (مثلاً ۴۰ درصد حجمی - حجمی) که هم از لحاظ اقتصادی و هم از لحاظ اکولوژیکی نادرست است. حتی در شرایط حاد همانند برداشت و انتقال نفت و گاز از اعماق زیاد جهت کنترل موثر هیدرات تا میزان ۶۰ درصد متانول مورد نیاز است. با در نظر گرفتن فرآیند ها و تجهیزات جانبی مشخص می شود که هزینه های مربوط به افزایش متانول هنگفت هستند. بازدارنده های سینتیکی هیدرات در مقادیر کم قادرند زمان تشکیل هیدرات را در سیستم مستعد شامل آب و هیدروکربن، به تاخیر و تعویق ببانندازند. مدت زمانی را که این بازدارنده ها از تشکیل هیدرات جلوگیری میکنند زمان القا مینامند. این زمان تاخیر در تشکیل هیدرات فرصتی است تا بتوان گاز طبیعی را بدون مشکل وجود هیدرات از طریق خطوط لوله انتقال جابه جا نماییم. بازدارنده های سینتیکی از طریق افزایش انرژی فعال سازی تشکیل هیدرات از پیدایش

آن جلوگیری می کنند. نحوه عمل این بازدارنده ها از طریق تاخیر در زمان هسته زایی، کاهش سرعت تشکیل هیدرات و جلوگیری از رشد منظم بلور هیدرات و تجمع زدایی ذرات هیدرات است. اثر مناسب و موثر بازدارنده های کم مصرف برای کاهش مشکلات مناطق نفتی بر کسی پوشیده نیست. این بازدارنده ها شامل بازدارنده های موم (واکس)، رسوب، خوردگی و آسفالتین هستند. بازدارنده های کم مصرف کم آزارهایی هستند که از گرفتگی خطوط لوله توسط هیدرات های گازی توسعه یافته اند.

۱.۵.۳. انواع بازدارنده ها

بازدارنده های هیدرات مواد شیمیایی هستند که ملکول های آب را مصرف کرده و مانع از تشکیل هیدرات می شوند. انواع مختلفی از بازدارنده ها وجود دارند که با توجه به تأثیراتشان (ترمودینامیکی و سینتیکی) بر روی فرآیند تشکیل هیدرات، تقسیم بندی می شوند.

۱.۱.۵.۳. باز دارنده های ترمودینامیکی

بازدارنده های ترمودینامیکی به مقدار قابل توجهی به سیستم اضافه میشوند (حدود ۵۰٪ وزنی) و شرایط تعادل ترمودینامیکی سیستم را به سمت کاهش دما در تشکیل هیدرات تغییر می دهند. الکل ها، گلیکول ها و نمک ها نمونه هایی از این نوع بازدارنده می باشند. کاربردی ترین روش برای جلوگیری از تشکیل هیدرات، اضافه کردن مقدار قابل توجهی از الکل ها گلیکول ها (تری اتیلن گلیکول) و یا نمک ها (کلرید سدیم) در غلظت هایی به اندازه کافی بالا (به عنوان نمومه ۱۰٪ تا ۶۰٪ وزنی برای متانول) به جریان آب - گاز می باشد. این مواد باعث تغییر مکان هندسی نقطه تشکیل هیدرات شده و آن را به نقطه ای با دمای پایین تر یا فشار بالاتر، در خارج از ناحیه ای که دما و فشار به صورت ترمودینامیکی برای تشکیل هیدرات باید پایدار باشد، منتقل می کنند. اغلب وقتی متانول به عنوان بازدارنده مورد استفاده قرار میگیرد، هزینه قابل توجهی را در کنار هزینه زیاد متانول مصرفی که مورد نیاز واحد احیاء می باشد، ایجاد میکند. در بسیاری از موارد نیز از تویی های هیدرات به واسطه اضافه کردن گلیکول ها (معمولاً اتیلن گلیکول) به دلیل هزینه پایین، ویسکوزیته پایین و حلالیت کم در هیدروکربن های مایع تشکیل می شود، اما به منظور بالا بردن اثر گلیکول ها باید با نرخی بیشتر از ۱۰۰٪ وزنی به آب اضافه شوند و از آنجایی که گلیکول ها بازدارنده های گرانی هستند، هزینه سرمایه گذاری بیشتری را به واحد احیاء تحمیل می کنند. مشکل بازدارنده های ترمودینامیکی (متانول و اتیلن گلیکول) نه فقط دانسیته نسبتاً پایین است بلکه علاوه بر آن اینگونه مواد شیمیایی، نه تنها فاز آب بلکه در فاز هیدروکربنی نیز حل می شوند و به طور طبیعی نمی توانند به اندازه کافی با فاز آب تماس داشته باشند چرا که در تماس با فاز آب آن را مصرف می کنند و این عمل باعث جلوگیری از تشکیل هیدرات می شود، بنابراین مقدار قابل توجهی از این نوع بازدارنده ها باید به سیستم تزریق شود تا در فاز هیدروکربنی حل نشود.

۲.۱.۵.۳. بازدارنده های سینتیکی

در برخی موارد، شرایط دمایی و فشاری تشکیل هیدرات به گونه ای است که حتی با اضافه کردن موثرترین بازدارنده های ترمودینامیکی با غلظت بالا باز هم هیدرات تشکیل می گردد. در این شرایط استفاده از بازدارنده های ترمودینامیکی بیش از این جوابگو نمی باشد، در این موارد میتوان برای به تأخیر انداختن زمان تشکیل هیدرات از بازدارنده های سینتیکی استفاده کرد.

بازدارنده‌های سینتیکی هیدرات، مواد شیمیایی با منشاء پلیمری هستند که وزن مولکولی بالایی داشته و در غلظت‌هایی به طور نمونه ۱۰ تا ۱۰۰ برابر کمتر از غلظت بازدارنده‌های ترمودینامیکی تأثیر گذار می‌باشند. مزیت دیگر این نوع بازدارنده‌ها این است که با این که از تشکیل هیدرات جلوگیری نمی‌کنند و نمودار تعادلی تشکیل هیدرات را تغییر نمی‌دهند اما مرحله آغازین (هسته زایی) را به تأخیر انداخته و گرایش به تجمع کریستال‌های هیدرات را کاهش می‌دهند. بازدارنده‌های سینتیکی نسبتاً به فاز هیدروکربنی حساسیتی نشان نمی‌دهند و به همین دلیل در محدوده وسیعی از سیستم‌های هیدروکربنی به کار می‌روند. به دلیل استفاده از بازدارنده‌های سینتیکی در غلظت‌های بسیار پایین انتظار می‌رود که این نوع بازدارنده‌ها از نظر اقتصادی مقرون به صرفه بوده و خطرات زیست محیطی کمتری داشته باشند. از بازدارنده‌های سینتیکی می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

* پلی‌ان‌وینیل‌پیرولیدون

* پلی‌ان‌وینیل‌کاپرولاکتام

* پلی‌ان‌متیل‌ان‌وینیل‌استامید

* پلی‌ان‌وینیل‌والرولاکتام

* پلی‌آکریویل‌پیرولیدین

با این حال بازدارنده‌های سینتیکی در فشارهای بالا و درجه‌های فوق‌سرمایش بالا توجیه اقتصادی ندارند، به همین دلیل برای بعضی از حالات ترکیب کردن بازدارنده‌های سینتیکی و ترمودینامیکی نتایج بهتری در بازدارندگی داشته است.

۳،۱،۵،۳. باز دارنده‌های ضد کلوخه‌ای

بر خلاف بازدارنده‌های ترمودینامیکی بازدارنده‌های ضد کلوخه‌ای، مواد شیمیایی فعال در سطح می‌باشند که از تشکیل کریستال‌های هیدرات جلوگیری نمی‌کنند اما کریستال‌های هیدرات را به صورت ذرات کوچک پراکنده و معلق در سیستم حفظ می‌کنند، این پدیده بدین صورت ایجاد می‌شود که قسمت انتهایی ذرات بازدارنده از تجمع دارای کیفیتی هستند که هم هیدرات و هم فاز هیدروکربنی را به سمت خود جذب کرده و این باعث می‌شود که کریستال‌های هیدرات به عنوان اجرام کوچک در فاز هیدروکربنی پراکنده شده و از تجمع آن‌ها پیشگیری شود. به طور کل بازدارنده‌های ضد کلوخه‌ای در شرایطی حادث‌تر از آنچه که از بازدارنده‌های ترمودینامیکی استفاده می‌شوند، مورد مصرف قرار می‌گیرند. بازدارنده‌های ضد کلوخه‌ای در غلظت‌های پایین استفاده می‌شوند و ویژگی عملکرد آن‌ها به فاز هیدروکربنی و شوری فاز آب وابسته است. نمونه بازدارنده‌های ضد کلوخه‌ای عبارتند از:

* آلکیل‌آروماتیک‌سولفونات

* آلکیل‌فنیل‌توکسیلات

* نمک آمونیوم چهارتایی با یک یا دو زنجیره طولانی از آلکیل‌استر در انتهای خود

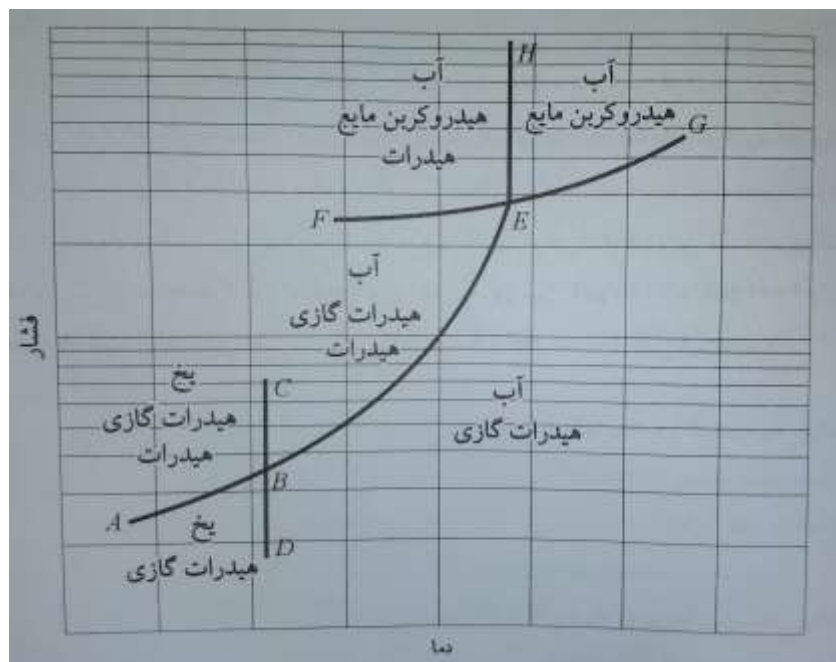
۳،۱،۵،۴. باز دارنده‌های دو منظوره

این نوع بازدارنده‌ها نه تنها نمودار تشکیل هیدرات را به سمت دمای کمتر و فشار بالاتر تغییر می‌دهند، بلکه زمان هسته زایی و تشکیل هیدرات را طولانی می‌کنند یعنی تشکیل هیدرات را به تأخیر می‌اندازند. چنین موادی دارای بار الکترواستاتیکی

قوی هستند و پیوند های هیدروژنی قوی با آب تشکیل می دهند. مایعات یونی با انتخاب آنیون و کاتیون مناسب می توانند در این دسته از بازدارنده ها قرار بگیرند.

۴. روش های بررسی شرایط عملیاتی تشکیل هیدرات

روش های متفاوتی برای بررسی شرایط عملیاتی تشکیل هیدرات وجود دارد. یکی از روش های متداول، رسم منحنی تغییرات لگاریتم فشار بر حسب دمای گاز است. در شکل ۱۴ یک نمونه از این نمودار برای سیستم آب، گاز طبیعی و هیدرات رسم شده است.



شکل ۱۴ - شرایط تشکیل هیدرات

۱.۴. نکاتی در رابطه با این نمودار

- * منحنی CBD منحنی نقطه انجماد آب است. در سمت چپ این منحنی یخ و در سمت راست آن آب مایع خواهیم داشت.
- * منحنی ABE منحنی تشکیل هیدرات است. در سمت چپ و بالای این نمودار هیدرات گازی خواهیم داشت.
- * منحنی FEG منحنی نقطه شبنم گاز طبیعی است. بالای این منحنی گاز های هیدروکربنی به حالت مایع خواهند بود و پایین آن به صورت گاز طبیعی خواهند بود.
- * نقطه E نقطه چهارگانه است که در آن چهار فاز آب مایع، هیدروکربن مایع، هیدرات و هیدروکربن گازی در کنار هم حضور دارند.
- * بعد از نقطه E نمودار تشکیل هیدرات تقریباً به حالت عمودی درآمده و دمای تشکیل هیدرات به بیشترین مقدار خود می رسد. یعنی دیگر با افزایش فشار نمی توان دمای تشکیل هیدرات را بالا برد.

* همان طور که گفته شد دمای تشکیل هیدرات از نقطه E بیشتر نمی شود. در زیر نقطه B نیز در محیط یخ خواهیم داشت و دیگر تشکیل هیدرات اهمیت خاصی ندارد. بازه دمایی بین B و E بازه ای است که دمای تشکیل هیدرات در آن برای ما حائز اهمیت است.

این نمودار باید برای هر ترکیب گازی معین ترسیم شود. علاوه بر روش فوق می توان از روابط و گراف های موجود جهت محاسبه دمای تشکیل هیدرات برای یک فشار و ترکیب گاز مشخص استفاده کرد. روابط و گراف های مختلفی برای این منظور ارائه شده است که معمولا هر کدام برای یک بازه فشاری خاص کاربرد دارند. به عنوان مثال روش Katz برای فشار های کمتر از ۱۰۰۰ psi روش Trekel & Campbell برای فشار های بین ۱۰۰۰ psi و ۶۰۰۰ psi و روش Mcload & Campbell برای فشار های بین ۶۰۰۰ psi و ۱۰۰۰۰ psi قابل استفاده اند.

۵. نتیجه گیری

بروز افکار جدید در مورد انتقال گاز طبیعی به صورت هیدرات در راستای کاهش هزینه، افزایش حجم گاز منتقل شده و باعث شده است که اخیرا مطالعات CNG و LNG شرایط ترمودینامیکی مناسب تولید آن نسبت به سایر روش ها از قبیل بیشتری در این زمینه صورت بگیرد. در گذشته از هیدرات به عنوان یک عامل زیان آور و مخرب در خط لوله نام برده می شد و مدل های ترمودینامیکی مختلفی برای پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات ارائه شد و استفاده از روش های گوناگون مانند گرم کردن، کاهش فشار، حذف آب و استفاده از بازدارنده ها برای دور شدن از شرایط تشکیل هیدرات متداول شد. ولی در سه دهه گذشته ویژگی ها و توانایی های منحصر به فردی در مورد هیدرات های گازی کشف شد که در بحث ذخیره سازی و انتقال گاز به عنوان یک تکنولوژی پیشرفته مورد مطالعه قرار می گیرد.

همچنین براساس نتایج به دست آمده می توان گفت که نانوذرات اثر تسهیل کنندگی قابل توجهی بر تشکیل هیدرات های متان داشته است به گونه ای که زمان القاء تشکیل هیدرات های متان در حضور نانوذرات ZnO ، TiO_2 ، ZrO_2 ، CNT به ترتیب ۸۲ درصد، ۹ درصد، ۱۰ درصد، ۹،۵۹ درصد نسبت به آب خالص کاهش پیدا کرده است. همچنین افزایش اندک غلظت نانو ذره ZnO باعث شده است که زمان القا ۹۲ درصد کاهش یابد. این یافته از نظر فرآیندی و اقتصادی گام های اساسی در تشکیل پهنه هیدرات های گازی می باشند. بر اساس این نتایج، نانو ذرات می توانند در آینده جایگزین سایر روش های تسهیل تشکیل هیدرات شوند.

مراجع

- [1]. Sloan, E.D. & Koh, C.A. (2008), Clathrate Hydrates of Natural Gases, 3rd ed. CRC Press and Taylor & Francis Group, FL, USA.
- [۲]. علی وطنی و عاطفه جهاننیده کودهی "هیدراتهای گاز طبیعی، راهنمای مهندسان"، انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۹۱.
- [3]. E.D. Sloan, Clathrates Hydrates of Natural Gases, Marcel Dekker, New York, 1990.
- [4]. Katz, D.I. Handbook of Natural Gas Engineering, McGraw-Hill, New York, 2008.
- [5]. J. Li, D. Liang, K. Guo, R. Wang, and S. Fan, "Formation and dissociation of HFC134a gas hydrate in nano-copper suspension," Energy conversion and managment 47, pp. 201-210, 2006.

- [6]. Jensen, L., Thomsen, K., von Solms, N. (2008). "Propane hydrate nucleation: experimental investigation and correlation", Chem. Eng. Sci., 63, 3069-3080.
- [7]. Qiu, J.H., Guo, T.M., "Kinetics of methane hydrate formation in pure water and inhibitor containing systems", Chin. J. Chem. Eng., 10 (3), 2002, 316-322.
- [8]. Y. B. Ryu, J. D. Lee, Y. S. Kim, S. Y. Yoon, and M. S. Lee, "Influence of nanosized materials on the formation of methane hydrate," in proceeding of the 6th International conference on Gas Hydrates (ICGH 2008), 2008.
- [9]. Ikoku, C.U. Natural Gas Production Engineering, New York: John Wiley & Sons Inc., 2009, (516pp.)
- [10]. Carroll, J. Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers, New York : Gulf Professional Co., 2007,(457pp.)
- [11]. Skovborg P., Ng H. J., Rasmussen P. and Mohn U., "Measurement of induction times for the formation of methane and ethane gas hydrates". Chemical Engineering. Science, Vol.48, No.3, 1993, 445-453.
- [12]. S. S. Park, S. B. Lee, and N. J. Kim, "Effect of multi-walled carbon nanotubes on methane hydrate formation," Journal of Industrial and Engineering Chemistry 16, pp. 551-555, 2010.
- [۱۳]. ارزنگ صمد، منطقیان مهرداد، میردامادی محسن، موسویصفوی محمود، محمدی ابوالفرل، "اثر نانوسیالات حاوی نانوذرات نقره در تسهیل تشکیل هیدراتهای متان" اولین همایش ملی هیدرات گازی ایران ۱۳۹۰.
- [14]. Link, D.D., Ladner, E.P., Elsen, H.A. and Taylor, C.E. "Formation and dissociation studies for optimizing the uptake of methane hydrates", Fluid Phase Equilib. 2003, 211, 1-10.
- [15]. Lekvam, K., Ruoff, P. "A reaction kinetic mechanism for methane hydrate formation in liquid water." Journal of the American Chemical Society 115, 1993, 8565-8569.
- [16]. D. Kashchiev and A. Firoozabadi, "Nucleation of gas hydrates," Journal of Crystal Growth 241, pp. 220-230, 2002.
- [17]. A. Mandal and S. Laik, "Effect of the Promoter on Gas Hydrate Formation and Dissociation," Fuel 83, pp. 2115-2121, 2004.
- [18]. Lekvam, K., Ruoff, P. "A reaction kinetic mechanism for methane hydrate formation in liquid water: correction." Journal of the American Chemical Society 116, 1994, 4529.
- [19]. Lekvam, K., Ruoff, P. "Kinetics and mechanism of methane hydrate formation and decomposition in liquid water: description of hysteresis." Journal of Crystal Growth 179, 1997, 618-624.
- [20]. Carroll, J., (2009) Natural gas hydrates: A guide for engineers, 2nd ed., Gulf Professional Publishing, USA.
- [21]. M.Arjmandi.S.R, B.Tohidi "Offshore Mediterranean Conference and Exhibition "Italy March 26-28,2003
- [22]. P.Englezos "Industrial&Engineering Chemistry Research 32(1993) 1251-1274.
- [23]. B.Kvamme, Annals of New York Academy of Science 715(1994) 496-501.

بهینه سازی حفاظت کاتدی مخازن زیرزمینی جایگاه های سوخت و تحلیل تجربی تغییرات عمر مخازن و میزان صرفه جویی اقتصادی

امیر شریفی میاوقی^{۱*}، علیار بوستانی^۲، منصور ابراهیم پور خطایلو^۳، وحید محمدزاده^۴

۱- دکتری فیزیک ماده چگال، گروه فیزیک دانشکده علوم دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۲- دکتری عمران، گروه مهندسی تک طراحی غرب، ارومیه، ایران

۳- کارشناسی ارشد معماری، گروه مهندسی تک طراحی غرب، ارومیه، ایران

۴- دانشجوی دکتری هوافضا، گروه مهندسی هوافضا دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: samrand_1357@yahoo.com

چکیده:

نشت مخازن زیرزمینی محصولات نفتی سالیانه منجر به ضرر و زیان به بدنه اقتصادی و ثروت زیست محیطی کشور می شود. تخریب تدریجی مخازن زیرزمینی در نتیجه خوردگی منجر به ایجاد نشتی سوخت از بدنه این مخازن می شود. این تخریب به مرور زمان ابعاد گسترده تری به خود می گیرد و ضرر و زیان ناشی از آن هم طبعاً افزایش پیدا می کند. این ضرر و زیان از سه جنبه قابل بررسی است: ۱) اتلاف بیهوده منابع کشور در نتیجه اتلاف سوخت و نشت آن به زمین های اطراف جایگاه های سوخت، ۲) اتلاف بیهوده منابع کشور در نتیجه کاهش عمر مخازن سوخت و کاهش دوره های تعمیر و تعویض، ۳) آلودگی خاک و آب های زیرزمینی در نتیجه نشت محصولات نفتی به زمین های اطراف جایگاه های سوخت به طوریکه مهمترین دلیل آلودگی خاک و آب های زیرزمینی نشت مخازن زیرزمینی نگهداری محصولات نفتی است. مهمترین روش حفاظت مخازن زیرزمینی در مقابل تخریب ناشی از خوردگی حفاظت کاتدی است و در صورت عدم اجرای آن احتمال سوراخ شدن و نشت قابل توجه محصولات نفتی از آنها بسیار بالا است. با وجود گذشت سالیان زیاد از فعالیت جایگاه های سوخت در کشور عدم اجرای حفاظت کاتدی در مخازن جایگاه های سوخت تعجب آور است و مطمئناً تاکنون منجر به ضررهای قابل توجه اقتصادی و زیست محیطی در کشور شده است. مطالعات نشان می دهد در صورت استفاده از سیستم حفاظت کاتدی عمر سازه های فولادی را می توان بسته به شرایط محیطی تا چند برابر افزایش داد.

کلمات کلیدی: مخازن زیرزمینی، حفاظت کاتدی، اتلاف سوخت

Optimization of Cathodic Protection of Underground Reservoirs of Fuel Stations and Experimental Analysis of Changes Reservoir Life and Economic Savings

Amir Sharifi Miavaghi^{1*}, Aliyar Boustani², Mansour Ebrahimpour Khatylou³ vahid Mohammadzadeh⁴

1- PhD. Condensed matter physics, Faculty of Science, Physics Department, Urmia University, Urmia, IRAN

2- PhD. Civil Engineering, Tak Tarahan Gharab Engineering Group, Urmia, IRAN

3- Ms Architecture, Tak Tarahan Gharab Engineering Group, Urmia, IRAN

4- PhD. Student in Aerospace Research institute Urmia University of Teconology, Urmia, IRAN

Corresponding author Email address: samrand_1357@yahoo.com

ABSTRACT:

Leakage of underground reservoirs of oil products annually leads to losses to the economic body and environmental wealth of the country. Gradual destruction of underground tanks as a result of corrosion leads to fuel leakage from the bottom of these tanks. This destruction becomes more widespread over time, and the resulting losses naturally increase.

This necessity and loss can be examined from three aspects: 1) useless waste of the country's resources as a result of fuel loss and its leakage to the lands around the fuel stations; 2) useless waste of the country's resources as a result of reducing the life of fuel tanks and reducing repair and replacement periods; 3) Contamination of soil and groundwater as a result of leakage of petroleum products to the lands around fuel stations, so that the most important reason for contamination of soil and groundwater is leakage of underground reservoirs of petroleum products.

The most important method of protecting underground reservoirs against damage caused by corrosion is cathodic protection, and if it is not implemented, the possibility of perforation and significant leakage of petroleum products from them is very high. Despite many years of operation of fuel stations in the country, the lack of cathodic protection in the tanks of fuel stations is surprising and has certainly led to significant economic and environmental losses in the country. Studies show that if the cathodic protection system is used, the life of steel structures can be increased many times depending on environmental conditions.

Keywords: Storage tank, cathodic protection, oil and gas industry, soil resistance

۱. مقدمه

امروزه خوردگی شیمیایی فلزات از جمله مشکلات اساسی و هزینه ساز صنایع بزرگ به خصوص نفت، گاز، پتروشیمی، نیروگاهی، آب و فاضلاب و ... می باشد. این مبحث باعث انگیزه تحقیقات وسیعی در این زمینه شده تا روش های عملی مقابله با خوردگی شیمیایی فلزات به عرصه ظهور برسد. حفاظت کاتدی اولین بار توسط همفری دیوی، در سال ۱۸۲۴ میلادی، در شهر لندن و در میان سلسله مقالاتی که ایشان به انجمن سلطنتی ارائه می کردند مطرح گردید. بعد از یک سری آزمایشات موفق، اولین استفاده عملی از این فناوری جدید در همان سال به وقوع پیوست. این دانشمند پیشنهاد نمود که برای حفاظت کاتدی کشتی های با بدنه مسی قطعاتی از آهن به عنوان آندهای از بین رونده روی بدنه کشتی ها نصب شود به طوری که نسبت سطحی آهن به مس یک به صد باشد. به هر ترتیب یکی از نتایجی که حفاظت کاتدی به همراه داشت، رشد و توسعه دریانوردی بود. در همین رابطه روبرت مالت در سال ۱۸۴۰ آلیاژی از فلز روی ساخت که به عنوان آندهای از بین رونده مورد استفاده قرار گرفت [1]. کاربرد آندهای از بین رونده ادامه داشت تا اینکه به تدریج رنگهای ضدزنگ ساخته شد و استفاده از آنها به منظور حفاظت کاتدی و نیز صرفه جویی در هزینه های تعمیرات رواج بیشتری یافت. استفاده از پوشش های فلز روی در روی فولاد از زمان های قدیم، قبل از سال ۱۷۴۲ میلادی معمول بود، ولی کاربرد اعمال جریان الکتریکی جهت حفاظت کاتدی لوله ها و تاسیسات زیرزمینی از حدود سال ۱۹۱۰ آغاز شد و با سرعت زیاد گسترش پیدا کرد، به طوری که امروزه تقریباً در تمام خطوط لوله و کابل های زیرزمینی از آن استفاده می شود [2]. حفاظت کاتدی همچنین در موارد متعدد دیگر از قبیل دریچه ها، کانال ها، خنک کننده های آبی، زیردریایی ها، مخازن آب، اسکله ها و تاسیسات دریایی، دستگاه ها و وسایل مختلفی که در تماس با مواد شیمیایی می باشند به کار برده می شود.

۲. مبانی و روش ها

خوردگی فولاد بر اثر آندی شدن بخش هایی از ماده و کاتدی شدن بخش های دیگر بوجود می آید. اگر تمامی بخش های فولاد، کاتدی باشند، خوردگی به وجود نخواهد آمد. بنابراین هدف از حفاظت کاتدی این است که فولاد به صورت کاتد در آید این کار با اعمال جریان مستقیم روی لوله و تشکیل آندی که به جای آن خورده می شود، صورت می گیرد. حفاظت کاتدی نه تنها خوردگی را کاهش می دهد، بلکه آن را متوقف می کند. با استفاده از حفاظت کاتدی، سازه مورد حفاظت به نحوی پلاریزه می شود که تمام سطح، کاتدی شده و خورده نمی شود. از معیارهای قابل قبول برای حفاظت کاتدی در سازه های فولادی، برقراری پتانسیل ۰/۸۵ ولت نسبت به الکتروود استاندارد مس (سولفات مس اشباع) می باشد. نصب سیستم حفاظت کاتدی نه تنها از خطرات جانبی در آینده جلوگیری می کند، بلکه هزینه های مربوط به تعویض قطعات، تعمیرات و جبران خسارات و زیان های وارده را کاهش می دهد. عوامل بسیاری در تعیین انتخاب روش حفاظت کاتدی موثر می باشند که از جمله می توان به شرایط الکترولیت، امکان دسترسی به برق، شرایط سازه های مجاور، جریان های سرگردان، نوع و کیفیت پوشش، شرایط اقتصادی و ... اشاره نمود. در حال حاضر بازرسی فنی مربوط به خوردگی مخازن در جایگاه های شرکتی و خصوصی محدود به بازرسی های دوره ای است که در آن پس از تخلیه و لایروبی مخازن نسبت به اندازه گیری ضخامت دیواره مخازن در قسمت های مختلف اقدام می شود. این نوع بازرسی و نیز بازرسی که بر مبنای اندازه گیری ارتفاع سوخت داخل مخزن صورت می پذیرد نمی توانند از پیشرفت خوردگی جلوگیری کرده و تنها اطلاعاتی در خصوص وضعیت سازه به لحاظ تخریب ناشی از خوردگی در مقاطع خاص به دست

می‌دهند. با توجه به وجود تعداد قابل توجهی جایگاه سوخت بدون حفاظت کاتدی در کشور جهت پیشگیری از تخریب بیشتر جایگاه‌های فعلی و جایگاه‌های آتی مطالعه جنبه‌های مختلف استفاده از روش حفاظت کاتدی در مخازن جایگاه‌های موجود و در حال احداث ضروری به نظر می‌رسد. لازم به ذکر است که طراحی حفاظت کاتدی در هر مورد متناسب با عمر سازه، زمین اطراف، سازه‌های اطراف و ... انجام می‌شود که این مستلزم مطالعات میدانی گسترده در مورد جایگاه‌های سوخت دارای شرایط مختلف و آزمون و خطا جهت دستیابی به استاندارد متناسب با شرایط خاص هر منطقه است.

با در نظر گرفتن موارد فوق، هدف از این مقاله در وهله اول بررسی پارامترهای اقتصادی به منظور تخمین هزینه‌های راه اندازی سامانه حفاظت کاتدی و میزان صرفه‌جویی ناشی از آن می‌باشد. بررسی پارامترهای اقتصادی شامل بررسی عمر و تخمین میزان تخریب مخزن، تخمین عمر مخزن بدون نصب سامانه حفاظت کاتدی و مقایسه آن با حالتی که سامانه حفاظت کاتدی وجود دارد، تخمین میزان هدر رفت سوخت در نتیجه تخریب ناشی از نبود سامانه حفاظت کاتدی و تخمین حجم آلودگی ایجاد شده در زمینهای اطراف ناشی از نشت سوخت در یک مدت زمان مشخص است. سایر اهداف طرح جاری شامل بررسی پارامترهای طراحی و در نهایت طراحی سامانه حفاظت کاتدی متناسب با مخازن زیرزمینی جایگاه‌های سوخت می‌باشد. به منظور بررسی قابلیت عملیاتی شدن این پیشنهاد لازم است کلیه موارد مطروحه در یک یا چند جایگاه به تشخیص شرکت خطوط لوله و مخابرات به عنوان مطالعه موردی اجرا گردد.

از سوی دیگر حجم عظیم مصرف محصولات نفتی و کمبود مخازن ذخیره‌سازی در کشور موجب شده است تا اجرای عملیات بازرسی و تعمیر خوردگی‌ها و سایر عیوب مخازن، مطابق استانداردهای مربوطه و در دوره‌های مشخص شده انجام نگرفته و حتی برخی از مخازن با عمر بیش از ۳۰ سال هرگز مورد بازرسی قرار نگیرند. بازرسی یک مخزن مستلزم تخلیه، لایروبی و گاززدایی آن بوده تا بعد از عملیات بلاستینگ و رسانیدن سطح به سطح پذیرش استاندارد سوئدی SA 1 1/2 بتوان وارد مخزن شده و با مشاهده چشمی (VT) و ابزارهای ضخامت سنجی، وضعیت ورق‌های کف، بدنه و سقف را مورد ارزیابی قرار داد. [3] این برنامه ممکن است تا چند ماه به طول بیانجامد که این امر موجب تاخیر در رسید و ارسال فرآورده‌ها به محل‌های مصرف شده و مشکلات اقتصادی، اجتماعی و سیاسی را در پی خواهد داشت. با همه این مشکلات اهمیت حفاظت در برابر خوردگی در صنعت نفت و گاز بقدری زیاد می‌باشد که ایجاب می‌کند تمامی مخازن با استفاده از تمهیدات مناسب در برابر آسیب‌های ناشی از خوردگی حفاظت شوند.

در نهایت، بایستی دو مخزن با شرایط یکسان انتخاب شود. به یکی از حفاظت کاتدی اعمال شده و دیگری بدون حفاظت کاتدی باشد و تغییرات جداره مخازن انتخاب شده در طول یک مدت زمان مشخص (حداقل یک سال) مورد مطالعه قرار گیرد. مقایسه ضخامت جداره و همچنین آثار خوردگی موضعی در دو مخزن می‌تواند بر ضرورت اعمال حفاظت کاتدی در مخازن ذخیره سوخت زیرزمینی صحت بگذارد. در نظر بگیرید یک لوله دارای پوشش تحت حفاظت کاتدی قرار گیرد یعنی به آن ولتاژ دهیم، در این صورت بین پوشش و لوله، لایه ای بوجود می‌آید. می‌خواهیم بدانیم این لایه چیست و چگونه شارژ می‌شود، برای اینکار دو الکتروود آهن را در ظرف آبی قرار داده ایم و آنها را توسط یک باتری به هم متصل نموده ایم. الکتروود آهن سمت راست در آب به یونهای Fe^{++} تبدیل شده که با دو تا از یونهای OH^- آب ترکیب شده و $Fe(OH)_2$ را به وجود می‌آورد که همان زنگ آهن است [4]. از طرفی الکتروونهای اضافی که در این الکتروود باقی مانده‌اند جذب باتری شده و به سمت الکتروود سمت چپ جاری می‌شوند، این الکتروون‌ها بار منفی دارند و با یونهای H^+ آب ترکیب شده و گاز هیدروژن را به وجود می‌آورند (H_2). در واقع لایه‌ای که بین لوله و پوشش به وجود می‌آید همین گاز هیدروژن می‌باشد [5]. بنابراین یک لایه هیدروژنی داریم که عایق نیز هست.

برای اینکه این لایه بتواند باقی بماند و سبب حفاظت شود باید از پوششی با کیفیت خوب استفاده کرد. حال بایستی بدانیم این لایه هیدروژنی چگونه شارژ می شود؟

۲-۱- روش کار

برای اینکار یک رکتیفایر در نظر بگیرید به گونه ای که قطب منفی آن به لوله و قطب مثبت آن به زمین وصل باشد. (شکل ۱) از این طریق القاء بار صورت می گیرد تا در نهایت در اطراف لایه هیدروژنی بارهای مثبت و منفی به وجود می آید که در نتیجه لایه هیدروژنی شارژ می شود. طبق استاندارد ولتاژ این لایه هیدروژنی باید بین 0.85- تا 1.2- ولت باشد، در صورتی که ولتاژ کمتر از 0.85- باشد لوله حفاظت نمی شود، یعنی لایه مناسبی نیست. [6] اما در صورتی که از 1.2- بیشتر شود، باعث جدایش بین لوله و پوشش می شود. برای بعضی پوشش ها مقدار این ولتاژ متفاوت است؛ این ولتاژ را در سه گروه طبقه بندی می کنند:



شکل ۱ - مخزن ذخیره نفت حفاظت شده با سیستم حفاظت کاتدی اعمال جریانی

۱- پلی اتیلن سه لایه: 0.85- تا 1.1-

۲- نوار سرد یا نوار دستی: 0.85- تا 1.02-

۳- قیر زغال سنگی (coaltar) و قیر پایه نفتی (Bitumen): 0.85- تا 1.2-

پلی اتیلن از سه قسمت اصلی تشکیل شده است :

لایه اول : Epoxy که یک ماده تیره رنگ است

لایه دوم : چسب

لایه سوم : نوار

روش اندازه گیری ولتاژ off در دو سر لایه هیدروژنی :

$$V_{IR} = \text{ولتاژ بین هاف سل و لوله}$$

$$V_P = \text{ولتاژ بین پوشش و لوله که در دو طرف لایه هیدروژنی افت می کند .}$$

$$V_M = \text{ولتاژ لوله نسبت به خاک}$$

$$V_M = V_{IR} + V_P$$

هنگامی که منبع ولتاژ را به صورت لحظه ای قطع می کنیم ، $I = 0$ در نتیجه $IR = 0$ خواهد شد ، بنابراین آنچه ولت متر نشان

می دهد V_P خواهد بود ، $V_M = V_P$

به همین دلیل به آن ولتاژ خاموش یا off گویند که برابر است با V_P

حفاظت کاتدی به دو روش انجام می شود:

الف) توسط یک جریان الکتریکی خارجی توسط یکسو کننده ها

ب) توسط آند های فنا شونده

۲-۲- سیستم اعمال جریان خارجی توسط یکسو کننده ها

در این روش جریان خارجی توسط یکسو کننده هایی مثل ژنراتور یا باتری تولید می شود، همچنین از یک آند کمکی از جنس آهن، قراضه فولاد، قراضه چدن و آلومینیوم نیز استفاده می شود که برای افزایش عمر آنها، اطرافشان را با کک نرم، زغال سنگ یا گرانیت می پوشانند که به آنها پشت بند (Back Fill) گویند [7]. به این ترتیب که منبع جریان یکسو را به گونه ای قرار می دهند که قطب مثبت آن به آند و قطب منفی آن به فلز یا دستگاه مورد نظر وصل می باشد، جریان خارجی از آند کمکی عبور کرده به مناطق آندی و کاتدی وارد شده و دوباره به منبع جریان باز می گردد. در این صورت تمام فلز، هم پتانسیل می شود؛ تا زمانی که این جریان خارجی برقرار باشد فلز خورده نمی شود (مطابق جدول شماره ۱). در واقع اگر جریان الکتریسیته از طرف محیط به تمام سطح لوله برسد، دیگر خوردگی نخواهیم داشت. در این روش بهتر است از پوشش های داخلی استفاده کرد چرا که در صورت استفاده از پوشش:

۱- جریان مورد نیاز کمتر شده

۲- تعداد آند های مورد نیاز کم شده

۳- طولی از لوله که توسط یک آند حفاظت می شود، زیاد می شود.

لازم به ذکر است که مقدار جریان اعمالی بستگی به فلز و محیط اطراف آن دارد، اما همواره باید مقدار جریان اعمال شده بیشتر از مقدار جریانی که میزان خوردگی را نشان می دهد، باشد.

جدول ۱- مقدار شدت جریان لازم برای حفاظت کاتدی سازه های فولادی

عنوان	شدت جریان متوسط در واحد سطح (متر مربع / میلی آمپر)	مقاومت زمین (اهم - سانتیمتر)
آب دریا	۱۰	۲۵-۱۰۰
بستر دریا و یا خاک دارای نمک	۲۵	۱۰۰-۱۰۰۰
خاک بسیار خورنده	۱۰	۱۰۰۰-۵۰۰۰
خاک خورنده	۵	۵۰۰۰-۱۰۰۰۰
خاک با خوردگی ناچیز	۱	۱۰۰۰۰ به بالا

نکته: در صورتی که شدت جریان مورد نظر 5A یا کمتر باشد، از سیستم آندهای فنا شونده و اگر از 5A بیشتر باشد، از سیستم جریان تزریقی استفاده می شود.

۲-۳- آینده‌های کمکی در سیستم‌های با اعمال جریان خارجی

نکته: گرافیت بسیار شکننده است و کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرد اما در بیابان‌ها زیاد مصرف می‌شوند، مطابق جدول شماره ۲، اما چدن پرسیلیس نصب آسانی دارد و در مواردی که پشت بند کیفیت پایینی دارد، مصونیت بیشتری در برابر خوردگی دارد.

جدول ۲- جدول کاربرد محیط عمل بر حسب جنس آند

کاربرد (محیط عمل)	جنس آند
خاک - آب شیرین - دریا	براده آهن
خاک - آب شیرین - دریا	آلومینیوم
خاک - آب شیرین - دریا	گرافیت
خاک - آب شیرین - دریا	چدن پرسیلیس
آب دریا	سرب
خاک - آب شیرین - دریا	تیتانیوم پلاتینی شده

۲-۴- مزایا و معایب سیستم با اعمال جریان خارجی

مزایا:

۱- امکان قابلیت طراحی

۲- امکان تغییر و تنظیم ولتاژ جریان مورد نظر

معایب:

۱- وجود اشکالات مختلف در مولد ها و رکتیفایرها

۲- هزینه های بالای نصب و نگهداری و تعمیرات

۳- تولید ولتاژ اضافی که منجر به صدمه زدن به پوشش و فلز و ... می شود.

۲-۵- سیستم‌های فنا شونده

اختلاف پتانسیلی که بین آینده‌های فنا شونده و فلز مورد حفاظت وجود دارد، عامل تخلیه جریان از فلز می باشد. سیستم آند فنا شونده نیازی به منبع نیروی خارجی ندارد، انرژی لازم جهت تولید جریان از انرژی شیمیایی مواد آندی تأمین می شود. بنابراین این آینده‌ها منبع انرژی اند و به خصوص در مکان‌هایی که برق وجود ندارد، مورد استفاده قرار می‌گیرند. از جمله آینده‌های فنا شونده عبارت است از آلومینیوم، منیزیم، روی، و

آندهای منیزیم معمولاً اولین انتخاب هستند اما آندهای روی ارزانترند، راندمان بیشتری دارند و در ایستگاه‌هایی که برای مدتهای معین طولانی تر پیش بینی می‌شوند، مورد استفاده قرار می‌گیرند.

به صورت کلی نوع آند مصرفی بستگی به ویژگی‌های مثل مقاومت ویژه، PH، رطوبت و همچنین خواص و قابلیت‌های هر یک از آنها دارد. آینده‌های فنا شونده (گالوانیک) به دلیل توزیع خیلی آسانتر جریان، نسبت به سیستم‌های یکسو کننده، برتری دارند [8]. همچنین این آینده‌ها ارزانترند، اما استفاده از این آینده‌ها در خاکهایی با مقاومت ویژه زیاد، اقتصادی نیست.

مزایا و معایب سیستم‌های فنا شونده (گالوانیکی):

مزایا:

- ۱- عدم نیاز به نیروی خارجی
- ۲- نصب و نگهداری راحت
- ۳- هزینه کمتر
- ۴- بازدهی کافی
- ۵- توزیع جریان یکنواخت

معایب:

- ۱- عدم داشتن ولتاژ و جریان حاصله
- ۲- عدم بازدهی خوب در زمین‌های با مقاومت زیاد

۳- نتیجه گیری

خوردگی در خطوط انتقال زیرزمینی و همچنین مخازن ذخیره نفت و گاز از جنبه‌های مختلف چه از نظر فنی و چه از نظر اقتصادی دارای زیان‌های مستقیم و غیرمستقیم زیادی می‌باشد. در حال حاضر سیستم حفاظت کاتدی اصلی‌ترین و مهم‌ترین راه مقابله با خوردگی محسوب می‌گردد که به صورت سیستم‌های تزریق جریان و آندهای فداشونده اجرا می‌گردد. لذا با طراحی مناسب و اجرای سیستم حفاظت کاتدی می‌توان زیان‌های ناشی از خوردگی را تا حد زیادی کاهش داد. لازمی یک طراحی مناسب در مرحله اول تعیین دقیق جریان حفاظتی لازم برای حفاظت سازه‌ها می‌باشد که مقدار محاسبه شده این پارامتر در برخی مواقع بیشتر و در برخی مواقع کم‌تر از جریان حفاظتی واقعی لازم سازه‌ی مورد نظر است که مورد اول سبب آسیب دیدن پوشش سازه و مورد دوم سبب حفاظت نشدن قسمت‌هایی از سازه‌ی مورد نظر می‌شود. بنابراین استفاده‌ی دقیق از پارامترهای موجود در طراحی به جای پارامترهای متوسط و تخمینی سبب افزایش کیفیت حفاظت کاتدی می‌شود. از نظر اقتصادی هم نشان داده شد که استفاده از الگوریتم‌های بهینه‌سازی با تضمین کیفیت حفاظتی، سبب کاهش هزینه‌های سیستم حفاظت کاتدی می‌شود. در روش‌های معمول و غیر بهینه شده سیستمی که فقط نیازهای حفاظتی را برطرف می‌کند از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نمی‌باشد. از آنجاییکه سیستم حفاظت کاتدی دارای متغیرهای زیادی می‌باشد و معادلات مربوط به آن به صورت غیرخطی و لگاریتمی می‌باشند، استفاده از روش FEM راه کار مناسبی جهت بهینه و کمینه کردن مقدار پارامترها و در نهایت کاهش هزینه‌ها می‌باشد. روش ارائه شده در این مقاله قابل تعمیم به سازه‌هایی که نیازهای حفاظتی دارند، می‌باشد.

مراجع

- [۱]. عرب‌زاده، علی. (بهمن ۱۳۹۴). هزینه‌های خوردگی و لزوم کنترل آن در صنعت. تهران. معاونت امور مهندسی شرکت نفت.
- [۲]. ناصری مقدم، امین. (تیر ۱۳۸۹). مدل‌سازی و بهینه‌سازی سیستم حفاظت کاتدی در خطوط لوله‌ی انتقال نفت و گاز و مخازن ذخیره‌ی فرآورده‌های نفتی. رساله جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد، دانشکده برق دانشگاه خواجه نصیر.
- [۳]. آهنگری، بهزاد. (۱۳۸۶). شناسایی و مقابله با پدیده خوردگی.

[۴]. چنگیزیان، م. (شهریور ۱۳۸۶). تحلیل عددی حفاظت کاتدیک خطوط لوله گاز طبیعی به روش المان مرزی. رساله جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید چمران.

- [5]. Peabody, A. W. (1967). Control of pipeline corrosion (pp. 5-15). Houston, Texas: National Association of corrosion engineers.
- [6]. von Baeckmann, W., Schwenk, W., & Prinz, W. (1997). Handbook of cathodic corrosion protection. Elsevier.
- [7]. Fleck, R. N., Hanson, D. N., & Tobias, C. W. (1964). Numerical evaluation of current distribution in electrical systems (No. UCRL-11612). Univ. of California, Berkeley, CA (United States).
- [8]. Doig, P., & Flewitt, P. E. J. (1979). A Finite Difference Numerical Analysis of Galvanic Corrosion for Semi Infinite Linear Coplanar Electrodes. Journal of The Electrochemical Society, 126(12), 2057-2063.

بررسی تأثیر میزان اثربخشی نظام چرخش شغلی بر اشتیاق کاری (مورد مطالعه منطقه ۲ عملیات انتقال گاز)

مسعود غفاری^{۱*}، سید رسول آقداوود^۲، محمدرضا دلوی^۳

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، مدیریت دولتی، واحد نور هدایت شهرکرد، مؤسسه آموزشی، شهرکرد، ایران

۲. استادیار، گروه مدیریت، واحد دهقان، دانشگاه آزاد اسلامی، دهقان، ایران

۳. دانشیار، گروه مدیریت، واحد دهقان، دانشگاه آزاد اسلامی، دهقان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: masoudghaffari8@gmail.com

چکیده:

مقدمه: در دنیای امروز، سرمایه انسانی به عنوان بالاترین و ارزشمندترین دارایی یک سازمان محسوب می شود که بر سود و زیان هر شرکتی تأثیر گذار می باشد اما در ترازنامه ای در نظر گرفته نمی شوند. با عنایت به سرعت توسعه و تغییرات جوامع، سازمان هایی که در این جوامع وجود دارند باید قادر به بهره جویی موثر از نیروی انسانی باشند. چرخش شغلی یکی از تدابیر مدیریتی در حوزه مدیریت منابع انسانی می باشد. اگر این تدبیر به صورت صحیح بکار گرفته شود، می تواند سازمانی خلاق، ایده آل و امن را ایجاد نماید که تعهد، انتقال دانش، کسب مهارت، نوآوری، خلاقیت، تجربه، رضایت شغلی، اشتیاق کاری، کاهش فرسودگی شغلی و رشد سرمایه های انسانی را تضمین نماید.

هدف: هدف از پژوهش حاضر بررسی تأثیر میزان اثربخشی نظام چرخش شغلی بر اشتیاق کاری (مورد مطالعه منطقه دو عملیات انتقال گاز) بوده است.

روش شناسی: پژوهش حاضر همبستگی از شاخه میدانی و از نظر هدف و ماهیت کاربردی و از لحاظ روش توصیفی - پیمایشی و از نظر زمان مقطعی است. جامعه آماری پژوهش تعداد ۸۵۰ نفر از پرسنل (مدیران، کارشناسان و کارمندان) منطقه دو عملیات انتقال گاز می باشد. با کمک فرمول کوکران حجم نمونه برای جوامع محدود ۲۸۵ نفر محاسبه شده است. جامعه آماری مورد مطالعه از گروه های ناهمگن (نیروهای رسمی و غیر رسمی، مدیران و کارمندان) تشکیل شده از روش نمونه گیری تصادفی - طبقه ای استفاده شده است. به منظور جمع آوری داده ها از پرسشنامه محقق ساخته با ۲۰ گویه و پرسشنامه استاندارد اشتیاق کاری با ۱۷ گویه استفاده شده است. پرسشنامه مذکور بر اساس طیف پنج درجه ای لیکرت تقسیم بندی شده اند. پایایی و روایی آن محاسبه شده و مقدار ۰,۸۸۱ به دست آمد که نشان از پایایی مناسب پرسشنامه ها بوده است. جهت بررسی رابطه و فرضیه های پژوهش نیز با استفاده از ضریب همبستگی پیرسون و رگرسیون و نرم افزار SPSS و نرم افزار لیزرل آزمون شده است.

نتایج: نتایج پژوهش نشان می دهد ابعاد چرخش شغلی همانند توسعه سرمایه انسانی و تغییرات سرمایه انسانی با اشتیاق کاری رابطه دارند میزان ضریب همبستگی پیرسون به ترتیب ۰,۸۴۲ و ۰,۳۶۸ بوده است که نشان از همبستگی مناسب است. همچنین توسعه و تغییرات سرمایه انسانی بر اشتیاق کاری تأثیر معناداری دارند و مقدار بتا استاندارد به ترتیب ۰,۲۸۱ و ۰,۳۴۳ بوده است و تمامی فرضیات پژوهش تأیید شده است.

کلمات کلیدی: چرخش شغلی، توسعه سرمایه انسانی، تغییرات سرمایه انسانی، اشتیاق کاری

The Impact Study of The Role of Job Rotation System Effectiveness on Work Enthusiasm (Study Area 2 Gas Transmission Operations)

Masuod Ghafari^{1*}, Seyed Rasol Aghadavood², Mohamadreza Dalvi³

1- Master student, public administration, Noor Hedayat Shahrekord Branch, Educational Institute, Shahrekord, Iran

2- Assistant Professor, Department of Management, Dehaghan Branch, Islamic Azad University, Dehaghan, Iran

3- Associate Professor, Department of Management, Dehaghan Branch, Islamic Azad University, Dehaghan, Iran

Corresponding author Email address: masoudghaffari8@gmail.com

ABSTRACT:

Introduction: In today's world, human capital is considered as the highest and most valuable asset of an organization, which affects the profits and losses of any company, but are not considered in the balance sheets. Given the rapid development and change of societies, the organizations that exist in these societies must be able to effectively utilize human resources. Job rotation is one of the management measures in the field of human resource management. Used properly, it can create a creative, ideal, and secure organization that ensures commitment, knowledge transfer, skills acquisition, innovation, creativity, experience, job satisfaction, enthusiasm, burnout reduction, and human capital growth.

Objective: The aim of this study was to investigate the effect of the effectiveness of the job rotation system on work motivation (studied in the region of two gas transfer operations).

Methodology: The present study is a correlation from the field and in terms of purpose and nature of application and in terms of descriptive-survey method and in terms of cross-sectional time. The statistical population of the study is 850 personnel (managers, experts and employees) of the region of two gas transmission operations. Using the Cochran's formula, the sample size for limited communities is 285 people. The statistical population of the study consists of heterogeneous groups (formal and informal forces, managers and employees) using stratified random sampling method. In order to collect data, a researcher-made questionnaire with 20 items and a standard job motivation questionnaire with 17 items were used. The questionnaire is divided based on a five-point Likert scale. Reliability and validity were calculated and the value of 0.881 was obtained, which indicates the appropriate reliability of the questionnaires. To investigate the relationship and research hypotheses, Pearson correlation coefficient and regression, SPSS software and LISREL software were tested.

Results: The results show that the dimensions of job rotation such as human capital development and changes in human capital are related to work enthusiasm. Pearson correlation coefficient was 0.842 and 0.368, respectively, which indicates a good correlation. Also, the development and changes of human capital have a significant effect on job motivation and the standard beta value was 0.343 and 0.281, respectively, and all research hypotheses have been confirmed.

Keywords: job rotation, human capital development, changes in human capital, work enthusiasm

۱. مقدمه

آنچه که در راستای توسعه منابع انسانی اهمیت دارد این است که بهبود منابع انسانی تنها با آموزش‌های فنی و تخصصی حاصل نمی‌شود، بلکه باید از راه‌های گوناگون به توسعه آموزش کارکنان پرداخت و این مهم، جز با اعمال برنامه‌های راهبردی در قلمرو مدیریت منابع انسانی، امکان‌پذیر نخواهد بود یکی از مکانیسم‌های دو نقشی که هم موجب تسهیل در امور اجرایی سازمان می‌شود هم به توسعه منابع انسانی می‌انجامد، نظام چرخش در مشاغل است که موجب صرفه‌جویی در وقت، هزینه‌ها و انجام بهتر کارها شده و منابع انسانی را در ابعاد مختلف پرورش می‌دهد. چرخش شغلی روشی است که به وسیله آن می‌توان اعضای را که جزیی‌نگر هستند و دیدشان تنها به حوزه کاری خودشان محدود می‌گردد، تبدیل به افراد کلی‌نگر کرد که مسائل را در ابعاد وسیع‌تر ببینند و درک کنند [1]. فرآیندی است که طی آن کارکنان یک سازمان در سطوح مختلف هم‌خانواده به صورت جابه‌جایی انجام وظیفه می‌کنند. چرخش شغلی یعنی جابجایی افراد در طیفی از مشاغل دیگر به منظور افزایش علاقه و انگیزه در آنان به محیط کار، به عبارتی ساده‌تر «چرخش شغلی» در تشکلهای یعنی اینکه مدیر تشکل در دوره‌های زمانی مختلف و به تناسب فعالیت‌ها و برنامه‌های تشکل وظایف و مسئولیت‌های متفاوتی را به اعضای تشکل واگذار نماید تا زمینه‌ای برای فرد فراهم که با سایر فعالیت‌ها آشنا و استعدادهايش کشف گردد و هم مهارت‌های فرد به عنوان یک عنصر فعال فرهنگی افزایش و ارتقا یابد. امروزه به روش چرخش شغلی آموزش ضربدری^۱ اهم گفته می‌شود. گردش شغلی جنبه‌ای از آموزش در یک سازمان است که شامل مدیران و کارکنان می‌شود. منطقه دو عملیات انتقال گاز به منظور تحقق اهداف والای خود، یعنی ارائه خدمات بهینه در سطح جامعه به مدیران و کارکنان مسئولیت‌پذیر نیاز دارد تا وظایف خود را به بهترین روش انجام و نسبت به حرفه، سازمان و ارزش‌های کاری، تعهد و وابستگی از خود نشان دهند و مشارکت شغلی بیشتری داشته باشند و موجب جلوگیری از هزینه‌های مجدد، افزایش کارایی، اثربخشی و بهره‌وری شوند. کارکنان به عنوان نیروهای انسانی از مهمترین عوامل ارزش‌آفرین در سازمان هستند. این عوامل منجر به حرکت چرخ‌های سازمان می‌شود تا به بقایش ادامه و از زوالش جلوگیری شود و به توسعه، پیشرفت و ترقی برسند و در جامعه سودمند و شناسنامه عمر سازمانی، گویای ابتکارات، خلاقیت‌ها، توسعه و پیشرفت را در بر داشته باشد.

نتایج این پژوهش می‌تواند برنامه‌های توسعه منطقه دو عملیات انتقال گاز را بهبود بخشیده و در بهره‌وری سازمان جهت رشد کمی و کیفی جامعه کارکنان منطقه دو عملیات انتقال گاز مؤثر افتد، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که «بهبود شرایط کمی و کیفی سازمان» مهم‌ترین دستاورد اجرای این پژوهش است. همان‌گونه که مستندات مختصر فوق‌الذکر نشان می‌دهند بررسی و شناخت تاثیر گردش شغلی بر اشتیاق کاری کارکنان در منطقه دو عملیات انتقال گاز به منظور بهره‌برداری از مزایای آن برای جامعه، به خوبی می‌تواند توجیه‌کننده مسئله پژوهش حاضر باشد. اهمیت و ضرورت پژوهش حاضر از سه بعد قابل بررسی می‌باشد: بعد نظری، بعد خلاء اطلاعاتی و بعد عملیاتی که به ترتیب هر کدام از آنها بصورت مجزا پرداخته می‌شود: از لحاظ بعد نظری می‌توان این‌گونه بیان نمود که: آنچه که در راستای توسعه منابع انسانی اهمیت دارد این است که بهبود منابع انسانی تنها

^۱ Cross-Training

با آموزش‌های فنی و تخصصی حاصل نمی‌شود، بلکه باید از راه‌های گوناگون به توسعه آموزش کارکنان پرداخت و این مهم، جز با اعمال برنامه‌های راهبردی در قلمرو مدیریت منابع انسانی، امکان پذیر نخواهد بود. امروزه آموزش‌های رسمی به تنهایی نمی‌توانند انسان‌های سازمانی را در ابعاد مختلف پرورش دهند و این بخاطر این است که بسیاری از توانمندی‌ها و کیفیت‌های نیروی انسانی در عمل پرورش می‌یابند و یکی از روش‌های بسیار موثر برای گسترش افق دید کارکنان، گردش شغلی است. یکی از مکانیسم‌های دو نقشی که هم موجب تسهیل در امور اجرایی سازمان می‌شود هم به توسعه منابع انسانی می‌انجامد، نظام گردش در مشاغل است که موجب صرفه‌جویی در وقت، هزینه‌ها و انجام بهتر کارها شده و منابع انسانی را در ابعاد مختلف پرورش می‌دهد [2]. گردش شغلی به طور گسترده‌ای به عنوان تکنیک توسعه مورد استفاده واقع می‌شود [3]. از لحاظ خلاء تئوریک اینگونه بیان می‌شود: که باتوجه به مطالعات پژوهشگر در زمینه مورد پژوهش به نظر می‌رسد، تاکنون در داخل کشور پژوهشی که به بررسی چرخش شغلی از دو بعد توسعه سرمایه انسانی و تغییرات سرمایه انسانی بر اشتیاق کاری کارکنان بصورت توأم و در ارتباط با یکدیگر سنجیده شود، یافت نشده است و یک خلاء پژوهشی در این زمینه احساس می‌شود که در این پژوهش به آن پرداخته خواهد شد و قطعاً منجر به غنای ادبی در این حیطه خواهد شد. همچنین این امر وجه تمایز پژوهش حاضر با پژوهش‌های پیشین نیز به شمار می‌رود که نتایج حاصله از آن خود نوآوری این پژوهش محسوب خواهد شد.

به لحاظ عملیاتی نیز می‌توان بیان نمود که: بررسی چنین پژوهشی برای جامعه مورد مطالعه (منطقه ۲ عملیات انتقال گاز) که در سه استان اصفهان، چهارمحال و بختیاری و کهگیلویه و بویر احمد مستقر شده دارای ضرورت و مزایای می‌باشد و پژوهشگر امیدوار است با انجام این پژوهش، ارائه نتایج آن به مدیران منطقه ۲ انتقال گاز دستاوردهایی به شرح زیر داشته باشد:

(۱) مدیران منطقه ۲ انتقال گاز، بیش از پیش شناخت لازم را در مورد مفاهیم، گردش شغلی، همچنین اهمیت و نقش آن‌ها در اثربخشی سازمان کسب کنند.

(۲) مدیران منطقه ۲ انتقال گاز و مسئولین ذیربط نسبت به وضعیت گردش شغلی کارکنان آگاه شوند و اقدامات لازم را در خصوص بهبود آن‌ها انجام دهند.

(۳) منطقه ۲ انتقال گاز، با شناخت عوامل مؤثر بر گردش شغلی، سعی نمایند اقدامات و رفتارهایی که منجر به افزایش و بهبود وضعیت گردش شغلی می‌گردد، انجام دهند و برعکس از اقدامات و رفتارهایی که منجر به کاهش رضایت شغلی در گردش شغلی می‌گردد، پرهیز نمایند.

(۴) منطقه ۲ انتقال گاز در صورت تمایل بتوانند با استفاده از ابزار سنجش گردش شغلی ارائه شده در این پژوهش خودشان شخصاً به بررسی وضعیت گردش شغلی کارکنان و بالطبع میزان اشتیاق کاری و در نتیجه بهره‌وری خود بپردازند. با توجه به اینکه منطقه دو عملیات انتقال گاز همانند سایر شرکت‌های تابعه وزارت نفت مقوله چرخش شغلی به منظور افزایش تعهد و مهارت نیروی انسانی جهت کاهش هزینه‌ها، صرفه‌جویی و پیشرفت و توسعه سازمان را مد نظر قرار داده است از این رو ضرورت پیدا می‌کند که مساله اثر بخشی نظام چرخش شغلی بر اشتیاق کاری مورد مطالعه قرار گرفته شود.

۲- مبانی نظری و پیشینه پژوهش

۲-۱- گردش شغلی، تکنیک بهسازی منابع انسانی (کارراهه)

گردش شغلی یکی از مهمترین انواع آموزش نیز محسوب می شود، زیرا در سازمان های پیشرفته اعتقاد براین است که سطح کیفی پرسنل مهمترین عامل موفقیت می باشد و این امر از طریق آموزش حین کار حاصل می شود مثلاً در موسسات ژاپنی آموزش های حین کار همراه با تکنیک گردش مشاغل به عنوان اصلی ترین محور آموزش مدیران محسوب می شود و به آموزش های خارج از محیط کار چندان اهمیتی داده نمی شود این آموزش ها از طریق جابجایی در مشاغل مختلف صورت می پذیرد و رایج ترین و منطقی ترین روش برای بهسازی منابع انسانی است. در این روش جابجایی افراد در مشاغل مختلف در یک قسمت براساس برنامه زمان بندی شده تحت عنوان (کارراهه) صورت می گیرد و طی آن کارمند در هر شغل مهارت های اصلی را یاد گرفته و به متخصص آن شغل تبدیل می شود، مجدداً انتقال و جابجایی صورت گرفته و آنقدر تداوم می یابد تا فرد با سایر مشاغل افقی هم سطح خود آشنا شود و جابجایی افقی صورت گیرد. پس از این مرحله انتقال افراد از قسمتی به قسمت دیگر صورت می گیرد. بدیهی است گردش کار در این مراحل برای هر نوع مسیر شغلی متفاوت می باشد و مدت زمان متفاوتی را نیز به خود اختصاص می دهد. در سازمان های ژاپنی معمولاً وقتی جابجایی و گردش شغلی فرد پایان می یابد او به مرز ۴۰ سالگی رسیده و از این پس با استفاده از تجربیات حاصل از گردش در مشاغل مختلف و تخصص ها و مهارت های کسب شده مدیر با ارزشی برای سازمان به حساب می آید کارشناسان گردش مشاغل را در سازمان های سراسر دنیا توصیه می کنند، لیکن علت موفقیت این تکنیک در کشورهایی مثل ژاپن آن است که مدیران چنین موسساتی نیروی انسانی خود را در استخدام مادام العمر داشته و بخوبی درک می کنند که آموزش های طراحی شده در جهت پرورش آنان صورت می گیرد و از این رو در مقابل آن مقاومت نمی نمایند. در واقع یکی از محسنات گردش مشاغل در سطوح مدیریتی را می توان تبدیل مدیران متخصص به مدیران کل نگر دانست [4].

برای توسعه مدیریت کارراهه رویکردهایی چون گسترش و توسعه افقی شغل، عمق بخشی و غنی سازی مشاغل، بازبینی فعالیت های مبتنی بر کار تیمی و بالاخره رویکرد چرخش شغلی می تواند کارساز باشد.

مولفه های توسعه مدیریت کارراهه با رویکرد نوین پرورش کارکنان عبارتند از:

الف- توسعه در حین کار

از طریق آموزش، مشاوره، مربی گری، سیستم های ارزیابی عملکرد و ...

ب- توسعه از طریق تجربه های کاری:

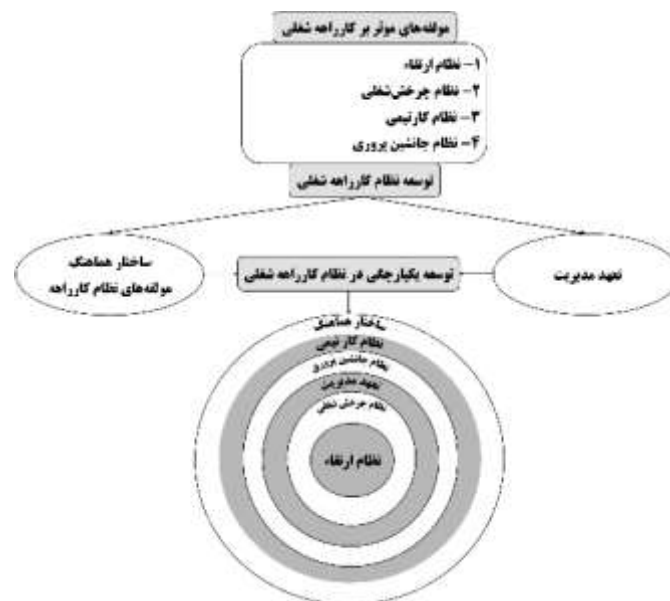
از طریق گردش شغلی، غنی سازی شغلی، تیم های کاری، طرح ریزی جانشینی، استعدادیابی و جانشین پروری، یادگیری عملی و کار خارج از سازمان.

ج- توسعه از طریق آموزش های رسمی

بوسیله روش ها، ابزار و امکانات داخلی و خارجی.

د- توسعه از طریق ساختار دهی خود پیش بر

با توافق مدیر یا مشاور توسعه مدیریت که ممکن است شامل راهنمایی، یا توسعه تعیین شده ای از دانش، یا تحصیل مهارت های جدید در کار باشد [5].



شکل ۱. الگوی عوامل موثر بر یکپارچه‌سازی و توسعه نظام کارراهه شغلی [5]

۲-۲- اشتیاق کاری

علاقه به اشتیاق کاری در دل پژوهش‌ها در خصوص فرسودگی شغلی رشد کرد. در مطالعه فرسودگی پژوهشگران کم به قطب مخالف و مثبت آن یعنی اشتیاق کاری علاقمند شدند. بعد از یک ربع قرن مطالعه در مورد فرسودگی این سوال منطقی مطرح شد که درباره روی دیگر سکه چه می‌دانیم و مخصوصاً آیا می‌توان کارمندانی را یافت که با قدرت زیاد کار می‌کنند و در عمیقاً با کارشان درگیر و در آن غرقند؟ و اگر این چنین است چه چیزی آنها را به این سمت می‌راند. آیا عواملی شبیه آنچه فرسودگی کارمندان می‌شود، وجود دارد؟ اشتیاق چه تاثیراتی دارد؟ چگونه می‌توان آن را افزایش داد؟ و در آخر چه فرایندهای روانی با این مفهوم مرتبطند؟ پژوهش‌گران با داشتن سوالاتی از این دست در آخر قرن شروع به بررسی منظم تر قطب مقابل فرسودگی نمودند. و این مقارن شد با ظهور آن چیزی که جنبش روانشناسی مثبت‌نگر تاکید می‌کردند. سازمان‌های امروزی خواهان آن هستند که کارمندانشان با انگیزه، خلاق، مسئول و درگیر با کارشان باشند و بجای انجام دادن کار شخصی شان (وظیفه شان) از کارمندان انتظار می‌رود که چند قدم جلوتر باشند [6]. مسلماً کسانی که دچار فرسودگی هستند توانایی چنین کاری ندارند اما کسانی که دچار این فرسودگی نیستند، امکان دارد خیلی بیشتر هم کار کنند. رویکرد سنتی منفی در اینجا راه به جایی نمی‌برد و نیاز به یک رویکرد جدید و مثبت می‌باشد. در این باره اشتیاق شغلی نه تنها یک نقش حیاتی برای فهم رفتارهای سازمانی مثبت بازی می‌کند بلکه همچنین برای هدایت مدیریت منابع انسان و سیاست‌های بهداشتی حرفه‌ای در سازمان‌ها نیز نقش مهم دارد (سالانوا و شوفلی، ۲۰۰۷: ۵۵). اشتیاق که معمولاً در مفاهیم ازدواج نمادین شده است با مشارکت فعال و سرمایه‌گذاری کلیت فرد در عملکرد نقش مرتبط می‌شود. در بافت محیط کار، اشتیاق معنای ویژه‌تری دارد. این سازمان‌ها این تعاملات خود را در قرارداد استخدام نمایان می‌سازند که در آن کارکنان به ارائه خدمات خود برای کارفرما پرداخته، خود را به شغلشان متعهد می‌سازند و تعهدات مربوط به استخدام خود را متقبل می‌شوند. کارکنان با پذیرش و استقبال از

نقشهایشان در سازمان به صرف انرژی در نقش‌ها می‌پردازند و به نوبه خود بیش از پیش جذب نقش‌هایی که اجرا می‌کنند شده و در آنها غرق می‌شوند.

۲-۳- پیشینه پژوهش

پیشینه پژوهش مرتبط با عنوان پژوهش بصورت مختصر در جدول (۱) بیان شده است:

جدول ۱- پیشینه پژوهش

ردیف	پژوهشگر	سال	عنوان	یافته‌ها
۷	دانش‌زاده و عابدی	(۱۳۹۷)	رابطه چرخش شغلی با کارایی، بهره‌وری و عملکرد شغلی کارکنان کمیته امداد امام خمینی (ره) استان مازندران	بین چرخش شغلی با کارایی و بهره‌وری کارکنان رابطه معنادار وجود دارد. رابطه بین چرخش شغلی با عملکرد کارکنان معنادار نشد همچنین رابطه چرخش شغلی با کارایی، بهره‌وری و عملکرد شغلی کارکنان بر حسب اولویت متفاوت است [7].
۸	محمودی اول و همکاران	(۱۳۹۷)	بررسی اثربخشی گردش شغلی بر سطح بهره‌وری کارکنان در شرکت آب و فاضلاب مشهد	نتایج یافته‌های حاصل از این پژوهش چنین نشان داد که چرخش شغلی با سطح بهره‌وری کارکنان رابطه دارد و تمامی فرضیات این پژوهش مورد تایید قرار گرفت [8].
۱۱	رستم زاده، مرادی بروج آباد	(۱۳۹۶)	تأثیر چرخش شغلی بر بهره‌وری کارکنان شعب بانک سپه منطقه آزاد تجاری و صنعتی ماکو	چرخش شغلی و ابعاد آن بر بهره‌وری کارکنان شعب بانک سپه تأثیر دارد و از بین ابعاد چرخش شغلی، سیستم و رویه‌ها بیشترین تأثیر بر بهره‌وری کارکنان شعب بانک سپه منطقه آزاد تجاری و صنعتی ماکو دارد [9].
۱۶	ابراهیم زاده	(۱۳۹۴)	ارزیابی اثربخشی نظام چرخش شغلی و تأثیر آن بر بهره‌وری نیروی انسانی مطالعه موردی: بانک انصار شهرستان ارومیه	نظام چرخش شغلی بر بهره‌وری نیروی انسانی کارکنان بانک انصار شهرستان ارومیه تأثیر دارد. در همچنین تأثیر بکارگیری نظام چرخش شغلی بر ابعاد توانمندی کارکنان (درک یا تصور نقش، حمایت سازمانی، آموزش و بازخورد عملکرد، اعمال معتبر و حقوقی، انگیزش یا تمایل، تناسب محیطی) مورد آزمون قرار گرفته است. بکارگیری نظام چرخش شغلی بر ابعاد بهره‌وری نیروی انسانی تأثیر مثبت و معناداری دارد بطوری که بکارگیری نظام چرخش شغلی دارای تأثیر مثبت بر توانمندی کارکنان، وضوح، کمک، ارزیابی، اعتبار، انگیزه و محیط کارکنان بانک انصار شهرستان ارومیه می‌باشد [10].
۱۷	بدیلی	(۱۳۹۴)	بررسی نقش میانجی تعهد سازمانی و رضایت شغلی در رابطه بین گردش شغلی و بروز رفتار خلاقانه؛ (مورد مطالعه: گروه صنعتی پارت لاستیک)	یافته‌های این تحقیق نشان می‌دهد رابطه گردش شغلی با رضایت شغلی و تعهد سازمانی مثبت و معنی‌دار است و گردش شغلی به واسطه رضایت شغلی و تعهد سازمانی نتیجه مثبتی بر بروز رفتار خلاقانه در جامعه مورد مطالعه دارد.
۱۸	فرهنگ، پورقازو جمشید زهی	(۱۳۹۳)	اثربخشی چرخش شغلی و رابطه آن با عدالت سازمانی و اعتماد سازمانی در بین	اثربخشی چرخش شغلی در بین پرستاران بیمارستان تأمین اجتماعی زاهدان در حد نسبتاً مطلوبی می‌باشد و عدالت و اعتماد سازمانی در حدی قابل قبول می‌باشند. بین متغیر اثربخشی

<p>چرخشی شغلی با عدالت سازمانی و ابعاد آن رابطه مستقیم و معناداری وجود دارد. بین اثربخشی چرخشی شغلی با اعتماد سازمانی و ابعاد اعتماد عمودی و اعتماد موسسه‌ای آن رابطه مستقیم و معناداری وجود دارد. ولی با بُعد اعتماد افقی رابطه معناداری وجود ندارد. بین عدالت سازمانی با اعتماد سازمانی و ابعاد آن‌ها رابطه مستقیم و معناداری وجود دارد [1].</p>	<p>پرستاران بیمارستان تأمین اجتماعی شهر زاهدان</p>
<p>عملکرد کارکنان با توجه به چرخش شغلی بالاتر می‌رود، اما تعهد شغلی، وابستگی حرفه‌ای، وابستگی سازمانی، پایداری به ارزش‌های کار و مشارکت شغلی کارکنان با توجه به گردش شغلی آن‌ها تغییری نداشته است [11].</p>	<p>نقش چرخش شغلی و عملکرد کارکنان مراکز بهداشتی، آموزشی و درمانی دانشگاه علوم پزشکی تبریز</p>
<p>نتایج داده‌ها نشان داده که بین چرخش شغلی با تعهد سازمانی و تعهد عاطفی و تعهد تکلیفی کارکنان پست استان آذربایجان غربی رابطه مثبت و معنی داری وجود دارد و ارتباط چرخش شغلی با ابعاد سه گانه تعهد سازمانی کارکنان مورد تأیید قرار گرفت [12].</p>	<p>بررسی رابطه چرخش شغلی و تعهد سازمانی کارکنان اداره پست آذربایجان غربی</p>
<p>گردش شغلی مستقل از عملکرد کارکنان بهداشت محیط است و بین گردش شغلی و عملکرد کارکنان رابطه معنی داری وجود ندارد [13].</p>	<p>رابطه گردش شغلی با عملکرد کارکنان واحد بهداشت محیط مراکز بهداشت تابعه دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی</p>
<p>میزان فرسودگی شغلی پرستاران از نظر عملکرد شخصی در حد متوسط است و انجام چرخش شغلی با روش فعلی تأثیر چندانی بر فرسودگی شغلی پرستاران ندارد [14].</p>	<p>تأثیر چرخش شغلی بر فرسودگی شغلی پرستاران بیمارستان کاشانی تهران</p>
<p>کمک به چرخش کار به توسعه عملکرد و تقویت توانایی‌های رهبران ارشد و همچنین مقاومت در برابر تغییرات ناشی از اعتقاد بر این است که شغل متعلق به کارمند است. علاوه بر این، یکی از دلایل اصلی شکست فرایند اصلاحات اداری این است که با مشکلات اداری مستقل از محیط محیطی که با آن ارتباط برقرار می‌کند، برخورد می‌شود. تأثیر و تحت تأثیر سیستم اداری قرار دارد [15].</p>	<p>نقش چرخش کار در بهبود فرایندهای اصلاحات اداری: مطالعه تحلیلی از دیدگاه مدیران ارشد در دانشگاه القادسیه</p>
<p>نتایج نشان داد که علاوه بر استفاده از لوازم پوششی مناسب برای گوش کارگران هنگام کار کردن می‌توان از روش گردش شغلی جهت جلوگیری از آسیب‌های ناشی از کارهای فیزیکی استفاده کرد [16].</p>	<p>دلایل استفاده از چرخش شغلی</p>
<p>از گردش شغلی جهت داشتن نظام مدیریت منابع انسانی لازم است. چرا که افزایش وسعت دانش و چند مهارت کردن کارکنان، آن‌ها را قادر به شناسایی، جذب و استفاده از دانش‌های جدید می‌کند. بنابراین موضوع برای شرکت‌هایی با مدیریت منابع انسانی انعطاف‌پذیر الزامی است. این شرکت‌ها دنبال افزایش یادگیری و دانش هستند تا انعطاف‌پذیر باشند و این نیز از طریق گردش شغلی امکان‌پذیر می‌شود [17].</p>	<p>نظام مدیریت منابع انسانی انعطاف‌گرا، ظرفیت جذب، پاسخ‌دهی بازار و نوآوری شرکت</p>

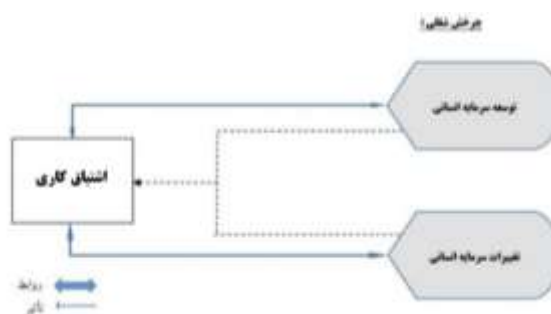
۲-۴- چارچوب نظری پژوهش

۲-۴-۱. تبیین ارتباط بین توسعه سرمایه انسانی و اشتیاق کاری

چرخش شغلی به عنوان یکی از موثرترین راه‌های درک توسعه کارکنان مورد اندیشه واقع می‌گردد. این یک معنای طراحی مشاغل است که کارکنان را قادر به آموزش مهارت‌های کاری و تسهیل شکل شغلی می‌سازد که در جریان تکرار وظایف برانگیخته می‌گردد. این با تغییراتی که وظایف نیاز دارند انجام می‌گردد. همچنین پژوهش‌های پیشین نشان داده است که زمانی که تصحیح ارتباط مناسب (برای نمونه گیری و خطاهای اندازه گیری) وجود دارد، متوسط همبستگی بین چرخش شغلی و اشتیاق شغلی بالاتر از ۰/۳۰ بوده است. علاوه بر این، رابطه بین چرخش و اشتیاق و یا رضایت حتی برای مشاغل پیچیده (به عنوان مثال، حرفه‌ای) بالاتر از شغل‌هایی است که از پیچیدگی کمتری برخوردارند. بنابراین، بر خلاف بررسی‌های قبلی، به نظر می‌رسد که اشتیاق کاری با توسعه سرمایه انسانی از ابعاد چرخش شغلی در ارتباط می‌باشد [15].

۲-۴-۲. تبیین ارتباط بین تغییرات سرمایه انسانی و اشتیاق کاری

با تغییرات سریع در مدیریت منابع انسانی و الزام به تشویق اشتیاق کاری یک ضرورت فوری و خواسته شده در مواجهه با مدیریت است تا زمانیکه خود سازمان‌ها به دنبال راه نجات باشند. به لحاظ تغییراتی که شاهد آن است، به نظر می‌رسد یک نیاز برای تکنیک‌های مدرن و جدید، طرح‌ها و ابزارهایی برای فعال سازی روند منابع انسانی وجود دارد که چرخش شغل یک ابزار سودمند برای انتقال تاکتیک درون یک سازمان می‌باشد. پتانسیل استفاده از چرخش شغلی برای بهبود علم و امانتداری را تصدیق می‌نماید [15].



شکل ۲- مدل مفهومی پژوهش [14]

۳- روش شناسی پژوهش

پژوهش حاضر همبستگی از شاخه میدانی و از لحاظ ماهیت کاربردی و یک پژوهش توصیفی-پیمایشی و از نظر زمان مقطعی است.

۳-۱- جامعه و نمونه آماری

جامعه مورد مطالعه در این پژوهش تعداد ۸۵۰ نفر از پرسنل (مدیران، کارشناسان و کارمندان) منطقه دو عملیات انتقال گاز می‌باشد، استان‌های اصفهان، چهارمحال و بختیاری و کهگیلویه و بویراحمد زیرمجموعه منطقه ۲ هستند. تعداد ۱۷۰۰ نفر نیرو در منطقه ۲ عملیات انتقال گاز شاغل می‌باشند که نیروهای رستوران و رانندگان استیجاری جز آمار محسوب نمی‌شوند. با فرمول کوکران تعداد دقیق حجم نمونه محاسبه شد و تعداد حجم نمونه ۲۸۵ نفر به دست آمد با توجه به اینکه جامعه آماری مورد مطالعه از گروه‌های ناهمگن (نیروهای رسمی و غیر رسمی، مدیران و کارمندان) تشکیل شده از روش نمونه گیری تصادفی - طبقه‌ای استفاده شده است.

۲-۳- روش جمع آوری داده‌ها

در این پژوهش جهت جمع‌آوری مبانی نظری از اطلاعات کتابخانه‌ای و جهت بررسی فرضیات از پرسشنامه محقق ساخته چرخش شغلی با دو بعد (توسعه سرمایه‌انسانی و تغییرات سرمایه‌انسانی) و تعداد ۲۰ گویه و پرسشنامه استاندارد اشتیاق کاری سالواناوا و شوفلی (۲۰۰۱) شامل سه بعد (توانایی، تعهد، جذب) با ۱۷ گویه استفاده شده است. پرسشنامه براساس طیف لیکرت بوده و پایایی آن با ضریب آلفای کرونباخ اندازه‌گیری شده است که مقدار کل آن ۰,۸۸۱ به دست آمده و نشان‌دهنده پایایی مناسب پرسشنامه بوده است و روایی آن نیز به تأیید اساتید رسیده است.

۳-۳- روش تجزیه و تحلیل اطلاعات

جهت تجزیه و تحلیل داده‌ها از ضریب همبستگی پیرسون و رگرسیون با نرم افزار SPSS استفاده شده است.

۴- یافته‌های پژوهش

۴-۱- یافته‌های توصیفی و جمعیت شناختی پژوهش

برای تحلیل داده‌های پژوهش از آمار توصیفی جهت تحلیل متغیرهای جمعیت شناختی استفاده شد. جدول (۳) پرسشنامه مورد تجزیه ۲۸۵ نفر از نمونه آماری جمعیت شناختی پژوهش را نشان می‌دهد که از طریق گردآوری اطلاعات و تحلیل قرار گرفته است.

جدول ۲- متغیرهای جمعیت شناختی پژوهش

متغیر	دامنه	تعداد	درصد فراوانی
جنسیت	زن	۵۸	۲۰,۳
	مرد	۲۲۲	۷۹,۶
سن	کمتر از ۳۰	۵	۱,۷
	۳۱-۴۰	۱۲۷	۴۴,۵
	۴۱-۵۰	۹۴	۳۲,۹
تحصیلات	بیشتر از ۵۰	۵۹	۲۰,۷
	دیپلم	۲۸	۹,۸
	کاردانی	۲۴	۸,۴
	کارشناسی	۱۲۲	۴۴,۵
نوع استخدام	تحصیلات تکمیلی	۱۰۶	۳۷,۱
	رسمی	۱۹۵	۷۰,۱
	قرارداد مستقیم	۲۶	۹,۱
نحوه حضور در محل کار	پیمانکاری	۵۹	۲۰,۷
	روزکار	۲۵۱	۸۹,۸
	نوبتکار	۱۰	۳,۵
	اقماری	۱۹	۶,۶
مجموع		۲۸۵	۱۰۰

۲-۴- تحلیل یافته‌های استنباطی

۲-۴-۱- آزمون کولموگروف-اسمیرنوف (تست نیکویی برازش)

به منظور بررسی فرضیات تحقیق از نظر معناداری، نخست توزیع نمرات از لحاظ نرمال بودن مورد آزمون قرار می‌گیرد. بدین منظور از آزمون کولموگروف-اسمیرنوف استفاده می‌گردد. این آزمون برای تصمیم‌گیری در مورد اینکه نمونه‌ای از یک جامعه، از توزیع ویژه‌ای تبعیت می‌کند یا خیر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

جدول ۳- نتایج آزمون کالموگروف-اسمیرنوف

متغیرها	آماره کلموگروف-اسمیرنوف	مقدار p^*	نتیجه
توسعه سرمایه انسانی	۰/۰۶۷	۳/۱۵۷	H_0 (نرمال است)
تغییرات سرمایه انسانی	۰/۰۸۳	۳/۴۰۰	H_0 (نرمال است)
چرخش شغلی	۰/۰۷۸	۴/۱۰۵	H_0 (نرمال است)
توانایی	۰/۹۳۶	۳/۹۳۹	H_0 (نرمال است)
تعهد	۰/۷۸۱	۲/۹۷۴	H_0 (نرمال است)
جذب	۰/۰۶۹	۳/۵۰۰	H_0 (نرمال است)
اشتیاق کاری	۰/۰۷۷	۳/۸۴۱	H_0 (نرمال است)

به دلیل اینکه Sig هر دو متغیر چرخش شغلی و اصلاح فرایندهای اداری بیشتر از ۰,۰۵ است H_0 تایید شده و ادعای نرمال بودن داده‌ها پذیرفته می‌شود.

• فرضیه فرعی اول

به نظر می‌رسد بین توسعه سرمایه انسانی (از ابعاد چرخش شغلی) با اشتیاق کاری کارکنان رابطه وجود دارد.

جدول ۴- آزمون همبستگی پیرسون دو متغیر بین توسعه سرمایه انسانی و اشتیاق کاری

متغیر وابسته	متغیر مستقل
ضریب همبستگی پیرسون (r)	اشتیاق کاری
سطح معناداری همبستگی (Sig/ p)	
سطح خطا (α)	توسعه سرمایه انسانی
تعداد کل پاسخگویان	
نتیجه آزمون	H_1 (تأیید)

با توجه به نتایج بدست آمده ($r=0/842$ و $sig=0/000$) در این سطح فرض H_0 یعنی عدم وجود رابطه رد می‌شود و فرضیه تحقیق مورد تایید قرار گرفته. و بنابراین بین توسعه سرمایه انسانی با اشتیاق کاری کارکنان رابطه وجود دارد. با توجه به جدول ۵ همانطور که در جدول فوق مشاهده می‌شود سطح معناداری روابط بین توسعه سرمایه انسانی و اشتیاق کاری کمتر از سطح خطای ۰,۰۵ بدست آمده است. بنابراین استنباط می‌شود که بین دو به دوی متغیرهای مورد مطالعه همبستگی معناداری وجود دارد. می‌توان نتیجه گرفت بین توسعه سرمایه

انسانی (چرخش شغلی) با اشتیاق کاری کارکنان رابطه مثبت (مستقیم) و معنادار وجود دارد و فرضیه فرعی اول تأیید می شود.

• فرضیه فرعی دوم

به نظر می رسد بین تغییرات سرمایه انسانی (از ابعاد چرخش شغلی) با اشتیاق کاری کارکنان رابطه وجود دارد.

جدول ۵- آزمون همبستگی پیرسون دو متغیر بین تغییرات سرمایه انسانی و اشتیاق کاری

متغیر وابسته	متغیر مستقل
ضریب همبستگی پیرسون (r)	اشتیاق کاری
۰/۳۶۸	
سطح معناداری همبستگی (Sig/ p)	
۰/۰۰۰	
سطح خطا (α)	تغییرات سرمایه انسانی
۰/۰۵	
تعداد کل پاسخگویان	
۲۸۵	
نتیجه آزمون	H ₁ (تأیید)

با توجه به نتایج بدست آمده ($r=0,368$ و $sig=0,000$) در این سطح فرض H_0 یعنی عدم وجود رابطه رد می شود و فرضیه تحقیق مورد تایید قرار گرفته است بنابراین بین تغییرات سرمایه انسانی با اشتیاق کاری کارکنان رابطه وجود دارد. با توجه به جدول ۶ سطح معناداری روابط بین تغییرات سرمایه انسانی و اشتیاق کاری کمتر از سطح خطای ۰/۰۵ بدست آمده است. لذا می توان نتیجه بین تغییرات سرمایه انسانی (چرخش شغلی) با اشتیاق کاری کارکنان رابطه مثبت (مستقیم) و معنادار وجود دارد (سطح معناداری کمتر از ۰/۰۵ است) در نهایت فرضیه فرعی دوم تأیید می شود.

و همچنین لازم به ذکر است که جهت بررسی فرضیه فرعی سوم و چهارم از آزمون رگرسیون استفاده شده است که نتایج به شرح زیر است.

• فرضیه فرعی سوم

به نظر می رسد توسعه سرمایه انسانی (از ابعاد چرخش شغلی) بر اشتیاق کاری کارکنان تأثیر دارد.

جدول ۶- نتایج رگرسیون خطی بین متغیرهای مستقل و وابسته

سطح معناداری	مقدار t	ضرایب غیر استاندارد		متغیرها
		ضرایب استاندارد	خطای استاندارد	
		Beta	B	
۰/۰۰	۲۰/۱۴۵	-	۰/۱۳۵	۲/۷۱۱
				عرض از مبدا، (Constant)
۰/۰۰	۳/۸۳۲	۰/۳۴۳	۰/۳۸	۰/۱۴۴
				توسعه سرمایه انسانی

متغیر مستقل: توسعه سرمایه انسانی

متغیر وابسته: اشتیاق کاری

همانطور که در جدول ۷ مشاهده می‌شود، سطح معناداری متغیر مستقل (توسعه سرمایه انسانی) با مقدار آماره تی ۳/۸۳۲ برابر با صفر و کمتر از سطح خطای ۰,۰۵ محاسبه شده است. بنابراین برداشت می‌شود که بلحاظ آماری توسعه سرمایه انسانی بر اشتیاق کاری با بتای (۰/۱۴۴) تاثیر معنادار دارد ($p < 0/05$). به عبارتی با افزایش یک انحراف استاندارد در توسعه سرمایه انسانی، اشتیاق کاری به اندازه ۰,۱۴۴ انحراف استاندارد افزایش خواهد یافت.

• فرضیه فرعی چهارم

به نظر می‌رسد تغییرات سرمایه انسانی (از ابعاد چرخش شغلی) بر اشتیاق کاری کارکنان تأثیر دارد.

جدول ۷- نتایج رگرسیون خطی بین متغیرهای مستقل و وابسته

متغیرها	ضرایب غیر استاندارد		ضرایب استاندارد		سطح معناداری
	B	خطای استاندارد	Beta	t مقدار	
عرض از مبدا، (Constant)	۲/۴۸۴	۰/۱۳۰	-	۱۹/۰۵۷	۰/۰۰۰
تغییرات سرمایه انسانی	۰/۲۰۴	۰/۰۳۶	۰/۲۸۱	۵/۷۳۳	۰/۰۰۰

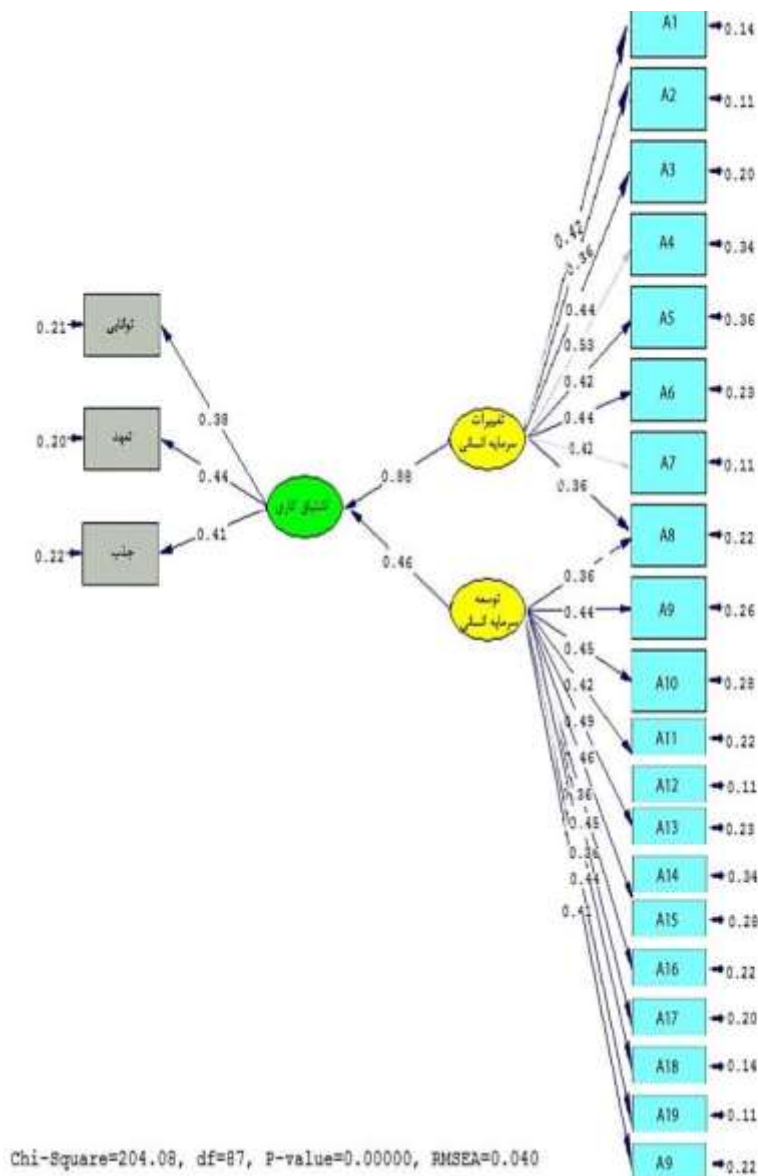
متغیر مستقل: تغییرات سرمایه انسانی

متغیر وابسته: اشتیاق کاری

همانطور که در جدول ۸ مشاهده می‌شود، سطح معناداری متغیر مستقل (تغییرات سرمایه انسانی) با مقدار آماره تی ۵/۷۳۳ برابر با صفر و کمتر از سطح خطای ۰,۰۵ محاسبه شده است. بنابراین برداشت می‌شود که بلحاظ آماری تغییرات سرمایه انسانی بر اشتیاق کاری با بتای (۰/۲۰۴) تاثیر معنادار دارد ($p < 0/05$). با توجه به مثبت بودن ضریب بتای استاندارد می‌توان گفت، با افزایش یک انحراف استاندارد در تغییرات سرمایه انسانی، اشتیاق کاری به اندازه ۰/۲۰۴ انحراف استاندارد افزایش خواهد یافت. در واقع می‌توان نتیجه گرفت که تغییرات توسعه انسانی موجب افزایش اشتیاق کاری افراد خواهد شد.

برازش مدل کلی پژوهش

نتایج تحلیل عاملی مدل پژوهش در شکل ۳ ارائه شده است. بار عاملی مشاهده در تمامی موارد مقداری بزرگتر از ۰/۳ دارد که نشان می‌دهد همبستگی بین متغیرهای پنهان با متغیرهای قابل مشاهده قابل قبول است. پس از اینکه همبستگی متغیرها شنا سائی گردید باید آزمون معناداری صورت گیرد. جهت برر سی معنادار بودن رابطه بین متغیرها از آماره t-value استفاده می‌شود. چون معناداری در سطح خطای ۰/۰۵ بررسی می‌شود بنابراین اگر میزان بارهای عاملی مشاهده شده با آزمون t-value از ۱/۹۶ کوچکتر محاسبه شود، رابطه معنادار نیست. براساس نتایج مندرج در شکل ۳ شاخص‌های سنجش هر یک از مقیاس‌های مورد استفاده در سطح اطمینان ۰,۵ مقدار آماره t-value بزرگتر از ۱/۹۶ می‌باشد که نشان می‌دهد همبستگی‌های مشاهده شده معنادار است.



شکل ۳- نتایج تأیید مدل نهایی ارتباط بین متغیرهای تحقیق

جدول ۸- شاخص‌های نیکوئی برازش مدل ساختاری مدل تحقیق

IFI	NNFI	NFI	AGFI	GFI	RMSEA	RMR	شاخص برازندگی
۱-۰	>۰/۹	>۰/۹	>۰/۹	>۰/۹	<۰/۱	<۰/۱	مقادیر قابل قبول
۰/۸۹	۰/۹۷	۰/۹۴	۰/۹۶	۰/۹۳	۰/۰۴۰	۰/۰۶۱	مقادیر محاسبه شده

۵- بحث و تفسیر و ارائه پیشنهادات

چرخش شغلی یکی از روش‌های متداولی است که مستلزم حرکت کارکنان از یک شغل به شغل دیگر به منظور افزایش تجارب آن‌هاست. بسیاری از شرکت‌های بزرگ علاقه‌مند هستند که کارکنانشان قادر به انجام چند فعالیت باشند تا نیروی کار آن‌ها دارای تحرک و تبادل‌پذیری بیشتری شود. همچنین شرکت به کارکنانی نیازمند است که تمایل دارند مقدار بیشتری از

هوش و درایت، خلاقیت و انرژی را برای راه‌اندازی شرکت در اختیار بگذارند. کارمند باید راغب باشد تا شغلش را برای یادگیری و مهارت‌های جدید عوض کند. در سازمان خلاق و کارا افراد دارای یک تخصص ویژه نیستند و این امکان را دارند که برای قرار گرفتن در جایگاه مناسب گردش شغلی داشته باشند. جابه‌جایی و گردش شغلی افراد مخصوصاً اگر با ترفیع در مقام همراه باشد می‌تواند بر رضایت شغلی و به تبع آن بر اشتیاق کاری و در نهایت کارایی آنان تاثیر داشته باشد. افرادی که جابجا می‌شوند تغییرات برجسته‌ای در شغل، محیط کاری، دستمزد و همکاران آن‌ها ایجاد می‌شود که اگر این تغییرات به اندازه یا بیشتر از انتظار افراد باشد به افزایش رضایت شغلی و نیز کارایی کارکنان منجر می‌شود. از آنجایی که پژوهش حاضر به بررسی تأثیر میزان اثر بخشی نظام چرخش شغلی بر اشتیاق کاری پرداخته است و با توجه به مطالعات پژوهشگر چنین پژوهشی در داخل کشور صورت نگرفته است که هر دو متغیر چرخش شغلی و اشتیاق کاری توأمأ مورد بررسی قرار دهد می‌توان گفت یکی از وجه تمایزات این پژوهش بررسی متغیرهای ذکر شده در قالب یک مدل بوده است که در نهایت نتایج زیر حاصل شده است:

فرضیه فرعی اول:

نتایج این پژوهش نشان داد که بین توسعه سرمایه انسانی (از ابعاد چرخش شغلی) با اشتیاق کاری کارکنان رابطه وجود دارد. سطح معناداری روابط بین توسعه سرمایه انسانی و اشتیاق کاری کمتر از سطح خطای ۰,۰۵ بدست آمده است. بنابراین استنباط می‌شود که بین دو به دوی متغیرهای مورد مطالعه همبستگی معناداری وجود دارد. همچنین مقدار همبستگی بین دو متغیر مذکور برابر با مقدار ۰/۸۴۲ بوده است که مقدار قابل قبولی بوده است و همبستگی بین این دو متغیر تأیید شده است. نتایج این فرضیه اینگونه تشریح می‌شود که استفاده از رویکرد آموزشی سازمان جهت توسعه و بهبود منابع انسانی خود در بخش‌های مختلف، منجر به افزایش اشتیاق کاری در میان کارمندان می‌شود. به عبارتی می‌توان با این روش کارکنانی را که جزئی نگر هستند و دیدشان تنها به حوزه کاری خودشان محدود می‌گردد، تبدیل به افراد کل‌نگر کرد که مسائل را در ابعاد وسیع‌تر ببینند و درک کنند. علاوه بر اینکه چرخش در مشاغل مختلف باعث افزایش دانش و تجربیات فرد می‌گردد، از خستگی و ملامت روحی نیز می‌کاهد و این امر موجب تحرک فکری و خلاقیت و نوآوری می‌شود. همچنین عملکرد فرد در سمت‌ها و مسئولیت‌های مختلف، معیار خوبی برای ارزیابی و سنجش توانایی‌های او خواهد بود. نتیجه این پژوهش با پژوهشگرانی همچون وان ویک و استوارتس و مکانزا (۲۰۱۹) هم‌راستا می‌باشد ایشان نیز در پژوهش خود به این نتیجه رسیدند که توجه به چرخش شغلی و توجه به عوامل کلیدی می‌تواند تأثیر مثبتی بر رضایت شغلی و در نهایت اشتیاق کاری بگذارد. همچنین این نتایج با نتایج مهربان و کرمی (۱۳۹۷) نیز هم‌راستا می‌باشد آنان نیز در پژوهش خود دریافتند که بین چرخش شغلی و رضایت از شغل همبستگی وجود دارد و رضایت از شغل خود عامل افزایش اشتیاق کاری می‌گردد. در نهایت پیشنهادات زیر ارائه می‌شود:

(۱) باتوجه به اینکه در شرکت گاز، تامین نیازهای آموزشی تئوری اعم از آموزش‌های پایه، تخصصی و عالی و همچنین آموزش‌های عملی و حضوری، نیازمند صرف زمان، هزینه و منفک شدن از کاراست، بنابراین برنامه‌ریزان آموزشی شرکت گاز بایستی سعی نمایند برای صرفه‌جویی در زمان مورد نیاز جهت آموزش و تسریع در ایجاد توانایی در نیروی انسانی سازمان، قسمتی از آموزش‌های حرفه‌ای و عملی را درحین خدمت به کارکنان آموزش دهند.

- ۲) یکی از اهداف شرکت گاز توسعه مهارت‌های نیروی انسانی و رشد قابلیت‌های تخصصی کارکنان می‌باشد که بایستی از کارگاه‌های آموزشی استفاده کنند و با دادن تفویض اختیار و قدرت بیشتر به کارکنان در حین کار، منجر به استقلال و آزادی عمل آنان جهت خلاقیت و نوآوری شوند.
- ۳) مدیران شرکت گاز بایستی مداوم به کسب تجارب و آموختن مطالب جدید بپردازند تا در تصمیم‌گیری‌ها موثرتر عمل نمایند.
- ۴) بهتر است در شرکت گاز مسیر ارتقای شغلی کارکنان براساس نظام شایسته سالاری و همچنین توانائی، تعهد و تجربه صورت پذیرد و از انتخاب بر اساس سلیقه و ... اجتناب شود تا کارمندان به امید پیشرفت بر اساس رتبه، تعهد بیشتری داشته باشند.
- ۵) مدیران شرکت گاز به تشویق و تجلیل پرسنل در حضور جمع اقدام کنند تا انگیزه درونی کارمندان بیشتر شود.

فرضیه فرعی دوم:

نتایج این پژوهش نشان داد که بین تغییرات سرمایه انسانی (از ابعاد چرخش شغلی) با اشتیاق کاری کارکنان رابطه وجود دارد (تأیید فرضیه). می‌توان نتیجه گرفت بین تغییرات سرمایه انسانی (چرخش شغلی) با اشتیاق کاری کارکنان رابطه مثبت (مستقیم) و معنادار وجود دارد (سطح معناداری کمتر از ۰/۰۵ است) در نهایت فرضیه فرعی دوم تأیید می‌شود. بنابراین استنباط می‌شود که بین دو به دوی متغیرهای مورد مطالعه همبستگی معناداری وجود دارد. همچنین مقدار همبستگی بین دو متغیر مذکور برابر با مقدار ۰/۳۶۸ بوده است که مقدار قابل قبولی بوده است و همبستگی بین این دو متغیر تأیید شده است. وقتی در نظام چرخش مشاغل، یک نفر در شغل‌های متنوع مسئول گردید دیگر جایی وجود ندارد که نارسایی‌ها و کم کاری‌ها را بدان نسبت دهند. بنابراین پس از مدتی کار و دریافت بازخورد به شکل ساختاری، عادت به خود انضباطی می‌کند. این امر موجب می‌شود که فرد کار خود را به خوبی انجام دهد و با سازمان کمترین مشکل را پیدا کند. به عبارتی استفاده از رویکرد عملی برای غنی سازی و گسترش کارهای شغلی برای کارمندان منجر به افزایش اشتیاق کاری کارمندان می‌شود. نتیجه پژوهش با پژوهشگرانی همچون کولیناس و همکاران (۲۰۱۲) هم‌راستا می‌باشد. آنان در پژوهش خود به این نتیجه رسیدند که تعدادی از پیامدهای عملی از تجربه کاری کارکنان را برای پیکربندی شغل ارائه کنند. یکی از این عوامل گردش شغلی می‌تواند باشد، چرا که گردش شغلی مستلزم توسعه آموزش و یادگیری از طریق روابط بین مدیران، سرپرستان و کارکنان با هدف ایجاد بروکراسی یادگیری است و یکی از راه‌هایی که می‌تواند موجب رضایت و اشتیاق کاری کارمندان گردد. همچنین این نتایج با نتایج مهربان و کرمی (۱۳۹۷) نیز هم‌راستا می‌باشد آنان نیز در پژوهش خود دریافتند که بین چرخش شغلی و رضایت از شغل همبستگی وجود دارد و رضایت از شغل خود عامل افزایش اشتیاق کاری می‌گردد. پیشنهادات زیر ارائه می‌شود:

- ۱) چرخش شغلی در میان مدیران بخش یا واحدهای مجزا شرکت گاز بدون زمینه قبلی (عدم آموزش‌های قبلی و عدم آگاهی) انجام نشود و معمولاً رو سای انتصاب یافته، اقدام به حذف کار شنا سان آگاه به جهت ترس از حفظ جایگاه خود می‌نمایند و یا با افراد ناآگاه مشورت و باعث خسارت به سازمان می‌گردند.

- ۲) نیروی انسانی مورد نیاز واحدهای تحقیقاتی از طریق جابجایی متخصصان صورت پذیرد تا علاوه بر تأمین نیروی مورد نیاز واحد تحقیقاتی موجبات اشتیاق کارکنان این بخش نیز فراهم گردد.
- ۳) مدیران شرکت گاز بایستی با مسائل، مشکلات و شرح وظایف قسمت‌های دیگر موسسه کاملاً آشنا شوند.
- ۴) در صورتی که پرسنل در انجام کارها با شکست مواجه و موفقیتی حاصل نشده است. مدیران شرکت گاز بایستی به جای تعیین مقصر به دنبال شناسایی نقاط ضعف و تقویت نقاط قوت جهت پیشرفت و توسعه سازمان در آینده شوند.

فرضیه فرعی سوم:

فرضیه فرعی سوم بیان می‌دارد توسعه سرمایه انسانی (از ابعاد چرخش شغلی) بر اشتیاق کاری کارکنان تأثیر دارد (تأیید) نتایج برگرفته نشان دهنده این مطلب است که توسعه سرمایه انسانی توانسته ۱۹/۲ درصد از تغییرات متغیر وابسته اشتیاق کاری را تبیین کند که نشان می‌دهد توسعه سرمایه انسانی بر اشتیاق کاری تأثیر دارد. بنابراین بلحاظ آماری توسعه سرمایه انسانی بر اشتیاق کاری با بنای (۰/۳۴۳) تأثیر معنادار دارد ($p < 0.05$). به عبارتی با افزایش یک انحراف استاندارد در توسعه سرمایه انسانی، اشتیاق کاری به اندازه ۰/۳۴۳ انحراف استاندارد افزایش خواهد یافت یکی از ابعاد انسان پرورش یافته این است که با درونی کردن انگیزه‌ها، تخصص، توان و دلسوزی، کار خود را در اختیار اهداف سازمان قرار می‌دهد. نظام چرخش در مشاغل از جمله مکانیسم‌هایی است که مساله یکنواختی و روزمرگی کارها را حل و انگیزه‌ها را درونی و پایدار می‌کند به عبارتی فراهم آوردن فرصت‌های یادگیری برای کارمندان برای دستیابی به مهارت‌های شغلی متنوع برای مدت معین منجر به افزایش اشتیاق کاری آنان می‌شود به عبارتی اگر کارهای تکراری موجب کسالت کارکنان شود و نوع کار کارمند به گونه‌ای باشد که هم‌اوردی در میان نباشد، می‌توان کارمند را به شغل دیگری در همان سطح از سازمان که به همان مهارت‌ها نیاز دارد، منتقل کرد. اما در این جابه‌جایی باید مطابقت توانایی فرد با شغل مربوطه را جهت افزایش کارایی و اثربخشی در نظر گرفت و مدیر باید از هرگونه برخورد مغرضانه دوری گزیند این امر منجر به افزایش اشتیاق کاری کارمندان خواهد شد. نتایج پژوهش با پژوهشگرانی همچون وان ویک و استوارتس و مکنازا (۲۰۱۹) هم‌راستا می‌باشد. و پیشنهادات زیر ارائه می‌شود:

- ۱) ملاک تشویق کارمندان حضور بعد از وقت اداری (با توجه به هزینه‌های که برای سازمان در بر دارد) به منزله انجام کار بیشتر نباشد، بلکه بر اساس واگذاری و تفکیک فعالیت کارمندان، حتی به ظاهر کوچک صورت پذیرد، در این راستا کارمندان بخش‌های اداری، بهره‌برداران و ... با توجه به فعالیت تکراری، بیشترین خستگی را نسبت به دیگر مشاغل مأموریتی دارند.
- ۲) مدیران شرکت گاز بایستی ایجاد امنیت شغلی برای کارمندان خود اقدام کنند چراکه کارکنانی که از شغل خود راضی‌اند و احساس امنیت شغلی دارند، با انگیزش درونی انجام وظیفه می‌کنند.
- ۳) ایجاد مسئولیت و تعهد به جای اطاعت محض: برخی افراد به خاطر ایمان و هدف‌مند بودن، خود را مسئول و پاسخگو می‌دانند و این بستر مناسبی برای مدیران است که با توجیه صحیح و آموزش متناسب با شغل، و سپس با سپردن مسئولیت و اختیار، انگیزه آنان را افزایش دهند.
- ۴) کارمندان با سابقه قبل از بازنشستگی به منظور تشویق کارمندان جدیدالا استخدام و جوان به صورت موقت بر روی سمتی مناسب، انتصاب و تحسین شوند.

به منظور نظم سازمان سلسله مراتب رعایت شود، چون می‌تواند به روابط سیستمی سازمان آسیب وارد نماید و عواملی منفی همچون افزایش حجم کاری، بهره‌وری پایین در خروجی سازمان و ... به صورت پنهان داشته باشد.

فرضیه فرعی چهارم:

فرضیه فرعی چهارم بیان می‌دارد تغییرات سرمایه انسانی (از ابعاد چرخش شغلی) بر اشتیاق کاری کارکنان تأثیر دارد (تأیید) فرضیه فرعی چهارم نشان دهنده این موضوع است که تغییرات سرمایه انسانی توانسته ۲۸ درصد از تغییرات متغیر وابسته اشتیاق کاری را تبیین کند که نشان می‌دهد توسعه سرمایه انسانی بر اشتیاق کاری تأثیر دارد همچنین نتایج نشان داد که سطح معناداری متغیر مستقل (تغییرات سرمایه انسانی) با مقدار آماره تی $5/733$ برابر با صفر و کمتر از سطح خطای $0/05$ است. بنابراین برداشت می‌شود که بلحاظ آماری تغییرات سرمایه انسانی بر اشتیاق کاری با بتای $(0/281)$ تأثیر معنادار دارد $(p < 0/05)$. با توجه به مثبت بودن ضریب بتای استاندارد می‌توان گفت، با افزایش یک انحراف استاندارد در تغییرات سرمایه انسانی، اشتیاق کاری به اندازه $0/281$ انحراف استاندارد افزایش خواهد یافت. در واقع می‌توان نتیجه گرفت که تغییرات توسعه انسانی موجب افزایش اشتیاق کاری افراد خواهد شد. امروزه تمرکز بر شغل به صورت مستمر و مداوم توسط فرد، از نشانه‌های ثبات شغلی است که این تمرکز به یکنواختی و تکراری شدن مشاغل نیز منجر می‌شود، بنابراین متخصصان منابع انسانی از گردش شغلی برای جابه جایی و آشناسازی نیروهای انسانی درون سازمانی استفاده می‌کنند تا با این اقدام علاوه بر ایجاد انگیزه در منابع انسانی، به مدیریت استعداد و جانشین پروری نیز بپردازند. به عبارتی استفاده و بکارگیری چرخش شغلی در سازمان باعث برانگیختگی کارمندان می‌شود براین اساس کارکنان مشتاق انرژی زیاد داشته، بیشتر درگیر شغل می‌شوند و شدیداً با حرفه خود هم ذات پنداری می‌کنند. به عبارتی افرادی که جابجا می‌شوند تغییرات برجسته‌ای در شغل، محیط کاری، دستمزد و همکاران آن‌ها ایجاد می‌شود که اگر این تغییرات به اندازه یا بیشتر از انتظار افراد باشند منجر به افزایش اشتیاق کاری می‌گردند. نتایج پژوهش با پژوهشگرانی همچون کولیناس و همکاران (۲۰۱۲) هم‌راستا می‌باشد. و پیشنهاد می‌شود:

- ۱) مدیران شرکت گاز بایستی قبل از چرخش کارکنان، نگرش‌ها و نظرات روسای واحدها را بررسی نمایند.
- ۲) طراحی نظام چرخش در مشاغل نوعی تغییر ساختاری است که برای سازگاری با آن بایستی کارکنان دست اندرکار آن توجیه شوند. بنابراین لازم است قبل از اجرای آن مدیریت شرکت گاز، کارگاه‌ها یا سمینارهایی برگزار کنند، آموزش تئوری و عملی داده شود و ارزش چرخش شغلی را نشان دهند (که علاوه بر کسب مهارت شغلی، خستگی ناشی از کار را به جمع خانواده انتقال ندهند).
- ۳) مدیران شرکت گاز بایستی کارگروهی تشکیل دهند و اقدام به شناسایی مشاغل هم خانواده در کل و تمام سطوح سازمانی نمایند، چون معمولاً چرخش در مشاغل هم خانواده مفید است تا افراد بتوانند از تجارب خود به خوبی استفاده کنند و عواملی از قبیل مشابه بودن فعالیتها، همراستا بودن وظایف، سطوح فعالیتها از نظر سادگی و پیچیدگی بررسی شود و امکان‌پذیری اجرای نظام چرخش در مشاغل به صورت دقیق و کارشناسی مورد مطالعه قرار گرفته شود.
- ۴) چرخش شغلی در میان کارشناسان بخش یا واحدها مشابه شرکت گاز به‌منظور فرآیند آموزش در کار برای پرورش مدیران آینده (جانشین پروری) صورت پذیرد و در صورت انتصاب به پستهای مدیریتی، فقط به یک واحد که در آن مشغول بکار بودند، توجهی نمایند و افق دیده‌گاهشان کل واحدهای سازمان باشد.

مراجع

- [۱]. فرهنگ، پورقازو جم شید زهی (۱۳۹۳)، "اثربخشی چرخش شغلی و رابطه آن با عدالت سازمانی و اعتماد سازمانی"، پژوهش های مدیریت عمومی، ۷(۲۳): ۱۲۹-۱۴۴.
- [۲]. سلطانی، ایرج (۱۳۹۷)، "پرورش مدیران منابع انسانی بر اساس پیکره شایستگی"، (چاپ اول). اصفهان: انتشارات ارکان دانش.
- [۳]. میرسپاسی، ناصر (۱۳۹۴)، "مدیریت استراتژیک منابع انسانی و روابط کار"، (با نگرشی به روند جهانی شدن)، (چاپ سوم). تهران: انتشارات میر.
- [۴]. ابراهیمزاده، یحیی (۱۳۹۴)، "ارزیابی اثربخشی نظام چرخش شغلی و تأثیر آن بر بهره‌وری نیروی انسانی مطالعه موردی: بانک انصار شهر استان ارومیه"، دومین کنفرانس بین المللی پژوهش در علوم و تکنولوژی، ترکیه - استانبول، موسسه سرآمد همایش کارین. ۱۵-۱.
- [۵]. سلطانی، ایرج (۱۳۹۲)، "پرورش سرمایه‌های انسانی"، (چاپ دوم). اصفهان: انتشارات ارکان دانش.
- [6]. Schaufeli, W., Salanova, M., & Bakker, A. (2006), "The measurement of engagement with a short questionnaire", A cross - national study, *Educ Psychol meas*, 66: 701 -716.
- [۷]. دانش زاده، محمد؛ عابدی فیروزجانی، علیرضا (۱۳۹۷)، "رابطه چرخش شغلی با کارایی، بهره‌وری و عملکرد شغلی کارکنان کمیته امداد امام خمینی (ره) استان مازندران"، پنجمین کنفرانس ملی پژوهش‌های کاربردی در مدیریت و حسابداری، تهران، انجمن مدیریت ایران، ۱۸-۱.
- [۸]. محمودی اول، سیدحسام الدین؛ خیاط مقدم، سعید؛ عرفانیان خانزاده، حمید (۱۳۹۷)، "بررسی اثربخشی گردش شغلی بر سطح بهره‌وری کارکنان در شرکت آب و فاضلاب مشهد"، هفتمین کنفرانس ملی کاربردهای حسابداری و مدیریت، تهران، گروه ارتباط طلایی آسیا، ۲۵-۱.
- [۹]. رستم زاده، مرادی برنج آباد؛ یعقوب، اسدالله (۱۳۹۶)، "تأثیر چرخش شغلی بر بهره‌وری کارکنان مطالعه موردی شعب بانک سپه منطقه آزاد تجاری و صنعتی ماکو"، پنجمین کنفرانس بین المللی رویکردهای پژوهشی در علوم انسانی و مدیریت.
- [۱۰]. ابراهیمزاده، یحیی (۱۳۹۴)، "ارزیابی اثربخشی نظام چرخش شغلی و تأثیر آن بر بهره‌وری نیروی انسانی مطالعه موردی: بانک انصار شهر استان ارومیه"، دومین کنفرانس بین المللی پژوهش در علوم و تکنولوژی، ترکیه - استانبول، موسسه سرآمد همایش کارین. ۱۵-۱.
- [۱۱]. نظری، سید نیر (۱۳۱۲)، "نقش چرخش شغلی و عملکرد کارکنان مراکز بهداشتی، آموزشی و درمانی دانشگاه علوم پزشکی تبریز"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز.
- [۱۲]. محمودی، فریده (۱۳۹۲)، "بررسی رابطه چرخش شغلی و تعهد سازمانی کارکنان اداره پست آذربایجان غربی"، کنفرانس بین المللی مدیریت چالش‌ها و راهکارها، شیراز، ۸-۱.
- [۱۳]. طیبی، سیدجمال الدین؛ گوهری، محمودرضا و فلاح دار، هدی (۱۳۹۱)، "رابطه گردش شغلی با عملکرد کارکنان واحد بهداشت محیط مراکز بهداشت تابعه دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی"، دومین همایش پژوهش‌ها، ۱۷(۱۲۱).

[۱۴]. دلپسند، مندصور؛ رئیس‌سی، پوران؛ بگدلی، فریبا؛ شهابی، مسعود (۱۳۸۹)، "تأثیر چرخش شغلی بر فرسودگی شغلی

پرستاران بیمارستان کاشانی تهران"، فصلنامه سلامت کار ایران، ۷(۴).

- [15]. Al-khalidi, Kh, A. F., & Obeid Jassim, E. (2018), "The Role of Job Rotation in Enhancing Administrative Reform Processes: An analytical Study of The Views of [1]- [1]-Senior Managers at Al - Qadisiyah University", Al - Qadisiyah Journal for Administrative and Economic Sciences. 20(1) : 19 - 35.
- [16]. Palsing, L., Bhardwaj, A., & Deepak, K.K. (2013), "Occupational Noise-Induced Hearing Loss in Indian Steel Industry Workers: An Exploratory Study", Human Factors: The Journal of the Human Factors and Ergonomics Society, 55:411-424.
- [17]. Chang, S., & Gong, Y. (2013), "Flexibility-Oriented HRM Systems, Absorptive Capacity, and Market Responsiveness and Firm Innovativeness", Journal of Management, 39.

بررسی تأثیر میزان اثر بخشی نظام چرخش شغلی بر بهبود اصلاح فرایندهای اداری (بهره‌وری) (مورد مطالعه منطقه ۲ عملیات انتقال گاز)

مسعود غفاری^{۱*}، راضیه بحرانی فرد^۲

۱- فارغ التحصیل کارشناسی ارشد رشته مدیریت دولتی گرایش منابع انسانی، منطقه دو عملیات انتقال گاز، اصفهان، ایران

۲- فارغ التحصیل کارشناسی رشته دبیری زبان انگلیسی، منطقه دو عملیات انتقال گاز، اصفهان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: masoudghaffari8@gmail.com

چکیده:

هدف: هدف از این پژوهش بررسی تأثیر میزان اثر بخشی نظام چرخش شغلی بر بهبود اصلاح فرایندهای اداری منطقه ۲ عملیات انتقال گاز بوده است.

روش تحقیق: روش تحقیق از نوع پژوهش‌های توصیفی-همبستگی و از لحاظ هدف کاربردی است. جهت جمع‌آوری اطلاعات از پرسشنامه استاندارد استفاده شده است. پرسشنامه براساس طیف لیکرت بوده و پایایی آن با ضریب آلفای کرونباخ اندازه‌گیری شده است روایی آن نیز به تأیید اساتید رسیده است. جهت تجزیه و تحلیل داده‌ها از رگرسیون و نرم‌افزار SPSS استفاده شده است.

جامعه و نمونه آماری: جامعه آماری پژوهش تعداد ۸۵۰ نفر از پرسنل (مدیران، کارشناسان و کارمندان) منطقه دو عملیات انتقال گاز می‌باشد و حجم نمونه ۲۸۰ نفر به دست آمده است. و روش نمونه‌گیری تصادفی ساده بوده است.

نتایج یافته‌ها: نتایج پژوهش نشان داد که بین توسعه سرمایه انسانی از ابعاد چرخش شغلی با اصلاح فرایندهای اداری رابطه وجود دارد. ضریب همبستگی برابر با ۰,۱۰۳ بوده است. بین تغییرات سرمایه انسانی از ابعاد چرخش شغلی با اصلاح فرایندهای اداری رابطه وجود دارد. ضریب همبستگی برابر با ۰,۳۹۲ بوده است و فرضیه‌های پژوهش تأیید شدند.

کاربردهای مدیریتی: در راستای رسیدن به یک نظام کارآمد و توسعه یافته که در آن منافع تمامی آحاد جامعه تامین گردد راه حلی بجز تغییر و تحول در نظام اداری نیست. راه حلی که عوامل موثر در بروز ناهنجاری‌های اداری را کاهش داده و موجب اصلاح ساختار اداری کشور گردد. ساختاری که دربرگیرنده تلاشی انتظام یافته و یکپارچه بوده، تا بتواند از این طریق تغییراتی اساسی در نظام اداره عمومی و سلامت آن ایجاد و توان اداره عمومی را برای رسیدن به پیشرفت قابل ملاحظه ملی و اهداف توسعه افزایش دهد یکی از این عوامل استفاده از نظام چرخش شغلی درون سازمان است.

کلمات کلیدی: نظام چرخش شغلی، اصلاح فرایندهای اداری، تغییرات سرمایه انسانی، توسعه سرمایه انسانی

The Impact Study of The Role of Job Rotation in Improve Enhancing Administrative Reform Processes (Productivity): (Study Area 2 Gas Transmission Operations)

Masoud Ghafari^{1*}, Raziye Bahranifard²

1- Graduate of Master of Public Administration majoring in Human Resources, Zone 2 of Iranian gas transmission operation, Isfahan, Iran

2- Bachelor's degree in English, Faculty of English, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Zone 2 of Iranian gas transmission operation, Isfahan, Iran.

Corresponding author Email address: masoudghaffari8@gmail.com

ABSTRACT:

Objective: The purpose of this study was to investigate the effect of the effectiveness of the job rotation system on improving the administrative processes of Region 2 gas transmission operations.

Research method: The research method is descriptive-correlational research and applied in terms of purpose. A standard questionnaire was used to collect information. The questionnaire is based on the Likert scale and its reliability is measured by Cronbach's alpha coefficient. Its validity has been confirmed by professors. Regression and SPSS software were used to analyze the data.

Population and statistical sample: The statistical population of the study is 850 personnel (managers, experts and employees) of the region of two gas transmission operations and the sample size is 280 people. And the random sampling method was simple.

Results: The results showed that there is a relationship between the development of human capital from the dimensions of job rotation with the improvement of administrative processes. The correlation coefficient was 0.103. There is a relationship between changes in human capital from the dimensions of job rotation to the improvement of administrative processes. The correlation coefficient was 0.392 and the research hypotheses were confirmed.

Management applications: In order to achieve an efficient and developed system in which the interests of all members of society are provided, there is no solution other than change and transformation in the administrative system. A solution that reduces the effective factors in the occurrence of administrative anomalies and improves the administrative structure of the country. A structure that includes an organized and integrated effort, in order to make fundamental changes in the public administration system and its health and increase the capacity of public administration to achieve significant national progress and development goals. One of these factors is the use of the rotation system. It is a job within the organization.

Keywords: job rotation system, administrative process reform, human capital changes, human capital development

۱. مقدمه

چرخش شغلی روشی است که به وسیله آن می‌توان اعضای را که جزیی‌نگر هستند و دیدشان تنها به حوزه کاری خودشان محدود می‌گردد، تبدیل به افراد کلی‌نگر کرد که مسائل را در ابعاد وسیع‌تر می‌بینند و درک می‌کنند. چرخش شغلی یعنی جابجایی افراد در طیفی از مشاغل دیگر به منظور افزایش علاقه و انگیزه در آنان به محیط کار، به عبارتی ساده‌تر «چرخش شغلی» در تشکلهای یعنی اینکه مدیر تشکل در دوره‌های زمانی مختلف و به تناسب فعالیت‌ها و برنامه‌های تشکل وظایف و مسئولیت‌های متفاوتی را به اعضای تشکل واگذار نماید تا هم زمینه‌ای فراهم گردد تا فرد با سایر فعالیت‌ها آشنا شود و استعدادهایش کشف گردد و هم مهارت‌های فرد به عنوان یک عنصر فعال فرهنگی افزایش و ارتقا یابد. بشر از آغاز زندگی خود به دنبال راه‌هایی بود تا بتواند هرچه بیشتر از منابعی که در اختیار دارد بهره‌برداری کند. با پیدایش انقلاب صنعتی، این فرایند شتاب بیشتری یافت. در این راستا محققان علم مدیریت توجه خود را به بهبود روش‌های تولید و سپس به طراحی ساختارهای مطلوب سازماندهی و طراحی مجدد مشاغل و اصلاحات دیگری معطوف نمودند ولی متوجه شدند که هیچ‌کدام از این منابع اهمیت و ارزش نیروی انسانی را ندارد و بدون آن هیچ کاری به انجام نمی‌رسد. لذا کارشناسان مدیریت و روان‌شناسان سازمانی توجه خود را به عواملی که بر افزایش بهره‌وری انسان اثر می‌گذارد معطوف داشتند که امروزه به یکی از پیچیده‌ترین مباحث مدیریت تبدیل شده است. افزایش بهره‌وری به عنوان یک ضرورت جهت ارتقای سطح زندگی انسان‌ها و ساختن اجتماعی مرفه‌تر که هدف ملی برای همه کشورهای است، همواره مدنظر صاحب نظران سیاست و اقتصاد می‌باشد و شاید بتوان گفت که رسالت اصلی علم مدیریت، دستیابی به بهره‌وری بیشتر است. در اغلب سازمان‌ها از توانایی‌های کارکنان استفاده بهینه نمی‌شود و مدیران قادر نیستند ظرفیت‌های بالقوه آنان را بکار بگیرند. به عبارت دیگر، با این که افراد توان بروز خلاقیت و ابتکار و انجام فعالیت بیشتری را دارند، اما در محیط سازمانی به دلایلی از این قابلیت‌ها به طور مطلوب بهره‌برداری نمی‌شود. اندیشمندان مدیریت تحول و بهسازی سازمان، چرخش شغلی منابع سازمان را به عنوان راهبردی اثرگذار بر بهره‌وری و بهسازی نیروی انسانی معرفی کرده‌اند و معتقدند، چرخش شغلی منابع انسانی یکی از نگرش‌های عصر جدید است که امروزه توسط سازمان‌ها بکار گرفته می‌شود و در واقع پاسخ به نیاز حیاتی مدیریت معاصر است. اثربخشی نظام چرخش شغلی، توسعه و تغییرات سرمایه انسانی به عنوان متغیرهای مستقل و اصلاح فرایندهای اداری و بهره‌وری نیروی انسانی (توانایی، درک شناخت، حمایت سازمانی، انگیزش، بازخور، اعتبار و سازگاری) به عنوان متغیرهای وابسته می‌باشند که تأثیرات هر یک از متغیرهای وابسته و مستقل مورد سنجش واقع می‌شود.

منطقه دو عملیات انتقال گاز به منظور تحقق اهداف والای خود، یعنی ارائه خدمات بهینه در سطح جامعه نیازمند به کارکنان متعهد با داشتن التزام عملی و احساس مسئولیت است تا وظایف خود را به بهترین شکل انجام دهند و موجب افزایش کارایی، اثربخشی و بهره‌وری شوند. کارکنان به عنوان نیروهای انسانی از مهمترین عوامل ارزش آفرین در این سازمان هستند. این عوامل، چرخ‌های سازمان را به حرکت وامی‌دارند تا سازمان به بقایش ادامه دهد؛ از زوالش جلوگیری شود؛ در جامعه سودمند باشد و شناسنامه عمر سازمانی گویای ابتکارات، خلاقیت‌ها، توسعه و پیشرفت باشد. منطقه دو عملیات انتقال گاز برای اجرای دقیق برنامه‌های توسعه‌ای و پیشرفت به مدیران و کارکنان متعهد و مسئولیت‌پذیر نیاز دارد تا علاوه بر ماندگار بودن در سازمان و جلوگیری از هزینه‌های مجدد، کار مفید بیشتری در برابر مشاغل و وظایف خود انجام دهند. منطقه دو عملیات انتقال گاز زمانی می‌تواند حرف تازه‌ای برای گفتن داشته باشد که منابع انسانی آن نسبت به حرفه، سازمان و ارزش‌های کاری، تعهد و وابستگی از خود نشان دهند و مشارکت شغلی بیشتری داشته باشند.

به هر حال مفهوم بهره وری امروزه مورد توجه و تأکید خاص اندیشمندان، مدیران و برنامه ریزان جوامع و کشورهای مختلف است. برای همین محقق در ذهن خود به دنبال روش هایی افزایش تعهد سازمانی کارکنان و بهره وری آنان در جهت نیل به اهداف سازمان می باشد. بنابراین نتایج این طرح می تواند در تدوین برنامه های توسعه و بهبود سازمان به منظور تأکید بر رشد کمی و کیفی جامعه کارکنان منطقه دو عملیات انتقال گاز مؤثر افتد، لذا می توان نتیجه گرفت که «بهبود شرایط کمی و کیفی سازمان» مهم ترین دستاورد اجرای این پژوهش است. همان گونه که مستندات مختصر فوق الذکر نشان می دهند برر سی و شناخت تاثیر گردش شغلی بر اصلاح فرایندهای اداری و بهره وری کارکنان در منطقه دو عملیات انتقال گاز به منظور بهره برداری از مزایای آن برای جامعه، به خوبی می تواند توجیه کننده مسئله تحقیق حاضر باشد. به عبارت دیگر سوال اصلی این تحقیق آن است که به چه میزان اثر بخشی نظام چرخش شغلی بر بهبود اصلاح فرایندهای اداری کارکنان اداره منطقه ۲ عملیات انتقال گاز ایران تأثیر دارد؟

۲. مبانی نظری و پیشینه پژوهش

۲-۱. چرخش شغلی

در سازمان های جدید کارکنان کارکنان می خواهند یاد بگیرند و توانائی هایشان را توسعه دهند. این امر بدان معنی است که آن ها بایستی با مجموعه ای از چالش های مداوم و مستمر روبرو شوند. همچنین لازم است بین مشاغل مشخص و تکراری، چرخش شغلی انجام شود. با وجود اینکه هر سازمانی مشاغل روزمره و تکراری زیادی دارد، سازمان های مبتنی بر توانا سازی کارکنان، مکانیسم های مختلفی را به کار می گیرند تا فرصت های لازم برای رشد و یادگیری کارکنان را به وجود آورند [1]. آموزش در مشاغل هم سطح، تا توانائی هایشان را توسعه دهند و به افراد کمک کنند تا شغل یکدیگر را یاد بگیرند. چرخش شغلی در قسمت های دیگر شرکت تا کارکنان بر مهارت هایشان بیفزایند و وسعت دید پیدا کنند. مشارکت در گروه های کار و سایر گروه های ویژه مشکل گشایی، تا وضع شرکت را بهبود بخشند کیفیت بهتر شود و محصولات و خدمات جدیدی ارائه کنند. تفویض اختیار و غنای شغلی، تا کارکنان در کارشان مسئولیت بیشتری به دست آورند و نقشه هایشان در سازمان توسعه یابد. سیروس حقایق در بیان ویژگی های سازمان خلاق می گوید که: در سازمان خلاق، افراد دارای یک تخصص ویژه نیستند و این امکان را دارند که برای قرار گرفتن در جایگاه مناسب، گردش شغلی داشته باشند.

همچنان که افراد برای آینده مسئولیت می پذیرند، احساس وابستگی به شرکت کاهش می یابد. وقتی که مهارت های بیشتری یاد بگیرند و ببینند که این مهارت ها مفید هستند، می توانند با اطمینان خاطر بیشتری کار کنند زیرا حتی اگر حمایت شرکت هم نباشد، می توانند از خود مواظبت کنند. علاوه بر آن، رضایت شغلی کارمندان حرفه ای بیشتر از کارمندان است که حرفه ای نیستند. زیرا آن ها دستمزد بالاتر دریافت می کنند و شرایط کاری بهتری دارند و احتمالاً از توانایی خود به نحو بهتری استفاده می شود. لذا مدیران و کارکنان حرفه ای از کارکنان ماهر، و کارکنان ماهر از کارکنان نیمه ماهر و عادی رضایت شغلی بیشتری دارند [1].

در سازمان های جدید کارکنان می خواهند یاد بگیرند و توانائی هایشان را توسعه دهند. این امر بدان معنی است که آن ها بایستی با مجموعه ای از چالش های مداوم و مستمر روبرو شوند. به طور خلاصه چرخش شغلی روش متداولی است که مستلزم حرکت کارکنان از یک شغل به شغل دیگر به منظور افزایش تجارب آن ها است. بسیاری از شرکت های بزرگ علاقه مند هستند که کارکنانشان قادر به انجام چند فعالیت باشند تا نیروی کار آن ها دارای تحرک و تبادل پذیری بیشتری شود. همچنین شرکت

به کارکنانی نیازمند است که تمایل دارند مقدار بیشتری از هوش و درایت، خلاقیت و انرژی را برای راه‌اندازی شرکت در اختیار بگذارند. کارمند باید راغب باشد تا شغلش را برای یادگیری و مهارت‌های جدید عوض کند. در سازمان خلاق و کارا افراد دارای یک تخصص ویژه نیستند و این امکان را دارند که برای قرار گرفتن در جایگاه مناسب گردش شغلی داشته باشند. جابه‌جایی و گردش شغلی افراد مخصوصاً اگر با ترفیع در مقام همراه باشد می‌تواند بر رضایت شغلی و به تبع آن بر کارایی آنان تأثیر داشته باشد. افرادی که جابجا می‌شوند تغییرات برجسته‌ای در شغل، محیط کاری، دستمزد و همکاران آن‌ها ایجاد می‌شود که اگر این تغییرات به اندازه یا بیشتر از انتظار افراد باشد به افزایش رضایت شغلی و نیز کارایی کارکنان منجر می‌شود.

غنی‌سازی شغل: غنی‌سازی شغل یک روش قابل‌تعمیم جدیدتر و ساده‌تر از تکنیک‌های گردش شغل و توسعه شغل در طراحی شغل معرفی می‌کند. در غنی‌سازی شغل فرض بر این است که به منظور انگیزش کارکنان، شغل بایستی طوری طراحی شود که فرصت‌هایی برای دستیابی به پیشرفت، شناخت، مسئولیت، رشد و بالندگی به وجود آورد. غنی‌سازی شغل بر این اصل استوار است که شغل باید غنی، با معنی و دارای اختیارات کافی باشد. به طوری که شاغلان بتوانند در آن شغل با استقلال کار کرده، بر کار خود کنترل داشته و زمینه مساعدی برای رشد و خلاقیت داشته باشند. در غنی‌سازی شغل با دادن اختیارات و مسئولیت‌های بیشتر بدون آنکه وظایف را اضافه کنند، شغل را از جهت عمق توسعه می‌دهند. در این صورت است که کارکنان هر روز با اشتیاق بر سر کار می‌آیند. آن‌ها افزایش مسئولیت را بسیار ثمربخش می‌دانند. همچنین روش‌های جدیدی پدید می‌آورند تا کارها سریعتر با هزینه کمتر و کیفیت بالاتر انجام دهند. توانا سازی کارکنان: یک محیط کار توانمند، محیطی است که در آن گروه‌هایی از انسان‌ها با هم کار می‌کنند و در انجام کارها با یکدیگر مشارکت دارند. این روش با سازمان رقابتی یعنی جایی که هر کارمند در انجام دادن کارها با دیگران به رقابت می‌پردازد، کاملاً تفاوت دارد. در یک سازمان توانمند، افراد به جای اینکه خود را سآ به کار بپردازند، می‌توانند به یکدیگر متکی باشند. در سازمان توانمند، کارکنان با احساس هیجان، مالکیت و افتخار، بهترین ابداعات و افکار خود را پیاده می‌سازند. علاوه بر این، با احساس مسئولیت کار می‌کنند و منافع سازمان را بر منافع خود ترجیح می‌دهند. مدل مدیریت سنتی که در آن مدیر کنترل می‌کند و کارکنان تحت کنترل هستند دیگر کارآمد نیست. به منظور ایجاد محیط کار توانمند، نقش مدیر در سازمان بایستی از چارچوب ذهنی فرماندهی و کنترل به محیط حمایتی و مبتنی بر حس مسئولیت تبدیل شود که در آن کلیه کارکنان فرصت داشته باشند، به نحو احسن همکاری کنند [2].

علاوه بر راه‌های فوق می‌توان به عوامل زیر به‌عنوان راه‌های افزایش کارایی نیز اشاره کرد:

تقسیم کار صحیح، گزینش مناسب افراد، توجه به جنبه‌های روانی کار و کارکنان، ایجاد زمینه‌های خلاقیت فکری و تقویت روحیه کارکنان، توجه به نظم و انضباط در کار، توجه کافی به محیط کار و... در این میان نقش مدیران و سرپرستان در بهره‌جستن از «هنر مدیریت» در کنار «علم مدیریت» خودنمایی می‌کند. بدین معنا که مدیران و سرپرستان با استفاده از سیاست اقتضایی کنترل و رهبری، می‌توانند از عوامل فوق متناسب با شرایط مختلف، گام اصلی را در افزایش کارایی افراد بردارند. گامی که در نهایت موجب ارتقای بهره‌وری سازمان‌ها و کمک موثر در نیل به اهداف خواهد شد. [2].

۲-۲- فرایند اداری :

روابط میان واحدهای سازمانی که حدود اختیارات، سلسله مراتب، سطوح فرماندهی و نحوه تقسیم و توزیع وظایف میان واحدها را نشان می‌دهد و شامل شرح وظایف، نمودار سازمانی و پست‌های سازمانی می‌باشد.

¹- Job enrichment

فرایند اداری چارچوبی است که مدیران برای تقسیم و هماهنگی فعالیت‌های اعضای سازمان آن را ایجاد می‌کنند. فرایندهای اداری سازمان‌های مختلف با هم متفاوتند زیرا شرایط محیطی و راهبردها و اهدافی که سازمان‌ها دنبال می‌کنند با هم تفاوت دارند. فرایند اداری الگوهای تعیین شده برای روابط میان اعضای یک سازمان است. باید توجه داشت به همان نسبت که سازمان رشد می‌کند و در آن بخش‌های متعدد ایجاد می‌شود (طبق الگوی دوره عمر سازمان) و ماموریت‌های آن تغییر می‌یابد، لازم است فرایند اداری آن نیز تغییر کند. تقسیم سازمان‌های بزرگ به واحدهای کوچکتر علاوه بر آثار اقتصادی، در تعدیل منابع انسانی سازمان‌ها آثار کاملاً مشخصی بر جای می‌گذارد. بنابراین لازم است که بین استراتژی و فرایند اداری هماهنگی و تناسب برقرار شود زیرا در غیر اینصورت سازمان اثربخشی خود را از دست می‌دهد و با کارکنان مازاد، بی‌روحیه و کم‌کار مواجه می‌شود. بعضی از علائم کاهش اثربخشی فرایند اداری عبارت هستند از: وجود سطوح متعدد مدیریت، افزایش بی‌رویه حیطه نظارت، تشکیل جلسات و ملاقات‌های متعدد و مکرر، تعارض بین قسمت‌های سازمان و صرف وقت بسیار برای کاهش تعارضات بین آن‌ها و نتیجتاً تحقق نیافتن بسیاری از اهداف استراتژیک.

لازم به ذکر است که بر مبنای مکتب تلفیقی مدیریت استراتژیک منابع انسانی^۱ اگر انتخاب استراتژی به نحوی باشد که اجرای آن دچار مشکل شود و تغییرات مورد نظر را نتوان در فرایند اداری اعمال کرد، لازم است اهداف و راه‌های تحقق اهداف که استراتژی نامیده می‌شود تعدیل گردد [3].

اصلاح فرایند اداری:

اصلاحات اداری یک تغییر آگاهانه و مورد توجه است که به منظور بهبود ساختار، عملکرد و یا کیفیت نیروی کار آن در یک سازمان یا سیستم دولتی انجام می‌شود همچنین انسجام امور تشکیلاتی، تنظیم بهتر کارمندان و ارتقای ظرفیت‌ها و سپردن کار به اهل کار می‌باشد.

اصلاح فرایندهای اداری از طریق بهینه کردن مراحل انجام کار، حذف مراحل زائد و ایجاد سرعت در انجام وظایف از برنامه‌های دولت برای ایجاد تحول در نظام اداری با هدف حفظ کرامت مردم در نظام اداری است. اما یکی از مشکلاتی که اغلب شهروندان در مراجعه به سازمان‌های دولتی با آن مواجه می‌باشند، مراجعات مکرر برای انجام کاری مشخص است.

نظام اداری در هر کشور بدلیل ارتباط مستقیم و رو در رو با آحاد و لایه‌های مختلف اجتماع از اهمیت و اعتبار خاصی برخوردار می‌باشد و به دلیل اینکه حجم عظیمی از خدمات دولت از طریق کانالها و بخش‌های مختلف دولتی بدست شهروندان می‌رسد و برخورداری از یک نظام اداری منسجم، کارآمد، شفاف و پاسخگو همواره از دغدغه‌های دولتمردان و سیاستگذاران هر جامعه‌ای محسوب می‌گردد بطوریکه دولت‌ها سعی می‌کنند با مطالعات علمی و تدوین قوانین و مقررات لازم و انجام اصلاحات اداری بر توانمندی‌های نظام اداری خود افزوده و از نارضایتی‌های عمومی بکاهند.

در راستای رسیدن به یک نظام کارآمد و توسعه یافته که در آن منافع تمامی آحاد جامعه تامین گردد راه حلی بجز تغییر و تحول در نظام اداری نیست. راه حلی که عوامل موثر در بروز ناهنجاریهای اداری را کاهش داده و موجب اصلاح ساختار اداری کشور گردد. ساختاری که دربرگیرنده تلاشی انتظام یافته و یکپارچه بوده، تا بتواند از این طریق تغییراتی اساسی در نظام اداره عمومی و سلامت آن ایجاد و توان اداره عمومی را برای رسیدن به پیشرفت قابل ملاحظه ملی و اهداف توسعه افزایش دهد [3].

¹ - Strategic Management of Human Resources

۳-۲. پیشینه پژوهش

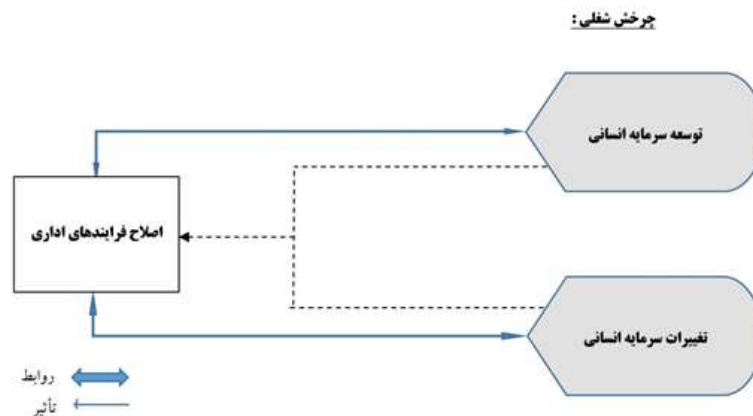
پیشینه پژوهش مرتبط با عنوان پژوهش بصورت مختصر در جدول (۱) بیان شده است:

جدول ۱- پیشینه پژوهش

ردیف	پژوهشگر	عنوان	یافته‌ها
۱	دانش‌زاده و عابدی (۱۳۹۷)	رابطه چرخش شغلی با کارایی، بهره‌وری و عملکرد شغلی کارکنان کمیته امداد امام خمینی (ره) استان مازندران	بین چرخش شغلی با کارایی و بهره‌وری کارکنان رابطه معنادار وجود دارد. رابطه بین چرخش شغلی با عملکرد کارکنان معنادار نشد همچنین رابطه چرخش شغلی با کارایی، بهره‌وری و عملکرد شغلی کارکنان بر حسب اولویت متفاوت است [4].
۲	محمودی اول و همکاران (۱۳۹۷)	بررسی اثربخشی گردش شغلی بر سطح بهره‌وری کارکنان در شرکت آب و فاضلاب مشهد	نتایج یافته‌های حاصل از این پژوهش چنین نشان داد که چرخش شغلی با سطح بهره‌وری کارکنان رابطه دارد و تمامی فرضیه‌های این پژوهش مورد تایید قرار گرفت. [5]
۳	رستم‌زاده، مرادی برنج‌آباد (۱۳۹۶)	تأثیر چرخش شغلی بر بهره‌وری کارکنان شعب بانک سپه منطقه آزاد تجاری و صنعتی ماکو	چرخش شغلی و ابعاد آن بر بهره‌وری کارکنان شعب بانک سپه تأثیر دارد و از بین ابعاد چرخش شغلی، سیستم و رویه‌ها بیشترین تأثیر بر بهره‌وری کارکنان شعب بانک سپه منطقه آزاد تجاری و صنعتی ماکو دارد [6].
۳	ابراهیم زاده (۱۳۹۴)	ارزیابی اثربخشی نظام چرخش شغلی و تأثیر آن بر بهره‌وری نیروی انسانی مطالعه موردی: بانک انصار شهرستان ارومیه	نظام چرخش شغلی بر بهره‌وری نیروی انسانی کارکنان بانک انصار شهرستان ارومیه تأثیر دارد. در همچنین تأثیر بکارگیری نظام چرخش شغلی بر ابعاد توانمندی کارکنان (درک یا تصور نقش، حمایت سازمانی، آموزش و بازخورد عملکرد، اعمال معتبر و حقوقی، انگیزش یا تمایل، تناسب محیطی) مورد آزمون قرار گرفته است. بکارگیری نظام چرخش شغلی بر ابعاد بهره‌وری نیروی انسانی تأثیر مثبت و معناداری دارد بطوری که بکارگیری نظام چرخش شغلی دارای تأثیر مثبت بر توانمندی کارکنان، وضوح، کمک، ارزیابی، اعتبار، انگیزه و محیط کارکنان بانک انصار شهرستان ارومیه می‌باشد [7].
۵	زنگنه (۱۳۹۲)	تأثیر گردش شغلی بر عملکرد کارکنان بانک ملی حوزه ملایر	بین عملکرد کارکنان و گردش شغلی رابطه معنی‌داری مشاهده نشده است و ظاهراً عملکرد کارکنان در شعب مورد مطالعه مستقل از وضعیت گردش شغلی آن‌هاست [8].
۶	نظری (۱۳۹۲)	نقش چرخش شغلی و عملکرد کارکنان مراکز بهداشتی، آموزشی و درمانی دانشگاه علوم پزشکی تبریز	عملکرد کارکنان با توجه به چرخش شغلی بالاتر می‌رود، اما تعهد شغلی، وابستگی حرفه‌ای، وابستگی سازمانی، پایداری به ارزش‌های کار و مشارکت شغلی کارکنان با توجه به گردش شغلی آن‌ها تغییری نداشته است [9].
۷	طیبه و همکاران (۱۳۹۱)	رابطه گردش شغلی با عملکرد کارکنان واحد بهداشت محیط مراکز بهداشتی تابعه دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی	گردش شغلی مستقل از عملکرد کارکنان بهداشت محیط است و بین گردش شغلی و عملکرد کارکنان رابطه معنی‌داری وجود ندارد [10].
۸	دل‌پسند و همکاران (۱۳۸۹)	تأثیر چرخش شغلی بر فرسودگی شغلی پرستاران بیمارستان کاشانی تهران	میزان فرسودگی شغلی پرستاران از نظر عملکرد شخصی در حد متوسط است و انجام چرخش شغلی با روش فعلی تأثیر چندانی بر فرسودگی شغلی پرستاران ندارد [11].
۹	الخلیدی و عبید جاسیم (۲۰۱۸)	نقش چرخش کار در بهبود فرایندهای اصلاحات اداری: مطالعه تحلیلی از دیدگاه مدیران ارشد در دانشگاه القادسیه	کمک به چرخش کار به توسعه عملکرد و تقویت توانایی‌های رهبران ارشد و همچنین مقاومت در برابر تغییرات ناشی از اعتقاد بر این است که شغل متعلق به کارمند است. علاوه بر این، یکی از دلایل اصلی شکست فرایند اصلاحات اداری این است که با مشکلات اداری مستقل از محیط محیطی که با آن ارتباط برقرار می‌کند، برخورد می‌شود. تأثیر و تحت تأثیر سیستم اداری قرار دارد [12].

۲-۴. مدل مفهومی پژوهش

همانطور که بیان شده است هدف از این پژوهش بررسی تأثیر میزان اثر بخشی نظام چرخش شغلی بر بهبود اصلاح فرایندهای اداری (بهره‌وری کارکنان) (مورد مطالعه منطقه ۲ عملیات انتقال گاز) می‌باشد با توجه به مبانی نظری پژوهش و مدل مفهومی پژوهش که از مدل الخلیدی و عبید جاسیم (۲۰۱۸) اقتباس شده است در راستای بررسی چرخش شغلی از دو بعد توسعه سرمایه انسانی و تغییرات سرمایه انسانی استفاده شده است و تأثیر آن بر اصلاحات فرایندهای اداری بررسی شده است. چرخش شغلی به عنوان یک تغییر سیستماتیک در کارکنان به وسیله جابجایی آن‌ها در جریان و در بین فضاهای متفاوت مسئولیت‌پذیری با هدف تقویت تجارب شغلی تعریف می‌نماید. چرخش شغلی به عنوان کار کردن در موقعیت‌ها و اماکن مختلف بر طبق لیاقت، مهارت‌ها و مجموعه علمی فردی کارکنان تنظیم شده است تعریف می‌کنند. در نتیجه این تحقیق چرخش شغلی را به عنوان فرایند گردش کارکنان در بین موقعیت‌های فنی و اداری در داخل یک سازمان برای زمان خاصی و زمان‌بندی شده می‌باشد که آن‌ها را قادر به تحصیل تخصص و مهارت و لیاقت قادر می‌سازد. و باعث شناخت چگونگی انجام کار در جریان وظایف آن‌ها می‌شود و کارکرد کلی سازمان را بهبود می‌بخشد. از نقد نوشتاری متن بالا می‌توان نتیجه گرفت که چرخش شغل یک ابزار سودمند برای انتقال تاکتیک درون یک سازمان می‌باشد با توجه به مطالب عنوان شده مدل مفهومی پژوهش به صورت شکل ۱ ترسیم می‌شود.



شکل ۱- مدل مفهومی پژوهش (الخلیدی و عبید جاسیم، ۲۰۱۸، ۲۱)

۳. روش شناسی پژوهش

پژوهش حاضر از نظر هدف کاربردی و از لحاظ نحوه گردآوری داده‌ها میدانی و یک تحقیق توصیفی - پیمایشی است و از لحاظ ماهیت کاربردی و از لحاظ زمان مقطعی است

۳-۱. جامعه و نمونه آماری

جامعه مورد مطالعه در این پژوهش تعداد ۸۵۰ نفر از پرسنل (مدیران، کارشناسان و کارمندان) منطقه دو عملیات انتقال گاز می‌باشد و حجم نمونه ۲۸۰ نفر به دست آمده است. و روش نمونه‌گیری تصادفی ساده بوده است.

۲-۳. روش جمع‌آوری داده‌ها

در این پژوهش جهت جمع‌آوری مبانی نظری از اطلاعات کتابخانه‌ای و جهت بررسی فرضیات از پرسشنامه استاندارد چرخش شغلی الخلیدی و عبید جاسم (۲۰۱۸) با دو بعد (توسعه سرمایه انسانی و تغییرات سرمایه انسانی) و تعداد ۱۱ گویه پرسشنامه استاندارد اصلاحات اداری الخلیدی و عبید جاسم (۲۰۱۸) شامل ۱۱ گویه استفاده شده است. پرسشنامه براساس طیف لیکرت بوده و پایایی آن با ضریب آلفای کرونباخ اندازه‌گیری شده است که مقدار کل آن ۰,۸۹۱ به دست آمده و نشان‌دهنده پایایی مناسب پرسشنامه بوده است و روایی آن نیز به تأیید اساتید رسیده است.

۳-۳. روش تجزیه و تحلیل اطلاعات

جهت تجزیه و تحلیل داده‌ها از رگرسیون و نرم افزار SPSS استفاده شده است.

۴. یافته‌های پژوهش

۴-۱. یافته‌های توصیفی و جمعیت شناختی پژوهش

برای تحلیل داده‌های پژوهش از آمار توصیفی جهت تحلیل متغیرهای جمعیت شناختی استفاده شد. جدول (۱) پرسشنامه مورد تجزیه ۲۸۰ نفر از نمونه آماری جمعیت شناختی پژوهش را نشان می‌دهد که از طریق گردآوری اطلاعات و تحلیل قرار گرفته است.

جدول ۲- متغیرهای جمعیت شناختی پژوهش

متغیر	دامنه	تعداد	درصد فراوانی
جنسیت	زن	۵۸	۲۰,۷
	مرد	۲۲۲	۷۹,۳
سن	کمتر از ۳۰	۵	۱,۸
	۳۱-۴۰	۱۲۲	۴۳,۶
	۴۱-۵۰	۹۴	۳۳,۶
تحصیلات	بیشتر از ۵۰	۵۹	۲۱,۱
	دیپلم	۲۸	۱۰,۰
	کاردانی	۲۴	۸,۶
	کارشناسی	۱۲۲	۴۳,۶
نوع استخدام	تحصیلات تکمیلی	۱۰۶	۳۷,۹
	رسمی	۱۹۵	۶۹,۶
	قراداد مستقیم	۲۶	۹,۳
نحوه حضور در محل کار	پیمانکاری	۵۹	۲۱,۱
	روزکار	۲۵۱	۸۹,۶
	نوبتکار	۱۰	۳,۶
	اقماری	۱۹	۶,۸
مجموع		۲۸۰	۱۰۰

۴-۲. تحلیل یافته‌های استنباطی

۴-۲-۱. آزمون کولموگروف-اسمیرنف (تست نیکویی برازش)

به منظور بررسی فرضیات تحقیق از نظر معناداری، نخست توزیع نمرات از لحاظ نرمال بودن مورد آزمون قرار می‌گیرد. بدین منظور از آزمون کولموگروف-اسمیرنف استفاده می‌گردد. این آزمون برای تصمیم‌گیری در مورد اینکه نمونه‌ای از یک جامعه، از توزیع ویژه‌ای تبعیت می‌کند یا خیر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

جدول ۳- نتایج آزمون کالموگروف-اسمیرنف

نتیجه	سطح معنی داری	مقدار آماره K-S	تعداد	متغیر
نرمال	۰,۳۵۳	۰,۹۳۰	۲۸۰	چرخش شغلی
نرمال	۰,۳۹۹	۰,۸۹۵	۲۸۰	اصلاح فرایندهای اداری

به دلیل اینکه Sig هر دو متغیر چرخش شغلی و اصلاح فرایندهای اداری بیشتر از ۰,۰۵ است H_0 تایید شده و ادعای نرمال بودن داده‌ها پذیرفته می‌شود.

آزمون میانگین

به منظور تعیین وضعیت چرخش شغلی و اصلاحات اداری در نمونه، به منظور آزمون فرضیه برابری میانگین کل جامعه با ۳، در سطح خطای ۵ درصد، از آماره t - استیودنت استفاده شد. برای بررسی فرضیه مطرح شده، فرض صفر، برابری میانگین جامعه با ۳ و فرض مخالف آن، عدم برابری میانگین جامعه با ۳ در نظر گرفته شد.

جدول ۴- نتایج آزمون میانگین

وضعیت	حد بالا	حد پایین	sig	مقدار t آزمون میانگین	میانگین	متغیر
میانگین مساوی با ۳	۰,۱۱۷۴	۰,۰۲۲۸	۰,۱۸۵	۱,۳۳۳	۳,۰۴۷۳	توسعه سرمایه انسانی
میانگین بیشتر از ۳	۰,۳۶۰۴	۰,۱۸۶۰	۰,۰۰۰	۶,۱۹۰	۳,۲۷۳۲	تغییرات سرمایه انسانی
میانگین مساوی با ۳	۰,۱۱۷۴	۰,۱۲۲۸	۰,۹۶۵	-۰,۰۴۴	۲,۹۹۷۳	چرخش شغلی

همانطور که در جدول (۴) مشاهده می‌شود، مقدار sig برای متغیرهای پژوهش کمتر از ۵ درصد است می‌توان چنین برداشت کرد که میانگین هریک از این متغیرها اختلاف معنی داری با عدد ۳ دارند و با مراجعه به ستون t و در نظر گرفتن علامت آنها مشاهده می‌شود میانگین آنها از عدد ۳ بیشتر است.

به نظر می‌رسد بین توسعه سرمایه انسانی از ابعاد چرخش شغلی با اصلاح فرایندهای اداری رابطه وجود دارد.

جدول ۵- خلاصه مدل رگرسیون، تحلیل واریانس و مشخصه های آماری بین توسعه سرمایه انسانی و اصلاح فرایندهای اداری

مدل									
عنوان	مجموع مجذورات	درجه آزادی	میانگین مجذورات	میزان F	سطح معنی داری	ضریب همبستگی	مجذور ضریب همبستگی	ضریب تعدیل شده	خطای معیار برآورد
شاخص	SS	DF	MS	F	sig	R	R ²	AR	SE
رگرسیون	۰,۱۴۲	۱	۰,۱۴۲	۱,۵۶۰	۰,۰۰۰	۰,۱۰۳	۰,۱۱۱	۰,۰۰۴	۰,۳۰۱۸۶
باقیمانده	۱۳,۳۰۴	۱۴۶	۰,۰۹۱						
متغیر									
شاخص	ضریب بتا	خطای معیار	ضریب بتای استاندارد	نسبت t	سطح معنی داری				
متغیر پیش بین	β	SEB	BETA	T	sig				
مقدار ثابت	۳,۴۷۲	۰,۱۷۸	۰,۱۰۳	۱۹,۵۵۹	۰,۰۰۰				
توسعه سرمایه انسانی	۰,۰۷۲	۰,۰۵۸	۰,۱۰۳	۱,۲۴۹	۰,۰۰۰				

نتیجه جدول (۵) نشان می دهد متغیر پیش بینی کننده اصلاح فرایندهای اداری، توسعه سرمایه انسانی می باشد و f مشاهده شده معنادار می باشد. توسعه سرمایه انسانی به تنهایی ۱ درصد واریانس مربوط به اصلاح فرایندهای اداری را تبیین می کند. ضرایب رگرسیون متغیر پیش بین نشان می دهد که "توسعه سرمایه انسانی" می تواند واریانس اصلاح فرایندهای اداری را تبیین کند. معادله رگرسیون حاصل از این مطالعه به شرح زیر است.

$$\bar{Y} = a + bx_1 = 3,472 - 0,072x_1 \quad (1)$$

ضمناً با توجه به ضریب استاندارد تفکیک رگرسیون (Beta) در جدول (۵) نتیجه گرفته می شود که بین توسعه سرمایه انسانی و اصلاح فرایندهای اداری همبستگی وجود دارد و فرضیه تحقیق تایید می شود. به نظر می رسد بین تغییرات سرمایه انسانی از ابعاد چرخش شغلی با اصلاح فرایندهای اداری رابطه وجود دارد.

جدول ۶- خلاصه مدل رگرسیون، تحلیل واریانس و مشخصه های آماری بین تغییرات سرمایه انسانی و اصلاح فرایندهای اداری

مدل									
عنوان	مجموع مجذورات	درجه آزادی	میانگین مجذورات	میزان F	سطح معنی داری	ضریب همبستگی	مجذور ضریب همبستگی	ضریب تعدیل شده	خطای معیار برآورد
شاخص	SS	DF	MS	F	sig	R	R ²	AR	SE
رگرسیون	۲,۰۷۱	۱	۲,۰۷۱	۲۶,۸۵۳	۰,۰۰۰	۰,۳۹۲	۰,۱۵۴	۰,۱۴۸	۰,۲۷۹۱۲
باقیمانده	۱۱,۳۷۵	۱۴۶	۰,۰۷۸						
متغیر									
شاخص	ضریب بتا	خطای معیار	ضریب بتای استاندارد	نسبت t	سطح معنی داری				
متغیر پیش بین	β	SEB	BETA	T	sig				
مقدار ثابت	۲,۵۲۹	۰,۱۴۲	۰,۳۹۲	۱۷,۷۷۸	۰,۰۰۰				
تغییرات سرمایه انسانی	۰,۲۲۱	۰,۰۴۳	۰,۳۹۲	۵,۱۵۶	۰,۰۰۰				

نتیجه جدول (۶) نشان می دهد که متغیر پیش بینی کننده اصلاح فرایندهای اداری، تغییرات سرمایه انسانی می باشد و f مشاهده شده معنادار می باشد. تغییرات سرمایه انسانی به تنهایی ۱۵ درصد واریانس مربوط به اصلاح فرایندهای اداری را تبیین می کند. ضرایب رگرسیون متغیر پیش بین نشان می دهد که "تغییرات سرمایه انسانی" می تواند واریانس اصلاح فرایندهای اداری را تبیین کند. معادله رگرسیون حاصل از این مطالعه به شرح زیر است.

$$\bar{Y} = a + bx_1 = ۲,۵۲۹ + ۰,۲۲۱x_1 \quad (۲)$$

ضمناً با توجه به ضریب استاندارد تفکیک رگرسیون (Beta) در جدول (۶) نتیجه گرفته می شود که بین تغییرات سرمایه انسانی و اصلاح فرایندهای اداری همبستگی وجود دارد و فرضیه تحقیق تایید می شود.

۵. بحث و تفسیر و ارائه پیشنهادات

با تغییرات سریع زمان چالش های جهانی بصورت مستقیم و غیر مستقیم همه جوامع را تغییر می دهد و اصلاح اداری یک ضرورت فوری و خواسته شده در مواجهه با مدیریت است تا زمانیکه خود سازمان ها به دنبال راه نجات باشند. به نظر می رسد یک نیاز برای تکنیک های مدرن و جدید، طرح ها و ابزارهایی برای فعال سازی روند اصلاح اداری وجود دارد. این اصلاحات شامل استفاده از روش چرخش شغلی است که یکی از استراتژی های در دسترس برای بهبود عملکرد سازمانی و افراد است. این به عنوان یک نتیجه از کارکنانی است که مهارت ها و تجارب جدید را کسب می کنند ناشی می شود و همزمان خون جدیدی را به سازمان تزریق می کند. این استراتژی هدف آماده سازی کارکنان (مدیران) کارگران برای تمرین دیگر شغل ها بر پایه زمان بندی بصورت منظم و بر اساس طرح اداری اندیشمندانه و صرف سال ها امتحان شغل های جدید فارغ از ماهیت نظاری مدیریتی، رهبری را دنبال میکنند. این به معنای اعطای فرصت ها به کارکنان به منظور تمرین فعالیت های دیگر بر یک پایه منظم و بالاتر تعداد سال های مشخص است. یکی از وظایف استراتژیک مدیریت سازمان ها آن است که با بهره گیری از تکنیک های خاص، محیطی مناسب برای شکوفایی استعدادها و توانایی های کارکنان به وجود آورد. چرخش شغلی از جمله تدابیر مدیریتی در حوزه مدیریت منابع انسانی است که طی آن با جابجایی کارکنان در مشاغل گوناگون با انگیزه های مختلف به طور مشروط و اقتضایی انجام می پذیرد. اگر بتوان افراد را در مشاغل هم خانواده و همگون که با آنها آشنایی دارند، جابجا کرد چرخش شغلی ایجاد می شود. چرا که یکی از ارکان اصلی و زیربنایی هر سازمانی، منابع انسانی آن است که قطعاً با توجه به ابعاد و انگیزه ها و تمایلات درونی آنها نیل به اهداف سازمانی مشکل خواهد بود. بهره وری نگرشی واقع گرایانه به کار و زندگی و معیاری است که به کمک آن می توان به طور مستمر وضعیت موجود را بهبود بخشید. بهره وری به شکل فزاینده مبتنی بر دانش، مهارت ها و توانایی های عقل انسان آموزش دیده و مفهوم گسترش یافته آن، سیستمی فکری است. نیروی انسانی، از جمله سرمایه های سازمان ها برای تحقق اهداف آنهاست و نیروی محرکه سایر امکانات و دارایی های سازمان به شمار می آید و از این لحاظ دارای اهمیت ویژه ای است. برخورداری نیروی انسانی از انگیزه کافی در ارائه خدمات بهینه، موجب افزایش بهره وری در سازمان می شود. اگر منابع انسانی انگیزش کافی داشته باشند استعداد و مهارت خود را در خدمت به سازمان به کار خواهند گرفت و چرخ های آن را به حرکت درمی آورند. نیروی انسانی تنها منبع لایزال و جاویدان است که نه تنها به سهولت قابل دسترسی است، بلکه عاملی است که در صورت مدیریت صحیح به طور مرتب در حال خودافزایی و ارتقای توانمندی خواهد بود. نتایج این پژوهش با نتایج الخلیدی و عبید جاسم (۲۰۱۸) همراستا می باشد و باتوجه به نتایج پژوهش پیشنهادات زیر ارائه می شود.

- (۱) طراحی نظام چرخش در مشاغل نوعی تغییر ساختاری است که برای سازگاری با آن بایستی کارکنان دست اندرکار آن توجیه شوند. بنابراین لازم است قبل از اجرای آن، دست اندرکاران اجرایی و کسانی که قرار است چرخش در مشاغل را انجام دهند، آموزش تئوری و عملی ببینند. در این مرحله ساختار گردش در مشاغل، نحوه جابجایی ها، نحوه انجام فعالیت و ... آموزش داده شود.
- (۲) نیروی انسانی مورد نیاز واحدهای تحقیقاتی از طریق جابجایی متخصصان صورت پذیرد تا علاوه بر تأمین نیروی مورد نیاز واحد تحقیقاتی منجر به افزایش انگیزه کاری این بخش نیز فراهم گردد.
- (۳) چون تأمین نیازهای آموزشی تئوری اعم از آموزش های پایه، تخصصی و عالی و همچنین آموزش های عملی و حضوری، نیازمند صرف زمان و هزینه و منفک شدن از کاراست، بنابراین برنامه ریزان آموزشی بایستی سعی کنند برای صرفه جویی در زمان مورد نیاز برای آموزش و تسریع در ایجاد توانایی در نیروی انسانی سازمان، قسمتی از آموزش های حرفه ای و عملی را درحین خدمت به کارکنان آموزش دهند.
- (۴) یک سیستم ارتقای انعطاف پذیر ارتقا براساس موقعیت (کسب احترام در میان همکاران) و ارتقا بر مبنای پست (ارشدیت سازمانی) ایجاد شود.

مراجع

- [1]. Aboko, A. , Songotua V. & Abdul-Ganiyu A.,(2016) "Determinants Of Job Rotation Among Administrative Staff Of Tamale Polytechnic,Ghana" , International Journal Of Management Excellence , Vol. 6 , No.3,pp: 708-715
- [2]. Parvin, M. M., & Kabir, M. N.(2011). Factors affecting employee job satisfaction of pharmaceutical sector. Australian journal of business and management research,1, (9), 113
- [3]. Ghimire, B And Ashraf, M,(2016) "Beleaguered Administration: A Study Of Administrative Reforms In Nepal", International Journal Of Development Research, Vol. 06, Issue, 05, Pp. 7966-7972
- [۴]. دانش زاده، محمد و علیرضا عابدی فیروزجانی، ۱۳۹۷، رابطه چرخش شغلی با کارایی، بهره وری و عملکرد شغلی کارکنان کمیته امداد امام خمینی (ره) استان مازندران، پنجمین کنفرانس ملی پژوهش های کاربردی در مدیریت و حسابداری، تهران، انجمن مدیریت ایران، صص ۱۸-۱.
- [۵]. محمودی اول، سیدحسام الدین؛ سعید خیاط مقدم و حمید عرفانیان خانزاده، ۱۳۹۷، بررسی اثربخشی گردش شغلی بر سطح بهره وری کارکنان در شرکت آب و فاضلاب مشهد، هفتمین کنفرانس ملی کاربردهای حسابداری و مدیریت، تهران، گروه ارتباطات طلایی آسیا، صص ۲۵-۱.
- [۶]. رستم زاده، مرادی برنج آباد و یعقوب، اسدالله (۱۳۹۶). تأثیر چرخش شغلی بر بهره وری کارکنان مطالعه موردی شعب بانک سپه منطقه آزاد تجاری و صنعتی ماکو، پنجمین کنفرانس بین المللی رویکردهای پژوهشی در علوم انسانی و مدیریت.

- [۷]. ابراهیم زاده، یحیی، ۱۳۹۴، ارزیابی اثربخشی نظام چرخش شغلی و تأثیر آن بر بهره‌وری نیروی انسانی مطالعه موردی: بانک انصار شهرستان ارومیه، دومین کنفرانس بین المللی پژوهش در علوم و تکنولوژی، ترکیه - استانبول، موسسه سرآمد همایش کارین. صص ۱۵-۱.
- [۸]. زنگنه، حمید (۱۳۹۲). تأثیر گردش شغلی بر عملکرد کارکنان بانک ملی ایران، حوزه شهرستان ملایر. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ملایر.
- [۹]. نظری، سید نیر (۱۳۹۲). نقش چرخش شغلی و عملکرد کارکنان مراکز بهداشتی، آموزشی و درمانی دانشگاه علوم پزشکی تبریز. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز.
- [۱۰]. طیبی، سید جمال الدین؛ گوهری، محمودرضا و فلاح دار، هدی (۱۳۹۱). رابطه گردش شغلی با عملکرد کارکنان واحد بهداشت محیط مراکز بهداشت تابعه دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، دوماننامه پژوهنده، سال هفدهم، شماره ۱۲۱.
- [۱۱]. دلپسند، منصور؛ رئیس، پوران؛ بگدلی، فریبا و شهابی، مسعود، (۱۳۸۹). تأثیر چرخش شغلی بر فرسودگی شغلی پرستاران بیمارستان کاشانی تهران، فصلنامه سلامت کار ایران، دوره هفتم، شماره ۴.
- [12]. Al-khalidi , Kh . A . F . , and Obeid Jassim , E . (2018). The Role of Job Rotation in Enhancing Administrative Reform Processes : An analytical Study of The Views of Ssenior Managers at Al - Qadisiyah University . Al - Qadisiyah Journal for Administrative and Economic Sciences . Vol. 20, No .(1) , pp: 19 - 35.

مقایسه عملیاتی عملکرد بسترهای ثابت و سیال در فرایند بازیابی آمین مستعمل توسط رزین تبادل یونی

موسی دهقان^۱، مهدی کریمی^{۲*}، بیژن حجازی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۲- استادیار مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: mehdikarimi@um.ac.ir

چکیده:

در فرآیند شیرین‌سازی گاز ترش با محلول آمین، آمین با اسیدهای موجود در گاز ترش، مواد ضد خوردگی، آب ترش همراه گاز ورودی واکنش می‌دهد و نمک‌هایی تولید می‌کند که با حرارت از بین نمی‌رود. نمک‌های مقاوم به حرارت در سیکل آمین علاوه بر افزایش نرخ خوردگی باعث فوم‌زدایی، افزایش اتلاف آمین، تولید محصول نامنطبق، افزایش هزینه‌های عملیاتی و نهایتاً کاهش ظرفیت شیرین‌سازی گاز خواهد گردید. برای جلوگیری از این کاهش ظرفیت لازم است تا نمک‌های مقاوم حرارتی توسط روش‌های مختلف از آمین جدا شود. یکی از این روش‌ها، جذب نمک‌های مقاوم حرارتی به روش تبادل یونی توسط رزین است. این روش دارای دو مرحله اصلی می‌باشد. مرحله اول جذب نمک‌های مقاوم توسط رزین آنیونی و مرحله دوم احیای بستر توسط کاستیک و سپس شستشوی بستر با آب صنعتی است. فرآیند جذب و دفع درون بستر متخلخل رزینی انجام می‌گیرد که این بستر می‌تواند به صورت ثابت یا سیال باشد. در این تحقیق عملکرد این دو نوع بستر در مرحله احیا و شستشوی رزین بصورت تجربی در واحد نمک‌زدایی و کلرزدایی پالایشگاه شهید هاشمی نژاد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که استفاده از بستر سیال برای مرحله احیای این واحد صنعتی اثرات مفیدی در پارامترهای عملیاتی فرایند خواهد داشت. در نتیجه این تغییر مصرف آب صنعتی و میزان پساپ ۲۸ درصد و اتلاف رزین ۲۰ درصد کاهش پیدا کرد. افت فشار بستر نیز از ۷ psi به ۲ psi کاهش یافت. همچنین پیش‌بینی می‌شود که تعمیرات سالانه بستر حدود ۶۶ درصد کاهش یابد. از دیگر اثرات مفید این تغییر می‌توان به کاهش کانالیزه شدن بستر در حالت سیال اشاره کرد که می‌تواند اثر چشمگیری در افزایش کارایی بستر داشته باشد.

کلمات کلیدی: نمک‌های مقاوم حرارتی، بازیابی آمین مستعمل، بستر ثابت، بستر سیال، رزین تبادل یونی

Operational Performance Comparison of the Fixed and Fluidized Beds in the Used Amines Recovery Process by Ion Exchange Resin

Moosa Dehghan¹, Mehdi Karimi^{2*}, Bijan Hejazi²

1. Master student of chemical engineering, Chemical engineering department, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran
2. Assistant Professor of chemical engineering, Chemical engineering department, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

Corresponding author Email address: mehdikarimi@um.ac.ir

ABSTRACT:

In the gas sweetening process with amine solution, the amine reacts with acids in the sour gas, anti-corrosions and sour water and produces heat stable salts. The heat stable salts in the amine can increase the corrosion and amine loss, produce foam, increase operational cost and decrease sweetening capacity. It is necessary to remove the stable salts with different methods to decrease their negative effects on the process. One of these methods is salt adsorption with ion exchange resins. This method has two main steps. The first step is salt adsorption with ion exchange resin and the second step is resin regeneration by caustic solution and then washing the resin bed with industrial water. The adsorption and regeneration processes happen in a bed that can be fixed or fluidized. In this study, the fixed and fluidized bed performances are experimentally compared for the regeneration and washing steps of the resin bed which is located in the desalination and chlorination unit of Khangiran gas refinery. The results show that using fluidized bed for the regeneration step has positive effects on the operational parameters of the process. As a result of this change, industrial water consumption and waste water production decreases by 28% and resin loss decreases by 20%. The bed pressure drop also decreases from 7 psi to 2 psi. In addition, it is expected that the annual repair and maintenance costs decrease by 66%. The other positive effect of using the fluidized bed instead of the fixed bed is the bed channelization reduction that can increase the process performance significantly.

Keywords: Heat stable salts, Used amine recovery, Fixed bed, Fluidized bed, Ion exchange resin

۱. مقدمه

گاز طبیعی به عنوان یک منبع انرژی و تولید مواد شیمیایی ضروری (محصولات پتروشیمی نظیر اوره و مواد پلاستیکی) مورد توجه انسان امروزی است. کاربرد گاز طبیعی چه در حوزه انرژی و چه در حوزه تولید مواد با ارزش افزوده، مستلزم بکارگیری فرآیندهایی جهت حذف و یا کاهش ناخالصی‌های موجود در آن تا سطوح مجاز می‌باشد. مهمترین آلاینده‌ها و ناخالصی‌های موجود در گاز طبیعی خام عبارتند از: سولفید هیدروژن، دی اکسید کربن، سولفید کربنیل، دی سولفید کربن، آمونیاک، نیتروژن، آب و دی اکسید گوگرد [۱]. فرآیند رایج تصفیه گاز طبیعی در کشور ما از محلول متیل دی اتانول آمین بهره می‌برد [۲]. از مشکلات این روش کاهش کارایی محلول آمین در حین فرآیند عمدتاً به علت بوجود آمدن نمک‌هایی در محلول آمین می‌باشند. از آنجاییکه این نمک‌های آمینی در برج دفع از محلول آمین جدا نمی‌شوند، لذا به آنها نمک‌های مقاوم حرارتی می‌گویند [۳]. در پالایشگاه شهید هاشمی نژاد با استفاده از فرآیند تبادل یونی، نمک‌های مقاوم حرارتی را از آمین جداسازی می‌کنند [۴].

۲. شرح فرآیند

در شکل ۱ تصویری از واحد کلرزدایی و نمک‌زدایی از محلول آمین مستعمل موجود در پالایشگاه خانگیران مشاهده می‌شود. جهت تصفیه آمین مستعمل در این واحد، از رزین‌های تبادل یونی استفاده می‌شود. این واحد شامل سه مخزن با حجم ۴۲۰ متر مکعب با نام‌گذاری A، B و C می‌باشد که آمین مستعمل جمع‌آوری شده از کلیه واحدها در آنها ذخیره می‌شود. در بخش تصفیه آمین، تجهیزات انتقال و فیلتراسیون شامل پمپ‌های سانتریفیوژ جهت تأمین افت فشار برج آکنده تبادل یونی، مجموعه فیلتر کربن و فیلترالمنتی برای جداسازی ناخالصی‌های شیمیایی، مواد معلق و ذرات احتمالی کربن همراه آمین می‌باشد. دو برج جذب بستر ثابت مشابه با نام‌گذاری A و B حاوی رزین تبادل یونی می‌باشد که در آن عملیات حذف نمک‌های مقاوم در برابر حرارت انجام می‌شود و از یک محلول کاستیک برای احیای رزین‌ها استفاده می‌شود. فرآیند تصفیه آمین در پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد شامل سه مرحله است که به صورت یک سیکل ناپیوسته انجام می‌شود.

۲-۱. مرحله جذب نمک‌های مقاوم به حرارت توسط رزین

در مرحله اول که جهت حذف نمک‌های مقاوم در برابر حرارت طراحی شده است، آمین مستعمل که در یکی از مخازن A، B و C موجود در ضلع جنوبی واحد ۱ تصفیه گاز پالایشگاه ذخیره شده است، توسط پمپ به واحد نمک‌زدایی و کلرزدایی منتقل می‌گردد. همزمان سطح آمین در مخزن اندازه‌گیری می‌شود و تنظیم جریان عبوری به وسیله شیرهای دستی مسیر صورت می‌گیرد. آمین آلوده در آغاز از بالا وارد فیلتر کربن می‌شود تا مواد شیمیایی موجود در آن گرفته شود. سپس از فیلترالمنتی عبور می‌کند تا ذرات معلق آمین و ذرات احتمالی کربن جداسازی شود. بعد از آن آمین از بالا وارد یکی از دو برج A یا B می‌شود و عملیات حذف نمک‌های مقاوم در برابر حرارت توسط رزین صورت می‌گیرد. برای انجام فرآیند جذب نمک‌های مقاوم در برابر حرارت، ابتدا شیر ورود به برج باز می‌شود و پس از پر شدن برج و هواگیری آن شیر خروجی برج باز می‌شود و آمین فاقد یون‌های مقاوم حرارتی وارد مخزن زیر زمینی می‌شود. دبی جریان ورود و خروج برای برج جذب حدود ۴۰ لیتر در دقیقه می‌باشد.

۲-۲. مرحله شستشو با هیدروکسید سدیم

به منظور احیا رزین ها، باید از برج جذب تبادل یونی، محلول کاستیک (هیدروکسید سدیم) عبور داده شود. لذا ابتدا در مخزن کاستیک محلول ۳٪ وزنی (۴ متر مکعب آب و ۱۲۵ کیلوگرم هیدرواکسید سدیم) تهیه می گردد. سپس توسط پمپ از بالا به برج جذب پمپاژ و پساب آن از پایین تخلیه می شود. فشار برج در حدود ۲-۱/۷ کیلوگرم در سانتی متر مربع تنظیم می شود. محلول کاستیک با دبی ۷۴ لیتر بر دقیقه وارد برج می شود.

۲-۳. مرحله شستشو با آب

به منظور خارج نمودن کاستیک باقی مانده و شستشوی بستر، آب مقطر با ۷۴ لیتر بر دقیقه از بالای برج وارد شده و کاستیک باقی مانده در رزین ها را خارج می سازد. پساب مربوط از پایین برج به محیط تخلیه می گردد و در چند مرحله میزان pH این پساب بوسیله کاغذ pH متر اندازه گیری می شود تا با تغییر رنگ آن از آبی به سبز اطمینان حاصل شود که pH به ۷ رسیده و بستر رزینی خنثی شده است. پس از آن برج آماده نمک زدایی از آمین و تکرار از مرحله اول خواهد بود [۵].



شکل ۱ - واحد کلرزدایی و نمک زدایی از محلول آمین مستعمل

در ادامه به روش انجام مرحله احیاء در حالت بستر ثابت می پردازیم و عملکرد آن را با حالتی که احیاء در بستر سیال شده انجام شود از لحاظ عملیاتی مقایسه می نماییم.

با توجه به عوامل جداسازی که آنیون هایی از نمک های پایدار حرارتی در محلول آمین هستند، رزین های آنیونی قوی برای تبادل آنیون در محلول های آبی در نظر گرفته شد. رزین INDION GS 300 به عنوان مناسب ترین رزین انتخاب شد. مشخصات رزین استفاده شده (جدول ۱) [۶].

جدول ۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی رزین INDION GS 300

توضیحات	اندازه گیری واحد	مقدار
شعاع دانه وزنی	Mm	۰/۲۵
محدود pH رزین	بدون بعد	۱۴-۰
محدود دما رزین	°C	۸۰-۶۰
یون مبنا جذب رزین		کلر
گروه عملکردی رزین		بنزین تری متیل آمین
متوسط وزن مولکولی محلول مایع	Kg/Kmol	۶۴/۵۴
ظرفیت رطوبت نگه داشته شده رزین		۴۸٪-۵۴٪
ظرفیت کل رزین	eq/m ³	۱۲۰۰

در فرآیند تبادل یونی، از محلول هیدروکسید سدیم برای حذف آنیون کلرید از ساختار رزین استفاده شده و باعث خنثی سازی آن شد، به طوری که رزین می تواند آنیون های موجود در محلول آمین را جذب کند. حذف کلرید از ساختار رزین تازه (R-Cl) و انتقال یونهای (X) HSS از محلول آبی آمین و تعامل با فاز جامد رزین را می توان به شرح زیر توصیف کرد [۷].



۳. روش انجام کار

فرآیند احیاء ابتدا در بستر ثابت مورد مطالعه قرار گرفته است. بستر تقریباً با ۱۵۰۰ کیلوگرم رزین GS300 پر شده است. ارتفاع برج مورد استفاده ۳۰۰ سانتی متر می باشد که ۹۰ سانتی متر از آن با رزین پر شده و ۲۱۰ سانتی متر باقی مانده خالی می باشد. عملیات احیاء به صورت فرآیند تک مرحله ای و پیوسته انجام می شود. دما، فشار ورودی، شدت جریان و سرعت مایع در حین احیاء کنترل می شود. همانطور که در بالا ذکر شد، از محلول ۳ درصد وزنی هیدروکسید سدیم برای احیاء رزین استفاده می گردد.

شرح فرآیند احیاء به دو صورت بستر ثابت و سیال در ادامه آورده شده است.

۳-۱. احیاء رزین در حالت بستر ثابت

احیاء بستر در حالت ثابت شامل مراحل زیر می باشد:

- ۱) محلول هیدروکسید سدیم ۳ درصد وزنی (ترکیبی از ۱۲۵ کیلوگرم هیدروکسید سدیم با ۴۰۰۰ کیلوگرم آب صنعتی) از بالای بستر وارد می شود.
- ۲) محلول از بالا وارد بستر می شود تا برج پر شده (شیر خروجی بسته) و از هوا تخلیه شود.

- ۳) محلول بصورت بستر ثابت با شدت جریان، فشار و دما ثابت از بالا دبی ۷۴ لیتر بر دقیقه وارد و از پایین برج خارج می‌شود
- ۴) سپس آب صنعتی با شدت جریان، فشار و دمای ثابت، $pH=7$ ، EC^1 و TDS^2 تقریباً صفر از بالای برج به صورت بستر ثابت وارد و از پایین خارج می‌شود و مدت ۲۵۰-۱۸۰ دقیقه طول می‌کشد تا pH محلول خروجی تقریباً برابر ۷ شود.
- ۵) در مدت زمان‌های مشخص از خروجی برج نمونه‌برداری می‌شود.
- ۶) آزمایشگاه pH , TDS , EC اندازه‌گیری گردیده و در ادامه نتایج ارائه می‌شود.

۳-۲. احیاء رزین در حالت بستر سیال

- مراحل فرآیند احیاء در بستر سیال نیز مانند بستر ثابت است با این تفاوت که مراحل ۳ و ۴ بصورت بستر سیال انجام می‌شود:
۳. محلول بصورت بستر سیال با شدت جریان، فشار و دمای ثابت از پایین برج با دبی ۷۴ لیتر بر دقیقه وارد و از بالا برج خارج می‌شود.
۴. سپس آب صنعتی به صورت بستر سیال با شدت جریان، فشار و دمای ثابت، $pH=7$ ، EC و TDS تقریباً صفر از پایین برج وارد و از بالای برج خارج می‌شود و مدت ۱۸۰-۱۲۰ دقیقه طول می‌کشد تا pH محلول خروجی تقریباً ۷ شود.
- در ادامه نتایج به دست آمده از آزمایش‌های بستر ثابت و سیال با هم مقایسه می‌شود.

۴. بحث

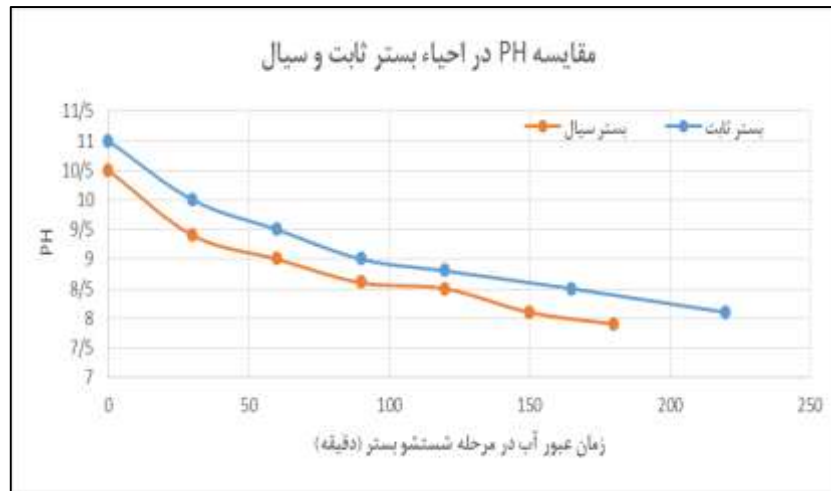
استفاده از بستر سیال برای احیاء رزین تبادل یونی به جای بستر ثابت، از نظر فرایندی مزایایی دارد که در ادامه ذکر می‌گردد.

۴-۱. کاهش مصرف آب مقطر صنعتی و کاهش تولید پساب صنعتی

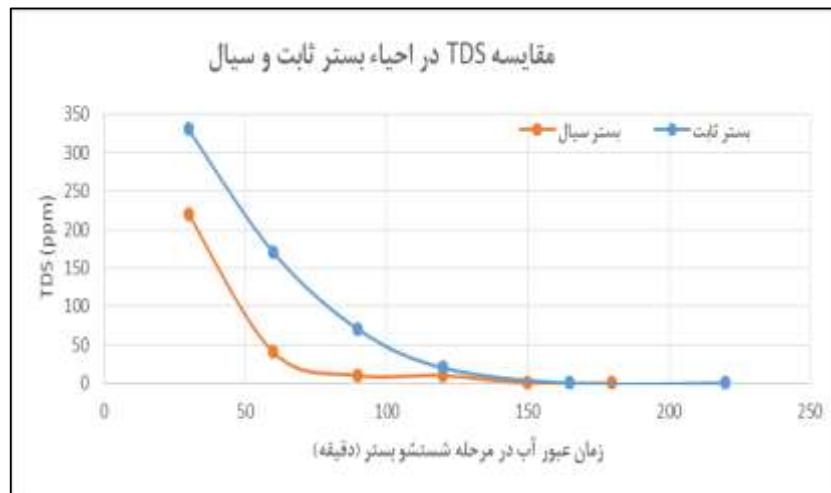
پس از احیاء بستر رزین با محلول کاستیک، به منظور خنثی نمودن بستر جهت عملیات کلرزدایی، آب مقطر با دبی ۷۴ لیتر بر دقیقه وارد برج شده و کاستیک باقی‌مانده در رزین‌ها را از برج خارج می‌سازد. در چند مرحله میزان pH اندازه‌گیری شده و با حصول اطمینان از رسیدن pH به محدوده ۷، عملیات شستشو و خنثی سازی رزین به پایان می‌رسد. مطابق شکل ۲، در بازه‌های زمانی مختلف در دو حالت بستر ثابت و سیال از جریان آب خروجی از پایین برج نمونه‌برداری انجام گردید. حالت اول که احیاء بستر به صورت ثابت و حالت دوم که احیاء بستر به صورت سیال شده انجام گردید، مدت زمان عبور آب مقطر از بستر به ترتیب ۲۵۰ دقیقه و ۱۸۰ دقیقه طول کشید تا محدوده pH ۷ نزدیک شود و EC و TDS جریان خروجی به نزدیک صفر برسد. حجم آب مقطر مصرفی برای دو بستر ثابت و سیال به ترتیب تقریباً ۱۸۵۰۰ لیتر و ۱۳۳۲۰ لیتر می‌رسد. در نتیجه، با تغییر شرایط عملیاتی از بستر ثابت به بستر سیال، میزان مصرف آب مقطر و پساب صنعتی تقریباً ۲۸ درصد کاهش یافته است. دلیل این تفاوت را می‌توان به بازده تماس بالاتر سیال-جامد در بستر سیال در مقایسه با بستر ثابت ارتباط داد.

¹ Electrical Conductivity

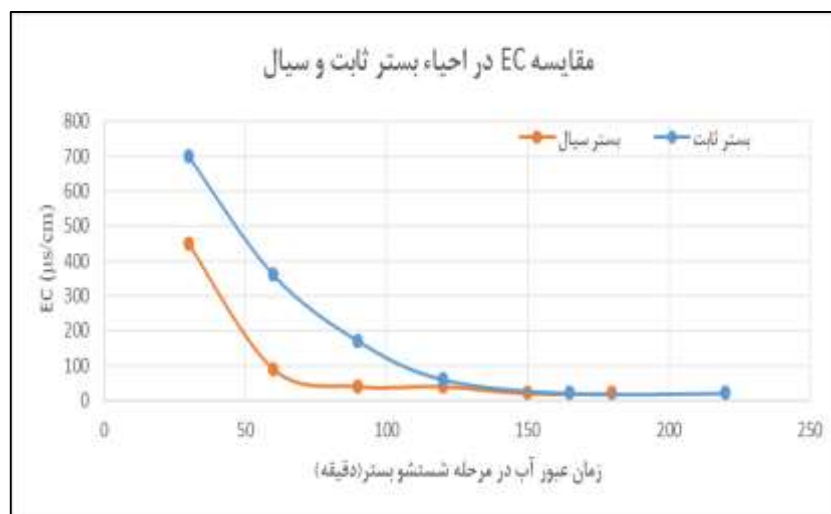
² Total dissolved solids



شکل ۲- مقایسه میزان pH آب خروجی از مرحله شستشو در حالی که احیاء در بستر سیال و بستر ثابت صورت می‌گیرد



شکل ۳- مقایسه میزان TDS آب خروجی از مرحله شستشو در حالی که احیاء در بستر سیال و بستر ثابت صورت می‌گیرد



شکل ۴- مقایسه میزان EC آب خروجی از مرحله شستشو در حالی که احیاء در بستر سیال و بستر ثابت صورت می‌گیرد

۴-۲. کاهش افت فشار برج رزین

آمین مستعمل علاوه بر نمک‌های مقاوم حرارتی و کلر که بصورت یون در محلول هستند، ذرات جامد معلق زیاد از جمله سولفید آهن، زنگ آهن، ذرات پودر شده کربن فعال، سیلیس و... به همراه دارد. غلظت زیاد ذرات معلق سبب گرفتگی سطح بستر ثابت و افزایش افت فشار پس از هر بار عبور آمین می‌شود و تا جایی پیش می‌رود که جریان قطع می‌گردد. در شرایط عملیاتی یکسان، با تغییر شرایط احیاء بستر از حالت ثابت به حالت سیال شده، افت فشار از ۷ psi به ۲ psi کاهش یافت.

۴-۳. کاهش تعمیرات

در قسمت تحتانی برج‌های حاوی رزین، تعداد ۹ عدد فیلتر کارتریج ۲۵ میکرون برای جلوگیری از خروج رزین و به دام انداختن ذرات معلق همراه آمین قرار دارد [۸]. غلظت زیاد ذرات معلق در جریان آمین علاوه بر گرفتگی بستر، باعث گرفتگی فیلترها نیز می‌شود. بنابراین، افت فشار فیلترها در هر بار عبور آمین افزایش می‌یابد و می‌تواند سبب مچاله شدن یا پارگی فیلترهای فلزی شود. برای تعویض فیلتر لازم است برج از رزین تخلیه شود که این امر و نیاز به صرف هزینه و زمان زیادی دارد. زمانیکه که احیاء برج‌های مشابه A و B این واحد به صورت بستر ثابت و سیال انجام می‌شود، تعداد تعمیرات برج A سه بار و برج B یک بار در سال صورت گرفت.

۴-۴. کاهش اتلاف رزین

در هر بار تخلیه بستر، به علت اتلاف رزین و کاهش ظرفیت بخشی از رزین باقی‌مانده در محیط آلوده بیرون برج، تقریباً ۱۰ درصد از مقدار کل رزین از دست می‌رود.

۵. نتیجه گیری

در واحد نمک‌زدایی و کلرزدایی پالایشگاه شهید هاشمی نژاد رزین آنیونی از نوع INDION GS 300 مورد استفاده است. تغییر شرایط مرحله احیاء رزین از حالت بستر ثابت به بستر سیال باعث کاهش ۲۸ درصدی مصرف آب مقطر و تولید پساب صنعتی، کاهش افت فشار از ۷ psi به ۲psi، کاهش ۶۶ درصدی تعمیرات اساسی در سال و کاهش ۲۰ درصدی اتلاف رزین بر مبنای کل رزین بستر در سال گردید.

۶. قدردانی

تحقیق حاضر با حمایت مادی و معنوی پالایشگاه شهید هاشمی نژاد صورت گرفته است.

مراجع

- [1]. Haws R (2001) Contaminants in amine gas treating, vol 11375. CCR Technologies Inc., Houston
- [2]. Nielsen ALKR (1997) " Gas purification". Elsevier, Amsterdam
- [3]. DuPart, J.A, Bacon, T.R, Edwards, D.J,(1993), " Hydrocarbon Process

- [۴]. علی فرزانه،(۱۳۹۰)،"شبییه سازی واحد تصفیه گاز پالایشگاه شهید هاشمی نژاد به منظور بررسی علل افزایش میزان H_2S در گاز شیرین خروجی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه فردوسی، مشهد
- [۵]. کوثر طهماسبی، (۱۳۹۷)،"امکان سنجی تغییر نحوه عملیات واحد تصفیه آمین مستعمل پالایشگاه خانگیران از حالت غیرمداوم به مداوم"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه فردوسی، مشهد
- [6]. www.ionindia.com
- [7]. Behrouz Bayati , Milad Mirshekari,(2018),"Removal of HSS from industrial amine solution by anionic resin (case study: Ilam gas refinery)", Institute of Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Slovak
- [۸]. واحد تصفیه گاز پالایشگاه شهید هاشمی نژاد، (۱۳۸۸)، "فرایند کلرزدایی از آمین"

بررسی فنی و اقتصادی ضرورت استخراج هلیوم از گاز طبیعی در ایران

شب‌نم مجدی تقی دیزج^۱، میثم نجفی ارشادی^۲، علی کلاکی^۳، مهدی اسکندرزاده اصل^{۴*}، هادی غائبی^۵

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران
- ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران
- ۳- دکتری تخصصی، رئیس بازرسی و حفاظت فنی، شرکت مهندسی و توسعه نفت ایران، تهران، ایران
- ۴- استادیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران
- ۵- دانشیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: m.eskandarzade@uma.ac.ir

چکیده:

گاز هلیوم به عنوان یک ماده ارزشمند با توجه به خواص منحصر به فرد خود نظیر نقطه جوش بسیار پایین، نفوذپذیری بالا، واکنش ناپذیری، رسانش حرارتی بالا، دارای کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف علمی، صنعتی، پزشکی، هسته‌ای و صنایع نظامی می‌باشد. در طی دهه‌های اخیر نیاز به گاز هلیوم در صنایع مختلف رو به افزایش بوده و پیش بینی می‌شود که در آینده تقاضای هلیوم از عرضه آن بالاتر باشد. میدان گازی پارس جنوبی به عنوان یکی از بزرگ‌ترین میدان‌های گازی مشترک با کشور قطر، با توجه به دارا بودن حدود ۰/۰۴ الی ۰/۰۵ درصد هلیوم، پتانسیل بالای تبدیل شدن کشور ایران به قطب تولید هلیوم در جهان را دارد. این درحالی است که کشور قطر با بهره‌مندی از پتانسیل‌های همین میدان دومین کشور تولیدکننده هلیوم دنیا محسوب می‌شود، بنابراین این موضوع اهمیت سرمایه‌گذاری در حوزه تولید هلیوم در ایران را بیان می‌کند. با توجه به غلظت پایین عنصر هلیوم در ترکیبات گاز طبیعی لازم است تا روش جداسازی آن به گونه‌ای انجام شود تا ضمن مصرف انرژی و هزینه پایین‌ترین میزان خلوص را در خروجی داشته باشد. در پژوهش حاضر ضمن بررسی ضرورت استخراج هلیوم در ایران از دیدگاه اقتصادی و روش‌های جداسازی گاز هلیوم، چالش‌های فنی و تکنولوژیکی جداسازی گاز هلیوم مورد بررسی قرار گرفته است. بر اساس مطالعات میدانی و اسنادی صورت گرفته و با در نظر گرفتن افزایش تقاضای جهانی به تولید هلیوم، استخراج هلیوم از فرآورده های LNG در ایران مقرون به صرفه و ضروری می‌باشد.

کلمات کلیدی: هلیوم، استخراج هلیوم، جداسازی گازی، گاز طبیعی مایع، بازیابی هلیوم.

Techno-Economic Study of the Necessity of Helium Extraction from Natural Gas in Iran

Shabnam Majdi Taghi dizaj¹, Meysam Najafi Ershadi², Ali Kalaki³ Mehdi Eskandarzade^{4*}, Hadi Ghaebi⁵

1. M.Sc Student, Department of Chemical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran.
2. M.Sc Student, Department of Mechanical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran
3. PhD, Head of Technical Inspection and Corrosion Protection Department., Petroleum Engineering and Development Company, Tehran, Iran.
4. Assistant Professor, Department of Mechanical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran.
5. Associate Professor, Department of Mechanical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

Corresponding author Email address: m.eskandarzade@uma.ac.ir

ABSTRACT:

Helium gas as a valuable material due to its unique properties such as very low boiling point, high permeability, unreactivity, high thermal conductivity, has many applications in various fields of science, industry, medicine, nuclear and military industries. In recent decades, the need for helium gas in various industries has been increasing and it is predicted that in the future the demand for helium will be higher than its supply. South Pars gas field, as one of the largest joint gas fields with Qatar, due to having about 0.04 to 0.05 percent of helium, has a high potential for Iran to become the center of helium production in the world. Meanwhile, Qatar is the second largest producer of helium in the world, taking advantage of the potential of this field, so this issue expresses the importance of investing in the field of helium production in Iran. Due to the low concentration of helium in natural gas compounds, it is necessary to separate it in such a way that while consuming energy and low cost, it has the highest purity in the output. In the present study, while examining the necessity of helium extraction in Iran from an economic point of view and methods of helium gas separation, the technical and technological challenges of helium gas separation have been investigated. Based on field and documentary studies and considering the increasing global demand for helium production, extraction of helium from LNG products in Iran is cost-effective and necessary.

Keywords: Helium, Helium extraction, Gas separation, Liquefied natural gas, Helium recovery.

۱. مقدمه

هلیوم یک گاز نجیب، بی‌اثر، بی‌رنگ، بی‌بو، غیر قابل اشتعال و دارای پایین‌ترین نقطه جوش در میان عناصر است. این عنصر به صورت گاز تک‌اتمی یافت می‌شود و از نظر شیمیایی خنثی می‌باشد. هلیوم از واپاشی عناصر سنگین رادیواکتیو مثل اورانیوم و تورنیوم در زیر زمین که در طول میلیاردها سال رخ می‌دهد، تشکیل شده و یک منشا غیر آلی دارد. هلیوم به دلیل اینکه سبک‌تر از هوا است، می‌تواند به سمت بالا حرکت کند و پراکنده شود. در برخی مناطق بسته به ساختارهای زمین‌شناسی، میدان‌های گاز طبیعی ممکن است حاوی مقادیر مختلفی از هلیوم باشند. دو ایزوتوپ پایدار هلیوم شامل هلیوم-۳ و هلیوم-۴ هستند که دومی شکل غالب هلیوم بوده و از گاز طبیعی قابل استخراج است. در مقایسه با هوا، هلیوم-۴، ۷ برابر سبک‌تر است، ۵ برابر هدایت گرمایی بیشتری را انتقال می‌دهد و در دمای منفی ۲۶۹ درجه سانتی‌گراد مایع می‌شود و تا حدود صفر مطلق مایع باقی می‌ماند. هلیوم دارای کوچک‌ترین اندازه اتمی (۲/۶ انگستروم) بین تمام گازها بعد از هیدروژن است [۵۱].

گاز هلیوم به دلیل داشتن خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد مانند نقطه جوش بسیار پایین، نفوذپذیری بالا، واکنش ناپذیری، رسانش حرارتی بالا و ... دارای کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف علمی، صنعتی، پزشکی، هسته‌ای و صنایع نظامی می‌باشد. در برخی از این کاربردها، هیچ جایگزین دیگری برای هلیوم وجود ندارد [۲]. امروزه، گاز هلیوم به عنوان یک ماده خنک‌کننده در سیستم‌های تصویربرداری با تشدید مغناطیسی (MRI) استفاده می‌شود و با توجه به هدایت الکتریکی و ظرفیت گرمایی بالا، یک گزینه مناسب برای کاربردهای انتقال حرارت می‌باشد [۱].

بر اساس مطالعات انجام شده غلظت هلیوم در اتمسفر حدود ۵ ppm است و جداسازی هلیوم از اتمسفر اقتصادی نیست. در حال حاضر بهترین منبع برای استخراج هلیوم، گاز طبیعی می‌باشد [۵]. هلیوم در گاز طبیعی معمولاً همراه با نیتروژن یافت می‌شود و یک روش فنی برای بازیابی هلیوم، استخراج آن از طریق بخار فلش خروجی در واحدهای تولید گاز طبیعی مایع است. واحدهای تولید LNG به طور معمول مخلوطی از گاز نیتروژن و هلیوم (هلیوم خام) را به عنوان خوراک ورودی در اختیار تولید کنندگان هلیوم قرار می‌دهند و در ادامه در این بخش، فرآیند خالص‌سازی نهایی، مایع‌سازی و ذخیره‌سازی محصول انجام می‌شود. گاز هلیوم خام شامل حداقل ۵۰٪ هلیوم است که در آن سایر اجزا مانند نیتروژن و مقادیر کمی متان و در برخی موارد هیدروژن، آرگون و نئون هستند [۹].

میدان گازی پارس جنوبی به عنوان یکی از بزرگترین میدان‌های گازی مشترک با کشور قطر، پتانسیل بالای تبدیل شدن کشور ایران به قطب تولید هلیوم در جهان را دارد. با تحقیقات صورت گرفته در این میدان گازی، میزان خلوص هلیوم حدود ۰/۰۴ الی ۰/۰۵ درصد است و کشور قطر با بهره‌مندی از این پتانسیل‌های این میدان دومین کشور تولیدکننده هلیوم در دنیا می‌باشد. با این حال میزان تولید هلیوم در ایران صفر است و این موضوع اهمیت سرمایه‌گذاری در حوزه تولید هلیوم در ایران را بیان می‌کند [۲].

با توجه به غلظت پایین عنصر هلیوم در ترکیبات گاز طبیعی لازم است تا روش جداسازی آن به گونه‌ای انجام شود تا ضمن مصرف انرژی و هزینه پایین بیشترین میزان خلوص را در خروجی داشته باشد. یکی از عمده دلایل عدم اقدام کشور ایران برای تولید هلیوم، پیچیده بودن روش‌های استخراج هلیوم و لزوم انتقال تکنولوژی از کشورهای تولیدکننده هلیوم در جهان می‌باشد.

در طول سال‌های گذشته تحقیقات متعددی در خصوص بررسی تکنولوژی تولید و استخراج هلیوم در داخل و خارج کشور صورت گرفته است اما در خصوص بررسی فنی و اقتصادی ضرورت تولید هلیوم در ایران تحقیقات نادری وجود دارد.

هرون و آگروال [۱۱]، فرایندهای تبرید مبتنی بر تبخیر چند مرحله‌ای، پمپ حرارتی تک ستونی و تقطیر با دو برج را مورد بررسی قرار دادند. بر اساس نتایج این تحقیق هر یک از این روش‌ها بسته به غلظت هلیوم موجود در خوراک، دارای نرخ استخراج متفاوتی می‌باشند. دالی [۱۲]، با طراحی بهینه و بررسی فرآیندهای جداسازی هلیوم، روش جذب سطحی با تناوب فشار (PSA) را ارائه نمود. اشمیت [۱۳]، با مطالعه جداسازی و خالص‌سازی گاز هلیوم، روش ادغام فرآیندهای تبخیر و تقطیر چند مرحله‌ای را به عنوان روشی با بازده بالا گزارش نمود. لیندمن و همکاران [۱۴]، مدلی برای تصفیه گاز هلیوم گزارش داده و روشی با پیکربندی مناسب برای راکتورهای فرآیند PSA ارائه نمودند.

درویشی و همکاران [۱۵]، با مطالعه تولید غشا پلی‌سولفون برای جداسازی هلیوم از گاز طبیعی و تأثیر حلال‌های مختلف، تأثیر درصد‌های مختلف پلیمر و فشار ورودی متفاوت بر خصوصیات نفوذ پذیری و انتخاب غشا پلی‌اترسولفون مورد بررسی قرار دادند. مهرپویا و صفایی [۱۶]، فرآیندهای یکپارچه Linde و APCI را از دیدگاه مصرف انرژی و انرژی شبیه‌سازی نموده و مدل پیکربندی اصلاح شده‌ای برای فرآیند Linde با بازده انرژی زیاد ارائه دادند. مینو [۱۷] با شبیه‌سازی فرآیند جداسازی هلیوم از گاز طبیعی، محاسبات فنی و اقتصادی تولید هلیوم در ایران را مورد مطالعه قرار دادند. بر اساس مطالعات ایشان در میدان گازی پارس جنوبی مناسب‌ترین فناوری برای جداسازی گاز هلیوم، فناوری مبتنی بر سیستم تبرید می‌باشد. همچنین بر اساس نتایج شبیه‌سازی انجام شده فرآیند Linde از نظر میزان استخراج هلیوم، عملکرد هدف، کارایی انرژی و محصولات تولید شده با توجه به غلظت پایین گاز هلیوم در خوراک ورودی، مناسب‌ترین فرآیند در روش‌های جداسازی هلیوم بیان شده است.

با بررسی پژوهش‌های انجام شده مشاهده می‌شود که تاکنون پژوهش‌های نادری در خصوص ارزیابی ضرورت تولید هلیوم در ایران و بررسی چالش‌های موجود در حوزه تولید هلیوم در ایران انجام شده است. این در حالیست که با توجه به اهمیت موضوع، و مزیت فنی و اقتصادی که به واسطه تولید هلیوم در کشور می‌تواند فراهم شود، لازم است جنبه‌های مختلف موضوع در پژوهش‌های مستقل مورد بررسی قرار گیرد. لذا در پژوهش حاضر ضمن بررسی ضرورت استخراج هلیوم در ایران از دیدگاه اقتصادی و روش‌های جداسازی گاز هلیوم، چالش‌های فنی و تکنولوژیکی جداسازی گاز هلیوم مورد بررسی قرار گرفته است.

۲. کاربردهای هلیوم

در حال حاضر، مصرف عمده هلیوم در سیستم‌های تصویربرداری با تشدید مغناطیسی است. از آنجایی که هلیوم از نظر شیمیایی بی‌اثر است و هدایت الکتریکی و ظرفیت گرمایی بالایی دارد، یک گزینه ایده‌آل برای کاربردهای انتقال حرارت است [۱]. این ویژگی هلیوم باعث می‌شود تا در هنگام نیاز به یک اتمسفر بی‌اثر در اطراف اجسام مانند نیمه‌رساناها، در فرآیندهای تولیدی مورد استفاده قرار گیرد. هلیوم همچنین به طور گسترده به عنوان یک گاز محافظ ایده‌آل برای جوشکاری مانند آلومینیوم، فولاد ضدزنگ و آلیاژهای منیزیم به دلیل خواص خنثی (بی‌اثر) آن استفاده می‌شود که از اکسیداسیون مواد در طول جوشکاری جلوگیری می‌کند. علاوه بر این، رسانایی گرمایی بالای هلیوم به این گاز نجیب اجازه می‌دهد تا برای فرآیندهای متالورژیکی استفاده شود، برای مثال تولید فیبر نوری، چرا که این نوع از فرآیندها نیاز به خنک‌سازی سریع دارد. علاوه بر تحمل تابش، هدایت الکتریکی و ظرفیت گرمایی بالا، هلیوم را به یک ماده با رسانندگی گرمایی بالا جهت استفاده در نیروگاه‌های هسته‌ای تبدیل می‌کند [۹]. بر این اساس هلیوم به طور گسترده برای خنک کردن آهنرباهای ابررسانایی سیستم‌های MRI، رآکتورهای هسته‌ای با درجه حرارت بالا، خنک کردن سریع در تولید فیبرهای نوری و جوشکاری و گاز وزن‌افزا در غواصی در آب‌های عمیق استفاده می‌شود [۱]. هلیوم پایین‌ترین نقطه جوش (۴/۲ کلوین) را در میان دیگر عناصر دارد و حتی در دمای صفر کلوین تحت فشار استاندارد یخ نمی‌زند. این ویژگی باعث می‌شود تا هلیوم برای فرآیندهای برودتی مانند خنک‌سازی ابررساناها در تجهیزات تصویربرداری با تشدید مغناطیسی و متراکم‌سازی هیدروژن و اکسیژن برای سوخت موشک که نیاز به دماهای بسیار پایین دارد، مورد استفاده قرار گیرد. علاوه بر این، از آنجایی که هلیوم در دماهای بسیار پایین می‌تواند در حالت گازی باقی بماند ماده مناسبی برای تصفیه است و می‌تواند به عنوان یک گاز پاک‌کننده مخازن سوخت و سیستم‌های سوخت رسانی که با مایعات بسیار سرد مانند هیدروژن مایع پر می‌شوند استفاده شود (به عنوان مثال جهت تصفیه سیستم‌های پیش‌رانش موشک‌ها) [۹]. در شکل ۱ درصد پراکندگی استفاده از هلیوم در کاربردهای مختلف صنعتی، پزشکی و نظامی نشان داده شده است [۲].

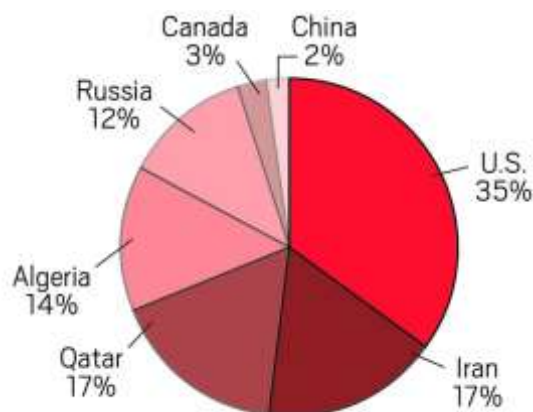


شکل ۱- درصد پراکندگی استفاده از هلیوم براساس کاربرد های مختلف آن [۲]

¹ Magnetic resonance imaging (MRI)

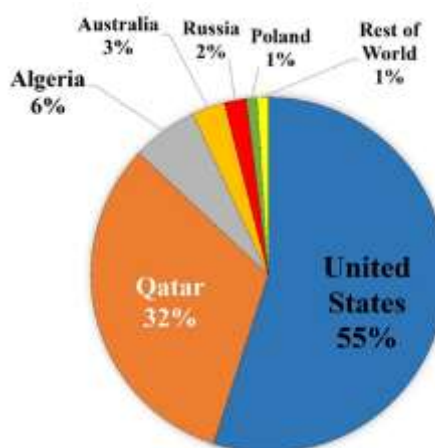
۳. میزان تولیدات هلیوم و قیمت آن در جهان

بر اساس مطالعات انجام شده میزان کل هلیوم موجود در جهان ۵۹ میلیارد متر مکعب می‌باشد که از این مقدار حدود ۱۷ درصد آن متعلق به کشور ایران می‌باشد [۱۸]. همان طوری که از شکل ۲ مشخص است بیش از ۳۰ درصد ذخایر هلیوم جهان در کشور آمریکا متمرکز است و بر این اساس کشور آمریکا را به قطب اول تولید هلیوم جهان تبدیل کرده است. با توجه به این نمودار میزان ۱۷ درصد از هلیوم کل جهان در کشور ایران می‌باشد اما تاکنون هیچ استخراج و بهره برداری از آن نشده است.



شکل ۲ - نمودار گستردگی منابع هلیوم در جهان [۱۸]

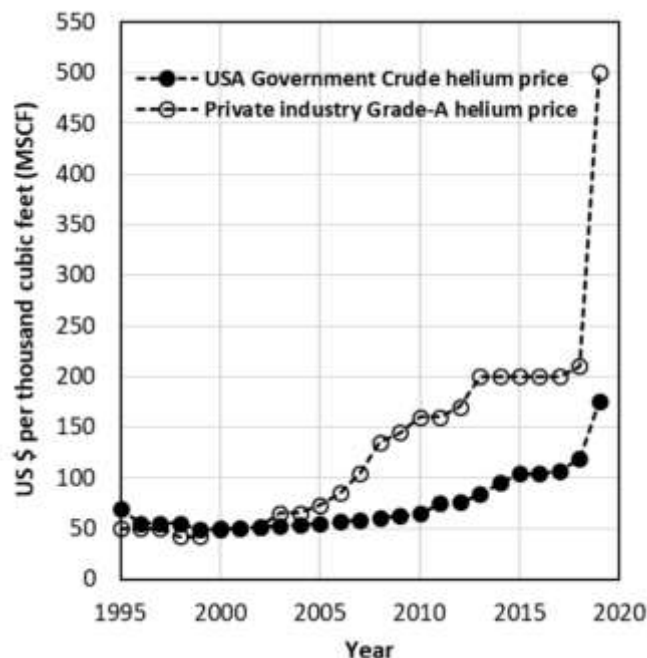
همچنین در شکل ۳ بزرگترین تولیدکنندگان هلیوم جهان نشان داده شده است [۱ و ۲]. مطابق شکل ۳، تقریباً ۵۰٪ از سهم تولیدات هلیوم جهان به ایالات متحده آمریکا تعلق دارد. در سال ۲۰۰۹، ایالات متحده حدود ۷۱ درصد از تولید جهانی هلیوم را به خود اختصاص داد و پس از آن الجزایر، قطر، لهستان و روسیه قرار داشتند.



شکل ۳ - نمودار تولید کنندگان عمده هلیوم در جهان [۲ و ۱]

شکل ۴ سیر صعودی افزایش قیمت هلیوم درجه A و هلیوم خام در طول سال‌های ۱۹۹۵ و ۲۰۱۹ را بر اساس گزارش سازمان زمین‌شناسی ایالات متحده آمریکا (USGS) نشان می‌دهد [۱۰]. بر اساس شکل ۴ قیمت هلیوم در سال ۲۰۱۹ در

کشور آمریکا برای مصارف دولتی ۱۷۵ دلار بر هزار فوت مکعب و برای مصارف آزاد ۵۰۰ دلار بر هزار فوت مکعب گزارش شده است.



شکل ۴- نمودار رشد قیمت هلیوم از سال ۱۹۹۵ تا سال ۲۰۱۹ [۱۰]

بررسی‌ها نشان می‌دهد که در طول دهه گذشته، تقاضای هلیوم از عرضه آن بیشتر بوده و این موضوع منجر به افزایش چشمگیر قیمت آن شده است. مطابق شکل ۳ دو کشور ایالات متحده آمریکا و قطر، عمده هلیوم جهان را تأمین می‌کند. از این رو سیاست‌های مرتبط با عرضه هلیوم توسط این کشورها، نقش تعیین‌کننده‌ای در قیمت هلیوم در بازارهای جهانی خواهد داشت. ایالات متحده آمریکا علاوه بر عرضه هلیوم، بخشی از آن را ذخیره می‌کند و حتی واردکننده هلیوم نیز می‌باشد. این مسئله ناشی از سیاست ایالات متحده برای تنظیم بازار در سال‌های آینده است [۲]. مجموع واحدهای تولیدکننده هلیوم در سراسر جهان که تا سال ۲۰۱۹ راه‌اندازی شده‌اند و یا برای آینده برنامه‌ریزی شده‌اند در جدول ۱ آورده شده است. در سال ۲۰۱۹ تنها ۱۶ واحد تولیدی هلیوم در جهان، هلیوم را به شکل مایع تصفیه می‌کند و تنها در شش کشور یافت می‌شوند: هشت نیروگاه در آمریکا هستند و بقیه در سراسر قطر، الجزایر، روسیه، لهستان، کانادا و استرالیا پخش شده‌اند. حدود ۷۵ درصد از کل هلیوم مصرف‌شده در سراسر جهان در سه منطقه صنعتی راس لفان در قطر، اکسون موبیل در وایومینگ آمریکا و ذخیره ملی هلیوم فدرال ایالات متحده در آماریلو، تگزاس (ایالات متحده) می‌باشد.

ظرفیت تأمین صنعتی جهانی هلیوم در سال ۲۰۱۷ برابر با ۶/۶ میلیارد فوت مکعب بود. ایالات متحده بزرگ‌ترین تولیدکننده هلیوم در جهان می‌باشد (۵۵ سهم هلیوم در سراسر جهان) و دارای بزرگ‌ترین ذخایر هلیوم به میزان ۳/۹ میلیارد متر مکعب تا سال ۲۰۱۸ بود [۱۰].

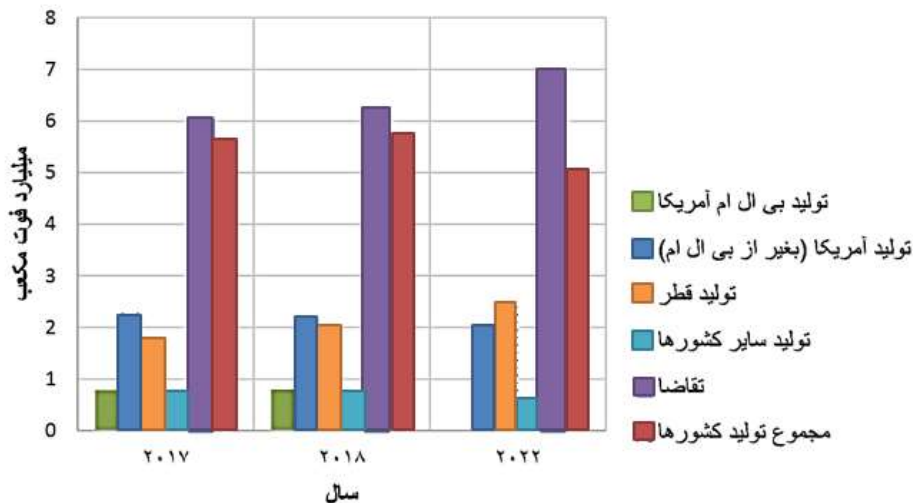
جدول ۱- لیست کارخانه‌های استخراج هلیوم در سراسر جهان که تا سال ۲۰۱۹ به بهره برداری رسید و یا برای آینده تا سال ۲۰۲۵ برنامه‌ریزی شده است. [۱۰]

نام شرکت	موقعیت جغرافیایی	سال تاسیس یا بهره برداری	نوع هلیوم تولیدی	ظرفیت تولید t/d
واحد های هلیوم در دست بهره برداری و تاسیس در سال های آینده				
Gazprom	Amur 1, Russia	2021	Pure He	20 (M m ³ /d)
Gazprom	Amur 1, Russia	2022	Pure He	20 (M m ³ /d)
Gazprom	Amur 1, Russia	2024	Pure He	20 (M m ³ /d)
Irkutsk Oil	Yaraktinsky, Russia	2021	Pure He	7 (M m ³ /d)
RasGas	Helium 3, Qatar	2020	Pure He	12 (M m ³ /d)
North America Helium	Saskatchewan (3 plants), Canada	2020/2021	Pure He	-
Air Products, Sonatrach	Arzew, Algeria	2020	Pure He	425 MMSCFD
Helium One	Rukwa, Tanzania	-	Pure He	-
IACX Energy	Utah, USA	2020	Pure He	-
واحد های استخراج و تولید هلیوم در کشور های جهان				
Weil Group/Evonik	Mankota, Canada	2016	Pure He	10 MMSCFD (inlet)
Line	Darwin Australia	2010	Pure He	2.6
Helison	Skikda, Algeria	2006 (2012)	Pure He	10
RasGas	Helium 1 (2), Qatar	2005 (2013)	Pure He	8.65 (17.7)
Orenburg Gazprom	Orenburg, Russia	Before 1993	Pure He	3.0
Polish Oil & Gas Co.	Odolanów, Poland	1977	Pure He	1.6
HELIOS	Arzew, Algeria	1995	Pure He	7.4
ONGC (PSA pilot plant)	Kuthalam, India	2008	Pure He	0.00023
واحد های استخراج و تولید هلیوم در ایالت متحده آمریکا				
IACX Energy	Utah, USA	2013	Pure He	-
IACX Energy	Arizona, USA	2016	Pure He	-
Nasco Energie	Arizona, USA	2014	Pure He	-
Cimarex	Big Piney, WY	Q4, 2011	Pure He	4.78
Air Products, Inc.	Liberal, KS	1966, 1991	Pure He	13
Air Products, Inc.	Country, TX	-	-	-
BP America, Inc.	Sunray, TX	1995	Crude He	-
BP America, Inc.	Ulysses, KS	1998	Crude He	-
ExxonMobil Gas	Shute Creek	1986	Crude He	-
Praxair, Inc	Ulysses, KS	1962, 1998	Crude He	-
Linde	Otis, KS	-	Pure He	-
Praxair, Inc.	Bushton, KS	-	Crude He	-

همان‌طور که از جدول ۱ مشخص است کشور ایران با دارا بودن منابع غنی هلیوم در میدان گازی پارس جنوبی، هنوز برنامه‌ای جهت تولید این عنصر استراتژیک ندارد و از بسیاری از کشورهای همسایه خود در صادرات هلیوم عقب مانده است.

۴. ضرورت تولید هلیوم در ایران

امروزه با گسترش کاربردهای هلیوم در زمینه‌های مختلف از جمله کاربردهای پزشکی، نظامی و صنعتی روز به روز تقاضا برای این عنصر استراتژیک افزایش یافته است [۲]. تقاضای جهانی برای هلیوم در سال ۲۰۱۰ نزدیک به ۳۰۰۰۰ تن معادل ۱ میلیارد دلار آمریکا بود و انتظار می‌رفت که این تقاضا ۵ تا ۷ درصد در سال افزایش یابد. در حال حاضر، ۲۱ نیروگاه هسته‌ای (بیشتر در آسیا) با تقریباً ۱۵۰ راکتور در دست ساخت هستند و بنابراین فقط برای تامین سیستم‌های خنک‌کننده این نیروگاه‌ها نیاز به مقادیر زیادی هلیوم می‌باشد [۱]. در شکل ۵ روند افزایش عرضه و تقاضای جهانی هلیوم به تفکیک کشورها نشان داده شده است [۲]. مطابق شکل ۵ میزان تقاضای جهانی هلیوم در سال ۲۰۲۲ حدود ۷ میلیارد فوت مکعب پیش‌بینی شده است.



شکل ۵- نمودار عرضه و تقاضای هلیوم به تفکیک کشورها [۲]

کشور ایران به رغم بهره‌مندی از منابع عظیم هلیوم در میدان گازی پارس جنوبی، واردکننده هلیوم می‌باشد. به عبارتی سهم ایران در تولید هلیوم، صفر است. این در حالی است که تقریباً تمام نتایج مطالعات مراکز آینده‌پژوهی دنیا در رابطه با هلیوم، نشان از افزایش تقاضا و قیمت آن در حال حاضر و آینده دارد. هلیوم نه تنها خود یک ماده استراتژیک و مولد اقتصادی است، بلکه تکنولوژی استحصال و تولید آن نیز یک تکنولوژی استراتژیک در دنیا به حساب می‌آید، به طوری که این تکنولوژی در اختیار فقط چند کشور و یا شرکت است. بر اساس مطالعات انجام شده در میدان گازی پارس جنوبی، ترکیب گازی و درصد هلیوم مخازن قطر و ایران تقریباً با یکدیگر برابر است و از این نظر، مدل‌های اقتصادی استخراج و تولید هلیوم در این دو کشور دارای اشتراکات زیادی است. در ایران سالانه تنها حدود ۲۶۰ هزار لیتر هلیوم مایع برای مصارف بیمارستانی و دستگاه‌های ام‌آر‌آی استفاده می‌شود [۲].

یکی از بزرگترین میدان‌های گازی کشور جمهوری اسلامی ایران، میدان گازی پارس جنوبی می‌باشد که مشترک با کشور قطر است. بر اساس مطالعات انجام شده غلظت هلیوم موجود در این حوزه گازی، حدود ۰/۰۴ الی ۰/۰۵ است، با این حال حجم

بالای گاز موجود در پارس جنوبی موجب شده است که ایران ظرفیت تبدیل شدن به قطب هلیوم (حدود ۲۷ درصد هلیوم تولیدی جهان) را داشته باشد. شاهد این ادعا کشور قطر است که از حوزه مشترک با ایران، توانسته به رتبه دوم تولید هلیوم در دنیا تبدیل شود. بدیهی است که تولید این ماده استراتژیک در داخل کشور، نه تنها باعث ایجاد ارزش افزوده برای گاز طبیعی و جلوگیری از هدررفت این ماده ارزشمند می‌شود، بلکه باعث یک تحول در صنایع مختلف استراتژیک در کشور خواهد شد. غلظت هلیوم مخازن گاز نقاط مختلف جهان در جدول ۲ آمده است [۲].

جدول ۲- غلظت مولی هلیوم در حوزه‌های گازی جهان [۲]

مخزن	غلظت (درصد)
ایران (پارس جنوبی)	۰/۰۴ تا ۰/۰۵
قطر (میدان شمالی)	۰/۰۴ تا ۰/۰۵
الجزایر (حاسی الرمل)	۰/۱۸
الجزایر (سکیکده)	۴ تا ۶/۴
استرالیا	۶
آمریکا (آریزونا)	۸/۳
آمریکا (کانزاس)	۱/۴

۵. تکنولوژی جداسازی هلیوم

عموما در صنعت فرآیندهای جداسازی گاز هلیوم به سه دسته اصلی تقسیم می‌شوند:

- فرآیندهای کرایوژنیک^۱
- جذب سطحی تناوب فشار^۲ (PSA)
- جداسازی با غشاء^۳

۱.۵. فرآیند کرایوژنیک

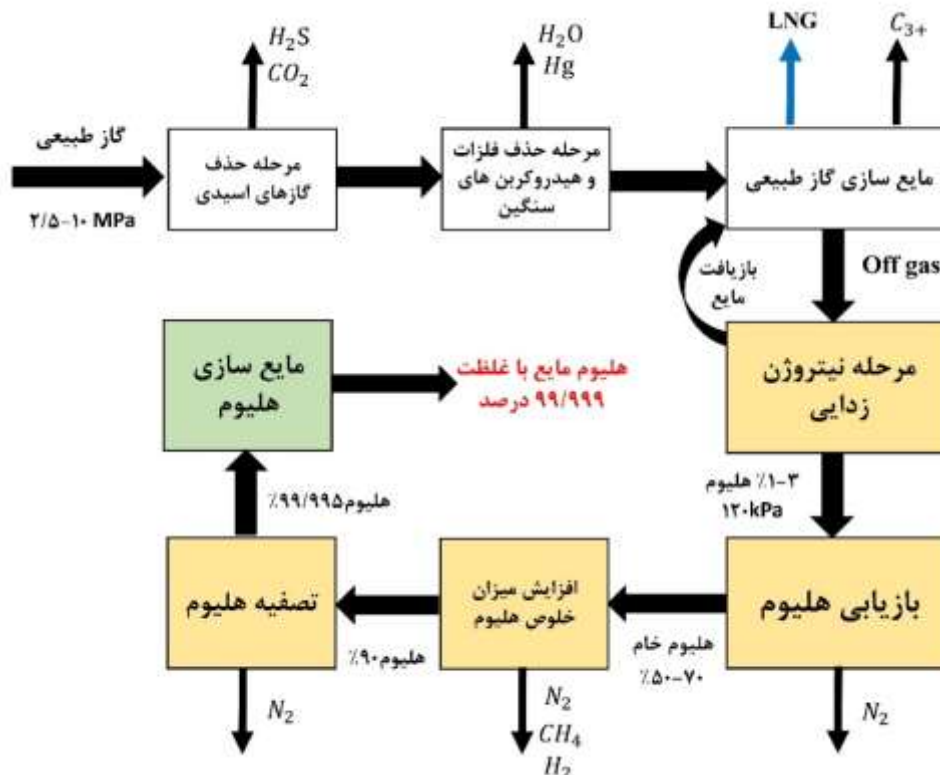
برای بازیافت هلیوم غالبا روش کرایوژنیک استفاده می‌گردد که می‌تواند درجه خلوص هلیوم را تا ۹۹/۹۹ درصد، بهبود بخشد. مطابق شکل ۶ فرآیند استخراج و تولید هلیوم مایع از گاز طبیعی به طور کلی شامل شش مرحله است:

- ۱- فرآیند پیش تصفیه گاز طبیعی (حذف سولفید هیدروژن، دی‌اکسید کربن، آب، هیدروکربن‌ها و فلزات سنگین)
- ۲- مایع‌سازی (تولید گاز طبیعی مایع یا LNG)
- ۳- نیتروژن زدایی / بازیافت هلیوم از گاز طبیعی
- ۴- بهبود خلوص هلیوم
- ۵- خالص‌سازی هلیوم
- ۶- مایع شدن هلیوم

¹Cryogenic Processes

²Pressure Swing Adsorption

³Membrane Separation



شکل ۶- شماتیک کلی بازیابی هلیوم از گاز طبیعی

با توجه با اینکه استخراج هلیوم و تصفیه گاز طبیعی در دمای بسیار پایین رخ می‌دهد و در این دماها همه‌ی ناخالصی‌ها مثل بخار آب، دی‌اکسیدکربن و هیدروکربن‌ها به‌صورت جامد در می‌آیند، بنابراین در مراحل ابتدایی باید این مواد را جدا کرد تا در اثر سرد شدن باعث گرفتگی لوله‌های سردکننده نشوند [۵]. پس از فرآیند پیش‌تصفیه و قبل از انبساط گاز ورودی برای تولید جریان چند فاز با فشار متوسط، گاز ورودی خنک شده و مایع می‌شود. در مرحله انبساط، می‌توان از شیرهای ژول تامسون یا توربین‌های هیدرولیکی استفاده کرد. جریان چند فاز تولید شده در مخزن فلش یک جریان گاز و یک جریان مایع تولید می‌کند. مقادیر زیادی از هلیوم همراه با مقدار کمی نیتروژن در جریان خوراک به فاز گاز منتقل می‌شود، در حالی که با کاهش فشار جریان مایع عاری از هلیوم (که عمدتاً از متان و مقادیر کمی نیتروژن تشکیل شده‌است)، تا حدود فشار اتمسفری به صورت LNG ذخیره می‌شود [۱].

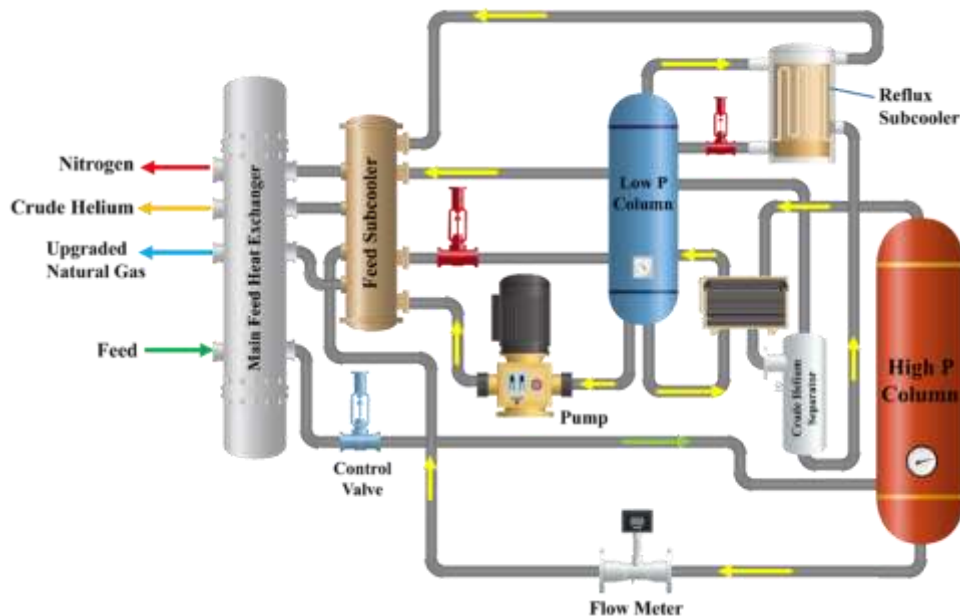
چهار فرآیند اصلی کرایونیک مورد استفاده برای واحد نیتروژن زدایی عبارتند از:

- multi-stage flash separator
- single column heat pumped process
- double column process
- dual column cycles

از بین این فرآیندها، فرآیند دوستونی (مورد سوم) دارای بازده بهتری می‌باشد که در شکل ۷ آورده شده است.

¹ Flash Tank

² Nitrogen Rejection Unit



شکل ۷- فرایند دو ستونی در نیتروژن زدایی

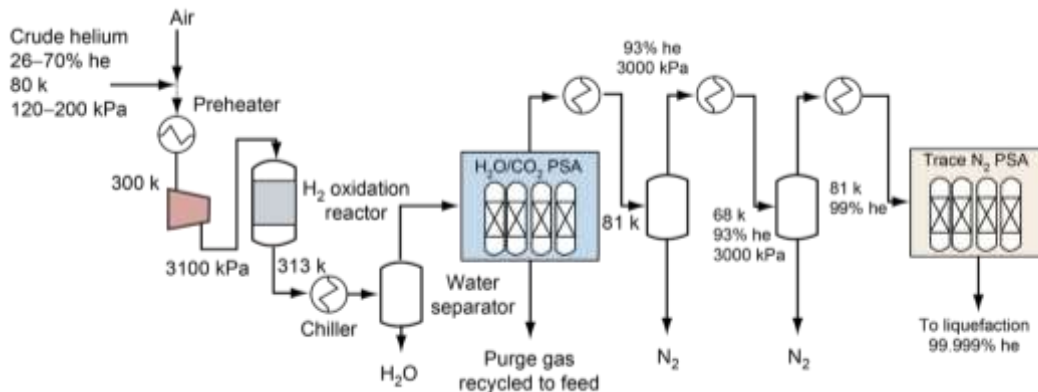
در این فرآیند از دو ستون با فشارهای مختلف استفاده می شود، که در آن ریویولر ستون کم فشار به کندانسور ستون پر فشار متصل است. گازی که به عنوان خوراک استفاده می شود در مبدل حرارتی اصلی کرایوژنیک خنک شده و از پایین به ستون پر فشار تغذیه می شود. در این ستون، هلیوم در فشارهای عملیاتی معمول بین ۱۰-۲۵ bar از خوراک ورودی بازیابی می شود. [۴]. جریان بالا دست برج پرفشار شامل بیشترین مقدار هلیوم می باشد که این بخار به جداکننده آهلیوم خام تغذیه می شود. محصول هلیوم خام حاصل از این جداکننده معمولاً حاوی ۵۰-۷۰ درصد هلیوم، ۱-۳ درصد متان، و مابقی هیدروژن، نئون و نیتروژن است. این بخار هلیوم خام باید مجدداً به منظور دفع بیشتر ناخالصی ها به واحدهای تصفیه و مایع سازی هلیوم تغذیه شود. این فرایند معمولاً در چندین مرحله اتفاق می افتد و شامل چندین روش جداسازی متفاوت است که بستگی به درجهی خلوص هلیوم خام و کاربردهای محصول نهایی هلیوم دارد [۴].

سپس هلیوم خام تا دمای منفی ۱۹۳ درجه سانتی گراد سرد می شود. در این دما بیشتر نیتروژن و متان چگالیده و مایع هستند و استخراج شده و گاز باقی مانده حاوی ۹۰ درصد هلیوم خالص می باشد. این ناخالصی ها در چند مرحله پیوسته انجام می شود که شامل: متراکم کردن اجزای توده گاز، استفاده از اکسیداسیون کاتالیزوری جهت حذف هیدروژن، جداسازی بخار آب، کربن دی اکسید و اکسیژن از راکتور با متراکم کردن H_2O ، استفاده از یک واحد PSA و حذف نیتروژن در یک واحد PSA دیگر در دمای پایین برای از بین بردن نیتروژن به میزان کمتر از ۱۰ ppm و در نهایت دستیابی به هلیوم با خلوص ۹۹/۹۹۵ می باشد [۸و۴]. گاز هلیوم خالص خروجی از واحد PSA در مرحله نهایی تبدیل به مایع می شود (شکل ۸).

¹ Low pressure

² High pressure

³ Separator



شکل ۸- شماتیکی از مرحله تصفیه هلیوم و دستیابی به هلیوم ۹۹/۹۹۵٪

در فرآیندهای استحصال هلیوم پارامترهای عملیاتی مانند دما، فشار و ترکیب درصد خوراک ورودی از موارد تأثیرگذار بر بازده فرآیند می‌باشد [۳۰۱].

۲.۵. فرآیند جذب سطحی تناوب فشار

PSA یکی از فرآیندهای متداول جداسازی گازها می‌باشد که اغلب برای از بین بردن ناخالصی‌های جریان گاز استفاده می‌شود. فرآیندهای وابسته به جذب عمدتاً در طی مراحل پیش تصفیه مورد استفاده قرار می‌گیرند تا آب، دی‌اکسیدکربن، هیدروژن سولفید و سایر ناخالصی‌ها از گاز طبیعی خوراک خارج شود. جداسازی گاز با استفاده از روش مبتنی بر جذب شامل دو مرحله اصلی است: جذب (Adsorption) و دفع (Desorption) [۴۰۱].

در این فرآیند، از ستون‌های حاوی جاذب‌هایی مانند زئولیت، سیلیس، آلومینا یا کربن فعال استفاده می‌شود و جریان گاز فشار قوی وارد برج شده و پس از رسیدن برج به حالت پایدار، سیستم تحت فشار قرار می‌گیرد. بالا رفتن فشار برج باعث دفع گازهای کمتر جذب شده می‌شود. با خارج کردن این گازها از سیستم، جریانی غنی شده با اجزایی که میل بیشتر به جذب داشتند، به دست می‌آید. به دلیل عملکرد واحد PSA در دمای محیط، مصرف انرژی برای گرم کردن یا سرمایش نسبتاً کم است [۱]. سرانجام، جریان خالص هلیوم تولید شده در واحد PSA در واحد مایع‌سازی، به مایع تبدیل می‌شود. در واحدهای مایع‌سازی، با عبور هلیوم از طریق شیر ژول-تامسون یا توربین‌های هیدرولیک، انرژی مورد نیاز برای فرآیند مایع‌سازی تأمین می‌شود. [۴].

۳.۵. تکنولوژی‌های غشائی:

جداسازی گازها با استفاده از روش‌های غشائی، یک پدیده حلالیت-نفوذ است که در آن توانایی یک غشا برای جدا کردن اجزای یک مخلوط گازی به گزینش‌پذیری یا فاکتور جداسازی اجزای گازی بستگی دارد که به نوبه خود تابعی از حلالیت گاز و ضریب نفوذ است. بر اساس این مکانیزم می‌توان اجزایی را که از نظر اندازه تقریباً یکسان ولی حلالیت متفاوتی دارند توسط غشا جدا کرد [۶]. میزان نفوذ هر یک از اجزا به خصوصیات آن جزء، اختلاف فشار جزئی اجزای موجود در دو طرف غشا و مشخصات

¹ solution-diffusion
² selectivity

غشا بستگی دارد. در حال حاضر، غشاها پلیمری به دلیل هزینه کم، انعطاف پذیری خوب و قابلیت فرآیندپذیری، توجه بیشتری را به خود جلب می‌کنند. [۱]. امروزه با گسترش فرآیند غشائی و مقرون به صرفه بودن آن از لحاظ انرژی و هزینه، روش جداسازی غشائی برای بازیابی هلیوم نسبت به دیگر روش‌های صنعتی مورد توجه پژوهشگران و محققین قرار گرفته است. اکثر پژوهش‌های اخیر تمرکز بر یافتن ماده‌ای ایده‌آل جهت تحمل فشارهای بالا در تکنولوژی غشائی دارد و به دلیل محدودیت استفاده از روش غشائی فعلا به غیر از یک مورد واحد تولیدی در کانادا اکثر کارخانه‌های تولید هلیوم از ترکیب روش تقطیر کرایونیک و PSA استفاده می‌کنند.

۶. چالش‌های جداسازی هلیوم در ایران

جداسازی به روش تقطیر کرایونیک رایج‌ترین روش برای استخراج هلیوم است، اگرچه سرمایه مرتبط و هزینه‌های عملیاتی آن زیاد است. بخش عمده‌ای از هزینه‌های عملیاتی ناشی از صرف انرژی جهت تغییر فاز و مایع‌سازی جریان خوراک ورودی است. استخراج هلیوم از طریق فرآیندهای تقطیر کرایونیک در صورتی که منبع گازی، حاوی کمتر از ۰/۰۴٪ هلیوم باشد، صرفه اقتصادی ندارد. بنابراین، هرگونه تغییر در فرآیند که می‌تواند منجر به کاهش مصرف انرژی شود، برای بهبود اقتصادی فرآیند روند مطلوب خواهد داشت. از طرف دیگر، استفاده از فناوری غشائی برای استخراج هلیوم، مصرف انرژی را به میزان زیادی کاهش می‌دهد، زیرا در این روش نیازی به تغییر فاز نیست. مشکل قابل توجه در روش غشائی این است که اکثر مخازن گاز دارای غلظت بسیار کم هلیوم (زیر ۱ درصد) هستند علاوه بر این فشار جزئی نیز کم می‌باشد که این عوامل باعث کاربرد محدود غشاها در تولید هلیوم شده است [۱].

برای جداسازی هلیوم از گاز طبیعی با خلوص بالا به روش تقطیر کرایونیک مراحل تصفیه متعددی نیاز می‌باشد، که هزینه و انرژی زیادی را مصرف می‌کند. به همین منظور، تحقیقات گسترده‌ای در زمینه ابداع تکنیک‌های جدید با قابلیت کاهش هزینه‌ها و کاهش پیچیدگی عملیات اجرا و کنترل صورت گرفته است. در این راستا جداسازی غشائی به عنوان یک تکنولوژی در حال توسعه و با داشتن مزایایی همچون مصرف انرژی کمتر، پایین بودن هزینه سرمایه‌گذاری اولیه، هزینه پایین عملیات تعمیر و نگهداری، سازگاری با محیط زیست و نیز انعطاف‌پذیری زیاد، مورد توجه محققان قرار گرفته است [۱۶].

۷. جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

با توجه به مطالعات میدانی صورت گرفته سرمایه‌گذاری در حوزه جداسازی هلیوم در ایران ضروری به نظر می‌رسد. در حال حاضر، کشور ایران علیرغم بهره‌مندی از میادین گازی بزرگ نظیر میدان گازی پارس جنوبی، تا کنون هیچ برنامه‌ای برای تولید هلیوم نداشته و تنها واردکننده این ماده استراتژیک است. با توجه به افزایش عرضه و تقاضای جهانی هلیوم و نیاز کشورهای بزرگ صنعتی جهان به واردات این گاز ارزشمند، در صورت تولید هلیوم در ایران، بازارهای جهانی آمادگی خرید هلیوم صادراتی از ایران را دارد و این موضوع اهمیت سرمایه‌گذاری در این حوزه را بیان می‌کند.

با توجه به اینکه تکنولوژی تولید گاز طبیعی مایع در ایران وجود دارد، بنابراین می‌توان گفت نصف راه برای استخراج هلیوم طی شده است. همچنین با توجه به مشترک بودن میدان گازی حاوی هلیوم ایران با قطر با غلظت ۰/۰۴ تا ۰/۰۵ درصد و استخراج این عنصر استراتژیک توسط قطر که رتبه دوم استخراج هلیوم در دنیا را دارد، باعث پیشی گرفتن کشورهای همسایه از ایران شده است. بنابراین ضرورت دارد تا به سرعت گام‌های لازم در خصوص تولید هلیوم در ایران برداشته شود. غنی بودن ایران

به لحاظ منابع گازی، باعث علاقه مندی شرکت‌های خارجی جهت همکاری در انتقال تکنولوژی تولید هلیوم شده است. جداسازی کرایونیک رایج‌ترین روش برای استخراج هلیوم است، ولی سرمایه مرتبط و هزینه‌های عملیاتی راه‌اندازی آن زیاد می‌باشد. همچنین چالش‌های فنی و تکنولوژیکی مانند انتخاب مواد مقاوم در دماهای فوق‌سرد، لزوم نزدیکی واحد جداسازی هلیوم به منابع LNG و انتقال دانش فنی و تکنولوژی از کشور تولیدکننده هلیوم وجود دارد. فناوری جداسازی به کمک غشا به عنوان یک تکنولوژی در حال توسعه و با داشتن مزایایی همچون مصرف انرژی کمتر، کم بودن هزینه سرمایه‌گذاری و تعمیر و نگهداری مورد توجه محققان قرار گرفته است. برای اجرا و پیاده‌سازی فرآیند استحصال هلیوم در ایران، طرح‌های مختلفی وجود دارد، که شامل استفاده از فرآیند تقطیر کرایونیک، واحدهای PSA و جداسازی غشا هستند. ادغام این فرایندها اقتصادی‌ترین راه حل برای تولید هلیوم از گاز طبیعی می‌باشد. به این صورت که از روش تقطیر کرایونیک برای بازیابی هلیوم از گاز طبیعی، از فناوری غشایی برای جداسازی و افزایش میزان خلوص هلیوم خام و تصفیه نهایی با استفاده از فرآیند جذب سطحی تناوب فشار باشد.

مراجع

- [1]. Soleimany, A., Hosseini, S.S. and Gallucci, F. (2017), "Recent progress in developments of membrane materials and modification techniques for high performance helium separation and recovery: A review," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 122, pp 296-318.
- [۲]. آرام، ع.، ساوالانپور اردبیلی، ح.، آزادی، ا. (۱۳۹۷). "ضرورت توجه به تولید گاز هلیوم در ایران (بررسی ظرفیت ایران در این زمینه)،" مرکز پژوهش‌های مجلس شورای اسلامی، معاونت پژوهش‌های زیربنایی و امور تولیدی، دفتر مطالعات انرژی، صنعت و معدن، گزارش شماره ۱۵۹۲۲.
- [3]. Jahromi, P.E., Fatemi, S., Vatani, A., Ritter, J.A. and Ebner, A.D. (2018), "Purification of helium from a cryogenic natural gas nitrogen rejection unit by pressure swing adsorption," *Separation and Purification Technology*, 193, pp 91-102.
- [4]. Rufford, T.E., Chan, K.I., Huang, S.H. and May, E.F. (2014), "A review of conventional and emerging process technologies for the recovery of helium from natural gas," *Adsorption Science & Technology*, 32(1), pp 49-72.
- [۵]. ابطحی، ح. (۱۳۹۱)، "مطالعه‌ی سیکل‌های ترمودینامیکی هلیوم در سرماسازهای دمای فوق‌سرد،" پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه قم، قم.
- [6]. Scholes, C.A. and Ghosh, U. (2016), "Helium separation through polymeric membranes: selectivity targets," *Journal of Membrane Science*, 520, pp 221-230.
- [7]. Altes, T.A., Johnson, M., Fidler, M., Botfield, M., Tustison, N.J., Leiva-Salinas, C., de Lange, E.E., Froh, D. and Mugler III, J.P. (2017), "Use of hyperpolarized helium-3 MRI to assess response to ivacaftor treatment in patients with cystic fibrosis," *Journal of Cystic Fibrosis*, 16(2), pp 267-274.

- [8]. Ansarinasab, H., Mehrpooya, M. and Parivazh, M.M. (2017), "Evaluation of the cryogenic helium recovery process from natural gas based on flash separation by advanced exergy cost method—Linde modified process," *Cryogenics*, 87, pp 1-11.
- [9]. Kim, D. (2014), "Helium extraction from LNG end flash," Master's thesis, Department of Energy and Process Engineering, Norwegian University of Science and Technology.
- [10]. Quader, M.A. (2020), "Design and techno-economic evaluation of multi-stage membrane processes for helium recovery from natural gas," Master's thesis, School of Chemical Engineering, The University of Queensland.
- [11]. Agrawal, R., Herron, DM., Rowles, HC. and Kinard, GE. (2003), "Cryogenic Technology," *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 8, pp 40-65.
- [12]. Daly, J.W. (2005), "Helium Recovery from LNG," Paper presented at the International Petroleum Technology Conf., Doha, Qatar, pp
- [13]. Schmidt, H. (2009), "Helium Purification," US Patent No. US 2009/0013718 A1.
- [14]. Lindemann, U., Boeck, S., Blum, L. and Kurtcuoglu, K. (2010), "Helium purification and liquefaction," *Proc AIP Conf.*, 1218, 271.
- [۱۵]. درویشی، پ. و وفا، ن. (۱۳۹۴)، "ساخت غشای پلی اتر سولفون برای جداسازی هلیوم از گاز طبیعی با استفاده از فرآیند جدایش فازی،" مجموعه مقالات سومین کنگره سراسری فناوری‌های نوین ایران با هدف دستیابی به توسعه پایدار، تهران، ۰۳-۰۸.
- [16]. Mehrpooya, M. and Shafaei, A. (2016), "Advanced exergy analysis of novel flash based Helium recovery from natural gas processes," *Energy*, 114, pp 64-83.
- [17]. Minoos, M. (2019), "Simulation of the Process and Evaluation of the Technical and Economic of Helium Gas Separation Plant from Iran's natural Gas," M.Sc Thesis, Islamic azad university, science and research brach.
- [18]. IHS Markit (2019), "Chemical economics handbook Helium," London.

ارزیابی ساختار فیلم‌های متراکم سیلیکونی به عنوان لایه فعال غشاهای کامپوزیت با هدف بازیافت مونومر در صنعت پتروشیمی

بنت الهدی قلی زاده^۱، مجید اسماعیلی^{۱*}، فاطمه رکابدار^۱، مریم توکل مقدم^۱

۱- پژوهشگر، پژوهشگاه صنعت نفت، ضلع غربی استادیوم آزادی، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: majidesm2004@gmail.com

چکیده:

فناوری غشایی جداسازی گازها در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی، یک تکنولوژی کاملاً شناخته شده است که در خلال سه دهه قبل کاربردهای زیادی از آنها به ثبت رسیده است. در سال‌های اخیر، کاربرد سیستم‌های غشایی به علت مزایای نسبی آنها در مقایسه با روش‌های سنتی در جهان رو به گسترش بوده است. با توجه به وجود تلفات قابل توجه مونومرهای ارزشمند موجود در خوراک یا برخی جریان‌های فرایندهای پتروشیمیایی تولید پلی‌الفینها مانند پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن، به‌کارگیری سیستم‌های غشایی برای بازیابی این ترکیبات گازی می‌تواند نقش بسزایی در جهت هرچه اقتصادی‌تر شدن این فرایندها و همچنین جلوگیری از انتشار هیدروکربن در اتمسفر داشته باشد. در این مقاله، فیلم‌های متراکم غشایی از جنس پلیمرهای سیلیکونی با هدف بازیافت مونومر تهیه و ارزیابی شده و خواص فیزیکی غشاهای ساخته شده با استفاده از تکنیک‌های *FTIR*، *AFM* و *SEM* بررسی شده است. همچنین با تغییر شرایط پخت و اندازه‌گیری درجه شبکه‌ای شدن، شرایط بهینه فرایند تولید فیلم‌های غشایی بی‌نقص و کارآمد تعیین گردید. به منظور ارزیابی کارآمدی غشاهای عبورپذیری و انتخابگری غشاهای متراکم سیلیکونی با افزایش فشار گازهای نیتروژن، متان، اتیلن و پروپیلن اندازه‌گیری شد. با تغییر شرایط پخت و ساخت فیلم‌های سیلیکونی، بر اساس اطلاعات آزمون *FTIR*، بالاترین سطح گروه‌های عاملی *Si-H* در سطح و ساختار الاستومر ایجاد شده است و در واقع بهترین ساختار به لحاظ مقاومت گرمایی و مکانیکی و سایر خواص تراوایی گاز تعیین شده است. ارزیابی ساختاری فیلم‌های تهیه شده، نشان دهنده ساختاری متراکم و عاری از نقص است. مقایسه نتایج ارزیابی‌های تراوایی با ساختار غشاهای تاییدکننده ساختار بدون ایراد فیلم متراکم و نشان دهنده خواص ذاتی عبورپذیری و انتخابگری حداکثری این غشاهای به عنوان لایه‌های فعال در ساخت غشاهای کامپوزیتی بازیافت مونومر است.

کلمات کلیدی: غشا، فیلم متراکم، پلیمرهای سیلیکونی، عامل شبکه‌ای کننده، عبورپذیری، انتخابگری، بازیافت مونومر

Evaluation of the Dense Silicon Films as the Active Layer of Composite Membranes Aiming to Monomer Recovery in the Petrochemical Industry

B.H.Gholizadeh¹, M. Esmacili^{1*}, F. Rekabdar¹, M. Tavakolmoghaddam¹

1. Researcher, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: majidesm2004@gmail.com

ABSTRACT:

Membrane gas separation technology is a well-known technique in the oil, gas and petrochemical industries where many applications have been reported over the past three decades. In recent years, the use of membrane systems has been expanding in the world due to their comparative advantages over traditional methods. Due to the significant losses of valuable monomers in the feed or some streams of petrochemical processes in the production of polyolefins such as polyethylene and polypropylene, the use of membrane systems to recover these gaseous compounds can play an important role in making these processes more economical and preventing hydrocarbons emissions in the atmosphere. Olefin recovery by membranes represents a major success in the recent development of membrane technologies in the petrochemical industry. In this work, membranes were fabricated in order to separate propylene from nitrogen. Membranes were prepared from PDMS contains part A & B, and made into dense films for characterization with Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM.) The effect of operating pressure on membrane permeability and selectivity for four pure gas was evaluated. Perfect and defect free film was prepared by changing the preparation and curing conditions and measuring the crosslinking density. Evaluated properties of maximum permeability and selectivity indicate that these membranes are desirable as active layers in the fabrication of composite membranes for monomer recovery.

Keywords: Membrane, Dense Film, Silicon Polymers, Crosslinking Agent, Permeability, Selectivity, Monomer Recovery

۱. مقدمه

با توجه به هزینه بالای مونومرهای گازی، استفاده موثر از این مواد اولیه در کارخانجات تولید پلی‌الفین یک نگرانی اصلی و مهم است. به عنوان مثال، تلفات مونومر از جریان vent واحد پلی‌الفین حدود ۱ تا ۲ درصد مواد اولیه کارخانه است. با توجه به ۳۰۰ واحد پلی‌الفین در سرتاسر جهان و ظرفیت کل مازاد بر ۶۰ میلیون تن در سال، تلفات جهانی مونومر سالانه حدود ۱/۵ میلیارد دلار است.

سه بخش در فرایند تولید پلی‌الفین‌ها وجود دارد که در آنها مونومرها معمولاً تلف می‌شوند. هر سه مرحله فرصت قابل ملاحظه‌ای را برای استفاده موثرتر از مونومر ایجاد می‌کنند [۱، ۲]. این سه بخش عبارتند از:

خالص سازی مواد اولیه خام

واکنش شیمیایی

خالص سازی محصول نهایی و finishing

جداسازی گازها توسط غشاء یکی از نخستین کاربردهای فناوری غشایی در مقیاس صنعتی بوده است [۳]. غشاها برای جداسازی گازها از مخلوط آنها بر اساس نفوذ متفاوت (انتخابی) اجزاء به کار می‌روند. فرآیندهای جداسازی غشایی مزایایی از قبیل انرژی کم و هزینه سرمایه‌گذاری پایین دارند. تجهیزات فرآیند و عملکرد آنها ساده و فشرده می‌باشد. در نتیجه انتظار می‌رود این فرآیندها نقش قابل توجهی را در صنایع مختلف با توجه به ملاحظات اقتصادی ایفا نمایند، زیرا گازها بخش مهمی از خوراک صنایع شیمیایی محسوب می‌شوند. با این حال، استفاده تجاری از فرآیندهای غشایی، منوط به ساخت غشاهایی می‌باشد که ضمن برخورداری از استحکام مکانیکی بالا، از تراوش پذیری و انتخابگری مناسبی برخوردار باشند.

به طور معمول، غشاهای مورد استفاده در بازیافت مونومر از نوع غشاهای صفحه‌ای با ساختار کامپوزیتی می‌باشد. لایه زیرین این غشاها از جنس الیاف بافته نشده می‌باشد لایه میانی از نوع غشاهای اولترافیلتراسیون متخلخل می‌باشد. و لایه نازک انتخابگر که کاملاً متراکم می‌باشد. لازم به ذکر است دو لایه زیرین نقش محافظ و تأمین کننده مقاومت مکانیکی لایه انتخابگر را دارند [۴، ۵]. مهمترین نوع پلیمرهای مورد استفاده در ساخت لایه انتخابگر پلیمرهای رابری از جنس سیلیکون رابر با عبورپذیری بالا و انتخابگری مناسبی در مقابل هیدروکربن‌ها و مونومرها نسبت به نیتروژن می‌باشد. که جداسازی اجزا در آنها بر اساس مکانیزم انحلال - نفوذ انجام می‌گیرد [۶، ۷]. در این مقاله، فیلم‌های متراکم غشایی از جنس پلیمرهای سیلیکونی با هدف استفاده در لایه فعال غشاهای بازیافت مونومر تهیه و مورد ارزیابی‌های فیزیکی قرار داده شده است. همچنین خواص عبورپذیری و انتخابگری فیلم‌های مذکور مورد تست و آزمایش قرار گرفته است.

۲. مواد و تجهیزات

در این مقاله برای تهیه فیلم‌های پلیمری از پلیمر سیلگارد ۱۸۴ (SYLGARD™ 184) که یک نوع پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) دو جزئی محصول شرکت DOW آمریکا است، استفاده شده است. این پلیمر بر پایه سیلیکون می‌باشد و به اصطلاح یک پلیمر مبتنی بر سیلوکسان دو جزئی محسوب می‌شود. واحد تکرار شونده در این پلیمر $[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]$ می‌باشد و فرمول شیمیایی آن، $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ است. حلال مورد استفاده نرمان هپتان (n-Heptane) است که

از کمپانی مرک خریداری شده است. جهت ارزیابی تراوایی فیلم‌ها، از گازهای نیتروژن، متان، اتیلن و پروپیلن استفاده شده است که همگی با خلوص بالای ۹۹/۹٪ و از شرکت فرافن گاز خریداری شده است.

برای تعیین ساختار شیمیایی و پیوندهای موجود در ساختار غشاها، روش طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) استفاده شده است. برای گرفتن طیف عبوری مادون قرمز تبدیل فوریه از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) مدل UNICAM Matson 1000 ساخت شرکت UNICAM انگلیس در پژوهشگاه صنعت نفت استفاده شده است.

ریزساختار فیلم‌ها در سطح غشا و مقاطع برش داده شده، توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، و میکروسکوپ روبشی نیروی اتمی (AFM) مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور از دستگاه میکروسکوپ الکترونی مرکز پژوهش متالورژی رازی، VEGA\TESCAN-LMU، ساخت کشور چک استفاده شد. برای آماده‌سازی نمونه‌ها، ابتدا نمونه‌ها در ابعاد مورد نظر بریده شده و بعد از آن در نیتروژن مایع شکسته می‌شود بعد از آن سطح مقطع نمونه‌ها توسط طلا پوشش داده می‌شود، سپس بر روی پایه مخصوص دستگاه SEM، توسط چسب ثابت می‌شود. برای بررسی سطح فیلم‌های تولیدی، از میکروسکوپ اتمی دستگاه پژوهشگاه صنعت نفت (AFM HALCYONICS) ساخت کشور روسیه استفاده شده است.

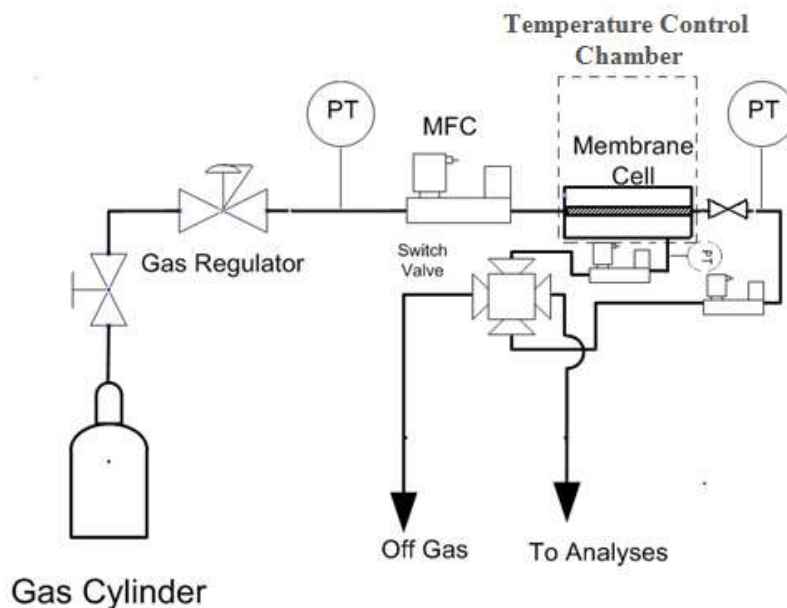
۳. ساخت غشاها تک لایه سیلیکونی

برای ساخت فیلم پلیمری، محلول سیلیکون رابر/نرمال هپتان با غلظت ۱۵ درصد وزنی تهیه شد. این پلیمر بصورت دو جزئی و مایع ارائه می‌شود که یکی از اجزا پیش پلیمر (پایه) و دیگری عامل شبکه‌ای کننده (عامل پخت) می‌باشد و بر اساس پیشنهاد سازنده با نسبت ۱ به ۱۰ با یکدیگر ترکیب شده و قالبگیری می‌گردد. فیلم تولیدی بعد از عملیات حرارتی سفت شده و از حالت مایع بودن خارج می‌گردد. الاستومر سیلیکون در اثر واکنش دو جزء فوق و در حضور کاتالیست پلاتینیوم تشکیل می‌شود. به صورت متداول، واکنش شبکه‌ای شدن توسط کاتالیست پلاتینیوم به عنوان مثال Karsted's catalyst و یا H_2PtCl_6 طی مکانیسم هیدروسیلاسیون صورت می‌پذیرد [۷]. جهت تشکیل اتصالات عرضی در سیلیکون رابر مطابق دستور العمل شرکت سازنده، محلول تهیه شد. سپس جهت تهیه محلولی همگن در دمای محیط به مدت ۲ ساعت توسط همزن برقی اختلاط صورت گرفت. در ادامه، محلول همگن درون ظروف تفلونی با اندازه موردنظر ریخته‌گری شد. در نهایت به‌منظور تبخیر حلال و تشکیل غشای چگال و ایجاد اتصالات عرضی در فیلم‌های سیلیکونی، سه روش ذیل برای مقایسه درجه شبکه‌ای شدن هر یک از فیلم‌ها انجام شد:

- ۱) قراردادن ظروف تفلونی در دمای محیط به مدت ۱ ساعت و سپس پخت فیلم در دمای $110^{\circ}C$ به مدت ۳۰ دقیقه
- ۲) قراردادن ظروف تفلونی در دمای $40^{\circ}C$ به مدت ۲۰ دقیقه و سپس پخت فیلم در دمای $110^{\circ}C$ به مدت ۳۰ دقیقه
- ۳) پخت فیلم در دمای $110^{\circ}C$ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه

۴. ارزیابی رفتار تراوایی غشا

در این پروژه از واحد آزمایشگاهی موجود در آزمایشگاه غشای پژوهشگاه صنعت نفت، جهت بررسی عملکرد غشاها موجود برای جداسازی مخلوط گازها و بررسی تراوش‌پذیری گازهای خالص استفاده شد. این واحد از نوع فشار ثابت می‌باشد و فشار سمت جریان تراوش‌یافته ثابت و برابر فشار اتمسفریک می‌باشد. لازم به ذکر است تمامی تست‌ها با استفاده از گازهای خالص صورت گرفته است. نمایی شماتیک از اجزاء مختلف این سیستم آزمایشگاهی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- نمایی شماتیک از سیستم تست غشای تخت در فشار ثابت

۵. نتایج و تحلیل

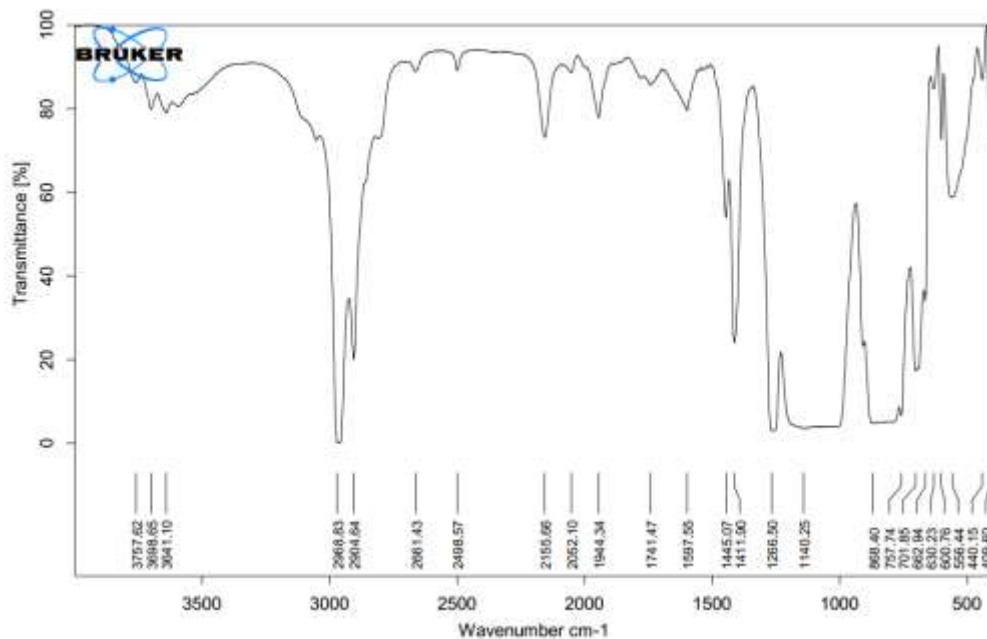
با توجه به آنچه که در بخش روش ساخت نمونه فیلم های پلیمری بیان شد، درجه شبکه ای شدن سه نمونه فیلم پلیمری بر اساس مدل فلوری - هاگینز محاسبه شد [۸]. نتایج این بررسی در جدول شماره ۱ همراه با کدبندی غشاها آمده است. لازم به ذکر است تفاوت فیلم های ساخته شده، بر پایه اختلاف در روش تبخیر حلال و پخت نمونه است که در بخش ۳ توضیح داده شده است.

جدول شماره ۱- درجه شبکه ای شدن فیلم های تهیه شده بر اساس نوع روش پخت

کد نمونه	روش پخت و تبخیر حلال	درجه شبکه ای شدن (mol/cm^3)
۱	۱ hr at 25°C + ۳۰ min at 110°C	۰/۰۵
۲	۲۰ min at 40°C + ۳۰ min at 110°C	۰/۰۴۶
۳	۳۰ min at 110°C	۰/۰۴۲

همان طور که در جدول شماره ۱ ملاحظه می شود با افزایش زمان تبخیر حلال، میزان شبکه ای شدن فیلم های حاصله افزایش می یابد. به نظر می رسد با کاهش زمان تبخیر حلال و سرعت پخت سیلیکون، امکان بازآرایی منظم تر ساختار کمتر می شود و زنجیرها فرصت کمتری برای چیدمان دقیق را دارند. البته افزایش درجه شبکه ای شدن علی رغم تشکیل فیلم پایدارتر و منسجم تر، باعث کاهش در شار عبوری گاز از فیلم های پلیمری نیز می گردد. لذا برای داشتن نسبی هر دو معیار فوق، پایداری فیلم در عین داشتن شار بالا، غشای با کد ۲ معیار ارزیابی های بعدی قرار داده شد.

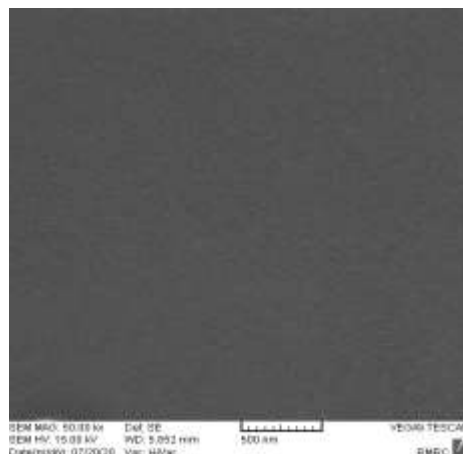
طیف FTIR فیلم سیلگارد ۱۸۴ برای نمونه با کد ۲ از غشاها مترکم ساخته شده، در شکل ۲ آمده است.



شکل شماره ۲- طیف FTIR مربوط به نمونه شماره ۲

در نمونه غشاهای ساخته شده نسبت اختلاط جزء A (کراس‌لینکر) و B (پایه)، ۱۰:۱ بوده است. در این نسبت اجزای دو جزء کاملاً با هم مخلوط شده و در این حالت نسبت مولی گروه‌های Si-H به گروه‌های ونیلی ۱:۱ می‌باشد. بنابراین واکنش پخت به صورت کامل صورت می‌پذیرد و هیچ گروه عاملی Si-H باقی نمی‌ماند. زمانی که نسبت اختلاط کمتر از این باشد، بعد از انجام واکنش پخت، همچنان مقادیر اضافی از گروه Si-H در روی سطح پلیمر باقی می‌ماند. همان‌طور که در شکل‌های شماره ۲ مربوط به نمونه شماره ۲ غشای سنتز شده مشاهده می‌شود هیچ‌گونه پیکی در محدوده 2162 cm^{-1} و 912 cm^{-1} که به ترتیب مربوط به گروه‌های کششی و خمشی Si-H می‌باشد، مشاهده نمی‌شود و این امر حاکی از انجام کامل واکنش پخت می‌باشد.

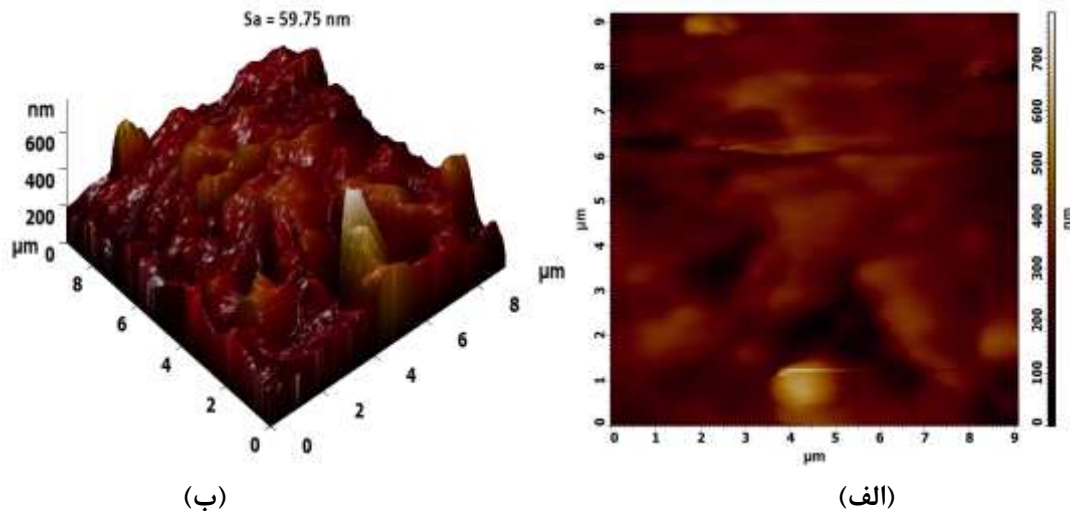
تصاویر SEM مربوط به سطح غشای متراکم شماره ۲ در شکل ۳ مشاهده می‌شود، تصویر میکروسکوپ الکترونی نیز بیانگر ساختاری کاملاً متراکم و یکنواخت در سطح این نمونه می‌باشد.



شکل شماره ۳- تصویر SEM مربوط به سطح فیلم متراکم با کد ۲

برای بررسی توپولوژی سطح غشا از تصاویر AFM استفاده شده است. تصاویر فازی و توپولوژی مربوط به این نمونه در شکل

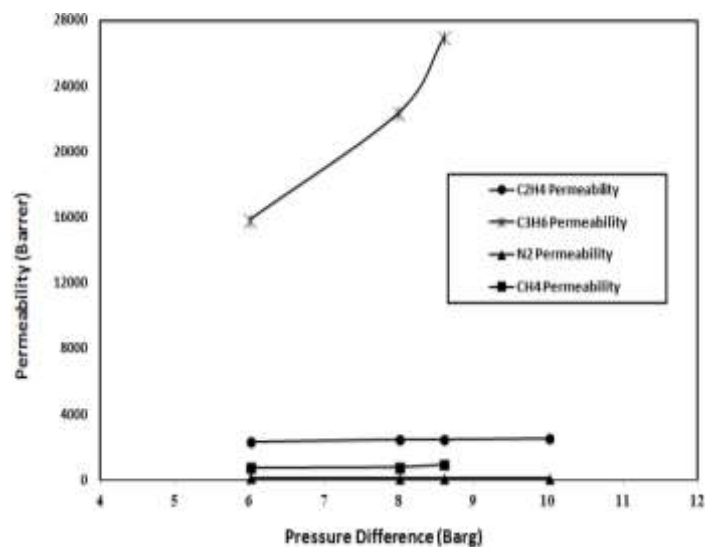
۴ مشاهده می شود.



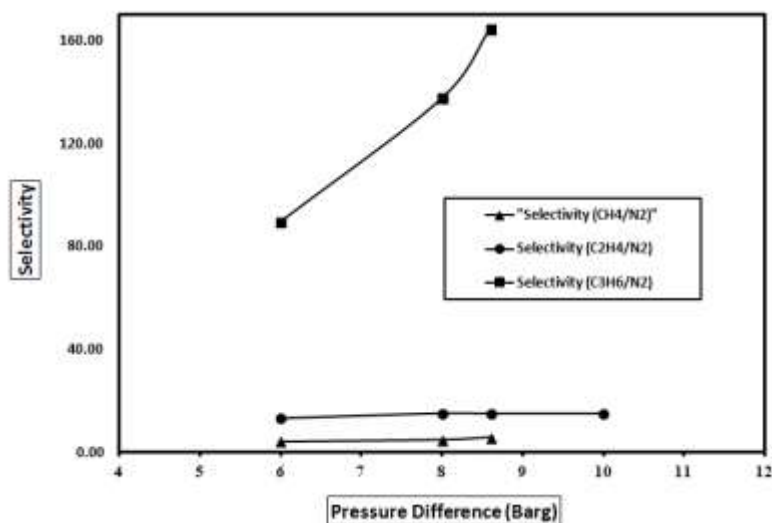
شکل شماره ۴- تصاویر AFM غشای شماره ۲- تصویر فازی (الف) - تصویر توپولوژی (ب)

چنانچه در تصاویر شماره ۴ دیده می شود، وجودی ساختاری با زبری نسبتاً بالا و غیرهمگن در غشای متراکم مشاهده می شود. میانگین زبری سطح ۴ نقطه از تصاویر AFM گرفته شده از غشای مذکور با استفاده از نرم افزار محاسبه گردید که نشان دهنده زبری سطحی در حدود ۶۰ نانومتر بوده است که حاکی از زبری تا حدی بالا و ساختار غیر یکنواختی در سطح این غشاها می باشد. عدم یکنواختی و نقص این غشاها مربوط به وجود رندشانی از شیارهای موجود در سطح قالب های تفلونی ریخته گری است، لازم به ذکر است به دلیل ضخامت زیاد لایه متراکم (حدود ۲۶۰ میکرومتر)، با وجود چنین نقص هایی در سطح غشا، مشکلی در خواص ذاتی عبور پذیری غشا انتظار نمی رود.

نتایج آزمایشات مربوط به بررسی اثر فشار خوراک بر تراوش پذیری گازهای خالص در فیلم با کد ۲ و در محدوده فشار ۶ تا ۱۰ بار در این بخش بررسی شده است. نتایج حاصل از آزمایشات مذکور در دمای ۲۵ °C در شکل شماره ۵ و ۶ آمده است.



شکل شماره ۵- اثر فشار بر عبور پذیری گازهای مختلف در غشای شماره ۲



شکل شماره ۶- اثر فشار بر انتخابگری گازهای مختلف نسبت به نیتروژن در غشای شماره ۲

روند تغییرات تراوش پذیری گازها در مقابل فشار، معمولاً در غشاهای رابری مشابه هم می باشد. از آنجا که فشار، نیروی محرکه تراوش می باشد، با افزایش فشار خوراک، در مورد گازهای خالص، نیروی محرکه برای عبور گاز از غشا افزایش می یابد. ولی معمولاً ضرایب تراوش پذیری ذرات گازی از جمله، N_2 ، O_2 ، H_2 ، CH_4 و He معمولاً با افزایش فشار بالادستی تغییر چندانی ندارد. همچنین در غیاب گازهای دیگر در خوراک، مسئله جذب رقابتی بین گازهای موجود در یک مخلوط که گاهاً منجر به کاهش تراوش پذیری سایر گازها می شود، وجود ندارد. از سوی دیگر، هیدروکربنهای سنگین، میزان انحلال پذیری بالاتری در غشا، با افزایش فشار خواهند داشت. لیکن انتظار می رود تراوایی هیدروکربنهای سنگین با افزایش فشار، روند صعودی داشته باشد و در نتیجه افزایش فشار، باعث ارتقای انتخابگری هیدروکربنهای سنگین نسبت به مولکولهای سبک گازی در غشاهای رابری شود [۹]. بر اساس شکل ۵ عبورپذیری نیتروژن و متان و حتی اتیلن تغییر چندانی با فشار ندارد. لیکن شاهد افزایش عبورپذیری گاز پروپیلن با افزایش فشار هستیم. لذا بر اساس آنچه عنوان شد، روند تغییرات تراوایی با افزایش فشار در این غشا منطقی به نظر می رسد. از طرفی با توجه به ثابت ماندن عبورپذیری نیتروژن و افزایش عبورپذیری پروپیلن، شاهد افزایش انتخابگری $\text{C}_3\text{H}_6/\text{N}_2$ با افزایش فشار گاز ورودی خواهیم بود. (شکل ۶). همچنین تغییرات انتخابگری سایر گازها (نسبت به نیتروژن) روند ثابتی را نشان می دهد.

۶. نتیجه گیری

در این مقاله، فیلم‌های متراکم غشایی از جنس پلیمرهای سیلیکونی با هدف بازیافت مونومر تهیه و ارزیابی شده و خواص فیزیکی غشاهای ساخته شده با استفاده از تکنیک‌های FTIR، AFM و SEM بررسی شده است. همچنین با تغییر شرایط پخت و اندازه‌گیری درجه شبکه‌ای شدن، شرایط ساخت بهینه فرایند تولید فیلم‌های غشایی بی‌نقص و کارآمد تعیین گردید. به منظور ارزیابی کارآمدی غشاها، خواص عبورپذیری و انتخابگری غشاهای متراکم سیلیکونی با افزایش فشار گازهای نیتروژن، متان، اتیلن و پروپیلن اندازه‌گیری شد. با تغییر شرایط پخت و ساخت فیلم‌های سیلیکونی، بر اساس اطلاعات آزمون FTIR، بالاترین سطح گروه‌های عامل‌دار Si-H در سطح و ساختار الاستومر ایجاد شده است و در واقع شاهد کامل شدن فرایند پخت نمونه‌های ساخته

شده بوده‌ایم. لذا با توجه به میزان درجه شبکه ای شدن سعی بر آن شد که نمونه ای از غشا که در عین بالاتر بودن میزان شبکه ای شدن، فرایند پخت ساده‌تری را دارد انتخاب شود و به عنوان نمونه ارزیابی‌های بعدی قرار گیرد. ارزیابی ساختاری فیلم‌های تهیه شده، نشان دهنده ساختاری متراکم و عاری از نقص است. مقایسه نتایج ارزیابی‌های تراوایی با ساختار غشاها، تایید کننده ساختار بدون ایراد فیلم متراکم و نشان دهنده خواص ذاتی عبورپذیری و انتخابگری حداکثری این غشاها به عنوان لایه‌های فعال در ساخت غشاها کامپوزیتی بازیافت مونومر است.

مراجع

- [1]. R.W. Baker (2008), "The design of membrane vapor-gas separation systems", *Journal of Membrane Science*, 151(1), pp 55-62.
- [2]. M. L. Jacobs (1997), "Monomer Recovery Process", Us Patent 5769927A,.
- [3]. A. Dehghani Ghomshani, A. Ghaee, Z. Mansourpour, M. Esmaili, B. Sadatnia (2016), "Improvement of H₂/CH₄ Separation Performance of PES Hollow Fiber Membranes by Addition of MWCNTs into Polymeric Matrix", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, VOL. 55, NO. 11, 1155-1166
- [4]. Y. Yampolskii, B. Freeman (2010), "Membrane Gas Separation", John Wiley & Sons, Ltd., Publication.
- [5]. E. D. Lidiatta, G. E. Fontananova (2017), "Comprehensive Membrane Science and Engineering", Elsevier Science.
- [6]. Pinnau, I. and B.D. Freeman. (2004), "Advanced materials for membrane separations", ACS Publications.
- [7]. Los Alamos National Security, LLC for NNSA. (2011), "Cure Inhibition Studies on Sylgard 184".
- [8]. T. C. Merkel, V. I. Bondar, K. Nagai, B. D. Freeman, I. Pinnau (2000), "Gas Sorption, Diffusion, and Permeation in Poly(dimethylsiloxane)", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 38, 415-434.
- [9]. N. N. Li, A. G. Fane, W. S. Winston Ho, T. Matsuura (2008), "Advance Membrane Technology and Applications", John Wiley & Sons, Inc.

مدلسازی و ارزیابی عملیات حذف دی اکسید کربن از جریان دودکش در یک ماژول غشایی الیاف توخالی در فرایند تماس دهنده غشایی با نرم افزار Comsol

میثم محمدی سعادت^۱، سمیه نوروز بهاری^۱، مجید اسماعیلی^{۲*}

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

۲- پژوهشکده توسعه فناوری های شیمیایی پلیمری و پتروشیمیایی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: majidesm2004@gmail.com

چکیده:

امروزه حذف گاز دی اکسید کربن از دودکش های صنعتی با تکنولوژی های مختلف منجمله فرایند تماس دهنده غشایی در کانون توجه محققان زیست محیطی قرار دارد. در این مطالعه، مدل دو بعدی حذف گاز کربن دی اکسید (CO_2) از مخلوط گازی CO_2/N_2 ، با بکارگیری تکنیک دینامیک سیالات محاسباتی بر پایه ماژول غشایی صنعتی الیاف توخالی از جنس پلی سولفون در یک فرایند تماس دهنده غشایی مورد بررسی قرار گرفت. در این مدل، نفوذ جریان گاز در ماژول تماس دهنده غشایی به صورت شعاعی و محوری در نظر گرفته شده است و آرایش جریان خوراک و جاذب در بخش لوله و پوسته ماژول، بصورت ناهمسو لحاظ و غشا به صورت نیمه خیس در نظر گرفته شد. همچنین معادلات انتقال جرم، مومنتوم و پیوستگی به روش المان محدود حل شده است. نتایج مدلسازی حذف گاز CO_2 با استفاده از محلول ۱۰٪ وزنی گلیسرول تطابق قابل قبولی با نتایج آزمایشگاهی نشان داد. با کاهش دمای ماژول جذب و کاهش خیس شوندهگی غشا راندمان حذف گاز CO_2 افزایش می یابد. با افزایش نسبت جریان گاز خوراک به مایع جاذب در فرایند جذب، میزان حذف گاز CO_2 کاهش قابل ملاحظه ای پیدا میکند. همچنین مشخص شد که این مدل در شرایط عملیاتی مختلف، قابلیت پیش بینی عملکرد این فرایند را برای جذب گاز CO_2 از مخلوط گازی را دارا می باشد.

کلمات کلیدی: جذب، واجذب، دی اکسید کربن، تماس دهنده غشایی، الیاف توخالی، نرم افزار کامسول، مدلسازی

Modeling and Evaluation of CO₂ Removal from Flue Gas Stream at a Hollow Fiber Membrane Module in Membrane Contactor Process with Comsol Software

Meysam Mohammadi Saadat¹, Somayeh Norouzbahari¹, Majid Esmacili^{2*}

1. Chemistry Department, Kharazmi University, Tehran, Iran

2. Chemical, Polymeric and Petrochemical Research Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

Corresponding author Email address: majidesm2004@gmail.com

ABSTRACT:

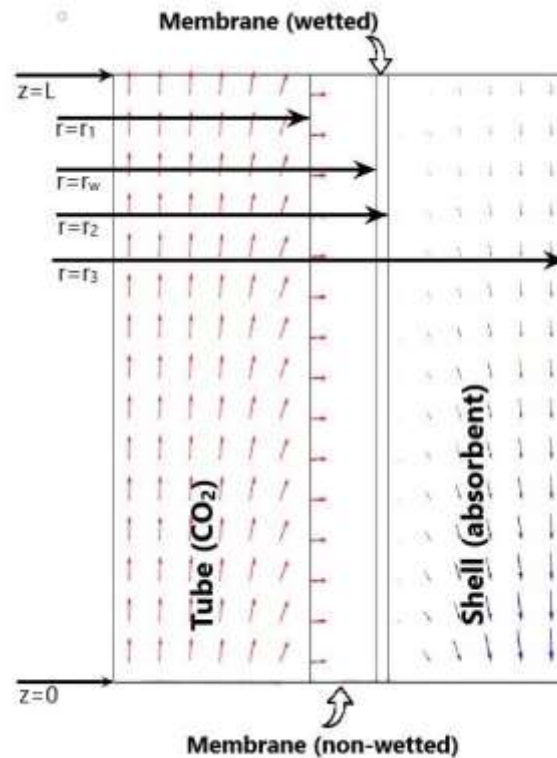
Today, the removal of carbon dioxide from industrial chimneys with various technologies, including the membrane contactor process, is in the focus of environmental researchers. In this study, a comprehensive 2D mathematical model was developed for the simultaneous transport of carbon dioxide (CO₂) from CO₂/N₂ gas mixture by polysulfone hollow fiber membrane module while utilizing computational fluid dynamics (CFD) technique. In this model, radial and axial diffusion was considered in the hollow fiber membrane module. In addition, the partial-wetting condition was considered where the liquid absorber fills the membrane pores for counter current gas-liquid flow arrangement. Finite-element method was used for solving the model dominating equations. Typically, the results discovered that an acceptable agreement exists between the experimental and simulated data for CO₂ absorption using glycerol solution as solvent in module. Reducing of CO₂ removal yield was shown by diminishing the absorption temperature and membrane wettability. Also, this research revealed that increasing the gas flow rate to liquid absorbent flow rate ratio reduces the CO₂ removal percentage significantly. It is displayed that this model is able to predict the performance of the hollow fiber membrane module to absorb CO₂ gas from the gas mixture.

Keywords: absorption, desorption, CO₂, membrane contactor, hollow fiber, comsol software, simulation

۱. مقدمه

امروزه با توجه به رشد جمعیت، مصرف سوخت‌های فسیلی برای تامین انرژی مورد نیاز بشر و صنایع مربوطه به شدت افزایش یافته است. حدود ۸۶٪ انرژی مورد نیاز جهان از طریق سوخت‌های فسیلی، ذغال سنگ، نفت و گاز طبیعی تامین می‌شود. استفاده از این منابع تامین‌کننده انرژی باعث تولید حجم بسیار زیادی گاز CO₂ می‌شود. CO₂ یکی از مهمترین گازهای گلخانه‌ای است که مقدار آن در جو روز به روز در حال افزایش است. وجود این گاز باعث ایجاد مشکلاتی نظیر افزایش دمای کره زمین، تغییر آب و هوا، ذوب شدن یخ‌های قطبی و کاهش PH آب اقیانوسها می‌شود. بنابراین حذف و ذخیره‌سازی گاز CO₂ از گازهای منتشر شده از دودکش‌های کارخانجات و صنایع یکی از روش‌های تاثیرگذار جهت جلوگیری از انتشار این گاز به شمار می‌رود [1]. فرایندهای هیبریدی جداسازی گاز [2]، جداسازی توسط جاذب‌های جامد و مایع، گاز زدایی به روش چرخه شیمیایی [3]، فرایند کرایونیک [4] و تکنولوژی غشایی از جمله روش‌های نوین در جداسازی گاز CO₂ محسوب می‌گردند [5, 6]. امروزه تلفیق تکنولوژی غشایی و فرایند جذب توسط ماژول‌های غشایی الیاف توخالی یک روش نوین از نظر مصرف انرژی و هزینه راه اندازی برای حذف گاز CO₂ شناخته می‌شود [7]. از دیگر مزایای ماژول‌های غشایی گاز-مایع نسبت به دیگر روش‌ها می‌توان به سادگی، سطح تماس بالا، جلوگیری از کانالیزه شدن، طغیان و کفزیایی اشاره کرد. با وجود اهمیت بالای این مسئله، آزمایشات و شبیه‌سازی‌های متعددی در این زمینه با در نظر گرفتن شرایط مختلف به منظور پیش‌بینی چگونگی عملکرد فرایند و بررسی پارامترهای تاثیرگذار صورت گرفته است [8].

اولین مدلسازی در زمینه تماس دهنده‌های غشایی الیاف توخالی توسط کیو و کاسلر [۹] انجام شد که از غشاء میکرو متخلخل پلی پروپیلن و حلال جاذب هیدروکسید سدیم به منظور جذب گاز CO₂ از جریان گاز استفاده کردند. آذری و همکاران نحوه انتقال جرم در یک تماس دهنده غشایی را در شرایط غشاء خیس و نیمه خیس شده روش دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) شبیه‌سازی کردند [۱۰]. در یک مطالعه دیگر نیز تقوی و همکاران حلال‌های مختلفی را به عنوان جاذب در یک تماس دهنده غشایی هالوفایبری از جنس پلی وینیلیدین فلوراید به منظور جداسازی گاز CO₂ استفاده کرده و فرایند را شبیه‌سازی کردند [۱۱]. انتخاب جاذب یکی از مهمترین فاکتورها در حذف CO₂ در ماژول‌های غشایی الیاف توخالی به شمار می‌رود که به شرایط گاز خوراک و گاز خروجی وابسته است [12]. جاذب‌های شیمیایی، مانند حلال‌های آمینی، عمدتاً در شرایطی که مقدار گاز CO₂ و فشار جزئی گاز ورودی پایین است مورد استفاده قرار می‌گیرند. درحالی‌که در فشار جزئی و غلظت‌های بالای گاز CO₂ جاذب‌های فیزیکی ارجحیت دارند [13]. مقاومت گرمایی خوب، ویسکوزیته پایین، فشار بخار کم و ظرفیت جذب بالا از مزایای قابل توجه جاذب‌های فیزیکی می‌باشند [14]. گلیسرول (C₃H₈O₃) یک پلی‌ال ساده است که به عنوان یک محصول فرعی از تولید بیو دیزل زیستی با هزینه پایین بدست می‌آید [15]. این جاذب فیزیکی به دلیل ویسکوزیته بالایی که دارد عمدتاً برای عبور سریع و جلوگیری از رسوب آن در الیاف موجود در ماژول الیاف توخالی با آب رقیق می‌شود. علاوه بر این، از گلیسرول می‌توان به عنوان افزودنی به دیگر جاذب‌ها به منظور ارتقای عملکرد مکانیزم جذب در ماژول‌های غشایی استفاده کرد [16-19]. با توجه به نکات ذکر شده، در این مقاله فرایند جذب گاز CO₂ در یک ماژول غشایی پلی سولفونی با استفاده از گلیسرول به عنوان جاذب فیزیکی، به روش تکنیک CFD با استفاده از نرم افزار Comsol مدلسازی شده است. هندسه‌ای از ماژول تماس دهنده غشایی الیاف توخالی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ - شماتیکی از هندسه مدل ارائه شده برای عبور و تماس جریانات گاز و مایع در ماژول غشایی الیاف توخالی

۲. معادلات حاکم

یک مدل جامع انتقال جرم دو بعدی، به منظور جداسازی گاز CO_2 از مخلوط گازی در یک تماس دهنده غشایی الیاف توخالی با استفاده از یک جاذب مایع در ماژول جذب توسعه داده شده است. به گونه‌ای که دی اکسید کربن درون الیاف و سیال جاذب مایع در پوسته جریان دارند (شکل ۱). جریان خوراک حاوی مخلوط گازی CO_2/N_2 ، از پایین وارد ماژول تماس دهنده در سمت لوله می‌شوند و جریان مایع جاذب، پس از بازیابی از ماژول دفع خارج شده و وارد ماژول جذب سیستم تماس دهنده در سمت پوسته می‌شود. برای پیش بینی انتقال دی اکسید کربن از طریق تماس دهنده غشایی فیبر توخالی در فرآیندهای جذب، مدل انتقال، توسعه داده شده است. فرضیات مدل عبارتند از: شرایط حالت پایا و همدم، توسعه یافتگی کامل سرعت سیال مایع در فیبر توخالی، ایده آل بودن گاز، مفروض گرفته شدن قانون هنری برای فصل مشترک گاز-مایع و جریان آرام برای تماس دهنده گاز و مایع و در نهایت حالت نیمه خیس شده برای غشاء فرض شده است.

در سمت پوسته ماژول غشایی، برای تمامی اجزا معادلات انتقال جرم به این صورت تعریف می‌شود [۲۰]:

$$\nabla(-D_i C_i + C_i u) + \frac{\partial C_i}{\partial t} = R_i \quad (1)$$

در این معادله C_i غلظت (mol/m^3)، D_i ضریب نفوذ اجزا (m^2/s)، u بردار سرعت (m/s)، و R_i ترم واکنش شیمیایی ($mol/m^3.s$) هستند. معادله انتقال جرم برای جز CO_2 در قسمت پوسته برای حالت پایا به شکل زیر بیان شده است که شار اجزا در این معادله از قانون فیک تبعیت می‌کند.

$$D_{CO_2_Shell} \left[\frac{\partial^2 C_{CO_2_Shell}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{CO_2_Shell}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{CO_2_Shell}}{\partial z^2} \right] = V_{z_Shell} \frac{\partial C_{CO_2_Shell}}{\partial z} \quad (2)$$

شرایط مرزی قسمت پوسته برای جز CO₂ به صورت زیر اعمال شده است:

$$r = r_2 \quad C_{CO_2_Shell} = 0 \quad (3)$$

$$r = r_3 \quad \frac{\partial C_{i_Shell}}{\partial r} = 0 \text{ (symmetry)} \quad (4)$$

$$z = L \quad C_{CO_2_Shell} = C_{CO_2_shell_inlet} \quad (5)$$

$$z = 0 \quad \text{Convective Flux} \quad (6)$$

حلال جاذب در جهت محوری (z) حرکت می کند، از این رو در سمت پوسته از انتقال شعاعی صرف نظر شده است. همچنین برای توصیف توزیع سرعت سمت پوسته برای الیاف توخالی از مدل جریان سطح آزاد هاپل استفاده شده است [۲۱].

در حین انجام فرایند، حفرات غشاء الیاف توخالی با گاز CO₂ پر می شوند و بخشی از لایه غشا که در تماس با مایع جاذب قرار دارد خیس می شود. با در نظر داشتن پدیده نفوذ در غشاء، معادله انتقال اجزا به صورت معادله (۷) نوشته می شود [۲۰].

$$D_{CO_2_i} \left[\frac{\partial^2 C_{CO_2_i}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{CO_2_i}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{CO_2_i}}{\partial z^2} \right] = 0 \quad (7)$$

ضریب نفوذ گاز CO₂ در این بخش به ضریب تخلخل (ε) و پیچش (τ) غشاء وابسته است که با معادله زیر محاسبه می شود [۲۲-۲۴]:

$$D_{CO_2_nw} = \frac{D_{CO_2_tube} \times \varepsilon}{\tau} \quad (8)$$

$$D_{CO_2_w} = \frac{D_{CO_2_shell} \times \varepsilon}{\tau} \quad (9)$$

شرایط مرزی اعمال شده در غشاء، در ناحیه خشک به صورت زیر تعریف می شود:

$$r = r_1 \quad C_{CO_2_nw} = C_{CO_2_tube} \quad (10)$$

$$r = r_w \quad C_{CO_2_nw} = C_{CO_2_w} / m \quad (11)$$

که در این جا m حلالیت گاز CO₂ در مایع جاذب می باشد [۲۵-۲۷].

شرایط مرزی مربوط به قسمت خیس شده نیز به صورت زیر تعریف می شود:

$$r = r_w \quad C_{CO_2_w} = C_{CO_2_nw} \times m \quad (12)$$

$$r = r_2 \quad C_{CO_2_w} = C_{CO_2_shell} \quad (13)$$

برای مدل سازی انتقال جزء CO₂ در قسمت الیاف، معادله انتقال اجزا به صورت زیر در نظر گرفته می شود [۲۰]:

$$D_{CO_2_tube} \left[\frac{\partial^2 C_{CO_2_tube}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{CO_2_tube}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{CO_2_tube}}{\partial z^2} \right] = V_{z_tube} \frac{\partial C_{CO_2_tube}}{\partial z} \quad (14)$$

شرایط مرزی اعمال شده در سمت لوله به صورت زیر می باشد:

$$r = 0 \quad \frac{\partial C_{i_tube}}{\partial r} = 0(\text{symmetry}) \quad (15)$$

$$r = r_1 \quad C_{CO_2_tube} = C_{CO_2_nw} \quad (16)$$

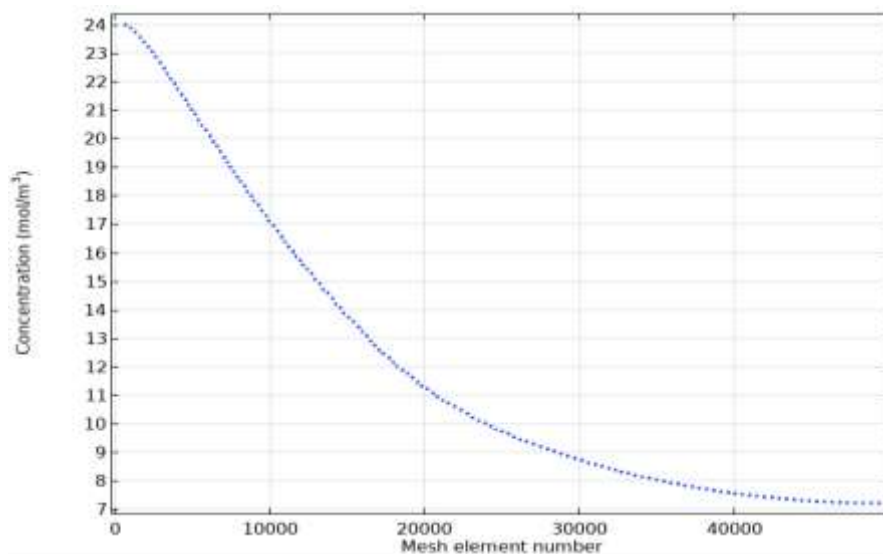
$$z = 0 \quad C_{CO_2_tube} = C_{CO_2_inlet} \quad (17)$$

$$z = 0 \quad \text{Convective flux} \quad (18)$$

همچنین، توزیع سرعت در داخل لوله به صورت جریان آرام نیوتنی در نظر گرفته شده است. در این مقاله حذف گاز CO₂ در ماژول غشایی الیاف توخالی شبیه سازی شده است. ساختار مواد غشاء از جنس پلی سولفون می باشد که یک لایه سیلیکونی نیز به منظور ارتقا خاصیت آبگریزی غشاء روی آن نشانده شده است. ویژگی های فیزیکی و هندسی ماژول نیز در جدول 1 آورده شده است. از آنجایی که مایع جاذب خارج شده از ماژول و جذب به طور کامل احیا نشده و مقداری از گاز CO₂ را به همراه خود وارد ماژول جذب می کند غلظت گاز CO₂ در بخش پوسته (فاز مایع) غیر صفر در نظر گرفته شده است. محاسبه عددی با استفاده از نرم افزار کامسول صورت گرفته است. شکل ۲ نشان می دهد که تعداد المان ها در مش بندی بر روی میزان غلظت خروجی گاز CO₂ تاثیر میگذارد. همچنین مشاهده می شود که با افزایش تعداد المان های مش بندی نتایج مدل سازی مستقل از کیفیت مش بندی ظاهر می شوند.

جدول ۱- ویژگی های ماژول غشایی استفاده شده در شبیه سازی

اندازه	ویژگی
۹۳,۶۵	شعاع داخلی فیبر (micron)
۱۳۰,۹۵	شعاع خارجی فیبر (micron)
27	طول مفید فیبر (cm)
۱۰۷۵۲	تعداد فیبرها
۰,۵۶	تخلخل غشاء



شکل ۲- اثر تعداد المان های مش بندی بر غلظت خروجی گاز CO₂ در ماژول غشایی

۳. نتایج

۳-۱. اعتبار سنجی

جدول ۲ نتایج حاصل از شبیه سازی را برای میزان حذف گاز CO₂ در نسبت های مختلف شدت جریان های گاز به مایع جاذب (F_g/F_a) با نتایج آزمایشگاهی مقایسه می کند. مشخص است که مقادیر حذف CO₂ محاسبه شده در شبیه سازی مطابقت قابل قبولی با نتایج آزمایشگاهی دارد. نتایج حاصل نشان داد که (F_g/F_a) پارامتر غالبی در فرایند جذب است و به نوعی پتانسیل حذف CO₂ را تعیین می کند. در حقیقت وقتی مقدار (F_g/F_a) از ۱ به ۵ افزایش می یابد، میزان حذف CO₂ به طور تقریبی 45% کاهش پیدا می کند. می توان گفت عبور گاز CO₂ از سطح غشا سریع تر اتفاق افتاده و زمان اقامت کاهش می یابد. در نتیجه این امر ملکول های گاز CO₂ بیشتری به صورت جذب نشده از ماژول خارج شده و جذب کاهش می یابد.

جدول ۲- مقایسه تغییرات حذف گاز CO₂ حاصل از نتایج شبیه سازی با نتایج آزمایشگاهی

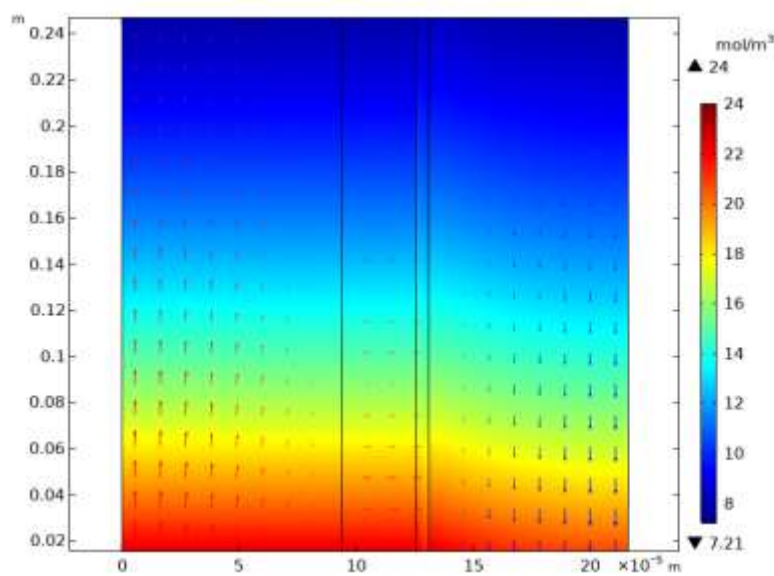
(F _g /F _a)	میزان حذف (%)	
	نتایج شبیه سازی	نتایج آزمایشگاهی
۱	۷۰	۷۱
۳	۴۶,۵	۴۵
۵	۲۴	۲۶

۳-۲. توزیع سرعت میدان جریان در بخش پوسته و لوله ماژول

از آنجا که فاز مایع (در بخش پوسته) به عنوان فاز کنترل کننده در تماس دهنده های غشایی گاز-مایع نقش قابل توجهی در میزان انتقال جرم دارد، به همین منظور طول توسعه یافتگی برای این بخش از ماژول مورد مطالعه قرار گرفته است. با توجه به نتایج بدست آمده، سرعت در نواحی ورودی در سمت پوسته توسعه یافته نیست و پس از طی فاصله کوتاهی از دهانه ورودی ماژول این جریان توسعه داده شده می شود. این فاصله به طول توسعه یافتگی معروف است. نتایج نشان می دهد که پروفایل سرعت در این بخش پس از طی یک مسیر کوتاه به شکل سهموی تغییر شکل می دهد.

۳-۳. توزیع غلظت گاز CO₂ در بخش لوله و پوسته درون ماژول غشایی

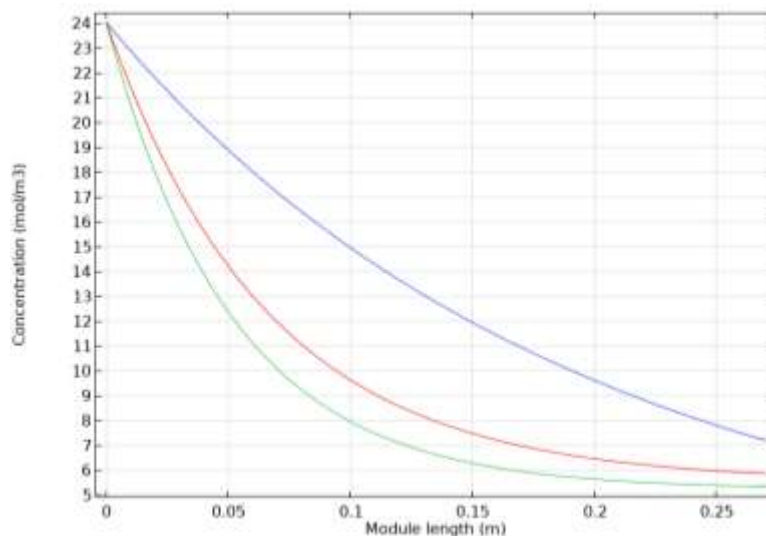
شکل ۳ توزیع غلظت گاز CO₂ را در ماژول غشایی الیاف توخالی نشان می دهد. جریان گاز در داخل لوله با غلظت 0.024 (mol/L) از ورودی (z=0) در صورتی وارد ماژول شده که مایع جاذب در سمت پوسته به صورت جریان ناهم سو از ورودی (z=L) در تماس با جریان گاز قرار می گیرد. ملکول های گاز CO₂ از منافذ غشا عبور کرده و به درون فاز مایع نفوذ می کنند که دلیل آن وجود اختلاف غلظت گاز در دو سمت غشا می باشد. بخشی از غشا که در تماس با مایع جاذب قرار دارد پس از طی مدتی خیس شده و به عنوان یک مقاومت انتقال جرم عمل می کند. نحوه توزیع غلظت گاز در این ناحیه در شکل ۳ نمایان است.



شکل ۳- توزیع غلظت گاز CO₂ در ماژول غشایی

۳-۴. تاثیر دمای جاذب بر میزان غلظت خروجی گاز CO₂ در ماژول غشایی

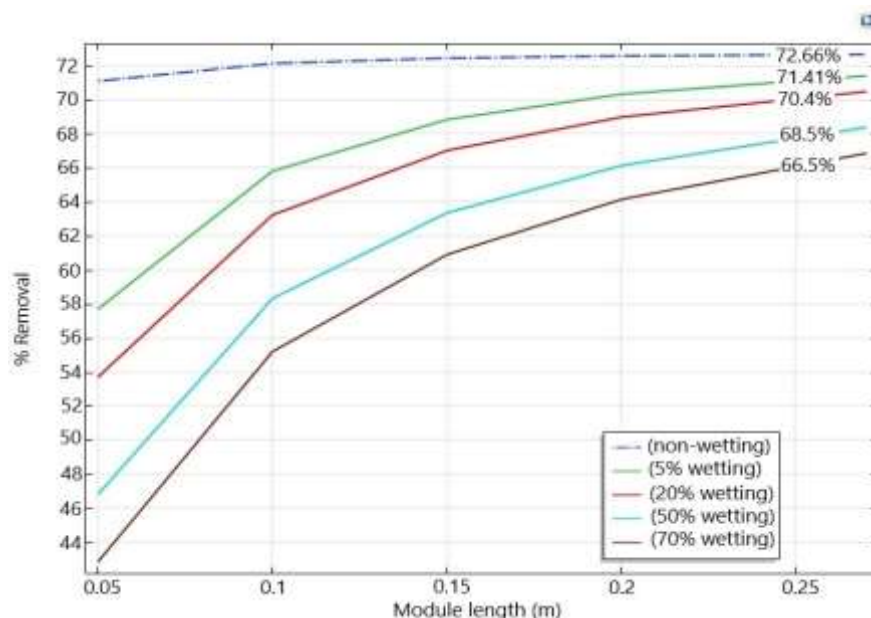
شکل ۴ تغییرات غلظت گاز CO₂ را از دمای 290(K) تا 278(K) در راستای محوری در ماژول جذب نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است با کاهش دمای جاذب میزان غلظت گاز CO₂ با عبور در راستای طولی ماژول کاهش یافته است. تغییرات دما سبب تغییرات قابل توجهی بر میزان ضریب نفوذ و حلالیت گاز در مایعات دارد. بنابراین تغییرات دمای جذب تاثیر بسزایی در میزان غلظت گاز خروجی دارد. کاهش دما سبب افزایش حلالیت گاز CO₂ در جاذب شده و میزان جذب افزایش می‌یابد. از طرفی کاهش دما کاهش ضریب نفوذ گاز در مایع جاذب را به دنبال دارد که به عنوان یک فاکتور کاهش دهنده میزان جذب عمل می‌کند. به طور کلی می‌توان گفت تاثیر عوامل افزایش دهنده میزان جذب بر عامل کاهش دهنده و کاهش دما باعث افزایش میزان جذب می‌شود.



شکل ۴- تغییر غلظت گاز CO₂ در خروجی لوله ماژول جذب با کاهش دما

۳-۵. بررسی تاثیر خیس شونده گی غشا بر میزان حذف گاز CO₂ در ماژول جذب

شکل ۵ تاثیر خیس شدگی غشا بر میزان درصد حذف گاز CO₂ در طول های مختلف الیاف ماژول غشایی را نشان می دهد. همانطور که مشخص می باشد میزان حذف گاز با افزایش میزان خیس شونده گی غشا کاهش می یابد. هنگامی که غشا خشک است و کاملاً پر شده از گاز است هیچ گونه مقاومت انتقال جرم ناشی از خیس شدگی ایجاد نشده و میزان حذف در این حالت بیشترین مقدار را به خود اختصاص داده است. در حالی که با افزایش میزان رطوبت از 5% تا 70%، میزان حذف گاز CO₂ تا 6% کاهش می یابد. پس از گذشت مدتی از انجام فرایند، بخشی از مایع جاذب به درون حفرات غشا نفوذ کرده و سبب ایجاد یک مقاومت در برابر انتقال جرم می شود. افزایش مقاومت انتقال جرم کاهش میزان حذف را به دنبال خواهد داشت. در نتیجه می توان گفت افزایش میزان خیس شونده گی در غشا سبب کاهش میزان درصد حذف گاز CO₂ در ماژول غشایی می گردد.



شکل ۵- تاثیر میزان خیس شدگی غشا بر میزان درصد حذف گاز CO₂ بر حسب طول الیاف در ماژول غشایی

۴. نتیجه گیری

همانطور که گفته شد بکارگیری ماژول های غشایی الیاف توخالی در صنایع در مقایسه با تکنولوژی های سنتی افزایش قابل توجهی داشته است. با این وجود مدل سازی عددی این ماژول ها در صنایع مربوطه اهمیت بسزایی خواهد داشت. در این مقاله، یک مدل جامع دو بعدی به منظور حذف گاز CO₂ از مخلوط گازی CO₂/N₂ با استفاده از گلیسرول به عنوان یک جاذب فیزیکی درون یک ماژول غشایی گاز-مایع توسعه داده شد. مجموعه معادلات حاکم بر مدل شبیه سازی شده به روش اجزا (المان) محدود بررسی شد. نحوه توزیع پروفایل سرعت و غلظت گاز در بخش لوله و پوسته غشا، تاثیر دما و میزان خیس شونده گی در غشا بر عملکرد ماژول بررسی شد. نتایج این مدل سازی نشان داد کاهش دمای جذب، میزان غلظت CO₂ خروجی را کاهش می دهد و هم چنین پروفایل سرعت در دهانه ورودی برای مایع جاذب ابتدا به صورت توسعه نیافته است و پس از طی مسیر کوتاهی به طور کامل، توسعه یافته می شود.

مراجع

- [1]. Raza, A., et al., Significant aspects of carbon capture and storage – A review. *Petroleum*, 2019. **5**(4): p. 335-340.
- [2]. Xie, N., et al., Energy Consumption and Exergy Analysis of MEA-Based and Hydrate-Based CO₂ Separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017. **56**(51): p. 15094-15101.
- [3]. Fan, J., et al., Thermodynamic and environmental evaluation of biomass and coal co-fuelled gasification chemical looping combustion with CO₂ capture for combined cooling, heating and power production. *Applied energy*, 2017. **195**: p. 861-876.
- [4]. Song, C., et al., Cryogenic-based CO₂ capture technologies: state-of-the-art developments and current challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019. **101**: p. 265-278.
- [5]. Zhao, Q., et al., CO₂ capture using a novel hybrid monolith (H-ZSM5/activated carbon) as adsorbent by combined vacuum and electric swing adsorption (VESA). *Chemical Engineering Journal*, 2019. **358**: p. 707-717.
- [6]. Ghomshani, A.D., et al., Improvement of H₂/CH₄ Separation Performance of PES Hollow Fiber Membranes by Addition of MWCNTs into Polymeric Matrix. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2016. **55**(11): p. 1155-1166.
- [7]. Peters, L., et al., CO₂ removal from natural gas by employing amine absorption and membrane technology—A technical and economical analysis. *Chemical Engineering Journal*, 2011. **172**(2-3): p. 952-960.
- [8]. Norahim, N., et al., Recent Membrane Developments for CO₂ Separation and Capture. *Chemical Engineering & Technology*, 2018. **41**(2): p. 211-223.
- [9]. Qi, Z. and E. Cussler, Microporous hollow fibers for gas absorption: I. Mass transfer in the liquid. *Journal of membrane science*, 1985. **23**(3): p. 321-332.
- [10]. Azari, A., M.A. Abbasi, and H. Sanaeepur, CFD study of CO₂ separation in an HFMC: Under non-wetted and partially-wetted conditions. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2016. **49**: p. 81-93.
- [11]. Heydarinasab, A. and A.T. Nakhjiri, CFD Analysis of CO₂ Sequestration Applying Different Absorbents Inside the Microporous PVDF Hollow Fiber Membrane Contactor. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 2019. **64**(1): p. 135-145.
- [12]. Borhani, T.N. and M. Wang, Role of solvents in CO₂ capture processes: The review of selection and design methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019. **114**: p. 109299.
- [13]. Ramezani, R., et al., Selection of blended absorbents for CO₂ capture from flue gas: CO₂ solubility, corrosion and absorption rate. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2017. **62**: p. 61-68.

- [14]. Ochedi, F.O., et al., Carbon dioxide capture using liquid absorption methods: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 2020: p. 1-33.
- [15]. Wan Isahak, W.N.R., et al., Recovery and Purification of Crude Glycerol from Vegetable Oil Transesterification. *Separation & Purification Reviews*, 2015. **44**(3): p. 250-267.
- [16]. Leron, R.B. and M.-H. Li, Solubility of carbon dioxide in a eutectic mixture of choline chloride and glycerol at moderate pressures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2013. **57**: p. 131-136.
- [17]. Sze, L.L., et al., Ternary deep eutectic solvents tasked for carbon dioxide capture. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014. **2**(9): p. 2117-2123.
- [18]. Shamiri, A., et al., Absorption of CO₂ into aqueous mixtures of glycerol and monoethanolamine. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016. **35** :p. 605-613.
- [19]. Carrera, G., et al., VLE of CO₂+ glycerol+(ethanol or 1-propanol or 1-butanol). *Fluid Phase Equilibria*, 2011. **303**(2): p. 180-183.
- [20]. Faiz, R. and M. Al-Marzouqi, H₂S absorption via carbonate solution in membrane contactors: Effect of species concentrations. *Journal of Membrane Science*, 2010. **350**(1-2): p. 200-210.
- [21]. Happel, J., Viscous flow relative to arrays of cylinders. *AIChE Journal*, 1959. **5**(2): p. 174-177.
- [22]. ا. همتا، ارایه مدل جدید برای محاسبه ضریب نفوذ برخی گازها در آب. فصلنامه علمی ترویجی فرآیند نو، and رهبر، ا. **۲۰۱۵** p. 19-27. (۴۹):
- [23]. Tyn, M.T. and W.F. Calus, Diffusion coefficients in dilute binary liquid mixtures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1975. **20**(1): p. 106-109.
- [24]. Cussler, E.L. and E.L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. 2009: Cambridge University Press.
- [25]. Versteeg, G.F. and W.P. Van Swaaij, Solubility and diffusivity of acid gases (carbon dioxide, nitrous oxide) in aqueous alkanolamine solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1988. **33**(1): p. 29-34.
- [26]. Sander, R., *Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015. **15**(8): p. 4399-4981.
- [27]. Mindaryani, A. and S. Wirawan. CO₂ Absorption from Biogas by Glycerol :Conducted in Semi-Batch Bubble Column. in *Materials Science and Engineering Conference Series*. 2018.

شبیه سازی تفکیک گر دوفازی واحد تنظیم نقطه شبنم هیدروکربوری پالایشگاه فراشبند جهت اصلاح طراحی

ارشاد امینی^{۱*}، علیرضا نامی نژاد^۲، مریم اسفندانی^۱.

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، شرکت نفت مناطق مرکزی ایران، تهران، ایران

۲- کارشناس ارشد مهندسی مکانیک، شرکت بهره برداری نفت و گاز زاگرس جنوبی، شیراز، فارس، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: amini.ershad@gmail.com

چکیده:

نقطه شبنم هیدروکربوری معیاری برای انتقال گاز به مناطق دوردست و سردسیر است. گاز شیرین منطقه دالان جهت تنظیم نقطه شبنم هیدروکربوری برای ارسال به خط سراسری گاز، وارد واحد تنظیم نقطه شبنم هیدروکربوری پالایشگاه فراشبند می شود. با توجه به اینکه این دما در شرایط فشار خروجی بایستی در حدود ۱۵- درجه سانتیگراد باشد با عملکرد نادرست واحد تنظیم نقطه شبنم هیدروکربوری پالایشگاه، نقطه شبنم بسیار بالاتر و در دبی های ۹/۵ م م ر (میلیون مترمکعب بر روز) این دما به ۱۲+ درجه سانتیگراد می رسد. دلیل بالا بودن دمای نقطه شبنم، *Carry Over* مایعات در تفکیک گر دما پایین این واحد می باشد. در این مقاله به کمک تکنیک دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) این مشکل بررسی شد و ساختار و ابعاد جدیدی برای تفکیک گر جهت رفع مشکل پیشنهاد شد.

کلمات کلیدی: تفکیک گر دوفازی، دینامیک سیالات محاسباتی، میعانات گازی

CFD Simulation of Farashband Refinery Two-Phase Separator to Improve its Design and Efficiency

Ershad Amini^{1*}, Alireza Naminezhad², Maryam Esfandani¹

1. Chemical Engineer (M.Sc.), Iranian Central Oil Fields Company (ICOFC), Tehran, Iran
2. Mechanical Engineer (M.Sc.), South Zagros Oil and Gas Production Company (SZOGPC), Shiraz, Fars, Iran

Corresponding author Email address: amini.ershad@gmail.com

ABSTRACT:

The hydrocarbon dew point is universally used in the natural gas industry as an important quality parameter. Hydrocarbon dew point of Dalan sweet gas is adjusted in the hydrocarbon dew point unit of Farashband refinery, then the gas is transmitted to the gas pipeline network. Due to malfunction of the low temperature two-phase separator installed in the hydrocarbon dew point unit (carryover of condensate), the dew point of the gas is higher than the design dew point. To resolve the problem CFD simulation of the separator was carried out and new design and dimension was proposed.

Keywords: *Low temperature two-phase separator, Computational fluid dynamics (CFD), Condensate.*

۱. مقدمه

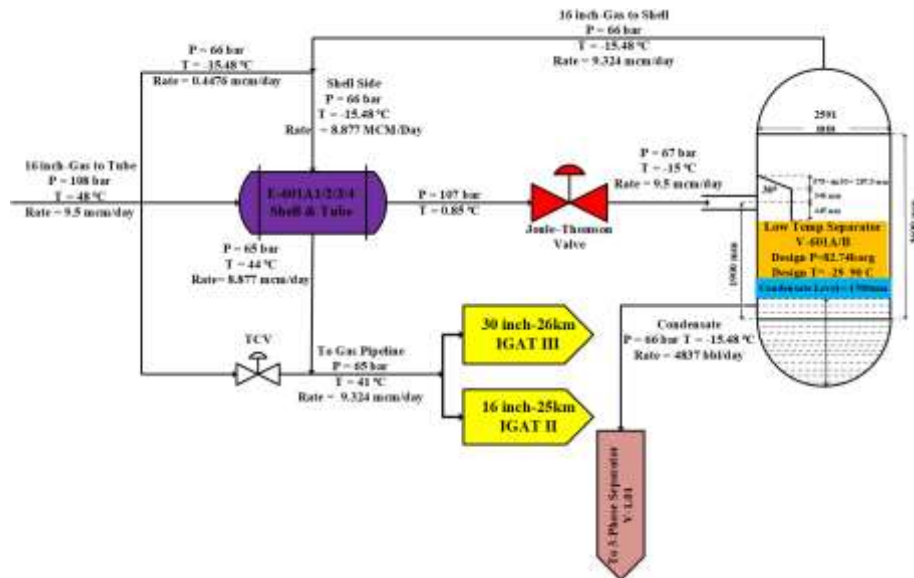
در سال‌های اخیر کارهای زیادی توسط محققان در رابطه با تفکیک‌گرها و شبیه‌سازی به کمک دینامیک سیالات محاسباتی انجام شده است [۱-۶]. بسیاری از کارهای انجام شده جهت فرمول بندی قوانین حاکم بر این دستگاه و به‌کارگیری ابعاد مناسب جهت طراحی آن بوده است [۲ و ۳]. یانگر عنوان نمود که تفکیک‌گرهای گاز مایع می‌تواند به شکل افقی یا عمودی باشد و به این نتیجه رسید که اگر ضریب L/D بین 1.7 تا 3.6 باشد باید از تفکیک‌گر به صورت عمودی استفاده شود [۲]. همچنین برانان گزارش نمود که اگر $L/D > 5$ باشد بایستی از تفکیک‌گر افقی استفاده گرد [۲]. در این تحقیق شرایط مد نظر عملیاتی بوده و فرض شده نوع و تفکیک‌گر ثابت است. در واقع هدف، اصلاح اندازه تفکیک‌گر می‌باشد.

واحد ۶۰۰ پالایشگاه فراشبند به منظور کاهش نقطه شبنم هیدروکربوری پیش‌بینی شده است. خوراک این واحد از سه برج تماس مربوط به گاز شیرین دالان با ظرفیت حدود هر یک معادل ۶ میلیون استاندارد متر مکعب گاز در روز تامین می‌شود. واحد ۶۰۰ از دو بخش A, B تشکیل شده که کاملاً شبیه یکدیگر می‌باشد. هر بخش متشکل از چهار عدد مبدل گرمایی از نوع پوسته و لوله (گاز/گاز) با فشار طراحی (139.6 (bar) @ 90/-29 °C) با ظرفیت (12772 MMcal/h) و یک عدد شیر ژول تامسون با مشخصات (Raised Face/Class 950 ANSI, Double acting) و ظرفیت (354740 (kg/hr) و یک جداکننده دوفازی از نوع عمودی با مشخصات فشار و دمای طراحی (82.74 (bar) @ 90/-29 °C) می‌باشد.

با توجه به اینکه این دما در شرایط فشار خروجی بایستی در حدود ۱۵- درجه سانتیگراد باشد با عملکرد نادرست واحد تنظیم نقطه شبنم هیدروکربوری پالایشگاه، نقطه شبنم بسیار بالاتر و در دبی‌های ۹/۵ م م م ر (میلیون مترمکعب بر روز) این دما به ۱۲+ درجه سانتیگراد می‌رسد. دلیل بالا بودن دمای نقطه شبنم، Carry Over مایعات در تفکیک‌گر دما پایین این واحد می‌باشد. در این مقاله به کمک تکنیک دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) این مشکل بررسی شد و ساختار و ابعاد جدیدی برای تفکیک‌گر جهت رفع مشکل پیشنهاد شد.

۲. واحد ۶۰۰ پالایشگاه فراشبند

گاز شیرین منطقه دالان جهت تنظیم نقطه شبنم هیدروکربوری برای ارسال به خط سراسری گاز، وارد این واحد می‌شود. گاز با دمای ۴۷ درجه سانتیگراد و فشار ۱۱۴ بار وارد لوله‌های مبدل شده و تا دمای ۲ درجه کاهش می‌یابد. سپس وارد شیر ژول تامسون شده و فشار آن تا ۶۷ بار و دما تا ۱۵- درجه سانتیگراد افت می‌کند. گاز سرد وارد تفکیک‌گر دما پایین شده تا مایعات آن گرفته شود و گاز سرد خشک خروجی از مخزن دما پایین وارد پوسته مبدل مذکور می‌شود. دمای گاز خروجی از پوسته مبدل در اثر تبادل گرمایی با گاز ورودی به لوله‌های مبدل، ۴۲ درجه سانتیگراد می‌شود. همچنین یک جریان از گاز سرد خروجی مخزن دما پایین (C -15) بدون ورود به مبدل، با گاز خروجی از پوسته مبدل مخلوط شده و مقدار این جریان توسط یک شیر کنترل دما، تعیین می‌شود. مایعات جدا شده در مخزن دما پایین به مخزن سه فازی ارسال می‌شود. شماتیک کلی این واحد در شکل شماره ۱ نشان داده شده است. همچنین شکل ۲ نمایی از این واحد را نشان می‌دهد.



شکل ۱ - شماتیک کلی واحد ۶۰۰ پالایشگاه فراشبنند



شکل ۲ - نمایی از واحد ۶۰۰ پالایشگاه فراشبنند

نقطه شبنم هیدروکربوری معیاری برای انتقال گاز به مناطق دوردست و سردسیر است. با توجه به اینکه این دما در شرایط فشار خروجی بایستی در حدود ۱۵- درجه سانتیگراد باشد با عملکرد نادرست واحد ۶۰۰ پالایشگاه، نقطه شبنم بسیار بالاتر و در دبی‌های ۹/۵ م م ر برای هر ردیف، این دما به ۱۲+ درجه سانتیگراد می‌رسد. دلیل بالا بودن دمای نقطه شبنم، Carry Over مایعات در مخزن دما پایین این واحد می‌باشد.

۳. دینامیک سیالات محاسباتی

دینامیک سیالات محاسباتی یکی از بزرگترین زمینه‌هایی است که مکانیک قدیم را به علوم رایانه و توانمندی‌های نوین آن در نیمه‌ی دوم قرن بیستم و در سده‌ی جدید میلادی وصل می‌کند. این روش با تبدیل معادلات دیفرانسیل پاره‌ای حاکم بر سیالات به معادلات جبری امکان حل عددی این معادلات فراهم می‌شود. در دیدگاه اولر-اولر همه‌ی فازها بصورت پیوسته و در

هم نفوذ کننده در نظر گرفته می شوند. این دیدگاه برای سیستم های پیوسته-پراکنده و پیوسته-پیوسته قابل استفاده است. جز حجمی هر فاز توسط رابطه ی پیوستگی محاسبه می شود. رابطه زیر برای محاسبه ی جز حجمی فاز i در سیستم بدون در نظر گرفتن انتقال جرم بین فازها است.

(1)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_i \rho_i) + \nabla \cdot (\alpha_i \rho_i \vec{v}_i) = 0$$

معادله ی مومنتم برای فاز i از رابطه ی زیر بدست می آید:

(2)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_i \rho_i \vec{v}_i) + \nabla \cdot (\alpha_i \rho_i \vec{v}_i \vec{v}_i) = -\alpha_i \nabla p + \nabla \cdot \bar{\bar{\tau}}_i + \alpha_i \rho_i \bar{g} + \sum_{j=1}^n \bar{R}_{ji} + \alpha_i \rho_i (\bar{F}_i)$$

که در آن $\bar{\bar{\tau}}_i$ تنسور تنش برشی فاز i بر حسب Pa است.

مدل آشفتگی $k-\varepsilon$ استاندارد از ساده ترین مدل های آشفتگی است که نسبتاً کامل هستند و دارای دو معادله است. معادلات

این مدل بصورت زیر هستند:

(3)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m k) + \nabla \cdot (\rho_m \vec{v}_m k) = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_{t,m}}{\sigma_k} \nabla k \right) + G_{k,m} - \rho_m \varepsilon$$

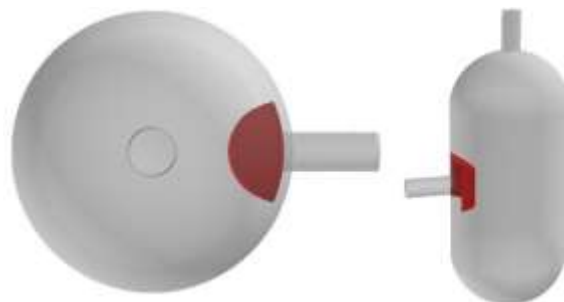
(4)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m \varepsilon) + \nabla \cdot (\rho_m \vec{v}_m \varepsilon) = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_{t,m}}{\sigma_\varepsilon} \nabla \varepsilon \right) + C_{1\varepsilon} G_{k,m} - C_{2\varepsilon} \rho_m \varepsilon$$

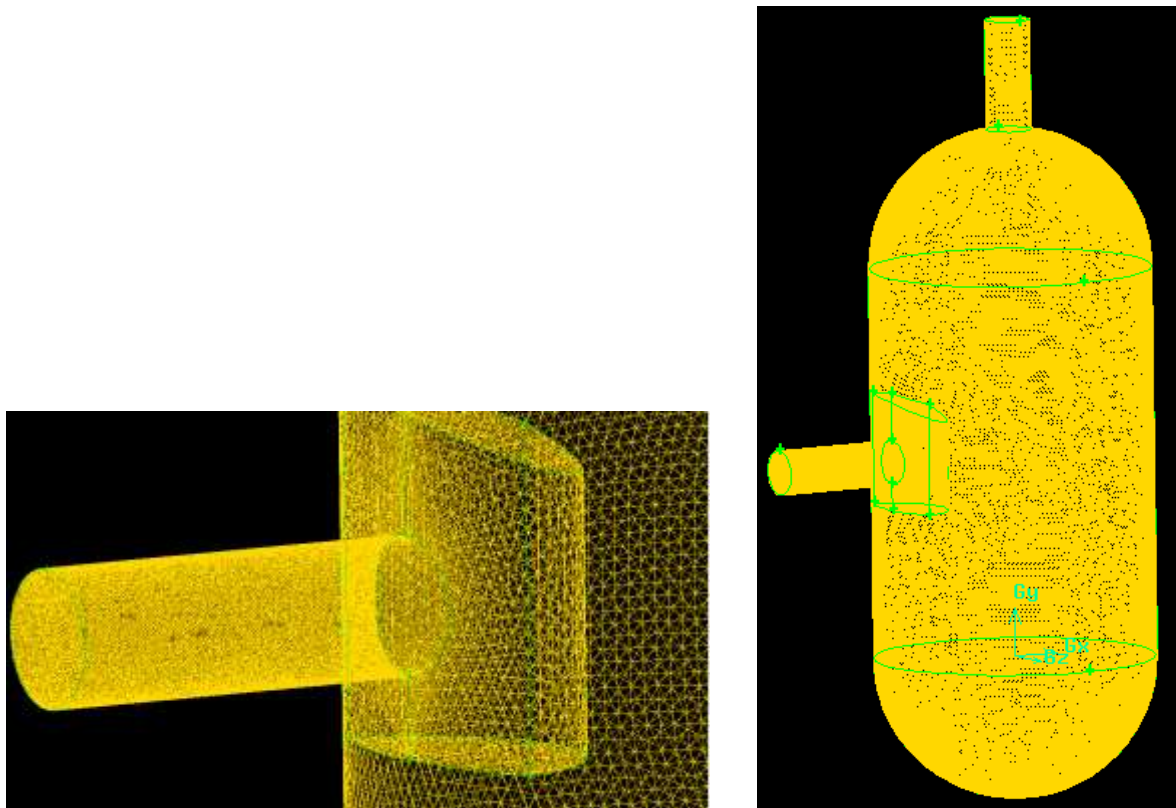
که در آن ε (m^2/s^3) و k (m^2/s^2) و $\mu_{t,m}$ (m^2/s) به ترتیب انرژی جنبشی و انرژی اتلافی در اثر آشفتگی هستند.

۴. ایجاد هندسه ی سیستم و مدل های حاکم در شبیه سازی

در این پروژه خط لوله ی ورودی به تفکیک گر و خود تفکیک گر تا خروجی آن ها شبیه سازی شده است. ساختار سیستم در نرم افزار گمبیت ایجاد شده است و مجموع المان های هندسه ی تفکیک گر پس از شبکه بندی یا مش زدن حدود ۲،۰۰۰،۰۰۰ می باشد. شماتیک هندسه ساخته شده در نرم افزار و همچنین شماتیک شبکه بندی آن به ترتیب در شکل های ۳ و ۴ نشان داده شده است.



شکل ۳ - شماتیک هندسه ساخته شده تفکیک گر در نرم افزار



شکل ۴ - شماتیک هندسه ساخته شده تفکیک گر در نرم افزار بعد از شبکه بندی

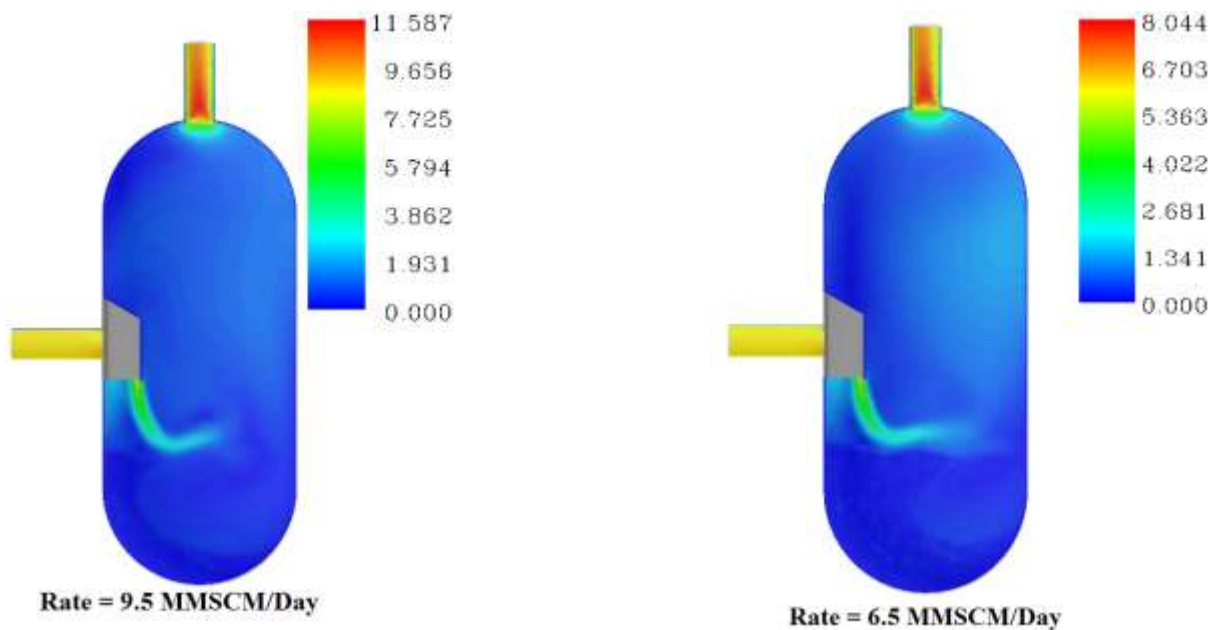
فاز گاز به عنوان فاز پیوسته و فاز مایعات گازی به عنوان فاز پراکنده در شبیه سازی در نظر گرفته شده است. برای شبیه سازی از نرم افزار فلوئنت استفاده شده است. همچنین از نرم افزار Fieldview برای پردازش نتایج استفاده شده است. روش اولرین برای شبیه سازی سه بعدی و دو فازی (گاز و مایعات گازی) بکار گرفته شده است. با توجه به آشفتگی بودن سیستم از روش k-ε استاندارد استفاده شده است. خواص گاز و مایع با داشتن ترکیب درصد اجزای مختلف در نرم افزار هایسیس محاسبه شد که نتایج آن در جدول ۱ نشان داده شده است. همچنین فشار و دمای عملیاتی ۶۷ بار و ۱۵- درجه سانتیگراد می باشد. جریان سیال به صورت مه آلود می باشد در نتیجه مایعات گازی به شکل ذرات ریز با قطر حدود ۳۰۰ میکرون برای دبی ۶/۵ م.م.م.ر و ۲۰۰ میکرون برای دبی ۹/۵ م.م.م.ر هستند [۷].

جدول ۱- خواص گاز و مایعات

میعانات	گاز	
729	71	چگالی (Kg/m^3)
0.00053	1.25×10^{-3}	ویسکوزیته (Kg/m.s)
17.6	-	کشش سطحی (dyne/cm)

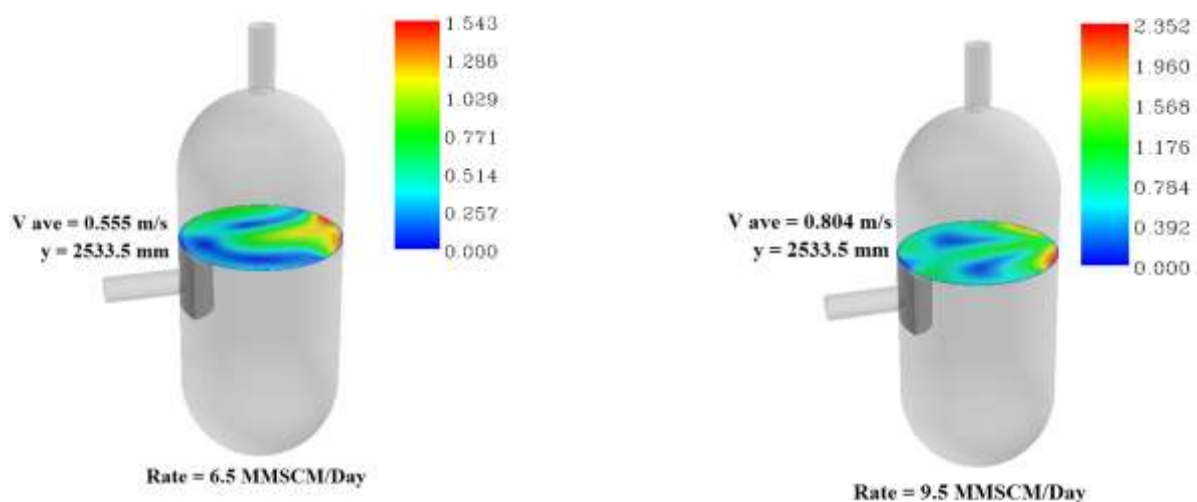
۵. نتایج

شکل ۵ توزیع سرعت سیال در تفکیک گر برای دبی های ۶/۵ و ۹/۵ م.م.م.ر را نشان می دهد.



شکل ۵ - توزیع سرعت سیال در تفکیک‌گر برای دبی‌های حداقل و حداکثر

همانطور که ملاحظه می‌گردد سرعت سیال در دبی ۶/۵ م.م.م.ر حدود ۳ متر بر ثانیه بیشتر بوده، همچنین سرعت در ورودی تفکیک‌گر و پس از برخورد به صفحه منحرف‌کننده جریان و در ناحیه سمت راست آن بیشتر می‌باشد. شکل ۶ توزیع سرعت سیال در تفکیک‌گر برای دبی‌های ۶/۵ و ۹/۵ م.م.م.ر در راستای محور عمودی را نشان می‌دهد.



شکل ۶ - توزیع سرعت سیال در تفکیک‌گر برای دبی‌های حداقل و حداکثر در راستای عمودی

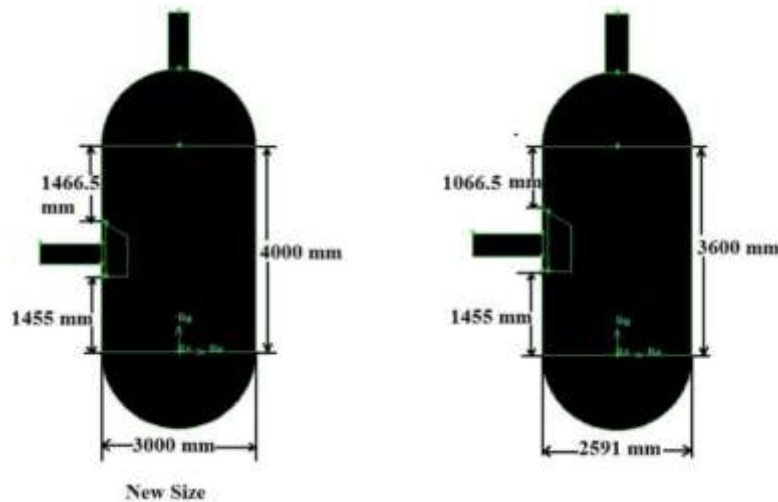
با توجه به شکل ۶ فرار مایعات از ناحیه سمت مخالف صفحه منحرف‌کننده جریان بیشتر بوده و همچنین در دبی حداکثر این میزان بیشتر است.

با توجه به نتایج شبیه سازی در دبی حداقل و حداکثر میزان خروج مایعات به همراه گاز (carry over) از تفکیک گر در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲- میزان carry over میعانات

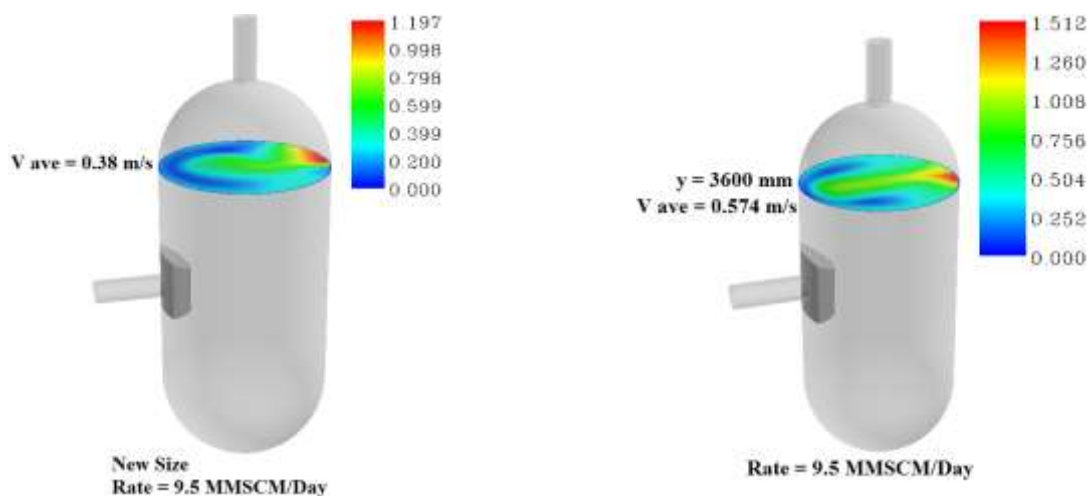
دبی گاز (م.م.م.ر)	دبی میعانات ورودی به تفکیک گر (بشکه بر روز)	دبی میعانات carry over (بشکه بر روز)	درصد carry over (%)
6.5	3315	2	1
9.5	4827	1847	38

با توجه به نتایج جدول ۲، مشخص می گردد این تفکیک گر برای دبی های ۶/۵ م.م.م.ر عملکرد مناسبی دارد. بنابراین برای دبی های ۹/۵ م.م.م.ر بایستی تفکیک گر با ابعاد جدیدی طراحی گردد. شکل ۷ ابعاد تفکیک گر موجود (سمت راست) در برابر ابعاد تفکیک گر جدید مناسب برای دبی حداکثر (سمت چپ) را نشان می دهد.



شکل ۷- ابعاد تفکیک گر موجود و جدید

شکل ۸ توزیع سرعت سیال برای تفکیک گر موجود (راست) و جدید (چپ) در دبی حداکثر را نشان می دهد.



شکل ۸- توزیع سرعت سیال در تفکیک گر موجود و جدید در دبی حداکثر

۶. نتیجه گیری

با توجه به نتایج شبیه‌سازی تفکیک‌گر دوفازی واحد ۶۰۰ پالایشگاه فراش‌بند، ابعاد تفکیک‌گر موجود برای دبی تابستان (۶/۵ م.م.م.) مناسب بوده و مایعات به همراه گاز از بالای تفکیک‌گر خارج نمی‌گردد. این درحالی است که برای دبی زمستان (۹/۵) جهت جلوگیری از carry over میعان‌ات بایستی از تفکیک‌گر با ابعاد بزرگتر استفاده گردد.

مراجع

- [۱]. مسیبه بهبهانی، رضا، آتش‌روز، احسان. (۱۳۹۰). "مبانی فرآوری و انتقال گاز طبیعی"، انتشارات آبیژ.
- [2]. Younger, A. H. (1955). How to Size Future Process Vessels. Chemical Engineering.
- [3]. Harry Silla. (1999). Chemical Process Engineering-Design and Economics. Chapter 6, Stevens Institute of Technology, Hoboken, New Jersey, U.S.A.
- [4]. Amini, E., Mehrnia, M. R., Mousavi, S. M., & Mostoufi, N. (2013). Experimental study and computational fluid dynamics simulation of a full-scale membrane bioreactor for municipal wastewater treatment application. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(29), 9930-9939.
- [5]. Yan, X., Xiao, K., Liang, S., Lei, T., Liang, P., Xue, T., ... & Huang, X. (2015). Hydraulic optimization of membrane bioreactor via baffle modification using computational fluid dynamics. *Bioresource technology*, 175, 633-637.
- [۶]. امینی، ا. نامی نژاد، ع. پورمحمد، ی. (۱۳۹۶). "شبیه‌سازی لخته‌گیرهای ایستگاه تقویت فشار گاز نار جهت اصلاح طراحی"، مجموعه مقالات هشتمین کنفرانس ملی کاربرد CFD در صنایع شیمیایی و نفت، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران، ۲۶ اردیبهشت.
- [7]. Zaghoul, Jose S. *Multiphase Analysis of Three-phase (gas-condensate-water) Flow in Pipes*. ProQuest, 2006.

بازتولید منحنی‌های عملکرد کمپرسورهای ایستگاه تقویت فشار گاز نار

مریم اسفندانی^۱، ارشاد امینی^{۱*}

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، شرکت نفت مناطق مرکزی ایران، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: amini.ershad@gmail.com

چکیده:

منحنی عملکرد کمپرسور نقش بسیار مهمی در پیش‌بینی عملکرد کمپرسور برای شرایط عملیاتی مختلف دارد. کمپرسورهای ایستگاه تقویت فشار گاز نار از نوع SGT-400 و سانتریفیوژی بوده که توسط شرکت زیمنس طراحی و احداث شده است. در این مقاله جهت بررسی امکان کاهش فشار ورودی کمپرسور، منحنی عملکرد آن برای شرایط فعلی محاسبه و سپس برای شرایط آتی نیز بازتولید شد.

منحنی عملکرد ارائه شده توسط زیمنس با داده‌های عملیاتی سالهای ابتدایی تطابق کامل داشته ولی با گذشت زمان با توجه به کارکرد کمپرسورها و استهلاک آن‌ها، بازده حال حاضر آن‌ها نسبت به سالهای اول کاهش یافته است و منحنی‌های عملکرد زیمنس برای شرایط حال حاضر قابل استفاده نمی‌باشد. بنابراین با استفاده از داده‌های عملیاتی لحظه‌ای متعدد و نرم افزار هایسیس، منحنی عملکرد فعلی کمپرسور برای شرایط عملیاتی ورودی مختلف محاسبه شد و رسم گردید.

کلمات کلیدی: کمپرسور سانتریفیوژی SGT 400، منحنی عملکرد کمپرسور، بازده کمپرسور

Generating Compressor Performance Curve of Nar Gas Compressor Station

Maryam Esfandani¹, Ershad Amini^{1*}

1. Chemical Engineer (M.Sc.), Iranian Central Oil Fields Company (ICOFC), Tehran, Iran

Corresponding author Email address: amini.ershad@gmail.com

ABSTRACT:

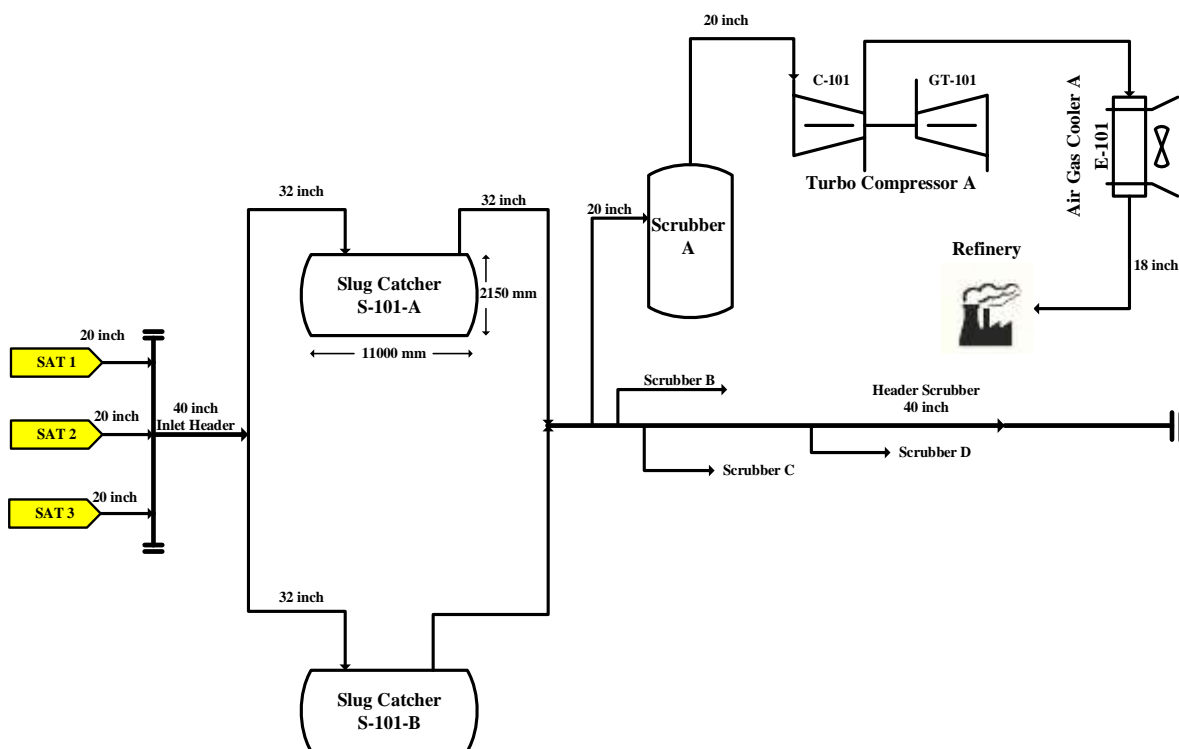
Compressor performance curves are an integral part of predicting the performance of a compressor. Type of compressors installed in Nar gas compressor station is centrifugal and SGT-400 which are manufactured by Siemens company. To investigate the pressure reduction of compressors, the compressor performance curve was generated for existing conditions as well as future.

The initial performance curve generated by Siemens is no longer applicable for existing conditions due to compressor efficiency reduction; Therefore, using several instant operating data, new performance curve was generated with the help of Hysys software.

Keywords: SGT-400 Centrifugal Compressor, Compressor Performance Curve, Compressor Efficiency.

۱. مقدمه

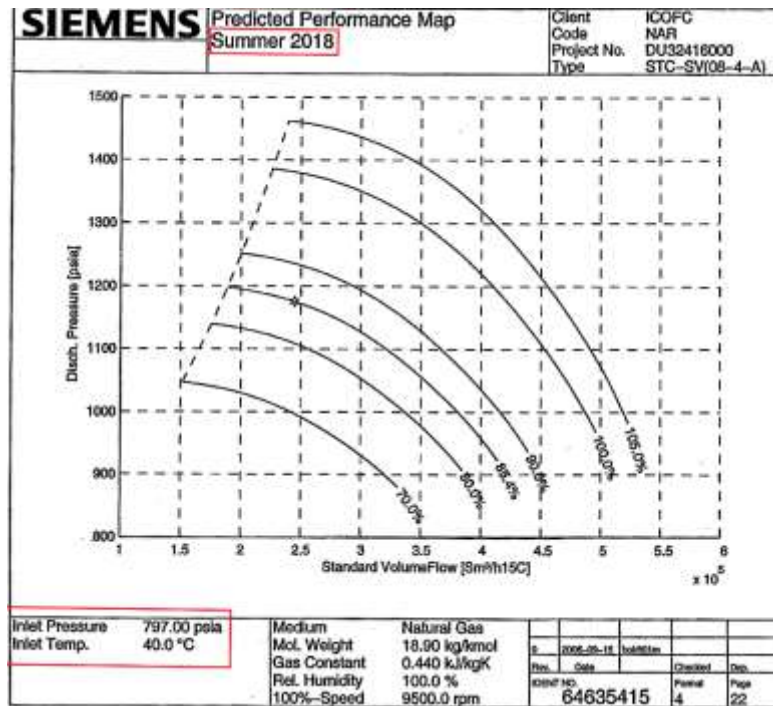
میدان گازی نار واقع در ۲۰۰ کیلومتری شیراز و ۲۰۰ کیلومتری جنوب شرقی بوشهر در سال ۱۳۵۳ کشف شد. بهره‌برداری از این میدان از سال ۱۳۶۸ و با نرخ ۲۸ م.م.م.ر آغاز شد و به ۳۷ میلیون مترمکعب در روز رسید. ایستگاه تقویت فشار گاز جهت جبران کمبود فشار گاز تولیدی در سال ۱۳۸۸ طراحی و راه‌اندازی شد. در حال حاضر گاز سه مرکز تفکیک توسط سه خط لوله جدای ۲۰ اینچی وارد ایستگاه شده و به سمت لخته‌گیر می‌روند. گاز خروجی از لخته‌گیرها به ۴ ردیف موازی توربوکمپرسور جهت فشار افزایشی فرستاده می‌شود. بعد از فشار افزایشی، گاز خروجی توسط دو خط لوله ۲۴ و ۳۰ اینچ به پالایشگاه گاز فجر جم فرستاده می‌شود. شماتیک کلی ایستگاه تقویت فشار گاز نار در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ - شماتیک کلی ایستگاه تقویت فشار گاز نار

۲. منحنی عملکرد کمپرسور ارائه شده توسط زیمنس

شکل ۲ منحنی عملکرد کمپرسور ارائه شده توسط شرکت زیمنس برای حداقل فشار ورودی ۵۵ بار و دمای ۴۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد.



شکل ۲- منحنی عملکرد کمپرسور ارائه شده توسط زیمنس برای فشار ورودی ۵۵ بار

جهت تولید و پیش بینی منحنی عملکرد برای فشارهای ورودی کمتر، منحنی ارائه شده توسط زیمنس به نرم افزار هایسیس داده شد. از آنجاییکه نرم افزار هایسیس به جای فشار خروجی، هد پلی تروپیک را به عنوان ورودی در محور عمودی منحنی می پذیرد، هد پلی تروپیک برای شرایط شکل ۲ به صورت زیر محاسبه شده است.

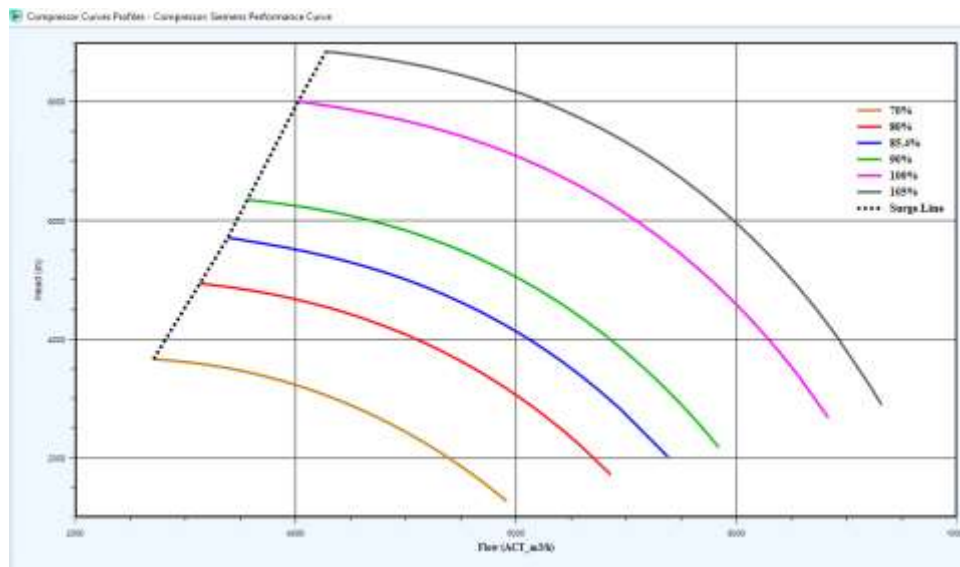
$$H_p = \frac{Z.R.T_{in}}{g.Mw} \left(\frac{n}{n-1} \right) \left[\left(\frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{\left(\frac{n-1}{n} \right)} - 1 \right] \quad (1)$$

که در آن Z میانگین ضریب تراکم پذیری گاز در ورودی و خروجی کمپرسور، R ثابت جهانی گازها، Mw جرم مولکولی گاز ورودی به کمپرسور و n نمای پلی تروپیک می باشد که از رابطه زیر محاسبه می گردد.

$$\eta_{polytropic} = \frac{\left(\frac{n}{n-1} \right)}{\left(\frac{k}{k-1} \right)} \quad \text{و} \quad k = \frac{C_p}{C_v} \quad (2)$$

که در آن k میانگین نمای آدیباتیک گاز در ورودی و خروجی کمپرسور می باشد.

شکل ۳ منحنی عملکرد کمپرسور ارائه شده توسط زیمنس بر حسب هد پلی تروپیک و دبی واقعی را نشان می دهد. از منحنی زیر به دلیل آنکه بر حسب هد و دبی واقعی می باشد، می توان برای شرایط ورودی متفاوت استفاده کرد. به عبارت دیگر پارامترهای موجود در روابط ۱ و ۲ با دبی واقعی و هد متناظر هستند.



شکل ۳- منحنی عملکرد کمپرسور ارائه شده توسط زمینس در نرم افزار هایسیس بر حسب هد پلی تروپیک و دبی واقعی

به عبارت دیگر با استفاده از همین منحنی ها ما قادر خواهیم بود با استفاده از نرم افزار هایسیس منحنی های عملکردی در شرایط متفاوت فشار و دمای ورودی داشته باشیم.

۳. بررسی و ارزیابی داده های عملیاتی جهت مقایسه با منحنی های عملکردی ارائه شده توسط شرکت زمینس

آنچه هم اکنون از اهمیت بالایی برخوردار است این است که با توجه به کارکرد کمپرسورها و استهلاک آن ها، بازده حال حاضر آن ها نسبت به سالهای اول کاهش یافته است و منحنی های عملکردی که نرم افزار پیش بینی می کند و مبنای آن منحنی زمینس می باشد به دلیل کاهش بازده کمپرسورها قابل استفاده نخواهد بود. در ادامه جهت وضوح بیشتر با تحلیل بیش از ۳۰۰ داده ای عملیاتی لحظه ای از کمپرسورها مربوط به زمستان ۹۸ و بهار و تابستان ۹۹، اختلاف بین فشار خروجی عملیاتی با فشار خروجی پیش بینی شده توسط نرم افزار (بر مبنای منحنی های زمینس) محاسبه و برخی از آن داده ها در جدول ۱ ارائه شده است.

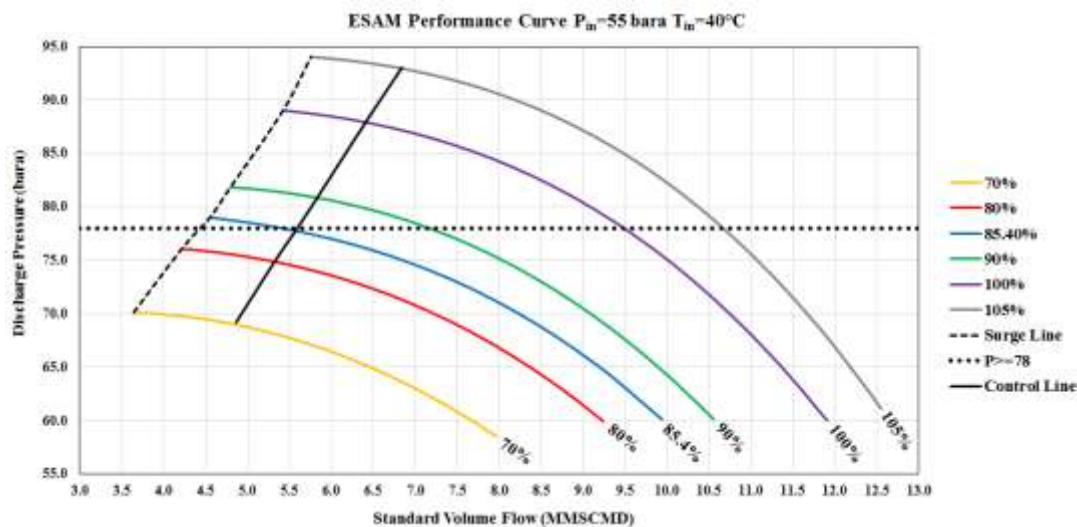
جدول ۱- داده های عملیاتی لحظه ای مربوط به کمپرسور

No.	Q (MMSCMD)	PT Speed (rpm)	PT Speed (%)	P _{suction} (bara)	T _{suction} (°C)	T _{disch} (°C)	Operation P _{disch} (bara)	Siemens P _{disch} (bara)	Siemens - Operation
1	8.60	9120	96	54.4	39.0	75.0	76.7	83.7	7.0
2	8.47	9114	96	54.4	41.0	76.5	76.7	83.6	6.9
3	7.20	8640	91	55.2	44.9	79.6	78.8	83.4	4.6
4	7.00	8628	91	54.4	44.9	80.0	78.9	82.3	3.4
5	6.95	8624	91	56.0	44.7	79.9	80.9	85.6	4.7
6	6.92	8249	87	56.6	43.6	77.9	78.7	82.7	4.0
7	7.15	8210	86	57.7	44.0	75.0	79.7	83.8	4.1

همانطور که از نتایج جدول ۱ ملاحظه می گردد با افزایش دور کمپرسور اختلاف بین فشار خروجی عملیاتی با منحنی زمینس بیشتر می گردد چراکه با استهلاک کمپرسورها، در دوره های بالاتر عملکرد آن ها فاصله بیشتری از حالت ایده آل گرفته و بازده کمتری خواهند داشت.

۴. تولید منحنی عملکرد کمپرسور برای شرایط فعلی (ESAM) با استفاده از داده‌های عملیاتی

با توجه به بازتولید منحنی عملکرد کمپرسور بر اساس داده‌های عملیاتی لحظه‌ای، در منحنی‌ها و جداول پیش رو نام منحنی‌های عملکرد کمپرسور برای شرایط فعلی جهت تمیز دادن با منحنی‌های زمینس، ESAM انتخاب شد که مخفف دو حرف اول نام تولید کنندگان این منحنی‌ها و تهیه کنندگان این مقاله (ESfandani - AMini) می‌باشد. با توجه به نتایج بخش قبل و با استفاده از داده‌های عملیاتی لحظه‌ای کمپرسور (جدول ۱)، منحنی عملکرد کمپرسور برای شرایط فعلی در فشار ورودی ۵۵ بار و دمای ۴۰ درجه سانتیگراد در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴- منحنی عملکرد کمپرسور برای شرایط فعلی در فشار ورودی ۵۵ بار

جهت صحت سنجی منحنی عملکرد کمپرسور برای شرایط فعلی، داده‌های عملیاتی لحظه‌ای مربوط به کمپرسور موجود در جدول ۱ با داده‌های منحنی عملکرد فعلی کمپرسور (ESAM) داده شده به نرم افزار هایسیس مقایسه شد که نتایج آن در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲- مقایسه نتایج منحنی ESAM با داده‌های عملیاتی لحظه‌ای مربوط به کمپرسور

No.	Q (MMSCMD)	PT Speed (rpm)	PT Speed (%)	P _{suction} (bara)	T _{suction} (°C)	T _{disch} (°C)	Operation P _{disch} (bara)	ESAM P _{disch} (bara)	ESAM - Operation
1	8.60	9120	96	54.4	39.0	75.0	76.7	77.7	1.0
2	8.47	9114	96	54.4	41.0	76.5	76.7	77.6	0.9
3	7.20	8640	91	55.2	44.9	79.6	78.8	78.7	-0.1
4	7.00	8628	91	54.4	44.9	80.0	78.9	77.7	-1.2
5	6.95	8624	91	56.0	44.7	79.9	80.9	80.9	0.0
6	6.92	8249	87	56.6	43.6	77.9	78.7	78.8	0.1
7	7.15	8210	86	57.7	44.0	75.0	79.7	79.7	0.0

همانطور که از نتایج جدول ۲ مشخص است، اختلاف بین منحنی عملکرد تولید شده برای شرایط فعلی کمپرسور با داده‌های عملیاتی لحظه‌ای کمتر از یک بار و برای بعضی داده‌ها صفر بار بوده (در مقایسه با منحنی‌های زمینس با اختلاف بین ۲ تا ۷ بار) که می‌توان نتیجه گرفت منحنی تولید شده با دقت خوبی بر داده‌های واقعی منطبق می‌باشد.

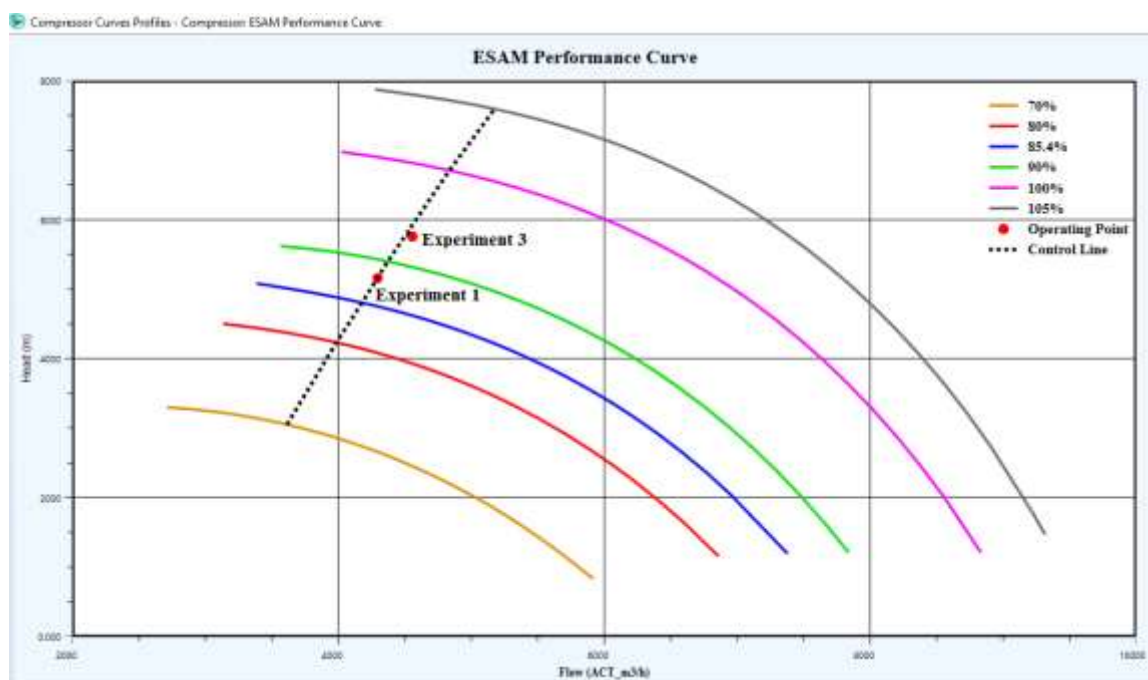
جهت تعیین خط کنترل سرچ بایستی دو داده مربوط به لحظه باز شدن شیر آنتی سرچ در منحنی تولید شده وارد و با عبور یک خط از دو نقطه مربوطه خط کنترل سرچ تعیین گردد.

نتیجه تست میدانی آزمایش شماره ۱ برای کمپرسور (دبی ۵/۵۶ م.م.م. دور ۸۳۸۰ معادل ۸۸٪ فشار خروجی ۷۸/۳ بار) و آزمایش شماره ۳ (دبی ۶/۰۰ م.م.م. دور ۸۸۲۹ معادل ۹۳٪ فشار خروجی ۸۴/۲ بار) تطابق خوبی با منحنی عملکرد ارائه شده فعلی دارد که نتایج آن در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳- مقایسه نتایج منحنی ESAM با داده‌های آزمایش شماره ۱ و ۳ مربوط به کمپرسور

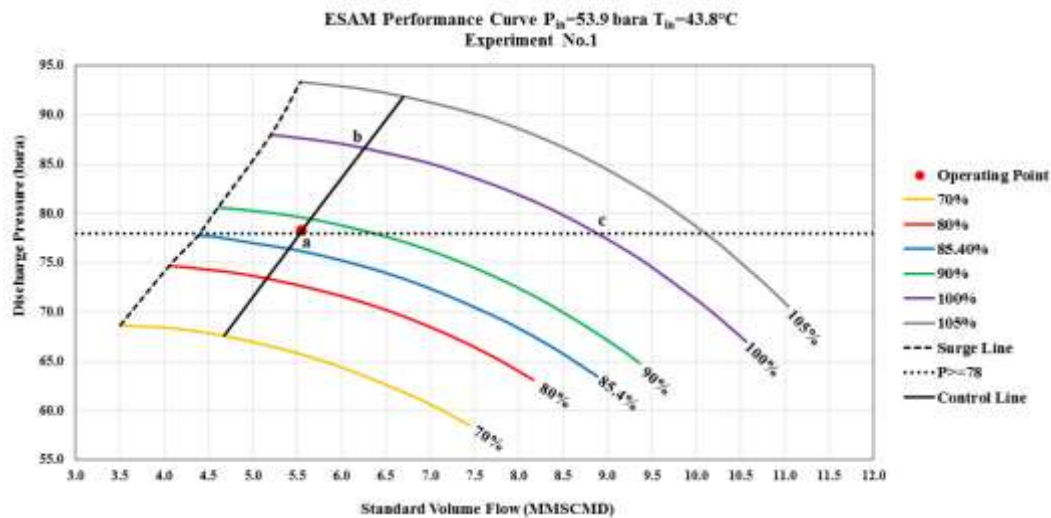
Experiment No.	Q (MMSCMD)	PT Speed (rpm)	PT Speed (%)	P _{suction} (bara)	T _{suction} (°C)	Operation P _{disch} (bara)	ESAM P _{disch} (bara)	ESAM - Operation
1	5.56	8380	88	53.9	43.8	78.3	78.2	-0.1
3	6.00	8829	93	54.9	43.8	84.2	82.9	-1.3

با وارد کردن داده‌های آزمایش شماره ۱ و ۳ در نرم افزار هایسیس برای منحنی شرایط فعلی (شکل ۵)، نقاط عملیاتی مربوطه بر روی یک خط قرار می‌گیرند که با توجه به باز شدن شیر آنتی سرچ در نقاط مذکور می‌توان نتیجه گرفت شرایط عملیاتی مذکور بر روی خط کنترل سرچ قرار دارد.

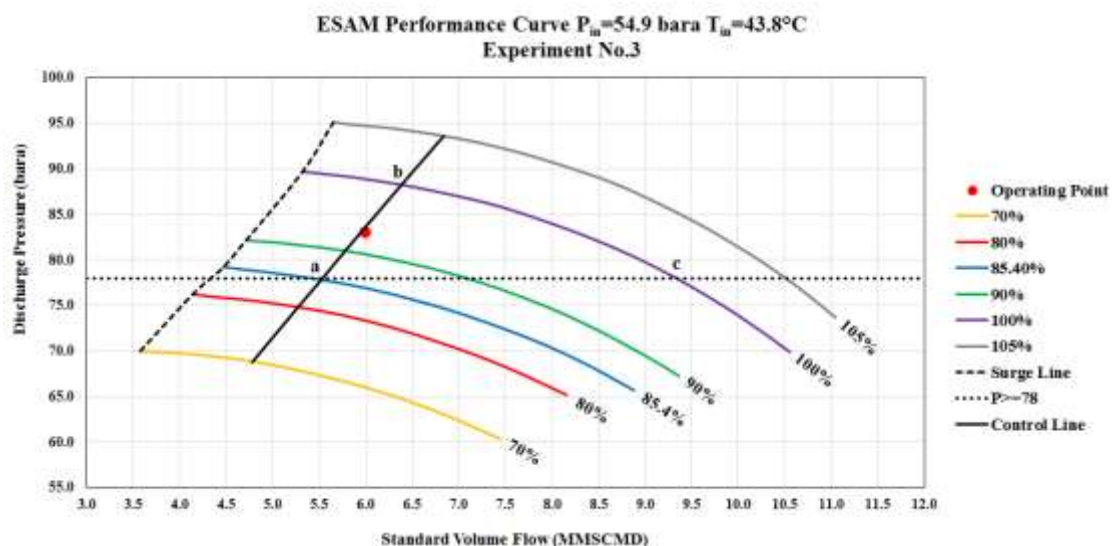


شکل ۵- نقاط عملیاتی آزمایش شماره ۱ و ۳ در نرم افزار هایسیس برای منحنی ESAM

شکل‌های ۶ و ۷ به ترتیب منحنی عملکرد شرایط فعلی کمپرسور مربوط به داده‌های عملیاتی آزمایش شماره ۱ و ۳ را نشان می‌دهد. همچنین نقطه کارکرد نیز در منحنی‌ها مشخص شده است که بر روی خط کنترل سرچ قرار گرفته است.



شکل ۶- منحنی عملکرد کمپرسور ESAM برای شرایط عملیاتی آزمایش شماره ۱



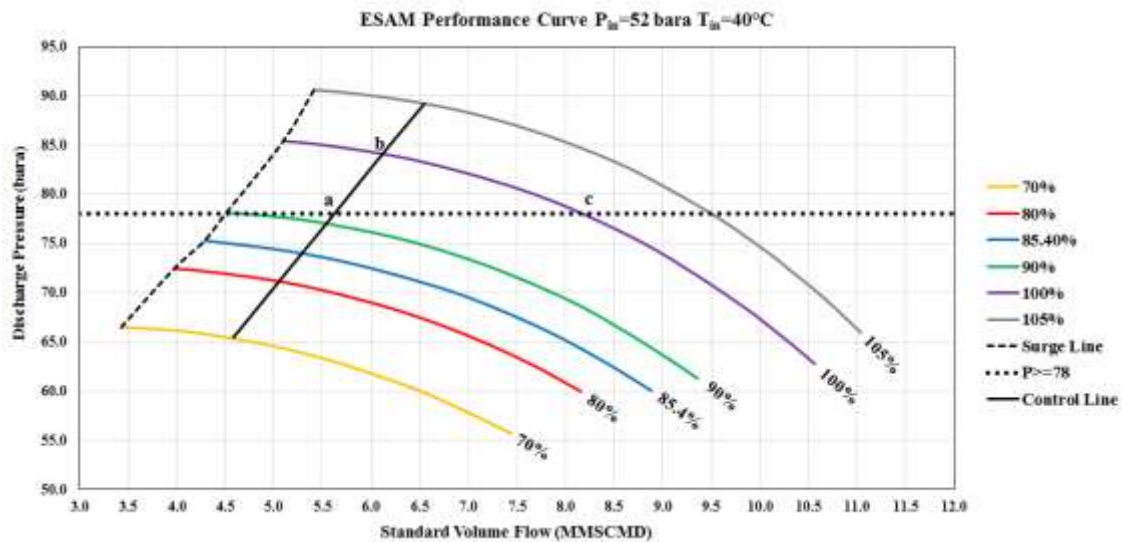
شکل ۷- منحنی عملکرد کمپرسور ESAM برای شرایط عملیاتی آزمایش شماره ۳

با توجه به محدودیت دمای نقاط داغ توربین (محدوده مجاز فعلی برای T_{Lim} برابر ۱۰۹۰ درجه سانتیگراد می‌باشد)، کمپرسور در دورهای بالای ۱۰۰٪ و بعضاً ۹۸٪ مجاز به کار نمی‌باشد. همچنین با توجه به اینکه فشار گاز دریافتی پالایشگاه فجر جم ۷۶ بار می‌باشد، همانطور که پیشتر گفته شد فشار خروجی کمپرسورها حداقل می‌تواند ۷۸ بار باشد.

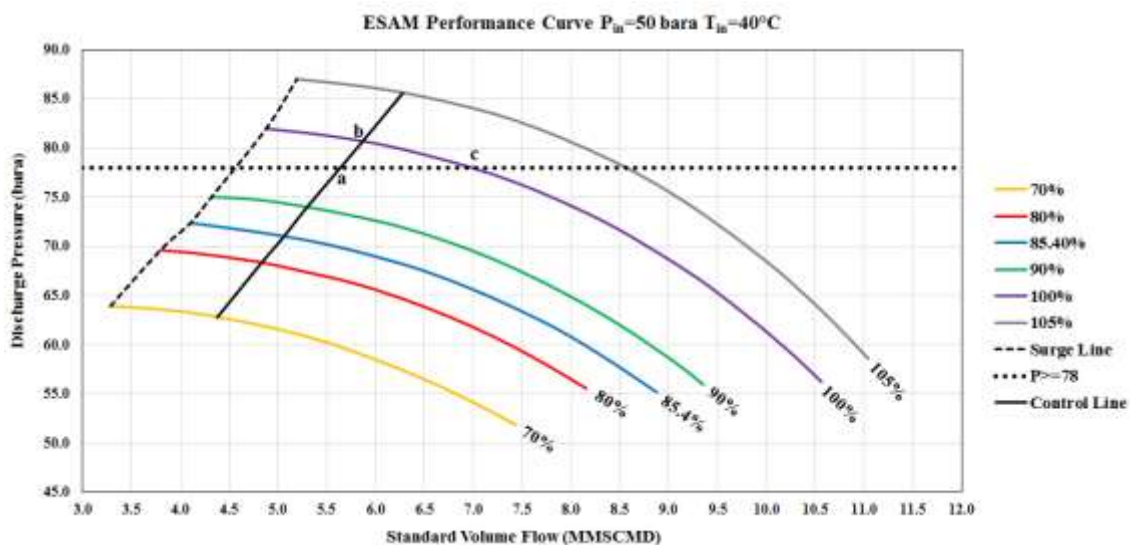
بر اساس نکات مذکور و محل خط کنترل سرچ، محدوده کارکرد مجاز کمپرسور در شرایط ورودی آزمایشهای ۱ و ۳ به صورت ناحیه abc در شکل‌های ۶ و ۷ مشخص شده است.

جهت تعیین محدوده مجاز کارکرد کمپرسور در فشار ورودی کمتر، منحنی عملکرد کمپرسور برای شرایط فشار ورودی ۵۲ و ۵۰ بار و دمای ۴۰ درجه سانتیگراد در شکل‌های ۸ الی ۹ نشان داده شده است. محدوده مجاز کارکرد کمپرسور برای فشار ورودی ۵۲ بار در شکل ۸ (ناحیه abc) نشان داده شده است.

با توجه به شکل ۹ محدوده مجاز کارکرد کمپرسور (ناحیه abc) در فشارهای ورودی ۵۰ بار خیلی کوچک بوده و عملاً در این فشار، کمپرسور در شرایط بسیار محدودی (دبی حدود ۶ م.م.م.ر و دور حدود ۹۶ درصد) قابل استفاده بوده و با کاهش دبی به محدوده سرچ و با افزایش دبی با مشکل بالارفتن دمای توربین مواجه خواهد شد.



شکل ۸- منحنی عملکرد کمپرسور ESAM برای فشار ورودی ۵۲ بار و دمای 40°C



شکل ۹- منحنی عملکرد کمپرسور ESAM برای فشار ورودی ۵۰ بار و دمای 40°C

۵. نتیجه گیری

در این مقاله منحنی عملکرد ارائه شده توسط شرکت زیمنس برای فشارهای ورودی کمتر از ۵۵ بار بررسی گردید. با توجه به اینکه این منحنی‌ها مربوط به زمان راه اندازی بوده و با شرایط عملیاتی حال حاضر به دلیل استهلاک توربوکمپرسورها تفاوت دارد، بازتولید منحنی عملکرد برای کمپرسور در شرایط فعلی (ESAM) و فشارهای ورودی کمتر از ۵۵ بار با استفاده از داده‌های لحظه‌ای عملیاتی انجام شد که نتیجه اصلی به شرح زیر می‌باشد:

با توجه به بازتولید منحنی عملکرد کمپرسور در شرایط فعلی و همچنین تعیین خط کنترل سرچ، در فشارهای کمتر از ۵۲ بار با توجه به فشار ۷۸ بار در خروجی و خط کنترل سرچ و همچنین محدودیت دور (در دورهای بالای ۹۸ درصد T_{Lim} از حد مجاز فراتر می رود)، ناحیه کارکرد کمپرسور بسیار محدود می باشد. بر این اساس حداقل فشار ورودی کمپرسور حدود ۵۲ بار پیش بینی می شود که در این فشار هر کمپرسور قادر به فشار افزایشی دبی ۶ الی ۷/۵ م.م.م.ر گاز خواهد بود.

۶. قدردانی

از همکاری های صمیمانه آقایان پیمان اورک محمودی، غلامحسین دهقانی، یسناپورمحمد و علی علیخانی (همکاران واحد عملیات ایستگاه تقویت فشار گاز نار) جهت ارائه بیش از ۳۰۰ داده ی عملیاتی لحظه ای از کمپرسورها و مخصوصا آقای پیمان اورک محمودی و نفرات شیفت ایشان جهت گرفتن داده ی عملیاتی در دورهای پایین کارکرد کمپرسور تشکر و قدردانی ویژه می گردد. همچنین از آقای علیرضا نامی نژاد (کارشناس ارشد اداره مهندسی تعمیرات شرکت زاگرس جنوبی) برای ارائه حدود ۱۰۰۰ داده ی عملیاتی سپاسگزاری می گردد.

مراجع

[1]. Hanlon, C. Paul. (2001), "Compressor Handbook," McGRAW-HILL.

[۲]. زارع، م. (۱۳۹۴)، "مروری بر منحنی های عملکرد توربین و کمپرسور گازی در ایستگاه تقویت فشار گاز،" مجموعه مقالات دومین کنفرانس بین المللی علوم و مهندسی، استانبول، ترکیه.

بهبود پایداری نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در محیط های آبی

پریا تقوی سیاهکلی^۱، محمد قربانپور^{۲*}، فرهاد صادق مغاللو^۳.

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران
- ۲- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران
- ۳- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: ghorbanpour@uma.ac.ir

چکیده:

نانوذرات دی اکسید تیتانیوم از پرکاربردترین نانومواد است که در بسیاری از محصولات مصرفی و صنعتی استفاده می شود. این نانوذرات به طور گسترده ای به عنوان رنگ دانه سفید در تهیه رنگ ها، کاغذ، پلاستیک، سرامیک، لاستیک، جوهر و انواع دیگر محصولات استفاده می شود. دی اکسید تیتانیوم به راحتی مرطوب می شود و در محیط های آبی پراکنده می شود و به دلیل فعالیت فوتوکاتالیستی مؤثر، می تواند برای کاربردهای مختلفی از جمله سطوح خودتمیز شونده، تصفیه آب و فاضلاب و در حوزه مراقبت های بهداشتی به عنوان عوامل ضدباکتری و ضدسرطان مورد استفاده قرار گیرد. ضروری است که در اکثر این موارد، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در محیط آبی پخش شده و بر روی بسترهای مناسب پوشانده شوند. پخش نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در محیط های آبی، به خواص فیزیکی و شیمیایی آن ها از جمله خصوصیات سطح و اندازه نانوذرات و وجود سایر گونه های شیمیایی در آب بستگی دارد. مشکل اصلی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم این است که آن ها معمولاً در محیط آبی ته نشین می شوند. این امر مانع استفاده از آن ها به صورت دیسپرزهای کلئیدی و یا سوسپانسیون پایداری می شود. این نانوذرات به دلیل داشتن سطح زیاد نسبت به ذرات میکرون، تمایل زیادی به متراکم شدن دارند. وجود برهم کنش های مختلف بین ذرات دی اکسید تیتانیوم در محیط های آبی منجر به کلوخه شدن و تراکم دی اکسید تیتانیوم با اندازه های بیش از ۳ میکرومتر می شود. جهت بهبود پایداری، اندازه ذرات و هرگونه خاصیت مربوط به پایداری مانند بار سطحی، گونه های جذب شده و پتانسیل زتا، pH و حضور سورفکتانت باید مورد توجه قرار گیرد. در این تحقیق روش های مختلف استفاده شده جهت پایداری نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در محیط های آبی مورد بررسی قرار می گیرد.

کلمات کلیدی: پایداری، نانوسیال، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، سورفکتانت، پایداری الکترواستاتیک، پایداری استری

Improving the Stability of Titanium Dioxide Nanoparticles in Aqueous Media

Paria Taghavi Siahkali¹ , Mohammad Ghorbanpour^{2*} , Farhad Sadegh Moghanlou³

1. M.Sc student, Department of Chemical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran
2. Associate Professor, Department of Chemical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran
3. Assistant Professor, Department of Mechanical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

Corresponding author Email address: ghorbanpour@uma.ac.ir

ABSTRACT:

Titanium dioxide nanoparticles are one of the most widely used nanoparticles used in many consumer and industrial products. These nanoparticles are widely used as white grain dyes in paints, paper, plastics, ceramics, rubber, inks and other types of products. Titanium dioxide is easily hydrated and dispersed in aqueous media and due to these effective photocatalytic activities, it can be used for various applications such as self-cleaning surfaces, water and wastewater treatment and in healthcare as antibacterial and anti-cancer agents. In most cases, it is essential that the titanium dioxide nanoparticles are dispersed in aqueous medium and coated on suitable substrates. The diffusion of titanium dioxide nanoparticles in aqueous media depends on their physical and chemical properties, including the surface properties and size of the nanoparticles and the presence of other chemical species in the water. The main problem with titanium dioxide nanoparticles is that they usually settle in aqueous media. This prevents them from being used as colloidal dispersions or stable suspensions. These nanoparticles have a high tendency to condense due to their high surface area compared to micron particles. Existence of all different interactions between titanium dioxide particles in aqueous media leads to aggregation of titanium dioxide in 3 micrometers of size. To improve stability, particle size and any stabilization properties such as surface charge, adsorbed species and zeta potential, pH and the presence of surfactant should be considered. In this research, different methods used to stabilize titanium dioxide nanoparticles in aqueous media are investigated.

Keywords: *Stabilization, Nanofluid, Titanium dioxide nanoparticles, Surfactant, Electrostatic stabilization, Steric stabilization*

۱. مقدمه

نانوذرات از ده‌ها یا صدها اتم یا مولکول با اندازه و مورفولوژی‌های مختلف (آمورف، کریستالی، کروی شکل، سوزنی شکل و ...) ساخته شده‌اند و به صورت ذرات با اندازه‌ای در محدوده ۱۰۰-۱۰ نانومتر تعریف می‌شوند. با گذر از میکروذرات به نانوذرات، برخی از خواص فیزیکی تغییر می‌کند که دو مورد مهم از آن‌ها عبارتند از: افزایش نسبت مساحت سطح به حجم و ورود اندازه ذره به قلمرو اثرات کوانتومی [۱].

نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم از پرکاربردترین نانومواد است که در بسیاری از محصولات مصرفی و صنعتی استفاده می‌شود. مقدار تولید این نانوذرات در جهان حدود ۳۰۰۰ تن در سال تخمین زده شده است. دی‌اکسیدتیتانیوم متداول‌ترین نیمه‌هادی در مصارف فوتوکاتالیستی است. این نانوذرات به دلیل ویژگی‌های الکتریکی منحصربه‌فرد، ثبات شیمیایی خوب، بازتابش زیاد، قدرت اکسیداسیون قوی و هزینه پایین، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. به دلیل این خصوصیات از این نانوذرات جهت حذف آلودگی‌های محیط‌زیست، تبدیل و ذخیره انرژی خورشیدی، ساخت سلول‌های فوتولتائیک، ساخت کریستال‌های فوتونی، ساخت حس‌گرهای مولکولی و گازی، کاربردهای پزشکی و آرایشی و صنایع غذایی استفاده می‌شود. این نانوذرات در سه ساختار کریستالی وجود دارد: آناتاز^۱، روتیل^۲ و بروکیت^۳. هر سه نوع کریستال، دارای ساختار هشت‌وجهی هستند، اما ترتیب واحدهای موجود در این ساختار هشت‌وجهی تفاوت دارند. آناتاز و روتیل دو ساختار مهم دی‌اکسیدتیتانیوم هستند که در محصولات تجاری به‌طور معمول مورد استفاده قرار می‌گیرند. آناتاز نسبت به دو ساختار دیگر پایدارتر است و همچنین به دلیل داشتن شکاف باند بزرگ‌تر، فعالیت فوتوکاتالیستی بهتری نسبت به روتیل نشان می‌دهد [۴-۲]. دی‌اکسیدتیتانیوم دارای طیف جذب نور وسیعی است و این امر منجر به کاربرد بالقوه آن‌ها در ساخت سلول‌های خورشیدی می‌شود [۵] علاوه بر این، دی‌اکسیدتیتانیوم به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان رنگ‌دانه سفید در تهیه رنگ‌ها، کاغذ، پلاستیک، سرامیک، لاستیک، جوهر و انواع دیگر محصولات استفاده می‌شود. دی‌اکسیدتیتانیوم به راحتی مرطوب می‌شود و در محیط‌های آبی پراکنده می‌شود [۶]. نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم به دلیل فعالیت فوتوکاتالیستی مؤثر، می‌تواند برای کاربردهای مختلفی از جمله سطوح خودتمیز شونده، تصفیه آب و فاضلاب و در حوزه مراقبت‌های بهداشتی به‌عنوان عوامل ضدباکتری و ضدسرطان مورد استفاده قرار گیرد. ضروری است که در اکثر این موارد، نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم در محیط آبی پخش شده و بر روی بسترهای مناسب پوشانده شوند. پخش نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم در محیط‌های آبی، به خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها از جمله خصوصیات سطح و اندازه نانوذرات و وجود سایر گونه‌های شیمیایی در آب بستگی دارد.

مشکل اصلی نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم این است که آن‌ها معمولاً در محیط آبی ته‌نشین می‌شوند. این امر مانع استفاده از آن‌ها به‌صورت دیسپرژن‌های کلوئیدی و یا سوسپانسیون پایدار می‌شود. به‌طورمثال، همان‌طور که پیش‌تر ذکر شد نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم در ساخت حس‌گرهای زیستی کاربرد دارد. این نانوذرات معمولاً در محیط‌های فیزیولوژیک تجمع می‌یابد و این منجر به کاهش زنده ماندن سلولی و القای بیان ژن‌های مرتبط با استرس می‌شود. بنابراین پخش یکنواخت و پایداری نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم باید در کاربردهای بیولوژیکی نیز در نظر گرفته شود. این نانوذرات به دلیل داشتن سطح زیاد نسبت به ذرات میکرون، تمایل زیادی به متراکم شدن دارند. وجود برهم‌کنش‌های مختلف بین ذرات دی‌اکسیدتیتانیوم در محیط‌های آبی منجر

¹ anatase² rutile³ brookite

به کلوخه شدن و تراکم دی اکسیدتیتانیوم با اندازه های بیش از ۳ میکرومتر می شود. مسئله پیوستن دو ذره دی اکسیدتیتانیوم معادل با مسئله پارگی غشای مایع است که ذرات را از هم جدا می کند. وقتی غشا پاره شود، ذرات به هم می چسبند و یک ذره بزرگ تر را شکل می دهند. اگر این فرایند ادامه یابد، نیروهای گرانشی به حرکت براونی غالب شده و سوسپانسیون به دو فاز مجزا تقسیم می شود [۷-۹].

یکی از مهم ترین پارامترهای مهم برای بررسی پایداری دیسپرژن حاوی نانوذرات، پتانسیل زتا می باشد. پتانسیل زتا به راحتی قابل اندازه گیری است و یک پارامتر مهم آزمایشگاهی است که شرایط بار را در سطح ذرات مشخص می کند. اندازه گیری پتانسیل الکتروکینتیکی (یا زتا) اطلاعات مهمی در مورد وجود گروه های مولکولی اسیدی یا بازی بر روی سطح نانوذرات و ثابت های تفکیک آن ها می دهد. همچنین، این آنالیز در مورد تعامل بین اجزای محلول الکترولیت و سطح جامد اطلاعاتی می دهد [۶]. در دیسپرژن هایی که پتانسیل زتا نزدیک به صفر است، ذرات تمایل به کلوخه شدن دارند. در مقادیر پتانسیل بیش از ۳۰ میلی ولت یا کم تر از ۳۰ میلی ولت هیچگونه تراکمی اتفاق نمی افتد. انباشتگی به حلال، غلظت یون ها و گروه های عملکردی در سطح نانوذرات مؤثر نیز بستگی دارد [۱۰].

۲. بهبود پایداری

برای پخش مطلوب نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم در محیط آبی، در ابتدا ضروری است که خوشه های نانوذرات با کمک روش های مختلفی مانند هم زدن و فراصوت کردن از هم جدا شده و به صورت ذرات مجزا از هم و با کوچک ترین اندازه ممکن درآیند؛ این امر منجر به پایداری نانوذرات در سوسپانسیون برای مدت مشخصی می شود. فراصوت می تواند نانوذرات کلوخه شده در یک حلال را از هم جدا کند، اما فراصوت نمی تواند از کلوخه شدن و به هم چسبیدن طولانی مدت نانوذرات جلوگیری کند و برای ایجاد دیسپرژن پایدار نانوذرات کافی نیست [۱۰].

جهت بهبود پایداری، ابتدا باید توصیفی کامل و دقیق از نانوذرات انجام شود. در میان این خصوصیات، اندازه ذرات و هرگونه خاصیت مربوط به پایدارسازی مانند بار سطحی، گونه های جذب شده و پتانسیل زتا، pH و حضور سورفکتانت باید مورد توجه قرار گیرد [۱۱]. متداول ترین روش بهبود پایداری، اضافه کردن انواع مختلف سورفکتانت به دیسپرژن حاوی نانوذرات است؛ مانند: سدیم دودسیل بنزن سولفونات^۱؛ هگزادسیل تری متیل آمونیوم برمیدو^۲ پلی وینیل پیرولیدون^۳ که به ترتیب آنیونی، کاتیونی و غیر یونی هستند [۱۲، ۱۳].

به طور خلاصه، به منظور تولید سوسپانسیون های حاوی نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم برای کاربردهای مختلفی همانند پوشش دهی و میکروفلوئیدیک، ضروری است که نانوذرات به خوبی در محیط آبی پخش شده و بدون ته نشینی برای مدت معینی پایدار بمانند. نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم تجاری برای استفاده آسان تر، اغلب به صورت پودر خشک بسته بندی می شوند، زیرا نمی توان این نانوذرات را در اندازه نانو در آب نگهداری کرد. در صنعت پوشش دهی و به ویژه پوشش های حساس به نور و ضد فرابنفش، ضروری است که روکش، یکنواخت و شفاف باشد که این امر متکی به توانایی پخش یکنواخت و پایدار نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم در محیط آبی برای داشتن حداقل میزان تراکم است. علاوه بر این، در کاربردهای پزشکی، به هم چسبیدن ذرات می تواند منجر به نتایج نادرست از سم شناسی و جذب نانوذرات به سیستم بیولوژیکی شود [۸].

¹ Sodium dodecyl benzene sulfonate

² Hexadecyl trimethyl ammonium bromide

³ Polyvinylpyrrolidone

۳. پایدارسازی الکترواستاتیک

پایدارسازی الکترواستاتیکی، در واقع نیروی دافعه بین نانوذرات با بارهای سطحی مثبت یا منفی مشابه است. در این روش، همپوشانی لایه‌های دوگانه الکتریکی ایجاد دافعه متقابل را بر عهده دارد و پایداری محلول را بهبود می‌بخشد. در اصل، پایدارسازی الکترواستاتیک یک روش تثبیت جنبشی است و این پایدارسازی تنها برای پراکندگی نانوذرات رقیق در محیط قطبی، مانند آب و اتانول، که در آن نیروهای الکترواستاتیکی حضور دارند، موثر است [14].

۴. تنظیم pH محلول

بار ذرات، اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات پارامترهای مهمی برای دیسپرزین پایدار هستند. کاهش اندازه متوسط ذرات منجر به افزایش پایداری دیسپرزین می‌شود. یکی دیگر از روش‌های متداول برای به‌دست آوردن دیسپرزین‌های پایدار، تغییر pH محلول در مقادیر بسیار بالا یا بسیار پایین است. بهترین شرایط پایداری نواحی pH است که از نقطه ایزوالکتریک فاصله داشته باشند. هنگامی که pH از نقطه ایزوالکتریک فاصله دارد، نیروی دافعه الکترواستاتیک بر نیروی واندروالس غلبه می‌کند، به‌گونه‌ای که تراکم و نزدیک شدن ذرات سرکوب می‌شود. تنظیم pH برای افزایش بار سطح ذرات می‌تواند باعث افزایش نیروی دافعه بین ذرات شود [۱۰، ۶].

سیمونا شوارتز^۱ و همکاران [۶] جهت بهبود پایداری دیسپرزین نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم در آب گزارش دادند که در pH برابر با ۶، بهترین پایداری برای ذرات با بیشترین بار بدست می‌آید و همچنین بهترین شرایط پایداری به دور از مقادیر موجود در نقطه ایزوالکتریک در حالت بدون بار خواهد بود.

آنا بندیکتو^۲ و همکاران [15] یک مطالعه یک‌پارچه از پایداری کلئید دی‌اکسیدتیتانیوم و جذب سطحی Se (IV) انجام دادند و دریافتند که در pH اسیدی، جذب Se (IV) در دی‌اکسیدتیتانیوم زیاد بوده ولی در pH بالاتر از ۱۱، این جذب بسیار ناچیز است. همچنین pH اسیدی و قدرت یونی کم، پایداری دی‌اکسیدتیتانیوم را بهبود می‌بخشد.

اولیویه اسپالا^۳ و کامیل گیوت^۴ [۱۱] برای پایدارسازی نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم از تنظیم pH استفاده نمودند و دریافتند که آلبومین سرم گاوی^۴ در pH خاص، امکان تهیه سوسپانسیون نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم کاملاً پراکنده و پایدار را فراهم می‌سازد.

۵. پایدارسازی استری

پایداری استری نیز از تجمع نانوذرات در آب با پوشش دادن آن‌ها با پلیمرها، سورفکتانت‌ها و بیومولکول‌ها جلوگیری می‌کند. در این روش یک زنجیره پلیمری بر روی سطح نانوذرات سبب ایجاد یک لایه محافظتی می‌شود. عوامل زیر سبب کارآمدی این پایداری می‌شود [۱۰، ۸]:

(۱) لایه جذب‌شده باید به اندازه کافی ضخیم باشد تا از جاذبه واندروالس جلوگیری کند.

(۲) مولکول‌های قابل جذب باید به‌طور کامل جذب نانوذرات شوند.

¹ Simona Schwarz

² Ana Benedicto

³ Olivier Spalla, and Camille Guiot

⁴ BSA

سیتی هاجر عثمان^۱ و همکاران [۷] دیسپرژن و پایداری نانوذرات فوتوکاتالیستی دی‌اکسیدتیتانیوم را در سوسپانسیون آبی جهت پوشش‌دهی بررسی و گزارش کردند که نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم با استفاده از دو ماده اسید پلی‌آکرلیک و پلی‌آماتریل آمونیوم در سوسپانسیون آبی پراکنده و پایدار شدند. از اولتراسونیک نیز برای کمک به جداکردن ذرات توده‌ای به ذرات کوچک‌تر کمک گرفته شد و ثبات سوسپانسیون آبی با افزایش دامنه نیروی مافوق صوت بهبود یافت.

۶. پایداری‌سازی با سورفکتانت

پریتام کومار داس^۲ و همکاران [16] از سورفکتانت‌های مختلفی جهت پایداری‌سازی نانوسیال دی‌اکسیدتیتانیوم استفاده کردند، در نهایت مشخص شد که سورفکتانت‌های CTAB^۳ و SDS^۴ پایداری‌سازی بهینه را ایجاد می‌کنند. سودانگشو چاکرابورتی^۵ [۱۷] گزارش کرد که افزودن نمک هگزادیم به‌عنوان سورفکتانت باعث اصلاح رسانایی الکتریکی و در نتیجه بهبود پایداری نانوسیال دی‌اکسیدتیتانیوم می‌گردد. از طرفی پتانسیل بالای زتا نشانگر بالابودن سوسپانسیون نانوذرات و یا پایداری بالای نانوسیال می‌شود. علاوه‌براین، با افزایش مقدار pH، نانوسیال دی‌اکسیدتیتانیوم پایدارتر شد.

۷. روش‌های دیگر

محققان در طول سال‌ها تحقیق درباره خواص کاتالیزور دی‌اکسیدتیتانیوم دریافته‌اند که نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم عملکرد کاتالیزوری مطلوب‌تری نسبت به غشاهای نازک یا سایر اشکال دارند. با این‌حال، پخش کردن نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم در سوسپانسیون‌های آبی و پایدار نگه‌داشتن آن‌ها آسان نیست [۱۳].

حسن‌نیا^۶ و همکاران [۱۰] روش‌های تثبیت و دیسپرژن نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم را در مطالعات بیولوژیکی بررسی کردند و مشاهده نمودند که نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم اصلاح‌شده با آنتی‌بادی^۷ مونوکلونال^۸ و پروتئین‌ها به ثبات و پایداری رسیده‌اند. یینگ چن^۹ و همکاران [۱۳] در خصوص بهبود پایداری سوسپانسیون‌های آبی دی‌اکسیدتیتانیوم ناشی از اتصال نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم بر روی پلاکت‌های ZrP مطالعاتی انجام دادند و دریافتند که زوج‌های دی‌اکسیدتیتانیوم/ZrP می‌توانند پایداری دی‌اکسیدتیتانیوم را در سوسپانسیون آبی افزایش دهند. افزودن نانوپلاکت‌های لایه‌برداری شده ZrP می‌تواند گرانیوی سوسپانسیون‌های دی‌اکسیدتیتانیوم را افزایش دهد و همچنین دی‌اکسیدتیتانیوم بارگذاری شده روی سطح نانوپلاکت‌های ZrP منجر به کاهش تجمع دی‌اکسیدتیتانیوم در مقایسه با سوسپانسیون دی‌اکسیدتیتانیوم و ZrP می‌شود.

کارول سنتین^۱ و همکاران [18] نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم را با استفاده از آئروسول^۲ ارگانومتالیک^۳ (ترکیب فلز و کربن) تزرُق‌شده در راکتور با روش تجزیه در اثر حرارت لیزر سنتز کردند. آزمایشاتی را نیز در زمینه بهینه‌سازی دیسپرژن و پایداری

¹ Siti Hajar Othman

² Pritam Kumar Das

³ Cetyl trimethyl ammonium bromide

⁴ Sodium dodecyl sulfate

⁵ Sudhangshu Chakraborty

⁶ Hasan Nia

⁷ Antibody

⁸ Monoclonal

⁹ Ying Chen

¹ Nanoplatelets

¹ Carole Sentein

¹ Aerosol

¹ Organometallic

0

1

2

3

سوسپانسیون نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم انجام دادند و بیان نمودند که به طور معمول برای دستیابی به دیسپرژن پایدار منطقی، پتانسیل زتا حداقل ۳۰ میلی ولت (مثبت یا منفی) مورد نیاز است. از طرفی ماده Reotan LA به عنوان یک عامل پایدارساز برای نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم استفاده کردند که مقادیر پتانسیل زتا را در محدوده pH بین ۷ تا ۸، بین ۴۰- و ۵۵- میلی ولت بهبود بخشید.

جی. گارنویتنر^۱ و همکاران [19] گزارش کردند که استفاده از لیگاندهای آلی می تواند منجر به تثبیت بهینه نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم شود. در واقع این تثبیت کننده ها می توانند در روند تشکیل ذرات اختلال ایجاد کنند، در نتیجه مورفولوژی^۲ تغییر کرده و بعضاً تبلور محصول را به عنوان عوارض جانبی نامطلوب کاهش می دهند.

فردریک لوسلی^۳ و همکاران [20] مطالعاتی را در زمینه تجمع، تجزیه و پایدارسازی نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم انجام دادند و دریافتند که تثبیت این نانوذرات به pH محلول، نسبت غلظت نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم، خصوصیات فیزیکی شیمیایی مواد آلی طبیعی و زمان تعادل بستگی دارد. همچنین غلظت های معمولی محیطی اسیدهای هیومیک^۴ و آلژینات^۵ برای تثبیت نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم کافی است.

شیائوکیانگ ژانگ^۶ و همکاران [21] FBS^۷ را به عنوان مناسب ترین تثبیت کننده برای تهیه دیسپرژن نانوذرات دی-اکسیدتیتانیوم (روتیل / آنا تاز) معرفی کردند و طبق بررسی هایی که انجام دادند، این روش را برای پایدارسازی این نانوذرات (روتیل / آنا تاز) به مدت حداقل ۱۲۰ ساعت عملی دانستند.

۸. نتیجه گیری

در این مقاله مروری بر روش های پایدارسازی نانوسیال دی اکسیدتیتانیوم ارائه شده است. این نانوذرات به دلیل ویژگی های منحصر به فرد، در علوم پزشکی، محیط زیست، صنایع غذایی، صنعت رنگ، کاغذ، لاستیک و ... کاربردهای بسیاری دارد. روش های گوناگونی جهت تثبیت این نانوذرات وجود دارد از جمله؛ پایدارسازی الکترواستاتیک و پایدارسازی استری. افزودن لیگاندهای آلی نیز بر افزایش زمان پایداری نقش دارد. همچنین تنظیم pH، نسبت غلظت نانوذرات دی-اکسیدتیتانیوم، خصوصیات فیزیکی شیمیایی مواد آلی طبیعی و زمان تعادل به عنوان فاکتور مؤثر در بحث پایدارسازی به حساب می آیند. از بین روش های پایدارسازی، افزودن سورفکتانت از اهمیت ویژه ای برخوردار است. به گونه ای که محققان با انجام تست های گوناگون و استفاده از سورفکتانت های گوناگون دریافتند که این عامل باعث افزایش پتانسیل زتا و بهبود هرچه بهتر پایداری نانوسیال دی اکسیدتیتانیوم می شود.

¹ G. Garnweitner

² Morphology

³ Frederic Loosli

⁴ humicacids

⁵ Alginate

⁶ Xiaoqiang Zhang

⁷ Fetal bovine serum

مراجع

- [1]. Mohanraj, V. J., & Chen, Y. (2006). "Nanoparticles-a review". Tropical journal of pharmaceutical research, 5(1), 561-573..
- [2]. Xu, F. (2018). "Review of analytical studies on TiO₂ nanoparticles and particle aggregation, coagulation, flocculation, sedimentation, stabilization". Chemosphere, 212, 662-677.
- [3]. Sheikhnejad-Bishe, O., Zhao, F., Rajabtabar-Darvishi, A., Khodadad, E., Mostofizadeh, A., & Huang, Y. (2014). "Influence of temperature and surfactant on the photocatalytic performance of TiO₂ Nanoparticles". Int. J. Electrochem. Sci, 9, 4230-4240.
- [4]. Cao, H., Zhang, X., Ding, B., Wang, L., & Lu, N. (2017). "Synergistic action of TiO₂ particles and surfactants on the foamability and stabilization of aqueous foams". RSC advances, 7(71), 44972-44978..
- [5]. Mahbulul, I. M., Elcioglu, E. B., Saidur, R., & Amalina, M. A. (2017). "Optimization of ultrasonication period for better dispersion and stability of TiO₂-water nanofluid". Ultrasonics sonochemistry, 37, 360-367..
- [6]. SCHWARZ, S., PETZOLD, G., & WIENHOLD, U. (2004). "Stabilizing titanium dioxide". European coatings journal, (7-8), 34-36.
- [7]. Othman, S. H., Abdul Rashid, S., Mohd Ghazi, T. I., & Abdullah, N. (2012). "Dispersion and stabilization of photocatalytic TiO₂ nanoparticles in aqueous suspension for coatings applications". Journal of Nanomaterials, 2012..
- [8]. HAK, C. R. C., FATANAH, D. N. E., ABDULLAH, Y., & SULAIMAN, M. Y. M. (2018). "The effect of surfactants on the stability of TiO₂ aqueous suspension". International Journal of Current Research in Science, Engineering & Technology, 1, 172.
- [9]. Tsekov, R., Evstatieva, E., Stöckelhuber, K. W., & Smirniotis, P. G. (2004). "Stability of TiO₂ suspensions in reactors for degradation of toxic pollutants". Trends in Colloid and Interface Science XVII, 117-120.
- [10]. Nia, M. H., Rezaei-Tavirani, M., Nikoofar, A. R., Masoumi, H., Nasr, R., Hasanzadeh, H., ... & Shadnush, M. (2015). "Stabilizing and dispersing methods of TiO₂ nanoparticles in biological studies". Archives of Advances in Biosciences, 6(2), 96-105..
- [11]. Guiot, C., & Spalla, O. (2013). "Stabilization of TiO₂ nanoparticles in complex medium through a pH adjustment protocol". Environmental science & technology, 47(2), 1057-1064..
- [12]. Suha, I. A., Adel, K. M., & Zainab, F. (2013). "Study the Effect of Different Surfactant Solution on the Production of Zirconia (ZrO₂) Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation". Journal of Materials Science and Engineering, 3(6), 364-368..

- [13]. Liu, Z., Yin, T., Chen, Y., Cheng, Z., Mo, S., & Jia, L. (2015). "Improving the stability of TiO₂ aqueous suspensions by coupling TiO₂ nanoparticles on ZrP nanoplatelets". *Energy Procedia*, 75, 2199-2204..
- [14]. Yu, F., Chen, Y., Liang, X., Xu, J., Lee, C., Liang, Q., ... & Deng, T. (2017). "Dispersion stability of thermal nanofluids". *Progress in natural science: Materials International*, 27(5), 531-542..
- [15]. Benedicto, A., Missana, T., & Degueldre, C. (2013). "Predictions of TiO₂-driven migration of Se (IV) based on an integrated study of TiO₂ colloid stability and Se (IV) surface adsorption". *Science of the total environment*, 449, 214-222..
- [16]. Das, P. K., Mallik, A. K., Ganguly, R., & Santra, A. K. (2018). "Stability and thermophysical measurements of TiO₂ (anatase) nanofluids with different surfactants". *Journal of Molecular liquids*, 254, 98-107..
- [17]. Chakraborty, S. (2019). "An investigation on the long-term stability of TiO₂ nanofluid". *Materials Today: Proceedings*, 11, 714-718.
- [18]. Sentein, C., Guizard, B., Giraud, S., Yé, C., & Ténégal, F. (2009, May). "Dispersion and stability of TiO₂ nanoparticles synthesized by laser pyrolysis in aqueous suspensions". In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 170, No. 1, p. 012013). IOP Publishing.
- [19]. Garnweitner, G., Ghareeb, H. O., & Grote, C. (2010). "Small-molecule in situ stabilization of TiO₂ nanoparticles for the facile preparation of stable colloidal dispersions". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 372(1-3), 41-47.
- [20]. Loosli, F., Le Coustumer, P., & Stoll, S. (2013). "TiO₂ nanoparticles aggregation and disaggregation in presence of alginate and Suwannee River humic acids. pH and concentration effects on nanoparticle stability". *Water research*, 47(16), 6052-6063.
- [21]. Zhang, X., Yin, L., Tang, M., & Pu, Y. (2010). "Optimized method for preparation of TiO₂ nanoparticles dispersion for biological study". *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 10(8), 5213-5219.

اثر افزودنی پلی ونیل الکل بر مشخصات ساختاری پایه کاتالیستی گاما آلومینای کروی تهیه شده به روش قطره ریزی در روغن

سروش سماک^۱، فرشته پردلی^۱، ملیحه غفران پاکدل^۲، حسین زهدی فسائی^{۳*}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۲. دانشجوی دکتری گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۳. عضو هیات علمی گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: zohdi@eng.usb.ac.ir

چکیده:

مساحت سطح ویژه، قطر میانگین حفره و حجم حفره از مهم ترین پارامترهای ساختاری گرانول ها و پایه های کاتالیستی محسوب می شود. این مشخصات هندسی بر خصوصیت های کاتالیزورهای صنایع نفت، گاز و پتروشیمی و حتی توزیع محصولات واکنش اثر گذار است. در این مقاله، اثر ماده افزودنی پلی ونیل الکل (PVA) بر مشخصات هندسی گاما آلومینای کروی تهیه شده به روش قطره ریزی در روغن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز XRD نشان داد فاز گاما آلومینا در گرانول های حاصل از این روش حاصل شده است. بر اساس نتایج BET، افزودن PVA سطح ویژه و حجم حفره های پایه کاتالیست را افزایش و طول حفره ها و قطر حفره ها را کاهش داده است.

کلمات کلیدی: گرانول، پلی ونیل الکل، اویل درآپ، آلومینا، کروی، ساختار هندسی

Effect of PVA Additive on the Structural Properties of Spherical Alumina Catalyst Support Prepared by the Oil Drop Method

Sroush Samak¹, Fereshteh Pordeli¹, Maliheh Ghofran Pakdel¹, Hossein Zohdi-Fasaei^{1*}

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, P.O. Box 98164-161, Zahedan, Iran

Corresponding author Email address: zohdi@eng.usb.ac.ir

ABSTRACT:

Specific surface area, average pore diameter and pore volume are important structural parameters of catalytic supports. These geometric properties can affect the properties of catalysts in the oil, gas and petrochemical industries and even the distribution of reaction products. In this paper, the effect of polyvinyl alcohol (PVA) additive on the geometrical characteristics of spherical gamma alumina support prepared by the oil droplet method was investigated. XRD indicated that gamma-Alumina granules were synthesized through the oil-drop method. BET analysis demonstrated that the addition of PVA increased the specific surface area and pore volume of the spherical alumina and decreased the pore diameter and pore length.

Keywords: granule, PVA, oil drop, Alumina, spherical, structures, geometry

۱. مقدمه :

اصطلاح پایه به موادی اطلاق می‌شود که قسمت بدنه کاتالیزور را تشکیل می‌دهد و جزء فعال کاتالیزور و تقویت‌کننده‌ها روی آن قرار می‌گیرد. پایه کاتالیزور در اغلب موارد اصلاً فعالیت کاتالیزوری نداشته و از لحاظ شیمیایی خنثی است. پایه کاتالیزور باید بتواند از لحاظ خصوصیات شیمیایی و فیزیکی، اندازه کریستالی، پراکندگی فلز و انتقال جرم واکنش‌دهنده‌ها بر روی کاتالیزور اثر گذار باشد [۱].

هر نوع ماده‌ای که از نظر حرارتی پایدار و از نظر شیمیایی نسبتاً بی‌اثر باشد، می‌تواند به‌عنوان پایه به کار گرفته شود. اما آلومینا، سیلیکا و کربن متداول‌ترین پایه‌ها هستند و منیزیا، تیتانیا، زیرکونیا، اکسید روی، کاربید سیلیکون و زئولیت‌ها در موارد خاص و کاربردهای خاص استفاده می‌شود. آلومینا و سیلیس می‌توانند مساحت سطحی^۲ در حدود $800 - 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ را فراهم کنند [۲].

انتخاب و سنتز پایه با ترکیب شیمیایی مجزا، شیمی سطح مناسب، اندازه و حجم منافذ مناسب، توزیع اندازه منافذ برای یک کاتالیزوری که در صنایع نفت و گاز و پتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد بسیار مهم است. پایه برای آنکه بتواند نقش خودش را در واکنش‌های کاتالیستی به خوبی ایفا کند بایستی نقطه ذوب بالاتری نسبت به جز فعال داشته باشد [۳]. آلومینا در هفت فاز کریستالی متفاوت با توجه به نوع عملیات حرارتی در دسترس است اما سه فاز (الفا، اتا، گاما) آن بیش‌تر مورد توجه است که در برخی از واکنش‌های کاتالیستی به‌عنوان پایه کاتالیست استفاده می‌شود [۲].

آلومینا به دلیل پایداری عالی گرمایی و استحکام مکانیکی مناسب به‌عنوان جاذب و پایه‌های کاتالیزور صنایع نفت، گاز و پتروشیمی به کار گرفته می‌شود. فازهای مختلف اکسید آلومینیوم (آلومینا) براساس تشکیل شبکه فشرده اکسیژن با آلومینیوم در شرایط تهیه در مناطق بلورهای هشت وجهی و چهاروجهی، خواص متفاوتی از نظر اندازه تخلخل^۴، سطح موثر، فعالیت کاتالیستی را دارا می‌باشد.

گاما آلومینا به‌عنوان پایه اغلب دارای مساحت سطحی بالا ($300 - 500 \text{ m}^2/\text{g}$)، مزوپورهایی بین $15 - 5 \text{ nm}$ ، حجم حفره در حدود $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ می‌باشد. گاما آلومینا با توجه به خصوصیات هندسی نظیر مساحت سطح، حجم منافذ و توزیع اندازه منافذ اکسید پرکاربردی در صنایع پتروشیمی و در فرآیندهای کاتالیستی می‌باشد [۴].

گاما آلومینا دارای پایداری حرارتی بالا و توانایی مناسب تغییر شکل یافتن را دارد. روش‌های متعددی نظیر اکستروژن کردن و قرص‌سازی و گرانول‌سازی برای شکل‌دهی پایه آلومینا وجود دارد. این روش‌ها بسته به اندازه نهایی کاتالیست، نوع راکتور مورد استفاده، مکانیزم عمل کاتالیست، خواص فیزیکی مورد نیاز متفاوت می‌باشد [۵].

ویژگی‌های فیزیکی و ساختاری یک کاتالیست به‌طور ویژه فعالیت و پایداری کاتالیست را تحت تاثیر قرار می‌دهد. فعالیت کاتالیست در بیشتر موارد تابعی از سرعت نفوذ واکنش‌کننده‌ها و فرآورده‌ها به داخل حفره‌های ریز یک کاتالیست و خروج از آن می‌باشد. اندازه حفره بزرگ ممکن است باعث سرعت نفوذ واکنش‌دهنده‌ها و فرآورده‌ها شود و در نتیجه افزایش فعالیت کاتالیست را به دنبال دارد، هر چند اندازه حفره به تنهایی فعالیت یک کاتالیست را تحت تاثیر قرار نمی‌دهد [۶].

¹ Support
² dispersion
³ Surface Area
⁴ porosity
⁵ extruder
⁶ Tableting
⁷ Granulation

علاوه بر اندازه حفره، فعالیت تابعی از سطح ویژه، دانسیته و استحکام در برابر شکست و مقاومت سایشی بالا است. شکل کروی پایه آلومینا باعث انباشتگی یکنواخت در راکتور بستر ثابت و کاهش افت فشار در طول بستر و در نتیجه کاهش پدیده کانال‌زنی می‌شود. در مواردی که کاتالیست در راکتور تحت لرزش قرار می‌گیرد، پایداری فیزیکی نقش ویژه‌ای را ایفا می‌کند، زیرا ممکن است ذره‌های ضعیف از هم پاشیده شود و خرده‌های ایجاد شده باعث مسدود شدن مسیر و افت فشار در طول بستر کاتالیست شود. لذا شکل‌دهی به روش کروی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است و بدین منظور روش‌های متفاوتی مانند روش دیسک چرخان مورب، روش خشک کن پاششی، روش پیرولیز اسپری و روش انعقاد قطره در روغن در نظر گرفته شده است [۷].

در این مطالعه از روش انعقاد قطره در روغن جهت سنتز پایه کروی گاما آلومینا، بدون و همراه با افزودنی PVA استفاده شده است. آنچه این روش را نسبت به دیگر روش‌های گرانول‌سازی متمایز کرده است امکان کنترل مناسب پارامترهایی نظیر مساحت سطح و میزان تخلخل است. اساس این روش بر مبنای فرایند سل-ژل می‌باشد، به طوری که انعقاد قطره‌ای از محلول‌های کلوییدی ناپایدار شروع شده و هم‌زمان تشکیل ژل و شکل‌دهی صورت می‌گیرد. محلول آبی کلوییدی توسط یک نازل که سوراخ‌های آن متناسب با قطر گلوله‌های مورد نظر است به شکل قطره‌های ریز پخش می‌شود. این قطره‌ها از یک حلال غیر قابل امتزاج با آب نظیر (روغن) در دمایی حدود ۱۰۰-۸۵ سانتیگراد عبور می‌کند. پیوندهای سطحی که به هنگام عبور از حلال در سطح قطرات ایجاد می‌شود باعث تشکیل دانه‌های ژل و شکل‌دهی شده که در نتیجه باید عمردهی^۱ و خشک شوند. عملیات خشک شدن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، زیرا در طی عملیات خشک شدن دانه‌ها منقبض شده و انقباض تا زمانی که دانه‌ها بزرگ نباشد منجر به تخریب دانه‌ها نمی‌شود. با این روش تهیه دانه‌هایی با قطرهای متفاوت امکان پذیر است. پارامترهای موثر در این روش شامل: دما، زمان تماس، غلظت محلول کلوییدی، PH و نوع حلال آلی می‌باشد. برای تهیه پایه کروی آلومینا در این روش از منابع آلومینیوم نظیر (پودر آلومینیوم، بوهمیت و یا اکسی کلرور آلومینیوم) استفاده می‌شود، به طوری که مخلوطی از محلول کلوییدی اکسی کلرو آلومینیوم و هگزا متیلن تترا آمین به ستونی حاوی روغن ۸۵ درجه سانتیگراد از بالای ستون تزریق می‌شود. آمین تحت تاثیر دما تجزیه شده و تولید آمونیاک می‌کند که در نتیجه یون‌های کلرور را خنثی می‌سازد. محصول پس از عمردهی و خشک شدن و تکلیس می‌تواند به عنوان پایه‌ی کاتالیست در فرایندهای متفاوت صنایع نفت و گاز و پتروشیمی مورد استفاده قرار گیرد [۵-۱۰]. ذرات کروی که از این روش بدست می‌آید کاملاً متقارن می‌باشد و قطری نزدیک ۱-۳ میلی متر دارد. پارامترها و فاکتورهای زیادی نظیر نسبت هیدروسل/باز، دما و زمان کلسیناسیون، دما و زمان عمر دهی در ستون روغن، مراحل خشک شدن و شرایط کلسیناسیون نیز بر مشخصات و تغییر ساختار پایه اثرگذار هستند. علاوه بر موارد بیان شده، به منظور کنترل منافذ ساختار پایه، افزودن ادتیوهای متفاوت می‌تواند نقش به‌سزایی بر ساختار هندسی نظیر مساحت سطح و اندازه حفرات داشته باشد. در این مقاله پس از سنتز پایه کروی گاما آلومینا، توسط آنالیز BET^۲ حجم منافذ و مساحت سطح ویژه پایه آلومینا همراه و بدون افزودنی PVA تعیین گردید و در نتیجه اثر گذاری آن بر ساختار هندسی پایه گاما آلومینا کروی مورد بررسی قرار گرفت.

¹ Aging² Brunauer-Emmett-Teller

۲. بخش تجربی:

از اسید کلریدریک (HCl ۳۲ درصد وزنی، مجلی) و پودر آلومنیوم (۹۹ درصد، اندازه ذرات > 100 میکرومتر مرک) به عنوان پیش ماده در تهیه هیدروسل آلومینا و هگزا متیل تترا آمین (HMTA ۹۹ درصد وزنی، مرک) به عنوان عامل بازی و رسوب گیرو افزودنی پلی ونیل الکل (PVA ۹۹ درصد وزنی، مرک) در سنتز پایه کروی گاما آلومینا استفاده شده است. در تمامی مراحل از اتانول و آمونیاک جهت شستشو بهره گرفته شده است.

۳. روش تهیه هیدروسل آلومینا :

برای تهیه هیدروسل آلومینا با نسبت $Al/Cl = 1/65$ ، مقدار ۴۵ گرم اسید کلریدریک را با ۲۰۰ گرم آب دیونیزه مخلوط و سپس ۲۰ گرم پودر آلومینا را به طور مداوم و به آهسته در دمای ۱۰۰ سانتیگراد به محلول فوق اضافه کرده تا فرآیند انحلال فلز آغاز شود. در حین فرآیند افزودن پودر آلومنیوم باید توجه داشت که این واکنش به شدت گرمازا است و باید مانع از بالا رفتن بیش از حد دما شد. آنچه در این مرحله رخ می دهد فرآیند هیدرولیز است. مدت زمان ۳-۴ روز طول کشیده تا انحلال به خوبی انجام شود و محلول کاملاً شفاف بدست آید. سپس با تبخیر آب اضافی محلول بر روی ۱۳ درصد وزنی تنظیم و صاف می گردد.

۴. سنتز پایه گاما آلومینا کروی (بدون افزودنی)

۱۰ گرم هیدروسل آلومینا با نسبت ۲:۱ با محلول ۳۵ درصد هگزا متیل تترا آمین (HMTA) و آب دیونیزه که شامل ۷ گرم هگزا متیل تترا آمین و ۱۳ گرم آب دیونیزه می باشد را تحت همزدن مداوم در دمای بین ۵-۸ درجه سانتیگراد به مدت ۵ دقیقه مخلوط می شود. سپس این مخلوط را به ستون حاوی روغن سنتزی ۸۵ درجه سانتیگراد به صورت قطره قطره تزریق کرده و به مدت ۱۵ ساعت درون محیط روغن باقی ماند. قطره ها در طی تماس با روغن و در اثر نیروی کشش سطحی به شکل قطره های ژل کروی در انتهای ستون روغن تجمع پیدا می کند. قطر کره های بدست آمده، به قطر نازل ها بستگی دارد. عمر دهی در روغن دارای دو مزیت عمده است:

(۱) باعث کروی شدن ذرات می شود.

(۲) عمر دهی در روغن سبب پایداری و استحکام مناسب برای پایه ها می گردد.

پایه ها بعد از اتمام زمان عمر دهی در روغن، ابتدا با ۲۰۰ میلی لیتر آمونیاک ۱۰ درصد وزنی به مدت ۳ ساعت و سپس با ۲۰۰ میلی لیتر اتانول ۲۵ درصد وزنی به مدت ۲ ساعت شست و شو داده شد. پس از اتمام شست و شو، پایه های سنتز شده به مدت ۳ روز در دمای اتاق خشک و در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۶ ساعت درون کوره کلیسنه شد.

۵. سنتز پایه گاما آلومینا کروی (همراه با افزودنی PVA)

۱۰ گرم هیدروسل آلومینا را همراه با ۲/۲ گرم محلول ۱ نرمال افزودنی پلی ونیل الکل به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق به طور کامل مخلوط گردید. سپس مخلوط بدست آمده را با نسبت ۲:۱ با محلول ۳۵ درصد هگزا متیل تترا آمین (HMTA) و آب دیونیزه که شامل ۷ گرم هگزا متیل تترا آمین و ۱۳ گرم آب دیونیزه می باشد را تحت همزدن مداوم در دمای بین ۵-۸ درجه سانتیگراد به مدت ۵ دقیقه مخلوط گردید. سپس این مخلوط را به ستون حاوی روغن سنتزی ۸۵ درجه سانتیگراد به صورت

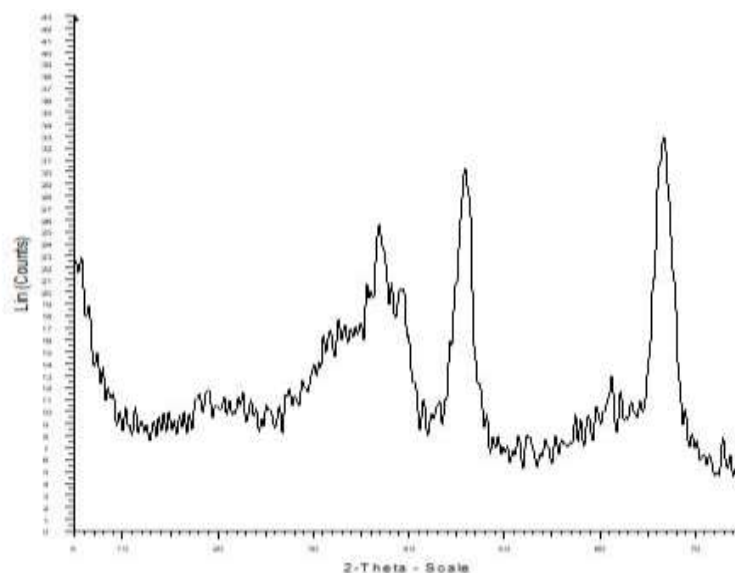
قطره قطره تزریق کرده و به مدت ۱۵ ساعت درون محیط روغن عمردهی گردید. مراحل شست و شو، شرایط خشک شدن و شرایط کلسیناسیون کاملاً مطابق سنتز پایه گاما آلومینا کرووی فاقد افزودنی می باشد. نمایی از دستگاه سنتز پایه به روش انعقاد قطره در روغن در شکل ۱ ارائه شده است.



شکل ۱. نمایی از دستگاه سنتز پایه به کمک روش انعقاد قطره در روغن

۶. نتایج و بحث:

فاز بلوری پایه های سنتز شده با روش پراش پرتو ایکس (XRD) تعیین گردید. نتایج XRD (شکل ۲) نشان داد در روش انعقاد قطره در روغن فاز گاما آلومینا پس از کلسیناسیون در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد تشکیل شده است.



شکل ۲. تشکیل فاز گاما آلومینا در روش انعقاد قطره در روغن

پایه های سنتز شده آلومینا، قبل و بعد کلسینه و همچنین اثر پلی ونیل الکل بر قطر پایه کرووی آلومینا در شکل های ۳ تا ۵ ارائه شده است.



شکل ۳. تصاویر پایه‌های کروی گاما آلومینا سنتز شده قبل از خشک شدن



شکل ۴. تصاویر پایه‌های کروی گاما آلومینا سنتز شده پس از خشک شدن و کلسیناسیون

پس از اندازه‌گیری قطر حفره‌ها، مشاهده گردید که افزودن پلی وینیل الکل به ساختار هیدروسل آلومینا، باعث کاهش قطر حفرات پایه کروی گاما آلومینا شده است. اندازه‌های قطر حفرات هر دو پایه‌ی سنتز شده در شکل ۵، ارائه شده است.



شکل ۵. اثر پلی وینیل الکل بر اندازه قطر حفرات پایه کروی گاما آلومینا

جهت بررسی و مقایسه خصوصیت های پایه‌ی سنتز شده و اثر افزودنی PVA بر ساختار پایه گاما آلومینا کروی و ویژگی‌های هندسی پایه نظیر مساحت سطح از آنالیز BET و برای اندازه‌گیری قطر، حجم و توزیع اندازه حفره‌ها از آنالیز BJH^۱ استفاده و نتایج زیر بدست آمده است. نمونه‌ها قبل از انجام آنالیز در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت گاززدایی شدند.

جدول ۱ - تعیین مشخصات پایه‌های آلومینا

اندازه حفره‌ها nm	حجم حفره‌ها (Cm ³ /g)	سطح ویژه (m ² /g)	دمای کلسیناسیون (°C)	نمونه
۱۶/۲	۱/۱۱	۱۴۰	۵۰۰	گاما آلومینا فاقد PVA
۷/۲۸	۱/۴۳	۱۸۱	۵۰۰	گاما آلومینا همراه با PVA

همانطور که نتایج آنالیز BET نشان داده شده، افزودن پلی ونیل الکل به پایه کروی آلومینا باعث افزایش تخلل و در نتیجه افزایش مساحت سطح و حجم حفره‌های کاتالیستی در پایه گاما آلومینا کروی شده است. این افزایش می‌تواند در توزیع محصولات کاتالیست‌های صنایع نفت و گاز و پتروشیمی دارای اهمیت باشد. افزایش مساحت سطح پایه آلومینا می‌تواند باعث فعالیت کاتالیستی بهتر شود اما این به تنهایی کافی نیست بلکه کنترل منافذ نیز در توزیع محصولات اثر گذار هستند. به طور مثال کاتالیست‌هایی با اندازه منافذ کوچک تمایل به تولید هیدروکربن‌های سبک داشته و فعالیت کاتالیزوری را کاهش می‌دهند اما فعالیت در کاتالیست‌هایی با اندازه منافذ بزرگ افزایش می‌یابد [۱۱].

به طور کلی فعالیت کاتالیزوری را می‌توان تابعی از اندازه منافذ دانست. با افزایش قطر منافذ^۳ اندازه منافذ^۴ کاهش می‌یابد. این پدیده را با دو دلیل می‌توان توجیه کرد:

۱ - کاتالیست‌هایی که اندازه منافذ کوچک دارند، دارای مساحت سطح ویژه بزرگی هستند.

۲ - پراکندگی فلز می‌تواند به بالاترین سطح خود برسد.

برای هدایت به سمت محصول دلخواه در صنایع نفت و گاز و پتروشیمی استفاده از پایه و فلزی که دارای سطح بزرگ و اندازه منافذ قابل کنترل باشد دارای اهمیت است. اندازه منافذ کاتالیزور با اندازه منافذ پایه ارتباط دارد زیرا مکان‌های فعال فلزی در سطح پایه پراکنده شده و بر گزینش پذیری و فعالیت تاثیر گذار می‌باشد. در نتیجه خواص هندسی کاتالیست‌ها نظیر اندازه منافذ بر آهنگ تبدیل کاتالیزوری^۵ (Tof)، انرژی فعال‌سازی و همچنین بر گزینش پذیری محصولات هیدروکربنی اثر گذار است. یک استراتژی منطقی برای تولید کاتالیزورهای فعال‌تر، کاهش اندازه ذرات با پراکندگی بالا می‌باشد [۱۲].

¹ Barrett- joyner -halenda

² Degassing

³ Pore diameter

⁴ Pore Size

⁵ Turnover Number

۷. جمع بندی:

فاکتورها و عوامل بسیاری در عملیات شکل دهی و تعیین ساختار هندسی پایه گاما آلومینا سهیم هستند. اغلب برای کنترل منافذ کوچکتر پایه‌های کاتالیستی می‌توان از افزودنی‌های متفاوتی مانند نرم‌کننده‌های گرافیک، پلی ونیل الکل و ترکیبات پلیمری استفاده کرد.

اثرگذاری افزودنی پلی ونیل الکل بر ساختار آلومینا را می‌توان به دلیل واکنش گروه‌های عاملی خاص خود با آلومینا یا هیدروکسید آلومینیوم دانست. از طرفی اثرات فضایی گروه‌های عاملی ماده افزودنی در تغییر ساختار آلومینیوم بی اثر نبوده و می‌تواند منجر به ایجاد ترکیباتی با ساختار منافذ بزرگ و کوچک شود. به طور کلی افزودن PVA باعث شده اندازه گرانول‌ها (طول حفره) و قطر حفره‌ها کاهش و مساحت سطح ویژه و حجم حفره‌های پایه گاما آلومینا افزایش پیدا کند.

مراجع

- [1]. Innocenzi, P., Kessler, V.G., Zub, Y.L., Sol-gel methods for materials processing: focusing on materials for pollution control, water purification, and soil remediation, Springer2008
- [2]. Buelna, G., Lin, Y.J.M., materials, m., Sol-gel-derived mesoporous γ -alumina granules, Vol. 30, No. 2-3, pp. 359-369, 1999
- [3]. Islam, A., Taufiq-Yap, Y.H., Chu, C.-M., Chan, E.-S., Ravindra, P.J.J.o.P.M., Synthesis and characterization of millimetric gamma alumina spherical particles by oil drop granulation method, Vol. 19, No. 5, pp. 807-817, 2012.
- [4]. . De Jong, K.P., Synthesis of solid catalysts, John Wiley & Sons2009
- [5]. Fedorov, A., Gulyaeva, Y., Strength statistics for porous alumina, Powder technology, Vol. 343, No., pp. 783-791, 2019
- [6]. Abdollahi, M., Atashi, H., Tabrizi, F.F.J.A.P.T., Parametric investigation of γ -alumina granule preparation via the oil-drop route, Vol. 28, No. 5, pp. 1356-1371, 2017.
- [7]. . Le Page, A., Applied heterogeneous catalysis, Vol., No., pp., 1988
- [8]. Luo, Lei, et al. "Facile synthesis of boehmite/PVA composite membrane with enhanced adsorption performance towards Cr (VI)." Journal of hazardous materials 318 (2016): 452-459.
- [9]. Amariei, D., Rossignol, S., Kappenstein, C., Joulin, J.-P., Shape forming of Pt/Al₂O₃Si sol-gel catalysts for space applications, Studies in surface science and catalysis, Elsevierpp. 969-976, 2006.
- [10]. Abass, U. "Optimization Conditions For Preparation of Polyvinyl Alcohol-Alumina Gel Composite And Its Properties." (2010).
- [11]. Fan, Li, Kohshiroh Yokota, and Kaoru Fujimoto. "Supercritical phase fischer-tropsch synthesis: Catalyst pore-size effect." AIChE Journal 38.10 (1992): 1639-1648.
- [12]. Intarasiri, Saowaluk, et al. "Effect of pore size diameter of cobalt supported catalyst on gasoline-diesel selectivity." Energy Procedia 138 (2017): 1035-1040.

بهبود عملکرد واحد تصفیه نفت خام میدان نفتی آزادگان جنوبی

محمدرضی نورالدین^۱، نسیم طاهونی^{۲*}، مزگان عباسی^۳، محمدحسن پنجه‌شاهی^۴

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - پردیس دانشکده‌های فنی - دانشگاه تهران - تهران - ایران
- ۲- دانشیار دانشکده مهندسی شیمی - پردیس دانشکده‌های فنی - دانشگاه تهران - تهران - ایران
- ۳- استادیار دانشکده مهندسی شیمی - پردیس دانشکده‌های فنی - دانشگاه تهران - تهران - ایران
- ۴- استاد دانشکده مهندسی شیمی - پردیس دانشکده‌های فنی - دانشگاه تهران - تهران - ایران

ایمیل نویسنده مسئول: ntahuni@ut.ac.ir

چکیده:

تولید زودهنگام در میدان آزادگان جنوبی مشکلاتی از جمله عدم هماهنگی مشخصات نفت با واحد فرآیندی موجود (بالاخص در برج تثبیت‌کننده) ایجاد کرده است. هدف از این پژوهش بهبود عملکرد فرآیند تصفیه نفت خام واحد غرب کارون مربوط به میدان نفتی آزادگان جنوبی می‌باشد. این فرآیند شامل دو مرحله نمک‌زدا و یک برج تثبیت می‌باشد. در این مطالعه ابتدا فرآیند نمک‌زدایی با استفاده از معادله موازنه جمعیت و با کدنویسی در متلب مدل‌سازی شد و سپس کل فرآیند با استفاده از نرم‌افزار اسپن‌هایسیس و با وصل کردن کد متلب به هایسیس شبیه‌سازی شد. بنابراین با توجه به رابطه بین دو فرآیند نمک‌زدایی و تثبیت نفت و اثر متقابل آن‌ها روی همدیگر این دو فرآیند به صورت همزمان بهینه‌سازی شدند. میزان تولید نفت به عنوان تابع هدف و افت فشار شیرهای اختلاط، شدت میدان الکتریکی مرحله اول و دوم نمک‌زدایی، میزان آب شستشو و دمای عملیاتی مرحله اول نمک‌زدایی به عنوان متغیرهای بهینه‌سازی در نظر گرفته شدند. حداکثر نمک و آب قابل قبول در نفت ورودی برج تثبیت به ترتیب ۱۰ پوند در هزار بشکه نفت خام و ۰/۱ درصد به عنوان قیود مساله لحاظ شد. بعد از بهینه‌سازی کل فرآیند به کمک الگوریتم ژنتیک، میزان تولید نفت به میزان ۴۱۳ بشکه در روز نسبت به حالت موجود افزایش یافته است.

کلمات کلیدی: واحد تصفیه نفت، نمک‌زدایی نفت خام، معادله موازنه جمعیت، بهینه‌سازی، تثبیت نفت، الگوریتم ژنتیک

Improvement of Crude Oil Treatment Unit for Azadegan Oil Field

Mohammad Reda Nour Eddine¹, Nassim Tahouni^{2*}, Mojgan Abbasi³, M. Hassan Panjeshahi⁴

1. MSc Student in Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.
2. Associate Professor of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.
3. Assistant Professor of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.
4. Professor of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: ntahuni@ut.ac.ir

ABSTRACT:

Early production in the South Azadegan oil field has caused some problems related to the oil specifications in the existing process unit, especially in the stabilization tower. The purpose of this study is to improve the performance of West Karun Unit Crude Oil Refining Process in South Azadegan Oil Field. This process involves a two-stage desalting unit and a stabilizer tower. In this study, the desalination process was first modeled using the population balance equation and coded in MATLAB, and then the whole process was simulated using ASPEN HYSYS by linking the MATLAB code to HYSYS. Therefore, due to the existing interactions between the desalters and stabilizer tower, the whole process consisting of the desalting process and stabilization process was simultaneously optimized. The optimization goal was to maximize the oil production optimizing the variables of pressure drop of the mixing valves, electric field intensity of the first and second desalters, wash water flow rate and the operating temperature of the first desalter. The maximum allowable salt and water contents in the oil entering the stabilizer are 10 PTB and 0.1%, respectively which were considered as the constraints of the optimization problem. Optimizing the whole process by Genetic Algorithm, the oil production increased by 413 bbl/d (0.68 %) compared to the existing condition.

Keywords: Crude Oil Treatment, Crude Oil Desalting, Population Balance Equation, Optimization, Crude Oil stabilization, Genetic Algorithm

۱. مقدمه

مایعات تولید شده از چاه‌های نفت عموماً مخلوطی از نفت، گاز و آب هستند و با توجه به اینکه خوراک ورودی به پالایشگاه‌های نفت و از سوی دیگر نفت صادراتی باید مشخصات خاصی داشته باشد، لذا سیال خروجی از چاه‌های نفت باید در چندین مرحله جداسازی شده تا جریان گاز، نفت و آب از یکدیگر تفکیک شوند [۱]. پس از مرحله جداسازی اولیه، نفت ممکن است هنوز حاوی ۱۰ الی ۱۵ درصد آب شور باشد. این آب شور خورنده بوده و همچنین هزینه‌های اضافی از جمله نیاز به تجهیزات بزرگتر را به همراه دارد. حداکثر درصد قابل قبول آب باقی‌مانده در نفت ۰/۵ تا ۱ درصد می‌باشد. همچنین، مقدار نمک موجود در آب باقی‌مانده باید در محدوده ۱۰ الی ۱۵^۱ PTB باشد. به منظور رسیدن به این مشخصات باید عمل شکست امولسیون، آب‌گیری، و نمک‌زدایی روی نفت انجام شود.

۱-۱. مروری بر مطالعات مدل‌سازی فرایند نمک‌زدایی

در فرآیند نمک‌زدایی باید زمان کافی برای ته‌نشین شدن قطرات آب و خروج آن از سامانه داده شود. ته‌نشینی و جداسازی در مخزن‌های شستشو، جداکننده‌ها، و نمک‌زداها صورت می‌گیرد. برای تسریع ته‌نشینی و جداسازی می‌توان از تزریق مواد تعلیق‌شکن، حرارت، اضافه کردن رقیق‌کننده‌ها (آب تازه)، اعمال میدان الکتریکی، ... استفاده کرد. فتر و همکاران [۲] یک مدل برای پیدا کردن دمای بهینه فرآیند نمک‌زدایی توسعه دادند. نتایج مدل‌سازی نشان داد که با افزایش دما، دانسیته و ویسکوزیته نفت کاهش می‌یابد، و سرعت ته‌نشینی قطرات آب افزایش پیدا می‌کند. در نتیجه میزان تولید نفت و سود فرآیند افزایش می‌یابد. در عین حال، در اثر افزایش دما، هدایت الکتریکی به صورت توانی افزایش پیدا می‌کند. این امر باعث می‌شود که توان الکتریکی مورد نیاز نمک‌زدا افزایش و در نتیجه سود اقتصادی فرآیند کاهش یابد. با توجه به این اثر متقابل، با استفاده از این مدل‌سازی نشان داده شد که فرآیند نمک‌زدایی یک دمای بهینه دارد. الاطیبی و همکاران [۳] فرآیند نمک‌زدایی را با استفاده از روش شبکه‌های عصبی مدل‌سازی کردند. ابتدا با انجام یک سری آزمایشات تأثیر پارامترهای مختلف شامل غلظت مواد تعلیق‌شکن، دما، میزان آب شستشو، غلظت نمک و زمان ماند را روی عملکرد فرآیند نمک‌زدایی مورد مطالعه قرار دادند. آلوس و همکاران [۴] یک رابطه ریاضی برای پیش‌بینی راندمان حذف آب در فرآیند نمک‌زدایی ارائه دادند. نتایج حاصل از مدل با داده‌های صنعتی برای ۶ نوع مختلف نفت همخوانی خوبی داشت. چیسا [۵] اثر میدان الکتریکی متناوب روی به‌هم پیوستگی قطرات آب در امولسیون‌های آب در نفت را مورد مطالعه قرار داد و داده‌های تجربی حرکت دو بعدی قطرات آب در امولسیون را مدل‌سازی کرد. متعاقباً، چیسا و میلیهم [۶] تأثیر تلاطم جریان روی به هم پیوستگی الکتریکی را مطالعه کردند. هکانسون و همکارانش [۷] امولسیون‌سازی امولسیون‌های نفت در آب در هم‌وزن‌باز فشار بالا را با استفاده از معادله موازنه جمعیت و با در نظر گرفتن شکست ذرات، جذب و تجمع مدل‌سازی کردند. باریگا و همکارانش [۸] شکست امولسیون را با استفاده از معادله موازنه جمعیت و با در نظر گرفتن میدان الکتریکی با موج مربعی شکل مدل‌سازی کردند. مهیجی و همکارانش [۹] یک مدل ریاضی مبتنی بر معادله موازنه جمعیت برای تحلیل عملکرد فرآیند جداسازی ثقلی نفت و آب پیشنهاد دادند. میتره و همکارانش [۱۰] توزیع حجم ذرات در امولسیون‌های آب در نفت در جریان‌های متلاطم را مورد بررسی قرار دادند. فورو و همکارانش [۱۱] یک تحقیق مشابه با میتره و همکارانش انجام دادند. آن‌ها از یک المان شبیه شیر بشقابی برای بررسی اثر

¹ Pounds per Thousand Barrels

اختلاط روی توزیع حجم قطرات در امولسیون‌ها استفاده کردند. معادلات موازنه جمعیت در قالب معادلات دینامیک سیالات محاسباتی پیاده‌سازی شد و معادلات شکست و تجمع که توسط میتره و همکارانش پیشنهاد شده بود مورد استفاده قرار گرفت. آریافرد و همکارانش [۱۲] فرآیند نمک‌زدایی الکتریکی را با استفاده از معادله موازنه جمعیت و با در نظر گرفتن شیر اختلاط و جداساز الکترواستاتیک مدل‌سازی و شبیه‌سازی کردند. کاخکی و همکارانش [۱۳] فرآیند نمک‌زدایی الکتریکی را با استفاده از معادله موازنه جمعیت و مدل مدار الکتریکی مدل‌سازی کردند. خواجه‌صمدینی و همکارانش [۱۴] یک روش ترکیبی برای مدل‌سازی فرآیند نمک‌زدایی ارائه دادند. این روش به منظور بهبود دادن روش آریافرد و همکارانش ارائه شد. اوشینوو و همکارانش [۱۵] فرآیند نمک‌زدایی ثقلی را با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی و معادلات موازنه جمعیت مدل‌سازی کردند.

۲-۱. مروری بر مطالعات بهینه‌سازی فرایند تثبیت نفت خام

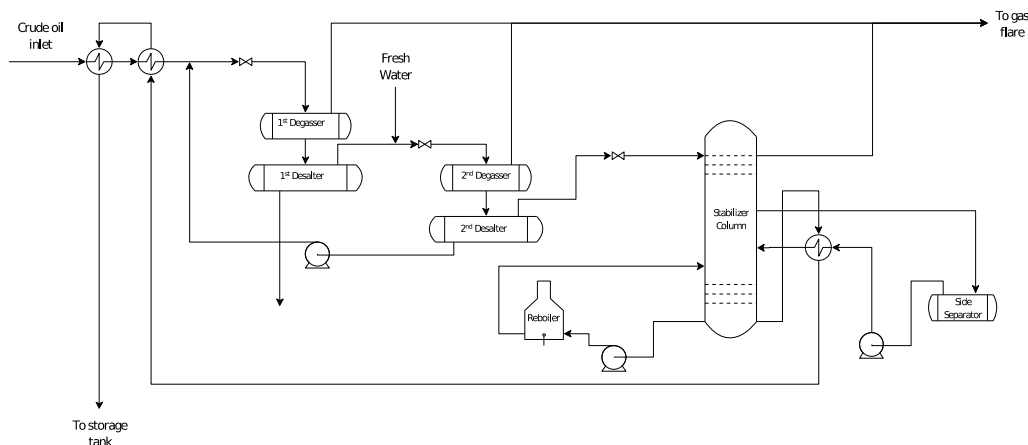
پس از جداسازی گاز و آب از نفت، ممکن است نفت حاوی هیدروکربن‌های سبک همچون متان، اتان و پروپان باشد که چنانچه در شرایط محیطی مناسب قرار بگیرند، می‌توانند از فاز مایع جدا شده و باعث دوفازی شدن سامانه و پیوستن به فاز گازی شوند. این امر اثرات نامطلوبی در کیفیت محصول، نگهداری و انتقال به همراه خواهد داشت. بنابراین محصول نفت به منظور رسیدن به شرایط مطلوب جهت نگهداری، انتقال و فروش، باید به صورت تک فازی پایدار درآمده یا اصطلاحاً تثبیت شود. در فرآیند تثبیت درصد اجزاء متوسط (پروپان، بوتان و پنتان) و سنگین (هگزان و بالاتر) در فاز مایع افزایش داده می‌شود. قاندهی و همکارانش [۱۶] از الگوریتم ژنتیک برای بهینه‌سازی فشارهای جداکننده‌های چند مرحله‌ای در فرآیند تثبیت نفت خام و در فرآیند تثبیت میعانات گازی استفاده کردند. اینمدار و همکارانش [۱۷] یک واحد تقطیر نفت خام را با استفاده از الگوریتم ژنتیک اصلاح شده بهینه‌سازی کردند. الجواد و حسن [۱۸] معادلاتی برای محاسبه فشارهای بهینه سامانه‌های چند مرحله‌ای تثبیت نفت ارائه دادند. بهادری و مخاطب [۱۹] یک روش ساده برای پیدا کردن فشارهای بهینه جداکننده‌های چند مرحله‌ای در فرآیند تثبیت نفت خام پیشنهاد کردند. همان‌طور که بیان شد تحقیقات متعددی در زمینه نمک‌زدایی و تثبیت نفت خام انجام شده است، اما بهینه‌سازی مجموعه نمک‌زدا و برج تثبیت به صورت همزمان در هیچ کدام از مطالعات قبلی گزارش نشده است.

۲. مسأله مورد مطالعه

شکل (۱) نمودار جریان فرآیند تصفیه نفت آزادگان جنوبی را نشان می‌دهد. نفت از طریق خط لوله ۳۰۰ وارد جداساز می‌گردد. در خروجی از جداساز با عبور از دو مبدل پیش گرم و سپس دو مرحله سری نمک‌زدا می‌شود که طی آن نفت، آب و گاز از یکدیگر جدا می‌شوند. آب خروجی از این مرحله وارد تانک آب همراه می‌شود که عملیات تصفیه‌ای روی آن صورت نگرفته و به چاه تزریق می‌گردد. نفت خروجی از نمک‌زدا، از بالا وارد برج تثبیت کننده اول می‌شود که ۱۸ سینی دارد. جریان نفت پس از خروج از برج اول وارد جداساز جانبی شده و پس از عبور از مبدل وارد مرحله دوم برج می‌شود. محصول خروجی از تثبیت کننده پس از عبور از پوسته مبدل‌های موجود در فرآیند به تانک ذخیره ارسال می‌گردد. گاز خروجی از این فرآیند به فلر ارسال می‌شوند. مشخصات نفت ورودی فرآیند در جدول (۱) گزارش شده است.

جدول ۱- مشخصات نفت ورودی

۲۹۹/۷۴	وزن مولکولی
۸۹۶/۷۱	دانسیته در شرایط استاندارد (kg/m ³)
۲/۶۰۹۲	درصد وزنی گوگرد
۵/۵۸۷۷	درصد وزنی آسفالتین
۹۴۴۳	نمک اولیه نفت (PTB)
۱۲	درصد آب اولیه نفت
۶۰۵۰۱	دبی نفت (بشکه در روز)



شکل ۱- نمودار جریان واحد تصفیه نفت آزادگان جنوبی

۳. بهینه‌سازی فرایند

شبیه‌سازی فرایند واحد تصفیه نفت آزادگان جنوبی در حالت یکنواخت در نرم‌افزار هایسیس انجام می‌شود. معادله حالت پنگ-رابینسون انتخاب شده است. افت فشارهای شیرهای اختلاط ۱/۵ بار می‌باشد. فشار عملیاتی نمک‌زدهای اول و دوم به ترتیب ۱۲/۵ و ۱۱ بار و فشار عملیاتی برج تثبیت ۵/۵ بار است. مشخصه‌های برج تثبیت عبارتند از دبی حجمی جریان جانبی برج و فشار بخار رید نفت تولیدی که مقادیر آنها به ترتیب ۵۰ هزار بشکه در روز و ۰/۸ بار می‌باشد. در شبیه‌سازی به جای نمک‌زدها از جداکننده‌های سه فازی استفاده شد. مدل‌سازی نمک‌زدا به کمک معادله موازنه جمعین در محیط متلب انجام گرفت. تبادل اطلاعات بین نرم‌افزارهای متلب و هایسیس از طریق صفحه گسترده برقرار شد. ابتدا متلب شرایط عملیاتی نمک‌زدها مانند دما، افت فشار شیرهای اختلاط و میزان آب شستشوی مرحله اول و دوم را به هایسیس ارسال می‌کند. سپس نرم‌افزار متلب خواص نفت و آب را از هایسیس دریافت می‌کند و کد مربوط به عمل نمک‌زدایی اجرا می‌شود. در انتها متلب میزان آب باقی‌مانده در نفت را به هایسیس ارسال می‌کند. در هایسیس همان مقدار آب باقی‌مانده در نفت که توسط متلب محاسبه شد با جریان ورودی برج تثبیت مخلوط می‌شود.

از آنجا که در فرآیند مورد مطالعه عمل نمک‌زدا و عمل تثبیت نفت روی همدیگر اثر متقابل دارند، عمل بهینه‌سازی این مجموعه باید با هم انجام گیرد. پارامترهای مؤثر عمل نمک‌زدایی مانند افت فشار شیرهای اختلاط، میزان آب شستشو و دمای عملیاتی می‌تواند روی مرحله بعدی یعنی برج تثبیت اثر بگذارد. افزایش افت فشار شیر اختلاط باعث می‌شود که میزان بیشتری از گازها در نمک‌زداها جدا شود. همچنین دمای عملیاتی نمک‌زداها بر دمای ورودی برج تثبیت اثر مستقیم دارد. میزان آب و نمک باقی‌مانده در نفت هم می‌تواند بسیار مؤثر باشد چراکه وارد شدن آن‌ها به برج اثرات نامطلوب دارد. در این مطالعه حداکثر تولید نفت (دبی جریان پایینی برج تثبیت) به عنوان تابع هدف در نظر گرفته شده است. متغیرهای مسأله شامل هشت متغیر: افت فشار شیر اختلاط اول و دوم، میزان آب شستشوی مرحله اول و دوم، شدت میدان الکتریکی مرحله اول و دوم، دمای ورودی به نمک‌زدای اول و فشار عملیاتی برج تثبیت می‌باشد. دو قید میزان آب باقی‌مانده (کمتر از ۰/۰۱ درصد) و میزان نمک باقی‌مانده در نفت ورودی (کمتر از ۱۰ PTB) به برج تثبیت نیز باید لحاظ شوند.

۴. نتایج

مقدار نهایی متغیرها، تابع هدف و قیود محاسبه شده در جدول ۲ داده شده‌اند. بعد از بهینه‌سازی میزان تولید نفت به میزان ۴۱۳ بشکه در روز معادل ۰/۶۸ درصد افزایش یافت و به ۶۰۹۱۳ بشکه در روز رسید.

جدول ۲- جواب بهینه‌سازی

مقدار حاصل قیود		تولید نفت (بشکه در روز)	شماره متغیر و مقدار بهینه حاصل								
			۸	۷	۶	۵	۴	۳	۲	۱	
غلظت نمک (PTB)	درصد آب	۶۰۹۱۳									
۳/۰۹	۰/۰۹۷		۶/۴۶	۷۵/۶۷	۱/۷۲۱	۱/۷۰۹	۰/۰۴۴۶۸	۰/۰۳	۰/۸۷۶۶	۱/۲۷۲۳	

۵. نتیجه‌گیری

در این پژوهش فرآیند نمک‌زدا و تثبیت نفت مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از معادله موازنه جمعیت فرآیند نمک‌زدای الکترواستاتیک دو مرحله‌ای شامل شیرهای اختلاط و دستگاه‌های نمک‌زدایی نرم‌افزار متلب مدل‌سازی شد. همچنین فرآیند صنعتی شامل دو مرحله نمک‌زدا و برج تثبیت نفت خام با استفاده از نرم‌افزار هایسیس مدل‌سازی شد. برای مدل‌سازی همزمان کل فرآیند کد متلب به کمک صفحه گسترده به نرم‌افزار هایسیس وصل و بهینه‌سازی کل فرآیند با استفاده از الگوریتم ژنتیک انجام گرفت. برای حداکثر کردن تولید نفت باید فرآیند نمک‌زدایی و فرآیند تثبیت نفت به طور همزمان بهینه‌سازی شوند. هشت متغیر برای بهینه‌سازی در نظر گرفته شد که شامل افت فشار شیرهای اختلاط، دمای جریان ورودی نمک‌زدای اول، شدت میدان‌های الکتریکی، میزان آب شستشو مراحل اول و دوم نمک‌زدا و فشار عملیاتی برج می‌باشند. قیود به صورت تابع غیرخطی در الگوریتم ژنتیک معرفی و تابع ارزیابی قیود با استفاده از الگوریتم جریمه صورت گرفت. بعد از بهینه‌سازی میزان تولید نفت به اندازه ۴۱۳ بشکه در روز معادل ۰/۶۸ درصد افزایش یافته است.

مراجع

- [1]. Abdel-Aal, H.K., Aggour, M.A. and Fahim, M.A. (2015), "Petroleum and gas field processing," CRC press.
- [2]. Fetter Pruneda, E., Borrell Escobedo, E.R. and Garfias Vázquez, F.J. (2005), "Optimum temperature in the electrostatic desalting of Maya crude oil," Journal of the Mexican Chemical Society, 49(1): pp 14-19.
- [3]. Al-Otaibi, M.B., Elkamel, A., Nassehi V., and Abdul-Wahab, S.A. (2005), "A computational intelligence based approach for the analysis and optimization of a crude oil desalting and dehydration process," Energy and Fuels, 19(6): pp 2526-2534.
- [4]. Alves, R.P. and Oliveira. R.C. (2006), "How to establish a mathematical model for the electrostatic desalting process based on pilot plant studies," in SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers.
- [5]. Chiesa, M. (2004), "Electrocoalescence modeling: an engineering approach," in 15th Australasian Fluid Mechanics Conference, Sydney, Australia.
- [6]. Melheim, J.A. and Chiesa, M. (2006), "Simulation of turbulent electrocoalescence," Chemical Engineering Science, 61(14): pp 4540-4549.
- [7]. Håkansson, A., Trägårdh, C. and Bergenståhl, B. (2009), "Dynamic simulation of emulsion formation in a high pressure homogenizer," Chemical Engineering Science, 64(12): pp 2915-2925.
- [8]. Barega, E.W., Zondervan, E. and de Haan, A.B. (2013), "A combined lossy capacitor population balance model (LCPBM) for calculating the influence of frequency on electric field enhanced coalescence in a static-mixer settler setup," Chemical Engineering Science, 104: pp 727-741.
- [9]. Mohayeji, M., Farsi, M. and Rahimpour, M. (2016), "Optimization of crude oil dehydration in an industrial spiral-type gravitational coalescer," Separation Science and Technology, 51(13): pp 2297-2306.
- [10]. Mitre, J.F., Lage, P.L.C., Marcos A. Souza, E. Silva, L. F. Barca, A.O.S. Moraes, R.C.C. Coutinho, Fonseca, E.F. (2014), "Droplet breakage and coalescence models for the flow of water-in-oil emulsions through a valve-like element," Chemical Engineering Research and Design, 92(11): pp 2493-2508.

- [11]. Favero, J.L., Silva, L.F.L. and Lage, P.L. (2015), "Modeling and simulation of mixing in water-in-oil emulsion flow through a valve-like element using a population balance model," *Computers and Chemical Engineering*, 75: pp 155-170.
- [12]. Aryafard, E., Farsi, M. and Rahimpour, M. (2015), "Modeling and simulation of crude oil desalting in an industrial plant considering mixing valve and electrostatic drum," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 95: pp 383-389.
- [13]. Kakhki, N.A., Farsi, M. and Rahimpour, M. (2016), "Effect of current frequency on crude oil dehydration in an industrial electrostatic coalescer," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 67: pp 1-10.
- [14]. Khajehesamedini, A., Anzai, T.K., Castor Jr, C.A., Nele, M., Pinto, J.C. (2018), "Hybrid modeling of the electrocoalescence process in water-in-oil emulsions," *Energy & Fuels*, 32(4): pp 5596-5610.
- [15]. Oshinowo, L.M., Quintero, C.G. and Vilagines, R.D. (2016), "CFD and Population Balance modeling of crude oil emulsions in batch gravity separation—Comparison to ultrasound experiments," *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37(5): pp 665-675.
- [16]. Ghaedi, M., Ebrahimi, A.N. and Pishvaie, M.R. (2014), "Application of genetic algorithm for optimization of separator pressures in multistage production units," *Chemical Engineering Communications*, 201(7): pp 926-938.
- [17]. Inamdar, S., Gupta, S.K. and Saraf, D. (2004), "Multi-objective optimization of an industrial crude distillation unit using the elitist non-dominated sorting genetic algorithm," *Chemical Engineering Research and Design*, 82(5): pp 611-623.
- [18]. Al-Jawad, M.S. and Hassan, O.F. (2010), "Correlating optimum stage pressure for sequential separator systems," *SPE Projects, Facilities and Construction*, 5(1): pp 13-16.
- [19]. Bahadori, A. and Mokhatab, S. (2009), "Simple methodology predicts optimum pressures of multistage separators," *Petroleum Science and Technology*, 27(3): pp 315-324.

بهبود راندمان یکپارچه‌سازی واحد چرخه رانکین آلی با جریان گاز طبیعی مایع

محسن فخارزاده^۱، نسیم طاهونی^{۲*}، مژگان عباسی^۳، محمدحسن پنجه‌شاهی^۴

- ۱- دانشجوی کارشناسی‌ارشد مهندسی شیمی - پردیس دانشکده‌های فنی - دانشگاه تهران - تهران - ایران
- ۲- دانشیار دانشکده مهندسی شیمی - پردیس دانشکده‌های فنی - دانشگاه تهران - تهران - ایران
- ۳- استادیار دانشکده مهندسی شیمی - پردیس دانشکده‌های فنی - دانشگاه تهران - تهران - ایران
- ۴- استاد دانشکده مهندسی شیمی - پردیس دانشکده‌های فنی - دانشگاه تهران - تهران - ایران

ایمیل نویسنده مسئول: ntahumi@ut.ac.ir

چکیده:

مایع‌سازی گاز طبیعی روشی مؤثر در انتقال و ذخیره‌سازی آن است. هنگامی که گاز طبیعی مایع (ال ان جی) گازی‌سازی مجدد می‌شود، مقدار بسیار زیادی اکسرژی آزاد می‌شود. یکی از مؤثرترین روش‌های بازیابی اکسرژی سرد این جریان، یکپارچه‌سازی آن با یک واحد چرخه رانکین آلی به منظور تولید برق است. برای یک منبع حرارت مشخص، سه سطح از بهینه‌سازی شامل سطح پارامترها، سیال و ساختار لازم است تا سامانه بهینه یکپارچه‌سازی واحد چرخه‌ی رانکین آلی با گاز طبیعی مایع حاصل شود. اختلاف دمای زیاد میان سیال‌کاری چرخه و جریان گاز طبیعی مایع منشأ اصلی اتلافات اکسرژی این فرآیند است. در تحقیق حاضر یک ساختار آبشاری متشکل از دو چرخه رانکین با دو مرحله کندانسور در فشار گازی‌سازی ۶ بار در نظر گرفته شده و برای آن ۱۰ متغیر فرآیندی و از میان ۱۳ سیال کاندید، ۲ متغیر سیال‌کاری برای چرخه‌های بالا و پایین بهینه شده‌اند تا بیشینه توان در چرخه حاصل شود. با توجه به ابعاد بزرگ مسئله، مدل‌سازی الگوریتم ژنتیک در نرم‌افزار متلب انجام و به نرم‌افزار شبیه‌ساز اسپن - هایسیس متصل شده تا روند بهینه‌سازی را بهبود بخشد. نتایج نشان می‌دهد که سیال مبرد R1150 و R41 به ترتیب برای چرخه پایین و بالا در شرایط بهینه فرآیندی بهترین عملکرد را دارند و برای جریانی از گاز طبیعی مایع با دبی ۱۰ kg/s توان خالص خروجی معادل ۲۱۱۶/۷۶ کیلووات حاصل شده است.

کلمات کلیدی: چرخه رانکین آلی، گاز طبیعی مایع (ال ان جی)، الگوریتم ژنتیک، یکپارچه‌سازی حرارتی فرآیند، بهینه‌سازی

Improving the Efficiency of ORC Plant Integrated with LNG

Mohsen Fakharzadeh¹, Nassim Tahouni^{2*}, Mojgan Abasi³, M. Hassan Panjeshahi⁴

1. MSc Student in Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran
2. Associate Professor of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran
3. Assistant Professor of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran
4. Professor of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: ntahuni@ut.ac.ir

ABSTRACT:

The Natural Gas Liquefaction is an effective method for gas transportation and storage. When the Liquefied Natural Gas (LNG) is re-gasified, a massive amount of exergy released. One of the most efficient methods of exergy recovery during the regasification process is to integrate the stream with an Organic Rankine Cycle (ORC) to generate electricity. There are three levels of optimisation for a certain heat source, including process variables, working fluids, and structure to obtain an optimum ORC system integrated with an LNG. The main reason for the significant exergy loss of this process is the high temperature difference between the working fluid and LNG stream. In this study, a cascade structure of ORC consisting of two double-stage condensation operating at 6 bar regasification pressure were considered, and 10 process variables and 2 working fluid variables for top and bottom cycle among 13 candidates optimized to get the maximum power output. According to the great dimension of this problem, the Genetic Algorithm modeling was implemented in Matlab and connected to Aspen-Hysys software to improve optimisation procedure. The results showed that refrigerants of R1150 and R41 have the best performance in the optimised process conditions for the bottom and top cycle, respectively and for a 10 kg/s stream of LNG, 2116.76 kW of net power was achieved.

Keywords: Organic Rankine Cycle (ORC), Liquefied Natural Gas (LNG), Genetic Algorithm, Heat Integration, Optimization.

۱. مقدمه

کل زنجیره بهره‌برداری و استفاده از گاز طبیعی شامل چهار مرحله‌ی اکتشاف و تولید، مایع‌سازی، انتقال و گاز‌سازی مجدد است. گاز‌سازی مجدد به معنای تبدیل مجدد گاز طبیعی مایع (ال ان جی) به دمای محیط و فشار اتمسفر است [۱، ۲]. حجم گاز طبیعی مایع در مقایسه با حجم گاز طبیعی در حالت استاندارد (20°C و فشار اتمسفر) حدوداً ۶۲۵ برابر کمتر است. دمای آن 162°C - بوده و معمولاً در فشار اتمسفر جابجا می‌شود. توان مصرفی مایع‌سازی و تولید یک تن ال ان جی، حدود 1 kWh است. هنگام گاز‌سازی مجدد ال ان جی، مقدار بسیار زیادی انرژی سرد (در حدود 830 kJ/kg) آزاد می‌شود [۳]. سامانه‌های متداول گاز‌سازی مجدد، این انرژی سرد را به آب دریا یا هوای محیط رها می‌کنند که نه تنها موجب اتلاف آن شده، بلکه سبب مصرف انرژی در گرداننده‌های پمپ و دمنده می‌شود و نیز تأثیراتی مخرب بر محیط زیست پیرامون پایانه‌های وارداتی دارد. در مقابل، این انرژی سرد می‌تواند برای تولید برق، جداسازی هوا، تولید یخ خشک، شیرین‌سازی آب دریا و در محفظه‌های تبریدی مورد استفاده قرارگیرد [۴]. اگر این انرژی جذب شده از ال ان جی را بتوان با بازده 100% به انرژی الکتریکی تبدیل کرد، الکتریسیته تولیدی توسط انرژی سرد ال ان جی در حدود 240 kWh به ازای هر تن خواهد بود [۳]. از روش‌های مؤثر در بازیابی این انرژی سرد، استفاده از چرخه رانکین آلی است [۵].

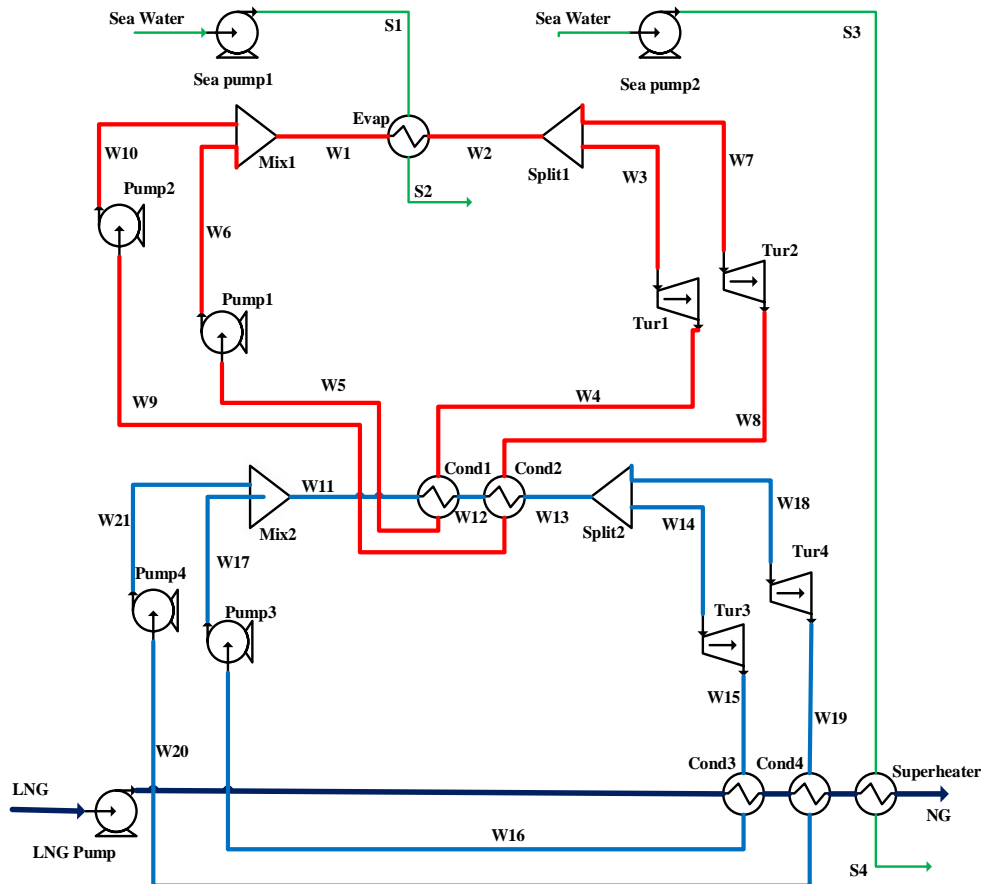
با توجه به اینکه چرخه برای استفاده از انرژی سرد ال ان جی در دمایی پایین‌تر از دمای محیط عمل می‌کند، سیال کاری آن متفاوت با سیال‌های کاری چرخه‌های مرسوم بوده و انتخاب نامناسب سیال کاری می‌تواند سبب افزایش اتلاف اکسرژی و کاهش استفاده از انرژی سرد شود. اتلاف برگشت‌ناپذیر در انتقال حرارت بین سیال کاری و جریان گاز طبیعی مایع در مبدل چرخه زیاد است و سبب ظرفیت پایین تولید برق می‌شود. این موضوع می‌تواند به صورت مؤثر با ترکیب چرخه‌های مجزا در ساختارهای مختلف بهبود یابد.

در سال ۲۰۱۳ چوی و همکاران یک ساختار شامل سه چرخه رانکین آلی با سیال کاری پروپان خالص پیشنهاد دادند که توان خالص خروجی و بازده حرارتی و اکسرژی بهتری از چرخه انبساط مستقیم و چرخه رانکین متداول در شرایط مشابه ایجاد می‌کرد [۶]. سان و همکاران در سال ۲۰۱۴ یک چرخه تولید توان نوآورانه با یک مبدل چند جریانیه پیشنهاد دادند که از مخلوط سه هیدروکربن به عنوان سیال کاری استفاده می‌کرد [۷]. کیم و همکاران در سال ۲۰۱۵ اثر چند مخلوط دوجزئی به عنوان سیال کاری روی یک چرخه رانکین آبشاری را بررسی کرده و با تحلیل حساسیت، اثر دمای منبع گرم بر عملکرد این چرخه را تحقیق کردند [۸]. در سال ۲۰۱۶ تیری و همکاران روی طراحی یک چرخه بهینه با چند مرحله کندانسور و سیال کاری مخلوط به کمک یک مدل جبری تحقیق کردند و با انتخاب بیشینه راندمان قانون اول و بار دیگر کمینه هزینه برحسب مگاوات سالانه به عنوان تابع هدف نتیجه گرفتند که روش چند مرحله‌ای تنها برای دو مرحله برای منبع حرارت پایین مناسب است. اما با افزایش دمای منبع گرم به عنوان متغیر، هیچکدام از ساختارهای چند مرحله‌ای بهتر از یک مرحله‌ای نبودند [۹]. در سال ۲۰۱۷، باوو و همکاران روی افزایش بهره‌وری چرخه رانکین آلی با دو مرحله کندانسور تحقیق کردند. آنها با در نظر گرفتن ۱۴ سیال کاری کاندید و دمای کندانسورها سامانه بهینه را از منظر توان خالص تولیدی مشخص کردند [۳]. همچنین در سال ۲۰۱۸ این محققان

ابرساختاری با آرایش‌های متفاوت از مراحل تراکم و انبساط را در نرم‌افزار اسپن-هایسیس شبیه‌سازی و با الگوریتم ژنتیک در متلب با هدف بیشینه‌سازی توان خالص خروجی بهینه کردند. نتیجه آن بود که ساختار مراحل تراکم تأثیری بر حل بهینه ندارد اما ساختار انبساط بهینه متأثر از سیال کاری و محدودیت‌های فنی توربین‌ها می‌باشد [۱۰]. همچنین در سال ۲۰۱۸ روی ترکیب درصد بهینه برای یک سیال کاری مخلوط آزوتروپیک روی ساختار چرخه رانکین با دو مرحله کندانس تحقیق قبل، مطالعه کردند و نتیجه گرفتند که بهترین مخلوط سیال کاری از پروپیلن، ایزوبوتان و پنتان ۱۷ درصد بهتر از سیال خالص عمل کرده است [۲]. در سال ۲۰۱۸، سان و همکاران سه ساختار متفاوت چرخه رانکین شامل یک مرحله‌ای ساده، دو مرحله‌ای موازی و دو مرحله‌ای آبشاری را که با چرخه انبساط مستقیم ترکیب شده تحلیل کرده و ۸ سیال کاری کاندید با در نظر گرفتن ۴ و ۷ متغیر کلیدی برای چرخه‌های دو مرحله‌ای تحت ۴ دمای منبع حرارت متفاوت با الگوریتم تراکم ذرات و با تابع هدف راندمان اکسرژی بهینه کردند. البته در این تحقیق از متان خالص به جای ال ان جی استفاده شده بود. نتیجه آنکه ساختار موازی برای دماهای پایین‌تر منبع حرارت مناسب‌تری است و مخلوط آمونیاک-اتان بیشینه راندمان اکسرژی را در هر دو ساختار موازی و آبشاری بدون تراکم مستقیم داشته و به عنوان سیال بهینه معرفی شده است [۱۱]. یو و همکاران در سال ۲۰۱۹ روی سیال کاری خالص بهینه برای یک چرخه ترکیبی در فشارهای مختلف گازی‌سازی ال ان جی تحقیق کرده و برای ۱۴ سیال کاندید، متغیرهای فرآیندی بهینه در هر سطح فشار گازی‌سازی در حالتی که منبع حرارتی آب دریا یا گرمای مازاد با دمای پایین باشد بهینه کردند و بهترین سیال‌های کاری تحت تمامی فشارهای گازی‌سازی مختلف را ارائه دادند [۶]. باوو و همکاران در سال ۲۰۱۹ به مقایسه ۸ ساختار مختلف شامل ترکیب چرخه‌های رانکین با یک و دو مرحله کندانس در آرایش‌های موازی و آبشاری، پرداخته و متغیرهای کلیدی به همراه سیال کاری بهینه را در ۴ سطح فشار گازی‌سازی مختلف برای این سامانه‌ها از منظر توان خالص تولیدی بهینه کردند [۱۲]. در این تحقیق دبی مولی سیال کاری، نسبت تقسیم شاخه‌های جریان و قید جزء بخار خروجی از توربین لحاظ نشده است.

۲. مسأله مورد مطالعه

چرخه رانکین از چهار فرآیند اصلی تشکیل شده است. در مرحله اول، سیال کاری مایع، وارد پمپ شده و فشار آن افزایش می‌یابد. این سیال وارد تبخیرکننده یا جوش‌آور شده و در فشار بالا، حرارت گرفته، به حالت اشباع رسیده، تغییر فاز داده و کاملاً بخار می‌شود. در بعضی حالات، خروجی این مرحله می‌تواند در حالت فوق‌گرم نیز باشد. این بخار در فشار و دمای بالا وارد یک توربین شده و کار تولید می‌کند. در توربین، فشار و دمای سیال کاهش یافته و خروجی به حالت اشباع نزدیک می‌شود. بخار حاصل وارد یک مبرد شده و در فشار پایین، به مایع تبدیل می‌شود تا دوباره به سمت پمپ روانه شود [۱۳]. در فرآیند زیر دمای محیط گازی‌سازی مجدد گاز طبیعی مایع، ال ان جی که منبعی سرشار از اکسرژی سرد است، به عنوان چاله‌ی حرارتی عمل می‌کند و منبع حرارتی فرآیند، انرژی‌های محیط نظیر آب دریا یا هوای اطراف است. در این مطالعه از آب دریا با دمای محیط به عنوان منبع گرم استفاده شده است. در این حالت، سیال کاری توسط آب دریا تا حالت بخار اشباع حرارت می‌گیرد و پس از انبساط در توربین، وارد مبرد شده و با بخار کردن ال ان جی حرارت از دست داده و مایع می‌شود.



شکل ۱۳: ساختار چرخه ORC

در تحقیق فعلی بهترین ساختار گزارش شده (شکل ۱) توسط باوو و همکاران [۱۲] در فشار گازی‌سازی ۶ بار انتخاب و ۱۰ متغیر پیوسته شامل ۲ متغیر برای ساختار که تمامی ساختارهای آبشاری را در بر گرفته و ۸ متغیر فرآیندی دیگر، انتخاب شده و از میان ۱۳ سیال کاندید، بهینه‌سازی به صورت همزمان در هر سه سطح ساختار، سیال و متغیرهای فرآیندی به صورت عمیق‌تر و با لحاظ قیود فرآیندی و اقتصادی انجام شده است. با توجه به نحوه‌ی خاص تعریف متغیرها، امکان استفاده از جعبه ابزار پیش‌فرض الگوریتم ژنتیک وجود نداشته و مدل‌سازی مسأله در محیط متلب انجام شده تا به صورت سریع و دقیق پاسخ بهینه این مسئله با ابعاد ۱۶۹۰ یافت شود و ایرادهای متعدد تحقیق گذشته برطرف شود.

۳. شبیه‌سازی و مدل‌سازی

۳-۱. فرضیات شبیه‌سازی

شبیه‌سازی فرآیند در محیط نرم‌افزار Aspen-Hysys V10.1 انجام شده و با دستور activex به محیط نرم‌افزار Matlab نسخه R2018b متصل می‌شود. معادله حالت Peng-Robinson در نظر گرفته شده که برای ترکیبات هیدروکربنی مناسب است. فرضیات شبیه‌سازی به صورت زیر در نظر گرفته شده است:

۱. تمامی تجهیزات در حالت پایدار قرار دارند.
۲. از افت فشار در تجهیزات مبدل حرارتی، تقسیم‌کننده‌های جریان و مخلوط‌کننده‌ها چشم‌پوشی می‌شود.

۳. شرایط ترمودینامیکی سیال کاری در خروج از تبخیرکننده‌ها و کندانسورها به ترتیب بخار و مایع اشباع در نظر گرفته می‌شود.
 ۴. از اتلاف انرژی در تجهیزات تقسیم‌کننده و مخلوط‌کننده صرف‌نظر می‌شود.
 ۵. از اتلافات اصطکاکی در لوله‌ها و تجهیزات مبدل صرف‌نظر می‌شود.
 ۶. بازده الکتریکی مولد ۱۰۰٪ تعیین شده است.
- ترکیب درصد مولی گاز طبیعی مایع و سایر داده‌های لازم برای شبیه‌سازی در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱: ترکیب مولی گاز طبیعی مایع و داده‌های لازم برای شبیه‌سازی

مقدار	مشخصه	درصد مولی (%)	ترکیب
۱۵ °C	دمای ورودی آب دریا (دمای محیط)	۹۱/۳۳	متان
۱۰ °C/۱ bar	فشار ورودی منبع حرارت/ دمای خروجی منبع حرارت	۵/۳۶	اتان
۱ bar/-۱۶۲ °C	دمای گاز طبیعی مایع/ فشار گاز طبیعی مایع	۲/۱۴	پروپان
۱۰ kg/s	دبی جرمی جریان گاز طبیعی مایع	۰/۴۷	ایزو بوتان
٪۸۰	بازده ایزنتروپیک پمپ‌ها و توربین‌ها	۰/۴۶	نرمال بوتان
۵ °C	کمینه اختلاف دما در مبدل‌های حرارتی	۰/۰۱	ایزو پنتان
۶ bar/۳ bar	فشار خروجی پمپ آب دریا/ فشار خروجی پمپ گاز طبیعی مایع	۰/۰۱	نرمال پنتان
۱۰ °C	دمای گاز طبیعی خروجی	۰/۲۲	نیتروژن

۳-۲. تابع هدف، متغیرها و قیود

تابع هدف توان خالص خروجی است که باید بیشینه شود. سامانه‌ی مورد تحقیق از ۴ توربین و ۷ پمپ تشکیل شده که تفاضل کار محوری این واحدها از یکدیگر، نتیجه را حاصل می‌کند.

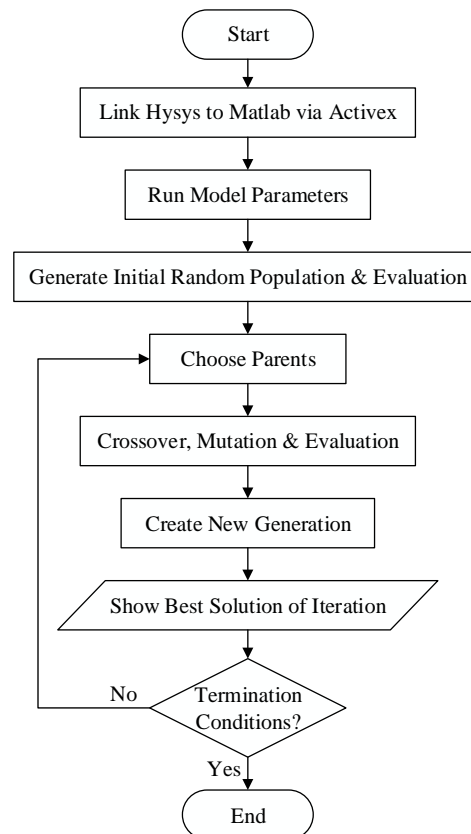
جهت انتخاب متغیرهای مسئله، ابتدا اهمیت متغیرها در نتیجه توان خالص خروجی با تحلیل حساسیت تحقیق شده و ۱۰ متغیر فرآیندی برای این مسئله منظور شده است. دو متغیر برای دبی مولی سیال کاری چرخه‌های بالا و پایین، دو متغیر نسبت تقسیم که روی ساختار چرخه اثرگذار است و شش متغیر مربوط به فشار دو سمت هر توربین در نظر گرفته شده که با توجه به چشم‌پوشی از افت فشار مبدل‌ها، برابر با فشار سیال کاری در مبدل‌های کندانسور و تبخیرکننده خواهد بود. همچنین از میان ۱۳ کاندید سیال کاری، ۲ سیال برای چرخه‌های بالا و پایین بر مبنای خواص ترمودینامیکی انتخاب می‌شوند.

دو دسته قیود برای مسئله مطرح می‌شود که بخشی برای ایجاد پاسخ‌های فرآیندی و عملیاتی و بخشی برای جلوگیری از افزایش هزینه‌های فرآیند اعمال شده‌اند. جزء بخار ورودی توربین‌ها با توجه به فرضیات مسئله روی مقدار ۱ یعنی حالت بخار اشباع تنظیم شده‌اند. جزء بخار خروجی توربین‌ها (از نتایج اجرای شبیه‌سازی) باید مقداری بزرگتر یا مساوی ۰/۸۸ داشته باشد. حضور مایع در خروجی توربین، باعث آسیب به پره‌ها شده و باید از آن جلوگیری کرد [۱۴]. بنابراین چهار قید از قیود مسئله مربوط به این شرط می‌شود. همچنین کمینه اختلاف دما میان سیال‌ها در ۶ مبدل، ۱۲ قید دیگر را ایجاد می‌کند. هر چه اختلاف دما بین دو سیال کمتر باشد، برگشت‌ناپذیری کمتر، اتلاف اکسرژی کمتر و توان خالص خروجی بیشتر می‌شود. اما این موضوع منجر به افزایش هزینه‌های ساخت مبدل‌های حرارتی به دلیل افزایش سطح مبدل‌ها می‌شود. جهت اطمینان از اقتصادی بودن طراحی، کمینه اختلاف دما میان سیال‌ها در مبدل‌های حرارتی ۵ °C تعیین شده است [۱۲].

¹ Minimum approach temperature

۳-۳. مدل سازی الگوریتم ژنتیک

الگوریتم ژنتیک معروف ترین الگوریتم فراابتکاری الهام گرفته از طبیعت است که اساس این الگوریتم بر ایجاد جمعیت تصادفی و ارزیابی آنها، انتخاب والدین و ترکیب آنها برای ایجاد جمعیت فرزندان و جهش یافتگان، ادغام سه جمعیت والدین، فرزندان و جهش یافتگان و ایجاد جمعیت نسل جدید و تکرار این عملیات تا حصول شرایط اتمام است [۱۵، ۱۶]. نمودار جریان الگوریتم و ثوابت آن به ترتیب در شکل (۲) و جدول (۲) آمده است. برای بهینه سازی مسأله از این الگوریتم استفاده می شود.



شکل ۱۴: نمودار جریان الگوریتم

جدول ۲: ثوابت الگوریتم ژنتیک

مقدار	مشخصه
۱۷۰۰	جمعیت
۱۰۰	نسل (حداکثر تکرار)
۰/۸	ضریب جمعیت فرزندان
۰/۳	ضریب جمعیت جهش یافتگان ^۱
۱ متغیر	نرخ جهش
۲۰	تعداد تکرار مجاز با تغییر کمتر از ۱٪

^۱ Mutants

انتخاب والد برای اعمال تقاطع و جهش و ایجاد جمعیت جدید با استفاده از تابع احتمالات بولتزمن و چرخه رولت انجام می‌شود. برای اعمال تقاطع و جهش رویکردی تصادفی جهت اعمال بر سیال یا متغیرها در نظر گرفته شده تا بحث گسترده‌تری فضای جستجو مدنظر باشد. در بخش ارزیابی، پاسخ‌های مسئله به عنوان ورودی گرفته شده و تابع هدف به عنوان خروجی دریافت می‌شوند. در مسئله‌ی مورد بحث، اتصالی با نرم‌افزار اسپن-هایسیس ایجاد شده، ورودی‌های مسئله شامل نوع سیال و متغیرها وارد یک صفحه گسترده^۱ در نرم‌افزار شده و تابع هدف و قیدهای تعریف شده، به همراه سایر اطلاعات از یک ابزار صفحه گسترده‌ی دیگر در محیط نرم‌افزار فراخوانی می‌شوند. در حالتی که نرم‌افزار به هر دلیل قادر به یافتن پاسخ نباشد، مقداری بزرگ برای تابع هدف در نظر گرفته شده تا این جواب در رتبه‌بندی پایین آمده و به مرور در نسل‌های بعد حذف شود. تابع جریمه از نوع جمعی-ضربی برای اعمال قیود اتخاذ شده و تخطی‌ها برای قیود جزء بخار و مبدل محاسبه می‌شود. سه روش ادغام، مرتب‌سازی و حذف، سهمیه‌ی مشخص شده و انتخاب تصادفی برای ایجاد جمعیت نسل جدید در نظر گرفته شده که به تصادف یکی از آنها در هر نسل اجرا می‌شود. شرایط اختتام نیز ثابت ماندن نسبی تابع هزینه در محدوده‌ی ۲۰ تکرار در نظر گرفته شده است.

۴. نتایج

شرایط اختتام بهینه‌سازی در جمعیت نسل ۶۵ تأمین شده است. در جدول (۳) مقادیر بهینه‌ی متغیرها و در جدول (۴) نتایج تابع هدف آورده شده است. همچنین نمودار همگرایی در شکل (۳) نمایش داده شده است. زمان پردازشگری تفاضل زمان کل اجرا از زمان‌هایی است که برای هر پاسخ به صورت دستی در کد وقفه‌هایی در نظر گرفته شده تا دو نرم‌افزار به صورت هماهنگ عمل کنند و معیار مناسب‌تری برای ارزیابی عملکرد الگوریتم نسبت به زمان کل اجرا است.

چگالنده‌ی R41 برای چرخه‌ی بالا و چگالنده R1150 برای چرخه‌ی پایین به عنوان سیال‌های بهینه حاصل شدند. نکته قابل توجه در مورد انتخاب سیال R1150 این است که از میان کلیه‌ی سیال‌های کاری، کمترین دمای قابل دستیابی که همان دمای اشباع در فشار ۱ بار است، برای این سیال از مابقی پایین‌تر بوده و مقدار $104/3^{\circ}\text{C}$ را دارد. از این رو مشخص است که برای چرخه‌ی پایین سیال بهینه همان سیالی است که اختلاف دمای کمتری با جریان گاز طبیعی مایع دارد و این نکته بر بهینه بودن این پاسخ تأکید می‌کند. البته این سیال باید بتواند جفتی مناسب برای خود در چرخه بالا بیابد تا کل مجموعه بهینه شود که سیال R41 با شرایط عملیاتی بهینه، مناسب‌ترین مبدل را در کندانسور ۱ و ۲ با R1150 حاصل کرده است. این سیال نیز خود از شرایط ویژه‌ای برخوردار است و یکی از سیال‌های کاندید با فشار اشباع بالا در دمای محیط محسوب می‌شود. البته سیال‌هایی نظیر R23, R170 و R744 یا همان کربن دی‌اکسید نیز شرایط ترمودینامیکی نزدیک این سیال داشتند اما انطباق بهینه را تشکیل ندادند.

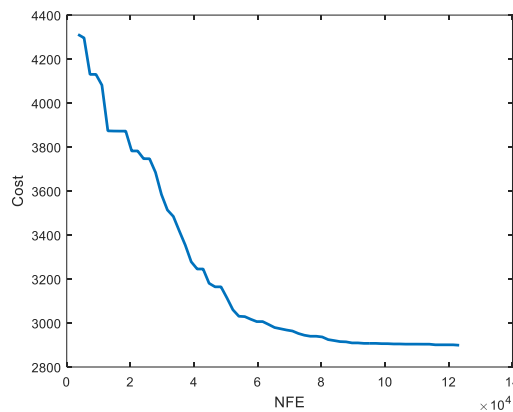
¹ Spreadsheet

جدول ۳: مقادیر بهینه متغیرها

مقدار	متغیر
R41	سیال کاری چرخه بالا
R1150	سیال کاری چرخه پایین
۵۷۱/۶۸ gmole/s	دبی مولی چرخه بالا
۵۲۲/۴۶ gmole/s	دبی مولی چرخه پایین
۰/۰۱۸۹	نسبت تقسیم چرخه بالا
۰/۱۴۷۵	نسبت تقسیم چرخه پایین
۶/۲۶ bar	فشار کندانسور ۱ (چرخه بالا)
۶/۴۸ bar	فشار کندانسور ۲ (چرخه بالا)
۱/۰۰ bar	فشار کندانسور ۳ (چرخه پایین)
۳/۳۵ bar	فشار کندانسور ۴ (چرخه پایین)
۲۶/۶۸ bar	فشار تبخیرکننده ۱ (چرخه بالا)
۱۲/۴۵ bar	فشار تبخیرکننده ۲ (چرخه پایین)

جدول ۴: نتایج تابع هدف و تابع هزینه

مقدار	مشخصه
۲۱۱۶/۷۶ kW	توان خالص خروجی
۲۸۸۳/۲۴	مقدار تابع هدف
$۱/۵۷ \times 10^{-4}$	میانگین تخطی کل
۲۸۹۲/۳۳	مقدار تابع هزینه
۶۵	شماره آخرین نسل
۱۶/۵۳	مقدار اختلاف پاسخ بهینه از بهینه ۲۰ نسل قبل
۴۳۱۵۴ ثانیه	زمان پردازشگری



شکل ۱۵: نمودار همگرایی پاسخ

دو متغیر تقسیم، ساختار چرخه را معین می کند. در صورتی که یکی از این متغیرها به مقادیر ابتدا یا انتهای بازه نزدیک شود، شکل چرخه تغییر می کند. نکته جالب وقوع این امر برای متغیر تقسیم اول است که مقداری نزدیک صفر، یعنی ۰/۰۱۸۹ را اختیار کرده است. متغیر دوم مقدار ۰/۱۴۷۵ را دارد که البته باز هم مقداری نزدیک ابتدای بازه است. بالاتر بودن نسبت تقسیم

چرخه‌ی پایین از بالا، بیان می‌کند که در دماهای پایین‌تر و نزدیک به منبع اکسرژی، ایجاد پله‌ی حرارتی برای کاهش میزان اتلاف اکسرژی بسیار ضروری‌تر از چرخه‌ی بالاست. واضح است که انتظار جواب بهینه‌ی قطعی از الگوریتم تکاملی برای چنین مسئله‌ی واهی است. به همین منظور روی این جواب بهینه‌ی تغییراتی را بررسی کردیم. با ثابت ماندن کلیه‌ی متغیرهای مسئله، اگر متغیر تقسیم اول را مقداری برابر صفر قرار دهیم، توان خالص خروجی $2117/18 \text{ kW}$ خواهد بود که اندکی بیش از توان خالص خروجی پاسخ بهینه است (صرفنظر از محاسبه تخطی و مقدار تابع هزینه). این موضوع نشان می‌دهد که هیچ وجه نیازی به استفاده از چرخه رانکین آلی با دو مرحله کندانس به عنوان چرخه‌ی بالا نیست و ساختاری با یک مرحله کندانس برای چرخه بالا و دو مرحله کندانس برای چرخه پایین حتی از جنبه‌ی توان خالص خروجی نیز بهینه است. علاوه بر آن هزینه‌های ثابت و عملیاتی ساختاری با دو مرحله کندانسور، بسیار بیشتر بوده و پیچیدگی‌های عملیاتی موجود نیز باعث می‌شود ساختار تک حلقه‌ای کاملاً ارجح باشد.

مطالعه‌ی پاسخ بهینه نشان می‌دهد قید جزء بخار خروجی در یافتن نقطه‌ی بهینه بسیار مؤثر است و صرفنظر از آن موجب می‌شود مقادیری بهینه شوند که از لحاظ عملیاتی فرآیند را با مشکل مواجه می‌کنند. پاسخ بهینه خود را به این محدوده تا حد ممکن نزدیک کرده و حتی اندکی آن را نقض کرده است. نقض بیشتر گرچه توان خالص خروجی بیشتری را حاصل می‌کند، اما تابع هزینه را با شیب بیشتری افزایش داده و جواب را از جمعیت برتر دور می‌کند. در جدول (۵) توان خروجی هر توربین و مقدار جزء بخار و میزان تخطی هر کدام آورده شده است. مقدار بسیار اندکی تخطی برای این پاسخ ایجاد شده که از آن صرفنظر می‌شود و این پاسخ به عنوان یک پاسخ شدنی لحاظ شده است.

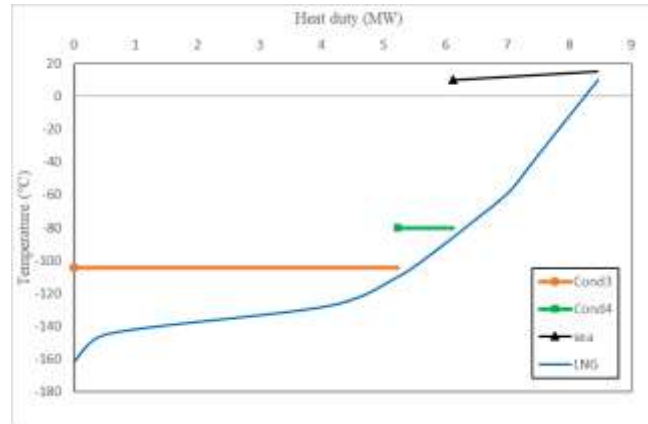
جدول ۵: نتایج توربین‌ها

واحد	توان خروجی (kW)	جزء بخار خروجی	میزان تخطی
توربین ۱	۱۰۲۰/۵۵	۰/۸۷۹۷	$3/14 \times 10^{-4}$
توربین ۲	۱۹/۲۵	۰/۸۸۱۱	۰
توربین ۳	۱۱۹۶/۵۵	۰/۸۷۸۹	$1/3 \times 10^{-3}$
توربین ۴	۱۱۵/۷۸	۰/۹۲۱۶	۰
جمع	۲۳۵۲/۱۴	-	-

دبی مولی سیال‌های کاری و فشارهای عملیاتی اثر بسزایی بر خروجی تبخیرکننده گاز طبیعی مایع که همان کندانسورهای ۳ و ۴ چرخه رانکین هستند، دارد. این جریان در دمای حدود 162°C وارد شده و پس از افزایش فشار به میزان فشار خروجی (در این فرآیند به میزان ۶ بار) وارد کندانسور ۳ می‌شود. در فشار ۶ بار، دمای حباب گاز طبیعی مایع $133/36^\circ\text{C}$ و دمای شبنم آن $57/36^\circ\text{C}$ می‌باشد. فشار عملیاتی کندانسور باید به نحوی باشد که دمای اشباع سیال کاری حداقل به میزان اختلاف دمای کمینه، بیشتر از دمای جریان ال ان جی خروجی باشد. همانگونه که از نمودار شکل (۴) مشخص است، سیال کاری R1150 تا حد امکان خود را به جریان ال ان جی نزدیک کرده و بیشترین بار حرارتی مربوط به کندانسور ۳ است که در فشار عملیاتی $100/2 \text{ kPa}$ و دقیقاً در مرز متغیر تعریف شده عمل می‌کند.

با توجه به نتایج فوق می‌توان بیان کرد که نقطه پینچ فرآیند در خروجی کندانسور ۳ قرار گرفته و اگر شاخه‌ی دوم سیال کاری وجود نداشت، یا به عبارتی چرخه‌ی پایین با یک کندانسور عمل می‌کرد، لازم بود فشار عملیاتی تک کندانسور بالاتر از ۱ بار باشد و دمای سیال کاری بالاتر بود و همین اختلاف دما سبب افزایش اتلاف اکسرژی می‌شد. بنابراین گرچه بار اصلی تبخیر ال

ان جی و تولید برق، روی یک حلقه است، اما وجود حلقه دوم نیز برای ایجاد چنین شرایطی الزامی است. نکته مهم دیگر آن است که حدود ۲۷/۵٪ انرژی سرد گاز طبیعی مایع، کماکان به آب دریا ریخته می‌شود.



شکل ۱۶: نمودار دما - انتالپی جریان گاز طبیعی مایع و سیال R1150

۵. بحث و نتیجه‌گیری

در این تحقیق یک واحد چرخه‌ی رانکین آلی جهت گازی‌سازی مجدد گاز طبیعی مایع در فشار ۶ بار، با ساختاری آبشاری شامل دو چرخه‌ی مجزا که هر کدام دو مرحله‌ی کندانسور دارند، مورد مطالعه قرار گرفت. متغیرهای ساختار، سیال کاری و متغیرهای عملیاتی مورد ارزیابی قرار گرفتند. شبیه‌سازی واحد در نرم‌افزار اسپن-هایسیس انجام شده و به نرم‌افزار متلب متصل گردید. ۱۳ کاندید سیال کاری برای چرخه‌های بالا و پایین، به همراه ۱۰ متغیر پیوسته، مسئله‌ای ۱۶۹۰ بعدی ایجاد کرده که بهینه‌سازی آن با الگوریتم ژنتیک انجام شده است. نتایج نشان داد که بیشینه توان خالص خروجی برای جریانی از گاز طبیعی مایع با دبی ۱۰ kg/h و میزان اکسرژی ۷۲۲۵/۳۰ kW، در حالت بهینه برای این ساختار به میزان ۲۱۱۶/۷۶ kW است. بهترین سیال برای چرخه‌ی پایین R1150 گزارش شده که از میان کاندیدها پایین‌ترین دمای اشباع در فشار ۱ بار را دارد. با توجه به مقدار نزدیک به صفر متغیر تقسیم چرخه‌ی بالا، در ساختار آبشاری، به هیچ‌وجه نیازی به استفاده از ساختاری با دو مرحله‌ی کندانسور برای چرخه‌ی بالا نیست. این ساختار توان خالص خروجی برابر با ساختار یک مرحله‌ای دارد و صرفاً هزینه عملیاتی بیشتری را ایجاد می‌کند. با توجه به مقدار نسبت تقسیم جریان چرخه‌ی پایین، و میزان کم توان تولیدی حاصل از توربین یکی از شاخه‌ها به نظر می‌رسد شاید بهتر باشد چرخه‌ی پایین نیز به صورت تک مرحله‌ی کندانسور باشد و به جای آن از یک چرخه‌ی موازات سامانه آبشاری روی جریان گاز طبیعی مایع استفاده کرد.

مراجع

- [1]. Ma, G.; Lu, H.; Cui, G.; Huang, K.; (2018), "Multi-stage Rankine cycle (MSRC) model for LNG cold-energy power generation system". Energy, 165, pp. 673-688.
- [2]. Bao, J.; Zhang, R.; Yuan, T.; Zhang, X.; Zhang, N.; He, G.; (2018), "A simultaneous approach to optimize the component and composition of zeotropic mixture for power generation systems". Energy Conversion and Management, 165, pp. 354-362.

- [3]. Bao, J.; Lin, Y.; Zhang, R.; Zhang, N.; He, G.; (2017), "Strengthening power generation efficiency utilizing liquefied natural gas cold energy by a novel two-stage condensation Rankine cycle (TCRC) system". *Energy conversion and management*, 143, pp. 312-325.
- [4]. Sung, T.; Kim, K. C.; (2017), "LNG cold energy utilization technology". *Energy Solutions to Combat Global Warming*, pp. 47-66, Springer.
- [5]. Yu, H.; Kim, D.; Gundersen, T.; (2019), "A study of working fluids for Organic Rankine Cycles (ORCs) operating across and below ambient temperature to utilize Liquefied Natural Gas (LNG) cold energy". *Energy*, 167, pp. 730-739.
- [6]. Choi, I. H.; Lee, S.; Seo, Y.; Chang, D.; (2013), "Analysis and optimization of cascade Rankine cycle for liquefied natural gas cold energy recovery". *Energy*, 61, pp. 179-195.
- [7]. Sun, H.; Zhu, H.; Liu, F.; Ding, H.; (2014), "Simulation and optimization of a novel Rankine power cycle for recovering cold energy from liquefied natural gas using a mixed working fluid". *Energy*, 70, pp. 317-324.
- [8]. Kim, K.; Lee, U.; Kim, C.; Han, C.; (2015), "Design and optimization of cascade organic Rankine cycle for recovering cryogenic energy from liquefied natural gas using binary working fluid". *Energy*, 88, pp. 304-313.
- [9]. Thierry, D. M.; Flores-Tlacuahuac, A.; Grossmann, I. E.; (2016), "Simultaneous optimal design of multi-stage organic Rankine cycles and working fluid mixtures for low-temperature heat sources". *Computers & Chemical Engineering*, 89, pp. 106-126.
- [10]. Bao, J.; Zhang, R.; Lin, Y.; Zhang, N.; Zhang, X.; He, G.; (2018), "Simultaneous optimization of system structure and working fluid for the three-stage condensation Rankine cycle utilizing LNG cold energy". *Applied Thermal Engineering*, 140, pp. 120-130.
- [11]. Sun, Z.; Lai, J.; Wang, S.; Wang, T.; (2018), "Thermodynamic optimization and comparative study of different ORC configurations utilizing the exergies of LNG and low grade heat of different temperatures". *Energy*, 147, pp. 688-700.
- [12]. Bao, J.; Yuan, T.; Zhang, L.; Zhang, N.; Zhang, X.; He, G.; (2019), "Comparative study of liquefied natural gas (LNG) cold energy power generation systems in series and parallel". *Energy conversion and management*, 184, pp. 107-126.
- [13]. Macchi, E.; Astolfi, M.; (2016), "Organic rankine cycle (ORC) power systems: technologies and applications". Woodhead Publishing.
- [14]. Sarkar, D.; (2015), "Thermal power plant: design and operation", Elsevier.
- [15]. Reeves, C.; Rowe, J. E.; (2002), "Genetic algorithms: principles and perspectives: a guide to GA theory (Vol. 20)". Springer Science & Business Media.
- [16]. Kalami Heris, M.; (2015), "Binary and Real-Coded Genetic Algorithms in MATLAB". (URL: <https://yarpiz.com/23/ypea101-genetic-algorithms>); Yarpiz.

بررسی فرآیند جذب آسفالتین از نفت خام در حضور نانو ذره مگماییت در سیستم ناپیوسته

اکبر طوسی^۱، بهروز میرزایی^{۲*}، علی نعمت اله زاده^۲.

۱- ایران، اردبیل، دانشگاه محقق اردبیلی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

۲- ایران، اردبیل، دانشگاه محقق اردبیلی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشیار گروه مهندسی شیمی

ایمیل نویسنده مسئول: mirzayib@uma.ac.ir

چکیده

آسفالتین سنگین ترین ترکیب آلی در نفت است که رسوب آن یکی از جنبه های مشکل ساز صنعت نفت است که باعث ایجاد خسارت و هزینه عملیاتی جدی می شود. انسداد خطوط لوله ایجاد رسوب در تجهیزات فرآیندی مانند پمپ، بخشی از مشکلات رسوب آسفالتین می باشد. نانوذرات سینتیک سریع جذب و همچنین پتانسیل جذب قابل توجهی را نشان می دهد. نانو مواد سطح بسیار بزرگ دارند و عملکرد بهتری برای جذب آسفالتین از خود نشان می دهند. در این مقاله مروری، برای جذب و حذف آسفالتین در سیستم ناپیوسته از نانوذرات مگماییت استفاده شد. در این مقاله مروری از روش هم رسوبی فریک و فروس که روش بسیار کم هزینه می باشد برای سنتز ساختار مورفولوژی نانوذرات به کمک اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوریه مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت. نتایج حاصل، جذب آسفالتین در حضور نانو ذرات مگماییت را در مدت زمان کم نشان می دهد.

کلمات کلیدی: آسفالتین، نانوذره، مگماییت، نفت خام.

^۱ FTIR

Investigation of Asphaltene Adsorption Process from Crude Oil in the Presence of Maghemite Nanoparticle in Batch System.

Akbar Toosi¹, Behruz Mirzayi^{2*}, Ali Nematollahzadeh²

1. University of Mohaghegh Ardabili, Faculty of Engineering, , Master of Chemical Engineering, Ardabil, Iran
2. University of Mohaghegh Ardabili, Faculty of Engineering, Associate Professor, Chemical Engineering Department, Ardabil, Iran

Corresponding author Email address: mirzayib@uma.ac.ir

ABSTRACT:

Asphaltene is the heaviest organic compound in oil, the deposition of which is one of the most problematic aspects of the oil industry, causing serious damage and operating costs. Obstruction of pipelines in sedimentation processes such as pumps is part of the problems of asphaltene deposition. Nanoparticles show rapid adsorption kinetics as well as significant adsorption potential. Nanomaterials have a large specific surface area and thus show better performance in asphaltene adsorption. In this study, the ferric and ferrous coprecipitation method, which is a very low cost method, was used to synthesize maghemite nanoparticles. The morphological structure of the nanoparticles was investigated by Fourier transform infrared spectroscopy and vibrating sample magnetometer (VSM). Synthesized maghemite nanoparticles are used to adsorb and remove asphaltene. The results show the fast adsorption of asphaltene in the presence of maghemite nanoparticles.

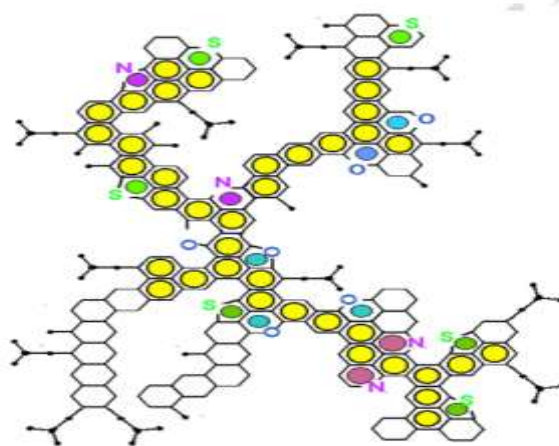
Keywords: Asphaltene, nanoparticles, maghemite, crude oil.

۱. مقدمه

از آنجایی که تقاضای نفت خام در جهان بیشتر شده است انتظار می‌رود در آینده نه چندان دور مقدار نفت خام کاهش چشمگیری داشته باشد. آژانس بین‌المللی انرژی پیش‌بینی کرده است که تا سال ۲۰۳۰ حدود ۶۰ درصد از کل انرژی در سراسر جهان توسط منابع سوخت فسیلی مانند نفت سنگین، از زغال‌سنگ و گاز طبیعی تأمین شود [۱].

نفت خام مخلوطی از مولکول‌های سنگین است که به چهار دسته اصلی تقسیم می‌شوند. هیدروکربن‌های اشباع، رزین‌ها، آسفالتین‌ها و آروماتیک‌ها که سنگین‌ترین و قطبی‌ترین مولکول نفت خام آسفالتین‌ها می‌باشند که در آلکن‌های طبیعی مانند نرمال هپتان نامحلول و در حلال‌های مانند بنزن و تولوئن کاملاً محلول هستند [۲]. الصحاف^۳ و همکاران در سال ۲۰۰۲، یک حلال مانند نرمال هپتان قادر به تضعیف پیوندهای بین مولکول‌های رزین و ذرات آسفالتین است. در نتیجه، تعادل بین میسل و فاز مایع و غلظت مونومرهای آسفالتین افزایش می‌یابد. افزایش غلظت مونومرها باعث ایجاد جدایی فاز جامد آسفالتین‌ها در مرحله شروع شدند [۳]. آسفالتین مولکول‌های چند لایه‌ای هستند که توزیع گسترده‌ای از گروه‌های قطبی در ساختار آن‌ها دیده شده و اندازه جرم مولی برای آسفالتین‌های نفتی از ۵۰۰ گرم در مول تا ۵۰۰۰۰۰ گرم در مول می‌باشد [۴].

آسفالتین‌ها به خودی خود یک خانواده شیمیایی نیستند، و ممکن است حاوی ناهمگونی زیادی از عملکردهای شیمیایی باشند که اجازه نمی‌دهد تعریف کاملی از خصوصیات مولکولی آن‌ها فراهم شود [۵]. بنابراین فرمول شیمیایی آسفالتین دقیق مشخص نیست در شکل ۱ شماتیکی از ساختار آسفالتین نشان داده شده است [۶].



شکل ۱. ساختار مولکولی آسفالتین نفت مایه، مکزیک [۶]

اخولم^۴ و همکاران در سال ۲۰۰۲، به کمک اکسید فلزهایی مانند TiO_2 ، Al_2O_3 و Fe_3O_4 توانستند آسفالتین‌های موجود در نفت خام را جذب کنند [۷].

ویسکوزیته نفت سنگین با پدیده تجمع آسفالتین می‌تواند افزایش یابد [۸]. پایداری آسفالتین‌ها در نفت خام به عوامل مختلفی بستگی دارد و نفت‌های نسبتاً "سبک"، با مقدار کم آسفالتین، بیشتر در معرض رسوب قرار می‌گیرند. خصوصاً در مخازن

¹ IEA

² n-heptan

³ Al-Sahhaf

⁴ Ekholm

نفت اشباع نشده که تحت فشارهای بالا قرار دارند همچین روش و مکانیسم تشکیل لایه سطحی به ماهیت و غلظت آسفالتین ها و ترکیب و مورفولوژی سطح نانوذرات بستگی دارد [۸].

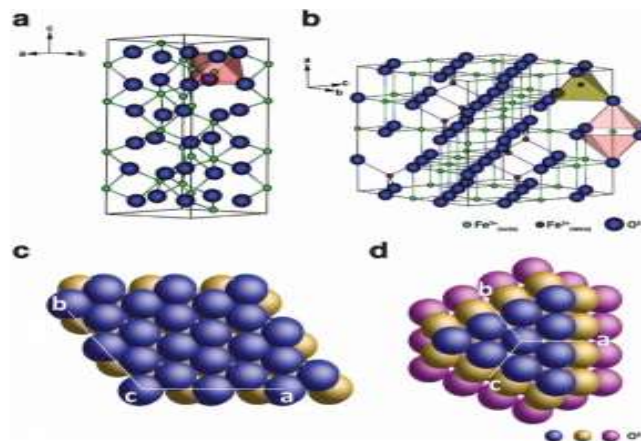
آسفالتین‌ها همچین مولکول‌های چند آروماتیک با زنجیره‌های جانبی آلکین تشکیل می‌دهند و اکسیژن، نیتروژن، گوگرد و فلزاتی مانند وانادیوم، آهن و نیکل را تشکیل می‌دهند اکسیژن و نیتروژن به ترتیب به اسیدیته و پایا بودن آسفالتین کمک می‌کند. آسفالتین‌ها تمایل به تشکیل ذرات بزرگ‌تر و کلوئیدی دارند [۲، ۸].

بی‌ثباتی آسفالتین‌ها باعث ایجاد خوشه‌های ماکروسکوپی که بر نیروهای براونی اغلبه کرده و باعث ایجاد رسوب می‌شود [۹]. نمودار فاز سیاه رنگ در شکل شماره ۳ نشان می‌دهد که هنگام عبور نفت خام از داخل لوله مواد جامدی از جمله آسفالتین با رسوب خود می‌تواند باعث مسدود شدن لوله شود [۱۰]. همچنین به دلیل فعال سطحی زیادی که دارند تمایل زیادی به چسبیدن به سطوح مختلف مانند مخازن ذخیره نفت، خطوط لوله و مواد معدنی را دارند. که باعث ایجاد مشکلات جدی از جمله مسدود شدن خطوط لوله می‌شوند برای رفع این مشکل و حذف ترکیبات آلی از نفت خام، به کار بردن نانو ذرات مغناطیسی به عنوان یک روش نوین مورد توجه پژوهشگران قرار گرفت [۲]. پیشرفت‌های اخیر فناوری نانو در تمامی عرصه‌ها از جمله در صنایع نفت، باعث شده که پژوهشگران مطالعه و پژوهش‌های بیشتری را در مورد به کار گیری این روش نوین در مورد فرآیند جذب آسفالتین از نفت خام انجام دهند البته این امر نیازمند مطالعات بیشتر و بررسی دقیق تاثیر آن‌ها بر میزان جذب آسفالتین‌ها می‌باشد [۱۱]. از جمله پارامترهای مهم و تاثیر گذار در فرایند جذب آسفالتین زمان تماس، مقدار اولیه آسفالتین و دما می‌باشد [۱۱]. برای تشکیل ذرات درشت آسفالتین زمان تماس بسیار مهم می‌باشد. آسفالتین‌ها بر اثر جذب بر روی سطوح آهنی، سنگدانه‌های با اندازه متوسط تشکیل بنابراین نانوذرات با توجه به خاصیت مغناطیسی و سطوح بزرگ انتخاب مناسبی برای جذب آسفالتین می‌باشد [۹]. نتایج و بررسی آسودو و همکاران نشان می‌دهد. که جذب آسفالتین بر روی سیلیکاژل از مدل سینتیکی مرتبه اول پیروی می‌کند. بنابراین می‌توان گفت که فرآیند جذب از طریق نفوذ به سطح جاذب و نفوذ به داخل حفرات متخلخل انجام می‌شود [۱۲]. در محلول‌های با غلظت بیشتر آسفالتین، سیونیا و همکاران، در تحقیقات خود به بررسی جذب آسفالتین بر روی انواع مختلف سنگ مخزن اعم از میکا و کوارتز پرداختند و همچنین در غلظت‌های بیشتر آسفالتین امکان تشکیل میسل و توده وجود دارد [۱۲]. در پژوهش انجام گرفته توسط نثار و همکاران، جذب آسفالتین Fe_3O_4 صوت گرفته و نتایج حاصل از سنتیک جذب نشان می‌دهد که مدت زمان کمتر از چند دقیقه تعادل برقرار و جذب صورت می‌گیرد. بنابراین می‌توان گفت که سنتیک جذب بر روی نانوذرات از مرتبه دوم پیروی می‌کند [۱۲، ۱۳]. مهم ترین ویژگی نانوذرات نسبت سطح به حجم بالای این ذرات می‌باشد با استفاده از این ویژگی جاذب‌های قوی در اندازه نانو بدست آورد [۲]. حالت سه ظرفیتی آهن، حلالیت کم و رنگ‌های درخشان از خصوصیات آن‌ها می‌باشد. تمام اکسیدهای آهن کریستالی هستند به جز شوورتمانیت و فری هیدریت که بلوری کمی دارند. این اکسیدها را می‌توان با تمام روش‌های شیمیایی شناخته شده سنتز کرد اما برای تنظیم اندازه ذرات در محدوده نانو و مورفولوژی نسبت به یک کاربرد خاص هنوز یک بحث چالش برانگیز است. برخی از روش‌های سنتز شامل رسوب شیمیایی، سل ژل، هیدروترمال، رسوب امولسیون، میکروامولسیون و تکنیک هیدروترمال می‌توان اشاره. استفانیا بتانکور و همکاران در سال ۲۰۱۶، تاثیر اندازه ذرات و اسیدیته سطحی نانوذرات سیلیکا ژل سنتز شده برای جلوگیری آسیب ناشی از تشکیل رسوب آسفالتین را ارزیابی کردند و نانوذرات از طریق روش سل - ژل سنتز شدند و خصوصیات آنها از طریق جذب فیزیکی N_2 در دمای ۱۹۶ درجه

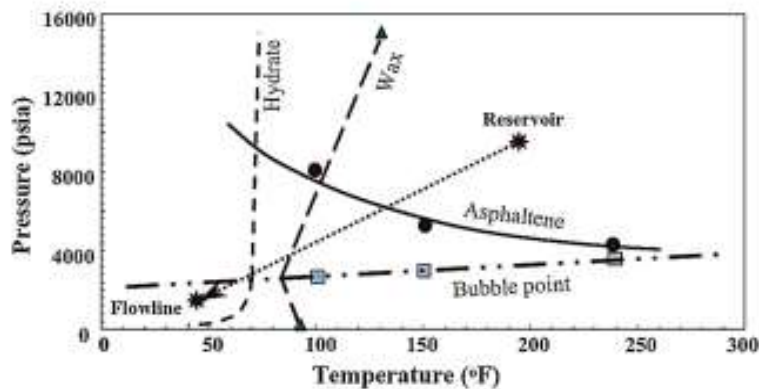
¹ Brownian forces² Estefania Betancourt

سانتی گراد، میکروسکوپ الکترونی و اندازه گیری های پراکندگی نور انجام شد. سینتیک رشد ذرات آسفالتین در حضور و عدم حضور ذرات نانو با استفاده از اندازه گیری های پراکندگی نور در محلول های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه، عملکرد تصفیه نانوسیال در حال جریان در محیط متخلخل تحت شرایط مخزن معمولی با استفاده از نانوذرات با بهترین عملکرد مورد آزمایش قرار گرفت. کوچک ترین نانوذرات (۱۱ نانومتر) بیش ترین ظرفیت جذب را برای آسفالتین ها در میان نانوذرات مطالعه شده داشت. اندازه نانوذرات سنتز شده از ۱۱ تا ۲۴۰ نانومتر بود. توانایی نانوذرات در جذب آسفالتین ها ارزیابی شد و در نهایت نانو ذرات در جذب آسفالتین ها عملکرد خوبی داشتند [۱۴]. از مهمترین روش ها می توان به هم رسوبی اشاره کرد این روش به دلیل هزینه اقتصادی کم و قابل انجام در محیط آزمایشگاه بیشتر مورد توجه محققان قرار می گیرد. نانو ذرات مگمایت کاربردهای زیادی در صنایع مختلف از جمله محیط زیست و صنایع نفت دارد. از مزایای مهم استفاده نانوذرات مگمایت ظرفیت جذب بالا بدلیل سطح گسترده، جداسازی سریع بدلیل میدان مغناطیسی و همچنین هیچ گونه آلایندهای مضر تولید نمی کنند [۱۵، ۱۶]. در شکل ۲ ساختار مولکولی مگمایت نشان داده شده است

هدف از این مطالعه، بررسی فرآیند حذف آسفالتین و همچنین سینتیک جذب آسفالتین در سیستم ناپیوسته با استفاده از نانوذره مگمایت می باشد.



شکل ۲- ساختار مولکولی مگمایت [۱۷]



شکل ۳- نمودار فاز نفت خام و تشکیل رسوب آسفالتین [۱۰].

۲. روش های جذب یا کاهش آسفالتین

روش زیادی برای از بین بردن رسوب آسفالتین وجود دارد از جمله می توان به روش های مکانیکی، شیمیایی و حرارتی اشاره کرد که هرکدام معایب و مزایایی دارند که در زیر به هرکدام از این روش ها می پردازیم.

۲.۱. روش های مکانیکی

یکی از روش های حذف رسوب آسفالتین از خطوط جریان و لوله روش های مکانیکی می باشد که از تیغه های مخصوص برای از بین بردن رسوب آسفالتین استفاده می گردد. از مزایای این روش می توان به حداقل رساندن خسارات و تمیزکردن خوب اشاره کرد. این روش معایبی نیز دارد که می توان به خوردگی و هزینه نگهداری بالا اشاره کرد [۱۸].

۲.۲. روش های شیمیایی

یکی از بهترین و مهم ترین از جمله روش های شیمیایی برای حذف و کاهش رسوبات آسفالتین به کار برده می شود از جمله روش های شیمیایی می توان به کاربردن حلال، شوینده ها و مهارکننده ها که توضیحاتی برای آن ها در زیر آورده شده اشاره کرد.

۲.۲.۱. استفاده از حلال

از آنجا که آسفالتینها بخشی از آلاینده های نفتی، در حلال مانند نرمال هپتان حل نمی شوند اما در برخی از حلال ها آروماتیکی مانند تولوئن، پیریدین و بنزن حلال هستند [۱۹].

۲.۲.۲. استفاده از شوینده

در این روش از برخی مواد شیمیایی از نرمال هپتان که دارای سطح فعال هستند برای شکستن ساختار آسفالتین استفاده می گردد [۲۰].

۲.۲.۳. استفاده از مهارکننده ها

موسوی^۱ و همکاران، با بررسی اثر متقابل آسفالتین و رزین به عنوان تثبیت کننده طبیعی نفت خام، اثر برخی از آمفیل های مشتق شده از الکین بنزن به عنوان مهارکننده رسوب آسفالتین مورد مطالعه قرار گرفت و به این نتیجه رسیدن که مهارکننده شیمیایی به قطبیت آن بستگی دارد. بنابراین مهارکنندگان مشابه رزین ها عمل می کنند [۲۱]

¹ Mousavi

۳. روش کار

۳.۱. دستگاههای مورد نیاز

التراسونیک^۱، شیکر^۲ مدل OS4LD محصول شرکت FSA، ساخته شده در کشور ایران اسپکتروفوتومتر^۳ مدل NanoSpec2 از شرکت Nanolytik ساخته شده در شرکت آلمان، پراش پرتو x مدل D5000 محصول شرکت Siemens ساخت کشور آلمان، طیفهای تبدیل فوریه مادون قرمز^۴ مدل Spectrom RXI ساخته شده در شرکت Perkin Elmer از کشور آمریکا دستگاه های مورد استفاده در این مقاله مروری مورد استفاده قرار گرفت .

۳.۲. مواد مورد نیاز

آب مقطر، نمکهای، $FeCl_2$ ، $FeCl_3$ ، $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$ و محلولهای HCl ۳۷ درصد، NH_3 ، نرمال هپتان و تولوئن تهیه شد.

۳.۳. سنتز نانوذرات مگمایت

برای سنتز نانوذرات مگمایت ($\gamma - Fe_2 O_3$) روش های مختلفی وجود دارد از جمله سل - ژل و اکسیداسیون نانوذرات مگنتیت محلول آمینوم هیدروکسید NH_4OH با درصد ۳۰ با غلظت معین تهیه گردید. سپس محلول HCl (اسید کلریدریک) با غلظ مشخص با آب دیونیزه به حجم رسانده و در مرحله بعدی ماده جامد $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$ به اضافه مقدار معین آب دیونیزه در یک بشر حل کرده و در نهایت محلول اسید کلریدریک به آن اضافه گردید. در مرحله بعد محلولی از $FeCl_3$ تهیه گردید و در نهایت محلول حاصل در همزن مغناطیسی قرار گرفت و محلول آمونیاک بطور آهسته به آن اضافه گردید. و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد سپس در چند مرحله با آب مقطر و اتانول در مجاورت آهنربا شستشو داده شد و در نهایت تحت دمای مشخص در دستگاه آون خشک گردید [۲، ۲۲].

۴. استخراج آسفالتین

ابتدا مقداری نفت خام وزن گردید و نرمال هپتان به آن اضافه گردید سپس توسط التراسونیک سونیکه شد در مرحله بعد به مدت ۲۴ ساعت در یک محیط تاریک با سرعت ۳۰۰ rpm در دستگاه شیکر قرار گرفت. سپس محلول مورد نظر به مدت ۲۴ ساعت در حالت ساکن قرار گرفت و نهایتاً با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ طی چندین مرحله با نرمال هپتان شستشو داده شد تا رسوب سیاه رنگی بدست بیاید بعد از این مرحله رسوب به دست آمده تحت دمای محیط خشک گردید.

¹ ultrasonic

² Shaker

³ Spectrophotometry

⁴ Infrared Fourier transform spectra

^۵Hydrochloric acid

۴.۱. آسفالتین - تولوئن با حضور نانوذرات مگمایت

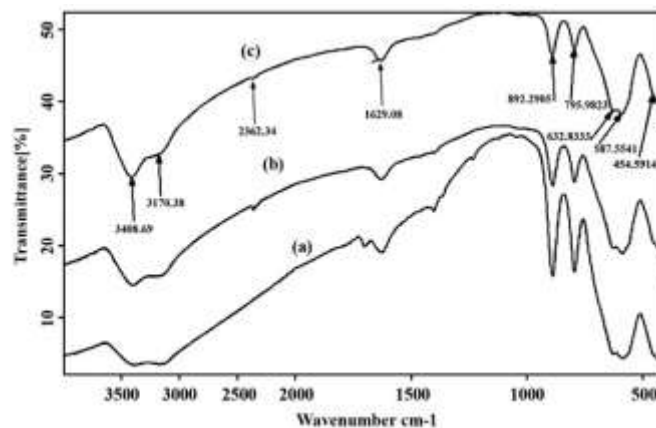
آسفالتین استخراج شده در تولوئن حل گردیده و محلول مادر با غلظت معینی تهیه می گردد نمونه ها با غلظت های معین در حلال حل گردید همچنین در غلظت های متعدد نانوذرات بر نمونه ها اضافه گردید و برای تعیین طول موج ماکزیمم با استفاده دستگاه اسپکتروفتومتر آنالیز و نمودار کالیبراسیون مربوط به محلول های ۱ تا ۸۰ mg/L آسفالتین تهیه گردید و مشخص گردید که با افزایش غلظت آسفالتین، میزان جذب نیز افزایش مییابد. از معادله (۱) راندمان جذب بدست می آید.

در این معادله $E(\%)$ راندمان جذب می باشد C_0 غلظت اولیه آسفالتین که واحد آن (mg/L) و C_e غلظت نهایی آسفالتین که واحد آن (mg/L) می باشد

$$E(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (1)$$

۵. آنالیز مورفولوژی نانوذرات مگمایت توسط دستگاه FT-IR

طیف سنجی مادون قرمز فوریه یکی از پر کاربردترین روش ها برای تعیین ساختار ترکیبات آلی که پیوند کوالانسی دارند به کار برده می شود این دستگاه با توجه به ارتعاشات اتمی و برای بررسی وجود گروه های عاملی در ساختار نانوذرات به کار برده می شود. طیف سنجی مادون قرمز اطلاعاتی در مورد ماهیت مغناطیسی نانوذرات مگمایت ارائه می دهد نتایج و تحلیل باتوجه به شکل ۴ در حضور پتاسیم برمید (KBr) انجام شد. و ماهیت و ساختار نانوذرات مشخص گردید [۲۲].



شکل ۴. طیف مادون قرمز نانوذرات مگمایت توسط (a) ۲۰۰، (b) ۲۵۰، (c) ۳۰۰ میلی گرم پتاسیم برمید [۲۲].

۶. نتیجه گیری

یکی از مشکلات صنایع نفت رسوب آسفالتین می باشد که باید رفع گردد. روش های مختلفی برای حذف رسوب آسفالتین وجود دارد از جمله روش های مکانیکی، حرارتی و شیمیایی که می توان از آن ها استفاده کرد.

یکی از نوین ترین روش ها، استفاده از فناوری نانو می باشد که می توان برای جلوگیری از خسارات وارده بر سنگ مخزن و خطوط استفاده گردد.

در این مطالعه نانوذرات مگمایت با روش هم رسوبی سنتز و ساختار مورفولوژی آن ها به کمک اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوریه مورد بررسی قرار گرفت که نتیجه آن عدم وجود نانوذرات مگنتیت در نانو ذرات سنتز شده مگمایت می باشد . بنابراین مشخص شد که این روش نسبت به سایر روش ها برای سنتز مناسب می باشد [۲۲].

با استفاده از نانوذرات سنتز شده و آسفالتین استخراج شده و بهینه سازی در شرایط عملیاتی متفاوت درصد جذب آسفالتین با توجه به فرمول ۱ بدست می آید.

در جدول (۱) ۳ پژوهش مورد مقایسه قرار گرفت که ناصر و همکاران با استفاده از نانوذرات بیان شده در جدول به این نتیجه رسیدند که درصد جذب آسفالتین با استفاده از نانوذرات $(NiO > CO_3CO_4 > Fe_3O_4)NiO$ بیشتر می باشد همچنین حسین پور و همکاران با بررسی جذب آسفالتین و شرایط ترمودینامیکی آن با استفاده از نانوذرات به این نتیجه رسیدند که نانوذرات $(NiO > Fe_2O_3 > WO_3 > MgO > CaCO_3 > ZrO_2)NiO$ درصد جذب بهتری نسبت به بقیه دارند .

الصف و همکاران ، با استفاده از بازدارنده ها به بررسی جذب و حذف رسوب آسفالتین پرداختند که نتیجه آن نشان داد که باز دارنده دودسیل رزورسینول عملکرد بهتری نسبت به بازدارنده های ذکر شده در جدول می باشند.

جدول ۱- بررسی نتایج مقالات

ردیف	نویسندگان	روش کار	مواد مورد استفاده	نتیجه گیری
۱	ناصر و همکاران [۱]	حذف آسفالتین با استفاده از نانوذرات	$CO_3O_4-Fe_3O_4-NiO$	درصد جذب آسفالتین با استفاده از نانوذرات NiO بیشتر از بقیه می باشد.
۲	الصحاف و همکاران [۳]	حذف آسفالتین با استفاده از بازدارنده ها	دودسیل رزورسینول ^۱ ، رزین ^۲ ، اسید دودسیل بنزن سولفونیک ^۴ ، نونیل فنل ^۵	نتایج نشان داد دودسیل رزورسینول بازدارنده خوبی برای رسوب آسفالتین می باشد.
۳	حسین پور و همکاران [۹]	جذب آسفالتین به روش شیمیایی با استفاده از نانوذرات	$NiO-Fe_2O_3-WO_3-MgO-CaCO_3-ZrO_2$	ظرفیت جذب آسفالتین نانوذرات NiO بیشتر از نانوذرات استفاده شده است

¹ Al-Sahhaf

² dodecyl resorcino

³ resin

⁴ dodecyl benzene sulfonic acid

⁵ nonyl phenol

مراجع

- [1]. Nassar, N.N., A. Hassan, and P. Pereira-Almao, Comparative oxidation of adsorbed asphaltenes onto transition metal oxide nanoparticles. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects*, 2011. **384**(1-3): p. 145-149.
- [2]. Mirzayi, B. and N.N. Shayan, Adsorption kinetics and catalytic oxidation of asphaltene on synthesized maghemite nanoparticles. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2014. **121**: p. 134-141.
- [3]. Al-Sahhaf, T.A., M.A. Fahim, and A.S. Elkilani, Retardation of asphaltene precipitation by addition of toluene, resins, deasphalted oil and surfactants. *Fluid phase equilibria*, 2002. **194**: p. 1045-1057.
- [4]. Ferworn, K.A., W.Y. Svrcek, and A.K. Mehrotra, Measurement of asphaltene particle size distributions in crude oils diluted with n-heptane. *Industrial & engineering chemistry research*, 1993. **32**(5): p. 955-959.
- [5]. Mullins, O.C., et al., Clusters of asphaltene nanoaggregates observed in oilfield reservoirs. *Energy & Fuels*, 2013. **27**(4): p. 1752-1761.
- [6]. Mansoori, G.A., A unified perspective on the phase behaviour of petroleum fluids. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 2009. **2**(2): p. 141-167.
- [7]. Ekholm, P., et al., A quartz crystal microbalance study of the adsorption of asphaltenes and resins onto a hydrophilic surface. *Journal of colloid and interface science*, 2002. **247**(2): p. 342-350.
- [8]. Franco, C., et al., Kinetic and thermodynamic equilibrium of asphaltenes sorption onto nanoparticles of nickel oxide supported on nanoparticulated alumina. *Fuel*, 2013. **105**: p. ۴۰۸-۴۱۴.
- [9]. Hosseinpour, N., et al., Asphaltene adsorption onto acidic/basic metal oxide nanoparticles toward in situ upgrading of reservoir oils by nanotechnology. *Langmuir*, 2013. **29**(46): p. 14135-14146.
- [10]. Alimohammadi, S., S. Zendehboudi, and L. James, A comprehensive review of asphaltene deposition in petroleum reservoirs: Theory, challenges, and tips. *Fuel*, 2019. **252**: p. 753-791.
- [11]. Kazemzadeh, Y., et al., Impact of Fe₃O₄ nanoparticles on asphaltene precipitation during CO₂ injection. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015. **22**: p. 227-234.
- [۱۲]. میرزایی، et al., بررسی آزمایشگاهی و مدل‌سازی سینتیک جذب آسفالتین بر روی نانوذره اکسید آهن سنتز شده. پژوهش نفت، ۲۰۱۵. ۲۵(۸۲): p. 132-141.
- [13]. Nassar, N.N., et al., Iron oxide nanoparticles for rapid adsorption and enhanced catalytic oxidation of thermally cracked asphaltenes. *Fuel*, 2012. **95**: p. 257-262.

- [14]. Betancur, S., et al., Role of particle size and surface acidity of silica gel nanoparticles in inhibition of formation damage by asphaltene in oil reservoirs. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016. **55**(21): p. 6122-6132.
- [15]. Chowdhury, S.R., E.K. Yanful, and A.R. Pratt, Chemical states in XPS and Raman analysis during removal of Cr (VI) from contaminated water by mixed maghemite–magnetite nanoparticles. *Journal of hazardous materials*, 2012. **235**: p. 246-256.
- [۱۶]. بابایی, et al., تولید نانوذرات مگنتیت تشبیت شده با تفاله چای و بررسی کارایی آن در حذف کروم شش ظرفیتی از محیط های آبی. *مجله علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی ایلام*, ۲۰۱۴. ۲۱(۷): p. 124-133.
- [17]. Mou, X., et al., Tuning crystal-phase and shape of Fe₂O₃ nanoparticles for catalytic applications. *CrystEngComm*, 2012. **14**(16): p. 5107-5120.
- [18]. Zekri, A.Y. and R. El-Mehaideb, Steam/bacteria to treatment of asphaltene deposition in carbonate rocks. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2003. **37**(1-2): p. 123-133.
- [19]. Bouhadda, Y., et al., Characterization of Algerian Hassi-Messaoud asphaltene structure using Raman spectrometry and X-ray diffraction. *Fuel*, 2007. **86**(12-13): p. 18۱۸۶۴-۵۵
- [20]. Bae, Y., et al., Representation of vapor–liquid and liquid–liquid equilibria for binary systems containing polymers: applicability of an extended Flory–Huggins equation. *Journal of applied polymer science*, 1993. **47**(7): p. 1193-1206.
- [21]. Paridar, S., A.R.S. Nazar, and Y. Karimi, Experimental evaluation of asphaltene dispersants performance using dynamic light scattering. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018. **163**: p. 570-575.
- [22]. Darezereshki, E., Synthesis of maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles by wet chemical method at room temperature. *Materials Letters*, 2010. **64**(13): p. 1471-1472.

بهینه سازی یکپارچه تاسیسات سطح الارضی میدان نفتی با استفاده از رویکرد بهینه سازی بی درنگ

علی ملوندی^۱، مژگان عباسی^{۲*}، نسیم طاهونی^۳، محمدحسن پنجه شاهی^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی- پردیس دانشکده های فنی- دانشگاه تهران- تهران- ایران

۲- استادیار دانشکده مهندسی شیمی- پردیس دانشکده های فنی- دانشگاه تهران- تهران- ایران

۳- دانشیار دانشکده مهندسی شیمی- پردیس دانشکده های فنی- دانشگاه تهران- تهران- ایران

۴- استاد دانشکده مهندسی شیمی- پردیس دانشکده های فنی- دانشگاه تهران- تهران- ایران

ایمیل نویسنده مسئول: mojganabbasi@ut.ac.ir

چکیده:

واحدهای صنعتی متداول پس از راه اندازی با تغییرات بسیاری مواجه هستند و در نتیجه نمی توان اطمینان حاصل کرد که فرآیند کنونی در حالت بهینه عمل می کند. بدین سبب نیاز به بهینه سازی فرآیند به صورت یکپارچه احساس می شود. البته باید توجه داشت که شرایط عملیاتی و راندمان کاری تجهیزات با گذر زمان تغییر یافته و با فاصله گرفتن سیستم از حالت بهینه تاثیرگذار است. در نتیجه برای تولید حداکثر نفت و کاهش هزینه ها با استفاده از تاسیسات و فرآیند موجود لازم است بهینه سازی به صورت لحظه ای انجام شود که به این رویکرد، بهینه سازی بی درنگ تولید اطلاق می شود. به همین جهت در این پژوهش، هدف بدست آوردن شرایط بهینه ی تاسیسات سطح الارضی موجود در میدان نفتی به صورت یکپارچه برای رسیدن به حداکثر میزان درآمد عایدی از فرآیند با رویکرد کوتاه مدت و در هر لحظه زمان است. در ابتدا واحد جداسازی نفت و گاز یک میدان نفتی شبیه سازی شدند که از نتایج آن برای به دست آوردن نقاط گسسته به منظور خطی سازی معادلات استفاده گردید. در ادامه با استفاده از آنالیز حساسیت متغیرهای عملیاتی فرآیند که در تابع هدف (درآمد عایدی) تاثیرگذاری بیشتری دارند مشخص شدند و سپس روابط غیرخطی حاکم در سیستم با روش های مناسب به معادلات خطی تبدیل شدند. در نهایت با استفاده از روابط خطی شده فرآیند و نقاط گسسته ی بدست آمده از شبیه سازی، مسئله ی بهینه سازی با روش برنامه ریزی خطی عدد صحیح مختلط (MILP) حل گردید و مقادیر متغیرهای تصمیم گیری به منظور رسیدن به حالت بهینه در فرآیند به دست آمدند. نتایج حاکی از آن بود که روش برنامه ریزی خطی عدد صحیح مختلط می تواند به عنوان یک روش مناسب با سرعت همگرایی بالا و در زمان کوتاه نتایج بهینه سازی را ارائه نماید که انتخاب خوبی برای بهینه سازی در زمان کوتاه می باشد.

کلمات کلیدی: بهینه سازی یکپارچه، بهینه سازی بی درنگ، واحد جداسازی نفت و گاز میدان نفتی، Aspen HYSYS MILP

GAMS

Integrated Optimization of Oil Field Surface Facilities Using Real Time Optimization Approach

Mohsen Fakharzadeh¹, Mojgan Abasi^{2*}, Nassim Tahouni³ and M. Hassan Panjeshahi⁴

1. MSc Student in Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.
2. Assistant Professor of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.
3. Associate Professor of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.
4. Professor of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: mojganabbasi@ut.ac.ir

ABSTRACT:

Conventional industrial units are designed and optimized separately, so it is not possible to ensure that the overall process consisting of these units operates optimally. Therefore, it is necessary that the process optimization be integrated. It should be noted that the operating conditions and efficiency of the devices changes over time. As a result, in order it is necessary to apply real time optimization to maximize oil production and reduce costs in existing facilities and processes. The main goal of this study is to find the obtain the optimum operating conditions for the surface facilities of an oilfield through maximizing the net present value of the process as an objective function. First, oil and gas separation unit was simulated. Then, the most effective operational variables on the objective function should be identified through sensitivity analysis. Afterward, the nonlinear equations of the system have been transformed into linear equations by appropriate methods. The optimization problem was solved using the mixed integer linear programming (MILP) method and the values of decision variables were obtained to reach the optimal state in the process. The results showed that the MILP method can be used as an effective optimization method.

Keywords: *Integrated optimization, Real-time optimization, Oil field surface facilities, MILP, GAMS, Aspen HYSYS*

۱. مقدمه

صنعت نفت از جمله مهم‌ترین صنایع در جهان است که مقدار قابل توجهی از تامین انرژی جهان را به خود اختصاص داده است. طبق جدیدترین آمار انتشار یافته توسط شرکت BP^۱ در سال ۲۰۲۰، کشور ما با داشتن حدود ۹ درصد از ذخایر نفتی جهان رتبه‌ی چهارم را از آن خود کرده است. این در حالی است که طبق آمار همین شرکت، از نظر تولید نفت ایران در جایگاه هفتم دنیا قرار دارد [۱]. نتایج دلالت بر نیاز روز افزون به افزایش میزان تولید نفت در کشور با توجه به وجود میادین مشترک با کشورهای همسایه دارد. در دنیای امروز به دلیل وجود رقابت در بازار فروش و پیشرفت سریع تکنولوژی، تولید محصول با بالاترین کیفیت و در عین حال کمترین هزینه‌ی ممکن با استفاده از منابع موجود امری ضروری است.

در میدان‌های نفتی، نفت خروجی از چاه با گذر از شیرهای کنترل سرچاهی پس از جمع‌آوری در مانیفولد به وسیله خطوط انتقال به واحد جداسازی ارسال می‌شود. در این واحد، جداسازیهایی تعبیه شده‌اند که در چندین مرحله فشار را کاهش می‌دهند و در نهایت گاز و مایعات جداسازی می‌شوند. سپس در واحد تصفیه ناخالصی‌های موجود از آن حذف شده و محصول را به مشخصات مطلوب رسانده و به وسیله کمپرسور و پمپ به بازار مصرف ارسال می‌شوند. پس در حالت کلی واحدهای فرآیندی در میادین نفت و گاز از چهار بخش جمع‌آوری و انتقال، جداسازی، تصفیه و تراکم تشکیل شده‌اند. این واحدها که شامل تجهیزاتی از جمله شیرهای کنترل، مانیفولد، انواع جداسازهای دوفازی و سه‌فازی، پمپ، گرم‌کن، خنک‌کننده، برج تثبیت‌کننده و به خصوص کمپرسور می‌باشند، هزینه‌های تولید نفت را تشکیل می‌دهند. بنابراین هدف انجام این پژوهش بهینه‌سازی تاسیسات سطح‌الارضی و افزایش میزان تولید نفت و در عین حال کاهش هزینه‌های عملیاتی تولید به ازای یک بشکه نفت خواهد بود. بهینه‌سازی در حالت کلی از نظر زمان به سه دسته زیر تقسیم می‌شود:

۱) راهبرد بلند مدت (بیش از یک سال): شامل تحلیل شرایط بازار، ویژگی‌های میدان، و انتخاب تکنولوژی

۲) راهبرد میان مدت (چند ماه): شامل افزایش تولید از چاه‌های نفت، و حفاری‌های جدید

۳) راهبرد کوتاه مدت (چند روز تا چند هفته): شامل کاهش هزینه‌ها و افزایش حجم تولید در هر لحظه از زمان

واحدهای صنعتی متداول پس از طراحی به صورت جداگانه بررسی و بهینه‌سازی شده و در نتیجه نمی‌توان اطمینان حاصل کرد که فرآیند کلی تشکیل یافته از این واحدها در حالت بهینه عمل می‌کند. بدین سبب نیاز به بهینه‌سازی فرآیند به صورت یکپارچه احساس می‌شود. البته باید توجه داشت که شرایط عملیاتی و راندمان کاری دستگاه‌ها با گذر زمان تغییر یافته و در فاصله گرفتن سیستم از حالت بهینه تاثیرگذار است. به عنوان مثال، در تولید نفت عواملی از جمله برداشت از مخزن، گذر زمان و تغییر فصل و دما سبب تغییر در فشار خروجی چاه، دبی و درصد ترکیب نفت و گاز خروجی می‌شود که این امر خود سبب انحراف عملکرد تاسیسات سطح‌الارضی میدان نفتی از حالت بهینه‌ی طراحی شده، می‌شود. در نتیجه برای تولید حداکثر نفت و کاهش هزینه‌ها با استفاده از تاسیسات و فرآیند موجود لازم است بهینه‌سازی به صورت لحظه‌ای (راهبرد کوتاه مدت) انجام شود. از مزایای این رویکرد می‌توان به افزایش حجم تولید، کاهش هزینه‌ها، بهبود شرایط زیست محیطی، ایمنی و افزایش کیفیت تصمیم‌گیری اشاره نمود. به کمک این روش بهینه‌سازی با استفاده از ظرفیت سیستم تولید، می‌توان بیشترین مقدار تولید همراه با کمترین هزینه‌ی ممکن را در هر لحظه از زمان داشت. برای استفاده از این روش بهینه‌سازی، ابتدا بایستی مدلی از سیستم مورد نظر بدست آورد و با گذشت زمان به دلیل تغییر شرایط عملیاتی و دستگاه‌ها این را به روزرسانی کرد.

¹ British Petroleum

روش بهینه‌سازی بی‌درنگ شامل چهار مرحله‌ی زیر است:

- ۱) اعتبارسنجی داده‌ها (Data validation)
- ۲) به‌روزرسانی مدل (Model updating)
- ۳) بهینه‌سازی مبتنی بر مدل (Model-based optimization)
- ۴) آماده‌سازی فرمان بهینه‌سازی (Optimizer command conditioning)

بنابراین، در این پژوهش هدف بدست آوردن شرایط بهینه‌ی تاسیسات سطح‌الارضی میدان نفتی به صورت یکپارچه برای رسیدن به حداکثر میزان تولید نفت و کاهش هزینه‌های عملیاتی تولید با رویکرد کوتاه مدت و در هر لحظه زمان است. ریجوسکی^۱ و همکاران در پژوهش خود به بررسی راهکارهای پایداری مدل بهینه‌سازی زمان واقعی در واحد تولید اولفین می‌پردازند. این روش بهینه‌سازی، شرایط عملیاتی فرآیند را ارزیابی نموده و بهترین شرایط عملیاتی ممکن را محاسبه کرده و نقاط تعیین کننده^۲ را جهت کنترل گزارش می‌دهد تا سود حاصل از کل فرآیند بیشینه باشد. هدف این پژوهش، گزارش فعالیت‌های پایدار با توجه به مدل بهینه‌سازی زمان واقعی تولید برای واحد اولفین است. نتایج عملیاتی نشان می‌دهد که استفاده از این مدل بهینه‌سازی سبب افزایش تولید اتیلن و کاهش تلفات مواد شیمیایی با ارزش و کاهش چشمگیر نرخ بخار ورودی می‌شود [۲]. پونتس^۳ و همکارانش در تحقیق خود استراتژی‌های بهینه‌سازی بی‌درنگ را بررسی می‌کند که می‌توان به آسانی آن را در فرآیندهای پلیمریزاسیون صنعتی پیاده‌سازی کرد، حتی اگر فرآیند پویایی خیلی سریعی داشته باشد. در ابتدا بهینه‌سازی زمان واقعی در حالت پایدار^۴ و در شرایط پویا^۵ با یکدیگر مقایسه شده و سپس یک فرمولاسیون چند مرحله‌ای جدید برای مسائل بهینه‌سازی پویا در زمان واقعی معرفی شده است. مطالعات نشان می‌دهد که بهینه‌سازی زمان واقعی سبب کاهش تولید مواد فاقد مشخصات مطلوب شده و همچنین سبب افزایش سود کل می‌شود [۳]. تاجی^۶ و همکاران ایشان در تحقیق خود، به مدل‌سازی و بهینه‌سازی زمان واقعی در فرآیند SMR^۷ پرداختند. ابتدا فرآیند به صورت ناهمگن مدل‌سازی شده و برای افزایش دقت مدل‌سازی، نتایج شبیه‌سازی با داده‌های فرآیند در حالت پایدار مقایسه می‌شود و سپس پارامترهای مدل به گونه‌ای انتخاب شده که کمترین اختلاف بین درصد تبدیل متان در شبیه‌ساز و فرآیند وجود داشته باشد. سپس بهینه‌سازی زمان واقعی مدل جهت ثابت نگه‌داشتن هیدروژن تولید شده در مقدار مطلوب با توجه به نوسانات در غلظت خوراک ورودی و دمای کوره انجام می‌شود. نتایج بهینه‌سازی نشان می‌دهد که انجام فرآیند در شرایط بهینه شده سبب افزایش ۱۱/۶ درصدی تولید هیدروژن و همچنین کاهش نسبت نرخ انتشار گاز کربن دی‌اکسید به متان تولید شده در این شرایط در مقایسه با حالت متداول می‌شود [۴].

ژائو^۸ و همکاران، رویکردی جدید و یکپارچه برای بهینه‌سازی فرآیند تولید و سیستم یوتیلیتی فرآیند ارائه نمودند. این محققین با در نظر گرفتن مدل برنامه‌ریزی غیرخطی عدد صحیح مخلوط^۹ (MINLP)، به مقایسه‌ی بهینه‌سازی متداول و بهینه‌سازی بهبود یافته‌ی یکپارچه پرداختند. با در نظر گرفتن یک نمونه‌ی صنعتی جهت بررسی اثر مدل ریاضی، نتایج تحقیق

¹ Rejowski

² Set Points

³ Pontes

⁴ Steady-State Real Time Optimization

⁵ Dynamic Real Time Optimization (D-RTO)

⁶ Taji

⁷ Steam Methane Reforming

⁸ Zhao

⁹ Mixed Integer Non-Linear Programming

نشان داد که رویکرد یکپارچه، نه تنها در تولید محصول برتری دارد، بلکه سبب کاهش هزینه‌های لازم جهت تامین انرژی نیز می‌شود [۵]. هرناندز^۱ و همکاران یک روش جدید برای شبیه‌سازی و بهینه‌سازی تولید نفت و گاز ارائه می‌کنند. در این روش، تمام واحدهای فرآیند استخراج نفت و تاسیسات سطح‌الارضی را به صورت یکپارچه مدل‌سازی کرده که شامل مجموعه‌ای پیچیده از معادلات دیفرانسیل و جبری می‌باشد. سپس برای بهینه‌سازی مسئله‌ی غیرخطی از کد KNITRO استفاده می‌کند. جواب‌های بدست آمده از این روش در مقایسه با موارد واقعی، نشان دهنده‌ی استحکام و پایداری این روش است [۶]. بهروزسارند^۲ و همکاران در تحقیق خود، به بررسی و بهینه‌سازی یکپارچه‌ی فرآیند GTL^۳ پرداختند. این فرآیند شامل چهار بخش تولید گاز سنتز، شیرین‌سازی گاز، فرآیند سنتز و جداسازی محصول است که طی آن گاز طبیعی به هیدروکربن‌های ارزشمند مانند گازوییل و سوخت‌های دیزلی تبدیل می‌شود. تابع هدف در این پژوهش، افزایش تولید کل است. با بررسی موارد مختلف، نتایج حاصل نشان از افزایش نرخ تولید در بهینه‌سازی فرآیند GTL به صورت یکپارچه دارد [۷].

مورو^۴ و همکارش در تحقیق خود برنامه‌ریزی کوتاه‌مدت جهت مدیریت موجودی نفت خام پالایشگاهی در برزیل را مورد بررسی قرار دادند. این بررسی شامل انتقال نفت از لوله به مخزن، محدودیت‌های زمان اقامت برای جداسازی نمک‌های محلول در نفت، جداسازی سطحی انواع مختلف نفت و انتقال به واحدهای جداسازی نفت خام است. هدف اصلی در تحقیق، نگاه‌داری نفت خام ورودی و به حداقل رساندن هزینه‌های عملیاتی نگاه‌داری و فرآیند با توجه به نوسانات مقدار و کیفیت نفت خام ورودی به فرآیند است. مسئله با دو فرمول‌بندی برنامه‌ریزی خطی عدد صحیح مختلط و برنامه‌ریزی غیرخطی عدد صحیح مختلط بررسی می‌شود و در نهایت با مقایسه‌ی جواب‌های بدست آمده، مشخص شد که روش برنامه‌ریزی غیرخطی در این تحقیق کارآمدتر است [۸]. گانرود^۵ و فاس در پژوهش خود یک روش جدید برای حل مسائل بهینه‌سازی زمان واقعی تولید سیستم‌های فرآیند با ساختاری غیرمتمرکز ارائه نمودند. در این بخش، هدف افزایش نرخ تولید روزانه‌ی نفت است. روش حل، فرمول‌بندی شبکه‌ی تولید به روش برنامه‌ریزی خطی عدد صحیح مختلط است که با یک استراتژی تجزیه می‌توان مسئله را حل و بررسی نمود. دو استراتژی تجزیه‌ی LD^۶ و DWD^۷ در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته است. در این تحقیق، تمام روابط غیرخطی به وسیله‌ی مدل‌های خطی پراکنده^۸ مدل‌سازی شده و بدین ترتیب مسئله را به یک مسئله‌ی برنامه‌ریزی خطی عدد صحیح مختلط تبدیل کرده به صورتی که حدود خطا در مسئله قابل محاسبه است. نتایج بدست آمده در این بخش نشان می‌دهد که روش DWD عملکرد بهتری دارد [۹].

۲. مسأله مورد مطالعه

فرآیند مورد مطالعه، واحد جداسازی نفت و گاز میدان نفتی است. در این واحد، نفت خروجی از چاه جمع‌آوری شده و سپس به درون اسلاگ کچر هدایت می‌شود تا گازهایی که به دلیل تراکم بالا به صورت لخته‌ای در نفت حل شده‌اند، جدا می‌شود. این قسمت شامل لوله‌هایی هابی با شیب ملایم است که در طی گذر از آن، مقداری جداسازی گاز از نفت خروجی از چاه صورت

¹ Hernandez

² Behroozsarand

³ Gas to Liquid

⁴ Moro

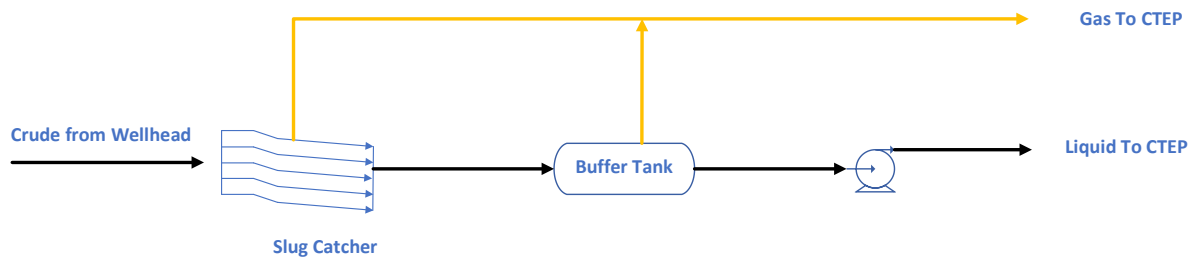
⁵ Gunnerud

⁶ Lagrangian Decomposition

⁷ Dantzig-Wolfe Decomposition

⁸ Piecewise Linear Models

می‌گیرد. سپس مایع خروجی وارد بافرتانک‌ها شده که در آن‌ها نیز با توجه به فشار عملیاتی آن، جداسازی نفت و گاز انجام می‌شود و در نهایت نفت خروجی از آن برای استفاده واحدهای پایین‌دست، متراکم شده و به فشار مطلوب می‌رسد. دیاگرام جریان فرآیند در شکل (۱) مشاهده می‌شود.



شکل ۱: نمای کلی فرآیند

۳. شبیه‌سازی و مدل‌سازی

۳-۱. فرضیات و داده‌های لازم

شبیه‌سازی فرآیند در محیط نرم‌افزار Aspen HYSYS V11 انجام شده است. برای تولید نقاط گسسته جهت خطی‌سازی معادلات و روابط حاکم بر سیستم، برای سهولت، شبیه‌سازی به کمک دستور activex به محیط نرم‌افزار Matlab متصل می‌شود. در این نرم‌افزار به کمک دستور حلقه، می‌توان نقاط ورودی مختلف در هر معادله را مقداردهی کرد و خروجی رابطه را به صورت نقاط گسسته بر حسب ورودی گسسته بدست آورد که این نقاط گسسته جهت خطی‌سازی روابط غیرخطی برای استفاده از روش MILP ضروری است.

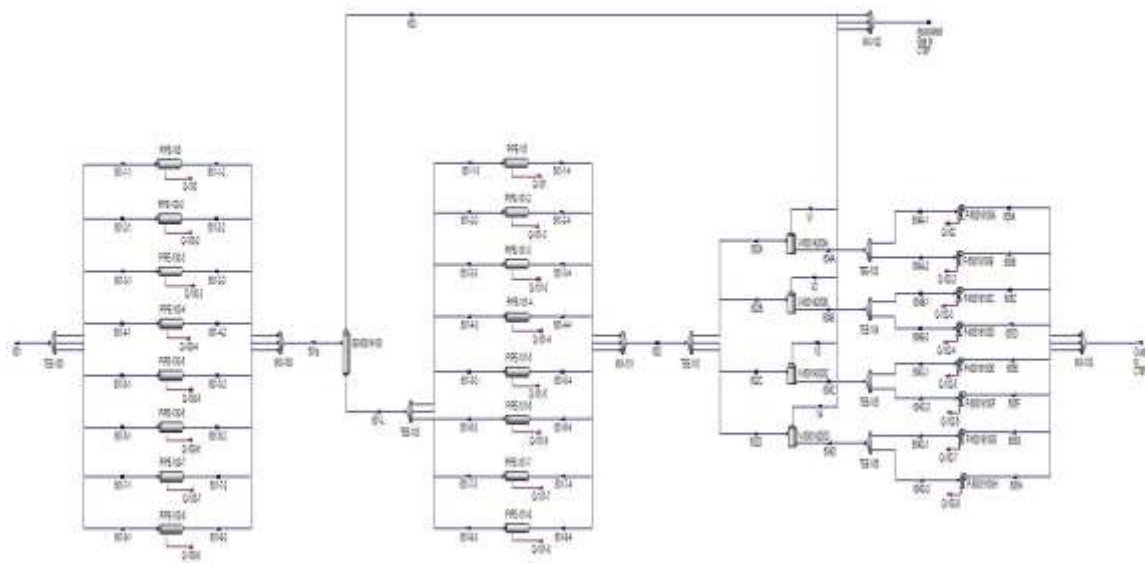
معادله حالت شبیه‌سازی Peng Robinson در نظر گرفته شده که برای ترکیبات هیدروکربنی و نیز ترکیبات قطبی همراه آن نظیر آب، کربن دی‌اکسید و گوگرد دی‌اکسید مناسب است و رفتار ترمودینامیکی این ترکیبات را به خوبی پیش‌بینی می‌کند. در شبیه‌سازی فرآیند، فرضیات زیر در نظر گرفته شده است:

- (۱) فرآیند در حالت پایا قرار دارد
- (۲) از اتلاف انرژی در اسلاگ کچر و جداساز صرف‌نظر شده است.

داده‌های لازم برای شبیه‌سازی عبارت است از:

- (۱) دما، فشار، دبی و درصد ترکیب سیال ورودی به واحد جداسازی نفت و گاز
- (۲) فشار جریان‌های خروجی از جداساز اسلاگ کچر
- (۳) فشار بافرتانک
- (۴) میزان افزایش فشار پمپ‌ها و بازده آدیاباتیک آن

تمام اطلاعات مورد نیاز فوق جهت شبیه‌سازی فرآیند به صورت میدانی جمع‌آوری شده و شبیه‌سازی بر مبنای آن‌ها انجام شده است. در شکل زیر شبیه‌سازی فرآیند فوق را مشاهده می‌کنیم:



شکل ۲: شبیه‌سازی فرآیند

۲-۳. تابع هدف و متغیرهای تصمیم‌گیری

با توجه به اهداف مدنظر، توابع مختلفی از جمله افزایش میزان تولید نفت و گاز و یا کاهش هزینه‌های عملیاتی را می‌توان به عنوان تابع هدف مسئله در نظر گرفت. اما بهترین تابع هدف قابل بررسی، بیشینه‌کردن میزان درآمد خالص کل فرآیند است که برابرست با میزان درآمد حاصل از فروش محصولات فرآیند (نفت و گاز) منهای هزینه‌های عملیاتی.

در فرآیند مورد مطالعه، متغیرهای متعددی در تعیین میزان تابع هدف اثرگذار هستند، برای تعیین متغیرهای تصمیم‌گیری، ابتدا بایستی به کمک آنالیز حساسیت، متغیرهای عملیاتی که بیشترین تاثیرگذاری را در تابع هدف ذکر شده دارند و از طرفی تغییر شرایط آن امکان پذیرتر است، مشخص کرد. در این مطالعه، متغیرهای زیر به عنوان ابزارهای تصمیم‌گیری برای رسیدن به حالت بهینه‌ی فرآیند مورد استفاده قرار می‌گیرند:

(۱) فشار جداساز اسلاگ کچر

(۲) فشار بافرتانک

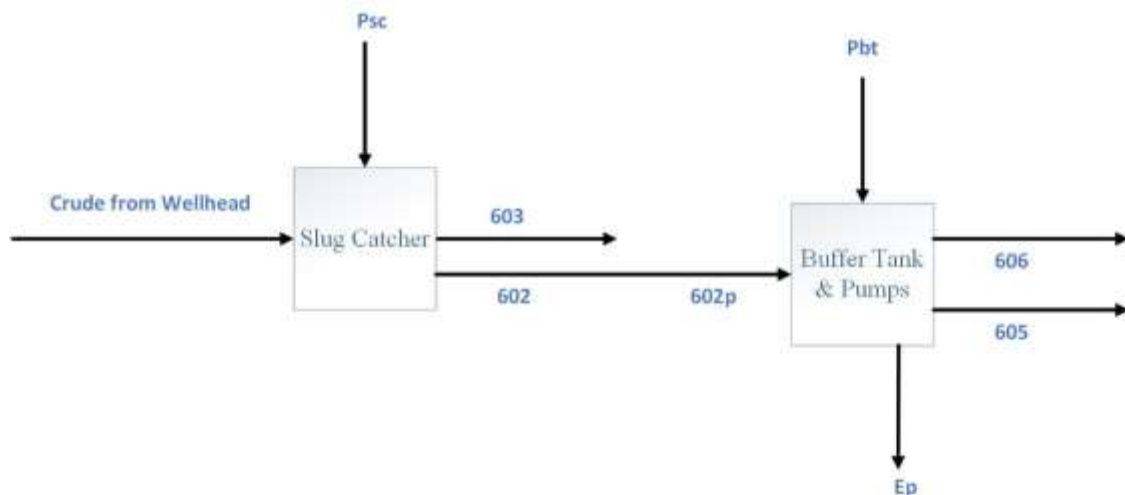
۳-۳. مدل‌سازی مسئله

برای مدل‌سازی فرآیند کل، ابتدا لازم است که فرآیند به زیرمجموعه‌های کوچک‌تری تقسیم شود. هر یک از زیرمجموعه‌ها شامل تعدادی از دستگاه‌های عملیاتی نظیر جداساز، پمپ، گرم‌کن و ... است که در هر کدام از زیرمجموعه‌ها، یکی از متغیرهای تصمیم‌گیری وجود دارد. در این مجموعه‌ها بایستی روابط میان جریان‌های خروجی با جریان‌های ورودی و متغیر تصمیم‌گیری مشخص شده و سپس با نقاط گسسته‌ی تولید شده به وسیله‌ی شبیه‌سازی، این روابط به روش تقریب خطی قطع‌های^۱، خطی

^۱ Piecewise Linear Approximation

سازی شود. سپس مدل بدست آمده از فرآیند با استفاده از روش MILP مبتنی بر SOS2^۱ به کمک نرم افزار GAMS بهینه خواهد شد.

در این مسئله، فشار اسلاگ کچر و فشار تانک، متغیرهای تصمیم‌گیری ما هستند. این مسئله را به دو زیرمجموعه تقسیم می‌کنیم. اسلاگ کچر به عنوان یک زیرمجموعه و بافرتانک و پمپ‌ها را به عنوان زیرمجموعه ی دیگر در نظر می‌گیریم. شکل ۳ نحوه ای تقسیم مسئله به دو زیر مجموعه را نشان می‌دهد.



شکل ۳: تقسیم‌بندی مسئله به زیرمجموعه‌ها

حال رابطه‌ی خروجی از هر زیرمجموعه بر حسب ورودی و متغیرهای تصمیم‌گیری را مشخص می‌کنیم. داریم:

$$Q_{602} = Q_{602}(P_{sc}) \quad (1)$$

$$Q_{603} = Q_{603}(P_{sc}) \quad (2)$$

$$Q_{605} = Q_{605}(Q_{602p}, P_{bt}) \quad (3)$$

$$Q_{606} = Q_{606}(Q_{602p}, P_{bt}) \quad (4)$$

$$E_p = E_p(Q_{602p}, P_{bt}) \quad (5)$$

که در آن P_{sc} فشار اسلاگ کچر، Q_{602} دبی مایع خروجی از اسلاگ کچر، Q_{603} دبی مولی گاز خروجی از اسلاگ کچر، Q_{602p} دبی مولی مایع ورودی به بافرتانک، Q_{605} دبی مولی جریان نفت خروجی از مجموعه، Q_{606} دبی مولی جریان گاز خروجی از بافرتانک و E_p توان مصرفی پمپ است.

تابع هدف در این مسئله به شرح زیر است:

$$f = c_1 Q_{605} + c_2 Q_{603} + c_3 Q_{606} - c_4 E_p \quad (6)$$

که در آن هر یک از ضرایب c_1 تا c_4 ثابت بوده و بیان‌گر ارزش واحد محصول یا هزینه‌ی واحد انرژی است.

^۱ Special Ordered Set

۳-۴. خطی سازی روابط غیر خطی

حال با استفاده از رویکرد MILP مبتنی بر SOS2، معادلات غیرخطی فوق به کمک متغیرهای وزنی به معادلات خطی

تقریب زده می شود:

$$\tilde{Q}_{602} = \sum_{i \in psc} \delta_i \cdot \hat{Q}_{602}(i) \quad (7)$$

$$\tilde{Q}_{603} = \sum_{i \in psc} \delta_i \cdot \hat{Q}_{603}(i) \quad (8)$$

$$\tilde{Q}_{605} = \sum_{j \in q_{602p}, k \in pbt} \varphi_{j,k} \cdot \hat{Q}_{605}(j,k) \quad (9)$$

$$\tilde{Q}_{606} = \sum_{j \in q_{602p}, k \in pbt} \varphi_{j,k} \cdot \hat{Q}_{606}(j,k) \quad (10)$$

$$\tilde{E}_p = \sum_{j \in q_{602p}, k \in pbt} \varphi_{j,k} \cdot \hat{E}_p(j,k) \quad (11)$$

$$\gamma_k = \sum_{j \in q_{602p}} \varphi_{j,k} \quad (12)$$

$$\gamma_j = \sum_{k \in pbt} \varphi_{j,k} \quad (13)$$

$$\tilde{Q}_{602p} = \sum_{j \in q_{602p}} \gamma_j \cdot \hat{Q}_{602p}(j) \quad (14)$$

$$\tilde{P}_{bt} = \sum_{k \in pbt} \gamma_k \cdot \hat{P}_{bt}(k) \quad (15)$$

که در معادلات فوق، \tilde{Q}_{602} تقریب خطی دبی مولی مایع خروجی از اسلاگ کچر، \hat{Q}_{602} نقاط عددی تابع غیرخطی دبی مولی مایع خروجی از اسلاگ کچر، \tilde{Q}_{603} تقریب خطی دبی مولی گاز خروجی از اسلاگ کچر، \hat{Q}_{603} نقاط عددی تابع غیرخطی دبی مولی گاز خروجی از اسلاگ کچر، \tilde{Q}_{602p} تقریب خطی دبی مولی جریان ورودی به بافرتانک، \hat{Q}_{602p} نقاط عددی تابع غیرخطی دبی مولی جریان ورودی به بافرتانک، \tilde{E}_p تقریب خطی توان مصرفی پمپ، \hat{E}_p نقاط عددی تابع غیرخطی توان مصرفی پمپ، \tilde{Q}_{605} تقریب خطی دبی مولی نفت خروجی، \hat{Q}_{605} نقاط عددی تابع غیرخطی دبی مولی نفت خروجی، \tilde{Q}_{606} تقریب خطی دبی مولی گاز خروجی از بافرتانک، \hat{Q}_{606} نقاط عددی تابع غیرخطی دبی مولی گاز خروجی از بافرتانک، \tilde{P}_{bt} تقریب خطی فشار بافرتانک، \hat{P}_{bt} نقاط تابع خطی فشار بافرتانک است. δ ، φ و γ متغیرهای وزنی SOS2 مسئله برای حل به روش MILP است. p نقطه‌ی گسسته‌ی فشار جداساز اسلاگ کچر، q_{602p} نقطه‌ی گسسته‌ی دبی جریان ورودی به بافرتانک، psc نقطه‌ی گسسته‌ی فشار اسلاگ کچر و pbt نقطه‌ی گسسته‌ی فشار بافرتانک است. در نهایت معادلات مربوط به موازنه ی جرم نیز در مدل سازی طبق معادله (۱۶) قرار داده شده است. همچنین یک محدودیت برای فشارهای اسلاگ کچر و بافرتانک به دلیل شرایط عملیاتی آنها طبق معادلات (۱۷-۱۹) برقرار است:

$$\tilde{Q}_{602} = \tilde{Q}_{602p} \quad (16)$$

$$\tilde{P}_{sc} > \tilde{P}_{bt} \quad (17)$$

$$P_{sc,min} > \tilde{P}_{sc} > P_{sc,max} \quad (18)$$

$$P_{bt,min} > \tilde{P}_{bt} > P_{bt,max} \quad (19)$$

که در آن \tilde{P}_{sc} تقریب خطی فشار اسلاگ کچر است و طبق معادلات زیر تعریف می شود:

$$\tilde{P}_{sc} = \sum_{i \in psc} \delta_i \cdot \hat{P}_{sc}(i) \quad (20)$$

که \hat{P}_{sc} نقاط عددی فشار تثبیت کننده است.

۴. نتایج

برای حل مسئله طراحی شده، معادلات بدست آمده از مدل‌سازی در نرم‌افزار GAMS کدنویسی شده و با استفاده از روش MILP جواب بهینه‌ی مسئله بدست آمد. از طرف دیگر برای بررسی اعتبار جواب بدست آمده، مسئله را با استفاده از نرم‌افزار Matlab به کمک بررسی در تعداد زیادی نقاط گسسته، بیشینه‌ی تابع هدف مشخص و مقدار بهینه‌ی متغیرهای تصمیم‌گیری بدست آمد. در جدول (۱) مقدار بهینه‌ی متغیرهای تصمیم‌گیری و مقدار بیشینه‌ی تابع هدف مسئله که با روش‌های فوق حل شده مقایسه شده است.

جدول ۱: مقادیر بهینه‌ی متغیرها

مقدار تابع هدف	فشار بافرتانک (barg)	فشار اسلاگ کچر (barg)	
۶۲/۷۰۲۴	۸/۷۵	۹/۵	Matlab
۶۲/۷۰۲	۸/۷	۹/۵	GAMS

زمان حل مسئله کدنویسی شده در نرم‌افزار GAMS برابر با ۰/۰۱ ثانیه است که نشان از سرعت بسیار بالای این روش حل دارد. بنابراین میزان درصد خطای نسبی مقدار تابع هدف بیشینه که از این روش حل بدست آمد با مقدار حاصل در شبیه‌سازی، کمتر از ۰/۰۱ بوده که مقداری بسیار ناچیز است که با توجه به مزایای این روش از جمله سرعت بالای حل، قابل چشم‌پوشی است.

مراجع

- [1]. BP, "Statistical Review of World Energy globally consistent data on world energy markets . and authoritative publications in the field of energy The Statistical Review world of World Energy and data on world energy markets from is The Review has been providing," p. 66, 2020.
- [2]. R. Rejowski, V. Shah, C. E. Fontenot, P. De Tarso, and V. E. N. Santos, Sustain activities for Real-Time optimization models of ethylene plants, vol. 27, no. C. Elsevier Inc., 2009.
- [3]. K. V. Pontes, I. J. Wolf, M. Embirucu, and W. Marquardt, "Dynamic Real-Time Optimization of Industrial Polymerization Processes with Fast Dynamics," Ind. Eng. Chem. Res., vol. 54, no. 47, pp. 11881–11893, 2015, doi: 10.1021/acs.iecr.5b00909.
- [4]. M. Taji, M. Farsi, and P. Keshavarz, "Real time optimization of steam reforming of methane in an industrial hydrogen plant," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 43, no. 29, pp. 13110–13121, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.05.094.
- [5]. H. Zhao, G. Rong, Y. Feng, and X. Dong, Integration optimization of production and utility system for refinery-wide planning, vol. 19, no. 3. IFAC, 2014.
- [6]. V. Barragán-Hernández, R. Vázquez-Román, L. Rosales-Marines, and F. García-Sánchez, "A strategy for simulation and optimization of gas and oil production," Comput. Chem. Eng., vol. 30, no. 2, pp. 215–227, 2005, doi: 10.1016/j.compchemeng.2005.08.015.
- [7]. A. Behroozsarand and A. Zamaniyan, "Simulation and optimization of an integrated GTL process," J. Clean. Prod., vol. 142, pp. 2315–2327, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.11.045.
- [8]. L. F. L. Moro and J. M. Pinto, "Mixed-Integer Programming Approach for Short-Term Crude Oil Scheduling," Ind. Eng. Chem. Res., vol. 43, no. 1, pp. 85–94, 2004, doi: 10.1021/ie030348d.
- [9]. V. Gunnerud and B. Foss, "Oil production optimization-A piecewise linear model, solved with two decomposition strategies," Comput. Chem. Eng., vol. 34, no. 11, pp. 1803–1812, 2010, doi: 10.1016/j.compchemeng.2009.10.019.

طراحی و ساخت سیستم مانیتورینگ و کنترل دمای یک میکروآکتور با ماژول آردوینو

هومن فتوره‌چی^{۱*}

۱. استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: hfatoorehchi@ut.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش، ابتدا یک سیستم مانیتورینگ دمای یک میکروآکتور با بدنه فلزی بر مبنای سنسور SMT172 و یک ماژول میکروکنترلر Arduino Uno طراحی و ساخته شده است. سپس، برای کنترل دمای این میکروآکتور، از یک کنترلر مبتنی بر منطق فازی که به شدت دور فن به عنوان متغیر دستکاری شونده، با تکنیک مدولاسیون پهنای پالس دستور می‌دهد، استفاده شده است. سیستم ذکر شده با نرم‌افزار سیمولینک-متلب در ارتباط بوده و نتایج حاصل امیدوارکننده است.

کلمات کلیدی: مانیتورینگ و کنترل دما، ماژول آردوینو، مدولاسیون پهنای پالس، سیمولینک.

Design and Fabrication of a Temperature Monitoring and Control System for a Micro-Reactor Using the Arduino Modules

Hooman Fatoorehchi^{1*}

1. Assistant Professor, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: hfatoorehchi@ut.ac.ir

ABSTRACT:

In this study, a temperature monitoring system of a micro-reactor with a metal body is designed and built using the SMT172 sensor and an Arduino Uno microcontroller module. Also, a fuzzy-logic based temperature control structure, which regulates the fan speed as the manipulated variable by the pulse width modulation technique, is developed. The whole system communicates with the MATLAB-Simulink[®] software package and the obtained results are promising.

Keywords: *Temperature monitoring and control, Arduino module, pulse width modulation, Simulink[®].*

۱. مقدمه

اهمیت مانیتور کردن و کنترل دما در تجهیزات مهندسی شیمی نظیر رآکتورها، خشک‌کن‌ها، مبدل‌ها حرارتی و غیره بر کسی پوشیده نیست. عدم کنترل دما معمولاً منجر به خطرات و کاهش کیفیت محصول می‌شود. به طور خاص، استفاده از رآکتورهای کوچک مقیاس، با عنوان میکرو رآکتورها، موجب صرفه جویی در هزینه‌ها در مطالعات پژوهشی سینتیک و مهندسی واکنش‌های شیمیایی می‌شود. از این رو، سیستم‌های مانیتورینگ و کنترل دمای ستاپ‌های آزمایشگاهی مورد توجه و استفاده محققین می‌باشد [۱-۴].

این پژوهش، که جنبه آموزشی نیز دارد، به طراحی و ساخت یک سیستم ساده و ارزان قیمت مانیتور کردن و کنترل دمای یک میکرو رآکتور مبتنی بر سنسور دمای SMT172 و ماژول الکترونیکی Arduino Uno و نرم افزار MATLAB-Simulink[®] می‌باشد.

۲. تجهیزات و روش‌ها

۱.۲ سنسور دمای SMT172

سنسور SMT172 (محصول شرکت Smartec هلند) در واقع یک آی‌سی دماسنج با دقت ۰/۲۵ درجه سلسیوس است و قابلیت اندازه‌گیری دما در محدوده ۴۵- تا ۱۳۰ درجه سلسیوس را دارد. این سنسور نیازی به کالیبراسیون ندارد. این سنسور در پکیج‌های TO18، TO92 و TO220 تولید می‌شود و با ولتاژ DC حدود ۲/۷ تا ۵/۵ ولت تغذیه می‌شود. نکته جالب راجع به این سنسور این است که خروجی به صورت موج پالسی می‌باشد و طبق دیتاشیت این سنسور، مقدار دما بر اساس چرخه کاری (duty cycle) سیگنال پالسی خروجی از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$T = \frac{DC - 0.32}{0.0047} = 212.77 \times DC - 68.085 \quad (1)$$

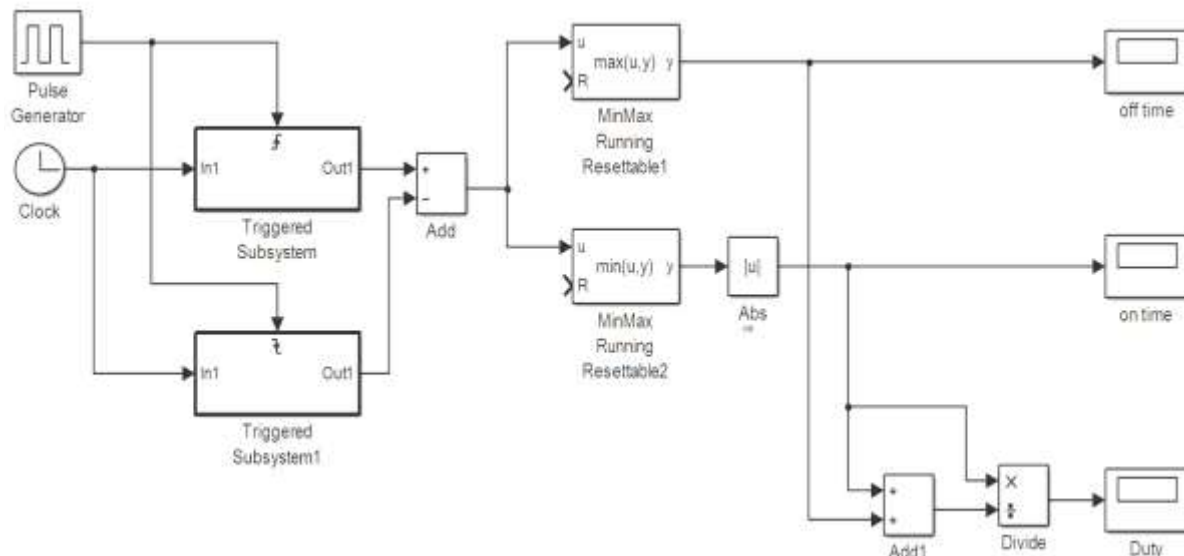
که در آن DC چرخه کاری سیگنال خروجی (عددی بین ۰ تا ۱) می‌باشد و T دما بر حسب درجه سلسیوس است.

۲.۲ ماژول Arduino Uno

ماژول Arduino Uno یک برد میکروکنترلر متن باز محبوب است که در چند سال اخیر به صورت فراوان در پروژه‌های پژوهشی و حتی صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است. این ماژول مجهز به یک میکروکنترلر از خانواده AVR با نام ATmega328P می‌باشد و به راحتی قابل اتصال به کامپیوتر از طریق درگاه USB می‌باشد. در این پژوهش ما بعد از اتصال سنسور SMT172 به Arduino Uno اطلاعات دمای میکرو رآکتور را به محیط Simulink[®] منتقل خواهیم کرد و بعد از نمایش و پردازش خروجی کنترلی را دوباره از طریق Arduino Uno به موتور فن ارسال می‌کنیم.

۳.۲ طرح نرم افزاری قرائت دما

همانطور که در بخش ۱.۲ اشاره شد، سنسور SMT172 دما را به صورت چرخه کاری سیگنال خروجی ارائه می دهد. بنابراین ابتدا باید در محیط [®]Simulink یک ساختار (زیر سیستم) طراحی کنیم تا بتواند چرخه کاری یک موج پالسی را اندازه گیری کند. طرح این ساختار در شکل ۱ نمایش داده شده است.



شکل ۱) زیرسیستم محاسبه چرخه کاری یک سیگنال پالسی در [®]Simulink.

در شکل ۱، زیرسیستم فعال شونده (triggered subsystem) بالایی با عمل صعود سیگنال (ولتاژ) فعال می شود و زیرسیستم فعال شونده پایینی با نزول سیگنال فعال می شود. داخل هر کدام از این زیرسیستم های بلوک حافظه (memory) تعبیه شده است که در هر لحظه آخرین داده سیگنال ورودی را ذخیره می کند. بدین ترتیب، مدت زمان on و off بودن موج پالسی ورودی قابل اندازه گیری است و بنابراین چرخه کاری با فرمول زیر به راحتی محاسبه شده و به عنوان خروجی تحویل داده می شود:

$$DC = \frac{t_{on}}{t_{off} + t_{on}} \quad (2)$$

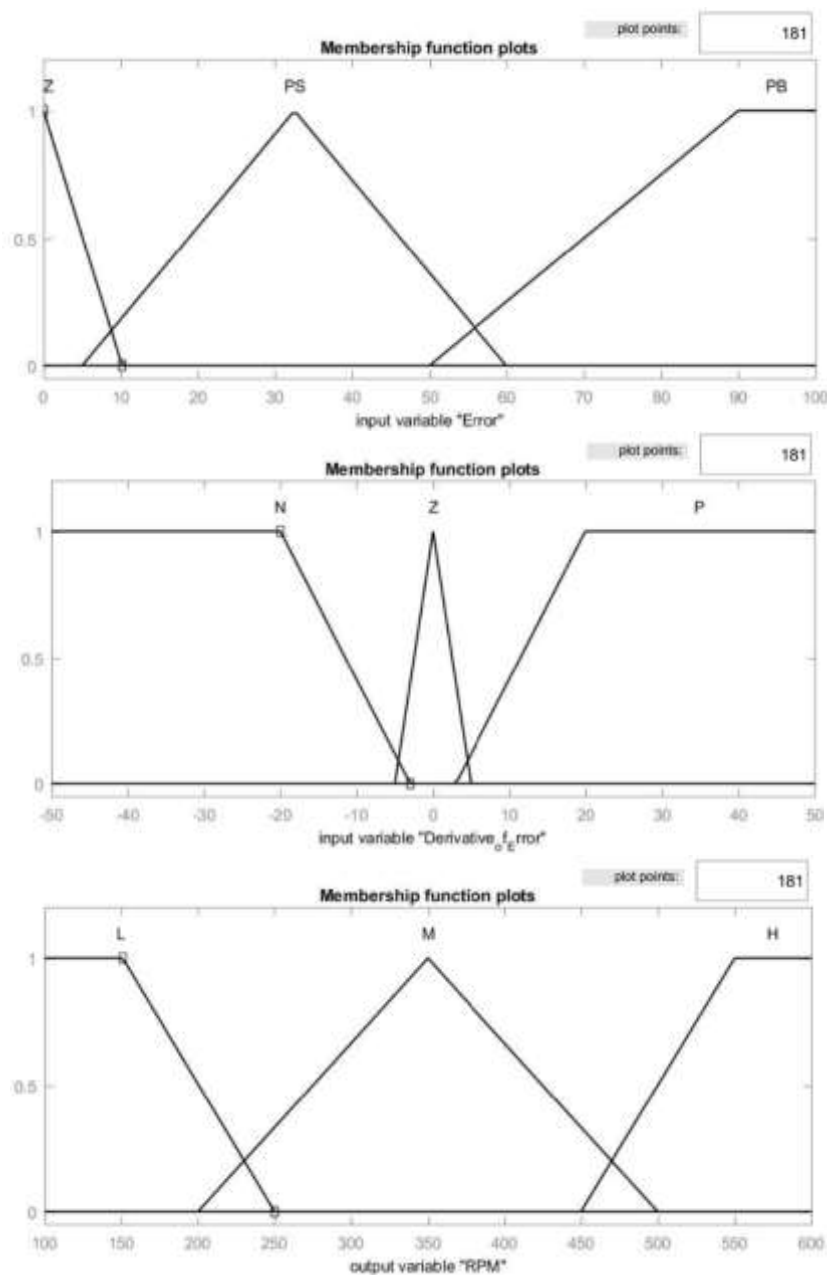
برای تست کردن این طرح، از سه موج پالسی با چرخه های کاری ۰/۲۲، ۰/۶۴ و ۰/۷۹ استفاده شد که نتیجه scope نشان دهنده DC این موجها در شکل ۲ قابل رویت است.



شکل ۲) آزمایش عملکرد طرح اندازه‌گیری چرخه کاری سیگنال پالسی.
خطوط زرد سیگنال و خطوط آبی مقدار چرخه کاری است.

۴.۲ کنترلر مبتنی بر استنتاج فازی

حالا که دمای میکروآکتور اندازه گیری شد و داده ها به $\text{Simulink}^{\circledR}$ خوراک دهی شد، برای کنترل دمای رآکتور می توان از یک کنترلر فازی استفاده کرد تا به دور فن به عنوان متغییر دستکاری شونده فرمان بدهد. با فرض اینکه واکنش انجام شونده درون رآکتور گرمازا است، برای خطای ورودی به کنترلر سه سطح فازی (Z) zero (Z) positive big (PB) و positive small (PS) تعریف می کنیم. همچنین برای مشتق خطا نیز سه سطح zero (Z) positive (P) و negative (N) تعریف می کنیم. برای دور موتور فن (به الامان نهایی سیستم کنترلی) سه سطح High (H) Medium (M) و Low (L) در نظر می گیریم. فازی سازی این متغییرها در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳) نحوه تعریف فازی متغییرهای سیستم مورد مطالعه.

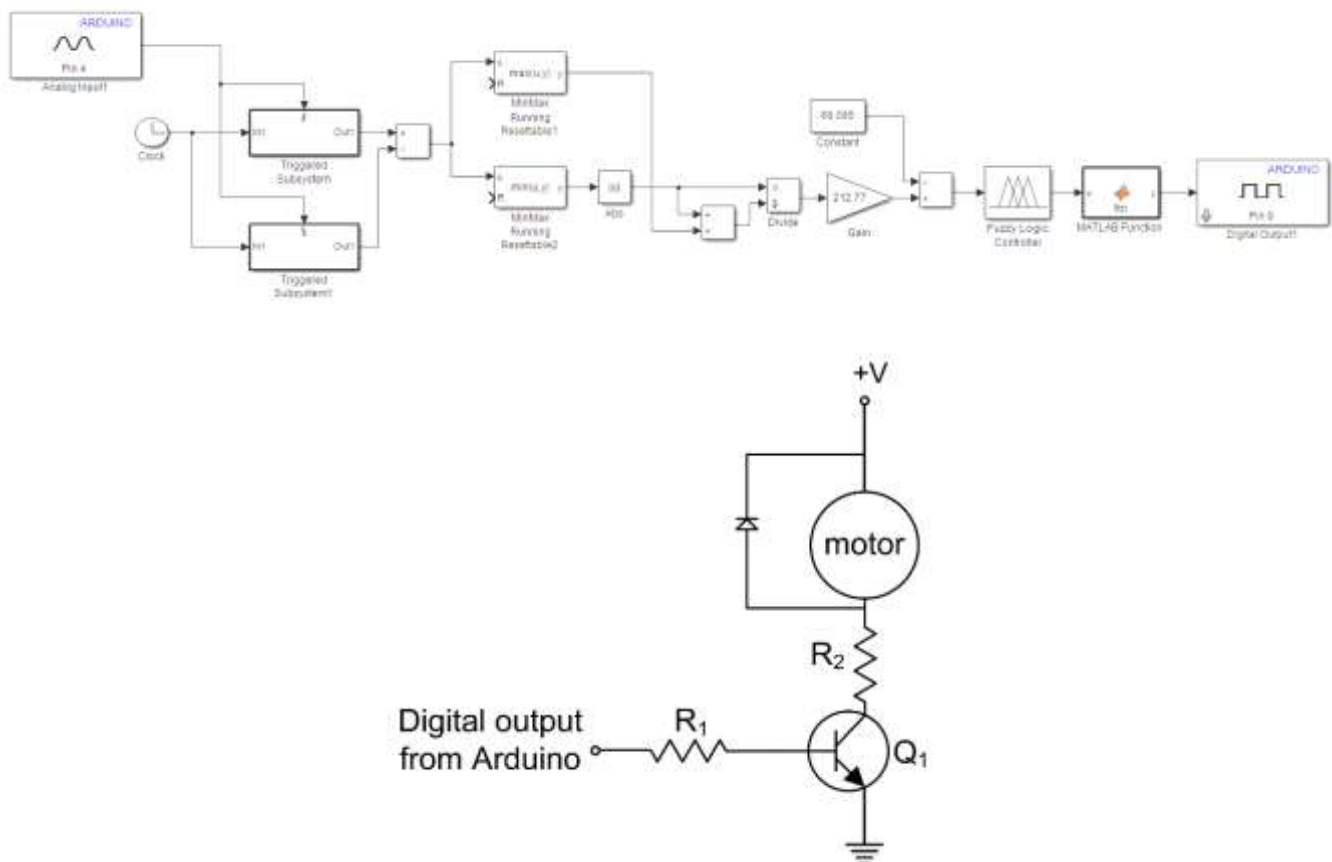
مجموعه قوانین کنترلر فازی در جدول ۱ نمایش داده شده است.

جدول (۱) rule base های کنترلر فازی استفاده شده بر اساس خطا و مشتق خطا

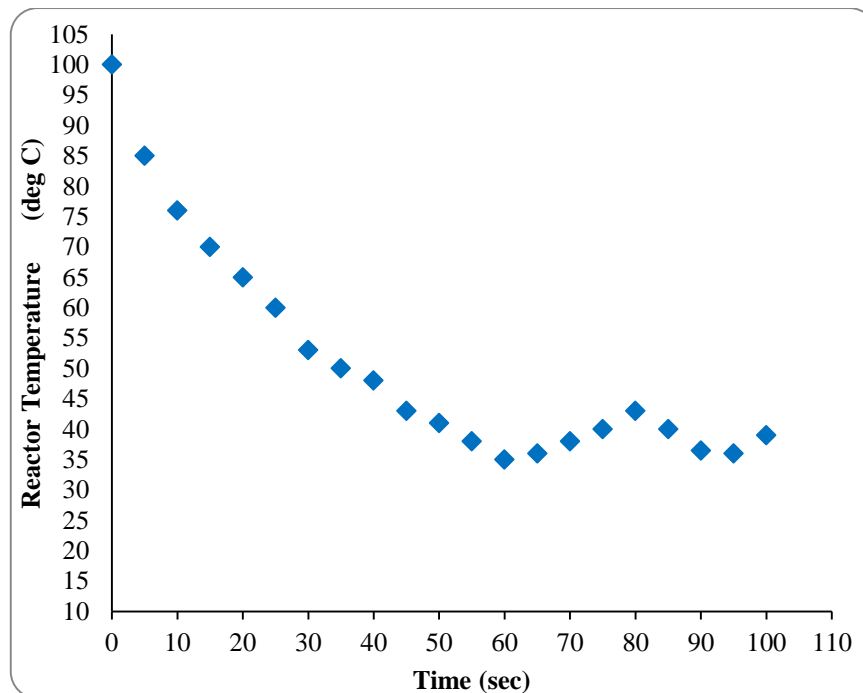
\dot{e} \ e	Z	PS	PB
N	L	L	M
Z	L	M	H
P	L	M	H

۳. نتایج و بحث

طرح شماتیک سیستم طراحی شده در شکل ۴ نمایش داده شده است. بعد از غیرفازی سازی (defuzzification) متغیر دور موتور فن که خروجی کنترلر است، شدت دور بر اساس PWM توسط ترانزیستور Q1 در موتور محقق می شود.



شکل (۴) طرح شماتیک سیستم مانیپولینگ و کنترل دمای میکروآکتور.



شکل ۵) عملکرد طرح کنترلی ارائه شده برای تحقق دمای ثابت ۴۰ درجه سلسیوس.

شکل ۵، نتایج عملکرد این سیستم کنترلی را نمایش می‌دهد.

همانطور که از شکل ۵ مشاهده می‌شود، طرح کنترلی ساده مبتنی بر منطق فازی موفق شده است دمای میکروآکتور را در مقدار مقرر ۴۰ درجه سلسیوس به خوبی کنترل نماید.

در انتها، استفاده عملی از ماژول Arduino Uno با توجه به قابلیت بی‌نظیر تلفیق آن با امکانات MATLAB- Simulink[®] به دانشجویان و محققین رشته مهندسی شیمی توصیه می‌شود.

مراجع

- [1]. Henson, M.A. and Seborg, D.E. (1997), "Nonlinear Process Control", Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, USA.
- [2]. Luyben, W.L. (2007), "Chemical Reactor Design and Control", John Wiley & Sons, New York, USA.
- [3]. Martinez-Guerra, R., Aguilar, R. and Poznyak, A. (2004), "A New Robust Sliding-Mode Observer Design for Monitoring in Chemical Reactors," Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control, **126** (3), pp 473-478.
- [4]. Crowley, T.J. and Choi, K.Y. (1996), "On-line Monitoring and Control of a Batch Polymerization Reactor," Journal of Process Control, **6** (2-3), pp 119-127.

بررسی قابلیت استفاده از اکسید روی به عنوان فتوکاتالیست به منظور کاهش غلظت آلاینده آمونیاک موجود در پساب

محمد قانع عزآبادی^{۱*}، مرجان ابه‌جی عزآبادی^۲، نصیر مهرانبد^۳ و داریوش مولا^۳

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی (محیط زیست)، دانشگاه شیراز، شیراز، فارس، ایران

۲- کارشناسی مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۳- استاد، مرکز تحقیقات محیط زیست در صنایع نفت و گاز و پتروشیمی، دانشگاه شیراز، شیراز، فارس، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: ghaneh.mohammad@gmail.com

چکیده

آمونیاک از آلاینده‌های خطرناک صنایع پتروشیمی و نفت و گاز بوده و مشکلات بسیاری برای محیط‌زیست به وجود می‌آورد. این ماده برای انسان، حیوانات و آبزیان حتی در مقادیر کم نیز بسیار خطرناک و مضر می‌باشد. استفاده از نانو فتوکاتالیست اکسید روی برای کاهش غلظت آمونیاک درون آب و یا پساب، با توجه به کاربرد اشعه مرئی برای انجام واکنش‌های فتوکاتالیستی توسط اکسید روی، و با توجه به محصولات بی‌ضرر تولیدشده روشی نوین و جالب می‌باشد که از نظر محیط زیستی بسیار ارزشمند به شمار می‌رود. در این مقاله میزان کاهش آلاینده آمونیاک را با استفاده از روش فتوکاتالیستی و به وسیله نانو اکسید روی اندازه‌گیری نمودیم و اثر پارامترهای میزان نانو فتوکاتالیست (به میزان ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ گرم)، زمان (طی بازه ۱۵۰ دقیقه) و غلظت اولیه آمونیاک در محلول (مقادیر غلظت ۶۰۰ ppm، ۸۰۰ ppm و ۱۰۰۰ ppm) را بر میزان کاهش این آلاینده به دست آوردیم. پارامترهای ثابت در حین آزمایش شامل دمای محیط به میزان ۲۷ درجه سانتی‌گراد، شدت دور همزن به میزان ۲۰۰ rpm و همچنین شدت نور در محل قرار گرفتن نمونه اندازه‌گیری شده بوده است که میزان آن در هر طرف بالن حاوی محلول نمونه که به آن نور تابیده می‌شده برابر ۳۱۰۰ lx (لوکس) بوده است. با مشاهده نتایج آزمایش‌های انجام گرفته مشخص می‌گردد که نانو فتوکاتالیست اکسید روی استفاده شده در غلظت‌های بالاتر از محلول آمونیاکی، سرعت بیشتری برای حذف این ماده دارد (میزان حذف ۴۷ درصدی در محلول آمونیاکی با غلظت اولیه آمونیاک ۱۰۰۰ ppm طی مدت ۱۵۰ دقیقه با مقدار ۰/۳ گرم فوتوکاتالیست). همچنین با افزایش میزان نانو فتوکاتالیست موجود در محلول نیز تماس‌ها و برخوردها زیادتر شده و سرعت و میزان حذف آمونیاک بیشتر می‌گردد.

کلمات کلیدی: فتوکاتالیست، اکسید روی، آمونیاک، پساب

Investigating the Capability of Zinc Oxide as a Photocatalyst Regarding Ammonia Removal from Wastewater

Mohammad Ghane^{1*}, Marjan Abhaji², Nasir Mehranbod³, Dariush Mowla³

1. Master of Engineering, Chemical Engineering (Environmental Engineering), Shiraz University, Shiraz, Fars, Iran

2. Bachelor of Engineering, Chemical Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

3. Professor, Environmental Research Centre in Petroleum and Petrochemical Industries, Shiraz University, Shiraz, Fars, Iran

Corresponding author Email address: ghaneh.mohammad@gmail.com

ABSTRACT:

Ammonia is a dangerous pollutant in the petrochemical, oil and gas industries and causes irreparable damage to the environment. This chemical is detrimental to all living species including both terrestrial and aquatic creatures, even in small quantities. Use of zinc oxide as a Nano-photocatalyst to reduce the concentration of ammonia in wastewaters is an innovative method that is highly valuable from an environmental point of view. This is mainly due to the use of visible radiation to perform photocatalytic reactions by zinc oxide as well as the harmless products produced. In the following paper, we measure the reduction of ammonia pollutants by means of photocatalytic method and nano-ZnO. Effects of various parameters such as nano-photocatalyst amount (0.1, 0.2 and 0.3 g), time (within 150 minutes) and initial concentration of ammonia in solution (600 ppm, 800 ppm and 1000 ppm) on ammonia removal have been studied. Constant parameters during the experiment are ambient temperature at 27 ° C, stirrer speed of 200 rpm, and light intensity of 3100 lux (light intensity was equal to 3100 lux on each side of the balloon containing the sample solution). According to the experiments, Nano-photocatalyst used in higher concentration of ammonia solution has a faster rate of ammonia removal (47% removal in ammonia solution with initial concentration of ammonia 1000 ppm during 150 minutes and 0.3 g of photocatalyst). Additionally, increasing the amount of nano-ZnO in the solution increases the contacts and collision between particles and therefore there will be a rise in the rate of ammonia removal.

Keywords: Photocatalyst, Zinc Oxide, Ammonia, Wastewater

۱. مقدمه

توسعه و گسترش جوامع در تمامی ابعاد آن، دارای تأثیرات منفی مستقیم و غیرمستقیم بالقوه بر محیط‌زیست است و چنان چه از پیش برای آن چاره‌ای اندیشیده نشود، نتایج و عواقب بسیار تأسف باری را در پی خواهد داشت. در سه دهه اخیر به همراه توسعه سریع صنعتی در جهان، نگرش‌های اکولوژیکی و زیست‌محیطی مورد توجه خاص قرار گرفتند و از نظر سیاست‌های جهانی، بررسی آلودگی آب و هوا و اثرات منفی آن بر محیط‌زیست، استانداردهای موجود در ایران و جهان و اجرای تحقیقات عمده در این زمینه بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

امروزه کاهش تخلیه پساب‌های صنعتی حاوی آلاینده‌های اورگانیک و غیر اورگانیک به محیط‌زیست به یکی از نگرانی‌های مهم صنایع نفتی و پتروشیمی تبدیل شده است [۱].

در سال‌های گذشته هدف اصلی از تصفیه پساب‌ها حذف ذرات معلق و BOD بود. اما در سال‌های اخیر غلظت بالای آمونیاک موجود در پساب‌ها توجهات بسیاری را به خود جلب کرده است. پساب پالایشگاه‌ها، پتروشیمی‌ها و برخی دیگر از واحدهای صنعتی چون صنایع پارچه‌بافی (منسوجات)، دباغی و همچنین پساب کودهای کشاورزی در بسیاری از کشورهای جهان از جمله ایران دارای مقادیر بالایی از آمونیاک می‌باشند. به دلیل تخلیه این پساب‌ها به محیط‌زیست و منابع آبی و با توجه به مضرات این آلاینده برای سلامت انسان و سایر جانداران، روش‌های مختلفی برای حذف آمونیاک به کار رفته‌اند. آمونیاک از جمله آلاینده‌های موجود در پساب‌ها می‌باشد که حذف آن‌ها از پساب هم از دیدگاه محیط‌زیستی و هم از دیدگاه اقتصادی قابل تأمل است، چون در صورت حذف این آلاینده از پساب علاوه بر این‌که از اثرات مخرب آن بر محیط‌زیست در صورت دفع کاسته می‌شود، می‌توان پساب خروجی را پس از حذف این آلاینده دوباره به واحد صنعتی مذکور بازگرداند و از پساب تصفیه‌شده استفاده مجدد نمود.

روش‌های مختلفی برای تصفیه پساب در صنایع وجود دارد. از این روش‌ها می‌توان به تصفیه بیولوژیکی، اکسیداسیون پیشرفته و استفاده از فتوکاتالیست‌ها، الکترولیز و جذب اشاره کرد. به طور کلی انتخاب یک روش مناسب جهت تصفیه پساب‌های صنعتی نیازمند مطالعات اولیه دقیق می‌باشد [۱ و ۲].

۱.۱. مشخصات، مصارف و خطرات آمونیاک

آمونیاک مهم‌ترین ترکیب هیدروژنه ازت است و در طبیعت از تجزیه مواد آلی ازت دار به دست می‌آید. آمونیاک گازی است بی‌رنگ، با مزه‌ای فوق‌العاده تند و زننده که اشک‌آور و خفه‌کننده است. گاز آمونیاک از هوا سبک‌تر بوده و به سهولت به مایع تبدیل می‌شود. آمونیاک در آب بسیار محلول بوده و در منفی ۷۷٫۷ درجه سانتی‌گراد منجمد و در منفی ۳۳٫۳۴ درجه سانتی‌گراد به جوش در می‌آید. وزن مخصوص محلول اشباع آمونیاک ۰/۸۸ گرم بر سانتیمتر مکعب است. گاز آمونیاک قابل آفرزش و حدود اشتعالش ۱۶-۲۵ درصد حجمی گاز آمونیاک در هوا است. آمونیاک سبب تحریکات دستگاه تنفسی، پوست و چشم شده و با آسیب رساندن به شش‌ها در اثر مواجهه با حجم زیاد این گاز می‌تواند سبب مرگ شود. در جدول ۱ به برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آمونیاک اشاره شده است. [۲ و ۳].

جدول ۱: برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آمونیاک

ویژگی ها	مقادیر
فرمول مولکولی	NH ₃
حالت فیزیکی	گاز
جرم مولکولی g/mol	۱۷/۰۳۱
دمای ذوب (°C)	-۷۷,۷
دمای جوش (°C)	-۳۳,۳۴
دانسیته (kg/m ³) در دمای اتاق	۰/۷۳
ویسکوزیته (cP) در دمای ۴۰°C	۰/۲۷۶
خطر آتش سوزی و اشتعال	دارد
دمای آتش گیری خودبه خود (°C)	۶۵۱

مولکول گازی آمونیاک شامل سه اتم هیدروژن و یک اتم نیتروژن، با فرمول مولکولی NH₃ است. این مولکول قابلیت انحلال پذیری در آب را به دو صورت فیزیکی و شیمیایی دارد، در حل شدن فیزیکی، واکنشی بین آب و آمونیاک رخ نداده و مولکول های گاز در بین مولکول های آب قرار می گیرند. در انحلال آمونیاک به صورت شیمیایی، این گاز به صورت یونی در آب حل می شود و تشکیل یون مثبت (کاتیون) آمونیوم با فرمول مولکولی NH₄⁺ و یون منفی (آنیون) هیدروکسید با فرمول مولکولی OH⁻ می دهد. به علت وجود اتم نیتروژن و قابلیت آن، این اتم با مولکول های آب پیوند محکم هیدروژنی تشکیل می دهد و به این دلیل جداسازی آن از آب دشوارتر می گردد.

در انحلال به صورت فیزیکی، تأثیر فشار و دما بر مقدار گاز حل شده اهمیت ویژه ای پیدا می کند، به طوری که یکی از مراحل اولیه تصفیه آب از آمونیاک، کاهش فشار همراه با افزایش دما می باشد که این عمل در برج های دفع یا استریپرها قابل انجام است که در غلظت های بالا، غلظت آمونیاک در آب را به صورت قابل توجهی با این روش ها می توان کاهش داد.

در رابطه با مصارف صنعتی آمونیاک لازم به ذکر است حدود ۶۰ درصد از تولید جهانی آمونیاک در سال ۲۰۱۱ به تولید کودهای شیمیایی به ویژه اوره اختصاص یافته و مابقی جهت ساخت محصولات دیگر صنایع شیمیایی به کار گرفته شده است. از کاربردهای دیگر آن در تهیه اسید نیتریک، تمیز کننده ها، صنایع کاغذسازی، پالایش نفت، صنایع چوب، صنعت نساجی، بخش تبرید و صنعت خنک سازی، صنایع لاستیک و رزین های سینتیکی، مواد آتش زا و منفجره و در صنایع غذایی استفاده می شود. آمونیاک به طور طبیعی در متابولیسم اسید نوکلئیک و پروتئین جانداران وجود دارد. آمونیاک تولید شده در بدن ماهی از طریق پوست وارد آب شده و وجود آمونیاک بالاتر از مقدار مجاز باعث تلف شدن آن ها خواهد شد. نصب سیستم های تصفیه بیولوژیک، تعویض آب و کنترل pH آب در سیستم های پرورش ماهی و آکواریوم بدین منظور انجام می گیرد.

بدن انسان نیز مانند دیگر جانداران حد قابل تحملی از این ماده را قبول کرده و مقادیر بالاتر آمونیاک باعث آسیب به بافت ها شده و باعث مرگ افراد می گردد. تنفس غلظت ۴۰۰ تا ۷۰۰ ppm این گاز باعث التهاب فوری در چشم و بینی و گلو می گردد و استشمام ppm ۳۵۰۰ تا ۶۵۰۰ آن برای مدت نیم ساعت کاملاً خطرناک بوده و تماس های کوتاه مدت ppm ۵۰۰۰ تا ۱۱۰۰۰۰ این گاز کشنده می باشد [۲ و ۳].

امروزه برای محلول آمونیاک در آب خطرات زیست محیطی بسیاری عنوان می شود. به عنوان مثال، وجود آمونیاک در آب شرب می تواند باعث اختلال در سیستم اکسیژن رسانی در انسان و حیوانات شده و باعث بیماری به نام blue baby گردد. یا وجود اندکی آمونیاک در آب می تواند اثرات بسیار مخربی روی زیست بوم ماهی ها و آبزیان داشته باشد، همچنین آمونیاک به عنوان ماده ی غذایی برای باکتری ها عمل می کند و به شدت اکسیژن آب را کاهش می دهد. هر چند آمونیاک در آب معمولاً به تنهایی باعث خوردگی نمی شود، اما در حضور دیگر عناصر مانند دی اکسید کربن و اکسیژن می تواند خوردگی زیادی را ایجاد کند. وجود آمونیاک در آب های مصرفی صنایع، علاوه بر اثرات خوردگی، دارای اثرات منفی بر روی کارکرد و طول عمر کاتالیزورها نیز می باشد. بنابراین حذف آمونیاک در آب، همیشه مورد توجه صنایع و سازمان های محیط زیستی بوده است و امروزه با توجه به افزایش نگرانی ها و آگاهی نسبت به محیط زیست و بالا بردن عمر دستگاه ها، کاتالیزورها و بهبود شرایط کارکرد آن ها، تصفیه و خالص سازی آب از آمونیاک به طور گسترده ای مورد توجه قرار گرفته است [۴ و ۵].

۲.۱. فتوکاتالیست ها

فتوکاتالیست ها موادی هستند که باعث نابودی آلاینده ها در آب و فاضلاب و تبدیل آن ها به مواد بی خطر نظیر آب و دی اکسید کربن می شوند. فتوکاتالیست ماده ای است که در اثر تابش نور بتواند منجر به بروز یک واکنش شیمیایی شود، در حالی که خود ماده، دست خوش هیچ تغییری نشود. فتوکاتالیست ها مستقیماً در واکنش های اکسایش و کاهش دخالت ندارند و فقط شرایط مورد نیاز برای انجام واکنش ها را فراهم می کنند. تعدادی از موادی که به عنوان فتوکاتالیست به کار می روند عبارتند از: دی اکسید تیتانیوم (TiO_2)، اکسید روی (ZnO)، اکسید آهن (Fe_2O_3) و اکسید تنگستن (WO_3). دی اکسید تیتانیوم به علت قیمت پایین، عدم نیاز به انرژی بالا، بازدهی بالا و عدم ایجاد آلودگی از بقیه مشهورتر است. دی اکسید تیتانیوم کاربردهای فراوانی در زمینه های مختلف سنتز شیمیایی، حفظ محیط زیست و پزشکی دارد. این اکسید به صورت نانو پودر و لایه نازک می تواند در انواع راکتورهای شیمیایی به انجام واکنش کمک کند. این فتوکاتالیست در اندازه 20 nm ساخته می شود. پس از جذب اشعه ماوراءبنفش به وسیله این ذرات (طول موج های کوچک تر از 400 nm)، الکترون های آن ها برانگیخته شده و از مدار خود خارج می شوند، که نتیجه آن بر جای گذاشتن حفراتی است که قابلیت اکسیدکنندگی بسیار بالایی دارند. درعین حال الکترون ها نیز که خاصیت احیاکنندگی قوی دارند پس از تماس با آب رادیکال های آزاد اکسیژنی، هیدرواکسیدی ایجاد می کنند. این رادیکال ها خاصیت اکسیدکنندگی بالایی داشته و قادر خواهند بود مواد آلاینده و باکتری ها را به مواد بی خطر مانند آب و دی اکسید کربن تجزیه کنند. برای بهبود کارایی این نانو ذرات از دی اکسید تیتانیوم تلقیح شده با آهن، لانتانیم و مولیبدن استفاده می شود. پس از تلقیح، ترازهای دیگری از انرژی درون باند ممنوعه این ترکیبات به وجود آمده و عمل اکسایش تحت تابش ها و طول موج های بلندتر و به طور ویژه در ناحیه مرئی انجام می شود.

جایگزین مناسب برای تیتانیوم فتوکاتالیست بالقوه ای بنام اکسید روی (ZnO) است. مشابه TiO_2 ، اکسید روی به عنوان یک نامزد فتوکاتالیست ایده آل است که با توجه به قیمت آن، مقرون به صرفه برای کاربرد در فرایندهای حفظ محیط زیست می باشد. به تازگی، گزارشات مختلف کارایی فتوکاتالیستی خوب اکسید روی را نشان داده اند. برای نمونه، ساکسیول و همکاران دریافتند که نانو ذرات اکسید روی نرخ جذب بالاتری از نانو ذرات TiO_2 دارند و می توانند بخش بزرگ تری از طیف خورشیدی و نور مرئی را نسبت به TiO_2 جذب کنند [۶ و ۷].

فرآیند فتوکاتالیست سال‌هاست که به عنوان یکی از راهکارهای حفاظت زیست‌محیطی در کشورهای صنعتی دنیا به کار می‌رود. فناوری نانو با ایجاد رویکردی نوین در صنعت فتوکاتالیست آینده‌ای بسیار وسیع را در این زمینه نوید می‌دهد. طی فرآیندهای اکسایش فتوکاتالیزوری، مواد آلاینده در اثر تابش اشعه فرابنفش و در حضور کاتالیزورهای نیمه‌هادی مانند دی‌اکسید تیتانیوم یا اکسید روی به طور کامل تخریب شده و به CO_2 و H_2O و N_2 تبدیل می‌شوند. فتوکاتالیست‌های نانو ساختار با خواص آب دوستی و قدرت کاتالیستی زیاد به علت نسبت سطح به حجم بالای آن‌ها یکی از فناوری‌های کلیدی در کنترل آلودگی‌های زیست‌محیطی می‌باشند. از این فناوری در سیستم‌های تصفیه آب، پساب و هوا می‌توان به نحو مطلوبی بهره برد [۶ و ۷].

۱.۲.۱. فتوکاتالیست‌های نانو مقیاس دی‌اکسید تیتانیوم و اکسید روی

دی‌اکسید تیتانیوم و اکسید روی در حضور آب، اکسیژن و تابش UV، رادیکال‌های آزاد تولید می‌کند که این رادیکال‌ها آلودگی‌های متفاوت را به ترکیبات کربنی با درجه سمیت کمتری تجزیه می‌کنند. البته اکسید روی در حضور نور مرئی نیز خاصیت فتوکاتالیستی دارد. دی‌اکسید تیتانیوم و یا اکسید روی نانو مقیاس، سطح بیشتر و فرآیند فتوکاتالیستی سریع‌تری را نسبت به ذرات بزرگ‌تر فراهم می‌نماید. دی‌اکسید تیتانیوم و یا اکسید روی به صورت نانو پودر، برای استفاده در سوسپانسیون‌ها و یا به شکل فیلترهای دانه‌ای موجود است. دی‌اکسید تیتانیوم و اکسید روی تقریباً همه آلودگی‌های آلی را تجزیه می‌کنند. این دو ماده بسیار آب دوست هستند؛ و بنابراین توانایی جذب آلودگی‌های زیستی و فلزات سنگین از قبل آرسنیک را دارند. راندمان آن‌ها تابع کیفیت دی‌اکسید تیتانیوم و یا اکسید روی، شدت پرتو فرابنفش یا مرئی، pH آب، موجودی اکسیژن و غلظت آلودگی‌ها است [۶ و ۸].

نانو پودرهای سوسپانسیون شده دی‌اکسید تیتانیوم فرآیند فتوکاتالیستی پربازده‌ای را از خود نشان می‌دهند؛ چرا که سطح داخلی آن‌ها در معرض تابش اشعه فرابنفش و آلودگی‌ها قرار می‌گیرد. میکرو کره‌های نانو کریستالی دی‌اکسید تیتانیوم، سطحی قابل مقایسه با نانو پودرها دارند، اما فرایندهای فتوکاتالیستی آهسته‌تری انجام می‌دهند. قیمت نانو پودرهای دی‌اکسید تیتانیوم بر حسب کیفیت آن چند صد دلار بر کیلوگرم است و به عنوان مثال اخیراً شرکت Altair یک سیستم تولیدی به ثبت رسانده است، که می‌تواند نانو پودرهای دی‌اکسید تیتانیوم را در مقیاس انبوه و بسیار ارزان تولید کند.

نیمه‌هادی‌هایی که به عنوان فتوکاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرند، باید دارای خصوصیات ویژه‌ای از قبیل شکاف انرژی مناسب، پایداری قابل قبول در مقابل نور، غیر سمی بودن، ارزان بودن و... باشند. مواد مختلفی مثل TiO_2 ، ZnO ، CdS ، ZrO_2 ، Fe_2O_3 ، MoS_2 و کامپوزیت‌های آن‌ها به عنوان فتوکاتالیست‌های شناخته‌شده می‌باشند. همانگونه که قبلاً نیز عنوان گردید فتوکاتالیست‌ها باعث تشکیل محصولات بی‌ضرر می‌شوند و به زمان واکنش نسبتاً کوتاه و مواد شیمیایی کمی نیاز دارند [۸ و ۹].

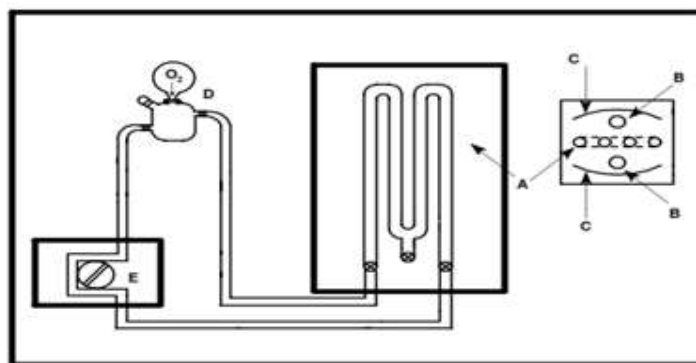
۳.۱. مروری بر پژوهش‌های پیشین انجام شده به روش فتوکاتالیستی

آقای Sandro Maria Murgia و همکاران در سال ۲۰۰۵ در ایتالیا با استفاده از فتوکاتالیست TiO_2 اقدام به حذف آمونیاک در محلول‌های با غلظت بالا از این ماده کردند. در این تحقیق از پودر TiO_2 به عنوان یک فتوکاتالیست که برای تجزیه تعداد زیادی از مواد آلی و غیر آلی مثل (Chlorinated hydrocarbons, Alkanoloamines, ammonia, ...) به کار می‌رود،

استفاده شد. غلظت یون آمونیوم در نمونه اولیه در حدود ۳۰۰ ppm بوده و میزان مواد تولیدشده بر اثر تجزیه آن شامل (N_2 , NO_2^- , NO_3^-) بررسی شد [۸].

همچنین در ادامه تأثیر pH ، میزان اکسیژن حل شده در محلول و مقدار TiO_2 برای حذف یون آمونیوم در محلول های با غلظت مختلف از این یون (NH_4^+) مورد مطالعه قرار گرفت. در این روش برای بررسی پارامترهای مختلف از دستگاهی مشابه آنچه در شکل ۱ نشان داده شده، استفاده شد.

Photocatalytic Degradation of Ammonia



Schematic diagram of the experimental setup utilized for studying photocatalytic oxidation of ammonia: A) quartz tubes; B) middle pressure mercury lamps; C) parabolic mirrors; D) glass container for introducing the sample in the photochemical reactor; E) peristaltic pump.

شکل ۱: دستگاه استفاده شده توسط آقای سندرو

در این روش با بهینه کردن شرایط، میزان حذف آمونیوم در محلولی با غلظت اولیه ۲۵۰ ppm به مقدار ۸۰-۷۰ درصد به دست آمد [۸].

یک مانع بزرگ برای استفاده از تیتانیوم دی اکسید به عنوان فتوکاتالیست بالا بودن نسبی انرژی شکاف باند آن است. بنابراین فقط طیف فرابنفش انرژی خورشید قابل جذب خواهد بود که کمتر از ۱۰ درصد آن را تشکیل می دهد. فعال سازی فتوکاتالیست شامل به کارگیری ترکیبات فلزی و غیرفلزی و از جمله نیتروژن جهت افزایش کارایی این نوع فتوکاتالیست ها در محدوده طیف مرئی است [۱۱]. نخستین بار Asahi و همکارانش از تکنیک داپ کردن نیتروژن به منظور فعال سازی فتوکاتالیست در نور مرئی استفاده کردند که از نتایج آن کاهش انرژی شکاف باند است [۱۲].

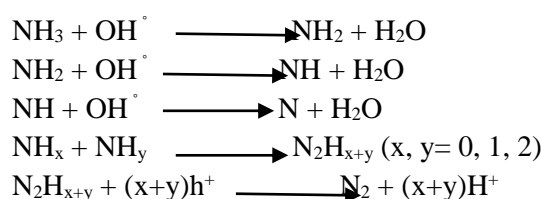
با توجه به تحقیقات یانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۰ فتوکاتالیست های تیتانیوم دی اکسید با اندازه کمتر از ۳nm معمولاً به صورت آمورف می باشد و فعالیت کاتالیستی خوبی ندارد. اندازه بهینه تقریباً ۶-۸nm می باشد اما به هر حال مشکل در بازیابی نانو پودرهاست [۱۳]. در سال ۲۰۱۲ توسط avisar و همکارانش تأثیر نیتروژن بر روی فتوکاتالیست تیتانیوم دی اکسید در قالب صفحه فیلمی بررسی شد و نتیجه این تحقیق مشاهده تأثیر مثبت آن در حذف آمونیاک بود [۱۴].

آقای Kui Sheng Song و همکاران در سال ۲۰۱۲ با استفاده از نانو کاتالیست ZnO اقدام به حذف آمونیاک از پسابها کردند. در این پژوهش از این فتوکاتالیست تحت شرایط تابش اشعه UV و همچنین نور مرئی استفاده شد و اثر سایر متغیرها مثل pH، غلظت اولیه آمونیاک به صورت آمونیوم در محلول ، مدت زمان واکنش و شدت نور و اشعه UV مورد بررسی قرار گرفت [۶].

۲. متن

۱.۲. روش نانوفوتوکاتالیستی کاهش غلظت آمونیاک با استفاده از اکسید روی

در روش نانوفوتوکاتالیستی برای کاهش مقادیر آمونیاک محلول در آب از فوتوکاتالیست اکسید روی (ZnO) استفاده می‌کنیم. این فوتوکاتالیست در محدوده نور مرئی به میزان قابل قبولی فعال بوده و در اثر برخورد اشعه نور مرئی به آن باعث تجزیه مولکول‌های آب به رادیکال هیدروکسیل (OH^\bullet) می‌شود. این رادیکال‌های هیدروکسیل در ادامه با آمونیاک موجود در محلول واکنش داده و آن را تبدیل به هیدروژن و نیتروژن گازی می‌کنند. این تجزیه طی واکنش روبرو انجام می‌گیرد:



در ادامه یونهای H^+ تولید شده نیز با الکترون‌های اولیه تولیدی واکنش داده و با ترکیب با یکدیگر گاز هیدروژن تولید می‌کنند. همچنین امکان تولید نیترات و نیتريت نیز از آمونیاک اولیه وجود دارد که این دو ماده برای گیاهان مفید هستند. تولید این دو ماده طبق معادلات زیر صورت می‌گیرد:



روش کار بدین صورت می‌باشد که بالن ژوژه‌ای با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر را برای ظرف نگهداری محلول انتخاب کردیم. در آزمایش‌های انجام‌شده حجم اولیه برای همه نمونه‌ها ثابت و به میزان ۱۰۰ میلی‌لیتر بوده و میزان فوتوکاتالیست اکسید روی افزوده‌شده به هر نمونه و همچنین غلظت اولیه محلول‌ها متفاوت بوده است. هدف ما سنجش میزان کاهش آمونیاک در نمونه‌ها بر حسب زمان می‌باشد.

پس از اینکه محلول ساخته‌شده با غلظت مشخص را به بالن ژوژه اضافه نمودیم، میزان مشخصی از فوتوکاتالیست اکسید روی را وزن کرده و به آن اضافه می‌کنیم. سپس آهنربای کوچکی داخل بالن قرار داده و آن را روی همزن برقی با قابلیت تنظیم دما با دور ۲۰۰ rpm می‌گذاریم. کل این مجموعه در معرض نور لامپ مهتابی قرار داشت. نور توسط دو لامپ مهتابی که در دو طرف نمونه قرار داشت به آن تابیده می‌شد. به جز دو سمتی از بالن که از لامپ‌ها به آن نور تابیده می‌شد، سمت بالا و جهات دیگر را محفظه‌ای با پوشش داخلی فویل آلومینیومی قرار دادیم تا نور مزاحمی از بیرون وارد نشود و نتایج آزمایش‌ها دقیق‌تر گردد. باید این نکته بیان شود که نور لامپ‌های مهتابی به رنگ سفید بوده و مشابه طیف نور خورشید تمام دامنه موج‌های مربوط به نور مرئی را دارا می‌باشد. دمای محلول در طول انجام آزمایش ۲۷ درجه سانتی‌گراد بود. پس از قرارگیری نمونه در معرض نور و روشن نمودن همزن برای به هم زدن آن با دور ۲۰۰ rpm، زمان شروع را یادداشت نمودیم. در ادامه برای زمان‌های مختلف از محلول نمونه‌گیری نموده و غلظت آمونیاک در آن نمونه‌ها را به وسیله تست نسلر به دست آوردیم. همان‌گونه که گفتیم در آزمایش‌های گوناگونی که انجام دادیم میزان اولیه فوتوکاتالیست و همچنین غلظت اولیه محلول متفاوت بوده و میزان کارایی فوتوکاتالیست برای حذف آمونیاک در زمان‌های مختلف سنجیده می‌شد.

شدت نور در محل قرار گرفتن نمونه اندازه گیری شده و میزان آن در هر طرف بالن که به آن نور تابیده می شد و به سمت مهتابی بود برابر $I_x 3100$ (لوکس) بود. نانوفوتوکاتالیست به کار برده شده را در پایان تست ها می توان به وسیله سانتریفیوژ از محلول جدا نموده و آن را احیاء کرد. اندازه متوسط ذرات نانوفوتوکاتالیست 530nm می باشد. تصویر نانو اکسید روی مورد استفاده در شکل ۲ آورده شده است.



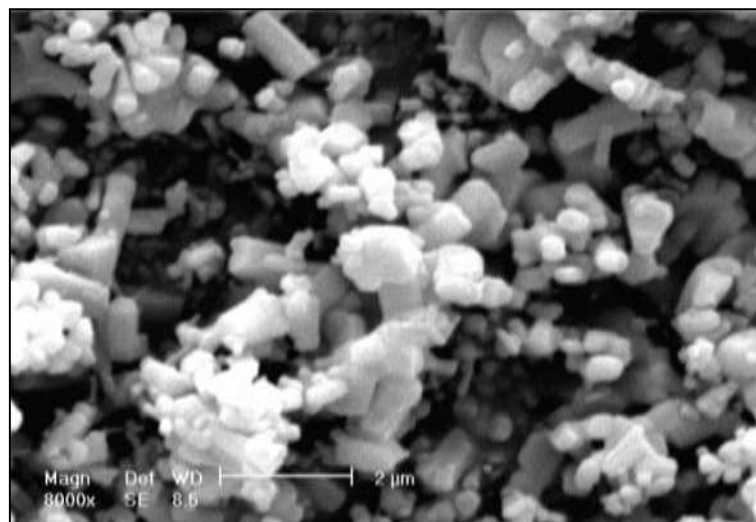
شکل ۲: نانو اکسید روی استفاده شده

خصوصیات مربوط به ترکیب شیمیایی نانو اکسید روی استفاده شده که محصول شرکت اسپانیایی شارلو است، در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲: مشخصات ترکیب شیمیایی نانو اکسید روی

کل	ZnO (%W/W)	Fe (%W/W)	Cd (%W/W)	As (%W/W)	Pb (%W/W)
۹۹/۸۵	۹۹/۷۴	۰/۰۲	۰/۰۰۱	۰/۰۰۰۵	۰/۰۰۵

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مربوط به نانو اکسید روی استفاده شده در شکل ۳ آورده شده است.



شکل ۳: تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نانو اکسید روی

خصوصیات مربوط به آنالیز اندازه ذره های نانو اکسید روی در جدول ۳ آمده است.

جدول ۳: نتایج آنالیز اندازه ذره برای نانو اکسید روی

مورفولوژی	میانگین اندازه ذره (میکرومتر)	حداکثر ذره (میکرومتر)	حداقل ذره (میکرومتر)
بی نظم	۰/۵۳	۱/۳۲	۰/۲۲

دستگاهی نیز برای اندازه گیری شدت نور مرئی در محل آزمایش به کار برده شد که تصویر آن در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴: دستگاه اندازه گیری شدت نور مرئی

۲.۲. اندازه گیری مقدار نیتروژن آمونیاکی با روش نسلر

دستور کار اندازه گیری آمونیاک مطابق با استاندارد $\text{NH}_3 - \text{N}$ - ۴۵۰۰ از کتاب روش های استاندارد آنالیز آب و پساب در زیر آمده است. محدوده غلظت آمونیاک مورد ارزیابی در این روش که به روش نسلر شناخته می شود، ۰/۰۲ تا ۲/۵۰ میلی گرم در لیتر می باشد. در مورد نمونه هایی با غلظت بیشتر بایستی رقیق سازی نمونه صورت می گیرد. برای اندازه گیری مقدار آمونیاک به روش نورسنجی نسلر مطابق دستورالعمل زیر عمل می شود:

- ۱) از منوی Stored Program دستگاه روش ۸۰۳۸ (اندازه گیری آمونیاک به روش نسلر) را انتخاب می کنیم.
- ۲) مقدار ۲۵ میلی لیتر از نمونه پساب و آب مقطر را در دو استوانه مدرج مخصوص به طور جداگانه می ریزیم.
- ۳) ۳ قطره از تثبیت کننده مواد معدنی به هر کدام از استوانه ها اضافه و ظرفها را چندین مرتبه تکان می دهیم تا اختلاط صورت گیرد.
- ۴) ۳ قطره از پلی وینیل الکل به هر کدام از استوانه ها اضافه می کنیم و ظرفها را چندین مرتبه تکان می دهیم تا اختلاط صورت گیرد.

- ۵) ۱ میلی لیتر از معرف نسلر به هر کدام از استوانه ها اضافه می کنیم و ظرفها را چندین مرتبه تکان می دهیم تا اختلاط صورت گیرد.
- ۶) در دستگاه اسپکتروفوتومتر زمان سنج را روی ۱ دقیقه تنظیم و اجازه می دهیم که واکنش های مربوطه انجام شوند.
- ۷) مقدار ۱۰ میلی لیتر از دو استوانه را در دو سل مکعبی مخصوص به طور جداگانه می ریزیم.
- ۸) دیواره هر دو سل را به کمک محلول استون تمیز کرده و سپس وسیله پارچه تمیز خشک می کنیم.
- ۹) سل آب مقطر را درون دستگاه اسپکتروفوتومتر قرار داده و کلید ZERO را فشار می دهیم. طول موج دستگاه در این حالت ۴۲۵ نانومتر می باشد.
- ۱۰) سل نمونه پساب مورد آزمایش را در دستگاه قرار داده و کلید READ را فشار می دهیم. طول موج دستگاه در این حالت ۴۲۵ نانومتر می باشد. شکل ۵ معرف های مورد استفاده در اندازه گیری آمونیاک را نشان می دهد.



شکل ۵: معرف های مورد استفاده در اندازه گیری آمونیاک

شکل ۶ سل های مکعبی اندازه گیری آمونیاک بعد از اضافه شدن معرفها را نشان می دهد. سل راست (زرد پر رنگ) بیانگر نمونه دارای آمونیاک و سل چپ (زرد روشن) سل محتوی آب مقطر است. لازم به ذکر است که از تثبیت کننده مواد معدنی برای حذف مزاحمت های کاتیون هایی مانند کلسیم و منیزیم (سختی آب) استفاده می شود. همچنین به کارگیری پلی وینیل الکل باعث تجمع آمونیاک ها و جداسازی آن ها از سایر مواد نیتروژن دار محیط می شود. همچنین شکل ۷ دستگاه اسپکتروفوتومتر مورد استفاده را نشان می دهد.



شکل ۷: دستگاه اسپکتروفوتومتر

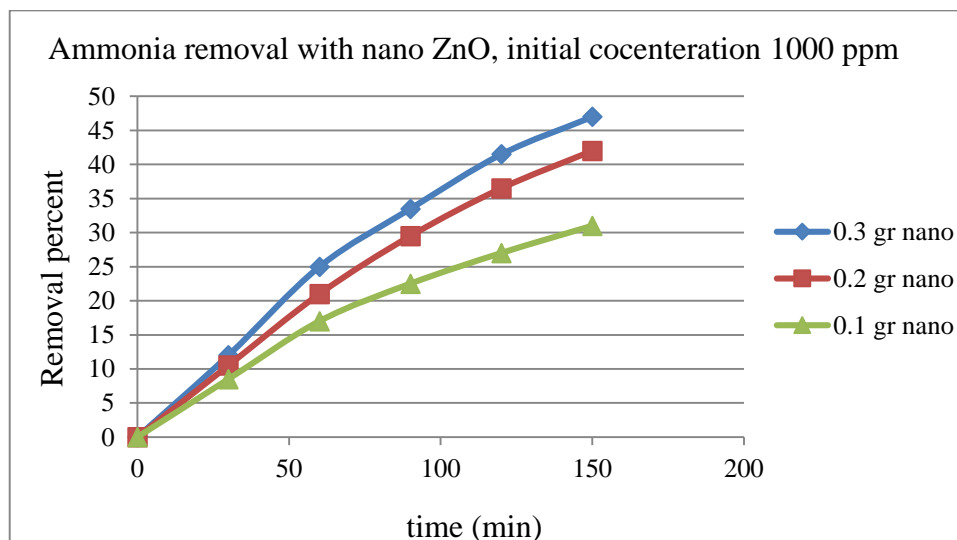


شکل ۶: سل های مکعبی اندازه گیری آمونیاک

۳.۲. نمودارهای کاهش آمونیاک توسط روش نانو فوتوکاتالیستی

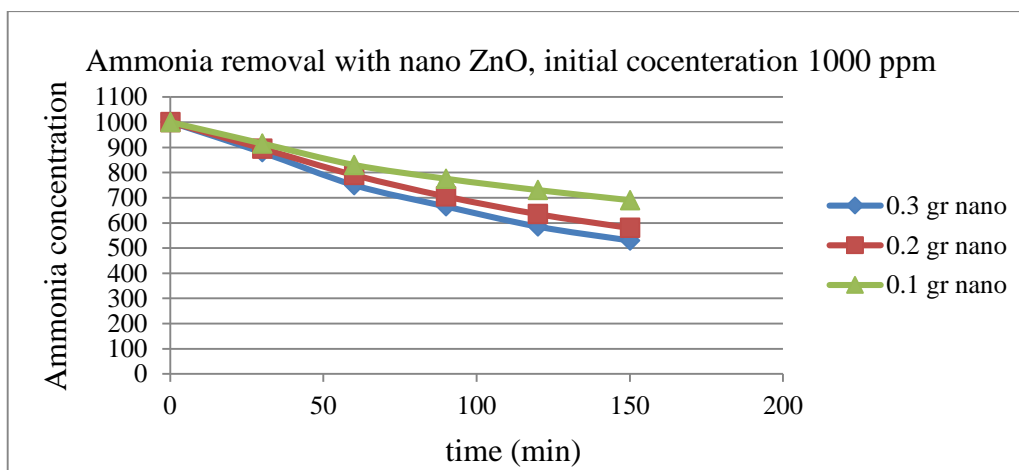
همان گونه که در شکل های ۸ تا ۱۳ آمده است برای کاهش میزان آمونیاک از سه مقدار متفاوت ۰/۳، ۰/۲ و ۰/۱ گرم نانو اکسید روی با خصوصیات ذکر شده در بخش قبلی مقاله استفاده شده است. شکل های ۸ تا ۱۳ نشان دهنده درصد حذف آمونیاک و تغییرات غلظت این آلاینده بر حسب زمان توسط نانو اکسید روی با اندازه میانگین ۵۳۰ نانومتر می باشد. پارامترهای بررسی شده برای سنجش میزان حذف شامل میزان نانو فوتوکاتالیست اولیه، زمان و غلظت اولیه آمونیاک در محلول بود. برای بررسی اثر این پارامترها بر میزان حذف این آلاینده، محلول با سه غلظت اولیه شامل ۱۰۰۰ ppm، ۸۰۰ ppm و ۶۰۰ ppm از آمونیاک استفاده شد. همچنین سه مقدار متفاوت ۰/۳، ۰/۲ و ۰/۱ گرم نانو اکسید روی برای آزمایشها مورد استفاده قرار گرفت. شرایط کلی آزمایش شامل دمای ۲۷ درجه سانتی گراد برای انجام تستها و شدت نور ۳۱۰۰ لوکس و همچنین دور همزن به میزان ۲۰۰ rpm بود که فرایند هم زدن توسط همزن و آهنربای مغناطیسی درون بالن ژوژه حاوی نانو ماده و محلول آمونیاکی انجام می گرفت. حجم محلول نمونه برای آزمایشها ۱۰۰ میلی لیتر بوده است.

با مشاهده نتایج به دست آمده مشخص می گردد که نانو فوتوکاتالیست استفاده شده در غلظت های بالاتر از محلول آمونیاکی، سرعت بیشتری برای حذف این ماده دارد که به دلیل برخورد و تماس های بیشتر و سریع تر بین مولکول های آمونیاک درون محلول با رادیکال هیدروکسیل تولید شده توسط نانو اکسید روی است که در نتیجه فرآیند با سرعت بیشتری روی می دهد. همچنین با افزایش میزان نانو فوتوکاتالیست موجود در محلول نیز تماسها و برخوردها زیادتر شده و سرعت و میزان حذف آمونیاک بیشتر می گردد. به دلیل وجود غلظت آمونیاک بیشتر در ابتدای انجام آزمایشها، شیب نمودارها در ابتدای بازه زمانی تند تر بوده و در ادامه نمودارها شیب کمتری پیدا می کنند. همچنین در نمونه های با میزان اولیه بیشتر نانو فوتوکاتالیست غلظت آمونیاک با سرعت بیشتر و به مقدار بیشتری کاهش می یابد. بیشترین بازده حذف در نمودار شماره ۸ می باشد که میزان حذف ۴۷ درصدی برای محلول با غلظت اولیه آمونیاک ۱۰۰۰ ppm و اکسید روی به میزان ۰/۳ گرم می باشد.

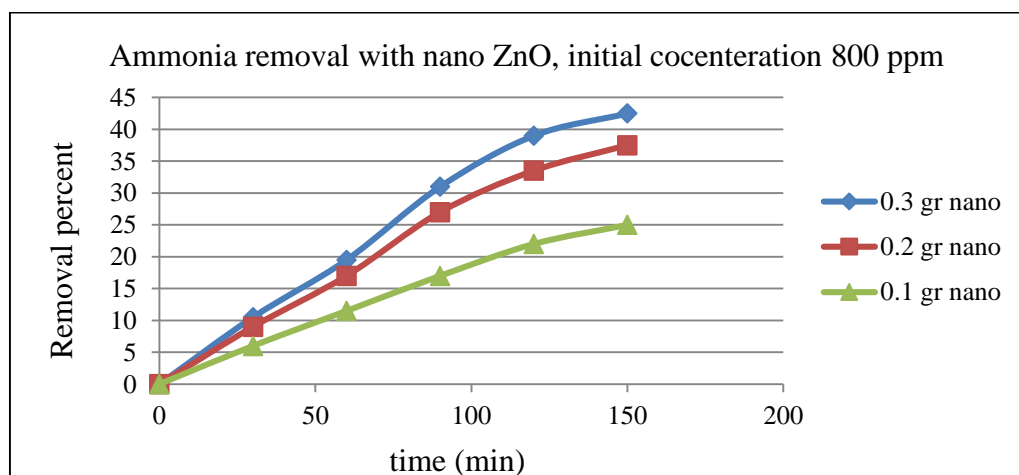


شکل ۸: تغییرات درصد حذف آمونیاک در طول زمان برای مقادیر مختلف نانو اکسید روی

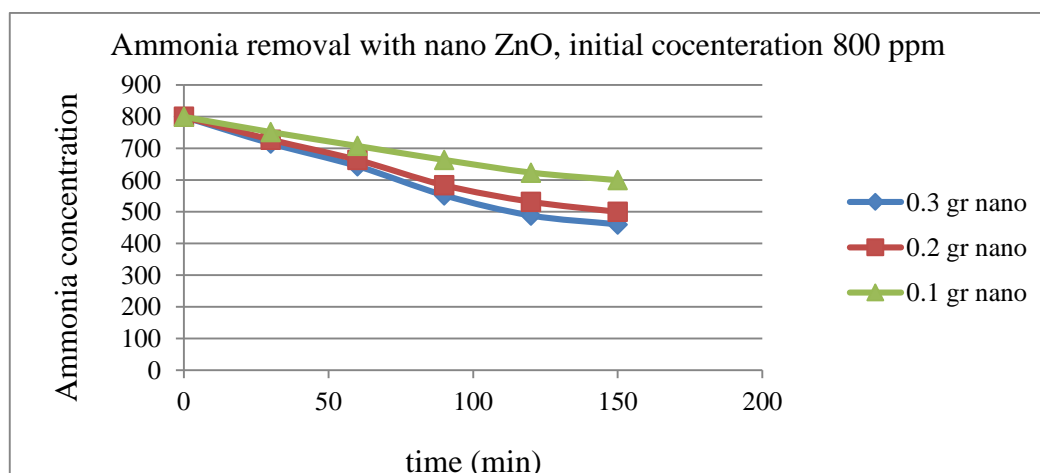
($C_0=1000$ ppm, $T=27$ °C, rotation: 200 rpm, 100 ml sample, 3100 lx)



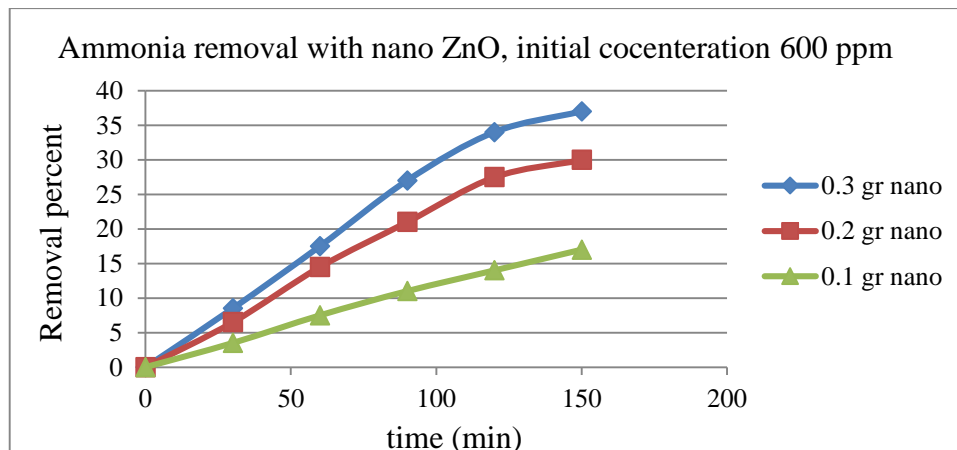
شکل ۹: تغییرات غلظت آمونیاک در طول زمان برای مقادیر مختلف نانو اکسید روی
($C_0=1000$ ppm, $T=27$ °C, rotation: 200 rpm, 100 ml sample, 3100 lx)



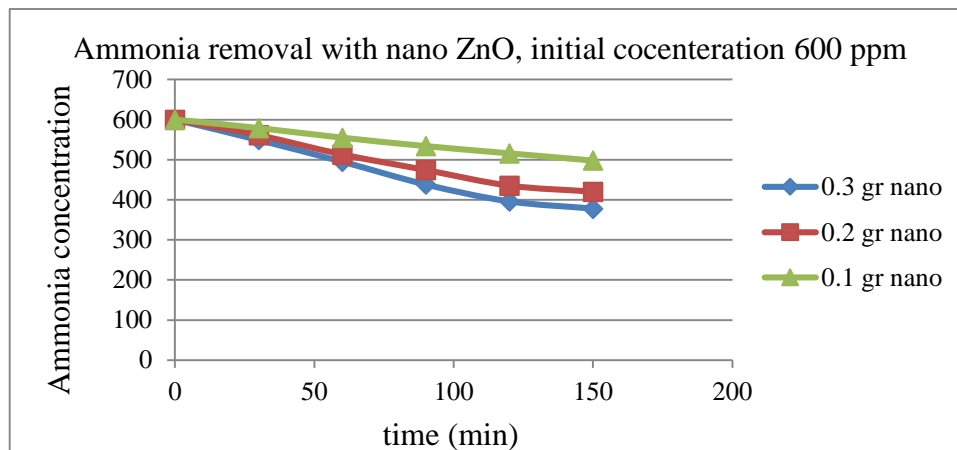
شکل ۱۰: تغییرات درصد حذف آمونیاک در طول زمان برای مقادیر مختلف نانو اکسید روی
($C_0=800$ ppm, $T=27$ °C, rotation: 200 rpm, 100 ml sample, 3100 lx)



شکل ۱۱: تغییرات غلظت آمونیاک در طول زمان برای مقادیر مختلف نانو اکسید روی
($C_0=800$ ppm, $T=27$ °C, rotation: 200 rpm, 100 ml sample, 3100 lx)



شکل ۱۲: تغییرات درصد حذف آمونیاک در طول زمان برای مقادیر مختلف نانو اکسید روی
 ($C_0=600$ ppm, $T=27$ °C, rotation: 200 rpm, 100 ml sample, 3100 lx)



شکل ۱۳: تغییرات غلظت آمونیاک در طول زمان برای مقادیر مختلف نانو اکسید روی
 ($C_0=600$ ppm, $T=27$ °C, rotation: 200 rpm, 100 ml sample, 3100 lx)

۳. نتیجه گیری

با مشاهده نتایج آزمایشهای انجام گرفته مشخص می‌گردد که نانو فوتوکاتالیست اکسید روی استفاده شده در غلظت‌های بالاتر از محلول آمونیاکی، سرعت بیشتری برای حذف این ماده دارد که به دلیل برخوردها و تماس‌های بیشتر و سریع‌تر بین مولکول‌های آمونیاک درون محلول با رادیکال هیدروکسیل تولیدشده توسط نانو اکسید روی است که در نتیجه فرآیند با سرعت بیشتری روی می‌دهد. همچنین با افزایش میزان نانو فوتوکاتالیست موجود در محلول نیز تماس‌ها و برخوردها زیادتر شده و سرعت و میزان حذف آمونیاک بیشتر می‌گردد. لذا با توجه به وجود غلظت آمونیاک بیشتر در ابتدای انجام آزمایش‌ها، شیب نمودارها در ابتدای بازه زمانی تند تر بوده و در ادامه نمودارها شیب کمتری پیدا می‌کنند. در نهایت لازم به ذکر است در نمونه‌های با میزان اولیه بیشتر نانوفتوکاتالیست غلظت آمونیاک با سرعت بیشتر و به مقدار بیشتری کاهش می‌یابد.

نتایج به دست آمده از این مقاله نشان می‌دهد استفاده از نانو فوتوکاتالیست اکسید روی به منظور کاهش غلظت آمونیاک درون آب و یا پساب، با توجه به کاربرد اشعه مرئی برای انجام واکنش‌های فتوکاتالیستی توسط اکسید روی، و با توجه به محصولات بی‌ضرر تولیدشده (گازهای نیتروژن و هیدروژن) روشی موثر، نوین و جالب می‌باشد که از نظر محیط زیستی بسیار ارزشمند است.

مراجع

- [1]. Industrial Wastewater Treatment, “Specialized training wastewater treatment”, spring 2005, Shiraz -iran
- [2]. Yost, Don M. “Ammonia and Liquid Ammonia Solutions”. Systematic Inorganic Chemistry. p. 132., 2007.
- [3]. Blum, Alexander, “On crystalline character of transparent solid ammonia”, Radiation Effects and Defects in Solids, 1975.
- [4]. Perrin, D. D., “Ionisation Constants of Inorganic Acids and Bases in Aqueous Solution”, 2nd Ed., Pergamon Press: Oxford, 1982.
- [5]. Zumdahl, Steven S., “Chemical Principles”, 6th Ed., Houghton Mifflin Company, 2009.
- [6]. Kui Sheng Song, Xiao Cai Yu, Dong Dong Hu, Xu Zheng, Ji Yao Guo, “Photocatalytic Degradation of Ammonia Nitrogen in Aquaculture Wastewater by Using Nano-ZnO”, December, Advanced Materials Research, Volumes 610 – 613, Pages 564-568, December 2012.
- [7]. Y. Shavisi, S. Sharifnia, S.N. Hosseini, M.A. Khadivi, “Application of TiO₂/perlite photocatalysis for degradation of ammonia in wastewater”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Volume 20, Issue 1, Pages 278–283, 25 January 2013.
- [8]. Sandro Maria Murgia, Antonio Poletti, Roberta Selvaggi, “Photocatalytic degradation of high ammonia concentration water solutions by TiO₂”, Annali di Chimica, Volume 95, Issue 5, pages 335–343, May 2005.
- [9]. Eva-Maria Bensen, Stefan Schroeter, Herbert Jacobs, Jos~ A. C, Broekaert, “Photocatalytic degradation of ammonia with TiO₂ as photocatalyst in the laboratory and under the use of solar radiation”, Chemosphere, Volume 35, Issue 7, Pages 1431–1445, October 1997.
- [10]. Anuj A. Vargeese, Krishnamurthi Muralidharan, “Anatase–brookite mixed phase nano TiO₂ catalyzed homolytic decomposition of ammonium nitrate”, Journal of Hazardous Materials, Volume 192, Issue 3, Pages 1314–1320, 15 September 2011.
- [11]. Valentin C. D., Finazzi E., Pacchioni G., “N-doped TiO₂: Theory and experiment”, Chemical Physics, Vol. 339, 44–56, 2007.
- [12]. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Aoki K., Taga Y., “Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides”, Science, Vol 293, 269–271, 2001.
- [13]. Zhang D., Zhou C.H., Lin C.X., Tong D.S., Yu W.H., “Synthesis of clay minerals”, 2010.
- [14]. Dror Avisar, Inna Horovitz, Luca Lozzi, Fabrizio Ruggieri, Mark Baker, Marie-Laure Abel, Hadas Mamane, “Impact of water quality on removal of carbamazepine in natural waters by N-doped TiO₂ photo-catalytic thin film surfaces”, Journal of Hazardous Materials, 244– 245, 2012.

بررسی عددی تولید استیلن از طریق اکسیداسیون جزئی متان تحت شرایط مایلد

عاطفه قلی زاده^{۱*}، سید رضا شعبانپان^۲، مرتضی قدیریان^۳، جواد احمدپور^۲

۱- نویسنده مسئول، کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، مازندران، ایران

۲- هیئت علمی، استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، مازندران، ایران

۳- هیئت علمی، استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه اراک، مرکزی، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: atefe.gholizade.72@gmail.com

چکیده:

استیلن در صنعت از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است زیرا به عنوان ماده اولیه در سنتز و تهیه مواد شیمیایی مختلف مورد نیاز می‌باشد. یکی از راه‌های تولید استیلن سوخت ناقص متان و اکسیژن می‌باشد. به همین منظور به شبیه‌سازی محفظه احتراق به صورت دو بعدی پرداخته شد و اثر پارامترهایی از قبیل پیش‌گرمایش اکسیدکننده و اثر افزودن اتان و پروپان به سوخت ورودی مورد بررسی قرار گرفت. در مطالعه حاضر از مدل احتراقی EDC و مدل توربولانس $k-\epsilon$ قابل‌تجزیه و سینتیک شیمیایی Modified Gri 3.0 استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد که پیش‌گرمایش اکسیدکننده منجر به افزایش ماکزیمم جزء مولی C_2H_2 و OH می‌شود. همچنین با افزودن اتان و پروپان به سوخت دما در محفظه احتراق یکنواخت‌تر شده و میزان جزء مولی C_2H_2 و CO افزایش می‌یابد. علاوه بر این با مقایسه نتایج بدست آمده از شبیه‌سازی دریافت می‌شود که افزودن اتان و پروپان به سوخت نقش موثرتری را نسبت به پیش‌گرمایش اکسیدکننده در تولید استیلن ایفا می‌کند.

کلمات کلیدی: احتراق مایلد، اکسیداسیون جزئی متان، تشکیل استیلن

Numerical Investigation of Acetylene Formation by Using Methane Partial Oxidation Under Mild Combustion Condition

Atefe Gholizade^{1*}, seyed Reza Shabani², Morteza Ghadirian³, Javad Ahmadpor²

1. M.Sc., Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Noshirvani University of Technology, Babol, Mazandaran, Iran

2. Faculty, Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Noshirvani University of Technology, Babol, Mazandaran, Iran

3. Faculty, Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Arak University, Markazi, Iran

Corresponding author Email address: atefe.gholizade.72@gmail.com

ABSTRACT:

Acetylene is of particular importance in industry because it is required as a raw material in the synthesis and preparation of various chemicals. One way to produce acetylene is partial oxidation of methane and oxygen. For this purpose, the combustion chamber was simulated in two dimensions and the effect of parameters such as preheating of the oxidizer and the effect of adding ethane and propane to the inlet fuel were investigated. In the present study, the EDC combustion model and the realizable $k-\epsilon$ turbulence model and the Modified Gri 3.0 chemical kinetics have been used. The results show that the preheating of the oxidizer leads to an increase in the maximum mole fraction of OH and C_2H_2 . Also, by adding ethane and propane to the fuel, the temperature in the combustion chamber becomes more uniform and the amount of CO and C_2H_2 molar components increases. In addition, by comparing the simulation results, it is obtained that the addition of ethane and propane to the fuel plays a more effective role than the oxidizer preheating in the production of acetylene.

Keywords: Mild combustion, methane partial oxidation, Formation of acetylene

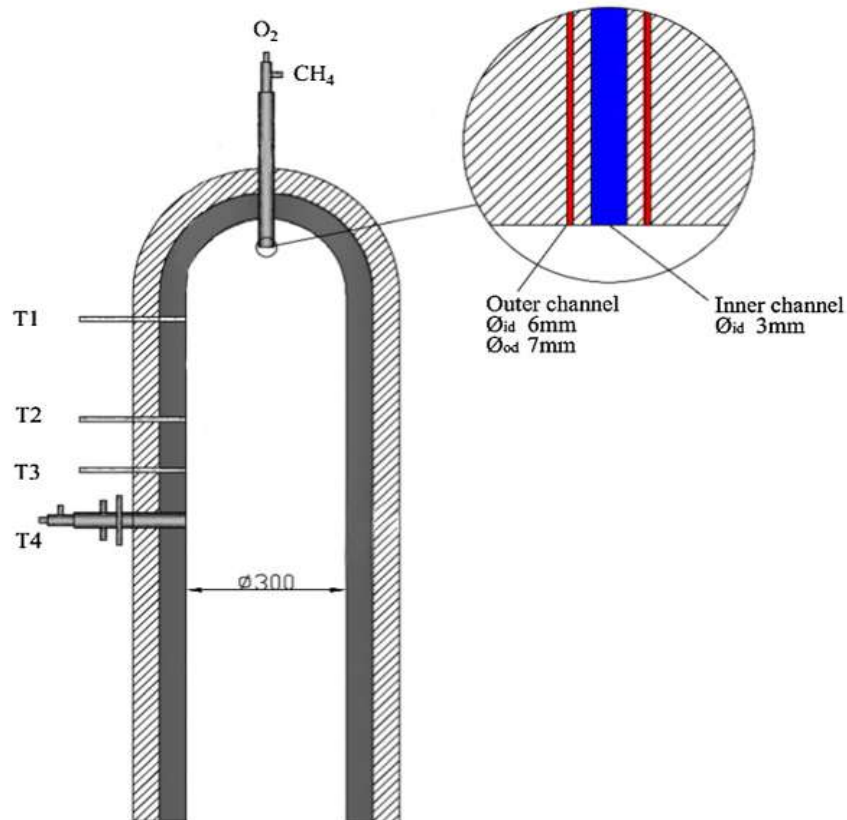
۱. مقدمه

چن و ژنگ در سال ۲۰۱۱ به امکان استفاده از بیوگازها در شرایط احتراق مایلد اکسی پرداختند و اثرات پارامترهایی از قبیل دمای پیش‌گرم شده مخلوط اکسیدکننده، غلظت اکسیژن در جریان اکسیدکننده و غلظت هیدروژن در مخلوط سوخت را مورد بررسی قرار دادند [۱]. نتایج نشان می‌دهد که احتراق مایلد اکسی با سوخت بیوگاز در شرایط دمای پیش‌گرمایش نسبتاً پایین اکسیدکننده، غلظت خیلی کم اکسیژن و با افزودن مقدار کمی هیدروژن به مخلوط سوخت می‌تواند اتفاق بیفتد. تو و همکاران در سال ۲۰۱۷ احتراق مایلد گاز طبیعی را در یک کوره صنعتی با هوای با دمای پایین (۱۳۰°C) از نظر تجربی مورد بررسی قرار دادند [۲]. آن‌ها موفق به ایجاد شرایط مایلد در کوره با هوای پیش‌گرمایش پایین و با نازل سوخت چرخشی شدند و توزیع دمای کاملاً یکنواخت و انتشار NO_x تا ۸۰٪ کمتر نسبت به احتراق معمولی بدست آمد. وانگ و همکاران در سال ۲۰۱۱ به بررسی انتشار شعله متان و هیدروژن در احتراق مایلد غیر پیش‌مخلوط در مشعل JHC پرداختند و اثر دمای لوله هم‌محور بر ساختار شعله در کسر جرمی‌های مختلف هیدروژن را تجزیه و تحلیل کردند [۳]. آن‌ها در مدل‌سازی از مدل توربولانسی Eddy Dissipation Concept و سه مکانیزم دقیق GRI Mech 3.0، GRI Mech 2.11 و DRM-22 استفاده کردند و پیش‌بینی ساختار شعله در مکانیزم‌های متفاوت تقریباً مشابه بود. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دمای لوله هم‌محور، دمای میانگین در کوره یکنواخت‌تر پخش می‌شود بنابراین پیشنهاد می‌شود در احتراق مایلد از هوای پیش‌گرم شده با دمای بالا برای یکنواختی بیشتر دما در کوره استفاده شود. همچنین آن‌ها به این نتیجه رسیدند که دمای لوله هم‌محور تأثیر قابل توجهی در ساختار شعله دارد در صورتی که تأثیر کسر جرمی‌های مختلف هیدروژن بسیار ضعیف است. هوانگ و همکاران در سال ۲۰۱۴ به ارزیابی عددی و تجربی تأثیر دمای هوای پیش‌گرم شده بر عملکرد احتراق مایلد گاز سنتز پرداختند [۴]. آن‌ها از کوره‌ای با جریان موازی استفاده کردند که سوخت شامل H_2 ۴٪، CO ۲۴٪ و N_2 ۲۱٪ می‌باشد. آن‌ها در این شبیه‌سازی از مدل توربولانسی $k-\epsilon$ realizable و برای محاسبه اثر آشفتگی از مدل Eddy Dissipation Concept استفاده کردند. نتایج نشان می‌دهد که پیش‌گرم کردن دمای هوا منجر به افزایش انتشار NO_x و کاهش انتشار CO می‌شود. همچنین افزایش نسبت هم‌ارزی در به تاخیر افتادن اختلاط هوا و سوخت کمک می‌کند که منجر به افزایش گردش گاز در داخل کوره و کاهش انتشار CO می‌شود. روتبیر و همکاران در سال ۲۰۰۹ به بررسی اثر دمای هوای پیش‌گرم شده بر روی رژیم احتراق بدون شعله مایلد در مقیاس آزمایشگاهی پرداختند [۵]. نتایج نشان می‌دهد که وقتی دمای هوای ورودی کاهش یابد، منطقه واکنش به تدریج به قسمت پایین کوره حرکت می‌کند و انتشار NO_x نیز کاهش می‌یابد در صورتی که بدون پیش‌گرم شدن هوا، منطقه واکنش در وسط محفظه احتراق در شرایط رقت زیاد رخ می‌دهد. مهرگان و مقیمان در سال ۲۰۱۸ به بررسی اثر پیش‌گرمایش و رقت اکسیدکننده بر روی انتشار NO_x حاصل از احتراق بدون شعله (مایلد) بیوگاز پرداختند [۶]. محفظه احتراق دارای طول ۶۰۰ mm و قطر ۱۵۰ mm می‌باشد که سوخت حاوی ۶۰٪ متان و ۴۰٪ کربن دی‌اکسید با دمای ۳۰۰ k می‌باشد. آن‌ها در این شبیه‌سازی از مدل $k-\epsilon$ استاندارد و مدل تشعشعی Discrete Ordinates استفاده کردند. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اکسیژن و دمای هوای پیش‌گرم شده باعث انتشار بیشتر NO_x می‌شود. نوع رقیق‌کننده تأثیر بسیار کمی در انتشار NO_x دارد و استفاده از نیتروژن در مقایسه با کربن دی‌اکسید منجر به کاهش انتشار NO_x می‌شود. ژانگ و همکاران در سال ۲۰۱۹ تأثیر پارامترهایی از قبیل سرعت جت، غلظت CO_2 و دمای پیش‌گرمایش را بر عدد دامکولر تحت رژیم احتراق مایلد در کوره آزمایشگاهی مورد بررسی قرار دادند [۷]. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش سرعت جت و غلظت CO_2 عدد دامکولر کاهش می‌یابد. همچنین با کاهش دمای پیش‌گرمایش مقدار آشفتگی کاهش می‌یابد و سرعت واکنش را کند می‌کند که منجر به

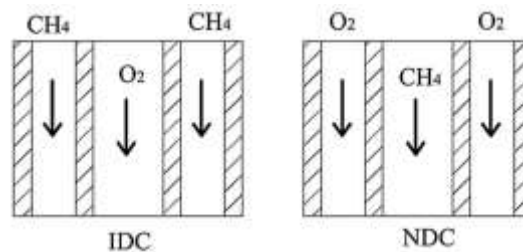
کاهش عدد دامکولر نیز می شود. لی و همکاران در سال ۲۰۱۷ دستیابی به احتراق مایلد، از طریق اکسیداسیون جزئی بر اساس ویژگی شعله در نحوه ورود سوخت و هوا را در مشعل مورد بررسی قرار داده است [۸]. اگر سوخت در مرکز و هوا در اطراف، از بالا وارد کوره شوند آرایش کلاسیک NDC و در صورتی که هوا در مرکز و سوخت در اطراف، از بالا وارد کوره شوند آرایش معکوس IDC نامگذاری شده است. فرآیند اکسیداسیون جزئی یک واکنش شیمیایی است که سوخت و هوا به صورت جزئی می سوزند و گاز سنتز که سرشار از هیدروژن است تولید می کنند. در صورتی که احتراق مایلد و اکسیداسیون جزئی با هم انجام شوند مشکلاتی از قبیل قطع سوختن، ناپایداری شعله و تشکیل دوده کمتر خواهد شد. نتایج نشان می دهد که در آرایش معکوس (IDC) به دلیل یکنواخت شدن دما در کوره حالت مایلد اتفاق می افتد در صورتی که در آرایش کلاسیک (NDC) شعله در نزدیکی خروجی کوره دیده می شود. همچنین نسبت هوا و سوخت پارامتر مهم در احتراق است که اگر نسبت هوا به سوخت بیشتر از ۱/۳۹ باشد در کوره شعله خواهیم داشت. ژانگ و همکاران در سال ۲۰۱۶ به شبیه سازی عددی راکتور اکسیداسیون جزئی توسط CFD و شیمی دقیق برای تولید استیلن و گاز سنتز پرداختند و اثر پارامترهایی از قبیل دمای پیش گرمایش و نسبت هم ارزی که از پارامترهای عملیاتی مهم برای اکسیداسیون جزئی به حساب می آیند را مورد بررسی قرار دادند [۹]. نتایج نشان می دهد که افزایش دمای پیش گرمایش منجر به افزایش مقدار استیلن می شود. مسیر تولید استیلن نسبت به مسیر تولید CO به دما حساس تر می باشد. آن ها به این نتیجه رسیدند که با افزودن اتان، مقدار استیلن افزایش می یابد. هدف از این پژوهش بررسی عددی تولید استیلن بوده و به همین منظور اثر پیش گرمایش اکسیدکننده و اثر افزودن اتان و پروپان به سوخت مورد بررسی قرار گرفته است. ژانگ و همکاران در سال ۲۰۱۷ به مطالعه امکان استفاده مستقیم از گاز مرطوب در فرآیند اکسیداسیون جزئی پرداختند [۱۰]. آن ها آزمایش شعله تحت متان را با نسبت خاصی از اتان و پروپان در راکتور مک کنا انجام دادند و از مکانیزم Modified GRI 3.0 به خاطر دقت بالا و هزینه محاسباتی کم در این شبیه سازی استفاده کردند. نتایج نشان می دهد که با افزودن اتان و پروپان زمان فعال سازی واکنش کوتاه شده و پیک دمایی و مقدار تولید استیلن و کربن مونوکسید افزایش می یابد. تمایز فرآیند اکسیداسیون جزئی گاز مرطوب نسبت به فرآیند اکسیداسیون جزئی متان در افزایش مقدار استیلن بوده و بهینه سازی نسبت هم ارزی و مکان فرورنشانی را در پی دارد.

۲. محفظه احتراق آزمایشگاهی

محفظه احتراق مورد مطالعه در این بخش برگرفته از مقاله لی و همکاران [۸] است که به صورت ۱ ستوانه ای به قطر mm ۳۰۰ و به طول mm ۱۵۰۰ می باشد که در شکل ۱ نشان داده شده است. همچنین نازل سوخت و اکسیژن در بالای کوره به صورت دو لوله هم محور می باشد. لوله مرکزی دارای ضخامت mm ۱/۵ است که قطر داخلی mm ۳ و قطر خارجی mm ۶ می باشد و لوله بیرونی دارای ضخامت mm ۱۱/۵ است که قطر داخلی mm ۷ و قطر خارجی mm ۳۰ می باشد. در این پژوهش از متان به عنوان سوخت و از اکسیژن خالص به عنوان اکسیدکننده استفاده شده است. تزریق متان و اکسیژن خالص از بالای کوره بدون پیش گرم شدن در دمای k ۲۸۸ و فشار عملیاتی ۱ اتمسفر به دو صورت آرایش معکوس (IDC) و آرایش کلاسیک (NDC) صورت می گیرد. در آرایش معکوس (IDC) اکسیژن خالص از لوله مرکزی و متان از لوله بیرونی وارد کوره می شود و در آرایش کلاسیک (NDC) اکسیژن خالص از لوله بیرونی و متان از لوله مرکزی وارد کوره می شود که در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۱۷- نمایی از محفظه احتراق و نازلها



شکل ۱۸- نحوه تزریق متان و اکسیژن خالص به داخل کوره

۳. معادلات حاکم بر مسئله

معادلات ناویر استوکس یکی از مهم ترین معادلات مکانیک سیالات است که کاربرد زیادی در حل مسائل دینامیک سیالات محاسباتی دارد. معادلات حاکم برای شبیه سازی احتراق شامل معادله پیوستگی، بقای مومنتوم و بقای انرژی می باشد.

➤ معادله پیوستگی:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{V}) = 0 \quad (1)$$

➤ معادله بقای مومنتوم:

$$\frac{\partial \rho \vec{V}}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} (\rho \vec{V}) = -\vec{\nabla} p + \vec{\nabla} \cdot (\mu \nabla \vec{V}) \quad (2)$$

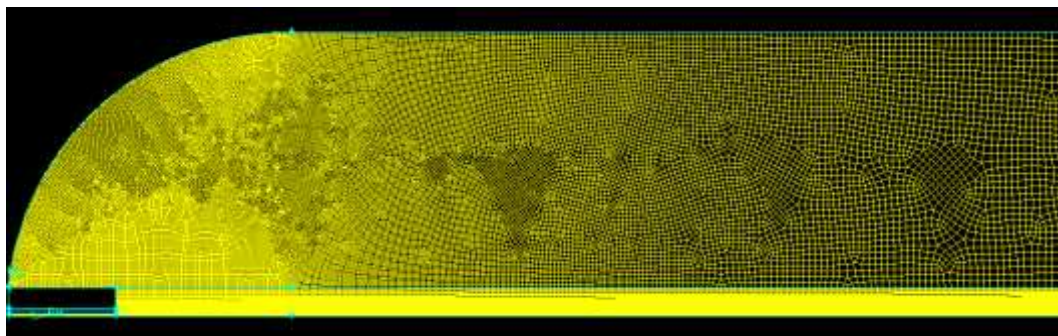
➤ معادله انرژی:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \cdot (\vec{V}(\rho E + P)) = \nabla \cdot \left(K_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j + (\tau_{eff} \cdot \vec{V}) \right) + S_h \quad (3)$$

که در روابط بالا V بردار سرعت، ρ چگالی جریان سیال، μ لزجت جریان، p فشار جریان، K_{eff} رسانایی موثر، S_h جمله چشمه تشعشع واکنش می باشد.

۴. تنظیمات مدل

در این مقاله، محفظه احتراق با استفاده از نرم افزار گمبیت به صورت دو بعدی و محور متقارن با تعداد ۶۹۰۰۰ مش ترسیم گردید و سپس با استفاده از نرم افزار Ansys Fluent 17.2 شبیه سازی شد که در شکل ۳ نشان داده شده است. در این شبیه سازی از مدل $k-\epsilon$ realizable و wall function enhanced برای محاسبه جریان توربولانسی و مدل احتراقی Eddy dissipation concept و مکانیزم Modified GRI 3.0 استفاده شده است. اثر تشعشع نیز با استفاده از مدل (discrete DO (ordinates با محاسبه ضرایب بر اساس مدل WSGGM اعمال شده است.



شکل ۱۹- نمایی از مش بندی محفظه احتراق

۵. نتایج و بحث

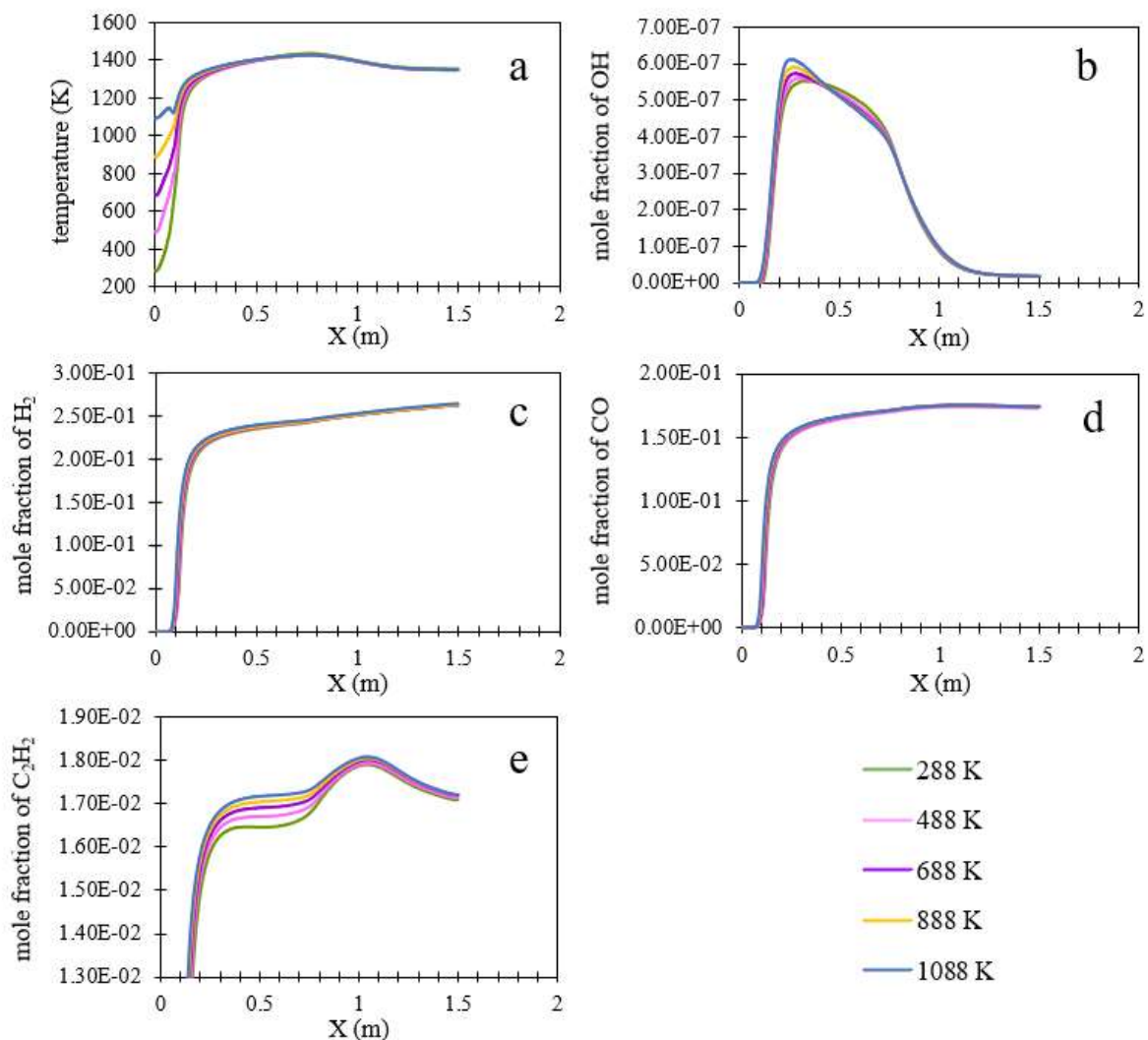
۵-۱. اثر پیش گرمایش اکسیدکننده در حالت IDC:

در این بخش به بررسی اثر پیش گرم کردن اکسیژن ورودی بر عملکرد ریفرمر در حالت IDC پرداخته شد. در شرایط مرزی مربوط به اثر پیش گرمایش اکسیژن، متان با دبی ۰/۵۵۳۳۸۱ g/s از لوله بیرونی و اکسیژن خالص با دبی ۰/۷۶۵۸۵۴ g/s از لوله مرکزی به کوره تزریق می شود و نسبت ورود اکسیژن خالص به متان نیز ۰/۶۹ می باشد. مشخصات ران های گرفته شده در جدول ۱ توضیح داده شده است.

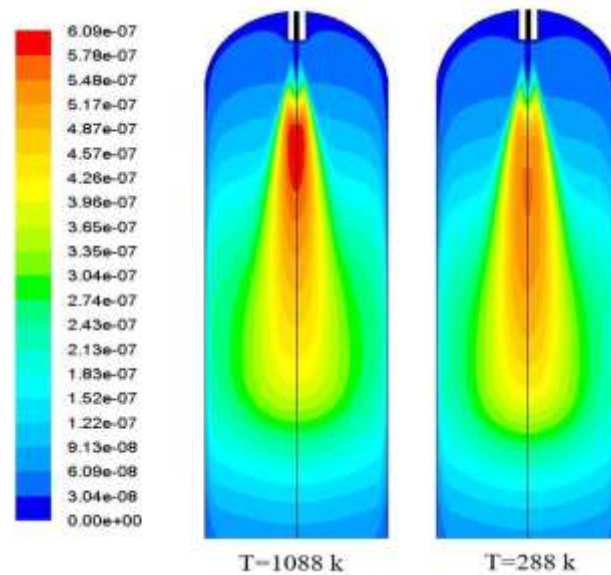
جدول ۳- دماهای مختلف مربوط به پیش گرمایش اکسیژن

شماره ران	نسبت مولی اکسیژن به سوخت	دمای جریان اکسیژن (K)	دمای جریان متان (K)
ران ۱	۰/۶۹	۲۸۸	۲۸۸
ران ۲	۰/۶۹	۴۸۸	۲۸۸
ران ۳	۰/۶۹	۶۸۸	۲۸۸
ران ۴	۰/۶۹	۸۸۸	۲۸۸
ران ۵	۰/۶۹	۱۰۸۸	۲۸۸

شکل ۴ تأثیر پیش گرمایش دمای اکسیژن ورودی را در دماهای مختلف در حالت IDC نشان می دهد. همان طور که در شکل ۴-a مشاهده می شود افزایش دمای پیش گرمایش اکسیژن بر پروفایل توزیع دما تغییر محسوسی ایجاد نکرده و در دماهای پیش گرمایش مختلف، توزیع دما در محفظه احتراق یکسان می باشد. از شکل ۴-b می توان فهمید که با افزایش دمای پیش گرمایش اکسیژن، ماکزیمم میزان جزء مولی OH نیز افزایش می یابد. به منظور درک بهتر مسئله، کانتور جزء مولی OH در دو دمای پیش گرمایش ۲۸۸ k و ۱۰۸۸ k در حالت IDC نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۵ مشاهده می شود با افزایش دمای پیش گرمایش، غلظت OH در محفظه احتراق بیشتر می شود. همان طور که در شکل های ۴-c و ۴-d مشاهده می کنید با افزایش دمای پیش گرمایش اکسیژن، میزان جزء مولی H_2 و CO تغییر محسوسی نمی کند و برای دماهای مختلف یکسان می باشد. شکل ۴-e اثر پیش گرمایش دمای اکسیژن ورودی را بر میزان غلظت استیلن نشان می دهد. از شکل می توان فهمید که با افزایش دمای پیش گرمایش اکسیژن، میزان غلظت استیلن نیز افزایش می یابد به طوری که در دمای پیش گرمایش ۱۰۸۸ k نسبت به ۲۸۸ k میزان جزء مولی استیلن در خروجی ریفرمر به اندازه ۷۵٪ افزایش می یابد.



شکل ۲- تأثیر پیش گرمایش اکسیژن بر پروفایل دما و غلظت اجزاء خروجی در حالت IDC



شکل ۲۱- کانتور جزء مولی OH برای پیش گرمایش اکسیژن در دو دمای ۲۸۸ k و ۱۰۸۸ k در حالت IDC

۲-۵. اثر افزودن اتان و پروپان به سوخت در حالت NDC:

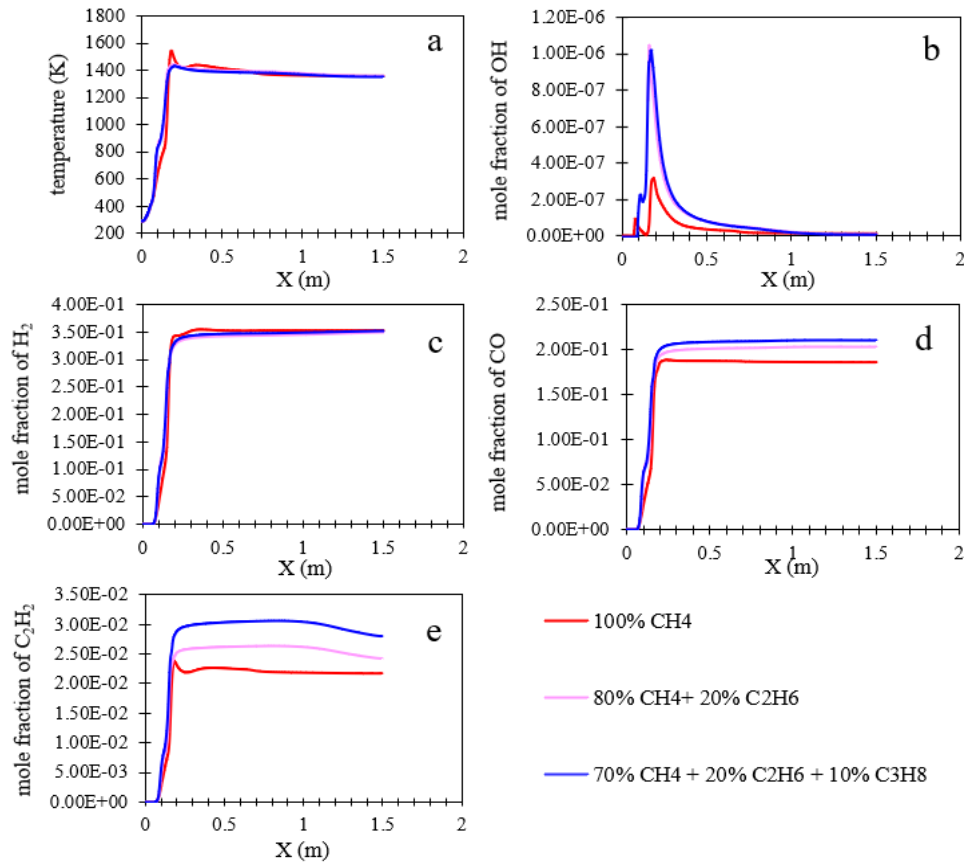
در این بخش به بررسی تأثیر افزودن اتان و پروپان به سوخت ورودی در حالت NDC پرداخته شد. در آرایش NDC متان به همراه اتان و پروپان با دبی 0.553381 g/s از لوله مرکزی وارد محفظه احتراق می‌شوند و اکسیژن خالص نیز با دبی 0.765884 g/s از لوله بیرونی وارد محفظه احتراق می‌شوند. مشخصات جزء مولی سوخت در جدول ۲ توضیح داده شده است.

جدول ۴- جزء مولی و مشخصات جریان خوراک

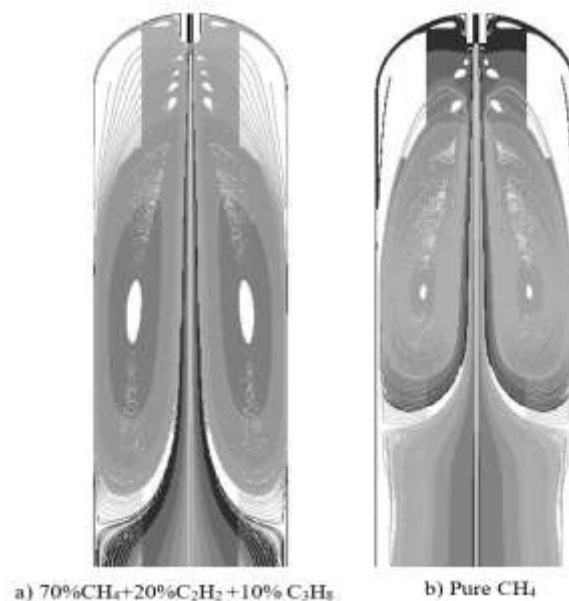
شماره ران	نسبت مولی اکسیژن به متان	کسر مولی متان	کسر مولی اتان	کسر مولی پروپان
ران ۱	۰/۶۹	۱	۰	۰
ران ۲	۰/۸۶	۰/۸	۰/۲	۰
ران ۳	۰/۹۸	۰/۷	۰/۲	۰/۱

شکل ۶ تأثیر افزودن اتان و پروپان به سوخت را بر پروفایل دما و غلظت اجزاء خروجی در حالت NDC نشان می‌دهد. از شکل ۶-a می‌توان دریافت که با افزودن اتان و پروپان به سوخت ورودی، ماکزیمم دما در محفظه احتراق کاهش می‌یابد. برای درک بهتر مسئله مسیر گردش گازهای برگشتی برای متان خالص و مخلوط متان، اتان و پروپان در شکل ۷ نشان داده شده است. از شکل می‌توان فهمید که ناحیه گردش گازهای برگشتی در مخلوط متان، اتان و پروپان وسیع‌تر از متان خالص می‌باشد که منجر به اختلاط بهتر گازهای سوخته و گازهای تازه شده و دمای یکنواخت‌تری را در محفظه احتراق به ارمغان می‌آورد. شکل ۶-b اثر افزودن اتان و پروپان به سوخت ورودی را بر غلظت OH نشان می‌دهد. از شکل می‌توان فهمید که با افزودن اتان و پروپان، میزان ماکزیمم غلظت OH افزایش می‌یابد به طوری که میزان ماکزیمم جزء مولی OH در مخلوط متان، اتان و پروپان $3/22$ برابر متان خالص می‌باشد. همان‌طور که شکل ۶-c نشان می‌دهد با افزودن اتان و پروپان به سوخت، جزء مولی هیدروژن در خروجی ریفرمر برای همه حالت‌ها تقریباً یکسان می‌باشد. شکل‌های ۶-d و ۶-e تأثیر افزودن اتان و پروپان را بر غلظت CO و C_2H_2 نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزودن اتان و پروپان، میزان غلظت CO و C_2H_2 افزایش

می‌یابد به طوری که میزان جزء مولی CO و C_2H_2 در خروجی ریفرمر در حالت مخلوط متان، اتان و پروپان نسبت به متان خالص به ترتیب $۱۲/۶\%$ و $۲۸/۲\%$ افزایش می‌یابد.

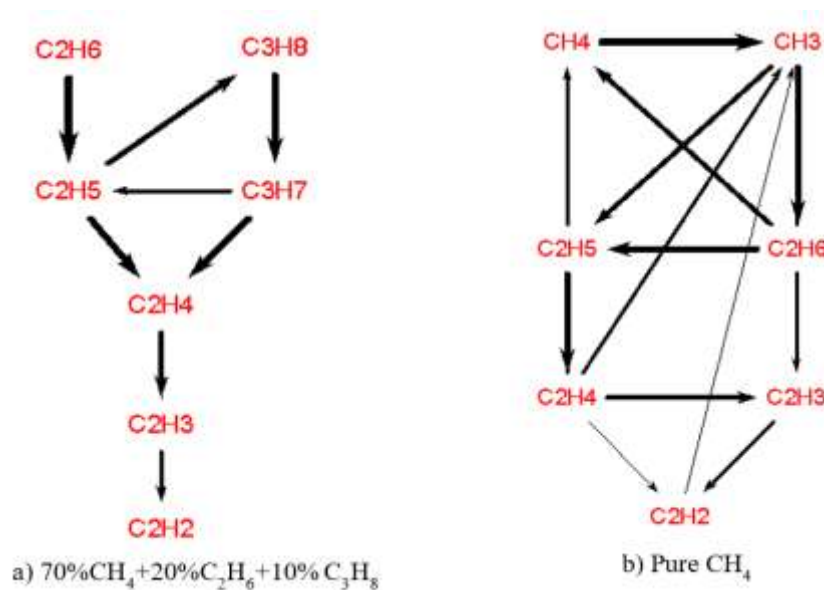


شکل ۲۲- تأثیر افزودن اتان و پروپان بر روی پروفایل دما و غلظت اجزاء در حالت NDC



شکل ۲۳- مسیر گردش گازهای برگشتی برای a- متان خالص و b- مخلوط متان، اتان و پروپان در حالت NDC

به منظور درک بهتر مسئله با استفاده از نرم افزار Chemkin pro به تجزیه و تحلیل مسیر واکنش و نرخ تولید استیلن برای متان خالص و مخلوط متان، اتان و پروپان پرداخته شد که در شکل ۸ نشان داده شده است. بیشترین مقدار تولید استیلن برای متان خالص و مخلوط متان، اتان و پروپان از طریق واکنش $C_2H_3 + O_2 \leftrightarrow HO_2 + C_2H_2$ می باشد این در حالی است که نرخ تولید استیلن برای متان خالص $2/43 \times 10^{-6} \text{ gmole/cm}^3.s$ می باشد و نرخ تولید استیلن برای مخلوط متان، اتان و پروپان $2/55 \times 10^{-5} \text{ gmole/cm}^3.s$ می باشد. با تامل در نتایج دریافت می شود که میزان تولید استیلن در مخلوط متان، اتان و پروپان بیشتر از متان خالص می باشد.



شکل ۲۴- مسیر تشکیل استیلن برای دو حالت a- مخلوط متان، اتان و پروپان و b- متان خالص

۶. نتیجه گیری

در این مقاله به شبیه سازی ریفرمر اکسیداسیون جزئی متان تحت شرایط احتراق مایلد جهت افزایش تولید گاز استیلن پرداخته شد. محفظه احتراق به صورت دو بعدی و متقارن محور در نرم افزار Ansys Fluent 17.2 شبیه سازی شده است. محفظه احتراق به صورت استوانه ای به قطر ۳۰۰mm و به طول ۱۵۰۰mm می باشد. به منظور بررسی تشکیل استیلن در ریفرمر، اثر پارامترهایی از قبیل پیش گرمایش اکسیدکننده و اثر افزودن اتان و پروپان به سوخت ورودی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج شبیه سازی نشان می دهد که با پیش گرم کردن اکسیژن توزیع دما در محفظه احتراق تغییری نمی کند اما میزان جزء مولی OH و C_2H_2 افزایش می یابد. اثر افزودن اتان و پروپان به سوخت ورودی نیز با کاهش دمای محفظه احتراق همراه بوده است و دلیل آن هم می تواند به وسیع تر بودن حجم منطقه گردش گازهای سوخته و گازهای تازه و اختلاط بهتر آنها باشد. همچنین افزودن اتان و پروپان به سوخت ورودی میزان جزء مولی CO و C_2H_2 را در خروجی ریفرمر در مخلوط متان، اتان و پروپان نسبت به متان خالص به اندازه $12/6\%$ و $28/2\%$ افزایش می دهد. با بررسی های انجام شده می توان نتیجه گرفت که اثر افزودن اتان و پروپان در تولید بیشتر استیلن نقش موثرتری داشته و از اهمیت بیشتری نسبت به اثر پیش گرمایش اکسیدکننده برخوردار می باشد.

۷. قدردانی

همچنین نویسندگان از شرکت ملی گاز ایران برای حمایت‌های سخاوتمندانه‌شان در اجرای پروژه تشکر و قدردانی می‌کنند.

مراجع

- [1]. Chen, S. and C. Zheng, Counterflow diffusion flame of hydrogen-enriched biogas under MILD oxy-fuel condition. *International journal of hydrogen energy*, 2011. **36**(23): p. 15403-15413.
- [2]. Tu, Y., et al., MILD combustion of natural gas using low preheating temperature air in an industrial furnace. *Fuel Processing Technology*, 2017. **156**: p. 72-81.
- [3]. Wang, F., et al., Diffusion flame of a CH₄/H₂ jet in hot low-oxygen coflow. *International journal of hydrogen energy*, 2011. **36**(15): p. 9267-9277.
- [4]. Huang, M., et al., Effect of air preheat temperature on the MILD combustion of syngas. *Energy conversion and management*, 2014. **86**: p. 356-364.
- [5]. Rottier, C., et al. On the effect of air temperature on mild flameless combustion regime of high temperature furnace. in *Proceedings of the European Combustion Meeting*. Vienna, Austria. 2009.
- [6]. Mehregan, M. and M. Moghiman, A numerical investigation of preheated diluted oxidizer influence on NO_x emission of biogas flameless combustion using Taguchi approach. *Fuel*, 2018. **227**: p. 1-5.
- [7]. Zhang, Z., et al., Numerical investigation of the effects of different injection parameters on Damköhler number in the natural gas MILD combustion. *Fuel*, 2019. **237**: p. 60-70.
- [8]. Li, X., et al., Experimental and numerical study of MILD combustion in a bench-scale natural gas partial oxidation gasifier. *Fuel*, 2017. **193**: p. 197-205.
- [9]. Zhang, Q., et al., Simulations of methane partial oxidation by CFD coupled with detailed chemistry at industrial operating conditions. *Chemical Engineering Science*, 2016. **142**: p. 126-136.
- [10]. Zhang, Q., J. Wang, and T. Wang, Effect of ethane and propane addition on acetylene production in the partial oxidation process of methane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017. **56**(18): p. 5174-5184.

بررسی اثر تجهیزات داخلی بر عملکرد جداکننده های دو فازی

سامان محمدی^۱، علیرضا میراویلیایی^{۱*}، ندا عظیمی^۲

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: armiroliaei@uma.ac.ir

چکیده:

نفت استخراج شده و تولیدی از چاه همواره به صورت نفت خام خالص در دسترس نمی باشد و بنا به دلایلی همچون برخورداری خود مخزن از گاز یا آب و یا تزریق گاز، به صورت چندفازی می باشد؛ به همین سبب برای جدا نمودن نفت از گاز یا آب باید سیال استخراج شده مراحل جداسازی متفاوتی را طی نماید. به طور معمول جداسازی گاز از نفت در دو مرحله کلی صورت می گیرد: جداسازی فیزیکی و جداسازی شیمیایی. جداسازی فیزیکی به عملی گفته می شود که بر اساس آن مخلوط دو یا چند ماده از راه های مختلف به اجزاء تشکیل دهنده مخلوط تقسیم شود. در این پژوهش تمرکز بر روی جداسازی فیزیکی گاز از نفت می باشد. به منظور جداسازی فیزیکی از تجهیزاتی به نام جداکننده استفاده می شود. با توجه به انجام کارهای تحقیقاتی کم در زمینه شبیه سازی جداکننده های چندفازی و تأثیر پارامترهای مؤثر روی راندمان آن ها، در این پژوهش مدل سه بعدی از یک جداکننده دو فازی مورد بررسی قرار خواهد گرفت. با استفاده از نرم افزارهای رایج دینامیک سیالات محاسباتی به شبیه سازی جریان دو فازی در هندسه سه بعدی پرداخته خواهد شد. در شبیه سازی ها تأثیر متعلقات داخلی روی مشخصات جریان و عملکرد جداکننده ها با استفاده از مدل های چند فازی بررسی خواهد شد. در این پژوهش نتایج شبیه سازی شامل کانتور چگالی فاز مخلوط، مقدار گاز خروجی از خروجی نفت و پروفایل سرعت سیال در مخزن جداکننده مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج نشان داد که، حضور بافل های مختلخل، تعداد آن ها و هندسه صفحات انحراف دهنده تأثیر چشمگیری بر بازده جداسازی دارند.

کلمات کلیدی: جداکننده گرانشی، مدل سازی عددی، دینامیک سیالات محاسباتی، جریان چندفازی

Investigating the Effect of Internal Equipment on the Performance of Two-Phase Separators

Saman mohammadi¹, Ali Reza Miroliaei^{1*}, Neda Azimi²

1. Department of Chemical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran
2. Department of Chemical Engineering, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran

Corresponding author Email address: armiroliaei@uma.ac.ir

ABSTRACT:

Extracted and produced crude oil from wells is not always available as pure crude oil and it is multiphase due to presence of gas in the reservoir and water injection by gas. Therefore, in order to separate oil from gas or water, there is need to apply different separation steps on the extracted fluid. Gas is usually separated from oil in two general steps: physical separation and chemical separation. Physical separation is the act of dividing a mixture of two or more substances into the constituents of a mixture in different ways. In this study, the focus is on the physical separation of gas from oil. In order to physically separation, equipment called separator is used. Due to the lack of research on the simulation of multiphase separators and the effect of effective parameters on their efficiency, a three-dimensional model of a two-phase separator is investigated. Using conventional Computational Fluids Dynamics software, two-phase flow simulation is performed. The effect of internal accessories on the flow characteristics and performance of the separators is investigated using multiphase models. In this study, the results including the mixed phase density contour, the amount of exhaust gas from the oil outlet and the fluid velocity profile in the separator tank are analyzed. The results showed that the presence of porous baffles, their number and the geometry of deflector plates have significant effect on the separation efficiency.

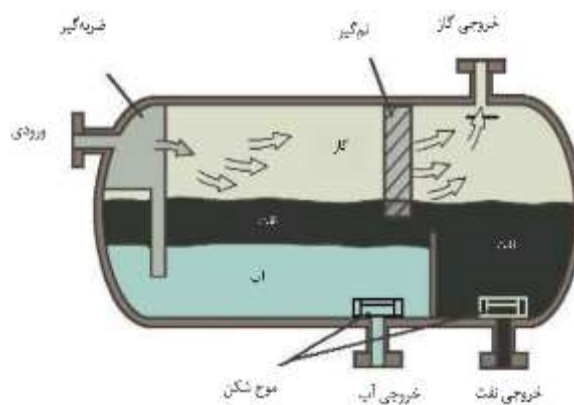
Keywords: Gravity separator, Numerical modeling, Computational fluid dynamics, multiphase flow

۱. مقدمه

جداسازی نفت و گاز از یکدیگر و همچنین جداسازی مواد جامد همراه آن‌ها در مخازنی به نام جداکننده انجام می‌گیرد که از نظر ساختار به سه نوع استوانه افقی، استوانه عمودی و کروی تقسیم‌بندی می‌شود [۱]. مرحله جداسازی اولیه، یک عنصر کلیدی در تأسیسات تولید نفت و گاز است و عملکرد تجهیزات پایین‌دست مانند کمپرسورها، گرم‌کن‌ها، مبدل‌ها، برج‌های تقطیر و غیره وابسته به جداکننده‌های چندفازی می‌باشد؛ بنابراین جداکننده‌های چندفازی و عملکرد آن‌ها مسائل کلیدی برای پردازش سیالات هیدروکربنی به‌صرفه و پایدار است [۲].

جداکننده‌ها بر اساس اختلاف چگالی فازهای مختلف کار می‌کنند و به آن‌ها اجازه می‌دهند تا در زمان حرکت آرام به لایه‌های مختلف تقسیم شوند، به صورتی که گاز در بالا، نفت در وسط و آب در پایین باشد. هرگونه مواد جامد از قبیل شن و ماسه نیز در کف مخزن جداکننده ته‌نشین می‌شوند.

برای جداسازی گاز از مخلوط با نسبت‌های جرمی پایین بخار به مایع در جریان خوراک استفاده می‌شوند. این جداکننده‌ها به دلیل قدرت جداسازی بالا در بیشتر واحدهای بهره‌برداری نفت و گاز، در دو نوع فشار پایین و فشار بالا طراحی و ساخته می‌شوند. این نوع جداکننده‌ها معمولاً دارای قطری بین ۶-۷ فوت و طول ۴۵-۲۵ فوت می‌باشند. شکل ۱ شماتیک جداکننده افقی را نشان می‌دهد.



شکل ۱: جداکننده افقی

در سال ۲۰۰۸ استوارت و آرنولد نشان دادند که جداکننده افقی نسبت به انواع عمودی از نظر اقتصادی به‌صرفه‌تر می‌باشد و در صورت وجود امولسیون کف و نسبت بالای گاز به نفت در سیال عملکرد بهتری دارد. همچنین با استفاده از آزمایش میدانی نشان دادند که اگر قطرات کوچکتر از تقریباً ۱۴۰ میکرون در ناحیه جداسازی گرانشی جداکننده وجود داشته باشند نم‌گیر پر از آب نمی‌شود و قطرات با قطر ۱۰-۱۴۰ میکرون را حذف خواهد کرد، بنابراین سائز پیشنهادی آن‌ها برای قطر قطره در جداکننده‌های دوفازی ۱۴۰ میکرون بود [۳].

در سال ۲۰۱۴ مصطفایان و همکارانش یک الگوریتم محاسباتی تکاملی با روش‌های پیچیده (شبکه عصبی) برای بهینه‌سازی جداکننده‌های گرانشی سه‌فازی معرفی کردند. در این کار یک مدل جداکننده گاز/نفت/آب افقی برای تعیین پارامترهای طراحی از جمله طول جداکننده، قطر، طول کانال آب، زمان اقامت و تلاطم برای رسیدن به طراحی هدف‌گرا با حداقل حجم ممکن

دست‌کاری شده بود. روش استفاده‌شده، حجم تقریباً منحصربه‌فردی برای جداکننده‌های سه‌فازی تولید کرد [۴]. در سال ۲۰۱۷ غفار خان و همکارانش از دو روش نیمه تجربی آرنولد - استوارت و مونری - سورک، برای محاسبه ابعاد جداکننده چندفازی استفاده کردند. سپس شبیه‌سازی CFD را برای بررسی پدیده‌های جداسازی سه‌فازی در داخل هر مخزن انجام و نتایج محاسبات عددی پروفایل‌های سیال سه‌فازی، بازده جداسازی و رفتار ذرات ثانویه مورد تجزیه و تحلیل قرار دادند. به منظور در نظر گرفتن نوسانات سرعت فاز پس‌زمینه بر حرکت ذرات فاز ثانویه مدل DRW^۱ مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از شبیه‌سازی CFD نشان داد که مقادیر سرعت و انرژی جنبشی آشفستگی برای حالت مونری - سورک از حالت آرنولد - استوارت بیشتر است. با توجه به این مقادیر مایع منتقل شده از خروجی گاز در داخل جداکننده، مونری - سورک افزایش می‌یابد. نتایج شبیه‌سازی توزیع جرمی آب و نفت نشان داد که بازده جداکننده آرنولد - استوارت بیشتر از مخازن مونری - سورک است [۵].

با افزایش استخراج آب و گاز نسبت به نفت، چندین مشکل عملیاتی با جداکننده‌های مرحله اول تجربه می‌شود، این مشکلات شامل حمل مایعات با گاز می‌باشد. برای مقابله با این مشکلات، در سال ۲۰۱۲ خائورا و همکارانش یک پروژه برای افزایش ظرفیت جداکننده‌های مرحله اول آغاز کردند. داخلی‌های قدیمی را با داخلی‌های جدید با بازده بالا جایگزین کردند. این بهسازی شامل موارد زیر بود:

- جایگزینی منحرف‌کننده صفحه‌ای موجود با یک دستگاه ورودی اختصاصی به نام Schoepentoeter
- جایگزینی صفحات متخلخل با انواع جدید آن
- نصب یک دسته پره متراکم‌کننده
- بالا بردن ارتفاع سدها (بندها)
- جایگزینی پره‌های خروجی گاز با دستگاه سیکلونی spiralflow
- نتیجتاً کنترل سطح

شبیه‌سازی مبتنی بر CFD، بهبود اندک جداکننده را به عنوان نتیجه بهسازی مجموعه جدید داخلی‌ها پیش‌بینی کرد. هم‌چنین شبیه‌سازی مبتنی بر CFD پیش‌بینی کرد که ارتفاع سرریز تا ۱ متر، انتقال مایع با جریان گاز را کاهش می‌دهد، در حالی که جذب آب را افزایش می‌دهد. شبیه‌سازی‌ها نشان داد که قطر قطره به طور قابل ملاحظه‌ای بر عملکرد جداکننده تأثیر می‌گذارد [۶].

در سال ۲۰۱۰ پورا احمدی و همکارانش دو رویکرد مدل‌سازی CFD، DPM (discrete phase model) و ترکیبی از VOF (volume of fluid) و DPM را برای شبیه‌سازی پدیده‌های جداسازی فازی در چهار جداکننده آزمایشگاهی توسعه دادند. در این مطالعه، آن‌ها نشان دادند که شبیه‌سازی مستقل بخش‌های جداکننده که توسط نیوتن و همکارانش برای ساده‌سازی مدل جداکننده پیشنهاد شده بود [۵]، ممکن است منجر به نتایج غیرطبیعی شود. علاوه بر این نشان دادند که ترکیب کارآمد دو مدل چندفازی VOF و DPM از بسته تجاری CFD می‌تواند به طور مؤثر هر دو جنبه میکروسکوپی و ماکروسکوپی پدیده جداسازی فازی را در برگیرد و بر کاستی‌های رویکردهای مدل‌سازی قبلی غالب شود [۷].

در سال ۲۰۱۸ لی و همکارانش یک جداکننده سه‌فازی را در شرایط عملیاتی خارج از ساحل طراحی کردند. این جداکننده با هدف پیش‌بینی هیدرودینامیک و راندمان جداسازی جداکننده سه‌فازی تحت حرکات زاویه‌ای که در سکوها خارج از ساحل رخ می‌دهد، با استفاده از یک رویکرد اولی‌ری دینامیک سیالات محاسباتی مدل‌سازی شده است. حرکات زاویه‌ای ممکن است

¹- Discrete Random Wall

عملکرد عملیات‌های خارج از ساحل را مختل سازد. آن‌ها دریافتند که حرکات زاویه‌ای با کنترل فشار دارای رفتار چرخه‌ای پایدار با راندمان جداسازی رضایت‌بخشی هستند [۸].

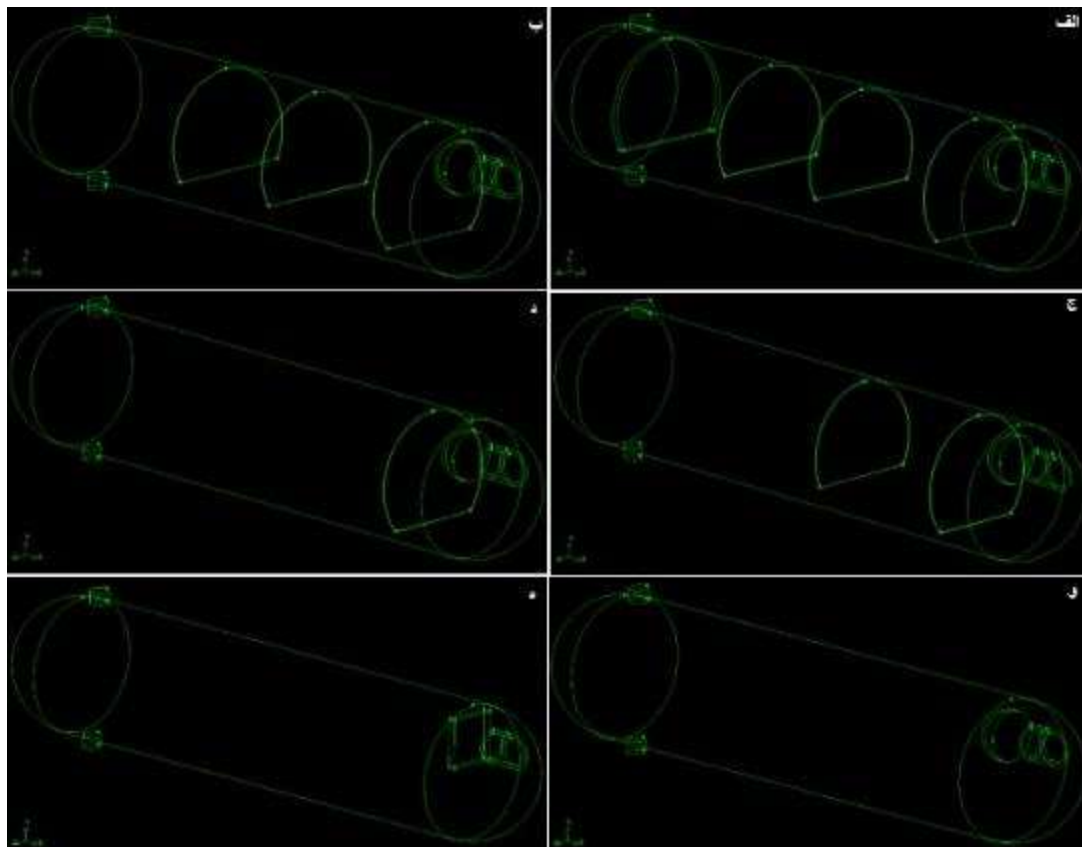
۲. شبیه‌سازی عددی

۱.۲. هندسه

جداکننده شبیه‌سازی شده دارای ۱۶۳۰/۱ سانتی‌متر طول و ۳۳۲/۸ سانتی‌متر قطر می‌باشد. در مرحله اول شبیه‌سازی، داخل جداکننده از یک انحراف‌دهنده کروی و یک بافل و در مراحل بعدی به ترتیب ۲، ۳ و ۴ بافل استفاده شد. بافل‌ها به صورت محیط متخلخل به ضخامت ۰/۰۲ و ضریب تخلخل ۰/۰۵ در نظر گرفته شد. ضریب تخلخل اینرسی برای بافل برابر 29240 m^{-1} می‌باشد که با استفاده از معادله ۱ محاسبه می‌شود:

$$c_2 = \frac{1}{c^2 \delta} \left[\left(\frac{A_p}{A_f} \right)^2 - 1 \right] \quad (1)$$

که در اینجا C ضریب تخلیه، δ ضخامت بافل بر حسب متر و A_p و A_f به ترتیب مساحت کل بافل و ناحیه باز بر حسب m^2 می‌باشد. شکل ۲ هندسه شبیه‌سازی شده به همراه انحراف‌دهنده و بافل‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۲: هندسه‌های شبیه‌سازی شده همراه بافل (الف: چهار بافلی، ب: سه بافلی ج: دو بافلی، د: یک بافلی، و: همراه با انحراف‌دهنده کروی، ه: همراه با انحراف‌دهنده صفحه تخت)

سیالات استفاده شده در جداکننده، نفت و گاز به ترتیب دارای ویسکوزیته ۰/۰۰۵۲۵ و ۰/۰۱ سانتی پویز و چگالی ۸۳۱/۵ و ۴۹/۷ کیلوگرم بر متر مکعب می باشند. همچنین کسر حجمی گاز در خوراک ورودی ۰/۳۸۵ درصد در نظر گرفته شد.

۲.۲. معادلات حاکم و شرایط مرزی

در دینامیک سیالات محاسباتی، برای حل مسائلی است که در آن‌ها مکان‌یابی سطح آزاد و ردگیری حجم مورد نظر است روش حجم سیال یکی از شناخته‌ترین روش‌های مورد استفاده می‌باشد. در این روش حرکت تمام فازها توسط شرایط مرزی و حل معادلات انتقال مدل‌سازی می‌شود [۹]. در این روش ردگیری سطح برای جزء حجمی یک یا چند فاز توسط حل معادله پیوستگی انجام می‌شود. برای فاز P معادله به شکل زیر می‌باشد:

$$\frac{1}{\rho_p} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_p \rho_p) + \nabla \cdot \alpha_p \rho_p \vec{v}_p \right] = \frac{1}{\rho_p} \left[s + \sum_{q=1}^n (m_{qp} - m_{pq}) \right] \quad (2)$$

که در اینجا ρ_p دانسیته سیال و همچنین m_{pq} بیانگر انتقال جرم از فاز P به فاز q و m_{qp} نشان دهنده انتقال جرم از فاز q به فاز P می‌باشد. این معادله فقط برای فاز دوم حل می‌شود. جزء حجمی فاز اصلی از رابطه زیر محاسبه می‌گردد:

$$\sum_{p=1}^n \alpha_p = 1 \quad (3)$$

معادله جزء حجمی به دو صورت ضمنی و ساده قابل حل است. در روش VOF، در کل دامنه محاسباتی یک مجموعه واحد از معادلات اندازه حرکت حل شده و در نتیجه آن، میدان سرعت فازها به اشتراک گذاشته شده است. معادله اندازه حرکت تابعی از دانسیته، اجزاء حجمی فازها و ویسکوزیته می‌باشد:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{v}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot [\mu (\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T)] + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad (4)$$

آشفته‌گی جریان یکی از مهمترین گزینه‌هایی است که باید در جریان چندفازی در نظر گرفته شود. با توجه به اهمیت نقش بسیار مهم آشفته‌گی مدل‌های مختلفی برای پیش‌بینی نحوه رفتار و طبیعت این نوع جریان ارائه شده است. مدل k-ε دارای دقت و توانایی زیادی می‌باشد و رنج گسترده‌ای از جریان‌های آشفته صنعتی را پوشش می‌دهد. در مدل k-ε میدان آشفته بر حسب دو متغیر انرژی جنبشی جریان آشفته یعنی k و نرخ اتلاف انرژی جنبشی آشفته یعنی ε بیان می‌شود. این دو متغیر به صورت روابط ۵ و ۶ نشان داده می‌شوند [۱۰]:

$$K = \frac{1}{2} \overline{u'_i u'_i} \quad (5)$$

$$\varepsilon = \left(\frac{\mu}{\rho} \right) \overline{u'_{i,j} u'_{i,j}} \quad (6)$$

در مدل استاندارد k-ε مقادیر k و ε توسط معادلات نیمه تجربی ۷ و ۸ به دست می‌آیند [۱۰]:

$$\rho \frac{\partial k}{\partial t} + \rho u_j k_j = \left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right)_j + G + B - \rho \varepsilon \quad (7)$$

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \rho u_j \varepsilon_j = \left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right)_j + c_1 \frac{\varepsilon}{k} G + c_1 (1 - c_2) \frac{\varepsilon}{k} B - c_2 \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (8)$$

در روابط ۷ و ۸، c_1 ، c_2 و c_3 ضرایب تجربی بوده و σ_k و σ_τ به ترتیب اعداد پراکتل و اشمیت می باشند. در دو رابطه قبلی ترم G بیانگر تولید انرژی جنبشی آشفتگی ناشی از اندرکنش بین جریان متوسط و میدان جریان آشفته می باشد. از این رو به آن اصطلاحاً ترم تولید برش می گویند. ترم B نیز بیانگر ترم تولید یا اتلاف بویانسی ناشی از میدان چگالی نوسانی جریان می باشد. این دو ترم به صورت زیر تعریف می شوند:

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \rho u_j \varepsilon_j = \left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right)_j + c_1 \frac{\varepsilon}{k} G + c_1 (1 - c_2) \frac{\varepsilon}{k} B - c_2 \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (9)$$

$$B = \overline{\rho' u'_i g_i} \quad (10)$$

ترمهای $c_1 \frac{\varepsilon}{k} G$ و $c_2 \rho \frac{\varepsilon^2}{k}$ در رابطه ۸ به ترتیب بیانگر فرآیند تولید نیروی برشی ε و فرآیندهای تولید یا اتلاف پراکنش ویسکوز ε می باشند. ترم دوم در این رابطه یعنی $c_1 (1 - c_2) \frac{\varepsilon}{k} B$ بیانگر اثر شناوری می باشد. ضرایبی که در چند رابطه قبل آمده است، برای جریانهای مشخص همچون دما ثابت و بدون انتقال جرم و یا غیرهمدمما و با انتقال جرم مشخص می باشد و در طیف وسیعی از مسائل قابل استفاده است [۱۰]. شرایط مرزی استفاده شده برای حل معادلات در شبیه سازیها، در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: شرایط مرزی اعمال شده

نوع	ناحیه مرزی
Velocity inlet	ورودی
Out flow	خروجی گاز
	خروجی نفت
No slip	دیوارها

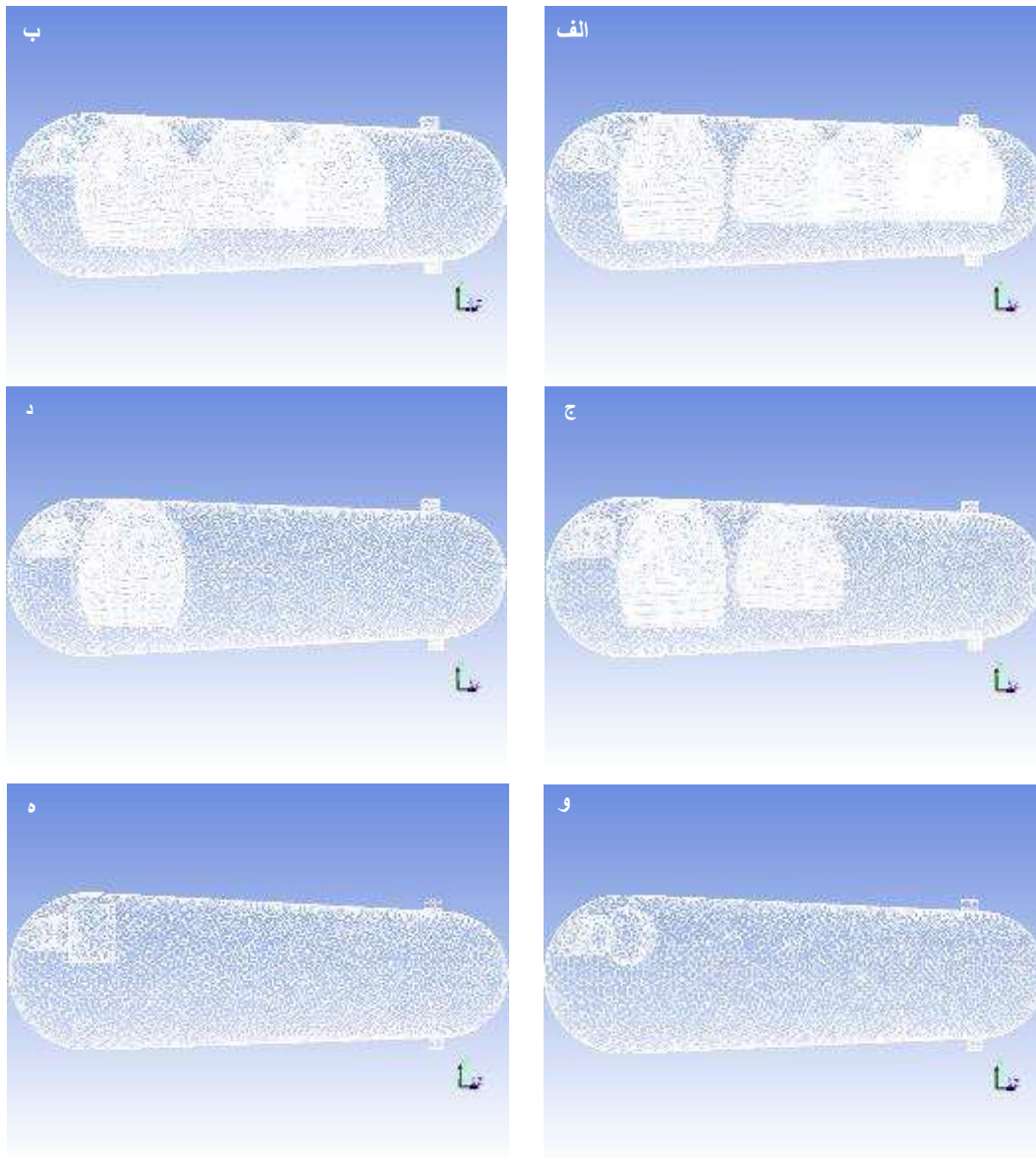
۳.۲. شبکه بندی

برای اعتماد به نتیجه حل معادلات حاکم، باید استقلال از شبکه در نظر گرفته شده، بررسی شود. به این معنی که نتایج با تغییر مش تغییرات ناچیز داشته باشد. به منظور بررسی استقلال از مش و انتخاب بهترین کیفیت و سایز مش بندی، جداکننده با سایزهای مختلف مش بندی شد و گرادیان سرعت در یک سطح مقطع (صفحه $Z=0$) مورد مقایسه قرار گرفت. جدول ۲ نتایج بررسی استقلال از شبکه را نشان می دهد.

جدول ۲: مقایسه گرادیان سرعت درون جداکننده با مش بندیهای مختلف در صفحه $Z=0$

گرادیان سرعت	سایز مش بندی
۰/۲۴۷۲۰۷	۰/۳
۰/۲۵۳۰۹۰۹	۰/۲۵
۰/۲۹۳۸۰۱۹	۰/۲
۰/۳۱۲۳۷۸۶	۰/۱۵

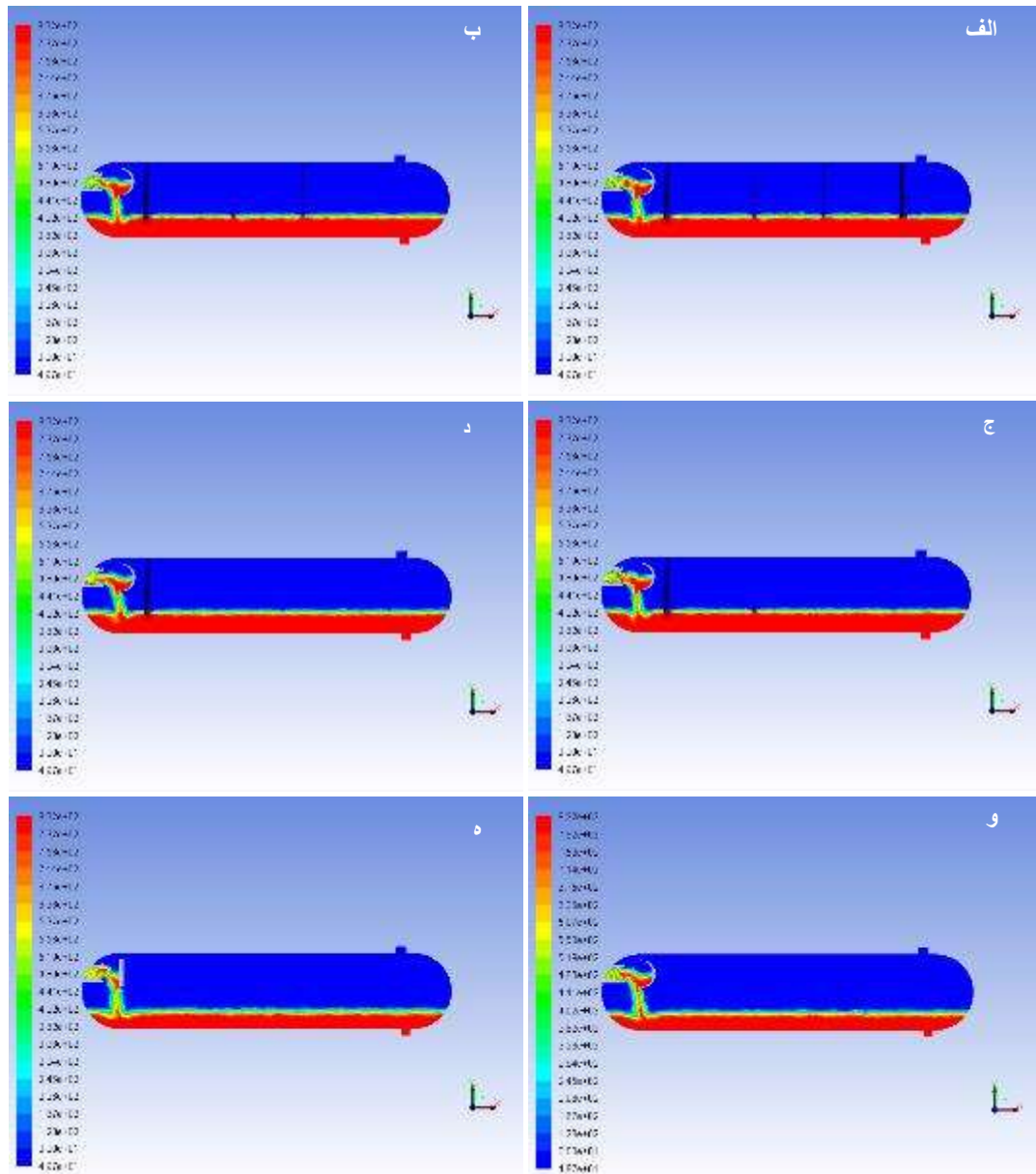
مطابق نتایج بدست آمده، شبکه با سایز ۰/۲ سانتی متر به عنوان شبکه بهینه در نظر گرفته شد. شکل ۳ هندسه های شبکه بندی شده را نشان می دهد.



شکل ۳: تصاویر هندسه‌های مش‌بندی شده (الف: هندسه ۴ بافلی، ب: هندسه ۳ بافلی ج: هندسه ۲ بافلی، د: هندسه ۱ بافلی، و: هندسه همراه با انحراف‌دهنده کروی، ه: هندسه همراه با انحراف‌دهنده صفحه تخت)

۳. بررسی و تحلیل نتایج

شکل ۴ کانتور چگالی در حالت‌های مختلف را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که در تمامی حالت‌ها همراه بافل، از انحراف‌دهنده کروی استفاده شده است. در این کانتورها رنگ قرمز نشان‌دهنده فاز نفت خالص و رنگ آبی نماینده فاز خالص گازی می‌باشد و بقیه رنگ‌ها نمایانگر ناحیه دوفازی در ترکیب درصد‌های مختلف است.



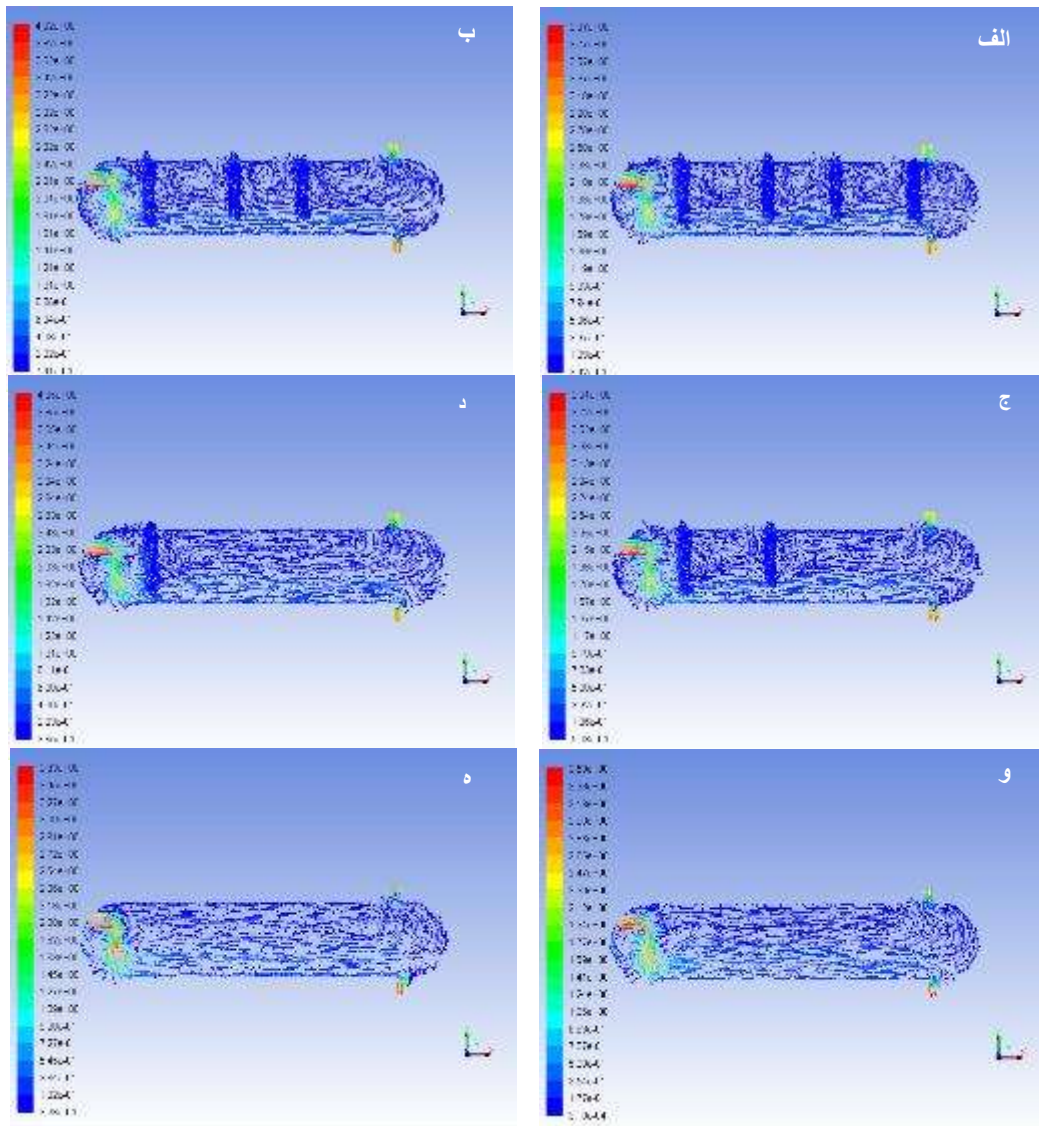
شکل ۴: کانتور چگالی (الف: کانتور چگالی هندسه ۴ بافل، ب: کانتور چگالی هندسه ۳ بافل، ج: کانتور چگالی هندسه ۲ بافل، د: کانتور چگالی هندسه ۱ بافل، و: کانتور چگالی در جداکننده همراه با انحراف دهنده کروی، ه: کانتور چگالی در جداکننده همراه با انحراف دهنده صفحه تخت)

با توجه به تصویر ۴- (الف) همانطور که پوراحمدی و همکارانش نیز ذکر کردند، به نظر می‌رسد که جداکننده در این شرایط عملیاتی ممکن است از مشکلات کف و امولسیون رنج ببرد و در بازده جداسازی اختلال ایجاد کند. از ریخت افتادگی (ناصافی) فصل‌های مشترک نشان دهنده پتانسیل مشکلات کف و امولسیون است. شکل ۴- (ب) نشان دهنده کانتور چگالی مخلوط در حالت ۳ بافلی می‌باشد. در این حالت نیز همانند حالت قبل در هنگام جداسازی، جداکننده از مشکلات کف و امولسیون رنج می‌برد. با دقت به تصویر بالا می‌توان پی برد که با حذف بافل آخر، ضخامت ناحیه دوفازی در این حالت نسبت به حالت ۴ بافلی بیشتر شده است، این افزایش ضخامت در پی افزایش آشفتگی در سطح مایع به وجود آمده است که این امر باعث کاهش بازده جداسازی و پایین آمدن راندمان جداکننده می‌شود. کانتور چگالی در حالت ۲ و ۳ بافلی (شکل‌های ۴- (ج) و (د)) باهم تفاوت چندانی ندارند و تقریباً مشابه هم می‌باشد. اما در حالت ۱ بافلی سطح ناحیه فصل مشترک نسبت به حالت ۳ بافلی صاف‌تر بود.

همانطور که در شکل ۴- (و) مشاهده می‌شود ضخامت فصل مشترک در این حالت نسبت به حالت با بافل بیشتر شده است، که این امر نشان دهنده تأثیر مثبت بافل برای از بین بردن تلاطم و آشفتگی سطح و همچنین کاهش ضخامت لایه امولسیون به وجود آمده در فصل مشترک می‌شود. همانطور که از شکل ۴- (ه) قابل مشاهده است، ضخامت لایه دوفازی با استفاده از این صفحه انحراف‌دهنده نسبت به حالت کروی ضخامت بیشتری دارد که باعث پایین آمدن بازده جداسازی می‌شود.

۳-۱. بررسی پروفایل‌های جریان در وسط جداکننده

در این بخش بردارهای سرعت در وسط جداکننده مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. در این تصاویر جریان‌های گردابی به وجود آمده در جریان و همچنین تلاطم و آشفتگی سیال به خوبی به تصویر کشیده شده است. شکل ۵ بردار سرعت در جداکننده‌ها را نشان می‌دهد.



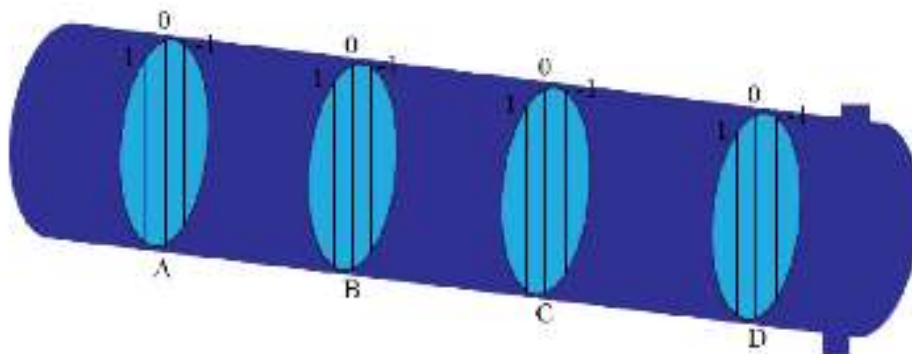
شکل ۵: بردارهای سرعت در جداکننده (الف: بردار سرعت با ۴ بافل، ب: بردار سرعت با ۳ بافل ج: بردار سرعت با ۲ بافل، د: بردار سرعت همراه با ۱ بافل، و: بردار سرعت همراه با انحراف‌دهنده کروی، ه: بردار سرعت همراه با انحراف‌دهنده صفحه تخت)

با دقت در تصویر بالا می‌توان مشاهده کرد که سرعت در ناحیه ورودی دارای بیشترین مقدار خود می‌باشد، پس از برخورد به صفحه انحراف‌دهنده سرعت سیال کاهش یافته است. پس از نازل ورودی، سرعت در نازل‌های خروجی دارای بیشترین مقدار در سطح جداکننده می‌باشند. در فاز مایع هیچگونه جریان گردابی مشاهده نمی‌شود اما در بخش گازی، بافل‌ها باعث ایجاد ناحیه چرخشی شده‌اند. اگر در فاز گازی قطره‌های ریز مایع وجود داشته باشد، به دلیل وجود جریان گردشی در این ناحیه و به واسطه نیروی اعمال شده به قطرات، از جریان گاز جدا شده و ته‌نشین می‌شوند. در نزدیکی نازل نفت خروجی آشفتگی بردارهای سرعت مشاهده می‌شود، در صنعت برای جلوگیری از این اتفاق در خروجی‌ها از گرداب‌شکن‌ها استفاده می‌شود. در شکل ۵- (ب) بردارهای سرعت در حالت سه بافلی مشاهده می‌شود. همانند حالت قبل بالاترین سرعت در نازل‌های ورودی و خروجی است. حذف بافل انتهایی باعث ایجاد آشفتگی در قسمت نازل خروجی نفت شده است.

در حالت ۲ و یک بافلی (شکل ۵- (ج) و (د)) می‌توان مشاهده کرد که آشفتگی بردارهای سرعت نسبت به حالت‌های قبلی افزایش پیدا کرده است که موجب ضعف عملکرد در جداسازی می‌شود. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که حضور بافل در داخل جداکننده موجب افزایش راندمان و بهبود عملکرد جداکننده می‌شود. با دقت در شکل ۵- (و) می‌توان متوجه شد که در این حالت نیز در داخل فاز مایع جریان گردابی نداریم. با دقت به تصاویر ۵- (ه) می‌توان پی برد که آشفتگی بردارهای سرعت در این حالت بیشتر از حالت‌های قبلی می‌باشد، پس از برخورد سیال به صفحه انحراف‌دهنده سرعت سیال کاهش پیدا کرده است. همچنین در این حالت سرعت نفت خروجی از نازل خروجی نفت کاهش پیدا کرده است. همچنین می‌توان مشاهده کرد که در بالای خروجی نفت جریان گردابی به وجود آمده است.

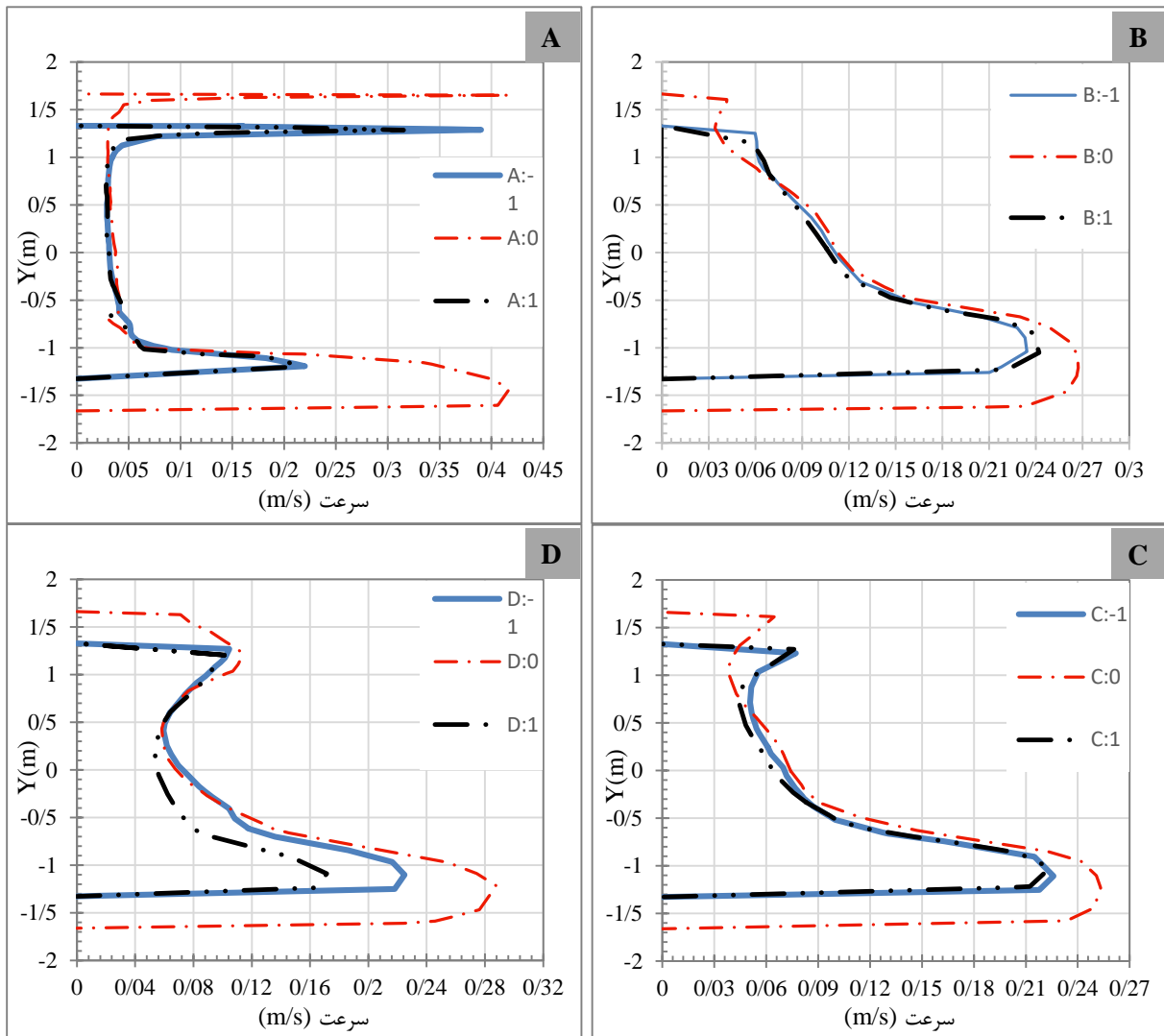
۳-۲. بررسی پروفایل سرعت در جداکننده

به دلیل سه‌بعدی بودن شبیه‌سازی، برای به تصویر کشیدن پروفایل‌های سرعت، باید سرعت را بر روی خطوط خاصی مورد تجزیه و تحلیل قرار داد. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، نتایج به دست آمده در سه خط عمودی در چهار سطح مقطع عرضی، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. اولین بخش مشاهدات در فاصله ۳ متری از ابتدای مخزن جداکننده قرار گرفته است. فاصله بین هر دو بخش متوالی ۳/۵ متر می‌باشد. خطوط عمودی با نام صفر مربوط به قطر عمودی جداکننده می‌باشد و خطوط ۱- و ۱+ در طرفین قطر عمودی با فاصله ۱ متری قرار دارند.



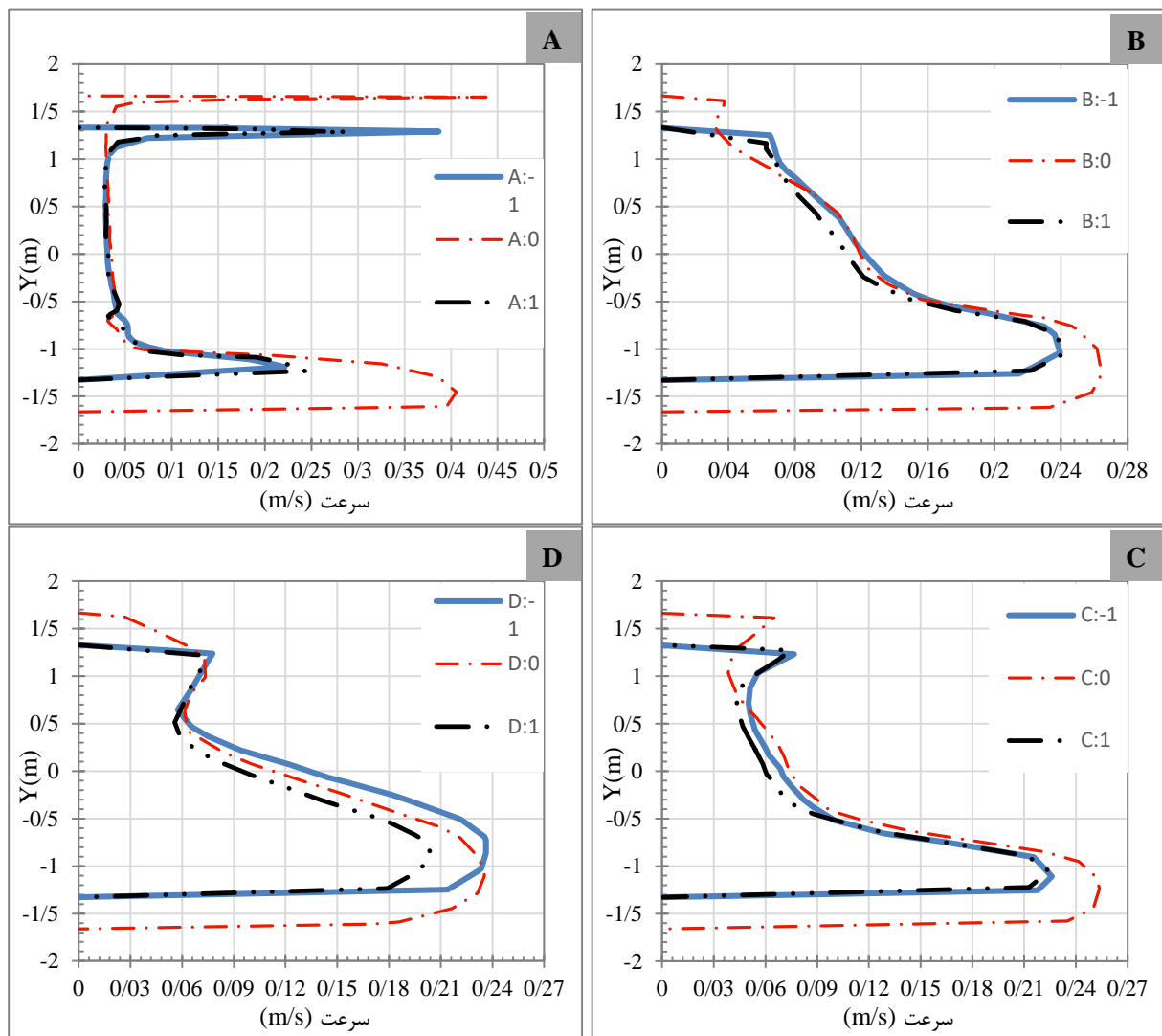
شکل ۶: مقاطع مورد بررسی سرعت

شکل ۷ تا ۱۲ پروفایل سرعت در مقاطع نام برده شده، در جداکننده های طراحی شده را نشان می دهد.



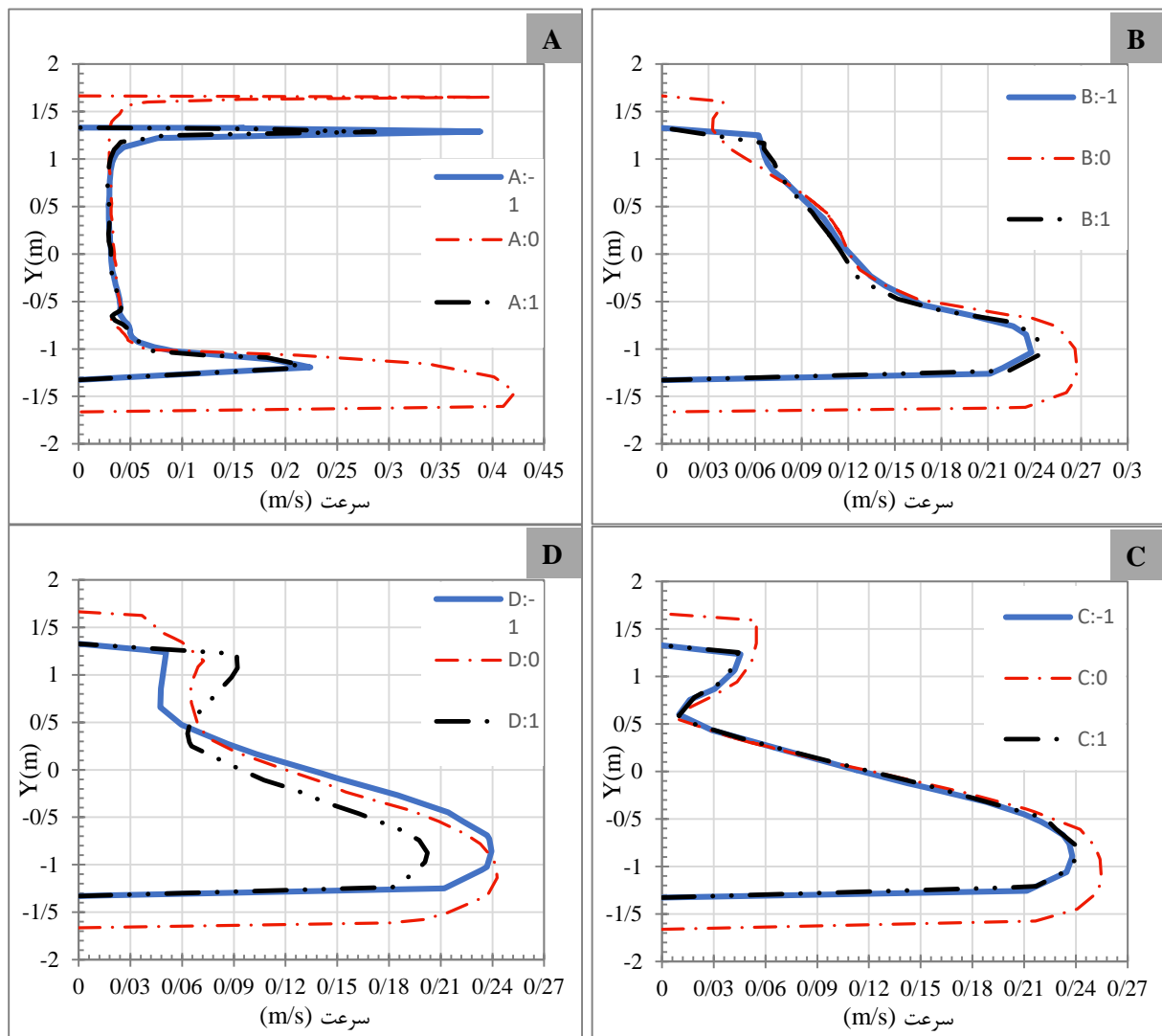
شکل ۷: پروفایل سرعت در جداکننده چهار بافلی

بر روی هر یک از نمودارها نام مقطعی که سرعت در آن مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته، ذکر شده است. تجزیه و تحلیل این پروفایل های سرعت محوری، دید بهتری در مورد فرآیند جداسازی به ما می دهند. با توجه به تصاویر بالا می توان دریافت که سرعت در دیواره های جداکننده به دلیل وجود اصطکاک صفر است. در ابتدای جداکننده (A) سرعت در فاز گاز و مایع بالا است. سرعت در اطراف خط صفر کاملاً متقارن می باشد به همین دلیل، طراحی دو بعدی جداکننده در این هندسه مشکل ساز نیست و تقریباً نتایج یکسان است. بعد از ورودی سرعت در فاز گاز کاهش یافته است، این عمل باعث افزایش زمان اقامت فاز گاز و جداسازی قطرات نفت از فاز گاز می باشد. در منطقه چهارم (D) فاز نفت و گاز افزایش سرعت داشته اند. خوشبختانه در هیچ منطقه ای جریان برگشتی وجود ندارد.



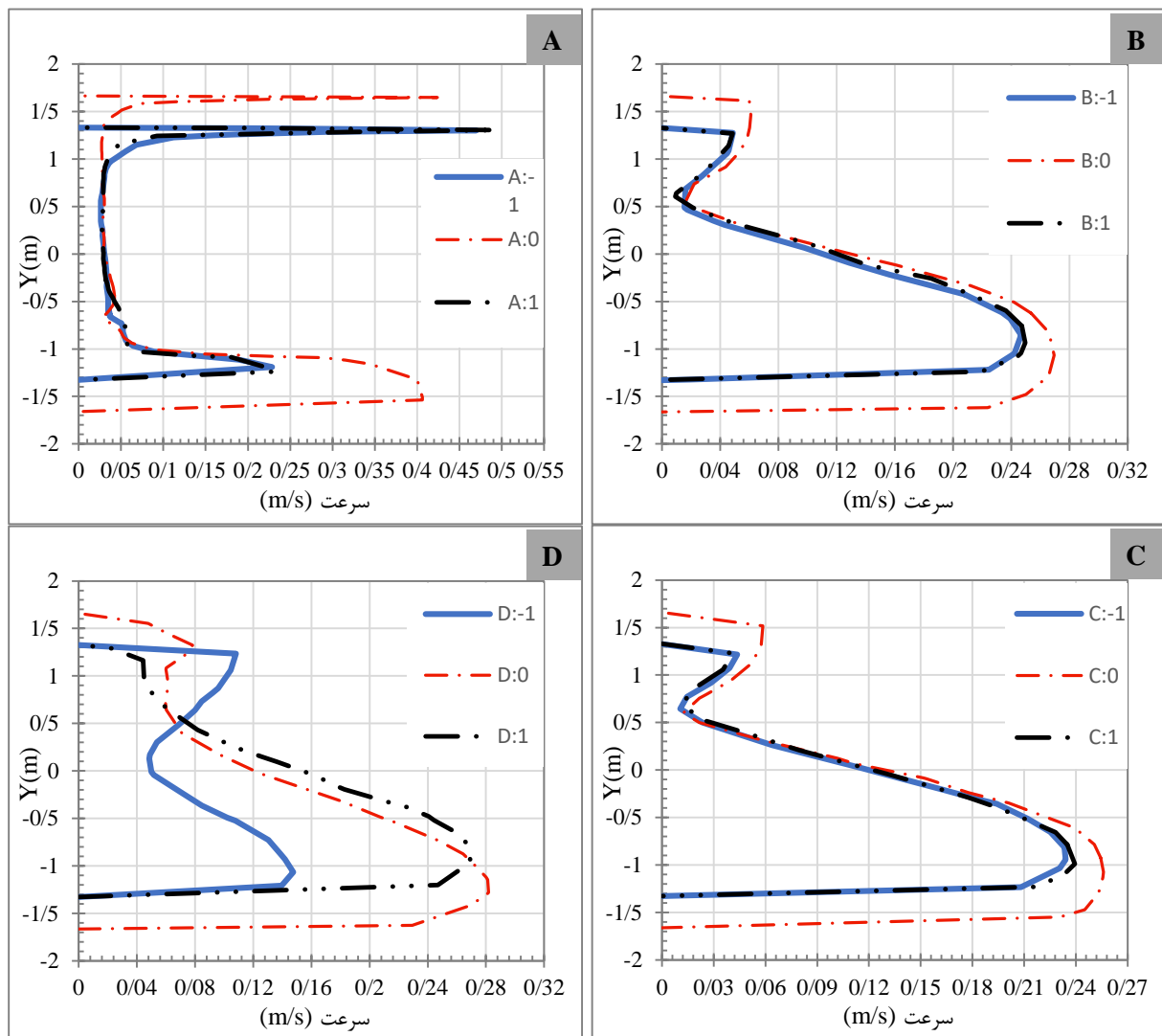
شکل ۸: پروفایل سرعت در جداکننده سه بافلی

در این حالت نیز هیچ جریان برگشتی مشاهده نشده است. همچنین سرعت در داخل جداکننده تقریباً متقارن می باشد. در ناحیه A سرعت فاز گاز و مایع سرعت بالا است. پس از منطقه A سرعت در هر دو فاز کاهش یافته اما این کاهش سرعت در فاز گاز بیشتر از فاز مایع می باشد. در این حالت سرعت در قسمت D نسبت به حالت چهار بافلی کمتر می باشد.



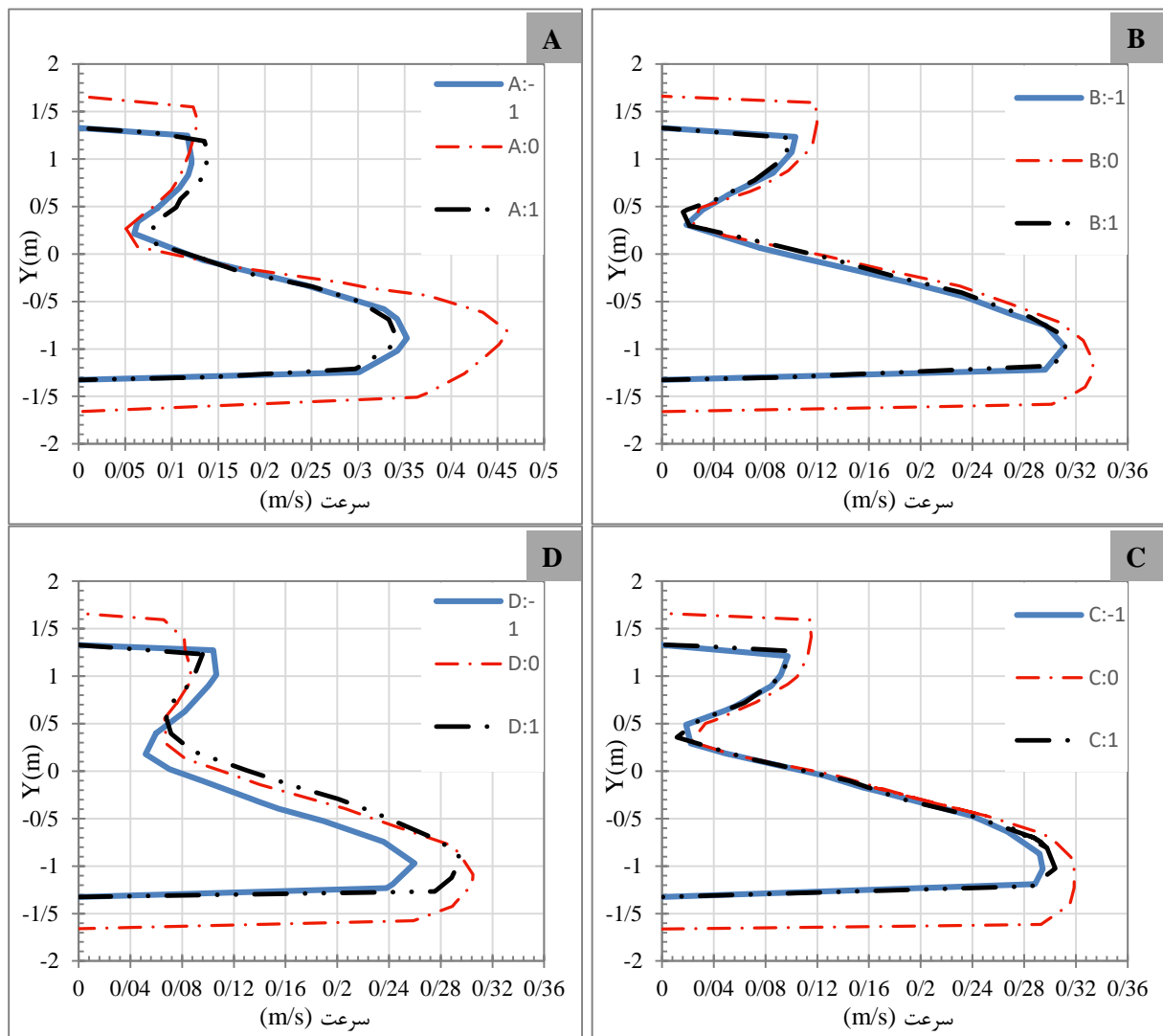
شکل ۹: پروفایل سرعت در جداکننده دو بافلی

در این حالت هنگامی که خوراک ورودی به صفحه انحراف‌دهنده برخورد می‌کند (نزدیک به منطقه A)، سرعت در فاز گازی و فاز مایع بالا است. بعد از این منطقه سرعت در فاز گازی کاهش به شدت کاهش می‌یابد، این کاهش سرعت در فاز مایع کمتر از فاز گازی می‌باشد. سرعت در هر سه محور مورد بحث در مناطق A، B و C تقریباً مشابه می‌باشد. در این حالت نیز هیچ جریان برگشتی وجود نداشت. در منطقه D، یعنی در منطقه خروجی به علت جریان گردابی که در بردارهای سرعت نیز قابل مشاهده بود، پروفایل سرعت در محورهای ۱- و ۱+ متقارن نمی‌باشد.



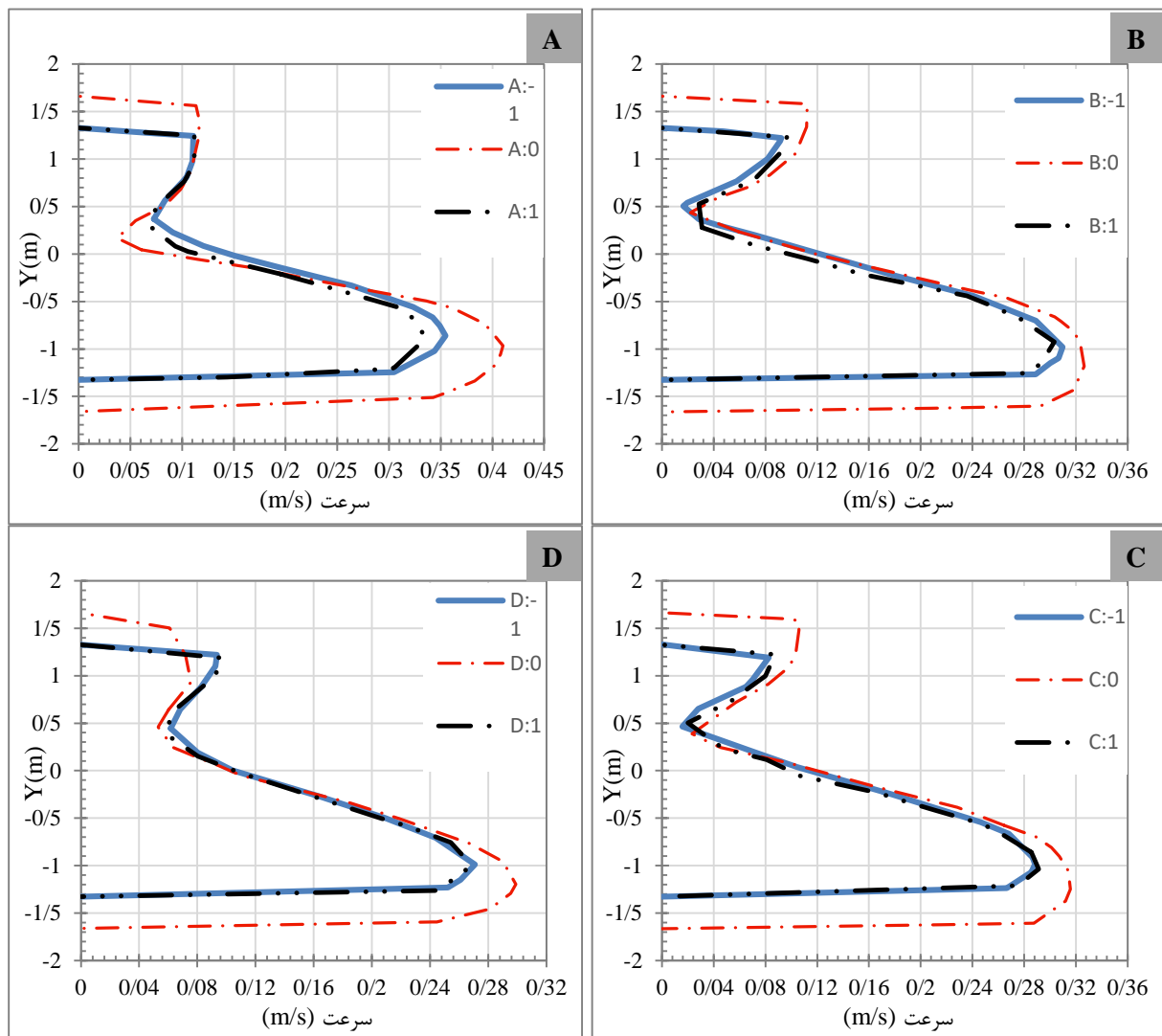
شکل ۱۰: پروفایل سرعت در جداکننده یک بافلی

در این حالت سرعت در منطقه A بیشتر از تمام مناطق می باشد و محورهای سرعت با یکدیگر متقارن می باشند، این تقارن تا محور D حفظ شده است، اما در منطقه D، به علت به وجود آمدن جریان گردابی در خروجی نفت، این تقارن از بین رفته است.



شکل ۱۱: پروفایل سرعت در جداکننده همراه با انحراف دهنده کروی

در عدم حضور بافل ها، در منطقه A سرعت در فاز گازی تفاوت چندانی با مناطق دیگر ندارد. در این حالت نیز جریان برگشتی وجود ندارد. سرعت در محورهای ۱- و ۱+ متقارن و مشابه می باشند، این حالت می توان مسأله را در حالت دوبعدی نیز شبیه سازی کرد.



شکل ۱۲: پروفایل سرعت در جداکننده همراه با انحراف دهنده صفحه تخت

در این حالت پروفایل های سرعت در مناطق مورد بررسی یکسان است در نتیجه می توان برای کاهش زمان می توان نصف جداکننده را شبیه سازی کرد. همچنین می توان مشاهده کرد که در داخل جداکننده جریان برگشتی وجود ندارد. سرعت مایع خروجی از خروجی نفت بسیار بالا می باشد که این امر موجب به وجود آمدن جریان گردابی در ناحیه خروجی و خروج گاز از آن ناحیه می شود.

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش یک جداکننده دوفازی در حالت سه بعدی با استفاده مدل جریان چندفازی VOF و مدل آشفتگی $k-\epsilon$ مدل سازی شد. در ابتدا جداکننده همراه با یک صفحه انحراف دهنده کروی و سپس در مرحله بعد همراه با یک انحراف دهنده صفحه تخت مورد بررسی قرار گرفت. پس از بررسی عملکرد این دو نوع صفحه انحراف دهنده، انحراف دهنده کروی به دلیل

عملکرد بهتر، برای مرحله بعدی مدل‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. در مراحل بعدی جداکننده همراه با انحراف‌دهنده کروی و یک بافل طراحی و سپس در مراحل بعدی جداکننده همراه با ۲، ۳ و ۴ بافل شبیه‌سازی شد. با توجه به تجزیه و تحلیل نمودارهای سرعت و کانتورهای چگالی می‌توان متوجه تأثیر شکل هندسی تجهیزات مورد استفاده و همچنین تعداد بافل بر عملکرد جداکننده شد. بافل موجود در جداکننده باعث کاهش آشفتگی در سطح مایع و همچنین کاهش ضخامت لایه امولسیون و در نتیجه افزایش بازده جداسازی می‌شود.

مراجع

- [۱]. رازی فر، م.، مرجع طراحی تجهیزات فرآیندی، انتشارات اندیشه‌سرا. ۱۳۹۷.
- [2]. Laleh, A.P., W.Y. Svrcek, and W.D. Monnery, Design and CFD studies of multiphase separators—a review. *The Canadian journal of chemical engineering*, 2012. **90**(6): p. 1547-1561.
- [3]. Arnold, K. and M. Stewart, “Surface Production Operations,” 3rd ed., Elsevier, New York.
- [4]. Mostafaiyan, M., et al., Application of evolutionary computational approach in design of horizontal three-phase gravity separators. *Journal of petroleum science and engineering*, 2014. **119**: p. 28-35.
- [5]. Ghaffarkhah, A., et al., Application of CFD for designing conventional three phase oilfield separator. *Egyptian journal of petroleum*, 2017. **26**(2): p. 413-420.
- [6]. Kharoua, N., L. Khezzar, and H. Saadawi, CFD modelling of a horizontal three-phase separator: a population balance approach. *American Journal of Fluid Dynamics*, 2013. **3**(4): p. 101-118.
- [7]. Pourahmadi Laleh, A., W.Y. Svrcek, and W.D. Monnery, Computational fluid dynamics simulation of pilot-plant-scale two-phase separators. *Chemical engineering & technology*, 2011. **34**(2): p. 296-306.
- [8]. Le, T.T., et al., Three-phase Eulerian computational fluid dynamics of air–water–oil separator under off-shore operation. *Journal of Petroleum Science and Engineering* p. 731-747.
- [9]. Vilagines, R.D. and A.R. Akhras. Three-phase flows simulation for improving design of gravity separation vessels. in *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. 2010. Society of Petroleum Engineers.

[۱۰]. صنیعی‌نژاد، م.، مقدمه‌ای بر مفاهیم جریان‌های آشفته و مدل‌سازی آن‌ها، ویرایش دوم ۱۳۸۲.

بررسی احداث طرح متانول به منظور ایجاد ارزش افزوده با در نظرگیری منابع گاز طبیعی و بازار جهانی محصول

علی‌اکبر دیبایی^{۱*}، مهناز سیروس^۲

۱- کارشناس ارشد مهندسی عمران، دانشکده مهندسی عمران و محیط‌زیست، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران، ایران
۲- کارشناس مهندسی پتروشیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: aliakbar.diba@aut.ac.ir

چکیده:

باتوجه به اینکه ایران دارای دومین ذخایر عظیم گاز جهان است، در راستای سیاست کلان کشور، افزایش درآمد سرانه، رشد تولید ناخالص ملی، افزایش اشتغال، لازم است در توسعه کشور نسبت به احداث طرح‌هایی با ارزش افزوده مناسب و با استفاده از مزیت نسبی کشور پرداخته شود. در بررسی انجام شده جهت پرهیز از خام‌فروشی و تکمیل زنجیره ارزش مبتنی بر گاز طبیعی، احداث طرح‌های پتروشیمی در اولویت می‌باشد. متانول و زنجیره آن با برخورداری از بالاترین کشش GDP و برخورداری از گستره محصولات وسیع پایین دست را، به عنوان مناسب‌ترین محصول، قابل تعریف می‌باشد. متانول از این جهت منحصر به فرد است که تنوع بالایی در مصارف آن وجود داشته، می‌توان آن را به طور مستقیم با بنزین به عنوان جایگزین مخلوط کرد یا به عنوان سوخت کشتی استفاده نمود، یا در بویلر و توربین گاز سوزاند و یا به عنوان ماده اولیه به منظور تولید پلی‌الین‌ها استفاده کرد، همچنین همواره تحقیقاتی در مورد حوزه‌های جدید مصرف در جریان است. در این پژوهش به بررسی کلی طرح متانول در صنعت پتروشیمی پرداخته شده و از جنبه‌های فنی و توجیه سرمایه‌گذاری اقتصادی مورد ارزیابی قرار گرفته است، همچنین زنجیره محصولات تکمیلی با ارزش افزوده بالاتر معرفی شده است. بر اساس ارزیابی‌های فنی انجام گرفته یکی از فناوری‌های مناسب در پروژه‌های اخیر متانول در عسلویه، تکنولوژی شرکت هالدورتاپسو است. طبق مطالعات اقتصادی انجام شده نرخ بازگشت سرمایه این پروژه بیش از ۲۰٪ می‌باشد. با اجرای این طرح‌ها و افزایش صادرات پتروشیمی، ضمن کاهش ضربه‌پذیری صادرات خام نفت و گاز، نسبت به ایجاد درآمد ارزی برای کشور اقدام شده است. پیش‌بینی‌ها حاکی از آن است که تا سال ۲۰۲۹ ظرفیت تولید متانول به طور متوسط حدود ۲،۳٪ در سال رشد خواهد داشت. مطالعات نشان می‌دهد کاهش قیمت متانول به دلیل افزایش عرضه محتمل می‌باشد، اما در واقع این فرصت ارزشمندی برای مناطقی با هزینه تولید پایین نظیر ایران است تا بتوانند در بازارهای جدید نفوذ کرده و با رویکرد تهاجمی به بازارهای فعلی، سهم رقابتی خارجی را در بازار به خود اختصاص دهند و بدین ترتیب موقعیتشان را در بازار در بلندمدت تحکیم کنند.

کلمات کلیدی: پروژه ساخت طرح متانول، ایجاد ارزش افزوده، مطالعه بازار، بررسی شاخص‌های اقتصادی، مروری بر فناوری، گاز طبیعی، صنعت پتروشیمی

Investigating the Construction of Methanol Project to Create Added-Value by Considering Natural Gas Resources and Global Product Market

AliAkbar Dibaei^{1*}, Mahnaz Siroos²

1. M.Sc. in Civil Engineering, Dept. of Civil & Environmental Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran.
2. B.Sc. in Petrochemical Engineering, Dept. of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: aliakbar.diba@aut.ac.ir

ABSTRACT:

Considering Iran as the second possessor of the largest gas reserves in the world, it is necessary in-line with the country's macro-development policy, which are an increase in per-capita income, growth in GDP, employment, to build appropriate value-added projects concerning national comparative benefits. The implementation of petrochemical projects is a priority to avoid selling raw materials and completing the value-based chain on natural gas. Methanol and its chain can be defined as the most suitable product with a high impact on GDP and a wide range of downstream products. Methanol is also unique in its application; it can be mixed directly with gasoline as an alternative, used as ship fuel, burned in boilers and gas turbines, and as a raw material for the production of polyolefins, also research is still underway into new areas of its application. In this research, the methanol plan in the petrochemical industry has been studied and the technical aspects and justification of economic investment have been evaluated. Also, the chain of valuable complementary products has been introduced. According to technical evaluations, one of the appropriate technologies selected in recent methanol projects in Assaluyeh is deployed by Haldor-Topsøe Company. According to economic studies, the rate of return on investment of this project is more than 21%. These projects will help to increase the petrochemical exports, reducing the vulnerability of raw gas exports in the meantime, and to generate foreign exchange earnings for the country. Forecasts suggest that by 2029, methanol production capacity will grow by an average of 2.3% per year, while the growth of demand is about 2.1% per year. Studies show that a drop in methanol prices is likely due to increased supply, but it would be actually an opportunity for low-cost regions to penetrate new markets and take an aggressive approach to exist markets, gaining a strong market share of foreign competitors.

Keywords: Methanol Project Construction, Added-Value Creation, Market Study, Economical Indexes, Technology Overview, Natural Gas, Petrochemical Industry

۱. مقدمه

کشور ما با برخورداری از ۱۸٪ از ذخایر گاز طبیعی در رتبه اول دارندگان ذخایر گاز طبیعی قرار می‌دهد و با برخورداری از ۹٪ از ذخایر کشف‌شده نفت جهان پس از ونزوئلا، عربستان و کانادا در رتبه چهارم دارندگان ذخایر نفت دنیا قرار دارد. [۱]

این کشور با دسترسی آزاد به آب‌های بین‌المللی در نزدیکی ذخایر عظیم گاز و نفت به لحاظ نزدیکی به مهم‌ترین شاهراه انرژی دنیا نیز شرایطی بی‌نظیر دارد. طبیعی است در شرایط پرتنش و پرچالش اقتصاد جهانی هم از منظر اقتصاد خرد و هم از دیدگاه اقتصاد کلان، می‌بایست از حداکثر این مزایای خدادادی بهره برد. این در حالی است که پیش‌بینی می‌شود با کاهش تدریجی منابع نفت و محدودیت‌های استفاده از زغال‌سنگ به تدریج تا سال ۲۰۴۰، گاز طبیعی به مهم‌ترین تأمین‌کننده انرژی بشر تبدیل خواهد شد. تا جایی که برخی گاز طبیعی را سوخت قرن ۲۱ ام خوانده‌اند. لذا با توجه به منابع فراوان گاز و نفت ایران از یک سو و نقش این منابع به‌عنوان مهم‌ترین منبع تأمین انرژی موردنیاز بشر در بلندمدت از سوی دیگر، استفاده بهینه از این منابع با نگاه بلندمدت و شناخت روندهای مصرف از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. سرمایه‌گذاری در بالادست، میان دست و پایین دست زنجیره ارزش نفت خام و گاز طبیعی در تأمین سوخت موردنیاز و یا استفاده از این منابع به‌عنوان خوراک در تأمین محصولاتی چون کودهای شیمیایی، پلیمرها و محصولات شیمیایی و ورود به زنجیره ارزش صنعت پتروشیمی، تولید انرژی الکتریکی و یا تبدیل گاز به LNG و ورود به تجارت جهانی این حامل ارزشمند انرژی مثال‌هایی هستند که هر یک می‌تواند مبنای سرمایه‌گذاری و تأسیس کسب‌وکارهای مختلف قرار گیرند. لذا به‌منظور طراحی کسب‌وکارهای سودمند بر مبنای این مزیت رقابتی بلندمدت کشور، می‌بایست زنجیره ارزش صنعت نفت و گاز و پتروشیمی مورد مطالعه قرار گرفته و بر مبنای مطالعات بازار و ارزیابی اقتصادی طرح‌های مربوطه، بهترین فرصت‌های سرمایه‌گذاری بلندمدت شناسایی شده و مورد پیگیری قرار گیرد. در پهنه زنجیره ارزش نفت، گاز و پتروشیمی، صنعت پتروشیمی طولانی‌ترین زنجیره را داشته و می‌تواند نقشی استراتژیک در ایجاد فرصت توسعه در صنایع دیگر ایفا نماید. صنعت پتروشیمی نقشی اساسی در زندگی مدرن ایفا می‌کند. این صنعت قادر است با یک بشکه نفت خام یا چند مترمکعب گاز طبیعی محصولاتی تولید نماید که در زندگی روزمره آحاد ساکنان کره زمین مورد استفاده قرار می‌گیرند و در عین حال محصولاتی را نیز قادر است تولید کند که در صنایع بسیار پیچیده و پیشرفته امروز نقشی تعیین‌کننده بازی می‌کنند. تصمیم‌گیری بابت سرمایه‌گذاری در این صنعت عمدتاً بر مبنای رشد اقتصادی جوامع و اقتصاد انرژی صورت می‌گیرد.

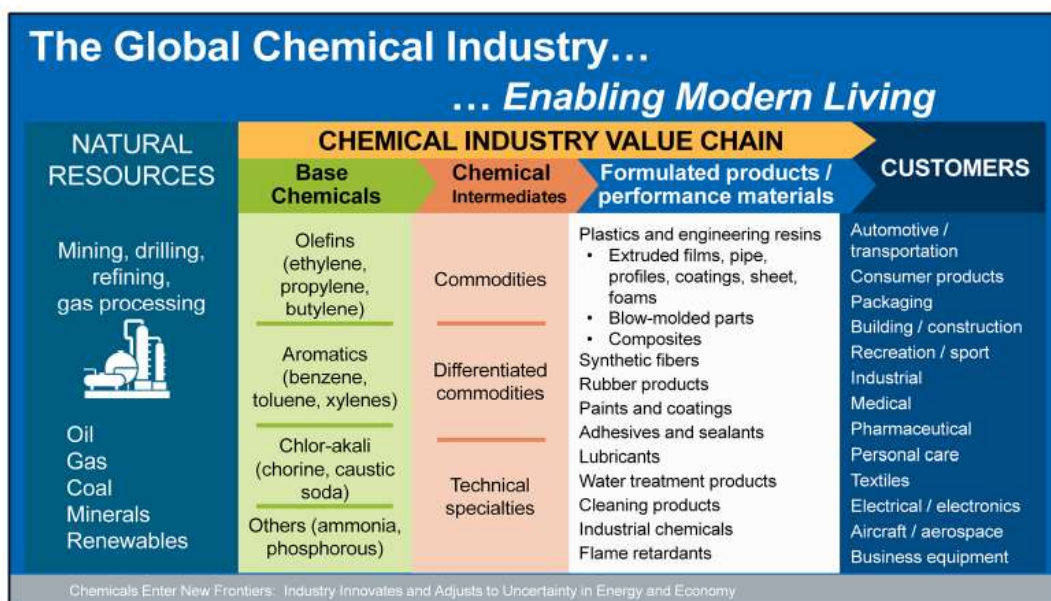
در این میان، ذخایر فراوان گاز طبیعی کشور و اهمیت این منبع در تأمین انرژی و همچنین اهمیت روزافزون آن به‌عنوان خوراک پتروشیمی موجب شده است، گاز طبیعی به تدریج به خوراک محوری صنعت پتروشیمی کشور در برنامه‌های آتی تبدیل شده است. با سرمایه‌گذاری در زنجیره ارزش مبتنی بر خوراک گاز طبیعی می‌توان نسبت به جلوگیری از خام‌فروشی، افزایش درآمد سرانه، رشد تولید ناخالص داخلی و رشد نرخ اشتغال دست‌یافت.

۲. معرفی پروژه

صنعت پتروشیمی امروزه نقشی اساسی در زندگی مدرن ایفا می‌کند. منابع انرژی اولیه نظیر نفت خام، گاز طبیعی و زغال‌سنگ انرژی لازم و مواد خام موردنیاز برای تولید محصولات شیمیایی یا پلاستیکی با ارزش افزوده را فراهم می‌کنند. واحدهای سازنده پایه این صنعت شامل اتیلن، پروپیلن، کلرین، بنزن، پارازایلین و متانول است. بازار پلاستیک شامل مواد متعددی می‌باشد که از این مواد مشتق می‌شود. اهم این نوع پلاستیک‌ها عبارت‌اند از پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، پلی‌ونیل کلراید، پلی‌استایرن، پلی‌اتیلن

ترفتالات، پلی کربنات، نایلون و ABS. این پلاستیک‌ها در تولید مواد متنوعی استفاده می‌شوند که به شکل‌های مختلف در شئون مختلف زندگی به‌عنوان مثال در صنعت بسته‌بندی، قطعات خودرو، تجهیزات پزشکی و غیره روزمره مورد استفاده قرار می‌گیرند. سایر انواع مشتقات صنعت پتروشیمی شامل فرمالدهاید (که از متانول مشتق می‌شود) و اتیلن‌اکساید، پروپیلن‌اکساید می‌باشد که ماده اصلی تولید انواع دیگری از محصولات می‌باشند که در ساخت مواد مصرفی مختلف بکار گرفته می‌شوند.

فهم درست از پیچیدگی‌ها و دینامیک تغییرات در زنجیره ارزش صنعت پتروشیمی نقشی تعیین‌کننده در شناخت بازار و تدوین استراتژی دارد که این امر، عاملی ضروری در اخذ تصمیمات درست و موفقیت در این صنعت همواره در حال تحول می‌باشد. از خوراک‌های مشتق شده از منابع انرژی مختلف که در صنعت پتروشیمی به‌عنوان خوراک مورد استفاده قرار می‌گیرند، محصولاتی بدست می‌آید که با ارائه آن‌ها به صنایع تبدیلی، محصولات تمام‌شده یا نیمه‌تمام تولید می‌شود که در سطح خرده‌فروشی به مشتریان نهایی ارائه می‌گردند. عوامل موفقیت در این میان، هزینه تمام‌شده کمتر، بهره‌وری بالا، نوآوری مستمر در تولید و فرآیندها و اتخاذ سیاست‌های اثربخش بازاریابی با توجه به انتظارات و نیازمندی‌ها در بازارهای محلی و جهانی می‌باشد. شکل ۱ زنجیره ارزش صنعت پتروشیمی را که توسط IHS توصیه می‌شود، نمایش می‌دهد.



شکل ۱- زنجیره ارزش صنعت پتروشیمی [۱]

لذا به لحاظ به‌کارگیری مزیت برخورداری از منابع نفت و گاز می‌بایست طرح‌هایی مبتنی بر این خوراک‌های ارزشمند تعریف نمود و از سوی دیگر به لحاظ رسیدن به حداکثر کاهش خام‌فروشی می‌بایست تکمیل زنجیره ارزش را چه در بدو تعریف طرح و چه در طرح‌های توسعه آتی مدنظر قرارداد.

طرح‌هایی که می‌توان بر اساس خوراک گاز طبیعی تعریف نمود را می‌توان به ۴ گروه اصلی تقسیم نمود [۳]:

۱. تبدیل گاز به مایع (GTL) فرآیندی پالایشگاهی است که طی آن گاز طبیعی به هیدروکربن‌های با زنجیره طولانی (نظیر بنزین و دیزل) تبدیل می‌شود.
۲. تولید (NGL (Natural Gas Liquids) طی این فرآیند NGL ها شامل پروپان، بوتان و C5+ از گاز طبیعی که عمده آن متان می‌باشد جدا شده و به‌عنوان محصولات قابل فروش مستقل عرضه می‌شود.

۳. تولید LNG (Liquefied Natural Gas) هم مشابه CNG روشی است که طی آن فرم گاز (عمدتاً متان) به نحوی تغییر می‌یابد که جهت انبارش و حمل مناسب‌تر شود.

۴. فرآیندهای پتروشیمی - طی این فرآیندها از گاز طبیعی به منظور تولید محصولات پتروشیمی استفاده می‌شود. در میان انتخاب‌های فوق‌الذکر، استفاده از گاز طبیعی جهت تولید محصولات پتروشیمی از آنجاکه از سوئی از خام فروشی فاصله داشته و از سوی دیگر مقدمه تعریف زنجیره ارزش طولانی‌تری (تا صنایع تبدیلی) می‌باشد، بالاترین همخوانی را با استراتژی‌های نظام اقتصادی کشور و مقتضیات استراتژیک از منظر اقتصاد خرد دارد. [۳]

در این پژوهش با توجه به موارد زیر، نسبت به بررسی احداث یک مجتمع پتروشیمی تبدیل گاز به متانول پرداخته شده است:

(۱) شاخص GDP نشان‌دهنده پویایی تجارت یک کشور است که در شرایط ثبات اقتصاد موجب تقویت تقاضای محصولات شیمیایی می‌شود از میان محصولات پتروشیمی که می‌توان بر مبنای گاز طبیعی تعریف نمود، متانول با برخورداری از بالاترین کشش GDP از یکسو و برخورداری از گستره محصولات پایین‌دست وسیع در میان محصولاتی که می‌توان بر اساس تکنولوژی روز از متانول تولید نمود از سوی دیگر، مناسب‌ترین محصول اولیه زنجیره قابل تعریف می‌باشد.

(۲) در کنار متانول، اتیلن و پروپیلن با فاصله کمی در رتبه‌های بعدی «واحدهای سازنده کلیدی» صنعت پتروشیمی با بیشترین «کشش GDP» قرار دارند که دروازه‌های به‌سوی انواع محصولات پلیمری، پلاستیکی و شیمیایی می‌باشند.

(۳) به منظور افزایش قدرت چانه‌زنی تأمین‌کنندگان و کاهش قدرت چانه‌زنی خریداران و همچنین افزایش شدت رقابت بین رقبای فعلی در فاز بعدی پیشنهاد می‌گردد، زنجیره محصولات پائین‌دستی الفین‌ها مانند اتیلن و پروپیلن تکمیل گردد. بر مبنای توضیحات فوق‌الذکر، تبدیل گاز طبیعی به متانول و در ادامه تبدیل آن به پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن مبنای طرح قرار گرفته است. لازم به ذکر است ضرورت‌های اجرای این پروژه را از منظرهای دیگری نیز می‌توان بررسی نمود که برخی از این ابعاد ضرورت‌های طرح را می‌توان در موارد زیر برشمرد:

- کاهش ضربه‌پذیری صادرات نفت و گاز با افزایش صادرات پتروشیمی
- افزایش صادرات محصولات با ارزش افزوده بالاتر
- افزایش ارزش افزوده از طریق تکمیل زنجیره ارزش
- افزایش اشتغال و ایجاد توسعه

۲-۱. مکان‌یابی طرح

با توجه به حجم بالای تولیدات پتروشیمی در مقیاس‌های اقتصادی و دشواری‌های حمل محصولات مختلف، نزدیکی به بازارهای مصرف و شاهراه‌های حمل‌ونقل از یکسو و بخشودگی‌های مالیاتی و گمرکی در مناطق ویژه و آزاد و همچنین سیاست‌های تشویقی در مناطق محروم همگی از عواملی می‌باشند که می‌بایست در مکان‌یابی طرح‌ها مدنظر قرار گیرد در این میان می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

- اصولاً ارزان‌ترین روش حمل‌ونقل، حمل‌ونقل دریایی است. لذا نزدیکی به مرزهای آبی جنوب کشور با قابلیت پهلو گرفتن کشتی‌های حمل محصولات مربوطه یک امتیاز می‌باشد.

- در محصولات جامد نظیر پلی پروپیلن، پلی اتیلن یا کودهای شیمیایی، از آنجا که حمل و نقل جاده‌ای نیز امکان پذیر می‌باشد، لذا در تولید این نوع محصولات، نزدیکی به شاهراه‌های حمل و نقل جاده‌ای (نظیر خط ترانزیت ایران ترکیه) و همچنین دسترسی به بازارهای مصرف، از عواملی است که می‌تواند در مکان‌یابی طرح در داخل کشور مدنظر قرار گیرد.
- در محصولات مایع تنها روش قابل قبول حمل و نقل، حمل و نقل دریایی است.
- برخورداری از بخشودگی‌های مالیاتی، گمرکی و همچنین تخفیف خوراک با قرار گرفتن در مناطق محروم، مناطق آزاد و یا مناطق ویژه اقتصادی نیز با توجه به تأثیرگذاری این عوامل در اقتصاد طرح از دیگر عواملی است که یک ضرورت در تعریف طرح‌ها تبدیل شده است.

دسترسی به نیروی انسانی، دسترسی به خوراک مناسب، آب و همچنین البته زمین مناسب و کافی از دیگر عواملی است که در تعریف طرح‌ها می‌بایست مدنظر قرار گیرد. با توجه به موارد فوق منطقه ویژه اقتصادی انرژی پارس - عسلویه مناسب‌ترین مکان برای اجرای طرح متانول کیمیا پارس خاورمیانه با ظرفیت ۱,۶۵۰,۰۰۰ تن است. جهت اجرای طرح، زمینی به مساحت حدود ۷ هکتار به این طرح اختصاص یافته است. خوراک اصلی طرح گاز طبیعی است که از طریق خط لوله گاز طبیعی تأمین شده و در اختیار مجتمع قرار خواهد گرفت تا خوراک و بخشی از انرژی مورد نیاز مجتمع را تأمین کند. سرویس‌های جانبی مورد نیاز طرح از طریق واحد یوتیلیتی متمرکز واقع در منطقه پتروشیمی دماوند تأمین شده است. محصول متانول در سایت مخازن سبز به‌طور متمرکز ذخیره و اسکله منطقه بارگیری می‌شود.



شکل ۲- پتروشیمی متانول کیمیا پارس خاورمیانه

۳. معرفی محصول و کاربرد آن

۳-۱. معرفی محصول متانول

متانول یا متیل الکل یا الکل چوب با فرمول CH_3OH مایعی بی‌رنگ و قابل اشتعال است که به هر نسبتی می‌تواند در آب محلول شود. این مایع شیمیایی، سمی بوده و مصرف خوراکی مقدار کمی از آن یا استنشاق پیوسته بخاراتش یا تماس جلدی با آن می‌تواند باعث کوری، کما و مرگ شود. مقادیر کم آن بی‌خطر بوده و در بدن انسان سالم یافت می‌شود. هرچند متانول مصارف خاصی دارد اما بیشتر می‌توان آن را محصولی میانی در زنجیره تولید محصولات پتروشیمی دانست.

متانول ساده‌ترین الکل است. در زمان‌های گذشته، این ماده، از تقطیر تخریبی چوب به دست می‌آمد. امروزه متانول (درگرید تجاری) غالباً به طریق ریفورمینگ گاز طبیعی با بخار آب در مقیاس صنعتی تولید می‌شود. در این روش ابتدا گاز طبیعی در حضور بخار آب رفورم شده (به گاز سنتز تبدیل می‌شود) و سپس درون یک راکتور به متانول تبدیل می‌گردد که پس از عمل تقطیر و جداسازی به ماده نهائی یعنی متانول با خلوص مطلوب می‌توان رسید.

متانول را می‌توان از سایر منابع هیدروکربنی از جمله زغال‌سنگ نیز تولید کرد. این روش نیز همچون خوراک گاز طبیعی منوط به در دسترس بودن ماده اولیه، یعنی زغال‌سنگ است. کشور چین با دارا بودن معادن غنی توانسته بستر مناسبی در عرصه تولید متانول در جهان برای خود ایجاد کند. حدود ۸۵٪ از متانول تولیدی در صنایع شیمیایی به‌عنوان ماده اولیه و یا حلال مورد استفاده قرار می‌گیرد و مابقی به‌عنوان سوخت و تأمین انرژی مصرف می‌شود. اگرچه استفاده از این محصول به‌عنوان سوخت نیز به‌طور چشم‌گیری در حال افزایش است.

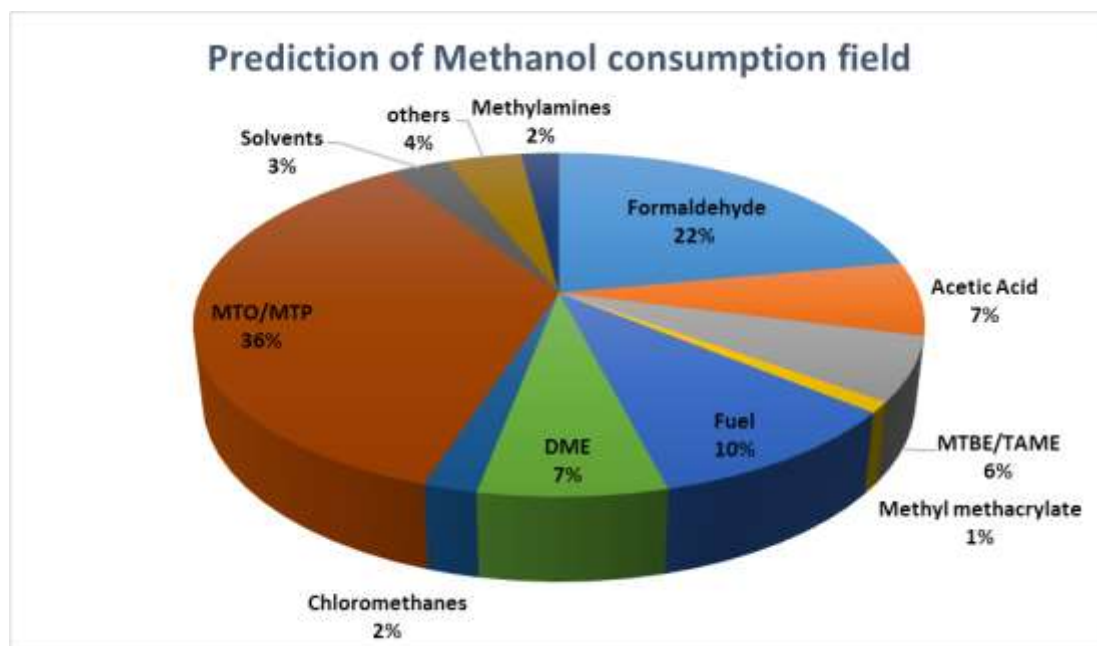
۳-۲. کاربردهای متانول

بیشترین استفاده متانول، به‌عنوان ماده اولیه در جهت تولید سایر محصولات شیمیایی است؛ و دامنه وسیع کاربرد این محصول آن را به یک محصول استراتژیک بدل ساخته که تغییرات قیمت آن منجر به تغییر قیمت طیف وسیعی از محصولات می‌شود. در حال حاضر بیشترین مصرف متانول در تولید فرمالدئید می‌باشد که این ماده نیز در مرحله بعدی می‌تواند در صنعت چسب، رنگ، مواد منفجره، پارچه مصنوعی، تخته سه‌لا و غیره مورد استفاده قرار گیرد. پس از فرمالدئید، استیک اسید و MTBE دیگر محصولاتی هستند که تولید آن‌ها بیشترین سهم در مصرف متانول را دارا می‌باشد. [۵]

مواد دیگری که از متانول منشعب می‌شود را می‌توان به‌اختصار شامل موارد زیر دانست:

- (۱) دی‌متیل اتر که جایگزین کلروفلئوروکربن (CFC) که در سیستم‌های تهویه و یخچال مورد استفاده قرار می‌گرفت.
- (۲) اسید استیک یا جوهر سرکه که در صنایع غذایی و تولید محصولاتی چون ناستانیلید، اتیل‌استات، ایزوپروپیل‌استات، بوتیل‌استات، استیل کلرید، مونوکلرو استیک‌اسید، کتن و ... مورد استفاده قرار می‌گیرد.
- (۳) دی‌متیل اتر که به‌عنوان سوخت یا افزودنی گاز مایع مورد استفاده قرار می‌گیرد.
- (۴) در تکنولوژی MTP و MTO متانول به الفین‌ها (اتیلن و پروپیلن) تبدیل می‌شود که این الفین‌ها به‌خودی‌خود در تولید انبوهی از محصولات دیگر و صنایع تبدیلی به کار گرفته می‌شود.
- (۵) متیل‌استات که در تولید استات‌سلولز استفاده می‌شود و در تولید فیلتر سیگار و صنایع الیاف به‌کاربری دارد.
- (۶) متیل‌آمین‌ها که در صنعت سم، تولید حلال‌ها، تولید دی‌متیل‌آمینواتانول، سم‌های دکلین و تیوکارباماتی، آهارهای نشاسته‌ای در صنایع نساجی و کاغذ، رزین مبدل یون بر پایه استایرن، تولید حلال نرمال‌متیل‌پیرولیدون، تولید آلکیل آلکانول آمین‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد.

شکل ۳ سهم مصارف و کاربردهای مختلف متانول را نمایش می‌دهد.



شکل ۳- مصارف و کاربردهای متنوع متانول [۵]

عمده مصرف پائین دستی متانول در حال حاضر فرمالدئید و اسید استیک است که طی سال‌های آینده مصرف آن‌ها رو به کاهش بوده و پائین دستی‌های دیگر مانند طرح‌های MTO/MTP روبه پیشرفت می‌باشد که در واقع طبق پیش‌بینی‌های آینده باید تمرکز زیادی بر روی این طرح‌ها صورت گیرد.

در سال ۲۰۱۰ هنوز تکنولوژی MTO/MTP جایی در مصرف متانول نداشت. در سال ۲۰۱۳ در حدود ۱,۳ میلیون تن (۲,۲٪ کل مصرف متانول) در واحدهای MTO/MTP بوده است. این عدد ظرف مدت تنها ۵ سال در ۲۰۱۸، ۸ برابر شد (حدود ۱۴٪ کل).

در حال حاضر نیز، تلاش‌های بسیاری در توسعه تکنولوژی‌های جدید تبدیل متانول به محصولات دیگر در جریان است که هر یک می‌تواند منجر به ظهور حوزه‌های جدید مصرف متانول در بازار شود. از این میان می‌توان به فناوری تبدیل متانول به بنزین، فناوری تبدیل متانول به الفین‌های سنگین‌تر (بوتادین و بوتیلن) و فناوری تبدیل متانول به آروماتیک‌ها اشاره نمود. یکی از حوزه‌های مصرف متانول که دارای پتانسیل زیادی برای رشد می‌باشد مصرف متانول به‌عنوان سوخت برخی مزایای متانول به‌عنوان سوخت عبارت‌اند از:

- عدد اکتان بالا (۱۱۰) در برابر حدود ۸۷ برای بنزین)
- سوخت بدون دوده (sootless) در مقایسه با سایر سوخت‌ها و سازگار با محیط‌زیست
- دارای volatility قابل قبول
- گرمای نهان تبخیر بالا

عوامل فوق موجب شده است که تلاش‌های فراوانی جهت استفاده از متانول به‌عنوان سوخت صورت پذیرد از این میان می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

(۱) در کشور چین میلیون‌ها بویلر در صنعت با سوخت زغال‌سنگ کار می‌کنند. دولت چین طرحی در دست دارد که مطابق آن استفاده از زغال‌سنگ متوقف‌شده و متانول جایگزین آن‌ها می‌شود در صورت اجرایی شدن این طرح در حدود ۱۰ تا ۱۲ میلیون تن بر مصرف متانول در این کشور افزوده می‌شود. [۶]

(۲) دولت چین باهدف کنترل آلودگی هوا طرحی در دست دارد که طی آن بخشی از خودروهای سواری کشور پایه متانول سوز شود در این راستا شرکت جیلی ملزم شده است تا خودروهای متانول سوز را به بازار عرضه کند؛ و انتظار می‌رود در حال حاضر تست‌های میدانی خودروی مزبور صورت گرفته و این شرکت ادعا می‌کند آمادگی ارائه این نوع خودروها را به میزان ۳۰۰,۰۰۰ خودرو در سال دارا هست (اقدامات مشابهی نیز توسط فیات صورت گرفته است) [۷]

تلاش‌هایی در عرصه جهانی در جریان است تا سوخت کشتی‌ها را به متانول تغییر دهد. در سال ۲۰۱۶، Waterfront، Invest Mitsui O.S.K. Lines Ltd.، Shipping Company Ltd. و Westfal-Larsen Management اولین ناوگان کشتی متانول سوز (با سوخت متانول) (هرکدام با ظرفیت ۵۰,۰۰۰ تن) را بکار گرفت و تا پایان سال ۲۰۱۹ یک ناوگان دیگر (شامل ۵ کشتی) با سوخت متانول وارد شبکه حمل‌ونقل دنیا خواهد شد.

۴. بررسی تکنولوژی و مطالعات فنی

متانول به‌صورت تجاری عمدتاً از واکنش گاز سنتز تحت فشار در حضور کاتالیست به دست می‌آید. گاز سنتز مخلوطی از گازهای مختلف است که عمدتاً شامل مونوکسید کربن و هیدروژن به همراه مقادیر کمی دی‌اکسید کربن و دیگر گازها هستند. [۸] گاز سنتز عموماً از گاز طبیعی به دست می‌آید و حدود ۹۰٪ تولید جهانی متانول را در برمی‌گیرد. دیگر منابع هیدروکربنی (نظیر نفت، نفت کوره و زغال‌سنگ) نیز به میزان کمی در تولید گاز سنتز مورد استفاده قرار می‌گیرند. فرایند تولید متانول به‌طور کلی یک فرایند دومرحله‌ای است که شامل تولید گاز سنتز و واکنش دادن آن برای تشکیل متانول است. این واکنش دومرحله‌ای به روش‌های مختلفی انجام می‌گیرد.

به دلیل تبادل حرارتی و همچنین وجود جریان‌های بازگشتی، ارتباط زیادی بین سه مرحله سنتز متانول که قبلاً اشاره شد، وجود دارد. به همین دلیل هر مرحله به‌طور کامل مستقل نیست. بزرگ‌ترین صاحبان تکنولوژی تولید متانول در فشار کم شرکت‌های انگلیسی جانسون متی، آلمانی لورگی، دانمارکی هالدورتاپسوی و شرکت سوئیسی کازاله می‌باشند. تفاوت اصلی این فرآیندها در موارد زیر است:

- ترکیب کاتالیست
- طراحی راکتور
- روش بازیافت حرارت واکنش یا حذف آن
- طراحی مبدل‌ها
- سیستم تقطیر

بنا بر مطالعات صورت گرفته فرایندهای شرکت لورگی در پتروشیمی زاگرس استفاده شده است و تکنولوژی کازاله در پتروشیمی کاوه و پتروشیمی بوشهر مورد استفاده قرار گرفته است. در پتروشیمی های مرجان و سبلان و دنا و سیراف انرژی و همچنین در این شرکت مورد مطالعه کیمیا پارس خاورمیانه تکنولوژی SMR-ATR شرکت هالدورتاپسو استفاده شده است.

۴-۱. خلاصه ای از فرآیند Haldor-Topsøe®

این فرایند برای تولید متانول از گاز طبیعی و یا گاز همراه با استفاده از رفورمینگ دومرحله ای و سنتز فشار پائین در ادامه آن. این تکنولوژی برای کارخانه های در مقیاس های جهانی مناسب است.

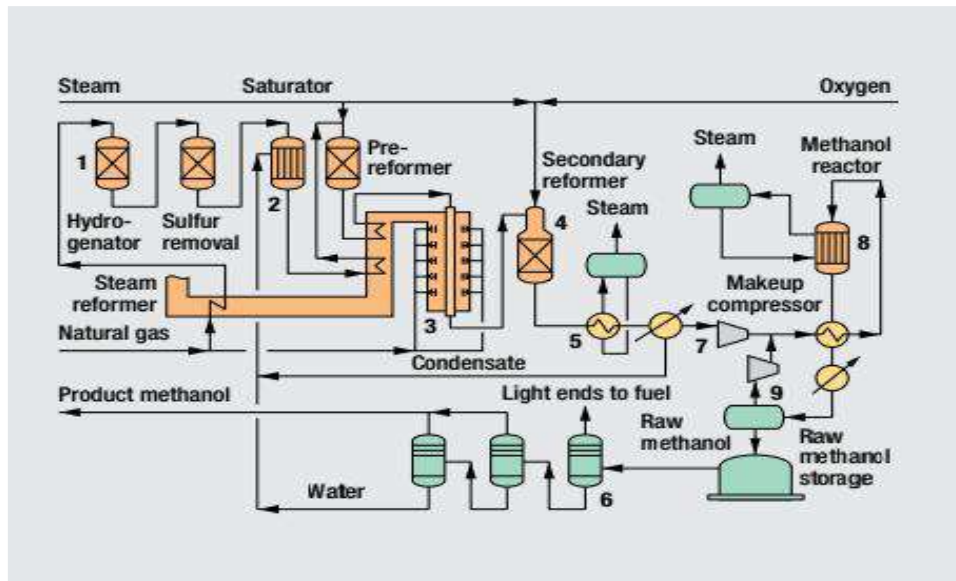
تاپسو همچنین فناوری تولید برای ظرفیت های پائین تا بزرگ همچون ۱۰,۰۰۰ تن در روز و فناوری اصلاحی تولید متانول با استفاده از ظرفیت آمونیاک را ارائه می دهد.

در این روش ابتدا خوراک گازی (در صورت لزوم) متراکم شده و گوگردزدایی می شود (۱) و به اشباع ساز (۲) فرستاده می شود، جایی که بخار فرآیندی تولید می شود تمام کُندانس های فرآیند در اشباع ساز دوباره مورد استفاده قرار می گیرند که در نتیجه باعث کاهش آب مصرفی می شود. مخلوط گاز طبیعی و بخار پیش گرم شده و به رفورمر اصلی (۳) فرستاده می شود. گاز خروجی از رفورمر اصلی به صورت مستقیم به رفورمر ثانویه اکسیژنی (۴) می رود. مقدار اکسیژن و بالانس بین رفورمر اصلی و ثانویه طوری تنظیم می شوند تا گاز سنتزی با نسبت های استوکیومتری که مقادیر ناخالصی در آن اندک باشد تنظیم شود. رفورمر اصلی نسبتاً کوچک بوده و قسمت رفورمینگ در $35 \text{ (kg/cm}^2\text{.g)}$ عمل می نماید.

گرمای گاز دودکش خوراک رفورمر را پیش گرم می کند. به طور مشابه، محتوای گرمای گاز فرآیندی برای تولید بخار فشار بالا (۹)، پیش گرم سازی آب خوراک بویلر، پیش گرم سازی میعانات فرآیندی که به سمت اشباع ساز می روند و جوش آوری در بخش تقطیر (۱۰) استفاده می شود.

بعد از خنک سازی نهائی به وسیله آب و هوا، گاز سنتز در یک کمپرسور تک مرحله ای (۵) متراکم شده و به حلقه سنتز (۶) فرستاده می شود که از ۳ راکتور آدیاباتیک با مبدل های گرمائی بین آن ها تشکیل شده است. گرمای واکنش حاصل از حلقه سنتز برای گرم کردن آب اشباع ساز به کار می رود. گرمای اضافی برای اشباع ساز به وسیله بخار تأمین می شود. مواد خروجی از راکتور آخر به وسیله پیش گرم سازی خوراک ورودی به اولین راکتور توسط خنک سازی با آب و یا هوا سرد می شوند. متانول خام جدا شده و به قسمت تقطیر (۱۰) فرستاده می شود که طرح آن به صورت ۳ برج می باشد. گاز برگشتی بعد از گرفتن مقادیر مواد بی اثر به وسیله جریان تخلیه، به کمپرسور برگشتی (۷) فرستاده می شود.

Topsoe بازه کاملی از کاتالیست هایی را عرضه می کند که می توانند در کارخانه متانول مورد استفاده قرار گیرند. کل انرژی مصرفی برای این طرح فرآیندی حدود 7.0 (Gcal/ton) است که شامل انرژی برای تولید اکسیژن نیز است. [۱۱]



شکل ۴- شمایی از فرایند تولید متانول تحت لیسانس Topsoe [۱۱]

۵. تحلیل بازار محصول متانول

متانول یکی از مهم‌ترین محصولات پتروشیمی است که عمدتاً با استفاده از خوراک گاز طبیعی و زغال‌سنگ (در چین)، تولید می‌شود. تنوع قابل توجه صنایع پایین‌دستی که می‌توان مستقیماً یا غیرمستقیماً بر مبنای متانول تعریف نمود و همچنین مصارف روزافزون متانول که در آن‌ها متانول به‌عنوان محصول نهایی مورد استفاده قرار می‌گیرد موجب شده است تغییرات ساختار این بازار ذیل عنوان مبحث «اقتصاد متانول» همواره موضوع بحث کارشناسان قرار گیرد.

متانول در واقع مهم‌ترین محصول میانی است که در داخل مجتمع به محصولاتی با ارزش‌افزوده بالاتر (پروپیلن و اتیلن و در نهایت پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن) تبدیل می‌شود.

طبق مطالعاتی که بازار متانول برای شرکت‌های تولیدی و پروژه‌های در شرف راه‌اندازی مورد بررسی قرار گرفت و نشان داده شده است که هرچند تهدید بازار متانول محتمل به نظر می‌رسد اما با توجه به مزیت این پروژه در هزینه پایین تولید و نزدیکی نسبی به بازارهای هدف در مقایسه با غالب رقبای جهانی، این شرکت‌ها در مقایسه با رقبای جهانی‌شان کمتر تحت تأثیر تهدید مذکور قرار گرفته و به بیان دیگر مزیت نسبی آن‌ها در «هزینه پایین تولید» در عرصه رقابت جهانی مؤثرتر خواهد بود. تا جایی که به بیان IHS کاهش قیمت متانول در واقع فرصت ارزشمندی است برای مناطقی که در آن‌ها هزینه تولید پایین است تا بتوانند در بازارهای جدید نفوذ کرده و یا با رویکردی تهاجمی به بازارهای فعلی، سهم رقبای خارجی خود را در بازار به خود اختصاص دهند و بدین ترتیب موقعیت خود را در بازار در بلندمدت تحکیم کنند.

متانول از این جهت منحصربه‌فرد است. می‌توان آن را به‌طور مستقیم با بنزین به‌عنوان یک جایگزین مخلوط کرد، به‌عنوان سوخت کشتی استفاده نمود، در یک بویلر و یا توربین گاز سوزانده شود و یا می‌تواند به‌عنوان یک ماده اولیه به‌منظور تولید الفین‌ها و پلی‌الفین‌ها استفاده شود. در مواردی مانند این، متانول را می‌توان بر اساس بنزین، دیزل، گاز طبیعی یا نفتا قیمت‌گذاری کرد.

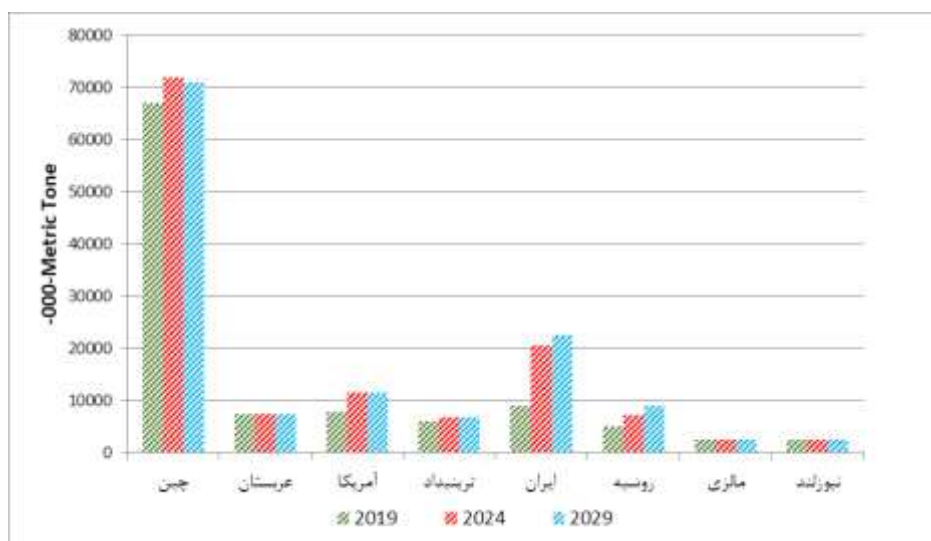
۵-۱. تحلیلی بر وضعیت و تحولات بازار عرضه و تقاضای جهانی

تا سال ۲۰۲۹ پیش‌بینی می‌شود تا ظرفیت تولید متانول تا حدود ۲,۳٪ در سال رشد داشته باشد. رشد تقاضا برای متانول بر اساس رشد ظرفیت صنایع پایین‌دست آن نیز حدود ۲,۱٪ در سال پیش‌بینی می‌شود.



شکل ۵- عرضه و تقاضای متانول جهان IHS 2020 [۹]

بین سال‌های ۲۰۱۴-۲۰۱۹ بیش از ۵۳٪ از افزایش ظرفیت مربوط به منطقه شمال شرق آسیا بوده که به دلیل پایین بودن نرخ بهره‌وری این منطقه (عموماً زیر ۶۰٪)، افزایش ظرفیت آن به سمت عرضه بازار فشار کمی وارد آورد. بین سال‌های ۲۰۱۹-۲۰۲۹ تنها ۱۲٪ افزایش ظرفیت بازار مربوط به شمال شرق آسیا بوده و بیش از ۷۱٪ افزایش ظرفیت مربوط به مناطقی نظیر خاورمیانه، آمریکا شمالی و آفریقا است که نرخ بهره‌وری بالای ۸۰٪ دارند.



شکل ۶- کشورهای با بیشترین ظرفیت تولید متانول [۹]

۵-۲. تحلیلی بر وضعیت و تحولات بازار عرضه و تقاضای منطقه خاورمیانه و ایران

خاورمیانه به دلیل داشتن منابع غنی نفت و گاز و همچنین تقاضای داخلی پایین به یکی از بزرگترین عرضه‌کنندگان و صادرکنندگان متانول جهان تبدیل شده است. همچنین مزیت این منطقه در قیمت پایین گاز طبیعی از عوامل دیگر رشد صنعت متانول در این منطقه است. ظرفیت متانول این منطقه در سال ۲۰۱۹ برابر با حدود ۲۰ میلیون متریک تن است و پیش‌بینی می‌شود که تا سال ۲۰۲۴ به ۳۱٫۸ میلیون متریک تن برسد. پیش‌بینی می‌شود تولید این منطقه به‌طور متوسط سالانه ۹٫۴٪ درصد تا سال ۲۰۲۴ رشد نماید.

جدول ۱ وضعیت کشورهای اصلی تولیدکننده و صادرکننده متانول در منطقه خاورمیانه را نشان می‌دهد. بیشترین سهم از ظرفیت تولید متانول مربوط به ایران است. براساس گزارش IHS تا سال ۲۰۲۹ تنها کشوری که با افزایش ظرفیت مواجه است ایران بوده و سایر کشورها افزایش ظرفیت متانول را تجربه نخواهند کرد.

جدول ۱- ظرفیت تولید منطقه خاورمیانه [۹]

کشورهای منطقه خاورمیانه	ظرفیت در سال ۲۰۱۹	ظرفیت در سال ۲۰۲۴
ایران	۹،۰۰۴	۲۰،۵۵۴
عمان	۲،۳۵۰	۲،۳۵۰
بحرین	۴۵۰	۴۵۰
قطر	۱،۰۷۰	۱،۰۷۰
عربستان سعودی	۷،۴۸۰	۷،۴۸۰
مجموع	۲۰،۳۵۴	۳۱،۹۰۴

مقایسه تولید منطقه و رشد تقاضای آن حاکی از این است که رشد تولید منطقه از رشد تقاضای منطقه بیشتر است و شاهد رشد در صادرات نیز خواهیم بود. صادرات در سال ۲۰۱۹ مجموعاً برابر با حدود ۱۱٫۷ میلیون متریک تن است و تا سال ۲۰۲۴ تا میزان ۱۹٫۳ میلیون متریک تن افزایش خواهد داشت که بیشترین سهم را در این افزایش صادرات، ایران بر عهده خواهد داشت. مقدار قابل توجهی از آن، جهت صادرات به شمال شرقی آسیا همچنین برای هند و پاکستان، اروپا، حوزه بالتیک و آسیای میانه خواهد بود.

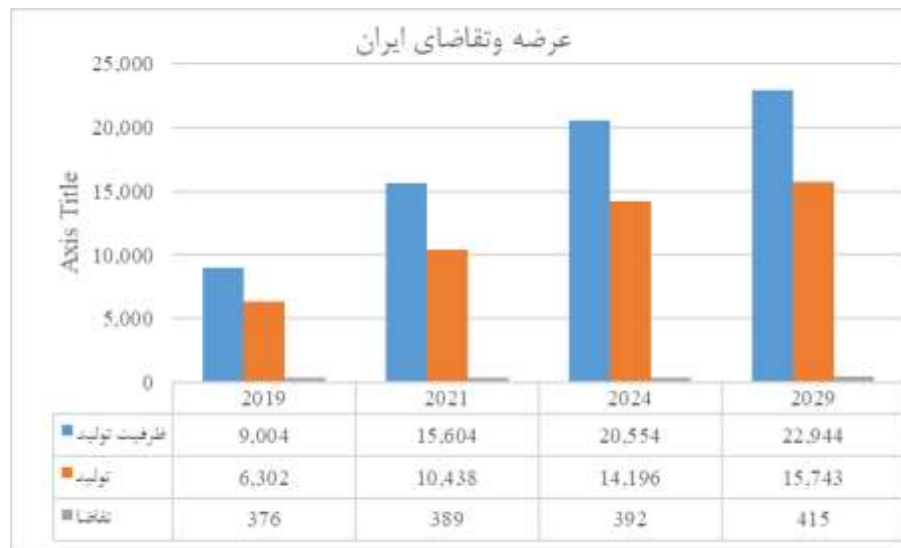
کشور ایران به دلیل داشتن ذخایر غنی نفت و گاز و همچنین بازار داخلی و خارجی مناسب و دسترسی به آب‌های آزاد بالاترین پتانسیل را برای توسعه صنعت پتروشیمی در خاورمیانه دارد، در سال‌های اخیر برنامه‌های توسعه‌ای در راستای تولید محصولات پایه پتروشیمی از جمله متانول صورت گرفته است.

بر این اساس حجم مهمی از سرمایه‌گذاری انجام‌شده در صنعت پتروشیمی ایران نیز به تولید متانول اختصاص یافته است به طوری که هم‌اکنون ظرفیت متانول در کشور در حدود ۱۲ میلیون تن در سال است که در صورت اجرا و بهره‌برداری از مجتمع‌های تولید متانول، این عدد به حدود ۲۰ میلیون تن در سال خواهد رسید. در این میان بیش از ۹۵٪ مقدار تولیدشده بدون استفاده از زنجیره ارزش آن در صنایع پایین‌دستی، مستقیماً به خارج از کشور صادر می‌گردد. در حال حاضر در ۸ مجتمع پتروشیمی کشور متانول تولید می‌شود و مجموع ظرفیت اسمی نصب‌شده متانول در این مجتمع‌ها ۱۲،۳۰۰ هزار تن در سال است. جدول ۲ مشخصات پتروشیمی‌های تولیدکننده متانول در کشور را نشان می‌دهد. [۱۰]

جدول ۲- شرکت‌های تولیدکننده متانول ایران در حال حاضر- شرکت ملی صنایع پتروشیمی ۱۳۹۹ [۱۰]

عنوان واحد	موقعیت جغرافیایی	ظرفیت اسمی (هزار تن)	سال بهره‌برداری
پتروشیمی زاگرس فاز ۱	بندر عسلویه	۱,۶۵۰	۱۳۸۵
پتروشیمی زاگرس فاز ۲	بندر عسلویه	۱,۶۵۰	۱۳۸۸
پتروشیمی خارک	جزیره خارک	۶۶۰	۱۳۷۸
پتروشیمی شیراز	شیراز	۸۴	۱۳۶۹
پتروشیمی فن‌آوران	بندر ماهشهر	۱,۰۰۰	۱۳۸۳
پتروشیمی مرجان	عسلویه	۱,۶۵۰	۱۳۹۷
پتروشیمی کاوه	بوشهر	۲,۳۱۰	۱۳۹۸
پتروشیمی بوشهر-فاز ۱	عسلویه	۱,۶۵۰	۱۳۹۹
پتروشیمی کیمیای پارس خاورمیانه	عسلویه	۱,۶۵۰	۱۳۹۹
جمع کل		۱۲,۳۰۴	

علاوه بر واحدهای موجود متانول در کشور، سرمایه‌گذاری‌هایی برای تولید بیشتر متانول در کشور انجام شده است. با توجه به تاریخ عملیاتی شدن طرح‌ها براساس گزارش شرکت ملی صنایع پتروشیمی انتظار می‌رود ظرفیت تولید تا سال ۲۰۲۴ به حدود ۲۰ میلیون تن رسیده و با بهره‌برداری از مابقی پروژه‌ها، این ظرفیت در سال ۲۰۲۹ حدود ۲۳ میلیون تن برسد. براین اساس پیش‌بینی ظرفیت، تولید و تقاضای متانول کشور تا سال ۲۰۲۹ در شکل ۷ نشان داده شده است.



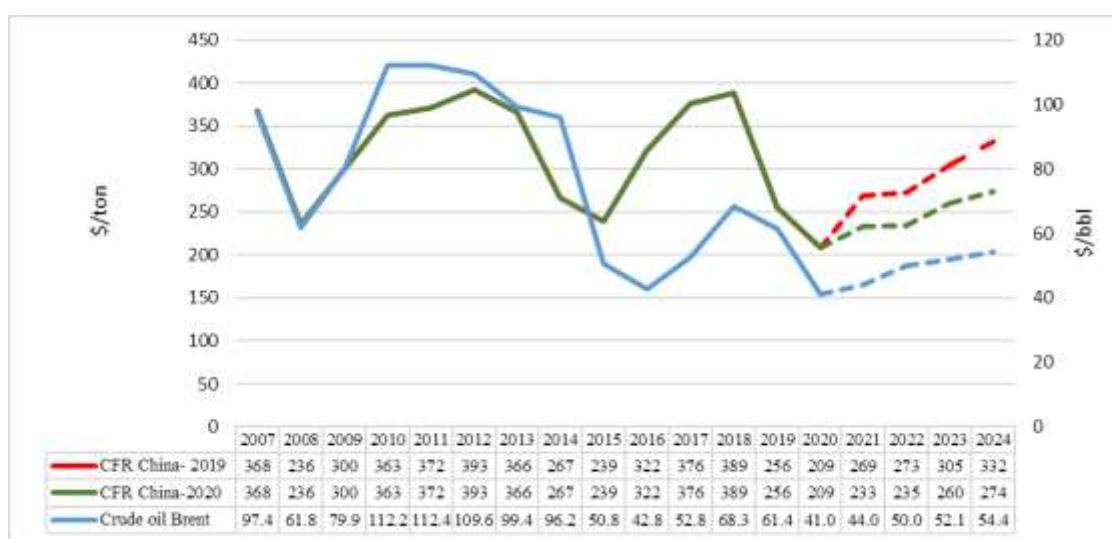
شکل ۷- عرضه و تقاضای ایران IHS2020 و شرکت ملی صنایع پتروشیمی سال ۱۳۹۹ [۹و۱۰]

مصرف فعلی کشور در حال حاضر حدود ۴۰۰ هزار تن در سال است که عمدتاً در تهیه MTBE و فرمالدئید بکار می‌رود و با راه‌اندازی طرح‌های صنایع پتروشیمی (نظیر اسید استیک) و سایر صنایع پایین‌دستی این میزان افزایش خواهد یافت. در صورت سرمایه‌گذاری در پروژه‌هایی نظیر MTO/ MTP مصرف متانول داخلی می‌تواند به‌شدت افزایش یابد. ایران پس از کشور چین دومین قطب تولید متانول در جهان است.

۳-۵. پیش‌بینی تغییرات قیمت متانول

در این قسمت، تغییرات قیمت‌های متانول CFR چین طی بازه زمانی ۲۰۰۷ تا ۲۰۲۰ و همچنین پیش‌بینی قیمت متانول تا سال ۲۰۲۴ با توجه به گزارش‌های نشریات بین‌المللی در دسامبر ۲۰۱۹ و سپتامبر ۲۰۲۰ مطابق نمودار شکل ۸ ارائه گردیده است. در دوره همه‌گیری ویروس کرونا قیمت متانول به حداقل حدود ۱۵۱ دلار رسیده است، اما از اوایل ماه Jun تا اوایل ماه دسامبر قیمت متانول با نرخ رشد ماهیانه ۹,۴٪ به حدود ۲۵۹ دلار هر تن رسیده است.

همچنین برآورد پیش‌بینی قیمت نفت خام با توجه به نشریه World Bank در تاریخ ۲۲ اکتبر ۲۰۲۰ در مطابقت با روند قیمت گذشته و قیمت پیش‌بینی متانول در شکل ۸ نشان داده شده است.



شکل ۸- روند تغییرات قیمت متانول و مقایسه آن با قیمت نفت خام [۹]

۶. تحلیل اقتصادی طرح متانول در وضعیت موجود (مطالعه موردی)

در این بخش به‌طور اجمالی بررسی اقتصادی طرح متانول پتروشیمی شرکت کیمیا پارس خاورمیانه انجام شده است. فرض‌های این مطالعه به شرح زیر می‌باشد:

- ❖ دوره احداث طرح از زمان مؤثر شدن فاینانس و قرارداد EPC، ۴ سال در نظر گرفته شده است.
- ❖ دوره بهره‌برداری ۱۵ سال در نظر گرفته شده است.
- ❖ با توجه به اجرای طرح در منطقه ویژه اقتصادی ۱۰ سال بخشودگی مالیاتی برای طرح در نظر گرفته شده است و پس‌از آن مالیات بر درآمد به میزان ۲۵٪ بر سود لحاظ شده است.
- ❖ نرخ تنزیل ۱۲٪ در نظر گرفته شده است.
- ❖ روش استهلاک دارایی‌ها خطی و به‌صورت ۱۵ ساله و در بخش دارایی‌های ثابت با ارزش اسقاطی ۱۰٪ در نظر گرفته شده است.
- ❖ بهای محصول و خوراک این طرح مطابق توصیه و برآورد شرکت ملی پتروشیمی و بر مبنای متوسط وزنی قیمت‌های ۳ سال گذشته و پیش‌بینی قیمت‌های ۵ سال آتی لحاظ شده است.

هزینه‌های سرمایه‌ای بر اساس قرارداد پیمانکاران و عملکرد طرح طبق جدول ۳ برآورد شده است.

جدول ۳- مجموع سرمایه مورد نیاز طرح

Description	میلیون دلار	میلیارد ریال
هزینه ثابت سرمایه‌گذاری	۴۶۵	۱۰۹۱
هزینه پیش از بهره‌برداری و سرمایه در گردش		۱۷۹۵
هزینه کل	۴۶۵	۲۸۵۰

هزینه خوراک دریافتی شامل گاز طبیعی و اکسیژن طبق جدول ۴ است. قیمت گاز طبیعی ۱۰ سنت بر مترمکعب و نرخ اکسیژن ۱۲ سنت بر مترمکعب در نظر گرفته شده است که از پتروشیمی دماوند که تأمین‌کننده سرویس‌های جانبی متمرکز در فاز دو پتروشیمی منطقه ویژه اقتصادی انرژی پارس می‌باشد دریافت می‌گردد.

جدول ۴- هزینه خوراک

ردیف	نوع خوراک	واحد	مقدار	محل تأمین	نرخ دلار	ارزش میلیون دلار
۱	متان	میلیون مترمکعب	۱۴۱۰	خط لوله سراسری گاز	۰٫۱	۱۴۱
۲	اکسیژن	میلیون نرمال مترمکعب	۴۱۵	پتروشیمی دماوند	۰٫۱۲	۲۳٫۹

ظرفیت تولید قابل فروش محصول در ۱۰۰٪ ظرفیت ۱۶۵۰ هزارتن است که در این ظرفیت قادر به تولید ۷۹۳ هزارتن بخار قابل فروش است؛ که بخار به پتروشیمی دماوند فروخته می‌شود و متانول براساس قیمت FOB ۸ ساله (متوسط ۳ سال گذشته و پیش‌بینی ۵ سال آینده) اعلامی شرکت ملی صنایع پتروشیمی ۲۵۰ دلار برتن برآورد شده است. جدول ۵ فروش را نشان می‌دهد. برنامه فروش محصول در صورت تأمین خوراک طرح در سال‌های اول و دوم، ۸۰، ۹۰ درصد لحاظ و پس‌از آن ۱۰۰٪ می‌باشد.

جدول ۵- فروش در ظرفیت کامل

ردیف	نوع خوراک	واحد	مقدار	نرخ دلار	ارزش میلیون دلار
۱	متانول	هزارتن	۱۶۵۰	۲۵۰	۴۱۲٫۵
۲	بخار	هزارتن	۷۹۲	۷٫۵	۵٫۹۴

نتیجه بررسی اقتصادی بر اساس مفروضات فوق در برنامه کامفار طبق جدول ۶ برآورد گردیده است.

جدول ۶- نرخ بازده داخلی و خالص ارزش فعلی طرح متانول

IRR طرح	٪۲۰
خالص ارزش فعلی طرح (NPV) از منظر تمام ذینفعان	۲۲۵۲ میلیارد ریال
دوره بازگشت سرمایه (شامل دوره ساخت)	۷٫۳۹
دوره بازگشت دینامیک طرح در نرخ ۱۲٪ (شامل دوره ساخت)	۱۳
IRRE طرح (از منظر سهامداران)	۲۵٫۲۲
خالص ارزش فعلی طرح (NPV) از منظر سهامداران	۴۸۸۸ میلیارد ریال
دوره بازگشت سرمایه از دید سهامدار (شامل دوره ساخت)	۷٫۴
دوره بازگشت دینامیک طرح از دید سهامدار در نرخ ۱۲٪ (شامل دوره ساخت)	۱۰٫۲

مطابق مدل مالی ارائه‌شده در این گزارش و در سناریوی پیش‌فرض، نرخ بازده داخلی (IRR) طرح در حدود ۲۰٪ برآورد شده است. لذا این میزان نرخ بازده داخلی در مقایسه با حدود جهانی پذیرش سرمایه‌گذاری و همچنین در مقایسه با انتظار سهامداران داخلی در کشور از توجیه قابل قبول و جذابیت بالایی برخوردار است.

۷. جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

کشور ایران به دلیل داشتن ذخایر غنی نفت و گاز و همچنین بازار داخلی و خارجی مناسب و دسترسی به آب‌های آزاد بالاترین پتانسیل را برای توسعه صنعت پتروشیمی در خاورمیانه دارد، در سال‌های اخیر برنامه‌های توسعه‌ای در راستای تولید محصولات پایه پتروشیمی از جمله متانول صورت گرفته است. برخی تحلیلگران اقتصاد انرژی قرن حاضر را قرن گاز می‌نامند و پیش‌بینی می‌کنند استفاده از گاز به‌عنوان منبع غالب انرژی و خوراک صنعت پتروشیمی تسری پیدا خواهد کرد. متانول با برخورداری از بالاترین کشش GDP از یک سو و برخورداری از گستره محصولات پایین‌دست وسیع، مناسب‌ترین محصول اولیه زنجیره قابل تعریف از گاز طبیعی است.

بر این اساس حجم مهمی از سرمایه‌گذاری انجام‌شده در صنعت پتروشیمی ایران نیز به تولید متانول اختصاص یافته است به طوری که هم‌اکنون ظرفیت متانول در کشور در حدود ۱۲ میلیون تن در سال است که در صورت اجرا و بهره‌برداری از مجتمع‌های تولید متانول، این عدد به حدود ۲۰ میلیون تن در سال خواهد رسید. مصرف فعلی کشور در حال حاضر حدود ۴۰۰ هزار تن در سال است که عمدتاً در تهیه MTBE و فرمالدئید بکار می‌رود و با راه‌اندازی طرح‌های صنایع پتروشیمی (نظیر اسید استیک) و سایر صنایع پایین‌دستی این میزان افزایش خواهد یافت. در صورت سرمایه‌گذاری در پروژه‌هایی نظیر MTO/ MTP مصرف متانول داخلی می‌تواند به‌شدت افزایش یابد. ایران پس از کشور چین دومین قطب تولید متانول در جهان است.

در بررسی‌های انجام‌شده بر احتمال ظهور حوزه‌های جدید مصرف متانول نظیر پتانسیل توسعه مصرف متانول در حوزه سوخت (باهداف کنترل آلودگی هوا به دلیل عدد اکتان بالا و سوخت بدون دوده) و پتانسیل رشد مصرف متانول به‌عنوان خوراک پتروشیمی از جمله، تلاش‌های بسیاری در توسعه تکنولوژی‌های جدید تبدیل متانول به محصولات دیگر در جریان است که هر یک می‌تواند منجر به ظهور حوزه‌های جدید مصرف متانول در بازار شود. از این میان می‌توان به فناوری تبدیل متانول به بنزین، فناوری تبدیل متانول به الفین‌های سنگین‌تر (بوتادین و بوتیلن) و فناوری تبدیل متانول به آروماتیک‌ها اشاره نمود.

در این پژوهش به‌طور اجمالی بر مباحث فنی و اقتصادی طرح متانول بررسی انجام گرفت. براساس مطالعه انجام‌شده نرخ بازده داخلی (IRR) طرح در حدود ۲۰٪ برآورد شده است. با توجه به بررسی انجام‌شده احداث طرح متانول از توجیه‌پذیری کافی برخوردار است و می‌توان در فاز توسعه با سود حاصل از این سرمایه‌گذاری به‌منظور ایجاد ارزش افزوده بالاتر و پوشش مخاطرات تغییرات قیمت متانول نسبت به تکمیل زنجیره و تولید پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن اقدام نمود.

مراجع

- [1]. BP Statistical Review of world energy 2018-BP Global
- [2]. Global Petrochemical Market outlook-planning for uncertain future, 31st Annual world petrochemical conference, 2016, Mark Eramo V.P IH chemica
- [3]. Nexant Thinking, Special Reports-Natural Gas as a C₁ Chemical Feedstock

- [4]. The Islamic Republic of Iran Customs administrative (IRICA) statistics (<http://www.irica.gov.ir/>)
- [5]. Chemical Economics Handbook-Methanol, 2015, HIS
- [6]. <https://de.reuters.com/article/us-china-usa-gas-methanol/chinas-cas-plans-gas-to-methanol-plant-on-u-s-west-coast-idUSKBN1DZ0BH>
- [7]. <http://global.geely.com/2017/11/28/renewable-methanol-cars-proven-to-be-a-major-success-iceland/>
- [8]. Hydrocarbon Processing-Petrochemical processes
- [9]. World Analysis –Methanol, Published by IHS 2020.
- [10]. Petrochemical Complexes,10th edition, NPC (National Petrochemical Co.)
- [11]. Correspondence with Haldor Topsoe Co., <https://www.topsoe.com/>

کاربرد نانو ذرات زئولیت در فرآیندهای تبدیل مؤثر متانول به مولکول‌های با ارزش افزوده بالا

مهدی هوشیاری^{۱*}، میثم شقاقی^۱

۱. دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: hooshyarimahdi@yahoo.com

چکیده

از منظر اقتصادی، فرایند و شیوه تبدیل مؤثر متانول به مولکول‌های با ارزش افزوده بالا نظیر دی‌متیل اتر، الفین‌ها یا هیدروکربن‌های برش بنزین از اهمیت بالایی برخوردار است. در این پژوهش، به بررسی آخرین مطالعات انجام‌شده در زمینه استفاده از زئولیت‌های نانو سایز در واکنش‌های کاتالیستی تبدیل متانول به محصولات یادشده پرداخته می‌شود. استفاده از زئولیت نانو سایز به جای زئولیت معمولی، از تشکیل محصولات جانبی در فرایند تبدیل متانول به دی‌متیل اتر جلوگیری کرده، بازده تشکیل الفین‌های سبک را در فرایند تولید بهبود بخشیده، تشکیل کوک را محدود کرده و سبب پایداری کاتالیزورها در واکنش‌های تبدیلی می‌شود.

کلمات کلیدی: متانول، زئولیت، نانوزئولیت، دی‌متیل اتر، الفین‌ها، بنزین، واکنش کاتالیستی

Application of Zeolite Nanoparticles in the Processes of Efficient Conversion of Methanol to High Value-Added Molecules

Mahdi Hooshyari^{1*}, Meysam Shaghaghi¹

1. School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: hooshyarimahdi@yahoo.com

ABSTRACT:

From an economic point of view, the process and method of efficient conversion of methanol to high value-added molecules such as dimethyl ether, olefins, or hydrocarbons of gasoline are very important. In this study, the latest studies on the use of nano-sized zeolites in catalytic reactions of methanol conversion to these products are reviewed. The use of nano-sized zeolites instead of conventional zeolites prevents the formation of by-products in the process of converting methanol to dimethyl ether, improves the formation efficiency of light olefins in the production process, limits the formation of coke, and stabilizes catalysts in conversion reactions.

Keywords: Methanol, Zeolite, Nanozeolite, Dimethyl ether, Olefins, Gasoline, Catalytic reaction

۱- مقدمه

در ایران مصرف‌کننده عمده مواد کاتالیستی، صنعت نفت است که اخیراً به دنبال فراهم نمودن زمینه مناسب برای ساخت کاتالیست‌های مورد نیاز خود است. در این بین زئولیت‌ها در توسعه و به‌کارگیری کاتالیست‌های نفتی نقش بسیار مهمی ایفا می‌کند. زئولیت‌ها نوعی آلومیناسیلیکات بلوری با ساختار میکرو متخلخل منظم و مشخص هستند که برخی از خواص فیزیکوشیمیایی این مواد نظیر اسیدیته و مورفولوژی بلوری، توجه محققان را به‌منظور استفاده از آن‌ها به‌ویژه در زمینه کاتالیست به خود جلب کرده است (۱). مولکول‌های نفوذکننده ضمن نفوذ در داخل کانال‌های زئولیت، به‌طور پیوسته با دیواره‌های کانال‌های آن برهمکنش دارند. با این حال انتقال جرم درون کریستالی در این مواد به سبب نزدیک بودن اندازه مولکول‌های نفوذکننده به ابعاد کانال‌های زئولیت، با محدودیت زیادی روبه‌رو است. بنابراین این نفوذ محدود مانع رسیدن مولکول‌های واکنش‌دهنده به سایت‌های فعال در کانال‌های زئولیت شده که این امر سبب کاهش اثربخشی کاتالیست می‌گردد. به‌منظور غلبه بر این محدودیت‌ها، تلاش‌های فراوانی از جمله سنتز زئولیت در مقیاس نانو انجام شده است (۲-۴).

کاهش اندازه بلورهای زئولیت به مقیاس نانومتر راهبردی است که عمدتاً برای کاهش طول مسیر و در نتیجه افزایش بهره‌وری کاتالیست مورد بررسی و استفاده قرار می‌گیرد. در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری به‌منظور دستیابی به نانوزئولیت‌ها از طریق بهینه‌سازی دقیق پارامترهای تبلور از قبیل ترکیب‌بندی ژل سنتز شده، بازه زمانی انجام عمل تبلور، دمای واکنش و افزودن اصلاح‌کننده‌های رشد بلور و ... انجام شده است (۵). به‌طور کلی مساله مهم در تهیه نانوزئولیت‌ها، کنترل واکنش پلیمریزاسیون بین گونه‌های اولیه و بنابراین جلوگیری از تشکیل ذرات پیش ماده بزرگ و بی‌شکل است. معمولاً این امر از طریق وجود مقادیر بیش‌ازحد یون‌های هیدروکسید در سیستم محقق می‌شود. کنترل اندازه کریستال‌های زئولیت، امکان کنترل زمان ماند در داخل کریستال‌ها را فراهم می‌سازد؛ جایی که در آن‌ها واکنش اتفاق می‌افتد، به همین دلیل نانوزئولیت‌ها در برخی فرآیندهای کاتالیستی پایدار پتروشیمی کاربرد دارند (۶-۱۴). فرآیندهای تبدیل متانول از قبیل تبدیل متانول به دی‌متیل اتر (MTD)، متانول به الفین‌ها (MTO) و متانول به بنزین مثال‌هایی هستند که اندازه کریستال نقش بسیار مهمی در کنترل توزیع محصولات و فرآیند غیرفعال سازی ایفا می‌کند. هدف از این پژوهش، بررسی و مقایسه پیشرفت‌های صورت گرفته در زمینه کاربرد نانوزئولیت‌ها در فرآیندهای تبدیل متانول با تمرکز بر تبدیل متانول به دی‌متیل اتر و الفین‌های سبک است.

۲- تبدیل متانول به دی‌متیل اتر

مولکول‌های دی‌متیل اتر به‌عنوان ساده‌ترین اتر، سمی و سرطان‌زا نیستند. این ماده به‌عنوان یک سوخت مایع جایگزین دیزل و LPG و یک ماده میانی در تولید الفین، توجه زیادی را به خود جلب کرده است (۱۵-۲۰). دی‌متیل اتر عموماً از طریق تبدیل گاز سنتز طی فرآیند دومرحله‌ای شامل سنتز متانول و آب‌زدایی در راکتورهای جداگانه، تولید می‌شود. با این حال در دهه اخیر روش هیدروژن‌دار کردن کربن دی‌اکسید به‌عنوان یک مسیر جذاب‌تر برای سنتز متانول و دی‌متیل اتر در نظر گرفته می‌شود زیرا امکان بازیافت مؤثر کربن دی‌اکسید وجود دارد (۲۱-۲۳). فارغ از مسیر سنتز، خواص فیزیکوشیمیایی کاتالیست اسیدی برای واکنش مرحله آب‌زدایی متانول، نقش بسیار مهمی را در نرخ تولید دی‌متیل اتر و پایداری کاتالیست ایفا می‌کند. بر این مبنا زئولیت‌ها بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند زیرا از نظر مقاومت در برابر آب نسبت به $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، کاتالیست رایج در فرآیند

^۱Methanol-to-Dimethyl Ether^۲Methanol-to-Olefins

آب‌زدایی متانول، برتری دارند. این موضوع اهمیت زیادی در فرآیند تبدیل کربن دی‌اکسید به دی‌متیل اتر دارد (۲۴،۲۵). در طول دهه‌های گذشته، تلاش‌های زیادی در زمینه تولید نانوذراتی‌هایی با عملکرد بهتر جهت استفاده در واکنش آب‌زدایی متانول انجام شده است. به‌ویژه نانوذراتی‌ها با منافذ کوچک یا متوسط مورد استفاده قرار گرفته است زیرا مشاهدات نشان می‌دهد که نانوذراتی‌های دارای حفره‌های بزرگ سبب کاهش انتخاب‌پذیری دی‌متیل اتر، تشکیل زیاد کک و غیرفعال‌سازی سریع کاتالیست می‌شود (۲۶،۲۷).

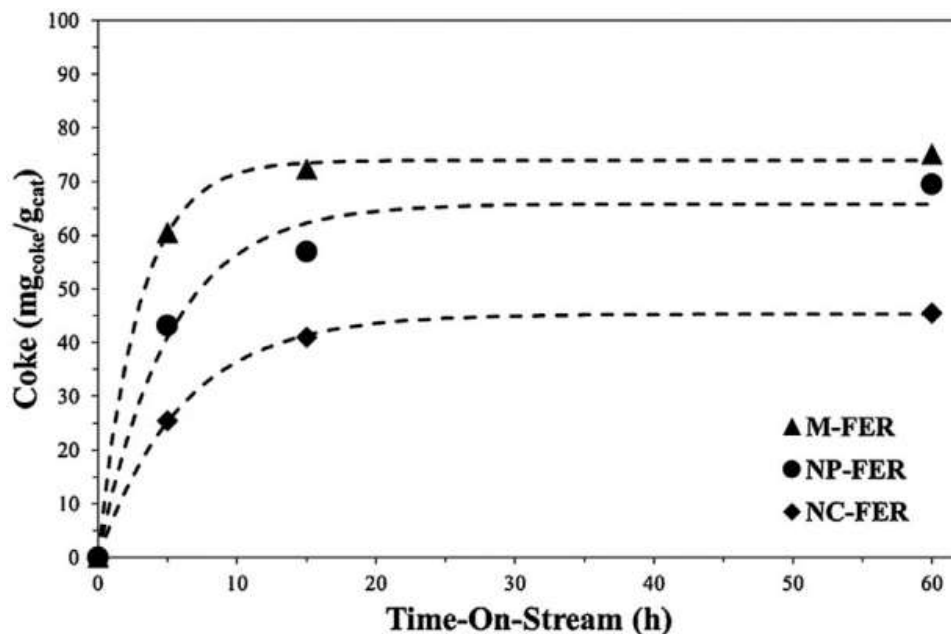
اخیراً چن^۱ و همکاران (۲۰۱۸) اثر اندازه کریستال‌های نانوذرات SAPO-۱۱ را بر واکنش آب‌زدایی متانول مورد بررسی و مطالعه قرار دادند. نانوکریستال‌های SAPO-۱۱ با استفاده از یک روش شبه‌حلال‌گرایی سنتز شدند به طوری که توده‌هایی متشکل از نانوذراتی با اندازه ۲۰ الی ۳۰ نانومتر حاصل گردید. همچنین کریستال‌های کروی میکرو اندازه SAPO-۱۱ و $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ مرسوم به منظور مقایسه سنتز شدند. نتایج نشان داد که میزان تبدیل با استفاده از نانوکاتالیست SAPO-۱۱ در تمام بازه‌ی دمایی مورد آزمایش، بیشتر از میزان تبدیل با استفاده میکروکاتالیست SAPO-۱۱ و کانالیست $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ مرسوم بود. این برتری ممکن بود به دلیل تعداد بیشتر سایت‌های اسید لوویس در ساختار کاتالیست و بازه نفوذ بالاتر در آن باشد (۲۸). مکانیزم آب‌زدایی متانول به دی‌متیل اتر هنوز مورد بحث است. با این حال نتایج برخی از مطالعات نشان می‌دهد که سایت‌های اسید لوویس نقش مهمی را ایفا می‌کنند (۲۹). به دلیل اثر ترکیبی اسیدیته و اندازه کریستال، در دمای 220°C ، نانوکاتالیست SAPO-۱۱ فرکانس کارایی $61/8 \text{ h}^{-1}$ را از خود نشان داد که بسیار بیشتر از فرکانس کارایی میکروکاتالیست SAPO-۱۱ ($19/4 \text{ h}^{-1}$) و کانالیست $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ مرسوم ($32/7 \text{ h}^{-1}$) بود. در دماهای کمتر، گزینش‌پذیری دی‌متیل اتر تقریباً برابر ۱۰۰٪ گزارش شد. درحالی‌که در دماهای بالاتر با مقداری افت همراه بود. همچنین نانوکاتالیست SAPO-۱۱ در مقایسه با میکروکاتالیست SAPO و کانالیست $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ گزینش‌پذیری بالاتری نسبت به دی‌متیل اتر داشت که این نتایج تأییدکننده تأثیر اساسی اندازه کریستال زئولیت بر روی توزیع محصولات است (۲۸).

در پژوهشی دیگر کاتیزون^۲ و همکاران (۲۰۱۹) برتری نانوذرات فرریت^۳ را در سنتز دی‌متیل اتر با استفاده از فرآیند آب‌زدایی از متانول، گزارش نمودند. در این مطالعه نانوکاتالیست‌های فرریت با استفاده از یک روش جدید تبلور با اندازه ذرات حداکثر ۱۰۰ نانومتر سنتز شد. نتایج نشان داد که کاهش اندازه کریستال از حدود ۱۰ میکرومتر به حدود ۱۰۰ نانومتر، فرکانس کارایی متانول را در دمای 180°C از مقدار 49 h^{-1} به مقدار تقریباً 86 h^{-1} رساند. این امر به دلیل کاهش محدودیت‌های انتقال جرم درون کریستالی بود که قابلیت دسترسی به سایت‌های اسیدی را بهبود بخشید. در صورت استفاده از کاتالیست میکروفرریت در دمای 240°C ، الفین‌های سبک با گزینش‌پذیری حدود ۹۶٪ تشکیل شد درحالی‌که با استفاده از کاتالیست نانوفرریت هیچ محصول جانبی‌ایی تشکیل نشد. همچنین آن‌ها تأثیر اندازه کریستال را بر روی تشکیل کک در طول فرآیند آب‌زدایی متانول در دمای 240°C مورد بررسی قرار دادند. داده‌های تشکیل کک که در شکل ۱ گزارش شده‌اند، با مدل مرتبه اول (معادله ۱) تطابق دارند (۳۰).

$$C = C_{\infty} \cdot (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (1)$$

در معادله (۱)، C میزان کک تشکیل‌شده بر حسب $\text{mg}_{\text{coke}}/\text{g}_{\text{cat}}$ ، C_{∞} حد نهایی و τ زمان مشخصه بر حسب ساعت است.

^۱Chen^۲Catizzone^۳Ferrierite



شکل (۱) تأثیر اندازه کریستال بر روی سرعت تشکیل کک به صورت تابعی از زمان جریان
(NC-FER) 100 nm و 5–10 μm (M-FER), 300–500 nm (NP-FER),

با استفاده از معادله (۱)، نرخ تشکیل اولیه کک بر حسب $\text{mg}_{\text{coke}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ به صورت معادله (۲) بیان می‌شود.

$$r_0 = \frac{dC}{dt} @ t = 0 \rightarrow r_0 = \frac{C_{\infty}}{\tau} \quad (2)$$

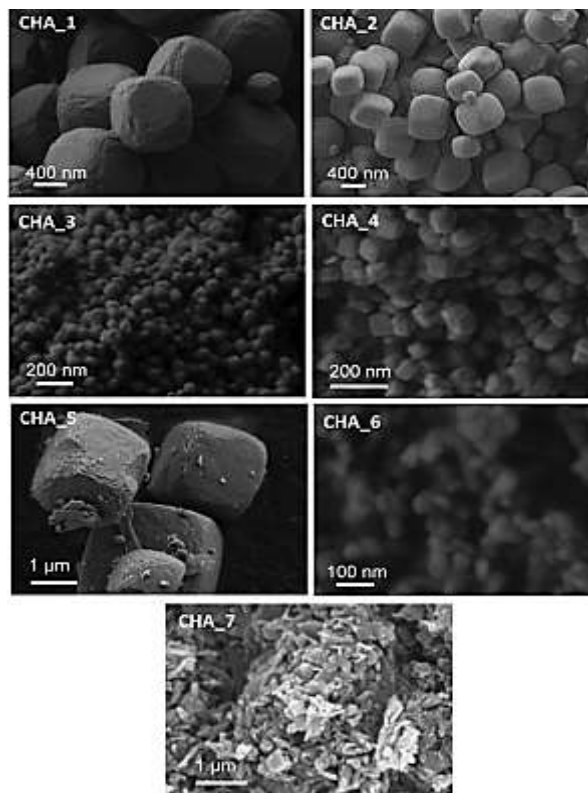
محاسبات آن‌ها نشان داد با کاهش اندازه کریستال‌ها از ۵ تا ۱۰ میکرومتر به حدود ۱۰۰ نانومتر، مقدار C_{∞} از ۷۳/۹ به $45/3 \text{ mg}_{\text{coke}}/\text{g}_{\text{cat}}$ و مقدار r_0 از ۲۵/۵ به $7/4 \text{ mg}_{\text{coke}}/\text{g}_{\text{cat}}$ کاهش یافت. همچنین نتایج اثبات نمود که استفاده از نانوذرات زئولیت اثر مثبتی بر روی کاهش مقدار و نرخ تشکیل کک داشته و بازسازی نانوکریستال‌ها در دمای پایین‌تر انجام می‌شود (۳۰).

۳- تبدیل متانول به الفین‌ها

فرآیند تبدیل متانول به هیدروکربن‌های مختلف (MTH) به خصوص الفین‌های سبک فناوری نوینی جهت تولید برخی مواد شیمیایی پایه از جمله اتیلن و پروپیلن است. فرآیند تبدیل متانول به الفین به صورت صنعتی در سال ۲۰۱۴ با ظرفیت سالانه ۱۱ میلیون تن اتیلن و پروپیلن در چین اجرا شد. در این فرآیندها از SAPO-۳۴ به عنوان کاتالیست استفاده شد. انتخاب‌پذیری بسیار زیاد الفین‌های سبک و تبدیل کامل متانول به دلیل دهانه حفرات کوچک و اسیدیته متوسط SAPO-۳۴، از نقاط قوت آن محسوب می‌شود. فرآیند تبدیل متانول بر روی زئولیت‌های ZSM-۵ به دلیل بازده زیاد پروپیلن، این قابلیت را دارد که کمبودها در زمینه تولید پروپیلن را جبران نماید. مشکل اساسی فرایند MTO، غیرفعال شدن سریع کاتالیست به دلیل تشکیل رسوبات کربنی بر روی کاتالیست‌ها است. همانند فرآیند تبدیل متانول به دی‌متیل اتر، عمل کاهش اندازه کریستال‌های زئولیت یک رویکرد کارآمد جهت کاهش محدودیت‌های نفوذ در فرآیندهای MTO و افزایش طول عمر کاتالیست است (۳۱، ۳۲).

نانو ذرات SAPO-۳۴ (با اندازه ۲۰۰-۵۰۰ نانومتر) با افزودن میکروذرات SAPO-۳۴ به مورفولین به عنوان عامل هدایت کننده ساختار آلی ساخته می شود (۳۳). در فرآیندهای MTO، طول عمر کاتالیست های تهیه شده از دانه ها به طور قابل ملاحظه ای طولانی تر از کاتالیست های عاری از دانه است. علاوه بر آن گزینش پذیری اتیلن و پروپیلن بر روی کاتالیست ۳۴-SAPO بهینه شده با دانه حدود ۸۵٪ است که عملکرد بسیار بهتری در مقایسه با کاتالیست عاری از دانه دارد (حدود ۷٪ انتخاب پذیری بیشتر) (۳۴). به طور مشابه مجموعه نانو ورقه های SAPO-۳۴ برای مدت زمان طولانی تری فعال بوده، نرخ تشکیل کک کمتری داشته و دارای انتخاب پذیری اتیلن و پروپیلن بیشتری (۸۱/۹۳٪) در مقایسه با کاتالیست SAPO-۳۴ معمولی که اندازه کریستال های آن در بازه ۱۰-۲ میکرومتر است، می باشد.

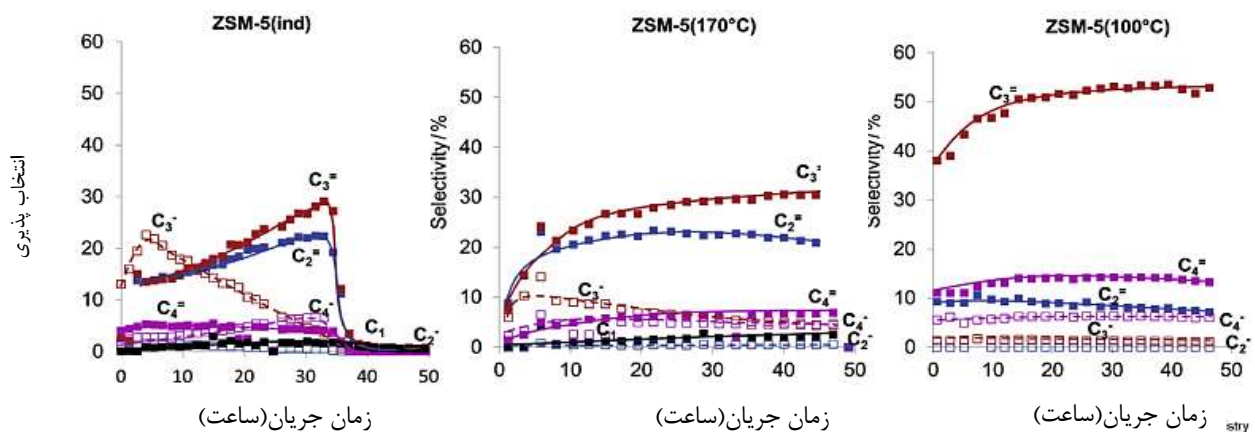
برای غلبه بر محدودیت های نفوذ در آلومیناسیلیکات نوع CHA و افزایش عملکرد کاتالیست های آن در واکنش های MTO یک سری نانومواد SSZ-۱۳ (با اندازه ۲۰۰-۵۰ نانومتر- شکل ۲) سنتز شده است که مکان قرارگیری آلومینیوم را در ساختار کنترل می نماید (۳۵).



شکل (۲) - تصویر الکترون میکروسکوپی نمونه های SSZ-۱۳ با اندازه کریستال های مختلف (۳۵)

اگرچه گزینش پذیری اتیلن (۳۹-۴۷٪) و پروپیلن (۳۴-۴۰٪) در تمام مواد آزمایش شده یکسان است؛ اما نانو مواد تهیه شده در سیستم های عاری از سدیم در حضور OSDA (N,N,N-trimethyladamantammonium) نسبت به میکرومواد (با نسبت Si/Al یکسان) دارای طول عمر کاتالیست تقریباً ۵ برابر است. علاوه بر این نانو ذرات SSZ-۱۳ سنتز شده با یون Na^+ نسبت به میکرو مواد معادل که با OSDA ساخته شده است، دوره فعالیت طولانی تری دارند. با این وجود نانو کاتالیست های نوع CHA عاری از سدیم نسبت به نمونه هایی که از سدیم در تهیه آنها استفاده می شود پایدارتر هستند (۳۶). اندازه کریستال های ZSM-۵ حداکثر ۱۰۰ نانومتر بوده و در واکنش MTO که در دمای 470°C و سرعت فضایی متانول $2/7^{-1} \text{ h}$ انجام می شود به

عنوان کاتالیست عمل می‌کند. مواد ZSM-۵ با گزینش‌پذیری کل الفین سبک ۵۴٪، گزینش‌پذیری پروپیلن ۴۹٪ و نسبت پروپیلن به اتیلن ۴/۲ تا ۵۴ ساعت در مخلوط واکنش پایدار باقی می‌مانند. علاوه بر این، مجموعه‌ای از نانو مواد ZSM-۵ با اندازه ۱۰۰-۱۵۰ نانومتری از همان مخلوط سنتز اولیه که در دماهای ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۷۰°C فرآوری می‌شوند، تهیه می‌شود. هر چه کاتالیست مورد استفاده در فرآیند MTO اندازه کوچک‌تر و تعداد سایت‌های اسیدی کمتری داشته باشد گزینش‌پذیری پروپیلن (۵۳٪) و نسبت پروپیلن به اتیلن برابر ۶/۳ بالاتر بوده و طول عمر کاتالیست (۱۰۰ ساعت) نیز بیشتر می‌شود (شکل ۳)(۳۷).



شکل ۳- انتخاب‌پذیری محصولات در واکنش MTO بر روی کاتالیست صنعتی ZSM-5 (ind) و نانوذرات ZSM-۵ تهیه شده در دمای ۱۰۰°C و ۱۷۰ بر اساس زمان جریان (دما: ۴۵۰°C، فشار: ۰/۱ MPa و سرعت فضایی وزنی: h^{-1})

خلاصه ای از مطالعات اخیر در مورد کاربرد های کاتالیستی نانو ذرات زئولیت در فرآیندهای تبدیل متانول از قبیل MTD (متانول به دی متیل اتر) و MTO (متانول به الفین ها) در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول (۱)- مطالعات انجام شده در زمینه کاربرد کاتالیستی نانو ذرات زئولیت در فرآیندهای تبدیل متانول شامل MTD و MTO

تبدیل متانول به دی متیل اتر						
مرجع	بازده DME (%)	گزینش‌پذیری DME (%)	درصد تبدیل متانول	شرایط واکنش	اندازه ذرات (nm)	زئولیت
(۲۸)	۱۸/۶	۱۰۰	۱۸/۶	T=۲۲۰°C WHSV=۱۳/۲ h ⁻¹	۳۰-۲۰	SAPO-۱۱
(۲۸)	۶۶	۱۰۰	۶۶	T=۲۸۰°C WHSV=۱۳/۲ h ⁻¹		
(۳۸)	۵۴	۱۰۰	۵۴	T=۱۸۰°C WHSV=۴/۵ h ⁻¹	حدود ۱۰۰	FER
(۳۸)	۸۳/۲	۹۹	۸۴	T=۲۸۰°C WHSV=۴/۵ h ⁻¹		
(۳۹)	۲۳	۱۰۰	۲۳	T=۱۸۰°C WHSV=2/6 h ⁻¹	حدود ۱۰۰	ZSM-۵
(۳۹)	۴۸/۲	۹۰/۸	۵۳/۱	T=۲۷۰°C WHSV=۲/۶ h ⁻¹		

ادامه جدول (۱) - مطالعات انجام شده در زمینه کاربرد کاتالیستی نانو ذرات زئولیت در فرآیندهای تبدیل متانول شامل MTO و MTD

تبدیل متانول به الفین						
منبع	بازده اتیلن و پروپیلن (%)	گزینش پذیری اتیلن و پروپیلن (%)	درصد تبدیل متانول	شرایط واکنش	اندازه ذرات (nm)	زئولیت
(۴۰)	۵۵/۳	۵۵/۳	۱۰۰	T=۴۷۰°C WHSV=۷/۲ h ⁻¹	۵۸	ZSM-۵
(۴۰)	۵۶/۳	۵۶/۳	۱۰۰	T=۴۷۰°C WHSV=۷/۲ h ⁻¹	۵۷	
(۴۱)	۶۱/۷	۶۱/۷	۹۹/۹	T=۴۵۰°C WHSV=۱ h ⁻¹	۱۰۳	
(۴۱)	۵۳/۳	۵۳/۳	۹۹/۷	T=۴۵۰°C WHSV=۱ h ⁻¹	۱۱۶	
(۳۲)	۷۴	۷۴	۱۰۰	T=۵۰۰°C WHSV=۳ h ⁻¹	حدود ۲۵۰	
(۴۲)	۸۴/۳	۸۴/۳	۱۰۰	T=۴۵۰°C WHSV=۴ h ⁻¹	۵۰۰	SAPO-۳۴
(۴۳)	۸۱/۹	۸۱/۹	۱۰۰	T=۴۵۰°C WHSV=۳ h ⁻¹	نانو ورق	
(۴۴)	۷۳/۵	۷۷/۴	۱۰۰	T=۳۵۰°C WHSV=۰/۸ h ⁻¹	۷۰-۵۰	SSZ-۱۳
(۴۴)	۷۷/۸	۸۱/۹	۱۰۰	T=۳۵۰°C WHSV=۰/۸ h ⁻¹	۹۰-۷۰	

WHSV: سرعت فضایی وزنی

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش کاربردهای نانو ذرات زئولیت در تبدیل متانول به دی متیل اتر و الفین مورد بررسی قرار گرفت. فارغ از نوع فرآیند، نانوذرات زئولیت قابلیت دسترسی به سایت‌های اسیدی را به دلیل افزایش نرخ نفوذ بهبود می‌بخشند. علاوه بر این با بهینه‌سازی اندازه بلورها می‌توان انتخاب‌پذیری محصول را بهبود بخشید و عمر کاتالیست را طولانی‌تر نمود. همچنین حین فرآیند تبدیل متانول به دی متیل اتر، تشکیل الفین‌های سبک بر روی نانو کریستال‌ها با کاهش تشکیل کک مهار می‌شود. درحالی‌که در فرآیند تبدیل متانول به الفین با استفاده از نانوکاتالیست‌های زئولیت، بازده اتیلن و پروپیلن افزایش پیدا می‌کند. همچنین شایان‌ذکر است که می‌توان محل تشکیل کک را باهدف افزایش پایداری کاتالیست از طریق بهینه‌سازی اندازه کریستال‌های زئولیت کنترل نمود.

مراجع

- [1]. Corma A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chem Rev* [Internet]. 1995 [cited 2021 Feb 8];95(3):559–614. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00035a006>
- [2]. Feliczak-Guzik A. Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties. Vol. 259, *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier B.V.; 2018. p. 33–45.
- [3]. Hayat K, Li XG, Xiao W De. Theoretical Insights into Intracrystalline Diffusion of Olefins in MTO Catalysts. *Catal Letters* [Internet]. 2020 Jul 1 [cited 2021 Feb 8];150(7):2056–67. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03136-9>
- [4]. Rodionova LI, Knyazeva EE, Konnov S V., Ivanova II. Application of Nanosized Zeolites in Petroleum Chemistry: Synthesis and Catalytic Properties (Review). *Pet Chem* [Internet]. 2019 Apr 1 [cited 2021 Feb 8];59(4):455–70. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1134/S0965544119040133>
- [5]. Palčić A, Catizzone E. Application of nanosized zeolites in methanol conversion processes: A short review. Vol. 27, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. Elsevier B.V.; 2021. p. 100393.
- [6]. Ghrear TMA, Ng EP, Vaultot C, Daou TJ, Ling TC, Tan SH, et al. Recyclable synthesis of Cs-ABW zeolite nanocrystals from non-reacted mother liquors with excellent catalytic henry reaction performance. *J Environ Chem Eng*. 2020 Feb 1;8(1):103579.
- [7]. Liu W, Xu T, Li C, Bai J. Facile adjusting the concentration of siliceous seed to obtain ZSM-5 for cycloaddition reaction of styrene oxide and CO₂. *Inorg Nano-Metal Chem* [Internet]. 2020 Nov 1 [cited 2021 Feb 8];50(11):1087–93. Available from: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/24701556.2020.1735424>
- [8]. Zhang Y, Wu S, Xu X, Jiang H. Ethane aromatization and evolution of carbon deposits over nanosized and micro-sized Zn/ZSM-5 catalysts. *Catal Sci Technol* [Internet]. 2020 Feb 7 [cited 2021 Feb 8];10(3):835–43. Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/cy/c9cy01903k>
- [9]. Xu C, Paone E, Rodríguez-Padrón D, Luque R, Mauriello F. Recent catalytic routes for the preparation and the upgrading of biomass derived furfural and 5-hydroxymethylfurfural [Internet]. Vol. 49, *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry; 2020 [cited 2021 Feb 8]. p. 4273–306. Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/cs/d0cs00041h>
- [10]. Xu N, Pan D, Wu Y, Xu S, Gao L, Zhang J, et al. Preparation of nano-sized HZSM-5 zeolite with sodium alginate for glycerol aromatization. *React Kinet Mech Catal* [Internet]. 2019 Apr 1 [cited 2021 Feb 8];127(1):449–67. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01566-0>
- [11]. Choo MY, Juan JC, Oi LE, Ling TC, Ng EP, Rahman Noorsaadah A, et al. The role of nanosized zeolite y in the H₂-free catalytic deoxygenation of triolein. *Catal Sci Technol* [Internet]. 2019

- Feb 4 [cited 2021 Feb 8];9(3):772–82. Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2019/cy/c8cy01877d>
- [12]. Figueiredo AL, Araujo AS, Linares M, Peral Á, García RA, Serrano DP, et al. Catalytic cracking of LDPE over nanocrystalline HZSM-5 zeolite prepared by seed-assisted synthesis from an organic-template-free system. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2016 Jan 1;117:132–40.
- [13]. Hernando H, Hernández-Giménez AM, Ochoa-Hernández C, Bruijninx PCA, Houben K, Baldus M, et al. Engineering the acidity and accessibility of the zeolite ZSM-5 for efficient bio-oil upgrading in catalytic pyrolysis of lignocellulose. *Green Chem* [Internet]. 2018 Jul 30 [cited 2021 Feb 8];20(15):3499–511. Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2018/gc/c8gc01722k>
- [14]. Agarwal A, Park SJ, Park JH. Catalytic upgrading of Kraft lignin derived bio-oil in supercritical ethanol over different crystal size hierarchical nano-HZSM5. *Fuel*. 2020 Jul 1;271:117630.
- [15]. Catizzone E, Bonura G, Migliori M, Frusteri F, Giordano G. CO₂ Recycling to Dimethyl Ether: State-of-the-Art and Perspectives. *Molecules* [Internet]. 2017 Dec 24 [cited 2021 Feb 8];23(1):31. Available from: <http://www.mdpi.com/1420-3049/23/1/31>
- [16]. Catizzone E, Cirelli Z, Aloise A, Lanzafame P, Migliori M, Giordano G. Methanol conversion over ZSM-12, ZSM-22 and EU-1 zeolites: from DME to hydrocarbons production. *Catal Today*. 2018 Apr 15;304:39–50.
- [17]. Haas A, Hauber C, Kirchmann M. Time-Resolved Product Analysis of Dimethyl Ether-to-Olefins Conversion on SAPO-34. *ACS Catal* [Internet]. 2019 Jun 7 [cited 2021 Feb 8];9(6):5679–91. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acscatal.9b00765>
- [18]. Pérez-Uriarte P, Ateka A, Gayubo AG, Cordero-Lanzac T, Aguayo AT, Bilbao J. Deactivation kinetics for the conversion of dimethyl ether to olefins over a HZSM-5 zeolite catalyst. *Chem Eng J*. 2017 Mar 1;311:367–77.
- [19]. Roh HG, Lee CS. Fuel properties and emission characteristics of dimethyl ether in a diesel engine. In: *Locomotives and Rail Road Transportation: Technology, Challenges and Prospects* [Internet]. Springer Singapore; 2017 [cited 2021 Feb 8]. p. 113–28. Available from: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-10-3788-7_6
- [20]. Lerner A, Brear MJ, Lacey JS, Gordon RL, Webley PA. Life cycle analysis (LCA) of low emission methanol and di-methyl ether (DME) derived from natural gas. *Fuel*. 2018 May 15;220:871–8.
- [21]. Tomatis M, Mahmud Parvez A, Afzal MT, Mareta S, Wu T, He J, et al. Utilization of CO₂ in renewable DME fuel production: A life cycle analysis (LCA)-based case study in China. *Fuel*. 2019 Oct 15;254:115627.
- [22]. Bonura G, Cannilla C, Frusteri L, Catizzone E, Todaro S, Migliori M, et al. Interaction effects between CuO-ZnO-ZrO₂ methanol phase and zeolite surface affecting stability of hybrid systems during one-step CO₂ hydrogenation to DME. *Catal Today*. 2020 Apr 1;345:175–82.

- [23]. Frusteri F, Migliori M, Cannilla C, Frusteri L, Catizzzone E, Aloise A, et al. Direct CO₂-to-DME hydrogenation reaction: New evidences of a superior behaviour of FER-based hybrid systems to obtain high DME yield. *J CO₂ Util.* 2017 Mar 1;18:353–61.
- [24]. Ham H, Xuan NT, Jung HS, Kim J, Roh HS, Bae JW. Crucial factors to maximize DME productivity on hydrophobic bifunctional Cu-ZnO-Al₂O₃/ferrierite by direct CO₂ hydrogenation. *Catal Today.* 2020 May 11;
- [25]. Catizzzone E, Migliori M, Purita A, Giordano G. Ferrierite vs. Γ -Al₂O₃: The superiority of zeolites in terms of water-resistance in vapour-phase dehydration of methanol to dimethyl ether. *J Energy Chem.* 2019 Mar 1;30:162–9.
- [26]. Migliori M, Catizzzone E, Aloise A, Bonura G, Gómez-Hortigüela L, Frusteri L, et al. New insights about coke deposition in methanol-to-DME reaction over MOR-, MFI- and FER-type zeolites. *J Ind Eng Chem.* 2018 Dec 25;68:196–208.
- [27]. Catizzzone E, Aloise A, Migliori M, Giordano G. From 1-D to 3-D zeolite structures: performance assessment in catalysis of vapour-phase methanol dehydration to DME. *Microporous Mesoporous Mater.* 2017 May 1;243:102–11.
- [28]. Chen Z, Li X, Xu Y, Dong Y, Lai W, Fang W, et al. Fabrication of nano-sized SAPO-11 crystals with enhanced dehydration of methanol to dimethyl ether. *Catal Commun.* 2018 Jan 5;103:1–4.
- [29]. Catizzzone E, Aloise A, Migliori M, Giordano G. The effect of FER zeolite acid sites in methanol-to-dimethyl-ether catalytic dehydration. *J Energy Chem.* 2017 May 1;26(3):406–15.
- [30]. Catizzzone E, Migliori M, Mineva T, van Daele S, Valtchev V, Giordano G. New synthesis routes and catalytic applications of ferrierite crystals. Part 1: 1,8-Diaminooctane as a new OSDA. *Microporous Mesoporous Mater.* 2020 Apr 1;296:109987.
- [31]. Azarhoosh MJ, Halladj R, Askari S, Aghaeinejad-Meybodi A. Performance analysis of ultrasound-assisted synthesized nano-hierarchical SAPO-34 catalyst in the methanol-to-lights-olefins process via artificial intelligence methods. *Ultrason Sonochem.* 2019 Nov 1;58:104646.
- [32]. Li J, Liu M, Guo X, Dai C, Song C. Fluoride-mediated nano-sized high-silica ZSM-5 as an ultrastable catalyst for methanol conversion to propylene. *J Energy Chem.* 2018 Jul 1;27(4):1225–30.
- [33]. Sun C, Wang Y, Zhao A, Wang X, Wang C, Zhang X, et al. Synthesis of nano-sized SAPO-34 with morpholine-treated micrometer-seeds and their catalytic performance in methanol-to-olefin reactions. *Appl Catal A Gen.* 2020 Jan 5;589:117314.
- [34]. Chen H, Wang M, Yang M, Shang W, Yang C, Liu B, et al. Organosilane surfactant-directed synthesis of nanosheet-assembled SAPO-34 zeolites with improved MTO catalytic performance. *J Mater Sci [Internet].* 2019 Jun 15 [cited 2021 Feb 13];54(11):8202–15. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03485-w>
- [35]. Gallego EM, Li C, Paris C, Martín N, Martínez-Triguero J, Boronat M, et al. Making Nanosized CHA Zeolites with Controlled Al Distribution for Optimizing Methanol-to-Olefin Performance.

- Chem - A Eur J [Internet]. 2018 Oct 1 [cited 2021 Feb 13];24(55):14631–5. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/chem.201803637>
- [36]. Zhang Q, Chen G, Wang Y, Chen M, Guo G, Shi J, et al. High-Quality Single-Crystalline MFI-Type Nanozeolites: A Facile Synthetic Strategy and MTP Catalytic Studies. Chem Mater [Internet]. 2018 Apr 24 [cited 2021 Feb 13];30(8):2750–8. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.chemmater.8b00527>
- [37]. Palčić A, Ordonsky V V., Qin Z, Georgieva V, Valtchev V. Tuning Zeolite Properties for a Highly Efficient Synthesis of Propylene from Methanol. Chem - A Eur J [Internet]. 2018 Sep 6 [cited 2021 Feb 13];24(50):13136–49. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/chem.201803136>
- [38]. Catizzone E, Daele S Van, Bianco M, Di Michele A, Aloise A, Migliori M, et al. Catalytic application of ferrierite nanocrystals in vapour-phase dehydration of methanol to dimethyl ether. Appl Catal B Environ. 2019 Apr 1;243:273–82.
- [39]. Rownaghi AA, Rezaei F, Stante M, Hedlund J. Selective dehydration of methanol to dimethyl ether on ZSM-5 nanocrystals. Appl Catal B Environ. 2012 May 30;119–120:56–61.
- [40]. Tian P, Wei Y, Ye M, Liu Z. Methanol to olefins (MTO): From fundamentals to commercialization [Internet]. Vol. 5, ACS Catalysis. American Chemical Society; 2015 [cited 2021 Feb 8]. p. 1922–38. Available from: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [41]. Koempel H, Liebner W. Lurgi's Methanol To Propylene (MTP®) Report on a successful commercialisation. Stud Surf Sci Catal. 2007 Jan 1;167:261–7.
- [42]. Chen G, Sun Q, Yu J. Nanoseed-assisted synthesis of nano-sized SAPO-34 zeolites using morpholine as the sole template with superior MTO performance. Chem Commun [Internet]. 2017 [cited 2021 Feb 8];53(100):13328–31. Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/cc/c7cc07508a>
- [43]. Chen H, Wang M, Yang M, Shang W, Yang C, Liu B, et al. Organosilane surfactant-directed synthesis of nanosheet-assembled SAPO-34 zeolites with improved MTO catalytic performance. J Mater Sci [Internet]. 2019 Jun 15 [cited 2021 Feb 8];54(11):8202–15. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03485-w>
- [44]. Gallego EM, Li C, Paris C, Martín N, Martínez-Triguero J, Boronat M, et al. Making Nanosized CHA Zeolites with Controlled Al Distribution for Optimizing Methanol-to-Olefin Performance. Chem - A Eur J [Internet]. 2018 Oct 1 [cited 2021 Feb 8];24(55):14631–5. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/chem.201803637>

ارزیابی آزمایشگاهی استفاده از نانو ذرات کیتوسان و سلنیوم در سیال حفاری پایه آبی برای بهبود رئولوژی و کنترل فیلتراسیون

مجید سجادیان*

۱- اداره حفاری، مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: sajjadian.m@gmail.com

چکیده:

نتایج آزمایشگاهی ارائه شده در این مقاله متمرکز بر کاربرد دو نوع نانو ذرات نوین شامل کیتوسان و سلنیوم بر خواص سیال حفاری پایه آبی بوده است. نتایج از ارزیابی خواص رئولوژی با استفاده از مدل بینگهام پلاستیک نشان داد که سیال حفاری محتوی نانو ذرات نوین قابلیت افزایش خواص رئولوژی سیال حفاری و بهبود خواص فیلتراسیون را دارد. خواص فیلتراسیون مشخص نمود که سیال حفاری محتوی نانو ذرات کیتوسان و سلنیوم در غلظت ۱ درصد وزنی میزان صافاب در شرایط دما فشار پایین به ترتیب ۲۰ و ۳۶٪ در شرایط دما و فشار بالا تا ۲۰۰ درجه فارنهایت به ترتیب ۲۴ و ۲۶٪ کاهش داد. بر اساس بررسی های صورت گرفته در این تحقیق مدعی است که کاربرد نانو ذرات مذکور در سیال حفاری پایه آبی برای نخستین بار در این مطالعه منتشر شده است.

کلمات کلیدی: سیال حفاری پایه آبی، نانو ذرات کیتوسان، نانو ذرات سلنیوم، خواص رئولوژی و فیلتراسیون.

Experimental Evaluation Using of Selenium and Chitosan Nano Particles in Water Based Drilling Fluid for Rheology Improvement and Filtration Loss Control

Majid Sajjadian^{1*}

1. Drilling Office, Exploration Directorate of National Iranian Oil Company, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: sajjadian.m@gmail.com

ABSTRACT:

The laboratory results presented in this paper focus on the application of two new types of nanoparticles including chitosan and selenium on the properties of water-based drilling fluid. The results of evaluation of rheological properties using Bingham plastic model showed that drilling fluid containing new nanoparticles has the ability to increase the rheological properties of drilling fluid and improve filtration properties. Filtration properties showed that the drilling fluid containing chitosan and selenium nanoparticles at a concentration of 1 wt% reduced the amount of smoothness at low pressure temperature of 20 and 36% at high temperature and pressure up to 200 ° F by 24 and 26%, respectively. Based on the studies conducted in this study, it is claimed that the application of these nanoparticles in water-based drilling fluid has been published for the first time in this study.

Keywords: *water based drilling fluid, chitosan nanoparticles, selenium nanoparticles, rheology and filtration properties.*

۱. مقدمه

موفقیت عملیات حفاری چاه‌های نفت و گاز قویاً به سیال حفاری استفاده شده حین عملیات حفاری و تولید بستگی دارد. انتخاب سیال حفاری و افزایش‌های آن پیچیده‌تر می‌شوند به خصوص زمانیکه تولیدات بیشتری معرفی می‌شوند. اگرچه، نیاز برای فرمولاسیون یا محلول جدید بخصوص با پیچیده‌تر شدن سازندهای زمین‌شناسی ضروری‌تر می‌شود. امروزه، تعداد چاههای عمیق اکتشافی به سرعت به منظور رویارویی با تقاضای نفت و گاز جهانی افزایش یافته است. سیالات حفاری از دو دیدگاه بیشینه‌بازدهی و کمترین مقدار هزینه در موفقیت عملیات حفاری حائز اهمیت است. امروزه، هزینه سیستم سیال حفاری اغلب به تنهایی یکی از بیشترین هزینه‌های عمده در عملیات حفاری چاه هیدروکربنی است. به منظور کمینه‌نمودن هزینه سیال حفاری و اطمینان از بازدهی عملیات حفاری خواص سیال حفاری بایست پیوسته حین عملیات حفاری تثبیت و در صورت لزوم بهسازی شود. اغلب، روزانه سه مرتبه خواص سیال حفاری در صنعت حفاری ایران توسط گل‌شناس دستگاه حفاری اندازه‌گیری می‌گردد. همچنین، شرایط دما - فشار بالا پدید آمده در محیط‌های هیدروکربنی عمیق به عنوان چالش اصلی برای سیالات استفاده شده در عملیات حفاری خودنمایی می‌کند. تخریب سیالات حفاری در چنین محیط‌هایی بازدهی حفاری را از طریق کند نمودن سرعت حفاری و ایجاد مشکلات شدید که منجر به عدم استحصال بیشتر منابع هیدروکربنی می‌شود [1-2].

ماده‌ای که یکی از ابعاد آن از ۱۰۰ نانومتر کوچکتر باشد، نانو نامیده می‌شود. تحقیقات بسیاری تقریباً در هر رشته‌ای برای بهبود و ارتقای فناوری متداول با استفاده از نانو ذرات در حال انجام است. حتی غلظت‌های بسیار کم نانو ذرات قابلیت بهسازی خواص مواد به میزان گسترده‌ای دارند. خصوصیات نانو ذرات به طور کلی توسط میکروسکوپ تصویر برداری الکترونی یا میکروسکوپ الکترونی گذرا بدست می‌آید. اندازه و شکل نانو ذرات به طور کلی با استفاده از انکسار اشعه ایکس ارزیابی می‌شود. بنتونیت در صنعت برای ایفای چندین نقش به کار می‌رود. بیشترین کاربرد صنعتی بنتونیت شامل خواص متورم بنتونیت برای تشکیل مخلوط آب و ویسکوز استفاده می‌شود. بستگی به خواص نسبی رس و آب، ترکیبات مذکور به عنوان عوامل معلق‌کننده، پلاستیک‌ساز و پیوند دهنده استفاده می‌شوند. بنتونیت به صورت ذرات کلئیدی پخش می‌شود و متعاقباً سطحهای مخصوص بزرگ بر واحد وزن رس فراهم می‌کند. سطح مخصوص بزرگ به عنوان دلیل اصلی است که بنتونیت عوامل خوبی در امولسیون‌های پایدار است. بنتونیت به منظور هر نیاز صنعتی بر اساس نوع و کیفیت انتخاب می‌شود. سیالات حفاری در عملیاتهای حفاری به منظور خنک نمودن و روانکاری مته حفاری، جدا نمودن کنده‌های سنگ سازند و مقابله با فشار سازند ته چاهی استفاده می‌شود. تحقیقات به منظور توسعه سیال حفاری پایه نانو با قابلیت‌های برجسته انجام می‌شود [2-4]. پیشبردهایی از قبیل خواص بصری، مغناطیسی، مکانیکی، حرارتی و رئولوژیکی شامل می‌شود. محققین در آزمایشگاه فناوری انرژی ملی نانو سیال دوستدار محیط زیست برای حفاری و اکتشاف نفت و گاز که قابلیت مقابله با دما و فشار بالا در عملیات حفاری عمیق و افقی دارا است. افزودن سیال حفاری می‌تواند برای جداسازی گاز سوافید هیدروژن خورنده حین عملیات حفاری استفاده شود. محققین دریافتند که افزودن اکسید روی به مدت زمان ۱۵ دقیقه قابلیت جداسازی ۱۰۰٪ سولفید هیدروژن از سیال پایه آبی دارد. درحالیکه، بازدارنده‌های صنعتی محتوی اکسید روی تنها قابلیت ۲.۵٪ جداسازی پس از ۹۰ دقیقه بهسازی دارند [2,5].

در این مقاله، غلظت بهینه دو نوع نانو ذرات برای ایجاد خواص رئولوژی و فیلتراسیون بهتر در سیال حفاری پایه آبی بنتونیتی در دماهای مختلف ارزیابی شده است. نویسنده مدعی است تا زمان نگارش این مقاله، این نخستین بار است که کاربرد نانو ذرات فوق در سیال حفاری پایه آبی به صورت آزمایشگاهی تجزیه و تحلیل می‌شود.

۲. مواد و شیوه های آزمایشگاهی:

۱.۲. مواد:

در این مطالعه، دو نوع نانو ذرات شامل کیتوسان CSNPs (۳۰-۴۵ نانومتر، خلوص ۹۵٪ و سطح مخصوص ۴۰-۱۰۰ متر مربع بر گرم) و سلنیوم SeNPs (۴۵-۱۰ نانومتر، خلوص ۹۵٪ و سطح مخصوص ۳۰-۵۰ متر مربع بر گرم) از شرکت داخلی فعال در زمینه تامین نانو ذرات تجاری تهیه شدند. آنالیزهای پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی گذرا برای تعیین خصوصیات نانو ذرات شامل اندازه و شکل انجام شدند. در جدول ۱- لیست تجهیزات استفاده در این مقاله مشخص شده است. وزن نمونه سیال پایه 67 ± 1 pcf است. از تغییر وزن نمونه سیال حفاری با توجه به غلظت پایین نانو ذرات صرف نظر شده است. میزان قلیانیت نمونه سیال پایه با استفاده از کاستیک سودا ۱۰-۱۱ افزایش یافت. پس از افزودن غلظت مشخص نانو ذرات به نمونه سیال پایه میزان قلیانیت با قلیانیت سنج (شکل-۱) اندازه گیری و در صورت نیاز با افزودن کاستیک سودا به ۱۰-۱۱ افزایش یافت.

جدول ۱- لیست تجهیزات استفاده در این مقاله

نام ابزار	کاربرد
همزن چندگانه	در افزودن مواد شیمیایی به سیال پایه برای تهیه سیال حفاری استفاده می شود.
قلیانیت سنج	برای اندازه گیری میزان قلیانیت استفاده می شود
گرانروی سنج	ارزیابی خواص رئولوژی سیال حفاری استفاده می شود.
فیلتر پرس	به منظور تعیین خواص فیلترسیون سیال حفاری استفاده می شود.

۲.۲. آماده نمودن سیال حفاری

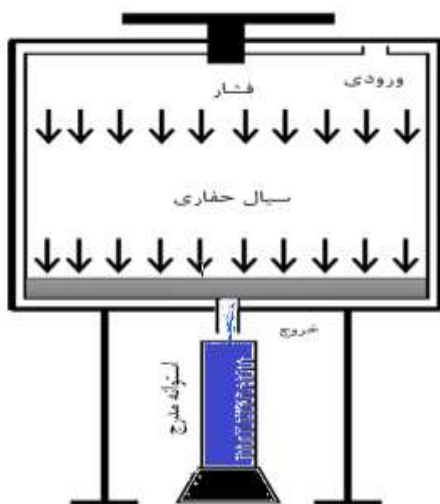
برای آماده نمودن سیال حفاری، ۲۲,۵ گرم بنتونیت به آرامی در ۳۰۰ میلی لیتر آب مقطر افزوده شد. ترکیب به مدت ۱۰ دقیقه با همزن چند گانه شرکت فن (شکل-۲) به منظور یکنواختی کامل ذرات بنتونیت همزده شد. سپس، ۲ گرم پیلر به آن افزوده شده و مجدد به مدت ۱۵ دقیقه مخلوط شد. با استفاده از ۰,۵ گرم کاستیک سودا میزان قلیانیت گل پایه محتوی بنتونیت در آب و پلیمر به ۱۰ - ۱۱ افزایش یافت. هر یک از نانو ذرات در غلظت ۰,۵ و ۱٪ وزنی به ۵۰ میلی لیتر آب مقطر افزوده شدند. مخلوط حاوی نانو ذرات به مدت یک ساعت با همزن مغناطیسی در ۲۰۰۰ دور بر دقیقه همزده شد. سپس، مخلوط فوق در حمام فراصوتی با شدت ۷۵۰ وات به مدت ۱ ساعت در دمای محیط قرار گرفت. سپس مخلوط بلافاصله نانو ذرات به نمونه گل در زیر همزن افزوده شده و مدت ۱۵ دقیقه در شدت ۱۱۵۰۰ دور بر دقیقه همزده شد. برای دستیابی به گلهای یکنواخت قبل از هر آزمایش ۵ دقیقه نمونه سیال مخلوط شد. هر تست دو بار تکرار شد و میانگین نتایج آزمایشگاهی برای کاهش خطای دستگاه و انسانی ثبت گردید. کلیه دستگاه و ابزارات آزمایشگاه کالیبره شدند. مواد سیال حفاری استفاده شده در این تحقیق مطابق استاندارد بین المللی انستیتو نفت آمریکا ۱۳ الف و شرکت تابعه شرکت ملی نفت ایران است. شیوه انجام آزمایشات مطابق با شیوه رایج در صنعت حفاری ایران می باشد.



شکل ۲- شماتیک از همزن چند گانه شرکت فن



شکل ۱- شماتیک از قلیانیت سنج



شکل ۴- مکانیسم تست فیلتراسیون



شکل ۳- شماتیک از ویسکومتر فن ۳۵

۱.۱.۲.۲. ارزیابی رئولوژی:

رئولوژی نمونه های گل با استفاده از ویسکومتر مدل فن-۳۵ شش سرعته (شکل-۳) در دمای محیط اندازه گیری شد. مدل بینگهام پلاستیک به عنوان یکی از گسترده ترین مدل های ارزیابی خواص رئولوژی سیال حفاری محتوی نانو ذرات در صنعت حفاری در این تحقیق استفاده شد.

۲.۲.۲. خواص فیلتراسیون:

اغلب، خواص فیلتراسیون در دو شرایط دما و فشار پایین و بالا اندازه گیری می شود. خواص فیلتراسیون شامل میزان صافاب (فاز پیوسته) از دست رفته توسط فشار اعمال شده بر نمونه سیال حفاری و ضخامت کیک گل تشکیل شده بر روی کاغذ صافی است. مکانیسم و زمان تست در دو حالت یکسان است. در شرایط دما و فشار مشابهت بیشتری با شرایط درون چاهی به دلیل اعمال فشار و دما دارد. شماتیک از مکانیسم تست فیلتراسیون در شکل-۴ نشان داده شده است.

۳،۲،۲. دما و فشار پایین:

در آزمایشات فیلتراسیون دما - فشار پایین، ابزار فیلتر پرس دما و فشار پایین سری ۳۰۰ تحت دمای محیط و فشار ۱۰۰ psi مطابق استاندارد API استفاده شد. استوانه مندرج ۲۵ میلی لیتری زیر ابزار فیلتر پرس برای جمع آوری صافاب به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. ضخامت کیک گل تشکیل شده روی کاغذ صافی در انتهای تست اندازه گیری شد.

۴،۲،۲. دما و فشار بالا:

برای آزمایشات دما و فشار بالا، ابزار فیلتراسیون دما و فشار بالا مدل ۱۷۵ CT استفاده شد. فشار رگولاتور در ۶۰۰ psi با فشار زیرین ۱۰۰ psi و دمای ۲۰۰ درجه فارنهایت تنظیم می شود. آزمایشات برای ۳۰ دقیقه مطابق استاندارد API برای نمونه سیال حفاری پایه آبی انجام شد. سپس ضخامت کیک گل برای تست های آنالیز بیشتر اندازه گیری شد.

۳. بحث و نتیجه گیری

۱،۳. گرانروی پلاستیک و نقطه واروی

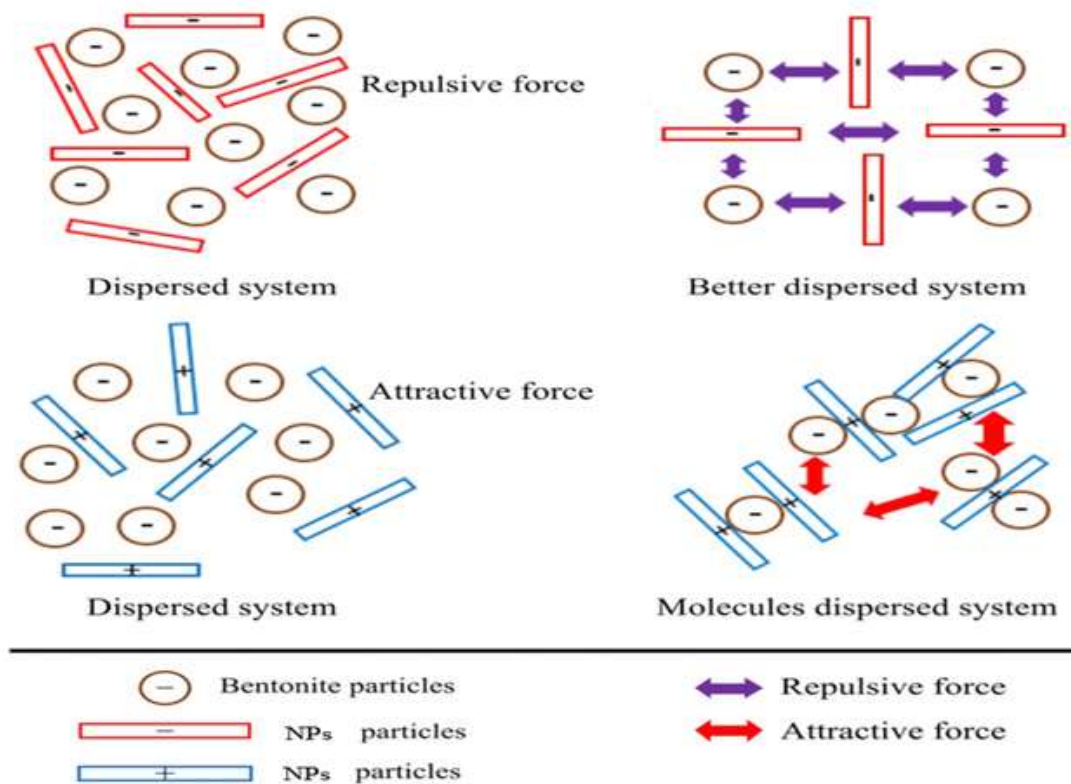
گرانروی پلاستیک پارامتری از مدل رئولوژی بینگهام است. سیال حفاری با گرانروی پلاستیک بالا برای پمپاژ مشکلزا است. همچنین، گرانروی گل کمتر منتج به چگالی معادل گردشی گل کمتر و در نتیجه فشار وارده بر سازند کمتر خواهد بود. از اینرو، مقدار صحیح و بهینه گرانروی پلاستیک در کلیه شرایط حفاری ضروری است. گرانروی پلاستیک نمونه گل پایه بنتونیتی ۸ سانتی پوآز است. همانطور که در جدول ۲- مشاهده می شود افزودن نانو ذرات موجب افزایش گرانروی پلاستیک نمونه ها سیال حفاری ناشی از افزایش میزان جامدات در سیال حفاری می شود. به طور کلی می توان دریافت که خواص فیزیکی نانو ذرات از قبیل شکل هندسی و چگالی آنها نقش مهمی را در تغییر خواص رئولوژی ایفا می کند. نانو ذرات و صفحات بنتونیت ممکن است به یکدیگر به طور مستقیم یا از طریق واسطه متصل شوند تا منجر به افزایش خواص رئولوژی نسبت به سیال پایه شوند. نقطه واروی بخشی از مقاومت در برابر جریان ناشی از نیروهای الکتروشمیایی درون سیال است. این نیروهای الکتروشمیایی ناشی از تغییرات الکتریکی روی سطح ذرات فعال است. به طور کلی، افزایش مقدار نقطه واروی منجر به انتقال سریع کنده های حفاری به سطح زمین می شود. نقطه واروی بایست به اندازه کافی برای انتقال کنده های حفاری به خارج حفره چاه شود. نقطه واروی نمونه سیال حفاری محتوی ذرات با افزودن غلظت نانو ذرات افزایش یافت که در جدول ۲- نمایان است.

جدول ۲- خصوصیات گرانروی پلاستیک و نقطه واروی نمونه سیال حفاری

نمونه سیال حفاری	گرانروی پلاستیک - سانتی پوآز	نقطه واروی - پوند بر یکمصد فوت مربع
پایه - فاقد نانو ذرات	۱۱	۱۴
SeNPs - ۰،۵٪ وزنی	۱۲،۵	۱۵،۵
SeNPs - ۱٪ وزنی	۱۵	۱۷
CSNPs - ۰،۵٪ وزنی	۱۲	۱۴
CSNPs - ۱٪ وزنی	۱۴	۱۶

۲,۳. مقدار صافاب:

اندازه گیری خواص فیلتراسیون بر نمونه های سیال حفاری تحت شرایط دما - فشار پایین و بالا انجام شد. حجم صافاب و ضخامت کیک گل پس از مدت زمان انجام تست ۳۰ دقیقه اندازه گیری شد. نتایج آزمایشگاهی در جدول-۳ مشاهده می شود. همانطور که در جدول-۳، مشاهده می شود، همانطور به نظر می رسد افزودن نانوذرات باعث کاهش میزان صافاب و کاهش ضخامت کیک گل می شود. کاهش در میزان صافاب نمونه سیال حفاری پایه آبی محتوی نانو ذرات به دلیل افزایش رئولوژی سیال حفاری، نیروی دافعه الکترواستاتیک بین ذرات باردار منفی و صفحات بنتونیت است که همزمان با ممانعت از تجمع ذرات باعث پخش شدگی بیشتر ذرات می شود. در شکل-۵ فعل و انفعالات بین نانو ذرات و صفحات بنتونیت ایجاد شده از ذرات باردار و تاثیر آن بر میزان پراکندگی سیستم سیال مشاهده می شود.



شکل-۵- فعل و انفعالات بین نانو ذرات و صفحات بنتونیت ایجاد شده از ذرات باردار و تاثیر آن بر میزان پراکندگی سیستم سیال

۳,۳. ضخامت کیک گل:

شایان ذکر است ضخامت کیک گل نسبت مستقیم با میزان صافاب سیال حفاری دارد. همانطور که در جدول-۳، نمایان است ضخامت کیک گل بر حسب میلی متر با افزودن نانو ذرات ناشی از کاهش صافات کاهش یافته است. همچنین، با افزودن غلظت ذرات در مقیاس نانو میزان کیفیت کیک گل از دیدگاه آبندی ناشی از وجود ذرات در طیف های مختلف اندازه شامل نانو و میکرو بهتر می شود.

جدول ۳- خواص فیلتراسیون نمونه های سیال حفاری مختلف در شرایط دما - فشار پایین و بالا

دما - فشار بالا		دما - فشار پایین		نمونه ذرات
ضخامت کیک - میلی متر	حجم صافاب - میلی لیتر	ضخامت کیک - میلی متر	حجم صافاب - میلی لیتر	
۶	۲۱	۵	۲۳	پایه-فاقد نانو ذرات
۵	۱۸,۵	۴,۵	۱۹,۵	SeNPs-۰,۵٪ وزنی
۴,۵	۱۵,۵	۴	۱۵	SeNPs-۰,۱٪ وزنی
۵	۱۹	۵	۲۱	CSNPs-۰,۵٪ وزنی
۴,۵	۱۶	۴,۵	۱۸,۵	CSNPs-۱٪ وزنی

کیتوسان و سلنیوم در غلظت ۱ درصد وزنی میزان صافاب در شرایط دما فشار پایین به ترتیب ۲۰ و ۳۶٪ در شرایط دما و فشار بالا تا ۲۰۰ درجه فارنهایت به ترتیب ۲۴ و ۲۶٪ کاهش داد.

۴. جمع بندی:

تاثیر غلظت های مختلف نانو ذرات شامل سلنیوم و کیتوسان بر سیال حفاری پایه آبی با استفاده از شیوه های آزمایشگاهی ارزیابی شد. در نهایت، مشخص گردید نانو ذرات فوق تاثیر بسزائی در افزایش خواص رئولوژی و کاهش صافاب در شرایط دما - فشار پایین و بالا دارند. گرانروی پلاستیک و نقطه واروی سیال پایه فاقد نانو ذرات با افزودن نانو ذرات در قیاس با سیال پایه افزایش یافت. به طور کلی، میتوان دریافت که نانو ذرات قابلیت چشمگیری در کاربرد به عنوان افزایه نوین جایگزین عوامل گرانروی افزا و کاهنده صافاب متداول در سیال حفاری پایه آب دارند.

مراجع

- [1]. Guana, O. S., Gholami, R., Raza, A., Rabiei, M., Fakhari, N., Rasouli, V., O. Nabinezhad. 2018. A nano-particle based approach to improve filtration control of water based muds under high pressure high temperature conditions. *j. petlm.* 1 (6) 43-52. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2018.10.006>.
- [2]. Bayat A.E., Moghanloo P. J., Piroozian, A. Rafati, R. 2018. Experimental investigation of rheological and filtration properties of water based drilling fluids in presence of various nanoparticles. *Colloids and Surfaces A* 555. 256-263 <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.07.001>.
- [3]. Ettehad, A. Altun, G. 2017. Extending thermal stability of calcium carbonate pills using sepiolite drilling fluid, *Pet. Explor. Dev.* 44 (3) 477-486.
- [4]. Mohammed, A.S. 2017. Effect of temperature on the rheological properties with shear stress limit of iron oxide nanoparticle modified bentonite drilling muds, *Egypt. J. Pet.* 26 (3) 791-802.
- [5]. Rosso, I. Galletti, C. Bizzi, M. Saracco, G. Specchia, V. 2003. Zinc oxide sorbents for the removal of hydrogen sulfide from syngas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (8), 1688-1697.

اهمیت و ضرورت پژوهش‌های نوین در صنعت سیال حفاری – چهارچوب و سازکار فنی – اقتصادی پژوهش

مجید سجادیان^{*۱}

۱- اداره حفاری، مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: sajjadian.m@gmail.com

چکیده:

با ورود بیشتر دانشگاه‌ها، پژوهشکده‌ها و مراکز پیشرو علم و فناوری به بخش بالادستی صنعت نفت بویژه در حوزه پیشبرد بازدهی عملیات حفاری و ارائه راهکارهای فناورانه ی جهت بهینه نمودن عملیات حفاری، ساز و کار دانش محور، دقیق و سازمان یافته یکی از محورهای مهم و اصلی زنجیره دانش و پژوهش، فناوری و نوآوری در ایفای نمودن نقش تجاری سازی و ارتباط تنگاتنگ در توسعه بخش بالادستی صنعت نفت خصوصاً عملیات حفاری، ضروری و دارای اهمیت بسزائی است. این مقاله تلاش دارد تا ضمن معرفی و باز تعریف سازوکار دانش محور و سازمان یافته در راستای بررسی و ارزیابی اقتصادی و فنی پروژه های پژوهشی موجب کاهش مقاومت منطقی صنعت در پذیرش فناوری های نوین شود. بدین منظور با ارائه نمونه‌های از کاربرد نانو فناوری در صنعت سیال حفاری به ذکر مراحل و جزئیات سازکار ارزیابی و بررسی پروژه‌های پژوهشی مورد نیاز صنعت حفاری جهت کاهش و برطرف نمودن نگرانی ها و دغدغه‌های معقول استفاده از فناوری های نوین در صنعت بالادستی پرداخته شده است.

کلمات کلیدی: صنعت سیال حفاری، پژوهش و فناوری، ارزیابی فنی و اقتصادی

Importance and Necessity of Novel Researches in Drilling Fluid Industry – Technical and Economic Framework and Mechanism of Research

Majid Sajjadian^{1*}

1. Drilling Office, Exploration Directorate of National Iranian Oil Company, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: sajjadian.m@gmail.com

ABSTRACT:

With the arrival of more universities, researchers and leading science and technology centers in the upstream part of the oil industry, especially in the field of advancing drilling operations and providing IT solutions to demonstrate drilling operations, structures and expertise of precise knowledge and organization of other important axes. The chain of knowledge and research, technology and innovation in playing the role of commercialization and close communication in the development of the upstream part of the oil industry, drilling operations are clearly necessary and constructive. This article tries to introduce and recreate the student constructively and is organized in order to review the economic and technical research projects that make the industry rational in accepting new technologies. To this end, by providing examples of the use of nanotechnology in the drilling fluid industry, mentioning the steps and constructive details to review and research the research projects required by the drilling industry to reduce and address reasonable concerns and concerns the use of new technologies in Upstream industry is paid.

Keywords: *Drilling fluid industry, research and technology, technical and economic evaluation*

۱. مقدمه

میزان برجسته ای از ریسک های مالی همراه با عمیق تر شدن پروژه های حفاری منتج به عدم قطعیت های مواجه شده در مراحل اولیه توسعه منابع انرژی از قبیل چاه های توسعه ای و اکتشافی شده است. هزینه های مرتبط با حفاری می تواند کمینه ۴۲٪ هزینه نهایی پروژه را شامل شود. درحالیکه، فناوری های نوین در صنعت حفاری بسیار سودمند و موثر در فراهم آوردن فرصتهایی را برای بهبود برجسته فناوریهای متداول بخوبی ارتقای تجهیزات و ادوات حفاری موجود می باشند. ارتقای توسعه و پژوهش بر بهبود فناوری های متداول جاری در کوتاهترین مدت به مساعدت در ارتقای صنعت حفاری و بهبود اقتصادی پروژه های حفاری متمرکز شده است. نگاهی گذرا به عملکرد شرکتهای عظیم چند ملیتی موفق نشان می دهد که این مجموعه های چند ملیتی به منظور نیل به موفقیت، اهمیت برجسته ای به جایگاه پژوهش و فن آوری می دهند. پیچدگی روزافزودن در نیازمندیهای صنعت، اطمینان از کارایی فنی و اقتصادی فن آوری های نوین توأم با انطباق بر فن آوری های موجود و همچنین، نگرانی از صدمات جبران ناپذیر اقتصادی موجب تقابل و مقاومت در پذیرش فن آوری های نوین توسط صنعت شده است. از سوی دیگر، صنعت برای بهبود و ارتقای مدیریت عملکرد خود نیازمند استفاده از پژوهش و تحقیق است. تحقیقات منسجم و سازمان یافته علمی، قلب تپنده کلیه جوامع صنعتی است. از دیدگاه مزیت اقتصادی میتوان اطمینان داشت که به ازای هر ریال سرمایه گذاری تحقیقاتی منسجم و کارآمد می توان به طور متوسط ۳۰ ریال برداشت کرد، که این میزان بازدهی اقتصادی چشمگیر است. بدین ترتیب، اختصاص بودجه تحقیقاتی از درآمد ناخالص ملی، در اغلب کشورهای توسعه یافته روبه رشد است و حتی شرکتهای خصوصی هوشمند نیز همواره سودای افزودن بر بودجه تحقیقاتی دارند. کاربرد فناوری های نوین در صنعت نفت همواره با مخالفت و نگرانی هایی به دلیل عدم کارایی، اتلاف زمان و افزایش هزینه نهایی ناشی از بازگشت به فناوری متداول اولیه مواجهه بوده است. بنابراین، نیاز به ساز و کار ارزیابی و بررسی اقتصادی و فنی جامع بمنظور کاهش دغدغه ها و نگرانی های صنعت در کاربرد فناوری های نوین جایگزین با فناوری های متداول کاملاً ضروری می باشد. این مقاله تلاش دارد تا ضمن معرفی و باز تعریف سازوکار دانش محور و سازمان یافته در راستای مراحل اجرای پروژه های پژوهشی موجب کاهش مقاومت منطقی صنعت در پذیرش فناوری های نوین از طریق سهولت و اطمینان در بررسی و ارزیابی اقتصادی و فنی پروژه های پژوهشی شود. در نتیجه با کاهش ریسکهای مربوطه و تحقق ملزومات تصمیم سازی زمینه تصمیم گیری نهایی با اطمینان بیشتر در صنعت فراهم خواهد نمود. بدین منظور با ارائه نمونه ای از کاربرد نانو فناوری در صنعت سیال حفاری به ذکر مراحل و جزئیات سازوکار ارزیابی و بررسی پروژه های پژوهشی مورد نیاز صنعت حفاری جهت کاهش و برطرف نمودن نگرانی ها و دغدغه های معقول استفاده از فناوری های نوین در صنعت بالادستی پرداخته شده است. موفقیت عملیاتیهای حفاری بهینه به طور به شدت به خواص سیال حفاری بستگی دارد. سیالات حفاری از طریق ایفای وظایف خود از قبیل روانکاری و سرد کردن مته حفاری، انتقال کننده ها، ممانعت از آسیب سازند، تعلیق کننده ها و همچنین، انسداد سازندهای تراوا باعث تاخیر در ورود سیال به درون سازندها میتواند موجب افزایش راندمان عملیات حفاری می شود.

۲. مراحل پیشنهادی اجرای پروژه پژوهشی

در این بخش از این مقاله به بیان مراحل پیشنهادی اجرای پروژه پژوهشی با موضوع "سیالات حفاری پایه آبی محتوی نانو ذرات با خواص بهینه" به عنوان نمونه موردی برای تبیین سازوکار دانش محور، سازمان یافته و یکپارچه در راستای گسترش

مرزهای علم و دانش توام با برطرف نمودن مشکلات و نیازهای نوفاوران صنعت در مراحل اجرای پروژه‌های پژوهشی موجب کاهش مقاومت منطقی صنعت در پذیرش فناوری‌ها و محصولات نوین از طریق سهولت در بررسی و ارزیابی اقتصادی و فنی پروژه‌های پژوهشی و اطمینان از نتایج مطلوب حاصله از آن بخصوص در شرایط عملیاتی صنعتی می‌شود.

۱.۲. بیان مسئله و ویژگیهای منحصر به فرد تحقیق

در این بخش به تفصیل به بیان ویژگی‌های منحصر به فرد و نوین ارائه شده در پروژه پژوهشی پرداخته می‌شود. نکات قوت و مزایای فناوری مزبور به خصوص در شرایط عملیاتی توضیح داده می‌شود. مشکلات و چالشها در صنعت به دلیل فقدان فناوری ارائه شده در پروژه پژوهشی با ارائه مستندات و شواهد مشتمل بر گزارشات و صورتجلسه‌های روزانه و ماهانه عملیات حفاری، فنی، درس آموزی از تجارب گذشته^۱ و آماری تشریح می‌شود. مزایا و محدودیتهای کاربرد این فناوری در صنعت به منظور ارتقای فناوری موجود در سیال حفاری یا ارائه فناوری نوین ذکر می‌شود. همچنین، محدودیت‌های کاربرد فناوری ارائه شده در پروژه پژوهشی نیز بیان می‌گردد.

۲.۲. اهداف پژوهش

در این قسمت به اهداف تحقیق پرداخته می‌شود. موارد شامل شیوه سنتز، خصوصیات نانو ذرات و آماده نمودن سیالات حفاری پایه نانو پایدار، مطالعه بر تاثیر حضور نانو ذرات بر فیلتراسیون سیال حفاری با استفاده از تست دما- فشار پایین و دما- فشار بالا و جزئیات تاثیر نانو ذرات بر خواص سیال حفاری شامل گرانیروی، چگالی، میزان قلیانیت و روانکنندگی و ارزیابی چگونگی رفتار نانو ذرات در سیال حفاری و سازگاری با ترکیبان دیگر متداول در سیال حفاری و ارزیابی امکانسنجی حذف و جانشینی افزایه‌های متداول که در نهایت منجر به کاهش هزینه نهایی سیال حفاری^۲ و زمان‌های غیر مفید^۳ و ارزیابی تاثیر بر عملیات حفاری با استفاده از نرم افزارهای تخصصی مربوطه را میتوان به عنوان اهداف پژوهش برای نمونه موردی ذکر شده در این مقاله عنوان نمود.

۳.۲. مرور بر پیشینه تولیدات علمی

در این بخش مروری بر پیشینه تولیدات علمی گذشته انجام شده در سالهای پیشین شامل مقالات، گزارشات فنی و پایان نامه‌های مرتبط با موضوع پروژه پژوهشی کاربرد نانو ذرات در سیال حفاری پایه آبی ارائه می‌شود. اغلب در این بخش پارامترهای اصلی و برجسته موثر بر کاربرد سیال حفاری محتوی نانو ذرات را به صورت جدول شامل نوع و غلظت نانو ذرات، نوع سیال حفاری، دستاورد‌ها و نتایج، کمبودها و کاستی‌های محتمل بدست آمده از هر یک از تولیدات علمی مذکور ارائه می‌شود. همچنین، در این بخش بایست به وضوح مشخص گردد ضرورت پروژه پژوهشی مذکور چیست و به چه صورتی کمبودها و کاستی‌های تولیدات علمی پیشین را جبران می‌نماید.

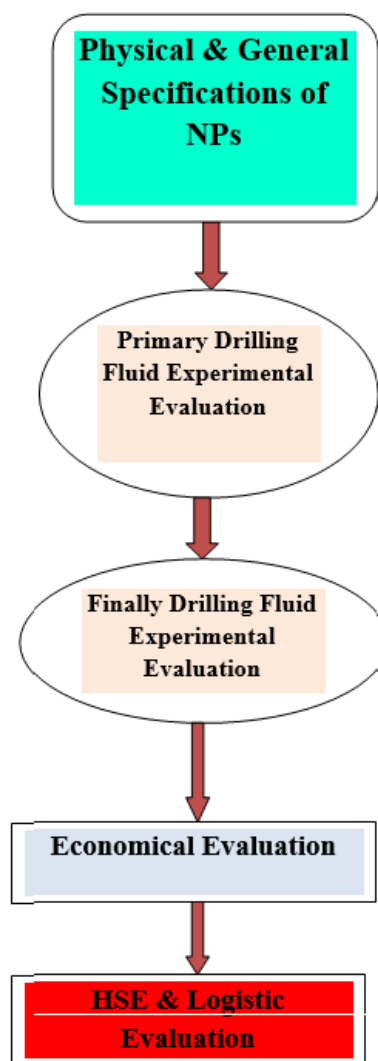
¹ Failure Report

² Overall cost of drilling fluid

³ NON Productive Time

۴،۲. شیوه اجرای پژوهش

شیوه اجرای پژوهش برای نمونه موردی ارائه شده در این مقاله به صورت آزمایشگاهی است. در این قسمت تلاش می شود با استفاده از شیوه های استاندارد آزمایشگاهی ارزیابی کیفی و مشخصات فنی فناوری مطرح شده در پروژه پژوهشی بیان گردد. از اینرو، در این بخش به توضیح هر بخش از شیوه اجرای پژوهش پرداخته می شود. شماتیکی از شیوه اجرای پیشنهادی پژوهش در شکل - ۱، قابل مشاهده است.



شکل ۱- شماتیکی از شیوه اجرای پیشنهادی پژوهش

۴،۲،۱. مشخصات عمومی و شیمیایی افزایشه نوین "نانو ذرات"

در این قسمت به ارائه مطالب در مورد نانو ذرات به عنوان افزایشه نوین در این تحقیق به عنوان نمونه موردی از پروژه های پژوهشی اختصاص می یابد. هدف از این قسمت، شناخت اولیه از افزایشه های موجود در پروژه پژوهشی بویژه موادی که دارای جنبه نوآوری می باشند، است. بدیهی است ارائه اطلاعات عمومی شامل مشخصات فیزیکی و شیمیایی و فرمولاسیون هیچگونه

تناقضی با محرمانه بودن و مراحل ثبت اختراع و دانش فنی ندارد. ارائه مشخصات عمومی موجب افزایش اطمینان از کارکرد ماده مذکور و صحت سنجی اثربخشی آن در خواص سیال حفاری می شود. پارامترهایی شامل شیوه عمومی سنتز، اندازه، شکل، خصوصیات سطحی و شیمیایی میبایست از طریق انجام آنالیزهای نانو ذرات از قبیل XRD، SEM، TEM و ... قید شوند.

۲.۴.۲. ارزیابی آزمایشگاهی اولیه

در این قسمت تاثیر افزایه نوین درج شده در پروژه پژوهشی بر بهبود و ارتقای کارکرد سیستم صنعتی متداول بررسی و ارزیابی آزمایشگاهی اولیه می گردد. برای نمونه پروژه پژوهشی در این مقاله، نانو افزایه به عنوان افزایه نوین و سیستم سیال حفاری پایه آبی به عنوان سیستم صنعتی متداول مفروض است. لذا میبایست تاثیر نانو ذرات بر خواص سیال حفاری پایه آبی متداول در صنعت حفاری بررسی و ارزیابی گردد. برای دستیابی به این هدف ابتدا مکاتبه جهت دریافت اطلاعات مالی و فنی سیستم سیال حفاری متداول در صنعت حفاری از شرکت متقاضی طرح پژوهشی انجام شده و سپس، اقدام به انجام مراحل ارزیابی آزمایشگاهی اولیه شامل تاثیر نانو افزایه بر خواص گرانروی، فیلتراسیون و میزان قلیانیت در شرایط دما و فشار محیط می شود. پیشنهاد می شود با توجه به وضعیت پروژه های حفاری شرکت متقاضی پژوهش، شرایط تست های ارزیابی اولیه بایست وزن نمونه های سیال کمینه سه وزن سبک (PCF75-65)، متوسط (PCF95-85) و سنگین (PCF140-120) را شامل شوند. همچنین، افزایه های شیمیایی متداول در صورت عدم امکان دریافت از شرکت متقاضی، می بایست مطابق مشخصات فنی و کیفی انستیتوی نفت آمریکا^۱ یا استانداردهای داخلی پذیرفته شده در صنعت حفاری ایران باشد. هدف از ارزیابی آزمایشگاهی اولیه اطمینان از عدم تاثیر تخریبی و منفی بر سیستم سیال حفاری متداول و همچنین، یافتن نتایج مثبت و دستاوردهای عملی از دیدگاه میزان پیشرفت در خواص سیال حفاری مورد آزمایش است. از اینرو، کمینه سه غلظت از نانو افزایه با توجه به میزان بهره وری اقتصادی و فنی در دو نوع سیال حفاری پایه آبی متداول شامل گل بنتونیتی و گل آب نمکی اشباع پلیمری ارزیابی و نتایج بر خواص وزن، میزان قلیانیت، رئولوژی و فیلتراسیون (حجم صافاب و ضخامت کیک گل) بررسی می گردد. در شکل ۲، تجهیزات مورد نیاز برای ارزیابی اولیه نانو ذرات در سیال حفاری شامل گرانروی سنج، فیلتراسیون دما-فشار پایین، ترازوی گل و قلیانیت سنج مشاهده می شود.



شکل ۲ - تجهیزات مورد نیاز برای ارزیابی اولیه نانو ذرات در سیال حفاری:
گرانروی سنج - ترازوی گل - فیلتراسیون دما-فشار پایین - قلیانیت سنج.

^۱ API-13A

۳،۴،۲. ارزیابی آزمایشگاهی تکمیلی

در این بخش از آزمایشات، با توجه به انتظارات از اجرای پروژه پژوهشی به ارزیابی تکمیلی آزمایشگاهی پرداخته می شود. از اینرو، مجموعه ای از آزمایشات شامل تاثیر زماندهی حرارتی استاتیک و دینامیک بر خواص سیستم سیال حفاری، بازدارندگی شیل، تاثیر آلاینده ها بر خواص سیال حفاری و بررسی آسیب سازند پرداخته می شود. اغلب، پس از انجام کلیه آزمایشات در مرحله ارزیابی تکمیلی، مشکلات و چالشهای مرتبط با نتایج آزمایشگاهی ایجاد می شود. بدیهی است پس از ثبت نتایج مرتبط با آزمایشات انجام شده به ارائه راهکار برای چالشها و مشکلات به همراه برجسته نمودن و بزرگنمایی اثرگذاری و کارایی برای سیستم متداول در صنعت در الویت قرار می گیرد. برای مثال در مورد فنآوری نانو در صنعت سیال حفاری، می بایست مشخص گردد که افزایش مورد نظر در ارزیابی آزمایشگاهی تکمیلی در کدام آزمایشات اثربخشی مثبت و منفی داشته است. همچنین، نتایج آزمایشگاهی نامناسب و نامطوب بایست با ارائه راهکارهایی به صورت علمی و منطقی توجیه شوند. نتایج مثبت آزمایشگاهی چه تاثیری بر کارآمدی عملیات حفاری از دیدگاه فنی شامل تهیه و بهسازی سیال حفاری، جابجایی سیال حفاری درون حفرات مختلف چاه، کاهش عملیات بهسازی دیواره حفره چاه، کاهش پیمایش (کوتاه) و کاهش میزان تعداد مته حفاری مصرفی، افزایش سرعت حفاری و کاهش میزان ترک و درگ حین عملیات لوله بالا و لوله پایین دارند. شایان ذکر است کاربرد فناوری نوین مورد نظر بر شاخص های موثر بر مکانیسم مدیریت پروژه نیز بایست مورد توجه قرار گیرد.

۴،۴،۲. ارائه گزارش فنی - تخصصی

در این بخش با توجه به نتایج بدست آمده از آزمایشات انجام شده به تهیه گزارش فنی - تخصصی در محورهای نتایج آزمایشات، تاثیر فناوری نوین بر شیوه صنعتی رایج و تاثیر فناوری مذکور بر فرآیند حفاری پرداخته می شود. استفاده از نرم افزارهای تخصصی مربوطه برای شبیه سازی نمودن کاربرد این فناوری در مقیاس عملیاتی و صنعتی در صورت دسترسی ضرورت دارد. ارسال گزارش فوق به همراه برگزاری جلسات و نشست های فنی - تخصصی در راستای موفقیت ها و کاستی های پژوهش با شرکت متقاضی طرح پژوهشی حایز اهمیت است.

۳. ارزیابی اقتصادی

در این بخش به ارزیابی اقتصادی از طریق آنالیز هزینه و فایده ترجیحاً با استفاده از نرم افزارهای تخصصی/عمومی مربوطه پرداخته می شود. شایان ذکر است مقایسه مالی فناوری نوین با فناوری رایج در صنعت یکی از بخش های اصلی و برجسته در این بخش است. لیکن، بررسی تاثیر مزایای مالی کاربرد پروژه پژوهشی در صنعت در این بخش توصیه می گردد. در موضوع موردی این مقاله می بایست از دیدگاه اقتصادی به موارد تاثیر افزاینده نانو بر کارایی عملیات حفاری در بخشهای فنی و تخصصی ذکر شده در بخش ۲-۴-۳ اشاره نمود (شکل ۳).



شکل ۳ - شماتیک از ارزیابی اقتصادی

۴. ارزیابی لجستیک، ملاحظات زیست محیطی

در بخش ارزیابی لجستیک شرایط بسته بندی و نگهداری محصول نوین بایست کاملاً مشخص و واضح توسط شرکت متقاضی ارائه گردد. به علت آثار مخرب فعالیت های انسان بر محیط زیست، خصوصاً در بخش صنعت، در نظر گرفتن ملاحظات محیط زیستی در طراحی، اجرا و استقرار و بهره برداری از پروژه های صنعتی از اهمیت خاصی برخوردار است. در این بین صنعت نفت به علت نقش کلیدی آن در اقتصاد ملی و در توسعه کلیه بخش های دیگر دارای جایگاه ویژه ای است، از طرفی هرگونه فناوری نوین آتی کشور بر زیربنای حفاظت محیط زیست، منابع طبیعی و بهره وری خردمندان از این منابع با نگرش ایجاد تعادل و تناسب بین قانونمندیهای محیط زیست و توسعه پایدار صورت گیرد. کاربرد ارزیابی اثرات زیست محیطی به عنوان یکی از ابزارهای مدیریت محیط زیست، چنانکه از سه دهه قبل در بسیاری از کشورهای توسعه یافته و در حال توسعه معمول می باشد، الزام استفاده از این نگرش را برای فناوری های نوین تأکید می نماید.

۵. ارائه گزارش جامع

در نهایت گزارش نهایی از کلیه اقدامات فوق تهیه و به تفصیل در جلسات کارشناسی به بحث و تبادل نظر گذاشته می شود. در نهایت، به عنوان سند راهبردی از اجرای فناوری نوین در صنعت مورد استفاده کلیه شرکتهای و اشخاص متقاضی گذاشته می شود.

۶. جمع بندی

در این مقاله به شیوه رایج اسلوب و چهارچوب استفاده از فناوری نوین در صنعت سیال حفاری پرداخته شده است. مراحل مختلف از ارزیابی جامع و کامل پروژه پژوهشی برای کاربرد صنعتی با توجه به نگرانی های معقول فعالان در صنعت ذکر شده است. انجام مراحل ارزیابی کمک شایانی به کاهش نگرانی ها از ورود فناوری های نوین در صنعت خواهد نمود. از اینرو، مراحل ارزیابی آزمایشگاهی اولیه، تکمیلی، اقتصادی، لجستیکی و زیست محیطی به عنوان مراحل لازم ارائه گردیده است. امید است طی این مراحل و ارائه گزارشات مربوطه با افزایش پژوهش و فناوری در صنعت ضمن کاهش و بی نیازی کشور به فناوری غربی، کشور را به عنوان صادر کننده فناوری در عرصه جهانی برجسته سازد.

مراجع

- [1]. Guana, O. S., Gholami, R., Raza, A., Rabiei, M., Fakhari, N., Rasouli, V., O. Nabinezhad. 2018. A nano-particle based approach to improve filtration control of water based muds under high pressure high temperature conditions. j. petlm. 1 (6) 43-52. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2018.10.006>.
- [2]. Bayat A.E., Moghanloo P. J., Piroozian, A., Rafati, R. 2018. Experimental investigation of rheological and filtration properties of water based drilling fluids in presence of various nanoparticles. Colloids and Surfaces A 555. 256–263 <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.07.001>.
- [3]. Ettehad, A. Altun, G. 2017. Extending thermal stability of calcium carbonate pills using sepiolite drilling fluid, Pet. Explor. Dev. 44 (3) 477–486.
- [۴]. سجادیان، م. (۱۳۹۹)، "ارزیابی آزمایشگاهی نانو ذرات در سیال حفاری"، پایان نامه دکتری، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز.

مطالعه آزمایشگاهی کاهش آسیب سازند مخازن هیدروکربنی با استفاده از نانو سیالات نوین

مجید سجادیان^{*۱}

۱- اداره حفاری، مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: sajjadian.m@gmail.com

چکیده:

تولید و مدیریت مخازن نفت و گاز تنها از طریق بهینه نمودن راندمان از نظر زمان و بودجه امکان پذیر می باشد. موفقیت عملیات حفاری نیز بطور عمده بستگی به کیفیت خصوصیات سیال حفاری دارد. عمده عملکرد سیال حفای شامل: روانسازی مته، خارج نمودن خرده سنگهای حفاری، جلوگیری از صدمه چاه، معلق نگاه داشت خرده سنگهای حفاری شده و تشکیل لایه کیک سیال بر روی دیواره سازند های تراوا و در نتیجه کاهش نفوذ صافاب بداخل سازد، می باشد. هدف این مقاله بهبود عملکرد سیال حفاری پایه آبی بنتونیتی با استفاده از نانو ذرات نوین بوده است. مطالعات انجام شده در این تحقیق شامل افزایش کارایی سیال بنتونیتی با استفاده از نانو سیالات نوین است. بدین منظور، دی اکسید زیرکونیوم و نانو هیبرید دی اکسید تیتانیوم جهت بهینه نمودن عملکرد سیال حفاری بنتونیتی شامل خصوصیات رئولوژی (گرانروی پلاستیک، نقطه واروی و مقاومت ژله‌ای) و میزان صافاب بکار گرفته شده است. نتایج آزمایشات منجر به طراحی نانو سیال حفاری جدید گردیده است. بهبود قابل ملاحظه خصوصیات رئولوژی و تعدیل میزان صافاب سیالات طراحی شده نشانگر تاثیر گذاری قابل ملاحظه نانو ذرات مورد استفاده در افزایش راندمان سیالات حفاری پایه آبی متداول در صنعت حفاری می باشد.

کلمات کلیدی: سیال حفاری بنتونیتی، نانو ذرات دی اکسید زیرکونیوم، نانو هیبرید دی اکسید تیتانیوم، آسیب سازند

Experimental Study of Reducing Formation Damage by Nanofluids

Majid Sajjadian^{1*}

1. Drilling Office, Exploration Directorate of National Iranian Oil Company, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: sajjadian.m@gmail.com

ABSTRACT:

The oil and gas reservoir production and management could be done only by optimizing drilling performance i.e. time and budget. The success of well-drilling operations is heavily dependent on the optimization of the drilling fluid properties. Drilling fluids cool down and lubricate the drill bit, remove cuttings, prevent formation damage, suspend cuttings and also cake off the permeable formation, thus retarding the passage of fluid into the formation. The objective of this thesis was to investigate the performance improvement of two water base drilling fluids (WBDF) i.e. bentonite by the usage of NPs (nanoparticles). In this research work, the performance of nano-drilling fluid in three parts i.e. 1- optimization the bentonite drilling fluid have been evaluated. In this research zirconium dioxide and titanium dioxide nano hybrids were used for tuning the drilling fluids performance i.e. the rheological properties (yield point, plastic viscosity) and the amount of mud filtrate. Improvement in rheological properties and adjustment of mud filtrate of the designed drilling nanofluids, indicates the significant effectiveness of nanoparticles used in increasing the efficiency of conventional water-based drilling fluids which are used in drilling industry.

Keywords: bentonite mud, zirconium dioxide, titanium dioxide nano hybrids, formation damage

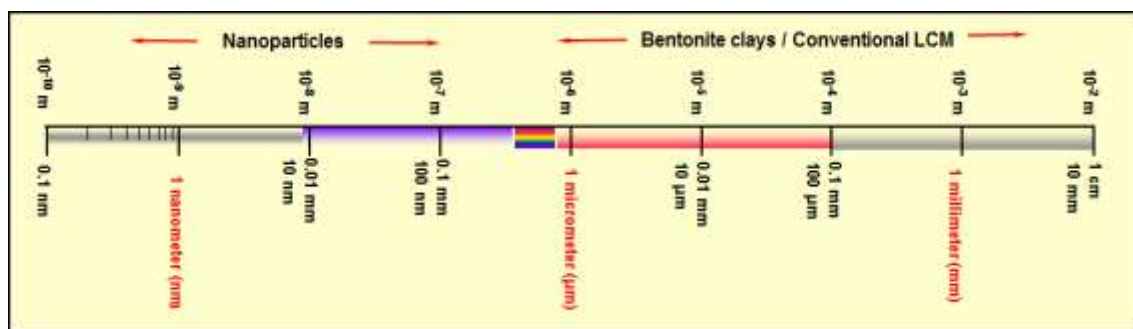
۱. مقدمه

۱.۱. سیال حفاری

سیالات حفاری به سه نوع سیال های پایه آبی، سیال های روغنی و سیالات پایه گازی تقسیم می شود که از هر یک در شرایط عملیاتی خاص استفاده می شود. امروزه، استفاده از سیالهای پایه آبی بدلیل آلودگی کمتر برای محیط زیست و صرفه اقتصادی بیشتر با کاربرد وسیع و گسترده در الویت انتخاب سیال حفاری واقع شده است. طراحی سیال حفاری مناسب در عملیات حفاری چاه با انجام وظایف صحیح ناشی از خواص مطلوب آن نقش مهمی در افزایش راندمان عملیات حفاری است. استفاده از یک سیال حفاری مناسب می تواند باعث افزایش سرعت حفاری با کاهش زمانهای غیر حفاری از قبیل عملیات های پایداری دیواره چاه (تراش و تراش معکوس) منجر به کاهش زمان مورد نیاز برای حفاری یک چاه گردیده است. طراحی فرمولاسیون مناسب سیال حفاری می تواند بر اساس نوع سنگ شناسی سازندهای منطقه حفاری، عمق چاه و مشخصات دما و فشارهای سازندهای مختلف متنوع باشد. گرانبوی، میزان هرزروی سازند، چگالی، نقطه واروی و میزان قلیانیت از جمله خواص مهمی است که در طراحی یک سیال مورد توجه قرار می گیرند. برای اینکه سیال حفاری بتواند خواص مورد نظر خود را بنحوی مطلوب فراهم نماید و نیز برای کنترل این خواص از افزایش های شیمیایی مختلف استفاده می شود [1]. اگرچه، هزینه سیال حفاری به میزان ۵ تا ۱۵٪ از هزینه حفاری را مستقیماً شامل می شود، اما کاهش زمان و هزینه عملیات حفاری همراه با میزان صافاب کمتر از طریق کاهش میزان آسیب سازند کمک شایانی به افزایش تولید طبیعی مخزن می کند. دانشمندان در سالهای اخیر تلاشهای زیادی برای استفاده از فناوری های جدید در حوزه بالا دست نفت انجام داده اند. یکی از فناوری های که مورد توجه دانشمندان فناوری نانو است. در سالهای اخیر شرکت های بزرگ نفتی جهان تحقیقات زیادی در مورد استفاده های فناوری نانو در صنایع بالادستی نفت آغاز نموده اند و نتایج آن منتشر شده است. هنگامی که از میکروذرات به سمت نانوذرات می رویم، تعداد زیادی از خصوصیات فیزیکی آنها تغییر می کند. دلیل چنین تغییراتی، افزایش نسبت سطح به حجم ذرات است. با توجه به خصوصیات منحصر به فرد نانو ذرات، می توان از آنها در کاربردهای گوناگونی استفاده کرد. برخی از خصوصیات نانوذرات ممکن است به دلیل افزایش اتم های سطحی به راحتی قابل پیش بینی نباشد. کاربرد فناوری نانو در علوم مختلف در شکل ۱ نمایان است. نانو فناوری شاخه ای از علم و فناوری است که در آن ذراتی با اندازه بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر مطالعه می شود همانطور که در شکل ۲ مشاهده می شود. این فناوری قابلیت حل بسیار از مشکلات مهندسی حفاری را دارد. نانو ذرات نسبت سطح به حجم زیادی دارند. مقدار نانو ذرات لازم کم است و در نتیجه، مزیت مقرون به صرفه بودن با استفاده از نانو ذرات وجود دارد [2]. نانو سیالات به دو صورت نانو سیالات ساده و پیشرفته تقسیم بندی گردید. نانو سیالات ساده شامل سیالاتی با یک افزایش در مقیاس نانو است درحالیکه، نانو سیالات پیشرفته شامل چندین نانو ذرات در سیال است. در شکل زیر مقیاس از اندازه ذرات در سیال حفاری مشاهده می شود [3]



شکل ۱- کاربرد نانو فناوری در علوم مختلف [2].



شکل ۲- اندازه ذرات نانو [3].

۲.۱. مروری بر مطالعات پیشین

خواص رئولوژیکی سیالات پایه آبی محتوب بنتونیت به میزان ۵٪ وزنی (استفاده به عنوان سیال پایه) و غلظت‌های مختلف (۵، ۰ و ۵٪ وزنی) نانو ذرات اکسید آهن ارزیابی شد. افزودن نانو ذرات اکسید آهن به میزان ۵، ۰ و ۵٪ وزنی خصوصیات فیلتراسیون بهینه با کاهش صافاب به میزان ۴۰٪ را در قیاس با سیال پایه در شرایط دما- فشار بالا (فشار ۳۰۰ psi و دمای ۲۵۰°F) را نشان داد [4, 5]. استفاده از نانو ذرات پایه کلسیم و پایه آهنی تهیه شده با گرافیت نرم به عنوان مواد کنترل کننده هرزروی در سیال پایه روغنی به منظور کاهش صدمه دیدگی در محیط متخلخل ارزیابی شد، خواص رئولوژیکی در فشار اتمسفر و دمای ۱۲۰ درجه فارنهایت اندازه گیری گردید. مشخص شد که نمونه‌های محتوی نانو ذرات کلسیم در افزایش گرانیوی پلاستیک موثر است. همچنین، افزودن نانو ذرات و مواد کنترل کننده هرزروی تاثیر زیادی بر خواص گرانیوی ندارند [6].

افزودن نانو ذرات سیلیکا در غلظت‌های مختلف سیال حفاری پایه بنتونیتی تاثیر نامطلوبی بر خصوصیات صافاب در شرایط دما-فشار بالا دارد. آزمایش نمونه های سیال محتوی نانو سیلیکا در غلظت‌های مختلف تغییر رئولوژیکی جزئی به همراه کاهش برجسته تنش واروی برای همه نمونه‌های آزمایش شده در ۱۴۰ درجه فارنهایت در قیاس با سیال پایه را نشان داد [7]. کاربرد نانو لوله های کربنی به عنوان افزایه در سیال حفاری بمنظور بهبود خصوصیات فیلتراسیون و رئولوژیکی بررسی گردید. نتایج نشان داد که افزودن نانو لوله های کربنی چند دیواره خواص رئولوژیکی را از قبیل گرانیوی پلاستیک و نقطه واروی در مقایسه با سیال پایه بهبود می‌دهند. همچنین، مشخص شد که بیشینه کاهش صافاب بدست آمد با افزودن غلظت ۰،۰۱ پوند بر بشکه و

نانو لوله های کربنی چند دیواره است [8]. تاثیر نانو ترکیبات پلی اکریل آمید و اکسید تیتانیوم بر خواص سیالات پایه آبی ارزیابی گردید. مشخص گردید که سیالات حفاری پایه آبی محتوی این نانو ذرات خواص رئولوژیکی را از قبیل گرانروی پلاستیک و نقطه واروی افزایش می دهند [9]. برای آنکه سیال حفاری بتواند وظایفی را که به عهده اش گذاشته شده است به خوبی انجام دهد باید از نظر خواص فیزیکی و شیمیایی در شرایط مناسبی باشد. اندازه گیری پیوسته این خواص بر طبق شیوه آزمایش استاندارد، متخصصین مربوطه را متوجه کوچکترین تغییرات آنها کرده و آنان را قادر می سازد که با به موقع خنثی کردن این تغییرات سیال را همواره در وضعیت مناسب خود نگه دارد.

۲. شیوه های آزمایشگاهی و طراحی سیال حفاری

۱.۲. شیوه آزمایشگاهی

پارامترهای گرانروی سیال حفاری مطابق با مدل بینگهام پلاستیک شامل گرانروی پلاستیک^۱، نقطه واروی^۲ و مقاومت ژل^۳ است که بایست به صورت مداوم برای اطمینان از کارکرد و اثربخشی سیال حفاری حین عملیات حفاری اندازه گیری گردند. اسلوب شناسی برای تست های سیال حفاری مطابق پیشنهاد فنی انستیتو نفت آمریکا برای سیال حفاری پایه آبی برای آزمایشات رئولوژی و فیلتراسیون استفاده شد [10].

۱.۱.۲. اندازه گیری وزن سیال حفاری

وزن سیال به وسیله ترازوی مخصوصی به نام ترازوی سیال اندازه گیری شده و با واحدهای پوند بر فوت مکعب و پوند بر گالن بیان می شود. شکل ۳ نمونه ای از ترازوی سیال را نشان می دهد. با استفاده از این ابزار، وزن سیال حفاری در دمای و فشار محیط را به اندازه گیری می شود.



شکل ۳ - شماتیکی از ترازوی سیال

۲.۱.۲. اندازه گیری خواص رئولوژی

دستگاه سنجش گرانروی متداول در دما و فشار محیط شامل ویسکومتر شش سرعت به عنوان استاندارد صنعت حفاری برای اندازه گیری گرانروی سیال حفاری در آزمایشگاه و سرچاه استفاده می شود. اندازه گیری خواص رئولوژی دستگاه سنجش گرانروی

¹ Plastic Viscosity

² Yield Point

³ Gel Strength

متداول در دما و فشار محیط شامل ویسکومتر شش سرعت به عنوان استاندارد صنعت حفاری برای اندازه گیری گرانیروی سیال حفاری در آزمایشگاه و سرچاه استفاده می شود در شکل ۴ شماتیکی از این دستگاه مشاهده می شود. [11].



شکل ۴ - شماتیکی از دستگاه ویسکومتر دوار

۳.۱.۲. اندازه گیری مقدار صافاب

برای اندازه گیری مقدار صافاب استاتیک از دستگاه فیلتراسیون فن مدل سری ۳۰۰ در دما- فشار پایین استفاده می شود. این دستگاه قابلیت اندازه گیری صافاب را در شرایط دمای محیط و فشار ۱۰۰ psi دارد. مدت زمان این آزمایش ۳۰ دقیقه است. در شکل ۵ شماتیکی از دستگاه فیلتراسیون دما- فشار پایین نشان داده شده است.



شکل ۵ - شماتیکی از دستگاه فیلتراسیون دما- فشار پایین

۴.۱.۲. ارزیابی دما شرایط ته چاهی

حفاری دما و فشار بالا در چاههای نفت و گاز چالشی برجسته ناشی از نیازمندی به فرمولاسیون سیال حفاری خاصی است که قابلیت تحمل و مقاومت در برابر فشار بالا و دمای ته چاهی زیاد را داشته باشد. شکل ۶ شماتیکی از دستگاه آون غلطان حرارتی را نشان می دهد [12].



شکل ۶ - شماتیکی از دستگاه آون غلطان حرارتی

۵.۱.۲. میزان قلیانیت

تحقیقات گسترده انجام شده پیشین مشخص نمود که میزان قلیانیت سیال حفاری در شرایط عملیاتی پروژه‌های حفاری بایست بین ۸-۱۰ تثبیت گردد. زیرا، افزایش میزان قلیانیت باعث تغییر پارامترهای رئولوژیکی سیال حفاری می‌شود [11,12].

۲.۲. طراحی سیال حفاری

برای ارزیابی نانو ذرات بر سیستم سیال حفاری پایه آبی، نمونه پایه منطبق بر فرمولاسیون سیال بنتونیتی آماده شد. هدف از انجام این سری آزمایشات بررسی تاثیر نانو ذرات بر عملکرد سیال حفاری شامل خواص گرانروی و صافاب به منظور افزایش کارایی سیال بنتونیتی در عملیات حفاری می‌باشد. نمونه سیال بنتونیتی رایج در صنعت حفاری ایران در جدول ۱- مشاهده می‌شود. فرمولاسیون نمونه سیال‌های بنتونیتی جهت ارزیابی تاثیر نانو ذرات مختلف در جدول ۲ مشخص است.

جدول ۱- ترکیب نمونه‌های سیال بنتونیتی رایج

افزایه	کاربرد	مدت زمان همزدن - دقیقه
آب	فاز پایه	-
پلیمر	رئولوژی افزا	۱۵
بنتونیت	رئولوژی افزا و کاهنده صافاب	۱۰
کاستی سودا	کنترل قلیانیت	۱۰

جدول ۲- فرمولاسیون نمونه سیال‌های بنتونیتی جهت ارزیابی تاثیر نانو ذرات مختلف

افزایه	آب شیرین - میلی لیتر	بنتونیت - گرم	نانو ذرات - درصد وزنی	لابستون پودر - گرم	کاستیک سودا - گرم
پایه (R)	۳۵۰	۱۰	-	۱۷۱,۵۲	۰,۵
نانو هیبرید دی اکسید تیتانیوم و لوله های کربنی چند دیواره (MWCNT-TiO ₂ hybrids)	۳۵۰	۱۰	۰,۰۵, ۰,۰۱, ۰,۵, ۰,۱	۱۷۱,۵۲	۰,۵
نانو ذرات دی اکسید زیرکونیوم (ZrO ₂)	۳۵۰	۱۰	۰,۰۵, ۰,۰۱, ۰,۵, ۰,۱	۱۷۱,۵۲	۰,۵

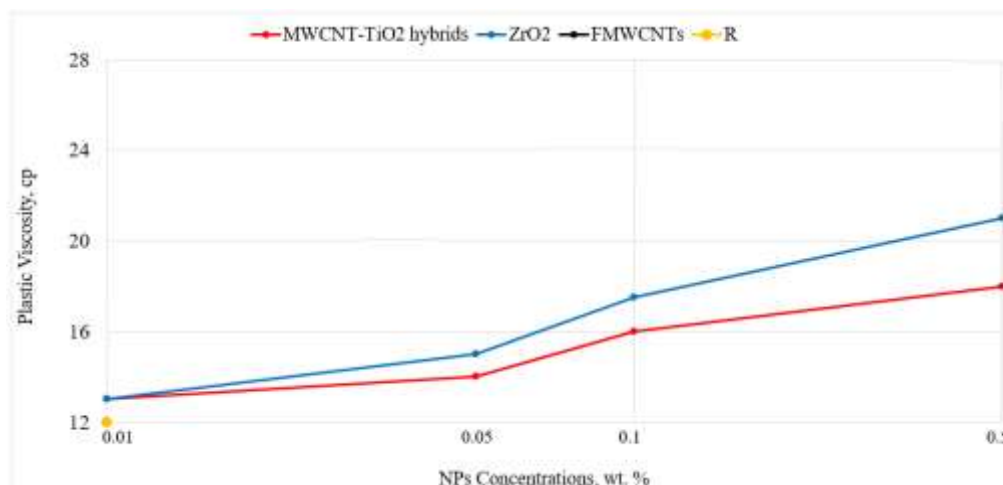
۳. نتایج

۱.۳. خواص رئولوژی

جدول ۳ خواص رئولوژی نمونه‌های سیال بنتونیتی بهسازی شده با نانو لوله های کربنی چند دیواره عاملدار، دی اکسید زیرکونیوم و نانو هیبرید دی اکسید تیتانیوم و نانو لوله های کربنی چند دیواره نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود حضور بنتونیت در سیستم سیال در حضور نانو ذرات منجر به افزایش نیروی دافعه شده که در نهایت با مانع شدن از اتصال صفحات بنتونیت به صورت کلوخه باعث افزایش گرانروی پلاستیک ناشی از پراکندگی بهتر صفحات بنتونیت، غلظت نانو ذرات به عنوان مواد جامد و شکل آنها می‌شود.

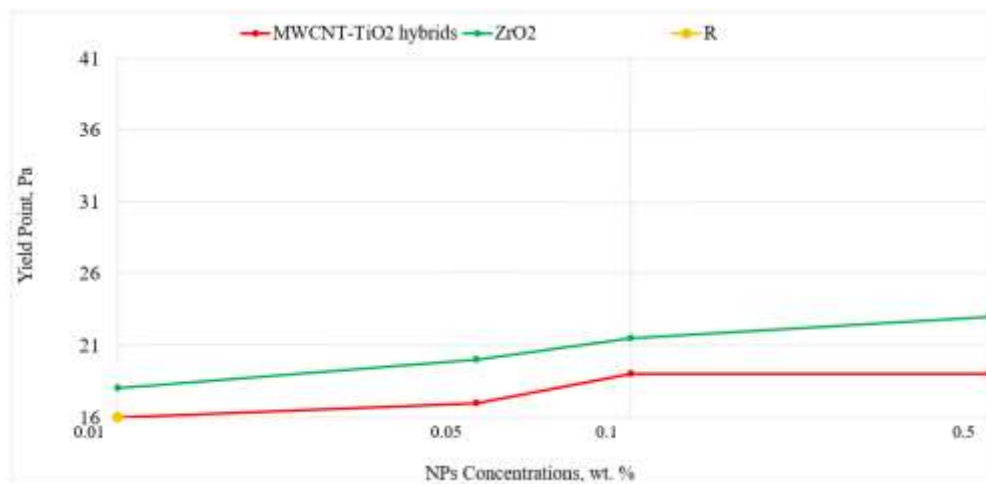
جدول ۳- خواص رئولوژی نمونه‌های سیال بنتونیتی محتوی نانو ذرات

مقاومت زله‌ای		نقطه واروی - پاسکال	گرانروی پلاستیک - سانتی پوآز	نمونه های سیال حفاری بنتونیتی بهسازی شده
۱۰ دقیقه - پاسکال	۱۰ ثانیه - پاسکال			
۳	۲	۱۲	۱۲	پایه
۳,۵	۲	۱۳	۱۳	نانو هیبرید دی اکسید تیتانیوم و نانو لوله های کربنی چند دیواره - ۰,۰۱ درصد وزنی
۴	۳	۱۷	۱۴	نانو هیبرید دی اکسید تیتانیوم و نانو لوله های کربنی چند دیواره - ۰,۱ درصد وزنی
۴,۵	۳,۵	۱۹	۱۶	نانو هیبرید دی اکسید تیتانیوم و نانو لوله های کربنی چند دیواره - ۰,۱ درصد وزنی
۵	۴	۱۹	۱۸	نانو هیبرید دی اکسید تیتانیوم و نانو لوله های کربنی چند دیواره - ۰,۵ درصد وزنی
۴	۲,۵	۱۸	۱۳	دی اکسید زیرکونیوم - ۰,۰۱ درصد وزنی
۴,۹	۳,۵	۲۰	۱۵	دی اکسید زیرکونیوم - ۰,۰۵ درصد وزنی
۵,۵	۴	۲۱,۵	۱۷,۵	دی اکسید زیرکونیوم - ۰,۱ درصد وزنی
۶,۵	۵	۲۳	۲۱	دی اکسید زیرکونیوم - ۰,۵ درصد وزنی



شکل ۷- تاثیر مقادیر مختلف نانو ذرات بر ویسکوزیته پلاستیک نمونه‌های سیال حفاری

همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود میزان گرانروی پلاستیک با استفاده از نانو ذرات ناشی از افزایش میزان جامدات افزایش می‌یابد. مطابق با نتایج بدست آمده از آزمایشات انجام شده، گرانروی پلاستیک برای کلیه نمونه سیال محتوی نانو ذرات با افزایش غلظت نانو ذرات مختلف بهبود یافت. در شکل ۸ تغییرات نقطه واروی برای غلظت‌های مختلف نانو ذرات نشان داده شده است. با توجه به شکل، میزان نقطه واروی برای کلیه نمونه سیالات نسبت به سیال حفاری پایه افزایش می‌یابد. این امر به جهت، افزایش نیروهای الکترومغناطیسی در حضور نانو ذرات در ترکیب سیال حفاری بنتونیتی است.



شکل ۸- تاثیر مقادیر مختلف نانو ذرات بر نقطه واروی سیال بنتونیتی ZrO₂, MWCNT-TiO₂ hybrids

۳.۲. آزمایش صافاب دما- فشار پایین سیال حفاری بنتونیتی بهسازی شده

خواص صافاب نمونه سیالات حفاری بوسیله دستگاه فیلتر پرس استاندارد مطابق باشیوه آزمایشگاهی استاندارد انستیتو نفت آمریکا تعیین می شود. نتایج آزمایشات صافاب انجام شده در این مطالعه در جدول ۴ برای شرایط دما محیط و فشار ۱۰۰ psi مشاهده می شود. مقدار صافاب پس از ۳۰ دقیقه مطابق با استاندارد انستیتو مهندسی نفت بر حسب میلی لیتر اندازه گیری می شود. مقادیر صافاب برای هر یک از نمونه های سیال حفاری در مدت زمان آزمایش در جدول ۴ به صورت تجمعی مشخص است. همانطور که مشاهده می شود مقادیر صافاب نهایی هر یک از نمونه های سیال حفاری بنتونیتی پس از مدت زمان ۳۰ دقیقه با افزایش غلظت نانو ذرات کاهش یافته است. با عنایت به نقش صافاب بر آسیب سازند هر میزان کاهش این پارامتر میتواند ضمن صیانت از مخزن و کاهش هزینه های مرتبط با عملیاتی های بهسازی شامل اسید کاری و ... می تواند به چالش های موجود در عملیات حفاری از قبیل ضعف در سیمانکاری و عدم راندن جداری و ... کمک شایانی کند.

جدول ۴- میزان صافاب تجمعی و ضخامت کیک سیال نمونه های سیال حفاری بنتونیتی بهسازی شده در شرایط دما و فشار پایین

ضخامت کیک سیال - میلی متر	حجم صافاب - میلی لیتر	نمونه های سیال حفاری بنتونیتی بهسازی شده
۸	۱۳,۵	پایه
۸	۱۳,۱	نانو هیبرید دی اکسید تیتانیوم و نانو لوله های کربنی چند دیواره - ۰,۰۱ درصد وزنی
۷	۱۲,۲	نانو هیبرید دی اکسید تیتانیوم و نانو لوله های کربنی چند دیواره - ۰,۱ درصد وزنی
۶	۱۱,۵	نانو هیبرید دی اکسید تیتانیوم و نانو لوله های کربنی چند دیواره - ۰,۱ درصد وزنی
۶	۱۰,۵	نانو هیبرید دی اکسید تیتانیوم و نانو لوله های کربنی چند دیواره - ۰,۵ درصد وزنی
۷	۱۲	دی اکسید زیرکونیوم - ۰,۰۱ درصد وزنی
۶	۱۰,۵	دی اکسید زیرکونیوم - ۰,۰۵ درصد وزنی
۵	۸,۲	دی اکسید زیرکونیوم - ۰,۱ درصد وزنی
۴	۶	دی اکسید زیرکونیوم - ۰,۵ درصد وزنی

با توجه به نتایج داده‌های آزمایش صافاب که در جدول فوق قابل مشاهده است می‌توان دریافت که افزودن نانو ذرات مختلف به سیال بنتونیتی موجب کاهش مقدار صافاب می‌شود که دلیل این امر افزایش میزان رئولوژی سیال حفاری ناشی از افزایش میزان جامدات در سیستم ترکیب سیال بنتونیتی است. همچنین، حضور نانو لوله‌های کربنی چند دیواره عاملدار بیشترین تاثیر بر کاهش میزان صافاب نمونه سیال بنتونیتی به دلیل افزایش گرانشی سیال و پراکندگی صفحات بنتونیت است که منجر به تشکیل کیک سیال نازکتر و یکنواخت‌تر می‌شود. در شکل ۴ میزان صافاب هر یک از نمونه‌های سیال حفاری بنتونیتی را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است که کارایی موثرتر نانو لوله‌های کربنی چند دیواره عاملدار نسبت به نانو ذرات دیگر استفاده شده در این پروژه به وضوح نمایان است.

۴. نتیجه‌گیری

- با افزایش غلظت نانو ذرات افزایش میزان خواص رئولوژی و کاهش میزان صافات در کلیه نمونه‌های سیال حفاری پایه آبی مورد مطالعه در این پروژه شامل سیال حفاری بنتونیتی ایجاد شد.
- تاثیر دو نمونه نانو ذرات نانو هیبرید لوله‌های کربنی چند دیواره و دی اکسید تیتانیوم و دی اکسید زیرکونیوم بر خواص رئولوژی و فیلتراسیون سیال حفاری بنتونیتی ارزیابی شد. نتایج نشان داد که نانو ذرات هیبرید لوله‌های کربنی چند دیواره و دی اکسید تیتانیوم و دی اکسید زیرکونیوم قابلیت افزایش خواص رئولوژی و کاهش صافاب نسبت به نمونه سیال حفاری پایه فاقد نانو ذرات را دارند.
- سیالات حفاری پایه آبی طراحی شده در این پروژه شامل سیال بنتونیتی، کلیه نانو ذرات با توجه به نقطه واروی بالاتری که نسبت به سیال پایه فاقد نانو ذرات دارند. لذا، با توجه به وزن پایین خواص رئولوژی مطلوبی را در شرایط حفاری اعم از تمیزکاری مطلوب حفره چاه و بالا آوردن کنده‌های حفاری در سطح فراهم می‌نمایند.
- یکی از عوامل موثر بر کاهش شاخص تولید پذیری چاه ناشی از آسیب سازند بهره ده در اثر ورود مقدار زیاد صافاب سیال حفاری به درون سازند حین عملیات حفاری رخ می‌دهد. از اینرو، کاهش میزان صافاب سیال حفاری با استفاده از نانو ذرات میتواند به میزان برجسته ای موجب کاهش میزان آسیب سازند بهره ده گردد.

مراجع

- [1]. مطوریان، رایا و محمدرضا ملایری. (۱۳۸۸). "کتاب سیالات حفاری". شرکت نفت فلات قاره ایران.
- [2]. NOAH, A. Z. (2016), "Control fracture in sand formation using smart drilling fluid throughout experimental approach," International Journal of GEOMATE, Nov., (11) 27, pp. 2704-2711.
- [3]. Zakaria, M. Fe. (2013), "Nanoparticle-based Drilling Fluids with Improved Characteristics", submitted to the faculty of graduate studies in partial fulfilment of the requirements for the degree of doctor of philosophy department of chemical and petroleum engineering Calgary, Alberta.
- [4]. Vryzas, Z. Arkoudeas, P. Mahmoud, O. Nasr-El-Din, H.A. Kelessidis, V.C. (2015), "Utilization of iron oxide nanoparticles in drilling fluids improves fluid loss and formation damage characteristics", In Proceedings of the First EAGE Workshop on Well Injectivity & Productivity in Carbonates (WIPIC), Doha, Qatar, 31 March–1 April.

- [5]. Vryzas, Z., Mahmoud, O., Nasr-El-Din, H.A., Kelessidis, V.C. (2016), "Development of Novel Drilling-Fluid Nanoparticles for Enhanced Drilling Operations", *J. Petrol. Technol.*, 68, 48–50.
- [6]. Vryzas, Z.; Arkoudeas, P.; Kelessidis, V.C. (2014), "Improvement of drilling fluid flow parameters using nanoparticles for optimization of drilling process". In *Proceedings of the International Conference on Safe and Sustainable Nanotechnology*, Phitsanulok, Thailand, 14–17 October.
- [7]. Vryzas, Z. Mahmoud, O. Nasr-El-Din, H.A. Zaspalis, V. Kelessidis, V.C. (2016), "Incorporation of Fe nanoparticles as drilling fluid additives for improved drilling operations". In *Proceedings of the ASME-OMAE International Conference*, Busan, Korea, 19–24 June.
- [8]. Abdo, J. Haneef, M.D. (2013), "Clay nanoparticles modified drilling fluids for drilling of deep hydrocarbon wells". *Appl. Clay Sci.*, (86) 76–82.
- [9]. Aftab, A. Ismail, A.R. Khokhar, S. Ibupoto, Z.H. (2016), "Novel zinc oxide nanoparticles deposited acrylamide composite used for enhancing the performance of water-based drilling fluids at elevated temperature conditions", *J. Petrol. Sci. Eng.*, (146) 1142–115.
- [10]. Elochukwu, H. Kennedy L. Sia, S.L. Gholami, R. Hamid, M. A. (2018), "Data on experimental investigation of Methyl Ester Sulphonate and nano polystyrene for rheology improvement and filtration loss control of water-based drilling fluid Data in Brief", (21) 972–979. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dib.2018.10.055>.
- [11]. Alaskari, M. K. G. Teymoori, R. N. (2007), "Effects of salinity, PH and temperature on CMC polymer and XC polymer performance", *IJE Transactions B: Applications* (20) 3, December–283.
- [12]. Guana, O. S Gholamia, R. Razab, A. Rabieic, M. Fakharid, N. Rasoulic, V. Nabinezhade, O. (2018), "A nano-particle based approach to improve filtration control of water based muds under high pressure high temperature conditions", *Petroleum*, <https://doi.org/10.1016/j.petlm..10.006>.

ارزیابی آزمایشگاهی کنترل هرزروی در سازند ماسه سنگ با استفاده از سیال حفاری هوشمند

مجید سجادیان^{*۱}

۱- اداره حفاری، مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: sajjadian.m@gmail.com

چکیده:

کنترل هرزروی در سازندهای زمین‌شناسی به عنوان یکی از مهمترین موارد در عملیات حفاری به شمار می‌آید. هرزروی گل حفاری یکی از مهمترین مشکلاتی است که می‌تواند حین حفاری چاه نفت و گاز رخ دهد. هدر رفت سیال حفاری میتواند منجر به افزایش هزینه، زمان غیر مفید، انسداد لایه‌های تولیدی محتمل و فوران سازند شود. هدررفت سیال درون نواحی با تراوایی بالا از قبیل لایه‌های شکافدار، ساختمان‌های غاری شکل یا شکافهای القایی وقتی فشار هیدرواستاتیک سیال حفاری بیش از مقاومت شکست سازند باشد، اغلب رخ می‌دهد. اگرچه، اقدامات پیشگیرانه شامل الف- نصب جداری، ب- تثبیت چگالی سیال حفاری، ج- ممانعت از فشار ته چاهی زیاد ممکن است موجب کاهش میزان هرزروی سیال حفاری در شرایط عملیات حفاری گردد، لیکن همچنان استفاده از فناوری‌های نوین برای کاهش این مشکل ضروری است. نتایج مثبت، نشان‌دهنده کاهش صافاب تا ۲۷،۷٪ ناشی از قابلیت بالقوه نانو ذرات معلق از طریق تشکیل کیک گل متراکم ناتراوا ایجاد شده از خواص فیزیکی، سطح مخصوص زیاد و احتمالاً تأثیر متقابل این مواد است. نمونه‌های مغزه پس از آزمایش اشباع مجدد تست شد که نتایج نشان‌دهنده ۱۵٪ کاهش تراوایی و ۸٪ کاهش تخلخل بود.

کلمات کلیدی: نانو ذرات، خصوصیات سنگ سازند، هرزروی گل حفاری، نمونه مغزه.

Experimental Investigation of Controlling Lost Circulation in Sand Formation Using Smart Drilling Fluid

Majid Sajjadian^{1*}

1. Drilling Office, Exploration Directorate of National Iranian Oil Company, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: sajjadian.m@gmail.com

ABSTRACT:

Controlling loss circulating in geological formations consider as a main parameter in drilling operation. This problem can be one of the more serious challenges that can increase during the drilling of an oil or gas well. Loss of drilling mud can cause to increased overall cost, loss of productive time, plugging of potentially productive zones, blowouts due to decreased hydrostatic pressure in other formations, excessive inflow of water, and excessive caving of the formation. Lost circulation happens through existing high-permeability zones such as highly fractured, vuggy, or cavernous structures or induced fractures when the hydrostatic pressure of drilling fluid exceeds the breaking strength of the formation. Carbonates are good examples of the former case. The following preventive measures can be used however in other cases: a) running casing, b) maintain drilling fluid density, c) avoid excessive downhole pressures to monitor the reduction in fluid loss as a result of the nano-materials, the results were positive showing up to 27.7% fluid loss reduction due to the ability of the suspended nano-material to form compact impermeable mud cake as a result of its physical properties and increased surface area and interaction potential. Core plugs with pre-determined properties were re-tested after the saturation test and showed encouraging results with up to 15% and 8% of permeability and porosity reduction, respectively.

Keywords: Nanoparticles, rock characteristics, mud lost circulating, core plug

۱. مقدمه

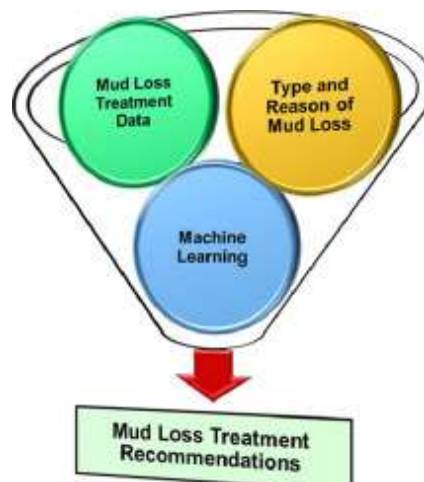
نانو فناوری ضرورتاً زمینه علمی خاصی است و تنها مسیر برای افزایش جذابیت فنی و اقتصادی است که به عنوان زمینه تحقیق نوین در جوامع علمی ارائه می‌شود. ریشه تاریخی استفاده از نانو فناوری به سال ۱۹۵۹ بر می‌گردد. البته توسعه آن در قرن هجده و اوایل نوزده بر می‌گردد. به طور کلی، درک از توسعه و انتقاد از این چشم انداز برای درک واقعیت‌ها و پتانسیل‌های فناوری نانو امروز یک امر اساسی است. نانو فناوری شاخه‌ای از علم و فناوری است که در آن اندازه ذرات بین ۱ تا ۱۰۰ نانو متر ارزیابی می‌شود. این فناوری به عنوان راه حل بسیاری از مشکلات مرتبط با مهندسی حفاری مطرح می‌باشد. نانو ذرات دارای نسبت سطح به حجم زیادی برای واکنش با محیط پیرامون خود دارند. همچنین، نانو ذرات با مقدار مصرف کمتر کاربرد دارند. از اینرو، نانو ذرات دارای مزیت اقتصادی در قیاس با سیال متداول می‌باشند. کاربرد نانو ذرات در سیال حفاری بر اساس تشکیل لایه نازک از غشای غیر قابل فرسایش و نفوذ ناپذیر به منظور ممانعت از مشکلات متداول از قبیل تورم رس، صافاب ناگهانی و هرزروی گل ناشی از گردش گل است. نانو ذرات می‌توانند استفاده از تعداد زیاد افزایه‌های، بازدارنده‌های شیل، گرانیروی افزایه‌ها یا حذف نمایند. همچنین، در عملیات تمیزکاری دیواره چاه می‌توانند به سهولت قبل از عملیات تکمیل چاه زوده گردند. هدف از این تحقیق ارزیابی مقادیر صافاب حین کاربرد نانو ذرات به عنوان افزایه کنترل فیلتراسیون است. میزان بهبود در خواص رئولوژیکی نیز مطالعه شده است [1-3].

۲. نانو سیالات و هرزروی سیال

نانو سیالات در صنعت نفت و گاز به عنوان سیال حفاری، حفاری لایه مخزنی، برانگیختگی و سیالات دیگری که در صنعت نفت و گاز شامل حداقل یک افزایه با اندازه ۱ تا ۱۰۰ نانو متر باشد. نانو سیالات به عنوان سیالات ساده و پیچیده طبقه بندی می‌شوند. نانو سیالات ساده شامل ذرات در مقیاس نانو فقط در یک بعد هستند. نانو سیالات پیشرفته شامل ذرات در مقیاس نانو در چند بعد هستند. این انواع سیالات به طور برجسته‌ای مقدار کل جامدات در گل را کاهش می‌دهند. قوانین حاکم بر رفتار سطحی نانو ذرات و فعل و انفعالات آنها با محیط پیرامون کاملاً متفاوت از رفتار ذرات در مقیاس میکرو و میلی متر است. رفتار متفاوتی از نانو لوله‌های کربنی و مشتقات آن با گرافیت به عنوان منشا اولیه مشاهده شده است. کاربرد اصلی نانو ذرات برای کنترل صافاب سیال و میزان صافاب ناگهانی بدون سازند و در نتیجه کنترل آسیب سازند می‌شود. مطابق با تحقیقات انجام شده مشخص شد که نانو ذرات می‌توانند کیک گل ناتراوا، نازک و ضد خورنده تشکیل دهند. ناشی از نسبت سطح به حجم زیاد ذرات در ماتریکس کیک گل می‌توانند به سهولت با سیستم‌های تمیز کننده متداول حین مراحل تکمیل چاه برطرف شوند. از اینرو، نانو ذرات می‌توانند به عنوان گرانیروی افزایه، کنترل فیلتراسیون و بازدارنده‌های شیل با خواص منحصر به فرد در غلظت کم ذرات استفاده شوند. از اینرو، سیالات هوشمند پایه نانو می‌توانند به طور موثری عملیات حفاری

لایه‌های شیلی افقی و عمودی با تشکیل مانع بین سیال حفاری و سازند شیلی بکار روند. نانو ذرات با نفوذ درون سازند شیلی موجب کاهش واکنش گل حفاری با شیل به پایداری حفره چاه کمک می‌کنند. شیوه آزمایشگاهی شامل انسداد دهانه حفرات نمونه‌های شیل با نانو ذرات در مقیاس ۲۰ نانو متر انسداد یافته‌اند. اندازه حفرات سازند شیلی ۱۰ تا ۳۰ میکرون است. لذا سیالات حفاری متداول با اندازه ذرات بزرگ در محدوده ۱۰۰ میکرون قابلیت انسداد ندارند. اندازه ذرات برای انسداد نبایست از ۳۰ درصد اندازه دهانه حفرات بای تشکیل انسداد موثر بزرگتر باشد. همچنین، ذرات بایست حداقل به میزان پنج درصد سیستم سیال حفاری را شامل شوند. بر اساس، آزمایشات انجام شده توسط برخی محققین، استفاده از برخی نانو ذرات در سیال حفاری

نفوذ سیال را به درون شیل آتوکا تا ۹۸٪ و سازند خلیج مکزیک تا ۱۷ تا ۲۷٪ کاهش داده است. همچنین، تاثیر غلظت مختلف نانو ذرات بر نرخ نفوذ سازند نمایان نمود که افزایش غلظت نانو ذرات موجب کاهش نرخ نفوذ مته در سازند می شود. حداقل غلظت تا ۱۰ درصد وزنی به اندازه ۲۰ نانو متر برای استفاده پیشنهاد می شوند. ذرات با اندازه ۲۰ نانو متر تاثیر بیشتری در انسداد دهانه حفرات سازند ایجاد می کنند [2-4,6]. موارد کاربرد دیگر نانو ذرات شامل کنترل مشکل جریان آب سازندی می باشد. نانوذرات مهندسی شده با خواص پر شدگی، سیمانی و چسبندگی میتوانند حین عملیات سیمان کاری در آب های سطحی که اغلب در شن های سست و سازندهای متخلخل و بسیار تراوا رخ می دهد، به کار می روند. استفاده از نانو ذرات مهندسی شده موجب افزایش مقاومت دانه های سنگ میشود و در نتیجه، تراوایی و تخلخل سازند را کاهش می دهند. اغلب هرزروی سیال حفاری بر مبنای میزان آن در حین عملیات حفاری به چهار دسته بدون برگشتی گل (Complete loss)، هرزروی شدید (Severe loss) از دست دادن سیال حفاری تا ۱۵ متر مکعب بر ساعت، هرزروی نسبی (Partial loss) از دست دادن سیال حفاری ۱ تا ۱۰ متر مکعب بر ساعت، هرزروی جزئی (Seepage loss) تا ۱ متر مکعب بر ساعت تقسیم بندی می شود. شماتیک شیوه پیشنهادی برای کنترل هرزروی گل در عملیات حفاری در شکل ۱ نمایان است [2].



شکل ۱ - شماتیک پیشنهادی برای کنترل هرزروی گل در عملیات حفاری [2]

۳. نانو لوله های کربنی

موفقیت های کلیدی در نانو کربن ها در سال ۱۹۹۳ با گزارش لوله های سوزنی شکل منحصرأ از کربن ارائه شد. این مواد به عنوان نانو لوله های کربنی شناخته می شوند. چندین نوع نانو لوله وجود دارد. نوآوری نخست، مشابه لوله های تو در تو متراکم می باشند. پس از اکتشاف نانو لوله های کربنی چند دیواره نانو لوله های کربنی تک دیواره ارائه شد [6].

۴. شیوه های آزمایشگاهی

فعالیت آزمایشگاهی در آزمایشگاه دانشگاه آمریکا و انستیتو پژوهش نفت انجام شد. فعالیت آزمایشگاهی شامل مراحل ذیل

است:

- آماده سازی مواد شامل لوله های گرافیت و آسیب نمودن
- ارزیابی اندازه مواد

- آماده سازی نمونه ها
- تست گل پیش و پس از بهسازی شامل اندازه گیری وزن گل و گرانیروی [6-7]

۱.۴. مخلوط نانو ذرات درون گل روغنی / آبی

آماده نمودن نمونه سنگ sand stone: اندازه گیری تخلخل و تراوایی قبل از تزریق گل بهسازی شده و پس از آن. همچنین، آزمایش دوم PPT شامل لوله های گرافیت، ابزار آسیاب برای آسیاب مکانیکی با انرژی بالا در ۲۵۰ دور بر دقیقه به مدت هشت ساعت (شکل ۲) [6-7].



شکل ۲- آسیاب توبی سیاره ای (PM400)

۲.۴. ارزیابی اندازه مواد

تعیین خصوصیات با استفاده از اسکن میکروسکوپ الکترونی و میکروسکوپ الکترونی گذرا انجام می شود. نانوفناوری از این دو نوع اصلی میکروسکوپ استفاده می کند (شکل های ۳ و ۴).

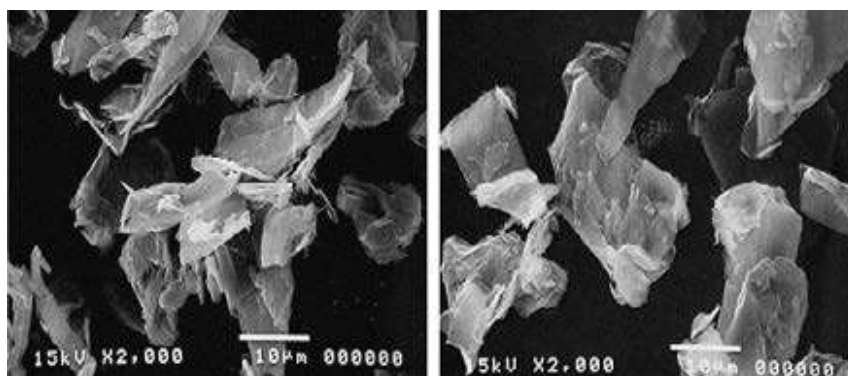


شکل ۳- میکروسکوپ تصویری الکترونی [6-7].



شکل ۴- میکروسکوپ الکترونی گذرا [6-7].

توزیع اندازه، شکل و ترکیب شیمیایی نانو ذرات میتوان توسط FESEM ارزیابی شود. در نهایت، تصویبرداری SEM بر نمونه پودری خشک انجام می شود (اشکال ۵ و ۶).



شکل‌های ۵ و ۶: تصاویر SEM گرافیت پس از آسیاب [6-7].

۳،۴. آماده سازی نمونه

حین شیوه‌های آزمایشگاهی از محفظه تزریق، اشباع کننده دستی و دین استارک برای محفظه تمیزکاری و اشباع سازی میتوان استفاده نمود. برای تکمیل تست تزریق، از محفظه ترزریق و اشباع میتوان استفاده نمود. پس از جمع آوری نمونه های مغزه ماسه سنگ از سازند Abu-Rawash، نمونه های مغزه برای سه روز در سیستم تمیز کاری قرار می گیرند و سپس، نمونه های به مدت یک شبانه روز در آن حرارتی قرار می گیرند. سپس، تخلخل و تراوایی برای نمونه های توسط تخلخل سنج و تراوایی سنج اندازه گیری می شود. سپس، کلیه نمونه ها به وسیله اشباع کننده دستی با گل محتوی نانو ذرات اشباع می شوند. سپس، نمونه های اشباع شده در ترکیب گل محتوی نانو ذرات به مدت سه روز باقی می‌مانند. نمونه های مغزه مجدد توسط سیستم تمیز کاری تمیز شد. ها در سیستم تمیز کاری به مدت ۷ روز برای اطمینان از تمیزکاری باقی ماندند. در نهایت، پس از

خشک نمودن نمونه، مجدد تخلخل و تراوایی اندازه گیری می شود. اشباع پلاگ توسط اشباع کننده دستی با مایع منتخب به عنوان بخشی از اندازه گیری های SCAL شامل تراکم سازند، فشار موپینگی و تراوایی نسبی انجام شد. برای اندازه گیری تراوایی از رابطه داری در محیط متخلخل استفاده می شود. برای اندازه گیری تخلخل، هر نمونه خشک و تمیز می شود. هر نمونه تمیز و خشک شده در محفظه تخلخل سنج قرار می گیرد. تخلخل با استفاده از رابطه زیر بدست می آید [6-7].

$$(\Phi) = (V_b - V_g) / V_b \quad (1)$$

که در آن:

$$\Phi = \text{تخلخل،}$$

$$V_b = \text{حجم توده سنگ در میلی لیتر}$$

$$V_g = \text{حجم دانه های سنگ در میلی لیتر}$$

۴.۴. آماده سازی سیال حفاری محتوی نانو ذرات

نانو ذرات گرافیت در غلظت های مختلف از جمله پوند بر بشکه به سیال حفاری پایه افزوده می شوند. خواص سیال حفاری مکرراً برای تعیین تاثیر افزودن افزایش در غلظتهای مختلف بر خواص رئولوژی سیال حفاری گل، فیلتراسیون، انسداد تراوایی و هرزروی گل تست می شود [6-7].

۵.۴. آماده نمودن نمونه های ماسه سنگ

پس از آماده نمودن نمونه ماسه سنگ، اندازه گیری تخلخل و تراوایی برای نمونه ها پیش و پس از بهسازی اندازه گیری شد. بایست توجه گردد که مقادیر تراوایی برای نمونه مغزه از ۱۴۷ به ۱۲۵ میلی داری و میزان تخلخل برای نمونه مغزه از ۳۳ به ۳۰ درصد کاهش یافته است [6-7].

۶.۴. حجم صافاب

حجم صافاب جمع آوری شده پس از ۳۰ دقیقه در میلی لیتر گزارش می شود. دمای تست در آزمایش فیلتراسیون بر اساس گزارش گل حفاری مناسب ثبت شده است. حجم صافاب از طریق رابطه زیر محاسبه می شود:
حجم صافاب، سانتیمتر مکعب = دو برابر حجم صافاب جمع آوری شده در سی دقیقه بر حسب سانتیمتر مکعب [6].

۷.۴. ضخامت کیک فیلتراسیون

ضخامت کیک گل در مرکز اندازه گیری می شود و به نزدیکترین عدد $\frac{1}{32}$ اینچ (۸، میلی متر) گزارش می شود [6].

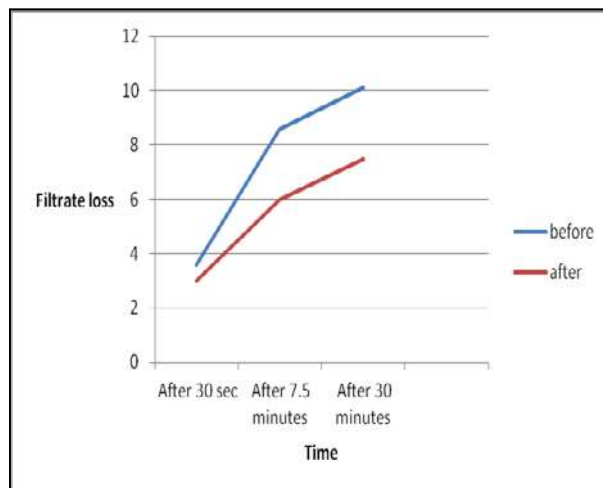
۸.۴. ابزار انسداد تراوایی

دستگاه انسداد تراوایی برای برای اندازه گیری میزان فیلتراسیون واقعی ته چاهی استفاده می شود. این ابزار مفید در چگونه سیال حفاری می تواند فیلتر کیک نسبتاً تراوا برای آبدی لایه های کم فشار تخلیه شده را پیش بینی می کند. از اینرو، گیر لوله ممانعت می کند. در این تست شرایط دما و فشار نماینده بهتری از شرایط ته چاهی هستند. محفظه آزمایش با فشار اعمال شده

از پایین محفظه قرار می گیرد و صافاب از بالا در آن جمع می گردد. این شیوه با ممانعت از ته نشست ذرات که در تست فیلتراسیون استاتیک رخ میدهد تشکیل کیک که به صورت نرمال در چاه رخ میدهد را بررسی می کند. فشار محفظه به وسیله پمپ هیدرولیک دو مرحله ای دستی فراهم می شود. فشار از طریق پیستون شناور درون محفظه سیال به سیال حفاری اعمال می شود. فشار بالا تا ۵۰۰۰ psi و دمای ۲۶۰ درجه سانتیگراد تحت فشار و دمای اسمی محفظه است. تاثیر افزایش های گرانیوی افزای مختلف و بهسازی در صورت نیاز بایست توجه و آنالیز گردد. شایان ذکر است استفاده از هر افزایش در فرمولاسیون سیال حفاری بایست با لحاظ نمودن کمترین اثرات جانبی آن استفاده گردد. شماتیک دستگاه در شکل ۶ نمایان است [6-7].

۹.۴. سنجش انسداد تراوایی

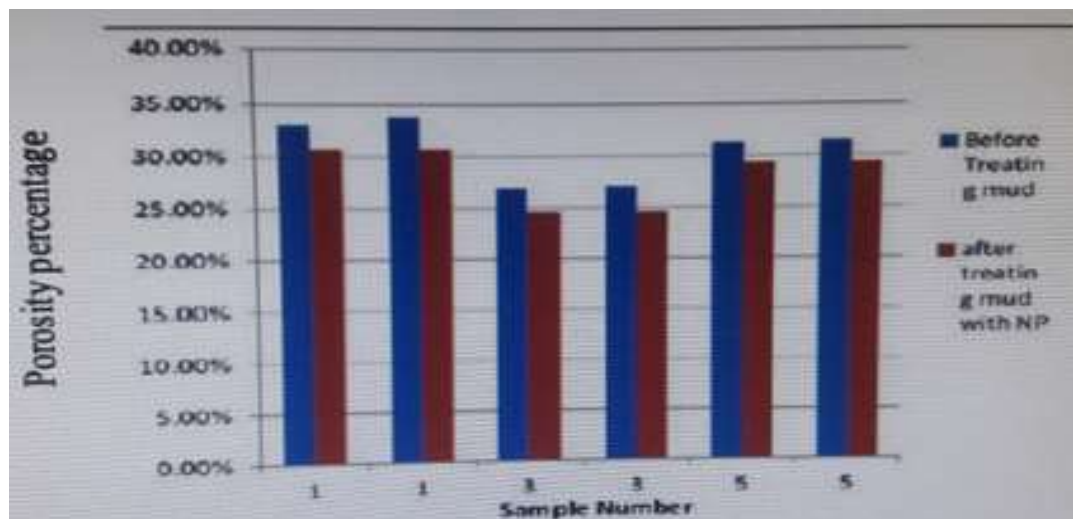
سنجش انسداد تراوایی نماینده حقیقی تر از شرایط ته چاهی است. تست برای شبیه سازی مقدار افت صافی و تشکیل کیک گل از درون دیسک سرامیکی موجود در محدوده تخلخل مختلف در شرایط فشار و دمای ۵۰۰ psi و ۳۰۰ درجه است صافاب ناگهانی مقدار صافاب قبل از تشکیل کیک گل، مقدار صافاب در ۷.۵ دقیقه و مقدار صافاب در انتهای هر آزمایش نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که کاهش برجسته ای در مقادیر صافاب پس از افزودن نانو ذرات رخ داده است. کاهش در هرزروی ناگهانی ناشی از تشکیل سریع تر کیک گل توسط نانو ذرات و قابلیت این مواد در تشکیل کیک ناتراوا متراکم است. ناشی از نقش غالب مساحت سطحی در نیروی واندروالس - نیروهای اتمی و مولکولی - غلظت کم نانو ذرات (۲ درصد وزنی) تغییر برجسته ای را در خواص ۲۷.۷٪ کاهش در صافاب ایجاد می شود. همچنین، عامل دوم پایداری حرارتی نانو ذرات در دماهای بالا که منتج به حفظ خواص مطلوب سیال حفاری در دما و فشار بالا فارنهایت انجام می شود. دیسک سرامیکی نماینده ای محیط متخلخل است. همانطور که در شکل ۷ مشخص می شود [6].



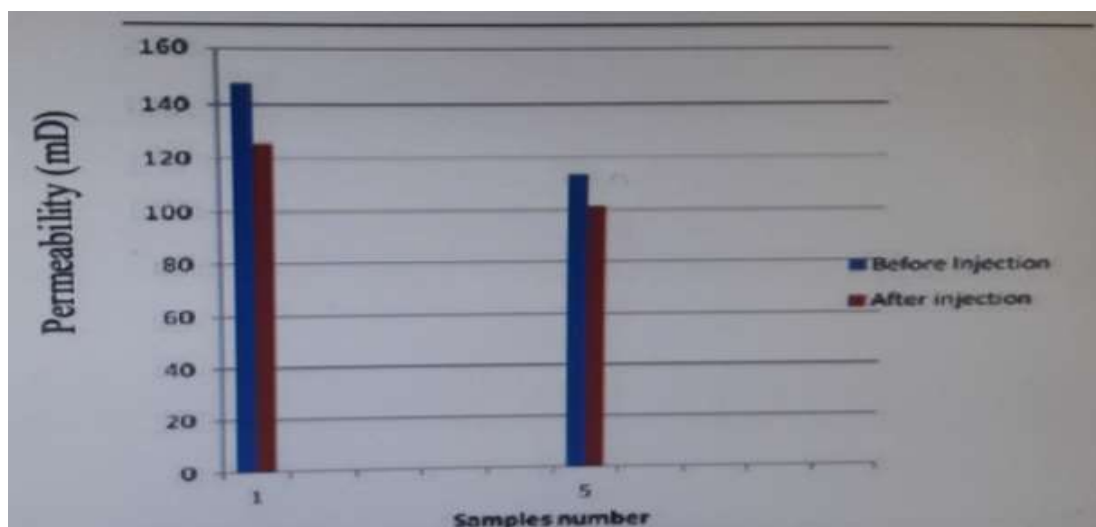
شکل ۷- صافاب سیال حفاری بر حسب زمان [6].

آنالیز دوم مرتبط به بهسازی سازندهای چالشزا با قابلیت زیاد هرزروی است تا مشخص گردید با افزودن نانو ذرات گرافیت به سیال حفاری منجر به کاهش خصوصیات تخلخل و تراوایی نمونه های مغزه سازند می شود. نتایج در شکل های ذیل شامل ۸ درصد کاهش تخلخل در شکل ۸ و ۱۰ تا ۱۵٪ کاهش تراوایی در شکل ۹ مشخص شده است. این میزان کاهش در خصوصیات سازند به طور قابل ملاحظه ای با کاشه میزان هرزروی گل بدلیل کاهش ورود سیال حفاری به درون حفره چاه به خواص سازند

و خواص سیال حفاری بستگی دارد. آبندی مجراهای تراوا و دهانه حفرات منجر به عدم ورود گل حفاری به درون سازند می شود. این انسداد سطحی به دلیل عدم تاثیر در عمق زیاد و فاصله زیاد بین نواحی تولیدی و مشکلز، تاثیر بر آسیب سازند ندارد. جنبه مهم حین لحاظ نمودن صافاب گل نسبت اندازه ذرات به حفره است. اگر اندازه ذرات در مقایسه با سایز حفرات خیلی کوچک باشند، تمام گل وارد از حفره عبور کرده و انسداد ایجاد نمی شود. به منظور آبندی موثر نسبت ۱/۲ یا بیشتر برای ورود سازند به سازند کافی است. کیک فیلتراسیون با بیشتر بودن این نسبت تشکیل می شود. به منظور ایجاد انسداد و کاهش هرزروی ناگهانی عوامل پلزن و انسداد کننده به منظور کاهش تخلخل موثر کیک گل استفاده می شوند. نانو ذرات معلق در این پژوهش با انسداد فضای خالی و میزان تراوایی منجر به تشکیل کیک گل با صافاب ناگهانی کمتر و توزیع اندازه ذرات یکنواخت شده است. همچنین، آسیب سازند به عنوان تشکیل کیک گل درون سازند به صورت حلقه های دوار سخت و زبر در نواحی آسیب دیده پس از صافاب ناگهانی شناخته می شود. پارامتر دیگر میزان جامدات است. ناشی از غلظت کم و نسبت سطحی به حجم زیاد منجر به کاهش در جامدات گل می شود که این امر با کاهش فلوکوله شدن به تشکیل کیک گل یکنواخت کمک می کند [6].



شکل ۸ - نمونه ها بر حسب درصد تخلخل



شکل ۹- نمونه های مغزه بر حسب تراوایی

۵. جمع بندی

بستگی به ترکیب یکنواخت خصوصیات ایجاد شده توسط نانو ذرات شامل نسبت سطح به حجم زیاد پایداری حرارتی و شیمیایی افزایش می‌یابد. در این تحقیق دو شیوه برای ارزیابی خواص سیال حفاری ارائه شد. شیوه نخست، آزمایش فیلتراسیون دما و فشار بالا و آزمایش انسداد تراوایی پس از افزودن نانو ذرات به گل حفاری به منظور یافتن میزان کاهش صافاب است. نتایج نشان داد تا ۲۷٪ کاهش در میزان صافاب ناشی از توانایی نانو ذرات معلق برای تشکیل کیک گل متراکم کم تراوا به عنوان نتیجه‌ای از خواص فیزیکی، قابلیت واکنش و نسبت سطح به حجم زیاد بدست آمده است. شیوه دوم شامل آسیب سازند القایی در سازندهای چالش‌زا با کاهش تراوایی و تخلخل به منظور کاهش ورود سیال حفاری درون سازند برای ممانعت از هرزروی گل و دیگر مشکلات متعلق از هرزروی گل از قبیل چسبیدگی جزئی می‌شود. این امر با کاهش تخلخل و تراوایی در نمونه‌های مغزه بدست آمده است. این پژوهش شیوه نوینی از ارزیابی آزمایشگاهی مواد نوین کنترل‌کننده هرزروی را در پیش محققین می‌گشاید.

۶. قدردانی

از آقای دکتر فاروق مسگری ریاست بخش شیمی اداره حفاری مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران جهت معرفی اینجانب و آقایان مهندس درویشی و خاکسار کارشناسان بخش شیمی اداره حفاری مدیریت اکتشاف شرکت ملی نفت ایران به جهت فراهم نمودن مقدمات شرکت اینجانب در کنفرانس کمال تشکر و سپاسگزاری به عمل می‌آید.

مراجع

- [1]. Abrams, M. (1977), "Mud design to minimize rock impairment due to particle invasion," *Journal of Petroleum Technology*, (29), pp. 586592.
- [2]. Alkinani, H. H. Hameedi, A. A. T. Norman, S. D., (2020), "Data-driven decision-making for lost circulation treatments: A machine learning approach", *Energy and AI*, Volume 2, November 2020, 100031, <https://doi.org/10.1016/j.egyai.2020.100031>.
- [3]. Amanullah, M. and A.M. Al-Tahini, (2009), "Nano-technology-its significance in smart fluid development for oil and gas field application", *Proceedings of the SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition*, May 9-11, 2009, AlKhobar, Saudi Arabia
- [4]. Crews, J. B. and Huang T., (2008), "Performance Enhancements of Viscoelastic Surfactant Stimulation Fluids with Nanoparticles," in *Europec/EAGE Conference and Exhibition*, Rome, Italy: Society of Petroleum Engineers.
- [5]. Basso, A.S.; Frenkel, D.; Quintana, F.J.; Costa-Pinto, F.A.; Petrovic-Stojkovic, S.; Puckett, L.; Monsonogo, A.; Bar-Shir, A.; Engel, Y.; Gozin, M.; (2008), "Reversal of axonal loss and disability in a mouse model of progressive multiple sclerosis". *J. Clin. Investig.* 118, 1532–1543.
- [6]. Ahmed. Z. NOAH, (2016), "CONTROL FRACTURE IN SAND FORMATION USING SMART DRILLING FLUID THROUGHOUT EXPERIMENTAL APPROACH", *International Journal of GEOMATE*, Nov., 2016, (11) 27, pp. 2704-2711
- [7]. Wagle, V. Kalgaonkar, R. Al-Yami, A.S., (2018), "Nanoparticle-based chemical treatment for preventing loss circulation", Paper presented at the *SPE Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition*, Dammam, Saudi Arabia. SPE -192309-MS, <https://doi.org/10.2118/192309-MS>.

بررسی تاثیر عنصر سلنیوم بر روی جذب مولکول آروماتیک مسطح ضد سرطان جنستین در ورق گرافن

مرضیه چوپانی^۱، حسین سخایی نیا^{۱*}، افشار علی حسینی^۱، مجید منجمی^۱.

۱. گروه مهندسی شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: h.sakhaeinia@iauctb.ac.ir ، sakhaeih@gmail.com

چکیده

در این پژوهش به بررسی میزان انرژی جذب در فاصله بین ۱-۴ انگسترم بین مولکول جنستین و گرافن خالص و گرافن تزئین شده با عنصر Se با استفاده از نرم افزار Gaussian پرداخته شد و نتایج نشان داد که با پوشش صفحه گرافن توسط عنصر سلنیوم میزان انرژی جذب (kcal/mole) ۹۵۶/۴۶۴ می باشد که در فاصله $d=۳/۵۹۴ \text{ \AA}$ به دست آمده است که در مقایسه با انرژی جذب کلی در حالت که گرافن خالص بوده تقریباً یکسان است. نتایج حاصل از توپوگرافی جنستین-گرافن-سلنیوم نیز نشان داد که در جایی که اتم‌های سلنیوم در ورق گرافن حضور دارد محلی سازی قویتری از الکترون وجود دارد که با افزایش فاصله بین جاذب و جذب شونده قدرت پیوند کوالانسی کاهش و میزان محلی سازی الکترون نیز کمتر شد. با جذب جنستین بر روی صفحه گرافن-سلنیوم طول پیوند: Se-H: ۱/۱۸۳ و Se-O: ۱/۸۹۰ به دست آمد و زاویه پیوند هم از $۱۱۶/۹^\circ$ به $۱۱۵/۹^\circ$ کاهش یافت. که با توجه به نتایج می توان دریافت عنصر سلنیوم را نمیتوان به عنوان گزینه مناسب برای بهبود جذب مولکول آروماتیک مسطح ضد سرطان جنستین معرفی کرد.

کلمات کلیدی: انرژی جذب، گرافن، سلنیوم، واکنش پذیر، رسانایی.

Evaluation of the Effect of Selenium on the Absorption Anti-Cancer Aromatic Molecule Genistein in Graphene Sheet

Marziyeh Choupani¹, Hossein Sakhaeinia^{1*}, Afshar Alihosseini¹, Majid Monajjemi¹

1. Department of Chemical Engineering, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: h.sakhaeinia@iauctb.ac.ir, sakhaeih@gmail.com

ABSTRACT:

In this study, the amount of adsorption energy in the distance between 1-4 angstroms between the molecule of genistein and pure graphene and graphene decorated with the element Se was investigated using Gaussian software and the results showed that by covering the graphene plate with the element selenium, the amount of energy The adsorption (kcal / mole) is 956/464 which is obtained in the range of $d = 3.594$ Which is almost the same as the total absorption energy in the case of pure graphene.

The results of genistein-graphene-selenium topography also showed that where selenium atoms are present in the graphene sheet, there is a stronger localization of the electron, which decreases with increasing distance between the adsorbent and the absorbed, the covalent bond strength decreases and the electron localization decreases. By adsorption of genistein on graphene-selenium plate, bond length: Se-H: 1.183 and Se-O: 1.890 were obtained and the bond angle was reduced from 116.9 ° to 115.9 °. According to the results, selenium intake cannot be introduced as a suitable option to improve the absorption of flat aromatic anti-cancer aromatic molecule genistein.

Keywords: Adsorption energy, Graphene, Selenium, Reactive, Conductivity.

۱. مقدمه:

جنستین یک ایزوفلانون اصلی در محصولات غذایی مبتنی بر سویا و سویا است که به طور منظم توسط مردم کشورهای آسیایی مصرف می‌شود [۱]. در واقع، متوسط مصرف روزانه ایزوفلانون در میان بزرگسالان در ژاپن و چین حدود ۲۵ تا ۵۰ میلی‌گرم است که چندین برابر بیشتر از مصرف این ترکیبات توسط زنان در کشورهای غربی است (کمتر از ۳ میلی‌گرم) [۲]. چندین مطالعه اپیدمیولوژیک میزان کمتری از انواع سرطان مانند سرطان پستان و پروستات را در کشورهای آسیایی در مقایسه با دنیای غرب پیشنهاد کرده است. بنابراین، علاقه اخیر به سهم احتمالی مصرف زیاد ایزوفلانون در رژیم غذایی برای پیشگیری و سرکوب تومور متمرکز شده است [۳]. در چند دهه گذشته، مطالعات زیادی در مورد نقش بالقوه ضد سرطانی جنستین هم در کشتهای سلولی و هم در مدل‌های حیوانی منتشر شده است [۴-۵]. این ایزوفلانون طبیعی می‌تواند طیف وسیعی از خواص مهم را از جمله فعالیت‌های آنتی‌اکسیدانی، ضد التهابی، ضد رگ‌زایی، پروآپو‌توتیک و ضد تکثیر از خود بروز دهد، که همگی باعث پتانسیل شیمیایی و پیشگیری شیمیایی جنستین می‌شوند [۶-۷].

گرافن یکی از مواد نانو است که می‌تواند برای حمل داروهای مختلف از مولکول‌های دارویی کوچک، آنتی‌بادی‌ها، DNA، پروتئین‌ها و ژن‌ها مورد استفاده قرار گیرد. مساحت آن در حدود (۲۶۰۰ مترمربع در گرم) است که بالاتر از نانومواد دیگر در سیستم‌های انتقال دارو است [۸]. و دارای ویژگی‌های قابل توجهی مانند نسبت زیاد سطح / حجم، هدایت الکتریکی و حرارتی عالی، تحرک سریع حامل‌های شارژ، سازگاری زیستی است [۹-۱۲]. تزئین و دکوراسیون گرافن باعث ایجاد اصلاح شیمیایی شده که جهت افزایش توانایی جذب گرافن می‌شود. [۱۳-۱۴]. به عنوان مثال نینگ دینگ و همکاران جذب نیترو تیروزین و فلزات دوپ شده در گرافن با استفاده از پیکربندی حلقه‌های فنولی و گروه‌های نیترو بر روی گرافن مطالعه کردند و دریافتند که وقتی که فلزات Au, Cr, Ni روی گرافن دوپ می‌شوند جذب شیمیایی اتفاق می‌افتد و حلقه فنولی تمایل به جذب فیزیکی روی گرافن خالص را دارد [۱۵].

کومار و همکاران در سال ۲۰۲۰ به بررسی اثر پوشش گرافن با عناصر گروه پلاتینی (PGE)، روتانیوم (Ruthenium)، رودیوم (Rhodium)، پلادیوم (Palladium)، اوسمیوم (Osmium)، ایریدیوم (Iridium)، و پلاتینیوم (Platinum) پرداختند. تغییر در خصوصیات ساختاری، نوری و الکترونیکی سیستم‌های دوپ شده از طریق عملکرد چگالی مورد بررسی قرار گرفته شد توسط برنامه Gaussian09 و تنظیمات B3PW91/LANL2DZ برای بهینه‌سازی ساختارها در کمترین حالت انرژی آنها و ارزیابی توصیف‌کننده‌های مختلف مولکولی مانند انرژی پایدار، انرژی شکاف، گرام حالت‌ها (DOS) و (UV) مورد استفاده قرار گرفت. که تفسیر پارامترها نشان داد دوپینگ گرافن با (PGE) خصوصیات ساختاری نوری و الکترونیکی را افزایش داد که می‌توان نتیجه گرفت برای طراحی مواد جدید در کاربرد‌های مختلف مانند الکترونیک پوششی، حسگرها، سلول‌های خورشیدی و غیره استفاده شود [۱۶].

پینگ فان و همکاران^۱ در سال ۲۰۲۰ با استفاده از غشا کامپوزیت اکسید گرافن (rGO) و استفاده از میکروسفرهای پلی استایرن به عنوان فاصله‌دهنده برای کاهش خودانباشتگی ورق GO، اتصال دهنده‌گی متقابل و جهت افزایش مقاومت و درمان با آمونیاک و به دنبال آن توسط اسیدکلریدریک برای کاهش GO و افزایش انرژی جذب پرداختند که مورفولوژی ساختار توسط (SEM) و (TEM)، (RS)، و انتقال فوری انجام شد. که جذب جنستین بر روی rGO کامپوزیت غشا $0.5/37 \mu\text{mol/gr}$ که

¹ Fan & et al

بالاتر از جاذب‌های دیگر بود، به دست آمد. علاوه بر این غشا کامپوزیت rGO به دلیل فعل و انفعالات آبرگریز و پیوند هیدروژنی نسبت به ۳ ایزوفلاوون دیگر (جنستین، دایدزین و پاورارین) ظرفیت جذب بهتری داشت.

که خلوص جرمی دایدزین و جنسسیتین در عصاره ظاهر شده به ترتیب ۳۱/۳۱٪ و ۵/۸۹٪ بود که حدود ۶ برابر خلوص جرم آنها در عصاره خام Radix Pueraria Lobata است [۱۷].

جیامینگ و همکاران در سال ۲۰۲۰ با استفاده از تئوری عملکردی چگالی سیستماتیک (DFT)، جذب مولکول گاز CO₂، NO، NO₂ و SO₂ و عملکرد سنجش گرافن دوپ شده فلزات انتقالی (Fe، Ni، Co و Cu) را بررسی کردند نتایج آنها نشان می‌دهد که گرافن دوپ شده با اتمهای مختلف فلز گذار، رفتارهای جذب کاملاً متفاوتی از مولکولهای کوچک گاز ایجاد می‌کند که از تغییر در ساختار الکترونیکی سیستمهای تحت فشار ناشی شده است. گرافن دوپینگ شده با اتم های Fe بهترین بستر برای سنجش مولکول های گاز (NO₂ / Fe-MG) بود. سیستم NO₂ / Fe-MG بهترین میزان جذب، انتقال بار بالاتر و کمترین فاصله بین سکوی گرافن و مولکول گاز از تمام سیستم های محاسبه شده را نشان داد. با افزایش کرنش، انرژی جذب و انتقال بار کاهش می‌یابد. بنابراین خواص جذب NO-NO از مولکول گاز Fe-MG بدون فشار در راهنمایی آزمایشگران برای تولید مواد بهتر بر اساس گرافن برای تشخیص کارآمد یا کاربردهای سنجش گاز کمک می‌کند [۱۸].

محمد و همکاران در سال ۲۰۲۰ از GNS بکر و GNS دوپ شده با فلز به عنوان حامل داروهای ضد سرطان (۵-FU، 6-MP، GB و CP) کردند. که برای محاسبه خصوصیات الکترونیکی مختلف محاسبه شده از روش DFT استفاده شد که در بسته اسپرسوی کوانتوم پیاده سازی شده است. این ناخالصی ها رفتار GNS را از فلز به نیمه هادی تغییر داده است. GNS فلزی و داروهای ضد سرطان / GNS بکر با توجه به افزایش انرژی کل این ساختارها در مقایسه با GNS بکر، پایدارتر شده و واکنش کمتری نشان می‌دهد. شکاف باند الکترونیکی داروهای ضد سرطان / GNS بکر بازسازی و باز شد. علاوه بر این، GNS دوپینگ فلزی به عنوان ناقل داروهای ضد سرطان یک روند گرمازا بود. سپس، داروهای ضد سرطان / GNS فلزی با دوپینگ از نظر ترمودینامیکی به دلیل این ساختارها دارای انرژی جذب منفی هستند. علاوه بر این، این ساختارهای پیچیده انرژی بیشتری برای اهدا / پذیرش و الکترون برای تبدیل شدن به کاتیون / آنیون نیاز دارند زیرا این ساختارها دارای مقدار کمتری از میل الکترون و ارزش بالاتر سختی شیمیایی هستند. علاوه بر این، یک تعامل بزرگ بین GNS بکر و ناخالصی های فلزی وجود دارد. همچنین بین GNS فلز شده و داروهای ضد سرطان. سپس، GNS و GNS دوپ فلزی به عنوان سیستم های انتقال دارو استفاده شده است [۱۹].

گاو و همکاران در سال ۲۰۲۰ به مطالعه جذب SO₂ بر روی گرافن ذاتی (IG)، گرافن دوپ شده با Ni (NiG) و گرافن دوپ شده با Pd (PdG) با استفاده از تئوری تابعی تراکم (DFT) بر اساس اصول اولیه مورد تجزیه و تحلیل و مطالعه قرار دادند. با تجزیه و تحلیل انرژی جذب، طول پیوند، زاویه پیوند، انتقال بار، DOS، PDOS و اوربیتال های مولکولی مرزی، می‌توان ثابت کرد که NiG و PdG عملکرد جذب SO₂ بسیار خوبی نسبت به IG دارند. PdG به دلیل همپوشانی زیاد قله ها در PDOS و کاهش آشکار فاصله انرژی، عملکرد جذب SO₂ بهتری نسبت به NiG دارد. به طور خاص، جذب پایدار SO₂ مضاعف در

¹ Jiaming & et al

² Muhamed & et al

³ Gao & et al

NiG و PdG به این معنی است که دوپینگ Ni یا Pd دارای ارزش عملی است که اطلاعات مفید برای تشخیص SO را فراهم می کند [۲۰].

در مطالعه دیگر زانگ و همکاران اجذب H₂ روی گرافن دوپ شده توسط فلزات Ti-Zn-Al و N را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که، Ti انرژی واکنش بیشتری (حدود -0.299 eV) و Al دوپ شده بر روی صفحات گرافن هیچ تاثیری برای بهبود جذب مولکول H₂ بر روی ورق گرافن ندارد [۲۱].

فرشاد و همکاران به بررسی جذب آسپرین بر روی گرافن حاوی آلومینوم به روش DFT پرداختند، انرژی جذب ساختار الکترونیکی آسپرین- گرافن-آلومینوم در فاصله 1/Å، -53/08(kcal/mole)، به دست آمد، که نتایج نشان داد پیوند قوی بین آسپرین و گرافن-آلومینوم به وجود آمد که از لحاظ ترمودینامیکی پایدار است و میتوان از این کمپلکس جهت دارورسانی آسپرین استفاده کرد [۲۲].

منجمی لایه برداری فاز مایع (LPE) گرافیت را از گرافن به صورت تئوری انجام داد و نشان داد که گروه های سولفونیک در سورفاکتانت ها برای هر پراکندگی در فرآیند LPE موثر است. و نیز دریافت که سورفاکتانت های آروماتیک و یونی بامواد کربنی مختلفی ارتباط برقرار میکند و پشته سازی π (p-stacking) بین باند الکترون هسته آروماتیک و سطح کانژوگه شده با مواد کربنی اتفاق می افتد [۲۳].

در این مطالعه، کل انرژی جذب با پوشش دهی عنصر سلنیوم ذکر شده بر روی صفحه گرافن مورد بررسی قرار می گیرد و همچنین در جذب مولکول جنستین بر روی گرافن خالص (بکر) نیز محاسبه می شود تا تاثیر پوشش دهی گرافن برای انرژی جذب مورد بررسی قرار گیرد تا بتوان از نتایج به دست آمده به صورت عملی و در مقیاس آزمایشگاهی استفاده کرد.

۲. روش های محاسباتی:

در این مطالعه از ۵ نوع مجموعه محاسبات پایه برای اندازه گیری انرژی جذب کلی استفاده شده است، برای گرافن خالص دستور PM3MM و MINDO استفاده شده است، و برای زمانیکه Se سطح گرافن را پوشش داده است از دستور pm3 جهت محاسبه مقدار انرژی جذب کلی استفاده شده است [۲۴-۲۵].

ابتدا یک صفحه گرافن (4×4) را در نظر گرفتیم (شکل ۱) و سپس مولکول جنستین را به طور موازی با صفحه گرافن با استفاده از نرم افزار HYPER CHEM و تبدیل آن به شکل سه بعدی در نرم افزار Chem Bio3D جهت تغییر فاصله بین مولکول جنستین و صفحه گرافن قرار دادیم سپس با استفاده از نرم افزار Gaussian و با استفاده از معادله ۱ میزان انرژی جذب کلی مولکول جنستین بر روی گرافن خالص به دست آمد [۲۶].

$$E_{ad}(\text{Ge on G}) = E_{\text{Ge-G}} - (E_{\text{G}} + E_{\text{Ge}}) \quad (1)$$

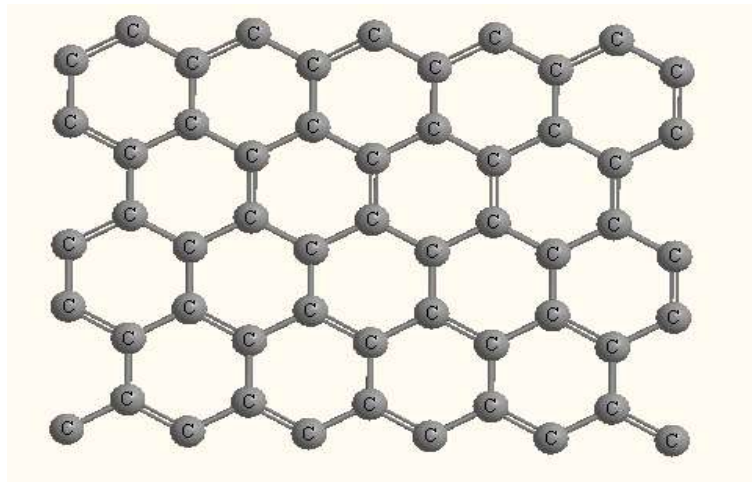
که $E_{\text{Ge-G}}$: انرژی کلی حاصل از واکنش گرافن با مولکول جنستین

E_{Ge} : انرژی کلی یک مولکول گرافن

E_{G} : انرژی کلی گرافن خالص

¹ Zhang & et al

² Liquid-phase exfoliation

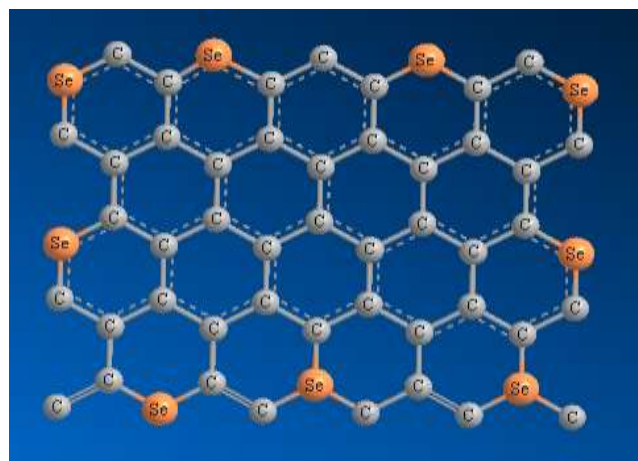


شکل ۱: ورق گرافن خالص

در مرحله بعد از اتم‌های Se برای پوشش دهی سطح گرافن استفاده می‌کنیم به این صورت که در صفحه گرافن به ۹ اتم از عناصر ذکر شده را به جای ۹ اتم‌های کربن صفحه گرافن جایگزین می‌کنیم (شکل ۲)، و انرژی جذب کلی برای صفحه گرافن پوشش داده شده با اتم‌های نیکل را در برابر مولکول جنسستین توسط معادلات زیر به دست می‌آوریم:

$$E_{ad}(\text{Ge on Se-G}) = E_{\text{Ge-Se-G}} - (E_{\text{Se-G}} + E_{\text{Ge}}) \quad (2)$$

که $E_{\text{Ge-Se-G}}$ انرژی الکترونیکی کلی حاصل از واکنش مولکول جنسستین بر روی صفحات گرافن تزئین شده با عناصر Se می‌باشد.



شکل ۲: ورق گرافن تزئین شده با Se

۳. بحث و نتیجه گیری:

۳.۱. اندازه گیری انرژی جذب مولکول جنسستین بر روی گرافن خالص:

ابتدا مولکول جنسستین را بر روی صفحه گرافن خالص توسط نرم افزار ChemBio3D قرار دادیم و سپس فاصله بین مولکول و صفحه گرافن خالص را بین (۰-۴ Å) تغییر دادیم و با استفاده از معادله ۲ مقدار انرژی جذب کلی را در به دست آوردیم.

(جدول ۱)

جدول ۱: نتایج محاسبه شده انرژی جذب گرافن بکر در برابر مولکول

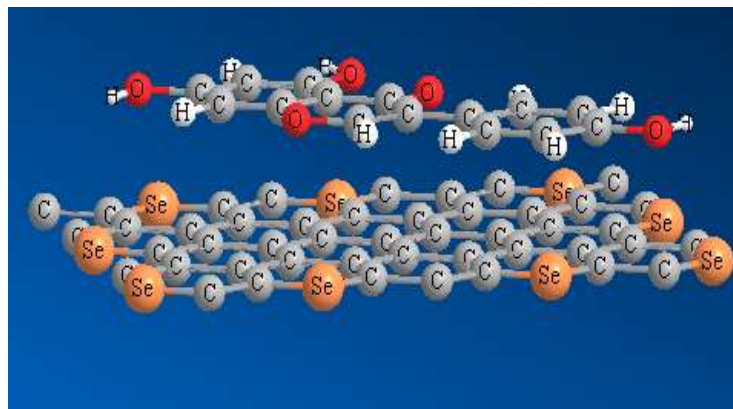
جنستین در فاصله (۰-۸۴-Å)

$d_e(\text{Å}^\circ)$	$E_{ad}(\text{G-Ge-Se}) \text{ kcal/mole}$
0.839	981.188
1.602	955.745
2.979	953.952
3.68	954.183

از نتایج به دست آمده از جدول ۱ مشاهده می شود که با افزایش فاصله بین مولکول جنستین و صفحه گرافن میزان انرژی جذب روند نزولی داشته که به دلیل کاهش قدرت پیوند بین مولکولی جنستین و صفحه گرافن بکر می باشد که با توجه به نمودار ۱ بیشترین مقدار انرژی جذب در این حالت (kcal/mole) ۹۸۱/۱۸۸ می باشد که در نزدیکترین فاصله $d = \text{Å} ۸۳۹/۰$ به دست آمده است، و نیز کمترین مقدار انرژی جذب در این حالت (kcal/mole) ۹۵۳/۹۵۲ می باشد که در فاصله $d = \text{Å} ۹۷۹/۲$ به دست آمد [۲۷].

۳. ۲. اندازه گیری میزان انرژی جذب گرافن اصلاح شده با اتم های Se در واکنش با مولکول جنستین:

در این حالت نه اتم از اتم های کربن توسط اتم های Se جایگزین شد همانند آنچه در شکل ۳ مشاهده می شود:



شکل ۳: گرافن اصلاح شده با Se - جنستین در $d = \text{Å} ۷۰۰/۲$

اتم های Se به جای نه اتم از اتم های کربن در صفحه گرافن قرار گرفتند با بکارگیری نرم افزار گوسین و طبق Rout Section #pm3 در هر فاصله محاسبات مربوط به انرژی جذب انجام شد. با قراردادن نتایج در معادله ۲ میزان انرژی به دست آمده در فواصل مختلف بین مولکول جنستین و صفحه گرافن تزیین شده با Se در جدول ۲ گزارش شد.

جدول ۲: نتایج محاسبه شده انرژی جذب گرافن اصلاح شده با Se در برابر

مولکول جنستین در فاصله (۰-۹۴-Å)

$d_e(\text{Å}^\circ)$	$E_{ad}(\text{G-Ge-Se}) \text{ kcal/mole}$
0.991	972.561
1.744	958.154
2.700	956.575
3.594	956.464

نتایج حاصل از اندازه‌گیری انرژی جذب مولکول آروماتیک مسطح جنستین بر روی ورق گرافن پوشش داده شده با عنصر سلنیوم در فاصله ۵-۹/۰ انگسترم نشان داد که با افزایش فاصله بین جاذب (ورق گرافن تزیین شده با سلنیوم) و جذب شونده (مولکول مسطح جنستین) انرژی جذب کاهش پیدا کرد و این مقدار انرژی جذب نسبت به حالتی که گرافن تزیین نشده و مولکول جنستین را جذب میکند که در جدول ۱ بدست آمده است، در فاصله بین ۴-۸/۰ انگسترم برای جذب جنستین بر روی ورق گرافن.

میزان انرژی جذب در فاصله ۳ انگسترم تقریباً برابر با $954/183 \text{ (kcal/mole)}$ به دست آمد که در حالتی که سلنیوم ورق گرافن را پوشاند در فاصله ۳ انگسترم میزان انرژی جذب $956/464 \text{ (kcal/mole)}$ به دست آمد.

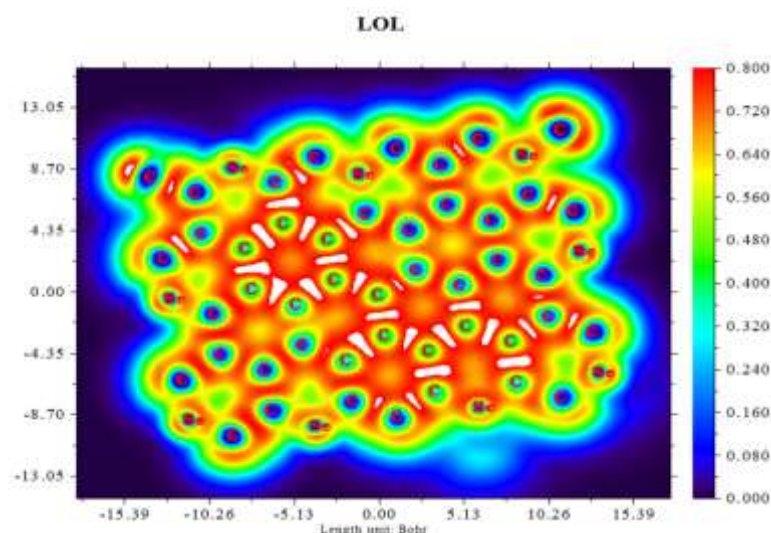
۳.۳. بررسی طول پیوند بین صفحه گرافن - سلنیوم با مولکول جنستین:

میزان طول و زاویه پیوند بین مولکول جنستین و صفحه گرافن بکر و گرافن تزیین شده با سلنیوم در جدول ۳ به دست آمد.

جدول ۳: بررسی طول پیوند قبل و بعد از پوشش گرافن با عنصر سلنیوم

طول پیوند در فاصله تقریبی Å	زاویه پیوند (Å) در فاصله تقریبی Å	نوع کمپلکس
C-H : ۰/۱۶۹ C-O : ۱/۷۱۷	۹/۱۱۶	جنستین-گرافن بکر
Se-H : ۱/۱۸۳ Se-O : ۱/۸۹۰	۹/۱۱۵	جنستین-گرافن اصلاح شده با Se

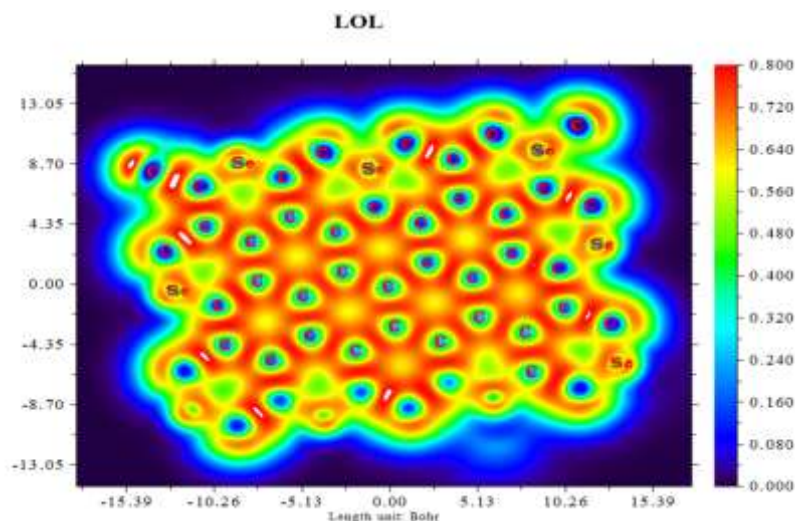
در شکل ۴ توپوگرافی دوبعدی صفحه گرافن پوشش داده شده با سلنیوم در فاصله $991/0 \text{ Å}$ مشاهده شد.



شکل ۴: توپوگرافی دوبعدی صفحه گرافن اصلاح شده با Se در فاصله $991/0 \text{ Å}$

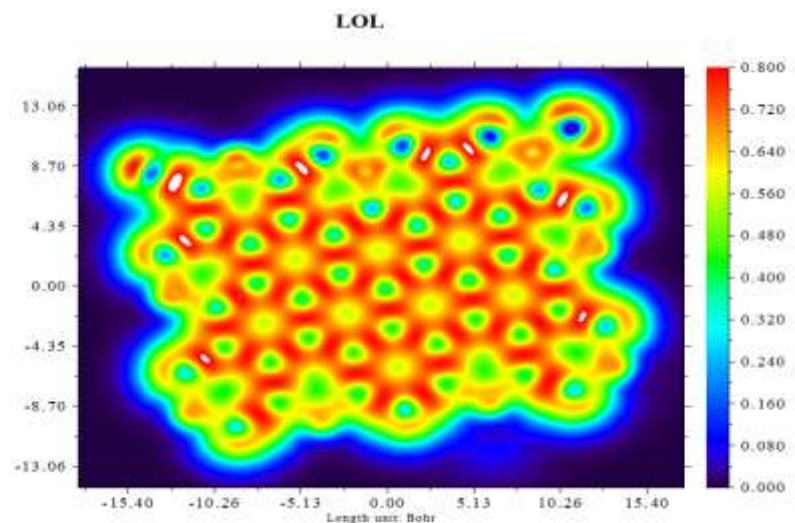
با توجه به شکل ۴ می‌توان دریافت که در نقاط نزدیک هسته اتم‌های کربن محلی سازی الکترون قدرت بالایی دارد (که نقاط قرمز رنگ مشخص است)، نشان دهنده این است که پیوند کووالانسی قوی وجود دارد. در حوزه‌های محلی نارنجی رنگ که در

واقع در تصویر قرمز مایل به نارنجی است محلی سازی الکترون نسبت به مناطق قرمز رنگ کمتر است حدود (۰.۰-۸.۹) ، پیوند بین C-C که مناطق تقریباً قرمز است و دارای خاصیت کووالانسی بالایی می باشد، و محلی سازی الکترون بالایی دارد. اما در مناطقی که اتمهای Se وجود دارد همان طور که مشخص است رنگ آبی ظاهر شده که در نتیجه محلی سازی الکترون قدرت در این نقاط قدرت کمتری دارد .



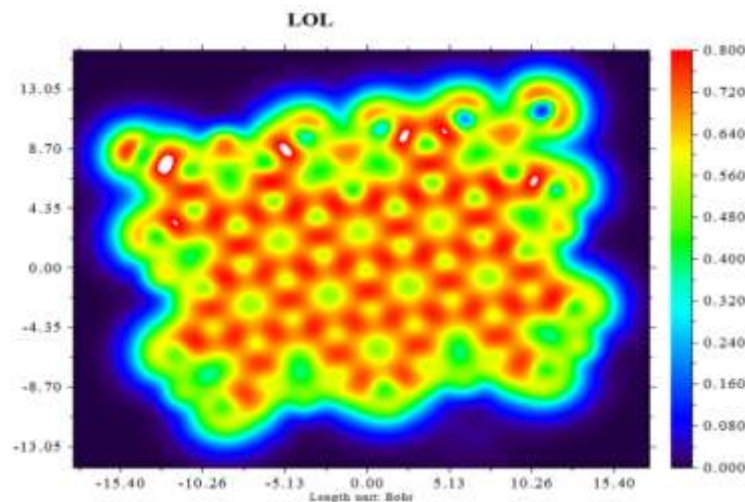
شکل ۵: توپوگرافی دوبعدی صفحه گرافن اصلاح شده با Se را در فاصله ۱ Å

با توجه به شکل ۵ می توان نتیجه گرفت که در نقاط نزدیک هسته اتمهای کربن محلی سازی الکترون قدرت بالایی دارد (که نقاط قرمز رنگ مشخص است)، نشان دهنده این است که پیوند کووالانسی قوی وجود دارد. در حوزه های محلی نارنجی رنگ که واقع در تصویر قرمز مایل به نارنجی است محلی سازی الکترون نسبت به مناطق قرمز رنگ کمتر است حدود (۰/۰-۸/۹) ، پیوند بین C-C که مناطق تقریباً قرمز است و دارای خاصیت کووالانسی بالایی می باشد و محلی سازی الکترون بالایی دارد. اما در مناطقی که اتمهای Se وجود دارد همان طور که مشخص است رنگ نارنجی ظاهر شده که در نتیجه محلی سازی الکترون قدرت در این نقاط قدرت بیشتری دارد و در فاصله ۱ Å از مولکول جنستین ایجاد شده است.



شکل ۶: توپوگرافی دوبعدی صفحه گرافن اصلاح شده با Se را در فاصله ۲ Å

با توجه از آنچه در توپوگرافی دو بعدی صفحه گرافن اصلاح شده با اتم‌های Se مشاهده شد (شکل ۶) در فاصله 2.0 \AA در بخش‌های بالایی صفحه اتم‌های کربن با هم پیوند کووالانسی در محدوده رنگ نارنجی با محلی سازی الکترون تقریباً قوی ایجاد کرده اند اما در نقاط پایین صفحه اتم‌های کربن پیوند بین C-C به نسبت بالای ورقه گرافن ضعیف تر شده و در مقایسه با فاصله 0.99 \AA و 1.44 \AA محلی سازی الکترون ضعیف تر شده است.



شکل ۷: توپوگرافی دوبعدی صفحه گرافن اصلاح شده با Se در فاصله 3.94 \AA

شکل ۷ مشخص کرد که با افزایش فاصله بین جنستین و صفحه گرافن اصلاح شده با Se میزان نقاط قرمز رنگ که نشان دهنده محلی سازی قوی الکترون است کاهش یافته است در مقایسه با فاصله های 2.0 \AA ، 1.44 \AA ، 0.99 \AA که در تصاویر به دست آمده کاملاً مشخص می باشد.

با مقایسه توپوگرافی LOL می توان به این نتیجه رسید که در فواصل نزدیک مولکول جنستین و صفحه گرافن اصلاح شده با اتم‌های Se میزان محلی سازی الکترون قدرت بالاتری دارد و نیز جذب بهتری صورت گرفته است، که در فواصل بیشتر جنستین از صفحه گرافن اصلاح شده به این صورت نمی باشد.

۴. نتیجه گیری:

با اندازه گیری انرژی جذب مولکول جنستین بر روی صفحه گرافن تزیین شده با عناصر Se به این نتیجه رسیدیم که در ابتدا با افزایش فاصله بین مولکول‌های جاذب (گرافن) و جذب شونده (مولکول جنستین) میزان انرژی کلی جذب کاهش یافته است به جهت افزایش و بهبود روند و انرژی جذب با تزیین صفحه گرافن با اتم‌های Se این نتیجه رسیدیم که اتم‌های سلنیوم باعث تغییر چشمگیر در انرژی جذب نسبت به حالتی که گرافن پوشش داده نشده، ایجاد نکرده اند. که همچنین نتایج حاصل از توپوگرافی LOL پوشش سلنیوم بر روی ورق گرافن نشان داد که با افزایش فاصله از حدود 0.9 انگستر تا حدود 4 انگستر میزان محلی سازی الکترون به دلیل افزایش فاصله بین مولکولی و نیز کاهش قدرت پیوند کووالانسی کاهش یافت و نواحی قرمز رنگ به سبز رنگ تبدیل شد.

۵. قدردانی:

در پایان از زحمات و آموزش‌های جناب آقای دکتر علی حسینی، دکتر منجمی و دکتر سخائی نیا سپاسگذارم.

مراجع

- [1]. Ronis M. J. (2016). Effects of soy containing diet and isoflavones on cytochrome P450 enzyme expression and activity. *Drug Metab. Rev.* 48, 331–341. 10.1080/03602532.2016.1206562
- [2]. Sak K. (2017. a). Current epidemiological knowledge about the role of flavonoids in prostate carcinogenesis. *Exp. Oncol.* 39, 98–105. 10.31768/2312-8852.2017.39 (2):98-105
- [3]. Sak K. (2017. b). Epidemiological evidences on dietary flavonoids and breast cancer risk: a narrative review. *Asian Pac. J. Cancer Prev.* 18, 2309–2328.
- [4]. Kim S. H., Kim C. W., Jeon S. Y., Go R. E., Hwang K. A., Choi K. C. (2014). Chemopreventive and chemotherapeutic effects of genistein, a soy isoflavone, upon cancer development and progression in preclinical animal models. *Lab. Anim. Res.* 30, 143–150. 10.5625/lar.2014.30.4.143
- [5]. Spagnuolo C., Russo G. L., Orhan I. E., Habtemariam S., Daglia M., Sureda A., et al. (2015). Genistein and cancer: current status, challenges, and future directions. *Adv. Nutr.* 6, 408–419.
- [6]. Ganai A. A., Farooqi H. (2015). Bioactivity of genistein: a review of in vitro and in vivo studies. *BioMed. Pharmacother.* 76, 30–38. 10.1016/j.biopha.2015.10.026
- [7]. Uifalean A., Schneider S., Ionescu C., Lalk M., Iuga C. A. (2015). Soy isoflavones and breast cancer cell lines: molecular mechanisms and future perspectives. *Molecules* 21, E13.
- [8]. Yang, Kai, Shuai Zhang, Guoxin Zhang, Xiaoming Sun, Shuit-Tong Lee, and Zhuang Liu. "Graphene in mice: ultrahigh in vivo tumor uptake and efficient photo thermal therapy." *Nano letters* 10, no. 9 (2010): 3318-3323.
- [9]. Blake, Peter, Paul D. Brimicombe, Rahul R. Nair, Tim J. Booth, Da Jiang, Fred Schedin, Leonid A. Ponomarenko et al. "Graphene-based liquid crystal device." *Nano letters* 8, no. 6 (2008): 1704-1708.
- [10]. Geim, Andre Konstantin. "Graphene: status and prospects." *science* 324, no. 5934 (2009): 1530-1534.
- [11]. Kakran M, Li L. Carbon nanomaterials for drug delivery. *Key Eng. Mater*2012; 508:76–80.
- [12]. Monajjemi, Majid. "Liquid-phase exfoliation (LPE) of graphite towards graphene: An ab initio study."
- [13]. A. Shokuhi Rad, A. Shadravan, A.A. Soleymani, N. Motaghedi, Lewis acid-basesurface interaction of some Boron compounds with N-doped Graphene; First principles study, *Curr. Appl. Phys.* 15 (2015) 1271e1277. *Journal of Molecular Liquids* 230 (2017): 461-472.
- [14]. A. Shokuhi Rad, first principles study of Al-doped Graphene as nanostructure adsorbent for NO₂ and N₂O: DFT calculations, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 1217e1224.
- [15]. Ding, Ning, Xiaoqing Lu, and Chi-Man Lawrence Wu. "Nitrated tyrosine adsorption on metal-doped graphene: A DFT study." *Computational materials science* 51, no. 1 (2012): 141-145.
- [16]. Kumar, Suraj, Shisak Sharma, Rituparna Karmaker, and Dipak Sinha. "DFT study on the structural, optical and electronic properties of platinum group doped graphene." *Materials Today Communications* (2020): 101755.

- [17]. Fan, Jie-Ping, Dong-Yang Mao, Xue-Hong Zhang, Guo-Xin Qi, Dan-Dan Liao, Hui-Ping Chen, and Kuan Huang. "Preparation and characterization of a novel freestanding flexible reduced graphene oxide composite membrane for adsorption of isoflavone in *Radix Puerariae Lobatae*." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2020): 124911.
- [18]. Ni, Jiaming, Mildred Quintana, and Shaoxian Song. "Adsorption of small gas molecules on transition metal (Fe, Ni and Co, Cu) doped graphene: A systematic DFT study." *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 116 (2020): 113768.
- [19]. Mohammed, Mohammed H., and Falah H. Hanoon. "Theoretical prediction of delivery and adsorption of various anticancer drugs into pristine and metal-doped graphene nanosheet." *Chinese Journal of Physics* (2020).
- [20]. Gao, Xin, Qu Zhou, Jingxuan Wang, Lingna Xu, and Wen Zeng. "Adsorption of SO₂ molecule on Ni-doped and Pd-doped graphene based on first-principle study." *Applied Surface Science* (2020): 146180.
- [21]. Zhang, Hong-ping, Xue-gang Luo, Xiao-yang Lin, Xiong Lu, Yang Leng, and Hong-Tao Song. "Density functional theory calculations on the adsorption of formaldehyde and other harmful gases on pure, Ti-doped, or N-doped Graphene sheets." *Applied surface science* 283 (2013): 559-565.
- [22]. Farshad, Sara, and Masoud Darvish Ganji. "Theoretical study of interaction between aspirine drug and Al-soped graphene nanostructure toward designing of suitable nanocarrier for drug delivery." *Medical Science Journal of Islamic Azad Univesity-Tehran Medical Branch* 30, no. 2 (2020): 141-154.
- [23]. Monajjemi, Majid. "Liquid-phase exfoliation (LPE) of graphite towards graphene: An ab initio study."
- [24]. Rad, Ali Shokuhi. "Adsorption of mercaptopyridine on the surface of Al-and B-doped Graphenes: theoretical study." *Journal of Alloys and Compounds* 682 (2016): 345-351.
- [25]. Yan, Jun, Yuanbo Zhang, Philip Kim, and Aron Pinczuk. "Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene." *Physical review letters* 98, no. 16 (2007): 166802.
- [26]. Das, Anindya, Simone Pisana, Biswanath Chakraborty, Stefano Piscanec, Srijan K. Saha, Umesh V. Waghmare, Konstantin S. Novoselov et al. "Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor." *Nature nanotechnology* 3, no. 4 (2008): 210.
- [27]. Gaussian09, Revision A. "1, mj Frisch, GW Trucks, hb Schlegel, Ge Scuseria, ma Robb, jr Cheeseman, g. Scalmani, v. Barone, b. Mennucci, ga Petersson et al., Gaussian." Inc., Wallingford CT 121 (2009): 150-166.
- [28]. Gholami, Sara, Ali Shokuhi Rad, Amir Heydarinasab, and Mehdi Ardjmand. "Adsorption of adenine on the surface of nickel-decorated Graphene; a DFT study." *Journal of Alloys and Compounds* 686 (2016): 662-668.

بررسی تجربی و دینامیک سیالات محاسباتی رفتار حباب در فرآیند جوشش نانوسیالات

هادی صالحی^{۱*}، حسن افتخاری^۲، امیر فرزانه^۳

- ۱- دکترای مهندسی شیمی، شرکت گاز خراسان رضوی، مشهد، خراسان رضوی، ایران
- ۲- فوق لیسانس مهندسی شیمی، شرکت گاز خراسان رضوی، مشهد، خراسان رضوی، ایران
- ۳- فوق لیسانس مهندسی مکانیک، شرکت گاز خراسان رضوی، مشهد، خراسان رضوی، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: hsalehi@semnan.ac.ir

چکیده:

هدف این مقاله بررسی تجربی و مدل سازی دینامیک سیالات محاسباتی^۱ رفتار حباب آب خالص و نانوسیال آلومینا/آب در طی فرآیند جوشش است. بررسی رفتار حباب از آنجا اهمیت دارد که فرآیند جوشش هسته ای، موثرین مکانیسم جهت انتقال حرارت در بویلرهای پالایشگاهی است. در این تحقیق، شارهای حرارتی و همچنین غلظت های مختلف نانوذرات استفاده شد. غلظت های مورد استفاده نانوذرات ۰/۰۴ و ۰/۰۸ درصد حجمی بود. نتایج عددی توافقی مناسبی با داده های تجربی داشت. پارامترهای رفتار حباب در طول جوشش ارزیابی شد. این پارامترها شامل قطر و زمان رشد حباب بود. اثر ترشوندگی سطح (زاویه تماس مایع) و فوق اشباع سطح روی مشخصه های حباب منفرد آب خالص و نانوسیال بررسی شد. نتایج نشان داد که قطر و زمان رشد حباب نانوسیال نسبت به آب خالص به ترتیب ۴۰ و ۴۳٪ افزایش یافته است. یعنی حباب مدت زمان بیشتری روی سطح است. با افزایش زمان رشد حباب، فرکانس تولید حباب کاهش می یابد. همچنین کاهش زاویه تماس مایع در اثر رسوب نانوذرات روی سطح، سبب افزایش ترشوندگی و انرژی لازم برای هسته زایی حباب می شود.

کلمات کلیدی: نانوسیالات، جوشش هسته ای، رفتار حباب و دینامیک سیالات محاسباتی

¹ Computational fluid dynamics (CFD)

Experimental and Computational Fluid Dynamics Investigation of Bubble Behavior in Nanofluid Boiling Process

Hadi Salehi^{1*}, Hasan Eftekhari¹, Amir Farzaneh¹

1. Gas Company of Khorasan Razavi Province, Khorasan Razavi, Iran

Corresponding author Email address: hsalehi@semnan.ac.ir

ABSTRACT:

The subject of present paper is the experimental study and computational fluid dynamics modeling of single bubble behavior of pure water and Alumina/water nanofluid during boiling. The boiling heat transfer is highly efficient and therefore utilized for many applications such as boiler of refinery processes. In this research, various heat fluxes and concentration of nanoparticle was used. The concentration of nanoparticles in the base fluid are 0.04% and 0.08%vol. The numerical results were satisfactory agreement with experimental data. Then the parameters of single bubble during the pool boiling heat transfer were evaluated. These parameters consisted of bubble departure diameter and bubble growth time. Then the effect of surface wettability (liquid contact angle) and wall superheat on bubble characteristic of pure water and nanofluids were investigated. Results revealed that the bubble departure and bubble growth time of nanofluid increased 40 and 43% respectively. It was determined that reduction in the static contact angle, caused by nanoparticle deposition on the boiling surface, created a longer energy barrier for nucleation, which in turn reduced bubble frequency.

Keywords: Nanofluids, nucleate boiling, bubble behavior and computational fluid dynamics.

۱- مقدمه

مفهوم نانوسیال برای اولین بار توسط چوی [1] مطرح شد که در آن نانوذرات با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر داخل سیالات عامل انتقال حرارت همانند آب، روغن، استون و... پراکنده شدند. بعد از آن مطالعات جامعی انجام گرفت که طی آن کاربردهای نانوسیال در موارد صنعتی و غیر صنعتی مورد بررسی قرار گرفت.

انتقال حرارت جوشش هسته‌ای یک از بهترین روش‌ها جهت انتقال حرارت در موارد متعدد مهندسی همانند تبرید، سیستم‌های سرمایش و بویلرهای پالایشگاهی می‌باشد. با وجود تحقیقات زیاد تجربی در زمینه جوشش نانوسیال، موارد بررسی عددی کمی ارائه شده است که در ادامه بعضی از این موارد بررسی می‌گردد. بررسی عددی جوشش هسته‌ای استخری نانوسیال توسط امین فر و همکارانش انجام گرفت [2]. آنها از مدل چند فازی مخلوط برای نانوسیال پایه آب آلومینا و سیلیکا استفاده نمودند. نتایج حاصل از مدل نشان داد که توافق خوبی با داده‌های تجربی دارند. همچنین نتایج نشان داد که مدل دوفازی مخلوط با خواص موثر نانوسیال نتایج دقیقتری ارائه می‌دهد. بررسی عددی جوش هسته‌ای استخری نانوسیال با نگرش اولری-اولری برای نانوسیال رقیق آب-سیلیکا توسط لی و همکارانش انجام پذیرفت [3]. در این تحقیق اثر خواص سیال و پارامترهای حباب مورد بررسی قرار گرفت. همچنین آنها در تحقیق دیگری مدل سازی جوشش هسته‌ای را با روش شار حرارتی تفکیکی مورد بررسی قرار دادند [4]. آنها از پارامترهای جدیدی برای مدل استفاده نمودند. مدل سازی مسئله به صورت دو بعدی و اثر ترشوندگی سطح و اندازه نانوذرات روی انتقال حرارت جوشش بررسی گردید. نتایج حاصل توافق مناسبی با داده‌های تجربی داشت. شبیه سازی دینامیک سیالات محاسباتی چندین نانوسیال در جوشش جریانی توسط ربیعی و عطف انجام گرفت [5]. وفایی و ون اثرات دوگانه نانوذرات روی تغییر پارامترهای حباب با تغییر زاویه تماس^۱ بررسی نمودند [6]. گراردی و همکارانش انتقال حرارت جوشش استخری نانوسیال آب-سیلیکا و الماس را با استفاده تکنولوژی عکس برداری انجام دادند. نتایج حاکی از کاهش انتقال حرارت با وجود نانوذرات بود و لایه رسوب تشکیل شده روی سطح جوشش تاثیر بسزایی روی ترشوندگی سطح داشت [7]. نباتی و همکارانش [8] مطالعات تجربی و عددی را روی جوشش نانوسیال به منظور بررسی دینامیک رفتار حباب انجام دادند. شبیه سازی عددی رفتار یک حباب منفرد در طول جوشش نانوسیال آب/آلومینا توسط وانگ مورد بررسی قرار گرفت [9]. نتایج نشان داد فرکانس جدایش حباب در حالت نانوسیال بیشتر از حالت زمان سیال خالص می‌باشد. جوشش جریانی مادون سرد نانوسیالات آب/آلومینا و مس در یک لوله افقی به صورت عددی توسط بهرویان و همکارانش انجام شد [10]. مدل‌های دوفازی اولری-اولری و سه فاز اولری-لاگرانژی در این تحقیق مورد استفاده و با یکدیگر مقایسه گردید. نتایج نشان داد که مدل سه فاز از دقت بیشتری برخوردار می‌باشد. اخیراً صالحی و همکاران مدل سازی عددی جوشش استخری نانوسیال را بررسی نمودند. به منظور تعیین پارامترهای حباب از مدل شار حرارتی تفکیکی استفاده شد. نتایج حاصل از مدل با داده‌های تجربی ارائه شده توسط گراردی مقایسه شد که توافق رضایت بخشی داشت [11]. بهبود ترشوندگی سطح ناشی از رسوب نانوذرات روی سطح جوشش نقش کلیدی در کاهش ضریب انتقال حرارت با وجود نانوذرات داشت.

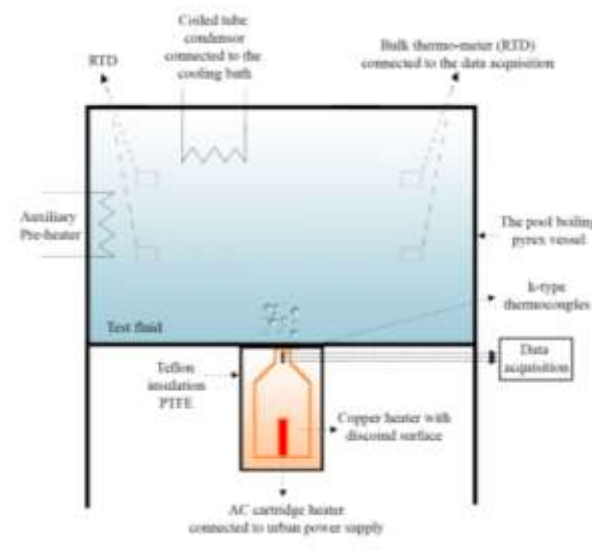
با توجه به تحقیقات گسترده نانوسیال، بررسی‌ها روی رفتار حباب به طور دقیق انجام نشده است. این موضوع از آنجا اهمیت دارد که بررسی دینامیک رفتار حباب، می‌تواند درک صحیحی از رژیم جوشش تا نقطه شار حرارتی بحرانی^۱ نشان دهد. شار حرارتی بحرانی کمیت کلیدی در طراحی فرآیند جوشش در بویلرهای پالایشگاهی است.

^۱. Critical Heat flux

در این تحقیق ابتدا دستگاه آزمایش جهت بررسی رفتار ساخته می شود. بعد از انجام آزمایشات، مدل سازی دینامیک سیالات محاسباتی انجام و با داده های حاصل از تجربه مقایسه و رفتار حباب در جوشش هسته ای نانوسیال بررسی می گردد.

۲- نحوه انجام آزمایش

به طور کلی دستگاه آزمایشگاهی شامل (۱) ظرف انجام آزمایش (۲) گرم کن اصلی سیستم (۳) تجهیزات جانبی نظیر مبرد و گرمکن کمکی (۴) تجهیزات اندازه گیری دما و (۵) سامانه تامین برق مورد نیاز. شکل (۱) شماتیک دستگاه آزمایشگاهی را به همراه سایر قسمت های آن نشان می دهد.



شکل ۱- شماتیک دستگاه آزمایش

نانوسیالات به روش دو مرحله ای تهیه و آماده می شوند. به این منظور، ابتدا نانوپودر موجود تهیه می شود. سیال پایه انتخابی در این پژوهش، آب دیونیزه (سه بار تقطیر) می باشد و نانوسیال به صورت وزنی در درون آن توزیع و پراکنده می شود. پس به طور کلی سه مرحله اصلی برای تهیه نانوسیال در نظر گرفته می شود: ۱- انجام آزمایش های کیفیت ۲- آماده سازی نانوسیال ۳- بهبود توزیع و پایداری. برای سهولت در تهیه نانوسیال، نانوذرات به صورت وزنی درون سیال پایه توزیع می شوند، به نحوی که در دو غلظت حجمی ۰/۰۴٪ و ۰/۰۸٪ نانوسیال تهیه شود.

برای محاسبه ضریب انتقال حرارت جوششی از رابطه زیر استفاده می شود:

$$q'' = h \cdot A \cdot \Delta T \quad (1)$$

در این رابطه، h ضریب انتقال حرارت بر حسب $[W/m^2 \cdot K]$ ، A سطح انتقال حرارت $[m^2]$ و ΔT اختلاف دما میان دمای سطح در حال جوشش (T_w) و دمای توده سیال (T_b) بر حسب درجه سانتیگراد است:

$$\Delta T = T_w - T_b \quad (2)$$

متغیر q'' نیز همان شار حرارتی است که از طریق رابطه زیر نیز به دست می آید:

$$q'' = -\frac{V \cdot I}{\pi \cdot R^2} \quad (3)$$

در این رابطه، V همان ولتاژ اعمالی به المنت توسط اتوترانس، I جریان عبوری از سیم و R نیز شعاع سطح جوشش می باشد.

۳- مدل سازی دینامیک سیالات محاسباتی روش حجم سیال^۱

به منظور بررسی رفتار جریان جوشش هسته‌ای، نیازمند بررسی رفتار حباب بعد از هسته‌زایی است. با استفاده از روش حجم سیال می‌توان این هدف را انجام داد. در این روش، یک معادله بقا برای کل سیستم حل می‌شود. در این روش دو فاز توسط پارامتر α که مربوط به کسر حجمی دو فاز است به صورت زیر تعریف می‌شوند.

$$\alpha_v + \alpha_l = 1 \quad (۴)$$

زیرنویس l مربوط به فاز مایع و v مربوط به فاز بخار است.

معادلات بقا شامل پیوستگی برای فاز مایع و بخار، ممنتوم و انرژی برای کل دامنه به صورت زیر است. لازم به ذکر است که چون فاز بخار در حالت اشباع است؛ شدت انتقال جرم از بخار به مایع برابر با صفر است.

$$\frac{\partial(\alpha_v \rho_v)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_v \rho_v \vec{u}) = 0 \quad (۵)$$

$$\frac{\partial(\alpha_l \rho_l)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_l \rho_l \vec{u}) = -\dot{m}_{lv} \quad (۶)$$

$$\frac{\partial(\rho \vec{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu \nabla \vec{u}) + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad (۷)$$

$$\frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho C_p T \vec{u}) = \nabla \cdot (k \nabla T) + \dot{q}_{pc} \quad (۸)$$

در این روابط ، ρ دانسیته بر حسب $[\text{kg}/\text{m}^3]$ ، u سرعت جریان بر حسب $[\text{m}/\text{s}]$ ، \dot{m} شدت جریان جرمی بر حسب $[\text{kg}/\text{s}]$ ، p فشار بر حسب $[\text{pa}]$ ، μ ویسکوزیته دینامیکی بر حسب $[\text{pa}\cdot\text{s}]$ ، g شتاب جاذبه زمین بر حسب $[\text{m}/\text{s}^2]$ ، F نیروی حجمی کشش سطحی وارد بر سطح مشترک دو فاز بر حسب $[\text{N}]$ ، C_p ظرفیت حرارتی بر حسب $[\text{J}/(\text{kg}\cdot^\circ\text{C})]$ ، T دما بر حسب $[\text{K}]$ ، k ضریب هدایت حرارتی بر حسب $[\text{W}/(\text{m}\cdot\text{C})]$ است.

خواص ترموفیزیکی سیال در کل دامنه شامل بخار و مایع از متوسط حسابی دو فاز براساس کسر حجمی دو فاز به صورت زیر محاسبه می‌گردد.

$$\rho = \rho_v \alpha_v + \rho_l \alpha_l \quad (۹)$$

$$\mu = \mu_v \rho_v + \rho_l \mu_l \quad (۱۰)$$

$$C_p = \frac{C_{p,l} \rho_l \alpha_l + C_{p,v} \rho_v (1 - \alpha_l)}{\rho} \quad (۱۱)$$

$$k = k_l \alpha_l + k_v \alpha_v \quad (۱۲)$$

جدول (۱) خواص ترموفیزیکی نانوسیال را نشان می‌دهد.

^۱ . Volume of fluid (VOF)

جدول ۱- خواص ترموفیزیکی آب خالص و نانوسیالات به همراه زاویه تماس مایع

خاصیت	آب دیونیزه شده	نانوسیال (۰/۰۴%vol.)	نانوسیال (۰/۰۸%vol.)
دانسیته مایع (kg/m ³)	۹۵۸	۹۵۸	۹۶۰
دانسیته بخار (kg/m ³)	۰/۵۸	۰/۵۸	۰/۵۸
ویسکوزیته سینماتیکی (mm ² .s)	۰/۸۹	۰/۸۸۵	۰/۸۹۲
هدایت حرارتی (W/m.k)	۰/۶	۰/۶	۰/۶
ضریب حرارتی (J/kg.k)	۴۱۲۸	۴۱۲۶	۴۱۲۰
کشش سطحی (N/m)	۰/۰۵۸	۰/۰۴۸	۰/۰۴۴
زاویه تماس مایع (°)	۷۲	۵۶	۴۹

نیروی حجمی کشش سطحی موجود در رابطه ممنتوم با استفاده مدل نیروی سطحی پیوسته ارائه شده توسط بریکبیل محاسبه می شود که به صورت زیر است [۱۲].

$$\vec{F} = \sigma \frac{\alpha_v \rho_v \kappa_v \nabla \alpha_v + \alpha_l \rho_l \kappa_l \nabla \alpha_l}{0.5(\rho_v + \rho_l)} \quad (13)$$

$$\kappa_l = -\kappa_v = -\nabla \cdot \left(\frac{\nabla \alpha_l}{|\nabla \alpha_l|} \right) \quad (14)$$

در رابطه (۱۵)، K مربوط به انحنای سطح مشترک است.

همچنین به منظور فشرده سازی سطح مشترک برای کاهش اثرات آغستگی سطح مشترک، معادله کسر حجمی به صورت زیر بیان می شود.

$$\frac{\partial \alpha_l}{\partial t} + \nabla \cdot (u_c \alpha_l) = \dot{\alpha}_{l,pc} \quad (15)$$

در این رابطه $\dot{\alpha}_{l,pc}$ ترم چشمه مربوط به کسر حجمی و u_c میدان سرعت اصلاح شده است که به صورت زیر بیان می گردد.

$$\frac{\partial \alpha_l}{\partial t} + \nabla \cdot (u_c \alpha_l) = \dot{\alpha}_{l,pc} \quad (16)$$

برای محاسبه شدت انتقال جرم بین دو فاز و ترم چشمه مربوط به کسر حجمی از روابط زیر محاسبه می شود.

$$\dot{m}_{lv} = -\frac{\dot{q}_{pc}}{h_{lv}} \left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_v} \right) \quad (17)$$

$$\dot{\alpha}_{l,pc} = -\frac{\dot{q}_{pc}}{\rho h_{lv}} \quad (18)$$

¹.Continuum Surface Force (CSF)

در این رابطه h_{lv} انتالپی ناشی از تغییر فاز است. در این رابطه \dot{q}_{pc} شدت انتقال حرارت منتقل شده در سطح مشترک است که از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۱۳].

$$\dot{q}_{pc} = \min(\dot{q}_{pc,0}, \dot{q}_{lim, mass, evap}, \dot{q}_{lim, CFL, evap}) \quad (19)$$

مدل تغییر فاز فقط روی اتصال مش (سطوح در تماس با مش‌های سطح مشترک) و داده‌های میدان حجمی عمل می‌کند. بنابراین نیازمند اصلاح مجدد هندسه سطح مشترک نیست. برای تعیین شدت انتقال حرارت حجمی تغییر فاز به صورت زیر عمل می‌شود. ابتدا مقدار اولیه بدون محدودیت شدت انتقال حرارت حجمی برای سلول‌های مرز مشترک به صورت زیر ارزیابی می‌شود.

$$\dot{q}_{pc,0} = \frac{\rho C_p (T - T_{sat})}{\Delta t} \quad (20)$$

در این رابطه Δt مقدار گام زمانی مربوط به شبیه‌سازی است. همچنین در مدل تغییر فاز، فرض می‌شود که سطح مشترک در تعادل حرارتی است و مقاومت حرارتی آن ناچیز فرض می‌شود. در مرحله بعد محدودیت دیگری اعمال می‌شود و آن بدین صورت است که مقدار بخار تولید شده در سلول نباید بیشتر از مقدار سیال وارد شده به آن باشد. بنابراین رابطه زیر برای شدت انتقال حرارت حجمی تعریف می‌شود.

$$\dot{q}_{lim, mass, evap} = \frac{\alpha_l \rho_l h_{lv}}{\Delta t} \quad (21)$$

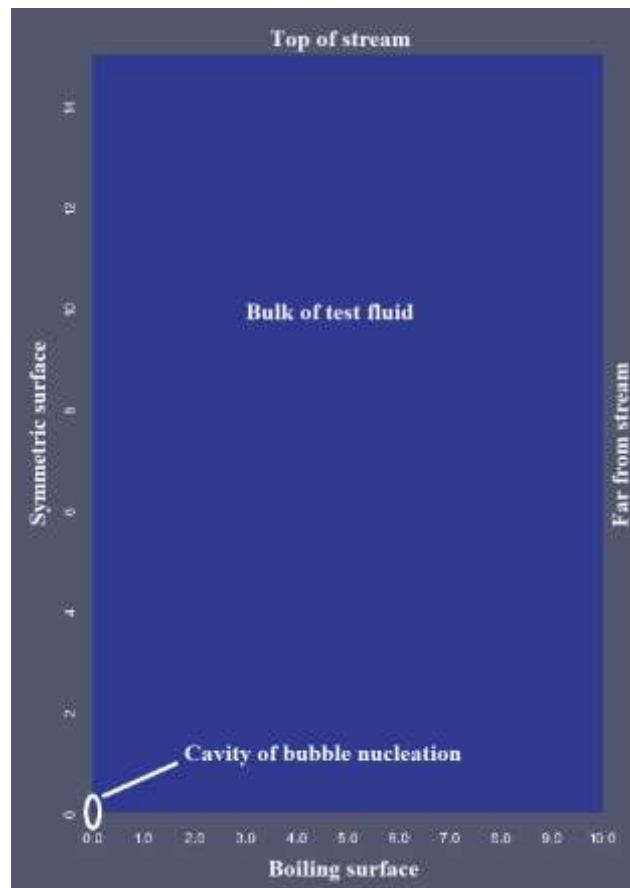
در این رابطه $\alpha_l \rho_l$ مقدار جرم سیال وارد شده به سلول است و $\frac{h_{lv}}{\Delta t}$ مقدار کل شدت حرارت تغییر فاز در یک گام زمانی است. همچنین برای پایداری عددی، شرط کورانت - فردریچ-لوی^۱ نیاز است که در آن سرعت موضعی انتقال نباید بیش مقدار اندازه مش شبکه در یک گام زمانی باشد ($u_x < \frac{\Delta x}{\Delta t}$). به عبارت دیگر فرآیند تغییر فاز در یک سلول، نباید بیش حجم سلول را در هر گام زمانی پر نماید. شدت حجمی تغییر حجم موضعی به گام زمانی طوری است که سرعت موضعی در یک سلول شامل سطح مشترک از شرط CFL تجاوز ننماید. بنابراین رابطه زیر برای شدت انتقال حرارت حجمی تعریف می‌شود.

$$\dot{q}_{lim, CFL, evap} = \frac{h_{lv}}{\Delta t \left(\frac{1}{\rho_v} - \frac{1}{\rho_l} \right)^{-1}} \quad (22)$$

در این رابطه $\left(\frac{1}{\rho_v} - \frac{1}{\rho_l} \right)$ تغییر حجم مخصوص مربوط به تغییر فاز است.

بعد مشخص شدن کل پارامترهای مربوط به مدل، نیازمند تعیین شرایط مرزی و هندسه مسئله است. در این مدل سازی رفتار یک سیکل حباب مورد بررسی قرار می‌گیرد. از آنجایی که حباب به صورت متقارن در نظر گرفته شده است؛ رفتار نصف حباب انجام می‌شود. شکل (۲) شماتیک هندسه مسئله را نشان می‌دهد.

¹. Courant-Friedrichs-Lewy (CFL)



شکل ۲- شماتیک دامنه محاسباتی مدل

در قسمت حفره و سطح پایه جوش شرایط زیر برقرار است.

$$u_x = u_y = 0, \Delta T_s = T_w - T_{sat}, \theta = \theta_s \quad (23)$$

در حقیقت رسوب نانوذرات سبب تغییر در ترشوندگی سطح می شوند. یکی از پارامترهای موثر روی ترشوندگی سطح زاویه تماس است. در این مدل سازی ما از یک زاویه تماس ثابت استفاده می کنیم. چون زمانی که غلظت کم باشد (۱٪ در صد حجمی)، ترشوندگی سطح در اثر رسوب نانوذرات تقریباً به مقدار ثابتی می رسد. در قسمت فوقانی جریان شرایط مرزی زیر برقرار است.

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} = 0, T = T_{sat} \quad (24)$$

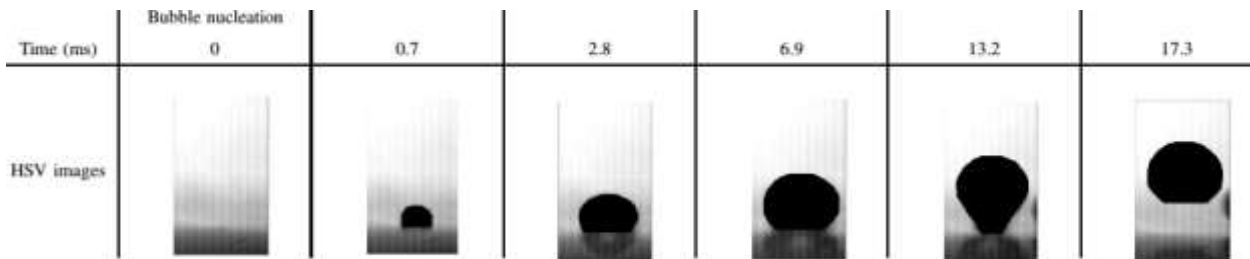
و در قسمت صفحه سمت چپ شرایط تقارن برقرار است. در اینجا یک شرط اولیه برای حفره در نظر گرفته می شود که در لحظه صفر، مقداری از سطح حفره بخار در نظر گرفته می شود (برای شروع رشد حباب در جوشش). هنگام تشکیل حباب روی سطح، حباب توسط مایع احاطه و به سطح جامد محدود شده است. طبق رابطه یانگ-لاپلاس فشار در حباب برابر است با:

$$P_v = P_l + \kappa \sigma \quad (25)$$

در این رابطه σ کشش سطحی بر حسب [N/m] است. زاویه تماس مایع با سطح به صورت یک شرط مرزی در نظر گرفته شده است. زاویه تماس مایع برای دو حالت سیال خالص و نانوسیال متفاوت است.

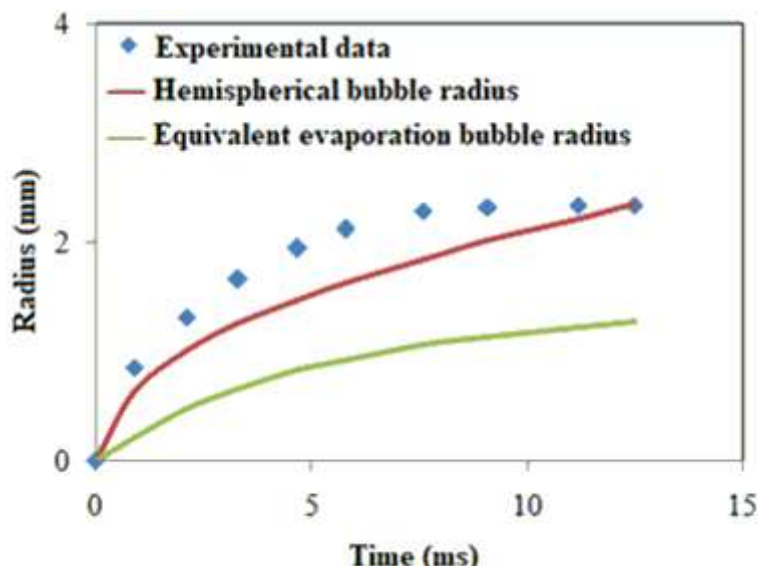
۴- نتایج حاصل از آزمایشات

بعد از اعتبار سنجی و مشخص شدن صحت دستگاه آزمایش، نتایج مربوط به پارامترهای حباب جوشش آب خالص به صورت تجربی و عددی محاسبه گردید. شکل ۳ نشان دهنده مقایسه نتایج می باشد. به علت شیری رنگ بودن نانوسیال (رنگ نانوسیال کدر است)، در قسمت تجربی فقط رفتار حباب آب خالص بررسی می گردد. در این قسمت مراحل جوشش حباب با دوربین سرعت بالا عکس برداری می شود و با استفاده از نرم افزارهای پردازش تصویر میزان قطر و رشد حباب با گذشت زمان بررسی می شود. مشخصات دوربین مورد استفاده در فصل سوم به طور کامل بیان شد. تمام تصاویر از یک سمت سلول شیشه ای جوشش گرفته شده است. با استفاده از این تصاویر قطر، شکل و زمان رشد حباب اندازه گیری می شود. شکل (۳) نشان دهنده مراحل رشد حباب از لحظه شروع هسته زایی تا جدایش حباب است. عکس برداری برای شار حرارتی 50 kW/m^2 در فشار اتمسفری اشباع انجام شده است.



شکل ۳- مراحل رشد حباب آب خالص در شار حرارتی 50 kW/m^2

به منظور بررسی شعاع حباب، حجم حباب معادل یک کره در نظر گرفته می شود و از آنجا شعاع معادل حباب محاسبه می گردد. شکل (۴) این رفتار را نشان می دهد. داده های حاصل با نتایج یک مدل و شعاع معادل تبخیر حباب مقایسه شده است.

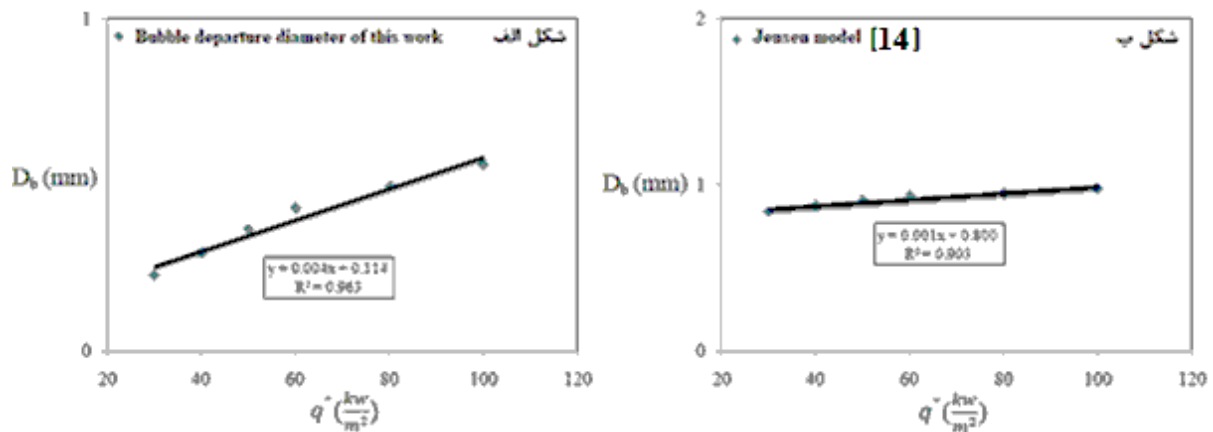


شکل ۴- تغییرات شعاع حباب از رشد تا جدایش برای شار حرارتی 50 kW/m^2

¹. High Speed Video (HSV)

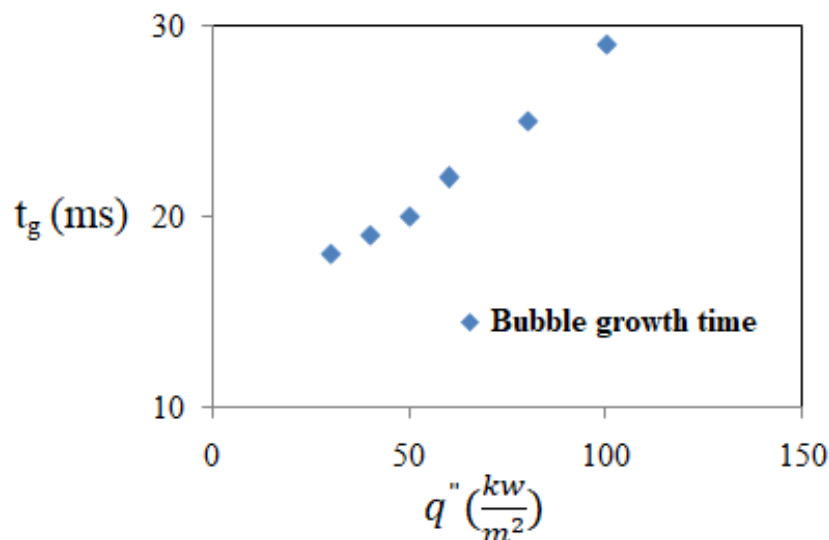
همانطور که در شکل دیده می شود، رفتار حباب به خوبی ردیابی شده است. مقادیر پیش بینی شده توسط مدل کوپر کمتر از مقادیر داده ها است.

شکل (۵- الف) تغییرات قطر جدایش حباب با توجه به تغییر شار حرارتی در را نشان می دهد. همچنین در شکل (۵- ب) نتایج مدل جنسن^۱ و همکاران ارائه شده است [۱۴]. مدل ارائه شده توسط جنسن برای قطر جدایش حباب به صورت زیر است.



شکل ۵- قطر جدایش حباب بر حسب شار حرارتی برای آب خالص

همانطور که دیده می شود، رفتار تغییر قطر جدایش حباب بر حسب شار حرارتی و فوق اشباع سطح تقریباً به صورت خطی است. این رفتار در شارهای حرارتی پایین است که در آن رفتار حباب مجزا است و در آن از برهمکنش حباب و مکان های هسته زایی مجاور صرف نظر می شود. همچنین در شکل (۶) تغییرات زمان رشد حباب بر حسب شار حرارتی نشان داده می شود. همانطور که قابل انتظار است زمان رشد حباب بر حسب شار حرارتی افزایش می یابد. این در تطابق با رفتار شکل (۵) است. چون هر چه زمان رشد حباب بیشتر باشد، میزان قطر جدایش حباب بیشتر خواهد شد.



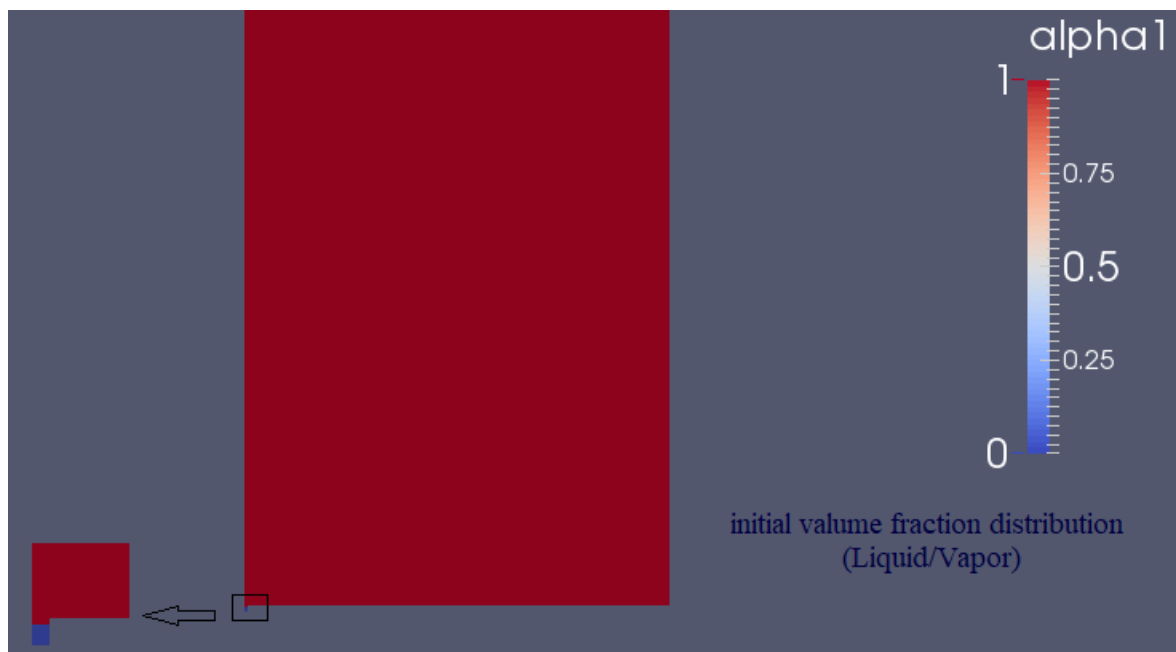
شکل ۶- زمان رشد حباب بر حسب شار حرارتی برای آب خالص

^۱ . Jensen

برای زمان رشد حباب آب خالص، داده‌ای برای مقایسه در منابع وجود نداشت. به طور کلی با افزایش شار حرارتی زمان رشد حباب افزایش می‌یابد و در نتیجه فرکانس تولید حباب کاهش می‌یابد. اما از آنجایی که با افزایش شار حرارتی، مکان‌های بیشتری برای تولید و رشد حباب فعال می‌شوند و اثر آن بیشتر از فرکانس تولید حباب است؛ ضریب انتقال حرارت با افزایش شار حرارتی افزایش می‌یابد. همچنین در این شکل دیده می‌شود که با افزایش شار حرارتی، میزان افزایش زمان رشد حباب افزایش می‌یابد. چون با افزایش شار حرارتی، مکان‌های هسته‌زایی بیشتری فعال شده و بر همکنش بین حباب‌ها قابل ملاحظه است و عملاً حباب مدت زمان بیشتری روی سطح باقی می‌ماند.

۵- شبیه سازی دینامیک سیالات محاسباتی جهت بررسی رفتار حباب در جوشش

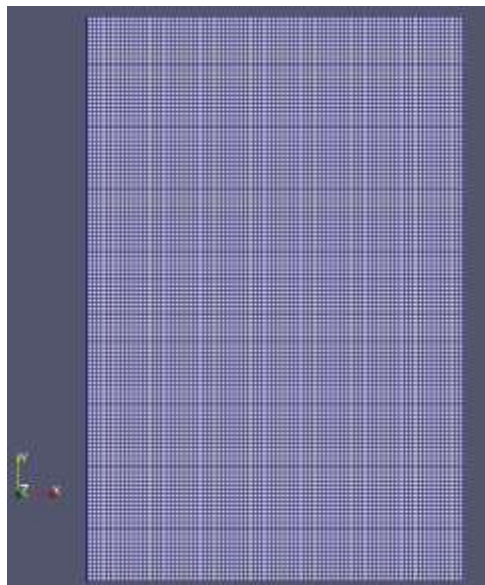
به منظور شبیه سازی مسئله و با توجه به دینامیک بودن آن یک شرط اولیه در نظر گرفته می‌شود. به طوری که در آن در لحظه صفر، مقداری از سطح حفره، بخار در نظر گرفته می‌شود (برای شروع هسته‌زایی جوشش). هنگام تشکیل حباب روی سطح، حباب توسط مایع احاطه و به سطح جامد محدود شده است. شکل (۷) شرط اولیه مسئله را نشان می‌دهد.



شکل ۷- شماتیک شرط اولیه مدل

در این مدل اثر ترشوندگی سطح و زاویه تماس مایع با سطح به صورت یک شرط مرزی در نظر گرفته می‌شود. زاویه تماس مایع برای دو حالت سیال خالص و نانوسیال متفاوت است.

در این مسئله دامنه محاسباتی برای مش‌بندی به دو بلوک تقسیم گردید. ناحیه اول مربوط به قسمت حفره و قسمت فوقانی است. در این قسمت از مش‌های ریز تا حدود ۱۰ میکرومتر استفاده شد. در ناحیه دوم مربوط به دامنه غیر حفره و قسمت فوقانی آن است که در آن اندازه مش در حد ۵۰ میکرومتر استفاده شد. شکل (۸) شماتیک مسئله به همراه مش بندی آن را نشان می‌دهد.



شکل ۸- شماتیک مش بندی دامنه محاسباتی مدل

در حلگر، دیورژانس معادله ممنتوم به روش شبه-گسسته شده ارزیابی می گردد و معادله بقاء جرم به معادله پواسون فشار اعمال می گردد. ماتریس ضرائب معادله $(1/A_D)$ از معادله ممنتوم بدست می آید و به صورت زیر توصیف می گردد.

$$\nabla \cdot \left(\frac{1}{A_D} \nabla p \right) = \nabla \cdot u - \dot{v}_{pc} \quad (26)$$

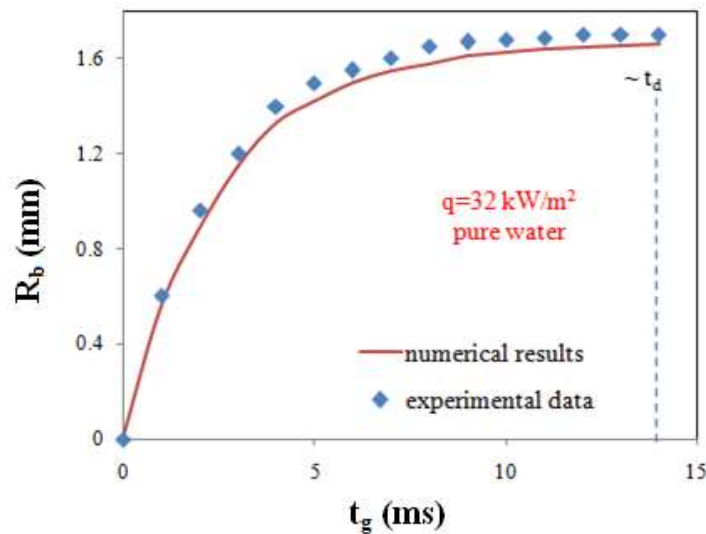
همچنین معادله فشار حل می گردد و میدان سرعت به روش پیژواد^۱ در هر مرحله از زمان اصلاح می گردد. معادله انتقال انرژی به منظور محاسبه انتالپی حل می گردد. در این معادله اثرات انتقال فشار و اتلاف ویسکوزیته صرف نظر می شود. نهایتاً معادله انتقال هارپرپولیک برای محاسبه کسر حجمی حل می گردد. سرعت اصلاح شده شامل اصلاحات بر مبنای گرادیان کسر حجمی به منظور متراکم نمودن سطح مشترک و کاهش نفوذ در سطح مشترک انجام می شود. حلگر `intermalPhaseChangeModel` از مجموعه نرم افزاری اپن فوم انتخاب شد و متناسب با شرایط مدل نوع حلگر اصلاح گردید. در این مدل سازی دمای سطح مشترک در حالت اشباع در نظر گرفته شده است (یعنی تعادل حرارتی در سطح مشترک برقرار است).

به منظور استقلال شبکه بدین صورت عمل می شود که ابتدا با شبکه بندی اولیه نتایج را برای آب خالص بدست می آوریم. سپس شبکه بندی تا رسیدن به نتایج بدون تغییر ریزتر می شود. معیار مورد نظر قطر جدایش حباب برای شار حرارتی 50 kW/m^2 است. در این حالت مش مربوط به دامنه تا بدون تغییر ماندن قطر جدایش ادامه می یابد. ملاک عدم تغییر، خطای کمتر از ۰.۵٪ است. استقلال مش نشان داد که تعداد سلول 12360 بهترین حالتی است که نتایج مستقل از مش است.

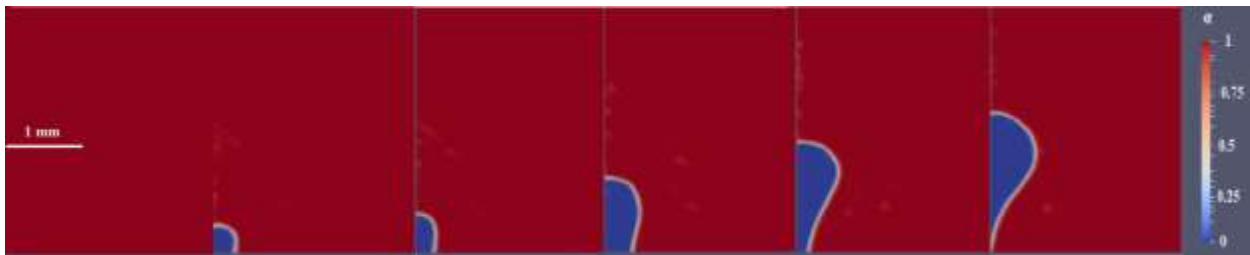
۶- اعتبار سنجی و نتایج حاصل از مدل

به منظور بررسی تصدیق مدل، رفتار رشد حباب در طول زمان برای آب خالص با داده های تجربی در شار حرارتی kW/m^2 ۳۲ مقایسه شد. شکل (۹) تغییرات قطر معادل حباب را بر حسب زمان تا رسیدن به نقطه جدایش نشان می دهد.

^۱. PISO method



شکل ۹- تغییرات شعاع حباب با گذشت زمان



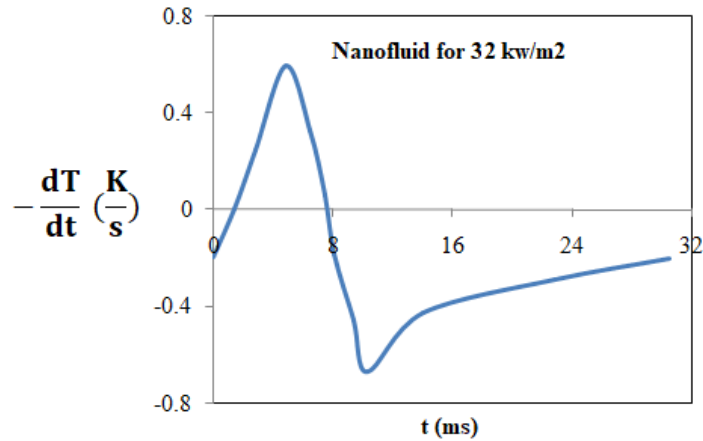
شکل ۱۰- مراحل رشد حباب آب خالص از شروع تا جدایش برای شار حرارتی 32 kW/m^2



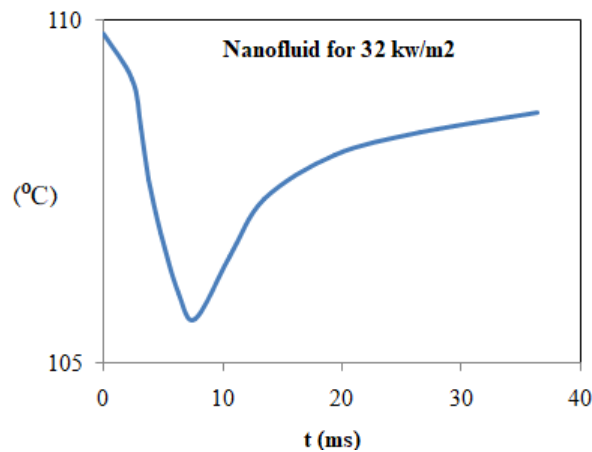
شکل ۱۱- مراحل رشد حباب نانوسیال از شروع تا جدایش برای شار حرارتی 32 kW/m^2

در این شکل، قطر معادل حباب برابر با قطر یک کره در نظر گرفته شد. همانطور که دیده می‌شود برای آب خالص اختلاف قطر معادل حباب در دو حالت حدود ۲ درصد است؛ که نشان دهنده دقت مناسب مدل و نتایج شبیه سازی است. در شکل‌های (۱۰) و (۱۱) مراحل رشد حباب از زمان شروع تا جدایش را برای آب خالص و نانوسیال نشان می‌دهد. همانطور که در شکل دیده می‌شود قطر جدایش حباب نانوسیال بیشتر از آب خالص است. علت این پدیده کاهش زاویه تماس نانوسیال در مقایسه آب خالص است. در نتیجه حباب مدت زمان بیشتری در تماس با سطح است. بنابراین قطر جدایش حباب افزایش می‌یابد. برای بقیه شارهای حرارتی شکل حباب یکسان با 32 kW/m^2 است. در شکل (۱۲) تغییر دمای متوسط حفره مکان هسته‌زایی را بر حسب زمان برای شار 32 kW/m^2 نانوسیال نشان می‌دهد. زمان رشد حباب متناسب با زمانی است که در آن دمای مکان هسته‌زایی افت می‌نماید. همچنین شکل (۱۳) مشتق دمای

متوسط مکان هسته‌زایی بر حسب زمان را نشان می‌دهد. زمانی رشد حباب متوقف می‌شود که در آن مشتق دمای متوسط حباب برابر با صفر شود.

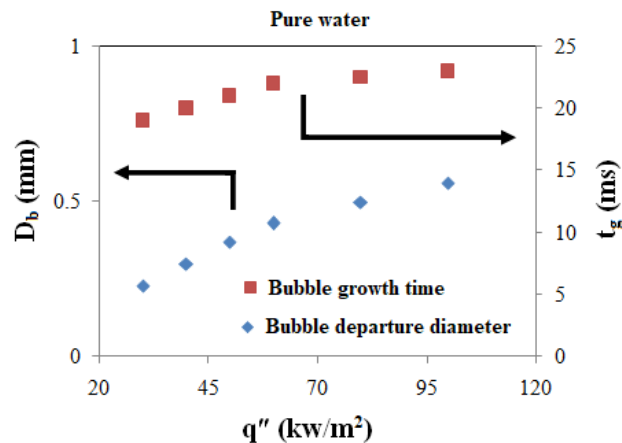


شکل ۱۲- تغییرات دمای متوسط مکان هسته‌زایی بر حسب زمان برای شار حرارتی ۳۲ kW/m² نانوسیال

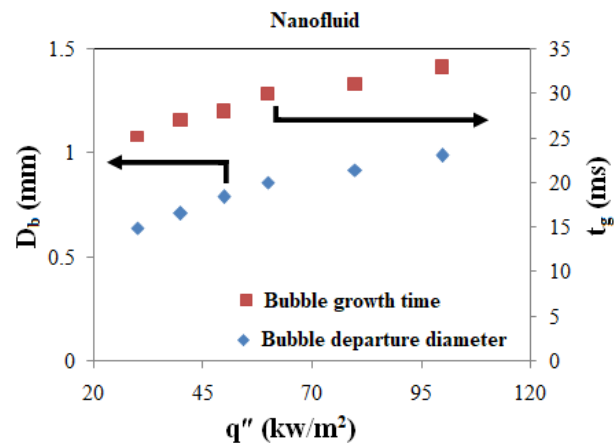


شکل ۱۳- تغییرات مشتق دمای متوسط مکان هسته‌زایی بر حسب زمان برای شار حرارتی ۳۲ kW/m² نانوسیال

در انتها میزان قطر جدایش حباب و زمان رشد حباب در شارهای حرارتی مختلف برای آب خالص و نانوسیال در شکل‌های (۱۴) و (۱۵) نشان داده شده است.



شکل ۱۴- تغییرات قطر جدایش و زمان رشد حباب مربوط به آب خالص



شکل ۱۵- تغییرات قطر جدایش و زمان رشد حباب مربوط به نانوسیال

همانطور که دیده می‌شود، میزان قطر و زمان رشد حباب نانوسیال نسبت به آب خالص به ترتیب ۴۰٪ و ۴۵٪ افزایش یافته است. با افزایش قطر جدایش و زمان رشد برای یک حباب منفرد، فرکانس تولید حباب کاهش می‌یابد.

۷- نتیجه‌گیری

در این مقاله رفتار حباب آب و نانوسیال آب/آلومینا در جوشش هسته‌ای به صورت تجربی و صورت عددی بررسی شد. زمان رشد و قطر جدایش حباب منفرد برای آب خالص و نانوسیال رقیق آب-آلومینا با استفاده از مدل حجم سیال بررسی شد. رفتار رشد حباب آب خالص توافق خوبی با داده‌های تجربی داشت. همچنین این مدل برای نانوسیال و رشد حباب استفاده شد. رشد حباب به علت انتقال حرارت از لایه فوق داغ مایع است. در حقیقت این لایه با جذب انرژی از سطح جوشش و ذخیره آن، نقش اصلی را در رشد حباب در طول فرآیند جوشش دارد. با کاهش زاویه تماس ترشوندگی سطح افزایش یافته و انرژی مورد نیاز برای هسته‌زایی افزایش می‌یابد. در نتیجه میزان فوق اشباع سطح برای فعال‌سازی حفره‌ها افزایش می‌یابد. کاهش فرکانس تولید حباب به علت افزایش قطر حباب روی سطح در طی فرآیند جوشش است. با افزایش قطر حباب اثر نیروهای دینامیکی رشد حباب نسبت به کشش سطحی بیشتر می‌شود. در نتیجه میزان نیروی شناوری برای جدایش حباب از سطح افزایش می‌یابد. بنابراین حجم و قطر حباب افزایش می‌یابد. با توجه به مدل حاصل شده، در آینده بررسی رفتار حباب در حالت پیوستن دو حباب تا نقطه شار حرارتی بحرانی بررسی خواهد شد. با توجه به کد بودن نانوسیال از روش‌های دیگری جهت بررسی رفتار حباب نانوسیال استفاده نمود. نظر به اهمیت موضوع پیچیده هسته‌زایی حباب، از روش‌های آماری می‌توان جهت بررسی رفتار هسته‌زایی استفاده نمود.

مراجع

- [1]. S.U.S. Choi, Enhancement thermal conductivity of fluids with nanoparticles, ASME Fluid Eng. Div. 231 (1995) 99-105.
- [2]. H. Aminfar, M. Mohammadpourfard, M. Sahraro, Numerical simulation of nucleate pool boiling on the horizontal surface for nano-fluid using wall heat flux partitioning method, Computers & Fluids 66 (2012) 29-38.

- [3]. Xiangdong Li, KeLi, JiyuanTu, Jacopo Buongiorno, On two-fluid modeling of nucleate boiling of dilute nanofluids, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 69 (2014) 443–450.
- [4]. Xiangdong Li, Yang Yuan, JiyuanTu, A parametric study of the heat flux partitioning model for nucleate boiling of nanofluids, *International Journal of Thermal Sciences* 98 (2015) 42-50.
- [5]. Ataollah Rabiee, Alireza Atf, “A computational fluid dynamics investigation of various nanofluids in a boiling flow field”, *Progress in Nuclear Energy* 95 (2017) 61-69.
- [6]. Vafaei, S., Wen, D.S., 2011. Flow boiling heat transfer of alumina nanofluids in single micro channels and the roles of nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* 13 (3), 1063-1073.
- [7]. Craig Gerardi, Jacopo Buongiorno, Lin-wen Hu, Thomas McKrell, Infrared thermometry study of nanofluid pool boiling phenomena, *Nanoscale Research Letters* (2011).
- [8]. Sina Nabati Shoghl, Masoud Bahrami, Mostafa Keshavarz Moraveji, Experimental investigation and CFD modeling of the dynamics of bubbles in nanofluid pool boiling, *International Communications in Heat and Mass Transfer* 58 (2014) 12–24.
- [9]. Yun Wang, Junmei Wu, Numerical simulation on single bubble behavior during $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ nanofluids flow boiling using Moving Particle Semi-implicit method, *Progress in Nuclear Energy* 85 (2015) 130-139.
- [10]. I. Behroyan, P. Ganesan, S. He and S. Sivasankaran, CFD models comparative study on nanofluids subcooled flow boiling in a vertical pipe, *Numerical Heat transfer, Part A, Vol. 73, No. 1, (2018) 55–74.*
- [11]. H. Salehi, F. Hormozi, Numerical study of silica-water based nanofluid nucleate pool boiling by two-phase Eulerian scheme, *Heat Mass Transfer* (2017).
- [12]. Brackbill JU, Kothe DB, Zemach C, A Continuum Method for Modeling Surface Tension, *Journal of Computational Physics*, 100, 335-354, 1992.
- [13]. Rattner A, Single-pressure absorption refrigeration systems for low-source-temperature application, PHD thesis, Georgia Institute of Technology, 2015.
- [14]. Jensen MK, Memmel GJ, Evaluation of bubble departure diameter correlations, *Proc Eighth Int. Heat Transf. Conf.*, 4, 1907-1912, 1986.

خنک‌سازی نفت خام با استفاده از اتاقک تبادل حرارت

احمد پدram^{۱*}

۱. استادیار (مهندسی مکانیک)، آموزشکده‌ی امام علی (علیه‌السلام) طبس، دانشگاه فنی و حرفه‌ای استان خراسان جنوبی، طبس، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: abedram@tvu.ac.ir

چکیده

در این مقاله، یک هندسه به نام اتاقک انتقال حرارت پیشنهاد می‌گردد که نفت خام با عبور از آن، خنک می‌شود. این اتاقک با عبور سیال از چند پیچ متوالی، زمان و سطح انتقال حرارت بین سیال و دیواره را افزایش داده و باعث خنک‌سازی بیشتر سیال می‌شود. روش پژوهش، شبیه‌سازی عددی جریان مغشوش بوده و نتایج به صورت نمودارهای توزیع دما، فشار و سرعت در مقاطع مختلف از هندسه گزارش می‌گردد. نتایج نشان داده است که مقاطع نزدیک به خروجی، نسبت به مقاطع نزدیک به ورودی، بیشتر نوسانات دما را تجربه می‌کنند. همچنین مشخص شد که فشار سیال در مقاطع مختلف عرضی سیستم، تقریباً ثابت است (به جز مقطع نزدیک خروجی). علاوه بر این، یک ناحیه‌ی کم فشار با فشار ۳۷۰۰- پاسکال در نزدیک خروجی سیستم شناسایی گردید. نتایج نشان داد که سرعت سیال در لوله‌ی ورودی، تقریباً یکنواخت و در بقیه مقاطع دارای نوسانات زیاد است. همچنین مشاهده شد که بیشترین سرعت ایجاد شده در سیستم برابر با حدود 4.34m/s است که در لوله‌ی خروجی اتفاق می‌افتد.

کلمات کلیدی: شبیه‌سازی عددی، نفت خام، خنک‌سازی، اتاقک تبادل حرارت

Crude Oil Cooling Using a Heat Transfer Chamber

Ahmad Bedram^{1*}

1. Faculty of Imam Ali, South Khorasan Branch, Technical and Vocational University (TVU), Tabas, Iran

Corresponding author Email address: abedram@tvu.ac.ir

ABSTRACT:

In this paper, a geometry called the heat transfer chamber was suggested that crude oil cooled by passing it. This chamber increases the amount of heat transfer between the fluid and the wall by passing the fluid through a number of turns. The research method is a turbulent flow simulation and the results are reported as temperature distribution diagrams, pressure and velocity in different sections of the geometry. The results have shown that the near - to - output sections experience higher temperature fluctuations than those near the input. It was also found that the distribution of fluid pressure along the channel width at different sections of the system is almost constant (except for the near output section). In addition, a low-pressure area (with pressure of -3700Pa) was detected by near the system output. the results showed that the velocity of the fluid in the inlet pipe is approximately uniform and in the rest of the sections have high fluctuation. It is also observed that the maximum velocity generated in the system is equal to 4.34m/s that happen in the outlet of the system.

Keywords: Numerical simulation, Crude oil, Cooling, Heat exchange chamber

۱. مقدمه

یکی از سوخت‌های ارزان قیمت در صنعت امروز، نفت می‌باشد که به نسبت روش‌های دیگر تولید انرژی مانند انرژی‌های تجدیدپذیر، صرفه‌ی اقتصادی بالاتری دارد. به همین دلیل نیز استفاده از نفت همچنان ادامه پیدا کرده است. لذا توجه تحقیقات زیادی به نفت و فرآیندهای نفتی معطوف شده است. موضوع انتقال نفت به مناطق مورد نیاز از مباحث مهم در صنایع نفت و پتروشیمی است. در این میان انتقال حرارت نفت و خنک‌سازی آن (در کاربردهایی که دمای نفت بالا می‌رود) حائز اهمیت خواهد بود.

زائو و همکاران [۱] تأثیر کمیت‌های فیزیکی بر انتقال حرارت نفت خام در حین فرآیند خنک‌سازی را بررسی نمودند. نتایج آن‌ها نشان داد لزجت رابطه قوی و منظمی با توزیع سرعت و دما دارد و میزان سرمایه‌ش را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد. تأثیر ویسکوزیته بر روی لایه ژلی در جداره نسبت به دیواره بالایی مهم است و دو عملکرد متضاد در توسعه لایه ژلی مشاهده شده است. لی و همکاران [۲] عملکرد انتقال حرارت نفت در خط لوله چین روسیه را بررسی نمودند. آن‌ها اعلام نمودند خط لوله نفت خام چین - روسیه - ۴۴۱ کیلومتر از مناطق یخبندان عبور می‌کند و نفت در دمای مثبت جریان دارد. مشاهدات آن‌ها نشان می‌دهد متوسط درجه حرارت نفت در طول دوره مشاهده از سال ۲۰۱۲ تا ۲۰۱۶ افزایش می‌یابد.

روولت و همکاران [۳] وابستگی غیرخطی دمای ظاهری نفت خام به نرخ خنک‌سازی را بررسی نمودند. آن‌ها اعلام کردند که یک الگوریتم جدید برای مشخص کردن دمای ظاهری واکس از داده‌های تجربی با دقت بیشتری طراحی نموده‌اند که این الگوریتم با راه‌حل‌های مدل مومی و روغن خام مورد آزمایش قرار می‌گیرد و نتایج در مقایسه با روش‌های اثبات‌شده از قبیل کالری سنجی تفاضلی (DSC)، میکروسکوپ بین قطبی (CPM) و ویسکومتری مقایسه می‌شود. داده‌ها در تطابق خوبی با مدل‌سازی تئوری جوانه زنی همگن هستند.

هوانگ و همکاران [۴] تأثیر فرآیند خنک‌سازی بر تنش تسلیم روغن واکسی بررسی نمودند. آن‌ها اعلام نمودند مورفولوژی بلوری اثر قابل توجهی بر خواص ماکروسکوپی نفت مومی دارد که در واقع رفتار سیال شناسی نفت مومی را تعیین می‌کند و مهم است که تأثیر کریستاله شدن را بر خواص سیال شناسی نفت مومی بررسی کنیم. آن‌ها گفتند اثرات فرکانس‌های سرد کننده بر تنش تسلیم و مورفولوژی و مورفولوژی بلور ذاتی به طور خاص را بررسی نموده‌اند. آن‌ها اعلام نمودند که نتایج نشان داده است که فرکانس خنک‌سازی مرحله‌ای اثر کمی بر تنش تسلیم روغن خالص مومی undoped دارد و به طور مشابه، مورفولوژی بلور موم نشان می‌دهد که بلورها در روغن undoped نسبت به فرکانس خنک کاری حساس به نظر می‌رسند.

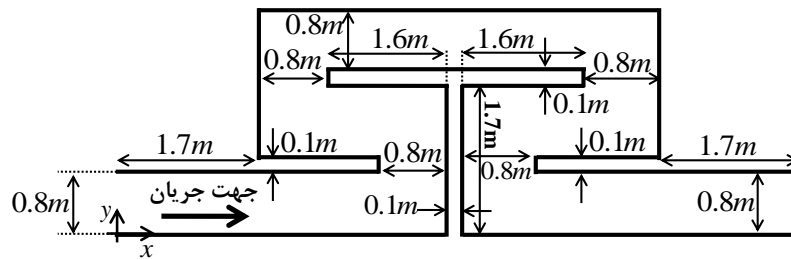
پژوهشگران دیگری نیز به مباحث انتقال حرارت و خنک‌سازی نفت خام پرداخته‌اند. به عنوان مثال لانزافام و همکاران [۵] انتقال حرارت خط‌لوله‌ی نفت خام در زیر دریا را به صورت عددی بررسی نمودند. زائو و همکاران [۶] اعلام نمودند که یک روش جدید برای مشاهده‌ی میکروسکوپی کریستال‌های واکس در نفت خام مومی در طول فرآیند خنک‌سازی ارائه نموده‌اند. دانگ و همکاران [۷] تأثیر دمای اولیه‌ی خنک‌سازی را بر رفتار ساختاری نفت خام مومی بررسی نمودند.

در پژوهش پیش رو یک هندسه به نام اتاقک انتقال حرارت پیشنهاد می‌گردد که نفت خام با عبور از آن، خنک می‌شود. این اتاقک با عبور سیال از چند پیچ متوالی، زمان و سطح انتقال حرارت بین سیال و دیواره را افزایش داده و باعث خنک‌سازی بیشتر

سیال می شود. روش پژوهش، شبیه سازی عددی جریان مغشوش بوده و نتایج به صورت نمودارهای توزیع دما، فشار و سرعت در مقاطع مختلف از هندسه گزارش می گردد.

۲. هندسه مسئله و حل عددی:

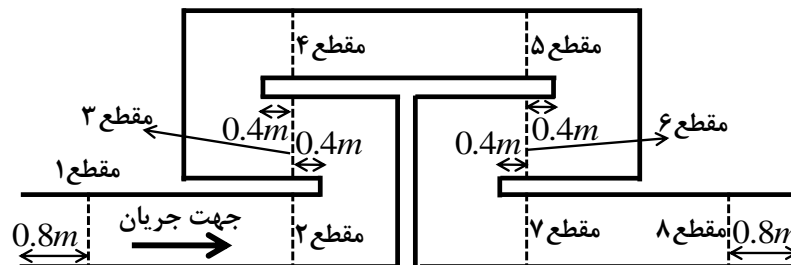
شکل ۱ هندسه مسئله را نشان می دهد. نفت از طریق لوله ای به عرض ۸۰ سانتی متر وارد سیستم شده و نهایتاً نیز از لوله ای با عرض ۸۰ سانتی متر خارج می شود. نفت وارد یک اتاقک تبادل حرارت می شود و دمای آن کاهش می یابد. جریان تراکم ناپذیر بوده و معادلات پیوستگی و ناویر استوکس برقرار است. در شبیه سازی حاضر، گسسته سازی معادلات مومنتوم به روش بادسوی مرتبه ی دوم و ارتباط معادلات فشار و سرعت توسط الگوریتم سیمپل سی^۱ برقرار گشته است. شرط همگرایی حل، کوچک تر بودن تمام باقیمانده ها از ۰.۰۰۱ می باشد. جریان پایاست و از مدل کی امگا استاندارد^۲ برای شبیه سازی جریان مغشوش استفاده می شود. شرط مرزی حرارتی در دیواره ها، دمای ثابت برابر با صفر درجه ی سانتیگراد است. این دمای ثابت می تواند از جوشش یک مبرد یا از ذوب یک جامد سرد مانند یخ ایجاد شود. شرط مرزی در ورودی، سرعت ثابت ۱ m/s و شرط مرزی در خروجی، فشار ثابت برابر با فشار محیط است. سیال در ورود به سیستم دمای ۶۵ درجه ی سانتیگراد دارد.



شکل ۱- هندسه ی اتاقک خنک سازی نفت خام

۳. نتایج و بحث:

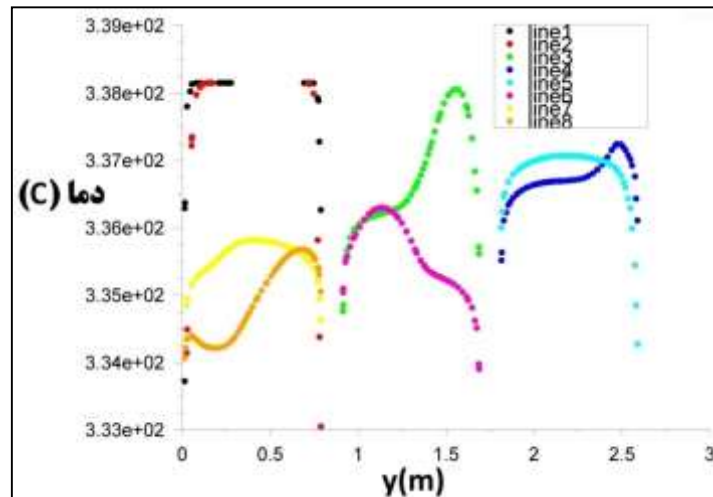
در این بخش، نتایج شبیه سازی عددی ارائه می شود. برای گزارش نتایج شبیه سازی عددی، هشت مقطع عرضی در سیستم در نظر گرفته شده است که مقاطع مذکور در شکل ۲ نشان داده شده است. مقاطع انتخابی به صورتی است که مقطع ۱ نزدیکترین مقطع به ورودی سیستم و مقطع ۸ دورترین مقطع از ورودی سیستم است.



شکل ۲- مقاطع تعیین شده برای گزارش نتایج (۸مقطع در شکل مشخص شده است)

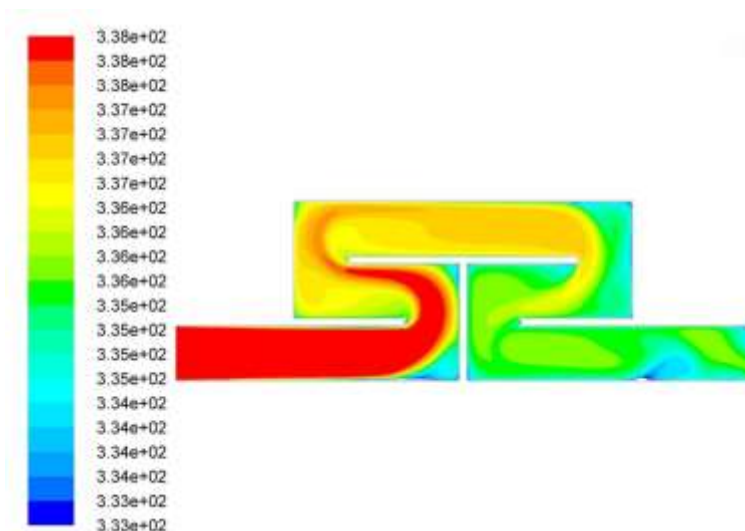
^۱SIMPLEC
^۲Residuals
^۳k- ω standard

در شکل ۳ نمودار توزیع دمای سیال در هشت مقطع مختلف از سیستم مشاهده می شود. همانطور که در شکل مشاهده می شود، دما در مقطع ۱ تقریباً یکنواخت است زیرا شرط مرزی ورودی به سیستم، دمای ثابت ۳۳۸ درجه سانتیگراد بوده است. اما با حرکت در راستا جریان اثرات افزایش دما به نقاط میانی کانال نیز منتقل می شود به همین دلیل مشاهده می شود که در مقاطع بعد، دمای نقاط میانی کانال نیز کمتر از ۳۳۸ درجه است. علت نوسانات دما در عرض مقطع (که به ویژه در مقاطع ۳، ۴، ۶ و ۸ دیده می شود) این است که سیال به دلیل تغییر مسیرهای متعدد دچار چرخش های زیادی می شود.



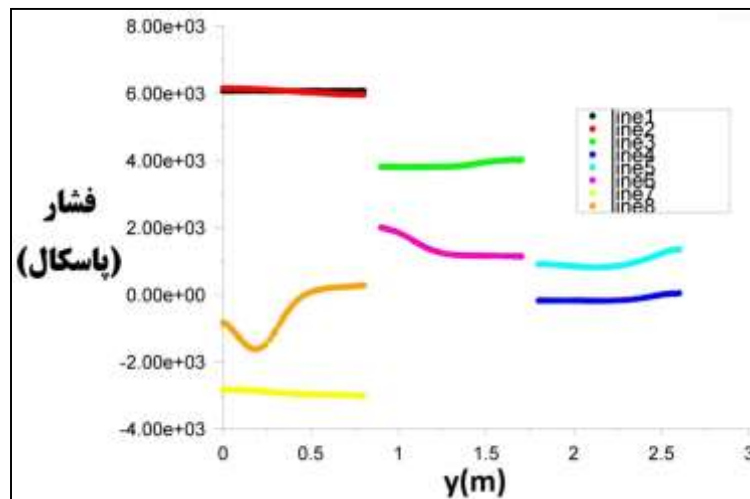
شکل ۳- نمودار دمای سیال در هشت مقطع مختلف از سیستم

در شکل ۴ کانتور دما در مسئله مشاهده می شود. طبق شکل، تا زمانی که جریان ورودی به اولین پیچ خود (یعنی اندکی بعد از مقطع ۲) نرسیده است، دمای سیال در عرض مقطع دچار تغییر ناگهانی نشده اما به محض عبور از اولین پیچ، کاهش دما در سیال رخ می دهد. این کاهش دما به دو دلیل رخ می دهد: ۱- کاهش دمای لایه های سیال که نزدیک به دیواره هستند (در اثر تبادل حرارت با دیواره) ۲- کاهش دمای لایه های سیال که در نقاط میانی کانال قرار دارند (در اثر اختلاط لایه های سیال با یکدیگر که اختلاط لایه ها نیز در اثر عبور سیال از پیچ های متعدد موجود در اتاقک ایجاد می شود).



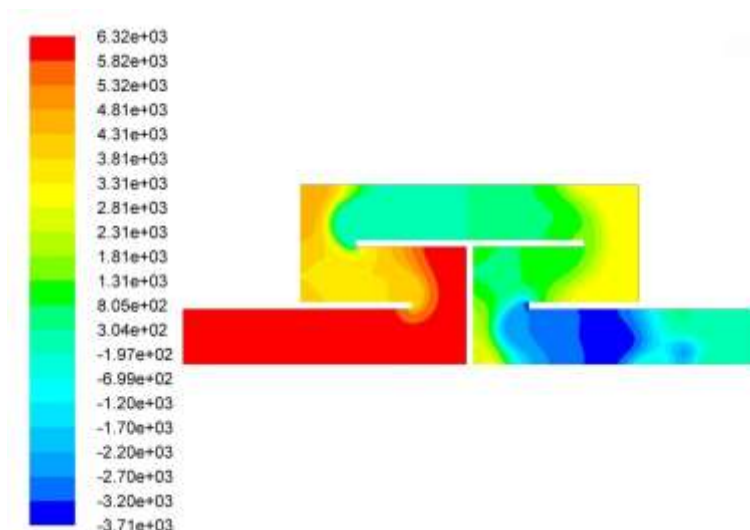
شکل ۴- کانتور دمای سیال در مسئله (دما بر حسب درجه سانتیگراد)

در شکل ۵ نمودار فشار سیال در هشت مقطع مختلف از سیستم نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود فشار سیال در عرض کانال تقریباً ثابت است. این موضوع با توجه به اینکه جریان عرضی در عرض کانال وجود ندارد قابل توجیه است. البته در برخی مقاطع (مانند مقطع ۶ و ۸) یک جریان عرضی ضعیف به دلیل عبور سیال از پیچ و خم های متعدد موجود در اتاقک ایجاد می شود که همان جریان ضعیف باعث تغییر اندک فشار در عرض کانال می شود.



شکل ۵- نمودار فشار سیال در هشت مقطع مختلف از سیستم

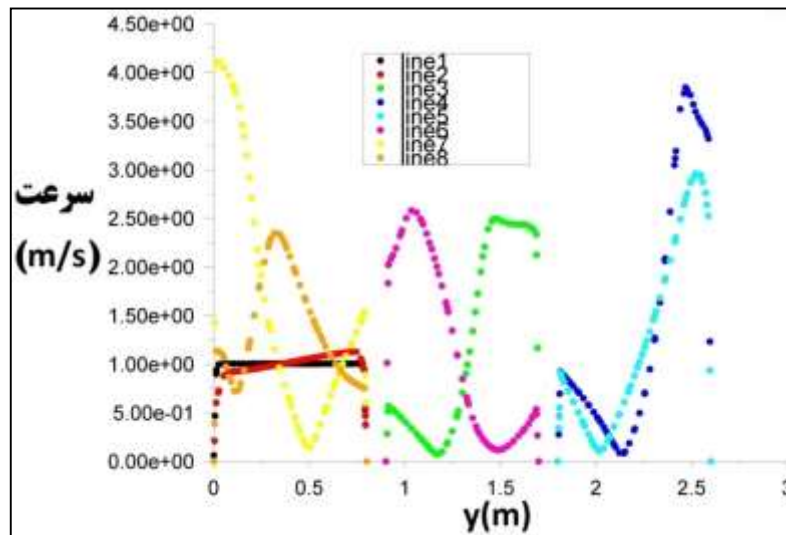
در شکل ۶ کانتور فشار سیال (بر حسب پاسکال) در مسئله نشان داده شده است. طبق شکل، فشار سیال با عبور از اولین پیچ خود، تقریباً ۴۰ درصد کاهش می یابد. به عبارت دیگر فشار سیال در ورودی حدود ۶۳۲۰ پاسکال بوده که بعد از اولین پیچ، فشار به حدود ۳۸۰۰ پاسکال می رسد. یک ناحیه ی کم فشار (با فشار ۳۷۰۰- پاسکال) نیز در نواحی میانی لوله ی خروجی تشکیل شده است.



شکل ۶- کانتور فشار سیال در مسئله (بر حسب پاسکال)

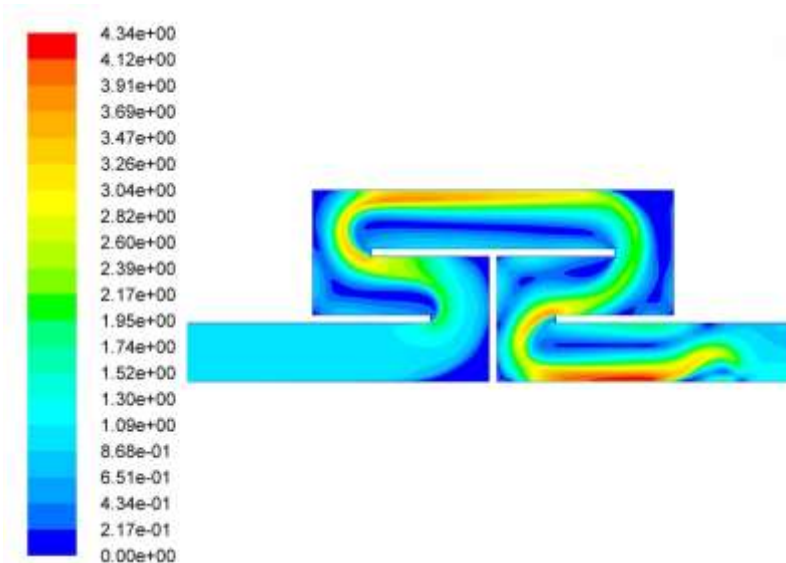
در شکل ۷ نمودار اندازه ی سرعت سیال در هشت مقطع مختلف از سیستم رسم شده است. طبق شکل، کمیت سرعت، تغییرات زیادی در عرض کانال دارد که البته این موضوع نیز قابل انتظار است زیرا سیال از پیچ های متعددی عبور نموده و جهت

حرکت آن مرتباً عوض می شود. فقط در مقاطع ۱ و ۲ توزیع سرعت تقریباً به صورت یکنواخت بوده که این موضوع نیز به این دلیل است که در ورود به سیستم، شرط مرزی «سرعت ثابت» داریم و این شرط باعث می شود توزیع سرعت یکنواخت به دست آید. در مقطع ۲ نیز چون هنوز جریان به توسعه یافتگی کامل نرسیده است، توزیع سرعت تقریباً یکنواخت است.



شکل ۷- نمودار اندازه‌ی سرعت سیال در هشت مقطع مختلف از سیستم

در شکل ۸ کانتور اندازه‌ی سرعت سیال در مسئله (بر حسب متر برثانیه) رسم شده است. سرعت در ورود به هندسه سرعت یک متر بر ثانیه دارد و طبق شکل، بیشترین سرعت ایجاد شده در سیستم برابر با حدود 4.34m/s است که در لوله‌ی خروجی اتفاق می افتد. به دلیل پیچ‌های زیاد موجود در سیستم، امکان تشکیل گردابه‌های متعددی نیز در قسمت‌های مختلف جریان وجود دارد که این گردابه‌ها نیز بر الگوی جریان و بر توزیع سرعت اثر ویژه‌ای می گذارند.



شکل ۸- کانتور اندازه‌ی سرعت سیال در مسئله (بر حسب متر بر ثانیه)

۴. نتیجه گیری و جمع بندی

در این مقاله، یک هندسه به نام اتافک انتقال حرارت پیشنهاد گردید که نفت خام با عبور از آن، خنک می شود. از این اتافک برای کاربردهایی که نیاز به کاهش دمای نفت است می توان استفاده نمود. شبیه سازی عددی انجام شد و نتایج به صورت نمودارهای توزیع دما، فشار و سرعت در مقاطع مختلف از هندسه گزارش گردید. نتایج نشان داد که مقاطع نزدیک به خروجی، نسبت به مقاطع نزدیک به ورودی، بیشتر نوسانات دما را تجربه می کنند. همچنین مشخص شد که فشار سیال در مقاطع مختلف عرضی سیستم، تقریباً ثابت است (به جز مقطع نزدیک خروجی). علاوه بر این، یک ناحیه ی کم فشار با فشار ۳۷۰۰- پاسکال در نزدیک خروجی سیستم شناسایی گردید. نتایج نشان داد که سرعت سیال در لوله ی ورودی، تقریباً یکنواخت و در بقیه مقاطع دارای نوسانات زیاد است. همچنین مشاهده شد که بیشترین سرعت ایجاد شده در سیستم برابر با حدود 4.34m/s است که در لوله ی خروجی اتفاق می افتد.

مراجع

- [1]. Jian Zhao, Junyang Liu, Hang Dong, Weiqiang Zhao, "Effect of physical properties on the heat transfer characteristics of waxy crude oil during its static cooling process", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Volume 137, Pages 242-262, (2019).
- [2]. Guoyu Li, Fei Wang, Wei Ma, Richard Fortier, Yanhu Mu, Zhiwei Zhou, Yuncheng Mao, Yongjun Cai, "Field observations of cooling performance of thermosyphons on permafrost under the China-Russia Crude Oil Pipeline", *Applied Thermal Engineering*, Volume 141, Pages 688-696, (2018).
- [3]. Jost Ruwoldt, Muh Kurniawan, Hans-Jörg Oschmann, "Non-linear dependency of wax appearance temperature on cooling rate", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Volume 165, Pages 114-126, (2018).
- [4]. Huirong Huang, Wei Wang, Zeheng Peng, Kai Li, Dongying Gan, Shengnan Zhang, Yanfen Ding, Haihao Wu, Jing Gong, "The effect of cooling processes on the yield stress of waxy model oil with nanocomposite pour point depressant", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Volume 175, Pages 828-837, (2019).
- [5]. R. Lanzafame, S. Mauro, M. Messina, S. Brusca, "Heat Exchange Numerical Modeling of a Submarine Pipeline for Crude Oil Transport", *Energy Procedia*, Volume 126, Pages 18-25, (2017).
- [6]. Jian Zhao, Weiqiang Zhao, Hang Dong, Lixin Wei, and Yang Liu, "New Approach for the In Situ Microscopic Observation of Wax Crystals in Waxy Crude Oil during Quiescent and Dynamic Cooling", *ACS Omega* 5, 20, 11491–11506, (2020).
- [7]. Hang Dong, Jian Zhao*, Lixin Wei, Yang Liu, and Yuanhao Li, "Effect of Initial Cooling Temperature on Structural Behaviors of Gelled Waxy Crude Oil and Microscopic Mechanism Investigation", *Energy Fuels* 34, 12, 15782–15801, (2020).

شبیه‌سازی عددی تبادل حرارت نفت خام در فرآیند انتقال

احمد بدرام^{۱*}

۱. استادیار (مهندسی مکانیک)، آموزشکده‌ی امام علی (علیه‌السلام) طبس، دانشگاه فنی و حرفه‌ای استان خراسان جنوبی، طبس، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: abedram@tvu.ac.ir

چکیده

در این مقاله، انتقال حرارت در خط لوله‌ی نفتی به همراه زانویی مورد بررسی قرار گرفته است. جریان سیال معشوش بوده و تغییرات دمایی ایجاد شده در نفت خام مورد بررسی قرار می‌گیرد. با ارائه‌ی نمودارهای توزیع سرعت و توزیع فشار و توزیع دما در خط‌لوله، میدان سرعت و فشار و دما بررسی شد. خط‌لوله به صورتی است که نفت خام با دمای عادی وارد آن می‌شود و در اثر حرارت ناشی از تابش خورشید، دمای نفت خام افزایش می‌یابد. نتایج نشان داد در محل زانویی، یک ناحیه‌ی با فشار بالا و یک ناحیه‌ی با فشار پایین اتفاق می‌افتد.

کلمات کلیدی: شبیه‌سازی عددی، نفت خام، انتقال حرارت، فرآیند انتقال

Numerical Simulation of Crude Oil Heat Exchange in the Transfer Process

Ahmad Bedram^{1*}

1. Faculty of Imam Ali, South Khorasan Branch, Technical and Vocational University (TVU), Tabas, Iran

Corresponding author Email address: abedram@tvu.ac.ir

ABSTRACT:

In this research, heat transfer in the crude oil pipeline with elbow has been investigated. Fluid flow is turbulent and temperature changes caused in crude oil are investigated. The velocity and pressure distribution and temperature distribution in the pipeline, velocity field and pressure and temperature were investigated. The pipeline is in a way that crude oil enters into it with normal temperature and increases the temperature of crude oil due to the heat caused by the sun. The results showed that in elbow position, a high pressure area and a low pressure area will occur.

Keywords: Numerical simulation, Crude oil, Heat transfer, Transfer process

۱. مقدمه

نفت به عنوان یک سوخت در دسترس و ارزان قیمت در بسیاری از صنایع به عنوان منبع تولید انرژی به کار می‌رود. از طرف دیگر، حوزه‌های نفت خیز در دنیا در مناطق محدودی وجود دارد. لذا باید نفت از مخازن زیرزمینی استخراج شده و با انتقال به پالایشگاه‌ها به محصولات کاربردی تبدیل شود. از طرف دیگر مبادلات تجاری نفتی بین کشورهای مختلف نیز باعث شده است تا نفت خام به صورت کالایی بین کشورها در حال انتقال باشد. از این رو موضوع انتقال نفت خام و جنبه‌های مختلف مربوط به آن، از موضوعات بسیار مهم در صنایع نفتی به شما می‌رود.

انتقال نفت از طریق خطلوله‌های نفتی انجام می‌شود که این خطلوله‌ها در شرایط مختلف دمایی (سرماي شب و گرمای روز) باید نفت را انتقال دهند. تغییرات حرارتی در نفت باعث تغییر عملکرد آن می‌شود. از این رو شناسایی پدیده‌ی انتقال حرارت در لوله‌های نفت خام دارای اهمیت خواهد بود. پژوهشگران متعددی در زمینه‌ی پژوهش‌های نفتی تحقیق نموده‌اند که در ادامه به آن‌ها اشاره می‌شود.

زائو و همکاران [۱] مشخصه‌های انتقال حرارت در خط لوله‌ی انتقال دهنده‌ی نفت خام پس از خاموش شدن پمپاژ را مورد بررسی قرار داده‌اند. روش پژوهش آن‌ها شبیه‌سازی عددی بوده و مشاهده نمودند که تغییر ویسکوزیته نفت تاثیر محدودی بر نرخ سرمایش نفت دارد.

اتومی و همکاران [۲] انتقال حرارت خطلوله‌ی مدفون نفت خام را بررسی نمودند. نتایج آن‌ها نشان داد که مقاومت برای شرایط مرز شار ثابت برابر با مقاومت دمایی ثابت به همراه مقاومت اضافی است و اگر لوله عمیق‌تر از پنج برابر شعاع لوله مدفون شود، اختلاف بین دو مقاومت کم‌تر از ۱٪ است.

وی و همکاران [۳] انتقال حرارت از خطلوله‌ی نفت خام در حالت خاموش شدن خطلوله و در حالت راه‌اندازی مجدد خطلوله را مورد بررسی قرار دادند. روش پژوهش آن‌ها استفاده از شبیه‌سازی عددی بود. آن‌ها اعلام نمودند در طول راه‌اندازی مجدد، خط لوله را می‌توان به سه منطقه تقسیم نمود که هر منطقه ویژگی تغییر دمایی خاصی دارد و افزایش دما در هر موقعیت مشخص دو مرحله دارد و هر مرحله به علت حرکت نفت سرد و ورود روغن داغ، تکامل دمایی متفاوتی دارد. یک منطقه نفوذ حرارتی نیز در اطراف خط لوله یافت می‌شود.

یو و همکاران [۴] مشخصه‌های حرارتی نفت خام مومی در حین سرد شدن پس از خاموش شدن خطلوله را بررسی نمودند. آن‌ها یک مدل ریاضی برای تغییر فاز انتقال حرارت نفت خام مومی پیشنهاد کردند. با استفاده از مدل پیشنهادی، فرآیند حرارتی و نحوه‌ی کاهش دمای نفت در حین سرد شدن نفت خام مومی مورد بررسی قرار گرفته است.

نا و همکاران [۵] ضریب انتقال حرارت مربوط به خطلوله‌ی انتقال نفت قرار داده شده در یک گودال را بررسی نمودند. در بررسی آن‌ها، خطلوله می‌تواند انتقال دهنده‌ی نفت خام یا سایر مواد باشد. آن‌ها اعلام نمودند که خطوط لوله نفت خام و خطوط لوله کالا که در یک گودال قرار گرفته‌اند یک فناوری ساخت جدید است که نه تنها هزینه‌های ساخت‌وساز را کاهش می‌دهد بلکه از محیط‌زیست نیز محافظت می‌کند. ضریب انتقال حرارت کل خط لوله نفت خام و خط لوله محصول که در یک گودال قرار داده شده‌اند کمیت‌های مهمی هستند که برای محاسبه‌ی دمای سیال در امتداد خط لوله و تاثیرگذاری بر طراحی و عملکرد کل خط لوله بکار می‌روند.

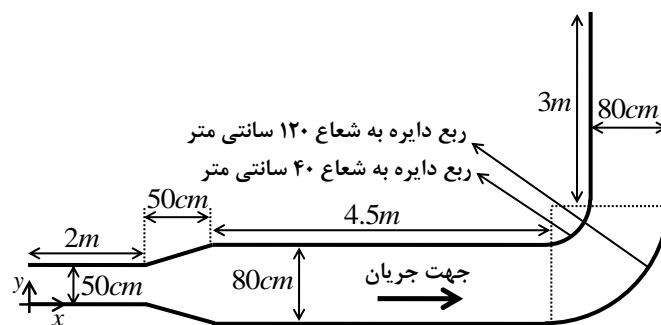
وی و همکاران [۶] انتقال حرارت در یک خط لوله‌ی نفتی بالای سطح^۱ را بررسی نمودند. آن‌ها از یک روش ظرفیت گرمایی ویژه اضافی و یک روش منبع شتاب برای ایجاد یک مدل ریاضی برای شبیه‌سازی خصوصیات انتقال حرارت سه‌بعدی و ویژگی‌های جریان خط لوله نفت خام سه‌بعدی در طول فرآیند خاموش شدن استفاده نموده‌اند. نتایج آن‌ها نشان داد که میدان دمایی یک توزیع لایه‌ای، یک توزیع تقریباً بیضوی و یک توزیع دایره متحدالمرکز را دارد.

انتقال حرارت از خطلوله‌های نفتی در شرایط مختلف دیگری نیز بررسی شده است. به عنوان مثال برخی پژوهشگران انتقال حرارت در خطلوله‌های دریایی را بررسی نموده‌اند [۷]. پژوهشگران دیگری تأثیر قطر بر انتقال حرارت از خطلوله‌ی نفتی را بررسی نموده‌اند [۸]. در پژوهش دیگری، جریان ناپایا در خطلوله‌های انتقال نفت بررسی شده است [۹]. نشت نفت از خطلوله‌های نفتی نیز در برخی پژوهش‌ها مورد توجه قرار گرفته است [۱۰]. بررسی تغییر شکل خطلوله‌ی نفتی در اثر خوردگی و نشت نفت از خطلوله در پژوهش‌های دیگری مورد توجه بوده است [۱۱].

در پژوهش پیش رو انتقال حرارت در یک خط لوله‌ی نفتی به همراه زانویی مورد بررسی قرار می‌گیرد. جریان سیال مغشوش بوده و تغییرات دمایی ایجاد شده در نفت خام مورد بررسی قرار گرفته است. با ارائه‌ی نمودارهای توزیع سرعت و توزیع فشار و توزیع دما در خطلوله، میدان سرعت و فشار و دما مورد بررسی قرار می‌گیرد. خطلوله به صورتی است که نفت خام با دمای عادی وارد آن می‌شود و در اثر حرارت ناشی از تابش خورشید، دمای نفت خام افزایش می‌یابد.

۲. شبیه‌سازی عددی:

هندسه‌ی مسئله در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود، نفت از طریق لوله‌ی ورودی به عرض ۵۰ سانتی‌متر، به سیستم وارد شده و با عبور از یک انبساط و طی مسافت چهار متری از یک زانویی ۹۰ درجه می‌گذرد و در نهایت از خروجی (به عرض ۸۰ سانتی‌متر) از سیستم خارج می‌شود.



شکل ۱- هندسه‌ی در نظر گرفته شده برای نفت خام

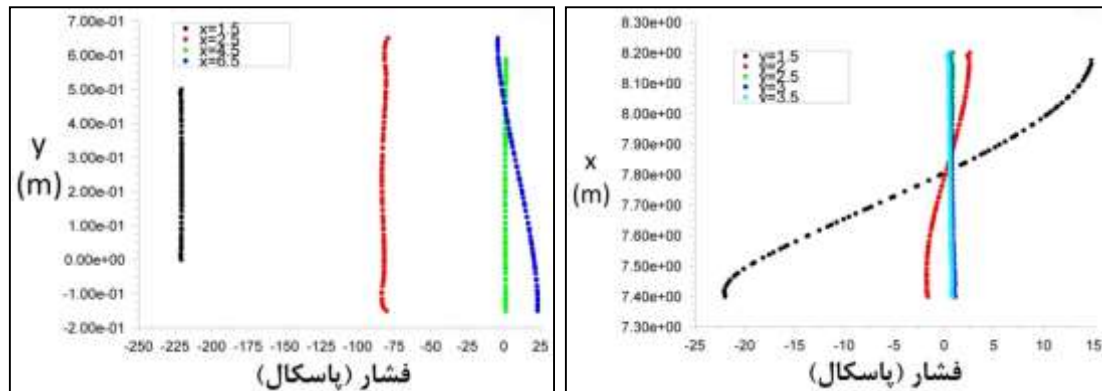
جریان تراکم‌ناپذیر بوده و معادلات پیوستگی و ناویر استوکس برقرار است. در شبیه‌سازی حاضر، گسسته‌سازی معادلات مومنتم به روش بادسوی مرتبه‌ی دوم و ارتباط معادلات فشار و سرعت توسط الگوریتم سیمپل‌سی^۲ آبرقرار گشته است. شرط همگرایی حل، کوچک‌تر بودن تمام باقیمانده‌ها^۳ از 0.001 می‌باشد. جریان پایاست و از مدل کی امگا استاندارد^۴ برای شبیه‌سازی

¹ overhead
² SIMPLEC
³ Residuals
⁴ k- ω standard

جریان مغشوش استفاده می شود. شرط مرزی حرارتی در دیواره ها، شار حرارتی ثابت 1000W/m^2 می باشد. شرط مرزی در ورودی، سرعت ثابت 1m/s و شرط مرزی در خروجی، فشار ثابت برابر با فشار محیط است.

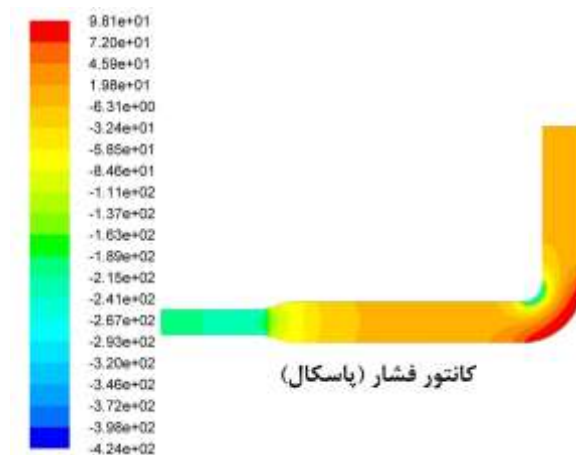
۳. نتایج و بحث:

در این بخش، نتایج شبیه سازی عددی ارائه می شود. در شکل ۲، توزیع فشار سیال در عرض لوله ارائه شده است. همانطور که مشاهده می شود، فشار سیال در لوله ای افقی منفی شده است. دلیل این امر آن است که در انبساط موجود در هندسه ی مسئله، عرض لوله از ۵۰ سانتی متر به ۸۰ سانتی متر افزایش یافته است. لذا طبق رابطه ی مومنوم، افزایش عرض کانال، منجر به کاهش سرعت و افزایش فشار می شود. لذا فشار در مقطع با عرض ۵۰ سانتی متر کم تر از فشار در مقطع با عرض ۸۰ سانتی متر خواهد بود.



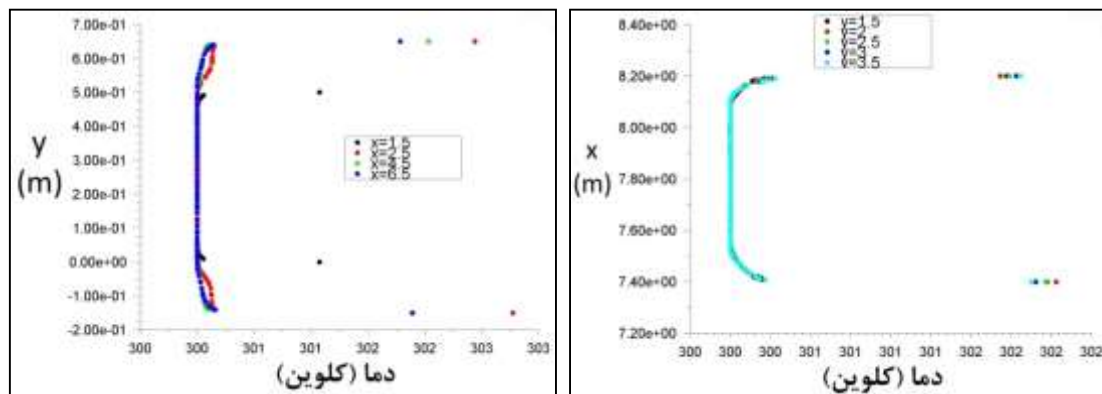
شکل ۲- توزیع فشار در لوله ای افقی (تصویر سمت چپ) و لوله ای عمودی (تصویر سمت راست)

در شکل ۳، کانتور فشار سیال در هندسه نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود فشار سیال در لوله ای ورودی (با عرض ۵۰ سانتی متر) کمتر از فشار سیال در لوله ای با عرض ۸۰ سانتی متر است که در قسمت قبل در این مورد توضیح داده شد. در زانویی ۹۰ درجه دو ناحیه کم فشار و پرفشار دیده می شود. در قسمت بالای زانویی، فشار به مقدار بسیار پایینی می رسد و در قسمت پایین زانویی فشار به بیشترین مقدار خود در کل هندسه می رسد. همچنین فشار سیال در عرض کانال تقریباً ثابت است.



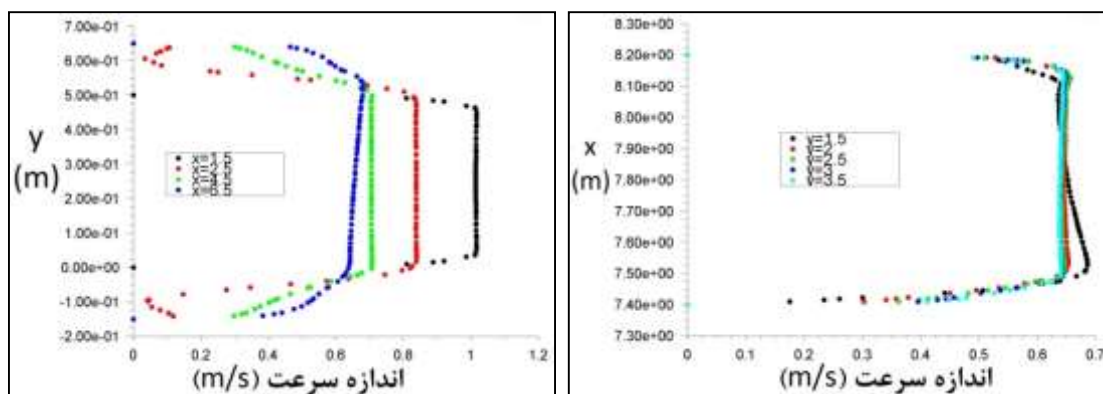
شکل ۳- توزیع فشار در هندسه ی مسئله

در شکل ۴ توزیع دما در مقاطع مختلف عرض لوله، نشان داده شده است. طبق شکل، دمای سیال به میزان بسیار کمی افزایش یافته است به صورتی که حتی در خروج از سیستم نیز اثرات حرارتی دیواره به قسمت‌های زیادی از سیال نرسیده است و مشاهده می‌شود که در قسمت‌های میانی لوله، دمای سیال همان دمای ورود به سیستم یعنی ۳۰۰ درجه‌ی کلوین است. اما نکته‌ی دیگر این است که در لوله‌ی عمودی اثرات افزایش دما به نواحی دورتر از دیواره رسیده است که دلیل آن داشتن فرصت کافی برای تبادل حرارت سیال با لوله است. لذا این نمودار نشان می‌دهد که شار حرارتی تابشی خورشید اثر اندکی بر افزایش دمای نفت دارد.



شکل ۴- توزیع دما در لوله‌ی افقی (تصویر سمت چپ) و لوله‌ی عمودی (تصویر سمت راست)

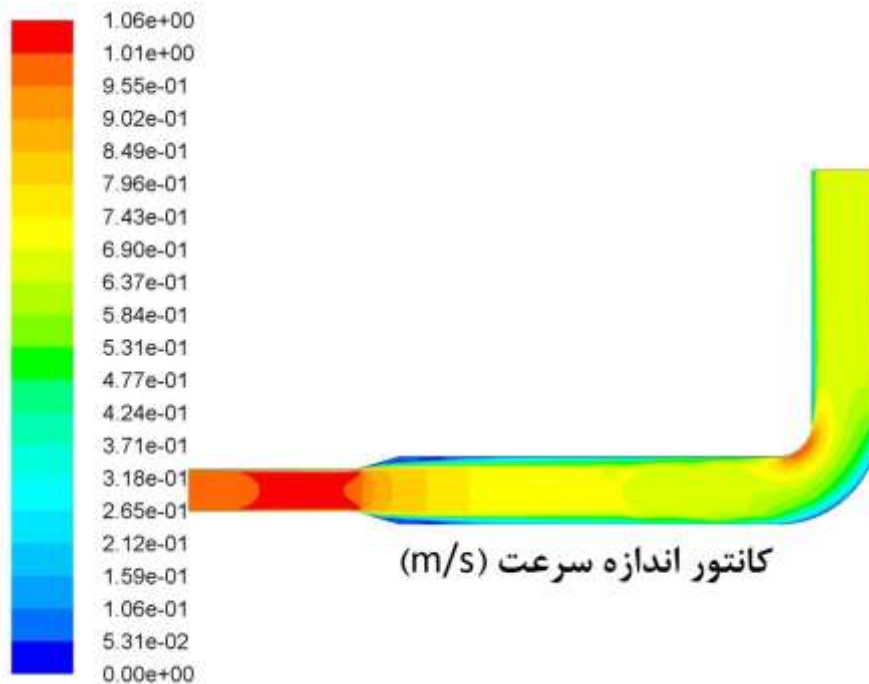
در شکل ۵ توزیع اندازه‌ی سرعت در لوله ارائه شده است. طبق تصویر، در لوله‌ی افقی نواحی نزدیک به دیواره به صورت منحنی بوده و نواحی مرکزی لوله به صورت خط مستقیم با سرعت ثابت مشاهده می‌شود. دلیل این امر آن است که در ورود به لوله، جریان با سرعت ثابت در نظر گرفته شده است و به دلیل شرط مرزی عدم لغزش، لایه‌ی مرزی ایجاد می‌شود و اثرات لایه‌ی مرزی به مرور به نواحی مرکزی لوله می‌رسد. همچنین مشاهده می‌شود که با حرکت در راستای جریان، بخشی از جریان که سرعت ثابت دارد (ناحیه‌ی خارج از لایه‌ی مرزی) در حال کوچک شدن است.



شکل ۵- توزیع اندازه‌ی سرعت در لوله‌ی افقی (تصویر سمت چپ) و لوله‌ی عمودی (تصویر سمت راست)

در شکل ۶ توزیع اندازه‌ی سرعت در کل هندسه‌ی مسئله نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود اندازه‌ی سرعت در لوله‌ی با عرض ۵۰ سانتی‌متر با عبور از انبساط کاهش می‌یابد (به دلیل قانون پیوستگی). همچنین مشاهده می‌شود که در زانویی دو نایه با سرعت زیاد و سرعت کم وجود دارد. قسمت بالایی زانویی سرعت زیاد دارد که با مقایسه‌ی این مورد با

نمودار توزیع فشار، در می یابیم که دو نمودار با هم هماهنگ می باشد زیرا در بالای زانویی، سرعت زیاد و فشار کم شده است و در پایین زانویی سرعت کم و فشار زیاد شده است که این موضوع با معادله ی برنولی نیز قابل توجیه است.



شکل ۶- توزیع اندازه ی سرعت در هندسه ی مسئله

۴. نتیجه گیری و جمع بندی

در این مقاله، انتقال حرارت در خط لوله ی نفتی به همراه زانویی مورد بررسی قرار گرفت. جریان سیال مغشوش بوده و تغییرات دمایی ایجاد شده در نفت خام مورد بررسی قرار گرفته است. با ارائه ی نمودارهای توزیع سرعت و توزیع فشار و توزیع دما در خط لوله، میدان سرعت و فشار و دما بررسی شد. خط لوله به صورتی است که نفت خام با دمای عادی وارد آن می شود و در اثر حرارت ناشی از تابش خورشید، دمای نفت خام افزایش می یابد. نتایج نشان داد در محل زانویی، یک ناحیه ی با فشار بالا و یک ناحیه ی با فشار پایین اتفاق می افتد. همچنین نتایج نشان داد که در لوله ی عمودی، اثرات افزایش دما به نواحی دورتر از دیواره رسیده است (نسبت به لوله ی افقی) که دلیل آن داشتن فرصت کافی برای تبادل حرارت سیال با لوله است.

مراجع

- [1]. Zhao, J., Dong, H., Wei, L. et al. "Research on heat transfer characteristic of waxy crude oil after oil pipeline shutdown", J. Therm. Anal. Calorim. 129, 487–508 (2017)
- [2]. O.K. Otomi, U.P. Onochie, A.I. Obonor, "Steady state analysis of heat transfer in a fully buried crude oil pipeline", International Journal of Heat and Mass Transfer, Volume 146, 118893, (2020).
- [3]. Lixin Wei, Qimeng Lei, Jian Zhao, Hang Dong, Lin Yang, "Numerical simulation for the heat transfer behavior of oil pipeline during the shutdown and restart process", Case Studies in Thermal Engineering, Volume 12, Pages 470-483, (2018).

- [4]. Guojun Yu, Bo Yu, Yongtu Liang, Min Wang, Yogendra Joshi & Dongliang Sun, "Further study on the thermal characteristic of a buried waxy crude oil pipeline during its cooling process after a shutdown", *An International Journal of Computation and Methodology*, Volume 71, Issue 2, Pages 137-152, (2017).
- [5]. T. Na, C. Baodong, H. Limin, C. Qisheng & W. Qi, "Research on the Overall Heat Transfer Coefficients of Crude Oil Pipeline and Product Pipeline Laid in One Ditch", *Petroleum Science and Technology*, 30:3, 247-255, (2012).
- [6]. Lixin Wei, Changshun Du, Jian Zhao, Yanpeng Li, "A three - Dimensional numerical simulation of shut - Down heat transfer process in overhead waxy crude oil pipeline", *Case Studies in Thermal Engineering*, Volume 21, 100629, (2020).
- [7]. Dong-Su Park, Mun-Beom Shin, "Heat-Transfer Characteristics of Subsea Pipelines Embedded in Multilayered Soils", *SPE Journal*, Volume 25, Issue 3, (2020).
- [8]. Yue Zhao, "Effect of pipe diameter on heat transfer characteristics of waxy crude oil pipeline during shutdown", *Case Studies in Thermal Engineering*, Volume 19, 100628, (2020).
- [9]. ThankGod E. Boye, Olusegun David Samuel, "Computer-based method of design and modeling of transient flow in crude oil pipeline system", *Journal of Engineering Research*, Vol 8, No 3, (2020).
- [10]. Qiang Liu, Haoyu Yu, Guo-chuan Zhu, Peng-bo Wang, Sheng-yin Song, "Investigation on leakage cause of oil pipeline in the west oilfield of China", *Engineering Failure Analysis*, Volume 113, 104552, (2020).
- [11]. Zhang Y., Gao G., Liu H., Meng Q., Li Y., (2019) "Deformation Analysis of Crude Oil Pipeline Caused by Pipe Corrosion and Leakage", In: Pan JS., Li J., Tsai PW., Jain L. (eds) *Advances in Intelligent Information Hiding and Multimedia Signal Processing. Smart Innovation, Systems and Technologies*, vol 157. https://doi.org/10.1007/978-981-13-9710-3_30

ارائه مدلی جهت عیب‌یابی هوشمند پمپ‌گریز از مرکز با استفاده از تحلیل رفتار ارتعاشی و روش ترکیبی FIS_J48

حمید مظفری^{۱*}، امیر حیدری نیا^۲

۱- استادیار، گروه مکانیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

۲- دانشجو کارشناسی ارشد، گروه مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد بروجرد، بروجرد، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: mozafari.h@gmail.com

چکیده:

با توجه به پیشرفت سریع تکنولوژی در سال‌های اخیر، نیاز به کاربرد روش‌های مختلف برای بالا نگه داشتن کیفیت محصول و سلامت خط تولید به شدت احساس می‌شود. بدین سان، پایش وضعیت با تست‌های غیرمخرب به عنوان روشی نوین و کارآمد در صنایع به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد. به منظور پیاده‌سازی سامانه‌ی پایش وضعیت، روش‌های گوناگونی تاکنون مورد استفاده قرار گرفته است که یکی از متداول‌ترین آن‌ها تحلیل امواج ارتعاشی در حوزه فرکانس است. این پژوهش روشی را برای پایش وضعیت پمپ‌گریز از مرکز آب بر پایه‌ی تبدیل فوریه سریع و سامانه استنتاج فازی به همراه درخت‌های تصمیم ارائه می‌نماید. از الگوریتم J48، که یکی از روش‌های ایجاد درخت تصمیم است به عنوان ابزاری برای طراحی طبقه بند و انتخاب ویژگی‌های مؤثر در عیب‌یابی بهره گرفته شد. خروجی الگوریتم J48، یک درخت تصمیم است که برای تولید قوانین اگر-آنگاه و مجموعه‌ی توابع عضویت سامانه فازی بکار برده شد. درجه انطباق نهایی سامانه ۹۲٪ می‌باشد. نتایج بیانگر آن است که مدل ترکیبی FIS_J48 توانایی لازم برای عیب‌یابی پمپ‌گریز از مرکز آب را دارد.

کلمات کلیدی: پمپ‌گریز از مرکز، تبدیل فوریه سریع، درخت تصمیم، سیستم استنتاج فازی، عیب‌یابی.

Providing a Model for Intelligent Fault Detection in a Centrifugal Pump Using Vibration Analysis and Combined Method FIS_J48

Hamid Mozaffari^{1*}, Amir Heidarinia²

1. Assistant Professor, Department of Mechanics, Payame Noor University, Tehran, Iran

2. M.SC student, Department of Mechanics, Islamic Azad University, Boroujerd Branch, Boroujerd, Iran

Corresponding author Email address: mozafari.h@gmail.com

ABSTRACT:

Due to the rapid advancement of technology in recent years, the need to use different methods to maintain high product quality and product line health is strongly felt. Thus, status monitoring with non-destructive testing is widely used as a new and efficient method in industry. In order to implement the status monitoring system, various methods have been used so far, one of the most common of which is the analysis of vibration waves in the frequency domain. This research provides a method for monitoring the status of a centrifugal water pump based on Fast Fourier Transform (FFT) and fuzzy inference system (FIS) with decision trees (DT). The J48 algorithm, which is one of the methods of creating a DT, was used as a tool to design the classification and select the effective features in fault detection. The output of the J48 algorithm is a DT used to generate if-then rules and a set of fuzzy system membership functions. The final degree of compliance of the system is 92%. The results indicate that the J48_FIS hybrid model has the ability to troubleshoot a centrifugal water pump. the best model of artificial neural network had a sensitivity of 98% in the detection of cavitation.

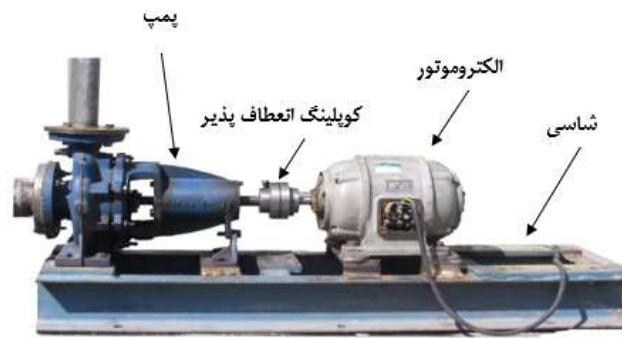
Keywords: Centrifugal Pump, FFT, DT, FIS, Fault Detection.

۱. مقدمه

امروزه با پیشرفت تکنولوژی، تجهیزات صنعتی روز به روز پیچیده تر می شوند که به موازات این پیچیدگی توجه بیشتری نیز می طلبند، چرا که شکست و از کارافتادگی آنها ممکن است هزینه های فراوانی دربرداشته باشد [۱]. به همین دلیل قابلیت اطمینان، در دسترس بودن و کاهش زمان از کارافتادگی و تعمیرات هرچه بیشتر تجهیزات دارای اهمیت فراوانی است [۲]. در همین راستا پایش وضعیت به عنوان یک روش کارآمد و موثر برای افزایش فاکتورهای اطمینان، سلامت و عملکرد بهینه ماشین آلات به شدت مورد توجه قرار گرفته است [۳]. همچنین تحقیقات فراوانی نیز در زمینه پایش وضعیت و عیب یابی ماشین آلات انجام پذیرفته و مقالات بسیاری نیز در این زمینه منتشر شده است. پایش وضعیت به معنای عیب یابی و نگهداری از تجهیزات بدون توقف در فعالیتهای آنها است [۴]. به طور کلی این روش بر پایه ی داده برداری منظم از ویژگی های دینامیکی تجهیزات و مقایسه ی آنها با حالت سالم خود استوار است. در پایش وضعیت کلاسیک عیب یابی معمولاً بر اساس یکی از داده های ارتعاشات و یا صدا می باشد [۵]. روش های بسیاری برای پایش وضعیت تک سنسوری و بر اساس یک ویژگی مانند ارتعاشات یا صدا و با استفاده از یک طبقه بند مانند ماشین بردار پشتیبان، شبکه مصنوعی عصبی، منطق فازی معرفی و اجرا شده اند. پمپ های گریز از مرکز به علت شکل ساده ساختمانی، نسبت پایین حجم به قدرت مصرفی و تنوع فراوان مورد مصرف، نسبت به سایر پمپ ها از اهمیت بیشتری برخوردار هستند [۶، ۷] به طوری که بیش از ۸۰ درصد از تولید پمپ در دنیا به پمپ های گریز از مرکز اختصاص دارد. پمپ ها در واحدهای شیمیایی، پتروشیمی، نفت، گاز، کشاورزی و آبیاری به منزله قلب سیستم می باشند و از این رو در این صنایع از پمپ های گریز از مرکز با اندازه های متفاوت، بسیار استفاده می گردد [۸]. بنابراین عیب یابی آنها به جهت جلوگیری از شکست های بزرگتر و از کارافتادگی از اهمیت ویژه ای برخوردار است. این اهمیت روزافزون توجه بسیاری از پژوهشگران را به پایش وضعیت پمپ های گریز از مرکز جلب کرده است.

۲. روش انجام تحقیق

پمپ مورد استفاده در این تحقیق پمپ گریز از مرکز با محور افقی اتانرم بود. این پمپ ساخت شرکت پمپیران است. این پمپ دارای محفظه حلزونی است که پروانه آن از نوع یک سر آویز بوده و مطابق با استاندارد DIN24255 ساخته شده است. آبنبد این نوع پمپ از نوع نوار گرافیکی است که با یک قطعه به نام عینکی اطراف محور را آب بندی کرد. به منظور راه اندازی پمپ گریز از مرکز، از موتور الکتریکی زیمنس ساخت آلمان استفاده شد. موتور الکتریکی و پمپ بر روی یک شاسی فولادی مطابق شکل ۱ نصب شدند. این موتور از طریق کوپلینگ با موتور الکتریکی کوپل شد. به منظور کوپل کردن دقیق موتور الکتریکی و پمپ گریز از مرکز از دستگاه ایزی بالانسر و سنسورهای لیزری استفاده شد. سنسورهای لیزری بر روی محور پمپ و محور موتور نصب شدند. ابتدا موقعیت قرار گیری پمپ بر روی شاسی فولادی تثبیت شد سپس با وارد کردن ابعاد پمپ و موتور دستگاه ایزی بالانسر اطلاعات لازم جهت بالاس کردن و کوپل کردن را در اختیار ما قرار داد. در صورتی که عملیات کوپلینگ موتور و پمپ با دقت و به درستی انجام نشود ارتعاشات ناشی از ناهم راستایی و ناهم محوری در مجموعه ایجاد می شود و باعث ایجاد خطا در طول داده برداری می گردد. در این حالت ارتعاشات تولیدی ناشی از کاویتاسیون با ارتعاشات تولیدی از ناهم راستای و ناهم محوری قاطی شده و داده های ارتعاشی دارای نویز و خطا هستند که امکان تشخیص کاویتاسیون میسر نخواهد شد.



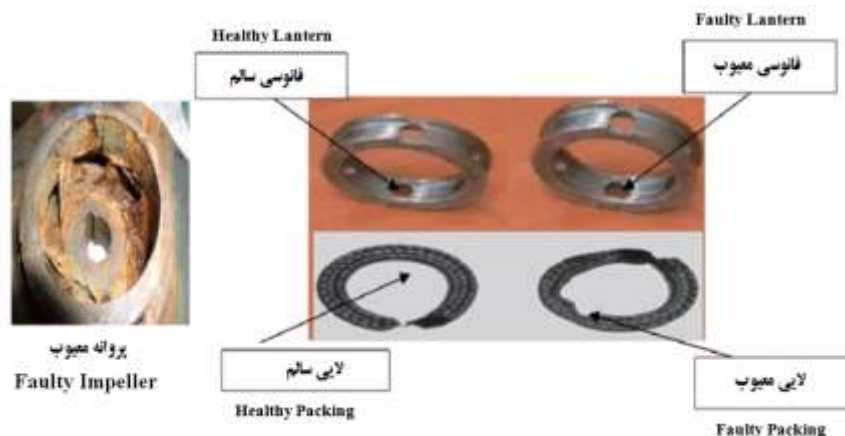
شکل ۱- مجموعه شاسی، پمپ و الکتروموتور

۳. عیوب مورد بررسی

برای ایجاد عیوب در این پژوهش، پروانه‌های شکسته و ساییده شده را از تعمیرگاه‌های پمپ تهیه شد. ساییدگی در فانوسی و خرابی لایه نیز با ایجاد ساییش در فانوسی و پاره کردن لایه انجام پذیرفت. پدیده کاویتاسیون نیز با محدود کردن جریان ورودی به پمپ، افزایش فشار در خروجی با استفاده از محدود کردن خروجی پمپ و پایین تر قرار دادن لوله مکش از سطح پمپ ایجاد شد. پنج حالت پمپ به عنوان متغیر به صورت زیر در نظر گرفته شد: ۱- پمپ در شرایط سالم. ۲- پمپ در شرایط پروانه شکسته. ۳- پمپ در شرایط پروانه ساییده. ۴- پمپ در شرایط خرابی آب‌بند. ۵- ایجاد پدیده کاویتاسیون در پمپ. پس از هر بار تغییر حالت قطعه معیوب تعویض و قطعه سالم جایگزین آن شد.

۴. جمع آوری داده‌های ارتعاشی پمپ

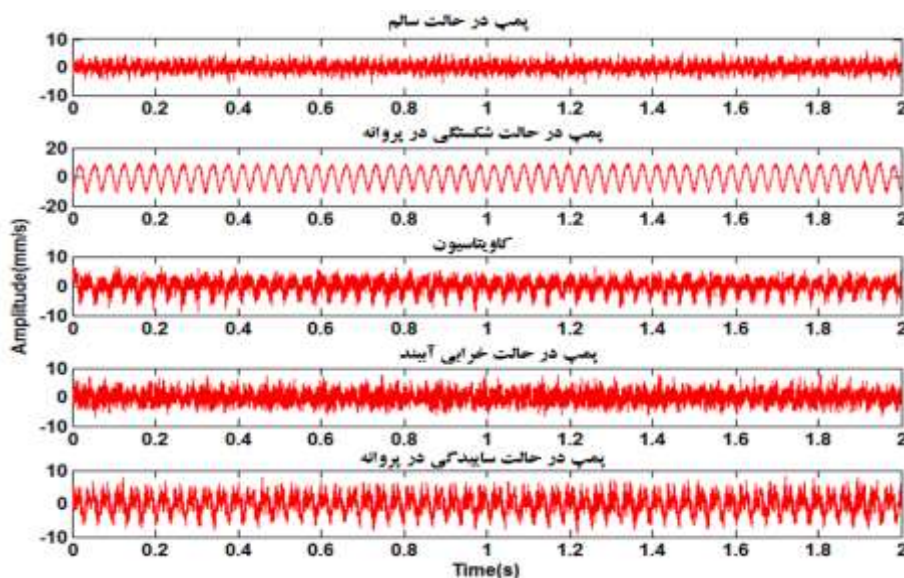
به طور کلی ارتعاشات در سه نقطه، یاتاقان خارجی، یاتاقان داخلی و پوسته پمپ در سه راستای محوری، افقی و عمودی اندازه‌گیری و ثبت گردید. حسگر به وسیله‌ی پروب مغناطیسی به بدنه چسبانده شد. (شکل ۳). در این پژوهش داده‌های ارتعاشی به صورت وقفه‌ای اندازه‌گیری شد. بدین منظور ابتدا مسیری به کمک نرم افزار SpectraPro4 تعریف و به سیستم تحصیل داده‌ها یعنی دستگاه Easy_Viber منتقل شد. دستگاه Easy_Viber ساخت شرکت VMI سوئد است. این دستگاه دارای یک شتاب سنج پیزوالکتریک یک تا کومتر برای اندازه‌گیری دور و ثبت آن می‌باشد. سیگنال‌ها که در داخل دستگاه بودند به کمک نرم افزار SpectraPro4 به داخل کامپیوتر و از آنجا به نرم افزار Excel 2007 و سپس در نرم افزار MatlabR2011b بارگذاری شدند.



شکل ۲۵- راست. آب‌بند معیوب؛ چپ. پروانه معیوب.

۵. پردازش سیگنال

قبل از تحلیل سیگنال‌ها به منظور پیش پردازش، نمونه‌ها به نرم افزار MATLAB وارد شدند و سپس بر روی هر کدام از نمونه‌ها که نماینده حالت‌های خاص پمپ بودند تبدیل فوریه سریع صورت پذیرفت. همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است سیگنال‌های جمع آوری شده توسط سنسورها در مرحله اول، تماما در حوزه‌ی زمان هستند. اگرچه داده‌های ارتعاشی اطلاعات بسیار مهم و سودمندی از وضعیت ماشین را حمل می‌کنند، اما آنها تنها سیگنال عیوب را شامل نمی‌شوند بلکه نویزهای فراوانی نیز در آنها وجود دارد. وجود این نویزها در سیگنال‌های حوزه‌ی زمان تشخیص عیب به صورت مستقیم را با مشکلات جدی مواجه می‌کند. حل این مشکل نیازمند آن است که سیگنال‌ها از حوزه‌ی زمان به حوزه فرکانس یا زمان فرکانس انتقال یابند تا علاوه بر حذف نویز، بتوان اطلاعات سودمندتری نیز از آنها به دست آورد. روش‌های فراوانی برای پردازش سیگنال معرفی شده‌اند که از جمله‌ی آنها می‌توان به تبدیل سریع فوریه، تبدیل زمان کوتاه فوریه و غیره اشاره نمود. تبدیل فوریه وظیفه‌ی تبدیل سیگنال از حوزه‌ی زمان به بسامد را انجام می‌دهد. تبدیل فوریه، یک سیگنال را به مجموعه‌ای نامتناهی از تابع نمایی مختلط افراز می‌کند که هر کدام از آنها دارای فرکانس‌های مختلفی می‌باشند.



شکل ۳ - سیگنال‌های ارتعاشی در حالت‌های مختلف پمپ.

۶. استخراج ویژگی

استفاده از خروجی‌های تبدیل فوریه سریع به صورت مستقیم در سامانه‌های هوشمند امکان پذیر نیست. به همین دلیل بایستی با استفاده از توابعی، ویژگی‌های سیگنال اولیه محاسبه و استفاده گردند. ویژگی‌های آماری و بعضی توابع مورد استفاده در پایش وضعیت که به منظور استخراج ویژگی‌ها استفاده شدند عبارتند از: میانگین F_1 ، انحراف معیار F_2 ، مربع میانگین خطا F_3 ، چولگی F_4 ، واریانس F_5 ، کورتوسیس F_6 ، مومنتوم چهارم F_7 و پنجم F_8 و ششم F_9 ، ضریب شکل F_{10} ، مقدار دامنه قله سیگنال F_{11} ، ضریب پراکندگی F_{12} ، حاصل تقسیم ممان مرکزی سوم بر مکعب میانگین F_{13} ، حاصل تقسیم ممان مرکزی چهارم بر توان چهارم میانگین F_{14} ، حاصل تقسیم مقدار دامنه قله سیگنال بر مربع میانگین جذر مقدار سیگنال F_{15} ، حاصل تقسیم جذر میانگین مربعات بر میانگین مقدار سیگنال F_{16} ، میانگین هندسی F_{17} ، ضریب تیزی F_{18} ، میانگین هارمونیک F_{19} و لغزش F_{20} .

۷. سامانه هوشمند تشخیص عیب

۷.۱. درخت تصمیم

درخت‌های تصمیم به عنوان بخشی از سیستم‌های داده کاوی، ابزار قدرتمندی برای طبقه بندی محسوب می‌شوند. در تحقیق حاضر به منظور طبقه بندی عیوب پمپ گریزمرکز با به کارگیری ویژگی‌های مستخرج از طیف‌های ارتعاشی ناشی از عیوب، از نرم افزار Weka و الگوریتم J48 استفاده شد. نرم افزار Weka مجموعه‌ای از الگوریتم‌های ماشین یادگیری و ابزارهای پیش‌پردازنده است. این نرم افزار تمامی جنبه‌های کامل داده کاوی (آماده سازی داده‌های ورودی، ارزیابی آماری یادگیری و نموداری نمودن داده‌های ورودی و نتایج خروجی) را شامل می‌شود. به منظور کلاس بندی عیوب به هر یک از حالت‌های مختلف پمپ یک برچسب اختصاص داده شد. از هر کدام از حالت‌های پمپ، ۵۰ طیف تحصیل گردید که به صورت کاملاً تصادفی ۷۰٪ از هر کدام از ویژگی‌ها برای آموزش و استخراج طبقه بند و ۳۰٪ مابقی برای سنجش نهایی مدل فازی به کار گرفته شد.

جدول ۱- برچسب‌های به کار برده شده برای طبقه بندی عیوب.

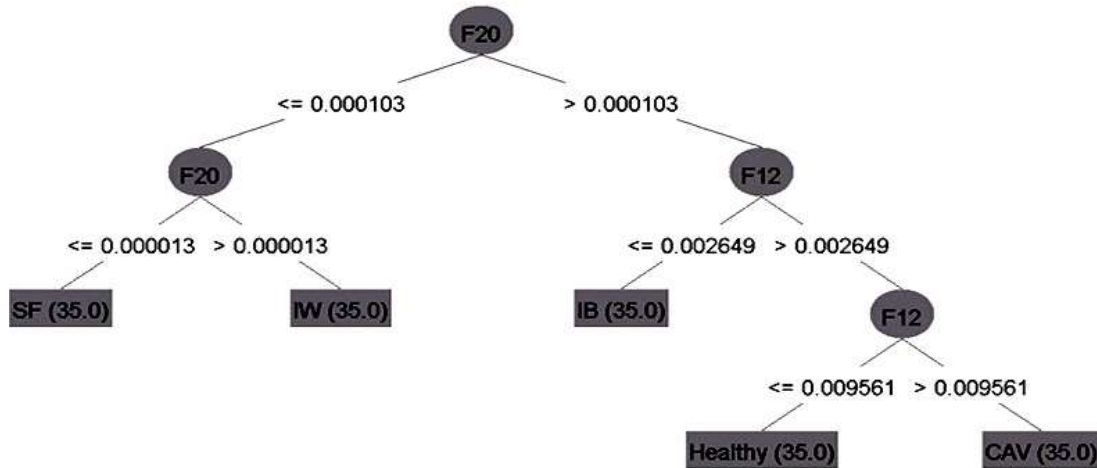
وضعیت پمپ	برچسب طبقه بندی
پمپ در شرایط سالم	Healthy
شکستگی در پروانه	IB
سایش در سطح پروانه	IW
خرابی آب‌بند	SF
کاویتاسیون	CAV

همانطور که قبلاً اشاره شد، شکل ۴ درخت تصمیم خروجی الگوریتم J48 برای حالت‌های تبدیل فوریه سریع را نشان می‌دهد. ردیابی یک شاخه از گره ی اصلی تا برگ به یک وضعیت پمپ منتهی می‌شود و رمزگشایی اطلاعات موجود در هر شاخه‌ی درخت به صورت جملات اگر-آنگاه فازی، قوانین لازم برای طبقه بندی فازی عیوب پمپ را فراهم می‌آورد. بدیهی است که در هر کدام از درخت‌ها، بالاترین گره، بهترین گره برای طبقه بندی است. سایر ویژگی‌ها در گره‌های درخت تصمیم به ترتیب نزولی اهمیت قرار می‌گیرند.

۷.۲. توابع عضویت

با توجه به اینکه هر شاخه از درخت تصمیم نشان دهنده‌ی یک وضعیت پمپ می‌باشد، لذا با توجه به ویژگی‌های آماری حالت‌های خاص تحلیل سیگنال، توابع عضویت برای آن ویژگی‌های مذکور در نرم افزار Matlab^{R2011b} به صورت زیر مشخص گردیدند. برای هر تابع عضویت یک مقدار آستانه عددی وجود دارد که برای مقادیر کوچک‌تر از مقدار آستانه، تابع عضویت مقدار عددی صفر را تولید می‌نماید و برای مقادیر بزرگ‌تر از آن تابع عضویت مقدار عددی یک را تولید می‌نماید. تابع عضویتی که چنین رفتاری دارد تابع عضویت دوزنقه‌ای می‌باشد. در این پژوهش از تابع عضویت دوزنقه‌ای برای ترسیم نمودن تمامی نقاط در فضای ورودی استفاده شد. شکل ۵ تابع عضویت ورودی ایجاد شده برای پمپ با توجه به درخت تصمیم را نشان می‌دهد. خروجی‌های طبقه بند فازی در واقع همان وضعیت‌های پمپ می‌باشد که به صورت Healthy, Impeller Broken, Cavitation, Seal Faulty و Impeller Wear برچسب گذاری شده‌اند. بنابراین پنج خروجی برای طبقه بند فازی وجود دارد و برای آن‌ها

پنج تابع عضویت دوزنقه‌ای با محدوده‌ی مساوی در بازه ۰ تا ۱۵ ایجاد گردید. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است محدوده ۰-۳ برای وضعیت Healthy، محدوده ۳-۶ برای وضعیت Impeller Broken، محدوده ۶-۹ برای وضعیت Cavitation، محدوده ۹-۱۲ برای وضعیت Seal Faulty و محدوده ۱۲-۱۵ برای وضعیت Impeller Wear در نظر گرفته شد.

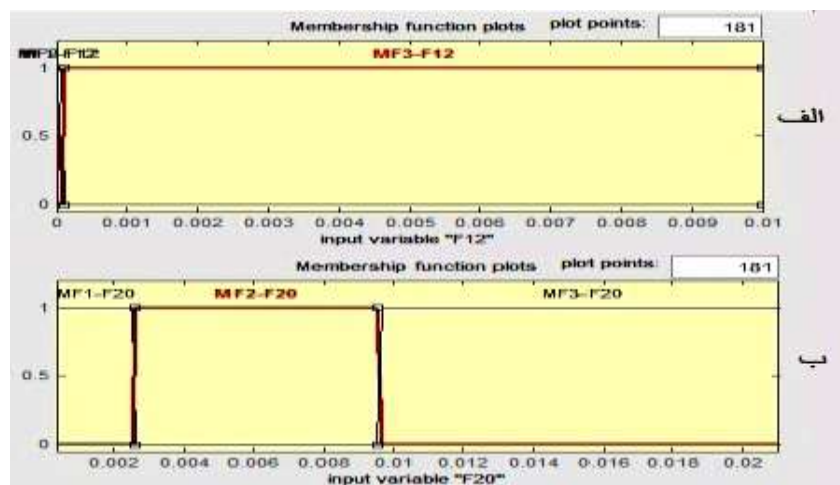


شکل ۴- درخت تصمیم

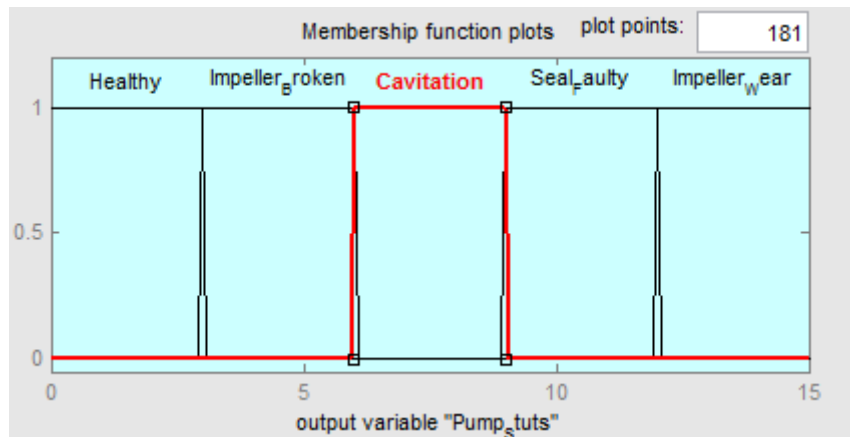
۸. قوانین فازی

با استفاده از درخت تصمیم قوانین فازی به صورت عبارت اگر-آنگاه ایجاد گردید. در تمامی این قوانین تربیت قرارگیری این قوانین اهمیت ندارد و تمامی قوانین از درجه‌ی اهمیت یکسانی برخوردار می‌باشند. در زیر قوانین ایجاد شده آورده شده است:

- If (F20 is MF1-F20) then (Pump_Status is Seal_Faulty) (1)
- If (F20 is MF2-F20) then (Pump_Status is Impeller_Wear) (1)
- If (F12 is MF1-F12) and (F20 is MF3-F20) then (Pump_Status is Impeller_Broken) (1)
- If (F12 is MF2-F12) and (F20 is MF3-F20) then (Pump_Status is Healthy) (1)
- If (F12 is MF3-F12) and (F20 is MF3-F20) then (Pump_Status is Cavitation) (1)



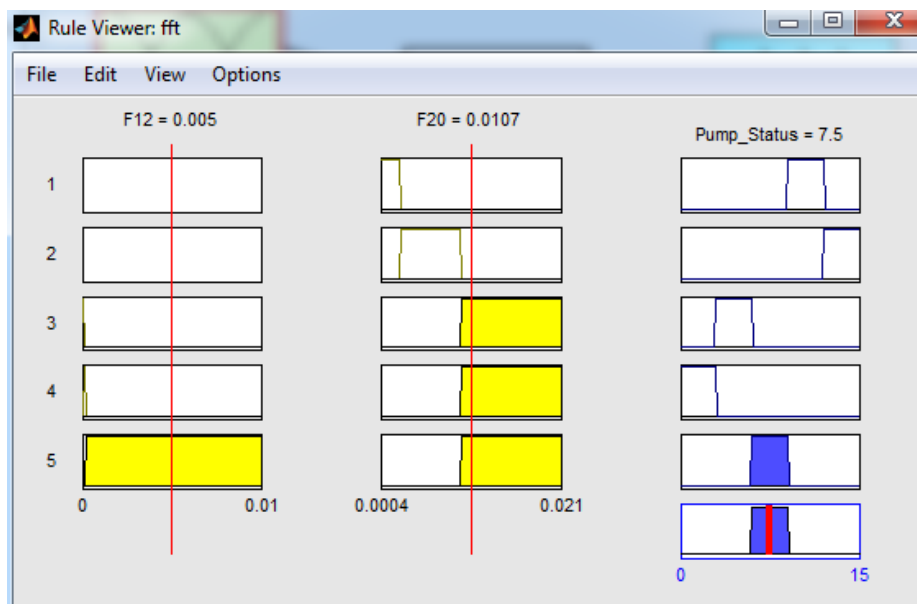
شکل ۵- تابع عضویت برای ویژگی‌های F^{20} و F^{12}



شکل ۶- توابع عضویت برای خروجی فازی.

۹. خروجی فازی

خروجی‌های سامانه ایجاد شده را می‌توان در ادیتور Rule Viewer مشاهده نمود. Rule Viewer ایجاد شده در شکل ۷ نشان داده شده است. در این شکل هر کدام از ردیف‌ها متناظر با یکی از وضعیت‌های پمپ می‌باشد. هر کدام از ستون‌ها به ترتیب بیانگر توابع عضویت F12 و F20 می‌باشد. ستون سوم نیز متناظر با توابع عضویت ایجاد شده برای خروجی فازی می‌باشد. با حرکت دادن لغزنده‌ای که روی بلوک‌های هر کدام از توابع عضویت ورودی قرار دارد، می‌توان خروجی‌های مختلفی به دست آورد. به کمک نمونه‌های ورودی برای F12 و F20 قوانین به صورت زیر آزمایش گردید. برای مقادیر ورودی F12 برابر با ۰/۰۰۵ و F20 برابر با ۰/۰۱۰۷ که با پنجمین قانون مطابقت دارد و خروجی متناسب با آن حالت Cavitation می‌باشد.



شکل ۷- Rule Viewer ایجاد شده برای نمونه از داده‌ها

۱۰. بررسی عملکرد سیستم

عملکرد سیستم به وسیله‌ی برخی پارامترهای آماری از قبیل حساسیت، اختصاصی بودن و درجه‌ی انطباق طبقه بندی کل محاسبه گردید. مفاهیم این پارامترهای آماری به صورت زیر است [۹].

حساسیت عبارت است از تعداد تصمیم‌های مثبت صحیح در هر وضعیت از پمپ، تقسیم بر تعداد کل تصمیم‌های موجود در آن شرایط.

اختصاصی بودن عبارت است از تعداد تصمیم‌های منفی صحیح سیستم تقسیم بر تعداد کل تصمیم‌های منفی ممکن. درجه‌ی انطباق طبقه بندی کل عبارت است از تعداد تصمیم‌های صحیح تقسیم بر تعداد کل تصمیم‌های ممکن.

۱۱. نتایج

در مرحله داده‌برداری داده‌های ارتعاشی به وسیله یک شتاب سنج پیزوالکتریک اندازه‌گیری شد. هریک از پنج کلاس مورد بررسی در این پژوهش دارای ۵۰ نمونه ارتعاشی بودند که در مجموع تعداد تمامی نمونه‌ها بالغ بر ۲۵۰ عدد گشت. داده‌های هرکلاس به دو بخش تقسیم شدند: ۳۵ نمونه به صورت تصادفی برای آموزش و ۱۵ نمونه نیز برای آزمایش عملکرد سامانه عیب‌یابی مورد استفاده قرار گرفت. ماتریس اغتشاش حاصل از آزمون مدل نهایی در جدول ۲ نشان داده شده است. مقادیر پارامترهای آماری برای ارزیابی نهایی سامانه با توجه به ماتریس اغتشاش در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۲- ماتریس اغتشاش.

IW	SF	CAV	IB	Healthy	برچسب طبقه بندی
0	1	0	0	14	Healthy
0	1	0	13	1	IB
0	0	15	0	0	CAV
0	13	0	2	0	SF
14	1	0	1	0	IW

جدول ۳- پارامترهای آماری ارزیابی سامانه.

برچسب طبقه بندی	حساسیت	اختصاصی بودن	درجه‌ی انطباق طبقه‌بندی کل
Healthy	93.33	98.33	
IB	86.67	96.67	
CAV	100	100	92
SF	86.67	96.67	
IW	93.33	93.33	

نتایج کلی حاصل از این تحقیق را می‌توان به صورت زیر خلاصه نمود:

- ✓ با مقایسه‌ی دامنه‌ی تغییرات در سیگنال‌های ارتعاشی حاصل از شرایط مختلف پمپ، تشخیص پمپ معیوب از پمپ سالم به وضوح قابل مشاهده است.
- ✓ در مورد طبقه بندی عیوب پمپ، درخت‌های تصمیم به علت سادگی ساختار و ایجاد قوانین فازی و مقادیر آستانه‌ای توابع عضویت، باعث آسان و ساده نمودن ساخت سامانه استنتاج فازی با دقت بالا می‌گردد.
- ✓ دقت طبقه بندی مدل نهایی فازی ارائه شده ۹۲٪ می‌باشد.

۱۲. نتیجه گیری

هدف از این تحقیق، تشخیص چند نوع عیب پمپ آب گریزمرکز به صورت هوشمند با دقت و سرعت است. داده‌های ارتعاشی از پمپ آب در حالت‌های سلامت و خرابی با استفاده از سنسور شتاب سنج پیزوالکتریک و سیستم تحصیل داده جمع شدند. ویژگی‌های آماری از حوزه فرکانس برای تعیین عیب‌های مختلف پمپ گریزمرکز استخراج شدند. در این پژوهش روشی برای پایش وضعیت پمپ گریز از مرکز آب بر پایه‌ی سامانه استنتاج فازی (FIS) به همراه درخت‌های تصمیم ارائه گردید. از الگوریتم J48، که یکی از روش‌های ایجاد درخت تصمیم است، به عنوان ابزاری برای طراحی طبقه بند و انتخاب ویژگی‌های موثر در عیب یابی بهره گرفته شد. نتایج ارزیابی مدل FIS با استفاده از داده آزمایشی بیانگر دقت طبقه بندی کلی ۹۲ درصد است. نتایج قابلیت کاربرد و موثر بودن این روش را در تشخیص عیب‌های پمپ نشان می‌دهد.

مراجع

- [1]. Jegadeeshwaran, R. and V. Sugumaran, Comparative study of decision tree classifier and best first tree classifier for fault diagnosis of automobile hydraulic brake system using statistical features. *Measurement*, 2013. **46**(9): p. 3247-3260.
- [2]. Kusuma, J.A. and F.Y. Utama. Centrifugal Pump Bearing Analysis With Amplitude Indicator Using Vibration Meter. in *International Joint Conference on Science and Engineering (IJCSE 2020)*. 2020. Atlantis Press.
- [3]. Al-Najjar, B., Condition-based maintenance: Selection and improvement of a cost-effective vibration-based policy in rolling element bearings. 1997, KFS AB, Lund.
- [4]. Al-Najjar, B., The lack of maintenance and not maintenance which costs: A model to describe and quantify the impact of vibration-based maintenance on company's business. *International Journal of Production Economics*, 2007. **107**(1): p. 260-273.
- [5]. Jung, D., Z. Zhang, and M. Winslett. Vibration analysis for iot enabled predictive maintenance. in *2017 IEEE 33rd International Conference on Data Engineering (ICDE)*. 2017. IEEE.
- [6]. Al-Najjar, B., Condition-based maintenance: Selection and improvement of a cost-effective vibration-based maintenance policy for rolling element bearings. 1997, Lund University.
- [7]. Beebe, R.S. and R.S. Beebe, Predictive maintenance of pumps using condition monitoring. 2004: Elsevier.
- [8]. Bianchini, A., J. Rossi, and L. Antipodi, A procedure for condition-based maintenance and diagnostics of submersible well pumps through vibration monitoring. *International Journal of System Assurance Engineering and Management*, 2018. **9**(5): p. 999-1013.
- [9]. Uslu, S., Optimization of diesel engine operating parameters fueled with palm oil-diesel blend: Comparative evaluation between response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN). *Fuel*, 2020. **276**: p. 117990.

بررسی رفتار ارتعاشی پمپ در حین ایجاد کاویتاسیون و ارائه مدلی هوشمند برای پیش بینی کاویتاسیون

حمید مظفری^{۱*}، امیر حیدری نیا^۲

۱- استادیار، گروه مکانیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

۲- دانشجو کارشناسی ارشد، گروه مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد بروجرد، بروجرد، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: mozafari.h@gmail.com

چکیده:

کاویتاسیون عملکرد پمپ را دچار اختلال کرده به طوری که دبی و هد پمپ کاهش یافته و به عبارتی کارایی پمپ را مختل می کند پس برای کاهش صدمات وارده به پمپ و جلوگیری از کاهش دبی و هد پمپ، تشخیص زود هنگام کاویتاسیون لازم و ضروری است. بنابراین در این تحقیق یک روش هوشمند برای تشخیص این پدیده پیاده سازی شد. در این تحقیق ابتدا داده های ارتعاشی از حالت سالم و حالت کاویتاسیون اکتساب شدند. سپس توسط روش تبدیل موجک و تجزیه مدهای ذاتی پردازش شده و از آنها ویژگی های آماری استخراج گردید. در نهایت با استفاده از این ویژگی ها مدل شبکه عصبی مصنوعی برای تشخیص کاویتاسیون پیاده سازی شد. نتایج نشان داد روش پردازش سیگنال بر دقت شبکه عصبی در تشخیص کاویتاسیون تاثیر گذار بود به طوری که در حالت پردازش سیگنال توسط تبدیل موجک دقت شبکه عصبی در تشخیص کاویتاسیون ۸۶٪ و در حالت پردازش توسط تجزیه مدهای ذاتی ۹۹٪ بود. در مجموع بررسی نتایج نشان داد که بهترین مدل شبکه عصبی مصنوعی دارای حساسیت ۹۸٪ در تشخیص کاویتاسیون بود.

کلمات کلیدی: پمپ گریزاز مرکز، کاویتاسیون، ارتعاش، شبکه عصبی.

Investigating the Vibration Behavior of the Pump During Cavitation and Providing an Intelligent Model for Predicting Cavitation

Hamid Mozaffari^{1*}, Amir Heidarinia²

1. Assistant Professor, Department of Mechanics, Payame Noor University, Tehran, Iran
2. M.SC student, Department of Mechanics, Islamic Azad University, Boroujerd Branch, Boroujerd, Iran

Corresponding author Email address: mozafari.h@gmail.com

ABSTRACT:

Cavitation disrupts the operation of the pump so that the flow and pump head are reduced, in other words, cavitation disrupts the efficiency of the pump. Therefore, early detection of cavitation is necessary to reduce damage to the pump and prevent flow and head flow in the pump. Therefore, in this study, an intelligent method was implemented to detect this phenomenon. In this study, vibration data were first acquired from the healthy state and the cavitation state. Then it was processed by wavelet transform (WT) method and empirical mode decomposition (EMD) and statistical properties were extracted from them. Finally, using these features, an artificial neural network model was implemented to detect cavitation. The results showed that the signal processing method had an effect on the accuracy of the neural network in detecting cavitation, so that in the signal processing mode WT the accuracy of the neural network in cavitation detection was 86% and in the processing mode by EMD 99%. Overall, the results showed that the best model of artificial neural network had a sensitivity of 98% in the detection of cavitation.

Keywords: centrifugal pump, cavitation, vibration, neural network.

۱- مقدمه

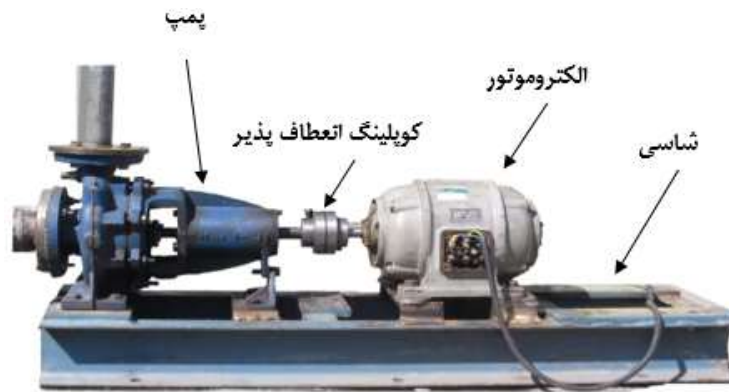
یکی از کاربردی‌ترین وسایلی که در صنایع مختلفی مانند نفت، گاز، پتروشیمی، معدن، صنایع غذایی و مورد توجه‌اند پمپ‌های گریز از مرکز هستند. هر گونه ایراد در این تجهیزات سبب توقف خط تولید یا ایجاد اختلال در فرایند تولید خواهد شد. در نتیجه تشخیص و شناسایی به موقع و دقیق عیوب پمپ‌ها به منظور افزایش سطح آماده به کاری آنها لازم است [۱]. تشخیص عیوب پمپ‌ها نه تنها هزینه‌های تعمیرات پمپ‌ها کاهش می‌دهد بلکه مدت زمان توقف خط تولید و ضررهای مالی واحد مربوطه به حداقل خواهد رسید. معمولاً عیوبی که در پمپ‌های گریز از مرکز بسیار مشاهده شده و سبب ایجاد اختلال در کارکرد آنها می‌شوند به دو دسته عیوب مکانیکی و عیوب در ارتباط با سیال دسته بندی می‌شوند. عیوب مکانیکی مانند خوردگی در پروانه، خرابی یاتاقان‌های پمپ و خرابی آب بند و نشتی اما تنها عیب مرتبط با سیال، پدیده کاویتاسیون است [۲]. اگر در ورودی پمپ فشار مایع در حال پمپاژ از فشار بخار کمتر شود در این حالت فاز مایع بخار شده و حباب‌هایی در ورودی پمپ تشکیل می‌شوند که به همراه سیال در محفظه پمپ می‌چرخند و به سمت محل با فشار بالاتر پمپاژ می‌شوند [۳]. در طی این مسیر با افزایش فشار بالا دستی، حباب‌های ایجاد شده تحت فشار ترکیده و در ناحیه ترکیدگی حباب‌ها، فضای خالی ایجاد می‌شود که سیال در حال پمپاژ با سرعت بالا سعی در پر کردن فضای خالی را داشته که این موضوع سبب ایجاد ضربه به اجزاء داخلی پمپ شده و با ارتعاش و سرو صدا همراه است. این پدیده را کاویتاسیون می‌گویند. حال بسته به شدت کاویتاسیون و فشار بالا دستی، شدت برخورد ذرات به پره‌های پمپ، کم و زیاد می‌شود که در نتیجه این برخورد پروانه دچار خوردگی شده و یا حفره‌هایی در سطح آن ایجاد می‌گردد. کاویتاسیون عملکرد پمپ را دچار اختلال کرده به طوری که دبی و هد پمپ کاهش یافته و به عبارتی کارایی پمپ را مختل می‌کند [۴]. از طرف دیگر در پمپ‌های گریز از مرکز پروانه‌ها نقش قلب پمپ را دارند و چنانچه دچار مشکل شوند پمپ از کار می‌افتد. خرابی در یاتاقان‌های حمل‌کننده محور پمپ سبب افزایش اصطکاک شده و به الکتروموتور کوپل شده با پمپ فشار آورده و هم چنین با افزایش شدت خرابی در یاتاقان، محور پمپ که پروانه به آن متصل است، نمی‌تواند بچرخد. خرابی در آب بند و نشتی پمپ نیز فشار و دبی پمپ را کاهش داده به طوری که عملکرد پمپ مختل می‌گردد [۵]. اما در بین عیوب نامبرده، تنها عیبی که سایر عیوب از آن منتج می‌شود پدیده کاویتاسیون است [۵]. لذا برای کاهش صدمات وارده به پمپ و جلوگیری از آسیب به سایر بخش‌های آن، تشخیص زود هنگام کاویتاسیون و رفع آن لازم و ضروری است. لذا هدف از انجام این پایان نامه تشخیص پدیده کاویتاسیون با استفاده از تکنیک‌های هوش مصنوعی توسط آنالیز ارتعاش می‌باشد.

۲- روش انجام تحقیق

پمپ مورد استفاده در این تحقیق پمپ گریز از مرکز با محور افقی اتانرم بود. این پمپ ساخت شرکت پمپیران است. این پمپ دارای محفظه حلزونی است که پروانه آن از نوع یک سر آویز بوده و مطابق با استاندارد DIN24255 ساخته شده است. آبنبند این نوع پمپ از نوع نوار گرافیکی است که با یک قطعه به نام عینکی اطراف محور را آب بندی کرد. به منظور راه اندازی پمپ گریز از مرکز، از موتور الکتریکی زیمنس ساخت آلمان استفاده شد. موتور الکتریکی و پمپ بر روی یک شاسی فولادی مطابق شکل ۱ نصب شدند. این موتور از طریق کوپلینگ با موتور الکتریکی کوپل شد. به منظور کوپل کردن دقیق موتور الکتریکی و پمپ گریز از مرکز از دستگاه ایزی بالانسر^۱ و سنسورهای لیزری استفاده شد. سنسورهای لیزری بر روی محور پمپ

¹ Easy Balancer

و محور موتور نصب شدند. ابتدا موقعیت قرار گیری پمپ بر روی شاسی فولادی تثبیت شد سپس با وارد کردن ابعاد پمپ و موتور دستگاه ایزی بالانس اطلاعات لازم جهت بالاس کردن و کوپل کردن را در اختیار ما قرار داد. در صورتی که عملیات کوپلینگ موتور و پمپ با دقت و به درستی انجام نشود ارتعاشات ناشی از ناهمراستایی و ناهم محوری در مجموعه ایجاد می شود و باعث ایجاد خطا در طول داده برداری می گردد. در این حالت ارتعاشات تولیدی ناشی از کاویتاسیون با ارتعاشات تولیدی از ناهمراستای و ناهم محوری قاطی شده و داده های ارتعاشی دارای نویز و خطا هستند که امکان تشخیص کاویتاسیون میسر نخواهد شد.



شکل ۱- مجموعه شاسی، پمپ و الکتروموتور

۲-۱- بررسی و ایجاد شرایط برای ایجاد کاویتاسیون به طور مصنوعی

کاویتاسیون یکی از خطرناکترین حالت هایی است که ممکن است برای یک پمپ به وجود آید. آب یا هر مایع دیگری، در هر درجه حرارتی به ازای فشار معینی تبخیر می شود. هرگاه درحین جریان مایع در داخل چرخ یک پمپ، فشار مایع در نقطه ای از فشار تبخیر مایع در درجه حرارت مربوطه کمتر شود، حباب های بخار یا گازی در فاز مایع به وجود می آیند که به همراه مایع به نقطه ای دیگر با فشار بالاتر حرکت می نمایند. اگر در محل جدید فشار مایع به اندازه کافی زیاد باشد، حباب های بخار در این محل تقطیر شده و در نتیجه ذراتی از مایع از مسیر اصلی خود منحرف شده و با سرعت های فوق العاده زیاد به اطراف و از جمله پره ها برخورد می نمایند. در چنین مکانی بسته به شدت برخورد، سطح پره ها خورده شده و متخلخل می گردد. برای مشخص کردن قابلیت کاویتاسیون سیستم در سیال در حال جریان از پارامتر کاویتاسیون استفاده شد. این پارامتر به صورت رابطه ۱ تعریف می گردد [۶]:

$$\Delta = \frac{P - P_v}{\rho V^2} \quad 1$$

که در رابطه فوق P برابر با فشار مطلق، P_v فشار بخار مایع، ρ چگالی مایع و V سرعت سیال است. وقتی رابطه ۳-۱ وقتی دلتا برابر با صفر است فشار مایع به فشار بخار رسیده و جوشیدن اتفاق می افتد. ضریب دلتا مشخص کننده ظرفیت مکش در نقطه بهره برداری است. شکل دیگر ضریب کاویتاسیون به فرم رابطه ۲ است [۶]:

$$\Delta = \frac{(H_a - H_i) H_v}{H} \quad 2$$

در رابطه فوق H_a فشار هوا، H_v فشار بخار آب و H هد کل تامینی توسط پمپ. $NPSH$ هد خالص مثبت در دهانه مکش است که بیان کننده میزان هد (Head) یا تراز انرژی است که سیال باید داشته باشد تا در فاز مایع (تک فاز) باقی بماند و به طور

مستقیم بر ایجاد کاویتاسیون تاثیر گذار است. با توجه شرایطی که پمپ در آن کار می کند برای جلوگیری از پدیده کاویتاسیون باید فشار مکش مثبت خالص موجود از فشار مکش مثبت خالص مورد نیاز بیشتر باشد. در این تحقیق برای ایجاد پدیده کاویتاسیون سه عمل به طور همزمان انجام شد [۷].

۱- محدود کردن جریان ورودی به پمپ

۲- استفاده از سیال با دمایی نزدیک به ۷۰ درجه سلسیوس

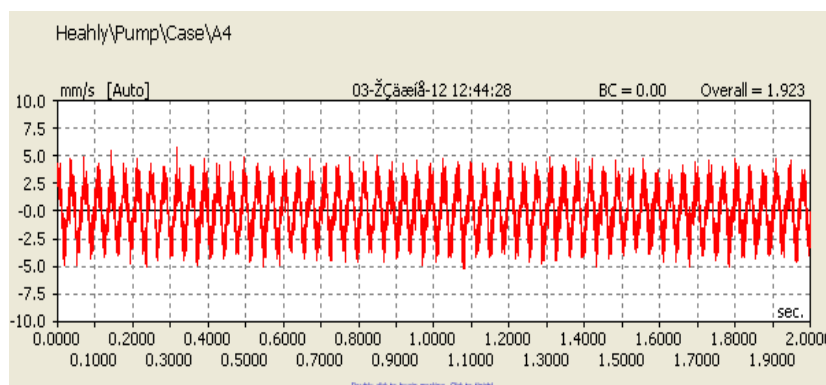
۳- پایین تر قرار دادن لوله مکش از سطح پمپ .

۲-۲- جمع آوری داده های ارتعاشی پمپ در حالت سالم و در حالت ایجاد کاویتاسیون

در این تحقیق برای اندازه گیری ارتعاشات تولیدی در پمپ برای هر دو حالت سالم و حالت کاویتاسیون از سیستم تحصیل داده و حسگر ارتعاش سنج استفاده شد. این دستگاه با نام تجاری Easy Viber معروف است و ساخت شرکت VMI سوئد است. همچنین این سیستم از طریق کابل به حسگر ارتعاش سنج VMI 102 متصل است که با دریافت داده های ارتعاشی آنها را در بانک اطلاعاتی خود ذخیره می کند. همچنین یک برنامه رابط بین سامانه تحصیل داده و کامپیوتر وجود دارد که فقط از طریق این برنامه میتوان داده های ثبت شده را در سیستم ذخیره کرد. این برنامه SpectraPro4 نام دارد. خروجی این برنامه به صورت فایل Excel است. لازم به ذکر است در این تحقیق ارتعاشات در یاتاقان خارجی اندازه گیری شدند. هدف از این کار این است تا بتوان بهترین موقعیت و محل را برای ثبت داده های ارتعاشی پیدا کرد تا بتوان بالاترین دقت را در تشخیص کاویتاسیون داشت. با توجه به اینکه پمپ های گریز از مرکز در یک دور خاصی در حالت بهینه کار می کنند لذا در این تحقیق پمپ مورد بررسی در دور ۱۴۵۰ دور در دقیقه تنظیم شد. برای تنظیم دور الکتروموتور از دستگاه اینورتور سه فاز سری LS-IS7 استفاده شد.

۲-۳- پردازش سیگنال های ارتعاشی توسط روش تبدیل موجک و تجزیه مدهای ذاتی

خروجی دستگاه ثبت داده یا همان سامانه تحصیل داده سیگنال های ارتعاشی مطابق شکل ۲ هستند که در حوزه زمان می باشند. سیگنال های زمانی اطلاعات دقیقی از موقعیت و محل عیب در اختیار ما قرار نمی دهند لذا باید سیگنال مورد نظر پردازش شده و اطلاعات دقیقی از داخل سیگنال استخراج شوند. در این تحقیق هر سیگنال ارتعاشی توسط دو روش تبدیل موجک و تجزیه مدهای ذاتی پردازش و تجزیه شد.



شکل ۲- سیگنال ارتعاشی پمپ آب در حالت سلامت و در موقعیت عمودی حسگر

۲-۴- استخراج ویژگی های آماری از سیگنال های پردازش شده

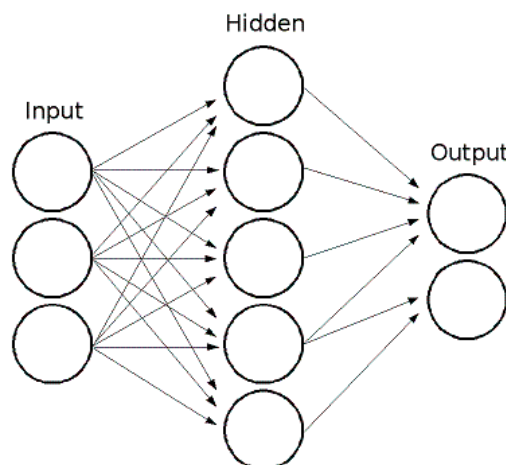
سیگنال های پردازش شده حاوی اطلاعات مفیدی از کاویتاسیون هستند که برای فشرده کردن این اطلاعات و انسجام دهی به آنها از این سیگنال های پردازش شده ویژگی های آماری استخراج شد. در این تحقیق ده ویژگی آماری شامل میانگین، انحراف معیار، جذر میانگین مربعات، مقدار دامنه قله سیگنال، ضریب تیزی، واریانس، ضریب پراکندگی، لغزش، چولگی و کورتوسیس بودند.

۲-۵- انتخاب ویژگی های مهم و حاوی اطلاعات مربوط به کاویتاسیون

در بخش قبل ده ویژگی معرفی شد که این ویژگی ها از هشت سطح ضرایب جزئیات-یک تقریب و هشت زیرباند یا IMF استخراج می شوند. در مجموع در روش تبدیل موجک از هر سیگنال پردازش شده ۹۰ ویژگی و در روش پردازش سیگنال توسط تجزیه مدهای تجربی ۸۰ ویژگی استخراج شد اما لازم به ذکر این است که تعداد ویژگی همگی حاوی اطلاعات مربوط به کاویتاسیون نیستند و معمولا تعداد مشخصی از آنها برای تشخیص کاویتاسیون مناسب هستند. به فرایند انتخاب ویژگی های بهینه انتخاب ویژگی یا Feature Selection گفته میشود. در این تحقیق از روشی براساس مقایسه مقادیر هر ویژگی برای دو حالت سالم و کاویتاسیون استفاده شد که در فصل چهارم نتایج انتخاب ویژگی ارائه شده است. عملا با انتخاب ویژگی، اطلاعات اضافی از مجموعه داده ها می گردد.

۲-۶- مدلسازی و ایجاد مدل هوش مصنوعی

در این تحقیق برای مدلسازی روش تشخیص هوش مصنوعی از شبکه عصبی چند لایه با تعدد نرون های مختلف در لایه میانی و لایه ورودی استفاده شد و در نهایت بهترین مدل برای تشخیص کاویتاسیون استفاده شد. ساختار شبکه عصبی مورد استفاده جهت تخمین و پیش بین کاویتاسیون در شکل ۳ نشان داده شده است. در این تحقیق از دو پارامتر حساسیت و دقت طبقه بندی کلی جهت تشخیص کاویتاسیون استفاده شد. برای محاسبه این دو پارامتر باید ماتریس اغتشاش خروجی مدل تحلیل گردد. در زیر حساسیت شبکه عصبی و دقت کلی آن نشان داده شده است.

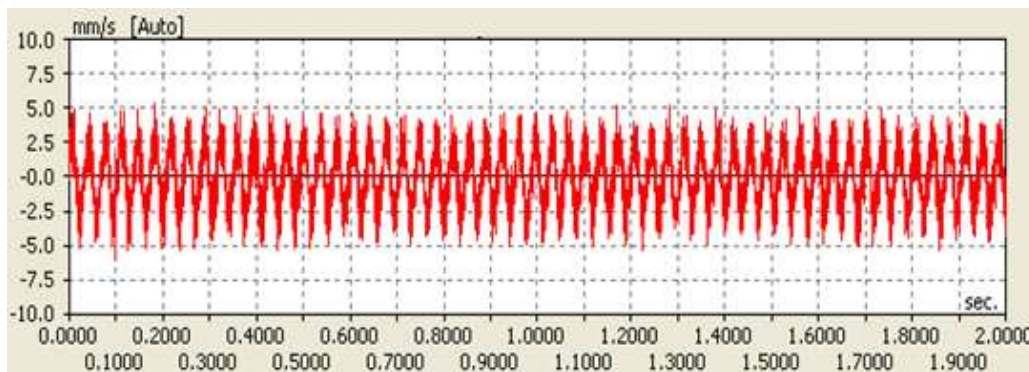


شکل ۳- نمایش یک شبکه چند لایه

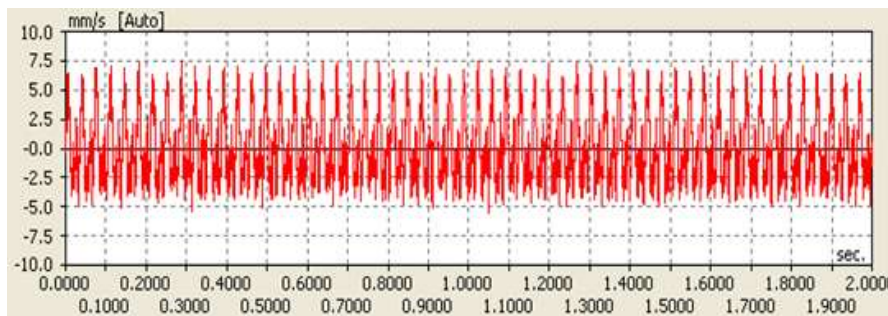
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تحلیل سیگنال

در شکل ۴ و ۵ رفتار ارتعاشی پمپ در حالت سلامت در حالت رخ دادن کاویتاسیون برای موقعیت عمودی نصب حسگر نشان داده شده است. رفتار ارتعاشی پمپ در حالت سالم یک رفتار سینوسی است که دامنه تغییرات و نوسان ارتعاشات در ابطه ۵- تا ۵+ تغییر میکند. این سیگنال فاقد هر گونه نبض ارتعاشی است که نشان دهنده تغییرات در ارتعاشات باشد. در حالت سالم پمپ هیچ گونه مولفه یا رفتار ارتعاشی نامتعارف و بر هم زننده طیف ارتعاشی مشاهده نشد و طیف ارتعاشی کاملاً متقارن است. بررسی رفتار ارتعاشی پمپ در حالت رخ داد کاویتاسیون نشان داد که دامنه ارتعاشات پمپ در حدود ۴۰٪ افزایش یافت به طوری که دامنه تغییرات آن بین ۵- تا ۷/۵+ میلی‌متر بر ثانیه در نوسان است و دارای ظاهر نامتقارن است. در مجموع بررسی رفتار ارتعاشی در حوزه زمان نشان داد که با ایجاد کاویتاسیون هم دامنه ارتعاشات افزایش یافت و هم شکل متقارن سیگنال تغییر کرد.

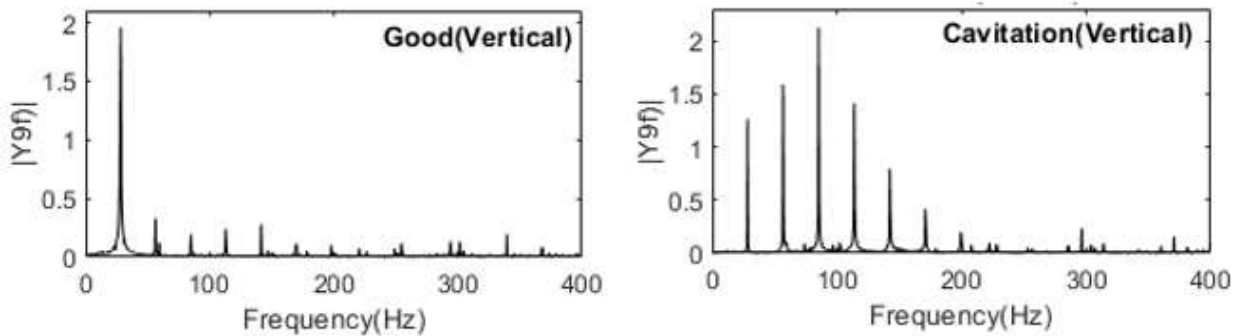


شکل ۴- سیگنال زمانی پمپ گریز از مرکز در حالت سلامت پمپ در راستای عمودی



شکل ۵- سیگنال زمانی پمپ گریز از مرکز در حالت رخ داد کاویتاسیون در راستای عمودی

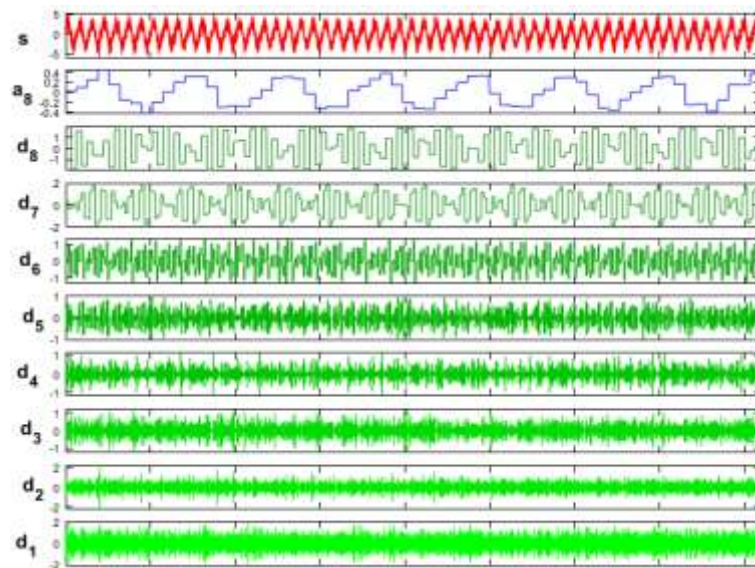
در شکل ۶ طیف فرکانسی پمپ در حالت سلامت و حالت کاویتاسیون نشان داده شده است. در حالت سلامت یک مولفه فرکانسی غالب در فرکانس ۲۸/۵ هرتز در هر سه راستای افقی، عمودی و جانبی نشان داده شده است. در هر سه موقعیت نصب حسگر رفتار طیف فرکانسی کاملاً مشابه هم هستند. قله‌های فرکانسی دیگری در طیف فرکانسی وجود دارد که دامنه این قله‌ها بسیار کم است. در حالت رخ دادن کاویتاسیون تعداد فرکانس‌های غالب افزایش یافتند. در حالت رخ دادن کاویتاسیون فرکانس‌های غالب ۲۸/۵، ۵۷، ۱۱۳/۵، ۱۴۲ و ۱۷۰/۵ هرتز هستند اما در هر سه موقعیت نصب حسگر یک فرکانس خاص دارای بیشینه دامنه تغییرات بود. رفتار طیف فرکانسی در حالت جانبی و افقی تا حدودی شبیه هم است اما رفتار آن در حالت نصب عمودی حسگر کاملاً متفاوت بود.



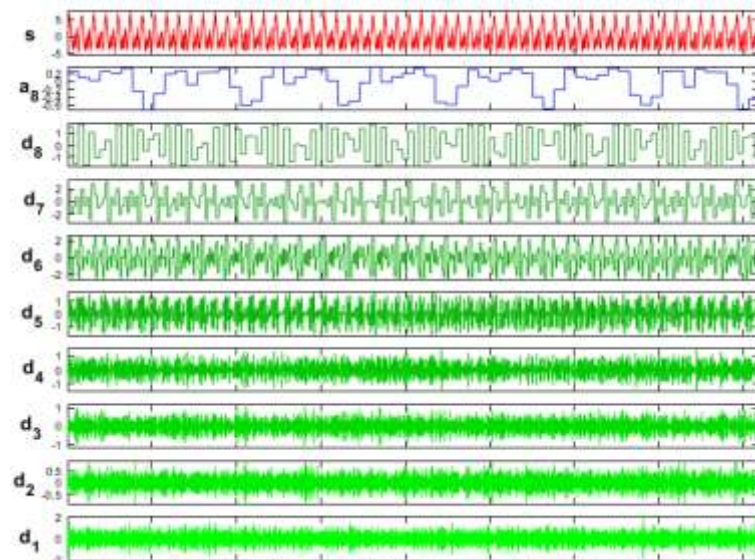
شکل ۶- طیف فرکانسی سیگنال‌های ارتعاشی پمپ در حالت سلامت و کاویتاسیون

در شکل‌های ۷ و ۸ تجزیه سیگنال توسط تبدیل موجک برای حالت سلامت و حالت کاویتاسیون نشان داده شده است. در بخش تحلیل سیگنال در حوزه فرکانس مشخص شد که بالاترین مولفه فرکانسی موجود در سیگنال‌های ارتعاشی ۳۷۰ هرتز است. با توجه به خاصیت تبدیل موجک و تفکیک سیگنال به اجزای فرکانس بالا و پایین، هر سیگنال به هشت سیگنال جزئیات و یک سیگنال تقریب دسته بندی شد که در جدول ۱ محدوده فرکانسی هر سیگنال تفکیک شده نشان داده شده است. همانطور که مشخص است هر بخش از سیگنال تجزیه شده رفتار و تغییرات زمانی محدوده فرکانسی خاصی را نشان می‌دهد که با بررسی و مقایسه این بخش‌ها با هم برای حالت سلامت و حالت کاویتاسیون می‌توان به اختلاف آنها پی برد و علائم یافتن و آشکارسازی کاویتاسیون را تشخیص داد. برای سایر موقعیت‌های حسگرها نیز محدوده فرکانسی سیگنال‌های تجزیه شده مشابه جدول ۱ است. در مجموع بررسی سیگنال‌ها نشان داد بیشترین اختلاف بین حالت سلامت پمپ و حالت کاویتاسیون در سیگنال تقریب ۸، سیگنال جزئیات ۷، جزئیات ۴، جزئیات ۳، جزئیات ۲ و جزئیات ۱ مشاهده شد. البته این موضوع به صورت بررسی ظاهری نتیجه گرفته شد که در ادامه برای انتخاب بخش تجزیه شده حاوی اطلاعات کاویتاسیون از روش انتخاب ویژگی استفاده خواهد شد. با توجه به اینکه ضرایب جزئیات ۱ تا ۴ اجزای فرکانس بالا هستند می‌توان چنین گفت که بیشتر تفاوت‌ها بین سیگنال‌های ارتعاشی حالت سالم و کاویتاسیون در اجزای فرکانسی بالا مشاهده شد.

در شکل ۹ خروجی تجزیه مدهای ذاتی سیگنال ارتعاشی پمپ در حالت سلامت نشان داده شده است. در این روش سیگنال ارتعاشی به هشت زیر باند یا هشت مولفه ذاتی تجزیه شده است. هر زیر باند یا هر IMF رفتار تعداد خاصی از مولفه های فرکانسی را نشان میدهد. همانند تبدیل موجک که هر سیگنال تجزیه شده حاوی اطلاعات طیفی خاص از فرکانسها است در این روش هم هر زیر باند رفتار فرکانس خاصی را در سیگنال اصلی نشان میدهد. خوبی این روش این است که فرض میکند هر سیگنال فقط از زیرباندهایش تشکیل شده و فرکانس های اضافی و گذرا را از سیگنال حذف میکند. در شکل ۱۰ تجزیه سیگنال به زیر باندهایش در حالت کاویتاسیون نشان داده شده است. با مقایسه تک تک زیر باندها با هم و مقایسه حالت سلامت و حالت کاویتاسیون میتوان علائم و نشانه هایی از کاویتاسیون را در سیگنال های پردازش شده پیدا کرد که به واسطه آن میتوان یک روش برای تشخیص هوشمند کاویتاسیون ارائه کرد. در تمام زیر باندها اختلاف هایی بین سیگنال حالت سالم و کاویتاسیون وجود دارد.



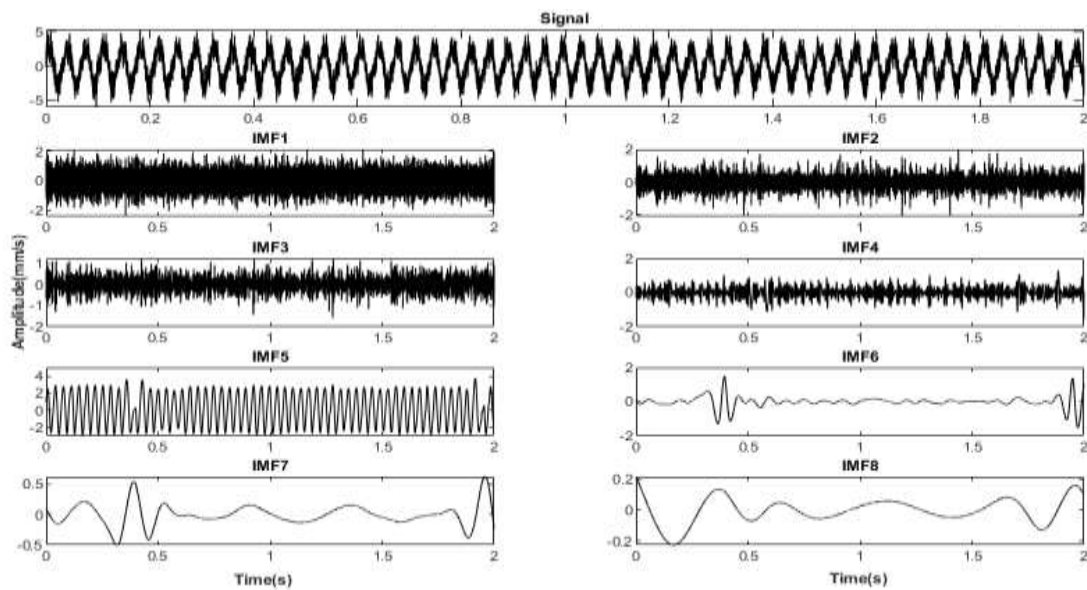
شکل ۷- تبدیل موجک سطح هشت (سیگنال حالت سلامت پمپ)



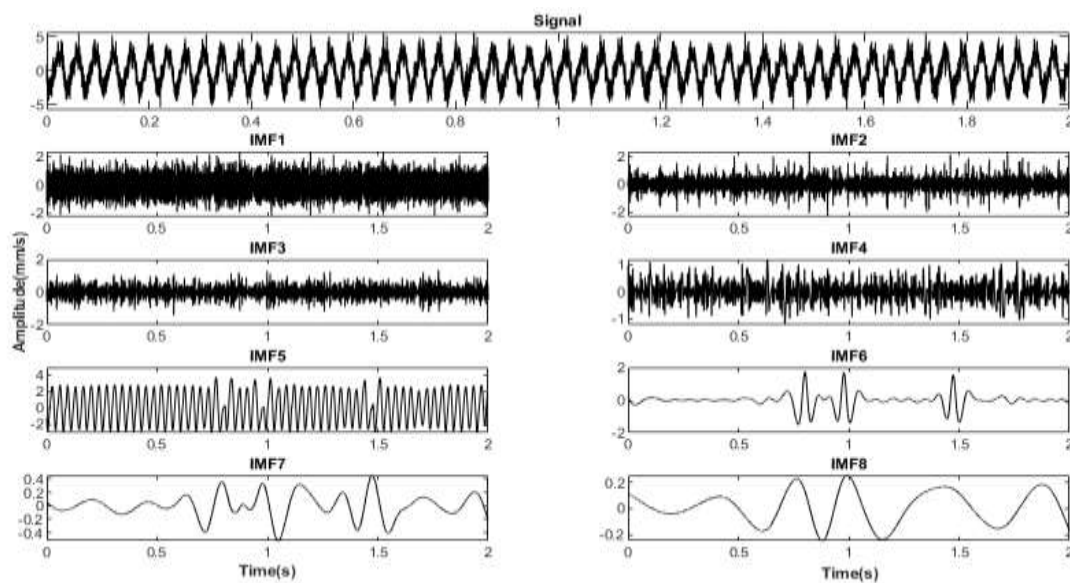
شکل ۸- تبدیل موجک سطح هشت (سیگنال حالت رخ دادن کاویتاسیون)

جدول ۱- محدوده فرکانسی سیگنال‌های تجزیه شده توسط تبدیل موجک

محدوده فرکانسی (هرتز)	خروجی تبدیل موجک
۱۹۲ تا ۳۸۴	جزئیات ۱ (d1)
۹۶ تا ۱۹۲	جزئیات ۲ (d2)
۴۸ تا ۹۶	جزئیات ۳ (d3)
۲۴ تا ۴۸	جزئیات ۴ (d4)
۱۲ تا ۲۴	جزئیات ۵ (d5)
۶ تا ۱۲	جزئیات ۶ (d6)
۳ تا ۶	جزئیات ۷ (d7)
۱/۵ تا ۳	جزئیات ۸ (d8)
۰/۷۵ تا ۱/۵	تقریب ۸ (a8)



شکل ۹- پردازش سیگنال ارتعاشی پمپ در حالت سالم توسط روش تجزیه مدهای ذاتی



شکل ۱۰- پردازش سیگنال ارتعاشی پمپ در حالت کاویتاسیون توسط روش تجزیه مدهای ذاتی

۳-۲- استخراج و انتخاب ویژگی

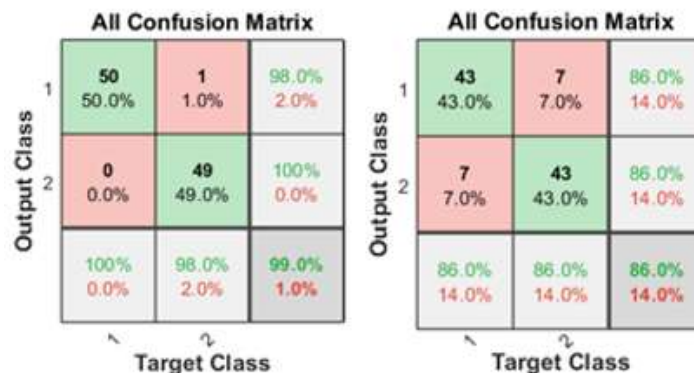
نتایج انتخاب ویژگی در جدول ۴-۲ ارائه شده است. همانطور که نتایج نشان داد ویژگی‌های برتر شامل F1، F2، F3، F8 و بودند. هم چنین در بحث تحلیل و پردازش سیگنال توسط روش تبدیل موجک و تجزیه مدهای ذاتی نتایج نشان داد که در روش تبدیل موجک سیگنال تقریب هشتم، جزئیات اول، دوم و سوم بخش‌هایی هستند که دارای بیشترین اطلاعات از کاویتاسیون بودند. هم چنین در روش تجزیه مدهای ذاتی سیگنال‌های زیر باند اول، دوم و سوم نیز دارای بیشترین اطلاعات مربوط به کاویتاسیون بودند.

جدول ۲- نتایج انتخاب ویژگی های برتر

ویژگی برتر	روش پردازش سیگنال
Ap8-F1 De1-F1, De1-F8 De2-F1, De2-F8	تبدیل موجک
IMF1-F1, IMF1-F2 IMF2-F8 IMF3-F1	تجزیه مدهای تجربی

۳-۳- مدلسازی شبکه عصبی مصنوعی

در شکل ۱۱ نتایج تشخیص پدیده کاویتاسیون با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی به ازای موقعیت های مختلف نصب حسگر نشان داده شده است. دقت شبکه عصبی ۸۶٪ به دست آمد. حساسیت طبقه بند، دقت طبقه بند در تشخیص کاویتاسیون است که در این تحقیق که حساسیت شبکه عصبی برای تشخیص کاویتاسیون ۸۶٪ به دست آمد. در شکل ۱۱ نتایج تشخیص کاویتاسیون با استفاده از سیگنال های پردازشی توسط تجزیه مدهای ذاتی نشان داده شده است. نتایج نشان داد که روش پردازش سیگنال با استفاده از تجزیه مدهای ذاتی بیشتر از روش تبدیل موجک بود. دقت کلی مدل شبکه عصبی پیاده سازی شده برابر با ۹۹٪ بود.



شکل ۱۱- نتایج تشخیص کاویتاسیون با استفاده از سیگنال های پردازشی توسط (راست) تبدیل موجک. (چپ: تجزیه مدهای ذاتی)

۴- نتیجه گیری

رفتار ارتعاشی پمپ در حالت سالم یک رفتار سینوسی است که دامنه تغییرات و نوسان ارتعاشات در ابطه ۵- تا ۵+ تغییر کرد. این سیگنال فاقد هر گونه نبض ارتعاشی بود که نشان دهنده تغییرات در ارتعاشات است. در حالت سلامت پمپ یک مولفه فرکانسی غالب در فرکانس ۲۸/۵ هرتز وجود دارد. قله های فرکانسی دیگری در طیف فرکانسی وجود دارند که دامنه این قله ها بسیار کم است. در حالت رخ دادن کاویتاسیون تعداد فرکانس های غالب افزایش یافتند. در حالت رخ دادن کاویتاسیون فرکانس های غالب ۲۸/۵، ۵۷، ۱۱۳/۵، ۱۴۲ و ۱۷۰/۵ هرتز هستند. بیشترین اختلاف بین حالت سلامت پمپ و حالت کاویتاسیون در سیگنال تقریب ۸، سیگنال جزئیات ۷، جزئیات ۴، جزئیات ۳، جزئیات ۲ و جزئیات ۱ مشاهده شد. با توجه به اینکه ضرایب جزئیات ۱ تا ۴ اجزای فرکانس بالا هستند می توان چنین گفت که بیشتر تفاوت ها بین سیگنال های ارتعاشی حالت سالم و کاویتاسیون در

اجزای فرکانسی بالا مشاهده شد. دقت کلی مدل در تشخیص حالت پمپ برای سیگنالهای پردازش شده توسط تبدیل موجک ۸۶٪ و برای روش پردازشی توسط روش ۹۹٪ بود.

مراجع

- [1]. Panda, A.K., J.S. Rapur, and R. Tiwari, Prediction of flow blockages and impending cavitation in centrifugal pumps using Support Vector Machine (SVM) algorithms based on vibration measurements. *Measurement*, 2018. **130**: p. 44-56.
- [2]. Li, X., et al., Effects of flow pattern on hydraulic performance and energy conversion characterisation in a centrifugal pump. *Renewable Energy*, 2020. **151**: p. 475-487.
- [3]. Murovec, J., et al., Psychoacoustic approach for cavitation detection in centrifugal pumps. *Applied Acoustics*, 2020. **165**: p. 107323.
- [4]. Al-Obaidi, A.R., Investigation of effect of pump rotational speed on performance and detection of cavitation within a centrifugal pump using vibration analysis. *Heliyon*, 2019. **5**(6): p. e01910.
- [5]. Pei, J., et al., Unsteady flow characteristics and cavitation prediction in the double-suction centrifugal pump using a novel approach. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*, 2020. **234**(3): p. 283-299.
- [6]. Gülich, J.F., *Centrifugal pumps*. Vol. 2. 2008: Springer.
- [7]. TAN, M.-g., H.-l. LIU, and S.-q. YUAN, Calculation of hydraulic loss in centrifugal pumps [J]. *Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition)*, 2007. **5**.

اثر پارامترهای محلول قلیایی بر مقاومت فشاری ملات ژئوپلیمری عمل آوری شده در دمای محیط

سروناز مرادی خا، حسین سخائی نیا^{۱*}، افشار علی حسینی^۲.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران ایران

ایمیل نویسنده مسئول: h.sakhaeinia@iauctb.ac.ir ، sakhaeih@gmail.com

چکیده:

بتن پرمصرف ترین مصالح در صنعت ساخت و ساز، بعد از آب است. اما فرآیند تولید سیمان پرتلند به عنوان ماده اصلی سازنده بتن، معایب عمده ای نیز دارد که از جمله آنها می توان به آلودگی محیط زیست به سبب تولید دی اکسید کربن، اشاره کرد. از این رو نیاز به استفاده از یک جایگزین برای سیمان پرتلند ضروری به نظر می رسد. در سال های اخیر ژئوپلیمر به عنوان یک عامل سیمانی دوستدار محیط زیست یا سبز، به عنوان جایگزینی برای سیمان پرتلند مطرح شده است. محلول فعال کننده قلیایی به عنوان تشکیل دهنده ساختار ژئوپلیمرها، نقش مهمی در فرایند ژئوپلیمریزاسیون و مشخصات فنی و مکانیکی ژئوپلیمرها دارد. از این رو مطالعه محلول فعال کننده قلیایی به لحاظ نوع محلول فعال کننده و پارامترهای تاثیرگذار محلول قلیایی بر مقاومت ژئوپلیمر، ضروری به نظر می رسد. از سوی دیگر در اکثر پژوهش های پیشین در این رابطه، از خاکستر بادی کلاس F و همچنین شرایط عمل آوری در دمای بالا استفاده شده است لذا در این پژوهش از شرایط عمل آوری در دمای محیط و خاکستر بادی کلاس C استفاده شد و نقش غلظت محلول های NaOH و KOH و نسبت SiO_2/Na_2O محلول سلیکات سدیم بر مقاومت های فشاری ۷ و ۲۸ روزه ملات ژئوپلیمری بر پایه خاکستر بادی کلاس C، مورد مطالعه قرار گرفت.

کلمات کلیدی: ژئوپلیمر، ملات ژئوپلیمری، هیدروکسید سدیم، هیدروکسید پتاسیم، سلیکات سدیم، خاکستر بادی کلاس C، مقاومت فشاری.

Effect of Associated Parameter of Alkaline Activator on Compressive of Geopolymer Mortar Based on Class C Fly Ash Cured at Ambient Condition

Sarvenaz Moradikhou¹, Hossein Sakhaeinia^{2*}, Afshar Alihosseini².

1. MSc. Student, Department of Chemical Engineering, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran Iran.
2. Department of Chemical Engineering, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran Iran.

Corresponding author Email address: h.sakhaeinia@iauctb.ac.ir, sakhaeih@gmail.com

ABSTRACT:

Concrete is the most widely consumed material in the world, after water. But the Ordinary Portland Cement (OPC) production process has major disadvantages due to CO₂ emission. Therefore, it seems necessary to find an alternative to OPC. Geopolymer has been introduced as a novel green cementing agent in recent years. Geopolymers are inorganic alumino-silicate materials produced from raw materials, rich in silica (SiO₂) and alumina (Al₂O₃), in combination with an alkaline activator solution. The alkaline activator solution is another pillar of the geopolymerization process, playing an important role in the formation of crystalline structures of Si and Al, therefore, it seems necessary to study the impact of various alkaline activator solutions on the mechanical strength of geopolymer. On the other hand, in most pervious research in this regard, class F fly ash and high temperature curing condition were used, hence, in this research class C flay ash and ambient curing condition were used to manufacture geopolymer mortar. In this experimental research, impact of NaOH and KOH concentration and SiO₂/Na₂O of sodium silicate solution on compressive strength of geopolymer mortar based on fly ash (class C), were investigated.

Keywords: geopolymer, geopolymer mortar, NaOH, KOH, sodium silicate, fly ash, compressive strength.

۱. مقدمه

بتن به علت دارا بودن ویژگی‌های خاص مانند شکل پذیری، در دسترس بودن مواد اولیه و ارزان بودن پرمصرف‌ترین مصالح ساختمانی بعد از آب است [۱]. اما فرایند تولید سیمان پرتلند معمولی، به عنوان ماده اصلی سازنده بتن معایب عمده زیست محیطی از جمله: مصرف بالای انرژی و تولید مقادیر زیاد دی‌اکسید کربن (CO_2) [۲]. به ازای تولید هر تن سیمان پرتلند $0.773-0.99$ تن CO_2 به جو وارد می‌شود [۳]. از سوی دیگر تغییرات آب و هوایی ناشی از گرمایش جهانی به یکی از نگرانی‌های مهم جامعه جهانی تبدیل شده است. علت اصلی پدیده انتشار گازهای گلخانه‌ای است و در بین گازهای گلخانه‌ای CO_2 بیشترین نقش را دارد [۴]. همچنین تولید سیمان پرتلند عامل انتشار ۷-۱۰ درصد از میزان جهانی انتشار CO_2 است [۵، ۶]. از این رو نیاز به استفاده از جایگزین برای سیمان پرتلند ضروری به نظر می‌رسد.

در سال‌های اخیر ژئوپلیمر به عنوان یک عامل سیمانی جدید و دوستدار محیط زیست، به عنوان جایگزینی برای سیمان پرتلند مطرح شده است که می‌تواند منجر به کاهش مشکلات زیست محیطی ناشی از تولید آن شود. ژئوپلیمر برای اولین بار در سال ۱۹۷۸ میلادی توسط Davidovits شیمیدان برجسته فرانسوی، به عنوان باینده‌های جدیدی از خانواده پلیمرهای معدنی، معرفی شد [۷]. ژئوپلیمرها مواد آلومیناسیلیکاتی غیرآلی هستند که از واکنش ژئوپلیمریزاسیون منبع آلومیناسیلیکاتی غنی از سیلیکا (SiO_2) و آلومینا (Al_2O_3)، با یک محلول فعال‌کننده قلیایی حاصل می‌شوند [۸]. ژئوپلیمریزاسیون واکنش سریع شیمیایی در شرایط قلیایی بین عناصر معدنی Si و Al است که باعث تشکیل زنجیره‌های سه بعدی پلیمری Si-O-Al می‌شود [۹، ۱۰]. از نقطه نظر خواص مهندسی مورد نیاز در مهندسی عمران، بتن و ملات‌های ژئوپلیمری خصوصیات مکانیکی و شیمیایی بهتری نسبت به بتن‌های معمولی دارند که از جمله آنها می‌توان به مقاومت‌های مکانیکی بیشتر و سخت شدن سریع [۱۱-۱۴]، مقاومت در برابر آتش‌سوزی و حرارت‌های بالا [۱۵-۱۷]، دوام بیشتر [۱۸]، نفوذپذیری کمتر و مقاومت در برابر حمله نمک‌ها و اسیدها [۱۹] و خزش کمتر [۲۰، ۲۱]، اشاره کرد.

منبع آلومیناسیلیکاتی بسته به خواص مورد نیاز، هزینه و در دسترس بودن می‌تواند طبیعی مانند ژئولیت، صنعتی مانند متاکائولن و یا ضایعاتی مانند خاکستر بادی یا سرباره کوره آهن‌گدازی باشد [۲۲]. خاکستر بادی یک محصول جانبی و ضایعاتی است از سوختن زغال سنگ بدست می‌آید. پس از سوختن زغال سنگ در نیروگاه‌ها و غیره خاکستر به جا می‌ماند که در واقع ضایعات این صنعت است. خاکستر بادی در دو کلاس C (دارای مقادیر زیاد CaO) و F (حاوی مقادیر کم CaO) طبقه بندی می‌شود. خاکستر بادی به دلیل ماهیت ساختاری یکی از بهترین منابع آلومیناسیلیکاتی برای ساخت ژئوپلیمر است. در این پژوهش از خاکستر بادی کلاس C به عنوان منبع آلومیناسیلیکاتی، استفاده شد. محلول فعال‌کننده قلیایی نیز به عنوان یکی از دو بخش اصلی ژئوپلیمرها نقش مهمی را در تجزیه و تشکیل ساختار کریستالی Si و Al ایفا می‌کند و معمولاً بر مبنای سدیم یا پتاسیم که از فلزات قلیایی حلال هستند، انتخاب می‌شود. رایج‌ترین محلول فعال‌کننده قلیایی مورد استفاده در ژئوپلیمریزاسیون، ترکیبی از محلول هیدروکسید سدیم (NaOH) یا پتاسیم (KOH) با محلول سیلیکات سدیم (Na_2SiO_3) یا پتاسیم (K_2SiO_3) است [۱، ۲۳].

با توجه به نقش مهم محلول فعال‌کننده قلیایی در ژئوپلیمرها، بررسی و مطالعه نقش و میزان تاثیرگذاری محلول‌های فعال‌کننده قلیایی مختلف ضروری به نظر می‌رسد. غلظت محلول هیدروکسیدی، نسبت وزنی محلول سیلیکاتی به هیدروکسیدی، ریشو مدل ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ یا $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$) محلول سیلیکاتی، غلظت محلول سیلیکاتی و غیره، از پارامترهای تاثیرگذار محلول فعال‌کننده هستند. در همین راستا تحقیقات مختلفی توسط پژوهشگران در این زمینه انجام شده است که در ادامه به اختصار

به برخی از آنها پرداخته می‌شود. در پژوهش‌های آغازین در مورد ژئوپلیمرها توسط Davidovits [۲۴، ۲۵] از محلول NaOH یا KOH بدون محلول سیلیکاتی، به عنوان محلول فعال‌کننده قلیایی استفاده می‌شد. Cheng و همکاران [۱۵] در تحقیقات خود دریافتند که محلول فعال‌کننده قلیایی نقش مهمی در واکنش پلیمریزاسیون دارد و اضافه کردن یک محلول سیلیکاتی مانند Na_2SiO_3 یا K_2SiO_3 به محلول NaOH یا KOH، می‌تواند به بالا رفتن نرخ واکنش کمک و نتایج بهتری را همراه داشته باشد. Rashed [۲۶] در پژوهشی در مورد ژئوپلیمرها نتیجه‌گیری کرد که در حالت کلی، در اغلب موارد با افزایش غلظت محلول هیدروکسید سدیم تا یک غلظت خاص، مقاومت فشاری بتن ژئوپلیمری افزایش می‌یابد. مرادی خو و دیگران [۲۲] در پژوهشی در مورد بتن ژئوپلیمری بر پایه متاکائولن، از ترکیب NaOH و Na_2SiO_3 به عنوان محلول فعال‌کننده قلیایی استفاده و نتیجه‌گیری کردند با افزایش غلظت NaOH تا ۱۴ مول، مقاومت فشاری بتن افزایش می‌یابد اما با افزایش بیشتر غلظت تا ۱۶ مول، تغییر قابل ملاحظه‌ای در مقاومت فشاری دیده نمی‌شود در حالی که Patel و همکاران [۲۷] در پژوهشی مشابه، نتیجه‌گیری کردند که با افزایش غلظت محلول NaOH تا ۱۲ مول در بتن ژئوپلیمری بر پایه متاکائولن، مقاومت فشاری افزایش می‌یابد و افزایش غلظت به بیشتر از ۱۲ مول سبب کاهش مقاومت فشاری می‌شود. در مورد نسبت وزنی محلول سیلیکاتی به هیدروکسیدی، Hardjito و همکاران [۲۸] در پژوهش روی بتن ژئوپلیمری بر پایه خاکستر بادی کلاس F گزارش کردند که در هنگام استفاده از Na_2SiO_3 و محلول NaOH با غلظت ۱۴ مول، نسبت وزنی بهینه محلول $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ برابر با ۲/۵ است. در حالی که اسپرهم و دیگران [۱] در پژوهشی مشابه در مورد بتن ژئوپلیمری بر پایه خاکستر بادی کلاس F نتیجه‌گیری کردند نسبت وزنی بهینه محلول $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ در حالت استفاده از محلول NaOH با غلظت ۱۴ مول، ۱/۵ است.

با توجه به موارد گفته شده، در اکثر مقالات و پژوهش‌ها از محلول‌های فعال‌کننده قلیایی بر پایه سدیم استفاده شده است و تحقیقات زیادی در مورد محلول‌های قلیایی بر پایه سدیم و پارامترهای تاثیرگذار محلول فعال‌کننده قلیایی بر مقاومت فشاری بتن ژئوپلیمری مانند غلظت محلول NaOH، غلظت محلول سیلیکات سدیم، نسبت Na_2O به SiO_2 در محلول سیلیکات سدیم، نسبت وزنی محلول سیلیکات سدیم به محلول NaOH و همچنین بهینه‌یابی این پارامترها انجام شده است که محققان می‌توانند از این نتایج استفاده کنند. اما در مورد محلول KOH، بررسی پارامترهای مربوطه و بهینه‌یابی آنها تحقیقات بسیار اندکی انجام صورت گرفته است. از سوی دیگر در اکثر پژوهش‌ها بتن ژئوپلیمری و ملات ژئوپلیمری در دماهای ۶۰-۹۰ درجه سانتی‌گراد و مدت ۴-۲۴ ساعت عمل‌آوری می‌شوند. عمل‌آوری در دمای محیط باعث تغییر در نتایج مقاومت‌های ژئوپلیمر می‌شود زیرا به عنوان مثال میزان واکنش پذیری، سرعت انحلال منابع آلومیناسیلیکاتی در محلول فعال‌کننده قلیایی، در دماهای مختلف تفاوت دارد. با در نظر گرفتن این موضوع که در عمل استفاده از بتن و ملات در شرایط محیط انجام می‌شود و کیورینگ در آن فقط مختص آزمایشگاه است، بررسی نقش محلول‌های قلیایی مختلف در شرایط دمای محیط (شرایط استفاده واقعی) از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. لذا در این پژوهش آزمایشگاهی نقش غلظت محلول‌های NaOH و KOH و نسبت $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ محلول سیلیکات سدیم بر مقاومت‌های فشاری ۷ و ۲۸ روزه ملات ژئوپلیمری بر پایه خاکستر بادی کلاس C، مورد مطالعه قرار گرفت.

۲. روش آزمایشگاهی

۲.۱. مواد مصرفی

منبع آلومیناسیلیکاتی در این پژوهش خاکستر بادی کلاس C بود که آنالیز XRF آن در جدول ۱ ارائه شده است. از NaOH با خلوص ۹۸، KOH با خلوص ۹۰ درصد، Na_2SiO_3 مایع و K_2SiO_3 مایع، برای ساخت محلول‌های مختلف قلیایی

استفاده شد. جدول آنالیز شیمیایی این ۴ ماده در جدول ۲ ارائه شده است. ماسه مصرفی در این آزمایش از معادن اطراف تهران تهیه شد. آزمایش وزن مخصوص و جذب آب مطابق با استاندارد ASTM C128 [۲۹]، ضریب نرمی مطابق با استاندارد ASTM C136 [۳۰] و ارزش ماسه‌ای مطابق با استاندارد ASTM D2419 [۳۱]، از ماسه مصرفی، گرفته شد که نتایج آن در جدول ۳ ارائه شده است. لازم به ذکر است که مقدار رد شده ماسه از الک شماره ۲۰۰، ۰/۷۱ درصد بود. آب مصرفی نیز آب لوله کشی شهر تهران بود. از روان کننده (SP) پلی کربوکسیلاتی با وزن مخصوص ۱/۱ گرم بر سانتی متر مکعب، به منظور بالا بردن کارایی ملات ژئوپلیمری استفاده شد.

جدول ۱- آنالیز XRF خاکستر بادی کلاس C

Chemical substance	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅
Result (w.t. %)	34.70	14.80	33.85	15.10	1.83	0.48	0.17	0.15	0.05

جدول ۲- آنالیز شیمیایی K₂SiO₃ و Na₂SiO₃، KOH، NaOH

NaOH			KOH			Na ₂ SiO ₃			K ₂ SiO ₃		
Chemical substance	Result	Unit	Chemical substance	Result	Unit	Chemical substance	Result	Unit	Chemical substance	Result	Unit
NaOH	98	%	KOH	90.7	%	SiO ₂	30.00	%	SiO ₂	30.50	%
Na ₂ CO ₃	1	%	K ₂ CO ₃	0.2	%	Na ₂ O	14.50	%	K ₂ O	14.50	%
NaCl	200	ppm	NaCl	0.006	%	Water	55.50	%	Water	55	%
Fe	6	ppm	Fe	0.2	ppm	ROM*	2.06	-	ROM**	2.1	-
SiO ₂	15.7	ppm	NaOH	0.6	%	Appearance	Clear liquid		Appearance	Clear liquid	
Appearance	White flake		Appearance	White flake		*ROM: ratio of model (SiO ₂ /Na ₂ O)		**ROM: ratio of model (SiO ₂ /K ₂ O)			

جدول ۳- وزن مخصوص و جذب آب ماسه مصرفی، ضریب نرمی و ارزش ماسه ای ماسه مصرفی

Material	SSD specific gravity (gr/cm ³)	Water absorption (%)	Fineness modulus	Sand equivalent
Fine sand	2.59	3.2	3.01	73

۲.۲. طرح‌های اختلاط

۲.۲.۱. غلظت محلول‌های NaOH و KOH

در این بخش به منظور بررسی اثر غلظت محلول‌های NaOH و KOH بر مقاومت فشاری ملات ژئوپلیمری بر پایه خاکستر بادی و بهینه یابی این پارامتر، ۸ طرح اختلاط تنظیم شد. طرح‌های اختلاط این بخش در جدول ۴ ارائه شده است. در این طرح‌های اختلاط از محلول‌های NaOH و KOH با غلظت‌های ۱۰، ۱۲، ۱۴ و ۱۶ مولار، استفاده شد. برای ساخت نمونه‌ها ابتدا محلول‌های فعال کننده قلیایی آماده شد. به همین منظور ابتدا محلول‌های NaOH و KOH با غلظت ۱۰ مولار با محلول Na₂SiO₃ و K₂SiO₃ روان کننده مطابق با طرح‌های اختلاط، مخلوط شد. به محلول‌های به دست آمده ۲۴ ساعت زمان داده شد تا سرد شود. در روز آزمایش، ابتدا مواد خشک شامل: ماسه و خاکستر بادی مطابق با طرح‌های اختلاط، در میکسر ریخته و به مدت ۳ دقیقه به منظور توزیع یکنواخت به صورت خشک، میکس شدند. سپس محلول‌های فعال کننده قلیایی، روان کننده و آب اضافه به میکسر اضافه شد و مخلوط به مدت ۲ دقیقه میکس شد. بعد از اتمام میکس، نمونه‌های فشاری قالب بندی شدند. نمونه‌ها به مدت ۱۰ ثانیه روی میز ویبره، متراکم شدند. سپس نمونه‌ها و در دمای محیط قرار گرفتند. از نمونه‌ها آزمون مقاومت فشاری ۷ و ۲۸ روزه بر اساس BS1881: Part116 [۳۲]، گرفته شد که نتایج آن در بخش تجزیه و تحلیل نتایج ارائه خواهد شد. همچنین تصاویر ملات ژئوپلیمری تازه و نمونه‌های ملات ژئوپلیمری در شکل ۱ ارائه شده است.



شکل ۱- تصاویر ملات ژئوپلیمری تازه و نمونه‌های ملات ژئوپلیمری

جدول ۴ - طرح‌های اختلاط مربوط به بررسی غلظت محلول‌های NaOH و KOH

Mix ID	Fly ash	NaOH	KOH	Na ₂ SiO ₃	Fine sand	SP	Extra water	Unit	NaOH concentration (M)	KOH concentration (M)
N10	700	112	-	168	1070	10	10	Kg/m ³	10	-
N12	700	112	-	168	1070	10	10	Kg/m ³	12	-
N14	700	112	-	168	1070	10	10	Kg/m ³	14	-
N16	700	112	-	168	1070	10	10	Kg/m ³	16	-
K10	700	-	112	168	1070	10	10	Kg/m ³	-	10
K12	700	-	112	168	1070	10	10	Kg/m ³	-	12
K14	700	-	112	168	1070	10	10	Kg/m ³	-	14
K16	700	-	112	168	1070	10	10	Kg/m ³	-	16

۲.۲.۲. نسبت وزنی SiO₂/Na₂O محلول سیلیکات سدیم

در این بخش، نقش نسبت SiO₂/Na₂O محلول سیلیکات سدیم بر مقاومت فشاری ملات ژئوپلیمری بر پایه خاکستر بادی و بهینه‌یابی این پارامتر، مورد مطالعه قرار گرفت. در همین راستا از محلول NaOH و ۳ نوع محلول سیلیکات سدیم با نسبت‌های SiO₂/Na₂O برابر ۲، ۲/۵ و ۳ استفاده شد. همچنین به منظور بررسی همزمان اثر غلظت محلول NaOH یا KOH و نسبت SiO₂/Na₂O محلول سیلیکات سدیم، ۲ غلظت ۱۰ و ۱۴ مولار برای محلول NaOH و KOH در نظر گرفته شد. در این بخش نیز ۱۲ طرح اختلاط انتخاب شد که این طرح‌های اختلاط در جدول ۵ ارائه شده است. در این بخش نیز نمونه‌های ملات دقیقاً همانند مرحله‌های قبل ساخته و عمل‌آوری شدند. در پایان از نمونه‌ها آزمون مقاومت فشاری ۷ و ۲۸ روزه گرفته شد.

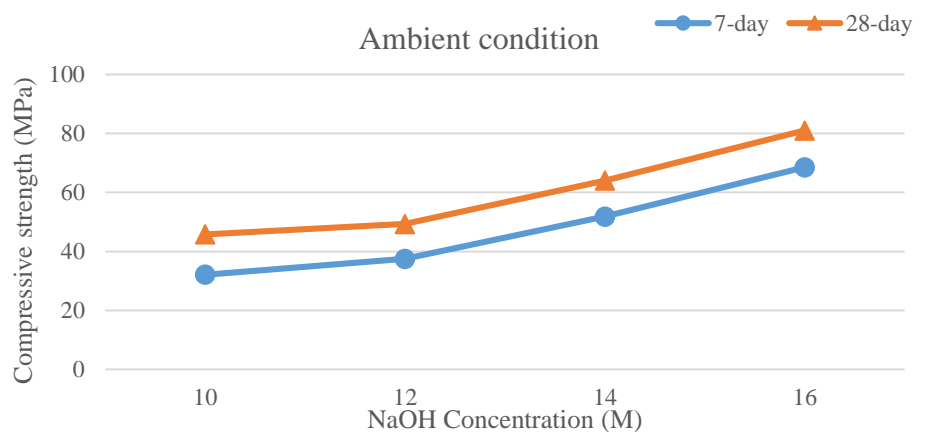
جدول ۵: طرح‌های اختلاط مربوط به بررسی نسبت SiO₂/Na₂O محلول Na₂SiO₃ (kg/m³)

Mix ID	Fly ash	NaOH	KOH	Na ₂ SiO ₃	Fine sand	SP	Extra water	SiO ₂ /Na ₂ O ratio of Na ₂ SiO ₃	NaOH or KOH concentration (M)
N2-10	700	112	-	168	1070	10	10	2	10
N2-14	700	112	-	168	1070	10	10	2.5	14
N2.5-10	700	112	-	168	1070	10	10	3	10
N2.5-14	700	112	-	168	1070	10	10	2	14
N3-10	700	112	-	168	1070	10	10	2.5	10
N3-14	700	112	-	168	1070	10	10	3	14
K2-10	700	-	112	168	1070	10	10	2	10
K2-14	700	-	112	168	1070	10	10	2.5	14
K2.5-10	700	-	112	168	1070	10	10	3	10
K2.5-14	700	-	112	168	1070	10	10	2	14
K3-10	700	-	112	168	1070	10	10	2.5	10
K3-14	700	-	112	168	1070	10	10	3	14

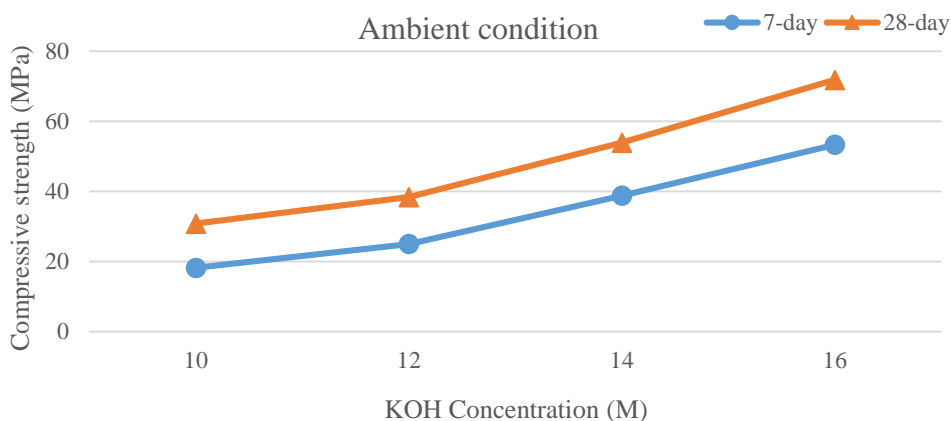
۳. نتایج و بحث

۳.۱. نتایج تاثیر غلظت محلول NaOH و KOH بر مقاومت فشاری ملات ژئوپلیمری

نتایج مربوط به بررسی تاثیر غلظت محلول NaOH بر مقاومت فشاری ملات ژئوپلیمری، در شکل ۲ و همچنین نتایج این آزمایش برای محلول KOH در شکل ۳ ارائه شده است. با توجه به نتایج بدست آمده، کمترین مقاومت فشاری ۷ و ۲۸ روزه در حالت استفاده از محلول NaOH، مربوط به ۱۰ مول، به میزان ۳۲/۱ و ۴۵/۸ مگاپاسکال بود. با افزایش غلظت محلول NaOH از ۱۰ تا ۱۶ مول، مقاومت فشاری ۷ و ۲۸ روزه نیز افزایش یافت. در رابطه با محلول KOH نیز نتایج مشابه بود. کمترین مقاومت فشاری ۷ و ۲۸ روزه در محلول KOH ۱۰ مول، به میزان ۱۸/۲ و ۳۰/۸ مگاپاسکال اندازه گیری شد. با افزایش غلظت محلول KOH به ۱۶ مول، مقاومت فشاری افزایش یافته و به بیشترین مقدار خود رسید. افزایش غلظت مولار محلول های هیدروکسیدی سبب افزایش pH می شود همچنین با افزایش غلظت محلول های هیدروکسیدی مقادیر بیشتری از Al_2O_3 و SiO_2 منبع آلومیناسیلیکاتی در محلول فعال کننده قلیایی حل می شود، در نتیجه مقادیر بیشتری از ژل ژئوپلیمر تشکیل می شود که نتیجه آن بالا رفتن مقاومت فشاری است [۳۳، ۳۴]. از این رو با افزایش غلظت محلول های NaOH و KOH تا ۱۶ مول، مقاومت فشاری نیز به طور قابل ملاحظه ای افزایش یافت.



شکل ۲ - تاثیر غلظت محلول NaOH بر مقاومت فشاری ملات ژئوپلیمری



شکل ۳ - تاثیر غلظت محلول KOH بر مقاومت فشاری ملات ژئوپلیمری

از سوی دیگر، یک روند افزایشی در کسب مقاومت زودرس (درصد کسب مقاومت فشاری ۲۸ روزه در ۷ روزگی) با افزایش غلظت محلول های NaOH و KOH، در نمونه ها دیده شد که می تواند مربوط به افزایش pH و میزان انحلال SiO₂ و Al₂O₃ و تسریع روند واکنش با افزایش غلظت، باشد [۱]. جدول ۶ تاثیر غلظت محلول NaOH و جدول ۷ تاثیر غلظت محلول KOH را بر روند کسب مقاومت زودرس، نشان می دهد. لازم به ذکر است نتایج به دست آمده از این بخش با برخی از نتایج پژوهش های پیشین تفاوت دارد. مرادی خو و دیگران [۲۲] در پژوهشی به بررسی نقش غلظت محلول NaOH بر مقاومت فشاری بتن ژئوپلیمری پرداختند. این پژوهشگران از ترکیب محلول NaOH و Na₂SiO₃، به عنوان محلول فعال کننده قلیایی استفاده کرده و نتیجه گیری کردند که افزایش غلظت محلول NaOH تا ۱۴ مول سبب افزایش مقاومت فشاری می شود اما افزایش بیشتر غلظت به ۱۶ مول سبب کاهش مقاومت فشاری می شود. این پژوهشگران از شرایط عمل آوری ۸۰ درجه سانتی گراد برای عمل آوری نمونه ها استفاده کردند که می تواند دلیل اصلی اختلاف نتایج باشد. Patel و همکاران [۳۵] نیز نتایج مشابهی گرفتند. در پژوهشی دیگر، اسپرهم و همکاران [۱] نیز تاثیر نقش غلظت محلول NaOH بر مقاومت فشاری بتن ژئوپلیمری را مورد مطالعه قرار دادند این پژوهشگران نیز از محلول NaOH و Na₂SiO₃، به عنوان محلول فعال کننده قلیایی و همچنین از شرایط عمل آوری ۹۰ درجه سانتی گراد برای عمل آوری نمونه ها، استفاده کرده و نتیجه گیری کردند که افزایش غلظت از ۱۰ به ۱۴ مول، سبب افزایش ۲۳ درصدی مقاومت فشاری شد اما با افزایش بیشتر غلظت از ۱۴ به ۱۶ مول، تغییر قابل ملاحظه ای در مقاومت فشاری مشاهده نشد.

جدول ۶: غلظت محلول NaOH و تغییرات در مقاومت زودرس و مقاومت فشاری نهایی ملات ژئوپلیمری

NaOH concentration	28-day compressive strength (MPa)	28-day strength above 10 M (%)	Level of 28-day strength obtained at 7-days (early strength) (%)	Early strength above 10M (%)
10M	45.8±0.8	-	70	-
12M	49.3±0.9	+8	76	+9
14M	64±0.8	+40	81	+16
16M	81±1.1	+77	84	+20

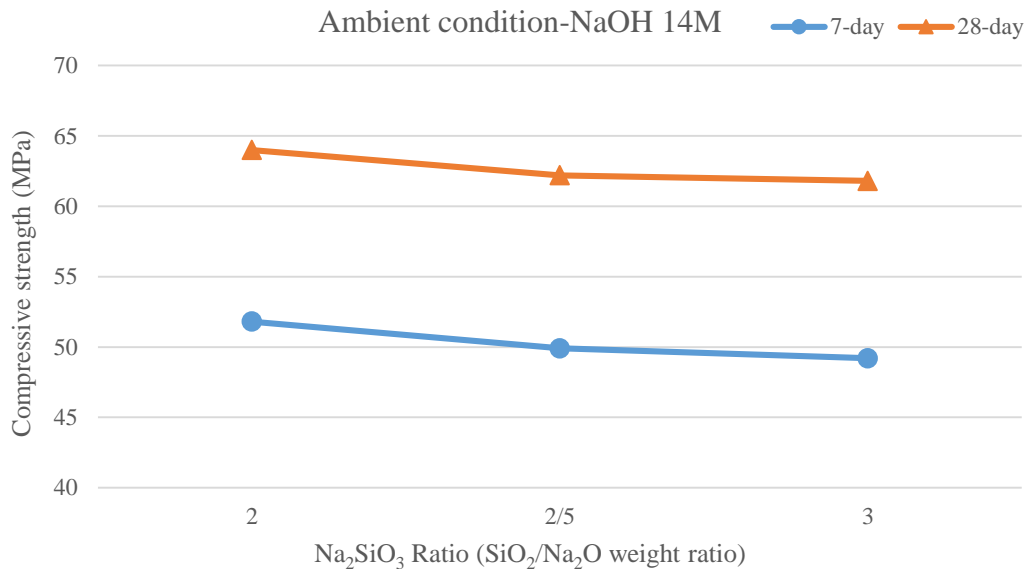
جدول ۷: غلظت محلول KOH و تغییرات در مقاومت زودرس و مقاومت فشاری نهایی ملات ژئوپلیمری

KOH concentration	28-day compressive strength (MPa)	28-day strength above 10 M (%)	Level of 28-day strength obtained at 7-days (early strength) (%)	Early strength above 10M (%)
10M	30.8±1.1	-	59	-
12M	38.4±0.7	+2	65	+10
14M	53.9±0.6	+75	72	+22
16M	71.8±0.9	+133	74	+25

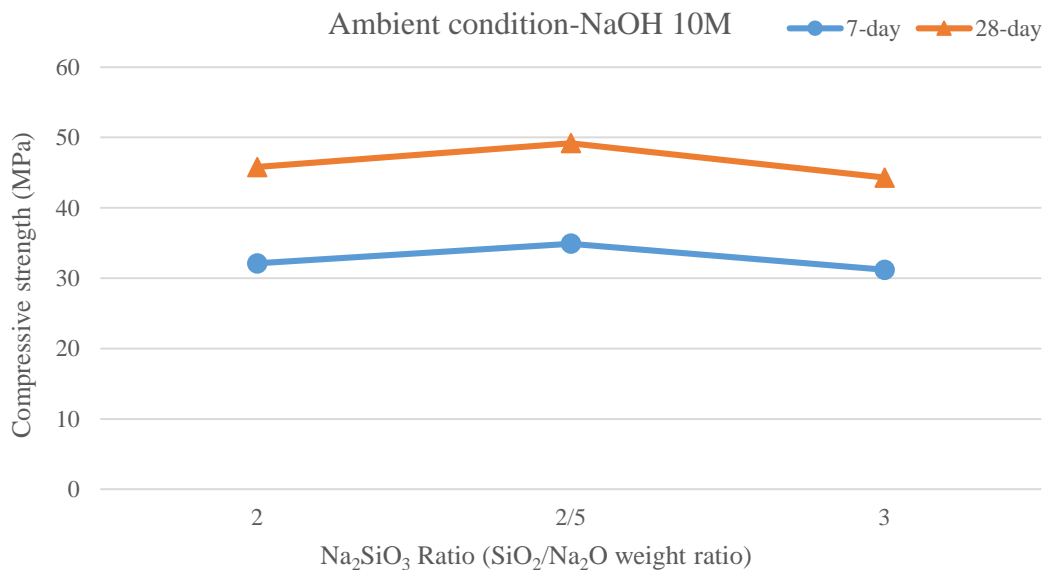
۳.۲. نتایج تاثیر غلظت نسبت SiO₂/Na₂O محلول سیلیکات سدیم بر مقاومت فشاری ملات ژئوپلیمری

نتایج آزمون مقاومت فشاری مربوط در حالت استفاده از NaOH ۱۴ مول در شکل ۴ و NaOH ۱۰ مول در شکل ۵ ارائه شده است. همان طور که نتایج نشان می دهد در حالت استفاده از محلول NaOH ۱۴ مول، بیشترین مقاومت فشاری ۷ و ۲۸ روزه در محلول سیلیکات سدیم با نسبت SiO₂/Na₂O برابر با ۲ حاصل شد. افزایش نسبت SiO₂/Na₂O محلول سیلیکات سدیم به ۲/۵ و ۳ سبب کاهش ۳ و ۴ درصدی مقاومت فشاری شد. در حالت در حالت استفاده از محلول NaOH ۱۰ مول، مقاومت فشاری ۷ و ۲۸ روزه نمونه ساخته شده با محلول سیلیکات سدیم با نسبت SiO₂/Na₂O برابر با ۲، به ترتیب ۳۲/۱ و ۴۵/۸ مگاپاسکال بود اما بر خلاف حالت استفاده از محلول NaOH ۱۴ مول، افزایش نسبت SiO₂/Na₂O محلول سیلیکات سدیم به

۲/۵ موجب افزایش تقریباً ۷ درصدی مقاومت فشاری و دستیابی به بیشترین مقاومت فشاری ۷ و ۲۸ روزه شد (۳۴/۹ و ۴۹/۲ مگاپاسکال). با افزایش بیشتر نسبت $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ به ۳، مقاومت فشاری تقریباً ۱۰ درصد نسبت به حالت بهینه (۲/۵) کاهش یافت.

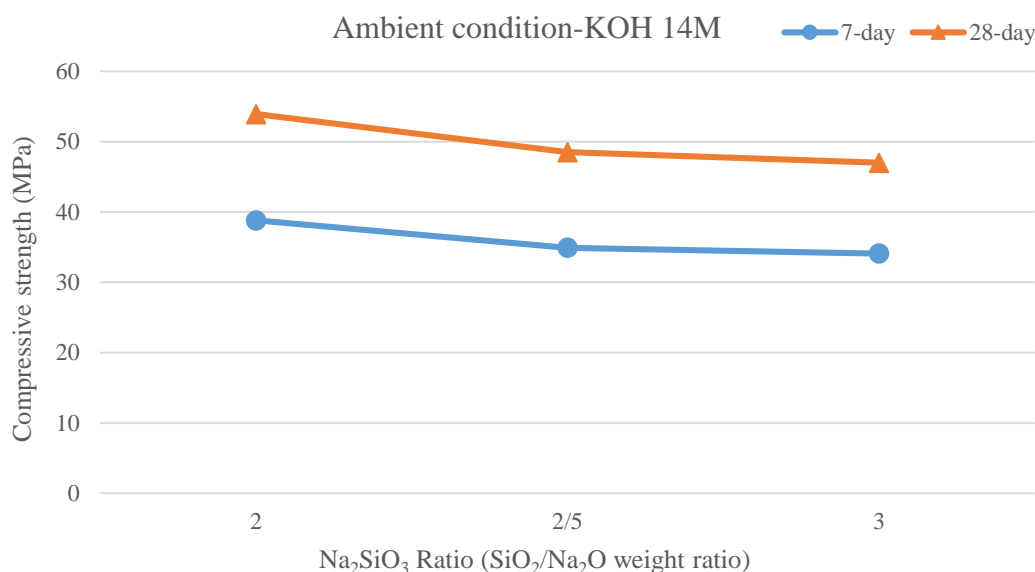


شکل ۴ - تاثیر نسبت $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ محلول سیلیکات سدیم بر مقاومت فشاری ملات ژئوپلیمری در حالت استفاده از NaOH ۱۴ مول

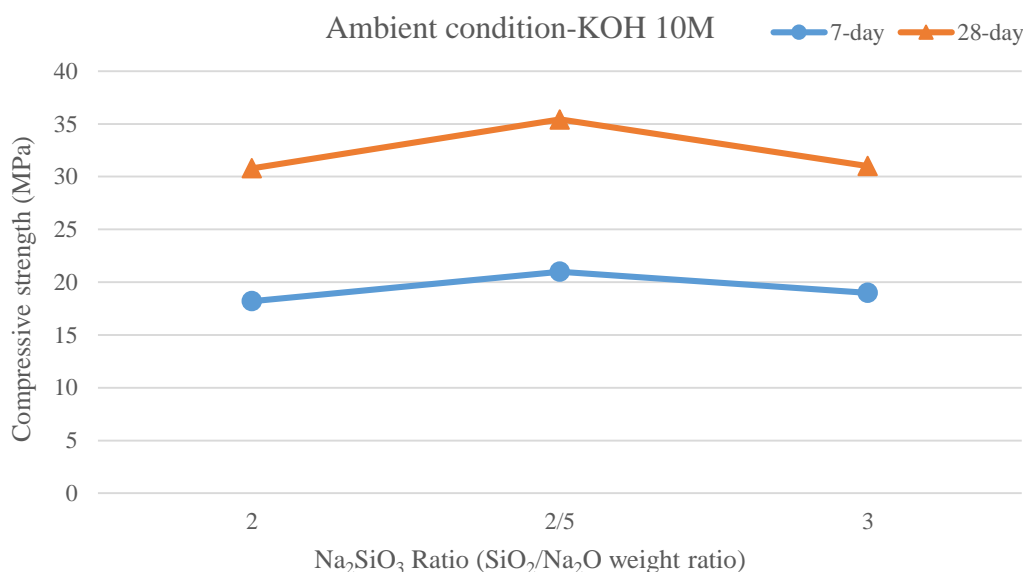


شکل ۵: تاثیر نسبت $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ محلول سیلیکات سدیم بر مقاومت فشاری ملات ژئوپلیمری در حالت استفاده از NaOH ۱۰ مول

نتایج مربوط به همین آزمایش در خصوص محلول KOH ۱۰ و ۱۴ مول نیز در شکل های ۶ و ۷ ارائه شده است. در رابطه با محلول KOH نیز نتایج مشابه با محلول NaOH بود. در حالت استفاده از KOH ۱۰ مول نسبت بهینه $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ برابر با ۲/۵ و در حالت استفاده از محلول ۱۴ مول نسبت بهینه $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ برابر با ۲ بود.



شکل ۶- تاثیر نسبت $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ محلول سیلیکات سدیم بر مقاومت فشاری ملات ژئوپلیمری در حالت استفاده از KOH ۱۴ مول



شکل ۷- تاثیر نسبت $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ محلول سیلیکات سدیم بر مقاومت فشاری ملات ژئوپلیمری در حالت استفاده از KOH ۱۰ مول

نقش محلول فعال کننده قلیایی به ویژه NaOH یا KOH ، حل کردن Si و Al موجود در منبع آلومیناسیلیکاتی و تولید SiO_4 و AlO_4 برای تولید ژل ژئوپلیمری است. اضافه کردن یک محلول سیلیکاتی مانند سیلیکات سدیم یا سیلیکات پتاسیم به محلول فعال کننده قلیایی، به دلیل داشتن Si محلول، سبب افزایش میزان SiO_4 و نرخ واکنش ژئوپلیمریزاسیون و به تبع آن افزایش مقاومت فشاری بتن و ملات ژئوپلیمری می شود. در این میان، اضافه کردن میزان کم (کمتر از نسبت بهینه) Si محلول و در نتیجه آن کمتر شدن میزان SiO_4 ، سبب کاهش مقاومت فشاری می شود. اما از سوی دیگر، اضافه کردن میزان اضافی (بیشتر از نسبت بهینه) هم سبب کاهش مقاومت فشاری می شود زیرا در این حالت مقادیر بیش از حد

SiO_2 تولید می شود در حالی که میزان Al_2O_3 در ترکیب ثابت (یا محدود) است [۳۶، ۳۷]. در نتیجه با خارج شدن نسبت Si/Al از محدوده بهینه، مقاومت فشاری کاهش می یابد.

اما میزان بهینه Si محلول می تواند به چند عامل بستگی داشته باشد، نخست نسبت $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ محلول سیلیکات سدیم است. طبیعتاً محلول سیلیکات سدیم با نسبت $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ بالاتر، مقادیر بیشتری SiO_2 و به تبع آن Si محلول دارد. مورد بعدی که می تواند در نسبت بهینه $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ محلول سیلیکات سدیم تاثیرگذار باشد غلظت محلول NaOH یا KOH است. همان طور که در بخش های قبلی مشاهده شد، میزان انحلال Si منبع آلومیناسیلیکاتی با غلظت محلول NaOH یا KOH رابطه مستقیم دارد. استفاده از غلظت های بالاتر محلول NaOH یا KOH سبب افزایش میزان انحلال Si منبع آلومیناسیلیکاتی و تولید مقادیر بیشتر Si محلول می شود. در این حالت استفاده از محلول سیلیکات سدیم با ریشوی $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ بالا به دلیل افزایش بیش از حد Si محلول، می تواند منجر به کاهش مقاومت فشاری شود. در واقع همین موضوع می تواند علت تفاوت در نتایج بهینه یابی نسبت $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ محلول سیلیکات سدیم در دو حالت NaOH یا KOH ۱۰ مول و ۱۴ مول در این پژوهش، باشد. نتایج این پژوهش نشان داد در حالت استفاده از محلول NaOH یا KOH ۱۰ مول، میزان بهینه $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ محلول سیلیکات سدیم ۲/۵ و در حالت استفاده از محلول NaOH یا KOH ۱۴ مول، ۲ است.

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش آزمایشگاهی نقش محلول های قلیایی مختلف بر مقاومت فشاری GM بر پایه fly ash کلاس C در شرایط عمل آوری دمای محیط، مورد مطالعه قرار گرفت. در همین راستا با توجه به نتایج به دست آمده در بخش قبل موارد زیر را به عنوان نتایج مشخص تحقیق ارائه می شود:

- غلظت محلول NaOH و KOH از پارامترهای تاثیرگذار بر مقاومت فشاری ملات ژئوپلیمری بر پایه خاکستر بادی است. افزایش غلظت از ۱۰ به ۱۶ مول، سبب افزایش ۷۷ درصدی (در حالت استفاده از محلول NaOH) و ۱۳۳ درصدی (در حالت استفاده از محلول KOH) مقاومت فشاری به دلیل افزایش میزان انحلال Si و Al موجود در خاکستر بادی توسط محلول فعال کننده قلیایی شد. همچنین افزایش غلظت محلول های NaOH و KOH سبب افزایش مقاومت زودرس نمونه ها نسبت به غلظت ۱۰ مول شد.
- نسبت $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ محلول سیلیکات سدیم نیز از دیگر پارامترهای تاثیرگذار بر مقاومت فشاری ملات ژئوپلیمری است. میزان بهینه ریشو به عوامل مختلفی از جمله غلظت محلول هیدروکسیدی بستگی دارد. میزان بهینه نسبت $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ محلول سیلیکات سدیم در حالت استفاده از محلول NaOH ۱۴ مول برابر با ۲ و در حالت استفاده از محلول NaOH ۱۰ مول ۲/۵ است.
- میزان بهینه نسبت $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ محلول سیلیکات سدیم در حالت استفاده از محلول KOH ۱۴ مول، ۲ و در حالت استفاده از محلول KOH ۱۰ مول ۲/۵ است.

مراجع

- [1]. Esparham A., Moradikhou, A.B. and Jamshidi Avanaki, M. (2020), "Effect of Various Alkaline Activator Solutions on Compressive Strength of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete," *Journal of civil Engineering and Materials Application*, **4**(2), pp 115-123.
- [2]. Moradikhou, A.B., Esparham A. and Jamshidi Avanaki, M. (2019), "Effect of Hybrid Fibers on Water absorption and Mechanical Strengths of Geopolymer Concrete based on Blast Furnace Slag," *Journal of civil Engineering and Materials Application*, **3**(4), pp 195-211.
- [3]. Behnood, A. and. Golafshani, E.M. (2018), "Predicting the compressive strength of silica fume concrete using hybrid artificial neural network with multi-objective grey wolves," *Journal of Cleaner Production*, **202**, pp 54-64.
- [4]. Phummiphan, I., Horpibulsuk, S., Rachan, R., Arulrajah, A., Shen, S. and Chindaprasirtf, P. (2018). "High calcium fly ash geopolymer stabilized lateritic soil and granulated blast furnace slag blends as a pavement base material". *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 341, pp 257–267.
- [5]. Andrejkovičová, S., Sudagar, A. Rocha, J., Patinha, C., Hajjaji, W., da Silva, E.F., Velosa, A. and Rocha, F. (2016). "The effect of natural zeolite on microstructure, mechanical and heavy metals adsorption properties of metakaolin based geopolymers," *Applied Clay Science*, **126**, pp 141-152.
- [6]. Meyer, C. (2009), "The greening of the concrete industry," *Cement & Concrete Composites*, **31**(8), pp 601-605.
- [7]. Ekinici, E., Türkmen, İ., Kantarci, F. and Karakoç, M.B. (2019), "The improvement of mechanical, physical and durability characteristics of volcanic tuff based geopolymer concrete by using nano silica, micro silica and Styrene-Butadiene Latex additives at different ratios," *Construction and Building Materials*, **201**, pp 257-267.
- [8]. DeSilva, P., Sagoe-Crenstil, K. and Sirivivatnanon, V. (2007), "Kinetics of geopolymerization: role of Al₂O₃ and SiO₂," *Cem. Concr*, **37**(4), pp 512–551.
- [9]. Gao, K., Lin, K.L., DeYing Wang, C.L., Hwang, B.L.A., Shiu Tuan, H.S. and Cheng, T.W. (2013), "Effect of nano-SiO₂ on the alkali-activated characteristics of metakaolin-based geopolymers," *Constr. Build. Mater*, **48**, pp 441–447.
- [10]. Görhan, G. and Kürklü, G. (2014). "The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures," *Comp. Part B: Eng*, **58**, pp 371–377.
- [11]. Bagheri, A. and Nazari, A., (2014), "Compressive strength of high strength class C fly ash-based geopolymers with reactive granulated blast furnace slag aggregates designed by Taguchi method," *Materials & Design*, **54**, pp 483-490.

- [12]. Karakoç, M.B., Türkmen, İ., Maras, M.M., Kantarci, F., Demirbogça, R. and Uğur Toprak, M. (2014), "Mechanical properties and setting time of ferrochrome slag based geopolymer paste and mortar," *Construction and Building Materials*, **72**, pp 283–292.
- [۱۳]. مرادی خو، ا.ب. و اسپرهم، ع. (۱۳۹۸)، "مقایسه مقاومت‌های فشاری، کششی و خمشی و جذب آب بتن ژئوپلیمری و بتن معمولی،" دومین کنفرانس عمران، معماری و شهرسازی کشورهای جهان اسلام، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.
- [۱۴]. مرادی خو، ا.ب. و اسپرهم، ع. (۱۳۹۸)، "مطالعه آزمایشگاهی مقایسه مقاومت‌های فشاری، کششی و خمشی و جذب آب بتن ژئوپلیمری بر پایه خاکستر بادی و بتن معمولی،" اولین کنفرانس بین المللی عمران، معماری و شهرسازی، تهران، ایران.
- [15]. Cheng, T. W. and Chiu, J. P., (2003), "Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag," *Miner.Eng*, **16**(3), pp 205–210.
- [16]. Sakkas, K., Papias, D., Nomikos, P. P. and Sofianos, A. I. (2014), "Potassium based geopolymer for passive fire protection of concrete tunnels linings," *Tunnell .Underground Space Technol*, **43**, pp 148–156.
- [17]. Sarker, P. K., Kelly, S. and Yao, Z. (2014), "Effect of fire exposure on cracking: spalling and residual strength of fly ash geopolymer concrete," *Mater. Des*, **63**, pp 584–592.
- [18]. Lee, W.K.W. and van Deventer, J.S J., (2002), "The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers," *Colloids Surf*, **A 2111**, pp 15–126.
- [19]. Palomo, A., Blanco-Varela, M.T., Granizo, M. L., Puertas, F., Vazquez, T. and Grutzeck, M.W., (1999), "Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin," *Cem. Concr. Res*, **27** (7), pp 997–1000.
- [20]. Wallah, S.E., (2010), "Creep Behaviour of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete," *Civil Engineering Dimension*, **12**(2), pp 73-78.
- [21]. Zhang, M., Guo, H., El-Korchi, T., Zhang, G. and Tao, M., (2013), "Experimental feasibility study of geopolymer as the next-generation soil stabilizer," *Constr. Build. Mater*, **47**, pp 1468–1478.
- [22]. Moradikhou, A.B., Esparham A. and Jamshidi Avanaki, M. (2020), "Physical & mechanical properties of fiber reinforced metakaolin-based geopolymer concrete," *Construction and Building Materials*, **251**, pp 118965.
- [23]. Hardjito, D., Wallah, S. E., Sumajouw, D. M. J. and Rangan, B. V., (2004), "On the Development of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete," *ACI Materials Journal*, **101**(6), pp 467-472.
- [24]. Davidovits, J., (1991), "Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials," *Journal of Thermal Analysis*, **37**, pp 1633-1656.

- [25]. J. Davidovits, J., (1988), "Geopolymer Chemistry and Properties," Geopolymer '88, France, 1988, pp 25-48.
- [26]. Rashed, A.M., (2013), "Alkali-activated metakaolin: A short guide for civil engineer-A review," Construction and Building Material, **42**, pp 751-765.
- [27]. Patel, Y.J. and Shah, N., (2018), "Development of self-compacting geopolymer concrete as a sustainable construction material", Sustainable Environment Research, **28**(6), pp 412-421.
- [28]. Wallah, S.E. and Rangan, B.V., (2006), "Low-Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Concrete: Long Term Properties," Research Report GC2, Faculty of Engineering, Curtin University of Technology, Perth, Australia. Available at espace@curtin or www.geopolymer.org.
- [29]. ASTM C128-15, Standard Test Method for Relative Density (Specific Gravity) and Absorption of Fine Aggregate, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
- [30]. ASTM C136 / C136M-14, Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
- [31]. ASTM D2419-14, Standard Test Method for Sand Equivalent Value of Soils and Fine Aggregate, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
- [32]. British Standards Institution, 1983, Testing Concrete: Method for Determination of the Compressive Strength of Concrete Cubes, BS1881: Part116: 1983, London.
- [33]. Manjunath, G. and Giridhar, C., (2011), "Compressive strength development in ambient cured geo-polymer mortar," International journal of earth sciences and engineering, **4**(6), pp 830-834.
- [34]. Van Jaarsveld, J.G.S., van Deventer, J.S.J. and Lukey, G.C., (2003), "The characterisation of source materials in fly ash-based geopolymers," Materials Letters, **57** (7), pp 1272-1280.
- [35]. Patel, Y.J. and Shah, N., (2018), "Study on Workability and Hardened Properties of Self Compacted Geopolymer Concrete Cured at Ambient Temperature", Indian Journal of Science and Technology, **11**(1), pp 1-12.
- [36]. Komnitsas, K., Zaharaki, D. and Perdikatsis, V., (2009), "Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers," Journal of Hazardous Materials, **161**(2), pp 760-7688.
- [37]. Petrus, H.T.B.M., Hulu, J., Dalton S. P., Malinda, E. and Prakosa, R.A., (2016), "Effect of Bentonite Addition on Geopolymer Concrete from Geothermal Silica," Materials Science Forum, **841**, pp 7-15.

بررسی تاثیر دمای کوره زباله سوز و تزریق آب بر میزان آلاینده‌های تولید قیر دمیده

رضا سلیمانی مرغملکی^{*۱}

۱. کارشناس ارشد مخازن هیدروکربوری، شرکت پالایش نفت جی، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: solaymanireza95@alumni.ut.ac.ir

چکیده:

در واحد های تولید قیر به روش راکتور هوادهی، در گاز های خروجی از راکتور شاهد مقادیر قابل توجهی از فاکتور های آلاینده ی مونو اکسید کربن و سولفور دی اکسید هستیم. برای کنترل غلظت فاکتور های آلاینده دمای عملیاتی مازادسوز به عنوان یکی از پارامتر های موثر مطرح است. ساز و کار دیگری که برای کاهش آلاینده‌گی به سیستم فرآیندی اضافه شده است، تزریق آب در خط انتقال گاز های خروجی راکتور به کوره مازادسوز است. برای بررسی تاثیر این دو پارامتر و یافتن نقطه بهینه عملیاتی در واحد تولید «شرکت پالایش نفت جی» آزمایشی طراحی و اجرا شد و در حین تزریق آب دما در هفت گام دمایی از ۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد افزایش داده شد و آلاینده‌گی توسط دستگاه آنالیزر قابل حمل پایش گردید. سپس با قطع تزریق آب دما از ۸۰۰ درجه تا ۵۰۰ درجه سانتی گراد به صورت گام به گام کاهش داده شد و پارمتر های آلاینده‌گی در حالت پایدار پایش گردید. در نهایت با آنالیز داده های ثبت شده مشخص گردید در زمان تزریق آب در دمای بالای ۷۷۰ درجه سانتی‌گراد میزان آلاینده‌گی مونو اکسید کربن به حد مجاز خواهد رسید. و بدون تزریق آب آلاینده‌گی مونو اکسید کربن در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد میزان آلاینده‌گی به حد مجاز خواهد رسید. تزریق آب با کاهش دمای گاز ورودی به مازادسوز باعث افزایش مصرف گاز طبیعی میشود و از طرفی آلاینده‌گی مونو اکسید کربن را در بازه دمایی ۷۰۰ تا ۷۸۰ درجه افزایش میدهد در نتیجه فرآیند تزریق آب علی رغم اهدافی که بر اساس آن طراحی و اجرا شده است؛ نه تنها در کاهش آلاینده‌گی نقشی ندارد بلکه با اثر وارونه سبب افزایش آلاینده‌گی و هدر رفتن آب خواهد شد و هزینه های آب و برق و گاز اضافی به دنبال خواهد داشت. تاثیر تغییرات دما و تزریق آب بر غلظت آلاینده‌گی سولفور دی اکسید قابل توجه نیست و غلظت این فاکتور آلاینده‌گی، مستقل از دما و تزریق آب است.

کلمات کلیدی: مونو اکسید کربن، سولفور دی اکسید، کاهش آلاینده‌گی، بهینه‌سازی شرایط مازادسوز، تزریق آب برای روغن‌گیری

Investigation the Effect of Incinerator Temperature and Water Injection on the Emission of Air Blown Asphalt Production Plants

Reza Solaymani Marghmaleki^{1*}

1. MSc of Hydrocarbony Reservoirs Engineering, Jey Oil Refining Company, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: solaymanireza95@alumni.ut.ac.ir

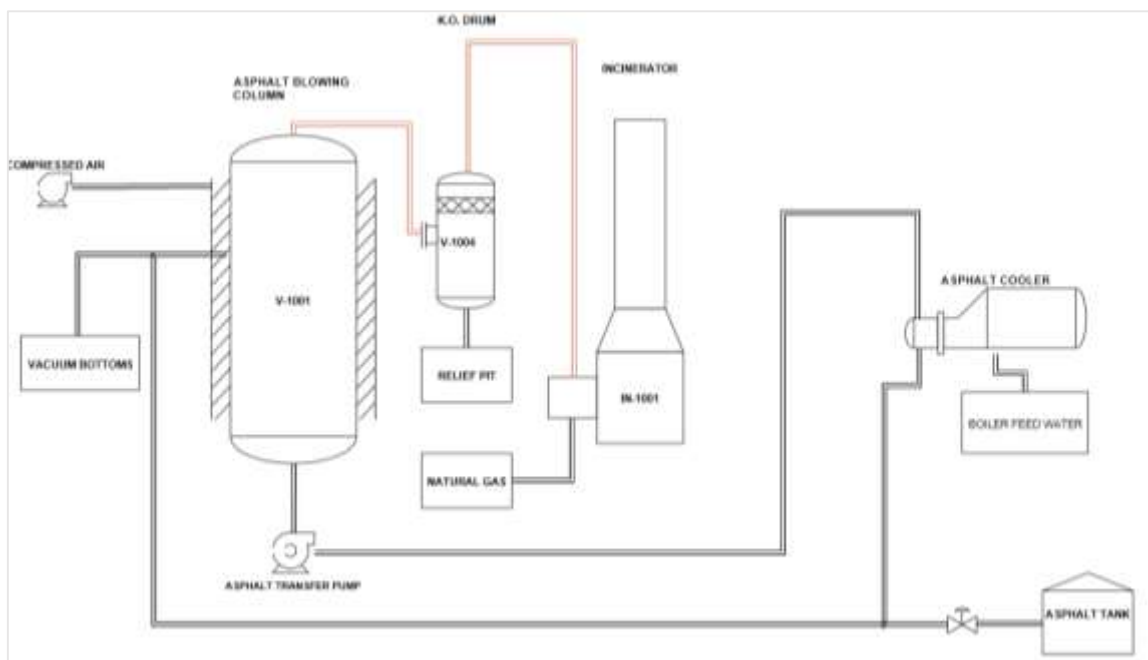
ABSTRACT

In asphalt production plants with air blowing approach, the air blowing reactor, emits significant concentration of pollutants such as Carbon Monoxide and Sulphur Dioxide. To control the concentration of pollutants, incinerator operating temperature is one of the effective parameters. Another mechanism that have been added to the process system to reduce pollution is the "water injection" into the reactor waste gases line to the incinerator. To investigate the effect of these two parameters and find the optimal operating point in the production unit of "Jey Oil Refining Company", an experiment was designed and implemented. During water injection temperature was increased by seven steps from 500 °C to 800 °C, pollutants concentration was monitored by a portable analyser "TESTO_350". Then, by stopping the water injection, the temperature was reduced step by step from 800 °C to 500 °C and the pollutants concentration was monitored in a steady state condition. Finally, by analysing the recorded data, it was determined that when water is injected, the concentration of Carbon Monoxide will reach the permissible concentration at a temperature above 770 °C. And without water injection, concentration of CO will reach the permissible limit at 700 °C. Water injection increases the consumption of natural gas by reducing the temperature of the inlet gas to the incinerator and on the other hand increases the CO concentration in the temperature range of 700 to 780 degrees. Water injection process despite of its design purpose, increases the pollution and water loss Furthermore imposes excess costs by squandering Electricity, Water and Natural Gas. The SO₂ fluctuation proportion to temperature and water injection is negligible and its concentration is independent from incinerator temperature and water injection.

Keywords: Carbon Monoxide, Sulphur Dioxide, Pollution Reduction, Optimizing The Incinerator Condition, Water Injection for DE oiling Process

۱. مقدمه

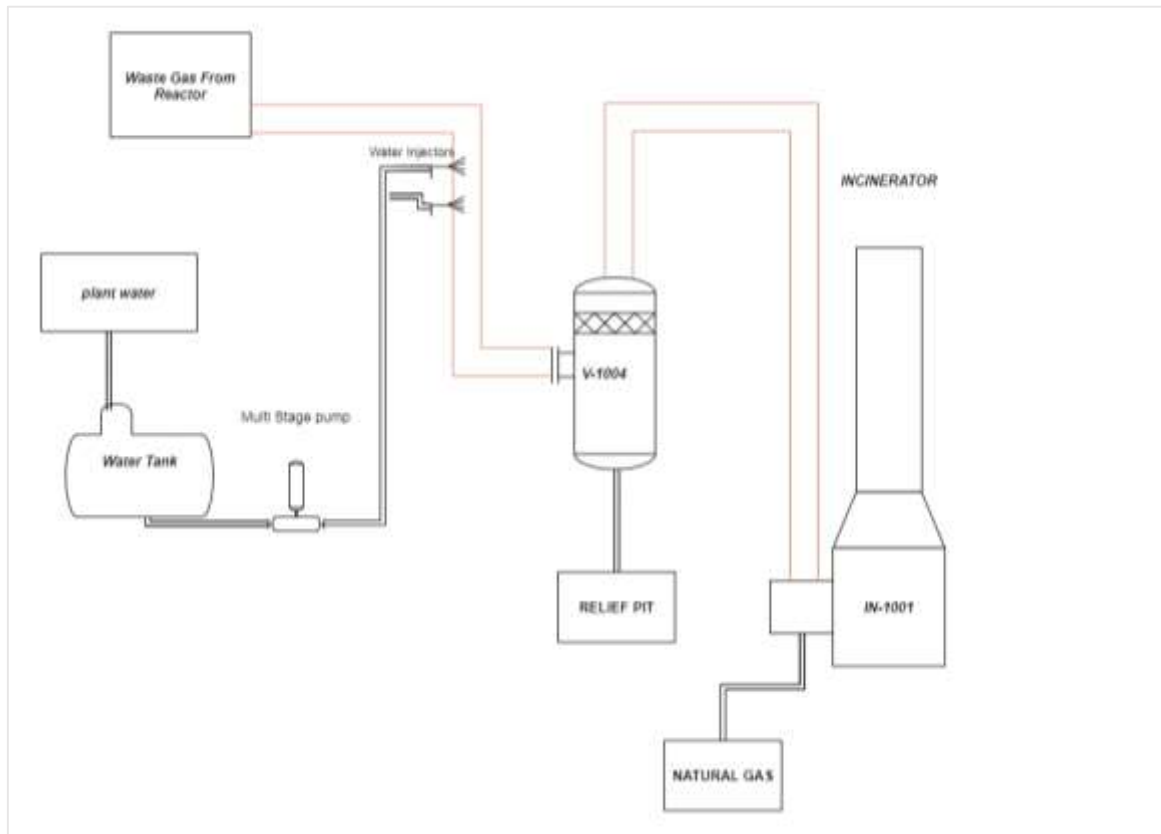
واحد های تولید قیر دمیده در آخرین زنجیره پالایش نفت خام قرار دارند و ته مانده فرآیند های پالایشی در واحد تقطیر تحت عنوان VB را به عنوان خوراک وارد فرآیند اکسیداسیون در رآکتور های هوادهی می کند [۱]. طی فرآیند هوادهی مالتن های با وزن مولکولی کمتر به آسفالتن های با وزن مولکولی بالاتر تبدیل میشوند و مطابق با استاندارد های مورد نیاز نقطه نرمی افزایش، و شاخص نفوذ پذیری کاهش می یابد [۱]. محصول نهایی از کف برج هوادهی خارج میشود و توسط پمپ به مخازن ذخیره سازی قیر ارسالی میگردد. مقادیری از هوای تزریقی که در واکنش شرکت نکرده است و گاز های حاصل از واکنش اکسیداسیون به همراه مواد هیدروکربنی که طی فرآیند هوادهی به عنوان محصولات جانبی تولید میشوند و نیز مقادیری از قطرات خوراک در اندازه های متفاوت، در قالب یک جریان دو فازی از نوع مه آلود حلقوی [۲] از قسمت بالایی رآکتور خارج شده و به منظور جداسازی فاز گاز از مایع؛ از یک ناک اوت درام عبور کرده و برای سوختن وارد یک کوره زباله سوز میشود. کوره زباله سوز با مصرف گاز طبیعی گاز های حاصل از واکنش را می سوزاند و گاز های حاصل از سوختن در اتمسفر رها میشوند. شکل ۲۶ نشان دهنده نمودار شماتیک واحد تولید قیر دمیده شرکت پالایش نفت جی است. گاز های خروجی از کوره زباله سوز در واحد های تولید قیر شامل مونو اکسید کربن، دی اکسید کربن، سولفور دی اکسید، اکسید های نیتروژن است.



شکل ۲۶ - نمودار شماتیک واحد تولید قیر دمیده شرکت پالایش نفت جی

- 1 Softening Point
- 2 Penetration Index
- 3 Annular Mist Flow
- 4 K.O Drum
- 5 Incinerator

در پی تلاش برای کاهش پارامترهای آلاینده در واحد تولید و مشخصا برای میعان بخارات هیدروکربنی موجود در فاز گازی گازهای خروجی از رآکتور و سپس به دام انداختن مایعات در جدا کننده ۱۰۰۴؛ شرکت نفت جی در سال ۱۳۸۵ قراردادی را با شرکت اتریشی پورنر منعقد نمود و شرکت پورنر پروژه تزریق آب در مسیر جریان گازهای خروجی از رآکتور را تحت عنوان «سیستم میعان جزئی»، طراحی و اجرا نمود. شکل ۲۷ نمودار فرآیندی این پروژه را نمایش میدهد.



شکل ۲۷- نمودار شماتیک سیستم تزریق آب و میعان جزئی

۲. آزمایش یافتن رابطه پارامترهای «دما» و «تزریق آب» با میزان آلاینده

به منظور یافتن رابطه دو پارامتر دمای مازاد سوز و تزریق آب با میزان آلاینده؛ آزمایشی در واحد تولید شرکت نفت جی طراحی و اجرا گردید. این آزمایش در شرایط عملیاتی پایدار واحد تولید قیر دمیده شرکت نفت جی با شرایطی مطابق جدول ۵ صورت پذیرفت. سیستم تزریق آب فعال بوده و به میزان ۱۷۵ لیتر در ساعت، آب به خط بخارهای خروجی رآکتور تزریق میشد. در این شرایط دمای خط گازهای خروجی از رآکتور و دمای محفظه جدا کننده ۱۰۰۴، به ترتیب برابر با ۱۷۱ و ۱۵۸ درجه سانتی گراد بود. طی انجام آزمایش تمامی پارامترهای عملیاتی ثابت نگاه داشته شد و فقط اثرات تزریق آب و دمای عملیاتی کوره مازادسوز بر میزان آلایندهی توسط دستگاه آنالیز گر قابل حمل TESTO_350 (شکل ۲۸) پایش گردید.

¹ V-1004

² Poerner

جدول ۵- اطلاعات مربوط به واحد تولید در شرایط انجام آزمایش

Feed Visc c.ST	Feed Temp °C	Feed Rate bbl/day	Air Flow Rate Nm ³ /hr	Temp Air °C
643	171	9000	6300	242



شکل ۲۸ - تصویر دستگاه Testo_350

به منظور حذف اثر تغییرات اکسیژن در میزان آلاینده‌گی و ایجاد خطا در آزمایش، در پیچه ورودی هوا به مازادسوز به نحوی تنظیم گردید که طی انجام آزمایش، اکسیژن به مقدار اضافی برای واکنش سوختن موجود باشد. ابتدا دمای مازاد سوز بر روی ۵۶۵ درجه سانتی گراد ثابت گردید سپس دما به صورت پله ای افزایش داده شد و پس از تثبیت شرایط؛ نتایج در هر مرحله به صورت همزمان ثبت و ذخیره گردید. افزایش پله ای دما تا ۸۰۰ درجه سانتی گراد طی هفت مرحله صورت پذیرفت و داده ها به صورت همزمان ثبت و ذخیره گردید. نمونه گیری و پایش غلظت آلاینده ها در ارتفاع ۴۰ متری از سطح زمین و از محل نمونه گیری تعبیه شده روی جداره مازادسوز صورت گرفت. داده های این آزمایش در زمان تزریق آب در قالب جدول ۶ آمده است. داده هایی که در حین انجام آزمایش پایش و ثبت گردید عبارت اند از دمای مازادسوز، دمای گازی که برای نمونه گیری وارد دستگاه شده است، تزریق یا عدم تزریق آب، رقیق سازی، غلظت گاز های اکسیژن، مونو اکسید کربن، اکسید های نیتروژن، دی اکسید کربن و سولفور دی اکسید. همزمان با ثبت پارامتر های مذکور که همگی در جدول ۶ وجود دارد آمده است؛ میزان مصرف گاز طبیعی در مازادسوز نیز توسط چارت اتاق کنترل ثبت گردید. در حین اندازه گیری گاز های آلاینده اگر میزان غلظت آلاینده ها از حد مجاز برای سنسور دستگاه بیشتر باشند، برای جلوگیری از آسیب به سنسور های دستگاه بایستی از قابلیت رقیق سازی استفاده نمود. این اتفاق در دماهای پایین در مورد سنسور مونو اکسید کربن اتفاق می افتد. در دمای پایین تر از ۶۳۰ درجه به علت افزایش تصاعدی غلظت گاز مونو اکسید کربن لازم است از قابلیت رقیق سازی استفاده کرد [۳].

¹ Dilution

جدول ۶- داده های به دست آمده از آزمایش در حین تزریق آب

Num	1	2	3	4	5	6	7
Temp	565	595	650	710	740	770	800
Water Inj	ON	ON	ON	ON	ON	ON	ON
DILUTION	ON	ON	OFF	OFF	OFF	OFF	OFF
O ₂ %	---	---	6.93	6.23	6.33	6.01	5.66
CO _{PPM}	3834	8064	2375	2064	884	115	6
NOX _{PPM}	3	23.6	18.2	21.5	25.3	27.2	27
CO ₂ _{PPM}	---	---	7.79	8.21	8.24	8.49	8.69
SO ₂ _{PPM}	1825	103	283	250	261	215	239
TEMP ^{°C}	599	617	673	671	684	699	717

سپس برای بررسی تاثیر تزریق آب پمپ های مربوط به تزریق آب خاموش شد و تزریق آب متوقف گردید. با گذشت حدود ۳۰ دقیقه از توقف تزریق آب به سیستم، دمای خط گاز های خروجی رآکتور و دمای محفظه جدا کننده ۱۰۰۴ به ترتیب از ۱۷۱ و ۱۵۸ درجه سانتی گراد به ۱۹۵ و ۱۷۷ درجه سانتی گراد افزایش یافت. به دنبال افزایش حدود ۲۵ درجه ای دمای خط؛ بدون اعمال تغییرات دمای مازاد سوز نیز حدود ۲۵ درجه سانتی گراد افزایش یافت و به ۸۲۵ درجه رسید. عملیات اندازه گیری و ثبت داده ها با قطع شدن سیستم تزریق آب ادامه یافت و دما به صورت پله ای کاهش یافت. داده های مربوط به بخش دوم آزمایش در جدول ۷ آمده است.

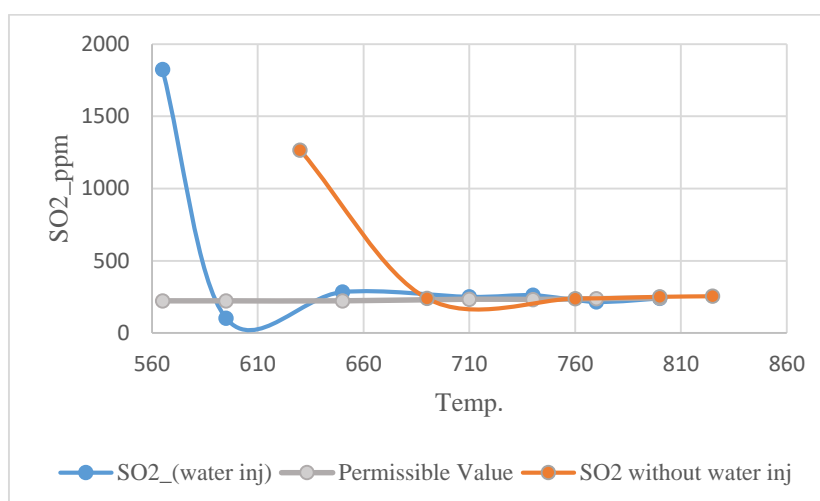
جدول ۷- داده های آزمایش پس از قطع تزریق آب

Num	8	9	10	11	12
IN_Temp	825	800	760	690	630
Water Inj	OFF	OFF	OFF	OFF	OFF
DILUTION	OFF	OFF	OFF	OFF	ON
O ₂	5.47	6.31	6.33	6.27	---
CO	0	9	70	371	833
NOX	29	29	31	33	3
CO ₂	8.8	8.32	8.31	8.32	---
SO ₂	254	250	238	239	211
S_TEMP	735	735	740	726	730.9

۳. بررسی و تحلیل

۳.۱. آلاینده گی سولفور دی اکسید «SO₂»

نمودار ۱ نشان دهنده ی میزان غلظت آلاینده گی سولفور دی اکسید بر حسب دمای مازاد سوز است. منحنی آبی رنگ نمایانگر تغییرات غلظت سولفور دی اکسید با دما در شرایط تزریق آب است. و منحنی نارنجی رنگ نمایانگر تغییرات غلظت سولفور دی اکسید بر حسب دمای مازاد سوز است. خط خاکستری در قسمت پایین نمودار نشان دهنده میزان مجاز آلاینده گی SO₂ با توجه به غلظت اکسیژن نمونه است.



نمودار ۱- غلظت سولفور دی اکسید بر حسب دمای کوره مازادسوز

با توجه به نمودار ۱ میتوان گفت که در حین تزریق آب تا رسیدن به دمای ۵۹۵ درجه میزان آلاینده SO_2 با افزایش دما کاهش می یابد و پس از آن با افزایش دما مقدار غلظت آلاینده ثابت میماند و با افزایش دما تغییراتی نشان نمیدهد. با قطع تزریق آب نیز رفتار مشابهی اتفاق می افتد و تا رسیدن به یک آستانه دمایی یعنی ۶۹۰ درجه سانتی گراد شاهد سیر نزولی غلظت SO_2 با افزایش دما هستیم و پس از این نقطه با افزایش دما مقادیر آلاینده SO_2 تقریباً ثابت میماند و تغییرات قابل توجهی نشان نمیدهد. برای سولفور دی اکسید رابطه مشخصی با دما نمیتوان معرفی کرد و در دمای بالای ۷۰۰ درجه سانتی گراد رفتار نمودار مستقل از دما است.

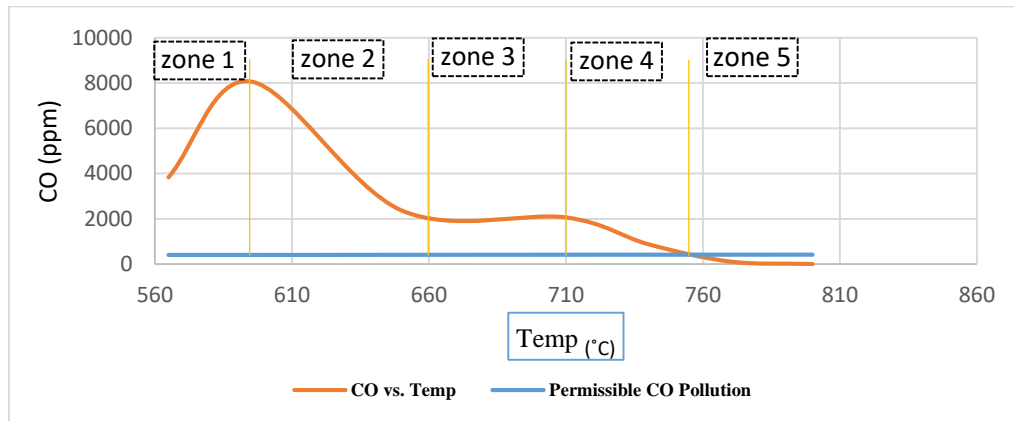
۳.۲. آلایندهی مونو اکسید کربن (CO)

۳.۲.۱. تزریق آب به خط صورت پذیرد

با توجه به آزمایش صورت گرفته میتوان گفت رابطه دما با آلایندهی مونو اکسید کربن رابطه معکوس است. نمودار ۲ رابطه غلظت گاز مونو اکسید کربن با دمای کوره مازادسوز را نشان میدهد. در این نمودار خط آبی رنگ میزان آلایندهی مجاز برای مونو اکسید کربن با توجه به غلظت اکسیژن موجود در نمونه است [۴]. منحنی به رنگ نارنجی نمایانگر تغییرات غلظت بر حسب دما است.

با توجه به نمودار ۲ میتوان ۵ بازه دمایی را مشاهده کرد. در محدوده دمایی اول که از دمای ۵۶۰ درجه تا دمای ۶۰۰ درجه را شامل میشود با افزایش دما غلظت CO افزایش می یابد. علت افزایش غلظت در این بازه می تواند به علت شرکت دادن مقادیر بیشتری از هیدروکربن ها در واکنش سوختن باشد که تا این دما هنوز به محدوده واکنش سوختن وارد نشده اند [۴] و البته به صورت ناقص انجام میگیرد و این افزایش مقادیر هیدروکربن در واقع مسبب افزایش آلاینده مونو اکسید کربن خواهد شد. در بازه دمایی دوم یعنی از ۶۰۰ تا ۶۶۰ درجه غلظت مونو اکسید کربن از ۸۰۰۰ppm تا ۲۰۰۰ppm کاهش می یابد. در این بازه با افزایش دما در واقع به بهسوزی هیدروکربن ها کمک میشود و لذا با افزایش دما مقادیری از مونو اکسید کربن به CO_2 تبدیل خواهد شد. در بازه دمایی سوم از ۶۵۰ تا ۷۱۰ درجه غلظت مونو اکسید کربن نسبت به تغییرات دما به میزان حدود ۳۰ppm کاهش

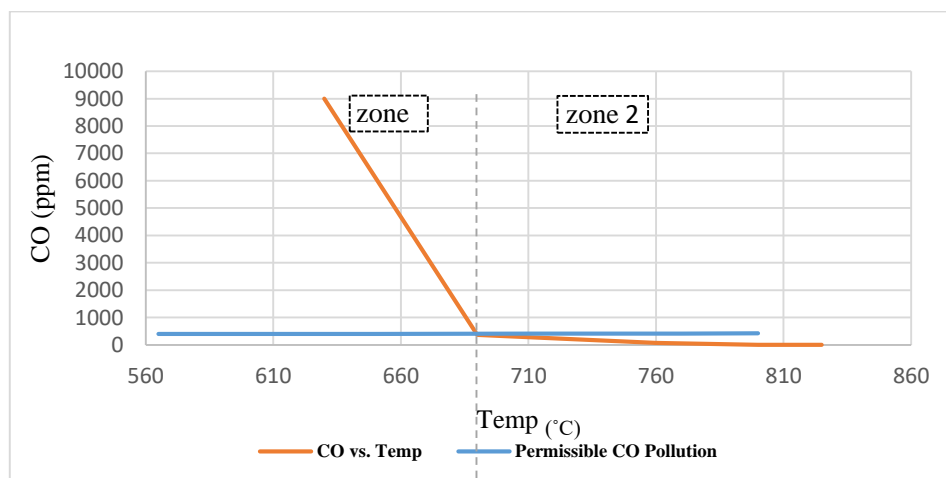
می یابد. در بازه دمایی چهارم که از ۷۱۰ تا ۷۵۰ درجه سانتی گراد است با افزایش دما میزان مونواکسید کربن به مقدار قابل ملاحظه ای کاهش می یابد. و در واقع با افزایش دما تبدیل CO به CO₂ ادامه می یابد تا آنجا که در دمای حدود ۷۸۰ درجه میزان مونواکسید کربن به صفر میل میکند. غلظت گاز مونواکسید کربن در زمان تزریق آب در دمای ۷۵۰ درجه در محدوده مجاز قرار می گیرد. در دمای بالای ۸۰۰ درجه سانتی گراد مقدار آلایندهی مونواکسید کربن معادل صفر خواهد شد.



نمودار ۲- غلظت مونواکسید کربن بر حسب دما با تزریق آب

۲.۲.۳. تزریق آب متوقف شود

در نمودار ۳ منحنی نارنجی رنگ نشان دهنده تغییرات غلظت مونواکسید کربن بر حسب دما است. خط آبی رنگ نمایانگر حد مجاز آلایندهی بر اساس میزان غلظت اکسیژن است این مقدار به طور متوسط برابر ۴۰۰ ppm است. در این نمودار به طور کلی دو محدوده مهم را میتوان مشاهده کرد. محدوده اول از دمای ۶۳۰ تا ۶۹۰ درجه سانتی گراد است در این محدوده با افزایش دما میزان آلایندهی کاهش می یابد تا به میزان مجاز برسد. محدوده دوم شامل دمای بین ۶۹۰ تا ۸۲۵ درجه سانتی گراد است. در این محدوده با افزایش دما میزان آلایندهی کاهش می یابد تا در دمای ۸۲۵ به صفر میرسد.



نمودار ۳- غلظت مونواکسید کربن بر حسب دما بدون تزریق آب

۳.۳. تحلیل اثرات تزریق آب

همان گونه که ذکر شد پروژه تزریق آب با هدف میعان بخشی از فاز گاز در حال جریان در خط بخارات خروجی از رآکتور و کاهش ورود مواد هیدروکربنی به کوره مازاد سوز طراحی و اجرا شده است. برای تعیین میزان اثربخشی این سیستم باید از منظر زیست محیطی، ترمودینامیکی و اقتصادی ابعاد و نتایج آن را بررسی نمود.

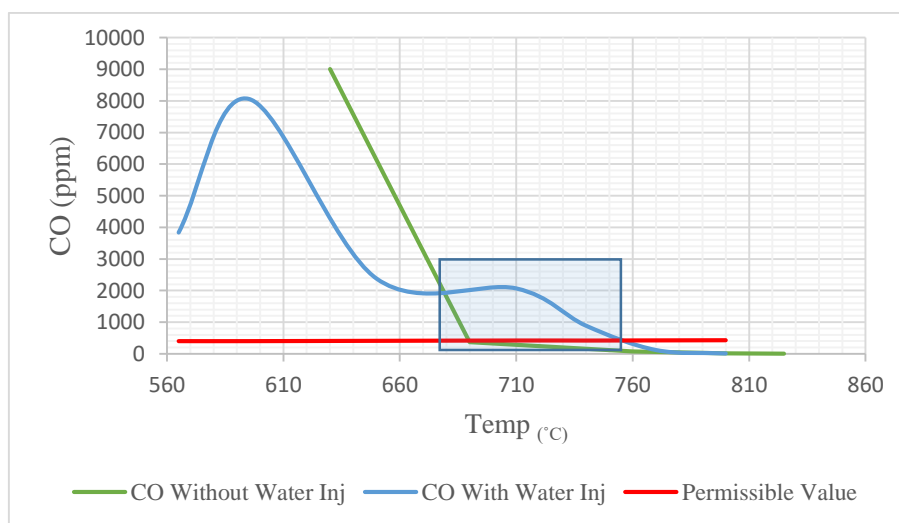
۳.۳.۱. اثرات زیست محیطی

بررسی نمودار های غلظت سولفور دی اکسید و مونو اکسید کربن در زمان تزریق و قطع تزریق آب (نمودار) نشان می دهد در حین تزریق آب، غلظت سولفور دی اکسید در دمای ۵۹۵ درجه سانتی گراد در مجاورت حد مجاز قرار میگیرد و غلظت مونو اکسید کربن در دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد در مجاورت حد مجاز قرار خواهد گرفت. پس در زمان تزریق آب دمایی که میتواند هر دو پارامتر آلاینده را تا حد مجاز کاهش دهد، ۷۵۰ درجه سانتی گراد خواهد بود.

در زمان قطع تزریق آب، غلظت آلاینده سولفور دی اکسید در دمای ۶۹۰ درجه سانتی گراد به حد مجاز میرسد و غلظت مونو اکسید کربن نیز در همین دما به حد مجاز خواهد رسید.

در نتیجه در بازه دمایی ۶۹۰ تا ۷۵۰ درجه با توجه به محدوده مشخص شده در نمودار ۴، تزریق آب سبب افزایش آلایندهی مونواکسید کربن خواهد بود. علت احتمالی این پدیده میتواند کاهش دمای گاز ورودی به مازادسوز و در نتیجه تامین نشدن انرژی لازم برای سوختن مواد هیدروکربنی در دمای پایین تر از ۷۵۰ درجه سانتی گراد باشد. [۵]

از طرف دیگر میزان آب مصرفی این سیستم برای شرایطی که آزمایش صورت گرفته است برابر با ۱۷۵ لیتر در ساعت است که این میزان آب برابر با آب مورد نیاز سالانه ۷۰۰ درخت بالغ مثمر است. و در حال حاضر با تزریق در خط بخار به همراه بخارات خروجی از کوره مازادسوز وارد اتمسفر میشود.



نمودار ۴- مقایسه اثر تزریق آب بر آلایندهی مونو اکسید کربن و دمای مازادسوز

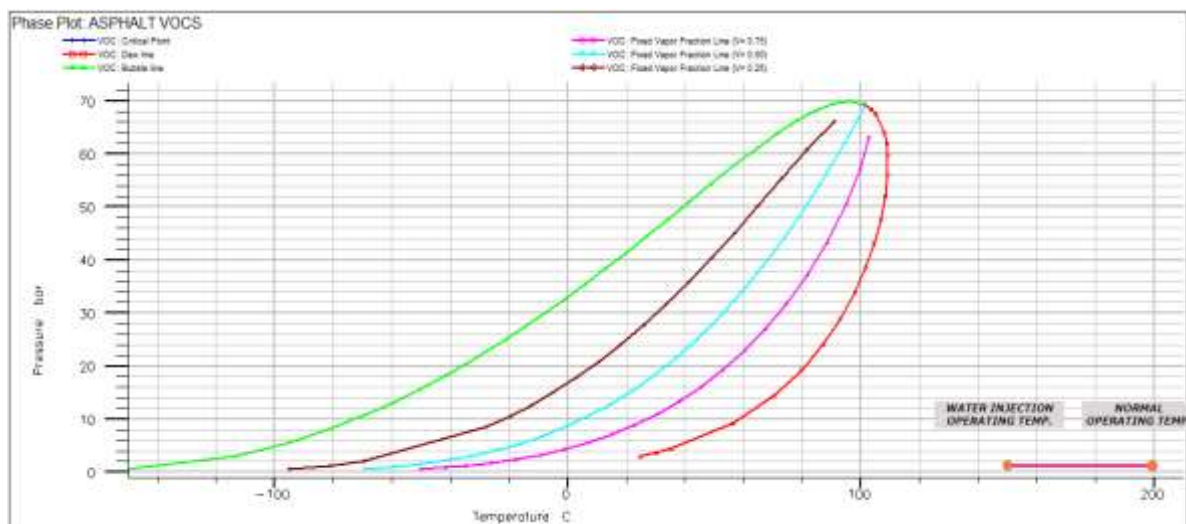
۳.۳.۲. بررسی از دیدگاه ترمودینامیکی

ترکیب مواد هیدروکربنی موجود در فاز گازی خط بخارات خارج شده از رآکتور های تولید قیر دمیده در سند «پروتکل تخمین آلاینده های پالایشگاه های نفتی» [۶] که توسط «آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده» منتشر شده است؛ با انجام آزمایش در قالب جدول ۴ آمده است.

برای پاسخ به این سول که «تزریق آب و کاهش دمای خط به چه اندازه میتواند گاز های موجود در خط را به حالت مایع در بیاورد؟» لازم است نمودار فشار-دمای (نمودار ۵) ترکیب فاز گازی خط بخارات خروجی رآکتور را به دست آوریم و با توجه به کاهش دمایی که با تزریق آب اتفاق می افتد مکان این ترکیب را در نمودار فازی مربوطه بیابیم. برای رسم این نمودار از رابطه معادله حالت «پنگ-رابینسون» [۷] با سه پارامتر توسط نرم افزار PVTi استفاده شده است.

جدول ۸- هیدروکربن های موجود در خط بخار خروجی از رآکتور [۵]

Compound	% Weight
Ethane	6
Propane	18.8
Butanes	30.5
Pentanes	17.2
Hexanes	8.4
Heptanes	9.8
Octanes	7.4
Cycloparaffins	1.9
Benzene	0.1



نمودار ۵ - منحنی فازی مربوط به ترکیبات هیدروکربنی موجود در خط بخارات خروجی رآکتور

¹ Emissions Estimation Protocol for Petroleum Refineries

² U.S. Environmental Protection Agency

³ Peng-Robinson

نمودار فوق نشان دهنده منحنی فازی ترکیبات جدول ۸ است در این نمودار محور افقی نشان دهنده دما بر حسب درجه سانتی گراد و محور عمودی نشان دهنده فشار بر حسب بار است. منحنی سبز رنگ سمت چپ نمودار نشان دهنده خط حباب است. ترکیب مذکور اگر در شرایط دما و فشاری قرار گیرد که در سمت چپ منحنی سبز رنگ واقع شود به صورت مایع تک فاز خواهد بود. منحنی قرمز رنگ نمایانگر خط شبنم است. ترکیب مذکور اگر در شرایط دما و فشاری قرار گیرد که در سمت راست منحنی قرمز رنگ واقع شود به صورت گاز تک فاز خواهد بود. خطوط داخلی که به رنگ های بنفش آبی و قهوه ای هستند به ترتیب خطوط کیفیت ۲۵ و ۵۰ و ۷۵ درصدی مایع را نشان می دهند. ترکیب اگر بین منحنی سبز و قرمز از نظر دما و فشار قرار گیرد وارد محدوده دو فاز خواهد شد و این خطوط کیفیت نمایانگر نسبت مولی گاز و مایع خواهند بود.

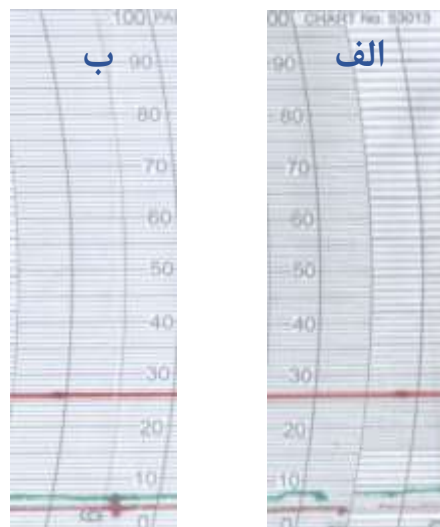
با توجه به این که رآکتور تولید قیر مورد مطالعه؛ اتمسفریک است و تحت و دمای عملیاتی خط بخار خروجی رآکتور در حالت نرمال نزدیک به ۲۰۰ درجه سانتی گراد است و بر اساس طراحی، با تزریق آب امکان کاهش دمای خط نهایتاً تا ۱۵۰ درجه سانتی گراد وجود دارد، این دو نقطه در سمت راست نمودار منحنی قرمز رنگ قرار داشته و تماماً در ناحیه تک فاز گاز قرار خواهند گرفت.

به عبارت دیگر با کاهش دمای خط حتی تا ۱۵۰ درجه نیز شاهد تبدیل فاز گاز به مایع نخواهیم بود و در نتیجه از دیدگاه ترمودینامیکی در شرایط عملیاتی واحد تولید قیر امکان تبدیل فاز گاز به مایع وجود ندارد.

۳.۳.۳. از دیدگاه اقتصادی

همانگونه که مطرح گردید یکی دیگر از پارامترهایی که در حین آزمایش به صورت همزمان ثبت گردید میزان مصرف گاز طبیعی است که در نمودار ۶ نشان داده شده است. در این تصویر منحنی سبز رنگ در نمودار «الف» نشان دهنده مصرف گاز طبیعی در زمان تزریق آب است. این دو نمودار در زمانی ثبت شده است که دمای کوره مازاد سوز برابر ۷۵۰ درجه سانتی گراد است. نمودار «ب» نشان دهنده میزان گاز مصرفی در زمان قطع تزریق آب است محاسبه میزان مصرف گاز طبیعی از طریق رابطه ۱ صورت میگیرد.

$$Fuel_Gas_{M^3/h} = chart_number \times 36 \quad (\text{رابطه ۱})$$



نمودار ۶ - منحنی سبز رنگ نشان دهنده مصرف گاز طبیعی مازادسوز

با توجه به مقادیر ثبت شده توسط چارت مربوطه میزان مصرف گاز در زمان تزریق آب معادل ۱۰۰ متر مکعب در ساعت است و در زمان قطع تزریق آب برابر با ۸۶ متر مکعب در ساعت است که در با قطع تزریق آب در دمای ثابت میزان ۱۴ درصد معادل یکصد هزار متر مکعب در سال در مصرف گاز طبیعی صرفه جویی خواهد شد. از طرف دیگر تزریق آب به خط بخارات خروجی از رآکتور مستلزم استفاده از پمپ‌های چند مرحله‌ای با فشار عملیاتی ۸ تا ۱۵ بار است که متناسب با توان مصرفی این پمپ‌ها مصرف برق اضافی به سیستم تحمیل خواهد شد. و با قطع این سیستم در مصرف برق نیز به میزان ۳۵ «مگاوات ساعت» در سال صرفه جویی خواهد شد. میزان آب مصرفی توسط این سیستم معادل ۱/۵ میلیون لیتر در سال است و با توقف این سیستم در مصرف آب نیز صرفه جویی قابل توجهی صورت خواهد پذیرفت.

۴. نتیجه گیری

- با توجه به آزمایش صورت گرفته میتوان گفت که تغییرات دما رابطه مشخصی با آلاینده‌گی سولفور دی اکسید ندارد و در دمای عملیاتی نرمال که در محدوده بالای ۷۰۰ درجه است آلاینده‌گی سولفور دی اکسید مستقل از دما و تزریق آب است.
- میزان آلاینده‌گی مونو اکسید کربن وابستگی بسیار زیادی به دما دارد و به طور کلی با افزایش دما میزان آلاینده‌گی مونو اکسید کربن کاهش خواهد یافت.
- در زمان تزریق آب برای رسیدن به حد مجاز آلاینده‌گی مونو اکسید کربن باید دمای مازادسوز روی ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم گردد.
- قطع تزریق آب سبب افزایش دمای خط می‌شود و برای رسیدن به حد مجاز آلاینده‌گی دمای مازادسوز باید روی ۶۹۵ درجه سانتی‌گراد تنظیم شود.
- تزریق آب علی‌رغم طراحی اولیه که برای کاهش آلاینده‌گی پیاده شده است؛ افزایش آلاینده‌گی را به دنبال دارد و علاوه بر افزایش آلاینده‌گی هزینه‌های اقتصادی و زیست محیطی به سیستم و محیط تحمیل خواهد کرد.
- از دیدگاه زیست محیطی تزریق آب مسبب افزایش دمای عملیاتی مازاد سوز است که در نتیجه میزان گازهای گلخانه‌ای متصاعد شده از مازاد سوز را افزایش میدهد. با ثابت نگه داشتن دمای مازادسوز، تزریق آب میزان آلاینده‌گی مونو اکسید کربن را افزایش خواهد داد.
- طبق طراحی سیستم تزریق آب، دما از حدود ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد کاهش خواهد یافت و از دیدگاه ترمودینامیکی مقادیری از فاز گازی به مایع تبدیل خواهد شد. که این نظریه با توجه نمودار فازی ترسیم شده در مقاله؛ محقق نخواهد شد و با کاهش دما تغییر فاز اتفاق نخواهد افتاد.
- با قطع تزریق آب، مصرف گاز از ۱۰۰ متر مکعب در ساعت به ۸۶ متر مکعب در ساعت کاهش خواهد یافت و هزینه تعمیرات و نگه‌داری مدار تزریق آب نیز حذف خواهد شد. از طرف دیگر در مصرف آب و برق صرفه جویی قابل توجهی اتفاق می‌افتد.

۵. تقدیر و تشکر

- بدینوسیله از مدیریت محترم تولید و عملیات شرکت پالایش نفت جی بابت حمایت و بذل توجه ایشان تشکر و قدردانی می شود.
- داده های منتشر شده در این مقاله، با همکاری و همراهی پرسنل محترم واحد تولید شرکت نفت جی در نوبت کاری «A» گردآوری شده است. از همکاران محترم در این شیفت نهایت تقدیر و تشکر را به عمل می آوریم.

مراجع

- [1]. Hunter, Robert N., Andy Self, John Read, and Elizabeth Hobson. The shell bitumen handbook. London, UK:: ICE Publishing, 2015.
- [2]. Beggs, Dale H., and James P. Brill. "A study of two-phase flow in inclined pipes." Journal of Petroleum technology 25, no. 05 (1973): 607-617.
- [3]. "testo-350-Instruction-Manual", <https://static-int.testo.com/media/d1/56/d4836ea87dd7/testo-350-Instruction-Manual.pdf>
- [4]. زیست محیط. "صفحه اصلی." آزمایشگاه محیط زیست, www.environment-lab.ir/standards.
- [5]. Bikas, Georgios. "Kinetic mechanism for hydrocarbon ignition." PhD diss., Bibliothek der RWTH Aachen, 2001.
- [6]. Version-Corrected, Final ICR. "Emissions Estimation Protocol for Petroleum Refineries." (2011).
- [7]. Jhaveri, Bharat S., and Gary K. Youngren. "Three-parameter modification of the Peng-Robinson equation of state to improve volumetric predictions." SPE reservoir engineering 3, no. 03 (1988): 1033-1040.

سنتز و شناسایی نانوکاتالیست های زئولیتی فری سیلیکات با ساختار ZSM-5 جهت حذف آلاینده فنول با روش فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون: بهینه سازی با روش طراحی آزمایش

عاطفه کوهستان پناه^{۱*}، محمد قدیری^۲، الهام جلیل نژاد^۳

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

۲. استادیار دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

۳. دانشیار دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: atefe.kohestanpanah.77@gmail.com

چکیده:

آلودگی محیطی یکی از بزرگترین مشکلات جهان است که امروز با آن مواجه هستیم، با افزایش هر ساله آلودگی، آسیب جدی و جبران ناپذیری به کره ی زمین وارد می شود. آلودگی محیطی شامل سه نوع اساسی است: هوا، آب و خاک. هر ماده ای در محیط زیست که برای سلامت و رفاه انسان و محیط زیست مضر باشد به عنوان آلاینده تلقی می شود. امروزه فعالیت های صنعتی و فاضلاب های شهری منجر به بروز مشکلات متعدد و ورود آلاینده ها به محیط زیست می شوند. یکی از آلاینده های عمده منابع آبی فنول می باشد که از آلاینده های رایج در پساب خروجی پالایشگاه های نفتی، صنایع پتروشیمی، تولید رزین های فنلیک، رنگ ها و آفت کش ها به شمار می رود. روش فرآیند اکسیداسیون پیشرفته شامل تابش UV، اوزوناسیون، فنتون و واکنش های شبیه فنتون می باشد که می توان از کاتالیزور همگن و ناهمگن در این فرآیند استفاده کرد. در این مطالعه، روش تهیه و شناسایی کاتالیست زئولیتی دارای آهن بررسی شده است و با استفاده از روش طراحی آزمایش، زئولیت دارای آهن (FeZSM-5) در شرایط مختلف ساخته و از زئولیت های سنتز شده برای حذف آلاینده فنول به کمک فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون استفاده شده است. ضمناً تاثیر pH بر عملکرد کاتالیست های تهیه شده بررسی شده است.

کلمات کلیدی: زئولیت، آلاینده آلی فنول، اکسیداسیون فنتون، آهن، ZSM-5

Synthesis and Characterization of ZSM-5 Type Ferrisilicate Nanocatalysts for Removal of Organic Contaminant by Advanced Fenton Oxidation Process: Optimization by Experimental Design Method

Atefe Kohestanpanah^{1*}, Mohamad Ghadiri², Elham Jalilnejad³

1. Master student, Urmia University of Technology, Urmia, Iran
2. University professor, Urmia University of Technology, Urmia, Iran
3. University professor, Urmia University of Technology, Urmia, Iran

Corresponding author Email address: atefe.kohestanpanah.77@gmail.com

ABSTRACT:

Environmental pollution is one of the main problems in the world that we face nowadays, with increasing pollution every year, serious and irreparable damage is done to planet. Environmental pollution includes three basic types: air, water and soil. Any substance in the environments that is harmful to human health and the environment is considered as a pollutant. Today, industrial activities and municipal wastewater lead to many problems and the entry of pollutants into the environment. Phenol is one of the major pollutants in water resources, which is a common pollutant in the effluent of oil refineries, petrochemical industries, and production of phenolic resins, dyes and pesticides. The advanced oxidation process method includes UV irradiation, ozonation, Fenton and Fenton-like reactions, while homogeneous and heterogeneous catalyst can be used in this process. In this study, of method of preparation and characterization of zeolite catalysts containing iron has been investigated, Iron-containing zeolites (ZSM-5) were synthesized in different conditions using the experimental design method and the prepared zeolites were used to remove phenol contaminants using Fenton advanced oxidation process. The effect of pH on performance of the prepared catalysts was also investigated.

Keywords: Zeolite, Organic Phenol Contaminant, Fenton Oxidation, Iron, ZSM-5

۱- مقدمه

امروزه کمبود منابع آبی از یک سو و آلودگی آب‌های سطحی به وسیله‌ی فاضلاب‌های صنعتی از سوی دیگر به یک چالش بزرگ تبدیل شده است [۱].

در کشورهای در حال توسعه، عدم اجرای درست و نظارت صحیح قوانین و رشد نامتمرکز صنعت، باعث شده است که منابع آبی هر روز آلوده‌تر از گذشته شود. یکی از مهمترین عوامل آلوده‌کننده محیط زیست فاضلاب‌های صنعتی می‌باشد که تفاوت ماهیت و تنوع مواد شیمیایی بکار گرفته شده در فرآیندهای تولید تصفیه این نوع فاضلابها رو پیچیده می‌سازد [۲].

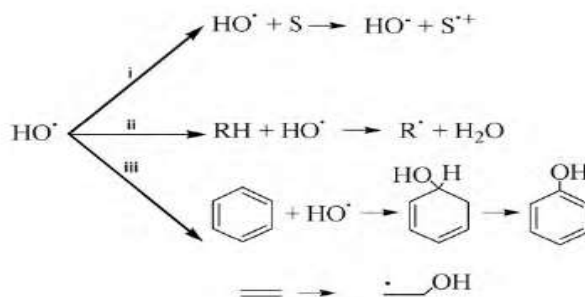
یکی از آلاینده‌های منابع آبی، فنول می‌باشد که از فاضلاب‌های صنایع مختلف مانند پتروشیمی، پالایشگاهی، داروسازی و... وارد محیط زیست می‌گردد. این ترکیب به علت سمی بودن، پایداری بالا، قابلیت انحلال در آب و... مشکلات زیادی را ایجاد کرده است و حذف آن از پساب ضرورت دارد. این ماده با فرمول شیمیایی (C_6H_5OH) ، جامدی سفید رنگ در دمای محیط که به دلیل سمیت بالا (دوز بالاتر از ۵۰۰ ppm کشنده است) مشکلات زیادی را به وجود می‌آورد [۳]. بنابراین، تحقیق در مورد روش‌های جدید و مقرون به صرفه برای تصفیه فاضلاب‌ها از آلاینده‌هایی مانند فنول، موضوعی داغ در تحقیقات اخیر می‌باشد. از روشهای فعلی برای تصفیه فاضلاب می‌توان به تبخیر، استخراج حلال، تبادل یونی، اسمز معکوس، جداسازی غشایی و بیوراکتورغشایی اشاره کرد. این روش‌ها برای تصفیه فاضلاب بسیار پرهزینه و کم‌کارآمد هستند. فرآیندهای اکسیداسیون کلاسیک و پیشرفته تکنیک‌های جدیدی با پتانسیل بالا برای تصفیه آلاینده‌های خاص هستند که با استفاده از تکنیک‌های معمولی نمی‌توانند حذف یا تجزیه شوند [۴].

حذف فنول از فاضلاب‌های صنعتی به روش‌های مختلفی مانند جذب سطحی، جذب غشایی، روش‌های بیولوژیکی، اکسیداسیون فوتوکاتالیستی، فنتون، الکتروفنتون و ازن زنی استفاده می‌شود. روش‌های برشمرده با توجه به پایداری فنول و ترکیبات فنولی در محیط آبی و نیز محدودیت‌های کاربردی از جمله هزینه عملیاتی، تولید مقدار زیادی لجن که آلاینده‌ها را جذب می‌کند و بازدهی پایین، ناکارآمد هستند. لذا استفاده از فرآیندهای موثرتر و مقرون به صرفه‌تر ضرورت دارد. از این رو یافتن روشهای جایگزین و موثر در حذف آلاینده‌ها از فاضلاب این صنعت امری ضروری و اجتناب‌ناپذیر است [۵]. یکی از موثرترین روش‌های جایگزین، فرآیند اکسیداسیون کاتالیستی پیشرفته در ارتباط با تولید و استفاده از رادیکال آزاد هیدروکسیل بوده است. اکسیداسیون کاتالیستی شامل اکسیداسیون ترکیبات با استفاده از کاتالیست‌هاست که در مقیاس وسیع برای حذف ترکیبات آلی مقاوم و پیچیده و تبدیل آنها به ترکیبات ارزشمند و غیر مضر مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرآیند اکسیداسیون کاتالیستی به دو صورت همگن و ناهمگن صورت می‌گیرد. امروزه به علت جداسازی بهتر کاتالیست و محلول واکنش و کاهش هزینه‌های جداسازی، بیشتر از روش اکسیداسیون کاتالیستی ناهمگن استفاده می‌شود [۶].

فرآیند فنتون، واکنش گونه‌های Fe^{2+} با H_2O_2 در شرایط اسیدی قوی برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بسیار واکنش‌پذیر (OH) است. ویژگی مهم واکنش فنتون این است که طی واکنش Fe^{2+} به همراه H_2O_2 رادیکال‌های هیدروکسیل و آنیون‌های هیدروکسید تولید می‌کند [۷].

رادیکال OH می‌تواند به عنوان یک الکتروفیل قوی که به ترکیبات معطر، آلکن‌ها و سایر ترکیبات آلی اشباع نشده حمله می‌کند، رفتار کند.

شکل ۱ مسیرهای عمومی در دسترس که رادیکال OH می‌تواند انجام دهد را نشان می‌دهد [۸].



شکل ۱. مسیر واکنش رادیکال هیدروکسیل

با توجه به اینکه از نظر زیست محیطی ترکیبات آلی موجود در هوا و آب به عنوان آلاینده در نظر گرفته می شوند که عواقب نامطلوبی را برای محیط زیست به وجود می آورد، مهمترین کاربرد شیمی فنتون اصلاح آلاینده های آلی موجود در آب و خاک می باشد. واکنش پذیری بالای رادیکال OH می تواند سبب تخریب ترکیبات آلی گردد. کنترل واکنش رادیکال های هیدروکسیل بسیار دشوار است و به همین دلیل انتخاب محصول با استفاده از فنتون به طور معمول کم است و علاقه این واکنش را به سنتز مواد آلی محدود می کند. کاربرد شیمی فنتون در سنتز ترکیبات آلی به طور قابل توجهی بسیار کمتر از استفاده از کاتالیزور در فرآیند فنتون برای تخریب آلاینده های آلی است [۹ و ۱۰].

پارامترهای مختلفی بر کیفیت فرآیند اکسیداسیون کاتالیستی موثر هستند. یکی از این پارامترها، ساختار شیمیایی و بلوری کاتالیست می باشد که بیشتر با افزودن برخی عناصر به ساختار آن ها، سرعت واکنش افزایش یافته و بازده فرآیند و انتخاب پذیری کاتالیست بهبود می یابد. هدف از این پژوهش ساخت کاتالیست زئولیتی دارای آهن با روش طراحی آزمایش و استفاده از زئولیت های سنتز شده برای حذف آلاینده ی فنول به کمک فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون با بهینه سازی پارامترهای موثر می باشد [۱۱].

۲- روش ها

۲-۱- مواد و تجهیزات مورد استفاده

به منظور ساخت و سنتز کاتالیست FeZSM-5 از آهن (III) نترات، سولفوریک اسید، فیومد سیلیکا، سدیم کربنات، TPABr و برای آزمایش حذف از فنول ۹۹٪ ساخت شرکت مرک آلمان، هیدروژن پراکسید، فولین-سیوکالتیو استفاده شده است.

۲-۲- سنتز کاتالیست و تعیین فعالیت کاتالیستی FeZSM-5

برای سنتز کاتالیست از روش طراحی آزمایش استفاده شده است، مراحل زیر در آزمایش های متفاوت انجام و با بهینه سازی شرایط، بهترین کاتالیست به عنوان کاتالیست بهینه در حذف فنول انتخاب شد. ابتدا برای تهیه فری سیلیکات مقدار مشخصی از آهن (III) نترات، با اضافه کردن سولفوریک اسید جهت اسیدی کردن محیط آماده کرده و بر روی دستگاه همزن قراردادیم و در ظرف دیگری مقدار مشخصی فیومد سیلیکا را با مقدار مشخصی از سدیم کربنات مخلوط کرده و روی دستگاه همزن قرار دادیم، محلول ظرف دوم را به آرامی به ظرف اول اضافه کرده و مقداری

TPABr را به مخلوط اضافه کرده و اجازه دادیم به مدت چهار ساعت به هم بخورد و سپس به مدت ۶۰ ساعت در اتوکلاو قرار دادیم. بعد از صاف کردن خشک کرده و در دمای 55°C به مدت ۴ ساعت جهت کلسینه شدن در کوره قرار دادیم. برای سنجش غلظت فنول از روش رنگ سنجی فولین-سیوکالتیو استفاده شده است. این روش بر اساس کاهش شیمیایی معرف فولین-سیوکالتیو (مخلوطی از اکسیدهای مولیبدن و تنگستن) استوار است. بعد از افزودن مقادیر لازم از معرف فولین-سیوکالتیو با تغییر در پارامترهای pH و در pH های ۲ و ۴ و ۹ میزان جذب با دستگاه اسپکتروفتومتری خوانده و میزان حذف فنول محاسبه شد.

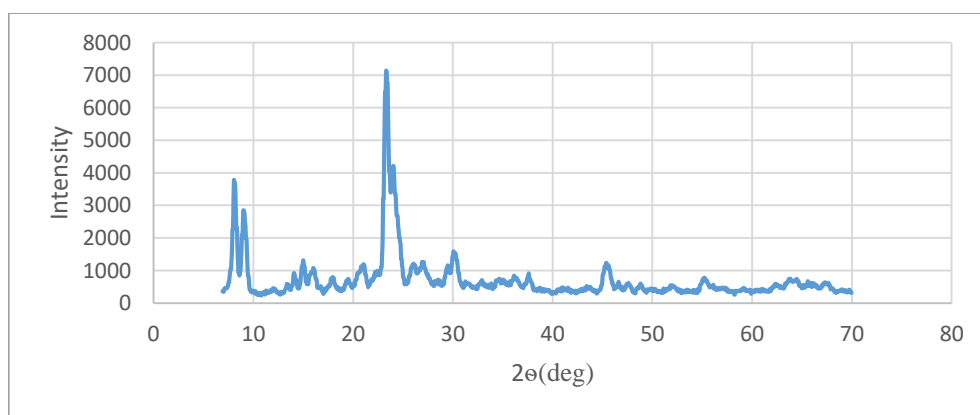
۲-۳- روش های مشخصه یابی کاتالیست

به منظور تعیین مشخصات کاتالیست سنتز شده از روش های مختلفی استفاده شده است. ساختار فاز بلوری کاتالیست FeZSM-5 مانند تعیین اندازه کریستال، هندسه شبکه و... با استفاده از تکنیک پراش اشعه ایکس (XRD) تعیین شد. آنالیز مذکور در دستگاه آنالیزی مجهز به تشعشع در محدوده $2\theta=2^{\circ}-70^{\circ}$ انجام گرفت. به منظور تعیین تخلخل و ناحیه سطحی ویژه نیز از دستگاه ChemBet3000 استفاده شد [۱۲].

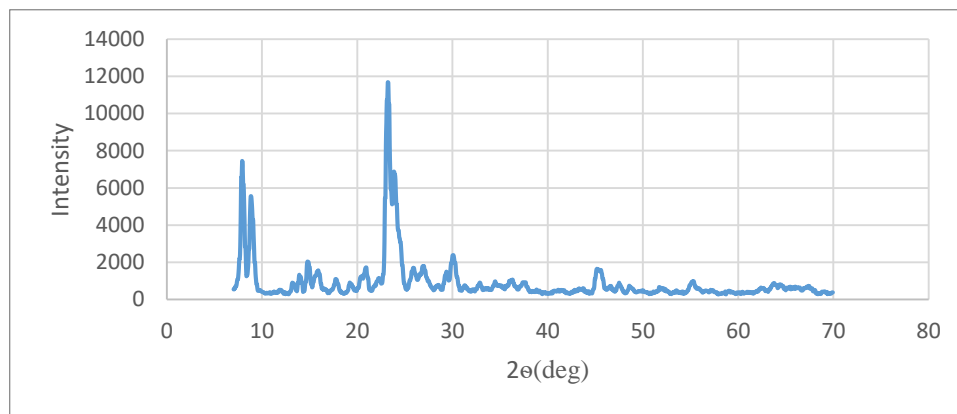
۳- نتایج

۳-۱- آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) کاتالیست FeZSM-5 با استفاده از دستگاه XRD مجهز به منبع تشعشع در محدوده $2\theta=2^{\circ}-70^{\circ}$ ثبت شد. با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس، وجود پیک های شاخص، نشان دهنده تشکیل فاز کریستالی حالت پایه FeZSM-5 است. پیکهای مشخصه تشکیل شده در 7.92° ، 8.84° ، 23.12° و 23.8° به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۰۱۱)، (۰۲۰)، (۰۵۱) و (۰۳۳) می باشد که نشان دهنده تشکیل فاز کریستالی ZSM-5 است. الگوی پراش اشعه ایکس، تشکیل خوب فاز کریستالی مذکور را تایید نمود و کلیه پیک های نشان داده شده حاکی از ساختار MFI نمونه کریستالی است. در شکل ۲ نمونه FeZSM-5(1) و شکل ۳ نمونه FeZSM-5(2) الگوی XRD نمونه کاتالیست FeZSM-5 سنتز شده در دما و نسبت $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ و pH های متفاوت نشان داده شده است. نمونه FeZSM-5(1) در دمای 170° و $\text{pH}=10$ و نمونه FeZSM-5(2) در دمای 160° و $\text{pH}=11$ و نسبت متفاوت $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده است. [۱۳ و ۱۲].



شکل ۲. الگوی XRD نمونه کاتالیست FeZSM-5(1) سنتز شده



شکل ۳. الگوی XRD نمونه کاتالیست FeZSM-5(2) سنتز شده

۳-۲- اندازه گیری ناحیه سطحی ویژه کاتالیست (BET)

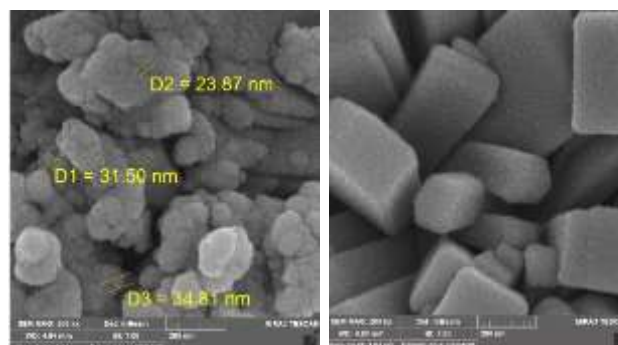
ناحیه سطحی کاتالیست FeZSM-5 با به کار گیری نظریه BET در نمونه کاتالیست تعیین شد. این آنالیز با استفاده از دستگاه آنالیز BET دستگاه ChemBet3000 انجام شد. مطابق با نتیجه به دست آمده سطح ویژه کاتالیست سنتز شده FeZSM-5 دارای مساحتی برابر با $235/02 \text{ m}^2/\text{g}$ است. نتایج حاصل از تست BET نمونه کاتالیست FeZSM-5 سنتز شده در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. تست BET نمونه کاتالیست FeZSM-5 سنتز شده

$V_m (\text{Cm}^3(\text{STP})\text{g}^{-1})$	53.996
$a_{s,bet} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$	235.02
Total pore(cm^2g^{-1})	0.1449
Mean pore diameter (nm)	2.6664

۳-۳- آنالیز SEM

آنالیز SEM یا میکروسکوپ الکترونی از اعضای خانواده میکروسکوپ الکترونی است که جهت تصویربرداری از نمونه و تعیین ویژگی های سطحی و مورفولوژی آن استفاده می شود. در این روش ثبت تصویر توسط الکترون ها صورت گرفته که قدرت بزرگنمایی آن بسیار بیشتر از میکروسکوپ نوری است و تا چند صد هزار برابر می توانند تصویر برداری کنند. تصاویر تهیه شده با دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM) در بزرگنمایی های مختلف در شکل ۴ آورده شده است. آنالیز SEM در ژئولیت سنتز شده حضور سطح برآمده، شکل نامنظم، ساختار کریستالی و متخلخل ژئولیت ها را تایید نمود.



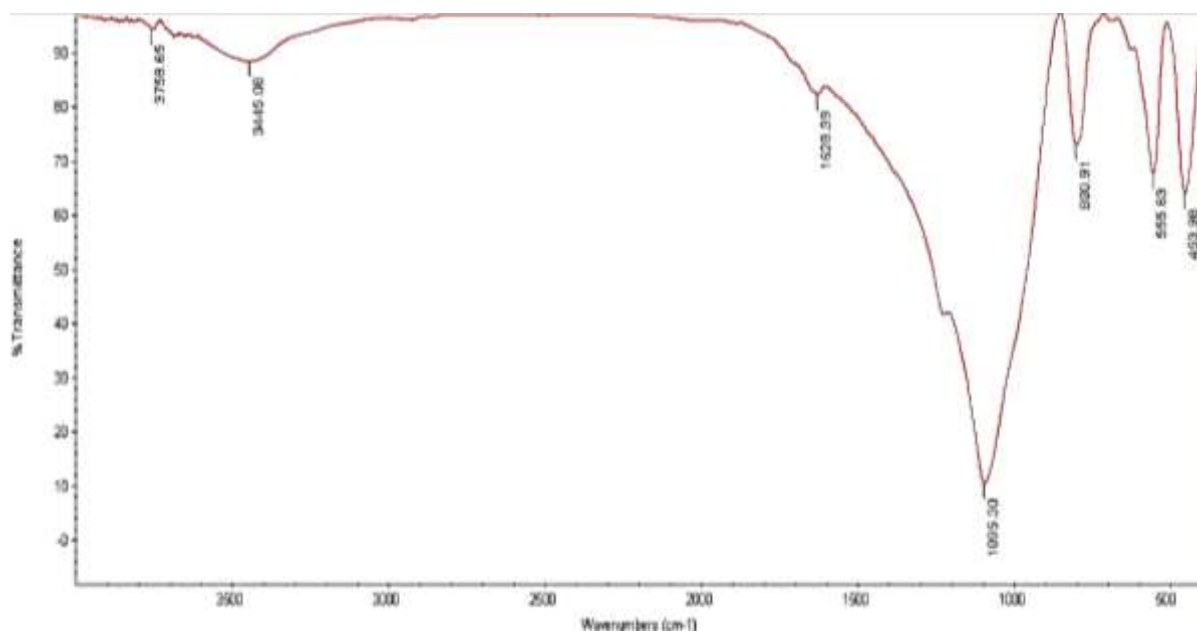
شکل ۴. الگوی SEM نمونه کاتالیست FeZSM-5 سنتز شده

۳-۴- آنالیز FT-IR

آنالیز FTIR مخفف عبارت تبدیل فوریه ی مادون قرمز است که یکی از روش های جدید طیف سنجی با مادون قرمز می باشد. در طیف سنجی مادون قرمز، پرتو IR به نمونه برخورد می کند.

تعدادی از پرتوهای مادون قرمز توسط نمونه جذب شده و تعدادی نیز از آن عبور می کنند. در نتیجه طیف ها، جذب و عبور IR توسط مولکول های نمونه را نشان می دهند. مشابه اثر انگشت هیچ دو مولکولی با ساختار مشابه طیف مادون قرمز مشابهی تولید نمی کنند و همین طیف سنجی مادون قرمز را برای انواع مختلفی از آنالیزها مناسب می سازد.

به منظور تعیین گروه های عاملی در کاتالیست سنتز شده، آنالیز FT-IR در محدوده عدد موجی ۴۰۰۰-۰ انجام شد که نتایج آن در شکل ۵ نشان داده شده است. شدت تراکم پیوندها در تعداد موج ۴۰۰-۵۰۰ نشان دهنده ساختار بلورینگی زئولیت می باشد. همانطور که در شکل مشاهده می شود پیکهای مشخصه ی زئولیت ZSM-5 در نواحی 1080cm^{-1} (ارتعاشات کششی نامتقارن داخلی)، 800cm^{-1} (کششی متقارن خارجی)، 547cm^{-1} (ارتعاشات حلقه دوتایی) و 450cm^{-1} (خمشی) (T-O دیده میشود. بررسیها نشان داده است که طیف TF-IR فری سیلیکاتها مخصوصا در ناحیه 1200cm^{-1} - ۴۰۰ با طیف مربوط به آلومینوسیلیکات ها متفاوت است. در حقیقت بدلیل تغییر جرم و جایگزینی آهن بجای سیلیسیم، فرکانس مربوط به ارتعاش Si-O-Fe نسبت به Si-O-Si تغییر می کند و به اعداد موجی کمتر کاهش جابجا می شود. فرکانس ارتعاش کششی متقارن در Si-O-Si برابر با 800cm^{-1} می باشد در حالیکه این فرکانس در Si-O-Fe به مقدار 656cm^{-1} کاهش می یابد [12].



شکل ۵. الگوی FT-IR نمونه کاتالیست FeZSM-5 سنتز شده

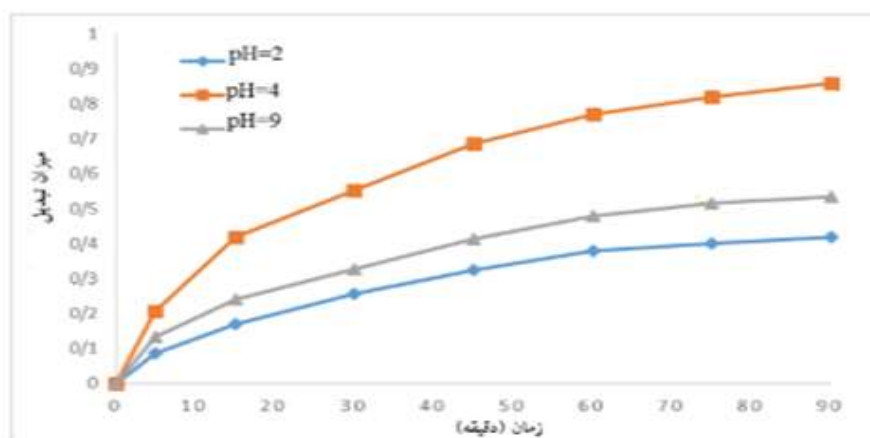
۳-۵- نتایج حاصل از تست راکتوری

۳-۵-۱- اثر pH

pH محلول از پارامترهای عملیاتی مهم و تأثیر گذار در فرآیند کاتالیستی در فرآیند اکسیداسیون کاتالیستی است که بر خواص الکترونی و بار سطحی کاتالیست اثر گذاشته و بر همکنش بین مولکول آلاینده و سطح کاتالیست را تحت تأثیر قرار می دهد [۱۴].

مطابق شکل ۶ حذف فنول به وسیله ی نمونه سنتر شده FeZSM-5(2) دارای یک pH بهینه است که در این pH بیشترین حذف فنول اتفاق افتاده است. مطابق نتایج، بیشترین حذف فنول در pH=۴ رخ داده است و درصد حذف ۸۷/۰۳٪ بوده است. این در حالی است که در pH های کمتر و بیشتر از این مقدار، حذف فنول کاهش یافته به طوری که در pH های ۹ و ۲، درصد حذف فنول به ترتیب برابر ۴۵/۸۸٪ و ۵۵/۵۴٪ است. اکسیداسیون کاتالیستی فنول در حضور هیدروژن پر اکسید به صورت یک واکنش رادیکالی بین رادیکال های OH، H₂O و رادیکال ROO می باشد که انجام این واکنش به علت وابستگی پایداری H₂O₂ به pH، تا حد زیادی به pH محلول فنول بستگی دارد.

لذا به نظر می رسد که در pH=۴، H₂O₂ پایدار بوده و در نتیجه میزان حذف فنول بیشینه است. از طرف دیگر کاهش حذف فنول با تغییرات pH با ویژگی های ساختاری فنول، واکنش انحلال آن در آب و همچنین تغییرات خواص سطحی و الکترونی کاتالیست در ارتباط است. از واکنش انحلال فنول در آب، دو یون فنوکساید (C₆H₅O⁻) و یون (H⁺) تولید می شود که یون فنوکساید خاصیت قلیایی و یون (H⁺) خاصیت اسیدی دارد. لذا با کاهش pH محلول پساب، میزان غلظت یون (H⁺) در محلول، این یون ها سطح کاتالیست را پوشانده و یک لایه حایل بین سطح کاتالیست و مولکول های آلاینده ایجاد می کنند که در نتیجه آن کاهش تعداد مولکول های آلاینده جذب شده بر روی سطح کاتالیست و در نتیجه کاهش حذف کاتالیستی آلاینده می باشد. از طرف دیگر با افزایش pH محلول پساب فنولی میزان بارهای منفی در داخل محلول افزایش می یابد. چنانچه در pH=۹ با توجه به وجود آنیون های فنوکساید (C₆H₅O⁻) در داخل محلول و تزریق یون های OH⁻ تراکم بارهای منفی در داخل محلول افزایش یافته که در نهایت با تحت تأثیر قرار دادن خواص الکترونی سطح کاتالیست و نیز ایجاد مزاحمت در جذب مولکول های آلاینده بر روی سطح کاتالیست، درصد حذف فنول کاهش می یابد [۱۴ و ۱۵].



شکل ۶. تأثیر pH محلول پساب بر میزان حذف فنول در فرآیند فنتون در زمانهای مختلف

۴- نتیجه گیری و جمع بندی

الگوی پراش اشعه ایکس، تشکیل خوب فاز کریستالی مذکور را تایید نمود و کلیه پیک های نشان داده شده حاکی از ساختار MFI نمونه کریستالی است. با بررسی نتایج XRD، کاتالیستی که آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) در شکل ۳ آورده شده است به دلیل نتایج بهتر به عنوان کاتالیست منتخب جهت حذف فنول انتخاب شد. نتایج پژوهش نشان داد که کاتالیست FeZSM-5 فعالیت کاتالیستی قابل توجهی در تصفیه پساب های آلوده به فنول دارد. بررسی پارامتر pH نشان می دهد که بهترین بازده فرآیند اکسیداسیون کاتالیستی فنول در pH = ۴ می باشد.

مراجع

- [1]. M.B.Kasiri, H. A. Aleboye. (2008). Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst, *Environmental*, 84, 9–15.
- [2]. Xuanyu Yang et al. (2018). Recyclable Fenton-like catalyst based on zeolite Y supported ultrafine, highly dispersed Fe₂O₃ nanoparticles for removal of organics under mild conditions, *Chinese Chemical Letters*, 22-33.
- [3]. Xie, R., Liu, G., Liu, D., et al. (2019), Wet scrubber coupled with heterogeneous UV/Fenton for enhanced VOCs oxidation over Fe/ZSM-5 catalyst, *Chemosphere*, 134-145.
- [4]. M. Dukkancı et al. (2010), Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis, *Hazardous Materials* 181 343–350.
- [5]. K.A. Sashkina et al. (2014), The role of zeolite Fe-ZSM-5 porous structure for heterogeneous Fenton catalyst activity and stability, *Microporous and Mesoporous Materials* (189), 181–188.
- [6]. Qu, W., Zhou, Q., Wang, Y., Zhang, J., and Wang, D., (2016), Pyrolysis of waste tire on ZSM-5 zeolite with enhanced catalytic activities, *Polymer degradation and stability*, 91, 2389-2395.
- [7]. قنبرپور بلوپردی، رقیه، ۱۳۸۴، ساخت کاتالیست های وانادیل-زئولیت و ارزیابی فعالیت کاتالیستی آنها در واکنش پلیمریزاسیون استایرن، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز.
- [8]. Krishna, K., Seujger, G.B.F., VandeBleek, C.M., Makkee, M., and Coils, H.P. A., (2013), *Catal. Lett.* 34, 86: 121.
- [9]. Shiyang S, Fuxiang C, Zhongmin. L, Changling H, Yanli H. (2004). Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates, *Catalysis Today*. 95, 729-734.
- [10]. Navalon M et al. (2010). Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 343–350

[۱۱]. صبائی، سودابه، (۱۳۹۴)، تهیه نانو تیتانیم اکسید در سطح زئولیت به روش هیدروترمال و ارزیابی فعالیت کاتالیستی آن در دگراداسیون رنگ آزوی قهوه ای NG، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز.

- [12]. M. Khatamian, A.A. Khandar, M. Haghghi, M. Ghadiri, M. Darbandi, (2010). Synthesis, characterization and acidic properties of nanopowder ZSM-5 type ferrisilicates in the Na⁺/K⁺ alkali system, Powder Technol. 203, 503–509.
- [13]. M.J. MacDonald, D.W. Cho, et al. (2018). Photo-Fenton abatement of aqueous organics using metal-organic frameworks, An advancement from benchmark zeolite. Environment, 644, 389-397.
- [14]. Q. Guo, G.L. et al. (2019). Synthesis of zeolite Y promoted by Fenton's reagent and its application in photo-Fenton-like oxidation of phenol, solid state sciences, 33, 22-30.
- [15]. S. Navalon et al. (2019), Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites, Applied Catalysis B: Environmental 99, 1–26.

مروری بر حذف همزمان فلز کروم (VI) و آلاینده های رنگی توسط فرآیندهای فتوکاتالیستی

مینا مسعودی^{۱*}، شیوا سالم^۲

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

۲. دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: minamasoodi72@gmail.com

چکیده:

امروزه انتشار فلزات سنگین از جمله کروم (VI) و آلاینده های رنگی مشکلات محیط زیستی فراوانی را ایجاد کرده است. با توجه به حضور همزمان این دو آلاینده در پساب صنایع مختلف به ویژه صنایع نساجی، استفاده از روشی که منجر به حذف همزمان کروم (VI) و مواد رنگی شود، می تواند راه حلی سریع برای کاهش تاثیرات منفی ورود این مواد بر محیط زیست محسوب شود. تاکنون از روش های مختلفی به منظور تصفیه استفاده شده که در این بین بکارگیری روش های فتوکاتالیستی به دلیل ارزان و سریع بودن مورد توجه محققین قرار گرفته است. هدف از نگارش این مقاله، مروری بر تحقیقات انجام شده در این زمینه است. نتایج حاصل نشان می دهد که استفاده از فتوکاتالیست تیتانیوم دی اکسید بهبود یافته و کنترل برخی از پارامترها همچون غلظت کروم (VI) و pH محیط، بهترین عملکرد را در فرآیند تصفیه از خود نشان داده است.

کلمات کلیدی: فلزات سنگین، کروم (VI)، آلاینده های رنگی، فرآیندهای فتوکاتالیستی، حذف همزمان

Simultaneous Removal of Chromium (VI) Metal and Dyes Pollutants by Photocatalytic Processes: Overview

Mina Masoodi^{1*}, Shiva salem²

1. MSc. Student in Chemical Engineering, Urmia University of Technology, Urmia, Iran
2. Associate Professor in Chemical Engineering, Urmia University of Technology, Urmia, Iran

Corresponding author Email address: minamasoodi72@gmail.com

ABSTRACT:

Nowadays, the release of heavy metals such as chromium (VI) and colored pollutants has created many environmental problems. Given the simultaneous presence of these two pollutants in the effluent of various industries, especially the textile industry, using a method that leads to the simultaneous elimination of chromium (VI) and dyes, can be a quick solution to reduce the negative effects of these substances on the environment. So far, various methods have been used for water treatment processes including the use of photocatalytic methods which gain more attention due to the cheapness and quick operation. The purpose of this article is to review the research achievements currently performed in the field. The results show that the application of improved titanium dioxide, control of some parameters such as chromium concentration (VI) and ambient pH have resulted the best performance in the treatment process.

Keywords: Heavy metals, Chromium (VI), Dye pollutants, Photocatalytic processes, Simultaneous removal

۱. مقدمه

افزایش جمعیت، توسعه شهرنشینی و پیشرفت صنعت موجب استفاده بی‌رویه از منابع آب و سرازیر شدن مواد میکروبی، شیمیایی و رادیواکتیو در آب‌های کره زمین شده است. اگرچه حدود ۷۱ درصد از سطح زمین پوشیده از آب است، اما کمتر از ۳ درصد آن آب شیرین و مابقی آب شور است. از این رو منابع آبی و بهره‌برداری بهینه از آن اهمیت فراوانی دارد [۱]. در بین ۱۰۵ عنصر شناخته شده‌ی جدول تناوبی حدود ۸۰ عنصر جزء فلزات سنگین^۱ هستند. از مهم‌ترین منابع تولیدکننده فلزات سنگین، منابع طبیعی و منابع انسانی است که منابع طبیعی شامل فرسایش خاک و فعالیت‌های آتشفشانی و منابع انسانی شامل صنایع مختلفی مانند صنایع رنگرزی و آبکاری است. از معروف‌ترین فلزات سنگین می‌توان به کادمیوم، کروم، مس، نیکل، تیتانیوم، سرب و جیوه اشاره کرد [۲].

در بین فلزات سنگین، کروم (VI) به دلیل فعالیت جهش‌زایی، سرطان‌زایی و به‌ویژه مسمومیت انسان‌ها به عنوان یکی از آلاینده‌های اصلی توسط سازمان حفاظت از محیط زیست ایالات متحده ذکر شده است. امروزه حذف فلز کروم (VI) از پساب‌های صنعتی، فاضلاب‌ها و آب آشامیدنی به یک مسئله‌ی جهانی تبدیل شده است. افزایش فعالیت‌های صنعتی باعث شده، سالانه مقدار زیادی کروم (VI) به محیط زیست وارد شود. این آلاینده از طریق چرخه‌ی غذایی وارد بدن انسان‌ها شده و تاثیرات منفی بر سلامت انسان‌ها می‌گذارد [۳]. کروم در جدول تناوبی در گروه ۶ و تناوب ۴ قرار دارد و با نماد Cr نشان داده شده و به‌صورت آزاد در طبیعت یافت نمی‌شود این فلز دارای عدد اتمی ۲۴ است. از دیگر خصوصیات کروم می‌توان به رنگ خاکستری آن اشاره نمود و همچنین این ماده به شدت جلاپذیر بوده و در برابر زنگ‌زدگی و سیاه شدن مقاوم است. این عنصر در سال ۱۷۹۷ توسط لوئیس^۲ دانشمند فرانسوی کشف گردید.

منبع اصلی آن سنگ کرومیت است که ترکیبی از آهن، کروم و اکسیژن است. ترکیبات کروم (III) معمولاً برای سلامتی خطرناک نیستند، اما ترکیبات کروم (VI) در صورت بلعیدن سمی هستند و برای چشم، پوست و بافت‌های مخاطی نیز مضر می‌باشند. از متداول‌ترین روش‌ها برای حذف فلزات سنگین می‌توان به ترسیب شیمیایی، الکتروشیمیایی، انعقاد و لخته‌سازی، جذب سطحی، روش کلرزی، روش‌های بیولوژیکی و فرآیندهای فتوکاتالیتی اشاره کرد [۴].

یکی دیگر از آلودگی‌های آب، آلاینده‌های رنگی هستند که از طریق تصفیه نادرست فاضلاب‌های برخی صنایع، مانند نساجی و رنگرزی وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شوند و اثراتی مخرب بر محیط زیست و سلامت انسان‌ها دارند. در گذشته تمام رنگ‌های مورد استفاده بشر از طبیعت به دست می‌آمد ولی امروزه بیش‌تر رنگ‌ها مصنوعی هستند که توسط انسان از مواد اولیه حاصل از قطران زغال‌سنگ یا نفت و گاز ساخته می‌شوند. رنگ‌های مصنوعی به دلیل سمی بودن و دیر تجزیه شدن، چنانچه بدون تصفیه وارد محیط زیست شوند، صدمات جبران ناپذیری به محیط زیست وارد می‌کنند، بنابراین لازم است که این‌گونه پساب‌ها قبل از تخلیه به محیط زیست با استفاده از روش‌های مناسب مورد تصفیه قرار گیرند.

از روش‌های حذف فلزات سنگین که در بالا به آنها اشاره شد، برای تصفیه رنگ از محیط زیست نیز استفاده می‌شود [۵].

1- Heavy metals

2- Louis

در سال‌های اخیر، با توجه به حضور همزمان این دو آلاینده در فاضلاب برخی صنایع از جمله صنایع رنگرزی و نساجی، استفاده از روشی که منجر به حذف همزمان کروم (VI) و مواد رنگی شود، بسیار حائز اهمیت است. لذا هدف از نگارش این مقاله، مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه مذکور است. در این تحقیق، ضمن معرفی فلزات سنگین و روش‌های حذف آنها، مشکلات ناشی از ورود آلاینده‌های رنگی به محیط زیست نیز بررسی شده است. در ادامه با توجه به نقش مهم فرآیندهای فتوکاتالیستی در حذف همزمان این دو ماده، این روش با جزئیات بیشتری مطالعه شده و در پایان نتایج حاصل از تحقیقات انجام شده در زمینه‌ی حذف همزمان کروم (VI) و آلاینده‌های رنگی توسط روش فتوکاتالیستی به طور خلاصه مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- فلزات سنگین

فلزات سنگین از جمله رایج‌ترین آلاینده‌های محیط زیست هستند که معمولاً در غلظت‌های بالا در فاضلاب صنایع مختلف یافت می‌شوند و موجب آسیب به اکوسیستم و به مخاطره افتادن سلامت موجودات زنده به خصوص انسان‌ها می‌گردند. در حال حاضر یکی از مهم‌ترین مسائل محیط زیستی، تصفیه فاضلاب‌های صنعتی است که شامل فلزات سنگینی مانند سرب، مس، کروم، کادمیوم و نیکل است. این‌گونه فلزات از طریق پساب‌های کارخانه‌ها وارد آب‌ها و اکوسیستم می‌شوند و با وارد شدن به چرخه غذایی انسان‌ها سبب مشکلاتی، از جمله اختلال و وقفه در فعالیت آنزیم‌ها می‌شوند [۶].

یون‌های فلزات سنگین به دلیل عدم تخریب پذیری، در بدن تجمع یافته و مقدارشان در طول زنجیره غذایی افزایش می‌یابد و موجب بیماری‌هایی از جمله نارسایی کلیه، سرطان‌زایی، اختلال عصبی و مرگ‌ومیر می‌گردند [۷]. این آلاینده‌ها در فاضلاب صنایع آبکاری، چرم‌سازی، دباغی، ریخته‌گری و کاغذسازی وجود دارند. از میان فلزات سنگین، کروم (VI) به دلیل سمی بودن، برای سلامت انسان خطرناک است، بنابراین حذف این نوع فلز سمی برای حفظ سلامت انسان و کیفیت آب بسیار مهم است. حالت‌های اکسیداسیون کروم، ۲+ و ۳+ و ۶+ هستند و کروم (VI) از کروم (III) سمی‌تر است.

۳+ پایدارترین آنها و حالت‌های ۴+ و ۵+ نسبتاً کمیاب می‌باشند [۸]. میزان سمیت کروم (VI) حدود ۱۰۰ برابر بیشتر از کروم (III) است. کروم (VI) سمی، کشنده و سرطان‌زا است در حالی که کروم (III) برای حفظ لیپیدها، گلوکز و متابولیسم پروتئین‌های بدن ضروری است [۹]. حداکثر غلظت کروم (VI) در فاضلاب معمولاً بین ۳۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر است [۱۰]. در سال ۱۹۵۸ سازمان بهداشت جهانی و اتحادیه اروپا اظهار داشتند که باید میزان کروم (VI) در آب آشامیدنی کمتر از ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر باشد [۱۱]. کروم (VI) بیشتر از طریق فعالیت‌های انسانی از جمله ساختن فلزات، مس‌گری، شیشه‌سازی و پالایش نفت وارد محیط‌زیست می‌شود [۱۲].

کروم (VI) از طریق بلعیدن، استنشاق، تماس پوستی، آب‌های آشامیدنی، پالایش سنگ معدن و احتراق سوخت فسیلی وارد بدن انسان‌ها شده است و استنشاق کروم (VI) باعث سرطان ریه می‌شود. از دیگر عوارض کروم (VI) می‌توان به نارسایی کلیه، خارش مختصر و زخم شدن پوست اشاره کرد [۱۳].

۲-۱- روش های حذف فلزات سنگین

۲-۱-۱- ترسیب شیمیایی^۱

روش ترسیب شیمیایی، معمولی ترین روش در حذف اغلب فلزات سنگین و برخی نمک های فلزی که در آب حل نمی شوند، محسوب می شود. این روش با افزودن عوامل رسوب دهنده مانند زاج سفید، آهک و نمک های آهن انجام می شود [۱۴].

۲-۱-۲- تصفیه الکتروشیمیایی

روش های الکتروشیمیایی شامل آبکاری یون های فلزی بر روی سطح یک کاتد بوده و می توانند فلزات را در حالت عنصری بازیابی نمایند. تکنولوژی های الکتروشیمیایی مستلزم سرمایه گذاری های نسبتا بزرگ و تجهیزات الکتریکی گران قیمت هستند، لذا این تکنولوژی ها به طور گسترده ای مورد استفاده قرار نگرفته است [۱۵].

۲-۱-۳- انعقاد و لخته سازی

فرآیندهای انعقاد و لخته سازی برای حذف مواد جامد معلق در ابعاد کلوئیدی مانند باکتری ها، ویروس ها و یون های فلزی مورد استفاده قرار می گیرند. در این روش از نمک های آهن / آلومینیوم به عنوان ماده منعقد کننده استفاده می شود [۱۶].

۲-۱-۴- جذب سطحی

به طور کلی اصطلاح جذب به تجمع ماده بر روی سطح فصل مشترک بین دو فاز (مایع- جامد یا گاز - جامد) اشاره دارد. به عبارت بهتر لازمی انجام فرآیند جذب، تماس دو فاز با یکدیگر است. ماده ای که در فصل مشترک تجمع می یابد ماده جذب شونده و جامدی که در آن جذب اتفاق می افتد جاذب نامیده می شود. حرکت جزء جذب شونده از فاز سیال و تجمع آن بر روی سطح جاذب تا زمانی ادامه پیدا می کند که دو فاز از نظر غلظت جزء جذب شونده در تعادل قرار گیرند و از لحظه تعادل به عمل جذب متوقف می شود [۱۷].

۲-۱-۵- کلرزی

کلر، یک عامل اکسید کننده قوی است که می تواند به صورت کلسیم هیپوکلریت و سدیم هیپوکلریت به کار رود و علاوه بر اینکه به صورت گسترده برای گندزدایی و تصفیه آب استفاده می شود. برای حذف کروم (VI) نیز کاربرد دارد [۱۸].

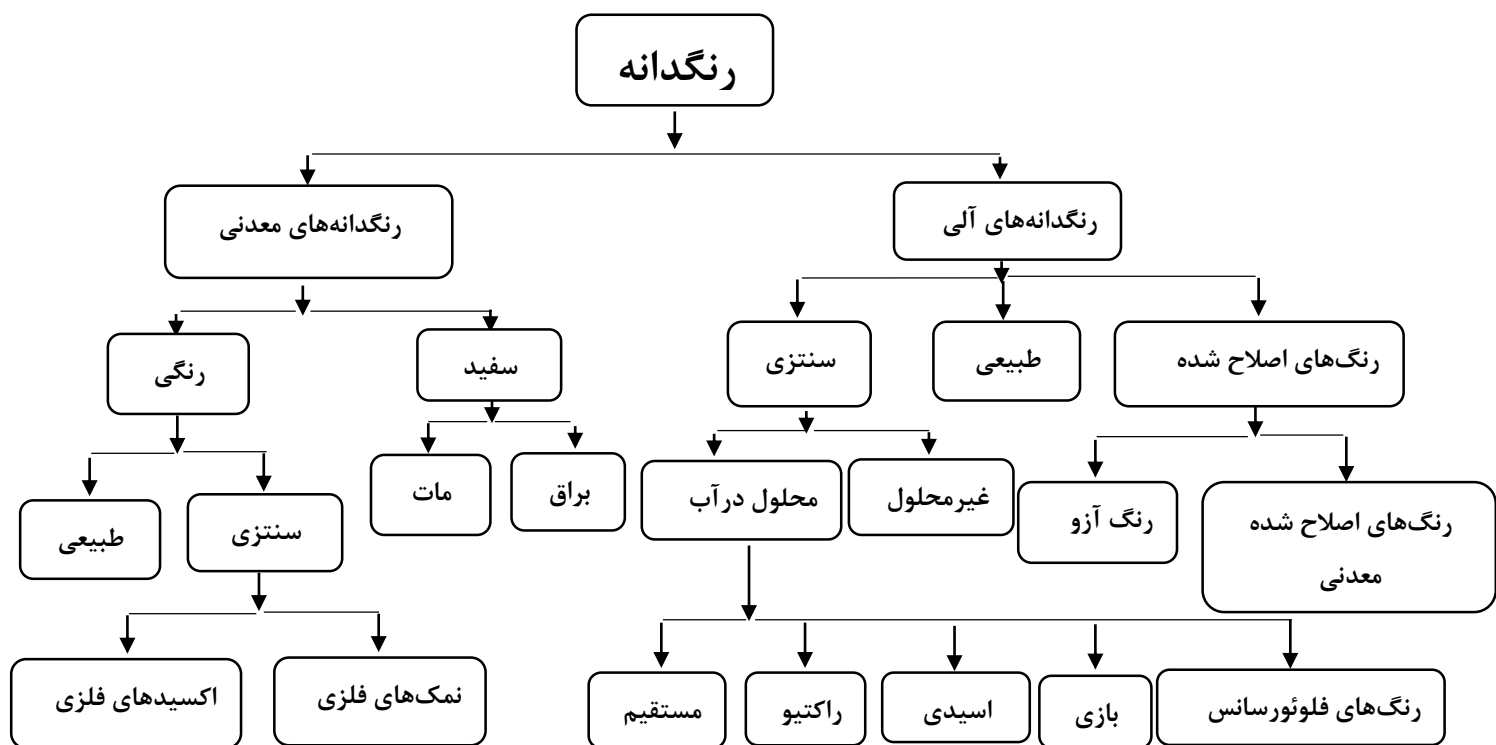
۲-۱-۶- روش های بیولوژیکی

تصفیه بیولوژیکی یکی از شیوه های رایج و گسترده در حذف آلاینده های محیط زیست است. روش میکروبی یکی از انواع روش های بیولوژیکی است که برای حذف آلاینده ها مورد استفاده قرار می گیرد.

¹ Chemical Precipitation

²-Adsorbed

³-Adsorbent



شکل ۱- طبقه بندی کلی رنگزا [۲۳]

۳-۱-۱- طبقه بندی مواد رنگزا بر اساس بار ذرات

رنگزاها بر پایه ی بار ذراتی که دارند به گروه های کاتیونی (همه رنگزاهای بازی)، آنیونی (مستقیم، اسیدی و راکتیو) و غیر یونی (رنگزای دیسپرس) طبقه بندی شده اند.

۳-۱-۱-۱-۳ رنگ های کاتیونی

این رنگزاها با عنوان رنگ بازی نیز شناخته می شوند. به طور کلی این نوع رنگها، مجموعه ای از ترکیبات آلی با هیدروکلریدها هستند. این ترکیبات دارای ساختار شیمیایی مختلفی بوده و جزء رنگ های سمی هستند که موجب اثرات مضر مانند حساسیت پوستی، خارش پوست، جهش زایی و سرطان می شوند. رنگزاهای کاتیونی به طور گسترده در رنگزای آکرلیک، پشم، نایلون و ابریشم استفاده می شوند. این رنگزاها بسیار درخشان بوده و شدت رنگ بالایی دارند. رنگزاهای کاتیونی دارای یک بار مثبت بوده و همچنین به صورت محلول در آب هستند [۲۰].

۳-۱-۱-۲ رنگ های آنیونی

رنگزاهای آنیونی از متنوع ترین رنگها می باشند که دارای ساختار متفاوت با دیگر ترکیبات مانند آزوئیک، آنتراکینون، تری-فنیل متان و رنگزاهای نیترو بوده اما دارای ویژگی های مشترکی مانند حلالیت در آب و خاصیت جایگزینی یونی هستند. همچنین رنگزاهای آنیونی شامل رنگزاهای مستقیم و گروهی از رنگزاهای آزو و شامل بخش بزرگی از رنگزاهای راکتیو می باشند. رنگزاهای اسیدی عمدتاً برای رنگزای الیاف ابریشم، پشم، پلی آمید، آکرلیک و پلی پروپیلن اصلاح شده استفاده می شوند. این رنگزاها

حلالیت خوبی در آب دارند و از سوی دیگر به سبب در بر گرفتن اسیدهای آلی سولفوریک، اثرات خطرناکی بر بدن انسان‌ها دارند [۲۰].

۴- روش‌های حذف آلاینده‌های رنگی

از روش‌های مذکور که در بخش ۱-۲ برای تصفیه فلزات سنگین معرفی شد، برای تصفیه آلاینده‌های رنگی نیز استفاده می‌شود.

۵- فرآیندهای فتوکاتالیستی

فتوکاتالیست از دو کلمه فتو و کاتالیست تشکیل شده است و نقش نور و کاتالیست را به صورت همزمان در تسریع یک واکنش شیمیایی نشان می‌دهد. تفاوت کاتالیست با فتوکاتالیست در این است که در کاتالیست تشکیل یک حد واسط باعث پیشرفت واکنش می‌شود ولی در فتوکاتالیست در اثر تابش نور یک جفت الکترون - حفره ایجاد می‌شود که این امر سبب تسریع واکنش می‌گردد [۲۴ و ۲۵]. فرآیندهای فتوکاتالیستی به دلیل داشتن مزایایی از جمله هزینه‌های پایین، امکان استفاده از نور خورشید برای اکسیداسیون، امکان تخریب کامل مواد آلی به مواد زیست‌تخریب‌پذیر نظیر آب و کربن دی‌اکسید، تبدیل مواد مضرر به محصولات بی‌ضرر در طول فرآیند، امکان تخریب در دما و فشار محیط و پایین بودن زمان واکنش مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است [۲۶].

تا کنون بیش از ۱۹۰ نیمه‌هادی به عنوان فتوکاتالیست‌های مناسب شناخته شده است [۲۷]. از معروف‌ترین نیمه رساناها می‌توان به TiO_2 ، MoS_2 ، ZnO ، CdS ، WO_3 و Fe_2O_3 اشاره کرد و به دلیل داشتن خواص منحصر به فرد و ساختار الکترونیکی می‌توانند به عنوان فتوکاتالیست مورد استفاده قرار بگیرند [۲۶]. از میان فتوکاتالیست‌ها، TiO_2 به دلیل داشتن خواصی نظیر واکنش‌پذیری بالا، غیر سمی، پایداری بالا و قیمت پایین به‌عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین فتوکاتالیست مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. TiO_2 به دلیل گاف انرژی بالا در حدود $3/2$ الکترون‌ولت در فاز آناتاز^۱ با توجه به ویژگی‌های ذکر شده برای (TiO_2) ، تنها قادر به جذب حدود ۴ درصد از نور خورشید بوده و همین امر سبب کاهش فعالیت این کاتالیزور تحت تابش نور خورشید شده است [۲۸]. مشکل دیگر TiO_2 احتمال باز ترکیب جفت الکترون - حفره است. اگر امکان رسیدن الکترون به سطح فتوکاتالیست نباشد با حفره باز ترکیب شده و به صورت گرما آزاد می‌شود در نتیجه فعالیت فتوکاتالیستی کاهش می‌یابد [۲۹].

در سال‌های اخیر، برای بهبود فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 از روش‌های مختلفی نظیر دوپه کردن آنیون، دوپه کردن کاتیون، ساخت آلیاژهای نیمه‌هادی و ساخت کامپوزیت‌های نیمه‌هادی استفاده کردند، با این روش‌ها می‌توان جذب نور از ناحیه اشعه ماوراءبنفش به ناحیه نوری (مرئی) گسترش داد و عملکرد فتوکاتالیستی TiO_2 را بهبود بخشید [۳۰]. روش دوپه کردن یکی از موثرترین روش‌ها برای بهبود فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 است [۳۱]. روش استفاده از کامپوزیت‌های نیمه‌هادی، جفت شدن دو نیمه‌رسانا که در نوار رسانش و ظرفیت دارای سطوح مختلف انرژی هستند، نیز روشی موثر برای جداسازی بار و افزایش انتقال بار به لایه جذب محسوب می‌شود، به عبارتی الکترون‌های نوار رسانش از نیمه‌رسانایی با شکاف نوار کمتر به نیمه‌رسانا با شکاف نوار بیشتر منتقل می‌شوند [۳۲ و ۳۳].

¹Anatase

از جمله نیمه‌رساناهایی که برای بهبود فعالیت فتوکاتالیست‌ها به کار می‌روند، می‌توان به ترکیبات کربنی نظیر گرافن اکسید و نانولوله کربنی اشاره کرد [۳۴].

۶- مروری بر مطالعات انجام شده در مورد حذف همزمان فتوکاتالیستی فلز کروم (VI) و آلاینده‌های رنگی

حذف آلاینده‌های رنگی و فلزات سنگین به یک مشکل قابل کنترل محیط زیستی تبدیل شده است. با توجه به حضور همزمان کروم (VI) و آلاینده‌های رنگی در فاضلاب برخی از صنایع مانند صنعت نساجی، رنگرزی و کاغذسازی، حذف همزمان آلاینده‌های مذکور از اهمیت زیادی برخوردار است. در چند دهه‌ی اخیر از روش‌های مختلفی برای حذف همزمان این آلاینده‌ها از محیط استفاده شده است اما در بیشتر این روش‌ها، آلاینده‌ها از یک محیط کوچک‌تر انتقال داده می‌شود و تخریب این مواد به ندرت صورت می‌پذیرد و یا باعث تولید یک ماده ثانویه خطرناک می‌شوند که این مواد ثانویه برای دفع، نیاز به هزینه‌های بالایی دارند. در این بین بکارگیری فرآیندهای فتوکاتالیستی نتایج قابل قبولی را در حذف همزمان کروم (VI) و مواد رنگی ارائه کرده است. در ادامه برخی از فعالیت‌های انجام شده در زمینه حذف همزمان کروم (VI) و آلاینده‌های رنگی توسط فتوکاتالیست TiO_2 و سایر فتوکاتالیست‌ها مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۶-۱- حذف همزمان کروم (VI) و آلاینده‌های رنگی توسط فتوکاتالیست TiO_2

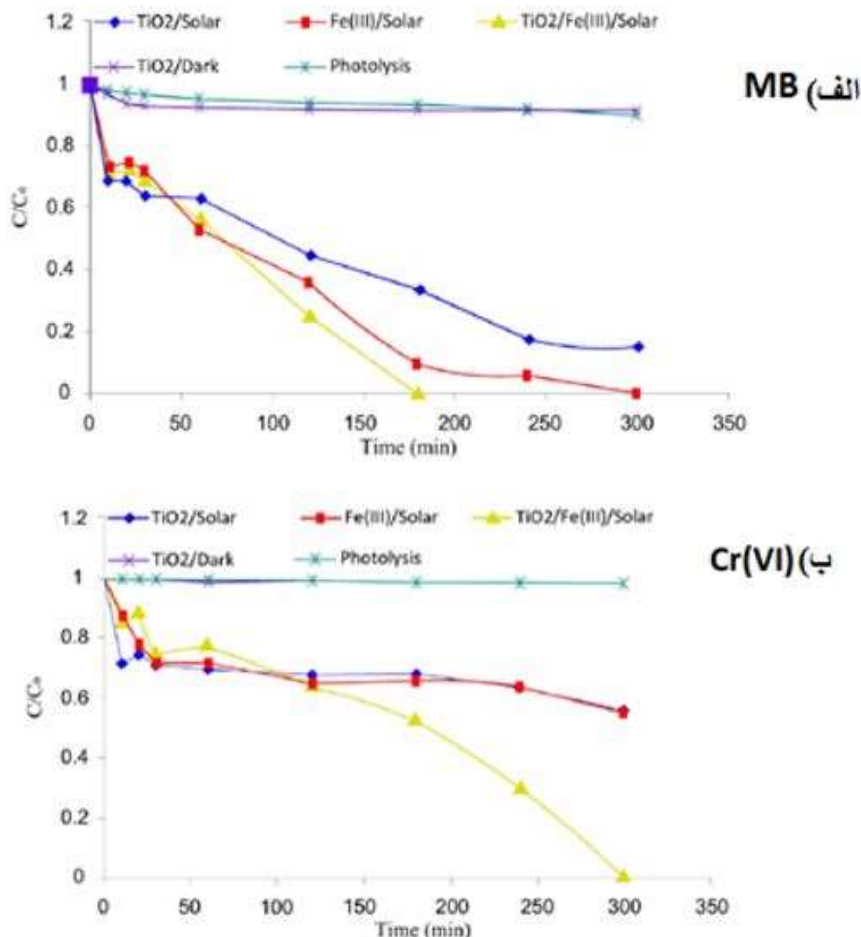
خلاصه‌ای از تحقیقات انجام شده در زمینه‌ی حذف همزمان فلز کروم (VI) و آلاینده‌های رنگی تحت تابش نور خورشید توسط فتوکاتالیست تیتانیوم دی‌اکسید در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول ۱- نتایج حذف همزمان کروم (VI) و آلاینده‌های رنگی تحت تابش نور خورشید توسط فتوکاتالیست تیتانیوم دی‌اکسید

مرجع	بازده تخریب رنگ	بازده حذف کروم (VI)	آلاینده رنگی	زمان اقامت (ساعت)	روش سنتز	نوع فتوکاتالیست
[۳۵]	۶۰٪	۴۰٪	متیلن آبی	۱:۳۰	هیدروترمال	تیتانیوم دی‌اکسید دوپ شده با مس
[۳۶]	۱۰۰٪	۹۹/۴٪	متیلن آبی	۵	_____	تیتانیوم دی‌اکسید دوپ شده با آهن سه ظرفتی
[۳۷]	۸۵٪	۹۹/۲٪	رنگ آزو	۵	سل - ژل	تیتانیوم دی‌اکسید/ سیلیس دوپه شده با فلئور و نیتروژن و لایه نشانی شده بر روی شیشه-های کروی
[۳۸]	۶۰٪	۵۰٪	رنگ آزو	۵	سل - ژل	تیتانیوم دی‌اکسید/ سیلیس دوپه شده با فلئور و لایه نشانی شده بر روی شیشه‌های کروی

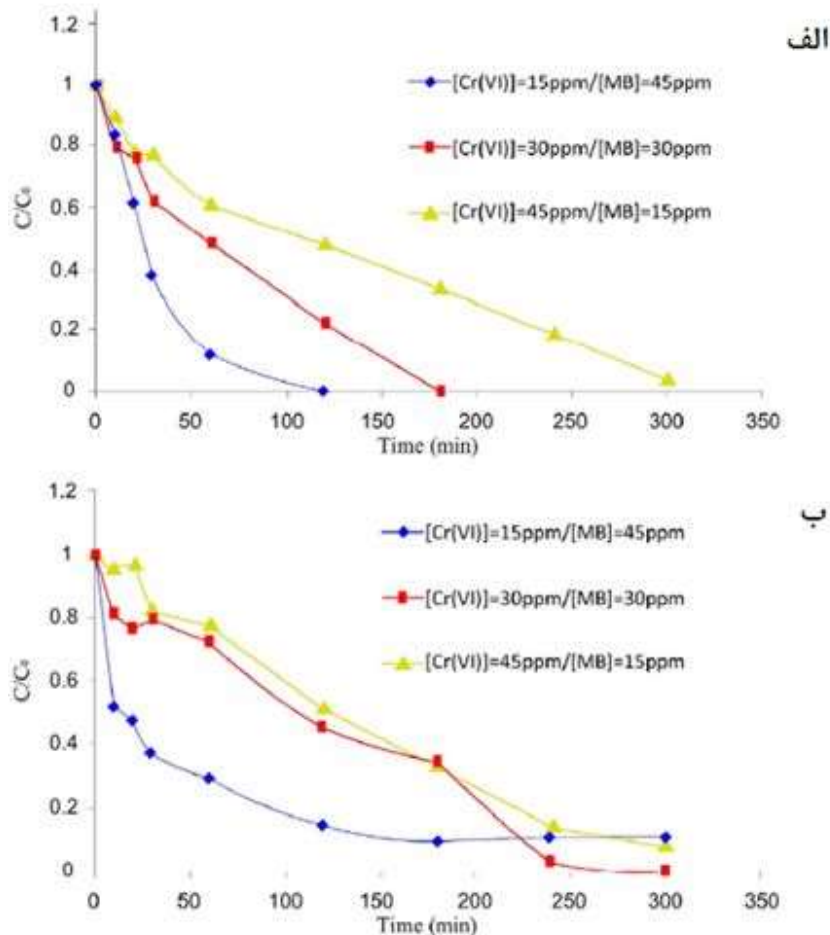
سهیلی^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۶ عملکرد دو فتوکاتالیست TiO_2 و تیتانیوم اکسید دوپ شده با آهن سه‌ظرفیتی را تحت تابش نور خورشید مورد مقایسه قرار داده‌اند. در این تحقیق از ترکیب فلز سنگین کروم (VI) و ماده‌ی رنگزای متیلن آبی به‌عنوان آلاینده‌های مدل شده، استفاده شده است. در این پژوهش به حذف همزمان کروم (VI) و متیلن آبی توسط دو فتوکاتالیست TiO_2 و تیتانیوم اکسید دوپ شده با آهن سه‌ظرفیتی تحت تابش نور خورشید پرداخته شده است. همچنین تاثیر پارامتر غلظت بر حذف همزمان دو آلاینده نیز مورد مطالعه قرار داده‌اند.

در شکل (۲) مقایسه حذف همزمان کروم (VI) و متیلن آبی توسط فتوکاتالیست‌های مذکور تحت تابش نور خورشید نشان داده شده است، نتایج نشان می‌دهد که بیشترین راندمان حذف کروم (VI) و تخریب متیلن آبی توسط فتوکاتالیست تیتانیوم اکسید دوپ شده با آهن سه‌ظرفیتی به ترتیب ۹۹/۴٪ و ۱۰۰٪ است و همچنین بیشترین راندمان حذف این دو ماده توسط فتوکاتالیست TiO_2 به ترتیب ۴۵٪ و ۹۹/۵٪ گزارش شده است، بنابراین از میان این دو فتوکاتالیست، فتوکاتالیست تیتانیوم اکسید دوپ شده با آهن سه‌ظرفیتی به عنوان بهترین فتوکاتالیست با راندمان بالا در حذف همزمان این دو آلاینده انتخاب شده است [۳۶].



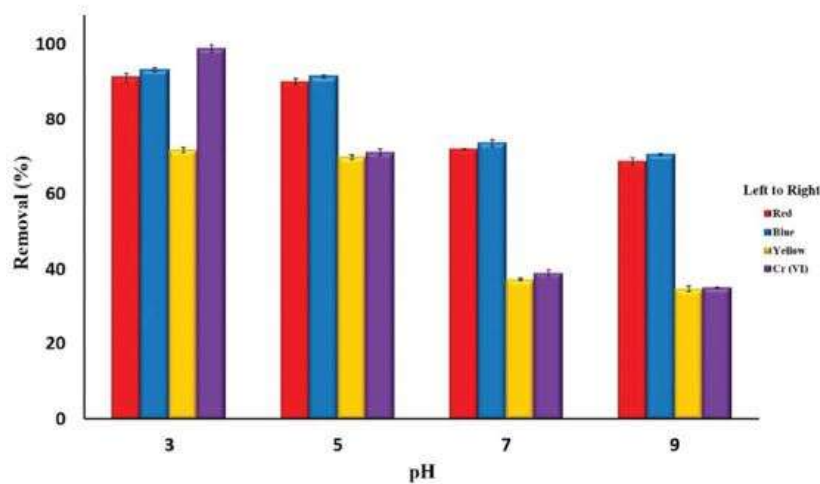
شکل ۲- الف) حذف همزمان متیلن آبی (ب) حذف همزمان کروم (VI) توسط دو فتوکاتالیست TiO_2 و تیتانیوم اکسید دوپ شده با آهن سه‌ظرفیتی [۳۶]

در شکل (۳) تاثیر غلظت متیلن آبی و کروم (VI) بر حذف همزمان این دو آلاینده نشان داده شده است که با توجه به شکل با افزایش غلظت اولیه متیلن آبی، میزان تخریب متیلن آبی و مقدار حذف کروم (VI) کاهش یافته است. در حالی که با افزایش غلظت اولیه کروم (VI)، فقط میزان حذف کروم (VI) کاهش می یابد، زیرا افزایش غلظت اولیه کروم (VI)، باعث افزایش رسوب کروم به شکل Cr(OH)_3 می شود [۳۶].



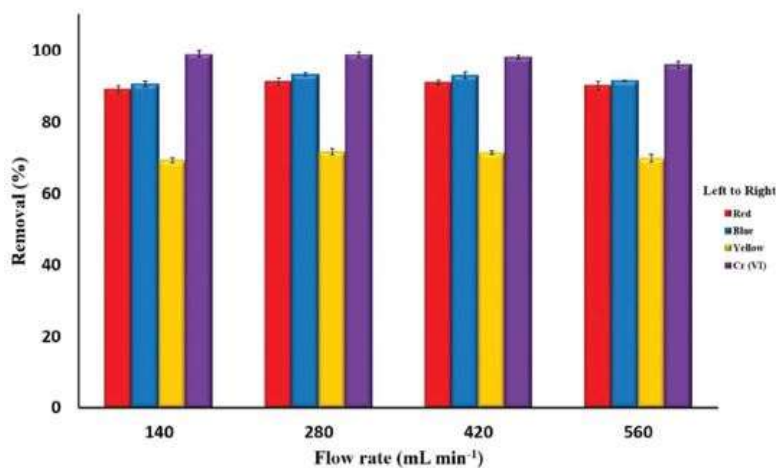
شکل ۳- تاثیر غلظت بر حذف همزمان متیلن آبی و کروم (VI)، الف) تاثیر غلظت کروم (VI) بر حذف متیلن آبی، ب) تاثیر غلظت متیلن آبی بر حذف کروم (VI) [۳۶]

قنبری و همکاران (۲۰۱۹) با استفاده از روش سل- ژل نانوکامپوزیت تیتانیوم دی اکسید/ سیلیس دوپ شده با فلئور و نیتروژن و لایه نشانی شده بر روی شیشه کروی را سنتز کردند. در این پژوهش فعالیت نانو کامپوزیت به وسیله حذف همزمان کروم (VI) و رنگ های آزو (قرمز، آبی، زرد) تحت تابش نور خورشید بررسی شده است. در این تحقیق محققان تاثیر پارامترهایی مانند pH و سرعت جریان را نیز مورد مطالعه قرار دادند. تاثیر pH بر تخریب رنگ های آزو و حذف کروم (VI) در شکل (۴) نشان داده شده است. با توجه به شکل (۴)، pH یکی از موثرترین پارامترها در حذف همزمان رنگ های آزو و کروم (VI) است. در این تحقیق، pH را در سه محدوده، یعنی خنثی، اسیدی و بازی مورد بررسی قرار دادند، نتایج حاصل نشان می دهد که بیشترین بازده حذف همزمان رنگ آزو و کروم (VI) در محیط اسیدی اتفاق افتاده است [۳۷].



شکل ۴- تاثیر pH بر حذف همزمان کروم (VI) و رنگ‌های آزو (قرمز، آبی، زرد) [۳۷]

در این تحقیق، محققان از فتوراکتورهای جریان مداوم استفاده کرده‌اند، با توجه به شکل (۵) سرعت جریان در محدوده‌های ۱۴۰، ۲۸۰، ۴۲۰ و ۵۶۰ میلی‌لیتر بر دقیقه مورد مطالعه قرار داده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که در سرعت جریان‌های پایین‌تر، زمان برهم‌کنش بین آلاینده و سطح فتوکاتالیست (TiO_2) افزایش می‌یابد، در نتیجه میزان حذف کروم (VI) و تخریب رنگ آزو بیشتر می‌شود. در حالی که در سرعت جریان‌های بالاتر به دلیل اینکه آلاینده‌ها بیشتر به سمت حفره‌های ایجاد شده می‌روند، زمان برهم‌کنش بین آلاینده‌ها و سطح فتوکاتالیست کاهش یافته و در نتیجه راندمان حذف کروم (VI) و تخریب رنگ‌های آزو (قرمز، آبی، زرد) کاهش می‌یابد [۳۷].



شکل ۵- تاثیر سرعت جریان بر حذف همزمان کروم (VI) و رنگ‌های آزو (قرمز، آبی، زرد) [۳۷]

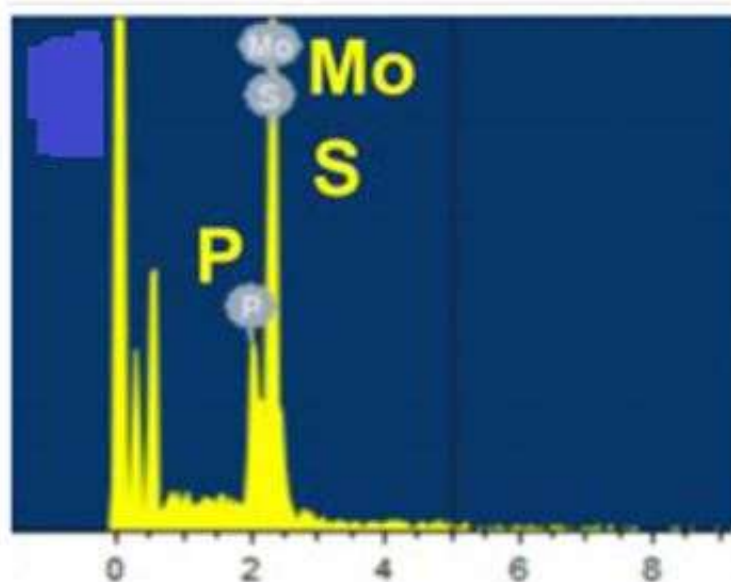
۲-۶- حذف همزمان کروم (VI) و آلاینده‌های رنگی توسط سایر فتوکاتالیست‌ها

محققان از سایر فتوکاتالیست‌ها از جمله، MoS_2/RP ، $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$ و $\text{Ag}_3\text{PO}_3\text{-WO}_3/\text{MWCNTs}$ برای حذف همزمان کروم (VI) و آلاینده‌های رنگی نیز استفاده کرده‌اند. در جدول ۲ نتایج حذف همزمان کروم (VI) و آلاینده‌های رنگی توسط سایر فتوکاتالیست‌ها گزارش شده است.

جدول ۲- بررسی نتایج حذف همزمان کروم (VI) و آلاینده‌های رنگی تحت تابش نور خورشید توسط سایر فتوکاتالیست‌ها

مرجع	بازده تخریب رنگ	بازده حذف کروم (VI)	آلاینده رنگی	زمان اقامت (ساعت)	نوع فتوکاتالیست
[۳۹]	۹۷٪	۷۲٪	RhB ^۱	۳	MoS ₂ /Red Phosphorus(RP)
[۴۰]	۸۰٪	۶۵٪	RhB	۴۰ دقیقه	MIL-53(Fe) ^۲
[۴۱]	۴۵٪	۲۵٪	متیلن نارنجی	۳۰ دقیقه	Ag ₃ PO ₄ -WO ₃ /MWCNTs
[۴۲]	۱۰۰٪	۹۰٪	متیلن آبی	۲:۳۰	Cu ₂ O/BiVO ₄

وان^۳ و همکاران در سال ۲۰۱۸ با استفاده از روش هیدروترومال نانوکامپوزیت MoS₂/RP^۴ را سنتز کردند. در این پژوهش فعالیت نانو کامپوزیت به وسیله حذف همزمان کروم (VI) و رنگ رودامین B تحت تابش نور خورشید بررسی شده است. در این تحقیق برای سنتز نانوکامپوزیت مذکور از فسفر قرمز و مولیبدنیت^۵ (MoS₂) استفاده شده است. در سال ۲۰۱۲ فسفر قرمز به دلیل داشتن خواص غیرسمی، بسیار پایدار، ارزان قیمت و عملکرد بهتر در برابر نور خورشید به عنوان یک فتوکاتالیست در نظر گرفته شده است. آنالیز EDX نانوکامپوزیت MoS₂/RP در شکل (۶) نشان داده شده است. بر اساس آنالیز EDX نانوکامپوزیت مذکور از عناصر P، Mo و S تشکیل شده و به جز این عناصر عنصر دیگری مشاهده نشده که نشان دهنده خلوص نانوکامپوزیت سنتز شده است [۳۹].



شکل ۶- الگوی EDX از کامپوزیت‌های MoS₂/RP [۳۹]

¹-Rudamine B

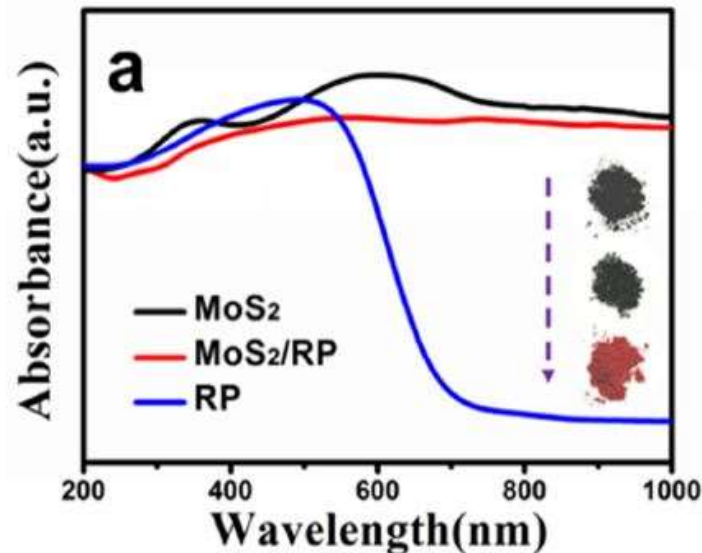
²-Bifunctional photocatalyst-Fe-benzenedicarboxylate

³-Wan

⁴- Red phosphorus

⁵-Molybdenite

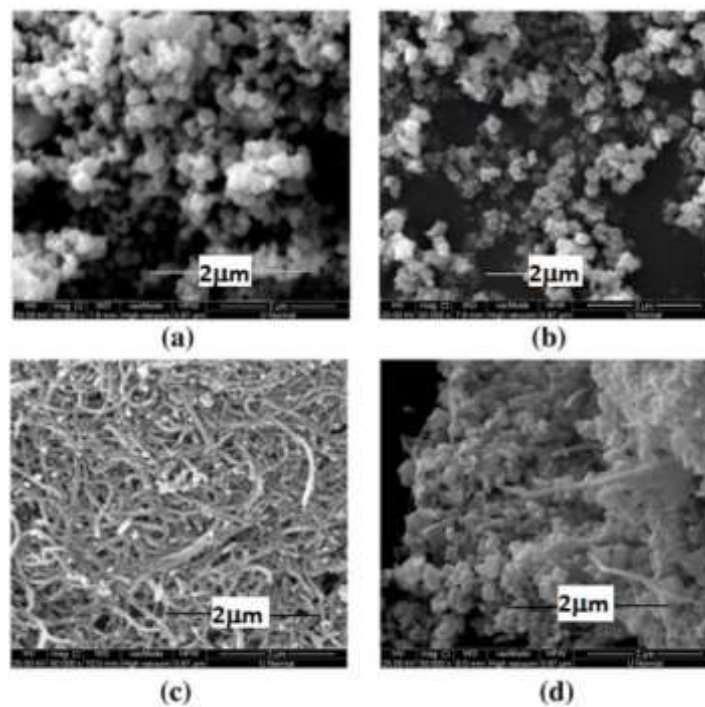
شکل (۷) نشان دهنده‌ی میزان جذب نور کامپوزیت‌های MoS_2 , RP, MoS_2/RP و MoS_2/RP در طول موج بین ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر است، بدیهی است که کامپوزیت MoS_2 از جذب نور مناسبی در طول طیف برخوردار است. به همین دلیل نانو کامپوزیت MoS_2/RP از جذب نور بهتری نسبت به فسفر قرمز خالص (RP) برخوردار است [۳۹].



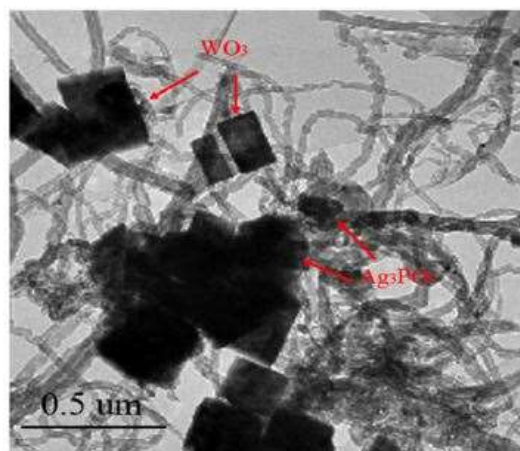
شکل ۷- طیف جذبی از اشعه ماوراءبنفش MoS_2/RP , MoS_2 , RP [۳۹]

در مطالعه‌ای که توسط لی^۱ و همکاران انجام شد نانو کامپوزیت $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-WO}_3/\text{MWCNTs}$ با موفقیت به روش رسوب-دهی سنتز شد و فعالیت فتوکاتالیستی نانو کامپوزیت تهیه شده با حذف همزمان کروم (VI) و رنگ متیلن نارنجی تحت تابش نور خورشید بررسی شده و نمونه‌های آماده شده توسط تست‌های SEM و TEM مشخصه‌یابی شدند. کامپوزیت Ag_3PO_4 عملکرد خوبی در برابر نور خورشید دارد، ولی از پایداری مختصری برخوردار است. در پژوهش مذکور محققان دریافتند با استفاده از نیمه‌هادی‌های مختلف از جمله TiO_2 , WO_3 , BiPO_4 می‌توانند عملکرد فتوکاتالیست Ag_3PO_4 افزایش دهند. از میان نیمه-هادی ذکر شده، تنگستن به دلیل گاف انرژی ۲/۷ الکترون ولت و ساختار شیمیایی پایدار به عنوان بهترین نیمه‌هادی انتخاب شده است [۴۲]. در شکل (۸) تصویر SEM از نانو کامپوزیت‌های (a) Ag_3PO_4 , (b) WO_3 , (c) MWCNTs , (d) $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-WO}_3/\text{MWCNTs}$ نشان داده شده است.

شکل (a) نشان می‌دهد، کامپوزیت Ag_3PO_4 به شکل کروی با اندازه ۲۰۰-۱۰۰ نانومتر است. در شکل (b)، کامپوزیت تنگستن از نانو پلات‌ها تشکیل شده و طول آن در حدود ۱۰۰ تا ۱۷۰ نانومتر و ضخامت آن در حدود ۳۰ تا ۵۰ نانومتر است. با توجه به شکل (c)، کامپوزیت MWCNTs دارای ساختاری بسیار منظم با قطر تقریباً ۲۰ تا ۴۰ نانومتر است و تصویر SEM از نانو کامپوزیت $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-WO}_3/\text{MWCNTs}$ در شکل (d) نشان می‌دهد که ذرات Ag_3PO_4 در سطح ورق‌های تنگستن و نانولوله MWCNTs پراکنده شده‌اند [۴۲]. شکل (۹) تصویر TEM از کامپوزیت $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-WO}_3/\text{MWCNTs}$ است. با توجه به شکل، مناطق تاریک نشان دهنده‌ی کامپوزیت Ag_3PO_4 و نیمه‌هادی تنگستن است [۴۲].



شکل ۸- تصویر SEM (a) Ag_3PO_4 (b) WO_3 (c) MWCNTs (d) $Ag_3PO_4 - WO_3/MWCNTs$ [۴۲]



شکل ۹- تصویر TEM از کامپوزیت $Ag_3PO_4 - WO_3/MWCNT$ [۴۲]

۷- نتیجه گیری

فلزات سنگین از جمله فلز کروم (VI) و آلاینده‌های رنگی به دلیل سمی بودن و سرطان‌زایی جزء خطرناک‌ترین آلاینده‌های محیط زیست محسوب می‌شوند و تصفیه کامل این مواد از محیط به یک نگرانی جهانی تبدیل شده است. با توجه به حضور همزمان کروم (VI) و آلاینده‌های رنگی در فاضلاب برخی از صنایع مانند صنعت نساجی، رنگرزی و کاغذسازی، حذف همزمان آلاینده‌های مذکور از اهمیت زیادی برخوردار است. در چند دهه‌ی اخیر از تکنیک‌های زیادی برای حذف همزمان این آلاینده‌ها از محیط استفاده شده است اما در بیشتر این روش‌ها، آلاینده‌ها از یک محیط به محیط کوچک‌تر انتقال داده می‌شود و تخریب این مواد به ندرت صورت می‌پذیرد.

در این بین به کارگیری فرآیندهای فتوکاتالیستی نتایج قابل قبولی را در حذف همزمان کروم (VI) و مواد رنگی ارائه کرده است. در این مقاله مروری مطالعات انجام شده در زمینه استفاده از فرآیندهای فتوکاتالیستی در حذف همزمان کروم (VI) و آلاینده‌های رنگی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که:

(۱) امکان حصول راندمان بالای ۸۰٪ برای کروم (VI) و راندمان بالای ۹۰٪ برای مواد رنگی با استفاده از فرآیندهای فتوکاتالیستی وجود دارد.

(۲) امکان بکارگیری عملیات تصفیه تحت تابش نور خورشید وجود داشته و این امر موجب سهولت بکارگیری فرآیند فتوکاتالیستی ارزان قیمت در تصفیه پساب در مقیاس بالا می‌شود.

(۳) بکارگیری تیتانیوم دی‌اکسید بهبود یافته در مقایسه با سایر فتوکاتالیست‌های مورد مطالعه، نتایج بهتری را به همراه دارد.

(۴) کنترل برخی از پارامترها همچون غلظت کروم (VI)، زمان اقامت و pH محیط تاثیر بسیاری بر راندمان تصفیه دارد به طوری که با کنترل pH و تنظیم آن در محدوده ۳ می‌توان بهترین راندمان تصفیه را بدست آورد.

مراجع

- [1]. Ntuli, T. D., Pakade, V. E., (2019). "Hexavalent chromium removal by polyacrylic acid-grafted Macadamia nutshell powder through adsorption–reduction mechanism: adsorption isotherms, kinetics and thermodynamics", *Chemical Engineering Communications*, 207(3), 279-294.
- [2]. Deng, Y., Feng, C., Tang, L., Zeng, G., Chen, Z., Zhang, M., (2019). "Nanohybrid Photocatalysts for Heavy Metal Pollutant Control". In *Nanohybrid and Nanoporous Materials for Aquatic Pollution Control* pp, 125-153.
- [3]. Li, Y., Zhang, J., Zhan, C., Kong, F. Li. W., Yang, C., Hsiao, B. S., (2020). "Facile Synthesis of TiO₂/CNC Nanocomposites for Enhanced Cr (VI) Photoreduction: Synergistic Roles of Cellulose Nanocrystals". *Carbohydrate Polymers*, 115-838.
- [4]. Hamilton, E. M., Young, S. D., Bailey, E. H., Watts, M. J., (2018). "Chromium speciation in foodstuffs: A review". *Food chemistry*, 250, 105-112.
- [5]. Hunger, K. (Ed.). (2007). "Industrial dyes: chemistry, properties, applications". John Wiley & Sons
- [6]. Renu, Agarwal, M., Singh, K., (2017). "Methodologies for removal of heavy metal ions from wastewater: an overview". *Interdisciplinary Environmental Review*, 18(2), 124-142.
- [7]. Mishra, S., Bharagava, R. N., More, N., Yadav, A., Zainith, S., Mani, S., Chowdhary, P., (2019). "Heavy metal contamination: An alarming threat to environment and human health". In *Environmental biotechnology: For sustainable future* pp, 103-125.
- [8]. Kwak, H. W., Lee, H., Lee, K. H., (2020). "Surface-modified spherical lignin particles with superior Cr (VI) removal efficiency". *Chemosphere*, 239, 124-733.

- [9]. Yousefi, S. M., Shemirani, F., (2013). "Selective and sensitive speciation analysis of Cr (VI) and Cr (III) in water samples by fiber optic-linear array detection spectrophotometry after ion pair based-surfactant assisted dispersive liquid-liquid microextraction". *Journal of hazardous materials*, 254, 134-140.
- [10]. Wang, X. Xu. J., Liu, J., Xia, F., Wang, C., Liu, W., (2020). "Mechanism of Cr (VI) removal by magnetic greigite/biochar composites". *Science Of The Total Environment*, 700, 134-414.
- [11]. Tabani, H., Zare, F. D., Alahmad, W., Varanusupakul, P., (2020). "Determination of Cr (III) and Cr (VI) in water by dual-gel electromembrane extraction and a microfluidic paper-based device". *Environmental Chemistry Letters*, 18(1), 187-196.
- [12]. Ezoddin, M., Abdi, K., Esmaeili, N., (2016). "Ultrasound enhanced air-assisted surfactant liquid-liquid microextraction based on the solidification of an organic droplet for the determination of chromium in water, air and biological samples". *Microchemical Journal*, 129, 200-204.
- [13]. Ray, S. A., Ray, M. K., (2009). "Bioremediation of heavy metal toxicity-with special reference to chromium". *Al Ameen J Med Sci*, 2(2), 57-63.
- [14]. Renu, Agarwal, M., Singh, K., (2017). "Methodologies for removal of heavy metal ions from wastewater: an overview". *Interdisciplinary Environmental Review*, 18(2), 124-142.
- [15]. Fu, F., & Wang, Q. (2011). "Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review". *Journal of environmental management*, 92(3), 407-418.
- [16]. Tang, X., Zheng, H., Teng, H., Sun, Y., Guo, J., Xie, W., Chen, W., (2016). "Chemical coagulation process for the removal of heavy metals from water: a review". *Desalination and water treatment*, 57(4), 1733-1748.
- [17]. Ali, I., (2012). "New generation adsorbents for water treatment". *Chemical reviews*, 112(10), 5073-5091.
- [18]. Fraißler, G., Jöller, M., Brunner, T., Obernberger, I., (2009). "Influence of dry and humid gaseous atmosphere on the thermal decomposition of calcium chloride and its impact on the remove of heavy metals by chlorination". *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48(1), 380-388.
- [19]. Bhatia, D., Sharma, N. R., Singh, J., Kanwar, R. S., (2017). "Biological methods for heavy metal removal-A review". *International Journal of Engineering Science and Innovative Technology*, 2(5), 304-309.
- [20]. Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A., Idris, A., (2011). "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes": A comprehensive review. *Desalination*, 280(1-3), 1-13.

- [21]. Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., Ang, H. M., (2014). "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review". *Advances in colloid and interface science*, 209, 172-184.
- [22]. Gupta, V. K., (2009). "Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review". *Journal of environmental management*, 90(8), 2313-2342.
- [23]. Pavithra, K. G., Jaikumar, V., (2019). "Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 75, 1-19.
- [24]. Nakata, K., Fujishima, A., (2012). "TiO₂ photocatalysis: Design and applications". *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3), 169-189.
- [25]. Ren, C., Yang, B., Wu, M., Xu, J., Fu, Z., Guo, T., Zhu, C., (2010). "Synthesis of Ag/ZnO nanorods array with enhanced photocatalytic performance". *Journal of hazardous materials*, 182(1-3), 123-129.
- [26]. Byrne, C., Subramanian, G., Pillai, S. C., (2018). "Recent advances in photocatalysis for environmental applications". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(3), 3531-3555.
- [27]. Salem, S. Ghezlgheshlaghi, S., (2013). "Evaluation the Effect of Different Parameters on the photocatalytic Propertie of Nano TiO₂". *The 3rd international Conference on Environmental Planning and Management, ESPME03_792*
- [28]. You, Y., Zhang, S., Wan, L., Xu, D., (2012). "Preparation of continuous TiO₂ fibers by sol-gel method and its photocatalytic degradation on formaldehyde". *Applied surface science*, 258(8), 3469-3474.
- [29]. Rezaei, M., Salem, S., salem, A., (2016). "Enhancement of photocatalytic Activity of TiO₂ Under Visible Light Irradiation by Graphene Oxide Nano Sheets". *Journal of Color Science Technology*, 13-21-10.
- [30]. Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates Jr, J. T., (1995). "Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results". *Chemical reviews*, 95(3), 735-758.
- [31]. Nasirian, M., Bustillo-Lecompte, C. F., Mehrvar, M., (2017). "Photocatalytic efficiency of Fe₂O₃/TiO₂ for the degradation of typical dyes in textile industries: effects of calcination temperature and UV-assisted thermal synthesis". *Journal of environmental management*, 196, 487-498.
- [32]. Zhang, L. W., Fu, H. B., Zhu, Y. F., "Efficient TiO₂ photocatalysts from surface hybridization of TiO₂ particles with graphite-like carbon". *Advanced Functional Materials*, 18(15), 2180-2189, (2008).
- [33]. Low, J., Cheng, B., Yu, J. "Surface modification and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance of TiO₂: a review". *Applied Surface Science*, 392, 658-686, (2017).

- [34]. Li, Q., Bian, J., Zhang, L., Zhang, R., Wang, G., Ng, D. H., (2014). "Synthesis of Carbon Materials–TiO₂ Hybrid Nanostructures and Their Visible-Light Photo-catalytic Activity". *Chem Plus Chem*, 79(3), 454-461.
- [35]. Guan, H., Zhou, X., Wen, W., Jin, B., Li, J., Zhang, S., (2018). "Efficient and robust Cu/TiO₂ nanorod photocatalysts for simultaneous removal of Cr (VI) and methylene blue under solar light". *Journal of the Chinese Chemical Society*, 65(6), 706-713.
- [36]. Djellabi, R., Ghorab, M. F., Sehili, T., (2017). "Simultaneous removal of methylene blue and hexavalent chromium from water using TiO₂/Fe (III)/H₂O₂/sunlight". *CLEAN–Soil, Air, Water*, 45(6), 1500379.
- [37]. Ghanbari, S., Givianrad, M. H., Aberoomand Azar, P., (2019). "Simultaneous reduction of Cr (VI) and degradation of azo dyes by F-Fe-co-doped TiO₂/SiO₂ photo-catalysts under visible and solar irradiation". *Canadian Journal of Chemistry*, 97(9), 659-671.
- [38]. Ghanbari, S., Givianrad, M. H., Azar, P. A., (2019). "Synthesis of NF-co-doped TiO₂/SiO₂ nano-composites as a visible and sunlight response photocatalyst for simultaneous degradation of organic water pollutants and reduction of Cr (VI)". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 89(2), 562-570.
- [39]. Bai, X., Wan, J., Jia, J., Hu, X., He, Y., He, C., Fan, J. (2018). "Simultaneous photocatalytic removal of Cr (VI) and RhB over 2D MoS₂/Red phosphorus heterostructure under visible light irradiation". *Materials Letters*, 222, 187-191.
- [40]. Liang, R., Jing, F., Shen, L., Qin, N., Wu, L., (2015). "MIL-53 (Fe) as a highly efficient bifunctional photocatalyst for the simultaneous reduction of Cr (VI) and oxidation of dyes". *Journal of hazardous materials*, 287, 364-372.
- [41]. Cai, L., Xiong, X., Liang, N., Long, Q., (2015). "Highly effective and stable Ag₃PO₄–WO₃/MWCNTs photocatalysts for simultaneous Cr (VI) reduction and orange II degradation under visible light irradiation". *Applied Surface Science*, 353, 939-948.
- [42]. Yuan, Q., Chen, L., Xiong, M. He. J., Luo, S. L. Au. C. T., Yin, S. F., (2014). "Cu₂O/BiVO₄ heterostructures: synthesis and application in simultaneous photocatalytic oxidation of organic dyes and reduction of Cr (VI) under visible light". *Chemical Engineering Journal*, 255, 394-402.

ارایه یک خط مبنای یکتا جهت مدیریت عملکرد انرژی یک توربین گازی

محمد کهتارپور^{۱*}، محمد فلاح کوشکی^۱

۱- پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد، خراسان رضوی، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: kehtarpour@yahoo.com

چکیده

در این مقاله یک خط مبنای یکتا جهت هر یک از توربین های گازی Westinghouse - W101G شرکت پالایش گاز شهید هاشمی نژاد ارایه شده است. این خط مبنا که توسط داده کاوی از اطلاعات ثبت شده در لاگ شیت سالهای قبل بدست آمده است، جهت مدیریت موثر عملکرد انرژی این توربین قابل استفاده می باشد. در این پژوهش سعی شده است رابطه ای ساده و در عین حال دقیق بین گاز سوخت مصرفی و انرژی الکتریکی تولیدی در ازای مقادیر بار و دمای محیط مختلف استخراج شده و مورد ارزیابی قرار گیرد. خط مبنای به دست آمده نزدیک به یک سال است که در گزارشهای تحلیلی ماهانه انرژی شرکت مورد استفاده قرار گرفته است و در این مدت به تجربه ثابت شده است که هر گاه عملکرد ماهانه ی توربین نسبت به خط مبنا انحراف بیش از ۵٪ داشته است، اشکالی در سیستم های کنترل و اندازه گیری و یا نحوه ی بهره برداری وجود داشته است.

کلمات کلیدی: توربین، توربین گازی، خط مبنا، داده کاوی، مدیریت انرژی

A Unique Baseline for Energy Management of a Gas Turbine - Westinghouse W101G

Mohammad Kehtarpour^{1*}, Mohammad Fallah Koushki¹

1. Shahid Hashemi Nezhad Gas Processing Company, Razavi Khorasan, Iran

Corresponding author Email address: kehtarpour@yahoo.com

ABSTRACT:

In this paper we presented a unique Energy baseline (EnB) for gas turbines (Westinghouse – W101G) installed in Shahid Hashemi Nezhad Gas Processing Company. This baseline, which has been obtained by data mining from the information recorded in the log sheets of previous years, can be used to effectively manage the energy performance of these turbines.

In this research an attempt has been made to extract an exact and simple relationship between fuel gas consumption and electrical energy while the load and environmental temperature are various. The baseline presented on this paper have been under the test on the Energy monthly reports for about a year and it approved that whenever the deviation between baseline and the real values is more than 5%, its known that there is a problem on the control and/or measuring devices.

Keywords: gas turbine, baseline, data mining, energy management

۱. مقدمه

در پالایشگاه‌های گاز، حامل‌های انرژی سهم بالایی را در هزینه‌های جاری سازمان دارند. در بین نهادهای مربوط به هزینه‌های جاری سازمان، بدون کاستن از سطح رضایت کارمندان و سطح کیفیت محصول و...، پتانسیل کاهش در هزینه‌های انرژی بیش از سایر نهادهاست. علاوه بر آن، از یک سو، مصارف انرژی، انتشار آلاینده‌های زیست محیطی و هزینه‌های اجتماعی را در پی داشته و منجر به تغییرات آب و هوایی می‌گردند و از سوی دیگر، توسعه و تجاری سازی فناوری‌هایی جهت استفاده از منابع جدید و همچنین انرژی‌های تجدید پذیر نیاز به زمان و سرمایه‌گذاری زیادی دارد. بنابراین پرداختن به مباحث مدیریت انرژی فراتر از مرزهای یک سازمان بوده و یک چالش مهم جهانی است. سازمان‌ها توانایی کنترل قیمت‌های انرژی، سیاست‌های دولتی یا اقتصاد جهانی را ندارند اما می‌توانند مدیریت انرژی را در سازمان خود پیاده‌سازی نمایند.

همانند سایر استانداردهای مدیریت، استاندارد سیستم مدیریت انرژی (ISO-50001) نیز سیستمی بر مبنای فرایند طرح-ریزی، اجرا، بررسی و بازنگری جهت بهبود مداوم عملکرد انرژی سازمانها ارائه نموده است. خط مبنای انرژی مقدار مرجعی است که مبنایی را برای مقایسه عملکرد انرژی فراهم می‌کند [۱].

استفاده از مفاهیم خط مبنا و شاخص عملکرد انرژی برای پیش و هدف گذاری در برخی از مطالعات و تحقیقات قبلی انجام شده است. در سال ۲۰۱۱، نیل استراچان به بررسی مدل‌های غیر معمول در سیاست‌های موجود در مدل‌های خط مبنای انرژی پرداخته است. خط مبناها به عنوان یک ورودی کلیدی در برنامه‌ریزی‌ها و مدلسازی بلند مدت انرژی شناخته می‌شوند. از آنجایی که سوابق مورد نیاز اعمال سیاست‌هایی نظیر سیاست‌های زیست محیطی موجود نمی‌باشد لذا برنامه‌ریزی‌های بلند مدت با چالش‌هایی روبرو هستند. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که مدلسازی‌های انرژی باید حداقل یک ارزیابی از سیاست‌های فعلی بر روی خط مبناها انجام دهند. شناخت و مقایسه‌ی فرضیات برای سیاست گذاری موثر و اقتصادی ضرورت دارد. در صورتی که سیاستها به شکل مناسبی در خط مبنا اعمال نشوند، تخمین‌های بلند مدت در خصوص انتشار آلاینده‌ها و هزینه‌های مرتبط مناسب نخواهد بود [۲].

در سال ۲۰۱۴، روسی و همکارانش بر روی شبکه‌های عصبی و مدلسازی فیزیکی برای تعیین خط مبنای یک واحد تولید همزمان برق و حرارت^۳ را ارائه نمودند. در این تحقیق چندین راهکار بهینه سازی انرژی اجرا شده و هدف تحقیق ارائه مدلی برای تعیین میزان صرفه جویی اجرای راهکارها می‌باشد. دو مدل شبکه‌های عصبی و مدلسازی ترمودینامیکی مد نظر قرار گرفته است و نتایج، نشان دهنده‌ی موثر بودن هر دو روش می‌باشد. سطح دقت مورد نیاز در هر دو مدل مشاهده شده و توانایی مدل برای پیش‌بینی مقدار مصرف واقعی واحد تولید همزمان برق و حرارت مطلوب برآورد شده است. نتایج حاصله همچنین استفاده از روش شبکه‌های عصبی را برای مدلسازی خط مبنای انرژی توصیه می‌کند. استفاده از این روش همچنین می‌تواند بخشی از مشکلات و محدودیت‌های فیزیکی موجود در مدلسازی ترمودینامیکی فرایندهای صنعتی را تصحیح نماید [۳].

در سال ۱۳۹۹ عرب با استفاده از مفاهیم خط مبنای انرژی و شاخص عملکرد، هدف گذاری عملکرد انرژی را برای یک ساختمان اداری ارائه نموده است. در این راستا دو خط مبنای مجزا برای دو حامل انرژی برق و گاز در یک ساختمان، توسعه یافته است و سپس مورد ارزیابی قرار گرفته است. در این تحقیق با استفاده از داده‌های واقعی مصارف انرژی و شناسایی عوامل تاثیرگذار، مدلی برای هدف‌گذاری، پیش عملکرد و تدوین خط مبناهای انرژی در یک ساختمان با کاربری اداری در شهر تهران توسعه داده شده است [۴].

¹ - Plan-Do-Check-Action (PDCA)

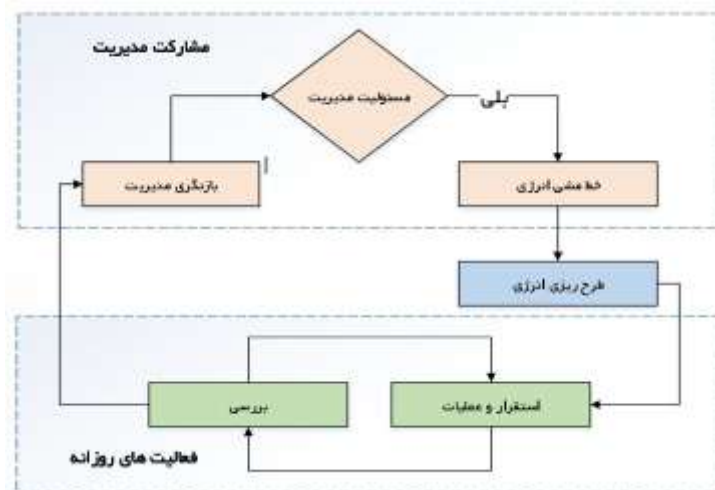
² Key Performance Indicator (KPI)

³ Combined Heat & Power (CHP)

در این مقاله با استفاده از نتایج تحقیقات انجام شده و مفاهیم ذکر شده در استانداردهای ISO-50001: 2011 و ISO-50006: 2014 و انجام تحلیلهای آماری، مدلی برای آرایه و تدوین خط مبنای انرژی توربو ژنراتور گازی پیشنهاد می‌شود. این مدل با قابلیت انجام مقایسه، به عنوان ابزاری کاربردی برای مقایسه با شاخص عملکرد انرژی و پایش آن مورد استفاده قرار خواهد گرفت.

۲. روش توسعه خط مبنای انرژی

در شکل ۱ نمایی ساده از سیستم مدیریت انرژی در چرخه‌ای که از مسئولیت و تعهد مدیریت آغاز می‌شود، ترسیم شده است. این مرحله سرآغاز تصمیم‌گیری است و بدون آن، سیستم اثربخشی لازم را نخواهد داشت. این چرخه با تدوین خط مشی طرح ریزی، استقرار و عملیات و بازنگری مدیریت ادامه می‌یابد. سه فعالیت مسئولیت مدیریت، خط مشی و بازنگری مدیریت در یک گروه قرار دارند که مسئولیت انجام آن‌ها بر عهده مدیر ارشد سازمان است [۵].

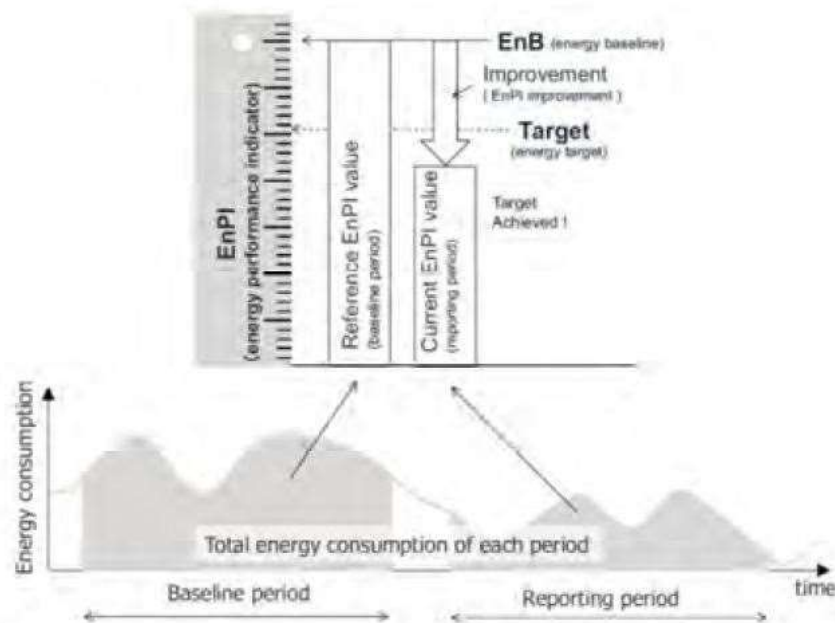


شکل ۱- رویکرد چرخه‌ای در سیستم مدیریت انرژی

طرح‌ریزی و سازمان‌دهی اطلاعات مربوط به انرژی، فعالیتی مهم برای بررسی وضعیت فعلی عملکرد انرژی و تشخیص اقدامات لازم در جهت بهبود آن است. پایش روزانه عملکرد انرژی به منظور بهبود مستمر، جزو فعالیت‌های روزمره است و هدف از آن، تحقق روند رو به بهبود عملکرد انرژی است. یک خط مبنای انرژی نشان دهنده‌ی یک دوره‌ی زمانی مشخص شده است و می‌تواند با استفاده از متغیرهای تاثیرگذار بر کاربرد و یا مصرف انرژی مانند سطوح تولید و روز-درجه، نرمال سازی و فرموله شود. خط مبنای انرژی همچنین به عنوان مرجعی برای محاسبه صرفه‌جویی انرژی، قبل و بعد از اقدامات بهبود عملکرد انرژی، استفاده می‌شود [۶]. مراحل زیر برای ایجاد خط مبنای انرژی بایستی انجام شود:

- تعیین دوره مناسب برای داده‌ها
- جمع‌آوری داده‌ها
- انجام تحلیلهای آماری و مهندسی
- تدوین خط مبنای انرژی
- آزمودن خط مبنا

به هنگام ایجاد خطوط مبنای انرژی، سازمان بایستی با توجه به ماهیت عملیات خود، دوره مناسبی را تعیین کند. دوره خط مبنا و دوره گزارش دهی بایستی به اندازه‌ی کافی طولانی باشد که تضمین کند، که تغییرپذیری الگوهای عملیاتی در خط مبنای انرژی و شاخص عملکرد انرژی در نظر گرفته می‌شوند. برای نمونه در یک مجموعه‌ی توربوژنراتور گازی که اطلاعات لحظه‌ای هر دو ساعت یکبار ثبت می‌شوند، حداقل یک دوره زمانی یکساله نیاز است که تاثیرات آب و هوایی در مصرف انرژی و دیگر متغیرهای مربوطه، لحاظ گردد. برای ایجاد خط مبنای انرژی، بایستی شاخص عملکرد انرژی متناظر با آن، با استفاده از داده‌های مصرف انرژی و متغیرهای مرتبط با دوره خط مبنا، اندازه‌گیری یا محاسبه شود. برای اعتبارسنجی، خط مبنای انرژی بایستی آزمایش شود تا اطمینان حاصل شود که مرجع مناسبی برای مقایسه است. زمانی که از مدل‌ها استفاده می‌شود، اعتبار خط مبنای انرژی می‌تواند با استفاده از آزمون‌های آماری نظیر ضریب تعیین آزمایش شود تا مشخص شود که آیا مدل آماری به بهترین نحو از روی داده‌ها به دست آمده است. اگر مشخص شود که مدلی معتبر نیست، سازمان بایستی تنظیم خط مبنای انرژی یا ایجاد مدل جدید برای شاخص عملکرد انرژی و خط مبنای انرژی متناظر با آن را در نظر بگیرد. در همین راستا در هنگام اعتبارسنجی خط مبنای مورد استفاده در سالهای قبل از ۱۳۹۹ در پالایشگاه گاز شهید هاشمی‌نژاد مربوط به توربوژنراتورهای گازی متوجه اعتبار پایین آن شدیم. بنابراین بازنگری در ایجاد خط مبنای انرژی جدید را برای این مولدها در دستور کار قرار دادیم. همان‌گونه که در شکل ۲ نشان داده شده است خط مبنای انرژی، سنجش عملکرد انرژی طی دوره خط مبنا بوده و مقایسه شاخص‌های عملکرد در دوره خط مبنا و دوره گزارش‌دهی، می‌تواند برای نشان دادن پیشرفت به سمت تحقق اهداف کلان و اهداف خرد انرژی مورد استفاده قرار گیرد و بهبود عملکرد انرژی را اثبات کند [۱۴].



شکل ۲ - مفاهیم دوره مبنا، گزارش دهی، خط مبنای انرژی و شاخص عملکرد انرژی و ارتباط آنها با اهداف انرژی [۷]

۳. سیستم مورد مطالعه

سیستم‌هایی که در این تحقیق مد نظر قرار گرفته است عبارتند از سه دستگاه توربوژنراتور گازی مشابه، با مشخصات زیر که در پالایشگاه گاز شهید هاشمی‌نژاد نصب شده‌اند. با توجه به عمر نسبتاً بالای این مولدها و نیاز پالایشگاه به قابلیت اطمینان بالای شبکه برق، عموماً این مولدها در محدوده‌ی توان تولیدی بین ۲ تا ۴ مگاوات مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرند.

توربین کمپرسور:

Westinghouse Gas Turbine Compressor, Model W101G, Axial Compressor with 16Stage, Simple Cycle, Single Shaft, Capacity at ambient Temp. 39^oc : 7945kw, Gas Turbine Shaft Speed: 5960rpm

ژنراتور:

Mitsubishi Electric Corporation, Amb. Temp.: 39^oc
Rating: 9600kva, 7680kw, 6000v, 0.8PF, 924A, 1500rpm, 4pole, 50Hz

۴. تعیین دوره مناسب برای داده‌ها و جمع‌آوری و پردازش آنها

در مجموعه‌ی توربوژنراتور گازی سیستم مورد مطالعه (که اطلاعات لحظه‌ای هر دو ساعت یکبار ثبت می‌شوند)، حداقل یک دوره زمانی یکساله نیاز است که تاثیرات آب و هوایی در مصرف انرژی و دیگر متغیرهای مربوطه، لحاظ گردند. بنابراین داده‌هایی که در این تحقیق استفاده شده اند مربوط به دو سال ۱۳۹۷ و ۱۳۹۸ می‌باشند.

این داده‌ها شامل دمای محیط، توان الکتریکی تولیدی ژنراتور، فلوی مصرفی گاز و تاریخ و زمان می‌باشند. با توجه به اینکه این داده‌ها خام بوده و احتمال اشتباه و خطا در اندازه‌گیری و ثبت آن وجود دارد، بایستی ابتدا پردازش گردند. بنابراین قبل از استفاده آنها، اصلاحاتی جهت پردازش و استخراج داده‌های قابل قبول انجام شد. این اقدامات به شرح زیر است:

- ابتدا مقادیری که در رنج غیر قابل قبول هر یک از پارامترهای توان، فلو، دما بوده که ناشی از ورود اشتباه اطلاعات توسط اپراتور است حذف گردید.
- سپس با توجه به گزارش‌های روزانه داده‌هایی را که در زمان معیوب بودن هر یک از دستگاه‌های اندازه‌گیری ثبت شده بودند از پایگاه داده حذف شد.
- در انتها با توجه به معادله‌ی خط مبنای اولیه (یا خام)، به ازای هر یک از نمونه‌ها فلوی مصرفی معادل توان تولیدی ژنراتور محاسبه شده و با فلوی ثبت شده در همان نمونه مقایسه گردید و در صورت اختلاف فاحش (بیش از ۱۰ درصد) از پایگاه داده حذف شد. بایستی توجه نمود که خط مبنای اولیه یا خام در اینجا بدون حذف داده‌های پرت در این بخش، به دست آمده است.

۵. شاخص‌های کلیدی عملکرد

برای ایجاد خط مبنای انرژی، بایستی شاخص‌های عملکرد انرژی متناظر با آن، با استفاده از داده‌های مصرف انرژی و متغیرهای مرتبط با دوره خط مبنای اندازه‌گیری یا محاسبه شود. در این تحقیق پارامترهای جدیدی نسبت به پارامترهای دخیل در محاسبه خط مبنای قبلی مورد استفاده در شرکت، که پیش از این مورد استفاده قرار می‌گرفت، شامل دمای محیط، فشار و فلوی "لحظه‌ای" گاز سوخت و همچنین تعداد دفعات راه‌اندازی و توقف توربین در دوره گزارش‌دهی (یک ماهه) مورد بررسی قرار گرفت که شرح آن در ادامه آورده شده است. لازم به ذکر است که جهت بررسی اثرگذاری برخی از پارامترها ابتدا بدون در نظر گرفتن آنها، یک خط مبنای اولیه (یا خام) توسعه داده شد و بر اساس آن تصمیم‌گیری شد. سپس در انتها خط مبنای انرژی نهایی طراحی و ارائه گردید.

۵.۱. تاثیر فشار گاز سوخت بر عملکرد مولدهای گازی

بنا بر اصول پایه ای گازها و روابط حاکم بر آن، میزان فشار گاز سوخت مصرفی مولدهای گازی بر انرژی حاصل از احتراق (اگر چه ناچیز)، اثر می گذارد، بنابراین جهت تشخیص میزان مصرف انرژی به ازای تغییرات نرمال فشار گاز متان بایستی اندازه گیری گردد. متأسفانه در سیستم مورد مطالعه، اطلاعات دقیقی جهت انجام این آزمون در دسترس نبود. از طرفی خوشبختانه میزان تغییر فشار گاز در هدر تغذیه کننده گاز سوخت معمولاً در فشار خاصی (حدود ۲۱۰ پوند بر اینچ مربع) ثابت می ماند، و فقط در زمانهای محدودی این فشار تغییر می کند. به همین دلیل در این تحقیق از اثر آن بر معادله ی خط مبنا صرف نظر شده است.

۵.۲. تاثیر دما بر عملکرد مولدهای گازی

جهت بررسی میزان تاثیر دمای محیط بر روی عملکرد مولدهای گازی، تحلیلی بدین صورت انجام پذیرفت که، ابتدا داده های پالایش شده ی موجود در بخش قبلی را، در ازای توان تولیدی ثابت (۳ مگاوات که بیشترین فراوانی را در بین داده های موجود دارد)، استخراج نموده سپس از طریق میانگین گیری در دماهای مشخص شده در جدول ۱، متوسط فلوی گاز مصرفی محاسبه گردید و در این جدول قرار داده شد. سپس مقادیر این جدول در نموداری برآزش شد. به طوریکه نتیجه رگرسیون آن، با یک معادله درجه دو، R^2 نزدیک به ۱ حاصل می شود. اما به دلیل پیچیده شدن معادله ی خط مبنا در مطالعات انرژی مولدها، می توان از این محاسبات به گونه ای دیگر استفاده نمود. در صورتیکه دمای محیط مبنا را ۲۰ درجه سانتیگراد در نظر بگیریم می توان گفت در ازای هر ۱۰ درجه انحراف از این مقدار فلوی مورد نیاز حدود ۱٪ اختلاف دارد. با توجه به اینکه هدف اصلی این تحقیق ارایه خط مبنا جهت بررسی عملکرد توربین در بازه زمانی یک ماهه می باشد و مقایسه با مدت مشابه سال های قبل صورت می گیرد، لذا تغییر دما و در نتیجه تغییر فلوی ناشی از تغییر دما، ناچیز اما قابل اعمال است. این موضوع در گزارش نهایی در بخش ۸ نیز قابل نتیجه گیری است.

جدول ۱ - تاثیر دما بر فلوی گاز مصرفی در مانیتورینگ

به ازای توان تولیدی ۳ مگا وات	
متوسط فلوی M ³	متوسط دما °C
2072	2.5
2072	7.5
2085	12.5
2090	17.5
2103	22.5
2107	27.5
2138	32.5
2147	37.5

۵.۳. تاثیر تعداد دفعات راه اندازی و توقف توربین در بازه های زمانی یک ماهه

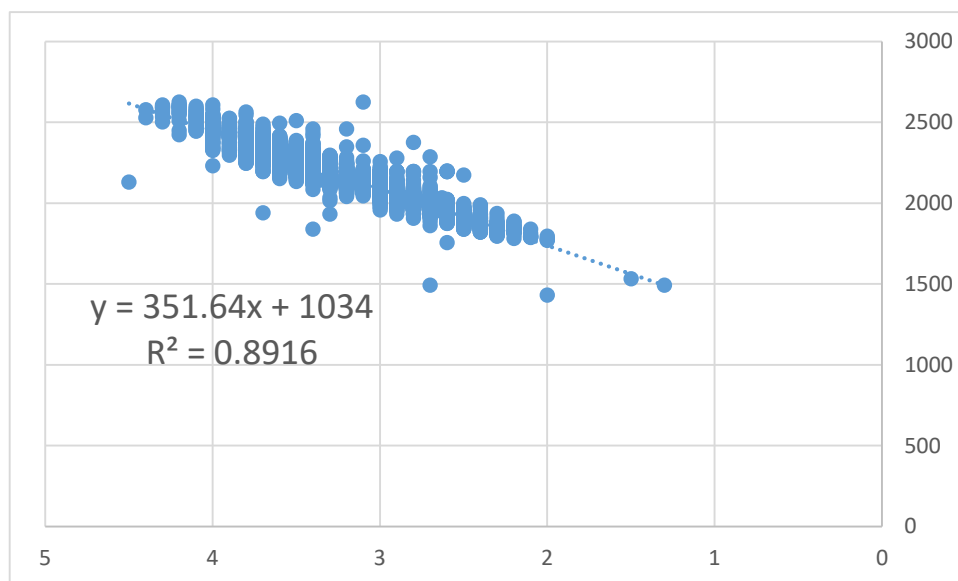
با توجه به اینکه از لحظه شروع راه اندازی تا زمانی که ژنراتور با شبکه پارالل شده و توان تولیدی خود را به شبکه تزریق نماید مقدار قابل توجهی سوخت مصرف می شود در حالی که در این مدت میزان انرژی الکتریکی تولیدی برابر با صفر است و این موضوع عملکرد انرژی سیستم را دستخوش تغییر می کند. با استفاده از خط مبنای اولیه که در این گزارش توسعه داده شده است، در چندین مورد، این موضوع مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت این نتیجه حاصل شد که، در یک دوره گزارش دهی یک ماهه، هر گاه مدت کارکرد مولد کمتر از ۵ روز باشد تاثیر بسزایی در راندمان کلی توربین دارد و هر چه کارکرد توربین بیشتر از این مقدار باشد، با تقریب بهتری می توان از اثر آن صرف نظر کرد.

۶. محاسبه ی خط مبنا

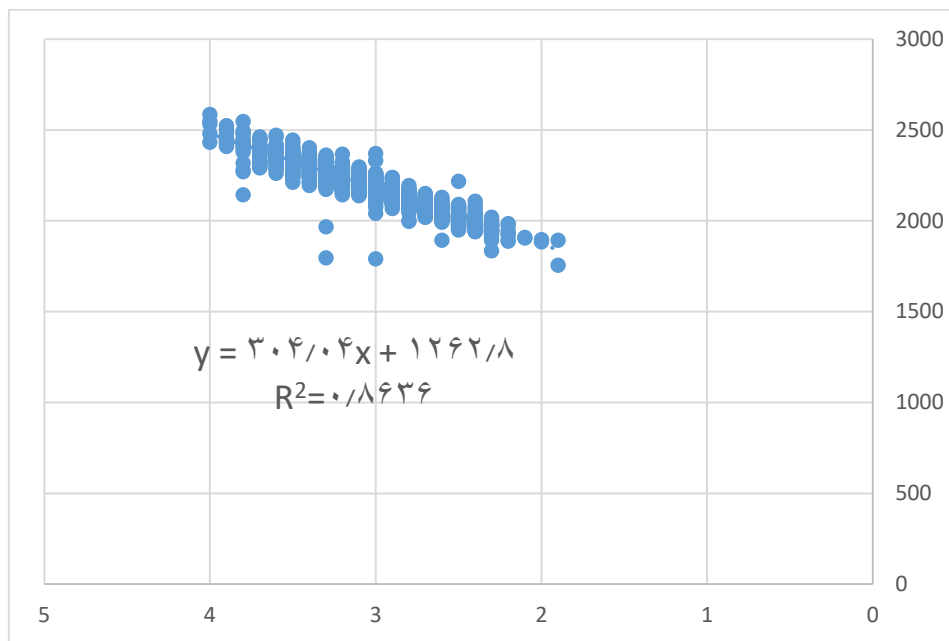
با توجه به اینکه کلیدی ترین شاخص عملکرد بر روی توان تولیدی توربوژنراتور، میزان فلوی مصرفی گاز می باشد، از این اطلاعات جهت بدست آوردن خط مبنا استفاده شده است. البته جهت رسیدن به نتایج دقیق تر می توان تاثیر دما را نیز بر روی عملکرد سیستم مطابق با جدول ۱ لحاظ نمود. در نمودارهایی که در ادامه آورده شده است محور افقی نشان دهنده ی توان تولیدی بر حسب مگاوات و محور عمودی نشان دهنده ی میزان فلوی مصرفی لحظه ای توربین می باشد.

نکته ی مورد توجه در بازنگری خط مبنا اینست که برخلاف روش قدیم که تحلیل و استخراج خط مبنا بر پایه ی اطلاعات با واحد "روزانه" (۲۴ ساعته) است، در اینجا از اطلاعات لحظه ای با واحد "دو ساعت" استفاده شده است. که این موضوع سبب شده عملکرد خط مبنا مخصوصاً در زمانهای کوتاه مدتی (مثلاً چند روز در ماه) نیز بسیار قابل قبول باشد.

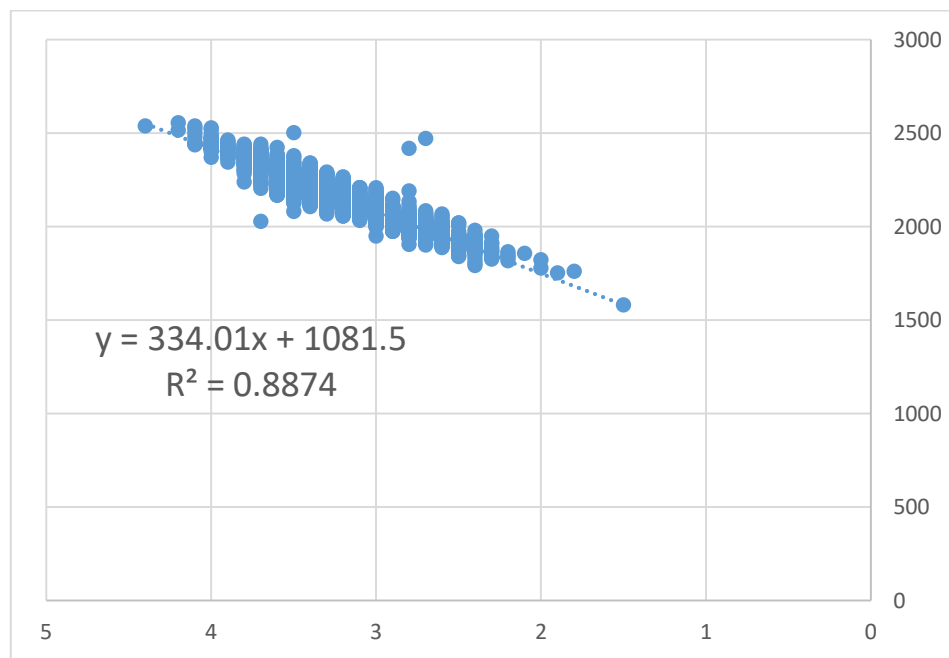
همانطور که در شکل های ۳، ۴ و ۵ مشاهده می شود، پارامترهای فلوی گاز مصرفی (y) به ازای انرژی الکتریکی تولیدی (x) بر حسب مگاوات ساعت هر یک از توربین های گازی پالایشگاه بصورت نمودار نقطه ای نمایش داده شده است. پس از برازش این نقاط، معادله ی حاکم بر روابط بین این دو پارامتر استخراج شده و برای هر یک از مولدهای گازی B، C و D بطور جداگانه نشان داده شده است.



شکل ۳ - خط مبنا - توربوژنراتور B



شکل ۴ - خط مبنا - توربوژنراتور C



شکل ۵ - خط مبنا - توربوژنراتور D

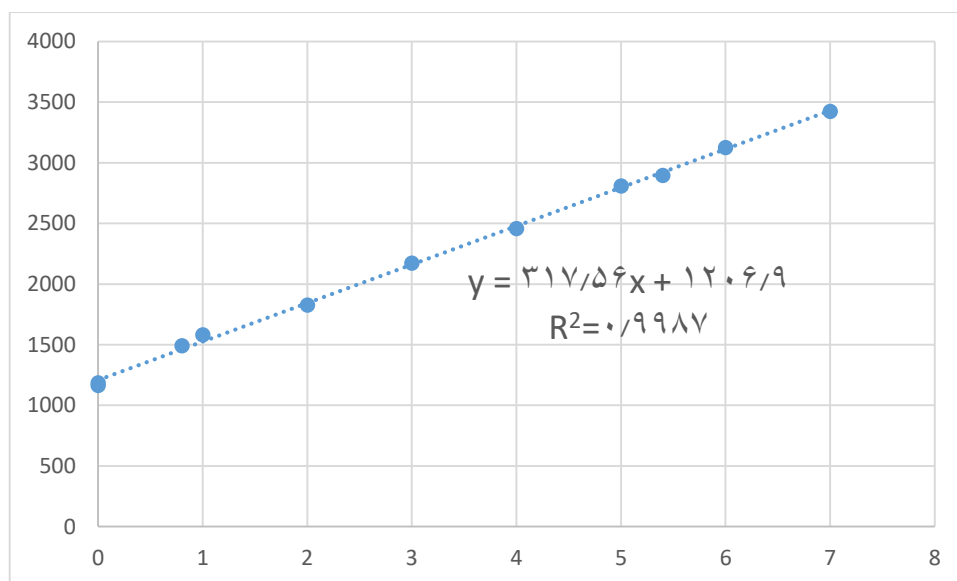
۷. تست مولد گازی در رنج گسترده کاری از لحظه استارت تا تولید ۷ مگاوات و مقایسه با خط مبنا

بطور معمول مولدهای گازی پالایشگاه به دلیل نیاز شرکت به قابلیت اطمینان بالا، در محدوده کاری مشخصی مورد بهره برداری قرار می‌گیرد که معمولاً بین توان ۲ تا ۴ مگاوات قرار دارد. بنابراین فراوانی داده‌های موجود در این محدوده اغلب داده‌ها را شامل می‌شود. به همین دلیل بیم آن می‌رود که معادله‌ی خط مبنا در نقاط کاری دیگر، عملکرد مناسبی نداشته باشد. این موضوع با یک تست بار گذاری بر روی توربین گازی در محدوده‌ی صفر تا ۷ مگاوات بررسی شد. در تاریخ ۹۹/۲/۹ در دمای

محیط حدود ۲۲ درجه سانتیگراد این تست بر روی مولد گازی C انجام شد. نتایج آن در ادامه آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود این معادله تقریباً منطبق بر معادله‌های خط مبنای بدست آمده برای مولدها که در بخش قبل به دست آمده است، می‌باشد. مهمتر اینکه رابطه‌ی بین فلوی مصرفی و توان تولیدی در مقادیر مختلف نیز کاملاً خطی است. لذا معادله خط مبنای قابل تعمیم به داده‌های دیگر می‌باشد.

جدول ۲- فلوی گاز سوخت در بارهای مختلف - مربوط به مولد گازی C

فلو بر حسب متر مکعب	MW
1185.3	0
1163.35	0
1492.6	0.8
1580.4	1
1826.24	2
2173.05	3
2458.4	4
2809.6	5
2897.4	5.4
3125.68	6
3424.2	7



شکل ۶- منحنی عملکرد توربین گازی C در دمای محیط ۲۲ درجه سانتیگراد

۸. مقایسه خط مبنای بازنگری شده با خط مبنای قبلی

در جدول ۳ نتایج انحراف عملکرد توربینهای گازی نیروگاه از خط مبنای قدیم و جدید را در یک بازه‌ی یک‌ساله بررسی کرده ایم. در این جدول در صورتیکه انحراف از خط مبنا بیش از ۰.۵٪ باشد با رنگ قرمز نشان داده شده است. لازم به ذکر است که در این بازه زمانی (در سال ۱۳۹۸) تغییر خاصی بر روی توربین‌ها نداشته و همچنین سنسورهای اندازه‌گیری نیز بدون مشکل خاصی عملکرد داشته‌اند. بنابر این انتظار ما این بوده است که نسبت به خط مبنا انحراف زیادی نداشته باشیم. البته تغییرات جزئی (در حدود ۰.۵٪) به دلیل در نظر نگرفتن اثر پارامترهای موثر دیگر، قابل قبول است.

جدول ۳- درصد انحراف عملکرد انرژی از خط مبنای جدید و قدیم

مولد D		مولد C		مولد B		
خط مبنای جدید	خط مبنای قدیم	خط مبنای جدید	خط مبنای قدیم	خط مبنای جدید	خط مبنای قدیم	
-1.82	1	-1.61	-2.28	1.14	14.13	98-01
-2.03	1.16	0.3	0.47	0.86	14.85	98-02
-1.1	-1.92	1.13	-2.99	1.08	12.42	98-03
-0.2	-4.58	2.44	-5.11	1.54	8.4	98-04
0.85	-2.51	1.59	-5	1.15	7.06	98-05
2.06	6.5	0.79	-3.42	0.72	9.78	98-06
-1.81	-2.24	0.46	-3.27	out of service	out of service	98-07
-3.45	-0.92	-2.08	-3.45	out of service	out of service	98-08
-4.26	-3.66	-3.69	-8.52	-1.43	9.31	98-09
-4.31	-5.2	-3.65	-7.42	-0.47	8.19	98-10
-3.9	-5.1	-3.67	-8.23	-0.14	10.33	98-11
-1.57	-2.9	-2.6	-7.17	-2.15	5.33	98-12

همانطور که در جدول ۳ مشاهده می‌گردد در زمانی که شرایط بهره‌برداری و محیطی نرمال بوده بطوری که انتظار این را داریم که انحراف از خط مبنا زیاد نباشد، استفاده از خط مبنای قبلی در بسیاری از موارد انحراف بیش از ۵ درصد را نسبت به خط مبنا نشان داده و ما را دچار اشتباه می‌کند. حال اینکه با استفاده از خط مبنای (جدید) پیشنهادی در همه موارد میزان انحراف از خط مبنا را کمتر از ۰.۵٪ نشان می‌دهد. پیش از این در بخش اثر تغییرات دما بر روی عملکرد توربین اشاره شد بر میزان اثر این پارامتر که ما در اینجا به دلیل پیچیدگی محاسبات از آن صرف نظر کردیم (البته برای سادگی لحاظ نمودن آن می‌توان به ازای افزایش هر ۱۰ درجه سانتیگراد، ۱٪ افزایش مصرف سوخت را در نظر گرفت). لذا پرواضح است که با لحاظ کردن آن می‌توان به نتایج دقیق‌تری دست یافت. این اثر را می‌توان در جدول فوق مشاهده نمود بطوری که در اغلب ماه‌های سرد سال علامت منفی وجود دارد که نشان دهنده‌ی مصرف سوخت کمتر بوده و منجر به راندمان بالاتر توربین شده است.

در شکل‌های ۷، ۸ و ۹ نمودار عملکرد ۲۴ ساعته توربین‌های گازی آورده شده است و مقایسه آن با خط مبنا قابل مشاهده می‌باشد. لازم به ذکر است که همین خط مبنا را می‌توان برای پایش سیستم در بازه‌های زمانی مختلف از جمله در گزارش‌های هفتگی، ماهانه، سالانه و... نیز استفاده نمود.



شکل ۷ - مقایسه عملکرد ۲۴ ساعته مولد گازی B با خط مینا بصورت دو ساعته



شکل ۸ - مقایسه عملکرد ۲۴ ساعته مولد گازی C با خط مینا بصورت دو ساعته



شکل ۹ - مقایسه عملکرد ۲۴ ساعته مولد گازی D با خط مینا بصورت دو ساعته

۹. نتیجه‌گیری

در بسیاری از موارد جهت پایش عملکرد یک سیستم از دیدگاه انرژی و آگاهی از وضعیت سیستم، مبنای مشخصی وجود ندارد. لذا مدیریت مناسب آنها به لحاظ مصرف انرژی امکان‌پذیر نمی‌باشد. استاندارد ISO 50001 و استانداردهای زیرمجموعه آن مثل ISO 50006: 2014 در چنین شرایطی می‌توانند بسیار راهگشا باشند. بطوریکه با استفاده از مفاهیمی همچون شاخص عملکرد و خط مبنای انرژی، می‌توان برای هر سیستمی یک خط مبنای طراحی نمود و عملکرد واقعی سیستم را در بازه‌های زمانی گزارش‌گیری، با خط مبنای انرژی مقایسه نمود. از این طریق بسیاری از اشکالات بهره‌برداری و یا خرابی و اشکال در تجهیزات اندازه‌گیری قابل شناسایی خواهد بود. همچنین در صورتی که اقدامات بهبود دهنده‌ای در سیستم انجام شود، می‌توان از این طریق میزان تاثیر آن اقدام را اندازه‌گیری نمود. در این مقاله یک خط مبنای انرژی جهت توربینهای گازی موجود در پالایشگاه گاز شهید هاشمی‌نژاد توسعه داده شده است، و از طرق مختلف مورد ارزیابی قرار گرفته است که در مجموع با دقت بسیار بالایی می‌توان سیستمهای مورد مطالعه را مورد پایش قرار داد. این روش قابل توسعه به توربینهای گازی دیگر در این مقیاس خواهد بود.

مراجع

- [1]. International Energy Agency, 2017. Key world energy statistics. www.IEA.org
- [2]. Strachan N., Business as Unusual: existing policies in energy model baselines, Journal of energy economics, Volume 33, issue
- [3]. Rossi F., Velazquez D., Monedero L., Biscarri F., Artificial neural network and physical modeling for determination of baseline consumption of CHP plants, Journal of expert systems with applications, volume 41, issue 10, 2014, pages 4658-4669
- [4]. عرب، ق (۱۳۹۹)، "هدف‌گذاری عملکرد انرژی یک ساختمان اداری با استفاده از مفاهیم خط مبنای و شاخص عملکرد انرژی"، فصل‌نامه علمی انرژی‌های تجدیدپذیر و نو، سال هفتم، شماره دوم، پاییز و زمستان ۱۳۹۹
- [5]. UNIDO (United Nations Industrial Development Organization). Practical guide for implementing an energy management system. 2013.
- [6]. International Standard Organization. "ISO 50006, Energy management system: measuring energy performance using energy baselines (EnB) and energy performance indicators (EnPI) – General principles and guidance". 2014.
- [7]. www.iso.org/obp/ui/fr/#iso:std:iso:50006:ed-1:v1:en

موتورهای درون چاهی در حفاری جهت‌دار

محسن مهمیدی^۱، میثم هژبری^{۱*}

۱. زمین‌شناس نفت - شرکت پترو اسماری، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: h.meysam86@gmail.com

چکیده:

موتورهای درون چاهی به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند:

۱- موتورهای توربین

۲- موتورهای جابجایی مثبت

موتورهای توربین که با عنوان تور بودریل نیز شناخته می‌شوند، از یک سری پره موجود در روتور و استاتور تشکیل شده است. این موتورها به طور گسترده‌ای در حفاری چاه‌های نفت و گاز روسیه مورد استفاده قرار گرفته و در حال حاضر نیز در برخی نقاط استفاده می‌شوند تا از چرخش رشته حفاری اجتناب گردد. در این موتورها تناوب زیادی از این پره‌های روتور و استاتور وجود دارد که به هر کدام از آنها یک مرحله می‌گویند (بین ۲۵ تا ۳۰۰ مرحله). روتور دارای تیغه‌هایی بوده که بر روی یک شفت مرکزی قرار داده شده‌اند و زاویه‌دار هستند و استاتور نیز به بدنه موتور چسبیده است. این زاویه باعث می‌شود که جریان گل ورودی در اثر برخورد با پره‌ها، شفت اصلی را به حرکت درآورده و موجب چرخش مته گردد.

موتورهای جابجایی مثبت هر یک از این موارد شرایط شروع به حفاری جهت‌دار را تغییر می‌دهند.

در صورتی که از آغاز تصمیم به حفاری جهت‌دار باشد هنگام رسیدن به نقطه شروع به انحراف با ابزار حفاری جهت‌دار و موتور درون چاهی حفره به سوی هدف مورد نظر تغییر مسیر داده می‌شود. اصل حاکم بر عملکرد موتورهای PDM، بر عکس قاعده پمپ‌های با حفره پیش رونده می‌باشد. پمپ‌های با حفره پیش رونده تحت عنوان پمپ‌های پیچی و پمپ‌های حفره‌ای نیز شناخته می‌شوند؛ اما امروزه به دلیل اینکه اولین بار این پمپ‌ها توسط مخترع فرانسوی رنه موینو معرفی شدند، بیشتر تحت عنوان مونو پمپ‌ها شناخته می‌شوند. در این پمپ‌ها از چرخش یک روتور جهت جابجایی سیال استفاده می‌شود. اما موتورهای درون چاهی بر خلاف مونو پمپ‌ها، انرژی هیدرولیکی را به انرژی مکانیکی تبدیل می‌کنند. این انرژی هیدرولیکی حاصل از پمپ کردن سیال حفاری به درون آن می‌باشد و انرژی مکانیکی خروجی این موتورها، گشتاور و RPM می‌باشد. در شکل و شماتیک کلی یک موتور PDM نشان داده شده است.

کلمات کلیدی: گشتاور، رشته حفاری، توربین، PDM

In-Well Motors in Directional Drilling

Mohsen Mohmudi¹, Meysam Hozhabri^{1*}

1. Petroleum Geologist - Petro Asmari Company, Tehran, Iran

Corresponding author Email address: h.meysam86@gmail.com

ABSTRACT:

In-well engines are divided into two general categories:

1- Turbine engines

2- Positive displacement motors

Turbine engines, also known as Baudrillard's, consist of a series of blades in the rotor and stator. These engines are widely used in drilling Russian oil and gas wells and are still used in some places to avoid rotation of the drilling rig. In these motors, there are many rotations of these rotor blades and stators, each of which is called one stage (between 25 and 300 stages). The rotor has blades that are placed on a central shaft and are angled, and the stator is attached to the body of the motor. This angle causes the flow of incoming mud to move the main shaft due to the impact with the blades and cause the drill to rotate. The principle governing the performance of PDM, motors is the opposite of the rule of progressive cavity pumps. Progressive well pumps are also known as screw pumps and borehole pumps; But today, because these pumps were first introduced by the French inventor René Moino, they are more commonly known as mono-pumps. In these pumps, the rotation of a rotor is used to move the fluid. But in-well motors, unlike mono-pumps, convert hydraulic energy into mechanical energy. This hydraulic energy is obtained by pumping drilling fluid into it and the mechanical energy output of these motors is torque and RPM. The general shape and schematic of a PDM motor is shown.

Keywords: *Torque, PDM, String Drilling, Angle*

۱. مقدمه

حفاری جهت‌دار عبارت است از منحرف ساختن چاه از حالت عمودی در جهت معین و یا بدون جهت. در ابتدا این روش برای عبور از کنار قطعات مانده در چاه به کار برده شده است. شرایط شروع به انحراف چاه می‌تواند بسیار متفاوت باشد. بدین معنا که امکان دارد که یک چاه از ابتدا به عنوان چاه جهت‌دار برنامه‌ریزی شده باشد یا پس از حفر مقداری از مسیر چاه به علت عدم دسترسی به مخزن در عمق مطلوب تصمیم به انحراف آن گرفته شود و یا اصلاً چاه حفاری شده و لوله جداری نیز در آن رانده شده اما بنا به دلایلی مثل تولید گاز اضافی تحت تعمیر قرار گرفته تصمیم به جهت‌دار کردن آن گرفته شود. هر کدام از این موارد شرایط شروع به حفاری جهت‌دار را تغییر می‌دهند. در صورتی که از آغاز تصمیم به حفاری جهت‌دار باشد هنگام رسیدن به نقطه شروع به انحراف با ابزار حفاری جهت‌دار و موتور درون چاهی حفره به سوی هدف مورد نظر تغییر مسیر داده می‌شود. اما اگر حین حفاری به دلیل عدم دسترسی به مخزن در عمق مطلوب تصمیم به حفاری جهت‌دار گرفته شود با نصب پلاگ سیمانی و مسدود سازی بخشی از حفره چاه اقدام به حفاری جهت‌دار می‌شود. در صورتی که به هر دلیلی تصمیم به حفاری جهت‌دار به منظور تعمیر چاه گرفته شود، گاهی این تصمیم مستلزم باز نمودن پنجره درون لوله‌های جداری یا آستری می‌باشد. در گذشته این کار بدین صورت انجام می‌شد که با نصب پلاگ سیمانی و مسدود سازی چاه تا نقطه شروع به انحراف با قرار دادن ابزار آسیاب کننده (میل) و برخی ابزارهای ایجاد کننده زاویه اقدام به آسیاب نمودن دیواره لوله جداری و در نتیجه باز نمودن پنجره در این جداری‌ها شده، پس از عبور رشته حفاری از این پنجره اقدام به حفاری جهت‌دار در جهت مطلوب می‌شد.

۲. روش کار

دو کاربرد اصلی این موتورها عبارتند از:

۱- Performance Drilling: استفاده از موتور در رشته حفاری جهت انجام Performance Drilling، جهت بهبود عملکرد حفاری می‌باشد. از مزایای آن می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- افزایش نرخ حفاری
 - کاهش سرعت چرخش رشته حفاری از سطح
 - کاهش تورک رشته حفاری و متعاقباً کاهش فرسایش رشته حفاری و ریسک بریدن ابزار.
- ۲- به وجود آمدن حفره‌های صاف‌تر که این کار با رساندن گشتاوری بالا و پایدار توسط موتور انجام می‌گیرد.

برای هر دو کاربرد اشاره شده هم دو حالت زیر وجود دارد:

۱- **حفاری بصورت چرخشی:** در این حالت مته و رشته حفاری که موتور درون چاهی نیز جزئی از آن است، از سطح چرخانده می‌شود. چرخش رشته حفاری از سطح اثر زاویه خمش را خنثی نموده و باعث می‌شود که مته مسیری مستقیم و هم راستا با رشته حفاری بالای Bent Housing را طی کند.

۲- **حفاری بصورت لغزشی:** در این حالت دیگر اعمال چرخش از سطح وجود نداشته و فقط مته بوسیله انرژی تامین شده توسط موتور درون چاهی چرخانده می‌شود. با تنظیم Bent Housing در جهت دلخواه، مسیر مورد نظر حفاری می‌شود. به حفاری در این حالت Oriented نیز می‌گویند. به طور کلی در حفاری به صورت لغزشی نکات زیر حائز اهمیت می‌باشد:

- گاهی به دلیل عدم چرخش رشته حفاری از سطح، اصطکاک محوری زیاد و نیز آویزان شدن پایدار کننده، امکان انجام حفاری به صورت لغزشی بسیار دشوار است.

- به طور کلی عملیات حفاری لغزشی نسبت به حالت چرخشی آهسته تر انجام می شود که این موضوع علاوه بر مورد اول، به عدم چرخش رشته حفاری از سطح نیز برمی گردد.
 - تمیزسازی ضعیف چاه در حالت لغزشی که ریسک گیر لوله های حفاری را افزایش می دهد. لازم به ذکر است چرخش رشته حفاری، به بهبود شرایط تمیزسازی چاه کمک می کند.
- در حفاری به صورت چرخشی چاه بیشتر از قطر مته حفاری شده و در حفاری لغزشی قطر چاه اندازه قطر مته می باشد. لذا توصیه می شود در حفاری جهت دار که تلفیقی از حفاری چرخشی و لغزشی می باشد، بسته به شرایط چاه بعد از حفاری هر شاخه یا استند، تمیزسازی چاه انجام شده تا دیواره چاه صاف تر شده و از سگدست های محلی تا حد امکان جلوگیری بعمل آید.

اجزای موتورهای درون چاهی

موتورهای PDM از اجزای اصلی زیر تشکیل شده اند:

- قسمت تامین توان
 - قسمت انتقال نیرو
 - قسمت بیرینگ ها
- در ابتدا این موارد به طور مختصر توضیح داده شده و سپس به طور مفصل به بخش های اصلی خواهیم پرداخت.

تبدیل بالایی

- این جایگاه در قسمت بالایی موتور بسته شده و می توان از آن به عنوان موارد زیر استفاده نمود:
- تبدیل: این تبدیل موجب اتصال قسمت بالای موتور به انتهای رشته حفاری بالای آن می شود.
 - جایگاه شیر یک طرفه: در این کاربرد شیر یک طرفه درون آن قرار داده می شود.
 - شیر تخلیه

- تبدیل

این تبدیل باعث می شود تا بخش بالای قسمت تامین توان (رزوه بالای استاتور) که دارای رزوه مخصوص خود می باشد، قابلیت اتصال به رشته حفاری را داشته باشد. لذا این تبدیل از سمت پین دارای رزوه مخصوص و غیر استاندارد موتور و از سمت باکس دارای رزوه استاندارد (API) جهت اتصال به رشته حفاری می باشد.

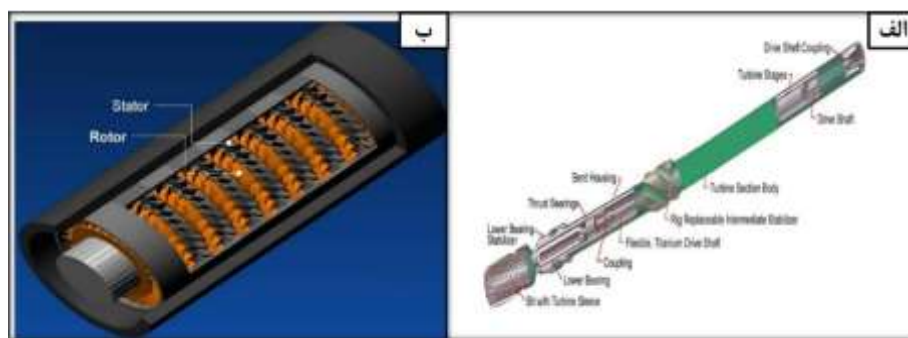
-جایگاه شیر یک طرفه

از کاربردهای این جایگاه می توان به موارد زیر اشاره کرد:

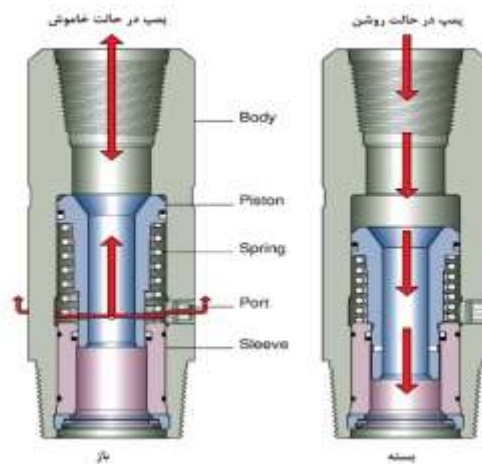
- جلوگیری از پلاگ شدن موتور و مته هنگام راندن رشته حفاری
 - جلوگیری از بازگشت جریان سیال به درون رشته حفاری
- لازم به ذکر است که علاوه بر اینکه جایگاه شیر یک طرفه می تواند بر روی دکل به موتور متصل شود، گاهی نیز هنگام آماده سازی در کارگاه و قبل از ارسال به دکل این تبدیل به موتور متصل شده است. در این حالت این جایگاه جزئی از موتور به نظر می رسد. به طور معمول این شیر یک طرفه در بالای موتور قرار می گیرد. به طور کلی نوع F در شرایط درون چاهی از اطمینان عملکرد بالایی برخوردار است و توصیه می شود در صورت استفاده از نوع G، این شیر درون Float Sub رانده شود.

- شیر تخلیه

در برخی موارد از یک شیر تخلیه در تبدیل بالایی استفاده شده که امکان پر شدن لوله‌ها هنگام لوله پایین و نیز تخلیه بودن هنگام لوله بالا را فراهم می‌آورد. همان طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، کارکرد شیر تخلیه به گونه‌ای است که در حالت عادی باز می‌باشد و با گردش گل مسیر بسته می‌شود. در حالت بدون گردش پیستون به گونه‌ای قرار گرفته که پورت‌ها باز بوده و بین داخل رشته و دالیز ارتباط برقرار است. با شروع گردش، نیروی وارد بر فنر پیستون، آنرا به سمت پایین فشار داده و مسیر پورت‌ها را می‌بندد و بعد از آن با اعمال GPM کافی می‌توان مورد نیاز را از موتور دریافت کرد. با قطع گردش، مجدداً پیستون به حالت اولیه بازگشته و پورت‌ها باز می‌شوند. البته به خاطر مشاهده مشکلاتی از قبیل ریسک خرابی و احتمال واش اوت و تخلیه مداوم سیال حفاری از بالای آن در حین عملیات حفاری، به طور معمول از آن کمتر استفاده می‌شود.



شکل ۱: (الف) ساختار موتورهای توربینی و (ب) سطح مقطع جانبی روتور و استاتور در موتورهای توربینی



شکل ۲: وضعیت شیر تخلیه در دو حالت اعمال گردش سیال (سمت راست) و قطع گردش (سمت چپ) همانطور که در شکل سمت چپ مشخص می‌باشد، زمانی که گردش سیال قطع شده است. منفذ تعبیه شده در این شیر در مقابل پورت قرار گرفته و ارتباط بین داخل رشته حفاری و دالیز برقرار است.

جایگاه گیرنده روتور

این قسمت هنگامی که پوسته خارجی به هر دلیلی از قبیل نیروی اضافی دچار شکستگی و در نهایت جدا شده و یا اتصالات موتور از زیر تبدیل بالایی باز شده، وظیفه بازیابی موتور را بر عهده دارد. این قسمت که به آن Safety Catch و یا ابزار گیرنده روتور نیز گفته می‌شود، از عملیات مانده‌یابی بر روی موتوری که شکسته و یا اتصالات آن باز شده است، جلوگیری می‌کند (شکل ۳).

قسمت تأمین توان

این بخش از اصلی‌ترین اجزای موتورهای PDM می‌باشد و همانطور که پیش‌تر گفته شد، وظیفه تبدیل انرژی هیدرولیکی به انرژی مکانیکی را بر عهده دارد. این قسمت از یک روتور به عنوان قسمت چرخنده و استاتور که ثابت می‌باشد، تشکیل شده است. با پمپ کردن سیال حفاری، روتور درون استاتور به چرخش درآمده و این نیرو از طریق یک شفت به مته منتقل شده و موجب چرخش آن می‌شود. استاتور از دو بخش پوسته خارجی و الاستومر تشکیل شده است. به این الاستومر، لاستیک فشرده نیز می‌گویند و در بعضی از متون به مجموعه پوسته خارجی و الاستومر، استاتور گفته می‌شود. به طور کلی عملکرد قسمت تأمین توان به موارد زیر بستگی دارد:

- ترکیب لوب‌ها
 - طول و تعداد گام
 - تداخل روتور و استاتور
 - جنس روتور و استور
- موتورهای PDM بر اساس سرعت خروجی روتور به سه دسته تقسیم‌بندی می‌شوند
- سرعت پایین: RPM کمتر از ۸۰
 - سرعت متوسط: RPM بین ۲۰۰-۸۰
 - سرعت بالا: RPM بالاتر از ۲۰۰

همان‌طور که گفته شد، استاتور نسبت به روتور یک لوب بیشتر دارد. این خاصیت باعث می‌شود که در طول قسمت تأمین توان فضاهای خالی بین روتور و استاتور بوجود آید. این فضای خالی توسط یک سری خطوط نشت بندی از یکدیگر جدا شده‌اند؛ لذا با شروع پمپ کردن، سیال مجبور است با فشار، مسیر فضاهای خالی را طی نماید و این فرآیند سبب چرخش روتور می‌شود. در یک موتور با شکل مشخص لوب‌ها، هر چه که تعداد گام‌ها بیشتر باشد، تعداد فضاهای خالی نیز بیشتر می‌شود. هر کدام از این فضاهای خالی قابلیت نگهداری فشار را دارا هستند؛ لذا هر چه تعداد این فضاها (تعداد گام‌ها) بیشتر می‌شود، افت فشار در طول قسمت تأمین توان بیشتر بوده و مقدار تورک خروجی افزایش می‌یابد. این کار باعث می‌شود که برای یک تورک خروجی مشخص، مقدار RPM بالاتری ثابت نگه داشته شود.

تداخل بین روتور و استاتور

تداخل بین روتور و استاتور تأثیر بسزایی در زمان کارکرد الاستومر دارد. به مقدار اختلاف بین قطر میانگین روتور و قطر کوچکتر استاتور، تداخل می‌گویند. قطر میانگین روتور از ابتدای تورفتگی تا انتهای بالآمدگی روتور تعریف می‌شود.

جنس روتور و استاتور

- جنس روتور

به طور معمول روتور را از جنس فولاد مقاوم در برابر خوردگی می‌سازند. به دلیل ساختار واکنش‌های پیچیده بین پوشش سطحی روتور و گل حفاری به خصوص در دماهای بالا، نمی‌توان روشی قطعی برای انتخاب پوشش روتور ارائه کرد. همان‌طور که پیش‌تر نیز بیان شد، روتور در حالت فشرده‌ای در داخل استاتور می‌چرخد؛ لذا بایستی تا حد ممکن از جامدات سخت با ابعاد مختلف در گل حفاری اجتناب گردد. در صورت وجود بیش از حد مجاز این جامدات، پوشش روتور و حتی فلز پایه می‌تواند دچار

فرسایش گردد. کلراید موجود در گل حفاری که به صورت قسمت در میلیون بیان می شود به عنوان یکی از نشانه های خاصیت خوردگی گل محسوب می شود. هر چند که علاوه بر مقدار کلراید، عوامل دیگری همچون نوع نمک نیز در تعیین میزان خوردگی گل حفاری دخیل هستند، ولی می توان از مقدار کلراید به عنوان یک راهنمای خوب جهت تعیین جنس روتور و پوشش آن نام برد. به طور کلی ۲ دسته پوشش روتور وجود دارند:

۱- پوشش سخت کروم: این پوشش برای زمانی که مقدار کلرید در حدود ۲۰-۳۰ هزار قسمت در میلیون (PPM) می باشد، مناسب است و می تواند احتمال ایجاد حفره در روتور را کاهش دهد. در برخی جاها در زیر این پوشش کروم از یک لایه سخت و متراکم استفاده کرده و مقاومت روتور را در برابر خوردگی افزایش می دهد.

۲- پوشش کاربید و آلیاژهای پیشرفته: در این نوع پوشش با استفاده از تکنیکی مانند تزریق کردن شعله ای یک لایه محکم و مقاوم در برابر خوردگی بر روی روتور قرار می گیرد. این نوع پوشش ها در گل های با حدود ۳۰۰ هزار قسمت در میلیون (ppm) نیز با موفقیت استفاده شده اند. یک نمونه از این تکنولوژی پاشش حرارتی که به HVOF معروف می باشد.

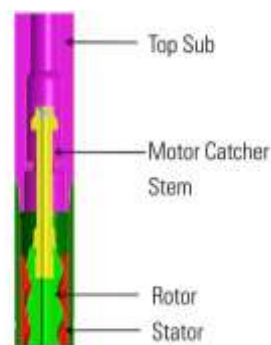
- جنس استاتور

استاتور خود یک لوله فلزی است که درون آن الاستومر قالب گیری می شود. جنس الاستومر - که به آن لاستیک فشرده یا رابر نیز گفته می شود بسیار مهم می باشد و سهم بسزایی در قدرت موتور دارد. جنس های مختلفی از این الاستومرها وجود دارد که از مهم ترین و بهترین آنها می توان به موارد زیر اشاره کرد که در واقع جزء دسته کلی لاستیک های مصنوعی می باشند: روتور با پوشش تنگستن کاربید که برابر خوردگی بسیار مقاوم می باشد.

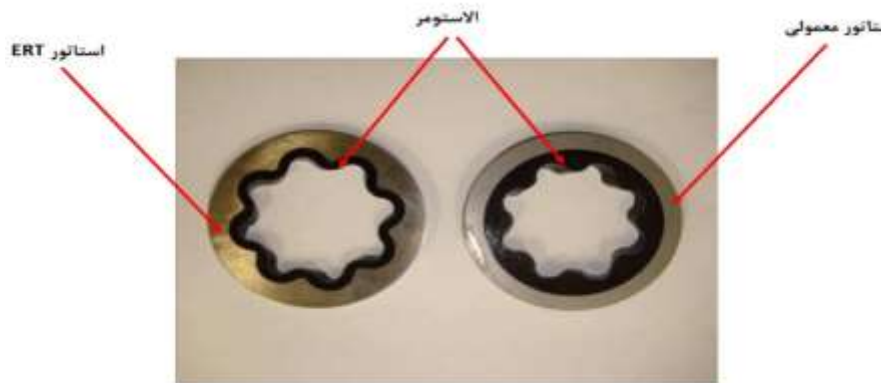
• نیتریل بوتادین (NBR): این لاستیک کopolyمیری از بوتادین و آکریلونیتریل هستند و مقاومت زیادی در برابر دمای بالا، حلال های آلی و ... دارند.

• نیتریل بوتادین هیدروژنه (HNBR): لاستیک HNBR نوعی لاستیک NBR است که آنرا با هیدروژن اشباع می کنند و پیوند دوگانه آنرا از بین می برند. خواص مکانیکی و مقاومت حرارتی HNBR نسبت به NBR بهبود یافته است؛ اما هم از لحاظ ساخت فرآیند پیچیده تری داشته و هم از لحاظ قیمت چندین برابر می باشد.

استاتورهای با ضخامت یکنواخت لاستیک: نسل جدیدی از استاتورها تحت عنوان ERT معرفی شده که در این نوع از لاستیک هایی با سطح مقطع نازکتر و البته یکنواخت استفاده شده و با این کار آب بندی بهتری نسبت به نسل های پیشین دارد. در این استاتورها، فشار تفاضلی بیشتری در هر گام قابل تحمل بوده، لذا توان خروجی موتور به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد. در کشور ما تجربه استفاده از چنین موتورهایی وجود داشته که رکوردهای بسیار خوبی نیز از خود به جای گذاشته اند (شکل ۴).



شکل ۳: گیرنده روتور در درون تبدیل بالایی



شکل ۴: استاتور متداول (سمت راست)، استاتور ERT

قسمت انتقال نیرو

قسمت انتقال نیرو که به آن Drive Assembly و Coupling Assembly نیز گفته می شود، از دو بخش اتصالات داخلی و بدنه خارجی تشکیل شده است. قسمت کوپلینگ داخلی انتهای روتور را به شفت متصل می کند. از وظایف آن می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- انتقال تورک و RPM ایجاد شده توسط قسمت تامین توان به شفت بدنه خارجی بر روی کوپلینگ قرار گرفته و جایگاهی مناسب برای اعمال زاویه خمش می باشد؛ لذا به آن Bent Housing می گویند. این خاصیت موتورهای PDM را به ابزاری قابل هدایت تبدیل می کند. به دلیل اینکه این زاویه خم در سطح قابل تنظیم می باشد، به آن SAB یا ABH نیز می گویند.
- Bent Housing از ۴ قسمت اصلی تشکیل شده است:

- تبدیل استاتور
- میله زبانه دار
- رینگ قابل تنظیم
- بدنه آفست

قسمت بیرینگها

این قسمت نیز به دلیل اینکه طول عمر آن تاثیر بسزایی در طول کارکرد موتور دارد، از اجزای مهم موتورهای PDM می باشد. قسمت بیرینگها وظایف زیر را بر عهده دارند:

- تحمل بارهای محوری و شعاعی
- انتقال گشتاور و دوران ایجاد شده توسط قسمت تأمین توان به مته
- قسمت بیرینگها از یک شفت مرکزی تشکیل شده که توسط بیرینگهای محوری و شعاعی احاطه شده اند.

۳. نتیجه گیری

این موتورها در گذشته کاربرد فراوانی داشته ولی امروزه با توسعه موتورهای PDM و نیز متهها، دارای کاربرد محدودی شده است. از معایب موتورهای توربین می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- طول بلند به دلیل تعداد زیاد مرحلهها برای رسیدن به توان مورد انتظار

- سرعت دورانی بسیار بالا و عدم امکان استفاده از متدهای کاجی
 - عدم امکان پمپ کردن LCM به دلیل حساسیت این نوع موتورها
 - خرابی زیاد بیرینگها
- البته دارای مزایایی نیز می باشند که عبارتند از:
- امکان گردش گل بدون توجه به گشتاور خروجی موتور و یا در شرایط از کار افتادن
 - به دلیل اینکه RPM موتورهای توربو دریل بسیار زیاد می باشد، سرعت حفاری بالایی با اعمال WOB کم قابل دسترسی است.
 - این نوع موتورها به دلیل RPM بسیار زیاد با متههایی نظیر Impregnated و یا PDC به کار گرفته می شوند. این سرعت دورانی بالا بسته به اندازه و ساختار موتور از RPM ۲۵۰۰-۴۰۰ و حتی بیشتر نیز می باشد.

مراجع

- [۱]. صانلو، مرتضی (۱۳۷۰). "مهندسی حفاری"، انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران.
- [۲]. فریدون پور، علی اصغری، رضا. (۱۳۸۴)، "کنکور کارشناسی ارشد مهندسی نفت کتاب دوم انتشارات آزاده، تهران.
- [۳]. بخت بیدار، م، قربانخانی، م. (۱۳۸۹). "بهبود سرعت حفاری با استفاده از تکنولوژی لیزر"، اکتشاف و تولید، شماره ۷۱
- [۴]. صداقت زاده، مصطفی (۱۳۸۹). "مقایسه آماری و تحلیل عملکرد ادوات حفاری انحرافی"، صیانت. پیش شماره.
- [۵]. اولیایی، محمد کاظم. (۱۳۸۸). "حفاری در آب های عمیق با استفاده از تکنولوژی ABS". اکتشاف و تولید، شماره ۶۰، تهران.
- [6]. [gashtabnoshen.com / index.php? option = com _ content & view = section & id = 9 & Itemid = 79.](http://gashtabnoshen.com/index.php?option=com_content&view=section&id=9&Itemid=79)
- [7]. Bourgogne A. T. Jr., Millheim K.K, Chenevert M.E, Young F.S (1986) "Applied Drilling Engineering" Society of Petroleum Engineering Richardson, TX.
- [8]. Dan Moutrey, Frank Lim. (2006). "Cost Efficient Artificial Buoyant Seabed Drilling Solution". Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP.
- [9]. K.A.Fattah, S.M.El-Katatney, " Potential implementation of underbalanced Drilling technique in Egyptian oil fields. (2011)." Journal of King Saud University-Engineering Sciences, 23,49-66.
- [10]. Baker Hughes INTEQ. (1995). "Drilling Engineering Workbook", Houston.



Article Collection:

**2nd International Conference on: New Technologies in Oil, Gas
and Petrochemical Industries**

Date:

**February 23-24, 2021
University of Tehran**

Organizer:

Iranian Gas Institute

ISC Index Code: 9200-25480

Islamic Republic of Iran Ministry of Science, Research & Technology

License Number:3/3/3/17069

