مجموعه مقالات

چهارمین کنفرانس بین المللی
تکنولوژی های جدید در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی

4th International Conference on: New Technologies in Oil, Gas and Petrochemical Industries

برگزار کننده

انجمن مهندسی گاز ایران

اسفند ماه ۱۴۰۱

مجموعه مقالات

چهارمین کنفرانس بین‌المللی فناوری‌های جدید در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی

۱-۲ اسفندماه ۱۴۰۱

دانشگاه تهران

برگزارکننده: انجمن مهندسی گاز ایران

شماره مجوزISC : ۰۱۲۲۰-۳۵۶۶۵

مجوز وزارت علوم، تحقیقات و فناوری به شماره ۳/۳/۳/۱۲۷۲۵۸ مورخ ۱۴۰۱/۰۵/۲۲

شناسنامه

ناشر: انجمن مهندسی گاز ایران

تهیه و تنظیم: کمیته انتشارات انجمن مهندسی گاز ایران

طراحی و صفحه‌آرایی: حمیدرضا کریمی/ رزیتا راشدی

چاپ: اول – (الکترونیکی)

تاریخ انتشار: اسفند ماه ۱۴۰۱

آدرس: تهران، خیابان سپهبد قرنی، پلاک ۱۹۶، کد پستی ۱۵۹۸۹۹۵۷۱۲

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

سرشناسه:	چهارمین کنفرانس بین‌المللی فناوری‌های جدید در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی(چهارمین: ۱۴۰۱: تهران)
عنوان و نام پدیدآور:	مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس بین‌المللی فناوری‌های جدید در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی/ انجمن مهندسی گاز ایران؛ به کوشش منصور دفتریان؛ تهیه و تنظیم حمیدرضا کریمی/رزیتا راشدی
مشخصات ناشر:	انجمن مهندسی گاز ایران
مشخصات ظاهری:	۱۱۲۸ ص.: مصور، جدول، عکس.
شابک:	
وضعیت فهرست‌نویسی:	فیپا
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 چهارمین کنفرانس بین‌المللی 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 صفحه‌آرایی	حمیدرضا کریمی/ رزیتا راشدی
ناشر	انجمن مهندسی گاز ایران
تاریخ انتشار	زمستان ۱۴۰۱
شابک	

کلیه حقوق برای انجمن مهندسی گاز ایران محفوظ است.

آدرس: تهـران، خیابان سپهبد قرنی، پلاک ۱۹۶، کد پستی ۱۵۹۸۹۹۵۷۱۲
تلفن: ۸۸۵۵۲۰۴۸(۰۲۱) دورنگار: ۸۸۵۵۲۴۵۹(۰۲۱)
پایگاه اینترنتی: www.irangi.org پست الکترونیکی: info@irangi.org

بسم الله الرحمن الرحيم

فهرست مقالات

	عنوان	صفحه
۱	Preparation of Activated Alumina Nano Catalysts with High Mechanical and Thermal Stability to Remove Hydrogen Sulfide from Natural Gas Using Klaus Method *نسترن پارسافرد*	۱
۲	Synthesis and Characterization of Glycidyl Methacrylate-Grafted Ethylene-Propylene Diene Terpolymer Employing Styrene as a Comonomer *مرضیه علیدادی شمس‌آبادی، شیرین شکوهی*	۸
۳	Study of Thermal-Hydraulic Performance in Serpentine a Channel Equipped with Triple-Channel Twisted-Tap Insert Using Computational Fluid Dynamics سعید سلیمی، رضا بیگزاده	۱۵
۴	Gas Swellable Seals for Gas Migration Prevention پوریا امینی زاده، سعید محمودی، سید احمد افتخاری، علی زاهدی فر	۲۲
۵	Support Layer for Composite Gas Separation Membranes to Separate Nitrogen from Light Hydrocarbons: Fabrication and Investigation بهزاد قاسمی، مجید اسماعیلی، علیرضا بهروز سرند، بنت‌الهدی قلی زاده	۲۸
۶	Measuring Capillary Pressure-Saturation Curves Using Thermomechanical Analysis of Drill Cuttings امیرحسین خلج، علیرضا بهرامیان	۳۴
۷	Removal of Congo Red Using Hydrodynamic Cavitation Combined with Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Irradiation ابوالفضل دهقانی، سلمان موحدی راد، سروش برادران	۳۹
۸	Conceptual Design of an Integrated Process Including Heat and Mass Exchange Networks and Renewable Energy محمدمصطفی داداشی‌نژاد آلالانی، نسیم طاهونی، محمدحسن پنجه‌شاهی	۴۶
۹	Development of Efficient Group Contribution Models for Carbon Dioxide Absorption by Aqueous Amine Solutions ابوذر خواجه	۵۴
۱۰	A New Model for Estimation of Activity Coefficient of Water at Infinite Dilution in Ionic Liquids ابوذر خواجه	۶۲
۱۱	Simulation of Carbon Black Production Process علی مظفری، ایرج نظر حسین صابر	۷۱
۱۲	Design of Cold Box and Investigating the Effect of Demethanizer Pressure on Ethane Recovery حسین احدی، ایرج نظر حسین صابر	۷۷
۱۳	Investigating the Stability of Iron-Molybdenum Unsupported Catalysts in the Catalytic Conversion Reaction of Methanol to Formaldehyde نسترن پارسافرد	۸۴
۱۴	Three-Dimensional Simulation of Waste Gases Flow Inside a Double-Walled Flare Chimney: Effects of Canopy Angle نویده رنجبرانی پریزاد، مجید احمدلوی داراب	۹۱
۱۵	Solvothermal Synthesis of Flower-Like Biox Nanophotocatalysts: Characterization and Comparison of Their Performance in Photocatalytic Elimination of Ciprofloxacin محمد فلکی، محمد حقیقی، مریم شعبانی، علی محمدی، امید محمدی ونیار	۹۸

فهرست مقالات

	عنوان	صفحه
(۱۶	One-Pot Microwave-Combustion Fabrication of Magnetic Cufe2o4-Cuo Solar-Energy-Driven Nanophotocatalyst with Remediation Evolution of Refractory Antibiotic Contaminants حامد مرادی، غلامرضا فروتن، محمد حقیقی، مریم شعبانی	۱۰۴
(۱۷	Simulation of the Effect of Viscoelastic Diverting Acid (VDA) by Using STIMPRO Software کوثر صفری، یونس آزادی	۱۱۱
(۱۸	Simulation of Polymer-Surfactant Flooding and Comparison of Adsorption and Retention of Polymer and Surfactant Using UTCHEM Software یونس آزادی، کوثر صفری	۱۲۰
(۱۹	Zn_2TiO_4-Tio_2(Anatase)-Tio_2(Rutile) Ternary Heterojuncted Nanophotocatalyst: Conversion of CO_2 to Methanol at Atmospheric Pressure and Room Temperature امید محمدی ونیار، محمد حقیقی، مریم شعبانی، علی محمدی	۱۲۷
(۲۰	Simple Synthesis of AgI Nanophotocatalyst with Potato-Like Architecture Self-Assembled from Spherical 0D Particles: Photocatalytic CO_2 Reduction to Fuel under Simulated Sunlight علی محمدی، محمد حقیقی، مریم شعبانی، امید محمدی ونیار	۱۳۳
(۲۱	The Necessity of Repurposing the Existing Gas Pipelines Considering Hydrogen Embrittlement: Making Iranian Gas Grid Viable for Integration Across the Green Hydrogen Market وحید گرامی	۱۳۹
(۲۲	An Investigation of Nanoparticles Properties on Water Based Drilling Fluid Characteristics: A Review سیاوش پرتونیا، سید علیرضا طباطبائی‌نژاد	۱۴۸
(۲۳	An Investigation of Nanoparticles Properties on Oil Based Drilling Fluid Characteristics: A Review سیاوش پرتونیا، سید علیرضا طباطبائی‌نژاد	۱۵۹
(۲۴	Investigation of Combustion Characteristics in Porous Media Using CFD Methods محمد ایرانی، یعقوب بهجت	۱۶۹
(۲۵	Efficacious Adsorption-Degradation of Pharmaceuticals over Nanosheet Bi24O31Cl10-Bi3O4Cl Binary Nanophotocatalyst: In Situ Microwave-Assisted Citric Acid-Nitrate Combustion Design کاروس الماسی جاف، محمد حقیقی، مریم شعبانی، نوید گروهی	۱۷۵
(۲۶	Improvement of SN500 Lubricant Using Cuo and Zno Nanoparticles طاهره جمهوری، کیقباد شمس	۱۸۲
(۲۷	Biofuels: Positive Impacts فروغ محسنی قلعه قاضی، امیر کمالی	۱۹۳
(۲۸	An Investigation of the Effect of Microstructural Parameters of HTPB on the Processing of Solid Composite Propellants علی چنعانی، یاسین کیخا	۲۰۱
(۲۹	Photocatalytic Degradation of Color and Protein Using Nitrogen-Doped Tio_2 Nanoparticles Under Visible Light Irradiation سیاوش قائمی، مجید اسماعیلی، مهناز پورخلیل	۲۱۱
(۳۰	Classification of Catalyst Deactivation Trends and Comparing Their Mathematical Models مهدی خراشادی‌زاده	۲۱۸

فهرست مقالات

	عنوان	صفحه
۳۱)	Study on Fire Retardancy Mechanism of POSS Nanocomposites ابوالفضل معین، عباس کبریتچی	۲۲۵
۳۲)	Experimental Determination of Mechanical Properties of Polyethylene Foams Fabricated by Extrusion Foaming Procedure محمدمهدی محمدی، فاطمه انتظاری جویباری، پویا حقانی، مریم حیدرپور روشن	۲۳۵
۳۳)	Calculation of Binding Energies of Carbon, Hydrogen and Oxygen on the Surface of Bimetallic Catalyst Using Combined LHHW/UBI-QEP Methodology in Fischer-Tropsch Synthesis مهدی شیوا	۲۴۲
۳۴)	Inhibitory the Precipitation of Asphaltene, Synergistic Effect of Vegetable Oils and Nanoparticles محمدامین محمودی، مسعود شفیعی، نگار کمالی، سید حامد موسوی، مسعود ریاضی	۲۵۰
۳۵)	Synthesis of SBA-15/Dithiooxamide as a Novel and Efficient Nano-Composite to Nickel (ll) Ions Removal in the Water Sample محمدمهدی صادقی	۲۶۳
۳۶)	A Comprehensive Study of Corrosion Inhibition of Carbon Steel Samples Using Benzotriazole Through Design of Experiments عزیزاله خرمالی، سروش احمدی	۲۷۸
۳۷)	Experimental Investigation on the Corrosion Inhibition Potential of Benzotriazole for Carbon Steel in HCl سروش احمدی، عزیزاله خرمالی	۲۸۷
۳۸)	Mathematics of Surface Facility Models – A Supplementary Description علیرضا بیگدلی	۲۹۶
۳۹)	Laboratory Study Water-in-Oil Emulsion Performance of Iran Oil Reservoir یوسف امرایی آستانی، سیامک بهاروند، کبری میربیک سبزواری	۳۰۵
۴۰)	Experimental Study on Viscosity Reduction of Iranian Heavy Export Crude Oil by Using Imidazolium Based Ionic Liquids Supported On ZIF-8 Organic Framework علی‌اصغر پاسبان، علیرضا اصغری، علی‌اکبر میران بیگی، مریم رجبی	۳۱۳
۴۱)	Synthesis of Novel Porous Kbi6o9br-Bi2O3/Agbr Heterojunction for Boosting Photocatalytic Degradation of Toxic Dyes from Simulated Wastewater نوید گروهی، محمد حقیقی، مریم شعبانی، کاروس الماسی جف	۳۱۹
۴۲)	بررسی مواد جذب‌شده در برج‌های جذب جایگاه CNG معصومه کاکاوند، عباس رشیدی، علی‌اکبر فیضی	۳۲۶
۴۳)	تعیین نقطه تنظیمLBV ها بر روی خطوط انتقال گاز با استفاده از هوش مصنوعی مصطفی نظری، محسن نظری، میثم دوست محمدی	۳۳۳
۴۴)	محاسبه کسر پرشده حفرات در هیدرات گاز متان ابوالفضل محمدی، محمد آریایی پناه	۳۴۱
۴۵)	مروری بر پارامترهای مؤثر در ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن مجتبی عابدی، محمد چهاردولی، محمد سیم جو	۳۵۰

فهرست مقالات

	عنوان	صفحه
۴۶)	بررسی سینتیکی عدد هیدرات گاز کربن دی‌اکسید در حالت سکون ابوالفضل محمدی، محمد آریایی پناه	۳۶۷
۴۷)	حسگر گازی انتخابی و کاربرد نانو کامپوزیت Zno-Cdo به‌عنوان یک حسگر افسانه قربان زاده، مجتبی ساعی مقدم، بهروز محمودزاده وزیری	۳۷۵
۴۸)	کارایی مدل انرژی آزاد بین سطحی در پیش‌بینی اثر ترکیب درصد بر مورفولوژی آمیزه‌های سه‌جزئی پلیمری شیرین شکوهی	۳۸۳
۴۹)	تأثیر فرآیند الکتروشیمیایی و جاذب برای تصفیه فاضلاب سنتزی شبیه پتروشیمی در سیستم بیوراکتورغشایی محسن اسگاتی، حسین حضرتی	۳۹۱
۵۰)	شبیه‌سازی مبدل حرارتی پیش‌گرم‌کن واحد اتیلن اکساید پتروشیمی جم جهت بهبود عملکرد و بررسی مشکلات فاطمه اخلاقی نسب، عبدالحسین حقانی، سعید حسینی، ابراهیم شریفی	۳۹۸
۵۱)	بررسی تأثیر ترکیب درصد و دما بر سوخت زیستی حاصل از پیرولیز هم‌زمان پوست گردو و پلی استایرن نوشین عابدین‌زاده، امیر اکبری، حامد اسم خانی	۴۰۷
۵۲)	بررسی اثر ارتقاء دهنده La و Ni بر کاتالیست SAPO-34 در تبدیل DME به الفین‌های سبک لاله شیرازی، نیلوفر فتوره‌چی	۴۱۷
۵۳)	ارزیابی ریسک و خطر انفجار در برج جذب واحد شیرین‌سازی گاز سعید حسینی، داود توانا، میثم میرزاپور، پوران بهزادی	۴۲۴
۵۴)	روش‌های کنترل رسوب آسفالتین در خطوط انتقال نفت سبا کربلائی هادی، مستانه حاجی پور	۴۳۱
۵۵)	پیش‌بینی غلظت هیدروژن سولفید و کربن‌دی اکسید در واحد شیرین‌سازی گاز با توسعه مدل شبکه عصبی مصنوعی امیرحسین رهائی، محمدعلی آرون، سعید شکری، حسین ابوالقاسمی	۴۳۸
۵۶)	عصر نفت و گاز ۴,۰: بررسی هوشمندسازی، کاربردها و چشم‌انداز سیستماتیک علی‌اصغر روحانی، رضوان محمدآبادی	۴۴۵
۵۷)	بررسی صدای منتشر شده جریان‌های آشفته داخلی در دبی‌های مختلف مهدی رسمی، محمدعلی فخری، ابراهیم صدیقی، مهرداد تقی‌زاده منظری	۴۵۸
۵۸)	سنتز جاذب‌های سه‌بعدی با آب‌دوستی زیاد به‌منظور حذف رطوبت فاز روغنی ساناز گل محمدی، رضا نوروزبیگی، المیرا ولائی	۴۶۷
۵۹)	سنتز غشای توری فوق آب‌دوست بر پایه اکسید مس برای جداسازی آب و روغن المیرا ولائی، رضا نوروزبیگی	۴۷۳
۶۰)	جداسازی نیتروژن و متان با استفاده از زئولیت کلینوپتیلولیت علی اقدمی، حافظ مقصودی	۴۸۰

فهرست مقالات

	عنوان	صفحه
۶۱)	شبیه‌سازی تشکیل وکس در جریان‌های چندفازی درون خطوط لوله دریایی و آنالیز حساسیت بر روی پارامترهای مؤثر *بهنام بخشی، مستانه حاجی پور، ابراهیم بی‌نیاز دلیجانی*	۴۸۷
۶۲)	تأثیر مقدار زنجیر افزاینده اتیلن گلایکول بر شیمی‌رئولوژی پلی‌یورتان برپایه HTPB *محمد محمدی سراجه‌لو ، عباس کبریت‌چی*	۴۹۴
۶۳)	شیرین سازی آب توسط یون‌زدایی خازنی با جریان بین الکترودها *فاطمه میانجیان، رضا خوشبوی*	۴۹۹
۶۴)	بررسی مکانیزم نرم‌کنندگی در تشکیل پلاستیسول PVC *حمیدرضا اجرایی، عباس کبریت‌چی، ناصر کریمی*	۵۰۶
۶۵)	روش‌های مختلف دسته‌بندی سنگ‌های مخزن *یلدا منصوری، ابوالقاسم کامکار روحانی، ابوذر سلیمان‌زاده، علیرضا عرب امیری*	۵۲۰
۶۶)	تخمین قابلیت هدایت شکاف توسط الگوریتم جنگل تصادفی *پارسا خرازی اصفهانی، محمدرضا اکبری، دیبا معماری*	۵۲۶
۶۷)	ساخت و بررسی عملکرد جاذب کربن فعال جهت حذف رنگ متیلن بلو *ساناز رضاپور مهین، محمد ذبیحی، مرتضی فقیهی*	۵۳۳
۶۸)	مقایسه روش‌های مختلف محاسبه تراوایی نسبی و فشار مویینگی در مقیاس حفره با استفاده از مدل شبکه حفرات *میر رسول علی‌پوریگانی، ابوالفضل مسلمی‌پور، داوود خوزان، سعید صادق نژاد*	۵۴۰
۶۹)	بررسی آزمایشگاهی، بهینه‌سازی و مطالعه میدانی جداسازی آب از نفت تولیدی به کمک تلفیق روش حرارتی و استفاده از مواد تعلیق شکن سطحی *علی عسکر شکاری، سارا خادم‌پیر*	۵۴۷
۷۰)	مطالعه آزمایشگاهی به‌منظور بررسی عملکرد دستگاه HI-Flow Sampler و شناسایی عوامل مؤثر بر نشت گاز متان از تجهیزات توزیع گاز طبیعی *سیدحسین مظلومی، حمیدرضا افشون، سیدمهدی جباری، جمال رخصت*	۵۵۳
۷۱)	تحقیقات اخیر در مورد تأثیر جهانی شعله‌ور شدن گاز: مروری *یحیی بلوچی، مرتضی زیودار*	۵۶۸
۷۲)	پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات گازی در محیط متخلخل در حضور الکترولیت و الکل بر مبنای گرمای تشکیل هیدرات *سمیرا هاشم زاده، جعفر جوانمردی*	۵۸۳
۷۳)	مروری بر جداسازی نفت از آب توسط بیوچار: روش‌های سنتز، بازیابی و چالش‌های پیشرو *حسین رحیم زادلامعی، رضا خوشبوی*	۵۹۰
۷۴)	بررسی انواع الکترود در فرآیند الکترواکسیداسیون تصفیه پساب‌های صنعتی *محمد باغانی، محمدحسین صراف‌زاده*	۵۹۹
۷۵)	مروری بر جنبه‌های مربوط به ترسیب دی‌اکسید کربن به همراه ازدیاد برداشت نفت و گاز *مصیب کمری، سعید جمشیدی، محسن مسیحی، حسن ماهانی*	۶۱۰

فهرست مقالات

	عنوان	صفحه
۷۶)	تعیین سینتیک واکنش تولید دی‌متیل‌اتر *مسلم ابروفراخ، مرتضی زیودار*	۶۱۸
۷۷)	انواع مخازن زیرزمینی و مکانیزم‌های غالب ذخیره‌سازی در ترسیب دی‌اکسید کربن *مصیب کمری، سعید جمشیدی، محسن مسیحی، حسن ماهانی*	۶۲۵
۷۸)	نقش تنش برشی بر رسوب آسفالتین بر دیواره دستگاه کوئت: آنالیز آزمایشگاهی *محمد محمدی، محمدمهدی صادق نیا بابلی، مسعود بهرامی*	۶۳۹
۷۹)	فرصت‌های تأمین مالی نوآوری و توسعه فناوری در منطقه ویژه اقتصادی انرژی پارس با استفاده از تلفیق مدل‌های ذی‌نفعان فریمن و اعتبار- قدرت *ملیحه صفری، محمد جعفری*	۶۴۵
۸۰)	مطالعه آزمایشگاهی عملکرد انواع حلال‌های مرسوم در انحلال رسوبات آسفالتین محمد محمدی، مسعود بهرامی	۶۵۸
۸۱)	معادله جدید شاخص کارایی مدیریت مخزن بر اساس موازنه انرژی مکانیکی در توسعه میادین نفت و گاز *سید سعید زعیمی تکلیمی، سید یوسف زعیمی تکلیمی، سید دانیال زعیمی تکلیمی*	۶۶۴
۸۲)	طراحی و ساخت استریپر اتمسفریک برای حذف آمونیاک از کندانس فرایندی واحد متانول پتروشیمی بوشهر؛ بخش اول: طراحی فرایندی *مرتضی محمودی‌منش، رضا دادالهی، حسین باغشنی، مهرشاد باقری، حسین ندیمی، مهدی اردکانیان*	۶۷۶
۸۳)	بررسی و ارائه راهکارهای کاهش نرخ خوردگی در واحد کولینگ سایت شیرین‌سازی پتروشیمی بوشهر صفدر حیدری نژاد، ابراهیم دیانت، محمد محمدی	۶۸۳
۸۴)	طراحی و ساخت استریپر اتمسفریک جهت حذف آمونیاک از کندانس فرایندی واحد متانول پتروشیمی بوشهر؛ بخش دوم: طراحی مکانیکی مهرشاد باقری حقیقی، مرتضی محمودی‌منش، منصور پورامیر، مهدی اردکانیان، احد محمودی، حمید محمدی فرخی	۶۸۹
۸۵)	پیشگیری از انسداد خطوط انتقال دریایی توسط هیدرات گازی به کمک بازدارنده سنتیکی امیرمسعود رسولی، مهدی بهاری مقدم	۶۹۶
۸۶)	تحلیل مقایسه‌ای سیستم‌های مدیریت ایمنی فرآیند (PSM) محمد صالحی پور	۷۰۵
۸۷)	بررسی روش‌های المان محدود چند مقیاسی در شبیه‌سازی مخازن هیدروکربوری جمال فراشیانی، داود خوزان	۷۱۴
۸۸)	بررسی اثر واکنش‌های شیمیایی بر ذخیره‌سازی زیرسطحی هیدروژن در یک آبخوان زهرا خزایی، بهنام صدایی	۷۲۱
۸۹)	بررسی تأثیر واکنش‌های اکسیداسیون سنگ و سیال بر خلوص اکسیژن تولیدی در فرایند ذخیره‌سازی هوای فشرده در یک مخزن نفتی تخلیه‌شده با استفاده از شبیه‌سازی عددی فاطمه آقابابایی، پگاه فتوحی، بهنام صدایی	۷۲۹

فهرست مقالات

	عنوان	صفحه
۹۰)	بررسی تأثیر ترک‌های طبیعی بر روی میدان‌های تنش و جابه‌جایی مخازن هیدروکربوری نامتعارف تحت عملیات شکاف هیدرولیکی با استفاده از روش‌های المان محدود توسعه‌یافته و تابع سطوح تراز سیدمهدی آقائی، داود خوزان	۷۳۸
۹۱)	مروری بر کاربرد دینامیک سیالات محاسباتی در مطالعه انتقال کنده‌ها در چاه‌های افقی علیرضا بهین راد، سید شهاب طباطبایی مرادی، اردلان شفیعی غازانی	۷۴۵
۹۲)	بررسی روش‌های ازدیاد برداشت از مخازن گاز میعانی مهدی بهاری‌مقدم، سمانه جلیلی، رویا نادری	۷۵۲
۹۳)	مروری بر روش‌های محاسبه اکسیژن خواهی نهایی (UBOD) و ثابت واکنش (K) سید محمد جوکار، محمدحسین لکی	۷۶۶
۹۴)	ارائه طرح جدید از چرخه Allam-LNG بهبودیافته همراه با به دام انداختن گاز دی‌اکسید کربن حسین چیانی، نسیم طاهونی، محمدحسن پنجه‌شاهی	۷۷۳
۹۵)	طراحی حسگر نرم یک واحد جذب دی‌اکسید کربن بر پایه مدل پارامتر وابسته به حالت فرشته توکلی دستجرد، جعفر صادقی، فرهاد شهرکی، میرمحمد خلیلی پور لنگرودی، بهاره بیدار	۷۸۱
۹۶)	بررسی تأثیر دمای تکلیس و مدت‌زمان عمر دهی بر خصوصیات کاتالیست‌های $CuO-ZnO-Al_2O_3$ سنتز شده به روش هم‌رسوبی برای استفاده در واکنش سنتز متانول محمد اسماعیلی، فرزام فتوت، اکبر زمانیان، یحیی زمانی، مهدی رشیدزاده	۷۸۹
۹۷)	تأثیر شکاف‌های چندگانه متقاطع بر روی فرآیند اسید کاری ماتریکسی در نرخ‌های تزریقی مختلف علی مهدی‌زاده اصل، علیرضا ابراهیمی کندجانی، اسما عیسی جعفر البخاتی، بهنام صدایی	۷۹۸
۹۸)	شبیه‌سازی فرایند تولید متانول با استفاده از خوراک‌های دوگانه کربن‌دی‌اکسید و فرایند ریفورمینگ خشک گاز طبیعی حسین روهنده، علیرضا بهروزسرند	۸۰۴
۹۹)	مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه‌ی نوآوری و پیشرفت‌ها در تولید و انتقال LNG سپیده امیری‌توسلی، سجاد حسینی	۸۱۴
۱۰۰)	طراحی سامانه یکپارچه برای تولید سوخت از هیدروژن الکترولیزی مهرداد طاهرزاده، نسیم طاهونی، محمدحسن پنجه‌شاهی	۸۲۲
۱۰۱)	بررسی تأثیر افزایش ولتاژ در کاهش COD و مقدار مصرف انرژی طی فرآیند انعقاد الکتریکی در تصفیه فاضلاب حاوی مواد آلی عطاالله رستمی، علی‌اکبری، سیدمجید عبدلی	۸۳۰
۱۰۲)	مدل‌سازی و شبیه‌سازی فرایند سوپرکلاوس با استفاده از نرم‌افزار اسپن پلاس رضا اسلاملوئیان، طیبه کاظمی سیاهوئی	۸۳۶
۱۰۳)	امکان‌سنجی روش‌های تولید زایلن با بهره‌گیری از روش تحلیل آماری اسداله کریمی، مهسا محامد، رضا رش شیلان آباد	۸۴۴
۱۰۴)	فن‌آوری‌های نوین فرایندی در واحد جاسازی هوا (ASU) جهت مدیریت انرژی کریم علیزاده	۸۵۱

فهرست مقالات

عنوان	صفحه
۱۰۵) آنالیز خط سیر ترکیب درصد اجزاء در فرایند تقطیر ناپیوسته به کمک منحنی‌های باقیمانده غیرتعادلی در سیستم‌های آزئوتروپی بهروز محمودزاده وزیری، مجتبی ساعی مقدم، افسانه قربان زاده	۸۵۶
۱۰۶) مرور کوتاه مطالعات میکرو سینتیکی واکنش‌های کاتالیستی ناهمگن با استفاده از رویکرد UBI-QEP مهدی شیوا	۸۶۵
۱۰۷) حل عددی معادلات حاکم بر جریان داخل یک خشک‌کن افشانه‌ای با اتمایزر فشاری به روش FD نیلوفر فتوره‌چی، سعید صادقپور، لاله شیرازی	۸۷۳
۱۰۸) مروری بر کاربردهای انرژی مخصوص مکانیکی در حفاری چاه‌های نفت و گاز سجاد خوشرو، سید شهاب طباطبایی مرادی	۸۸۱
۱۰۹) مطالعه آثار نااستوکیومتری سایت A بر کارایی کاتالیست پروسکایت La2FeCoO6 در احتراق کاتالیستی پروپان زهرا عبادی، مجتبی ساعی مقدم، امیرحسین شهبازی کوتنائی، بهاره تنهایی	۸۸۸
۱۱۰) بررسی روش‌های جلوگیری از رسوب آسفالتین علی بیگلری، کیوان شایسته، اشکان ملکی	۸۹۵
۱۱۱) بررسی چالش تولید گاز ناخواسته باهدف رویکرد افزایش تولید چاه محور یاسین خلیلی، سارا یاسمی، حسین نجاری، علی صنعتی	۹۰۲
۱۱۲) رسوب گرفتگی و تمیزکاری شیمیایی غشا الهام طباخی، حسن اقدسی نیا	۹۱۳
۱۱۳) فناوری نوین در تشخیص نشتی گازهای سمی صنایع نفت، گاز و پتروشیمی منصور صمیمی فرد، ریحانه صمیمی فرد	۹۳۳
۱۱۴) اثر ترمودینامیک تعادلی بر فرآیند ریفورمینگ خشک متان: مرور حسین روهنده، علیرضا بهروزسرند	۹۴۱
۱۱۵) مطالعه تأثیر انجام فرآیند اصطکاک اغتشاشی با حضور میکرو/نانوذرات ZrO_2 بر روی ارتقاء خواص فولاد ST37 در برابر خوردگی سیدمحمدحسین شریفی، آرمین ثابت‌قدم‌اصفهانی، یگانه داودبیگی	۹۵۰
۱۱۶) مروری بر شیمی ملامین و کاربردهای ملامین در صنعت پگاه حبی، زینب حسینی	۹۵۹
۱۱۷) یک مدل جدید برای پیش‌بینی دمای تجزیه هیدرات در حضور پلی وینیل کاپرولاکتام (PVCap) الیاس چودری، جعفر جوانمردی	۹۶۶
۱۱۸) انتقال گاز طبیعی در شرایط فوق بحرانی و دوفازی مسلم ابروفراخ، مرتضی زیودار	۹۷۳
۱۱۹) کاربرد شبکه‌های عصبی مصنوعی در پیش‌بینی شدت ارتعاشات پیچشی سیستم‌های هدایت‌شونده دوار در حفاری انحرافی سید ارشیا راسخ قائم‌مقامی، آرمین حسینیان	۹۸۰

فهرست مقالات

	عنوان	صفحه
۱۲۰)	بومی‌سازی سنسور اثر هال مورد استفاده در پیگ‌های هوشمند جهت تعیین نقاط خوردگی بر اثر گوگرد در لوله‌های نفت و گاز و پتروشیمی حسین خوران	۹۸۷
۱۲۱)	مطالعه و بررسی تشکیل رسوبات معدنی در یکی از چاه‌های دفع پساب نمک‌زدایی از میادین نفتی جنوب غرب ایران سعید بیژنی، جعفر جوانمردی، سید محمد جوکار	۱۰۰۰
۱۲۲)	مروری بر کاربرد بیوراکتورهای غشایی در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی علیرضا هواشی نژادیان، بهروز میرزایی، علی نعمت اله زاده	۱۰۰۷
۱۲۳)	مروری بر تأثیر چگالی سیال حفاری بر نرخ نفوذ رضا جلکانی، سید شهاب طباطبایی مرادی، محسن عالیزاده	۱۰۱۷
۱۲۴)	بررسی تغییر خواص تریبولوژیکی آلومینیم ۱۱۰۰ آندایز شده در اثر رشد نانوسیم‌های NiP درون آن‌ها به‌روش رسوب الکتروشیمیایی محمد رزازی بروجنی، مناضل یوسف یعقوب یعقوب	۱۰۲۸
۱۲۵)	تأثیر دمای محلول پوشش‌دهی آندایزینگ روی پارامترهای مورفولوژیکی لایه آندی تولید شده محمد رزازی بروجنی، حسین یاسین شنته شنته	۱۰۳۶
۱۲۶)	بررسی آزمایشگاهی اثر حلال‌های یوتکتیک عمیق طبیعی بر استخراج اسانس از برگ اکالیپتوس نیلوفر زرشناس	۱۰۴۴
۱۲۷)	غشاهای هوشمند به‌عنوان تکنولوژی جدید در جداسازی امولسیون‌های نفت/آب سولماز موسی زاد، سمیه اللهیاری	۱۰۴۹
۱۲۸)	بررسی و مقایسه میزان آب‌گریزی غشاهای شبکه مختلط با زمینه PEBA-2533 و آغشته شده با نانوذرات ZIF-8 و MCM-41 رمضان روحانی، مجید پاکیزه، مهدی پورافشاری چنار	۱۰۵۶
۱۲۹)	سامانه جامع هوشمند نظارت بر سوخت ناوگان عمومی ابوذر آکوچکیان	۱۰۶۲
۱۳۰)	بررسی کراکینگ کاتالیستی پروپان با کمک نرم‌افزار Design Expert سهیلا هدایتی خواه، نیره پشم فروش، اسدالله غلامپور، علیرضا عظیمی	۱۰۶۷
۱۳۱)	بررسی تجربی تغییرات اندازه گردابه‌های شکل گرفته در دنباله یک مدل پایه خودرو و چگونگی اضمحلال انرژی در حین شتابگیری وحید برزنونی	۱۰۸۱
۱۳۲)	مروری بر آلاینده‌های زیست‌محیطی و منابع انتشار آلودگی‌ها در صنعت نفت و گاز ولی نظری‌زاده، هومن بهمن‌پور	۱۰۸۸
۱۳۳)	بررسی تجربی تأثیر کنترل فعال روی پارامترهای مختلف جریان در دنباله یک مدل پایه خودرو به‌منظور بهینه‌سازی مصرف سوخت وحید برزنونی	۱۱۰۷
۱۳۴)	تأثیر صنعت نفت بر توسعه اقتصادی مطالعه تاریخی رابطه نفت و رشد اقتصادی در ایران پرنیا شاوردی، عباس آزادی	۱۱۱۴

مقالات انگلیسی

Preparation of Activated Alumina Nano Catalysts with High Mechanical and Thermal Stability to Remove Hydrogen Sulfide from Natural Gas Using Klaus Method

Nastaran Parsafard*

Kosar University of Bojnord, Department of Applied Chemistry, North Khorasan, Iran

Corresponding Author Email: n-parsafard@kub.ac.ir

ABSTRACT:

Due to its high surface activity, activated alumina is used as a catalyst in the removal of hydrogen sulfide from natural gas by the Klaus method. Desulfurization by Klaus process has a special place in scientific research in terms of economy and environment. In the present work, active nano-alumina catalysts were prepared for use in Klaus process catalytic reactors. The catalysts prepared using aluminum monophosphate and aluminum nitrate were shaped into granules with high mechanical and thermal strength, and resistant to abrasion, to withstand the operational conditions of Klaus. The analysis of the specific surface area for the prepared catalysts showed that the value of this parameter is about 350 m^2/g with the distribution of pores in the form of mesopores. In this work, activated nano-alumina was made by sol-gel method using sodium aluminate as a precursor, and the resulting nano-powder was studied using BET and XRD analyses.

Keywords: *Active nano alumina, Sol-gel method, Binder, Klaus method*

1. Introduction

Iran is the second largest holder of natural gas reserves with 62.33 trillion cubic meters of natural gas (about 16% of the world's reserves) [1]. Natural gas is mainly composed of hydrocarbons such as methane, ethane, propane, butane, pentane and heavier hydrocarbons along with gases such as carbon dioxide, nitrogen, light sulfur compounds and sometimes helium and mercury [2].

If hydrogen sulfide and carbon dioxide are present in the gas, due to their acidity, before using the gas (so-called sour gas) as a fuel or raw material in petrochemical and other industries, it is necessary to reduce or eliminate these gases during an operation. The goal is to reduce and eliminate H_2S gas from natural gas. Hydrogen sulfide is known as one of the undesirable components of gas flows. This gas causes corrosion of metals and is highly toxic and at the same time has an annoying smell [3].

Hydrogen sulfide is a strong poison for many catalysts. Therefore, this gas must be separated from any natural gas flow that is used as fuel or as feed in a chemical process. Due to its corrosive and toxic dangers, it is removed before entering the pipelines. Because hydrogen sulfide has few industrial uses and is inherently dangerous, when it is separated from other useful components of the gas mixture, it is usually converted into more useful sulfur compounds. For example, you can burn hydrogen sulfide to form water and sulfur dioxide and finally turn into sulfuric acid. Another reason for removing this gas is environmental considerations to prevent the emission of sulfurous gases, which has been on the agenda of factories and industrial companies [4].

The oxidation of hydrogen sulfide with air (oxygen) in the presence of a catalyst (Bauxite) in a single-stage reactor is called the Klaus process.

In the normal case, the catalyst of the Sulfur Recovery Unit (SRU) is activated alumina (Al_2O_3) or promoted activated alumina. High-purity alumina products were used as catalysts in the Claus process. These new generation alumina catalysts were quickly used in sulfur recovery units and replaced the previous catalysts. Catalyst manufacturers tried to improve the performance of high purity alumina products by examining additives, and for this purpose, oxides such as titanium oxide, iron oxide, and silica were typically used [1].

Based on this, activated alumina is one of the common catalysts in the Claus process, the term activated alumina includes some forms of alumina that have the ability to catalyze some chemical reactions. They chemically absorb various ionic and molecular components. This term refers to aluminas with high surface area and high chemical activity, and they are produced from the thermal dehydration of aluminum hydroxides.

Active surfaces in activated alumina include hydroxyl groups, oxides and aluminum ions, and these three surfaces are the basic catalytic sites in this type of alumina.

Catalytic reactors in the Klaus process operate at a temperature close to 300 °C. Therefore, in order to use activated alumina as a catalyst in the Klaus process and remove H_2S from the input feed and sulfur recovery, it is necessary for the catalyst grains to have the necessary thermal and mechanical strength. To withstand the existing operational conditions. Also, the surface area, which is the most effective parameter in increasing the efficiency of the catalyst, is considered in active alumina catalysts [1].

This parameter has a significant effect in cases where the prepared catalyst is without enhancer, because in the absence of enhancer factors, the only factor to carry out the reaction is the inherent characteristic of activated alumina and the penetration of the reactants into the catalyst grains and being placed next to the site. active elements present on the surface of the catalyst, the acceptable value of the surface area for active alumina is about 300 m^2/g. which increases with the increase of the porosity of the catalyst, although some existing reports have shown that in the presence of a number of enhancers, an acceptable activity for the alumina catalyst active in the Klaus process with a surface area of about 100 m^2/g is obtained [2].

Available commercial samples of active alumina catalysts used in the Klaus process, all have good mechanical and thermal strength under existing operating conditions, and their effective operating life is about 3 years. Therefore, the main goal in the current work is to make a catalyst of pure shaped active alumina and to localize the technology of this catalyst. Shaped samples of activated alumina catalyst are evaluated for mechanical and thermal strength test at 270-300 ℃ [1]. The surface area parameter is considered as the most important factor in increasing the speed of the catalytic reaction, as well as the efficiency and optimality of the amount of adhesive materials added, in terms of creating mechanical strength and creating small impurities. Aluminum hydroxide was used to prepare active alumina catalyst in this work.

2. Experimental

2.1 Catalyst preparation

Preparation of nano alumina

In recent years, nanostructured materials have received much attention. Nano materials have special properties due to their specific surface area and high defects, which do not have these capabilities in the micron state. For example, nano-sized particles can increase the strength and plasticity of ceramics. Also, nanoparticles can be used to create transparent coatings. Alumina nano powder has been used in recent years to make parts with high hardness and wear resistance and also as a raw material in the catalyst industry. Also, this material is used in optoelectronics, electronics and ceramic-based nanocomposites industries. In addition, due to the fact that the sintering temperature is reduced with the use of nano powders, alumina nano powder can be used as a raw material in the production of alumina parts, so that these parts are sintered at a lower temperature than normal micron powders. They reach high density.

Alumina intermediate phases have recently received a lot of attention due to their inherent nanocrystalline nature and the ability to be processed by different methods. The most important of these phases is ɣ-alumina, which is obtained from almost all raw materials of alumina production, except diaspore. Decreasing the size of alumina particles increases the specific surface area and, as a result, dominates the surface properties in the produced nano powder. Alumina nanoparticles, especially ɣ-alumina, which have good thermal stability, are very active. The most important applications of activated gamma alumina in petrochemicals are: Removal of chlorides from petrochemical fluids, Claus process for removing sulfur from natural gas, and Increasing the H/C ratio in oil and removing impurities such as vanadium and nickel compounds.

There are different methods for preparing nanostructured materials. Among these methods, mechanical grinding, vapor phase reaction methods, deposition method, sol-gel and combustion method can be mentioned. The grinding method usually requires a long time and this process causes impurities to enter the final product. Vapor phase synthesis methods usually require expensive equipment and the production rate in these methods is not high. The sol-gel method is of interest due to its simplicity, flexibility, low temperature required for the reaction and low investment.

In this project, nano alumina was prepared using the sol-gel method, by mixing solutions containing sodium aluminate (as precursor) and acetic acid (ligand agent) in the presence of ethanol (surfactant), aluminum acetate molecules were synthesized by sol-gel method. Next, by burning acetate ligands coordinated to aluminum metal, in aluminum acetate powder, boehmite powder was obtained. By heating the resulting powder, nanoalumina with gamma phase was prepared.

The purpose of the sol-gel method is to carry out chemical processes at low temperature to produce objects, films, fibers, particles or composites with suitable shape and surface, which can be consumed commercially after a complementary process step. The traditional processes of ceramics lead to the manufacture of materials that have a microstructure in the range of 1 to 100 mμ. Through the sol-gel

process, it is possible to obtain the micro structure of products in the range of 1 to 100 nm, which is a molecular structure. These materials often have uniform physical and chemical characteristics. Coagulation of particles is caused by a decrease in surface potential due to a change in pH or an increase in the concentration of the electrolyte in the solvent [1].

The sol-gel test steps in this work are as follows:

- 3 g, 0.037 mol, sodium aluminate was dissolved in 40 ml of distilled water after weighing.
- The solution containing 30 ml, 96% ethanol, 2 ml of 98% acetic acid and 20 ml of distilled water was slowly added to the first solution after preparation and within 10 minutes.
- The resulting colloidal solution was placed at ambient temperature for 18 h and then stirred at 50-60 °C until a paste was formed.
- The obtained dough was dried at 80 °C for 2-4 h.
- The obtained powder was washed several times with distilled water and dried at 80 °C for 24 h.
- The resulting powder was calcined at 410 °C for 2 h to form boehmite.
- The prepared boehmite was calcined at 500 °C for 4 h to obtain nano alumina [1].

3. Results and discussion

In this work, nano-alumina was obtained by combustion of acetate ligands in aluminum acetate powder prepared by sol-gel method, which used sodium aluminate and acetic acid (with a ratio of 1:1) as precursors. To prepare cell, first, 3 g, 0.037 mol, of sodium aluminate is dissolved in 40 ml of distilled water, and then the solution containing 30 ml, 96% ethanol, 2 ml of 98% acetic acid and 20 ml of distilled water is slowly added after preparation. And it is added to the first solution during 10 min, with continuous stirring. When adding the second solution, aluminum diacetate molecules are immediately formed in the reaction container with the following equation and are placed in the form of colloidal particles suspended in the solution.

After the second solution is completely added to the first solution, it is time to stabilize the resulting colloidal solution, stabilization is done using continuous stirring of the solution. The meaning of sol stabilization is that colloidal particles do not settle and remain in suspension, sol stability is very important in the sol-gel process, and the structure and network of the obtained gel is related to the size and shape of the initially accumulated particles. Electrostatic repulsion mechanism and spatial repulsion mechanism are among the mechanisms that are related to the stability of colloidal sols.

The stabilized colloidal solution is kept at room temperature for 18 h so that the fine particles grow and form nanoparticles due to the adhesion of aluminum acetate molecules. This step is called aging. After the aging step, heating is done in the temperature range of 50-60 °C and continues until the formation of a pasty material. The resulting dough is placed in the oven to dry at 80 °C for 2-4 h. The dried powder is washed several times with distilled water to remove alcoholic and acidic impurities. The wet powder is again transferred to the oven and dried at 80 °C for 24 h.

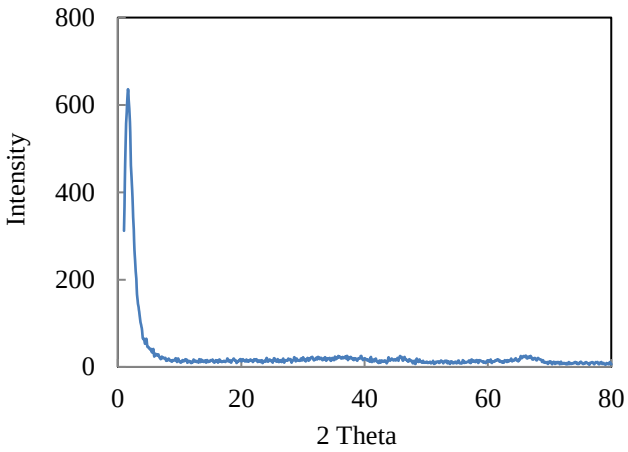


Figure 1 - XRD pattern for nano alumina

Figure 1 shows the XRD pattern for nanoalumina. This figure shows the formation of amorphous boehmite structure.

In the continuation of the experiment, the obtained boehmite powder was used for the preparation of gamma alumina, in this way, the obtained boehmite was activated in the oven at a temperature of 500°C for 4 h, and nano alumina with gamma phase was obtained.

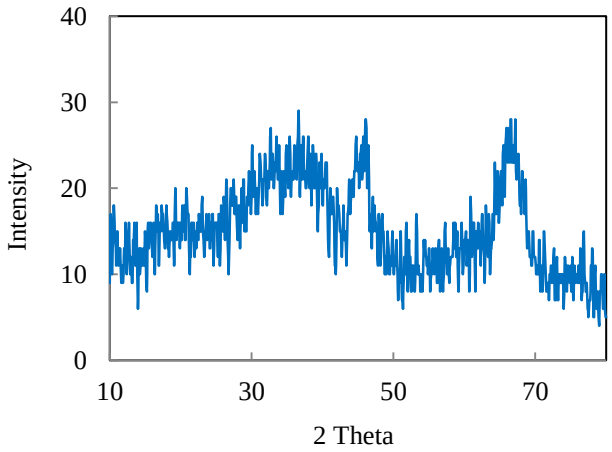


Figure 2 - XRD pattern of prepared nano alumina.

Table 1- Physical characteristics of prepared nano alumina

Parameters	amounts
BET Surface Area	359
Pore Volume	0.84
Average Pore Diameter	77
Particle Size	20

4. Conclusions

In this project, sodium aluminate was used as a precursor to prepare active nano-alumina, and the obtained catalyst has a specific surface area of 359 m^2/gr and a particle size of about 20 nm.

Nano alumina has a large pore volume. This parameter, along with the high specific surface area, makes nano alumina more efficient in the Klaus reaction. Because active sites and gas permeability improve with the increase of these two factors. Therefore, this catalyst has more favorable characteristics for use in the Klaus process.

References

[1]. Mohammadi Asl, J., Preparation of nano-activated alumina and activated alumina catalysts, with high mechanical and thermal stability for elimination of H_2S from natural gas by claus, Senior thesis, Shahid Beheshti University, (2013).

[2]. De Angelis, A., "Natural gas removal of hydrogen sulphide and mercaptans", Appl. Catal. B: Env., 113, 37-42, (2012).

[3]. Zhao, Wenyang, et al. "Regenerable Sorbent Pellets for the Removal of Dilute H_2S from Claus Process Tail Gas", Ind. Eng. Chem. Res. 60.50, 18443-18451, (2021).

[4]. Wiheeb, Ahmed Daham, et al. "Present technologies for hydrogen sulfide removal from gaseous mixtures", Rev. Chem. Eng. 29.6, 449-470, (2013).

تهیه نانو کاتالیست‌های آلومینای فعال با پایداری مکانیکی و حرارتی بالا جهت حذف هیدروژن سولفید از گاز طبیعی با استفاده از روش کلاوس

نسترن پارسافرد*

گروه شیمی کاربردی، دانشگاه کوثر بجنورد، خراسان شمالی، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: n-parsafard@kub.ac.ir

چکیده:

آلومینای فعال به دلیل فعالیت سطحی بالا به‌عنوان کاتالیست در حذف هیدروژن سولفید از گاز طبیعی با روش کلاوس مورد استفاده قرار می‌گیرد. سولفور زدایی با فرآیند کلاوس به لحاظ اقتصادی و زیست‌محیطی جایگاه ویژه‌ای در پژوهش‌های علمی دارد. در کار حاضر، کاتالیست‌های نانو آلومینای فعال، جهت استفاده در رآکتورهای کاتالیستی فرآیند کلاوس تهیه شد. کاتالیست‌های تهیه شده با استفاده از آلومینیوم منو فسفات و نیترات آلومینیوم به‌صورت گرانول‌هایی با استحکام مکانیکی و حرارتی بالا و مقاوم در برابر سایش، جهت تحمل شرایط عملیاتی کلاوس، شکل‌دهی شد. آنالیز سطح ویژه برای کاتالیست‌های تهیه شده نشان داد مقدار این پارامتر در حدود m^2/g ۳۵۰ و با توزیع منافذ به شکل مزوپور است. در این کار نانو آلومینای فعال به روش سل - ژل و با استفاده از سدیم آلومینات به‌عنوان پیش ماده، ساخته شد و نانو پودر حاصل با استفاده از آنالیزهای BET و XRD مورد مطالعه قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: نانو آلومینای فعال، روش سل‌ژل، اتصال‌دهنده، روش کلاوس

Synthesis and Characterization of Glycidyl Methacrylate-Grafted Ethylene-Propylene Diene Terpolymer Employing Styrene as a Comonomer

Marzieh Alidadi-Shamsabadi[1], Shirin Shokoohi[2*]

1. Polymer Processing and Development Department, Academic Center of Education, Culture and Research, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran
2. Chemical, Polymeric and Petrochemical Technology Development Research Division, Research Institute of Petroleum Industry Tehran, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: shokoohish@ripi.ir

ABSTRACT:

Melt free-radical grafting reactions between ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) and glycidyl methacrylate (GMA) were investigated in the presence and absence of styrene (St) comonomer in a batch mixer (170°C, 60rpm). Effect of dicumyl peroxide (DCP) initiator, GMA and styrene concentrations were studied on the grafted EPDM characteristics. Titration results indicated an increase in the graft degree (GD) and gel content (GC) values with increasing DCP concentration. Whereas, introduction of St led to 132% increase in GD and 39% decrease in GC which might be ascribed to its effect on restricting crosslinking side-reaction. FTIR spectrums confirmed that GMA has been successfully grafted onto EPDM.

Keywords: *Free-radical grafting, Glycidyl Methacrylate, EPDM, Comonomer, Gel content*

1. Introduction

The inert nature of most polymers is the key characteristic allowing for their considerable use in variety of applications, but at the same time a disadvantage for applications in which surface wettability or interaction with polar components is required [1-3]. In order to obviate this problem, several studies have been conducted on the functionalization of polymers (e.g. polyolefins, polyesters, etc.) through free-radical grafting of functional monomers onto the polymer backbone.

Free-radical grafting of functional monomers onto polyolefins is always accompanied with side reactions depending on the nature of macro-radicals and the polyolefin. Chain branching/crosslinking and chain scission are the most common side reactions detected for polyethylene and polypropylene, respectively [4]. Introducing a second monomer such as styrene [5], divinyl benzene (DVB) [6] and trimethylolpropanetriacrylate (Tris) [7] to the grafting reactions as "comonomer" or "co-agent" is suggested to control undesirable side reactions. Comonomer are shown to decrease the gel content dramatically where a little effect on the grafting degree have been reported [8]. However, there are no reports on the compatibilization of EPDM using styrene as a comonomer or co-agent. According to the mentioned gap in the grafting process of EPDM, styrene-assissted free-radical grafting reactions at different dicumylperoxide initiator and GMA concentrations were investigated in the present study. Grafting degree and gel content of EPDM rubber samples functionalized at the absence and presence of styrene comonomer were analyzed through FTIR and titration techniques.

2. Experimental

2.1 Materials

Materials used in this research were ethylene propylene diene monomer (EPDM), KEP 270 supplied by KumhoPolychem (Korea)with mooney viscosity ML (1 + 4) 125 ˚C: 71M, ethylene content: 57%, termonomer content: 4.5 ENB%, density: 0.86 g/cm^3; glycidyl methacrylate monomer (GMA, 97%, Aldrich Chemical Co., Japan); dicumyl peroxide (DCP, 98%, Merck Millipore, Germany) and styrene monomer (st., 99%, Merck Millipore, Germany). Xylene, acetone, ethanol, trichloroacetic acid (TCA), phenolphthalein and potassium hydroxide used for titration and purification were all of analytical grade obtained from Merck Millipore.

2.2 Preparation

Melt grafting reactions were conducted using an internal mixer (Brabender W50, Duisburg, Germany) preheated to 170°C. Regarding the volatility of GMA at the processing temperature, twenty minutes prior to the mixing, GMA, DCP initiator and styrene chain-transfer agent (for styrene-assisted batches) were physically poured on EPDM in a closed container. Impregnated EPDM was then melt mixed for 8 minutes at 60 rpm. All EPDM-g-GMA samples were prepared according to Table 1 [9].

Table 1. Melt Free-Radical Grafting Components: concentrations and Nomencalture

Sample Code	DCP, phr	GMA, phr	St, phr
E-St-1	0.5	3	2.25
E-St-2	0.5	5	3.75
E-St-3	0.5	7	5.25
Blank1	0	5	0
E1	0.5	5	0
E2	0.3	5	0
Blank2	0	3	0
E3	0.3	3	0
E4	0.15	3	0

2.3 Characterization

Gel content and graft degree measurements- A few grams of each EPDM-g-GMA sample was put in 100 ml boiling xylene for one hour. The remaining solid filtrate was dried in vacuum oven at 80°C for 24 hours. Gel content was then calculated according to the following Equation:

$$GC = \frac{w_1}{w_0} \times 100 \quad (1)$$

Where w_0 and w_1 are sample weights before and after xylene solution, respectively.

Graft degree was calculated according to Eq. 2 [10]:

$$GD = \frac{142.15 \times (C_0 V_0 - C_2 V_2)}{W} \times 100 \quad (2)$$

Where C_0 and C_2 are TCA and KOH standard solution concentration, respectively. V_0 and V_2 are TCA standard solution volume and KOH standard solution volume used through titration, respectively. W indicates the initial sample weight.

Fourier transform infrared (FTIR) spectroscope (Bomem-102, Canada) was used to track the expected reactions. Samples were purified with boiling xylene and acetone/ethanol anti-solvent before acetone rinsing to prepare the test sample.

3. Results and discussion

3.1 Gel Contact and Degree of Grafting

Figure 1 compares the variations observed in gel content and GMA graft degree with increasing DCP amount at fixed GMA contents, for those samples prepared with no styrene. At both GMA contents studied here (i.e. 3 and 5 phr); a similarly increasing trend is observed for graft degree values versus DCP content. This is attributed to the accelerated formation of free-radicals and consequently macro-radicals along the polymer chain at the presence of DCP. In fact, the DCP initiator undergoes a homolytic decomposition upon thermomechanical heating to yield a pair of primary free radicals which can abstract a tertiary hydrogen from the EPDM chain to form a macromolecular radical [11].

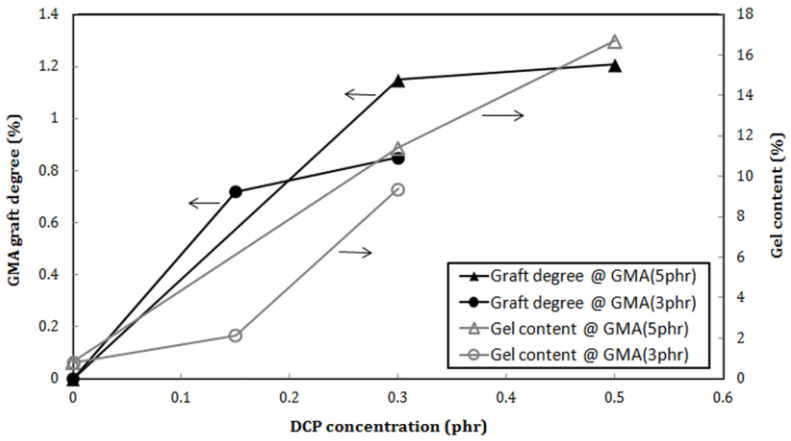


Figure 1- GMA grafted EPDM, Graft degree and gel content versus DCP concentration at different GMA concentrations

Gel content has also increased with DCP content at the same time with the graft degree but the trend is somehow different. At GMA content of 5phr, the increasing rate is almost uniform along all DCP contents studied here, since crosslinking competing reactions would be more contingent at the presence of higher concentrations of macro-radicals. This would produce more gel-like structures in the sample bulk. At GMA contents of 5 phr, the increasing rate was observed to be unaffected by DCP concentration which might be due to the homo-polymerization of GMA molecules beside the crosslinking reactions. In such circumstances, a portion of the free-radicals present in the reaction media are involved in the GMA homo-polymerization. This would suppress the expected crosslinking reactions. Limited solubility of monomer in the polymer, yielding high local concentration, has also known to be responsible for oligo(GMA) grafts [12].

Comparing the values presented in Figure 1 and Table 2 for E-St-1, E-St-2 and E-St-3 with those of E1, E2, E3, E4, Blank1 and Blank2 shows that the graft degree and gel content of the samples prepared at the presence of styrene chain-transfer agent are respectively greater and smaller than the samples prepared without styrene.

Table 2. Graft Degree and Gel Content of EPDM Samples Grafted at the Presence of Styrene (DCP=0.5 phr)

Sample Code	Graft degree, %	Graft efficiency, %	Gel content, %
E-St-1	1.93	64.3	8.51
E-St-2	2.81	56.2	10.12
E-St-3	3.04	43.4	10.68

It should be noted that the direct attack of the macroradicals to GMA is significantly hindered by the steric effect of polymer chains where in the presence of styrene comonomer; the EPDM macroradicals preferably attack styrene due to its less steric effect. Produced styryl radicals, then, are copolymerized with GMA monomers easily. On the other hands, styrene could progress a reaction with EPDM macro-radicals much faster than GMA and this would prevent the macro-radicals to be involved in the crosslinking competing pathways. The resulting styryl macroradicals are also stabilized by resonance of styrene. This procedure would cause an increase in the graft degree [13].

According to Table II, a moderate increase can be seen in the gel content by simultaneously increasing equimolar amounts of GMA and St, as well the graft efficiency has decreased. While GMA (positive on GD, negative on GC) and St (positive on GD and GC) effects have been individually investigated, the equimolar amount of GMA introduced to the reaction seems to negatively affect the reaction. Accordingly, to achieve acceptable gel contents and graft efficiencies, St/GMA molar ratios greater than 1 seem to be more sensible. Considering that styrene, besides the direct reaction with macroradicals, could activate the graft monomer (i.e. GMA) by forming a charge-transfer complex;[11] introducing St/GMA molar ratios smaller than 1 might restrict the styrene comonomer roles. Flat[14] correspondingly showed that grafting yield does not always increase with styrene content but it goes through a maximum when St/GMA molar ratio is between 1 and 2.

3.2 FTIR Spectroscopy

Figure 2 a compares the FTIR spectroscopy results of pure EPDM and the EPDM samples grafted by GMA in the absence of styrene comonomer. As expected, the main characteristic peak confirming the formation of C=O carbonyl groups during the grafting reaction, has appeared at 1730 cm-1 for samples E1, E2, E3 and E4. Although Bray [15] believed that formation of oligo(maleic anhydride)

grafts would shift the characteristic peak of simple alkyl succinates; no evidence reliable enough to claim the formation of graft length was detected here. The epoxy group, responsible for the compatibilizing features of GMA-grafted polymers, was detected as a shoulder at 990 cm-1.

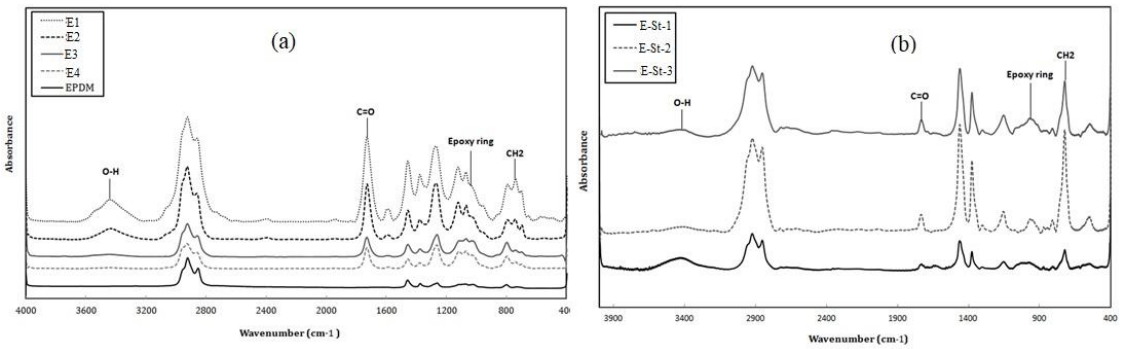


Figure 2- FTIR results of pure EPDM and the EPDM-g-GMA samples in the (a) Absence and (b) Presence of styrene

FTIR spectroscopy results of EPDM-g-GMA samples prepared in the presence of styrene comonomer are illustrated in Figure 2b. Peaks appeared at 721, 972, 1734 and 3433 respectively correspond to stretching CH2, epoxide, carbonyl and hydroxyl functions confirming the functionalization of EPDM chains by GMA.

4. Conclusions

Glycidylmethacrylate was grafted onto ethylene-propylene-dieneterpolymer through melt free-radical grafting process in the absence and presence of styrene chain-transfer agent. Graft degree and gel content results obtained by titration indicated that styrene improves the graft degree by preventing the unfavorable crosslinking reactions. The decrease in gel content values confirms this observation. Comparing the results published on the application of trimethylolpropanetriacrylate shows that styrene shows a better performance decreasing the gel content besides its positive effect on the graft degree. In the absence of styrene, increasing the concentration of DCP can improve the graft degree as well as the gel content. Analyzing the graft degree and gel content results showed that sample E4 (DCP=0.15 phr, GMA=3 phr) with grafting degree of 0.72 wt% and gel content of 2.12 wt% could be selected as the best sample to use as a compatibilizer in polymer blends. FTIR results confirmed the conclusions based on titration technique.

References

[1]. Passaglia, E., S. Coiai, and S. Augier, "Control of macromolecular architecture during the reactive functionalization in the melt of olefin polymers", Progress in Polymer Science, 34, 911-947 (2009).

[2]. Sun, W., et al., "Chemical surface modification of polymeric biomaterials for biomedical applications", Macromolecular Rapid Communications, 41, 1900430 (2020).

[3]. Oxley, A., et al., "Graft modification of polybenzimidazole membranes for organic solvent ultrafiltration with scale up to spiral wound modules", Journal of Membrane Science, 647, 120199 (2022).

[4]. Marsilla, K.K. and C. Verbeek, "Modification of poly (lactic acid) using itaconic anhydride by reactive extrusion", European polymer journal, 67, 213-223 (2015).

[5]. Ma, P., et al., "Styrene-assisted melt free-radical grafting of maleic anhydride onto poly (β-hydroxybutyrate)", Polymer Degradation and Stability, 100, 93-100 (2014).

[6]. Doudin, K., A. Ahmad, and S. Al-Malaika, "Reactive processing of polymers: Structural characterisation of products by 1H and 13C NMR spectroscopy for glycidyl methacrylate grafting onto EPR in the absence and presence of a reactive comonomer", Polymer Degradation and Stability, 94, 1599-1614 (2009).

[7]. Al-Malaika, S. and W. Kong, "Reactive processing of polymers :Melt grafting of glycidyl methacrylate on ethylene propylene copolymer in the presence of a coagent", Journal of applied polymer science, 79, 1401-1415 (2001).

[8]. Li, C., Y. Zhang, and Y. Zhang, "Melt grafting of maleic anhydride onto low-density polyethylene/polypropylene blends", Polymer Testing, 22, 191-195 (2003).

[9]. Jazani, O.M., et al., "An investigation on the role of GMA grafting degree on the efficiency of PET/PP-g-GMA reactive blending: morphology and mechanical properties", Polymer Bulletin , 74 ,4483-4497 (2017).

[10]. Alidadi-Shamsabadi, M., A. Arefazar, and S. Shokoohi, "IMPROVEMENTS IN THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GLYCIDYL METHACRYLATE–GRAFTED EPDM THROUGH MELT FREE-RADICAL PROCESS", Rubber chemistry and technology, 93, 222-234 (2020).

[11]. Brito, G.F., et al., "Enhanced melt free radical grafting efficiency of polyethylene using a novel redox initiation method", RSC Advances, 4, 26425-26433 (2014).

[12]. Gross, I.P., et al., "Polylactic acid, maleic anhydride and dicumyl peroxide :NMR study of the free-radical melt reaction product", Polymer Degradation and Stability, 155, 1-8 (2018).

[13]. Bansod, N.D., et al., "FUNCTIONALIZATION OF EPDM RUBBER TOWARD BETTER SILICA DISPERSION AND REINFORCEMENT", Rubber chemistry and technology , (2018).

[14]. Hu, G.-H., J.J. Flat, and M. Lambla, Free-radical grafting of monomers onto polymers by reactive extrusion: principles and applications, in Reactive modifiers for polymers, S. Al-Malaika, Editor 2012, Springer Science & Business Media: London.

[15]. Bray, T., et al. Developments in the synthesis of maleated polyolefins by reactive extrusion. in Macromolecular Symposia. 1998. Wiley Online Library.

نتز و مشخصه‌یابی اتیلن‌پروپیلن‌دی ان مونومر پیوند خورده با گلایسیدیل‌متاکریلات از طریق کومونومر استایرن

مرضیه علیدادی شمس آبادی[۱]، شیرین شکوهی[۲*]

۱. گروه توسعه و فرآوری پلیمر، جهاد دانشگاهی، واحد صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران
۲. پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی، پلیمری و پتروشیمیایی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: shokoohish@ripi.ir

چکیده:

واکنش پیوند رادیکال آزاد مذاب بین اتیلن-پروپیلن-دی ان مونومر (EPDM) و گلیسیدیل متاکریلیت (GMA) در حضور و غیاب کومونومر استایرن (St) در مخلوط‌کن داخلی (۱۷۰ سیلسیوس، ۶۰ دور بر دقیقه) بررسی شد. اثر غلظت آغازگر دی کیومیل پراکساید (DCP)، GMA و St بر پیوند بین EPDM و GMA مطالعه شد. نتایج تیتراسیون افزایش مقادیر درجه پیوند (GD) و میزان ژل (GC) را با افزایش غلظت DCP نشان داد. در حالی که کاربرد St، با جلوگیری از ورود ماکروراديکال‌ها به واکنش جانبی ژل شدن، منجر به افزایش ۱۳۹٪ برای GD و کاهش ۳۹٪ برای GC شد. نتایج FTIR پیوند GMA بر روی زنجیره‌های EPDM را تائید کرد.

واژه‌های کلیدی: پیوند رادیکال آزاد، گلایسیدیل متاکریلات، اتیلن-پروپیلن-دی ان مونومر، کومونومر، میزان ژل

Study of Thermal-Hydraulic Performance in Serpentine a Channel Equipped with Triple-Channel Twisted-Tap Insert Using Computational Fluid Dynamics

Saeid Salimi*, Reza Beigzadeh

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

Corresponding Author Email: saeidsalimi11@gmail.com

ABSTRACT:

Heat exchangers are one of the most important and widely used equipments in the industry, and for this reason, investigating their Thermal-Hydraulic Performance (THP) is of interest to researchers. In this study, by using the Computational Fluid Dynamics (CFD) technique, the THP of the straight channel, serpentine channel (SC), serpentine channel equipped with twisted-tape insert (SCT), and serpentine channel equipped with triple-channel twisted-tape insert (SCTT) was studied. The study was carried out for channels with a hydraulic diameter of 0.02 m and flow path length of 2.153984 m in turbulent flow with Reynolds numbers (Re) between 10000 and 30000. In all the channels, the wall temperature was supposed to be constant at 363 K, and the liquid water was selected as the studied fluid, whose temperature at the entrance of the channels was determined to be 298 K. According to the results, the thermal performance of the SCTT channel was better than the other channels, but instead, the hydraulic performance of the SC channel was more appropriate.

Keywords: *Heat Transfer, Heat Exchanger, Serpentine Channel, Thermal-Hydraulic Performance (THP), Triple-Channel Twisted-tape Insert, Computational Fluid Dynamics (CFD)*

1. Introduction

In recent decades, various heat exchangers have been broadly used in industries. Extensive applications of heat exchangers have led to much research to improve their performance and efficiency in industries, including power plants, the oil industry, and the food industry [1, 2]. To achieve suitable efficiency, one should use techniques that can improve the performance of these converters. Total, heat transfer methods can be divided into three categories: active methods, passive methods, or a combination of them. Among the passive methods, it can be mentioned, rough and extended surfaces, swirl flow systems, and coiled tubes. But in active methods, external energy sources are needed to enhance heat transfer [3, 4]. Turbulator is one of the passive methods to improve thermal performance in heat exchangers. Turbulators increase the velocity and radial swings that cause changes in the thermal boundary layer. There are different types of turbulators, of which twisted tapes are one of the most widely used, which enhance the secondary flow [5, 6]. Twisted tape is a widely used passive technique used to enhance heat exchange by creating the required swirling flow necessary to disrupt the growth of boundary layers. In the field of heat transfer, many related studies have been conducted on twisted beam and a wide range of its geometries have been investigated [7]. In an experimental study, the researchers studied the effect of alternate twisted tape on the rate of heat transfer in a turbulent flow. This twisted tape performed better than the common twisted tape [8]. In another experiment, the turbulent flow heat transfer coefficient increased by about 5.5 times when using the perforated twisted tape compared to the straight tube [9]. According to another study, the gas-to-liquid heat transfer rate in concentric corrugated tube heat exchangers with twisted tape inserts increased by about 67 and 235%, respectively, compared to annular corrugated tube and simple tube [10].

In the present study, the thermal-hydraulic performance of the SC, SCT, and SCTT in turbulent flows was studied using CFD. Also, The action of the fluid in all types of channels was also analyzed.

2. Computational Fluid Dynamics Approach

In this study, the first step was to create the geometry of the channels using SolidWorks software. Then, using Ansys Fluent software, boundary conditions equal to inlet velocity and pressure outlet were defined for all channels, and then the geometries were meshed using the Polyhedra method. This study was carried out on the straight channel, SC, SCT, and SCTT at Re=10000-30000. The total length of the flow path, hydraulic diameter, and pitch length of twisted tape in all channels was 2.1540 m. The hydraulic diameter was considered to be 0.02 m. Also, the length and width of the cross-section of the twisted-tape insert in SCT were 0.018 and 0.0005 m, respectively. Also, the length of the straight parts in all serpentine channels was defined to be 0.1 m. The pressure drop was considered to specify the optimal mesh number. The number of mesh was selected to be 350000, because the percentage change of this factor was less than 1%. For SCTT, the length of the twisted-tape insert cross-section of each of the three blades and the angle between them were determined as 0.009 m and 120°, respectively.

The Reynolds number was calculated using the following formula:

$$\mathrm{Re} = \frac{\mathrm{Vd}}{\upsilon} \tag{1}$$

in which V is the fluid velocity, d is channel diameter, and υ is the kinematic viscosity.

To compute the Nusselt number (Nu) we have:

$$\mathrm{Nu} = \frac{\mathrm{hd}}{\mathrm{k_f}} \tag{2}$$

where h is the convection heat transfer coefficient and k_f is thermal conductivity.

The friction factor (f) was computed using the following formula:

$$f = \frac{2\Delta P d}{\rho V^2 L} \tag{3}$$

In which V is the velocity, ΔP is the pressure drop, ρ is the density, and L is the channel length.

The following formula was used to compute the THP:

$$THP = \frac{Nu / Nu_{stright\ channel}}{\left(f / f_{stright\ channel}\right)^{\frac{1}{3}}} \tag{4}$$

In Figure. 1, the domain of the solution, the type of mesh used, the boundary conditions, and the geometrical parameters of the channels are determined. The number of twisted-tape insert steps was 40, each of which included a 360° rotation along the channel. The k-epsilon → RNG → Standard Wall Function model was used in the simulations and the convergence accuracy was set to 10^{-6}. The wall and the inlet fluid temperatures were considered at constant temperatures of 363 and 298 K.

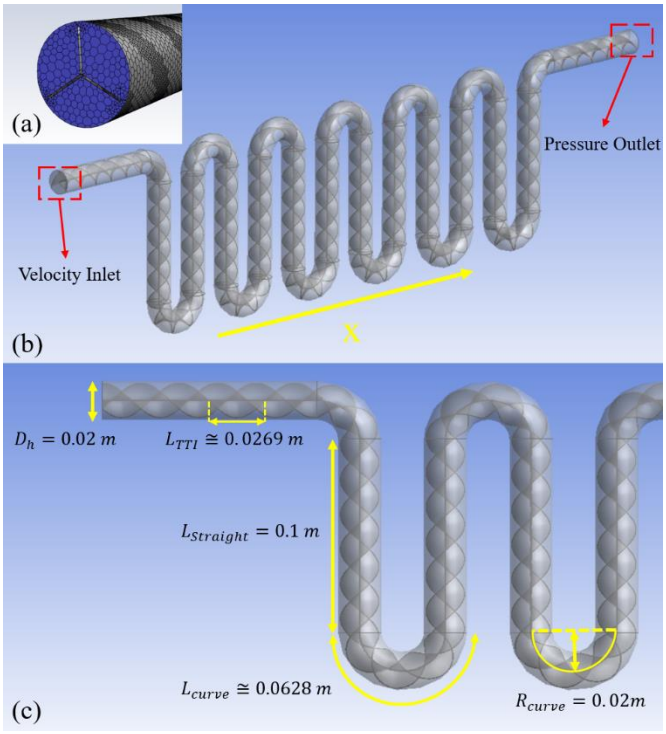


Figure. 1- (a) CFD domain and type of mesh (b) A view of the SCTT and boundary conditions (c) Geometric parameters of the SCTT

3. Results and discussion

Figure. 2 indicates the velocity streamlines for Straight Channel, SC, SCT, and SCTT in Re=20000. As the complexity of the channels geometry and twisted-tape insert increases, the flow turbulence increases. This phenomenon grows the heat transfer rate between the channel wall and the fluid inside it. Figure. 3 displays the Nu for the straight channel, SC, SCT, and SCTT for Re=10000-30000. According to the outputs, the increase in the Re, increases the turbulence of the fluid flow, as a result, the thermal boundary layer fluctuates and as a result, the convective heat transfer coefficient increases.

The highest amount of heat transfer was observed in the SCTT. Adding a twisted tape insert, increasing the number of blades of it, and increasing Re, are all three favorable factors to increase turbulence and heat transfer rate. Figure 4. shows the friction factor (f) for all channels. In each of the channels, the increase in Re was associated with a decrease in the f. but the addition of the twisted-tape insert imposed more pressure drop on the system, and as a result, the f increased. The highest f is related to SCTT.Thermal-hydraulic performance is shown in Fig 5. The highest value of THP was related to SC. Because the effect of the curvature of the channel on the increase of heat transfer rate was bigger than the increase of the pressure drop. The addition of a twisted-tape insert imposes a very large pressure drop on the system while heat transfer is not increased as much. Because more pump power is needed to move the fluid between the blades and the wall shear stress also increases.

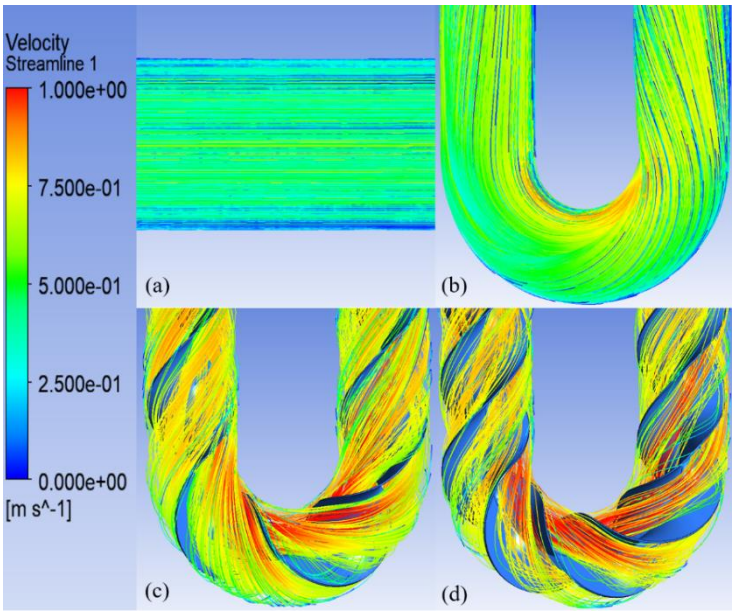


Figure. 2- Velocity streamline for (a) Straight Channel, (b) SC, (c) SCT and (d) SCTT in Re=20000

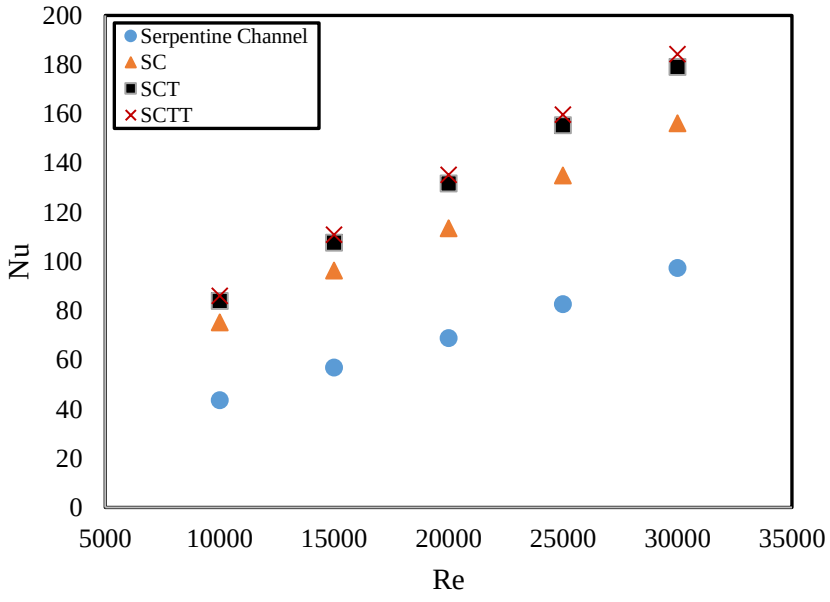


Figure. 3- Nusselt number for channels in Re=10000-30000.

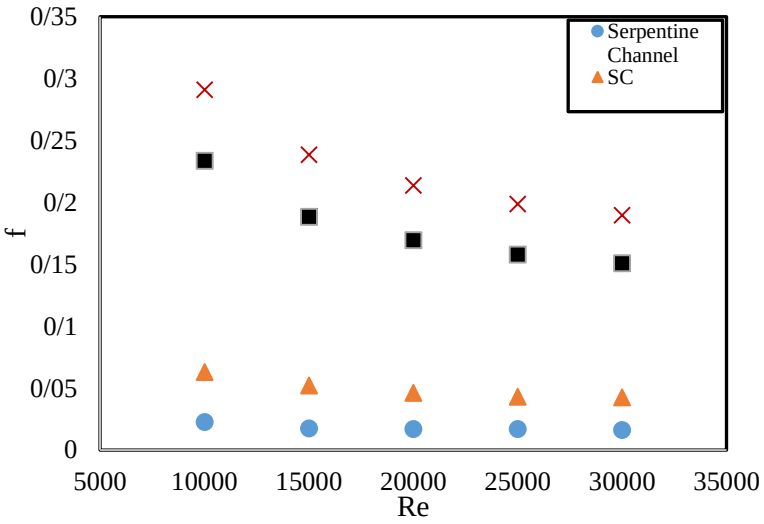


Figure. 4- Friction factor for the channels in Re=10000-30000

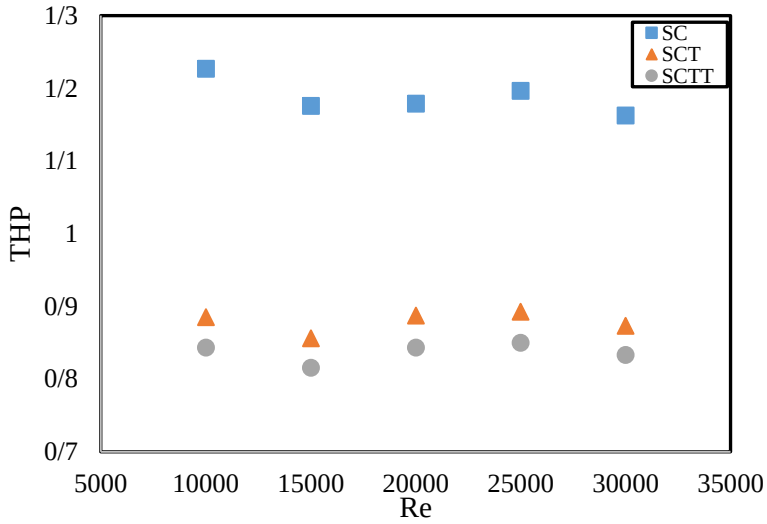


Figure. 5- Thermal-hydraulic performance for the channels in Re=10000-30000

4. Conclusions

In this research, the THP of the straight channel, SC, SCT, and SCTT was studied using CFD at Re=10000-30000 and the effect of adding Triple-Channel Twisted-tape Insert was observed. The results are as follows:

1. Nu obtained for SC, SCT and SCTT were on average 66, 88, and 93% more than the straight channel.
2. Also, on average, the f increased by 175, 904, and 1217% for SC, SCT, and SCTT, respectively, which indicated the predominance of the pressure drop caused by the addition of the twisted tape insert over the convective heat transfer coefficient. For this reason, the thermal-hydraulic performance of SCT and SCTT was not desirable.

References

[1]. Magande, H., & McDonald, A. G. (2012). Introduction to thermo-fluids systems design. John Wiley & Sons.

[2]. Singh, V., Chamoli, S., Kumar, M., & Kumar, A. (2016). Heat transfer and fluid flow characteristics of heat exchanger tube with multiple twisted tapes and solid rings inserts. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 102, 156-168.

[3]. Kiflemariam, R., Lin, C. X., & Moosavi, R. (2014). Numerical simulation, parametric study and optimization of thermoelectric generators for self-cooling of devices. In 11th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference (p. 3123).

[4]. Saffari, H., Moosavi, R., Nouri, N. M., & Lin, C. X. (2014). Prediction of hydrodynamic entrance length for single and two-phase flow in helical coils. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 86, 9-21.

[5]. Javaherdeh, K., Vaisi, A., & Moosavi, R. (2018). The effects of fin height, fin-tube contact thickness and louver length on the performance of a compact fin-and-tube heat exchanger. Int. J. Heat Technol, 36, 825-834.

[6]. Farnam, M., Khoshvaght-Aliabadi, M., & Asadollahzadeh, M. J. (2018). Heat transfer intensification of agitated U-tube heat exchanger using twisted-tube and twisted-tape as passive techniques. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 133, 137-147.

[7]. Fagr, M. H., Rishak, Q. A., & Mushatet, K. S. (2020). Performance evaluation of the characteristics of flow and heat transfer in a tube equipped with twisted tapes of new configurations. International Journal of Thermal Sciences, 153, 106323.

[8]. Eiamsa-Ard, S., & Promvonge, P. (2010). Performance assessment in a heat exchanger tube with alternate clockwise and counter-clockwise twisted-tape inserts. International Journal of Heat and Mass Transfer, 53(7-8), 1364-1372.

[9]. Ahamed, J. U., Wazed, M. A., Ahmed, S., Nukman, Y., Ya, T. M. Y. S., & Sarkar, M. A. R. (2011). Enhancement and prediction of heat transfer rate in turbulent flow through tube with perforated twisted tape inserts: a new correlation. Journal of Heat Transfer, 133(4).

[10]. Mokkapati, V., & Lin, C. S. (2014). Numerical study of an exhaust heat recovery system using corrugated tube heat exchanger with twisted tape inserts. International Communications in Heat and Mass Transfer, 57, 53-64.

بررسی عملکرد حرارتی-هیدرولیکی در کانال مارپیچ مجهز به نوار پیچ‌خورده سه کاناله با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی

سعید سلیمی*، رضا بیگزاده

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: saeidsalimi11@gmail.com

چکیده:

مبدل‌های حرارتی یکی از تجهیزات مهم و پرکاربرد در صنعت هستند و به همین دلیل بررسی عملکرد حرارتی- هیدرولیکی (THP) آن‌ها مورد توجه محققین است. در این مطالعه، با استفاده از تکنیک دینامیک سیالات محاسباتی (CFD)، THP کانال مستقیم، کانال مارپیچ (SC)، کانال مارپیچ مجهز به نوار پیچ‌خورده (SCT) و کانال مارپیچ مجهز به نوار پیچ‌خورده سه کاناله (سه‌تیغه‌ای) (SCTT) مورد مطالعه قرار گرفت. این مطالعه برای کانال‌هایی با قطر هیدرولیک ۰/۰۲ متر و طول مسیر جریان ۲/۱۵۳۹۸۴ متر در جریان آشفته با اعداد رینولدز (Re) بین ۱۰۰۰۰ و ۳۰۰۰۰ انجام شد. در تمام کانال‌ها دمای دیواره در دمای ۳۶۳ کلوین ثابت بود و آب مایع به‌عنوان سیال مورد مطالعه انتخاب شد که دمای آن در ورودی کانال‌ها ۲۹۸ کلوین تعیین شد. با توجه به نتایج، عملکرد حرارتی کانال SCTT بهتر از سایر کانال‌ها بود، اما در عوض، عملکرد هیدرولیکی کانال SC مناسب‌تر بود.

واژه‌های کلیدی: انتقال حرارت، مبدل حرارتی، کانال مارپیچ، عملکرد حرارتی-هیدرولیکی، نوار پیچ‌خورده سه کاناله (سه‌تیغه‌ای)، دینامیک سیالات محاسباتی

Gas Swellable Seals for Gas Migration Prevention

Pooria Aminizadeh*, Saeed Mahmoudi, S. Ahmad Eftekhari, Ali Zahedifar

Kia Oxyn Petro Pajoohan Sharif (PETROCO), Zagros Industrial Town, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: aminizadeh@thepetroco.com

ABSTRACT:

SEAL UNITS prevent gas/fluid movement at the interface between the outer surface of the casing and the inside of the cement sheath. In spite of the improved practice of releasing pressure on the casing after the top plug bumps, investigations by different research and development groups confirm that leakage at this interface is very possible. When subjected to differential pressures, often encountered in completing or producing a well, inter-zonal communication at this point will occur, like "channeling" in the remainder of the annulus. This will prevent efficient production of the producing zone or cause stimulation work (fracturing, acidizing, etc.) to be ineffective due to uncontrolled fluid migration in the annulus.

Keywords: *Rubber, Elastomer, Swellable Gas Seal, Swellable Packer, Gas Migration, Well Integrity, Well Fluids Pathways, Micro-Annulus*

1. Introduction

Fluid migration through oil and gas wells is on of common challenges in oil industry. In recent years swellable seals are used to maintain well integrity and prevent fluid migration.

1.1Swelling Concept

Swelling concept of polymers is very similar to solving concept of polymers. When a polymer exposes to its solvent, the sovent molecules surround polymer chains and separte them drom each other and if the solvent be a good solvent and polymer/solvent ratio be small sufficiently, the polymer chains will be separated completely. If the polymer chains be linked together in some points (that is called cross-linking), the chain separation will be limmited and finally there will be a polymer network and embeded solvent molecules that obviously has a greater volume than initial polymer network. The solvent embeded polymer network is called swollen polymer.

1.2Fluid Migration Pathways

Throughout the life cycle of a well, the integrity of well barriers must be maintained to prevent uncontrolled flow of downhole fluids to the surface (Corina A. N., 2021). Cement is a good barrier, but thermal fluctuations, shrinkage, earthquakes, pressure variations, poor mud removal, poor centralization, casing expantion, contraction (Alkhamis, 2019), etc. can make cement fractured and damaged; this cuases in increasing fluid permeability in cement sheath or at cement-casing and cement-formation bonding areas. Cement-casing and cement-formation debonding apears as micro annulus and cement sheath damages apear as fractures and connected pathways. Cement-casing micro-annuluses have a thickness of about 1 to 1000 µm (mostly 100 to 700 µm) and is the main way of fluid migration (Wise, 2020), (Vrålstad, 2016), (Corina A. N., 2020). Also cement-formation micro-annuluses (resulted by debonding) are less than 1 µm (Wise, 2020). Cracked cement is another pathway for fluids that is neglicable comparing to cemet-casind micro-annuluses (resulted by debonding) (Skorpa, 2018). Fluid flow rate at a 350 µm microannulus is 100 - 300 time more than a 50 µm micro-annulus and in a 750 µm micro-annulus is about 1000 – 3000 times more (Skorpa, 2018).

1.3Gas Migration Challenge

Gas migration occures in reservoirs having a gas cap (Figure 1) and also occures when a gas injects in a depleted well.

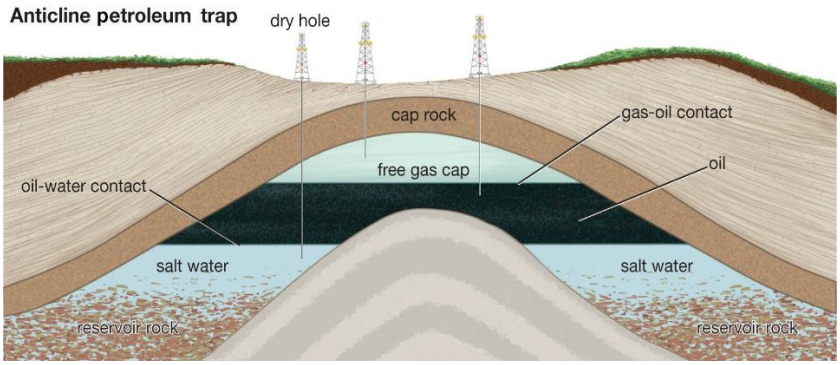


Figure 1 - A free gas cap top of an oil reservoir

When a pathway be available for fluid flow, gas flows with a rate of 20 to 100 times more than water and oil (Corina A. N., 2021). Thus the main fluid migration challenge is gas migration. Gas migration causes in safty and hazard risks, pressure drop and corrosion and is one of the biggest challenges in oil wells over the world. About 10% of oil wells in canada reported for surfase gas migration and 6% reported environmental soil gas migration (Nikolay Yurkevich, 2019). Gas migration can cause to

explotion as occurred in gulf of mexico in 2010. Gas migration can also occure from non-sufficient sealing of liner hangers and can observe as surface casing vent flow or through soil (Ahmed, 2020) that has health risks and environmental risks (Figure 2).

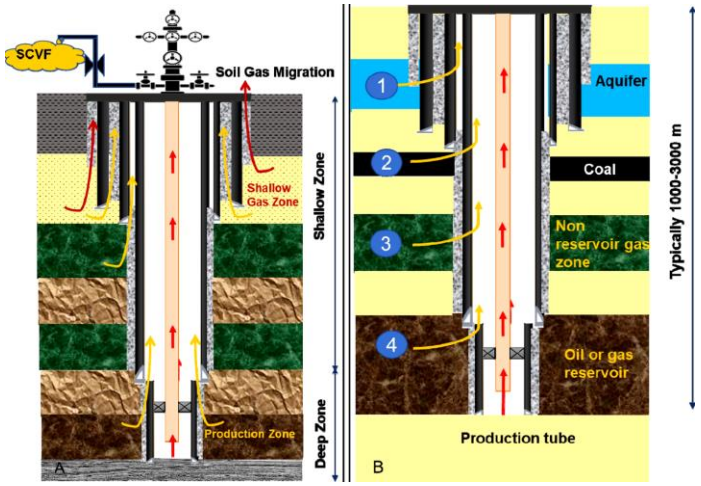


Figure 2 – Probable pathways for fluid migration (Ahmed, 2020)

2. Gas Swellable Rubber Composition

Gases present in oil wells, has a 2% – 70% percent of condensate content that is usually propane, butane, pentane and water vaper. These condensates evaporate at shallow hieghts and migrate to surface with gaseous content and cuase gas migration challenge. A way to eliminate condensate content is absorption of these condensates and trap them in an insitu embeded media in oil well. When a nonporous metrial absorb a fluid, its volume expands freely to a specific limit. PETROCO research and development center is working on a rubber like material that is able to absorb oil well gas condensates. This special rubber material is engineered to interact efficiently with nonpolar liquids and absorb them. The rubber composition has a very high affinity to gas condensates due to very oleophil structure. Swelling performance of ESR – 0146 and EPR – 6398 rubber compositions measured by PETROCO Gas Exposing Chamber is shown in Figure 3.

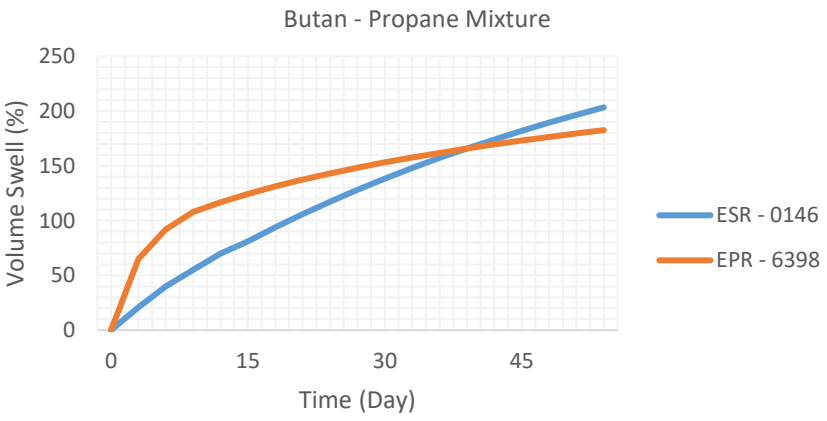


Figure 3 – PETROCO Gas Exposing Chamber and Swelling performance of ESR – 0146 and EPR – 6398 rubber compositions

3. Gas Swellable Seal

Constraint swelling of gas swellable rubber composition can result in sealing. If rubber inhibit to swelling freely, the absorption of liquids present as recpirocal force. This force applies to its peripheral wall. This force is called swelling force or contact force. Using PETROCO Contact Force Meter apparatus to measure the contact force (pressure) shows that this force gets enhanced by time of rubber to fluid exposure. Contact force of ESR – 0146 and EPR – 6398 rubber compositions exposing to hydrocarbon fluid is shown in Figure 4.

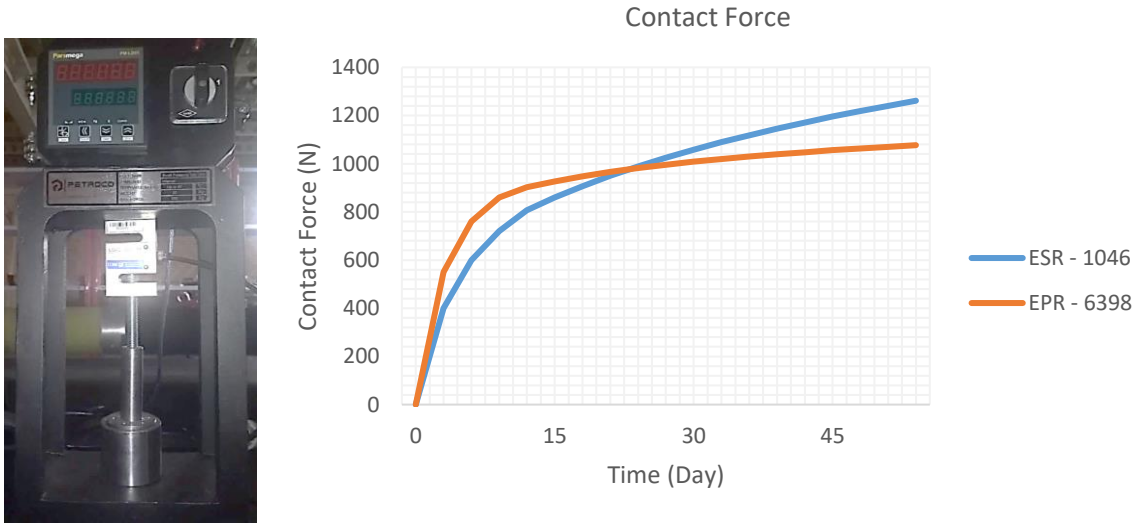


Figure 4 – PETROCO Contact Force Meter apparatus and Contact force of ESR – 0146 and EPR – 6398 rubber compositions

Contact force can result in sealing pressure. If gas swellable rubber composition apply on a cylinder and gets expose to gas condensates, can absorb liquified condensates, swell, and finally seal the peripheral hole and prevents the gas flow Figure 5. This is a very efficient way to prevent gas migration.

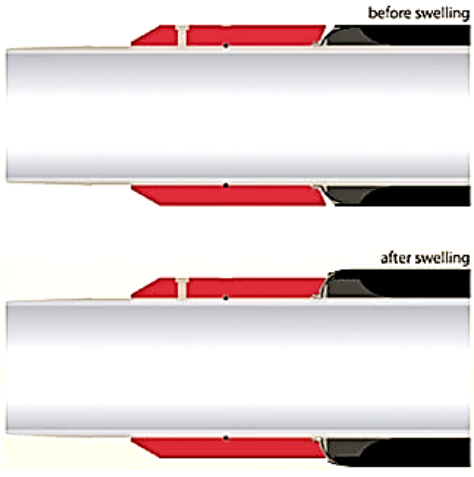


Figure 5 – Schematic of gas seal swelling

Sealing performance can estimate with Equation 1.

Equation 1: $\Delta P \times (HID^2 - SOD^2) = 4\mu_s P_s \times HID \times L$

HID: Hole ID

SOD: Seal OD

μ_s: Friction Factor (usually 0.35 in rubber – formation contact and 0.05 in rubber – casing contact)

P_s: Contact Pressure

L: Seal Diameter

Equation 1. shows that a gas seal with a length of 300 mm and an OD of 190 mm that is made by gas swellable rubber composition ESR – 1046, can seal an open hole with 203 mm ID by tolorating a differential pressure of about 1200 psi. Using 10 number of gas seals can provide about 12k sealing differential pressure that assures no gas migration.

4. Case History

A non-swellable class of gas migration preventing seals, used by Weatherford Inc. that firstly, introduced this technology. To prove that it works properly and assurantly, Weatherford Inc. did a very extended case study in UAE. 700 seal units used in 63 wells in a field with 82 well. Long term results shows no leakage in all 63 wells and other 19 wells showd decrease in production pressure and gas migration observed obviously (Elzeghaty, 2007).

5. Conclusions

PETROCO on-going reaserch and development on gas swellable seals shows that this type of gas seals are very efficient and assurant and very less expensive than conventional gas migration prevention methods and are risk free for use in oil and gas wells with no needing to surface and/or downhole operating considerations.

References

[1]. A. N. Corina, "Simulation of fluid flow through real microannuli geometries," Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021.
[2]. M. Alkhamis, "A Simple Classification of Wellbore Integrity Problems Related to Fluid Migration," Arabian Journal for Science and Engineering, 2019.
[3]. J. Wise, "Wellbore Characteristics that Control Debonding Initiation and Microannuli Width in Finite Element," Prtroleum Science and Engineering, 2020.
[4]. R. S. a. T. Vrålstad, "Visualization and Quantification of Fluid Flow through Degraded Cement Sheaths," in SPE Bergen One Day Seminar, 2016.
[5]. A. N. Corina, "The Effect of Casing-Pipe Roughness on Cement-Plug Integrity," in SPE/IADC Drilling Conference and Exhibhition, 2020.
[6]. R. Skorpa, "Visualization of Fluid Flow Through Cracks and Microannuli in Cement Sheath," SPE, 2018.
[7]. E. M. a. N. Y. Nikolay Yurkevich, "Continuous monitoring system for soil gas migration in leaking Oil and Gas wells," in IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2019.
[8]. S. Ahmed, "Review of gas migration and wellbore leakage in liner hanger dual barrier system: Challenges and implications for industry," Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020.
[9]. S. Z. Elzeghaty, "Cement Seal Units Eliminate Interzonal Communication," in SPE, Manameh- Bahrain, 2007.

آب‌بندهای متورم شونده با گاز برای جلوگیری از پدیده مهاجرت گاز در چاه‌های نفت و گاز

پوریا امینی‌زاده*، سعید محمودی، سید احمد افتخاری، علی زاهدی فر

شرکت کیا اکسین پترو پژوهان شریف (پتروکو)، شهرک صنعتی زاگرس، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: aminizadeh@thepetroco.com

چکیده:

مطالعات و بررسی‌ها نشان می‌دهد که علیرغم به‌کارگیری روش‌های مختلف در جلوگیری از خروج سیالات ناخواسته از چاه و افت فشار تولید چاه، باز هم این پدیده به‌طور متداول مشاهده می‌شود. چاه‌های نفت و گاز به دلایل مختلفی می‌توانند یکپارچگی خود را از دست داده و دچار آسیب‌های از دست رفتن یکپارچگی شوند. واحد تحقیق و توسعه شرکت پتروکو در حال انجام تحقیقات و مطالعات آزمایشگاهی بر روی محصولی است که می‌تواند به‌طور کارا و اطمینان بخش، مشکل خروج سیال و به‌طور خاص گاز از چاه را برطرف نموده و به حفظ یکپارچگی چاه کمک کند. در این مقاله بخشی از نتایج حاصل از این تحقیقات و آزمایش‌ها بر روی این نوع آب‌بند آورده شده است.

واژه‌های کلیدی: رابر، الاستومر، آب‌بند متورم شونده با گاز، پکر متورم شونده، مهاجرت گاز، یکپارچگی چاه، راه‌های خروج سیال از چاه، میکرو کانال استوانه‌ای

Support Layer for Composite Gas Separation Membranes to Separate Nitrogen from Light Hydrocarbons: Fabrication and Investigation

Behzad Ghasemi[1], Majid Esmaeili[2*], Alireza Behrooz Sarand[1], Bentolhoda Gholizadeh[2]

1. Chemical Engineering Faculty, Urmia University of Technology, Urmia, Iran
2. Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

Corresponding Author Email: majidesm2004@gmail.com

ABSTRACT:

This study looked at the production of the support layer that is utilized in composite membranes to separate nitrogen gas from light hydrocarbons such as methane gas. A constant pressure membrane permeation setup was used to evaluate the performance of the produced layer. In composite membranes, with a smooth surface of the support layer and by reducing its roughness, it is possible to coat the separating layer with the minimum possible thickness. AFM testing took place on the manufactured membranes for this reason. Viscosity was measured as a determining factor in the non-penetration of the support layer solution beneath the non-woven polyester fabric. At room temperature (25°C), the polymeric solution, with a viscosity of 3 Pa.s, did not penetrate under the non-woven fabric when dried at ambient temperature . Eventually, it was shown that the created support layer can be utilized at low pressures to create composite membranes for gas separation with high permeance.

Keywords: *PEI Support layer, Composite membrane, Gas separation, Nitrogen gas, Methane gas*

1. Introduction

Gas separation membranes have been used in a variety of procedures since the 1980s specifically the separation of nitrogen from the air, CO_2 from natural gas, and hydrogen from different refinery and petrochemical process streams. Many other applications use membranes on a smaller scale [1]. Composite gas separation membranes typically consist of a nonselective porous support layer underneath a selective, ultrathin top layer. Separation is carried out by the top layer, and mechanical strength is provided by the support. Only if the majority of the permeation resistance is found in this top layer would a composite membrane have selectivity that is near to the inherent selectivity of the top layer. The thickness of the selective layer must be kept to a minimum to create high-flux composite membranes. Thus, the porous support must be extremely permeable [2]. Silicone rubber is stretchy and soft. For this reason, a composite structure of the kind depicted in Figure 1 is used to create silicone rubber membranes. The mechanical strength is provided by non-woven support paper. This paper's pores are too big for the silicone rubber selective layer, which is typically less than 5 microns thick and occasionally even less than 1 micron, to be coated directly. Instead, a thinly microporous ultrafiltration support membrane is first applied to the paper. This membrane offers a smooth surface on which to coat the extremely thin silicone rubber layer [3].

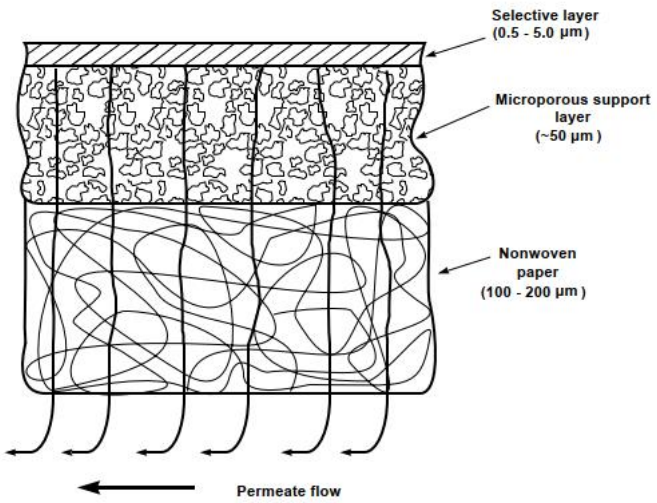


Figure 6-Schematic of a gas separation composite membrane [3]

In composite membranes, there is a direct correlation between the roughness of the support layer's surface and the possibility of coating with the active layer's minimum thickness. For instance, in a composite membrane with thick polydimethylsiloxane (PDMS) active layer, the flux is extremely low and will not be suitable for practical usage [4]. By producing membranes with an active layer that is only 0.5 microns thick or less, the low-flux issue would have been solved.[5]. In this work, polyetherimide (PEI) and polyvinylpyrrolidone (PVP k10) polymers were combined to create a support layer that can be used in gas-separation composite membranes. These two polymers have previously been used to create membranes, some of which are discussed. Salmanli et al. [6] and Güneş-Durak et al. [7] used a combination of polyetherimide (PEI), polyvinylpyrrolidone (PVP), and N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) materials to fabricate a membrane with a water purification approach in their earlier research. In a different instance, Wan Norharyat and Fauzi Ismail [8] investigated the fabrication of a hollow fiber membrane using a mixture of 17% by weight of PEI and 0% to 10% by weight of PVP with NMP solvent, that permeance numbers for methane and nitrogen gases were extremely low (1 and 1.3 GPU respectively).

2. Experimental

2.1 Materials

The polymers used in this work are polyetherimide (PEI) Ultem-1000 from Sabic Corporation and polyvinylpyrrolidone (PVP) K10 from Sigma Aldrich. Additionally, the Spanish Scharlau Company's N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP), Dimethylformamide (DMF), and the American Merck Company's 1,4-Dioxane were utilized as solvents.

2.2 Solution Preparation

To begin with, PEI granules and PVP k10 powder were placed in a vacuum oven at 65°C for 8 hours to ensure the absence of humidity remaining in the polymers. In addition, a certain amount of PVP K10 is weighted, Then three solutions of NMP, DMF, and 1,4-dioxane are added to it. The mixture is then placed in an oil bath with a mechanical stirrer at a temperature of 60°C, After 4 hours and the complete dissolution of PVP k10 in the solvent, the weighed amount of PEI is added to it. After a day, the solution is filtered through a 20-micron stainless steel mesh and degassed for 4 hours in a vacuum oven at 50 °C.

2.3 Fabrication of the bottom support layer used in gas separation composite membrane

A solution containing 20% by weight of PEI and 10% by weight of PVP k10 was prepared using the described previously method in solvents that contained 45% by weight of DMF, 20% by weight of NMP, and 5% by weight of 1,4-Dioxane. The viscosity of the aforementioned solution was determined to be 3.63 Pa.S using the physica mcr 501 rheometer from Anton-Paar. The prepared solution was then cast using a 200-micron Blade Film Applicator onto the nonwoven. Two sheet samples were made: one by drying at 25 °C for a day and the other by the Nonsolvent-induced phase separation (NIPS) method, which kept the solution and water at the same steady temperature (25 °C) for 15 minutes. Afterward, the sheet that was dried at 25 °C was soaked for a day in distilled water to dissolve and remove PVP. Since PVP is soluble in water, a porous structure will be produced by employing the NIPS method to build the membrane support layer or by soaking the dried sheet in water. In the interest of simplicity, we'll refer to the sheet created using the NIPS method as sheet number 1, the sheet dried at 25 °C as sheet number 2, and the sheet with the PVP removed as sheet number 3.

2.4 Membrane characterization

Atomic Force Microscopy (AFM) Universal SPM (Ambios Technology, USA) in the Tapping mode was used to evaluate the surface roughness of the layers that were fabricated.

3. Results and discussion

The permeance of support layers was measured using the device under the constant pressure mentioned in our previous work [9].

Table 1. The results of nitrogen and methane gas permeance test for the produced support layer sheets

Support layer sheet	Test Temperature (°C)	Pressure (bar)	Permeance (GPU)		Selectivity
			N_2	CH_4	$\alpha\ CH_4/N_2$
1	25	1	6681	9568	1.43
2	25	1	0	0	0
3	25	1	4585	6363	1.39

Polydimethylsiloxane is one of the most often utilized materials for the active layer, as was previously noted. For a layer of this material that is one micron thick, the permeation values for nitrogen and methane gases will be 400 and 1184 GPU [10, 11], respectively. Assuming a layer of PDMS that is half a micron thick, the penetration resistance from the side of the support layer will not reach the membrane.

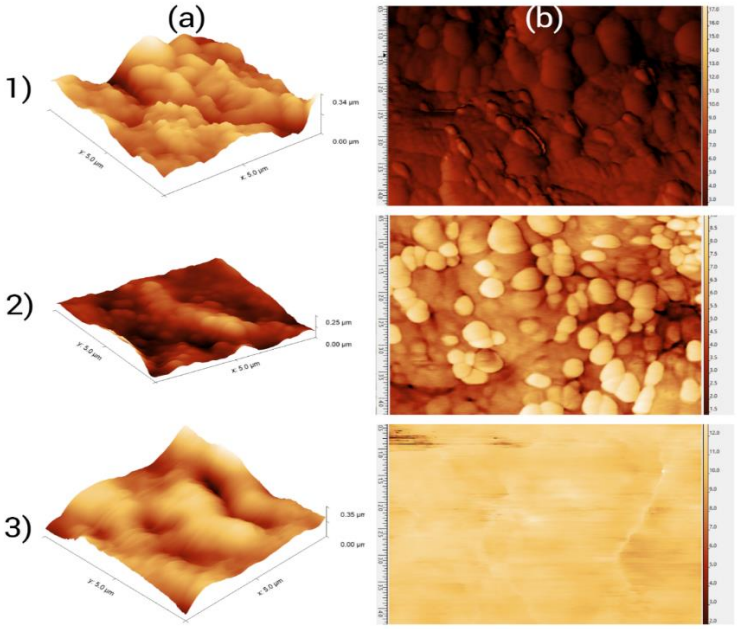


Figure 7- AFM image of sheets 1, 2, and 3 a) Topographic image b) Phase Image

The average roughness for sheets number 1 and 2 was determined to be 182.4 and 73.4 nm, respectively. Figure 2 illustrates how sheet No. 2's surface roughness is significantly lower than sheet No. 1's, providing for the coating of a very thin separation layer (less than one micron). To develop a composite membrane with high flux, an experimental design is required to determine the ideal composition of the solution % of the separating layer (e.g. silicone rubber). The method and length of solvent release may have a role in sheet 1's increased roughness. With the NIPS method, the solvent is extracted from the mixture in a brief amount of time (for example, 15 minutes). This issue results in the formation of a finger-like shape inside the layer structure, which raises the surface's average roughness. In contrast, sheet 2's solvent slowly evaporates at room temperature, giving the polymers enough time to gradually overlap one another and create a flat, smooth surface.

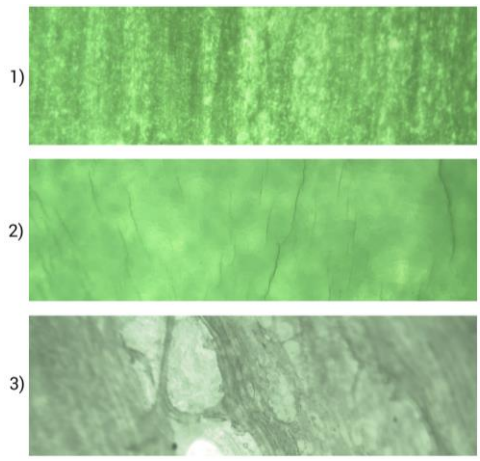


Figure 8- 400X zoomed-in microscopic picture of sheets 1, 2, and 3's surface

In Figure 3, microscopic images of the surface of membranes 1, 2, and 3 are shown using OPTIKA-B-383PLi digital microscope, which is evident by comparing images 2 and 3 of the effect of PVP exit and the porosity and holes created into the membrane structure.

4. Conclusions

In the research, more than ninety percent of the support layers of composite membranes are produced by the NIPS method, which usually leads to the creation of a porous structure and, as a result, a surface with a high average roughness. The high roughness of the surface of the support layer prevents the coating of the active layer with minimum thickness. As a potential theory, the dense support layer was produced at 25 °C and after PVP was removed, its permeability numbers were measured for nitrogen and methane gases. The results of permeances and surface roughness showed that it is possible to use this method for coating with minimum thickness for the active layer. But there are still big problems, such as the long time needed to produce this type of membrane on an industrial scale, which requires more study and investigation. In sheet number 3, PVP is taken from the surface as well as from underneath the membrane, which is likely what caused the surface's uneven structure. The next work will coat the active layer on top of the support layer. It has a thick structure that prevents PVP from penetrating below the surface. In the future, looking into this matter could yield useful results.

References

[1]. Baker, R.W. and B.T. Low, Gas Separation Membrane Materials: A Perspective. Macromolecules, 2014. 47(20): p. 6999-7013.
[2]. Pinnau, I., et al., Gas permeation through composite membranes. Journal of Membrane Science, 1988. 37(1): p. 81-88.
[3]. Baker, R.W., Membranes for vapor/gas separation. Membrane Technology and Research, Inc.: Menlo Park, CA, USA, 2006.
[4]. Hang, Y., et al., Mechanical properties and interfacial adhesion of composite membranes probed by in-situ nano-indentation/scratch technique. Journal of Membrane Science, 2015. 494: p. 205-215.
[5]. Baker, R.W.P.A., CA), Louie, Jenny (Fremont, CA), Pfromm, Peter H. (Palo Alto, CA), Wijmans, Johannes G. (Menlo Park, CA), Ultrathin composite metal membranes. 1989, Membrane Technology & Research, Inc. (Menlo Park, CA): United States.
[6]. Mutlu Salmanli, Ö., et al., Effect of PVP concentration on prepared PEI membranes for potential use on water treatment: effect of additive on membranes prepared for water treatment. Water Supply, 2019. 19(7): p. 2072-2078.
[7]. Güneş-Durak, S., T. Ormancı-Acar, and N. Tüfekci, Effect of PVP content and polymer concentration on polyetherimide (PEI) and polyacrylonitrile (PAN) based ultrafiltration membrane fabrication and characterization. Water Sci Technol, 2018. 2017(2): p. 329-339.
[8]. Norharyati, W. and A. Ismail, Fabrication and characterization of PEI/PVP-based carbon hollow fiber membranes for CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 separation. AIChE Journal, 2012. 58.
[9]. Esmaeili, M. and B. Gholizadeh, The influence of polar solvents type applied in the membrane manufacturing process on the structure and performance of PEI/PDMS composite membranes, in 4th International Conference on the New Technologies in the Oil, Gas and Petrochemical Industries. 2022: Tehran, Iran.
[10]. Lin, H., et al., Dehydration of natural gas using membranes. Part I: Composite membranes. Journal of Membrane Science, 2012. 413-414: p. 70-81.
[11]. Merkel, T.C., et al., Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane). Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2000. 38(3): p. 415-434.

ساخت و بررسی لایه نگه‌دارنده مورد استفاده در غشای کامپوزیت جداسازی گاز نیتروژن از هیدروکربن‌های سبک

بهزاد قاسمی[۱]، مجید اسماعیلی[۲*]، علیرضا بهروز سرند[۱]، بنت الهدی قلی زاده[۲]

۱. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران
۲. پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی پلیمری و پتروشیمیایی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: majidesm2004@gmail.com

چکیده:

در این پژوهش ساخت لایه نگه‌دارنده مورد استفاده در غشاهای کامپوزیتِ جداسازیِ گازِ نیتروژن از هیدروکربن‌های سبک مانند گاز متان مورد مطالعه قرار گرفت. برای بررسی عملکرد لایه تولید شده، از دستگاه تراوایی غشا در فشار ثابت استفاده گردید. در غشاهای کامپوزیت هرچه سطح لایه نگه‌دارنده صاف‌تر و با زبری کمتر باشد امکان لایه نشانی لایه جداساز با حداقل ضخامت ممکن میسر می‌شود؛ به همین منظور تست AFM از غشاهای تولید شده گرفته شد. همچنین ویسکوزیته به‌عنوان پارامتر تعیین‌کننده در عدم نفوذِ محلولِ لایه نگه‌دارنده به زیر پارچه بافته نشده‌ی پلی‌استری اندازه‌گیری شد. در دمای محیط (۲۵ °C) محلول با ویسکوزیته بیشتر از 3 Pa.s و روش خشک‌کردن در دمای محیط به زیر پارچه بافته نشده نفوذ نکرد. در پایان نتیجه گرفته شد که می‌توان در فشارهای پایین از لایه نگه‌دارنده تولید شده برای تولید غشاهای کامپوزیتِ جداسازی گاز با تراوایی بالا استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: لایه نگه‌دارنده، غشای کامپوزیت، جداسازی گاز، گاز نیتروژن، گاز متان

Measuring Capillary Pressure-Saturation Curves Using Thermomechanical Analysis of Drill Cuttings

Amirhossein Khalaj, Alireza Bahramian*

Institute of Petroleum Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: abahram@ut.ac.ir

ABSTRACT:

Capillary pressure-saturation (Pc-Sw) curves are of paramount significance in reservoir analysis, modeling, and evaluation for several reasons. They provide crucial information about fluid distribution in porous media and can be used to forecast oil recovery, locate oil-water and gas-oil contacts, formulate reservoir simulation models, and calculate fluid relative permeability. However, conventional experimental methods for capillary pressure measurement are beset with several limitations. The centrifuge method, for instance, involves complex analysis that can lead to calculation errors, while the mercury injection method requires the use of hazardous mercury, which is damaging to the core, and is also considered disposable. Furthermore, dynamic methods are often time-consuming and expensive. These methods are limited by their reliance on core samples, which are often in short supply, due to the high cost of coring. In Iran, for instance, only 10% of drilled wells include the coring process, leaving core samples unavailable for almost 90% of the wells.

Drill cuttings, however, are readily available for every single well, as they are produced without any extra cost during the drilling process. To the best of our knowledge, there is currently no method for measuring the Pc-Sw curve from drill cutting samples. In this study, we present a novel setup based on thermomechanical theory for investigating capillary pressure using drill cuttings. This experimental method takes 3 to 4 hours per sample and is significantly more cost-effective compared to conventional methods. Additionally, the thermodynamic modeling employed in this method permits the measurement of imbibition and drainage curves in all directions of the rock sample, providing highly accurate capillary pressure data.

Keywords: *Capillary Pressure, Drainage, Imbibition, Oil Initially In Place, Initial Saturation Distribution, Drilling Mud Window, Oil-Water Contact*

1. Introduction

The retention capacity of a formation to retain water is a crucial reservoir property that depends on several factors, including capillary size, rock texture, wettability, fluid properties (interfacial tension), density differences between fluid pairs, and formation saturation history. The distribution of capillary pressures in a reservoir affects the saturation distribution of fluids (such as oil, water, and gas), and thus impacts the estimation of hydrocarbon reserves. Carbonate reservoirs, in particular, exhibit a high degree of large- and small-scale heterogeneity, making the accurate appraisal of capillary pressure distribution a challenging task. However, since heterogeneity strongly impacts capillary pressure behavior, reliable laboratory measurements of small-scale heterogeneity (at the cm scale) and realistic up-scaling modeling are crucial for a better understanding of reservoir fluid distribution [1].

Capillary pressure is typically measured in core analysis laboratories using four methods: Centrifuge capillary pressure, Semi-permeable membrane, Mercury-air (mercury injection), and Dynamic method [2-5]. Although these experimental methods have shown informative results, they rely on the availability of core samples, which is unavailable for more than 90% of the wells in Iranian oil fields.

In this study, we propose a novel setup based on the thermomechanical theory for investigating capillary pressure of drill cuttings. We also developed an algorithm integrated with Sigma700 software to evaluate the drainage and imbibition curves. By accurately measuring the amount of adsorbed and evaporated fluid in drill cuttings, we were able to determine the capillary pressure and examine the drainage and imbibition curves.

2. Experimental

The Sigma 700 OneAttension setup features a highly precise balance and is equipped with software that can record real-time results. To enhance its capabilities, an additional setup was implemented to measure the amount of fluid absorbed and evaporated by drill cuttings, as depicted in Figure 1. The setup consists of a container and a sample holder for the drill cuttings, with a diameter of 70 mm and a length of 85 mm. To minimize liquid vaporization, a glass cap with a 2 mm diameter hole was placed on top of the container to accommodate the passage of the Sigma700 measuring line. Four different types of thin sections from a core plug associated with the Ahvaz oil field were tested for fluid presence. It should be noted that the air/brine capillary pressure of the core plug was measured using the centrifuge method. To perform the test, 10 cc of distilled water was added to the container as the evaporating fluid, and the thin section was positioned on top of the fluid with a defined interspace to absorb the evaporated water. The recorded data reflects the imbibition curve of capillary pressure. Finally, the container was removed to allow the absorbed water to evaporate from the thin section, resulting in the recorded data reflecting the drainage curve of capillary pressure.

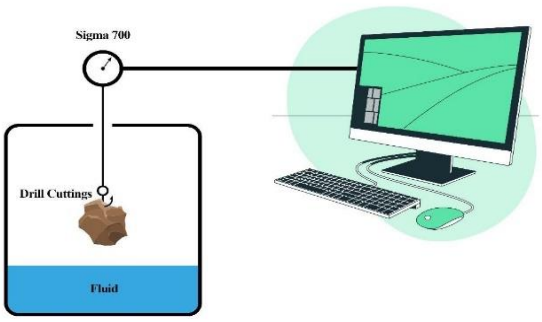


Figure 1. Graphical presentation of the novel setup based on the thermomechanical theory

3. Results and discussion

In order to observe the behavior of condensation and evaporation, two tests were carried out in the presence of water and air, respectively. To ensure that the measurements are repeatable, the procedure was repeated on all thin sections. The results of the recorded data for each imbibition and drainage curve were averaged because of the heterogeneity of core plugs. Figure 2 displays the results of the imbibition and drainage curves in a carbonate sample.

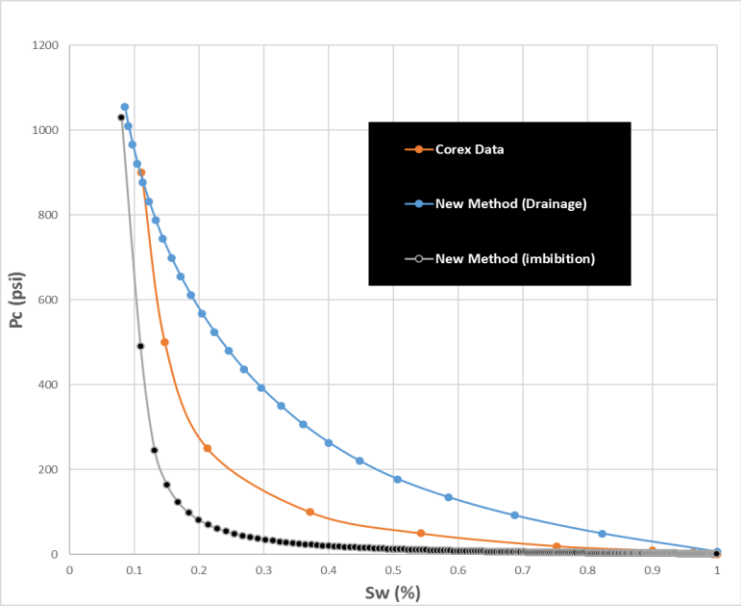


Figure 9. Imbibition and drainage curves of capillary pressure with the new method in comparison with the centrifuge method

There is a close match between the imbibition and drainage curves using this method and the air/brine capillary pressure curves using the centrifuge method, as shown in figure 2. Because of heterogeneity and anisotropy of the sample, these curves do not exactly match each other. As opposed to the centrifuge method where capillary pressure is measured only in the injection direction, in our method, capillary pressure is measured in every direction (free dimension).

For the water-wet case in the primary drainage cycle, pressure is required for the nonwetting phase to displace the initially pore-filling water to irreducible water saturation, Swirr. When the rock is exposed to water at Swirr, it will spontaneously absorb water and reach a certain saturation of water at zero capillary pressure (and a saturation of nonwetting hydrocarbons). This is referred to as spontaneous primary imbibition (positive or static). These two types of capillary pressure curves are evaluated in our method.

4. Conclusions

The relationship between fluid condensation and evaporation on drill cuttings pertains to imbibition and drainage curves, respectively. Through capillary pressure measurement utilizing drill cuttings, which serve solely for the purpose of determining lithology, valuable information regarding the reservoir rock's capillary pressure can be obtained. In this manner, the drill cuttings become useful and capillary pressure tests can be performed at any desired depth, ranging from the surface to the reservoir. One of the crucial applications of capillary pressure in drilling involves determining the optimal drilling mud

window and weight, in order to align mud pressure with formation pressure. Accurate knowledge in this regard can minimize formation damage caused by mud invasion, increase the rate of penetration, reduce drilling time, and ultimately lower drilling costs.

References

[1] McPhee, C., J. Reed, and I. Zubizarreta, Capillary pressure, in Developments in Petroleum Science. 2015, Elsevier. p. 449-517.

[2] Brown, H.W.J.J.o.P.T., Capillary pressure investigations. 1951. 3(03): p. 67-74.

[3] Bruce, W. and H. Welge. The restored-state method for determination of oil in place and connate water. in Drilling and production practice. 1947. OnePetro.

[4] Purcell, W.J.J.o.P.T., Capillary pressures-their measurement using mercury and the calculation of permeability therefrom. 1949. 1(02): p. 39-48.

[5] Slobod, R., A. Chambers, and W.J.J.o.P.T. Prehn, Use of centrifuge for determining connate water, residual oil, and capillary pressure curves of small core samples. 1951. 3(04): p. 127-134.

اندازه‌گیری منحنی‌های فشار مویینگی- اشباع با استفاده از آنالیز ترمومکانیکی کنده‌های حفاری

امیرحسین خلج، علیرضا بهرامیان*

انستیتو مهندسی نفت، دانشگاه تهران، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: abahram@ut.ac.ir

چکیده:

منحنی‌های فشار مویینگی-اشباع به دلایل متعددی در تحلیل، مدل‌سازی و ارزیابی مخزن از اهمیت بالایی برخوردار هستند. آن‌ها اطلاعات مهمی در مورد توزیع سیال در محیط‌های متخلخل ارائه می‌دهند و می‌توانند برای پیش‌بینی بازیافت نفت، تعیین محل تماس نفت-آب و گاز-نفت، فرموله کردن مدل‌های شبیه‌سازی مخزن، و محاسبه نفوذپذیری نسبی سیال استفاده شوند. با این حال، روش‌های آزمایشگاهی مرسوم برای اندازه‌گیری فشار مویینگی با محدودیت‌های متعددی مواجه هستند. به‌عنوان مثال، روش سانتریفیوژ شامل تجزیه و تحلیل پیچیده‌ای است که می‌تواند منجر به اشتباهات محاسباتی شود، درحالی‌که روش تزریق جیوه نیاز به استفاده از جیوه خطرناک دارد که به مغزه آسیب می‌زند و همچنین یک بار مصرف در نظر گرفته می‌شود. علاوه بر این، روش دینامیک اغلب وقت‌گیر و گران هستند. این روش‌ها به دلیل اتکا به نمونه‌های مغزه که اغلب کمیاب هستند، به دلیل هزینه بالای مغزه گیری محدود می‌شوند. به‌عنوان مثال، در ایران، تنها ۱۰ درصد از چاه‌های حفر شده شامل فرآیند مغزه گیری می‌شود و نمونه‌های مغزه برای تقریباً ۹۰ درصد چاه‌ها در دسترس نیست.

با این حال، کنده‌های حفاری برای هر چاه به‌راحتی در دسترس هستند، زیرا بدون هیچ هزینه اضافی در طول فرآیند حفاری تولید می‌شوند. در حال حاضر هیچ روشی برای اندازه‌گیری منحنی‌های فشار مویینگی-اشباع با استفاده از کنده‌های حفاری وجود ندارد. در این مطالعه، ما یک روش جدید بر اساس تئوری ترمومکانیکی برای بررسی فشار مویینگی با استفاده از کنده‌های حفاری ارائه می‌کنیم. این روش آزمایشگاهی برای هر نمونه ۳ تا ۴ ساعت طول می‌کشد و در مقایسه با روش‌های معمولی به‌طور قابل‌توجهی مقرون به‌صرفه‌تر است. علاوه بر این، مدل‌سازی ترمودینامیکی بکار گرفته شده در این روش امکان اندازه‌گیری منحنی‌های آشام و تخلیه را در تمام جهات نمونه سنگ فراهم می‌کند و داده‌های فشار مویینگی بسیار دقیق را ارائه می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: فشار مویینگی، تخلیه، آشام، نفت درجا مخزن، توزیع اشباع اولیه، پنجره گل حفاری، سطح تماس نفت-آب

Removal of Congo Red Using Hydrodynamic Cavitation Combined with Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Irradiation

Abolfazl Dehghani, Salman Movahedi-Rad, Soroush Bardaran*

Department of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

Corresponding Author Email: Soroush_Baradaran@iust.ac.ir

ABSTRACT:

Congo red dye is a synthetic diazoic dye used in the textile industry that has harmful effects on human health and the environment. In this research, the decolorization and removal of Congo red from model wastewater was investigated by advanced oxidation processes. For such a purpose, hydrodynamic cavitation alone (HC), hydrodynamic cavitation with hydrogen peroxide (HC+H_2O_2) and hydrodynamic cavitation with hydrogen peroxide and ultraviolet irradiation (HC+UV+H_2O_2) were investigated. According to the obtained experimental results following 120 min of treatment, removal efficiency of the aforementioned processes were 5.5%,77.7% and 91%, respectively. Also, the kinetic rate constants and the yield efficiency of the processes were calculated and the values related to that of the combined process of HC+UV+H_2O_2 were 2.35×10^{-2} min^{-1} and 7.5×10^{-3} $mg\ kj^{-1}$.

Keywords: *Hydrodynamic Cavitation(HC), Advanced Oxidation Processes(AOP), Congo red, Ultra Violet radiation* (UV)

1. Introduction

Following the industrial revolution in the world, human and the environment have Encountered tremendous changes and developments, especially in the middle of the 20th century. One of the major contributer to the pollution and destruction of the environment is the industries effluent. In recent years, textile industries wastewater is becoming a major environmental problem due to existence of hazardous toxic dyes. It is estimated that approximately 18-20% of the total production of dyes is directly discharged into the environment[1, 2]. Azo dyes are a group of synthetic dyes that account for about 70% of industrial consumption annually. This molecules contain one or various azo groups (–N=N–) as chromophore, that links aromatic rings[3]. It has been found that these pollutants are toxic, carcinogenic, mutagenic and bactericide[4]. Because of the complex structure and high toxicity of azoic dyes, conventional biological method usually results very low efficiency in decolorization and detoxification [5]. Congo red ($C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$) is a highly toxic synthetic diazoic dye with a high molecular weight and complex molecular structure[6]. This complex dye is commonly used in textile industries and causing several environmental and health problems, such as cancer, gene alteration, lungs, and kidney diseases[7]. Hence it is necessary to develop an environmentally friendly and energy-efficient technique which will ensure effective removal of congo red before releasing it into the environment. In recent years, advanced oxidation processes (AOP) as an of the effective methods for removing recalcitrant and toxic pollutants have attracted widespread attention. AOP is defined as the processes that produce a sufficient amount of radicals to oxidize the pollutants that present in the effluent water[5]. In the literature, hydrodynamic cavitation (HC) has been mentioned as one of the advanced oxidation methods and also as a process intensifying technique[1]. in this process As wastewater flows through the cavitation device such as an venturi, fluid velocity increase leads to a decrease in pressure. Subsequently The cavities are formed at the throat of a venturi or orifice where pressure falls below the vapor pressure of the liquid. In the downstream of the cavitating device, when pressure recovers these cavities collapse violently resulting high temperatures of 5000K and pressures of 1000atm. Under such condition water molecules dissosiate and hydroxyl radicals produce[8, 9]. The efficiency of hydrodunamic cavitation in combination with advanced oxidation processes is highly dependent on the type of pollutant and operating conditions and therefore the case study of pollutants is necessary. In the current study, the degradation of Congo Red has been studied using cavitation based AOP. The kinetic and yield efficiency of the process have also been investigated. It is the first time that the removal of this compound has been studied by HC process in Cobination with Ultraviolet irradiation.

2. Experimental

Congo red ($C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$) and Hydrogen peroxide (35 % w/v) were purchased from a Merck (Germany). The concentration of Congo red were measured using UV–vis spectrophotometer (Photonix AR/2015) at the wavelengths of 487 nm. The schematic representation of experimental setup of HC used in the present work has been depicted in Fig.1. transparent cylindrical storage tank, a centrifugal pump (ABARA PRA, 0.5 HP), a venturi as a cavitating device, two pressure gauges, a ultrasonic flowmeter and four manual valves are the essentials of this set-up. The geometric details of circular venturi used as cavitating device in the preset work have been reported by Abbas-Shiroodi et al[10]. The discharge side of the storage tank is connected to the suction side of the pump and the discharge side of the pump is divided into a main line and a bypass line. The main line involves the HC reactor and the bypass line consists of a manual valve utilized for adjusting the pressure of the main line. A cooling coil installed in the storage tank is employed to maintain temperature. All the experiments were carried out with an initial dye concentration of 20 mg/l. The operating pressure and temperature were maintained at 3 bar and 35 ± 2 °C, respectively. All the experiment cunducted in 120 min and samples were collected at particular interval for analysis. To the withdrawn sample, methanol was added immediately as a quenching agent for residual oxidant in the reaction mixture. For the combined process of HC and UV,

two UV lamps (TUV 16W 4P SE UNP/32) with total output power of 32 W each with a dominant wavelength of 254 nm were inserted inside the quratz tube in the feed tank.

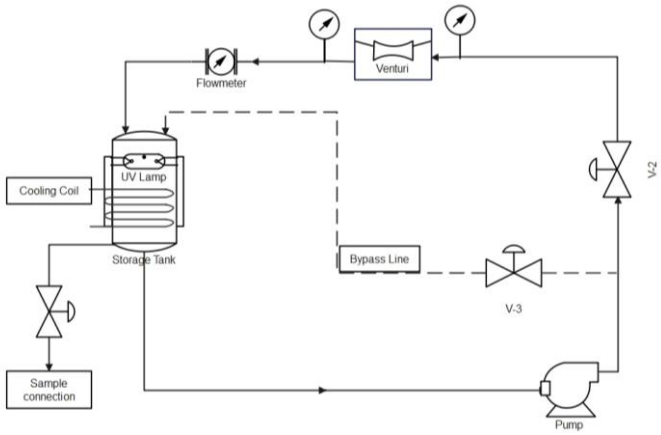


Figure 1- Schematic representation of exprimental set-up

3. Results and discussion

In this wok Decolorization of congo red with hydrodynamic cavitation mainly occurs via reaction of dye molecules with hydroxyl free radicals (•OH). Hydroxyl radical is strong oxidizing agent high oxidation potential of 2.8 V, which can diffuse among the bulk of fluid and cause pollutant molecules to degrade. According to Eq. (1) and Eq. (2) This free radical can be produced by water moelcules dissociation via cavitation or UV irradiation [11]. Also hydrogen peroxide is conventional oxidizing agen with relatively high oxidation potential (1.78 V) that can produce hydroxyl radical via cavitation and UV irradiation according to Eq. (3) and Eq. (4) [12].

$$H_2O \xrightarrow{HC} OH^{\cdot} + H^{\cdot} \quad (1)$$

$$H_2O + hv \rightarrow OH^{\cdot} + H^{\cdot} \quad (2)$$

$$H_2O_2 \xrightarrow{HC} 2OH^{\cdot} \quad (3)$$

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH^{\cdot} \quad (4)$$

At constant temperature of 35±2 °C and the inlet pressure of 3 bar combined different experiments conducted in 120 min . According to figure 2. at the end of combined operations of hydrodynamic cavitation alone (HC), cavitation with hydrogen peroxide (HC+H_2O_2) and cavitation with hydrogen peroxide and ultraviolet irradiation (HC+UV+H_2O_2) extent of degradation were 5.5%,77.7 and 91% respectively. The obtained results indicate that the combined process HC+UV+H_2O_2 has the highest amount of color removal, which is due to the production of hydroxyl radicals from multiple mechanisms. It can also be concluded that although a cavitation system with low energy consumption does not play a significant role in oxidation, it plays a significant role in intensifying other processes. also Result of the kinetic study based on assuming pseudo-first order rate constant is seen in figure 3. The first order rate constant best process HC+UV+H_2O_2 was of 2.35×10^{-2} min^{-1}.

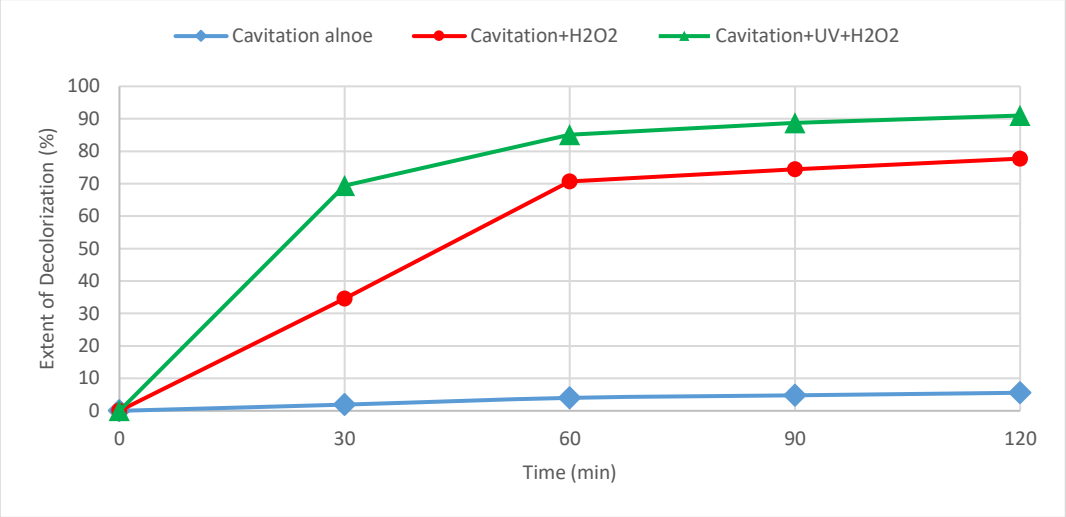


Figure 2- Extent of decolorization (P=3bar, [congo red]$_0$=20 ppm, [H2O2]=100 ppm).

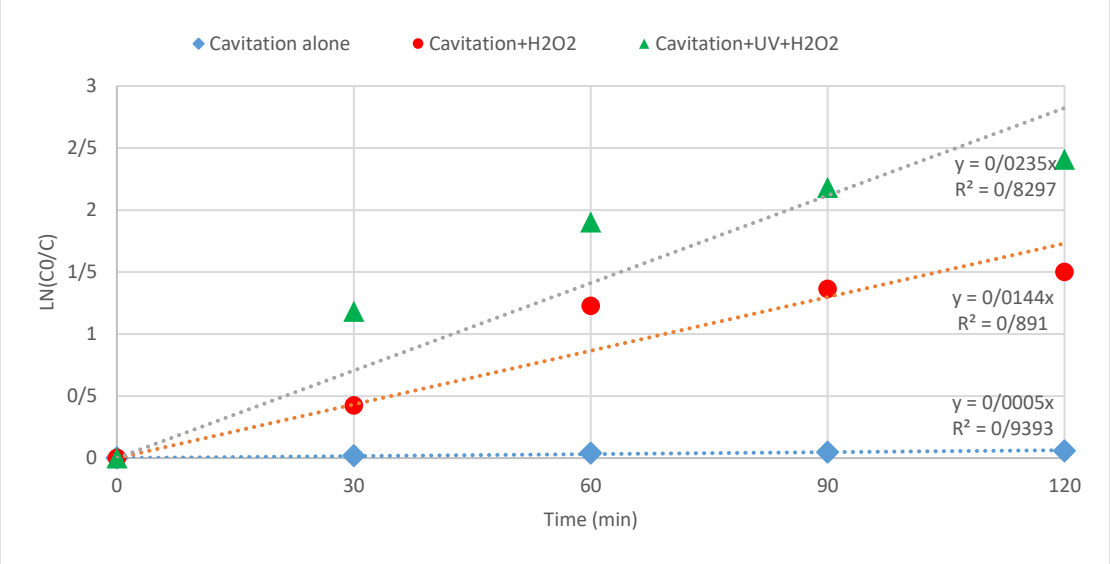


Figure 3- Kinetics of decolorization (P=3bar, [congo red]$_0$=20 ppm, [H2O2]=100 ppm)

The yield efficiency of processes is calculated in order to determine the pump energy required for the degradation of specific amount of pollutants according to the following Eq. 5[13]:

$$\eta = \frac{\Delta C}{E_{Pump}} \quad (5)$$

Where η, ΔC, and Epump represent yield efficiency in mg/kJ, the amount of pollutant removal during a specific time in mg, and pump energy consumed at that specific time in kJ ($Epump = pomp\ power\ (kW) \times time\ (second)$). According to figure 4. the combined process of HC+UV+H_2O_2 is more efficient than other processes. The yield efficiency of this process was

7.5×10^{-3}mg kj^{-1} in 120 min, while The yield efficiency $HC+H_2O_2$ and $HC+H_2O_2$ were 6.1×10^{-3}mg $kj^{-1}$and 4.3×10^{-4}mg kj^{-1} respectively. Using the combined process of $HC+UV+H_2O_2$, the yield efficiency reached a peak at 30 min and then continuously dropped. This trend may be because of the high concentration of the oxidant in the first 30 min of experiment.

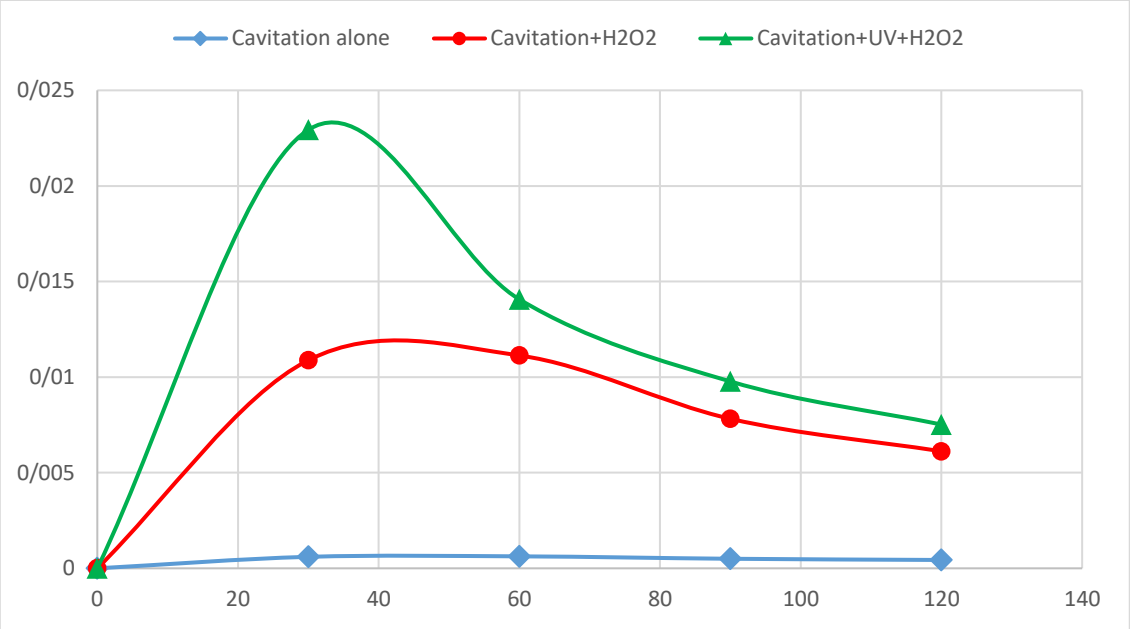


Figure 4- Yield efficiency of different processes.

Table 1. Comparison of different processes

Process	Extent of degradation (%)	$K \times 10^3$ min^{-1}	yield efficiency $\times 10^3$ min^{-1}
Only HC	5.5	0.5	7.5
$HC+H_2O_2$	77.7	14	6.1
$HC+UV+H_2O_2$	91	23	0.43

4. Conclusions

The hybrid process consist of cavitation, Ultriviolet irradiation and hydrogen peroxide injection was utilized for the decolorization of Congo red. in the 120 min of treatment time, best result attributed to the combined process $HC+UV+H_2O_2$, which the pollutant removal rate, kinetic rate constant, and yield efficiency were 91%, 2.35×10^{-2} min^{-1} and 7.5×10^{-3}mg kj^{-1} respectively. Also based on the low removal efficiency of hydrodynamic cavitation alone compare to the hybrid processes, It can be concluded that although a cavitation system with low energy consumption does not play a significant role in oxidation, it plays a significant role in the intensifying of other processes.

References

[1]. S. Rajoriya, S. Bargole, and V. K. Saharan, "Degradation of a cationic dye (Rhodamine 6G) using hydrodynamic cavitation coupled with other oxidative agents: Reaction mechanism and pathway," Ultrasonics sonochemistry, vol. 34, pp. 183-194, 2017.

[2]. J .Wang et al., "Investigation on the sonocatalytic degradation of acid red B in the presence of nanometer TiO_2 catalysts and comparison of catalytic activities of anatase and rutile TiO2 powders," Ultrasonics sonochemistry, vol. 14, no. 5, pp. 545-551, 200۷

[3]. [L. Labiadh, A. Barbucci, G. Cerisola, A. Gadri, S. Ammar, and M. Panizza, "Role of anode material on the electrochemical oxidation of methyl orange," Journal of Solid State Electrochemistry, vol. 19, pp. 3177-3183, 2015.

[4]. D. Rawat, V. Mishra, and R. S. Sharma, "Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes," Chemosphere, vol. 155, pp. 591-605, 2016.

[5]. S. Rajoriya, S. Bargole, S. George, and V. K. Saharan, "Treatment of textile dyeing industry effluent using hydrodynamic cavitation in combination with advanced oxidation reagents," Journal of Hazardous Materials, vol. 344, pp. 1109-1115, 2018.

[6]. Y. Shen, Y. Zhou, Z. Zhang, and K. Xiao, "Cobalt–copper oxalate nanofibers mediated Fenton degradation of Congo red in aqueous solutions," Journal of industrial and engineering chemistry, vol. 52, pp. 153-161, 2017.

[7]. N. S. Shah et al., "Synergistic effects of H2O2 and S2O82− in the gamma radiation induced degradation of congo-red dye: Kinetics and toxicities evaluation," Separation and Purification technology, vol. 233, p. 115966, 2020.

[8]. B. Wang, H. Su, and B. Zhang, "Hydrodynamic cavitation as a promising route for wastewater treatment–A review," Chemical Engineering Journal, vol. 412, p. 128685, 2021.

[9]. V. Moholkar and A. Pandit, "Modeling of hydrodynamic cavitation reactors: a unified approach," Chemical engineering science, vol. 56, no. 21-22, pp. 6295-6302, 2001.

[10]. Z. Abbas-Shiroodi, M.-T. Sadeghi, and S. Baradaran, "Design and optimization of a cavitating device for Congo red decolorization: experimental investigation and CFD simulation," Ultrasonics Sonochemistry, vol. 71, p. 105386, 2021.

[11]. S. Das, A. P. Bhat, and P. R. Gogate, "Degradation of dyes using hydrodynamic cavitation: Process overview and cost estimation," Journal of Water Process Engineering, vol. 42, p. 102126, 2021.

[12]. M. Čehovin et al., "Hydrodynamic cavitation in combination with the ozone, hydrogen peroxide and the UV-based advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water," Ultrasonics Sonochemistry, vol. 37, pp. 394-404, 2017.

[13]. Z. Askarniya, M.-T. Sadeghi, and S. Baradaran, "Decolorization of Congo red via hydrodynamic cavitation in combination with Fenton's reagent," Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, vol. 150, p. 107874, 2020.

حذف رنگ سرخ کنگو با استفاده از کاویتاسیون هیدرودینامیک همراه با پراکسید هیدروژن و تابش اشعه ماوراء بنفش

ابوالفضل دهقانی، سلمان موحدی راد، سروش برادران*

دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، نارمک، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول:Soroush_Baradaran@Iust.ac.ir

چکیده:

رنگ سرخ کنگو یک رنگ مصنوعی دیازوئیک است که در صنعت نساجی استفاده می‌شود و بسیار سمی است که اثرات مضری بر سلامت انسان و محیط‌زیست دارد. در این تحقیق رنگ‌زدایی و حذف قرمز کنگو از پساب با فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته و کاویتاسیون هیدرودینامیک مورد بررسی قرار گرفت. فرآیندهای ترکیبی کاویتاسیون هیدرودینامیک به‌تنهایی (HC)، کاویتاسیون هیدرودینامیک با پراکسید هیدروژن ($HC+H_2O_2$) و کاویتاسیون هیدرودینامیک با پراکسید هیدروژن و تابش فرابنفش ($HC+UV+H_2O_2$) مورد بررسی قرار گرفت و در ۱۲۰ دقیقه از فرایند، راندمان حذف این فرآیندها به ترتیب ۵،۵، ۷۷،۷ و ۹۱ درصد بودند. همچنین، ثابت‌های سرعت سینتیکی و بازدهی انرژی فرآیندها محاسبه شد و مقادیر مربوط به فرآیند ترکیبی کاویتاسیون هیدرودینامیک با پراکسید هیدروژن و تابش فرابنفش به ترتیب به میزان $2.35\times10^{-2}\ min^{-1}$ و $7.5\times10^{-3} mg\ kj^{-1}$ بود.

واژه‌های کلیدی: کاویتاسیون هیدرودینامیک، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، سرخ کنگو

Conceptual Design of an Integrated Process Including Heat and Mass Exchange Networksand Renewable Energy

Mohammad Mostafa Dadashinejad, Nassim Tahouni*, Mohammad Hassan Panjeshahi
School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: ntahuni@ut.ac.ir

ABSTRACT:

Many process industries include complex networks of mass and heat transfer units. Although these units are separately considered during the design and optimization stages, they have some interactions that affect overall performance; therefore, considering these interactions is critical to find an optimal and practical design. The aim of this research is to use a conceptual method to design a process including mass and heat exchange networks emphasizing the application of renewable energy in chemical industries. For this purpose, the process of removing ammonia from the ammonia-rich gaseous streams using a water-based solvent as mass separating agent (MSA) and then regeneration of the ammonia-rich external MSA stream with steam stripping was investigated. In comparison with results of a mathematical method, the consumption of solvent reduced by about 67% while the number of mass exchange units remained the same, resulting in a 20% reduction of the total annualized cost.

Keywords: *Pinch technology, Renewable energy, Heat exchange network, Mass exchange network, Chemical process*

1. Introduction

Many process industries involve complex heat and mass networks. Despite the accuracy and effectiveness of mathematical methods in the synthesis and optimization of complex heat exchange networks (HENs) and mass exchange networks (MENs), engineering practitioners prefer the conceptual methods because mathematical techniques are difficult to master and formulate [1]. El-halwagi and Manousiouthakis developed mass pinch concepts for the first time by analogy with the heat pinch method [2]. Later, Hallale and Fraser improved their work to target capital costs of MEN and meet the targets in design step [3]. Yanwarizal et al. introduced a graphical method based on the mass pinch concepts, but with different vision. This method presents a stream composition versus mass load plot (SCMP) developed to guarantee vertical mass transfer in mass exchange units, allowing MEN targeting and design to be done in a single diagram. The network design can be obtained by translating SCMP curves to a mass allocation network and targeting (MANT) diagram [1]. Isafiade and Short synthesized and optimized a solar thermal system integrated with a combined mass and heat network by mathematical approach [4]. They used a superstructure and a multi-period approach to obtain a model for unpredictable availability of solar energy.

This work aims to propose a conceptual method for integrating combined mass and heat networks using a renewable source of energy.

2. Problem Statement

Table 1 shows a stream data for this study, which was adapted from Hallale and Fraser [3], with minor changes. There are five ammonia-rich gas streams (R1 to R5), with flowrate (G), supply composition (y^s) and target composition (y^t). Three water-based lean streams (S1 to S3) absorb components like H_2S, CO_2, and NH_3 from rich streams. Two lean streams are process MSAs and one stream is external MSA, with flowrate (L), supply composition (x^s) and target composition (x^t). Lean stream compositions must be converted to their equivalent rich stream compositions (y^{s*} and y^{t*}). For regeneration of external MSA, one regenerant stream is considered (REG), with undetermined flowrate (V) and its supply and target compositions (z^s and z^t). It should be noted that the composition of streams is determined by mass fractions. Since absorption efficiency improves at lower temperatures and regeneration efficiency improves at higher temperatures, the external MSA operates at two different temperatures (20°C and 100°C), so hot and cold utility which can be provided by renewable or non-renewable sources, are available for external MSA heating/cooling.

The goal is to develope a primary MEN improved by integrating with the HEN. External MSA and regenerant flowrate (L and V) and the external MSA target composition should be targeted [4].

Table 2. Stream data for MEN [3, 4]

Rich Streams	G (kg/s)	y^s	y^t	Lean Streams	L (kg/s)	m	x^s	x^t
R1	0.020	0.0800	0.0080	S1	2.4	1.2	0.0017	0.0071
R2	0.060	0.0800	0.0025	S2	1.9	1	0.0025	0.0085
R3	0.850	0.0100	0.0025	S3 (external MSA)	-	0.24	0.0000	-
R4	0.315	0.0100	0.0050					
R5	0.250	0.0080	0.0025	Reg Streams	V (kg/s)	m	z^s ($\times 10^{-5}$)	z^t ($\times 10^{-5}$)
				REG	-	5.82	1.031	34.360

3. Methodology

3.1 MEN and HEN Design

Yanwarizal et al. 's method [1] was used for targeting and design of MEN due to its advantages over the composite curves and grid diagram methods. The composite curves have some limitations: it doesn't show individual rich and lean stream compositions and mass load, it cannot represent mass exchange between individual lean and rich streams, it doesn't provide detailed information for stream matching, it is only useful for targeting [1].

On the other side, SCMP curves represent stream composition and mass load profiles of each rich and lean stream. Also, the pinch point, maximum mass recovery and minimum external MSA targets are all shown simultaneously. This plot can be translated to MANT diagram graphically for network design, without the need for recalculation to check every match's feasibility or vertical mass transfer. However, this method also have some assumptions that must be considered: it is limited to single component problems, the equilibrium equation between rich and lean streams is linear and independent of other components, MSA is partially or completely immiscible in the rich stream, the system operates isothermally, the columns operate countercurrently [1, 3]. This method would be applied by three general steps [1]: (i) Converting lean stream's composition to its corresponding value in rich phase. (ii) Plotting stream composition versus mass load curves. (iii) Targeting minimum MSA flowrate and minimum number of units

Following the design of MEN, it is time to design HEN. All stream data is extracted, then targeting and design are carried out using composite curves and grid diagram.

3.2 Capital Costs

The equations for sizing the equipment required to calculate the capital cost are all established in this section.

Heat exchanger area calculation: The model for sizing heat exchanger's area is adapted from Verheyen and Zhang [5], but modified for this case study. The formulation is shown in Eq. 1. In this equation, $q_{i,j,k}$ is heat transferred between i^{th} heat stream and j^{th} cold stream through k^{th} heat transfer unit, $U_{i,j}$ is the overall heat transfer coefficient and $LMTD_{i,j,k}$ is the logarithmic mean temperature difference between the same pair of streams.

$$A_{i,j,k} = \frac{q_{i,j,k}}{(LMTD_{i,j,k})(U_{i,j})} \quad (1)$$

Mass exchanger size calculation: Hallale [3] proposed a formula for area of mass exchange units, shown in Eq. 2. K_w is the lumped mass transfer coefficient for sizing mass exchangers based on mass, $M_{r,l,kk}$ is the amount of transferred mass between r^{th} rich stream and l^{th} lean stream in kk^{th} mass exchange unit and $LMCD_{r,l,kk}$ is the logarithmic mean composition difference between the same pair of streams.

$$MassAb_{r,l,kk} = \frac{M_{r,l,kk}}{(LMCD_{r,l,kk})(K_w)} \quad (2)$$

Solar thermal panel and heat storage vessel size calculation: It is worth noting that design of solar panel is not only to capture heat for direct use in solar availability period, but also to capture additional heat to storage in a vessel for period that solar energy is not available or sufficient. The model for sizing the area of solar panel and volume of heat storage vessel are adapted from Isafiade [6], shown in Eq. 3 and 4. To simplify the solar system model it is assumed that solar irradiation availability is in specified period of p hours a day, so heat storage vessel receive heat from solar panel in p hours of day, then in the other period when the solar irradiation is not available it will release its heat to the objective stream.

$$ASC_{i,j,k} = \frac{q_{i,j,p,k}}{\eta_0(GHI_p) - a_1(T_c - T_{a_p}) - a_2(T_c - T_{a_p})^2} \quad (3)$$

In this equation $q_{i,j,p,k}$ is the amount of solar heat that is captured in period of p by heat transfer fluid (HTF) i, which then would be transferred to cold stream j in panel k, η_0 is the panel efficiency factor, a_1 and a_2 are thermal loss coefficient which are experimental constants, GHI_p is global horizontal irradiation in period p at the plant specified location, T_c is the arithmetic average of inlet and outlet temperature of HTF in solar panel and T_{ap} is ambient temperature in period p at the specified location.

$$VTS_{i,j,k} = \frac{q_{i,j,p,k}}{C_p \rho (T_i^s - T_i^t)} \quad (4)$$

In Eq. 4, $q_{i,j,p,k}$ is the amount of heat transferred from HTF to vessel in period of p when solar energy is available. This same amount of heat would be transferred to cold stream j in the other period of day that irradiation is unavailable. C_p is heat capacity of fluid in the vessel, ρ is density of heat storage fluid, and T_i^s and T_i^t are supply and target temperature of storage fluid. Table 2 contains all data required for economic calculations.

Table 3. Equipment data, capital and operational costs [4]

Parameter	Value	Parameter	Value
Cost of fossil-based heat utility	815 $/kW.y	Mass cost index for columns	0.66
Cost of fossil-based cold utility	1.3 $/kW.y	Heat storage vessel cost per volume	50 $/m^3
Cost of external MSA	0 $/((kg/s).y)	Solar panel area cost	100 $/m^2
Cost of regenerant	20869 $/((kg/s).y)	Solar panel efficiency factor	76.4 %
Cost of process MSA (S1)	100000 $/((kg/s).y)	Solar panel thermal loss coeff.	a_1 = 1.53 W/(m^2.°C) a_2 = 0.0003 W/(m^2.°C^2)
Cost of process MSA (S2)	120000 $/((kg/s).y)	Global horizontal irradiation in period p	800 W/m^2
Annualization factor	0.2/y	HTF average temperature	90 °C
Fixed cost for heat exchangers	8333.3 $	Ambient temperature	32 °C
Fixed cost for mass exchangers	0 $	Heat capacity of heat storage fluid	4.2 kJ/(kg.°C)
Heat exchangers area cost	641.7 $/m^2	Density of heat storage fluid	1000 kg/m^3
Mass exchangers mass cost	6180 $/kg	Storage fluid supply and target temperature	T_i^s = 50 °C T_i^t = 110 °C
Area cost index for heat exchangers	1	Lumped column sizing coeff.	0.02 kg NH_3/(kg.s)

4. Results

The SCMP diagram for case study is depicted in figure 1, which is the final diagram after loop breaking. There is no process-to-process pinch point, however the maximum mass recovery target and minimum MSA flowrate can be extracted from this diagram. Also, regeneration SCMP is demonstrated along with MEN, there is only one mass exchange unit for regeneration of external MSA. To targeting the number of units, we have 5 rich and 2 lean streams for process-to-process matches while in utility-process part (matches with S3 as lean stream) there is a pinch point, so we have 2 rich and 1 lean stream below utility-process pinch and 2 rich and 1 lean stream above it. Finally, for regeneration, we have 1 rich stream and 1 regenerant. Therefore, based on Yanwarizal et al.'s method [1], the number of mass exchanger units is targeted by 9. MANT diagram shown in figure 2 is the result of MEN design.

In this case heat exchange network is simple, there is only one stream with heat transfer potential, the external MSA, which its temperature is rised from 20 ℃ to 100 ℃ (temperature of regeneration process). Obviously, there is potential for heat recovery, but as it is shown in figure 3, heat recovery is not considered in the final design, due to the solar system specfied parameters, it was determined that the HTF's outlet temperature is 60℃ in period p and 50℃ in other period. So inlet temperature of cold stream which in the case of heat recovery, is outlet temperature of heat recovery unit, must be low as about 40℃ or 50℃, otherwise the whole solar system would be applied to heat the cold stream about 20℃ or 30℃. Therefor, it is economically unjustifiable to consider heat recovery. Operational and capital costs calculations are done based on economical data and models provided in section 3 and the results are represented in Table 3. It is shown that, the total annualized cost of process would be about 20% less than what is reported in Isafiade [4], which is based on mathematical programming. For environmental aspect of this case, CO_2 emission has been studied. Based on Intergovernmental Panel on Climate Change's (IPCC) guidelines [7], CO_2 emission of natural gas is 56100 kg per 1 TJ produced energy, so by providing solar thermal in this process, CO_2 emission will be reduced by19092 kg/year.

Table 4. Comparison between AOC, ACC and TAC obtained by mathematical and conceptual methods

Cost ($/y)	Mathematical method	Conceptual method
Annual operational cost	91085	338240
Annualized capital cost	465994	106182
Total annualized cost	557079	444422

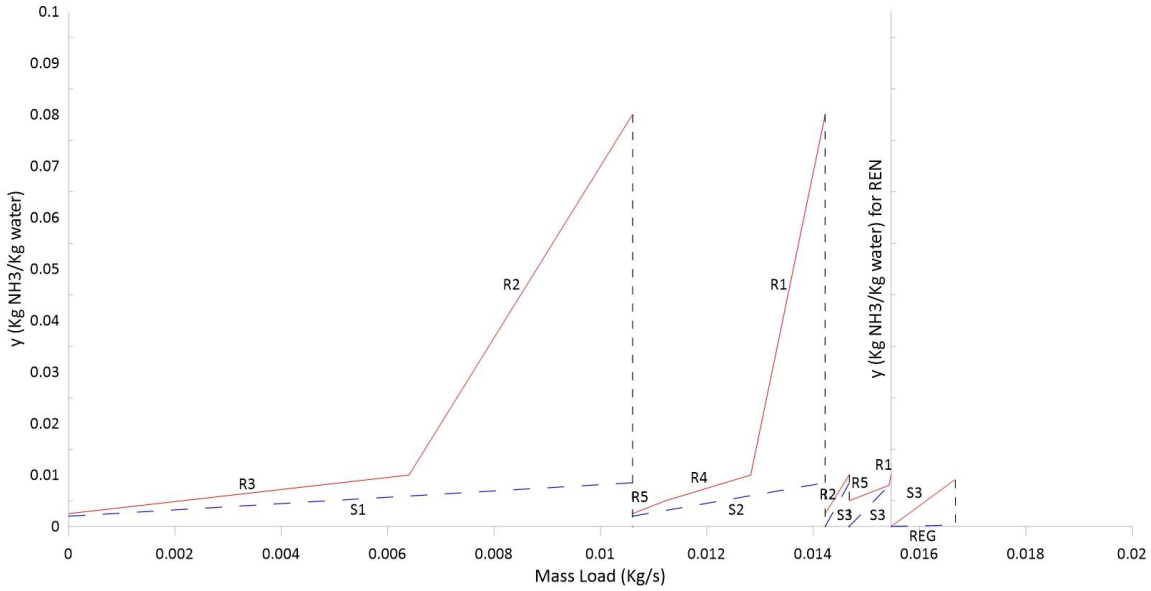


Figure 10. SCMP diagram for mass exchange network of case study

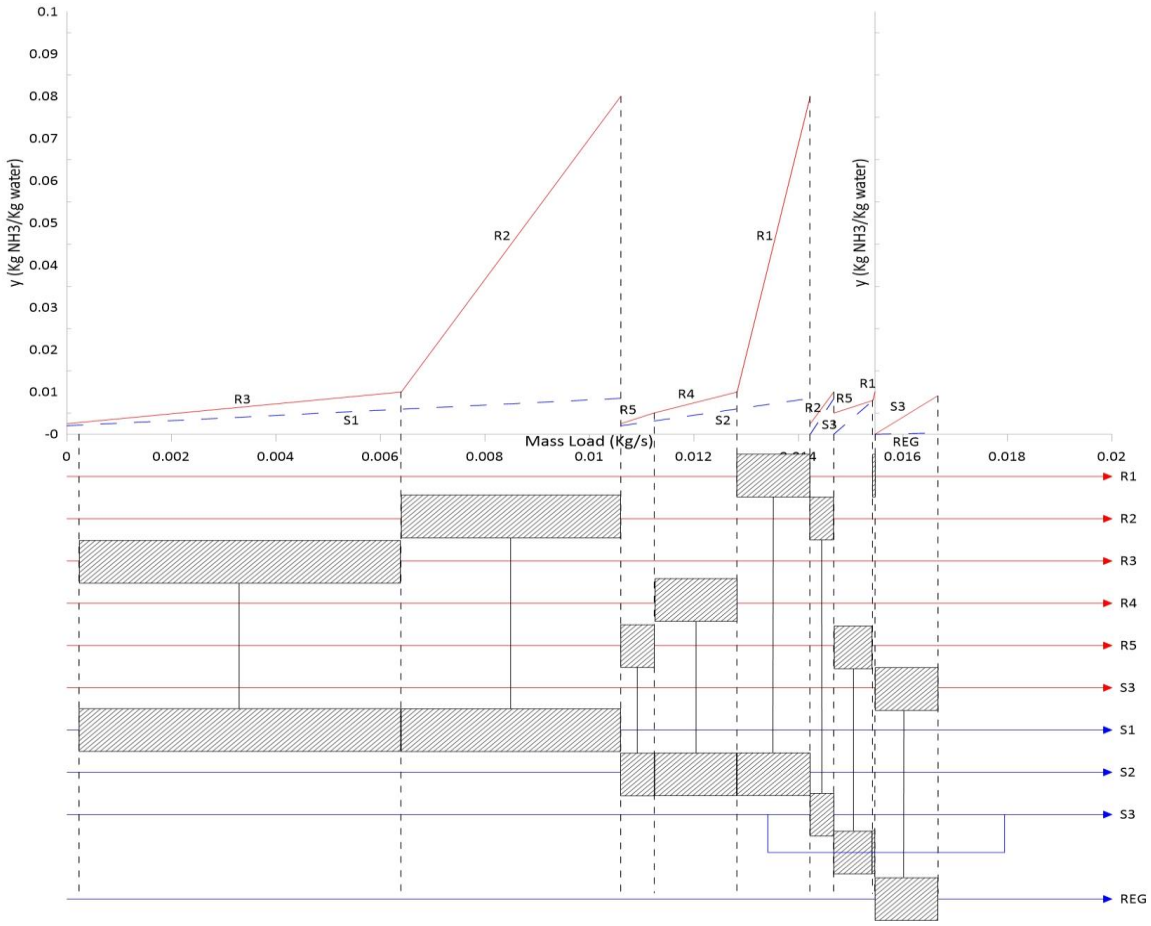


Figure 11. MANT diagram for mass exchanger network of case study

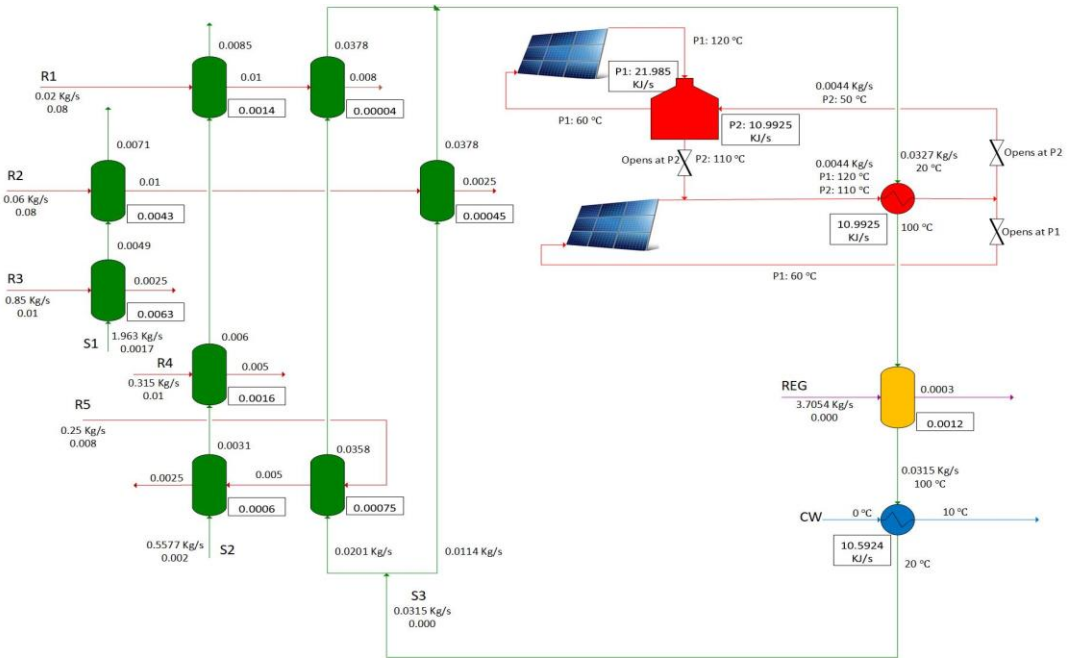


Figure 12. Process flow diagram of case study

5. Conclusions

A conceptual method was applied to target and design of a combined MEN and HEN integrated with a solar system, and the results demonstrated the robustness and reliability of the method. The outcomes led to a 20% reduction in total annualized cost, and 67% decrease in solvent usage while keeping the same number of mass exchange units.

References

[1]. Yanwarizal, Oladosu W. A., Wan Alwi S. R., Manan Z. A., Fraser D. M., “A new graphical approach for simultaneous targeting and design of mass exchange networks”, J. Comput. Chem. Eng., 142, 107061 (2020).

[2]. El-halwagi M. M., Manousiouthakis V., “Synthesis of mass exchange networks”, J. AIChE, 35, 1233-1244 (1989).

[3]. Hallale N., Fraser D. M., “Capital cost targets for mass exchange networka A special case:Water minimization”, J. Chem. Eng. Sci., 53, 293-313 (1998).

[4]. Isafiade A. J., Short M., “Synthesis of renewable energy integrated combined heat and mass exchange networks”, J. Process Integr. and Optim. Sustain., 3, 437-453 (2019).

[5]. Verheyen W., Zhang N., “Design of flexible heat exchanger network for multi-period operation”, J. Chem. Eng. Sci., 61, 7760-7753 (2006).

[6]. Isafiade A. J., Kravanja Z., Bogataj M., “Design of integrated solar thermal energy system for multi-period process heat demand”, J. Chem. Eng. TXN., 52, 1303-1308 (2018).

[7]. Intergovernmental Panel on Climate Change, “IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, 2006”, IPCC, 2, 2006, Accessed: Dec, 23, 2022. [online]. Available: https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/vol2.html

طراحی مفهومی یک فرآیند یکپارچه شامل شبکه‌های تبادل حرارت و جرم و انرژی‌های تجدیدپذیر

محمدمصطفی داداشی‌نژاد آلالانی، نسیم طاهونی*، محمدحسن پنجه‌شاهی

دانشکده مهندسی شیمی، دانشکدگان فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: ntahuni@ut.ac.ir

چکیده:

بسیاری از صنایع فرایندی شامل سامانه‌های پیچیده‌ای از واحدهای انتقال جرم و حرارت هستند. باوجود آنکه این واحدها در مرحله‌ی طراحی و بهینه‌سازی مجزا در نظر گرفته می‌شوند، می‌توانند تأثیرات متقابلی روی یکدیگر بگذارند که در عملکرد کلی فرآیند تأثیرگذار است؛ بنابراین، پیش‌بینی این اثرات متقابل برای یافتن یک نقطه‌ی بهینه و عملی، حیاتی است. هدف این پژوهش آن است تا به کمک روشی مفهومی با تأکید بر کاربرد انرژی‌های تجدیدپذیر در صنایع شیمیایی، فرآیندی شامل شبکه‌های تبادل جرم و حرارت طراحی شود. به این منظور فرآیند جداسازی آمونیاک از جریان گاز به کمک حلال آب و بازیابی حلال مورد بررسی قرار گرفت. در مقایسه با نتیجه‌ی به‌دست‌آمده از روش ریاضی، میزان مصرف حلال حدود ۶۷ درصد کاهش یافت، درحالی‌که تعداد واحدهای انتقال جرم ثابت باقی ماند. این طراحی منجر به کاهش ۲۰ درصدی در هزینه‌های کلی سالیانه گردید.

واژه‌های کلیدی: فناوری پینچ، انرژی تجدیدپذیر، شبکه‌ی تبادل حرارت، شبکه‌ی تبادل جرم، فرآیند شیمیایی

Development of Efficient Group Contribution Models for Carbon Dioxide Absorption by Aqueous Amine Solutions

Aboozar Khajeh*

Department of Chemical Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran

Corresponding Author Email: akhajeh@birjandut.ac.ir

ABSTRACT:

In order to design new solvents such as amine solutions, for absorption of carbon dioxide from natural gas, efficient models are necessary. In this work, new easy-to-use group contribution models (GC) were developed for determination of the absorption capacity and the absorption heat of carbon dioxide by aqueous amine solutions. By using a method combining modified particle swarm optimization (MPSO) and multiple linear regression (MLR) the most relevant substructures (functional groups) of amines were selected and the linear GC models were developed. The proposed models were assessed by external validation method based on various statistical parameters. The squared correlation coefficient values of 0.825 for the absorption capacity model and 0.881 for the absorption heat model show good predictive ability of both GC models. As a result, the simple models proposed here is accurate and can be used to design of new amine solutions for carbon dioxide absorption.

Keywords: *Absorption capacity, Amine, Carbon dioxide, Heat of absorption, Group contribution (GC), Natural gas*

1. Introduction

The removal of acid gases, particularly carbon dioxide (CO_2) and hydrogen sulphide (H_2S) from natural gas is vital towards meeting the market specifications and reducing the possible operational problems [1]. The presence of carbon dioxide in natural gas causes the freezing and corrosion problems and reduces the heating value of the gas [2]. Several methods such as absorption, adsorption, membrane, cryogenic have been proposed to the removal of CO_2 from natural gas [3]. The most commonly used method in CO_2 gas removal is chemical absorption through the use of amine-based solvents. Various amine compounds have been tested, and aqueous amines including monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA), and methyldiethanolamine (MDEA), are the most widely used amines for CO_2 absorption [4]. Several studies [5-7] have been performed to find alternative amines that could have the high CO_2 absorption property to reduce the cost of the CO_2 removal process. With regard to difficulty, cost and time-consuming of experimental measurements, alternative approaches are necessary to find new amine compounds with high absorption capacity. computer-aided molecular design (CAMD) by using various theoretical or empirical models can be used for rapid virtual screening and finding new compounds with desired property. Within CAMD all the relevant properties of amine compounds can be predicted on the basis of the chemical structures. Group contribution method (GC) and quantitative structure-property relationship (QSPR) are two successful approaches can be used for prediction properties of compounds based on their molecular structures. Several QSPR studies have been performed for modeling the CO_2 absorption in amine solutions. For example, Momeni and Riahi [8] by genetic algorithms (GA) and multiple linear regression (MLR) developed a linear model for predicting amines capacity of carbon dioxide absorption. Khaheshi et al. [9] by least-squares support vector machines (LS-SVM) proposed nonlinear QSPR model for predicting amines capacity of carbon dioxide absorption. However, several models have been proposed for prediction of CO_2 absorption in amine solutions based on amine molecular structures, the GC models in this area are scarce. The favored feature of GC models is their simplicity and capability to give a rational determination of the properties [10].

The purpose of this study is the development of fairly widely applicable and easy-to-use models to predict the carbon dioxide absorption by aqueous amine solutions. By using the modified particle swarm optimization (MPSO)-multiple linear regression (MLR) the subsets of relevant substructures (functional groups) of amines were selected and optimal linear GC models were developed. In this work three GC models were proposed: 1) a GC model for CO_2 absorption of amine solutions; 2) a GC model for CO_2 absorption by amine solutions from the gas containing 15 vol% CO_2 and 85 vol% N_2; 3) a GC model for prediction the heat of CO_2 absorption. The proposed models were assessed by external validation method using the test data sets not used during the models development.

2. Materials and methods

2.1. Data preparation

In this work to correlate the carbon dioxide absorption of amines to their molecular structures, following datasets were collected from the literature [7]:

Dataset 1: The absorption capacity of 24 amine solutions (30 wt%) at a pressure of 1 bar with feed gas containing 15 vol% CO_2 and 85 vol% N_2 at 313.15 K expressed as mole CO_2 per mole amine.

Dataset 2: The absorption capacity of 24 amine solutions for carbon dioxide absorption at 313.15 K and atmospheric pressure.

Dataset 3: The absorption heat DH (kJ/mole of CO_2) was obtained at 313.15 K and atmospheric pressure.

For development of the group contribution models, the chemical structures of 24 amines were analyzed to define the chemical sub-structures (functional groups) involved in amine structures. The 24 chained and non-ring-shaped amines and corresponding data were divided into two parts: 1) the training

set that consisted of 20 compounds for developing GC models; 2) the test set of 4 compounds, which is used for external validation of proposed models.

2.2. Model development

In order to develop a proper group contribution model, to avoid entering irrelevant chemical substructures that have no significant effect on desired property an efficient variable selection method is necessary. In this study, the MPSO-MLR [11, 12], the hybrid of particle swarm optimization algorithm with multiple linear regression (MLR) algorithm, was used to select the most effective functional groups which have the highest contribution for the carbon dioxide absorption of amines. The MPSO-MLR method works in the following way: (a) a set of equations (e. g. 50) is developed by multiple linear regression with selected functional groups, (b) the goodness of each equation is assessed by calculating the objective function, (c) by PSO and mutation operators the new population set of functional groups are generated, (d) the new set is used for generating of linear regression models, (e) The model with better fitness based on the objective function value is preserved, (f) The steps (c), (d) and (e) repeated until the termination criteria is met.

3. Results and discussion

In this work to find an optimum group contribution models the modified particle swarm optimization (MPSO)-multiple linear regression (MLR) was used for selecting the more efficient chemical sub-structures (functional groups) and building multi-linear relationships between selected sub-structures and the desired properties. The following parameters were chosen for MPSO-MLR methods: the number of populations (Np) is 50, the maximum number of generations (Ng) is 500, the learning factors (c1, c2) are equal to 2 and the inertia weight (ω) is set to 0.8. The final linear GC equation for prediction the absorption capacity of amine solutions for carbon dioxide is as follows:

Model 1 (AC_{CO2}):

$$AC_{CO2} = 0.087 \times nCp + 0.026 \times nCs + 0.489 \times nRNH2 + 0.599 \times nRNHR + 0.613 \times nRNR2 - 0.121 \times nROH + 0.098 \times nOHs + 0.018 \quad (1)$$

Model 2 was obtained by MPSO-MLR for carbon dioxide absorption of amine solutions from the gas containing 15 vol% CO_2 and 85 vol% N_2:

Model 2 (AC_{CO2-N2})

$$AC_{CO2-N2} = 0.023 \times nCs + 0.075 \times nCt + 0.362 \times nRNH2 + 0.501 \times nRNHR + 0.531 \times nRNR2 - 0.019 \times nROH - 0.074 \times nOHp + 0.295 \quad (2)$$

The proposed model for estimation of the absorption heat ΔH is as follows:

Model 3 (ΔH_{CO2})

$$\Delta H_{CO2} = - 6.426 \times nCp + 0.520 \times nCs + 7.294 \times nCt - 8.028 \times nRNH2 + 8.214 \times nRNR2 + 8.330 \times nROH - 72.238 \quad (3)$$

The parameters included in the three proposed models (Eqs. (1-3)) are defined in Table 1.

Table 1. Description of parameters of the proposed GC models.

No.	Symbol	Description
1	nCp	Number of terminal primary C(sp3)
2	nCs	Number of total secondary C(sp3)
3	nCt	Number of total tertiary C(sp3)
4	nRNH2	Number of primary amines
5	nRNHR	Number of secondary amines
6	nRNR2	Number of tertiary amines
7	nROH	Number of hydroxyl groups
8	nOHp	Number of primary alcohols
9	nOHs	Number of secondary alcohols

Experimental and predicted values of the absorption capacity and the absorption heat for carbon dioxide in aqueous amine solutions for training and test sets are presented in Table 2.

Table 2. Predicted values of absorption capacity and heat by GC models in compare of experimental data

No.	Name	AC $_{CO2}$ exp	AC $_{CO2}$ pred	AC $_{CO2-N2}$ exp	AC $_{CO2-N2}$ pred	ΔH $_{CO2}$ exp	ΔH $_{CO2}$ pred
			Train				
1	Triethanolamine	0.390	0.527	0.38	0.549	-66.59	-58.312
2	N-methyldiethanolamine	0.520	0.562	0.74	0.641	-52.51	-60.216
3	Diethanolamine	0.530	0.547	0.61	0.611	-74.24	-68.430
4	2-(methylamino)ethanol	0.560	0.582	0.67	0.703	-73.84	-70.334
5	Butylamine	0.570	0.733	0.61	0.702	-94.81	-92.078
6	Monoethanolamine	0.580	0.559	0.59	0.564	-85.13	-84.788
7	2-amino-1-butanol	0.590	0.611	0.6	0.610	-82.49	-83.748
8	Isobutylamine	0.590	0.767	0.58	0.732	-97	-92.251
9	2-(ethylamino)ethanol	0.670	0.669	0.71	0.703	-68.95	-76.760
10	2-(butylamino)ethanol	0.690	0.721	0.73	0.749	-74.38	-75.720
11	Sec-butylamine	0.700	0.733	0.67	0.702	-96.67	-92.078
12	1-dimethylamino-2-propanol	0.720	0.720	0.83	0.830	-60.72	-61.600
13	2-amino-1-methyl-2-propanol	0.800	0.646	0.78	0.640	-80.91	-83.921
14	Diethylamine	0.830	0.790	0.83	0.795	-87.17	-85.090
15	2-(tert-butylamino)ethanol	0.870	0.842	0.79	0.779	-80.58	-82.319
16	3-dimethylamino-1-propanol	0.890	0.622	0.85	0.756	-54.55	-61.600
17	N,N-diethylethanolamine	0.900	0.770	0.83	0.734	-73.17	-74.972
18	Tetramethyl-1,3-propanediamine	1.160	1.270	1.32	1.380	-59.87	-55.290
19	1,3-diaminopropane	1.230	1.196	1.03	1.041	-97.23	-100.627
20	Hexamethylenediamine	1.350	1.274	1.18	1.109	-98.39	-99.066
			Test				
21	1-amino-2-propanol	0.540	0.683	0.57	0.661	-85.47	-84.268
22	Isopropylamine	0.670	0.707	0.69	0.679	-93.16	-92.598
23	2-(dimethylamino)ethanol	0.730	0.596	0.77	0.734	-63.26	-62.120
24	3-(dimethylamino)propylamine	1.200	1.233	1.02	1.210	-91.33	-77.958

The statistical parameters including the squared correlation coefficient (R^2), the root mean squares error (RMSE) and absolute average relative deviation percent (AARD%) according to the following equations were calculated:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i^{\exp} - y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^{n}(y_i^{\exp} - \bar{y})^2} \quad (4)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i^{\exp} - y_i^{calc})^2}{n}} \quad (5)$$

$$AARD\% = \frac{100}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{y_i^{\exp} - y_i^{calc}}{y_i^{\exp}}\right| \quad (6)$$

where $y_i^{\exp}$, y_i^{calc}, and $\bar{y}$ represent the aqueous solubility respectively for the experimental, calculated and average values and n is the number of compounds in the dataset. The values of these statistical parameters for the proposed models are presented in Table 3. The external validation procedure by the test data set not used during the model development was done. The low values of the RMSE and AARD%, and the values close to unity for R^2, indicate the reliability and productivity of the proposed models for new amine solutions. Moreover, the values of statistical parameters for train sets and total data sets are reasonably well.

Table 3. Statistical parameters of RMSE, R^2 and AARD% for three GC models.

	RMSE	R^2	AARD%
Model 1 (AC CO_2)			
Training set	0.104	0.822	10.760
Test set	0.101	0.849	12.833
Total	0.104	0.825	11.179
Model 2 (AC $CO_{2\text{-}N_2}$)			
Training set	0.078	0.863	8.824
Test set	1.107	0.889	10.216
Total	0.083	0.840	9.056
Model 3 (ΔH_{CO_2})			
Training set	4.431	0.903	5.210
Test set	6.743	0.798	4.613
Total	4.893	0.881	5.110

Plots of experimental vs. calculated of the absorption capacity of amine solutions and absorption heat are shown in figure 1 and 2, respectively. As seen from these figures, the proposed GC models have high accuracy for prediction of desired properties of amine solutions.

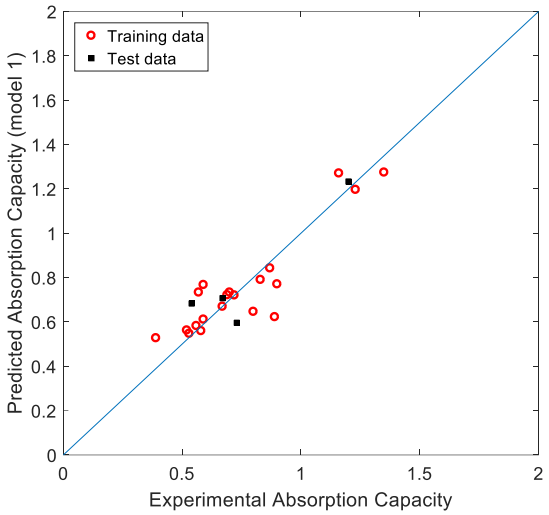


Fig. 1 Predicted versus experimental values of AC

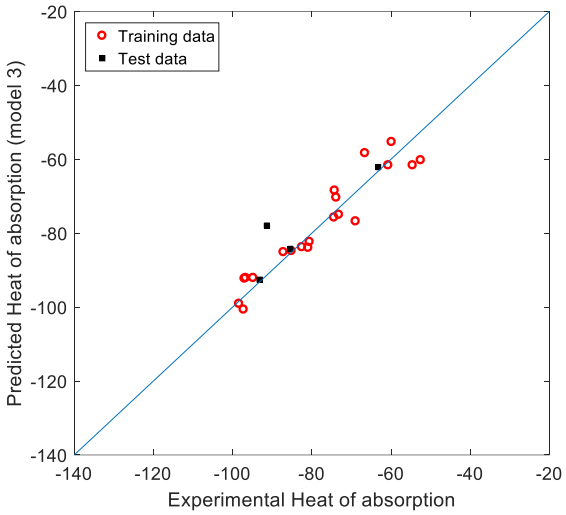


Fig. 2 Predicted versus experimental values of ΔH

4. Conclusions

The aim of this study was to develop new models can be used for prediction the absorption capacity and the absorption heat of carbon dioxide by aqueous amine solutions with simplicity and accuracy. To reach this goal, by using the modified particle swarm optimization (MPSO)-multiple linear regression (MLR) the most important substructures (functional groups) from the large pool of groups was selected and linear models were developed. The final linear models have 7 and 6 functional groups as model parameters for estimation of the carbon dioxide absorption capacity and heat, respectively. However, application of the proposed models is simple and user-friendly, they can give satisfactory prediction results with respect to squared correlation coefficient (R^2) of 0.825 and 0.881 for the absorption capacity and the absorption heat data sets, respectively. Therefore, these simple accurate models can be used to find new amine solutions for absorption of carbon dioxide from natural gas.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge financial support from the Research Council of Birjand University of Technology.

References

[1]. Eletta, O. A. A., Awotoye, D. T., and Zubairu, A. A. "Investigation of Alkanol-Amine Solvents and their Blends for CO_2 Removal from Natural Gas using Aspen-Hysys", Niger. J. Technol. Dev., 18(4), 268-278 (2021).

[2]. Darani, N. S., Behbahani, R. M., Shahebrahimi, Y., Asadi, A., and Mohammadi, A. H. "Simulation and Optimization of the Acid Gas Absorption Process by an Aqueous Diethanolamine Solution in a Natural Gas Sweetening Unit", ACS omega, 6(18), 12072-12080 (2021).

[3]. Jamekhorshid, A., Davani, Z. K., Salehi, A., and Khosravi, A. "Gas sweetening simulation and its optimization by two typical amine solutions: An industrial case study in Persian Gulf region", Nat. Gas Ind. B, 8(3), 309-316 (2021).

[4]. Raznahan, M. M., Riahi, S., and Mousavi, S. H. "A simple, robust and efficient structural model to predict CO_2 absorption for different amine solutions: Concern to design new amine compounds", J. Environ. Chem. Eng., 8(6), 104572 (2020).

[5]. Chowdhury, F. A., Okabe, H., Yamada, H., Onoda, M., and Fujioka, Y. Synthesis and selection of hindered new amine absorbents for CO_2 capture. Energy Procedia, 4, 201-208 (2011).

[6]. Bougie, F., and Iliuta, M. C. "Sterically hindered amine-based absorbents for the removal of CO_2 from gas streams", J. Chem. Eng. Data., 57(3), 635-669 (2012).

[7]. El Hadri, N., Quang, D. V., Goetheer, E. L., and Zahra, M. R. A. "Aqueous amine solution characterization for post-combustion CO_2 capture process", Appl. Energy, 185, 1433-1449 (2017).

[8]. Momeni, M., and Riahi, S. "An investigation into the relationship between molecular structure and rich/lean loading of linear amine-based CO_2 absorbents", Int. J. Greenh. Gas Control., 42, 157-164 (2015).

[9]. Khaheshi, S., Riahi, S., Mohammadi-Khanaposhtani, M., and Shokrollahzadeh, H. "Prediction of amines capacity for carbon dioxide absorption based on structural characteristics", Ind. Eng. Chem. Res., 58(20), 8763-8771 (2019).

[10]. Gharagheizi, F., Ilani-Kashkouli, P., Sattari, M., Mohammadi, A. H., Ramjugernath, D., and Richon, D. "Development of a LSSVM-GC model for estimating the electrical conductivity of ionic liquids", Chem. Eng. Res. Des., 92(1), 66-79 (2014).

[11]. Khajeh, A., Modarress, H., and Zeinoddini-Meymand, H., "Modified particle swarm optimization method for variable selection in QSAR/QSPR studies", Struct. Chem., 24, 1401-1409 (2013).

[12]. Khajeh, A., Modarress, H., and Zeinoddini-Meymand, H. "Application of modified particle swarm optimization as an efficient variable selection strategy in QSAR/QSPR studies", J. Chemom., 26(11-12), 598-603 (2012).

توسعه مدل‌های سهم پیوندی جدید برای جذب دی‌اکسیدکربن در محلول‌های آمینی

ابوذر خواجه*

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: akhajeh@birjandut.ac.ir

چکیده:

به‌منظور طراحی حلال‌های جدید مانند محلول‌های آمینی برای جذب دی‌اکسید کربن از گاز طبیعی مدل‌هایی کارا موردنیاز است. در این تحقیق مدل‌های سهم پیوندی (GC) ساده و جدیدی برای تعیین میزان جذب دی‌اکسید کربن در محلول‌های آبکی آمینی توسعه داده شدند. با استفاده از یک روش مرکب از روش بهینه‌سازی اجتماع ذرات ارتقاء یافته و روش برازش خطی چندگانه، مهم‌ترین زیر ساختارهای مؤثر (گروه‌های عاملی) موجود در ساختار آمین‌ها انتخاب و با استفاده از آن‌ها مدل‌هایی خطی ایجاد گردید. مدل‌های پیشنهادی با استفاده روش ارزیابی بیرونی بر پایه پارامترهای آماری مختلف ارزیابی شدند. مقادیر مجذور ضریب همبستگی برای مدل میزان جذب برابر با ۰,۸۲۵ و برای مدل گرمای جذب ۰,۸۸۱ است که نشانگر توانایی پیشگویی مناسب هر دو مدل سهم پیوندی ارائه‌شده می‌باشد. درنتیجه، مدل‌های دقیق پیشنهادی در این مقاله می‌توانند برای طراحی حلال‌های آمینی جدید برای جذب دی‌اکسید کربن مورد استفاده قرار گیرند.

واژه‌های کلیدی: آمین، دی‌اکسید کربن، سهم پیوندی، گاز طبیعی، گرمای جذب، میزان جذب

A New Model for Estimation of Activity Coefficient of Water at Infinite Dilution in Ionic Liquids

Aboozar Khajeh*
Department of Chemical Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran

Corresponding Author Email: akhajeh@birjandut.ac.ir

ABSTRACT:

Estimation of activity coefficient of water at infinite dilution in ionic liquids (ILs) is very important for natural gas dehydration design and application. For this purpose, in this work a new simple quantitative structure-property relationship (QSPR) model with only three parameters was successfully developed to predict this property. To better distinct the effects of anion and cation on the activity coefficient of water in ILs, more than 1000 molecular descriptors were calculated for each of cation and anion of an IL. An efficient approach combining modified particle swarm optimization (MPSO) and multiple linear regression (MLR) was used for selecting the most important molecular descriptors and building the optimal QSPR model. The number of molecular descriptors in final QSPR model was 2 for anions and 1 for cations. The proposed QSPR model resulted in squared correlation coefficient values of 0.959 and 0.965 for the training and test sets, respectively. The obtained results in this paper suggest that by the proposed model, it is possible to obtain a good estimation of activity coefficient of water at infinite dilution in ILs.

Keywords: *Activity coefficient, Dehydration, Infinite dilution, Ionic liquids, Quantitative structure-property relationship (QSPR), Natural gas*

1. Introduction

Natural gas (NG) is a kind of important energy sources widely used in various fields such as chemical industry and daily life [1]. However, the raw NG always contains a large amount of water vapor, and even may carry a certain amount of liquid water [2]. The presence of water in natural gas can cause erosion and corrosion problems, lower the heat quality of natural gas and form solid hydrocarbon/water hydrates [3,4]. Therefore, using proper methods for the reduction and elimination of water from natural gas is necessary. Several methods like absorption with solvents, adsorption with solid desiccants, membrane separation and condensation are available for natural gas dehydration [1,5]. Among these methods, the most proven and commercially available technology for natural gas dehydration, in order to avoid flow blockage and equipment breakdown, is chemical absorption through the use of conventional solvents such as triethylene glycol (TEG) [5, 6]. Recently, great effort has been expended to find alternative solvents for natural gas dehydration. Ionic liquids (ILs) can be considered as capable candidates to traditional solvents due to their proper physicochemical properties such as low vapor pressure, high thermal stability and low flammability [7,8]. Unfortunately, experimental measurements are not always practical since they are time-consuming, expensive and require the proper staff and apparatus. Therefore, predictive method is required to estimate whether a given IL can be considered as useful solvent in a dehydration process under consideration or not. Given the importance of the activity coefficient of water in ILs, development of new models to predict of this property in evaluation of ILs in natural gas dehydration have started to arise. several studies were done for development empirical correlations or machine learning modeling of activity coefficient of water in ionic liquids [9-11]. Quantitative structure-property relationship (QSPR) is one of successful approach in this area. For example, Gonfa et al. [11], COSMO-RS based molecular descriptors have been used to model quantitative structure–property for activity coefficient at infinite dilution of water in ionic liquids. Quantitative structure-property relationship (QSPR) is regarded as a remarkable modeling method which establish a relationship between molecular structural of compounds and the desired property.

To the best of our knowledge, the available QSPR models for prediction the activity coefficient of water in ionic liquids at infinite dilution is few. Hence, in this work to complete the QSPR modeling studies of this property, a new QSPR model by MPSO-MLR method based on new different molecular descriptors was developed. The developed model for estimation the activity coefficient of water in ionic liquids at infinite dilution were validated by internal and external validation, and the important molecular parameters affecting the activity coefficient were analyzed.

2. Materials and methods

2.1. Data preparation

A dataset of infinite dilution activity coefficient of water in 53 various ionic liquids at 318 k was gathered from literature [11]. The activity coefficient values are expressed as $\ln(\gamma^{\infty})$. The ionic liquids of this dataset were constituted from 27 cations and 14 anions. The name and abbreviation of cations and anions were presented in Table 1. In order to correlate the activity coefficient of water in ionic liquids to their constituents' structures, the anion and cation descriptors are separately calculated for each ionic liquid. For this purpose, the three-dimensional structure of each anion and cation was drawn separately. Then pre-optimization with the MM+ molecular force field and more precise optimization with the semi-empirical PM3 method were done by Hyperchem software for each anion and cation. Next, the optimized 3D structures of all cations and anions were exported to the Dragon software to calculate various classes of molecular descriptors.

Table 1. Name and abbreviation of ionic liquids involved in this study

	Cations	Abbrev.		Anions	Abbrev.
1	1,3-dimethylimidazolium	[C1C1im]	1	Thiocyanate	[SCN]
2	1-ethyl-3-methyl-imidazolium	[C2C1im]	2	Dicyanamide	[N(CN]2]
3	1-butyl-3-methylimidazolium	[C4C1im]	3	Tricyanomethanide	[C(CN)3]
4	1-hexyl-3-methylimidazolium	[C6C1im]	4	Tetracyanoborate	[B(CN)4]
5	1-decyl-3-methylimidazolium	[C10C1im]	5	Trifluoromethanesulfonate	[CF3SO3]
6	1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium	[HOC2C1im]	6	Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate	[FAP]
7	1-hexyloxymethyl-3-methyl-imidazolium	[C6OC1C1im]	7	Tosylate	[TOS]
8	1, 3-dihexyloxymethyl-imidazolium	[(C6OCH2)2im]	8	Trifluoroacetate	[TFA]
9	1-propyl-1-methylpiperidinium	[C3C1pip]	9	Bis (trifluoromethylsulfonyl)imide	[NTf2]
10	1-(2-methoxyethyl)-1-methylpiperidinium	[COC2C1pip]	10	Dimethyl phosphate	[DMP]
11	1-butyl-1-methylpiperidinium	[C4C1pip]	11	Chloride	[Cl]
12	1-pentyl-1-methylpiperidinium	[C5C1pip]	12	Bromide	[Br]
13	1-hexyl-1-methylpiperidinium	[C6C1pip]	13	Methanesulfonate	[MeSO3]
14	1-ethylpyridinium	[C2py]	14	Acetate	[Ac]
15	1-butyl-3-methylpyridinium	[C4-3-C1py]			
16	1-butyl-4-methylpyridinium	[C4-4-C1py]			
17	N-hexyl-3-methylpyridinium	[C6-3-C1py]			
18	1-(3-hydroxypropyl) pyridinium	[HOC3py]			
19	1-butyl-1-methylpyrrolidinium	[C4C1pyrro]			
20	1-(2-methoxyethyl)-1-methylpyrrolidinium	[COC2C1pyrr]			
21	N-hexylisoquinolinium	[C6-iqui]			
22	N-octylisoquinolinium	[C8iquin]			
23	1-butyl-1-methylmorpholinium	[C4C1mor]			
24	4-(2-methoxyethyl)-4-methylmorpholinium	[COC2C1mor]			
25	Tri-iso-butylmethylphosphonium	[P1(i4)3]			
26	Choline	[N1112OH]			
27	Triethylsulphonium	[S222]			

2.2. Model development

In order to obtain a reliable QSPR model, the dataset was divided into two parts: training and test sets. The training set consisted of 42 ILs was used to develop the QSPR model, and the test set consisted of 11 ILs was used to check the capability of the developed model to predict the activity coefficient of water in ionic liquids absent in model development. Based on training set the MPSO-MLR method [12, 13], was employed for subset variable selection and linear model development. The MPSO-MLR method involves the combination of a modified particle swarm optimization (MPSO) with multiple linear regression (MLR) works in the following way: (a) a particular number of descriptors (e. g. 100) are randomly selected by modified particle swarm optimization, (b) by multiple linear regression a set of linear equations are developed (c) the goodness of each equation is assessed by scoring function, (d) the modified PSO operators are performed to generate new population of descriptors, (e) the new equations are developed by regression with the new population and then are evaluated, (f) these steps repeated until the termination criteria is met.

3. Results and discussion

The goal of this work is to develop a simple model that is a function of a small number of structure-based molecular descriptors accurately predicts the activity coefficient of water at infinite dilution in ionic liquids. In order to investigate the contribution of anions and cations, the MPSO-MLR was used for descriptors selection from a pool of anions and cations descriptors. The best linear model developed by MPSO-MLR has only three descriptors. Adding more descriptors change the R^2 values of the consequent model less than 0.01. The MPSO-MLR parameters values are defined as follows: the number of populations (Np) is 100, the maximum number of generations (Ng) is 1000, the learning factors (c1, c2) are equal to 2 and the inertia weight (ω) is set to 0.8. The final QSPR model obtained by MPSO-MLR as follows:

$$\boldsymbol{Ln}(\boldsymbol{\gamma_w^{\infty}}) = 0.286 \times X3v_{\,cation} + 1.466 \times DP02_{\,anion} - 0.360 \times Mor02u_{\,anion} - 3.381 \quad (1)$$

$N=42$; $R^2=0.959$; $R^2_{adj}=0.955$; $Q^2=0.947$;

In Eq. (1) the subscripts "anion" and "cation" denote the descriptors obtained based on the anion and cation structures, respectively.

Experimental and predicted activity coefficient of water at infinite dilution in ionic liquids by Eq. (1) for training and test sets are presented in Table 2.

Table 2. Predicted values of activity coefficient by QSPR model in compare of experimental data

No.	IL.	$Ln(\gamma_w^\infty)$ Exp	$Ln(\gamma_w^\infty)$ Pred	No.	IL.	$Ln(\gamma_w^\infty)$ Exp	$Ln(\gamma_w^\infty)$ Pred
	Train			28	[HOC3py][FAP]	0.871	1.263
1	[C4C1im][Ac]	-4.075	-4.154	29	[COC2C1morp[NTf2]	0.912	1.098
2	[C4C1im][DMP]	-3.576	-2.567	30	[C4C1im][NTf2]	1.033	0.892
3	[C4C1im]Cl	-3.474	-3.169	31	[COC2C1pyrro][NTf2]	1.147	1.125
4	[C4C1im]Br	-2.830	-3.146	32	[(C6OCH2)2im][NTf2]	1.197	1.460
5	[C2C1im][MeSO3]	-2.645	-2.574	33	[C6OC2C1im][NTf2]	1.200	1.084
6	[C4C1im][MeSO3]	2.207	-2.458	34	[S222][NTf2]	1.221	1.467
7	[C4C1im][TFA]	-1.917	-1.807	35	[C4-4-C1py][NTf2]	1.295	0.970
8	[C4C1im][TOS]	-1.720	-2.314	36	[C3C1pip][NTf2]	1.399	1.176
9	[C4C1pyrro][SCN]	-1.351	-1.150	37	[C4C1pip][NTf2]	1.406	1.259
10	[C4C1im][SCN]	-1.306	-1.445	38	[C6C1pip][NTf2]	1.495	1.402
11	[C2C1im][SCN]	-1.306	-1.560	39	[COC2C1morp][FAP]	1.548	1.527
12	[C4-4-C1py][N(CN]2]	-1.273	-0.746	40	[C8iquin][NTf2]	1.571	1.455
13	[C4C1pip][SCN]	-1.124	-1.078	41	[COC2C1pyrro][FAP]	2.087	1.554
14	[C6-iqui][SCN]	-0.926	-1.025	42	[C4C1pyrro][FAP]	2.236	1.616
15	[C6C1im][SCN]	-0.557	-1.301				
16	[P1(i4)3][TOS]	-0.536	-0.469		**Test**		
17	[C4C1im][CF3SO3]	-0.168	-0.352	1	[C1C1im][DMP]	-3.249	-2.764
18	[C4-3-C1py][CF3SO3]	-0.117	-0.285	2	[C2C1im][TFA]	-2.129	-1.922
19	[C4C1pyrro][C(CN)3]	-0.027	0.346	3	[C6-3-C1py][TOS]	-1.595	-2.104
20	[C4C1mor][C(CN)3]	0.030	0.319	4	[C4-4-C1py][SCN]	-1.197	-1.367
21	[N1112OH][NTf2]	0.270	0.661	5	[C4C1pyrro][CF3SO3]	-0.145	-0.057
22	[C2C1im][B(CN)4]	0.599	0.630	6	[HOC3py][NTf2]	0.425	0.834
23	[C6C1im][B(CN)4]	0.718	0.889	7	[C10C1im][B(CN)4]	0.854	1.176
24	[C4C1pyrro][B(CN)4]	0.765	1.041	8	[C2C1im][NTf2]	0.982	0.777
25	[C2py][NTf2]	0.775	0.773	9	[COC2C1pip][NTf2]	1.209	1.197
26	[HOC2C1im][FAP]	0.798	1.203	10	[C5C1pip][NTf2]	1.433	1.330
27	[C1C1im][NTf2]	0.867	0.695	11	[COC2C1pip][FAP]	1.954	1.625

The selected molecular descriptors, their types and meanings are presented in Table 3.

Table 3. The three molecular descriptors used in equation 1.

ID	Molecular descriptor	Type	Definition
1	X3v $_{cation}$	Connectivity indices	Valence connectivity index chi-3
2	DP02 $_{anion}$	Randic molecular profiles	Molecular profile no. 02
3	Mor02u $_{anion}$	3D-MoRSE descriptors	3D-MoRSE - signal 02 / unweighted

The correlation matrix of the selected descriptors is given in Table 4, where it is clear that the three selected descriptors are not seriously intercorrelated and could be used to develop a proper QSPR model.

Table 4: Correlation matrix of the parameters used in QSPR model.

	$Ln(\gamma_w^{\infty})$	X3v $_{cation}$	DP02 $_{anion}$	Mor02u $_{anion}$
$Ln(\gamma_w^{\infty})$	1.000			
X3v $_{cation}$	0.154	1.000		
DP02 $_{anion}$	0.248	0.731	1.000	
Mor02u $_{nion}$	0.222	0.822	0.264	1.000

The validation process is the critical stage for the assessment the stability and predictive capability of proposed models. The external validation procedure by the test data set not used during the model development, was used to validation the QSPR model proposed in this work for prediction the activity coefficient of water at infinite dilution in ionic liquids. For this evaluation two important statistical parameters of squared correlation coefficient (R^2) and the root mean squares error (RMSE) calculated by the following equations:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i^{\exp} - y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^{n}(y_i^{\exp} - \bar{y})^2} \quad (2)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i^{\exp} - y_i^{calc})^2}{n}} \quad (3)$$

where $y_i^{\exp}$, y_i^{calc}, and $\bar{y}$ represent the activity coefficient respectively for the experimental, calculated and average values and n is the number of compounds in the dataset. The values of these statistical parameters (R^2 and RMSE) for the proposed models are presented in Table 5. The low values of the RMSE and the values close to unity for R^2, indicate the stability and predictive capability of the proposed QSPR model for prediction the activity coefficient of water at infinite dilution in ionic liquids.

Table 5: Statistical parameters for QSPR model.

	RMSE	R^2
Training set	0.330	0.959
Test set	0.302	0.965
Total	0.325	0.960

A plot of the predicted versus experimental activity coefficient values of water at infinite dilution ($Ln(\gamma_w^{\infty})$) in all ionic liquids is given in figure 1. As can be seen the majority of points are located in the vicinity of bisection,which indicate the acceptable accuracy of the prediction.

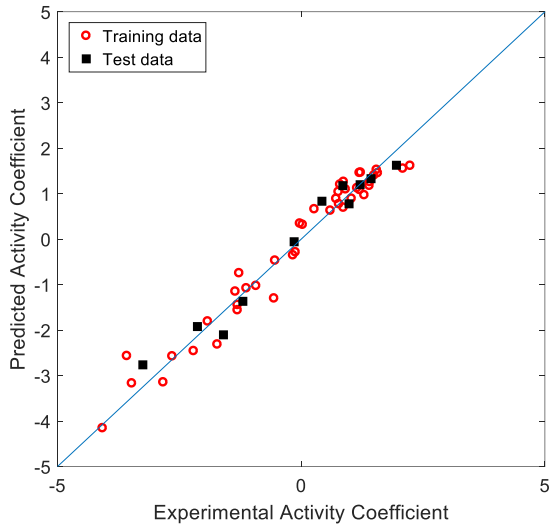


Figure 1. Predicted $Ln(\gamma_w^{\infty})$ values versus experimental ones.

4. Conclusions

In this work a quantitative structure-property relationship (QSPR) was proposed for estimation of activity coefficient of water at infinite dilution in ionic liquids (ILs). A data set of 53 ILs consists of 27 diverse anions and 14 cations were employed to develop the QSPR model. The various molecular descriptors were calculated using the 3D structures of cations and anions of the ionic liquids. By the MPSO-MLR method the relevant descriptors of cations and anions was selected and the optimal linear model was developed. The predictive capability of the QSPR model containing 2 molecular descriptors for anions, and 1 molecular descriptors for cations was evaluated using external validation method. The training set was correlated with the squared correlation coefficient (R^2) of 0.956, while the test set shows a R^2 of 0.959. As a result, the model proposed here is accurate and can be used to estimate the activity coefficient of water at infinite dilution in various ionic liquids.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge financial support from the Research Council of Birjand University of Technology.

References

[1]. Yu, G., Dai, C., Wu, L., and Lei, Z. "Natural gas dehydration with ionic liquids", Energy & Fuels, 31(2), 1429-1439 (2017).

[2]. Baker, R. W., and Lokhandwala, K. "Natural gas processing with membranes: an overview", Ind. Eng. Chem. Res., 47(7), 2109-2121 (2008).

[3]. Wu, B., Dai, C., Chen, B., Yu, G., Liu, N., and Xu, R. "Ionic liquid versus traditional volatile organic solvent in the natural gas dehydration process: A comparison from a life cycle perspective", ACS Sustain. Chem. Eng., 7(23), 19194-19201 (2019).

[4]. Lin, H., Thompson, S. M., Serbanescu-Martin, A., Wijmans, J. G., Amo, K. D., Lokhandwala, K. A., and Merkel, T. C. "Dehydration of natural gas using membranes. Part I: Composite membranes", J. Membr. Sci., 413, 70-81 (2012).

[5]. Netusil, M., and Ditl, P. "Comparison of three methods for natural gas dehydration", J. nat. gas chem., 20(5), 471-476 (2011).

[6]. Petropoulou, E. G., and Voutsas, E. C. "Thermodynamic modeling and simulation of natural gas dehydration using triethylene glycol with the UMR-PRU model", Ind. Eng. Chem. Res., 57(25), 8584-8604 (2018).

[7]. Wang, D., and Guo, D. "Research progress on the application of ionic liquids in petrochemical industry", Adv. Geo. Reso. Explor., 320-325 (2023).

[8]. Piper, S. L., Kar, M., MacFarlane, D. R., Matuszek, K., and Pringle, J. M. "Ionic liquids for renewable thermal energy storage–a perspective", Green Chem., 24(1), 102-117 (2022).

[9]. Li, J., Anderson, J. L., and Smith, E. A. "Determination of Infinite Dilution Activity Coefficients of Molecular Solutes in Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents by Factorization-Machine-Based Neural Networks", ACS Sustain. Chem. Eng., 10(42), 13927-13935 (2022).

[10]. Benimam, H., Si-Moussa, C., Laidi, M., and Hanini, S. "Modeling the activity coefficient at infinite dilution of water in ionic liquids using artificial neural networks and support vector machines", Neural. Comput. Appl., 32, 8635-8653 (2020).

[11]. Gonfa, G., Bustam, M. A., Shariff, A. M., Muhammad, N., and Ullah, S. "Quantitative structure–activity relationships (QSARs) for estimation of activity coefficient at infinite dilution of water in ionic liquids for natural gas dehydration" J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 66, 222-229 (2016).

[12]. Khajeh, A., Modarress, H., and Zeinoddini-Meymand, H., "Modified particle swarm optimization method for variable selection in QSAR/QSPR studies", Struct. Chem., 24, 1401-1409 (2013).

[13]. Khajeh, A., Modarress, H., and Zeinoddini-Meymand, H. "Application of modified particle swarm optimization as an efficient variable selection strategy in QSAR/QSPR studies", J. Chemom., 26(11-12), 598-603 (2012).

مدلی جدید برای تخمین ضریب فعالیت آب در رقت بی‌نهایت درون مایعات یونی

ابوذر خواجه*

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: akhajeh@birjandut.ac.ir

چکیده:

تخمین ضریب فعالیت آب در رقت بی‌نهایت درون مایعات یونی از اهمیت زیادی در طراحی و کاربرد سیستم‌های آب‌زدایی گاز طبیعی برخوردار است. بدین منظور در این تحقیق یک رابطه کمی ساختار- خاصیت (QSPR) جدید و ساده تنها با سه پارامتر برای پیشگویی این خاصیت توسعه داده شد. برای تمایز بهتر تأثیر آنیون‌ها و کاتیون‌ها بر ضریب فعالیت آب در مایعات یونی، بیش از ۱۰۰۰ توصیفگر مولکولی برای هرکدام از آنیون‌ها و کاتیون‌های موجود در یک مایع یونی محاسبه شد. با استفاده از یک روش مناسب که ترکیبی از روش بهینه‌سازی اجتماع ذرات ارتقاء یافته و روش برازش خطی چندگانه است مهم‌ترین توصیفگرهای مولکولی انتخاب و مدل بهینه ایجاد شد. در مدل نهایی دو توصیفگر مولکولی برای آنیون‌ها و یک توصیفگر مولکولی برای کاتیون‌ها وجود دارد. رابطه کمی ساختار- خاصیت پیشنهادی دارای مقدار خطای مجذور ضریب همبستگی ۰,۹۵۹ برای دسته آموزش و ۰,۹۶۵ برای دسته آزمون می‌باشد. نتایج به دست آمده در این مقاله بیانگر این است که با استفاده از مدل پیشنهادی می‌توان ضریب فعالیت آب در رقت بی‌نهایت درون مایعات یونی را به‌خوبی پیشگویی کرد.

واژه‌های کلیدی: آب‌زدایی، رابطه کمی ساختار- خاصیت، رقت بی‌نهایت، ضریب فعالیت، گاز طبیعی، مایع یونی

Simulation of Carbon Black Production Process

Ali Mozaffari, Iraj Nazar Hossein Saber*

Kimia Design and Process Consultant Engineers, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: tofkaco@gmail.com

ABSTRACT:

The simulation of carbon black production process is very complicated and one of these complications is related to the uncertainty of the composition of the feed used in this process. BMCI index, the amount of asphaltene and sulfur are among the important parameters related to the feedstock. Other important factors are the amount of fuel used, the amount of air and the residence time of the material in the reactor. In this research, we will simulate the process of carbon black production using furnace reactor by MATLAB software and finally we will evaluate the results using experimental data. The simulation has been successfully validated based on experimental data.

Keywords: *Carbon black, Furnace reactor, MATLAB software, BMCI index**1***

1.Introduction

Carbon black is one of the most important products of organic matter and is produced from the thermal decomposition or incomplete combustion of heavy hydrocarbons. Carbon black is used as a filler to modify the properties of the environment in which it is dispersed. Carbon black production is done in different ways such as Furnace method, Gas Black method and Lamp Black method. Currently, the most important method of carbon black production is using the furnace method, and we also examine this method in this research. The stages of formation of soot particles during the furnace method are shown in Figure 1. At first, primary particles are formed, then aggregates are formed from primary particles and agglomerates are formed from aggregates**Error! Reference source not found.**,**Error! Reference source not found.**. Table 1 shows the primary particle size for three grades of carbon black.

Table 5: Primary particle size for different grades

grade	primary particle size (nm)
N330	30
N326	27
N220	21

Important parameters in this process are air/fuel ratio, air/feed ratio, type of feed, BMCI index(1), residence time of materials inside the reactor and reaction temperature.

$$BMCI = \frac{48640}{B.P.} + 473.7(SG) - 456.8 \quad (1)$$

B.P: average boiling point (K)

SG: specific gravity

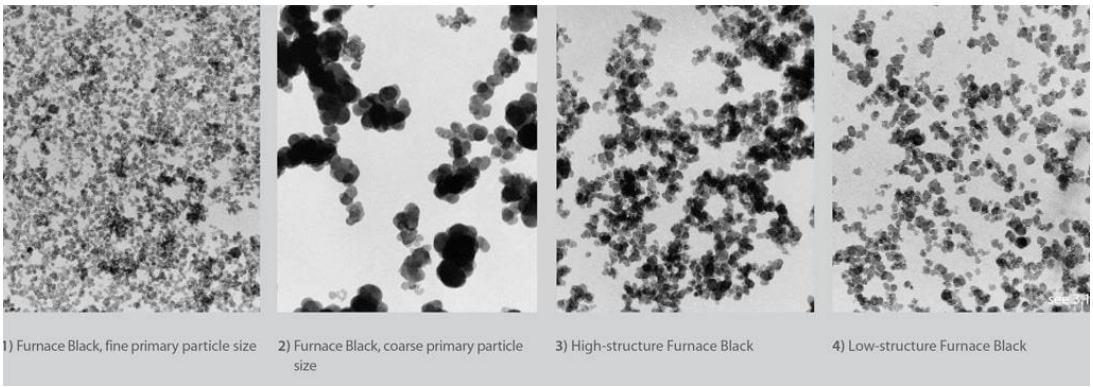


Figure 13: Carbon black particles formed by furnace method

Feedstock and its properties have a significant effect on the characteristics of carbon black. Due to the unknown source of these feedstock, the structure of these feeds is different. This point makes it difficult to identify and estimate the components of these feeds and to simulate the production of soot. Feed quality is determined by BMCI index, sulfur and asphaltene content. The lower the amount of asphaltene and sulfur in the feed and the higher its BMCI, the more suitable it is for producing carbon black.

2. Modeling of carbon black production

Next, we briefly describe the process of carbon black production. This method is shown schematically in Figure 2. First, fuel (natural gas) enters the combustion chamber along with excess air,

and the energy needed for the black carbon production process is provided by combustion of natural gas with excess air. The combustion reaction of methane with oxygen is shown in equation (2).

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad (2)$$

The exhaust gas from the combustion zone enters the reactor after passing through the throat. The feedstock must be atomized before entering the reactor, this atomization is for their faster evaporation and to prevent the formation of coke. The atomized feed is vaporized by the hot gas flow. In the reaction zone, part of the raw materials is combusted by the remaining oxygen. For example, the combustion of $nC_{20}H_{42}$ is shown in (3).

$$\begin{cases} C_{20}H_{42} + 10O_2 \rightarrow 20CO + 21H_2 \\ C_{20}H_{42} + 30.5O_2 \rightarrow 20CO_2 + 21H_2O \end{cases} \quad (3)$$

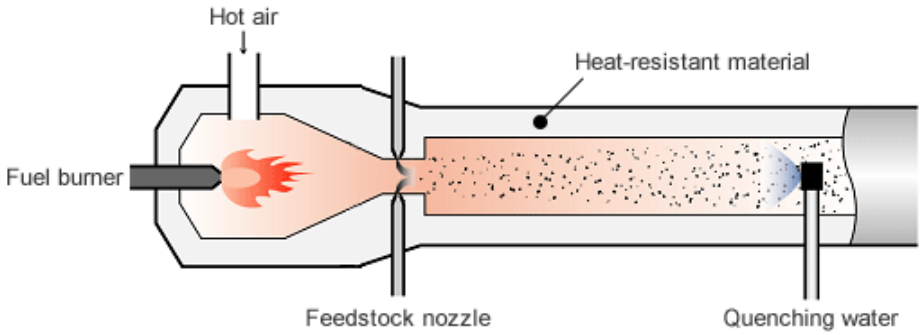


Figure 14: Production of carbon black by furnace method

After part of the feed is combusted, the remaining feedstock turn into carbon black. The sooting tendency of each material is also different from any other material. The highest sooting tendency is for di-aromatic and tri-aromatic hydrocarbon and the lowest percentage is for saturated hydrocarbons **Error! Reference source not found.**. Some of the carbon black produced is decomposed by side reactions such as reaction (4).

$$\begin{cases} C_s + CO_2 \rightarrow 2CO \\ C_s + H_2O \rightarrow CO + H_2 \end{cases} \quad (4)$$

Increasing the residence time increases the yield. It is important to mention that for each soot grade, a specific residence time is appropriate to determine the structure specific to that grade **Error! Reference source not found.**. For this reason, in order to prevent side reactions and also to adjust the residence time and determine the end point of the reactor, the temperature of the materials inside the reactor is reduced by water injection and the reactions are stopped. After reducing the temperature of the gas flow, these gases increase the temperature of the air entering the reactor in a heat exchanger. Increasing the temperature of the air entering the reactor is equivalent to increasing the temperature of the reactor and better efficiency.

3. Simulation and Results

Simulation is very important for purposes such as observing the result of input changes in system output and also preventing damage to reactor parts. For example, if the temperature of the combustion

chamber is higher than its tolerable temperature for a long time, it will destroy its walls. The important point is the very high temperature of this process, which reaches up to 2000 K, and therefore measuring it is a very difficult and expensive task. While simulation can predict such an event and prevent damage to the reactor.

Simulation has been done for a series of experimental data**Error! Reference source not found.** which is available in Table 2.

Table 6: experimental and simulatied data Error! Reference source not found.

Data series	1	2	3
Carbon black type	N330	N220	N220
Air/Oil	3.622	4.858	4.647
Air	2.315 Kg/s = 6807 Nm^3/hr	2.321 Kg/s = 6821 Nm^3/hr	2.322 Kg/s = 6822 Nm^3/hr
Air temperature	660 °C	660 °C	628.5 °C
Norm. reactor volume	1.0	0.346	0.422
Air/Fuel	27.873	27.441	27.285
Carbon black yield (kg cb/kgfeedstock)	0.605	0.533	0.549
Carbon black yield simulated (kg cb/kg feedstock)	0.588	0.528	0.543

Simulation according to Table 2 and modeling was done by MATLAB software and the result of carbon black production yield is shown in this table. For example, for the data of column number 1 of table 2, simulation was done and the result is shown in figure 3. In this program, the yield is based on the amount of feed per kilogram of soot produced. To compare with experimental data:

Carbon black yield (kg cb/kg feedstock) = 1/1.7009 = 0.5879

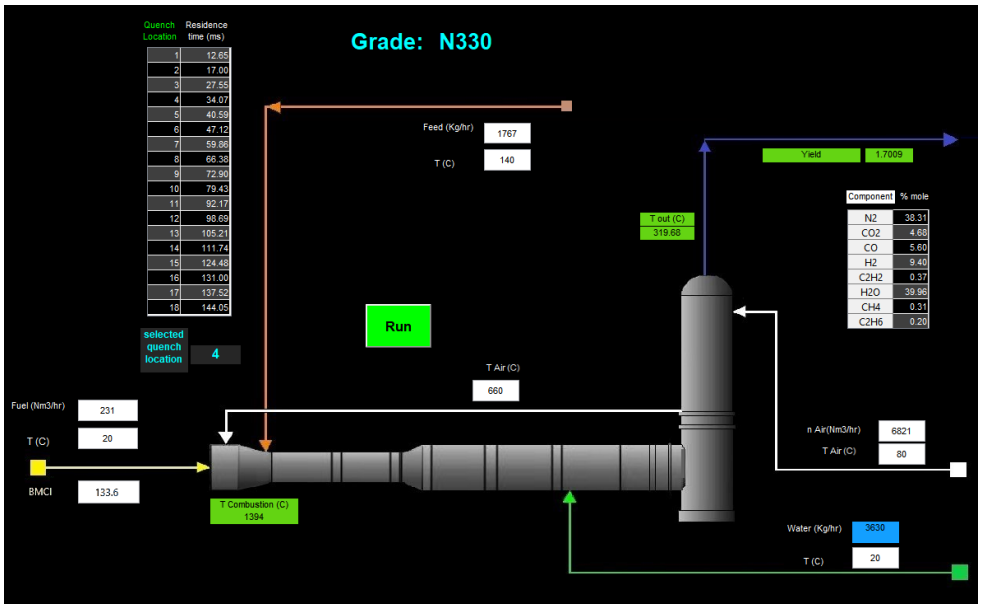


Figure 15: Simulation results (Yield = Kg Oil/Kg cb)

4. Conclusions

According to the yields in the three data series that are available in Table 2, it can be seen that the simulation data is in good agreement with the experimental data. There is some difference between the simulation and real results, which can be caused by the assumptions used in the modeling and the inaccuracy of the feedstock. The difference between yields in data series 2 and 3 is due to residence time. Data series 2 compared to 3 has a smaller reactor volume and therefore a shorter residence time, and therefore has a lower efficiency. This efficiency difference is observed in both real and simulated data. This efficiency reduction is observed in both real and simulated data.

Another point is the composition of the output stream from the reactor. Table 3 shows the composition of the gas leaving the reactor for grade N330, which has the same trend for simulation data and experimental data. Some difference is observed, which is caused by the fact that the conditions are not the same in reality and simulation, as well as simplifications related to modeling.

Table 7: Combined output in simulation and experimental [3] for N330

Tail Gas component	Experimental	Simulation
N_2	66.18	63.81
CO_2	5.0	7.79
CO	12.8	9.32
H_2	14.35	15.66
CH_4	0.7	0.52
C_2H_2	0.97	0.62

References:

[1]. J. B. Donnet, R. C. Bansal, M. -J. Wang, eds, Carbon Black Science and Technology, Marcel Dekker, New York, 1993.

[2]. Lockwood, F. C., & Van Niekerk, J. E. (1995). Parametric study of a carbon black oil furnace. Combustion and Flame, 103(1-2), 76-90.

[3]. Javadi, A., Soltanieh, M., Sahebdelfar, S., Bastani, D., & Javadi, K. (2006, January). Estimation of temperature and residence time of carbon black oil furnace industrial reactors. In ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition (Vol. 47772, pp. 69-77).

[4]. Tesner, P. A., & Shurupov, S. V. (1997). Soot formation during pyrolysis of naphthalene, anthracene and pyrene. Combusion science and Technology, 126(1-6), pp. 139-151.

[5]. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, New York, NY, Wiley, 1992, Vol. 4.

شبیه‌سازی فرایند تولید دوده صنعتی

علی مظفری، ایرج نظر حسین صابر*

شرکت طرح و فرایند کیمیا، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : tofkaco@gmail.com

چکیده:

شبیه‌سازی فرایند تولید دوده صنعتی دارای پیچیدگی‌های بسیار زیادی است که یکی از این پیچیدگی‌ها مربوط به نامشخص بودن ترکیب خوراک مورد استفاده در این فرایند است. شاخص BMCI[1]، میزان آسفالتین و گوگرد از پارامترهای مهم مربوط به خوراک مورد استفاده هستند. موارد مهم دیگر مقدار سوخت مورد استفاده، مقدار هوا و مدت‌زمان اقامت مواد در راکتور برای تولید دوده صنعتی است. در این تحقیق به شبیه‌سازی فرایند تولید دوده صنعتی به روش راکتور کوره‌ای با استفاده از نرم‌افزار متلب[2] می‌پردازیم و در انتها با استفاده از داده‌های تجربی نتایج را مورد ارزیابی قرار می‌دهیم. شبیه‌سازی با داده‌های تجربی هم‌خوانی قابل قبولی دارد.

واژه‌های کلیدی: دوده صنعتی، راکتور کوره‌ای، نرم‌افزار متلب، شاخص BMCI

[1] Bureau of Mines Correlation Index
[2] matlab

Design of Cold Box and Investigating the Effect of Demethanizer Pressure on Ethane Recovery

Hossein Ahadi, Iraj Nazar Hossein Saber*

Kimia design and process consultant engineers, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: tofkaco@gmail.com

ABSTRACT:

Separation of ethane from natural gas is a major step in treatment of gas which is conducted in demethanizer column. Ethane is a valuable product in gas plants due to its application in petrochemical units. Therefore, recovery of ethane as much as possible is desirable. One of the most important factors in ethane recovery is pressure of demethanizer. In this paper, a typical gas plant which contain cold box and demethanizer column is simulated and the effect of column pressure and temperature profile of column on ethane recovery is investigated. Cold box is simulated by Aspen EDR. It was found that reducing of pressure from 30 bar to 28 bar along with decreasing of the temperature of reboiler, could enhance the ethane recovery by 11%.

Keywords: *Cold box, Ethane recovery, Demethanizer*

1. Introduction

Natural gas as a main source of energy contains various valuable components. These constituents are separated in gas plants in order to produce several products such as methane gas, rich ethane cut, LPG (propane and butane cut) and condensate stream which contains heavier hydrocarbons. Some other by-products could also obtaine from gas plants, e.g., sulfur, rich CO_2 stream and helium. Ethane is fractionated in the first stages of gas treating process in deeethanizer column after the main constituent of natural gas, i.e., methan, is separated in demethanizer column. This product is further treated in amine absorber column and driers unit in order to separate CO_2 and water vapor and then transferred to petrochemical plants. Higher performance of demetnaizer in separation of C_1/C_2 results in higher recovery of ethane. Therefore it is essential to obtain optimum condition for demethanizer. One of the most important factors in ethane recovery is the pressure and temperature profile of the column. In this paper a typical demethanizer and related equipment is simulated via Aspen HYSYS software.

Low temperature required in the top of the column is obtained by throttling of feed gas in turboexpander or throttling valves, however, liquid propane as a typical refrigerant is utilized in order to precool the feed gas. Energy integration is essential to precool the feed and produce sufficient low-temperature reflux stream for demethanizer. Plate-fin heat exchanger (PFHE) is used to handle several streams in a single exchanger. Also, PFHEs are the most compact and energy efficient heat exchangers for handling a wide range of services, noted paricularly for their relative high thermal efficiency, compactness, low weight and low maintenance [1]. Typically, these units have a total surface area of 1000-1500 m^2/m^3 of volume [1]. Usually, two or three cores of parallel PFHEs are located in an insulated volume named as cold box. Various softwares are available to design and simulate a PFHE, however, Aspen EDR has advantage of capability of integration with other equipment in HYSYS. Simulation of cold box is conducted in this paper by Aspen EDR. After a suitable design of cold box is estimated by EDR at a reference condition, similar exchanger used in new condition.

There are three general methods which can be used to achieve the conditions necessary to attain high ethane recovery levels.

1. J-T Expansion
2. Turboexpander
3. Mechanical refrigeration

However, the turboexpander being the predominant process of choice. The main difference between the J-T design and turboexpanders is that the gas expansion is adiabatic across the throttling valve. In a turboexpander the expansion follows a more nearly isentropic path. Thus, the turboexpander tends to be more efficient and lowers the exit gas temperature significantly more than expansion across a J-T valve. Typically, the expander is linked to a centrifugal compressor to recompress the residue gas from the process. If no reflux stream to demethanizer was considered, the process would be named as conventional process which have low ethane recovery.

The Residue recycle (RR) method utilize a portion of the residue gas, after recompression, back to the top of the column as a reflux stream. This stream is totally condensed and flashed to the top of the demethanizer. A modified technology which is simulated in this paper is gas sub-cooled process (GSP) licensed by Technip [2]. A schematic diagram of this process is shown in Fig 1. In this process, a portion of gas from K.O drum is sent to the cold box where it is totally condensed with the overhead stream. This stream is then flashed to top of the column providing the required reflux.

Simulation details including assumptions, main parameters of the process, composition of the feed and design parameters of column are provided in second section. Afterward the results are discussed in third section and conclusion is provided at the end. It should be noted that in this work, simulation of demethanizer column integrated with cold box is performed with minor adjustable parameters compared to similar works conducted by other authors [3,4].

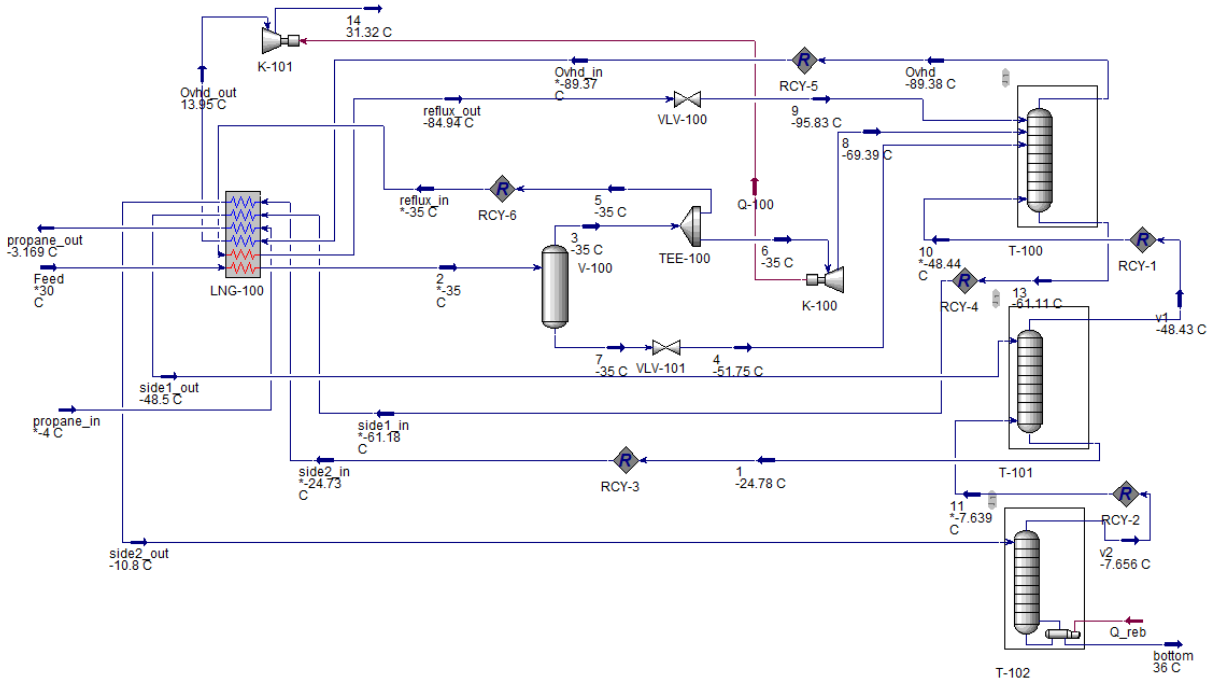


Fig 1- Gas subcooled process (GSP) simulated in this work

2. Simulation details

The composition of natural gas varies depending on the field or reservoir from which it is extracted [5]. Table 1 outlines the typical composition of raw natural gas proposed by Mokhatab et al., and feed stream used in simulation of this paper. Feed stream at 30ºC and 65 bar with mass flow rate of 500 ton/h enters the cold box and reach -35ºC. Indeed, the cold box is design to have this temperature at the outlet of feed stream. The liquid formed at this temperature is separated with a K.O drum and throttled before entering the coloum. 70% of vapor is directed to turboexpander and the other portion is sent to cold box to liquified totally and used as reflux of demethanizer. This split ratio has influence on the performance of column and recovery of ethane, however, it is recommended to keep this ratio in 0.6-0.8% [4,6].

Table 1. Typical composition of natural gas [5] and feed gas defined in this work

Name	Volume (%) [5]	Mole % (thiswork)
Methane	> 85	86
Ethane	3-8	5.5
Propane	1-2	1.9
i-Butane	<1	0.4
n-Butane		0.6
i-Pentane	<1	0.3
n-Pentane		0.3
Carbon dioxide	1-2	1
Nitrogen	1-5	4

A saturated liquid propane stream at -4°C is used as external refrigerant in the cold box. Also, two side-streams is considered for demethanizer which is introduced to the cold box. The cold box is designed in Aspen EDR with the following specifications.

-Outlet temperature of feed stream = -35°C
-Vapor fraction of propane at the outlet = 1
-Outlet temperature of column reflux stream = -85
-Outlet temperature of column overhead stream = 14°C
-Heat load of top side-stream = 2100 kW
-Heat load of bottom side-stream = 2100 Kw

Energy balance on cold box with above specification dictate mass flow rate of propane to be 100 ton/h. It should be noted that the outlet temperature of overhead stream is set to 14°C. Although higher temperature could be set for this stream in order to decrease the need of propane, low temperaturre is desired because higher discharge pressure of compressor would be obtaine. Also, the coldness of overhead stream uses usually to precool the feed stream in upstream units. The heat load of side-streams could also become optimum, however, an average value of 2100 kW is considered in this work.

The demethanizer column is splitted to three separated columns in the location of side-streams. Side-streams withdraws from chimney type trays, i.e, all liquid from top trays exit from column and directed to cold box. Using pump-around in simulation of column requires setting flow rate, However, in configuration implemented in this simulation, the flow rate of side-streams are not adjustable and fewer independent variable would exist.

The pressure of demethanizer is set to 30 bar (absolute) for base case. The column has 30 trays and 0.2 bar pressure drop. Feed streams from turboexpander and bottom of K.O drum enter to trays number 19 and 22 respectively. Also, the temperature of bottom product of column is set to 36°C for base case.

3. Results and discussion

Table 2 provides the results obtained from design of PFHE with specification mentioned in previous section. It should be noted that normally the number of exchangers in parallel are 3 or 4. But the following results estimate 19 exchanger which is not customary. Therefore, we can increase the depth of cores (i.e., increase the number of layers) in order to reduce number of cores. Also, details of each stream are demonstrated in Table 3.

Table 2. Design parameter of PFHE

Parameter	Value	unit
No. layers per exchanger	102	-
No. of cores in parallel	19	-
Core length	6138.26	Mm
Core width	595.35	Mm
Core depth	864.8	Mm
Effective width	572.35	Mm
Fin height	6.4	Mm
Exchanger weight (empty)	94594	kg

Table 3. Detail of streams in PFHE

	Stream 1	Stream 2	Stream 3	Stream 4	Stream 5	Stream 6
Name	Feed	Overhead	Reflux	Propane	Top side stream	Bottom side-stream
No. layers per exchanger	34	68	34	9	9	9
Length (main fin)	3336.4	5714.61	1664.72	1275.4	1389.62	874.57
Fin type	Plain	Serrated	Plain	Perforated	Perforated	Perforated
Total pressure drop (kPa)	9.5	49.2	0.5	5	3.6	2.7
Outlet Temp.	-35	14	-85	-3.9	-48.8	-11.1
Mean heat transfer coefficient (W/m^2K)	699	925	363	2182	1958	1903
Total heat transfer area (m^2)	11885	40509	5930	1150	1254	789

The ethane recovery obtained in base case was 73.9%. Other process results are provided in Table 4. In the next step, the pressure of demethanizer is reduced gradually without chaniging the geomtry and specifications of cold box. In order to maintain the spec of bottom product of column, the temperature of bottom stream should decreased along with pressure. Temperature reduction is performed to have similar mole fraction of methane in each cases.

Table 4. Simulation results at different pressure of demethanizer

Parameter	Case 1	Case 2	Case 3
Demethanizer Pressure (bar)	30	29	28
K.O drum Temp.	-35	-35.5	-35.7
Reboiler duty (kW)	4840	6351	6208
Reboiler Temp.	36	33	30
Propane flow rate (ton/h)	100	60	55
Column Overhead Temp.	-89.4	-92	-94
Ethane recovery (%)	73.9	81	85.3

4. Conclusions

It was observed that reducing of demethanizer pressure has significant effect on C_1/C_2 separation performance of column. Simulation of a typical demethanizer with a customary feed condition and composition has been performed at different column pressure. Cold box is also designed by Aspen EDR and linked to the present simulation. It was found that decreasing the pressure and temperature of column from 30 bar and 36°C to 28 bar and 31°C respectively, could increase the ethane recovery by more than 11%.

References

[1]. The standards of the brazaed aluminium plate-fin heat exchanger manufacturers association, 3rd edition, 2010.

[2]. GPSA Engineering data book, Vol. I & II, 2004.

[3]. R. Chebbi, N.S. Al-Amoodi, N.M. Abdel Jabbar, G.A. Husseini, K.A. Al Mazroui, "Optimum ethane recovery in conventional turboexpander process", Chemical Engineering Research and Design, 779-787 (88) 2010.

[4]. M. Nawaz, "Synthesis and design of demethanizer flowsheets for low temperature separation processes", The University of Manchester, 2011.

[5]. S. Mokhatab, W. A. Poe, J. G. Speight, M. Saeid, A. P. William, G. S. James, "Handbook of Natural Gas Transmission and Processing", Burlington, Gulf Professional Publishing, 2006.

[6]. John Mak, "Flexible NGL process and methods", US patent 8,209,996 B2 (2012)

طراحی کلدباکس و بررسی تأثیر فشار برج دی‌متانایزر بر استحصالاتان

حسین احدی، ایرج نظر حسین صابر*

شرکت مهندسی مشاور طرح و فرآیند کیمیا، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: tofkaco@gmail.com

چکیده:

جداسازی متان از گاز طبیعی یکی از مراحل اصلی در تصفیه گاز می‌باشد که در برج دی‌متانایزر و دی‌اتانایزر انجام می‌گردد. اتان به‌عنوان یک محصول ارزشمند پالایشگاه‌های گازی محسوب می‌شود زیرا در واحدهای پتروشیمی به‌عنوان خوراک مصرف می‌گردد. بنابراین استحصال بیشتر اتان بسیار مطلوب می‌باشد. یکی از پارامترهای تأثیرگذار بر استحصال اتان، فشار دی‌متانایزر است. در این مقاله یک واحد مرسوم گازی شامل برج دی‌متانایزر و کلدباکس شبیه‌سازی گردید و تأثیر فشار و دمای برج بر جداسازی اتان بررسی شد. کلدباکس توسط نرم‌افزار Aspen EDR شبیه‌سازی شد. نتایج نشان می‌دهد که کاهش فشار برج از ۳۰ بار تا ۲۸ بار به همراه کاهش دمای ریبویلر می‌تواند ۱۱٪ استحصال اتان را بهبود ببخشد.

واژه‌های کلیدی: کلدباکس، استحصال اتان، دی‌متانایزر

Investigating the Stability of Iron-Molybdenum Unsupported Catalysts in the Catalytic Conversion Reaction of Methanol to Formaldehyde

Nastaran Parsafard

Kosar University of Bojnord, Department of Applied Chemistry, North Khorasan, Iran

Corresponding Author Email: n-parsafard@kub.ac.ir

ABSTRACT:

Today, catalytic processes produce many chemicals. Meanwhile, the catalytic conversion of methanol to formaldehyde is of great importance due to the availability and cheapness of methanol, the convenience and low cost of the production process and the consumption of up to 40 million tons of formaldehyde per year. The catalyst currently used in the industry is an unsupported catalyst of iron and molybdenum, whose exact composition and manufacturing method remain proprietary due to the importance of the subject. In this research, iron-molybdenum unsupported catalyst with Mo/Fe ratios=1.7,2,3 was prepared by co-precipitation method. The results obtained from the reactor tests show that Mo/Fe=1.7 catalyst has the best performance among unsupported catalysts. Checking the stability of catalysts after being under current for 10 hours in relation to this catalyst shows a 30% drop in the conversion of methanol to formaldehyde.

Keywords: *Methanol, Formaldehyde, Impregnation, Iron-Molybdenum*

1. Introduction

Oxidation is a key reaction to produce chemical products. Usually, to solve the problems related to traditional oxidants, catalytic processes based on oxygen oxidant (O_2) are used, which is a different and clean way compared to traditional oxidants.

The advantages of the catalytic oxygenation reaction are the need for no solvent in the reaction and fewer steps in the reaction, which leads to fewer side products.

Methanol is a chemical compound with the formula CH_3OH and the simplest type of alcohol. This substance is a basic feed for most chemical industries and is considered one of the three most important products of chemical industries in the world. For this reason, it is produced on a high scale and its production is constantly increasing [1].

Formaldehyde is the simplest aldehyde and has the chemical formula (H_2CO). The first use of formaldehyde was in disinfection and embalming.

The main uses of formaldehyde are:

- Production of urea-formalin resins, polyurethanes, phenolic base adhesives, etc.
- Disinfection of the environment.
- Preservation of biological tissues.
- Use in textile industry.
- Use in the printing industry.
- Use as a precursor to many drugs.
- Use in military industries [2].

Catalytic conversion of methanol to formaldehyde is not a new topic and many works have been done in this field. Nevertheless, due to the importance of this process, a lot of research is still being done on this process.

Industrial conversion of methanol to formaldehyde is done with two methods. Catalytic dehydrogenation of methanol and partial oxidation of methanol to formaldehyde.

In the method of partial oxidation of methanol to formaldehyde, metal oxide is used as a catalyst. This reaction is exothermic, so this process is performed at a lower temperature than the oxidative dehydrogenation process.

There are two processes for the catalytic conversion of methanol to formaldehyde, both of which are carried out at relatively high temperatures. Therefore, if it is possible to lower the reaction temperature, an important step will be taken to improve the catalyst. Iron-molybdenum catalyst has taken more market share due to its higher selectivity [3].

However, due to the reaction of methanol with molybdenum and the production of volatile species from molybdenum, the activity of this catalyst has decreased during the time, which leads to a decrease in the selectivity of the products and the reaction conversion percentage. Of course, in industrial catalysts, the molar ratio of molybdenum to iron is higher than the values used in the laboratory, so that the excess molybdenum replaces the evaporated amount [3].

In industry, the oxidation reaction of methanol and its transformation into formaldehyde is carried out by iron-molybdenum catalyst in fixed bed reactors. The unsupported iron-molybdenum catalyst is not used in the moving bed reactor due to its low mechanical resistance to erosion. For this reason, some researchers have used metal oxides placed on supports such as alumina and silica to provide sufficient resistance. Researches show that supported catalysts have less activity than unsupported catalysts in the methanol oxidation reaction, which is due to the interaction of the metal and support active phase [4, 5].

The main reason for the deactivation of the catalyst is the loss of molybdenum in the catalyst in the oxidation reaction of methanol to formaldehyde [1].

Based on this, in the present work, the effect of time on the conversion and the reaction rate of methanol to formaldehyde was investigated.

2. Experimental

2.1 Catalyst preparation

Preparation of unsupported iron-molybdenum catalysts by co-precipitation method (Fe-Mo-O)

To make the catalyst, suitable amounts of 6% iron nitrate salts and 4% ammonium heptamolybdate were weighed as catalyst precursors. Then these salts were dissolved separately in a certain amount of water; In this method, the concentration of iron solution was 0.3 M and the concentration of molybdenum solution was 0.1 M. Then molybdenum solution was transferred to a beaker and iron solution to a decanter funnel. The pH of the molybdenum solution was adjusted to about 2 by 65% nitric acid, and then the iron solution was added drop by drop to the molybdenum solution at room temperature and under vigorous stirring [1].

After adding a few drops, a yellowish precipitate started to settle. This increase lasted about half an hour. Also, while increasing the iron solution, the pH of the solution was measured regularly and remained constant by ammonium hydroxide and nitric acid. After the complete increase of the iron solution, the reaction temperature was increased to 80 °C and allow the aging process to take place for 4 h. After this time, the solution above the sediment was decanted and the sediment was washed with distilled water. The washing was continued until the acidity of the water is fixed. Then it was transfered to the oven and dried at 100 °C for 24 h. To calcine the catalyst using an oven, the catalyst was placed for 4 h at a temperature of 500 °C and under air flow at a speed of 10 ml/min [1].

2.2 Reactor test system

This system operates as a continuous reactor with a fixed bed in the gas phase and at atmospheric pressure that shows the efficiency of a semi-industrial pilot.

Carrier gas and air feed are used to convert methanol to formaldehyde in the industry. By establishing the gas flow and passing it over the absorbers and adjusting it with a special valve, the air flow enters the bubble meter. After applying the appropriate flow speed, it enters the reactor path and is directed towards the glass tunnel. There, it is mixed with the feed injected by the pump and enters the reactor. A specific amount of catalyst is placed in the reactor for each test, and for this test, 0.6 g of the catalyst was used consistently for all tests. After the reaction, the products are moved to the bottom of the reactor by the carrier gas and according to the device and method required for analysis, they are either collected in the condenser or injected online into the gas chromatography by an automatic valve. It should be noted that the reactor works in isolation and harmful gases and compounds are directed to the environment outside the laboratory through its outlets [3].

To identify formaldehyde, Agilent gas chromatography device with FID detector and nitrogen carrier gas was used. The FID detector removes the water peak and this is considered as an advantage of this method and makes the resulting spectrum simpler, but when the commercial formalin sample containing 25% formaldehyde and 8% methanol in water was injected into the device, only the methanol peak was observed [3].

2.3 Investigating the stability of the unsupported catalysts with Mo/Fe ratios of 1.7, 2.0, and 3.0

The stability of the catalysts was checked during 10 hours. The stability test was performed in air flow with a flow rate of 120 ml/min, methanol flow with a flow rate of ml/h and reaction temperature of 350 ℃ [1].

3. Results and discussion

As mentioned, the stability test was performed in air flow with a flow rate of 120 ml/min, methanol flow with a flow rate of ml/h and reaction temperature of 350 ℃.

The results of the comparison of methanol conversion for these three catalysts are shown in Figure 1. It should be noted that the conversion of methanol to formaldehyde follows equation 1. The conversion of methanol is the ratio of the concentration of the remaining feed to the initial concentration of the feed, the type of product is not important in this definition and only the consumption of the reactant is important [1, 3].

conversion (%)=(concentration of remaining input materials)/(concentration of raw materials input)=([input MeOH]-[output MeOH])×100/[input MeOH] (1)

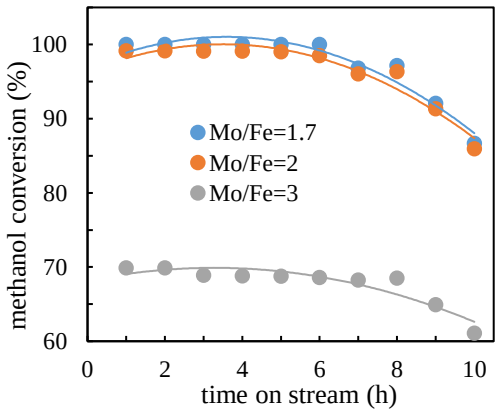


Fig 1- Methanol conversion to formaldehyde during the time on stream.

Among the three unsupported catalysts, the Mo/Fe=1.7 catalyst was chosen as the best catalyst and its stability was checked during 10 hours. After 10 hours, the reaction conversion percentage has decreased by about 30% and has reached from 90% to 60%. One of the interesting results is that the percentage of conversion has decreased stepwise in two steps. The selectivity of formaldehyde has not only decreased over time, but also has a relative increase. Especially in the first two hours, the selectivity of the reaction has reached from 75% to 90%. The most probable possible reason for this phenomenon is that the catalyst is not well oxidized during calcination and gets a chance to be completely oxidized during the reaction. The presence of methanol also completes the oxidation-reduction cycle of the catalyst and helps the complete oxidation of the catalyst [1, 3].

It should be noted that selectivity is the ratio of the concentration of the desired product to the total concentration of the produced products.

selectivity (%)=[formaldehyde]/[total concentration of converted products] (2)

In Figure 2, the reaction rate of methanol conversion to formaldehyde is compared for three synthesized catalysts

The reaction rate (space velocity) is the amount of volume passing through the reactant to the volume or mass of the catalyst. Of course, it is more common to include the volume of the catalyst in the calculations, because in the industry, the volume of the reactor is more important than the mass of the catalyst [1, 3].

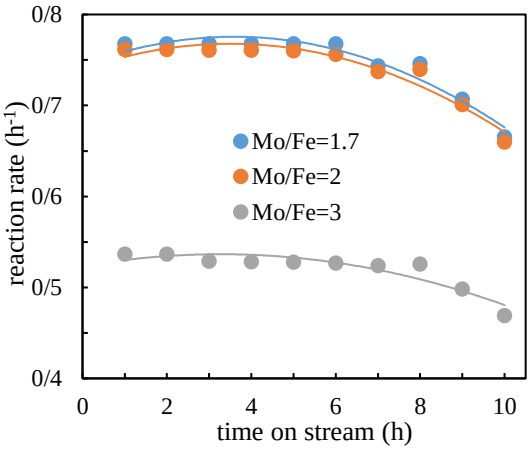


Fig 2- Reaction rate of methanol conversion to formaldehyde during the time on stream.

space velocity (h^{-1})= Volume of passing gas per hour/Catalyst volume

$$=\frac{\left[\left(\frac{Q\times\rho}{M_W}\right)\times 22400\times\frac{T}{298}\right]+[F\times 3600]}{\frac{m_{cat}}{\rho_{cat}}} \qquad (3)$$

In this relationship, Q is the volumetric flow rate of the feed (ml/h), ρ is the density of the feed (g/ml), T is the temperature that the upper part of the reactor creates until the liquid phase of the feed is converted to the gas phase (K), M_w is the molecular weight of the feed (g/mol)), F is the air gas flow (ml/s), m_{cata} is catalyst mass (g) and ρ_{cat} is catalyst density (g/ml) [1, 3].

4. Conclusions

Three unsupported iron-molybdenum catalysts with Mo/Fe ratios=1.7, 2, and 3 were prepared by co-precipitation method. Investigating the effect of temperature showed that the reaction conversion increases with increasing temperature. The effect of increasing temperature on selectivity does not show the same trend for all catalysts. For unsupported catalysts, the selectivity of formaldehyde decreases with increasing temperature. This reduction has a lower slope for catalysts with more molybdenum, which indicates the tendency of molybdenum to produce formaldehyde. Of course, catalysts with a lot of molybdenum are more selective in producing the desired product, but on the other hand, as the amount of molybdenum in the catalyst increases, the conversion of the reaction decreases. Investigating the effect of increasing the inlet air flow rate showed that with the increase in oxygen concentration, the conversion increases and reaches the highest possible value at the air flow rate with a flow rate of 120 ml/min. The effect of increasing the air flow rate on the selectivity of formaldehyde in all three catalysts shows a similar trend. With the increase of the air flow rate, the selectivity decreases and reaches the minimum possible at the flow rate of 60 ml/min and then increases. Examining the contact effect showed that the shorter the contact time, the lower the amount of side products, and this is reasonable. With the increase in methanol flow rate, the formaldehyde conversion and selectivity decreases due to the decrease in oxygen concentration and dehydration reaction. Among the obtained results, Mo/Fe=1.7 catalyst with 88% conversion and 74% selectivity at 350 ℃ with methanol flow rate equal to ml/h and air flow rate equal to 120 ml/min was selected as the best catalyst.

References

[1]. Hasanpour, H., Conversion of methanol to formaldehyde by baseless and base iron-molybdenum catalysts, Senior thesis, Shahid Beheshti University, (2017).

[2]. Walker, J. F., Formaldehyde, Reinhold publishing. Corporation, (1944).

[3]. Peyrovi, M. H., Parsafard, N., Hosein Hasanpour, H., "Catalytic study of the partial oxidation reaction of methanol to formaldehyde in the vapor phase", Bulletin Chem. React. Eng. Catal., 13, 520-528, (2018).

[4]. Malik, M. I., Abatzoglou, N., Achouri, I. E., "Methanol to formaldehyde: an overview of surface studies and performance of an iron molybdate catalyst", Catalysts, 11, 893, (2021).

[5]. Thrane, J., Mentzel, U. V., Thorhauge, M., Høj, M., Jensen, A. D., "A review and experimental revisit of alternative catalysts for selective oxidation of methanol to formaldehyde", Catalysts, 11, 1329, (2021).

بررسی پایداری کاتالیست‌های بدون پایه آهن- مولیبدن در واکنش تبدیل کاتالیستی متانول به فرمالدهید

نسترن پارسافرد*

دانشگاه کوثر بجنورد، گروه شیمی کاربردی، خراسان شمالی، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : n-parsafard@kub.ac.ir

چکیده:

امروزه بسیاری از مواد شیمیایی توسط فرایندهای کاتالیستی تولید می‌گردد. دراین‌بین تبدیل کاتالیستی متانول به فرمالدهید به دلیل در دسترس و ارزان بودن متانول، راحتی و کم‌هزینه بودن فرایند تولید و مصرف بالغبر ۴۰ میلیون تن فرمالدهید در سال، از اهمیت بالایی برخوردار است. کاتالیستی که در حال حاضر در صنعت استفاده می‌شود یک کاتالیست بدون پایه از آهن و مولیبدنیوم است که ترکیب دقیق و روش ساخت آن به دلیل اهمیت موضوع به‌صورت انحصاری باقی‌مانده است. در این پژوهش کاتالیست بدون پایه آهن-مولیبدنیوم با نسبت‌های Mo/Fe=1.7,2,3 به روش هم‌رسوبی تهیه شد. نتایج به‌دست‌آمده از تست‌های راکتوری نشان می‌دهد که کاتالیست Mo/Fe=1.7 بهترین عملکرد را در بین کاتالیست‌های بدون پایه دارد. بررسی پایداری کاتالیست‌ها پس از ۱۰ ساعت تحت جریان بودن در رابطه با این کاتالیست افت ۳۰ درصدی در تبدیل متانول به فرمالدهید را نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: متانول، فرمالدهید، تلقیح، آهن-مولیبدن

Three-Dimensional Simulation of Waste Gases Flow Inside a Double-Walled Flare Chimney: Effects of Canopy Angle

Navideh Ranjbarani parizad[1], Majid Ahmadlouydarab[2*]

1. Master Student, Faculty of Chemical & Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran
2. Associate Professor, Faculty of Chemical & Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Corresponding Author Email: mahmadlouydarab@tabrizu.ac.ir

ABSTRACT:

The use of solar chimney power plants (SCPP)[1] to produce clean and environmentally friendly energy has received much attention in recent decades. However, the flared flue gas power plant (FCPP)[2] is a new technology for generating electricity because the flue gases contain a significant amount of thermal and kinetic energy. The main goal of this research is to design and investigate a double walled thermal tower with variable canopy angles for burning refinery waste gases in order to generate electricity from the energy of the combustion gases. The new design includes a two-layer chimney, combustion chamber, canopy and flare. Using commercial software, the effects of canopy, fuel flow rate, chimney height, layer spacing and the position of flares on electricity production were investigated. It was found that the average velocity changes non-uniformly with the change of the canopy angle and the gas density increases in the throat area.

Keywords: *Thermal chimney power plant, Double-walled, Canopy angle, Combustion gases, Power electricity*

1. Introduction

The economic development of a country is mainly driven by energy [1]. Many countries seem to rely mainly on coal, oil, and natural gas for their energy needs. To meet the increasing demand for energy, efforts are being made to develop more innovative energy generation systems that work better and are more cost-effective [2]. One of these vital methods is energy recovery, which converts one type of wasted energy into another useful energy. Around the world, numerous energy recovery systems are being researched and developed to generate useful energy. In thermal power plants and other process industries, chimneys are used to discharge hot gases from the combustion chamber into the atmosphere [3]. Energy loss is caused by maintaining high thermal and kinetic energy in flue gases. In waste heat recovery systems, thermal energy is recovered, but kinetic energy remains unused. The kinetic energy of flue gases can be considered an important source of energy due to its strong and almost constant speed compared to natural wind [4]. In addition, the behavior of flue gases can be predicted better than the behavior of natural wind. This makes flue gases useful for the development of a power generation system.

In general, the key components of a solar chimney include a cylindrical tower, solar panels, a wind turbine, and an electric generator [5]. This system is able to convert solar energy into thermal energy through the solar collector, and this energy is converted into kinetic energy in the air. The increased kinetic energy of the air inside the collector is used to drive a wind turbine inside the chimney, which drives a generator to generate electricity.

Flaming thermal chimney is a completely new technology in the field of renewable energy that uses the mechanical energy generated by the kinetic energy of the flue gases to generate electricity. Considering the importance of electricity generation and also the energy content of flue gases, in this research, a double-wall burner thermal tower is used to heat the fresh air entering the combustion chamber instead of using solar energy for heating.

Using commercial software based on limited volume (Ansys-Fluent), the effects of canopy, fuel flow rate, chimney height, layer spacing and flare position on electricity generation were investigated. In this article, the results of the effects of the canopy angle on electricity production will be presented.

2. Research Method

In this research, the required geometries are created and meshed using Gambit 2.4.6 software. Then, the governing equations of the system are solved using Ansys Fluent 18.2 commercial software. As mentioned, the effect of different parameters on the gas flow inside the combustion chamber and chimney has been studied.

The thermal chimney of the studied burner includes a double-walled tower, a double-walled combustion chamber, a flare and a fresh air inlet. Based on the canopy angle, four different models were considered for the purpose of simulation. A ring-type flare was placed under the canopy. Fresh air enters the combustion chamber (under the canopy). It is then heated by hot combustion gases. Then all the gases find their way into the chimney. The entry of hot gases into the chimney increases the speed of the gases. By placing a turbine inside the chimney, one would be able to generate electricity using the kinetic energy of the gases. Figure 1 shows a schematic of the thermal chimney of the studied double wall burner.

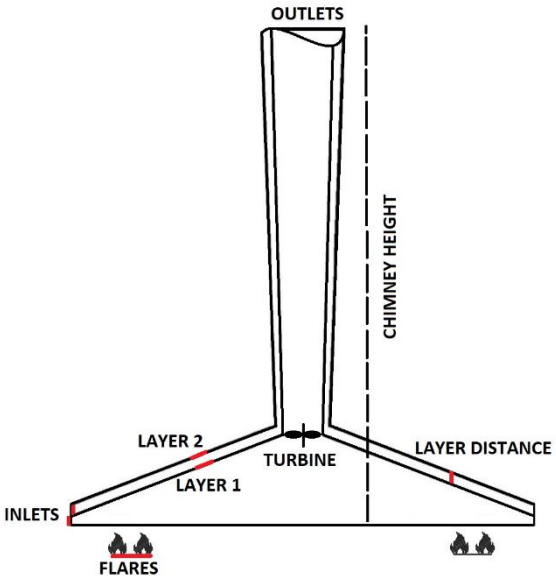


Fig 1- Schematics of a double-walled flared thermal chimney

The governing equations include continuity, momentum, energy, and species conservation as listed [6]:

Continuity equation: $(\nabla \cdot \rho U) = 0$ (1)

Momentum equation: $(\rho + u . \nabla u) = -\nabla p + \mu \nabla^2 u + \frac{1}{3} \mu \nabla(\nabla . u) + \rho g$ (2)

Energy equation: $\nabla \cdot (\rho U h_{tot}) = \nabla(\lambda \nabla t) + \nabla \cdot (U\tau) + U \cdot S_M + S_E$ (3)

Species equation: $\frac{\partial}{\partial t}[\rho Y_i] + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J_i} + R_i + S_i$ (4)

3. Results and discussion

As mentioned, the design and optimization of the flare thermal chimney to improve thermal energy recovery from the chimney is the main goal of this research. In the current manuscript, the main focus is on the angle part of the canopy. Four different magnitudes were selected for the canopy angle, including 7°, 15°, 20° and 25°. Also, the height of the chimney is 10 meters, the distance between the layers is 0.05 meters, and a set of ring-shaped flares under the canopy are installed at distance of 2.5 meters from the center of the chimney.

And it is used to burn the combustion gases to provide the energy needed to heat the incoming air. The fuel includes a mixture of oxygen and methane with a mass flow rate of 0.0048 kg/s and a molar ratio of 2:1 and a temperature of 303 K. The daily consumption of methane is 138.24 kg.

Also, the 2-stage combustion reaction of methane-air 2 was considered:

$$CH_4 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2O \quad (5)$$

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \quad (6)$$

Calculated results of the velocity, density, and temperature at some important locations as inlet, outlet and throat for four different angles of canopy reported in table 1:

Table 1. Velocity, density and temperature inside each canopy angle models:

FC-C1= 7°	Fuel inlet	Chimney outlet	Throat
Maximum density (kg/m^3)	1.145	0.759	0.۷۵۸
Average density (kg/m^3)	1.130	0.736	0.۷۲۰
Maximum velocity (m/s)	---	1.585	17.438
Average velocity (m/s)	---	1.176	4.814
Temperature (K)	303	478	486
FC-C2= 15°			
Maximum density (kg/m^3)	1.۱10	0.794	0.747
Average density (kg/m^3)	1.092	0.771	0.743
Maximum velocity (m/s)	---	1.430	15.831
Average velocity (m/s)	---	1.136	13.574
Temperature (K)	303	455	471
FC-C3= 20°			
Maximum density (kg/m^3)	1.133	0.800	0.۷۵۸
Average density (kg/m^3)	1.097	0.779	0.754
Maximum velocity (m/s)	---	1.493	16.570
Average velocity (m/s)	---	1.202	14.167
Temperature (K)	303	450	464
FC-C4= 25°			
Maximum density (kg/m^3)	1.071	0.846	0.809
Average density (kg/m^3)	1.067	0.828	0.805
Maximum velocity (m/s)	---	1.422	15.883
Average velocity (m/s)	---	1.157	13.463
Temperature (K)	303	423	435

As the results show, increasing the canopy angle (more divergent) leads to a decrease in outlet temperature. As the angles diverge, the space under the canopy becomes larger, the amount of incoming air increases, and the density increases slightly. Inlet fuel velocity and air in the throat have non-uniform

behavior. Figures 3 and 4 respectively show the density and velocity distribution lines in the plane of symmetry for four different models:

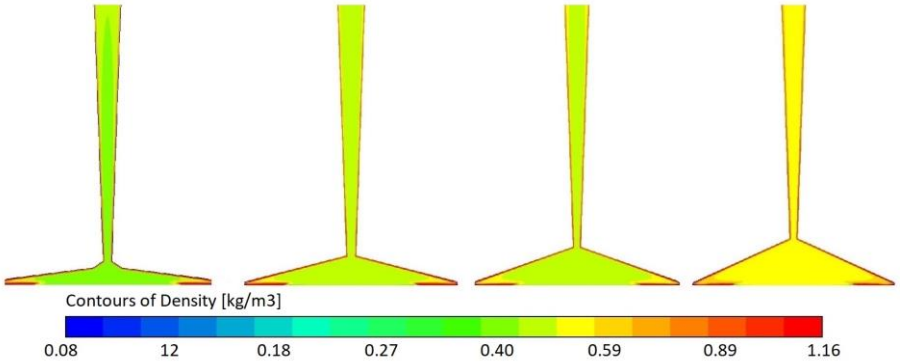


Fig 2- Density contours on the entire FCPP for 4 case of canopy angles

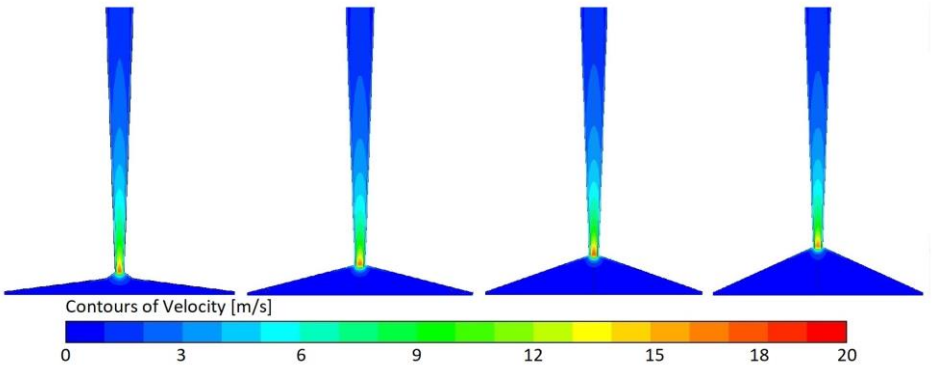


Fig 3- Velocity contours on the entire FCPP for 4 case of canopy angles

As shown, the density lines are initially very similar for the four models, but the color change is quite evident as the density increases gradually. A similar stripe is valid for velocity lines. Also, the calculated value for electric power shows a noticeable non-uniform change.

The available electric power for four models is calculated and presented in the following diagram:

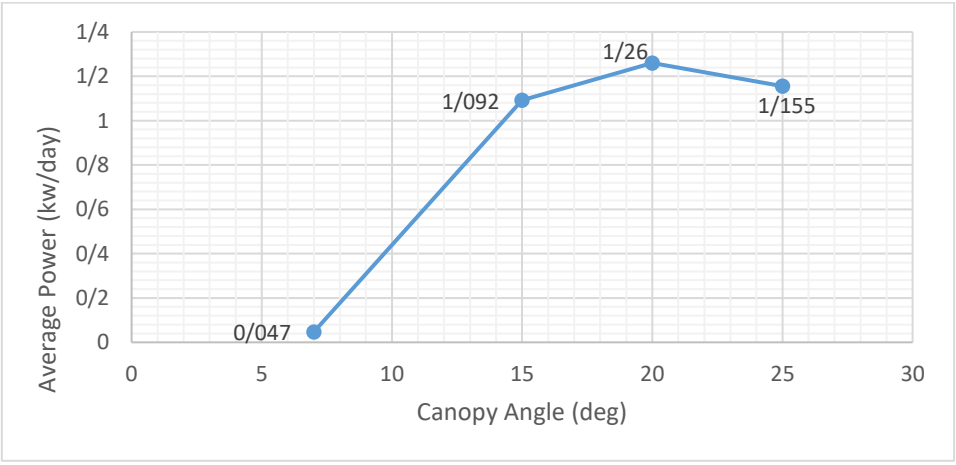


Fig 4- Diagram of changes in electrical power in cases of canopy angles.

4. Conclusions

In the present study, an updated and detailed literature review for standard design and development (SCPP) has been conducted. Since flue gases have a high thermal and kinetic energy content, flue gas-fired power plants (FCPP) are a new technology for power generation. In the present study, the double wall thermal design including combustion chamber, canopy, flare and double layer chimney was the main goal. The main focus was on effective design and production of maximum electrical power and efficiency. Commercial software was used to study the effects of roof (canopy) angle, fuel flow rate, chimney height, layer spacing, and flare position on power generation. It was found that changing the canopy angle causes non-uniform changes in the average velocity and increase in gas density in the throat region of the chimney. It is expected that the new system will be able to strengthen the main component of the thermal chimney power plant and improve the overall performance of the system. In addition, the results of this study are consistent with the literature and may be used by other researchers.

References

[1]. Mann, H.S. and P.K. Singh, " Energy recovery ducted turbine (ERDT) system for chimney flue gases-A CFD based analysis to study the effect of number of blade and diffuser angle " , Energy., 213, 118501, (2020).

[2]. Kebabsa, H., M.S. Lounici, and A. Daimallah," Numerical investigation of a novel tower solar chimney concept " , Energy., 214, 119048, (2021).

[3]. Mehdipour, R., S. Golzardi, and Z. Baniamerian, " Experimental justification of poor thermal and flow performance of solar chimney by an innovative indoor experimental setup" , Renewable Energy, 157, 1089-1101, (2020).

[4]. Mann, H.S. and P.K. Singh, " Kinetic energy recovery from the chimney flue gases using ducted turbine system", Chinese Journal of Mechanical Engineering, 30, 472-482, (2017).

[5]. Mehranfar, S., et al., " Comparative assessment of innovative methods to improve solar chimney power plant efficiency " , Sustainable Energy Technologies and Assessments, 49, 101807, (2022).

[6]. Menter, F.R., " Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications" , AIAA journal, 32, 1598-1605, (1994).

شبیه‌سازی سه‌بعدی جریان گازهای پسماند در داخل یک دودکش دوجداره حرارتی: اثرات زاویه محفظه احتراق

نوید رنجبرانی پریزاد [۱]، مجید احمدلوی داراب [۲*]

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
۲. دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : mahmadlouydarab@tabrizu.ac.ir

چکیده:

استفاده از نیروگاه‌های خورشیدی دودکش (SCPP)[1] برای تولید انرژی پاک و سازگار با محیط‌زیست در دهه‌های اخیر بسیار مورد توجه قرارگرفته است. با این حال، نیروگاه گاز دودکش شعله‌ور (FCPP)[2] یک فناوری جدید برای تولید برق است زیرا گازهای دودکش حاوی مقدار قابل توجهی انرژی حرارتی و جنبشی هستند. هدف اصلی این تحقیق طراحی و بررسی برج حرارتی دوجداره با زوایای سایبان متغیر جهت احتراق گازهای زائد پالایشگاه به‌منظور تولید برق از انرژی گازهای حاصل از احتراق می‌باشد. طراحی جدید شامل دودکش دولایه، محفظه احتراق، سایبان و فلر است. با استفاده از نرم‌افزارهای تجاری، اثرات زاویه سایبان، دبی سوخت، ارتفاع دودکش، فاصله لایه‌ها و موقعیت فلرها بر تولید برق مورد بررسی قرار گرفت. مشخص شد که سرعت متوسط با تغییر زاویه سایبان به‌طور غیریکنواخت تغییر می‌کند و چگالی گاز در ناحیه گلوگاه دودکش افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: نیروگاه دودکش حرارتی، دودکش دوجداره، زاویه سایبان، گازهای احتراق، توان الکتریکی

Solvothermal Synthesis of Flower-Like Biox Nanophotocatalysts: Characterization and Comparison of Their Performance in Photocatalytic Elimination of Ciprofloxacin

Mohammad Falaki, Mohammad Haghighi*, Maryam Shabani, Ali Mohammadi, Omid Mohammadi Vaniar

Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

Corresponding Author Email: haghighi@sut.ac.ir

ABSTRACT:

Wastewater treatment with photocatalysts has been one of most attractive methods among the researchers. The Flower-Like BiOX Nanophotocatalysts has been Synthesis by Solvothermal method in order to photocatalytic degradation of ciprofloxacin-HCL under the irradiation of simulated sunlight. X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and 3D texture analyses performed to evaluate crystalline and structural properties of the synthesized photocatalysts. BiOCl has shown the best degradation efficiency (85.1%). The high activity of the flower like BiOCl nanophotocatalyst could be concluded from its suitable bandgap and high solar light harvesting, which lead to the increase of electron-hole pairs production.

Keywords: *Flower-Like BiOX, Nanophotocatalyst, Ciprofloxacin-HCl, Water treatment*

1. Introduction

Nowadays, the supply of usable water has become one of the challenges of human society [1]. Various pollutants that enter the running waters through the industrial waste and human consumption, cause many issues for the human society. Among the all pollutants which cause the contamination of running and underground water, we can mention pharmaceutical pollutants. For example, antibiotics that enter water sources through the effluents of pharmaceutical industries and hospitals, finally enter the human food chain, which will cause serious concerns [2]. Among the various techniques for removing these pollutants, we can mention the advanced oxidation process (AOPs) and more specifically the photocatalytic degradation process [3]. Semiconductors like Bi-based has been noticed by researchers due to its cheap price and their unique morphology [4].

Herein, photo-degradation activity of flower-like BiOX Nanophotocatalysts to Elimination of Ciprofloxacin under the simulated sun light illumination, which has been synthesized by the solvothermal method, has been investigated.

2. Experimental

The amount of precursors used was determined based on stoichiometric calculations. For the synthesis of BiOI by solvothermal method firstly stoichiometric amount KI desolved in 30 ml ethylene glycol with magnetic stirerr for 30 min until a clear solution is obtained (solution A), then bismuth nitrate pentahydrate was desolved in 70 ml ethylene glycol with magnetic stirerr to obtain uniform solution (solution B). Solution (A) was added by dropwise to suspension (B) while mixing then resulting suspension was transferred to a stainless steel autoclave and placed in an oven with a temperature of 380˚C for 8 hours. After cooling the autoclave the final product was filtered and washed several times with deionized water. Then, it was dried under the ambient air. Finally, BiOI nanophotocatalyst was obtained. For sythesis of BiOBr and BiOCl done the same way but with the difference that, instead of KI, NaBr and NaCl was used.

3. Results and discussion

3.1 Characterizations of Flower-Like BiOX Nanophotocatalysts

3.1.1 XRD Analysis

In Fig 1 the result of X-ray diffraction analysis (XRD) of BiOI, BiOBr and BiOCl presented. all the observed index peaks at 2θ= 9.7, 29.7, 31.7, 45.5, 51.5 and 55.3° according to the standard card JCPDS NO.= 01-073-2026 belong to the BiOI, the index peaks at 2θ= 10.9, 25.2, 31.7, 32.2, 46.2 and 57.2° according to the standard card JCPDS NO.= 01-078-0348 belong to the BiOBr and the index peaks at 2θ= 12.0, 24.1, 25.9, 32.5, 33.4, 40.9, 46.6, 49.7, 54.1, 55.1 and 58.6° according to the standard cards JCPDS NO.= 00-006-0249 belong to the BiOCl. All of the samples with tetragonal structure were synthesis properly.

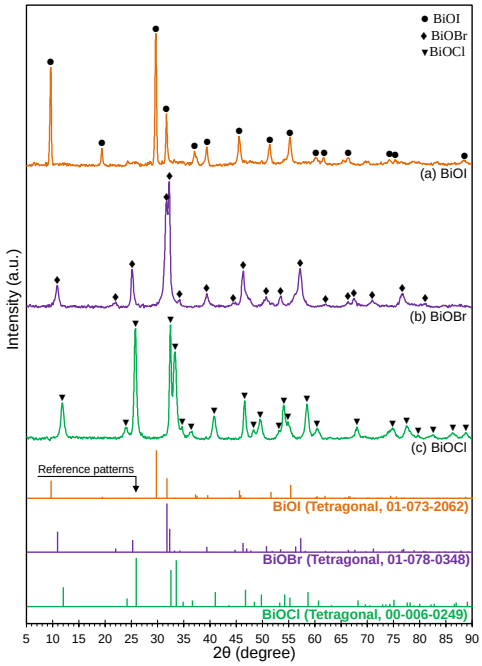


Fig 1- XRD pattern of flower-like BiOX nanophotocatalysts: (a) BiOI, (b) BiOBr and (c) BiOCl.

3.1.2 FESEM Analysis

FESAM analysis images to study of the surface morphology and structure of BiOi, BiOBr and BiOCl samples are shown in Fig 2. All samples have has a flower-like morphology that consists of nanosheets and the sheets themselves also made of nanoparticles. Fig 3 shows more precisely the nanoplanar structure of BiOCl sample.

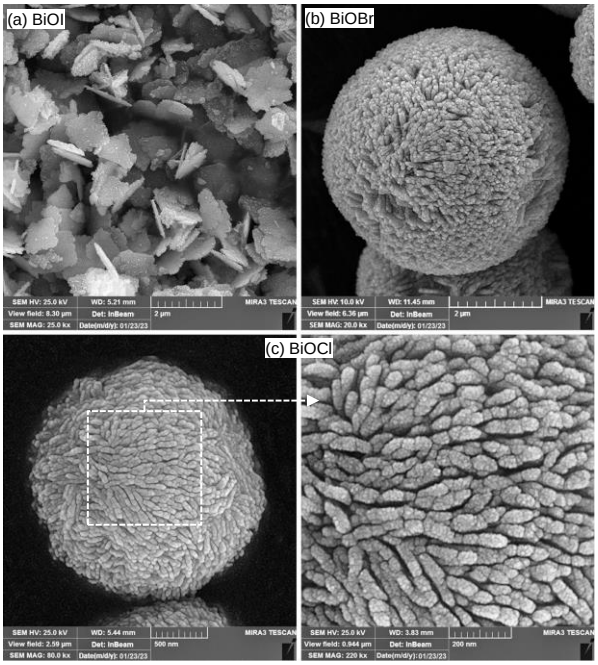


Fig 2- FESEM images of flower-like BiOX nanophotocatalysts: (a) BiOI, (b) BiOBr and (c) BiOCl.

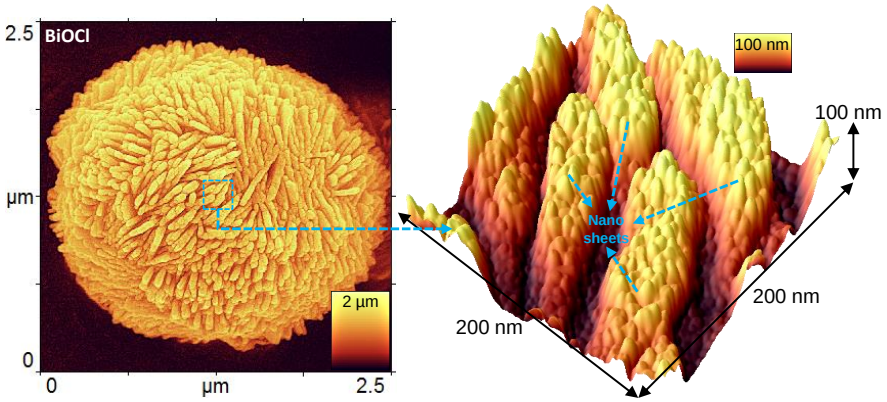


Fig 3- flower-like BiOX nanophotocatalysts: BiOCl.

3.2 Investigation of Ciprofloxacin Elimination over Flower-Like BiOX Nanophotocatalysts

For evaluating the performance, 0.1 g of nanophotocatalyst was poured into 100 mL of a solution containing ciprofloxacin-HCL (10 mg/L). Then, to achieve adsorption-desorption equilibration of the synthesized photocatalysts the mixture was placed in dark condition for 60 minutes while mixing, then, the test continued for 120 minutes under the radiation of solar lamp light. According to the Fig 4 (a), surface adsorption of BiOI, BiOBr and BiOCl nanophotocatalysts was evaluated after 60 minutes in dark place, which they could adsorbed 49.0, 53.2 and 56.8%, respectively. Photolysis performance and photocatalytic elimination of ciprofloxacin by the synthesized samples under the simulated sun light illumination presented in Fig 4 (b). As can be seen, the degradation efficency of samples was 46.2, 78.0 and 85.1%, respectively and also ciprofloxacin dose not have photolysis. It is also clear from the results that sample BiOCl has the highest amount of adsorption and degradation efficency.

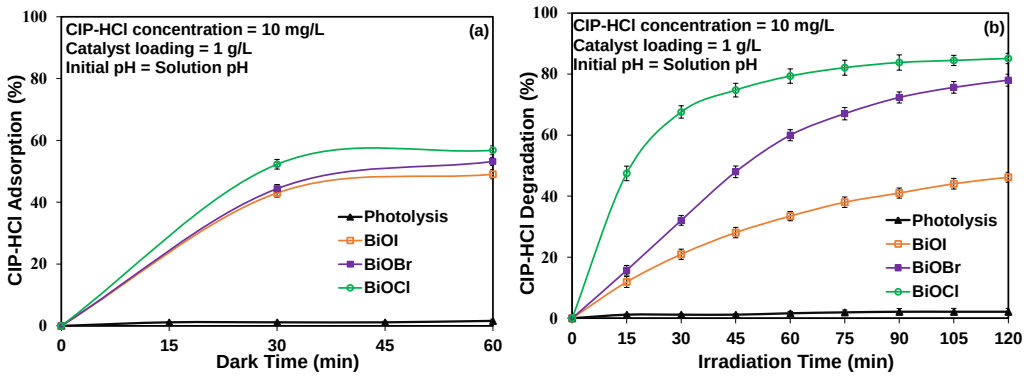


Fig 4- Photocatalytic performance of flower-Like BiOX nanophotocatalysts towards Ciprofloxacin-HCl removal: (a) adsorption (%) and (b) degradation (%).

4. Conclusions

Nanostructured flower-like BiOX has been synthesized by solvothermal method. The photocatalytic activity of the samples has been investigated in degradation of ciprofloxacin which sample BiOCl has the highest amount of adsorption (56.8%) and degradation (85.1%,) efficency after 120 min irradiation.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Sahand University of Technology for the financial support of the research as well as Iran National Science Foundation for complementary financial supports.

References

[1]. H. Liu, Y. Su, Z. Chen, Z. Jin, Y. Wang, Bi7O9I3/reduced graphene oxide composite as an efficient visible-light-driven photocatalyst for degradation of organic contaminants, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 391 (2014) 175-182.

[2]. X.-D. Zhu ,Y.-J. Wang, R.-J. Sun, D.-M. Zhou, Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO2, Chemosphere, 92 (2013) 925-932.

[3]. X. Chang, G. Yu, J. Huang, Z. Li, S. Zhu, P. Yu, C. Cheng, S. Deng, G. Ji, Enhancement of photocatalytic activity over NaBiO3/BiOCl composite prepared by an in situ formation strategy, Catalysis Today, 153 (2010) 193-199.

[4]. W. Lin, X. Yu, Y. Shen, H. Chen, Y. Zhu, Y. Zhang, H. Meng, Carbon dots/BiOCl films with enhanced visible light photocatalytic performance, Journal of Nanoparticle Research, 19 (2017) 1-11.

سنتز سالوترمال نانوفتوکاتالیست‌های گل-مانند BiOX: خصوصیت سنجی و مقایسه عملکرد آن‌ها در حذف فتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین

محمد فلکی، محمد حقیقی*، مریم شعبانی، علی محمدی، امید محمدی ونیار

مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، سهند، تبریز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : haghighi@sut.ac.ir

چکیده:

تصفیه پساب توسط فوتوکاتالیست‌ها یکی از روش‌های بسیار جذاب در بین محققان بوده است. نانوفتوکاتالیست‌های BiOX گل مانند به روش سالوترمال سنتز شده‌اند و عملکرد تخریب فتوکاتالیستی آن‌ها در حذف آلاینده سیپروفلوکساسین-هیدروکلراید تحت تابش نور شبیه‌سازی شده به نور خورشید مورد ارزیابی قرار گرفت. آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) و تصویر ساختار سه‌بعدی، برای ارزیابی خواص کریستالی و ساختاری فوتوکاتالیست‌های سنتز شده انجام شد. نانوفتوکاتالیست BiOCl بهترین راندمان تخریب (۸۵/۱ درصد) را نشان داده است. فعالیت بالای نانوفتوکاتالیست گل مانند BiOCl را می‌توان از باند گپ مناسب آن و توانایی جذب نور خورشیدی بالا، که منجر به افزایش تولید جفت الکترون-حفره شود، نتیجه گرفت.

واژه‌های کلیدی: BiOX گل-مانند، نانوفتوکاتالیست، فسیپروفلوکساسین هیدروکلرید، تصفیه آب

One-Pot Microwave-Combustion Fabrication of Magnetic $Cufe_2o_4$-Cuo Solar-Energy-Driven Nanophotocatalyst with Remediation Evolution of Refractory Antibiotic Contaminants

Hamed Moradi[1,3], Gholamreza Foroutan[1*], Mohammad Haghighi[2,3], Maryam Shabani[2,3]

1. Basic Sciences Faculty, Physics-Plasma, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
2. Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.
3. Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

Corresponding Author Email: foroutan@sut.ac.ir

ABSTRACT:

In an attempt to synthesize efficient photocatalyst we had prepared $CuFe_2O_4$-CuO nanoparticles by a facile microwave-assisted combustion reaction to degrade tetracycline-HCl (TCH) and ciprofloxacin-HCl (CIP) antibiotic pollutants in the solar spectrum range. The nanocomposite was characterized using X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FESEM)). The magnetic $CuFe_2O_4$-CuO has shown the macropores structure. Besides, this exhibited ferromagnetic behavior at room temperature. As a result, $CuFe_2O_4$-CuO could approximately eliminated 50 mg/L TCH and 20 mg/L CIP at about 70.8% and 42.7%, respectively after 150 min irradiation.

Keywords: *One-Pot Microwave-Combustion Synthesis, Magnetic $CuFe_2O_4$-CuO, Nanophotocatalyst, Antibiotic Contaminants, Water Treatment*

1. Introduction

The presence of pharmaceutical compound even at low concentration in waste water effluents raised the environmental problems on aquatic and human life in recent years [1]. Several drugs are extensively used as antibiotics, antiseptics, anti-inflammatory and disinfectants Today, the use of drugs, especially antibiotics, is increasing. About 100000-200000 tons of antibiotics are produced annually [2]. This high level of consumption has led to the entrance of their residues into the environment and caused many problems in this regard [2]. The presence of antibiotics in the environment has resulted in drug resistance in humans, as well as an effect on non-target pathogens, the structural alteration of algae in aquatic resources, and the interference with the photosynthesis of plants [3]. Ciprofloxacin (CIP) and tetracycline HCL (TCH) is a fluoroquinolones antibiotic, with a broad spectrum bactericidal activity, which is widely used in hospitals to treat bacterial infections [4].

Recently, advanced oxidation processes (AOPs) such as photocatalysts [5], have been considered and used to reduce the contamination caused by the presence of drug residues and other pollutants in water and environment [6]. Photocatalytic technology, a green process, has shown great potential for environmental protection. The as-prepared photocatalysts are mainly in the form of powders dispersed in an aqueous solution and are difficult to separate from the treated water after degradation pollutants, which could generate waste and secondary pollution. It is of great importance to design new, very active, and easily recoverable photocatalyst.

Recently, $CuFe_2O_4$ has received attention as a multi-use compound due to its various advantages such as stability, low-cost, high photochemical stability and rapid separation over other catalysts for the pollutants degradation [7-8]. Magnetic photocatalytic properties provide a convenient way for separation of the photocatalyst from suspension [9]. However, the performance of bulk $CuFe_2O_4$ semiconductor is unsatisfactory. Increasing efforts have been focused on enhancing the performance of this photocatalyst. Herein, by component adjustment of $CuFe_2O_4$ and CuO photocatalysts, the $CuFe_2O_4$-CuO composite has been designed. The photocatalytic performance of the photocatalyst has been evaluated in both 50 mg/L of TCH and 20 mg/L of CIP solutions under the simulated sunlight

2. Experimental

$Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$ (Merck) and $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ (Merck) were dissolved in 15 ml water. Then glycine were added and The turbid solution was continuously stirred at room temperature and after 60 min Then we put it in the microwave with a power of 1000 W for 10 minutes The obtained powder was ground using a mortar pestle and then calcined at 800°C for 10 h in a muffle furnace.

3. Results and discussion

3.1 Characterizations of Magnetic $CuFe_2O_4$-CuO Nanophotocatalyst

3.1.1 XRD Analysis

The XRD pattern of magnetic $CuFe_2O_4$-CuO nanophotocatalyst is shown in Figure 1. It is observed that all the characteristic peaks were matched well with the tetragonal $CuFe_2O_4$ (Refresnce code: 96-901-1013) and monoclinic CuO (Refresnce code: 96-900-8962). As observed, this nanocomposite is consists of 77% $CuFe_2O_4$ and 23% CuO.

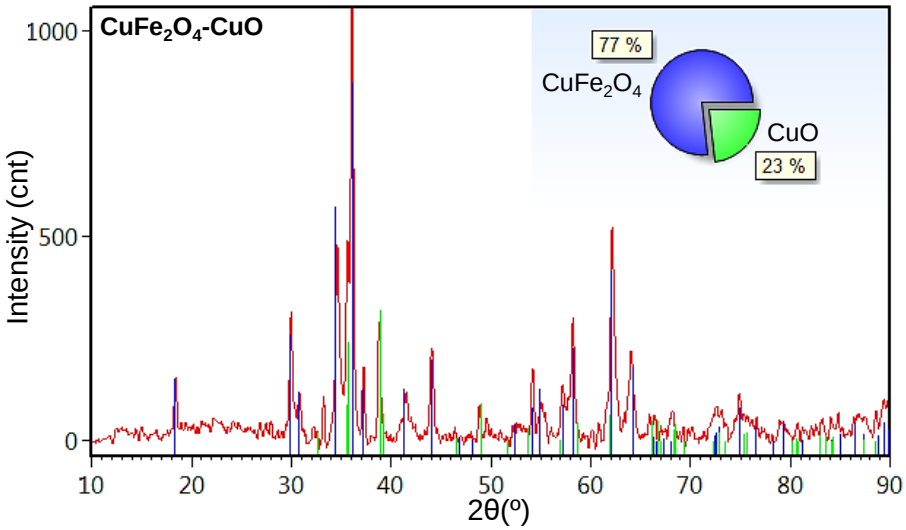


Fig 1- XRD pattern of magnetic $CuFe_2O_4$-CuO nanophotocatalyst.

3.1.2 FESEM Analysis

The morphology of the nanostructured magnetic $CuFe_2O_4$-CuO nanophotocatalyst is presented in Figure 2. According to the images, the honeycomb-like morphology with combustion pores results for this nanophotocatalyst. Besides, the presence of microwave energy leads to the uniform dispersion of the pores and the formation of nanoparticles. Therefore, this honeycomb nanostructure with increased diffusion promotes photocatalytic activity. The results of the 3D surface analysis are provided in Figure 3 for the $CuFe_2O_4$-CuO nanophotocatalyst. As shown in the images, there is a honeycomb-like morphology for the mentioned nanocomposite.

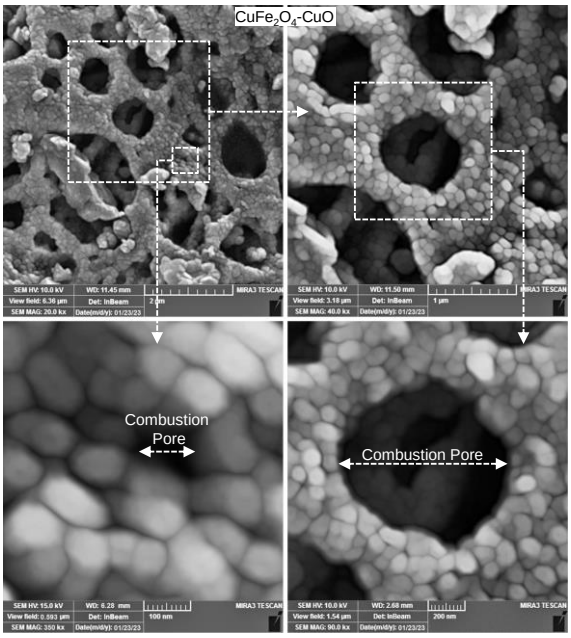


Fig 2- FESEM images of magnetic $CuFe_2O_4$-CuO nanophotocatalyst.

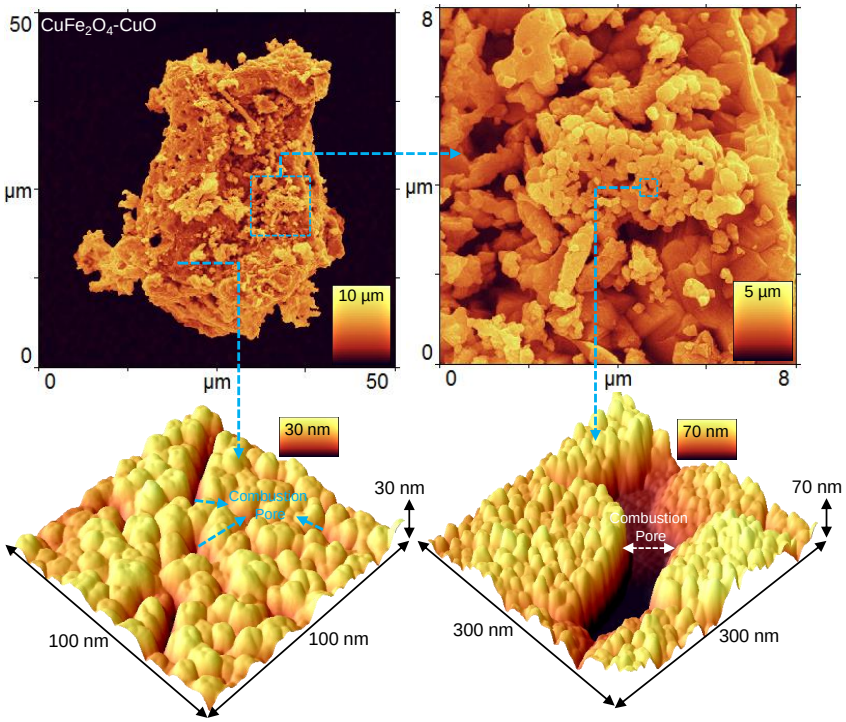


Fig 3- 3D texture analysis of magnetic $CuFe_2O_4$-CuO nanophotocatalyst.

3.2 Evaluation of Photocatalytic Performance of Magnetic $CuFe_2O_4$-CuO Nanophotocatalyst

To examine the photocatalytic activity of magnetic $CuFe_2O_4$-CuO nanophotocatalyst nanophotocatalyst it was used tetracycline-HCl (TCH) and ciprofloxacin-HCl (CIP) as model contaminants. The adsorption and degradation amounts during removal of 50 mg/L TCH and 20 mg/L CIP over magnetic $CuFe_2O_4$-CuO nanophotocatalyst are reported in Figures 4 and 5, respectively. As observed (Figure 4), after 60 min dark, CIP was adsorbed 27.9% and after 150 min irradiation, it was degraded at about 42.7% after 150 min illumination. Moreover, regarding Figure 5, after 60 min dark, TCH was adsorbed 28.2% and after 150 min irradiation, it was degraded at about 70.8% after 150 min illumination. These upshots could be attributed to unique morphology of this sample which can provide the absorption of light with high energy and the light scattering decreases. Moreover, the diffusion of reactant molecules facilities because of the existing large pores. Furthermore, nanocomposite structure could facilitate the separation of charge carriers that is beneficial to the higher photocatalytic activity.

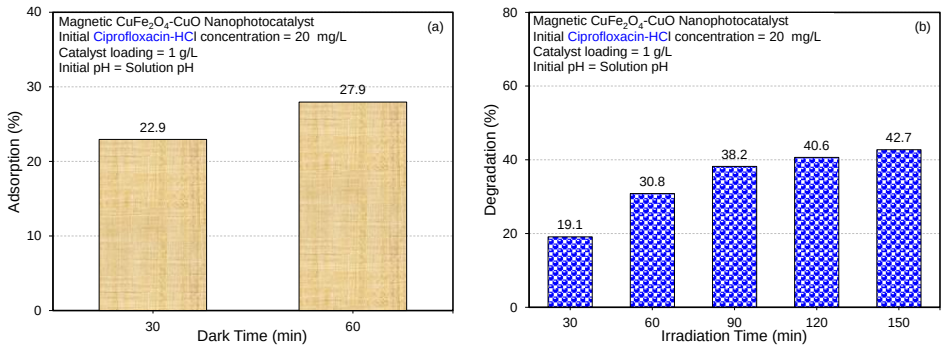


Fig 4- Photocatalytic activity of magnetic $CuFe_2O_4$-CuO nanophotocatalyst towards Ciprofloxacin-HCl removal: (a) adsorption (%) and (b) degradation (%).

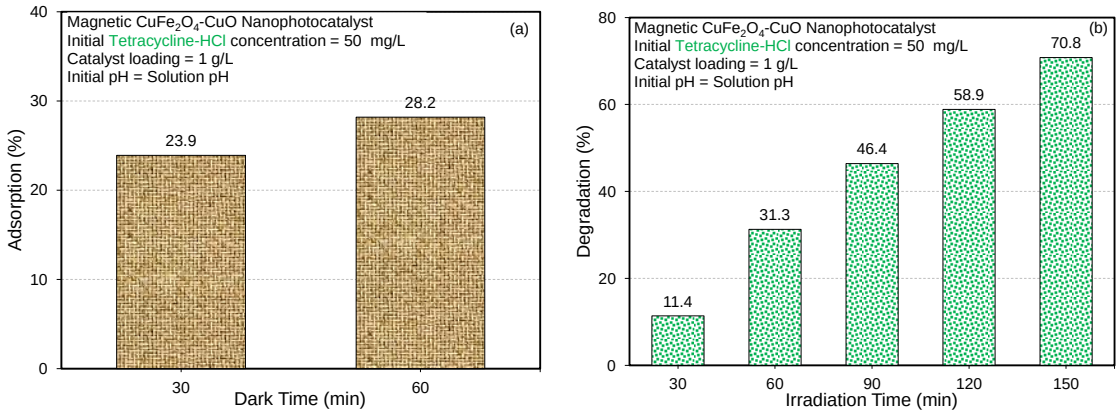


Fig 5- Photocatalytic activity of magnetic $CuFe_2O_4$-CuO nanophotocatalyst towards Tetracycline-HCl removal: (a) adsorption (%) and (b) degradation (%).

4. Conclusions

A honeycomb-like magnetic $CuFe_2O_4$-CuO nanophotocatalyst has been synthesized by a facile microwave-assisted reaction method. The photocatalytic activity of the photocatalyst has been investigated in the degradation of TCH and CIP solutions. The appropriate removal of TCH and CIP over this nanophotocatalyst could be attributed to the effective light harvesting, facilitating diffusion, more available effective sites, and decreasing the recombination rate of electron-hole pairs.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Sahand University of Technology for the financial support of the research as well as Iran National Science Foundation for complementary financial supports.

References

[1]. E. Moctezuma, E. Leyva, C.A. Aguilar, R.A. Luna, C. Montalvo, Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism, Journal of Hazardous Materials, 243, 130-138 (2012).

[2]. Bajpai SK, Chand N, Mahendra M. The adsorptive removal of a cationic drug from aqueous solution using poly (methacrylic acid) hydrogels. Water SA; 40(1), 49-56 (2014).

[3]. Wei R, Ge F, Huang S, Chen M, Wang R. Occurrence of veterinary antibiotics in animal wastewater and surface water around farms in Jiangsu province, China. Chemosphere, 82(10), 1408-14 (2011).

[4]. Githinji LJ, Musey MK, Ankumah RO. Evaluation of the fate of ciprofloxacin and amoxicillin in domestic wastewater. Water Air Soil Pollut, 219(1), 191-201 (2011).

[5]. Ahmad R, Mondal PK. Adsorption and photodegradation of methylene blue by using PAni/TiO_2 nanocomposite. J Dispers Sci Technol, 33(3), 380-6 (2012).

[6]. Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. Environ Int, 35(2), 402-17 (2009).

[7]. Li Z, Lyu J, Sun K, Ge M. Construction of magnetic AgBr/ Cu/$CuFe_2O_4$ Z-scheme photocatalyst with improved photocatalytic performance. Mater Lett; 214, 257-60 (2018).

[8]. Hafeez HY, Lakhera SK, Karthik P, Anpo M, Neppolian B. Facile construction of ternary $CuFe_2O_4$-TiO_2 nanocomposite supported reduced graphene oxide (rGO) photocatalysts for the efficient hydrogen production. Appl Surf Sci, 449, 772-9 (2018).

[9]. Zhao Y, Lin C, Bi H, Liu Y, Yan Q. Magnetically separable $CuFe_2O_4$/AgBr composite photocatalysts: preparation, characterization, photocatalytic activity and photocatalytic mechanism under visible light. Appl Surf Sci; 392, 701-7 (2017).

سنتز تک‌مرحله‌ای مایکروویو-احتراقیِ نانوفتوکاتالیست مغناطیسی $CuFe_2O_4$-CuO، فعال در ناحیه طیف خورشید و با حذف بالای آلاینده‌های آنتی‌بیوتیکی مقاوم

حامد مرادی[۱و۳]، غلامرضا فروتن[۱*]، محمد حقیقی[۲و۳]، مریم شعبانی[۲و۳]

۱. دانشکده علوم پایه، فیزیک-پلاسما، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

۲. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

۳. مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : foroutan@sut.ac.ir

چکیده:

در تلاش برای سنتز نانوفتوکاتالیست مؤثر، نانوذرات $CuFe_2O_4$-CuO توسط روش احتراقی-مایکروویو برای حذف آلاینده‌های آنتی بیوتیک‌های تتراسایکلین هیدروکلرید (TCH) و سیپروفلوکساسین هیدروکلرید (CIP) در محدوده طیف خورشیدی سنتز گردید. خصوصیات نانوکامپوزیت با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) تعیین شد. نانوفتوکاتالیست $CuFe_2O_4$-CuO مغناطیسی دارای ساختار ماکروحفره می‌باشد. علاوه بر این، رفتار فرومغناطیسی را نیز در دمای اتاق از خود نشان می‌دهد. این نانوفتوکاتالیست به‌طور تقریبی ۵۰ mg/L از TCH و ۲۰ mg/L از CIP را به ترتیب در حدود ٪۷۰٫۸ و ٪۴۲٫۷ پس از ۱۵۰ دقیقه تابش حذف کرد.

واژه‌های کلیدی: سنتز تک‌مرحله‌ای مایکروویو-احتراقی، نانوفتوکاتالیست مغناطیسی $CuFe_2O_4$-CuO، نانوفتوکاتالیست، آلاینده‌های آنتی‌بیوتیکی، تصفیه آب

Simulation of the Effect of Viscoelastic Diverting Acid (VDA) by Using STIMPRO Software

Kowsar safari[1*], Younes azadi[2]

1. Tabriz Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
2. Islamic Azad University, Omidiya unit, Omidiya, Iran

Corresponding Author Email: K_safari@sut.ac.ir

ABSTRACT:

Matrix acidizing operation is the simplest and main method of stimulating the well, by which the permeability of the damaged opening of the well is improved. When acid is injected into the well, it preferentially penetrates areas of higher permeability or undamaged areas due to lower resistance. Acid injection, self-diverting VDA, for uniform stimulation is an effective method to divert acid to low permeability areas. In this article, using Stim -Pro (2019) software, we have compared the time with and without the use of self-diverting acid on increasing the efficiency of acidizing. In addition, the comparison of parameters such as invasion depth, skin factor and changes in the bottomhole pressure in time with and without the use of self-diverting acid has also been done.

Keywords: *Acidizing, Self-diverting acid, Skin factor, Invasion depth, Bottomhole pressure*

1. Introduction

One of the advances in computer science is the simulation of acid injection into reservoir. As a treatment fluid, the damage caused by drilling, completion and workover operations, and is injected into the well. Today, many software in this field have entered the oil and gas industry. remove and bypass damage by acid injection is possible by study parameters such as concentration, injection rate, various additives and etc. One of the challenges of acidizing is the injection of acid into heterogeneous reservoir. Acidizing methods in these reservoirs can include mechanical (coil-tubing, ball sealer, particulate, bridge plug and etc.) and chemical including self-diverting acids (viscoelastic deviating acids) and other material (Gels acids, benzoic acid, resin oils, polymer and etc.). But the purpose of chemical deviation is acid viscosity.

1.1 viscoelastic deviating acids

Viscoelastic deviating acids are the most common additives developed for use in acid deviation applications. Viscoelastic fluids are materials that have both viscous and elastic properties. Since in stress fluids it is a function of the shear rate and in solids it is a function of the shear itself, so these materials have both solid and fluid properties. This technique demonstrates valuable properties in the process of deflection and cleaning the stone surface after the operation. Viscoelastic deviating acids in the acidic solution increase the viscosity after the reaction of HCl and the carbonate reservoir.

1.2 Simulation

Stim-pro software version 2019 was used to simulate the Viscoelastic deviating acids (VDA) injection. The STIMPRO matrix acidizing design and analysis software enables the design, simulation and analysis of acid injection treatments below the fracture initiation pressure. It is an easy-to-use Windows-based, fully-integrated acidizing software effective for both carbonate and sandstone formations. Buijse et al. (2005) used a semi-empirical model to study the growth of wormholes. And stated that the growth of the wormhole front in the reservoir rock is modeled as a function of the injection rate. In addition, based on physical and chemical principles, the wormhole growth process is the same in linear and radial geometry. So, it is not surprising that similar trends are observed.

2.Simulation model

In this study, semi - empirical equations were used to simulate acid deviating viscoelastic injection. That stim-pro software based on the equations of the paper Buijse et al. (2005) designed to simulate acid injection. The model of this study is perforation and radial flow geometry.

2.1Well data

Simulation of injection in a vertical well with a length of 4577 m and the temperature of the reservoir layers is 144°F and the surface temperature is 93°F , the schematic of which is shown in Figure 1.

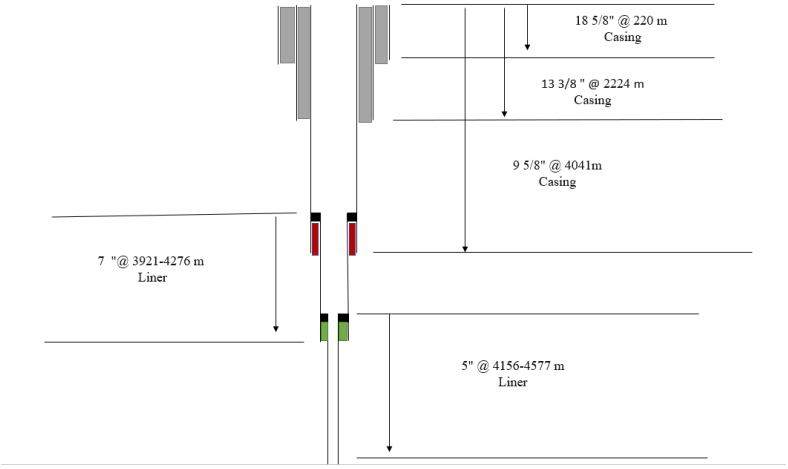


Figure 1 Schematic well

a.Reservoir properties

The study reservoir is one of the limestone reservoirs, which consists of two perforation layers with different permeability. The characteristics of the reservoir are given in Table 1.

Table 1 Reservoir Properties

Properties	Layer 1	Layer 2
Reservoir type	Limestone	Limestone
Fluid type	oil	oil
Reservoir pressure (psi)	6400	6400
Permeability (Darcy)	3	10
Porosity	0.12	0.26
Compressibility ($^{1}/_{psi}$)	$2.90 * 10^{-4}$	$\mathbf{2.34 * 10^{-4}}$
skin	20	5
Fluid viscosity (cp)	0.0675	0.0665

2.3Injection fluid

In the process of this study, for the effect of acid deviating viscoelastic on uniform acidizing of formations, the simulations were performed by stim-pro software for two modes, once without VDA and once in the presence of VDA. In the first case, which includes the injection of a pre-flush and over-flush fluid and 4 stage main acid (HCL 15% wt. + additives) injection, in which a total of 6 stages have been injected. In the second case, the injection fluid includes a pre-flush and over-flush and intermittent main acid (HCL 15% wt. + additives) injection and diversion fluid (VDA + HCL 15% wt. + additives) which is injected in a total of 8 stages.

3. Results and discussion

According to Figure 2, which shows the invasion depth of acid in two layers with permeability of 3 and 10 Darcy in the without of acid deviating viscoelastic. As Figure 2 shows, most of the acid volume penetrates the layer with 10 Darcy permeability and a small amount penetrates into the low permeability layer. According to Figure 2, for a layer with a permeability of 10 and 3 Darcy, the maximum invasion depth is about 65 inches and 10 inches, respectively. In order to correct the injection fluid for uniform acidizing of heterogeneous reservoirs, by adding a diversion fluid in the acidizing program of wells, this negative performance of acidizing fluid is Resolve. Figure 3 shows the effect of VDA as a diversion fluid on uniform acidizing of reservoir. According to Figure 3, the invasion depth in all injection stages for both layers with a permeability of 3 and 10 Darcy is about 45 and 20 inches, respectively. Which indicates improved acidizing.

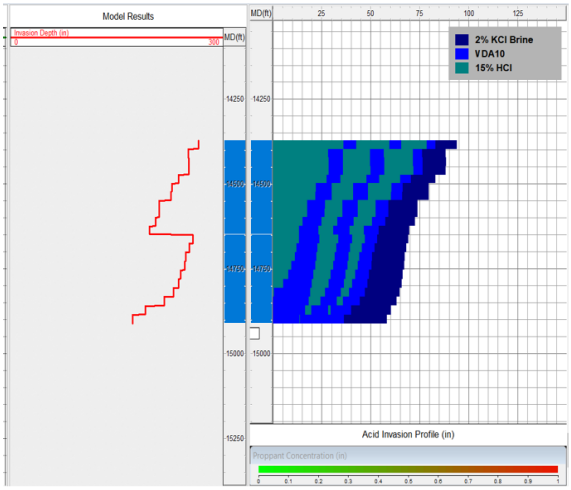


Figure 2 Schematic of the invasion depth of acid into the layers in the with of VDA

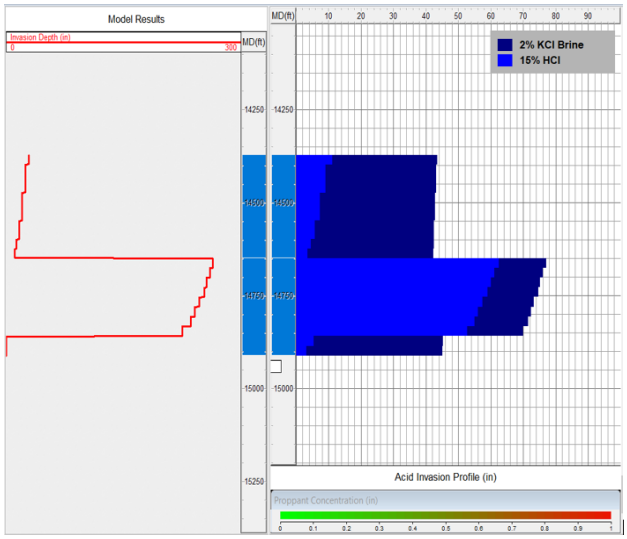


Figure 3 Schematic of the invasion depth of acid into the layers in the without of VDA

3.1Skin Factor

Formation damage near the wellhead will significantly reduce production because production from the well is controlled by this area. Formation damage means a decrease in the absolute permeability of the reservoir rock or a decrease in the relative permeability of the reservoir rock compared to the production fluid. This phenomenon leads to a decrease in hydrocarbon fluid production from the well. This reduction in production is sometimes temporary and improves during the operation of the well. However, in most cases, the damage to the formation is irreversible and affects its production throughout the life of the well. Even in some acute cases, it causes non-production and abandonment of the well. A positive value of the skin factor indicates flow restriction while a negative value indicates a stimulated reservoir. Pressure maintenance is a method used to increase oil recovery from the reservoir by maintaining the reservoir pressure above the bubble point pressure of the reservoir. Figure ۴ shows the output of the Steam Pro software, the changes in the skin factor after the completion of the acidizing after ۸ injection steps. According to Figure 8, the shell coefficient has become negative.

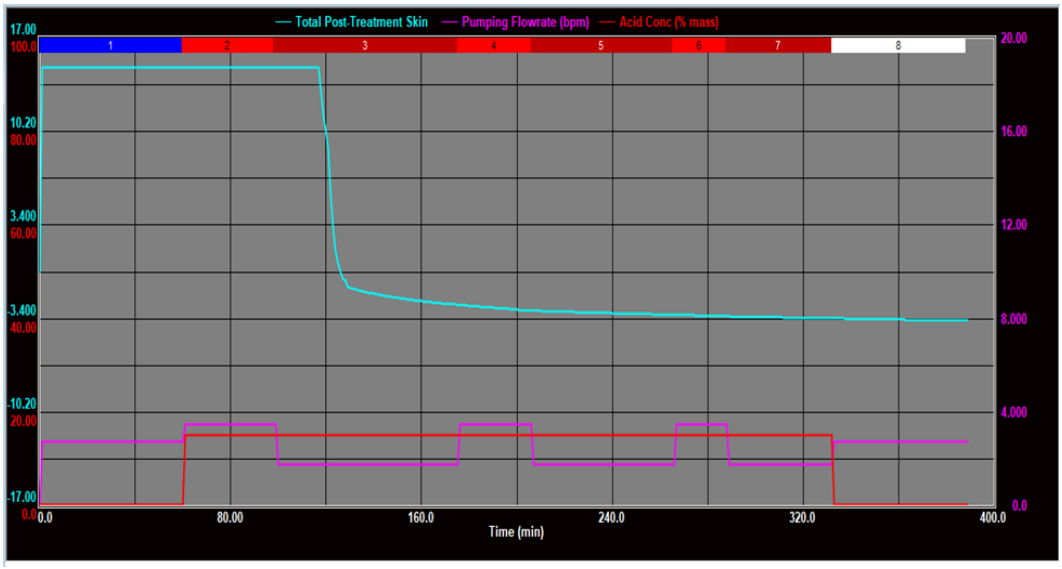


Figure 4. Changes in skin factor before and after acidizing

3.2 Invasion Depth

The invasion depth is another important parameter in increasing the efficiency during the acidizing operation. Figure 5 shows the amount of acid invasion on the formation at different depths when using the deviation acidizing. The yellow line shows the invasion depth and the white line shows the segment skin. As can be seen, the depth of invasion has been done uniformly for almost the entire acidizing area. And in areas where the skin factor has decreased, the amount of acid invasion has shown its highest value. For example, it is most invasive at a depth of 14,600 to 14,850 feet. But Figure 6 shows the invasion area for the case where deviation acidizing is not done. According to Figure 6, it can be seen that the maximum invasion depth was observed only in a certain range. This indicates partial and ineffective acidification.

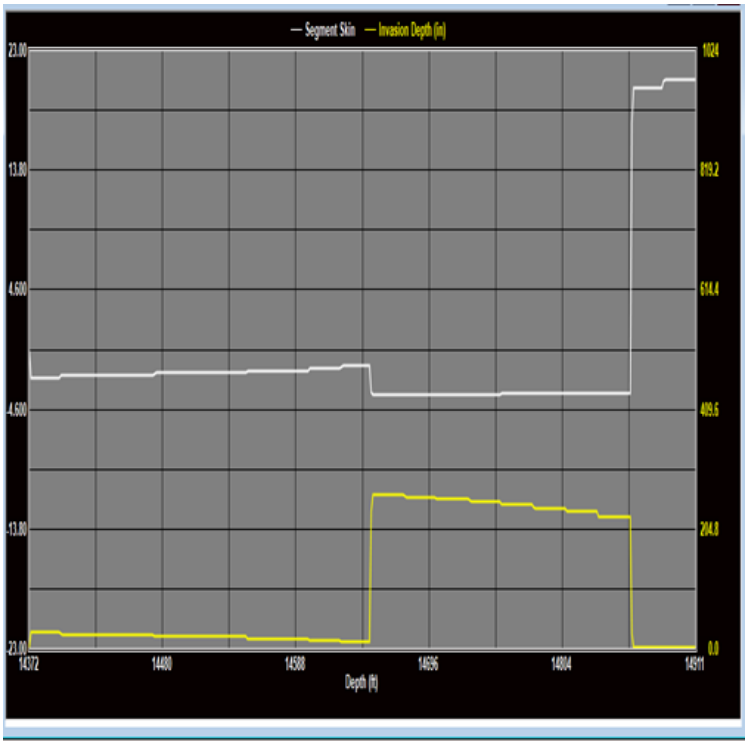


Figure 5. shows the changes in invasion depth with the amount of skin with VDA-acidizing

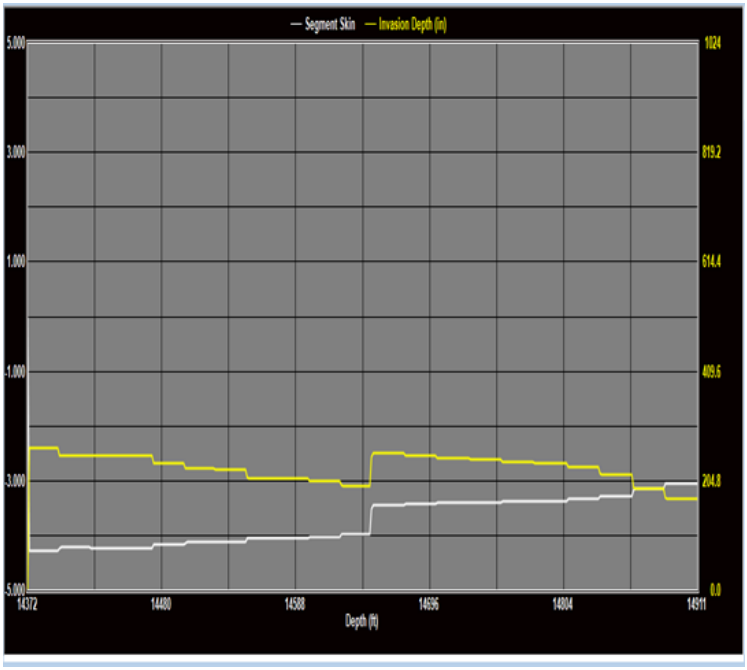


Figure 6. shows the changes in invasion depth with the amount of skin with VDA-acidizing

3.3 bottomhole pressure

Figures 8 and 9 respectively show the changes in the well bottom pressure for the time of acidizing with and without VDA. The yellow line shows the bottomhole pressure changes. According to Figure 8, after 160 minutes, the bottomhole pressure decreased, while Figure 9 shows a decrease after 50 minutes. This phenomenon shows the lack of invasion acid into other layers and impurities on the acid into the layer with higher permeability. In fact, these results indicate the use of deviating acidizing to increase the efficiency of acidizing.

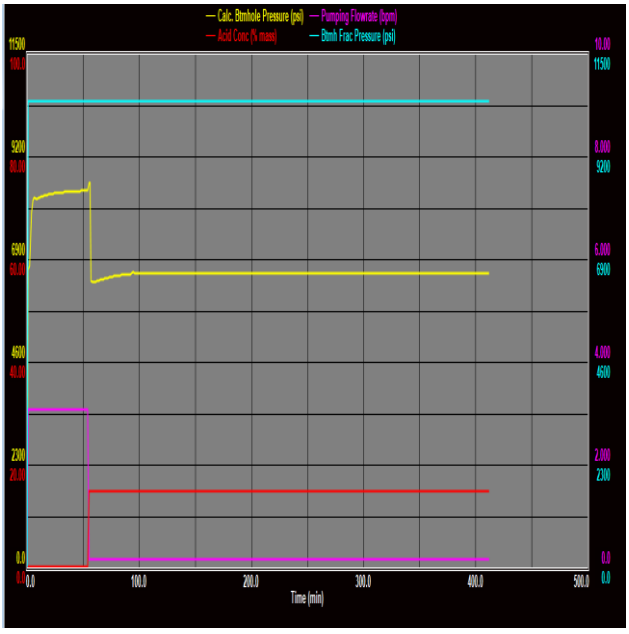


Figure 7. Changes of bottomhole pressure with time when using without VDA-acidizing

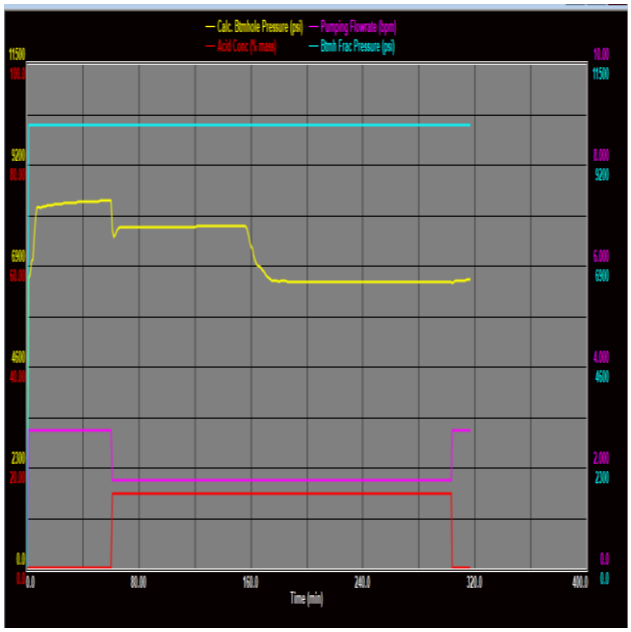


Figure 8. Changes of bottomhole pressure with time when using with VDA-acidizing

4. Conclusions

The results of the simulation performed by the Stim- Pro (2019) software are as follows:

1. Deviation acidizing has high efficiency in wells with high heterogeneity, and causes uniform acidizing of all layers.
2. In division acidizing, the skin factor is significantly reduced and causes the existing damage to be removed.
3. Another advantage of this method is that it has a greater invasion depth than when VDA is not used.
4. During deviating acidizing, the bottomhole pressure takes a longer time to decrease, while without the use of VDA, the bottomhole pressure decreased after a little time.

Acknowledgements

This work is done by studying the valuable researches of Prof. Nasr-El-Din, we respect his efforts in petroleum sciences, and thank you to CARBO for providing this software.

References

[1]. Sunter, S. K. (2002, October). IC mixed-signal BIST: separating facts from fiction. In Proceedings. International Test Conference (pp. 1205-1205). IEEE Computer Society.

[2]. H. A. Nasr-El-Din, J. B. Chesson, K. E. Cawiezel, and C. S. Devine, “Lessons learned and guidelines for matrix acidizing with viscoelastic surfactant diversion in carbonate formations,” Proc. - SPE Annu. Tech. Conf. Exhib., vol. 3, pp. 2003–2013, 2006, doi: 10.2523/102468-ms.

[3]. Buijse, M. A., & Glasbergen, G. (2005, October). A semi-empirical model to calculate wormhole growth in carbonate acidizing. In SPE Annual Technical Conference and Exhibition. OnePetro.

شبیه‌سازی اثر اسید انحرافی ویسکوالاستیک (VDA) با استفاده از نرم‌افزار STIMPRO

کوثر صفری[1*]، یونس آزادی[2]
۱. دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران
۲. دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه، خوزستان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: K_safari@sut.ac.ir

چکیده:

عملیات اسید کاری ماتریس ساده‌ترین و اصلی‌ترین روش تحریک چاه است که به‌وسیله آن نفوذپذیری دهانه آسیب‌دیده چاه بهبود می‌یابد. هنگامی که اسید به داخل چاه تزریق می‌شود، ترجیحاً به مناطق با نفوذپذیری بالاتر یا مناطق آسیب‌دیده به دلیل مقاومت کمتر نفوذ می‌کند. تزریق اسید، VDAخود انحرافی، برای تحریک یکنواخت یک روش مؤثر برای هدایت اسید به مناطق کم نفوذ است. در این مقاله با استفاده از نرم‌افزار Stim -Pro (2019) در هنگام با و بدون استفاده از اسید خود انحرافی را در افزایش راندمان عملیات اسید کاری مقایسه کرده‌ایم. علاوه بر این، مقایسه پارامترهایی مانند عمق تهاجم، ضریب چوسته و تغییرات فشار ته چاه در هنگام با و بدون استفاده از اسید خود انحراف نیز انجام شده است.

واژه‌های کلیدی: اسید کاری، اسید خودمنحرف کننده، ضریب پوسته، عمق نفوذ، فشار ته چاه

Simulation of Polymer-Surfactant Flooding and Comparison of Adsorption and Retention of Polymer and Surfactant Using UTCHEM Software

Younes azadi[1*], kowsar safari[2]

1. Islamic Azad University, Omidiya unit, Omidiya, Iran
2. Tabriz Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Corresponding Author Email: K_safari@sut.ac.ir

ABSTRACT:

With increasing energy demand and decreasing oil reserves, the importance of EOR processes has increased. Since a large volume of primary in situ oil remains intact in the reservoir after production, so using EOR methods to estimate future energy needs is a must. Many flooding projects do not have good displacement efficiency, nor do they have good displacement sweep efficiency. We can modify them by adding chemicals. Surfactant - polymer flooding is one of these methods. One of the damages resulting from these methods is the issue of absorption and retention of polymer molecules and surfactant micelles. In this study, we used UTCHEM software to simulate the retention intensity of surfactant and polymer.

Keywords: *EOR, Surfactant - polymer flooding, Absorption, Retention, UTCHEM software*

1. Introduction

enhance oil recovery methods are performed after the drainage steps with natural energy with the aim of increasing production. Water flooding is one of the simplest and cheapest methods and is widely used in the world. This method, due to the phenomenon of "fingering" and rapid breakthrough due to greater mobility of water than oil, has led to the production of excess water, which has a high cost and reduces the economic life of the well. These scenarios are known as chemical flooding, which involves the injection of alkaline, surfactant and polymer. The choice of flooding method with these materials depends on the reservoir parameters including rock and fluid in it. Chemical flooding can include separate injections (alkaline, surfactant or polymer) or simultaneous injection of all three compounds of surfactant-alkaline-polymer (ASP), polymer-surfactant (SP), surfactant-alkaline (AS), etc. In this study, we investigated the surfactant-polymer flooding. One of the most important problems that surfactant-polymer flooding can have been the retention and adsorption of polymer and surfactant in the porous media. These damages cause the adsorption and deposition of polymer-surfactant, which reduces injectability and reduces production. On the other hand, they reduce the viscosity of the solution for injection into the reservoir and intensify the phenomenon of fingering (G. P. Willhite et al(1998)).

1.1 Mechanism of absorption and retention

Mechanical retention: Mechanical trapping is a type of filtration that sometimes due to the large hydrodynamic diameter of the fluid, the polymer is not able to pass through small pores and is trapped. Hydrodynamic retention: This retention is caused by a change in flow or high velocity. When small pores are closed by mechanical retention, the fluid is forced to change its flow path, resulting in more polymers being retained. High speed in areas with high permeability causes less retention because the space is large. Conversely, in areas with low permeability, the same velocity in the pores causes deformation, which causes serious problems. Electrostatic absorption: is caused by the non-homonymous charge of the injectable polymeric surfactant and the surface charge of the reservoir rock. This difference in charge causes the adsorption of polymeric surfactant on the surface of the rock and leaves destructive damage. Because by adsorbing water-soluble polymer, the viscosity of the injected fluid decreases and on the other hand, by adsorbing polymeric surfactant on the surface, especially in areas with low permeability and around the wellhead, a pressure difference is created at the bottom of the well and the surface. This difference reduces the injectability of the polymer (A. Moradi-Araghi, et al (1987)). Hydrogen bonding: In addition to electrostatic adsorption, it is a type of adsorption of hydrocyl groups on the rock surface. Through hydrogen bonds, hydrocyl groups on the rock surface can communicate with free carboxylate radicals and amide groups through hydrogen bonds. These groups can be formed through hydrogen bonds in polymer molecule chains that form adsorption. Dispersing forces: It is a kind of van der Waals force. This force exists between all molecules or atoms. The higher the molecular weight, the greater this force. Because high molecular weight polymer is used in flooding, the dispersion force has a positive effect on adsorption. Due to the instantaneous incompatibility of the centers of gravity between the positive and negative charge, it causes bipolarity that the molecules can absorb together, and the force created is transient dipolar (M. Rashidi et al (2009)).

2.Simulation model

UTCHEM software was used to simulate polymer-surfactant flooding. Using this software, two wells (one production and one injection) were designed to simulate. Figure 1 shows a schematic of the simulated model. Surfactant-polymer flooding with a flow rate of 112.3 was performed over 1500 days. Surfactant-polymer flooding was performed at a flow rate of 112.3 $cm^3/_{day}$ over 1,500 days at the

Cartesian coordinates. The permeability of the sample in three directions X, Y and Z is ۵۰۰,500 and 50 millidarcy, respectively. And porosity is 20%. The amount of water saturation is 0.65. Table 1 shows the grid block size and grid block.

Table 1. grid block size and grid block

GRID BLOCK			GRID BLOCK SIZE		
Direction X	Direction Y	Direction Z	dX	dY	dZ
11	11	2	22.727	22.727	5.0

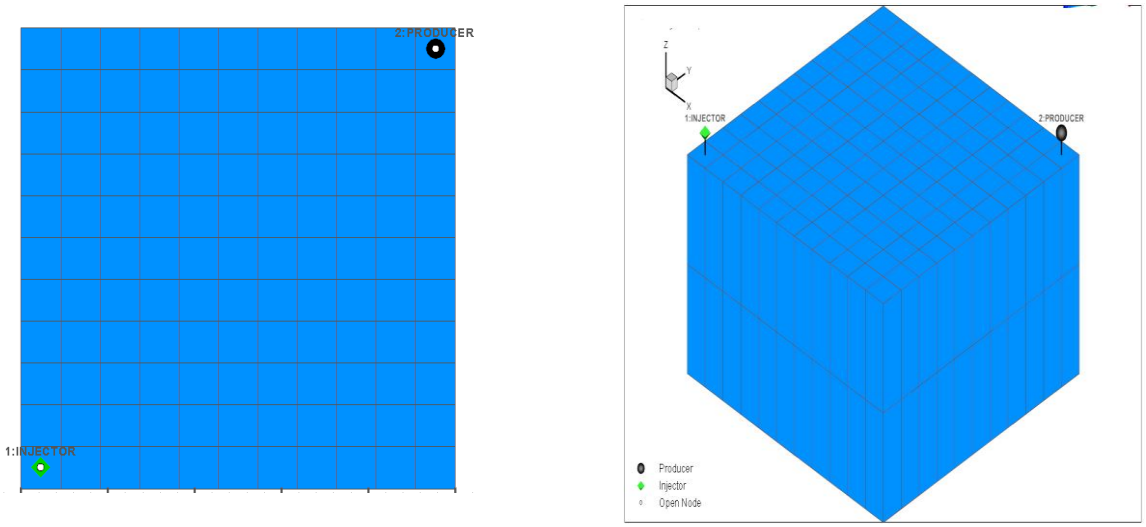


Figure 1. 2D and 3D schematic of the simulation system

3. Results and discussion

In this study, the comparison of retention and absorption of polymer and surfactant during polymer-surfactant flooding was investigated. According to Figure 2, which compares the retention rate of polymer and surfactant. Figure 2, the retention rate of polymer is higher than that of surfactant. One of the reasons for this is the higher molecular weight of the polymer than the surfactant. In general, the larger the molecular weight, the harder the polymer (M. Rashidi et al (2011)). As a result, polymer molecules are trapped as they pass through narrow pores, which retains the polymers. In Figure 2, the trend of surfactant changes is first increased with a steep slope and then decreased. One of the reasons for adsorption of surfactants with high slope in the early times is due to its use in changing wettability. Surfactants change the wettability from oil-wet to water-wet by being at the water-oil or oil-rock contact surface (Kalnaes Per Einar (2010)). Figure 3 compares the adsorption of polymers and surfactants on the body of porous media. Due to their high viscosity, polymer molecules have less mobility than surfactants, and as a result, more time is absorbed on the rock than surfactants, which leads to a slower diffusion of the polymer front .It is known that the injection of aqueous solution without polymer before

and after the polymer causes a drop in different pressures along the porous medium. In fact, the pressure drop increases after the polymer solution is injected. The pressure drop ratio after and before the polymer injection for a constant injection rate is called the residual resistance factor (RRF) and is attributed to the physical adsorption of the polymer molecules on the rock surface. In fact, RRF is a permeability reduction. The effect of adsorption on permeability reduction is widely described. Permeability reduction is a function of the main permeability of the rock and the thickness of the adsorbent layer .

The thickness of the adsorbed layer depends on the molecular weight or more precisely on the size of the polymer chain and the concentration of the polymer in the solution for injection. Therefore, for a given permeability, selecting a polymer with a very high molecular weight (MW) as a result of larger complex molecules can greatly reduce the permeability and thus result in loss of injectability.

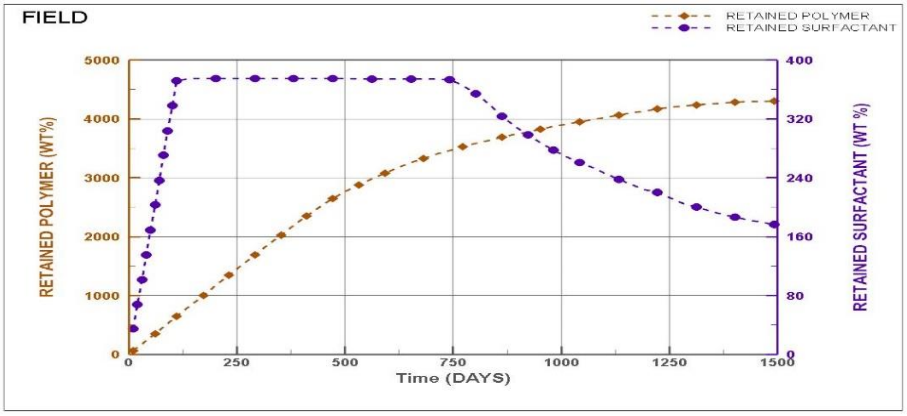


Figure 2. Comparison of retention, polymer and surfactant

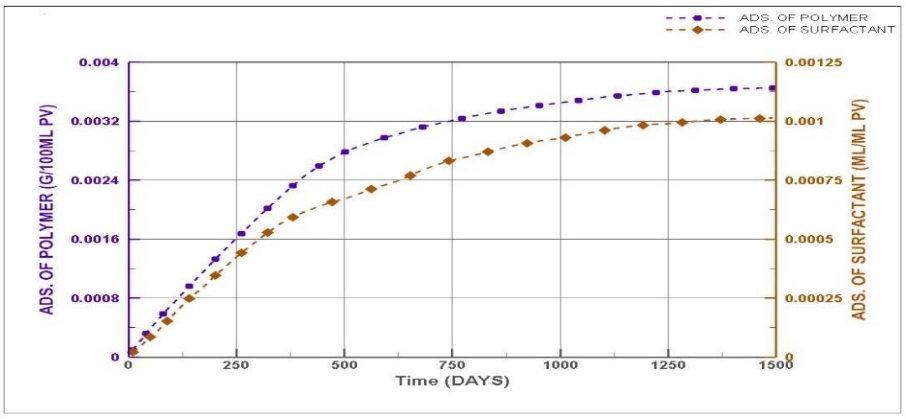


Figure 3. Comparison of adsorption, polymer and surfactant

Figure 4 shows the remaining oil sweeping for the initial times, six months, one year, two years, three years and four years for the polymer-surfactant flooding system, respectively.

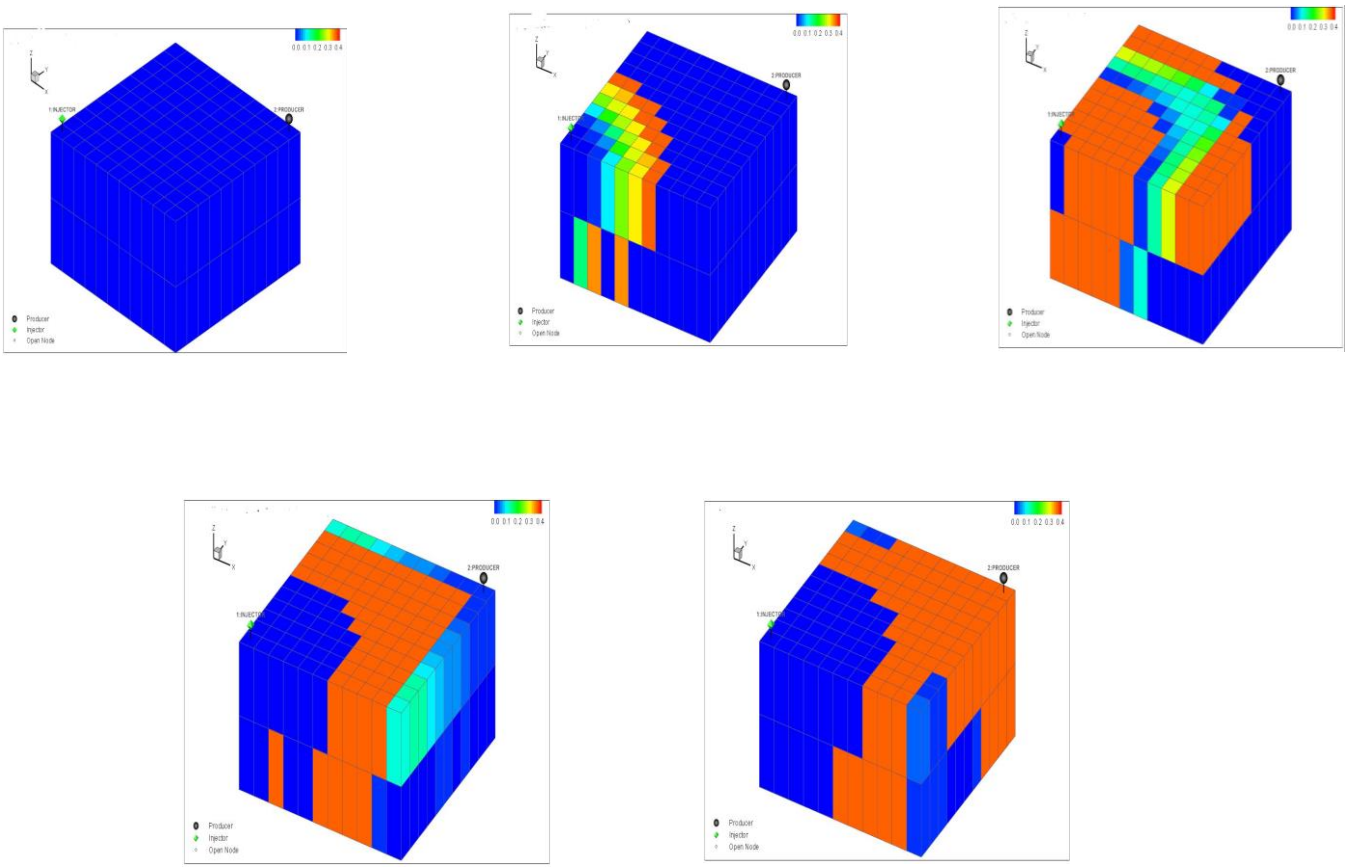


Figure 4. Schematic of residual oil saturation at different times

4. Conclusions

Due to their high viscosity, polymer molecules are less mobile than surfactants, and as a result, they absorb more time than surfactants on the stone, which leads to slower diffusion of the polymer front. The thickness of the adsorbed layer depends on the molecular weight or more precisely on the polymer chain size and the polymer concentration in the injection solution. Therefore, for a given permeability, choosing a polymer with a very high molecular weight (MW) as a result of larger complex molecules can greatly reduce the permeability and thus lead to a loss of injectability.

Acknowledgements

In this work, I would like to express my thanks and appreciation to all petroleum engineers who work hard to improve production conditions from reservoirs.

References

[1]. G. P. Willhite, D. W. Green, "Enhanced oil recovery", Society of Petroleum Engineers, Richardson, Texas, 1998.

[2]. A. Moradi-Araghi, D. H. Cleveland, W. W. Jones, and I. J. Westerman, "Development and Evaluation of EOR Polymers Suitable for Hostile Environments: II-Copolymers of Acrylamide and Sodium AMPS", Presented at International Symposium on Oil Field Chemistry, San Antonio, Texas, Feb 4-6, 319-326, SPE 16273,1987.

[3]. M. Rashidi, A. M. Blokhus, and A. Skauge, "Static and Dynamic Adsorption of Salt Tolerant Polymers", Proceeding 15h European Symposium on Improved Oil Recovery, Paris, 27-29 April 2009.

[4]. M. Rashidi, A. M. Blokhus, A. Skauge, "Viscosity and Retention of Sulfonated Polyacrylamide Polymers at High Temperature", J. Applied Polymer Science, Vol. 119, 36233629, 2011.

[5]. Kalnaes Per Einar. Thesis-An EOR Evaluation of Surfactant Flooding in the Norne E-Segment based on Applied Reservoir Simulation. June 2010.

شبیه‌سازی سیلاب زنی پلیمر-سورفکتانت، مقایسه جذب و احتباس پلیمر و سورفکتانت با استفاده از نرم‌افزار UTCHEM

یونس آزادی[۱]، کوثر صفری[۲*]
۱. دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه، خوزستان، ایران
۲. دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: k_safari@sut.ac.ir

چکیده:

با افزایش تقاضای انرژی و کاهش ذخایر نفت، اهمیت فرآیندهای EOR افزایش‌یافته است. از آنجایی که حجم زیادی از نفت اولیه درجا پس از تولید در مخزن دست‌نخورده باقی می‌ماند، بنابراین استفاده از روش‌های EOR برای برآورد نیازهای انرژی آتی ضروری است. بسیاری از پروژه‌های سیلاب زنی نه بازده جابجایی خوبی دارند و نه راندمان جابجایی خوبی دارند. ما می‌توانیم آن‌ها را با افزودن مواد شیمیایی اصلاح کنیم. یکی از این روش‌ها سیلاب زنی از سورفکتانت - پلیمر است. یکی از آسیب‌های ناشی از این روش‌ها بحث جذب و احتباس مولکول‌های پلیمری و مایسل‌های سورفکتانت است. در این مطالعه از نرم‌افزار UTCHEM برای شبیه‌سازی شدت احتباس سورفکتانت و پلیمر استفاده کردیم.

واژه‌های کلیدی: EOR، سیلاب زنی پلیمر-سورفکتانت، جذب، احتباس، نرم‌افزار UTCHEM

Zn_2TiO_4-Tio_2(Anatase)-Tio_2(Rutile) Ternary Heterojuncted Nanophotocatalyst: Conversion of CO_2 to Methanol at Atmospheric Pressure and Room Temperature

Omid Mohammadi Vaniar[1,2], Mohammad Haghighi[1,2*], Maryam Shabani[1,2], Ali Mohammadi[1,2]

1. Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
2. Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Corresponding Author Email: haghighi@sut.ac.ir

ABSTRACT:

Titanium dioxide (TiO_2) has attracted increasing attention as a candidate for the photocatalytic reduction of carbon dioxide (CO_2) to convert anthropogenic CO_2 gas into fuels combined with storage of intermittent and renewable solar energy in forms of chemical bonds for closing the carbon cycle. Herein, a ternary heterojunction nanophotocatalyst of Zn_2TiO_4-TiO_2(Anatase)-TiO_2(Rutile) is designed for photocatalytic CO_2 reduction. The nanophotocatalyst has been characterized by XRD and FESEM analysis. Also gas chromatographic analysis indicated the formation of methanol. The improved photocatalytic performance can be attributed to the inhibited recombination of photogenerated charge carriers induced by ternary heterojunction. In this study we produced 41.2 µmole/g methanol in 8 hours for 1 g/L of Zn_2TiO_4-TiO_2(Anatase)-TiO_2(Rutile) nanophotocatalyst at atmospheric pressure and room temperature.

Keywords: *Zn_2TiO_4-TiO_2(Anatase)-TiO_2(Rutile Ternary Nanophotocatalyst, Photocatalytic CO_2 Conversion, Ambient Condition*

1. Introduction

Combustion of fossil fuels results in the release of large amounts of CO_2 into the atmosphere, resulting in global climate change and many environmental problems [1]. Several techniques have been utilized for the reduction of CO_2 such as carbon capturing and storage (CCS), electrochemical and thermochemical conversion, catalytic conversion, photoelectrochemical, biological fixation and photocatalytic reduction [2]. Photocatalytic reduction of CO_2 (PCR) to chemical fuels like CH_4, CO, methanol (CH_3OH), formic acid (HCOOH) and formaldehyde (HCHO) under solar light irradiations and mild conditions to be promising for reducing the energy crisis and greenhouse effect [3]. TiO_2 exhibits the most extensive applications as a semiconductor and can be used in a wide range of photocatalysis applications including water splitting, photodegradation of pollutants, dye bleaching, and CO_2 reduction, thus contributing to solving the environmental and energy crisis [4]. TiO_2 and its modified composites are the most widely used photocatalysts due to their stability, low-cost and non-toxicity [5]. However, TiO_2 suffers from low photoconversion efficiency for practical application of photocatalytic CO_2 reduction due to its rapid electron-hole recombination[6] Several strategies have been employed to enhance the performance of TiO_2-based photocatalysts such as surface modifications, heterojunction, doping with metals and non-metals, surface plasmons, morphologies, and other techniques to enhance the uptake of CO_2 [7]. In the present study, we report the photoreduction of CO_2 with liquid/solid phase using TiO_2 based photocatalysts under UV light at atmospheric pressure and room temperature.

2. Experimental

Preparation of catalysts could be performed via various procedures. In this study, at first, 4.98 g of titanium isopropoxide (TTIP) was poured into a beaker. 2 mL deionized water and 5 mL 2-propanol were mixed, and then the solution was added dropwise to the beaker, while the beaker was put in an ice bath and stirred by a magnetic stirrer. A sol formed gradually. The sol was aged under stirring to create a thick gel which was $Ti(OH)_4$. To produce a nitrated precursor of titanium, 4.2 mL nitric acid 65% was introduced drop by drop to the beaker containing $Ti(OH)_4$ while it was being maintained in an ice bath. A transparent yellowish solution of $TiO(NO_3)_2$ appeared. In the next step, 2.2 gr $Zn(NO_3)_2.4H_2O$ and 2.5 gr of urea was solved in 15 mL deionized water and then poured into the $TiO(NO_3)_2$ solution. The solution was aged under stirrer for 1 h, then it was put for 3.5 min in a microwave device operating at 1000 W to form TiO_2-Zn_2TiO_4.

3. Results and discussion

3.1 Characterizations of Zn_2TiO_4-TiO_2(Anatase)-TiO_2(Rutile) Nanophotocatalyst

3.1.1 XRD Analysis

The Fig. 1 shows the results of X-ray diffraction analysis (XRD) of the synthesized nanophotocatalysts. According to the standard card JCPDS NO.= 96-901-2445, NO.= 01-076-0318 and NO.= 01-084-1286 and also main peaks, the Zn_2TiO_4, TiO_2(Rutile) and TiO_2(Anatase) synthesized correctly, respectively.

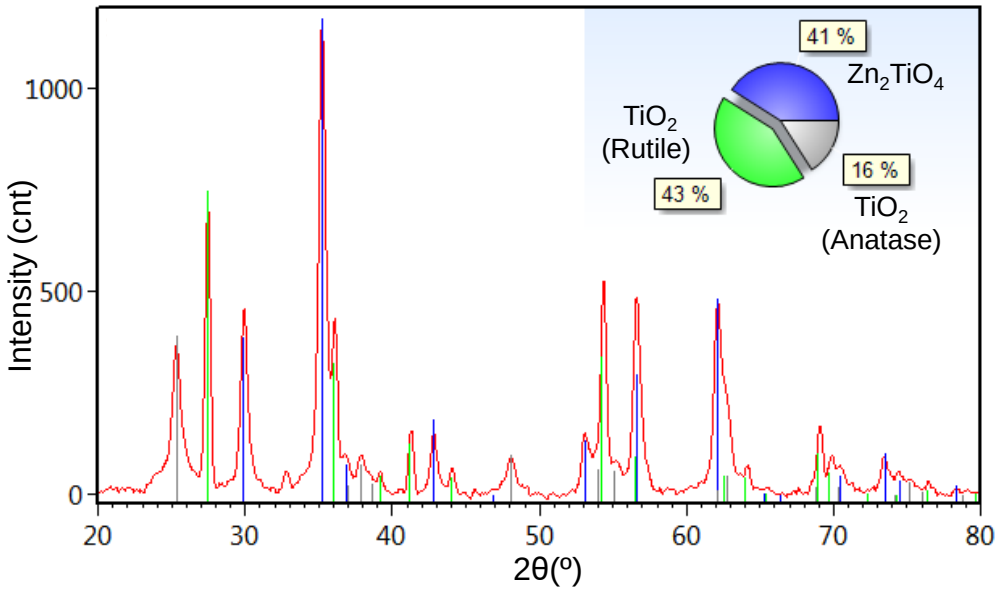


Fig 1- XRD pattern of Zn_2TiO_4-TiO_2(Anatase)-TiO_2(Rutile) Nanophotocatalyst.

3.1.2 FESEM Analysis

FESEM analysis images to study of the surface morphology and structure of Zn_2TiO_4-TiO_2(Anatase)-TiO_2(Rutile) sample are shown in Fig 2. According to the images, the structure of synthesised photocatalyst is cheese-liked. The creation of the large pores in the structure due to combustion synthesis method can be observed in the mentioned images. The existance of micowave energy leads to the formation of the uniform pores on whole cheese-like structure. Also, based on earned results from the 3D texture analysis in Fig. 3 the size of the pores of the synthesized photocatalyst was estimated just about 4.9 µm.

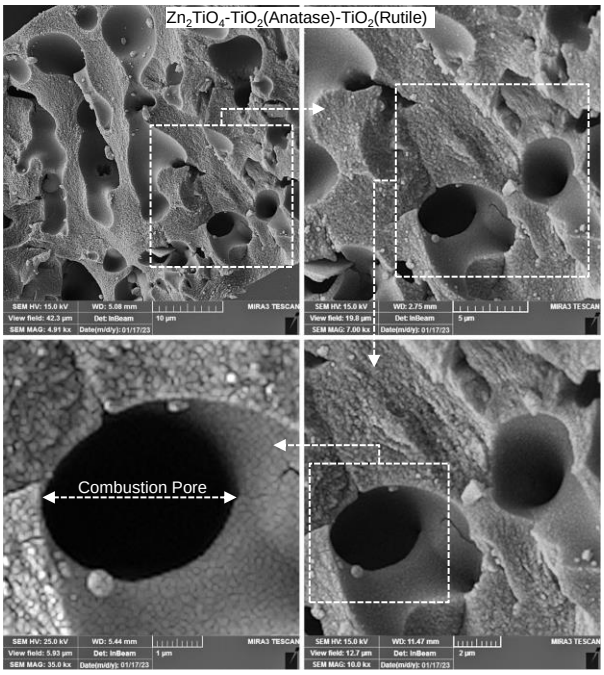


Fig 2- FESEM images of Zn_2TiO_4-TiO_2(Anatase)-TiO_2(Rutile) Nanophotocatalyst.

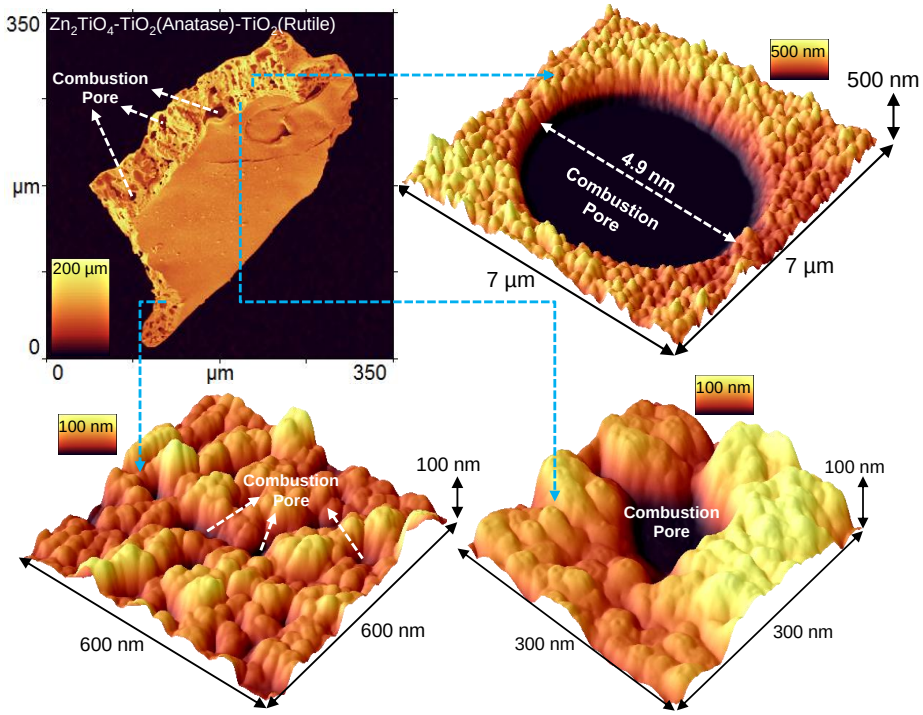


Fig 3- 3D texture analysis of Zn_2TiO_4-TiO_2(Anatase)-TiO_2(Rutile) Nanophotocatalyst.

3.2 Assessment of CO_2 Conversion to Methanol using Zn_2TiO_4-TiO_2(Anatase)-TiO_2(Rutile)

To evaluate the photoreduction efficiency and conversion of synthesized photocatalyst, a stainless steel reactor, which has a pyrex glass on the top of it, was used in this research. First af all 200 ml of deionized water with 0.2 g photocatalyst was pored into the reactor, then it was bubbled by high grade CO_2 (99.99 %) with a fixed flow for 30 min to purge the air and saturate the solution. Then reactor was completely sealed and the illumination (illuminates wavelengths higher than 315 nm) was started from the top of the reactor. Sampling (5 ml of suspension) was done each 2 hours until the test finish. After separating the nanophotocatalyst particles by using a centrifuge, finally the concentration of methanol in the solution was detected with gas chromatograph (GC Chrom, Teif Gostar Faraz, Iran) equipped with a flame ionization detector (FID). The products were analyzed with HP-PLOTU and column. The sample was injected with a 10 µL syringe into the liner kept at 180 °C. Carrier gas: N_2 (high grade: 99.999%), column temperature: start from 50 °C then increased with a rate of 2.5 °C/min to reach 120°C for 5 min and detector temperature was 110 °C.

According to Fig. 4, the ascending trend of methanol production can be observed, the maximum conversion of CO_2 to methanol was received in 8 hours (41.2 µmol/gcatalyst). This result could be attributed to the formation of large pores in the structure of this sample which can provide the absorption of light with high energy and the light scattering decreases. Moreover, the diffusion flux of reactant molecules facilities. Furthermore, nanocomposite structure could facilitate the separation of charge carriers which is beneficial to the higher photocatalytic activity. It is worth noting that other products, including formaldehyde and formic acid, were found according to the chromatograph chart that wasn't remarkable.

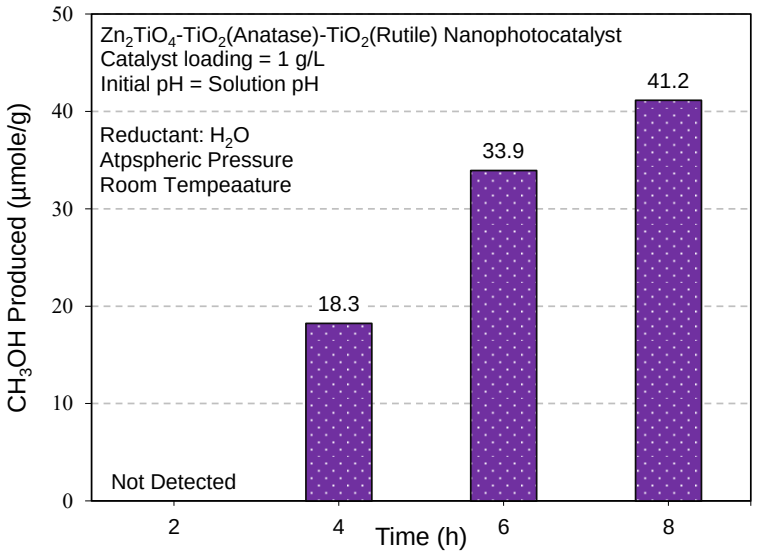


Fig 4- Photocatalytic CO_2 reduction to methanol over Zn_2TiO_4-TiO_2(Anatase)-TiO_2(Rutile) nanophotocatalyst

4. Conclusions

A ternary heterojuncted nanophotocatalyst of Zn_2TiO_4-TiO_2(Anatase)-TiO_2(Rutile) was synthesized via one-pot microwave combustion manner to test as a photocatalyst for converting CO_2 and H_2O to methanol under photo-illumination. The PCR performance of Zn_2TiO_4-TiO_2(Anatase)-TiO_2(Rutile) heterojunction photocatalyst is significantly improved. The CO_2 photoreduction conversion to CH_3OH of this photocatalysis has shown 41.2 µmole/g product after 8 hours at ambient condition.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Sahand University of Technology for the financial support of the research as well as Iran National Science Foundation for complementary financial supports.

References

[1]. Q. Liu, Z.-X. Low, L. Li, A. Razmjou, K. Wang, J. Yao, H. Wang, ZIF-8/Zn_2GeO_4 nanorods with an enhanced CO_2 adsorption property in an aqueous medium for photocatalytic synthesis of liquid fuel, Journal of Materials Chemistry A, 1 (2013) 11563-11569.

[2]. M. Muratori, H. Kheshgi, B. Mignone, L. Clarke, H. McJeon, J. Edmonds, Carbon capture and storage across fuels and sectors in energy system transformation pathways, International Journal of Greenhouse Gas Control, 57 (2017) 34-41.

[3]. C. Bie, H. Yu, B .Cheng, W. Ho, J. Fan, J. Yu, Design, fabrication, and mechanism of nitrogen-doped graphene-based photocatalyst, Advanced Materials, 33 (2021) 2003521.

[4]. T. Ochiai, A. Fujishima, Photoelectrochemical properties of TiO_2 photocatalyst and its applications for environmental purification, Journal of Photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews, 13 (2012) 247-262.

[5]. E.T. Wahyuni, N.H. Aprilita, Photoreduction processes over TiO_2 photocatalyst, Photocatalysts-Applications and Attributes, (2018) 125-139.

[6]. S. Rani, N. Bao, S.C. Roy, Solar spectrum photocatalytic conversion of CO_2 and water vapor into hydrocarbons using TiO_2 nanoparticle membranes, Applied surface science, 289 (2014) 203-208.

[7]. Y. Sohn, W. Huang, F. Taghipour, Recent progress and perspectives in the photocatalytic CO_2 reduction of Ti-oxide-based nanomaterials, Applied Surface Science, 396 (2017) 1696-1711.

نانوفتوکاتالیست اتصال ناهمگون سه‌تایی Zn_2TiO_4-TiO_2(Anatase)-TiO_2(Rutile): تبدیل CO_2 به متانول در فشار اتمسفری و دمای اتاق

امید محمدی ونیار[۱و۲]، محمد حقیقی[۱و۲*]، مریم شعبانی[۱و۲]، علی محمدی[۱و۲]

۱. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵/۱۹۹۶، ایران
۲. مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵/۱۹۹۶، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : haghighi@sut.ac.ir

چکیده:

دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) به‌عنوان کاندیدای کاهش فوتوکاتالیستی دی‌اکسید کربن (CO_2) برای تبدیل گاز CO_2 انسانی به سوخت همراه با ذخیره انرژی خورشیدی متناوب و تجدید پذیر به شکل پیوندهای شیمیایی برای بستن چرخه کربن، توجه روزافزونی را به خود جلب کرده است. در اینجا، یک نانوفتوکاتالیست ناهمگون سه‌تایی Zn_2TiO_4-TiO_2(Anatase)-TiO_2(Rutile) برای کاهش فتوکاتالیستی CO_2 طراحی شده است. این نانوکاتالیست با آنالیزهای XRD و FESEM تجزیه و تحلیل شده است. همچنین آنالیز کروماتوگرافی گازی تشکیل متانول را به‌خوبی نشان داد. عملکرد فتوکاتالیستی بهبود یافته را می‌توان به بازترکیب مهار شده حامل‌های بار نوری ناشی از اتصال ناهمگون سه‌تایی نسبت داد. در این مطالعه ما ۴۱,۲ میکرومول بر گرم متانول را در ۸ ساعت برای ۱ گرم در لیتر نانوکاتالیست Zn_2TiO_4-TiO_2(Anatase)-TiO_2(Rutile) در فشار اتمسفر و دمای اتاق تولید کردیم.

واژه‌های کلیدی: نانوفتوکاتالیست سه‌تایی Zn_2TiO_4-TiO_2(Anatase)-TiO_2(Rutile)، تبدیل فتوکاتالیستی CO_2، شرایط محیطی

Simple Synthesis of AgI Nanophotocatalyst with Potato-Like Architecture Self-Assembled from Spherical 0D Particles: Photocatalytic CO_2 Reduction to Fuel under Simulated Sunlight

Ali Mohammadi[1,2], Mohammad Haghighi[1,2*], Maryam Shabani[1,2], Omid Mohammadi Vaniar[1,2]

1. Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
2. Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Corresponding Author Email: haghighi@sut.ac.ir

ABSTRACT:

The AgI nanophotocatalyst with Potato-Like Architecture Self-Assembled from Spherical 0D Particles has been synthesized by precipitation method in order to solid/liquid phase photocatalytic reduction of CO_2 under the irradiation of simulated sunlight. X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM) and 3D texture analyses performed to evaluated crystalline and structural properties of the synthesized photocatalyst. According to photoreduction test among thea all products, which could produce in this process, only methanol with production rate of 107.9 µmol/$g_{catalyst}$ over the 8 hours was detected.

Keywords: *AgI Nanophotocatalyst, Potato-Like Architecture, Photocatalytic CO_2 Reduction, Simulated Sunlight*

1. Introduction

With the rapid growth of the population and the industrialization of human life [1], the need for energy supply is increasing day by day 80 % of the energy needed by societies is provided by burning fossil fuels, which causes the emission of greenhouse gases, including carbon dioxide, which has harmful effects on the earth's atmosphere, including climate change [2]. Among the methods that can be adopted to reduce the released carbon dioxide include: direct reduction of CO_2 emission, capture and storage of CO_2 (CCS), use and conversion of CO_2 [3]. The use and conversion of carbon dioxide is more beneficial than the other two methods because carbon dioxide can be converted into more valuable sources of energy. Among the technologies that have the ability to convert carbon dioxide greenhouse gas into more valuable resources, we can mention the photocatalytic reduction process. This method is one of the most promising methods to meet the energy shortage and reduce carbon dioxide gas. Among the advantages of this method, we can mention the use of free solar energy, environmental friendliness, cost-effectiveness, possible in ambient temperature and atmospheric pressure and available feedstock [4]. The photocatalytic reduction process in the liquid-solid phase has some limitations, including the low dissolution of carbon dioxide gas in the reductant (water), surface and internal resistances for carbon dioxide gas to reach the catalyst surface, and the ability of activation in the visible light region. Therefore, researchers are trying to solve the limitations of this method and synthesize photocatalysts in the visible light region [5].

Herein, the ability of AgI Nanophotocatalyst with Potato-Like Architecture Self-Assembled from Spherical 0D Particles which has been synthesized by precipitation method in order to solid/liquid phase photocatalytic reduction of CO_2 under the irradiation of simulated sun light in atmospheric pressure and temperature has been investigated.

2. Experimental

The amount of precursors used was determined based on stoichiometric calculations. For the synthesis of AgI by precipitation method firstly stoichiometric amount of Silver nitrate ($AgNO_3$) dissolved in 100 mL of ethanol (solution A) and sodium iodide (NaI) in 100 mL of deionized water (solution B) at the same time for 30 min by using a magnetic stirrer. Then, solution A was added by dropwise to solution B under stirring. After that, obtain solution was mixed for an hour under aging condition. the post-treatment of the nanophotocatalyst was completed after filtration and washing with de-ionized water and drying for a day at vacuum oven.

3. Results and discussion

3.1 Characterizations of Potato-Like AgI Nanophotocatalyst

3.1.1 XRD Analysis

Fig 1 shows the results of X-ray diffraction analysis (XRD) of the synthesized photocatalysts. According to the standard card JCPDS NO.= 00-009-0374 and index peaks AgI with hexagonal structure synthesized correctly.

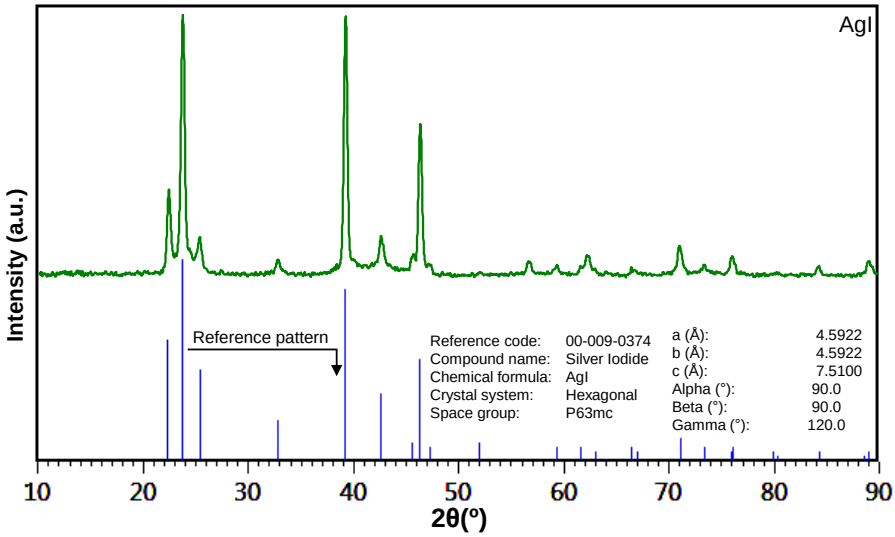


Fig 1- XRD pattern of potato-like AgI nanophotocatalyst.

3.1.2 FESEM Analysis

FESAM analysis images to study of the surface morphology and structure of AgI sample arE shown in Fig 2. According to the images, the potato-like architecture of AgI, which consists of 0D spherical particles, was evident. Fig 4 shows the three-dimensional analysis of AgI nanophotocatalysts. The figures confirm the presence of spherical nanoparticles.

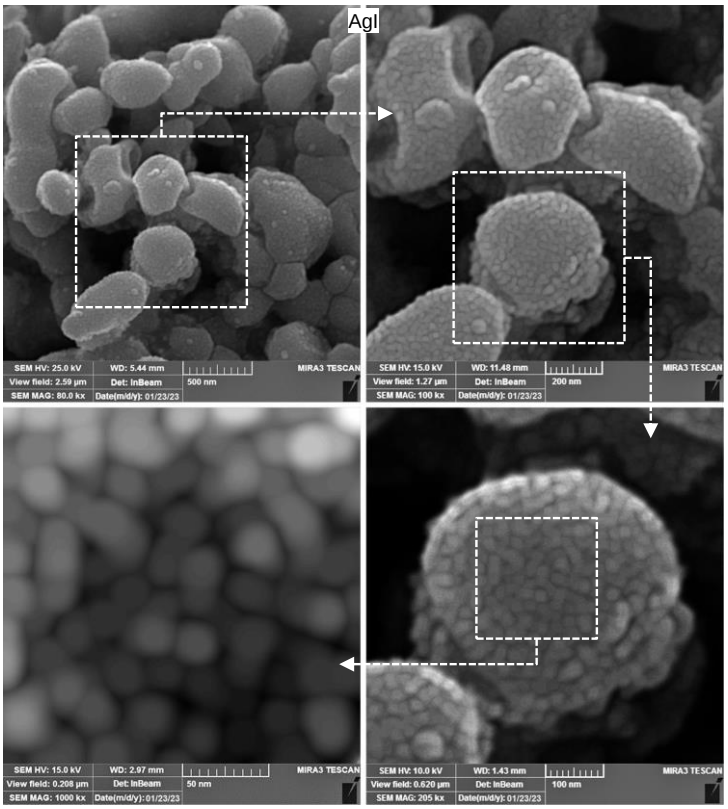


Fig 2- FESEM images of potato-like AgI nanophotocatalyst.

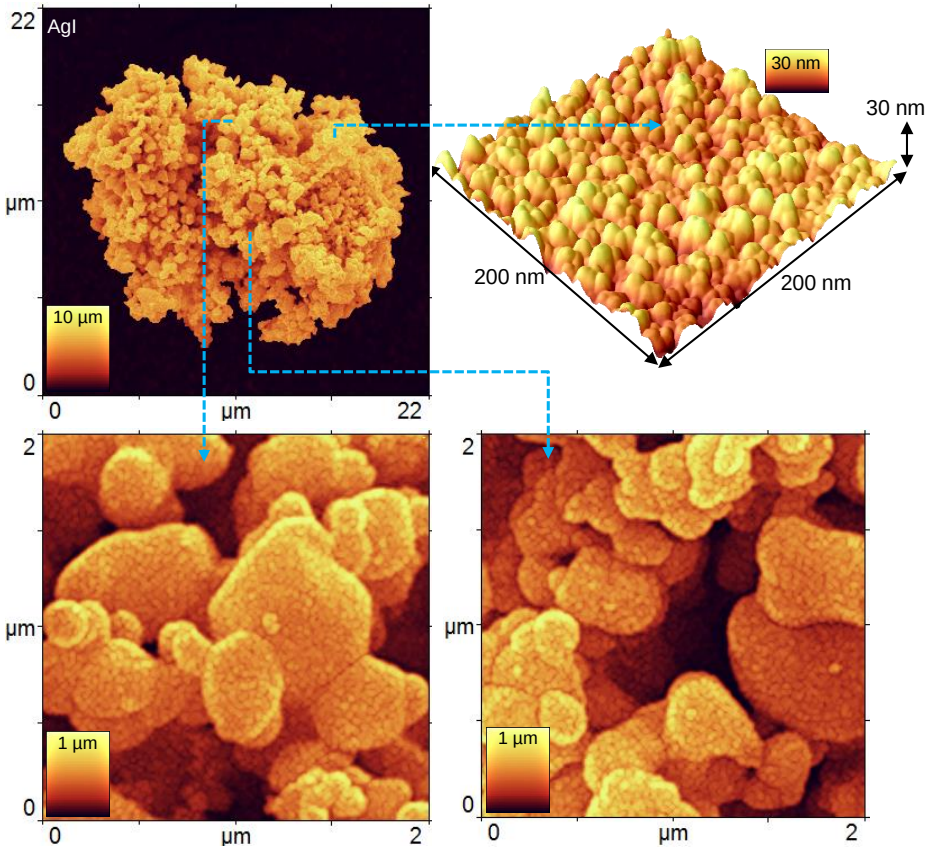


Fig 3- 3D texture analysis of potato-like AgI nanophotocatalyst.

3.2 Evaluation of Photocatalytic CO_2 Reduction over Potato-Like AgI Nanophotocatalyst

To evaluate the photoreduction performance of synthesized photocatalyst, a stainless steel reactor, which has a pyrex glass on top of it, was used. Firstly 200 ml of deionized water with 0.2 g photocatalyst was introduced into the reactor, then it was bubbled by high grade CO_2 (99.99 %) with a constant flow for 30 min to purge the air and saturate the solution. Then reactor was completely sealed and the illumination (illuminates wavelengths higher than 315 nm) was started from the top of the reactor. Sampling (4 ml of suspension) was done at the end of 2 hours until the end of 8 hours. After separating the nanophotocatalyst particles by using a centrifuge, the concentration of methanol in the solution was detected with gas chromatograph (GC Chrom, Teif Gostar Faraz, Iran) equipped with a flame ionization detector (FID). The products were analyzed with HP-PLOTU and column. The sample was injected with a 10 µL syringe into the liner kept at 180 °C. Carrier gas: N_2 (high grade: 99.999%), column temperature: start from 50 °C then increased with a rate of 2.5 °C/min to reach 120°C for 5 min and detector temperature was 110 °C.

According to the Fig-4, the upward trend of methanol production can be observed, so that this trend lasts up to the first 6 hours (106 µmol/$g_{catalyst}$), and after it is almost stable. It is proven that the optical corrosion and poisoning of silver particles causes the reduction of photocatalyst activity so it could not produce any product. No other products, including formaldehyde and formic acid, were found according to the chromatograph chart.

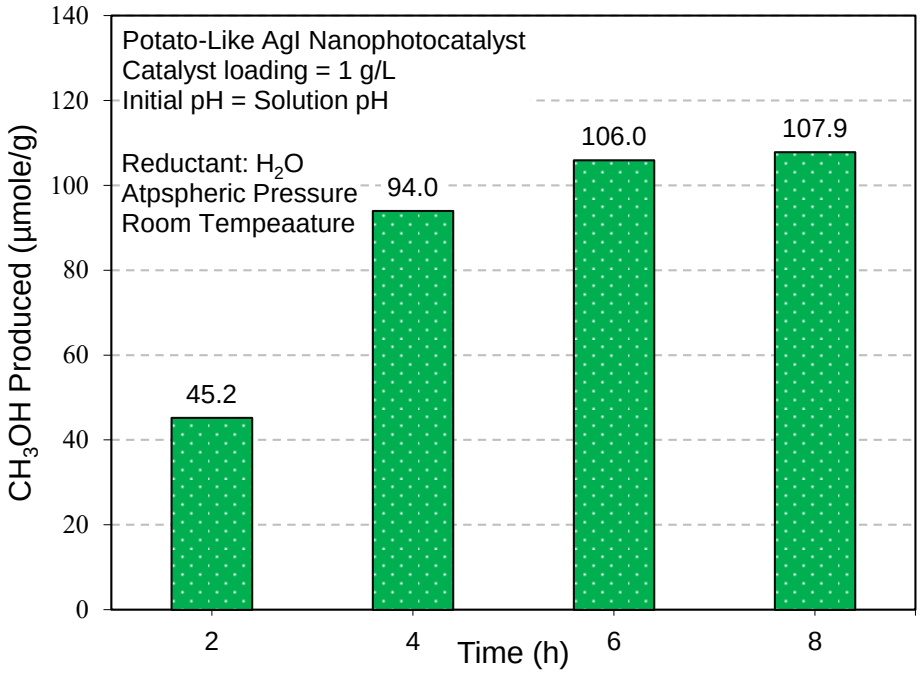


Fig 4- Photocatalytic CO_2 reduction to methanol over potato-like AgI nanophotocatalyst.

4. Conclusions

The photocatalytic activity of AgI nanophotocatalyst with potato-like architecture which was prepared by precipitation method was evaluated in the process of photocatalytic reduction of carbon dioxide under simulated sunlight which could produce 107.9 µmol/$g_{catalyst}$ methanol after 8 hours.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Sahand University of Technology for the financial support of the research as well as Iran National Science Foundation for complementary financial supports.

References

[1]. Y. Huo, J. Zhang, K. Dai, C. Liang, Amine-modified S-scheme porous g-C_3N_4/CdSe–diethylenetriamine composite with enhanced photocatalytic CO_2 reduction activity, ACS Applied Energy Materials, 4 (2021) 956-968.

[2]. I.I. Alkhatib, C. Garlisi, M. Pagliaro ,K. Al-Ali, G. Palmisano, Metal-organic frameworks for photocatalytic CO_2 reduction under visible radiation: A review of strategies and applications, Catalysis Today, 340 (2020) 209-224.

[3]. H. Shen, T. Peppel, J. Strunk, Z. Sun, Photocatalytic reduction of CO_2 by metal-free-based materials: recent advances and future perspective, Solar RRL, 4 (2020) 1900546.

[4]. T. Di, B. Zhu, B. Cheng, J. Yu, J. Xu, A direct Z-scheme g-C_3N_4/SnS_2 photocatalyst with superior visible-light CO2 reduction performance, Journal of catalysis, 352 (2017) 532-541.

[5]. K. Kočí, L. Obalová, L. Matějová, D. Plachá, Z. Lacný, J. Jirkovský, O. Šolcová, Effect of TiO_2 particle size on the photocatalytic reduction of CO_2, Applied Catalysis B: Environmental, 89 (2009) 494-502.

سنتز نانوفتوکاتالیست AgI با معماری سیب‌زمینی شکل و متشکل از ذرات کروی 0D: کاهش فتوکاتالیستی CO_2 به سوخت تحت نور شبیه‌سازی به نور خورشید

علی محمدی[۱و۲]، محمد حقیقی[۱و۲*]، مریم شعبانی[۱و۲]، امید محمدی ونیار[۱و۲]

۱. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵/۱۹۹۶، ایران
۲. مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵/۱۹۹۶، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : haghighi@sut.ac.ir

چکیده:

نانوفتوکاتالیست AgI با ساختار سیب‌زمینی شکل تشکیل شده از ذرات کروی صفر بعدی، به روش رسوبی به‌منظور کاهش فتوکاتالیستی گاز دی‌اکسید کربن تحت تابش نور شبیه‌سازی شده به خورشید، سنتز شده است. آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) و تصویر سه‌بعدی از سطح برای ارزیابی خواص کریستالی و ساختاری فوتوکاتالیست سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به تست راکتوری، بین تمامی محصولاتی که در این فرایند تولید می‌شوند، تنها متانول با نرخ تولید ۱۰۷٫۹ میکرومول بر گرم کاتالیست در طی ۸ ساعت شناسایی شد.

واژه‌های کلیدی: نانوفتوکاتالیست AgI، معماری سیب‌زمینی-شکل، کاهش فتوکاتالیستی CO_2، نور شبیه‌سازی به نور خورشید

The Necessity of Repurposing the Existing Gas Pipelines Considering Hydrogen Embrittlement: Making Iranian Gas Grid Viable for Integration Across the Green Hydrogen Market

Vahid Gerami*

Nikan Energy Co, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: v.gerami@nikanenergy.com

ABSTRACT:

Existing natural gas pipelines are prone to component failures due to hydrogen embrittlement (HE) when they are repurposed for transferring pure hydrogen or a mixture of natural gas and hydrogen. A large number of contemporary studies confirmed the multiple effects and activity of different HE mechanisms in steels and iron including hydrogen-enhanced localized plasticity (HELP) and hydrogen-enhanced decohesion (HEDE). In this paper, the possibility of green hydrogen export from Iran to the EU countries through the existing pipelines and required modifications to mitigate hydrogen embrittlement problems are studied. This research is conducted in Tehran, Iran.

Keywords: *Hydrogen Embrittlement, Hydrogen damage, Green Hydrogen, Hydrogen Export, Natural Gas Pipeline, aged pipeline*

1. Introduction

Iran is well-positioned to play a global role in the emerging (green) hydrogen energy market. The development of a hydrogen export industry simultaneously presents diverse flow-on opportunities for domestic decarbonization of Iran's energy, resources, and industrial sectors. Considering the enormous renewable resources, storage capacity in the empty gas fields, existing widespread gas pipeline connected to the European gas pipeline through Turkey, and access to international waters in case of transportation via shipping, Iran can be a potential low-cost hydrogen supplier for the EU states and China. Iran has all the ingredients needed to be a major hydrogen producer and exporter, including:

-abundant and cheap renewable energy resources

-geological storage resources

-a proven track record as an energy exporter.

Figure 1 recognizes the importance of producing green hydrogen at locations with good solar and wind resources. Only at these good renewable resource sites can low-cost green hydrogen be produced that can compete with present-day fossil-based hydrogen, and in the long run, even with natural gas.

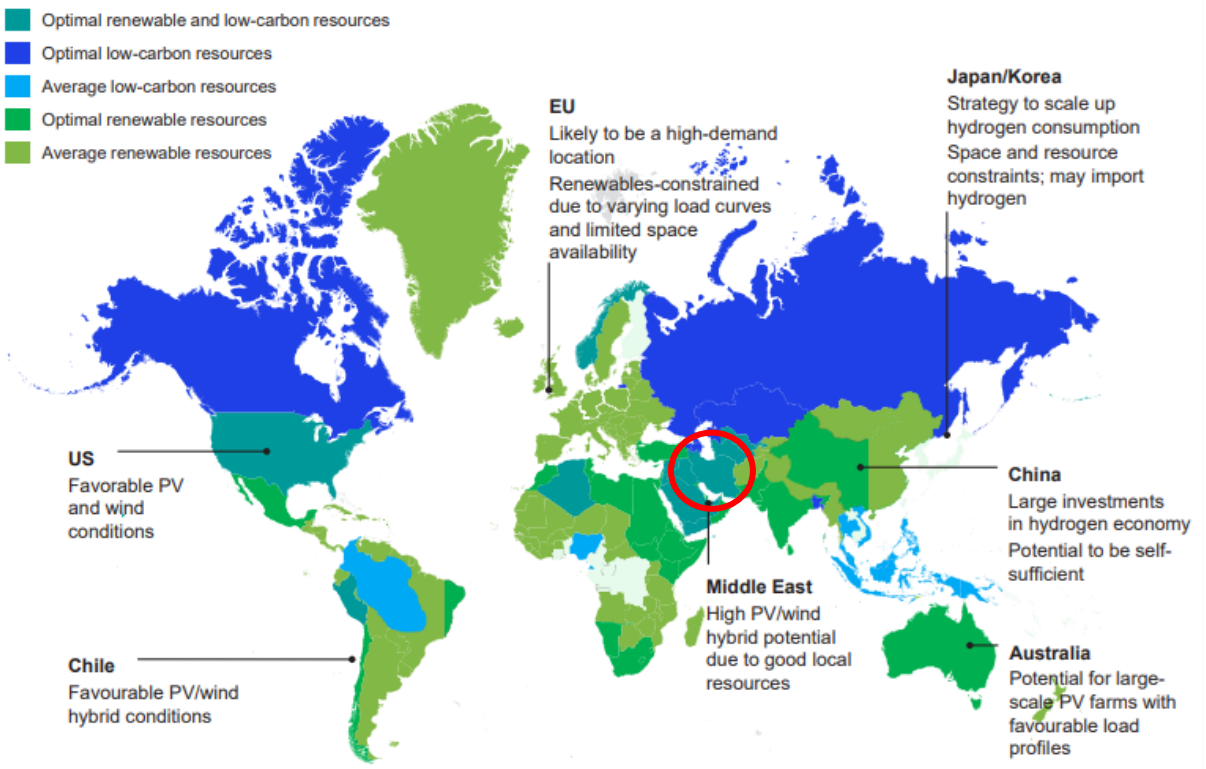


Fig 1- Hydrogen production potential across regions [10].

Although many regions in the world can produce renewable and/or low-carbon hydrogen at low cost, it is obvious that certain regions, such as Iran, will become net exporters, and other regions will become net importers of hydrogen, as shown by the World Hydrogen Council and many others. And even within regions, there will be hydrogen trade, import, and export. It is evident that the European Union will become a net importer of low-cost hydrogen, not only because of its comparatively modest renewable energy resources but also due to its relatively restricted area and high population density. On the other

hand, some Middle Eastern countries like Iran with complementary load profiles of PV and wind can produce green hydrogen at a very low price.

Located on the southern coastline of Iran and being connected to the national gas and electricity grids, some regions such as Bushehr, Qeshm island, Chabahar, and Jask enjoy an enormous potential for becoming green hydrogen hubs. However, there are some limitations on using the same gas pipelines to transfer hydrogen or even a mixture of natural gas and hydrogen. A large amount of research confirmed material degradation under load caused by hydrogen, which is manifested in a change of material macro-mechanical properties [1]. There are four classifications for hydrogen damage to steels including Hydrogen Embrittlement (HE), Hydrogen-induced Cracking (HIC), Hydrogen Stress Cracking (HSC) resulting from fatigue, and High-temperature Hydrogen Attack (HTHA) which does not happen in pipelines under operation, Figure 2. In this article, the effect of hydrogen embrittlement (HE) on the mechanical properties of existing pipelines and possible retrofitting methods are addressed.

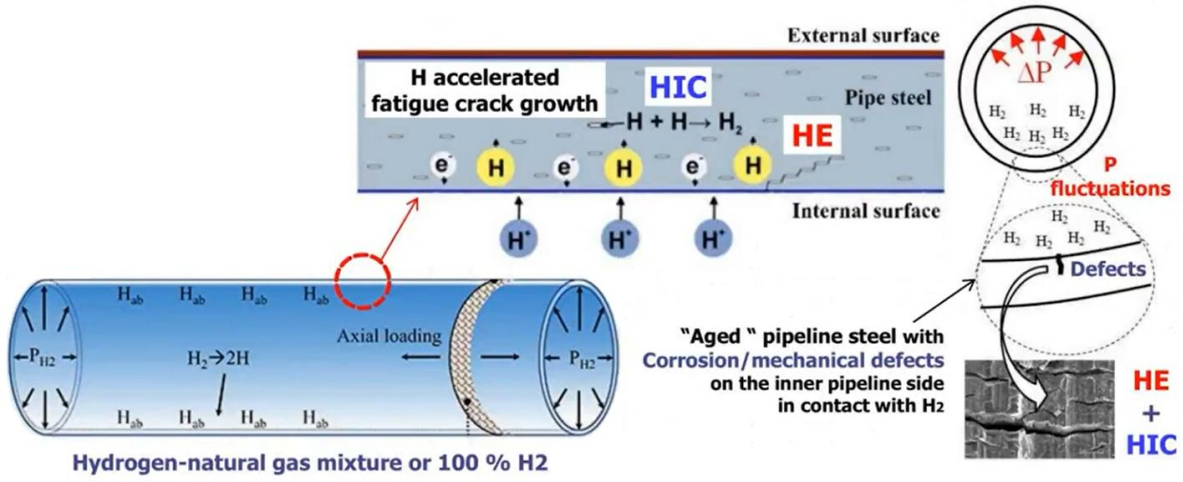


Fig 2- Hydrogen damage mechanism in aged pipelines [1],[13],[14]

An important point about the word “hydrogen” in hydrogen embrittlement refers to the hydrogen atom, not to the molecule of hydrogen (H_2). In fact, under operation conditions, gaseous hydrogen atoms are produced by the dissociation of gaseous hydrogen molecules ($H_2 \rightarrow 2H$) [11]. This can happen through dissociative adsorption on the steel surface [7].

2. Hydrogen Embrittlement

Applying for hydrogen transportation, aged pipelines are highly prone to hydrogen embrittlement (HE), particularly in the weld metal and heat-affected zone (HAZ). This phenomenon results from alloy exposure to hydrogen and hydrogen entering into the material during its fabrication and processing (e.g., casting, carbonizing, surface-chemical cleaning, pickling, electroplating, electrochemical machining, cathodic protection, welding, roll forming, and heat treatment), or when hydrogen enters into the metal by environmental exposure during the exploitation of the material (e.g., cathodic electrochemical reactions—hydrogen evolution due to corrosion mechanism at low temperatures and gaseous hydrogen exposure at elevated temperatures). Depending on the source of hydrogen, hydrogen embrittlement can be divided into two types: (1) internal hydrogen embrittlement (IHE), resulting from preexisting hydrogen already inside the metal, and (2) hydrogen environmental embrittlement (HEE), wherein hydrogen is from the environment [4].

Figure 3 demonstrates that hydrogen can get trapped and transported at various types of lattice defects such as vacancies and certain solutes, dislocations, grain boundaries, phase interfaces, triple points, precipitates, micro- and nano-cracks, surface steps, voids, and also inside the surface oxide layers [2].

Hydrogen embrittlement can be defined as the hydrogen-caused deterioration of the mechanical properties of most metallic materials and alloys. As one of the mechanisms of hydrogen damage, hydrogen embrittlement is the degradation of the mechanical properties of metallic materials, loss of ductility, and tensile strength, which usually result in a decrease of fracture resistance and subcritical cracking from the presence of dissolved hydrogen [4]. Often two terms, hydrogen embrittlement (HE) and hydrogen stress cracking (HSC) or hydrogen degradation of the crack propagation resistance of materials, known as hydrogen-assisted cracking (HAC), are identified as the same phenomenon [3], [4]. HAC is primarily related to the hydrogen-assisted degradation of a crack propagation resistance, while HE is related to the nature of the hydrogen-assisted mechanical degradation processes of material [4].

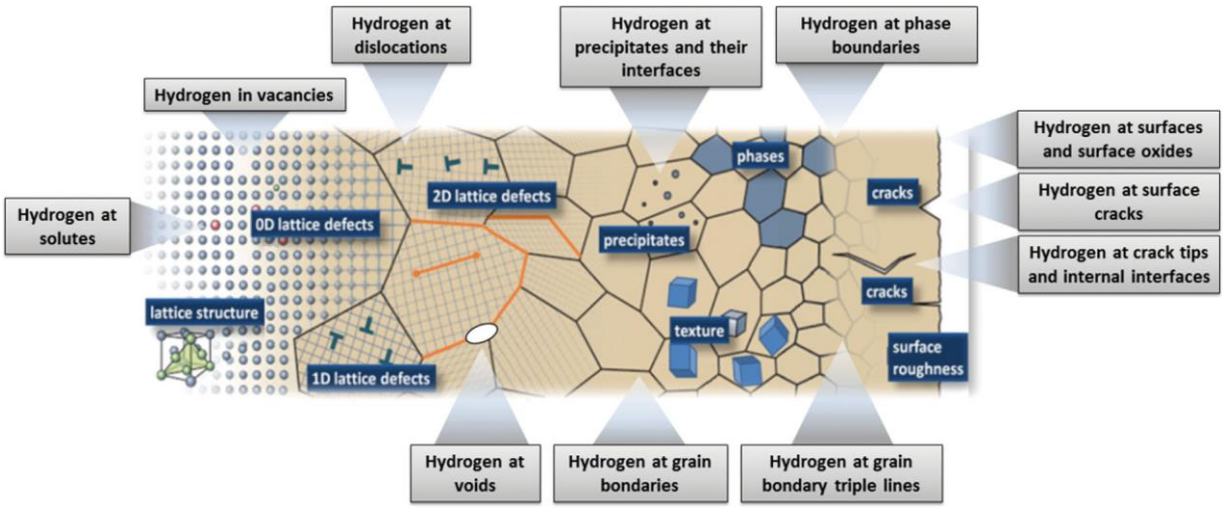


Fig 3- Different hydrogen trapping sites in steels [2]

A recent study on the hydrogen embrittlement mechanism in iron indicates that a mechanism map for the prediction of hydrogen embrittlement is a function of numerous parameters, including the loading rate, hydrogen chemical potential, initial crack size, effective hydrogen diffusion activation enthalpy, temperature, and cleavage stress intensity [3]. In numerous non-hydride-forming metals, contemporary research has recognized hydrogen-enhanced decohesion (HEDE) and hydrogen-enhanced localized plasticity (HELP) as two mechanisms responsible for hydrogen embrittlement. Since over a wide range of the hydrogen concentration the enhancement in the mobility of dislocations was detected from very low to high, it can be concluded that the HELP mechanism might be active, but in varying degrees, depending on the concentration of hydrogen in metal. On the other hand, the prerequisite for the activation of the HEDE mechanism, based on the hypothesis that interstitial hydrogen lowers the cohesive strength by dilatation of the atomic lattice, which results in a very sudden and sharp ductile–brittle transition (ductility loss), is reaching sufficiently high so-called “critical” hydrogen concentration in a metal [6]. Typical observed hydrogen-assisted fracture modes are different, ranging from the completely ductile microvoid coalescence (MVC), quasi-cleavage (QC), i.e. cleavage-like, cleavage (C), to macroscopic brittle transgranular (TG) and intergranular (IG) [1].

M.B. Djukic et al [1] have investigated the critical hydrogen concentration in different steels under different hydrogen charging and experimental conditions. Figure 4 shows that upon reaching the critical hydrogen concentration in steels and iron ($CH_{(Critical)}$) locally, a sudden and sharp drop in various mechanical characteristics and ductility occurs. This is due particularly to the critical loss of a local

strength, which leads to the typical change of the fracture mode from ductile to brittle dominated because of the decohesion (HEDE mechanism of HE) which is the main cause of HE in gas pipelines.

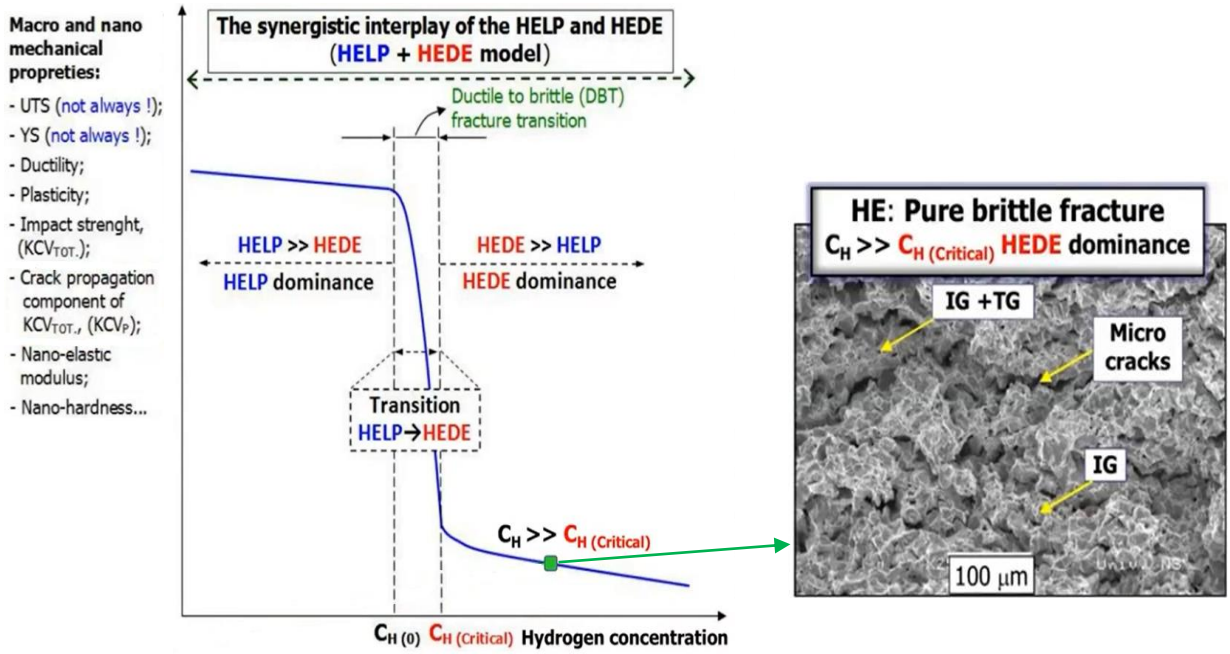


Fig 4- The sharp drop in various mechanical characteristics and ductility in steels upon local reaching a critical hydrogen concentration and activation of the HEDE mechanism of HE [1[,[12].

In fact, relatively sudden HEDE mechanism manifestation on reaching a critical value of hydrogen concentration is followed by a sharp ductile–brittle fracture transition. This drop in material ductility is not only due to the cohesive strength decline, which may not be significant, but also due to a noticeable reduction in the appearance of hydrogen-enhanced local plasticity. The transition from the dominant HELP to the dominant HEDE mechanism is not followed by a significant change in material hardness [6].

3. Predicting, Preventing, and Controlling Hydrogen Embrittlement

Blending hydrogen into existing natural gas pipelines is always accompanied by several damaging effects that need to be prevented and then avoided [8]. As indicated by Djukic et al. [3,4], for decades scientists have debated different HE models and still have not advanced the state of true understanding of the HE phenomena in a manner that will provide practical models for industrial application. Implementation of the methods for evaluation, control, and prevention of hydrogen-assisted mechanical degradation processes and HE in metals requires that the variables relevant to the application be incorporated into the basic concept that defines all necessary successive steps [4]. This represents a necessary prerequisite for the development of the future practically-applicable industrial and predictive model, Figure 5 [1].

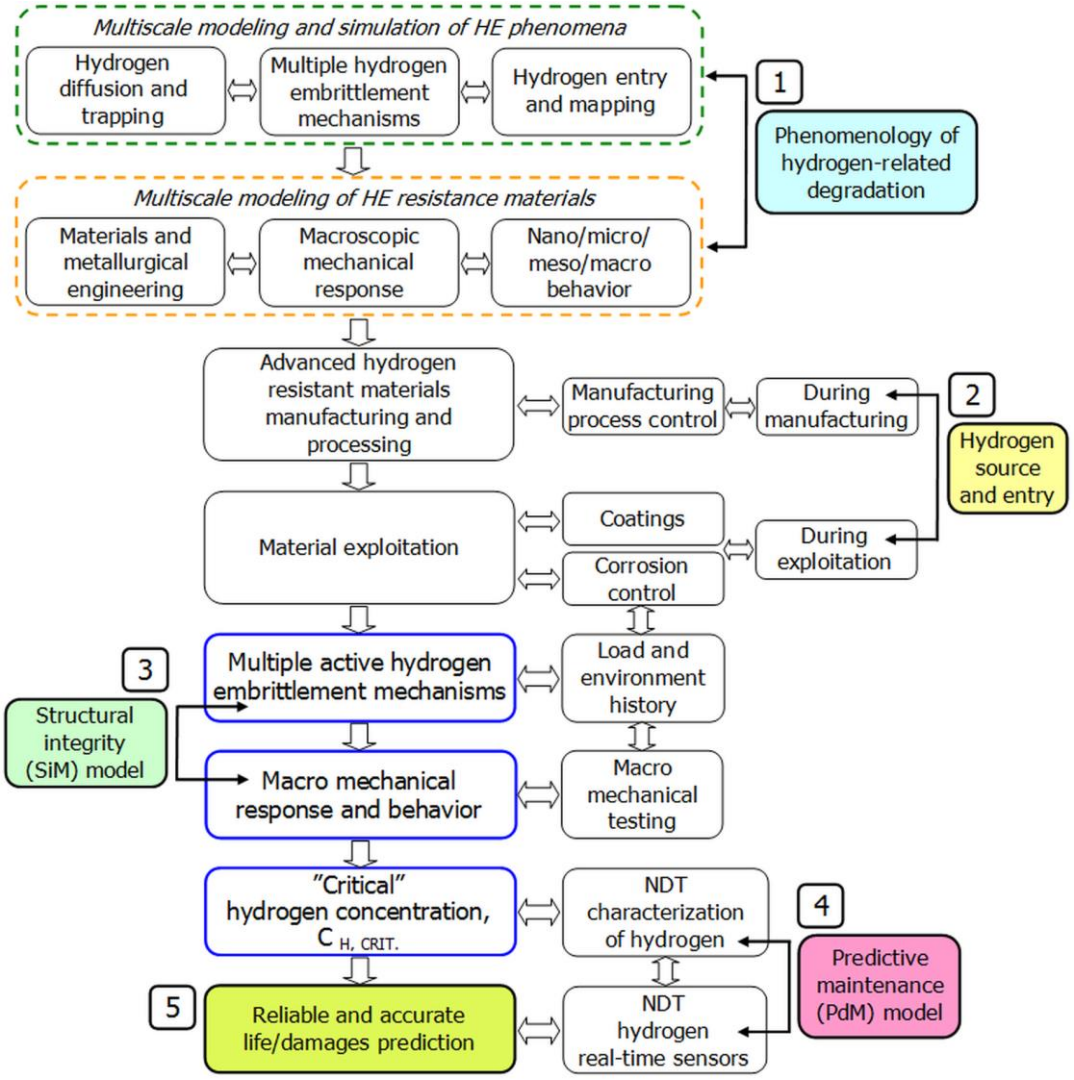


Fig 5- A contemporary approach in evaluation, control, and prediction of hydrogen-assisted mechanical degradation processes in steels and iron. [1]

The proposal for the global 5-step approach in preventing the hydrogen-assisted mechanical degradation processes and HE in steels and iron for the practical industrial application consists of the following steps:

(1) phenomenology analysis of hydrogen-related degradation (multiscale modeling and simulation of HE phenomena);

(2) investigations of hydrogen sources and entry into metal/component;

(3) establishment of a structural integrity (SiM) model;

(4) predictive maintenance (PdM) model which should provide the basis for the future;

(5) reliable and accurate HE damage prediction of different industrial components.[1]

The two first steps are performed by scientists and the industrial sector deal with steps (3) to (5). This means, in order to optimal operation of pipelines to transport 100% hydrogen or blended hydrogen in natural gas, a procedure for repurposing existing gas pipelines needs to be established in which,

depending on materials and age/condition of the pipeline, the allowable hydrogen concentration in natural gas, and improved maintenance practices and strategies are defined.

In addition, there are some undergoing research evaluating the inhibitive effect of oxygen injected into the natural gas-hydrogen pipelines on HE due to a surface-blocking effect. The other suggested solution to mitigate the HE would be the injection of water vapor into the pipelines that either increases or inhibits HE.

For future pipelines, there are more options to prevent hydrogen damage from the early steps of pipe manufacturing. Pipeline steels are fabricated through thermomechanically controlled processes and thus the microstructure, grain size, volume fraction of inclusions and precipitates, and dislocation density highly depend on the actual processing parameters. Various elements can be segregated, and inclusions can be concentrated in the slab center where the solidification process takes place in a later stage. Therefore, alloying elements and inclusions would be concentrated in the centerline region of the transfer bar and in the hot-rolled strip. Furthermore, the difference in the cooling rates of the edge and centerline can result in different grain sizes and dislocation densities. To avoid these problems, recent approaches have focused on reducing Mn levels [4], [5].

4. Conclusions

Green hydrogen is likely to influence the geography of energy trade by 2040. Hydrogen-blended natural gas pipelines connect hydrogen production and utilization with high capacity and relatively low cost, and they are believed to develop rapidly worldwide [9]. With the costs of renewable energy falling, exporting green hydrogen to the EU will bring numerous financial and political benefits to Iran. Hence, repurposing existing Iranian gas pipelines, which contain corrosion and mechanical defects, to carry natural gas blended with hydrogen or even 100% hydrogen requires additional material-related safety measures compared to a specifically designed pipeline for hydrogen transport. Moreover, there should be comprehensive investigations on the possibility of molecular hydrogen dissociation to generate hydrogen atoms covering steel surfaces under pipeline operating conditions. Furthermore, by developing a predictive maintenance model, National pipeline operators will be able to maintain an optimal condition to transport hydrogen through the aged natural gas pipelines while avoiding hydrogen embrittlement problems.

References

[1]. Milos B. Djukic, Gordana M. Bakic, Vera Sijacki Zeravcic, Aleksandar Sedmak, Bratislav Rajicic, “The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron”: Localized plasticity and decohesion, Engineering Fracture Mechanics, Volume 216, 106528, ISSN 0013-7944 (2019).

[2]. Motomichi Koyama, Michael Rohwerder, Cemal Cem Tasan, Asif Bashir, Eiji Akiyama, Kenichi Takai, Dierk Raabe & Kaneaki Tsuzaki, “Recent progress in microstructural hydrogen mapping in steels: quantification, kinetic analysis, and multi-scale characterisation”, Materials Science and Technology, 33:13, 1481-1496, DOI: 10.1080/02670836.2017.1299276 (2017).

[3]. Djukic, Milos & Bakic, Gordana & Šijački-Žeravčić, Vera & Sedmak, A. & Rajicic, Bratislav, “Hydrogen Embrittlement of Industrial Components: Prediction, Prevention, and Models”, Corrosion. 72. 943-961. 10.5006/1958 (2016).

[4]. Branko N. Popov, Jong-Won Lee, Milos B. Djukic, “Chapter 7 - Hydrogen Permeation and Hydrogen-Induced Cracking”, Editor(s): Myer Kutz, “Handbook of Environmental Degradation

of Materials" (Third Edition), William Andrew Publishing, Pages 133-162, ISBN 9780323524728 (2018).

[5]. Williams, J. G. "Advances in steels for high strength ERW linepipe application in Australia." Materials forum. Vol. 31. (2007).

[6]. M.B. Djukic, V. Sijacki Zeravcic, G.M. Bakic, A. Sedmak, B. Rajicic, "Hydrogen damage of steels: A case study and hydrogen embrittlement model, Engineering Failure Analysis", Volume 58, Part 2, Pages 485-498, ISSN 1350-6307 (2015).

[7]. Sun, Y.H., Cheng, Y.H., "Thermodynamics of spontaneous dissociation and dissociative adsorption of hydrogen molecules and hydrogen atom adsorption and absorption on steel under pipelining conditions". Int. J. Hydrogen Energy 46, 34469-34486, (2021).

[8]. Omar, Bouledroua & Hafsi, Zahreddine & Djukic, Milos & Elaoud, Sami, "The synergistic effects of hydrogen embrittlement and transient gas flow conditions on integrity assessment of a precracked steel pipeline. International Journal of Hydrogen Energy." 45. 10.1016/j.ijhydene.2020.04.262 (2020).

[9]. Cailin Wang, Jiaxuan Zhang, Cuiwei Liu, Qihui Hu, Rui Zhang, Xiusai Xu, Hongchao Yang, Yuanxing Ning, Yuxing Li, "Study on hydrogen embrittlement susceptibility of X80 steel through in-situ gaseous hydrogen permeation and slow strain rate tensile tests", International Journal of Hydrogen Energy, Volume 48, Issue 1, Pages 243-256, ISSN 0360-3199 (2023).

[10]. Path to hydrogen competitiveness, A cost perspective. Hydrogen Council (2020).

[11]. Winston Cheng, Y. Frank Cheng, A techno-economic study of the strategy for hydrogen transport by pipelines in Canada, Journal of Pipeline Science and Engineering, 100112, ISSN 2667-1433 (2023).

[12]. M.B. Djukic, V. Sijacki Zeravcic, G. Bakic, A. Sedmak, B. Rajicic, "Hydrogen Embrittlement of Low Carbon Structural Steel, Procedia Materials Science", Volume 3, Pages 1167-1172, ISSN 2211-8128 (2014).

[13]. Hantong Wang, Zhi Tong, Guijuan Zhou, Ci Zhang, Hongyu Zhou, Yao Wang, Wenyue Zheng, "Research and demonstration on hydrogen compatibility of pipelines: a review of current status and challenges", International Journal of Hydrogen Energy, Volume 47, Issue 66, Pages 28585-28604, ISSN 0360-3199 (2022).

[14]. Hryhoriy Nykyforchyn, Leonid Unigovskyi, Olha Zvirko, Oleksandr Tsyrulnyk, Halyna Krechkovska, "Pipeline durability and integrity issues at hydrogen transport via natural gas distribution network", Procedia Structural Integrity, Volume 33, Pages 646-651, ISSN 2452-3216 (2021).

اصلاح خطوط انتقال گاز با در نظر گرفتن تردی هیدروژنی جهت الحاق خطوط گاز ایران به بازار جهانی هیدروژن سبز

وحید گرامی*

شرکت مشاوران نیکان انرژی، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: v.gerami@nikanenergy.com

چکیده:

اصلاح و تغییر کاربری خطوط انتقال گاز طبیعی موجود به‌منظور انتقال ترکیبی از گاز هیدروژن سبز و گاز طبیعی (و یا حتی هیدروژن سبز خالص) باعث مواجه‌شدن این خطوط انتقال گاز با مشکل تردی و شکنندگی ناشی از مجاورت با گاز هیدروژن می‌شود. تحقیقات اخیر مؤید وجود مکانیزم‌های مختلف تردی و شکنندگی ناشی از مجاورت با گاز هیدروژن در فلزات از جمله نرمی موضعی ناشی از افزایش هیدروژن (HELP) و همچنین ناپیوستگی ناشی از افزایش هیدروژن (HEDE) در فلزات و انواع فولادها می‌باشد. در این مقاله امکان صادرات هیدروژن سبز توسط خطوط سراسری انتقال گاز ایران به مقصد کشورهای اروپایی و راهکارهای موجود جهت کاهش اثرات مخرب مشکل تردی و شکنندگی ناشی از مجاورت با گاز هیدروژن در خطوط انتقال گاز بررسی شده است. این پژوهش در تهران، ایران، انجام پذیرفته.

واژه‌های کلیدی: تردی و شکنندگی هیدروژنی، آسیب هیدروژنی، هیدروژن سبز، صادرات هیدروژن، خطوط انتقال گاز، خطوط انتقال گاز فرسوده

An Investigation of Nanoparticles Properties on Water Based Drilling Fluid Characteristics: A Review

Siavash Partonia*, Seyed-AlirezaTabatabaei-Nezhad

Faculty of Petroleum and Gas Engineering, Sahand University of Technology,Tabriz, Iran

Corresponding Author Email: s_partonia99@sut.ac.ir

ABSTRACT:

The effectiveness of a drilling fluid is essential for the success of drilling operations. Traditional additives used to enhance the properties of drilling fluids can be unreliable and may not be suitable for high-pressure, high-temperature (HP-HT) or unconventional environments. This study examines the impact of nanoparticles (NPs) on various parameters of drilling fluids, including rheological behavior, filtration volume, lubricity, thickness of mud cakes, wellbore stability, thermal effects, and the stability of emulsion muds. The concentration, type, size, and shape of NPs, as well as the pH, temperature, and other additives used in the formulation of muds, can all affect the efficiency of NPs. Through this research, we have analyzed the effects of these factors on the characteristics of water-based muds. The findings suggest that NPs are more effective in improving drilling fluid characteristics and addressing drilling operation challenges compared to traditional additives.

Keywords: *Drilling fluid, Unconventional condition, Nanoparticles*

1. Introduction

During the period between drilling a well, the appropriate drilling fluid is circulated through the well via the drilling string, creating a jet flow through the bit nozzles while moving the drilling reducing to the floor[1]. During drilling operations, drilling fluid plays a critical role in a number of functions such as maintaining subsurface pressure, removing debris to the surface, ensuring wellbore stability, providing cooling and lubrication to the drill pipe and bit, among others. If the drilling fluid is not optimized, it can lead to a variety of issues and difficulties. Drilling deep wells with bentonite drilling fluids at high-pressure and high-temperature conditions can severely affect the performance of the drilling fluid in terms of degradation and flocculation due to thermal-induced swelling of bentonite[2]. Different factors such as the transfer of cuttings, the suspension of cuttings when the pumps are off, and the prevention of aggregation can be controlled using the rheology behavior of mud. A proper mud should have a high viscosity at low shear rates to transfer cuttings to the surface and a low viscosity at high shear rates like bit nozzles to reduce pressure drop and save pump energy. Drilling fluid can reduce filtration invasion into the formation and prevent formation damage or swelling of shales by creating a thin and impermeable mud cake. A mud cake with high thickness can cause pipe sticking and increase friction between pipes and the wellbore.

The potential use of nanoparticles (NPs) in drilling fluids has been widely studied due to their unique physical and chemical properties. These particles are in the nano scale range, typically between 1-100nm, and have a high surface area to volume ratio. This means that small amounts of NPs can have a significant impact on the properties of the drilling fluid.

2. Effect of nanoparticles on water-based mud characteristics and performance

The utilization of water-based mud in drilling operations has gained popularity in recent years due to environmental and financial considerations [3]. Bentonite suspensions in water have been widely used in the drilling industry for petroleum, gas, and geothermal exploration [4]. In addition, the incorporation of nanotechnology in the oil and gas sector has seen a steady increase over the past ten years[5].

3. Enhancement of rheological and filtration properties

Mohammed (2016) investigated the effect of different concentrations of iron oxide nanoparticle (Fe_2O_3) on the rheological properties and weight loss of water-based bentonite fluid at differing temperatures and concentrations of bentonite. Based on figure 1, it is showed that yield point and plastic viscosity is reduced by increasing temperature and these parameters are increased by increasing NPs and bentonite concentration[4].

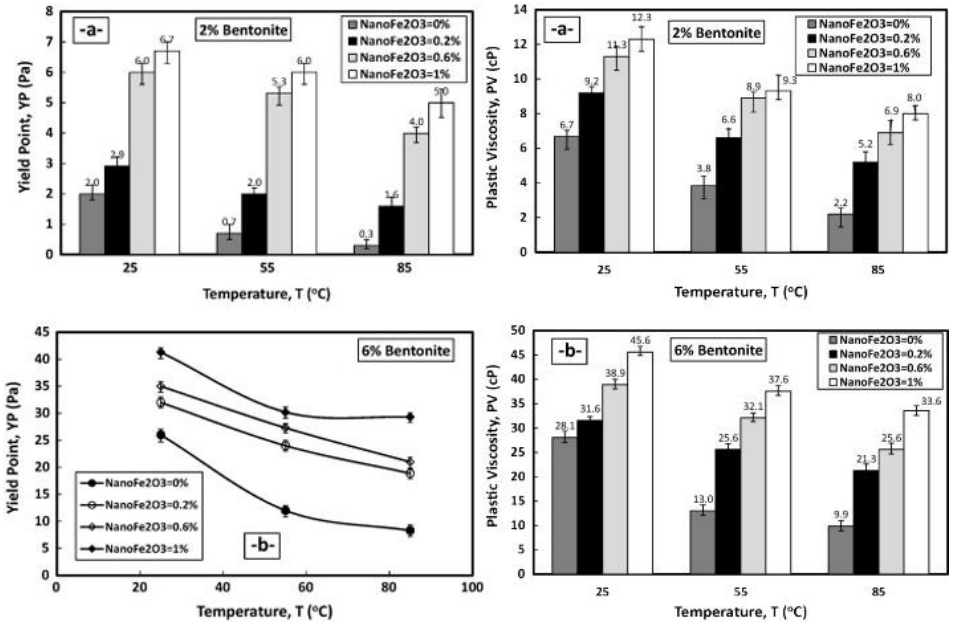


Fig 1- Variation of yield point and plastic viscosity with temperature for bentonite drilling mud with different concentration of ferric oxide a) 2% bentonite b) 6% bentonite [4].

Silica nanoparticles were utilized to develop a novel shear thickening fluid (STF) by Al-Olayan and Katz (2017), which has the capability to create a highly viscous gel under high-shear rate and high-temperature conditions[6].

Alshubbar et al (2017) used chemically and mechanically generated barite NPs to reduce friction and improve rheological behavior of mud. Based on figure 2 and 3, they showed that 0.5 wt% of chemically generated barite NP is the optimum concentration to improve rheological behavior and reduce friction factor[7].

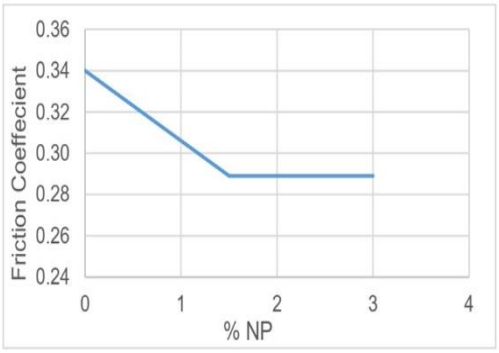


Figure 2: Friction coefficient of different concentration of chemically generated barite

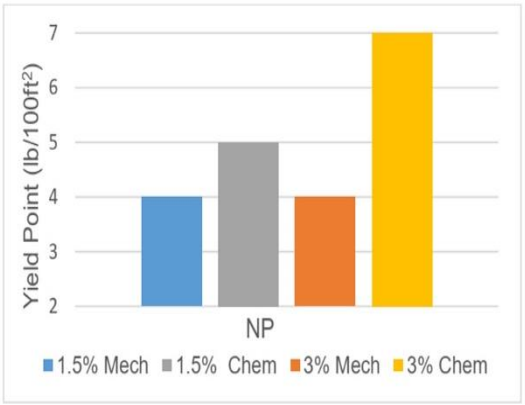


Figure 3: Yield point of mechanically and chemically generated barite NPs [7].

Silicon nanoparticles have been shown to effectively reduce loss circulation and differential sticking by creating a thin and impermeable mud cake, as demonstrated by Javeri et al [8]. They found that the addition of silicon nanoparticles did not have a significant impact on the rheological properties of the drilling fluid, but did lead to a 34% decrease in mud cake thickness, as shown in Table 1 of their study.

Table 1. Effect of NPs on mud cake thickness [7].

Initial mud cake thickness (inch)	Adding 3% by volume of silicon nanoparticles mud (inch)	Reduction in mud cake thickness (percentage)
6.32	4.32	.34%

Fakoya and Shah (2014) studied the effect of different samples that contain nanosilica, surfactant and polymer on the filtration of drilling fluid. They used different concentrations of nanosilica (0.058, 0.24 and 0.4 wt %) with the size of 20nm. In this research, they showed that in surfactant-based fluid (SBF) and polymer fluids, addition of NPs decreases cumulative filtrate volume and the optimum concentration of NPs is 0.24 wt%. They also investigated the effect of nanosilica on filtration properties of two fluids: 1-Blend A which contains 75% vol surfactant plus 25% vol polymer 2- Blend B which contains 25% vol surfactant plus 75% vol polymer. They showed that in both fluids, addition of NPs reduces filtration volume. In blend A, by increasing concentration of NPs, filtration volume is decreased while in blend B, by increasing concentration of NPs, filtration volume is increased[9].

Akhtarmanesh et al (2016) investigated the plugging capability of a weighted water-based mud that contains ground nutshells and barite nano-micro particles. In this research, barite nano-micro particles are prepared mechanically and chemically. They demonstrated that the use of a combination of 50 ppb nutshells and mechanically generated barite nano-micro particles resulted in the most effective performance, increasing sealing pressure by over 205% [10]. Loggins et al (2017) conducted a study to examine the impact of varying barite nanoparticle concentrations on the fluid loss characteristics of drilling mud. They utilized both chemically synthesized and mechanically generated nanoparticles, and found that an increase in NP concentration led to a substantial reduction in fluid loss for both types of NPs. In their study, Table 2 revealed that chemically synthesized nanoparticles were more efficient in decreasing fluid loss in comparison to those that were mechanically generated[5].

Table 2. Fluid loss reduction percentages for 2-5-micron filter paper size [5].

Test Fluid	**Fluid Loss (ml)**	**%Reduction**
Base Case	6.6	0%
1.5% Mechanical	6.2	6%
3.0% Mechanical	5.8	12%
1.5% Chemical	5.8	12%
3.0% Chemical	5.2	21%

Mahmoud et al (2017) examined characteristics of the filter cake which is produced by calcium bentonite-based mud contain different concentrations of ferric oxide NP at HP-HT condition. They used Indiana lime-core discs to simulate the filter medium. Based on figure 4, they showed that the 0.5 wt% of ferric oxide NP has the best efficient at filter cake thickness and filtration volume[11].

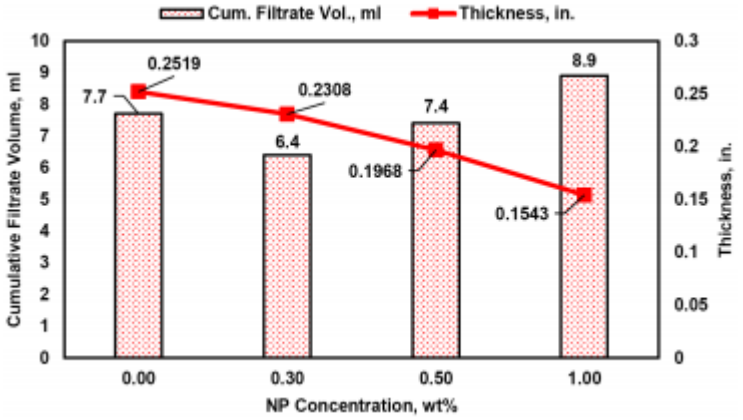


Figure 4: Cumulative filtrate volume and filter cake thickness at HP-HT condition[11].

Vipulanandan et al (2018) used nanoclay in different concentrations of hydrophilic bentonite-based mud to enhance fluid loss volume. The size of nanoclay in this research were in range of 12nm to 20nm. They showed that addition of 1% nanoclay with 8% bentonite to WBM at 25C reduces the fluid loss volume to zero. In this research, it is indicated that by increasing concentration of nanoclay and bentonite, mud cake thickness increases[12].

Mahmoud and Hisham (2018) investigated the impact of ferric oxide (Fe_2O_3), magnetic iron oxide (Fe_3O_4), zinc oxide (ZnO) and silica (SiO_2) nanoparticles at 7 wt% of Ca-bentonite-based totally fluid on the filtration extent and dust cake thickness. From Figure 5, they showed that ferric oxide and magnetic iron oxide improve the filtration volume and thickness of the mud cake thickness, but zinc oxide and silica nanoparticles have adverse performance compared with based fluid. They showed that 0.5% by weight of ferric oxide has the best performance to improve the filter cake thickness, filter volume and decrease formation damage[13].

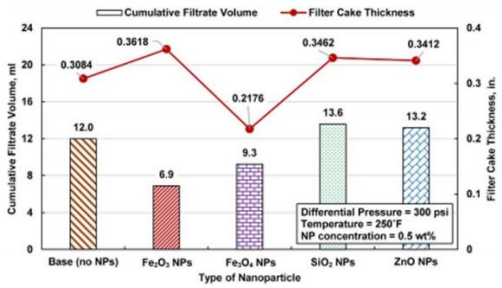


Figure 5: cumulative filtrate volume and filter cake thickness for base fluid and nano mud at HP-HT

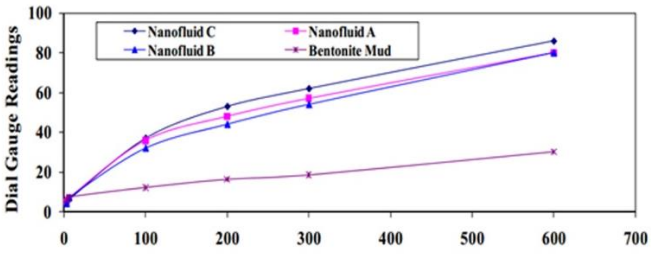


Figure 6: comparison of rheological behavior of bentonite mud and

Srivista and Ziaja (2011) studied the effect of different combinations and concentrations of Bio Polymer – Mixtures of surfactant fluids, containing both silica and fluorescent nanoparticles as fluid loss additives. They showed that the polymer-surfactant blend has a better performance in rheological behavior compared to Bio – polymer-based liquid or surfactant-based fluid. Though they showed that nano particles-based polymer – surfactant blend has significant performance to reduce filtration volume and by increasing the concentration of nano silica, filtration volume decreases[14].

Amanullah et al (2011) investigated the effect of three various NPs on the rheological and filtration properties of drilling fluid. In this research the concentration of NPs is 0.5 ppb (0.14 %w/w). They

showed that nanofluids have better performance in rheological properties compared with bentonite mud which is shown in figure 6[15].

They also showed that small amount of NPs have significant effect to improve fluid loss volume and mud cake thickness. In this research, it is observed that drilling fluid with NPs compared with other fluids without NPs has lower amount of solid particles that increases the rate of penetration.

Vryzas et al (2015) studied the effects of iron oxide (Fe_2O_3) and silica nanoparticles (SiO_2) on the rheological behavior and filtration volume of drilling fluid. Based on figure 7 and 8 they showed that addition of iron oxide has significant modification on rheological behavior and increases the yield stress at different temperature, but addition of nanosilica decreases the yield stress at different temperature[16].

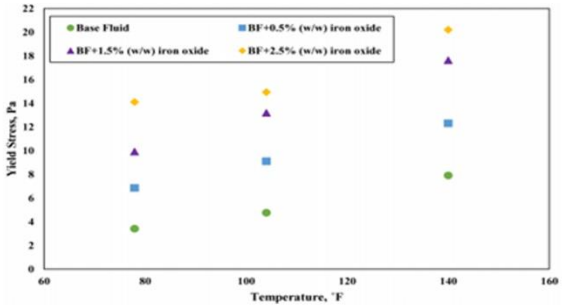


Figure 7: yield stress as a function of temperature for the samples have different concentration of iron oxide nanoparticles [16].

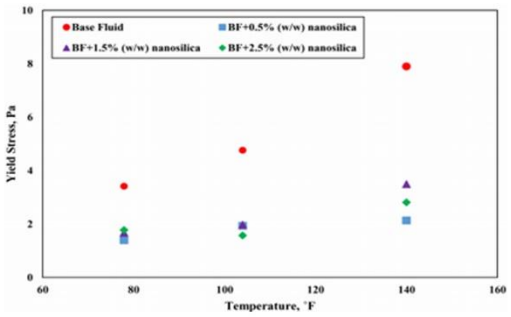


Figure 8: The yield stress of samples with varying concentrations of silica nanoparticles was measured and plotted as a function of temperature

They showed that addition of iron oxide decreases filtration volume of mud, but nanosilica compared with base fluid has adverse performance and increases filtration volume in LP-LT and HP-HT conditions. Filter cake thickness increases with addition of NPs. based on table 3 they showed that the optimum concentration of iron oxide is 0.5 wt%[16].

Table 3. Filtration and filter cake characteristics for different samples containing iron oxide nanoparticles at HP-HT[16].

Concentration of nanoparticles % (w/w)	0.0	0.5	1.5	2.5
filtration volume at 30 min, ml	12.0	6.9	9.0	11.9
filter cake thickness, in	0.308	0.361	0.433	0.476
filter cake weight, g	22.5	20.0	27.4	27.6

In the study conducted by Aftab et al (2016), five different borehole sludge systems were examined with the goal of improving rheological properties and inhibiting shale. These systems included potassium chloride (KCl) as the base sludge, KCl mixed with partial hydrolytic polyacrylamide (PHPA), KCl mixed with graph nanoplatelets (GNP), KCl mixed with nano silica, and KCl mixed with multi-walled carbon nanotubes (MWCNT). The results indicated that the addition of 0.1 ppb of MWCNT and nano silica resulted in a 32% and 33% decrease in shale volume, respectively. The basic sludge and KCl/polymer sludge systems also showed a 30% and 24% decrease in shale volume. The study concluded that incorporating nanoparticles into the KCl sludge system is more effective than other methods[17].

Al-Zubaidi et al (2016) conducted a study to evaluate the impact of nano-bentonite and nano-chemical additives on the rheological and filtration properties of drilling fluid. They used both local and commercial bentonite in their experiments. In the first experiment, they mixed Iraqi clay, used as the base drilling fluid, with nano-commercial bentonite and nano-Iraqi clay at various concentrations (6, 10, 15, and 20 wt% for base fluid and 1, 2, 3, and 4 wt% for nano-additives). However, the results of this experiment did not show any improvement in the properties of the drilling fluid. In the second experiment, they used commercial bentonite and added nano-commercial bentonite and nano-chemical materials (MgO, TiO_2, and graphene) at different concentrations (0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, and 0.4 wt%). The results of this experiment indicated that the best results were obtained by the addition of MgO, which resulted in a 35% decrease in filter loss and an increase in the yield point value[18].

Salih et al (2016) investigated the impact of nanosilica, with a size of 5.7nm and at concentrations of 0.1, 0.3, 0.5, and 0.7 wt%, on two water-based drilling fluids with different pH values. They found that concentrations of nanosilica between 0.1-0.3 wt% had the greatest effect. According to figures 1-10, an increase in pH resulted in significant flocculation in the base mud, but adding a small concentration of nanosilica created a mud without any flocculation[19].

4. Improvement in torque and drag

Sedaghatzadeh et al (2016) investigated the amount of induced formation damage that caused by various nanoparticles geometry, particles aggregation and bore hole inclination. They showed that formation damage will be increased by increasing inclination of well. They used $CaCo_3$ NPs, SiO_2 NPs and multi walled carbon nano tube in this research. They showed that type, shape and size of NPs have significant effect on induced formation damage. Figure 9 shows the shape and aggregate structure of these NPs[20].

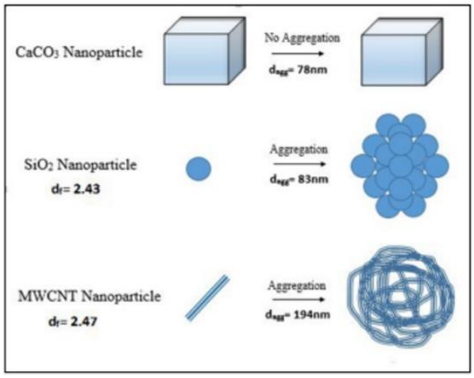


Figure 9: Shape and aggregate structure of CaCo3 NPs, SiO2 NPs and multi walled carbon nano tube [20].

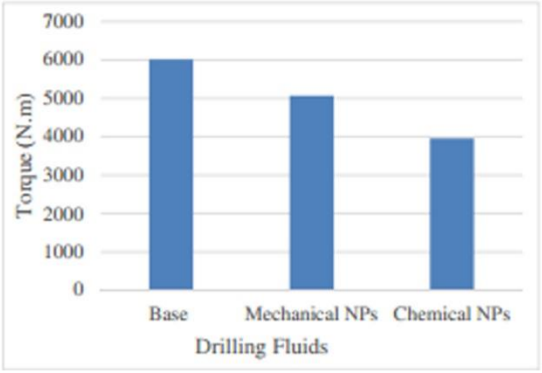


Figure 10: Effect of normal barite and chemically and mechanically generated barite NPs on torque [21].

They showed that NPs with tubular shape creates the highest mud cake quality and NPs with cubical shape have the lowest mud cake quality.

Caldarola et al (2016) examined the impact of barite nanoparticles (NPs) on reducing the friction factor between the drillstring and wellbore. In their research, they compared normal barite samples to those that were enhanced with chemically and mechanically generated barite NPs. According to figure 10 in their study, they found that the chemically produced barite NPs resulted in a greater reduction in torque and friction factor compared to the control samples[21].

Krishnan et al (2016) conducted research on the impact of boron-based nanomaterial enhanced additive (PQCB) on the lubricity, drag, ROP and fluid loss volume of two water-based muds with densities of 10ppg and 13.5ppg. They found that the addition of the additive decreased torque and drag

and that the NPs in the 10ppg drilling fluid had a greater reduction in torque and drag compared to the 13.5ppg drilling fluid. They also observed that the addition of NPs resulted in an improvement of PV, YP and gel strength, leading to better hole cleaning and ROP. Field trials in Myanmar revealed that ROP increased from 3mph to 9mph as a result of using this additive[3].

Although water-based drilling fluids are preferred for economic reasons, oil-based and synthetic-based drilling fluids show better performance in shale inhibition, bit lubrication and torque reduction[21].

5. Conclusions

Based on the researches on application of NPs, it can be concluded that:

1- As investigated in this study, some NPs are used as a single-functional material. Drilling fluid should perform various function during drilling operation, so it should be designed as a multi-functional fluid.
2- The effect of NPs does not increase by increasing NPs concentration. The results show that most of the NPs have highest impact on drilling fluid efficiency in an optimum concentration.
3- The effect of NPs on drilling fluid characteristics increases by decreasing the size of NPs or increasing surface area of NPs. Also the mud cake thickness reduces.
4- By changing drilling fluid condition such as temperature, PH value etc. NPs have various effect on drilling fluid characteristics.
5- All of the NPs does not improve drilling fluid characteristics. So they should be selected based on drilling operation condition.

The impact of nanoparticles on water based drilling fluids can vary depending on the type and concentration of NPs used. In general, NPs can improve the rheological properties of the drilling fluid, such as increasing its viscosity and reducing fluid loss. This can lead to better control of the drilling process and improved wellbore stability. NPs can also enhance the thermal stability and lubricity of the drilling fluid, which can reduce friction and wear on drilling equipment. However, the use of NPs in drilling fluids can also lead to potential environmental concerns, such as the release of NPs into the surrounding soil and water. Further research is needed to fully understand the potential benefits and risks of using NPs in water based drilling fluids.

The impact of nanoparticles (NPs) on various parameters of water-based drilling fluids has been studied in several research studies. Some of the key parameters that have been examined include:

1- Viscosity: NPs have been shown to increase the viscosity of water-based drilling fluids, which can help to improve the fluid's ability to carry cuttings and reduce filtration rate.
2- Rheology: NPs have been shown to improve the rheological properties of water-based drilling fluids, which can help to reduce fluid loss and improve the fluid's ability to carry cuttings.
3- Thermal stability: NPs have been shown to enhance the thermal stability of water-based drilling fluids, which can help to prevent fluid breakdown and maintain fluid viscosity at high temperatures.
4- Lubrication: NPs have been shown to improve the lubrication properties of water-based drilling fluids, which can help to reduce friction and wear on drilling equipment.
5- Inhibition of bacteria growth: NPs have been shown to inhibit the growth of bacteria in water-based drilling fluids, which can help to prevent bacterial-induced corrosion and maintain fluid quality.

6- Stability of wellbore: NPs can help to stabilize the wellbore and prevent formation damage.

It's important to note that the impact of NPs on these parameters can vary depending on the type and concentration of NPs used, as well as the specific drilling environment. Also, the use of NPs in drilling fluids is still a relatively new field of research and more studies are needed to fully understand the potential benefits and negative impacts of NPs on water-based drilling fluids.

References

[1]. Davoodi, S., AR SA, S Jamshidi, AF Jahromi., A novel field applicable mud formula with enhanced fluid loss properties in high pressure-high temperature well condition containing pistachio shell powder. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018. 162: p. 378-385.

[2]. Ahmad, H.M., MS Kamal, M Murtaza, MA. Al-Harthi. Improving the drilling fluid properties using nanoparticles and water-soluble polymers. in SPE Kingdom of Saudi Arabia annual technical symposium and exhibition. 2017. OnePetro.

[3]. Krishnan, S., Z.Abyat, C.Chok. Characterization of boron-based nanomaterial enhanced additive in water-based drilling fluids: a study on lubricity, drag, ROP and fluid loss improvement. in SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference and Exhibition. 2016. OnePetro.

[4]. Mohammed, A.S., Effect of temperature on the rheological properties with shear stress limit of iron oxide nanoparticle modified bentonite drilling muds. Egyptian journal of petroleum, 2017. 26(3): p. 791-802.

[5]. Loggins, S.M.J., C.Cunningham, S. Akhtarmanesh, B. Gunter, G. Hareland. The Effect of Mechanically and Chemically Generated Barite Nanoparticles on the Reduction of Fluid Filtrate. in 51st US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium. 2017. OnePetro.

[6]. Al-Olayan, A.M., A.Alexander-Katz. Alexander-Katz. New shear thickening dilatancy dispersion based on nano-silica beads for Oilfield applications. in Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference. 2017. OnePetro.

[7]. Alshubbar, G.D., TN.Coryell, A.Atashnezhad, S.Akhtarmanesh, G.Hareland. The effect of barite nanoparticles on the friction coefficient and rheology of water based mud. in 51st US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium. 2017. OnePetro.

[8]. Javeri, S.M., ZW.Haindade, CB.Jere. Mitigating loss circulation and differential sticking problems using silicon nanoparticles. in SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference and Exhibition. 2011. OnePetro.

[9]. Fakoya, M.F., SN.Shah. Shah. Enhancement of filtration properties in surfactant-based and polymeric fluids by nanoparticles. in SPE Eastern Regional Meeting. 2014. OnePetro.

[10]. Akhtarmanesh,S., M.Al-Saba, AE.Cedola, R.Qader, VT.Caldarola, G.Hareland, R.Nygaard. Barite nano-micro particles with LCM seals fractured form better in weighted water based drilling fluids. in 50th US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium. 2016. OnePetro.

[11]. Fakoya, M.F., SN.Shah. Characterization of filter cake generated by nanoparticle-based drilling fluid for HP/HT applications. in SPE international conference on oilfield chemistry. 2017. OnePetro.

[12]. Vipulanandan, C., A.Mohammed, R. G. Samuel. Fluid loss control in smart bentonite drilling mud modified with nanoclay and quantified with Vipulanandan fluid loss model. in Offshore technology conference. 2018. OnePetro.

[13]. Mahmoud, O., H Nasr-El-Din. Formation damage assessment and filter cake characterization of NPs/Ca-Bentonite fluids for drilling harsh environments using computed-tomography scan. in SPE Trinidad and Tobago section energy resources conference. 2018. OnePetro.

[14]. Srivatsa, J.T., MB.Ziaja. An experimental investigation on use of nanoparticles as fluid loss additives in a surfactant-polymer based drilling fluids. in International petroleum technology conference. 2011. OnePetro.

[15]. Amanullah, M., MK.Al-Arfaj, Z.Al-Abdullatif. Preliminary test results of nano-based drilling fluids for oil and gas field application. in SPE/IADC drilling conference and exhibition. 2011. OnePetro.

[16]. Vryzas, Z., O.Mahmoud, HA.Nasr-El-Din, VC. Kelessidis. Development and testing of novel drilling fluids using Fe_2O_3 and SiO_2 nanoparticles for enhanced drilling operations. in International petroleum technology conference. 2015. OnePetro.

[17]. Aftab, A., AR.Ismail, ZH.Ibupoto. Ibupoto, Enhancing the rheological properties and shale inhibition behavior of water-based mud using nanosilica, multi-walled carbon nanotube, and graphene nanoplatelet. Egyptian journal of petroleum, 2017. 26(2): p. 291-299.

[18]. Al-Zubaidi, N.S., AA.Alwasiti, D.Mahmood. Mahmood, A comparison of nano bentonite and some nano chemical additives to improve drilling fluid using local clay and commercial bentonites. Egyptian journal of petroleum, 2017. 26(3): p. 811-818.

[19]. Salih, A.H., TA.Elshehabi, HI.Bilgesu. Bilgesu. Impact of nanomaterials on the rheological and filtration properties of water-based drilling fluids. in SPE Eastern regional meeting. 2016. OnePetro.

[20]. Sedaghatzadeh, M., K.Shahbazi, M.H. H.Ghazanfari, G. Zargar. Experimental investigation of self-repeating effect of different nanoparticles on internal mud cake formation by water-based drilling fluid in directional wells. in IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology Conference. 2016. OnePetro.

[21]. Caldarola, V.T., S.Akhtarmanesh, AE.Cedolam, R. Qader, G. Hareland. Potential directional drilling benefits of barite nanoparticles in weighted water based drilling fluids. in 50th US rock mechanics/geomechanics symposium. 2016. OnePetro.

بررسی خواص نانو ذرات بر ویژگی‌های سیال حفاری مبتنی بر پایه آبی: مروری

سیاوش پرتونیا *، سید علیرضا طباطبائی‌نژاد

دانشکده مهندسی نفت و گاز، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: s_partonia99@sut.ac.ir

چکیده:

موفقیت عملیات حفاری عمدتاً وابسته به عملکرد سیال حفاری می‌باشد. بسیاری از افزودنی‌های معمولی که به جهت ارتقاء مشخصه سیال حفاری افزوده می‌شود در شرایط دما و فشار بالا یا در شرایط نامتعارف دچار ناپایداری می‌شوند و کاربرد خود را از دست می‌دهند. در این مطالعه به بررسی اثر نانوذرات بر روی پارامترهای مختلف اثرگذار بر روی سیال حفاری ازجمله: رفتار جریانی، حجم تصفیه، چرب بودن و ضخامت کیک گل، پایداری چاه، اثرات دمایی و همچنین پایداری امولسیون گل پرداخته می‌شود. فاکتورهای مختلف مانند: غلظت، نوع، اندازه و شکل نانو ذرات و همچنین فاکتورهای اثرگذار بر روی سیال حفاری مانند دما و فشار که در فرمول‌بندی تأثیر گل بر روی کارکرد نانوذرات استفاده شده است. در این مطالعه اثر فاکتورهای مذکور بر روی گل‌های پایه آبی بررسی شده است. بر اساس تحقیقات پیشین می‌توان نتیجه گرفت که نانو ذرات به‌مراتب مؤثرتر از افزودنی‌های معمولی برای بهبود مشخصه‌ی سیال حفاری و غلبه بر مشکلات حفاری می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: مخازن نامتعارف، نانو ذرات، رفتار جریانی، گل پایه-آبی

An Investigation of Nanoparticles Properties on Oil Based Drilling Fluid Characteristics: A Review

Siavash Partonia*, Seyed-AlirezaTabatabaei-Nezhad

Faculty of Petroleum and Gas Engineering, Sahand University of Technology,Tabriz, Iran

Corresponding Author Email: s_partonia99@sut.ac.ir

ABSTRACT:

The depletion of many oil and gas reservoirs and the increase in demand for energy caused us to pay more attention to unconventional reservoirs. Up to now, many researchers used different Nanoparticles (NPs) for improving drilling fluid characteristics and overcoming drilling operation problems. In this research, the effect of NPs on different parameters of drilling fluid is investigated including rheological behavior, filtration volume, lubricity and thickness of mud cake, wellbore stability, thermal effect, and stability of emulsion muds. various effecting factors of drilling fluid such as PH, temperature, and Different properties such as concentration, type, size, and shape of NPs affect nanoparticles efficiency. In this paper, the effect of these factors on the characteristics of oil-based muds has been investigated. According to the literature, it can be concluded that in comparison to usual additives that are used in the drilling industry, nanoparticles are effective for not only improving drilling fluid characteristics but also overcoming drilling operation problems.

Keywords: *Drilling fluid, unconventional condition, Nanoparticles*

1. Introduction

Meantime of drilling a well, an appropriate drilling fluid is circulated in the well through drilling string and created a jet flow through bit nozzles while transferring the drilling cutting to the surface[1]. During drilling operation, drilling fluid performs different functions such as controlling subsurface pressure, transporting cuttings to the surface, maintaining wellbore stability, cooling and lubrication of drilling pipes and bit, etc. There will be many problems if drilling fluid is not designed correctly. Deep well drilling with bentonite drilling fluids at HP-HT condition severely affect the performance of drilling fluid in term of degradation and flocculation due to thermal induce swelling of bentonite[2]. Different factors such as cutting transfer, suspension of cuttings when the pumps are off, prevention of aggregation will be controlled using rheology behavior of mud. A proper mud should have high viscosity in low shear rates to transfer cuttings to the surface also it should have low viscosity in high shear rates like bit nozzles to reduce pressure drop and save energy of pump. Drilling fluid can reduce filtration invasion in to the formation and prevent formation damage or swelling of shales by creating thin and impermeable mud cake. A mud cake with high thickness cause pipe sticking and increasing friction between pipes and wellbore.

According to the studies on the physical and chemical properties of NPs, it is defined that NPs have high potential to use in formulation of muds in different conditions. The size of NPs is in nano scale (1-100nm). As it has been shown in figure 1, surface area will be increased by decreasing the size of particles. Therefore, a little amount of NPs is sufficient to impact on the mud characteristics.

2. Effect of nanoparticles on emulsion-based mud

Emulsion muds can be used in different conditions to overcome problems such as reducing friction between pipes and wellbore, prevent of shale swelling and reducing formation damage.

Emulsions are the colloidal systems that are stabilized with surfactant and contain water and oil. If water droplets are dispersed in oil, it is called invert emulsion mud and if oil droplets are dispersed in water, it is called emulsion mud. Compared with WBMs, emulsion muds have more rate of penetration and lower formation damage and in some conditions that exist high torque and drag, emulsion muds are more effective to reduce friction factor between drill string and wellbore resulting in reducing torque and drag. In unconventional conditions such as HP-HT, high salinity and depletion reservoirs, emulsion muds are better choice because they are more stable in HP-HT and high salinity conditions and have lower weight to drill depletion zones compared with WBMs.

Some emulsions stabilized with solid particles which are called Pickering emulsion. In these emulsions solid particles adsorbed at the oil-water interface and stabilize the droplets in place of surfactant. Figure 1 shows a sketch of a Pickering conflation and a classical (surfactant- grounded) conflation[3]. And Figure 2 shows a sketch of the NPs- surfactant- polymer conflation and surfactant-polymer conflation system[4].

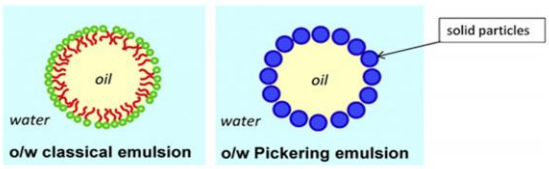


Fig 1- Sketch of a Pickering conflation and a classical (surfactant- grounded) conflation [3].

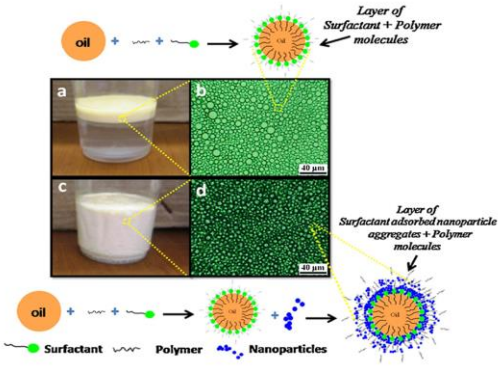


Fig 2- Sketch of NPs-surfactant-polymer emulsion and surfactant-polymer emulsion

Two parameters affect on the stability of these emulsions: 1-particle size and 2-wettability of particles. The smaller particle size makes smaller droplets of oil and water. Particles with dual wettability result in reducing of interfacial tension between water and oil. Therefore, NPs with dual wettability have high potential to make emulsion with more stability.

Tang et al (2014) studied stability of Pickering emulsion with Gold nanoparticle/graphene oxide hybrid (AuNP/GO) that formed from the disparate mass rates of $HAuCl_4$/GO at different conditions similar as oil painting water rate, the PH amount and mold and attention of electrolytes. Figure 3 shows the effect of different attention of AuNP/GO on stability and driblets of Pickering conflation[5].

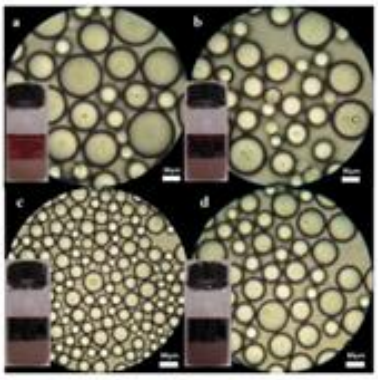


Fig 3 - Pickering mixes stabilized with AuNP/GO at different attention: a)0.1mg/ml b)0.25mg/ml c)0.5mg/ml d)0.7mg/ml HAuCl4/GO mass ratio:0.375. oil/water mass ratio: 1:2-[5].

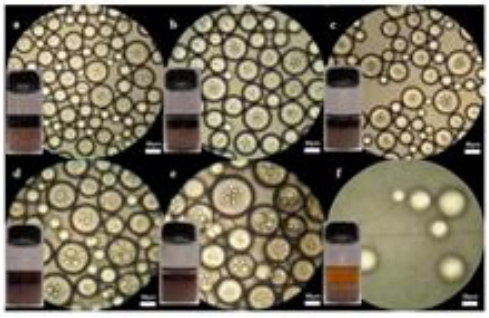


Fig 4- Pickering mixes stabilized by AuNP/GO made from different HAuCl4/GO mass rate: a)0.25 b)0.3 c)0.375 d)0.5 e)0.75 f)1.5. AuNP/GO concentration: 0.5 mg/ml, oil/water ration: 1:1-[5].

Grounded on figure 4, they showed that by adding the mass rate of $HAuCl_4$/GO, the drop size increases which depends on the increase of hydrophilicity of AuNP/GO.

They showed that adding the volume bit of the nonstop phase results in adding stability of Pickering conflation. Emulsions are more stable at low PH. Though they showed that the addition of electrolytes results in smaller droplet size and more stability of emulsions[5].

Wen et al (2014) investigated the effect of cellulose nanocrystal (CNCs) on stability of D-limonene Pickering emulsion. They also investigated the other factors such as ionic concentration, PH value and temperature on stability of Pickering emulsion and showed that stability of emulsions is reduced with low PH values and high salt concentration. Based on figure 5, they showed that by increasing temperature, stability of emulsion increases. And As observed in figure 6, by increasing concentration of CNCs, droplet size reduces and results in more stability of emulsion[6].

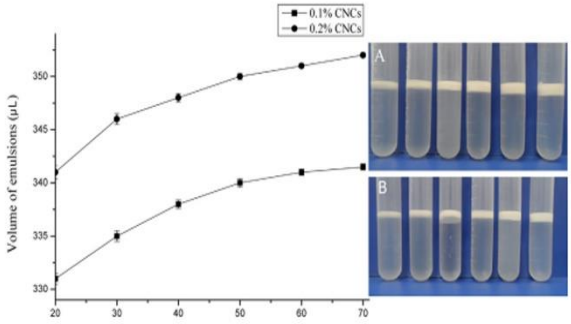


Fig 5 - Effect of temperature on voluminosity of conflation with A)0.2% w/w CNCs and B)0.1w/w CNCs[6].

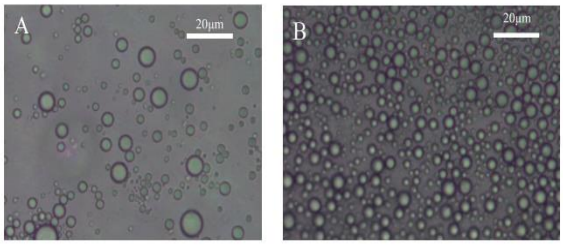


Fig 6- Pickering emulsions prepared with A)0.05% and B)0.2 CNCs. Oil/water ratio: 1:9 – [6].

Sharma et al (2014) investigated the rheological stability of oil in water (o/ w) Pickering conflation that's stabilized using nano silica- surfactant- polymer compared with conventional mixes that contain surfactant- polymer system at HP- HT conditions. They showed that Nanoparticle stabilized Pickering emulsions have more rheological stability compared with conventional emulsions due to more stability of viscosity at different conditions of pressure and temperature. Figure 7 shows impact of NPs concentration on rheological behavior and droplet size of Pickering emulsion. They showed that droplet size decreases by increasing NPs concentration[7].

Sharma et al (2014) investigated thermal stability of Pickering emulsion that is stabilized using NPs, surfactant and polymer. They used different concentrations of NPs as clay, SiO_2 and CuO. They also test the efficacy of PH value and salinity on the interfacial pull at different temperatures. As shown in figure 8, droplet size in surfactant-polymer stabilized emulsion increment by increasing temperature[7].

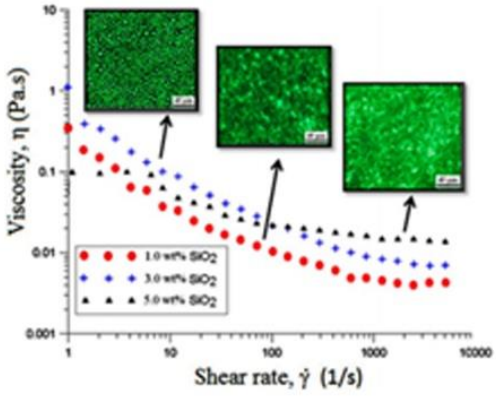


Fig 7- Effect of NPs concentration on the rheological behavior and droplet size of Pickering emulsion[7].

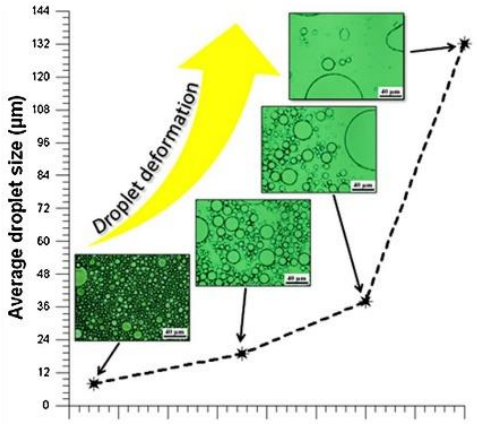


Fig 8- Droplet size of surfactant-polymer stabilized emulsion at different temperature[7].

They showed that thermal stability of NPs-surfactant-polymer systems are more than surfactant-polymer system. They also showed that addition of 1 wt% NaCl improves thermal stability of NPs-surfactant-polymer systems. Based on figure 9, they showed that by increasing PH value, droplet size and interfacial tension of Pickering emulsion systems decreases and results in more stability of Pickering emulsion system.

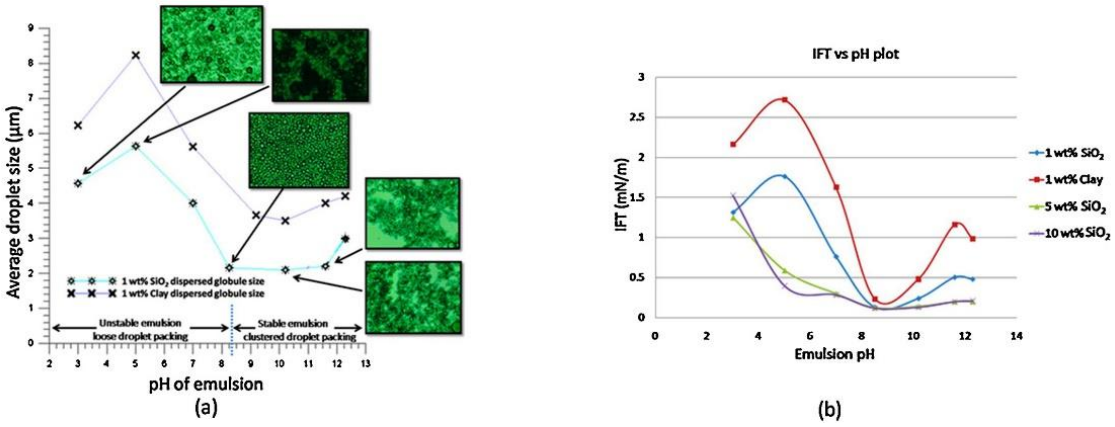


Fig 9,10- aftereffect of PH worth on the drop size, drop quilting, and IFT in NPs- surfactant- polymer stabilized conflation. a) average drop size vs PH b) IFT vs PH [7].

Figure 10 shows the aftereffect of temperature on coalescence stability in tours of IFT for NP-surfactant- polymer mixes and surfactant- polymer mixes. As shown below, 1 wt% clay nanoparticle plus 1 wt% NaCl has excellent droplet packing and better performance compared with other emulsions[7].

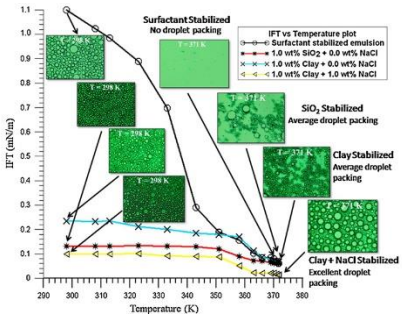


Fig 11- impact of temperature and NaCl at the IFT for surfactant-polymer and NPs-surfactant-polymer stabilized [7]. emulsions

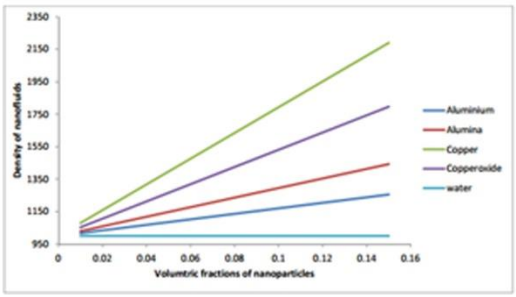


Fig 12- Effect of volume fraction of aluminum, copper and their oxides on density of system [8].

Mensah et al (2013) studied the effect of aluminum, copper and their oxides in the treatment of emulsion system. They showed that addition of NPs increases the density of the system and improves the stability of the system. Copper NPs have the best performance to increase the density of water. Figure 11 shows the effect of volume fraction of different NPs on density of the system[8].

Pan et al (2018) delved the result of nanoclay on the rheological actions and the electrical resistivity of artificial grounded fluid (SBF) at high temperatures. In this research, the ratio of oil/water was 50/50 and 70/30. They showed that addition of nanoclay improves plastic viscosity and yield point in both ratios. PV and YP increases, by increasing NPs concentration. They also showed that by increasing temperature and NPs concentration, electrical resistivity decreases[9].

3. Improvement in oil based mud

Up to now, many additives are used to improve drilling fluid characteristics but most of these additives are unstable in unconventional conditions. So, in these conditions oil-based muds (OBMs) can be used because these muds have more stability compared with water-based muds (WBMs) but due to increasing costs and environmental issues, it cannot be used.

Zakaria et al (2012) studied the effect of in-house NPs on characteristics of drilling fluid. The size of NPs in this research were 20-40nm. They showed that in LP-LT condition, addition of NPs reduces more than 70% of fluid loss volume and creates thin mud cake[10].

Contreras et al (2014) investigated the effect of iron-based NPs (NP1) and calcium-based NPs (NP2) on wellbore strengthening in Catoosa shale. They showed that NPs have strong interaction with clays, therefore, lower concentration of NPs is sufficient to improve wellbore strength. In this research it is indicated that maximum fracture pressure increases 20% and 30% using NP1 and NP2 respectively. They also showed that optimum concentration for both NPs is 0.5 wt%. It is observed that concentrations more than 0.5 wt% of NP1 have negative effect on wellbore strengthening and for NP2 the concentrations more than 0.5 wt% have little increase on maximum fracture pressure. They also examine this NPs on wellbore strengthening of sandstone and observed improvement in wellbore stability. also used these NPs and graphite to reduce filtration volume at both LP-LT and HP-HT conditions. In LP-LT condition they showed that by increasing concentration of NP1, NP2 and graphite, filtration volume reduces but for NP2, it is observed that concentrations of more than 0.5 wt% have negative effect on

filtration reduction. In HP-HT condition, they showed that by increasing concentration of NP2, fluid loss volume decreases but concentrations more than 0.5 wt% of NP1 have adverse effect on fluid loss volume. They also showed that in HP-HT condition, mud cake thickness is constant by addition NPs[11].

Zhang et al (2015) investigated the effect of micro-nano particle (MNP) and graphite on filtration properties in shale formation. Table 1 shows the mixing formulas of graphite and MNP[5].

Table 1. mixing formulas of graphite and MNP[5].

		MNP		
	Composition	0.5%	1.0%	2.0%
Graphite	0%	NF1	NF2	NF3
	0.5%	GF1	GF2	GF3

Result of fluid loss volume and mud cake thickness in LP-LT and HP-HT conditions is shown in table 2.

Table 2. fluid loss volume and mud cake thickness of the samples[5].

Composition		Thickness of mud cake (mm)		Filter loss (mL)	
		API	$HTHP$	FL_{API}	FL_{HTHP}
CS	NPT	1.90	1.80	10	7.4
	$90^{\circ}C, 16h$	0.48		4	
NF1	NPT	1.70	3.22	7	3.4
	$90^{\circ}C, 16h$	0.80		2.8	
NF2	NPT	1.28	1.16	6.2	3.2
	$90^{\circ}C, 16h$	0.72		2.4	
NF3	NPT	1.08	2.44	4.8	2.4
	$90^{\circ}C, 16h$	0.62		2	
GF1	NPT	1.74	2.76	7.4	3
	$90^{\circ}C, 16h$	0.66		2	
GF2	NPT	1.54	2.32	7.2	2.8
	$90^{\circ}C, 16h$	0.62		1	
GF3	NPT	1.10	2.16	5.8	2
	$90^{\circ}C, 16h$	0.50		0.8	

Based on results, they showed that addition of MNP to drilling fluid plugs the micro fractures that improves wellbore stability [5].

Noah et al (2016) investigated the effect of nanocomposites-based zinc oxide (ZnO) and modified calcium carbonate ($CaCo_3$) NPs on the rheological behavior at HP-HT condition. They showed that

using polymer nanocomposite, apparent viscosity, plastic viscosity and yield point increases at high temperature. The result of this research shows that addition of polymer nanocomposites decreases fluid loss and increases electrical stability at HP-HT condition[12].

Akhtarmanesh et al (2017) introduced a model to illustrate the relationship between wellbore strength and HP-HT filtration in shale and sandstone cores. They used calcium-based, iron based NPs and graphite in oil based mud. They showed that filtration reduction by calcium based and iron based NPs increases fracture pressure at different permeabilities. The below correlation that obtained using differential evolution and a best fit, shows the relationship between wellbore strength and HP-HT filtration that permeability has a limit effect on increasing fracture pressure.

$$P_{fb} = 4.5149 \times FR^{0.6489} \times K^{0.0790}$$

In this correlation, P_{fb} is fracture breakdown pressure, FR is filtration reduction and K is permeability[13].

4. Conclusions

Based on the researches on application of NPs, it can be concluded that:

1- As investigated in this study, some NPs are used as a single-functional material. Drilling fluid should perform various function during drilling operation, so it should be designed as a multi-functional fluid.

2- The effect of NPs does not increase by increasing NPs concentration. The results show that most of the NPs have highest impact on drilling fluid efficiency in an optimum concentration.

3- The effect of NPs on drilling fluid characteristics increases by decreasing the size of NPs or increasing surface area of NPs. Also the mud cake thickness reduces.

4- By changing drilling fluid condition such as temperature, PH value etc. NPs have various effect on drilling fluid characteristics.

5- All of the NPs does not improve drilling fluid characteristics. So they should be selected based on drilling operation condition.

Nanoparticles (NPs) have been studied for their potential to improve drilling fluid performance in oil and gas drilling operations. NPs are particles with dimensions in the nanometer scale, and they can have unique properties that make them useful for specific applications.

NPs can be added to drilling fluids to enhance their properties such as viscosity, rheology, thermal stability, and lubrication. They can also be used to improve the fluid's ability to carry cuttings and to reduce the fluid's filtration rate. Additionally, NPs can be used to stabilize the wellbore, prevent formation damage, and inhibit corrosion.

It is important to note that the use of NPs in drilling fluids is still a relatively new field of research and further studies are needed to fully understand their potential benefits and potential negative impacts.

Furthermore, the implementation of nanoparticles for drilling fluid must be done with caution, as it may also have negative impacts such as toxicity, environmental impacts and potential health hazards.

There are several potential areas for future research on the use of nanoparticles (NPs) as binders to improve drilling fluid performance. Some of these include:

1. Developing new types of NPs: Researchers are working on developing new types of NPs with specific properties that can improve drilling fluid performance. For example, NPs made of polymers or carbon-based materials could be developed to enhance the fluid's ability to carry cuttings and reduce filtration rate.

2. Optimizing NP concentration: Researchers are working to optimize the concentration of NPs in drilling fluids to achieve the best performance while minimizing negative impacts such as toxicity and environmental impacts.

3. Investigating the long-term effects of NPs: Long-term studies are needed to fully understand the potential negative impacts of NPs on the environment and human health.

4. Developing NP-based drilling fluids: Researchers are working to develop new drilling fluids that are specifically designed to take advantage of the unique properties of NPs.

5. Combining NPs with other additives: Researchers are working to combine NPs with other additives, such as surfactants or polymers, to achieve synergistic effects and enhance drilling fluid performance.

6. Studying the behavior of NPs in different drilling environments: NPs may behave differently in different drilling environments, such as high-pressure, high-temperature conditions, and more research is needed to understand how they behave in these conditions.

Overall, the use of NPs as binders to improve drilling fluid performance is a promising area of research, but more studies are needed to fully understand their potential benefits and negative impacts.

References

[1]. Davoodi, S., A.Ramezani, S.Jamshidi, AF.Jahromi, A novel field applicable mud formula with enhanced fluid loss properties in high pressure-high temperature well condition containing pistachio shell powder. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018. 162: p. 378-385.

[2]. Ahmad, HM., MS.Kamal, M.Murtaza, M.Al-Harthi. Improving the drilling fluid properties using nanoparticles and water-soluble polymers. in SPE Kingdom of Saudi Arabia annual technical symposium and exhibition. 2017. OnePetro.

[3]. Chevalier, Y., MA.Bolzinger, Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013. 439: p. 23-34.

[4]. Sharma, T., GS.Kumar, BH.Chon, JS Sangwai, Thermal stability of oil-in-water Pickering emulsion in the presence of nanoparticle, surfactant, and polymer. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. 22: p. 324-334.

[5]. Tang, M, X.Wang, F. Wu, Y.Liu, S. Zhang, X. Pang, X. Liu, S.Zhang, X.Pang, X,Lia, Au nanoparticle/graphene oxide hybrids as stabilizers for Pickering emulsions and Au nanoparticle/graphene oxide@ polystyrene microspheres. Carbon, 2014. 71: p. 238-248.

[6]. Wen, C., Q.Yuan, H.Liang, F.Vriesekoop., Preparation and stabilization of d-limonene Pickering emulsions by cellulose nanocrystals. Carbohydrate polymers, 2014. 112: p. 695-700.

[7]. Sharma, T., GS.Kumar, BH.Chon, JS.Sangwai., Viscosity of the oil-in-water Pickering emulsion stabilized by surfactant-polymer and nanoparticle-surfactant-polymer system. Korea-Australia Rheology Journal, 2014. 26: p. 377-387.

[8]. Amarfio, EM., O.Aborisade, S.Mohammed. Effects of Nano-Particles (al, al2o3, cu, cuo) in Emulsion Treatment and Separation. in SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition. 2013. OnePetro.

[9]. Pan, D., C.Vipulanandan, N.Amani, SA.Reddy, CG.Chockalingam. Effects of nanoclay on the rheological properties and resistivity of synthetic based drilling fluids under high temperature. in Offshore technology conference. 2018. OnePetro.

[10]. Zakaria, MF., M.Husein, G.Hareland. Novel nanoparticle-based drilling fluid with improved characteristics. in SPE international oilfield nanotechnology conference and exhibition. 2012. OnePetro.

[11]. Contreras, O., G.Hareland, M.Husein, R.Nygaard, M.Alsaba. Experimental investigation on wellbore strengthening in shales by means of nanoparticle-based drilling fluids. in SPE annual technical conference and exhibition. 2014. OnePetro.

[12]. Noah, AZ., MA-El.Semary, AM.Youssef, M.A.El-Safty., Enhancement of yield point at high pressure high temperature wells by using polymer nanocomposites based on ZnO & CaCO3 nanoparticles. Egyptian Journal of Petroleum, 2017. 26(1): p. 33-40.

[13]. Akhtarmanesh, S., A.Atashnezhad, G.Hareland, R. Nygaard. Application of differential evolution to predict wellbore strengthening from drilling fluid containing nanoparticles HPHT filtration test results. in 51st US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium. 2017. OnePetro.

[14]. Akhtarmanesh, S., M.Al-Saba, AE.Cedola, R.Qader, VT.Caldarola, G.Hareland, R.Nygaard. Barite nano-micro particles with LCM seals fractured form better in weighted water based drilling fluids. in 50th US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium. 2016. OnePetro.

[15]. Alshubbar, GD., TN.Coryell, A.Atashnezhad, S.Akhtarmanesh, G.Hareland. The effect of barite nanoparticles on the friction coefficient and rheology of water based mud. in 51st US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium. 2017. OnePetro.

[16]. Alvi, MA., M.Belayneh, A.Saasen, BS. Aadnøy. The effect of micro-sized boron nitride BN and iron trioxide Fe2O3 nanoparticles on the properties of laboratory bentonite drilling fluid. in SPE Norway one day seminar. 2018. OnePetro.

[17]. Contreras, O., G.Hareland, M.Husein, R.Nygaard, M.Alsaba. Wellbore strengthening in sandstones by means of nanoparticle-based drilling fluids. in SPE deepwater drilling and completions conference. 2014. OnePetro.

[18]. Contreras, O., G.Hareland, M.Husein, R.Nygaard, M.Alsaba. Application of in-house prepared nanoparticles as filtration control additive to reduce formation damage. in SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control. 2014. OnePetro.

[19]. Loggins, SMJ., C.Cunningham, S. Akhtarmanesh, B. Gunter, G. Hareland. The Effect of Mechanically and Chemically Generated Barite Nanoparticles on the Reduction of Fluid Filtrate. in 51st US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium. 2017. OnePetro.

[20]. Vipulanandan, C., A.Mohammed, R. G. Samuel. Fluid loss control in smart bentonite drilling mud modified with nanoclay and quantified with Vipulanandan fluid loss model. in Offshore technology conference. 2018. OnePetro.

بررسی خواص نانو ذرات بر ویژگی‌های سیال حفاری مبتنی بر پایه نفتی: مروری

سیاوش پرتونیا*، سید علیرضا طباطبائی‌نژاد
دانشکده مهندسی نفت و گاز، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: s_partonia99@sut.ac.ir

چکیده:

افت فشار مخازن نفت گاز و درنتیجه کاهش تولید آن‌ها، همچنین افزایش تقاضا برای انرژی، توجهات را به سمت استفاده از مخازن غیرمتعارف سوق داده است. تاکنون، بسیاری از محققان برای بهبود مشخصات سیال حفاری و غلبه بر مشکلات ناشی از عملیات حفاری، از نانوذرات مختلفی استفاده نموده‌اند. در این مطالعه به بررسی تأثیر نانوذرات بر روی پارامترهای مختلف سیال حفاری از جمله، رفتار جریانی، حجم تصفیه، چرب بودن و ضخامت کیک گل، پایداری چاه، اثرات دمایی و پایداری امولسیون گل پرداخته شده است. فاکتورهای تأثیرگذار مانند؛ پی اچ[1] و دما، همچنین فاکتورهای مختلف از جمله؛ غلظت، نوع، اندازه و شکل نانو ذرات بر روی عملکرد و بازدهی آن‌ها تأثیر گذارد می‌باشند. در این مقاله اثر فاکتورهای مذکور بر روی مشخصه گل‌های پایه-نفتی بررسی شده است. بر اساس تحقیقات گذشته، می‌توان استنتاج نمود که در مقایسه با افزودنی‌های معمولی استفاده شده در صنعت حفاری، نانوذرات نه‌تنها کارایی بهتری دارند بلکه باعث بهبود سیال حفاری و غلبه بر مشکلات ناشی از عملیات حفاری می‌شوند.

واژه‌های کلیدی: مخازن نامتعارف، نانو ذرات، رفتار جریانی، گل پایه-نفتی

1-potential of hydrogen

Investigation of Combustion Characteristics in Porous Media Using CFD Methods

Mohammad Irani *, Yaghoub Behjat

Research Institute of Petroleum Industry, P.O.Box 18745-4163, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: iranim@ripi.ir

ABSTRACT:

Combustion problems and high pollutants emissions motivate researchers to enhance combustion process. Therefore, it requires an optimum combustor design for efficient burning. Porous media burner (PMB) has been widely investigated and proven to be well suited for gas fuels combustion. In the present research combustion of methane - air mixture has been studied numerically using FLUENT software. The user defined function (UDF) was used to so extend the ability of FLUENT for considering energy equation for solid phase and radiation term. The effects of feed flow rate, the equivalence ratio and thermal conductivity of porous media were investigated on combustion quality. The results show that temperature and species profiles changes considerably at the interface of porous media and near the wall. Considering gas and solid temperatures reveals that the conductivity of porous media has a significant effect on suitable distribution of flame. The obtained results show that the flame is distributed on porous media uniformly, despite conventional burners which the flame is local.

Keywords: *Combustion, Porous media, Radiation, flame, CFD, UDF*

1.Introduction

Complete oxidation of methane (COM) in porous media (PM) has been a subject of research for over half a century because flame in a porous medium differs from flame in the conventional burners because its presence causes different heat transfer mechanisms, since, for the same volume, the emissive and absorptive power of thermal radiation of the porous media are much higher than those of gas. However, it has not found wide spread applications in processes. The main principles of filtration combustion (excess enthalpy combustion) were formulated in the works by Weinberg [1]. Many researchers have performed experiments following these early attempts and the models of combustion within porous burners have steadily become more sophisticated as computational capabilities have been improved [2,3]. Tong et al. [4] studied radiative heat transfer within porous media. Their results showed that, to maximize radiant output, the porous layers should be optically thick and the porous medium of the layer should be highly back-scattering. Hsu et al. [5–7] extended the modeling work of Chen et al. [8] by adding detailed chemical kinetics and using the YIX method, which solves the exact integral equations of spatial-angular integration form, for radiative transfer. In this research we investigate the combustion characteristic in porous media using CFD methods.

2. Mathematical model

In this work, a axi-symmetric CFD model was developed to predict chemical reactions, momentum, heat and mass transfer in the reactor. The convergence criterion was based on the residual value of the calculated variables, namely mass, velocity components, energy and species mass fractions. In the present calculations, the numerical computation was considered to be converged when the scaled residuals of the different variables were lower than 10^{-4} for continuity and momentum equations and 10^{-7} for the other variables. The mass conservation, momentum, energy and species, can be expressed as:

Mass: $\nabla.(\vec{v}\rho\ ) = 0$ (1)

Momentum: $\nabla.(\rho\vec{v}\,\vec{v}) = -\nabla P + \nabla.\left[\mu\left(\nabla\vec{v} + \nabla\vec{v}^{T}\right)\right] + \rho g + S$ (2)

Energy: $\nabla.(\vec{v}(\rho\ H\ + P)) + \nabla.(\sum_{i=1}^{n} h_i j_i) = -\nabla.(q) + S_R - h_v(T_g - T_s)$ (3)

Species: $\nabla.(\vec{v}C_i - D_i\nabla C_i) = R_i$ (4)

Solid phase Energy $\nabla.(\lambda_{effective}\nabla T) + h_v(T_g - T_s) = 0$

Where, ρ represents mixture density, $\vec{v}$ is velocity vector, H and hi are total enthalpy and enthalpy of species, respectively. P is the static pressure and C_i stands for concentration of chemical species. The catalyst zone was considered as a porous media and modeled by the addition of a momentum source term:

$$S = -\left(\sum_{j=1}^{2} D_{ij}\mu v_j + \sum_{j=1}^{2} C_{ij}\frac{1}{2}\rho|v|v_j\right)$$

The radiation heat transfer can be approximated by $q_r = -\left(\frac{16\sigma T_s^3}{3\sigma_s}\right)\frac{dT_s}{dx}$, where σ =5.67 e-8^{8}W/m^2 K^4 is the Stefan–Boltzmann constant, σ_s is the extinction coefficient of the porous medium, qs is the density of the solid, C_s is the specific heat of the solid and T_s is the temperature of the solid.

3. Results and discussion

The distribution of temperature inside the reactor is presented in figure 1. However, there is a temperature raise in the whole domain of porous zone due to the high rate of exothermic reactions in this region. Figure 2 shows the mole fraction profiles of product species along the reactor length with the inlet gas temperature of 300 K. Due to the consumption of reactants, the reduction of the concentrations decreases the rate of reactions and consequently the slopes of concentration curves along the reactor decreases. The predicted distribution of the products

and reactants along the reactor axis is illustrated in figure 2. It is observed that lower density of the products, especially hydrogen, (in comparison to the reactants) causes the fluid density to decline along the reactor.

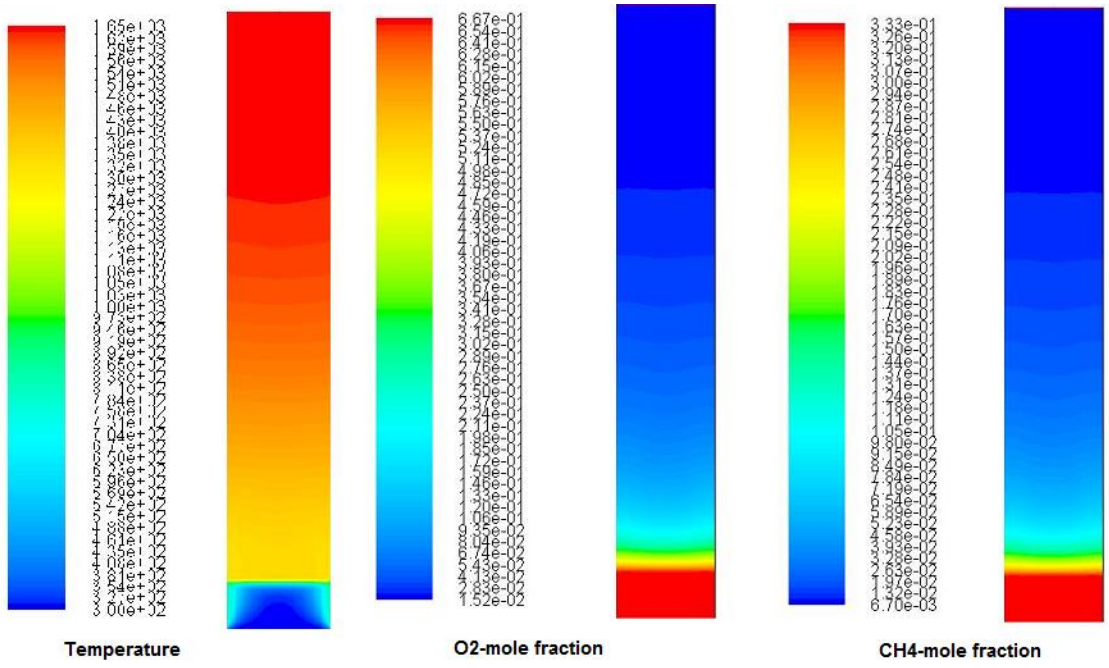


Figure 1-contour of Temperature and reactants mole fraction

As seen in Figure 3, as the thermal conductivity of porous media increses, the combustion wave velocity becomes faster for a larger thermal conductivity of PM , so the gas temperatture reach to final value sooner.

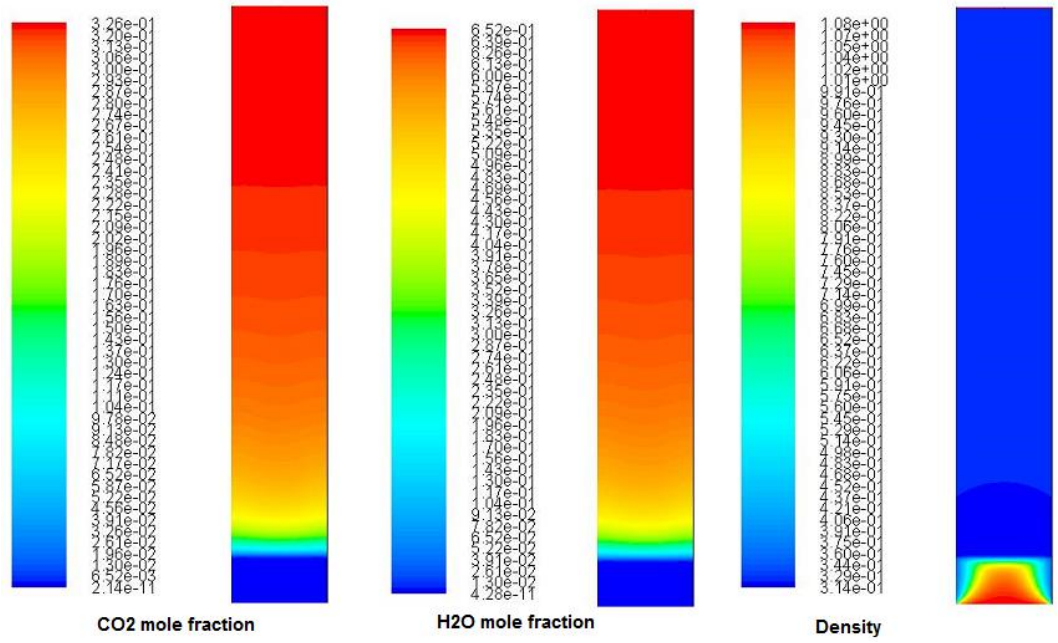


Figure 2-Contour of products mole fraction and Density

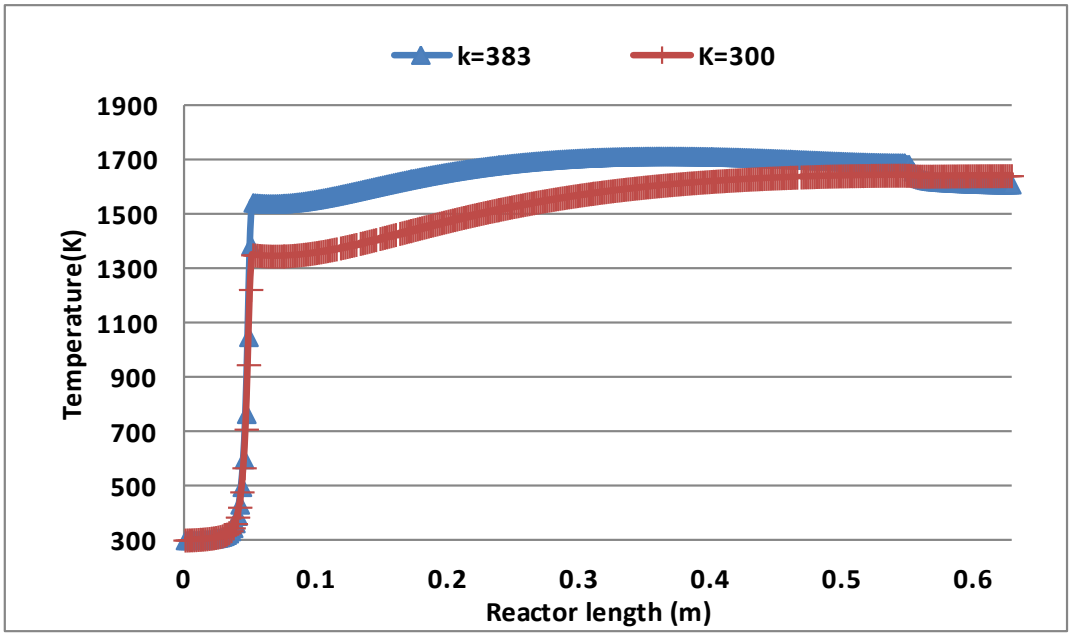


Figure 3-The effect of thermal conductivity on temperture profile

4.Conclusions

Combustion of CH_4/air mixture in a mesoscale porous media was numerically investigated. The results also reveal that structural heat conduction has an essential influence on flame, gas and temperature profiles. The combustion wave velocity becomes faster for a larger thermal conductivity of PM. The filtration gas combustion in fibrous porous media could be stable in a broad range of

equivalence ratio and filtration velocity. Meanwhile, the filtration gas combustion in fibrous porous media is a promising way for mesoscale combustion.

References

[1]. Weinberg FJ. Combustion temperatures: the future. Nature 1971; 233:239–41.

[2]. Takeno T, Sato K. An excess enthalpy flame theory. Combust Sci Technol 1979; 20:73–84.

[3]. Echigo R, Yoshizawa Y, Hanamura K, Tominura T. Analytical and experimental

[4]. studies on radiative propagation in porous media with internal heat generation. In: Proceedings of the eighth international heat transfer conference, vol. 2; 1986; p. 827–32.

[5]. Tong TW, Lin WQ, Peck RE. Radiative heat transfer in porous media with spatially-dependent heat generation. Int Commun Heat Mass 1987; 14:627–37.

[6]. Hsu PF, Evans WD, Howell JR. Experimental and numerical investigation of premixed combustion within nonhomogeneous porous inert media. Comb Sci Technol 1993; 90:149 72.

[7]. Hsu PF. Analytical and experimental study of combustion in porous inert media. PhD thesis. The University of Texas at Austin; 1991.

[8]. Hsu PF, Matthews RD. The necessity of using detailed kinetics in models for premixed combustion within porous inert media. Combust Flame 1993; 93:457–67.

[9]. Chen YK, Matthews RD, Howell JR. The effect of radiation on the structure of a premixed flame within a highly porous inert medium. Radiat Phase Change Heat Transfer Thermal Syst 1987;81 of HTD:35–42.

بررسی ویژگی های احتراق در محیط های متخلخل با استفاده از روش های CFD

محمد ایرانی*، یعقوب بهجت
پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: iranim@ripi.ir

چکیده:

مشکلات احتراق و انتشار آلاینده های زیاد، پژوهشگران را برای بهبود فرآیند احتراق انگیزه می دهد. بنابراین، برای سوزاندن کارآمد به طراحی احتراق بهینه نیاز دارد. مشعل متخلخل (PMB) به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته و ثابت شده است که برای احتراق سوخت گاز مناسب است. در تحقیق حاضر احتراق مخلوط متان - هوا با استفاده از نرم افزار فلوئنت به صورت عددی بررسی شده است. تابع تعریف شده توسط کاربر (UDF) برای گسترش توانایی FLUENT برای در نظر گرفتن معادله انرژی برای فاز جامد و ترم تابش استفاده شد. اثرات نرخ جریان خوراک، نسبت هم ارزی و هدایت حرارتی محیط متخلخل بر کیفیت احتراق بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که پروفیل‌های دما و گونه‌ها به طور قابل‌توجهی در فصل مشترک محیط متخلخل و نزدیک دیوار تغییر می‌کنند. در نظر گرفتن دمای گاز و جامد نشان می دهد که رسانایی محیط متخلخل تأثیر بسزایی در توزیع مناسب شعله دارد. نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که شعله علی‌رغم مشعل‌های معمولی که شعله موضعی است، به طور یکنواخت روی محیط‌های متخلخل توزیع می‌شود.

واژه‌های کلیدی: احتراق، محیط متخلخل، تشعشع، شعله، CFD، UDF

Efficacious Adsorption-Degradation of Pharmaceuticals over Nanosheet $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$-Bi_3O_4Cl Binary Nanophotocatalyst: In Situ Microwave-Assisted Citric Acid-Nitrate Combustion Design

Carus Almasi Jaf[1,2], Mohammad Haghighi[1,2*], Maryam Shabani[1,2], Navid Gorouhi[1,2]

1. Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
2. Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Corresponding Author Email: haghighi@sut.ac.ir

ABSTRACT:

In the following study, the visible-light-active bismuth-based binary nanophotocatalyst $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$-Bi_3O_4Cl has been synthesized by in situ microwave-combustion method and assessed in the degradation of Tetracycline, and Levofloxacin. $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$-Bi_3O_4Cl, as a result, illustrates notable activity by removing 50 mg/L Tetracycline-HCl and 25 mg/L Levofloxacin with the percentage of 66.15, and 55.6 after 180 min irradiation respectively. The mentioned nanophotocatalyst was characterized by FESEM and XRD analyses. The high performance of the nanophotocatalyst could be due to the formation of defects that may have surged the light accumulation and photocatalytic adsorption-desorption by nanosheet-structured $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$-Bi_3O_4Cl. Thus, the number of electron-hole pairs will rise and their recombination will decline, while the nanosheet-structured morphology could help to improve and promote the surface adsorption of pollutants molecules.

Keywords: *Nanosheet $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$-Bi_3O_4Cl, Binary Nanophotocatalyst, In Situ Microwave-Combustion Design, Pharmaceuticals, Photocatalytic Adsorption-Desorption, Water Treatment*

1. Introduction

In the recent century, pharmaceutical products that are considered as an important health resource caused various environmental pollutions [1]. Once, these unfortunate phenomena continue to increase if no suitable solution is employed to tackle this problem [2]. Nowadays, photocatalysis as an advanced oxidation process (AOPs) [3] is the pioneer in the elimination of complex pollutants in attendance of light sources and was found to be highly recognized, competent, safe, eco-friendly, and cost-effective for complete amendment of these insecure structures [4] like antibiotics from aqueous solutions by transforming free solar light into energy-induced reactive redox species [5]. Bismuth-based semiconductors reveal as an obligated candidate for their visible light-responsive by reason of their rich crystal chemistry, suitable energy band structure, diverse chemical compositions, and acceptable photocatalytic performance [6]. Additionally, bismuth-based photocatalysts efficiently are capable of bending by shifting valence and conduction band position to adapt with the multiple photo-redox reactions [5].

Herein, a nanosheet-structured $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$-Bi_3O_4Cl binary nanophotocatalyst was successfully prepared by microwave-assisted citric acid-nitrate combustion method. The crystal form and surface morphology of the samples were analyzed by some characterization methods. This nanophotocatalyst was active in the sunlight region.

2. Experimental

With the calculation which was based on the reaction stoichiometry, the concluded amount of precursor was applied. Firstly, 3.72g $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ was dispersed into 30 mL deionized water to obtain a milky solution. 2.42g $C_6H_8O_7.H_2O$ was added to the above solution under stirring for 30 min. Then, 3cc nitric acid was added to the mentioned solution to attain a transparent solution (solution A). Meanwhile, 0.41g NH_4Cl was interspersed into 10 mL deionized water (solution B). Secondly, solution B was added to solution A under stirring conditions for 30 min which resulted in a milky solution. Finally, the concentrated solution was microwaved at 1000W for 7 min. The synthesized nanophotocatalyst was calcinated at 700 ºC for 10hrs on furnace.

$Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$-Bi_3O_4Cl binary nanophotocatalyst was synthesized by microwave-assisted citric acid-nitrate combustion method.

3. Results and discussion

3.1 Characterizations of Nanosheet $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$-Bi_3O_4Cl Binary Nanophotocatalyst

3.1.1 XRD Analysis

Fig. 1 demonstrates the XRD analysis of the $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$-Bi_3O_4Cl nanophotocatalyst synthesized via microwave-combustion method, using citric acid-nitrate as the reaction fuel. It is evident that all the individual peaks were matched well with the $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$ (JCPDS NO = 01-075-0887) and Bi_3O_4Cl (JCPDS NO = 96-810-1671) both with the monoclinic crystal structure. For $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$, obviously, the intensity of the crystallinity at 2θ = 29.15, 29.67, and 30.27 corresponding to [3 0 4], [3 0 -4], and [2 1 -3] respectively which for Bi_3O_4Cl is at 2θ = 29.13, 29.67 equaling with [2 1 1], and [-5 1 1]. Totally, results illustrate the presence of the two phases in the structure of the nanophotocatalyst which prepared by microwave-assisted citric acid-nitrate combustion. Moreover, any sign of impurity existence did not observe in the characteristic peaks.

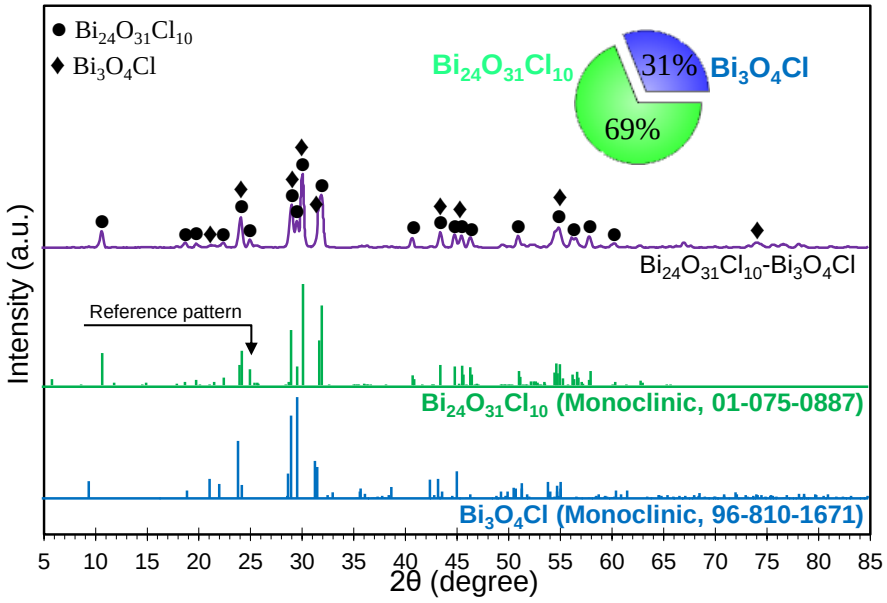


Fig 1- XRD pattern of nanosheet $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$-Bi_3O_4Cl binary nanophotocatalyst.

3.1.2 FESEM Analysis

Field emission scanning electron microscopy (FESEM) photos of synthesized photocatalysts are shown in Fig. 2, which affirm the favorable nanosheet-structured synthesis of $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$-Bi_3O_4Cl nanophotocatalyst. It is apparent that nanosheets have a thickness of approx 40 nm, and the size of the particle on the surface is between 8-16 nm. Likewise, the 3-D structure given in Fig. 3 is proof of the nanosheet-structured synthesis of $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$-Bi_3O_4Cl.

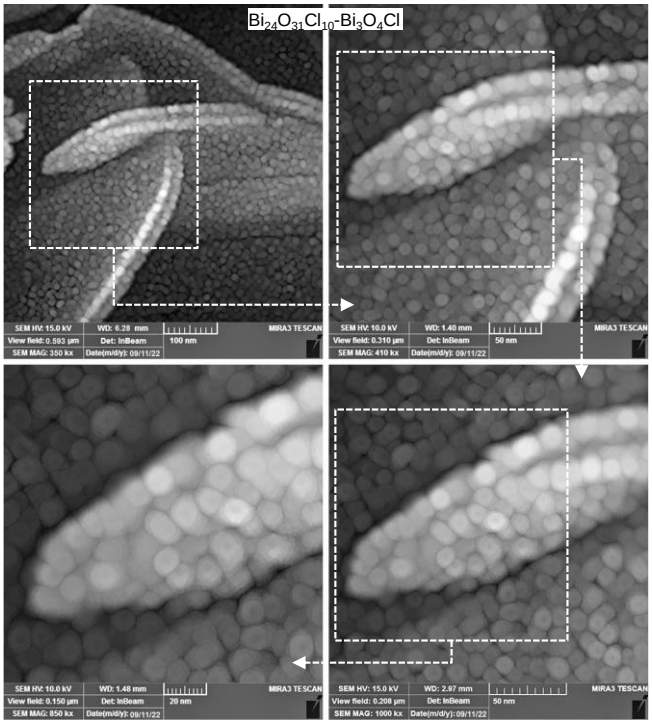


Fig 2- FESEM images of nanosheet $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$-Bi_3O_4Cl binary nanophotocatalyst.

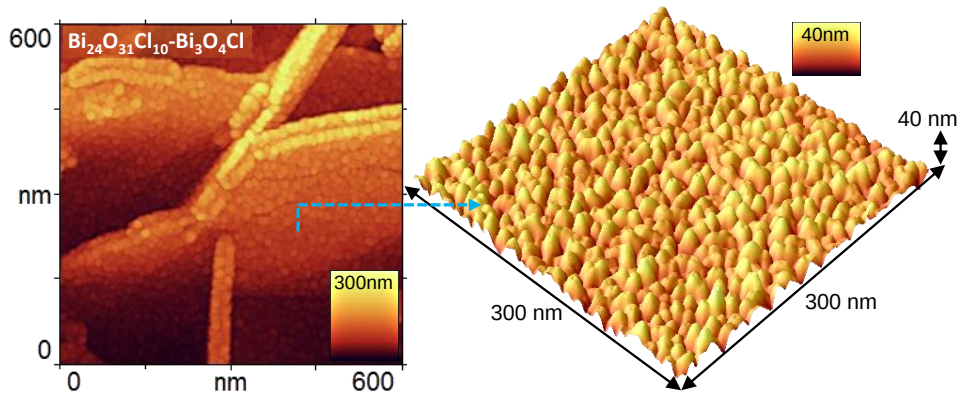


Fig 3- 3D texture analysis of nanosheet $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$-Bi_3O_4Cl binary nanophotocatalyst.

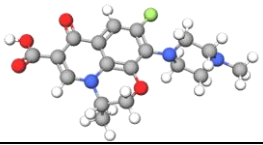
3.2 Studying Photocatalytic Process over Nanosheet $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$-Bi_3O_4Cl Nanophotocatalyst

The removal experiments of Tetracycline, and Levofloxacin which in Table 1. their pharmaceutical properties have given were performed in the 600 mL beaker as photocatalytic reactor at ambient temperature, using a 400W halogen lamp which simulated sunlight (HALOLINE ECO SST 400 W, OSRAM and Germany) in order to determine the photocatalytic activity of nanosheet-structured $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$-Bi_3O_4Cl binary nanophotocatalyst. The process has done with the following conditions: initial concentration of 50 mg/L Tetracycline and 25 mg/L Levofloxacin with volume of 100 mL was prepared and stirred with 1 g/L dosage of powdered photocatalyst. Before irradiation, the suspensions with nanophotocatalyst were placed in the dark medium and continuously mixed for 60 min to achieve the adsorption/desorption equilibrium of the Tetracycline or Levofloxacin molecules on the photocatalyst surface. As the same time of photocatalytic reactions, sampling of the solution was done, and centrifuged to separate the photocatalysts powder from solution. Then, by a UV-Vis spectrophotometer (UV-1800, BRAIC, China) the absorbance number of the solution was measured at a maximum wavelength.

A glance at the Fig. 4 illustrates the adsorption rate of the mentioned pollutants in initial pH of solution, catalyst dosage of 1 g/L, and concentration of 50 mg/L Tetracycline-HCl and 25 mg/L Levofloxacin. At the end of 60 min of darkness, the proportion of adsorption of Tetracycline-HCl, and Levofloxacin reached 25.4 and 7 per cent respectively.

Additionally, Fig. 5 shows the percentage of contaminant degradation under 180 min irradiation of simulated solar light which attained 66.15% for Tetracycline as well as 55.6% for Levofloxacin and reveals a remarkable performance of $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$-Bi_3O_4Cl nanophotocatalyst.

Table 1. Physicochemical properties of pharmaceuticals.

Pharmaceuticals	3D Chemical structure	Chemical formula	Molecular weight (g/mole)	λ_{max} (nm)
Levofloxacin		$C_{18}H_{20}FN_3O_4 \bullet ½ H_2O$	370.38	287
Tetracycline Hydrochloride (TC-HCl)		$C_{22}H_{25}ClN_2O_8$	480.9	359

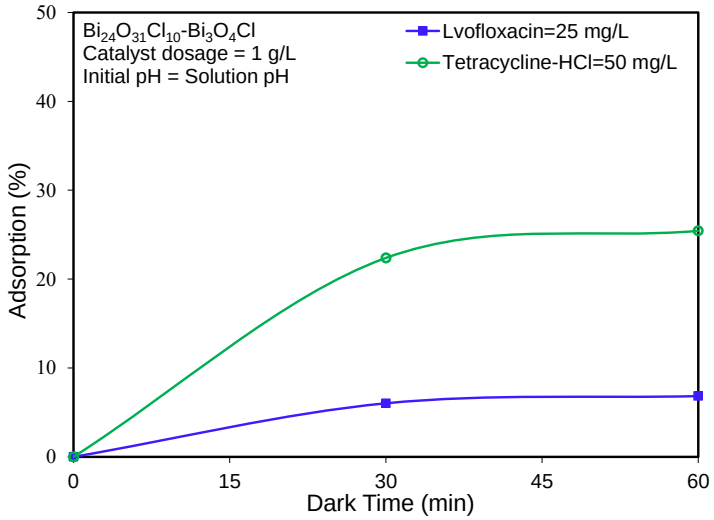


Fig 4- Adsorption (%) of pharmaceuticals over nanosheet $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$-Bi_3O_4Cl binary nanophotocatalyst.

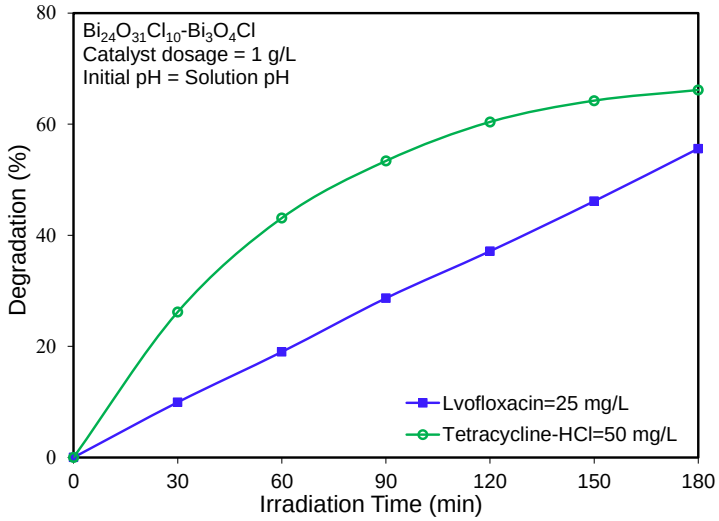


Fig 5- Photocatalytic degradation (%) of pharmaceuticals over nanosheet $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$-Bi_3O_4Cl binary nanophotocatalyst.

4. Conclusions

$Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$-Bi_3O_4Cl has been prepared by microwave-assisted citric acid-nitrate combustion method. The investigation on the photocatalytic activity of degradation of pharmaceutical pollutants such as Tetracycline-HCl, and Levofloxacin has been done. It is evident that the high photodegradation performance toward contaminated solution was because of the attendance of nanosheet structure and the formation of defects and reducing recombination rate of electron-holes.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Sahand University of Technology for the financial support of the research as well as Iran National Science Foundation for complementary financial supports.

References

[1]. W. Bootluck, T. Chittrakarn, K. Techato, W. Khongnakorn, Modification of surface α-Fe_2O_3/TiO_2 photocatalyst nanocomposite with enhanced photocatalytic activity by Ar gas plasma treatment for hydrogen evolution, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9 (2021) 105660.

[2]. V. Subhiksha, S. Kokilavani, S.S. Khan, Recent advances in degradation of organic pollutant in aqueous solutions using bismuth based photocatalysts: A review, Chemosphere, 290 (2022) 133228.

[3]. X. Meng, Z. Zhang, Bismuth-based photocatalytic semiconductors: introduction, challenges and possible approaches, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 423 (2016) 533-549.

[4]. M. Faisal, M. Alsaiari, M.A. Rashed, F.A. Harraz, Biomass-derived active Carbon@ ZnO/SnO_2 novel visible-light photocatalyst for rapid degradation of linezolid antibiotic and imidacloprid insecticide, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 120 (2021) 313-324.

[5]. S.P. Asu, N.K. Sompalli, S. Kuppusamy, A.M. Mohan, P. Deivasigamani, CaO/CeO_2 nanocomposite dispersed macro-/meso-porous polymer monoliths as new generation visible light heterogeneous photocatalysts, Materials Today Sustainability, 19 (2022) 100189.

[6]. Q. Han, Advances in preparation methods of bismuth-based photocatalysts, Chemical Engineering Journal, 414 (2021) 127877.

جذب-دفع مؤثر داروها با استفاده از نانوفتوکاتالیست دوتایی $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$-Bi_3O_4Cl نانوورقه‌ای شکل: طراحی احتراقی-مایکروویو نیترات-سیتریک اسید

کاروس الماسی جاف[۱و۲]، محمد حقیقی[۱و۲*]، مریم شعبانی[۱و۲]، نوید گروهی[۱و۲]

۱. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵/۱۹۹۶، ایران
۲. مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵/۱۹۹۶، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : haghighi@sut.ac.ir

چکیده:

در مطالعه پیش رو، نانوفتوکاتالیست بیسموت بنیان $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$-Bi_3O_4Cl فعال در حوزه نور مرئی با روش طراحی احتراقی-مایکروویو سنتز شد و در تصفیه آب و حذف آلاینده‌های آلی تتراسایکلین هیدروکلرید و لووفلوکسسین مورد ارزیابی قرار گرفت. نتیجتاً، فتوکاتالیست دوتایی $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$-Bi_3O_4Cl فعالیت قابل توجهی را در حذف تتراسایکلین با غلظت اولیه ۵۰ ppm و لووفلاکسسین با غلظت اولیه ۲۵ ppm به ترتیب با درصد حذف ۶۶،۱۵ و ۵۵،۶ را بعد از در معرض قرار گرفتن تابش نور به مدت ۱۸۰ دقیقه از خود نشان داد. فتوکاتالیست دوتایی ذکر شده با استفاده از آنالیزهای XRD و FESEM مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. عملکرد بالای این نانوفتوکاتالیست می‌تواند به دلیل تشکیل نواقصی که باعث افزایش تجمع نور و همچنین افزایش جذب-دفع فتوکاتالیستی به دلیل نانو ورقه‌ای شکل بودن آن باشد. بنابراین تعداد جفت الکترون-حفره‌ها افزایش و میزان نوترکیبی این الکترون-حفره‌ها نیز کاهش پیدا خواهد کرد، درحالی که مورفولوژِی نانو ورقه‌ای بودن ساختار این نانوفتوکاتالیست می‌تواند میزان جذب مولکول‌های آلاینده را بر روی سطح تقویت کند.

واژه‌های کلیدی: $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$-Bi_3O_4Cl نانو ورقه‌ای شکل، نانوفتوکاتالیست دوتایی، طراحی احتراقی-مایکروویو، داروها، جذب و دفع فتوکاتالیستی، تصفیه آب

Improvement of SN500 Lubricant Using Cuo and Zno Nanoparticles

Tahereh Jomhouri, Keyghobad Shams*

Department of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology, 84156-83111 Isfahan, Iran

Corresponding Author Email: k_shams@cc.iut.ac.ir

ABSTRACT:

In this research, the effect of CuO and ZnO nanoparticles (NPs) addition on the stability of friction and wear behavior of SN500 base oil is studied. The wear behavior is studied by the pin-on-disk testing method on ST37 steel disks in presence of the prepared lubricants. The test results indicate that ZnO NPs introduced to the base oil are more effective in reducing friction in comparison with CuO NPs. Non-ionic nonylphenol-10 and coconut fatty acid surfactants were used to improve the stability of the nanofluids. Roughness studies by AFM images confirmed that both NPs were effective in reducing fiction and wear of ST37 steel surface.

Keywords: *Tribology, Nanolubricant, Nanofluid, SN500 base oil, Friction*

1.Introduction

Nowadays, nanotechnology has expanded its horizons to include studies of reducing wear and friction in moving components by using nanoparticles (NPs) as an additive to the base oils [1]. Moreover, various NPs have been recently introduced in oils as additives for treating corrosion and other surface defects. These materials are also able to introduce other functional features to lubricants, such as enhanced heat transfer and/or stability, reduced obstruction of channels, smaller size of heat transfer systems and lower costs [2]. Nanolubricants are generally prepared by dispersing NPs in lubricating oils via surface treated and non-surface treated methods [3]. Boundary lubrication can increase the applied load and lead to a decreased viscosity as temperature rises. This prevents formation of thick fluid films and does not allow for hydrodynamic lubrication. Hence the entire exerted force is transferred by the film from one surface to another in molecular dimensions [4]. Base oils are the main part of lubricants constituting almost 95% of their composition. They contain a variety of compounds such as paraffinic and aromatic hydrocarbons, as well as sulfur materials which originate in petroleum [5]. Also, group I base oils generally contain less than 90% saturated acids, greater than 0.03% sulfur, with a viscosity index ranging between 80 and 120. They are obtained from simple solvent refining processes, making them the least expensive among base oils [4].

Additives to base oils are intended to either enhance their characteristics or add new features to them such as cleaning, suspension, anti-wear performance and corrosion control. Anti-wear materials are among the most important additives that are suggested to improve base oil applications. These materials are able to create a chemical resistance between moving or fixed parts, so that direct metal-metal contact and wear effects are avoided.

Mechanisms involved in friction reduction and anti-wear effects offered by NPs include the rotation effect, formation of protective films, renovation and polishing effects. By forming protective films, NPs may interact with surfaces and induce a thin protective film formation on them which leads to a reduced friction with other contacting surfaces [6].

Gulzar et al. [7] studied the improvement in anti-wear and extreme pressure properties of a chemically modified palm oil by using CuO and MoS_2 NPs. The formulations were examined by four-ball tests where the obtained results indicated that CuO and MoS_2 NPs have improved the anti-wear and extreme pressure properties by 1.5 times. Moreover, Alves et al. [8] examined the effect of oleic acid coated CuO NPs on PAO oil. The results showed that adding 0.25, 0.1 and 0.5 wt% of the CuO NPs is effective in reducing wear and friction. Ingole et al. [9] showed that all CuO, TiO_2 and diamond NPs are able to induce enhanced anti-friction results in lubricants where CuO is proved to be especially remarkable in reducing wear. The addition of ZnO NPs to crystal oils was studied by Shubrajit et al. [10] using four-ball tests and SEM micrographs, where it is observed that wear falls to a minimum in 1 wt% ZnO added oil samples. They found that the friction coefficient increases upon increasing ZnO NPs content. However, due to a film formation between surfaces which prevents them from a direct contact, the resulting wear is reduced. In another study by Shi et al. [11] it is observed that Al_2O_3 NPs are effective in reducing frictional coefficient and wear rate of lubricants. Gusain et al. [12] figured that not only CuO spherical particles, but also CuO nanorods may improve lubricant properties. Tarasov et al. [13] figured that Cu NPs obtained by the electric explosion of metallic wire method exhibit various tribological properties when added to the SAE 30 motor oil and reduce friction.

Several studies have examined the effect of metal oxides on reducing friction. Battez et al. [14] reported that CuO, ZrO_2 and ZnO spherical NPs as additives in polyalphaolefin (PAO 6) are able to considerably reduce friction and wear. In addition, the anti-wear performance of lubricating oils containing CuO, TiO_2 and nano-diamond NPs were studied by Wu et al. [15], where it is shown that the added NPs, especially CuO, can bring reduced friction and wear properties to the lubricating oils. A few examples of oxide NPs and their lubricating performances are listed in Table 1 where tribofilm and absorptive film formations are among their main effects.

Table 1. Metal oxides and their lubrication mechanisms

NPs	Lubrication Mechanism	Ref
CuO, Al_2O_3	CuO melting effect	[16]
La doped TiO_2	a marginal film is formed which interacts with iron oxide and titanium	[17]
ZnO	placed on wear path	[18]
ZnO, CuO	tribofilm formation and excessive contraction on wear path	[19]
Al_2O_3	friction change, rotational NPs	[20]

In this study, we aim to explore the effects of adding CuO and ZnO NPs on wear and friction properties of SN500 base oil. Also, we examine the effects of two stabilizers including nonylphenol-10 and coconut fatty acid on the nanolubricants.

2.Experiments

ST37 steel is a popular material known for its remarkable strength which is widely used in construction and industry for bolting, riveting, etc [21]. The test materials including 4 mm thick ST37 steel disks with 50 mm diameter were machined and ground by a surface grinding machine to a obtain surface roughness (Ra) of 3.1 µm. SN500 base oils benefit from high oxidation and thermal stabilities, low volatility and a highly stable viscosity (Table 2). The SN500 base oil was provided from Sepahan Petroleum Co., Iran.

Table 2. Properties of the SN500 base oil

Property	Unit	Test Method	Specification
Kinematic Viscosity @ 100 ºC	cSt	ASTM D-445	11.7
Flash Point	°C	ASTM D-92	220
Color	–	ASTM D-1500	Max 2
Pour Point	°C	ASTM D-97	– 6
Sulfur Content	ppm	ASTM D-3227	0
Density @ 15 °C	gr/cm^3	ASTM D-4052	0.8848
Conradson Carbon Residue (CCR)	wt%	ASTM D-189	Max 0.05
TAN	mg KOH/g	ASTM D-664	Max 0.01

Table 3 shows the specifications of CuO and ZnO NPs which were used as additives in this study.

Table 3. CuO and ZnO NPs specifications

Property	ZnO	CuO
Color	white	black
Morphology	rod shape	rod shape
Surface Area (m^2/g)	35-50	35-50
Mean Particle Size (nm)	20 – 30	15 – 25
Pore Volume (cm^3/g)	0.115	0.055
Real Density (g/cc)	5.6	1.1
Mean Pore Size (Å)	127.86	105.82
Purity	>99%	>99%

Coconut fatty acid and nonylphenol 10 cleaners were used to examine the chemical stability of the nanofluids. They were supplied from Kimiya-ye-Iran Co. whose specifications are listed in Table 4 and Table 5. These materials were used to increase the stability of the nanolubricants. Barium salt and Calcium nonylphenol are commonly used as thermal stabilizers of polyvinyl chloride and nonylphenol is used to prepare nonylphenol ethoxylate which is a non-ionic surfactant used in color cleaners and pesticides [22]. Also, coconut oil and its derivatives such as coconut fatty acids are used to prepare cocamide MEA and DEA surfactants.

Table 4. Specifications of the nonylphenol 10

Property	Test Method	Standard Value	Result	Units
State @ 25 °C	-	clear liquid	clear liquid	-
Viscosity @ 25 °C	ASTM 445-03	230-260	248	cSt
Density @ 25 °C	-	1.05-1.07	1.06	g/cm^3
pH (5% in water)	ASTM E70	5-7	6.2	-
HLB	-	13.3-14	13.6	-
Hydroxyl content	ASTM D4252	85-89	87	mg KOH/g
Water Content	ASTM E203	MAX 0.5	0.2	wt%
Polyethylene Glycol	ASTM D4752	MAX 2	1.1	wt%

Table 5. Specifications of the coconut fatty acid

Property	Test Method	Standard Value	Result	Units
State @ 25 °C	-	clear liquid	clear liquid	-
Viscosity @ 25 °C	ASTM 445-03	70-86	72.5	cSt
Saponification Value		83-94	85.5	mg KOH/g
pH (5% in water)	ASTM E70	5-8	6.9	-
HLB	-	13.5	13.5	-
Cloud Point (5% in water)	-	65-75	70	°C
Mean Molecular Weight	-	598-677	656	g/mol
Water Content	ASTM E203	MAX 0.5	0.02	wt%

For preparing the nanofluids, each solution was mixed first at 40 °C for 30 minutes using a mechanical stirrer and then for 15 minutes by a magnetic stirrer to obtain uniform mixtures. Then the specimens were sonicated for 30 min at 40-50 °C to obtain a more stable mixture.

The pin-on-disk test rig was used to study the friction behavior of test components immersed in oil. The sliding distance was set to 100 m, a rotational speed of 180 rpm and an applied load of 60 N force. The pure base oil was measured first and then mixtures containing different contents of the NPs were tested by the pin-on-disk setup.

3. Results and Discussion

Fig. 1 shows the friction behavior of pure lubricant versus time and Fig. 2 and 3 exhibit the results of friction tests on disks immersed in nanolubricants containing different amounts of CuO and ZnO NPs.

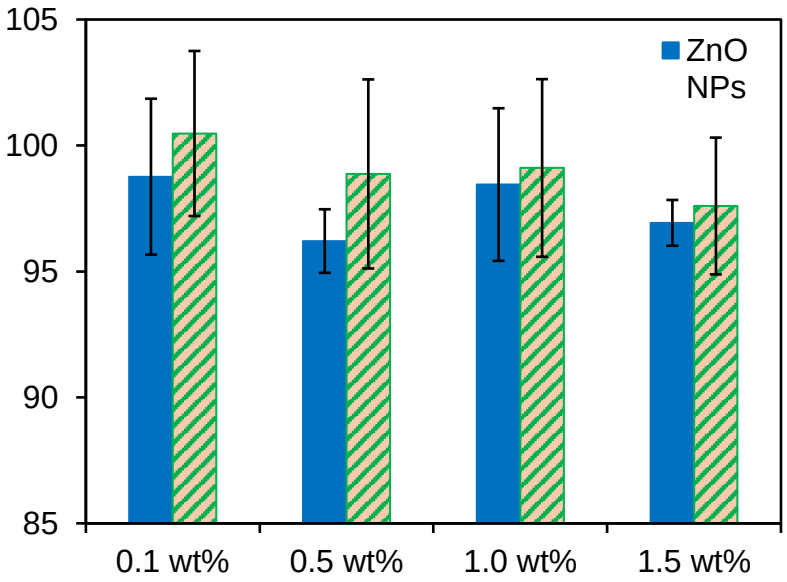


Figure 1. Mean friction and standard deviation values of pin-on-disk measurements for the nanolubricants containing 0.1, 0.5, 1.0, and 1.5 wt% of ZnO and CuO NPs calculated relative to the mean friction result of the pure oil.

Table 6 shows the measured weight loss of test components after the wear tests. A digital scale (0.0001 g accuracy) was used for measuring weight loss of the tested disks. It is observed that the weight loss values for the test components coated with nanolubricants are less than the values of pure oil coated components. Obviously, lubricants which induce less weight loss have better anti-wear properties. This lubricant film becomes thinner between contacting surfaces leading to a mixed or boundary lubrication and improves the anti-wear properties [23]. By comparing the anti-wear effects of CuO and ZnO, it is noted that the least amount of wear is observed in 0.1 wt% ZnO sample, whereas it shows the highest value of mean friction among other ZnO samples. Also the highest mean friction belongs to the 0.1 wt% CuO sample which confirms its highest value of weight loss among all samples. It is noted that the wear result of 0.5 wt% CuO sample which is the least among all CuO samples is depicted in its relatively lower mean friction value.

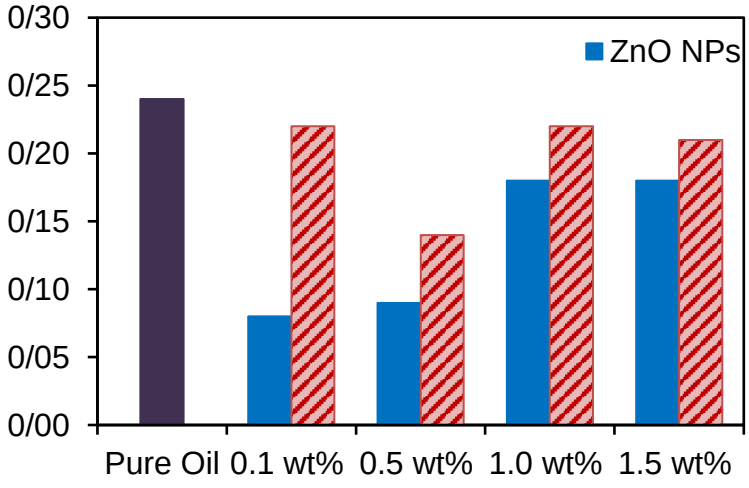


Figure 2. Weight loss of test components after the wear tests

Table 6 Weight loss of test components after the wear tests

Test Component	Weight Loss (g)
pure oil	0.0024
0.1 wt% CuO	0.0022
0.5 wt% CuO	0.0014
1.0 wt% CuO	0.0022
1.5 wt% CuO	0.0021
0.1 wt% ZnO	0.0008
0.5 wt% ZnO	0.0009
1.0 wt% ZnO	0.0018
1.5 wt% ZnO	0.0018

A Bruker AFM instrument was used to examine the surface morphology of the tested disks. Fig. 3 (a) shows the 3D AFM image of the disk tested by pure oil lubrication. It is observed that sharp peaks and deep valleys are distributed in the major part of the surface which indicate severe surface wear. In the wear test, an amount of roughness appears due to the contact of surfaces. By applying friction reduction and anti-wear additives, roughness is removed and the surface is treated due to the interactions with surface and deposition of NPs on the surface.

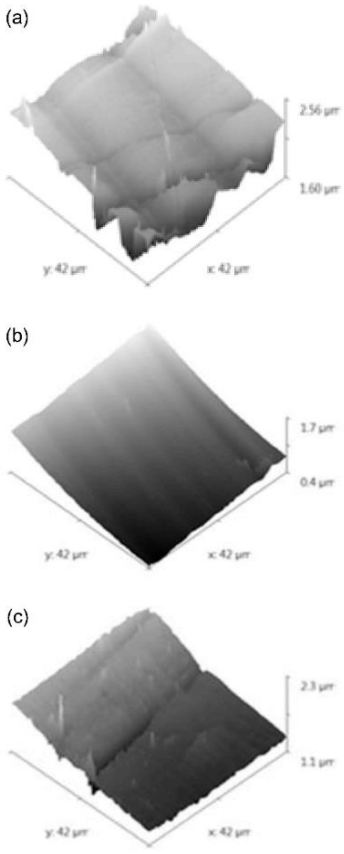


Figure 3. 3D AFM images of the disks coated with:

(a) pure oil; (b) 0.5 wt% CuO NPs; and (c) 0.5 wt% ZnO NPs with 41.67×41.67 μm^2 scan size

The observed sharp peaks in AFM images indicate that the lubricant has failed to form a strong film and prevent the contact of surfaces which leads to a failure in treating the surface defects and yielding a uniform smooth surface. Fig. 3 (b) shows the 3D AFM image of the surface tested with 0.5 wt% CuO nanolubricant. It shows a nearly uniform surface where no sign of sharp peaks are obsereved. It is clear that the nanolubricant has formed a stronger film which has effectively reduced the metal-metal contact and prevented surface wear. Fig. 3 (c) belongs to the surface coated with the nanolubricant containing 0.5 wt% ZnO NPs. Although less sharp peaks and valleys are observed in comparison with the pure oil case, it is evident that in case of ZnO NPs, the film formation and deposition of nanolubricant does not properly take place and metal-metal contact is not entirely avoided.

By taking the bisector of the left low corner to the top right corner of a typical 41.67×41.67 μm^2 AFM image, a roughness profile of the sample is obtained (Fig. 4 (a)-(c)). As it is observed in Fig. 4 (a), the roughness profile of the selected path contains shorter peaks for the pure oil disk (Ra=0.01 nm). The Ra values for disks tested with nanolubricants containing CuO and ZnO NPs are 1.54 and 4.55 nm, respectively. It is found that ZnO NPs have been more effective in providing lubrication to the surface, whereas the lubricant containing CuO NPs have become thinner exposing the surface to a more intensive contact.

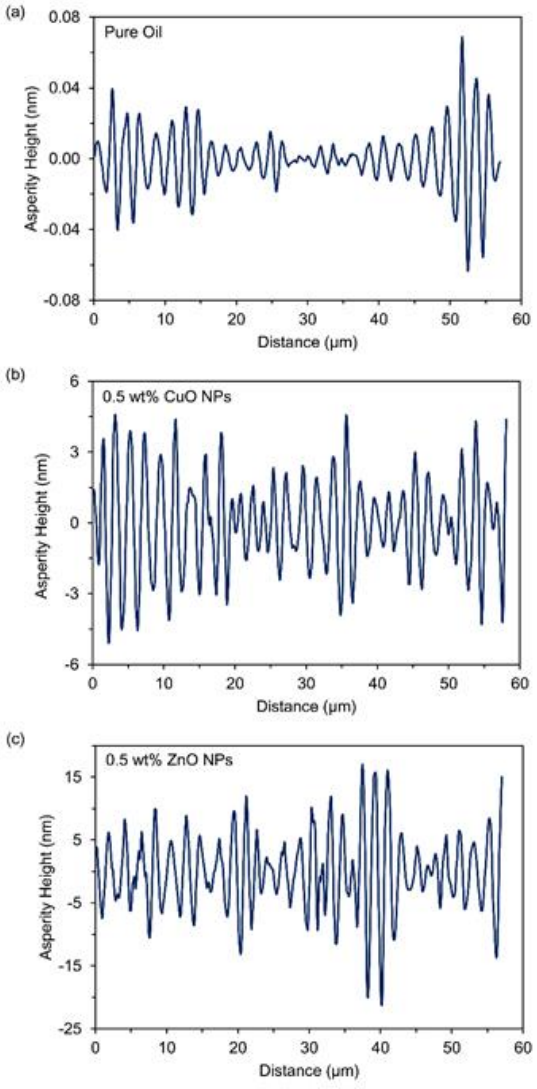


Figure 4. Roughness profiles of the disks coated with:
(a) pure oil; (b) 0.5 wt% CuO NPs; and (c) 0.5 wt% ZnO NPs

A capillary viscometer was used to examine the stability of nanofluids. The lubricants were held in a 40 °C water bath on a magnetic stirrer before starting the viscosity test. In all of the specimens, two cleaning materials (10 wt%) of coconut fatty acid and nonylphenol 10 were used for increasing stability time. Variations in temporal behavior of viscosity can be considered as a measure of nanofluid instability. Viscosity was measured in 1 hour intervals using a capillary viscometer with a device constant of K=0.25 ($cSt.s^{-1}$) which is multiplied by time to yield viscosity in cSt.

Fig. 5 (a)-(d) shows the viscosity values versus time for different mixtures of base oil and NPs. A capillary viscometer was used to measure the viscosity behavior of the nanolubricants. All samples were stirred and kept at 40 °C in a water bath prior to measuring their viscosity. By using 10 wt% coconut fatty acid and nonylphenol 10 for all nanolubricants, sedimentation of NPs was prevented. Viscosity variations vs. time can be used as a measure of nanolubricant stability.

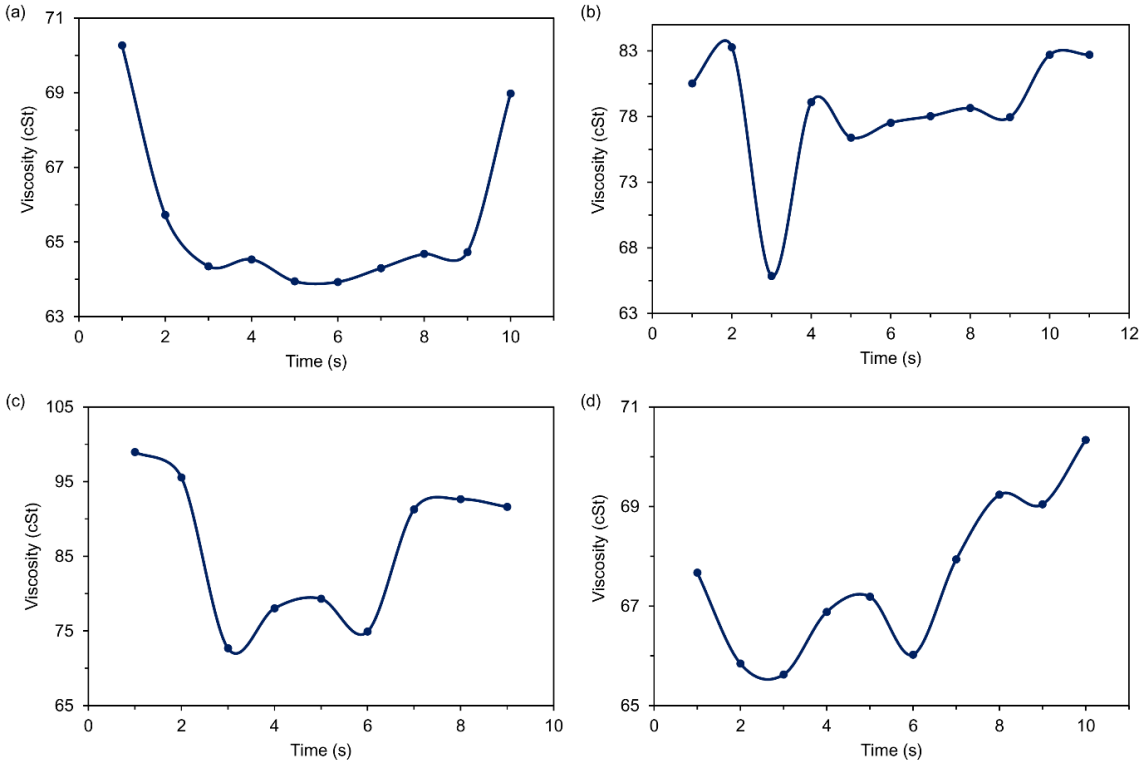


Figure 5. Temporal variations of viscosity for the mixtures of base oil with (a) coconut fatty acid and CuO NPs; (b) nonylphenol and CuO NPs; (c) coconut fatty acid and ZnO NPs; (d) nonylphenol and ZnO NPs

It is seen that coconut fatty acid has been effective in reducing nanoparticle deposition in CuO and ZnO added samples. This material is non-ionic and increases stability via cluster and micelle formation in lubricants.

4. Conclusions

We studied the effects of CuO and ZnO NPs on the improvement of anti-wear and friction-reduction properties of SN500 base oil. It is generally observed that among 4 different contents of ZnO and CuO NPs added to the base oil, 0.1 wt% and 0.5 wt% contents showed minimum friction and wear effects respectively. AFM images show that the surface coated with pure oil exhibits maximum wear compared to the base oils containing CuO and ZnO NPs. It is found that ZnO NPs exhibit the most friction reduction and form the strongest film and prevent a direct metal-metal contact.

References

[1]. A. Akbarzadeh, M. Mehdizadeh, S. Akbarzadeh, K. Shams, Effect of nanoparticles on the running-in behavior in lubricated point contact, STLE, Dallas(2015).

[2]. S. Shahnazar, S. Bagheri, S. B. Abd Hamid, Enhancing lubricant properties by nanoparticle additives, International Journal of Hydrogen Energy 41 (2016) 3153-3170. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.040.

[3]. W. Le Suer, Patent 2247534, Lubrizol Corp.

[4]. K. C. Ludema, CRC press, pp 172 (1996).

[5]. G. Stachowiak, A. W. Batchelor, 3, Butterworth-Heinemann, pp 52 (2013).

[6]. I. Langmuir, The mechanism of the surface phenomena of flotation, Transactions of the Faraday Society 15 (1920) 62-74. http://dx.doi.org/10.1039/TF9201500062.

[7]. M. Gulzar, H. Masjuki, M. Varman, M. Kalam, R. Mufti, N. Zulkifli, R. Yunus, R. Zahid, Improving the AW/EP ability of chemically modified palm oil by adding CuO and MoS_2 nanoparticles, Tribology International 88 (2015) 271-279. http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2015.03.035.

[8]. S. Alves, V. Mello, E. Faria, A. Camargo, Nanolubricants developed from tiny CuO nanoparticles, Tribology International 100 (2016) 263-271. http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2016.01.050.

[9]. S. Ingole, A. Charanpahari, A. Kakade, S. Umare, D. Bhatt, J. Menghani, Tribological behavior of nano TiO_2 as an additive in base oil, Wear 301 (2013) 776-785. http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2013.01.037.

[10]. S. Bhaumik, R. Maggirwar, S. Datta, S. Pathak, Analyses of anti-wear and extreme pressure properties of castor oil with zinc oxide nano friction modifiers, Applied Surface Science 449 (2018) 277-286. http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.131.

[11]. G. Shi, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, B. Wetzel, K. Friedrich, Sliding wear behavior of epoxy containing nano-Al_2O_3 particles with different pretreatments, Wear 256 (2004) 1072-1081. http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00533-7.

[12]. R. Gusain, O. P. Khatri, Ultrasound assisted shape regulation of CuO nanorods in ionic liquids and their use as energy efficient lubricant additives, Journal of Materials Chemistry A 1 (2013) 5612-5619. http://dx.doi.org/ 10.1039/C3TA10248C.

[13]. S. Tarasov, A. Kolubaev, S. Belyaev, M. Lerner, F. Tepper, Study of friction reduction by nanocopper additives to motor oil, Wear 252 (2002) 63-69. http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00860-2.

[14]. A. H. Battez, R. González, J. Viesca, J. Fernández, J. D. Fernández, A. Machado, R. Chou, J. Riba, CuO, ZrO_2 and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants, Wear 265 (2008) 422-428. http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2007.11.013.

[15]. Y. Wu, W. Tsui, T. Liu, Experimental analysis of tribological properties of lubricating oils with nanoparticle additives, Wear 262 (2007) 819-825. http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2006.08.021.

[16]. L. Peña-Parás, J. Taha-Tijerina, L. Garza, D. Maldonado-Cortés, R. Michalczewski, C. Lapray, Effect of CuO and Al2O3 nanoparticle additives on the tribological behavior of fully formulated oils, Wear 332-333 (2015) 1256-1261. http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2015.02.038.

[17]. G. Kecheng, C. Boshui, C. Yong, Preparation and tribological properties of lanthanum-doped TiO_2 nanoparticles in rapeseed oil, Journal of Rare Earths 31 (2013) 589-594. http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60325-1.

[18]. A. H. Battez, J. F. Rico, A. N. Arias, J. V. Rodriguez, R. C. Rodriguez, J. D. Fernandez, The tribological behaviour of ZnO nanoparticles as an additive to PAO6, Wear 261 (2006) 256-263. http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2005.10.001.

[19]. S. Alves, B. Barros, M. Trajano, K. Ribeiro, E. Moura, Tribological behavior of vegetable oil-based lubricants with nanoparticles of oxides in boundary lubrication conditions, Tribology International 65 (2013) 28-36. http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2013.03.027.

[20]. T. Luo, X. Wei, X. Huang, L. Huang, F. Yang, Tribological properties of Al_2O_3 nanoparticles as lubricating oil additives, Ceramics International 40 (2014) 7143-7149. http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.050.

[21]. M. M. Solomon, H. Gerengi, T. Kaya, E. Kaya, S. A. Umoren, Synergistic inhibition of St37 steel corrosion in 15% H_2SO_4 solution by chitosan and iodide ion additives, Cellulose 24 (2017) 931-950. http://dx.doi.org/10.1007/s10570-016-1128-2.

[22]. W. Dai, B. Kheireddin, H. Gao, H. Liang, Roles of nanoparticles in oil lubrication, Tribology International 102 (2016) 88-98. http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2016.05.020.

[23]. F. Chinas-Castillo, H. Spikes, Mechanism of action of colloidal solid dispersions, Journal of tribology 125 (2003) 552-557. http://dx.doi.org/10.1115/1.1537752.

بهبود روان کننده SN500 با استفاده از نانو ذرات Cuo و Zno

طاهره جمهوری، کیقباد شمس*
گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱، اصفهان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : k_shams@cc.iut.ac.ir

چکیده:

در این تحقیق تأثیر افزودن نانو ذرات مس و روی بر پایداری اصطکاک و رفتار سایش روغن‌پایه SN500 مورد بررسی قرارگرفته است. رفتار سایش با روش تست پین روی دیسک بر روی دیسک‌های فولادی ST37 در حضور روان کننده‌های آماده‌شده بررسی می‌شود. نتایج آزمایش نشان می‌دهد که نانو ذرات ZnO وارد شده به روغن‌پایه در مقایسه با نانو ذرات CuO در کاهش اصطکاک مؤثرتر هستند. سورفکتانت‌های غیر یونی نونیل فنل-۱۰ و اسید چرب نارگیل برای بهبود پایداری نانو سیال‌ها استفاده شد. مطالعات زبری توسط تصاویر AFM تائید کرد که هر دو NP در کاهش تخیل و سایش سطح فولاد ST37 مؤثر بودند.

واژه‌های کلیدی: تریبولوژی، نانولوبریکانت، نانو سیال، روغن‌پایه SN500، اصطکاک

Biofuels: Positive Impacts

Foroogh Mohseni Ghaleh Ghazi[1*], Amir Kamali[2]

1.Department of Chemical Engineering, School of Chemical & Petroleum Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran
2.Department of Chemical Engineering, Islamic Azad University Qeshm Branch, Qeshm, Iran

Corresponding Author Email: foroogh.mohseni@gmail.com

ABSTRACT:

The world has faced problems originating from the finite availability of fossil fuels, expensive petroleum, and the environmental issues raised by using traditional fuels. The increasing energy demand is evacuating fossil energy resources at a high rate. In addition, fossil fuel utilization has caused significant environmental problems, like greenhouse gas (GHG) emissions. Therefore, energy conservation and climate change are two basic driving factors that have placed renewable energy production at the top of the global agenda. This study has attempted to create a broad view of renewable fuels by introducing biofuels and mentioning their positive effects in reducing greenhouse gases.

Keywords: *Biofuel, Fossil fuel, Greenhouse gas (GHG), CO_2 emission*

1. Introduction

According to the production and application of biofuels, it is assumed that these alternative fuels must be available in enough quantities, be technically and energetically suitable for engine and heating applications, economically affordable for customers, environmentally friendly with negligible toxic and greenhouse gases emission, and enable to increase energy independence. Based on the formal division of biofuels, there are two different categories of biofuels, first-generation or conventional biofuels and second-generation or future biofuels. The future biofuels concept is based on the assumption that the utilized raw material in its production process must be biomass, animal fats, waste vegetable oils, and any remained organic materials which are useless for the food industry. Future biofuels are including two other subcategories entitled the third generation of biofuel or 2030 biofuels and fourth generation or CO_2 consumption biofuels. The third generation of biofuels was proposed by the Department of Transport and Energy of the European Commission to be those for which the technological development can be assessed for the years 2030 and beyond. Fourth-generation biofuels are crops genetically engineered to use CO_2 from the atmosphere.

The conventional biofuels include bioethanol, produced from raw materials like sugar beets and grain through hydrolysis and fermentation processes, pure vegetable oils, gained from oilseeds through cold pressing processes, biodiesel, obtained from oleaginous plants during a cold pressing extraction, biogas, provided from damp waste by a purification process, and bio-ETBE, achieved from bioethanol in a chemical transformation. Future biofuels are classified as bioethanol, biobutanol, and their derivatives, obtained from lignocellulose biomass in a fermentation process, synthetic biofuels, gained from biomass change in a catalytic synthesis, diesel engine fuels, produced from lignocellulosic biomass process in a Fischer-Tropsch process, bio methanol obtained from waste carbon dioxide in a lignocellulose transformation process, bio dimethyl ether provided from the derivatives of the biomass conversion process in thermochemical biomass process, biodiesel derived from animal fats and vegetable oils in the dehydration process, bio dimethylfuran obtained from sugar processing in a biochemical and thermochemical process, biogas gained from sewage sludge in a lignocellulose gasification process, and biohydrogen obtained from gasification products in a biochemical process. Biohydrogen and bio methanol can be considered the third generation of biofuels. The third-generation biofuels can be obtained in a similar process as the future biofuels with a modification in raw material through a molecular biological process. The fourth-generation biofuels were established to reduce carbon dioxide impact on the environment.

2. Bioenergy production

Recently, an overwhelming number of studies have assessed biofuel potential. Kumar et al. evaluated biodiesel and ethanol development in Thailand in terms of raw materials, production, planned objectives, policies, and maintenance (socioeconomic, environmental, and food security perspectives) [4]. Some other evaluations of bioenergy potential were also conducted in England, the United States, China, and other countries [5-8]. Borrion et al. investigated the life cycle pattern of lignocellulosic conversion to ethanol from the environmental aspect [9]. Different results have been achieved from numerous studies carried out on ethanol generation from lignocellulosic due to diversity in data, methodologies, and local environmental conditions. Schröder et al. mentioned bioenergy development as an efficient approach to protect the world from energy crises. They introduced an approach to growing novel energy plants on obsolete land [10]. Li et al. examined the potential of bioenergy production on the marginal ground in Canada. The results illustrated that there are almost 9.48 million hectares of marginal land in Canada, which can be used to grow energy crops, producing 33 or 380 million tons of biofuel using switch grass or hybrid poplar, respectively. Batidzirai et al. identified vital determinative factors of bioenergy potentials by examining the state-of-the-art methodologies used in bioenergy assessments [11]. Bioenergy potential was also assessed in the US, China, India, Indonesia, and Mozambique [12-14]. It was found that land resources and food security are important issues in Asia-scaled biofuel applications. Hattori and Morita studied the type of energy crops, which can be utilized

for bioethanol production and the place where they can be grown [15]. They found rice as an energy crop in Japan and other Asian countries, which can be grown in unused plain paddy fields. The development of Bioenergy in China has also been investigated, particularly the potential of energy production other n marginal ground in the field of food security [16]. Research showed that the Jatropha curcas L. (JCL) biomass plant is an excellent alternative to millet or corn from an economic, environmental, and conservation point of view, which can be planted in weak sandy soil and drought land in Taiwan [17].

3. Carbon dioxide emission

The main subject of the European Commission`s road map 2050 is carbon capture and storage (CCS) but frequently claimed that it is not a commercially implemented technology [22]. In this context, there are social and environmental oppositions in several companies and organizations. Carbon Capture and Utilization (CCU) is more reasonable and should be profitable to be implemented. It means capturing CO_2 from the exhaust of power stations or the atmosphere and its conversion to fuels using a sustainable source of energy (like sunlight) must be cost-effective. Converting CO_2 to fuels through a photocatalytic or thermochemical approach using metal oxides and semiconductors are two important routes. There is a combination of these two routes using hydrogen or water together with CO_2 to produce fuel.

The consumption of fuel produces carbon dioxide emissions into the atmosphere, disturbing the balance between the amount of resealed CO_2 in the atmosphere and the absorbed gas by plants. It has been predicted by some critics that by continuously using traditional energy sources up to 2030, the level of CO_2 will rise to 40 billion milligrams per year.

Due to the growing population in developing countries, global emissions of greenhouse gaseous (GHGs) and carbon dioxide are increasing, despite the commitments of developed countries to reduce. It causes clean technologies and investment in renewable energy sources to be too expensive. For instance, in 2009, based on IEA data [24], the developed countries' CO_2 emissions were reduced by 6.5% while it has a rising trend in developing countries (mainly in Asia and the Middle East) up to 3.3%. in this way, the future economy will not be independent of fossil fuel sources, increasing GHG concentrations, and global warming. In 1972, the Club of Rome claimed the collapse of industrial civilization before 2072 due to the lack of accessible energy sources or a clean environment [25]. Therefore, it is important to try alternative energy sources, which can be used instead of fossil fuels and reduce CO_2 emissions. Biofuels are known as the best fossil fuel alternative, which can reduce carbon dioxide emissions by using CO_2 in their processes.

4. Technologies to prepare liquid biofuels from waste carbon dioxide

In July 2010, the Joint Center for Artificial Photosynthesis (JCAP) was established in the USA to develop a method for the photosynthesis process to produce liquid fuels using waste CO_2. Scientists around the world are constantly trying to discover the nature of the photosynthesis process. According to the listed section of the artificial photosynthesis process, there is only one element missing - the interface through which the different members interact with each other and build a functional system. To this end, intensive research was conducted in the USA, UK, Switzerland, Poland, and Japan. Artificial photosynthesis projects were started in Poland in 2006 by a project synthesizing methanol using CO_2 through different technological processes. The novelty of this project was water oxidation using titanium dioxide (TiO_2) as a photocatalyst, reducing CO_2 at the same time (dissolved in NaOH). The reaction was carried out under constant ultraviolet radiation (UV) according to Equation 1.

$$bases(2CO_2 + 4H_2O)hv \rightarrow 2CH_3 \cdots OH + 3O_2 \quad (1)$$

This novel technology can produce methanol from two cheap and universal components, water vapor and CO_2. Besides, this technology is known as the most promising approach to using CO_2 and converting

it into a valuable product under a natural condition (straight UV light). Figure 2 shows a schematic diagram of this suggested production process.

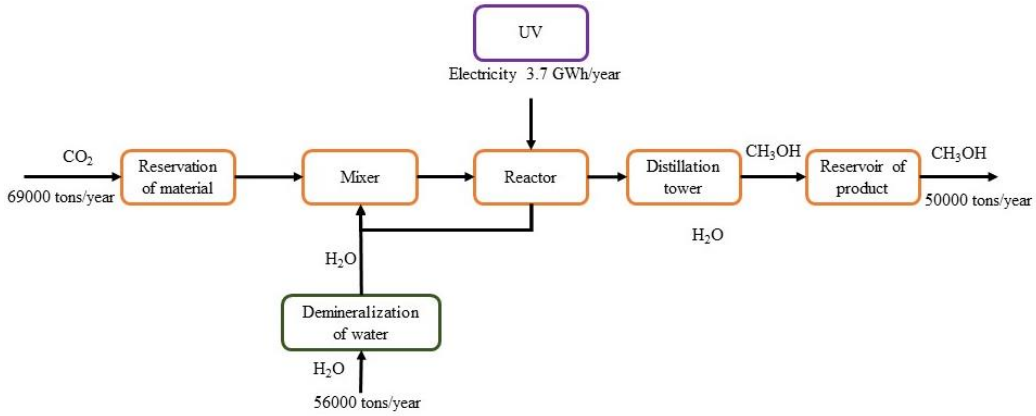


Figure 1: Schematic diagram of methanol production from water and carbon dioxide

Based on this process, CO_2 is accumulated in the raw material reservoir which is injected into the mixer and absorbed in demineralized water. The photoreduction reaction takes place in the reactor due to UV radiation. After the completion of the reaction, the distillation process occurs and water and methanol are separated. While the water is recycled and injected into the mixer to be used, methanol is collected in the product tank. Benefiting from a stable and active catalyst in methanol production like TiO_2 supported by alumina is essential.

Figure 2 shows the schematic diagram of the methanol production facility using artificial photosynthesis. In this process, water along with carbon dioxide is transported to mixers decorated in series, supplying the reactor. Methanol, water, and oxygen molecules are produced using the catalysts located on the reactor`s walls. While oxygen molecules are discharged to the gas collection tower, the mixture of water and methanol is poured into the distillation tower to be separated from each other. The separated ware is recycled to the mixer to be used in the process and pure methanol is collected as the final product.

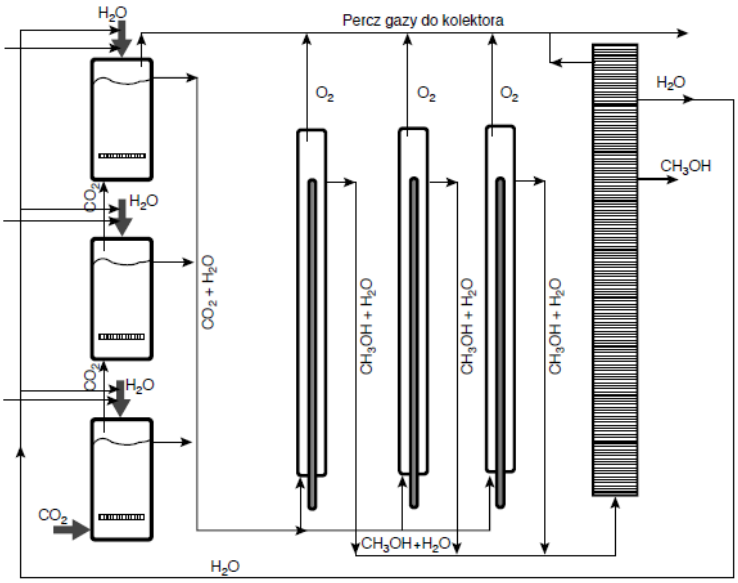


Figure 2: A schematic diagram of the methanol production facility [27]

The produced pure methanol can be directly used as fuel in engines, regulated fueling systems, and appropriate polymer pipes, as methanol is known to be a good solvent for many materials used in automobiles.

On the other hand, it is possible to convert methanol to gasoline through a catalytic process (MtG, Methanol to Gasoline). In the MtG method, a higher hydrocarbon mixture, which is synthetic gasoline, is synthesized from methanol as an intermediate product based on the overall Equation 2.

$$nCH_3OH(zeolit\ catalyst\ eg.ZSM-5) \rightarrow CnHn + x + H_2O^* \quad (2)$$

The n and x variables depend on the pressure, temperature, and the catalyst used in the process. Generally, reaction 2 takes place at 723 K and 200 bar. The main product of the MtG process is a mixture of higher hydrocarbons and synthetic gasoline with the same characteristics as gasoline obtained from crude oil processing. The most important achievement of the MtG approach is that this method can reduce CO_2 emissions by 25%. Generally, liquid biofuel production can decrease GHG emissions by 12%–115% in comparison to traditional fossil fuels.

5.Conclusions

The findings, presented in this study, highlight the significance of the effective policy of assuming the sustainability of the entire bioenergy chain in the broader context of social judgments surrounding biofuels. For this purpose, it was concluded that an integrated understanding of sustainability assessment requires new forms of knowledge. Rather than viewing sustainability as a balance or trade-off between different systems, such a method evaluates the interdependence of economic, environmental, and social variables—the "whole system." It is hoped that this study, by introducing biofuels and showing their positive and negative effects on the environment and economy of countries, has provided a basis for an integrated evaluation of renewable energies.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge from National Iranian Gas Company for the financial support to participate in the 4th International Conference on the New Technologies in the Oil, Gas, and Petrochemical Industries.

References

[1]. Dale, S., BP statistical review of world energy. BP Plc: London, UK, 2021: p. 14-16.
[2]. Now, R., Renewables 2019 Global Status Report. Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, 2019.
[3]. Colton, W.M., The Outlook for Energy: A View to 2040. Exxon Mobil Corporation, 2011.
[4]. OECD, I., Technology roadmap: biofuels for transport. Paris, France: Organisation of Economic Cooperation and Development (OECD). Int Energy Agency, 2011.
[5]. Kumar, S., et al., An assessment of Thailand's biofuel development. Sustainability, 2013. 5(4): p. 1577-1597.
[6]. Thomas, A., A. Bond, and K. Hiscock, A GIS based assessment of bioenergy potential in England within existing energy systems. Biomass and Bioenergy, 2013. 55: p. 107-121.
[7]. Gelfand, I., et al., Sustainable bioenergy production from marginal lands in the US Midwest. Nature, 2013. 493(7433): p. 514-517.
[8]. Liang, S., M. Xu, and T. Zhang, Life cycle assessment of biodiesel production in China. Bioresource technology, 2013. 129: p. 72-77.

[9]. Wu, Y., S. Liu, and Z. Li, Identifying potential areas for biofuel production and evaluating the environmental effects: a case study of the J ames R iver B asin in the M idwestern U nited S tates. Gcb Bioenergy, 2012. 4(6): p. 875-888.
[10]. Borrion, A.L., M.C. McManus, and G.P. Hammond, Environmental life cycle assessment of lignocellulosic conversion to ethanol: a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. 16(7): p. 4638-4650.
[11]. Schröder, P., et al., Bioenergy to save the world. Environmental Science and Pollution Research, 2008. 15(3): p. 196-204.
[12]. Batidzirai, B., E. Smeets, and A. Faaij, Harmonising bioenergy resource potentials—Methodological lessons from review of state of the art bioenergy potential assessments. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. 16(9): p. 6598-6630.
[13]. Zhang, Q., et al., Potential energy production from algae on marginal land in China. Bioresource Technology, 2012. 109: p. 252-260.
[14]. Qiu, H., et al., Biofuel development, food security and the use of marginal land in China. Journal of environmental quality, 2011. 40(4): p. 1058-1067.
[15]. Zhuang, D., et al., Assessment of bioenergy potential on marginal land in China. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. 15(2): p. 1050-1056.
[16]. Hattori, T. and S. Morita, Energy crops for sustainable bioethanol production; which, where and how? Plant Production Science, 2010. 13(3): p. 221-234.
[17]. Zhuang, J., et al., Bioenergy sustainability in China: potential and impacts. Environmental management, 2010. 46(4): p. 525-530.
[18]. Tseng, Y.K. The economical and environmental advantages of growing Jatropha curcas on marginal land. in Advanced Materials Research. 2012. Trans Tech Publ.
[19]. Li, Z. and X. Liang, Analysis of the potential of cassava used as raw materials for fuel alcohol production in China. Liquor-Making Science & Technology, 2010. 4: p. 31-33.
[20]. Sorapipatana, C. and S. Yoosin, Life cycle cost of ethanol production from cassava in Thailand. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. 15(2): p. 1343-1349.
[21]. Kumar, S., et al., A comprehensive life cycle assessment (LCA) of Jatropha biodiesel production in India. Bioresource Technology, 2012. 110: p. 723-729.
[22]. Tang, M., et al., A potential bioenergy tree: Pistacia chinensis Bunge. Energy Procedia, 2012. 16: p. 737-746.
[23]. Sengupta, P., et al., Low carbon economy for sustainable development. Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials. Amsterdam: Elsevier, 2020: p. 551-560.
[24]. Laslett, L.J., et al., The worldwide environment of cardiovascular disease: prevalence, diagnosis, therapy, and policy issues: a report from the American College of Cardiology. Journal of the American College of Cardiology, 2012. 60(25S): p. S1-S49.
[25]. HOEVEN, M.v.D., CO_2 emissions from fuel combustion IEA statistics. International Energy Agency: highlights. França: International Energy Agency, 2013.
[26]. Meadows, D.H., et al., The limits to growth, in Green planet blues. 2018, Routledge. p. 25-29.
[27]. Van Loon, G. and S. Duffy, Gazy cieplarniane związane ze stosowaniem paliw opartych na węglu; Bilans energetyczny; Chemia klimatu globalnego. Chemia środowiska, Pub. PWN SA, Warsaw, 2007.
[28]. Nazimek, D., Sztuczna Fotosynteza CO_2-pierwszy etap produkcji biopaliw. 2009.
[29]. Hill, J., et al., Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. Proceedings of the National Academy of sciences, 2006. 103(30): p. 11206-11210.

[30]. Adler, P.R., S.J.D. Grosso, and W.J. Parton, Life-cycle assessment of net greenhouse-gas flux for bioenergy cropping systems. Ecological applications, 2007. 17(3): p. 675-691.
[31]. Aid, A., Meals per gallon. Action Aid, London. left angle bracket http://www. actionaid. org. uk/doc_lib/meals_per_gallon_final. pdf right angle bracket, 2010.
[32]. Lundqvist, J., C. De Fraiture, and D. Molden, Saving water: from field to fork: curbing losses and wastage in the food chain. 2008.
[33]. Sinclair, R., E. Jones, and C.P. Gerba, Viruses in recreational water-borne disease outbreaks: A review. Journal of applied microbiology, 2009. 107(6): p. 1769-1780.
[34]. Chen, G., et al., An Integrated Assessment of Different Types of Environment-Friendly Technological Progress and Their Spatial Spillover Effects in the Chinese Agriculture Sector. Agriculture, 2022. 12(7): p. 1043.
[35]. Sims, R.E., et al., An overview of second generation biofuel technologies. Bioresource technology, 2010. 101(6): p. 1570-1580.
[36]. Yang, X. and I. Khan, Dynamics among economic growth, urbanization, and environmental sustainability in IEA countries: the role of industry value-added. Environmental Science and Pollution Research, 2022. 29(3): p. 4116-4127.
[37]. Peng, J., et al., A narrative review of molecular mechanism and therapeutic effect of cannabidiol (CBD). Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology, 2022. 130(4): p. 439-456.
[38]. Ohtsuki, T., et al., Selective Preparation and High Dynamic-Range Analysis of Cannabinoids in “CBD Oil” and Other Cannabis sativa Preparations. Journal of Natural Products, 2022. 85(3): p. 634-646.
[39]. Curran, L.M., et al., Lowland forest loss in protected areas of Indonesian Borneo. Science, 2004. 303(5660): p. 1000-1003.
[40]. Soyka, T., C. Palmer, and S. Engel. The impacts of tropical biofuel production on land-use: the case of Indonesia. in Conference on International Agricultural Research for Development. 2007.
[41]. Mišík, M., The EU needs to improve its external energy security. Energy Policy, 2022. 165: p. 11293

سوخت‌های زیستی: اثرات مثبت

فروغ محسنی قلعه قاضی[1*]، امیر کمالی[2]

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران
۲. گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قشم، قشم، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: foroogh.mohseni@gmail.com

چکیده:

جهان با مشکلاتی مواجه شده است که ناشی از دسترسی محدود به سوخت‌های فسیلی، نفت گران‌قیمت و مسائل زیست‌محیطی ناشی از استفاده از سوخت‌های سنتی است. افزایش تقاضای انرژی، منابع انرژی فسیلی را با سرعت بالایی تخلیه می‌کند. علاوه بر این، استفاده از سوخت‌های فسیلی باعث ایجاد مشکلات زیست‌محیطی قابل‌توجهی مانند انتشار گازهای گلخانه‌ای (GHG) شده است. بنابراین، حفظ انرژی و تغییرات آب و هوایی دو عامل محرک اساسی هستند که تولید انرژی‌های تجدید پذیر را در رأس دستور کار جهانی قرار داده‌اند. در این تحقیق سعی شده است با معرفی سوخت‌های زیستی و ذکر اثرات مثبت آن‌ها در کاهش گازهای گلخانه‌ای دیدی گسترده از سوخت‌های تجدید پذیر ایجاد شود.

واژه‌های کلیدی: سوخت زیستی، سوخت فسیلی، گازهای گلخانه‌ای (GHG)، انتشار دی‌اکسید کربن

An Investigation of the Effect of Microstructural Parameters of HTPB on the Processing of Solid Composite Propellants

Ali Chanaani, Yasin Kaykha*

Chemical Engineering Department, Imam Hossein University, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: kaykha@iut.ac.ir

ABSTRACT:

The propellant processing as a high-filled composite material is a very important and serious subject, which involves mixing, casting and curing of the propellant. The most important parameter affecting propellant processing is the viscosity of the binder system. on the other hand, the viscosity of the binder system is strongly influenced by the microstructural parameters of the prepolymer, so by controlling the microstructural parameters, the propellant processing can be easily optimized. In this article, a comprehensive overview of the effect of these parameters on the viscosity of the binder system, or in other words, the processing of the propellant, has been tried to be expressed in a simple way. The results show that hydroxyl functionality and vinyl isomer content have the greatest effect on the viscosity of the binder system based on HTPB.

Keywords: *Microstructure, HTPB, Viscosity, Pot-Life, Processing*

1. Introduction

The propellant is a composite material with a high solid load, This subject makes propellant processing an important and serious subject. An optimal processing leads to a good dispersion of solid load in the propellant [1].The uniform distribution of the solid load in the grain ensures mechanical properties and repeatable performance for the propellant. The good dispersion of solid load in the binder strongly depends on the processability of the propellant, which viscosity is the most important factor affecting the processability of the propellant. The increase in viscosity during the curing process can be mainly attributed to two factors:

- Increase in molecular weight as a result of polymer chain growth
- Formation of cross-links along the polymer chain

Pot-life is the time available for propellant casting, the most important factor in determining pot-life is the viscosity of the binder system. enough pot-life is an important condition for ease of propellant processing [2].

HTPB is a prepolymer with a hydrocarbon chain terminated with hydroxyl groups. This prepolymer is widely used as an binder in composite propellants due to its excellent rheological and mechanical properties and very high solid loading (approximately 90%). The microstructural parameters of the prepolymer affect various properties of the polyurethane binder such as viscosity and pot-life [2-4]. In the following sections, the effect of these parameters on factors affecting processing such as viscosity and pot-life have been investigated.

2. Effect of functionality distribution

The functionality distribution of the prepolymer plays a very important role in the kinetics of network formation. Prepolymer with a high functionality distribution will increase the cross-linking density, increase the viscosity and eventually decrease the pot-life, and a prepolymer with a low functionality distribution will do the reverse (Fig 1). Increasing the viscosity of the system increases the curing velocity and decrease the time required for complete curing. Prepolymers with functionality higher than 2 can participate in cross-linking and curing without the presence of a cross-linking agent [2, 5].

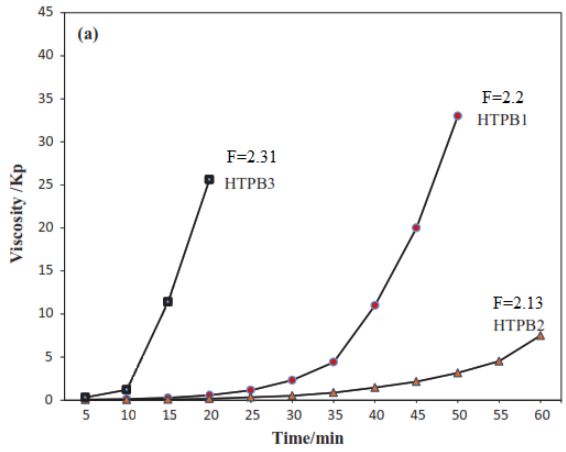


Fig 1- Viscosity curves in terms of time for different functionality distribution [5]

In a study conducted on several polyurethane systems based on HTPB, a higher functionality distribution decreased the gel time. However, the cross-links density did not show an increase with increasing functionality. Therefore, it can be concluded that lower gel time or in other words higher prepolymer functionality is not necessarily due to higher cross-linking density. The reason for the above

observation can be the difference in the reaction velocity of HTPB with more functionality during the gel time. Therefore, the gelation process occurs much faster for the sample with higher functionality. This increase in velocity causes a significant increase in viscosity at the beginning of the curing process. As a result, many NCO groups cannot participate in the curing reaction, and eventually the cross-linking density decreases. These observations suggest that functionality is an important factor for cross-linking, but that higher functionality does not necessarily lead to higher cross-links density (Fig 2) [5].

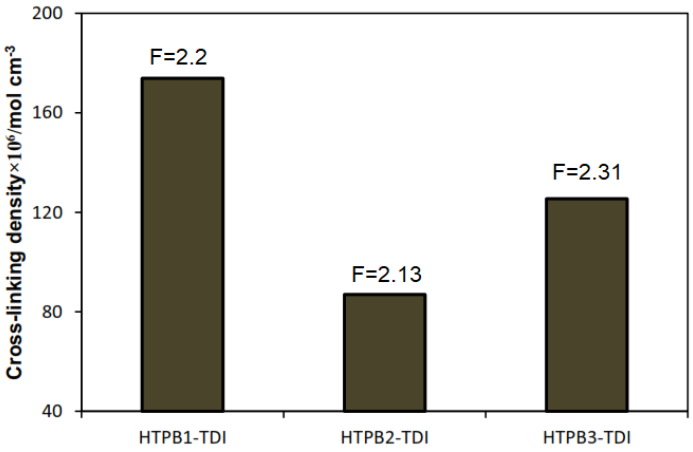


Fig 2- Comparison of cross-linking density for samples with different functionality distributions [5].

Also, the modeling done by Sekar et al. shows that the velocity of curing reaction decreases with the increase of chains with three functional groups. In other words, by increasing chains with three functional groups, the initial gelation will occur faster, which causes the mobility of the growing polymer chains to decrease, as a result the curing reaction will decrease [6].

3. Effect of functionality type distribution

The functionality type distribution such as functionality distribution has a significant effect on the mechanical properties of binder system and composite propellants. Pham et al. studied HTPB by ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR techniques. They identified three types of hydroxyl functionality (Fig 3).

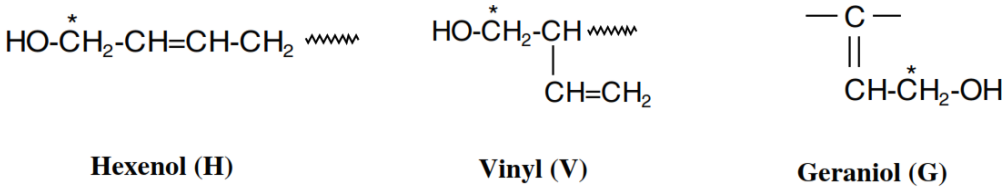


Fig 3- Types of hydroxyl functionality in HTPB [6].

Between these three types of hydroxyl functionality, G is branched, while H and V are terminal. Also, G helps to form crosslinks during curing, while H and V only act as chain extenders [7].

The functionality type distribution affects the processing of the propellant because different types of functionality have different reactivity with curing agents [8]. Therefore, understanding the kinetics of network formation of polyurethane is necessary to reach optimal conditions for the propellant binder system [6].

4. Effect of hydroxyl value

Increasing the hydroxyl value makes prepolymer processing more difficult in other words, by increasing the hydroxyl value, the density of cross-links increases and thus the viscosity of the binder system increases [9]. It should also be noted that in the range of hydroxyl value between 40 and 50, the sensitivity of the product to changes in formulation is minimal. That is, by changing the formulation, we see little changes in the final properties of the propellant [10].

5. Effect of molecular weight

In the curing process, the viscosity of the mixture increases with time. One of the important factors during curing is called the gel point, which defines a situation where high molecular weight chains are formed, followed by an increase in the viscosity of the mixture. In processing, knowing the gel point of the material is very important because processing after the gel point is almost impossible due to the very high viscosity [11]. Prepolymer viscosity increases with increasing molecular weight (Fig 4) [12].

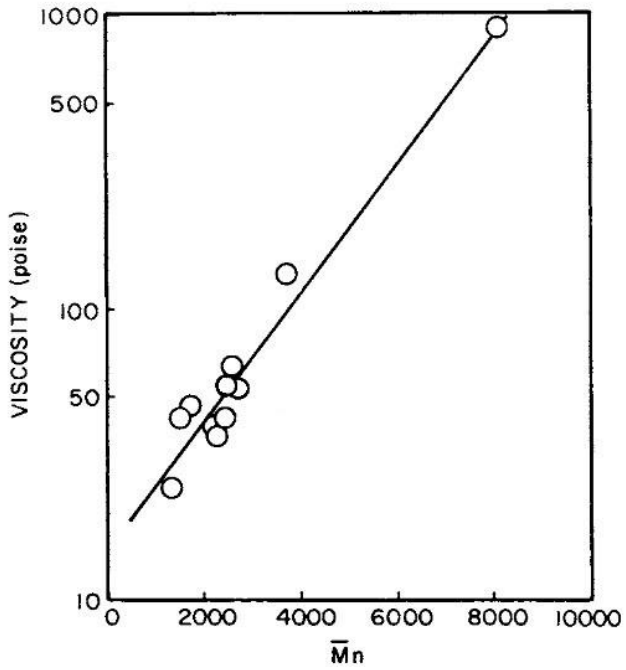


Fig 4- Diagram of prepolymer viscosity in terms of molecular weight [12].

The viscosity of the polyurethane system during curing mainly depends on the viscosity of the prepolymer. The reaction velocity of prepolymer chains with different molecular weight when reacting with curing agent is different. As the molecular weight increases, the velocity of chain movement decreases. In addition, with the increase in molecular weight, the steric hindrance increases, so that the possibility of interaction of the prepolymer chain with the curing agent decreases. As a result, the viscosity of the polyurethane system decreases with the increase in the molecular weight of HTPB (Fig 5). In other words, during curing, the viscosity of the polyurethane system increases more slowly with the increase in the molecular weight of the prepolymer [13].

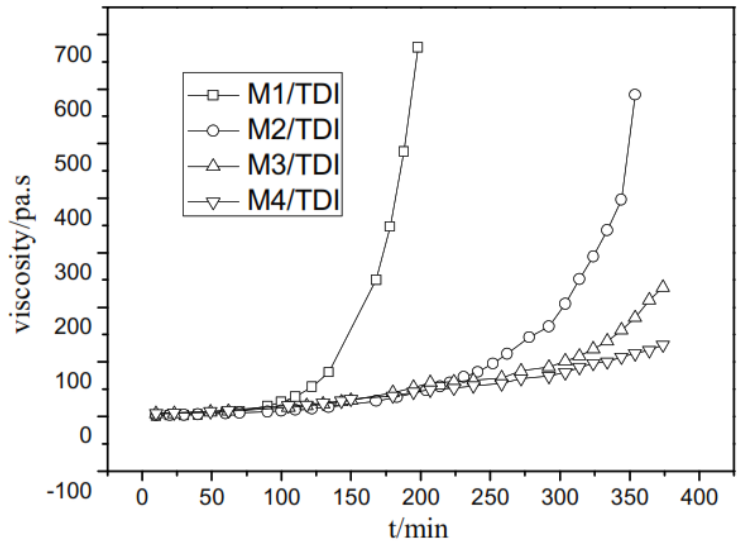


Fig 5- PU viscosity curves in terms of time, molecular weight: M4>M3>M2>M1 [13].

6. Effect of high molecular weight fraction

The HTPB prepolymer Prepared by free radical polymerization has two peaks in the molecular weight distribution curve. in other words, it consists of high and low molecular weight fractions. The high molecular weight fraction is shown by (F_h).The ratio of high molecular weight fraction to low molecular weight fraction in HTPB affects the viscosity of the binder system. As the high molecular weight fraction in the HTPB prepolymer decreases, the gelation rate decreases (Fig 6). The reason for this observation is that as F_h increases, the branching content increases and causes an increase in viscosity. High molecular weight has higher functionality, so it has a higher degree of branching [2].

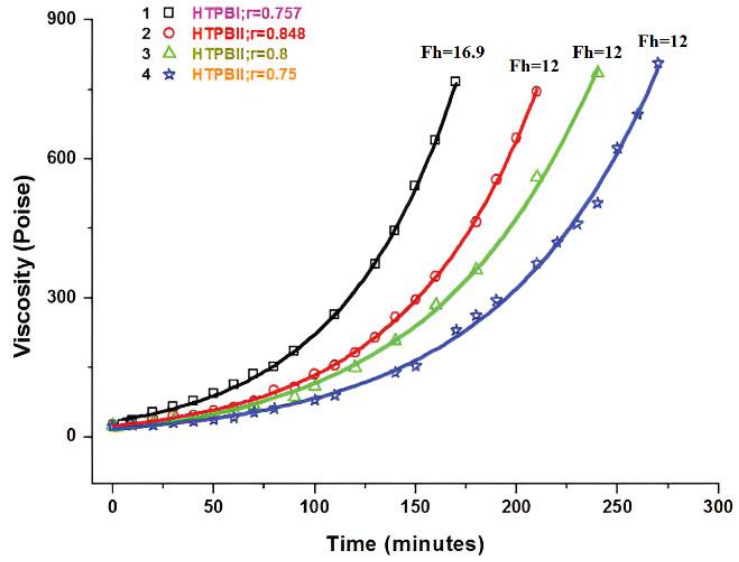


Fig 6- Viscosity curves in terms of time for different high molecular weight fraction [2].

7. Effect of cis and trans content

HTPB monomers have three type isomers, cis, trans, and vinyl (Fig 7) [14].

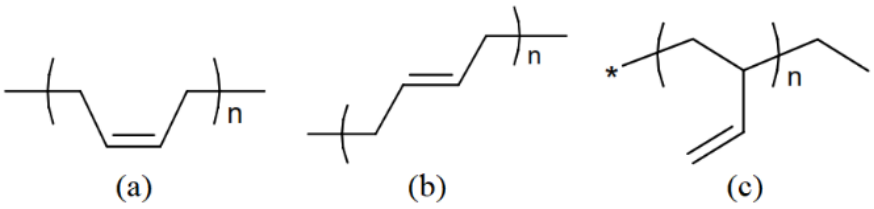


Fig 7- (a) 1,4-Cis (b) 1,4-Trans, (c)1,2-Vinyl [14].

Also, the vinyl isomer itself has three types of stereoisomers: isotactic, syndiotactic, atactic (Fig 8). when all monomers have the same configuration, isotactic, when the configuration is alternating, syndiotactic and it is atactic when the configurations are randomly distributed along the prepolymer chain.

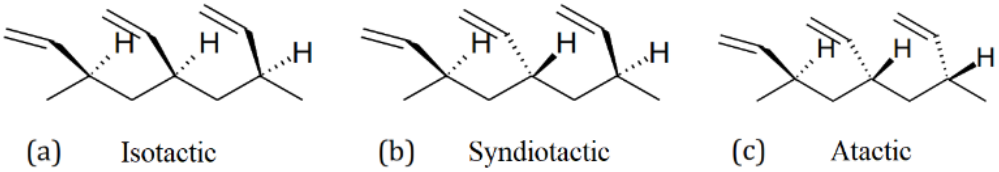


Fig 8- Types of stereoisomers of vinyl [14].

An ideal HTPB should have trans: cis: vinyl in the ratio 55:25:20 [15]. In general, increasing the vinyl content in the prepolymer leads to an increase in the viscosity of the binder system, Because the pendant vinyl group acts as an anchor and prevents molecular slippage [16]. It is also possible that a crosslink-like bond occurs between the pendant vinyl group and the adjacent double bond, which limits flowability [17]. In other words, decrease the vinyl content increases the gelling time and pot-life (Fig 9) [14].

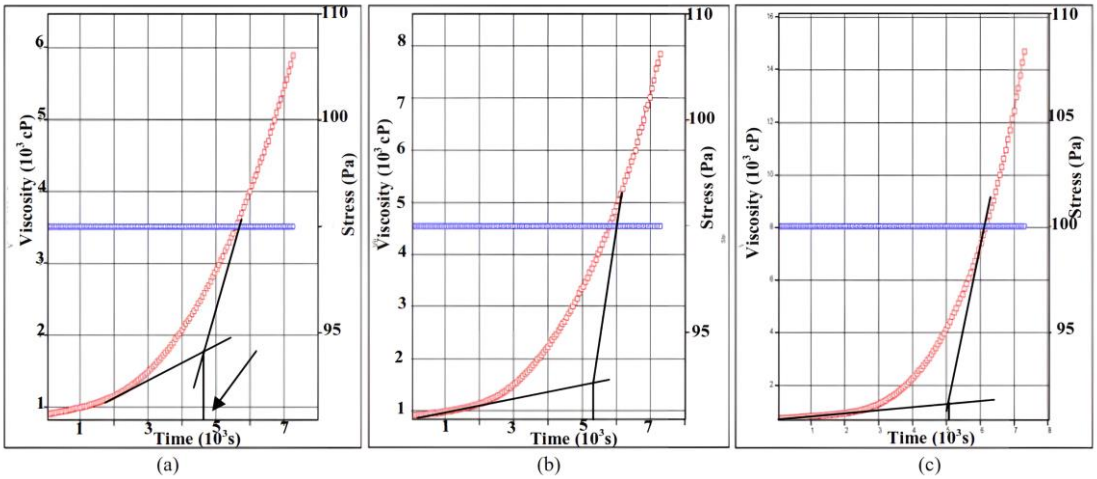


Fig 9- Viscosity curves in terms of time: vinyl content a>c>b [14].

7.1. Effect of content of isomers on low shear flow behavior

Parameters affecting processing are viscosity, pot-life and flow behavior. Flow behavior is a parameter related to viscosity, low shear flow behavior is very important in propellant casting.

Investigating the flow behavior in Newtonian fluid shows that the viscosity is independent of the shear rate. While the investigation of flow behavior in Non-Newtonian fluids shows two behaviors:

1) Shear thinning behavior where viscosity decreases with increasing shear rate.
2) shear thickening behavior where viscosity increases with increasing shear rate.

The flow behavior of propellant slurry mainly depends on the type of binder. The GAP-based propellant shows almost Newtonian flow while the HTPB-based propellant shows shear thinning [18].

One of the factors affecting viscosity is the monomeric friction coefficient. The type of isomer (cis, trans and vinyl) determines the value of the monomeric friction coefficient. Assuming that the isomer of HTPB is similar to polybutadiene, the value of the monomeric friction coefficient for the vinyl is higher than that of the cis and trans, and it is almost the same for the cis and trans. Therefore, the content of vinyl, cis and trans microstructure plays an important role in controlling the flow behavior of HTPB [19].

It is found that HTPB with high vinyl and trans content shows shear thickening behavior. The vinyl and trans isomers dominate a specific configuration that creates different degrees of flow resistance between shear layers. These interlayer flow resistances change with increasing shear rate. Also, it has been observed that high vinyl content in HTPB increases the viscosity. Investigating the effect of Content of isomers on flow behavior showed that viscosity is more sensitive to vinyl content than molecular weight.

In order to explain correlation between content of isomers and flow behavior, illustration about motion of HTPB chains during rotational shear in viscosity measurement has been prepared by Restasari et al. (Fig 10). Chains with high vinyl content are shown by sphere and chains with high trans content by ellipsoid.

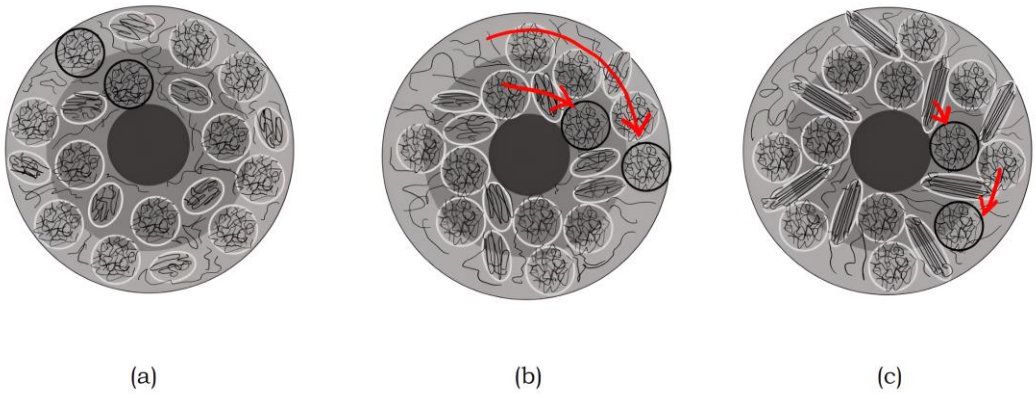


Fig 10- Illustrations of motion of HTPB chains during rotational shear in viscosity measurement, (a) low shear rate (b) high shear rate (c) rotational shear [18].

- Illustration (a)

The investigation of the flow behavior shows that as the shear rate increases, a wall slip occurs and the area is divided into two parts. The area close to the center is marked in dark gray and the area far

from the center is marked in light gray in the illustration. The area close to the center has a higher shear rate than the area far from the center.

- Illustration (b)

As the shear rate increases, the the geometrical shape of the chain with high trans content tends to be more ellipsoid to be more easily oriented towards flow direction. While the chain with high vinyl content keeps its original shape and is drawn towards the center of rotation. Therefore, the area near the center becomes more crowded and has more resistance to flow. After the ellipticization of the geometry of the chains with high trans content, the flow acts in such a way that one edge of the ellipsoid is placed in the area close to the center and the other edge is placed in the area far from the center. An edge placed in the area far from the center causes the flow to be restrained in this area.

- Illustration (c)

1) As the shear rate increases further, three phenomena are observed:
2) Chains with high vinyl content are strongly drawn toward the center, causing flow resistance to be controlled in the area near the center.
3) The tendency of chains with high vinyl content to aggregation in the area near the center, forces the chains with a high trans content to increase their own slope and create a configuration where flow in the area far from the center is more inhibited.
4) As the above becomes more severe, the stiffness of chains with high trans content increases [18].

8. Conclusions

Investigating the effect of microstructural parameters of HTPB on viscosity and pot-life of the binder system showed:

- Increasing the vinyl content leads to an increase in viscosity in the binder system, in other words, increasing the vinyl content decrease the gelation time and also decrease the pot-life.
- Investigating the effect of vinyl isomer content on flow behavior showed that viscosity is more sensitive to vinyl content than molecular weight.
- Prepolymer viscosity increases with increasing prepolymer molecular weight, but on the other hand, binder system viscosity increases more slowly with increasing prepolymer molecular weight.
- Increasing the high molecular weight fraction in HTPB decreases the gelation rate and pot-life.
- Decreasing the hydroxyl value increases the processing ease of prepolymers
- Increasing the functionality distribution increases the viscosity and in the end decrease the pot-life and gelation time.
- The reactivity of hydroxyl functionality is in the order of G > H > V, so the functionality type distribution affects the propellant processing.

References

[1]. S. Remakanthan, M. Kk, R. Gunasekaran, C. Thomas, and C. Thomas, "Analysis of defects in solid rocket motors using X-Ray radiography," The E-Journal of Nondestructive Testing, vol. 20, no. 6, 2015.
[2]. V. Sekkar, A. S. Alex, V. Kumar, and G. Bandyopadhyay, "Pot life extension of hydroxyl terminated polybutadiene based solid propellant binder system by tailoring the binder polymer microstructure," Journal of Macromolecular Science, Part A, vol. 54, no. 3, pp. 171-175, 2017.
[3]. J. C. Thomas and E. L. Petersen, "HTPB Heat of Formation: Literature Survey, Group Additive Estimations, and Theoretical Effects," AIAA Journal, vol. 60, no. 3, pp. 1269-1282, 2022.

[4]. C. Quagliano Amado, P. G. Ross, L. Mattos Silva Murakami, and J. C. Narciso Dutra, "Properties of Hydroxyl-Terminal Polybutadiene (HTPB) and Its Use as a Liner and Binder for Composite Propellants: A Review of Recent Advances," Propellants, Explosives, Pyrotechnics, vol. 47, no. 5, p. e202100283, 2022.

[5]. F. S. Toosi, M. Shahidzadeh, and B. Ramezanzadeh, "An investigation of the effects of pre-polymer functionality on the curing behavior and mechanical properties of HTPB-based polyurethane," Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 24, pp. 166-173, 2015.
[6]. V. Sekkar and T. S. K. Raunija, "Hydroxyl-terminated polybutadiene-based polyurethane networks as solid propellant binder-state of the art," Journal of Propulsion and Power, vol. 31, no. 1, pp. 16-35, 2015.
[7]. M. Ramarao, K. Scarish, P. Ravindran, G. Chandrasekharan, S. Alwan, and K. Sastri, "Correlation of binder mechanical properties with functionality type and molecular weight distribution for hydroxy-terminated polybutadienes: 13C-NMR and SEC studies," Journal of applied polymer science, vol. 49, no. 3, pp. 435-444, 1993.
[8]. X. Zhu, X. Fan, N. Zhao, J. Liu, X. Min, and Z. Wang, "Comparative study of structures and properties of HTPBs synthesized via three different polymerization methods," Polymer Testing, vol. 68, pp. 201-207, 2018.
[9]. G. Odian, Principles of polymerization. John Wiley & Sons, 2004.
[10]. R. Manjari, V. Joseph, L. Pandureng, and T. Sriram, "Structure-property relationship of HTPB-based propellants. I. Effect of hydroxyl value of HTPB resin," Journal of applied polymer science, vol. 48, no. 2, pp. 271-278, 1993.
[11]. S. Lee, J. H. Choi, I.-K. Hong, and J. W. Lee, "Curing behavior of polyurethane as a binder for polymer-bonded explosives," Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 21, pp. 980-985, 2015.
[12]. K. Ono, H. Shimada, T. Nishimura, S. Yamashita, H. Okamoto, and Y. Minoura, "Effects of number-average molecular weight of liquid hydroxyl-terminated polybutadiene on physical properties of the elastomer," Journal of Applied Polymer Science, vol. 21, no. 12, pp. 3223-3235, 1977.
[13]. C. Y. Chen, L. L. Gao, and X. F. Wang, "Effects of HTPB with different molecular weight on mechanical properties of HTPB/TDI system," in Advanced Materials Research, 2013, vol. 811: Trans Tech Publ, pp. 19-22.
[14]. A. Dey, M. A. S. Khan, J. Athar, A. K. Sikder, and S. Chattopadhyay, "Effect of microstructure on HTPB based polyurethane (HTPB-PU)," J. Mater. Sci. Eng. B, vol. 5, no. 3-4, pp. 145-151, 2015.
[15]. N. Ahmad, S. Amir, R. Naheed, Z. I. Baig, and M.-u.-H. Rizvi, "Microstructure study of propellant binder," in Advanced Materials Research, 2012, vol. 570: Trans Tech Publ, pp. 37-42.
[16]. A. Dey, A. K. Sikder, and J. Athar, "Micro-structural effect on hydroxy terminated poly butadiene (HTPB) prepolymer and HTPB based composite propellant," Journal of Molecular Nanotechnology and Nanomedicine, vol. 1, no. 1, p. 104, 2017.
[17]. R. Lade, K. L. Wasewar, and D. Peshwe, "Rheological Behavior of Hydroxy Terminated Polybutadiene Composite Suspensions," Proceedings of Recent Advances in Interdisciplinary Trends in Engineering & Applications (RAITEA), 2019.
[18]. A. Restasari, L. H. Abdillah, R. Ardianingsih, and R. S. Budi, "Effect of Isomer Composition of Hydroxy Terminated Polybutadiene (HTPB) in Low Shear Flow Behavior (Efek dari Komposisi Isomer dari Hydroxy Terminated Polybutadiene (HTPB) terhadap Sifat Alir dalam Geseran Rendah)," Jurnal Teknologi Dirgantara, vol. 18, no. 2, pp. 117-127, 2020.
[19]. J. D. Ferry, Viscoelastic properties of polymers. John Wiley & Sons, 1980.

بررسی تأثیر پارامترهای ریزساختاری HTPB بر فراورش پیشرانه‌های جامد مرکب

علی چنعانی، یاسین کیخا*

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه جامع امام حسین، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: ykaykha@ihu.ac.ir

چکیده:

فراورش پیشرانه به‌عنوان یک ماده کامپوزیتی با بار جامد بسیار بالا موضوعی بسیار مهم و جدی می‌باشد. این موضوع شامل اختلاط، ریخته‌گری و پخت پیشرانه می‌شود. مهم‌ترین پارامتر مؤثر بر فراورش پیشرانه، ویسکوزیته سیستم بایندر می‌باشد، از طرفی، ویسکوزیته سیستم بایندر به‌شدت تحت تأثیر پارامترهای ریزساختاری پیش پلیمر می‌باشد، بنابراین با کنترل پارامترهای ریزساختاری، می‌توان فراورش پیشرانه را به‌راحتی بهینه کرد. در این مقاله سعی شده است مروری جامع بر تأثیر این پارامترها بر ویسکوزیته سیستم بایندر یا به عبارتی فراورش پیشرانه‌های جامد مرکب به‌صورت ساده بیان شود. نتایج نشان می‌دهد که عاملیت هیدروکسیل و محتوای ایزومر وینیل بیشترین تأثیر را بر ویسکوزیته سیستم بایندر بر پایه HTPB دارند.

واژه‌های کلیدی: ریزساختار، فراورش، ویسکوزیته، عمر کاربری، HTPB

Photocatalytic Degradation of Color and Protein Using Nitrogen-Doped Tio$_2$ Nanoparticles Under Visible Light Irradiation

Siavash Ghaemy[1], Majid Esmaeili[2*], Mahnaz Poorkhalil[2]

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran
2. Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

Corresponding Author Email: Esmaeilim@ripi.ir

ABSTRACT:

The photocatalytic activity of titania (TiO_2) nanoparticles was improved using nitrogen as a dopant and urea as a nitrogen source. It was validated using Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), aiming to apply (in the future) in the polymeric structure of PVDF/MWCNT ultrafiltration membranes. Congo red (CR), methylene blue (MB), and bovine serum albumin (BSA) were selected as model membrane foulants to perform photocatalytic degradation studies using nitrogen-doped TiO_2 ($N\text{-}TiO_2$), where a maximum of 46% degradation in pH=12 was achieved for MB. Also, 37% and 7% degradation have resulted in neutral pH for CR and BSA, respectively.

Keywords: *TiO_2, $N\text{-}TiO_2$, Visible light photocatalysis, Uurea, Ultrafiltration membrane*

1. Introduction

Nowadays, wastewater pollution is raising great attention due to environmental contamination worldwide. Ultrafiltration membrane technology has often been used as a water treatment process. Therefore, many studies are being conducted worldwide to enhance the separation efficiency of UF membranes [1]. Adding improved nanoparticles like TiO_2 among polymer structures showed a promising approach for reducing the fouling of the membranes [2].

Color is a well-known water pollutant in industrial processes, which is distinctive to notice in wastewater treatments. Massive amounts of organic contaminants (like dyes) are used annually among various industrial processes (around 7×10^5 tons/year). In the case of dye applications, 1-15% of the used dye is lost in the effluent streams during the dying process, so it has to be removed before discharging to surroundings [3, 4]. TiO_2 is a semiconductor nanophotocatalyst and has been widely investigated [5] and also for wastewater treatment purposes [6]. High catalytic activity, thermal stability, non-toxicity, high oxidizing power, and superhydrophilicity [7, 8] have made TiO_2 a good candidate for photochemical water purification [9]. Although, due to its wide band gap of approximately 3.2 eV and absorbing a small section of the solar spectrum in the visible region, TiO_2 industrial applications are limited because of the high energy consumption of UV lamps [10]. One of the best procedures to enhance the photo responsibility of TiO_2 in the visible light region is to dope it with nitrogen species [11–13].

Studies exhibited that TiO_2 modification with nitrogen dopant extended its light absorption from UV to visible light region, exchanged oxygen lattice with nitrogen, and narrowed the band gap [14, 15]. Generally, photocatalysis is based on electron-hole pairs generated due to light irradiation [16]. The electron transfer from the valence band (VB) to the conduction band (CB), according to **Error! Reference source not found.**, leaves a hole in the valence band, enabling it to participate in redox reactions with adsorped species such as oxygen or organic substances. Doping TiO_2 lattice with nitrogen leads to a narrower band gap and allowance of electrons to migrate from the valence band to the conduction band upon visible light absorption. It gives TiO_2 the ability to activate in the visible light region [17].

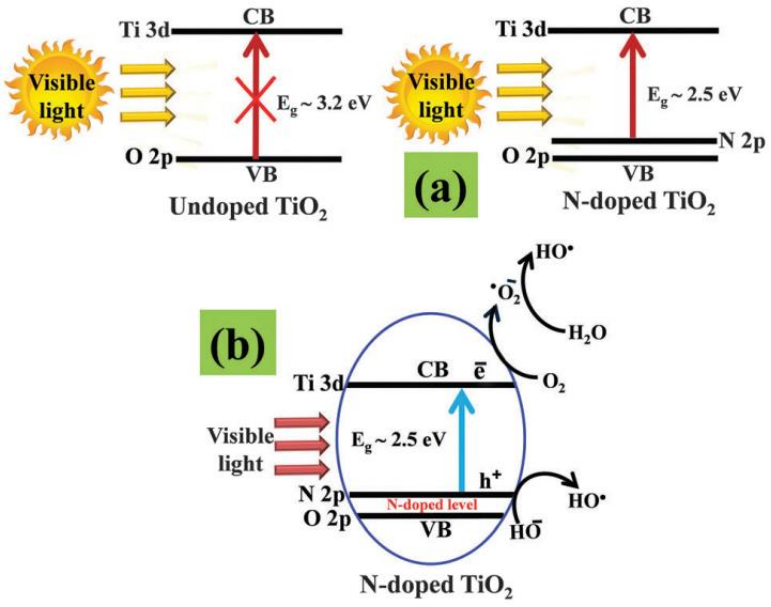


Fig 1- Schematic of (a) energy levels for TiO_2 and N-doped TiO_2 and (b) reaction mechanism for photocatalytic degradation of organic substances by N-doped TiO_2 under visible light irradiation [17]

In this research, CR and MB were selected as decomposable contaminants. Both are widely used in various industries, and contamination of the water ecosystem with them is unpleasant, so they must be removed before being discharged into the environment [18, 19]. Another contaminant is BSA which is degradable under photocatalytic reaction and has been used in membrane separation applications [20, 21].

2. Experimental

TiO_2 (50% anatase, 50% rutile, 20 nm) was purchased from US research nanomaterials (USA), and all other materials were obtained from Merck.

N-TiO_2 was prepared according to a method reported by Sheydaei and Ayoubi-Feiz [22]. Briefly, TiO_2 and urea, with a ratio of 1:6 (TiO_2:urea), were mixed entirely in a mortar and heated in an electric oven at 450 °C for 5 h with a heating rate of 10 °C/min. After cooling to room temperature, the yellowish precipitate was washed with absolute ethanol and distilled water and dried at 100 °C for 24 h.

A schematic view of the photocatalytic setup is presented in **Error! Reference source not found.**. Photocatalytic experiments were conducted as follows; The solution volume was 100 ml for all experiments, and a double-glazed pyrex reactor was used to control the solution temperature. Before light exposure, all samples were stirred for 30 min in dark mode to define absorption and exclude it from photocatalytic degradation. After adjusting the contaminants concentration and solution pH (using HCl and NaOH), a specified amount of catalyst was added to the solution and ultrasonicated for 1 min. Methylene blue, congo red, and BSA concentrations were measured using an UV/Vis spectrophotometer (compared with their calibration curves) at a wavelength of 664 nm, 497 nm, and 280 nm, respectively. The experiments were performed at room temperature, under constant stirring, and a 30 W visible light lamp (UV free) with an average light distance of 15 cm to the reactor. The catalyst, color, and BSA concentration were adjusted to 100 ppm, 5 ppm, and 10 ppm, respectively.

A Vertex 70v FT-IR spectrophotometer (Bruker, USA) with a KBr pellet method was used to perform FT-IR analysis.

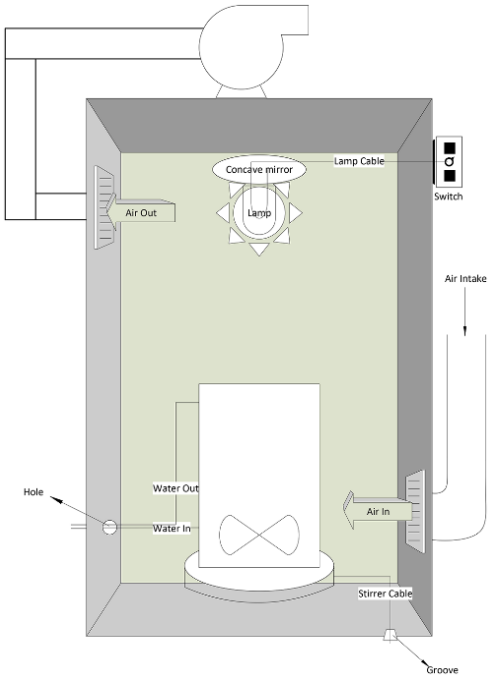


Fig 2- Schematic view of the photocatalytic setup

3. Results and discussion

FT-IR results for TiO_2 and N-TiO_2 have been depicted in **Error! Reference source not found.**. This figure exhibits a small band at 1420 in N-TiO_2 attributed to the vibration of the Ti-O-N bond, which approves the introduction of nitrogen to the lattice of TiO_2. Also, 680 cm^{-1}, 1630 cm^{-1}, and 3415 cm^{-1} are typical TiO_2 bands related to Ti-O stretching vibrations, OH bending vibrations, and OH stretching vibrations, respectively [23].

Photocatalytic experiments shown in **Error! Reference source not found.** illustrate that for MB, an increase in color degradation happens from 2% to 46% with increasing solution pH from 2 to 12. This may be due to the catalyst's surface charge, which is positive in acidic conditions and tends to a negative value as pH increases to the basic condition. MB has a positive charge after dissolution in water, and its adsorption on the catalyst surface increases with an increase in pH, resulting in a subsequent rise in color degradation [24].

For CR, there is an increase in color degradation with increasing pH, with a maximum of 37% at pH=7. This is attributed to the same surface charge of the catalyst. Also, CR is positive and negative in acidic and basic conditions, respectively, which decreases color adsorption on the catalyst surface resulting in less effective photocatalytic reactions in highly acidic or basic conditions. In neutral pH, the number of neutral molecules increases and has a desirable impact on the catalyst and CR interaction, enhancing color degradation [18].

BSA degradation follows a similar trend to CR with a maximum of 7% at pH=7. At low pH, Ti-OH_2^+ or Ti-OH^+-Ti leads to less BSA adsorption on the catalyst and, subsequently, lower protein degradation [25]. Also, zeta potential values of both BSA and TiO_2 were reported to be highly negative in basic conditions, which may result in less BSA adsorption and justify the low protein degradation at pH=12 [26, 27].

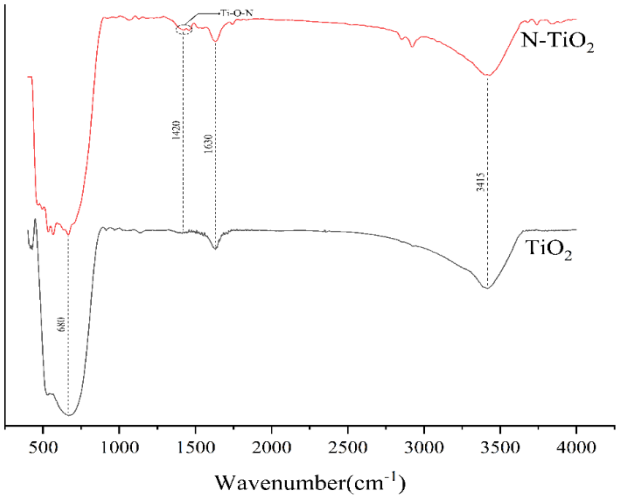


Fig 3- FT-IR spectra of TiO_2 and N-TiO_2

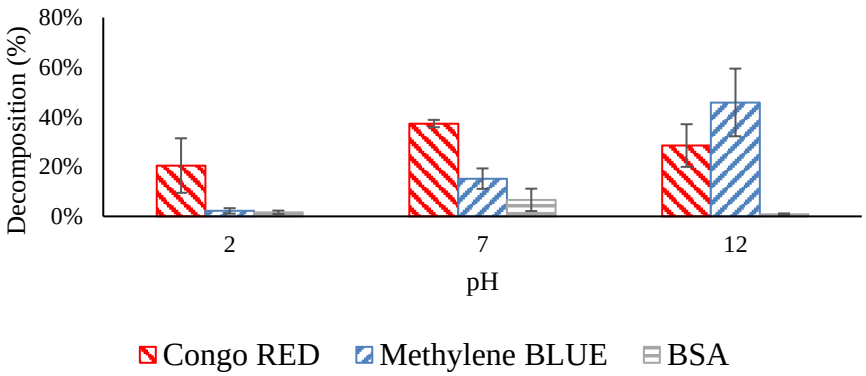


Fig 4- Photocatalytic degradation of contaminants using N-doped TiO_2 under visible light irradiation in various pH

4. Conclusions

Urea was used as a nitrogen source for modifying TiO_2 nanoparticles and showed better photocatalytic activity due to nitrogen doping in the TiO_2 lattice, which was confirmed by FT-IR analysis. Photocatalytic experiments under a low-power visible light source showed acceptable performance for degrading CR and BSA in neutral pH and methylene Blue in a highly basic condition. The performance and contaminant degradation can be optimized in further studies by altering various parameters (such as catalyst-to-contaminant ratio, light irradiation intensity and spectrum, temperature, etc.). Overall, having a catalyst that can be photocatalytically active under visible light irradiation gives new opportunities to extend the application of photocatalytic treatment of various contaminants in the industry.

References

[1]. Rahimpour A, Madaeni SS, Taheri AH, Mansourpanah Y. Coupling TiO_2 nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes. Journal of Membrane Science 2008; 313: 158–169.
[2]. Ma D, Zou X, Zhao Z, Zhou J, Li S, et al. Hydrophilic PAA-g-MWCNT/TiO_2@PES nano-matrix composite membranes: anti-fouling, antibacterial and photocatalytic. European Polymer Journal 2022; 111006.
[3]. Banat IM, Nigam P, Singh D, Marchant R. Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: A review. Bioresource Technology 1996; 58: 217–227.
[4]. Elmoubarki R, Mahjoubi FZ, Tounsadi H, Moustadraf J, Abdennouri M, et al. Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. Water Resources and Industry 2015; 9: 16–29.
[5]. Burda C, Chen X, Narayanan R, El-Sayed MA. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. Chemical Reviews 2005; 105: 1025–1102.
[6]. Ahmad T, Guria C, Mandal A. A review of oily wastewater treatment using ultrafiltration membrane: A parametric study to enhance the membrane performance. Journal of Water Process Engineering 2020; 36: 101289.
[7]. Safari J, Gandomi-Ravandi S. Carbon nanotubes supported by titanium dioxide nanoparticles as recyclable and green catalyst for mild synthesis of dihydropyrimidinones/thiones. Journal of Molecular Structure 2014; 1065–1066: 241–247.
[8]. Wang Q, Wang Y, Duan B, Zhang M. Modified Sol-Gel Synthesis of Carbon Nanotubes Supported Titania Composites with Enhanced Visible Light Induced Photocatalytic Activity. Journal of Nanomaterials; 2016. Epub ahead of print 2016. DOI: 10.1155/2016/3967156.
[9]. Park JH, Kim S, Bard AJ. Novel carbon-doped TiO_2 nanotube arrays with high aspect ratios for

efficient solar water splitting. Nano Letters 2006; 6: 24–28.
[10]. Fox MA, Dulay MT. Heterogeneous photocatalysis. Chemical Reviews 1993; 93: 341–357.
[11]. Burda C, Lou Y, Chen X, Samia ACS, Stout J, et al. Enhanced Nitrogen Doping in TiO_2 Nanoparticles. Nano Letters 2003; 3: 1049–1051.
[12]. Li F, Zhou J, Du C, Li W, Wang Y, et al. Preparation and photocatalytic properties of porous C and N co-doped TiO_2 deposited on brick by a fast, one-step microwave irradiation method. Journal of Environmental Sciences 2017; 60: 24–32.
[13]. Samiolo L, Valigi M, Gazzoli D, Amadelli R. Photo-electro catalytic oxidation of aromatic alcohols on visible light-absorbing nitrogen-doped TiO_2. Electrochimica Acta 2010; 55: 7788–7795.
[14]. Peng Y-P, Yassitepe E, Yeh Y-T, Ruzybayev I, Shah SI, et al. Photoelectrochemical degradation of azo dye over pulsed laser deposited nitrogen-doped TiO_2 thin film. Applied Catalysis B: Environmental 2012; 125: 465–472.
[15]. Cheng Z, Gu Z, Chen J, Yu J, Zhou L. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of porous La–N–co-doped TiO_2 nanotubes for gaseous chlorobenzene oxidation. Journal of Environmental Sciences 2016; 46: 203–213.
[16]. Xu H, Ouyang S, Liu L, Reunchan P, Umezawa N, et al. Recent advances in TiO_2 -based photocatalysis. Journal of Materials Chemistry A 2014; 2: 12642.
[17]. Ansari SA, Khan MM, Ansari MO, Cho MH. Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO_2) for visible light photocatalysis. New Journal of Chemistry 2016; 40: 3000–3009.
[18]. Aprilita NH, Amalia D, Wahyuni ET. Removal of the Hazardous Congo Red Dye through Degradation under Visible Light Photocatalyzed by C,N Co-Doped TiO2 Prepared from Chicken Egg White. The Scientific World Journal 2022; 2022: 1–8.
[19]. Susanti I, Iqbal RM, Rachman RA, Pradana TA. Photocatalytic Activity and Kinetic Study of Methylene Blue Degradation using N-Doped TiO_2 with Zeolite-NaY. CHEESA: Chemical Engineering Research Articles 2021; 4: 75.
[20]. Akintunde OO, Yu L, Hu J, Kibria MG, Hubert CRJ, et al. Disinfection and Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants Using Visible Light-Activated GCN/Ag_2CrO_4 Nanocomposites. Catalysts 2022; 12: 943.
[21]. Tavakolmoghadam M, Mokhtare A, Rekabdar F, Esmaeili M, Hossein Khanli Khaneghah A. A predictive model for tuning additives for the fabrication of porous polymeric membranes. Materials Research Express; 7. Epub ahead of print 2019. DOI: 10.1088/2053-1591/ab5f6c.
[22]. Sheydaei M, Ayoubi-Feiz B. Nitrate reduction through the visible-light photoelectrocatalysis and photoelectrocatalysis/reverse osmosis processes: Assessment of graphene/Ag/N-TiO_2 nanocomposite. Journal of Water Process Engineering 2021; 39: 101856.
[23]. Ayoubi-Feiz B, Mashhadizadeh MH, Sheydaei M. Preparation of reusable nano N-TiO_2/graphene/titanium grid sheet for electrosorption-assisted visible light photoelectrocatalytic degradation of a pesticide: Effect of parameters and neural network modeling. Journal of Electroanalytical Chemistry 2018; 823: 713–722.
[24]. Abdellah MH, Nosier SA, El-Shazly AH, Mubarak AA. Photocatalytic decolorization of methylene blue using TiO_2/UV system enhanced by air sparging. Alexandria Engineering Journal 2018; 57: 3727–3735.
[25]. Xu Z, Grassian VH. Bovine Serum Albumin Adsorption on TiO_2 Nanoparticle Surfaces: Effects of pH and Coadsorption of Phosphate on Protein–Surface Interactions and Protein Structure. The Journal of Physical Chemistry C 2017; 121: 21763–21771.
[26]. Rezwan K, Meier LP, Rezwan M, Vörös J, Textor M, et al. Bovine serum albumin adsorption onto colloidal Al_2O_3 particles: A new model based on zeta potential and UV-Vis measurements. Langmuir 2004; 20: 10055–10061.
[27]. Loosli F, Le Coustumer P, Stoll S. Impact of alginate concentration on the stability of agglomerates made of TiO_2 engineered nanoparticles: Water hardness and pH effects. Journal of Nanoparticle Research; 17. Epub ahead of print 2015. DOI: 10.1007/s11051-015-2863-2.

تجزیه فتوکاکالیستی رنگ و پروتئین با استفاده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم ترکیب‌شده با نیتروژن[1] با استفاده از تابش نور مرئی

سیاوش قائمی[۱]، مجید اسماعیلی[۲*]، مهناز پورخلیل[۲]

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
۲. پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی پلیمری و پتروشیمیایی، پژوهشگاه صنعت نفت، ۱۴۶۶۵۱۳۷، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: Esmaeilim@ripi.ir

چکیده:

در این تحقیق فعالیت فتوکاتالیستی نانوذره تیتانیوم به‌وسیله افزودن نیتروژن در ساختار شبکه این نانوذره ارتقا پیدا کرد و از اوره به‌عنوان منبعی برای تأمین عنصر نیتروژن استفاده گردید و نتایج به‌وسیله طیف‌سنجی مادون‌قرمز (FT-IR) مورد تائید قرار گرفت. کنگو قرمز (CR)، متیل آبی (MB) و آلبومین گاوی (BSA) به‌عنوان نماینده ترکیبات آلاینده غشا برای مطالعه انتخاب شدند و تجزیه فتوکاتالیستی آن‌ها تحت نور مرئی توسط تیتانیوم دوپ شده با نیتروژن ($N\text{-}TiO_2$) مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین مقدار تجزیه (۴۶٪) در پی اچ ۱۲ برای متیل آبی به دست آمد. همچنین به ترتیب ۳۷٪ و ۷٪ (بیشترین مقدار تجزیه) برای کنگو قرمز و آلبومین گاوی در پی اچ خنثی به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: نانوذره تیتانیوم، نانوذره تیتانیوم دوپ شده با نیتروژن، فعالیت فتوکاتالیستی با نور مرئی، اوره، غشای الترافیلتراسیون

1: Nitrogen doped TiO_2

Classification of Catalyst Deactivation Trends and Comparing Their Mathematical Models

Mahdi Khorashadizadeh*

Department of Chemical Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran

Corresponding Author Email: mahdikhorashadi@birjandut.ac.ir

ABSTRACT:

Reactor appears to be the heart of the petrochemical industry. One of the main factors affects its operation is catalyst. In this regard, catalyst deactivation has been a major problem leading to economic decline of the process. Hence, it must be investigated in terms of design, regeneration, and lifetime extension. Modeling deactivation trends provides valuable information during catalyst lifetime, amongst others, type of deactivation mechanisms, besides mimicking the duration. It also offers usage as an element of a control toolbox.

This article classifies the deactivation trends of catalyst during Fischer-Tropsch process. Moreover, models developed to date, have been compared. Finally, the models applied to some case studies.

Keywords: *Deactivation trend, Modeling, Catalyst lifetime, Fischer-Tropsch Synthesis*

1. Introduction

Energy has been the most vital element of human life, from neatnhertal to date. Synthetic energy, an energy produced from renewable resourses, optimizes our energy demands toward future. Catalytic processes can be considered as a main scenario to produce wide spectrum components used for energy supply. Fischer-Tropsch Synthesis (FTS), with a century background, countes as a catalytic process in which desirable products are synthetized based on operation conditions and catalyst chosen.

While the effective parameters dictate the products distribution, several mechanisms deactivate the catalyst during operation. These mechanisms include poisoning, sintering, surface carbon formation, carbidization, cobalt re-oxidation, cobalt–support mixed compound formation, surface reconstruction and mechanical deactivation through attrition [1].

Based on what occurs during deactivation, the trend may be classified into three different behaviors. In this article these trends have been investigated and some case studies have been modeled. Then each model phisycally interpreted based on its parameters.

2. Experimental

Data used here are borrowed from litreture [2–6]. Six case studies with various catalysts and operating conditions are considered to compare their trends. Afterwards, suitable models predicting the trends are presented and fitted to the data.

3. Results and discussion

The heart of a catalytic process is the catalyst itself. As design and regenration play very important roles in process economy, deactivation trend analysis appears to be benefitial for design efforts.

3.1. The trends

Among various studies devoted to catalytic processes, three behavior are observed. These three trends are depicted in Fig.1.

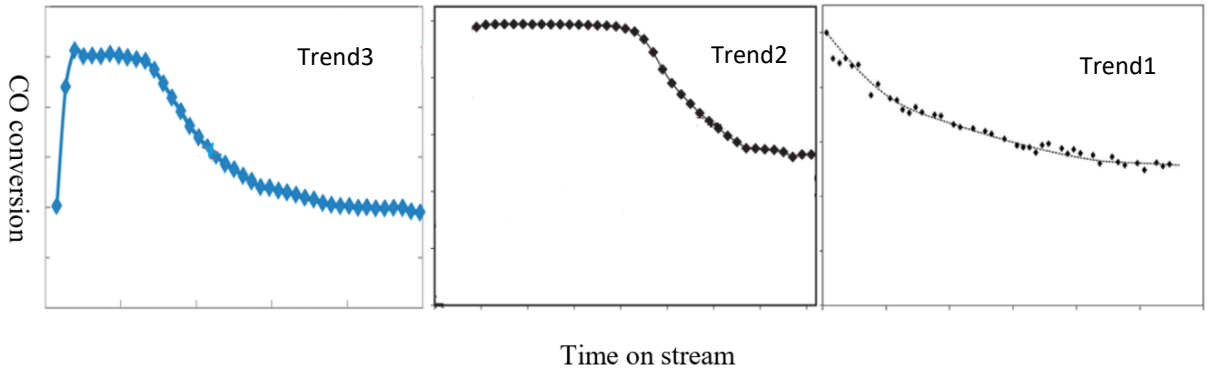


Fig 1- Three trend for catalyst deactivation

Trend1 usually occurs when the catalyst is in charge for a long term operation. Trend2 appears when the catalyst shows more stability against deactivation and may take place in catalyst lifetime. The last trend may form in processes in which the catalyst reduction continues while starting or the catalyst surface restructures at the beginning of the operation.

During the operation, different mechanisms deactivate the catalyst leading to a special trend. Modeling the deactivation trend enables investigation on the nature of deactivation mechanisms and where it occures. Catalyst design and restructuring can then be optimized with the information obtained.

3.2. Modeling

There are three models that can predict every deactivation trends summerized in table 1.The first trend can be patterned via generalized power law model[7] and weibull-type[8] one. Howevere, the stability of the catalyst at the beginning of the process cause the model to switch to sigmoidal pattern[9]. The capability of weibull-type model is where it predicts both monotonic and unimodal shape of deactivation. Therefore, it can be used for both trend1 and trend3.

Table 1. The models and their parameters

a) Generalized power law Equations (GPLEs)

Equations	Model parameters		
	a(t)	k	a_{ss}
$1st\ order: a(t) = (1-a_{ss})\exp(-kt) + a_{ss}$ $2nd\ order: a(t) = \left(kt + (1-a_{ss})^{-1}\right)^{-1} + a_{ss}$	Catalyst activity	Activity rate constants	Steady state activity

b) Modified Weibull distribution model (MWDM)

Equation	Model parameters			
	k	λ_1	λ_2	a_{ss}
$a(t) = \left(\frac{k}{\lambda_1}\right)\left(\frac{t}{\lambda_1}\right)^{(k-1)} \exp\left(-\left(\frac{t}{\lambda_2}\right)^{k}\right) + a_{ss}$	Shape factor	Scale parameter	Scale parameter	Steady state activity

c) Sigmoid model (SM)

Equation	Model parameters			
	k	t_{ip}	a_L	a_{ss}
$a(t) = \frac{a_L}{1+\exp\left(k(t-t_{ip})\right)} + a_{SS}$	Activity rate constants	Time at inflection point	Total Activity loss	Steady state activity

Six case studies were selected based on the classified trends to evaluate the models. Fig. 2 illustrates the experimental reports and the suitable model which is best fitted the points. With the models above, no matter how the catalyst deactivates. Every need to a model for control toolboxes, activity prediction, catalyst structure design and regeneration management can be supervised.

From macroscopic point of view, the GPLEs fail to predict trend1 and trend3, since they consider monotonic trends. Moreover, when a catalyst shows more stability against deactivation at the beginning of the process, it follows trend2 or trend3 corroborating the failure of GPLEs. However, MWDM not only is able to model trend 3, but also it is capable of predicting trend1. Actually, with MWDM and SM all the needs to modeling catalyst deactivation were satisfied.

Table 2 summarizes the catalyst type of the case studies, fitting constants and goodness-of-fit statistics. The four statistics represented to evaluate the fitting are R-squared, adjusted R-squared, sum of squared errors (SSE), and root mean square error (RMSE).

Table 2. The fitting parameters and statistical evaluation

Catalyst type and number	Model type	Model parameters						Goodness-of-fit statistics			
		a_L	k	t_{ip}	λ_1	λ_2	a_{ss}	R^2	Adj. R^2	SSE	RMSE
1.Co/γ-Al_2O_3	SM	0.453	0.1592	35.64	--	--	0.534	0.996	0.996	0.004	0.0112
2.Pt/Co/Al_2O_3	SM	0.462	0.2258	54.35	--	--	0.540	0.999	0.998	0.002	0.0078
3.Pt/Co/PAl_2O_3	SM	0.2602	0.08435	37.14	--	--	0.7744	0.986	0.984	0.0035	0.0102
4.Co/Pt/Al2O3	MWDM	--	0.9475	--	1.775	29.74	0.4338	0.985	0.984	0.0106	0.0167
5.Co/γ-Al_2O_3	MWDM	--	1.22	--	2.736	36.73	0.5047	0.974	0.972	0.0182	0.0216
6.Co/TiO_2	MWDM	--	1.643	--	4.241	29.02	0.3787	0.988	0.988	0.0273	0.0268

Statistical evaluation represented by the mentioned parameters proves that the models adequately capture the experimental data. SM and MWDM are sufficiently robust to be exploited for every deactivation lifetime. That's why GPLEs wouldn't be used here for fitting. Hence, the first row in Fig. 2 depicting catalyst 1 to 3 experimental data is fitted with SM, while MWDM is appropriate to mimic the second row. As seen, both monotonic and unimodal trends (trend1 and trend3) can be modeled via MWDM. Note that, whit the shape parameter, k, in MWDM less than 1 a monotonic behavior can be captured, while more than 1 value of k produces unimodal trend.

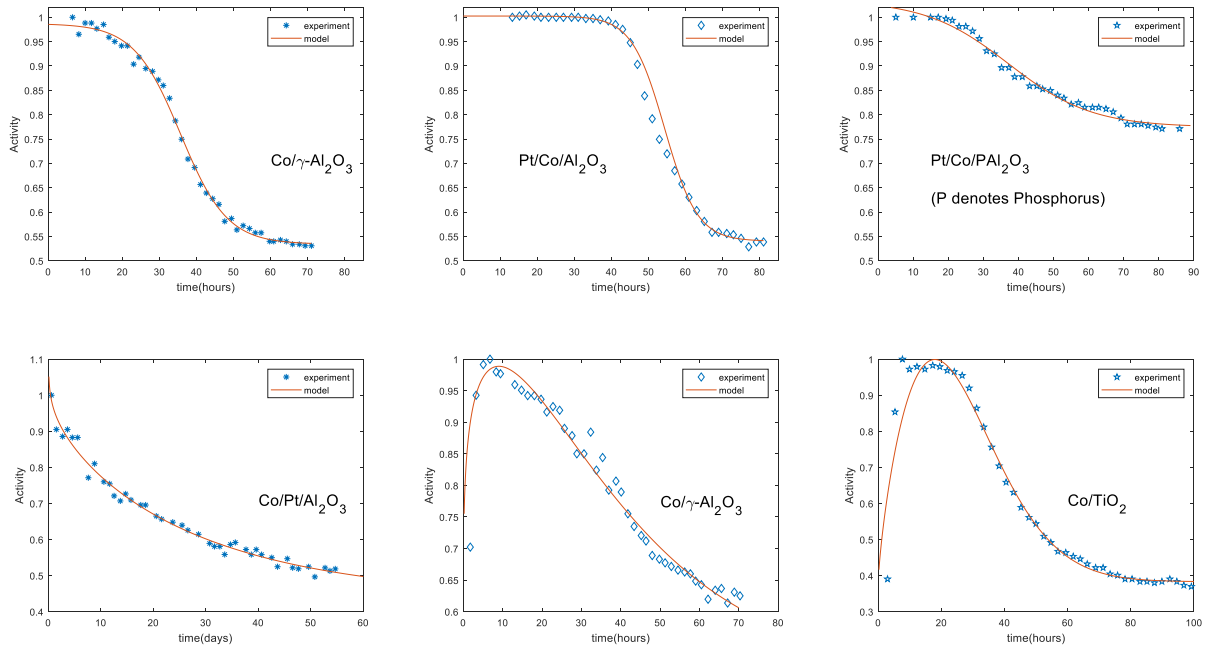


Fig 2- Three trends for catalyst deactivation. The 1st row model: SM, The 2nd row model: MWDM

3.3. Model parameters

The models parameters can be physically interpreted and may be extensively scrutinized as separate studies. However, it might be precious to be breifly inspected here. Note that only SM and MWDM are considered.

There are four parameters in each model. The points which is analogous in these models with their physical meaning are summarized in table 3. The MWDM can be more informative in terms of the critical points obtained via some algebra and model parameters themselves. The algebra to indicate the curve maximum and the inflection point includes first and second derivatives of the equation. For more information one can refer to reference [8].

Table 3. The model parameters [8,9]

Model type	Model parameters	Physical description
SM	a_L	The activity loss. The vertical distance in which catalyst activity drops from the top of the curve toward the steady state activity.
	k	The deactivation rate parameter indicating the speed of deactivation. The more k, the faster the deactivation rate.
	t_{ip}	The inflection point. It defines where the highest deactivation rate occurs. After this point the deactivation rate declines.
	a_{ss}	The steady state activity. The point where the catalyst activity tends at infinite time.
MWDM	k	Shape factor. It defines the monotonic or unimodal form of the curve. It also reveals the deactivation rate. Decrease in k leads to lower deactivation rate.
	λ_1	The first scale parameter. It defines the activation energy of deactivation by considering it as Arrhenius type of equation.
	λ_2	The second scale parameters. Its reciprocal value may be considered as particle collision frequency amplitudes.
	a_{ss}	The steady state activity. The point where the catalyst activity tends at infinite time.

4. Conclusions

Trend analysis of catalyst diactivation seems to be vital to enhance catalyst design efforts. As explained, the catalyst deactivation lifetime can be classified ito three trends. There are three models capable of predicting catalyst lifetime. GPLEs have been used before introducing two powerful model named as sigmoid and modified weibull distribution. The SM and MWDM are sufficiently persuasive to model every trend.

Further studies can be defined to microscopically investigate the nature of deactivation exploring the model parameters, the points obtained during catalyst lifetime and their link to deactivation mechanisms. For example, while sintering, the active sites of the catalyst lost and its synergistic effect along whit other mechanisms may be arround the inflection point of the curve where the highest deactivation rate appears. Finally we may conclude that deactivation models provide valuable information for process and material design and optimziation.

References

[1]. Tsakoumis NE, Rønning M, Borg Ø, Rytter E, Holmen A. Deactivation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts: A review. Catal. Today, 2010;154:162–82.

[2]. Saib AM, Borgna A, Van de Loosdrecht J, Van Berge PJ, Niemantsverdriet JW. XANES study of the susceptibility of nano-sized cobalt crystallites to oxidation during realistic Fischer–Tropsch synthesis. Appl. Catal. A-Gen., 2006;312:12–9.

[3]. Kim SM, Bae JW, Lee YJ, Jun KW. Effect of CO_2 in the feed stream on the deactivation of Co/γ-Al_2O_3 Fischer-Tropsch catalyst. Catal. Commun., 2008;9:2269–73.

[4]. Bae JW, Kim S, Park S, Prasad PSS, Lee Y, Jun K. Deactivation by Filamentous Carbon Formation on Co/Aluminum Phosphate during Fischer - Tropsch Synthesis. Ind. Eng. Chem. Res., 2009;48:3228–33.

[5]. Lu X, Hildebrandt D, Liu X, Glasser D. Making sense of the Fischer-Tropsch synthesis reaction: Start-up. Ind. Eng. Chem. Res., 2010;49:9753–8.

[6]. Park S-J, Bae JW, Jung G-I, Ha K-S, Jun K-W, Lee Y-J, et al. Crucial factors for catalyst aggregation and deactivation on Co/Al_2O_3 in a slurry-phase Fischer–Tropsch synthesis. Appl. Catal. A-Gen., 2012;413–414:310–21.

[7]. Argyle MD, Frost TS, Bartholomew CH. Cobalt Fischer–Tropsch Catalyst Deactivation Modeled Using Generalized Power Law Expressions. Top. Catal., 2014;57:415–29.

[8]. Khorashadizadeh M, Atashi H. Modeling the kinetics of cobalt Fischer-Tropsch catalyst deactivation trends through an innovative modified Weibull distribution. Phys. Chem. Chem. Phys., 2017;19:19252–61.

[9]. Khorashadizadeh M, Atashi H. Toward the Development of a Robust Kinetic Model for the Cobalt Fischer-Tropsch Catalyst Lifetime Using a Novel Sigmoidal Pattern. Phys. Chem. Res., 2018;6:173–92.

طبقه‌بندی روندهای غیرفعال شدن کاتالیست و مقایسه مدل‌های ریاضی آن

مهدی خراشادی‌زاده*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده عمران، شیمی، معدن، دانشگاه صنعتی بیرجند، صندوق پستی: ۹۷۱۹۸۶۶۹۸۱، بیرجند، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: mahdikhorashadi@birjandut.ac.ir

چکیده:

راکتور قلب صنعت پتروشیمی است. مهم‌ترین عامل در راکتور برای دستیابی به نقطه بهینه در تولید محصول، طراحی کاتالیست مناسب می‌باشد. غیرفعال شدن کاتالیست در راکتور یکی از مهم‌ترین عوامل اقتصادی فرایند به شمار می‌رود. درنتیجه طراحی، احیا و افزایش طول عمر کاتالیست باید به‌خوبی بررسی شود. مدل کردن روند غیرفعال شدن کاتالیست اطلاعات ارزشمندی ازجمله مکانیسم‌های غیرفعال شدن آن را به دست می‌دهد. همچنین از این مدل‌ها در جعبه‌ابزارهای کنترلی می‌توان استفاده کرد.

در این مقاله روندهای غیرفعال شدن کاتالیست در فرایند فیشر-تروپش دسته بندی شده و مدل‌های مناسب برای پیش‌بینی این روندها معرفی و مقایسه شده‌اند. درنهایت این مدل‌ها برای برازش چند سری داده استفاده و آنالیزهای آماری آن گزارش‌شده‌اند.

واژه‌های کلیدی: روند غیرفعال شدن کاتالیست، مدل‌های غیرفعال شدن کاتالیست، طول عمر کاتالیست، سنتز فیشر-تروپش

Study on Fire Retardancy Mechanism of POSS Nanocomposites

Abolfazl Moein*, Abbas Kebritchi

Chemical Engineering Department, Imam Hossein University, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: fazl_moein@ihu.ac.ir

ABSTRACT:

Many of the petroleum-based polymer materials used in our daily lives are highly flammable. Therefore, with the progress of polymer science and the increase of its application in various industries, improving the thermal properties and fire resistance of polymers has become a concern of scientists in this basin. Recently, polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanoparticles have attracted much attention in fire retardant applications. The preparation of POSS polymer nanocomposites improves the thermal properties and fire resistance of polymers. The structural diversity of POSS has led to the creation of a wide range of properties in POSS nanocomposites. Therefore, firstly, the effect of POSS nanoparticles on the thermal properties of the polymer has been investigated. In addition to increasing the thermal resistance of polymers, POSS nanoparticles also prevent fire from penetrating the underlying layers of materials. This feature makes POSS nanocomposites a promising flame retardant. This issue has caused the fire-retardant mechanism of POSS nanocomposites to be discussed in the rest of the article. Finally, views on the potentials, challenges, and further development of POSS as fire-retardant additives are expressed and a comparison is made between POSS and conventional additives.

Keywords: *Nanocomposite, Nanoparticles, POSS, Fire-retardants, Thermal properties*

1. Introduction

Polymers are problematic in the industry due to their low thermal stability and high flammability. One of the ways to improve the thermal properties of polymers is to mix them with fillers. Halogens are an excellent option for increasing the thermal stability of polymers. The use of halogens in industries is limited due to their toxicity. Flame-resistant and non-toxic minerals affect the mechanical properties due to their high concentration in the polymer. Phosphorus (P)-based fire retardants are one such mineral that can replace halogens. However, phosphorus damages the modulus, mechanical strength, and glass transition temperature of the polymer [1, 2]. Incorporating nano-sized fillers (sizes 1–100 nm) into polymer matrices can improve desired properties without compromising other polymer properties. From the micro-scale to the nano-scale, the surface-to-volume ratio (S/V) increases. For this reason, nanomaterials increase the thermal stability of the polymer at low concentrations. Therefore, the properties of the polymer do not change significantly. Heat-resistant nanoparticles are a very good idea to increase the thermal stability of polymers. Nanoparticles are very promising due to their low cost, high processability, and tunable properties. One of these nanoparticles that has received much attention in recent years is polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). Research has shown that POSS nanoparticles increase thermal stability and reduce the flammability of the polymer [3, 4]. POSS can be used as a promising fire retardant for polymers, the effect of which can be seen even at low concentrations of POSS. POSS is a suitable choice for polymers as a fire retardant due to its inertness, environmental friendliness, and high thermal stability [3]. These nanoparticles with sizes of 1 to 3 nm are described as the smallest version of colloidal silica. Therefore, they are smaller than a macromolecule but larger than a small molecule (the size of atoms/small molecules is below 1 nm, while the size of macromolecules is above 1 nm but below 10 nm). This size, much smaller than conventional fillers, enables the dispersion of POSS between polymer chains and increases compatibility with the polymer. POSS is a set of unique molecules with a cubic inorganic core such as Si_8O_{12} surrounded by eight organic groups (Figure 1).

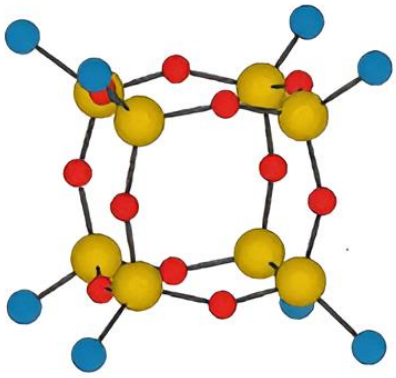


Fig 1- Schematic of POSS nanoparticle structure [3].

The physical properties of POSS have been reported in different ranges due to the substitution of different organic groups. Organic groups may be H atoms or reactive or non-reactive organic groups. Reactive organic groups form chemical bonds with the polymer and are chemically miscible with the polymer, but non-reactive substituents are physically miscible with the polymer due to the absence of reactive groups (Figure 2). The type of POSS mixing determines the final properties of the nanocomposite [5]. In this article, the thermal properties and mechanism of the fire retardant effect of polymer containing POSS nanoparticles with different organic groups are investigated.

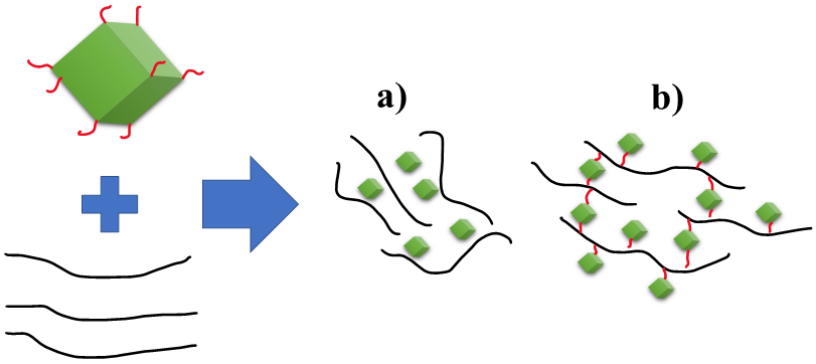


Fig 2- (a) non-reactive POSS (b) reactive POSS [4].

2. Thermal properties:

POSS nanoparticles are composed of an inorganic core surrounded by organic groups [6]. The inorganic component (Si-O) in POSS is responsible for thermal stability and the surface organic groups provide compatibility with the polymer [7, 8]. The Si-O bond has a bond energy of 451 kJ/mol, higher than the C-C bond energy (345 kJ/mol) in organic materials. However, the Si-C bond energy (about 318 kJ/mol) is much lower than the Si-O bond energy (451 kJ/mol) [9]. The thermal stability of POSS nanoparticles is mainly influenced by the stability of organic groups attached to POSS. The results show that due to the low C-C and Si-C bond energy, the degradation of POSS starts from the organic side groups [10]. POSS polymer nanocomposites have a higher decomposition temperature than the primary polymer. The thermal properties of POSS nanocomposites depend on the following factors:

- **POSS concentration of the polymer matrix:** The Si-O bonds in the POSS structure increase its decomposition temperature compared to polymers with C-C bonds. Therefore, with the increase in POSS loading, the decomposition temperature of the nanocomposite increases (Figure 4, 6) [11].

- **Compatibility of POSS with polymer:** The compatibility of POSS with the polymer can affect the decomposition temperature of POSS nanocomposites. The incompatibility of POSS with PU/HTPB lowers the decomposition temperature in the Thermogravimetric analysis (TGA) test (Figure 3) [12].

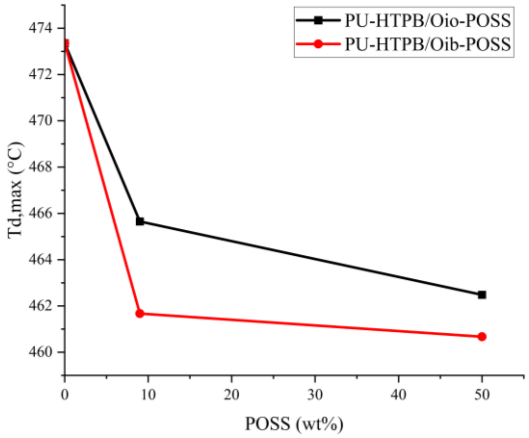


Fig 3- Effect of POSS on PU/HTPB decomposition temperature (Adapted from [12]).

- **Cross linking between polymer-POSS:** M-POSS and V-POSS have eight reactive groups. These fetching groups create a composite network of POSS nanoparticles and polymer by forming chemical bonds between the nanoparticles and PMMA. Creating a strong covalent bond between the polymer and POSS leads to improving the thermal properties of the resulting nanocomposites (Figure 4) [13]. The polar groups of M-POSS have a stronger interaction with PMMA, so its thermal stability is higher than that of PMMA/V-POSS nanocomposite [14].

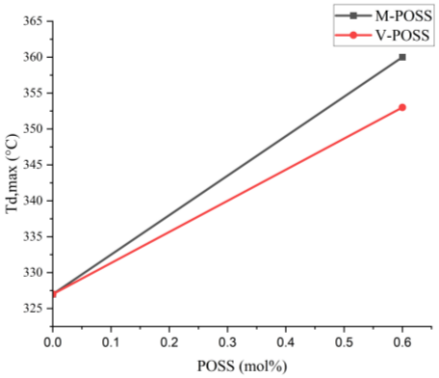


Fig 4- Effect of POSS on PMMA decomposition temperature (Adapted from [13]).

- **The length of the organic group:** The bond energy of Si-C bonds decreases with the increasing length of the alkyl group [15]. Therefore, by increasing the length of organic groups from methyl to ethyl, the decomposition temperature of POSS decreases. By increasing the size of organic groups from ethyl to octyl, the temperature of nanoparticle decomposition increases. At high temperatures, the large organic groups of POSS first turn into small pieces and then decompose, so their decomposition temperature is higher than that of POSS with small organic groups (Figure 5) [16].

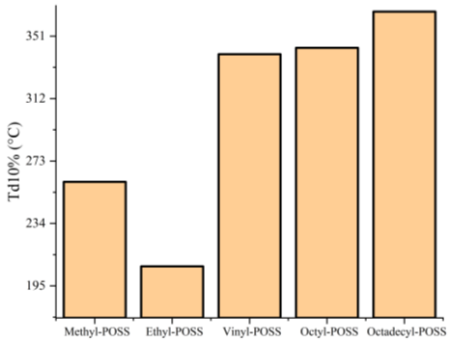


Fig 5- Decomposition temperature of POSS with different organic groups (Adapted from [16]).

- **The type of side groups (linear or branched):** POSS with linear organic groups (L-POSS) is more stable than its branched type (B-POSS) (Figure 6). This difference is visible only in the experiments carried out in the air atmosphere, and in the nitrogen atmosphere, the thermal stability is almost the same [10, 11]. The degradation of POSS in the air causes the removal of the alkyl group by oxidation and its fragmentation through radical pathways. The third-type carbon atoms of B-POSS are more sensitive to oxidation than the second-type carbon atoms of L-POSS, so they decompose faster [11].

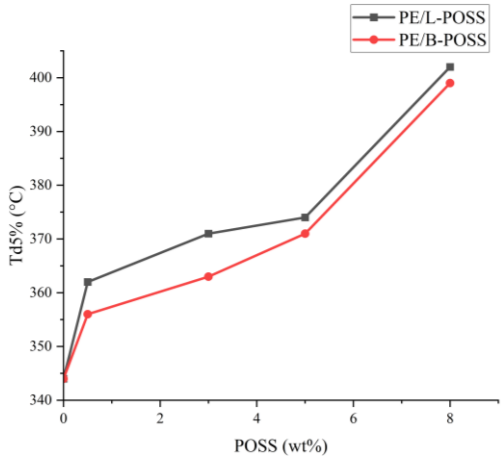


Fig 6- Comparison of decomposition temperature of PE nanocomposite with branched and linear POSS (Adapted from [11]).

- **POSS mineral cage type (cage or partial cage):** Partial cage POSS has a higher decomposition temperature than closed cage POSS. This difference in decomposition temperature is attributed to the hydroxyl groups in partially caged POSS. As seen in Figure 7, trisilanolphenyl-POSS (TsOPS) with three hydroxyl groups, it has a higher decomposition temperature than OPS [16, 17]. Hydroxyl groups increase the decomposition temperature of POSS in two ways:

  1. Hydroxyl groups increase the decomposition temperature by creating strong hydrogen interactions.
  2. Si-OH bond energy is higher than Si-C, so bond failure occurs at higher temperatures.

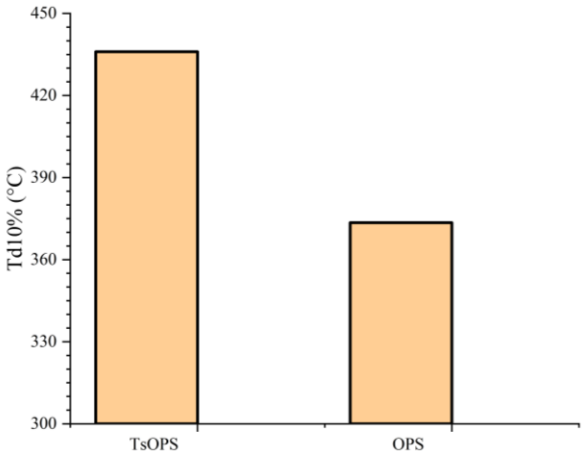


Fig 7- Comparison of closed cage and partial cage POSS decomposition temperature (Adapted from [16, 17]).

- **Double bond of POSS organic groups:** Double bonds have more energy than single bonds. Therefore, compounds that have double bonds in their structure have a higher decomposition temperature. Ethyl-POSS and Vinyl-POSS have similar structure. The organic groups in both POSS are two-carbon. But due to the double bond in Vinyl-POSS, its decomposition temperature is much higher than Ethyl-POSS (Figure 5) [16].

3.Fire retardant properties

POSS can be used in two ways to reduce the flammability of polymers:

3.1. POSS coating on polymer surface: In this method, a layer of POSS nanoparticles is coated on the desired surface. POSS has a high resistance to direct heat due to its silsesquioxane core. This POSS hollow core acts like an insulator and prevents heat from reaching the underlying layers. This method is used to cover fibers and fabrics. Surface coating methods by POSS are [18]:

- ✓ **Soaking in solutions containing POSS**
- ✓ **Layer-by-layer deposition:** in this method, fabric fibers are first soaked in an ionic aqueous solution containing POSS. In the second step, by immersing in an oppositely charged POSS solution, the bilayers with alternating cationic and anionic species are strongly held together by electrostatic attraction forces (Figure 8) [19, 20].

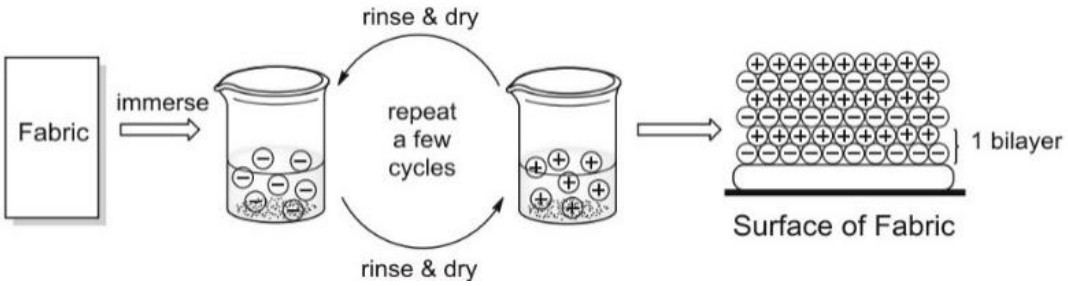


Fig 8- Schematic of layer by layer deposition method.

3.2. Preparation of POSS polymeric nanocomposites: Incorporating POSS into the polymer matrix increases the fire resistance of the polymer through the following mechanisms:

- **Catalytic effect**: During the thermal degradation of POSS, organic groups decompose and generate free radicals. Free radicals accelerate the breakdown of the carbon-carbon (C-C) bonds of the polymer. With the decomposition of the polymer, a layer of char is formed, which prevents the fire from spreading to the layers below [2].
- **Effect of surface migration:** The POSS core is heat resistant and its Si-O-Si network can maintain its original structure at high temperatures. As a result, at high temperatures, its organic groups are destroyed and due to the nanometer size of the nanoparticle core, it is easily sublimated and the surface migrates. In this mechanism, POSS prevents fire from penetrating to the lower layers in two ways.

1. The heat melts the POSS cage and forms a reinforced ceramic layer. The ceramic layer has high thermal stability and protects the polymer from further damage. Also, the formed ceramic layer can trap smoke and harmful gases released during burning and prevent them from spreading [21, 22]. The compatibility of POSS with the polymer is the main factor in the formation of the ceramic layer. If the nanoparticle is not compatible with the polymer matrix, it is agglomerated and the ceramic layer cannot be formed well (Figure 9). Large organic groups in POSS increase the compatibility of the polymer. But on the other hand, with the increase in the length of the organic groups, the speed of migration to the surface and the formation of the ceramic layer decreases [23].
2. Air penetrates between the POSS hollow core. These POSS hollow cores on the surface act as a thermal insulator and prevent heat penetration [23].

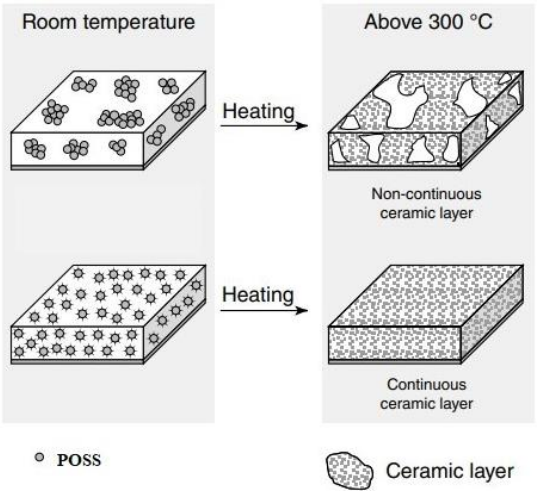


Fig 9- The effect of POS agglomeration in the formation of ceramic layer [24].

3.1 Synergistic effect of POSS with common fire retardants:

POSS shows significant synergistic effect with common fire retardants. Therefore, the use of POSS along with fire retardants increases fire resistance and thus reduces the environmental effects caused by these harmful substances. Also, due to the high price of POSS, its commercialization as a fire retardant is not cost-effective. Therefore, combining POSS with these fire retardants can be a good solution [2]. Another attractive feature of POSS nanoparticles is that many fire retardant elements such as P, Nitrogen (N), Sulfur (S), Boron (B), and catalytic metal elements can be incorporated into POSS structures by chemical synthesis and increase their retardant properties [25]. 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) is suitable for fire retardants due to its high thermal stability [26]. Zhang et al synthesized a new fire retardant by replacing the organic groups of POSS with DOPO. The results showed an increase in thermal properties [27]. The fire-retardant mechanism of POSS-DOPO nanocomposites is known as "blowing out". In this effect, pyrolytic gas is removed from the dense phase. Pyrolytic gases not only reduce the heat transfer from the fire to the unburnt polymer matrix, but also extinguish the fire by releasing the gas (Figure 10) [28]. Metals with catalytic properties can have a synergistic effect with POSS. POSS nanoparticles containing metals such as aluminum act as catalysts by changing the polymer matrix decomposition process and improving the morphology of the char layer formed on the surface [2].

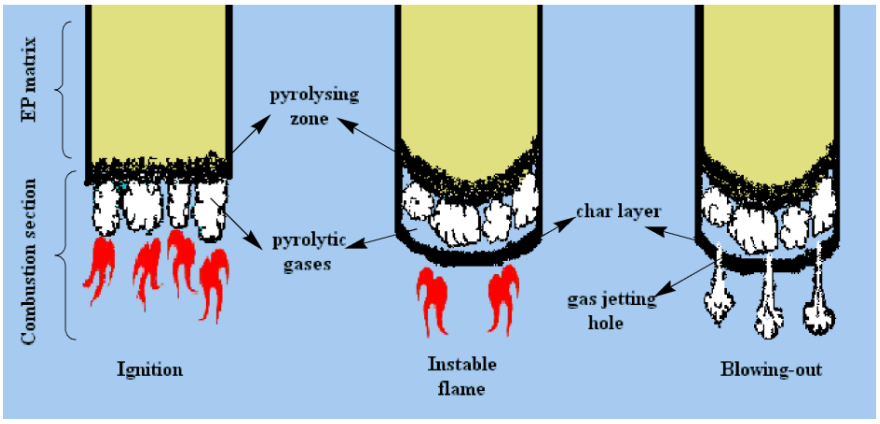


Fig 10- The effect of blowing out in POSS-DOPO [20]

4. Conclusions

POSS nanoparticles can be coated as a surface layer on various materials or mixed in a polymer matrix to obtain a polymer nanocomposite. Mixing POSS nanoparticles in the polymer matrix improves the thermal stability of the polymer. The TGA test results show that the decomposition temperature of POSS nanocomposites is higher than the original samples. The improvement of thermal properties of POSS nanocomposites depends on the compatibility of nanoparticles with the polymer matrix, the length of POSS organic groups, the type of POSS organic groups (branched and linear) and the type of mixing POSS with polymer. Experiments conducted on POSS nanocomposites show that the penetration of heat and fire to the underlying layers in these nanocomposites is less than primary polymers. It should be noted that these results were observed in low amounts of POSS (about 1% by weight). The promising results of these tests have made it possible to use these nanoparticles as an efficient fire retardant. Of course, the high price of POSS nanoparticles has made these nanoparticles unable to open their way in the industry. On the other hand, the high efficiency of POSS fire resistance can justify its use in sensitive industries such as aerospace, etc. Research on POSS nanocomposites is still in the early stages and its industrialization requires more research in this field.

References

[1]. Weil, E.D. and Levchik, S.V.,"Commercial flame retardancy of unsaturated polyester and vinyl resins", Journal of fire sciences. 22, 293-303, (2004).

[2]. Zhang, W., Camino, G., and Yang, R.,"Polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: An overview of fire retardance", Progress in Polymer Science. 67, 77-125, (2017).

[3]. Qian, Y., Wei, P., Zhao, X., Jiang, P., et al.,"Flame retardancy and thermal stability of polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites", Fire and materials. 37, 1-16, (2013).

[4]. Turgut, G., Dogan, M., Tayfun, U., and Ozkoc, G.,"The effects of POSS particles on the flame retardancy of intumescent polypropylene composites and the structure-property relationship", Polymer Degradation and Stability. 149, 96-111, (2018).

[5]. Efrat, T., Dodiuk, H., Kenig, S., and Mccarthy, S.,"Nanotailoring of polyurethane adhesive by polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)", Journal of adhesion science and technology. 20, 1413-1430, (2006).

[6]. Rezakazemi, M., Vatani, A., and Mohammadi, T.,"Synthesis and gas transport properties of crosslinked poly (dimethylsiloxane) nanocomposite membranes using octatrimethylsiloxy POSS nanoparticles", Journal of Natural Gas Science and Engineering. 30, 10-18, (2016).

[7]. Meng, Y., Wei, Z., Liu, L., Liu, L., et al.,"Significantly improving the thermal stability and dispersion morphology of polyhedral oligomeric silsesquioxane/polysiloxane composites by in-situ grafting reaction", Polymer. 54, 3055-3064, (2013).

[8]. Somasekharan, L., Thomas, S., Kalarikkal, N., and Kumar, S.A., POSS—General purpose elastomer nanocomposites, Elsevier. pp.71-80, (2021).

[9]. Fang, Y., Wang, P., Sun, L., and Wang, L.,"Hydrophobic Epoxy Caged Silsesquioxane Film (EP-POSS): Synthesis and Performance Characterization", Nanomaterials. 11, 472, (2021).

[10]. Yang, C., Liang, G., Gu, A., and Yuan, L.,"Flame retardancy and mechanism of bismaleimide resins based on a unique inorganic–organic hybridized intumescent flame retardant", Industrial & Engineering Chemistry Research. 52, 15075-15087, (2013).

[11]. Frone, A.N., Perrin, F.X., Radovici, C., and Panaitescu, D.M.,"Influence of branched or un-branched alkyl substitutes of POSS on morphology, thermal and mechanical properties of polyethylene", Composites Part B: Engineering. 50, 98-106, (2013).

[12]. Kim, H.-J., Kwon, Y., and Kim, C.K.,"Synthesis and properties of hydroxyl-terminated polybutadiene-based polyurethanes reinforced with polyhedral oligomeric silsesquioxanes", Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 14, 8671-8677, (2014).
[13]. Huang, J.-C., He, C.-B., Xiao, Y., Mya, K.Y., et al.,"Polyimide/POSS nanocomposites: interfacial interaction, thermal properties and mechanical properties", Polymer. 44, 4491-4499, (2003).
[14]. Jiao, J., Lv, P., Wang, L., Cai, Y., et al.,"The effects of structure of POSS on the properties of POSS/PMMA hybrid materials", Polymer Engineering & Science. 55, 565-572, (2015).
[15]. Geng, H., "Structure/property relationships of polymers containing hybrid nano-filler: Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)". (2002).
[16]. Tanaka, K., Adachi, S., and Chujo, Y.,"Structure–property relationship of octa-substituted POSS in thermal and mechanical reinforcements of conventional polymers", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 47, 5690-5697, (2009).
[17]. Song, L., He, Q., Hu, Y., Chen, H., et al.,"Study on thermal degradation and combustion behaviors of PC/POSS hybrids", Polymer Degradation and Stability. 93, 627-639, (2008).
[18]. Chua, M.H., Zhou, H., and Xu, J., Polymer-POSS hybrid materials as fire retardants, Elsevier. pp.305-332, (2021).
[19]. Qiu, X., Li, Z., Li, X., and Zhang, Z.,"Flame retardant coatings prepared using layer by layer assembly: A review", Chemical Engineering Journal. 334, 108-122, (2018).
[20]. Chua, M.H., Zhou, H., and Xu, J., POSS as fire retardant, Springer. pp.337-372, (2018).
[21]. Glodek, T.E., Boyd, S.E., Mcaninch, I.M., and Lascala, J.J.,"Properties and performance of fire resistant eco-composites using polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) fire retardants", Composites science and technology. 68, 2994-3001, (2008).
[22]. Kalia, S. and Pielichowski, K., Polymer/POSS Nanocomposites and Hybrid Materials: Preparation, Properties, Applications. Springer, (2018).
[23]. Wang, J., Du, W., Zhang, Z., Gao, W., et al.,"Biomass/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites: Advances in preparation strategies and performances", Journal of Applied Polymer Science. 138, 49641, (2021).
[24]. Kong, J., Tan, B.H., Lu, X., Li, Z., et al.,"Hybrid POSS Nanocomposites: An Overview of Material Toughening and Fire Retardancy", Silicon Containing Hybrid Copolymers. 201-237, (2020).
[25]. Kim, H.-J., Kim, C.K., and Kwon, Y.,"Ablation and fire-retardant properties of hydroxyl-terminated polybutadiene-based polyurethane-g-polyhedral oligomeric silsesquioxane composites", High Performance Polymers. 27, 749-757, (2015).
[26]. Qian, X., Song, L., Jiang, S., Tang, G., et al.,"Novel flame retardants containing 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide and unsaturated bonds: synthesis, characterization, and application in the flame retardancy of epoxy acrylates", Industrial & Engineering Chemistry Research. 52, 7307-7315, (2013).
[27]. Zhang, W., Li, X., and Yang, R.,"Pyrolysis and fire behaviour of epoxy resin composites based on a phosphorus-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (DOPO-POSS)", Polymer Degradation and Stability. 96, 1821-1832, (2011).
[28]. Zhang, W., Li, X., and Yang, R.,"Blowing-out effect and temperature profile in condensed phase in flame retarding epoxy resins by phosphorus-containing oligomeric silsesquioxane", Polymers for advanced technologies. 24, 951-961, (2013).

بررسی مکانیسم بازدارندگی آتش نانوکامپوزیت‌های POSS

ابوالفضل معین*، عباس کبریتچی
گروه مهندسی شیمی، دانشگاه جامع امام حسین، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: fazl_moein@ihu.ac.ir

چکیده:

بسیاری از مواد پلیمری بر پایه نفت که در زندگی روزمره ما استفاده می‌شود بسیار قابل اشتعال می‌باشند. بنابراین با پیشرفت علم پلیمر و افزایش کاربرد آن در صنایع مختلف، بهبود خواص حرارتی و مقاومت در برابر آتش پلیمرها به دغدغه دانشمندان این زمینه تبدیل شده است. اخیراً، نانوذرات سیلسزکیوکسان الیگومری چندوجهی (POSS) توجه زیادی را در کاربردهای بازدارنده آتش به خود جلب کرده است. تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری POSS باعث بهبود خواص حرارتی و مقاومت در برابر آتش پلیمرها می‌شود. تنوع ساختاری POSS منجر به ایجاد طیف گسترده‌ای از خواص در این نانوکامپوزیت‌ها شده است. بنابراین در ابتدا، اثر نانوذرات POSS بر خواص حرارتی پلیمر مورد بررسی می‌شود. نانوذرات POSS علاوه برافزایش مقاومت حرارتی پلیمرها از نفوذ آتش به لایه‌های زیرین مواد نیز جلوگیری می‌کند. این ویژگی نانوکامپوزیت‌های POSS را به یک بازدارنده شعله امیدوارکننده تبدیل می‌کند. این موضوع باعث شده است که مکانیسم بازدارنده آتش نانوکامپوزیت‌های POSS در ادامه مقاله مورد بحث قرار گیرد. درنهایت، دیدگاه‌هایی در مورد پتانسیل‌ها، چالش‌ها و توسعه بیشتر POSS به‌عنوان افزودنی‌های بازدارنده آتش بیان و مقایسه‌ای بین POSS و سایر افزودنی‌های رایج انجام می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، نانوذره، POSS بازدارنده آتش، خواص حرارتی

Experimental Determination of Mechanical Properties of Polyethylene Foams Fabricated by Extrusion Foaming Procedure

Mohammad Mehdi Mohamadi[1], Fatemeh Entezari Juybari[2], Pouya Haghani[3], Maryam Heydarpour Rooshan[4]*

1. Master science of MBA, Polymer Research Laboratory, Mazeroon Foam Knowledge-Based Holding Industrial Group, Mazandaran, Iran
2. Master science of Chemical Engineering, Polymer Research Laboratory, Mazeroon Foam Knowledge-Based Holding Industrial Group, Mazandaran, Iran
3. Ph.D. of Analytical Chemistry, Polymer Research Laboratory, Mazeroon Foam Knowledge-Based Holding Industrial Group, Mazandaran, Iran
4. Ph.D. student of Department of Polymer Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: mazeroonfoam.qc@gmail.com

ABSTRACT:

In order to further improve the service life, mechanical properties of Polyethylene Foams prepared through Extrusion Foaming Procedure were studied. Mechanical properties can be used for quality control purposes. It may also be employed to obtain reference values from which design values can be calculated using safety factors. Experimental Study of mechanical properties allowed us to predict the performance as well as determining acceptable characteristics of produced foams. The mechanical properties of flexible cellular materials are overall associated with their density. In this study, mechanical properties of polyethylene foams are investigated by Compressive stress, Compression set, Tensile strength and elongation at break in the same density.

Keywords: *Polymeric foam, Mechanical properties, Flexible Cellular Materials, Polyethylene Foams*

1. Introduction

Polymer foams are produced with a wide range of densities to be implemented in a variety of applications. In the construction industry, this type of thermoplastic foams is mostly used for thermal insulation purposes, since it offers high thermal resistance and thus contributes to the energetic efficiency of buildings [1]. Foam extrusion is a continuous technology employed in the plastic industry, which is widely being used to manufacture low-density simple two-dimensional foam products. Polymer foams are commonly made by either physical or chemical blowing agents [2]. A typical foaming process consists of the following procedure in order; dissolution of a gas in the polymer matrix, the formation of the single-phase mixture of polymer/gas by mixing process, nucleation of gas clusters as the next stage occurs due to a thermodynamic instability, and expanding the homogeneous system with growth of the nucleated bubbles that leads to the expansion of the foam [3].

One of the critical issues in foaming or creating cellular structure in the polymeric materials is to overcome the weakening of some characteristics, such as mechanical properties. In recent years the interest in mechanical properties has increased. Mechanical properties can be used for quality control purposes. It may also be employed to obtain reference values from which design values can be calculated using safety factors. Experimental Study of mechanical properties allowed us to predict the performance as well as determining acceptable characteristics of produced foams. The mechanical properties of flexible cellular materials are overall associated with their density [4].

The primary objective of this study is investigating of mechanical properties of polyethylene foams manufactured in extrusion foaming process and determining mechanical property requirements of produced foams. The polyethylene foam was manufactured using a single screw extruder. The evaluation of the mechanical properties was conducted as per the standard ISO 7214. All experiments were conducted in density of 19 kg/m^3. Essential tests suitable for characterization of cellular polyethylene, regardless of end use, including Apparent density, Compressive stress, Compression set, Tensile strength and elongation at break are examined.

2. Materials and methods

2.1 Preparation of the polyethylene foam

The thermoplastic closed-cell Polyethylene foam (PE foam) used in this work was manufactured by extrusion process in Mazeroon Foam Ltd (Iran). The density of examined foam was 19 kg/m^3.

2.2 Characterization

The quality properties of the PE foam were evaluated as visual assessment. The mean cell size of samples was measured by digital microscope equipped with a HD color CMOS sensor, in 23 °C. (U1000X, China)

2.3 Mechanical performance testing

Mechanical properties of produced foam were determined as described in ISO 7214. The apparent density of specimens was determined in accordance with ISO 845. The compressive stress and Compression set at 50 % deformation were determined in accordance with ISO 3386 and ASTM D3575, respectively. The tensile strength and elongation at break of specimens were performed in accordance with ISO 1798.

3. Results and discussion

3.1 Characterizations of produced PE foam

Results In order to precisely determine the structure and cell size, the surface of the polyethylene foam was snapped by digital microscope (Fig 1). According to the image, cell density is lower than 106 cells/cm3 and cell size is larger than 100 µm that demonstrate conventional polymeric foams category [2].

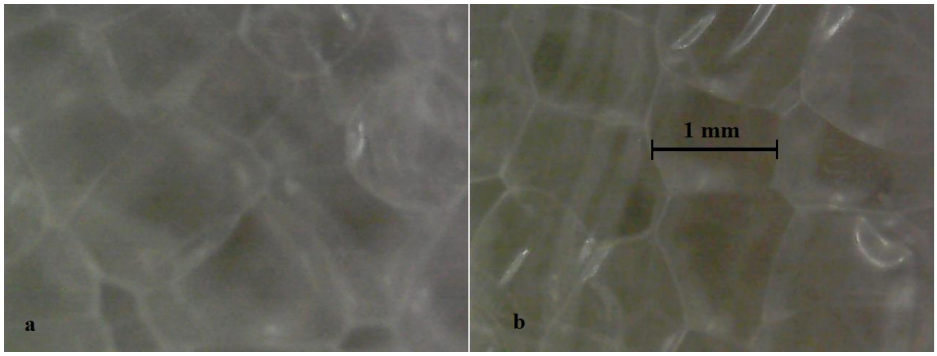


Fig 5- Digital Microscope images of PE foam

3.2 Mechanical properties of polyethylene foam

The four mechanical properties obtained in this investigation consist of the compressive stress, Compression set, tensile strength and elongation at break. All experiments were conducted in density of 19 kg/m^3.

3.2.1 compressive stress

Figure 2 shows the results of the compressive stress at 50 % deformation. The results of the measurements of 10 studied samples are shown in Table 1. Findings revealed the average value of compressive stress for PE foam was 83.36 kpa. Moreover, according to the obtained results of the compressive stress of PE foams in Iran market during three years, is suggested the minimum acceptable compressive stress of 63 kpa for PE foam. Fig. 2 shows the force vs. strain curve of one representative PE foam specimen (Force= 317, Stress= 88.05). the compressive stress at 50 % deformation exxpressed in kilopascals, is calculated by force per unit area of specimen (CV= 1000 $\frac{F_{50}}{A}$)

Table 8. Compression Stress of PE foams in specific density 19 kg/m^3

Sample No	Compressive stress at 50 % deformation (kPa)
1	88.05
2	85.55
3	80.83
4	84.16
5	85.83
6	82.5
7	83.88
8	81.39
9	83.05
10	83.89

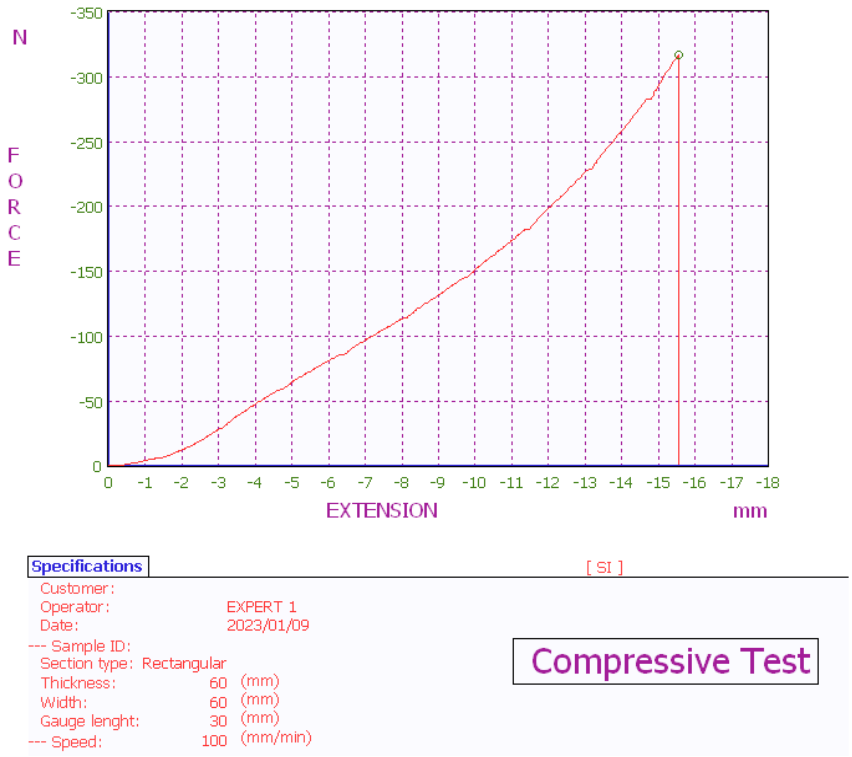


Fig 6. Force-strain curve of one representative PE foam specimen

3.2.2 Compression set

Compression set measures by difference between the initial thickness and the final thickness of a test piece of the cellular material after compression for a given time at a given temperature and after a given recovery time. The specimens were compressed to a deformation of 50 % of its original thickness for 22 h and their thickness were measure after a 24 h recovery period. The results of the measurements of 10 studied samples demonstrated the compression set is 8% (50 %, 22 h, 23 °C).

3.2.3 Tensile strength and elongation at break

One of the most important mechanical characteristics of foams is tensile strength which identifies the ability of a plastic specimen to resist changes of shape. Table 2 shows the results of tensile strength and elongation at break of produced polyethylene foams in various thickness. The tensile results were averaged from at least five samples for each thickness. The findings revealed that the tensile strength of studied PE foam was decreased as the foam thickness was raised. These results indicate that in order to determination of standard limit for flexible cellular plastics, the Thickness should be taken into account.

Table 9. Tensile strength and Elongation at break of PE foams in specific density 19 kg/m^3

Thickness (mm)	Density (kg/m^3)	tensile strength (kPa)	elongation at break (%)
4	19 0. 5	280	56
5	19 0. 5	266	70.58
7.5	19 0. 5	232	84.2
10	19 0. 5	214	95.74

As an example, a stress-strain curve plotted for produced PE foam in 10 mm thickness in Fig 3. (F= 27.2 N, Stress= 214 kpa, Elongation= 98.2 %)

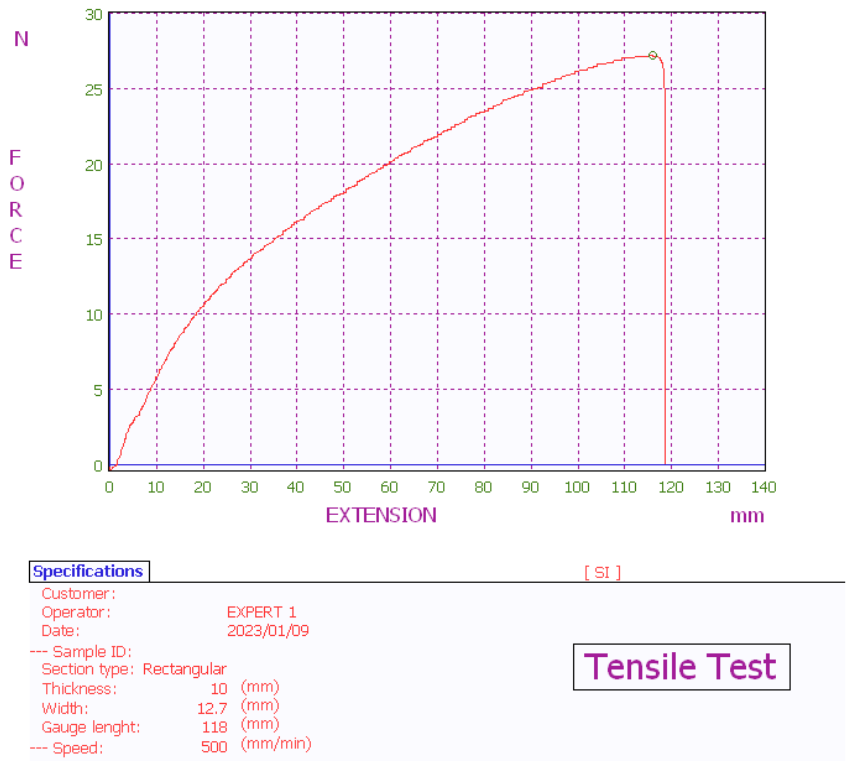


Fig 7. Force-extension curve of PE foam specimen in Tensile strength test

4. Conclusions

This paper presented an experimental investigation about the compressive and tensile behaviour of PE foam. The average cell size and the cell density were found to be approximately 1 mm and 103 cells/cm3, respectively. A minimum compressive stress of 63 kpa was offered as acceptable level for PE foam. The changes of tensile strength and elongation at break along with thickness were investigated on of the PE foam. The presented test results in section 3, evidence the need to precision dimensions in order to determine standard limits.

References

[1]. Moradibistouni, M., Vale, B., and Isaacs, N., "Evaluating the use of polymers in residential buildings: case study of a single storey detached house in New Zealand", J. Build. Eng., 32, (2020).

[2]. Azdast, T., and Hasanzadeh, R., " Increasing cell density/decreasing cell size to produce microcellular and nanocellular thermoplastic foams: A review", J. Cell. Plast., 0, 1-29 (2020)

[3]. Riou, M., Ausias, G., Grohens, Y., Gaudry, T., Veillé, J. M., and Férec J., "Thermoplastic foaming with thermo-expandable microcapsules: Mathematical modeling and numerical simulation for extrusion process", Chem. Eng. Sci., 227, (2020)

[4]. Mazzuca, P., Firmo, J. P., Correia, J. R., Castilho, E., "Mechanical behaviour in shear and compression at elevated temperature of polyethylene terephthalate (PET) foam", J. Build. Eng., 42 (2021)

[5]. ISO 7214, " Cellular plastics – Polyethylene – Methods of test ", 4rd ed., (2012)

[6]. ISO 845, "Cellular plastics and rubbers — Determination of apparent density", 3rd ed., (2006)

[7]. ISO 3386, " Polymeric materials, cellular flexible: Determination of stress-strain characteristics in compression, Part 1: Low-density materials ", 2rd ed., (1986)

[8]. ASTM D3575, " Standard Test Methods for Flexible Cellular Materials Made from Olefin Polymers ", 2rd ed., (2014)

[9]. ISO 1798, "Flexible cellular polymeric materials — Determination of tensile strength and elongation at break", 4rd ed., (2008)

تعیین تجربی خواص مکانیکی فوم‌های پلی‌اتیلن تولید شده به روش اکستروژن

محمدمهدی محمدی[۱]، فاطمه انتظاری[۲]، پویا حقانی[۳]، مریم حیدرپور روشن[۴*]

۱. کارشناسی ارشد MBA، آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمر، گروه صنعتی دانش‌بنیان مازرون فوم، مازندران، ایران
۲. کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، ، آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمر، گروه صنعتی دانش‌بنیان مازرون فوم، مازندران، ایران
۳. دکتری شیمی تجزیه، آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمر، گروه صنعتی دانش‌بنیان مازرون فوم، مازندران، ایران
۴. دانشجوی دکتری، گروه مهندسی پلیمر، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: mazeroonfoam.qc@gmail.com

چکیده:

به‌منظور بهبود بیشتر طول عمر خدمات ارائه شده، خواص مکانیکی فوم‌های پلی‌اتیلن تولید شده از روش اکستروژن مطالعه شد. خواص مکانیکی در فرآیندهای کنترل کیفیت مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین از خواص مکانیکی می‌توان برای به دست آوردن مقادیر مرجع استفاده کرد که از آن می‌توان مقادیر طراحی فرایند را با استفاده از فاکتورهای درست محاسبه نمود. مطالعه تجربی خواص مکانیکی به ما اجازه می‌دهد عملکرد سیستم را پیش‌بینی کرده و مشخصات قابل قبول برای فوم تولید شده را تعیین کنیم. به‌طورکلی خواص مکانیکی مواد سلولی انعطاف‌پذیر وابسته به دانسیته می‌باشند. در این مطالعه، خواص مکانیکی فوم‌های پلی‌اتیلن به‌وسیله رفتار فشاری، مانایی فشاری، مقاومت کششی و ازدیاد طول در پارگی در دانسیته یکسان بررسی می‌شوند.

واژه‌های کلیدی: فوم پلیمری، خواص مکانیکی، مواد سلولی انعطاف‌پذیر، فوم‌های پلی‌اتیلن

Calculation of Binding Energies of Carbon, Hydrogen and Oxygen on the Surface of Bimetallic Catalyst Using Combined LHHW/UBI-QEP Methodology in Fischer-Tropsch Synthesis

Mehdi Shiva*
Birjand University of Technology, Department of Chemical Engineering, Postal Code: 9719866981 Birjand, Iran

Corresponding Author Email: mehdishiva@birjandut.ac.ir

ABSTRACT:

Fischer Tropsch synthesis is a catalytic CO hydrogenation reaction over transition metals such as Fe and Co that produces valuable products. This article proposes a methodology to calculate the binding energies of carbon, hydrogen and oxygen on the surface of binary Fe-Co catalyst using LHHW kinetic models in combination of UBI-QEP formulations and the experiments that conducted in a laboratory micro reactor under differential conditions. By determining the atomic binding energies, the activity energy of all elementary reactions can be calculated using UBI-QEP formulas on bimetallic catalysis.

Keywords: *Micro kinetics, Catalysis, Fischer Tropsch, Alkenes, Modeling*

1. Introduction

The reaction of hydrogen (H_2) with carbon monoxide (CO) is a valuable catalytic reaction for the production of a wide variety of hydrocarbons [1,2]. The reaction begins with the adsorption of hydrogen and carbon monoxide on the active sites of the catalyst surface, which are mainly Fe and/or Co, and progresses through a series of successive surface reactions. There are several modes of adsorption and surface reactions, so several mechanisms are proposed in the literatures for this catalytic reaction [2].

Similar to other catalytic reactions, it is necessary to know the path of the reaction and obtain the appropriate rate equation for the purposes of scale-up and industrial reactor design. Kinetic study of CO hydrogenation reaction on heterogeneous catalysis may be conducted through different methodologies namely (1) Langmuir-Hinshelwood (LH) approach to develop lumped mechanistic kinetic expressions for CO conversion (2) ASF theory to demonstrate the product distribution (3) detailed kinetic models that simultaneously demonstrate the rate of syngas conversion and product formation and (4) micro kinetic methodology in which primary information about activation energy and pre-exponential factors of elementary reactions that occurs on the surface of catalyst are gathered with the aid of micro kinetic techniques such as application of UBI-QEP formulations and several other methodologies that are addressed in the literatures [6-8].

In this study, a methodology for kinetic study of CO hydrogenation reaction is presented that combined LHHW kinetic models, UBI-QEP formulations and kinetic experiments data to determine the binding energies of carbon, hydrogen and oxygen atoms in addition of surface pieces that formed through the reactions on the surface of the catalyst as well as activation of surface reactions that occurs. The study has been conducted for reaction on a bimetallic Fe-Co catalyst.

2. Methodology and experiments

The main stoichiometric reactions that occurs to convert CO and hydrogen gas into alkenes and alkanes are as follows:

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \text{.....methane formation}$$
$$nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O \text{.....alkene formation}$$
$$nCO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O \text{.....alkane formation}$$

However, the reaction proceeds through a series of elementary steps that occur on the catalysis surface including, adsorption, surface reaction and desorption. Very different mechanisms are proposed for such reactions. One of the possible ones is presented through Figure 1 and the study is focused on this mechanism. E_0 through E_{14} are activation energies of the elementary reactions. Using LHHW approach (assuming that one or two steps in the predefined mechanism are rate determining and the others are in quasi-equilibrium) the kinetic models of CO consumption rate as well as methane, alkane and alkene production are obtained and the rate equations are presented in Table 1, where α is chain growth probability factor .

The activation energy of lumped LHHW kinetic models, therefore, is a combination of activation energies of elementary steps. This is a key in new class of kinetic models. The apparent activation of each reaction according to the activation energy of elementary reactions are presented in Table 2.

The apparent activation energies of LHHW models are estimated with experimental data. However, the activation energies of elementary steps are obtained through UBI-QEP framework.

UBI-QEP methodology provides analytical relation for estimation of activation energies of elementary reactions that occur on the surface of catalyst. The relations on a binary catalyst are presented in Table 3, where, Q_{0A} and Q'_{0A}, are the maximum metal-A two center bond energy (In this study Q_{0A} and Q'_{0A} are maximum binding energies on Co and Fe surfaces and A=C, H, O), Q_A and Q'_A the experimental heat of adsorption and n the number of metal atoms in which A binds. l and l' are the bonds number to each metal in a bimetallic surface (Fig. 1). In this study l is number of bonds to Co and l is number of bonds to Fe atoms. D_{AB} is gas phase energy of AB bond.

The binding energies of atoms on the surface of the catalyst are the input of the UBI-QEP equations. However, the determination of these binding energies is a difficult task for practical applications. Because, the activation energies calculated by the UBI-QEP method are strongly affected by the surface coverage, coadsorption and defects. So, the binding energies of atoms on Fe and Co are considered as parameters. Here, conducting an experimental task may solve the problem. If the values of the apparent activity energy can be calculated by fitting the rate equations presented in Table 1 with the experimental data collected in a chemical reactor, then a way will be found to determine the binding energy of atoms (C, H and O) on the surface of the catalyst This is done by writing a MATLAB computer program.

$$0: H_2 + 2* \leftrightarrow H* + H* ---------- E_0$$
$$1: CO + * \leftrightarrow CO* ---------- E_1$$
$$2: CO* + H* \leftrightarrow HCO* + * ---------- E_2$$
$$3: HCO* + H* \leftrightarrow CH_2* + O* ---------- E_3$$
$$4: HS + O* \leftrightarrow OH* + * ---------- E_4$$
$$5: OH* + H* \leftrightarrow H_2O* + * ---------- E_5$$
$$6: H_2O* \leftrightarrow H_2O + * ---------- E_6$$
$$7: CO* + * \leftrightarrow C* + O* ---------- E_7$$
$$8: C* + H* \leftrightarrow CH* + * ---------- E_8$$
$$9: CH* + H* \leftrightarrow CH_2* + * ---------- E_9$$
$$11(n): CH_2* + CH_2* \rightarrow C_2H_4* ---------- E_{11}$$
$$--: C_{n-1}H_{2n-2} + CH_2* \rightarrow C_nH_{2n}*$$
$$--: CH_2* + C_nH_{2n}* \rightarrow C_nH_{2n}CH_2* + *$$
$$12(n): C_nH_{2n}* + H* \leftrightarrow C_nH_{2n+1}* + * ---- E_{12}$$
$$13(n): CH_3* + H* \rightarrow CH_4 + 2* ---------- E_{13}$$
$$--: C_nH_{2n+1}* + H* \rightarrow C_nH_{2n+2} + 2*$$
$$14(n): C_nH_{2n}* \rightarrow C_nH_{2n} + * ---------- E_{14}$$

Fig 1- Mechanism of CO hydrogenation reaction [13]

Table 1. Kinetic models according to the LHHW methodology

Reaction	Rate Equation
CO consumption	$R_{CO}=\frac{k_0 e^{\frac{-E_{app_CO}}{RT}} P_{CO}P_{H_2}}{(1+aP_{CO})^2}$
Alkene production	$R_{alkene}=k_{14}^{+}K_0^2K_1K_2^{0.5}K_3^{0.5}K_4K_5K_6K_7^{0.5}K_8^{0.5}K_9^{0.5}\frac{P_{CO}P_{H2}^2}{P_{H2O}}[S]\alpha(1+\alpha)=\frac{k_{02}e^{\frac{-Eapp_alkene}{RT}}\frac{P_{CO}P_{H2}^2}{P_{H2O}}\alpha(1+\alpha)}{1+aP_{CO}}$
Alkane production	$R_{alkane}=k_{13}K_{12}K_0^3K_1K_2^{0.5}K_3^{0.5}K_4K_5K_6K_7^{0.5}K_8^{0.5}K_9^{0.5}\frac{P_{CO}P_{H2}^3}{P_{H2O}}[S]^2\alpha(1+\alpha)=\frac{k_{03}e^{\frac{-Eapp_alkane}{RT}}\frac{P_{CO}P_{H2}^3}{P_{H2O}}\alpha(1+\alpha)}{(1+aP_{CO})^2}$
Methane production	$R_{CH4}=k_{13m}K_{12}K_0^3K_1K_2^{0.5}K_3^{0.5}K_4K_5K_6K_7^{0.5}K_8^{0.5}K_9^{0.5}\frac{P_{CO}P_{H2}^3}{P_{H2O}}[S]^2=\frac{k_{01}e^{\frac{-Eapp_methane}{RT}}\frac{P_{CO}P_{H2}^3}{P_{H2O}}}{(1+aP_{CO})^2}$

Table 2. Apparent activation energy relations

Reaction	Equation
CO consumption	$E_{app_CO}=\vec{E}_3+\vec{E}_2-\overleftarrow{E}_2+\vec{E}_1-\overleftarrow{E}_1+\vec{E}_0-\overleftarrow{E}_0$
Alkene production	$E_{app,alkene}=\vec{E}_{14}+2\vec{E}_0-2\overleftarrow{E}_0+\vec{E}_4-\overleftarrow{E}_4+\vec{E}_5-\overleftarrow{E}_5+\vec{E}_6-\overleftarrow{E}_6+\vec{E}_1-\overleftarrow{E}_1+0.5(\vec{E}_2-\overleftarrow{E}_2+\vec{E}_3-\overleftarrow{E}_3+\vec{E}_7-\overleftarrow{E}_7+\vec{E}_8-\overleftarrow{E}_8+\vec{E}_9-\overleftarrow{E}_9)$
Alkane production	$E_{app,alkane}=\vec{E}_{13}+\vec{E}_{12}-\overleftarrow{E}_{12}+\vec{E}_4-\overleftarrow{E}_4+\vec{E}_5-\overleftarrow{E}_5+\vec{E}_6-\overleftarrow{E}_6+3\vec{E}_0-3\overleftarrow{E}_0+\vec{E}_1-\overleftarrow{E}_1+0.5(\vec{E}_2-\overleftarrow{E}_2+\vec{E}_3-\overleftarrow{E}_3+\vec{E}_7-\overleftarrow{E}_7+\vec{E}_8-\overleftarrow{E}_8+\vec{E}_9-\overleftarrow{E}_9)$
Methane production	$E_{app,methane}=\vec{E}_{13m}+\vec{E}_{12}-\overleftarrow{E}_{12}+\vec{E}_4-\overleftarrow{E}_4+\vec{E}_5-\overleftarrow{E}_5+\vec{E}_6-\overleftarrow{E}_6+3\vec{E}_0-3\overleftarrow{E}_0+\vec{E}_1-\overleftarrow{E}_1+0.5(\vec{E}_2-\overleftarrow{E}_2+\vec{E}_3-\overleftarrow{E}_3+\vec{E}_7-\overleftarrow{E}_7+\vec{E}_8-\overleftarrow{E}_8+\vec{E}_9-\overleftarrow{E}_9)$

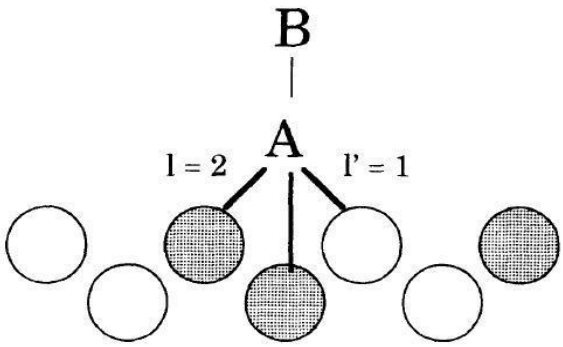


Fig. 2. AB molecule in the three-atom binding site (three fold hallow binding) of a bimetallic surface with A as contact atom. The metal atoms of types 1(Fe) and 2 (Co) are shown by shaded and open circles

The experiments were carried out in a fixed bed tubular stainless steel micro reactor contain small amount of Fe-Co bimetallic catalyst. A series of experiments were conducted with variation of temperature, pressure and space velocity of hydrogen and CO. For each run CO conversion, selectivity of methane, ethane, propane, ethylene and propylene are obtained. Using nonlinear regression of LHHW kinetic models (Table 1), the apparent activation energies $E_{app_methane_\exp}, E_{app_alkane_\exp}, E_{app_alkene_\exp}, E_{app_CO_\exp}$ are calculated . The α was also calculated using ASF theory to facilitate calculations.

In final step, a software has been developed for UBI-QEP calculations on bimetallic Fe-Co model catalyst as well as calculation of apparent activation energies from proposed mechanism(s). The software is coupled with genetic algorithm. The multi-response objective function in which apparent activation energies of syngas consumption and of the product formation are combined, are defined as;

$$Y = (E_{app_methane_\exp} - E_{app_methane_software})^2 + (E_{app_alkane_\exp} - E_{app_alkane_software})^2$$
$$+ (E_{app_alkene_\exp} - E_{app_alkene_software})^2 + (E_{app_CO_\exp} - E_{app_lCO_software})^2$$

$E_{app_methane_\exp}, E_{app_alkane_\exp}, E_{app_alkene_\exp}, E_{app_lumped_\exp}$ are apparent activation energies that are estimated through nonlinear regression of LHHW kinetic models. $E_{app_methane_software}, E_{app_alkane_software}, E_{app_alkene_software}, E_{app_lumped_software}$ are apparent activation energies that are calculated from UBI-QEP/LHHW framework.

Genetic algorithm would find the values of C, O and H binding energies of catalyst so that the theoretical apparent activation energies (from micro kinetic, UBI-QEP/LHHW) near to the estimated apparent activation energies (from nonlinear regression) are obtained [10,11].

Table 3 UBI-QEP formulations for bimetallic catalyst [6-9]

Heat of adsorption for	Equation
Strong binding mono coordination with the A end down	$Q_{AB} = \frac{Q_A^2}{Q_A + D_{AB}}$
Weak binding – monocoordination	$Q_{AB} = LQ_{oA}(2y_1 - y_1^2) + L'Q'_{oA}(2y_2 - y_2^2) + D_{AB}(2y_3 - y_3^2 - 1)$ $Y = inv(A)\phi$ $\phi = \begin{bmatrix} 2LQ_{oA} \\ 2L'Q'_{oA} \\ 2D_{AB} \\ 1 \end{bmatrix}$ $A = \begin{pmatrix} 2LQ_{oA} & 0 & 0 & -L \\ 0 & 2L'Q'_{oA} & 0 & -L' \\ 0 & 0 & 2D_{AB} & -1 \\ L & L' & 1 & 0 \end{pmatrix}$
Weak bindingdi-coordination[a]	$Q_{AB} = \frac{ab(a+b) + D_{AB}(a-b)^2}{ab + D_{AB}(a+b)}$ $a = Q_{0A}(1 - (\frac{mQ_{0X}}{mQ_{0A} + Q_{0X}})^2)$ $b = Q_{0B}(1 - (\frac{m'Q_{0Y}}{m'Q_{0A} + Q_{0Y}})^2)$
Symmetric species	$Q_{A2} = 9Q_{0A}^2/(6Q_{0A} + 16D_{A2})$
Surface reaction relations for activation energies	
Dissociation surface reaction $AB^* \leftrightarrow A^* + B^*$	$E_f = 0.5[\Delta H + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B}]$ $\Delta H = Q_{AB} + D_{AB} - D_A - D_B - Q_A - Q_B$ $E_r = -\Delta H + E_f$ $if \quad E_f \le 0, \quad E_f = 0 \quad E_r = \Delta H$
Disproportion surface reaction $A^* + BC^* \leftrightarrow AB^* + C^*$	$E_f = 0.5(D + \frac{Q_{AB}Q_C}{Q_{AB} + Q_C} + Q_A + Q_{BC} - Q_{AB} - Q_C)$ $D = D_A + D_{BC} - D_{AB} - D_C > 0$ $\Delta H = Q_A + Q_{BC} - Q_{AB} - Q_C + D$ $E_r = E_f - \Delta H$

3. Results and discussion

The results of such calculations are presented in the Table 4. By determining the atomic bond energies, the activity energy of all elementary reactions can be calculated using UBI-QEP formulas on bimetallic catalysis.

Table 4 The calculated atomic binding energies on Fe-Co bimetallic catalyst

Binding Energy(kcal/mol)	Fe-Co l=2,l'=1
C	125.2
O	118.7
H	43.5

4. Conclusions

Combination of LHHW with UBI-QEP methodology is an efficient way for kinetic study as presented in this study. The kinetic parameters have been calculated more efficiently and the kinetic models are linked to the behind mechanism scheme via apparent activation energies that are the combination of activation energies of elementary reactions. Development of advanced engineering kinetics models, in which syngas conversion and detailed product distribution information of CO hydrogenation reaction can be reflected is required, because, the kinetic description of the reaction is a prerequisite for industrial process design, optimization and simulation.

References

[1]. Tavares, M. , Westphalen, G., Almeida, J. M. , Romano, P. N. and Sousa-Aguiar, E. F. "Modified Fischer-Trosch syntheis: a review of highly selective catalysts for yielding olefins and higher hydrocarbons ", Front. Nanotechnol., 24, 1-16 (2022).

[2]. Yahyazadeh, A., Dalai, A. K., Ma, W., and Zhang, L., "Fischer –Tropsch synthesis for light olefins from syngas: a review of catalyst development" Reactions, 2, 227-257 (2021).

[3]. Visconti, C. G. , Tronconi, E., Lietti, L., Forzatti, P., Rossini, S. and Zennaro, R., "Detailed kinetics of the Fischer–Tropsch synthesis on cobalt catalysts based on H-Assisted CO activation", Top. Catal. 54,786–800 (2011).

[4]. Ojeda, M., Nabar, R., Nilekar, A. U., Ishikawa, A., Mavrikakis, M., Iglesia, E., "CO activation pathways and the mechanism of Fischer–Tropsch synthesis" J. Catalysis, 272, 287–297 (2010).

[5]. Botes F. G. and Breman B. B. "Development and testing of a new macro kinetic expression for the Iron-based low-temperature Fischer-Tropsch reaction" Ind. Eng. Chem. Res 45, 7415-7426 (2006).

[6]. Shustorovich, E., Sellers, H., The UBI-QEP Method: A practical theoretical approach to understanding chemistry on transition metal surfaces, Sur. Sci. Reports, 31, 1-119(1998).

[7]. Shustorovich, E., Zeigarnik, A. V., The UBI–QEP method: Basic formalism and applications to chemisorption phenomena on transition metal surfaces. chemisorption energetics, Russ. J Phys. Chem., 80, 4–30 (2006).

[8]. Shustorovich, E., Zeigarnik, A. V., The UBI_QEP treatment of polyatomic molecules without bond partitioning, Surface Science, 527, 137-148 (2003).

[9]. Shustorovich, E., Chemisorption phenomena: Analytic Modeling Based on Perturbation Theory and Bond-Order Conservation, Surface Science Reports, 6 , 1-63 (1986).

[10]. Shiva, M., Atashi, H., Farshchi Tabrizi, F. and Mirzaei A. A. "Kinetic modeling of Fischer–Tropsch synthesis on bimetallic Fe–Co catalyst with phenomenological based approaches" J. Ind. Eng. Chem., 18, 1112–1121 (2012).

[11]. Shiva, M., Atashi, H., Farshchi Tabrizi, F., Mirzaei A. A. and Arsalanfar M.," CO hydrogenation reaction over Fe–Co catalyst; a micro-kinetic approach for studying the kinetics and mechanism of hydrocarbon formation" J. Ind. Eng. Chem., 19, 172–181 (2013).

محاسبه انرژی‌های پیوند اتم‌های کربن، اکسیژن و هیدروژن روی کاتالیست‌های دوفلزی با استفاده از رویکرد ترکیبی LHHW/UBI-QEP در سنتز فیشر تروپش

مهدی شیوا*
گروه مهندسی شیمی، دانشکده عمران، معدن شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند، صندوق پستی۹۷۱۹۸۶۶۹۸۱، بیرجند، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: mehdishiva@birjandut.ac.ir

چکیده:

سنتز فیشر تروپش یک واکنش کاتالیستی هیدروژناسیون مونوکسید کربن بر روی فلزات واسطه نظیر آهن و کبالت است که محصولات باارزش تولید می‌کند. این مقاله یک رویکرد برای محاسبه انرژی‌های اتصال کربن، هیدروژن و اکسیژن روی سطح کاتالیست دوتایی آهن-کبالت پیشنهاد می‌دهد با استفاده از مدل‌های سینتیکی LHHW در ترکیب با فرمول‌های UBI-QEP و آزمایش‌هایی که در یک میکرو راکتور آزمایشگاهی تحت شرایط دیفرانسیلی انجام می‌گردد. با تعیین انرژی‌های اتصال، انرژی فعالیت همه واکنش‌های ابتدایی که روی سطح کاتالیست اتفاق می‌افتند محاسبه می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: میکروسینتیک، کاتالیست، فیشر تروپش، آلکن، مدل‌سازی

Inhibitory the Precipitation of Asphaltene, Synergistic Effect of Vegetable Oils and Nanoparticles

Mohammad Amin Mahmoudi[1, 2], Masoud Shafiei [2], Negar Kamali[2], Seyed Hamed Mousavi[1*], Masoud Riazi[2]

1. Separation Processes & Nanotechnology Lab, Faculty of Caspian, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran
2. Enhanced Oil Recovery Research Center School of Chemical and Petroleum Engineering Shiraz, University, Shiraz, Iran

Corresponding Author Email: mhmousavi@ut.ac.ir

ABSTRACT:

In this study, the synergistic effect of nanoparticles with vegetable oil has been investigated for the first time to prevent asphaltene precipitation. For this purpose, three types of nanoparticles (Al_2O_3, Fe3O4, and NiO) and three types of vegetable oil have been used to change the onset of asphaltene precipitation. Among the nanoparticles, the Al_2O_3 nanoparticle showed the best performance on the sorption of asphaltene particles and could increase the onset of asphaltene precipitation by 50%. Coconut oil, hazelnut oil, and wheat germ oil were also able to increase the onset of asphaltene precipitation up to 48%, 48%, and 50%, respectively. The synergistic effect of Al_2O_3 and wheat germ oil succeeded in increasing the onset of asphaltene precipitation and was able to increase the onset of asphaltene precipitation and it performed better than other nanofluids.

Keywords: *Vegetable oil, Nanoparticle, Sorption, Asphaltene precipitation onset*

1. Introduction

Energy consumption is expected to double by 2030 due to the world's ever-growing population and the increase in energy needs. Despite all the efforts made in the world to reduce the consumption of fossil fuels, fossil fuels still account for 80% of the energy portfolio. Among fossil fuels, oil and gas have a vast share (about 50 percent) [1]. Two solutions can be used to meet this need: 1-Drilling new wells and 2- Enhancing oil recovery. Drilling costs are high, and it is better to maximize oil production efficiency in reservoirs. Enhanced oil recovery processes are always associated with many challenges all over the world, one of which is asphaltene deposition during this process [2][3].

One of the simplest methods always used in the oil industry is changing production parameters such as: reducing pressure drop, reducing shear rate, creating suitable conditions to prevent heat transfer between oil and the surrounding environment, and preventing mixing between incompatible fluids [4][5]. Another method that can be used to prevent asphaltene precipitation is using chemicals such as dispersants and inhibitors. By changing the polarity of the outer layer of asphaltene particles, inhibitors can disperse them in the oil phase and prevent asphaltene precipitation. Dispersants also prevent asphaltene particles' flocculation and asphaltene precipitation by breaking down the aggregates [6][7]. The process prevents the precipitation and deposition of asphaltenes through the formation of a spatial colloid by these materials, similar to the process with natural resins. For the inhibition process to be carried out well by these materials and to have a proper interaction with the asphaltene particles, they must be well dissolved in the oil phase [7]. One of the most challenging aspects of using chemical asphaltene inhibitors in the oil industry is the high cost and negative environmental impact of using large amounts of chemicals [8][9][10]. For this reason, nanoparticles can be used as asphaltene inhibitors due to their unique properties. Mohammadi et al. in 2011, used nanoparticles to prevent asphaltene precipitation. They stated that titanium oxide nanoparticles worked well in an acidic environment and were able to prevent asphaltene precipitation, but the rest of the nanoparticles did not show proper performance [11]. In a similar study, Lu et al. used aluminum oxide nanoparticles to prevent asphaltene deposition during carbon dioxide injection. They stated that these nanoparticles showed promising performance during gas injection [12].

Vegetable oils are one of the most environmentally friendly methods of preventing asphaltene precipitation. The effect of vegetable oils on asphaltene precipitation is done through acid-base interaction. In 2006, Racha Jr. et al. investigated the inhibitory capacity of the same vegetable oils, such as coconut, sweet almond, andiroba, and sandalwood, in the phenomenon of asphaltene precipitation on three samples of Brazilian crude oil. According to their findings, palmitic acid, linoleic acid, and oleic acid, which comprise vegetable oils, inhibit asphaltene precipitation [13]. In 2012, Mohammad Shahi et al. investigated the inhibitory properties of several types of vegetable oils on asphaltene precipitation. This research used three types of vegetable oils: walnut, hazelnut, and wheat germ. They used GC (Gas Chromatography) to examine the constituents of these oils and concluded that the fatty acids oleic acid and linoleic acid have the largest contribution to the structure of these oils, which are factors in asphaltene stability. In fact, these fatty acids with COOH functional groups and long hydrocarbon tail cause more interaction with asphaltene particles, which prevents asphaltene precipitation. In addition, they concluded that these environmentally friendly inhibitors could completely inhibit asphaltene precipitation at concentrations of 18000 ppm and above [14].

In this study, the simultaneous effect of nanoparticles and vegetable oils on asphaltene precipitation has been investigated for the first time. At first, considering the effect of vegetable oils on asphaltene precipitation, one of these oils was chosen as the most effective inhibitor. In the next step, the effect of nanoparticles on reducing asphaltene precipitation was investigated. In the next step, three different nanoparticles with different concentrations were dispersed in the oil phase, and this inhibitor's synergistic effect on asphaltene precipitation was investigated. In the final step, the effect of the total concentration of the proposed inhibitor agent on asphaltene precipitation was studied.

2. Research Method

Coconut, hazelnut, and wheat germ oils were used to investigate the effect of vegetable oils on asphaltene precipitation. Vegetable oils were purchased commercially, and their FTIR analysis is shown in **Error! Reference source not found.**

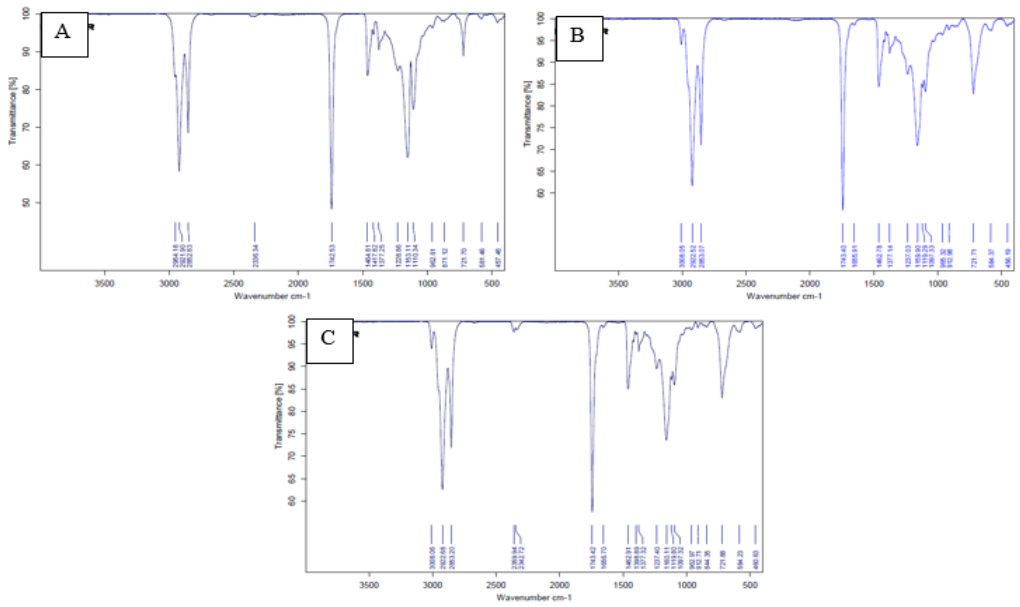


Figure 16: FTIR analysis of vegetable oils A) Coconut oil B) Hazelnut oil C) Wheat germ oil

The nanoparticles used in this study (aluminum oxide, iron oxide, and magnesium oxide) were purchased commercially from US Nano Company. The SEM images of each nanoparticle are shown in the **Error! Reference source not found.**

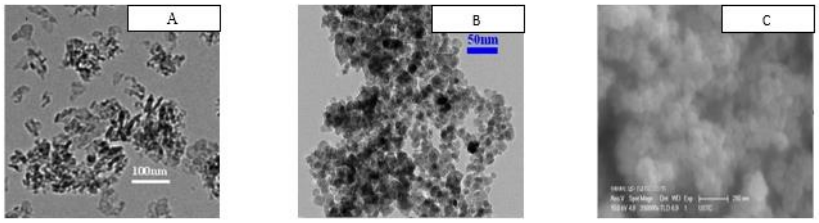


Figure 17: SEM images of each nanoparticle A) Al2O3 B) Fe3O4 C) NiO

The crude oil used is from one of the southern fields of Iran; that SARA analysis can be seen in the **Error! Reference source not found.**.

Table 10: Crude oil properties

Density	Viscosity	SARA			
		Saturates	Aromatics	Resins	Asphaltenes
$^{0.9653}cm^3$	180 cP	55%	28.8%	10.5%	5.6%

2.1. Preparation of nanofluid

Nanoparticles with concentrations of 500 ppm, 1000 ppm, 5000 ppm, and 10000 ppm were added to vegetable oil. Then the solution was mixed for 5 minutes with a homogenizer at 12000 rpm. The homogenous sample was placed in an ultrasonic bath for 20 minutes. The obtained sample will be a homogeneous solution of nanoparticles and vegetable oil.

2.2. Method of work

In the first step, to find out the effect of each of the inhibitors on the asphaltene precipitation phenomenon, the onset of asphaltene of precipitation (APO) should be determined. For this purpose, after preparing synthetic oils with a concentration of 2000 ppm, different samples of synthetic oil along with normal heptane with different percentages from 10 to 90 percent by volume (as a precipitant) are prepared in sample tubes. After adding normal heptane, the tubes are shaken well by hand so that the solutions are combined, and for more effect, they are placed in a shaker at 500 rpm for two hours. After that, the samples are centrifuged for 15 minutes at 10,000 rpm to completely separate the deposited asphaltenes from the solution. After performing the centrifugation, a specific amount of the fine head solution is sampled, and the absorption of samples with different percentages of normal heptane is measured to determine the onset of asphaltene precipitation by UV-spectrophotometer. Also, all the test steps are conducted with this device at 800 nm wavelength since heptane and toluene have the same absorbance at 0.035 wavelengths. It is necessary to use this wavelength because in the tested samples, there is a mixture of heptane, toluene, and asphaltene, and the amount of absorption that the device shows is the total absorption of all three substances. Therefore, the absorbance of toluene and heptane should be removed from the samples to determine the absorption of asphaltenes. Even though after centrifugation and removal of deposits, it is not possible to determine the amount of toluene and heptane in each sample, it is necessary to select a wavelength that absorbs light equally by both substances in order to obtain the amount of light absorption from asphaltenes by subtracting them from the total absorption. After performing absorption tests for each sample, it is time to correct the values because the solutions were diluted by normal heptane and the absorption value displayed by the device is not the correct value. The dilution ratio for each sample due to the addition of normal heptane should be calculated separately. Then the dilution is multiplied by the absorbance value of the samples to get the corrected absorbance value. After performing all the mentioned steps to obtain the onset of asphaltene precipitation by the corrected absorption values, the onset of asphaltene precipitation (APO) was concluded at 40% by volume of normal heptane. As a next step, nanoparticles and vegetable oils are added to synthetic oil with varying concentrations of normal heptane in order to examine their effects on asphaltene precipitation. In the next step, nanofluids composed of vegetable oils and nanoparticles were added to the samples to investigate the synergistic effect of nanoparticles and vegetable oil with concentrations of 1000 ppm, 10000, and 5000. The samples were placed in a shaker at 500 rpm for two hours. In the final step, the samples were centrifuged for 15 minutes at 10,000 rpm. Finally, the samples are transferred to the UV-vis device for absorption testing, and the steps are carried out as mentioned above.

3. Results and Analysis

3.1. The effect of nanoparticles on the sorption of asphaltene particles

The equilibrium adsorption rate of asphaltenes on nanoparticles of aluminum oxide, iron oxide, and magnesium oxide in synthetic oil solutions with different concentrations of asphaltene was investigated after one hour of aging time in the shaker. As mentioned in the previous section, the samples were placed in a UV-Vis device after ten minutes of centrifugation, and the absorption number was determined for each sample. Then, by converting the absorption number to equilibrium concentrations, the amount of absorption by different nanoparticles can be obtained using the following relationship provided by Vanderborght and Van Griekenm [15]:

$$Q = \frac{V(Ci-Cf)}{W} \quad (1)$$

Where

Q: The amount of asphaltene adsorbed by nanoparticles

V: Sample volume

Ci: initial asphaltene concentration

Cf: equilibrium asphaltene concentration

W: weight of nanoparticles

The output data of this equation is used to fit adsorption isotherm models.

Table 2: Parameters of nanoparticle adsorption

Metal oxide type	Concentration	ABS 1	ABS 2	Ce	Qe
		Start	1 hr	1 hr	1 hr
Al2O3	500	0.5912	0.0384	32.47632	93.50474
	1000	1.2153	0.1429	117.5841	176.4832
	1500	1.8326	0.3653	299.0014	240.1997
	2000	2.3979	0.7026	586.0128	282.7974
Fe3O4	500	0.5912	0.5071	428.8735	14.2253
	1000	1.2153	1.1125	915.4118	16.91763
	1500	1.8326	1.7233	1410.537	17.89261
	2000	2.3979	2.2865	1907.085	18.58293
NiO	500	0.5912	0.3468	293.3018	41.33965
	1000	1.2153	0.9500	781.7000	43.66
	1500	1.8326	1.5606	1277.3650	44.5269
	2000	2.3979	2.1300	1776.5545	44.6891

The following equation calculates asphaltene adsorption efficiency:

$$\%sorption = \frac{Ci-Cf}{Ci} * 100 \quad (2)$$

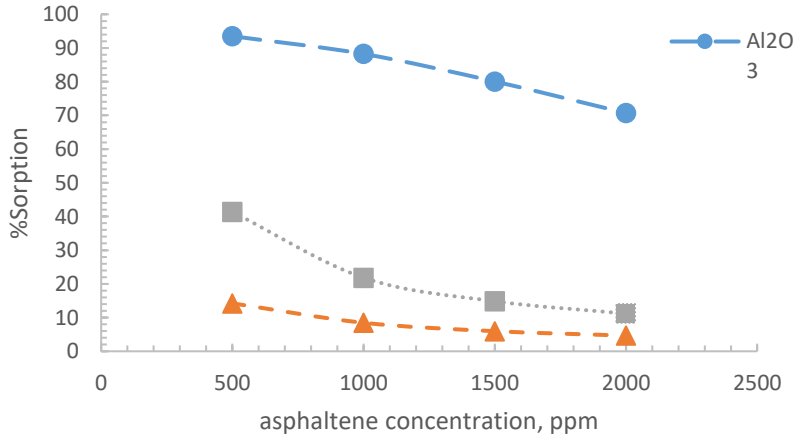


Figure 3: Efficiency of asphaltene sorption of each nanoparticles

Table 3: Sorbption equation depend on asphaltene concentration

Type of Nanoparticle	Equation of Sorption	R^2
Al_2O_3	y = -0.0153x+102.28	0.9854
Fe_3O_4	y = -0.0062x+16.132	0.9042
NiO	y = -0.0195x+46.669	0.8765

Langmuir isotherm

The Langmuir adsorption isotherm is used to describe the adsorbent as a single layer on the outer surface of the adsorbent. The Langmuir model shows the system's equilibrium distribution of asphaltene particles between the solid and liquid phases. In other words, when the Langmuir model adsorption isotherm governs the system's absorption process, adsorption will occur in a single layer and not in the porosity of the solid material. According to the above, the Langmuir adsorption model is defined as follows [16]:

$$q_e = \frac{Q_0 K_l C_e}{1+K_l C_e} \tag{3}$$

The following linearization is chosen for the Langmuir adsorption isotherm:

$$\frac{1}{q_E} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 K_l C_e} \tag{4}$$

Where:

C_e = equilibrium concentration in (mg/L-1)

q_e = the amount of asphaltene adsorbed per gram of nanoparticle in the equilibrium state (mg/g).

Q_o = maximum adsorption capacity (mg/g)

K_l = Langmuir constant (L/mg).

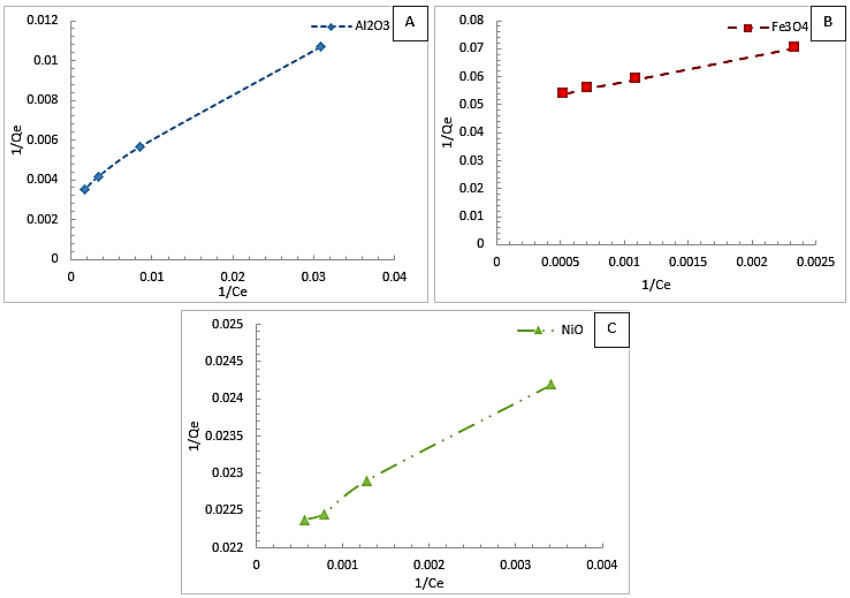


Figure 4: Langmuir adsorption isotherm of nanoparticles A) Al2O3 B) Fe3O4 C) NiO

Based on the linearization, estimating the parameters associated with this isotherm is possible by plotting the data for 1/q in terms of 1/Ce.

Table 4: Langmuir adsorption isotherm parameters of nanoparticles

Types of nano	Isotherm equation	R^2	Q_m	K_l
NiO	y = 0.6421x+0.022	0.996	45.45	0.03
Al_2O_3	y = 0.2408x+0.0033	0.996	303	0.0137
Fe_2O_3	y = 9.0266x+0.0493	0.9995	20.28	0.0055

3.2. The effect of nanoparticles on the onset of asphaltene precipitation

The onset of asphaltene precipitation for synthetic oil in the absence of nanoparticles is between 30 and 42 percent by volume of normal heptane. The other three samples at the points of 40, 38, and 36 volume percent of heptane are re-measured and drawn in the graph to determine the exact location of the breaking point. According to the **Error! Reference source not found.**, it can be seen that the breaking point is precisely at 42%, which represents the onset of asphaltene precipitation without nanoparticles for 2000 ppm asphaltene synthetic oil. However, it should be noted that the presence of nanoparticles was able to delay asphaltene precipitation. The onset of asphaltene precipitation in each synthetic oil sample with nanoparticles is shown in the **Error! Reference source not found.**

Table 5: Onset of asphaltene precipitation in the presence of nanoparticles

Types of nanoparticle	Al_2O_3	Fe_3O_4	NiO
Onset point	50% n-heptane	46% n-heptane	48% n-heptane

The results show that all nanoparticles have reduced asphaltene precipitation and significantly shifted the onset of asphaltene precipitation to the higher value of the percentage of n-heptane. Asphaltene adsorption in the presence of nanoparticles has been observed to decrease before and after precipitation starts, with the reduction more pronounced before precipitation begins. Due to the high surface adsorption power of the nanoparticles, the adsorption amount has decreased.

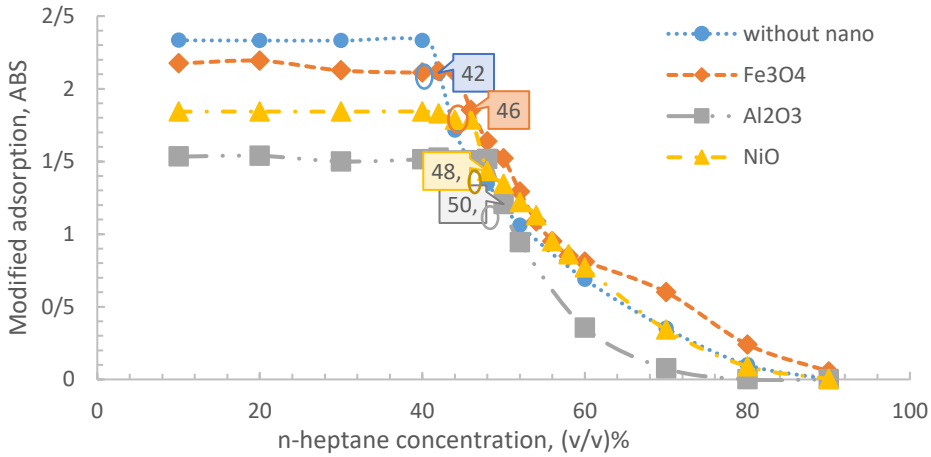


Figure 5: The effect of nanoparticles on the onset of asphaltene precipitation

The reason for the reduction of precipitation or, in other words, the delay in the onset of asphaltene precipitation in the presence of nanoparticles is that these nanoparticles exhibit behavior similar to crude oil resins. In fact, nanoparticles can make them suspended in solution by bonding with hetero atoms of oxygen, nitrogen, and sulfur in asphaltene molecules. This suspension is due to creating a spatial barrier and an electric charge around the asphaltene molecules, which prevents the asphaltenes from aggregation and precipitation. These cases have been mentioned in the studies of Kazemzadeh et al., Mohammadi et al. and many other studies [11][17].

Compared with iron oxide, nickel oxide nanoparticles have a higher ability to delay the instability of asphaltenes. Two factors can cause this. The first factor is that the nickel oxide nanoparticle has absorbed a more significant amount of asphaltene in both weight percentages on its surface, which in turn can cause the relative stability of asphaltene in the synthetic oil solution. The second factor, which is much more important, is the creation of a link between the active sites of nanoparticles with the active sites in asphaltene molecules. As mentioned before, metal oxide nanoparticles show behavior similar to petroleum resins, and by bonding with asphaltenes, they can suspend asphaltene in solution. However, the noteworthy point is that these bonds are stronger for nickel oxide nanoparticle than for iron oxide nanoparticle; therefore, nickel oxide nanoparticle shows a higher ability to prevent the instability of asphaltenes. The reason for this should be found in the chemical structure of these nanoparticles. Iron oxide nanoparticle is naturally amphoteric, and nickel oxide nanoparticle is acidic. Therefore, it seems that nanoparticles with an acidic nature show the ability to create better bonds than nanoparticles with an amphoteric nature. This issue has been proven by Nassar in connection with the adsorption kinetics of asphaltenes on the surfaces of metal oxide nanoparticles. Among all the used nanoparticles, aluminum oxide has shown better performance in adsorbing and delaying asphaltene precipitation. Due to its acidic properties, aluminum performs better than iron oxide nanoparticles. However, it should be noted that both aluminum oxide and nickel oxide nanoparticles have an acidic chemical structure, but the ability of aluminum oxide in asphaltene adsorption is higher than that of nickel oxide. According to the research, the bond formation between Brønsted type acids and adsorbents is much stronger than between Lewis acids and adsorbents. Since aluminum oxide is a strong acid, it will show a higher ability to absorb asphaltene than nickel oxide.

3.3. The effect of vegetable oil on asphaltene precipitation

As mentioned above, in this study, three different types of vegetable oil (coconut oil, wheat germ oil, and hazelnut oil) were used to investigate the effect of vegetable oils on asphaltene precipitation. In the first part, the effect of vegetable oil alone was investigated. For this purpose, 1000 ppm of vegetable oil was added to each sample container. As shown in the **Error! Reference source not found.**, all oils have been able to reduce asphaltene precipitation well. In the meantime, wheat germ oil showed the best result and increased the onset of asphaltene precipitation up to 50% by volume of normal heptane.

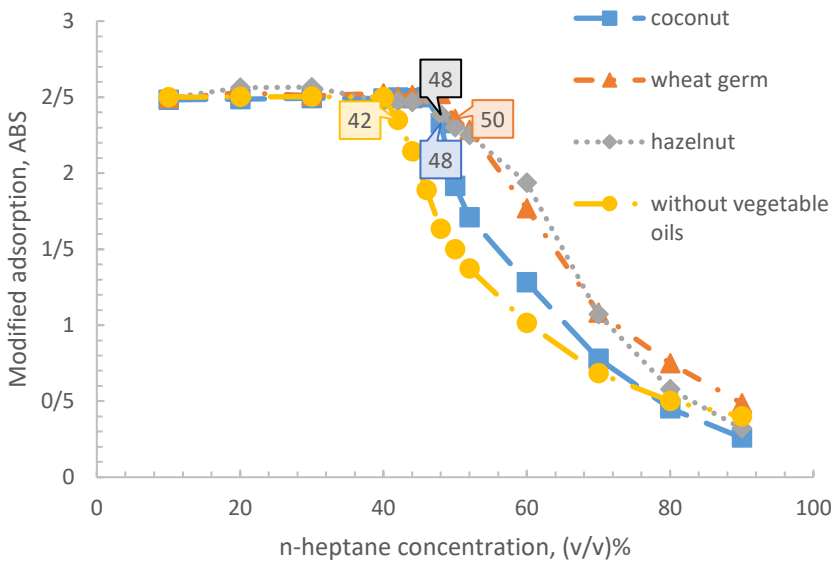


Figure 6: The effect of vegetable oil on asphaltene precipitation

Table 6: Onset of asphaltene precipitation in the presence of nanoparticles

Types of vegetable oil	Coconut	Hazelnut	Wheat germ
Onset point	48% n-heptane	48% n-heptane	50% n-heptane

Vegetable oils are composed of fatty acids (oleic acid, linoleic acid) that have a carboxylic end and an aliphatic chain. Asphaltene is one of crude oil's most polar components, consisting of heteroatoms with high electronegativity, nitrogen, oxygen, and sulfur. The effect of vegetable oils on asphaltene precipitation occurs through acid-base interaction. According to the literature, asphaltenes contain both acidic and basic sites, and the effect of using acidic inhibitors in conjunction with basic sites of asphaltene is much more pronounced than using basic inhibitors in conjunction with acid sites. Acid-base opposition of fatty acids is due to the non-bonding electron pairs in the last valency layer of the asphaltene heteroatom's structure, which are susceptible to protonation by the carboxyl head of vegetable oils' fatty acids. In other words, it is due to the breaking of the CO-H bond of the carboxyl group of the fatty acid and the irreversible transfer of protons from the carboxyl head of the fatty acid to the non-bonding electron pair of asphaltene heteroatoms. With this mechanism, vegetable oils stabilize asphaltene and prevent asphaltene precipitation. In addition to fatty acids' long non-polar aliphatic tails, they can dissolve asphaltenes in normal heptane. Fatty acids with aliphatic side chains can prevent asphaltenes from aggregating and forming asphaltene layers, and the length and shape of those chains play an important role in this process as well. Also, it should be noted that normal heptane is used as a solvent in protonation experiments due to its non-polar and high electrostatic properties, which makes the conditions for protonation easy. Vegetable oils have properties such as the ability to dissolve in oil, having a high flash and fire point, being compatible with the environment, and being cost-effective compared to chemical inhibitors.

3.4. Synergistic effect of nanoparticles and vegetable oil

According to the results obtained in the previous part, wheat germ oil was selected as the best inhibitor at low concentrations. In this part, aluminum oxide, nickel oxide, and iron oxide nanoparticles with a concentration of 1000 ppm were dispersed in wheat germ oil. In order to compare the synergistic

effects of nanoparticles and wheat germ with wheat germ in its initial state, the obtained solution was added to synthetic oil at a concentration of 1000 ppm. The results show that two nanoparticles of iron and aluminum could suppress the onset of asphaltene precipitation, but nickel oxide nanoparticles did not affect the onset of asphaltene precipitation.

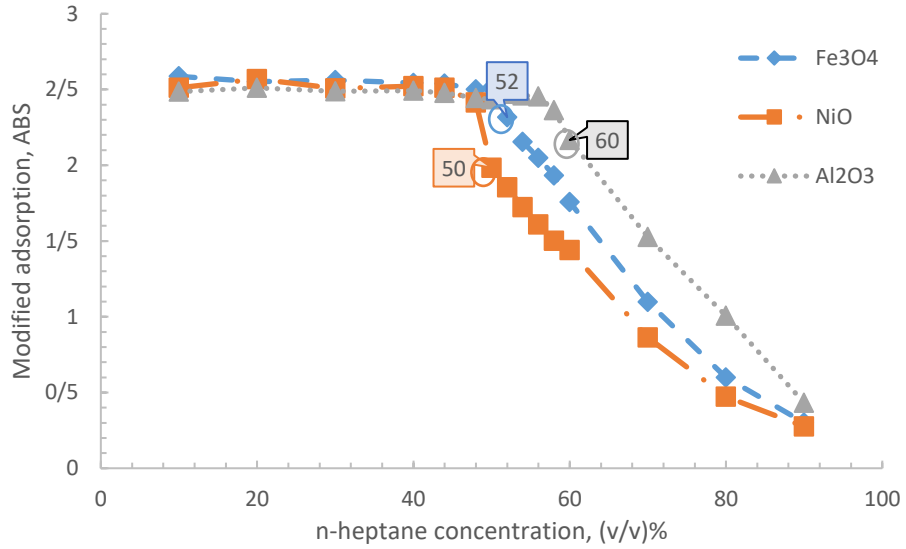


Figure 7: Synergistic effect of nanoparticles and wheat germ

Meanwhile, the aluminum oxide nanoparticle showed the best performance. It was able to change the onset of asphaltene precipitation by 60%, but the nickel oxide nanoparticle did not show a change in the onset of asphaltene precipitation; its heavier weight could cause this compared to other nanoparticles. No studies have been conducted on the synergistic effects of nanoparticles and vegetable oil on asphaltene precipitation, and this study, for the first time, has addressed the synergistic effect of these two substances in reducing asphaltene precipitation.

Table 7: Synergistic effect of nanoparticles and wheat germ oil on onset of asphltene precipitation

Types of inhibitor	Wheat germ+Al_2O_3	Wheat germ+Fe_3O_4	Wheat germ+NiO
Onset point	60% n-heptane	52% n-heptane	50% n-heptane

4. Conclusion

In this study, the synergistic effect of nanoparticles with vegetable oil has been investigated for the first time to prevent asphaltene precipitation. For this purpose, three types of nanoparticles (aluminum oxide, iron oxide, and nickel oxide) and three types of vegetable oil have been used to change the onset of asphaltene precipitation. UV-vis spectroscopy method was used to evaluate the onset of asphaltene precipitation. The results obtained are as follows:

1.The determination coefficient of the adsorption isotherm model shows that the Langmuir adsorption isotherm could model the data well, and the rule of monolayer surface and homogeneous adsorption is dominant for the asphaltene adsorption process on the nanoparticles.

2. Among all the used nanoparticles, aluminum oxide has shown better performance in delaying asphaltene precipitation. Due to its acidic properties, aluminum has shown better performance than iron oxide nanoparticles. However, it should be noted that both aluminum oxide and nickel oxide nanoparticles have an acidic chemical structure, but the ability of aluminum oxide in asphaltene adsorption is higher than that of nickel oxide. According to the research, the bond formation between Brønsted type acids and adsorbents is much stronger than between Lewis acids and adsorbents. Since aluminum oxide is a strong acid, it will show a higher ability to absorb asphaltene than nickel oxide.

3. All vegetable oils have been able to reduce asphaltene precipitation well. Meanwhile, wheat germ oil has shown the best result and has been able to increase the onset of asphaltene precipitation by 50%. Hazelnut and coconut oils could increase the onset of asphaltene precipitation by 48% and 46%, respectively.

4. Aluminum oxide nanoparticle dispersed in wheat germ oil has shown the best performance and was able to change the onset of asphaltene precipitation by 60%. The presence of iron oxide nanoparticles in wheat germ oil increased the onset of asphaltene precipitation by 52%, but the nickel oxide nanoparticle dispersed in wheat germ oil did not show any change in the onset of asphaltene precipitation compared with pure wheat germ oil.

Refrencess

[1]. “2018 Outlook for Energy: A View to 2040,” Sep. 2018.

[2]. M. Shafiei, Y. Kazemzadeh, G. M. Shirazy, and M. Riazi, “Evaluating the role of salts on emulsion properties during water-based enhanced oil recovery: Ion type, concentration, and water content,” J. Mol. Liq., vol. 364, p. 120028, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2022.120028.

[3]. S. O. Olayiwola and M. Dejam, “A comprehensive review on interaction of nanoparticles with low salinity water and surfactant for enhanced oil recovery in sandstone and carbonate reservoirs,” Fuel, vol. 241, no. December 2018, pp. 1045–1057, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2018.12.122.

[4]. A. Mansoori, “Remediation of aphaltene and other heavy organic deposits in oil wells and in pipelines,” “Proceedings” of “OilGasScientificResearchProjects” Institute, SOCAR, no. 4, Dec. 2010, doi: 10.5510/OGP20100400039.

[5]. S. Kokal, “Crude Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review,” 2002, doi: 10.2118/77497-ms.

[6]. M. A. Kelland, Production Chemicals for the Oil and Gas Industry, no. 1. CRC Press, 2014.

[7]. C. Ovalles, E. Rogel, H. Morazan, K. Chen, and M. E. Moir, “The use of nonylphenol formaldehyde resins for preventing asphaltene precipitation in vacuum residues and hydroprocessed petroleum samples,” Pet. Sci. Technol., vol. 34, no. 4, pp. 379–385, 2016, doi: 10.1080/10916466.2015.1126605.

[8]. D. L. Gonzalez, G. J. Hirasaki, J. Creek, and W. G. Chapman, “Modeling of Asphaltene Precipitation Due to Changes in Composition Using the Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State †,” no. 2, pp. 1231–1242, 2007.

[9]. H.-J. Oschmann, “New methods for the selection of asphaltene inhibitors in the field,” pp. 254–263, 2007, doi: 10.1039/9781847550460-00254.

[10]. D. V. S. Gupta, S. Szymczak, and J. M. Brown, “Solid production chemicals added with the frac for scale, paraffin and asphaltene inhibition,” Soc. Pet. Eng. - SPE Hydraul. Fract. Technol. Conf. 2009, pp. 454–462, 2009, doi: 10.2118/119393-ms.

[11]. M. Mohammadi, M. Akbari, Z. Fakhroueian, A. Bahramian, R. Azin, and S. Arya, “Inhibition of Asphaltene Precipitation by TiO 2 , SiO 2 , and ZrO 2 Nanofluids,” Energy & Fuels, vol. 25, no. 7, pp. 3150–3156, Jul. 2011, doi: 10.1021/ef2001635.

[12]. T. Lu, Z. Li, W. Fan, X. Zhang, and Q. Lv, “Nanoparticles for Inhibition of Asphaltenes Deposition during CO_2 Flooding,” Ind. Eng. Chem. Res., vol. 55, no. 23, pp. 6723–6733, 2016, doi: 10.1021/acs.iecr.5b04893.

[13]. L. C. Rocha, M. S. Ferreira, and A. C. da Silva Ramos, “Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles,” J. Pet. Sci. Eng., vol. 51, no. 1–2, pp. 26–36, 2006, doi: 10.1016/j.petrol.2005.11.006.

[14]. N. Mohamadshahi and A. R. S. Nazar, “Experimental Evaluation of the Additive Compounds Performance on Asphaltene Precipitation Using Automatic Titration Method,” J. Dispers. Sci. Technol., vol. 33, no. 6, pp. 821–826, 2012, doi: 10.1080/01932691.2011.584801.

[15]. B. M. Vanderborght and R. E. Van Grieken, “Enrichment of trace metals in water by adsorption on activated carbon,” Anal. Chem., vol. 49, no. 2, pp. 311–316, Feb. 1977, doi: 10.1021/ac50010a032.

[16]. D. A.O, “Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn 2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk,” IOSR J. Appl. Chem., vol. 3, no. 1, pp. 38–45, 2012, doi: 10.9790/5736-0313845.

[17]. Y. Kazemzadeh, S. E. Eshraghi, K. Kazemi, S. Sourani, M. Mehrabi, and Y. Ahmadi, “Behavior of asphaltene adsorption onto the metal oxide nanoparticle surface and its effect on heavy oil recovery,” Ind. Eng. Chem. Res., vol. 54, no. 1, pp. 233–239, 2015, doi: 10.1021/ie503797g.

[18]. N. N. Nassar, A. Hassan, and P. Pereira-Almao, “Effect of the particle size on asphaltene adsorption and catalytic oxidation onto alumina particles,” Energy and Fuels, vol. 25, no. 9, pp. 3961–3965, 2011, doi: 10.1021/ef2008387.

بازدارندگی رسوب آسفالتین، اثر هم‌افزایی روغن‌های گیاهی و نانوذرات

محمدامین محمودی[۲،۱]، مسعود شفیعی[۲]، نگار کمالی[۲]، سید حامد موسوی[۱*]، مسعود ریاضی[۲]

۱. آزمایشگاه فرآیندهای جداسازی و نانوتکنولوژی، دانشکده فنی و مهندسی کاسپین، دانشگاه تهران، تهران، ایران
۲. مرکز تحقیقات ازدیاد برداشت، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: mhmousavi@ut.ac.ir

چکیده:

در این تحقیق برای اولین بار اثر هم‌افزایی نانوذرات با روغن‌های گیاهی برای جلوگیری از رسوب آسفالتین بررسی شده است. برای این منظور از سه نوع نانوذره (Al_2O_3، Fe_3O_4 و NiO) و سه نوع روغن گیاهی برای تأثیر بر نقطه شروع رسوب‌گذاری آسفالتین استفاده شده است. در بین نانوذرات، نانوذره Al_2O_3 بهترین عملکرد را در جذب ذرات آسفالتین نشان داد و توانست شروع بارش آسفالتین را تا ۵۰ درصد حجمی نرمال هپتان افزایش دهد. روغن نارگیل، روغن فندق و روغن جوانه گندم نیز توانستند شروع بارش آسفالتین را به ترتیب تا ۴۸، ۴۸ و ۵۰ درصد حجمی نرمال هپتان افزایش دهند. اثر هم‌افزایی Al_2O_3 و روغن جوانه گندم موفق به افزایش قابل‌توجه نقطه شروع رسوب‌گذاری آسفالتین شد و توانست نقطه شروع رسوب‌گذاری را افزایش دهد و نسبت به سایر نانوسیالات عملکرد بهتری از خود نشان دهد.

واژه‌های کلیدی: روغن‌های گیاهی، نانوذرات، جذب، نقطه شروع رسوب‌گذاری

Synthesis of SBA-15/Dithiooxamide as a Novel and Efficient Nano-Composite to Nickel (ll) Ions Removal in the Water Sample

Mohammad Mehdi Sadeghi*

Department of Chemical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: Sadeghi_mehdi1368@yahoo.com.

ABSTRACT:

In this research, the surface of SBA-15 Silicate mesoporous has been modified by sodium dodecyl sulfate and Dithiooxamide ligand. The modified Nano-composite was assessed as a potent adsorbent for remove the Ni (II) ions from the industrial wastewater samples. To determine the Nano-composite specifications, which use the transmission electron microscope, and to exact determination of Nano-particles size, BET surface area analysis is used to determine the effective surface of the adsorbent. Moreover, the analysis of CHNS and TGA affirms the presence of Dithiooxamide ligand on SBA-15 mesoporous. It is used the atomic flame absorption spectrometer to assess the measure of Ni (II) ion in solution. Efficient parameters on removing the Ni (II) ions, such as pH, adsorbent dosage and contact time in the temperature range (25, 35 and 45℃), were optimized at different temperatures. The optimal range of pH, adsorbent amount, and contact time was 10, 0.005 g and 120 min, respectively. The adsorption process followed the pseudo-second-order kinetics equation. The balanced data exhibited that the Freundlich model had a high correlation coefficient and exhibited better results concerning to the Langmuir model. Also, thermodynamics studies on Gibbs' free energy and enthalpy of the adsorption process showed that Nickel (II) ion adsorption performed spontaneously and Endothermic with SBA-15/Dithiooxamide composite.

Keywords: *Nickel (II)removal؛ Dithiooxamide؛ SBA-15؛ Endothermic؛ Spontaneously*

1.Introduction

Nowadays, heavy metal pollution is one of the serious environmental issues (1). Some of the heavy metals are poisonous, even in low amounts, and can be aggregated in living organisms and lead to sicknesses (2). Nickel is one of the very toxic heavy metals used in the industries like mineral, plate, painting, and electronics(3). The span of the rated amount of Nickel in wastewater is almost 1mg (4). Nickel (II), as one of these heavy metals, is the main members of some enzymes, and it is partially toxic compared to other metals. Inhalation and drinking of Nickel (II) from contaminated water and its components have led to severe problems, including respiratory cancers [5, 6]. Furthermore, overcritical Nickel (II) usage, in addition to respiratory cancer, causes gastrointestinal diseases, lung cancer [7], skin deformity [8], and allergic reactions. Therefore, determining the small amounts of Nickel (II) has been of high importance [9]. Removing Nickel (II) ions from polluted water and sewage have been substantial for ordinary and environmental health [10]. to remove the heavy metals, a diverse techniques, including ion exchange [11] , electrochemical methods [12], reverse osmosis [13], and membrane filtration [14] have been used. However, all of these public methods have had disadvantages and problems, such as high operating costs and low effect in the eliminating of heavy metal ions [15]. Now, adsorption has been identified as a simple and effective method operating the removal of heavy metals from wasted water [16]. Nano-adsorbents have had excellent performance in the sorption and removal processes [17]. Since the adsorption actions are sometimes reversible, the adsorbent can be recovered by the good removal process. Additionally, it is used the adsorption actions to components removal in low concentrations [18]. This process is done due to the tremendous special surface zone and distribution of the narrow pore size [19]. In addition, SBA-15 Nano-adsorbents has lots of benefits and performances in the extraction and removal processes [20]. Generally, the ideal adsorbents must have the structure of constant pore, distribution of the regular pore size, and also excellent surface zone. SBA-15 is considered one of the most popular silicate meso porous families [21]. SBA-15 is appropriate as an excellent adsorbent for removal processes, and it has the most significant part of the meso porous (5-30 nm) that its high surface area accessibility has attributed to acceleration of the physiochemical process [22]. Many properties, including thermal stability and complex formation with adsorbate, etc., were improved by modifying the surface of SBA-15 particles with surfactants and ligands [23]. In this study, SBA-15 adsorbents were modified by Sodium dodecyl sulfate (SDS) and Dithiooxamide ligand and considered as modified Nano-composites for Nickel(II) ion removal in a water samples. Practical factors in this process have been interrogated and optimized. Eventually, Kinetics, isotherms, and thermodynamics parameters of the process have been obtained.

2. Experimental

2.1. Materials and equipment

Sodium dodecyl sulfate (SDS), Dithiooxamide ligand, Nickel (II) Nitrate, p123, 4-ethyl ortho silicate (TEOS), Citric acid, Ethanol, Sulfuric and hydrochloric acid, and Sodium Hydroxyl, purchased from Merck companies and utilized without any purification. Spectrophotometer, flame atomic absorption, made in Thermo co. System Model M5AA, PH-meter made in MetRohm co. model 774, analytical scale with resolution 0.001g, Sartorius- model 15025 TE, Transmission electronic microscope (TEM) (Hitachi, HF2000, Hitachi High-Technologies Europe GmbH, Krefeld, Germany).

2.2. Preparation method of SBA-15

Briefly, to prepare the Nano-adsorbent, 375.6 mL distilled water with 74.4 mL Hydrochloric concentrated acid and 12.5g of p123 was poured into the round balloons and put on the heater that remained in paraffin oil bath in 42℃ for 2 hours and to ultimately form the particles the materials uniformed into the container by a mixer. Being sure that p123 was wholly solved, 12.5g of KCl and 31.5g of TEOS were added to the preliminary solution, and it took 8 minutes until TEOS was completely solved. After the magnet is brought out, the solution is put into the oil bath for about 24 hours, and later,

transferred the solution container into a new oil bath regulated at 135℃ for 120 min and again left for one day. After that, it is discharged by an Erlenmeyer and passes through the filter mesh four and vacuum pump. The final process will be washing the absorbent several times with distilled water until pH natured, then locating it in electric furnaces at 500℃ for 5 hours.

2.3. Preparation method of the SBA-15 modified Nano-Composite

Firstly, 10 mL of acetic acid 0.3 molars was resolved with a little distilled water. Then, prepared the 0.5g of SBA-15, and distilled water and added this solution into the acetic acid and put it in the shaker at 25℃ for 30 minutes and 150 rpm. After that, disposed the surface solution and added a little distilled water and 0.2g of sodium dodecyl sulfate was into the solution and put into the shaker for 2 hours, next, the surface solution was disposed slowly. Then, the 0.15g amount of Dithiooxamide ligand with a bit of ethanol was added to it. Next, this solution was refluxed using an oil bath at 55-60℃ for 6 hours. Finally the solution was placed in an oven at 50℃ for evaporation of the solvent[24].

2.4. Ni (II) ion removals Methods

First, 100mL of the water sample of Nickel (II) ion in 70 ppm of Nickel (II) ion was poured into the Erlenmeyer and, after adding buffer in pH=10, got its adsorption by flame atomic absorption. Then,

0.005g of modified Nano adsorbent is added to it, and were mixed at 25℃ for 2 minutes, and the solution is centrifuged for 20 minutes. Finally, it got adsorption by the flame atomic absorption set.

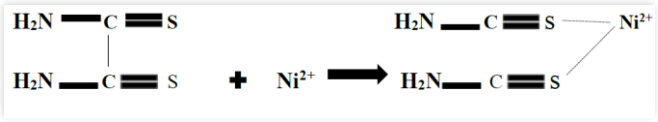
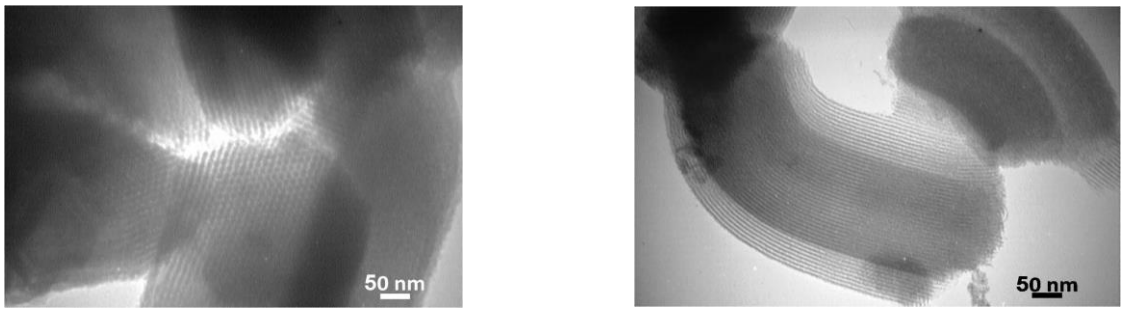


Figure 1. Complex formation of Dithiooxamide-Ni(ll).

3. Results and discussion

3.1. Surface Studies

Before and after coating by Dithiooxamide, the TEM technique was used to determine the exact size of the meso porous. Based on the TEM image (Fig1), is observed that SBA-15 and SBA-15/Dithiooxamide nanoparticles, prepared at 50nm and had porous in the regular lattice[Fig1(a)], which affirms the efficient method of the preparation the SBA-15/Dithiooxamide Nanoparticles. Also, the regular assay of the porous caused the completely same distribution on a solid surface by a very high accessibility surfaces.



a) **b)**

Figure (2): TEM images that relate to SBA-15/Dithiooxamide Nanoparticles,a and SBA-15 nanoparticles,b.

CHNS Elemental analysis was used to recognize the factors' type in producing nan-composite, and it can determine the factors' ratio in the sample materials. The amounts of elemental Nano-Composite, were reported in Table 1, indicating that the presence of sulfur and nitrogen in CHNS analysis is related to Nano –Composite, and it confirms the presence of the ligand on SBA-15. Since the SBA-15 nanoparticle consists of factors such as Si, H, O, and also sulfur and nitrogen (which are reported in Table 1), it can be concluded that the Dithiooxamide ligand was well stabilized on the SBA-15 nanoparticle.

Table (1): Results of the CHNS Simultaneous multi elements analysis from SBA-15/Dithiooxamide nano-composite.

Chemical Symbol	Response	Weight(g)	Weight(%)	Retention Time(min)	Carbon Response Ratio
N	4512.8	5860	10.27	1.341	2.00
C	2355.9	3980	5.07	2.228	1.00
H	2423.6	3160	5.43	8.874	1.05
S	10395.8	14620	23.25	17.699	4.66

Sample weight for test: 5.862g

TGA analysis related to Nano-composite was presented in figure 2 to show Nano-composite stability and coating of the Dithiooxamide ligand at the adsorbent surface. Approximately 20mg of the sample was warmed by increasing the temperature at 20℃/ min to the argon atmosphere. Decreasing the weight at 114 ℃ is due to the outpouring of the water into Nano-composite and diminishing the weight (about 25%) between 305-389℃ is due to the outpouring of the Surface active agent (SDS) and ligand. Also, SBA-15 Nanoparticle has very high stability. As is observed at figure2, in higher than 400-700℃ SBA-15 Nanoparticle didn't destruct, and any particular weight loss is kept that indicating the very high-temperature stability of the SBA-15 Nanoparticle. This specification, compared to other meso pores, has more advantages.

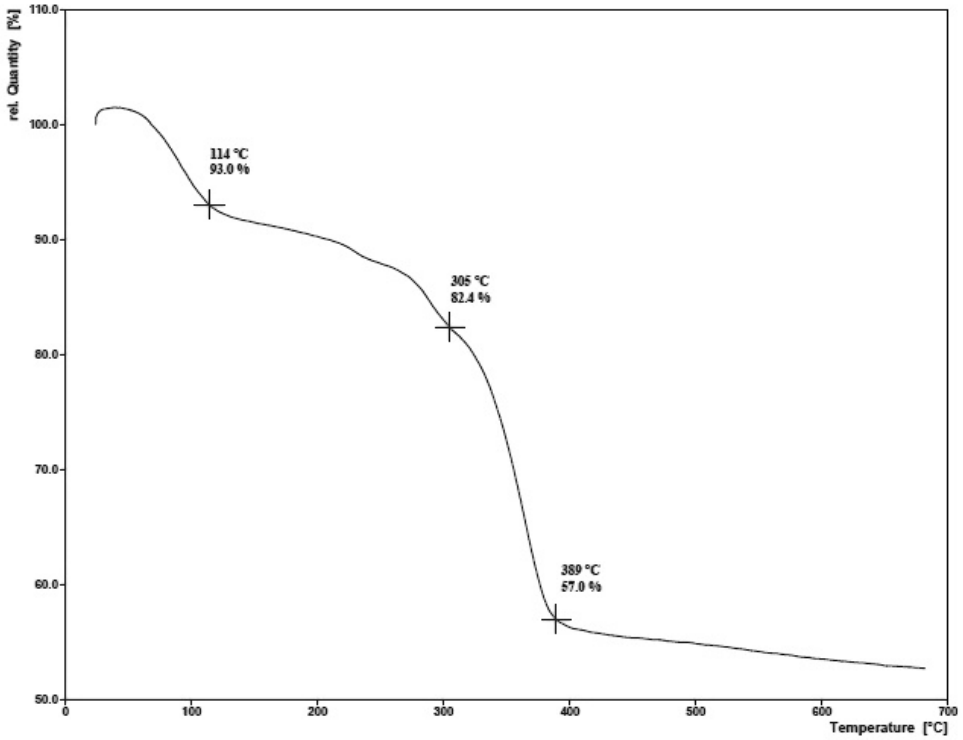


Figure 3: TGA analysis curve is related to the modified SBA-15 by increasing the temperature to 20 ℃ /min.

BET Analysis was studied before and after coating the ligand on SBA-15. Because of the regular and numerous porosity of SBA-15, 1g of SBA-15 shows a surface area of around 364.79m^2/g before covering the ligand and some 315.81m^2/g after covering the ligand. Indeed, this high surface area proves an excellent site for Ni (II) ion adsorption and affirms the ligand coating on the SBA-15 surface.

Table 2: Data of the surface determination analysis of SBA-15 before and after coating the Dithiooxamide by using the BET method.

Silicate mesoporous (SBA-15) Surface area (m^2/g) before coating the Dithiooxamide	364.79
Silicate mesoporous (SBA-15) Surface area (m^2/g) after coating the Dithiooxamide	315.81

3.2. pH level effect on removal efficiency

pH is one of the vital parameters and has a considerable impact on adsorbent concerning for Nickel(II) ions adsorption. It affects not only the nano adsorbent structure but also the interaction between the adsorbent and cited ion. In this work, because of the presence of amid bonds in the Dithiooxamide ligand formation, the increasing amount of pH shows a meaningful increase in absorbent activity (Figure 4). pH effect has been studied in the range of 2-12. Low pH content has a positive charge of Dithiooxamide group due to acidic conditions. Thus, as a result of an interaction between the positive level and Ni (II) ion, positive charge will be canceled and leads to an enhancement in the rate of adsorption. Conversely, in a higher amounts pH, the interaction will be inversed, and therefore, the extent of adsorption increases. According to the following Figure, the optimized and fit amount of pH happens for adsorbent in pH=10, which indicates the great degree of Ni (II) ions removal.

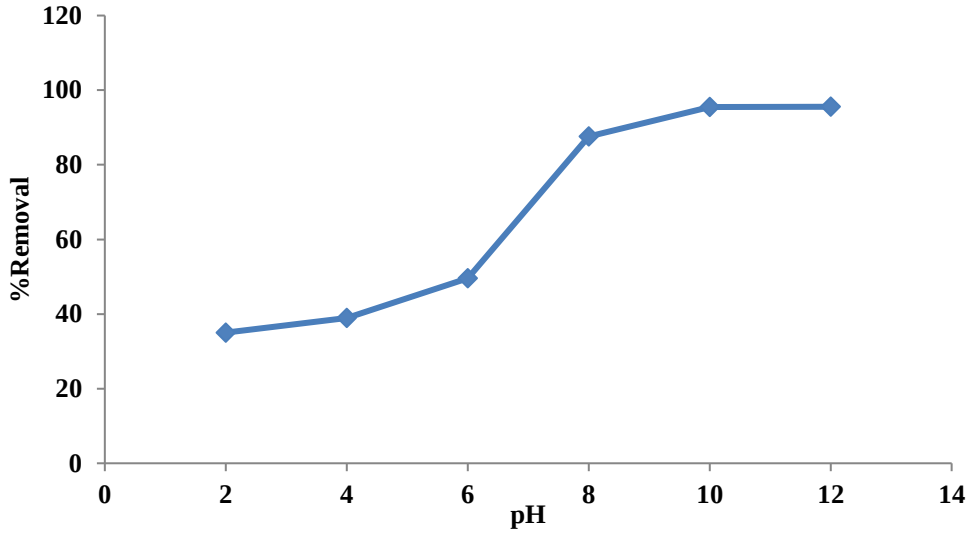


Figure 4: The effect of different pH values on the SBA-15/Dithiooxamide removal efficiency. The studied values: water sample volume,100mL, Recovery solvent,1mL, 1M HCl, adsorbent dosage,0.005g, and Ni -(ll)Concentration, 70 ppm.

3.2. The effect of Adsorbent dosage amount on removal efficiency

Figure 5 shows the influence of the various amount of Nano-adsorbent on Nickel (II) ions adsorption. The most percentage of the Nickel (II) ions removal is when the atomic flame absorption spectrometer equipment shows at least the extent of adsorption. As is observed, the percentage of Nickel (II) ions removal is around 0.005g. Figure 4 shows that the amount of Nickel (II) ions adsorption enhanced with increasing the dosage of the adsorbent to 0.005g. This is due to an enhancement in the dosage of the received sites of Nickel (II) ion. By increasing the adsorbent level, the adsorption, that is the aggregation of the adsorbent particles, won't increase. Therefore, 0.005g is selected as the optimized amount of Nano-adsorbent in the next testes.

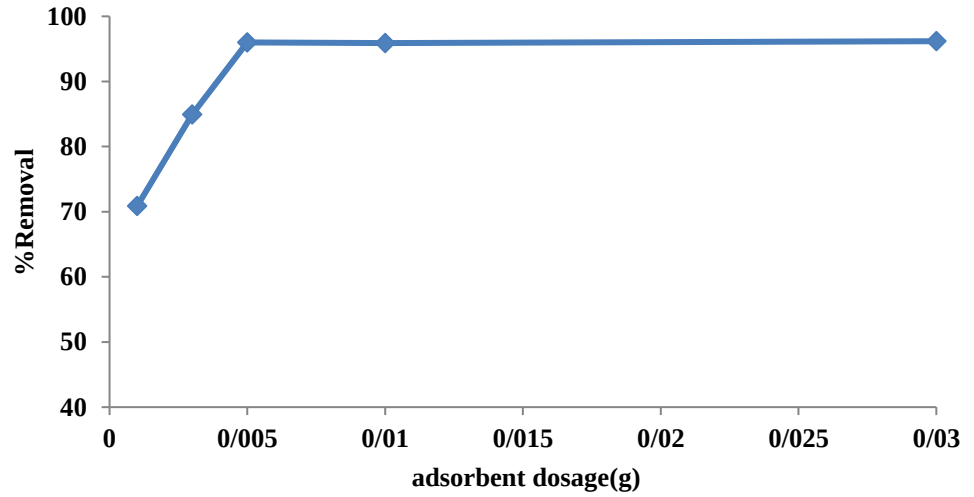


Figure 5: The effect of different dosages of adsorbent on the SBA-15/Dithiooxamide removal efficiency. The studied values: water sample volume,100mL, Recovery solvent,1mL, 1M HCl, pH =10, and Ni(ll)Concentration, 70 ppm.

3.3. The effect of the contact time on the removal efficiency

To investigate the effect of the contact time on Nickel (II) removal, the time range was 5-120 minutes in pH=10, the adsorbent amount was 0.005g, and the concentration was 70 ppm. As is observed in the following Figure, '120 minutes' is considered as the optimized time at the temperature range (25, 35 and 45℃). As shown in Figure 5, the difference between adsorption amount and temperature change doesn't change significantly and this slight difference is due to an experimental error extent. What we realized in this chart is that increasing the time range changed the amount of the adsorption. According to Figure 6, enough contact time between Nickel (II) ion solution and modified adsorbent increases the amount of the adsorption. Therefore, we can conclude that the rate of the solution adsorption on adsorbent is performed slowly and needs more times for adsorption.

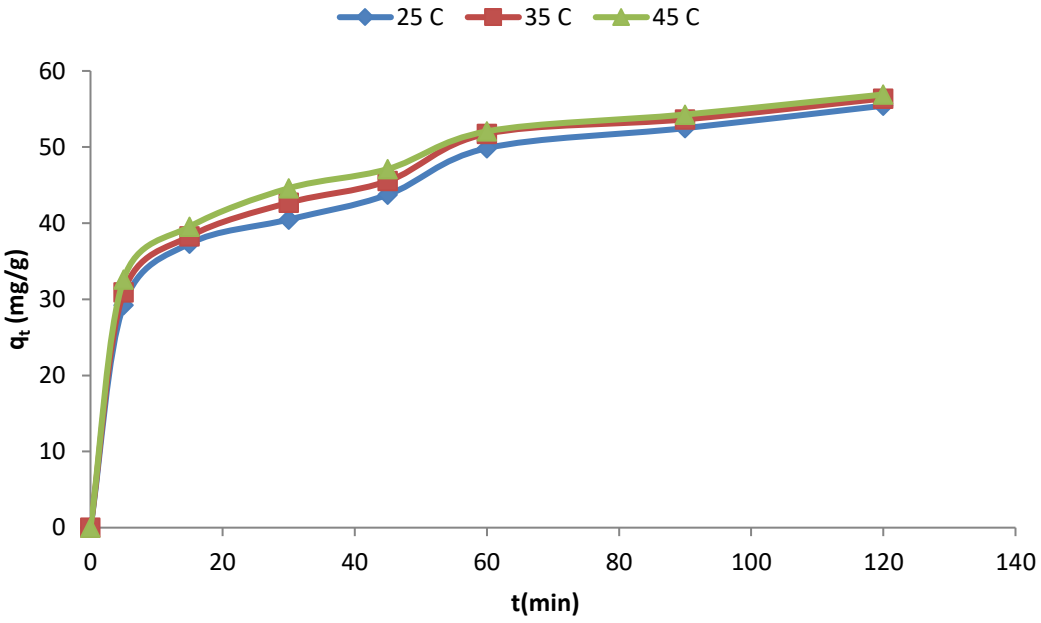


Figure 6: The effect of different Contact times on the SBA-15/Dithiooxamide removal efficiency. The studied values: water sample volume,100mL, Recovery solvent,1mL, 1M HCl, adsorbent dosage,0.005g, pH =10, and Ni(ll)Concentration, 70 ppm.

3.4. Isothermal Adsorption Model studies

We have explained the adsorption capacity and the Nickel (II) ions adsorption behavior in SBA-15/Dithiooxamide modified Nano-composite by Isothermal Adsorption Models. In this part, Langmuir and Freundlich's adsorption models were used to determining the kind of adsorption isotherm, the form of which (non-linear and linear equations) is shown in Table 3. As it is seen, the Langmuir adsorption equation becomes linear in four ways. According to previous studies, the most related practice to the first type [25], the Langmuir value determined from drawing the diagram of C_e/q_e in term of C_e and the maximum amount of adsorption in adsorbent in terms of (mg/g), (q_m), obtained from its slope, and Langmuir constant, (k), obtained its intercept that is given in Table 5. Considering the correlation coefficient obtained from data practice, The Langmuir model has not shown more acceptable results concerning to the Freundlich model the description of Nickel (II) ions adsorption behavior on SBA-15/Dithiooxamide. Nano-composite.

Table 3: Langmuir and Freundlich,s isotherms adsorption equations [25].

Model type	non- Linear model	linear model
Langmuir	$q_e= q_m K_l C_e/(1+K_l C_e)$	$1/q_e=1/q_m+1/(K_l q_m C_e)$
Freundlich	$q_e=K_F Ce^{1/n}$	$Lnqe=Lnk_F+(1/n)\ LnCe$

A Linear graph of Langmuir and Freundlich adsorption models is given in Figures 6 and 7.

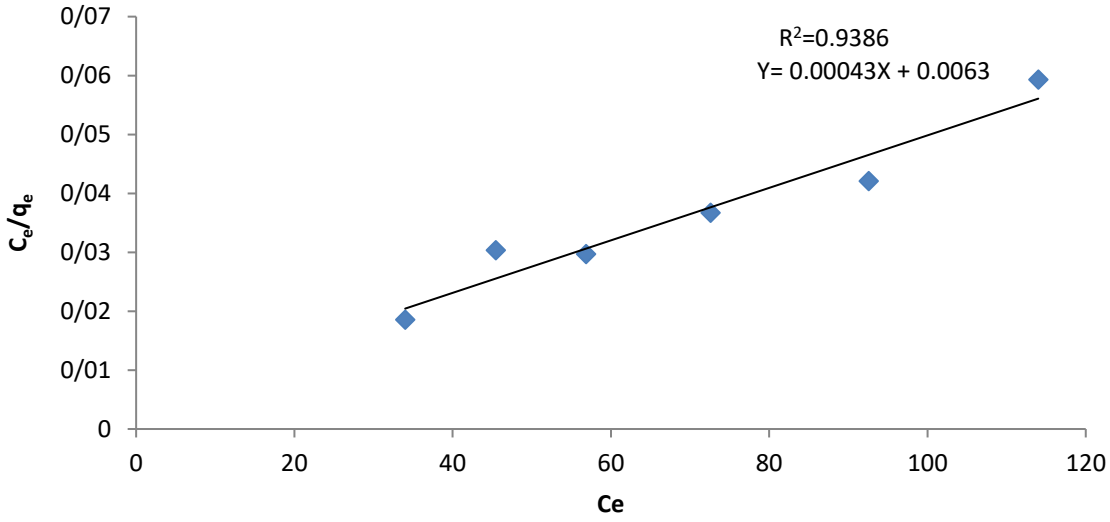


Figure 7: Linear diagram of Langmuir equation for Nickel (II) ions adsorption on SBA-15/Dithiooxamide.

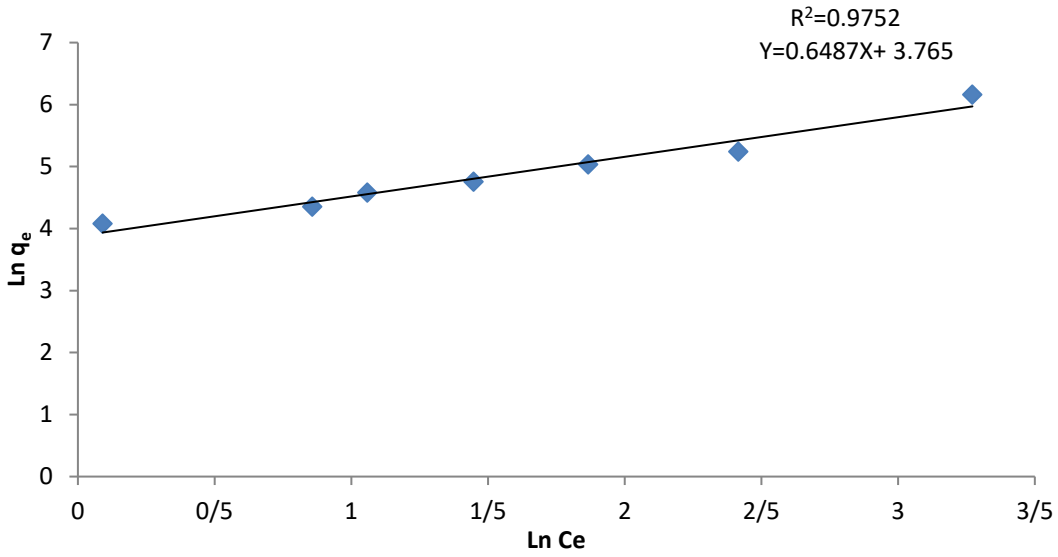


Figure 8: Linear diagram of Freundlich model for Nickel (II) ions adsorption on SBA-15/Dithiooxamide.

Table 4: The coefficients acquired from Freundlich adsorption isotherm for Nickel (ll) ions on SBA-15/Dithiooxamide Nano -Composite.

Adsorbent type	K_F(l/mg)	n(dimensionless)	R^2
SBA-15/Dithiooxamide	4.316	1.54	0.97

Table 5: the coefficients acquired from Langmuir adsorption isotherm for Nickel(II) ions on SBA-15/Dithiooxamide Nano- composite.

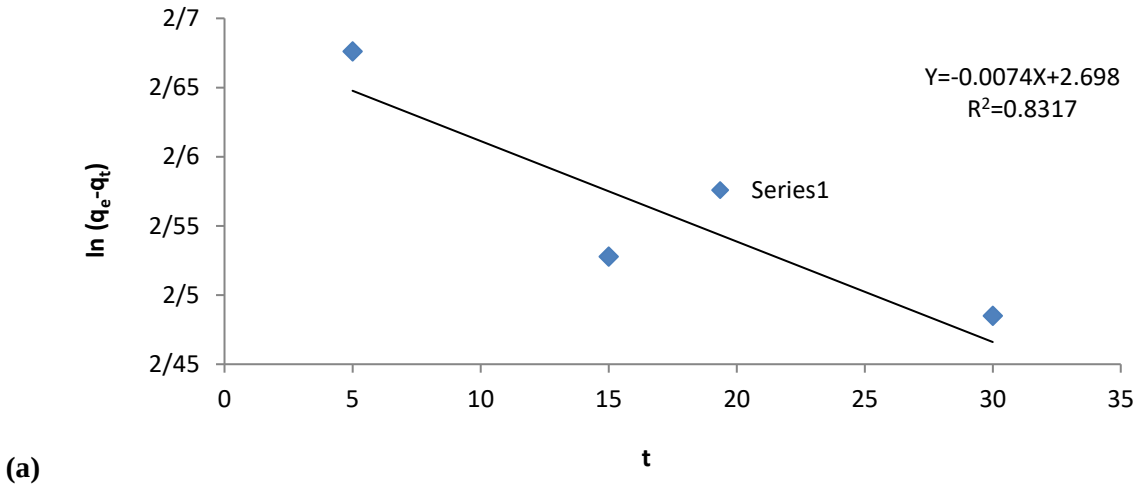
Adsorbent type	K_l(l/mg)	q_m(mg/g)	R^2
SBA-15/Dithiooxamide	0.068	2325	0.93

3.5. Kinetics Studies

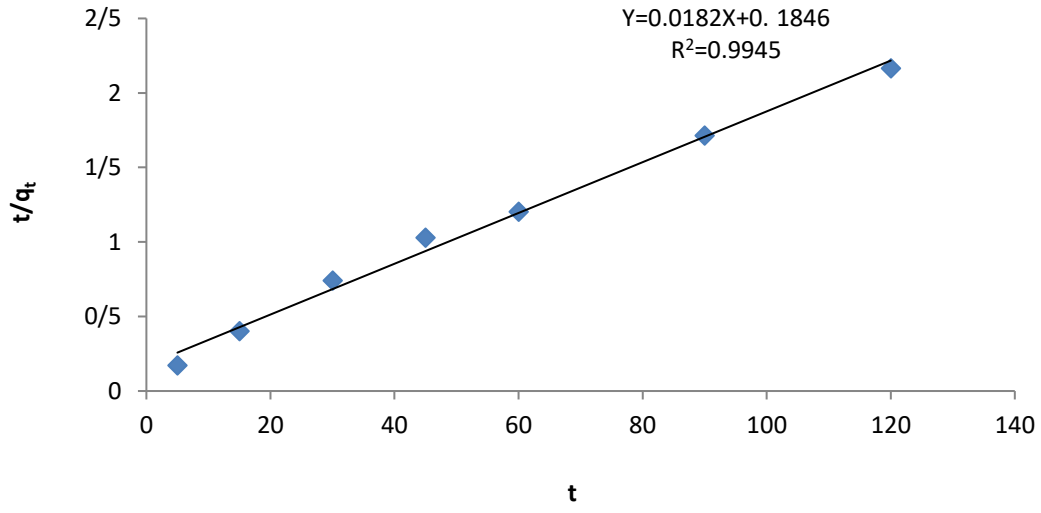
To research, the kinetics behavior used the pseudo- first and second- order equations in Table 6 is given the non- and linear equation form. Considering the correlation coefficient obtained from data practice graph of 8, the pseudo- second- order kinetics equation showed better results concerning for the pseudo- first- order kinetics equation in the description of Nickel (II) ions adsorption behavior on SBA-15/Dithiooxamide. Nano-composite.

Table 6: Kinetic equations of studied adsorption [25].

Liner eq.	Non-Linear eq.	Kinetic eq.
$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t$	$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t)$	Pseudo -first- order
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)2$	Pseudo -second-order



(a)



(b)

Figure 9: Linear diagram of Equation (a) Pseudo -First -order kinetics and (b) Pseudo- Second- order Kinetics.

Table 7: Parameters obtained from kinetic models.

Pseudo- first- order			**Pseudo- second- order**		
K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2
7.31	0.017	0.83	58.18	0.0016	0.99

3.6.Thermodynamics Studies

The thermodynamic adsorption studies between SBA-15/Dithiooxamide Nano-composite on Ni(II) ion determined the adsorption thermodynamic factors such as enthalpy changes, entropy, and Gibbs free energy in considered temperatures by utilizing the Freundlich adsorption isotherm, reported in Table 8.

Table 8: Nickel (II) ions adsorption thermodynamics parameters on Nano- composite SBA-15/Dithiooxamide.

ΔS(J/Kmol)	ΔH(kJ/mol)	ΔG(kJ/mol)	K	T(K)
----	----	-4.90	.22	298
138.21	363	-6.65	12.39	308
-----	----	-7.78	18.98	318

Changes of the Gibbs free energy obtains by the relation (1), [21,26]

$$\Delta G = - RTLnK \quad (1)$$

$$\Delta G= \Delta H -T \Delta S \quad (2)$$

Substituting the relation 1 to 2 is 3 and according to 3, drawing the LnK in terms of 1/T, obtained the enthalpy changes from graphs slope and the entropic changes from graphs intercept, we have[27]:

$$lnk= -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (3)$$

In these relations, R is the gas constant, and T the temperature at kelvin and K is a ratio of adsorbed Nickel(II) ion by adsorbent to remain in solution. Considering positive enthalpy changes, we can find

the process of the Nickel(II) ions adsorption on SBA-15/Dithiooxamide, and nano-composite is an endothermic and to be negative, the Gibbs free energy changes find a spontaneous process.

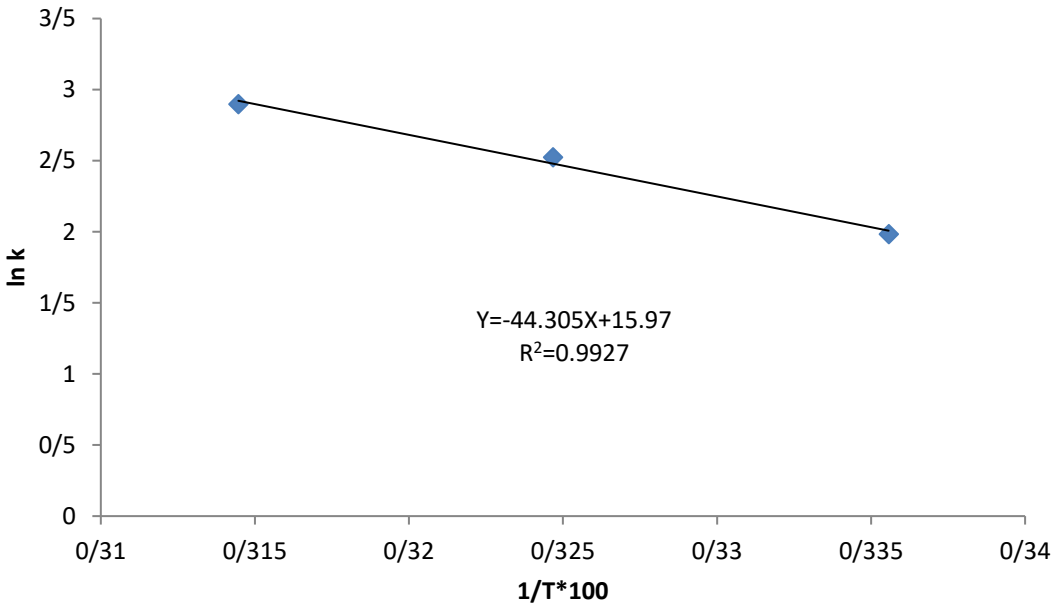


Figure 10: Linear diagram of lnK vs. 1/T for obtaining the Thermodynamics factors.

3.7. Comparison of Maximum Adsorption Capacity(q_m) of SBA-15/Dithiooxamide with other studies

The maximum adsorption capacity of the SBA15/Dithiooxamide nano-adsorbent obtained by the Langmuir model was q_m = 2325 mg/g. This value was compared to the other adsorbents examined in the previous studies for Nickel (II) removal (Table 9). The results exhibited that the adsorbent used in this research had a high adsorption capability compared to the other adsorbents used in the removal of Nickel (II) ion, which could be due to the excellent surface area of the SBA15/Dithiooxamide adsorbent in the adsorption of Nickel (II) ions.

Table 9. Maximum Adsorption Capacity(q_{max}) amount for the adsorption of Nickel (II) on various adsorbents.

Adorbents	q_{max}(mg/g)	Reference
Magnetic multiwalled CNT_S	2.11	[28]
Ni(ll)-llP polymer Nanocomposite	12.96	[29]
Magnetic hydroxy apatite	29.07	[30]
AC-TiO_2	123.15	[31]
Magnetic Citric acid Nanocomposite	46.51	[32]
Alginate-SBA-15 Nanocomposite	58.82	[33]
Poly (methacrylamide-co-acrylic acid	46.94	[34]
Chitosan-MOF composite	60	[35]
SBA-15/Dithiooxamide	2325	This work

4. Conclusion

In this research, the SBA-15 adsorbent modified by Dithiooxamide ligand prepared a fast and easy method titled adsorption. SBA-15/Dithiooxamide nano-composites are one of the efficient and inexpensive adsorbents to Nickel(II) ion removal from aqueous solutions. Optimal parameters were obtained in pH=10, 0.005 g of adsorbent dosage, and 120 min of Contact time. TEM, BET, CHNS, and TGA Analyses in this study were interrogated. Adsorption Isotherms of Langmuir and Freundlich were applied to research on adsorption rate. Results showed that Freundlich isotherm, compared to Langmuir isotherm had better results in the description of experimental data of the studies. Nickel (II) ions adsorption kinetics followed the pseudo- second- order model. Also, the amount of Enthalpy changes, Entropic, and Gibbs free energy were calculated in research of the thermodynamic conditions and the negative Gibbs free energy changes showed that the process was done spontaneously, and the positive enthalpy changes indicated endothermically.

References

[1]. Fenglian, Fu., Wang,Qi .(2017). Removal of heavy metal ions from wastewater: A review, Journal of Environmental Management, (2011)407-418.

[2]. R.F., H.E., M.A., M.R., M. M. (2017). Adsorption behavior of Cu(ll) and Co(ll) using chemically modified marine algae. Environmental Technology Journal.DOI:10.1080/09593330.2017.1365946.

[3]. S.T., H.B. (2017). Removal of Cobalt ions from contaminated water using magnetite based Nano composites: Effects of various parameters on the removal efficiency .J. Water Environ. Nanotechnology., (2(3):174-185 summer2017.

[4]. Sayadi, M.H., Razavi, M.R,Rezaei,A.(2014).Fraction distribution of toxic metals in surface soils in Birjand City, Iran. Proceeding of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences.2014.,4(1):18-290.

[5]. D.Templeton.(1990). Biological Monitoring of Chemical Exposure in the workplace,World Health Organization.Geneva,1990.

[6]. G.D,Nielsen.,U,Soderberg.,P.J,Jorgensen.,D.M,Templeton.,S.N,Rasmussen.,K.E.Andersen,etal(1999). Absorption and retention of nickel from drinking water in relation to food intake and nickel sensitivity, Toxicol.Appl. Pharmacol,154(1999)67-75.

[7]. Borba,C.E.,Guirardello,R.,Silva,E.A.,Veit,M.T.,Tavares,C.R.G.(2006). Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column:experimental and theoretical breakthrough curves,Biochem.Eng.J,30(2006) 184-191.

[8]. J,Kristiansen.,J.M,Cristensen.,T,Henriksen.,N.H,Nielsen.,T,Menne.(2000). Determination of nickel in fingernails and fore arm skin (Stratum Corneum), Anal.Chim. Acta,403(2000)265-272.

[9]. M,Rezaee.,Y,Assadi.,M.R,Milani Hosseini.,E,Aghaee.,F,Ahmadi.,S,Berijani.(2006). Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid micro extraction,J.Chromatogr,A 1161(2006)1-9.

[10]. A.S. Ozcan., O. Gok., A.Ozcan.(2009).Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-Immobilized bentonite,Journal of Hazard Material,161(2009)499-509.

[11]. S.A. Nabi., M. Shahadat., A.H. Shalla., A.M.T.Khan.(2011). Removal of heavy Metals from Synthetic Mixture as well as Pharmaceutical Sample Via Cation Exchange Resin Modified with Rhodamine B: Its Thermodynamic and Kinetic Studies, Clean-Soil Air Water Journal,39(2011)1120-1128.

[12]. I.Dobrevsky.,M.Dimova Todorova.,T.Panayotova.(1997). Electroplating rinse waste water treatment by ion exchange,Desalination Journal,108(1997)277-280.

[13]. Y. Cui., Q.Ge., X.Y. Liu., T.S.Chung.(2014). Novel forward osmosis process to effectively remove heavy metal ions,J Membrane Sci,467(2014)188-194.

[14]. A. Mirabi., A.Shokuhi Rad.,M.R.Jamali., N.Danesh.(2016). Use of modified Y-Alumina Nanoparticles for the Extraction and Preconcentration of Trace Amounts of Cadmium Ions, Aust.J.Chem, 69(2016)314-318.

[15]. Kurniawan,T.A.,Chan,G.Y.S.,Lo,W.H.,Babel,S.(2006).Physico-chemical treatment techniques for waste water laden with heavy metals,Chem.Eng.J,118(2006)83-98.

[16]. J.D. Seeder., E. J. Henley., D.k.Roper, Separation Process Principles, 3rd ed.wiley,(2011).

[17]. A.Mirabi.,A.Shokuhi Rad.,S,Nourani, Application of modified magnetic nanoparticles as a sorbent for preconcentration and determination of nickel ions in food and environmental water samples.Journal of Trends in Analytical Chemistry,74(2015)146-151.

[18]. Separation Process Principles. (2011).3rd ed. By: J.D. Seeder., E. J. Henley., D.k. Roper.wiley.2011.

[19]. A. Marabi., A.Shokuhi Rad.,Z.Khanjari.,M,Moradian.(2017).Preparation of SBA-15/Graphene oxide nanocomposites for Preconcentration and determination of trace amounts of rutoside in blood plasma and urine. Sensors and Actuators Journals.doi: 10.1016/j.snb.2017.06.187.

[20]. A.Mirabi.,A.Shokuhi Rad.,S,Nourani.(2015).Application of modified magnetic nanoparticles as a sorbent for Preconcentration and determination of nickel ions in food and environmental water Samples.Journal of Trends in Analytical Chemistry.http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2015.06.007.

[21]. L.Hajiaghababaei.,S.Abozari.,A.Badiei.,P.Zarabadipoor.,Sh.Dehghan Bakeware.,M.R.Anjali.,Gh.Mohammadi Ziarani.(2017).Amino Ethyl-Functionalized SBA-15: A Promising Adsorbent For Anionic and Cationic Dyes Removal. Iran Journal of Chemistry and Chemical Engineering.Vol.36, No.1,2017.

[22]. Dana.E.,Samaria.(2011).Adsorption of Copper on Amine-Functionalized SBA-15 Prepared by Co-Condensation: Equilibrium Properties,Chem.Eng.J.,166(1):445-453(2011).

[23]. Dana.E., DeSilva.N., Sayari.A.(2011). Adsorption of by Co-Condensation: Kinetics Properties, Chem.Eng.J.,166(1):454-459(2011).

[24]. A.Mirabi., Shila.Shirdel Ghadikolaei.(2016).Preparation of Modified SBA-15 Nano composite for Preconcentration, Extraction and measuring the Trace emount of Ponceua.4R eatable Color in dietary and aqueous samples. Applid Chemistry Magazine, Iran.11th year, Num38.

[25]. H.A.Tayebi, M.E.Yazdanshenas, A. Rashidi ,R .Khajavi. &M.Montazer.(2015).Journal of Engineered Fabrics&Fibers,10(2015)1.

[26]. Sushanta, Debnath.,Arjun,Maity.,Kriveshini,Pillay.(2014). Magnetic Chitosan-GO Nano composite: Synthesis, characterization and batch adsorber design for Cr (VI) removal. Journal of Environmental Chemical Engineering,2(2014)963-973.

[27]. Ji,Shi.,Hanyang,Li.,Hongguang,Lu.,Xiaowei,Zhao.(2015).Use of Carboxyl Functional Magnetite Nano particles as Potential Sorbents for the Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous .Journal of chemical engineering data, ACS publications .DOI:10.1021/je5011196.

[28]. W.Konicki.,I.Pelech.,E.Mijowska.(2014).Removal of Ni^{2+} from aqueous solutions by adsorption onto magnetic multiwalled Carbon nanotube nanocomposite,Polish Journal of Chemical Technology,16(2014)87-94.

[29]. Liu, Y.; Liu, F.F.; Meng, M.J.; Liu, Z.C.; Ni, L.; Zhong, G.X.(2016). Synthesis of a Ni (II) ion imprinted polymer based on macroporous-mesoporous silica with enhanced dynamic adsorption capacity: Optimization by response surface methodology.New J.Chem,40(2016)3821-3832.

[30]. D.N.Thanh.,P.Novak.,J.Vejpravova.,H.Nguyenvu.,J.Lederer and T.Munshi.(2018).Removal of Copper and Nickel from Water using nano composite of magnetic hydroxy apatite nanorods, Journal of Magnetism and Magnetic Materials,456(2018)451-460.

[31]. T.Mohanapriya.,P.E.Kumar.(2015). Kinetics and Equilibrium study on the Removal of Ni(ll) using Activated Carbon –TiO2 nanocomposite, International Journal of Science and Research ,4(2015)1439-1445.

[32]. H.Baseri.,S.Tizroo,(2017).Treatment of nickel ions from contaminated water by magnetite based of Thermodynamic and Kinetic Parameters and modeling with Langmuir and Freundlich isotherms, Process Safety and Environmental protection,109(2017)465-477.

[33]. M.R. Kosari.,H.Sepehrian.,Javad Fasihi.,M.Arabieh.(2017).Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analysis of Nickel (II) Adsorption onto Alginate-SBA-15 Nanocomposite,11(2017)135-149.

[34]. A.Barati.,M.Asgari.,T.Miri.,Z.Eskandari.(2013). Removal and recovery of copper and nickel ions from aqueous solution by poly(methacrylamide-co-acrylic acid)/montmorillonite nanocomposites, Journal of Environmental Science and Pollution Research 20(9)(2013)44-56.

[35]. Wang, K.; Tao, X.; Xu, J.; Yin, N. (2016). Novel chitosan-MOF composite adsorbent for the removal of heavy metal ions. Chem.Lett,45(2016)1365-1378.

سنتز SBA-15/Dithiooxamide به‌عنوان نانوکامپوزیتی کارآمد و نوین به‌منظور حذف یون‌های نیکل(II) از نمونه آبی

محمد مهدی صادقی*

دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: Sadeghi_mehdi1368@yahoo.com

چکیده:

در این تحقیق، سطح مزوپور سیلیکات SBA-15 توسط سدیم دودسیل سولفات و لیگاند دی تیواکسامید اصلاح شده است. نانوکامپوزیت اصلاح‌شده به‌عنوان یک جاذب قوی برای حذف یون‌های Ni (II) از نمونه‌های فاضلاب صنعتی ارزیابی شد. برای تعیین مشخصات نانوکامپوزیت که از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده می‌کند و برای تعیین دقیق اندازه نانوذرات، از آنالیز سطح BET برای تعیین سطح مؤثر جاذب استفاده می‌شود. علاوه بر این، تجزیه و تحلیل CHNS و TGA وجود لیگاند Dithiooxamide را در مزوپور SBA-15 تأیید می‌کند. برای ارزیابی اندازه‌گیری یون نیکل (II) در محلول از طیف‌سنج جذب شعله اتمی استفاده می‌شود. پارامترهای کارآمد در حذف یون‌های Ni (II) مانند pH، دوز جاذب و زمان تماس در محدوده دمایی (۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد)، در دماهای مختلف بهینه شدند. محدوده بهینه pH، مقدار جاذب و زمان تماس به ترتیب ۱۰، ۰/۰۰۵ گرم و ۱۲۰ دقیقه بود. فرآیند جذب از معادله سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. داده‌های متوازن نشان داد که مدل فروندلیچ ضریب همبستگی بالایی دارد و نتایج بهتری را نسبت به مدل لانگمویر نشان می‌دهد. همچنین، مطالعات ترمودینامیک روی انرژی آزاد گیبس و آنتالپی فرآیند جذب نشان داد که جذب یون نیکل (II) به‌صورت خودبه‌خود و گرماگیر با کامپوزیت SBA-15/Dithiooxamide انجام می‌شود.

واژه‌های کلیدی: حذف نیکل(II)، دی تیواکسامید، SBA-15، گرماگیر، خودبه‌خودی

A Comprehensive Study of Corrosion Inhibition of Carbon Steel Samples Using Benzotriazole Through Design of Experiments

Azizollah Khormali[1*], Soroush Ahmadi [2]

1. Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences and Engineering, Gonbad Kavous University, PO Box 4971799151, Gonbad, Kavous, Iran
2. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Payame Noor University, PO Box 19395-4697 Tehran, Iran

Corresponding Author Email: Aziz.khormaly.put@gmail.com

ABSTRACT:

Carbon steel is widely used in the petroleum industry. Corrosion of this steel is commonly observed due to various factors. The use of corrosion inhibitors makes it possible to effectively control this process. In this work, the corrosion rate (CR) and inhibition efficiency (IE) of benzotriazole were determined by the weight loss method at various inhibitor dosage levels and test times at a constant temperature of 30 °C in 1 molar HCl. Experimental data was used based on response surface methodology (RSM) and new models were developed to predict CR and IE. The data predicted by the developed models were in good agreement with the experimental data. At the same time, both CR and IE increased with increasing test time. In addition, the optimization of the corrosion process was completed. The results showed that the optimal values for the inhibitor dosage and test time are 150 ppm and 35 hours. Under these conditions, the lowest CR and highest IE were 1.425 mm/y and 85.471%.

Keywords: *Inhibitor dosage, Test time, Design of experiments, Corrosion rate, Inhibition efficiency*

1. Introduction

Carbon steel is one of the most widely used materials in the industry due to its high availability, physical and chemical characteristics, and relatively low cost [1, 2]. These characteristics guarantee the widespread use of carbon steel in several fields such as chemical processing, spatial construction, metal processing, and the petroleum industry [3, 4]. Corrosion can be prevented or minimized by introducing compounds of phosphorus-containing reagents into an aggressive environment. The addition of chemical compounds to a corrosion solution to reduce the corrosion rate is referred to as a corrosion inhibitor by forming a protective layer on the surface of the steel, and this form of corrosion protection is called inhibition [5, 6].

The corrosion inhibitors are adsorbed on the steel surface due to physical, chemisorption, and/or physicochemical adsorption. Chemical adsorption distributes or transfers the load from the inhibitor to the surface of the metal, which leads to the development of a covalent bond of a coordinated type [7]. However, physical adsorption is a van der Waals and electrostatic interaction between loaded inhibitors and the metal surface of the contaminated metal [8]. Azole corrosion inhibitors having active sites (especially heteroatoms such as O, N, and S), aromatic rings, epoxy groups, phosphorus atoms, and π-electrons can be used as steel corrosion inhibitors [9, 10].

The correct choice of reagent guarantees the successful control of equipment corrosion problems. Benzotriazole is one of the effective corrosion inhibitors for various steel samples. Abd El Haleem et al., (2014) evaluated the corrosion inhibition mechanism of benzotriazole and its derivatives for steel samples [11]. The authors mentioned that this inhibitor controls the corrosion process through adsorption. The amount of Gibbs free energy showed that a chemisorption mechanism occurs for benzotriazole. Its adsorption is based on Langmuir's adsorption isotherm. The synergistic inhibition effect of benzoate and benzotriazole inhibitors on mild steel samples was studied by Rammelt et al., (2008) through electrochemical impedance spectroscopy and open circuit potential measurements [12]. They concluded that the synergistic effect in corrosion protection is due to the more favorable adsorption of benzotriazole compared with benzoate.

In this work, it is aimed to conduct experiments on the corrosion rate and inhibition efficiency of benzotriazole by weight loss method in 1 molar HCl for carbon steel samples. It should be noted that the experiments are carried out at various values of immersion (test) time and inhibitor dosage. Then, the response surface method (RSM) is applied to experimental data to develop new formulas for the prediction of corrosion rate (CR) and inhibition efficiency (IE). Furthermore, the effect of test time and inhibitor dosage on the corrosion inhibition of carbon steel will be investigated. Finally, process optimization is applied to determine the optimum conditions for maximum inhibition efficiency.

2. Material and methods

2.1. Weight loss method

The carbon steel samples were used to analyze the corrosion process and its inhibition. The corrosion control was completed using benzotriazole corrosion inhibitor in one molar hydrochloric acid solution. Benzotriazole was used in a concentration range from 20 to 200 ppm. The temperature in the experiments was constant (30 °C). Also, the immersion time varied from 2 to 98 h. The corrosion rate (CR) and inhibition efficiency (IE) were determined as follows:

$$Corrosion\ rate\ \left(\frac{mm}{y}\right) = \frac{87.6 * mass\ loss\ (mg)}{sample\ density\left(\frac{g}{cm^3}\right) * time\ (h) * surface\ area(mm^2)}$$

$$Inhibition\ efficiency\ (\%) = \frac{corrosion\ rate\ without\ inhibitor - corrosion\ rate\ with\ inhibitor}{corrosion\ rate\ without\ inhibitor} * 100$$

2.2. Design of experiments (DOE)

In the current work, RSM (response surface methodology) was used for designing experiments and assessing how operating variables affect response functions. The main parameters of this work affecting corrosion rate (CR) and inhibition efficiency (IE) are inhibitor dosage and test time. These parameters have been designed at the following levels from low (-1) to high (+1) as presented in Table 1. In addition, Table 2 presents the RSM design matrix and experimental results.

Table 1. Independent parameters and their level changes in experiments

Parameter Name	Factor	Unit	Experimental levels(coded and actual)				
			-1	-0.5	0	+0.5	+1
Inhibitor dosage	AB	ppmh	20	65	110	155	200
Test time			2		50		98

Table 2. Experimental design matrix and results

Run	Parameters (coded)		Responses	
	A: Inhibitor dosage	B: Test time	CR	IE
	ppm	h	mm/y	%
1	-1.000	-1.000	4.45	45.75
2	-0.500	-1.000	2.33	66.89
3	0.000	-1.000	1.57	78.19
4	0.500	-1.000	1.34	83.74
5	1.000	-1.000	1.48	84.67
6	-1.000	0.000	5.94	49.51
7	-0.500	0.000	3.11	69.51
8	0.000	0.000	2.09	80.44
9	0.500	0.000	1.8	85.85
10	1.000	0.000	1.98	86.76
11	-1.000	1.000	.92	53
12	-0.500	1.000	4.15	72.04
13	0.000	1.000	2.79	82.64
14	0.500	1.000	2.4	87.91
15	1.000	1.000	2.64	88.8

3. Results and discussion

In this section, the RSM method was first used to develop a highly significant model for predicting corrosion rate (CR) and inhibition efficiency (IE). Then, the effect of immersion time and inhibitor dosage on the corrosion inhibition of carbon steel has been investigated. Finally, numerical as well as graphical optimization was applied to determine the optimum conditions for maximum inhibition efficiency.

3.1. Model development

Based on the experimental data and using RSM, the following quadratic models were established for the prediction of the corrosion rate (CR) and inhibition efficiency (IE):

$$CR = 2.076 - 1.898\ A + 0.873\ B - 0.538\ AB + 1.980\ A^2 \quad (1)$$

$$IE = 80.641 + 18.200\ A + 2.515\ B - 12.523\ A^2 \quad (2)$$

Table 3 shows the R^2-statistics and adequate precision of the developed CR and IE models. The coefficient of determination (R^2) for CR-model and IE-model was obtained to be 0.9738 and 0.9966, which indicate that the proposed CR and IE models could predict 97.38% and 99.66% of response variation, respectively. It should be noted that a model with an R^2 value greater than 0.8 can be considered acceptable. Therefore these models with higher R^2 values indicate that the predicted data are in better agreement with experimental results. In addition, the adjusted R^2 and predicted R^2 values for both models were very high and close to 100%. Moreover, adequate precision (AP) shows a signal-to-noise ratio. An AP value greater than 4 indicates adequate model discrimination. In this work, the AP values of 31.1416 and 84.3110 were determined for CR and IE models, respectively. Therefore, these findings and observations demonstrate the adequacy and accuracy of the developed models and also emphasize that each model statistically has a high predictive ability to forecast the experimental data.

Table 3. Fit-summary for the CR-model and IE-model

№	Fit-statistics		CR-model	IE-model
1	R^2 (coefficient of determination)	R^2	0.9738	0.9966
2	Adjusted R^2	R^2-adj	0.9634	0.9957
3	Predicted R^2	R^2-pred	0.9127	0.9931
4	Adequate Precision	AP	31.1416	84.3110

3.2. Effect of the parameters on CR and IE

The influence of parameters on corrosion rate (CR) and inhibition efficiency (IE) has been presented in Figures 1 and 2, respectively.

As Figure 1 shows, increasing inhibitor dosage up to 150 ppm could continuously reduce the CR from 6 to a value lower than 2 mm/y, whereas the corrosion rate has continuously increased with the increase of the test time (immersion time). As can be seen from the figure, by increasing the test time from 2 to 98 h corrosion rate was enhanced from 1 to 3 mm/y.

In addition, Figures 2(a) and (b) depict the influence of inhibitor dosage and test time on the inhibition efficiency, respectively. As shown in the figure, increasing the inhibitor dosage from 20 to about 160 ppm has sharply increased the efficiency from 50 to 89%, whereas the subsequent addition of inhibitor dosage from 150 to 200 ppm has almost not changed the inhibition efficiency. In addition, the effect of the test time on the IE was less compared to the effect of the concentration. As Figure 2(b) indicates, an increase in immersion time from 2 to 98 h could increase the efficiency by only about 5% from 79 to 84%.

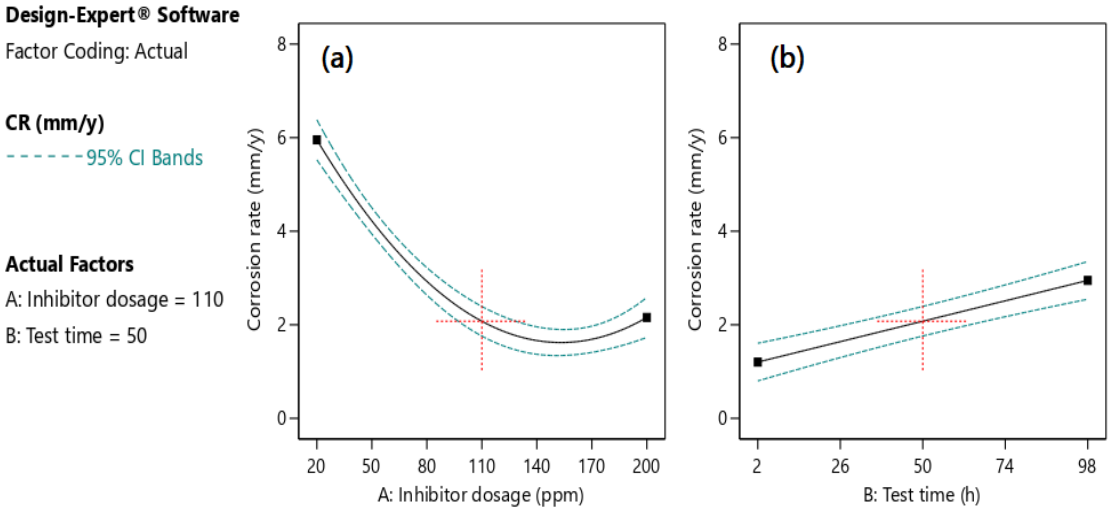


Fig 1- The effect of inhibitor dosage (a) and test time (b) on the CR

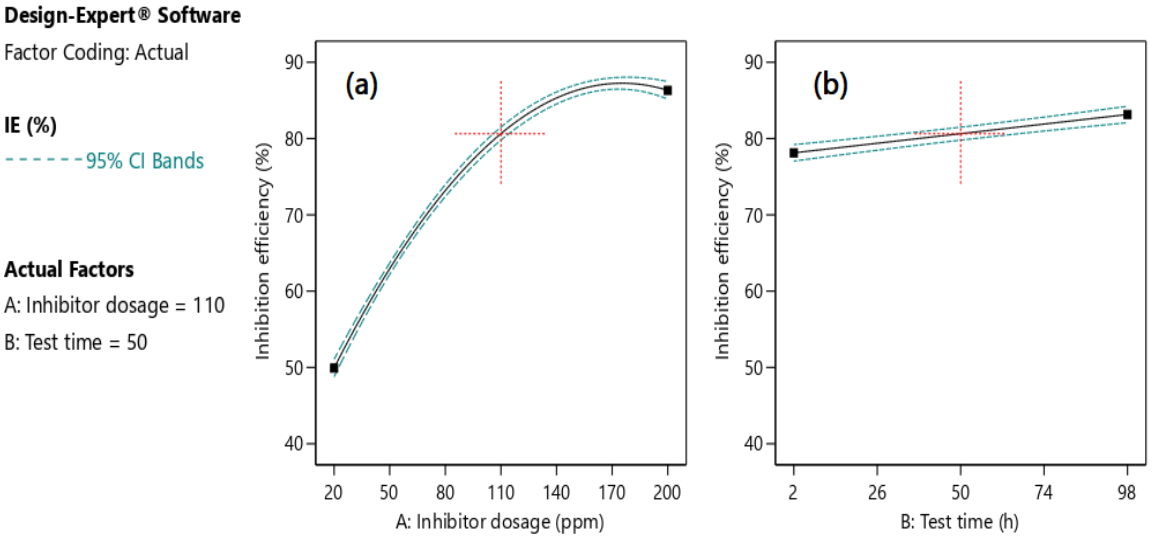


Fig 2- The effect of inhibitor dosage (a) and test time (b) on the IE

Moreover, Figure 3 depicts the interaction effect of parameters on the CR and IE in a contour plot. As shown in Figure 4, at high test times and low inhibitor dosage, the interaction effect of parameters on CR and IE was very weak. In this case, the corrosion rate was more than 6 mm/y, and the inhibition efficiency was lower than 60%. In addition, as the figure indicates, the most interaction effect between parameters was found near the high-level of inhibitor dosage (at about 150-170 ppm) at the low-to-mean levels of test time (2-50 h). In this case, the CR was obtained to be lower than 1.5 mm/y, and the IE greater than 86%.

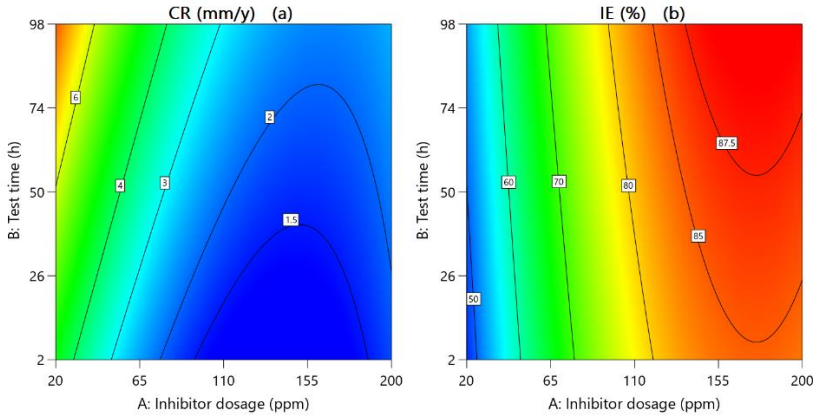


Fig 3- The interaction effect of parameters on the CR (a) and IE (b)

3.3. Optimization of the corrosion inhibition process

In this section, numerical as well as graphical optimization was applied to determine the optimum conditions for achieving the maximum inhibition performance of the used inhibitor. The goals of the optimization were simultaneously minimizing CR and maximizing IE. The results of optimization indicate that the optimal conditions were obtained to be 150 ppm and 35 h for the inhibitor dosage and test time, respectively.

Figure 5(a) and (b) demonstrate the 3D-surface plot of numerical optimization and overlay plot of graphical optimization, respectively. In the overlay plot (Figure 5(b)), the yellow area contains all solutions that can be considered optimal conditions. The optimal conditions of this study are marked with a flag in these figures. According to these plots, the minimum CR and maximum IE for the investigated inhibitor in 1 M HCl solution under optimal conditions were 1.425 mm/y and 85.471%.

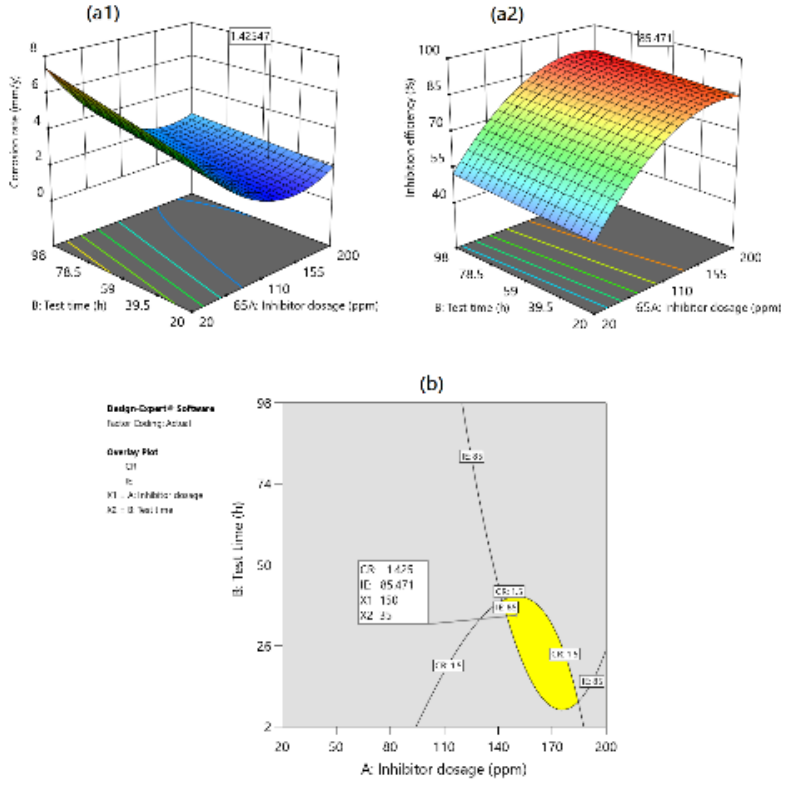


Fig 4- Optimization plots: 3D-surface plots of numerical optimization (a), and Overlay plot of graphical optimization (b)

4. Conclusions

In this work, the experiments on the corrosion inhibition process were carried out using benzotriazole inhibitor at various values of concentrations (20-200 ppm) and immersion time (2-98 h). Based on the experimental data and using RSM two highly significant models were established for the prediction of the corrosion rate (CR) and inhibition efficiency (IE). It was observed that increasing inhibitor dosage up to 150 ppm could continuously reduce the CR from 6 to a value lower than 2 mm/y, whereas by increasing the test time from 2 to 98 h corrosion rate was enhanced from 1 to 3 mm/y. In addition, increasing the inhibitor dosage from 20 to about 160 ppm has sharply increased the efficiency from 50 to 89%. The subsequent addition of inhibitor dosage from 150 to 200 ppm has almost not changed the IE. In addition, the effect of the test time on the IE was less compared to the effect of the concentration. An increase in immersion time from 2 to 98 h could increase the IE by only about 5% from 79 to 84%. Furthermore, the results of numerical as well as graphical optimization indicate that the optimal conditions for achieving the maximum inhibition performance of the used inhibitor were obtained to be 150 ppm and 35 h for the inhibitor dosage and test time, respectively. The minimum CR and maximum IE under optimal conditions were determined to be 1.425 mm/y and 85.471%.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the support of this work by Gonbad Kavous university through the Sabbatical Society and Industry (summer 2022, project ID: 6/01/15) and Green Kimiya Company.

References

[1]. Dwivedi, D., Lepková, K. and Becker, T., "Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods", RSC advances, 7(8), 4580-4610 (2017).

[2]. Panossian, Z., de Almeida, N. L., de Sousa, R. M. F., de Souza Pimenta, G. and Marques, L. B. S., "Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: a review", Corrosion Science, 58, 1-11 (2012).

[3]. Zavareh, M. A., Sarhan, A. A. D. M., Karimzadeh, R., Singh, R. and Singh, K., "Analysis of corrosion protection behavior of Al2O3-TiO2 oxide ceramic coating on carbon steel pipes for petroleum industry", Ceramics International, 44(6), 5967-5975 (2018).

[4]. Zhang, L., He, Y., Zhou, Y., Yang, R., Yang, Q., Qing, D. and Niu, Q., "A novel imidazoline derivative as corrosion inhibitor for P110 carbon steel in hydrochloric acid environment", Petroleum, 1(3), 237-243 (2015).

[5]. Ma, L., Wang, J., Zhang, D., Huang, Y., Huang, L., Wang, P., Qian, H., Li, X., Terryn, H. A. and Mol, J. M., "Dual-action self-healing protective coatings with photothermal responsive corrosion inhibitor nanocontainers", Chemical Engineering Journal, 404, 127118 (2021).

[6]. Othman, N. K., Yahya, S. and Ismail, M. C., "Corrosion inhibition of steel in 3.5% NaCl by rice straw extract", Journal of industrial and engineering chemistry, 70, 299-310 (2019).

[7]. Sharma, S. and Kumar, A., "Recent advances in metallic corrosion inhibition: A review", Journal of Molecular Liquids, 322, 114862 (2021).

[8]. Akinbulumo, O. A., Odejobi, O. J. and Odekanle, E. L., "Thermodynamics and adsorption study of the corrosion inhibition of mild steel by Euphorbia heterophylla L. extract in 1.5 M HCl", Results in Materials, 5, 100074 (2020).

[9]. Kovačević, N. and Kokalj, A., "Chemistry of the interaction between azole type corrosion inhibitor molecules and metal surfaces", Materials Chemistry and Physics, 137(1), 331-339 (2012).

[10]. Caldona, E.B., Zhang, M., Liang, G., Hollis, T. K., Webster, C.E., Smith Jr, D. W. and Wipf, D. O., "Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by simple azole-based aromatic compounds", Journal of Electroanalytical Chemistry, 880, 114858 (2021).

[11]. Abd El Haleem, S. M., Abd El Wanees, S. and Bahgat, A., "Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. VI. Benzotriazole and its derivatives as corrosion inhibitors of steel", Corrosion Science, 87, 321-333 (2014).

[12]. Rammelt, U., Koehler, S. and Reinhard, G., "Synergistic effect of benzoate and benzotriazole on passivation of mild steel", Corrosion Science, 50(6), 1659-1663 (2008).

بررسی جامع مهار خوردگی نمونه‌های فولاد کربنی با استفاده از بنزوتریازول از طریق طراحی آزمایش

عزیزاله خرمالی[1*]، سروش احمدی[2]

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشکده علوم پایه و فنی مهندسی، دانشگاه گنبدکاووس، صندوق پستی ۴۹۷۱۷۹۹۱۵۱، گنبدکاووس، ایران
۲. گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : aziz.khormaly.put@gmail.com

چکیده:

فولاد کربنی به‌طور گسترده در صنعت نفت استفاده می‌شود. خوردگی این فولاد معمولاً به دلیل عوامل مختلفی مشاهده می‌شود. استفاده از بازدارنده‌های خوردگی، کنترل مؤثر این فرآیند را ممکن می‌سازد. در این پژوهش، نرخ خوردگی (CR) و راندمان بازدارندگی (IE) بنزوتریازول با روش کاهش وزن در سطوح مختلف غلظت بازدارنده و زمان‌های آزمایش در دمای ثابت 30 درجه سانتی‌گراد در محلول یک مولار HCl مورد بررسی قرار گرفت. به کمک داده‌های آزمایشگاهی و بر اساس روش سطح پاسخ، مدل‌های جدیدی برای پیش‌بینی CR و IE ارائه شد. داده‌های پیش‌بینی شده توسط مدل‌های به‌دست‌آمده مطابقت خوبی با داده‌های آزمایشگاهی داشتند. مشاهده شد که مقادیر CR و IE با افزایش زمان تست افزایش می‌یابند. علاوه بر این، بهینه‌سازی فرآیند خوردگی انجام شد. نتایج نشان داد که مقادیر بهینه برای غلظت بازدارنده و زمان آزمایش 150 ppm و 35 ساعت است. در این شرایط، کمترین CR و بالاترین IE به ترتیب 1.425 mm/y و 85.471% بود.

واژه‌های کلیدی: غلظت بازدارنده، زمان آزمایش، طراحی آزمایش‌ها، نرخ خوردگی، راندمان بازدارند

Experimental Investigation on the Corrosion Inhibition Potential of Benzotriazole for Carbon Steel in HCl

Soroush Ahmadi[1*], Azizollah Khormali[2]

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Payame Noor University, PO Box 19395-4697, Tehran, Iran
2. Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences and Engineering, Gonbad Kavous University, PO Box 4971799151, Gonbad Kavous, Iran

Corresponding Author Email: Soroushahmadi.pnu@gmail.com

ABSTRACT:

Corrosion can occur in various industries, including the oil and gas industry, causing great damage. In this work, the inhibition of corrosion processes using benzotriazole reagent was studied in a solution of hydrochloric acid (one molar) on samples of carbon steel. The effect of inhibitor concentration and temperature on the corrosion rate (CR) and inhibition efficiency (IE) has been experimentally evaluated. Then, new models were obtained using the response surface method (RSM), and the influence of these parameters was investigated with their help. The results showed that as the inhibitor concentration increased from 20 to 150 ppm, CR and IE changed from 5 to 1 mm/y and from 50 to 90%, respectively. This shows the importance of optimal inhibitor concentrations. In addition, the temperature has a strong influence on the effectiveness of benzotriazole corrosion inhibition. Moreover, the results of numerical optimization indicated that the lowest CR and highest IE of 1.024 mm/y and 91.525% were observed at 155 ppm and 25 °C.

Keywords: *Temperature, Inhibitor concentration, RSM, Inhibition efficiency, Optimization*

1. Introduction

The study of corrosion processes and the development of metal protection methods are relevant scientific and technical problems [1]. One of the common methods of protection is the use of inhibitors, which reduce the corrosion rate of metals and alloys [2, 3]. At present, a huge number of organic and inorganic substances have been studied that affect the rate of corrosion of metals in various media. Predominantly, organic inhibitors are used because they are capable of forming protective films on the surface of metals [4, 5]. Effective organic inhibitors include substances containing nitrogen, sulfur, and oxygen atoms [6, 7]. However, the search for new effective inhibitors is an urgent task that does not lose its significance at present.

Corrosion inhibitors are substances that are added to the environment with a very low concentration and reduce the rate of metal corrosion in that environment [8, 9]. Some of the factors affecting corrosion inhibition are the nature of the metal surface and the electrochemical potential at the interface and the structural characteristics of the inhibitor, which include the physicochemical properties of the groups in the inhibitor molecule, the electronic structure of the molecule, the number of adsorption centers in the molecule, the charge density and the size of the molecule [10, 11]. The environment parameters such as temperature, medium and inhibitor concentration, and contact time also can affect the corrosion rate of metal samples and the inhibition efficiency of corrosion inhibitors.

Mennucci et al., (2009) reported the corrosion inhibition performance of benzotriazole (BTA) for preventing the corrosion process of carbon steel samples in a chloride-contaminated pore solution [3]. The authors concluded that BTA can effectively inhibit corrosion, which was proved by various tests such as electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization tests. Petrunin et al., (2020) evaluated the BTA film on the carbon steel samples using XPS and IR spectroscopy [12]. The formed film of BTA on the surface of the metal was capable of inhibiting the corrosion process in the presence of chloride ions.

The aim of this work is the evaluation of temperature and benzotriazole inhibitor concentration on the corrosion rate (CR) and inhibition efficiency (IE). To complete it, the weight loss method is used at various values of reagent concentration and temperature in 1 molar HCl to obtain the experimental data. The obtained data are used for model development by RSM. The accuracy of the suggested models for the prediction of corrosion rate and inhibition efficiency is evaluated. Furthermore, using obtained developed models, the effect of parameters will be investigated on the CR and IE to determine the optimum conditions for the maximum corrosion inhibitor potential of benzotriazole.

2. Experimental

2.1. Weight loss method

The experiments for corrosion rate and inhibition efficiency evaluation were completed for carbon steel samples in 1 M HCl solution using the weight loss method. In this method, for each case, the mass of metal samples was measured after the test completion. The experiments were conducted in a temperature range from 25 to 75 °C and inhibitor concentration from 20 to 200 ppm. The immersion time in all tests was 48 h. The inhibition efficiency was determined by calculating the corrosion rate in the absence and the presence of the corrosion inhibitor for each case. The following formulas were utilized to calculate the corrosion rate (CR) and inhibition efficiency (IE):

$$CR = \frac{87.6\, w}{A\,.\,t\,.\,D} \times 100 \qquad (1)$$

$$IE = \frac{w_0 - w}{w_0} \times 100 \qquad (2)$$

Where w_0 and w refer to the weight loss of the carbon steel samples (mg) without and with the use of the corrosion inhibitor, respectively; A is the area of the carbon steel (cm^2), t is the immersion time (h) and D is the carbon steel density (g cm^{-3}).

2.2. Experimental design method

In this work, response surface methodology (RSM) has been used to design experiments and evaluate the effect of operating variables on the response functions (CR and IE). In the current study, Inhibitor concentration and temperature have been investigated as the main parameters affecting CR and IE. The input parameters were designed from low (-1) to high (+1) levels as presented in Table 1. Moreover, the summary of the RSM design matrix and experimental results are presented in Table 2. All obtained data in the experiments have been used to develop new models for the prediction of corrosion rate and inhibition performance.

Table 1. Independent parameters and levels of their changes in experiments

Parameter Name	Factor	Unit	Experimental levels (coded and actual)				
			-1	-0.5	0	+0.5	+1
Concentration	A	ppm	20	65	110	155	200
Temperature	B	℃	25		50		75

Table 2. Experimental design matrix and results

Run	Parameters (coded)		Responses	
	A:Concentration	B:Temperature	CR	IE
	ppm	℃	mm/y	%
1	-1.000	0.000	13.73	33.03
2	0.500	1.000	6.83	69.23
3	0.000	-1.000	1.43	84.29
4	-0.500	0.000	7.76	57.12
5	-0.500	-1.000	2.17	73.58
6	0.500	0.000	5.2	73.37
7	1.000	0.000	6.17	73.02
8	-1.000	-1.000	4.21	54.6
9	1.000	1.000	8.88	66.94
10	1.000	-1.000	1.3	90.91
11	-0.500	1.000	8.45	56.52
12	0.500	-1.000	1.2	89.76
13	-1.000	1.000	13.61	35.83
14	0.000	1.000	6.71	66.06
15	0.000	0.000	5.62	68.51

3. Results and discussion

3.1. Model development

On the basis of the experimental results using RSM, the following models have been developed for predicting the corrosion rate (CR) and inhibition efficiency (IE):

$$CR^{1/2} = 2.409 - 0.457\ A + 0.782\ B + 0.631\ A^2 - 0.551\ B^2 \quad (3)$$

$$IE = 68.088 + 17.330\ A - 9.856\ B - 1.387\ AB - 14.156\ A^2 + 7.762\ B^2 \quad (4)$$

Table 3 demonstrates the Fit-statistics for the developed CR and IE models. As can be seen, the coefficient of determination (R^2), Adj-R^2, and Pred-R^2 for both CR and IE models were obtained to be very high and close to unity. In addition, Adequate Precision (AP) shows a signal-to-noise ratio and should be more than 4 for a developed model, which were obtained "38.1376" and "45.8477" (much more than 4) for the CR and IE models, respectively. These findings indicate the high adequacy and accuracy of the developed models.

Moreover, Figure 1(a) and (b) show the plot of predicted versus actual values for the CR and IE, respectively. As shown in the figure a good correlation between the experimental results and predicted values by the models was observed. As a result of this, the developed CR and IE models are statistically highly accurate in forecasting the experimental results.

Table 3. Fit-statistics for the CR and IE models

№	Fit-statistics		CR model	IE model
1	R^2 (coefficient of determination)	R^2	0.9845	0.9917
2	Adjusted R^2	Adj-R^2	0.9784	0.9871
3	Predicted R^2	Pred-R^2	0.9582	0.9735
4	Adequate Precision	AP	38.1376	45.8477

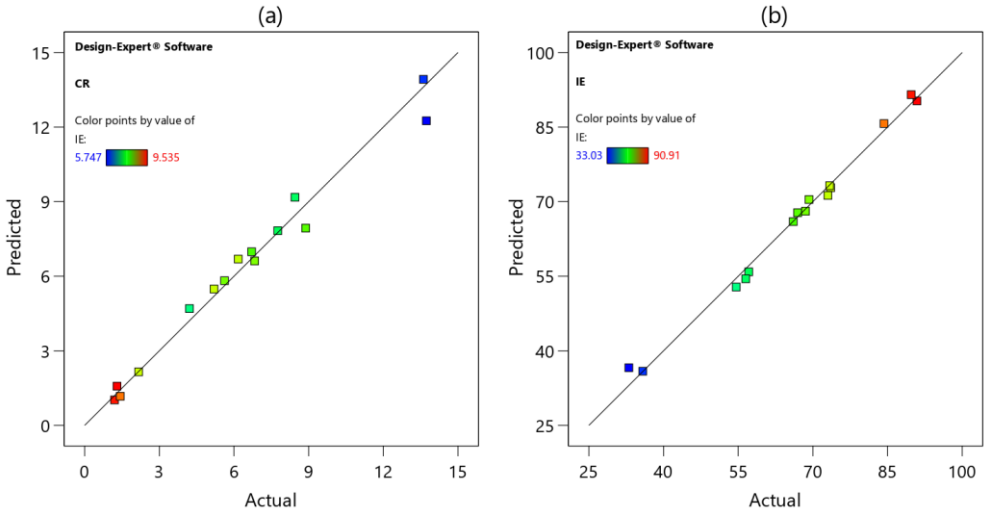


Fig 1- The plot of predicted versus actual values for CR (a) and IE (b)

3.2. Effect of the parameters on the corrosion rate and inhibition efficiency

Figure 2(a) and (b) show the effect of inhibitor concentration (from 20 to 200 ppm) on the corrosion rate and inhibition efficiency, respectively. As can be seen from the figure, the increase in inhibitor concentration (up to 150-160 ppm) has continuously reduced the corrosion rate (CR) and increased the inhibition efficiency (IE). Increasing the concentration from 20 to 150 ppm has sharply increased the efficiency from 50 to 90%, and also reduced the corrosion rate from about 5 to 1 mm/y. The subsequent addition of inhibitor dosage from 150 to 200 ppm has almost not changed the corrosion rate and inhibition efficiency.

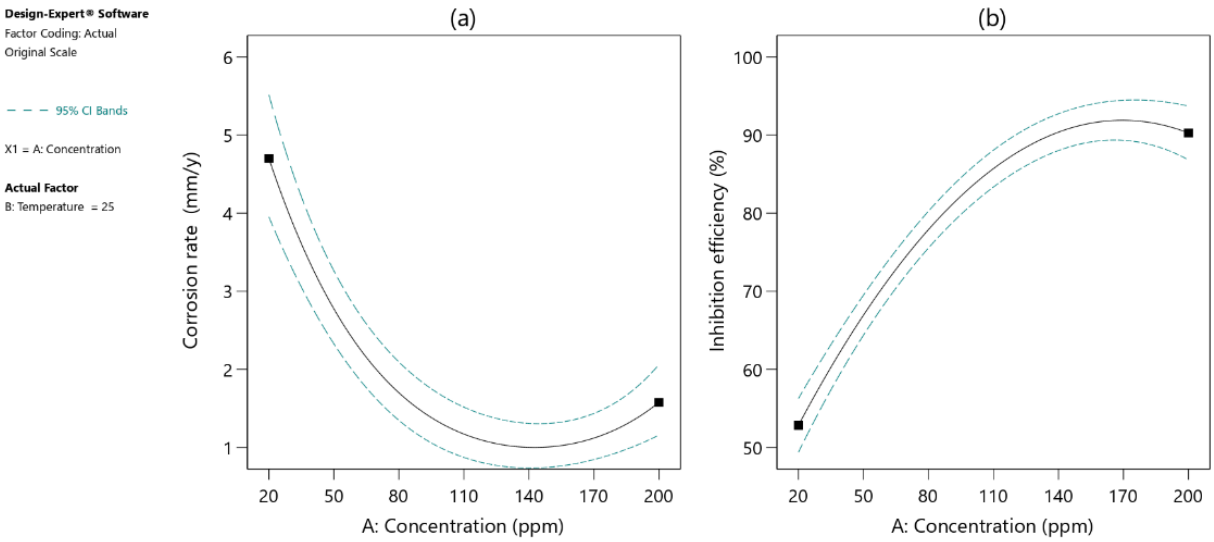


Fig 2- The effect of inhibitor concentration on the CR (a) and IE (b)

Figure 3 shows the effect of temperature on the corrosion rate and inhibition efficiency at a fixed amount of inhibitor concentration (at a mean-level of 110 ppm). As can be seen from the figure, the increase in temperature from 25 to 75 ^{o}C steadily increases the corrosion rate (from 1 to 7 mm/y) and reduces the inhibition efficiency (from 87 to 65%).

Moreover, Figure 4 depicts the interaction effect of parameters on the CR and IE in a contour plot. As presented in Figure 4, at low temperatures, the performance of the inhibitor was better over the entire concentration range from 20 to 200 ppm. In addition, as the figure indicates, the most interaction effect between parameters was found at the low levels of temperatures (25-30 ^{o}C) and near the high-level of inhibitor concentration (at about 140-160 ppm). In this case, the CR was obtained to be lower than 1.5 mm/y, and the IE greater than 90%.

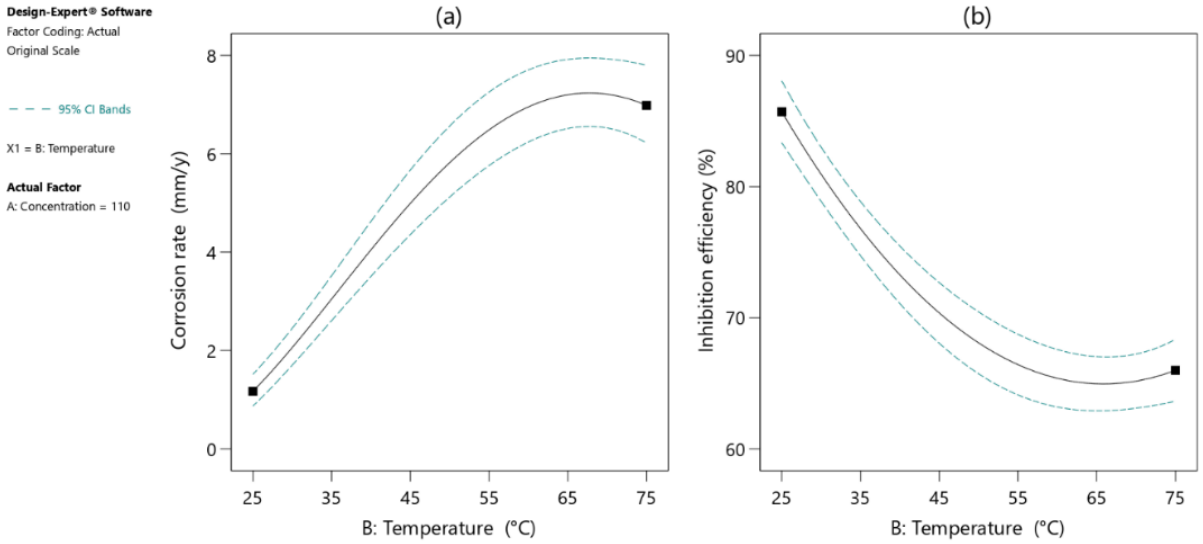


Fig 3- The effect of temperature on the CR (a) and IE (b)

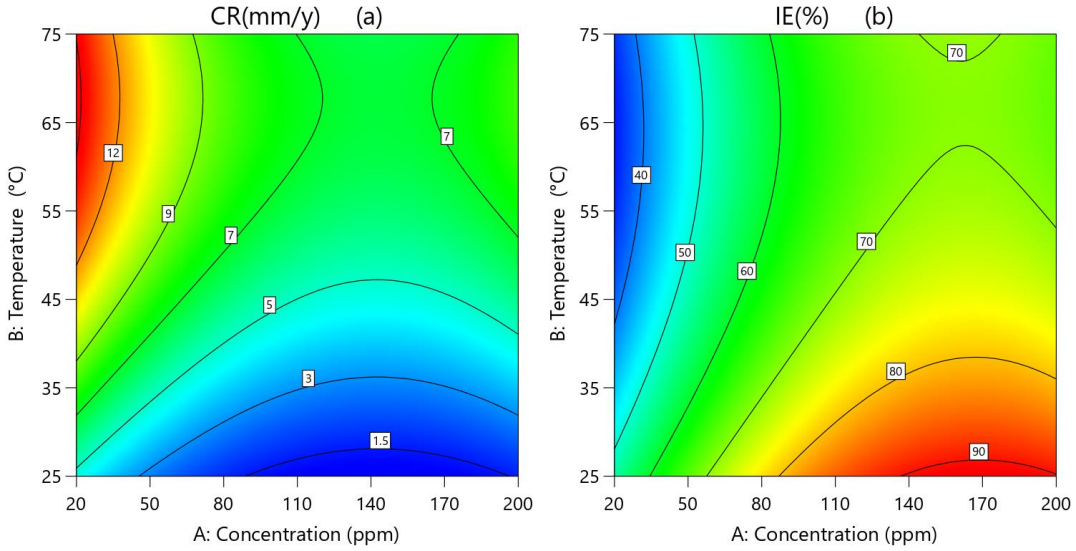


Fig 4- The interaction effect of parameters on the CR (a) and IE (b)

3.3. Optimization of corrosion inhibition process

In this study, the primary goal was to determine the optimal parameters for the maximum corrosion inhibitor potential of benzotriazole for carbon steel in acidic media. Based on the developed models, numerical optimization was performed to maximize inhibition efficiency (IE) and minimize corrosion rate (CR). Results of numerical optimization demonstrated that the optimal values of parameters were obtained to be 155 ppm and 25 ^{o}C for the inhibitor concentration and temperature, respectively. Figure 5 shows the 3D-surface plot of Numerical Optimization. According to this 3D plot, the minimum CR and maximum IE of the studied inhibitor in 1 M HCl solution under optimal conditions have been determined to be 1.024 mm/y and 91.525%, respectively.

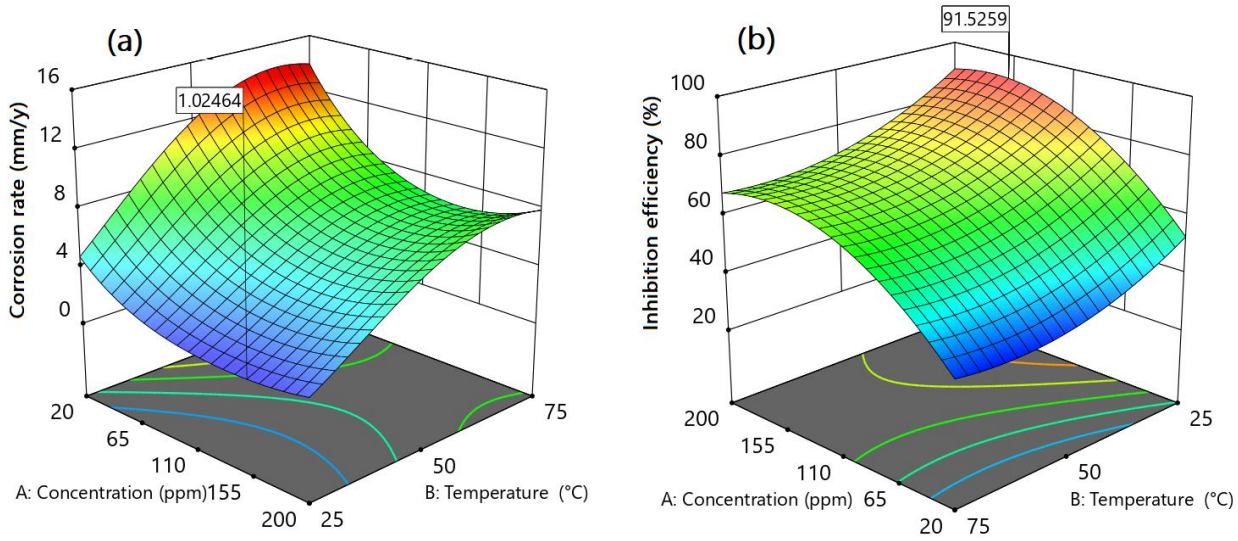


Fig 5- The 3D-surface plot of numerical optimization for corrosion inhibition process (Optimal conditions of parameters: A=155 ppm and B= 25 ºC)

4. Conclusions

This work investigates the influence of benzotriazole inhibitor concentration (20-200 ppm) and temperature (25-75 ºC) on the corrosion rate (CR) and inhibition efficiency (IE). For this purpose, the RSM method was used to develop two significant models for predicting CR and IE. It was observed that an increase in concentration from 20 to 150 ppm has sharply increased the efficiency from 50 to 90%, and also reduced the corrosion rate from about 5 to 1 mm/y. The subsequent addition of concentration has almost not changed the corrosion rate and inhibition efficiency. In addition, the increase in temperature from 25 to 75 ºC steadily increases the corrosion rate from 1 to 7 mm/y and reduces the inhibition efficiency from 87 to 65%. Furthermore, numerical optimization was performed to maximize IE and minimize CR. Results of numerical optimization demonstrated that the optimal values of parameters were obtained to be 155 ppm and 25 ºC for the inhibitor concentration and temperature, respectively. Moreover, the values of CR and IE under optimal conditions have been determined to be 1.024 mm/y and 91.525%, respectively.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the support of this work by Gonbad Kavous university through the Sabbatical Society and Industry (summer 2022, project ID: 6/01/15) and Green Kimiya Company.

References

[1]. Wen, X., Bai, P., Luo, B., Zheng, S. and Chen, C., "Review of recent progress in the study of corrosion products of steels in a hydrogen sulphide environment", Corrosion Science, 139, 124-140 (2018).

[2]. Kadhim, A., Al-Amiery, A. A., Alazawi, R., Al-Ghezi, M. K. S. and Abass, R. H., "Corrosion inhibitors. A review", International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 10(1), 54-67 (2021).

[3]. Mennucci, M. M., Banczek, E. P., Rodrigues, P. R. P. and Costa, I., "Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution", Cement and Concrete Composites, 31(6), 418-424 (2009).

[4]. Chaubey, N., Qurashi, A., Chauhan, D. S. and Quraishi, M. A., "Frontiers and advances in green and sustainable inhibitors for corrosion applications: A critical review", Journal of Molecular Liquids, 321, 114385 (2021).

[5]. Ma, L., Qiang, Y. and Zhao, W., "Designing novel organic inhibitor loaded MgAl-LDHs nanocontainer for enhanced corrosion resistance", Chemical Engineering Journal, 408, 127367 (2021).

[6]. Chauhan, D. S., Verma, C. and Quraishi, M. A., "Molecular structural aspects of organic corrosion inhibitors: Experimental and computational insights", Journal of Molecular Structure, 1227, 129374 (2021).

[7]. Pang, L., Wang, Z. B., Lu, M. H., Lu, Y., Liu, X. and Zheng, Y. G., "Inhibition performance of benzimidazole derivatives with different heteroatoms on the under-deposit corrosion of carbon steel in CO_2-saturated solution", Corrosion Science, 192, 109841 (2021).

[8]. Singh, P., Chauhan, D. S., Chauhan, S. S., Singh, G. and Quraishi, M. A., "Chemically modified expired Dapsone drug as environmentally benign corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid useful for industrial pickling process", Journal of Molecular liquids, 286, 110903 (2019).

[9]. Saraswat, V., Yadav, M. and Obot, I. B., "Investigations on eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in acid environment: Electrochemical, DFT and Monte Carlo Simulation approach", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 599, 124881 (2020).

[10]. Dehghani, A., Bahlakeh, G., Ramezanzadeh, B. and Ramezanzadeh, M., "Potential role of a novel green eco-friendly inhibitor in corrosion inhibition of mild steel in HCl solution: Detailed macro/micro-scale experimental and computational explorations", Construction and Building Materials, 245, 118464 (2020).

[11]. Mostafa, M. A., Ashmawy, A. M., Reheim, M. A. A., Bedair, M. A. and Abuelela, A. M., "Molecular structure aspects and molecular reactivity of some triazole derivatives for corrosion inhibition of aluminum in 1 M HCl solution", Journal of Molecular Structure, 1236, 130292 (2021).

[12]. Petrunin, M., Maksaeva, L., Gladkikh, N., Makarychev, Y., Maleeva, M., Yurasova, T. and Nazarov, A., "Thin benzotriazole films for inhibition of carbon steel corrosion in neutral electrolytes", Coatings, 10(4), 362 (2020).

مطالعه تجربی پتانسیل بازدارندگی بنزوتریازول برخوردگی آلیاژ فولاد کربنی در محلول هیدروکلریک اسید

سروش احمدی[۱*]، عزیزاله خرمالی[۲]

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵، تهران، ایران
۲. گروه شیمی، دانشکده علوم پایه و فنی مهندسی، دانشگاه گنبدکاووس، صندوق پستی ۴۹۷۱۷۹۹۱۵۱، گنبدکاووس، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: Soroushahmadi.pnu@gmail.com

چکیده:

خوردگی می‌تواند در صنایع مختلف ازجمله صنعت نفت و گاز رخ دهد و خسارات زیادی به بار آورد. در این تحقیق، مهار فرآیندهای خوردگی با استفاده از بازدارنده بنزوتریازول در محلول اسید هیدروکلریک (یک مولار) بر روی نمونه‌های فولاد کربنی مورد بررسی قرار گرفت. اثر غلظت بازدارنده و دما بر نرخ خوردگی (CR) و راندمان بازدارندگی (IE) به‌صورت تجربی ارزیابی‌شده است. سپس مدل‌های جدیدی با استفاده از روش سطح پاسخ به‌دست‌آمده و تأثیر این پارامترها با کمک آن‌ها بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت بازدارنده از ۲۰ به ۱۵۰ پی پی ام، CR و IE به ترتیب از ۵ به ۱ میلی‌متر در سال و از ۵۰ به ۹۰ درصد تغییر کردند. این نشان‌دهنده اهمیت غلظت بهینه بازدارنده است. همچنین، دما نیز تأثیر زیادی بر کارایی مهار خوردگی بنزوتریازول داشت. علاوه بر این، بهینه‌سازی عددی فرایند نشان داد که کمترین مقدار CR (۱،۰۲۴ میلی‌متر در سال) و بالاترین IE (۹۱،۵۲۵ درصد) در ۱۵۵ پی پی ام و ۲۵ درجه سانتی‌گراد به دست آمدند.

واژه‌های کلیدی: دما، غلظت بازدارنده، RSM، راندمان بازدارندگی، بهینه‌سازی

Mathematics of Surface Facility Models – A Supplementary Description

Alireza Bigdeli*

CEPETRO, Center for Energy and Petroleum Studies/University of Campinas, P.O. Box 6052, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil

Corresponding Author Email: Alibig71@unicamp.br

ABSTRACT:

The focus of this study is on the mathematical description of surface facility models that employ hydraulic relationships. Hydraulic equations are mathematical formulas that directly convert pressure loss into rates. They do this by considering pipes as a network of nodes and connection. To do so, first a single producing well under constant tubing head pressure, and later a single manifold combining two production streams are considered here. For each model, the mathematical description, method of assembling Jacobian matrices, and number of iterations required to satisfy the Newton-Raphson method are explained. Additionally, it was demonstrated how to investigate the dynamic behavior of surface facility models in relation to hydraulic relationships, including pipeline characteristics, the manifold's equilibrium pressure, the maximum amount of the system's deliverability, and the appropriate separator pressure selection. This work presents a supplementary description to the mathematics of the surface facility model to facilitate the implementation of hydraulic relationship in the modeling and development of surface facility simulators.

Keywords: *Surface Facility, Coupling; Hydraulic Relationship,Tubing head Pressure*

1. Introduction

The dynamic between a hydrocarbon reservoir and production surface facility often analyzes by individual software that does not consider mutual interactions between the two different environments (Emanuel and Ranney [1], Zapata et al [2], Cao et al [3]). The accurate understanding of history matching, deliverability, forecasting the operational conditions and difficulties of full-field development depends on the integrated modeling. Instability, oscillations, and material balance errors are some examples that heavily depend on the type of coupling between the two models. The method of integrating reservoirs, wells, and surface facilities to examine the hydraulic behavior of fluids using pre-calculated tables is documented in the literature (Bigdeli et al. [4], Bigdeli et al. [5], Bigdeli et al. [6]).

This paper presents the mathematics of surface facilities models, focusing on the flow equation that calculates the pressure losses in each node and connections in the network. This supplementary description will enable developers to perform the calculation of pressure drop across surface network for more complex systems.

2. The hydraulic relationship

The mass conservation of surface facility can be classified into three sub-categories as follows: black oil formulation, compositional formulation, and hydraulic relationships. The last method of expressing continuity equation is easier than the other methods and seeks to treat the surface facility network similar to reservoir grid blocks. For a given system, hydraulic relationships are used to calculate the mass flow rates between nodes and connection in the following format:

$$F\left(\vec{q}, P_{in}, P_{out}\right) = 0 . \tag{1}$$

where q, P_{in}, P_{out} are flow rate, inlet and outlet pressures, respectively. The hydraulic relationship can be classified into two categories, flow tables, and flow equations. There is a difference between the shapes of them, but the logic of calculation is the same. For flow equation, the shape of the equation is given by

$$\vec{q} = F\left(P_{in}, P_{out}\right), \tag{2}$$

and for flow tables, the shape of the equation is given by

$$P_{in} = F\left(\vec{q}, P_{out}\right). \tag{3}$$

The amount of flux in flow equation is assumed to be linear, with respect to the number of components. Watts et al. [7] suggested, for two components fluids, the shape of the equation that works with a linearized flow is as follows:

$$-cP_{in} - P_{out} + \alpha q_1 + \beta q_2 = d , \tag{4}$$

where α and β are rate coefficients, d is the right-hand side coefficient and c is unity or close unity

3. Assembling algebraic equations

One of the difficulties of using hydraulic relationships is that the process of assembling equations and models of the surface network has not been clearly described in the literature (Bigdeli et.al [6]) . There is only one patent that describes a very simple system. Hence, the following will show the example

illustrated by Watts et al. patent [6]. Suppose a single well is connected to a surface facility network, which includes a separator and wellhead. This is illustrated in Fig. 1.

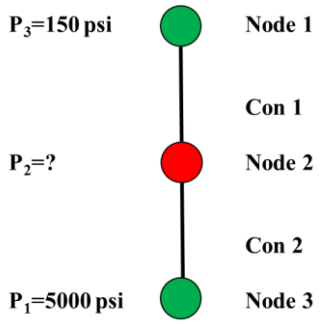


Figure 1. An example of a single well connected to wellhead and separator

As it can be seen, the total system consists of three nodes and two connections. In this system, reservoir pressure (pressure at node 1), and pressure at the separator (node 3) are fixed and their values are 5000 psi and 150 psi, respectively. The fluid of the network has only one component, and since the unit of the system is not mentioned in the original work, here, we assume it is mole per day. Regardless of the maximum productivity of the reservoir, two restrictions, one on the tubing (conn1) and one on the surface flow line (conn2) are imposed, which are 1,000, 2,000 mole per day. For this system, the unknowns are the rate inside tubing (or conn1) q_1, the rate inside flow line (or conn2) q_2, and pressure at the wellhead, P_2.

For such a condition, the following equations can be written:

$$q_1 = 1000, \tag{5}$$

$$q_2 = 2000, \tag{6}$$

And based on the continuity equation, there is no accumulation in surface facilities, which results

$$q_1 - q_2 = 0, \tag{7}$$

Here two observations are important. One is that the three equations are contradictory and cannot all be satisfied at the same time. Another one is that the wellhead pressure does not appear in any of the above equations. Now, let us order the unknown as q_1, q_2, and p_2. Next, we can write a set of algebraic equations and put them in a linear system as

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ p_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1000 \\ 2000 \\ 0 \end{pmatrix}, \tag{8}$$

It can be seen that the matrix in Eq. (8) is singular and therefore the unknowns cannot be calculated. The main clue to solve this problem is the QMAX constraint at conn2. This constraint can be replaced since its value is greater than the QMAX constraint at conn1. In other words, the rate must be equal to or less than the smaller of the two QMAX constraints, which in this example, is QMAX=1,000 at conn1.

To do so, we will replace Eq. (7) with a hydraulic equation in the format of Eq. (4). For conn2, let us consider a hydraulic equation as:

$$-P_2 + P_3 + b_2 q_2 + c_2 = 0, \tag{9}$$

where b and c are constants determined by the hydraulics correlation properties, such as length, diameter, and roughness of the pipeline. By replacing the rate equation, the linear system in Eq. (8) results in following equation:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & b_2 & -1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ p_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1000 \\ 2000 \\ -c_2 - 150 \end{pmatrix}, \tag{10}$$

and based on the values of b_2 and c_2, it can be solved.

4. Case studies

4.1. Case 1 - Single producing well

The The first scenario considers the identical configuration as that shown in Fig. 1. Consider the following flow equations for connections one and two.

$$q_1 = c_1(P_1 - P_2), \tag{11}$$

$$q_2 = c_2(P_2 - P_3), \tag{12}$$

where C_1 and C_2 are 8.1 and -8.1 mole/psi, respectively. Because the flow from tubing must enter a surface pipeline, the continuity equation gives c_2 a negative sign. Additionally, the continuity equation can be expressed as

$$q_1 + q_2 = 0, \tag{13}$$

Eq. (14) expresses the Jacobian matrix for this system, and Table 1 shows the numerical results that go along with it.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & \frac{1}{-c_2} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ -c_1 & c_1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \Delta P_1 \\ \Delta P_2 \\ \Delta P_3 \\ \Delta q_1 \\ \Delta q_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1000 - P_1 \\ (P_3 - (P_2 - \frac{q_2}{c_2}) \\ 5000 - P_3 \\ c_1(P_1 - P_2) - q_1 \\ -q_1 - q_2 \end{pmatrix}, \tag{14}$$

Table 1. Numerical performance of Case 1 with equal constants for the flow equations

	Initial	Residuals	New Values	Initial	Residuals	New Values
	First Iteration			Second Iteration		
P1	500	150	150	150	0	150
P2	1500	0	2575	2575	0	2575
P3	2000	5000	5000	5000	0	5000
Q1	5000	0	-19643	-19643	0	-19643
Q2	6000	0	19642,5	19642,5	0	19642,5

constants C_1 and C_2 are assumed to have equal values in this example, but they can have different values if the pipe characteristics between the nodes differ, as can be observed. To test this condition, the above example was repeated using C_1 and C_2 as 8.1 and -6.23, respectively.

Table 2. Numerical performance of Case 1 with unequal constants for the flow equations

	Initial	Residuals	New Values	Initial	Residuals	New Values
	First Iteration			Second Iteration		
P1	500	-350	150	150	2,8E-13	150
P2	1500	-452,38	2271,88	2575	0	2271,88
P3	2000	3000	5000	5000	0	5000
Q1	5000	-13100	-17187	-19643	-4E-12	-17187
Q2	6000	-11000	17187,2	19642,5	0	17187,2

This example demonstrates how the pipeline's characteristics have an impact on equilibrium values.

4.2. Case 2 - a manifold combining two production streams

In order to assess a more sophisticated example, the results of a production system where two production streams are merged at a manifold and the manifold is connected to a separator that operates under constant pressure will be given. Figure 2 shows the production system of the second case study.

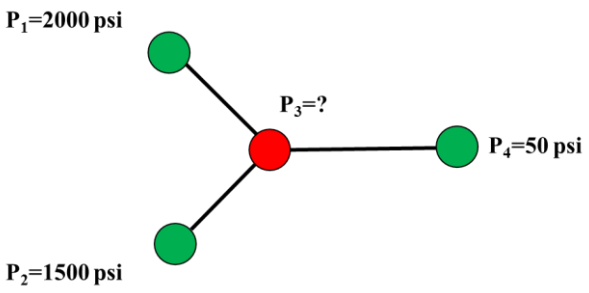


Figure 2. An example of a manifold connected two wellheads and separator.

Eqs (15-17) show three flow equations that are considered for conections1, 2 and 3 respectively.

$$q_1 = c_1(P_1 - P_3), \tag{15}$$

$$q_2 = c_2(P_2 - P_3), \tag{16}$$

$$q_3 = c_3(P_3 - P_4), \tag{17}$$

The constant values are C_1 = 6.1, C_2=8.3 and C_3 = -10.1 According to continuity equation, for manifold Eq.(18) can also be considered.

$$q_1 + q_2 = q_3, \tag{18}$$

Eq. (19) expresses the Jacobian matrix for this system, and Table 3 shows the numerical results that go along with it.

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & \frac{1}{-c_3} \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -c_1 & 0 & c_1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -c_2 & c_2 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \Delta P_1 \\ \Delta P_2 \\ \Delta P_3 \\ \Delta P_4 \\ \Delta q_1 \\ \Delta q_2 \\ \Delta q_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2000 - P_1 \\ 1500 - P_2 \\ P_4 - (P_3 - \left(\frac{q_3}{c_3}\right)) \\ 50 - P_4 \\ c_1(P_1 - P_3) - q_1 \\ c_2(P_2 - P_3) - q_2 \\ -q_1 - q_2 - q_3 \end{pmatrix}, \tag{19}$$

Table 3. Numerical performance of Case 2 with unequal constants for the flow equations

	Initil	Residuas	New Values	Initial	Residuals	New Values	nitial	Residuals	New Values
	First Iteration			Second Iteration			Third Iteration		
P1	5000	-3000	2000	2000	9,09495E-12	2000	2000	0	2000
P2	50000	-48500	1500	1500	-7,27596E-12	1500	1500	0	500
P3	20500	-20500	1082,863	1082,863	-4,54747E-13	1082,863	1082,863	0	1082,863
P4	0	50	50	50	0	0	50	0	50
q1		-133300	7887,379	7887,379	-1,27329E-11	7887,379	7887,379	0	7887,379
q2	0	179950	2544,536	2544,536	-1,13687E-11	2544,536	2544,536	0	2544,536
q3	0	0	-10431,9	-10431,9	1,45519E-11	-10431,9	-10431,9	0	-10431,9

As it can be seen in this system the pressure of manifold is 1082.8 psi. Two important observation here are important. One is the if the value of the separator is set at zero the maximum amont of

production from the wells will take a place as shown in Table 4. the rate of conn 3 (q_3) will be 10731.9 mole.

Table 4. Numerical performance of Case 2 with zero separator pressure for determining the maximum deliverability of the system

	Initial	Residuals	New Values	Initial	Residuals	New Values	Initial	Residuals	New Values
	First Iteration			Second Iteration			Third Iteration		
P1	5000	1800	2000	2000	8,18545E-12	2000	2000	0	000
P2	50000	-48500	1500	1500	-7,27596E-12	1500	1500	0	1500
P3	20500	-19500	1062,5	1062,5	0	1062,5	1062,5	0	1062,5
P4	0	-1000	0	0	0	0	0	0	0
q1	0	-174580	8062,5	8062,5	0	8062,5	8062,5	0	8062,5
q2	0	179950	2668,75	2668,75	1,50067E-11	2668,75	2668,75	0	2668,75
q3	0	0	-10731,3	-10731,3	3,63798E-11	-10731,3	-10731,3	0	-10731,3

The second observation is when the value of the separator is set at higher values of one the wells, for this condition lets assume the separator is set at 1750 psi (a pressure which is higher than well number two). The numerical performance of this condition is displayed in Table 5.

Table 5. Numerical performance of Case 2 with high separator pressure for determining manifold pressure

	Initil	Residuas	New Values	Initial	Residuals	New Values	Initial	Residuals	New Values
	First Iteration			Second Iteration			Third Iteration		
P1	5000	-3000	2000	2000	8,6402E-12	2000	2000	0	2000
P2	50000	-48500	1500	1500	-7,27596E-12	1500	1500	0	1500
P3	20500	-20500	1775,202	1775,202	-4,54747E-13	1775,202	1775,202	0	1775,202
P4	0	1750	1750	1750	0	1750	1750	0	1750
q1	0	-133300	1933,266	1933,266	-3,50155E-11	1933,266	1933,266	0	1933,266
q2	0	179950	-1678,73	-1678,73	-3,27418E-11	-1678,73	-1678,73	0	-1678,73
q3	0	0	-254,536	-254,536	-7,27596E-12	-254,536	-254,536	0	-254,536

The pressure of manifold is 1775.2 and the direction of flow in connection two is from manifold to the wellhead

5. Conclusions

The study presented here provided a supplementary explanation of the mathematics benhid the network of surface facilities, with a focus on the flow tables due to their lower computational cost advantage. Two examples were given to illustrate how to consider pipeline characteristics, including the equilibrium pressure of the manifold, the maximum amount of the system's deliverability, and the proper separator selections, as well as residual and new iteration values. The supplementary information was provided in this work, can be utilized in order to properly build reservoir simulators that are coupled to surface facilities and desired as extra nodes of the reservoir grid blocks.

References

[1]. Emanuel, A. S., and Ranney, J. C.. Studies of Offshore Reservoir With an Interfaced Reservoir/Piping Network Simulator. Journal of Petroleum Technology. Vol. 33, n. 3, pp. 399-406, 1981.

[2]. Zapata, V. J. Brummett, W. M., Osborne, M. E., and Van Nispen, D. J.. Advances in Tightly Coupled Reservoir/ Wellbore/Surface-Network Simulation. SPE Reservoir Evaluation & Engineering. Vol. 4, n. 02, pp. 114- 120, 2001.

[3]. Cao, H., Samier, P., Kalumga, H. M., Detige, E., Obi, E. A Fully Coupled Network Model, Practical Issues and Comprehensive Comparison with Other Integrated Models on Field Cases. SPE Reservoir Simulation Symposium, pp 1-19, 2015.

[4]. Bigdeli, A., Lima, I. C. M., Sepehrnoori, K., and Marcondes, F. “Development of a novel framework for sequential coupling of reservoir, well and surface facilities”. In: CILAMCE 2019 Proceedings of the XL Ibero-Latin-American Congress on Computational Methods in Engineering, ABMEC, Natal/RN, Brazil, November 11-14, 2019.

[5]. Bigdeli, A., Barroso, M. L., Lima, I. C. M., Marcondes, F. and Sepehrnoori, K. “Investigation of different interpolation functions for a newly developed framework for sequential coupling of the reservoir, wells, and surface facilities”. In: CILAMCE 2020 proceedings of the XLI Ibero-Latin-American Congress on Computational Methods in Engineering, ABMEC Foz do Iguaçu/PR, Brazil, November 16-19, pp 1-7, 2020.

[6]. Bigdeli, A.. “Sequential Explicit and Implicit coupling of 3D Compositional Reservoir, Wells and Surface Facility”. Ph.D. Thesis, Universidade Federal do Ceará, 2021.

[7]. J. W, Watts and G. Fleming and Q Lu. “SYSTEMS AND METHODS FOR DETERMINATION OF ACTIVE CONSTRAINTS IN ANETWORK USING SLACKVARIABLES“ USA Patents. 2010.

ریاضیات مدل‌های تجهیزات سطح الارضی - توضیحات تکمیلی

علیرضا بیگدلی
مرکز مطالعات انرژی و نفت، دانشگاه ایالتی کمپیناس، کمپیناس، ساپالو، برزیل

ایمیل نویسنده مسئول: alibig71@unicamp.br

چکیده:

این مطالعه، بر توصیف ریاضی مدل‌های تجهیزات سطح الارضی که از روابط هیدرولیکی استفاده می‌کنند، تمرکز دارد. معادلات هیدرولیک فرمول‌های ریاضی هستند که مستقیماً افت فشار را به نرخ تبدیل می‌کنند. این معادلات با در نظر گرفتن خطوط لوله به‌عنوان شبکه‌ای از گره‌ها و اتصالات را انجام می‌دهند. برای انجام این کار، در این مطالعه ابتدا یک چاه تولیدی تحت‌فشار ثابت سر چاهی و یک منیفولد که دو جریان تولید را ترکیب می‌کند در نظر گرفته می‌شود. توضیحات ریاضی، روش تشکیل ماتریس‌های ژاکوبین، و تعداد تکرارهای موردنیاز برای برآورده کردن روش نیوتن-رافسون برای هر مدل توضیح داده شده است. علاوه بر این، نحوه بررسی رفتار دینامیکی مدل‌های تجهیزات سطح الارضی در رابطه با روابط هیدرولیکی، ازجمله ویژگی‌های خط لوله، فشار تعادلی منیفولد، حداکثر میزان تحویل دهی سیستم، و انتخاب فشار مناسب جداکننده را نشان می‌دهد. این مطالعه یک توصیف تکمیلی از ریاضیات مدل تجهیزات سطح الارضی را برای تسهیل استفاده روابط هیدرولیکی در مدل‌سازی و توسعه شبیه‌سازهای تجهیزات سطح الارضی ارائه می‌کند.

واژه‌های کلیدی: تجهیزات سطح الارضی، کوپل کردن، رابطه هیدرولیک، فشار سر چاه

Laboratory Study Water-in-Oil Emulsion Performance of Iran Oil Reservoir

Yousef Amraei Astani[1*], Siamak Baharvand[2], Kobra Mirbeik Sabzevari[2]

1. Young Researchers and Elite Club, Department of Petroleum Engineering, Khorramabad Branch, Islamic Azad University, Khorramabad, Iran
2. Department of Geology, Khorramabad Branch, Islamic Azad University, Khorramabad, Iran.

Corresponding Author Email: amraeiyousef@gmail.com

ABSTRACT:

the chemical method of demulsification using a demulsifier is one of the most widely used methods to remove these emulsions.In this article, we are dealing with the laboratory investigations in one of Iran's oil reservoir, the effective factors for removing the emulsion with the demolition fire chemical.

The results of the laboratory show that the most important factor to increase the efficiency of the demolisher is the time required to mix this chemical with oil.In the initial times of 5 and 10 minutes, the results showed that the atmosphere was not activated and no water was separated from the oil, and the emulsion still remained, with the passage of time, after 20 minutes, some water was separated from the oil and the emulsion decreased. In order to use Demolition Fire, a special laboratory test must be done, which was achieved in a timely manner.

The second case is that the results show that no water is separated from the oil at concentrations of 10, 20, 30 PPM, but at 40, 50 PPM, water is separated from the oil, so the optimal injection rate of the demulsifier for the respective tank should be obtained.

Keywords: *Laboratory Test.Water-in-oil emulsion, Emulsion Performance, Reservoir oil*

1.Introduction

Water-in-oil emulsions are formed during production of crude oil, which is often accompanied by water. Under the production conditions, a proportion of this water is usually intimately dispersed throughout the crude oil as small droplets. In order to minimize the production problems related to crude oil emulsions and environmental concerns, petroleum operators need to prevent the formation of or break down these emulsions. The emulsification of water in oil is normally difficult due to the immiscibility between these two liquid phases. However, shear mixing imposed on the fluids during production and the existence of natural surfactants in the petroleum's composition contribute to formation of such emulsions (Sjoblom et al., 2005; Ramalho et al., 2010). Naturally occurring emulsifiers are concentrated in the higher-boiling polar fraction of the crude oil (Jones et al., 1978; Strassner, 1968; Kimbler et al., 1966; Borba, 1990; Kokal and Aljuraid, 1999; Svetgoff, 1989; Eley et al., 1998). These include asphaltenes, resins, and oil-soluble organic acids (e.g. naphthenic, carboxylic) and bases, which are the main constituents of the interfacial films surrounding the water droplets and that provide emulsion stability.

Asphaltenes are dark brown to black friable solids with no definite melting point. They consist of condensed aromatic sheets with alkyl and cyclic side chains and heteroatoms (nitrogen, oxygen, sulfur) and trace metals like vanadium and nickel scattered throughout (Daaou et al., 2009). These molecules can have 30 or more carbons, and they are usually considered to be the heaviest and the most polar components of the petroleum, but recent work shows that the average molecular weight of asphaltenes extracted with n-heptane is about 750 g/mol (Groezin and Mullins, 2007) and surprisingly, lower values (around 400 g/mol) have also been found (Honse et al., 2012). They are characterized by a relatively constant hydrogen/carbon ratio of 1.15 with a specific gravity near one; however, the nature of asphaltenes in crude oil is still a subject of debate. Asphaltenes are believed to exist in the oil as a colloidal suspension and to be stabilized by resins adsorbed on their surface (Leontaritis and Mansoori, 1998).

In this regard, the resins act as peptizing agents for asphaltenes and together form clusters called micelles. These micelles or colloids contain most of the polar material found in the crude oil and possess surface-active properties (interfacial active material). They in turn result from sulfur, nitrogen, oxygen, and metal-containing entities in asphaltene molecules that form polar groups such as aldehydes, carbonyls, carboxylic acids, amines, and amides, and play a key role in stabilizing emulsions. Resins are complex high-molecular-weight compounds that are not soluble in ethylacetate but soluble in n-heptane. It appears that the asphaltene-resin ratio in crude oil is responsible for the type of film formed (solid or mobile) and, therefore, is directly linked to the stability of the emulsion (Strassener, 1968; Borba, 1990).

There are numerous parameters that contribute to the stability of the interfacial film and as a result to emulsion stability, such as water pH and the additive content (Poteau et al., 2005; Fortuny et al., 2007; Daaou et al., 2011), but these effects show different behavior for various oil origins (Strassner, 1968; Pathak and Kumar, 1995; McLean and Kilpatri. ck, 1997a; Goldszal et al., 2002). For example, Daou et al. (2011) studied the effect of pH on Algerian crude oil emulsions and suggested that a neutral medium is more efficient than an acidic or basic environment for stabilizing the emulsions. Fortuny et al. (2007) studied the effects of salinity, temperature, water content and pH on the stability of crude oil emulsions based on microwave treatment and showed that, in emulsions containing high water contents, the rate of demulsification is high, except when high pH and salt content were simultaneously involved. Additionally, Moradi et al. (2011) studied the impact of salinity on crude oil/water emulsions by measuring the droplet-size distribution visualized by an optical microscopy method, and found that emulsions are more stable at lower ionic strength of the aqueous phase.

In the present study, the focus is on the investigation of the effect of pH values, temperature, salinity and alcohol modifiers on the stability of an Iranian crude oil emulsion. In addition, the influence of a wide range of chemical demulsifiers on destabilization of the emulsion is studied in order to better understand the water-in-oil emulsion behavior. Qualitec 4, an experimental design software, was used

to achieve an optimized formulation for water separation. These experiments were done by bottle test method, which is the most common method for evaluating the amount of water separated from water-in-oil emulsion (Mat, 2006).

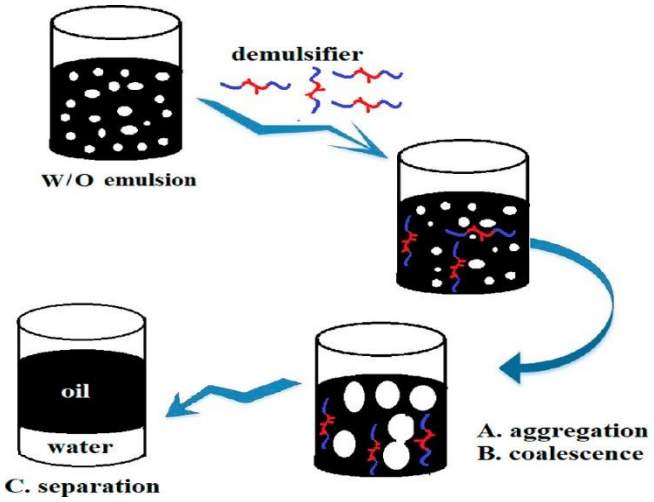


Fig 1-Demulsifier Mechanism

1.1 Corrosionpedia Explains Demulsifier

Demulsifiers are fuel additives and a category of specialty chemicals that separate emulsions (such as water in oil). Fossil fuel made from a reservoir tends to become mixed with either natural formation water or mixed formation and injection water. This made mixture is termed an oil and water emulsion. It is crucial that the fossil oil is expeditiously separated from the water to permit dry oil to be exported and clean water to be discharged, thus increasing fossil fuel value and minimizing operational prices.

The severity of the emulsion and the benefits of separating it depends on several factors, including:

- Properties of the fossil fuel
- Production temperature
- Distance between reservoir and topsides
- Degree of agitation between reservoir and extractor
- Presence of solids and/or natural surfactants that act to stabilize the emulsion

The most common technique of breaking emulsions is with the utilization of demulsifying/desalting chemicals. These chemicals act on the emulsion by:

- Flocculation of oil droplets
- Dropping of the water
- Coalescence of water droplets

Demulsifier choice is mostly performed by the bottle test method. When field conditions change over time, it is essential to optimize demulsifier performance on a regular basis.

Commercially available demulsifier formulations are typically a mixture of two to four different chemistries, in carrier solvent(s) such as xylene, heavy aromatic naptha (HAN), isopropanol, methanol, 2-ethylhexanol or diesel.

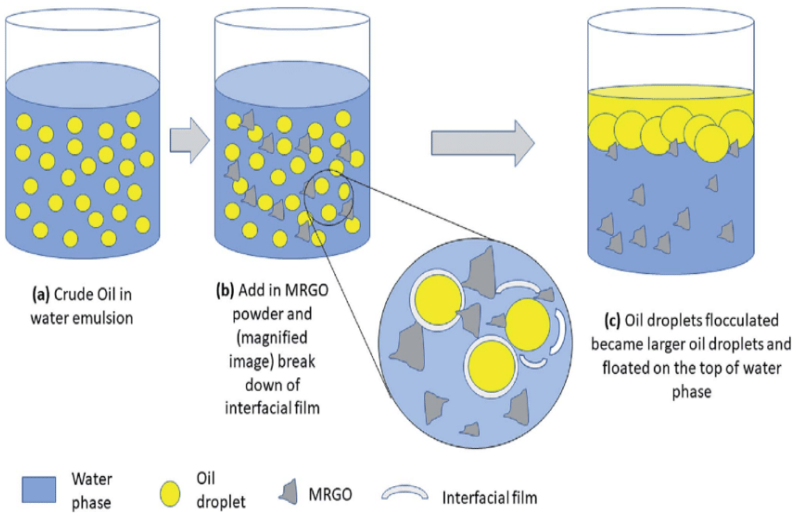


Fig 2-EmulsionMechanism

1.2 Statically analysis

Overdosing of the chemical can result in enhanced stability of the emulsion, leading to rag layers or pads inside the separators. This is a severe problem because it worsens with increased demulsifier costs. It can be difficult to determine that there is demulsifier overdosing at a treatment facility. One way to reduce overdosing is to conduct field-optimization tests periodically to determine optimum demulsifier rates. These tests are done by going through a series of demulsifier rates at the treatment facility and monitoring the product crude and water characteristics. These trials provide the best demulsifier rates for the facility. A better way to optimize demulsifier rates is by installing automated or semiautomateddemulsifier control systems. The control systems receive input from sensors in the treatment facility and take action to increase or decrease the demulsifier rates. The sensors monitor:

- Grid voltages in the dehydrator and desalter
- Emulsion layer inside the separator (monitoring through interface levels)
- Crude and water quality
- Operating temperature

The controller can also inject additional demulsifier into the separator inlet during upset conditions to minimize their impact. An automatic controller should always be searching for the minimum demulsifierusage.Dehydration chemicals, or demulsifiers, are chemical compounds that are widely used to destabilize, and assist in coalescence of, crude-oil emulsions. This treatment method is popular because the chemicals are easily applied, usually are reasonable in cost, and usually minimize the amount of heat and settling time required. The chemical counteracts the emulsifying agent, allowing the dispersed droplets of the emulsion to coalesce into larger drops and settle out of the matrix. To work, demulsifiers:

- must be injected into the emulsion
- must mix intimately with the emulsion and migrate to all the protective films surrounding all the dispersed droplets
- must displace or nullify the effect of the emulsifying agent at the interface

For the oil and water to separate, there must also be a period of continual, moderate agitation of the treated emulsion to produce contact between and coalescence of the dispersed droplets, as well as a quiet settling period.

1.3 Selection

The demulsifier should be selected with all functions of the treating system in mind. If the process is a settling tank, a relatively slow-acting demulsifier can be applied with good results. On the other hand, if the system is an electrostatic process in which some of the flocculation and coalescence is accomplished by the electric field, a quick-acting demulsifier is needed or the demulsifier might need to be added farther upstream (preferable). The time required for demulsifier action in a vertical emulsion treater normally is between that in a settling tank and that in an electrostatic treater. As field conditions change and/or the treating process is modified, the chemical requirements might change. Seasonal changes can cause paraffin-induced emulsion problems. Well workovers might change solids content, which can alter emulsion stability. Thus, no matter how satisfactory a demulsifier is, it cannot be assumed to be satisfactory over the life of the field. Applying heat to an emulsion after a demulsifier has been mixed with it increases the chemical's effectiveness by reducing the emulsion viscosity and facilitating more intimate chemical/emulsion mixing. Chemical reaction at the oil/water interface happens more rapidly at higher temperatures.

1.4 Injection

Where the demulsifier is injected into the emulsion is important. It should be injected into the emulsion and mixed so that it is evenly and intimately distributed throughout the emulsion when the emulsion is heated, coalesced, and settled in the treating system. It also should be injected in a continuous stream, with the chemical volume directly proportional to the emulsion volume.

2. Laboratory test of the performance of suspending chemicals

The experiment was carried out in such a way that at first, the amount of 10, 20, 30, 40 and 50 ppm of the desired suspension breakers was added to the selected oil sample (well NO :16) and then the collection was placed in a water bath. 45 degrees are placed for 20 minutes and every 5 minutes the water percentage and BS&W percentage separated from the sample are recorded. After that, the samples were placed in a centrifuge for 10 minutes at a speed of 1500 RPM and finally the maximum percentage of water and BS&W separated from them was also recorded. After completing the test at a concentration of 50 ppm of each of the suspension breakers, the salt content of the oil sample was also measured and recorded. This test was performed according to the current instructions and the efficiency of each mode was calculated.

Table 1. Concentration10 ppm

Time(min)	DEMULSFIRE- ENERGY SEMNAN DDH-9689I	
	Volume of SeparatedBS&W(cc)in100ccOil	Percentage of BS & W Separated from Total BS&W Vol. %
5	0	0.00%
10	0	0.00%
15	0	0.00%
20	0	0.00%
Total	0.9	100.00%

Table 2. Concentration20 ppm

Time(min)	DEMULSFIRE- ENERGY SEMNAN DDH-9689I	
	Volume of SeparatedBS&W(cc)in100ccOil	Percentage of BS & W Separated from Total BS&W Vol. %
5	0	0.00%
10	0	0.00%
15	0	0.00%
20	0	0.00%
Total	1	100.00%

Table 3. Concentration30 ppm

Time(min)	DEMULSFIRE- ENERGY SEMNAN DDH-9689I	
	Volume of SeparatedBS&W(cc)in100ccOil	Percentage of BS & W Separated from Total BS&W Vol. %
5	0	0.00%
10	0	0.00%
15	0	0.00%
20	0.1	9.09%
Total	1.1	100.00%

Table 4. Concentration40 ppm

Time(min)	DEMULSFIRE- ENERGY SEMNA DDH 9689I	
	Volume of SeparatedBS&W(cc)in100ccOil	Percentage of BS & W Separated from Total BS&W Vol. %
5	0	0.00%
10	0	0.00%
15	0	0.00%
20	0.15	10.71%
Total	1.40	100.00%

Table 5. Concentration50 ppm

Time(min)	DEMULSFIRE- ENERGY SEMNAN DDH-9689I	
	Volume of SeparatedBS&W(cc)in100ccOil	Percentage of BS & W Separated from Total BS&W Vol. %
5	0	0.00%
10	0.1	5.88%
15	0.15	8.82%
20	0.2	10.76%
Total	1.7	100.00%

3. Discusion

fields, and the results of the laboratory show that no water is separated from the oil in short periods of time such as 5 and 10 minutes, and as time increases, more water is separated from the oil.On the other hand, according to the results of the laboratory at low concentrations of demulsifier (10, 20, 30 PPM), no water has been separated from the oil, the minimum injection rate is 40 PPM to be able to separate the water with the oil.

Acknowledgments

In the process of oil production and extraction, the crude oil extracted from the well is accompanied by significant amounts of water, sludge and other compounds. Natural emulsifying agents present in crude oil such as resins and asphaltenes cause a large part of this water to form a stable oil emulsion together with crude oil. Every year, millions of tons of oil emulsions are created following oil extraction. These emulsions cause many problems in various fields, especially in the oil industry, so their removal is of special importance in this industry. In recent decades, removing these emulsions and dewatering extracted crude oil has become one of the serious challenges in the oil industry, in such a way that it is necessary to know the structure of oil emulsions and the factors affecting it.The studies conducted in this article show that in order to remove the emulsion formed by using the demolition chemical before injection, the following laboratory test should be performed according to the oil in the existing tank.

1. To obtain the optimal amount of time for mixing the demulsifier with the available oil, which achieved the highest efficiency of the demulsifier.
2. The optimal amount of PPM for Demosphere injection should be obtained with a similar process, because a small amount of injection does not affect the emulsion, and an excessive amount is also not economical from a financial point of view.

References

[1]. Kokal, S. and Wingrove, M. 2000. Emulsion Separation Index: From Laboratory to Field Case Studies. Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, 1-4 October 2000. SPE-63165-MS. http://dx.doi.org/10.2118/63165-MS.

[2]. Kokal, S. and Al-Juraid, J. 1999. Quantification of Various Factors Affecting Emulsion Stability: Watercut, Temperature, Shear, Asphaltene Content, Demulsifier Dosage and Mixing Different Crudes. Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, 3-6 October 1999. SPE-56641-MS. http://dx.doi.org/10.2118/56641-MS.

[3]. Kokal, S., Al-Yousif, A., Meeranpillai, N.S. et al. 2001. Very Thick Crude Emulsions: A Field Case Study of a Unique Crude Production Problem. Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, 30 September-3 October 2001. SPE-71467-MS. http://dx.doi.org/10.2118/71467-MS.

بررسی آزمایشگاهی عملکرد امولوسیون در یکی از مخزن نفتی ایران

یوسف امرایی آستانی[۱*]، سیامک بهاروند[۲]، کبری میربیک سبزواری[۳]

۱. باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، گروه مهندسی نفت واحد خرم‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، خرم‌آباد، ایران
۲. گروه زمین‌شناسی، واحد خرم‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، خرم‌آباد، ایران

ایمیل نویسنده مسئول:amraeiyousef@gmail.com

چکیده:

یکی از مشکلات بزرگ صنعت نفت در عصر حاضر دمولسیفیکاسیون مؤثر امولسیون‌های نامطلوب آب در نفت است که در طی مراحل مختلف پالایش نفت خام ایجاد می‌شوند. در این مقاله به بررسی‌های آزمایشگاهی در یکی از مخازن نفتی ایران، عوامل تأثیرگذار جهت حذف امولسیون با ماده شیمیایی دمولیسی فایر می‌پردازیم. نتایج آزمایشگاه نشان می‌دهند که مهم‌ترین عامل جهت افزایش راندمان دمولیسی فایر مدت‌زمان لازم جهت مخلوط شدن این ماده شیمیایی با نفت می‌باشد .در زمان‌های اولیه ۵ و ۱۰ دقیقه نتایج نشان داد که دموسفایر فعال نشده و هیچ آبی از نفت جدا نشده است و همچنان امولسیون پابرجاست، با گذشت زمان بعد از ۲۰ دقیقه مقداری آب از نفت جدا می‌شود و امولسیون کاهش میابد.لذا در هر میدان نفتی، جهت استفاده از دمولیسی فایر باید تست آزمایشگاهی مخصوص آن انجام شود که به زمان بهینه دست یافت. مورد دوم اینکه نتایج نشان می‌دهد که در غلظت‌های 10,20,30 PPM تزریق دمولیسی فایر هیچ‌گونه آبی از نفت جدا نمی‌شود ولی در 40,50 PPM آب از نفت جدا می‌شود، لذا می‌بایستی مقدار ریت تزریق بهینه دمولسفایر برای مخزن مربوطه نیز به دست آورد.

واژه‌های کلیدی: آنالیز آزمایشگاهی، امولسیون بین نفت- آب، عملکرد امولسیون، مخزن نفتی

Experimental Study on Viscosity Reduction of Iranian Heavy Export Crude Oil by Using Imidazolium Based Ionic Liquids Supported On ZIF-8 Organic Framework

Ali Asghar Pasban[1,2*], Alireza Asghari[1] , Ali Akbar Miran Beigi[2], Maryam Rajabi[1]

1. Department of Chemistry, Semnan University, Semnan, Iran
2. Research Institute of Petroleum Industry, West Boulevard of Azadi Sport Complex, Tehran, Iran.

Corresponding Author Email: aapasban@semnan.ac.ir

ABSTRACT:

Chemical - Thermal Technology is used to upgrade the quantity and to decrease the viscosity of Iranian extra-heavy crude oil in atmospheric pressure. In this present work, Ex-situ preparation of [OMIM][NTf2]-ZIF-8 (IL@ZIF-8) nanostructures were performed solvothermally by using an oil-soluble long chain Ionic Liquids, [OMIM][NTf2] and a zeolitic imidazolate framework, ZIF-8. This complex was used in thermal cracking of heavy oil as a chemical additive. Injection of a little amount of the IL@ZIF-8 to extra-heavy oil caused to produce gaseous compounds, naphtha, middle distillates, lubricating oil and tar. The viscosity measurement results show an evident viscosity reduction by 91% for extra-heavy oil after chemical-thermal cracking at 370°C during maximum 120 min. The technique is ideally suited for cracking extra-heavy Iranian Crude oils such as Nowrooz-Soroosh oilfields. To the best our knowledge, no report was found about chemothermally cracking heavy crude oils especially by using IL@ZIF-8 metal organic frameworks.

Keywords: *IL@ZIF-8, Extra-heavy export crude oil, Chemical-Thermal cracking, Atmospheric Pressure, Ionic Liquids, Viscosity Reduction*

1. Introduction

Due to the high consumption of light crude oil in recent years in the world and the decrease in their production rate, oil companies are forced to use recent more sources of heavy crude oil. Because of progress in the use of heavy oil upgrading technologies, refiners able to refine heavy crude oils in refineries separately or by mixing with light crude oils [1,2]. According to the US Energy Informaion Administration, Iran holds some of the world's largest deposits of proved oil and natural gas reserves, ranking as the world's third-largest oil and second-largest natural gas reserve holder in 2021. At the end of 2021, Iran accounted for 24% of oil reserves in the Middle East and 12% in the world [3].

Iranian heavy and extra-heavy crude oil resivior widely existing in Khozestan province and Persian Golf. The physcochemical properties of the heavy crude oil vary in each region. In the particular case, they present the following characteristics: specific gravity between 0.922-1.000, API gravity around 10-22, polycyclic aromatics and high amounts of asphaltenes (8-25 wt%) and resins (12-40 wt%), hetroatoms contaminants such as sulfur (3.0-5.0 wt%), nitrogen (0.2-0.8 wt%) and metals (Ni + V, 100-500 ppm) [4].

Due to the high viscosity of heavy and extra-heavy crude oil, a lot of friction is created between the crude oil and the pipe wall during their transportation. During the transportation of such crude oil, a large pressure drop occurs in the pipeline, and it will not be possible to transport them with normal equipment. Currently, the pipeline transportation of extra-heavy and heavy oil often adopts heating systems or other technologies like blending light crude oil and watering chemical emulsification [5].

Owing to many limitations in Process, operation and material providing such as restrictions in local light oil resources, capital and operating cost, limited space in offshore platforms, environmental reasons and pollution control and other conditions, transportation technolgies often cannot be widely applied [6].

Thermal cracking and heating technology is a popular method to reduce the viscosity of heavy crude oil due to its easy operation and low investment. Thermal cracking reaction usually occurs when the feed is heated to a uncertain temperature (above 400^{o}C), producing light oil product [7]. Thermal cracking at high temperature can cause many problems such as high fouling, asphaltenes participation, coke formation and low liquid yeilds [8]. Recently, many efforts have been made to control coke in thermal technologies using nanocatalysts, hydrogen donor compounds or a mixture of hydrogen and nanocatalyst, However the use of organic metal framework has been scarcely studied [9]. Metal organic frameworks (MOFs) are new class of crystalline prous compounds which are formed from metal containing nodes and organic bridges. Therefore, MOFs have a large potential for usage in different application areas. Namely, gas storage and separation, catalysis, chemical sensing, construction of advanced nanotechnology devices [9]. Zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) are a new type of crystaline porous materials which is a subclass of MOFs [10]. Also it has a high surface area of 1300-1600 m2/g and can be good candidates to reduce the reaction temperature and reduce the heavy oils viscosity. Encapsulating IL in MOFs can reduce the amount of IL required and the viscosity [11,12]. In the present work, usage ZIF-8 and IL @ and extra-heavy oil, thermal cracking was performed on heavy at atmospheric pressure under optimal conditions. The conversion results on cracking heavy oil showed higher yield of gaseous and light products in comparison with extra-heavy oil or IL only. For example the viscositybreduction for ZIF-8 and IL@ZIF-8 were obtained 63.6 and 90.2 %, respectively. While this quantities with and without IL similarly were obtained 33.8 and 39.8 %, respectively.

2. Expremintal

2.1 Materials and methods

The synthesis was carried out employing commercial materials from Merck; Zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO3)2,99.9%), 1and 2-methy limidazole, deionized (DI) water were all purchased and used for the synthesis of ZIF-8 without further purification. 1-cholorooctane, Lithium bis

(trifluoromethanesulfonyl), Diethyl ether purchased and used for synthesis of 1-octhyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide as a lipophilic Ionic liquid.

The Iranian extra-heavy crude oil (soroosh) was provided from Iranian offshore oil & gas company. The specification of this heavy feedstock is summarized in Table 1.

Table 1. The physical parameters of Soroosh export crude oil

Sp.Gr@15.56/15.56°C	API	KinematicViscosity @10°C	KinematicViscosity@20 °C	KinemacViscosity @50 °C	Asphaltenes	PourPoint
---	°API	cSt	cSt	cSt	wt%	°C
0.9451	182	4097	1403	284.3	10.6	-21

To reduce the viscosity of extra heavy oil, thermal treatment was performed in two stages. The heavy crude oil was prepared by laboratory atmospheric and vacuum distillation at an equivalent atmospheric cutting temperature of 515 °C. The system was cooled to less than 100°C and the content was weighed and kept for further experiments. For each experiment, 0. 3-0. 5 wt% of ZIF-8 or IL@ZIF-8 and 100 g of the residue (515 °C +) sample were charged gradually into the flask and mixed with stirrer. content was treated at mild thermal condition at 370-400°C for 120 min in distillation system in atmospheric pressure. Subsequently, the treated material collected in secound stage were blended with liquid products from first stage and were collected for further tests.

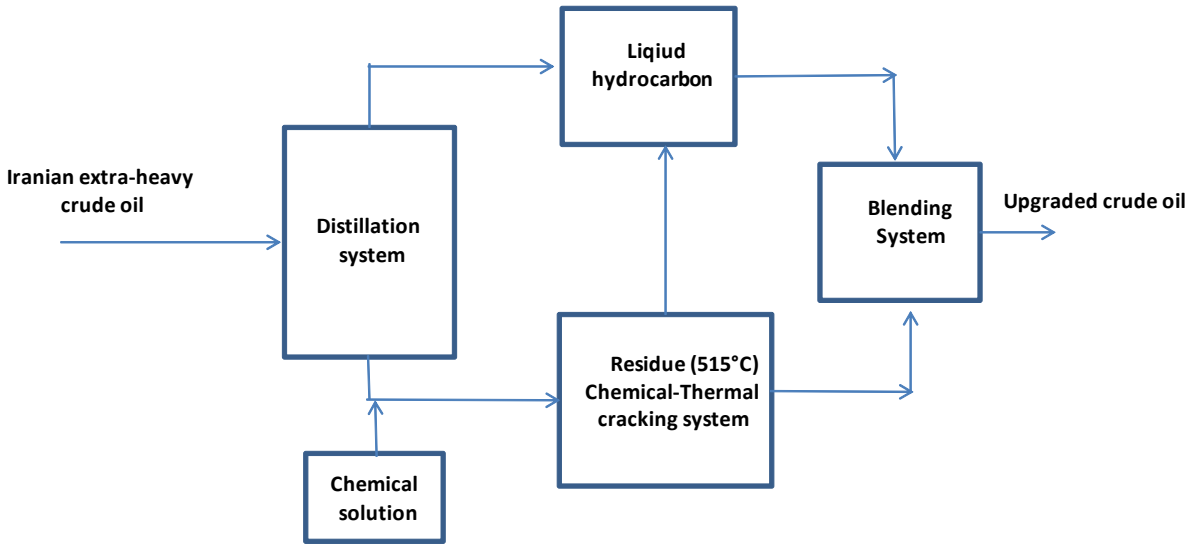


Fig 1- The chemical-thermal cracking system

3. Results and discussion

The main idea of this research was thermal cracking using mild heat and temperature below 400 °C through MOFs material, First, crude oil fractions are separated using true boiling point (TBP) distillation up to a temperature of 515 °C, and the residue is mixed with ZIF-8 and IL@ZIF-8 separately and cracked again in distillation system in atmospheric pressure.
In this work, first, thermal cracking was performed on residue without additive. The time of all experiments is about 60 to 120 minutes. When the device was reached to 400°C and turned off, no liquid

product was produced. After cooling and weighing the residue, material balance shows only 2.96 wt% of gaseous material was produced. Product oil was obtained by reacting residue over ZIF-8, IL and IL@ZIF-8 respectively in atmospheric pressure without using steam or nitrogen atmosphere.

Material balance of residue with and without additive after thermal cracking showed in Table 2. All additive had effect on thermal cracking, but the amount of ionic liquid/ ZIF-8 effect was higher than ZIF-8 and IL. A trend of additive effects on thermal cracking as follow, (residue)<(IL+ residue)<(ZIF-8+ residue)<(IL@ZIF-8+ residue). The Viscosity reduction results of virgin residue showed in Figure 2, the use of MOFs, in addition to increasing gaseous and light products, has also reduced the viscosity of the product by at least 90%. All viscosity measurements were obtained by Brookfield DV.III ULTRA (USA) at 135°C and at the constant shear rate of 50 rpm. Amount of 10-13 g of the sample was transfered into the container and appropriate spindle was connected to the instrument for all samples. A mean of triplicate measurements was reported as the final viscosity.

Table2. Material balance after thermal cracking

No	Stream.	Virgin residue (Feed)	Feed + IL	Feed + ZIF-8	Feed + IL@ZIF-8
1	Feed (wt%)	100.00	99.70	99.70	99.50
2	Catalyst (wt%)	---	0.30	0.30	0.30
3	Products				
3.1	Gaseous (wt%)	2.96	3.31	4.20	5.31
3.2	*Liquids (wt%)	----	5.23	14.10	17.70
3.3	Bitumen (wt%)	97.04	91.46	81.70	76.99

***Liquid contains Naphtha+ Middle Distillate, vacuum diesel and Lubricating oil**

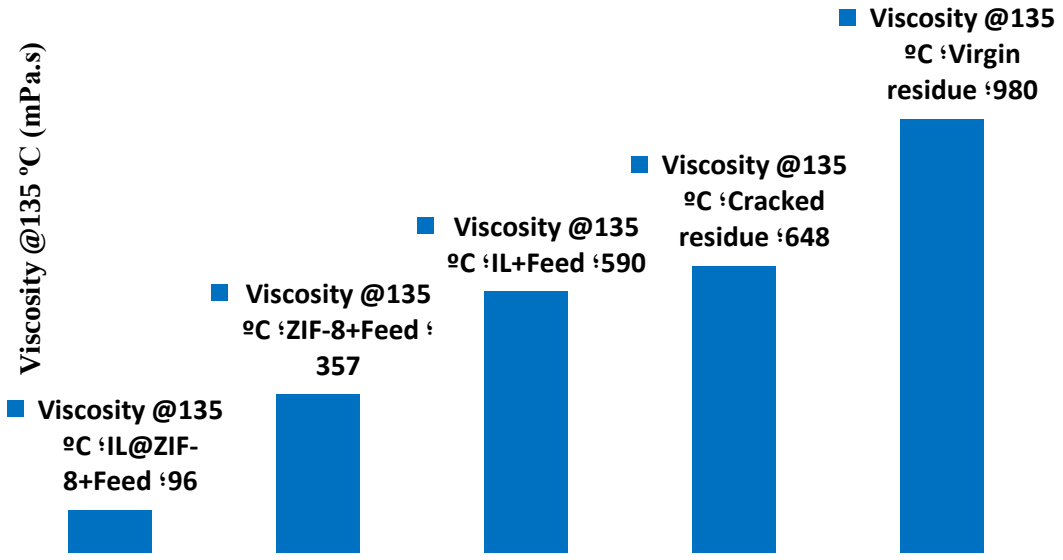


Fig 2- Viscosity reduction comparison in thermal and catalytic upgrading runs with the presence of IL, ZIF-8 and IL@ZIF-8.

4. Conclusions

In this work, the viscosity reduction of a typical Iranian extra-heavy oil was investigated. The expermental results of extra-heavy crude oil viscosity reduction performed in the true boilling distillation system indicate that when no ZIF-8 and IL@ZIF-8 are added, the viscosity of extra-heavy oil decreases with the thermal cracking is not large and maximum viscosity reduction rate is only 33.8%. after adding ZIF-8 and IL@ZIF-8 with mass fraction of 0.3, the viscosity reduction rate of extra-heavy oil increase to 63.6 and 90.2 %, respectively. The addition of ZIF-8 and IL@ZIF-8 have an important function in viscosity reduction of exta-heavy oil with thermal cracking. In addition this MOFs can effectively reduce the large molecular structure, reduce the viscosity and upgrade the quality of extra-heavy crude oil.

Acknowledgements

The upgrading and viscosity reduction experiments were all performed in Department of Chemistry, Semnan University and Research Inistitute of Petrolume Industry (RIPI) laboratories. The authors are thankful to Semnan university and (RIPI) for their support.

References

[1]. Zhao, F., Liu, Y., Lu, N., Xu, T., Zhu, G. and Wang, K.," A review on upgrading and viscosity reduction of heavy oil and bitumen by underground catalytic cracking", Energy Reports., 7, 4249–4272 (2021).

[2]. Chen, G., Zhou, Z., Shi, X., Zhang, X., Dong, S., and Zhang, J.,"Synthesis of alkylbenzenesulfonate and its behavior as flow improver in crude oil", Fuel., 288, 119644 (2021).

[3]. U.S. Energy information administration.,"Country analysis executive summary: Iran" (2022)

[4]. Morelos-Santos, O., Reyes de la Torre, A.I., Schacht-Hernandez, P., Portales-Martinez, B., Soto-Escalante, I., Mendoza-Martinez, A.M., Mendoza-Cruz, R., Velazquez-Salazar, J.J., and Jose-Yacaman, M.,"NiFe2O4 nanocatalyst for heavy crude oil upgrading in low hydrogen/feedstock ratio", Cat. Today., 12517 (2019)

[5]. Hanyong, L., Kexin, C., Ling, J., Leilei, W., and Bo, Y.," Experimental study on the viscosity reduction of heavy oil with nanocatalyst by microwave heating under low reaction temperature", J. Pet. Sci. Eng., 177, 374-382 (2018).

[6]. Chen, G., Zhou, Z., Shi, X., Zhang, X., Dong, S., and Zhang, J.,"Synthesis of alkylbenzenesulfonate and its behavior as flow improver in crude oil", Fuel., 288, 119644 (2021).

[7]. Chen, Q., Shan, Y., Liu, H., and Zhao, B.,"Upgrading of Venezuela extra-heavy oil vacuume residue by two-step thermal treatment", Pet. Sce. Tech., (2019).

[8]. Razavian, M., and Fatemi, S.,"Catalytic evaluation of metal azolate framework-6 in pristine and metal doped modes in upgrading heavy residual fuel oil", J. Anal. Appl. Pyrolysis., 156: 105093.

(2021).

[9]. Glowniak, S., Szczesniak, B., Choma, J., and Jaroniec, M.,"Mechanochemistry: Toward green synthesis of metal-organic frameworks", Materials Today., 46, 109-24 (2021).

[10]. Jian, M., Liu, B., Liu, R., Qu, J., Wang, H., and Zhang, Z., "Water-based synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 with high morphology level at room temperature", RSC. Adv. 5, 48433-41 (2015).

[11]. Taheri, M., Bernardo, ID., Lowe, A., Nisbet, DR., and Tsuzuki, T., "Green full conversion of ZnO nanopowders to well-dispersed zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanopowders Via a stoichiometric mechanochemical reaction for fast dye adsorption", Cry. Gr. Design. 20, 4, 2761-73 (2020).

[12]. Hazrati, N., Abdouss, M., Miran Beigi, A. A., Pasban, A. A., and Rezaei, M.,"Physicochemical properties of long chain alkylated imidazolium based chloride and Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids", J. Chem. Eng. Data. 62,10, 3084-94 (2017).

مطالعه آزمایشگاهی کاهش ویسکوزیته نفت خام سنگین صادراتی ایران با استفاده از چارچوب‌های آلی- فلزی

علی‌اصغر پاسبان[۱و۲*]، علیرضا اصغری[۱]، علی‌اکبر میران بیگی [۲] ، مریم رجبی[۱]

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
۲. پژوهشکده توسعه فناوری‌های پالایش و فراورش نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: aapasban@semnan.ac.ir

چکیده:

برای ارتقاء کیفیت و کاهش ویسکوزیته نفت خام فوق سنگین ایران از فناوری شیمیایی - حرارتی در فشار اتمسفر استفاده شده است. در کار حاضر، با استفاده از مایعات یونی و شبکه آلی فلزی روی نانوساختارهای آلی فلزی مایع یونی به روش حلال گرمایی تولید و در کراکینگ حرارتی نفت فوق سنگین به‌عنوان یک افزودنی شیمیایی استفاده شده است. تزریق مقدار کمی از آن به نفت خام فوق سنگین باعث افزایش تولید ترکیبات گازی، نفتا، برش میانی، روغن روان کننده و ترکیبات سنگین در کراکینگ حرارتی در فشار اتمسفریک شده است . نتایج اندازه‌گیری ویسکوزیته کاهش ۹۱ درصدی ویسکوزیته را برای نفت خام فوق سنگین پس از کراکینگ شیمیایی-حرارتی در دمای ۳۷۰ درجه سانتی‌گراد طی حداکثر ۱۲۰ دقیقه را نشان می‌دهد. این تکنیک برای کراکینگ نفت خام‌های بسیار سنگین ایران مانند میدان‌های نفتی نوروز – سروش بسیار مناسب است. تاکنون در مورداستفاده از چارچوب‌های آلی فلزی مایع یونی برای کاهش ویسکوریته نفت فوق سنگین مقاله‌ی تاکنون ارائه نشده است.

واژه‌های کلیدی: نفت خام فوق سنگین، مایعات یونی، شبکه‌های آلی-فلزی مایع یونی، کراکینگ شیمیایی-حرارتی، فشار اتمسفریک، کاهش ویسکوزیته

Synthesis of Novel Porous KBi_6O_9Br-Bi_2O_3/AgBr Heterojunction for Boosting Photocatalytic Degradation of Toxic Dyes from Simulated Wastewater

Navid Gorouhi[1,2], Mohammad Haghighi[1,2*], Maryam Shabani[1,2], Carus Almasi Jaf[1,2]

1. Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.
2. Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

Corresponding Author Email: haghighi@sut.ac.ir

ABSTRACT:

A novel KBi_6O_9Br-Bi_2O_3/AgBr nanophotocatalyst was successfully synthesized by the precipitation method for boosting the photocatalytic degradation of stimulated wastewater solutions containing toxic dyes. Characterization of the photocatalyst was carried out by XRD and FESEM techniques. The XRD analysis confirmed the formation of the desired phases, and the FESEM analysis also demonstrated the sample's morphology. The fabricated nanophotocatalyst was used to degrade 10mg/l methyl orange (MO) and 50mg/l malachite green (MG) under simulated solar light. 95.1% and 50.3% degradation efficiency were achieved after 180min photocatalysis for MO and MG, respectively.

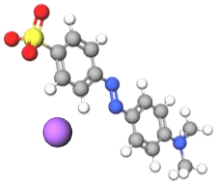
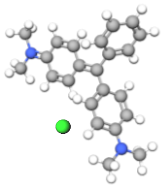
Keywords: *KBi_6O_9Br-Bi_2O_3/AgBr, Heterojunction, Nanophotocatalyst, Photocatalytic Process, Toxic Dyes, Water Treatment*

1. Introduction

The need for clean water is one of the most basic survival needs of all living species and is one of the most pressing concerns. Due to the entry of various pollutants, including industrial effluents, into water sources, access to clean water is only possible for a small population. Among dangerous chemicals, azo dyes are one of the most widely used in various industries such as textile, plastic, leather, and pharmaceutical [1]. These dyes are dangerous, toxic, and resistant to degradation due to their complex configuration [1]. Methyl orange (MO) and malachite green (MG) are two examples of azo dyes used in the textile industry for dyeing wool, cotton, silk, and rayon. The physicochemical properties of MO and MG are shown in Table 1. MG has exhibited adverse effects, including chromosomal fracture, reduced fertility, developmental abnormality, and other physiological problems in animals [2,3]. As a toxic anionic dye, methyl orange may result in eye irritation, nausea, diarrhea, and vomiting if swallowed [3,4]. Therefore, it is necessary to remove these dyes from the effluent before it is discharged into waterways to protect human health and the environment.

Photocatalysis has been demonstrated in previous research studies to be a suitable and eco-friendly method of degrading organic pollutants with complex structures[5]. In this research, a novel KBi_6O_9Br-Bi_2O_3/AgBr nanophotocatalyst has been applied to the degradation of MO and MG.

Table 1. Physicochemical properties of toxic dyes.

Dye	3D Chemical structure	Chemicalformula	Molecularweight(g/mole)	λ_{max}(n)
Methyl Orange		$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	327.33	465
Malachite Green		$C_{23}H_{25}ClN_2$	364.91	617

2. Experimental

To prepare 1g KBi_6O_9Br-Bi_2O_3, 3.18g $Bi(NO_3).5H_2O$ was dispersed into 60mL deionized water and mixed for 15min. Then, 0.8g KBr was added to the solution and mixed for another 15min. To the above solution, 1.4g sorbitol was added and heated at 75°C until 20mL had been achieved. The remaining solution was microwaved at 700W. The obtained gray powder was calcined at 550°C for 6h. Finally, the powder was rinsed with deionized water and dried at 110°C overnight.

Next, the synthesized KBi_6O_9Br-Bi_2O_3 in the previous step was dissolved in 100cc deionized water and mixed for 30min. 0.55g NaBr was added to the mixture and stirred for another 15min until solution A was formed. Next, 0.9g of $AgNO_3$ was dissolved in 50cc of deionized water and stirred to obtain solution B. Solution B was then added dropwise to solution A, and the mixture was allowed to age for 2h. Afterward, the powder was rinsed, filtered, and dried at 60°C overnight in a vacuum oven.

3. Results and discussion

3.1 Characterizations of Novel Porous KBi_6O_9Br-Bi_2O_3/AgBr Heterojunction

3.1.1 XRD Analysis

The XRD patterns of KBi_6O_9Br-Bi_2O_3/AgBr nanophotocatalyst are shown in Figure 1. All the peaks of the synthesized nanophotocatalyst are consistent with those of pure Bi_2O_3, KBi_6O_9Br, and AgBr. This indicates successful synthesis, accurate phase formation, and no impurities in the sample.

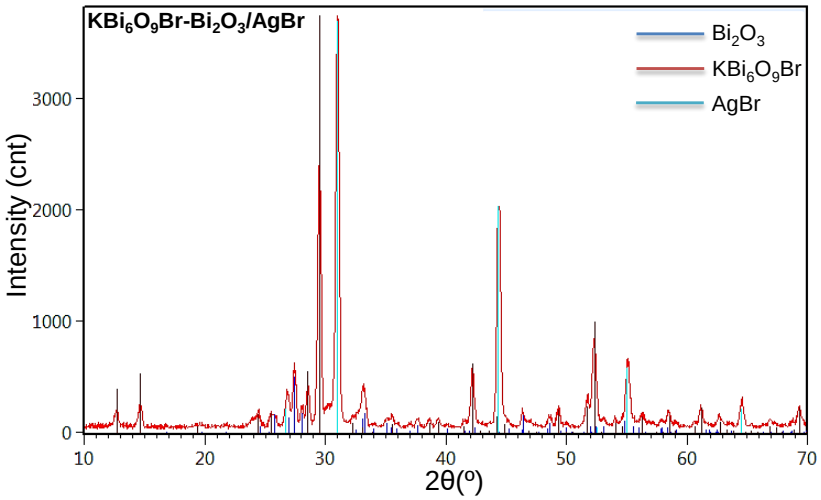


Fig 1- XRD pattern of porous KBi_6O_9Br-Bi_2O_3/AgBr heterojunction.

3.1.2 FESEM Analysis

Fig. 2 illustrates the FESEM analysis of the KBi_6O_9Br-Bi_2O_3/AgBr sample to determine its morphology. It can be seen that KBi_6O_9Br particles have a broad oval shape in which Bi_2O_3 and AgBr nanoparticles are positioned on their surface, forming a nanocomposite. The results of the textural surface analysis of the sample are presented in Fig. 3. By further magnifying the image, the AgBr particles appear on the uniform surface of KBi_6O_9Br, with a maximum height of 70 nanometers.

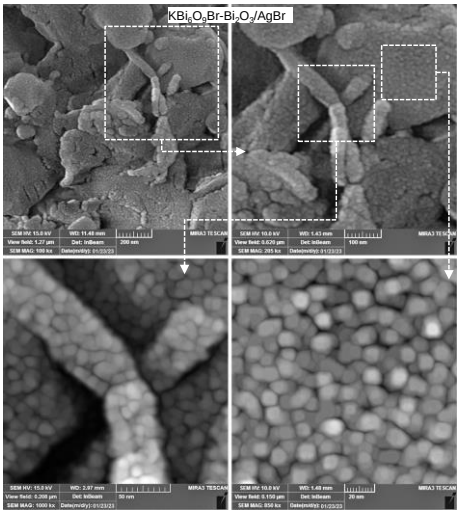


Fig 2- FESEM images of porous KBi_6O_9Br-Bi_2O_3/AgBr heterojunction.

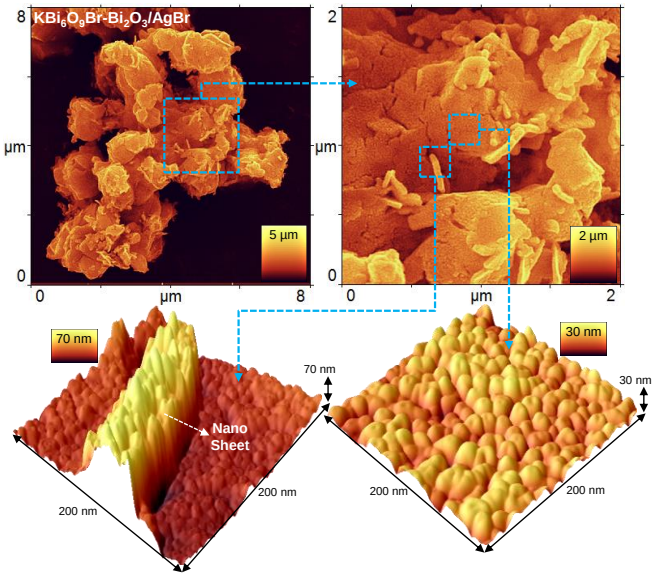


Fig 3- 3D texture analysis of porous KBi_6O_9Br-Bi_2O_3/AgBr heterojunction.

3.2 Studying Photocatalytic Process over Novel Porous KBi_6O_9Br-Bi_2O_3/AgBr Heterojunction

The photocatalysis operation was performed by KBi_6O_9Br-Bi_2O_3/AgBr nanophotocatalyst in two stages. Samples of 100 ml wastewater were prepared by pouring 10 and 50 mg/L of MO and MG into separate bakers. To achieve the adsorption-desorption equilibrium between pollutant and nanocatalyst, 1g/L of the nanocatalyst was poured into each container and stirred away from light for 30min. Following centrifugation, the sampled solutions were analyzed using a UV device (UV-1800, BRAIC, China). In the initial pH of the solution, with 1g/L nanocatalyst dosage, after 30min of mixing in the dark, the adsorption rates of 10mg/L MO and 50mg/L MG reached 11.6% and 44.7%, respectively.

Furthermore, Fig. 5 shows the wastewater photodegradation rate under 180min of simulated solar light irradiance, which reached 95.1% for 10 mg/L MO and 52.3% for 50 mg/L MG, demonstrating the excellent performance of the KBi_6O_9Br-Bi_2O_3/AgBr nanophotocatalysts.

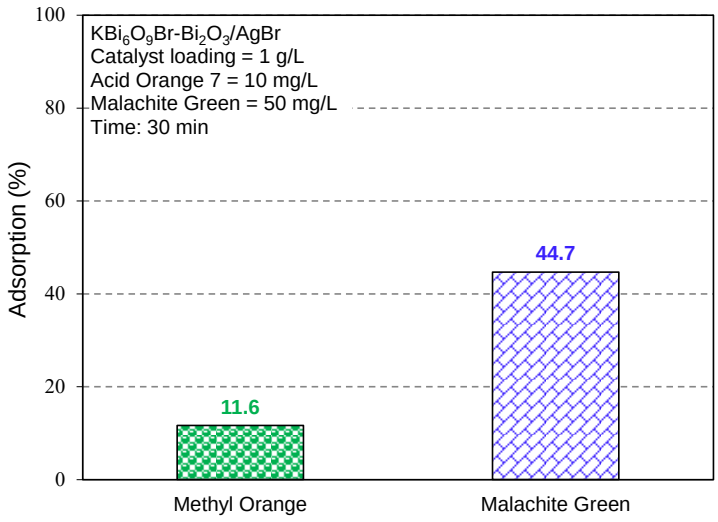


Fig 4- Surface adsorption of methyl orange and malachite green over porous KBi_6O_9Br-Bi_2O_3/AgBr heterojunction.

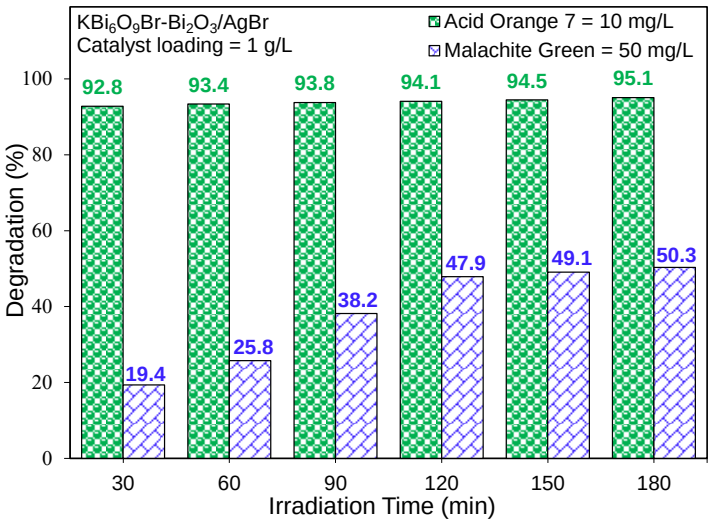


Fig 5- Photocatalytic degradation of methyl orange and malachite green over porous KBi_6O_9Br-Bi_2O_3/AgBr heterojunction.

4. Conclusions

A novel KBi_6O_9Br-Bi_2O_3/AgBr nanophotocatalyst with agglomerated clusters morphology was synthesized via precipitation method for photodegrading 10 and 50 mg/L of methyl orange (MO) and malachite green (MG) under simulated solar light irradiation for 180min. For the mentioned concentrations of MO and MG, 95.1% and 52.3% of photodegradation performance were achieved, respectively, showing excellent performance in the photolysis of toxic azo dyes. Several factors contribute to the high effectiveness of this nanocatalyst in eliminating dye contaminants, including its morphology, improvement of charge carrier recombination, and increase in electron-hole pair release.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge Sahand University of Technology for the financial support of the research and the Iran National Science Foundation for complementary financial support.

References

[1]. Hessam Addin Nadernia, Mohammad Haghighi, Maryam Shabani. (2022). Textural/structural evolution of cube/cauliflower-like MgSn(OH)6 nanophotocatalyst with excellent photocatalytic degradation of toxic dye pollutants, Ceramics International, Volume 48, Issue 12, 2022, Pages 17385-17399.

[2]. Srivastav, Ashvani & Roy, Dayalanand. (2018). International Journal of Fisheries and Aquatic Studies 2015; 2(6): 119-122 Effects of malachite green (Triarylmethane dye) and Pyceze (Bronopol) on the hematological parameters of a freshwater catfish Heteropneustes fossilis.

[3]. Khan, Tabrez Alam & Rahman, Rumana & Khan, Equbal Ahmad. (2017). Adsorption of malachite green and methyl orange onto waste tyre activated carbon using batch and fixed-bed techniques: isotherm and kinetics modeling. Modeling Earth Systems and Environment.

[4]. Tawfik A. Saleh, Abdulaziz A. Al-Saadi, Vinod Kumar Gupta. (2014). Carbonaceous adsorbent prepared from waste tires: Experimental and computational evaluations of organic dye methyl orange, Journal of Molecular Liquids, Volume 191, 2014, Pages 85-91.

[5]. M.A. Rauf, M.A. Meetani, S. Hisaindee. (2011). An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO2 doped with selective transition metals, Desalination, Volume 276, Issues 1–3, Pages 13-27.

سنتز اتصال ناهمگونِ جدیدِ متخلخل KBi_6O_9Br-Bi_2O_3/AgBr برای افزایش تخریب فتوکاتالیستی رنگ‌های سمی از پساب شبیه‌سازی شده

نوید گروهی[۱و۲]، محمد حقیقی[۱و۲*]، مریم شعبانی[۱و۲]، کاروس الماسی جف[۱و۲]

۱. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

۲. مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: haghighi@sut.ac.ir

چکیده:

نانوفوتوکاتالیست نوین KBi_6O_9Br-Bi_2O_3/AgBr برای استفاده در فرایندهای تصفیه آب‌های آلوده و به‌منظور تقویت تخریب فتوکاتالیستی نمونه‌های پساب حاوی رنگ‌های سمی به روش رسوبی سنتز گردید. بررسی ساختار نانوکاتالیست سنتز شده توسط آنالیزهای *XRD* و *FESEM* صورت گرفت. تشکیل فازهای مورد نظر توسط آنالیز *XRD* تائید گردید. همچنین مورفولوژی ماده‌ی سنتز شده توسط آنالیز *FESEM* بررسی شد. از نانوفتوکاتالیست ساخته شده برای تجزیه‌ی رنگ‌های آزوی سمی متیل اورانژ (*MO*) و مالاشیت گرین (*MG*) به ترتیب با غلظت‌های ۱۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تحت تابش نور شبیه‌سازی شده به نور خورشید استفاده شد. راندمان فرایند تخریب نوری متیل اورانژ و مالاشیت گرین پس از ۱۸۰ دقیقه تابش نور شبیه‌سازی شده به ترتیب به ۹۵٫۱٪ و ۵۰٫۳٪ رسید که بیانگر عملکرد فوق‌العاده‌ی نانوفتوکاتالیست سنتز شده در تجزیه‌ی نوری رنگ‌های آزوی مختلف می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: KBi_6O_9Br-Bi_2O_3/AgBr، اتصال ناهمگون، نانوفتوکاتالیست، فرآیند فتوکاتالیستی، رنگ‌های سمی، تصفیه آب

مقالات فارسی

بررسی مواد جذب‌شده در برج‌های جذب جایگاه CNG

معصومه کاکاوند[۱]، عباس رشیدی[۲*]، علی‌اکبر فیضی[۳]

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی و فناوری، دانشگاه مازندران، بابلسر، مازندران، ایران
۲. عضو هیئت علمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی و فناوری، دانشگاه مازندران، بابلسر، مازندران، ایران
۳. رئیس امور جایگاه‌های CNG شرکت ملی پخش فرآورده‌های نفتی مازندران، مازندران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: rashidi@umz.ac.ir

چکیده:

سیستم رطوبت‌زدایی در جایگاه CNG برای کاهش بخار آب موجود در گاز طبیعی به‌منظور افزایش کیفیت و ارزش حرارتی گاز تزریق‌شده به خودروها تعبیه شده است. این بررسی در یکی از جایگاه‌های در حال کار استان مازندران صورت گرفته است. سیستم جذب جایگاه شامل دو برج جذب-دفع بوده که با مولکولارسیو 3A و اکتیوآلومینا پر شده است. نتیجه بررسی مواد جذب‌شده توسط برج‌ها نشان داد جاذب‌های سیستم جذب جایگاه CNG علاوه بر آب، هیدروکربن‌های سنگین را نیز جذب می‌کنند. با استفاده از آنالیز GC MASS علاوه بر هیدروکربن‌های سنگین، ترکیبات گوگردی شامل تیول‌ها و بنزن و ترکیبات حلقوی و دی‌اکسید کربن توسط جاذب‌ها از گاز حذف می‌شوند. همچنین نتایج نشان داد جذب واقعی بسیار کمتر از ظرفیت جاذب است که این موضوع نیاز به بررسی‌های دقیق‌تر دارد.

واژه‌های کلیدی: گاز طبیعی، سیستم جذب، جایگاه CNG، هیدروکربن سنگین، جاذب

۱. مقدمه

یکی از ترکیباتی که همواره در گاز طبیعی وجود دارد بخار آب است. مقدار بخار آب در گاز طبیعی در حد اشباع است[1]. در سیستم‌های جایگاه CNG[1] با افزایش فشار، بخارآب به مایع تبدیل شده و از چند جهت مشکل‌ساز خواهد شد. بخارآب عامل خوردگی قطعات شده و موجب کاهش کیفیت عملکرد و سطح ایمنی جایگاه می‌شود. از طرفی، تشکیل هیدرات‌های گازی سبب مسدود شدن راه‌گاه‌ها و توقف سوخت‌گیری می‌شود. از این رو میزان بخار آب باید به حدی باشد که نه‌تنها در عملکرد خودرو بلکه در ایستگاه لوله‌کشی و دیگر تجهیزات موجود در جایگاه CNG از لحاظ خوردگی مشکل ایجاد نکند. از این رو وجود خشک‌کن‌ها در سیستم جایگاه CNG به‌منظور رساندن مقدار مجاز نقطه‌ی شبنم[2] گاز طبیعی با فشار ۶۰ PSI در دمای ۵۳°C -ضروری است. سیستم جذب (خشک‌کن) در ایستگاه تزریق گاز به خودرو، شامل تجهیزاتی ازجمله برج‌های جذب – دفع، دمنده[3]، فیلتر برقی، جداکننده[4]، جمع کننده[5] و کولر است. سیستم موردنظر از دو ستون جذب تشکیل شده است. همواره یکی از بسترها در حال جذب و دیگری در حال احیای جاذب‌ها می‌باشد. سیستم کنترل پس از دریافت سیگنال فعال بودن کمپرسور، ابتدا سیکل ۱۲ ساعت را برای یکی از برج‌های جذب شروع می‌کند. پس از اتمام سیکل ۱۲ ساعت اول اگر حالت زمان دستی انتخاب شده باشد یعنی حالت سنسور نقطه‌ی شبنم خاموش باشد (که در اکثر جایگاه‌ها به علت خرابی این سنسور، این حالت عملیاتی غالب می‌باشد) برج دوم سیکل جذب در مدت‌زمان ۱۲ ساعت را شروع می‌کند. در حین فرایند جذب ابتدا گاز طبیعی مرطوب با فشار ۱۷ بار و در دمای محیط از فیلتر ورودی به‌منظور به دام انداختن مواد روغنی و ناخالصی‌ها عبور کرده و از ورودی برج جذب از بالا به سمت پایین وارد بستر جذب می‌شود. با مرور زمان مواد جاذب با دریافت رطوبت موجود در گاز اشباع شده و رطوبت گاز گرفته می‌شود. سپس گاز خروجی خشک شده توسط خطوط انتقال، برای فشرده‌سازی به سمت کمپرسور فرستاده می‌شود و درنهایت برای مصرف به سمت مخازن ذخیره‌سازی هدایت می‌شود. از طرفی ده درصد از گاز خشک شده خروجی از برج جذب، به سمت گرم‌کن هدایت می‌شود و دمای آن تا ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد. سپس گاز خشک گرم شده با عبور از برج احیا و در خلاف جهت جذب (از پایین به بالا) رطوبت موجود در سطح مواد جذب شده را با خود حمل می‌کند تا زمانی که به کولر برسد و دمای آن تا حدود دمای محیط پایین آید. در انتها رطوبت گرفته شده توسط گاز احیا، خنک شده و گاز خنک شده در جداکننده بر اساس اختلاف چگالی به‌صورت دوفازی درمی‌آید. فاز مایع از پایین جداکننده خارج شده و ازآنجا وارد جمع‌کننده می‌شود. بعد از عبور گاز از جداکننده، گاز خارج شده وارد خط گاز ورودی در حال خشک شدن می‌شود. گاز خروجی از برج در زمان احیا، پس از عبور از کولر و خنک شدن به جداکننده رفته و رطوبت حاصل از میعان به جمع کننده انتقال می‌یابد. این چرخه‌ی جذب و دفع بعد از چرخه‌های زمانی مشخص تکرار می‌شود. مایع کندانس شده‌ی حاصل از عملیات دفع در جمع کننده تخلیه شده و برای جداسازی و اندازه‌گیری به آزمایشگاه برده می‌شود[2,3]. در پژوهش‌های قبلی، گوآنگ گائو و همکارانش به بررسی جداسازی جذب اتیلن و اتان توسط جاذب‌های چارچوب فلزی $Fe_2(BDP)_3$ پرداختند، نتایج حاصل، جذب و انتخاب پذیری بالاتر اتان نسبت به اتیلن را نشان داد[4]. همچنین، وانسا اف. دی مارتین و همکاران جداسازی هیدروکربن‌های C_2 و C_3 را با جذب نوسان فشار توسط MIL-100(Fe) بررسی کردند. نتایج نشان داد زئولیت ۳A علاوه بر آب

1. Compressed natural gas
2. Dew point
3. Blower
4. Separator
5. Accumulator

حذف آب، H_2S و CO_2 را حذف می‌کند. زئولیت 5A برای حذف اضافی هیدروکربن‌ها رایج است. زئولیت‌های نوع X، اغلب در صنعت گاز طبیعی برای جداسازی مرکاپتان‌های سنگین و هیدروکربن‌های سنگین استفاده می‌شود[5] .

۲. مواد و روش‌ها

آزمایش‌های این بررسی، در جایگاه CNG در شهرستان جویبار استان مازندران انجام شده است.

مشخصات گاز ورودی: خوراک ورودی سیستم تحت بررسی، گاز طبیعی ورودی به جایگاه CNG می‌باشد که مشخصات آن در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱ – مشخصات گاز ورودی به بسترهای جذب در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و فشار یک اتمسفر

ردیف	ترکیبات/مشخصات	مقدار	واحد
۱	هیدروژن سولفید	ppm> ۱	-
۲	متیل مرکاپتان (اودرانت)	۴/۱	میلی‌گرم بر مترمکعب
۳	نیتروژن	۳ /۵	درصد مولی
۴	متان	۹۱	درصد مولی
۵	دی‌اکسید کربن	۰/۸	درصد مولی
۶	اتان	۳/۷	درصد مولی
۷	پروپان	۰/۶۵	درصد مولی
۸	ایزو بوتان	۰/۱۲	درصد مولی
۹	نرمال بوتان	۰/۱۷	درصد مولی
۱۰	ایزو پنتان	۰/۰۳	درصد مولی
۱۱	نرمال پنتان	۰/۰۲	درصد مولی
۱۲	هگزان	۰/۰۱	درصد مولی
۱۳	وزن مولکولی محاسبه شده	۱۷/۵۴	گرم بر مول
۱۴	چگالی نسبی محاسبه شده	۰/۶۱	-
۱۵	کالری خالص	۳۴/۱۰	مگا ژول بر مترمکعب
۱۶	مقدار کالری ناخالص	۳۷ /۸۲	مگا ژول بر مترمکعب
۱۷	شاخص ووب	۱۲۹۸	بی تی یو بر فوت مکعب

جاذب: بسترها با جاذب‌های مولکولارسیو 3A کروی شکل با قطر ۵-۳ میلی‌متر و اکتیو آلومینای کروی شکل با قطر ۸-۴ میلی‌متر پر شده‌اند که اکتیوآلومینا در قسمت بالا و پایین برج و مولکولارسیو در قسمت میانی برج قرارگرفته است[6,7].

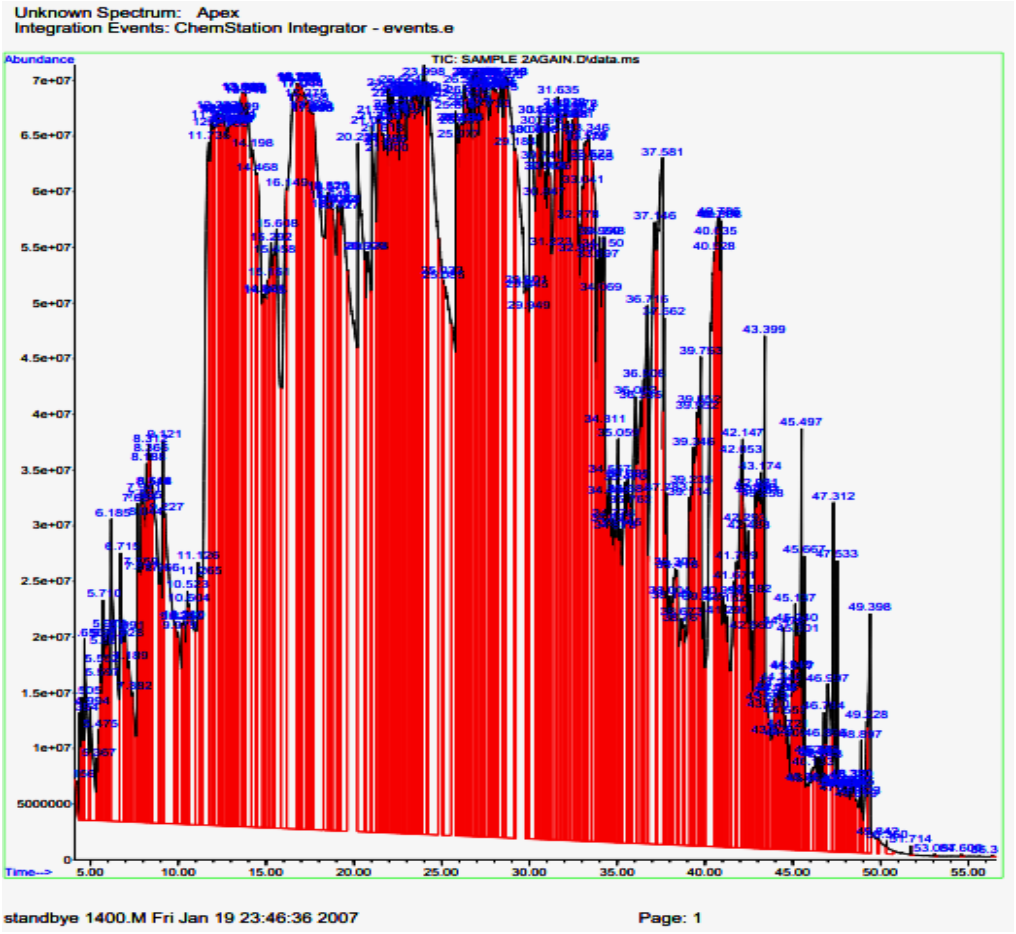
برج‌های جذب: از جنس فولاد کربنی بوده و جهت جلوگیری از اتلاف انرژی توسط پشم‌شیشه عایق‌بندی شده‌اند. بر روی هر یک از برج‌ها یک عدد دماسنج و یک فشارسنج تعبیه شده است[8].

نحوه انجام بررسی: پارامترهای ثابت شامل دمای گاز ورودی، فشار، دبی گاز ورودی، سرعت و کسر جرمی آب در گاز ورودی و پارامتر متغیر شامل بازه‌ی زمانی جذب -دفع و همچنین پارامتر قابل اندازه‌گیری، میزان رطوبت جذب شده‌ی حاصل از مرحله‌ی دفع در هر چرخه‌ی زمانی به‌صورت تجمعی می‌باشد. مایع دفع شده در جمع کننده تخلیه شده و در ظرف سربسته ریخته می‌شود. سپس برای اندازه‌گیری و جداسازی به آزمایشگاه انتقال داده می‌شود. به‌منظور جداسازی دو فاز و اندازه‌گیری دقیق هرکدام، از قیف دکانتور، کاغذ صافی و ترازویی با دقت ۰/۰۰۱ گرم استفاده شد. با استفاده از روابط و موازنه‌ی جرم، میزان جذب رطوبت و کسر جرمی آب در گاز خروجی به دست آمد.

۳. نتایج و بحث

۱.۳ آنالیز مایع خروجی دفع

مایع خروجی در جمع کننده شامل آب و مواد آلی می‌باشد. از آنجایی که انتظار اولیه از این سیستم، حذف آب از گاز می‌باشد شناسایی ترکیبات آلی در فرآیند رطوبت‌زدایی از گاز حائز اهمیت می‌باشد. این بررسی با استفاده از آنالیز GC MASS به‌منظور شناسایی هیدروکربن‌های سنگین جذب شده انجام شد. نتایج بیانگر حضور ۲۹۱ ماده‌ی آلی بوده که شامل پنتان و هگزان به‌عنوان ترکیبات اصلی موجود در گاز و دیگر ترکیبات آلی که در آنالیز خوراک گاز ورودی گزارش نشده است. طبق گزارش حاصل از آنالیز مایع جمع‌آوری‌شده از عملیات دفع، پنتان و هگزان به‌عنوان هیدروکربن‌های سنگین در فاز مایع شناسایی شدند. نمودار پیک‌های مربوط به مواد آلی موجود در مایع خروجی حاصل از کندانس گاز احیا در عملیات دفع و همچنین دسته‌بندی ترکیبات حاصل از آنالیز GC MASS در جدول ۲ آورده شده است.



شکل ۱ - نمودار حاصل از آنالیز GC MASS

جدول ۲- گروه ترکیبات آلی موجود در مایع جمع‌آوری شده

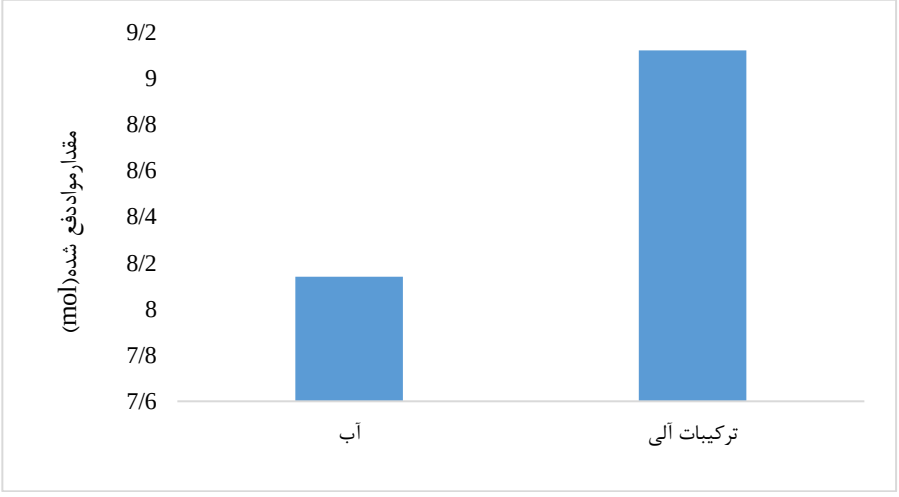
پنتان و هگزان	آلکان شاخه‌دار
آلکن راست زنجیر-آلکن حلقوی	آلکان با گروه عاملی سولفونوکلرید
اتر	آلکان حلقوی آروماتیک
کربوکسیلیک اسید سیر شده	الکل دارای گروه عاملی کلرید
آلکن حلقوی شاخه‌دار	آلکن آروماتیک با گروه سیلسیم
حلقوی آروماتیک آلکن	آلکن آروماتیک با گروه عاملی کلرید
آلکان با گروه عاملی آمین	آلکان راست زنجیر-آلکان حلقوی

۲.۳ مقادیر مولی مواد جذب-دفع شده در طی فرایند

پس از جداسازی فازهای آبی و آلی و اندازه‌گیری آزمایشگاهی مقدار مول آب و مواد آلی جذب شده در چرخه زمانی ۱۲ ساعت برای برج‌های ۱ و ۲ موردبررسی قرار گرفت، از آنجایی که هر دو برج به‌صورت مداوم چرخه جذب - دفع را طی می‌کنند، لذا جهت تحلیل آسان‌تر داده‌ها، متوسط برج‌ها محاسبه گردید. در جدول ۳ مقادیر مولی آب و مواد آلی جذب-دفع شده در چرخه‌ی زمانی ۱۲ ساعت برای متوسط برج‌های ۱ و ۲ آورده شده است:

جدول ۳ – مقادیر دفع شده آب، ترکیبات آلی در فرایند جذب -دفع برای چرخه زمانی ۱۲ ساعت

ترکیبات	برج ۱ (mol)	برج ۲ (mol)	متوسط برج ۱ و ۲ (mol)
آب	۸/۵	۷/۷۹	۸/۱۴
ترکیبات آلی	۹/۲۹	۸/۹	۹/۱۲



شکل ۲ - مقدار مول مواد دفع شده - متوسط برج ۱ و ۲

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش رطوبت‌زدایی از گاز طبیعی به روش جذب سطحی در یکی از جایگاه‌های CNG استان مازندران، توسط دو برج جذب حاوی جاذب‌های ۳A و اکتیوآلومینا، انجام شد. ترکیبات آلی موجود در خوراک گاز و همچنین آنالیز مایع جمع‌آوری شده حاصل از کندانس گاز احیا شونده مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز حاصل از GC MASS از مایع جمع‌آوری‌شده از کندانس جریان گاز احیا، نشان داد که مولکولارسیو ۳A علاوه بر آب، جذب هیدروکربن‌های سنگین ازجمله پنتان و هگزان به‌عنوان ترکیبات گاز طبیعی را نیز انجام می‌دهد. علاوه بر این ترکیبات آلی گوگرددار، بنزن، تولوئن و ترکیبات آروماتیک نیز شناسایی شد. همچنین جهت بررسی عملکرد میزان دفع آب جذب شده روی جاذب‌ها، کسر جرمی آب در گاز خروجی برای چرخه‌ی زمانی ۱۲ ساعت، ۰/۰۰۰۱۵ به دست آمد. مقدار مول مواد آلی و آب دفع شده از جاذب جهت بررسی میزان جذب مواد دفع شده توسط جاذب‌ها مورد بررسی قرار گرفت. مقدار متوسط جذب آب دفع شده ۸/۱۴ مول و مقدار متوسط جذب مواد آلی دفع شده ۹/۱۲ مول به دست آمد.

مراجع

[1]. Mokhatab S, Poe WA, Mak J. Handbook of natural gas transmission and processing: principles and practices: Gulf professional publishing; 2018.

[2]. Maranaki M, Habibi M, operating and maintenance of CNG station. in: final book of CNG station. Quality control (CNG) deparment of havayar industrial group;2008 p.34 Available from: https://www.havayar.com/.

[۳]. *مسگریان، رضا. اصول نم‌زدایی از نفت و گاز طبیعی، تهران: انتشارات داخلی شرکت ملی گاز ایران، بهمن ماه ۱۳۸۹.*

[4]. Gao, Q., Li, A. L., Chen, X., Lu, N., Zhang, Y. M., & Chen, L. Z. (2021). A microporous metal–organic framework with triangular channels for C2H6/C2H4 adsorption separation. Separation and Purification Technology, 276, 119424.

[5]. Martins, V. F., Seabra, R., Silva, P., Ribeiro, A. M., Cho, K. H., Lee, U. H., ... & Ferreira, A. (2020). C_2/C_3 hydrocarbon separation by pressure swing adsorption on MIL-100 (Fe). Industrial & Engineering Chemistry Research, 59(22), 10568-10582.

[6]. company GXT. China2022/8/21Available from: http://www.xintaokeji.com/

[7]. group Havayar. Datasheet for Heatless Desiccant Air Dryers Adsorbent Material; Molecular Sieve & Activated Alumina. Iran 2021.

[8]. Havayar Co quality Control department. Functional Test Procedure for Dryer. Iran2009.

Investigating the Materials Absorbed in the Absorption Towers of the CNG Station

Maasumeh kakavand[1], Abbas Rashidi[2*], Aliakbar Feizi[3]

1. MSc, Department of chemical Engineering, Faculty of engineering and innovation, University of Mazandra, Babolsar, Mazandaran, Iran
2. Department of chemical Engineering, Faculty of engineering and innovation, University of Mazandran, Babolsar, Mazandaran, Iran
3. Head of CNG stations of the national oil products distribution Company Mazandaran province, Mazandran, Iran

Corresponding Author Email: rashidi@umz.ac.ir

ABSTRACT:

The dehumidification system is installed in the CNG station to reduce the water vapor in the natural gas in order to increase the quality and heat value of the gas injected into the cars. This survey was studied in one of the active stations of Mazandaran province. The station's absorption system consists of two adsorption-rejection towers, which are filled with 3A molecular sieve and active alumina. The result of examining the materials adsorbed by the towers showed that the adsorbents of the CNG station adsorption system adsorb heavy hydrocarbons in addition to water. By using GC MASS analysis, in addition to heavy hydrocarbons, sulfur compounds including thiols and benzene and cyclic compounds and carbon dioxide are removed from the gas by adsorbents. Also, the results showed that the actual adsorption is much lower than the adsorption capacity, which requires more detailed investigations.

Keywords: *Natural gas, Adsorption system, CNG station, Heavy hydrocarbon, Adsorbent*

تعیین نقطه تنظیم LBVها بر روی خطوط انتقال گاز با استفاده از هوش مصنوعی

مصطفی نظری[۱*]، محسن نظری[۱]، میثم دوست محمدی[۲]

۱. دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران
۲. مهندسی و طرح‌ها، شرکت انتقال گاز ایران، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: nazari_mostafa@shahroodut.ac.ir

چکیده:

وظیفه شیرهای LBV، قطع جریان در خطوط انتقال گاز می‌باشد. تعیین نقطه تنظیم شیرهای LBV جهت فعال شدن آن‌ها، یکی از چالش‌های اصلی در صنعت می‌باشد. در این مقاله، مدلی مبتنی بر شبکه‌های فازی-عصبی تطبیق‌پذیر جهت تخمین این مقدار طراحی شده است. این مدل قادر است با داشتن پارامترهای قطر خط اصلی، قطر خط انشعاب، فشار سرخط و طول انشعاب؛ میزان نرخ افت فشار ناشی از ترکیدگی در خط انشعاب را تخمین بزند که با کمک آن می‌توان، نقطه تنظیم شیرهای LBV را تنظیم نمود. مجموعه داده جهت آموزش شبکه فازی-عصبی تطبیق‌پذیر از اطلاعات تجربی و عددی استفاده شده است. جهت استخراج داده‌های تجربی، یک مجموعه آزمایشگاهی مبتنی بر اعداد بی‌بعد و تئوری پی باکینگهام ساخته شده است. همچنین، جهت جلوگیری از انجام آزمایش‌های فراوان، از روش طراحی آزمایش سطح پاسخ و تاگوچی کمک گرفته شده است. ارزیابی مدل استخراج شده با داده‌های تست، نشان دهنده تطابق بسیار مناسب مدل با اطلاعات واقعی است. حداقل مقدار پارامتر R^2 در ارزیابی‌های مختلف مدل برابر با ۰/۹۵ می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: شیر LBV، نرخ افت فشار، ترکیدگی، مدل فازی-عصبی تطبیق‌پذیر، تخمین افت فشار

۱. مقدمه

گاز طبیعی یکی از منابع تأمین انرژی در جهان می‌باشد. از دهه ۱۹۷۰، توسعه خطوط انتقال گاز در حال گسترش می‌باشد و تحقیقات بر روی انفجار گاز، پدیده ترکیدگی و ذخیره گاز توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱]. امروزه، خطوط انتقال گاز تقریباً نصف کل طول خطوط انتقال در جهان را شامل می‌شود. گاز طبیعی سمی و انفجار پذیر است؛ بنابراین، انتقال گاز به‌صورت ایمن بسیار حائز اهمیت است. نشتی و ترکیدگی از اصلی‌ترین حوادثی هستند که در آن‌ها رخ می‌دهد. در عمل، نشتی در خطوط انتقال گاز به دو نوع تقسیم می‌شود: نشتی شدید و سریع با نرخ نشتی بالا و نشتی آرام با نرخ نشتی کم.

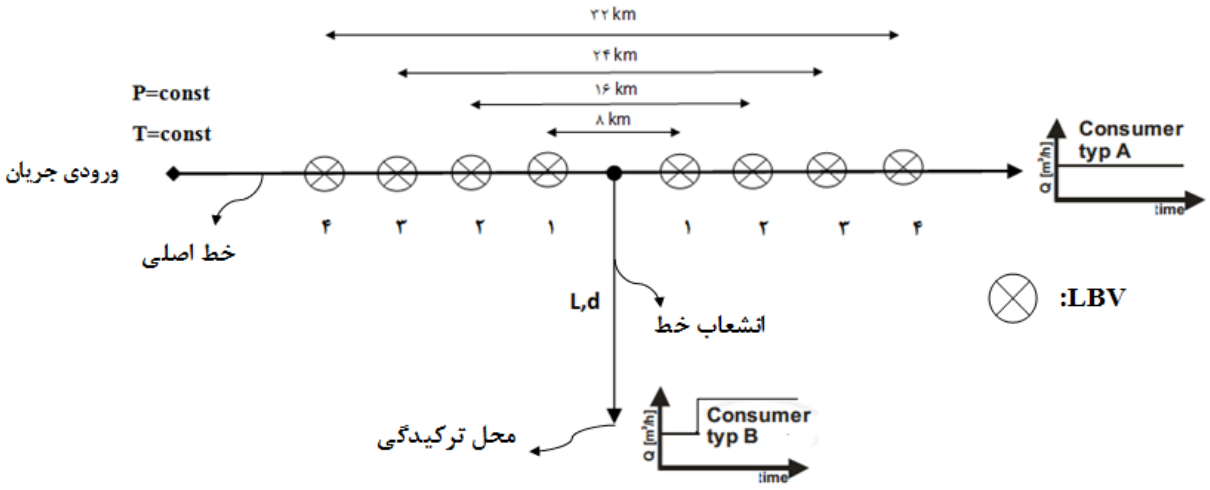
نشتی و ترکیدگی از اصلی‌ترین حوادثی هستند که در آن‌ها رخ می‌دهد. در عمل، نشتی در خطوط انتقال گاز به دو نوع تقسیم می‌شود: نشتی شدید و سریع با نرخ نشتی بالا و نشتی آرام با نرخ نشتی کم. نشتی ناگهانی و سریع ممکن است به دلایلی مانند زلزله، ضربه، تغییرات زمینی و ... رخ دهد. کارهای مختلفی بر روی تشخیص نشتی سریع و ناگهانی انجام شده است [۲]، مانند استفاده از روش NPW [۳] و روش‌های فیبر نوری [۴].

شیرهای مسدود کننده‌ای بر روی خطوط انتقال گاز طبق استانداردهای تعریف شده، قرار داده می‌شوند که وظیفه این شیرها، قطع مسیر جریان گاز در صورت ایجاد تغییرات فشار می‌باشد. تعیین معیاری که این شیرها باید عمل کنند و مسیر جریان را مسدود نمایند، از چالش‌های اصلی می‌باشد. در [۶]، یک مطالعه تجربی بر روی پارامترهای مؤثر عملکرد شیرهای LBV انجام شده است.

در این مقاله می‌خواهیم مدلی مبتنی بر هوش مصنوعی ارائه کنیم تا با داشتن شرایط هندسی و فشار خط، بتواند میزان نرخ افت فشار در خط لوله گاز را در اثر رخداد پدیده ترکیدگی در خط انشعاب تخمین بزند؛ که با کمک آن می‌توان به تنظیم مناسب نقطه تنظیم‌های شیرهای موردنظر پرداخت.

۲. تعریف مسئله

همان‌گونه که در شکل ۱ مشخص می‌باشد، خط انتقال گاز به‌صورت یک خط اصلی به طول به‌اندازه کافی بلند با انشعاب T-شکل در نظر گرفته‌شده است. از ابتدای خط تا محل انشعاب فاصله به‌قدر کافی بزرگ در نظر گرفته شده است که اثرات ترکیدگی در این محل دیده نشود و بتوان شرایط مرزی را در آن نقاط ثابت فرض کرد. در انتهای خط اصلی که در نقطه دور از محل انشعاب است، دبی جریان گاز ثابت فرض می‌شود. در انتهای خط انشعاب، ترکیدگی مدل خواهد شد و شرط دبی در آن نقطه بر مبنای قوانین دینامیک گازها محاسبه می‌شود (خروج جریان در فشار اتمسفر).



شکل ۱- هندسه و شرایط مورد بررسی در خط لوله اصلی و انشعاب T-شکل

نقاط ۱ تا ۴، محل شیرهای LBV در فواصل استاندارد هستند؛ که هدف از شبیه‌سازی، بررسی میزان افت فشار در این نقاط در اثر ایجاد ترکیدگی در انتهای خط انشعاب است. البته پارامتر اصلی که در محل شیر LBV موردنظر است، نرخ افت فشار ناشی از ترکیدگی می‌باشد. در این شیرها، چنانچه نرخ افت فشار از مقدار تنظیم شده بیشتر باشد، عمل کرده و مسیر خط را مسدود می‌کنند.

پارامترهای مؤثر بر نرخ افت فشار در محل شیرهای LBV، ناشی از ترکیدگی در انتهای خط انشعاب، عبارت‌اند از: قطر خط اصلی D، قطر خط انشعاب d، طول خط انشعاب Lb و فشار خط اصلی. با ایجاد ترکیدگی در انتهای خط انشعاب مطابق شکل ۱، تغییرات فشار در نقاط ۱ تا ۴ در طرفین انشعاب (محل شیرهای LBV) مورد بررسی قرار خواهد گرفت. همان‌طور که بیان شد، چهار پارامتر اصلی بر روی نرخ افت فشار ناشی از ترکیدگی در انتهای محل انشعاب، مؤثر هستند. برای انجام شبیه‌سازی، چنانچه برای هر پارامتر ۴ سطح در نظر بگیریم، باید به تعداد ۲۵۶ شبیه‌سازی را انجام دهیم. برای اجتناب از این تعداد شبیه‌سازی و همچنین انجام مهم‌ترین آزمایش‌ها، از آنالیز تاگوچی و روش سطح پاسخ استفاده شده است.

۳. معادلات حاکم بر سیستم و حل عددی

برای توصیف جریان گاز در خط لوله از معادلات پیوستگی، مومنتوم، انرژی و معادله حالت در شرایط گذرا استفاده شده است. معادلات پیوستگی، مومنتوم و انرژی برای جریان گاز در خط لوله به ترتیب مطابق ذیل می‌باشد:

$$\frac{\partial P}{\partial t}+\frac{\dot{m}ZRT}{PA}\left[1-\frac{{V_w}^2}{ZRT}\left(1-\frac{P}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T\right)\right]\frac{\partial P}{\partial x}+\dot{m}{V_w}^2 \left(\frac{1}{\dot{m}}\frac{\partial \dot{m}}{\partial x}+\frac{1}{T}\left(1+\frac{T}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P\right)\frac{\partial T}{\partial x}\right)=\frac{{V_w}^2}{C_p}\left\{1+\frac{T}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P\right\}\left(\frac{\Omega}{A}+\frac{\dot{m}ZRT}{PA^2}w\right) \quad (۱)$$

$$\frac{ZRT}{AP^2}\left\{P\left(\frac{\partial \dot{m}}{\partial t}+\frac{\dot{m}ZRT}{PA}\frac{\partial \dot{m}}{\partial x}\right)-\dot{m}\left(1-\frac{P}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T\right)\times\left(\frac{\partial P}{\partial t}+\frac{\dot{m}ZRT}{PA}\frac{\partial P}{\partial x}\right)+\frac{P\dot{m}}{T}\left(1+\frac{T}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P\right)\times\left(\frac{\partial T}{\partial t}+\frac{\dot{m}ZRT}{PA}\frac{\partial T}{\partial x}\right)\right\}+\frac{ZRT}{P}\frac{\partial P}{\partial x}=-\frac{wZRT}{PA}-gSin\theta \quad (۲)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t}+\frac{{V_w}^2}{C_p}\left(1+\frac{T}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P\right)\frac{ZRT}{AP^2}\left[P\frac{\partial \dot{m}}{\partial x}-\dot{m}\left(1-\frac{P}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T\right)\frac{\partial P}{\partial x}\right]+\frac{\dot{m}ZRT}{PA}\times\left(1+\frac{{V_w}^2}{C_pT}\left(1+\frac{T}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P\right)^2\right)\frac{\partial T}{\partial x}=\frac{{V_w}^2}{C_PT}\left\{1-\frac{P}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T\right\}\left(\frac{\Omega}{A}+\frac{\dot{m}ZRT}{PA^2}w\right) \quad (۳)$$

که P معرف فشار، $\dot{m}$ دبی جرمی، V_w سرعت صوت، T دما، Z ضریب تراکم‌پذیری، A سطح مقطع، w ترم مربوط به تنش برشی و Ω گرمای ورودی به لوله می‌باشد.

۴. بی‌بعد سازی معادلات حاکم بر سیستم و تعیین اعداد بی‌بعد

معادلات پیوستگی و مومنتوم با فرض جریان یک‌بعدی و هم‌دمای گاز طبیعی در خطوط لوله به‌صورت ذیل می‌باشد:

$$\frac{\partial P}{\partial t}+\frac{{V_w}^2}{A}\frac{\partial \dot{m}}{\partial x}=0 \quad (۴)$$

$$\frac{1}{A}\frac{\partial \dot{m}}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\dot{m}^2{V_w}^2}{PA^2}\right)+\frac{\partial P}{\partial x}+\frac{f{V_w}^2\dot{m}|\dot{m}|}{2DPA^2}=0 \quad (۵)$$

که V_wسرعت موج، P فشار، $\dot{m}$ دبی جرمی، A سطح مقطع و f ضریب اصطکاک می‌باشد. با استفاده از گروه‌های بی‌بعد ذیل می‌توان معادلات را بی‌بعد نمود:

$$P^* = \frac{P}{P_0}, t^* = \frac{tV_w}{L} = \frac{t\sqrt{ZRT}}{L}, x^* = \frac{x}{L}, \dot{m}^* = \frac{\dot{m}V_w}{P_0 A} \quad (۶)$$

بعد از بی‌بعد سازی معادلات به دست آمده به شرح ذیل می‌باشد:

$$\frac{\partial P^*}{\partial t^*} = -\frac{\partial \dot{m}^*}{\partial x^*} \quad (۷)$$

$$\frac{\partial \dot{m}^*}{\partial t^*} + \frac{\partial}{\partial x^*}\left(\frac{\dot{m}^{*2}}{P^*}\right) + \frac{\partial P^*}{\partial x^*} + \frac{fL}{2D}\frac{\dot{m}^{*2}}{P^*} = 0 \quad (۸)$$

بنابراین همان‌گونه که ملاحظه می‌گردد رفتار خط لوله تنها به پارامتر $\frac{fL}{2D}$ بستگی دارد.

۵. طراحی سیستم آزمایشگاهی مبتنی بر اعداد بی‌بعد

به دلیل ماهیت قابل اشتعال و انفجاری گاز طبیعی، انجام آزمایش‌های اندازه‌گیری تغییرات فشار، دبی و نشتی با استفاده از گاز طبیعی واقعی در یک خط لوله تقریباً غیرممکن است. برای این منظور یک مجموعه آزمایشگاهی ساخته شده است (شکل ۳) و به دلایل ایمنی از هوای فشرده به‌جای گاز طبیعی استفاده خواهد شد. قابل‌ذکر است که اعداد بی‌بعد بین دو مجموعه یکسان در نظر گرفته می‌شود، بنابراین مشکلی در مشاهده دینامیک خط نخواهیم داشت.

شکل ۲- مجموعه آزمایشگاهی ساخته شده

۶. شبکه فازی-عصبی تطبیق‌پذیر ANFIS

شبکه‌های فازی-عصبی تطبیق‌پذیر ANFIS هر دو ویژگی مربوط به شبکه‌های عصبی و سیستم فازی، یعنی آموزش پذیری و استنتاج را دارند. شبکه‌های فازی-عصبی تطبیق‌پذیر حاصل تبدیل سیستم فازی تاکاگی-سوگینو- کانگ به فرم شبکه‌های عصبی است. این شبکه از پنج لایه تشکیل‌شده است.

- لایه اول: لایه فازی سازی

برای هر ورودی، تابع عضویت زنگوله‌ای گوسی شکل در نظر گرفته است. در مرحله فازی سازی هر ورودی وارد تابع عضویت متناظر خود می‌شود و ورودی فازی ایجاد می‌شود. تابع عضویت زنگوله‌ای گوسی به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$g(x; n, p) = \frac{1}{1 + (\frac{x - p}{1})^{2n}} \quad (۹)$$

پارامترهای n و p پارامترهایی هستند که در فرآیند آموزش، مقدار آن‌ها تعیین می‌شوند.

- لایه دوم: محاسبه قدرت آتش

قوانین فازی به‌صورت زیر می‌باشند:

$$R^l: \text{IF D is } mf_D^l \text{ and d is } mf_d^l \text{ and } L_b \text{ is } mf_{L_b}^l \text{ and P is } mf_P^l \quad (۱۰)$$
$$\text{THEN Max(pressure drop)} = p_i D + q_i d + r_i L_b + e_i P + v_i$$

که $X = [D, d, L_b] \in \mathbb{R}^3$ ورودی‌های به شبکه و Max(pressure drop) خروجی شبکه می‌باشد. mf_D^l تابع عضویت مربوط به قطر خط اصلی، mf_d^l عضویت مربوط به قطر خط انشعاب، $mf_{L_b}^l$ تابع عضویت مربوط به طول انشعاب و mf_P^l تابع عضویت مربوط به فاشر ابتدای خط می‌باشد. پارامترهای p_i, q_i, r_i, e_i و v_i در طول فرآیند یادگیری تنظیم می‌شوند. در این سیستم فازی-عصبی، از ضرب به‌عنوان تی-نرم در موتور استنتاج استفاده شده است. در هر لایه قدرت آتش w_i محاسبه می‌شود. قدرت آتش w_i نشان دهنده میزان وابستگی هر ورودی به قانون مربوطه است.

- لایه سوم: نرمال‌سازی

قدرت‌های آتش بر اساس رابطه زیر نرمال‌سازی می‌شوند:

$$w_i^* = \frac{w_i}{\sum w_i} \quad (۱۱)$$

- لایه چهارم: محاسبه خروجی هر لایه

بر مبنای مدل فازی تاکاگی-سوگینو-کانگ، خروجی هر لایه ممکن است تابعی خطی از ورودی‌ها و یا مقداری ثابت باشد. در این پروژه، مدل فازی تاکاگی-سوگینو-کانگ مرتبه اول مورد استفاده قرار می‌گیرد. به‌عبارت‌دیگر، خروجی هر قانون ترکیب خطی از ورودی‌های آن است:

$$y_i = p_i a + q_i b + r_i c + e_i k + v_i \quad (۱۲)$$

که در آن y_i خروجی هر قانون، a ورودی اول، b ورودی دوم، c ورودی سوم و k ورودی چهارم می‌باشند. پارامترهای p_i, q_i, r_i, e_i و v_i در طول فرآیند یادگیری تنظیم می‌شوند.

- لایه پنجم: محاسبه خروجی نهایی

درنهایت، خروجی نهایی شبکه فازی-عصبی ANFIS از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$Y = \sum y_i^* = \sum w_i^* y_i \quad (۱۳)$$

۷. نتایج و بحث

برای مدل‌سازی، از شبکه فازی-عصبی تطبیق‌پذیر ANFIS برای مدل‌سازی استفاده شده است. برای ارزیابی مدل با استفاده از داده‌های تست از معیار R^2 استفاده شده است که از روابط زیر محاسبه می‌شود:

$$SS_{tot} = \sum_i (y_i - \bar{y})^2 \quad (۱۴)$$

$$SS_{res} = \sum_i (y_i - f_i)^2 \quad (۱۵)$$

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{res}}{SS_{tot}} \quad (۱۶)$$

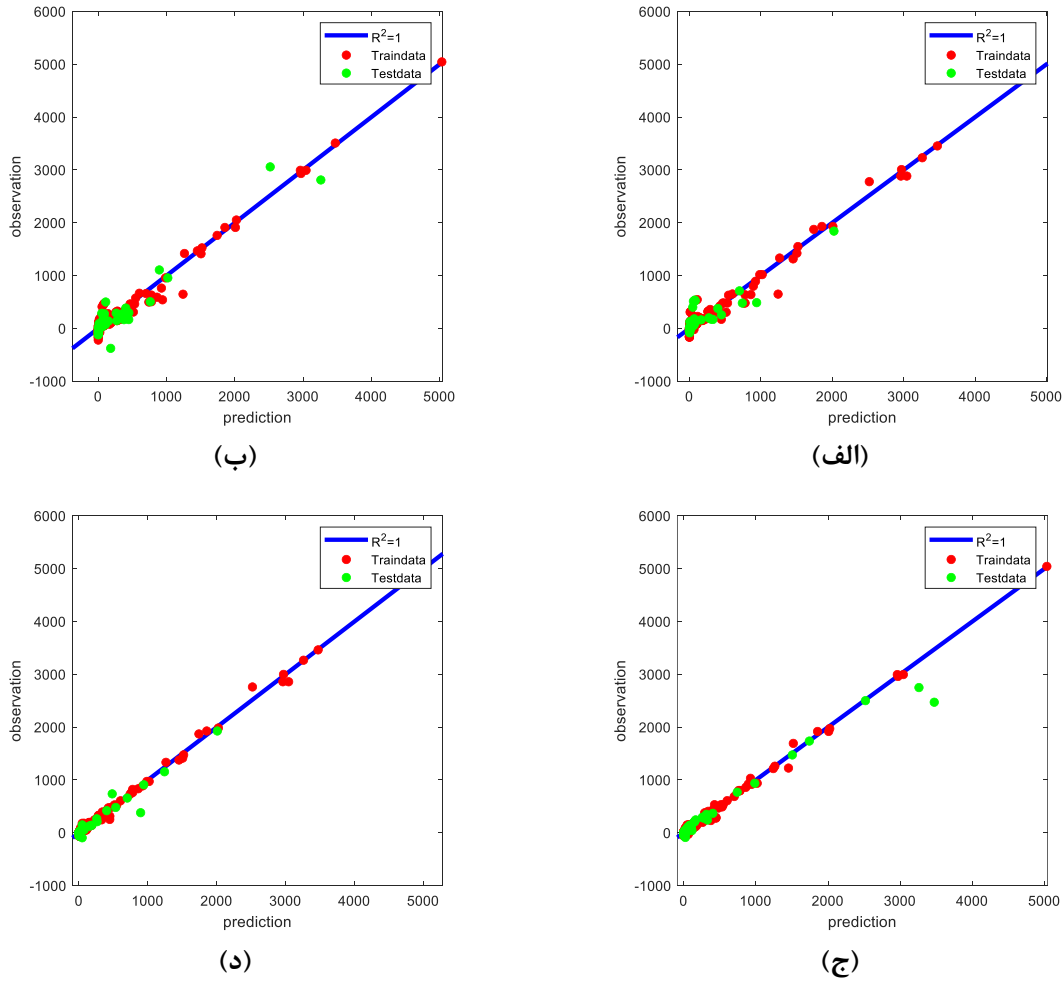
که در آن y بردار خروجی از اطلاعات واقعی و f خروجی مدل ANFIS می‌باشد. $\bar{y}$ مقدار متوسط خروجی‌ها می‌باشد:

$$\bar{y} = \frac{1}{n}\sum_{i} y_i \qquad (۱۷)$$

بزرگ‌ترین مقدار برای R^2، یک می‌باشد. هر چه مقدار این معیار به یک نزدیک‌تر باشد، دقت مدل بالاتر می‌باشد. برای هرکدام از محل شیرها، مقدار این معیار برای چهار حالت مختلف انتخاب داده‌های آموزش و تست بررسی و رسم شده است. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، کمترین مقدار R^2 برابر با ۰/۹۶۴ می‌باشد که نشان دهنده دقت مدل ANFIS در تخمین و مدل‌سازی رفتار سیستم است.

۸. نتیجه‌گیری

در این مقاله پس از انجام تست‌های آزمایشگاهی و شبیه‌سازی‌های عددی، مدلی با استفاده از شبکه‌های فازی-عصبی ANFIS جهت تخمین میزان نرخ افت فشار در محل LBVها ارائه شده است. نتایج، نشان دهنده قدرت چنین شبکه‌هایی در تخمین نرخ افت فشار در خطوط انتقال گاز است. با استفاده از این مدل می‌توان LBVها را در شرایط هندسی و کاری مختلف تنظیم نمود.



شکل ۵- نتایج مدل ANFIS در چهار حالت مختلف انتخاب اطلاعات آموزش و تست در فاصله یک کیلومتری. الف) $R^2 = 0.969$، ب) $R^2 = 0.964$، ج) $R^2 = 0.983$، د) $R^2 = 0.992$.

مراجع

[1]. A. Demissie, W. Zhu, C.T. Belachew, A multi-objective optimization model for gas pipeline operations, Comput. Chem. Eng. 100 (2017) 94–103. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.02.017.

[2]. X. Zeng, F. fei Dong, X. dong Xie, G. feng Du, A new analytical method of strain and deformation of pipeline under fault movement, Int. J. Press. Vessel. Pip. 172 (2019) 199–211. https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2019.03.005.

[3]. Q. Chen, G. Shen, J.C. Jiang, X. Diao, Z. Wang, L. Ni, Z. Dou, Effect of rubber washers on leak location for assembled pressurized liquid pipeline based on negative pressure wave method, Process Saf. Environ. Prot. 119 (2018) 181–190. https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.07.023.

[4]. S. Yashiro, T. Okabe, N. Takeda, Damage identification in a holed CFRP laminate using a chirped fiber Bragg grating sensor, Compos. Sci. Technol. 67 (2007) 286–295. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.08.004.

[5]. D. Zaman, M.K. Tiwari, A.K. Gupta, D. Sen, A review of leakage detection strategies for pressurised pipeline in steady-state, Eng. Fail. Anal. 109 (2020). https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2019.104264.

[6]. M. Mahmoodi, M.G. Bandpy, An experimental study of the effective parameters on automatic line-break control valves action in natural gas pipelines, J. Nat. Gas Sci. Eng. 52 (2018) 59–81. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.01.006.

Determining LBV's Set Points in Natural Gas Pipelines Using Artificial Intelligence

Mostafa Nazari[1*], Mohsen Nazari[1], Meisam DoostMohammadi[2]

1. Department of Mechanical Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran
2. Iranian Gas Transmission Company, Management of Engineering and Plans, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: nazari_mostafa@shahroodut.ac.ir

ABSTRACT:

The duty of a LBV is to stop the flow in a gas pipeline. Determining the set point of LBVs for their activation is one of the main challenges in the industry. In this article, a model based on adaptive neuro-fuzzy inference system (ANFIS) has been designed to estimate this value. This model is able to estimate the rate of pressure drop caused by bursting in the branch line using the main line diameter, branch line diameter, line pressure, and branch length; which can be used to adjust the set point of a LBV. Experimental and numerical data have been used to train the ANFIS. In order to extract experimental data, a laboratory set based on dimensionless numbers and Buckingham theory has been constructed. Also, in order to avoid many tests, the response surface and Taguchi methods have been used. The evaluation of the extracted model with the testing data shows that the model has a good performance. The minimum value of the R^2 parameter in different evaluations of the model is equal to 0.96.

Keywords: *LBV, Pressure drop rate, Pipeline leakage, Adaptive neuro-fuzzy inference system (ANFIS), Pressure drop estimation*

محاسبه کسر پرشده حفرات در هیدرات گاز متان

ابوالفضل محمدی*، محمد آریایی پناه

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه بجنورد، بجنورد، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: mohammadi.a@ub.ac.ir

چکیده:

هیدرات‌های گازی ترکیباتی بلوری هستند که از پیوستن مولکول گازهای سبک به‌عنوان مهمان و مولکول‌های آب به‌عنوان میزبان به وجود می‌آیند. در کار حاضر کسر اشغال شده‌ی هر دو نوع حفره موجود در ساختار SI هیدرات متان محاسبه و تحلیل شد. همچنین عدد هیدرات با استفاده از مدل‌های موجود در مقالات محاسبه شد. آزمایش‌های در یک رآکتور بدون هم زن دوجداره به حجم ۱۶۹ سانتیمتر مکعب و در دمای ۲۷۵/۱۵ کلوین و با روش حجم ثابت – دما ثابت انجام شد. نتایج بررسی‌های انجام شده نشان داد با کاهش فشار در طول تشکیل هیدرات، کسر اشغال شده‌ی حفرات کاهش یافته و عدد هیدرات افزایش می‌یابد. کمترین و بیشترین عدد هیدرات محاسبه شده در دما و فشار آزمایش به ترتیب برابر با ۵/۹۱۶ و ۵/۹۹۷ است.

واژه‌های کلیدی: متان، هیدرات‌های گازی، کسر اشغال شده حفرات، عدد هیدرات

۱. مقدمه

گاز طبیعی عمدتاً از متان یعنی ساده‌ترین نوع هیدروکربن و هیدروکربن‌های پیچیده‌تر و سنگین‌تری مانند اتان، پروپان و بوتان تشکیل شده است. گاز طبیعی یکی از پاک‌ترین منابع انرژی در دنیا بوده و با توجه به اینکه بسیاری از بازارهای انرژی دنیا دور از مخازن گاز طبیعی هستند، بسیاری از کشورها نیاز به وارد کردن این گاز از کشورهای دارای منابع گاز طبیعی هستند. روش‌های مختلفی برای صادرات گاز طبیعی وجود دارد. بعضی از این روش‌ها عبارت‌اند از: گاز طبیعی مایع شده (LNG)[۱]، گاز طبیعی فشرده شده (CNG)[۲]، تبدیل گاز طبیعی به سوخت مایع (GTL)[۳]، تبدیل گاز به الکتریسیته (GTW)[۴]، خط لوله[۵] و تبدیل گاز به جامد (GtS)[۶] [۱-۶]. یکی از روش‌های تبدیل گاز به جامد، تشکیل هیدرات گاز طبیعی (NGH)[۷] است.

مولکول‌های آب به خاطر داشتن پیوندهای هیدروژنی قوی با تشکیل حفراتی، ساختارهایی مجازی تشکیل می‌دهند که به آن شبکه هیدرات خالی گفته می‌شود. از تماس مولکول‌های آب و مولکول‌های گازی (با اندازه مناسب) در دماهای پایین و فشارهای بالا ترکیباتی جامد و غیر استوکیومتری تشکیل می‌شوند که به آن‌ها هیدرات‌های گازی گفته می‌شود [۷, ۸]. هیدرات‌های گازی دارای کاربردهای زیادی مانند ذخیره‌سازی و انتقال گاز طبیعی، جداسازی گازها، حذف گاز گلخانه‌ای کربن دی‌اکسید، شیرین سازی آب دریا و سیستم‌های تهویه مطبوع هستند [۹-۲۲]. شکل ۱ نمونه‌ی از هیدرات گازی تشکیل شده به‌صورت آزمایشگاهی را نشان می‌دهد [۲۳].

شکل ۱: نمونه‌ای از هیدرات گازی تشکیل شده به‌صورت آزمایشگاهی [۲۳]

هیدرات‌های گازی سه ساختار مرسوم داشته که عبارت‌اند از SI، SII و SH. ساختار SI هشت حفره داشته که شامل دو قفسه‌ی 5^{12} و شش قفسه‌ی $5^{12}6^2$ است و گازهایی مثل متان، اتان و کربن دی‌اکسید ساختار SI هیدرات‌های گازی را تشکیل می‌دهند. ساختار SII بیست و چهار حفره داشته که شامل شانزده قفسه‌ی 5^{12} و هشت قفسه‌ی $5^{12}6^4$ است و گازهایی مثل

[1] Liquefied Natural Gas
[2] Compressed Natural Gas
[3] Gas to Liquid
[4] Gas to Wire
[5] Pipeline
[6] Gas to Solid
[7] Natural Gas Hydrate

پروپان، ایزو بوتان و گاز طبیعی ساختار SII هیدرات‌های گازی را تشکیل می‌دهند. ساختار SH شش حفره داشته که شامل سه قفسه‌ی 5^{12}، دو $4^3 5^6 6^3$ و یک قفسه‌ی $5^{12}6^8$ است و مخلوط‌هایی مثل متان + نئوهگزان و متان + سیکلوهگزان ساختار SH هیدرات‌های گازی را تشکیل می‌دهند [۲۴].

به‌طورکلی می‌توان گفت ساختار هیدرات‌های گازی ترکیبی از سه چند وجهی است که مولکول‌های آب با تشکیل پیوند هیدروژنی آن را می‌سازند. ویژگی‌ها و مشخصات شبکه‌های مختلف کریستالی هیدرات‌های گازی ساده در جدول ۱ آورده شده است [۸].

جدول ۱: ویژگی‌های ساختارهای مرسوم هیدرات‌های گازی [۸]

ساختار هیدرات	ساختار I		ساختار II		ساختار H		
نوع حفره	حفره کوچک	حفره بزرگ	حفره کوچک	حفره بزرگ	حفره کوچک	حفره متوسط	حفره بزرگ
توصیف حفره	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^3 5^6 6^3$	$5^{12}6^8$
تعداد حفره بر واحد ساختار	۲	۶	۱۶	۸	۳	۲	۱
شعاع متوسط حفره (A)	۳/۹۵	۴/۳۳	۳/۹۱	۴/۷۳	۳/۹۴	۴/۰۴	۵/۷۹
عدد کئوردینانسیون[1] (z)	۲۰	۲۴	۲۰	۲۸	۲۰	۲۰	۳۶

۲. مواد و روش‌ها

۱،۲. مواد مورد استفاده

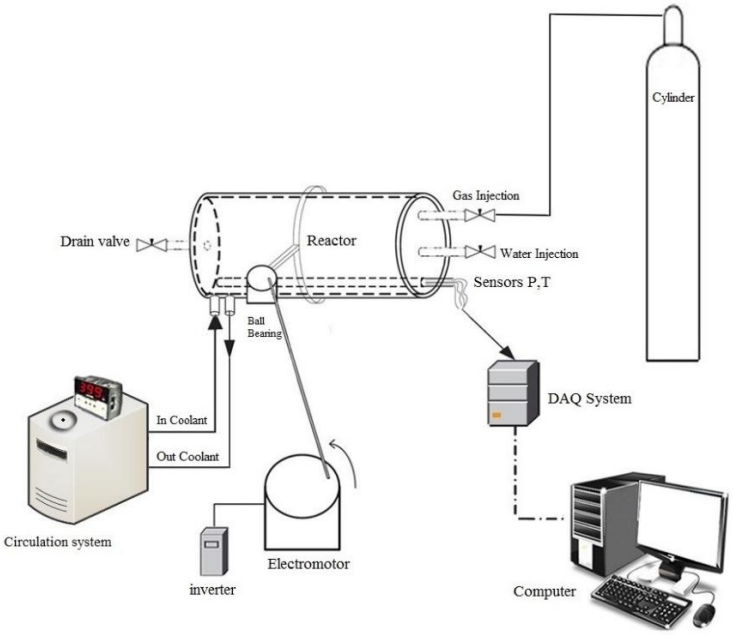
در آزمایش‌های تشکیل هیدرات آب دو بار مقطر مورد استفاده قرار گرفت. گاز متان مورد استفاده برای انجام آزمایش‌ها تهیه شده دارای درصد خلوص ۹۹/۹۵ درصد بوده که از شرکت سپهر گاز کاویان خریداری شده است. کپسول گاز متان، ۵۰ لیتر حجم داشته و دارای فشار اولیه‌ی ۱۶/۵ مگا پاسکال است.

۲.۲. دستگاه

برای انجام آزمایش‌ها از یک راکتور ژاکت‌دار از جنس فولاد ضدزنگ درجه ۳۱۶ (SS-316) به حجم داخلی ۱۶۹ cm^3 و فشار عملیاتی ۲۰۰ bar استفاده شده است. محفظه داخلی این راکتور، مجهز به چهار شیر با تحمل فشار ۶۰۰۰ psi است که دو شیر آن از نوع توپی[2] بوده که برای تزریق محلول و همچنین تخلیه‌ی مخلوط آب و گاز پس از انجام آزمایش استفاده می‌شوند و دو شیر دیگر از نوع سوزنی[3] هستند که یکی از آن‌ها برای تزریق گاز و دیگری برای اتصال به دستگاه کروماتوگراف گازی و نمونه‌گیری از گاز مورد استفاده قرار می‌گیرند. با توجه به تشکیل هیدرات در دماهای نزدیک به دمای انجماد آب و همچنین گرمازا بودن فرآیند تشکیل هیدرات، در جداره خارجی راکتور دو منفذ برای ورود و خروج ماده سردکننده تعبیه شده تا به‌وسیله عبور سیال مبرد، دمای راکتور کنترل شود. از محلول آبی اتیلن گلیکول با غلظت وزنی ۵۰٪ به‌عنوان ماده‌ی خنک‌کننده استفاده

[1] Coordination Number
[2] Ball valve
[3] Needle valve

شده است و به‌منظور کاهش اتلاف انرژی راکتور تشکیل هیدرات و تمامی اتصالات و لوله‌های انتقال سیال مبرد به‌خوبی عایق شده‌اند. برای اندازه‌گیری دمای داخل راکتور، یک سنسور دمای پلاتینی از نوع Pt-100 با دقت $\pm$۰/۱ K و برای اندازه‌گیری فشار مخزن از سنسور فشار نوع BD با دقت حدود ۰/۰۱ مگا پاسکال استفاده شده است. برای ایجاد اختلاط مناسب در مخزن اصلی تشکیل هیدرات از یک همزن الاکلنگی و برای ایجاد خلأ درون سل، پمپ خلأ به‌کاربرده شد. شکل ۲ شماتیک دستگاه تشکیل هیدرات مورد استفاده در این تحقیق می‌باشد.



شکل ۲: شماتیکی از دستگاه هیدرات مورد استفاده برای انجام آزمایش‌ها

۳. نتایج و بحث

در شروع هر آزمایش سینتیکی سل تشکیل هیدرات با آب شهری و سپس با آب مقطر شسته می‌شود. هوای داخل رآکتور توسط پمپ خلأ خارج شده و ۲۵ cm^3 محلول به درون سل تزریق می‌شود. با استفاده از حمام دما، دمای رآکتور روی ۲۷۵/۱۵ کلوین تنظیم شد. گاز تشکیل دهنده‌ی هیدرات (متان) را به سل تزریق کرده تا به فشار موردنظر برسیم. همزن را روشن کرده و دور آن را روی عدد ۱۰ rpm تنظیم می‌کنیم. پس از یک بازه‌ی زمانی تشکیل هیدرات شروع شده و در نتیجه فشار سیستم افت می‌کند تا به شرایطی پایدار برسد که در آن تغییرات فشار داخل رآکتور با زمان بسیار ناچیز باشد (۰/۰۵ bar/hr). مقدار گاز مصرف شده در طول فرآیند تشکیل هیدرات با استفاده از معادله‌ی حالت پنگ- رابینسون محاسبه می‌شود [۲۵]. در طول فرآیند تشکیل هیدرات، دما و فشار سیستم در فواصل زمانی ۲۰ ثانیه بر روی کامپیوتر ذخیره می‌شود.

واکنش فیزیکی بین مولکول‌های آب و گاز (به‌عنوان مثال کربن دی‌اکسید) برای تشکیل هیدرات را می‌توان به‌صورت زیر نشان داد:

$$CH_4 + MH_2O \longleftrightarrow CH_4 \bullet MH_2O \qquad (۱)$$

که M نشان‌دهنده‌ی عدد هیدرات است. گازهای ساده‌ی متان و کربن دی‌اکسید بدون حضور افزودنی‌های ترمودینامیکی ساختار I هیدرات را تشکیل می‌دهند. عدد هیدرات پارامتری است که به میزان پر شدن حفرات بزرگ و کوچک بستگی دارد. عدد هیدرات را برای ساختار I می‌توان از معادله‌ی زیر محاسبه کرد [۸]:

$$M = \frac{46}{6\theta_L + 2\theta_S} \quad (۲)$$

که در این رابطه θ_L و θ_S به ترتیب کسر پر شده‌ی حفرات بزرگ (L) و کوچک (S) می‌باشند که با استفاده از تئوری جذب لانگویر[1] به‌صورت زیر محاسبه می‌شوند [۸].

$$\theta_i = \frac{C_i f_{CO_2}}{1 + C_i f_{CO_2}} \quad (۳)$$

که C_i ثابت لانگمویر[2] مولکول‌های کربن دی‌اکسید در حفره‌ی نوع i بوده و f_{CO_2} فوگاسیته‌ی کربن دی‌اکسید در فاز گاز است که با استفاده از معادله‌ی حالت پنگ- رابینسون [۲۵] به‌صورت زیر محاسبه می‌شود. زیرنویس i نیز بیان‌گر حفره‌ی نوع i است.

$$Z^3 - (B-1)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (۴)$$

که متغیرهای موجود در این معادله از روابط زیر محاسبه می‌شوند [۲۵].

$$A = \frac{(a_c \alpha)P}{(RT)^2} \quad (۵)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (۶)$$

$$a_c = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2} \quad (۷)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (۸)$$

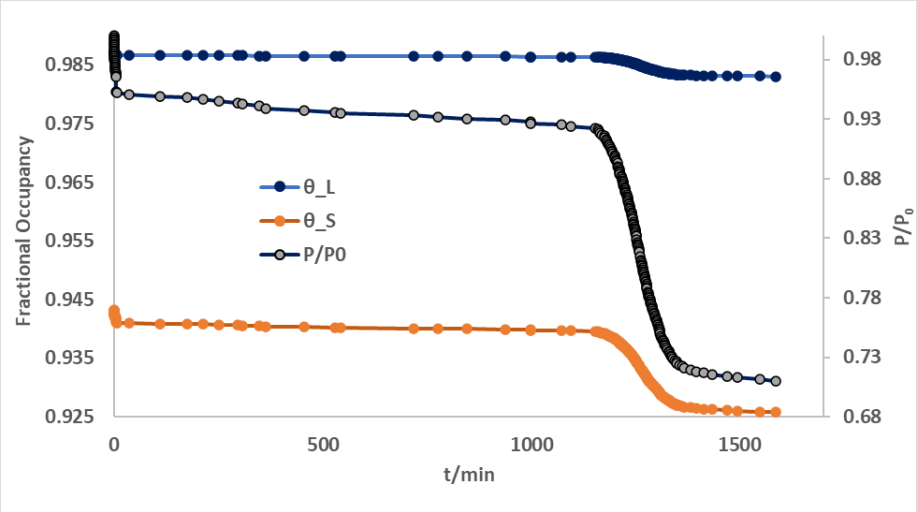
$$\alpha = (1 + m(1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (۹)$$

$$m = 0.3746 + 1.5423\omega - 0.2669\omega^2 \quad (۱۰)$$

کسر پر شده‌ی حفرات بزرگ (L) و کوچک (S) و همچنین فشار نرمال تشکیل هیدرات متان برحسب زمان در شکل ۳ رسم شده است. همان‌طور که در این شکل قابل‌مشاهده است با گذشت زمان کسر پر شده‌ی هر دو نوع حفره موجود در ساختار SI و همچنین فشار نرمال کاهش یافته و در زمان‌های حدود ۱۶۰۰ دقیقه تغییرات آن‌ها برحسب زمان بسیار کم خواهد شد.

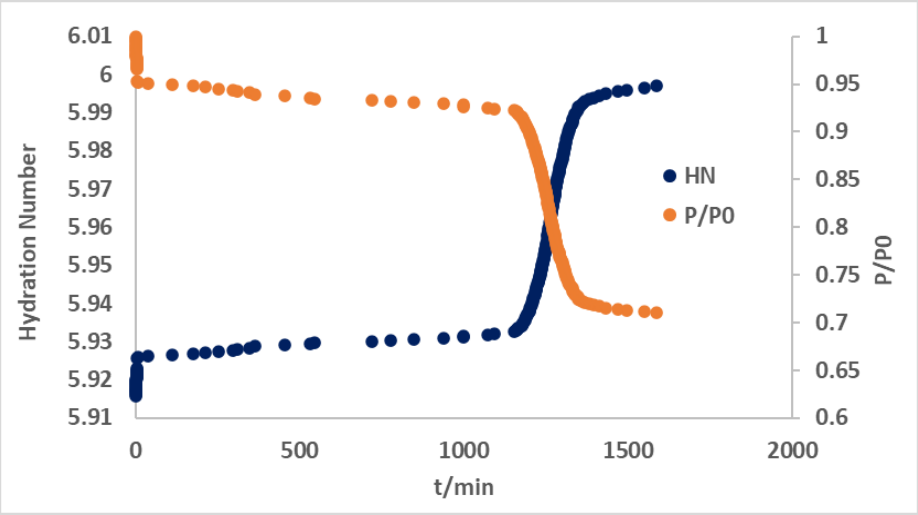
با داشتن دما و فشار لحظه‌ای گاز متان داخل رآکتور و با به‌کارگیری معادله حالت پنگ رابینسون می‌توان فوگاسیته لحظه‌ای گاز را درون رآکتور محاسبه کرد. با قرار دادن فوگاسیته در معادله (۳) می‌توان کسر پر شده حفرات را محاسبه کرد.

[1] Langmuir adsorption theory
[2] Langmuir constant



شکل ۳: کسر پر شده‌ی حفرات بزرگ (L) و کوچک (S) و همچنین فشار نرمال تشکیل هیدرات متان به‌صورت تابعی از زمان

با قرار دادن کسر پر شده حفرات در معادله (۲) عدد هیدرات محاسبه می‌شود. عدد هیدرات محاسبه شده در هر دما و فشار در شکل ۴ رسم شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود با کاهش فشار در اثر تشکیل هیدرات، عدد هیدرات افزایش می‌یابد. با کاهش فشار، فوگاسیته گاز کم شده و در نتیجه کسر پر شده هر حفره کاهش می‌یابد. با کاهش کسر پر شده حفرات کوچک و بزرگ، عدد هیدرات افزایش خواهد یافت که به معنی افزایش تعداد مولکول‌های آب به ازای هر مول گاز متان در شبکه هیدرات است.



شکل ۴: عدد هیدرات محاسبه شده و فشار نرمال اندازه‌گیری شده برحسب زمان

۴. نتیجه‌گیری

در کار حاضر کسر اشغال شده‌ی هر دو نوع حفره موجود در ساختار SI هیدرات متان محاسبه و تحلیل شد. همچنین عدد هیدرات با استفاده از مدل‌های موجود در مقالات محاسبه شد... نتایج بررسی‌های انجام شده نشان داد با کاهش فشار در طول تشکیل هیدرات، کسر اشغال شده‌ی حفرات کاهش یافته و عدد هیدرات افزایش می‌یابد. کمترین و بیشترین عدد هیدرات محاسبه شده در دما و فشار آزمایش به ترتیب برابر با ۵/۹۱۶ و ۵/۹۹۷ است.

مراجع

[1]. A. Børrehaug and J. Gudmundsson, "Gas transportation in hydrate form," Eurogas, vol. 96, pp. 3-5, 1996.

[2]. J. Gudmundsson and A. Borrehaug, "Natural gas hydrate-an alternative to liquefied natural gas?," Petroleum Review, vol. 50, no. 592, pp. 232-5, 1996.

[3]. J. S. Gudmundsson, M. Mork, and O. F. Graff, "Hydrate non-pipeline technology," in Proc. 4 th Intl. Conf. Gas Hydrates, Yokohama, Japan, Tokyo: Keio University, 2002, pp. 997-1102.

[4]. J. Javanmardi, K. Nasrifar, S. Najibi, and M. Moshfeghian, "Economic evaluation of natural gas hydrate as an alternative for natural gas transportation," Applied Thermal Engineering, vol. 25, no. 11-12, pp. 1708-1723, 2005.

[5]. A. L. Kohl and R. B. Nielsen, "Gas Purification (Fifth Edition)," Houston: Gulf Professional Publishing, 1997.

[6]. Y. Nakajima, T. Takaoki, K. Ohgaki, and S. Ota, "Use of Hydrate Pellets for Transportation of Natural Gas-II-Proposition of Natural Gas Transportation in form of Hydrate Pellets," in Proc. 4th Int. Conf. Gas Hydrates, 2002, pp. 987-990.

[7]. D. Sloan, "Natural Gas Hydrates in Flow Assurance," Boston: Gulf Professional Publishing, 2011, pp. 1-11.

[8]. J. E. D. Sloan and K. A. Koh, Clathrate Hydrates of Natural Gases, 3rd ed. ed. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008.

[9]. I. B. A. Sfaxi, V. Belandria, A. H. Mohammadi, R. Lugo, and D. Richon, "Phase equilibria of CO 2+ N 2 and CO 2+ CH 4 clathrate hydrates: Experimental measurements and thermodynamic modelling," Chemical Engineering Science, vol. 84, pp. 602-611, 2012.

[10]. A. Eslamimanesh, S. Babaee, F. Gharagheizi, J. Javanmardi, A. H. Mohammadi, and D. Richon, "Assessment of clathrate hydrate phase equilibrium data for CO 2+ CH 4/N 2+ water system," Fluid Phase Equilibria, vol. 349, pp. 71-82, 2013.

[11]. A. H. Mohammadi and D. Richon, "Clathrate hydrate dissociation conditions for the methane+ cycloheptane/cyclooctane+ water and carbon dioxide+ cycloheptane/cyclooctane+ water systems," Chemical Engineering Science, vol. 65, no. 10, pp. 3356-3361, 2010.

[12]. A. H. Mohammadi and D. Richon, "Equilibrium data of carbonyl sulfide and hydrogen sulfide clathrate hydrates," Journal of Chemical & Engineering Data, vol. 54, no. 8, pp. 2338-2340, 2009.

[13]. A. H. Mohammadi and D. Richon, "Phase equilibria of clathrate hydrates of methyl cyclopentane, methyl cyclohexane, cyclopentane or cyclohexane+ carbon dioxide," Chemical Engineering Science, vol. 64, no. 24, pp. 5319-5322, 2009.

[14]. A. H. Mohammadi and D. Richon, "Clathrate hydrates of isopentane+ carbon dioxide and isopentane+ methane: experimental measurements of dissociation conditions," Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles, vol. 65, no. 6, pp. 879-882, 2010.

[15]. M. Lasich, A. H. Mohammadi, K. Bolton, J. Vrabec, and D. Ramjugernath, "On the application of binary correction factors in lattice distortion calculations for methane clathrate hydrates," Philosophical Magazine, vol. 94, no. 9, pp. 974-990, 2014.

[16]. M. Lasich, A. H. Mohammadi, K. Bolton, J. Vrabec, and D. Ramjugernath, "Phase equilibria of methane clathrate hydrates from Grand Canonical Monte Carlo simulations," Fluid Phase Equilibria, vol. 369, pp. 47-54, 2014.

[17]. M. Lasich, A. H. Mohammadi, K. Bolton, J. Vrabec, and D. Ramjugernath, "Influence of unlike dispersion interactions in modeling methane clathrate hydrates," Fluid Phase Equilibria, vol. 381, pp. 108-115, 2014.

[18]. P. T. Ngema, C. Petticrew, P. Naidoo, A. H. Mohammadi, and D. Ramjugernath, "Experimental Measurements and Thermodynamic Modeling of the Dissociation Conditions of Clathrate Hydrates for (Refrigerant + NaCl + Water) Systems," Journal of Chemical & Engineering Data, vol. 59, no. 2, pp. 466-475, 2014/02/13 2014.

[19]. H. Hashemi, S. Babaee, P. Naidoo, A. H. Mohammadi, and D. Ramjugernath, "Experimental Measurements and Thermodynamic Modeling of Clathrate Hydrate Dissociation Conditions for Refrigerants R116, R23, and Their Mixture R508B," Journal of Chemical & Engineering Data, vol. 59, no. 11, pp. 3907-3911, 2014.

[20]. S. Babaee, H. Hashemi, A. H. Mohammadi, P. Naidoo, and D. Ramjugernath, "Kinetic and thermodynamic behaviour of CF 4 clathrate hydrates," The Journal of Chemical Thermodynamics, vol. 81, pp. 52-59, 2015.

[21]. H. Hashemi, S. Babaee, A. H. Mohammadi, P. Naidoo, and D. Ramjugernath, "Experimental study and modeling of the kinetics of refrigerant hydrate formation," The Journal of Chemical Thermodynamics, vol. 82, pp. 47-52, 2015.

[22]. H. Hashemi, S. Babaee, A. H. Mohammadi, P. Naidoo, and D. Ramjugernath, "Clathrate hydrate dissociation conditions of refrigerants R404A, R406A, R408A and R427A: Experimental measurements and thermodynamic modeling," The Journal of Chemical Thermodynamics, vol. 90, pp. 193-198, 2015.

[23]. "https://www.iitism.ac.in/index.php/Departments/resgrpgashyd_pe."

[24]. T. Grover, "Natural gas hydrates-issues for gas production and geomechanical stability," Texas A&M University, 2008.

[25]. D. Y. Peng and D. B. Robinson, "A New two Constant Equation of State," Ind. Eng. Chem. Fundam, vol. 15, pp. 59-64, 1976.

Fractional Occupancy of Methane in the Process of Gas Hydrate Formation

Abolfazl Mohammadi*, Mohammad Aryaeepanah

Department of Chemical Engineering, University of Bojnord, Bojnord, Iran

Corresponding Author Email: mohammadi.a@ub.ac.ir

ABSTRACT:

Gas hydrates are crystalline compounds formed through the combination of hydrocarbon gases (guests) and water molecules (host). In this work, the fractional occupancy of both large and small cages of SI structure of methane hydrate is evaluated and investigated. Hydration number of methane during the hydrate formation process has been calculated. Experiments were carried out in a jacketed stainless-steel reactor with an effective volume of 169 cm3 and at a temperature of 275.15 K using a constant-volume constant-temperature method. The results of the experiments showed that as the pressure decreases during hydrate formation, the fractional occupancy decreases and thus hydration number increases. The minimum and maximum hydration number evaluated at the test temperature and pressure are 5.916 and 5.997, respectively.

Keywords: *Methane, Gas hydrates, Fractional occupancy, Hydration number*

مروری بر پارامترهای مؤثر در ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن

مجتبی عابدی[1*]، محمد چهاردولی[2]، محمد سیم جو[2]

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده نفت و گاز، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، آذربایجان شرقی، ایران
۲. دکتری، دانشکده نفت و گاز، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، آذربایجان شرقی، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: m_abedi99@sut.ac.ir

چکیده:

سوخت‌های فسیلی عامل اصلی توسعه جهانی محسوب می‌شوند اما رسیدن به اهداف کربن صفر و اقتصاد بدون کربن جهان را به سمت انرژی‌های نوین از جمله هیدروژن سوق می‌دهد. هیدروژن به‌عنوان یک بردار انرژی و یک حامل انرژی پاک با احتراق بدون کربن یک روش مناسب برای برآورده کردن تقاضای انرژی جهانی پیشنهاد شده است. با این حال برای رسیدن به اهداف مورد نظر نیاز به ذخیره‌سازی هیدروژن در مقیاس عظیم وجود دارد. عموماً مخازن زیرزمینی بهترین مکان برای ذخیره‌سازی هیدروژن در ابعاد عظیم محسوب می‌شوند. پارامترهایی که ذخیره‌سازی هیدروژن را در سازندهای زیرزمینی کنترل می‌کنند اهمیت دارند و باید به‌صورت گسترده موردمطالعه قرار گیرند. تا امروز تحقیقاتی در رابطه با این پارامترهای تأثیرگذار انجام شده که یافته‌های آن‌ها در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفته است ولی با توجه به اینکه سیستم‌های ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن (UHS) در مراحل ابتدایی هستند نیاز به تحقیقات گسترده‌تری وجود دارد از این رو این مطالعه مروری می‌تواند منبعی برای پژوهشگرانی که روی UHS تحقیق می‌کنند باشد.

واژه‌های کلیدی: ذخیره‌سازی هیدروژن، پارامترهای سنگ-سیال، پارامترهای سیال-سیال، UHS

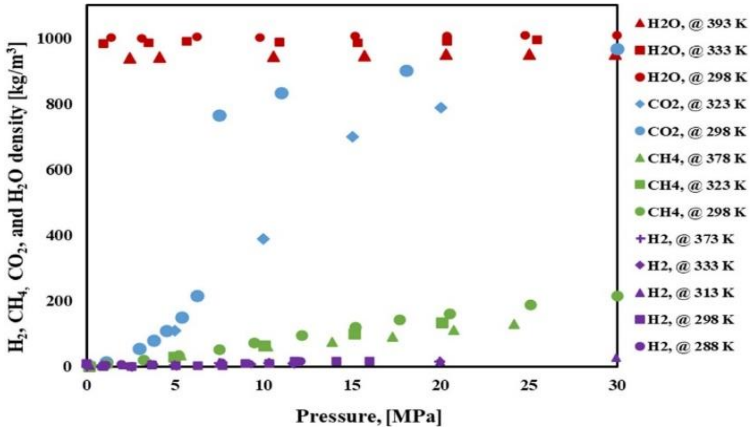
۱. مقدمه

هیدروژن (H_2) به دلیل محتوای انرژی بالا و احتراق بدون کربن آن، یک حامل انرژی پاک و جایگزین در نظر گرفته می‌شود. با این حال، به دلیل دانسیته کم آن، به‌عنوان کوچک‌ترین مولکول، تأسیسات ذخیره‌سازی روی زمین، حجم موردنیاز برای ذخیره‌سازی انرژی در مقیاس بزرگ را ارائه نمی‌دهند. سازندهای زیرزمینی، مانند مخازن نفت و گاز، سفره‌های زیرزمینی و غارهای نمکی ثابت کرده‌اند که گزینه‌های ذخیره‌سازی امنی را برای گازهایی مانند متان و دی‌اکسید کربن فراهم می‌کنند و همچنین می‌توانند راه‌حل‌های بالقوه‌ای برای ذخیره‌سازی هیدروژن ارائه دهند [۱،۲]. پس یکی از بهترین روش‌های ذخیره‌سازی انرژی، ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن (UHS) است که به دلیل ظرفیت‌های ذخیره‌سازی وسیع و عملیات ارزان قیمت بسیار مورد توجه قرارگرفته است [۳]. مطالعات نشان می‌دهد که UHS مانند سایر سیستم‌های ذخیره‌سازی هنوز در مراحل ابتدایی است [۲]. به عبارتی UHS در سازندهای متخلخل هنوز یک چالش باقی‌مانده است که دلیل آن عدم وجود داده‌های مشخص و موردنیاز به‌عنوان پارامترهای ورودی برای انجام شبیه‌سازی مخزن و بهینه‌سازی ذخیره‌سازی قوی می‌باشد [۴]. در حقیقت پارامترهایی وجود دارند که در فرآیند ذخیره‌سازی هیدروژن بسیار پراهمیت محسوب می‌شوند و از به دام اندازی هیدروژن در مخزن تا هنگام تولید مجدد هیدروژن می‌توانند اثرگذار باشند این پارامترها تحت دو دسته ارزیابی می‌شوند دسته اول پارامترهای سنگ-سیال و دسته دوم پارامترهای سیال-سیال می‌باشند. تحقیقاتی در رابطه با این پارامترها انجام شده است اما با توجه به اینکه سیستم‌های ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن (UHS) در مراحل ابتدایی هستند [۲،۴]. نیاز به تحقیقات گسترده‌تر و بیشتری در این زمینه وجود دارد. در اینجا مروری بر پژوهش‌هایی که در رابطه با خواص تأثیرگذار روی ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن داشته‌ایم، از این رو نتایج این مطالعه می‌تواند منبعی برای پژوهشگرانی که روی UHS تحقیق می‌کنند باشد تا با توجه به تحقیقات پیشین پژوهش‌های انجام شده را گسترش دهند.

۲. پارامترهای سیال-سیال

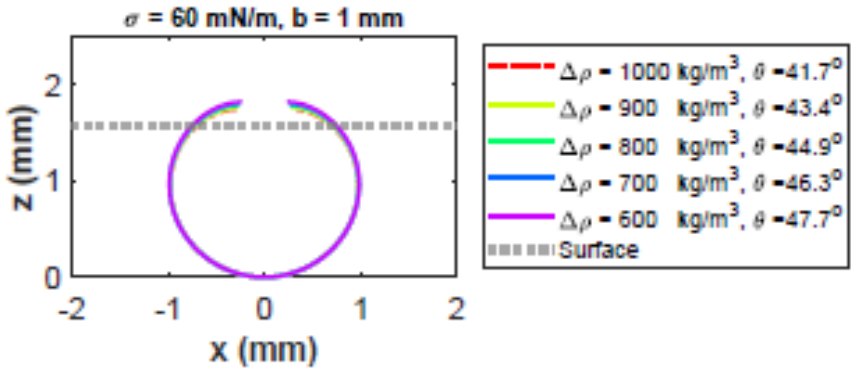
۱،۲. دانسیته

دانسیته سیال یک پارامتر مهم است زیرا این پارامتر تعیین می‌کند که سیال بعد از ورود به مخزن نسبت به سایر سیالات مخزن در چه موقعیتی قرار گیرد. تفاوت قابل‌توجه دانسیته H_2-آب نمک نشان می‌دهد که یک اثر تفکیک گرانشی قوی در طول عملیات UHS شکل می‌گیرد که منجر به حرکت رو به بالا H_2 به سمت کپراک نسبت به گازهای CH_4 و CO_2 می‌شود. دانسیته یک پارامتر تأثیرپذیر است و می‌تواند تحت تأثیر دما و فشار تغییر کند [۳۰]. البته همان‌طور که شکل ۱ نشان می‌دهد ρ_{H2} برخلاف ρ_{CH4} و ρ_{CO2} اغلب در مقادیر فشار بالا نسبتاً کم است و کمتر به تأثیرات فشار و دما پاسخ می‌دهد[۲].



شکل ۱. دانسیته H_2، CH_4، CO_2 و H_2O در برابر فشار.

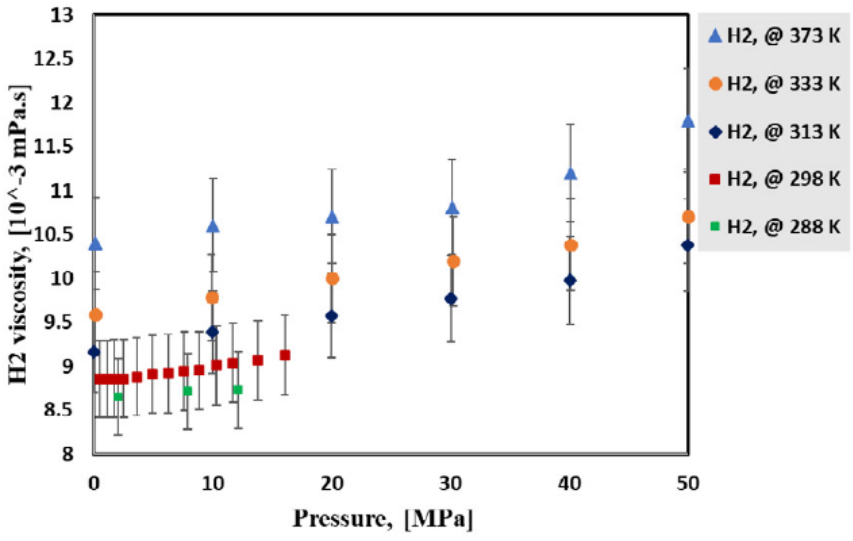
دانسیته سیال مخزن نیز حین تماس با هیدروژن می‌تواند تغییر کند، Elie Bechara و همکاران در مطالعه‌ای دانسیته نفت و آب تولیدی شیل ولف کمپ را قبل و بعد از در معرض هیدروژن قرار گرفتن تحت بررسی قرار دادند و نتایج حاصل شده بیانگر افزایش دانسیته سیال مخزن بعد از قرار گرفتن در معرض هیدروژن بود که علت آن جذب عناصر فرار سیال مخزن توسط هیدروژن توصیف شد [۵]. البته اختلاف دانسیته بین سیال مخزن (آب‌شور) و هیدروژن تزریقی نیز می‌تواند بر ذخیره‌سازی تأثیر بگذارد که هاشمی و همکاران این امر را بامطالعه تأثیر اختلاف دانسیته بر روی زاویه تماس بررسی کردند و مطابق شکل ۲ متوجه اثر اختلاف دانسیته بر روی زاویه تماس شدند که با کاهش اختلاف دانسیته زاویه تماس افزایش می‌یابد [۶].



شکل۲. تجزیه‌وتحلیل حساسیت سنجی برای روش حباب محبوس برای توصیف ترشوندگی: اختلاف دانسیته بر روی زاویه تماس

۲،۲. ویسکوزیته

ویسکوزیته سیال (μ) در مراحل تزریق و برداشت عملیات UHS اهمیت دارد زیرا ظرفیت جریان سیال را اندازه‌گیری می‌کند [۲]. همچنین اطلاع داشتن از اختلاف ویسکوزیته سیال مخزن و سیال تزریقی به‌منظور پیش‌بینی پدیده انگشتی شدن (Viscous fingering) ضروری است [۷]. ویسکوزیته H_2 مشابه سایر گازها تحت تأثیر فشار و دما قرار می‌گیرد. در شکل ۳ با افزایش دما و فشار افزایش ویسکوزیته هیدروژن مشاهده می‌شود [۸].

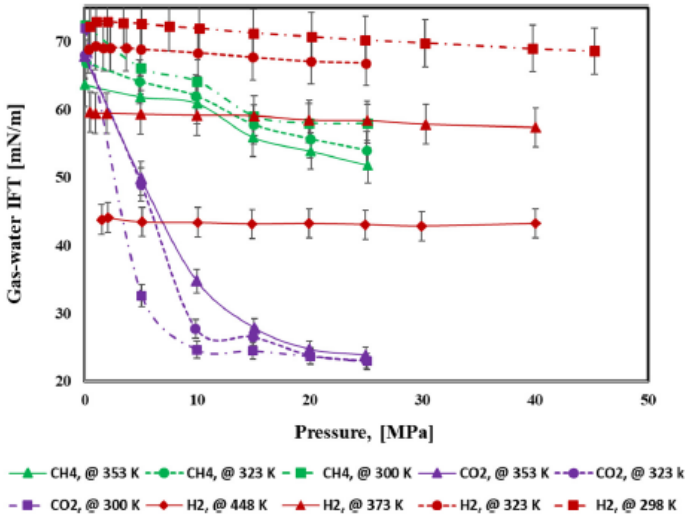


شکل ۳. اثر فشار و دما بر ویسکوزیته هیدروژن

و از طرفی در شرایط ترموفیزیکی یکسان، ویسکوزیته آب یک تا دو مرتبه بزرگ‌تر از ویسکوزیته هیدروژن است که این بیانگر این واقعیت است که احتمال پدیده انگشتی شدن در حین UHS همواره وجود دارد [۲]. البته تغییر دانسیته مخزن به‌واسطه در معرض هیدروژن قرار گرفتن حین ذخیره‌سازی هم امکان‌پذیر است؛ در مطالعه‌ای Elie Bechara و همکاران ویسکوزیته نفت و آب مخزن را قبل و بعد از در معرض هیدروژن قرار گرفتن تحت مطالعه قرار دادند نتایج آن‌ها حاکی از آن است که در ۷۰ درجه فارنهایت ویسکوزیته نفت و آب مخزن پس از در معرض هیدروژن قرار گرفتن افزایش پیدا می‌کند که این می‌تواند به معنای جابجایی دشوارتر سیال مخزنی و به عبارتی بهتر عدم همراهی نفت و آب هنگام بازتولید هیدروژن باشد. برای دمای ۱۵۰ درجه فارنهایت یا دمای مخزنی نتایج معکوس بود. پس در مخزن می‌تواند دمایی بین ۷۰ تا ۱۵۰ درجه فارنهایت وجود داشته باشد که در این دما شاهد اثرات مثبت تغییرات ویسکوزیته سیال مخزن جهت بازتولید هیدروژن ذخیره‌سازی شده باشیم [۵].

۳،۲. کشش سطحی سیال-سیال

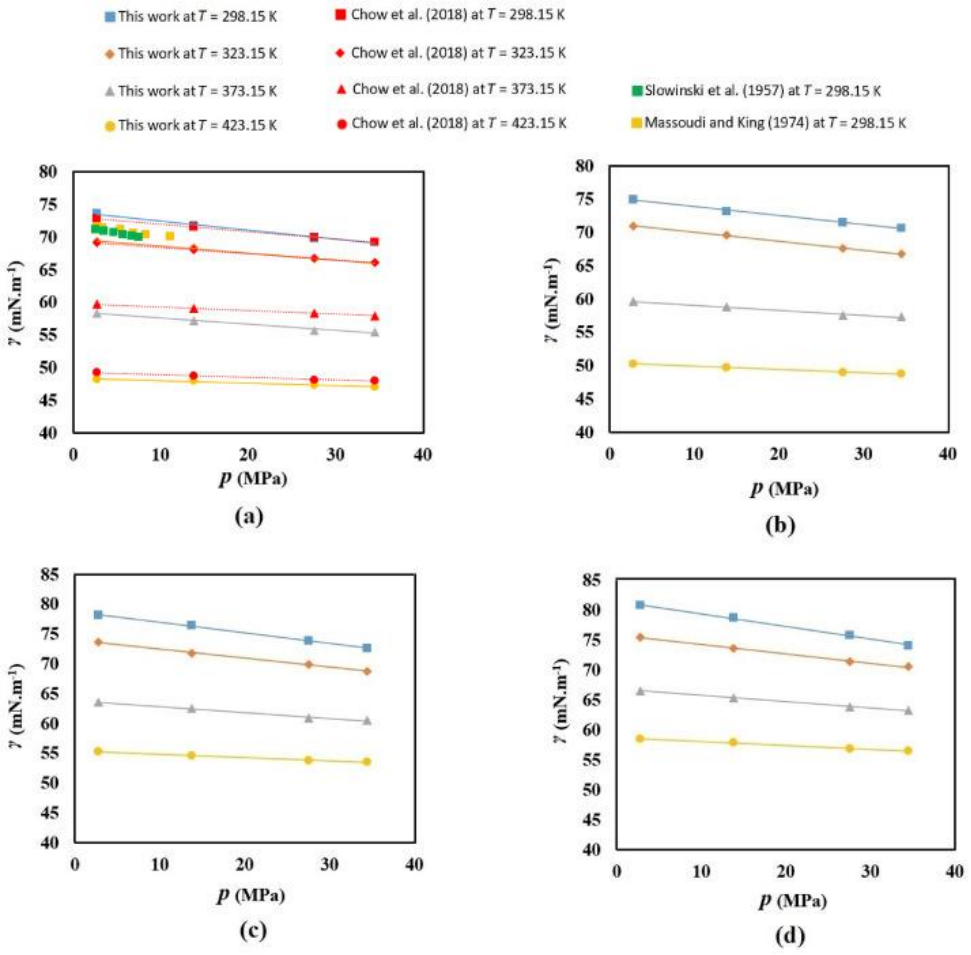
کشش سطحی بین فازها یکی از ویژگی‌های مهم مرز فاز است، زیرا مقدار انرژی لازم برای تولید سطح مرزی بیشتر را اندازه می‌گیرد [۲]. باید توجه داشت که برهمکنش بین هیدروژن تزریقی و سیالات ساکن سازند می‌تواند به‌شدت بر الگوی جریان هیدروژن و ظرفیت ذخیره‌سازی تأثیر بگذارد. در این راستا، کشش سطحی (γ) بین هیدروژن و آب‌نمک یک پارامتر کلیدی است که بر جابجایی هیدروژن در محیط متخلخل زیرزمینی تأثیر می‌گذارد [۹]. شکل ۴ نتایج تجربی برای کشش‌های سطحی H_2-H_2O، CH_4-H_2O و CO_2-H_2O نشان‌دهنده اثر فشار، دما و ترکیب سیال روی کشش سطحی دو فاز سیال است [۲].



شکل ۴. کشش‌های سطحی H_2-H_2O، CH_4-H_2O و CO_2-H_2O برحسب فشار

اولین بار کشش سطحی هیدروژن-آب نمک در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و تا فشار ۱۰ مگا پاسکال اندازه‌گیری شد در این اندازه‌گیری از روش Capillary rise استفاده شد و نشان داده شد که IFT برای سیستم آب-هیدروژن تقریباً با تغییر کمتر نسبت به سایر گازهای متراکم‌تر مانند CO_2 و CH_4 ثابت است [۱۰]. چو و همکاران در ۲۰۱۸ برای اندازه‌گیری IFT (کشش سطحی) سیستم هیدروژن-آب و سیستم هیدروژن-آب-کربن دی‌اکسید از روش قطره معلق (pendent-drop method) در فشارهای ۰،۵ تا ۴۵ مگا پاسکال و دماهای ۲۵ تا ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد استفاده کردند؛ نتایج آن‌ها نشان داد که IFT با فشار و دما کاهش می‌یابد [۱۱]. یکتا و همکاران نیز در ۲۰۱۸ زاویه تماس سیستم هیدروژن-آب را با رویکردی غیرمستقیم و تحت روش Capillary pressure برای شرایط فشار ۵،۵ مگا پاسکال و دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱۰ مگا پاسکال و دمای

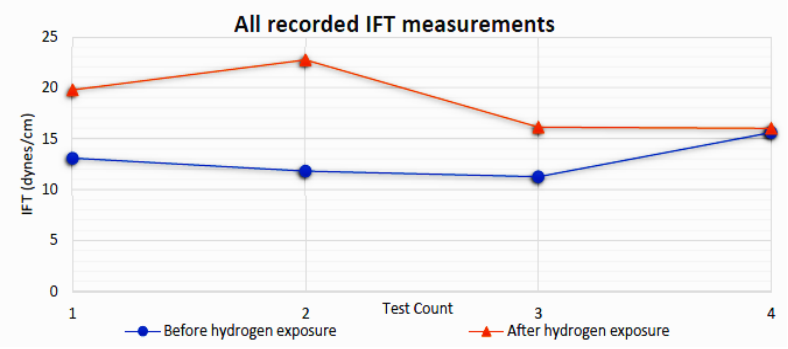
۴۵ درجه سانتی‌گراد به دست آوردند IFTهای به دست آمده مقادیر کمتری نسبت بهروش‌های اندازه‌گیری مستقیم کشش سطحی داشتند و به ترتیب ۰,۰۵۱ و ۰,۰۴۶ نیوتن بر متر به دست آمدند [۱۲]. اسکات هیگز و همکاران (۲۰۲۱) کشش سطحی هیدروژن-آب نمک را با استفاده از روش pendant drop برای شوری‌های صفر (آب مقطر)، ۱۰۰۰ppm NaCl، ppm ۲۰۰۰NaCl و ۵۰۰۰ppm NaCL اندازه‌گیری کردند؛ البته آزمایشات آن‌ها برای دو شرایط فشاری طراحی شده بود در ابتدا فشار پایین (۰,۶۹-۱,۷۲ MPa) و در حالت دوم شرایط فشار بالا (۶,۸۹-۲۰,۶۸ MPa) در حالی که دما برای تمامی آزمایشات ۲۹۸ درجه کلوین ثابت در نظر گرفته شد. نتایج آن‌ها نشان داد در شرایط فشار پایین برای شوری صفر (آب مقطر) تغییرات IFT کم است اما وقتی شوری افزایش یافت کشش سطحی کاهش یافت و به همین ترتیب برای بالاترین شوری یعنی ۵۰۰۰ppm کمترین IFT در شرایط فشار پایین اندازه‌گیری شد. برای شرایط فشار بالا وضعیت برعکس بود و IFT با افزایش فشار کاهش یافت. هیچ کورولیشنی بین شوری و IFT یافت نشد، اگرچه هر دو کشش سطحی سیستم‌های حاوی شوری ۱۰۰۰ppm و ۵۰۰۰ppm کمتر از کشش سطحی سیستم حاوی شوری صفر (آب مقطر) بودند، اما هیچ کورولیشنی نسبت به غلظت شوری وجود نداشت چون کشش سطحی سیستم حاوی شوری ۵۰۰۰ppm نسبت به کشش سطحی سیستم ۱۰۰۰ppm بالاتر بود [۱۳]. میرحسن حسینی و همکاران (۲۰۲۲) با استفاده از روش pendant drop کشش سطحی را برای فشار، دما و شوری‌های مختلف اندازه‌گیری کردند. نتایج آن‌ها حاکی از این بود که کشش سطحی هیدروژن-آب شور با افزایش فشار به‌صورت خطی کاهش پیدا می‌کند. مطابق شکل ۵ نتایج آن‌ها با نتایج افرادی که پیش از این کشش سطحی را مورد بررسی قرار داده بودند هم‌راستا بود. البته تغییرات کشش سطحی با فشار برای شوری‌های مختلف متفاوت بود.



شکل ۵. کشش‌های سطحی در مقابل فشار. چهار ایزوترم نشان داده شده است

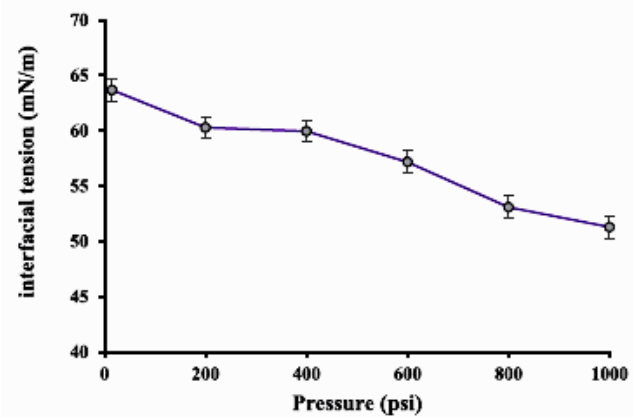
(a) (H_2 + H_2O; m = 0 mol.kg-1), (b) (H_2 + brine; m = 1.05 mol.kg-1), (c) (H_2 + brine; m = 3.15 mol.kg-1), (d) (H_2 + brine; m = 4.95 mol.kg-1).

زمانی که کشش سطحی به‌صورت تابعی از دما بررسی شد نتیجه این‌گونه ارزیابی شد که کشش سطحی با افزایش دما به‌صورت خطی کاهش می‌یابد. تأثیر دما از فشار محسوس‌تر و مهم‌تر ارزیابی شد. علاوه بر این، در فشار ثابت کشش سطحی هیدروژن-آب نمک در شوری‌های مختلف متفاوت ارزیابی شد به عبارتی شوری بالاتر منجر به کشش سطحی به‌طور قابل توجهی بالاتر شد؛ کشش سطحی هیدروژن-آب نمک به‌عنوان تابعی از شوری هم بررسی شد و متوجه شدند که با افزایش شوری IFT هیدروژن-آب نمک در فشار و دمای ثابت، افزایش می‌یابد؛ بنابراین تغییر کشش سطحی با شوری متناسب با غلظت اضافی سطحی یون‌های محلول است [۱۴]. Elie Bechara و همکاران (۲۰۲۲) اثر کشش سطحی بین سیالات مخزن (آب و نفت) را پس از در معرض هیدروژن قرار گرفتن مورد بررسی قراردادند نتایج آن‌ها نشان داد هنگامی که به‌منظور ذخیره‌سازی، هیدروژن در معرض نفت و آب مخزن قرار می‌گیرد کشش سطحی نفت-آب افزایش پیدا می‌کند (شکل ۶) که البته این به معنای تحرک ضعیف نفت و آب و پتانسیل پدیده انگشتی شدن است البته تحرک ضعیف نفت و آب به‌عنوان یک نکته مثبت ارزیابی شد زیرا که منجر به عدم همراهی سیالات مخزن به سطح هنگام بازتولید هیدروژن می‌شود البته IFT بالای آب-نفت نیز خود می‌تواند فرآیند ذخیره‌سازی را با خارج کردن هیدروژن تزریقی مختل کند [۵].



شکل ۶. کشش‌های سطحی آب-نفت قبل و بعد از معرض هیدروژن قرار گرفتن

در مطالعه بعدی Hani Al-Mukainah و همکاران (۲۰۲۲) کشش سطحی هیدروژن-آب نمک (آب‌نمک ۱۰ درصد وزنی NaCl) را با استفاده از روش pendant drop و روش یانگ-لاپلاس اندازه‌گیری کردند. مطابق شکل ۷ نتایج حاکی از این بود که کشش سطحی با افزایش فشار کاهش پیدا می‌کند [۱۵].



شکل ۷. کشش سطحی H_2- آب‌نمک در فشارهای مختلف و دمای ثابت (۵۰°C) عدم قطعیت اندازه‌گیری فردی با نوارهای خطا (±۱ mN / m) نشان داده می‌شود.

در مطالعه بعدی میرچی و همکاران (۲۰۲۲) کشش سطحی سیستم آب نمک-مخلوط هیدروژن و متان را با استفاده از روش pendant drop اندازه‌گیری کردند در این مطالعه متان به‌عنوان گاز پایه در نظر گرفته‌شده بود؛ نتایج آن‌ها نشان داد که هنگامی‌که دما افزایش می‌یابد، IFT برای هر مخلوط هیدروژن و متان کاهش جزئی را تجربه می‌کند که این کاهش مطابق با نتایج گزارش‌های پیشین است. کاهش IFT به‌واسطه دما به دلیل افزایش فعالیت حرارتی مولکولی است که باعث کاهش نیروهای چسبندگی بین‌مولکولی برای هر فاز می‌شود و متعاقباً منجر به افزایش اعمال چسبندگی (adhesive) بین مخلوط گاز و مولکول‌های آب‌نمک در سطح مشترک می‌شود. علاوه بر این، نشان داده شده است که کاهش کسر هیدروژن در مخلوط‌های هیدروژن-متان باعث کاهش اندک IFT گاز برای هر دما می‌شود به‌عنوان مثال، مقدار IFT از ۰,۱۱ ± ۶۷,۸۵ برای ٪۸۰H_2 و ٪۲۰CH_4 به ۰,۳۴ ± ۶۴,۸۸ برای ٪۵۰H_2 و ٪۵۰CH_4 در دمای ثابت ۴۰ درجه سانتی‌گراد کاهش یافت که این احتمالاً به دلیل تعامل نسبتاً بیشتر مولکول‌های آب‌نمک و متان در سطح مشترک در مقایسه با سیستم آب نمک-هیدروژن است. به‌طورکلی استحکام پیوند مولکول‌های متان کمتر از هیدروژن است علاوه بر این، حتی اگر هیدروژن و متان هر دو در آب نامحلول در نظر گرفته شوند، حلالیت نسبی هیدروژن بسیار کمتر است [۱۶].

۳. پارامترهای سنگ-سیال

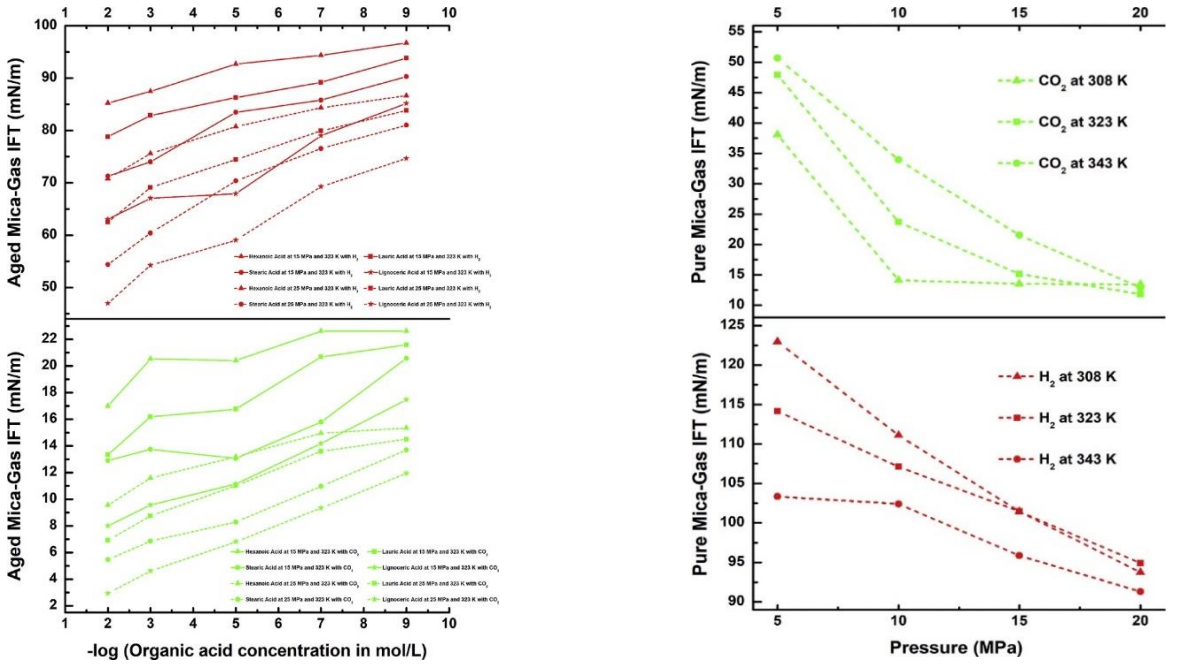
۱,۳. کشش سطحی سنگ-سیال

کشش سطحی سنگ و سیال هم می‌تواند یک پارامتر کلیدی باشد که از طریق معادله یانگ-لاپلاس تأثیر خود را روی تر شوندگی سنگ نشان می‌دهد. کشش سطحی سنگ-سیال می‌تواند بر ذخیره‌سازی و مهاجرت هیدروژن در مخزن تأثیر بگذارد [۲،۱۷].

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{rock-H_2} - \gamma_{rock-H_2O}}{\gamma_{H_2-H_2O}} \quad (۱)$$

که در این معادله ۱ $\gamma_{rock-H2}$، $\gamma_{rock-H2O}$ و γ_{H2-H2O} به ترتیب نشان‌دهنده کشش‌های سطحی سنگ-H_2، سنگ-آب و H_2-آب هستند. پان و همکاران (۲۰۲۱) کشش سطحی سنگ-سیال را در راستای ذخیره‌سازی هیدروژن بررسی کردند. آن‌ها دریافتند که کشش سطحی سنگ-سیال می‌تواند تابعی از فشار، دما و محتوای اسید آلی باشد. با توجه به نتایج به دست آمده، کشش سطحی سنگ-گاز (برای سه گاز H_2، CO_2، CH_4) با فشار و دما برای کوارتز تمیز کاهش یافت به‌طور مشابه سنگ‌های بازالتی هم از همین نتیجه تبعیت می‌کنند. کشش سطحی سنگ-هیدروژن در دمای ۳۲۳ درجه کلوین زمانی که فشار از ۵ مگا پاسکال به ۲۵ مگا پاسکال افزایش یافت از ۱۰۲ mN/m به ۹۱ mN/m کاهش یافت این در حالی بود که در فشار ثابت ۲۰ مگا پاسکال هنگام افزایش دما از ۳۲۳ درجه کلوین به ۳۴۳ درجه کلوین، کشش سطحی از ۹۲ mN/m به ۸۳ mN/m کاهش یافت. روند اثرات فشار و دمای مشابهی برای کشش سطحی سنگ-CO_2 و سنگ-CH_4 برای کوارتز تمیز و همچنین کشش سطحی سنگ-هیدروژن و کشش سطحی سنگ-CO_2، برای سنگ بازالتی مشاهده می‌شود. در نتیجه، اندازه کشش سطحی سنگ-گاز به ترتیب $IFT_{rock-H2} > IFT_{rock-CH4} > IFT_{rock-CO2}$ خواهد بود [۱۷]. البته دلیل این رفتار ناشی از نوع گاز تعبیر شده که با هرگونه افزایش فشار و کاهش دما برای یک نوع گاز خاص منجر به افزایش کلی دانسته و نیروهای بین مولکولی سنگ می‌شود که نهایتاً کشش سطحی را تحت تأثیر قرار می‌دهند[۲]. در فشار و دمای ثابت کشش سطحی سنگ-هیدروژن با افزایش غلظت اسید آلی (اسید استئاریک) کاهش می‌یابد [۱۷]. محمدعلی و همکاران (۲۰۲۲) نیز مطالعاتی برای IFT میکا-H_2، میکا-CO_2 و میکا-آب نمک انجام دادند. آن‌ها کشش سطحی را تحت پارامترهایی نظیر فشار، دما، غلظت اسید آلی، تعداد کربن سنگ (TOC) و اثرات نانو سیال بررسی کردند. از نانو ذرات اکسید آلومینیوم هیدروفیل (Al_2O_3) برای بهبود پدیده تر شوندگی بسترهای میکا با سن آلی استفاده شده بود. نانو ذرات به دلیل واکنش شیمیایی یا برهمکنش گروه هیدروکسیل با بار مثبت بستر میکا با گروه

هیدروکسیل با بار منفی پراکندگی نانو سیال، به‌طور دائم بر روی سطح میکا جذب می‌شدند. این پدیده تر شوندگی سطوح میکای آب‌گریز اولیه که در ابتدا در اسید آلی یا n-دکان پیر شده بودند را به حالت تر شوندگی متوسط در نانو سیالات آلومینا تغییر داد. نتایج آن‌ها این را روایت می‌کرد که IFT میکا-گاز با افزایش مقادیر فشار، غلظت اسید آلی و تعداد کربن آلی کاهش می‌یابد که تائید می‌کند چسبندگی و گسترش مولکول‌های آب به سطح سنگ حداقل است به عبارتی سطوح میکا در فشار بالا و در حضور اسیدهای آلی با تعداد کربن بالا، گاز دوست می‌شود. علاوه بر این IFT میکا-گاز با افزایش غلظت نانو آلومینا از ۰,۰۵ به ۰,۲۵ وزنی افزایش می‌یابد، در حالی که با افزایش غلظت نانو آلومینا از ۰,۲۵ به ۰,۷۵ درصد وزنی، کشش سطحی میکا-گاز کاهش می‌یابد که به این معنی است که غلظت بهینه نانو سیال Al_2O_3 برابر با ۰,۲۵ درصد وزنی است که برای بهبود پتانسیل آب‌بندی کپراک ضروری است. IFT گاز-سنگ پایین‌تر برای سیستم‌های میکا-CO_2 در مقایسه با سیستم‌های میکا-H_2 در تمام شرایط بررسی شده به دست آمد که نشان می‌دهد H_2 دوستی سنگ مخزن همیشه کمتر از CO_2 دوستی سنگ مخزن در شرایط حرارتی-فیزیکی مشابه است [۱۸].



شکل ۸. اثر فشار و دما بر کشش سطحی میکا-گاز و اثر فشار و غلظت‌های مختلف اسید آلی بر کشش سطحی میکا-گاز

۲,۳. ترشوندگی

یکی از خواص مهم مخزن ترشوندگی است و ترشوندگی در مباحث ذخیره‌سازی اهمیت بسیار زیادی دارد زیرا که برای تخمین ظرفیت ذخیره‌سازی(C) ، میزان اشباع H_2، میزان تزریق و برداشت و امنیت مهار (جلوگیری از نشت) مهم است [۲]. اگرچه تکنیک‌های کمی و کیفی متعددی را می‌توان برای ارزیابی ترشوندگی سنگ مخازن مورد استفاده قرار داد، اما روش زاویه تماس به دلیل قابلیت اطمینان، سادگی و تطبیق‌پذیری همچنان پذیرفته شده‌ترین روش است [۱۸]. علاوه بر این، اگر زاویه تماس برای یک نوع سنگ مشخص باشد، می‌توان از آن برای انجام مدل‌سازی در مقیاس منافذ (مقیاس میکرو) برای تخمین منحنی‌های فشار مویینگی ارتقا یافته (P_c) و نفوذپذیری نسبی (K_r) استفاده کرد [۴]. زاویه تماس معمولاً از طریق فاز متراکم یا مایع، یعنی از طریق فاز آب‌نمک، برای سیستم‌هایی مثل سنگ/H_2/ آب‌نمک اندازه‌گیری می‌شود. روش‌های متعددی برای به

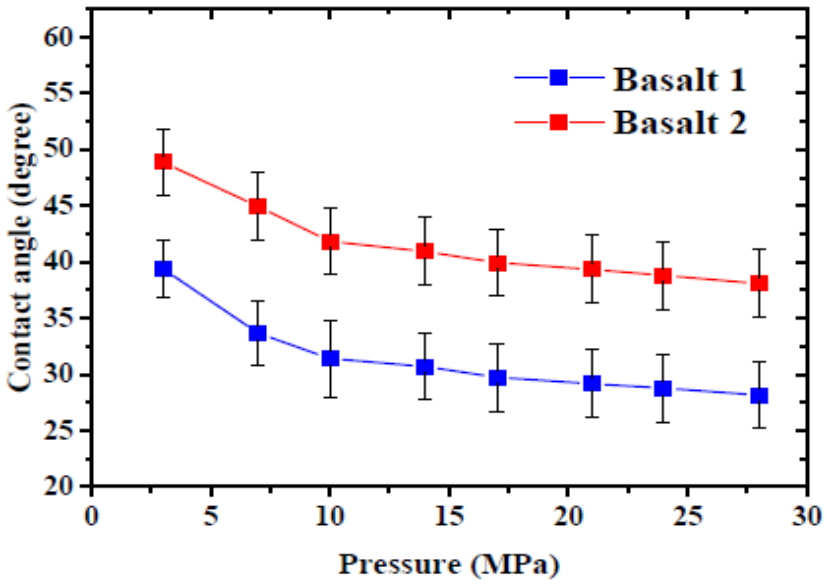
دست آوردن زاویه تماس وجود دارد مثل سلول حباب اسیر (Captive-bubble cell)، صفحه کج (Tilted plate)، میکروسیالات (Microfluidics)، سیلاب زنی غیرمستقیم مغزه (Indirect Core-flood) و سیلاب زنی مستقیم مغزه (Direct Core-flood) روش‌های Captive-bubble cell و Direct Core-flood زاویه تماس static و روش‌های Tilted plate، Microfluidics، Indirect Core-flood زاویه تماس دینامیکی (پیش‌رونده (ACA) و پس‌رونده (RCA)) را اندازه‌گیری می‌کنند [۱]. در حالی که برخی روش‌ها زاویه تماس را روی یک سطح معمولی صاف برای تعیین زاویه تماس ذاتی اندازه‌گیری می‌کنند، روش‌های درجا تغییرات در زبری سطح و بی‌نظمی شکل منافذ را در نظر می‌گیرد و توزیع زوایای تماس مؤثر را ارائه می‌کنند؛ بنابراین روش درجا بیشتر نماینده محیط متخلخل و مخزن واقعی است [۱۹]. در مطالعه‌ای، Stefan Iglauer به همراه Muhammad Ali و Alireza Keshavarz (۲۰۲۰) تحقیقاتی روی سیستم ماسه‌سنگی حاوی بستر کوارتز انجام دادند، البته در این مطالعه، آن‌ها از روش Tilted plate برای اندازه‌گیری زاویه تماس استفاده کردند لازم به ذکر است که بسترهای کوارتز (خالص و پیر شده با اسید استئاریک) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد زاویه تماس آب‌نمک با افزایش غلظت اسید آلی، فشار و دما به‌شدت افزایش یافت در حالی که کوارتز خالص برای همه شرایط آزمایش شده همیشه به‌شدت آب‌دوست باقی ماند (زوایای تماس < ۵۰ درجه) در مقابل، سطوحی که در محلول‌های اسید استئاریک 10^{-2} مولار و 10^{-3} مولار پیر شده‌اند برای اکثر سناریوهای مورد بررسی به‌طور قابل‌توجهی هیدروژن دوست‌تر بودند که عمدتاً دارای آب‌دوستی ضعیف، بین ۵۰ درجه تا ۷۰ درجه بودند [۲۰]. در مطالعه قبلی زوایای تماس دینامیکی به دست آمد اما کار هاشمی و همکاران (۲۰۲۱) مطالعه بعدی بود که در آن زاویه تماس استاتیک (θ_S) اندازه‌گیری شد؛ هاشمی و همکاران از روش Captive Bubble استفاده کردند و سیستم مورد آنالیز را سیستم هیدروژن/ آب‌نمک/ بنتایمر و بریا در نظر گرفتند، اگرچه به‌طور متوسط همه θهای تجربی به دست آمده در حضور و عدم حضور آب‌نمک متفاوت بودند (هم برای ماسه‌سنگ بریا و هم برای بنتایمر)، اما به‌طور کلی همه زوایای تماس به‌دست‌آمده در محدوده مقدار یکسانی از ۲۱,۱ درجه تا ۴۳ درجه قرار داشتند، بنابراین هیچ ارتباط معنی‌داری بین پارامترهای تحت بررسی (فشار، دما و شوری) وجود نداشت [۴]. در مطالعه دیگری آل یاسری به همراه جها (۲۰۲۱) سنگ‌های بازالتی را در سیستم حاوی هیدروژن موردبررسی قرار داد و زاویه تماس در فشار ۵ مگا پاسکال و دمای ۳۲۳ درجه کلوین در مقایسه با سایر گازهای تحت آزمایش (یعنی CO_2، N_2 و He) ۹,۸۸ درجه به دست آمد. آن‌ها پس از این مطالعه این‌گونه نتیجه‌گیری کردند که چون همه‌ی کانی‌های بازالتی حالت شدیداً آب‌دوست را از خود نشان دادند، پس در حضور H_2، به دام اندازی باقیمانده و به دام اندازی موبینگی در مقیاس منافذ در شرایط ذخیره‌سازی زیاد خواهد بود و به‌این‌ترتیب، می‌توان امنیت ذخیره‌سازی بالایی را در چنین سازندهایی برای مدت طولانی تزریق H_2 به دست آورد [۲۱]. در پژوهش دیگری، آل یاسری و همکاران (۲۰۲۱) سیستم سنگ/ آب‌نمک/ H_2 را مورد بررسی قرار دادند اما این بار سنگ تحت بررسی را کانی‌های رسی (کائولونایت، ایلیت و مونتمورلونایت) در نظر گرفتند و ترشوندگی از طریق معادله یانگ محاسبه شد که با فشار در دمای ثابت افزایش یافت. حالت‌های ترشوندگی کلی کانی‌های رس نشان‌دهنده آب‌دوستی شدید است زیرا زاویه تماس حاصل از معادله یانگ (θ_I) زیر ۴۰ درجه به دست آمد، به‌طور خاص در فشار ۵ مگا پاسکال و دمای ۳۳۳ کلوین، θ_I محاسبه‌شده برای کائولونایت، ایلیت و مونتمورلونایت به ترتیب ۱۳,۴ درجه، ۱۶,۳ درجه و ۱۹,۸ درجه بود. همین روند برای سایر شرایط فشار (۱۰ مگا پاسکال، ۱۵ مگا پاسکال و ۲۰ مگا پاسکال) ازنظر افزایش زوایای تماس با توجه به کانی‌های رسی مشاهده شد. بر اساس ماهیت کانی‌های رسی، مونتمورلونایت زاویه تماس بالاتری نسبت به ایلیت نشان می‌دهد در حالی که کائولونایت کمترین مقدار را نشان می‌دهد که به این معنی است که کائولونایت بیشترین آب‌دوستی را دارد [۲۲]. علی و همکاران (۲۰۲۱) هم برای یک سیستم دوفازی آب/ هیدروژن/ میکا زوایای تماس پیش‌رونده (θ_A) و پس‌رونده (θ_R) را مورد بررسی قراردادند در این مطالعه تجربی افزایش فشار منجر به افزایش θ_A و θ_R (برای بسترهای میکا) شد، با این حال θ_A و θ_R با کاهش دما افزایش یافتند. به‌عنوان مثال، زمانی که فشار از ۵ مگا پاسکال به ۲۰ مگا پاسکال افزایش یافت (در ۳۰۸ درجه کلوین) θ_A و θ_R به ترتیب از ۳۰,۸ درجه به ۶۴,۶ درجه و از ۲۶,۱ درجه به ۵۸,۴ درجه افزایش یافتند، در حالی که در فشار ثابت (یعنی ۲۰ مگا پاسکال) با کاهش دما از ۳۴۳ کلوین به ۳۰۸ کلوین θ_A از ۳۹,۶ درجه به ۶۴,۶ درجه و θ_R از ۳۴,۱ درجه به ۵۸,۴ درجه افزایش یافتند. این مطالعه تائید کرد که نمونه سنگ و غلظت اسید نیز بر

ترشوندگی تأثیر می‌گذارند، زیرا گزارش شده است که میکا تمایل دارد در دماهای بالاتر، فشارهای پایین‌تر و غلظت اسید استئاریک بسیار کم به‌طور ضعیفی آب‌دوست شود [۲۳]. در مطالعه بعدی اسکات هیگز و ینگ دا وانگ و سایر همکاران (۲۰۲۱) سیستم دوفازی هیدروژن-آب نمک-کوارتز را تحت بررسی قرار دادند آن‌ها از روش‌های Captive-Bubble ، pendent Drop و توموگرافی ۳ بعدی میکرو محاسبه‌ای درجا (µ-CT) برای توصیف زاویه تماس استفاده کردند که به‌طور کلی برای سیستم‌های ذخیره‌سازی ماسه‌سنگ با کوارتز بالا، قابل استفاده است. Captive-Bubble Cell، زاویه تماس مؤثر بین ۳۹-۲۹ درجه را برای فشارهای ۶,۸۹ تا ۲۰,۶۸ مگا پاسکال و شوری‌های مختلف (از آب مقطر تا آب‌شور با شوری ۵۰۰۰ ppm NaCl) تعیین کرد. روش‌های درجا، سیستم آب‌دوست را با میانگین توزیع زاویه تماس ماکروسکوپی و ظاهری به ترتیب ۳۹,۷۷ درجه و ۵۹,۷۵ درجه تأیید کرد [۱۳]. در مطالعه دیگری Mirhasan Hosseini و همکاران (۲۰۲۲) زاویه تماس را برای سیستم دوفازی حاوی سنگ کربناته مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها زوایای تماس پیش‌رونده (θ_A) و پس‌رونده (θ_R) را برای سیستم آب / H_2 / کلسیت به‌عنوان تابعی از پارامترهای مختلف، ازجمله فشار (۰,۱-۲۰ MPa)، دما (۲۹۸-۳۵۳ K)، شوری (۰-۴,۹۵ $mol.kg^{-1}$)، اسید استئاریک به‌عنوان نماینده اسید آلی (10^{-2}-10^{-9} mol/L)، زبری سطح (۳۴۱nm، ۴۶۶nm، ۵۸۸nm) و زاویه صفحه کج (°۴۵-°۰) اندازه‌گیری کردند. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که در شرایط محیطی، سیستم به‌شدت آب‌دوست بود، اما در فشار بالا ترشوندگی متوسط یا به عبارتی intermediate wet شد. زاویه تماس آب با غلظت اسید استئاریک به‌شدت افزایش یافت و سطح کلسیت را H_2 دوست (H_2 wet) کرد. علاوه بر این، زاویه تماس با شوری و زاویه صفحه کج افزایش یافت اما با دما و زبری سطح، کاهش یافت پس می‌توان نتیجه گرفت که شرایط بهینه برای پروژه‌های ذخیره‌سازی H_2 در کربنات‌ها فشار کم، دماهای بالا، شوری کم و غلظت مواد آلی کم می‌باشد [۳]. محمدعلی و همکاران (۲۰۲۲) نیز مطالعاتی در این زمینه انجام دادند، سنگ استفاده شده توسط آن‌ها میکا (مسکوویت) بود. در این مطالعه علاوه بر زاویه تماس هیدروژن، زاویه تماس CO_2 نیز بررسی شد. زوایای تماس پیش‌رونده (θ_A) و پس‌رونده (θ_R) سیستم دوفازی سنگ-گاز-آب نمک در فشارهای ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ مگا پاسکال و دماهای ۳۰۸، ۳۲۳ ، ۳۴۳ کلوین برای میکای خالص و در فشارهای ۱۵ و ۲۵ مگا پاسکال و دمای ۳۲۳ کلوین برای میکای در معرض اسیدهای آلی و نانویی، با استفاده از روش Tilted plate (زاویه کج ۱۷ درجه) اندازه‌گیری شد؛ در این مطالعه علاوه بر پار امت‌های قبلی تأثیرات غلظت و تعداد کربن اسید آلی و نانو سیالات برای تعیین میزان تغییرات پدیده ترشوندگی سنجیده شد و تمایل نانو سیال‌های Al_2O_3 برای بازگرداندن حالت ترشوندگی اولیه مورد بررسی قرار گرفت. این مطالعه نشان داد که θE (زاویه تماس تعادلی) با افزایش فشار افزایش می‌یابد، همچنین با غلظت اسید آلی و تعداد کربن نیز افزایش می‌یابد، اما با افزایش دما کاهش پیدا می‌کند که نشان می‌دهد فشار بالا و وجود آلودگی آلی برای ذخیره‌سازی CO_2 و H_2 نامطلوب است. در مقابل، مخازن گرم‌تر می‌توانند مکان‌های ذخیره‌سازی ایده‌آلی باشند [۲۴]. یک مطالعه دیگر توسط هاشمی و همکاران (۲۰۲۲) روی سیستمی متفاوت انجام گرفت. این بار سیستم دوفازی H_2-CH_4 / آب‌نمک / ماسه‌سنگ بنتایمر تحت بررسی قرار گرفت، گاز CH_4در این مطالعه تحت عنوان گاز پایه موردبحث قرار گرفت البته این بررسی برای هر سه گاز H_2 خالص، CH_4 خالص و مخلوط CH_4-H_2 به‌صورت مجزا انجام گرفت، ضمن آنکه این مطالعه تجربی را تحت‌فشار ۱۰۰-۲۰ bar و دمای °۳۰-۵۰c و شوری‌های متفاوت (آب خالص – شوری ۵۰۰۰ ppm) انجام دادند و از روش Captive-Bubble برای به دست آوردن زاویه تماس استاتیک استفاده کردند، در این مطالعه نیز همانند مطالعه قبلی هاشمی اثر حباب دیده شد که اندازه حباب‌ها متفاوت بود و بیشترین زاویه تماس برای حباب‌های کوچک‌تر بود البته اندازه حباب‌ها باگذشت زمان به دلیل انحلال کاهش پیدا کرد که این خود امکان اندازه‌گیری زاویه تماس استاتیک را برای حباب‌ها با اندازه‌های مختلف فراهم کرد. البته با کاهش حجم حباب زاویه تماس افزایش یافت؛ اما به‌صورت کلی فشار، دما و شوری، چه برای سیستم مخلوط CH_4-H_2 و چه برای H_2 خالص و چه برای CH_4 خالص هیچ ارتباط آشکاری با زاویه تماس نداشت و زاویه تماس‌های به دست آمده در رنج ۲۵ تا ۴۵ درجه بود که این یعنی آب‌دوست [۶]. Maksim Lysyy و همکاران (۲۰۲۲) یک سری آزمایش‌های تزریق (drainage) و خروج (imbibition) را تحت سیستم آزمایشی میکرو مدل برای توصیف کیفی مکانیسم‌های جابجایی هیدروژن در مقیاس منافذ و به دام انداختن آن انجام دادند و با تجزیه‌وتحلیل تصویر، سینتیک انحلال هیدروژن را کمی کردند و زوایای تماس را اندازه گرفتند،

هر آزمایش شامل یک تزریق هیدروژن (drainage) و یک تزریق آب (imbibition) از دو ورودی مخالف و ایجاد یک جریان مورب از طریق شبکه منافذ بود. برای همه تزریق‌ها از فشار منفذی ۵ بار و دمای اتاق استفاده کردند. زوایای تماس استاتیک (θ_S)و دینامیک (θ_D) در طول زهکشی و جذب اندازه‌گیری شد. هر اندازه‌گیری پنج بار در یک نقطه تکرار شد و سپس میانگین‌گیری شد؛ زوایای تماس اندازه‌گیری شده از ۱۷ تا ۵۶ درجه متفاوت بود، نتایج آن‌ها تائید کرد که میکرو مدل زمانی که در معرض هیدروژن قرار می‌گیرد آب‌دوست است و هیچ رابطه واضحی بین زوایای تماس و قطر منافذ وجود نداشت (اکثر اندازه‌گیری‌ها در منافذ با قطر بین ۵۰ تا ۱۲۵ میکرومتر انجام شد). به‌صورت کلی در این مطالعه چهار نوع زاویه تماس پس‌رونده (θ_R)، پیش‌رونده (θ_A)، ایستا در زهکشی ($\theta_{S,DR}$) و ایستا در جذب ($\theta_{S,IM}$) برای هر آزمایش میانگین‌گیری شد و زوایای تماس تعادلی (θE) و زوایای تماس هیسترزیس را نیز با استفاده از کورولیشن‌های موجود محاسبه کردند [۲۵]. Sedev و همکاران (۲۰۲۲) نیز زوایای تماس سیستم دوفازی زغال‌سنگ قیری/ آب‌نمک/ هیدروژن را برای شوری NaCl با غلظت ۲ درصد وزنی و pH =5.8و تحت‌فشار ۹۰-۵ بار در سه دما ۲۵، ۵۰ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد بررسی کردند آن‌ها برای اندازه‌گیری زاویه تماس از یک دستگاه HPHT استفاده کردند؛ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، زاویه تماس آب‌نمک با افزایش فشار هیدروژن افزایش یافت که Sedev و همکاران این تغییر را به افزایش جذب هیدروژن روی زغال‌سنگ مرتبط کردند اما در دماهای ۵۰ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد، زاویه تماس آب‌نمک اساساً مستقل از فشار هیدروژن بود که Sedev و همکاران این را به کاهش جذب هیدروژن نسبت دادند که یک فرآیند گرمازا است. به‌طورکلی در این مطالعه سطح زغال‌سنگ در همه شرایط آزمایشی به‌طور ضعیفی آب‌دوست باقی ماند. زوایای تماس پیش‌رونده (θ_A) و پس‌رونده (θ_R) اندازه‌گیری شده با آب، تحت شرایط محیطی به ترتیب برابر با ۳ ± ۷۳ درجه و ۶۵ ± ۲ درجه بود [۲۶]. مطالعه دیگری توسط هاشمی و همکاران (۲۰۲۲) انجام گرفت که آن‌ها زاویه تماس دینامیکی را از طریق دستگاه میکرو سیال برای سیستم دوفازی H_2/ آب/ شیشه با استفاده از یک ریزتراشه اندازه‌گیری کردند، به عبارتی زوایای تماس پیش‌رونده و پس‌رونده را برای عرض کانال‌های مختلف در یک سیستم H_2/ آب در فشار ۱۰ بار و دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد با استفاده از یک تراشه میکرو سیال گزارش کردند؛ برای آزمایش‌های Drainage، هیدروژن به یک سیستم کاملاً اشباع از آب تزریق شد، درحالی‌که برای آزمایش‌های Imbibition، آب به یک سیستم کاملاً اشباع از هیدروژن تزریق شد، برای دیدی بهتر، جریان‌های N_2/ آب و CO_2/ آب نیز مورد تجزیه‌وتحلیل قرار گرفت و با H_2/ آب مقایسه شد که نتایج نشان‌دهنده شرایط آب‌دوستی قوی سیستم H_2/ آب با زوایای تماس پیش‌رونده و پس‌رونده به ترتیب ۳۹-۱۳ درجه و ۲۳-۶ درجه بود و طی این پژوهش مشخص شد که زوایای تماس با افزایش عرض کانال کاهش می‌یابد به‌علاوه سیستم‌های N_2/ آب و CO_2/ آب ویژگی‌های مشابهی را با سیستم H_2/ آب نشان دادند [۱]. مطالعه بعدی توسط Jinjian Hou و همکاران (۲۰۲۲) انجام گرفت تمرکز این مطالعه بر روی سنگ‌های کربناته بود. پس اثر شوری، دما و فشار بر ترشوندگی سیستم H_2/ سنگ کربنات/ آب‌نمک موردبررسی قرار گرفت. هنگامی‌که غلظت NaCl برابر با ۰,۱، ۰,۵، ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی بود، زوایای تماس پیش‌رونده به ترتیب ۴۸,۳، ۵۴,۵، ۵۸,۷، ۶۵,۹، ۷۱,۳ درجه و زوایای تماس پس‌رونده به ترتیب ۴۲,۶، ۵۰,۷، ۵۲,۶، ۶۰,۴، ۶۳,۱ درجه بودند و زمانی که از یون تک‌ظرفیتی KCl استفاده شد برای غلظت‌های ۰,۱، ۰,۵، ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی زوایای تماس پیش‌رونده به ترتیب ۵۲,۷، ۶۲,۴، ۶۹,۸، ۷۴,۵، ۸۲,۷ درجه و زوایای تماس پس‌رونده به ترتیب ۴۷,۹، ۵۶,۸، ۶۳,۲، ۷۰,۳، ۷۴,۸ بود اما هنگامی که غلظت NaCl و غلظت KCl برابر بودند، KCl زاویه تماس را بسیار بیشتر افزایش می‌داد که دلیل آن این‌گونه مطرح شد که K^+اندازه اتمی بالاتری دارد که لایه دوگانه الکتریکی را فشرده کند و این منجر به افزایش بیشتر زاویه تماس می‌شود. همچنین اثر یون‌های تک‌ظرفیتی Na_2SO_4 و K_2SO_4 نیز بر ترشوندگی H_2 / سنگ کربنات / آب‌نمک سنجیده شد، آن‌ها متوجه شدند هنگامی که NaCl و Na_2SO_4 غلظت برابر داشته باشند، Na_2SO_4 می‌تواند زاویه تماس پیشروندِ و زاویه تماس پس‌رونده را بیشتر افزایش دهد که دلیل آن این است که اولاً غلظت یون Na^+ در Na_2SO_4 دو برابر غلظت یون Na^+ در NaCl است. از سوی دیگر، قدرت یونی Na_2SO_4 بسیار بالاتر از NaCl می‌باشد و قدرت یونی بر ترشوندگی H_2 تأثیرگذار است. همچنین K_2SO_4 می تواند زاویه تماس را بسیار بیشتر کند زیرا اندازه اتمی K بالاتر از Na است. تغییر ترشوندگی H_2/ سنگ کربنات / آب‌نمک برای شوری‌های دو ظرفیتی $MgCl_2$، $CaCl_2$ و $MgSO_4$ هم بررسی شد و نشان داده شد که اثر یون‌های دو ظرفیتی بر ترشوندگی

تابع غلظت است به عبارتی هنگامی که غلظت $CaCl_2$ یا $MgCl_2$ افزایش می‌یابد، زاویه تماس پیشروندِ و پس‌رونده نیز افزایش می‌یابد مثلاً زمانی که غلظت $MgCl_2$ از ۰,۱ درصد وزنی به ۵ درصد وزنی افزایش یافت، زاویه تماس پیشروندِ از ۵۶,۸ به ۱۰۲,۳ و زاویه تماس پس‌رونده از ۵۱,۷ به ۹۵,۸ افزایش یافت؛ با این حال هنگامی که یون‌های دو ظرفیتی غلظت یکسانی داشتند، زاویه تماس به‌صورت $\theta_{MgSO4}>\theta_{CaCl2}>\theta_{MgCl2}$ بود که این اثر یون‌های مختلف را روی ترشوندگی نشان می‌دهد. در این مطالعه افزایش دما نیز بر روی زاویه تماس تأثیر داشت و با افزایش دما، زاویه تماس کاهش یافت به عبارتی هنگامی که دما ۲۵، ۴۰، ۵۵، ۷۰ بود، زاویه تماس پیشروندِ به ترتیب ۴۸,۳، ۳۹,۶، ۳۵,۲، ۲۷,۶ درجه و زاویه تماس پس‌رونده به ترتیب ۴۲,۶، ۳۴,۷، ۲۸,۹، ۲۲,۴ درجه به دست آمد همچنین در این مطالعه مشخص شد که هنگامی‌که فشار افزایش می‌یابد زاویه تماس پیشروندِ و زاویه تماس پس‌رونده نیز افزایش می‌یابد به‌عنوان مثال هنگامی که فشار از ۰,۱ مگا پاسکال به ۳۰ مگا پاسکال افزایش یافت، میانگین زاویه تماس از ۴۵,۵ به ۸۸,۴ افزایش یافت [۲۷]. Elie Bechara و همکاران (۲۰۲۲) در مطالعه‌ای گسترده سیستم دوفازی نفت/ آب/ شیل و سیستم سه فازی نفت/ هیدروژن/ آب/ شیل را موردبررسی قراردادند. آن‌ها در این مطالعه از روش captive bubbleاستفاده کردند و ۴ نوع شیل متفاوت (شیل ولف کمپ، شیل ایگل فورد، شیل بارنت، شیل باکن) را در نظر گرفتند و برای نزدیک بودن به شرایط مخازن واقعی دما و فشار مورد استفاده در آزمایش دمای ۱۵۵ درجه فارنهایت و محدوده فشاری ۹۰۰ psi تا ۱۴۰۰ psi را در نظر گرفتند. بخشی از نمونه‌ها ۸۰ ساعت قبل از اندازه‌گیری ترشوندگی در معرض تماس با هیدروژن قرار گرفتند و بخشی از نمونه‌ها به مدت ۸۰ ساعت در تماس با آب و در معرض هیدروژن قرار گرفتند؛ آن دسته نمونه‌هایی که صرفاً در معرض آب بودند PW_{Norm} و آن دسته از نمونه‌ها که در معرض آب و هیدروژن قرار گرفتند PW_{Hydr} نامیده شدند همچنین بخشی از نمونه‌ها که هم در معرض نفت و هم هیدروژن قرار گرفتند O_{Hydr} نامیده شدند، آن دسته نمونه‌هایی که صرفاً در معرض نفت بودند O_{Norm} نامیده شدند. آن‌ها نمونه‌ها را در captive bubble قرار دادند و کووت شیشه‌ای سیستم را از آب اشباع کردند و از سرنگ J شکل نفت خام به سیستم وارد کردند؛ آن‌ها این آزمایش را این‌گونه طراحی کردند که برای نمونه‌هایی که در معرض هیدروژن قرار داشتند نفت خام هم با برچسب O_{Hydr} باید در معرض هیدروژن قرار گیرد و برای بقیه موارد نفت خام قبل از در معرض هیدروژن قرار گرفتن استفاده می‌شود با برچسب O_{Norm} و آنجایی که نمونه‌ها در معرض هیدروژن قرار گرفتند آب هم باید در معرض هیدروژن قرار گیرد با برچسب PW_{Hydr} و در سایر موارد آب قبل از در معرض قرار گرفتن استفاده می‌شود. نهایتاً نتایج این‌گونه ارزیابی شد که قرار گرفتن در معرض هیدروژن می‌تواند بر ترشوندگی تأثیر بگذارد به این صورت که اگر یک سازند نفت دوست باشد، تمایل به آب‌دوستی پیدا می‌کند و به همین ترتیب اگر یک سازند آب‌دوست باشد، تمایل به نفت دوستی پیدا می‌کند. این امر به این معنی است که در کیس سازندهای شیل تخلیه شده آب‌دوست، در حین ذخیره‌سازی هیدروژن ممکن است سازند به نفت دوست تبدیل شود، بنابراین خطر استخراج نفت با هیدروژن تولیدی پس از دوره‌های طولانی ذخیره‌سازی را کاهش می‌دهد. با این حال، به نظر می‌رسد که اگر سازند موردنظر نفت دوست باشد، این تغییر به آب‌دوست رخ می‌دهد که این یعنی تولید نفت همراه با هیدروژن را شاهد خواهیم بود. معمولاً به دلیل فرایند جداسازی آسان‌تر آب از هیدروژن تولید آب همراه با هیدروژن نسبت به تولید نفت همراه با هیدروژن ترجیح داده می‌شود [۵]. Hani Al-Mukainah و همکاران (۲۰۲۲) زوایای تماس سیستم دوفازی H_2/ آب‌نمک/ شیل را در دمای ثابت (50°C) و فشار متغیر (۱۰۰۰-۱۴,۷ psi) با استفاده از روش اصلاح شده sessile drop اندازه‌گیری کردند. در این تحقیق پس از اولین اندازه‌گیری زاویه تماس، زوایای تماس در فشارهای مختلف با قرار دادن یک قطره آب‌نمک روی سطح سنگ و تحت‌فشار قرار دادن تدریجی آن با H_2 اندازه‌گیری شد، این روش بهتر از روش مرسوم sessile drop است زیرا شرایط ذخیره‌سازی زیرزمینی واقعی را تقلید می‌کند که در آن آب‌نمک سازند با سنگ در تماس است و هیدروژن به داخل سنگ احاطه شده از آب وارد می‌شود. شیل Eagle-fordبا TOC بالا (۳,۸۳٪) کاملاً هیدروژن دوست بود و زاویه تماس آن برابر با ۹۹,۹ درجه بود. در حالی که شیل ولف کمپ با TOC پایین (۰,۳۰٪) به حالت آب‌دوست ضعیف با زاویه تماس ۶۲,۹ درجه در فشار اتمسفر (14.7 psia) رسید که نشان می‌دهد که کل محتوای آلی شیل نقش برجسته‌ای در رفتار ترشوندگی پوش‌سنگ شیل در طول ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن دارد. مقادیر زاویه تماس با افزایش فشار اندکی کاهش یافت، به این معنی که هیدروژن دوستی شیل ممکن است لزوماً

با افزایش فشار تا ۱۰۰۰ psi به دلیل دانسیته کم هیدروژن افزایش نیابد [۱۵]. Zaid Jangda و همکاران (۲۰۲۲) در مطالعه‌ای، آزمایش‌های جریان X-ray درجا را انجام دادند تا اصول فرآیندهای جابجایی سیال در مقیاس منافذ را در طول تزریق H_2 به یک نمونه ماسه‌سنگ بنتایمر اشباع شده در آب‌نمک اولیه بررسی کنند. دو طرح تزریق مختلف دنبال شد، جابجایی H_2 با آب‌نمک H_2-تعادلی و آب‌نمک H_2-غیر تعادلی که در هر دو سناریو شرایط دما و فشار نزدیک به دما و فشار مخازن زیرزمینی عمیق در نظر گرفته شد؛ نتایج شرایط آب‌دوستی را با زاویه تماس متوسط ۵۳,۷۲ درجه پس از جذب (imbibition) با آب‌نمک H_2-تعادلی و ۵۲,۷۲ درجه پس از جذب (imbibition) با آب‌نمک H_2-غیر تعادلی نشان داد. این شرایط می‌تواند انقباض را افزایش دهد که منجر به دام افتادن بیشتر H_2 می‌شود. تعیین ترشوندگی هم برای به دام انداختن و هم برای بازیابی از اهمیت بالایی برخوردار است [۲۸]. وحیده میرچی و همکاران (۲۰۲۲) در یک مطالعه گسترده زاویه تماس استاتیک را برای سیستم مخلوط هیدروژن و متان/ آب‌نمک/ ماسه‌سنگ نفت دوست و همچنین سیستم مخلوط هیدروژن و متان/آب‌نمک/ سنگ‌آهک نفت دوست با استفاده از روش captive bubble اندازه‌گیری کردند. متان به‌عنوان گاز پایه در این مطالعه مطرح‌شده بود همچنین اثرات دما و کسر مخلوط H_2-CH_4 در تماس با سنگ‌های نفت دوست به‌طور سیستماتیک مورد بررسی قرار گرفت؛ شرایط آزمایش تحت دماهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱۰۰۰ psi بود و اثبات شد که مخلوط H_2-CH_4 رفتار آب‌دوستی ضعیفی را روی سنگ‌های ماسه‌سنگ و سنگ‌آهک نفت دوست با زاویه تماس در محدوده ۵۲,۴۲-۷۱,۱ درجه مستقل از دما نشان می‌دهد؛ اما به‌صورت کلی مشخص شد که ترشوندگی ماسه‌سنگ Berea و سنگ‌آهک ایندیانا تحت تأثیر کسر هیدروژن در مخلوط H_2-CH_4 قرار نگرفته است [۱۶]. در مطالعه دیگری Amer Alanazi به همراه همکاران (۲۰۲۲) دو نمونه سنگ بازالتی عربستان را موردمطالعه قرار دادند و زوایای تماس استاتیک را در دمای ثابت ۳۲۳ درجه کلوین و فشارهای ۲۸-۳ MPa با استفاده از روش modified sessile drop به دست آوردند نتایج حاصل به دست آمده هر دو نمونه بازالت را آب‌دوست نشان داد (شکل ۹) اما با توجه به نتایج FTIR به دلیل وجود پیوند Si-O-Si و پیوند هیدروکسیل بالاتر در بازالت ۱ می‌توان به شرایط آب‌بندی بهتر بازالت ۱ نسبت به بازالت ۲ پی برد. با توجه به نتایج به دست آمده و مورفولوژی بازالت‌ها آن‌ها نتیجه‌گیری کردند که سنگ‌های بازالتی با اندازه منافذ کوچک‌تر برای ذخیره‌سازی ایمن و مطمئن‌تر هستند و برای به دام افتادگی موییننگی مؤثر و بالقوه H_2 شرایط بهتری دارند [۲۹].



شکل ۹. زوایای تماس ایستا سیستم‌های H_2/ آب‌نمک بر روی نمونه‌های بازالت عربستان در فشارهای مختلف و دمای ثابت ۳۲۳ K. عدم قطعیت با نوارهای خطا (±۳ درجه) نشان داده می‌شود.

۴. نتیجه‌گیری

ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن در مقیاس بزرگ در راستای حرکت به سمت اقتصاد انتشار صفر پایدار ضروری است. برای اقتصادی کردن هیدروژن و ایجاد پروژه‌های بزرگ بایستی اطلاعات دقیقی در رابطه با پارامترهایی که ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن را کنترل می‌کنند به دست آورد. با توجه به تلاش فراوان پژوهشگران در این زمینه هنوز اطلاعات در رابطه با پارامترهای مهم ذخیره‌سازی در مراحل اولیه قرار دارد و برای دستیابی به بانک عظیم اطلاعاتی مسیری طولانی وجود دارد در این مطالعه مروری بر پارامترهای دانسیته، ویسکوزیته، کشش سطحی سیالات، کشش سطحی سنگ-سیال و ترشوندگی داشتیم. با تکمیل مطالعات در آینده می‌توان داده‌های مشخص و موردنیاز به‌عنوان پارامترهای ورودی برای انجام شبیه‌سازی مخزن و بهینه‌سازی ذخیره‌سازی را تأمین کرد و از پایداری و امنیت انرژی ناشی از ذخیره‌سازی هیدروژن اطمینان حاصل نمود.

مراجع

[1]. Microfluidics-based analysis of dynamic contact angles relevant for underground hydrogen storage- Willemijn van Rooijen ∗, Leila Hashemi, Maartje Boon, Rouhi Farajzadeh, Hadi Hajibeygi

[2]. A review on underground hydrogen storage Insight into geological sites, influencing factors and future outlook -Nasiru Salahu Muhammed[a], Bashirul Haq [a,*], Dhafer Al Shehri [a], Amir Al-Ahmed [b],Mohammed Mizanur Rahman [c], Ehsan Zaman [d] -

[3]. Hydrogen wettability of carbonate formations: Implications for hydrogen geo-storage. Mirhasan Hosseini a, *, Jalal Fahimpour b, Muhammad Ali a, Alireza Keshavarz a, Stefan Iglauer a,*. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.01.068, s.l. : Journal of Colloid and Interface Science 614 (2022) 256–266, 10 January 2022.

[4]. Contact Angle Measurement for Hydrogen/Brine/Sandstone System Using Captive-Bubble Method Relevant for Underground Hydrogen Storage. Leila Hashemi, Wuis Glerum, Rouhi Farajzadeh, Hadi Hajibeygi. https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2021.103964, s.l. : Journal Pre-proof, 20 May 2021.

[5]. Effect of Hydrogen Exposure on Shale Reservoir Properties and Evaluation of Hydrogen Storage Possibility in Depleted Unconventional Formations -Elie Bechara*1, Talal Gamadi1, Athar Hussain1, Hossein Emadibaladehi1, 1. Texas Tech University - - https://doi.org/10.15530/urtec-2022-3723858

[6]. A comparative study for H_2-CH_4 mixture wettability in sandstone porous rocks relevant to underground hydrogen storage -Leila Hashemi, Maartje Boon, Wuis Glerum, Rouhi Farajzadeh, Hadi Hajibeygi - DOI: https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2022.104165 - 25 February 2022

[7]. Liquid CO_2 displacement of water in a dual-permeability pore network micromodel - Zhang, C., Oostrom, M., Grate, J.W., Wietsma, T.W., Warner, M.G., 2011.. Environ. Sci. Technol. 45, 7581–7588. http://dx.doi.org/10.1021/es201858r.

[8]. Enabling large-scale hydrogen storage in porous media-the scientific challenges - Heinemann, N., Alcalde, J., Miocic, J.M., Hangx, S.J.T., Kallmeyer, J., Ostertag- Henning, C., et al., 2021a. Energy Environ. Sci. 14, 853–864. http: //dx.doi.org/10.1039/d0ee03536j.

[9]. H2-brine interfacial tension as a function of salinity, temperature, and pressure; implications for hydrogen geo-storage -Mirhasan Hosseini a,*, Jalal Fahimpour b, Muhammad Ali a, Alireza Keshavarz a, Stefan Iglauer a,**

[10]. The effect of pressure on the surface tensions of liquids -Slowinski, E. J., Gates, E. E., Waring, C. E.. Journal of Physical Chemistry, 1957, 61(6): 808-810.

[11]. Chow, Y. T. F., Maitland, G. C., Trusler, J. P. M. Interfacial tensions of (H_2O + H2) and (H_2O + CO_2 + H2) systems at temperatures of (298-448) K and pressures up to 45 Mpa. Fluid Phase Equilibria, 2018, 475(1): 37-44.

[12]. Determination of hydrogen-water relative permeability and capillary pressure in sandstone: Application to underground hydrogen injection in sedimentary formations. Transport in Porous Media -Yekta, A. E., Manceau, J. C., Gaboreau, S., et al., 2018, 122(2): 333-356.

[13]. In-situ hydrogen wettability characterisation for Underground Hydrogen Storage -Scott Higgs1, Ying Da Wang1, Chenhao Sun3, Jonathan Ennis-King2, Samuel J. Jackson2, Ryan T. Armstrong1, Peyman Mostaghimi.

[14]. H2-brine interfacial tension as a function of salinity, temperature, and pressure; implications for hydrogen geo-storage -Mirhasan Hosseini a,*, Jalal Fahimpour b, Muhammad Ali a, Alireza Keshavarz a, Stefan Iglauer a,**-

[15]. Wettability of shale–brine–H_2 system and H_2-brine interfacial tension for assessment of the sealing capacities of shale formations during underground hydrogen storage - Hani Al-Mukainah [a], Ahmed Al-Yaseri [a,*], Nurudeen Yekeen [b], Jafar Al Hamad [c], Mohamed Mahmoud[c] - Accepted 1 July 2022 - https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.07.004

[16]. Interfacial tension and contact angle measurements for hydrogen-methane mixtures/brine/oil-wet rocks at reservoir conditions -Vahideh Mirchi a,**, Morteza Dejam a,*, Vladimir Alvarado b - - Accepted 5 August 2022 - https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.056

[17]. Rock-fluid interfacial tension at subsurface conditions: Implications for H2, CO_2 and natural gas geo-storage - Pan, B., Yin, X., Iglauer, S., 2021b.. Int. J. Hydrogen Energy 46, 25578–25585. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.067.

[18]. Wettability of rock/CO_2/brine and rock/oil/CO_2-enriched-brine systems:Critical parametric analysis and future outlook. Muhammad Arif, Sidqi Abu-Khamsin, Stefan Iglauer. https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.03.009, s.l. : Advances in Colloid and Interface Science, 10 March 2019.

[19]. In-situ hydrogen wettability characterisation for Underground Hydrogen Storage. Scott Higgs1, Ying Da Wang1, Chenhao Sun3, Jonathan Ennis-King2, Samuel J. Jackson2, Ryan T. Armstrong1, Peyman Mostaghimi1. DOI: 10.31223/X54045, s.l. : International Journal of Hydrogen, 21 October 2021.

[20]. Hydrogen Wettability of Sandstone Reservoirs: Implications for Hydrogen Geo-Storage. Stefan Iglauera, *, Muhammad Alia, Alireza Keshavarza. doi: 10.1029/2020GL090814., s.l. : Geophysical Research Letters, 11 December 2020.

[21]. Hydrogen wettability of quartz substrates exposed to organic acids; Implications for hydrogen geo-storage in sandstone reservoirs. Muhammad Ali a, b,*, Nilesh Kumar Jha c, Ahmed Al-Yaseri a, Yihuai Zhang d, Stefan Iglauer e, Mohammad Sarmadivaleh a. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109081, s.l. : Journal of Petroleum Science and

[22]. Engineering 207 (2021) 109081, 8 June 2021.

[23]. Hydrogen wettability of clays: Implications for underground hydrogen storage. Ahmed Al-Yaseri a, b,**, Domenik Wolff-Boenisch c,*, Cut Aja Fauziah b, Stefan Iglauer d. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.226, s.l. : international journal of hydrogen energy, 29 July 2021.

[24]. Influence of pressure, temperature and organic surface concentration on hydrogen wettability of caprock; implications for hydrogen geo-storage. Muhammad Ali a, b,∗,Nurudeen Yekeen c, Nilanjan Pal a, Alireza Keshavarz d,. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.09.016, s.l. : Published by Elsevier Ltd, September 2021.

[25]. Assessment of wettability and rock-fluid interfacial tension of caprock: Implications for hydrogen and carbon dioxide geo-storage. Muhammad Ali a, *, Bin Pan b, Nurudeen Yekeen c, Sarmad Al-Anssari d, Amer Al-Anazi a, Alireza Keshavarz e, Stefan Iglauer e, Hussein Hoteit a,**. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.149, s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 17 February 2022.

[26]. Pore-scale dynamics for underground porous media hydrogen storage. Maksim Lysyy*, Geir Ersland , Martin Fernø. https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2022.104167, s.l. : Advances in Water Resources 163 (2022) 104167, 9 March 2022.

[27]. Contact Angles of a Brine on a Bituminous Coal in Compressed Hydrogen. Rossen Sedev1, Hamed Akhondzadeh1 , Mujahid Ali1 , Alireza Keshavarz1 , Stefan Iglauer1. https://doi.org/10.1029/2022GL098261, s.l. : Geophysical Research Letters, 49, e2022GL098261, 12 APR 2022.

[28]. Salinity, temperature and pressure effect on hydrogen wettability of carbonate rocks. Jinjian Hou a, b,c,*, Shuanglong Lin d,**, Ming Zhang e, Wei Li e. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.274, s.l. : international journal of hydrogen energy, 28 May 2022.

[29]. Pore-Scale Visualization of Hydrogen Storage in a Sandstone at Subsurface Pressure and Temperature Conditions: Trapping, Dissolution and Wettability. Zaid Jangda1, *, Hannah Menke1, Andreas Busch1, Sebastian Geiger2, Tom Bultreys3, Helen Lewis1, Kamaljit Singh1. https://doi.org/10.48550/arXiv.2207.04128, s.l. : Physica A, Jul 2022.

[30]. Hydrogen wettability measurement of Saudi basaltic rocks at underground storage conditions- Amer Alanazi, Murtadha Al Malallah, Mahmoud Mowafi, Wael Badeghaish, and Hussein Hoteit. Ahmed Al-Yaseri and Jafar Al-Hamad - November 2022- http://dx.doi.org/10.56952/IGS-2022-110

[31]. Pan, B., Li, Y., Xie, L., Wang, X., He, Q., Li, Y., et al., 2019. Role of fluid density on quartz wettability. J. Pet Sci. Eng. 172, 511–516. http://dx.doi.org/10.1016/j. petrol.2018.09.088.

An Overview of the Influencing Parameters in Underground Hydrogen Storage

Mojtaba Abedi[1*], Mohammad Chahardowli[2], Mohammad Simjoo[2]

1. MSc student in Petroleum Engineering, Department of Petroleum and Natural Gas Engineering, Sahand University of Technology, Sahand, Tabriz, Iran
2. Phd, in Petroleum Engineering, Department of Petroleum and Natural Gas Engineering, Sahand University of Technology, Sahand, Tabriz, Iran

Corresponding Author Email: m_abedi99@sut.ac.ir

ABSTRACT:

Fossil fuels are considered the main factor of global development, but reaching the goals of zero carbon and carbon-free economy will push the world towards new energies, including hydrogen. Hydrogen as an energy vector and a clean energy carrier with carbon-free combustion is proposed as a suitable method to meet the global energy demand. However, in order to achieve the desired goals, there is a need for hydrogen storage on a large scale. Generally, underground tanks are considered the best places for hydrogen storage in large scales. The parameters that control hydrogen storage in underground formations are important and should be extensively studied. Until today, research has been done in relation to these influential parameters, whose findings have been examined in this study, but considering that underground hydrogen storage systems (UHS) are in their initial stages, there is a need for more extensive research. Therefore, this review can be a source for researchers who research UHS.

Keywords: *Underground hydrogen storage, Rock-fluid parameters, Fluid-fluid parameters, UHS*

بررسی سینتیکی عدد هیدرات گاز کربن دی‌اکسید در حالت سکون

ابوالفضل محمدی*، محمد آریایی پناه

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه بجنورد، بجنورد، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: mohammadi.a@ub.ac.ir

چکیده:

کربن دی‌اکسید یکی از مهم‌ترین گازهای گلخانه‌ای بوده انتشار آن تأثیر بسیار زیادی در گرمایش زمین دارد. بنابراین جذب این گاز قبل از ورود به جو زمین ضروری به نظر می‌رسد. هیدرات‌های گازی یکی از جدیدترین فناوری‌های جذب این گاز است. در کار حاضر عدد هیدرات گاز کربن دی‌اکسید در طی فرآیند تشکیل هیدرات این گاز بررسی شده است. آزمایش‌های در یک رآکتور بدون هم زن دوجداره به حجم ۱۶۹ سانتیمتر مکعب و در دمای ۲۷۵/۱۵ کلوین و با روش حجم ثابت – دما ثابت انجام شد. با کاهش فشار در طول تشکیل هیدرات، عدد هیدرات افزایش یافت. کمترین و بیشترین عدد هیدرات محاسبه شده در دما و فشار آزمایش به ترتیب برابر با ۶/۴۰۶ و ۶/۵۴۰ است.

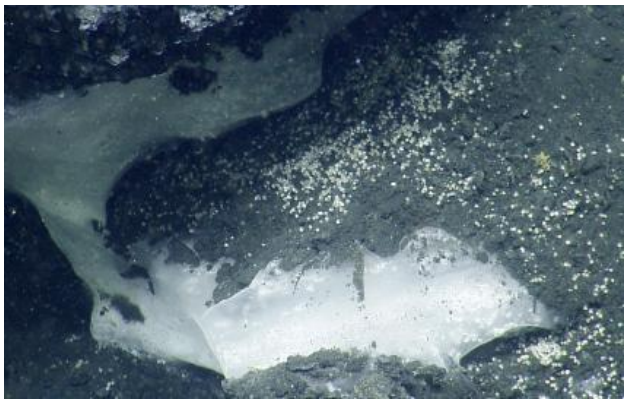
واژه‌های کلیدی: هیدرات‌های گازی، عدد هیدرات، سینتیک، کربن دی‌اکسید

۱. مقدمه

روزانه حجم عظیمی از گاز گلخانه‌ای کربن دی‌اکسید وارد جو زمین می‌شود که باعث گرمایش زمین و تغییرات اقلیمی خواهد شد. این گاز خروجی دودکش بسیاری از صنایع و به‌ویژه نیروگاه‌ها است. بنابراین حذف این گاز از خروجی مجتمع‌های صنعتی جهت جلوگیری از اثرات نامطلوب تغییر اقلیم بسیار ضروری است. مطابق با پیمان کیوتو، بسیاری از کشورهای صنعتی دنیا متعهد شدند ورود گازهای گلخانه‌ای به جو زمین را کاهش داده و به کشورهای درحال توسعه جهت تحقیق و توسعه در این زمینه کمک کنند [۱]. روش‌های مختلفی برای حذف این گاز از دودکش‌های صنعتی وجود دارد که جذب فیزیکی و شیمیایی گاز توسط مایع[۱]، جذب توسط جامد[۲] و فرآیندهای غشایی[۳] مرسوم‌ترین این روش‌ها می‌باشند [۲-۵]. این روش‌ها گران‌قیمت بوده و یافتن روش‌هایی نوین جهت حذف گاز گلخانه‌ای کربن دی‌اکسید امری مهم است. فرآیند هیدرات شدن[۴] یکی از جدیدترین روش‌های جذب گاز کربن دی‌اکسید است.

هیدرات‌های گازی (یا هیدرات‌های کلاتریت) ترکیبات کریستالی غیر استوکیومتری هستند که در دماهای پایین و فشارهای بالا با به دام افتادن مولکول‌های گازی کوچک (نظیر CO_2، CH_4، C_2H_6 و...) در قفس‌های به وجود آمده به‌واسطه‌ی پیوند هیدروژنی مولکول‌های آب، تشکیل می‌شوند [۶-۱۰]. در چند سال اخیر، هیدرات‌های گازی به دلیل شرایط تشکیل منحصربه‌فرد، ظرفیت بالای ذخیره‌سازی، وجود منابع عظیم طبیعی و همچنین پیشنهاد فرآیندهایی بر پایه‌ی تشکیل هیدرات (از قبیل: حمل و انتقال گاز[۵]، جداسازی گازها[۶]، شیرین سازی آب دریا[۷] و...) بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند و مطالعات فراوانی درزمینه‌ی صورت گرفته است [۱۱-۱۸]. با این حال تاکنون هیچ یک از فرآیندهای پیشنهاد شده بر پایه‌ی تشکیل هیدرات در مقیاس صنعتی کاربردی نشده است که دلیل آن نداشتن اطلاعات کافی از تعادلات فازی و سینتیک تشکیل هیدرات می‌باشد [۱۳, ۱۹-۲۲].

با توجه به اینکه در ساختارهای هیدرات‌های گازی، آب نقش میزبان را داشته و مولکول‌های گازی نقش میهمان را دارند، به این ساختارها، هیدرات‌های کلاتریت نیز گفته می‌شود [۲۳, ۲۴]. شکل ۱ نمونه‌ی واقعی از هیدرات‌های موجود در کف اقیانوس را نشان می‌دهد [۲۵].

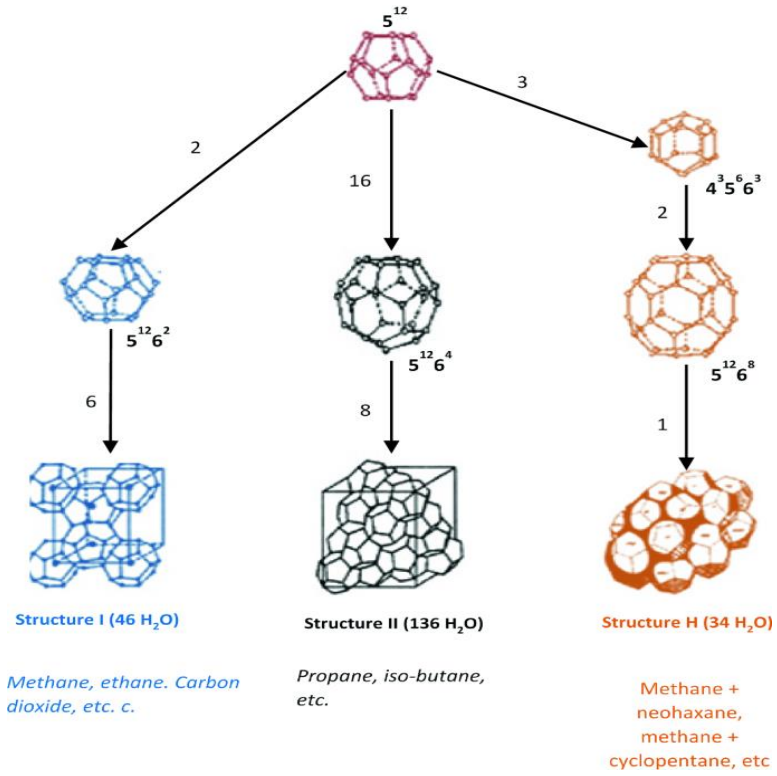


شکل ۱: نمونه‌ای واقعی از هیدرات گازی موجود در کف اقیانوس [۲۵]

هیدرات‌های گازی سه ساختار مرسوم داشته که عبارت‌اند از SI، SII و SH. ساختار SI هشت حفره داشته که شامل دو قفسه‌ی 5^{12} و شش قفسه‌ی $5^{12}6^2$ است و گازهایی مثل متان، اتان و کربن دی‌اکسید ساختار SI هیدرات‌های گازی را تشکیل

[1] Absorption
[2] Adsorption
[3] Membrane technology
[4] Hydrate formation process
[5] NGH
[6] Gas Separation
[7] Seawater Desalination

می‌دهند. ساختار SII بیست و چهار حفره داشته که شامل شانزده قفسه‌ی 5^{12} و هشت قفسه‌ی $5^{12}6^4$ است و گازهایی مثل پروپان، ایزوبوتان و گاز طبیعی ساختار SII هیدرات‌های گازی را تشکیل می‌دهند. ساختار SH شش حفره داشته که شامل سه قفسه‌ی 5^{12}، دو $4^3 5^6 6^3$ و یک قفسه‌ی $5^{12}6^8$ است و مخلوطهایی مثل متان + نئوهگزان و متان + سیکلوهگزان ساختار SH هیدرات‌های گازی را تشکیل می‌دهند [۲۶]. شماتیکی از حفرات موجود در ساختارهای مختلف هیدرات‌های گازی در شکل ۲ نشان داده شده است [۲۷].



شکل ۲: ساختارهای مرسوم هیدرات گازی به همراه نمونه گازهای تشکیل دهنده ساختار [۲۷]

۲. مواد و روش‌ها

۱،۲. مواد مورد استفاده

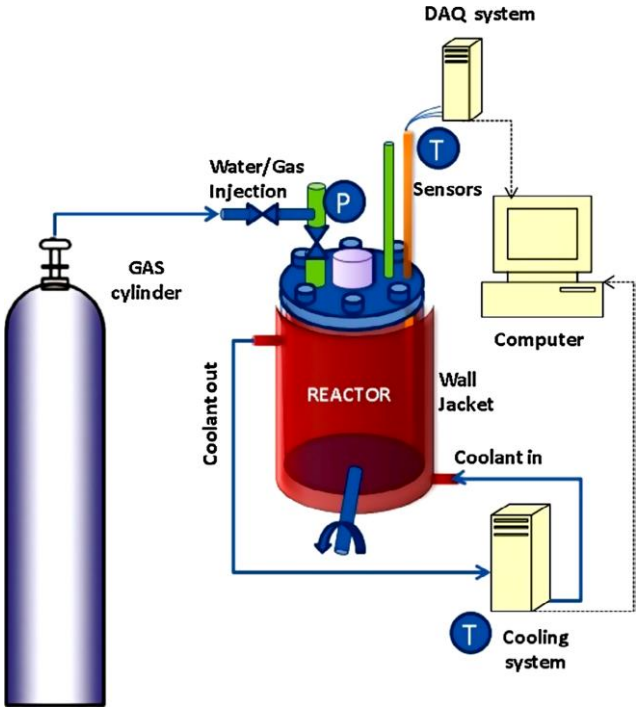
در آزمایش‌های تشکیل هیدرات آب دو بار مقطر مورد استفاده قرار گرفت. گاز کربن دی‌اکسید کربن مورد استفاده برای انجام آزمایش‌ها تهیه شده دارای درصد خلوص ۹۹/۹۹٪ بوده که از شرکت سپهر گاز کاویان با نام تجاری G۲۰ خریداری شده است. کپسول گاز کربن دی‌اکسید، ۵۰ لیتر حجم داشته و دارای فشار اولیه‌ی ۶۰ بار است.

۲.۲. دستگاه

برای انجام آزمایش‌ها از یک راکتور ژاکت‌دار از جنس فولاد ضدزنگ درجه ۳۱۶ (SS-316) به حجم داخلی ۱۶۹ cm^3، و فشار عملیاتی ۲۰۰ bar استفاده شده است. محفظه داخلی این راکتور، مجهز به چهار شیر با تحمل فشار ۶۰۰۰ psi است که دو شیر آن از نوع توپی[1] بوده که برای تزریق محلول و همچنین تخلیه‌ی مخلوط آب و گاز پس از انجام آزمایش استفاده می‌شوند،

[1] Ball valve

و دو شیر دیگر از نوع سوزنی[1] هستند، که یکی از آن‌ها برای تزریق گاز و دیگری برای اتصال به دستگاه کروماتوگراف گازی و نمونه‌گیری از گاز مورد استفاده قرار می‌گیرند. با توجه به تشکیل هیدرات در دماهای نزدیک به دمای انجماد آب و همچنین گرمازا بودن فرآیند تشکیل هیدرات، در جداره خارجی راکتور دو منفذ برای ورود و خروج ماده سردکننده تعبیه شده تا به‌وسیله عبور سیال مبرد، دمای راکتور کنترل شود. از محلول آبی اتیلن گلیکول با غلظت وزنی ۵۰٪ به‌عنوان ماده‌ی خنک‌کننده استفاده شده است و به‌منظور کاهش اتلاف انرژی راکتور تشکیل هیدرات و تمامی اتصالات و لوله‌های انتقال سیال مبرد به‌خوبی عایق شده‌اند. برای اندازه‌گیری دمای داخل راکتور، یک سنسور دمای پلاتینی از نوع Pt-100 با دقت ±۰/۱ K و برای اندازه‌گیری فشار مخزن از سنسور فشار نوع BD با دقت حدود ۰/۰۱ مگاپاسکال استفاده شده است. برای ایجاد اختلاط مناسب در مخزن اصلی تشکیل هیدرات از یک همزن الاکلنگی و برای ایجاد خلأ درون سل، پمپ خلأ به‌کاربرده شد. شکل ۳ شماتیک دستگاه تشکیل هیدرات مورد استفاده در این تحقیق می‌باشد.



شکل ۳: شماتیکی از دستگاه هیدرات مورد استفاده برای انجام آزمایش‌ها

۳. نتایج و بحث

در شروع هر آزمایش سینتیکی سل تشکیل هیدرات با آب شهری و سپس با آب مقطر شسته می‌شود. هوای داخل رآکتور توسط پمپ خلأ خارج شده و ۲۵ cm^3 محلول به درون سل تزریق می‌شود. با استفاده از حمام دما، دمای رآکتور روی ۲۷۵/۱۵ کلوین تنظیم شد. گاز تشکیل دهنده‌ی هیدرات (کربن دی‌اکسید) را به سل تزریق کرده تا به فشار موردنظر برسیم. همزن را روشن کرده و دور آن را روی عدد ۱۰ rpm تنظیم می‌کنیم. پس از یک بازه‌ی زمانی تشکیل هیدرات شروع شده و درنتیجه فشار سیستم افت می‌کند تا به شرایطی پایدار برسد که در آن تغییرات فشار داخل رآکتور با زمان بسیار ناچیز باشد (۰/۰۵ bar/hr). مقدار گاز مصرف شده در طول فرآیند تشکیل هیدرات با استفاده از معادله‌ی حالت پنگ- رابینسون محاسبه می‌شود [۲۸]. در طول فرآیند تشکیل هیدرات، دما و فشار سیستم در فواصل زمانی ۲۰ ثانیه بر روی کامپیوتر ذخیره می‌شود.

[1] Needle valve

واکنش فیزیکی بین مولکول‌های آب و گاز (به‌عنوان مثال کربن دی‌اکسید) برای تشکیل هیدرات را می‌توان به‌صورت زیر نشان داد:

$$CO_2 + MH_2O \longleftrightarrow CO_2 \bullet MH_2O \quad (۱)$$

که M نشان‌دهنده‌ی عدد هیدرات است. گازهای ساده‌ی متان و کربن دی‌اکسید بدون حضور افزودنی‌های ترمودینامیکی ساختار I هیدرات را تشکیل می‌دهند. عدد هیدرات پارامتری است که به میزان پر شدن حفرات بزرگ و کوچک بستگی دارد. عدد هیدرات را برای ساختار I می‌توان از معادله‌ی زیر محاسبه کرد [۲۴]:

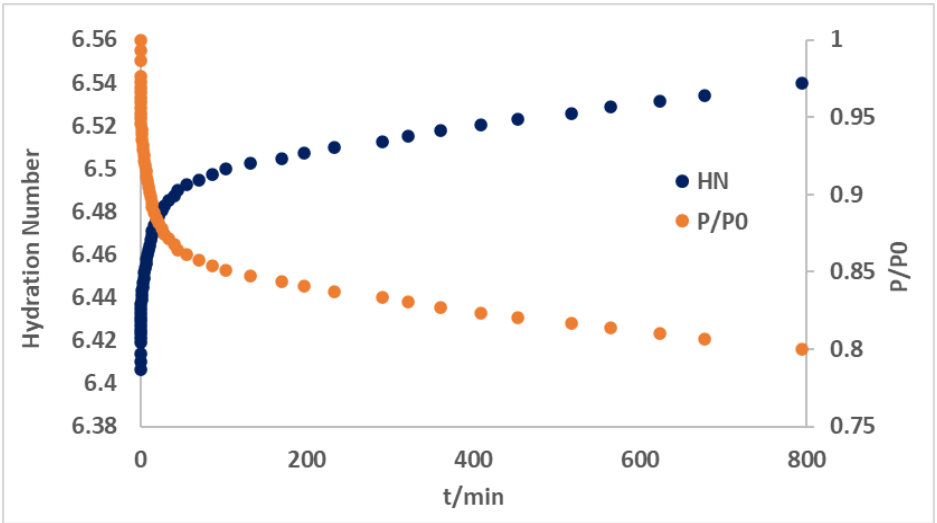
$$M = \frac{46}{6\theta_L + 2\theta_S} \quad (۲)$$

که در این رابطه θ_L و θ_S به ترتیب کسر پر شده‌ی حفرات بزرگ (L) و کوچک (S) می‌باشند که با استفاده از تئوری جذب لانگویر[1] به‌صورت زیر محاسبه می‌شوند [۲۴].

$$\theta_i = \frac{C_i f_{CO_2}}{1 + C_i f_{CO_2}} \quad (۳)$$

که C_i ثابت لانگمویر[2] مولکول‌های کربن دی‌اکسید در حفره‌ی نوع i بوده و f_{CO_2} فوگاسیته‌ی کربن دی‌اکسید در فاز گاز است که با استفاده از معادله‌ی حالت پنگ- رابینسون محاسبه می‌شود. زیرنویس i نیز بیان‌گر حفره‌ی نوع i است.

فشار نرمال تشکیل هیدرات‌کربن دی‌اکسید در شکل ۴ رسم شده است. همان‌طور که در اسن شکل قابل مشاهده است با گذشت زمان فشار نرمال کاهش یافته و در زمان‌های حدود ۸۰۰ دقیقه تغییرات فشار نرمال بر حسب زمان بسیار کم خواهد شد.



شکل ۴: رفتار سینتیکی فشار نرمال تشکیل هیدرات‌کربن دی‌اکسید و عدد هیدرات محاسبه شده در هر فشار

با داشتن دما و فشار لحظه‌ای گاز کربن دی‌اکسید داخل رآکتور و با به‌کارگیری معادله حالت پنگ رابینسون می‌توان فوگاسیته لحظه‌ای گاز را درون رآکتور محاسبه کرد. با قرار دادن فوگاسیته در معادله (۳) می‌توان کسر پر شده حفرات را محاسبه کرد. با

[1] Langmuir adsorption theory
[2] Langmuir constant

قرار دادن کسر پر شده حفرات در معادله (۲) عدد هیدرات محاسبه می‌شود. عدد هیدرات محاسبه شده در هر دما و فشار در شکل ۴ رسم شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود با کاهش فشار در اثر تشکیل هیدرات، عدد هیدرات افزایش می‌یابد. با کاهش فشار، فوگاسیته گاز کم شده و در نتیجه کسر پر شده هر حفره کاهش می‌یابد. با کاهش کسر پر شده حفرات کوچک و بزرگ، عدد هیدرات افزایش خواهد یافت که به معنی افزایش تعداد مولکول‌های آب به ازای هر مول گاز کربن دی‌اکسید در شبکه هیدرات است.

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش عدد هیدرات جذب گاز کربن دی‌اکسید به‌صورت آزمایشگاهی بررسی و اندازه‌گیری شد. نتایج آزمایش‌های انجام‌شده نشان داد با کاهش فشار در طول تشکیل هیدرات، عدد هیدرات افزایش می‌یابد. کمترین و بیشترین عدد هیدرات محاسبه شده در دما و فشار آزمایش به ترتیب برابر با ۶/۴۰۶ و ۶/۵۴۰ است.

مراجع

[1]. UNFCCC, "Adoption of the Paris agreement—Proposal by the President—," ed. Paris, 2015, pp. 1-12.
[2]. H. Herzog, E. Drake, and E. Adams, "CO_2 capture, reuse, and storage technologies for mitigating global climate change," A White Paper, 1997.
[3]. A. L. Kohl and R. B. Nielsen, "Gas Purification (Fifth Edition)," Houston: Gulf Professional Publishing, 1997.
[4]. T. Kuramochi, A. Ramírez, W. Turkenburg, and A. Faaij, "Comparative assessment of CO_2 capture technologies for carbon-intensive industrial processes," Progress in energy and combustion science, vol. 38, no. 1, pp. 87-112, 2012.
[5]. P. Peng and Y. Zhuang, "The evaluation and comparison of carbon dioxide capture technologies applied to FCC flue gas," in Advanced Materials Research, 2012, vol. 347, pp. 1479-1482: Trans Tech Publ.
[6]. J. Carrol, "Natural gas hydrates: a guide for engineers," Elsevier Inc., UK, 2009.
[7]. E. Kim, S. Lee, J. D. Lee, and Y. Seo, "Influences of large molecular alcohols on gas hydrates and their potential role in gas storage and CO_2 sequestration," Chemical Engineering Journal, vol. 267, pp. 117-123, 2015.
[8]. Y. Lee, S. Lee, J. Lee, and Y. Seo, "Structure identification and dissociation enthalpy measurements of the CO_2+ N_2 hydrates for their application to CO_2 capture and storage," Chemical Engineering Journal, vol. 246, pp. 20-26, 2014
[9]. E. D. Sloan, C. A. Koh, and A. Sum, Natural gas hydrates in flow assurance. Gulf Professional Publishing, 2010.
[10]. E. D. Sloan Jr and C. Koh, Clathrate hydrates of natural gases. CRC press, 2007.
[11]. K. C. Kang, P. Linga, K.-n. Park, S.-J. Choi, and J. D. Lee, "Seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved ions (Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, B^{3+}, Cl^-, SO_4^{2-})," Desalination, vol. 353, pp. 84-90, 2014.
[12]. W. Pang, G. Chen, A. Dandekar, C. Sun, and C. Zhang, "Experimental study on the scale-up effect of gas storage in the form of hydrate in a quiescent reactor," Chemical engineering science, vol. 62, no. 8, pp. 2198-2208, 2007.

[13]. D.-L. Zhong, Y.-R. Wang, Y.-Y. Lu, W.-C. Wang, and J.-L. Wang, "Phase equilibrium and kinetics of gas hydrates formed from CO_2/H_2 in the presence of tetrahydrofuran and cyclohexane," Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016.

[14]. A. M. Javidani, H. Pahlavanzadeh, A. Eslamimanesh, A. J. I. Mohammadi, and E. C. Research, "Kinetic Study of Gas Hydrate Formation in an R410a+ CaCl2 Aqueous Solution System in the Presence or Absence of Cyclopentane: Application to Hydrate-Based Desalination," vol. 61, no. 49, pp. 18146-18156, 2022.

[15]. A. Mohammadi, A. Kamran-Pirzaman, and N. Rahmati, "The effect tetra butyl ammonium hydroxide and tween on the kinetics of carbon dioxide hydrate formation," Petroleum Science and Technology, vol. 39, no. 17-18, pp. 647-665, 2021.

[16]. A. Mohammadi, N. Babakhanpour, A. M. Javidani, and G. Ahmadi, "Corn's dextrin, a novel environmentally friendly promoter of methane hydrate formation," Journal of Molecular Liquids, vol. 336, p. 116855, 2021.

[17]. A. Mohammadi, "The roles TBAF and SDS on the kinetics of methane hydrate formation as a cold storage material," Journal of Molecular Liquids, vol. 309, p. 113175, 2020.

[18]. A. Mohammadi and A. Jodat, "Investigation of the kinetics of TBAB+ carbon dioxide semiclathrate hydrate in presence of tween 80 as a cold storage material," Journal of Molecular Liquids, vol. 293, p. 111433, 2019.

[19]. E. Chaturvedi, S. Laik, and A. Mandal, "A comprehensive review of the effect of different kinetic promoters on methane hydrate formation," 中国化学工程学报, vol. 32, no. 4, pp. 1-16, 2021.

[20]. L. Yang et al., "Accelerated methane storage in clathrate hydrates using surfactant-stabilized suspension with graphite nanoparticles," Chinese Journal of Chemical Engineering, vol. 28, no. 4, pp. 1112-1119, 2020.

[21]. H. P. Veluswamy, G. Bhattacharjee, J. Liao, and P. Linga, "Macroscopic kinetic investigations on mixed natural gas hydrate formation for gas storage application," Energy & Fuels, vol. 34, no. 12, pp. 15257-15269, 2020.

[22]. R. Song, Y. Yan, L. Shang, P. Li, and J. Xu, "A comparison of kinetics and thermodynamics of methane hydrate formation & dissociation in surfactant and solid dispersed emulsion," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 599, p. 124935, 2020.

[23]. D. Sloan, "Natural Gas Hydrates in Flow Assurance," Boston: Gulf Professional Publishing, 2011, pp. 1-11.

[24]. [24]J. E. D. Sloan and K. A. Koh, Clathrate Hydrates of Natural Gases, 3rd ed. ed. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008.

[25]. "https://www.pmel.noaa.gov/eoi/news-story/methane-hydrate-discovered-astoria-canyon."

[26]. T. Grover, "Natural gas hydrates-issues for gas production and geomechanical stability," Texas A&M University, 2008.

[27]. B. Lal and O. Nashed, Chemical additives for gas hydrates. Springer Nature, 2019.

[28]. D. Y. Peng and D. B. Robinson, "A New two Constant Equation of State," Ind. Eng. Chem. Fundam, vol. 15, pp. 59-64, 1976.

Kinetic Study of Hydration Number of Carbon Dioxide Hydrate Formation

Abolfazl Mohammadi*, Mohammad Aryaeepanah

Department of Chemical Engineering, University of Bojnord, Bojnord, Iran

Corresponding Author Email: mohammadi.a@ub.ac.ir

ABSTRACT:

Carbon dioxide is one of the most important greenhouse gases, and its emission has a great effect on global warming. Therefore, it is necessary to remove this gas before entering the Earth's atmosphere. Gas hydrate formation is one of the newest technologies of removing this gas. In the present work, the hydration number of carbon dioxide during the hydrate formation process has been investigated. Experiments were carried out in a jacketed stainless-steel reactor with an effective volume of 169 cm3 and at a temperature of 275.15 K using a constant-volume constant-temperature method. The results of the experiments showed that as the pressure decreases during hydrate formation, the hydration number increases. The minimum and maximum hydration number evaluated at the test temperature and pressure are 6.406 and 6.540, respectively.

Keywords: *Gas hydrates, Hydration number, Kinetic, Carbon dioxide*

حسگر گازی انتخابی و کاربرد نانوکامپوزیت Zno-Cdo به‌عنوان یک حسگر

افسانه قربان زاده[۱]، مجتبی ساعی مقدم[۱]، بهروز محمودزاده وزیری[۲*]

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران
۲. گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قوچان، قوچان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: vaziri@iauq.ac.ir

چکیده:

نانوکامپوزیت ZnO/CdO به روش سل-ژل سنتز شد. دمای خشک‌کردن و دوره خشک شدن ژل در این روش کم‌هزینه، متفاوت بود، در طول فرآیند سنتز، نمونه‌های تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفتند، اندازه ذرات بین ۶۰ تا ۸۰ گزارش شد. مکانیسم سنجش گاز یک الکترود با روکش طلای الکترولس با فاصله ۲۰۰ میکرومتر بر روی بستر آلومینا بود تا میزبان نانوذرات طراحی شده به‌عنوان حسگر گاز باشد. فعالیت حسگر گاز در برابر NO ، NO_2، H_2S، CH_4، SO_2 و CO بررسی شد. نانوکامپوزیت ZnO/CdO در عملکرد بهینه به محدوده غلظت بسیار پایین گاز NO (1.2-33 ppm)بسیار حساس بود. دمای ۲۱۵ درجه سانتی‌گراد تأثیر رطوبت (۲۰-۹۶٪) بر پاسخ سنسور نادیده گرفته شد. علاوه بر این، تکرارپذیری خوب و پایداری طولانی مدتی گزارش شد. سنسور به‌طور معمول، زمان پاسخ کوتاه ۴۷ و ۳۵ ثانیه در مقابل ۳ و ۳۳ پی پی ام NO به دست آمد. این حسگر ندای امیدوارکننده‌ای جهت نظارت بر این گاز سمی را در صنایع آلاینده به وجود می‌آورد.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت ZnO/CdO ، سل- ژل، سنسور گاز

۱. مقدمه

پیشرفت روزافزون در صنعت و فناوری، اخیراً نگرانی‌هایی را در مورد آلودگی محیط‌زیست ایجاد کرده است. گازهای سمی که نیاز به کنترل مداوم آلودگی هوا را دارند و به همین دلیل، توسعه شناساگرهای حساس برای جلوگیری از حوادث جدی ناشی از مواد قابل اشتعال مهم است. نشت مواد منفجره یا سمی، به‌ویژه گازهایی مانند NO و NO_2 آلاینده‌های هوا هستند که زندگی انسان در ارتباط نزدیک با آن‌ها مخصوصاً در کلان شهرها به دلیل فعالیت‌های گسترده انسانی، عمدتاً احتراق سوخت‌ها، با دمای بالا است و مسئول انتشار NOx در محیط است که ۹۰ تا ۹۵ درصد آن به‌طور کلی NO است [۱و۲]. انتشار گازهای NOxدر محیط‌زیست، اسیدهای نیتریک و نیتروژن تولید می‌کند که باعث باران اسیدی و فتوشیمیایی، مه دودی و همچنین بیماری آسم می‌شود. بر اساس تحقیقات بهداشت در آمریکا، مقدار حد آستانه (TLV) برای NO- 25 ppm است [۳] که نظارت آن را بسیار ضروری می‌کند. از طرفی NO نیز در بدن تولید می‌شود .NO نقش مهمی در فرآیندهای مختلف بیولوژیکی و تولید آن در سیستم عصبی مرکزی (CNS) با کنترل مکانیسم‌ها مرتبط است. با توجه به نقش حیاتی NO در این فرآیندها، در صورت وجود اختلال ناخواسته در مسیر متابولیک آن، اختلالات سلامتی مانند نارسایی قلبی، اختلال عملکردی سیستم عصبی، سکته مغزی و دیابت ممکن است رخ دهد [۴]. صرف‌نظر از این واقعیت که NO یک تنظیم‌کننده حیاتی در این فرآیندها است، سمی بودن محیط و تولید بیش از حد از آن، منجر به پاتوژنز نورودژنراتیو می‌شود. اختلالاتی، مانند بیماری آلزایمر، با آسیب سلولی . علاوه بر این، NO برای انواع برنامه‌های محیطی و بهداشتی، مانند پیش‌بینی آسم که با افزایش NO مورد توجه قرار می‌گیرد، اندازه‌گیری می‌شود. با توجه به موارد ذکر شده در بالا، نظارت بر NO در غلظت‌های پایین برای سلامت انسان و محیط‌زیست بسیار مهم است. انواع مختلفی از فناوری‌ها جهت اندازه‌گیری NO استفاده شده است ، مانند سنسورهای گاز NO بر اساس جذب نوری، که به غلظت‌های مختلف از ppt تا ppm حساس هستند، درحالی‌که آن‌ها به دستگاه‌های نسبتاً پیچیده و گران‌قیمت نیاز دارند. الکترونیکی سنجش با استفاده از ترانزیستور اثر میدانی (FET) بسیار انتخابی نیست. حسگرهای مبتنی بر مقاومت بر اساس تغییر در مقاومت مواد حساس ناشی از برهمکنش با مولکول‌های گاز مهم‌ترین و کاربردی‌ترین نوع سنسورهای مقاومتی هستند. دهه‌های اخیر سنسورهای گاز بر اساس اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانای نانوساختار به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده به دلیل مزایای متعددی مانند حساسیت بالا، ثبات، هزینه کم، پاسخ سریع، تکنولوژی ساده، قابلیت حمل و سهولت دست‌کاری به‌عنوان ماده حسگر قرار گرفته‌اند [۵]. بنابراین، تلاش‌ها در توسعه مواد نیمه‌هادی اکسید فلزی حساس مانند WO_3، SnO_2، TiO_2، CdO، Fe_2O_3 و ZnO متمرکز شده است در این مقاله از الکتروریسی و به دنبال آن از روش سل_ژل جهت سنتز نانوکامپوزیت استفاده شده است. ZnO/CdO (2.8:1) یک الکترود با روکش طلای الکترولس بوده که به‌صورت ساده و مقرون‌به‌صرفه بر روی بستر آلومینا برای میزبانی از نانوکامپوزیت ساخته شد.

۲. آزمایشگاهی

۱.۲. مواد

در این تحقیق از نمک‌های نیترات روی و نیترات، کادمیوم مربوط به شرکت Loba Chimie از کشور هند به‌عنوان منابع اکسید روی و اکسید کادمیوم و از PVA موجود در بازار به‌عنوان عامل ژل ساز و همچنین از اتانول با درجه خلوص ۹۶ درصد و آب به‌عنوان حلال استفاده شده است. سیانید پتاسیم طلا($KAu(CN)_2$) (I) ، قلع (II) کلرید ($SnCl_2$) دی هیدرات، پالادیوم (II)کلرید، دی هیدرات تری بازیک سیترات سدیم، استات سدیم، استات روی دی هیدرات و-α ترپینئول از سیگما آلدریچ (ایالات‌متحده آمریکا) خریداری شد. گرید صنعتی نیکل (II) سولفات ($NiSO_4$) و هیپوفسفیت سدیم ($NaPO_2H_2$) خریداری شد.

۲.۲. روش سنتز

یکی از روش‌های سنتز نانو کامپوزیت‌ها روش سل – ژل می‌باشد. هدف تکنولوژی سل ژل، انجام فرآیندهای شیمیایی جهت تولید اشیاء، فیلم‌ها، فیبرها، ذرات یا کامپوزیت‌هایی با شکل و سطح مناسب. برای این منظور ابتدا حلال آب و اتانول به نسبت وزنی حجمی ۵۰: ۵۰ تهیه شد که این مقدار در ادامه‌ی آزمایش بهینه گردید، سپس مقداری از نمک نیترات روی و نیترات، کادمیوم در دمای معمولی به آن اضافه شد و این نمونه حدود یک ساعت درحالی‌که تا دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد حرارت داده می‌شد توسط همزن مغناطیسی هم زده و بعد از نیم ساعت که نمونه سرد شد آنگاه مقداری از PVA به‌عنوان عامل ژل ساز در دمای معمولی به آن اضافه گردید. بعد از اضافه نمودن PVA، به‌آرامی نمونه درحالی‌که هم زده می‌شد تا دمای حدود ۸۵ درجه حرارت داده، نمونه در این دما شروع به جوشیدن نمود و آن‌قدر جوشانده شد تا ژل غلیظ و شفاف و یکنواخت به دست آمد. بعد از به دست آمدن ژل، نمونه مدتی در دمای معمولی ثابت نگه‌داشته شد. سپس حدود چندین ساعت تحت دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد داخل کوره قرار داده و بعد از این زمان نمونه به‌صورت پودر درآمد. پودر حاصل جهت عکس‌برداری و تعین مشخصات به آزمایشگاه موردنیاز فرستاده شد. در تحقیق حاضر، جهت اینکه بهترین سنتز ازلحاظ اندازه و مورفولوژی ذرات حاصل شود باید فاکتورهای متغیری که بر اندازه و مورفولوژی ذرات تأثیر دارند بهینه می‌شدند.

۳.۲. ساخت و تست سنسور

فرآیند ساخت حسگر گاز نانوکامپوزیت ZnO/CdO به دو مرحله شامل ساخت الکترود و ساخت لایه حسگر، تقسیم می‌شود.

۱.۳.۲. ساخت الکترود

یک الکترود الکترولس با روکش طلا با فاصله ۲۰۰ میکرومتر بر روی بستر آلومینا (۱۵×۱۵ میلی‌متر مربع) ساخته شد که به شرح زیر است: ابتدا ورق آلومینا پرداخت و سپس چربی زدایی شد. اچینک کردن در HNO_3:H_3PO_4 (1:1 v/v) در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه. سپس، با استفاده از آب دیونیزه شسته شده و بعد از ادغام در محلول تجاری پالادیوم کلرید (۰،۵ گرم در لیتر) در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه برای فعال کردن سطح از بستر پس از شستشوی ورق توسط آب دیونیزه، در یک محلول H_2SO_4 (۱۰ درصد حجم) ادغام شد. محلول به‌دست‌آمده در محلول نیکل قرار داده شد، آبکاری الکترولس ($NiSO_4$ و $NaPO_2H_2$ (1:1)) در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ دقیقه تا یک پوشش نیکل روی ورق ایجاد شد. سپس با استفاده از فتولیتوگرافی Ni لایه رویی به‌صورت Ni جفت شده بافاصله ۲۰۰ میکرومتر الگوبرداری شد. درنهایت، یک لایه طلا بر روی نیکل جفت شده به شرح زیر رسوب کرد. به مدت ۱ دقیقه در محلول HCL (50 vol%) قرار داده شد و پس از شستشو با آب دیونیزه به مدت ۳۰ ثانیه در محلول H2SO4 (10 vol%) قرار گرفت. درنهایت ایجاد چسبندگی بهتر بین روکش طلا و نیکل پس از رسوب آن در حمام طلا.

۲.۳.۲. ساخت لایه حسگر

قبل از پوشش دادن ناکامپوزیت ZnO/CdO بر روی الکترود ساخته‌شده، برای ساخت حسگر، الکترود با آب مقطر شسته شد و سپس با اتانول و استون تمیز شد تا آلاینده‌ها از بین برود. سپس خمیر نانوکامپوزیت بر پایه ترپینئول، با مخلوط کردن ۰،۰۲ گرم از ZnO/CdO با ۱۰ میکرولیتر آلفا تریفنئول[1] تشکیل شد. خمیر به‌دست‌آمده بر روی الکترود طراحی شده پوشانده شد، با استفاده از تکنیکی برای ساخت پیوسته و یکنواخت لایه حسگر و سپس باز پخت در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۴۰۰

[1] α-Terpineol

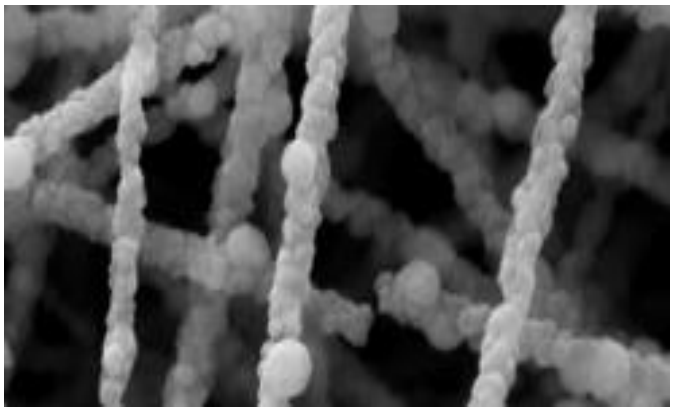
درجه سانتی‌گراد (در نرخ گرمایش ۴ درجه سانتی‌گراد در دقیقه) برای ۱ ساعت جهت از بین بردن α-ترپینئول. خواص حسگر گاز هر دو سنسورهای آنیل شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد ارزیابی شدند محفظه آزمایش در یک حالت پایدار که در آن دما و گاز جریان دارد می‌تواند دقیقاً کنترل شود. اندازه‌گیری مقاومت و گاز خواص حسگر با استفاده از یک مولتی متر دیجیتال ارزیابی شد. (GPS-8055C) در این آزمایش، خواص سنجش گازNO در غلظت‌ها و دماهای مختلف موردبررسی قرار گرفتند. غلظت گاز آنالیت (C) در مخلوط گاز طراحی شده به‌صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$C(ppm)= (\frac{C(ppm)}{q(sccm)+Q(sccm)} C0(ppm) \quad (۱)$$

که در آن q و Q به ترتیب نرخ جریان آنالیت و گازهای حامل هستند. C0 (ppm) غلظت گاز آنالیت در سیلندر گاز است که در 100 ppm متعادل با نیتروژن برای همه گازها تنظیم شده است.

۳. بحث و نتایج

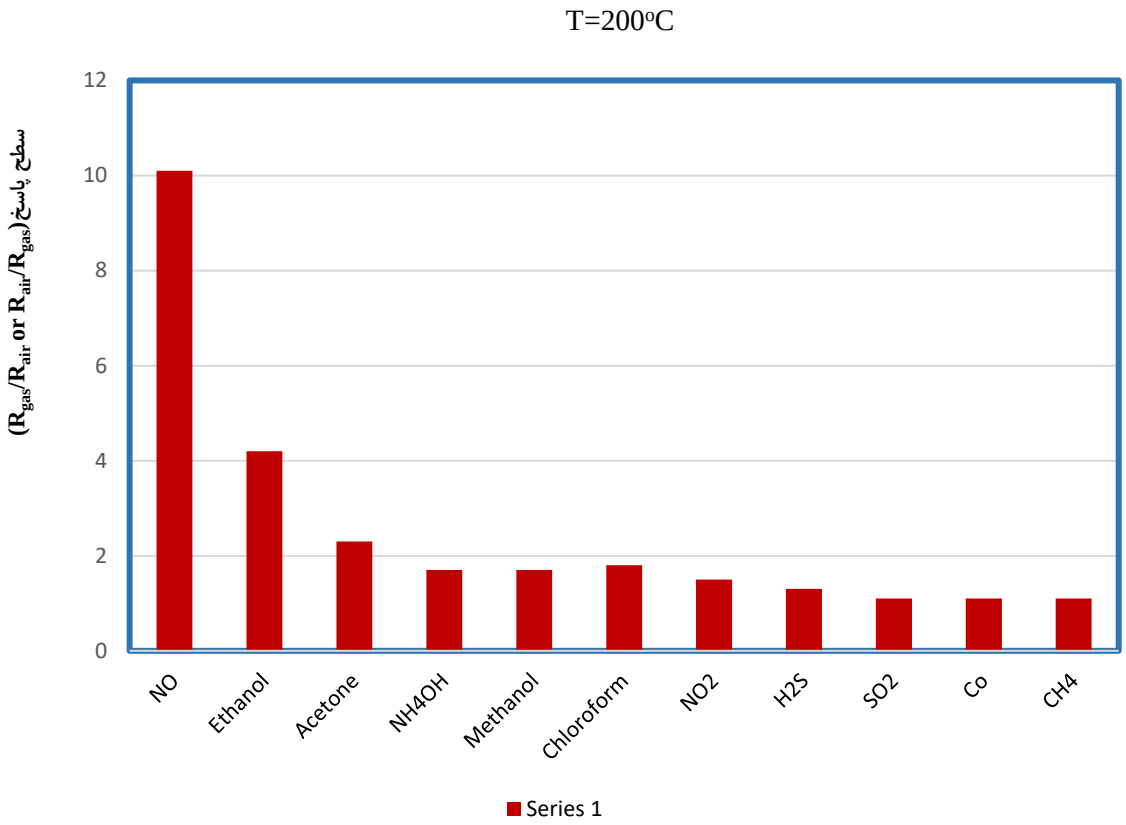
با توجه به اینکه این نانو کامپوزیت قرار است به‌عنوان حسگر گازی مورد استفاده قرار گیرد لذا در بهینه‌سازی پارامترها دو عامل مدنظر قرار دارند یکی اندازه‌ی ذرات یعنی با کوچک‌تر شدن اندازه ذرات پارامتر سطح به حجم افزایش می‌یابد که این امر باعث جذب سطحی بیشتر می‌شود و دیگری مورفولوژی ذرات می‌باشد یعنی ذرات ازلحاظ ریخت‌شناسی باید به‌گونه‌ای باشند که گاز به‌راحتی بتواند به تمام نقاط ذرات نفوذ کند. همان‌طور در شکل (۱) مشاهده می‌شود نمونه تهیه‌شده با ۲ درصد وزنی شکل از هر یک از نمک‌ها ازلحاظ مورفولوژی و اندازه بهترین نمونه می‌باشد. این نمونه از نانو کامپوزیتی با ساختار خوشه‌ای خطی متشکل از نانو ذراتی با قطر- ۸۰ نانومتر و طول زنجیر ۱۲۰۰ نانومتر تشکیل یافته است.



شکل۱- تصویر SEM نانوکامپوزیت ZnO/CdO

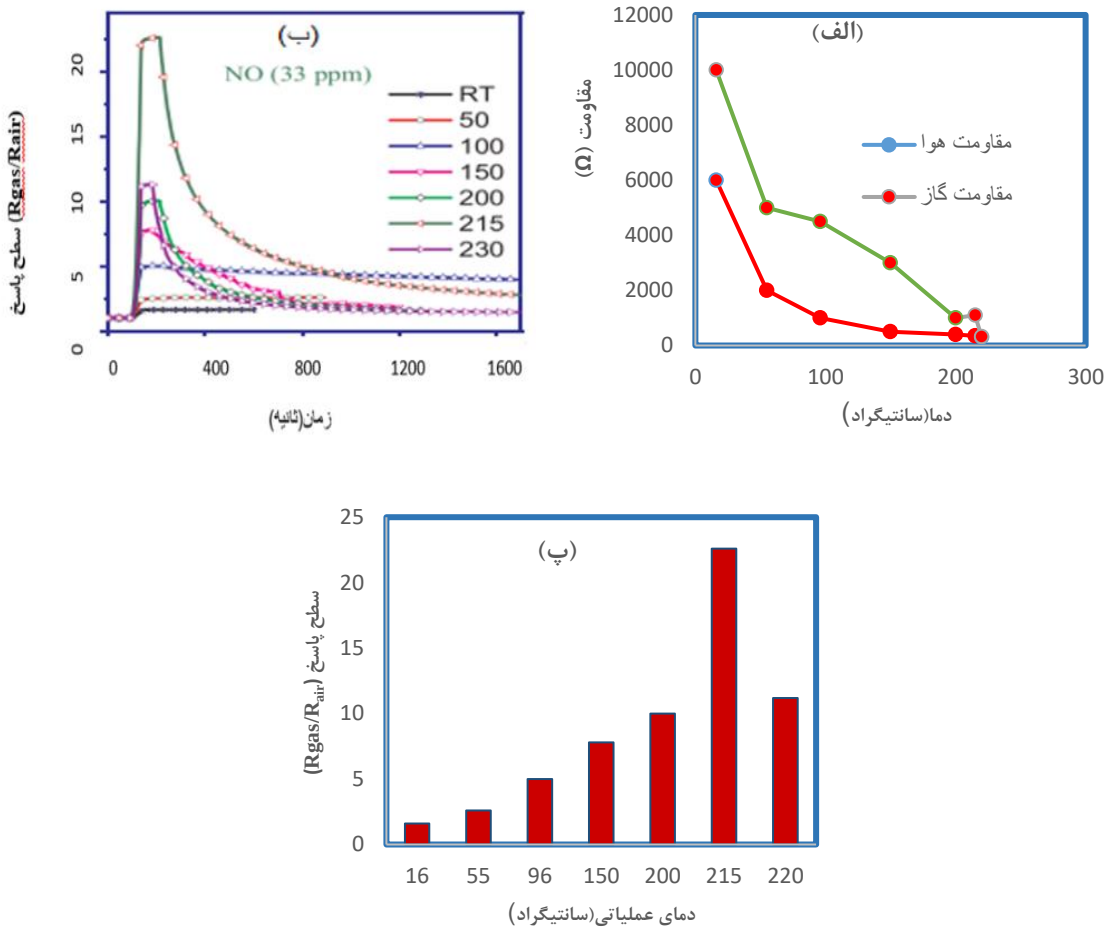
خواص حسگر گاز نانوکامپوزیت ZnO/CdO، پس از باز پخت در دمای ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در مقاومت نمونه‌هایی که در معرض غلظت‌های کم (۳-۳۳ پی پی ام) گازهای مختلف قرار دارند به دست آمد. در کاربردهای عملی، یک حسگر باید به‌شدت انتخابی باشد. حسگر گاز از نانوکامپوزیت ZnO/CdO به‌دست‌آمده پس از باز پخت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شد. پس از قرار گرفتن در معرض گازهایNO ، H_2S، CH_4، NO_2، COو SO_2 و همچنینVOCs مانند اتانول، استون،

متانول، کلروفرم و آمونیاک با همان غلظت ppm 33 در دمای عملیاتی ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد که در شکل ۲ پاسخ سنسور را در برابر گازهای مختلف VOCs نشان می‌دهد. می‌توان درک کرد که سنسور نانوکامپوزیت ZnO/CdO به‌طور انتخابی به ۳۳ پی پی ام گاز NO حساس است و پاسخ آن به NO تا ۱۰ به دست می‌آید، درحالی‌که مقادیر به‌دست‌آمده برای سایر گازها یکسان است. شرایط تست، کمتر از ۱,۵ است. مقادیر پاسخ برای متانول، کلروفرم و آمونیاک نیز قابل‌توجه نیستند. نسبتاً حساس بودن به اتانول و حساسیت کمتری به استون که ممکن است مشکلی برای آن باشد. کاربرد عملی سنسور برای NO-sensing در اکثر محیط‌ها (به‌عنوان مثال کاهش کاتالیزوری انتخابی NO و خروجی اگزوز موتورهای دیزلی) که NO-sensing موردنیاز است، اتانول و استون نیاز ندارند وجود داشته باشد.



شکل۲-پاسخ سنسور در برابر گازها و VOC های مختلف در ppm 33 و ۲۰۰°C

دمای عملیاتی عامل مهمی است که بر پاسخ حسگر گاز یک سنسور در موارد مختلف تست شد. دمای عملیاتی از دمای اتاق تا ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۳). شکل ۳ الف) مقادیر مقاومت سنسور را در یک محیط هوای خشک (R_{air}) و هنگام قرار گرفتن در معرض گاز آنالیت (33 ppm) NO نشان می‌دهد. دماهای عملیاتی مختلف در دمای کمتر از ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، کم پاسخ با رفتار حسی تقریباً غیرقابل برگشت به دست آمد شکل ۳ ب) خواص سنجش نانوکامپوزیت ZnO/CdO پس از قرار گرفتن در معرض (33 ppm) NO در دماهای مختلف عملیاتی و شکل ۳ پ) پاسخ‌های سنسور به NO (۳۳ پی پی ام) در دماهای عملیاتی مختلف.



شکل ۳- الف)مقادیر مقاومت سنسور در محیط هوای خشک (R_{air}) و هنگام قرار گرفتن در معرض گاز آنالیت NO (33 ppm) در عملکردهای مختلف دما؛ (ب) خواص سنجش نانوکامپوزیت ZnO/CdO پس از قرار گرفتن در معرض NO (33 ppm) در دماهای عملیاتی مختلف. و (پ) پاسخ های سنسور به NO (۳۳ پی پی ام) در دماهای عملیاتی مختلف.

۴. نتیجه‌گیری

N_2O و NO_2 در دماهای بالاتر از ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، بیشترین پاسخ و بازیابی بسیار بهتری در دمای ۲۱۵ درجه سانتی‌گراد به دست آمد؛ که به‌وضوح در شکل ۳ پ) دیده می‌شود. حداکثر سنجش به‌دست‌آمده در ۲۱۵ درجه سانتی‌گراد می‌تواند به حداکثر واکنش بین اکسیژن شیمیایی جذب شده نسبت داده شود. در دماهای بالاتر از ۲۱۵ درجه سانتی‌گراد، سرعت دفع / انتشار مولکول‌های NO افزایش یافت. مقایسه، دو نمونه مختلف در دمای ۳۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد آزمایش شدند. مشخص شد انتخابی و حساس به گاز NO در محدوده غلظت بسیار پایین گونه‌های گاز در دمای عملیاتی بهینه ۲۱۵ درجه سانتی‌گراد بود. به‌طور معمول، زمان پاسخ به کوتاهی ۴۷ و ۳۰ ثانیه در مقابل، به ترتیب ۳ و ۳۳ پی پی ام NO به دست آمد. نتیجه‌گیری می‌شود که این دستگاه سنجش NO با ppm پایین به‌طور امیدوارکننده‌ای برای نظارت این گاز سمی در صنایع، کلان‌شهرها مورداستفاده قرار گیرد.

مراجع

[1]. Jeevitesh K. Rajput, Trilok K. Pathak , Vinod Kumar, CdO:ZnO nanocomposite thin films for oxygen gas sensing at low temperature, Materials Science and Engineering: B Volume 228, February 2018, Pages 241-248.

[2]. M.G.E. Della Gaspera, S. Agnoli, G. Granozzi, M.L. Post, V. Bello, G. Mattei, Martucci, Au nanoparticles in nanocrystalline TiO_2−NiO films for SPR-Based, selective H_2S gas sensing, Chem. Mater. 22 (2010) 3407–3417

[3]. M. Penza, C. Martucci, G. Cassano, NOx gas sensing characteristics of WO3 thin films activated by noble metals (Pd, Pt, Au) layers, Sens. Actuators B Chem. 50 (1998) 52–59

[4]. V. Calabrese, C. Mancuso, M. Calvani, E. Rizzarelli, D.A. Butterfield, A.M.G. Stella, Nitric oxide in the central nervous system: neuroprotection versus neurotoxicity, Nat. Rev. Neurosci. 8 (2007) 766

[5]. Y.T. Tsai, S.J. Chang, L.W. Ji, Y.J. Hsiao, I.T. Tang, H.Y. Lu, Y.L. Chu, High sensitivity of NO gas sensors based on novel Ag-doped ZnO nanoflowers enhanced with a UV light-emitting diode, ACS Omega 3 (2018) 13798–13807.

Selective Gas Sensor and Application of Zno-Cdo Nanocomposite as a Sensor

Afsaneh Ghorbanzadeh[1], Mojtaba Saei Moghaddam[1], Behrooz Mahmoodzadeh Vaziri[2*]

1. Department of Chemical Engineering, Quchan University of Technology, Quchan, Iran
2. Department of Chemical Engineering, Quchan Branch, Islamic Azad University, Quchan, Iran

Corresponding Author Email: vaziri@iauq.ac.ir

ABSTRACT:

ZnO/CdO nanocomposite was synthesized by sol-gel method. The drying temperature and gel drying period in this low-cost method were varied. During the synthesis process, the prepared samples were examined using a scanning electron microscope (SEM), the particle size was reported between 60 and 80. The gas sensing mechanism was an electroless gold-coated electrode with a spacing of 200 μm on an alumina substrate to host nanoparticles designed as a gas sensor. The activity of the gas sensor against NO, NO_2, H_2S, CH_4, SO_2 and CO was investigated. The ZnO/CdO nanocomposite was very sensitive to the very low concentration range (1.2-33 ppm) of NO gas at optimum performance. Temperature 215°C The influence of humidity (20-96%) on the sensor response was neglected. In addition, good reproducibility and long-term stability were reported. The sensor typically obtained a short response time of 47 and 35 seconds versus 3 and 33 ppm for NO. This sensor provides a promising way to monitor this toxic gas in polluting industries.

Keywords: *ZnO/CdO nanocomposite, Sol-gel, Gas sensor*

کارایی مدل انرژی آزاد بین سطحی در پیش‌بینی اثر ترکیب درصد بر مورفولوژی آمیزه‌های سه‌جزئی پلیمری

شیرین شکوهی*

پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی، پلیمری و پتروشیمیایی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : shokoohish@ripi.ir

چکیده:

آمیزه‌های سه‌جزئی سازگار شده بر پایه PP/EPDM+EPDM-g-MA/PA6 با ترکیب درصدهای مختلف توسط فرآیند اختلاط مذاب توسط اکسترودر تهیه شد. کارایی مدل‌های ثابت پخش هارکین و انرژی آزاد بین سطحی نسبی در پیش‌بینی ریزساختار بررسی و با مشاهدات میکروسکوپی مستقیم ارزیابی شده است. نتایج نشان داد که مدل‌های موجود به ترتیب دارای دقت ۵۰ و ۲۵ درصد بوده و قابلیت مطلوبی در پیش‌بینی ریزساختارهای آمیزه‌های بررسی شده در این تحقیق ندارند. نارسایی مدل‌ها به عدم تطابق فرضیات آن‌ها با مشخصات سامانه‌ها و نادیده گرفتن برخی عوامل مؤثر بر ریزساختار نسبت داده شده است.

واژه‌های کلیدی: پلیمر، آمیزه، کشش بین سطحی، انرژی آزاد بین سطحی، مورفولوژی.

۱. مقدمه

پیشرفت‌های چشمگیر علمی و اقتصادی در زمینه آمیزه‌های پلیمری در سه دهه اخیر ریشه در این واقعیت دارد که ساخت پلیمرهای جدید با خواص موردنیاز لزوماً مستلزم استفاده از منومرهای جدید نیست، بلکه اختلاط و آمیزه‌سازی پلیمرهای موجود، سریع‌تر و اقتصادی‌تر از خلق یک شیمی جدید می‌تواند پاسخگوی نیازهای روزافزون باشد.

با توجه به نقش کلیدی ریزساختار در تعیین رفتار و خواص مکانیکی آمیزه‌های پلیمری تحقیقات گسترده‌ای در رابطه با عوامل مؤثر بر تشکیل و کنترل ریزساختار این سامانه‌ها صورت گرفته است؛ با این حال تاکنون مدل جامعی که بتواند اطلاعات لازم را در جهت پیش‌بینی و یا کنترل ریزساختار این‌گونه آمیزه‌ها ارائه دهد، پیشنهاد نشده است. ریزساختار آمیزه‌های سه‌جزئی پلیمری در رفتار و خواص مکانیکی نهایی آمیزه‌های پلیمری نقش کلیدی ایفاء می‌کند. به همین دلیل عوامل کنترل‌کننده ریزساختار برای طراحی و بهینه نمودن خواص نهایی این آمیزه‌ها موردتوجه محققین قرارگرفته است [۱-۴]. در برخی از این سامانه‌ها یکی از اجزاء فرعی به‌صورت یک لایه احاطه‌کننده در اطراف جزء دیگر قرار می‌گیرد (ریزساختار هسته/پوسته)؛ درصورتی‌که در برخی دیگر دو جزء فرعی هر یک مستقلاً در بستر پلیمری پراکنده می‌شوند (ریزساختار پراکنش مجزا). برای یک آمیزه سه‌جزئی که شامل A به‌عنوان بستر آمیزه و B و C به‌عنوان اجزاء پراکنده می‌باشد، ثابت پخش هارکین λ_{BC} (جزء B روی جزء C) به‌صورت زیر بیان می‌شود:

$$\lambda_{BC} = \gamma_{AC} - \gamma_{AB} - \gamma_{BC} \quad (۱)$$

که در این رابطه γ_{ij} کشش بین سطحی اجزاء i و j می‌باشد. اگر $\lambda_{BC} > 0$ باشد جزء B، جزء C را احاطه خواهد کرد. اگر هر دو مقدار λ_{BC} و λ_{CB} منفی باشند، B و C به‌صورت دو جزء جدا از هم (پراکنش مجزا) در بستر پراکنده می‌گردند. اگر چه با استفاده از ثابت پخش هارکین می‌توان بسیاری از ریزساختارهای مشاهده شده را پیش‌بینی نمود ولیکن این تئوری به‌تنهایی یک تئوری منطقی و جامع برای پیش‌بینی ریزساختاری آمیزه‌های پلیمری نمی‌باشد زیرا ریزساختار تعادلی یک سامانه نه‌تنها بر اساس کشش بین سطحی اجزاء بلکه به‌وسیله انرژی آزاد بین سطحی که ترکیبی از کشش بین سطحی و مساحت بین سطحی است، تعیین می‌گردد. مدل انرژی آزاد بین سطحی نسبی توسط محققین متعددی جهت پیش‌بینی ریزساختار آمیزه‌های سه‌جزئی استفاده شده است [۵، ۶]:

$$(RIE)_{B+C} = \frac{\left(\sum A_i\gamma_{ij}\right)_{B+C}}{k} = x^{\frac{2}{3}}\gamma_{AB} + \gamma_{AC} \quad (۲)$$

$$(RIE)_{B/C} = \frac{\left(\sum A_i\gamma_{ij}\right)_{B/C}}{k} = (1+x)^{\frac{2}{3}}\gamma_{AB} + \gamma_{BC} \quad (۳)$$

$$(RIE)_{C/B} = \frac{\left(\sum A_i\gamma_{ij}\right)_{C/B}}{k} = x^{\frac{2}{3}}\gamma_{BC} + (1+x)^{\frac{2}{3}}\gamma_{AC} \quad (۴)$$

که در این روابط $x = V_B/V_C$ ، $k = \sqrt[3]{4\pi n_C}(3V_C)^{\frac{2}{3}}$ می‌باشد. در این تحقیق کارایی مدل‌های فوق در پیش‌بینی ریزساختار ترکیب درصدهای مختلف از آمیزه‌های سه‌جزئی تهیه شده بر پایه PP/EPDM+EPDM-g-MA/PA6 بررسی شده است.

۲. بخش تجربی

مواد- مشخصات موردنیاز، نام تجاری و همچنین سازندگان تمامی مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق که بالا نام‌برده شدند، در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱. مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در تحقیق حاضر و اسامی تولیدکنندگان آن‌ها.

ماده	نام تجاری تولیدکننده	مشخصات	مقدار	واحد
PP	SEETEC® H5300 @LG	MFI@230˚C, 2.16 Kg	۳/۵	gr/10min
		دانسیته	۰/۹	g/cm3
		دمای ذوب	۱۶۰<	˚C
EPDM	Keltan® 4903 @DS	گرانروی مونی ML(1 + 8),150˚C	۶۰	M
		درصد اتیلن	۴۸	-
		درصد ترمونومر	۹	-
		دانسیته	۰/۸۶	g/cm3
PA6	Akulon® K222D @DSM	گرانروی پایین	-	-
		دانسیته	۱/۱۳	g/cm3
		دمای ذوب	۲۲۰	˚C
EPDM-g-MA	OPTIM® P635 @PLUSS Polym.	MFI@190˚C, 2.16 Kg	۵	gr/10min
		دانسیته	۰/۸۸	g/cm3

تهیه و آنالیز نمونه‌ها- جهت بررسی و مطالعه اثر ترکیب درصد EPDM بر ریزساختار آمیزه‌های سه‌جزئی تهیه شده بر پایه PP/EPDM+EPDM-g-MA/PA6 تعداد چهار نمونه با مشخصات ارائه شده در جدول ۲ طراحی گردید. اختلاط نمونه‌ها توسط اکسترودر دو پیچه (دمای حدیده ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد و دورپیچ ۱۵۰ دور بر دقیقه) انجام شد.

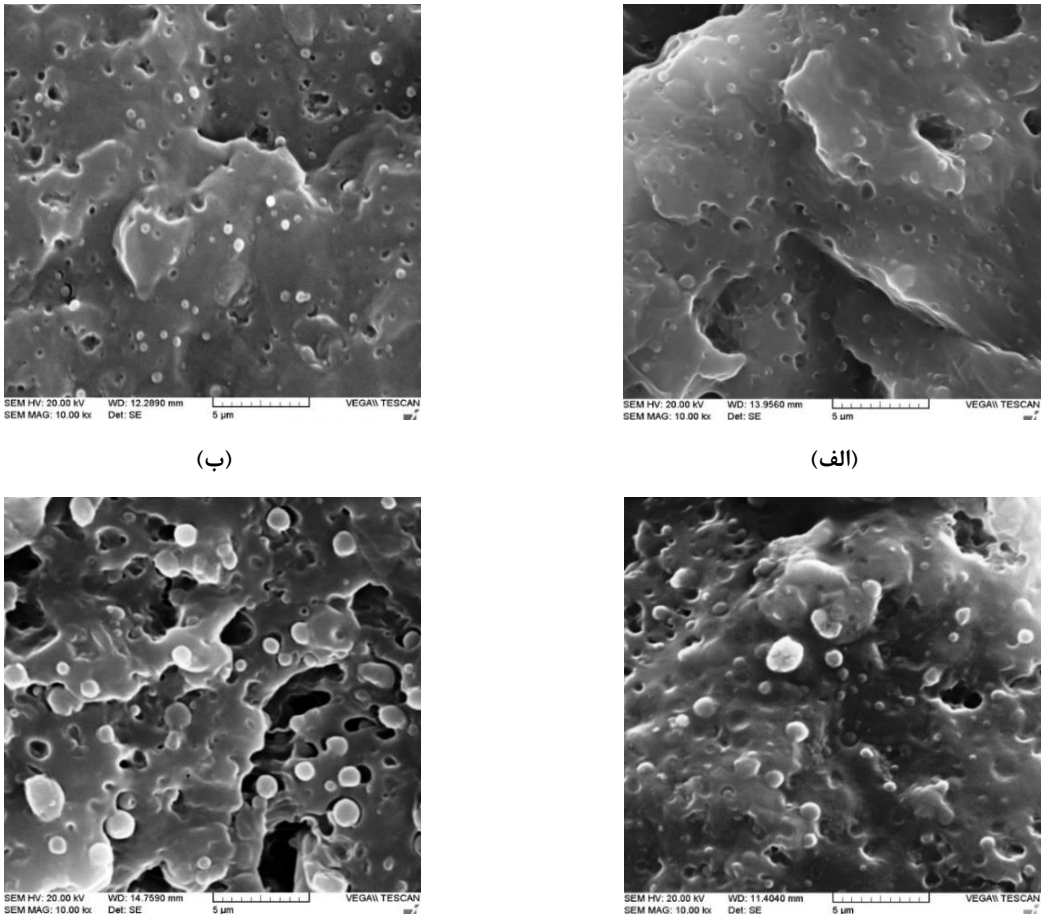
جدول ۲. مشخصات نمونه‌های تهیه شده جهت بررسی اثر ترکیب درصد EPDM.

کد نمونه	جزء اصلی	جزء فرعی (۱)	جزء فرعی (۲)
	PP(wt%)	PA6(wt%)	EPDM+EPDM-g-MA(wt%)
C1	۸۵/۵	۹/۵	۵۰/۵۰ (۵
C2	۸۱	۹	۵۰/۵۰(۱۰
C3	۷۲	۸	۵۰/۵۰(۲۰
C4	۶۳	۷	۵۰/۵۰(۳۰

به‌منظور آماده‌سازی نمونه‌ها جهت مشاهده ریزساختار با میکروسکوپ الکترونی، سطح مقطع شکسته شده هر نمونه در آزمون ضربه به مدت ۱۲ ساعت در حلال نرمال هپتان قرار گرفت تا ذرات لاستیکی EPDM به‌صورت انتخابی استخراج شده و تصاویر واضح‌تری به دست آید. میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy) یا SEM مدل Philips XL30 ساخت کشور آلمان: از این دستگاه برای بررسی ریزساختار سطح شکست آزمون‌های ضربه آمیزه‌های تهیه‌شده استفاده گردید. دستگاه پوشش دهی طلا مدل Bal TEC SCD005 به‌منظور ایجاد هدایت الکتریکی مناسب برای جذب الکترون از سطح نمونه‌ها در دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی، سطوح موردنظر ابتدا در این دستگاه با اعمال پوششی از ذرات طلا آماده‌سازی می‌شوند.

۳. نتایج و بحث

در شکل ۱ تصاویر مربوط به مشاهدات مستقیم ریزساختار سطح شکست نمونه‌های C1 تا C4 که توسط میکروسکوپ الکترونی انجام شده است، ارائه شده‌اند. مشاهدات حاکی از آن است که تغییر ترکیب درصد جزء EPDM در آلیاژهای تهیه شده منجر به تغییر نوع ریزساختار از پراکنده مجزا در ۵ درصد وزنی EPDM به هسته پوسته در ۳۰ درصد وزنی از این جزء شده است.



شکل ۱. تصاویر SEM نمونه‌های (الف) C1، (ب) C2، (ج) C3 و (د) C4.

همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود، تصاویر نشان می‌دهند که ریزساختار غالب نمونه‌های C1 و C2 پراکنده مجزاست. به‌طوری‌که درصد کم جزء EPDM حاضر در ترکیب درصد آمیزه، تنها در بستر پلی‌پروپیلن پراکنده شده است. شاید بتوان گفت که درصد EPDM یا به عبارت ساده‌تر فصل مشترک و سطح تماس آن با سایر اجزاء آمیزه برای تشکیل ریزساختار هسته/پوسته و احاطه ذرات پلی‌آمید ۶ که تمایل ترمودینامیکی سامانه است، به‌قدر کافی بالا نبوده است. به بیان نمیروفسکی [۷] شرایط سینتیکی این سامانه جهت تحقق تمایل ترمودینامیکی آن یعنی احاطه ذرات پلی‌آمیدی توسط پوسته لاستیکی EPDM مساعد نبوده است. به‌طوری که با افزایش درصد جزء EPDM حاوی سازگارکننده از ۱۰ درصد وزنی در نمونه C2 تا ۲۰ درصد وزنی در نمونه C3 ساختارهای هسته/پوسته ناقص (نیمکره‌ای) یا بلوطی شکلی از پلی‌آمید ۶ احاطه شده توسط EPDM در بستر پلی‌پروپیلن ظاهر می‌شوند. تشکیل ساختارهای مشابهی در سامانه‌های پلی‌پروپیلن/پلی‌آمید ۶/کوپلیمر بلوکی استایرن‌اتیلن-بوتیلن‌استایرن توسط ویلکینسون [۸] نیز گزارش شده است. وی مشاهده کرد که احتمال تشکیل ساختارهای قطره کامپوزیتی هسته/پوسته با افزایش درصد جزء تشکیل‌دهنده پوسته بیشتر می‌شود. با ادامه افزایش درصد جزء EPDM سازگار شده با EPDM-g-MA از ۲۰ تا ۳۰ درصد وزنی در C4 احاطه ناقص جزء EPDM بر ذرات پلی‌آمید ۶ (ریزساختار بلوطی شکل یا نیمکره) کامل شده و ضخامت پوسته EPDM نیز طبق جدول آنالیز تصاویر (جدول ۳) افزایش می‌یابد. روند تکامل تدریجی در شکل‌گیری ریزساختارهای قطره کامپوزیتی هسته/پوسته از احاطه ناقص تا کامل با افزایش درصد جزء تشکیل دهنده پوسته پیش‌تر توسط رینیر [۹] نیز مشاهده شده است.

با توجه به تصاویر SEM ارائه شده در شکل ۱، میانگین عددی اندازه ذرات پلی‌آمید ۶ حاضر در بستر پلی‌پروپیلن در نمونه C1 در حدود ۰/۴۲ و برای نمونه C2، ۰/۳۷ میکرومتر است؛ درحالی‌که این مقدار برای نمونه C4 تا بیش از دو برابر یعنی ۰/۹۳ میکرون افزایش یافته است. طبق گزارشات رینیر [۱۰] این پدیده ممکن است به علت افزایش احتمال ائتلاف ذرات هسته پوسته با افزایش درصد جزء لاستیکی باشد.

جدول ۳. آنالیز تصاویر میکروسکوپی نمونه‌های C1 تا C4.

نمونه	اندازه هسته (µm)	ضخامت پوسته (µm)	هسته/پوسته (٪)
C1	۰/۴۲±۰/۰۳	۰/۵۶±۰/۰۱	-
C2	۰/۳۷±۰/۰۴	۰/۵۹±۰/۰۲	-
C3	۰/۸۰±۰/۰۴	۰/۱۹±۰/۰۲	۶۴/۲۸
C4	۰/۹۳±۰/۰۵	۰/۳۳±۰/۰۲	۷۷/۶۹

مقادیر ضریب پخش آمیزه‌های تهیه شده بر اساس مقادیر کشش سطحی هر یک از اجزای آمیزه در دمای فرآیند، محاسبه شده و در جدول ۴ خلاصه شده‌اند. بر این اساس انتظار می‌رود در تمامی نمونه‌های C1 تا C4 جزء لاستیکی EPDM جزء پلی‌آمید ۶ را احاطه نماید. همان‌طور که پیش‌تر در تصاویر SEM مربوط به این نمونه‌ها مشاهده شد، ریزساختار نمونه‌های C1 و C2 بستر/پراکنده بوده و در نمونه‌های C3 و C4 ریزساختار هسته/پوسته مشاهده می‌شود. با توجه به مقادیر حاصل از مدل ضریب پخش می‌توان دریافت که نتایج مدل ضریب پخش با تغییر ترکیب درصد اجزاء ثابت بوده و تغییری نمی‌کند یا به‌عبارت‌دیگر این مدل اثر ترکیب درصد آمیزه بر ریزساختار را در نظر نمی‌گیرد. با توجه به درصد خطای بالای (۵۰٪) مدل ضریب پخش در پیش‌بینی ریزساختار نمونه‌های آمیزه سه‌جزئی با تغییر ترکیب درصد اجزاء می‌توان دریافت که مدل مذکور در این زمینه معتبر نیست

جدول ۴. مقادیر ضریب پخش نمونه‌های C1 تا C4.

نمونه	$\lambda_{PA6/EPDM}$	$\lambda_{EPDM/PA6}$	پیش‌بینی مدل	صحت مدل
	mN/m	mN/m		
C1	-۶/۲۲	۳/۳۳	EPDM/PA6	×
C2	-۶/۲۲	۳/۳۳	EPDM/PA6	×
C3	-۶/۲۲	۳/۳۳	EPDM/PA6	√
C4	-۶/۲۲	۳/۳۳	EPDM/PA6	√

مقادیر انرژی بین سطحی نسبی نمونه‌های تهیه شده بر پایه PP/EPDM+EPDM-g-MA/PA6 با ترکیب درصدهای متغیر اجزاء بر اساس روابط ۲ تا ۴ و مقدار ثابت عامل وابسته به ترکیب درصد (x) محاسبه شده و در جدول ۵ آمده‌اند. نتایج در نمونه‌های C1 و C2 با مشاهدات ریزساختاری مطابقت نداشته و پیش‌بینی انجام شده یعنی تشکیل ریزساختار هسته/پوسته (پلی‌آمید ۶/EPDM) تنها در سطح مقطع شکست نمونه‌های آمیزهی C3 و C4 مشاهده شده است. با توجه با نتایج پیش‌بینی‌های انجام شده بر اساس محاسبات مربوط به مدل انرژی بین سطحی نسبی و مقایسه آن‌ها با مشاهدات مستقیم ریزساختاری توسط میکروسکوپ الکترونی می‌توان ادعا کرد که مدل حاضر در پیش‌بینی اثر ترکیب درصد بر نوع ریزساختار دقت کافی نداشته و ازاین‌رو برای پیش‌بینی ریزساختار آمیزه‌های سه‌جزئی بر پایه PP/EPDM+EPDM-g-MA/PA6 با ترکیب درصدهای مختلف پلی‌آمید ۶ قابل اعتماد نمی‌باشد.

جدول ۵. مقادیر انرژی بین سطحی نمونه‌های V1 تا V3.

نمونه	$(RIE)_{EPDM+PA6}$	$(RIE)_{EPDM/PA6}$	$(RIE)_{PA6/EPDM}$	پیش‌بینی مدل	صحت مدل
	mN/m	mN/m	mN/m		
C1	۹/۸۹	۶/۲۷	۱۰/۸۲	EPDM/PA6	×
C2	۱۱/۳۲	۸/۴۳	۱۳/۸۶	EPDM/PA6	×
C3	۱۳/۹۴	۱۳/۵۸	۲۰/۰۲	EPDM/PA6	√
C4	۱۶/۶۶	۲۰/۲۰	۲۶/۷۵	PA6+EPDM	×

۴. نتیجه‌گیری

ریزساختار ترکیب درصدهای مختلف از آمیزه‌های سه‌جزئی سازگار شده بر پایه PP/EPDM+EPDM-g-MA/PA6 با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شد. کارایی مدل‌های موجود برای پیش‌بینی ریزساختار نمونه‌های تهیه شده، با انجام محاسبات لازم بر اساس پارامترهای ترمودینامیکی بررسی شد. نتایج نشان از ضعف مدل‌های موجود در پیش‌بینی ریزساختار واقعی نمونه‌های تهیه شده با ترکیب درصدهای مختلف داشت که به نظر می‌رسد خطای مشاهده شده ناشی از فرضیات ابتدایی نادرست و صرف‌نظر از اثر برخی عوامل مؤثر بر ریزساختار آمیزه‌های سه‌جزئی باشند.

مراجع

[1]. Shokoohi, S., A. Arefazar, and G. Naderi, Compatibilized Polypropylene/Ethylene–Propylene–Diene-Monomer/Polyamide6 ternary blends: Effect of twin screw extruder processing parameters. Mater. Des., 2011. 32(3): p. 1697-1703.

[2]. Shokoohi, S., Extended Investigation on the Delicate Correlations Between Thermal Behavior and Physical Characteristics of Multi-component Blends. Int. J. Thermophys., 2015. 36(10): p. 3071-3082.

[3]. Shokoohi, S. and A. Arefazar, A review on ternary immiscible polymer blends: morphology and effective parameters. Polym. Adv. Technol., 2009. 20(5): p. 433-447.

[4]. Alidadi-Shamsabadi, M., A. Arefazar, and S. Shokoohi, Response Surface Analysis of PS/EPDM/PA6 Ternary Blends: Effect of Mixing Sequence, Composition, and Viscosity Ratio on the Mechanical Properties. J. Vinyl Add. Technol., 2020. 26(3): p. 282-290.

[5]. Hosseini, S., et al., Towards Extended Morphological, Thermal and Mechanical Analysis of Multicomponent Polymer Nanocomposites Based on PP/EPDM/EPDM-g-MA/PA6. 2021. 73: p. 3734-3744.

[6]. Shokoohi, S., A. Arefazar, and G. Naderi, Compatibilized PP/EPDM/PA6 ternary blends: extended morphological studies. Polym. Adv. Technol., 2012. 23(3): p. 418-424.

[7]. Nemirovski, N., A. Siegmann, and M. Narkis, Morphology of Ternary Immiscible Polymer Blends. Journal of Macromolecular Science-Physics, 1995. B34(4): p. 459-475.

[8]. Wilkinson, A., M.L. Clemens, and V.M. Harding, The effects of SEBS-g-maleic anhydride reaction on the morphology and properties of polypropylene/PA6/SEBS ternary blends. Polymer, 2004. 45(15): p. 5239-5249.

[9]. Reignier, J. and B.D. Favis, Core-shell structure and segregation effects in composite droplet polymer blends. Aiche Journal, 2003. 49(4): p. 1014-1023.

[10]. Reignier, J., B.D. Favis, and M.C. Heuzey, Factors influencing encapsulation behavior in composite droplet-type polymer blends. Polymer, 2003. 44(1): p. 49-59.

On the Efficiency of Free Interfacial Energy Model for Ternary Polymer Blends Morphology Prediction

Shirin Shokoohi*

Chemical, Polymeric and Petrochemical Technology Development Research Division, Research Institute of Petroleum Industry, P.O. Box 14115-143, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: shokoohish@ripi.ir

ABSTRACT:

Ternary polymer blends based on different compositions of PP/EPDM+EPDM-g-MA/PA6 were melt-mixed using twin-screw extruder. Efficiency of phenomenological models in predicting the morphology of blends were investigated comparing the model output with direct observations conducted by scanning electron microscopy. Results indicated that these models are not reliable for morphology prediction for PP/EPDM+EPDM-g-MA/PA6 blends. This was attributed to the mismatch of their assumptions with the characteristics as well as ignoring some factors affecting the microstructure.

Keywords: *Polymer, Blend, Interfacial Tension, Interfacial Free Energy, Morphology*

تأثیر فرآیند الکتروشیمیایی و جاذب برای تصفیه فاضلاب سنتزی شبیه پتروشیمی در سیستم بیوراکتورغشایی

محسن اسگاتی، حسین حضرتی*

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : h.hazrati@sut.ac.ir

چکیده:

توسعه روزافزون صنایع گوناگون و افزایش تقاضای کالا و انرژی، به‌ویژه گسترش صنایع پتروشیمی، باعث ازدیاد مصرف آب در این صنایع گردیده است. فاضلاب پتروشیمی شامل ترکیبات آلی فرار دیر تجزیه‌پذیر، هیدروکربن‌ها و مواد کلردار است. بررسی‌ها نشان داده‌اند که بیوراکتور غشایی به‌واسطه تجمع غلظت بالای لجن و حضور غشاء عملکرد بهتری در حذف این مواد دارند. مشکلات این سیستم‌ها گرفتگی غشا است. در این تحقیق از اثر ترکیبی فرآیند الکتروشیمیایی و جاذب جهت حذف بهتر و کاهش گرفتگی غشا استفاده شد. نتایج نشان داد میزان حذف COD دربیوراکتور ترکیبی و ساده به ترتیب برابر بود با ۸۶ و ۹۳ درصد بوده است و میزان شار خروجی در راکتور شاهد بعد از ۳۰ روز به صفر رسید اما در راکتور ترکیبی میزان شار خروجی در حدود ۲۵ میلی‌لیتر بر دقیقه بود. همچنین نتایج نشان داد توزیع اندازه ذرات در راکتور ترکیبی بیشتر از راکتور شاهد بود. راکتور شاهد ذرات ریزمیکرون بیشتری نسبت به راکتور ترکیبی داشت. این نتایج نشان دهنده عملکرد تأثیرگذار فرایند الکتروشیمیایی همراه جاذب را در حذف و گرفتگی غشا را نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: فاضلاب پتروشیمی، بیوراکتور غشایی، جاذب، الکتروشیمیایی

۱. مقدمه

توسعه روزافزون صنایع گوناگون و افزایش تقاضای کالا و انرژی، به‌ویژه گسترش صنایع پتروشیمی، باعث ازدیاد مصرف آب در این صنایع گردیده است. فاضلاب پتروشیمی شامل ترکیبات آلی فرار دیر تجزیه‌پذیر، هیدروکربن‌ها و مواد کلردار است.

روش‌های مختلفی برای کنترل آلودگی‌های آب فاضلاب شهری و صنعتی توسعه پیداکرده‌اند. بررسی انجام شده مشخص گردید که بیوراکتور غشایی به‌واسطه غلظت بالای لجن و حضور غشاء عملکرد بهتری در حذف این مواد دارند. به‌رغم کاربردهای روزافزون بیوراکتورهای غشایی کاهش شار در طول زمان ناشی از گرفتگی غشا یکی از موانع اصلی بر سر راه گسترش این تکنولوژی است. پدیده گرفتگی سبب کاهش شار جریان عبوری از غشا، توقف خط تولید برای شستشو و تمیز کردن، تخریب غشاها و دستگاه‌ها توسط شوینده‌های شیمیایی، کاهش بهره‌وری و افزایش هزینه‌ها می‌گردد[1]. روش‌های متعددی وجود دارند که می‌توانند میزان گرفتگی غشا را کاهش دهند اما مهم‌ترین تکنولوژی استفاده شده در فرآیند MBR هوادهی اضافی و تمیز کردن غشا به‌طور مکرر است ولی این روش‌ها منجر به افزایش تقاضای انرژی و هزینه‌های عملیاتی و نیز کاهش طول عمر غشا می‌شوند[2]. لذا در طول سال‌های گذشته راه‌کارهای جدیدی برای کاهش گرفتگی غشا از قبیل اضافه کردن حامل‌ها، منعقد کننده‌ها یا به کار بردن اولتراسوند پیشنهاد شده است. در مقایسه با منعقد کننده‌های شیمیایی و سنتی، منعقد کننده‌های الکتریکی به دلیل تولید لجن کمتر و عدم استفاده از مواد شیمیایی گران‌قیمت و سهولت استفاده، گسترش پیداکرده‌اند. در این فرآیند چون الکترون معرف اصلی است و نیاز به‌اضافه کردن معرف‌ها یا مواد شیمیایی نیست، تولید لجن به حداقل می‌رسد[3,4].

پژوهش‌های مختلفی در زمینه‌ی کنترل و کاهش رسوب در غشای مورد استفاده در MBR صورت گرفته است. در بررسی تأثیر فرآیند انعقاد الکتریکی بر سیستم راکتور زیستی مشخص گردید که تغییر میدان الکتریکی و فاصله آند و کاتد و پیوسته یا متناوب بودن جریان الکتریکی بر روی شار عبوری از غشاء، خصوصیات لجن فعال، میزان EPS و SMP اثرگذارند. در بررسی دیگری اثر ذرات مانند زئولیت و کربن فعال پودری نیز مطالعه شد. با اضافه شدن دوز مشخصی از کربن فعال به درون راکتور زیستی معلوم شد افزودن جاذب باعث کاهش EPS و در نتیجه کاهش گرفتگی غشاء می‌شود [5]. همچنین در تحقیق دیگری با استفاده از زئولیت طبیعی، تأثیر آن بر کاهش رسوب غشاء و افزایش حذف نیتروژن و فسفر بررسی شد که نتایج نشان‌دهنده کاهش نرخ افزایش فشار مکش بوده ونیز منجر به حذف پایدار و بهتر COD شد[6]. در مقاله حاضر هدف بررسی تأثیر متقابل انعقاد الکتریکی و افزودن جاذب زئولیت HZSM-5 بر شار عبوری از غشاء است.

۲. مواد و روش‌ها

۱،۲. مشخصات بیوراکتور

جهت انجام این پروژه، دو عدد بیوراکتور غشایی به طول و عرض و ارتفاع ۱۰*۱۰*۳۵ سانتی‌متر طراحی و ساخته شد. جنس راکتور از شیشه پلکسی و حجم مفید درون هر راکتور ۲ لیتر می‌باشد. در راکتور دوم میدان الکتریکی توسط دو عدد تیغه که در مجاورت ماژول غشایی قرار گرفتند، ایجاد شد و همچنین جاذب‌ها به درون بیوراکتور اضافه گردید. این راکتورها به ترتیب با راکتور R1 و R2 نام‌گذاری شده‌اند. راکتورها از چند قسمت اصلی تشکیل شده که عبارت‌اند از پخش‌کننده هوا که در کف راکتور قرار گرفت و نیز دو شیر نمونه‌گیری در فواصل ۲ و ۱۵ سانتی‌متری کف مخزن نیز تعبیه شد. برای تنظیم دما هیتر ۲۰۰ واتی درون راکتورها نصب گردید.

هر سه روز یک‌بار از راکتورها به‌منظور انجام آنالیزهای مربوطه نمونه‌گیری شد. نمونه‌ها یکی از خروجی غشا و دیگری از مخلوط مایع درون راکتور بود. در این پروژه از غشای PVDF[1] با اندازه منافذ ۰/۱ میکرومتر و سطح مفید ۱۲/۵ سانتی‌متر مربع

[1] - Polyvinylidene difluoride

استفاده شد. طراحی ماژول بر اساس، ماژول موجود در مرکز غشای دانشگاه صنعتی سهند انجام گرفت. شکل ۱ مدول غشایی مورد استفاده در این پروژه را نشان می‌دهد.

شکل ۱ - مدول غشایی مورد استفاده

۲.۲. مشخصات پساب و لجن و شرایط عملیاتی

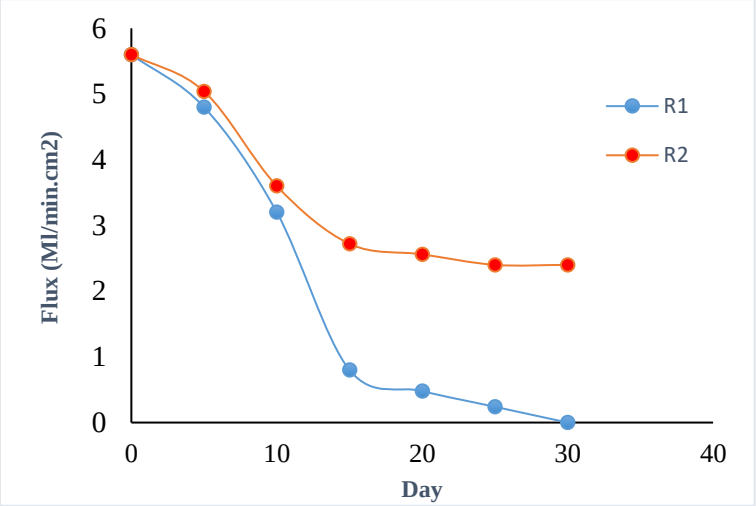
لجن مورد استفاده در بیوراکتور غشایی از پتروشیمی تبریز با MLSS در حدود ۲۲۰۰ تهیه و به مدت یک ماه با فاضلاب سنتزی شبیه به فاضلاب پتروشیمی با میزان COD، ۹۰۰ میلی‌گرم بر لیتر خوراک‌دهی شد تا با محیط بیوراکتور سازگار گردد. منبع کربن اصلی آن اتانول بود. هر سه روز یک‌بار از راکتورها به‌منظور انجام آنالیزهای مربوطه نمونه‌گیری شد. نمونه‌ها از خروجی غشا و مخلوط مایع درون راکتور برداشته شد. شرایط عملیاتی در هردو راکتور ثابت بود: مدت‌زمان ماند فاضلاب ۸ ساعت، میزان هوادهی ۸ لیتر بر دقیقه، میزان غلظت لجن ۵۰۰۰-۴۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بود. در راکتور دوم پیل شیمیایی با ولتاژ ۱ ولت و میزان جاذب ۰/۲ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد.

۳. نتایج و بحث

۱،۳ شار خروجی از غشا

در شکل ۲ میزان شار عبوری از غشا برای راکتور R1 و R2 نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد، در راکتور حاوی جاذب و پیل شیمیایی فلاکس عبوری از غشا به‌مراتب بالاتر از راکتور شاهد بود. به‌طوری‌که بعد گذشت ۳۰ روز غشای بدون جاذب و بدون پیل شیمیایی کاملاً گرفته شد و فلاکس عبوری از غشا به صفر رسید؛ ولی در راکتور دوم غشا کاملاً گرفته نشد و شار وجود داشت.

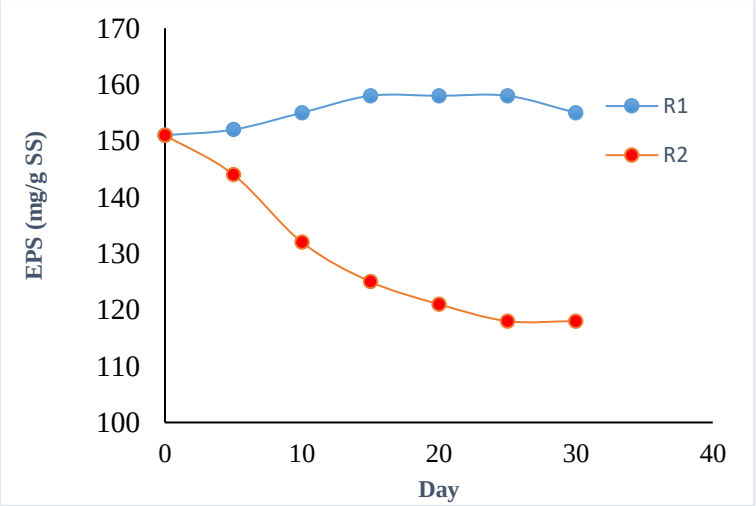
بدون اعمال میدان الکتریکی شار نفوذی از غشا شدیداً با زمان کاهش یافت که این پدیده در فرآیندهای تصفیه غشا همیشه مشاهده می‌شود و به دلیل گرفتگی توسط ذرات لجن فعال ایجاد می‌شود. با استفاده از یک میدان الکتریکی، نیروی مخالف بین سطح غشا و ذرات لجن فعال با بار منفی باعث جلوگیری از چسبندگی آن‌ها به سطح غشا می‌شود که این اثر با گرادیان میدان الکتریکی افزایش می‌یابد؛ زیرا جریان بزرگ‌تر نیروی دافعه بین سطح غشا و ذرات لجن فعال با بار منفی را افزایش می‌دهد که این نیرو متناسب با میدان الکتریکی است[8,7]. همچنین افزایش شار به دلیل پدیده انعقاد الکتریکی در R2 اتفاق می‌افتد. آکاماتسو و همکاران در سال ۲۰۱۰ دریافتند که با اعمال میدان الکتریکی ۴ و ۶ ولت بر سانتی‌متر در بیوراکتور غشایی میزان شار ثابت عبوری از غشا به ترتیب به ۰/۵ و ۰/۷ مترمکعب بر مترمربع در روز می‌رسد درحالی‌که بدون اعمال میدان الکتریکی به ۰/۲ متر کعب بر مترمربع در روز رسیده بود[5].



شکل ۲- فلاکس عبوری از غشا برای راکتور R1 و R2

۲,۳. میزان EPS

EPS[1] از پارامترهای مهم گرفتگی در بیوراکتورهای غشایی هستند که اکثرشان دارای بار منفی هستند. پروتئین عنصر غالب در EPS لجن فعال است. مواد EPS یکی از اجزای عمده‌ای است که مقاومت غشایی را به وجود می‌آورد، به‌طوری‌که پروتئین‌ها و کربوهیدرات‌ها از اجزای اصلی تشکیل‌دهنده EPS هستند که مقاومت غشایی را به وجود می‌آورند و معیاری برای گرفتگی و کاهش شار عبوری از غشا در بیوراکتورهای غشایی هستند. EPS باعث افزایش ویسکوزیته مایع مخلوط و مقاومت فیلتراسیون غشا می‌شود که هر سه روز یک‌بار میزان پروتئین و پلی‌ساکاریدهای موجود در EPS لجن فعال در هر راکتور اندازه‌گیری شد. همان‌طور که شکل ۳ نشان می‌دهد، EPS در راکتور R1 در طی مدت زمان فیلتراسیون افزایش پیدا کرد درحالی‌که در R2 در طی مدت زمان فیلتراسیون بسیار کاهش پیدا کرد. کاهش EPS در R2 را می‌توان به اثر پدیده انعقاد الکتریکی نسبت داد که در الکتروبیوراکتور غشایی اتفاق می‌افتد. یک سری ذرات فلزی هنگام انعقاد الکتریکی از سطح آند جدا می‌شوند که ذرات لجن و کلوئیدها روی آن‌ها می‌نشینند و رسوب می‌کنند و باعث کاهش EPS و حجم لجن می‌شوند.



شکل ۳- میزان EPS در راکتور R1 و R2

1. Extra Cellular Polymeric Substances

۳.۳. میزان مقاومت‌ها

مقاومت در مقابل جریان شامل: مقاومت ذاتی غشا (R_m)، مقاومت لایه کیک (R_c)، مقاومت منافذ ($R^{"}$) و مقاومت انسداد حفرات برگشت‌ناپذیر (R_p) می‌باشد. در بیشتر موارد عامل مهم گرفتگی غشا مقاومت لایه کیک است. مقاومتی که توسط لایه کیک ایجاد می‌شود را می‌توان با شستشوی فیزیکی برطرف نمود اما مقاومت منافذ نشان‌دهنده گرفتگی حفره‌های غشا است و در مواردی که این گرفتگی قابل حذف باشد باید به شستشوی شیمیایی روی آورد، در غیر این صورت نیاز به تعویض غشا می‌باشد. میزان مقاومت‌ها توسط رابطه (۱) محاسبه می‌شود[8].

$$R_t = \frac{TMP}{\mu J} \qquad (۱)$$

که در این رابطه: TMP[1] فشار انتقالی غشا برحسب پاسکال، μ ویسکوزیته برحسب پاسکال در ثانیه، J شار خروجی از غشا برحسب $m^3/m^2.s$ و R مقاومت فیلتراسیون است[8]. در جدول ۱ میزان این مقاومت‌ها در هر دور راکتور R1 و R2 آورده شده است؛ که میزان مقاومت کلی در R2 نسبت به R1 ۷۰ درصد کاهش داشت.. همچنین در راکتور R2 مقاومت لایه کیک نزدیک صفر بوده و تأثیری بر کاهش شار ندارد و گرفتگی ایجادشده از طریق شست و شوی فیزیکی غیرقابل حذف است و باید شست و شوی شیمیایی انجام شود. دلیل کاهش مقاومت لایه کیک در راکتور R2 را می‌توان این‌گونه بیان نمود که جاذب زئولیت و ذرات فلزی جدا شده از الکترود آند باعث جذب SMP شده و باعث کاهش مقدار آن در مایع مخلوط می‌شود. علاوه بر آن، در راکتور،R2 توزیع اندازه ذرات (سایز ذرات) به دلیل حضور جاذب و اعمال فرآیند انعقاد الکتریکی، افزایش می‌یابد. بدین ترتیب سایز فلاک‌های لجن بیشتر شده و به علت عدم نفوذ در منافذ، در سطح غشا باقی می‌مانند و درنتیجه‌ی هوادهی امکان بازگشت ذرات از سطح غشا به محیط سیال افزایش می‌یابد و مقاومت لایه کیک به حدود صفر می‌رسد.

جدول ۱- میزان مقاومت‌ها در راکتور R1 و R2

Item(10^{12} m^{-1})					
Reactor	**R_m**	**R_p**	**R_c**	**$R^{"}$**	**R_t**
R1	۰/۳۵	۲/۸۷	۰/۹۶	۱/۷۷	۶/۰۳
R2	۰/۳۵	۱/۴	۰/۰۱	۰/۰۸	۱/۸۴

۴. نتیجه‌گیری

عامل مهمی که بر روی گرفتگی غشا در فرآیند بیوراکتور غشایی تأثیرگذار است می‌گذارد EPS و SMP بوده که با قرار دادن پیل الکتروشیمیایی در MBR میزان EPS و SMP به میزان قابل‌توجهی کاهش می‌یابد و میزان گرفتگی غشا به حداقل می‌رسد. در این پروژه با اعمال میدان الکتریکی ۱ v/cm و حضور جاذب در بیوراکتور غشایی میزان مقاومت در R2 نسبت به R1 به ترتیب ۷۰ درصد کاهش پیدا کرد و گرفتگی غشا به حداقل رسید.

1. Trans membrane Pressure

مراجع

[1]. C-H., Xing, Ultrafiltration membrane bioreactor for urban wastewater reclamation. Journal of Membrane Science177.1-2 (2000) 73-82.

[2]. K., Katsuki, Membrane fouling in pilot-scale membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater. Environmental science & technology 39.16 (2005) 6293-6299.

[3]. W. C., Hai, Critical flux and chemical cleaning-in-place during the long-term operation of a pilot-scale submerged membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. Water research 45.2 (2011) 863-871.

[4]. B. M., Khalid, M. Elektorowicz. Performance of the submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) with iron electrodes for wastewater treatment and fouling reduction. Journal of Membrane Science 379.1-2 (2011) 434-439.

[5]. A, Kazuki, Development of a novel fouling suppression system in membrane bioreactors using an intermittent electric field.Water research 44.3 (2010) 825-830.

[6]. B, Laura, V. Naddeo, and V. Belgiorno. Application of electrochemical processes to membrane bioreactors for improving nutrient removal and fouling control. Environmental Science and Pollution Research 24.1 (2017) 321-333.

[7]. H. Hazrati and J. Shayegan, "Influence of suspended carrier on membrane fouling and biological removal of styrene and ethylbenzene in MBR, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 64 (2016) 59-68.

[8]. S. Mohamadi, H. Hazrati, and J. Shayegan, Influence of a new method of applying adsorbents on membrane fouling in MBR systems, Water and Environment Journal, 34,(2020) 355-366.

The Effect of Electrochemical and Adsorbent Process for Treating Petrochemical-Like Synthetic Wastewater in Membrane Bioreactor System

Hossein Hazrati*, Mohsen Sgati

Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Corresponding Author Email: h.hazrati@sut.ac.ir

ABSTRACT:

The increasing development of various industries and the increase in the consumption of energy, especially the development of petrochemicals, has caused an increase in water consumption in these industries. Petrochemicals include volatile organic compounds, hydrocarbons and chlorine-containing substances. Investigations show that the membrane bioreactor with the vehicle above the sludge and the presence of the membrane have a better performance in removing these substances. The problems of these systems are membrane clogging. In this research, the combined effect of electrochemical process and absorbent was used for better removal and reduction of membrane consumption. The results showed that the COD removal rate in the combined and simple bioreactor was 86 and 93%, respectively, and the output in the reactor reached zero after 30 days, but in the combined reactor, the output was around 25 ml/min. Also, the results showed that the size of the particles in the combined reactor was greater than that of the control reactor. The reactor had more micron particles than the combined reactor. These results show the effective performance of the electrochemical process with the adsorbent in the removal and clogging of the membrane.

Keywords: *Petrochemical wastewater, MBR, Adsorbent, Electrochemical*

شبیه‌سازی مبدل حرارتی پیش‌گرم‌کن واحد اتیلن اکساید پتروشیمی جم جهت بهبود عملکرد و بررسی مشکلات

فاطمه اخلاقی نسب[۲]، عبدالحسین حقانی[۲]، سعید حسینی[۱،۲*]، ابراهیم شریفی [۱]

۱. پتروشیمی کیمیای پارس خاورمیانه، عسلویه، بوشهر، ایران
۲. مرکز آموزش عالی لامرد، دانشگاه صنعتی شیراز، فارس، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : saeedhoseiny1369@gmail.com

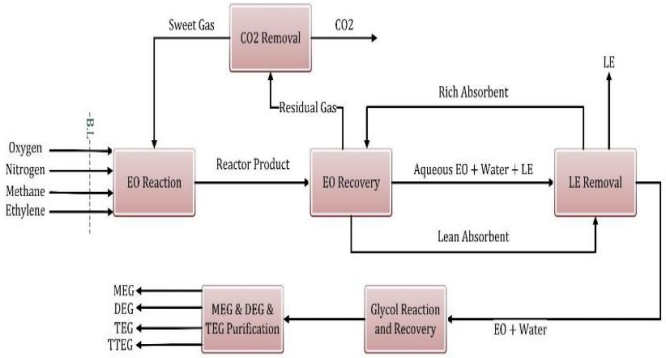
چکیده:

مبدل‌های حرارتی از مهم‌ترین و پرکاربردترین تجهیزات در صنایع پتروشیمی جهت افزایش یا کاهش دما می‌باشند. در پژوهش پیش روی مبدل پوسته-لوله‌ی واحد اتیلن اکساید پتروشیمی جم در قسمت پیش‌گرم‌کن، با استفاده از نرم‌افزار Aspen heat exchanger design and rating شبیه‌سازی می‌گردد. در مرحله دوم بررسی پارامترهای مبدل مذکور صورت می‌پذیرد. جهت انجام این شبیه‌سازی ابتدا تک‌تک اجزای مهم ساختاری مبدل به‌صورت مجزا مورد بررسی قرار می‌گیرد. در این شبیه‌سازی میزان دما در طول مبدل و ضرایب انتقال حرارت محاسبه شده است. همچنین، به بررسی مقاومت‌های انتقال حرارت پرداخته می‌شود که نشان‌دهنده اثر زیاد مقاومت فیلمی پوسته است. بخش اعظم افت فشار در نازل‌ها و در برخوردهای متقاطع سیال با لوله‌ها اتفاق می‌افتد. در بخش دوم کار، طراحی مجدد مبدل به‌گونه‌ای انجام می‌پذیرد تا از مشکلات مکانیکی و فرآیندی آن کاهش یابد.

واژه‌های کلیدی: مبدل حرارتی، پتروشیمی جم، شبیه‌سازی، بازطراحی، لرزش مبدل

۱. مقدمه

با توجه به افزایش روزافزون مصرف انرژی و کمبود و محدود بودن منابع انرژی، امروزه استفاده از روش‌هایی که بازده سیستم‌های موجود را افزایش دهد و یا جایگزینی این سیستم‌ها با سیستم‌های به‌روزی که کارایی بالاتری داشته باشند، مورد توجه می‌باشد. شرح فرایند واحد تولید اتیلن گلایکول به‌صورت شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده است که شامل واحدهای تولید اتیلن اکساید و تولید اتیلن گلایکول می‌باشد. با توجه به اینکه واکنش تولید اتلین اکساید گرماگیر است، ایجاد گرمای بسیار زیاد در راکتور ازنظر عملیاتی ممکن است خطرناک باشد و در مواردی منجر به انفجار شود؛ بنابراین، مبدل پوسته-لوله موردنظر می‌تواند دمای خوراک را پیش از ورود به راکتور و شروع واکنش، به میزان معینی افزایش دهد. مبدل حرارتی موردمطالعه باید به نحوی عمل کند که دمای گاز ورودی که خوراک راکتور می‌باشد را به دمای مطلوب برساند؛ بنابراین با شبیه‌سازی و بررسی دقیق شرایط آن می‌توان نقش بسزایی در میزان تولید اتیلن اکساید داشت. در طراحی که قبلاً وجود داشته است این جریان با استفاده از یک مبدل حرارتی با استفاده از آب داغ گرم می‌شد که هزینه‌های زیادی داشته است اما در حال حاضر از تکنولوژی پینچ استفاده می‌شود و در مصرف انرژی صرفه‌جویی می‌شود. همچنین به این دلیل که محصول خروجی از راکتور، به دلیل دمای بالا، جریان گرم‌کننده و عبوری درون لوله‌های مبدل است، این شبیه‌سازی می‌تواند ازنظر کاهش مصرف انرژی و افزایش راندمان مهم باشد.



شکل ۱: شماتیک کلی فرآیند واحد

تأثیر جنس صفحه نگه‌دارنده لوله بر میزان تنش در آن در یک مبدل پوسته و لوله توسط شهیب و همکاران در سال ۱۳۹۳ مورد بررسی قرار گرفت. یکی از خرابی‌های بسیار متداول در صنعت، شکست صفحه نگه‌دارنده لوله در سوراخ‌های محل عبور لوله‌ها است [۱]. در یک تحقیق سعی شد با اعمال تغییراتی در ساخت صنایع مختلف، اثر تنش بر شکست صفحه نگه‌دارنده لوله‌ها کاهش یابد. به این منظور با تغییر دادن جنس صفحه و جایگزین کردن جنس‌های موردنظر، توزیع تنش و اثرات آن بر خرابی صفحه نگه‌دارنده لوله‌ها مورد تجزیه‌وتحلیل قرار گیرد. نتایج حاصل نشان می‌داد که با تغییر دادن جنس می‌توان میزان تنش در صفحه نگه‌دارنده را کاهش داد. از بین جنس‌های موردبررسی، مس کمترین میزان تنش و فولاد آلیاژی بیشترین ضریب اطمینان را دارا بود [۲]. در تحقیقی کشاورز و همکاران در سال ۱۳۹۴ ابتدا پوسته-لوله واحد شیرین سازی گاز پالایشگاه پارس جنوبی را شبیه‌سازی کردند و پس از آن بهینه‌سازی مذکور صورت پذیرفت، با تعیین قیمت بهینه‌سازی شده، مشخص شد که هزینه ساخت پوسته-لوله نسبت به مورد موجود ۲۰٪ ارزان‌تر است. این کاهش هزینه در حالی رخ داد که علاوه بر اینکه دمای خروجی سیالات گرم و سرد با تغییر قابل ملاحظه‌ای مواجه نگردد و بهینه‌سازی انجام شده قادر به تأمین دماهای خروجی مورد نظر نیز بود. ارائه پیشنهاداتی در زمینه‌ی شرایط عملیاتی نظیر افت فشار هر دو سمت، ضریب انتقال، ارتعاشات و ... نیز مشکلی نداشت و امکان ساخت آن میسر شده بود [۳]. در تحقیقی که سال ۱۳۹۵ توسط خالقی انجام شد، بررسی و مقایسه یک مبدل پوسته و لوله بود. برای این منظور تغییرات آرایش لوله‌ها در مبدل مؤثر بر سه تابع هدف مبادله شده، افت فشار و هزینه به کمک

نرم‌افزار Aspen B-Jac مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از داده‌های به‌دست‌آمده، نمودار و جداول مربوط به تغییر هر یک از آرایش‌ها بر اساس توابع هدف تعریف و به‌صورت جداگانه رسم شد. درنهایت آرایش بهتر و پرکاربردتر مشخص شد[۴].

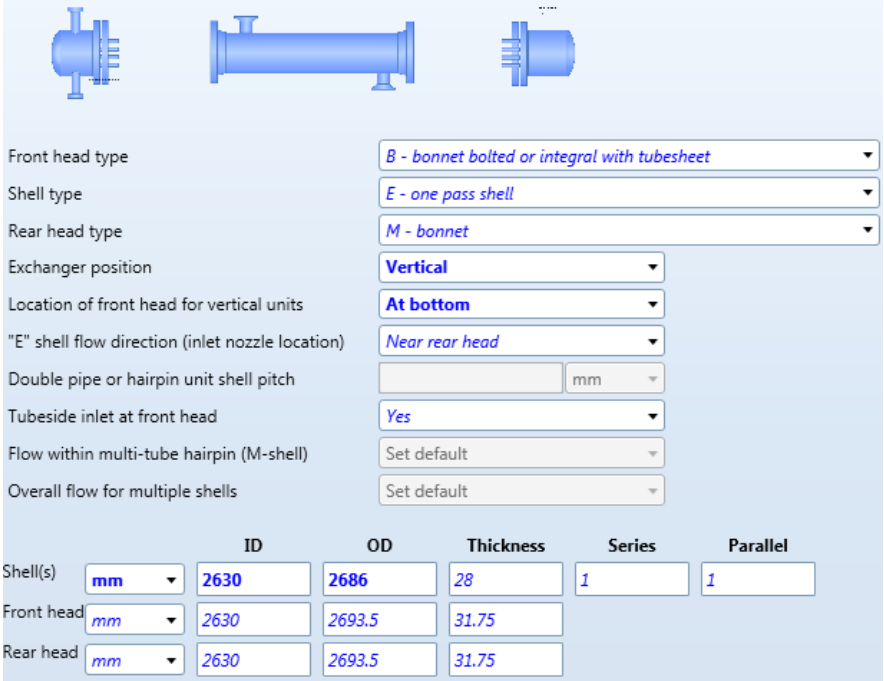
۲. روش تحقیق

جهت شبیه‌سازی مبدل گرمایی E-1001، داده‌های فرآیندی و هندسه مبدل از اسناد پتروشیمی جمع آوری شده است. داده‌های فرآیندی از جمله: دبی، دما، فشار، افت فشار، گرمای تبادل شده و مقاومت رسوب مطابق شکل زیر به نرم‌افزار Exchanger Design Rating داده شده است.

جدول ۱. شرایط عملیاتی ورودی و خروجی مبدل

پارامتر	ورودی راکتور		خروجی راکتور	
	ورودی	خروجی	ورودی	خروجی
میزان جریان	۹۲۳۸۰۴		۹۲۳۸۰۴	
دما	۲۰۲	۹۷	۵۰	۱۶۰
فشار	۱۸	۱۷,۵	۱۵,۵	۱۵
افت فشار	۰,۵		۰,۵	

مشخصات پوسته و لوله مبدل به شرح زیر وارد شد:



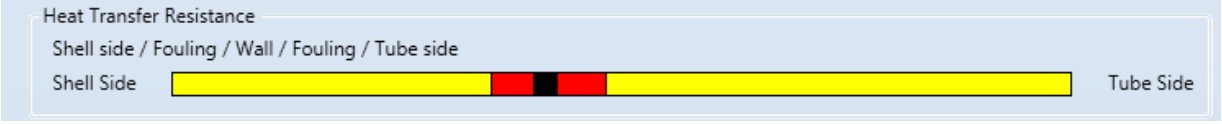
شکل ۲. مشخصات پوسته مبدل حرارتی

۳. بحث و نتایج

برخی پارامترهای مبدل، همچون سطح و ضریب انتقال حرارت و توزیع مقاومت در شرایط تمیز و رسوب گرفته جهت مقایسه با یکدیگر در شکل زیر آورده شده است. همان‌طور که شکل نشان می‌دهد، بیشترین مقاومت در برابر انتقال حرارت، در سیال سمت لوله است. درحالی‌که سرعت سیال در لوله‌ها بیشتر است اما دبی جرمی هر دو جریان برابر است که این نشان از اغتشاش بیشتر سیال در پوسته به دلیل وجود بافل و لوله‌ها و بزرگ‌تر بودن ضریب فیلمی انتقال حرارت در آن است.

Simulation		Shell Side		Tube Side	
Total mass flow rate	kg/s	256.6122		256.6122	
Vapor mass flow rate (In/Out)	kg/s	256.6122	256.6122	256.6122	256.6122
Liquid mass flow rate	kg/s	0	0	0	0
Vapor mass fraction		1	1	1	1
Temperatures	°C	50	164.25	202	93.79
Bubble / Dew point	°C	/	/	/	/
Operating Pressures	bar	15.5	15.08726	18	17.8495
Film coefficient	W/(m²-K)	748.4		511.6	
Fouling resistance	m²-K/W	0.00018		0.00021	
Velocity (highest)	m/s	9.01		13.08	
Pressure drop (allow./calc.)	bar	0.5 / 0.41274		0.5 / 0.15051	

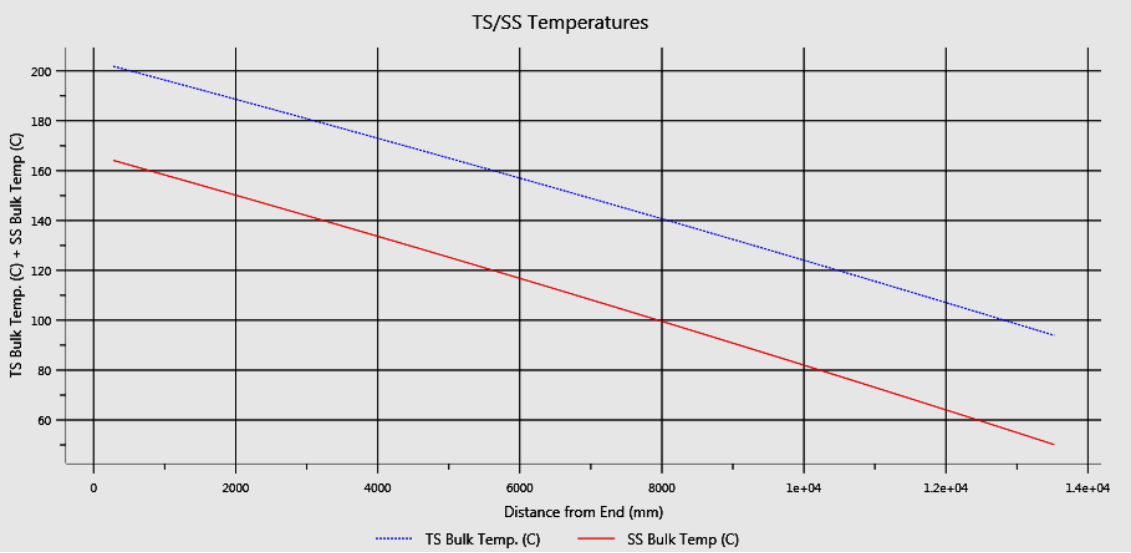
Total heat exchanged	kW	54949.3	Unit	BEM	1 pass	1 ser	1 par	
Overall clean coeff. (plain/finned)	W/(m²-K)	294.6 /	Shell size	2642	- 13800	mm		Ver
Overall dirty coeff. (plain/finned)	W/(m²-K)	264.4 /	Tubes	Plain				
Effective area (plain/finned)	m²	5118.2 /	Insert	None				
Effective MTD	°C	40.6	No.	4831	OD 25.4	Tks 1.65	mm	
Actual/Required area ratio (dirty/clean)		1 / 1.11	Pattern	90	Pitch 31.75	mm		
Vibration problem (HTFS)			Baffles	Rod	Cut(%d)			
RhoV2 problem		No	Total cost	1677391	Dollar(US)			



شکل ۳. سطح و ضریب انتقال و توزیع مقاومت

سرعت سیال سمت پوسته در نازل‌ها بسیار بیشتر از نواحی دیگر است و لذا حدود ۲۹ درصد از افت فشار سیال پوسته، تنها در نازل‌ها اتفاق می‌افتد. در سمت لوله‌ها نیز کمتر از ۶۷ درصد از افت فشار در خود لوله‌ها اتفاق می‌افتد و تقریباً ۲۷ درصد در نازل‌ها اتفاق می‌افتد. لازم به ذکر است که اختلاف سرعت سیال در ورودی و خروجی‌ها به علت تغییر چگالی سیال می‌باشد. سیال سرد در پوسته، ابتدا دمای کمتر و درنتیجه چگالی بیشتری نسبت به خروجی دارد و لذا سرعت بیشتری دارد و سیال گرم در سمت لوله برعکس این وضعیت را دارد به علت زیاد بودن سرعت سیال در لوله‌ها، عدد رینولدز آن بیشتر است اما به علت آشفتگی بیشتر جریان در سمت پوسته، ضریب انتقال حرارت و افت فشار آن بیشتر است. لازم به ذکر است که آشفتگی جریان در پوسته، در عدد رینولدز بسیار پایین‌تر از لوله (عدد رینولدز ۴۰۰) اتفاق می‌افتد. این تفاوت‌ها را در شکل‌های صفحات بعد نیز ملاحظه می‌گردد. شکل ۳ تغییرات دما برحسب فاصله از انتهای مبدل را نشان می‌دهد. با توجه به رابطه زیر یکسان بودن تقریبی تغییرات دمای هر دو جریان در نمودارها نشان‌دهنده برابر بودن تقریبی حاصل‌ضرب دبی جرمی در ظرفیت گرمایی هر دو جریان می‌باشد.

$$q = \dot{m}_h Cp_h (T_{in} - T_{out}) = \dot{m}_c Cp_c (T_{out} - T_{in}) \quad (۱)$$



شکل ۴. تغییرات دما برحسب کسر فاصله از انتهای مبدل حرارتی

آنچه در مبدل شبیه‌سازی شده بیش از هر چیز جالب توجه است، وجود بافل نوع Rod می‌باشد که تقریباً نوع خاصی از بافل‌هاست و کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. لذا در اینجا مبدلی با مشخصات فرآیندی و محدودیت‌های هندسی مشابه، اما با بافل متداول قطاعی به کمک همین نرم‌افزار طراحی می‌گردد تا با مقایسه‌ای اهمیت انتخاب Rod Baffle توسط طراح مبدل فوق مشخص گردد. جهت مقایسه بین قیمت مبدل شبیه‌سازی شده با بافل میله‌ای و طراحی مبدل با بافل قطاعی، شکل ۴ وزن و قیمت مبدل بافل میله‌ای را نشان می‌دهد:

Weights	kg	Cost data	Dollar(US)
Shell	27419.4	Labor cost	460542
Front head	10228.7	Tube material cost	425762
Rear head	10012.7	Material cost (except tubes)	791087
Shell cover			
Bundle	91978.3		
Total weight - empty	139639.1	Total cost (1 shell)	1677391
Total weight - filled with water	228884.6	Total cost (all shells)	1677391

شکل ۵: وزن و قیمت مبدل بافل میله‌ای

با عدم تغییر داده‌های فرآیندی و نیز اکثر پارامترهای هندسی مبدل، تنها با تغییر نوع بافل، مبدل را طراحی نموده‌ایم. همچنین محدودیت‌های قطر و طول مبدل را به نرم‌افزار معرفی کرده‌ایم تا حتی‌الامکان نرم‌افزار در محدوده ابعادی مبدل موجود، بهینه‌ترین حالت را (از نظر قیمت) در بین مبدل‌های قابل طراحی پیدا کند. لذا محدوده ابعادی مبدل را به‌صورت زیر به نرم‌افزار معرفی شده است. لازم به ذکر است که پیش‌فرض خود نرم‌افزار برای حداکثر طول لوله‌ها ۲۴۰ اینچ و برای قطر پوسته ۱۰۰ اینچ می‌باشد. به غیر از این دو پارامتر، برای پارامترهای دیگر پیش‌فرض‌های نرم‌افزار را پذیرفته‌ایم.

اما پس از عملیات محاسباتی نرم‌افزار، مبدل موجود با خطای لرزش و برخورد لوله‌ها گزارش گردید. لذا جهت رفع این مشکل، راه‌حل‌های متداول بررسی گردیده است. ازجمله این راه‌حل‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره نمود که همگی در نرم‌افزار به کار گرفته شده است:

- استفاده از Distributer Belt در زیر نازل (نوع خاصی از نازل) و یافتن مشخصات آن با توجه به استانداردها توسط خود نرم‌افزار که بهترین راه‌های برای جلوگیری از لرزش لوله‌ها در زیر نازل ورودی و خروجی است.
- استفاده از نازل گنبدی (Dome) که البته ارزان‌تر از Distributer Belt است و اثر کمتری در کاهش لرزش لوله‌هادارد.
- استفاده از آرایش مربعی لوله‌ها
- افزایش فاصله لوله‌های مجاور یکدیگر تا حداکثر مقدار پذیرفته شده در استانداردهای وارد شده در نرم‌افزار
- تغییر قطر لوله‌ها در محدود مقدار پذیرفته شده در استانداردهای وارد شده در نرم‌افزار
- افزایش ضخامت و سختی لوله‌ها تا حداکثر مقدار پذیرفته شده در استانداردهای وارد شده در نرم‌افزار
- به‌کارگیری ساپورت‌هایی به بافل‌ها

قطر پوسته، طول لوله، تعداد لوله‌ها، فاصله بافل‌ها، تعداد بافل‌ها، تعداد گذر لوله‌ها، Layout گذرها، مبدل‌های سری، مبدل‌های موازی اما باوجود تغییرات داده‌شده در پارامترهای مذکور و سعی و خطا، در بهترین حالت، طراحی با آلارم امکان‌پذیر بودن لرزش لوله‌ها (و نه حتمی بودن لرزش) اجرا شده است.

Design (Sizing)		Shell Side		Tube Side	
Total mass flow rate	kg/s	256.6122		256.6122	
Vapor mass flow rate (In/Out)	kg/s	256.6122	256.6122	256.6122	256.6122
Liquid mass flow rate	kg/s	0	0	0	0
Vapor mass fraction		1	1	1	1
Temperatures	°C	50	160	202	97
Bubble / Dew point	°C	/	/	/	/
Operating Pressures	bar	15.5	15.03321	18	17.50793
Film coefficient	W/(m²-K)	656.6		736.7	
Fouling resistance	m²-K/W	0.00018		0.00026	
Velocity (highest)	m/s	8.95		24.14	
Pressure drop (allow./calc.)	bar	0.5 / 0.46679		0.5 / 0.49207	
Total heat exchanged	kW	53090.2			
Overall clean coeff. (plain/finned)	W/(m²-K)	323.6 /			
Overall dirty coeff. (plain/finned)	W/(m²-K)	283.5 /			
Effective area (plain/finned)	m²	4275.4 /			
Effective MTD	°C	44.37			
Actual/Required area ratio (dirty/clean)		1.01 / 1.16			
Vibration problem (HTFS)		Possible			
RhoV2 problem		No			

Unit	BEM	1 pass	1 ser	5 par		
Shell size	1956	-	10750.55 mm		Ver	
Tubes	Plain					
Insert	None					
No.	1305	OD	0.7874	Tks	0.1181	in
Pattern	90		Pitch	1.8504 in		
Baffles	Single segmental			Cut(%d)	24.73	
Total cost			2671820	Dollar(US)		

Heat Transfer Resistance

Shell side / Fouling / Wall / Fouling / Tube side

Shell Side Tube Side

شکل ۶. داده‌های طراحی با آلارم امکان‌پذیر بودن لرزش لوله‌ها

حال تنها یک اقدام دیگر جهت حذف لرزش لوله‌ها باقی‌مانده است که انتخاب گزینه عدم وجود لوله‌ها در پنجره بافل (No tube in window) در قسمت بافل‌ها است. این گزینه معمولاً به علت اثر بسیار بر افزایش ابعاد و قیمت مبدل انتخاب نمی‌گردد به‌جز حالتی که چاره دیگری جهت حذف لرزش در پنجره بافل‌ها نباشد. حال با ثابت نگه‌داشتن تغییرات طراحی گزارش قبل، گزینه مذکور فعال گردیده و نرم‌افزار اجرا شده است که نتیجه آن بدون هیچ‌گونه آلارم و خطایی ازجمله عدم لرزش به دست می‌آید. برخی پارامترهای مبدل، همچون سطح و ضریب انتقال حرارت و توزیع مقاومت در شرایط تمیز و رسوب گرفته جهت مقایسه با یکدیگر در شکل زیر آورده شده است. بیشترین مقاومت در برابر انتقال حرارت، در سیال سمت پوسته است؛ زیرا هم

سرعت سیال و هم‌عدد رینولدز در این جریان به دلیل ساختار انتخاب شده برای مبدل کمتر از سیال لوله‌ها است؛ و اغتشاش سیال نیز به دلیل تعداد کم لوله‌ها و عدم وجود آن‌ها در قسمت پنجره بافل‌ها کم می‌باشد. لذا ضریب انتقال حرارت کمتر و مقاومت گرمایی آن بیشتر است. به‌علاوه، طبق نتایج زیر، مبدل طراحی شده جدید، وزن و قیمت به‌مراتب بیشتری دارد که این نیز منطبق با توضیحات بالا در جهت نحوه انتخاب بافل و مشخصات مناسب می‌باشد. لازم به ذکر است که بافل‌های دوتکه و سه‌تکه نیز برای طراحی انتخاب گردیده‌اند، اما موجب برطرف شدن مشکل مذکور نشده است. این موضوعات برتری انتخاب Rod Baffle را برای این مبدل نشان می‌دهد.

Weights	kg	Cost data	Dollar(US)
Shell	19401.8	Labor cost	691069
Front head	5074.4	Tube material cost	369328
Rear head	4899.8	Material cost (except tubes)	1445442
Shell cover			
Bundle	27420.6		
Total weight - empty	56796.7	Total cost (1 shell)	626460
Total weight - filled with water	116804.4	Total cost (all shells)	2505840

شکل ۷. وزن و قیمت مبدل جدید

۴. نتیجه‌گیری

شبیه‌سازی این مبدل انجام شده و نتایج آن ارائه گردید. نتایج شبیه‌سازی نشان دهنده مناسب بودن ساختار هندسی مبدل جهت رسیدن به هدف موردنظر می‌باشد. سرعت سیال سمت پوسته در قسمت‌های دورتر نازل‌ها بسیار کمتر از ورودی و خروجی (نازل) است و لذا نزدیک به نیمی از افت فشار سیال پوسته، در نازل‌ها اتفاق می‌افتد. اختلاف بیشتر دمای سیالات گرم با دمای دیواره نسبت به جریان سرد، نشان دهنده کمتر بودن ضریب انتقال حرارت این جریان می‌باشد. بخش اعظم افت فشار در نازل‌ها و در برخوردهای متقاطع سیال با لوله‌ها اتفاق می‌افتد. سیال پوسته در بخش میانی (بین دو بافل) ضریب انتقال کمتری دارد که نشان دهنده کمتر بودن اثر تقاطع جریان بر روی ضریب فیلمی در این بخش نسبت به دو بخش دیگر است. با توجه به این شبیه‌سازی می‌توان بیان کرد که برای کاهش افت فشار در پوسته می‌توان فاصله بافل‌ها را تنظیم نمود. برای بررسی دقیق‌تر محل افت فشار و یا تشکیل مایع می‌توان از دینامیک سیالات محاسباتی استفاده کرد. فاصله بین پوسته‌ها محل اتلاف گرما می‌باشد. لذا باید عایق‌بندی مناسب صورت گیرد. از جرم‌گرفتگی لوله‌ها باید جلوگیری نمود. جهت این کار شست‌وشوهای دوره‌ای در تعمیرات اساسی پیشنهاد می‌شود. با توجه به آنالیز لرزش در این مبدل می‌توان شکستگی و میزان ریسک شکستگی را با استفاده از بازرس فنی بیشتر موردتوجه قرارداد. در محل‌هایی که سرعت و افت فشار بیشتری وجود دارد، می‌توان با آلیاژهای بهتر تقویت نمود تا از خطر احتمالی جلوگیری کرد.

مراجع

[1]. Yunes A. Cengel, heat transfer, 5th ed, 2015, McGraw-Hill

[۲]. شهیب محمدمهدی، حمزه‌ای مهدی و شهروئی شهرام، ۱۳۹۳، تحلیل تأثیر جنس صفحه نگه‌دارنده لوله بر میزان تنش در یک مبدل پوسته و لوله با استفاده از آنالیز کوپل غیرمستقیم دما - سازه، سومین کنفرانس ملی سیستم‌های مکانیکی و نوآوری‌های صنعتی، اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز.

[۳]. کشاورز هادی و ایرج ناصر، ۱۳۹۴، شبیه‌سازی و بهینه‌سازی مبدل پوسته-لوله E-103 واحد شیرین سازی گاز پالایشگاه گاز پارس جنوبی و بررسی اثر تغییر پارامترهای مکانیکی بر میزان هزینه، چهارمین همایش علمی مهندسی فرآیند، تهران، شرکت هم‌اندیشان انرژی کیمیا.

[۴]. خالقی مسعود، ۱۳۹۵، تأثیر آرایش لوله‌های مبدل بر افت فشار، هزینه و انتقال، دومین کنفرانس ملی علوم و مدیریت محیط‌زیست، اردبیل، موسسه حامیان زیست اندیش محیط آرمانی.

[۵]. صفری ایوب و امیدی یاسر، ۱۳۹۵، شبیه‌سازی و بهینه‌سازی واحد بازیافت آمونیاک مجتمع پتروشیمی پردیس، سومین کنفرانس بین‌المللی دستاوردهای نوین پژوهشی در شیمی و مهندسی شیمی، تهران، کنفدراسیون بین‌المللی مخترعان جهان.

Simulation of Pre-Heating Heat Exchanger of Ethylene Oxide in Order to Improve Its Performance and Investigate Problems

Fatemeh Akhlaghinasab [2], Abdolhosein Haghani [2], Saeed Hoseiny [1,2*], Ebrahim Sharifi [1]

1. Middle East Kimiaye Pars Petrochemical, Asalouyeh, Bushehr, iran
2. Shiraz University of Technology, Lamard Higher Education Center, Fars, Iran

Corresponding Author Email: saeedhoseiny1369@gmail.com

ABSTRACT:

Heat exchangers are one of the most important and widely used equipments in the petrochemical industry to increase or decrease the temperature. In the present research, the shell-and-tube exchanger of Jam Petrochemical ethylene oxide unit in the pre-heater part is simulated using Aspen heat exchanger design and rating software. In the second step, the parameters of the Heat Exchanger are checked. In order to carry out this simulation, each important structural component of the Heat Exchanger is examined separately. In this simulation, the temperature along the Heat Exchanger and the heat transfer coefficients have been calculated. Also, the heat transfer resistances are investigated, which indicates the high effect of the film resistance of the shell. Most of the pressure drop occurs in the nozzles and in the cross collisions of the fluid with the pipes. In the second part of the work, the redesign of the Heat Exchanger is done in a way to reduce its mechanical and process problems.

Keywords: *Gas refinery, Heat exchanger, Jam Petrochemical, Simulation, Redesign, Heat Exchanger vibration*

بررسی تأثیر ترکیب درصد و دما بر سوخت زیستی حاصل از پیرولیز همزمان پوست گردو و پلی استایرن

نوشین عابدین‌زاده[۱و۲]، امیر اکبری[۱و۳*]، حامد اسم خانی[۱و۳]

۱. پژوهش‌سرای معلم، کرج، ایران
۲. گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی دانشگاه فردوسی مشهد، خراسان رضوی، ایران
۳. دانشکده مهندسی مکانیک، دانشکدگان فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: amir.akbari.1991@ut.ac.ir

چکیده:

پسماندها و ضایعات پلیمری و زیست‌توده‌ای از معضلات محیط زیستی هستند که می‌توان با استفاده از روش‌های مختلف آن‌ها را حذف و یا به محصولات با ارزش تبدیل کرد. در این پژوهش، نسبت‌های مختلف پوست گردو (WS) به پلی استایرن (PS) با ترکیب درصدهای متفاوت در دماهای مختلف تحت پیرولیز همزمان قرار گرفتند. بهترین نسبت بر اساس بازده، ارزش حرارتی بالا (HHV) و خاصیت زغال‌سنگی انتخاب شدند. بازده بر اساس روش وزن سنجی، HHV بر اساس آنالیز عنصری CHNSO و معادله دولانگ و خاصیت زغال‌سنگی بر اساس نسبت‌های اتمی O/C و H/C محاسبه شدند. با استفاده از نمودار ون کرولن و نسبت‌های اتمی O/C و H/C مشخص شد که زیست زغال‌سنگ تولید شده است که پیرولیز همزمان سبب تولید WPS در محدوده زغال‌سنگ شد. پیرولیز همزمان WS و PS سبب گیرافتادن PS مذاب در تخلخل‌های WS کربونیزه شده طی زمان پیرولیز و کاهش تبخیر آن شد. این پدیده موجب افزایش محتوای PS در ساختار نهایی سوخت زیستی جامد شد که افزایش بازده، HHV و خاصیت زغال‌سنگی WPS را به همراه داشت.

واژه‌های کلیدی: سوخت زیستی جامد، زیست زغال‌سنگ، پیرولیز همزمان، پوست گردو، ضایعات پلاستیکی، پلی استایرن

۱. مقدمه

بازیافت زباله‌های ارگانیک، یک معضل جدی زیست‌محیطی است. از طرفی، این زباله‌ها پتانسیل بالایی در کم کردن وابستگی به سوخت‌های فسیلی دارند. تبدیل زباله‌ها به انرژی زیستی با به کاربردن شیوه‌های ترموشیمیایی مانند فرآیندهای هیدروترمال پیرولیز و تبدیل به گاز کردن انجام می‌شود[۱]. در پیرولیز، مولکول‌های پلیمری بلند زنجیر به مولکول‌های کوچک‌تر و ساده‌تر در نبود اکسیژن، تجزیه‌ی حرارتی می‌شوند. محصول جامد پیرولیز، زغال (Char)، می‌تواند مستقیماً به‌عنوان سوخت مورداستفاده قرار گیرد، زیرا ارزش حرارتی بالایی دارد و نیز می‌تواند به‌عنوان ماده اولیه برای تولید محصولات کربنی مانند کربن فعال استفاده شود. اخیراً تأثیرات مثبت مخلوط کردن پلاستیک با زیست‌توده در مقالات بررسی شده است. این اثرات به نوع و نحوه‌ی تماس اجزا باهم، مدت‌زمان پیرولیز، دما و نرخ حرارت، از بین بردن تعادل مواد فرار و افزودن حلال، کاتالیست و هیدروژن دهنده‌ها بستگی دارد[۲].

با توجه به تحقیقات قبلی، پلی وینیل کلراید بازده محصول جامد را افزایش می‌دهد. هرچند ویژگی‌های متمایز هرگونه زیست‌توده دستیابی به نتیجه‌گیری کلی در مورد برهم‌کنش پلیمر-زیست‌توده در طول پیرولیز هم‌زمان را غیرممکن می‌سازد [۳]. در مطالعه‌ای دیگر با روش وزن سنجی گرمایی، پیرولیز هم‌زمان پوست گردو و ضایعات پلی اولفینی بررسی شد. در این مطالعه، رفتار پیرولیزی و سینتیکی پوست گردو، پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن با دانسیته پایین و ترکیب آن‌ها با یکدیگر مورد بررسی قرار گرفت و اطلاعات ارزشمندی در مورد سازوکار واکنش و سینتیک زیست‌توده و نمونه‌های پلاستیکی برای کاربردهای در مقیاس صنعتی به دست آمد [۴]. در مطالعه‌ای، تأثیر پلی استایرن (PS) بر محصولات حاصل از پیرولیز هم‌زمان با پوست گردو نشان داد که مخلوط کردن زیست‌توده با پلی استایرن انرژی فعال‌سازی را کاهش داده و منجر به مکانیسم‌های چندگانه واکنش می‌شود. کمیت‌های سینتیکی می‌توانند در فرآیند پیرولیز هم‌زمان در مقیاس‌های متفاوت مورداستفاده قرار گیرند، زیرا طراحی، بهینه‌سازی و کنترل واکنشگاه‌های شیمیایی نیازمند تخمین انرژی موردنیاز و کمیت‌های سینتیکی از دیدگاه مهندسی هستند [۵].

در این بخش از پژوهش، بر اساس روند نشان داده‌شده در شکل ۱، به بررسی ارزش حرارتی بالا (HHV)، بازده تولید سوخت زیستی جامد (WPS) و ویژگی‌های زغال‌سنگ بودن WPS حاصل از پیرولیز هم‌زمان پوست گردو (WS) و ضایعات پلاستیکی پلی استایرن (PS) بر اساس دو متغیر ترکیب درصد مخلوط پوست گردو-ضایعات پلاستیکی پلی استایرن و دمای پیرولیز پرداخته شده است.

شکل ۱– روند پژوهش: تولید سوخت زیستی جامد بر اساس بررسی ترکیب درصد مخلوط پوست گردو (WS)-ضایعات پلاستیکی پلی استایرن (PS) و دمای پیرولیز

۲. مواد و روش

۱،۲. مواد

پوست گردو (WS) از گردوهای موجود در بازار ایران تهیه و به اندازه‌های کمتر از ۵ میلی‌متر خرد شد. ضایعات پلاستیکی پلی استایرن (PS) از بسته‌بندی‌های مواد غذایی مختلف به دست آمد که به قطعات کوچک ۵-۱ میلی‌متری بریده شدند.

۲.۲. پیرولیز هم‌زمان WS و PS

۱.۲.۲. بررسی ترکیب درصد مخلوط PS-WS

برای بررسی ترکیب درصد مخلوط PS-WS، چهارترکیب مختلف تهیه شد. در این نمونه‌ها، نسبت وزنی WS به PS متغیر و عبارت است از: ۱۰۰ به ۰، ۹۰ به ۱۰، ۸۰ به ۲۰، ۷۰ و به ۳۰. مخلوط‌های موردنظر با وزن کل برابر ۲ گرم تهیه شدند. مخلوط‌های تهیه شده در داخل بوته‌های چینی درب‌دار ریخته شدند. بوته‌های چینی در کوره برقی از دمای محیط تا دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس پیرولیز شدند. زمان پیرولیز، با توجه به نرخ حرارت دهی کوره (۴۰ درجه سلسیوس بر دقیقه)، حدود ۱۰ دقیقه به طول انجامید. پس از رسیدن دمای کوره به ۴۰۰ درجه سلسیوس، کوره خاموش شد و به مدت ۲ ساعت از طریق تبادل حرارت با محیط، سرد شد. سپس، نمونه‌ها از کوره خارج و برای اندازه‌گیری کمیت‌های مختلف محصول پیرولیز شده، سوخت زیستی جامد (WPS)، مورد ارزیابی قرار گرفتند.

۲.۲.۲. بررسی دمای پیرولیز

برای بررسی دمای پیرولیز، نمونه PS-WS با نسبت وزنی ۷۰ به ۳۰ در سه دمای ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ درجه سلسیوس پیرولیز شد. شرایط پیرولیز بر اساس نرخ حرارت دهی ۴۰ درجه سلسیوس بر دقیقه از دمای محیط تا دمای تعیین‌شده انجام شد. مدت پیرولیز برای سه دمای تعیین‌شده به ترتیب عبارت است از: حدود ۹ دقیقه، ۱۰ دقیقه و ۱۱ دقیقه. پس از رسیدن دمای کوره به دمای تعیین‌شده، کوره خاموش شد و به مدت ۲ ساعت از طریق تبادل حرارت با محیط، سرد شد. سپس، نمونه‌ها از کوره خارج و برای اندازه‌گیری کمیت‌های مختلف WPS، مورد ارزیابی قرار گرفتند.

۳،۲. مشخصه یابی سوخت زیستی جامد

کمیت وزن از طریق وزن سنجی با ترازو دیجیتال و آنالیز عنصری کربن، هیدروژن، نیتروژن، گوگرد و اکسیژن (CHNSO) با دستگاه Thermo Finnigan مدل Flash EA 1112 انجام شد. کمیت ارزش حرارتی بالاتر (HHV) از طریق معادله دولانگ (Dulong's equation) به دست آمد:

$$HHV\ (MJ/Kg) = 0.3383\ C(\%) + 1.422\ (H(\%) - O(\%)/8)$$

در اینجا، مقادیر عناصر بر اساس درصد وزنی به‌دست‌آمده از آنالیز CHNSO است.

کمیت‌های نسبت اتمی H/C و O/C با استفاده از داده‌های حاصل از CHNSO محاسبه شد.

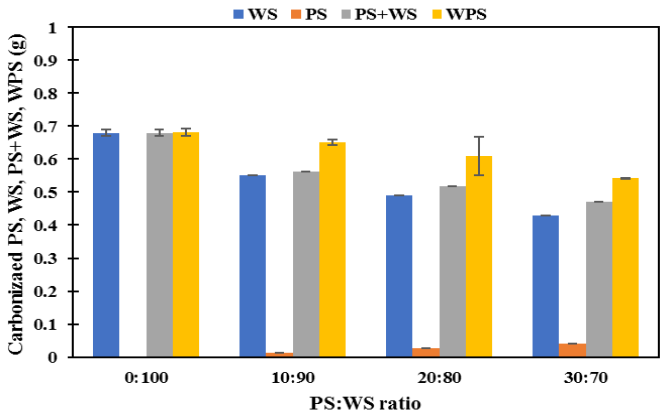
بازده WPS از رابطه زیر محاسبه شد:

$$Yield\ (\%) = [mass\ of\ WPS\ (g) / mass\ of\ raw\ PS\text{-}WS\ (g)] \times 100$$

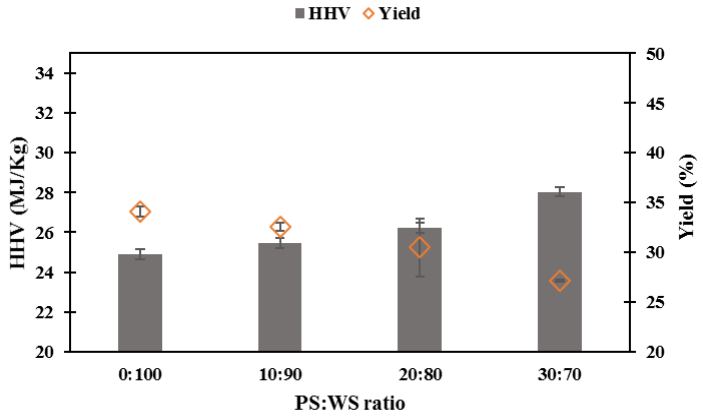
۳. نتایج و بحث

۱،۳. تأثیر ترکیب درصد مخلوط PS-WS

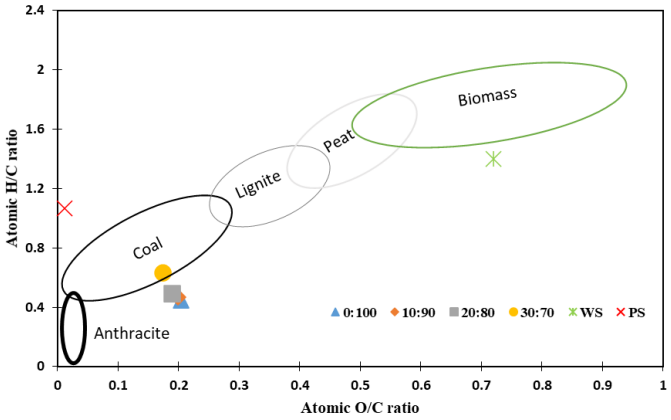
برای تولید سوخت زیستی جامد WPS از WS، استفاده از موادی که اتم اکسیژن ندارند برای پیرولیز هم‌زمان با آن موجب افزایش ارزش حرارتی سوخت می‌شود؛ بنابراین، یکی از کمیت‌های مهم، ترکیب درصد مخلوط PS-WS است زیرا با توجه به محدودیت‌های فرآیندی پیرولیز مانند دما و زمان آن، ترکیب درصد باید به‌گونه‌ای انتخاب شود تا در حین فرآیند، بازده WPS بیشترین مقدار ممکن را داشته باشد. بازده آن به‌شدت وابسته به PS کربونیزه شده است. هرچه دما بالاتر رود مقدار PS بیشتری تبخیر شده و قبل از کربونیزه شدن از ساختار WPS خارج می‌شود. از طرفی، حضور ماده‌ای جامد غیر فرار مانند زیست‌توده در دمای پیرولیز موجب افزایش محتوای کربن بدون از دست رفتن ماده به دلیل تبخیر می‌شود؛ بنابراین، انتظار می‌رود رسیدن به ترکیب درصد بهینه با بالاترین بازده، ارزش حرارتی و خواص نزدیک به زغال‌سنگ از طریق بررسی ترکیب درصدهای مختلف PS و WS حاصل شود. با توجه به دما و زمان پیرولیز که به ترتیب ۴۰۰ درجه سلسیوس و حدود ۱۰ دقیقه بود، بیشترین مقدار PS که توانست در پیرولیز هم‌زمان با WS کربونیزه شود به نسبت ۳۰ به ۷۰ (PS به WS) بود که موجب بازده ۲۷٫۱۰٪ و HHV به میزان ۲۸٫۰۳ مگاژول بر کیلوگرم برای WPS شد و بیشتر از این نسبت متأسفانه به‌صورت PS اولیه پس از فرآیند پیرولیز باقی می‌ماند و عملاً در ساختار WPS جایی نداشت. با توجه به شکل ۲ و ۳، بر اساس ترکیب درصدهای مختلف، هرچه محتوای PS بیشتر شده، به دلیل تبخیر PS، موجب کاهش بیشتر بازده WPS شده است. اگرچه انتظار می‌رود این کاهش با افزایش HHV و خاصیت زغال‌سنگی همراه باشد (شکل ۴).



شکل ۲– ارتباط وزنی بین سوخت زیستی جامد WPS و اجزای پیرولیز شده بر اساس ترکیب درصد PS-WS



شکل ۳– ارزش حرارتی بالا (HHV) و بازده سوخت زیستی جامد WPS بر اساس ترکیب درصد PS-WS



شکل ۴- نمودار ون کرولن برای سوخت زیستی جامد WPS بر اساس ترکیب درصد PS-WS

در مطالعه‌ای روی تولید بیوچار از پوست گردو طی فرآیند پیرولیز در راکتور بستر ثابت در دمای ۳۷۵ درجه سلسیوس، HHV بیوچار حدود ۱۸,۴ مگا ژول بر کیلوگرم به دست آمد که در مقایسه با این پژوهش برای نسبت ۱۰۰ به ۰ (WS به PS) حدود ۶,۵ مگا ژول بر کیلوگرم کمتر است. همچنین، مقدار O/C و H/C به ترتیب برابر با ۰,۱۷ و ۰,۲۸ به دست آمد که در مقایسه با این پژوهش، سوخت حاصل مقدار نسبی هیدروژن کمتری دارد. این مقایسه نشان می‌دهد که شرایط پیرولیز در این پژوهش، شرایط مناسب‌تری برای تولید زیست زغال بوده است [۶]. در پژوهشی مشابه با این پژوهش، بیوچار حاصل از پوست گردو در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس، بازده حدود ۳۴٪ داشت [۳].

آنالیز عنصری ارائه شده در جدول ۱ نشان می‌دهد که با افزایش PS درصد کربن و هیدروژن افزایش و درصد اکسیژن کاهش می‌یابد. بر اساس این آنالیز، نمودار ون کرولن (شکل ۴) تعیین می‌کند که سوخت‌های زیستی حاصل از ترکیب درصدهای مختلف، به لحاظ شباهت با زغال‌سنگ در چه جایگاهی قرار می‌گیرند. از بین WPSهای مختلف، سوخت حاصل از ۳۰ درصد PS با نسبت اتمی O/C و H/C به میزان ۰,۱۷ و ۰,۶۴ در محدوده زغال‌سنگ واقع شد. همچنین، جایگاه WS و PS در نمودار ون کرولن توجیه می‌کند که چرا برای رسیدن به سوخت جامد با خاصیت زغال‌سنگ، از پیرولیز هم‌زمان WS و PS استفاده شد.

یکی از چالش‌های موجود در این بخش، کاهش بازده در مقابل افزایش HHV و خاصیت زغال‌سنگی است که انتظار می‌رود با راهکاری بتوان از تبخیر PS جلوگیری کرد و آن را در هنگام پیرولیز در ساختار WPS حفظ کرد تا علاوه برافزایش بازده سوخت زیستی، HHV و خاصیت زغال‌سنگی را بالا برد زیرا حضور PS به دلیل نداشتن اتم اکسیژن و داشتن اتم کربن و هیدروژن سبب افزایش HHV شده و خاصیت زغال‌سنگی WPS را افزایش می‌دهد.

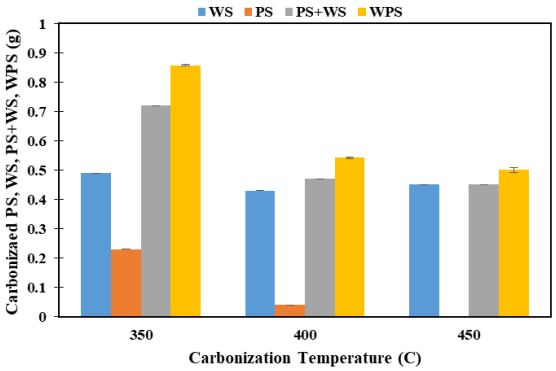
جدول ۱- آنالیز عنصری CHNSO و خاکستر سوخت‌های زیستی جامد WPS بر اساس ترکیب درصد PS-WS

نمونه PS-WS	آنالیز عنصری (٪ وزنی)				خاکستر (٪)
	C	H	N	O*	
۱۰۰-۰	۷۲,۶۰ ± ۰,۷۰	۲,۷۰ ± ۰,۰۷	۰۹۱ ± ۰,۰۰	۱۹,۷۸ ± ۰۶۴	۴
۹۰-۱۰	۷۳,۵۰ ± ۰,۷۱	۲,۸۷ ± ۰,۰۷	۰۹۱ ± ۰,۰۰	۱۹,۵۲ ± ۰,۶۴	۳,۶
۸۰-۲۰	۷۴,۴۸ ± ۰,۷۲	۳,۰۶ ± ۰,۰۸	۰۹۱ ± ۰,۰۰	۱۸,۷۳ ± ۰,۶۵	۳,۲
۷۰-۳۰	۷۵,۲۳ ± ۰,۷۳	۳,۹۹ ± ۰,۱۰	۰۹۱ ± ۰,۰۰	۱۷,۴۲ ± ۰,۶۳	۲,۸

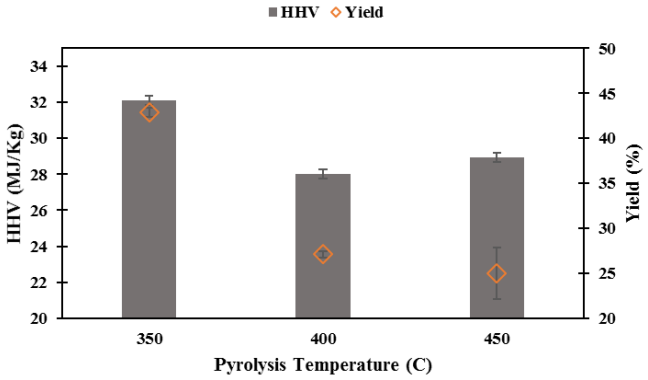
*O (%) = 100- C(%) – H (%) – N (%) – ash (%)

۲،۳. تأثیر دمای پیرولیز

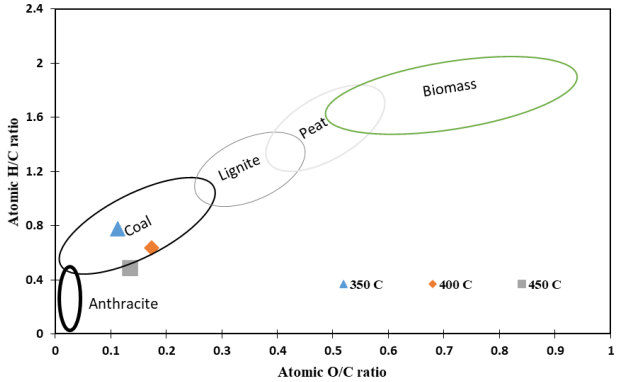
دمای پیرولیز یکی از مهم‌ترین کمیت‌های فرآیندی تأثیرگذار بر بازده، HHV و آنالیز عنصری محصول است. با کاهش دما از ۴۵۰ به ۳۵۰ درجه سلسیوس، زمان پیرولیز حدود ۲ دقیقه کاهش می‌یابد و می‌توان تأثیر آن را ناچیز فرض کرد؛ اما میزان PS کربونیزه شده بیشتری در ساختار WPS برجای می‌ماند و این خود سبب افزایش بازده به ۴۲,۹۰٪، HHV به ۳۲,۱۰ مگا ژول به کیلوگرم و خاصیت زغال‌سنگی شد (شکل ۵، ۶ و ۷)؛ بنابراین، با توجه به اینکه در بخش قبل، ترکیب درصد برتر به دست آمد؛ برای بهبود ویژگی‌های آن، به بررسی دمای پیرولیز پرداخته شد. نتایج نشان داد که دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس توانست بازده، HHV و خاصیت زغال‌سنگی WPS را بهتر کند.



شکل ۵- ارتباط وزنی بین سوخت زیستی جامد WPS و اجزای پیرولیز شده بر اساس دمای پیرولیز



شکل ۶- ارزش حرارتی بالا (HHV) و بازده سوخت زیستی جامد WPS بر اساس دمای پیرولیز



شکل ۷- نمودار ون کرولن برای سوخت زیستی جامد WPS بر اساس دمای پیرولیز

شکل‌های ۱ و ۴ نشان می‌دهند که پیرولیز هم‌زمان سبب شده تا مقدار WPS از مجموع WS و PS کربونیزه شده همواره بیشتر شود. این دستاورد به خاطر حضور زیست‌توده غیر فرار WS در کنار ضایعات PS فرار است که توانسته از فراریت آن تا حدودی جلوگیری کند. WS کربونیزه شده از طریق ترکیب با PS مذاب کربونیزه شده، موجب کاهش فراریت PS و درنهایت تولید WPS شده است. دلیل این اتفاق، سیال شدن PS و جا گرفتن آن در بین تخلخل‌های WS کربونیزه شده است که این خود دسترسی مولکول‌های PS را به سطح آزاد کم کرده و موجب گیرافتادن و کاهش تبخیر آن شده است. این پدیده می‌تواند این ایده را در ذهن ایجاد نماید که با تولید ماده‌ای مانند کربن فعال با سطح زیاد برای گیر انداختن PS در فرآیند پیرولیز، بتوان از مقدار بیشتری ازPS برای بهبود خواص نهایی سوخت زیستی WPS بهره برد.

آنالیز عنصری WPS بر اساس دمای پیرولیز در جدول ۲ نشان می‌دهد با کاهش دما، مقدار کربن و هیدروژن که تأثیر مثبت در HHV دارد، افزایش یافته که این به دلیل باقیماندن بیشتر PS در ساختار WPS است زیرا عدم حضور اتم اکسیژن در ساختار PS سبب می‌شود هرچه میزان PS بیشتر باشد، سوخت نهایی شامل ترکیب درصد عنصری با درصد بیشتری از کربن و هیدروژن باشد. اگرچه نوع ضایعات پلاستیکی در پیرولیز هم‌زمان بر بازده و HHV محصول نهایی تأثیرگذار است. در مطالعه‌ای، نتایج نشان دادند که پیرولیز هم‌زمان WS با مواد پلاستیکی PET و PVC سبب افزایش بازده و HHV محصول جامد در مقایسه با پیرولیز هم‌زمان آن با PS شد [۳]. همچنین، آنالیز عنصری، عنصر گوگردی را در WPS نشان نداد که این خود عامل جذاب بودن این محصول برای استفاده به‌عنوان سوخت است زیرا هرچه میزان گوگرد در سوخت کمتر باشد، پس از سوختن آلودگی محیط زیستی کمتری تولید می‌کند [۷].

کاهش دما سبب کاهش فراریت PS شده که این خود دلیل دیگری از حضور بیشتر آن در WPS است. دمای ذوب و جوش PS به ترتیب حدود ۲۴۰ و ۴۳۰ درجه سلسیوس است؛ بنابراین، محدود شدن دمای پیرولیز بین ۳۵۰ و ۴۵۰ انتخابی درست است تا بتوان پیرولیز هم‌زمان WS و PS را در کنار هم انجام داد. به‌طورکلی، برای تولید سوخت زیستی جامد از طریق فرآیند پیرولیز، افزایش دما موجب افزایش محتوای کربن و کاهش محتوای اکسیژن در ساختار ماده اولیه می‌شود که این به نفع افزایش HHV است. همچنین، افزایش دما سبب کاهش بازده سوخت می‌شود؛ بنابراین، طراحی و کنترل کمیت‌های فرآیند پیرولیز باید به‌گونه‌ای انجام شود تا در حالت بهینه بتوان سوخت زیستی جامد را تولید کرد. در پژوهشی، در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس، از پیرولیز هم‌زمان WS و PS با نسبت ۱ به ۱، محصول جامدی با بازده حدود ۱۸٪ و HHV حدود ۲۷٫۱۴ مگا ژول بر کیلوگرم حاصل شد که علیرغم استفاده بیشتر از PS، HHV محصول نهایی در مقایسه با نتایج این پژوهش حدود ۵ مگا ژول بر کیلوگرم کمتر بود. از طرفی، دمای ۵۰۰ در مقایسه با ۳۵۰ درجه سلسیوس (این پژوهش)، سبب شده تا مقدار بیشتری از PS تبخیر شده و طبیعتاً بازده و HHV محصول نهایی کاهش یابد [۳]؛ بنابراین، نه‌تنها نسبت ۷۰ به ۳۰ برای WS به PS که در این پژوهش به‌دست‌آمده، نسبتی بهینه برای تولید محصول جامد با بالاترین بازده و HHV ممکن است بلکه دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس نیز دمایی مناسب برای رسیدن به این دو هدف بوده است.

جدول ۲- آنالیز عنصری CHNSO و خاکستر سوخت‌های زیستی جامد WPS بر اساس دمای پیرولیز

دمای پیرولیز (درجه سلسیوس)	آنالیز عنصری (٪ وزنی)				خاکستر (٪)
	C	H	N	O*	
۳۵۰	۷۹٫۴۸ ± ۱٫۵۲	۵٫۱۶ ± ۰٫۳۵	۰٫۶۰ ± ۰٫۳۰	۱۱٫۹۷ ± ۲٫۱۷	۲٫۸
۴۰۰	۷۵٫۲۳ ± ۰٫۷۳	۳٫۹۹ ± ۰٫۱۰	۰٫۵۶ ± ۰٫۰۰	۱۷٫۴۱ ± ۰٫۶۳	۲٫۸
۴۵۰	۷۹٫۴۲ ± ۰٫۷۷	۳٫۲۴ ± ۰٫۰۸	۰٫۳۵ ± ۰٫۰۰	۱۴٫۱۹ ± ۰٫۶۹	۲٫۸

*O (%) = 100- C(%) – H (%) – N (%) – ash (%)

نتایج نشان دادند که دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس علاوه برافزایش بازده و HHV (شکل ۵)، موجب کاهش نسبت اتمی O/C و افزایش H/C به میزان ۰,۱۴ و ۰,۷۴ در نمودار ون کرولن شد که بهبود خاصیت زغال‌سنگی WPS را نسبت به دمای ۴۰۰ و ۴۵۰ به همراه داشت (شکل ۶). اساساً افزایش دمای پیرولیز و زمان آن، سبب افزایش میزان کربن و کاهش اکسیژن و هیدروژن (کاهش O/C و H/C) در ساختار مواد لیگنوسلولزی می‌شود که این به دلیل حذف گروه‌های هیدروکسیل (-OH)، گروه‌های کربوکسیل (-COOH) و کربونیل (-CO-) از ساختار آن‌ها است [۸]. در این پژوهش، حضور PS به افزایش اتم هیدروژن در محصول نهایی کمک کرده و سبب افزایش H/C شده است (شکل‌های ۳ و ۶).

سوخت حاصل در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس به دلیل محتوای بسیار کم PS، به دلیل گذر از نقطه‌جوش آن، خاصیت زغال‌سنگی از خود نشان نداد. توصیه می‌شود استفاده از مواد فرار مانند پلاستیک‌ها در پیرولیز برای تولید نفت زیستی (Bio-Oil) استفاده شود زیرا بیشتر وزن پلاستیک‌ها در پیرولیز تبخیر می‌شود و می‌توان از طریق میعان کردن گازهای حاصل، نفت زیستی به دست می‌آورد [۹].

انتظار می‌رود بتوان ویژگی‌های WPS را با تولید کربن فعال از WS و جایگزین کردن آن با WS بهبود بخشید زیرا کربن فعال به دلیل یک‌مرتبه پیرولیز شدن نه‌تنها محتوای کربن و هیدروژن بالاتری نسبت به WS دارد بلکه تخلخل بالای آن سبب گیر انداختن بیشتر PS و درنهایت افزایش بازده، HHV و خاصیت زغال‌سنگی سوخت زیستی جامد حاصل از پیرولیز هم‌زمان کربن فعال با PS می‌شود.

۴. نتیجه‌گیری

از پیرولیز پوست گردو WS و ضایعات پلاستیکی PS سوخت زیستی جامد WPS به دست آمد. با توجه به محدودیت‌های موجود در پیرولیز PS، دو کمیت ترکیب درصد مخلوط PS-WS و دمای پیرولیز بررسی شدند که نسبت ۷۰ به ۳۰ برای WS به PS در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس بیشترین بازده، ارزش حرارتی HHV و خاصیت زغال‌سنگی را برای سوخت زیستی جامد WPS به همراه داشت. با توجه به نسبت اتمی O/C به H/C، WPS تولیدشده در نمودار ون کرولن یک زغال‌سنگ محسوب می‌شود که می‌توان آن را در مصارف مشابه به‌عنوان زغال‌سنگ استفاده کرد. با توجه به ساز و کار کاهش تبخیر PS در فرآیند پیرولیز هم‌زمان با WS، می‌توان در ادامه این پژوهش با رویکرد تولید کربن فعال از WS و جایگزین کردن آن در پیرولیز هم‌زمان با PS، به‌منظور افزایش محتوای PS در ساختار نهایی سوخت زیستی جامد، موجب افزایش بازده، HHV و خاصیت زغال‌سنگی سوخت به دست آمده می‌شود. درنتیجه، این پژوهش نشان داد که می‌توان به‌منظور مدیریت پسماندهای کشاورزی و ضایعات پلاستیکی، با پیرولیز هم‌زمان پوست گردو و ضایعات پلاستیکی پلی استایرن، زیست زغال‌سنگی تولید کرد که نه‌تنها موجب حذف ضایعات جامد شهری می‌شود بلکه محصول آن به‌عنوان سوخت جامد می‌تواند قابل‌استفاده باشد.

مراجع

[1]. T. Rasool, V. C. Srivastava, and M. N. S. Khan, Utilisation of a waste biomass, walnut shells, to produce bio-products via pyrolysis: investigation using ISO-conversional and neural network methods, Biomass Convers. Biorefinery, no. 3, 2018, pp. 647–657.

[2]. G. Ozsin, A comparative study on co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polyethylene terephthalate, polystyrene, and polyvinyl chloride : Synergistic effects and product characteristics, 2018, pp. 1127–1138.

[3]. G. Özsin and A. E. Pütün, A comparative study on co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polyethylene terephthalate, polystyrene, and polyvinyl chloride: Synergistic effects and product characteristics, J. Clean. Prod, Dec. 2018, pp. 1127–1138.

[4]. B. B. Uzun and E. Yaman, Pyrolysis kinetics of walnut shell and waste polyolefins using thermogravimetric analysis, J. Energy Inst, no. 6, 2017, pp. 825–837.

[5]. G. Özsin and A. E. Pütün, Insights into pyrolysis and co-pyrolysis of biomass and polystyrene: Thermochemical behaviors, kinetics and evolved gas analysis, Energy Convers. Manag, no. August, 2017, pp. 675–685.

[6]. R. Alfattani, M. A. Shah, M. I. Siddiqui, M. A. Ali, and I. A. Alnaser, Bio-Char Characterization Produced from Walnut Shell Biomass through Slow Pyrolysis: Sustainable for Soil Amendment and an Alternate Bio-Fuel, Energies, no. 1. 2022

[7]. M. Brebu, S. Ucar, C. Vasile, and J. Yanik, Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers, Fuel, no. 8, 2010, pp. 1911–1918.

[8]. S. Barskov et al., Torrefaction of biomass : A review of production methods for biocoal from cultured and waste lignocellulosic feedstocks, Renew. Energy, 2019, pp. 624–642.

[9]. J. Chattopadhyay, T. S. Pathak, R. Srivastava, and A. C. Singh, Catalytic co-pyrolysis of paper biomass and plastic mixtures (HDPE (high density polyethylene), PP (polypropylene) and PET (polyethylene terephthalate)) and product analysis, Energy, May 2016, pp. 513–521.

Investigating the Effect of the Combination of Percentage and Temperature on the Biofuel Obtained from the Simultaneous Pyrolysis of Walnut Shell and Polystyrene

Nooshin Abedinzadeh[1,2], Amir Akbari[1,3*], Hamed Esmkhani[1,3]

1. Moallem student house, Karaj, Iran
2. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Razavi Khorasan, Iran
3. School of Mechanical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: amir.akbari.1991@ut.ac.ir

ABSTRACT:

Residues and polymer and biomass wastes are environmental problems that can be removed using different methods or converted into valuable products. In this project different ratios of walnut shell (WS) to polystyrene (PS) were subjected to simultaneous pyrolysis at different temperatures. The best ratio was selected based on yield, high calorific value (HHV) and coal properties. Efficiency was calculated based on gravimetric method, HHV was calculated based on elemental analysis of CHNSO and Dulong equation, and coal properties were calculated based on O/C and H/C atomic ratios. By using van Krolen diagram and atomic ratios of O/C and H/C, it was determined that biochar was produced, and pyrolysis simultaneously caused the production of WPS in the range of coal. The simultaneous pyrolysis of WS and PS resulted in the trapping of molten PS in the pores of carbonized WS during pyrolysis and reduced its evaporation. This phenomenon increased the content of PS in the final structure of solid biofuel, which increased the yield, HHV, and coal properties of WPS

Keywords: *Solid biofuel, Bio-coal, Simultaneous pyrolysis, Walnut shell, Plastic waste, Polystyrene*

بررسی اثر ارتقاء دهنده La و Ni بر کاتالیست SAPO-34 در تبدیل DME به الفین‌های سبک

لاله شیرازی*، نیلوفر فتوره‌چی

عضو هیئت علمی پژوهشکده توسعه فناوری‌های فراورش و انتقال گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: shirazil@ripi.ir

چکیده:

در این تحقیق اثر افزودن ارتقاء دهنده‌های La و Ni بر کاتالیست SAPO-34 در فرآیند تبدیل DME به الفین‌های سبک بررسی گردید. کاتالیست‌ها به روش هیدروترمال سنتز گردیدند و خصوصیات آن‌ها با آنالیزهای XRD، SEM-EDX، FTIR و NH_3-TPD تعیین شدند. الگوهای XRD و تصاویر SEM بیانگر اثر ارتقاء دهنده‌ها روی شکل و سایز ذرات بودند. حضور عناصر سازنده و توزیع یکنواخت آن‌ها در نتایج آنالیز EDX مشاهده گردید. حضور گروه‌های عاملی ساختار چابازیت در نمونه‌های سنتز شده، توسط آنالیز FTIR تأیید شد. قرارگیری La در ساختار SAPO-34 باعث کاهش اسیدیته و افزایش طول عمر آن شد. نتایج حاصل از تست‌های عملکردی کاتالیست‌ها در فرآیند تبدیل DME به الفین‌های سبک در نسبت Si/Al=20 در فشار اتمسفر و دمای ۴۵۰-۲۵۰ °C و GHSV=1 h^{-1} نشان داد که با افزایش ارتقاء دهنده La طول عمر کاتالیست افزایش‌یافته و بالاترین انتخاب پذیری در تولید اتیلن در کاتالیست با Ni حدود ۵۰٪ دیده شد. از طرفی با افزایش اسیدیته کاتالیست حاوی La انتخاب پذیری در تولید پروپیلن حدود ۴۰٪ مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: DME، الفین‌های سبک، ارتقاء دهنده

۱. مقدمه

الفین‌های سبک شامل اتیلن و پروپیلن به‌عنوان خوراک مهمی جهت تولید محصولات پتروشیمی می‌باشند و بازار تقاضای آن‌ها در دهه‌های اخیر به‌سرعت در حال رشد می‌باشد. در سال‌های گذشته، الفین‌های سبک از طریق شکست حرارتی اتان، پروپان، یا نفتا و همچنین در واحدهای FCC همراه با بنزین تولید می‌گردید [۱]. امروزه واکنش‌های تبدیل متانول و DME به الفین‌های سبک و بنزین با استفاده از کاتالیست‌های زئولیتی (از نوع ZSM-5) و یا غیرزئولیتی (از نوع سیلیکو-آلومینوفسفاتها: SAPO-34)، روشی جدید و با ارزش اقتصادی زیاد و بازده بالا برای تبدیل زغال‌سنگ و گاز طبیعی، به بنزین با عدد اکتان بالا و تولید الفین‌های با ارزش افزوده بالا، می‌باشد [۲]. با استفاده از این روش می‌توان با تغییر در شرایط فرآیند، آن را نسبت به تولید اتیلن و یا پروپیلن گزینش پذیر ساخت و از آنجایی که قیمت اتیلن در حال حاضر و همچنین در آینده رو به افزایش می‌باشد، بنابراین گزینش پذیری زیاد به اتیلن، این فرآیند را بسیار اقتصادی می‌سازد.

سیلیکوآلومینوفسفات‌ها غربال‌های مولکولی غیر زئولیتی توسعه شده از آلومینوفسفات‌ها (AlPO4-n) با ساختار قفسه‌های Chabazite و پنجره‌های ۸ تایی می‌باشند. آلومینوفسفات‌ها در حضور کاتیون‌های آلی و یا آمین‌ها و نسبت Al/P = ۱ تشکیل می‌شوند که هیچ باری در شبکه آن‌ها وجود نخواهد داشت. با افزودن سیلیس و یا یون‌های فلزی به مخلوط واکنش و وارد شدن آن‌ها به درون شبکه کریستالی آلومینوفسفات، شبکه آن‌ها دارای خاصیت تبادل یونی و فعالیت اسیدی می‌شود. براثر قرارگیری سیلیس در داخل شبکه، سیلیکوآلومینوفسفات تشکیل خواهد شد که مکان‌های اسید برونشتد در آن به وجود خواهد آمد.

مطالعات انجام شده بر روی مکانیزم واکنش تبدیل متانول و DME به الفین‌های سبک نشان می‌دهد که پلی آلکیل آروماتیک‌ها جزو عمده هیدروکربن‌های واسطه برای این تبدیل می‌باشند. مشکل اصلی کاتالیست SAPO-34 طول عمر کوتاه آن می‌باشد به‌طوری‌که با شروع واکنش، تولید کک نیز صورت گرفته و کک تشکیل شده بر روی کاتالیست SAPO-34 منجر به کاهش چشمگیر تعداد سایت‌های فعال برای تبدیل DME شده و درنتیجه فعالیت کاتالیست تا حد قابل‌توجهی کاهش پیدا می‌کند [۳].

کاتالیست SAPO-34 در مقایسه با کاتالیست‌های ZSM-5، نسبت به اتیلن دارای گزینش پذیری بالایی می‌باشد. در شرایطی که از SAPO-34 استفاده می‌شود، باگذشت زمان فرآیند با افزایش میزان کک و همچنین دبی خوراک (کاهش زمان تماس و جلوگیری از واکنش‌های پشت سر هم یا متوالی)، گزینش پذیری به اتیلن افزایش خواهد یافت. همچنین با استفاده از کاتالیست‌های زئولیتی ZSM-5، اگر اسیدیته کم باشد، مانند ZSM-5 اصلاح شده با بور، محصول عمدتاً پروپیلن می‌باشد و اگر اسیدیته آن زیاد باشد عمدتاً اتیلن تولید می‌شود. انتخاب پذیری پروپیلن می‌تواند با افزودن عناصر مختلف به پایه کاتالیست افزایش یابد. در یک تحقیق بالاترین انتخاب پذیری نسبت به پروپیلن بر روی زئولیت اصلاح شده با کلسیم گزارش شده است[۴]. در تحقیقی دیگر بر روی کاتالیست زئولیت اصلاح شده با فسفر، به ۵۰٪ انتخاب پذیری برای پروپیلن دست یافتند[۵]. همچنین اثر افزایش فلزاتی نظیر سریم، تنگستن، منگنز، آهن، کروم، مولیبدن، گالیم، وانادیم، نیکل و فسفر به زئولیت بررسی شده است. واکنش‌ها در دمای ۶۴۲ °C انجام گردید و گزارش شد که فسفر و منگنز بالاترین انتخاب پذیری را نسبت به پروپیلن داشتند. انتخاب پذیری نسبت به پروپیلن با استفاده از فلز زیرکونیوم و عنصر فسفر نیز بررسی شده است [۶].

در این تحقیق اثر افزودن ارتقاء دهنده‌های La و Ni بر کاتالیست SAPO-34 در فرآیند تبدیل DME به الفین‌های سبک و تأثیر آن‌ها روی انتخاب پذیری کاتالیست و میزان کک گرفتگی مطالعه گردید.

۲. سنتز کاتالیست

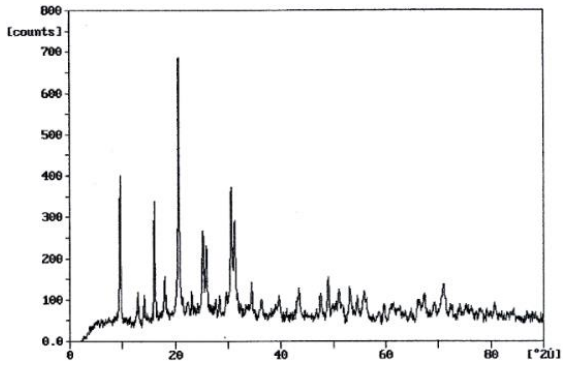
برای سنتز سیلیکوآلومینوفسفات‌ها از منابع متفاوت آلومینیوم، سیلیس، فسفر، اسیدهای معدنی و قالب‌گیرهای آلی و معدنی استفاده می‌شود. در این تحقیق از آلومینیوم ایزوپروپوکساید، سیلیکاژل، مورفولین و فسفریک اسید استفاده گردید. ابتدا فسفریک اسید به آب، اضافه شد و این محلول در حمام سرد در دمای ۵ °C قرار گرفت و مقدار لازم پودر آلومینیوم ایزوپروپوکساید به‌طور خیلی آهسته تحت شرایط هم زدن به آن اضافه گردید. آب نیز در مراحل مختلف به‌تدریج به محلول فوق اضافه گردید. در ادامه مورفولین به آب اضافه و به این محلول پودر سیلیکاژل افزوده شد. مخلوط دوم به‌طور آهسته و تدریجی به مخلوط اول اضافه گردید. پس از افزودن مخلوط دوم به مخلوط اول، آب به مخلوط تهیه شده اضافه شد و در دمای محیط به مدت چهار ساعت به‌وسیله همزن با دور ۲۰۰rpm هم زده شد. سپس به مدت دوازده ساعت تحت شرایط ساکن قرار گرفت. pH این مخلوط برابر ۹ بود. مخلوط نهایی به مدت ۴۸ ساعت برای سنتز در آون با دمای ۲۰۰ °C قرار گرفت. پس از اتمام زمان سنتز، فاز جامد به‌وسیله فیلتراسیون تحت خلاء از فاز محلول جدا شد. فاز جامد روی فیلتر پس از شستشو با مقدار زیادی آب مقطر گرم، به مدت ۴ ساعت در داخل آون با دمای ۱۲۰ °C خشک گردید و در داخل کوره برنامه‌ریزی شده کلسینه شد. در طی فرایند کلسیناسیون نمونه ابتدا به رنگ قهوه‌ای، سپس زرد و درنهایت سفید رنگ شد. در ادامه برای بررسی اثر افزودن ارتقاء دهنده‌ها، درصد وزنی‌های ۰,۱-۰,۳ گرم La و Ni به کاتالیست SAPO-34 افزوده شد. تکنیک‌هایی مانند XRD، FTIR، SEM-EDX و NH_3-TPD برای مشخص کردن خواص کاتالیست استفاده شد.

۳. آزمایشات راکتوری جهت بررسی عملکرد کاتالیست

کاتالیست‌های سنتز شده در داخل راکتور بارگذاری شدند. بستر کاتالیست به‌صورت ایزوترمال تحت جو نیتروژن تا دمای حدود ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد و پس از نگه‌داشتن بسترکاتالیست در این دما به مدت یک ساعت سپس به دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش و برای آزمایشات راکتوری آماده شدند. set-up مورد استفاده برای مطالعه فعالیت کاتالیست‌ها شامل یک راکتور SS لوله‌ای با قطر ۰,۹ سانتی‌متر و طول ۴۰ سانتی‌متر در یک ژاکت گرمایش سه منطقه‌ای می‌باشد و به کنترل کننده برای حفظ سرعت گرمایش و دما از ژاکت، MFC (مدل بروکس ۵۸۵۰) و یک جداکننده مجهز است. یک ترموکوپل در مرکز بستر کاتالیست قرار داده شد تا دما را که در طول واکنش تغییر می‌کند نمایش دهد. محصولات گازی با استفاده از کروماتوگراف گازی PU 4600 Philips به‌صورت آنلاین، تجزیه و تحلیل می‌شوند.

۴. بحث و نتیجه‌گیری

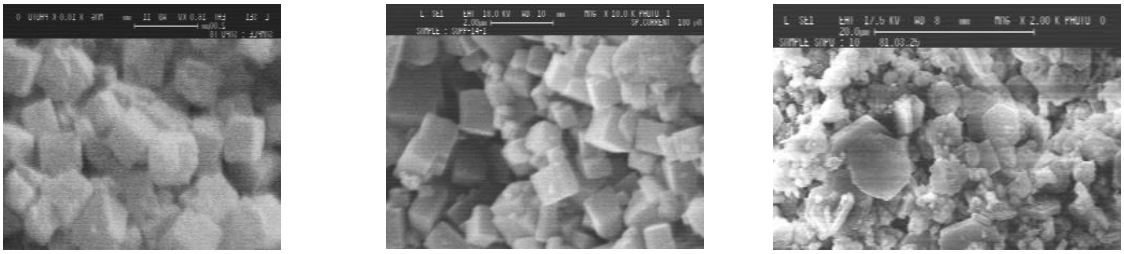
شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه SAPO-34 سنتز شده را نشان می‌دهد. این الگوها ساختار CHA، SAPO-34 که در آن شدت و مکان پیک‌های شاخص با نمونه SAPO-34 گزارش شده در مراجع مطابقت دارد [3] را نشان می‌دهد.



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه SAPO-34 سنتز شده

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های سنتز شده SAPO-34 و La-SAPO-34 و Ni-SAPO-34 را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود نوع ارتقاء دهنده‌ها بر نوع فاز کریستالی و شکل و اندازه کریستال‌ها مؤثر هستند.

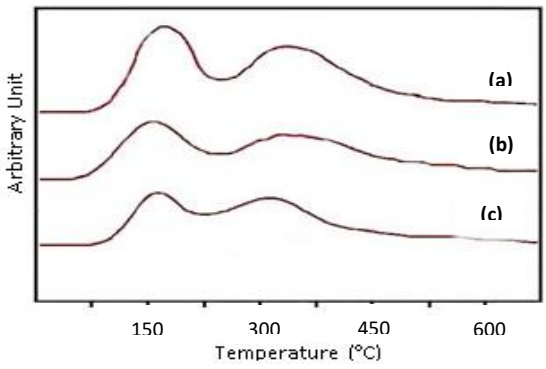
مطابق این شکل، وقتی از مورفولین به‌عنوان تمپلیت استفاده می‌شود، کریستال‌های SAPO-34 به شکل مکعب مستطیل و مربع و با سایز متوسط ۵ µm با توزیع یکنواخت سایز حاصل می‌شود. نمونه سنتز شده با ارتقاء دهنده La شکل نامنظم‌تری نسبت به قبلی و با سایز ذره در محدوده ۳ µm و تقریباً با همان مورفولوژی را نشان می‌دهد. از طرف دیگر نمونه سنتز شده با ارتقاء دهنده Ni کریستال هگزاگونال مسطح را نشان می‌دهد.



(a) (b) (c)

شکل ۲- تصویر SEM نمونه سنتز شده (a) SAPO-34 (b) La-SAPO-34 (c) Ni-SAPO-34

منحنی NH_3-TPD برای مشخص کردن خواص اسیدی نمونه SAPO استفاده می‌شود. دو پیک TPD برای SAPO-34 در درجه حرارت ۱۸۰ °C و ۳۵۰ °C مشاهده شد که مطابق با اسیدیته مواد SAPO-34 هستند [4]. شدت پیک دفع در درجه حرارت بالا (۳۵۰ °C) مربوط به سایت‌های اسیدی قوی هستند که ناشی از حضور سیلیس در چارچوبِ غربال مولکولی SAPO می‌باشد. پیک دمای پایین در حدود ۱۸۰ °C، به سایت‌های اسید ضعیف که احتمالاً سایت‌های اسید برونشتد ناشی از گروه‌های P-OH که به‌طور کامل با چهاروجهی AlO4، مرتبط نشده است، می‌باشد. در این مورد، پیک بسیار ضعیف دفع در درجه حرارت منطقه بالا در مقایسه با نمونه SAPO-34 و پیک قوی در منطقه اسیدیته پایین مشاهده می‌شود که شبیه به نمونه SAPO-5 گزارش شده در مراجع است [5]. مطابق شکل، افزودن Ni و La در شبکه SAPO-34 منجر به تغییر در اسیدیته می‌شود.

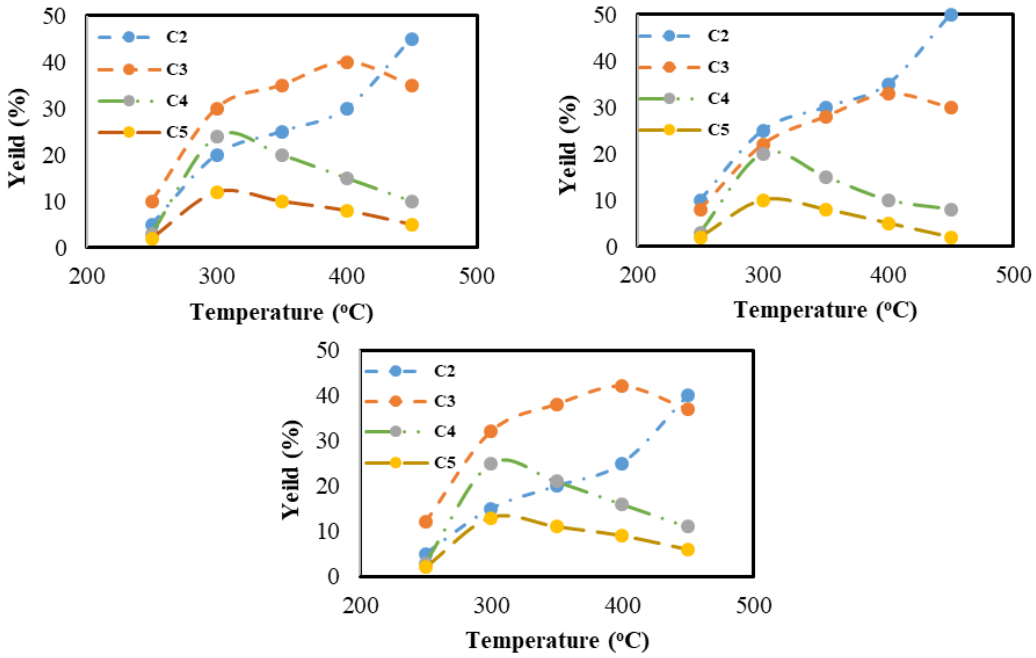


شکل ۳- منحنی NH_3-TPD نمونه سنتز شده (a) SAPO-34 (b) La-SAPO-34 (c) Ni-SAPO-34

۱.۴. بررسی فعالیت کاتالیست‌ها در واکنش تبدیل DME به الفین‌های سبک

شکل ۴ توزیع محصول واکنش تبدیل DME به الفین‌های سبک را با استفاده از کاتالیست‌های مختلف در دمای ۴۵۰ °C- ۲۵۰ و فشار اتمسفریک و WHSV = ۱ h^{-1} و برای زمان واکنش ۱ ساعت نشان می‌دهد. مطابق شکل با افزایش دما از ۳۰۰ به

°C ۴۵۰، تبدیل DME کامل شده و بازده الفین‌های سبک (اتیلن و پروپیلن) افزایش می‌یابد. الفین‌های C_4 در °C ۳۰۰ به حداکثر (٪۲۰) می‌رسد و به‌تدریج با افزایش دما کاهش می‌یابد. در مورد پروپیلن، بازده با افزایش دما تا °C ۴۰۰ افزایش یافته و سپس در °C ۴۵۰ کاهش می‌یابد، در حالی که بازده اتیلن به‌طور پیوسته در کل دمای واکنش افزایش می‌یابد، زیرا پروپیلن، بوتن و پنتن می‌توانند به الیگومرهای بزرگ‌تر الیگومره شوند و در دماهای بالاتر به اتیلن شکسته شوند. به همین دلیل بازده پروپیلن و بوتن در دمای پایین و یا متوسط مقدار ماکزیمم دارد، در حالی که بازده اتیلن به‌طور پیوسته با دمای واکنش افزایش می‌یابد. نسبت مولی اتیلن به پروپیلن از ۰/۶۷ در °C ۳۰۰ به ۱/۲۹ در °C ۴۵۰ افزایش می‌یابد. افزایش زمان اقامت، درصد تبدیل DME به الفین‌ها را افزایش می‌دهد، اما از طرفی الفین‌های تشکیل شده در فرآیندی با زمان اقامت طولانی به پارافین و آروماتیک تبدیل می‌شوند.



شکل ۴- توزیع محصول واکنش تبدیل DME به الفین‌های سبک با استفاده از کاتالیست‌های مختلف در دمای °C ۴۵۰-۲۵۰ و فشار اتمسفریک و $WHSV = 1\ h^{-1}$ و برای زمان واکنش ۱ ساعت (a) SAPO-34 (b) La-SAPO-34 (c)

اسیدیته پایین و ساختار منافذ SAPO-34 نسبت به دیگر مواد غیر زئولیتی منجر به تولید الفین‌های سبک در آن‌ها می‌شود. با وارد کردن نیکل به داخل شبکه SAPO-34 گزینش پذیری به اتیلن و همچنین طول عمر کاتالیست نسبت به پدیده کک گرفتگی افزایش می‌یابد. کاتالیست Ni-SAPO-34 اتیلن را با گزینش پذیری حدود ۵۰ درصد تولید می‌کند بدون اینکه به‌طور قابل‌توجهی غیرفعال شود. این نشان می‌دهد که کنترل مناسب اسیدیته کاتالیست از تشکیل آروماتیک‌ها جلوگیری می‌کند و نسبت به تولید الفین‌های سبک گزینش پذیر عمل می‌کند. با قرارگیری Ni درون شبکه، قدرت اسید قوی به ضعیف کاهش می‌یابد (افزایش اسیدیته منجر به تولید پروپیلن می‌شود). کاتالیست Ni-SAPO-34 دارای اسیدیته کم می‌باشد و خواص آن مناسب برای ماکزیمم تولید اتیلن می‌باشد و واکنش‌های پی‌درپی (consecutive) که منجر به تولید الفین‌های سنگین می‌شود، رخ نخواهد داد. بنابراین الیگومریزاسیون اتیلن و آروماتیزاسیون بر روی این کاتالیست رخ نمی‌دهد. یون‌های نیکل در داخل تراهدرال می‌باشند و پروتون‌های خارج شبکه که پیوند سست دارند اجزاء اصلی کاتالیست برای تبدیل انتخابی DME به

اتیلن می‌باشد. نتایج تست راکتوری نمایانگر اثر دما بر روی توزیع محصول بر روی Ni-SAPO-34 می‌باشد. بعد از ۲ ساعت که دما از ۲۵۰ به ۴۵۰ °C افزایش داده شد، درصد تبدیل متانول از ۹۰ به ۹۵ درصد افزایش یافت.

بیشترین انتخاب پذیری پروپیلن در حضور ارتقاء دهنده La، حدود ۴۶% می‌باشد که ناشی از خصوصیات اسیدی مناسب این کاتالیست است. گزارش شده است که چنانچه کاتالیستی دارای تعداد کم سایت‌های اسیدی قوی باشد یا در طول فرآیند اکثر سایت‌های اسیدی قوی مسدود یا غیرفعال شوند، واکنش‌های اولیه تبدیل خوراک به هیدروکربن‌های سبک بر روی سایت‌های اسیدی ضعیف انجام خواهد شد اما برای تولید هیدروکربن‌های مطلوب، نیاز به سایت‌های اسیدی قوی است لکن در عین میزان تبدیل DME بالا، انتخاب پذیری پروپیلن کم مشاهده می‌شود. انتخاب پذیری پروپیلن ابتدا افزایش و سپس کاهش یافته است که این امر به دلیل غیرفعال شدن سایت‌های اسیدی به‌مرور زمان واکنش می‌باشد.

۵. نتیجه‌گیری

سنتز SAPO-34 نشان داد که تشکیل کریستاهای آن و نیز حضور هر نوع ناخالصی در محصول نهایی به پارامترهایی نظیر نوع مواد اولیه، نوع تمپلیت، pH مخلوط واکنش، زمان‌ماند برای مخلوط ژل، شرایط دینامیک سیستم و دمای واکنش بستگی دارد با بهینه‌سازی شرایط واکنش سپس کاتالیست‌های مناسب به دست آمد. سپس ارتقاء دهنده La و Ni به آن افزوده شد. بررسی عملکرد کاتالیست‌ها در تبدیل DME به الفین‌های سبک نشان داد که عملکرد کاتالیست در اثر افزودن ارتقاء دهنده، می‌تواند روی سایت‌های اسیدی ضعیف و قوی اثر گذاشته و نوع محصول را تحت تأثیر قرار دهد.

مراجع

[1]. Galanova, E.G., Magomedova, M.V., Afokin, M.I., Starozhitskaya, A.V., Maximov, A.L., Synthesis of olefins from dimethyl ether in a synthesis gas atmosphere, Catalysis Communications 153 (2021), 106297.

[2]. Ghavipour, M., Mosayebi Behbahani, R., Bagherian Rostami, R., Samadi Lemraski, A., Methanol/dimethyl ether to light olefins over SAPO-34: Comprehensive comparison of the products distribution and catalyst performance, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 21 (2014), 532-539.

[3]. Obukhova, T.K., Stashenko, A.N., Batova, T.I., Kolesnichenko, N.V., Dimethyl ether conversion to light olefins in slurry and fixed-bed reactors: coke nature and location on Mg/ZSM-5 catalyst, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 96 (9) (2021), 2696-2703.

[4]. Magomedova, M., Galanova, E., Davidov, I., Afokin, M., Maximov, A., Dimethyl Ether to Olefins over Modified ZSM-5 Based Catalysts Stabilized by Hydrothermal Treatment, Catalysts, 9 (5) (2019), 485.

[5]. Chorievich Aslanov, Sh., Qobilovich Buxorov, A., Ibodullaevich Fayzullayev, N., Catalytic Synthesis of C_2-C_4-Alkenes from Dimethyl Ether, International Journal of Engineering Trends and Technology, 69 (4) (2021), 67-75.

[6]. Zhao, T.Sh., Takemoto, T., Yoneyama, Y., Tsubaki, N., Selective Conversion of Dimethyl Ether to Propylene and Light Olefins over Modified H-ZSM-5, Chemistry Letters, 34 (7) (2005), 970-971.

Investigating the Effect of La and Ni Promoters On SAPO-34 Catalyst in Converting DME to Light Olefins

Laleh Shirazi*, Niloufar fatourehchi
Gas Transportation and Processing Technology Development Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: shirazil@ripi.ir

ABSTRACT:

In this study, the effect of adding La and Ni promoters on SAPO-34 catalyst in the process of converting DME to light olefins was investigated. Catalysts were synthesized by hydrothermal method and characterized by XRD, SEM-EDX, FTIR and NH_3-TPD analyses. XRD patterns and SEM images showed the effect of promoters on the shape and size of particles. The presence of constituent elements and their uniform distribution were observed by EDX. The functional groups of chabazite structure in the synthesized samples was confirmed by FTIR. Adding La in the structure of SAPO-34 decreased its acidity and increased its life time. The results of study of catalysts in the process of converting DME to light olefins in the ratio of Si/Al=20 at atmospheric pressure and temperature of 250-450 °C and GHSV=1 h^{-1} showed that with adding La promoter, the life time of the catalyst increased and the highest selectivity in ethylene production was seen with about 50% Ni. On the other hand, by increasing the acidity of the catalyst with La promoter, the selectivity of propylene was observed to about 40%.

Keywords: *DME, Light Olefins, Promoter*

ارزیابی ریسک و خطر انفجار در برج جذب واحد شیرین سازی گاز

سعید حسینی[۱و۲*]، داود توانا[۱]، میثم میرزاپور[۱]، پوران بهزادی[۱]

۱. پتروشیمی کیمیای پارس خاورمیانه، عسلویه، بوشهر، ایران
۲. دانشگاه صنعتی شیراز، مرکز آموزش عالی لامرد، فارس، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : saeedhoseiny1369@gmail.com

چکیده:

پالایشگاه‌های گاز بزرگ‌ترین منبع آلاینده محیطزیست محسوب می‌شوند. امروزه کنترل و کاهش اثرات آلودگی ناشی از آلودگی پالایشگاه‌ها برای محافظت از محیطزیست به یک موضوع جهانی در بین ملل تبدیل شده است. این تحقیق در سال ۱۴۰۱ باهدف مدل‌سازی عواقب ناشی از انتشار سولفید هیدروژن در محل شیرین سازی پالایشگاه گازی فجر جم بر اساس مدل‌های Phast انجام شد. پیشنهادات کارشناسان دو قسمت از این سایت انتخاب شده که حاوی برج جذب و برج دفع است. برای هر وضعیت انتشار ۱ سناریو بر اساس شرایط آب و هوایی تعیین شد. سناریو در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد و سرعت باد ۴ متر بر ثانیه بود. هدف هر دو سناریو می‌خواهد تأثیری از تغییرات آب و هوایی در آزادسازی سولفید هیدروژن در زمان رهاسازی در دو برج مشخص کند. نتایج حاصل از مدل‌سازی در قالب پیامدهای نمودار حاصل از انتشار، مسمومیت، اثرات تابش توپ آتش، جت آتش‌سوزی انفجاری با انتشار سولفید هیدروژن در سناریوهای ذکرشده توسط این دو نرم‌افزار انجام شد. سرانجام، نتایج نشان داد که رهاسازی مداوم و سطح تحت پوشش سولفید هیدروژن در جذب بیشتر از دفع است.

واژه‌های کلیدی: پالایشگاه گاز، برج جذب و دفع، ایمنی، نرم‌افزار phast، انتشار گاز

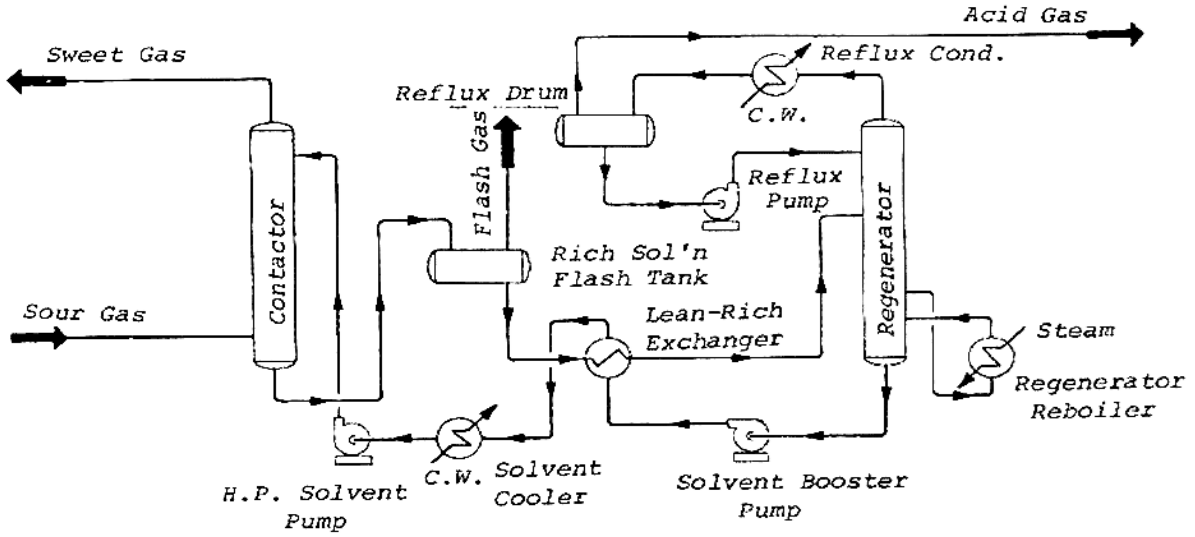
۱. مقدمه

داشتن زندگی عاری از خطر، آرزو و هدف همه مردم در همه اعصار بوده است؛ زیرا میل به ایمنی و امنیت بخش تفکیک‌ناپذیری از ماهیت همه انسان‌ها می‌باشد. از طرفی دیگر بشر همواره در تلاش برای بهبود زندگی و راحتی بیشتر بوده و در این راه سعی کرده است با ایجاد تغییر در طبیعت و پیشرفت علمی باعث به وجود آوردن مواد، تجهیزات و دستگاه‌ها شده که این آسایش و راحتی را ایجاد نماید. انسان با پیدایش مواد، تجهیزات و دستگاه‌ها خطرات بیشتر و جدیدتری مواجه گردیده است. سیر تحول علوم انسانی از عصر شکار به عصر انقلاب صنعتی هرچند که به بهره‌وری روزافزون انسان از منابع خدادادی منتهی شد ولی او را با معضلات جدیدتری نیز مواجه ساخت زیرا انسان‌ها با روند رو به رشد خود برای تأمین نیازهای خود، شروع به کشف و اختراع وسایل جدید و به‌کارگیری تکنولوژی‌های جدیدتری نمودند. ولی این پیشرفت‌ها به همان نسبت اثرات مثبت، به تأثیرات منفی نیز منجر گردید. زیرا همین تغییرات خود عوامل پیش‌بینی نشده‌ای را به دنبال داشتند که باعث بروز آسیب، صدمه و خسارات مختلف گردیدند. ارزیابی ریسک یک روش منطقی برای تعیین اندازه کمی و کیفی خطرات و بررسی پیامدهای بالقوه ناشی از حوادث احتمالی بر روی افراد، مواد، تجهیزات و محیط است. در حقیقت از این طریق میزان کارآمدی روش‌های کنترلی موجود مشخص شده و داده‌های باارزشی برای تصمیم‌گیری در زمینه کاهش ریسک، خطرات، بهسازی سیستم‌های کنترلی و برنامه‌ریزی برای واکنش به آن‌ها فراهم می‌شود. سناریوها وقایعی هستند که می‌توانند منجر به مخاطرات فرآیندی چون آتش، انفجار یا رهایی مواد سمی شوند. در این مرحله از میان تمام سناریوهای تعیین شده، آن دسته از سناریوها که محتمل‌تر بوده و به‌نوعی سایر سناریوها را تحت پوشش خود قرار می‌دهند، انتخاب می‌شوند. در واقع هدف این مرحله کاهش تعداد سناریوها به حدی می‌باشد که مطالعات مربوط به آن‌ها قابل مدیریت و از نظر اقتصادی مقرون به‌صرفه باشد و درعین‌حال از هیچ‌کدام از سناریوهای محتمل صرف‌نظر نشود.

سلوان و همکارش در سال ۲۰۱۵ یک ارزیابی ریسک روی دو مخزن گازهای نفتی مایع‌شده انجام دادند. آنالیز پیامد بستگی به عوامل مختلفی دارد که می‌توان به حجم مواد آزادشده، شار جرمی مواد تخلیه شده، جهت انتشار، احتمال جرقه و زمان جرقه اشاره کرد[۱]. در سال ۲۰۱۵، یاداو یک مطالعه HAZOP بر روی انتقال گازهای نفتی مایع‌شده از مخزن به تانکر گازهای نفتی مایع‌شده که بر روی یک کامیون نصب شده است، انجام داده است HAZOP روش ارزیابی ریسک کمی است که می‌تواند انجام شود تا اطمینان حاصل شود، طراحی و فرآیند موجود، ایمن است. سیستم مورد مطالعه آقای سندیپ یادو شامل انتقال گازهای نفتی مایع‌شده از واحد توزیع به تانکر سوخت، انتقال گازهای نفتی مایع‌شده از واحد توزیع به واحد دریافت کننده در پالایشگاه و انتقال گازهای نفتی مایع‌شده از تانکر سوخت به مخزن ذخیره‌سازی بود[۲]. اونلسین و همکاران (۲۰۱۳)، در مطالعه‌ای تحت عنوان «طرح تخلیه منطقه صنعتی: مطالعه موردی، حادثه شیمیایی در Aliaga کشور ترکیه و مقایسه نتایج دو نرم‌افزار مختلف شبیه‌سازی» به شبیه‌سازی تخلیه منطقه Aliaga، واقع در منطقه صنعتی ازمیر ترکیه که در آن شرکت‌های پتروشیمی مانند Tupras, Petkim فعال هستند، می‌پردازند. سناریو این پژوهش انفجار اکریلو نیتریل (ACN) در کارخانه Petkim است؛ که بر اساس یافته‌های حاصل از شبیه‌سازی، در صورت بروز حادثه ۱۴۴۷۲ نفر، معادل ۲۶ درصد از جمعیت Aliaga مهاجرت می‌کنند[۳]. روآینیا و همکاران (۲۰۱۲)، در مطالعه‌ای با عنوان «ارزیابی ریسک سنسورهای شیمیایی در انفجار (مطالعه موردی: کارخانه پتروشیمی Skikda در الجزایر)» باهدف بهره‌برداری از سنسورهای گازی شیمیایی به ارزیابی خطر انفجار در یک سایت صنعتی پرداختند؛ و سطوح بالای ریسک با استفاده از تجزیه‌وتحلیل و ارزیابی توانایی‌های سنسورها در کنترل غلظت گاز قابل‌انفجار را جهت نظارت بر آلودگی هوا و کاهش خطر انفجار ارزیابی کردند[۴].

۲. مدل‌سازی

اغلب گازهای طبیعی که از میدان‌های مختلف استخراج می‌شوند حاوی گازهای اسیدی هستند (H_2S, CO_2) و با بخار آب همراه گاز تحت شرایطی تولید اسید می‌کنند. گاز وارد برج جذب تحت‌فشار (78 bar) و قسمت پایین برج وارد می‌شود و از قسمت بالای برج توسط یک لوله دی اتانول آمین به‌منظور جذب گازهای اسیدی (CO_2, H_2O) روی گاز ریخته می‌شود و گاز را شستشو می‌دهد. این برج دارای ۳۲ سینی است که از جنس فولاد می‌باشد. آمین در جهت رو به پایین خود گازهای اسیدی را جذب می‌کند و از قسمت پایین برج آمین غنی‌شده خارج می‌گردد. شماتیک فرآیند در شکل ۱ آورده شده است. از نظر ایمنی فرآیند برج جذب که در فشار بالا کار می‌کند ممکن است از نظر انفجار خطر آفرین باشد. همچنین برج دفع نیز در دمای بالا انجام می‌شود و ممکن است خطر زیادی داشته باشد. برج مراکس از نقاط دیگری است که امکان ایجاد خطر در آن وجود دارد.

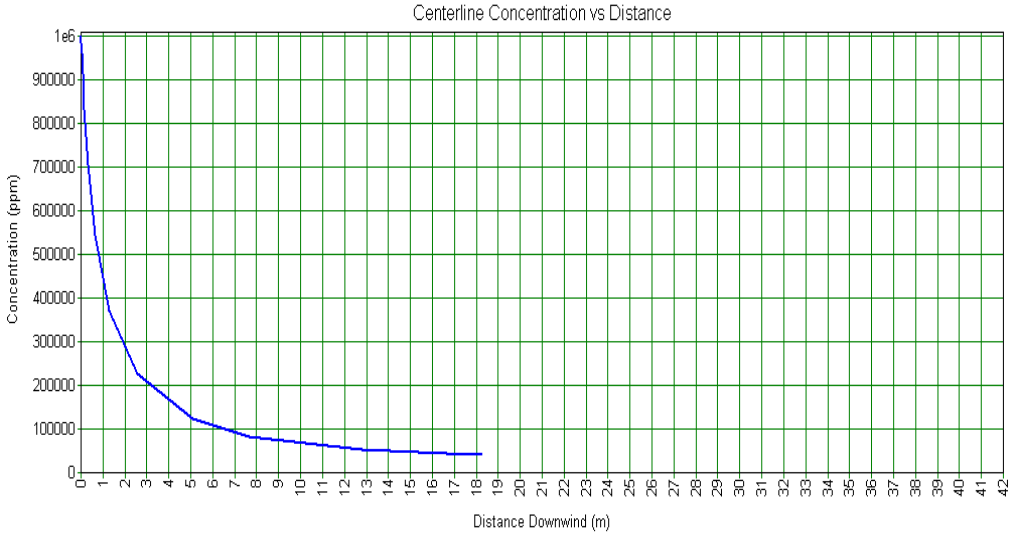


شکل ۱. شماتیک کلی فرآیند واحد

با توجه به اینکه فشار عملیاتی گاز در واحدهای پالایشگاهی بسیار بالا می‌باشد، تجهیزات فرآیند بسیار خطرناک می‌باشند. فرآیند شیرین سازی با آمین از تجهیزات متفاوتی استفاده می‌کند که مهم‌ترین تجهیزات از نظر ریسک‌پذیری برج جذب و مراکس می‌باشد. ارزیابی ریسک می‌تواند تحلیل مناسبی برای کاهش خطر باشد. با این کار نواحی با خطر کمتر نیز مشخص می‌شود. همچنین میزان خطر این واحد و به‌صورت ویژه، تجهیزات حساس مشخص می‌شود. همچنین در این واحد به علت استفاده از مواد شیمیایی خطرناک و شرایط فرآیند که در دما و فشار تقریباً بالا کار می‌کند می‌تواند خطرهای زیادی وجود داشته باشد که بررسی دقیق ریسک و خطر بسیار ضروری می‌باشد.

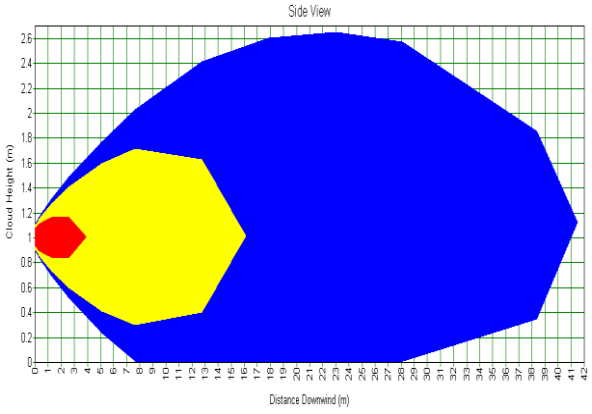
۳. بحث و نتایج

شکل شماره ۲ نحوه کاهش غلظت مواد با دور شدن از برج جذب را نشان می‌دهد. با توجه به شکل در ۵ متر اولیه بیشترین کاهش غلظت را خواهیم داشت و در فاصله ۱۱ متری از برج غلظت مواد در ppm ۵۰۰۰۰ ثابت خواهد ماند.

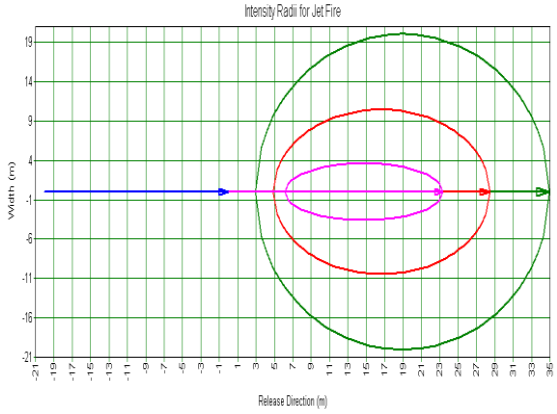


شکل ۲. کاهش غلظت مواد در فواصل مختلف از برج جذب

شکل ۳ نمایانگر تغییرات غلظت‌های مختلف مواد تخلیه شده ناشی از نشتی برج جذب نسبت به فاصله از مخزن است. با توجه به شکل برای غلظت‌های مختلف میزان پراکندگی در فواصل مختلف قابل مشاهده است همچنین برای غلظت‌های مختلف ارتفاع صعود مواد را می‌توان مشاهده نمود. با توجه به شکل ۳ ابر مواد با غلظت ۲۲۳۳۰ ppm تا فاصله ۴۱ متری از برج وجود دارد و ارتفاع صعود این ابر مواد ۲,۵ متر می‌باشد، همچنین برای ابر مواد با غلظت ۴۴۶۶۰ ppm حداکثر ارتفاع صعود ۱/۶ متر و تا فاصله ۱۶ متری از برج جذب این مواد وجود خواهند داشت. بیشترین غلظت مواد پس از نشت که ۱۷۱۰۰۰ ppm است تا فاصله ۴ متری از برج پیشروی خواهد کرد و ارتفاع این مواد ۱,۲ متر خواهد بود.



شکل ۳. تغییرات غلظت‌های مختلف مواد نسبت به فاصله از برج جذب



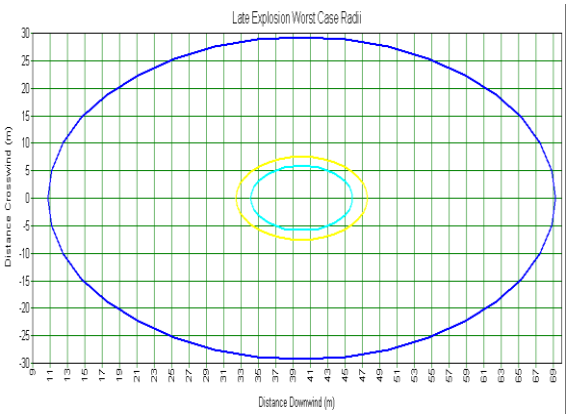
شکل ۴. شعاع‌های تشعشع حاصل از jet fire

شکل ۴ شعاع‌های تشعشع حاصل از جت آتش[1] را نشان می‌دهد. با توجه به شکل و در جهت باد. محدوده تشعشع ۴ کیلووات بر مترمربع ۳۲ متر است و برای تشعشع ۱,۲,۵ و ۳۷,۵ کیلووات بر مترمربع این محدوده به ترتیب ۲۳ متر و ۱۷ متر خواهد بود. از لحاظ ایمنی دو تشعشع ۲۰ و ۳۷,۵ کیلووات بر مترمربع بسیار مهم هستند چراکه تشعشع ۲۰ کیلووات بر مترمربع باعث

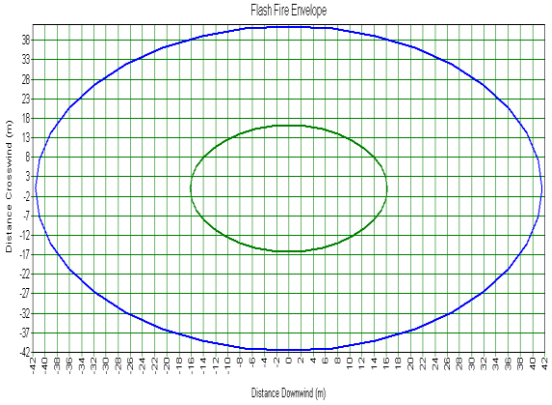
1. jet fire

آسیب رساندن به انسان می‌شود و تشعشع ۳۷,۵ کیلووات بر مترمربع باعث آسیب رساندن به تجهیزات و مرگ آنی می‌شود. با توجه به شکل در فاصله ۶,۵ متری از مخزن تا فاصله ۲۳ متری تشعشع حاصل از jet fire مقدار ۳۷,۵ کیلووات بر مترمربع هست که خطرناک‌ترین منطقه به‌حساب می‌آید.

شکل ۵ ناحیه افزایش فشار ناشی از نشتی برج جذب را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، محدوده فشار ۰,۲ bar ناشی از انفجار از فاصله ۳۲ متری تا فاصله ۴۶ متری برج جذب است و برای فشار ۰,۰۲ bar این محدوده از فاصله ۱۱ متری تا فاصله ۶۹ متری برج جذب است. شکل شماره ۶ انتشار غلظت مواد براثر آتش ناگهانی[1] را نشان می‌دهد که در غلظت ۲۲۳۳۰ ppm شعاع پراکندگی مواد ۱۶ متر می‌باشد و برای غلظت ۴۴۶۶۰ ppm شعاع این پراکندگی حدود ۴۱ متر است. غلظت مواد می‌تواند مقادیر متفاوتی داشته باشد.



شکل ۵. ناحیه over pressure ناشی از نشتی برج جذب



شکل ۶. انتشار غلظت مواد براثر Flash fire

۴. نتیجه‌گیری

با توجه به خروجی‌های نرم‌افزار در ۵ متر اولیه بیشترین کاهش غلظت را خواهیم داشت و در فاصله ۱۱ متری از برج غلظت مواد در ۵۰۰۰۰ ppm ثابت خواهد ماند. در رابطه با پراکندگی مواد حاصل از نشت، ابر مواد با غلظت ۲۲۳۳۰ ppm تا فاصله ۴۱ متری از برج وجود دارد و ارتفاع صعود این ابر مواد ۲,۵ متر می‌باشد، همچنین برای ابر مواد با غلظت ۴۴۶۶۰ ppm حداکثر ارتفاع صعود ۱,۶ متر و تا فاصله ۱۶ متری از برج جذب این مواد وجود خواهند داشت. بیشترین غلظت مواد پس از نشت که ۱۷۱۰۰۰ ppm است تا فاصله ۴ متری از برج پیشروی خواهد کرد و ارتفاع این مواد ۱,۲ متر خواهد بود. از لحاظ ایمنی دو تشعشع ۲۰ و ۳۷,۵ کیلووات بر مترمربع بسیار مهم هستند چراکه تشعشع ۲۰ کیلووات بر مترمربع باعث آسیب رساندن به انسان می‌شود و تشعشع ۳۷,۵ کیلووات بر مترمربع باعث آسیب رساندن به تجهیزات و مرگ آنی می‌شود. با توجه به نتایج در فاصله ۶,۵ متری از مخزن تا فاصله ۲۳ متری تشعشع حاصل از jet fire مقدار ۳۷,۵ کیلووات بر مترمربع هست که خطرناک‌ترین منطقه به‌حساب می‌آید. مسئله مهم دیگر در ارزیابی پیامد، توجه به فشارهای ایجاد شده توسط انفجار نشست مواد خروجی از برج جذب است. برای ناحیه افزایش فشار ناشی از نشتی برج جذب، محدوده فشار ۰,۲ bar ناشی از انفجار از فاصله ۳۲ متری تا فاصله ۴۶ متری برج جذب است و برای فشار ۰,۰۲ bar این محدوده از فاصله ۱۱ متری تا فاصله ۶۹ متری برج جذب است. انتشار غلظت مواد براثر Flash fire از دیگر نکات مهم در بحث مدل‌سازی است. با توجه به خروجی‌ها در غلظت ۲۲۳۳۰ ppm شعاع پراکندگی مواد ۱۶ متر می‌باشد و برای غلظت ۴۴۶۶۰ ppm شعاع این پراکندگی حدود ۴۱ متر است.

1. Flash fire

با توجه به خروجی‌های نرم‌افزار در ۱۳ متر اولیه بیشترین کاهش غلظت می‌باشد و در فاصله ۳۰ متری از برج غلظت مواد در ppm ۱۰۰۰۰۰ ثابت خواهد ماند. در رابطه با پراکندگی مواد حاصل از نشت، ابر مواد با غلظت ppm ۸۸۴۵۰ تا فاصله ۳۷ متری از برج وجود دارد و ارتفاع صعود این ابر مواد ۲,۱ متر می‌باشد، همچنین برای ابر مواد با غلظت ppm ۱۷۶۹۰۰ حداکثر ارتفاع صعود ۱,۴ متر و تا فاصله ۱۶ متری از برج جذب این مواد وجود خواهند داشت. بیشترین غلظت مواد پس از نشت که ppm ۹۰۹۸۰۰ است تا فاصله ۱ متر از برج پیشروی خواهد کرد و ارتفاع این مواد ۱ متر خواهد بود. با توجه به ایجاد استخر مواد حاصل از نشت، ارزیابی پیامدهای حاصل از ایجاد این استخر باید مورد ارزیابی قرار بگیرد:

مراجع

[1]. B. K. Dhurandher, R. Kumar, and A. Dhiman, “Impact Assessment of Thermal Radiation Hazard from LPG Fireball,” vol. 11, pp. 499–506, 2015.

[2]. T. S. R and N. A. Siddqui, “Risk Assessment Study for LPG Storage and

[3]. Pelin Onelcin, Mehmet Metin Mutlu, Yalcin Alver, “Evacuation plan of an industrial zone: Case study of a chemical accident in Aliaga, Turkey and the comparison of two different simulation software” Safety Science, Volume 60, December 2013, Pages 123-130.

[4]. El-Arkam Mechhoud, Mounira Rouainia, Manuel Rodriguez, “A NEW TOOL FOR RISK ANALYSIS AND ASSESSMENT IN PETROCHEMICAL PLANTS ” Alexandria Engineering Journal, Volume 55, Issue 3, September 2016, Pages 2919-2931.

Evaluation of the Risk and Risk of Explosion in the Absorption Tower of the Gas Sweetening Unit

Saeed Hoseiny[1,2*], Davood Tavana[1], Meysam Mirzapour[1], Pouran Behzadi [1]

1. Middle East Kimiaye Pars Petrochemical, Asalouyeh, Bushehr, Iran
2. Shiraz University of Technology, Lamard Higher Education Center, Fars, Iran

Corresponding Author Email: saeedhoseiny1369@gmail.com

ABSTRACT:

Gas refineries are the biggest source of environmental pollution. Today, controlling and reducing the effects of pollution caused by the pollution of refineries to protect the environment has become a global issue among nations. This research was conducted in 1401 with the aim of modeling the consequences of hydrogen sulfide release in the sweetening site of Fajr Jam Gas Refinery based on Phast models. Experts' suggestions, two parts of this site have been selected, which contain the absorption tower and the rejection tower. For each release situation, 1 scenario was determined based on weather conditions. The scenario was at a temperature of 35 degrees Celsius and a wind speed of 4 meters per second. The purpose of both scenarios is to determine the impact of climate change on the release of hydrogen sulfide during the release time in the two towers. The results of the modeling in the form of the consequences of the emission diagram, poisoning, the effects of fireball radiation, explosive fire jet with hydrogen sulfide emission in the mentioned scenarios were done by this two software. Finally, the results showed that the continuous release and surface coverage of hydrogen sulfide is greater in adsorption than in desorption.

Keywords: *Gas refinery, Absorption and disposal tower, Safety, Phast software, Gas emission*

روش‌های کنترل رسوب آسفالتین در خطوط انتقال نفت

سبا کربلائی هادی، مستانه حاجی پور*

گروه مهندسی نفت، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، ۱۴۵۱۵/۷۷۵، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: m.hajipour@srbiau.ac.ir

چکیده:

یکی از مشکلات عمده در تمام حوزه‌های صنعت نفت اعم از تولید، بهره‌برداری، ذخیره‌سازی و حمل و نقل، تشکیل ترکیبات آلی سنگین مانند آسفالتین و وکس و در نتیجه رسوب آن‌ها در تجهیزات و خطوط لوله است. تغییر در ترکیب، دما و فشار نفت خام منجر به رسوب آسفالتین می‌شود. بنابراین، بررسی روش‌های کاهش رسوب آسفالتین در خطوط انتقال نفت از اهمیت زیادی برخوردار است. در این زمینه، تکنیک‌های مختلفی جهت پیگیری از تشکیل رسوب پیشنهاد شده است که هرکدام مزایا و معایب خاص خود را دارند. با این حال، از دیدگاه عملی، انتخاب روش مناسب برای کنترل رسوبات آلی با توجه به شرایط جریان و ویژگی‌های سیال می‌بایست انجام شود. برای این منظور، مطالعه حاضر بررسی جامع بر روی تکنیک‌های مختلف برای تعیین نقطه شروع رسوب آسفالتین همراه با مقایسه مزایا و معایب روش‌های کنترل آن ارائه می‌کند.

واژه‌های کلیدی: رسوب آسفالتین، بازدارنده، تضمین جریان، رسوبات آلی

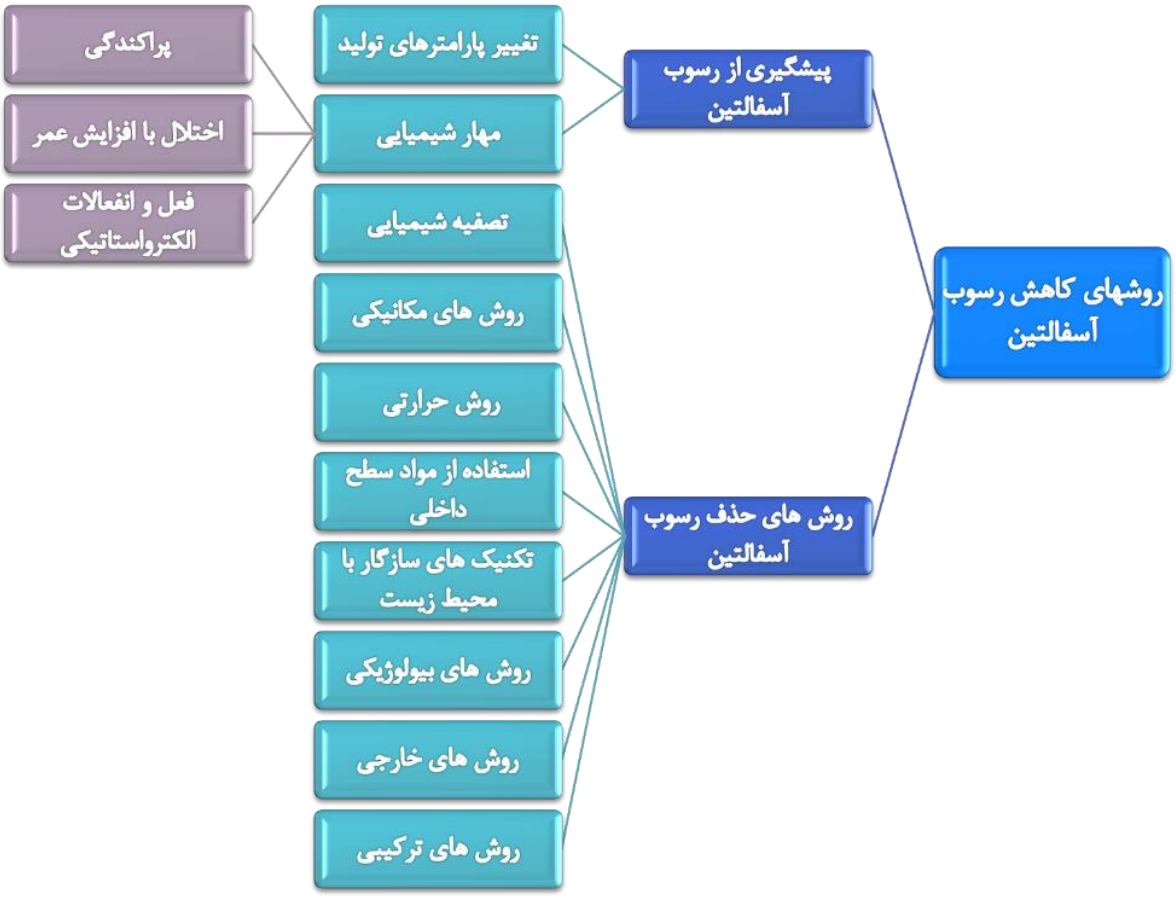
۱. مقدمه

هرگونه شکل‌گیری فاز جامد در فرآیند تولید، انتقال و فراورش جریان نفت می‌تواند منجر به مسدود شدن خطوط جریان، انتقال و تجهیزات بهره‌برداری گردد و درنتیجه زیان‌های شدید اقتصادی در پی داشته باشد. [۱] برگشت‌پذیر یا برگشت‌ناپذیر بودن تشکیل رسوب آسفالتین، بستگی به ماهیت آسفالتین موجود در نفت، ماهیت محیط اطراف آسفالتین (سبکی یا سنگینی نفت و ماهیت پارافینی و یا غیر پارافینی آن) و عوامل دیگر محیطی ازجمله پارامترهای عملیاتی دارد[2] .

به‌طورکلی، آسفالتین نشان دهنده کسری از ترکیبات نفت خام است که ساختاری پلی آروماتیک و چند لایه دارد که به‌طور متناوب با گروه‌های آلکیل جایگزین شده است و می‌تواند حاوی عناصری مانند گوگرد، اکسیژن، نیتروژن و فلزاتی مانند نیکل و وانادیم باشد. [۳] ذرات آسفالتین به دلیل قطبیت متوسط نفت خام و وجود ترکیبات تثبیت کننده مانند رزین، تا حدی به‌صورت کلوئیدی یا مایسلی در نفت حل می‌شوند. [۴]

۲. روش‌های کاهش رسوب آسفالتین

با استفاده از روش‌های مختلفی می‌توان رسوب آسفالتین را برطرف و یا در تشکیل آن تأخیر به وجود آورد. [۵] در شکل ۱ دسته‌بندی کلی روش‌های کاهش رسوب آسفالتین نمایش داده شده است.



شکل ۱: دسته‌بندی روش‌های کاهش رسوب آسفالتین

۲.۱. پیشگیری از رسوب آسفالتین

۲.۱.۱. تغییر شرایط عملیاتی

در این روش با کاهش نرخ برش، به حداقل رساندن افت فشار، حذف سیالات امتزاج ناپذیر و ساخت عایق برای کنترل از دست دادن گرما میزان تشکیل رسوب آسفالتین کنترل می‌شود. [۶]

۲.۱.۲. مهار شیمیایی

با استفاده از مواد شیمیایی معین که با پل زدن گروه‌های قطبی‌شان با آسفالتین‌ها و کشش زنجیره‌های آلیفاتیک به سمت فاز توده‌ای باعث پخش شدن ذرات آسفالتین می‌شوند و درنتیجه یک لایه تثبیت فضایی در اطراف ذرات آسفالتین تشکیل داده و مانع از به هم پیوستن ذرات و تشکیل رسوب می‌شوند. در مطالعات گذشته اثربخشی استفاده از آمفیفیل‌های مشتق شده از آلکیل بنزن برای تثبیت آسفالتین‌ها در حلال‌های آلیفاتیک نشان داده شده است. [7]

از جمله موادی که قابلیت پخش‌کنندگی ذرات آسفالتین را دارند می‌توان به ۴-دودسیل رزورسینول (DR)، ۴-دودسیل فنل (DP) و ۴-دودسیل بنزن سولفونیک اسید (DBSA) اشاره کرده که نقطه شروع تشکیل رسوب آسفالتین را به تأخیر می‌اندازند. دسته‌ای از بازدارنده‌ها عملکردی مشابه رزین‌های طبیعی دارند. آن‌ها حلالیت مناسبی در نفت دارند و مانع از تشکیل رسوب می‌شوند به‌عنوان مثال نانو ذرات TiO_2 می‌توانند پایداری آسفالتین را در یک محیط اسیدی افزایش دهند. نشان داده شده که نانوذرات Al_2O_3 در فرآیند تزریق CO_2 عملکرد خوبی در جلوگیری از تشکیل رسوب آسفالتین دارند.

از مشکلات استفاده از پراکنده کننده‌های شیمیایی به‌عنوان بازدارنده رسوب این است که کاهش اندازه ذرات آسفالتین همیشه باعث کاهش رسوب کلی آسفالتین نمی‌شود. علاوه بر این، گزارش شده است که بسیاری از پراکنده کننده‌های رایج در صنعت نفت ممکن است رسوب آسفالتین را در شرایط میدانی بدتر کنند. [7]

۲.۱.۲.۱. اختلال با افزایش عمر

هنگامی که مولکول‌های آسفالتین شروع به تجمع می‌کنند، شروع به چسبیدن و انباشتن روی‌هم می‌کنند. برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی بین هر دو مولکول اجازه می‌دهد تا با چسبیدن به یکدیگر، حالت پایداری افزایش یابد. با تشکیل خوشه‌ها، در هم تنیدگی ذرات آسفالتین و زنجیره‌های آلیفاتیک می‌تواند یک‌فاز جامد ناپایدار را تشکیل دهند. این حالت‌جامد آسفالتین‌ها، انحلال مجدد را دشوار می‌کند. بنابراین، بازدارنده‌های جدید طراحی شده بر اساس مکانیسم اختلال با افزایش عمر، باید دارای توانایی جلوگیری از تشکیل آسفالتین‌های فشرده باشند. [7]

۲.۱.۲.۲. فعل و انفعالات الکترواستاتیکی

قرار دادن محلول‌های آسفالتین در معرض میدان‌های الکتریکی می‌تواند رفتار جذب آسفالتین‌ها را تغییر دهد و راه جدیدی برای جلوگیری از رسوب‌دهی ایجاد کند. الکترود منفی با نفت غنی از آسفالتین پوشیده شده است، در حالی که الکترود مثبت فقط یک لایه نازک از نفت دارد. علاوه بر این، مواد آسفالتی پایدار در نفت دارای بار منفی هستند، درحالی‌که آسفالتین‌های بی‌ثبات شده توسط نرمال هپتان دارای بار مثبت خالص هستند. [7]

۲.۲. روش‌های حذف رسوب آسفالتین

۲.۲.۱. تصفیه شیمیایی

سورفکتانت‌ها در بین سایر بازدارنده‌ها بیشترین تأثیر را در کاهش رسوب آسفالتین دارند. رزین موجود در بازدارنده‌های پایه به‌خوبی بر انواع نفت خام مؤثر هستند. [8] دودسیل تری متیل آمونیوم برمید(DTAB) مؤثرتر از بنزن سولفونیک

اسید(DBSA) است. در بررسی بازدارندگی سولفونیک اسیدهای فنول‌ها و آمین‌ها، سورفکتانت‌های غیر یونی عملکرد مناسبی در زمینه ممانعت رسوب آسفالتین از خود نشان دادند. تولوئن با اینکه حلال آسفالتین است اما اثر بازدارندگی مناسب ندارد و تنها در غلظت‌های بالای ppm۱۰۰۰۰ اثر بازدارندگی از خود نشان می‌دهند. دودسیل بنزن سولفونیک اسید اثر بازدارندگی بیشتری نسبت به تولوئن از خود نشان می‌دهد و کوکونات دی اتانول آمید بیشترین بازدارندگی را نسبت به دودسیل بنزن سولفونیک اسید دارد. همچنین بین روغن‌های فندق، جوانه گندم، گردو، کنجد، بادام تلخ و بادام شیرین بهترین بازدارندگی را روغن فندق و جوانه گندم دارد که علت کنترل کنندگی ته‌نشینی در این مواد طبیعی وجود اسید اولییک و لینولییک است. [5] اگر رسوب رخ داده باشد، شستشو با حلال به‌عنوان یک روش اصلی برای حل کردن آسفالتین‌ها عمل می‌کند. آسفالتین‌ها در آروماتیک‌های سبک محلول و در پارافین‌های سبک نامحلول هستند. استفاده از حلال‌های معطر، مانند زایلن یا تولوئن، به‌طور گسترده‌ای به عنوان روشی برای حل کردن آسفالتین ها پذیرفته شده است. [8] همچنین از دی سولفید کربن و تتراکلرید کربن به عنوان حلال استفاده می‌شود. معایب روش تصفیه شیمیایی سمی بودن حلال‌های مورد استفاده و خطرناک بودن یا آسیب رساندن به کاتالیزورهای پالایشگاهی است. [9]

۲.۲.۲ . روش‌های مکانیکی

روش‌های تصفیه مکانیکی مانند استفاده از لوله‌های سطح صاف، پیگینگ و توپ‌های محلول و نامحلول، پیستون‌های شناور آزاد، میله‌های توخالی [9] ، هیدروبلاست، اسکراپر سیمی، براشینگ و پیگ‌رانی. [8] هیدروبلاست تکنیک استفاده از نازل فشار قوی برای شکستن ذرات جامد و شستشوی لایه آسفالتین است. [8] با استفاده از لوله مارپیچ برای انتقال یک نازل شستشو با فشار بالا به منطقه رسوب، یک سری مکش‌های بعدی برای شکستن جامدات و کشیدن آن‌ها به سمت بالا انجام می‌شود. فقط برای مواردی مؤثر است که رسوبات آن‌قدر نرم هستند که در اثر تلاطم از جای خود خارج شوند. در غیر این صورت این روش مؤثر نیست. [7] [8] برای رسوبات سخت شده روش‌های دیگری موردنیاز است. روش‌های تمیز کردن سخت‌تر شامل عملیات حفاری، تراشیدن و برس زدن است. [7] یک پیگ وارد می‌شود و از طریق خط مجبور می‌شود تا قسمت داخلی لوله را تمیز کند و آن را صاف نگه دارد. رسوبات آسفالتین شکننده و سخت هستند. بنابراین، انتخاب پیگ باید به‌دقت در نظر گرفته شود. از پیگ‌های کروی و فومدار باید اجتناب کرد و به‌جای آن از پیگ‌هایی با دیسک برای حذف مؤثر آسفالتین‌ها استفاده کرد. [8] زمان بین هر مرتبه پیگ‌رانی نیز باید کنترل شود، زیرا رسوب بیش از حد ممکن است باعث گیرکردن پیگ‌ها شود. [8]

۳.۲.۲ . روش حرارتی(از بین بردن رسوب با سیال داغ و بخار آب)

در روش عملیات حرارتی می‌توان از بخار آب، مایکروویو، گردش نفت داغ، مواد شیمیایی تولیدکننده حرارت نام برد. [9] بعد از تشکیل لایه رسوب مقاومت گرمایی افزایش و درنتیجه هدایت حرارتی از لایه رسوب کاهش می‌یابد. [10] در روش حرارتی هدف حفظ دمای عملیاتی بالاتر از نقطه ذوب آسفالتین است. روش آزادسازی حرارت شامل استفاده از مخلوطی از کلرید آمونیوم و نیترات سدیم برای کاهش رسوب آسفالتین‌ها است. از معایب روش عملیات حرارتی، توان اضافی مصرف شده و تجهیزات ویژه مورد نیاز بخاری‌های ته چاهی است. سایر مشکلات شامل خطر برای پرسنل ناشی از سیالات داغ، نیاز به تجهیزات پمپاژ، و افزایش احتمال اینکه آسفالتین محلول در اعماق بیشتر ته‌نشین شود.[9]

۴.۲.۲ . اصلاح سطوح داخلی

پوشش‌های آب‌گریز ممکن است رسوب و چسبندگی را کاهش دهند. میزان چسبندگی آسفالتین و سایر رسوبات آلی بر روی سطوح داخلی لوله‌ها به زبری سطح وابسته است، جایی که سطوح صاف و صیقلی باشد چسبندگی کمتر و از تشکیل رسوب

جلوگیری می‌شود. [11] استفاده از نانوفناوری در تهیه پوشش‌های مناسب برای سطوح داخلی لوله‌های انتقال نفت بسیار کارآمد می‌باشد.[11]

۵.۲.۲ . تکنیک‌های سازگار با محیط‌زیست برای حذف آسفالتین

ذرات آسفالتین پس از قرار گرفتن در معرض انرژی لیزر دچار اختلال می‌شوند. هر چه شدت لیزر بیشتر باشد، راندمان حذف افزایش می‌یابد. حلالیت آسفالتین در نفت خام نیز می‌تواند تحت تأثیر تشعشعات اولتراسونیک تحت شرایط دمایی مختلف قرار گیرد. تشعشعات مافوق صوت باعث کاهش اندازه خوشه‌های آسفالتین و درنتیجه افزایش حلالیت آسفالتین در نفت خام می‌شود. افزایش غلظت حلال منجر به کاهش ویسکوزیته نفت می‌شود. بنابراین، توصیه می‌شود که همزمان با استفاده از امواج مافوق صوت برای کنترل آسفالتین، از عملیات شیمیایی استفاده شود. [9]

۶.۲.۲ . روش‌های بیولوژیکی

استفاده از باکتری‌های بی‌هوازی/هوازی یا میکروارگانیسم‌هایی مانند قارچ به‌عنوان یک تکنیک بیولوژیکی برای کاهش رسوب شناخته می‌شود. یکی از روش‌های بیولوژیکی، تجزیه زیستی است که آسفالتین را به هیدروکربن‌های سبک‌تر تبدیل می‌کند. این روند بسیار کند است و می‌تواند از ماه‌ها تا یک سال طول بکشد. باکتری‌ها آسفالتین رسوب شده را برای تولید کربن، انرژی و اجزای مختلف مانند H_2O، CO_2، N_2O و SO_2 مصرف می‌کنند. تکنیک‌های بیولوژیکی سودمند هستند زیرا غیر بیماری‌زا، غیر سمی، غیرقابل اشتعال، غیرقابل احتراق و ازنظر زیست‌محیطی ایمن هستند. با این حال، آن‌ها دارای معایبی هستند، ازجمله مشکل در کنترل فرآیند و خوردگی یا ترش شدن. خطرات آلودگی نفتی دریایی و تأثیرات کشت میکروارگانیسم‌ها بر سیستم‌های بوم شناختی محلی باید در نظر گرفته شود. [6]

۷.۲.۲ . روش‌های خارجی

روش‌هایی با اعمال نیروهای خارجی برای کاهش رسوب آسفالتین استفاده می‌شود که شامل نیروی میدان الکترواستاتیکی / الکترودینامیکی، امواج فراصوت، مایکروویو و میدان مغناطیسی است. این روش‌ها بیشتر در مقیاس‌های کوچک قابل اجرا هستند. با اعمال نیروهای خارجی به هم پیوستن ذرات آسفالتین کمتر شده و کلوخه شدن و چسبندگی آن‌ها کاهش می‌یابد.

۸.۲.۲ .ترکیب روش‌ها

ترکیب حلال‌ها با روش‌های مکانیکی یا استفاده از روش‌های حرارتی همزمان با مواد شیمیایی، چند نمونه ترکیبی است که برای کاهش رسوب آسفالتین استفاده می‌شود. [5] توجه به این نکته ضروری است که روش‌های مختلف کاهش رسوب باید قبل از انسداد کامل مجرای جریان انجام شود تا به رسوبات دسترسی داشته باشید. [6]

۳ . نتیجه‌گیری

برای پیش‌بینی دقیق رسوب آسفالتین به مطالعات بیشتری نیاز است و خواص آسفالتین، مانند چگالی و وزن مولکولی، باید برای به دست آوردن نتایج دقیق‌تر تعیین شود. تغییر جزئی در پارامتر حلالیت آسفالتین، می‌تواند تغییرات زیادی در مقدار رسوب ایجاد نماید. از طرفی با افزایش حجم مولی آسفالتین، مقدار رسوب کاهش می‌یابد، زیرا افزایش حجم مولی آسفالتین باعث کاهش دانسیته آسفالتین می‌شود که متعاقباً منجر به کاهش برهم‌کنش آسفالتین با اجزاء سبک‌تر می‌گردد. بازدارنده‌ها

برای هر نمونه نفت و متناسب با شرایط آن مخزن می‌بایست انتخاب شوند. برای بازدارنده‌ها غلظت بهینه تعریف می‌شود، بدین‌صورت که بیشتر از غلظت بهینه نتیجه عملکرد بازدارنده معکوس می‌شود و رسوب آسفالتین را تشدید می‌کنند.

دو روش کلی برای مدیریت رسوب آسفالتین شامل مهار و برطرف کردن آن پس از تشکیل به کار می‌رود. روش‌های مورد استفاده جهت جلوگیری از تشکیل رسوب شامل تغییر پارامترهای عملیاتی و استفاده از بازدارنده‌های شیمیایی است. روش‌هایی که برای حذف رسوب آسفالتین استفاده می‌شود شامل روش‌های مکانیکی، حرارتی، شیمیایی، اصلاح سطوح داخلی، روش‌های بیولوژیکی سازگار با محیط‌زیست و اعمال نیروهای خارجی است.

مراجع

[۱]. ن. حسین‌پور، "مدل‌سازی تشکیل رسوب آسفالتین نفت مخزن با معادله حالت CPA و رویکردی جدید بر مبنای ساختار مولکولی آسفالتین،" پژوهش نفت، pp. 54-69، ۲۰۱۹.

[۲]. م. جامی‌االحمدی، "مدل‌سازی ترمودینامیکی و آنالیز حساسیت تشکیل رسوب آسفالتین در نفت خام،" پژوهش نفت، شماره ۷۸، pp. 18-31، ۲۰۱۵.

[3]. E. K. M. G. N. K. Reza Amiri" ،Static and dynamic evaluation of a novel solution path on asphaltene deposition and drag reduction in flowlines: An experimental study "،Journal of Petroleum Science and Engineering ،205 ،p. 108833 ،2021 .

[4]. A. H. S. D. M. H. Mohammad Mahdi Shadman" ،How much do you know about the methods for determining onset of asphaltene precipitation "؟،Petroleum ،3 ،pp. 287-291 ،2017 .

[5]. S. A. Z. Moeini" ،An Overview of Asphaltene Precipitation and Methods to Prevent its Formation "،Iranian Chemical Engineering Journal ،19 ،pp. 21-35 ،2021 .

[6]. S. Z. L. Sepideh Alimohammadi" ،A comprehensive review of asphaltene deposition in petroleum reservoirs: Theory, challenges, and tips "،Fuel ،252 ،pp. 753-7912019. .

[7]. M. T. Francisco M. Vargas ،Asphaltene Deposition_Fundamentals, Prediction, Prevention, and Remediation ،Boca Raton: CRC Press ،2018 .

[8]. S. R. a. N. D. Ahmed Al-Hosani" ،Review of Asphaltene Deposition Modeling in Oil and Gas "، Energy & Fuels ،35 ،pp. 965-986 ،2021 .

[9]. A. Al-Qasim ،A. Al-Anazi ،A. B. Omar و M. Ghamdi" ،Asphaltene Precipitation: A Review on Remediation Techniques and Prevention Strategies "،Society of Petroleum Engineers, SPE 27, 2018.

[10]. F. Salimi" ،Experimental Investigation of Asphaltene Deposition in Pipelines Using Thermal Methods in the Turbulent Regime and a Model for Prediction It "،pahohesh naft ،27 ،pp. 191-203 ،2017 .

[11]. M. A. Pickarts ،J. Delgado-Linares ،E. Brown ،V. Veedu و C. A. Koh" ،Evaluation of a Robust, In-Situ Surface Treatment for Pipeline Solids Deposition Mitigation in Flowing Systems "، Offshore Technology Conference, Houston, Texas, USA،-MS 2020.

Asphaltene Deposition Control Methods in Oil Transmission Pipelines

Saba Karbalaei Hadi, Mastaneh Hajipour*

Department of Petroleum Engineering, Islamic Azad University, Science and Research Branch, 14515/775, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: m.hajipour@srbiau.ac.ir

ABSTRACT:

One of the major challenges in all areas of petroleum industry, including production, exploitation, storage and transportation, is the formation of organic precipitates such as asphaltene and wax and the scale deposition in equipment and pipelines. Changes in the crude oil composition, temperature and pressure lead to asphaltene precipitation. Therefore, investigating methods to reduce asphaltene deposition in oil transmission pipelines is of vital importance. In this context, various techniques for asphaltene deposition control have been proposed, each of which has its own advantages and disadvantages. The present study presents a comprehensive review of different techniques for asphaltene remediation along with a comparison of their advantages and disadvantages.

Keywords: *Asphaltene deposition, Inhibitor, Flow assurance, Organic scale*

پیش‌بینی غلظت هیدروژن سولفید و کربن‌دی اکسید در واحد شیرین سازی گاز با توسعه مدل شبکه عصبی مصنوعی

امیرحسین رهائی[۱*]، محمدعلی آرون[۲]، سعید شکری[۳]، حسین ابوالقاسمی[۴]

۱. دانشجو، دانشکدگان دانشکده‌های فنی، دانشکده فنی کاسپین، دانشگاه تهران، گیلان، ایران
۲. دانشیار، دانشکدگان دانشکده‌های فنی، دانشکده فنی کاسپین، دانشگاه تهران، گیلان، ایران
۳. عضو هیئت علمی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
۴. استاد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: amir.rahaei@ut.ac.ir

چکیده:

شیرین سازی گاز یک گام اساسی در فرآیندهای تصفیه گاز برای نگرانی‌های زیست‌محیطی و ایمنی است. یکی از پرکاربردترین و شناخته‌شده‌ترین حلال‌ها برای شیرین سازی گاز متیل دی اتانول آمین (MDEA) است. یکی از مهم‌ترین معیارها برای اندازه‌گیری اثربخشی واحدهای تصفیه گاز مقدار گاز اسیدی است که با محلول MDEA تصفیه‌شده است. در این مطالعه، روش شبکه عصبی مصنوعی(ANN) برای پیش‌بینی هیدروژن سولفید و کربن دی‌اکسید به کار گرفته شد. این مدل با استفاده از مجموعه داده‌های جمع‌آوری‌شده از یک واحد شیرین سازی گاز در مرکز ایران که در مدت شش ماه جمع‌آوری شده بود، ساخته شد و به‌عنوان ورودی به شبکه عصبی مورداستفاده قرار گرفت. داده‌ها شامل غلظت هیدروژن سولفید و کربن دی‌اکسید، دبی گاز ورودی، دما گاز، فشار و دمای آمین ورودی است. مدل ANN طراحی‌شده دقت خوبی در مدل‌سازی فرآیند تحت بررسی، نشان داد. نتایج آزمون نشان‌دهنده ضریب تعیین بالا (R^2) بیشتر از ۰,۹۵ است.

واژه‌های کلیدی: هوش مصنوعی، شبکه عصبی مصنوعی، واحد شیرین سازی، متیل دی اتانول آمین

۱. مقدمه

عملیات شیرین سازی گازترش در پالایشگاه‌های گاز در واحدی به نام واحد تصفیه گاز و به روش‌های مختلفی انجام پذیرفته که جذب به کمک حلال شیمیایی، از رایج‌ترین این فرآیندها می‌باشد. علاوه بر ترکیبات هیدروکربنی سنگین و بخار آب، گاز طبیعی در اغلب موارد حاوی ترکیبات مضری نظیر هیدروژن سولفید و کربن دی‌اکسید و ترکیبات گوگردی بوده و جداسازی آن‌ها تا حد مطلوب ضروری می‌باشد. گازهای اسیدی ترکیبات بسیار خورنده و سمی بوده و به تجهیزات و محیط‌زیست صدمات جدی وارد می‌سازند. از ترکیبات هیدروژن سولفید و کربن دی‌اکسید با آب ترکیباتی نظیر اسیدسولفوریک و اسیدکربنیک تولید می‌گردد. از این رو، به آن‌ها گازهای اسیدی اطلاق می‌شود[۱].

گاز طبیعی که دارای هیدروژن سولفید و دیگر ترکیبات گوگردی باشد را گازترش گویند و در صورت کمتر بودن میزان ترکیبات فوق در گاز طبیعی از حد مجاز، به آن گاز شیرین گفته می‌شود. حضور هیدروژن سولفید و کربن دی‌اکسید در گاز طبیعی موجب بروز خوردگی و کاهش ارزش حرارتی گاز (درنتیجه نزول قیمت آن) شده و اثرات مخربی بر محیط‌زیست می‌گذارد. علاوه بر این گوگرد موجود در گازترش می‌تواند استخراج شود و به‌عنوان محصول جانبی به فروش برسد[۱-۲].

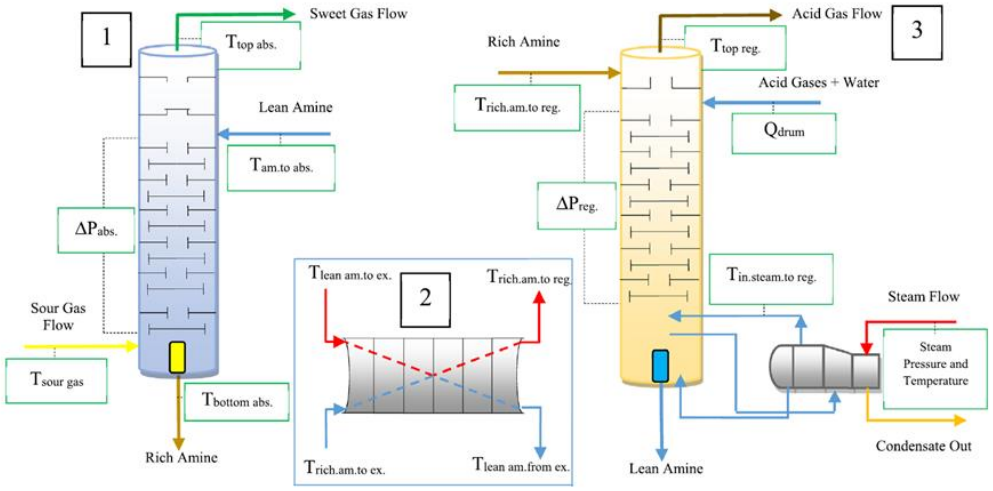
برخی از ترکیبات گوگردی و خوردنده گازترش عبارت‌اند از:

جدول ۱- ترکیبات خورنده موجود در گازترش

نام ترکیب	ساختار شیمیایی	فرمول شیمیایی
Hydrogen Sulphide	H – S – H	H_2S
Carbonyl Sulphide	O = C = S	COS
Mercaptan Sulphur	R – S – H	RSH
Dialkyl Sulphide	R – S – R	R_2S
Dialkyl Disulphide	R – S – S – R	R_2S_2
Carbon Disulphide	S = C = S	CS_2

۲. واحد شیرین سازی گاز

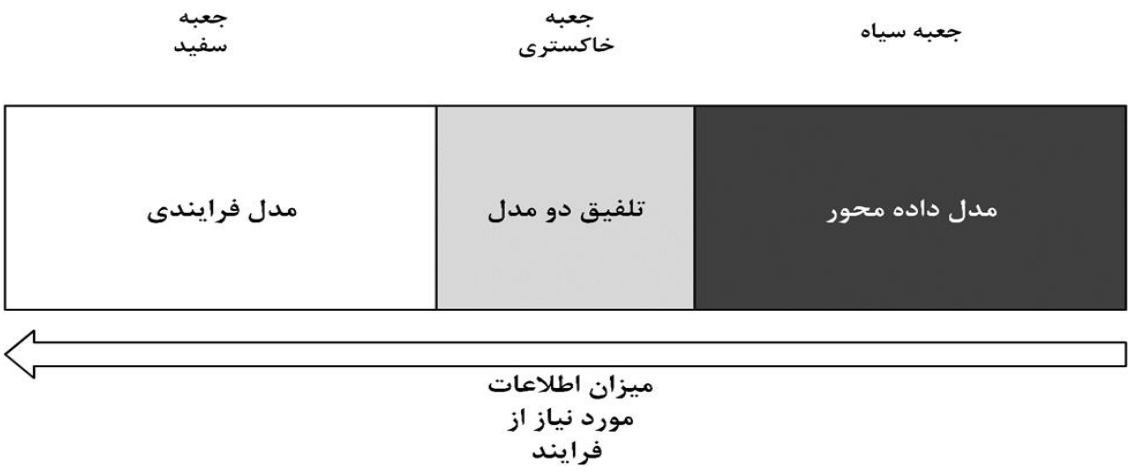
این واحد از اصلی‌ترین واحدهای پالایشگاه می‌باشد که گازترش ورودی H_2S با غلظت ۳۳۳۳ppm از پایین وارد برج جذب آمین می‌گردد. این برج از نوع سینی‌دار و پرشده می‌باشد. گازترش با محلول آمین به‌صورت متقابل تماس دارد. داخل این برج H_2S و CO_2 توسط محلول ٪ ۴۰ وزنی MDEA جذب می‌گردد و نهایتاً گاز شیرین شده از بالای برج جذب خارج می‌شود. باید به این نکته توجه داشت که طبق نظر سازنده پالایشگاه، حداکثر مقدار مجاز H_2S در گاز شیرین خروجی از برج ۳ppm حجمی و برای کربن دی‌اکسید ۲ درصد مولی می‌باشد[3].



شکل ۱ – شماتیک واحد شیرین سازی گاز

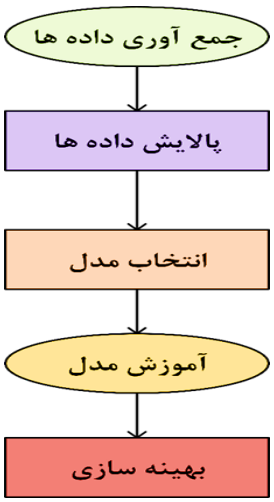
۳. تفاوت مدل داده محور و فرآیندی

برای طراحی مدل می‌توان از سه روش استفاده کرد. همان‌طور که در شکل ۲ می‌بینید برای طراحی مدل می‌توان ۳ روش جعبه سیاه، جعبه خاکستری و یا جعبه سفید را استفاده کرد. در روش جعبه سفید مدل تماماً برحسب فرآیند ایجاد می‌شود؛ یعنی با استفاده از موازنه‌های انتقال جرم، حرارت و مومنتوم می‌توان یک مدل فرآیند محور ایجاد کرد و بهینه‌سازی و کنترل کیفی محصول‌ها و تشخیص خطا را کاملاً از طریق مدل‌سازی دقیق فرآیند انجام داد. در مقابل روش جعبه سیاه قرار دارد که به‌هیچ‌عنوان با مدل فرآیند و شرایطی که فرآیند در آن قرارگرفته است سروکار ندارد و یک مدل داده محور بر اساس متغیرهای ورودی و خروجی و اندازه‌گیری آن‌ها ارائه می‌دهد. در حقیقت به این خاطر به آن جعبه سیاه می‌گویند که درون جعبه سیاه که فرآیند مورد نظر است، هیچ چیزی معلوم نیست. روش جعبه خاکستری از تلفیق این دو روش به دست می‌آید. در ظاهر به نظر می‌رسد که این روش مناسب‌تر باشد اما با در نظر گرفتن هزینه‌ها و دقتی که مدل داده محور می‌دهد می‌توان در نظر گرفت که روش جعبه سیاه مناسب‌تر است[۴].



شکل ۲- روش‌های طراحی مدل

برای ایجاد یک مدل داده محور نیاز به داده وجود خواهد داشت. مقدار زیادی از داده بعد از مرحله جمع‌آوری وارد بخش پالایش داده شده و سپس از طریق الگویی مناسب آموزش داده می‌شود. درنهایت برای رسیدن به یک پیش‌بینی مورد قبول نیاز به بهینه‌سازی است. مراحل تشکیل یک مدل داده محور در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳- مراحل کلی طراحی یک مدل داده محور

۴. مدل‌سازی با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی

داده‌های مورد نیاز برای ایجاد یک مدل پیشنهادی، از یک پالایشگاه گازی در مرکز ایران گرفته شده است. داده‌های استفاده شده برای اندازه‌گیر مدل در مدت ۶ ماه جمع‌آوری شده‌اند که شامل ۶ متغیر ورودی و ۲ متغیر خروجی می‌باشد. داده‌های پرت که حدود ۵ درصد از داده‌ها بود حذف شدند. داده‌های مفقود هم که درصدی مشابه به درصد داده‌های پرت داشتند با استفاده از روش‌های آماری و یادگیری ماشین جایگزین شد. مدل مورد استفاده برای پیش‌بینی مقدار بارگذاری گاز اسیدی آمین ورودی مورد استفاده قرار گرفت است.

با توجه به مقیاس‌های متفاوت متغیرهای مختلف در مجموعه داده، یک رویکرد نرمال‌سازی min - max به داده‌های آموزشی اعمال شد تا تمام ویژگی‌ها را به یک مقیاس یکسان بیاورد. نرمال‌سازی یک گام مهم در کنترل بایاس در مدل‌سازی رگرسیون خطی است. صرف‌نظر از این‌که یک متغیر چقدر برای پیش‌بینی مهم است، اگر مقیاس‌های دو متغیر متفاوت باشند، تجزیه و تحلیل رگرسیون به‌شدت تحت تأثیر پارامتر با مقیاس بزرگ‌تر قرار خواهد گرفت [5].

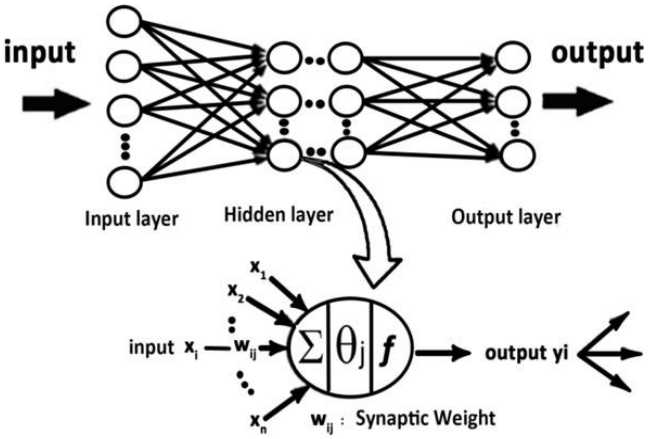
با استفاده از فرمول (۱) زیر می‌توان نرمال‌سازی را انجام دهیم.

$$\hat{x} = \frac{x - x_{min}}{x_{max} - x_{min}} \qquad (۱)$$

مطالعه حاضر از روش ANN برای پیش‌بینی پارامترهای خروجی (غلظت هیدروژن سولفید و کربن دی‌اکسید) بر اساس نحوه عملکرد پارامترهای ورودی (دما، فشار، دبی گاز ورودی و دمای آمین ورودی) استفاده کرده است. شکل ۴ پیکربندی شبکه عصبی مصنوعی پیش‌خور چند لایه ایجاد شده را نشان می‌دهد.

در جدول ۲ همان‌طور که مشاهده می‌شود می‌توان به این نتیجه رسید که با افزایش تعداد لایه‌های پنهان مقدار دقت مدل (R^2) افزایش و مقدار تابع زیان میانگین مربعات (MSE) کاهش می‌یابد.

شکل ۴ – نمای کلی شبکه عصبی مصنوعی



جدول ۲- ترکیبات خورنده موجود در گازترش

تعداد لایه‌ها	۱	۲	۳	۴	۵	۶
R2	۰,۹۳۵۶	۰,۹۴۱۲	۰,۹۴۸۲	۰,۹۵۱۲	۰,۹۵۵۶	۰,۹۵۶۸
MSE	۰,۰۰۰۳۱	۰,۰۰۰۲۸	۰,۰۰۰۲۶	۰,۰۰۰۲۵	۰,۰۰۰۲۳	۰,۰۰۰۲۲

اولین گام در ایجاد مدل شبکه عصبی تعیین یک الگوریتم آموزشی برای استفاده است زیرا با استفاده از همین داده‌های آموزشی شبکه شروع به پیش‌بینی مدل پارامترهای مورد نظر می‌کند.

در این تحقیق از شبکه عصبی پیش‌خور چند لایه استفاده شده است. با استفاده از این روش می‌توان یک شبکه را بر روی یک مجموعه مشترک از زوج‌های ورودی/خروجی آموزش دهد و نتایج خوبی بدون آموزش شبکه بر روی همه زوج‌های ورودی/خروجی ممکن داشته باشند.

در جدول ۲ همان‌طور که مشاهده می‌شود می‌توان به این نتیجه رسید که با افزایش تعداد لایه‌های پنهان مقدار دقت مدل (R^2) افزایش و مقدار تابع زیان میانگین مربعات (MSE) کاهش می‌یابد.

۵. نتیجه‌گیری

در این مطالعه مدل یادگیری ماشین برای توسعه مدلی برای تخمین متغیرهای خروجی فرآیند یک واحد شیرین سازی گاز طبیعی صنعتی به کار گرفته شده است. مدل توسعه‌یافته با داده‌های عملیاتی فرآیند پالایشگاه گاز طبیعی در مرکز ایران مورد ارزیابی قرار گرفته است. مجموعه‌ای از ۸ داده ورودی / خروجی کارخانه که هرکدام شامل ۱۸۰ داده هستند مورد استفاده قرارگرفته‌اند. نتایج آزمایش از مدل مبتنی بر شبکه عصبی مصنوعی نشان داد که انطباق خوبی با داده‌های عملیاتی کارخانه دارد. حداقل ضریب همبستگی مربع محاسبه‌شده برای متغیرهای فرآیند برآورد شده ۰/۹۵ است.

مراجع

[1]. de Koeijer, Gelein, and Even Solbraa. "High pressure gas sweetening with amines for reducing CO_2 emissions." In Greenhouse Gas Control Technologies 7, pp. 1147-1152. Elsevier Science Ltd, 2005.

[2]. Park, Sungyoul, Jongsup Leel, Byoungmoo Min, Kyungryong Jang, and Heemoon Eum. "Absorption rates of CO_2 into aqueous mixtures of MDEA (methyldiethanolamine) and HMDA (hexamethylenediamine)." In Greenhouse Gas Control Technologies 7, pp. 1901-1905. Elsevier Science Ltd, 2005.

[3]. Øi, Lars Erik, Terje Bråthen, Christian Berg, Sven Ketil Brekne, Marius Flatin, Ronny Johnsen, Iselin Grauer Moen, and Erik Thomassen. "Optimization of configurations for amine based CO_2 absorption using Aspen HYSYS." Energy Procedia 51 (2014): 224-233

[4]. Khan, Mohd. Ehmer and Farmeena Khan. “A Comparative Study of White Box, Black Box and Grey Box Testing Techniques.” International Journal of Advanced Computer Science and Applications 3 (2012): 12-15.

[5]. Alardhi, Saja Mohsen, Thaer Al-Jadir, Ahmed Mudheher Hasan, Alaa Abdulhady Jaber, and Laith Majeed Al Saedi. "Design of Artificial Neural Network for Prediction of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide Concentrations in a Natural Gas Sweetening Plant." Ecol. Eng 2 (2023): 55-66.

Prediction of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide Concentration in Gas Sweetening Plant by Developing Artificial Neural Network Model

Amir Hossein Rahaei[1*], Mohammad Ali Aroon[2], saeid Shokri [3], Hossein aboalghasemi [4]

1. Student, College of Engineering, Caspian Faculty of Engineering, University of Tehran, Gilan, Iran
2. Associate Professor, College of Engineering, Caspian Faculty of Engineering, University of Tehran, Gilan, Iran
3. Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran
4. Professor, College of Engineering, College of Chemical Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: amir.rahaei@ut.ac.ir

ABSTRACT:

Gas sweetening is an essential step in gas treatment processes for environmental and safety concerns. One of the most widely used and well-known solvents for gas sweetening is methyl diethanolamine (MDEA). One of the most important criteria for measuring the effectiveness of gas treatment units is the amount of acid gas treated with MDEA solution. In this study, artificial neural network (ANN) method was used to predict hydrogen sulfide and carbon dioxide This model was built using the data set collected from a gas sweetening unit in the center of Iran, which was collected over a period of six months, and was used as input to the neural network. The data includes hydrogen sulfide and carbon dioxide concentration, inlet gas flow rate, gas temperature, pressure and inlet amine temperature. The designed ANN model showed good accuracy in modeling the process under investigation. The test results show a high coefficient of determination (R^2) more than 0.95.

Keywords: *Artificial Intelligence, Artificial neural networks, Gas sweetening plant, MDEA*

عصر نفت و گاز ۴,۰: بررسی هوشمند سازی، کاربردها و چشم‌انداز سیستماتیک

علی‌اصغر روحانی[1]*، رضوان محمدآبادی[2]

۱ .عضو هیئت علمی پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده توسعه فناوری‌های پالایش، تهران، ایران
۲. پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده توسعه فناوری‌های پالایش، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: rohaniaa@ripi.ir

چکیده:

اخیراً با توسعه صنعت ۴,۰[1]، نفت و گاز ۴,۰[2] نیز در دستور کار قرار گرفته است. برخی از شرکت‌ها و کارشناسان معتقدند که نفت و گاز ۴,۰ می‌تواند وضعیت موجود صنعت نفت و گاز را به‌طور کامل تغییر دهد زیرا دیجیتالی شدن و هوشمند سازی صنعت نفت و گاز را متحول می‌کند. دیجیتالی شدن می‌تواند به میزان قابل‌توجهی بهره‌وری را افزایش دهد، در زمان صرفه‌جویی کند و سیستم را ایمن‌تر کند.

علاوه بر این، این تحقیق سناریوهای کاربردی معمول زنجیره صنعت نفت و گاز (بالادست، میان دست و پایین‌دست) را از طریق مثال‌هایی مانند میدان نفتی هوشمند، خط لوله هوشمند و پالایشگاه هوشمند تحلیل می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که ماهیت نفت و گاز ۴,۰، یک سیستم مبتنی بر داده و دیجیتالی شدن بالا است. همچنین در این تحقیق فرصت‌ها و مشکلاتی که ممکن است در آینده در عصر نفت و گاز ۴,۰ ایجاد گردد، تحلیل می‌شود. درنهایت، توصیه‌های مربوط به راهبرد دیجیتالی شدن در صنعت نفت پیشنهاد شده است.

پژوهشگاه صنعت نفت در زمینه‌های تحول دیجیتال در صنعت نفت پیشگام بوده و پروژه‌های متعددی را نظیر بهینه‌سازی هم‌زمان فرایند (RTO[3])، سیستم نشت‌یابی هوشمند، سنسور مجازی[4] و چاه هوشمند[5] انجام داده است.

واژه‌های کلیدی: نفت و گاز ۴,۰، کلان داده، دیجیتالی شدن، اینترنت اشیاء صنعتی، هوشمند سازی

---

* Corresponding author: دکترای مهندسی شیمی، رئیس کارگروه تحول دیجیتال پردیس پایین دستی

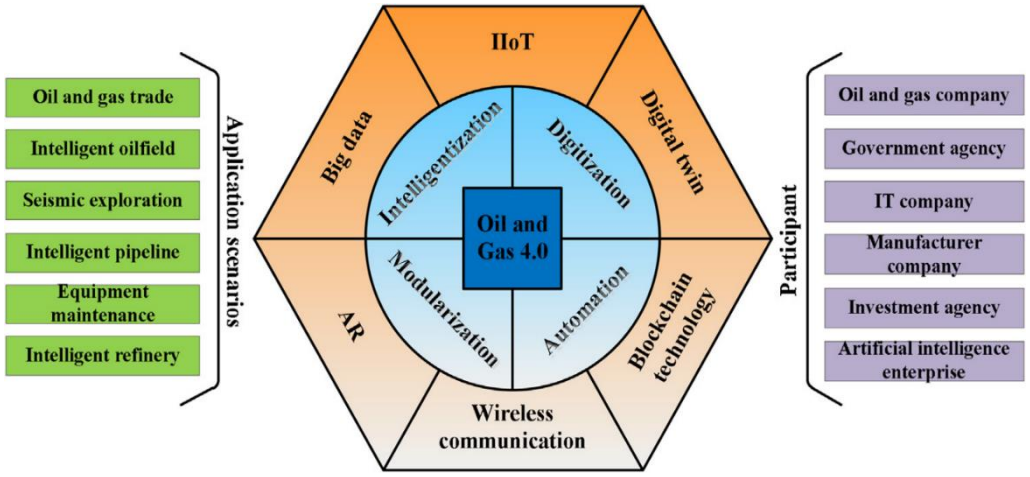
[1] Industry 4.0
[2] Oil and Gas 4.0
[3] Real Time Optimization
[4] Soft sensor
[5] Smart well

۱. مقدمه

حدود ۴۰ درصد ارتباطات در جهان، ارتباط میانDataها است و ماشین‌ها باهم تعامل دارند. با عمومی شدن و تجاری شدن محاسبات کوانتومی، سرعت کار در پزشکی، مهندسی، کشاورزی و بازارهای مالی، به‌صورت غیرقابل تصوری تصاعدی خواهند بود. در آینده‌ای نه‌چندان دور، تبادلات دیجیتالی به‌مراتب وسیع‌تر از تبادل کالا خواهد شد. هوش مصنوعی جای بسیاری از کارهایی که پزشکان امروز انجام می‌دهند را خواهد گرفت.

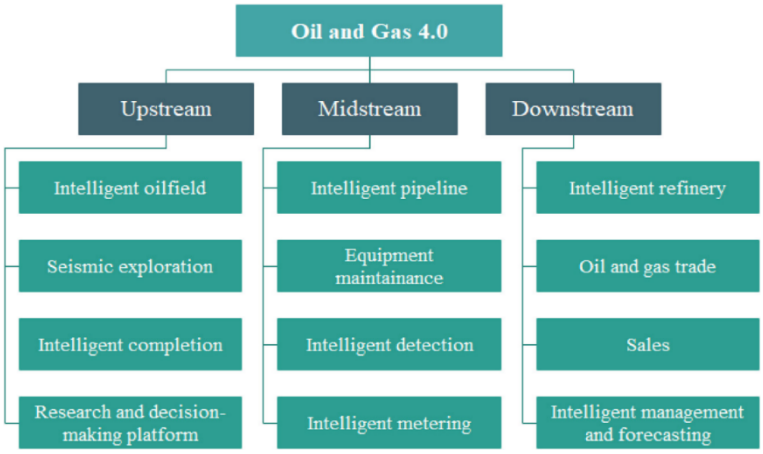
رابطه میان تولیدکننده خودرو و مصرف‌کننده آن از حالت یک‌طرفه و خطی به رابطه دَوَرانی و تعامل دائمی میان تولیدکننده و مصرف‌کننده بر بستر ابر (Cloud) انجام خواهد شد.

ویژگی ویژه نفت و گاز ۴,۰ این است که دیگر محدود به یک صنعت نیست، بلکه یک صنعت جامع است که شامل فناوری‌های متنوعی است و نیازمند مشارکت شرکت‌ها یا مؤسسات مختلف. اکوسیستم نفت و گاز ۴,۰ در شکل ۱ نشان داده‌شده است.



شکل ۱. اکوسیستم نفت و گاز ۴,۰ [۱]

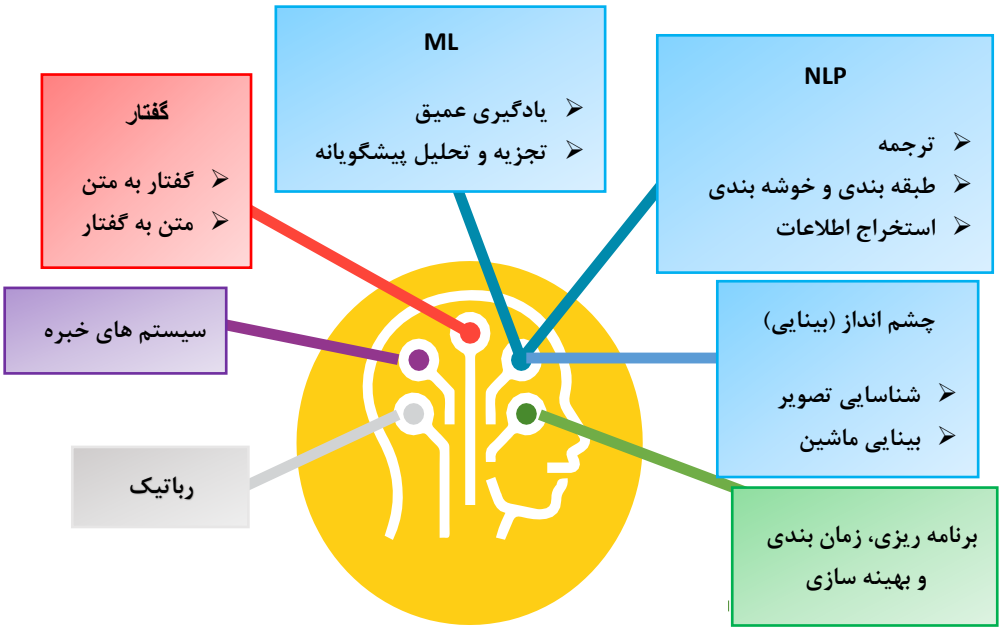
زنجیره صنعت نفت و گاز را می‌توان به بالادستی، میان دستی و پایین‌دستی تقسیم کرد. بالادست عمدتاً شامل اکتشاف و توسعه نفت و گاز است. بخش میان دستی عمدتاً به حمل و نقل از راه دور نفت و گاز اشاره دارد و پایین‌دست پالایش و فروش فرآورده‌های نفت و گاز است. در کل سیستم نفت و گاز، برخی از سناریوها با پتانسیل کاربردی ارزشمند در زمینه عصر نفت و گاز ۴,۰ در شکل ۲ نشان داده شده است [۲].



شکل ۲. سناریوهایی با پتانسیل کاربر ارزشمند در زمینه عصر نفت و گاز ۴,۰.

۲. هوشمند سازی[1]

هوش مصنوعی مجموعه‌ای از فناوری‌هایی است که شامل ML[2]، پردازش زبان طبیعی (NLP[3]) و روباتیک است که به ماشین‌ها اجازه می‌دهد تا داده‌ها را حس کنند، تفسیر کنند، عمل کنند و یاد بگیرند تا به تصمیم‌گیری کمک کنند. هوش مصنوعی رابطه بین افراد و ماشین‌ها را مختل و متحول و دگرگون می‌کند و باعث بهره‌وری بیشتر در کسب‌وکارها می‌شود (شکل ۳).



شکل ۳. کاربردهای هوش مصنوعی

هوشمند سازی روند کلی توسعه علم و فناوری در جهان امروز است و قطعاً صنعت نفت و گاز را تحت تأثیر قرار داده و منافع عظیمی را به همراه خواهد داشت. به دیجیتالی کردن کار خسته‌کننده و هدایت کار اشاره دارد تا انرژی مورد نیاز مردم به حداقل برسد. هوشمند سازی هدف نهایی نفت و گاز ۴.۰ است که به کنترل محدود نمی‌شود بلکه می‌تواند موارد جدیدی ایجاد و بر اساس یادگیری عمیق تطبیق دهد. در حال حاضر، هوشمندی صنعت نفت و گاز هنوز در مرحله بسیار نابالغ است و تحقیقات بر روی پالایشگاه‌های هوشمند، خطوط لوله هوشمند، میادین نفتی هوشمند و حفاری هوشمند متمرکز است. هوشمند سازی می‌تواند کارایی را تا حد زیادی افزایش دهد و در عین حال هزینه‌های نیروی کار را کاهش دهد. از آمارهای موجود، میادین نفتی هوشمند می‌توانند تولید را بین ۲ تا ۸ درصد و بازیابی ۲ تا ۶ درصد افزایش دهند، پالایشگاه‌های هوشمند به‌طور خودکار بیش از ۹۵ درصد داده‌های تولید را جمع‌آوری کرده و بهره‌وری نیروی کار را بیش از ۱۰ درصد افزایش می‌دهند در حالی که هوشمند سازی خطوط لوله، مدیریت چرخه عمر خط لوله را محقق خواهد کرد [۳].

[1] Intelligentization
[2] Machine learning
[3] Natural Language Processing

۳. سناریوهای کاربردی

این بخش تغییراتی را که «نفت و گاز ۴,۰» ممکن است در پیوندهای مختلف از طریق مثال‌هایی برای صنعت به ارمغان بیاورد، تحلیل می‌کند (جدول ۱).

جدول ۱. نمونه‌هایی از سناریوهای کاربردی برای فناوری‌های اصلی در نفت و گاز ۴,۰.

Element	Application scenario	Related technologies	Example
Upstream	Seismicexploration Intelligent oilfield	Bigdata IIoT,wireless communication technology, big data	Sinopec's "π-Frame "BP's "Field of the Future"
Midstream	Intelligent pipelineEquipment maintenance	Big data, IIoT Digital twin, AR, wearable device	GE and Accenture's "Intelligent Pipeline Solution" Floating production storage and offloading (FPSO) ship
Downstream	Intelligent refinery Oil and gas trade	Digital twin, IIoT, big data Blockchain technology	Sinopec Jiujiang Company's intelligent refinery Liquified natural gas (LNG) trade

۱.۳. بالادستی

۱.۱.۳. اکتشاف لرزه‌نگاری[1]

در اکتشاف نفت و گاز، اکتشاف لرزه‌ای مهم‌ترین و مؤثرترین روش است. از امواج لرزه‌ای برانگیخته مصنوعی برای تجزیه‌وتحلیل قوانین انتشار امواج لرزه‌ای در زمین استفاده می‌کنند و درنتیجه منابع زیرزمینی نفت و گاز را تعیین می‌کند. اکتشاف لرزه‌ای مستلزم کسب داده‌های لرزه‌ای، پردازش داده‌ها و تفسیر داده‌ها و درنهایت برای دستیابی به اطلاعات زمین‌شناسی است. از آنجایی که اکتشاف لرزه‌ای شامل انواع مختلفی از داده‌ها، مانند داده‌های شکل موج لرزه‌ای و داده‌های توپوگرافی است و هر نوع داده را می‌توان با داده‌های ساختاری، نیمه‌سازه‌ای و غیرسازه‌ای تقسیم‌بندی کرد، اکتشاف لرزه‌ای دارای ویژگی‌های کلان داده آشکار است. همچنین بین داده‌های اکتشاف لرزه‌ای در مناطق مشابه همبستگی قوی وجود دارد و ارزش تک داده‌ها پایین است؛ بنابراین، فناوری کلان داده دارای چشم‌اندازهای کاربردی عالی در ایمن‌سازی داده‌های کامل، منظم و متمرکز است [۴].

۲.۱.۳. میدان نفتی هوشمند[2]

هیچ تعریف واحدی از «میدان نفتی هوشمند» وجود ندارد، اما در اصل، میادین نفتی هوشمند، توسعه هماهنگ ایجاد میدان نفت و گاز، معدن، تولید، تصمیم‌گیری و کاربردهای فناوری اطلاعات مدرن را امکان‌پذیر می‌سازد. از نقطه‌نظر کاربرد، میدان نفتی هوشمند از میدان نفتی دیجیتال (DOF[3]) پیشرفته‌تر است، زیرا میدان نفتی هوشمند نه‌تنها جایگزین کارهای تکراری انسان می‌شود، بلکه کار تجزیه و تحلیل افراد را نیز جایگزین می‌کند، یعنی فرآیند ایجاد دانش است. در سال ۲۰۱۷، تحت هدایت تئوری مدیریت، با تجارت نفت و گاز به‌عنوان هسته و فناوری اطلاعات به‌عنوان ابزار، این طرح کلی چارچوب میدان نفتی هوشمند

[1] Seismic exploration
[2] Intelligent oilfield
[3] Digital Oil Field

را ارائه کرد، همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که اجرای میدان نفتی هوشمند نیازمند کار مشترک لایه سرویس، لایه کاربردی، لایه پلت فرم، لایه منبع، لایه انتقال و لایه ادراکی است [۵].

جدول۲. طرح کلی چارچوب میدان نفتی هوشمند

<table>
<tr><td rowspan="10">Software-as-a-service</td><td rowspan="2">Service layer</td><td colspan="6">Service provider layer</td></tr>
<tr><td>User management</td><td>Customer service management</td><td>4A management</td><td>SLA management</td><td>Billing management</td><td>Business continuity planning</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Application layer</td><td>Performance appraisal</td><td>Business analysis and strategic decision</td><td>Production warning and emergency command</td><td>Well position demonstration and exploration decision</td><td colspan="2">Scheme demonstration and development decision</td></tr>
<tr><td colspan="6">Decision support platform</td></tr>
<tr><td colspan="2">Business management platform</td><td colspan="2">Production management platform</td><td colspan="2">Collaborative research platform</td></tr>
<tr><td colspan="6"></td></tr>
<tr><td rowspan="4">Platform-as-a-service</td><td rowspan="4">Platform layer</td><td colspan="6">Open shared public service platform</td></tr>
<tr><td colspan="6">Unified platform for operation and maintenance and information security management</td></tr>
<tr><td colspan="2">Business management support platform</td><td colspan="2">Production management support platform</td><td colspan="2">Collaborative research support platform</td></tr>
<tr><td colspan="6">Geographic information public service platform</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Infrastructure-as- a-service</td><td rowspan="2">Resource layer</td><td colspan="2">Business management database</td><td colspan="2">Production management database</td><td colspan="2">Collaborative research database</td></tr>
<tr><td colspan="6">Cloud data center</td></tr>
<tr><td>Transmission layer</td><td colspan="6">Core transmission network</td></tr>
<tr><td></td><td>Perceptual layer</td><td colspan="3">Broadband network</td><td colspan="3">Wireless mobile network</td></tr>
<tr><td colspan="8">Full coverage of the perceived network</td></tr>
</table>

۲.۳. میان دستی

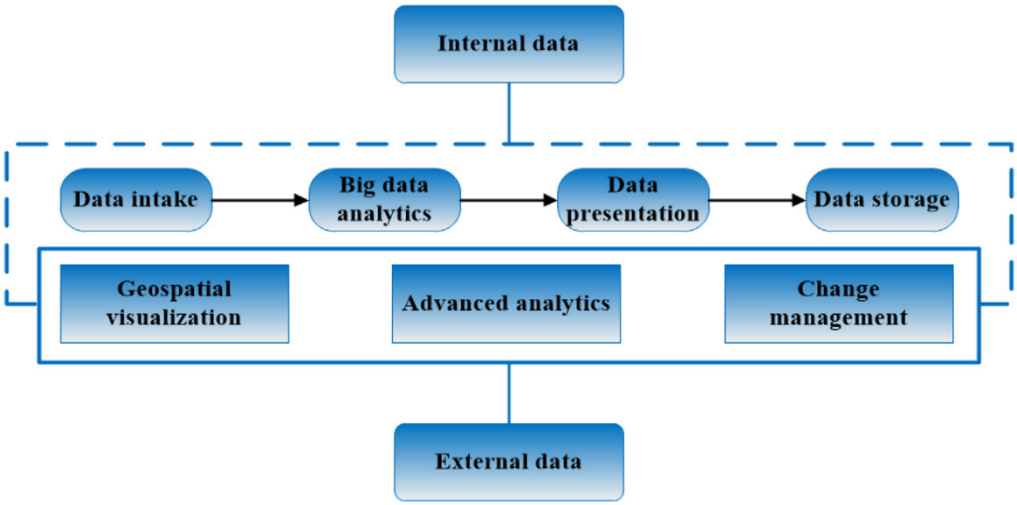
۱.۲.۳. خط لوله هوشمند

این خط لوله مهم‌ترین حامل برای حمل و نقل نفت و گاز است، در حال حاضر دو میلیون مایل خط لوله در سراسر جهان وجود دارد و طول آن ۳ تا ۴ درصد در سال افزایش می‌یابد. به دلیل مسافت زیاد و گذر از بخش‌های مختلف پیچیده، چالش‌های زیادی در مدیریت به‌ویژه مدیریت ایمنی دارد. اگر حادثه‌ای در خط لوله رخ دهد، یافتن سریع و تعمیر آن دشوار است.

در حال حاضر فناوری اطلاعات به‌سرعت در حال پیشرفت است، خطوط لوله نفت و گاز وارد مرحله خطوط لوله دیجیتال شده است. خط لوله دیجیتال به فناوری ارتباطات و سنجش از دور توجه دارد و اکنون خط لوله دیجیتال به سمت خط لوله هوشمند درحال‌توسعه است. خط لوله هوشمند یک سیستم یکپارچه است که فناوری‌هایی مانند اینترنت اشیا، رایانش ابری، تجزیه و تحلیل کلان داده، اتوماسیون و کنترل هوشمند را با خطوط لوله بر اساس داده‌های چرخه عمر خطوط لوله و محیط اطراف یکپارچه می‌کند، قابل مشاهده، کنترل و سازگار است. طبق آمار، ۸۷ درصد از شرکت‌های نفت و گاز معتقدند که تجزیه و تحلیل کلان داده مهم‌ترین فناوری است زیرا تخمین زده می‌شود که هر ۸۰۰۰ کیلومتر خط لوله هر ۱۰ سال حدود ۲۷ مگابایت اطلاعات در مورد سلامت دارایی‌ها و عملیات جمع‌آوری می‌کند. آن‌ها می‌توانند از این نوع اطلاعات برای انجام تعمیر و نگهداری چرخه عمر خط لوله استفاده کنند. در سال ۲۰۱۴، GE و Accenture به‌طور مشترک اولین «راه‌حل هوشمند خط لوله» را در جهان راه‌اندازی کردند، همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، این پلت فرم می‌تواند چالش‌های پیاده‌سازی خط لوله هوشمند را حل کند: ترکیب داده‌ها، تجسم داده‌ها و تغییر فرآیند کسب و کار، به‌طوری که مدیریت ریسک در زمان

واقعی، آب و هوا و تجزیه و تحلیل عوامل خارجی را تحقق بخشد. در ژانویه ۲۰۱۶، گروه لوله کلمبیا اولین شرکتی بود که «راه‌حل هوشمند خط لوله» را انجام داد. در حال حاضر، گروه خط لوله کلمبیا بیش از ۱۵۰۰۰ مایل از خطوط لوله بین ایالتی را تحت نظارت در زمان واقعی دارد. داده‌های متعدد ازجمله سیستم اطلاعات جغرافیایی، سیستم مدیریت کار، سیستم یک تماس و حتی داده‌های سازمان‌هایی مانند سازمان زمین‌شناسی ایالات‌متحده را ادغام می‌کند و امکان نظارت بر تهدید خط لوله، مدیریت ریسک و آگاهی از زمینه را فراهم می‌کند[۱] . ضمناً پژوهشگاه صنعت نفت در این زمینه پروژه‌های تحقیقاتی و پایلوتی متعددی را بر مبنای الگوریتم RTTM انجام داده است.

شکل ۴. سیستم راه‌حل هوشمند خط لوله [۶]



۲.۲.۳. تعمیر و نگهداری تجهیزات[1]

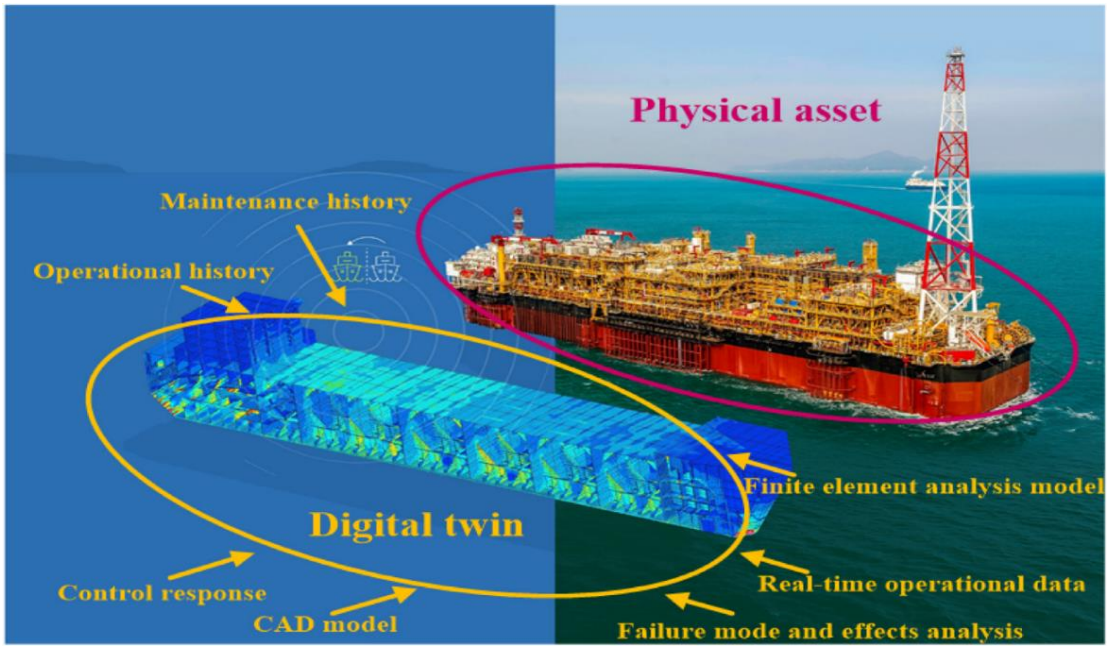
پمپ‌ها و کمپرسورها مهم‌ترین تجهیزات در حمل و نقل نفت و گاز هستند که برای تأمین انرژی منابع نفت و گاز در مسافت‌های طولانی مورداستفاده قرار می‌گیرند. طبق گزارش وزارت انرژی ایالات‌متحده، سیستم‌های پمپ نزدیک به ۲۰ درصد از مصرف انرژی موتور جهانی را تشکیل می‌دهند [۷]. به دلیل قیمت بالای پمپ‌ها و کمپرسورها و تعیین می‌کند که آیا خطوط لوله نفت و گاز می‌توانند به‌طور عادی کار کنند یا خیر، بسیاری از تولیدکنندگان نفت و گاز استفاده از فناوری دوقلوی دیجیتال را برای تشخیص خطا و تشخیص الگوی خرابی در نظر می‌گیرند. با ساخت دوقلوهای دیجیتال پمپ و کمپرسور، شرکت‌های نفت و گاز می‌توانند نشانه‌های اولیه خرابی را از قبل شناسایی کنند و آن‌ها را قادر می‌سازد تا اقدامات تعمیر و نگهداری را زودتر انجام دهند که به آن‌ها امکان می‌دهد در هزینه‌های بیشتری صرفه‌جویی کنند، زیرا تعمیر پس از خرابی همیشه گران‌تر از تعمیر و نگهداری است.

به‌طور مشابه، دوقلوی دیجیتال همچنین می‌تواند در سایر تأسیسات تولیدی مانند FPSO (یک مرکز تولید و ذخیره‌سازی سیار فراساحلی که یکی از روش‌های اصلی پردازش و ذخیره‌سازی نفت و گاز دریایی است) استفاده شود. در سال ۲۰۱۸، شل و آکسلوس یک برنامه دو ساله دیجیتالی را امضا کردند که به ارتقای مدیریت یکپارچگی دارایی در بخش انرژی فراساحل، با یک مدل شبیه‌سازی سلامت دیجیتال دقیق برای تجزیه و تحلیل یکپارچگی دارایی به روشی دقیق‌تر اختصاص داشت. ثانیاً، این مدل با حسگرها ترکیب می‌شود تا نظارت در زمان واقعی سلامت دارایی را امکان‌پذیر کند. یک نمودار دیجیتال دوقلوی یک FPSO[2] در شکل ۶ نشان داده شده است. پلت فرم می‌تواند نظارت بر دوقلوهای دیجیتال را در زمان واقعی انجام دهد.

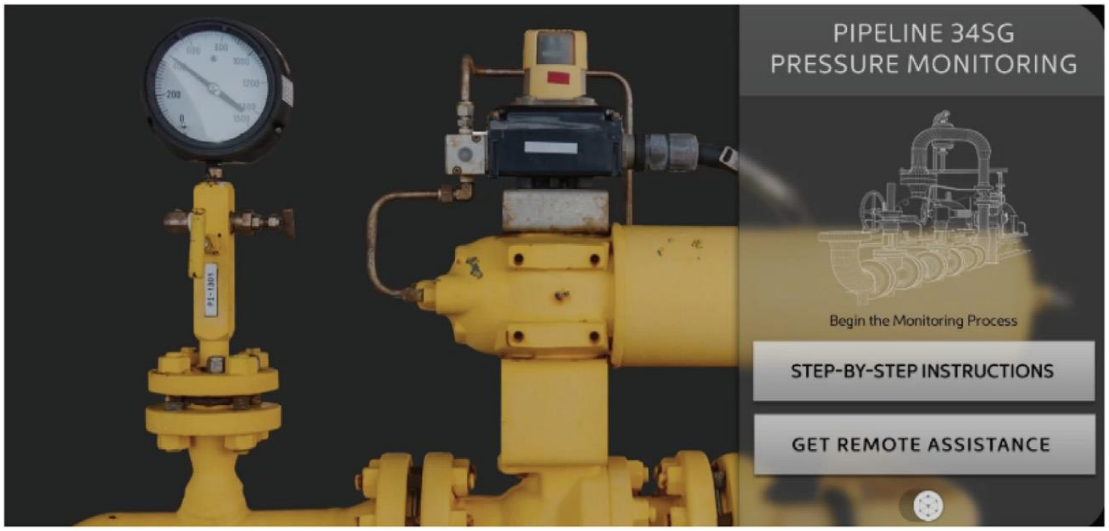
[1] Equipment maintenance
[2] Floating production storage and offloading

در فرآیند تعمیر و نگهداری تجهیزات، علاوه بر دوقلوی دیجیتال می‌تواند در تشخیص تجهیزات کمک کند، از تجهیزات AR و پوشیدنی نیز می‌توان برای آموزش تعمیر و نگهداری تجهیزات مختلف استفاده کرد. نیازی نیست قبل از عمل به کتابچه‌های راهنمای طولانی نگاه کنید، نیازی به یافتن متخصص برای حل مشکلات نیست. شکل ۷ یک راه حل واقعیت افزوده برای تجهیزات نفت و گاز از شرکت RE'FLEKT را نشان می‌دهد که وظایف پیچیده را به چند مرحله تقسیم می‌کند که قابلیت اطمینان عملیاتی را افزایش می‌دهد و ریسک عملیاتی را کاهش می‌دهد.

شکل ۵. نمودار دوقلوی دیجیتال یک FPSO [۱]



شکل ۶. یک راه‌حل AR خط لوله از RE’FLEKT Inc.



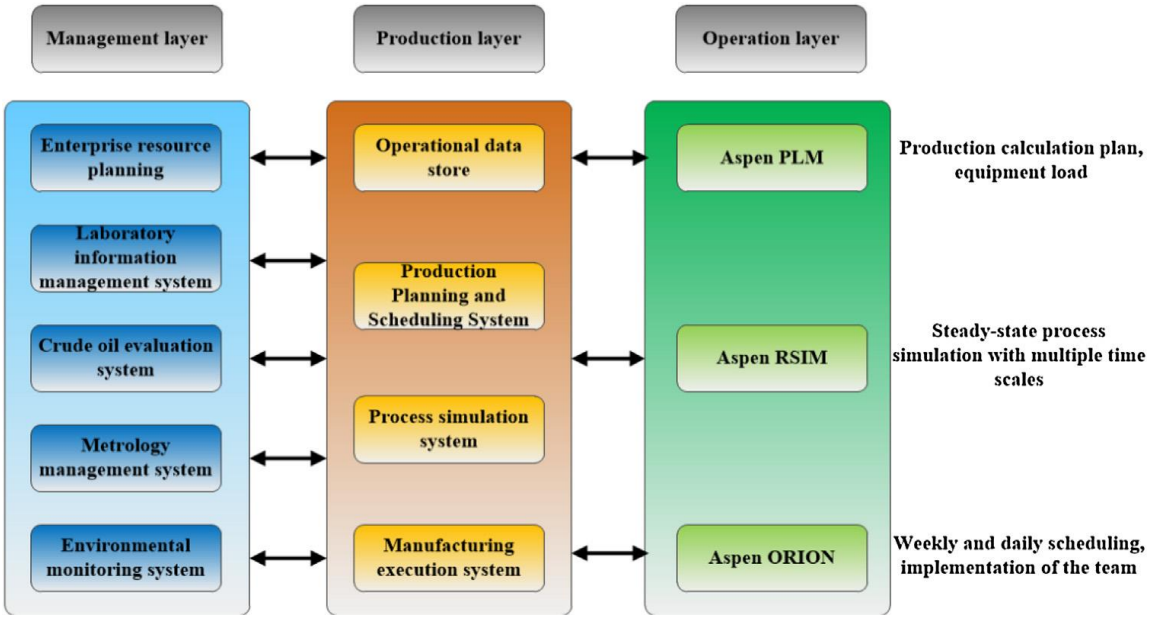
۳.۳. پایین‌دست[1]

۱.۳.۳. پالایشگاه هوشمند[2]

پالایشگاه هوشمند به استفاده از فناوری اینترنت اشیا، کلان داده و فناوری نظارت بر تجهیزات برای تقویت مدیریت اطلاعات و خدمات مبتنی بر پالایشگاه دیجیتال اشاره دارد، این تأکیدات نفت و گاز ۴,۰ است. پالایشگاه هوشمند عمدتاً شامل شش حوزه تجاری اصلی است: کنترل تولید، مدیریت تجهیزات، مدیریت زنجیره تأمین، مدیریت انرژی، مدیریت HSE و تصمیم‌گیری دستیار. از زمانی که پالایشگاه هوشمند مطرح شد، تمرکز کاری شرکت‌های نفت و گاز دو مرحله را طی کرد. مرحله اول ساخت اطلاعات سازمانی را به‌عنوان هسته اول و مرحله دوم تحقیقات و کاربرد فناوری بهینه‌سازی هوشمند را به‌عنوان هسته دوم در نظر می‌گیرد. در پالایشگاه هوشمند ۱,۰، شرکت Sinopec Jiujiang در ابتدا یک چارچوب دیجیتال و هوشمند را شکل داده است، همان‌طور که در شکل ۸ نشان داده شده است. آن‌ها از سیستم مدل‌سازی صنعت فرآیند (PIMS)، برای دستیابی به هماهنگی مدیریت، تولید و عملیات استفاده می‌کنند و به نتایج خاصی دست می‌یابند. در مقایسه با سال ۲۰۱۰، در صورت افزایش ظرفیت فرآوری نفت خام، تعداد کل کارکنان ۱۲ درصد، تعداد تیم‌ها ۱۳ درصد و تعداد عملیات خارجی ۳۵ درصد کاهش یافت [۱, ۸].

پالایشگاه هوشمند هسته دوم در مرحله کاربردی است. بریتیش پترولیوم، اکسون موبیل و سایر شرکت‌ها برنامه‌های کاربردی جزئی را توسعه داده‌اند. این برنامه‌ها را می‌توان به سه دسته تقسیم کرد: بهینه‌سازی تولید، عملیات هوشمند و مدیریت و کنترل انرژی. ازنظر بهینه‌سازی تولید، پالایشگاه Mrtinez شل بهینه‌سازی در زمان واقعی را برای برخی از تأسیسات اصلی اجرا کرد و در دهه ۱۹۹۰ به سود حدود ۱۰ سنت در هر بشکه دست‌یافت. شرکت پتروشیمی سینوپک یانشان بهینه‌سازی در زمان واقعی کارخانه اتیلن این پالایشگاه را با افزایش راندمان سالانه ۳۰ تا ۶۰ میلیون یوان انجام داد. شل ازنظر بهره‌برداری هوشمند، عملیات تأمین نفت و گاز، پالایش و فروش و تولید یکپارچه ۱۷ پالایشگاه در سراسر جهان را باهم به بهینه‌سازی جهانی دست‌یافت. ازنظر مدیریت و کنترل انرژی، والرو یک سیستم بهینه‌سازی خدمات آنلاین را در پالایشگاه هیوستون ایجاد کرد که راندمان حرارتی دیگ بخار را ۰,۶٪ افزایش داد و هزینه گاز سوخت را تا ۱٪ کاهش داد [۸].

شکل ۷. چارچوب دیجیتال هوشمند شرکت Sinopec Jiujiang [۸]

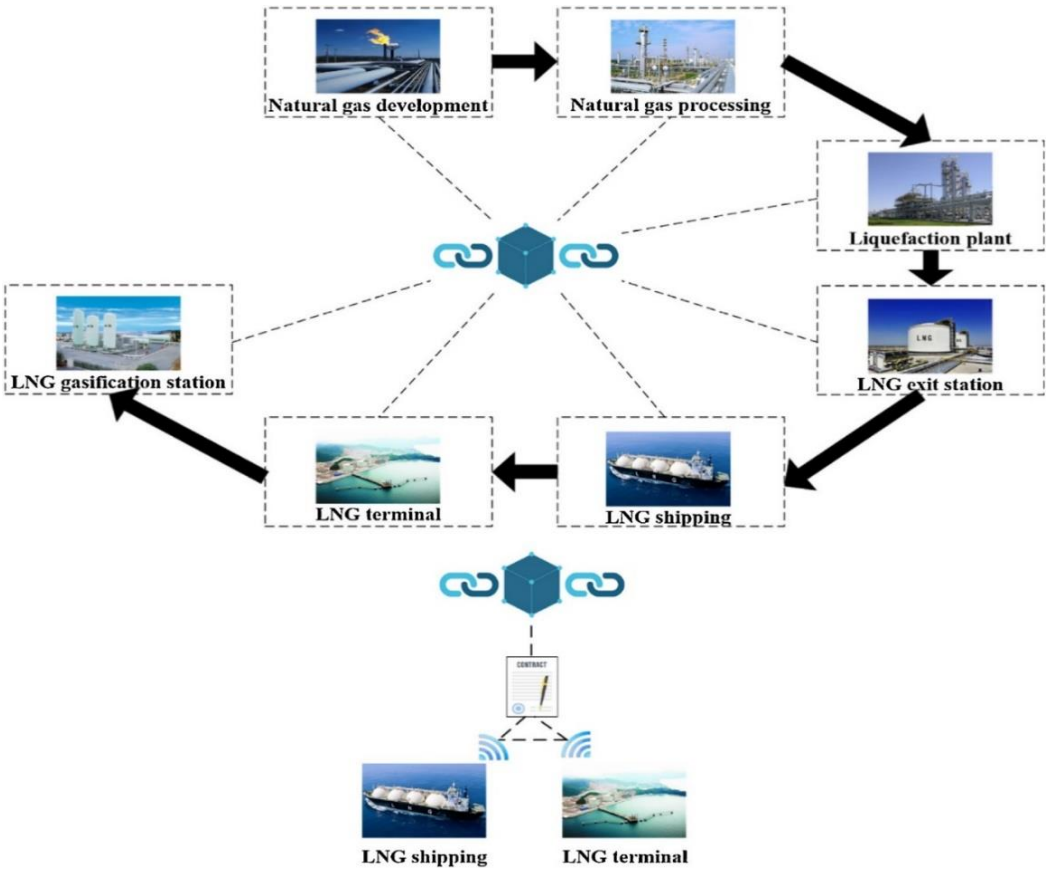


[1] Downstream
[2] Intelligent refinery

۲.۳.۳. فروش

در تجارت جهانی نفت و گاز، بسیاری از محصولات یا تجهیزات نفت و گاز از طریق منابع مختلفی ازجمله تولیدکنندگان، تأمین‌کنندگان، پیمانکاران، پیمانکاران فرعی، پالایشگاه‌های نفت و گاز و خرده‌فروشان ذخیره، سفارش، حمل و نقل و توزیع می‌شوند. زمانی که کالاها از بین بروند، سطح بهره‌وری و تولید کاهش می‌یابد؛ بنابراین در زمینه فروش «نفت و گاز ۴,۰» فناوری بلاک چین پتانسیل بالایی دارد. این نه‌تنها محصولات موجود در زنجیره تأمین نفت و گاز را ردیابی می‌کند، بلکه تجهیزات را در طول چرخه عمر حسابرسی و ردیابی می‌کند و تمام جنبه‌های زنجیره تأمین را شفاف‌تر می‌کند، هزینه‌های لجستیک را کاهش می‌دهد و کارایی عملیاتی را بهبود می‌بخشد [۲]. در سال‌های اخیر، گاز طبیعی مایع (LNG) به جریان اصلی تجارت جهانی گاز طبیعی تبدیل شده است. حمل و نقل واردات و صادرات به دلیل ویژگی‌های دمای پایین آن عمدتاً بر اساس حمل و نقل است. شکل ۹ یک مورد ردیابی برای LNG در زنجیره تأمین را نشان می‌دهد، گاز طبیعی از میدان گاز توسعه یافته و برای تصفیه به یک کارخانه فرآوری گاز طبیعی منتقل می‌شود. سپس برای تولید LNG به یک کارخانه مایع سازی منتقل می‌شود و سپس به ایستگاه خروجی LNG منتقل می‌شود. LNG در ایستگاه خروجی بارگیری می‌شود و وارد فاز حمل و نقل می‌شود. پس از رسیدن به ترمینال LNG در محل مورد نظر، LNG تبخیر شده و وارد فاز کاربرد می‌شود. سیستم بلاک چین تجارت LNG یک سیستم ردیابی اطلاعات قابل ممیزی است زیرا می‌تواند رمزگذاری و تأیید شود. به‌عنوان مثال، از مرحله حمل و نقل LNG تا مرحله پایانه LNG، زمانی که LNG به پایانه LNG می‌رسد، حمل‌کننده اطلاعات امضاء شده را به قرارداد هوشمند ارسال می‌کند، به‌طوری‌که همه افراد در زنجیره بلاک متوجه می‌شوند که LNG به محل مورد نظر رسیده است. از سوی دیگر، هنگامی که تراکنش امضا می‌شود، به‌صورت رمزگذاری‌شده برای گیرنده ارسال می‌شود تا تأیید کند که LNG وارد شده است. در این مرحله، کارکنان پایانه LNG همان قرارداد هوشمند را برای تأیید صادر می‌کنند.

شکل ۸. استفاده از بلاک چین برای ردیابی محصولات زنجیره صنعت LNG [۲]



۴. بحث و گفتگو

بر اساس (مجمع جهانی اقتصاد، ۲۰۲۳)، با توجه به انقلاب دیجیتالی، خروج از دهکده جهانی دیگر غیرقابل تصور و بازگشت‌ناپذیر است. در مقابل، طراحی‌های جدید برای جهانی‌تر شدن[1] در راه است. تقسیم‌بندی کشورها از این به بعد به درصد دیجیتالی شدن جامعه و اقتصاد آن‌ها ارتباط پیدا خواهد کرد. در این مسیر، چین، آمریکا، هند، آسیای شرقی، اروپا و کشورهای عربی حوزه خلیج‌فارس به ترتیب دیجیتالی‌ترین مناطق جهان هستند. در این بخش، برخی از موضوعات کلیدی در نفت و گاز ۴,۰ مانند: فرصت‌ها، مشکلات، روندهای آینده و استراتژی‌ها را موردبحث قرار می‌دهیم.

۱.۴. فرصت‌ها، مشکلات و روند آینده

صنعت نفت و گاز به‌عنوان رهبر صنعت انرژی سنتی، در حال حاضر در یک دوره گذار دشوار قرار دارد؛ بنابراین، با موج «صنعت ۴,۰»، توسعه نفت و گاز ۴,۰ یک روند اجتناب‌ناپذیر است که توسط فرصت‌های مختلف هدایت می‌شود (جدول ۲). از طریق انواع فن‌آوری‌های پیشرفته در نفت و گاز ۴,۰، صنعت نفت و گاز می‌تواند تا حد زیادی کارایی را بهبود بخشد و در هزینه‌ها صرفه‌جویی کند. با این حال، مانند سایر اصلاحات صنعت، در مراحل اولیه مشکلات زیادی وجود دارد. جدول ۳ مشکلات و روندهای آتی دوران نفت و گاز ۴,۰ را فهرست می‌کند.

جدول ۲. فرصت‌ها در عصر نفت و گاز ۴,۰

Content	Main cause
Asset lifecycle management	1. Transformation of asset management method **(big data and IIoT).** 2. Predictive maintenance of assets. **(digital twin)** 3. Tracking the life cycle of asset information. **(blockchain technology)**
Improve operations management	1. The optimization of management mode and optimize decision-making. **(big data)** 2. Break the barrier between operation technology (OT) and information technology (IT). **(IIoT)**
Save costs	1. Highly automated production and operation to reduce labor costs. 2. The adaptive production processes can reduce costs. 3. Reduce third-party intervention in transactions. **(blockchain technology)** 4. Cost management has changed from static management to insight-driven decision-making based on analytical tools.
Improve efficiency	1. The adaptive production process can improve operational efficiency. 2. Reduce third-party intervention and a large amount of paperwork in oil and gas trade. **(blockchain technology)**
Improve production safety	Immersion environment training. **(AR and wearable device)**
Energy saving and environmental protection	Improve production and equipment efficiency, thereby saving energy and environmental protection.

[1] globalization

جدول ۳. مشکلات و روندهای آتی در عصر نفت و گاز ۴,۰.

Difficulties	Future trends
Way of thinking: lack of government guidance, and thus abhorrence of change.	The government will cooperate with enterprises to do propaganda and guidance work.
Adapt to the new market: the application of new technologies requires a certain amount of time to assess, and it takes time to adjust the strategy according to the new environment.	Oil and gas enterprises will take the lead in the pilot work, and after the demonstration, all departments or enterprises will cooperate to complete the transition of reform.
Insufficient funds: Changes in operating models require the replacement of a large number of equipment and systems and require significant capital.	The government will provide corresponding subsidy policies and tax policies to reduce expenses.
Supporting platforms and supporting facilities are not perfect.	More companies (different technologies) will work together to overcome technical challenges.
Technology interaction and integration: In a comprehensive system, the interaction of various technologies may be problematic	More companies (different technologies) will work together to overcome technical challenges.
Lack of interdisciplinary talent: Education pays too much attention to the cultivation of a single major.	Universities offer related comprehensive majors and courses.
Lack of overall planning and standardization.	Oil and gas, computer, automation, and other industries will be interconnected, under the guidance of the government to formulate plans and achieve standardization.

۲.۴. استراتژی‌ها

اگرچه اجرای «نفت و گاز ۴,۰» مشکلات زیادی دارد، اما سرعت آن غیرقابل توقف است. بر اساس چالش‌های ذکر شده در بخش ۴,۱، ما استراتژی‌های مقابله را در دو جنبه پیشنهاد کردیم: آماده‌سازی و عملیات. در فرآیند آماده‌سازی اجرای نفت و گاز ۴,۰، ادغام فناوری‌های مرتبط و تغییر تفکر دشوار است. از این رو راهبردهای زیر را پیشنهاد کردیم:

- دولت‌ها باید بر تدوین اسناد سیاست‌گذاری تمرکز کند تا اهالی صنعت نفت و گاز به مزایای «نفت و گاز ۴,۰» پی ببرند. اگرچه برخی از شرکت‌ها اسناد مربوطه را صادر کرده‌اند، اما همه آن‌ها اقدامات یک‌جانبه در نفت و گاز ۴,۰ هستند. بنابراین در پیگیری باید اسناد سیستماتیک تری صادر شوند.
- دانشگاه‌ها از بعد آموزشی باید به پرورش استعدادهای بین‌رشته‌ای مانند مهندسی نفت، علوم کامپیوتر، مهندسی اطلاعات و مدیریت مهندسی[1] توجه بیشتری داشته باشند.
- شرکت‌های نفت و گاز باید بر ساخت یک پلت فرم داده یکپارچه تمرکز کنند تا امکان ادغام اطلاعات مرتبط در موقعیت‌های مختلف (میادین مختلف نفتی یا محیط‌های زمین‌شناسی) را فراهم کنند تا مقایسه را تسهیل کنند و از تکرار اکتشافات فنی جلوگیری کنند.

[1] Engineering management

- همکاری بیشتر بین شرکتی و ایجاد پلتفرم‌های همکاری بین شرکت‌های نفتی دنیا و شرکت‌های بزرگ فناوری اطلاعات. به‌عنوان مثال، آی بی ام و هواوی به‌طور فعال با شرکت‌های نفت و گاز کار می‌کنند. شرکت Exxon Mobil نیز قراردادی با «دانشگاه ام.آی.تی» برای همیاری در توسعه‌ی روبات‌ها جهت تولید نفت از میادین آب‌های عمیق دارد.

همچنین شرکت‌های Equinor, Shell، Total، Repsol، قراردادهای «رایانش ابری» متنوعی با مایکروسافت، گوگل و آمازون امضا کرده‌اند. در همین راستا شرکت Chevron با مایکروسافت، شرکت Sinopec با هواوی و شرکت Gazprom با یاندکس و شرکت Adnoc امارات با Aveva قراردادهای بزرگ نفتی در زمینه هوش مصنوعی، خطوط لوله هوشمند، تولید هوشمند و غیره دارند.

در فرآیند عملیات، نکته کلیدی حل تعامل فناوری‌های مرتبط است. برای این منظور، ما استراتژی‌های زیر را پیشنهاد می‌کنیم:

- باید به استانداردسازی فناوری‌های مرتبط و استانداردسازی رابط‌ها توجه شود. تمرکز استانداردسازی باید بر مکانیسم‌های همکاری و تبادل اطلاعات باشد.

دولت‌ها همچنین می‌توانند به برخی از آژانس‌های شخص ثالث مانند متوسل شوند. این‌یک اتحاد باز برای بالادست صنعت نفت و گاز فراهم می‌کند و متعهد به توسعه و حفظ استانداردهای داده است. علاوه بر این، می‌تواند استانداردهای مربوط به «نفت و گاز ۴,۰» را از استانداردهای مربوطه «صنعت ۴,۰» اصلاح کند.

- تمرکز بر جمع‌آوری داده‌ها و تقویت توانایی تشخیص کیفیت داده‌ها و حذف خطاها باید به یکپارچه‌سازی و تجزیه و تحلیل و پالایش خودکار داده‌های چند منبع توجه شود.

مراجع

[1] H. Lu, L. Guo, M. Azimi, and K. Huang, "Oil and Gas 4.0 era: A systematic review and outlook," Computers in Industry, vol. 111, pp. 68-90, 2019.

[2] H. Lu, K. Huang, M. Azimi, and L. Guo, "Blockchain technology in the oil and gas industry: A review of applications, opportunities, challenges, and risks," Ieee Access, vol. 7, pp. 41426-41444, 2019.

[3] Y. Jinhua, Q. Maoxin, H. Hongna, Z. Xu, and G. Xiaoxia, "Intelligence–Oil and gas industrial development trend," in Oil Forum, 2017, vol. 35, no. 6, p. 36 .

[4] T. Stern and J. McBride, "Seismic exploration of continental strike-slip zones," Tectonophysics, vol. 286, no. 1-4, pp. 63-78, 1998.

[5] I. Korovin and M. Tkachenko, "Intelligent oilfield model," Procedia Computer Science, vol. 101, pp. 300-303, 2.۰۱۶

[6] A. Hochstein, E. Horn, and M. Palomino, "Intelligent pipeline solution: leveraging breakthrough industrial internet technologies and Big data analytics for safer, more efficient oil and gas pipeline operations," in 10th Pipeline Technology Conference 2015, 2015: EITEP Institute .

[7] T. Augustyn, "Energy efficiency and savings in pumping systemsΓÇöThe holistic approach," in 2012 Southern African Energy Efficiency Convention (SAEEC), 2012: IEEE, pp. 1-7 .

[8] G. Yan, Y. Weijun, W. Ruqiang, and H .Mingfu, "Present conditions and prospect of ChinaΓÇÖs intelligent refinery technology," in Oil Forum, 2018, vol. 37, no. 3, p. 28 .

Oil and Gas era 4.0: a Review of Intelligentization, Applications and Systematic Outlook

Ali Asghar Rouhani[1*], Rezvan Mohammad Abadi[2]

1. Member of the scientific board of the Oil Industry Research Institute, Refinery Technologies Development Research Institute, Tehran, Iran
2. Oil Industry Research Institute, Refining Technologies Development Research Institute, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: Rohaniaa@ripi.ir

ABSTRACT:

Recently, with the development of Industry 4.0, Oil and Gas 4.0 is also on the agenda. Some companies and experts believe that oil and gas 4.0 can completely change the current state of the oil and gas industry because it will revolutionize the digitalization and intelligentization of the oil and gas industry. Digitization can significantly increase productivity, save time and make the system safer.

In addition, this research analyzes typical application scenarios of the oil and gas industry chain (upstream, midstream, and downstream) through examples such as smart oilfield, smart pipeline, and smart refinery. The results show that the nature of oil and gas 4.0 is a system based on data and high digitalization. Also, in this research, the opportunities and problems that may arise in the future in the age of oil and gas 4.0 are analyzed. Finally, the recommendations related to the digitalization strategy in the oil industry are proposed.

The Oil Industry Research Institute has been a pioneer in the fields of digital transformation in the oil industry and has carried out several projects such as simultaneous process optimization (RTO), smart leak detection system, virtual sensor and smart well.

Keywords: *Oil and gas 4.0, Big data, Digitization, IIOT, Intelligentization*

بررسی صدای منتشر شده جریان‌های آشفته داخلی در دبی‌های مختلف

مهدی رسمی*، محمدعلی فخری، ابراهیم صدیقی، مهرداد تقی‌زاده منظری

آزمایشگاه مکانیک محاسباتی، دانشکده مکانیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: rs.mahdi75@gmail.com

چکیده:

رفتار آکوستیکی جریان سیال وابسته به‌سرعت و ویژگی‌های آشفتگی آن می‌باشد. بررسی این رفتار به درک بهتر همبستگی بین صدای تولیدی و دبی جاری داخل لوله کمک می‌کند. صنایع مختلف از این ویژگی برای دبی سنجی سیال استفاده می‌کنند. در این مقاله با بررسی جریان هوای تراکم پذیر در جریان داخل لوله به بررسی سیگنال آکوستیکی ناشی از جریان پرداختیم. طی یک آزمایش تجربی سیگنال دریافتی ناشی از جریان لوله دریافت شده و پس از پردازش اولیه، آنالیز فوریه فرکانسی سیگنال صورت گرفته است. تحلیل آنالیز فوریه نشان می‌دهد که فرکانس غالب جریان در هر آزمایش با سرعت جریان رابطه‌ی خطی دارد. در ادامه به بررسی جریان دوفازی پرداخته و سیگنال ناشی از آن را بررسی و برای آن نیز همبستگی متناسب با اختلاف فاز دریافتی ارائه شده است.

واژه‌های کلیدی: میدان آکوستیک، جریان‌های آشفته، تحلیل فوریه، جریان دوفازی، همبستگی

۱. مقدمه

اندازه‌گیری دبی حجمی و سرعت متوسط در جریان‌های داخلی تراکم ناپذیر در صنایع مختلف یکی از مهم‌ترین چالش‌های عملیاتی بوده و روش‌های متنوعی با درجه دقت متفاوت برای آن وجود دارد. در این بین یکی از روش‌های منفعل[۱] گوش کردن مستقیم به صدای جریان می‌باشد. تحقیقات مختلفی نیز در این زمینه و ایجاد همبستگی بین صدای جریان و سرعت آن توسط محققان مختلف انجام‌گرفته است. کیم و کیم [۱] یک روش اندازه‌گیری دبی به روش آکوستیک ارائه دادند که در آن سیگنال‌های صدای تولید شده توسط یک بلندگو، به‌وسیله آرایه‌ای[۲] از میکروفن‌های نصب شده روی لوله ردیابی شده و با استفاده از تغییرات عدد موج، دبی محاسبه می‌شود. پونتز و لوپز [۲] با استفاده از سنسورهای پیزوالکتریک[۳] فشارهای نوسانی روی دیواره لوله را با کمک یک سیستم اندازه‌گیری آکوستیک کمربندی[۴] دیابی کرده و دبی جریان را اندازه‌گیری کردند. برای اولین بار نیز در سال ۲۰۰۳ گیسلینگ و لوز [۳] از شرکت سیدرا [۵] یک روش جدید اندازه‌گیری جریان بر مبنای سونار به‌صورت منفعل برای اندازه‌گیری جریان‌های تک‌فاز و دوفاز ارائه کردند. این روش از آرایه‌ای از سنسورهای فرکانس پایین آکوستیک برای شنود و تفسیر میدان فشار غیر پایا استفاده می‌کند. یکی از مهم‌ترین مزیت‌های روش سونار توانایی اندازه‌گیری جریان‌های دوفاز و سه فاز با دقت بالا می‌باشد [۴]. همچنین روش فعال سونار[۶] برای اندازه‌گیری جریان گاز توسط شرکت Expro که با استفاده از یک پالس آشفتگی را رصد می‌کند ارائه گردیده است [۵]. روش همبستگی متقابل [۷] اندازه‌گیری جریان، یکی از روش‌های منفعل می‌باشد که در آن سیگنال زمانی عبوری ساختارهای آشفتگی از دو سنسور، با استفاده از همبستگی ریاضی دو سیگنال دریافتی سرعت متوسط را به دست می‌آورد[۶]. با استفاده از آرایه‌ای از میکروفن‌ها و محاسبه مقیاس طولی انتگرالی توسط روش همبستگی دو نقطه‌ای نیز می‌توان سرعت جابجایی گردابه‌ها را حساب کرد.[۷] با استفاده از روش گفته شده سرعت جابجایی گردابه‌های جریان لایه مرزی را حساب کرده است. همچنین [۸] با استفاده از ارتعاشات دیواره لوله جریان آب و استفاده از شبکه عصبی، تخمینی برای دبی‌های مختلف بر اساس ارتعاشات دریافت شده ارائه کرده است.

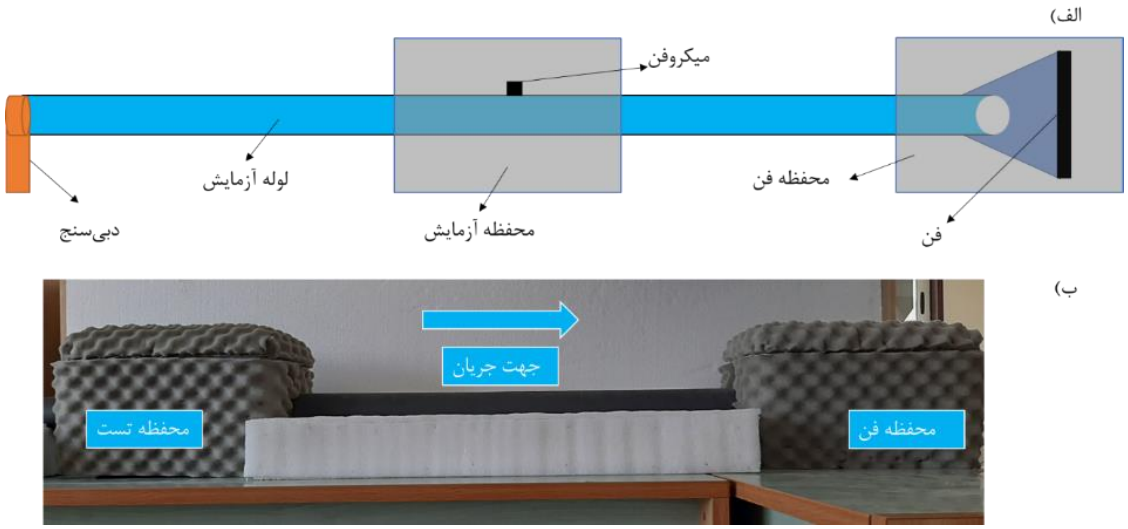
در این مقاله، به بررسی تجربی صدای جریان داخل لوله و مقایسه آن با نتایج تجربی پرداخته و یک همبستگی بین سرعت متوسط و فرکانس غالب صدا ارائه گردیده است. در بخش آخر نیز صدای حاصل از یک جریان دوفازی بررسی شده و یک همبستگی خطی برحسب اختلاف فاز دریافتی برای کسر حجمی‌های مختلف ارائه شده است.

۲. رویکرد تجربی

در این بخش مواد و دستگاه آزمون طراحی شده برای آزمایش تجربی بیان و تشریح شده است. طراحی آزمون برای جریان سیال بر مبنای عدد بی‌بعد رینولدز، تا رینولدز ۳۰۰۰۰ بوده است. بر این اساس یک فن جریان محوری قابل تنظیم درون یک محفظه آکوستیک برای کاهش صدای آن قرار گرفته است. همچنین یک قسمت تست نیز در درون محفظه آکوستیک برای به حداقل رساندن نویز خارجی قرار گرفته است. لوله بکار رفته از نوع پلیکا و در دو قطر ۶ و ۱۰٫۵ سانتی‌متر می‌باشد. برای اندازه‌گیری جریان نیز از یک بادسنج در انتهای لوله استفاده شده است. همچنین برای کاهش نویز و نوسانات ناخواسته، از فن به‌عنوان مکنده استفاده شده است. شکل شماره ۱ نشان‌دهنده این دستگاه آزمون می‌باشد.

---

[1] Passive
[2] Array
[3] Piezoelectric
[4] Clamp-on
[5] Cidra
[6] Active sonar
[7] Cross-Correlation



شکل ۱- الف) طرح واره دستگاه آزمون. ب) تصویر دستگاه آزمون و جهت جریان

برای داده‌برداری صدا از میکروفن‌های خازنی مدل MAX9814 و با برد داده‌برداری ESP32 استفاده شده است. بر روی لوله سوراخ‌هایی هم‌اندازه میکروفن‌ها تعبیه شده که میکروفن دقیقاً بر روی دیواره قرار گیرد و به‌طور مستقیم سیگنال جریان سیال را دریافت کند.

برای بررسی جریان دوفازی نیز از ذرات جامد پلی‌استرین با چگالی $15.146\ kg/m^3$ و قطر متوسط ۱۰ میلی‌متر استفاده شده است. این ذرات در کسر حجمی‌های مختلف به جریان اضافه شده و سیگنال آن‌ها اندازه‌گیری شده است.

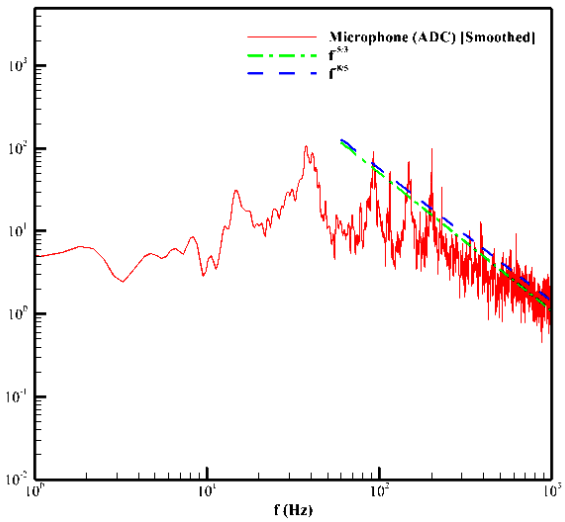
۳. رویکرد عددی

شبیه‌سازی عددی برای یک جریان داخل کانال با عدد رینولدز $Re_\tau = 395$ و ابعاد $2\pi h \times 2h \times \pi h$ و $h = 0.01\ m$ توسط شبیه‌سازی گردابه‌های بزرگ [1] بر اساس مقاله [۹] انجام گرفته است. تعداد شبکه بکار رفته در این شبیه‌سازی ۱۵۰۰۰۰۰ عدد بوده و با استفاده از روش Bounded Central گسسته و حل شده است. هدف از حل جریان کانال، به دست آوردن تخمینی رفتار آکوستیکی آن و مقایسه بی‌بعد با تست‌های تجربی جریان لوله می‌باشد. فشار تراکم‌ناپذیر یا شبه صدا از حل معادلات نویر استوکس تراکم‌ناپذیر به دست آمده و برای فشار تراکم‌پذیر و یا صدای انتشاری، یک معادله موج به‌صورت همبستگی یک‌طرفه با نویر استوکس حل شده است.

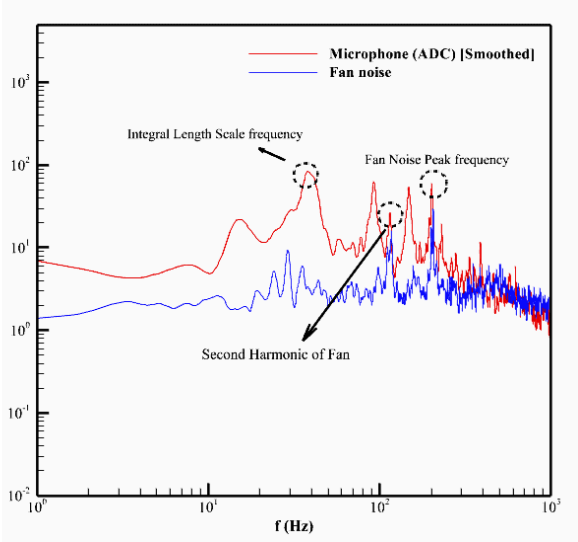
۱،۳. نتایج جریان تک فاز

در این قسمت نتایج به دست آمده از آزمون‌های تجربی و شبیه‌سازی‌ها تشریح و مقایسه شده‌اند. در ابتدا برای یک سرعت مشخص تحلیل فضای فرکانسی سیگنال‌های دریافتی از میکروفن انجام گرفته است. شکل ۲ نشان‌دهنده تحلیل فوریه برای داده‌های میکروفن یا در واقع آبشار انرژی آشفتگی بر روی نوسانات فشار دیوار را نشان می‌دهد. از نمودار مشخص است که قسمتی از انرژی با نرخ ۳/۵- که مربوط به قسمت آشفتگی و بخشی دیگر حدوداً با نرخ ۵/۸- مضمحل می‌شود که مربوط به قسمت آکوستیکی یا تراکم‌پذیری جریان می‌باشد [۱۰].

[1] Large Eddy Simulation



شکل ۲- نحوه رفتار و نرخ اضمحلال سیگنال‌های دریافتی

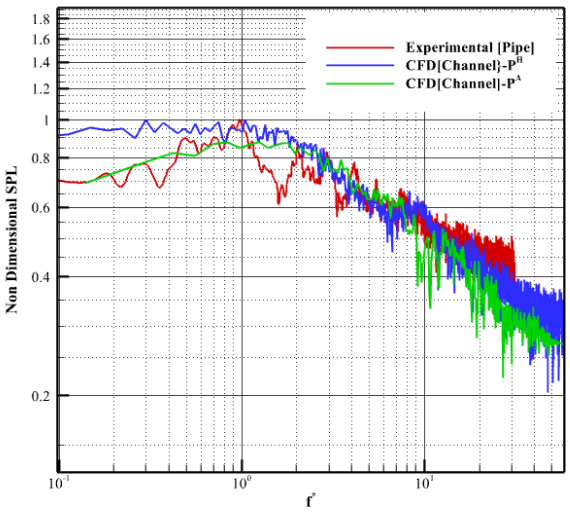


شکل ۳-شناسایی فرکانس‌های غالب جریان و فن

داده‌های دریافت شده ابتدا در نرم‌افزار متلب پیش‌پردازش شده و سپس آنالیز فوریه صورت گرفته است. در برخی فرکانس‌ها، یک مقدار بیشینه‌ای نسبت به فرکانس‌های دیگر مشاهده می‌شود. تحلیل درست این فرکانس‌های غالب کمک شایانی در به دست آوردن نتایج صحیح همبستگی خواهد کرد. از این رو با توجه به شکل ۳، فرکانس غالب مربوط به بیشترین انرژی آشفتگی و ساختارهای انتگرالی می‌باشد. این ساختارها [۱۱] در حدود ۷۰ تا ۸۰ درصد سرعت متوسط جریان را شامل می‌شوند. دومین فرکانس غالب مربوط به فرکانس غالب فن مورد استفاده می‌باشد. برای فهمیدن این موضوع، یک میکروفن دیگر در نزدیکی فن قبل از جریان قرار داده شد و مشخص شد که با اینکه بین فن و قسمت آزمون فیلتر صدا قرار دارد، قسمتی از صدای فن (فرکانس غالب آن) در عبور از سطح مقطع لوله به قسمت آزمون رسیده و در سیگنال‌های دریافتی قسمت آزمون در فرکانس‌های غالب خود تأثیر خواهد داشت. بنابراین شناسایی این فرکانس‌ها و تفکیک آن‌ها از فرکانس‌های جریان الزامی است.

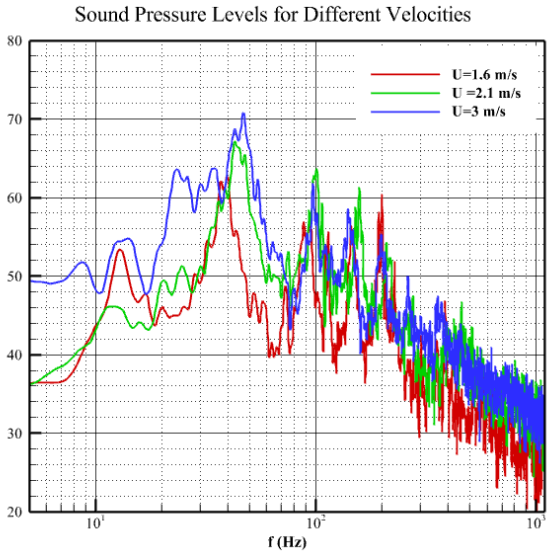
شکل ۴ نمودار بی‌بعد شده برای تست تجربی با سرعت ۳ متر بر ثانیه و شبیه‌سازی عددی جریان کانال در رینولدز ۱۳۰۰۰ می‌باشد. فرکانس و بلندی صدای فشار SPL[1] با استفاده از بیشینه مقدار بی‌بعد شده است. همان‌طور که از شکل مشخص است، رفتار تست تجربی مشابه با رفتار فشار تراکم‌ناپذیر P^H و فشار آکوستیک P^A که به‌صورت تفکیک شده محاسبه شده‌اند می‌باشد. معمولاً نوسانات فشار تراکم‌ناپذیر در فرکانس‌های پایین‌تر غالب بوده و برای فشار تراکم‌پذیر در فرکانس‌های بالاتر از آن اتفاق می‌افتد اما مقدار و مرتبه بزرگی آن بسیار کوچک‌تر از تراکم‌ناپذیر است. لذا فرکانس غالب طیف کلی فشار نشانگر فرکانس بزرگ‌ترین گردابه جریان با بیشترین انرژی آشفتگی است.

[1] Sound Pressure Level

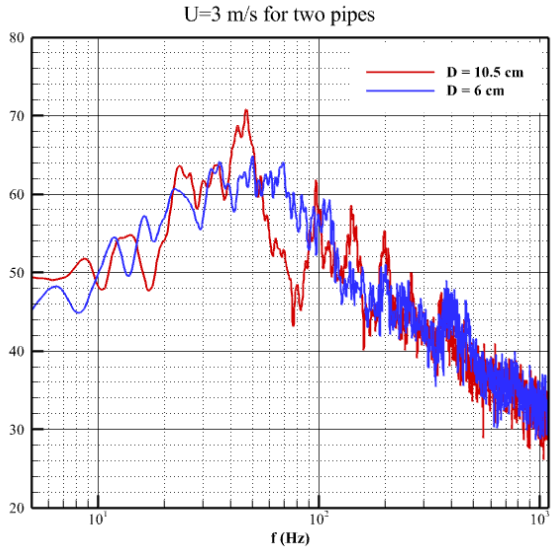


شکل ۴- نمودار بی‌بعد میزان سطح صدا برای تست تجربی با سرعت ۳ متر بر ثانیه در جریان کانال با $Re_\tau = 395$

شکل ۵ نشان‌دهنده‌ی سطح صدا برای سرعت‌های متوسط مختلف می‌باشد. بر اساس این شکل، با افزایش سرعت متوسط یا دبی، فرکانس غالب صدا و سطح صدا نیز افزایش یافته است. در واقع با افزایش سرعت، فرآیند شکستن ساختارهای جریان سریع‌تر بوده و با کوچک‌تر شدن ساختارها، فرکانس ریزش[1] آن‌ها سریع‌تر خواهد بود. سطح میزان صدا نیز رابطه مستقیم با انرژی جنبشی ساختارها دارد. هرچقدر این انرژی بیشتر باشد، میزان صدا نیز بالاتر خواهد بود و انرژی جنبشی با افزایش سرعت افزایش می‌یابد. گرچه می‌توان فقط نوسانات جریان را بدون افزایش سرعت متوسط با تزریق نویز افزایش داد، اما هدف مطالعه حاضر بررسی رابطه افزایش سرعت متوسط با فرکانس غالب با حداقل نویز خارجی می‌باشد. شکل ۶ میزان سطح صدا برای جریان از دو قطر با اندازه‌های متفاوت در یک سرعت متوسط ۳ متر بر ثانیه را نشان می‌دهد. طبق این نمودار، فرکانس غالب تقریباً ثابت مانده ولی میزان صدا کاهش یافته است. می‌توان گفت فرکانس غالب رابطه مستقیم با سرعت جریان دارد.



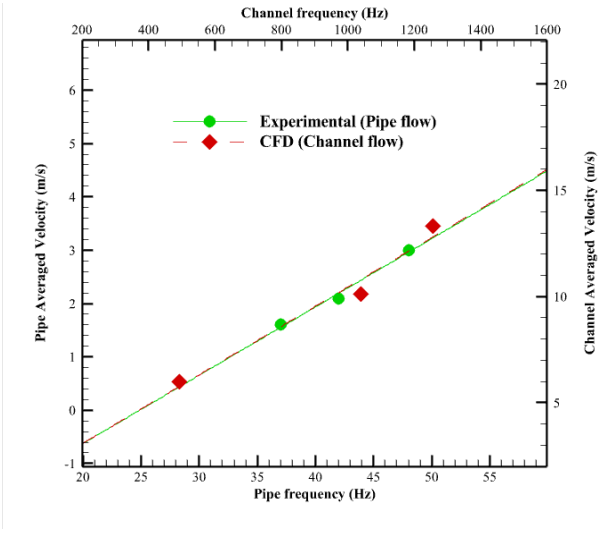
شکل ۵- میزان سطح صدا برای دبی‌های مختلف



شکل ۶- میزان سطح صدا برای دو قطر مختلف در یک سرعت متوسط

[1] Shedding

و درنهایت با توجه به تحلیل‌های فوق، شکل ۷ نشان‌دهنده رابطه¬ی خطی فرکانس غالب صدای جریان با سرعت متوسط می‌باشد. این شکل هم برای تست تجربی و هم برای شبیه‌سازی عددی جریان داخل کانال رسم شده است. رژیم و فیزیک جریان کانال با جریان داخل لوله متفاوت است اما همان رابطه‌ی خطی برای فرکانس غالب و سرعت متوسط برقرار است. همچنین شیب‌خط کشیده شده در شکل نشان‌دهنده‌ی اندازه‌ی گردابه‌ی انتگرالی می‌باشد.



شکل ۷- رابطه خطی بین فرکانس غالب و سرعت متوسط جریان

۲.۳. نتایج تست‌های دوفازی

در این بخش به بیان نتایج به دست آمده از آزمایش دوفازی می‌پردازیم و درنهایت نتایج به دست آمده را بررسی می‌کنیم. در این آزمایش از دو میکروفن بر روی لوله با فاصله حدود ۲ سانتی‌متر استفاده شده است. برای تمامی سرعت‌ها در حدود ۱۰ ثانیه داده برداری صورت گرفته است که ۲۰۰۰۰ سیگنال میانی برای تحلیل انتخاب شده است. دقت زمانی داده برداری برابر با یک میکروثانیه و دقت سیگنال ورودی ثبت شده برابر با ۱ میلی‌ولت است. در پردازش اولیه به کمک فیلتر میانگین متحرک اغتشاشات سیگنال کاهش داده شده است. در مرحله‌ی بعد برای بررسی نتایج، ۵۰۰ داده‌ی میانی به‌صورت تصادفی انتخاب شده و نموداری شامل مجموع دو تابع سینوسی بر داده‌ها برازش می‌شود. درنهایت نتایج حاصل تحلیل شده و رابطه‌ی مورد نظر استخراج می‌شود.

جدول ۱- شرایط و کسر حجمی آزمایش دوفازی

	سرعت هوا m/s	جرم گرانول‌ها g	زمان آزمایش s	دبی حجمی گرانول‌ها $\times 10^{-5}$ $\frac{m^3}{s}$	کسر حجمی گرانول‌ها
آزمایش اول	۲/۹۵	۱۴/۴۷۳	۲۲/۷۶	۴/۱۹۸	۰/۰۰۱۶
آزمایش دوم	۳/۵۰	۱۶/۳۵۹	۱۶/۵	۶/۵۴۶	۰/۰۰۲۲
آزمایش سوم	۴/۰۰	۱۳/۳۵۶	۱۷/۴۷	۵/۰۴۸	۰/۰۰۱۵
آزمایش چهارم	۳/۳۰	۱۸/۵۴۲	۱۴/۴۴	۸/۴۷۸	۰/۰۰۳۰
آزمایش پنجم	۳/۶۸	۱۴/۷۹۱	۱۵/۹۳	۶/۱۳۰	۰/۰۰۱۹
آزمایش ششم	۴/۰۳	۱۰/۵۴۸	۱۵/۱۶	۴/۵۹۴	۰/۰۰۱۳
آزمایش هفتم	۴/۳۰	۱۷/۶۳۰	۱۵/۸۸	۷/۳۳۰	۰/۰۰۲۰
آزمایش هشتم	۳/۸۸	۸/۴۶۸	۱۷/۹۴	۳/۱۱۶	۰/۰۰۰۹

برای برازش دقیق‌تر دو جمله‌ی سینوسی انتخاب شده است تا جمله‌ی دوم از انحرافات ناشی از اغتشاشات سیگنال دریافتی در جمله‌ی اول بکاهد. درحالی که سرعت زاویه‌ای جملات اول برازش شده در آزمایش‌های مختلف در محدودی ۲۶۵ تا ۳۰۰ می‌باشد، جمله‌ی دوم ناشی از انحرافات با توجه به تصادفی و غیرقابل پیش‌بینی بودن اغتشاشات کاملاً بی‌نظم و در محدوده‌ی وسیع‌تری است.

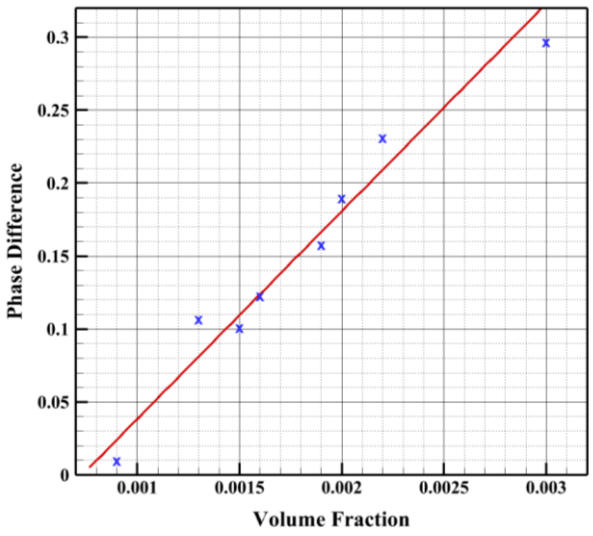
$$y = a_1 \sin(b_1 x + c_1) + a_2 \sin(b_2 x + c_2) \quad (۱)$$

به دلیل جریان سیال داخل لوله، سیگنال صوتی در لوله القا شده و این سیگنال صوتی در حال گذر می‌باشد. این صوت عبوری از لوله بین دو میکروفون موجود در مسیر با توجه به فاصله‌ی دو میکروفون اختلاف فازی خواهند داشت. وجود ذرات فاز دوم باعث تغییر سرعت صوت در جریان می‌شود. این تغییر سرعت درون سیال باعث ایجاد تفاوت در اختلاف فاز بین دو میکروفون با نسبت کسر حجمی مختلف می‌شود.

بررسی اختلاف فازها در کسر حجمی‌های مختلف نشان می‌دهد با افزایش کسر حجمی، اختلاف فاز بین سیگنال دریافتی در دو میکروفون افزایش می‌یابد. رابطه‌ی بین کسر حجمی (f) و اختلاف فاز (ϕ) را می‌توان با رابطه‌ی زیر مدل کرد:

$$\phi = 135.8f - 0.0923 \quad (۲)$$

نمودار مربوط به کسر حجمی و اختلاف فاز در شکل ۸ نشان داده شده است.



شکل ۸- رابطه خطی اختلاف فاز با میزان کسر حجمی

۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه، رفتار آکوستیکی جریان‌های آشفته داخل لوله‌ها بررسی شده و با نتایج شبیه‌سازی مقایسه شده است و درنهایت با توجه به الگوی رفتاری یک رابطه‌ی خطی بین سرعت متوسط و فرکانس غالب صدای دریافتی برقرار است. در بخش آخر نیز، همبستگی خطی برای کسر حجمی جریان فاز ثانویه و اختلاف فاز دو سنسور استفاده شده به دست آمده است.

تشکر و قدردانی

از آقایان دکتر آریانپور و دکتر کاظم‌زاده اساتید دانشکده مکانیک دانشگاه شریف بابت کمک و هم‌فکری در این پروژه تشکر به عمل می‌آید. همچنین از حمایت مادی معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی شریف از این طرح تقدیر و تشکر می‌نماییم.

مراجع

[1] Y.-B. Kim and Y.-H. Kim, "A measurement method of the flow rate in a pipe using a microphone array," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 112, pp. 856-865, 2002.

[2] D. P. Lannes, A. L. Gama and T. F. B. Bento, "Measurement of flow rate using straight pipes and pipe bends with integrated piezoelectric sensors," *Flow Measurement and Instrumentation*, vol. 60, pp. 208-216, 2017.

[3] D. L. Gysling and D. H. Loose, "SONAR-based, Clamp-on Flow Meter for Gas and Liquid Applications," in *ISA EXPO, Houston, USA*, Wallingford, 2003.

[4] M. Arsalan and S. Aramco, "Advances in Clamp-On Flow Measurement Techniques," in *Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference*, Abu Dhabi, 2020.

[5] D. Gysling and N. Morlino, "Pulsed-Array Sonar-based Flow Measuremen Technology for Clamp-on Wet Gas Metering," *The Americas Workshop*, 2009.

[6] M. S. Beck, "Correlation in instruments: cross correlation," *J. Phys. E : Sci. Instrum*, 1981.

[7] A. TRUSH, S. POSPÍŠIL and H. KOZMAR, "COMPARISON OF TURBULENCE INTEGRAL LENGTH SCALE DETERMINATION METHODS," *Advances in Fluid Mechanics*, vol. 128, pp. 113-123, 2020.

[8] S. K. VENKATA and B. R. NAVADA, "ESTIMATION OF FLOW RATE THROUGH ANALYSIS OF PIPE VIBRATION," *Acta Mechanica et Automatica*, vol. 12, pp. 294 - 300, 2018.

[9] B. XIE, "Improved vortex method for LES inflow generation and applications to channel and flat-plate flows," Laboratoire de M´ecanique des Fluides et d'Acoustique, Lyon, 2016.

[10] S. Hwang and Y. J. Moon, "On the computation of low-subsonic turbulent pipe flow noise with a hybrid LES/LPCE method," *Int'l J. of Aeronautical & Space Sci,* p. 48–55, 2017.

[11] B. Yang and Z. Yang, "On the wavenumber–frequency spectrum of the wall pressure fluctuations in turbulent channel flow," *J. Fluid Mech*, p. A39, 2022.

Investigating of the Radiated Sound of Internal Turbulent Flows in Different

Mahdi Rasmi*, Mohammad ali fakhri, Ebrahim Sedighi, Mehrdad Taghizadeh Manzari

Computational Mechanics Laboratory, Faculty of Mechanics, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: rs.mahdi75@gmail.com

ABSTRACT:

The acoustic behavior of fluid flow depends on its velocity and turbulence characteristics. Examining this behavior helps to better understand the correlation between the produced sound and the flow inside the pipe. Different industries use this feature for fluid flow measurement. In this article, by investigating the flow of incompressible air in the flow inside the pipe, we investigated the acoustic signal caused by the flow. During an experimental test, the received signal caused by the flow of the tube was received and after the initial processing, the Fourier frequency analysis of the signal was performed. The analysis of Fourier analysis shows that the dominant frequency of the flow in each experiment has a linear Correlation with the flow rate. In the following, the resulting signal of two phase flow is investigated, and for that, a correlation proportional to the received phase difference is presented.

Keywords : *Acoustic field, Turbulent flows, Fourier analysis, Two-phase flow, Correlation*

سنتز جاذب‌های سه‌بعدی با آب‌دوستی زیاد به‌منظور حذف رطوبت فاز روغنی

ساناز گل محمدی[۱]، رضا نوروزبیگی[۱*]، المیرا ولائی[۲]

۱. آزمایشگاه نانو مواد و تکنولوژی سطح، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۱۶۳، تهران، ایران
۲. دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵-۱۹۹۶، تبریز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: norouzbeigi@iust.ac.ir

چکیده:

در این مقاله جاذب‌های سه‌بعدی ارزان قیمت بر پایه صمغ با ترشوندگی حدی فوق آب‌دوست سنتز گردید. تأثیر عامل کراسیلینکر و ترکیب درصد آن بر تورم نمونه ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت. نمونه بهینه سنتز شده با درصد تورم بالای ۴۰۰٪ برای جذب آب از فاز روغنی مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب شیمیایی و مورفولوژی نمونه ساخته شده در شرایط بهینه با استفاده آنالیز فوریه مادون قرمز (FTIR) و آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایش‌های جذب نشان داد که نمونه سنتز شده در شرایط بهینه در مدت زمان تماس ۶ h از ظرفیت جذب ۳/۴g/g برخوردار بوده است که کارایی بالای ابر جاذب‌های سنتز شده را در حذف رطوبت روغن نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: جاذب سه‌بعدی، ترشوندگی فوق آب‌دوست، درصد تورم، ظرفیت جاذب

۱. مقدمه

هیدروژل‌ها ابرجاذب‌های با شبکه پلیمری هستند که مقدار زیادی آب را جذب و نگهداری می‌کنند. گروه‌های آب‌دوست در شبکه پلیمری این جاذب‌ها در محیط آبی، هیدراته می‌شود .از دیگر اجزای این هیدروژل‌ها کراسلینکرها هستند که باید قبل از استفاده این ابرجاذب‌ها برای جلوگیری از تجزیه زنجیرهای پلیمر وجود داشته باشند[1]. هیدروژل‌ها در دهه‌های اخیر به‌طور گسترده در زمینه‌های گسترده‌ای همچون کشاورزی، دارورسانی، آبگیری زغال‌سنگ، برف مصنوعی، افزودنی‌های غذایی، کاربردهای دارویی و زیست پزشکی مثل مهندسی بافت، پزشکی ترمیمی و زخم پوش به‌کاربرده شده‌اند [2]. هیدروژل‌ها با استفاده از روش‌های کراسلینک کردن کووالانسی (شیمیایی) یا غیرکووالانسی (فیزیکی) با رفتار رئولوژیکی خاص ساخته می‌شوند [1,3] ساختمان نانوکامپوزیت‌های هیدروژل با ترکیب کردن هیدروژل‌ها و نانومواد ساخته می‌شوند و ممکن است باعث بهبود مضاعف خواص فیزیکی شیمیایی (مانند مقاومت مکانیکی، سختی (سفتی)، قابلیت ارتجاعی (کشسانی)، تخلخل، ظرفیت تورم) و پایداری فیزیکی می‌شود [4].

با توجه به اهمیت کیفیت سوخت و روغن مورد استفاده در صنایع مختلف، ضروری است که خواص روغن‌ها و سوخت‌ها به‌صورت دوره‌ای مورد بررسی قرار گیرد تا از مؤثر بودن کاربرد آن‌ها مطمئن شویم. یکی از مشخصات روغن‌ها، بیشینه مقدار آب موجود است، چون مقدار رطوبت در روغن می‌تواند در طول فرآیند تولید، انتقال، عملکرد و قرارگیری در معرض هوا افزایش پیدا کند. چگالش آب در تانک‌های ذخیره و همچنین نشت تانک می‌تواند رطوبت روغن را افزایش دهد. مقدار آب زیاد، به‌طور قابل‌توجهی، کیفیت محصولات هیدروکربنی را به خاطر رشد باکتری و قارچ تحت تأثیر قرار می‌دهد [5]. روش‌های مرسوم مثل جداسازی ثقلی، سانتریفیوژ، روش‌های فیلتراسیون دارای معایبی همچون کارایی کمتر، هزینه بالا و ایجاد آلودگی ثانویه هستند [6].در بین این روش‌ها، روش جذب سطحی به دلیل طراحی ساده، انعطاف‌پذیری، عملکرد آسان، عدم حساسیت به آلاینده‌های سمی و عدم تولید مواد مضر یکی از پرکاربردترین روش‌ها برای جذب محسوب می‌شود.

در این پژوهش هیدروژل کامپوزیتی صمغ پایه سنتز شده بعد از بهینه‌سازی ترکیب کراسلینکر مورد استفاده و مشخص کردن درصد تورم و آنالیزهای مشخصه‌یابی، توانایی آن در حذف رطوبت از روغن خوراکی مورد بررسی قرار گرفت.

۲. مواد و آزمایش‌ها

۱.۲ مواد

مواد مورد استفاده در این پژوهش شامل پلی وینیل الکل (PVA) تجاری با جرم مولکولی ۱۴۰۰۰۰، صمغ زانتان گرید غذایی (تماد کالا)، کلسیم کلراید (مرک) و بوریک اسید (قطران شیمی) است.

۲.۲ روش سنتز نانوکامپوزیت هیدروژل

محلول آبی شامل ۲٪ زانتان و ۱۰٪ PVA با هم مخلوط شده به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰ °C تحت فرایند هم زدن حرارت داده شد. سپس محلول ۲ درصد کربن اکتیو به مخلوط بالایی اضافه شده به مدت ۱ ساعت دیگر تحت فرایند هم زدن قرار گرفت. سپس فرایند کراسلینک شدن و ساخت نهایی هیدروژل صورت گرفت. در این مرحله از سه نوع محلول کراسلینکر با ترکیب درصد متفاوت اسید بوریک و کلسیم کلرید استفاده گردید. ترکیب محلول کراسلینکرهای استفاده شده در جدول (۱) ارائه شده است. البته لازم به ذکر است که ترکیب درصد کراسلینکر مورد استفاده ۵٪ وزنی بوده است. ژل ساخته شده به‌صورت گلوله‌های کروی به داخل محلول کراسلینکر با ۵٪ وزنی اضافه شد و به مدت یک ساعت درون محلول توسط همزن مغناطیسی به آرامی هم زده شدند. هیدروژل‌های به‌دست‌آمده توسط آب دو بار تقطیر شسته شدند و درون آون ۱۰۰°C به مدت ۵ ساعت

قرار گرفتند تا خشک شوند. نهایتاً تأثیر ترکیب درصد کراسلینکرهای مختلف استفاده شده بر تورم و پایداری نهایی هیدروژل ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت و میزان جذب آب روغن خوراکی مورد بررسی قرار گرفت.

۳.۲. روش‌های مشخصه یابی

به‌منظور مشخص کردن مورفولوژی و تخلخل و بافت نمونه‌های ساخته شده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM, TSCAN MIRA III) استفاده گردید. ترکیب شیمیایی نمونه های ساخته شده با استفاده از آنالیز فوریه مادون قرمز (FTIR, shimadzu, Japan) در محدوده ۴۰۰۰-۴۰۰ cm^{-1} مورد بررسی قرار گرفت. برای مشخص درصد تورم[1] نمونه‌های ساخته شده در بازه‌های زمانی ۱، ۲، ۴ و ۶ ساعت از معادله زیر استفاده گردید [6–8]

$$SR = \frac{(w_s - w_0)}{w_s} \times 100 \quad (۱)$$

در این معادله ws و w0 به ترتیب وزن نمونه های خشک و متورم را نشان می‌دهد.

برای انجام تست های جذب از محلول ۳۰٪ حجمی آب در روغن خوراکی استفاده گردید. مدت زمان تماس ۶ ساعت در نظر گرفته شد. جهت محاسبه ظرفیت جذب از رابطه زیر استفاده گردید.

$$q = \frac{m_o - m_i}{m_i} \quad (۲)$$

در این رابطه m_o وزن جاذب اولیه (بر حسب گرم) و m_o وزن جاذب نهایی (بر حسب گرم) بعد از فرایند جذب بوده است.

۳. نتایج

جدول (۱) تورم نمونه‌های ساخته شده با ترکیب درصد مختلف کراسیلینکر نشان می‌دهد. همانطور که در جدول (۱) دیده می‌شود با افزایش زمان تا ۶ ساعت درصد تورم نمونه‌ها افزایش پیدا کرده است و نمونه ساخته شده با استفاده از کراسلینکر کلرید کلسیم با درصد تورم ۴۸۳/۵٪ بیشترین درصد تورم را داشته است. البته باید ذکر گردد نمونه ساخته شده با کراسلینکر بوریک اسید در محیط آبی از پایداری مناسب برخوردار نبوده و در طی ۶ ساعت پایداری خود را از دست داده است. جدول (۲) ظرفیت جذب آب نمونه‌های ساخته شده در نمونه‌های مخلوط آب و روغن خوراکی را نشان می‌دهد. همانطور که در جدول (۲) دیده می‌شود نمونه ساخته شده با کراسلینکر کلرید کلسیم ظرفیت جذب نسبتا بیشتری نسبت به دو نمونه دیگر داشته است. مقدار ظرفیت جذب رطوبت برای این نمونه حدود ۳/۴ g/g بدست آمد.

جدول۱- درصد تورم نانوکامپوزیت هیدروژل سنتز شده

نمونه	ترکیب کراسلینکر	درصد تورم (در زمان های مختلف بر حسب ساعت)			
		۱	۲	۴	۶
۱	کلرید کلسیم (۱۰۰٪ وزنی)	۲۱۵	۳۰۷/۵	۴۲۸	۴۸۳/۵
۲	بوریک اسید (۱۰۰٪ وزنی)	۲۸۳	۳۵۵/۵	۳۰۹	-
۳	اسید بوریک/کلرید کلسیم (نسبت وزنی ۳:۷)	۱۷۴/۵	۲۰۸	۳۰۹/۵	۴۰۹

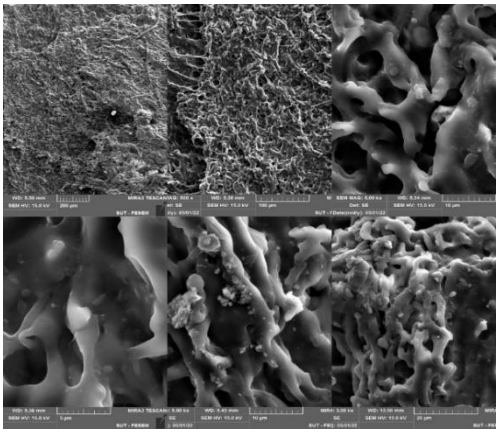
[1] Swelling ratio

جدول۲- ظرفیت جذب آب نمونه کامپوزیت هیدروژل سنتز شده

نمونه	ترکیب کراسلینکر	ظرفیت جاذب (g/g)
۱	کلرید کلسیم (۱۰۰٪ وزنی)	۳/۴±۰/۲
۲	بوریک اسید (۱۰۰٪ وزنی)	۳/۲±۰/۱
۳	اسید بوریک/کلرید کلسیم (نسبت وزنی ۳:۷)	۳/۰۲±۰/۰۸

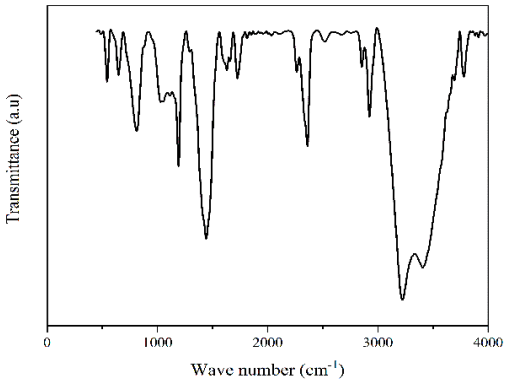
۱،۳. آنالیزهای مشخصه‌یابی

شکل (۲) تصاویر FESEM نمونه ساخته شده با استفاده از کراسلینکر کلرید کلسیم را نشان می‌دهد. این نتایج نشان می‌دهد که نمونه ساخته شده دارای ساختار بسیار متخلخل بوده است. ابعاد تخلخل های موجود در محدوده ماکرو بوده مه ابرجاذب سنتز شده با ساختار ماکرومتخلخل می‌تواند از ظرفیت جذب بیشتر برخودار باشد.



شکل ۱- تصاویر FESEM نمونه سنتز شده (نمونه ۱) با بزرگنمایی‌های مختلف

شکل (۳) آنالیز FTIR نمونه ۱ را نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده در محدود cm^{-1} ۳۴۰۰-۳۶۰۰ مربوط به گروه‌های هیدروکسیل (OH) سطحی، باندهای جذبی مشاهده شده در محدوده ۲۸۰۰- ۲۹۰۰ مربوط به ارتعاشات کششی CH_2 است. پیک‌های مشاهده شده در cm^{-1} ۱۴۱۰ و cm^{-1} ۶۱۵ مربوط به گروه‌های -COO- و باند جذبی مشاهده شده در حدود cm^{-1} ۱۰۷۶ مربوط به گروه OH- پیوندی مربوط به صمغ زانتان است.



شکل ۲- آنالیز FTIR نمونه سنتز شده با درصد جذب بیشتر (نمونه ۱)

۴. نتیجه گیری

هیدرژل کامپوزیتی صمغ پایه با درصد تورم بالای ۴۰۰٪ با استفاده از محلول‌های کراسلینکر شامل کلرید کلسیم، بوریک اسید و کلرید کلسیم/بوریک اسید تهیه گردید. تاثیر ترکیب درصد کراسلینکر مورد استفاده بر تورم و پایداری نمونه‌هاس ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نمونه ساخته شده با استفاده کراسلینکر کلرید کلسیم با درصد تورم بالا، دارای ظرفیت جذب ۳/۴ g/g است که توانایی ابرجاذب ساخته شده را رطوبت زدایی ترکیبات روغنی و سوخت نشان می‌دهد.

مراجع

[1]. M.F. Akhtar, M. Hanif, N.M. Ranjha, Methods of synthesis of hydrogels … A review, Saudi Pharm. J. 24 (2016) 554–559. https://doi.org/10.1016/J.JSPS.2015.03.022.

[2]. L. Weerasundara, B. Gabriele, A. Figoli, Y.S. Ok, J. Bundschuh, Hydrogels: Novel materials for contaminant removal in water—A review, Https://Doi.Org/10.1080/10643389.2020.1776055. 51 (2020) 1970–2014. https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1776055.

[3]. L. Dai, Y. Wang, X. Zou, Z. Chen, H. Liu, Y. Ni, Ultrasensitive Physical, Bio, and Chemical Sensors Derived from 1-, 2-, and 3-D Nanocellulosic Materials, Small. 16 (2020) 1906567. https://doi.org/10.1002/SMLL.201906567.

[4]. S. Ahadian, J.A. Finbloom, M. Mofidfar, S.E. Diltemiz, F. Nasrollahi, E. Davoodi, V. Hosseini, I. Mylonaki, S. Sangabathuni, H. Montazerian, K. Fetah, R. Nasiri, M.R. Dokmeci, M.M. Stevens, T.A. Desai, A. Khademhosseini, Micro and nanoscale technologies in oral drug delivery, Adv. Drug Deliv. Rev. 157 (2020) 37–62. https://doi.org/10.1016/J.ADDR.2020.07.012.

[5]. I.D. Perez, F.B. dos Santos, N.T. Miranda, M.G.A. Vieira, L.V. Fregolente, Polymer hydrogel for water removal from naphthenic insulating oil and marine diesel, Fuel. 324 (2022) 124702. https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.124702.

[6]. L. Kang, B. Wang, J. Zeng, Z. Cheng, J. Li, J. Xu, W. Gao, K. Chen, Degradable dual superlyophobic lignocellulosic fibers for high-efficiency oil/water separation, Green Chem. 22 (2020) 504–512. https://doi.org/10.1039/C9GC03861B.

[7]. J. Chaudhary, S. Thakur, M. Sharma, V.K. Gupta, V.K. Thakur, Development of Biodegradable Agar-Agar/Gelatin-Based Superabsorbent Hydrogel as an Efficient Moisture-Retaining Agent, Biomolecules. 10 (2020) 1–13. https://doi.org/10.3390/BIOM10060939.

[8]. M. Mahinroosta, Z. Jomeh Farsangi, A. Allahverdi, Z. Shakoori, Hydrogels as intelligent materials: A brief review of synthesis, properties and applications, Mater. Today Chem. 8 (2018) 42–55. https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2018.02.004.

Synthesis of Three-Dimensional Adsorbents with high Hydrophilicity in Order to Remove Moisture from the Oily Phase

Sanaz Golmohammadi[1], Reza Norouzbeigi[1*], Elmira velayi[2]

1. Laboratory of Nanomaterials and Surface Technology, Faculty of Chemical, Oil and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology, P.B. 16765–163, Tehran, Iran
2. Technical and Engineering Faculty, Shahid Madani University of Azerbaijan, P.O.Box: 537517–1379, Tabriz, Iran

Corresponding Author Email: norouzbeigi@iust.ac.ir

ABSTRACT:

In this article, cost-effective three-dimensional absorbents with superhydrophilic wettability were synthesized. The effect of the crosslinker agent and its percentage on the swelling of the manufactured sample was investigated. The optimal synthesized sample with a swelling percentage of over 400% was considered for water absorption from the oily phase. The chemical composition and morphology of the synthesized sample in optimal conditions were investigated using Fourier Infrared Analysis (FTIR) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM). The results of the adsorption tests showed that the synthesized sample had an adsorption capacity of 3.4 g/g under optimal conditions during the contact time of 6 h, which shows the high efficiency of the synthesized super adsorbents in removing oil moisture

Keywords: *Three-dimensional absorbent, Superhydrophilic wettability, Swelling percentage, Adsorbent capacity*

سنتز غشای توری فوق آبدوست بر پایه اکسید مس برای جداسازی آب و روغن

المیرا ولائی[۱*]، رضا نوروزبیگی[۲]

۱. دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵-۱۹۹۶، تبریز، ایران
۲. آزمایشگاه نانو مواد و تکنولوژی سطح، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۱۶۳، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: elmira.velayi@azaruniv.ac.ir

چکیده:

در این مقاله غشای توری فوق آبدوست اکسید مس به روش رسوب‌دهی حمام شیمیایی سنتز گردید. آنالیزهای FESEM و XRD برای تعیین ترکیب شیمی سطح، مورفولوژی نمونه‌های ساخته شده و ساختار فازی غشای توری اکسید مس مورد استفاده قرار گرفت. نتایج بررسی رفتار ترشوندگی سطح نشان داد که نمونه ساخته شده با زاویه تماس استاتیک آب کمتر از ۱۰° و همچنین زاویه تماس استاتیک روغن زیر آب بالای ۱۵۰° دارای خواص فوق آبدوست/ فوق روغن گریز زیر آب بوده است. نمونه ساخته شده برای جداسازی فاز روغنی از آب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد راندمان جداسازی مخلوط آب و روغن با استفاده از غشای توری ساخته شده بالای ۹۹٪ بوده است که کارآیی بالایی غشاهای توری ساخته شده را در فرایندهای جداسازی آب و روغن تائید می‌کند.

واژه‌های کلیدی: غشای توری، خواص فوق آبدوست/ فوق روغن‌گریز زیر آب، راندمان جداسازی، زاویه تماس استاتیک

۱. مقدمه

امروزه حجم قابل توجهی مخلوط آب و روغن توسط صنایع مختلف در جهان تولید می‌شود. این مخلوط‌ها از مخلوط آب و روغن آزاد تا امولسیون‌های آب و روغن پایدار شده با سورفکتانت‌ها را شامل می‌شود که فرایند جداسازی آنها بسیار سخت و هزینه بر است. جداسازی آب و روغن به عنوان یک واحد عملیاتی مهم در بسیاری از صنایع از قبیل صنایع نساجی، چرم، تولید فلزات و ماشینکاری، تصفیه پساب، استخراج نفت و پالایش مطرح است [1]. تاکنون روش‌های سنتی مختلفی همچون جداسازی با استفاده از نیروی گرانش، فلوتاسیون، مواد جاذب روغن، انعقاد الکتریکی برای جداسازی مخلوط آب و روغن مورد استفاده قرار گرفته است. غیرقابل استفاده بودن این روش‌ها برای جداسازی امولسیون‌های آب و روغن، عدم انتخاب پذیری و راندمان پایین جداسازی، مصرف انرژی بالا و ایجاد آلودگی‌های ثانویه از جمله مشکلات بکارگیری این روش‌ها بوده است [2]. در همین راستا تحقیقات بسیار وسیعی در خصوص ساخت تعداد زیادی از غشاها با ترشوندگی انتخاب‌پذیر فوق آبگریز- فوق روغن دوست، فوق آبدوست- فوق روغن گریز زیر آب و همچنین سطوح هوشمند با ترشوندگی قابل سوئیچ (از حالت فوق آبگریز-فوق روغن دوست به حالت فوق آبدوست-فوق روغن گریز زیر آب یا حالت بالعکس) برای جداسازی محدوده وسیعی از مخلوط‌های آب و روغن صورت پذیرفته است که در مراجع مختلف با عنوان غشای توری[1] و یا غشای صافی[2] معرفی می‌شوند. تکنیک استفاده از سطوح با ترشوندگی متفاوت نسبت به آب و روغن برای اولین بار در سال ۲۰۰۴ توسط فنگ[3] و همکارانش برای جداسازی مخلوط آب و روغن مطرح گردید [3]. بعد از سال ۲۰۰۴ با الهام گرفتن از روش فنگ، تحقیقات مختلفی در خصوص استفاده از غشاهای با ترشوندگی فوق آبگریز-فوق روغن دوست برای جداسازی روغن‌های سنگین از مخلوط آب و روغن صورت گرفت و ساخت سطوح مختلف با خواص ذکر شده توسعه پیدا کرد [4–6].

در این پژوهش غشای توری اکسید مس فوق آبدوست/ فوق روغن گریز زیر آب با استفاده از روش رسوب‌دهی حمام شیمیایی ساخته شد. سپس نمونه‌های ساخته شده برای جدایش مخلوط آب/روغن مورد استفاده قرار گرفت.

۲. مواد و آزمایش‌ها

۱،۲. مواد

مواد مورد استفاده در این پژوهش شامل نیترات مس (۶ آبه) (لباکمی هند)، هگزامتیلن تترآمین (لباکمی هند) و استات روی (مرک) بوده است . از هگزان (نمونه صنعتی) به عنوان فاز هیدروکربنی برای بررسی جداسازی مخلوط آب و روغن و از ماده رنگی اویل رد (مرک) جهت رنگی کردن فاز روغنی استفاده شد.

۲.۲. روش سنتز غشاهای توری فوق آبدوست/فوق روغن گریز زیر آب اکسید مس

روش کار به این صورت بوده است که ابتدا توری های فلزی با اندازه مشخص در ابعاد ۲/۵ cm × ۲/۵cm برش داده شده سپس با استفاده از ماده شوینده مورد عملیات شستسو قرار گرفته و خشک می گردند. پس از آن زیرلایه های تهیه شده به مدت ۱۵ دقیقه به ترتیب داخل آب دیونیزه، محلول اتانول و محلول استن قرار می‌گیرند تا آلودگی‌ها از سطح زدوده شده و لایه‌های اکسیدی احتمالی موجود روی سطح جدا شوند. در مرحله بعد به منظور ایجاد بذرلایه اکسید روی، زیرلایه‌های آماده سازی شده داخل محلول اتانولی ۱۰ mm استات روی به مدت ۱ h غوطه ور می‌شوند. بعد از آن پایه ها از داخل محلول خارج شده و داخل آون خشک می‌گردند. نهایتا زیر لایه‌ها به مدت ۲ h در دمای ۲۰۰°C مورد عمل کلسیناسیون قرار می‌گیرند که بذرلایه ZnO

[1] Mesh membrane
[2] Filter membrane
[3] Feng

بر روی سطح تشکیل می‌شود. بعد از آماده‌سازی پایه‌ها و ایجاد بذرلایه، لایه نشانی اکسید روی به روش رسوب‌دهی حمام شیمیایی صورت گرفت. محلول لایه نشانی شامل نیترات مس (۶ آبه) با غلظت ۰/۱ M و عامل بازی هگزامتیل تترامین (M ۰/۲) بوده است. پایه های دارای بذرلایه بصورت متمایل داخل محلول لایه نشانی قرار داده شده‌اند و به مدت ۱ ساعت در دمای ۸۰± ۵ °C داخل حمام روغن حرارت داده شدند. در نهایت توری‌های پوشش داده شده داخل آون به مدت ۲۴ h در دمای ۸۰ °C خشک شدند. پس از آن برای بررسی رفتار ترشوندگی سطح زاویه تماس استاتیک قطره آب[1] (WCA) و زاویه تماس روغن زیر آب[2] (OCA) اندازه‌گیری گردید.

عملکرد غشاهای کامپوزیتی ساخته شده به‌وسیله‌ی سامانه آزمایشگاهی انتها بسته مورد بررسی قرار گرفت. این سامانه آزمایشگاهی از دو لوله شیشه‌ای مجزا تشکیل شده است که با استفاده از اتصالات کلمپ استیل با قطر ۲۵ mm بهم متصل شدند. غشای توری بین کلمپ‌ها قرار گرفته و با استفاده از بست به یکدیگر متصل می‌گردد. مخلوط آب و روغن با نسبت درصد حجمی ۵۰:۵۰ (مجموعا ۳۰ ml) به لوله بالایی ریخته شده و عملکرد جداسازی مخلوط آب/روغن مورد بررسی قرار گرفت. راندمان جداسازی (R%) غشای توری با استفاده از فرمول‌های (۱) مورد محاسبه قرار گرفت.

$$R\% = \frac{m_0}{m_1} \times 100 \qquad (۱)$$

در معادله (۱)، m_0 و m_1 جرم فاز عبوری در مخلوط خوراک اولیه (قبل از فرایند جداسازی) و در فاز عبور کرده از سطح غشا (بعد از اتمام فرایند جداسازی) است.

۳.۲. روش‌های مشخصه یابی

به‌منظور مشخص کردن مورفولوژی و بافت نمونه‌های ساخته شده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM, TSCAN MIRA III) استفاده گردید. ترکیب فازی نمونه ساخته شده با آنالیز XRD مورد بررسی قرار گرفت.

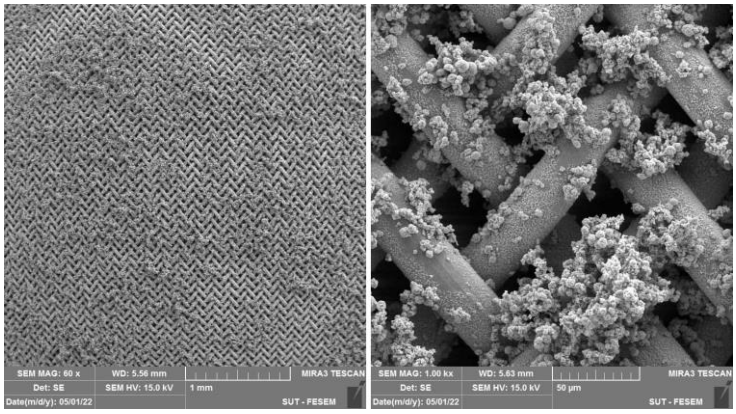
در این تحقیق به‌منظور اندازه‌گیری زاویه تماس استاتیک، سامانه عکس‌برداری از قطره مایع مورد استفاده قرار گرفت. بعد از عکس‌برداری جهت به دست آوردن زاویه تماس استاتیک از نرم‌افزار Image J 1.51i استفاده شد.

۳. نتایج

۱،۳. آنالیزهای مشخصه یابی

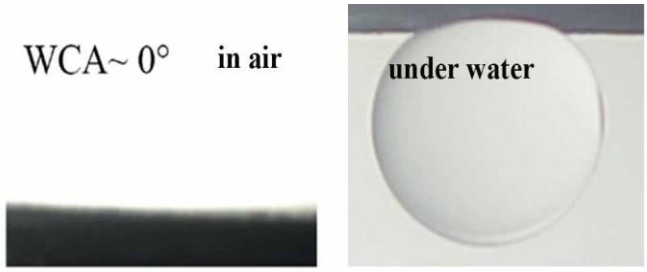
شکل (۱) تصاویر FESEM نمونه‌های ساخته شده را با بزرگنمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود نمونه ساخته شده دارای ساختار سلسله مراتبی گلسان با زبری‌های در مقیاس میکرو/نانو بوده است. با توجه به انرژی بالای سطح اکسید مس پوشش داده شده بر روی سطح از سوی دیگر ایجاد زبری‌های در مقیاس دوگانه میکرو/نانو منجر به ایجاد خواص فوق آب‌دوستی/فوق روغن گریزی زیر آب مطابق با تئوری یانگ توسعه یافته می‌گردد. شکل (۲) تصاویر قطره آب قرار گرفته بر روی سطح فوق آب‌دوست در اتمسفر هوا و همچنین زاویه تماس استاتیک روغن زیر آب را نشان می‌دهد. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد نمونه سنتز شده با زاویه تماس استاتیک آب کمتر از ۱۰° و همچنین زاویه تماس استاتیک قطره روغن زیر آب بالای ۱۵۰ ° خواص فوق آب‌دوست/فوق روغن داشته است.

[1] Water contact angle
[2] Contact angle hysteresis

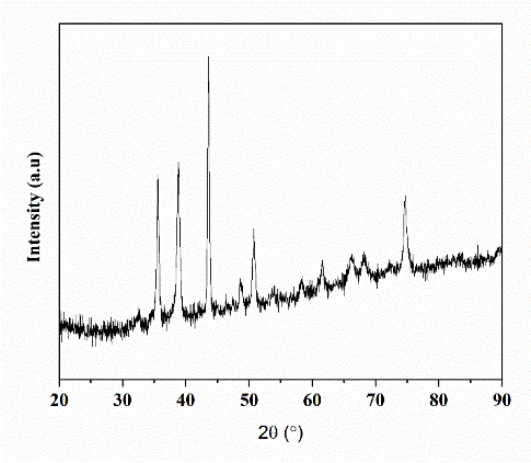


شکل ۱- تصاویر FESEM غشای توری سنتز شده با بزرگنمایی‌های مختلف

شکل (۳) آنالیز XRD نمونه ساخته شده را نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده شده در ۳۵/۵۷، ۳۸/۸۴، ۴۳/۶، ۵۰/۷۶، ۵۳/۸۶، ۵۸/۴۶، ۶۱/۵۶، ۶۶/۲ درجه مربوط به ساختار مونوکلینیک اکسید مس بر طبق الگوی مرجع به شماره کارت ۱۱۱۷-۰۰۱-۰۰ می‌باشد.



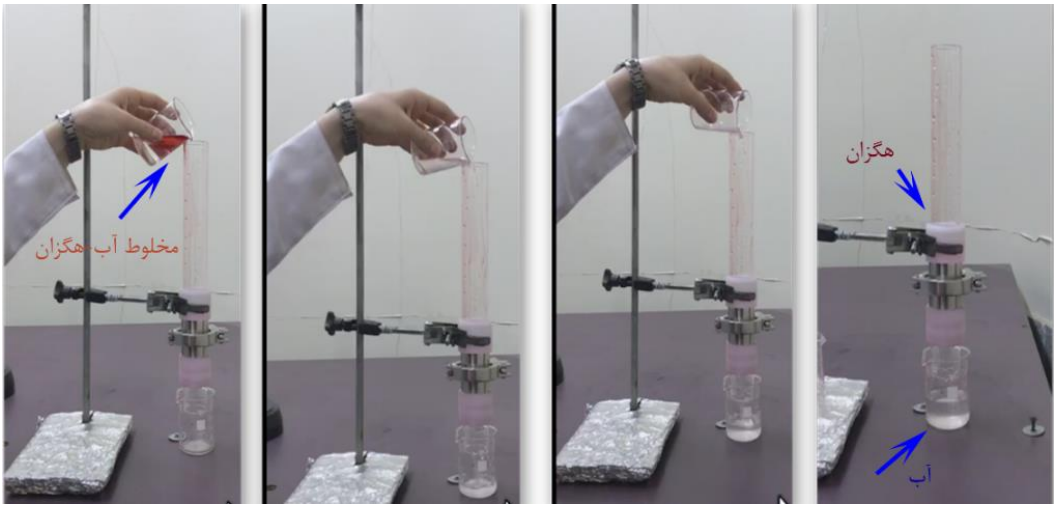
شکل ۲- تصاویر قطره آب و روغن قرار گرفته بر روی سطح در هوا و زیر آب به ترتیب



شکل ۳- تصاویر XRD غشای توری سنتز شده با بزرگنمایی‌های مختلف

شکل (۴) فرایند جداسازی مخلوط آب- هگزان را با استفاده از غشای توری فوق آب‌دوست/فوق روغن گریز زیر آب نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود فاز آبی از سطح غشا عبور کرده و فاز روغنی بر

روی سطح آن باقی می‌ماند که راندمان جداسازی به‌دست‌آمده بالای ۹۹٪ می‌باشد. مکانیسم جداسازی با استفاده از غشاهای توری بر پایه نیروهای مویینگی است [۸ و ۱۵۸–۱۶۰]. در این نوع غشاها نیروهای مویینگی اساس نفوذپذیری انتخابی آب و روغن است و برای رسیدن به جداسازی مطلوب نیاز است که فاز ترکننده از غشا عبور کند و فاز دیگر روی سطح غشا باقی بماند. در این صورت فاز ترکننده از سطح عبور کرده و چنانچه اندازه منافذ غشا به اندازه کافی از اندازه قطره کوچک‌تر باشد فشار مویینگی از عبور فاز غیرترکننده جلوگیری می‌کند یا به عبارت دیگر وقتی فشار مویینگی (فشار لاپلاس) فاز غیرترکننده به اندازه کافی از فشار خارجی (فشار هیدرواستاتیک برای فیلتراسیون گرانش) بیشتر باشد، فاز غیرترکننده نمی‌تواند از توری عبور کند.



شکل ۴- فرایند جداسازی آب و رهگزان

۴. نتیجه‌گیری

غشای توری فوق آب‌دوست/فوق روغن گریز زیر آب با استفاده از فرآیند رسوب‌دهی حمام شیمیایی تهیه گردید. بررسی رفتار ترشوندگی نمونه‌های ساخته شد نشان داد که نمونه مذکور خواص فوق آب‌دوست/فوق روغن گریز زیر آب داشته است که می‌توان برای جداسازی مخلوط آب–روغن با راندمان بالا مورد استفاده قرار بگیرد.

مراجع

[1]. E. Post, G. Kwon, A. Tuteja, CHAPTER 12 Oil-Water Separation with Selective Wettability Membranes, in: Non-Wettable Surfaces Theory, Prep. Appl., The Royal Society of Chemistry, 2017: pp. 347–367. https://doi.org/10.1039/9781782623953-00347.

[2]. Y. Wei, H. Qi, X. Gong, S. Zhao, Specially Wettable Membranes for Oil–Water Separation, Adv. Mater. Interfaces. 5 (2018) 1–27. https://doi.org/10.1002/admi.201800576.

[3]. L. H, F. L, Z. J, J. L, Z. D, Huan Liu, Lin Feng, Jin Zhai, * and Lei Jiang, D. Zhu, H. Liu, L. Feng, J. Zhai, L. Jiang, D. Zhu, Reversible Wettability of a Chemical Vapor Deposition Prepared ZnO Film between Superhydrophobicity and Superhydrophilicity, Langmuir. 20 (2004) 5659–5661. https://doi.org/10.1021/LA036280O.

[4]. E. Velayi, R. Norouzbeigi, A mesh membrane coated with dual-scale superhydrophobic nano zinc oxide: Efficient oil-water separation, Surf. Coatings Technol. 385 (2020) 125394. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2020.125394.

[5]. B. Kabiri, R. Norouzbeigi, E. Velayi, Efficient oil/water separation using grass-like nano-cobalt oxide bioinspired dual-structured coated mesh filters, Surfaces and Interfaces. 30 (2022) 101825. https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2022.101825.

[6]. E. Velayi, R. Norouzbeigi, Fabrication of epoxy/SiO2/ZnO superhydrophobic nanocomposite mesh membranes for oil-water separation: Correlating oil flux to fabrication parameters via Box-Behnken design, Appl. Surf. Sci. 611 (2023) 155594. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2022.155594.

[7]. H. Kang, Z. Cheng, H. Lai, H. Ma, Y. Liu, X. Mai, Y. Wang, Q. Shao, L. Xiang, X. Guo, Z. Guo, Superlyophobic anti-corrosive and self-cleaning titania robust mesh membrane with enhanced oil/water separation, Sep. Purif. Technol. 201 (2018) 193–204.

[8]. Y. Zhang, X. Wang, C. Wang, J. Liu, H. Zhai, B. Liu, X. Zhao, D. Fang, Facile fabrication of zinc oxide coated superhydrophobic and superoleophilic meshes for efficient oil/water separation, RSC Adv. (2018). https://doi.org/10.1039/c8ra06059b.

[9]. Y. Yu, H. Chen, Y. Liu, V.S.J.J. Craig, Z. Lai, Selective separation of oil and water with mesh membranes by capillarity, Adv. Colloid Interface Sci. 235 (2016) 46–55. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.05.008.

[10]. E. Post, G. Kwon, A. Tuteja, CHAPTER 12. Oil–Water Separation with Selective Wettability Membranes, in: 2016: pp. 347–367. https://doi.org/10.1039/9781782623953-00347.

Fabrication of Superhydrophilic Copper Oxide Mesh Membrane for Oil-Water Separation

Elmira Velayi[1*], Reza Norpuzbeigi[2]

1. Technical and Engineering Faculty, Shahid Madani University of Azerbaijan, P.O.Box: 537517–1379, Tabriz, Iran
3. Laboratory of Nanomaterials and Surface Technology, Faculty of Chemical, Oil and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology, P.B. 16765–163, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: elmira.velayi@azaruniv.ac.ir

ABSTRACT:

In this article, copper oxide superhydrophilic mesh membrane was synthesized by chemical bath deposition method. FESEM and XRD analyzes were used to determine the composition of the surface chemistry, the morphology of the fabricated samples, and the phase structure of the copper oxide mesh membrane. The results of the surface wettability investigation showed that the prepared sample with a static contact angle of water less than 10° and a static contact angle of oil under water above 150° has superhydrophilic/ underwater superoleophobic properties. The prepared sample was analyzed to separate the oily phase from water. The results showed that the separation efficiency of the water and oil mixture using the made mesh membrane was over 99%, which confirms the high efficiency of the prepared mesh membranes in the water and oil separation processes.

Keywords: *Mesh membrane, Superhydrophilic / underwater superoleophobic properties, Separation efficiency, Static contact angl*

جداسازی نیتروژن و متان با استفاده از زئولیت کلینوپتیلولیت

علی اقدمی[۱]، حافظ مقصودی[۲*]

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران
۲. دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول :hmaghsoudi@sut.ac.ir

چکیده:

قرار گرفتن نیتروژن در گاز طبیعی به‌عنوان گاز بی‌اثر موجب افزایش هزینه‌های حمل‌ونقل و همچنین کاهش ارزش حرارتی آن شده است. امروزه با استفاده از تقطیر تبریدی تصفیه گاز طبیعی و جداسازی نیتروژن از متان صورت می‌گیرد . به دلیل بالا بودن فرایند تقطیر تبرید امروزه مطالعات فراوانی بر روی جایگزینی این فرایند صورت گرفته است.جذب سطحی این وظیفه را امروزه به‌خوبی انجام می‌دهد. جاذب کلینوپتیلولیت با تبادل یون لیتیم و سدیم این امر را محقق می‌سازد. در تحقیق حاضر سینتیک و تعادل جذب سطحی نیتروژن و متان بر روی جاذب کلینوپتیلولیت تبادل شده با ترکیب یون لیتیم و سدیم در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱ بار مورد بررسی قرار گرفته شده است و داده‌های تعادلی با استفاده از ایزوترم لانگمویر و داده‌های سینتیکی با استفاده از معادله کرانک برازش شده‌اند.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، کلینوپتیلولیت، نیتروژن، متان، لیتیم، سدیم، سینتیک، تعادل

۱. مقدمه

گاز طبیعی[1] (NG) یکی از مهم‌ترین منابع انرژی‌های پاک و ارزشمند در سال‌های اخیر بوده است. گاز طبیعی به‌عنوان یک سوخت فسیلی، از دفن گیاهان، گازها و حیوانات تحت دما و فشار بسیار بالا برای چندین سال در اعماق زمین تشکیل می‌شود. این در حالی است که تاکنون به دلیل نیاز به عملیات فرآوری و جداسازی، بیشتر گاز موجود در جهان مورد استفاده قرار نگرفته است. استفاده از گاز طبیعی به‌عنوان سوخت، علاوه بر ایجاد آلودگی کمتر در محیط‌زیست، از نظر اقتصادی نیز می‌تواند مقرون‌به‌صرفه باشد. یکی از مزایای استفاده از گاز طبیعی به‌عنوان سوخت خودرو، کاهش انتشار گازهای CO_2، SO_2 و CO در محیط به میزان قابل‌توجهی است و همچنین میزان سرب خروجی از اگزوز خودروها به صفر می‌رسد[1]. با رشد روزافزون صنایع در جهان به‌ویژه کشورهای صنعتی و افزایش تقاضای جهانی برای انرژی‌های پاک با کمترین اثرات زیست‌محیطی، گاز طبیعی به یکی از مهم‌ترین منابع انرژی تبدیل‌شده است. گاز طبیعی نیز ارزان‌تر از سوخت‌هایی مانند بنزین و گازوئیل است. امروزه بیش از یک‌چهارم انرژی موردنیاز خانه‌ها، مشاغل، کارخانه‌های صنعتی و خودروها از منابع گاز طبیعی تأمین می‌شود[2]. N_2 یکی از مهم‌ترین ناخالصی‌های NG است و حذف آن از فرآیندهای چالش برانگیز در تصفیه گاز طبیعی است. حذف N_2 از جریان گاز طبیعی از طریق فرآیند تقطیر برودتی[2] با مصرف انرژی بالا انجام می‌شود. توسعه و کاربرد جاذب‌های اصلاح‌شده برای جداسازی گازها برای طیف وسیعی از جداسازی‌های صنعتی، همچون جداسازی CH_4/N_2، مورد توجه است[3]. در مقاله حاضر از جاذب تبادل شده کلینپتیولیت[3] با یون لیتیم برای بررسی جداسازی تعادلی و سینتیکی نیتروژن استفاده شده است. تحقیقات فراوانی بر روی جداسازی این دو گاز با فرم طبیعی کلینوپتیلولیت و انواع تبادل آن صورت گرفته است. در سال ۲۰۰۵ جایارامان[4] و همکارانش [۴] با استفاده از یون‌های Na^+، Mg^{2+}، Li^+، Sr^{2+} و Ce^{3+} و همچنین تبادل یونی ترکیبی Na/Li با نسبت‌های مولی مختلف، کلینوپتیلولیت را اصلاح کردند. سرعت نفوذ و ایزوترم‌های جذب سطحی N_2 و CH_4 مورد ارزیابی قرار گرفتند. که نتایج حاصل نشان دادند که انتخاب پذیری تعادلی N_2 نسبت به CH_4 با افزایش یون Ce^{3+} تبادل شده کاهش می‌یابد. همچنین با کاهش یون Li^+ در ترکیب Na/Li این انتخاب پذیری افزایش پیدا می‌کند. کوولوس[5] و همکارانش در سال ۲۰۰۷ [۳] برای کلینوپتیلولیت خام و تبادل شده با کاتیون‌های Na^+ و Li^+ در دماهای ۲۷۳K و ۲۹۸K ایزوترم‌های جذب سطحی CH_4 و N_2 را مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج حاصل نشان دهنده این بود که کلینوپتیلولیت خام در دمای ۲۹۸K ظرفیت جذب بالاتری نسبت به دو نمونه دیگر داشت و همچنین در دمای ۲۷۳K نمونه تبادل یون شده با Li^+ ظرفیت جذب بالاتری نسبت به دو نمونه دیگر از خود نشان می‌دهد.

۲. بخش تجربی

۱.۲. جاذب کلینوپتیلولیت

جاذب کلینوپتیلولیت با ترکیب تبادل یونی لیتیم و سدیم در دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی سهند تهیه و مورد بررسی قرار گرفته است.

---

[1] Natural gas
[2] Cryogenic distillation
[3] Clinoptilolite
[4] Jaramayan
[5] Kouvelos

۲.۲. سیستم اندازه‌گیری جذب سطحی

این سیستم برای اندازه‌گیری میزان جذب سطحی در جاذب برای گازهای خالص به‌کاربرده می‌شود. که روش استفاده آن بر مبنای حجم‌سنجی است. ابتدا وزن مشخصی از جاذب را داخل سیستم قرار داده شده و در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱۸ ساعت گاز زدایی می‌شود. سامانه شامل سنسور فشار پایین و فشار بالا، شیرهای قطع و وصل جریان گاز، مخازن شارژ و جذب و گیج فشار، آون حرارتی، واحد مبدل سیگنال آنالوگ به دیجیتال، پمپ خلأ و کامپیوتر می‌باشد. ابتدا مقدار گاز مورد نظر به مخزن شارژ تزریق می‌شود و فشار از طریق سنسور خوانده می‌شود که از طریق میکروکنترلر برحسب زمان در سیستم کامپیوتر ذخیره می‌شود. زمانی که مقدار فشار برحسب زمان ثابت شد،تزریق گاز از طریق شیری که بالای مخزن جذب و شارژ قرار دارد انجام می‌گیرد تا عمل جذب صورت پذیرد. بر اثر جذب گاز در جاذب، فشار گاز در سیستم کاهش می‌یابد تا زمانی که جذب به تعادل رسیده و فشار نشان داده شده در کامپیوتر ثابت شود. از لحظه تزریق گاز تا لحظه تعادل میزان جذب گاز با توجه به مقدار کاهش فشار محاسبه می‌شود. با توجه به داده‌های موجود امکان بررسی و محاسبه سینیک جذب و محاسبه ضرایب نفوذ وجود دارد.

۳.بخش تئوری

۱.۳. تعادل جذب سطحی

تابه‌حال بسته به شرایط جذب سطحی، مدل‌ها یا ایزوترم‌های مختلفی برای توصیف تعادل جذب سطحی ارائه شده‌اند. که ما تنها به توصیف مختصری درباره ایزوترم لانگمویر[1] می‌پردازیم.

اولین بار لانگمویر در سال ۱۹۱۸ با استفاده از مدل ساده برای سطوح جامد توانست برای ایزوترم‌ها معادله‌ای بدست آورد. فرضیاتی برای این مدل در نظر گرفت که عبارت‌اند از:

۱) جامد سطح یکنواختی دارد.
۲) مولکول‌های جذب شده بر یکدیگر برهمکنش ندارند.
۳) مولکول‌ها جذب شیمیایی دارند، یعنی اینکه جذب تک لایه امکان‌پذیر می‌باشد.
۴) اتم‌ها و مولکول‌های جذب شده در مکان‌های ثابتی جذب می‌شوند به‌نوعی جذب سطحی به‌صورت محلی صورت می‌پذیرد.

لانگمویر فرض کرد که سطح جامد از مواضع بنیادی ساخته شده که هر کدام از این موضع‌ها یک مولکول را می‌توانند جذب کنند. فرض دیگر لانگمویر این بود که انرژی برهمکنش مکان‌ها یکسان می‌باشد، به‌نوعی تمام مواضع بنیادی تمایلشان برای جذب مولکول یکسان است و اینکه حضور مولکول بر روی یک مکان اثری بر خواص مواضع مجاور ندارد. مدل لانگمویر در عین سادگی کاربردهای فراوانی دارد و از آن در سطح وسیعی استفاده می‌شود. با برابری سرعت جذب و دفع در معادله لانگمویر معادله حاصل به‌صورت معادله ۳-۱ می‌باشد [۵]:

$$q = q_m \frac{bp}{1+bp} \qquad (۱)$$

در معادله بالا q بیانگر میزان جذب به ازای جرم جاذب در فشار تعادلی p، b بیانگر ضریب میل و q_m بیانگر ظرفیت جذب اشباع می‌باشد.

[1] Langmuier Isotherm

۲.۳ سینتیک جذب سطحی

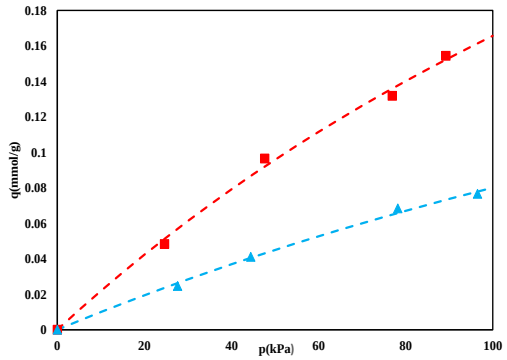
با بررسی سینتیک جذب سطحی می‌توان اطلاعاتی همچون ضریب نفوذ جذب شونده در جاذب، نرخ جذب، جذب شونده و اطلاعاتی در مورد مکانیسم جذب درون جاذب به دست آورد. معمولاً برای این کار از معادله کرانک[1] با فرض کروی بودن ذرات جاذب استفاده می‌شود. رابطه شماره ۲ نشان دهنده مدل هم‌دمای کرانک می‌باشد.

$$\frac{M_t - M_0}{M_\infty - M_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp(-n^2\pi^2\tau t) \qquad (۲)$$

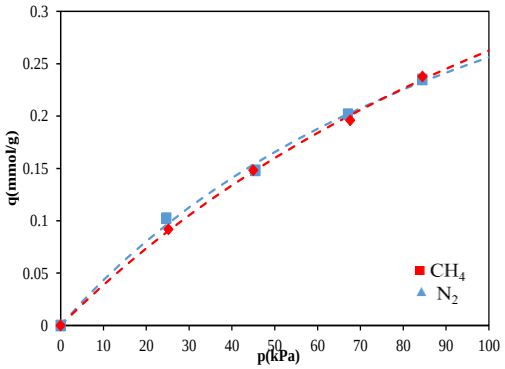
در مدل مذکور M_t بیانگر مقدار جذب شده در لحظه t، M_∞ بیانگر مقدار جذب شده در لحظه تعادل،M_0 مقدار جذب شده در لحظه صفر و τ ثابت زمانی نفوذ ($\frac{D}{R^2}$) می‌باشد[6].

۴. نتایج

نمودارهای تعادلی به همراه برازش آن با استفاده از تئوری لانگمویبر در شکل ۱و ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌کنید جاذب کلینوپتیلولیت خالص ازلحاظ تعادلی جذب بالایی برای متان نسبت به نیتروژن از خود نشان می‌دهد درحالی‌که کلینوپتیلولیت تبادل شده با ترکیب یون لیتیم و سدیم رفتار مشابهی ازلحاظ جذب برای دو گاز نیتروژن و متان دارند که بیانگر آن است که این دو جاذب ازلحاظ تعادلی انتخاب پذیری یکسانی دارند.



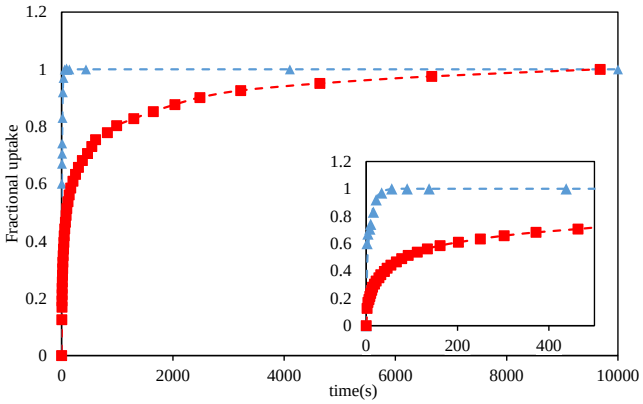
شکل ۱- ایزوترم تعادلی جذب سطحی نیتروژن و متان بر روی جاذب کلینوپتیلولیت در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱ بار



شکل۲-ایزوترم تعادلی جذب سطحی نیتروژن و متان بر روی جاذب کلینوپتیلولیت تبادل شده با یون لیتیم و سدیم در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱ بار

[1] Crank

شکل۳ رفتار سینتیکی جاذب تبادل شده برای دو گاز نیتروژن و متان مورد ارزیابی قرار می‌دهد که همان‌طور که از شکل پیداست سرعت جذب گاز نیتروژن نسبت به متان به دلیل کوچک‌تر بودن آن بالاتر می‌باشد بخصوص در زمان‌های اولیه جاذب انتخاب پذیری سینتیکی بالایی از خود برای نیتروژن نسبت به متان نشان می‌دهد.



شکل۳- نمودار حاصل از برازش داده‌های سرعت بارگیری متان و نیتروژن نمونه کلینوپتیلولیت تبادل شده با لیتیم در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱ بار

نتایج حاصل از برازش داده‌های تعادلی و سینتیکی نیتروژن و متان در جدول ۱ آورده شده است.

جدول۱-پارامترهای سینتیکی و تعادلی نیتروژن و متان برای جاذب کلینوپتیلولیت تبادل شده با یون لیتیم

پارامترهای تعادلی				پارامترهای سینتیکی			
N_2		CH_4		N_2		CH_4	
۱/۳	Cμs(mol/kg)	۰/۸۳۲۴	Cμs(mol/kg)	۰/۰۱۶۰	$D/R^2(1/s)$	۰/۰۰۷۲	$D/R^2(1/s)$
۰/۰۰۳۶	$b(bar^{-1})$	۰/۰۰۴۷	$b(bar^{-1})$				

۵. نتیجه‌گیری

در این مطالعه، تعادل و سینتیک جذب سطحی نیتروژن و متان در کلینوپتیلولیت تبادل شده با ترکیب یون لیتیم و سدیم مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های تجربی تعادلی و سینتیکی تطابق خوبی با مدل‌های ریاضی لانگمویر و کرانک از خود نشان دادند. همان‌طور که در نمودار سینتیکی مشاهده کردید جاذب انتخاب‌گری مناسبی برای نیتروژن نسبت به متان از خود نشان می‌دهد و با توجه به نتایج سینتیکی و تعادلی که در زمان‌های اولیه میزان جذب نیتروژن بسیار بالاتر از متان می‌باشد در فرایندهای PSA[1] که نیاز به زمان طولانی برای هر سیکل فرایندی نیست از این جاذب برای جداسازی نیتروژن از متان بهره برد.

[1] Pressure swing adsorption

مراجع

[1]. X. Hao, H. Hu, Z. Li, L. Wu, X. Liu, and Y. Zhang, “Adsorption properties of modified clinoptilolite for methane and nitrogen,” Materials (Basel)., vol. 11, no. 10, p. 2024, 2018.

[۲]. منافی،امید, "جداسازی نیتروژن از متان با استفاده از کلینوپتیلولیت," دانشگاه صنعتی سهند, ۱۴۰۰.

[3]. E. Kouvelos et al., “High pressure N_2/CH_4 adsorption measurements in clinoptilolites,” Microporous Mesoporous Mater., vol. 99, no. 1–2, pp. 106–111, 2007.

[4]. A. Jayaraman, R. T. Yang, D. Chinn, and C. L. Munson, “Tailored clinoptilolites for nitrogen/methane separation,” Ind. Eng. Chem. Res., vol. 44, no. 14, pp. 5184–5192, 2005.

[5]. S. Cavenati, C. A. Grande, and A. E. Rodrigues, “Separation of $CH_4/CO_2/N_2$ mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas,” Chem. Eng. Sci., vol. 61, no. 12, pp. 3893–3906, 2006.

[6]. M. Vosoughi, H. Maghsoudi, and S. Gharedaghi, “Ion-exchanged ETS-10 adsorbents for CO_2/CH_4 separation: IAST assisted comparison of performance with other zeolites,” J. Nat. Gas Sci. Eng., vol. 88, no. February, p. 103862, 2021, doi: 10.1016/j.jngse.2021.103862.

Separation of Nitrogen and Methane Using Clinoptilolite Zeolite

Ali Aghdami[1*], Hafez Maghsoudi[2]
1. Master's student, Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
2. Associate Professor, Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Corresponding Author Email: hmaghsoudi@sut.ac.ir

ABSTRACT:

Putting nitrogen in natural gas as an inert gas increases transportation costs and also reduces its calorific value. The treatment is done using refrigeration distillation to purify natural gas and separate nitrogen from methane. Due to the high efficiency of the refrigeration distillation process, many studies have been done on replacing this process. Adsorption performs this task well. Clinoptilolite adsorbent achieves this by ion-exchanging lithium and sodium. In the present research, the kinetics and composition of adsorption of nitrogen and methane on clinoptile adsorbent exchanged with the combination of lithium and sodium ions at a temperature of 30˚C and a pressure of 1 bar have been investigated and it can be investigated using the Langmuier isotherm and kinetics were fitted using the Crank equation.

Keywords: *Adsorption, Clinoptilolite, Nitrogen, Methane, Lithium, Sodium, Kinetics, Equilibrium*

شبیه‌سازی تشکیل وکس در جریان‌های چندفازی درون خطوط لوله دریایی و آنالیز حساسیت بر روی پارامترهای مؤثر

بهنام بخشی، مستانه حاجی پور*، ابراهیم بی‌نیاز دلیجانی

گروه مهندسی نفت، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : m.hajipour@srbiau.ac.ir

چکیده:

نفت خام منبع اصلی انرژی در سراسر جهان است که حاوی مقدار قابل‌توجهی وکس است که در هنگام استخراج و حمل‌ونقل متبلور شده و رسوب می‌کند. در این مقاله با شبیه‌سازی جریان نفت حاوی وکس درون خطوط انتقال دریایی و آنالیز حساسیت بر روی پارامترهای تأثیرگذار در دو بخش برای خط لوله افقی و خط لوله‌های عمودی و شیب‌دار انجام شد. نتایج شبیه‌سازی نشان داد که برای نمونه نفت موردنظر دمای ظهور وکس برابر با $39^{\circ}C$ است و بیشترین ضخامت وکس در جدار لوله در یک‌چهارم ابتدای خط لوله ایجاد می‌شود. آنالیز حساسیت بر روی دبی نفت ورودی به خط لوله در هر دو بخش نشان داد که با افزایش دبی سیال، ضخامت وکس تشکیل شده در دیواره خط لوله بیشتر می‌شود به‌طوری‌که حداکثر مقدار رسوب وکس برابر با ۱۶ میلی‌متر برای دبی ورودی ۷۵ کیلوگرم بر ثانیه مشاهده شد. تشکیل رسوب وکس بر روی رژیم‌های جریانی در بخش دوم که خط لوله عمودی و شیب‌دار بود، نسبت به خط لوله افقی تأثیر بیشتری نشان داد.

واژه‌های کلیدی: وکس، خطوط لوله دریایی، جریان چند فازی، شبیه‌سازی

۱. مقدمه

تشکیل رسوبات آلی هنگام تولید هیدروکربن‌های طبیعی به‌عنوان یک مشکل بنیادی در سراسر دنیا شناخته‌شده است. مطالعات گسترده‌ای توسط محققان برای شناسایی عوامل رسوب وکس درون خطوط لوله انتقال نفت و جداسازی آن صورت گرفته است. علت اصلی تشکیل رسوب وکس تغییر در درجه حرارت سیال می‌باشد که در اثر آن تعادل ترمودینامیکی سیال درون لوله از بین رفته و مواد سنگین نظیر وکس رسوب می‌کنند و زدودن آن‌ها گاهی با هزینه‌های زیاد و گاهی غیرممکن است[۱]. نفت خام حاوی مقدار قابل‌توجهی وکس در محدوده ۳ تا ۴۴ درصد است که در هنگام استخراج و حمل‌ونقل با تغییرات دما، باعث افزایش گرانروی نفت می‌شود و همچنین نقطه ریزش را افزایش می‌دهد. افزایش این مقدار، منجر به افت فشار، ژله‌ای شدن، کاهش جریان پذیری و هزینه پمپاژ بالاتر می‌شود. وکس‌ها بیشتر شامل ترکیبات آلیفاتیک و غیر قطبی هستند که دارای وزن مولکولی بالا بوده و در نفت خام به‌صورت جزئی محلول هستند. این ترکیبات می‌توانند در محلول تجمع پیدا کنند و یا در پیوند با یکدیگر در مخلوط وجود داشته باشند. رسوب وکس در خطوط لوله‌های انتقال نفت خام ممکن است مشکلات زیادی را ایجاد کند و موجب تحمیل هزینه‌های اضافه شود [۲]. رسوبات وکس در لوله زمانی ایجاد می‌شود که دمای سیال درون لوله به کمتر از دمای ظهور وکس[1]برسد. مولکول‌های وکس که در نزدیکی دیواره لوله رسوب می‌کنند، در قسمت سطح داخلی جدار لوله که دمای سردتری دارد، یک ماده ژله‌ای تولید می‌کنند. ژل تشکیل شده یک توده کریستالی مومی شکل است و حاوی مقدار قابل‌توجهی نفت بوده که در آن غوطه‌ور است. وکس‌ها برخلاف تصور از زنجیره‌های پارافینی با طول‌های متفاوت و اعداد هیدروکربنی مختلفی تشکیل شده‌اند. محاسبه و پیش‌بینی نقطه دمایی که در آن اولین رشته از پارافین از ترکیبات جدا شده و شروع به تشکیل وکس می‌کند، معمولاً دشوار است. معمولاً از دو روش DSC[2] و CPM[3] جهت محاسبه دمای ظهور وکس استفاده می‌شود. علاوه بر روش‌های آزمایشگاهی، استفاده از نرم‌افزارهای تخصصی ازجمله نرم‌افزار OLGA جهت شبیه‌سازی تشکیل وکس در خطوط لوله و چاه متداول می‌باشد. مدل‌هایی که معمولاً برای شبیه‌سازی تشکیل وکس به کار می‌روند شامل موارد زیر می‌باشد[۳]:

۱) مدل RRR
۲) مدل Heatanalogy
۳) مدل Matzain

شکل ۱: نمونه‌ای از تشکیل رسوب وکس

[1] Wax Appearance Temperature
[2] Differential Scanning Calorimetry
[3] Cross Polarization Microscopy

۲. شبیه‌سازی

در این تحقیق شبیه‌سازی خط لوله در دو بخش صورت گرفت. در بخش اول شبیه‌سازی جریان نفت حاوی وکس در یک خط لوله افقی به طول ۱ کیلومتر و در بخش دوم مسیر انتقال به ترتیب شامل یک خط لوله عمودی به طول ۳۰۰ متر، خط لوله افقی به طول ۴۳۰۰ متر و در انتها یک خط لوله زاویه‌دار به طول ۲۴۰۰ متر برای شبیه‌سازی نحوه تشکیل وکس در نظر گرفته شد. ترکیب و خواص سیال مطابق با جدول زیر در نرم‌افزار PVTsim مدل‌سازی شد. معادله حالت SRK و مدل ویسکوزیته LBC مورد استفاده قرار گرفت. در هر دو بخش شبیه‌سازی مدل رسوب وکس حالت RRR انتخاب شد و شبیه‌سازی جریان به مدت ۷۰ روز انجام شد.

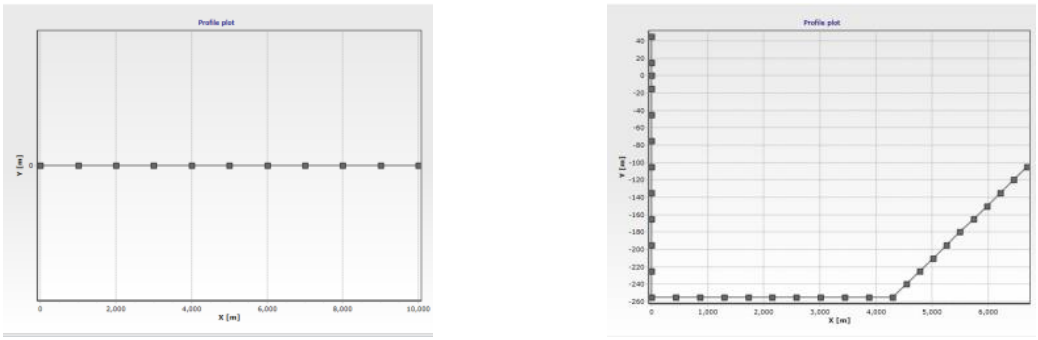
جدول ۱: ترکیب سیال مورد استفاده در شبیه‌سازی

اجزا	وزن مولکولی	چگالی ویژه	کسر مولی
C_1	16	0.1561	0.4648
C_2	30	0.3740	0.0269
C_3	44	0.5080	0.0251
$I\text{-}C_4$	58	0.5630	0.0072
$N\text{-}C_4$	58	0.5878	0.0123
$I\text{-}C_5$	72	0.6284	0.0067
$N\text{-}C_5$	72	0.6360	0.0062
C_6	86	0.6422	0.0243
C_7	93	0.7265	0.0258
C_8	108	0.7378	0.0223
C_9	120	0.7695	0.0250
C_{10}	135	0.7755	0.0165
C_{11}	148	0.7843	0.0133
C_{12}^+	560	0.8831	0.0855
H_2O	18	1	0.2380

جدول ۲: اطلاعات مربوط به خط لوله

پارامتر	مقدار
جنس	کربن استیل
قطر داخلی (m)	۰/۵
هدایت حرارتی (W/mK)	۴۵
ضخامت لوله (m)	۰/۱۵
محیط اطراف	آب
سرعت آب (m/s)	۱

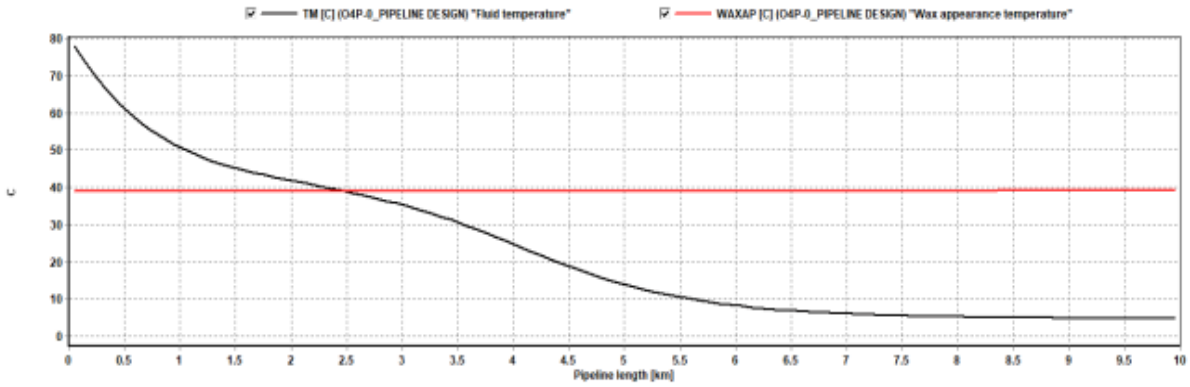
(الف) (ب)



شکل ۲: پروفایل خط انتقال (الف) بخش اول شبیه‌سازی خط لوله افقی (ب) بخش دوم شبیه‌سازی خطوط عمودی و زاویه‌دار

۳. نتایج شبیه‌سازی

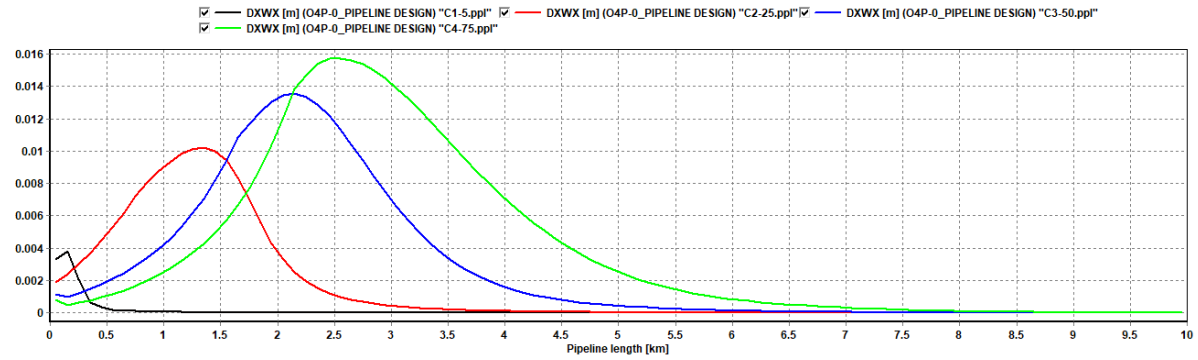
بعد از طراحی خطوط جریان و شبیه‌سازی سیال، دمای ظهور وکس در خط لوله انتقال محاسبه شده و آنالیز حساسیت بر روی پارامترهای مهم و تأثیرگذار انجام شد. در شکل زیر تغییرات دمای سیال در طول ۱۰ کیلومتر خط لوله و دمای تشکیل وکس نمایش داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود دمای سیال درون لوله در انتهای مسیر برابر با دمای آب اطراف آن می‌شود. دمای ظهور وکس برابر با ۳۹ درجه سانتی‌گراد محاسبه شد.



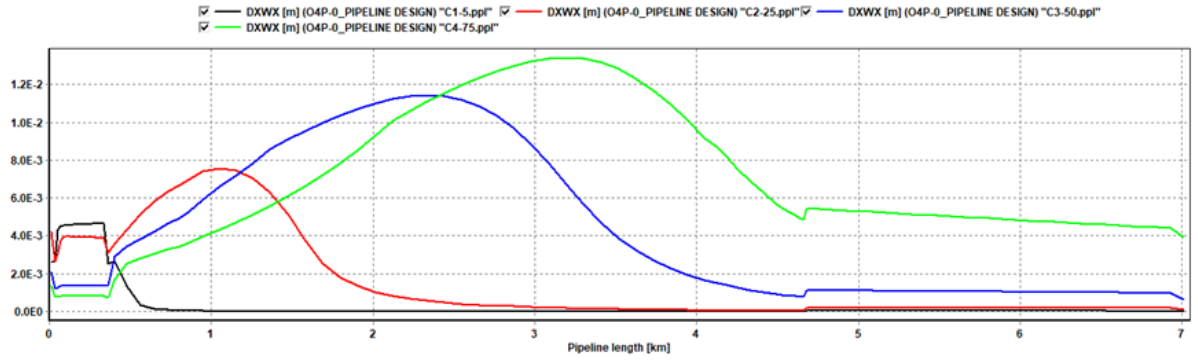
شکل ۳: تغییرات دمای سیال درون لوله (خط مشکی) و دمای ظهور وکس (خط قرمز)

در ادامه نتایج مربوط به آنالیز حساسیت بر روی پارامترهای تأثیرگذار ارائه می‌شود. در شکل ۳ تأثیر تغییرات دبی سیال بر مقدار وکس تشکیل شده درون‌خط لوله نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که هر چقدر دبی سیال کمتر باشد (خط مشکی)، مقدار رسوب وکس در دیواره داخلی لوله کمتر و در نزدیکی ورودی خط لوله تشکیل می‌شود. هر چقدر جرم سیال ورودی بیشتر باشد، رسوب وکس در دیواره داخلی لوله بیشتر و ماکزیمم مقدار آن در قسمت میانی خط لوله ایجاد می‌شود. خط سبز رنگ دبی جرمی برابر با ۷۵ کیلوگرم بر ثانیه را نشان می‌دهد که در خط لوله افقی حدود ۱۶ میلی‌متر وکس در دیواره لوله تشکیل شده است. تغییرات وکس در خط لوله زاویه‌دار نشان می‌دهد که حداکثر ضخامت رسوب در بخش لوله افقی تشکیل می‌شود و در بخش‌های عمودی و زاویه‌دار رسوب کمتری ایجاد می‌گردد. با توجه به نمودار ۳ بعد از تشکیل حداکثر ضخامت رسوب، مقدار وکس در طول لوله کاهش پیداکرده و به عدد صفر رسیده که دلیل آن کاهش محتوای وکس سیال نفتی می‌باشد.

(الف)

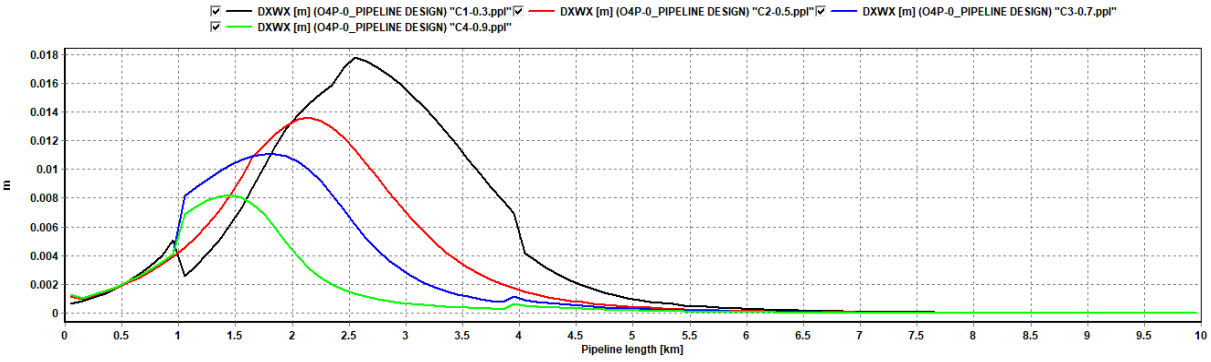


(ب)



شکل ۴: اثر تغییرات دبی سیال بر ضخامت وکس در دیواره خط لوله (الف) لوله افقی (ب) لوله زاویه‌دار (خط مشکی: ۵، خط قرمز: ۲۵، خط آبی: ۵۰، خط سبز: ۷۵ کیلوگرم بر ثانیه)

در شکل ۴ اثر تغییرات قطر لوله بر ضخامت وکس در دیواره داخلی لوله افقی نشان داده‌شده است. دیده می‌شود که با کاهش قطر لوله مقدار رسوب وکس در دیواره داخلی لوله بیشتر می‌شود، به‌طوری‌که در خط لوله با قطر داخلی ۰/۳ متر حدود ۱۸ میلی‌متر وکس و در خط لوله با قطر داخلی ۰/۹ متر ضخامت رسوب وکس در دیواره داخلی لوله حدود ۸ میلی‌متر است. در واقع با کاهش قطر لوله و به دنبال آن کاهش فشار جریان، مقدار تشکیل وکس افزایش می‌یابد.



شکل ۵: اثر تغییرات قطر لوله بر ضخامت وکس در دیواره خط لوله افقی (خط سبز: ۰/۹، خط آبی: ۰/۷، خط قرمز: ۰/۵، خط مشکی: ۰/۳ متر)

۴. نتیجه‌گیری

با شبیه‌سازی جریان نفت حاوی وکس در نرم‌افزار OLGA، دمای ظهور وکس برای نمونه نفت مورد نظر برابر با ۳۹ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. نتایج نشان داد که بیشترین ضخامت وکس بر روی جدار داخلی لوله در یک‌چهارم ورودی لوله تشکیل می‌شود. آنالیز حساسیت بر روی پارامترهای مهم تأثیرگذار بر مقدار وکس انجام شد. نتایج آنالیز حساسیت نشان داد که با افزایش دبی سیال و کاهش قطر لوله ماکزیمم مقدار وکس تشکیل شده در خط لوله افزایش می‌یابد.

مراجع

[1]. Fernando M, Wax deposition analysis for oil and gas multiphase flow in pipelines: in Aalborg University Esbjerg Oil and Gas Technology, pp. 82, 2020.

[2]. Giancarlo G, Barbara M, Mariella L, Alessandro T, Davide D, Laura C, Roberta C, Pipeline wax deposition modeling: A sensitivity study on two commercial software, in Southwest Petroleum University, pp. 206-213, 2019.

[3]. Fadi A and Mohammad Z, Wax deposition and prediction in petroleum pipelines, in Journal of Petroleum Science and Engineering, pp. 15, 2020.

Simulation of Wax Formation in Multiphase Flow in Marine Pipelines and Sensitivity Analysis on Effective Parameters

Behnam Bakhshi, Mastaneh Hajipour*, Ebrahim Biniaz Delijani

Department of Petroleum Engineering, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: m.hajipour@srbiau.ac.ir

ABSTRACT:

Crude oil is a major source of energy worldwide, which contains a significant amount of wax that crystallizes and precipitates during production and transportation. In this paper, simulation of waxy crude oil in marine pipeline was performed and sensitivity analysis were carried out on effective parameters in two parts including Horizontal pipeline and Vertical-inclined pipelines. The simulation results indicated that the wax appearance temperature for the fluid sample is 39°C and the maximum thickness of wax on the pipe wall is formed in the first quarter of the pipeline. Sensitivity analysis on oil flow rate revealed that the thickness of the wax formed on the pipeline wall increases by increasing the fluid rate, so that the maximum amount of wax deposition equal to 16 mm was observed for the fluid flow rate of 75 kg/s. Wax formation in the pipeline showed a greater impact on the flow regimes in the second part of simulation where the pipeline was vertical and inclined, compared to the horizontal pipeline.

Keywords: *Wax, Marine pipelines, Multiphase flow, Simulation*

تأثیر مقدار زنجیر افزاینده اتیلن گلایکول بر شیمی‌رئولوژی پلی‌یورتان برپایه HTPB

محمد محمدی سراجه‌لو ، عباس کبریت‌چی*

گروه مهندسی شیمی (مرکز علم و فناوری موسم)، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، صندوق پستی ۱۶۹۸۷۱۵۴۶۱، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : a.kebritchi@ippi.ac.ir

چکیده:

پلی‌یورتان‌ها[1] از دی‌ایزوسیانات و پلی‌اُل‌ها تشکیل شده و ممکن است شامل زنجیر افزاینده‌های[2]مختلف نیز باشند. انتخاب نوع زنجیر افزاینده تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر خواص این الاستومر دارد. در این مقاله یک زنجیر افزاینده اتیلن گلایکول در سه ترکیب درصد جرمی متفاوت به فرمول‌بندی این الاستومر افزوده شد. افزودن ماده زنجیر افزاینده در مقادیر مختلف، تغییرات ویسکوزیته برحسب زمان توسط دستگاه ویسکومتر بروکفیلد که روند تغییرات ویسکوزیته برحسب زمان را ثبت می‌شود اندازه-گیری شد. نتایج بررسی نشان داد افزودن زنجیر افزاینده تغییرات قابل توجهی در خواص شیمی‌رئولوژیکی و روند افزایش ویسکوزیته سیستم بایندر پلیمری ایجاد می‌شود و افزایش مقدار زنجیر افزاینده دی‌الی به ترکیب درصد باعث رشد سریع واکنش و افزایش زنجیره و درنهایت افزایش ویسکوزیته پلی یورتان خواهد شد.

واژه‌های کلیدی: پلی‌یورتان، زنجیر افزاینده دی‌اُلی، شیمی‌رئولوژی

[1] Polyurethanes
[2] Chain extenders

۱. مقدمه

پلی‌یورتان‌ها (PUs) پلیمرهایی با پتانسیل بالا در کاربردهای مختلف می‌باشند، خواص مکانیکی، فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی آن‌ها تحقیقات قابل توجهی را به خود جلب کرده است. ریخت‌شناسی[1] و خواص مکانیکی پلی‌یورتان‌ها تحت تأثیر عوامل مختلفی مانند شرایط پلیمریزاسیون، واکنش‌پذیری نسبی زنجیر افزاینده و پلی‌ال، طول زنجیره پلیمری و نسبت‌های پلی‌ال، دی ایزوسیانات و گسترش‌دهنده زنجیره قرار می‌گیرند [۱]. گروهی از ترکیبات که نقش مهمی در خواص پلی‌یورتان دارند و در فرمولاسیون تولیدی آن استفاده می‌شود زنجیر افزاینده با عاملیت ($f = 2$) و اتصال دهنده‌های عرضی ($f = 3$) یا بیشتر می‌باشند. زنجیر افزاینده‌های مورد استفاده در پلی-یورتان، افزودنی‌هایی با وزن مولکولی کم (کمتر از400 g/mol) بوده که بر ریخت‌شناسی، رئولوژی و خواص حرارتی و مکانیکی بایندر پلیمری تأثیر می‌گذارند. پلی‌یورتان‌ها از دی‌ایزوسیانات، پلی‌اُل و زنجیر افزاینده تولید می‌شوند. به‌طورکلی، بخش‌های سخت، که از ایزوسیانات و زنجیر افزاینده تولید می‌شوند، بی‌حرکت و صلب می‌باشند، از طرف دیگر پلی‌اُل‌ها (وزن مولکولی بالا) می‌توانند آزادانه حرکت و باعث شکل‌گیری بخش‌های نرم در ساختار پلی‌یورتان شوند [۲،۱]. پورمحمدی و همکاران زنجیر افزاینده‌های مختلف، با نسبت‌های مولی مختلف را در سنتز پلی‌یورتان بر خواص مکانیکی و رئولوژیکی استفاده کردند. آن‌ها مشاهده نمودند با افزایش طول زنجیره خواص پلی‌یورتان تغییر می‌کند و نقش زنجیر افزاینده در پلی‌یورتان قابل ملاحظه است. با افزایش تعداد اتم‌های کربن یا افزایش طول زنجیره کربنی در زنجیر افزاینده، هر دو بخش سخت و نرم زنجیره‌های PU می‌توانند حرکاتی را نشان دهند که منجر به کاهش ویسکوزیته می‌شود. با این حال، ناحیه‌های سخت تشکیل شبکه فیزیکی را می‌دهند که باعث افزایش ویسکوزیته می‌شود [۳]. اثرات زنجیر افزاینده‌ها بر چسبندگی و خواص مکانیکی چسب PU نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. زنجیر افزاینده‌ها شامل گروه‌های عاملی (OH–) باقابلیت واکنش بالا با گروه‌های ایزوسیانات می‌باشد آن‌ها می‌توانند مدول الاستیک و دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) پلیمر را با تأثیر بر رابطه بخش سخت/نرم تحت تأثیر قرار دهند. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد محتوای زنجیره افزاینده و ساختار شیمیایی آن پارامترهای تأثیرگذاری بر خواص پلیمر می‌باشد [۴]. اورگیلس-کالپنا[2] و همکاران پلی‌یورتان را به روش پیش‌پلیمر بر اساس سه زنجیر افزاینده مختلف ۱،۴-بوتان‌دی‌ال، ۱،۶-هگزان‌دی‌اُل و هیدرازین سنتز کردند و ویسکوزیته نسبی را با دستگاه ویسکومتر اندازه‌گیری کردند. زنجیر افزاینده انتخاب‌شده به‌طور قابل‌توجهی خواص پلی‌یورتان سنتز شده، به‌ویژه بلورینگی پلیمر و همچنین خواص حرارتی و چسبندگی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به‌طور خاص، وزن مولکولی زنجیر افزاینده، ساختار پلی‌یورتان‌های سنتز شده را تعیین می‌کند. آن‌ها با توجه ویسکوزیته‌های به‌دست‌آمده مشاهده کردند هنگامی‌که ترکیب درصد زنجیر افزاینده در فرمولاسیون پلی‌یورتان تغییر یافت، ناهمگونی ساختاری با اختلاط دو جزء ایجاد شد که نشان‌دهنده‌ی نقش میزان زنجیر افزاینده استفاده‌شده در نتایج رئولوژیکی است[۵].

۲. مواد آزمایش و روش کار

الاستومرهای پلی‌یورتان با استفاده از پلی‌بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل[3] (HTPB) (با وزن مولکولی ۳۰۱۹ g/mol) و تولوئن دی ایزوسیانات[4] (TDI) تهیه شدند در این آزمایش به ترتیب از سه مقدار مختلف زنجیر افزاینده اتیلن‌گلایکول در درصدهای (۰/۵، ۱/۰، ۱/۵ درصد جرمی) استفاده شد. از کاتالیست DBTDL[5] برای بهبود روند فرآیند سنتز پلی‌یورتان به میزان یک قطره استفاده شد. شرایط دمایی آزمایش در دمای ثابت ۵۰°C ، دستگاه ویسکومتر بروکفیلد جهت اندازه‌گیری ویسکوزیته، همزن برقی و لوله آزمایش استفاده شده است. ابتدا مواد مورد نیاز برای فرمولاسیون توزین شدند. جدول (۱)

[1] Morphology
[2] Orgilés- Calpena
[3] Hydroxyl Terminated Polybutadiene
[4] Toluene Diisocyanate
[5] Dibutyltin dilaurate

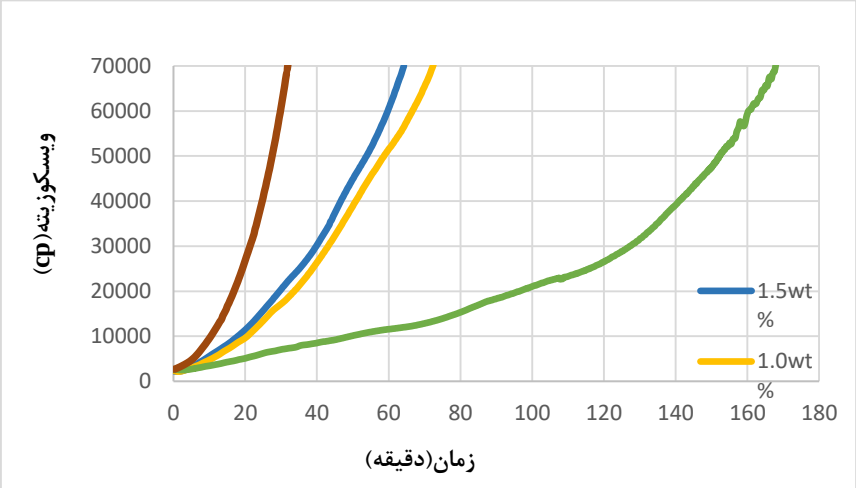
نشان‌دهنده‌ی درصد ترکیب اجزای فرمولاسیون است. در ادامه ابتدا زنجیر افزاینده و کاتالیست به پلی‌بوتادین خاتمه یافته با هیدروکسیل اضافه شد و مدت ۳۰ ثانیه با همزن مخلوط شدند. سپس عامل پخت TDI اضافه شده و مدت ۳۰ ثانیه با همزن هم زده شد و نمونه زیر دستگاه ویسکومتر جهت شروع اندازه‌گیری ویسکوزیته قرار داده شد.

جدول۱- اجزای مورد استفاده در فرمول‌بندی نمونه‌های آزمایشی پلی یورتان بر پایه HTPB

ترکیب	نام نمونه	HTPB(wt%)	EG (wt%)	TDI(wt%)	DBTDL(wt%)
۱	PU1 (0.5wt %)	۹۳/۴۴	۰/۵	۶/۰۵۵	۰/۰۰۵
۲	PU2 (1.0wt %)	۹۱/۹۶	۱/۰	۷/۰۳۵	۰/۰۰۵
۳	PU3 (1.5wt %)	۹۰/۴۸	۱/۵	۸/۰۱۵	۰/۰۰۵
۴	PU4 (Neat)	۹۴/۹۴	-	۵/۰۶	۰/۰۰۵

۳. نتایج و بحث

نمودار افزایش ویسکوزیته برحسب زمان برای نمونه‌های جدول ۱ در شکل ۱ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد افزودن زنجیر افزاینده به فرمولاسیون باعث افزایش زمان سنتز پلی‌یورتان می‌شود و با افزایش میزان درصد تبدیل زنجیر افزاینده پلیمری شاهد کاهش در مدت‌زمان انجام واکنش شد.



شکل۱- نمودار افزایش ویسکوزیته بر زمان برای نمونه‌های حاوی زنجیر افزاینده اتیلن گلایکول با ترکیب درصدهای مختلف

شکل(۱) نشان دهنده تغییرات ویسکوزیته حین سنتز پلی‌یورتان بر پایه HTPB/TDI می‌باشد که با افزایش میزان زنجیر افزاینده نمودار افزایش ویسکوزیته برحسب زمان شیب تندی گرفته و با سرعت بیشتری پخت می‌شود. پیش‌بینی از مکانیسم واکنش‌های انجام شده این‌گونه است که با افزایش درصد جرمی اتیلن گلایکول باعث انجام واکنش با ایزوسیانات و اتصال زنجیره‌های کوتاه پلی یورتان سنتز شده و تولیدی زنجیره‌های طولی و افزایش جرم مولکولی می‌باشد. انجام این واکنش‌ها در حضور درصد جرمی بالای زنجیر افزاینده باعث افزایش واکنش‌ها و در نتیجه رشد سریع زنجیره‌های پلیمری خواهد شد.

۴. نتیجه‌گیری

خواص شیمی رئولوژیکی پلیمر برپایه HTPB با استفاده از دستگاه ویسکومتر بروکفیلد اندازه‌گیری شد. از سه مقدار مختلف زنجیر افزاینده اتیلن گلایکول استفاده و تأثیر مقدار زنجیر افزاینده در سنتز پلی یورتان برپایه HTPB اندازه‌گیری شد. نتایج به شرح زیر است:

رفتار شیمی‌رئولوژی زنجیر افزاینده در سنتز پلی‌یورتان در درصدهای جرمی پایین‌تر متفاوت بوده و استفاده از درصد بالای زنجیر افزاینده باعث رشد سریع‌تر جرم مولکولی و افزایش سرعت ویسکوزیته می‌شود. با توجه به دو عاملی بودن اتیلن گلایکول حضور زنجیر افزاینده در پلیمر باعث انجام اتصالات طولی زنجیره‌های پلیمر افزایش ویسکوزیته می‌شود. با اعمال تغییرات در مقدار زنجیر افزاینده و افزایش مقدار زنجیر افزاینده، زمان انجام سنتز پلی‌یورتان کاهش یافت و افزایش ویسکوزیته با سرعت بیشتری انجام پذیرفت.

مراجع

[1]. Akindoyo JO, Beg M, Ghazali S, Islam MR, Jeyaratnam N, Yuvaraj AR. Polyurethane types, Synthesis and Applications–a Review. Rsc Advances. 2016, pp.114453-114482.

[2]. M. Szycher, Handbook of Polyurethanes, second ed., CRC Press, London-New York, 2013.

[3]. Pourmohammadi-Mahunaki, Mohammadali, Vahid Haddadi-Asl, Hossein Roghani- Mamaqani, Mojtaba Koosha, and Mohammad Yazdi. “Effect of Chain Extender Length and Molecular Architecture on Phase Separation and Rheological Properties of Ether-Based Polyurethanes.” Polymer Bulletin,Volume 78 ,2021: 1-16W.

[4]. Sheikhy, H., M. Shahidzadeh, B. Ramezanzadeh, and F. Noroozi. "Studying the effects of chain extenders chemical structures on the adhesion and mechanical properties of a polyurethane adhesive." Journal of Industrial and Engineering Chemistry 19, no. 6 (2013): 1949-1955

[5]. Orgilés-Calpena, Elena Arán-Aís, Torró-Palau & Orgilés-Barceló, “Characterization of Polyurethanes Containing Different Chain Extenders.” Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology 3, (2011): 145-160.

The Effect of the Amount of Ethylene Glycol Chain Extender On the Chemorheology of HTPB Based Polyurethane

Mohammad Mohammadi Serajeloo, Abbas Kebritchi*

Department of Chemical Engineering (Science and Technology Center of Moosem), Faculty of Technical Engineering, Imam Hossein University, Postal Code: 1698715461, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: a.kebritchi@ippi.ac.ir

ABSTRACT:

Polyurethanes are composed of diisocyanates and polyols and may include various chain extenders. Choosing the type of chain extenders has a significant effect on the properties of this elastomer. In this article, an ethylene glycol chain extender in three different mass percent compositions was added to the formulation of this elastomer. Addition of chain extender in different amounts, changes in viscosity build up time were measured by Brookfield viscometer, which records the process of changes in viscosity over time. The results of the investigation showed that the addition of the chain extender causes significant changes in the rheological properties and the process of increasing the viscosity of the polymer binder system, and the increase in the amount of the chain extender in the percentage composition will cause the rapid growth of the reaction and increase the chain, and finally increase the viscosity of the polyurethane.

Keywords: *Polyurethane, Diol chain extender, Rheology*

شیرین سازی آب توسط یون زدایی خازنی با جریان بین الکترودها

فاطمه میانجیان[۱]، رضا خوشبوی[۲*]

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات کربن سبز، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران
۲. استادیار، مرکز تحقیقات کربن سبز، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: r.khoshbouy@sut.ac.ir

چکیده:

امروزه افزایش فعالیت‌های صنعتی، رشد جمعیت، مداخله انسان در طبیعت و تغییرات آب و هوایی منجر به افزایش نیاز به منابع آب شیرین و از طرفی موجب کاهش دسترسی به این منابع شده است. به همین سبب در سال‌های اخیر، یون‌زدایی و شیرین سازی آب‌های شور اهمیت زیادی دارد. سرمایه اولیه و عملیاتی بالا، شرایط عملیاتی سخت، پساب زیاد، ایجاد مشکلات زیست‌محیطی ثانویه و نیاز به نیروی کار متخصص از مشکلات روش‌های مرسوم شیرین سازی آب می‌باشد. مطالعات اخیر نشان داده است که فناوری یون‌زدایی خازنی به‌عنوان یک فناوری سازگار با محیط‌زیست برای شیرین سازی آب‌هایی با شوری کم تا متوسط، اقتصادی و کارآمد است. شیرین سازی آب‌های کم شور با استفاده از روش یون‌زدایی خازنی می‌تواند مشکلات مربوط به تأمین آب کشاورزی و آشامیدنی را تا حد زیادی رفع کند. در این مطالعه، علاوه بر معرفی فناوری نوین یون‌زدایی خازنی، ساختار یون‌زدایی خازنی با جریان بین الکترودها مورد بررسی قرار می‌گیرد. همچنین، به بررسی انواع سیستم‌های یون‌زدایی خازنی، پارامترهای مهم عملیاتی مؤثر بر فرایند شیرین سازی، مواد سازنده الکترودها و نتایج تحقیقات سال‌های اخیر پرداخته می‌شود.

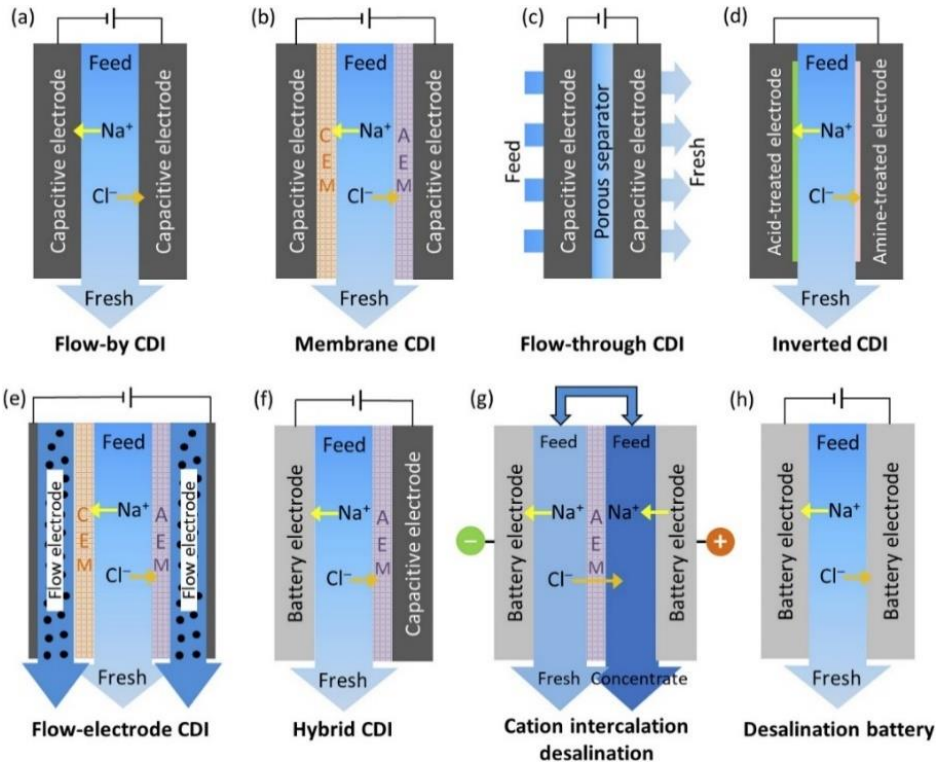
واژه‌های کلیدی: الکترودهای متخلخل کربنی، شیرین سازی آب، یون‌زدایی خازنی

۱. مقدمه

ادامه حیات روی کره زمین وابسته به آب است. کاهش شدید منابع آبی در دسترس و کمبود آب سالم به‌عنوان بحران کم‌آبی شناخته می‌شود. در طول دهه اخیر، با افزایش جمعیت جهان و تغییرات آب و هوایی، دسترسی به آب شیرین کاهش یافته است. کمبود آب تأثیر جدی بر خانواده‌ها و جوامع می‌گذارد. به‌زودی مردم برای دسترسی به آب کافی جهت نوشیدن، پخت و پز، حمام کردن و کشاورزی دچار مشکل خواهند شد. در کنار روش‌های مدیریت منابع آبی موجود، شیرین سازی منابع عظیم آب‌های شور می‌تواند کلید خروج از این بحران باشد. اسمز معکوس و تقطیر فلش چند مرحله‌ای، روش‌های متداول شیرین سازی آب در تصفیه‌خانه‌های بزرگ جهان هستند. روش‌های متداول شیرین سازی آب نیاز به سرمایه اولیه و سرمایه عملیاتی بالایی دارند. همچنین شرایط عملیاتی سخت، پساب زیاد، ایجاد مشکلات زیست‌محیطی و نیاز به اپراتور از مشکلات این روش‌ها می‌باشد. به همین جهت تحقیق و پژوهش باهدف دستیابی به روش‌های نوین شوری‌زدایی در سراسر جهان افزایش‌یافته است. یون‌زدایی خازنی یکی از روش‌های شوری‌زدایی امیدوار کننده می‌باشد. روش یون‌زدایی خازنی با مصرف کم انرژی، هزینه‌های پایین عملیاتی و عدم تولید آلودگی ثانویه توانسته است برای شیرین سازی آب‌های با شوری کم تا متوسط مناسب باشد.

۲. معرفی فناوری نوین یون‌زدایی خازنی

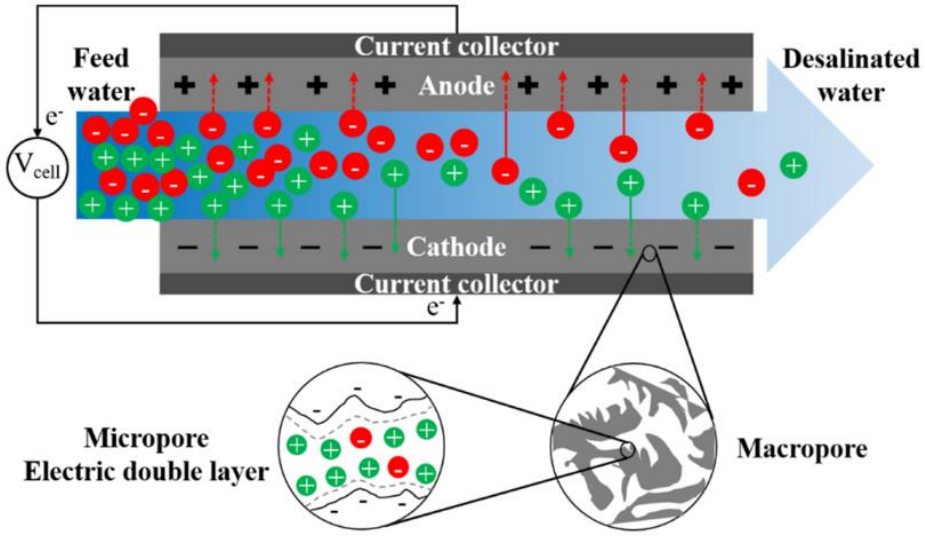
در فرایند یون‌زدایی خازنی (CDI)، گونه‌های باردار بعد از اعمال یک میدان الکتریکی ولتاژ پایین، توسط الکترودهای متخلخل جذب می‌شوند. در سال‌های اخیر، ساختارهای مختلفی به‌منظور بهبود ظرفیت جذب این فناوری و کاهش مصرف انرژی معرفی شده است. یون‌زدایی خازنی با جریان بین الکترودها، یون‌زدایی خازنی غشایی، یون‌زدایی خازنی با جریان عبوری، یون‌زدایی خازنی معکوس، یون‌زدایی خازنی با الکترود در جریان، یون‌زدایی خازنی هیبریدی، نمک‌زدایی کاتیونی و نمک‌زدایی باتری ساختارهای مختلف این فناوری هستند.



شکل ۱- معماری مرسوم سلول‌های مختلف یون‌زدایی خازنی [۱]

۳. یون‌زدایی خازنی با جریان بین الکترودها

اولین و پرکاربردترین ساختار هندسی فناوری یون‌زدایی خازنی، یون‌زدایی خازنی با جریان بین الکترودها (Flow-By CDI یا FBCDI) است. شکل ساده‌ای از فرآیند FBCDI در شکل ۲ ارائه‌شده است. ساختار FBCDI متشکل از دو کلکتور جریان گرافیتی و دو الکترود متخلخل کربنی است. همچنین یک کانال فاصله دهنده الکترودها را جدا می‌کند و جریان آب ورودی موازی با الکترودها وارد این کانال می‌شود. یون‌های شوری سازی بعد از اعمال اختلاف پتانسیل در الکترودهای متخلخل کربنی که رو به روی هم قرار گرفتند، جذب می‌شوند. مکانیسم اصلی حذف یون توسط یون‌زدایی خازنی، مکانیسم الکترود جذب است. هنگامی‌که اختلاف پتانسیل به الکترودها اعمال می‌شود، در منافذ الکترودها لایه دوگانه الکترواستاتیک (EDL) تشکیل می‌شود؛ به‌عبارت‌دیگر یون‌ها به‌صورت الکترواستاتیکی در ساختار الکترود متخلخل کربنی جذب می‌شوند. [۲] پس از اشباع شدن منافذ، با قطع جریان الکتریکی (ولتاژ صفر) یا با معکوس کردن جهت جریان الکتریکی دفع یا تخلیه یون‌ها از منافذ صورت می‌گیرد. در این مرحله، یون‌ها به جریان آب موجود در کانال فاصله دهنده دفع می‌شوند و یک جریان آب‌نمک غلیظ ایجاد می‌شود؛ بنابراین فرایند شوری‌زدایی در CDI شامل دو مرحله جذب و دفع است.



شکل ۲- شماتیک فرآیند نمک‌زدایی یون‌زدایی خازنی با جریان بین الکترودها. [۳]

۴. انواع سیستم‌های یون‌زدایی خازنی با جریان بین الکترودها

با توجه به نوع جریان سیال، یون‌زدایی خازنی می‌تواند به دو صورت سیستم بسته یا سیستم باز دارای جریان خوراک پیوسته صورت بگیرد. در سیستم باز، جریان آب خوراک تنها یک بار از کانال فاصله دهنده عبور می‌کند و آب نمک‌زدایی شده از سیستم خارج می‌شود. باگذشت زمان به دلیل اشباع شدن منافذ الکترودها، ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. درنتیجه غلظت نمک در آب خروجی افزایش پیدا می‌کند و درنهایت به غلظت اولیه خود می‌رسد. [۳] در طراحی چنین سیستم‌هایی تعیین سرعت بهینه آب ورودی و زمان توقف فرایند شیرین سازی و بازسازی الکترودها اهمیت زیادی دارد. در سیستم بسته، آب به‌طور مداوم بین مخزن تغذیه و سلول نمک‌زدایی در حال گردش است. در این حالت به دلیل اشباع شدن منافذ، غلظت نمک تا حد معینی کاهش می‌یابد. طراحی و اجرای سیستم بسته ساده‌تر از سیستم باز است اما سیستم باز یا سیستم یک بار گذر برای اجرا در مقیاس‌های بزرگ، رایج‌تر و کارآمدتر است. [۴]

۵. پارامترهای مهم عملیاتی فرایند یون‌زدایی خازنی

ولتاژ (اختلاف پتانسیل الکتریکی)، زمان ماند هیدرولیک و شرایط هیدرودینامیکی، پارامترهای مهم مؤثر بر فرایند یون‌زدایی خازنی هستند. [۴]

۱،۵. اختلاف پتانسیل الکتریکی

در فرایند یون‌زدایی خازنی، اختلاف پتانسیل الکتریکی نشان دهنده نیروی محرکه‌ای است که یون‌ها را از قسمت بالک سیال به سطح الکترود هدایت می‌کند که درنهایت یون‌ها در لایه دوگانه الکتریکی تشکیل شده در منافذ الکترودها، جذب می‌شوند؛ بنابراین، هر چه ولتاژ بالاتر باشد، سرعت جذب بیشتر خواهد بود. با این حال، ولتاژ بسیار بالا باعث انجام واکنش‌های فارادایی می‌شود که برای فرایند نمک‌زدایی نامطلوب است. به‌عنوان مثال، اعمال ولتاژ بیش‌تر از ۱/۴ منجر به هیدرولیز آب و تشکیل محصولات جانبی نامطلوب شود. درنتیجه، این مسئله منجر به تغییر pH محلول و اکسیداسیون الکترود شود. بازه مناسب برای انجام فرایند شیرین سازی آب در محدوده ۰/۸ الی ۱/۴ ولت است.

۲،۵. زمان ماند هیدرولیک (HRT)

زمان ماند آب ورودی یا زمان ماند هیدرولیک به‌صورت زمان صرف شده توسط آب ورودی در داخل سلول تعریف می‌شود. این پارامتر به طراحی و اندازه سلول بستگی دارد. زمان ماند هیدرولیک را می‌توان با حجم سلول (حجم انحصاری برای گردش آب) تقسیم‌بر نرخ جریان محاسبه کرد. تا زمانی که الکترودها اشباع نشده باشند، هر چه زمان ماند هیدرولیک بالاتر باشد، حذف نمک بیشتر خواهد بود.

۳،۵. هیدرودینامیک

ساختار یون‌زدایی انتخاب شده و شرایط هیدرودینامیکی مرتبط، از پارامترهای مهم تأثیرگذار در فرایند یون‌زدایی خازنی هستند. به دلیل تأثیر این پارامترها بر انتقال یون‌ها از توده به سطح الکترود، بر عملکرد سلول تأثیر می‌گذارند.

۶. مواد الکترود

الکترود کربنی هسته اصلی فناوری یون‌زدایی خازنی است، زیرا خواص فیزیکی و شیمیایی الکترودها ظرفیت جذب نمک، نرخ نمک‌زدایی و پایداری عملکرد سلول را تعیین می‌کنند. [۵] هزینه کم، سطح ویژه بالا، پایداری الکتروشیمیایی بالا، امکان حرکت سریع یون در ساختار متخلخل، هدایت الکتریکی بالا و تر شوندگی بالا ازجمله ویژگی‌های مواد ایده آل برای ساخت الکترود هستند. [۶] ازآنجایی‌که مواد کربنی ویژگی‌های ذکر شده را دارند، الکترودهای کربنی در فرایند یون‌زدایی خازنی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در حال حاضر، اکثر تحقیقات مربوط به FBCDI بر روی سنتز الکترودهای کربنی مقرون به صرفه و دارای ظرفیت جذب بالا متمرکز است. [۴]

تاکنون انواع مختلفی از مواد کربنی، ازجمله موادی مانند کربن فعال، آئروژل‌های کربنی، الیاف کربنی از جنس کربن فعال و مواد جدیدی مانند کربن‌های مشتق شده از کاربید، کربن مزوپور، نانولوله‌های کربنی، گرافن‌ها، کامپوزیت‌های مبتنی بر کربن (کامپوزیت‌های کربن-کربن، کامپوزیت‌های کربن-اکسید فلز، کامپوزیت‌های کربن-پلیمر و کامپوزیت‌های کربن-پلیمر-اکسید فلز) مورد بررسی قرار گرفته‌اند. [۱]

۷. نتایج تحقیقات پیشین

ازآنجایی‌که یون‌زدایی خازنی در حذف گونه‌های باردار ازجمله یون‌های شوری ساز و آلاینده‌ها عملکرد خوبی داشته است، در حال حاضر مطالعات زیادی در خصوص تصفیه آب (به‌ویژه شوری‌زدایی) و تصفیه فاضلاب توسط این فرایند انجام می‌گیرند. یون‌زدایی خازنی در مقایسه با فناوری‌های مرسوم نمک‌زدایی، مانند اسمز معکوس و تقطیر چند مرحله‌ای، به انرژی کمتری برای نمک‌زدایی آب با شوری کم تا متوسط (۳ گرم در لیتر) نیاز دارد. [۷] بیشتر مطالعات انجام شده در حوزه توسعه ساختارهای سلولی کارآمد و حوزه سنتز مواد جدید برای ساخت الکترود باهدف بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی صورت می‌گیرد. جدول ۱ نتایج تعدادی از مطالعات اخیر در خصوص الکترودهای متخلخل کربنی مختلف را در بر دارد.

جدول ۱- نتایج حذف نمک توسط فناوری یون‌زدایی خازنی با جریان بین الکترودها

شماره	غلظت نمک ورودی (ppm)	جنس الکترود	میزان حذف نمک	میزان جذب نمک (mg/g)	مرجع
۱	۶۳۰	AC/TiO_2	٪۵۸	-	[۵]
۲	۱۰۰	ACC/ZnO	٪۳۴	-	[۶]
۳	۱۰۰۰	NG-CNFs[1]	-	۱۴/۷	[۷]
۴	۵۰۰	Graphene gel	-	۴۹/۳	[۸]
۵	۳۰۰	3D Graphene modified with SWCNT[2]	-	۴۸/۷	[۹]
۶	۸۰۰	GO[3]/resorcinol formaldehyde microsphere (GORFM)	-	۳۵/۵	[۱۰]
۷	۸۰۰	GO-CNT/AC	-	۲۱/۳	[۱۱]
۸	۵۰۰	3D Graphene grafted with amine-sulfonic functional group	-	۱۳/۷	[۱۲]
۹	۳۰۰	Flexible Graphene	-	۱۸/۴	[۱۳]
۱۰	۵۸۰	AC	-	۷/۶	[۱۴]
۱۱	۵۰۰	3DGR[4]	-	۹/۵	[۱۲]
۱۲	۱۴۶۰	Carbon Aerogel	-	۷/۳	[۱۵]
۱۳	۲۹۰	Carbon xerogel	-	۲	[۱۶]
۱۴	۵۰۰۰	CA with silica etching	-	۱۰/۵	[۱۷]
۱۵	۵۰۰	NDCNR[5]	-	۱۷/۶	[۱۸]

۸. نتیجه‌گیری

در حال حاضر کشور ایران نیز مانند نقاط دیگر جهان درگیر کم آبی شده است و توسعه فناوری نوین یون‌زدایی خازنی به‌منظور شیرین سازی اقتصادی آب ضروری است. به دلیل در دسترس بودن آب‌هایی با شوری کم تا متوسط در نقاط مختلف کشور، شیرین سازی آب‌های کم شور می‌تواند برای مصارف انسانی، کشاورزی و صنعتی بسیار کارآمد باشد. همان‌طور که گفته شد، فناوری یون‌زدایی خازنی یکی از فرایندهای نمک‌زدایی جدید است که نتایج خوبی را برای شوری‌زدایی آب‌های شور با

[1] Nitrogen doped carbon nanofibers
[2] Single wall carbon nanotube
[3] Graphene oxide
[4] Three dimensional graphene
[5] Nitrogen doped carbon nanorods

شوری کم تا متوسط ارائه کرده است. نتایج تحقیقات اخیر نشان داده‌اند که با در نظر گرفتن پارامترهای مختلفی ازجمله هزینه‌های عملیاتی و سرمایه‌گذاری اولیه، یون‌زدایی خازنی برای شوری‌زدایی آب‌هایی با شوری ۳۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نسبت به RO اقتصادی است. دو حوزه مهم تحقیقاتی یون‌زدایی خازنی حوزه ساختارهای هندسی مختلف و حوزه الکترودهای نانو ساختار کربنی می‌باشد. تحقیقات زیادی با تمرکز بر روی توسعه الکترودهای کربنی باهدف افزایش بازده عملکردی سلول‌های یون‌زدایی خازنی در حال انجام است. پیشرفت در ساخت الکترودهای اقتصادی و با ظرفیت جذب بالا منجر به استفاده از این فناوری در مقیاس‌های بزرگ می‌شود.

مراجع

[1]. Tang, W., et al., Various cell architectures of capacitive deionization: Recent advances and future trends. Water research, 2019. 150: p. 225-251.
[2]. Porada, S., et al., Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization. Progress in materials science, 2013. 58(8): p. 1388-1442.
[3]. Honarparvar, S., et al., Frontiers of membrane desalination processes for brackish water treatment: A review. Membranes, 2021. 11(4): p. 246.
[4]. Dykstra, J.E., Desalination with porous electrodes: Mechanisms of ion transport and adsorption. 2018, Wageningen University and Research.
[5]. ٥Zou, L., G. Morris, and D. Qi, Using activated carbon electrode in electrosorptive deionisation of brackish water. Desalination, 2008. 225(1-3): p. 329-340.
[6]. Myint, M.T.Z. and J. Dutta, Fabrication of zinc oxide nanorods modified activated carbon cloth electrode for desalination of brackish water using capacitive deionization approach. Desalination, 2012. 305: p. 24-30.
[7]. Liu, Y., et al., Nitrogen-doped electrospun reduced graphene oxide–carbon nanofiber composite for capacitive deionization. Rsc Advances, 2015. 5(43): p. 34117-34124.
[8]. Ma, J., L. Wang, and F. Yu, Water-enhanced performance in capacitive deionization for desalination based on graphene gel as electrode material. Electrochimica Acta, 2018. 263: p. 40-46.
[9]. Cao, J., et al., A Comparison of graphene hydrogels modified with single-walled/multi-walled carbon nanotubes as electrode materials for capacitive deionization. Journal of colloid and interface science, 2018. 518: p. 69-75.
[10]. Liu, L., et al., High performance graphene composite microsphere electrodes for capacitive deionisation. Carbon, 2015. 90: p. 75-84.
[11]. Lee, B., et al., Enhanced capacitive deionization by dispersion of CNTs in activated carbon electrode. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018. 6(2): p. 1572-1579.
[12]. Liu, P., et al., Grafting sulfonic and amine functional groups on 3D graphene for improved capacitive deionization. Journal of Materials Chemistry A, 2016. 4:(14)p. 5303-5313.
[13]. El-Deen, A.G., et al., Flexible 3D nanoporous graphene for desalination and bio-decontamination of brackish water via asymmetric capacitive deionization. ACS applied materials & interfaces, 2016. 8(38): p. 25313-25325.
[14]. Hassanvand, A., et al., A comparison of multicomponent electrosorption in capacitive deionization and membrane capacitive deionization. Water research, 2018. 131: p. 100-109.
[15]. Rasines, G., et al., On the use of carbon black loaded nitrogen-doped carbon aerogel for the electrosorption of sodium chloride from saline water. Electrochimica Acta, 2015. 170: p. 154-163.
[16]. Omosebi, A., et al., Asymmetric electrode configuration for enhanced membrane capacitive deionization. ACS applied materials & interfaces, 2014. :(15)6p. 12640-12649.
[17]. Kumar, R., et al., Carbon aerogels through organo-inorganic co-assembly and their application in water desalination by capacitive deionization. Carbon, 2016. 99: p. 375-383.
[18]. Liu, Y., et al., Nitrogen-doped carbon nanorods with excellent capacitive deionization ability. Journal of Materials Chemistry A, 2015. 3(33): p. 17304-17311.

Water Desalination Using Flow-By Capacitive Deionization

Fatemeh Mianjian[1], Reza Khoshbouy [2*]

1. M.Sc. student, Green Carbon Research Center, Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
2. Assistant professor, Green Carbon Research Center, Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Corresponding Author Email: r.khoshbouy@sut.ac.ir

ABSTRACT:

Today, the increase in industrial activities, population growth, human intervention in nature, and climate change have led to an increase in the demand for freshwater resources and a decrease in the accessibility of freshwater. For this reason, recently, deionization and desalination of salty water is very important. High initial and operating capital, hard operating conditions, high effluents, creating secondary environmental problems, and the need for expert operators are some of the problems of conventional water desalination methods. Recent studies have shown that the capacitive deionization (CDI) method is cost-effective and an environmental-friendly technology for the desalination of low to medium-salinity waters. Desalination of low-saline waters using the CDI can solve water supply for agricultural and drinking applications. In this study, in addition to introducing the CDI, the structure of Flow-By CDI and its current electrodes is investigated. Also, various types of CDI, important operational parameters affecting the desalination process, electrode materials, and background in recent years are discussed.

Keywords: *Capacitive deionization, Carbon electrodes, Water desalination*

بررسی مکانیزم نرم‌کنندگی در تشکیل پلاستیسول PVC

حمیدرضا اجرایی*، عباس کبریت‌چی، ناصر کریمی

گروه مهندسی شیمی (مرکز علم و فناوری موسم)، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، صندوق پستی ۱۶۹۸۷۱۵۴۶۱، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : hamidejraee6@gmail.com

چکیده:

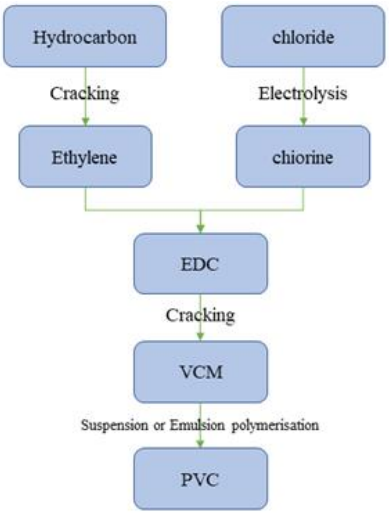
پلی‌وینیل‌کلراید به دلیل پایداری حرارتی بسیار کم و ویسکوزیته مذاب بالا نمی‌تواند به‌تنهایی فرآوری شود. به‌منظور ایجاد قابلیت فرآوری و شکل‌پذیری این پلیمر و همچنین بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی نیاز است که تعدادی از افزودنی‌های مناسب با PVC ترکیب شود تا طیف وسیع و متنوعی از خواص را جهت کاربردهای نهایی مختلف برآورده سازد. این فرآیند از طریق پراکنده‌سازی ذرات رزین PVC در نرم‌کننده و تبدیل آن به محصولی به نام پلاستیسول انجام می‌شود. پلاستیسول‌ها، ترکیباتی شامل رزین پلی‌وینیل‌کلراید و نرم‌کننده‌ها به‌صورت سوسپانسیون مایع می‌باشند که در اثر حرارت تبدیل به مواد منعطف با کاربردهای متنوع می‌شوند. هدف از این مقاله بررسی نرم‌کننده‌های سازگار با PVC، نحو عملکرد نرم‌کننده بر پلیمر PVC و چگونگی ایجاد پلاستیسول PVC و مروری کوتاه بر نظریه‌های مطرح شده در این زمینه مانندِ نظریه روان‌کاری[1] نرم‌کننده‌ها و نظریه ژل[2] می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: پلاستیسول، PVC، نرم‌کننده، پلیمر، نظریه ژل، نظریه روان‌کاری

[1]. Lubricity Theory
[2]. Gel Theory

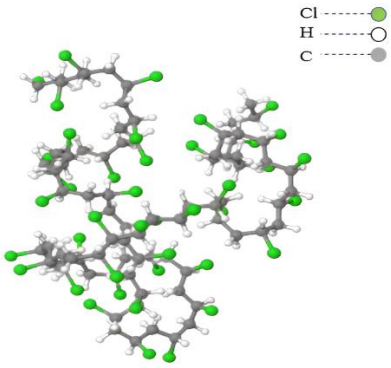
۱. مقدمه

مونومر وینیل‌کلرید (VCM) اولین بار توسط Justus von Liebig و شاگردش Henri Victor Regnault در سال ۱۸۳۵ گزارش شد. در سال ۱۸۷۲ شیمیدان آلمانی Eugen Baumann، PVC را از VCM سنتز کرد. شیمیدان آمریکایی Waldo Semon در سال ۱۹۲۶ چگونگی پلاستیسول کردن PVC را کشف کرد. همه این اکتشافات همراه با توسعه افزودنی‌های تثبیت‌کننده حرارتی برای PVC، که پردازش ترکیبات PVC را ممکن می‌کرد، منجر به تولید تجاری PVC شد. پلی‌وینیل‌کلراید در ابتدا به‌صورت یک پودر سفید تولید می‌شود و بر اساس نوع کاربری که از آن انتظار می‌رود برای مصارف بعدی فرآیندهای اضافی روی آن انجام می‌شود. به‌عنوان مثال در مواردی که نیاز به انعطاف باشد باید به آن نرم‌کننده اضافه شود. PVC در حالت خالص و بدون مواد افزودنی، ترکیبی است شکننده و سفید رنگ که در زمان تولید در دو نوع سفت و انعطاف‌پذیر تولید می‌شود. دو ماده خام مورد استفاده برای تولید PVC، اتیلن و کلر هستند. دو روش پلیمریزاسیون سوسپانسیونی و پلیمریزاسیون امولسیونی برای تولید PVC مورد استفاده قرار می‌گیرند. در شکل ۱ روند نمای این فرآیند قابل مشاهده می‌باشد[۱].



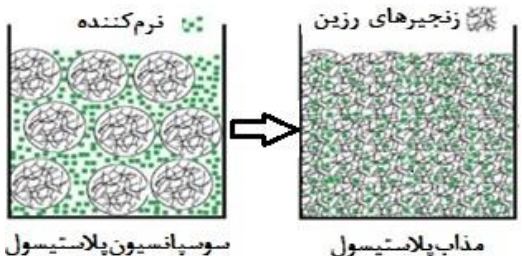
شکل۱– روند تولید PVC

ساختار شیمیایی رزین PVC، در حالت ایده آل، همان‌طور که در شکل۲ قابل مشاهده می‌باشد یک ساختار با آرایش سربه دم در زنجیر اصلی است که در آن یک اتم کلر به‌صورت یک در میان روی اتم کربن زنجیره اصلی $-(-CH_2-CHCl-)_n-$ قرار گرفته است[۲].



شکل۲– ساختار پلی‌وینیل‌کلراید (PVC)

پلی‌وینیل‌کلراید به دلیل پایداری حرارتی بسیار کم و ویسکوزیته مذاب بالا نمی‌تواند به‌تنهایی فرآوری شود. بنابراین، لازم است تعدادی از افزودنی‌های مناسب با PVC ترکیب شود تا طیف وسیع و متنوعی از خواص را برای برآورده ساختن بسیاری از کاربردهای نهایی مختلف ارائه دهد. همان‌گونه که در شکل ۳ نشان داده‌شده است این عمل از طریق پراکنده‌سازی ذرات رزین PVC در نرم‌کننده و تبدیل آن به محصولی به نام پلاستیسول انجام می‌شود [۳]. نرم‌کننده، ماده‌ای است که با ماده دیگر (معمولاً پلاستیک یا الاستومر[1]) به‌منظور افزایش انعطاف‌پذیری، کارایی یا انبساط پذیری ترکیب می‌شود. یک نرم‌کننده ممکن است ویسکوزیته مذاب، دمای گذار (انتقال) مرتبه دوم، یا مدول الاستیک[2] را کاهش دهد. پلاستیسول یک سوسپانسیون مایع از ذرات کوچک و ریز PVC است که در یک ماتریس از نرم‌کننده مایع پراکنده می‌شوند. با حرارت دادن پلاستیسول مایع، نرم‌کننده وارد برخی از حفره‌های موجود در ذرات PVC شده و انحلال یا تورم برخی از آن‌ها را آغاز می‌کند تا یک ساختار همگن را تشکیل دهد[۴].



شکل ۳– اثر نرم‌کننده بر رزین PVC و تشکیل پلاستیسول PVC

ژل شدن نیز به دو مرحله تقسیم می‌شود: در مرحله اول، (در دماهای نسبتاً پایین)، نرم‌کننده شروع به ورود در داخل حفره‌های PVC می‌کند؛ در مرحله دوم و پس از رسیدن به دمای انتقال شیشه‌ای PVC، نرم‌کننده توسط ذرات PVC جذب شده و بنابراین موجب تشکیل ساختار ژل می‌شود. نرم‌کننده‌های PVC عمدتاً استرهای آلی با نقاط جوش بالا هستند. ویژگی ساختاری پلیمر PVC که به آن اجازه می‌دهد تا این حد سازگار باشد، پیوند کربن-کلر قطبی شده آن است. این قطبیت به پلیمر اجازه می‌دهد تا با افزودنی‌ها پلاریزه شده از طریق برهمکنش‌های الکترواستاتیکی ازجمله نیروهای واندروالس و برهمکنش‌های دوقطبی-دوقطبی تعامل داشته باشد. این نیروها، اگرچه در مقایسه با پیوندهای شیمیایی اولیه ضعیف هستند، اما به اندازه کافی قوی هستند تا مواد افزودنی و پلیمر را برای طول عمر (گاهی طولانی) محصول در ارتباط نزدیک نگه‌دارند. [۵].

۲. نرم‌کننده

نرم‌کننده‌ها موادی هستند که معمولاً در نمونه‌های پلاستیکی یا الاستومری برای افزایش انعطاف و انبساط پذیری گنجانده می‌شوند. تقریباً ٪۹۰ از تمام نرم‌کننده‌ها در تولید مواد پلاستیسولی انعطاف‌پذیر استفاده می‌شوند. نرم‌کننده‌ها در لاستیک، سختی را کاهش می‌دهند، امکان فراورش آسان‌تر را فراهم می‌کند و ممکن است انعطاف‌پذیری را در دماهای پایین‌تر بهبود دهند. در پلیمرهای ترموست و برخی از انواع خاص ترموپلاستیک‌های صلب، به فراورش و سهولت قالب‌گیری کمک می‌کنند. در PVC، نرم‌کننده‌ها رزین سفت و سخت و مقاوم را به ترکیبات تغییرپذیر تبدیل می‌کنند که بسته به نوع و غلظت نرم‌کننده‌های مورد استفاده می‌توانند طیف وسیعی از خواص را از خود نشان دهند[۶]. ویژگی‌های موردنیاز برای نرم‌کننده‌های مورد استفاده با PVC، به‌طورکلی شامل سازگاری با رزین، عدم فراریت، عدم اشتعال، پایداری نور و گرمایی مناسب، عملکرد بالا در دماهای

1. Elastomer
2. Elastic modulus

پایین و عدم سمیت است. این الزامات تا حدودی باهم در تضاد هستند و هیچ نرم‌کننده‌ای به‌تنهایی نمی‌تواند همه آن‌ها را به‌طور کامل برآورده کند. به همین دلیل از مخلوط نرم‌کننده‌ها استفاده می‌شود. نرم‌کننده‌ها عمدتاً بسته به سازگاری با رزین‌ها به دو گروه تقسیم می‌شوند. نرم‌کننده‌های اولیه و ثانویه، نرم‌کننده‌های اولیه تا حداقل ۱۵۰ phr با پلیمرهای PVC سازگاری بالایی دارند. نرم‌کننده‌های ثانویه سازگاری کمتری دارند و عموماً در ترکیب با یک نرم‌کننده اولیه و به‌منظور ایجاد تعادلی ویژه در خواص آن‌ها به کار می‌روند. نرم‌کننده‌های PVC عمدتاً استرهای آلی با نقاط جوش بالا هستند. حدود دو سوم نرم‌کننده‌ها در کاربرد عمومی، استرهای انیدرید فتالیک[1] با الکل‌های $C_{4}-C_{10}$ هستند. الکل‌های C_{8} بهترین تعادل خواص را برای نرم‌کننده-هایی باهدف عمومی ارائه می‌دهند. گروه‌های دیگر نرم‌کننده‌های تخصصی‌تر عبارت‌اند از تریاریل فسفات[2]، استرهای آلکیل[3]، اسیدهای آلکیل دو پایه[4]، آلکیل‌تری‌متیل‌استرها[5]، پلی‌استرها[6] و اپوکسیدهای[7] با وزن مولکولی بالا. اکثر نرم‌کننده‌های مورداستفاده متداول، پارافین‌های کلردار یا هیدروکربن‌ها هستند[۷].

۳. پلاستیسول

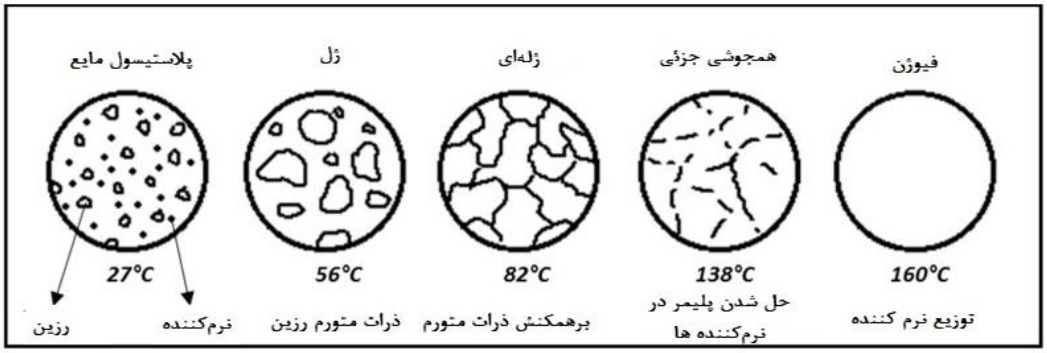
پلاستیسول یک سوسپانسیون از پلی وینیل کلراید (PVC) یا دیگر ذرات پلیمر در یک نرم‌کننده مایع است. و به شکل مایع، جریان پیدا کرده و می‌تواند در یک قالب ریختگری شود. هنگامی‌که تا حدود ۱۷۷°C گرم شود؛ ذرات پلاستیکی حل شده و مخلوط به یک ژل با گرانروی بالا تبدیل می‌شود که دیگر نمی‌توان آن را در قالب ریخت. اگر تا زیر ۶۰ °C سرد شود، یک محصول جامد انعطاف‌پذیر و برای همیشه پلاستیک شده، حاصل می‌شود. پلاستیسول‌ها پراکندگی رزین‌های پلی‌وینیل‌کلراید با کاربرد خاص در نرم‌کننده هستند. حلال‌های مورد استفاده در پلاستیسول‌ها اثر تورم بسیار محدودی روی رزین دارند و در عوض ویسکوزیته پراکندگی را کاهش می‌دهند. بنابراین، آن‌ها در عمل، خود رقیق‌کننده‌های فرار هستند. درنتیجه، اصطلاح "پلاستیسول اصلاح شده" گاهی اوقات برای توصیف چنین ترکیباتی استفاده می‌شود. رزین‌های پراکنده برای پلاستیسول‌ها در مقایسه با رزین‌های سوسپانسیونی که برای ترکیب‌سازی عمومی در نظر گرفته شده‌اند، دارای اندازه ذرات بسیار ریز (۱- ۲mm) هستند که منجر به پراکندگی سریع در نرم‌کننده می‌شود. آن‌ها اغلب با کسری جزئی از ذرات بزرگ‌تر استفاده می‌شوند. پلاستیسول‌های PVC، سوسپانسیون‌های رزین PVC در فاز مایع هستند که عمدتاً از نرم‌کننده و تثبیت‌کننده تشکیل شده است[۸]. پلاستیسول را می‌توان با تکنیک‌های مختلفی مانند ریخته‌گری چرخشی، قالب‌گیری لجنی، قالب‌گیری غوطه‌ور، پوشش غوطه‌وری یا پوشش اسپری پردازش کرد. در این فرآیندها، پلاستیسول با یک بستر تماس پیدا می‌کند یا زمانی که پلاستیسول هنوز روی سطح قالب پخش می‌شود، پلاستیسول گرم شده و جذب نرم‌کننده توسط ذرات PVC آغاز می‌شود. در این حالت فرآیندهایی به نام ژل شدن و همجوشی انجام می‌شوند. بنابراین، فرآیند پذیری پلاستیسول‌های PVC به دو عامل بستگی دارد: توانایی آن‌ها در جریان و پوشش بستر یا قالب و سرعت فرآیندهای ژل شدن و همجوشی[۹].

پلاستیسول‌ها که به‌عنوان خمیرهای PVC نیز شناخته می‌شوند، در دمای اتاق حالت مایع و خاصیت ویسکوالاستیک را حفظ می‌کنند. همان‌طور که در شکل ۴ قابل‌مشاهده می‌باشد، هنگامی‌که در دمای بالاتر از ۴۳ °C قرار می‌گیرد، ویسکوزیته پلاستیسول افزایش می‌یابد و زمانی که به دمای بیش از ۱۶۰ °C می‌رسد، می‌تواند پس از سرد شدن درنتیجه فرآیندی به نام ژل شدن، از حالت مایع به جامد تبدیل شود. زمانی که پلاستیسول حرارت داده می‌شود این سیستم حالت سیال خود را از دست می‌دهد و به یک جرم خشک و منسجم تبدیل می‌شود؛ در این زمان ماده به مقاومت نهایی خود دست پیدا نکرده است. این

---

1. Phthalic anhydride
2. Triaryl phosphate
3. Alkyl esters
4. Dibasic alkyl acids
5. Alkyl trimellitate esters
6. Polyester
7. Epoxie

مرحله «ژلاسیون» نام دارد. پس از حرارت مداوم در دمای بالا این سیستم به ماده لاستیک مانند تغییر می‌کند و مقاومت مکانیکی آن بیشتر می‌شود. این مرحله «فیوژن» نامیده می‌شود. نرخ ژلاسیون و فیوژن مهم است و اغلب جنبه‌های مهمی از پردازش پلاستیسول هستند. ازاین‌رو بسیاری از گریدهای تجاری رزین‌های پراکنشی ارائه می‌شوند و هر یک نرخ ژلاسیون و فیوژن متفاوتی دارند. همچنین یک سری نرم‌کننده‌ها و مخلوط‌های آن‌ها برای اثرگذاری بر رفتار ژلاسیون و فیوژن بکار می‌روند[۱۰]. آزمایش‌ها مختلفی برای توصیف ژلاسیون و فیوژن طراحی‌شده‌اند. این روش‌ها درگذشته مرور شده‌اند. رایج‌ترین روش‌ها برای توصیف رفتار ژلاسیون شامل تعیین «نقطه ژلاسیون» هستند که دمایی است که دران تغییر زیادی توسط حرارت ایجاد می‌شود. این دمایی است که در آن نوار پلاستیسول ضخامت سطح را از دست می‌دهد. در این دما تمام موکول‌های نرم‌کننده در منافذ آگلومرها جذب‌شده‌اند[۱۱].



شکل۴– ژلاسیون و فیوژن در پلاستیسول

۴. مکانیزم نرم‌کنندگی

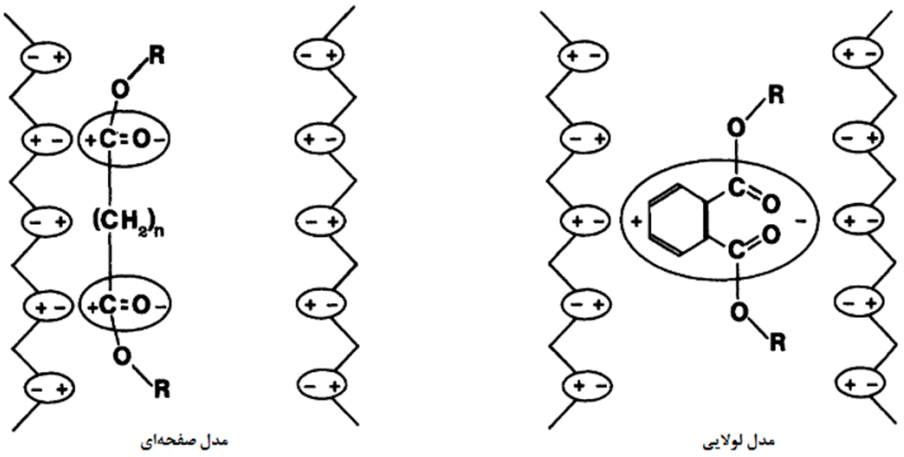
برای این‌که یک نرم‌کننده خواص پلیمر پایه را اصلاح کند، باید کاملاً مخلوط شده و در ماتریس پلیمری گنجانده شود. این معمولاً با حرارت دادن پلیمر و نرم‌کننده همراه با مخلوط کردن تا زمانی که رزین در نرم‌کننده حل شود انجام می‌شود. سپس مواد به شکل دلخواه درآمده و سرد می‌شوند. نرم‌کننده‌های مختلف ویژگی‌های متفاوتی را هم در سهولت تشکیل مواد پلاستیک شده و هم در خواص فیزیکی حاصل از محصول انعطاف‌پذیر نشان می‌دهند. نرم‌کننده پیوندهای شیمیایی ایجاد نمی‌کند. در درون ماتریس پلیمری، نرم‌کننده باید بتواند حرکت کند تا مؤثر باشد، زیرا اگر مولکول‌های نرم‌کننده به پلیمر متصل شوند، توانایی پلاستیکی شدن تا حد زیادی کاهش می‌یابد. هنگامی‌که پلیمر PVC و نرم‌کننده‌ها در دماهای بالاتر مخلوط می‌شوند، نرم‌کننده شروع به حل شدن بخش‌هایی از پلیمر PVC می‌کند. در ابتدا این تنها در ناحیه آمورف پلیمر PVC رخ می‌دهد، اما با حرارت دادن اضافی تا حدود ۱۷۰°C، جزء پلیمری در نواحی کریستالی شروع به تعامل با نرم‌کننده‌ها می‌کند و حل می‌شود. هنگامی‌که محصول پلاستیکی مخلوط PVC قالب‌گیری و سرد می‌شود، کریستال‌های PVC دوباره به‌آرامی اصلاح می‌شوند. مولکول‌های پلیمری در ناحیه آمورف به دلیل جاذبه‌های گذرا، اما قابل‌توجه ناشی از نیروهای پیوند شیمیایی ثانویه، ارتباط نزدیکی با نرم‌کننده‌ها خواهند داشت. تئوری روانکاری نرم‌کننده معتقد است که نرم‌کننده‌ها به‌عنوان روان کننده‌های مولکولی عمل می‌کنند تا حرکت زنجیره پلیمری را هنگامی‌که نیرویی به پلاستیک وارد می‌شود تسهیل کنند. با این فرض شروع می‌شود که زنجیره‌های پلیمری پلاستیک نشده به دلیل بی‌نظمی‌های سطحی و نیروهای جذاب واندروالسی آزادانه حرکت نمی‌کنند. همان‌طور که سیستم گرم و مخلوط می‌شود، مولکول‌های نرم‌کننده در پلیمر پخش می‌شوند و برهمکنش‌های پلیمر-پلیمر را ضعیف می‌کنند. بخش‌هایی از مولکول نرم‌کننده به‌شدت به پلیمر جذب می‌شوند درحالی‌که سایر بخش‌های مولکول نرم‌کننده

می‌توانند از زنجیره پلیمر محافظت کنند و به‌عنوان روان کننده عمل کنند. این کاهش نیروهای بین‌مولکولی یا واندروالسی در بین زنجیره‌های پلیمری باعث افزایش انعطاف‌پذیری، نرمی و کشیدگی پلیمر می‌شود[۱۲].

۵. تئوری‌های نرم‌کنندگی

دو نظریه اصلی برای در نظر گرفتن اثرات نرم‌کنندگی پیشنهاد شده است. در تئوری روان‌کاری، که در ابتدا توسط کیرک‌پاتریک[1] ارائه و توسعه داده شد، فرض شد که نرم‌کننده به‌عنوان یک روان‌کار برای تماس لغزشی زنجیرهای پلیمری عمل می‌کند، درنتیجه تغییر شکل با کاهش اصطکاک بین‌مولکولی تسهیل می‌شود[۱۳].

یک نظریه جایگزین از طریق پژوهش دولیتل[2] ارائه شد و به‌عنوان نظریه ژل شناخته می‌شود. این نظریه اظهار می‌کند که مقاومت در برابر تغییر شکل پلیمرهای بی‌شکل[3] به دلیل تشکیل یک ساختار لانه‌زنبوری سه‌بعدی سست با اتصالات عرضی ناشی از مراکز فعال در طول زنجیرهای پلیمر است. این اتصالات عرضی مرکز فعال به‌طور مداوم می‌شکنند و مجدد تشکیل می‌شود، چیزی که به‌عنوان تعادل تجمع – تفکیک[4] نامیده می‌شود. در یک سیستم نرم شده، درحالی‌که مولکول‌های پلیمر به‌طور مداوم در حال شکستن و ساختن تماس خود با یکدیگر هستند، مولکول‌های نرم شده نیز خود را به مراکز فعال متصل می‌کنند. اثر ترکیبی چنین چیزی است؛ تحت مجموعه‌ای از شرایط معین، تعدادی از مراکز فعال توسط مولکول‌های نرم‌کننده حل یا پوشانده می‌شوند و از این‌رو به‌عنوان نقاط اتصال عرضی بالقوه در زنجیره پلیمر حذف می‌شوند. تعادل دوم، تعادل حلال – حلال‌پوشی[5] نامیده می‌شود و به‌طور هم‌زمان با تعادل تجمع – جداسازی (گسیختگی) عمل می‌کند. پیشنهاد شده است که در مورد PVC، این مراکز فعال دو قطب در زنجیره پلیمر هستند. مکانیزم جذب دوقطبی[6] در یک پژوهش توسط لئوکس[7] مورد بحث قرارگرفته است. او دو نوع عملکرد لولای[8] و صفحه‌ای (شکل۵) را پیشنهاد کرد. نرم‌کننده‌های نوع لولایی با ترکیبات آروماتیک به‌آسانی قطبی شده و نرم‌کننده‌های صفحه‌ای با استرهای قطبی و چربی‌دار مشخص می‌شوند. با توجه به تحقیقات اخیر، پیشنهادی قابل‌قبول برای مراکز فعال در PVC این است که لینک‌های متقاطع درواقع مناطقی از ساختار یا کریستالیت‌های منظم در پلیمر هستند[۱۴].



شکل ۵. مکانیزم‌های نرم‌کننده (بعد از لئوکس).

[1]. Kirkpatrick
[2]. Doolittle
[3]. Amorphous
[4]. Aggregation-disaggregation equilibrium
[5]. Desolvation
[6]. Dipoles
[7]. Leuchs
[8]. Hinge

در مجموع چهار نظریه اصلی برای توضیح اثرات اصلی که نرم‌کننده‌ها ایجاد می‌کنند ارائه شده است.

۱.۵. نظریه نرم‌کنندگی

نظریه نرم‌کنندگی، مقاومت یک رزین در برابر تغییر شکل (یا سفتی آن) را نتیجه اصطکاک بین‌مولکولی می‌داند. نرم‌کننده به‌عنوان روان کننده عمل می‌کند تا حرکت ماکرومولکول‌های رزین را بر روی یکدیگر یا بخش‌هایی از ماکرومولکول‌ها تسهیل کند، حتی اگر سایر بخش‌های ماکرومولکول‌ها در نوعی شبکه ژل مرتبط باشند[۱۵]. نرم‌کننده "نرم‌کنندگی داخلی" برای ذرات PVC ایجاد می‌کند[۱۶].

۲،۵. نظریه ژل

نظریه ژل که برای پلیمرهای آمورف ابداع شده است، مقاومت آن‌ها در برابر تغییر شکل را ناشی از ساختار یا ژل لانه زنبوری سه‌بعدی داخلی می‌داند. این ژل توسط اتصالات سست بیشتر که در فواصل زمانی متفاوت در امتداد زنجیره‌های پلیمری ایجادشده، تشکیل می‌شود. ابعاد سلول‌ها در یک رزین سفت یا شکننده کوچک است زیرا نقاط اتصال به هم نزدیک هستند و تغییر شکل نمونه به‌راحتی امکان‌پذیر نیست و با حرکت در درون توده حد الاستیسیته آن کم می‌شود. برای خاصیت کشسانی، لازم نیست دو فاز کاملاً مجزا داشته باشیم بلکه لازم است که نیروهای پیوندی با بزرگی و قدرت‌های متفاوت داشته باشیم [۱۷]. عمل یک نرم‌کننده روی رزینی که نقاط اتصال زیادی در امتداد زنجیره‌های پلیمری دارد، شکستن اتصال و پوشاندن مراکز نیرویی است که این زنجیره‌های پلیمری را با حل کردن انتخابی پلیمرها در این نقاط کنار هم نگه داشته است. این تقریباً همان نتیجه‌ای را می‌دهد که در وهله اول نقطه اتصال کمتری روی ماکرو مولکول‌ها موجود بود.

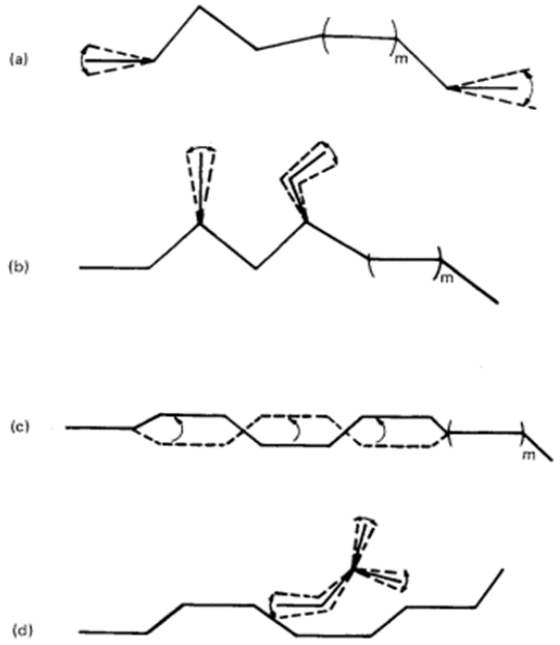
۳،۵. نظریه مکانیکی

طبق نظریه مکانیکی فرض بر این است که حلال‌ها یا نرم‌کننده‌های کلاس‌های مختلف توسط نیروهایی با بزرگی‌های متفاوت به ماکرومولکول‌های رزین جذب می‌شوند و هیچ‌کدام از آن‌ها هنگام اتصال به‌طور دائمی متصل نمی‌شوند. در عوض، یک تبادل مداوم وجود دارد که به‌موجب آن یک مولکول نرم‌کننده به یک گروه فعال یا مرکز نیرو متصل می‌شود تا جابجا شده و با دیگری جایگزین شود. این منجر به یک تعادل دینامیکی بین حلال سازی و حلال زدایی می‌شود که در آن بخش معینی از مراکز نیروی زنجیره‌های پلیمری توسط حلال یا نرم‌کننده تحت مجموعه‌ای از شرایط معین مانند غلظت، دما و فشار نرم‌کننده پوشانده می‌شود. برای رزین‌های نیمه کریستالی، پلاستیک‌سازی، عمدتاً بر نواحی آمورف یا نواحی با عیوب کریستالی تأثیر می‌گذارد. بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای Tg از PVC نرم شده با دی‌بوتیل فتالات، تمام DBP حداقل تا حدی به PVC متصل است [۱۸].

۴،۵. نظریه حجم آزاد

نظریه حجم آزاد فرض می‌کند که چیزی به‌جز فضای آزاد بین مولکول‌ها وجود ندارد. با افزایش دما، حجم یک پلیمر و یک نرم‌کننده مانند بیشتر مواد افزایش می‌یابد. ازآنجایی‌که جرمی اضافه نشده است، این افزایش نتیجه افزایش حجم آزاد است. حجم آزاد با افزایش حرکت مولکولی افزایش می‌یابد و مقدار فوق‌العاده زیادی از حجم آزاد مرتبط با گروه‌های انتهایی زنجیره در یک سیستم پلیمری وجود دارد. افزایش غلظت در انتهای زنجیره نیز باعث افزایش حجم آزاد می‌شود (شکل۶ قسمت a را ببینید). بنابراین، کاهش وزن مولکولی یک پلیمر، حجم آزاد را افزایش می‌دهد که نرم‌کنندگی گروه پایانی است. افزودن زنجیره‌های جانبی انعطاف‌پذیر (قسمت b) نیز همین نتیجه را می‌دهد. اعتقاد بر این است که حجم بدون محور محرک در برخی از پلیمرها (قسمت c) به مقاومت در برابر ضربه کمک می‌کند. هر سه این اثرات با نرم‌کنندگی داخلی به دست می‌آیند و حجم آزاد از نظر

جغرافیایی با توجه به مولکول پلیمر ثابت می‌شود. افزودن یک مولکول کوچک با انتهای انعطاف‌پذیر بر زیادی حجم آزاد در آن محل تأثیر می‌گذارد و مکان آن می‌تواند تغییر کند. این نرم‌کنندگی خارجی است (شکل۶ قسمت d را ببینید) [۱۹].



شکل ۶. منابع حجم آزاد برای نرم‌کنندگی: (a) حرکت انتهای زنجیره؛ (b) حرکت زنجیره جانبی، (c) حرکت "میل‌لنگ" زنجیره اصلی؛ (d) حرکت نرم‌کننده خارجی.

حجم آزاد کافی باعث آزادی حرکت می‌شود، گویی سوراخی برای حرکت یک اتم، مولکول یا بخش زنجیره نزدیک وجود دارد. نتیجه طبیعی افزودن حجم آزاد بیشتر به پلیمر این است که نرم شده است و Tg آن کمتر می‌شود، مدول و استحکام کششی کاهش، اما ازدیاد طول و مقاومت ضربه آن افزایش می‌یابد. با این حال، ادغام مقدار کمی نرم‌کننده در یک رزین می‌تواند به‌اندازه‌ای حجم آزاد ایجاد کند که مولکول‌های رزین در صورت جذب شدید به یکدیگر، آزادی نزدیک‌تر شدن به یکدیگر را داشته باشند، و ارتباط پلیمر-پلیمر می‌تواند در بسیاری از موارد افزایش یابد. این مناطق در سیستم ساختار ژل سفت می‌شود و رزین سفت‌تر می‌شود، حتی اگر Tg کمتر باشد و حجم آزاد احتمالاً در مناطقی که نرم‌کننده‌ها توسط برخوردهای رزین-رزین حذف نشده‌اند یا به‌طور محکم توسط پیوندهای قطبی «بند» نشده‌اند، بیشتر است[۲۰].

۶. مراحل برهمکنش نرم‌کننده با پلیمر PVC

از زمانی که یک نرم‌کننده در تماس با یک پلیمر PVC قرار می‌گیرد، تا زمان تولید محصول نهایی ذوب‌شده و احتمالاً حتی برای مدتی پس‌از آن یک سری تعاملات پیچیده رخ می‌دهد. ازآنجا که کنترل شرایط دقیق فراورش و بازه حرارتی یک پلاستیسول PVC آسان‌تر است، بیشتر کار اولیه بر انتقال مایع - جامد متمرکز شده است. این مطالعات نشان داد که افزایش دما منجر به کاهش اولیه ویسکوزیته و به دنبال آن افزایش سریع آن می‌شود. گرین‌هو[1] کار خود را بر روی نوار گرادیان دمایی[2] انجام داد و شش نقطه‌گذار، نقطه سیال[3] (که در آن پلاستیسول خشک و بتونه مانند می‌شود)، نقطه خشک[4] (که در آن به جامد خشک و

[1]. Greenhoe
[2].Temperature Gradient Bar
[3]. Fluid point
[4]. Dry point

شکننده تبدیل می‌شود)، نقطه ژل[1] (که در آن استحکام فیزیکی شروع می‌شود)، نقطه مه[2] (که وضوح افزایش می‌یابد)، نقطه الاستومری[3] (که در آن استحکام کششی و ازدیاد طول تا شکست افزایش می‌یابد) و نقطه فیوژن[4] (که در آن استحکام کششی بهینه حاصل می‌شود) بین پلاستیسول مایع و محصول کاملاً ترکیب‌شده را تعریف کرد[۲۱].

ون ویرسن و دی‌جکرس[5] داده‌های منتشر شده از منابع مختلف را مقایسه کردند و نشان دادند که روش‌های مختلف شامل تکنیک‌های مختلف فراورش هنوز هم‌روند مشابهی را برای فرآیند انحلال PVC در ترکیب با نرم‌کننده‌ها در جدول ۱ نشان می‌دهند[۲۲].

جدول۱. مقایسه میزان جذب نرم‌کننده PVC با روش‌های مختلف[۱۶].

نرم‌کننده	نقطه خشکی °C	نقطه حلال‌پوشی °C	دمای انتقال جامد/ژل °C	حداکثر دمای تورم °C	دمای ذوب نسبی °C
دی‌اتیل فتالات	۵۶	۹۲	۸۸	۶۵	۵۸
دی‌بوتیل فتالات	۶۰	۹۷	۸۶	۷۵	۶۲
دی‌هگزیل فتالات	۷۲	-	۱۰۴	۷۵	۸۴
دی‌اکتیل فتالات	۸۰	۱۲۷	۱۱۸	۸۰	۸۴
دی‌ایزودسیل فتالات	۸۶	۱۳۸	۱۳۲	۸۵	۹۴

سیرز، داربی و توچت[6] مراحل نرم‌کنندگی را به شرح زیر خلاصه کردند:

۱) جذب معکوس (برگشت‌ناپذیر) نرم‌کننده در رزین متخلخل.
۲) جذب نرم‌کننده، که در طی آن حجم کلی نرم‌کننده ممکن است کاهش یابد اگرچه ذرات رزین به‌آرامی متورم می‌شوند.
۳) انتشار نرم‌کننده در ذرات با تغییر کم یا بدون تغییر حجم، اما شامل انرژی‌های فعال‌سازی بالا. در این مرحله، نرم‌کننده احتمالاً به‌صورت خوشه‌هایی از مولکول‌ها بین دسته‌های پلیمر یا مولکول‌ها وجود دارد.
۴) مرحله نهایی نرم‌کننده زمانی که مولکول‌های نرم‌کننده به دسته‌هایی بین مولکول‌های پلیمر نفوذ می‌کنند به‌نحوی‌که دیگر به‌طور محکم به هم متصل نمی‌شوند بلکه به‌عنوان یک پلیمر در حالت لاستیکی به‌جای حالت شیشه‌ای رفتار می‌کنند.

در برخی از فرآیندها این چهار مرحله ممکن است به‌وضوح تعریف نشوند و ممکن است هم‌پوشانی داشته باشند. با نرم‌کننده‌های معمول برای PVC با وزن مولکولی متوسط، نرم‌کنندگی تنها می‌تواند از دو مرحله اول در دمای اتاق عبور کند. مراحل (۳) و (۴) دارای انرژی‌های فعال‌سازی بالایی هستند و بنابراین نیازمند رسیدن به دمای آستانه‌ای هستند[۲۳].

۷. بررسی سازگاری و اختلاط‌پذیری PVC با نرم‌کننده

هرگونه رفتار نظری سازگاری نرم‌کننده - پلیمر احتمالاً به پارامتر حلالیت (σ) اشاره دارد. سازگاری زمانی مشاهده می‌شود که تطابق نزدیکی بین نرم‌کننده و واحد تکرار پلیمر وجود داشته باشد. محاسبات مختلفی برای پارامترهای حلالیت در دسترس

1. Gel point
2. Haze point
3. Plastomeric point
4. Fusion point
5. Van Viersen and Dijkers
6. Sears, Darby and Touchette

هستند، هیلدبراند[1] (با استفاده از چگالی انرژی منسجم) و هانسن (با استفاده از پراکندگی، قطبیت و اجزای پیوند هیدروژنی در یک فضای سه‌بعدی). نشان دادند که پارامترهای حلالیت قادر به طبقه‌بندی نرم‌کننده‌های یک خانواده معین ازنظر سازگاری با PVCهستند، اما برای مقایسه گروه‌های مختلف خانواده کاربرد محدودی دارند[۲۴].

پارامتر قطبیت(Φ) نیز برای پیش‌بینی سازگاری نسبی نرم‌کننده‌های استری با PVC توسعه یافته است. ون ویرسن و مولنبرگ نسبت قطبیت A_p/P_o را پیشنهاد کردند که به‌خوبی فعالیت نرم‌کننده را نشان می‌دهد. این نسبت برابر است با تعداد اتم‌های کربن موجود در مولکول نرم‌کننده (به‌استثنای اتم‌های کربن اسید آروماتیک و کربوکسیلیک) A_p، تقسیم بر تعداد گروه‌های استر (قطبی) موجود P_o که با جرم مولی نرم‌کننده در ارتباط است. مقادیر پایین نشان‌دهنده سازگاری بالا است و پیش‌بینی مفیدی از فعالیت نرم‌کننده می‌دهد. با این‌حال، نتایج نشان می‌دهد که نسبت قطبیت به‌تنهایی قادر به مقایسه فعالیت‌های نرم‌کننده از خانواده‌های مختلف نیست. یک آزمایش عملی سریع برای رتبه‌بندی سازگاری نرم‌کننده‌های مختلف با PVC، دمای محلول یا دمای انتقال جامد به ژل (T_m) است. در این دما تغییر فاز مخلوط ناهمگن نرم‌کننده و یک رزین سوسپانسیون PVC مشاهده می‌شود. دمای محلول پایین نشان‌دهنده سازگاری بالا و فرآیند پذیری خوب است[۲۵].

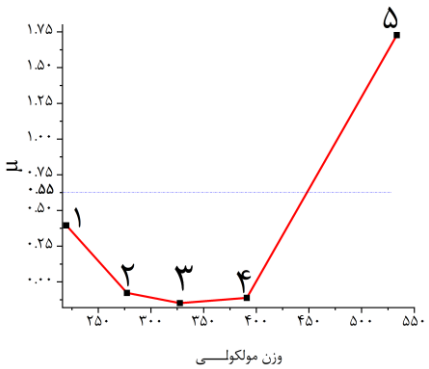
روش‌های نظری و همچنین آزمون‌های فنّاورانه عملی‌تری وجود دارند که توسط آن‌ها سازگاری نرم‌کننده‌ها با PVC ممکن است ارزیابی شود.

۱) مقدار μ

مقدار دوتی شاخص عددی از درجه برهم‌کنش (یا اختلاط) بین پلیمر و نرم‌کننده است و می‌تواند از تعادل پلیمر متورم، غوطه‌ور در نرم‌کننده، تعیین شود. μ از روی معادله (۱) محاسبه می‌شود:

$$\mu V_2^2 = -ln\ (1 - V_2) - V_2 - \frac{\rho_2 V_1 V_2^{\frac{1}{3}}}{M_c} \qquad (۱)$$

که در آن M_c متوسط وزن مولکولی بخش پلیمر بین اتصالات عرضی، ρ_2 چگالی پلیمر، V_2 کسر حجمی پلیمر و V_1 حجم مولی حلال است. این روش توسط گی[2] توسعه داده شده است و به‌طور موفقیت‌آمیزی توسط دوتی و زیبل برای ارزیابی امتزاج‌پذیری نرم‌کننده‌های دی‌آلکیل فتالاتی با PVC به کار گرفته‌شده است. نرم‌کننده‌های با مقادیر μ زیر ۰/۵۵ بسیار امتزاج‌پذیر هستند و در مقادیر بالاتر، تا حدودی امتزاج‌پذیر کم یا غیرقابل امتزاج هستند[۲۶]. (شکل ۶).



شکل ۷- مقدار دوتی μ نسبت به وزن مولکولی . ۱.دی‌اتیل فتالات ۲.دی‌بوتیل فتالات ۳.دی‌هگزیل فتالات ۴.دی‌اکتیل فتالات ۵.دی‌لاوریل فتالات

1. Hildebrand
2. Gee

۸. اثربخشی نرم‌کننده‌ها

در مطالعات بنیادی، حدی که دمای شیشه (T_g) پلیمر با معرفی مقدار معینی از نرم‌کننده کاهش می‌یابد، اغلب به‌عنوان معیاری از اثربخشی مورد استفاده قرار می‌گیرد، زیرا این اثر می‌تواند به‌اندازه و حالت تغییرات در تحرک زنجیره پلیمر مرتبط باشد. در زمینه فناوری، اثربخشی نرم‌کننده معمولاً با توجه به مقدار نرم‌کننده موردنیاز برای رسیدن به یک مقدار مشخص از برخی خواص انتخاب‌شده، به‌طورکلی با توجه به منافع عملی مستقیم، بیان و مقایسه می‌شود. مقایسات بر اساس ازدیاد طول، مدول پیچشی، تاب‌آوری، مدول کششی ٪۱۰۰ و سختی انجام شده است. جونز و همکاران کامپوزیت محاسبه‌شده یا مقادیر متوسط کمیت مؤثر برای چندین نرم‌کننده از انعطاف‌پذیری در دمای اتاق، مدول ٪۱۰۰، سختی و تعیین خزش کششی محاسبه کردند. نتایج در جدول ۲ ارائه شده است [۲۷].

جدول۲. مقادیر اثربخشی نرم‌کننده‌های متداول

نرم‌کننده	متوسط کمیت اثربخشی
تری‌تولیل فسفات ORD ۴۰/۴۲ (معمولی=ORD)	۳۵/۰
تری‌تولیل فسفات LOC ۴۰/۴۲ (محتوای کم ارتو=LOC)	۳۵/۸
تری‌تولیل فسفات LOC ۵۳/۵۳	۳۵/۳
تری‌تولیل فسفات HOC (محتوای ارتو بالا=HOC)	۳۶/۳
تری‌تولیل فسفات (تری ارتو)	۳۷/۲
تری‌تولیل فسفات (تری متا)	۳۴/۴
تری‌تولیل فسفات (تری پارا)	۳۸/۱
تریزایلن فسفات	۳۶/۶
دی‌بوتیل فتالات	۲۷/۷
دی‌ایزوبوتیل فتالات	۲۹/۷
دی‌هپتیل فتالات	۳۴/۹
دی‌اکتیل فتالات	۳۴/۰
دی‌ایزواکتیل فتالات	۳۵/۳
دی‌کاپریل فتالات	۳۵/۳
دی‌نونیل فتالات	۳۷/۵
دی‌بوتیل سباسات	۲۷/۵
دی‌ایزو بوتیل سباسات	۲۸/۹
دی‌اکتیل سباسات	۳۳/۷
دی‌سیکلوهگزیل سباسات	۳۳/۲
پاراپلکس G25 (روهم و هاس)	۳۹/۲
پاراپلکس G50	۳۸/۷

۹. نتیجه‌گیری

برای فعالان صنایع‌ای که از PVC استفاده می‌کنند، بسیار مهم است که قادر به انتخاب نرم‌کننده‌های مناسب باشند. هیچ تعریف استانداردی از نرم‌کننده کاملاً مناسب وجود ندارد، ولی با در نظر گرفتن مواردی همچون سازگاری و سهولت ترکیب، کارایی در انتقال یک ویژگی یا خواص مطلوب (معمولاً نرمی یا انعطاف‌پذیری) به پلیمر پلاستیکی‌اش و پایداری، می‌تواند به انتخاب بهترین نرم‌کننده کمک کند. متأسفانه، برخی از ویژگی‌های نرم‌کننده که در یک جنبه مفید است ممکن است در جنبه

دیگر مضر باشد. برای مثال، نرخ بالای نفوذ باعث افزایش راندمان و سرعت ژلاسیون می‌شود ولی ماندگاری آن را کاهش می‌دهد. بنابراین یک نرم‌کننده مناسب، نرم‌کننده‌ای است که به‌طور هم‌زمان به‌منظور یک کاربرد خاص، هر سه نیاز اصلی را تا حد لازم اجرا کند. در عمل، انتخاب عموماً سازشی است که توسط تکنیک فراورش مورد استفاده، کاربرد نهایی مواد پلاستیکی و عوامل اقتصادی کنترل می‌شود. بااین‌حال، بدیهی است که ارزیابی و مقایسه مزایای نرم‌کننده‌ها در رابطه با سه معیار بالا مطلوب است. بررسی نرم‌کنندگی و خواص تورم حلال یک PVC بلوری، به اهمیت بلورینگی در تعیین خواص فیزیکی PVC نرم‌شده اشاره می‌کند. بااین‌حال، با پیش رفتن کار، وجود دیگر ویژگی‌های مورفولوژیکی در PVC نرم‌شده نشان داده که قواعد ساختاری غیر مرتبط با تبلور وجود دارد اما تا حدی به شرایط فراورش وابسته هستند. بنابراین به نظر می‌رسد که مکانیزم تعامل نرم‌کننده - PVC پیچیده است و به تعامل در تعدادی از سطوح وابسته است. این عوامل ممکن است شامل عوامل انرژی و آنتروپی ناشی از توزیع مجدد زنجیره‌های پلیمری، تعامل سطح اتمی دی قطب‌ها و تعامل درون کریستالیت‌ها یا احتمالاً ساختارهای بزرگ‌تر باشد.

مراجع

[1]. Collins, Edward A., and Charles A. Krier. "Poly (vinyl chloride) melt rheology and flow activation energy." Transactions of the Society of Rheology 11.2 (1967): 225-242.J. van der Geer, J. A. J. Hanraads, R. A. Lupton, The art of writing a scientific article, J. Sci. Commun. 163 (2000) 51–59.

[2]. Yarahmadi, Nazdaneh, Ignacy Jakubowicz, and Thomas Hjertberg. "The effects of heat treatment and ageing on the mechanical properties of rigid PVC." Polymer degradation and stability 82.1 (2003): 59-72.

[3]. Fenollar, O., et al. "The effect of the curing time and temperature on final properties of flexible PVC with an epoxidized fatty acid ester as natural-based plasticizer." Journal of materials science 44.14 (2009): 3702-3711.

[4]. Nakajima, N., and S-Y. Kwak. "Effect of plasticizer type on gelation and fusion of PVC plastisol, dialkyl phthalate series." Journal of Vinyl Technology 13.4 (1991): 212-222.

[5]. Titow, W. V. "PVC Pastes." PVC Plastics. Springer, Dordrecht, 1990. 637-682.

[6]. Buszard, D. L. "Theoretical Aspects of Plasticisation." PVC Technology. Springer, Dordrecht, 1984. 117-146.

[7]. Marcilla, A., and J. C. Garcia. "Rheological study of PVC plastisols during gelation and fusion." European polymer journal 33.3 (1997): 349-355.

[8]. Nakajima, N., J. D. Isner, and E. R. Harrell. "Gelation and fusion mechanism of PVC plastisols observed by changes of morphology, viscoelastic properties, and ultimate mechanical properties." Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics 20.3 (1981): 349-364.

[9]. Nakajima, N., and D. W. Ward. "Gelation and fusion profiles of PVC dispersion resins in plastisols." Journal of Applied Polymer Science 28.2 (1983): 807-822.

[10]. Kwak, Seung-Yeop. "Structural changes of PVC plastisols in progress of gelation and fusion as investigated with temperature-dependent viscoelasticity, morphology, and light scattering." Journal of applied polymer science 55.12 (1995): 1683-1690.

[11]. Perito, E.D., Guerra, N.B., Giovanela, M., Machado, G. and da Silva Crespo, J., 2022. Chemical, thermal and mechanical evaluation of poly (vinyl chloride) plastisol with different plasticizers. Journal of Elastomers & Plastics, 54(8), pp.1277-1294.

[12]. Dzeikala, O., Prochon, M.,Marzec, A. and Szczepanik, S., 2023. Preparation and Characterization of Gelatin-Agarose and Gelatin-Starch Blends Using Alkaline Solvent. International Journal of Molecular Sciences, 24(2), p.1473.
[13]. Altun, A. and Fellah, M.F., A mini-review on different synthesis reactions of dioctyl terephthalate (DOTP) and properties of DOTP plasticized PVC. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 28(7), pp.1001-1013.
[14]. Sreejith, M., Santhosh, G. and Rajeev, R.S., 2022. 18 Toughening of Polymers. Toughened Composites: Micro and Macro Systems, p.247.
[15]. Zoller, Agnes, and Antonio Marcilla. "Rheometric study of the gelation and fusion processes of poly (vinyl chloride-co-vinyl acetate) plastisols with different commercial plasticizers." Journal of Vinyl and Additive Technology 18.1 (2012): 1-8.
[16]. Kalpakjian, Serope, and Steven Schmid. "Manufacturing Processes for Engineering Materials.".5th Edition. Agenda, 2014. 12:p.1
[17]. Gooch, Jan W., ed. Encyclopedic dictionary of polymers. Vol. 1. Springer Science & Business Media, 2010.
[18]. Titow, M. V. PVC technology. Springer Science & Business Media, 2012.
[19]. Jimenez, A., et al. "Formulation and mechanical characterization of PVC plastisols based on low-toxicity additives." Journal of applied polymer science 81.8 (2001): 1881-1890
[20]. Willey, S. Jack, and C. W. Macosko. "Steady shear rheological behavior of pvc plastisols." Journal of Rheology 22.5 (1978): 525-545.
[21]. Altun, A. and Fellah, M.F., A mini-review on different synthesis reactions of dioctyl terephthalate (DOTP) and properties of DOTP plasticized PVC. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 28(7), pp.1001-1013.
[22]. Li, D., Panchal, K., Vasudevan, N.K., Mafi, R. and Xi, L., 2022. Effects of molecular design parameters on plasticizer performance in poly (vinyl chloride): A comprehensive molecular simulation study. Chemical Engineering Science, 249, p.117334.
[23]. Ji, Yubi, Zhao Yang, Tenghong Fu, Tao Wu, Jie Jiang, and Hong Tan. "Effects of paste resins on the foaming properties of PVC plastisols." Journal of Vinyl and Additive Technology (2022).
[24]. Frank, Zachary, Mohammed Al-Rubaiai, Xiaobo Tan, and Kwang J. Kim. "A study of electroactive polyvinyl chloride (PVC) gel actuators through the use of the electric modulus formalism and cyclic linear voltage sweeps." Smart Materials and Structures 31, no. 3 (2022): 035020.
[25]. Delinière, Hélène, Jacques Lefranc, Fabienne Deuzé, Laurent Darcheville, Jérémie Soulestin, Sébastien Charlon, and Marie-France Lacrampe. "Optimization of the UV stabilization of a plasticized PVC film for exterior automotive applications." In AIP Conference Proceedings, vol. 2205, no. 1, p. 020007. AIP Publishing LLC, 2020.
[26]. Briou B, Caillol S, Robin JJ, Lapinte V. Non-endocrine disruptor effect for cardanol based plasticizer. Industrial Crops and Products. 2019 Apr 1;130:1-8.
[27]. Marcilla, A., and J. C. Garcia. "Rheological study of PVC plastisols during gelation and fusion." European polymer journal 33.3 (1997): 349-355.

Study the Plasticizing Mechanism in The Formation of PVC Plastisol

Hamidreza Ejraee*, Abass Kebritchi, Naser Karimi

Department of Chemical Engineering (Science and Technology Center of Moosem), Faculty of Technical Engineering, Imam Hossein University, Postal Code: 1698715461, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: hamidejraee6@gmail.com

ABSTRACT:

Polyvinyl chloride cannot be processed alone due to its very low thermal stability and high melt viscosity. In order to create the processability and malleability of this polymer as well as to improve the physical and mechanical properties, it is necessary to combine a number of suitable additives with PVC to meet a wide and diverse range of properties for different final applications. This process is done by dispersing PVC resin particles in the softener and turning it into a product called plastisol. Plastisols are compounds containing polyvinyl chloride resin and softeners in the form of liquid suspensions, which turn into flexible materials with various applications due to heat. The purpose of this article is to investigate the plasticizers compatible with PVC, how the plasticizer works on the PVC polymer and how to create PVC plastisol, and a brief overview of the theories proposed in this field, such as the Lubricity theory of plasticizers. and gel theory.

Keywords: *Plastisol, PVC, Plasticizer, Polymer, Gel theory, Lubricity theory*

روش‌های مختلف دسته‌بندی سنگ‌های مخزن

یلدا منصوری[۱*]، ابوالقاسم کامکار روحانی[۱]، ابوذر سلیمان‌زاده[۲]، علیرضا عرب امیری[۱]

۱. دانشکده نفت، معدن و ژئوفیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، سمنان، ایران

۲. دانشکده نفت، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: yaldamansouri@gmail.com

چکیده:

در این پژوهش با استفاده از داده‌های موجود چهار روش جدید برای دسته‌بندی سنگ‌های مخزن ارائه شده است (دسته‌بندی بر اساس بازده الکتریکی و رسم نمودار لگاریتمی V_p-F، دسته‌بندی بر اساس بازده الکتریکی و رسم نمودار لگاریتمی V_s-F، دسته‌بندی بر اساس FZI و رسم نمودار لگاریتمی F-φ و دسته‌بندی بر اساس CZI و رسم نمودار لگاریتمی F-φ) به دلیل وجود پراکندگی بالا در داده‌ها و قرار نگرفتن در دسته‌های مشخص برای دسته‌بندی مناسب نبودند.

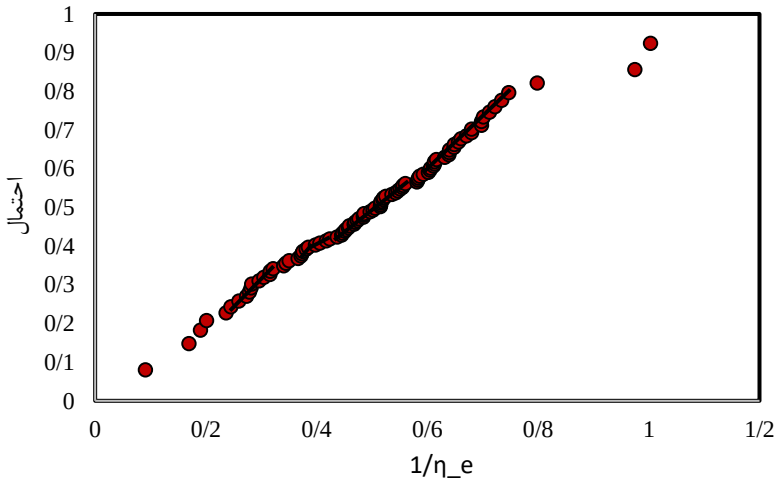
واژه‌های کلیدی : سنگ مخزن، دسته‌بندی سنگ‌ها، ضرایب آرچی، سنگ‌آهک

۱. مقدمه

محاسبه دقیق اشباع آب و درنتیجه اشباع هیدروکربن برای کاهش عدم قطعیت پیش‌بینی اقتصادی در توسعه مخازن هیدروکربنی ضروری است. معادله اصلی برای برآورد اشباع آب در مهندسی نفت معادله آرچی است[1, 2]. تخمین غیردقیق پارامترهای آرچی (ضریب سیمان شدگی، ضریب پیچاپیچی و ضریب اشباع) می‌تواند منجر به خطای بزرگی در محاسبه‌ی اشباع آب شود. در لیتولوژی‌های پیچیده (به‌ویژه در سنگ‌های کربنات)، ضریب سیمان شدگی m بسیار متغیر است. وقوع فرآیندهای دیاژنتیکی مختلف مانند دولومیتی شدن و انحلال و وجود شکستگی و ریز تخلخل در سنگ‌های کربنات منجر به ایجاد انواع منافذ و یک فضای متخلخل پیچیده می‌شود با توجه به تنوع و پیچیدگی، استفاده از یک مقدار ثابت m برای محاسبه اشباع آب در انواع مختلف سنگ معقول نیست.[3-5]

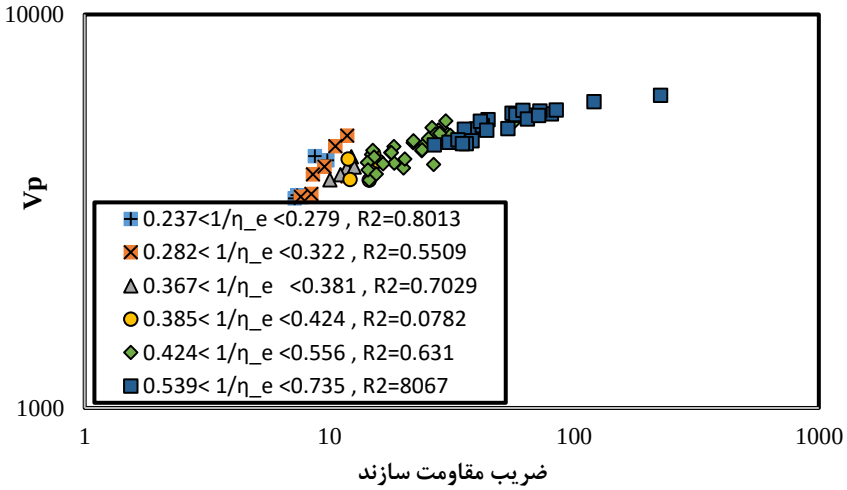
۲. دسته‌بندی سنگ‌های کربنات

در این بخش داده‌های سنگ‌آهک[26] برای بررسی سرعت امواج صوت استفاده شده است. روش دسته‌بندی ارائه‌شده در این تحقیق فقط با داده‌های سنگ‌آهک بررسی شده است. در این روش ابتدا مقادیر بازده الکتریکی [8]را به دست آورده و پس‌ازآن نمودار احتمال معکوس بازده الکتریکی را برای داده‌ها رسم می‌کنیم. این روش مانند روش دسته‌بندی بر اساس بازده الکتریکی است، با این تفاوت که پس از پیدا کردن دسته‌بندی‌ها بر روی نمودار احتمال، به‌جای رسم نمودار ضریب مقاومت سازند برحسب تخلخل دسته‌های مشخص‌شده، نمودار V_p-F و V_s-F داده‌ها را رسم می‌کنیم. شکل (۱) نمودار احتمال مربوط به داده‌های آهک است.

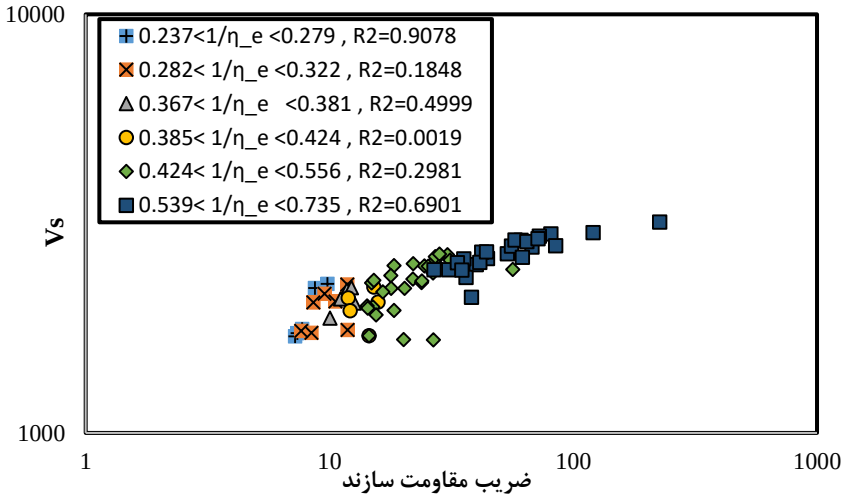


شکل ۱ -نمودار احتمال برای داده‌های سنگ‌آهک.

در این روش از مقادیر سرعت صوت امواج استفاده می‌کنیم در شکل (۲) نمودار لگاریتمی سرعت موج اولیه یا طولی صوت برحسب ضریب مقاومت سازند برای داده‌هایی که بر روی نمودار احتمال در شکل (۱) مشخص شده‌اند رسم شده است. و در شکل (۳) نمودار لگاریتمی سرعت موج ثانویه یا عرضی صوت برحسب ضریب مقاومت سازند برای داده‌های مشخص شده بر روی نمودار احتمال در شکل (۱) رسم شده‌اند.

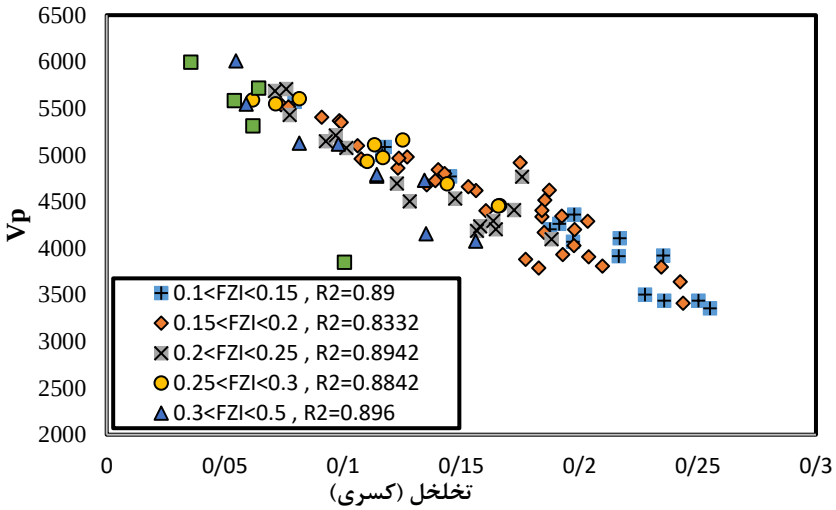


شکل ۲ –نمودار V_p-F برای هر دسته از داده‌های مشخص شده بر روی نمودار احتمال برای داده‌های سنگ‌آهک.

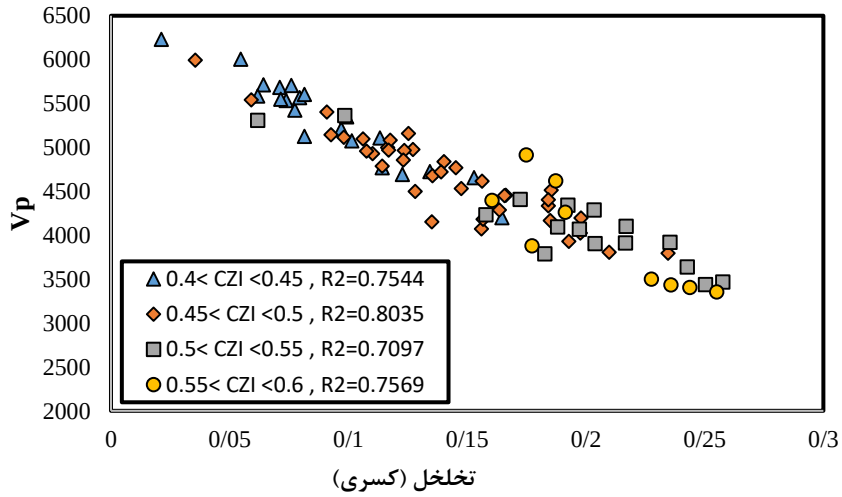


شکل ۳ –نمودار V_s-F برای هر دسته از داده‌های مشخص شده بر روی نمودار احتمال برای داده‌های سنگ‌آهک.

همان‌طور که در شکل (۲) و در شکل (۳) نشان داده شد، داده‌های هر گروه در دسته‌بندی‌های نسبت مشخص و قابل‌تشخیص از یکدیگر قرار گرفته‌اند اما داده‌ها دارای پراکندگی بسیار بالا و ضریب تعیین‌های بسیار پایین مانند ۰/۵۵۰۹ ، ۰/۶۳۱ ، ۰/۰۰۱۹ و ۰/۲۹۸۱ بودند، بنابراین این دو روش برای دسته‌بندی سنگ‌های آهک مناسب نیستند. در شکل (۴) نمودار V_p-φ بر اساس دسته‌بندی به روش FZI [7] و در شکل (۵) نمودار V_p-φ بر اساس دسته‌بندی به روش CZI برای داده‌های سنگ‌آهک رسم شده است، در این روش ابتدا مقادیر FZI و CZI [1] را به دست آورده‌ایم پس‌ازآن، داده‌ها را بر اساس مقادیر به‌دست‌آمده مرتب کرده‌ایم و درنهایت نمودار سرعت موج اولیه صوت برحسب تخلخل را برای داده‌ها رسم کرده‌ایم. پس از رسم داده‌ها بر روی نمودار با بررسی مقادیر R^2 و همچنین با بررسی دسته‌بندی‌ها و قابل تفکیک بودن هر دسته‌بندی از دسته‌بندی دیگر می‌توانیم این دو روش را به‌عنوان روشی مناسب یا نامناسب برای دسته‌بندی داده‌ها معرفی کنیم.



شکل ۴- نمودار V_p-φ برای هر دسته از داده‌های مشخص شده بر روی نمودار احتمال برای داده‌های سنگ‌آهک، مرتب شده بر اساس دسته‌بندی FZI.



شکل ۵ -نمودار V_p-φ برای هر دسته از داده‌های مشخص شده بر روی نمودار احتمال برای داده‌های سنگ‌آهک، مرتب شده بر اساس دسته‌بندی CZI

همان‌طور که در شکل (۴) و شکل (۵) نشان داده شده است، داده‌ها باوجود داشتن پراکندگی پایین و ضریب تعیین بالا مانند ۰/۸۹۴۲ ، ۰/۸۸۴۲ ، ۰/۸۰۳۵ و ۰/۷۵۶۹ در دسته‌های مشخصی قرار نگرفته‌اند و از یکدیگر قابل‌تشخیص نیستند و به‌عبارتی‌دیگر، هر داده‌ی دسته‌ی مشخص شده با داده‌هایی از دسته‌ی دیگر تداخل دارند، بنابراین این دو روش معیار مناسبی برای دسته‌بندی سنگ‌های آهک نیستند.

۳. نتیجه‌گیری

در بین خواص الکتریکی سنگ مخزن، ضریب سیمان شدگی به دلیل برآورد اشباع آب از جایگاه خاصی برخوردار است، برآورد غیردقیق این پارامتر موجب خطای زیادی در اشباع‌شدگی آب می‌شود و یکی از روش‌های تخمین دقیق ضریب سیمان شدگی بر اساس دسته‌بندی سنگ‌ها می‌باشد. در این پژوهش، با تحلیل داده‌های سنگ‌آهک و بررسی آن‌ها با روش‌های مختلف دسته‌بندی، نتایج ذیل حاصل شد:

دسته‌بندی داده‌ها بر اساس بازه‌های مشخص شده بر روی نمودار احتمال بازده الکتریکی و رسم نمودار لگاریتمی V_p-F این را نشان داد که این روش باوجوداینکه داده‌ها را به‌صورت منظم از یکدیگر جدا می‌کند، اما به دلیل پراکندگی بالا در داده‌ها، معیار مناسبی برای دسته‌بندی سنگ‌های آهک نیست. با دسته‌بندی داده‌ها بر اساس بازه‌های مشخص‌شده بر روی نمودار احتمال بازده الکتریکی و رسم نمودار لگاریتمی V_s-F این نتیجه حاصل شد که این روش باوجوداینکه داده‌ها را به‌صورت مناسب و قابل‌تشخیص از یکدیگر جدا می‌کند، اما به دلیل پراکندگی بالا در داده‌ها، معیار مناسبی برای دسته‌بندی سنگ‌های آهک نیست. پس از دسته‌بندی داده‌ها بر اساس FZI و رسم نمودار V_p-φ این نتیجه حاصل شد که باوجود عدم وجود پراکندگی، داده‌ها از یکدیگر قابل‌تشخیص نیستند و بنابراین، این روش معیار مناسبی برای دسته‌بندی سنگ‌های آهک نیست. دسته‌بندی داده‌ها بر اساس CZI و رسم نمودار V_p-φ این را نشان داد که باوجود عدم وجود پراکندگی در داده‌ها، داده‌ها از یکدیگر قابل‌تشخیص نیستند و بنابراین، این روش معیار مناسبی برای دسته‌بندی سنگ‌های آهک نیست.

مراجع

[1]. Rezaee, M.R., H. Motiei, and E. Kazemzadeh, A new method to acquire m exponent and tortuosity factor for microscopically heterogeneous carbonates. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007. 56(4): p. 241-251.
[2]. AL-GATHE, A., Analysis of Archie's parameters determination techniques. 2009, King Fahd University of Petroleum and Minerals.
[3]. Ara, T.S., et al. In-depth investigation of the validity of the Archie equation in carbonate rocks. in SPE Production and Operations Symposium. 2001. OnePetro.
[4]. Ramakrishnan, T., et al. A model-based interpretation methodology for evaluating carbonate reservoirs. in SPE Annual Technical Conference and Exhibition. 2001. OnePetro.
[5]. Hasanigiv, M. and M. Rahimi, New correlations for porosity exponent in carbonate reservoirs of Iranian oil fields in Zagros Basin. 2008.
[6]. Regnet, J.-B., et al., Acoustic and reservoir properties of microporous carbonate rocks: Implication of micrite particle size and morphology. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2015. 120(2): p. 790-811.
[7]. Amaefule, J.O., et al. Enhanced reservoir description: using core and log data to identify hydraulic (flow) units and predict permeability in uncored intervals/wells. in SPE annual technical conference and exhibition. 1993. OnePetro.
[8]. Soleymanzadeh, A., S. Kord, and M. Monjezi, A new technique for determining water saturation based on conventional logs using dynamic electrical rock typing. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021. 196: p. 107803.

Different Methods of Reservoir Rock Classification

Yalda Mansouri[1*], Abolghasem Kamkar Rouhani[1], Aboozar Soleymanzadeh[2], Alireza Arab-Amiri[1]

1. Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran
2. Department of Petroleum Engineering, Petroleum University of Technology, Ahwaz, Iran

Corresponding Author Email: yaldamansouri@gmail.com

ABSTRACT:

In this research four new methods have been proposed to classify reservoir rocks, the four classifications (grouping based on their electrical efficiency and depicting the logarithmic plot of V_p-F and logarithmic plot of V_s-F, and grouping based on their FZI and CZI and then depicting the logarithmic plot of $F-\varphi$) has been proven not an adequate way of classification due to high scattering in data and not falling into distinct groups.

Keywords: *Reservoir rock, Rocks classification, Archi's exponent, limestone*

تخمین قابلیت هدایت شکاف توسط الگوریتم جنگل تصادفی

پارسا خرازی اصفهانی، محمدرضا اکبری*، دیبا معماری

دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: akbari.pe@aut.ac.ir

چکیده:

یکی از روش‌های پایه و اساسی برای انگیزش و افزایش نرخ بهره‌برداری از چاه در مخازن کربناته انجام فرایند لایه شکافی با اسید است. میزان سنگ حل‌شده، مقاومت سنگ و میزان فشار بسته شدن شکاف‌ها تأثیر بسزایی در قابلیت هدایت شکاف حاصل از لایه شکافی با اسید دارد. مدل‌های مختلفی جهت پیش‌بینی قابلیت هدایت شکاف توسط محققان مختلف ارائه‌شده است. این مدل‌ها باید به‌دقت قابلیت هدایت شکاف را برای مقادیر مختلف فشار بسته شدن شکاف پیش‌بینی کنند. برای این مدل‌ها دو بخش مهم وجود دارد: قابلیت هدایت شکاف بدون درنظرگرفتن فشار بسته شدن و نرخ تغییرات قابلیت هدایت شکاف با فشار بسته شدن. قابلیت هدایت شکاف به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای وابسته به نوع سنگ است. یکی از چالش‌های این بخش پیش‌بینی رفتار سازندهای مختلف در فشارهای مختلف است. این مقاله با استفاده از الگوریتم جنگل تصادفی، قابلیت هدایت شکاف را با استفاده از داده‌های جمع‌آوری شده در سازندهای مختلف با دقت بالایی تخمین می‌زند.

واژه‌های کلیدی: فشار بسته شدن، یادگیری ماشین، قابلیت هدایت شکاف، فرایند لایه شکافی با اسید

۱. مقدمه

به دلیل افزایش تقاضا برای نفت و گاز در دنیا، شرکت‌های نفتی در تلاش‌اند تا با روش‌هایی باعث افزایش بهره‌دهی چاه بشوند. یکی از روش‌های بسیار مؤثر برای افزایش بهره‌دهی چاه انجام فرایند لایه شکافی با اسید است که در مخازن کربناته استفاده می‌شود. هدف این روش این است که یک شکاف باقابلیت هدایت بالا ایجاد کند تا نفت و گاز بتوانند به‌راحتی از درون سازند به چاه جریان پیدا کنند. در این فرایند یک سیال با گرانروی بالا با سرعت زیاد و فشار بالا پمپ می‌شود تا بتواند در سازند اطراف دهانه ورودی چاه، شکافی ایجاد کرده و آن را گسترش دهد. سپس تزریق اسید به درون این شکاف صورت می‌گیرد تا با سطح سنگ واکنش دهد و سطحی ناهموار ایجاد کند. این ناهمواری باعث ایجاد محیطی باقابلیت هدایت بالا می‌شود. قابلیت هدایت شکاف نشان‌دهنده توانایی سیال برای جریان یافتن از درون شکاف است. قابلیت هدایت شکاف از ناهمواری سنگ‌ها به دلیل فرایند اسید کاری نتیجه می‌شود که به توانایی سنگ در حفظ یکپارچگی مکانیکی خود تحت‌فشار برای بسته شدن شکاف وابسته است.

بهینه کردن مسافت نفوذ اسید از اهداف اصلی طراحی این فرایند است. نوع اسید، حجم اسید تزریقی و دبی تزریقی در این فرایند از پارامترهای کلیدی به شمار می‌روند. همچنین قابل‌ذکر است تحقیقات زیادی در خصوص مسافت نفوذ اسید انجام شده است.

برای قابلیت هدایت شکاف در این فرایند مطالعاتی انجام شده است؛ اما تمرکز اکثر مقالات در بهبود دقت تخمین این قابلیت است. قابلیت هدایت شکاف را با روش‌های متفاوتی که عبارت‌اند از تحلیلی، عددی، تجربی و روش‌های مبتنی بر هوش مصنوعی می‌توان تخمین زد. در ادامه به برخی از کارهای انجام شده در خصوص تخمین این قابلیت بر اساس روش‌های نام‌برده، اشاره می‌شود.

پژوهشی توسط اکبری و همکارانش با شبکه عصبی برای تخمین قابلیت هدایت شکاف صورت گرفت که با لایه‌ها و نورون‌های مناسب به خطای ۸٫۵۴٪ رسید که تخمین نسبتاً دقیقی محسوب می‌شود. همچنین داده‌های آموزشی بر اساس نوع سنگ از هم جدا گردید و تأثیر نوع سنگ نیز در دقت پیش‌بینی مدل مورد بررسی قرار گرفت [۱].

نیرود و همکارانش در مقاله خود مطرح کردند که مقدار سنگ حل شده علاوه بر پارامترهای دیگر، باید به‌عنوان ورودی برای تخمین قابلیت هدایت شکاف استفاده شود که تأثیر بسزایی در دقت تخمین این پارامتر مهم دارد [۲].

در مطالعه‌ای که اخیراً توسط پورنیک و همکارانش صورت گرفته، نشان داده شده است که نوع سیال این فرایند می‌تواند تأثیر زیادی بر روی نوع الگوی حل شدن سنگ داشته باشد که این امر باعث افزایش قابلیت هدایت می‌شود [۳].

مطالعه‌ای که اخیراً توسط حسن و همکارانش صورت گرفته، نشان‌دهنده تأثیر سختی سنگ بر روی قابلیت هدایت شکاف است [۴].

با مرور بر روی کارهای انجام شده توسط الجواد و همکارانش، دسوکی و همکارانش، الیبید و همکارانش، حسن و همکارانش برای تخمین قابلیت هدایت شکاف می‌توان نشان داد که تعداد اندکی از مطالعات توسط الگوریتم‌های یادگیری ماشین انجام شده است [۵-۹].

در این مطالعه این پارامتر مهم توسط یکی از روش‌های یادگیری ماشین به نام جنگل تصادفی تخمین زده‌شده است و سعی بر این بوده تا دقت مقالات قبلی تا حدی ارتقا داده شود. همچنین مقایسه‌ای نیز با مدل [۱] انجام شده و درصد خطای تخمین قابلیت هدایت شکاف در فرایند لایه شکافی با اسید حدود ۰٫۵٪ کاهش داده شده است.

۲. مدل‌سازی

۲. ۱.جنگل تصادفی

جنگل تصادفی مدلی است که هم برای داده‌های پیوسته و هم گسسته مورداستفاده قرار می‌گیرد. روشی که جنگل تصادفی به کار می‌گیرد به این صورت است که عملکرد درخت‌های تصمیم مختلف را باهم ترکیب می‌کند. جنگل تصادفی مقادیر ورودی را به‌صورت یک بردار دریافت کرده و سپس این مدل تعداد دلخواهی از درخت‌های تصمیم را می‌سازد و جواب هرکدام را میانگین‌گیری می‌کند. یکی از مواردی که باعث افزایش دقت مدل جنگل تصادفی می‌شود تکنیکی به نام کیسه کردن[1] است. این مدل باعث افزایش تنوع درخت‌های تصمیم می‌شود. هدف اصلی این مرحله این است که از ارتباط بین درختان جلوگیری شود.

تکنیک کیسه‌بندی در واقع باعث می‌شود درخت‌های تصمیم بر اساس زیرمجموعه‌های متفاوتی آموزش داده شوند؛ بنابراین ممکن است بعضی از داده‌ها در فرایند یادگیری چندین بار استفاده شوند و بعضی از داده‌ها استفاده نشوند؛ بنابراین ثبات قابل‌توجهی ملاحظه می‌شود. نکته‌ای دیگر که در این مدل قابل‌ذکر کردن است یادگیری درختان بدون هرس‌کردن است که منجر به محاسبات کمتر می‌شود.

داده‌هایی که در فرایند کیسه‌بندی استفاده نمی‌شوند درجایی خارج از کیسه قرار می‌گیرند که بعداً می‌توانند در فرایند ارزیابی مدل مورداستفاده قرار بگیرند. از ویژگی‌های بارز مدل جنگل تصادفی تشخیص دادن اهمیت ورودی‌های مدل است. این ویژگی باعث می‌شود که بهترین ورودی‌ها در نظر گرفته بشوند.

الگوریتم جنگل تصادفی دارای پارامترهای زیادی است که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به تعداد درخت و عمق درخت اشاره نمود. برای این تحقیق ۴۰ درخت با عمق ۷ استفاده گردیده است.

۳. نتایج و بحث

در این مطالعه که از مدل جنگل تصادفی بهره برده است از ۱۱۶ داده که در جدول ۱ نشان داده شده، استفاده گردید و ۸۰ درصد داده‌ها برای آموزش و ۲۰ درصد باقی‌مانده برای ارزیابی نهایی استفاده شد. سه ورودی برای مدل در نظر گرفته شده که شامل فشار بسته شدن شکاف، شاخص استحکام سنگ و حجم معادل سنگ حل شده است و خروجی آن‌هم همان‌طور که بحث شد قابلیت هدایت شکاف است. برای ارزیابی نهایی مدل، خطاهایی به‌صورت زیر تعریف می‌گردد که معادله‌های ۲ و ۳ هر چه به ۰ نزدیک‌تر و معادله ۲ به ۱۰۰ میل کند بهتر است. توضیحات بیشتر در مورد پارامترهای تعریف شده در روابط ریاضی خطا در جدول ۲ گزارش شده است.

$$\text{مطلق میانگین انحراف نسبی قدر}^{2} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{O_{iexp}-O_{ipred}}{O_{iexp}}\right|\times 100 \qquad (۱)$$

$$\text{ضریب تعیین}^{3} = 1-\frac{\sum_{i=1}^{N}\left(O_{iexp}-O_{ipred}\right)^{2}}{\sum_{i=1}^{N}\left(O_{ipred}-\bar{O}\right)^{2}} \qquad (۲)$$

[1] bagging
[2] AARD%
[3] R^2

$$\text{ریشه دوم میانگین مربعات خطا}^{1} = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{O_{iexp}-O_{ipred}}{O_{iexp}}\right)^{2}} \qquad (۳)$$

بر اساس آنچه پیش‌تر تعریف شد در مدل جنگل تصادفی از تکنیک کیسه‌بندی استفاده می‌شود. از مزایای آن افزایش دقت مدل است. همان‌طور که انتظار می‌رفت این مدل به‌خوبی توانسته است قابلیت هدایت شکاف را تخمین بزند نتایج حاصله بر اساس خطاهایی که در روابط ریاضی ۱، ۲ و ۳ تعریف شد در جدول ۳ گزارش شده است.

بر اساس اعداد گزارش شده در جدول ۳ و اعداد گزارش شده در [۱] ، قدر مطلق انحراف معیار در این مطالعه برای داده‌های ارزیابی حدود ٪۰٫۵ کاهش پیدا کرده است.

جدول ۱-پارامترهای آماری مربوط به ورودی‌ها و خروجی مدل

	فشار بسته‌شدن شکاف	حجم معادل سنگ حل‌شده	شاخص استحکام سنگ	قابلیت هدایت شکاف
واحد	psi	میلی دارسی - اینچ	psi	میلی دارسی - اینچ
تعداد	۱۱۶٫۰۰	۱۱۶٫۰۰	۱۱۶٫۰۰	۱۱۶٫۰۰
میانگین	۲۹۳۹٫۶۵	۱۵٫۱۳	۱۰٫۲۱	۸٫۳۳
انحراف معیار	۲۴۷۵٫۲۲	۲٫۶۷	۰٫۷۲	۳٫۵۰
کمترین مقدار	۰٫۰۰	۱۰٫۴۰	۸٫۶۳	۰٫۱۸
چارک اول	۱۰۰۰٫۰۰	۶٫۲۳	۹٫۵۷	۶٫۲۳
چارک دوم	۳۰۰۰٫۰۰	۱۴٫۹۷	۱۰٫۱۳	۸٫۵۸
چارک سوم	۵۰۰۰٫۰۰	۱۷٫۱۴	۱۱٫۰۴	۱۰٫۹۵
حداکثر مقدار	۷۰۰۰٫۰۰	۲۰٫۰۴	۱۱٫۳۸	۱۵٫۸۱

جدول ۲- پارامترهای موجود در روابط خطا جدول

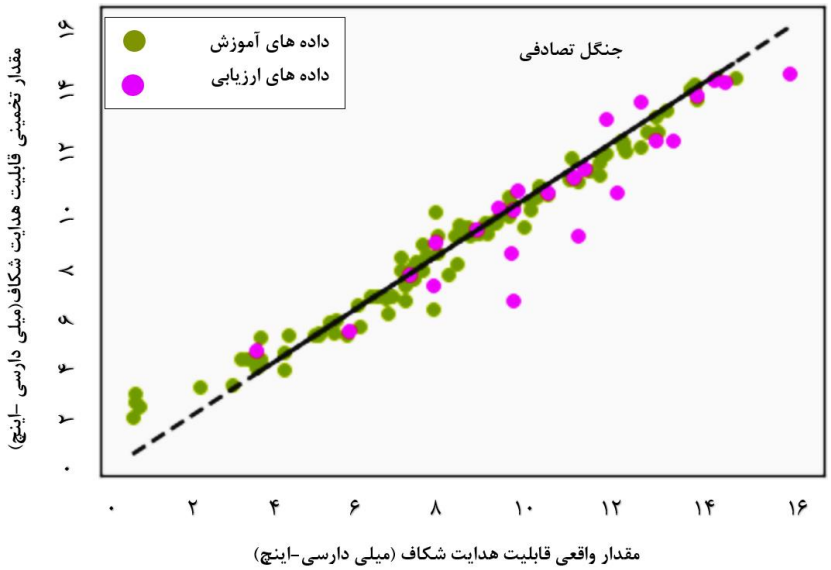
پارامتر	توضیحات
O_{iexp}	مقدار واقعی قابلیت هدایت شکاف
O_{ipred}	مقدار تخمینی قابلیت هدایت شکاف
$\bar{O}$	مقدار میانگین قابلیت هدایت شکاف برای کل داده‌های ارزیابی
N	تعداد داده‌های ارزیابی

جدول ۳-خطاها و دقت مدل

۰٫۸۳۲۷۱۲	ریشه دوم میانگین مربعات خطا
۸٫۰۰۵۹۶۷	قدرمطلق میانگین انحراف نسبی
۰٫۸۹۱۸۳۵	ضریب تعیین

[1] RMSE

نکته قابل اهمیت در جدول ۳ این است که این اعداد فقط برای ۲۰ درصدی از داده‌ها که برای ارزیابی کنار گذاشته شده بودند گزارش شده است. کم‌اهمیت بودن خطای آن ۸۰ درصد از داده‌ها که برای آموزش مدل استفاده شده است به این دلیل است که در زمان آموزش مدل، هم ورودی و هم خروجی به آن داده می‌شود ولی در زمان ارزیابی فقط مقادیر ورودی داده شده و خروجی از مدل درخواست می‌شود. این امری بدیهی است که مدل مقادیر خروجی را برای داده‌های آموزشی به‌خوبی پیش‌بینی کند؛ چون قبلاً آن را مشاهده کرده و مورد بررسی قرار داده است.



شکل ۱- مقایسه مقدار واقعی قابلیت هدایت شکاف و مقدار تخمینی آن توسط مدل برای داده‌های آموزشی و ارزیابی

در شکل ۱ محور افقی مقدار واقعی قابلیت هدایت شکاف و محور عمودی مقدار تخمینی قابلیت هدایت شکاف است. همچنین نقاط سبز برای داده‌های آموزشی و نقاط صورتی برای داده‌های ارزیابی است. این شکل به صورتی دقت مدل را نشان می‌دهد که هر چه نقاط به خط موربی که معادله آن $y=x$ است نزدیک‌تر باشند ، مدل دقیق‌تر ساخته شده است.

۴. نتیجه‌گیری:

قابلیت هدایت شکاف یکی از پارامترهای مهم برای کارهای مرتبط با فرایند لایه شکافی با اسید است که همواره تخمین این عامل آن‌هم به طور دقیق با چالش‌هایی مواجه بوده است. در این مقاله از مدلی به نام جنگل تصادفی بر اساس داده‌های آزمایشی استفاده شده است که این مجموعه ۱۱۶تایی از داده‌ها برای چند نوع سنگ است.

۱) مدل جنگل تصادفی یک روش بسیار قدرتمند، دقیق و سریع است. بر اساس مقدار خطاهایی که از این مدل حاصل شد می‌توان نتیجه گرفت که اعداد پیش‌بینی‌شده توسط این مدل بسیار، به مقدار آزمایشی و واقعی آن‌ها نزدیک است.
۲) استفاده از تکنیک کیسه کردن که در جنگل تصادفی به‌کاربرده می‌شود کارایی مدل را به دلیل اینکه از چندین درخت تصمیم استفاده می‌کند افزایش می‌دهد.
۳) مدل جنگل تصادفی با عملکرد قابل‌توجه خود توانسته است در مقایسه با پژوهش اکبری و همکارانش که توسط شبکه عصبی انجام‌شده بود، خطای مدل را تا حدود ٪۰,۵ کاهش دهد.

مراجع

[1]. M. Akbari, M. Ameri, M. Pournik. Study of the effect of rock type and treatment parameter on acid fracture conductivity using an intelligent model. Arabian Journal for Science and Engineering 2017;42:1601-8.

[2]. D. Nierode, K. Kruk, editors. An evaluation of acid fluid loss additives retarded acids, and acidized fracture conductivity. Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME; 1973: OnePetro.

[3]. M. Pournik, A. Gomaa, H. A. Nasr-El-Din, editors. Influence of acid-fracture fluid properties on acid-etched surfaces and resulting fracture conductivity. SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control; 2010: OnePetro.

[4]. A. Hassan, Z. Tariq, R. Al-Abdrabalnabi, M. Saleh Aljawad, M. Mahmoud, editors. Evaluating the Impact of Rock Hardness and Roughness on Acid Fracturing Conductivity. International Petroleum Technology Conference; 2022: OnePetro.

[5]. M. S. Aljawad, H. Aljulaih, M. Mahmoud, M. Desouky. Integration of field, laboratory, and modeling aspects of acid fracturing: A comprehensive review. Journal of Petroleum Science and Engineering 2019;181:106158.

[6]. M. Desouky, M. S. Aljawad, H. Alhoori, D. Al-Shehri, editors. Evaluating the effects of acid fracture etching patterns on conductivity estimation using machine learning techniques. SPE Europec; 2020: OnePetro.

[7]. M. Eliebid, A. M. Hassan, M. Mahmoud, A. Abdulraheem, S. Elkatatny, editors. Intelligent prediction of acid-fracturing performance in carbonates reservoirs. SPE Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition; 2018: OnePetro.

[8]. A. Hassan, M. S. Aljawad, M. Mahmoud. An Artificial Intelligence-Based Model for Performance Prediction of Acid Fracturing in Naturally Fractured Reservoirs. ACS omega 2021;6:13654-70.

[9]. A. M. Hassan, M. S. Aljawad, M. A. Mahmoud, editors. Predicting the Productivity Enhancement After Applying Acid Fracturing Treatments in Naturally Fractured Reservoirs Utilizing Artificial Neural Network. Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference; 2021: OnePetro.

[10]. L. Breiman. Random forests. Machine learning 2001;45:5-32.

Fracture Conductivity Prediction Using Random Forest Algorithm

Parsa kharazi esfahani, Mohammadreza akbari*, Diba memari

Department of Petroleum Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic),
Box 15875-4413, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: akbari.pe@aut.ac.ir

ABSTRACT:

One of the fundamental ways to stimulate and increase the production rate of a well in a carbonate reservoir is acid fracturing. rock dissolved, rock strength and closure stress have an effect on conductivity that is the result of acid fracturing. The model should predict fracture conductivity accurately for different closure stresses. There are two parts to a model: fracture conductivity without considering closure stress and the rate of conductivity changes with closure stress. Fracture conductivity widely depends on the rock type. One of the challenges in recent studies is predicting the behavior of various formations on different closure stresses. this study aims to predict fracture conductivity accurately using a machine learning approach by incorporating experimental data from various formations.

Keywords: *Closure stress, Machine learning, Fracture conductivity, Acid fracturing*

ساخت و بررسی عملکرد جاذب کربن فعال جهت حذف رنگ متیلن بلو

ساناز رضاپور مهین[1*]، محمد ذبیحی[1]، مرتضی فقیهی[2]

۱. گروه محیط زیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، ۱۹۹۶-۵۱۳۳۵، تبریز، ایران
۲. گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو، ۱۴۶۶۵۵۱۷، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : sanaz.rp@gmail.com

چکیده:

یکی از رنگ‌های کاتیونی پرکاربرد در صنایع نساجی و رنگرزی متیلن بلو می‌باشد. به دلیل استفاده گسترده از این رنگ، حجم زیادی از آن از طریق فاضلاب و پساب صنایع وارد آب‌های زیرزمینی و سطحی می‌شود. مقدار بالاتر از حد مجاز متیلن بلو برای محیط‌زیست و انسان خطرناک است و حذف این آلاینده از فاضلاب و پساب صنایع ضروری است. در این تحقیق از روش جذب سطحی به کمک کربن فعال استفاده شده است. کربن فعال استفاده شده در این تحقیق از پوست گردو و پوست سیب‌زمینی که زیست‌توده در دسترس و فراوان هستند، تولید شده است. مقدار ۰,۰۱ گرم کربن فعال سنتز شده از پوست گردو در pH=6 و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، قادر به حذف ۹۹,۳۳ درصدی متیلن بلو به غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر بود. متیلن بلو می‌تواند نماینده آلاینده‌های کاتیونی مانند یون فلزات سنگین کاتیونی باشد و کربن فعال سنتز شده از پوست گردو طی این تحقیق، می‌تواند جهت حذف این آلاینده‌ها از فاضلاب و پساب صنایع استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: متیلن بلو، جذب سطحی، کربن فعال، تصفیه، پساب

۱. مقدمه

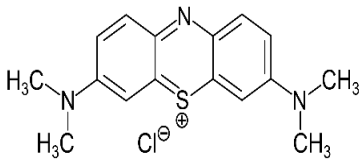
آلاینده ماده یا انرژی واردشده به محیط‌زیست است که اثرات نامطلوبی دارد، یا بر سودمندی یک منبع تأثیر نامطلوب می‌گذارد. زمانی که آلاینده به غلظت کافی برسد، منجر به آلودگی محیط زیست می‌شود. عدم تصفیه فاضلاب و پساب‌های صنعتی، منبع اصلی ورود آلاینده‌ها به منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌باشد. ورود آلاینده‌ها به زنجیره غذایی به معنی انباشت این مواد در بدن موجودات زنده بوده و آسیب دیدن و مرگ آن‌ها را در پی دارد. متیلن بلو یک رنگ مصنوعی و کاتیونی پرکاربرد است که به دلیل حلالیت عالی در آب و ثبات رنگ به‌طور گسترده در صنایعی ازجمله رنگرزی پنبه، اکریلیک، کنف، ابریشم، کاغذ و جوهر سازی استفاده می‌شود. علاوه بر این، صنایع غذایی و دارویی نیز از این ماده استفاده می‌کنند. انتشار پساب تصفیه نشده یا نیمه تصفیه شده حاوی این آلاینده می‌تواند خطرات جدی برای محیط‌زیست، گیاهان، میکرو ارگانیسم‌ها و انسان ایجاد کند. مصرف مداوم یا مقدار بالای این آلاینده موجب بروز بیماری‌های جدی فراوانی برای انسان می‌شود. علاوه بر این موارد، آلودگی منابع آب توسط پساب‌های آلوده به آلاینده‌های رنگی مانند متیلن بلو یا فلزات سنگین، موجب کاهش مقادیر آب پاک‌شده است [۱]. از زمانی که تهدید متیلن بلو برای محیط‌زیست و انسان مشخص شده است، محققان در جستجوی روش‌های مختلف تصفیه آن ازجمله اکسیداسیون‌های پیشرفته شیمیایی، جذب سطحی، استفاده از غشاء، تخریب فتوکاتالیستی و دیگر موارد برآمده‌اند. برخی اشکالات روش‌های ذکر شده جهت حذف آلاینده‌ها عبارت‌اند از راندمان حذف پایین، تولید بالای لجن، عدم بهره‌وری هزینه و انرژی، تولید محصولات جانبی سمی و نیز اضافه کردن مواد شیمیایی بالقوه سمی به محیط‌زیست. در این بین روش جذب سطحی یکی از مؤثرترین روش‌ها جهت تصفیه طیف وسیعی از پساب و فاضلاب‌ها می‌باشد. این روش به دلیل مزایای آن نظیر ساده بودن عملیات، مقرون به صرفه بودن، کارایی بالا و طراحی آسان جاذب و مهم‌تر از همه عدم ایجاد آلاینده‌های ثانویه در طی فرآیند جذب، یکی از روش‌های مناسب جهت حذف آلاینده‌هاست. مکانیسم جذب یک ماده بر روی سطح جاذب از سه فاز اولیه تشکیل می‌شود. مرحله اول شامل انتقال توده‌های مولی از درون محلول به سطح جاذب می‌باشد. پس از آن، انتشار مولکولی داخل سایت‌های جذب روی جاذب رخ می‌دهد و مرحله نهایی شامل تکمیل فرآیند جذب و اشباع شدن سطح جاذب است [۲]. از دیگر آلاینده‌های جدی محیط‌زیست یون فلزات سنگین می‌باشند که حضور آن‌ها در پساب پالایشگاه‌های کشور موجب نگرانی است. در مطالعه‌ای که بر روی خاک‌های اطراف پالایشگاه گاز بید بلند صورت گرفت، حضور یون‌های آرسنیک، جیوه، سرب و کادمیم مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج بیانگر میزان بالای غلظت فلزات مذکور بود [۳]. در پژوهشی دیگر حضور یون‌های فلزی سرب، کادمیم، کروم و نیکل در اطراف ۵ پالایشگاه بزرگ کشور شامل آبادان، تبریز، شیراز، اصفهان و تهران مورد ارزیابی قرار گرفت که حاکی از آلودگی پساب و خاک آن پالایشگاه‌ها به عناصر ذکر شده بود [۴]. تحقیقاتی نیز جهت بررسی جذب متیلن بلو توسط کربن فعال صورت گرفته است. برای مثال، Ranxiao Tang و همکاران کربن فعال را به‌عنوان یک جاذب اقتصادی و سازگار با محیط‌زیست برای حذف متیلن بلو از محیط آب بررسی کرده‌اند که مقدار ۱,۲۵ گرم از این جاذب موفق به حذف ۹۷,۱ درصد متیلن بلو شده است [۵]. در پژوهشی دیگر، از کربن فعال برای جذب هم‌زمان متیلن بلو و سرب از محیط آب استفاده شده و حداکثر ظرفیت جذب ۴۳۴,۱۳ میلی‌گرم بر گرم به‌دست‌آمده است [۶]. بنابراین با توجه به پژوهش‌های انجام شده بر روی صنایع مختلف، حضور آلاینده متیلن بلو و یون عناصر فلزات سنگین اثبات شده است که این امر نه‌تنها باعث آلودگی پساب و آب‌های زیرزمینی می‌گردد بلکه خطری جدی برای محیط‌زیست، انسان و تمام موجودات زنده

می‌باشد. جهت حل این مشکل می‌توان از کربن فعال سنتز شده از زیست‌توده برای حذف آلاینده متیلن بلو و همچنین آلاینده یون فلزات سنگین از پساب‌های آلوده، استفاده کرد.

۲. مواد و روش آزمایش

در این تحقیق از پوست گردو، پوست سیب‌زمینی، $ZnCl_2$ (۱۳۶/۲۸ گرم بر مول، ۹۸ درصد)، آب مقطر و متیلن بلو (MERCK) استفاده شده است که ساختار شیمیایی و اطلاعات متیلن بلو در جدول شماره ۱ آمده است.

جدول شماره ۱ – اطلاعات فیزیکی و شیمیایی متیلن بلو

فرمول شیمیایی $C_{16}H_{18}N_3SCl$	 ساختار سه‌بعدی متیلن بلو	 ساختار مولکولی متیلن بلو
علامت اختصاری MB		
طول‌موج بیشینه ۶۶۶ نانومتر		

۱،۲. سنتز کربن فعال از پوست گردو و پوست سیب‌زمینی

جهت سنتز کربن فعال از پوست گردو، ابتدا پوست گردو به مدت ۲۴ ساعت در آون تحت دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد و سپس تا رسیدن به مش ۱۷۰ پودر شد. پودر حاصل از پوست گردو، به محلول غلیظ $ZnCl_2$ به نسبت یک به یک آغشته شد. محلول سیاه رنگ به‌دست‌آمده در آون با دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲۴ ساعت خشک شد و سپس به مدت ۳۰ دقیقه درون کوره لوله‌ای با دمای کربونیزاسیون ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و تحت جریان N_2 با سرعت ۵ °C/min قرار داده شد. پس از اتمام کار، نمونه حاصل چندین بار با آب مقطر گرم شسته شد تا هیچ‌گونه مواد شیمیایی روی جاذب باقی نماند. بدین ترتیب، کربن فعال سنتز شده از پوست گردو، پس از خشک شدن در آون به مدت ۲۴ ساعت و تحت دمای ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد، آماده استفاده بود. برای سنتز کربن فعال از پوست سیب‌زمینی نیز مشابه همین فرآیند تکرار شد.

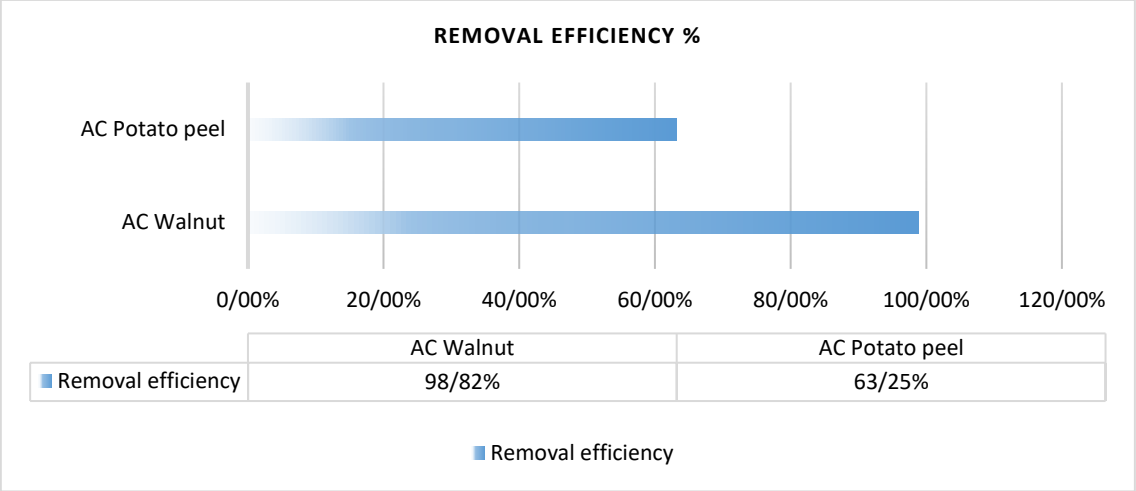
۳. نتایج و بحث

برای آزمایش میزان جذب کربن فعال، در ابتدا باید به پارامترهای مؤثر برجذب سطحی توجه داشت. پارامترهای دما، pH، مقدار جاذب، زمان تماس و مقدار آلاینده در تعیین چگونگی فرآیند جذب سطحی تأثیر مستقیم دارند.

۱،۳. بررسی تفاوت میزان جذب کربن فعال پوست گردو و پوست سیب‌زمینی

مقدار ۰،۰۱ گرم کربن فعال پوست گردو و کربن فعال پوست سیب‌زمینی در دو ظرف نمونه متفاوت به همراه ۵۰ میلی‌لیتر محلول آلاینده متیلن بلو که pH محلول برابر ۶ و دمای آزمایش برابر دمای محیط (۲۵ درجه سانتی‌گراد) بوده است، به مدت ۱۸۰ دقیقه بر روی شیکر با دور ۳۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت و سپس نمونه‌ای از محلول به مدت ۱۵ دقیقه در سانتریفیوژ با

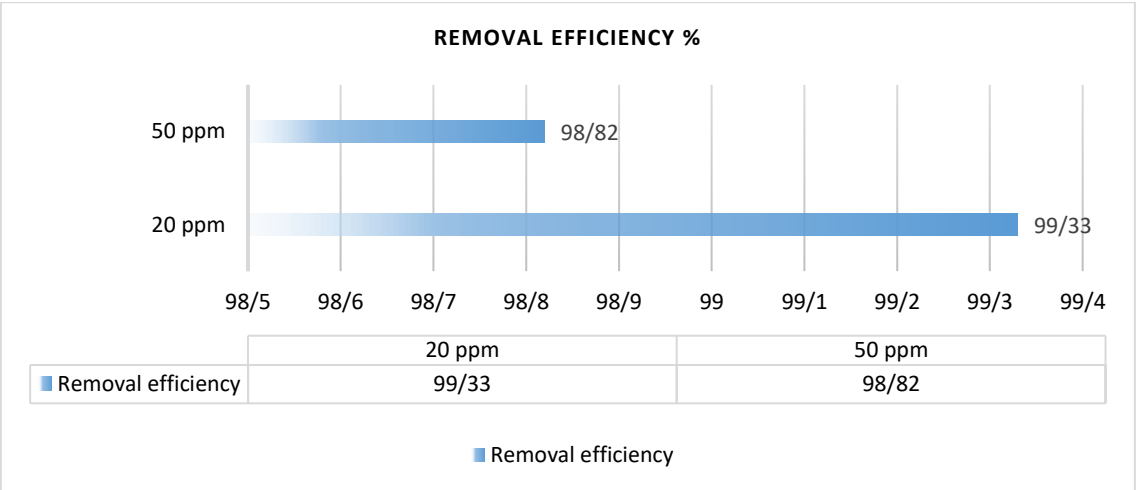
دور ۸۰۰۰ در دقیقه قرار گرفت و سپس از نمونه تست UV گرفته شد. چنانچه در شکل ۱ مشاهده می‌شود، درصد جذب متیلن بلو توسط کربن فعال سنتز شده از پوست گردو به‌طور قابل‌توجهی بیشتر از درصد جذب کربن فعال سنتز شده از پوست سیب‌زمینی می‌باشد.



شکل ۱ – درصد حذف کربن فعال پوست گردو و کربن فعال پوست سیب‌زمینی

۲.۳. تأثیر غلظت متیلن بلو در حذف آن توسط کربن فعال پوست گردو

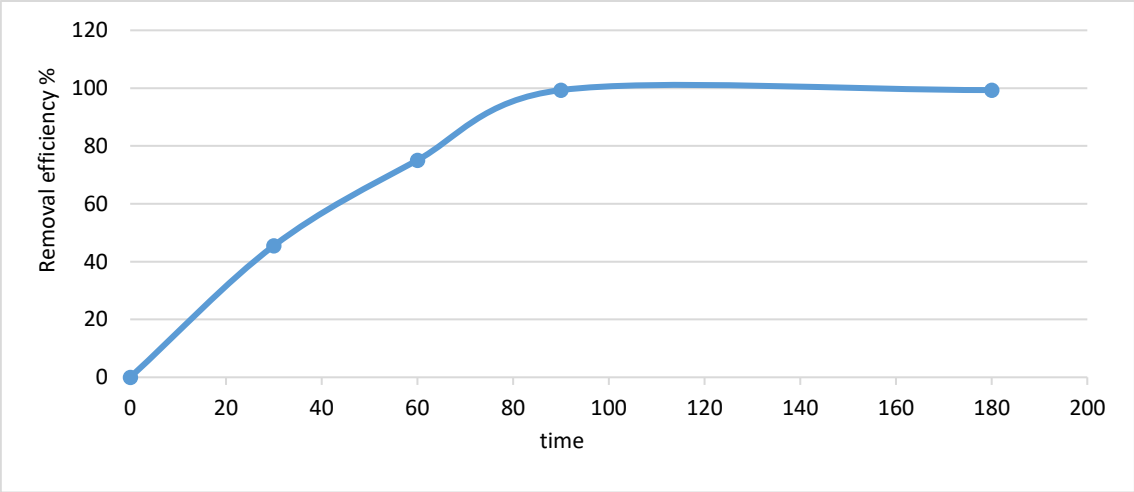
جهت بررسی تأثیر غلظت آلاینده متیلن بلو در حذف آن توسط کربن فعال پوست گردو، جذب در دو غلظت ۲۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر توسط ۰٫۰۱ گرم کربن فعال صورت گرفت. چنانچه در نمودار شکل ۲ مشاهده می‌شود، درصد حذف متیلن بلو در غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر بیشتر بوده است.



شکل ۲- نمودار درصد حذف بر اساس مقدار آلاینده

۳.۳. تأثیر زمان تماس در میزان حذف متیلن بلو توسط کربن فعال پوست گردو

میزان حذف در زمان‌های ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۸۰ دقیقه برای بررسی تأثیر زمان تماس توسط ۰,۰۱ گرم کربن فعال اندازه‌گیری شد. چنانچه در نمودار شکل ۳ مشاهده می‌شود، میزان جذب تابعی از زمان تماس است و مقدار آن با افزایش زمان تماس افزایش می‌یابد.



شکل ۳ – نمودار تأثیر زمان تماس در میزان حذف متیلن بلو

۴. نتیجه‌گیری

با توجه به هزینه بالای فرآیندهای شیمیایی و احتمال تشکیل محصولات جانبی سمی طی تصفیه فاضلاب و پساب، فرآیند جذب سطحی با استفاده از جاذب کربن فعال به دلیل عدم ایجاد آلودگی‌های ثانویه، هزینه کم و امکان بازیابی مواد و احیای جاذب، روشی سودمند است. ذخیره‌سازی زیست‌توده در محل‌های دفن زباله منبع مواد سمی برای محیط‌زیست می‌باشد. به این دلایل، باید تلاش‌هایی برای کاهش مقادیر زیست‌توده صورت گیرد. یکی از راه‌حل‌های این مشکل، پیرولیز زیست توده و درنتیجه تولید کربن فعال از آن است. طی این تحقیق از پوست گردو و پوست سیب‌زمینی که زیست‌توده‌ای در دسترس با مقادیر بالا هستند، کربن فعال به روش شیمیایی تولید شد. همچنین تفاوت میزان جذب دو کربن فعال سنتز شده، تأثیر مقدار آلاینده بر جذب و تأثیر مدت‌زمان تماس بر جذب بررسی شد. می‌توان نتیجه گرفت که از کربن فعال پوست گردو می‌توان جهت حذف آلاینده متیلن بلو و همچنین دیگر آلاینده‌های کاتیونی مانند یون فلزات سنگین موجود در پساب صنایع استفاده کرد.

تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت و پشتیبانی شرکت ملی گاز ایران اجرا شده است و نهایت تشکر از این سازمان به عمل می‌آید.

مراجع

[1]. Peter Olusakin Oladoye, Tiomothy Oladrian Ajiboye, Elizabeth Oliyankansola Omotola, Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater, Results in Engineering, volume 16, 2022.

[2]. Nikita Yadav, Satyendra Singh, Ojasvi Saini, Shaili Srivastava Technological advancement in the remediation of heavy metals employing engineered nanoparticles: A step towards cleaner water process, Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management 2022

[۳]. نظام آرمند و همکاران، بررسی خاک‌های اراضی کشاورزی اطراف پالایشگاه گازی بید بلند بهبهان گیاه دارویی پنیرک، مجله پژوهش‌های گیاهی (۱۳۹۸).

[۴]. زهرا علی پور اسدآبادی و همکاران، آلودگی هیدروکربن‌های نفتی و فلزات سنگین در خاک‌های پنج پالایشگاه نفت کشور، مجله پژوهش‌های حفاظت آب و خاک (۱۳۹۵).

[5]. Bharat N. Shelke, Manohar K. Jopale, Amol H. Kategaonkar Exploration of biomass waste as low cost adsorbents for removal of methylene blue dye: A review, Journal of the Indian Chemical Society

[6]. Ebadollahzadeh H, Zabihi M. Competitive adsorption of methylene blue and Pb (II) ions on the Nano-magnetic activated carbon and alumina. Mater Chem Phys 2020; 248:122893

Synthesis and Performance Evaluation of Activated Carbon Adsorbent to Remove Methylene Blue Dye

Sanaz Rezapour Mahin[1*], Mohammad Zabihi[1], Morteza Faghihi[2]

Department of Environment, Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
Chemistry and Process Research Group, Niro Research Institute, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: sanaz.rp@gmail.com

ABSTRACT:

Methylene blue is one of the most widely used cationic dyes in textile and dyeing industries. Due to the widespread use of this color, a large amount of it enters underground and surface water through sewage and industrial effluents. The amount of methylene blue above the permissible limit is dangerous for the environment and humans, and it is necessary to remove this pollutant from sewage and industrial effluents. In this research, the surface adsorption method with activated carbon as adsorbent was used. The activated carbon used in this research was produced from walnut shell and potato peel, which are available and abundant biomass. The amount of 0.01 gram of activated carbon synthesized from walnut shell at pH=6 and temperature of 25°C was able to remove 99.33% of methylene blue at a concentration of 20 mg/liter. Methylene blue can represent cationic pollutants such as cationic heavy metal ions, and activated carbon synthesized from walnut shell during this research can be used to remove these pollutants from wastewater and effluent of industries.

Keywords: *Methylene blue, Adsorption, Activated carbon, Wastewater treatment, Effluent*

مقایسه روش‌های مختلف محاسبه تراوایی نسبی و فشار مویینگی در مقیاس حفره با استفاده از مدل شبکه حفرات

میر رسول علی‌پوریگانی، ابوالفضل مسلمی‌پور، داوود خوزان، سعید صادق نژاد*

گروه مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، کدپستی ۱۱۱-۱۴۱۱۵، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: sadeghnejad@modares.ac.ir

چکیده:

فیزیک سنگ دیجیتال به درک رفتار سیالات هنگام عبور از سیستم‌های سنگ متخلخل کمک می‌کند. بازیافت نفت یکی از مسائل مهم در مهندسی نفت است و برآورد خواص محیط متخلخل کلید مدیریت بازیافت نفت و گاز است. برای ساخت مدل شبکه منفذی از تصاویر سی‌تی‌اسکن یک نمونه ماسه‌سنگ استفاده شد.ابتدا شبکه حفرات با استفاده از الگوریتم SNOW استخراج شد و خصوصیات فیزیکی سنگ به دست آمد. در ادامه با بهره‌گیری از ابزار متن باز OpenPNM تخلخل نمونه ابتدا به‌طور مستقیم از روی تصویر سنگ و سپس با استفاده از شبکه حفرات به دست آمد. مقدار تخلخل حاصل از دو روش به ترتیب برابر با ٪ ۱۸/۶۷ و ٪۱۷/۷ شد که با بررسی خصوصیات فیزیکی مدل، دریافتیم که روش دوم دقت بالاتری در محاسبه تخلخل دارد. سپس نمودارهای تراوایی نسبی و فشارمویینگی برای روش‌های تئوری پرکولاسیون شامل پرکولاسیون معمولی، تهاجمی و تهاجمی ترکیبی رسم شد. تحلیل نمودارهای فشارمویینگی نشان داد که دقت روش پرکولاسیون تهاجمی ترکیبی کمی بیشتر از دو روش دیگر و نزدیک به روش ن پرکولاسیون معمولی است؛ هرچند در یک نگاه کلی روش‌های مذکور تفاوت قابل‌توجهی برای محاسبه فشار مویینگی نداشتند. بررسی نمودارهای تراوایی نسبی نشان داد دو روش پرکولاسیون تهاجمی و پرکولاسیون تهاجمی ترکیبی مشابه یکدیگر عمل می‌کنند ولی روش تهاجم ترکیبی اشباع فاز تر را به‌درستی محاسبه نمی‌کند.

واژه‌های کلیدی: مدل شبکه حفرات، تئوری پرکولاسیون ، تراوایی نسبی، فشارمویینگی

۱. مقدمه

آنالیز مغزه دیجیتال کاربردهای گسترده‌ای در مهندسی نفت، هیدرولوژی و مهندسی محیط‌زیست دارد. این مدل ها اکنون به‌طور گسترده به‌عنوان ابزاری برای به دست آوردن پارامترهای ماکروسکوپی مانند تراوایی نسبی و منحنی‌های فشار مویرگی و سرعت واکنش استفاده می‌شوند. پارامترهای ماکروسکوپی، به‌نوبه خود، به‌عنوان ورودی به مدل‌های مقیاس بزرگ‌تر برای پیش‌بینی رفتار در مقیاس میدان استفاده می‌شوند. چندین چالش در تحلیل انتقال در محیط متخلخل وجود دارد. پیچیدگی ساختار حفرات، فرآیندهای انتقال در محیط متخلخل را بسیار پیچیده می‌کند. حفرات غال با دارای سطوح نامنظم هستند که این امر به‌طور قابل‌توجهی بر جریان و رفتار انتقال تأثیر می‌گذارد. آزمایش‌هایی مانند فرآیندهای جابجایی زمان‌بر، پرهزینه و ازنظر تعداد محدود هستند، بنابراین شبیه‌سازی‌ها برای به دست آوردن سریع نتایج استفاده می‌شوند و درعین‌حال تغییرات سیستماتیک پارامترهای سیستم (هندسه فضای حفرات، خواص سیال، و شرایط مرزی) را تحت عنوان آنالیز حساسیت، که دستیابی به آن با آزمایش بسیار دشوارتر است، ممکن می‌سازند. همراه با توسعه تکنیک‌های تصویربرداری و آزمایش‌های میکروسیال، مدل شبکه حفرات طی دهه‌ها تکامل یافته است تا ساختارهای کارآمدتر و پیچیده‌تر را با مکانیسم‌های بیشتر در مقیاس حفره نشان دهد[۱]. اعتبار پیش‌بینی‌های چنین مدل‌هایی تا حد زیادی به کیفیت تطابق مدل استخراج شده و فضای حفره واقعی سنگ بستگی دارد. مدل‌سازی شبکه حفرات بار محاسباتی کمتری از روش‌های مستقیم دارد و این ویژگی به محققان اجازه می‌دهد تا ناهمگونی بیشتری را در مدل‌سازی سنگ‌های بزرگ‌تر بگنجانند. از آنجایی که محیط‌های زمین‌شناسی طبیعی می‌توانند در تمام مقیاس‌های طولی ناهمگن باشند، این مزیت مهم مدل‌سازی شبکه حفرات است[۲].

روش‌های مختلفی برای محاسبه خواص تک فازی و دوفازی جریان در مقیاس حفره وجود دارد. مدل شبکه حفرات جابجایی چند فازی سیال را با استفاده از تئوری پرکولاسیون (Percolation) شبیه‌سازی می‌کند. تئوری پرکولاسیون ازجمله مهم‌ترین روش‌های اندازه‌گیری خواص در مقیاس حفره است که به سه روش پرکولاسیون عادی (Ordinary Percolation)، پرکولاسیون تهاجمی (Invasion Percolation) و پرکولاسیون تهاجمی مرکب (Mixed Invasion Percolation) تقسیم می‌شود. بلانت و همکاران[1] یک چارچوب مفهومی برای مدل‌سازی جریان دو و سه فاز در شبکه‌های واقعی زمین‌شناسی ارائه کردند. آن‌ها یک رویکرد مدل‌سازی پویا (Dynamic PNM) را پیشنهاد کردند که در آن مدل‌های مقیاس حفره و شبیه‌سازی مبتنی بر شبکه، در مقیاس بزرگ‌تر باهم ترکیب می‌شوند[۳]. لارسون و همکاران[2] نشان دادند که تئوری پرکولاسیون ، توزیع سیال غیر مرطوب در ماسه‌سنگ‌ها و سنگ‌های آهکی معمولی را در طول اندازه‌گیری فشار مویینگی و تراوایی نسبی توصیف می‌کند[۴].

در این پژوهش ما پس از ساخت مدل شبکه حفرات با استفاده از تصاویر سی‌تی‌اسکن، خواص تخلخل و تراوایی سنگ را محاسبه کردیم. سپس نمودارهای تراوایی نسبی و فشار مویینگی را برای روش‌های مختلف تئوری پرکولاسیون شامل پرکولاسیون معمولی، پرکولاسیون تهاجمی و پرکولاسیون ترکیبی به دست آورده و با یکدیگر مقایسه کردیم.

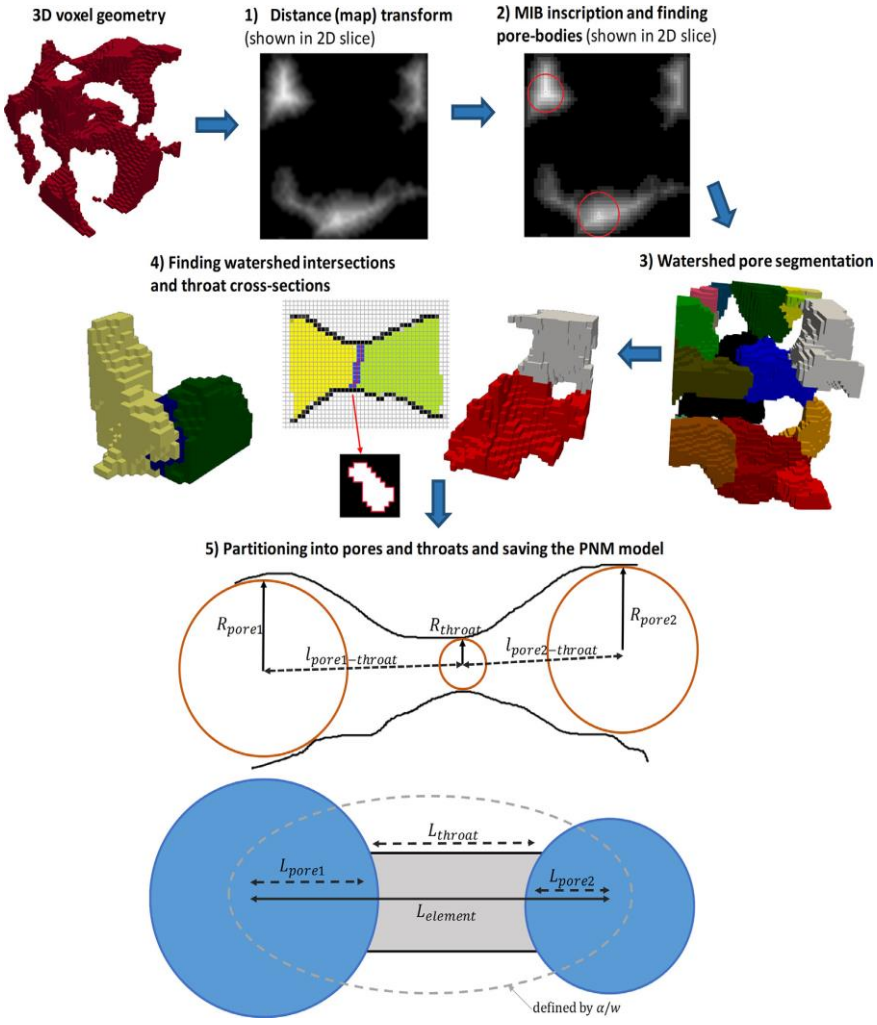
۲. شرح مدل استفاده‌شده

برای ساخت مدل شبکه حفرات از یک نمونه ماسه‌سنگ که با استفاده از دستگاه سی‌تی‌اسکن و با وضوح تصویر ۱ میکرومتر تصویربرداری شده، استفاده کرده‌ایم. همچنین تراوایی مطلق سنگ در آزمایشگاه برابر با ۹۳ میلی‌دارسی گزارش شده است.

[1] M.Blunt et al
[2] R.Larson et al

۲. ۱. ساخت مدل شبکه حفرات

برای این منظور از روش استخراج شبکه حفرات واترشد (Watershed) و الگوریتم اسنو (SNOW) استفاده کردیم. این الگوریتم در چهار مرحله اصلی پیش می‌رود: از پیش فیلتر کردن نقشه فاصله (Distance map)، حذف نقاط زینی که مناطق نازک بین منافذ را از بین می‌برد، ادغام قله‌هایی که نزدیک یکدیگرند که از دو نیم شدن نواحی پیوسته بزرگ جلوگیری می‌کند و در نهایت وکسل‌های خالی را به منافذ مناسب اختصاص می‌دهد. شکل(۱) طرح کلی استخراج مدل شبکه حفرات را به‌خوبی نشان می‌دهد[۵].



شکل۱-طرح کلی چارچوب استخراج شبکه منفذی با تمام بخش‌های اصلی الگوریتم نشان داده شده است[۵].

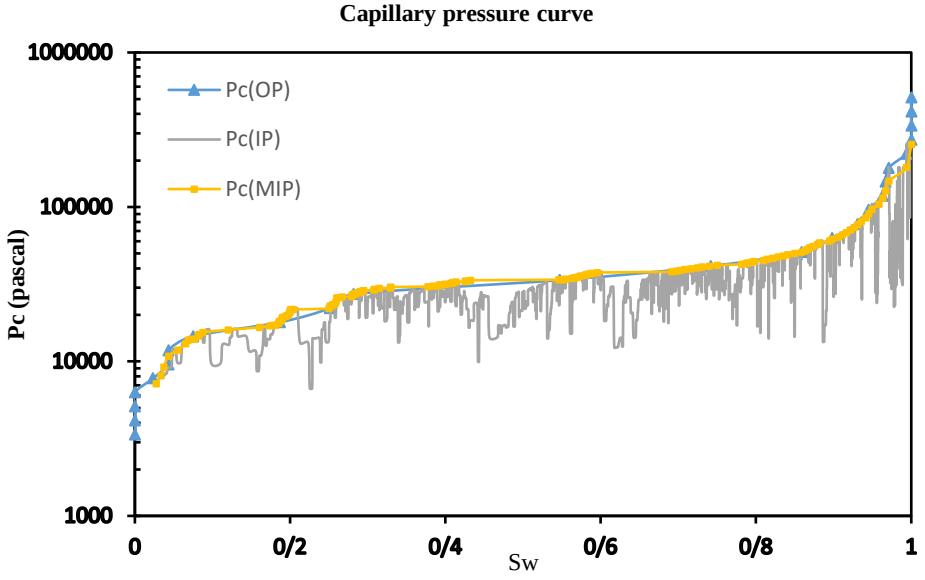
۲. ۲. محاسبه خواص تک فازی و دوفازی

ابتدا خواص تک فازی شامل تخلخل و تراوایی مطلق را با استفاده از مدل شبکه حفرات ساخته شده در مرحله اول، به دست آوردیم. تخلخل سنگ به‌طور مستقیم از روی تصویر سنگ به دست می‌آید. هم چنین میتوان مقدار تخلخل را با جمع فضای‌های خالی مدل و تقسیم بر حجم کل سنگ به دست آورد. ابعاد مدل استخراج شده برحسب میکرومتر برابر ۱۷۰، ۱۷۶و ۲۵۰ می‌باشد.

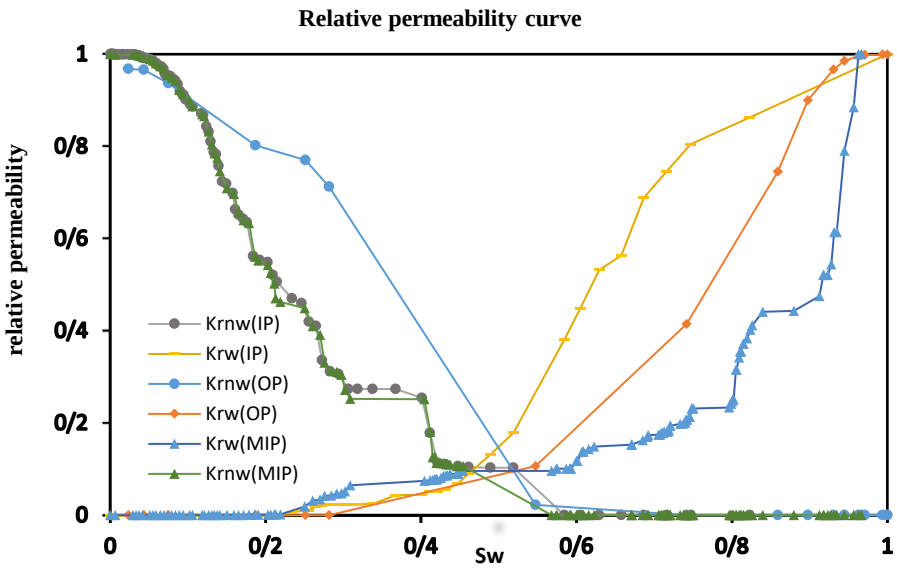
گرانروی سیال برابر با ۴ سانتی پویز و افت فشار اعمالی به مدل برابر با ۱۰۰۰۰۰پاسکال در نظر گرفته شد. سپس تراوایی در سه جهت و با استفاده از الگوریتم جریان استوکس(Stokes flow) محاسبه و تراوایی مطلق از میانگین حسابی آن‌ها به دست آمد.

برای محاسبه خواص دوفازی شامل تراوایی نسبی و فشار مویینگی از تئوری پرکولاسیون و روش‌های آن با استفاده از ابزار متن‌باز OpenPNM بهره گرفته‌ایم. روش اول، الگوریتم پرکولاسیون معمولی (OP) است. این روش سریع‌ترین و ساده‌ترین الگوریتم برای اجرا است که تعداد مراحل درگیر در الگوریتم برابر با تعداد نقاطی است که در روش اجرا مشخص شده است. الگوریتم به‌صورت تدریجی از فشار کم به فشار زیاد پیشرفت می‌کند و در هر مرحله تعدادی از منافذ که فشار ورودی آستانه آن‌ها از فشار اعمالی کمتر باشد پر می‌شوند. بنابراین این فرایند شبه استاتیک بوده و نشان‌دهنده اشباع حالت پایدار است. روش پرکولاسیون بعدی به‌عنوان الگوریتم پرکولاسیون تهاجمی (IP) شناخته می‌شود. این الگوریتم به‌جای شناسایی خوشه‌های متصل و تهاجم به همه آن‌ها به یک‌باره، همان‌طور که پرکولاسیون معمولی عمل می‌کند، هر مرحله از تهاجم را در یک‌زمان مشخص پیش می‌برد. این یک فرآیند پویاتر است و سناریوهایی را بهتر شبیه‌سازی می‌کند که در آن به‌جای کنترل فشار در مرزهای شبکه، پارامتر دیگری مانند نرخ جریان جرمی کنترل می‌شود زیرا نوسان فشار اجازه می‌دهد تا کمترین فشار ورودی ممکن برای خوشه‌های در حال تهاجم محیا شود[۶]. روش آخر، الگوریتم پرکولاسیون تهاجمی ترکیبی (MIP) است. در الگوریتم پرکولاسیون معمولی فرض می‌شد که فشارهای ورودی مهم توسط اتصالات گلوگاه‌ها تعیین می‌شود. هنگام مدل‌سازی آشام، عکس آن می‌تواند درست باشد و در واقع منافذ بزرگ‌تر می‌توانند به مقاوم‌ترین بخش‌های شبکه تبدیل شوند. گاهی اوقات ممکن است فرآیندهایی وجود داشته باشند که نیاز به تجزیه و تحلیل پیکربندی فاز در منافذ و گلوگاه‌ها داشته باشند و فشار ورودی مرتبط را می‌توان به هر دو سیال شبکه نسبت داد. درنتیجه تفاوت عمده این الگوریتم با پرکولاسیون معمولی این است که علاوه بر فشار گلوگاه‌ها، فشار منافذ نیز به‌عنوان عامل جلوگیری کننده از ورود فاز غیرتر لحاظ می‌شود[۷].

برای هر سه الگوریتم ذکرشده نمودارهای فشار مویینگی (شکل۲) و تراوایی نسبی (شکل۳) هر دو فاز برحسب اشباع رسم شد. مبنای محاسبه تراوایی نسبی جریان استوکس است و برای محاسبه فشار مویینگی از معادله واشبرن (Washburn) استفاده شد.



شکل۲-مقایسه نمودارهای فشار مویینگی روش‌های مختلف پرکولاسیون



شکل۳-مقایسه نمودارهای تراوایی نسبی روش‌های مختلف پرکولاسیون

۳. نتایج و بحث

تراوایی مطلق برابر با ۴۹. ۹۲ میلی‌دارسی به‌دست آمد که تطابق خوبی با مقدار به‌دست آمده از روش آزمایشگاهی (۹۲میلی‌دارسی) دارد. هم‌چنین مقدار تخلخل با دو روش استفاده از مدل شبکه حفرات و اندازه‌گیری مستقیم آن از روی تصویر باینری سنگ به ترتیب برابر با ٪ ۶۷. ۱۸ و ٪ ۷. ۱۷ به دست‌آمد که قابل قبول است. مقایسه نمودارهای فشارموییینگی (شکل۲) نشان داد که روش‌های پرکولاسیون تفاوت چندانی در محاسبه فشارموییینگی ندارند. در الگوریتم پرکولاسیون تهاجمی در هر مرحله از تهاجم سیال، ابتدا حفراتی که کمترین مقاومت در برابر سیال را دارند پر می‌شوند. بنابراین شعاع حفره و گلوگاهی که در مرحله بعدی پر می‌شود ممکن است از شعاع حفره و گلوگاه مرحله قبل کوچک‌تر یا بزرگ‌تر باشد که متناظر با آن فشارموییینگی کاهش و افزایش یافته و نمودار دچار نوسان شده است. بررسی نمودارهای تراوایی نسبی (شکل۳) نشان داد که دو روش پرکولاسیون تهاجمی و پرکولاسیون تهاجمی ترکیبی برای محاسبه تراوایی نسبی فاز غیرتر مشابه یکدیگر عمل می‌کنند. علت تفاوت نمودار پرکولاسیون معمولی نسبت به دو روش دیگر این است که در این روش تنها عامل مقاومت در برابر نفوذ فاز غیرترشونده فشار حفرات بوده و فشار گلوگاه‌ها لحاظ نمی‌شود. ایراد روش پرکولاسیون تهاجمی ترکیبی این است که اثر فشار نقاط مرزی را در نظر نمی‌گیرد از این رو نمودار تراوایی نسبی این روش کمتر از دو روش دیگر است.

۴. نتیجه‌گیری

به‌منظور محاسبه خواص تک فازی و دوفازی محیط متخلخل یک شبکه مدل حفرات از روی تصویر سنگ ساخته شد. سپس با بهره‌گیری از ابزار متن‌باز OpenPNM خواص مذکور محاسبه شدند. نتایج این پژوهش به شرح زیر است:

۱) مدل شبکه حفرات دقت قابل‌توجهی در محاسبه تراوایی مطلق سنگ داشت.

۲) مقادیر تخلخل به‌دست‌آمده از هر دو روش اندازه‌گیری با استفاده از مدل شبکه حفرات و اندازه‌گیری مستقیم از روی تصویر سنگ مشابه یکدیگر بوده و دقت روش مستقیم بیشتر است.

۳) دقت روش پرکولاسیون تهاجمی ترکیبی برای محاسبه فشار مویینگی بیشتر از دو روش دیگر است ولی تراوایی نسبی فاز تر را در طول فرایند جابجایی تخلیه به‌درستی محاسبه نمی‌کند. روش پرکولاسیون تهاجمی فشار مویینگی را به‌صورت نوسانی به دست می‌دهد و علت آن الگوی حرکت جریان است. این روش تراوایی نسبی را برای هر دو فاز با دقت کافی محاسبه می‌کند. روش پرکولاسیون معمولی فشار گلوگاه‌ها را در فیزیک حرکت جریان اعمال نمی‌کند بنابراین مقادیر تراوایی نسبی برای فاز تر و غیرتر به ترتیب کمتر و بیشتر از مقدار واقعی به دست می‌آید.

مراجع

[1]. Yin, X., et al., Dynamic Pore-Network Models Development, in Advances in Mathematical Methods and High Performance Computing. 2019. p. 337-356.

[2]. Xiong, Q., T.G. Baychev, and A.P. Jivkov, Review of pore network modelling of porous media: Experimental characterisations, network constructions and applications to reactive transport. J Contam Hydrol, 2016. 192: p. 101-117.

[3]. Blunt, M.J., et al., Detailed physics, predictive capabilities and macroscopic consequences for pore-network models of multiphase flow. Advances in Water Resources, 2002. 25(8-12): p. 1069-1089.

[4]. Larson, R., L. Scriven, and H. Davis, Percolation theory of two phase flow in porous media. Chemical Engineering Science, 1981. 36(1): p. 57-73.

[5]. Gerke, K.M., et al., Improving watershed-based pore-network extraction method using maximum inscribed ball pore-body positioning. Advances in Water Resources, 2020. 140.

[6]. Wilkinson, D. and J.F. Willemsen, Invasion percolation: a new form of percolation theory. Journal of physics A: Mathematical and general, 1983. 16(14): p. 3365.

[7]. Tranter, T., et al., Capillary hysteresis in neutrally wettable fibrous media: a pore network study of a fuel cell electrode. Transport in Porous Media, 2018. 121: p. 597-620.

Benchmarking of Relative Permeability and Capillary Pressure Calculation Methods in Pore Scale Using Pore Network Model

Mir Rasoul Alipour yegani, Abolfazl Moslemipour, Davood Khoozan, Saeid Sadeghnejad*

Department of Petroleum Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: sadeghnejad@modares.ac.ir

ABSTRACT:

Digital rock physics helps to understand the behavior of fluids as they pass through porous rock systems. Oil recovery is one of the important issues in petroleum engineering, and the properties of porous media are the key to oil and gas recovery management. CT scan images of a sandstone sample were used to build the pore network model. Next, by using OpenPNM open source tool, sample porosity was obtained directly from the rock image and then using the pore network model. The amount of porosity obtained from the two methods was 18.67% and 17.7%, respectively, and by checking the technical specifications of the model, it was found that the second method has a higher accuracy in calculating the porosity. Then relative permeability and capillary pressure schemes were drawn for percolation theory methods, including ordinary, invasion and mixed invasion percolation. The analysis of the capillary pressure diagrams showed that the accuracy of the mixed invasion percolation method is higher than the other two methods and close to the ordinary percolation method. However, in a general view, the methods did not have a significant difference for calculating the capillary pressure. Examining the relative permeability diagrams showed that the two invasion percolation methods and mixed invasion percolation work similarly, but the mixed invasion percolation method does not correctly calculate the non-wet phase saturation.

Keywords: *Pore network model, Percolation theory, Relative permeability, Capillary pressure*

بررسی آزمایشگاهی، بهینه‌سازی و مطالعه میدانی جداسازی آب از نفت تولیدی به کمک تلفیق روش حرارتی و استفاده از مواد تعلیق شکن سطحی

علی عسکر شکاری، سارا خادم‌پیر*

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : s.khadempir@qiet.ac.ir

چکیده:

پس از نصب و راه‌اندازی پمپ‌های الکتریکی درون‌چاهی آب همراه از مقدار حداکثری طراحی مرکز (۱۰ درصد) تجاوز کرد و درنتیجه ادامه عملیات تنها با کاهش مقدار و درصد آب ورودی میسر می‌شد. گام اول اندازه‌گیری مقدار آب همراه نفت تولیدی در آزمایشگاه بود که در فواصل و زمان‌بندی منظم باید صورت می‌گرفت.در مرحله بعد چهار امولسیون زدا صنعتی جهت فرآیند جداسازی آب پراکنده شده در نفت (امولسیون آب در نفت) انتخاب شدند که بهره‌وری هر یک با شبیه‌سازی شرایط عملیات در آزمایشگاه مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت یکی از امولسیون زداها با توجه به بازدهی نتایج آزمایشگاهی و شرایط عملیاتی برای استفاده در جریان عملیات انتخاب شد. گام بعدی استفاده از امولسیون زدا در شرایط عملیاتی بود که در همان روزهای اولیه تیم مهندسی دریافت تنها با تکیه بر استفاده از امولسیون زدا در فرآیند تولید قادر به کاهش مقدار آب تولیدی نخواهد بود. بنابراین با اضافه کردن خط هات-اویل (نفت گرم) از خروجی هیتر صنعتی به مخزن ذخیره نفت ورودی باهدف افزایش دمای نفت ورودی و بهینه‌سازی فرآیند جداسازی آب انجام شد. درنهایت با استفاده از هر دو تکنیک و راهکار تیم مهندسی موفق به تنظیم مقدار آب همراه نفت خام ورودی در محدوده عملیاتی شدند.

واژه‌های کلیدی: امولسیون آب در نفت، امولسیون‌زدا، خط هات اویل (نفت گرم)

۱. مقدمه

یکی از چالش‌های اصلی که اغلب در طول تولید و انتقال نفت خام در صنایع نفت با آن مواجه می‌شود تشکیل امولسیون‌های پیچیده و بسیار پایدار با آب‌شور است. این امولسیون‌ها قطرات آب یا آب‌نمک هستند که در فاز پیوسته نفت خام پراکنده شده‌اند و از این رو، آن‌ها را به‌عنوان امولسیون آب در نفت می‌شناسند . امولسیون‌هایی که در طول تولید نفت خام با آن مواجه می‌شوند ماهیت پیچیده‌ای دارند و می‌توان آن‌ها را به امولسیون‌های آب در نفت w/o ، نفت در آب o/w و آب در نفت در آب w/o/w دسته‌بندی کرد. وجود آب امولسیون شده اغلب منجر به مشکلات متعددی در طول فرآوری نفت خام می‌شود. از این رو برای جلوگیری از زیان‌های اقتصادی و چالش‌های عملیاتی، نیاز به جداسازی مخلوط آب‌شور و نفت خام به دو فاز جداگانه در فرآیندی به نام امولسیون زدایی قبل از انتقال یا پالایش نفت خام است[۱-۲]. فرآیند امولسیون زدایی اغلب با استفاده از یک امولسیون‌زدای مناسب انجام می‌شود. بر اساس گزارش‌ها، امولسیون زدایی شیمیایی بیش‌ترین کاربرد را داشته و شامل افزودن امولسیون زداها به امولسیون‌های نفت خام است عملکرد اصلی افزودنی‌های شیمیایی بی‌ثبات کردن عوامل امولسیون کننده است[۳-۴].

۲. مواد و آزمایش

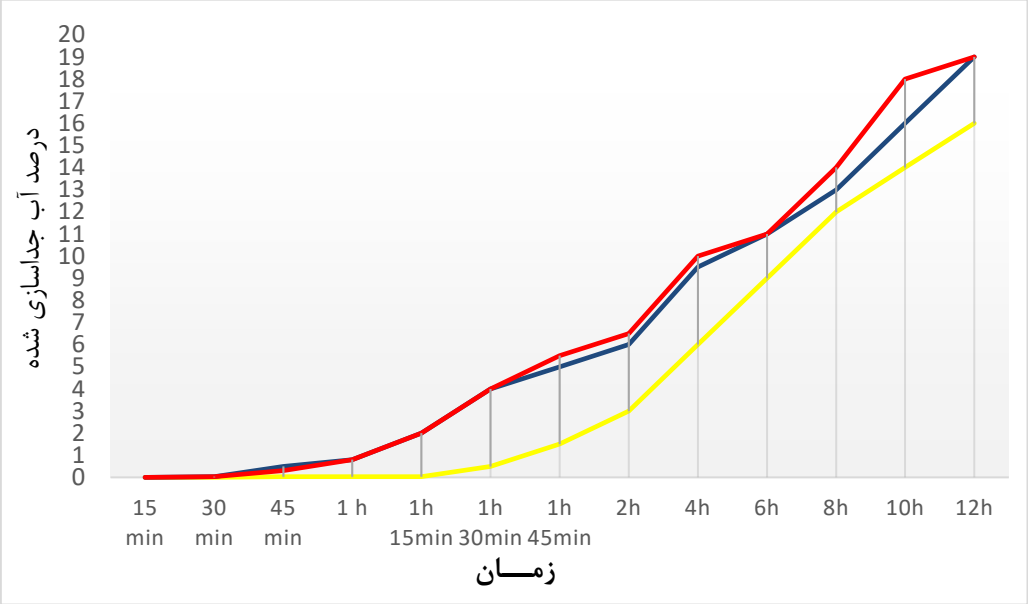
در بخش آزمایشگاهی دو آزمایش انجام شد که یکی برای اندازه‌گیری مقدار آب در نفت و دیگری برای تعیین امولسیون‌زدای مناسب با غلظت و شرایط محیطی بهینه بود. برای بخش عملیاتی نیز آزمایش دوم تکرار شده که برای جداسازی آب از نفت از امولسیون‌زدای برگزیده با غلظت بهینه استفاده گردید. آزمایش در بازه زمانی ۹۰ روز و به‌طور ۲۴ ساعته بر روی نمونه مخلوط برای جداسازی نفت حاوی ۳۰ درصد آب انجام شد. در بازه زمانی اول (۱۵ روز) آزمایش بدون امولسیون‌زدا، در بازه دوم (۳۳ روز) از ppm ۲۰۰ امولسیون‌زدای آراد استفاده شد. در بازه سوم (۲۲ روز) علاوه بر استفاده از ppm ۲۰۰ امولسیون‌زدا دمای عملیاتی نیز به ۶۰ درجه سانتی‌گراد رسید. در بازه زمانی آخر (۲۰ روز) زمان ماند در مخزن امولسیون‌زدایی افزایش یافت.

۳. نتایج

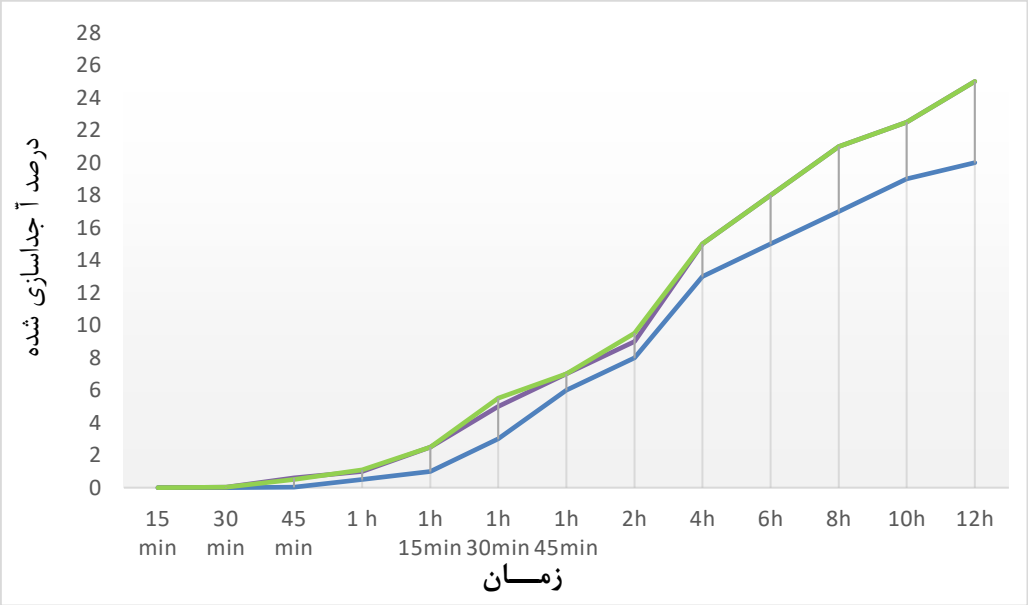
در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد آزمایش با امولسیون‌زدای آراد در غلظت‌های ppm ۳۰۰ و ۲۰۰ ، ۱۰۰ انجام شد که نتایج آن در شکل ۱ مشخص است (در هر غلظت آزمایش‌ها ۲ مرتبه تکرار و نتایج به‌طور میانگین گزارش شده است). از منحنی‌ها می‌توان نتیجه گرفت که عملکرد جداسازی امولسیون‌زدای آراد در ساعت دوازدهم و در غلظت ppm ۱۰۰برابر ۵۳ درصد، در غلظت ppm ۲۰۰ برابر ۶۱/۵ درصد و در غلظت ppm ۳۰۰ برابر ۶۳ درصد است.

شکل ۲ منحنی‌های درصد آب جداسازی شده برحسب زمان با امولسیون‌زدای آراد در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد برای جداسازی ۳۰ درصد آب موجود در نفت میدان پایدار را نشان می‌دهد.. از منحنی‌ها می‌توان نتیجه گرفت که عملکرد جداسازی امولسیون‌زدای آراد درساعت دوازدهم و غلظت ppm ۱۰۰ برابر ۶۷ درصد، در غلظت ppm ۲۰۰ برابر ۸۳ درصد و در غلظت ppm ۳۰۰ برابر ۸۳ درصد است.

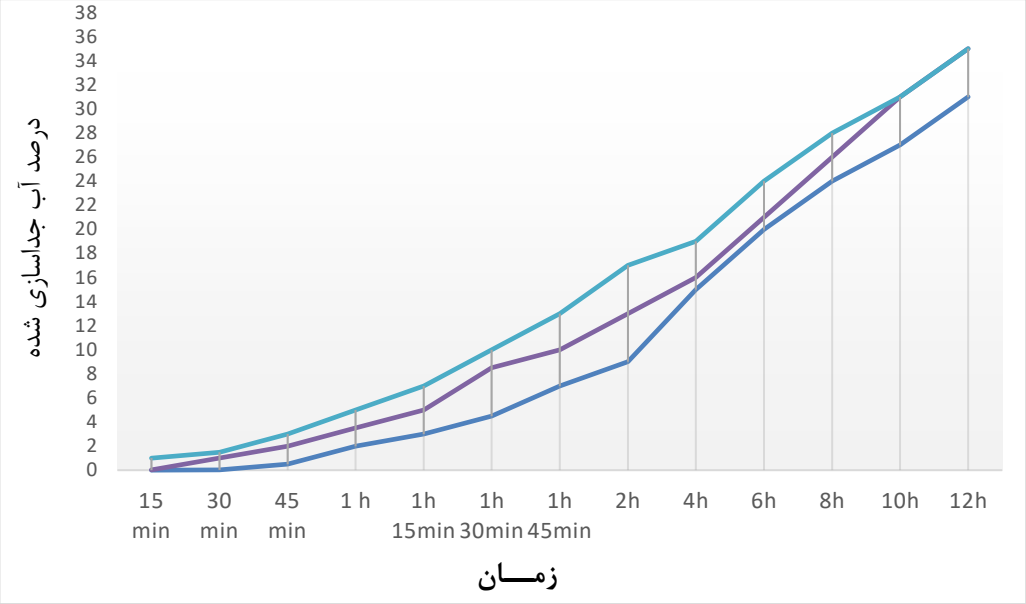
شکل ۳ منحنی‌های درصد آب جداسازی شده برحسب زمان با امولسیون‌زدای آراد در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد برای جداسازی ۳۵ درصد آب موجود در نفت میدان پایدار را در ۱۲ ساعت نشان می‌دهد.



شکل ۱ منحنی‌های درصد آب جداسازی شده برحسب زمان در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و غلظت‌های ۱۰۰ ( )، ۲۰۰ ( ) و ۳۰۰ ( ) برحسب ppm از امولسیون‌زدای آراد



شکل ۲منحنی‌های درصد آب جداسازی شده برحسب زمان در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد و غلظت‌های ۱۰۰ ( ) ۲۰۰ ( ) و ۳۰۰ ( ) برحسب ppm از امولسیون‌زدای آراد



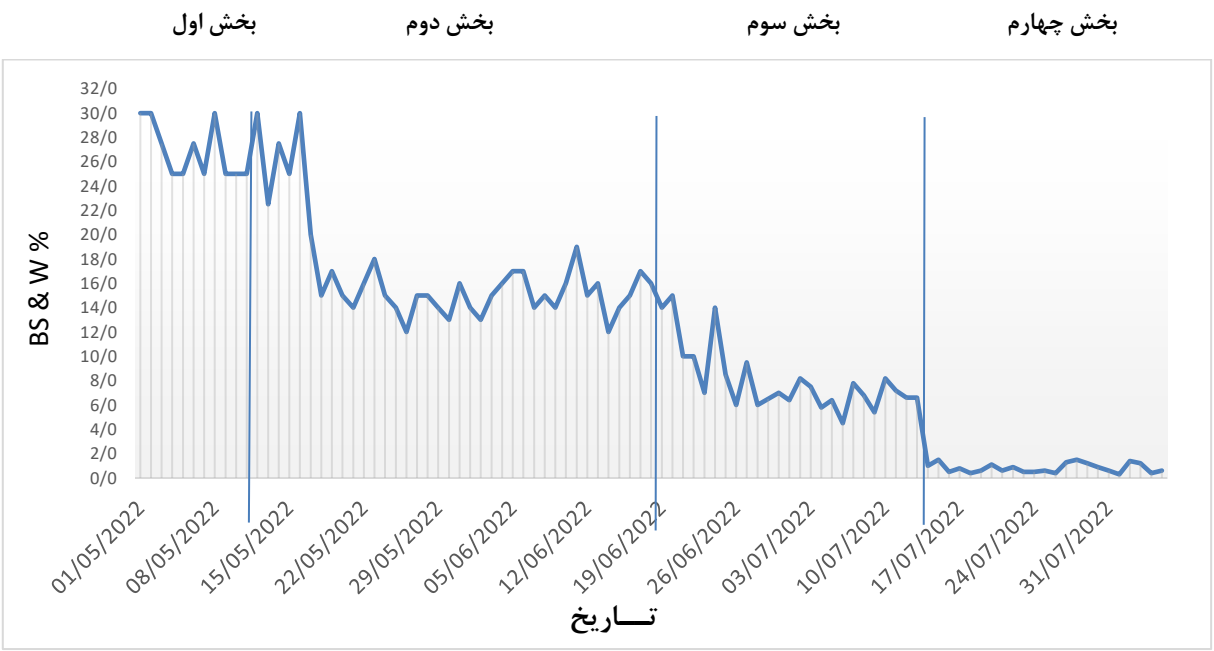
شکل ۳ منحنی‌های درصد آب جداسازی شده برحسب زمان در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و غلظت‌های ۱۰۰ ( )، ۲۰۰ ( ) و ۳۰۰ ( ) برحسب ppm از امولسیون‌زدای آراد

از منحنی‌ها می‌توان نتیجه گرفت که عملکرد جداسازی امولسیون‌زدای آراد در ساعت دوازدهم و غلظت ppm ۱۰۰ برابر ۸۹ درصد، در غلظت ppm ۲۰۰ برابر ۱۰۰ درصد و در غلظت ppm ۳۰۰ برابر ۱۰۰ درصد است.

با مقایسه درصدهای جداسازی و عملکرد امولسیون‌زداها با در نظر گرفتن غلظت و دما، امولسیون‌زدای آراد با غلظت ppm۲۰۰ (دارای صرفه اقتصادی بیش‌تر) و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به‌عنوان امولسیون‌زدا و شرایط بهینه برای انجام آزمایش در فاز عملیاتی انتخاب شدند.

شکل ۳ آزمایش فاز عملیاتی برای جداسازی ۳۰ درصد آب از نفت در ۴ بازه زمانی را بر اساس درصد BS&W[1] نشان می‌دهد که این نمودار از طریق محاسبه‌ی روزانه مقدار BS&W ورودی نمک‌زدایی به دست آمد که در بخش اول زمانی بدون تزریق هیچ‌گونه امولسیون‌زدا دز فاز عملیاتی انجام گرفته است و همان‌طور که پیش‌بینی می‌شد هیچ‌گونه جداسازی رخ نداده و پس از ۱۵ روز همچنان ۳۰ درصد آب در ورودی نمک‌زدایی وجود دارد. در بخش دوم شکل بعد از تصمیم به تزریق امولسیون‌زدا آراد که از سمت میدان نفتی انجام شد ۱۵٪ کاهش آب مشاهده می‌شود که این اتفاق بعد از ۱۲ ساعت با شیب کاهشی بسیار زیادی در مقدار نمودار BS&W خود را نشان داد و این به دلیل تأخیر ۱۲ ساعته از لحظه تزریق امولسیون‌زدا در میدان نفتی تا رسیدن به ورودی نمک‌زدایی و اندازه‌گیری در آزمایشگاه است. بااینکه در این بازه ۱۵٪ جداسازی انجام گرفته اما چون به درصد قابل‌قبول (کم‌تر از ۱۰٪) نرسیده مرحله سوم جداسازی با پیشنهاد افزایش دمای مخزن (قبل از ورود به بخش نمک‌زدایی) انجام گرفت. بدین منظور یک خط لوله از نفت گرم (بعد از هیتر نمک‌زدایی) به مخزن برمی‌گردد که با سیال گرم خود دمای مخزن را افزایش داده و عمل جداسازی با سرعت بیشتری انجام شود که با افزایش دمای مخزن با توجه به منحنی در بخش سوم شکل می‌توان مشاهده کرد که جداسازی بیشتر و مقدار آب ورودی به نمک‌زدایی به کم‌تر از ۸٪ رسید. برای تولید نفت باکیفیت‌تر در مرحله چهارم با افزودن یک مخزن ذخیره دیگر به مخزن قبلی ظرفیت نگهداری نفت در مخازن و زمان ماند برای جداسازی آب از نفت افزایش یافته که منجر به جداسازی بیش‌تر شده و آب موجود در نفت در ورودی نمک‌زدایی را به کم‌تر از ۲٪ تقلیل داده است.

[1] Basic Sediment and Water



شکل ۴- منحنی BS & W برحسب تاریخ برای نفت حاوی ۳۰ ٪ آب. بخش اول بازه ۱۵ روزه بدون امولسیون‌زدا، بخش دوم بازه ۳۳ روزه با ۲۰۰ppm امولسیون‌زدای آراد، بخش سوم بازه ۲۲ روزه با ۲۰۰ppm امولسیون‌زدای آراد و افزایش دمای مخزن، بخش چهارم بازه ۲۰ روزه با ۲۰۰ppm امولسیون‌زدای آراد و افزایش دما و زمان ماند در مخزن.

۴. نتیجه‌گیری

به‌طورکلی، امولسیون‌زداها برای یک امولسیون خاص مورد استفاده هستند و می‌توانند برای انواع دیگر امولسیون‌ها کاملاً بی‌اثر باشند. برای جداسازی آب از امولسیون آب در نفت میدان «پایدار» استفاده از امولسیون‌زدای آراد با غلظت ۲۰۰ppm در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به نسبت دیگر امولسیون‌زداها مؤثرتر می‌باشد. این امولسیون‌زدا در فاز آزمایشگاهی بهترین عملکرد را داشته و در آزمایش‌های فاز عملیاتی نیز بدون در نظر گرفتن زمان ماند در مخزن امولسیون‌زدایی درصد آب را از ۳۰ به کم‌تر از ۸ درصد تقلیل داده است که درصد قابل قبولی می‌باشد.

مراجع

[۱]. عسگری م. تصفیه پساب‌های آبی-آلی، جهت رفع معضلات زیست‌محیطی، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۵

[۲]. مرادی م. کتابچه نمک‌زدایی شرکت ملی نفت مناطق نفت‌خیز جنوب

[3]. Taylor. S. E, Resolving Crude Oil Emulsoins, Chem.Ind, 1992, 20, 770.

[4]. Xu P., Cath, T., & Drewes, J.,2011, "Novel and Emerging Technologies for Produced Water Treatment," Arlington, VA: EPA

Laboratory Investigation, Optimization and Field Study of Water Separation from Produced Oil by Combining Thermal Process and Simultaneous Use of Demulsifier

Aliasgar Shekari, Sara Kkhadempir*
Department of Chemical Engineering, Qochan University of Technology, Qochan, Iran

Corresponding Author Email: s.khadempir@qiet.ac.ir

ABSTRACT:

This project represents the operational challenges of increasing water production during the process of crude oil production, which the author and his colleagues faced at the operational level. After the installation and operation of electric pumps in the well or ESP in line with the policy of increasing production and the technique of artificial extraction of crude oil, the amount of associated water production exceeded the maximum design amount the of Exploitation and Desalination Center (10%) The production operation was possible only by reducing the amount and percentage of incoming water. The first step was to measure the amount of water with the produced oil in the laboratory, which had to be done at regular intervals and timings. Next, four industrial demulsifiers were selected for the process of separating water dispersed in oil (water-in-oil emulsion). The efficiency of each was investigated by simulating toperatingion conditions in the laboratory. The reaction speed and the amount of separation were the two main indicators of the efficiency of each of the demulsifiers. Finally, one of the demulsifiers was selected according to the efficiency of the laboratory results and operating conditions to be used during the operation. The next step was to use the demulsifier in operational and field conditionch in the early days of the engineering team found that it would not be able to reduce the amount of water produced by relying only on the use of the demulsifier in the production process. So, the issue of changing and modifying piping in the operation and desalination center was to add a hot-oil (hot oil) line from the output of the industrial heater to the input oil storage tank with the aim of increasing the input oil temperature and optimizing. The water separation process was done. Finally, by using both techniques and solutions, the engineering team managed to adjust the amount of water along with the incoming crude oil within the operating range, and the process of crude oil production and export continued from the joint fields.

Keywords: *Water in oil emulsion, Demulsifier, Hot-Oli line*

مطالعه آزمایشگاهی به‌منظور بررسی عملکرد دستگاه HI-Flow Sampler و شناسایی عوامل مؤثر بر نشت گاز متان از تجهیزات توزیع گاز طبیعی

سید حسین مظلومی[۱]، حمیدرضا افشون[۲]، سید مهدی جباری[۳]، جمال رخصت[۴*]

۱. دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
۲. دکتری شیمی، امور پژوهش و فناوری، شرکت گاز استان خراسان رضوی، مشهد، ایران
۳. دکتری مهندسی مکانیک تبدیل انرژی، امور پژوهش و فناوری، شرکت گاز استان خراسان رضوی، مشهد، ایران
۴. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: rokhsat.jamal@gmail.com

چکیده:

انتشار متان از تأسیسات زنجیره تأمین گاز طبیعی، یکی از منابع اصلی انتشار گازهای گلخانه‌ای در جو می‌باشد که می‌بایست برای دستیابی به پتانسیل کاهش انتشار، ارزیابی و پایش شود. اندازه‌گیری میزان انتشار در محل مصرف از سه منظر زیست‌محیطی، اقتصادی و ایمنی حائز اهمیت است، لذا مطالعات زیادی در خصوص برآورد یا اندازه‌گیری موجودی انتشار در حال انجام است. یکی از روش‌های مرسوم در اندازه‌گیری نشر متان روش اندازه‌گیری جریان بالا می‌باشد که دستگاه Hi-Flow Sampler شناخته‌شده‌ترین دستگاه در این زمینه می‌باشد.در این مطالعه نتایج اندازه‌گیری دستگاه Hi-Flow Sampler در قیاس با یک دبی سنج دیجیتال استاندارد، قرارگرفته شده در یک بستر آزمون، منطبق با شرایط یک علمک گاز طبیعی ارزیابی شده است. سپس خطای اندازه‌گیری برای کنتور در مقایسه با دبی سنج‌های دیجیتال گاز ارائه شده است. در انتها به مطالعه تأثیر پارامترهای مؤثر نظیر افزایش فشار گاز بر میزان نشتی قبل از رگولاتور پرداخته و تأثیر افزایش میزان مصرف برافزایش یا کاهش میزان نشتی در مصارف کم و زیاد بررسی شده است.

واژه‌های کلیدی: انتشار گازهای گلخانه‌ای، توزیع گاز طبیعی، اندازه‌گیری نشر متان، دستگاه Hi-Flow Sampler

۱. مقدمه

در سال میلادی ۲۰۲۱، ۳۶ درصد از تقاضای نهایی انرژی در کانادا با استفاده از گاز طبیعی برآورده شده است [۱]، میزان استفاده از گاز طبیعی سالانه افزایش می‌یابد. مصرف گاز طبیعی در ایالات‌متحده در سال ۲۰۲۱ به ۳۰,۳ تریلیون فوت مکعب رسید.[۲] گاز طبیعی به ازای هر واحد انرژی تولید شده در طی احتراق، دی‌اکسید کربن کمتری نسبت به زغال‌سنگ و نفت ساطع می‌کند، که پتانسیل کاهش اثرات آب و هوایی ناشی از تولید انرژی را ارائه می‌دهد. بااین‌حال، مزایای آب و هوایی استفاده از گاز طبیعی تا حد زیادی به نرخ نشت سیستم بستگی دارد. [۳]متان جزء اصلی گاز طبیعی است، اثر گلخانه‌ای متان به‌طور قابل‌توجهی بیشتر از دی‌اکسید کربن موجود در جو است، با توجه به تعداد زیاد تجهیزات و مقادیر قابل‌توجه نشت، اهمیت نظارت بر نشت گاز از زنجیره تأمین متان می‌تواند هم ازنظر زیست‌محیطی و هم ازنظر اقتصادی مورد بحث قرار گیرد. اندازه‌گیری انتشار متان نقش حیاتی در پایش انتشار گازهای گلخانه‌ای دارد. دستگاه[۱] BHFS تنها ابزار تجاری تائید شده در دسترس است، و همچنین در سراسر زنجیره تأمین گاز طبیعی برای بازرسی و نگهداری مستقیم، توسعه ضریب انتشار و برنامه‌های کاهش گازهای گلخانه‌ای ایالات‌متحده آمریکا استفاده می‌شود.[۴]. BHFS از یک سنسور اکسیداسیون کاتالیزوری برای اندازه‌گیری غلظت گاز طبیعی از ۰٪ تا تقریباً ۵٪ و یک سنسور هدایت حرارتی برای غلظت‌های تقریباً ۵٪ تا ۱۰۰٪ استفاده می‌کند. سنسور اکسیداسیون کاتالیزوری معمولاً با ۲,۵٪ متان در هوا و سنسور هدایت حرارتی با ۱۰۰٪ متان کالیبره می‌شود این تجهیز به شکل توسعه یافته‌ای در صنعت گاز مورد بهره‌برداری قرارمی گیرد [۵]. مطالعات دانشگاه تگزاس برای اندازه‌گیری انتشار متان از سایت‌های تولید گاز طبیعی ایالات‌متحده با استفاده از دستگاه BHFS نشان می‌دهد که نقص حسگر منجر به گزارش کم انتشار می‌شود. [۶] تحقیقات اخیر نشان داده است که BHFS می‌تواند اندازه‌گیری‌های انتشار را با توجه به خرابی انتقال حسگر با دو مرتبه بزرگی، کمتر گزارش کند. [۴] در بررسی انجام شده مشخص شده است که هنگام اندازه‌گیری جریان‌های متان خالص، خطا مشاهده نشده و البته آخرین کالیبراسیون دستگاه ممکن است بر وقوع مشکل احتمالی تأثیرگذار باشد، این موضوع نشان‌دهنده اهمیت کالیبراسیون دستگاه BHFS در کاربری با اطمینان آن می‌باشد [۷]. در این مطالعه تأکید شده است، تا زمانی که احتمال خرابی انتقال سنسور BHFS قطعی نشده است کاربران باید به‌طور فعال داده‌های جمع آوری شده با ابزار را، برای کاهش خطر مشکلات، اعتبارسنجی کنند.[۸] مطالعه بر روی انتشار متان از شبکه شهری و تجهیزات توزیع گاز در محل مشترکین در استان فارس نشان می‌دهد که ۶۷,۱۷ درصد از نشت متان در شبکه متوجه تجهیزات توزیع گاز در محل مشترکین می‌باشد که ۹۹ درصد آن در شرایط عادی کارکرد سیستم اتفاق افتاده است و در این میان، سهم نشر فرار حدود ۹۰ درصد بوده است[۱۰]. تلفات انتشار ناشی از سیستم‌های توزیع گاز طبیعی منبع قابل‌توجهی از نشر متان است، یک برنامه نمونه‌برداری ملی در آمریکا، برای اندازه‌گیری انتشار گاز متان از ۱۳ سیستم توزیع شهری در سراسر کشور با نمونه‌گیری تصادفی طبقه‌ای انجام‌شده است، که نشان‌دهنده بهبود در جلوگیری از انتشار گازهای گلخانه‌ای به‌ویژه در تأسیسات اندازه‌گیری و تنظیم در مقایسه با مطالعات گذشته است، این موضوع بر لزوم توسعه فعالیت‌های نشت‌یابی و بررسی عوامل مؤثر بر ایجاد انتشار متان تأکید دارد[۱۱]. مطالعه اندازه‌گیری مستقیم انتشار متان نشان می‌دهد که انتشار فرار از رگولاتور مسئول بالاترین ضریب انتشار ($EF = 754\ m^3$ / سال) و بیشترین سهم (۶۶,۶۲٪) در کل انتشار متان فراری تأسیسات اندازه‌گیری مصرف‌کنندگان گاز شهری است. [۱۲] مطالعه موردی برای تشخیص، نسبت دادن و تعیین کمیت انتشار CH_4 از تأسیسات گاز طبیعی رو زمینی در شهر کلگری، آلبرتا، کانادا برای ۳۳ واحد از تأسیسات انجام شده است که نشان دهنده انتشار گازهای گلخانه‌ای برای حداقل ۲۲ واحد است، این مطالعه بر اهمیت بررسی میزان انتشار متان از شبکه شهری و تجهیزات انتقال گاز به مصرف‌کنندگان تأکید دارد [۱۳]

1.Bacharach Hi Flow ® Sampler (BHFS)

۲. مطالعات و آزمایشات

۱.۲. آزمایش اول، بررسی میزان تطابق دبی اندازه‌گیری شده توسط دبی سنج‌های دیجیتال و دستگاه Hi-Flow Sampler

در ابتدا گاز متان را به خط جریان وارد نموده و مطمئن می‌شویم که هیچ نشتی در خط وجود نداشته باشد و دبی عبوری از دبی سنج‌ها عدد صفر را نشان دهد، بازهم برای اطمینان کامل با استفاده از کف و ایجاد حباب در محل اتصالات از نبود نشتی ناخواسته اطمینان حاصل شد.با استفاده از آخرین خروجی دستگاه به عبارتی شیر انتهای خط جریان، میزان دبی مشخصی را عبور می‌دهیم به عبارتی در حالت تک دبی میزان مشخصی از گاز متان را عبور داده و مقادیر آن را توسط هر دو دبی سنج موجود اندازه‌گیری می‌کنیم، قابل‌ذکر است با توجه به اینکه محل خروج جریان در انتهای خط واقع شده است، هر دو دبی سنج در کل فرآیند اندازه‌گیری اعداد یکسانی را نشان می‌دهند.

ابتدا از نشتی‌های بسیار کم، کار را شروع کرده و مشاهده می‌کنیم که گاز خروجی ایجاد شعله می‌کند، این میزان با دقت بسیار بالا توسط دبی سنج‌ها نشان داده می‌شد به‌نحوی‌که با باز کردن بیشتر شیر خروجی، شعله بزرگ‌تر و مقدار آن به‌وضوح با چشم قابل‌رؤیت بود و در دبی سنج‌ها نیز افزایش مقدار آن قابل مشاهده بود.

دستگاه BHFS تا دبی ۱۳۶ sccm عدد صفر را نشان می‌داد. اندازه‌گیری میزان دبی‌های مختلف به‌صورت نمودار زیر بیانگر این واقعیت است که دقت دستگاه BHFS در دبی‌های پایین، پایین‌تر از دبی سنج‌ها می‌باشد.

در این آزمایش بررسی دقیق عملکرد دستگاه BHFS از طریق دستگاه دبی سنج انجام شد و به دلیل این‌که دستگاه BHFS توانایی تشخیص دبی‌های بسیار کم را ندارد عدد صفر را نشان می‌دهد. در ادامه به‌منظور بررسی عملکرد آن، عدد دبی نشتی خوانده شده از روی دبی سنج و اعدادی که در دبی مورد نظر در دستگاه BHFS نشان می‌دهد را به‌صورت هم‌زمان ثبت می‌نماییم.

دستگاه BHFS دو پارامتر مورد نیاز را به ما می‌دهد، یکی درصد نشتی[1] و دومی دبی نشتی که برحسب LPM[2] می‌باشد. ابتدا نشتی را به‌صورت کنترل شده به‌وسیله‌ی شیر سوزنی انتهای خط جریان در دبی‌های مختلف ایجاد می‌کنیم و خروجی نشتی را در محل شیلنگ سنسور دستگاه BHFS قرار می‌دهیم و درصد نشتی و غلظت نشتی را خوانده، در دبی sccm ۱۳۶دستگاه BHFS عدد Leak LPM ۰,۱ و Leak% ۰,۰۵ را نشان داد که این عمل را تا حداکثر دبی نشتی که می‌توانیم ایجاد کنیم یعنی ۲۸۶۷ sccm انجام داده‌ایم و داده‌ها را ثبت نموده‌ایم.

لازم به ذکر است برای اطمینان خاطر و همان‌طور تکرارپذیری آزمایش، این تست در دو مرحله تکرار و در هر مرحله پس از کالیبره شدن دستگاه BHFS انجام شد.

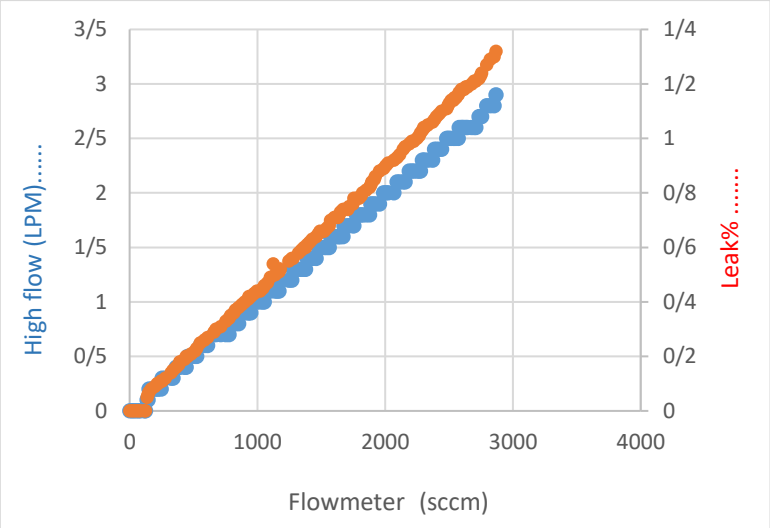
نتایج حاصل در جدول و نمودار زیر به‌وضوح قابل بررسی می‌باشد.

1. Leak%
2. LPM (liter per minute)

جدول ۱- داده‌های ثبت شده از میزان نشتی توسط دبی سنج و دستگاه BHFS (واحد دبی در جدول LPM است)

DFM	BHFS	Leak%	DFM	BHFS	Leak%	DFM	BHFS	Leak%
0.0007	0	0	1.02	1	0.44	1.954	1.9	0.88
0.0178	0	0	1.043	1	0.45	1.987	2	0.89
0.0342	0	0	1.053	1	0.46	2.004	2	0.9
0.0516	0	0	1.078	1.1	0.47	2.023	2	0.91
0.0681	0	0	1.102	1.1	0.49	2.068	2	0.92
0.0846	0	0	1.138	1.1	0.5	2.092	2.1	0.93
0.1174	0	0	1.157	1.1	0.51	2.114	2.1	0.94
0.1239	0	0	1.169	1.1	0.51	2.14	2.1	0.96
0.1361	0.1	0.05	1.178	1.2	0.52	2.156	2.1	0.97
0.1432	0.1	0.06	1.184	1.2	0.54	2.188	2.2	0.98
0.1523	0.2	0.07	1.246	1.2	0.55	2.207	2.2	0.99
0.1685	0.2	0.08	1.269	1.2	0.56	2.224	2.2	0.99
0.1971	0.2	0.09	1.279	1.3	0.56	2.249	2.2	1
0.2162	0.2	0.1	1.322	1.3	0.58	2.266	2.2	1.01
0.2224	0.2	0.1	1.343	1.3	0.59	2.275	2.2	1.02
0.2474	0.2	0.11	1.365	1.3	0.6	2.291	2.3	1.03
0.2536	0.3	0.11	1.376	1.3	0.6	2.3	2.3	1.04
0.2783	0.3	0.12	1.389	1.4	0.61	2.309	2.3	1.04
0.3239	0.3	0.14	1.41	1.4	0.62	2.334	2.3	1.05
0.3384	0.3	0.15	1.428	1.4	0.63	2.372	2.3	1.06
0.3633	0.4	0.16	1.459	1.4	0.64	2.387	2.4	1.07
0.385	0.4	0.17	1.476	1.5	0.65	2.402	2.4	1.08
0.392	0.4	0.18	1.49	1.5	0.66	2.422	2.4	1.09
0.429	0.4	0.19	1.521	1.5	0.66	2.44	2.4	1.1
0.441	0.4	0.2	1.541	1.5	0.67	2.481	2.5	1.11
0.455	0.5	0.2	1.561	1.5	0.68	2.492	2.5	1.12
0.483	0.5	0.21	1.571	1.6	0.7	2.501	2.5	1.13
0.511	0.5	0.22	1.601	1.6	0.71	2.517	2.5	1.14
0.525	0.5	0.23	1.611	1.6	0.71	2.533	2.5	1.14
0.553	0.6	0.25	1.63	1.6	0.71	2.541	2.5	1.15
0.586	0.6	0.26	1.64	1.6	0.72	2.554	2.5	1.15
0.61	0.6	0.27	1.65	1.6	0.73	2.572	2.5	1.16
0.659	0.7	0.29	1.669	1.6	0.74	2.58	2.6	1.17
0.674	0.7	0.3	1.678	1.7	0.74	2.596	2.6	1.18
0.713	0.7	0.31	1.708	1.7	0.74	2.604	2.6	1.18
0.752	0.7	0.33	1.718	1.7	0.75	2.617	2.6	1.18
0.777	0.7	0.34	1.746	1.7	0.76	2.631	2.6	1.19
0.79	0.8	0.35	1.755	1.7	0.78	2.644	2.6	1.19
0.814	0.8	0.36	1.775	1.8	0.78	2.677	2.6	1.2
0.828	0.8	0.37	1.794	1.8	0.78	2.697	2.6	1.21
0.852	0.8	0.38	1.812	1.8	0.79	2.708	2.6	1.21
0.877	0.9	0.39	1.822	1.8	0.8	2.734	2.7	1.22
0.901	0.9	0.4	1.85	1.8	0.81	2.746	2.7	1.23
0.927	0.9	0.41	1.877	1.8	0.82	2.754	2.7	1.24
0.932	0.9	0.42	1.887	1.9	0.83	2.794	2.8	1.27
0.949	0.9	0.42	1.896	1.9	0.84	2.822	2.8	1.29
0.973	1	0.43	1.914	1.9	0.85	2.852	2.8	1.3
0.996	1	0.44	1.922	1.9	0.86	2.867	2.9	1.32

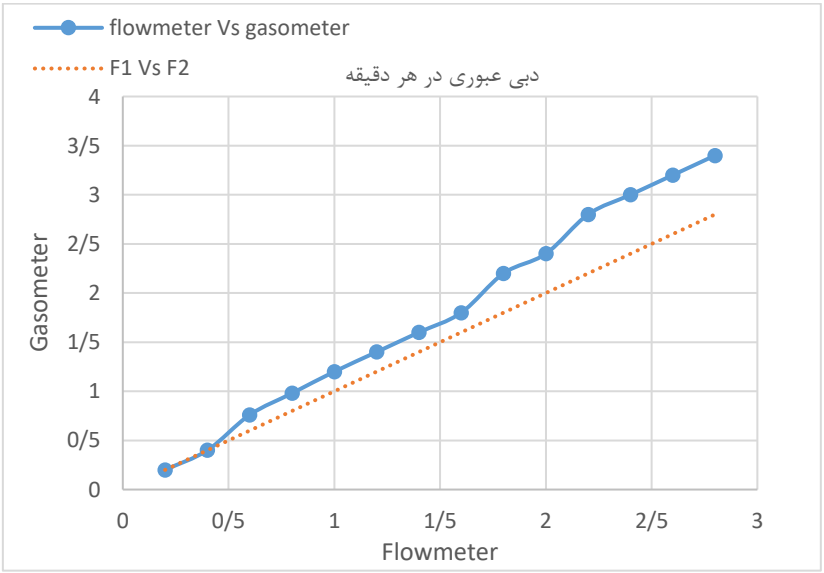
به‌منظور درک بهتر از نتایج حاصل و همچنین بررسی روند کلی آزمایش، داده‌های ثبت شده در جدول ۱-۱ در نمودار ۱-۱ نیز ترسیم شده‌اند.



شکل ۱. اندازه‌گیری دبی عبوری از دبی سنج‌ها برحسب سانتیمتر مکعب بر دقیقه و میزان نشان داده شده توسط دستگاه BHFS برحسب لیتر بر دقیقه در فشار ۰/۹ بار

۲.۲. آزمایش دوم، بررسی عملکرد کنتور در دبی‌های مختلف و محاسبه میزان خطای آن

به‌منظور بررسی عملکرد کنتور، میزان دبی مشخصی را از دبی سنج‌ها عبور می‌دهیم و میزان دبی عبوری از دبی سنج‌ها را پس از رسیدن به حالت پایدار در لحظه صفر و یک دقیقه، با استفاده از گزینه SUM که واحد آن لیتر بر دقیقه می‌باشد، یادداشت نموده و در همان حال دبی عبوری از کنتور را نیز یادداشت می‌کنیم. نتایج به‌دست‌آمده نشان از تطابق خوب در دبی‌های پایین و میزان خطای نسبتاً بالا در دبی‌های بالای اندازه‌گیری شده دارد.



شکل ۲ بررسی خطای اندازه‌گیری دبی عبوری از کنتور در دبی‌های مختلف

۳،۲. آزمایش سوم، بررسی اثر افزایش فشار بر روی نشتی اعمال شده قبل از رگلاتور

از آنجا که میزان فشار پس از رگلاتور ثابت می‌باشد لذا به‌منظور بررسی اثر افزایش فشار بر روی میزان نشتی ابتدا شیر سوزنی بین دستگاه دبی سنج اول و دوم را به میزان مشخصی به محیط باز کرده تا یک نشتی کنترل شده به سیستم اعمال شود، سپس از طریق شیر سوزنی خروجی گاز از مخزن گاز افزایش فشار را از ۱ بار تا ۳،۱۵ بار افزایش می‌دهیم. در این قسمت، افزایش فشار توسط افزایش دبی ایجاد شده است. اختلاف بین دبی عبوری از دستگاه دبی سنج اول و دستگاه دبی سنج دوم نشان دهنده‌ی میزان نشتی خواهد بود.

با انجام آزمایش بررسی اثر افزایش فشار بر روی نشتی اعمال شده ثابت قبل از رگلاتور، به این نتیجه می‌رسیم که تغییر فشار تأثیری بر نشتی‌های بعد رگلاتور ندارد چون فشار بعد رگلاتور علمک ثابت و مقدار آن ۰،۹ بار می‌باشد و با تغییرات فشار فقط میزان نشتی‌های قبل رگلاتور تغییر می‌کند، اما قبل از رگلاتور فشار متغیر است و با افزایش و یا کاهش فشار میزان نشتی نیز تغییر می‌کند.

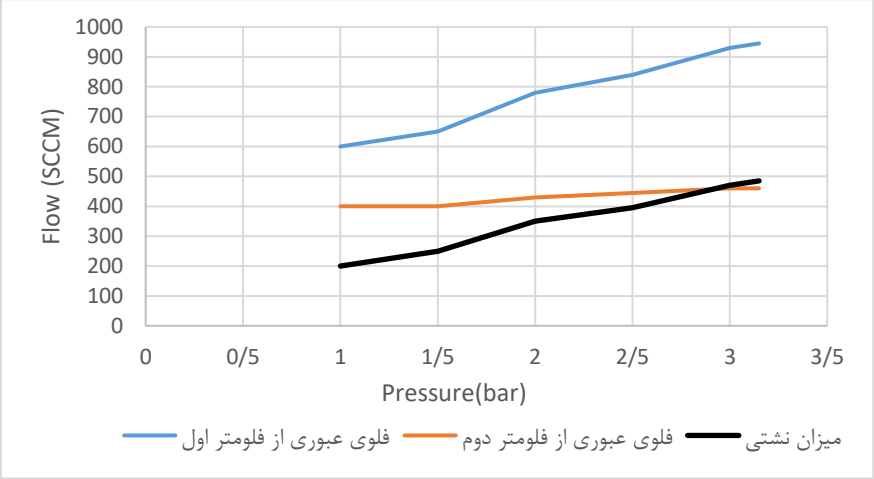
درنتیجه فشار گاز در خطوط لوله گاز شهری رابطه مستقیم با میزان نشتی دارد، یعنی با افزایش فشار میزان نشتی قبل رگلاتور افزایش می‌یابد و بالعکس، اما بعد رگلاتور ثابت است.

ضمناً افزایش فشار باعث افزایش دبی در دستگاه دبی سنج اول و دوم و همان‌طور دبی گاز خروجی نیز می‌شود.

نتایج حاصل در جدول و نمودار زیر به‌وضوح قابل بررسی می‌باشد.

جدول ۲ اثر افزایش فشار بر روی میزان نشتی ثابت (واحد جریان sccm)

P1	P before regulating device	P2	Gas flow before the regulating device	Gas flow after the regulating device	Leakage rate	Gas flow rate
۱،۸	۱	۰،۹۱۵	۶۰۰	۴۰۰	۲۰۰	۰،۶
۲،۲۸	۱،۵	۰،۹۱۵	۶۵۰	۴۱۰	۲۴۰	۰،۷
۲،۷۲	۲	۰،۹۱۵	۷۸۰	۴۳۰	۳۵۰	۰،۸
۳،۱۷	۲،۵	۰،۹۱۵	۸۴۰	۴۴۵	۳۹۵	۰،۹
۳،۶	۳	۰،۹۱۵	۹۳۰	۴۶۰	۴۷۰	۱
۳،۷۲۵	۳،۱۵	۰،۹۱۵	۹۴۵	۴۶۰	۴۸۵	۱،۱



شکل۳. اثر تغییرات فشار بر میزان نشتی گاز در یک میزان نشتی کنترل شده و بدون تغییر

۴,۲. آزمایش چهارم، بررسی میزان دبی و غلظت نشتی گاز از طریق دستگاه GT

ابتدا نشتی را به‌صورت کنترل شده به‌وسیله یک شیر سوزنی کنترل دبی در دبی‌های مختلف ایجاد می‌کنیم و خروجی شیلنگ نشتی را در مجاورت دستگاه GT قرار می‌دهیم.
میزان دبی نشتی را از طریق دستگاه دبی سنج و میزان غلظت گاز را به‌وسیله دستگاه GT می‌خوانیم و داده‌ها را در جدول ثبت می‌کنیم.

دستگاه GT میزان غلظت گاز متان را بسته به مقدار آن از غلظت پایین به غلظت بالا به ۳ کمیت PPM۱، درصد LEL۲ و درصد گاز متان در هوا، تقسیم‌بندی کرده که اگر غلظت آن کم باشد به‌صورت PPM و بالاتر، درصد LEL و بیشتر از آن را به‌صورت درصد گاز نمایش می‌دهد. و بازه‌ی آن به‌صورت زیر می‌باشد:

۰ تا ۹۹۹۹ PPM بعد از آن اگر غلظت بیشتر شود ۰ تا ۱۰۰ درصد LEL و بالاتر از آن ۰ تا ۱۰۰ درصد گاز است.

با انجام این آزمایش مشخص شد تقریباً از دبی ۵۰ sccm۳ به بالا مقدار غلظت گاز متان به حدی زیاد است که از بازه‌ی PPM و درصد LEL عبور کرده و دستگاه GT مقدار غلظت را به‌صورت درصد گاز در هوا نشان می‌دهد.

هرچه میزان دبی نشتی بالاتر باشد قاعدتاً مقدار غلظت گاز نیز بالاتر می‌باشد که در ماکزیمم دبی نشتی که توانستیم ایجاد کنیم یعنی ۲۸۹۸ sccm مقدار غلظت گاز متان در هوا ۶۸ درصد شد.

لازم به ذکر است در دبی ۱,۳sccm غلظت ۳۱ PPM و در دبی ۴,۷ sccm غلظت ۳۸ PPM و همچنین در دبی ۲۶ sccm و ۱۸ غلظت به ترتیب ۸۲ PPM و۷۷ به دست آمد که به دلیل تعداد کم این داده‌ها و تفاوت آن با کمیت درصد گاز از آوردن در نمودار خودداری کرده‌ایم.

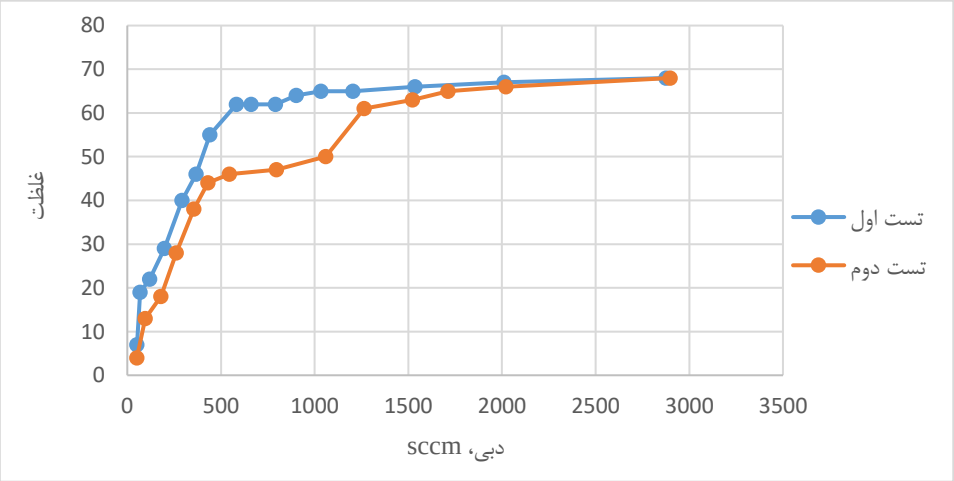
ضمناً برای اطمینان خاطر و همان‌طور تکرار پذیری آزمایش، این تست دو مرتبه تکرار شد.

نتایج حاصل در جدول و نمودار زیر به‌وضوح قابل بررسی می‌باشد. اختلاف در محدوده دبی ۵۰۰ تا ۱۵۰۰ sccm را می‌توان به تغییرات محیطی ربط داد که نیازمند بررسی عوامل بیشتر مانند جریان هوا و غیره می‌باشد که خارج از حدود این طرح است.

[1] Part Per Million
[2] Lower Explosive Limit
[3] Standard Cubic Centimeter Per Minute

جدول ۳ بررسی میزان دبی اندازه‌گیری شده توسط دبی سنج (sccm) و غلظت نشتی گاز با استفاده از دستگاه GT

دبی	غلظت	دبی	غلظت
52	7	50/8	4
69	19	96	13
119	22	180	18
199	29	261	28
293	40	355	38
368	46	430	44
441	55	546	46
583	62	797	47
662	62	1059	50
791	62	1265	61
903	64	1522	63
1034	65	1713	65
1205	65	2022	66
1537	66	2898	68
2011	67		
2876	68		



شکل ۴ بررسی میزان دبی و غلظت نشتی گاز از طریق دستگاه GT

۵،۲. آزمایش پنجم، اثر افزایش مصرف بر میزان نشتی ثابت بعد از رگلاتور در فشار ثابت ۰،۹ بار

در این آزمایش اثر بخشی افزایش مصرف گاز را بر میزان نشتی در شرایط آزمایشگاهی یعنی دبی‌های کم و فشار ۰،۹ بار مورد بررسی قرار می‌دهیم.

دو عدد شیر سوزنی یکی بعد از علمک گاز که برای نشتی استفاده می‌شود و دومی را در آخرین خروجی دستگاه به عبارتی شیر انتهای خط جریان که برای مصرف استفاده می‌شود قرار داده‌ایم.

شیر سوزنی بعد از علمک گاز که به‌منظور ایجاد نشتی کنترل شده، استفاده می‌شود را در چهار وضعیت مختلف و برابر قرار می‌دهیم و در هر مرحله با باز کردن بیشتر شیر انتهای خط جریان که برای مصرف استفاده می‌شود و به‌صورت کنترل شده، مشخص و ثابت است، میزان اثر بخشی بر نشتی را مورد بررسی قرار می‌دهیم. از داده‌های به‌دست‌آمده به این نتیجه می‌رسیم که با افزایش مصرف گاز میزان نشتی کاهش می‌یابد که مقدار آن ناچیز می‌باشد.

در وضعیت یک شیر نشتی، از مقدار صفر مصرف تا بالاترین مقداری که شیر مصرف باز می‌شود، دبی نشتی را اندازه‌گیری کرده که با افزایش مصرف در شیر سوم میزان نشتی در شیر دوم کاهش می‌یابد. در وضعیت صفر تا صد شیر مصرف گاز خروجی، تغییرات دبی نشتی ۴۵ sccm کاهش پیدا کرده است.

در وضعیت دو شیر نشتی، از مقدار صفر مصرف تا بالاترین مقداری که شیر مصرف گاز باز می‌شود، دبی نشتی را اندازه‌گیری کرده که تغییرات دبی نشتی ۲۵ sccm کاهش پیدا کرده است.

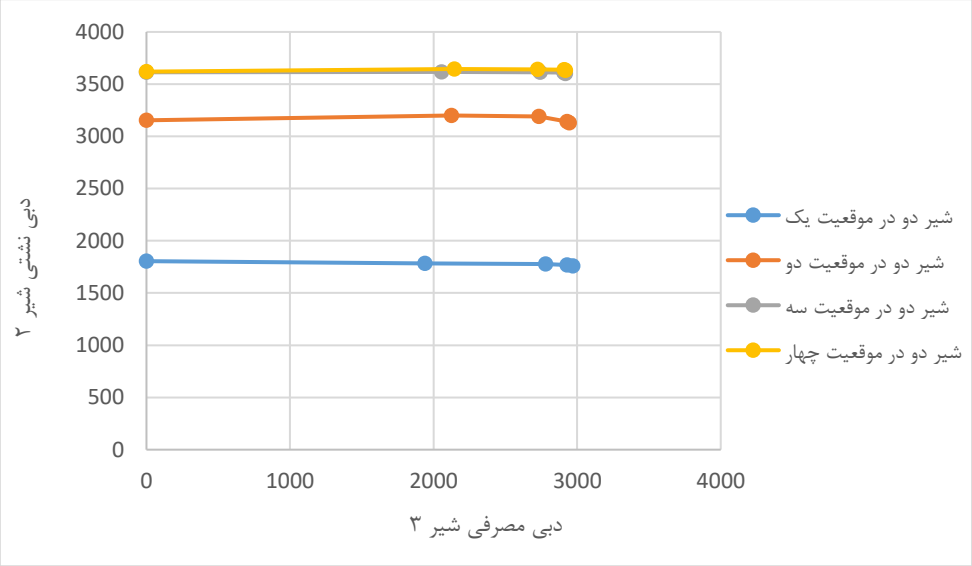
و همین‌طور در وضعیت سه و چهار با افزایش مصرف گاز تغییرات دبی نشتی به ترتیب ۱۸ sccm و۱۳ کاهش پیدا کرده است.

اگر در وضعیت یک و چهار شیر نشتی توجه کنیم (وضعیت یک کمترین مقدار نشتی و وضعیت چهار بیشترین مقدار نشتی را ایجاد کرده‌ایم) متوجه می‌شویم که با افزایش مصرف در شیر سوم دبی نشتی در شیر دوم کاهش می‌یابد.

نتایج حاصل در جدول ۱-۵ و نمودار ۱-۵ به‌وضوح قابل بررسی می‌باشد.

جدول ۴ اثر افزایش مصرف بر میزان نشتی ثابت بعد از رگلاتور در فشار ثابت ۰,۹ بار

Leakage Valve position	Consumption Valve Position	Leakage Valve Flow(sccm)	Consumption Valve Flow(sccm)
1	0	1805	0
1	1	1785	1940
1	2	1778	2780
1	3	1768	2930
1	4	1760	2970
2	0	3155	0
2	1	3200	2125
2	2	3190	2735
2	3	3140	2930
2	4	3130	2945
3	0	3620	0
3	1	3617	2056
3	2	3613	2744
3	3	3609	2909
3	4	3602	2918
4	0	3650	0
4	1	3646	2145
4	2	3642	2725
4	3	3639	2910
4	4	3637	2920



شکل۵ تأثیر افزایش گاز مصرفی بر میزان نشتی

۶,۲. آزمایش ششم، اثر افزایش مصرف بر میزان نشتی ثابت بعد از رگلاتور در دبی بالا

از آنجایی که دبی عبوری از هر شیر سوزنی تقریباً ۳۷۰۰sccm می‌باشد و به‌منظور تطابق بیشتر شرایط آزمایشگاهی به شرایط واقعی و میزان دبی که در مصرف‌کننده‌های خانگی استفاده می‌شود، در این آزمایش کلیه شیر سوزنی‌ها از مخزن گاز تا آخرین خروجی دستگاه یعنی شیر سوزنی انتهای خط جریان را حذف کرده تا دبی بیشتری بتوانیم از خروجی عبور دهیم که با شرایط واقعی برابر شود و فقط شیر سوزنی برای ایجاد نشتی کنترل شده به محیط را داریم.

حداکثر دبی مصرفی در این آزمایش ۵۴۰۰۰ sccm یا ۵۴ لیتر بر دقیقه می‌باشد، به همین دلیل چون دستگاه‌های دبی سنج به‌کار رفته نمی‌توانند این مقدار دبی را اندازه‌گیری کنند، دبی گاز مصرفی را به‌وسیله‌ی کنتور گاز اندازه‌گیری می‌کنیم، لازم به ذکر است در آزمایش ۳ بررسی عملکرد کنتور گاز در دبی‌های مختلف و محاسبه میزان خطای آن قبلاً انجام شده است.

دو شیر بعد از رگلاتور تعبیه شده که شیر نشتی از نوع سوزنی و شیر گاز مصرفی سماوری می‌باشد و دبی نشتی را با دستگاه دبی سنج و دبی گاز مصرفی را با کنتور گاز اندازه‌گیری کرده و اثر افزایش مصرف بر میزان نشتی ثابت بعد از رگلاتور در دبی بالا را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

ضمناً یک مشعل گاز به‌عنوان مصرف‌کننده در خروجی قرار داده شده تا آزمایش در شرایط ایمن باشد.

شیر سوزنی بعد از علمک گاز که برای نشتی استفاده می‌شود را در چهار وضعیت مختلف قرار می‌دهیم و در هر مرحله با افزایش بازکردن شیر سماوری انتهای خط جریان که برای مصرف استفاده می‌شود و به‌صورت کنترل شده، مشخص و ثابت است، میزان اثربخشی افزایش گاز مصرفی را بر میزان نشتی مورد آزمایش قرار می‌دهیم.

از داده‌های به‌دست‌آمده به این نتیجه می‌رسیم که با افزایش مصرف گاز، میزان نشتی کاهش می‌یابد. لازم به ذکر است این کاهش میزان نشتی در دبی بالا نسبت به شرایط آزمایشگاهی و دبی پایین محسوس‌تر است.

در وضعیت یک شیر نشتی، از مقدار صفر مصرف تا بالاترین مقداری که شیر گاز خروجی باز می‌شود دبی نشتی را اندازه‌گیری کرده که با افزایش مصرف، میزان نشتی کاهش می‌یابد. در وضعیت صفر تا صد شیر مصرف گاز خروجی یعنی همان شیر سماوری تغییرات دبی نشتی ۵۸ sccm کاهش پیداکرده است.

در وضعیت دو شیر نشتی، از مقدار صفر مصرف تا بالاترین مقداری که شیر گاز خروجی باز می‌شود دبی نشتی را اندازه گیری‌کرده که تغییرات دبی نشتی ۹۶ sccm کاهش پیداکرده است.

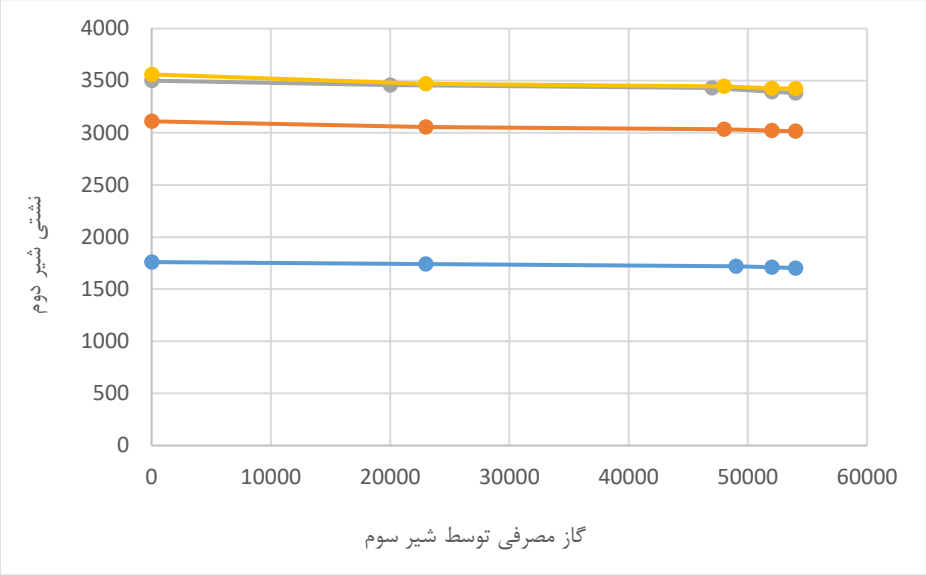
و همین‌طور در وضعیت سه و چهار با افزایش مصرف گاز، تغییرات دبی نشتی به ترتیب ۱۱۹ sccm و ۱۳۷ کاهش پیداکرده است.

همان‌طور که در آزمایش‌های قبلی اشاره شد با انجام این آزمایش مجدد به این نتیجه می‌رسیم که در گاز مصرفی با دبی بالا، هر چه مقدار نشتی بیشتر باشد، مقدار تغییرات کاهش دبی نشتی بیشتر است، اما در مصارف گاز با دبی کم، هرچه مقدار نشتی بیشتر باشد، مقدار تغییرات کاهش دبی نشتی کمتر می‌شود.

اگر در وضعیت یک و چهار شیر نشتی توجه کنیم (وضعیت یک کمترین مقدار نشتی و وضعیت چهار بیشترین مقدار نشتی را ایجاد کرده‌ایم) متوجه می‌شویم تغییرات دبی نشتی در وضعیت یک شیر نشتی، از تغییرات دبی نشتی در وضعیت چهار شیر نشتی، کمتر است. قابل‌ذکر است که در دبی‌های بالا درصد میزان نشتی نسبت به دبی عبوری تقریباً ثابت است.

جدول ۵- اثر افزایش مصرف بر میزان نشتی ثابت بعد از رگلاتور در دبی بالا

دبی مصرف شیر۳، sccm	دبی نشتی شیر ۲، sccm	وضعیت شیر ۳	وضعیت شیر۲
0	1760	0	1
23000	1740	25	1
49000	1719	50	1
52000	1710	75	1
54000	1702	100	1
0	3110	0	2
23000	3054	25	2
48000	3033	50	2
52000	3021	75	2
54000	3014	100	2
0	3500	0	3
20000	3457	25	3
47000	3430	50	3
52000	3394	75	3
54000	3381	100	3
0	3560	0	4
23000	3470	25	4
48000	3446	50	4
52000	3426	75	4
54000	3423	100	4



شکل۶ - تأثیر افزایش گاز مصرفی در دبی‌های بالا بر میزان نشتی

۳. نتیجه‌گیری

پس از انجام مطالعه و بررسی نتایج آزمایشات انجام گرفته با توجه به اهمیت موضوع نشر متان در شبکه گاز طبیعی و همچنین لزوم پایش تجهیزات توزیع در محل مصرف‌کننده، نتایج هر بخش از مطالعات به تفکیک به شرح ذیل ارائه شده است:

۱،۳. نتایج آزمایش اول

در این آزمایش به بررسی میزان تطابق دبی اندازه‌گیری شده توسط دبی سنج‌های دیجیتال و دستگاه Hi-Flow Sampler پرداخته شده است. نتایج به‌دست‌آمده از مطالعه بر روی دستگاه BHFS نشان داد که دستگاه در اندازه‌گیری مقادیر نشتی بیش از ۱۳۶ sccm عملکرد قابل قبولی دارد.

۲،۳. نتایج آزمایش دوم

این آزمایش عملکرد کنتور در دبی‌های مختلف را بررسی نموده و خطای اندازه‌گیری کنتور مشترکین گاز را مورد بررسی قرار داده است. پس از گذر دبی‌های مختلف از کنتور و دبی سنج‌های دیجیتال و مقایسه مقادیر حاصل از انجام آزمایش مشخص گردید که دستگاه اندازه‌گیری مورد آزمایش در دبی‌های پایین تطابق خوبی با تجهیز مرجع داشته در حالی که برای دبی‌های بالا میزان خطای نسبت بالایی را ثبت نمود.

۳،۳. نتایج آزمایش سوم

در آزمایش سوم ، اثر افزایش فشار بر روی نشتی اعمال‌شده قبل از رگلاتور موردبررسی قرار گرفت و مشخص شد میزان فشار گاز در خطوط لوله گاز شهری رابطه مستقیم با میزان نشتی دارد، یعنی با افزایش فشار، میزان نشتی قبل رگلاتور افزایش می‌یابد و بالعکس، ضمناً افزایش فشار باعث افزایش دبی در دستگاه دبی سنج اول و دوم و همان‌طور دبی گاز خروجی شده است.

۴،۳. نتایج آزمایش چهارم

بررسی میزان دبی و غلظت نشتی گاز از طریق دستگاه GT از موارد مورد بررسی در آزمایش چهارم است. با انجام این آزمایش مشخص شد تقریباً از دبی ۵۰ sccm[1] به بالا مقدار غلظت گاز متان به حدی زیاد است که از بازه‌ی PPM و درصد LEL عبور کرده و دستگاه GT مقدار غلظت را به‌صورت درصد گاز در هوا نشان می‌دهد.

هرچه میزان دبی نشتی بالاتر باشد قاعدتاً مقدار غلظت گاز نیز بالاتر می‌باشد که در ماکزیمم دبی نشتی که توانستیم ایجاد کنیم یعنی ۲۸۹۸ sccm مقدار غلظت گاز متان در هوا ۶۸ درصد گزارش شد.

۵،۳. نتایج آزمایش پنجم

در این آزمایش اثربخشی افزایش مصرف گاز بر میزان نشتی در شرایط آزمایشگاهی یعنی دبی‌های کم و فشار ۰،۹ بار مورد بررسی قرار گرفت. بررسی داده‌های به‌دست‌آمده نشان داد، که با افزایش مصرف گاز میزان نشتی کاهش‌یافته است.

۶،۳. نتایج آزمایش ششم

در این آزمایش اثربخشی افزایش مصرف گاز بر میزان نشتی ثابت بع از رگولاتور در دبی‌های بالا مورد بررسی قرارگرفت.

نتایج حاصل از آزمایش بیانگر این واقعیت است که در شرایط مصرف با دبی بالا، هر چه مقدار نشتی بیشتر باشد، مقدار تغییرات کاهش دبی نشتی بیشتر است. قابل‌ذکر است که در دبی‌های بالا درصد میزان نشتی نسبت به دبی عبوری تقریباً ثابت است.

مراجع

[1]. https://www.cga.ca/natural-gas-statistics/natural-gas-facts/

[2]. https://www.statista.com/statistics/184329/energy-consumption-from-natural-gas-in-the-us-from-1995/

[3]. Brandt AR, Heath GA, Kort EA, O'Sullivan F, Pétron G, Jordaan SM, Tans P, Wilcox J, Gopstein AM, Arent D, Wofsy S. Methane leaks from North American natural gas systems. Science. 2014 Feb 14;343(6172):733-5.

[4]. Touché Howard, Thomas W. Ferrara & Amy Townsend-Small (2015) sensor transition failure in the high flow sampler: Implications for methane emission inventories of natural gas infrastructure, Journal of the Air & Waste Management Association, 65:7, 856-862, DOI: 10.1080/10962247.2015.1025925

[5]. HI FLOW® Sampler For Natural Gas Leak Rate Measurement Instruction 0055-9017 Operation and Maintenance Rev. 7 – July 2015

[1] Standard Cubic Centimeter Per Minute

[6]. Howard, T. (2015). "University of Texas study underestimates national methane emissions at natural gas production sites due to instrument sensor failure." Energy Science & Engineering 3(5): 443-455.

[7]. Modrak, M. T., et al. (2012). Understanding direct emission measurement approaches for upstream oil and gas production operations. Proceedings of the Air & Waste Management Association 105th Annual Conference & Exhibition, San Antonio, TX. Available at: http://portal. awma. org/store/detail. aspx.(updated 2023)

[8]. Alvarez, R. A., et al. (2016). "Possible malfunction in widely used methane sampler deserves attention but poses limited implications for supply chain emission estimatesReported instrument defect poses only limited implications for recent work." Elementa: Science of the Anthropocene 4.

[9]. Connolly, J., et al. (2019). "Assessment of the Bacharach Hi Flow® Sampler characteristics and potential failure modes when measuring methane emissions." Measurement 145: 226-233.

[10]. Honarvar, B., et al. (2020). "Measuring and estimating of fugitive emissions in normal operations (Case study Fars Gas Company)." South African Journal of Chemical Engineering 34(1): 107-115.

[11]. Lamb, B. K., et al. (2015). "Direct measurements show decreasing methane emissions from natural gas local distribution systems in the United States." Environmental Science & Technology 49(8): 5161-5169.

[12]. Afshoun, H. R., et al. (2022). "A regional study of the fugitive methane emissions from the gas distribution system in Iran by direct measurement." Journal of Natural Gas Science and Engineering 105: 104716.

[13]. Hugenholtz, C. H., et al. (2021). "Methane emissions from above-ground natural gas distribution facilities in the urban environment: A fence line methodology and case study in Calgary, Alberta, Canada." Journal of the Air & Waste Management Association 71(11): 1319-1332.

Experimental Research for Assessing the Hi-Flow Sampler and Effective Parameters on Fugitive Methane Emissions for Natural Gas Distribution System

Seyed Hossein Mazloumi[1], Hamid Reza Afshoon[2], Seyed Mehdi Jabbari[3], Jamal Rokhsat[4*]

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran
2. PhD in Chemistry, Research and Technology Affairs, Khorasan Razavi Gas Company, Mashhad, Iran
3. PhD in Energy Conversion Mechanical Engineering, Research and Technology Affairs, Razavi Khorasan Province Gas Company, Mashhad, Iran
4. Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, University of Birjand, Birjand, Iran

Corresponding Author Email: rokhsat.jamal@gmail.com

ABSTRACT:

Methane is the main component of natural gas and it is an extremely effective Green House Gas, much more than carbon dioxide.

Fugitive methane emission from the distribution facilities, is one of the sources of emissions in the urban environment which could be evaluated and monitored for achieving emission reduction potential. by the way, the emission rate from the end-user side of the distribution network should be considered for both, safety and environmental effects. The first step for evaluating the emissions is measuring and studying the fugitive emission potential.

The BACHARACH hi-flow sampler (BHFS) is one of the tools approved for measuring methane emissions by the U.S. Environmental Protection Agency (EPA). BHFS is the only commercially available hi-flow instrument, and it is also used throughout the NG supply chain for directed inspection and maintenance, emission factor development, and greenhouse gas reduction programs.

This study, first, focused on assessing the measuring results for the BHFS device and comparing them with a standard digital flow meter in a real-condition simulated metering set for the natural gas distribution unit. during the experiment procedures, the results indicated that the measuring accuracy for the BHFS is reasonable except when the leakage rates are lower than 136 sccm.

The second experiment investigated Measurement Error for Metering Set in comparison with Digital Gas Flow Meters which represented reasonable error rates for low flows and relatively high error rates for higher gas flow rates in such facilities.

The next experiment showed the effect of increasing the gas pressure on the leakage rate before the regulating device for the consumer side in the distribution network, which leads to increasing the leakage rate during increasing the network pressure.

The fourth experiment discussed considering the specific leakage rate after the regulating device (under 0.9 bar) was affected by the gas consumption on the consumer side in low gas flow rates, which showed increasing the leakage rate while the gas consumption was increasing on the consumer side.

Finally, the effect of increasing the consumption rate on the constant leakage rate, after the regulating device at a higher gas flow rate was examined, the result was that during the increase in the consumption rate, the leakage rate will increase.

Keywords: *Green House Gases; Natural Gas, Gas Distribution System, Fugitive emission, Gas distribution riser, Hi-Flow Sampler*

تحقیقات اخیر در مورد تأثیر جهانی شعله‌ور شدن گاز: مروری

یحیی بلوچی[۱]، مرتضی زیودار[۲*]

۱. دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۲. استاد گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: mzivdar@eng.usb.ac.ir

چکیده:

این پژوهش به تأثیر چند وجهی فلرینگ گاز در مقیاس جهانی و رویکرد متفاوتی که توسط محققان برای اندازه‌گیری فلرینگ گاز و انتشارات ناشی از آن استفاده می‌شود، می‌پردازد. این مقاله یک نمای کلی از روش‌های به کار گرفته شده را نشان می‌دهد که توسط محققان در صنعت نفت و گاز، دانشگاه‌ها و دولت‌ها در تلاش برای تعیین راه‌های اندازه‌گیری و کاهش فلرینگ گاز و انتشار آن هستند. فلرینگ گاز از زمان آغاز تولید نفت، یعنی حدود یک و نیم‌قرن پیش ادامه داشته است. فلرینگ گاز باعث از دست دادن بزرگ منابع انرژی با پیامدهای زیست‌محیطی قابل‌توجه محلی، منطقه‌ای و جهانی ناشی از انتشار میلیون‌ها تن آلاینده هوا و گازهای گلخانه‌ای در سال است. نتیجه نشان می‌دهد که ظاهراً یک روش جهانی واحد، فاکتور انتشار و روش تخمینی مشخصی در جهت تعیین حجم گاز مشعل و انتشار آن از احتراق کامل یا ناقص در صنعت نفت و گاز وجود ندارد. مشعل سوزی گازها یک مشکل مستمر در تعیین تأثیر واقعی فلرینگ گاز و انتشار آن و تأثیر و نقش آن در تخریب محیط‌زیست در سطح محلی و جهانی است.

واژه‌های کلیدی: احتراق، تخریب محیط‌زیست، انتشارات، فلرینگ، شعله‌ور شدن گاز، گرمایش جهانی

۱. مقدمه

فلرینگ[1] فرآیندی است که از طریق آن، گاز طبیعی را به‌صورت کنترل شده‌ای به هنگام استخراج نفت می‌سوزانند. در غیر این صورت، این گاز به شکل خطرناک و کنترل نشده آتش می‌گیرد و خواهد سوخت. به‌طور معمول، سعی بر این است که گاز طبیعی را جمع‌آوری و ذخیره کنند اما زمانی که این امکان وجود نداشته باشد، آن را می‌سوزانند. فلرینگ، خطرات ناشی از آتش‌سوزی تجهیزات را کاهش می‌دهد و از تولید محصولات ناخواسته جلوگیری می‌کند.

در چند دهه اخیر فرآیندهای تهویه و جریان‌های آزاد گاز به‌صورت تک‌به‌تک یا جمعی بدون اینکه بسوزند به هوا هدایت می‌شدند. همچنین گازهای به دست آمده و جداشده از تولیدات نفت نیز به‌صورت نسوز به هوا تهویه می‌شدند. درحال حاضر مقدار قابل توجهی از گازهای قابل بازیافت در جهان برای سوختن به سیستم فلر هدایت می‌شود و این مسئله سبب بروز پیامدهای منفی برای محیط‌زیست ازجمله گرمایش جهانی شده و اثرات زیست‌محیطی و هدر رفت منابع اقتصادی زیادی را در مناطق مختلف داشته است. با گسترش فعالیت مجامع بین‌المللی و دولتی باهدف حفاظت از محیط‌زیست و بر اساس پروتکل‌های کیوتو و مونترال که میزان انتشار گازهای آلاینده و گلخانه‌ای را محدود و کنترل می‌کند، کاهش گازهای ارسالی به فلر (هم از نقطه‌نظر حرارتی و هم مواد تشکیل شده) و یا بازیابی آن اهمیتی دوچندان یافته است.

همچنین هنگام تشکیل نفت در زیرزمین، مقادیری از گاز طبیعی نیز تولید می‌شود که این دو در داخل مخازن نفت و گاز به دام می‌افتند. به دلیل چگالی کمتر گاز، این ماده در بالای نفت به‌صورت یک توده جمع می‌شود. به هنگام حفاری مخازن نفتی، این گاز طبیعی، فضایی برای خروج به سمت بالا پیدا می‌کند. در برخی مخازن، مقدار گاز قابل‌توجهی وجود دارد که استخراج آن به همراه نفت، توجیه اقتصادی دارد. در مواردی نیز، این گاز را در فرآیند فلرینگ، می‌سوزانند. علاوه بر این، در موقعیت‌هایی که نیاز به عملیات تعمیر و نگهداری[2] وجود دارد، برای حفظ ایمنی کارکنان از فلرینگ استفاده می‌شود.

۲. تأثیر جهانی فلرینگ گاز:

تأثیر فلرینگ گاز یک نگرانی محلی و جهانی است. شعله‌ور شدن گاز یکی از چالش‌برانگیزترین مشکلات انرژی و زیست‌محیطی است که جهان امروز چه در سطح منطقه‌ای و چه در سطح جهانی با آن مواجه است. این موضوع باعث ایجاد ضایعات چند میلیارد دلاری، فاجعه زیست‌محیطی محلی و مشکل جهانی انرژی و زیست‌محیطی می‌شود.

بانک جهانی تخمین زده است که حجم سالیانه گاز مشعل و تخلیه حدود ۱۱۰ میلیارد مترمکعب (میلیارد مترمکعب) است که برای تأمین مصرف مجموع گاز طبیعی سالانه آلمان و فرانسه کافی است. فلرینگ در آفریقا (۳۷ میلیارد مترمکعب در سال ۲۰۰۰) می‌تواند ۲۰۰ تراوات ساعت برق تولید کند که حدود ۵۰ درصد برق مصرفی فعلی قاره آفریقا و بیش از دو برابر سطح مصرف برق در جنوب صحرای آفریقا به‌استثنای جمهوری آفریقای جنوبی است. [۱].

فلرینگ گاز یک روش رایج در فرآیند تولید نفت در سطح جهان است. به‌عنوان مثال، لیبی حدود ۲۱ درصد از گاز طبیعی خود را شعله‌ور می‌کند، درحالی‌که عربستان سعودی، کانادا و الجزایر به ترتیب ۲۰، ۸ و ۵ درصد گاز طبیعی خود را شعله‌ور می‌کنند. نیجریه یکی از بدترین نرخ‌های فلرینگ گاز در جهان را دارد. در سال ۲۰۰۲، نیجریه حدود ۷۶ درصد از گاز طبیعی خود را شعله‌ور کرد [۲]. در سال ۲۰۱۸، ۱۷/۳ میلیارد مترمکعب گاز فلر در ایران سوخته بود که حاکی از زیان اقتصادی قابل‌توجه و انتشار تقریباً ۱۵۰ میلیون متریک تن گازهای گلخانه‌ای به جو است. این میزان قابل‌توجه مشعل سوزی، ایران را به سومین کشور بزرگ مشعل سوزی در جهان تبدیل کرده است [۳].

---
[1]. Flaring
[2]. Maintenance

فلرینگ گاز معمولاً در طی پالایش نفت و فرآوری شیمیایی برای دفع ایمن گازهای زائد در هنگام اختلالات فرآیند، راه‌اندازی یا غیرفعال کردن کارخانه و شرایط اضطراری فرآیند استفاده می‌شود. این فرایند یک فرآیند اکسیداسیون در دمای بالا است که برای سوزاندن اجزای قابل‌احتراق، عمدتاً هیدروکربن‌ها، گازهای زائد حاصل از عملیات صنعتی استفاده می‌شود [۴].

گزینه انتشار گاز به اتمسفر با شعله‌ور شدن و تهویه به دلایل ایمنی، یک عمل ضروری در تولید نفت و گاز است. فلرینگ، سوزاندن کنترل شده گاز طبیعی تولید شده در ارتباط با نفت در جریان عملیات معمول تولید نفت و گاز است. از طرفی تهویه به انتشار کنترل شده گازها در جو در جریان عملیات تولید نفت و گاز گفته می‌شود [۵].

۳. معایب فلرینگ

با توجه به اینکه فلرینگ گاز طبیعی، تولید گاز دی‌اکسید کربن را به همراه دارد، موجب تغییرات آب و هوایی می‌شود. علاوه بر این، با توجه به خلوص این گاز، گازهای دیگری نیز انتشار می‌یابند که ازجمله می‌توان به اکسیدهای گوگرد و نیتروژن اشاره کرد که در ترکیب با رطوبت هوا، باران‌های اسیدی را ایجاد می‌کنند. علاوه بر تأثیر مخرب بر محیط‌زیست، مخاطرات دیگری نیز در فلرینگ گازها وجود دارند که قرار گرفتن در معرض گازهای فلرینگ می‌تواند موجب بروز بیماری‌های مختلفی همچون سرطان، تخریب ریه و مشکلات پوستی شود.

۴. کاهش فلرینگ

هم‌زمان با بروز پدیده گرمایش جهانی، شرکت‌های نفتی نیز روش‌های مختلفی را برای کاهش استفاده از سیستم فلر و فلرینگ توسعه داده‌اند. به‌طور مثال، گاز طبیعی را مجدداً می‌توان برای تزریق به مخزن و تثبیت فشار آن استفاده کرد. علاوه بر این، ازآنجایی‌که گاز طبیعی به‌عنوان یک فرآورده، قابلیت فروش دارد، شرکت‌های نفتی نیز تمایل دارند تا این گاز را به‌جای سوزاندن، جمع‌آوری کنند و به فروش برسانند.

۵. انتشار گازهای شعله‌ور

هنگامی‌که محلول‌های نفت-گاز و نفت-گاز-آب شعله‌ور می‌شوند، مقادیر زیادی هیدروکربن تولید می‌شود. شعله‌ور شدن ناکارآمد است زیرا احتراق بیشتر تحت تأثیر بادهای محیطی و ارزش حرارتی سوخت قرار می‌گیرد. سوزاندن ناکارآمد، سوخت خام را آزاد می‌کند. کارایی فلرها می‌تواند به عوامل مختلفی مانند ترکیب جریان شعله‌ور، سرعت جریان گازهای شعله‌ور، سرعت باد، تلاطم محیطی، وجود قطرات هیدروکربن و آب در جریان فلرینگ بستگی داشته باشد.

فلرینگ یک فرآیند اکسیداسیون در دمای بالا است که برای سوزاندن اجزای قابل‌احتراق، عمدتاً هیدروکربن‌ها، گازهای زائد حاصل از عملیات صنعتی استفاده می‌شود. گاز طبیعی، پروپن، اتیلن، پروپیلن، بوتادین و بوتان ۹۵ درصد از گازهای زائد شعله‌ور شده را تشکیل می‌دهند. در احتراق، هیدروکربن‌های گازی با اکسیژن اتمسفر واکنش داده و دی‌اکسید کربن و آب تولید می‌شود. در برخی از گازهای زائد، مونوکسید کربن جزء اصلی قابل‌احتراق است. در طی یک واکنش احتراق، چندین محصول میانی تشکیل می‌شوند و درنهایت بیشتر آن‌ها به کربن دی‌اکسید و آب تبدیل می‌شوند. مقداری از محصولات میانی پایدار مانند مونوکسید کربن، هیدروژن و هیدروکربن‌ها نیز در خروجی مشاهده می‌شوند [۶].

مقدار انتشار هیدروکربن تولیدشده به درجه احتراق بستگی دارد. ازنظر تئوری، فرآیندهای احتراق با احتراق کامل گازهای نسبتاً بی‌ضرری مانند دی‌اکسید کربن و آب ایجاد می‌کنند. بااین‌حال، ازآنجایی‌که راندمان فلرینگ به‌سرعت باد، سرعت خروج ، نسبت اختلاط استوکیومتری و مقدار گرمایش بستگی دارد، شعله‌ور شدن در واقعیت به‌ندرت در دستیابی به احتراق کامل موفق است. از طرف دیگر راندمان احتراق کاهش‌یافته باید به‌عنوان هنجار در هر عملیات با شعله‌ور شدن در نظر گرفته شود.

همچنین با توجه به ترکیب گازهای زائد و سایر عوامل، انتشار آلاینده‌های ناشی از شعله‌ور شدن ممکن است شامل اجزایی باشد که در احتراق شرکت نکرده‌اند (مانند متان و ترکیبات آلی فرار غیر متان) و یا محصولات جانبی فرآیند احتراق (مانند دوده) باشد. سایر محصولات احتراق، می‌تواند شامل اکسیدهای نیتروژن و گوگرد هم باشد.

هدف فلر این است که از طریق اکسیداسیون، مواد موجود در جریان گاز فلر را به ایمن‌ترین شکل ممکن تبدیل کند. در مورد هیدروکربن‌ها، مطلوب‌ترین محصولات دی‌اکسید کربن و بخار آب است. گوگرد موجود در ترکیباتی مانند سولفید هیدروژن به دی‌اکسید گوگرد تبدیل می‌شود. سایر اکسیدها، مانند اکسیدهای نیتروژن، یا ترکیبات نیمه اکسیژن شده مانند مونوکسید کربن یا فرمالدئید، کمتر مطلوب هستند. ترکیبات سمی مانند هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای، آروماتیک‌ها و ترکیبات آلی فرار تشکیل‌شده در این شعله‌های انتشار ممکن است به‌طور کامل مصرف نشوند.

تاکنون روش‌ها و راهکارهای گوناگونی جهت کاهش و یا بازیابی گازهای ارسالی به فلر ارائه گردیده است که عمدتاً بر روی اصلاح واحدهای تولید کننده گازهای ارسالی به فلر تمرکز داشته‌اند. در شرکت ملی گاز ایران ،یکی از راهکارهای اساسی جهت ارتقا وضعیت زیست‌محیطی در راستای دستیابی به توسعه پایدار و بهینه‌سازی مصرف انرژی و ایجاد ارزش‌افزوده بیشتر در پالایشگاه‌های گاز کشور توجه به موضوعات مختلف فنی، عملیاتی و ملاحظات ایمنی، بهداشت و محیط‌زیست[3] فلرها است. این مهم با کاهش گازهای ارسالی به مشعل و درنهایت جلوگیری از انتشار آلاینده‌ها و گازهای گلخانه‌ای محقق می‌شود.

۱،۵. تخریب محیط‌زیست

مسائل زیست‌محیطی فلرینگ گاز به‌طورکلی ازنظر کارایی و انتشار توصیف می‌شوند [۷]. به‌طور گسترده‌ای پذیرفته شده است که فلرینگ و تخلیه گازهای مرتبط به‌طور قابل توجهی به انتشار گازهای گلخانه‌ای کمک می‌کند و اثرات منفی بر محیط‌زیست دارد [۱].

مشکلات زیست‌محیطی ناشی از فلرینگ عمدتاً جهانی است، اما تا حدی نیز منطقه‌ای و محلی است. به‌عنوان‌مثال، فلرینگ/تهویه در حین عملیات تولید نفت، کربن دی‌اکسید، متان و سایر اشکال گازهایی را منتشر می‌کند که به گرمایش جهانی کمک می‌کند و باعث تغییرات آب و هوایی می‌شود و این بر کیفیت محیطی و سلامت تأثیر می‌گذارد. این امر تعهدات کشورها را تحت کنوانسیون سازمان ملل متحد در مورد تغییرات آب و هوا[4] نفی می‌کند. اثرات زیست‌محیطی جهانی به دلیل سوزاندن گازهای همراه یا محلول است که دی‌اکسید کربن تولید می‌کنند. این انتشارات باعث افزایش غلظت گازهای گلخانه‌ای در جو می‌شود که به‌نوبه خود به گرم شدن کره زمین کمک می‌کند.

فلرینگ گاز به تغییرات آب و هوایی منجر می‌شود که این موضوع پیامدهای جدی برای جهان دارد. شعله‌ور شدن گاز منبع اصلی گازهای گلخانه‌ای است که در گرمایش جهانی نقش دارد و در صورت عدم کنترل می‌تواند مشکل تغییرات آب و هوایی و شرایط سخت زندگی روی زمین را تسریع بخشد [۸]. فلرینگ باعث آزاد شدن دی‌اکسید کربن و متان، دو گاز اصلی گلخانه‌ای می‌شود. از این دو، متان درواقع مضرتر از دی‌اکسید کربن است. همچنین در شراره‌هایی که با راندمان کمتر می‌سوزند، شیوع بیشتری دارد. آن شراره‌های کم بازده، رطوبت و ذرات بیشتری در خود دارند که گرما را منعکس می‌کنند و گفته می‌شود که تأثیر مشابهی روی لایه ازن دارند [۹]. از بین گازهای گلخانه‌ای که تاکنون تحقیق شده است، پتانسیل گرمایش جهانی یک کیلوگرم متان، بیست و یک برابر یک کیلوگرم دی‌اکسید کربن تخمین زده می‌شود که اثرات آن در طول یکصد سال در نظر گرفته شود.

3. HSE
4. UNFCCC

علاوه بر این، شعله‌ور شدن ممکن است بیشتر به مشکلات محیطی محلی و منطقه‌ای، مانند باران اسیدی با تأثیرات همراه بر کشاورزی، جنگل‌ها و سایر زیرساخت‌های فیزیکی کمک کند . باران اسیدی که منجر به تخریب محیط‌زیست ازجمله آلودگی خاک و آب و فرسایش می‌شود. سوزاندن گاز ترش اکسیدهای گوگرد تولید می‌کند که در جو آزاد می‌شود. نتیجه نهایی این ترکیبات هنگامی‌که با ترکیبات جوی یعنی اکسیژن و آب ترکیب می‌شوند، باران اسیدی نامیده می‌شود که اثرات منفی زیست‌محیطی زیادی ایجاد می‌کند [۱۰].

این مشکل محلی و منطقه‌ای در کشورهای درحال‌توسعه مانند نیجریه که در آن فلرینگ گاز ازنظر زیست‌محیطی غیراخلاقی است، غالب است و به‌طور قابل‌توجهی به تخریب محیط‌زیست در منطقه کمک کرده است. به نظر می‌رسد غلظت اسید در آب باران در منطقه دلتای نیجر بیشتر است و دورتر از منطقه کاهش می‌یابد [۱۱]. باران اسیدی ناشی از شعله‌ور شدن گاز، پوشش گیاهی منطقه دلتای نیجر را تغییر داده است. در یک مشاهده گاهاً شراره‌هایی در دلتای نیجر دیده شده که به‌طور عمده دوده‌ای هستند و آشکارا با راندمان پایین می‌سوزند [۹]. سایت‌های شعله‌ور گاز که اغلب در نزدیکی روستاها قرار دارند، دوده تولید می‌کنند که روی سقف ساختمان‌های روستاهای مجاور ته‌نشین می‌شود. هنگام بارندگی، این دوده از پشت‌بام ساختمان‌ها می‌ریزد و خاک و سفره‌های آب را آلوده می‌کند [۲۰].

مطالعات نشان می‌دهد که فلرینگ گاز به‌طور قابل توجهی نه‌تنها بر ریز اقلیم، بلکه بر خواص فیزیکی و شیمیایی خاک محل‌های شعله‌ور تأثیر می‌گذارد[۲]. از طرفی تغییرات طیف اکولوژیکی و باکتریایی نامطلوب نیز توسط فلرینگ گاز نیز به وجود می‌آید. [۱۲].

اودجوگو و همکاران در مورد تأثیر شعله‌ور شدن گاز بر محصول ذرت تحقیق کردند و به این نتیجه رسیدند که محتوای شن و ماسه خاک، pH، چگالی ظاهری، هوا و دمای خاک به سمت محل شعله‌ور شدن افزایش می‌یابد. برای عملکرد بهینه ذرت در دلتای نیجر که در آن فلرینگ گاز در حال وقوع است، توصیه می‌شود که ذرت نباید در فاصله ۲ کیلومتری دیواره باند سایت‌های شعله‌ور کشت شود. یافته‌های تحقیق مجدد نشان می‌دهد که درواقع بین متغیرهای محیطی ناشی از فلرینگ گاز و ایجاد بیماری‌های خاصی که در افراد ساکن در چنین منطقه‌ای یافت می‌شوند، همبستگی وجود دارد [۲].

۲,۵. پیامدهای سلامتی برای انسان

تأثیرات آلودگی هوا بر سلامتی در منطقه وسیعی پخش می‌شود و کسانی که به مواد غذایی تولید شده محلی وابسته هستند، چه از تولید خودشان یا خریداری شده در بازار، در معرض خطر آلودگی هستند.. فلزها حاوی سموم کاملاً شناخته شده مانند بنزن هستند که هوا را آلوده می‌کنند. مردم محلی از مشکلات تنفسی مانند آسم و برونشیت شکایت دارند. بیش از ۲۵۰ سم شناسایی شده از شعله‌ور شدن ازجمله مواد سرطان‌زا مانند بنزوپیرن، بنزن، دی سولفید کربن ، سولفید کربونیل و تولوئن منتشرشده است. فلزاتی مانند جیوه، آرسنیک و کروم، گاز ترش، اکسیدهای نیتروژن، دی‌اکسید کربن، و متان که به گازهای گلخانه‌ای کمک می‌کند.

علاوه بر این، آژانس حفاظت از محیط‌زیست ایالات‌متحده[۵] نیز اعلام کرده است که قرار گرفتن در معرض بنزن باعث لوسمی حاد و انواع دیگر اختلالات خونی در انسان می‌شود. اطلاعات بانک جهانی در مورد اثرات نامطلوب ذرات معلق نشان می‌دهد که شعله‌ور شدن گاز تنها از بیلسا[۶] (یکی از ایالت‌های نیجریه)، احتمالاً به‌صورت سالانه باعث ۴۹ مرگ زودرس، ۴۹۶۰ بیماری تنفسی در میان کودکان و ۱۲۰ حمله آسم می‌شود [۱۳]. در یک شعله گاز ترش، بسیاری از گونه‌های گوگرد کاهش یافته تشکیل می‌شوند. چندین مورد از جمله سولفید هیدروژن و دی سولفید کربن مواد شیمیایی سمی قوی هستند. قرار گرفتن در معرض سولفید هیدروژن در غلظت‌های کمتر از سطحی که قابل استشمام است با سقط جنین خود به خودی همراه است.

5. EPA
6. Bayelsa

شایع‌ترین علت سرطان‌های تیروئید رادیواکتیویته است. سرطان‌های تیروئید در مناطق جغرافیایی با عملیات فلرینگ گسترده نسبت نرخ متوسط بالایی دارند [۷].

آلاینده‌های محیطی نیز با اختلال عملکرد غدد درون ریز، اختلال عملکرد سیستم ایمنی، اختلالات تولید مثل و بیماری‌های روماتیسمی خود ایمنی مرتبط هستند. خطرات مختلفی سلامتی جوامع در معرض شعله‌ور شدن گاز را تهدید می‌کند. این خطرات شامل مرگ و میر زودرس، بیماری‌های تنفسی، آسم و سرطان می‌باشند. اثر دیگری که باید موردتوجه قرار گیرد آلودگی حرارتی است، زیرا گرمای حاصل از شعله‌ور شدن گاز می‌تواند از قدرت تحمل انسان خارج شود و باعث آسیب به بدن گردد. علاوه بر این، زیستگاه و هم ساختمان‌های سازه‌ای نزدیک نیز در معرض تهدید این آلودگی حرارتی قرار دارند.

۳،۵. اثرات اقتصادی

فلرینگ گاز جدا از اثراتی که بر محیط‌زیست و جوامع میزبان، حیوانات، حیات گیاهی و سلامت انسان دارد، به‌شدت بر اقتصاد یک کشور تأثیر می‌گذارد. این موضوع ازنظر از دست دادن منابع مالی و درآمدی که جلوگیری از هدر رفت می‌توانست محقق کند، دارای اهمیت زیادی است. شرکت‌های نفتی در نیجریه روزانه ۲/۵ میلیارد فوت مکعب گاز تولید می‌کنند و این اقدام به از دست دادن درآمدی معادل ۲/۵ میلیارد دلار آمریکا در سال است [۱۳].

هزینه اقتصادی گاز مشعل بسیار سرسام‌آور است که حاکی از فرصت‌های سرمایه‌گذاری بزرگ برای بخش خصوصی است. ازاین‌رو، شیوه‌های تولید گاز فشرده‌تر، سرمایه‌گذاری بیشتر بخش خصوصی در این بخش تشویق می‌شود و دولت‌ها باید به فکر بازیافت باشند و به دنبال فرصت‌های تجاری بیشتر برای بخش گاز باشند [۱۴].

گفته می‌شود جدا از انتشار گازهای گلخانه‌ای در جو، شعله‌های گاز روزانه حدود ۴۵/۸ میلیارد کیلووات گرما را از گازهای شعله‌ور در اتمسفر دلتای نیجر آزاد می‌کنند. درنتیجه شعله‌ور شدن گاز باعث افزایش دما شده و مناطق وسیعی را غیرقابل‌سکونت کرده است [۱۵].

۶. اندازه‌گیری گاز شعله‌ور و انتشار آن

همه میادین نفتی حاوی گاز مرتبط هستند، هرچند در مقادیر متفاوت. مشابه نحوه ظاهر شدن حباب‌ها هنگام برداشتن کلاهک از یک بطری نوشیدنی گازدار، گاز مرتبط با بیرون آمدن نفت از لایه‌های سنگی عمیقی که در آن یافت می‌شود آزاد می‌شود. یکی از چالش‌های موجود در پرداختن به جنبه‌های زیست‌محیطی فلرینگ، شناسایی میزان گاز آزاد شده است. دشواری ارزیابی انتشار گازهای شعله‌ور، یافتن قابل‌اعتمادترین پایگاه داده و درک اینکه چرا این پایگاه‌های داده، داده‌های متفاوتی را نشان می‌دهند، از چالش‌های این موضوع است. روش تخمین گازهای گلخانه‌ای ناشی از شعله‌ور شدن گاز طبیعی بر اساس حجم گازهای تهویه شده و مشعل گزارش‌شده است (با فرض اینکه همه گازها مشعل هستند).

یک مشکل عمده در مدیریت فلرینگ و تهویه، شناسایی دقیق مقدار گازهایی است که در مشعل به شعله‌ور شدن و تهویه کمک می‌کنند. نسبت گاز همراه به نفت (نسبت نفت گاز) می‌تواند به‌طور قابل‌توجهی بین میادین نفتی متفاوت باشد. بحث در صنعت در مورد میزان امکان اندازه‌گیری دقیق نرخ جریان گاز در چنین شرایط متنوعی با دستگاه‌های اندازه‌گیری موجود در بازار وجود دارد. از طرفی اندازه‌گیری نرخ گاز با فشار پایین می‌تواند مشکل مهمی باشد. [۴].

حجم‌های کوچک‌تر شعله‌ور و تهویه معمولاً با اندازه‌گیری نسبت نفت گاز به نفت در جریان نفت خام و سپس محاسبه مقدار گاز شعله‌ور یا تخلیه‌شده از مقدار اندازه‌گیری شده نفت تخمین زده می‌شود. سایت‌های با حجم بیشتر ممکن است از صفحات روزنه‌ای یا سایر دستگاه‌های اندازه‌گیری استفاده کنند. اپراتورها در حال حاضر مجبور نیستند ترکیب گازی را که در حال شعله‌ور شدن یا تخلیه است به‌طور مداوم گزارش دهند. بنابراین، هیچ راه مستقیمی برای تعیین ترکیب محلول گاز فلر وجود ندارد.

جدای از تفاوت‌های فیزیکی و محیطی، تغییرات قابل‌توجهی در ترکیب و فاز موادی که در حال شعله‌ور شدن و تهویه هستند وجود دارد.

روش‌های مختلفی برای تشخیص آلودگی هوا در محیط‌های صنعتی وجود دارد. این روش‌های تجربی هزینه‌بر هستند. ازاین‌رو تنها صنایع بزرگ یا جاافتاده می‌توانند از عهده آن‌ها برآیند. تعیین دقیق و شفاف اثرات زیست‌محیطی فلرینگ و تهویه گاز مرتبط با تولید نفت، و مزایای بالقوه کاهش، به دلیل فقدان داده‌های ترکیب گاز در دسترس به‌شدت مختل شده است.

فقط داده‌های بسیار محدودی در دسترس است که انتشار متان از فعالیت‌های گاز طبیعی و نفت را توصیف می‌کند. تخمین انواع گازهای گلخانه‌ای تعریف‌شده در بالا به دلیل این واقعیت پیچیده است که نرخ انتشار از فعالیت‌های مشابه در مناطق و کشورهای مختلف تحت تأثیر تفاوت در زیرساخت‌های پشتیبانی صنعت، شیوه‌های عملیاتی و نگهداری و سطح فناوری مورداستفاده قرار می‌گیرد. ازآنجایی‌که فعالیت‌های گاز طبیعی و نفت پیچیده هستند، تعریف روابط ساده بین انتشار گازهای گلخانه‌ای و پارامترهای کلیدی فرایند فلرینگ چندان کار ساده‌ای به نظر نمی‌رسد.

برای ارائه داده‌های آماری و تخمین مقدار گازهای شعله‌ور شده و انتشارات ناشی از فلرینگ گاز، روش‌ها و فاکتورهای مختلفی با توجه به استانداردهایی که از طرف آژانس‌ها و هیئت‌های زیست‌محیطی مطرح گردیده است.

بنابراین یک روش جهانی واحد و ضرایب انتشار یکسان که در صنعت نفت و گاز در سرتاسر جهان برای تعیین حجم گاز مشعل و انتشار آن از احتراق کامل یا ناقص مورد توافق باشد وجود ندارد. کربن‌ها در تعیین تأثیر واقعی فلرینگ گاز و انتشار آن بر انسان و نقش آن در تخریب محیط‌زیست چه در سطح محلی و چه در سطح جهانی، یک مشکل مداوم ایجاد کرده‌اند.

با توجه به این موضوع، محققان از طیف گسترده‌ای از رشته‌ها مانند متخصصان محیط‌زیست و مهندسین رویکردهای متفاوتی را برای پیش‌بینی، تخمین غلظت و مقدار انتشار گازهای شعله‌ور گازهای گلخانه‌ای مانند متان و کربن دی‌اکسید یا سایر اجزا اتخاذ کرده‌اند. این رویکرد تاکنون شامل مطالعات تحلیلی، مطالعات عددی، مدل‌سازی و شبیه‌سازی رایانه‌ای است. هدف هر یک از این مطالعات کاهش اثرات شعله‌ور شدن گاز است.

۷. تحولات تحلیلی و تجربی

عبدالکریم برای تعیین میزان آلودگی هوا توسط صنعت پالایشگاه نفت بر روی غلظت نیتروژن مونواکسید، کربن مونواکسید، گوگرد دی‌اکسید و کل هیدروکربن، آنالیز تجربی بر روی گاز فلر انجام داد. غلظت آلاینده‌ها از نقطه اشتعال با استفاده از ویژوال بیسیک مدل‌سازی شد. نتیجه شبیه‌سازی مدل ایجادشده با اصل اصلاح‌شده پراکندگی گازی گاوسین تطابق خوبی با نتایج تجربی نشان داد [۱۸]. کیفیت هوا با توجه به آلاینده اندازه‌گیری شده در مقایسه با حد تعیین شده توسط آژانس فدرال حفاظت از محیط‌زیست (نیجریه) غیرقابل قبول بود. الگوی پراکندگی آلاینده نشان داد که میزان انتشار به نزدیکی منبع شعله، سرعت باد و دما بستگی دارد.

الویج و همکاران شعله گاز را با مدل‌سازی یک شعله گاز معمولی با استفاده از نرم‌افزار متلب مورد مطالعه قرار دادند. نتایج با داده‌های تجربی به‌دست‌آمده از یک شعله گاز مقایسه شد. همچنین تأثیر برخی از پارامترها یعنی ارتفاع شعله و شرایط جوی بر الگوی پراکندگی آلاینده‌ها بررسی شد[۶].

عبدالکریم از طریق روش‌های تجربی غلظت سطح زمین CO_2، SO_2، NO_2 و کل هیدروکربن (THC) را اندازه‌گیری کرد. از دفتر ثبت شرکت‌های نفتی، حجم گاز مشعل در ایستگاه‌های مختلف و همچنین پارامترهای هندسی جمع‌آوری شد. نتایج شبیه‌سازی مدل توسعه‌یافته بر اساس اصول پراکندگی گازی توسط گاوسین خوبی با الگوی پراکندگی نشان داد. نتایج نشان داد که الگوی پراکندگی آلاینده در سطح زمین به حجم گاز مشعل، سرعت باد، سرعت تخلیه و نزدیکی به منبع شعله‌ور بستگی

دارد. ازاین‌رو، شعله‌ور شدن مداوم گاز بدون توجه به میزان رسوب در محیط در درازمدت منجر به تغییراتی در خواص فیزیکی و شیمیایی خاک می‌شود. معادلات مدل با استفاده از برنامه Q-Basic برای نشان دادن عملکرد و رفتار سیستم شبیه‌سازی شدند [۱۸].

سونیبیر اهمیت این انتشارات گازی را در تشکیل آلاینده‌های ثانویه هوا در جو به‌منظور کنترل آلودگی هوا بررسی کرد. سه آلاینده مهم ثانویه هوا که به دلیل وجود آلاینده‌های اولیه هوا از شراره‌های گاز طبیعی در اتمسفر تشکیل می‌شوند، با اثرات زیست‌محیطی و مکانیسم‌های تشکیل آن‌ها برای اقدامات کنترلی موردبررسی قرار گرفتند [۱۶].

عبدالکریم و همکاران میزان آلاینده‌های هوا یعنی CO_2، SO_2، NO_2، CO و THC را با استفاده از مدل پیش‌بینی کننده برای پراکندگی آلاینده‌های ناشی از فلرینگ گاز اندازه‌گیری کرد. حجم گاز و شرایط شعله‌ور شدن و همچنین داده‌های تجربی در مورد غلظت گردآوری شد. مدل پراکندگی بر اساس اصل توزیع گاوسی نتایج شبیه‌سازی‌شده نشان می‌دهد که الگوی پراکندگی آلاینده‌های ناشی از شعله‌ور شدن گاز و تأثیر تغییر در حجم گاز شعله‌ور، راندمان مشعل، سرعت باد و پایداری اتمسفر بر غلظت آلاینده‌های ناشی از فلرینگ گاز مؤثر هستند [۱۷].

۸. رویکرد نظری و عددی

صنعت هوانوردی از پیش‌بینی آب و هوا به‌عنوان ابزاری ضروری برای جلوگیری از بلایای هوایی استفاده می‌کند. بنابراین نیاز به دانش کاملی از انتشار گازهایی که به‌طور روزانه از طریق احتراق گاز طبیعی در شرایط عملیاتی شرکت‌های نفت و گاز در سطح جهان شعله‌ور می‌شود، وجود خواهد داشت. این امر به کنترل انتشار گازهای حاصل از این شعله‌ها و درنتیجه محافظت از محیط دور و نزدیک آن‌ها در برابر تخریب محیط‌زیست از طریق آلودگی هوا کمک می‌کند.

کمی کردن عملکرد فلرها در میادین نفتی به دلیل وابستگی آن به طیف گسترده‌ای از متغیرهای عملیاتی، مانند سرعت باد، ترکیب گاز "ضایعات" و سرعت خروج جت دشوار است. بنابراین، اندازه‌گیری دقیق گازهای گلخانه‌ای از مشعل‌های گاز همچنان چالشی مهم برای صنعت نفت و گاز است.

بر اساس مطالعات گذشته، جانسون و همکاران [۱۷] مطالعات بهره‌وری فلرینگ را بررسی کردند و نتایج زیر را به دست آوردند:

- راندمان احتراق فلرهایی که به‌درستی کار می‌کنند و گازهای خشک هیدروکربنی را می‌سوزانند، در شرایط باد کم تا متوسط، بسیار بالا است. حتی در شرایط باد شدید، راندمان را می‌توان با سرعت خروجی کافی از مشعل و توسط خلبان‌های متعدد با نظارت پیلوت مداوم، حفظ شعله و دستگاه‌های حفاظت از باد که در همه شراره‌های مدرن یافت می‌شود حفظ کرد.
- قطرات مایع در جریان گاز می‌تواند کارایی را کاهش دهد.
- گازهای باارزش حرارتی کم، در صورت قرار گرفتن در معرض بادهای متوسط یا شدید می‌توانند به‌طور ناکارآمد بسوزند. احتراق با افزایش سرعت خروج گاز از مشعل پایدار می‌شود، از طرف دیگر با افزایش سرعت خروج گازها، گازهای باارزش حرارتی کم نیز می‌توانند در اثر دمیده شدن بیشتر شعله‌ور گردند.

فرانچسکو و همکاران روی مدل‌سازی دقیق و شبیه‌سازی عددی یک شعله محصور کار کردند تا امکان بهینه‌سازی پارامترهای هندسی و احتراق را بررسی کنند. مدل عددی مبتنی بر رویکرد شبیه‌سازی گرداب بزرگ[۱] توسعه داده‌شده است. شبیه‌سازی گرداب بزرگ یک دستگاه واقعی برای شعله‌ور شدن گازهای حاصل از یک چاه نفت با نتایجی انجام شد که هم ازنظر کیفی و هم

[7]. LES

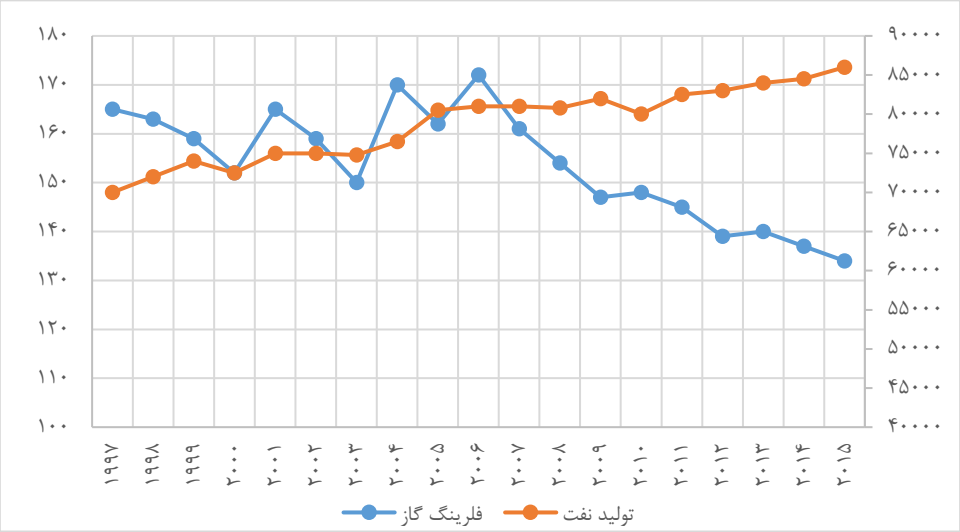
از نظر کارایی در مقیاس جهانی، با نتایج مورد انتظار مطابقت داشته است. مقایسه کمی دقیق، به دلیل فقدان داده‌های تجربی امکان‌پذیر نبوده است[۲۰].

اسماعیل و فاگبنل مدلی را برای پیش‌بینی دقیق شار حرارتی در هر نقطه در مجاورت شعله گاز از طریق روش‌های عددی ایجاد کردند تا خطاهای بزرگی را که ممکن است از فرمول‌های تجربی حاصل شود، حذف کنند [۲۱].

۹. روند فرایند فلرینگ

داده‌های متمایز در مورد بزرگی فلرینگ گاز، مبهم باقی‌مانده است. باوجود افزایش قابل‌توجه تولید نفت خام، مقدار گاز دفع شده از طریق شعله‌ور شدن در دهه گذشته به‌طور متوسط کاهش‌یافته است. بسیاری از اطلاعات رسمی در مورد میزان گازهای مشعل از وزارتخانه‌های محیط‌زیست یا سازمان‌های آماری در دولت‌های مختلف به دست می‌آید. بااین‌حال، در طول دهه گذشته، ماهواره‌های نظامی و برنامه‌های کامپیوتری پیچیده برای اندازه‌گیری فلرینگ گاز مورد استفاده قرار گرفته‌اند. سال‌ها داده‌های ماهواره‌ای بهترین تخمین‌های فعلی را برای روندهای زمانی در فلرینگ در سطح جهان ارائه کرده‌اند، همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده‌شده است. تخمین‌های جهانی فعالیت فلرینگ نسبتاً پایدار بوده‌اند و در سال ۲۰۰۵ اندکی افزایش یافته و به ۱۷۲ میلیارد مترمکعب افزایش یافته و از آن زمان تاکنون کاهش یافته است[۲۳] .

تلاش‌های مشارکت عمومی و خصوصی کاهش فلرینگ گاز جهانی[۱] و اداره ملی جوی اقیانوسی ایالات‌متحده[۲] برای استفاده از داده‌های ماهواره‌ای برای بهبود قابلیت اطمینان و ثبات داده‌های فلرینگ گاز جهانی منجر به سازگاری گسترده‌ای در مقیاس ملی و جهانی شده است. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده‌شده است، آخرین برآوردها روند نزولی قابل توجهی در فلرینگ را نشان می‌دهد. داده‌های ماهواره‌ای پوشش جهانی بسیار خوبی دارند، اما منابع متعددی ازجمله تغییر در شدت شعله‌ها، شناسایی اشتباه فلرها و ناتوانی در ردیابی تخلیه گاز دقت این داده‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهند.



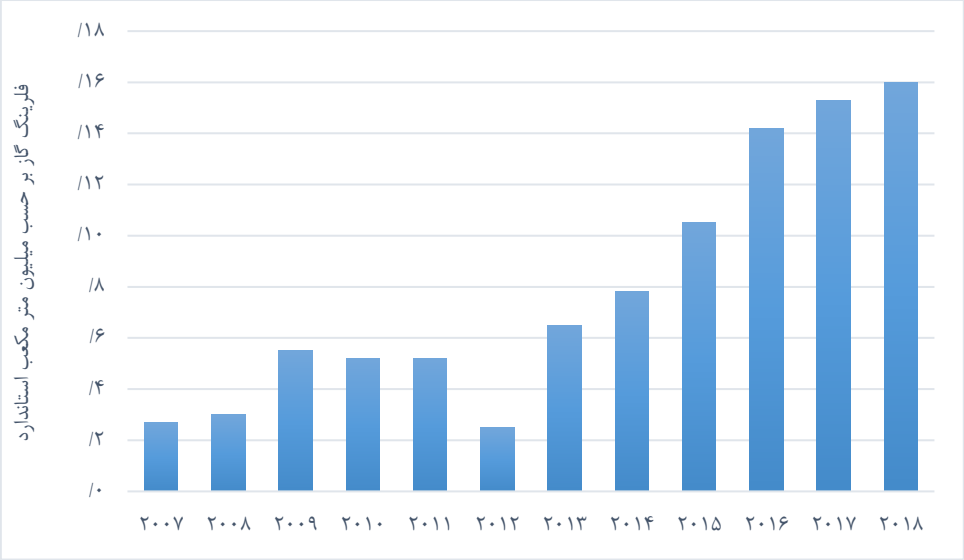
شکل ۱ – تغییرات میزان تولید نفت و فلرینگ گاز بر حسب میلیارد متر مکعب

[8]. GGFR
[9]. NOAA

۱،۹. روندهای محلی و منطقه‌ای

فلرینگ گاز در کشورهایی مانند ایران، نیجریه و عراق که با مشکلات جذب سرمایه مواجه هستند و همچنین در پروژه‌های نفتی که مشکل دسترسی دارند (سیبری غربی و اعماق دریا) جدی‌تر است. سه کشوری که در صدر لیست فلرینگ قرار می‌گیرند شامل نیجریه، روسیه و ایران می‌باشند. سایر کشورهایی که در این زمینه پیشتاز هستند شامل عراق، الجزایر، آنگولا، قزاقستان، لیبی، عربستان سعودی و ونزوئلا نیز می‌شود [۲۱].

بر اساس آمارهای دپارتمان کاهش گازهای فلر، بر مبنای اطلاعات اخذ شده از تصاویر ماهواره‌ای، سهم ایران از کل حجم گازهای سوزانده شده در جهان حدود ۱۱ درصد بوده که روزانه معادل ۱۶ میلیون مترمکعب گاز طبیعی است [۱۰]. تنها فلرینگ پالایشگاه‌های گاز مستقر در عسلویه رقمی معادل روزانه ۳/۵ میلیون استاندارد مترمکعب گاز به خود اختصاص می‌دهد، لذا علاوه بر جریمه‌های هنگفت بین‌المللی بر اساس پروتکل کیوتو، انرژی قابل‌توجهی هم به هدرمی رود. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌گردد روند تغییرات فلرینگ در ایران به شکل قابل‌توجهی صعودی است. مقدار گازهای مشعل در ۸ سال اخیر حدود ۸ برابر گردیده است. این اتفاق در تضاد با توسعه پایدار در کشور بوده و هر سه رأس مثلث توسعه پایدار یعنی اقتصاد، جامعه و محیط‌زیست را نشانه رفته و نسل‌های بعدی با مشکل روبرو می‌شوند. نتایج محاسبات نشان می‌دهد که با به‌کارگیری سیستم بازیابی فلر، روزانه مقدار ۱۰/۴ ، ۲/۴ و ۶ میلیون استاندارد فوت مکعب گاز به ترتیب برای پالایشگاه‌های فاز دوم، سوم و پتروشیمی جم بازیافت خواهد شد [۲۴].



شکل ۲- روند تغییرات فلرینگ گاز در ایران

۲،۹. سایر مناطق

روسیه پیشرو جهان در شعله‌ور کردن گازهای نفتی همراه[1] است. روسیه ۱۳/۶ درصد از ذخایر نفت جهان را در اختیار دارد. در همین حال، این کشور ۳۰ درصد از کل گازهای نفتی شعله‌ور شده در جهان را شعله‌ور می‌کند. منابع مختلف ارزیابی‌های

[1]. APG

کمی متفاوتی از فلرینگ در روسیه ارائه می‌دهند، زیرا هیچ سیستم قابل‌اعتمادی برای اندازه‌گیری گاز مشعل در دسترس نیست. بر اساس ارزیابی‌های داخلی، سالانه حدود ۱۵ تا ۲۰ میلیارد مترمکعب گاز در روسیه شعله‌ور می‌شود. کشورهای غربی با استفاده از داده‌های ماهواره‌ای ۵۰ میلیارد مترمکعب در سال تخمین می‌زنند [۲۳].

همان‌طور که قبلاً ذکر شد، مقیاس مطلق فلرینگ نامشخص است (۱۵ تا ۵۰ میلیارد مترمکعب در سال)، اما تلاش‌هایی برای کاهش فلرینگ پس از سخنرانی ولادیمیر پوتین ریاست جمهوری روسیه در سال ۲۰۰۷ که تمرکز خود را بر این مسائل نشان داد، صورت گرفته است. آژانس بین‌المللی انرژی[1] در سال ۲۰۰۶ اعلام کرد که هیچ قانون خاصی برای تنظیم جریمه‌ها وجود ندارد و هیچ محدودیتی برای سطوح شعله‌ور گاز وجود ندارد. فقدان بازارهای رقابتی برای گاز و سایر سوخت‌ها، و انگیزه مالی اندک برای تولیدکنندگان نفت برای تزریق مجدد، فروش یا استفاده عاقلانه از گاز، تلاش‌ها برای ارزش‌گذاری گاز همراه را به تأخیر انداخته است.

کشورهای حاشیه خزر شامل کشورهای اصلی تولیدکننده نفت آذربایجان، قزاقستان، ترکمنستان و ازبکستان هستند. از میان این کشورها، قزاقستان در سال‌های اخیر برای مخازن نفتی بسیار بزرگ و درعین‌حال پیچیده که در اختیار دارد، بیشتر موردتوجه بوده است. در این کشور تولید نفت به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافته است، اما سطوح بالای هیدروژن سولفید سمی پروژه‌های گاز مرتبط را چالش برانگیز کرده است. اطلاعات مربوط به فلرینگ گاز در مناطقی مانند ازبکستان و ترکمنستان کمتر در دسترس است. داده‌های ماهواره‌ای افزایش سطح فلرینگ را در هر دو کشور نشان می‌دهد. از سوی دیگر در خاورمیانه بیشترین حجم فلرینگ در ایران و عراق رخ می‌دهد. با این حال، عربستان سعودی، کویت، قطر و سایر بخش‌های منطقه مشکلات فاحشی در این زمینه دارند. داده‌های ماهواره‌ای و داده‌های گزارش شده هفت تا ده میلیارد مترمکعب فلرینگ گاز را در این منطقه تائید می‌کنند.

۳.۹. بهترین شیوه‌ها

اجرای فن‌آوری خاص با موقعیت مکانی و منطقه شعله‌ور شدن متفاوت است .هیچ فناوری خاصی برای همه سایت‌های میدان نفتی قابل اجرا نیست .به همین ترتیب، شعله‌ور شدن در مناطق مختلف به عوامل مختلفی مانند چارچوب‌های مالی، سیاسی و نهادی هر منطقه بستگی دارد .همچنین به در دسترس بودن زیرساخت برای انتقال گاز، شرایط بازار محلی، دورافتادگی و وسعت میادین نفتی بستگی دارد .کشورهای مختلف مقررات متفاوتی برای کاهش شعله‌ور شدن گاز دارند که بسته به نوع میدان و موقعیت آن، مختص سایت است .فن‌آوری‌های مختلف کاهش شعله‌ور شدن گاز مانند LNG و CNG با کسب درآمد از گاز با امکان حمل و نقل و ذخیره‌سازی گاز فلر (متان) در مسافت‌های طولانی، یک گزینه موفق کاهش گاز مشعل ثابت شده‌اند[۲۵].

در ایالات‌متحده آمریکا و نروژ، گازهای مشعل به‌طور کامل ممنوع است. در سال ۲۰۰۴ در قزاقستان نیز همین ممنوعیت اعمال شد. در سایر کشورهای توسعه یافته، استفاده از گازهای مشعل بین ۹۷ تا ۹۹ درصد است که به دلیل فناوری‌های شرکت‌های بزرگ نفتی و الزامات زیست‌محیطی شدید است. آنچه در زیر می‌آید خلاصه‌ای از اقدامات اتخاذ شده توسط کشورهایی باسابقه فلرینگ گاز است[۲۱].

نروژ: نروژ از طریق اجرای موفقیت‌آمیز مقررات و همکاری نزدیک‌بین مقامات و صنعت، فلرینگ و تخلیه گاز را به میزان قابل‌توجهی کاهش داد. شرکت‌های تولیدکننده نفت موظفند هر شش ماه یک‌بار حسگرهای سیستم اندازه‌گیری داخلی را بررسی کنند، سالی یک‌بار فهرست آلاینده‌ها را ارسال کنند و از رعایت مقررات اطمینان حاصل کنند[۲۱].

---

2. IEA

کانادا: در سال ۲۰۰۷، کل تولید گاز همراه برای کانادا ۲۳,۷ میلیارد مترمکعب بود که ۹۴ درصد آن در گرمایش خانگی و تولید برق و همچنین مصارف صنعتی و تجاری استفاده شد. رگولاتورهای استانی کانادا نیاز به گزارش سالانه و عمومی حجم مشعل سوزی از هر تولیدکننده نفت و رعایت دقیق جریمه‌ها و لغو مجوزها دارند.

ایالات‌متحده آمریکا: تولیدکنندگان خشکی و فراساحلی نفت و گاز همراه به آن ملزم به مدیریت گاز مرتبط از طریق انتقال به بازار، تولید برق، تزریق مجدد هستند. سیستم خط لوله گاز به‌خوبی تثبیت‌شده و تقاضای بالای ملی برای گاز، استفاده از گاز همراه را به‌جای شعله‌ور کردن آن ازنظر اقتصادی مقرون به صرفه می‌کند.

ایران: در ایران در زمینه کاهش گازهای فلر محدودیت خاصی وضع نشده است. اما در مطالعات مختلفی که به‌صورت مجزا توسط رحیم پور و همکاران، ذوالفقاری و همکاران و حیدری و همکاران انجام شده است، این نتیجه حاصل شده است که تولید برق در توربین گازی می‌تواند از لحاظ اقتصادی دارای سوددهی سالانه بالایی داشته باشد[۲۲].

۱۰. نتیجه‌گیری

از زمان آغاز اکتشاف نفت خام و گاز طبیعی، فلرینگ گاز و اثرات آن در سطح جهان برای دهه‌ها ادامه داشته است. با افزایش مستمر تقاضا برای انرژی از سوخت‌های فسیلی مانند هیدروکربن‌ها در چند دهه آینده، محققان مختلف باید دور هم جمع شوند و از کارهای تحقیقاتی دهه‌ها در صنعت نفت و گاز، دانشگاه‌ها و دولت‌ها استفاده کنند تا راه‌هایی برای کاهش شدید گازسوزی تعیین کنند. و اگر گاز باید شعله‌ور شود، ابزار دقیقی برای تعیین حجم گاز مشعل، مقدار انتشار و غلظت آن باید لحاظ شود.

این اثرات انتشار گازهای شعله‌ور و گرمای تابشی ناشی از فلرینگ، عنصر کلیدی در صنایع نفت است که نیاز به روش پیش‌بینی دقیق و کارآمد دارد که نباید در معرض خطاهای بزرگ قرار گیرد. برآوردهای مورداستفاده توسط اکثر شرکت‌ها و آژانس‌های نفت و گاز در سراسر جهان نامطمئن است زیرا بر اساس فرضیات عوامل خاصی مانند راندمان مشعل، احتراق کامل و غیره است. رویکرد تجربی و تحلیلی مبتنی بر فرمول‌های تجربی است که ممکن است دوباره منجر به عدم دقت شدید شود و در محیط کنترل‌شده انجام می‌شود. مدل‌های عددی و نظری موردمطالعه سایر محققان از شبیه‌سازی گردابی بزرگ، دینامیک سیالات محاسباتی با معادلات دیفرانسیل مختلف برای پیش‌بینی احتراق متان استفاده کرده‌اند. بااین‌حال، این پیش‌بینی‌ها اغلب با آزمایش‌هایی مقایسه می‌شوند که در مکان‌های شعله‌ور شدن و آزمایشگاه‌ها تحت مفروضات خاصی که در بالا ذکر شد، انجام شده‌اند.

همه متون بررسی شده در مورد پیامدهای جهانی شعله‌ور شدن مداوم گاز و نیاز فوری به کاهش پیامدهای آن توافق داشتند. همچنین یک دیدگاه متفق‌القول وجود دارد که داده‌های متناقض و گزارش دهی ناقص در مورد فلرینگ گاز توسط دولت‌ها و شرکت‌ها وجود دارد، که تلاش‌های جهانی برای پیگیری پیشرفت کاهش مشعل‌ها را پیچیده کرده است، زیرا برخی عدم قطعیت‌های بزرگ در سطح کشور و منطقه وجود دارد. به نظر می‌رسد که کنترل شعله‌ور شدن گاز و انتشار آن مبهم باقی‌مانده است. با این حال، با استفاده از روش‌های عددی مناسب برای حل معادلات دیفرانسیل که ممکن است بر فرآیند فلرینگ گاز حاکم باشد، می‌توان سرعت فلرینگ گاز و آلاینده‌های ناشی از آن را که محیط‌زیست ما را تخریب می‌کنند، پیش‌بینی کرد. گاز طبیعی جزء حیاتی تأمین انرژی جهان است. این یکی از پاک‌ترین، ایمن‌ترین و مفیدترین منابع انرژی است. شعله‌ور کردن آن، کاهش انرژی است، کاهش آن به معنای متوقف کردن تخریب محیطی ناشی از آن است.

مراجع

[1]. World Bank, “Regulation of Associated Gas Flaring and Venting. A Global Overview and Lessons from Interna-tional Experience,” World Development Report, Wash-ington, 2000/2001.

[2]. P. A. O. Odjugo and E. J. Osemwenkhae, “Natural Gas Flaring Affects Microclimate and Reduces Maize (Zea mays) Yield,” International Journal of Agriculture & Bi-ology, Vol. 11, No. 4, 2009, pp. 408-412.

[3]. A. Khalili-Garakani, M. Iravaninia, M. Nezhadfard, “A review on the potentials of flare gas recovery applications in Iran,” Journal of Cleaner Production, Vol. 279, No. 5, 2021.

[4]. K. Mirentezari, M. Mohammadi, “A sustainable solution to reduce flaring in the second, third refineries and Jam petrochemical Plant.”, The e 2nd Iranian Petroleum and Energy Club Congress & Exhibition, 2016.

[5]. A. Ateka, J. Erena, M. Sanchez-Contador, P. Perez-Uriarte, J. Bilbao, A. Aguayo, “Capability of the direct dimethyl ether synthesis process for the conversion of carbon dioxide.” Appl. Sci. 8, 677. 2018.

[6]. C. Elvidge, M. Bazilian, M. Zhizhin, T. Ghosh, K. Baugh, F. Hsu, “The potential role of natural gas flaring in meeting greenhouse gas mitigation targets.” Energy Strategy Rev, No 20, pp. 156−162, 2018.

[7]. B. Conrad, M. Johnson, “Field Measurements of Black Carbon Yields from Gas Flaring.” Environment Science Technology, Vol. 51, No. 3, pp. 1893−1900, 2017.

[8]. E. Nisbet, Fisher, R. E.; Lowry, D.; France, J. L.; Allen, G.; Bakkaloglu, S.; Broderick, T. J.; Cain, M.; Coleman, M.; Fernandez, J.; Forster, G.; Griffiths, P. T.; Iverach, C. P.; Kelly, B. F. J.; Manning, M. R.; “Methane mitigation: methods to reduce emissions, on the path to the Paris Agreement.” Rev. Geophys. Vol. 58, No. 1, pp. 675, 2020.

[9]. N. Bassey, “Gas Flaring: Assaulting Communities, Jeop-ardizing the World,” Proceedings at the National Envi-ronmental Consultation, The Environmental Rights Ac-tion in Conjunction with the Federal Ministry of Envi- ronment, Abuja, 10-11 December 2008.

[10]. Soltanieha M, Zohrabian A, Gholipour M, Kalnay E, “A review of global gas flaring and venting and impact on the environment: Case study of Iran”, International Journal of Greenhouse Gas Control Volume 49, June 2016, Pages 488-509.

[11]. Rahimpour, M.R. and Jokar, S.M. (2012), “Feasibility of Flare Gas Reformation to Practical Energy in Farashband Gas Refinery: No Gas Flaring”, Journal of Hazardous Materials, No. 209-210. PP: 204-217.

[12]. E. Uyigue and M. Agho, “Coping with Climate Change and Environmental Degradation in the Niger Delta of Southern Nigeria,” Community Research and Develop-ment, Centre Benin City, 2007.

[13]. V O. Nwaugo, R. A. Onyeagba and N. C. Nwahcukwu, “Effect of Gas Flaring on Soil Microbial Spectrum in Parts of Niger Delta Area of Southern Nigeria,” African Journal of Biotechnology, Vol. 5, No. 19, 2006, pp. 1824- 1826.

[14]. C Collins and O. Oshodi, “Improper Abandonment of Oil,” Nigerians in America, 2010. http://www.nigeriansinamerica.com/articles/4403/1/Improper-Abandonement-Of-Oil/Page1.html

[15]. S. Madueme, “Economic Analysis of Wastages in the Nigerian Gas Industry,” International Journal of Engi-neering Science and Technology, Vol. 2, No. 4, 2010, pp. 618-624.

[16]. J. A. Sonibare, “A Critical Review of Natural Gas Flares-Induced Secondary Air Pollutants,” Global NEST Journal, Vol. 13, No. 1, 2011, pp. 74-89.

[17]. M. R. Johnson, “Quantifying Flare Efficiency and Emis-sions: Application of Research to Effective Management of Flaring,” 2006, www.worldbank.org/html/fpd/ggfrforum06/berg/johnson.ppt

[18]. A. S. Abdulkareem, J. O. Odigure and S. Abenege, “Pre-dictive Model for Pollutant Dispersion from Gas Flaring: A Case Study of Oil Producing Area of Nigeria,” Energy Sources, Part A, Vol. 31, No. 12, 2009, pp. 1004-1015. doi:10.1080/15567030801909318

[19]. Copyright © 2012 SciRes. EPEO. S. ISMAIL, G. E. UMUKORO Copyright © 2012 SciRes. EPE 302

[20]. S. M. Francesco and G. Continillo, “Numerical Simula-tion of Confined Flares,” Proceedings of the European Combustion Meeting, Naples, 14-17 April 2009.

[21]. O. S. Ismail and R. O. Fagbenle, “Accurate Safety Zone Determination during Gas Flaring,” Journal of Engineer-ing and Applied Sciences, Vol. 4, No. 5-6, 2009, pp. 295-302.

[22]. World Bank, “Gas Flaring Reductions Avoid 30 Million Tons of Carbon Dioxide Emissions in 2010,” World Bank Press Release, Washington, 2011.

[۲۳]. امیرانتظاری، کامیار: محمدی، مصطفی، « راهکاری پایدار به منظور کاهش فلرینگ در پالایشگاههای دوم، سوم و پتروشیمی جم»، دومین کنگره راهبردی نفت و نیرو، ۱۳۹۵

[24]. “Flaring Up—Companies Pay High Costs to Be Green,” Oil and Gas Eurasia Press, No. 4, 2009. http://www.oilandgaseurasia.com/articles/p/97/article/883/

[25]. R. Mansoor, M. Tahir, “ Recent Developments in Natural Gas Flaring Reduction and Reformation to Energy-Efficient Fuels: A Review”, Energy Fuels, Vol. 35, No. 5, pp. 3675–3714, 2021

[26]. Global Gas Flaring Reduction (GGFR), “Newsletter,” No. 12, 2011.

Recent Researches on Global Impact of Gas Flaring: A Review

Yahya Balouchi[1], Mortaza Zivdar[2*]

1. Ph.D. Student of Chemical Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran
2. Professor of Chemical Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

Corresponding Author Email: mzivdar@eng.usb.ac.ir

ABSTRACT:

This research addresses the diverse impact of gas flaring on a global scale and discuss different approaches used by researchers to measure gas flaring and its emissions. This article provides an overview of the methods employed by researchers in the oil and gas industry, academia, and governments in an effort to determine ways to measure and reduce gas flaring and emissions. Global gas flaring has been going on since the beginning of oil production more than 150 years. Gas flaring causes a large loss of energy resources with significant local, regional and global environmental consequences due to the release of millions of tons of air pollutants and greenhouse gases per year. Apparently there is no single global method, emission factor and specific estimation method to determine the volume of flare gas and its emission from complete or incomplete combustion in the oil and gas industry. Gas flaring is a continuous problem in determining the true impact of gas flaring and its release and its impact and role in environmental degradation at the local and global level.

Keywords: *Combustion, Destruction of the environment, Flaring; flaming gas, Global warming*

پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات گازی در محیط متخلخل در حضور الکترولیت و الکل بر مبنای گرمای تشکیل هیدرات

سمیرا هاشم زاده، جعفر جوانمردی*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : Javanmardi@sutech.ac.ir

چکیده:

هیدرات‌های گازی در دماهای پایین و فشارهای بالا تشکیل می‌شوند. پایداری هیدرات‌های گازی ارتباط مستقیمی با اکتیویته آب و افزودنی‌های موجود در آب دارد. هیدرات گازی در محیط متخلخل و در حضور الکترولیت و الکل نیز از این قاعده مستثنا نیست. بنابراین ابتدا به محاسبه اکتیویته آب در محیط متخلخل با استفاده از پارامترهای فاکتور شکل، زاویه ترشوندگی، حجم مولی، کشش سطحی و شعاع محیط متخلخل در حضور آب خالص، الکترولیت و الکل پرداخته شد. سپس با استفاده از روابطی که توسط عظیمی و همکاران برای محاسبه گرمای تشکیل هیدرات در حضور آب خالص ذکر شده است که بر اساس تئوری محلول جامد وندروالس و پلاتیو، vdWP، می‌باشد و بهره‌گیری از روابطی که توسط پیرون ارائه شده شرایط تعادلی هیدرات در محیط متخلخل و حضور الکترولیت و الکل محاسبه شد.

واژه‌های کلیدی: هیدرات‌های گازی، محیط متخلخل، آب خالص، الکترولیت، الکل

۱. مقدمه

هیدرات‌های گازی قفس‌های از مولکول‌های آب هستند که برخی ترکیبات با اندازه مناسب مثل عناصر سبک گاز طبیعی را به‌عنوان مهمان در خود جای می‌دهند. بخش اعظمی از هیدرات‌های گازی در مناطق منجمد و در رسوبات زیر بستر دریا وجود دارند که بررسی و استفاده از آن‌ها نیازمند روش‌های خاصی است. با استفاده از جایگزینی گازی مثل دی‌اکسید کربن به‌جای گاز پر کاربردتری همچون متان در بستر دریا می‌توان گاز متان را برداشت کرد و از آلودگی محیط‌زیست توسط دی‌اکسید کربن تا حدودی جلوگیری کرد. هرچند خود متان هم گاز گلخانه‌ای است. تحریک حرارتی و کاهش فشار ازجمله روش‌هایی است که با تغییر شرایط تعادلی، هیدرات گازی را از حالت پایدار خارج می‌کند و تجزیه آن رخ می‌دهد. برای بازیابی گازی همچون متان از محیط متخلخل زیر بستر دریا می‌توان از روش تزریق بازدارنده‌های شیمیایی مثل بازدارنده‌های ترمودینامیکی شامل الکترولیت و الکل استفاده کرد که پایداری هیدرات‌های گازی را کاهش می‌دهند [1].

۲. پیش‌بینی شرایط تعادلی هیدرات در حضور آب آزاد:

هولدر و همکاران در سال ۱۹۸۰رابطه زیر را برای پیش‌بینی شرایط تعادلی هیدرات در حضور آب آزاد (محیط غیر متخلخل) ارائه دادند [2].

$$\frac{\Delta\mu_w^0}{RT_0} - \int_{T_0}^{T}\left(\frac{\Delta h_w}{RT^2}\right)dT + \int_0^P\left(\frac{\Delta V_W}{RT}\right)dp - \ln a_w = \sum_{m=1}^{2} v_m \ln\left(1+\sum_j C_{mj} f_i\right) \qquad (۱)$$

در این معادله $\Delta\mu_w^0$ اختلاف پتانسیل شیمیایی، ΔV_W اختلاف حجم مولی [3] و Δh_w اختلاف آنتالپی آب در شبکه کریستالی هیدرات عاری از تشکیل دهنده هیدرات و فاز آب می‌باشد. T دما و P فشار سیستم، a_w اکتیویته آب، R ثابت جهانی گازها، v_m تعداد حفره‌های نوع m نسبت به تعداد مولکول‌های آب در فاز هیدرات، T_0 دمای مرجع برابر با ۲۷۳/۱۵ کلوین است. f_i فوگاسیته تشکیل دهنده هیدرات که در این کار از معادله حالت SRK محاسبه شده است. C_{mj} ثابت لانگمویر که برای محاسبه آن از پارامترهای کیهارای ارائه شده توسط اسلون [3] استفاده شده است.

۱.۲. اکتیویته آب در حضور الکترولیت:

در صورت وجود نمک در سیستم، در رابطه بالا باید مقدار مناسب اکتیویته آب جایگزین شود. در این کار اکتیویته آب آزاد در حضور الکترولیت با استفاده از روابط ارائه شده توسط پیتزر محاسبه شده است [4]:

$$\ln(\alpha_w) = \left(\frac{-18nm}{1000}\right)\left\{1+|z_-z_+|Q_1+m\left(\frac{2n_-n_+}{n}\right)Q_2+m^2\left[\frac{2(n_-n_+)^{\frac{1}{2}}}{n}\right]\beta_2\right\} \qquad (۲)$$

که z بار یون‌ها و n ضریب یون‌ها می‌باشد. همچنین:

$$Q_1 = \frac{A_\phi I^{1/2}}{I+1.2^{1/2}} \qquad (۳)$$

$$Q_2 = \beta_0+\beta_1\exp(-2I^{1/2}) \qquad (۴)$$

A_ϕ برابر با ۰/۳۹، m مولاریته و I قدرت یونی است. ضرایب β_0، β_1 و β_2 در مرجع [4] ارائه شده است.

۲,۲. اکتیویته آب در حضور الکل:

در حضور الکل نیز اکتیویته آب باید جایگزین شود. به همین منظور، اکتیویته آب آزاد در حضور الکل از مدل اکتیویته مارگولس و ضرایب مدل از مرجع [5] استخراج و در جدول (۱) آمده است. در روابط زیر دما برحسب رانکین و x کسر مولی می‌باشد:

$$\ln(\alpha_w) = (1-x_{H2O})^2\left[\left(B+2x_{H2O}(A-B)\right)\right] \quad (۵)$$

$$A = a_1 + a_2 T \times 10^{-3} \quad (۶)$$

$$B = b_1 + b_2 T \times 10^{-3} \quad (۷)$$

جدول ۱- پارامترهای رابطه (۶) و (۷) برای متانول [5]

a_1	a_2	b_1	b_2
-۵/۸۴۶۶۳	۱۵/۰۴۹۱۲	-۲/۸۲۲۶۱	۱۰/۹۱۳۳۲

۳,۲. محاسبه اکتیویته آب در محیط متخلخل:

اکتیویته آب در محیط متخلخل از رابطه زیر محاسبه می‌شود [6].

$$\ln(\alpha_{pore}) = \ln(\alpha_{bulk}) - \frac{F\, v_l \cos\theta\, \sigma}{r\, R\, T} \quad (۸)$$

در این معادله θ زاویه ترشوندگی و برابر با صفر و فاکتور شکل F برابر با یک در نظر گرفته شده است. a_{bulk} اکتیویته آب در غیاب محیط متخلخل (آب آزاد) است که ممکن است حاوی نمک یا الکل یا هر افزودنی دیگر باشد و تخمین مناسبی از آن توسط روابط بالا باید ارائه شود. v_l حجم مولی و σ کشش سطحی آب می‌باشد که از روابط زیر به دست می‌آید [7]، [8].

$$\ln(v_l) = -10.9241 + 2.5\times10^{-4}(T-273.15) - 3.532\times10^{-4}(P-0.101325) + 1.559\times10^{-7}(P-0.101325)^2 \quad (۹)$$

$$\sigma = \frac{a+bT}{1+\frac{\delta}{r}} \quad (۱۰)$$

نیز r شعاع حفره‌های محیط متخلخل و δ ضخامت بین سطحی که برابر با ۰/۴۱۸۶ میلی‌متر می‌باشد. پارامترهای a و b توسط مرجع [8] ارائه شده است.

۴,۲. پیش‌بینی شرایط تعادلی هیدرات در محیط متخلخل:

در این تحقیق، دمای تشکیل هیدرات در محیط متخلخل از رابطه (۱۱) ارائه شده توسط پیرون محاسبه می‌شود [9]:

$$ln(\alpha_{w\,pore}) = -\frac{\Delta H}{n_w R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{bulk}}\right) \quad (۱۱)$$

که T_{bulk} و T به ترتیب دمای تشکیل هیدرات در محیط متخلخل و آب آزاد، ΔH گرمای تشکیل هیدرات در محیط متخلخل و n_w عدد هیدرات است.

۵،۲. گرمای تشکیل هیدرات:

برای محاسبه $\frac{\Delta H}{n_w R}$ از رابطه زیر که توسط عظیمی و همکاران [10] ارائه شده است محاسبه می‌شود:

$$\frac{\Delta H}{n_w R}=A+B\ln(r')+Cd^{-2}+D(r'-d) \quad (۱۲)$$

r' شعاع محیط متخلخل و d قطر مولکولی است. دیگر پارامترهای A، B، C و D از مرجع عظیمی و همکاران [10] استخراج شده است.

به‌این‌ترتیب، در فشار سیستم و با بهره‌گیری از رابطه (۱) و جایگزینی عبارت مناسب فعالیت آب در حضور نمک یا الکل در محیط متخلخل، روابط (۲)، (۵) و (۸)، دمای تشکیل در محیط غیر متخلخل یعنی T_{bulk} محاسبه شده و درنهایت با بهره‌گیری از رابطه (۱۱) و (۱۲)، شرایط تعادلی هیدرات در محیط متخلخل تخمین زده می‌شود.

۳. نتیجه‌گیری:

خطای نتایج حاصل، که توسط رابطه زیر به دست آمده برای سیستم‌های ارائه شده در منابع و برای مولکول‌های مهمان متان، اتان، دی‌اکسید کربن، پروپان و ترکیب دوجزئی متان و پروپان در حضور آب خالص، الکترولیت و الکل در محیط متخلخل در جدول (۲) آمده است.

$$AAD=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|T_{exp}-T_{Calc}\right| \quad (۱۳)$$

جدول۲. خطای دمای تعادلی هیدرات متان، اتان، دی‌اکسید کربن، پروپان و ترکیب دوجزئی متان و پروپان در حضور آب خالص، الکترولیت و الکل

ترکیب	تعداد نقاط آزمایشگاهی	AAD, (K)	منبع
CH_4-Water	۷۶	۰/۸۱	[11-16]
CH_4-Nacl	۱۴	۰/۴۹	[17]
CH_4-MeOH	۷	۰/۲۷	[18]
CO_2-Water	۵۷	۰/۷۱	[12], [15-17]
CO_2-Nacl	۱۳	۰/۵۳	[17]
C_2H_6-Water	۲۰	۰/۶۷	[19]
C_2H_6-Nacl	۱۹	۰/۸۴	[20]
C_3H_8-Water	۳۹	۰/۷۷	[16], [19]
C_3H_8-Nacl	۱۷	۰/۸۷	[20]
$CH_4+C_3H_8$-Water	۱۴	۰/۶۹	[21]
$CH_4+C_3H_8$-Nacl	۲۰	۰/۶۸	[21]

همان‌گونه که از نتایج این جدول قابل استخراج هستند همخوانی خوبی بین مدل و داده‌های آزمایشگاهی وجود دارد و این در حالی است که هیچ پارامتری در این روابط فیت و خورند نشده است که این نشان از توانایی مدل دارد.

تشکر و قدردانی

بدین‌وسیله از دانشگاه صنعتی شیراز به دلیل حمایت از این تحقیق تشکر به عمل می‌آید.

مراجع

[1]. K.A. Kvenvolden, and M.A. McMenamin, Hydrates of natural gas: A review of their geologic occurrence. (1980).

[2]. G.D. Holder, G. Corbhand, K.D. Papadopoulos, Thermodynamic and Molecular Properties of Gas Hydrates from Mixtures Containing Methane, Argon, and Krypton. Ind. Eng. Chem. Fundam., 19 (1980) 282-286.

[3]. Jr, E.D. Sloan, Clathrate hydrates of natural gases, revised and expanded. CRC press, (1998).

[4]. K.S. Pitzer and G. Mayorga, Thermodynamics of Electrolytes. II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent, J. of Physical Chemistry, 77 (1973) 19.

[5]. M. Moshfeghian, and R.N. Moddox, Method predicts hydrates for high pressure gas stream, Oil and Gas J., (1993) 78-81.

[6]. M. Ben Clennell, M. Hovland, J.S. Booth, P. Henry, W.J. Winters, Formation of natural gas hydrates in marine sediments: 1. Conceptual model of gas hydrate growth conditioned by host sediment properties, J. Geophys. Res. Solid Earth 104 (1999) 22985–23003.

[7]. J. B. Klauda, S.I. Sandler, Modeling gas hydrate phase equilibria in laboratory and natural porous media, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 4197–4208.

[8]. L.-T. Chen, C.-Y. Sun, G.-J. Chen, Y.-Q. Nie, Thermodynamics model of predicting gas hydrate in porousmedia based on reaction− adsorption two-step formation mechanism, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 3936–3943.

[9]. A.P. Pieroen, Gas hydrates-approximate relations between heat of formation, composition and equilibrium temperature lowering by “inhibitors”, Recl. Des Trav. Chim. Des Pays-Bas. 74 (1955) 995–1002.

[10]. A. Azimi, J. Javanmardi, A. H. Mohammadi, Development of thermodynamic frameworks for modeling of clathrate hydrates stability conditions in porous media, Journal of Molecular Liquids 329 (2021) 115463.

[11]. T. Uchida, T. Ebinuma, and T. Ishizaki, Dissociation Condition Measurements of methane hydrate in confined small pores of porous glass, J. Phys. Chem. B, 103 (1999), 3659-3662. .

[12]. S.P. Kanga, J.W. Lee, H.J. Ryu, Phase behavior of methane and carbon dioxide hydrates in meso- and macro-sized porous media, Fluid Phase Equilibria 274 (2008) 68–72.

[13]. M. Zarifi, J. Javanmardi, H. Hashemi, A. Eslamimanesh. A.H. Mohammadi, Experimental study and thermodynamic modelling of methane and mixed C1, C2, C3 clathrate hydrates in the presence of mesoporous silica gel, Fluid Phase Equilibria, 423 (2016) 17-24.

[14]. R. Anderson, M. Llamedo, B. Tohidi, and R.W. Burgass, Experimental Measurement of Methane and Carbon Dioxide Clathrate Hydrate Equilibria in Mesoporous Silica, J. Phys. Chem. B, 107 2003 3507-3514.

[15]. Y. Seo and H. Lee, Hydrate Phase Equilibria of the Ternary CH_4+NaCl+Water, CO_2+NaCl+Water and CH_4+CO_2+Water Mixtures in Silica Gel Pores, J. Phys. Chem. B, 107 (2003) 889-894.

[16]. Y. Seo, H. Lee, and T. Uchida, Methane and Carbon Dioxide Hydrate Phase Behavior in Small Porous Silica Gels: Three-Phase Equilibrium Determination and Thermodynamic Modeling, Langmuir, 18 (2002), 9164-9170.

[17]. P. Babu, D. Yee, P. Linga, A. Palmer, B.C. Khoo, Th.S. Tan, and P. Rangsunvigit, Morphology of Methane Hydrate Formation in Porous Media, American Chemical Society, 17576 (2013).

[18]. J.Sh. Pandey, Ch. Karantonidis, A.P. Karcz, and N.v. Solms, Enhanced CH_4-CO_2 Hydrate Swapping in the Presence of Low Dosage Methanol, Energies 13 (2020) 5238.

[19]. Y. Seo, S. Lee, I. Cha, J.D. Lee, and H. Lee, Phase Equilibria and Thermodynamic Modeling of Ethane and Propane Hydrates in Porous Silica Gels, J. Phys. Chem. B, 113 (2009) 5487–5492.

[20]. S. Lee and Y. Seo, Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling of Hydrate-Phase Equilibria for the Ternary C2H6+NaCl+Water and C3H8+NaCl+Water Mixtures in Silica Gel Pores, Energy & Fuels, 24 (2010) 6074–6080.

[21]. S. Lee and Y. Seo, Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling of the Mixed CH4+C3H8 Clathrate Hydrate Equilibria in Silica Gel .Pores: Effects of Pore Size and Salinity, American Chemical Society. Gyeongnam, (2010) 641-773.

Prediction of Gas Hydrate Formation Conditions In Porous Media in the Present of Electrolytes and Alcohol Based On the Heat of Hydrate Formation

Samira Hashemzade, Jafar Javanmardi*

Department of chemical, petroleum and gas engineering, Shiraz university of Technology, Shiraz, Iran

Corresponding Author Email: Javanmardi@sutech.ac.ir

ABSTRACT:

Gas hydrates are formed at low temperatures and high pressures. The stability of gas hydrates is directly related to the activity of water and additives in water. Gas hydrate in the porous media and in the presence of electrolyte and alcohol is no exception to this rule. Therefore, first, the activity of water in the porous media was calculated using the parameters of shape factor, wetting angle, molar volume, surface tension and radius of the porous media in the presence of pure water, electrolyte and alcohol. Then, using the relationships mentioned by Azimi et al. to calculate the heat of formation of hydrate in the presence of pure water, which is based on the vanderWaals and Plateau solid solution theory, vdWP, and using the relationships provided by Pieron, the equilibrium conditions of hydrate in The porous media and the presence of electrolyte and alcohol were calculated.

Keywords: *Gas hydrates, Porous media, Pure water, Electrolyte, Alcohol*

مروری بر جداسازی نفت از آب توسط بیوچار: روش‌های سنتز، بازیابی و چالش‌های پیشرو

حسین رحیم زادلامعی[۱]، رضا خوشبوی[۲*]

۱. دانشجوی کارشناسی دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران
۲. استادیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: r.khoshbouy@sut.ac.ir

چکیده:

امروزه گسترش اکتشافات نفت، توسعه فعالیت‌های دریایی و صنعتی منجر به آلوده شدن دریا توسط هیدروکربن‌ها شده است. نفت به‌عنوان شاخص‌ترین هیدروکربن‌ها به شمار می‌آید و امولسیون نفت در آب خطرات زیست‌محیطی جبران‌ناپذیری به بار می‌آورد. به همین دلیل، جداسازی نفت از آب به‌عنوان چالش مهم زیست‌محیطی مطرح شده است. روش جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های جامد به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد، یکی از مؤثرترین روش‌ها برای جداسازی نفت از آب به‌حساب می‌آیند. در مهر و موم‌های اخیر، از بین جاذب‌های جامد، مواد متخلخل کربنی سنتز شده از زیست‌توده (اصطلاحاً بیوکربن‌ها) به دلیل مزایایی همچون هزینه ساخت کم، ظرفیت جذب مناسب، قابلیت استفاده مجدد، تجدید پذیری، در دسترس بودن و عدم ایجاد آلودگی ثانویه مورد توجه ویژه محققان قرارگرفته است. بیوچار دسته‌ای از بیوکربن می‌باشد که علاوه بر ویژگی‌های بالا به دلیل داشتن خواص ساختاری مناسب همچون تنظیم ساختار با انتخاب پیش سازه‌های خاص و انعطاف‌پذیر بودن برای بهبود خواص، جاذب مناسبی برای رفع این چالش محسوب می‌شود. هدف از این مقاله، نگاه مروری به بیوچار، روش‌های بازیابی، مکانیسم جداسازی، آینده و چالش‌های پیش روی مواد بیوکربنی برای جذب و جداسازی ترکیبات نفتی از آب می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: بیوچار، جداسازی نفت و آب، جاذب بیوکربنی، بازیابی بیوکربن، جذب سطحی

۱. مقدمه

امروزه آلودگی نفتی یکی از سخت‌ترین چالش‌های پیش روی جهان به‌عنوان منبع اصلی آلوده‌کننده آب به شمار می‌آید. این واقعه نه‌تنها به زیستگاه طبیعی جانوران آسیب می‌رساند ، بلکه پیامدهای نامطلوبی بر سلامت انسان و اقتصاد نیز دارد. سالانه حدود ۵ میلیون تن نفت از طریق دریا در سراسر جهان حمل می‌شود. نشت نفت اغلب شامل رهاسازی عمدی یا تصادفی نفت خام و سایر فرآورده‌های نفتی تصفیه‌شده در محیط است. برخی از این رویدادها، مانند نشت نفت از نفت‌کش اکسون والدز در ۲۴ مارس سال ۱۹۸۹ منجر به انقراض ده‌ها گونه دریایی شد[۱]. هنگامی‌که نشت نفت در دریای آزاد رخ می‌دهد، بخش عمده‌ای از آن روی آب باقی می‌ماند و لکه‌های نفتی را تشکیل می‌دهد. نفت سریعاً توسط جریان‌های اقیانوسی و بادهای قوی در سطح آب پخش می‌شود. پرندگان دریایی یا پستاندارانی که در نزدیکی سطح آب زندگی می‌کنند به‌شدت تحت تأثیر نشت نفت قرار می‌گیرند. هرساله تقریباً ۷۰۶ میلیون گالن نفت به دلیل ضعف مدیریتی وارد اقیانوس‌ها می‌شود[۲]. به همین دلیل طیف گسترده‌ای از اقدامات برای حذف یا کاهش نفت در آب‌های آزاد صورت گرفته است. ازجمله این روش‌ها می‌توان به سوزاندن درجا، جذب سطحی روی جامد و مایع، فیلتراسیون غشایی، انعقاد، تثبیت شیمیایی با ژلاتین و استفاده از میکرواورگانیسم‌ها اشاره کرد. در این میان، روش جذب سطحی و استفاده از جاذب به دلیل سازگاری با محیط‌زیست، مقرون به صرفه بودن، عدم تشکیل محصولات مضر، سهولت عملیات و قابلیت استفاده مجدد از بهترین روش‌های جداسازی نفت از آب به شمار می‌آید[۳]. از بین جاذب‌های مورد بررسی، مواد مبتنی بر کربن که پایه زیست‌توده دارند و اصطلاحاً بیوکربن نامیده می‌شوند، پرکاربردترین مواد مورد استفاده در کنترل آلودگی نفتی در آب هستند. مواد بیوکربنی به‌طور مستقیم یا غیرمستقیم از توده‌های زیستی چون گیاهان، زیست‌توده‌های جنگلی، گیاهان آبزی، علف‌های دریایی، باقی‌مانده‌های کشاورزی و غیره سنتز می‌شوند. کارایی این جاذب‌ها به ویژگی‌هایی مانند سطح فعال، ابعاد و پایداری بستگی دارد[۴]. بنابراین این مواد به‌عنوان جایگزین امیدوارکننده برای مواد مصنوعی و شیمیایی در زمینه جداسازی نفت و آب تلقی می‌شوند[۵].

۲. بیوکربن به‌عنوان جاذبی مؤثر

جاذب‌های بیوکربنی به دلیل تنوع ساختاری، دیدگاه‌های اقتصادی و زیست‌محیطی به‌عنوان مواد پیشرو برای جداسازی نفت از آب مورد توجه فزاینده‌ای قرارگرفته‌اند. به‌منظور تهیه مواد بیوکربن با خواص مطلوب، طیف وسیعی از مواد اولیه (الف) باقی‌مانده‌های کشاورزی و باغبانی مانند پوست گردو، تراشه‌های چوب، ذرت، ساقه سویا (ب) محصولات مشترک صنعتی مانند لیگنین، مواد شیمیایی مثل کیتین، دانه‌های میوه و تفاله گوجه‌فرنگی/ انگور (ج) محصولات دریایی مانند علف‌های هرز دریایی، جلبک‌ها، لجن‌های دریایی (د) برخی زباله‌های شهری مانند ورق‌های مقوایی، باقی‌مانده میوه‌ها و زباله‌های چوبی استفاده می‌شود. اساساً، منابع تجدید پذیر برای تهیه مواد بیوکربن مختلف نظیر بیوچار (biochar)، بیوکربن فعال (activated biocarbon)، فیبرکربن (biocarbon fibers) و آئروژل‌های کربنی (biocarbon aerogels) به دلیل داشتن ترکیبات غنی از کربن موردبررسی قرار می‌گیرند. مواد بیوکربن به دلیل ماهیت آب‌گریز می‌توانند بدون نیاز به تغییرات ساختاری مورد استفاده قرار گیرند که علاوه بر صرفه‌جویی در هزینه و زمان، باعث کاهش آلودگی‌های شیمیایی محیط می‌شود[۶-۹].

۳. بیوچار و مراحل تهیه آن

بیوچار جاذبی جامد بوده که از زیست‌توده و از طریق فرآیندهای ترموشیمیایی مانند هیدروترمال، گازی‌سازی و پیرولیز در غیاب اکسیژن سنتز می‌شود. در تبدیل زیست‌توده به بیوچار، انتخاب انواع مواد اولیه و نوع فرآیند ترموشیمیایی از عوامل مهمی در تعیین خواصی چون تخلخل، مساحت سطح، اندازه، شکل، بار سطحی، گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن و پی اچ هستند[۷]. به‌طورکلی بیوچار، آب را سریع جذب می‌کند و برای ایجاد خاصیت آب‌گریزی می‌توان به بیوچار گروه‌های عاملی غیر قطبی اضافه

کرد[۸]. افزایش آب‌گریزی (افزایش زاویه تماس با آب) باعث می‌شود که بیوچار به جاذب بهتری برای نفت تبدیل شود و بر روی سطح نفت شناور بماند. برخی از بیوچارهای سنتز شده توسط زیست‌توده در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ – بیوچارهای سنتز شده از زیست‌توده

زیست‌توده	فرآیند تبدیل به بیوچار	نوع هیدروکربن	ظرفیت جذب (گرم بر گرم جاذب)	مرجع
گیاه افرا	پیرولیز	نفت خام	۳/۶-۶/۳	[۹]
لجن دریایی	خشک‌کردن - پیرولیز	نفت	۰/۱۷۳	[۱۰]
نوعی میوه[1]	پیرولیز	نفت	۳ – ۲	[۱۱]
پوست پرتقال	پیرولیز	نفت	۴/۷	[۱۲]
نوعی خزه[2]	پیرولیز	نفت خام	۳۲/۵	[۱۳]

بیوچار سنتز شده از گیاه افرا، طی عملیات حرارتی در دماهای مختلف و به مدت ۲ ساعت به‌عنوان جاذب برای نفت خام به‌حساب می‌آید. افزایش دمای پیرولیز باعث افزایش سطح ویژه و ظرفیت جذبی نفت ۳/۶ تا ۶/۳ گرم بر گرم جاذب می‌شود[۹]. همین‌طور، سنتز بیوچار از لجن دریایی توسط فرآیند پیرولیز برای جذب نفت از فاضلاب شبیه‌سازی شده مورد بررسی قرارگرفته است. لجن جمع‌آوری شده و در آون با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۲ ساعت خشک شد و سپس در چهار دمای مختلف ۱۰۵، ۲۰۰، ۴۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت در حضور جریان ثابت نیتروژن، تحت فرآیند پیرولیز قرار گرفت. از طریق داده‌های تجربی بالاترین ظرفیت جذب برای بیوچار سنتز شده از لجن دریایی در ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد با ظرفیت جذبی ۱۷۳ میلی‌گرم بر گرم جاذب بود[۱۰]. بیوکربن‌های متخلخل سنتز شده از نوعی میوه با فرآیند پیرولیز در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت و سپس در دماهای ۴۰۰ ، ۶۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲/۵ ساعت در حضور جریان گاز نیتروژن به‌عنوان جاذب مناسب برای نفت می‌باشد. ظرفیت جذبی آزمایش شده در محدوده ۲-۳ گرم بر گرم جاذب برای جذب نفت‌های مختلف نشان داده شد[۱۰]. تبدیل ضایعات پوست پرتقال طی فرآیند پیرولیز به بیوچار در بازه دمایی ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌عنوان جاذب نفت خام، ظرفیت جذبی ۴/۷ گرم بر گرم را نشان داد. ظرفیت جذبی بیوچار سنتز شده از پوست پرتقال را می‌توان با فرآیندهای اصلاح بهبود داد[۱۲]. درنهایت، تبدیل نوعی خزه (Peat) به بیوچار با فرآیند پیرولیز در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌عنوان جاذب برای حذف نفت خام از آب دریا به کار گرفته شد. ظرفیت جذب بیوچارسنتز شده در حدود ۳۲/۵ گرم بر گرم با حذف ۹۱ درصدی نفت خام، گزارش شده است[۱۳].

در حال حاضر، بیوچار جاذبی مؤثر، مقرون به صرفه و پرکاربرد برای جداسازی نفت از آب به شمار می‌آید. با این حال اشباع آسان بیوچار موجب پایین آمدن ظرفیت جذب در محدوده‌های مختلف پی اچ آب آلوده به نفت، از اساسی‌ترین مشکلات بیوچار است. بنابراین رویکردهای اصلاحی مختلف مانند اصلاح مغناطیسی و فعال‌سازی شیمیایی/ فیزیکی، بیوچار مهندسی شده یا اصلاح شده را توسعه می‌دهند[۲۲]. بیوچار[3]، ابتدا توسط لوریک اسید و سپس توسط اکسید آهن اصلاح شد تا بیوچار (MLBC) به دست آید. بار دیگر بیوچار اولیه توسط اکسید آهن و سپس لوریک اسید اصلاح شد تا بیوچار (LMBC) به دست آید. هردو بیوچار اصلاح شده دارای خاصیت آب‌گریزی همراه باقابلیت جداسازی مغناطیسی هستند. MLBC و LMBC به‌عنوان جاذب برای مخلوط دو نوع روغن و آب استفاده شد (۲ گرم روغن در ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر). نتایج در جدول ۲ آمده است[۲۳].

[1] Liquidambar formosana fruit
[2] Peat
[3] Douglas fir biochar

جدول ۲ – ظرفیت جذب (گرم بر گرم جاذب) دو نوع روغن بر روی LMBC, MLBC

جاذب/نوع روغن	روغن‌موتور	روغن ماشین	مرجع
LMBC	۰/۵	۳/۵	[۲۳]
MLBC	۲/۷	۵	[۲۳]

علاوه بر موارد ذکر شده، نمونه‌هایی از بیوچارهای مهندسی شده به همراه عامل فعال‌کننده و ظرفیت جذب هرکدام در جدول ۳ قابل‌مشاهده هستند.

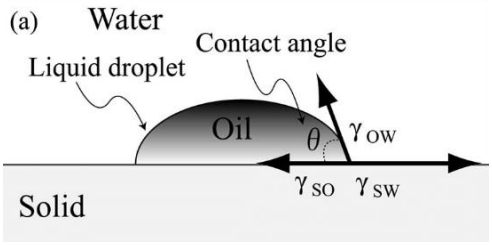
جدول ۳ – بیوچارهای مهندسی شده تولیدی از بیوچار

ماده اولیه بیوچار	دمای پیرولیز (درجه سانتی‌گراد)	عامل فعال‌کننده	نوع نفت/حلال آلی	ظرفیت جذب (گرم بر گرم جاذب)	مراجع
پوست خرچنگ	۷۰۰	KOH	گازوئیل	۰/۰۹۳	[۲۴]
نوعی برنج[1]	۳۰۰	SiO_2	پارافین مایع	۶/۵۴	[۲۵]
نوعی برنج[2]	۴۵۰	-	نفت خام	۳/۲۳	[۲۶]
گیاه بامبو	۷۰۰	$ZnCl_2$, HNO_3	دی بنزوتیوفن	۰/۰۳۸۴	[۲۷]

۴. مکانیسم جداسازی نفت و آب

نفت در دمای محیط یک مایع چسبناک آب‌گریز بوده که برای جذب بهتر توسط جاذب نیاز به سطحی با ماهیت آب‌گریزی دارد. با این تفاسیر می‌توان فهمید که آب و نفت دو مایع غیرقابل امتزاج بوده و در هم مخلوط نمی‌شوند به همین دلیل مواد جاذب یا باید در سطح مشترک آب و نفت بوده یا در سمتی باشند که میل جذبی بالا برای جذب وجود دارد. به‌طورکلی برهمکنش آب بر روی سطح جاذب‌های کربنی در حضور نفت به‌اندازه مولکولی، قطبیت پذیری و خواص الکترون دهنده وابسته است. اشکال گرافیتی کربن (گرافیت، گرافن و نانوتیوب‌های کربنی) به دلیل آرایش ساختاری خود همچون آب‌گریزی ذاتی، سطح ویژه بالا، چگالی بسیار کم، استحکام مکانیکی برتر و پایداری شیمیایی/حرارتی عالی در زمینه جداسازی نفت از آب و پاک‌سازی نشت نفت موردتوجه قرارگرفته‌اند[۱۴]. درنتیجه، محققان با استفاده از اشکال مختلف گرافن موفق به ساخت جاذب‌هایی با خاصیت فوق آب‌گریزی همچون آئروژل سه‌بعدی تقویت شده در اسفنج پلی اورتان، غشاهای کامپوزیتی اکسید گرافن، میکروفیبر پوشش داده‌شده با اکسید گرافن باقابلیت استفاده مجدد شده‌اند[۱۵]. در مکانیسم جذب برای جداسازی نفت از آب بر روی مواد کربنی، خصوصیات فیزیکوشیمیایی کلیدی مانند سطح ویژه، تخلخل، آب‌گریزی، عملکرد سطح و ترشوندگی نقش حیاتی دارند و لازم است با رعایت این خواص، مواد جاذب ساخته شود. مواد جاذب با سطح ویژه و تخلخل بالاتر می‌توانند تعداد بیشتری از مولکول‌های نفت را در منافذ خود به دام بیندازند. با توجه به شکل ۱،آب‌گریزی با افزایش زاویه تماس افزایش می‌یابد، یعنی اگر (الف) $\theta <$ 90 درجه : آب‌دوست، (ب) $\theta >$ 90 درجه : آب‌گریز، (ج) $\theta >$ 150 درجه : فوق آب‌گریز. خاصیت آبگریزی مواد جاذب به ترکیب شیمیایی و خواص سطحی مانند مقدار زبری و تخلخل بستگی دارد[۱۶].

[1] Popped rice
[2] Rice husk



شکل ۱ – زاویه تماس در محیط آبی[۱۷]

۵. روش‌های بازیابی جاذب

بازیافت یا قابلیت استفاده مجدد از جاذب به‌عنوان یکی از مهم‌ترین مسائل در جداسازی نفت و آب برای اقتصادی کردن فرآیند جذب به‌حساب می‌آید و باعث صرفه‌جویی در زمان و هزینه‌های سنتز جاذب جدید می‌شود[۱۸]. فرآیند بازیافت را می‌توان تا زمانی که جاذب خاصیت خود را از دست نداده یا راندمان جذب پایین نیامده باشد، ادامه داد. به‌طورکلی، زمان موردنیاز برای دفع یا بازیابی نفت از مواد جاذب، کاملاً به برهمکنش بین منافذ با نفت یا آب، فاصله انتشار نفت در منافذ و تغییرات فشاری بستگی دارد. همان‌طور که در جدول ۴ آمده است؛ احتراق، استخراج، تقطیر، اختلاف فشار و فشردن بر اساس ماهیت ماده جزو رایج‌ترین روش‌ها برای دفع و جمع‌آوری نفت جذب‌شده می‌باشد[۱۹-۲۱].

جدول ۴ – روش‌های بازیابی

روش بازیابی	کاربرد	مراجع
فشرده‌سازی	اجزای نفتی غیرقابل اشتعال، حلال‌های با گرانروی کم و نقطه‌جوش بالا	[۱۹]
تقطیر	اجزای فرار مانند بنزین	[۱۹]
استخراج	حلال‌هایی با گرانروی بالا	[۲۱]
احتراق	اجزای نفتی قابل اشتعال	[۲۰]
ایجاد اختلاف فشار/اعمال خلأ	حلال‌هایی با گرانروی کم	[۲۰]

درنتیجه، روش‌های موجود در جدول ۲، می‌توانند به‌عنوان یک یا ترکیبی از چند روش برای بازیافت مؤثر مواد جاذب وابسته به نوع آلاینده‌های نفتی، مورداستفاده قرار گیرند.

۶. آینده جاذب‌های بیوکربنی و چالش‌های پیش روی این مواد

جاذب‌های بیوکربنی به دلیل خواص ساختاری مناسب، در سال‌های اخیر به‌طور گسترده برای جداسازی نفت از آب و فرآیندهای پاک‌سازی نشت نفت مورد استفاده قرارگرفته‌اند. جالب‌توجه است که جداسازی برخی از حلال‌های آلی با رفتاری شبیه به نفت از حلال‌های آبی نیز در همین دسته جداسازی نفت و آب قرار می‌گیرند. اگرچه تنها تلاش‌های محدودی برای جداسازی نفت و آب با استفاده از جاذب‌های بیوکربنی انجام شده است، اما به دلیل هزینه ساخت کم و دوستدار طبیعت بودن، دامنه وسیعی برای آینده دارند. طراحی و تولید مواد کربنی بر پایه زیست‌توده، جاذب‌های جالبی را برای حذف یا اصلاح آلاینده‌های هیدروکربنی فراهم می‌سازد. بااین‌حال، طیف وسیعی از زیست‌توده‌ها به‌عنوان ماده اولیه برای ساخت جاذب‌های

بیوکربنی جهت جداسازی نفت از آب بررسی نشده است. ماهیت آب‌گریزی ذاتی بیوچار مسئله حیاتی است و با افزایش بیشتر این خاصیت، می‌توان راندمان

جذب نفت را افزایش داد. همین‌طور می‌توان بیوچار حاصله را با مواد متخلخل دیگر ترکیب کرد. آئروژل‌های بیوکربنی پرمصرف‌ترین مواد جاذب برای فرآیند جداسازی نفت و آب هستند که با استفاده از منابع زیستی تولیدشده‌اند. در سال‌های اخیر، توجه بیشتری به ساخت مواد کامپوزیتی با استفاده از بیوپلیمرها، اکسیدهای فلزی و نانو ساختارهای کربنی شده است. فرصت گسترده‌ای برای استفاده ازبیوپلیمرهای مختلف، اکسیدهای فلزی و نانو مواد کربنی در ساخت مواد کامپوزیت به‌عنوان جاذب کارآمد وجود دارد. به‌ویژه، انواع مختلفی از مواد بیوکربنی مانند نانوتیوب‌های کربنی، نانوفیبرهای کربنی، گرافیت و گرافن/اکسیدهای گرافن که از زیست‌توده و منابع ضایعاتی سنتز می‌شوند، می‌توانند خط مقدم ساخت کامپوزیت‌های کربن-بیوکربن برای جداسازی نفت و آب باشند. با تمرکز روی فرآیند هیدروترمال و پیرولیز با مایکروویو و پلاسما به‌عنوان تکنیک‌های نوظهور، می‌توان در زمان و انرژی صرفه‌جویی کرد. به‌طور مشابه، به‌کارگیری تکنیک فراصوت ممکن است به تغییر خواص زیست‌توده یا بیوکربن منجر شود. همچنین موادی با سطح هوشمند به‌عنوان یک کانون تحقیقاتی در زمینه جداسازی نفت از آب به شمار می‌آید. از طریق تلاش‌های مختلف ، دانشمندان انواع مختلفی از مواد زیستی را تولید کرده‌اند که می‌توانند ترشوندگی سطح را تحت محرک‌های خارجی نظیر پی اچ، نور و دما تغییر دهند.

بازیابی کامل نفت از جاذب‌های بیوکربنی یک مانع مهم در این بخش بوده و باید روش‌های کارآمد ارزان‌قیمت ایجاد شوند. بازیابی ناقص نفت بیشتر می‌تواند بر راندمان بازیافت مواد بیوکربنی تأثیر بگذارد و بنابراین بازیابی کامل نفت و استفاده چندین‌باره از مواد بیوکربنی، مسئله‌ای حیاتی خواهد بود که در آینده باید بر آن غلبه کرد.

۷. نتیجه‌گیری

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، ریخته شدن ترکیبات نفتی به دریا به دلیل داشتن ترکیبات هیدروکربنی، مشکلات جبران‌ناپذیری برای اکوسیستم و انسان به وجود می‌آورد. همان‌طور که در این مقاله مروری بررسی شد، بیوچار سنتز شده از مواد زیستی یکی از کارآمدترین مواد برای جذب نفت از آب با ظرفیت جذب مناسب به شمار می‌آید. با درک صحیح از ماهیت زیست‌توده و فرآیندهایی نظیر فعال‌سازی و اصلاح، می‌توان خواص منحصربه‌فردی در بیوچار/بیوکربن ایجاد کرد. بنابراین، محققان توجه خود را به مواد کربنی مبتنی بر زیست‌توده معطوف کرده‌اند که کم‌هزینه، در دسترس و سازگار با محیط‌زیست هستند و این خواص نشان‌دهنده برتری بیوکربن/بیوچار نسبت به مواد متخلخل کربنی می‌باشد. امید است تولید بیوچار/بیوکربن‌ها علاوه بر کاهش پسماندهای زیستی، بتواند یکی از مهم‌ترین مشکلات زیست‌محیطی را برطرف کرده و در پروژه‌های صنعتی مورداستفاده قرار گیرد.

مراجع

[1]. https://www.nytimes.com/video/us/100000002590924/exxon-valdez-in-the-wake-of-disaster-.html.

[2]. C.Embach,Oil Spills: Impact on the Ocean, Retrieved March 03, 2020, from http://www.waterencyclopedia.com/OcPo/Oil Spills-Impact-on-the-Ocean.html 2019.

[3]. S. Gupta, N.-H. Tai, Carbon materials as oil sorbents: a review on the synthesis and performance, J. Mater. Chem. A 4 (2016) 1550–1565.

[4]. J. Jjagwe, P.W. Olupot, E. Menya, H.M. Kalibbala, Synthesis and application of Granular activated carbon from biomass waste materials for water treatment: A review, J. Bioresour. Bioprod. 6 (2021) 292–322.

[5]. L. Vlaev, P. Petkov, A. Dimitrov, S. Genieva, Cleanup of water polluted with crude oil or diesel fuel using rice husks ash, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 42 (2011) 957–964.

[6]. R. Kandanelli, L. Meesala, J. Kumar, C.S.K. Raju, V.C.R. Peddy, S. Gandham, P. Kumar, Cost effective and practically viable oil spillage mitigation: comprehensive study with biochar, Mar. Pollut. Bull. 128 (2018) 32–40.

[7]. Gupta, M., Savla, N., Pandit, C., Pandit, S., Gupta, P.K., Pant, M., Khilari, S., Kumar, Y., Agarwal, D., Nair, R.R., Thomas, D., Thakur, V.K., 2022. Use of biomass-derived biochar in wastewater treatment and power production: a promising solution for a sustainable environment. Sci. Total Environ. 825, 153892 https://doi.org/10.1016/ j.scitotenv.2022.153892.

[8]. T.J. Kinney, C.A. Masiello, B. Dugan, W.C. Hockaday, M.R. Dean, K. Zygourakis, R.T. Barnes, Hydrologic properties of biochars produced at different temperatures, Biomass Bioenergy 41 (2012) 34–43.

[9]. H.N. Nguyen, J.J. Pignatello, Laboratory tests of biochars as absorbents for use in recovery or containment of marine crude oil spills, Environ. Eng. Sci. 30 (2013).

[10]. K.S.A. Sohaimi, N. Ngadi, H. Mat, I.M. Inuwa, S. Wong, Synthesis, characterization and application of textile sludge biochars for oil removal, J. Environ. Chem. Eng. 5 (2017) 1415–1422.

[11]. Y. Feng, S. Liu, G. Liu, J. Yao, Facile and fast removal of oil through porous carbon spheres derived from the fruit of Liquidambar formosana, Chemosphere 170 (2017) 68–74.

[12]. I.A. El Gheriany, F.A. El Saqa, A.A. Amer, R. El, M. Hussein, Oil spill sorption capacity of raw and thermally modified orange peel waste, Alexandr. Eng. J. 59 (2020) 925–932.

[13]. K. AlAmeri, A. Giwa, L. Yousef, A. Alraeesi, H. Taher, Sorption and removal of crude oil spills from seawater using peat-derived biochar: an optimization study, J. Environ. Manag. 250 (2019) 109465.

[14]. S. Chowdhury, R. Balasubramanian, Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater, Adv. Colloid Interf. Sci. 204 (2014) 35–56.

[15]. Y. Lu, H. Wang, Y. Lu, An architectural exfoliated-graphene carbon aerogel with superhydrophobicity and efficient selectivity, Mater. Des. 184 (2019) 108134.

[16]. E. Anuzyte, V. Vaisis, Natural oil sorbents modification methods for hydrophobicity improvement, Energy Procedia 147 (2018) 295–300.

[17]. https://www.researchgate.net/figure/Schematic-cross-sections-of-oil-droplets-placed-on-solid-surfaces-in-water aqueous_fig1_325589074.

[18]. M.M. Khin, A.S. Nair, V.J. Babu, R. Murugan, S. Ramakrishna, A review on nanomaterials for environmental remediation, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 8075–8109.

[19]. S. Han, Q. Sun, H. Zheng, J. Li, C. Jin, Green and facile fabrication of carbon aerogels from cellulose-based waste newspaper for solving organic pollution, Carbohydr. Polym. 136 (2016) 95–100.

[20]. E. Lei, W. Li, C. Ma, S. Liu, An ultra-lightweight recyclable carbon aerogel from bleached softwood Kraft pulp for efficient oil and organic absorption, Mater. Chem. Phys. 214 (2018) 291–296.

[21]. Y. Jiao, C. Wan, J. Li, Synthesis of carbon fiber aerogel from natural bamboo fiber and its application as a green high-efficiency and recyclable adsorbent, Mater. Des. 107 (2016) 26–32.

[22]. Gao, Y., Hao, B., Xue, N., Wang, Y., Xiao, H., Huang, X., Shi, B., 2022. Steam activation tuned porous structure and surface wetting behaviors of mesoporous biochars for corrosive oily wastewater treatments. J. Chem. Technol. Biotechnol. 97, 2179–2185. https://doi.org/10.1002/jctb.7096.

[23]. Navarathna, C., Rodrigo, P.M., Thrikawala, V.S., Ramirez, A., Mlsna, T.E., Pittman, C.U., Mohan, D., 2022. Biochar and biochar composites for oil sorption. Sustain. Biochar Water Wastewater Treat. 527–554 https://doi.org/10.1016/b978-0-12-822225-6.00010-5.

[24]. Cai, L., Zhang, Y., Zhou, Y., Zhang, X., Ji, L., Song, W., Zhang, H., Liu, J., 2019. Effective adsorption of diesel oil by crab-shell-derived biochar nanomaterials. Materials (Basel) 12. https://doi.org/10.3390/ma12020236.

[25]. Huang, X., Jiang, Y., Yu, R., 2021. Popped rice biochar and superhydrophobic SiO2 / popped rice biochar for oil adsorption. SILICON 13, 2661–2669. https://doi.org/ 10.1007/s12633-020-00621-z.

[26]. Kandanelli, R., Meesala, L., Kumar, J., Raju, C.S.K., Peddy, V.C.R., Gandham, S., Kumar, P., 2018. Cost effective and practically viable oil spillage mitigation: comprehensive study with biochar. Mar. Pollut. Bull. 128, 32–40. https://doi.org/ 10.1016/j.marpolbul.2018.01.010.

[27]. Yang, E., Yao, C., Liu, Y., Zhang, C., Jia, L., Li, D., Fu, Z., Sun, D., Robert Kirk, S., Yin, D., 2018. Bamboo-derived porous biochar for efficient adsorption removal of dibenzothiophene from model fuel. Fuel 211, 121–129. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2017.07.099.

An Overview of the Separation of Oil from Water by Biochar: Synthesis, Recovery, and Challenges

Hossein Rahimzad Lamei[1], Reza Khoshbouy[2*]

1. Bachelor student of chemical engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Tabriz, Iran
2. Assistant Professor of Sahand University of Technology, Tabriz, Tabriz, Iran

Corresponding Author Email: r.khoshbouy@sut.ac.ir

ABSTRACT:

Nowadays, petroleum exploration developments via marine and industrial activities result in the pollution of oceans by hydrocarbons. Oil in water emulsion causes irreparable environmental impacts. Therefore, the separation of oil from water has been an important environmental challenge. The adsorption method using solid adsorbents is one of the most effective methods for separating oil from water due to its unique characteristics. In recent years, porous carbon materials synthesized from biomass (called biocarbon) have received great attention due to their advantages such as low-cost production, proper adsorption capacity, reusability, renewability, availability, and No secondary pollution. Additionally, biochar is a type of biocarbon that can be considered a suitable absorbent to solve this challenge due to having suitable structural properties such as adjusting the structure using a specific framework and flexibility to improve properties. The aim of this paper is to give a brief overview of biochar, recyclability methods, separation mechanism, and future challenges of biocarbon materials.

Keywords: *Biochar, Oil/water separation, Biocarbon sorbent, Recyclability process, Adsorption*

بررسی انواع الکترود در فرآیند الکترواکسیداسیون تصفیه پساب‌های صنعتی

محمد باغانی[۱]، محمدحسین صراف‌زاده[۲*]

۱. دستیار آموزشی و دانشجوی مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران
۲. استاد دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تهران، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: sarrafzdh@ut.ac.ir

چکیده:

الکترواکسیداسیون، نوعی از فرآیندهای پیشرفته اکسیداسیون است که مبنای آن استفاده از اصول الکتروشیمی جهت حفاظت از محیط‌زیست می‌باشد. مشابه فرآیندهای اکسیداسیون سنتی، عوامل اکسیدکننده در اکسیداسیون الکتروشیمیایی، معمولاً شامل رادیکال‌های هیدروکسیلی و سولفاتی، هیدروژن پراکساید، کلر و ازن می‌باشد. اما روش‌های سنتی تصفیه پساب در مقایسه با فرآیند الکتروشیمیایی، توانایی کافی برای حذف آلاینده‌های سمی و خطرناک را ندارد.

عملکرد کلی واکنش الکتروشیمیایی و همچنین سرعت تولید محصولات جانبی، به‌طور زیادی وابسته به خواص الکترود مورداستفاده دارد. جنس الکترودها نقش بسیار مهمی در گزینش پذیری و بازدهی فرآیندهای الکتروشیمیایی ایفا می‌کند. آندها بر اساس جنسی که دارند باعث انجام اکسیداسیون به‌صورت جزئی و گزینش پذیر می‌شوند. استفاده از الکترودهای نیمه‌رسانا برای تجزیه آلاینده‌های آلی پساب نیز موردبحث می‌باشد. از انواع الکترودهای آندی که بیشترین استفاده در فرآیند الکترواکسیداسیون دارند؛ می‌توان به PbO_2، WO_3، SnO_2/Sb، $RuO_2/IrO_2/TiO_2$ و BDD اشاره کرد.

الکترودهای مورد استفاده در فرآیند الکترواکسیداسیون با توجه به جنس و کارکرد، به روش‌های مختلف ازجمله تجزیه حرارتی، حرارت‌دهی با لیزر، رسوب‌دهی الکتریکی ساخته می‌شوند. همچنین عملکرد آن‌ها به شرایط عملیاتی مانند غلظت، ولتاژ، مساحت آند و جنس کاتد وابسته است.

واژه‌های کلیدی: الکترواکسیداسیون،پساب صنعتی، الکترود، BDD، PbO_2، $RuO_2/IrO_2/TiO_2$

۱. مقدمه

به‌طورکلی، هر فرآیند اکسیداسیون پیشرفته آب[1] که از جریان الکتریسیته جهت افزایش بازدهی فرآیند استفاده نماید، جزء فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته الکتروشیمیایی[2] محسوب می‌شوند. اکسیداسیون الکتروشیمیایی[3]، شامل تولید در محل عوامل اکسیدکننده واکنش، همچون رادیکال‌های هیدروکسیل برای اکسیداسیون آلاینده‌های آلی می‌باشد. قید "در محل" از این حیث مهم می‌باشد که نیازی به افزودن هیچ ماده شیمیایی اضافه‌ای ندارد و اکسیدکننده‌های مورد نیاز را در محل با عبور جریان الکتریکی تولید می‌کند. در این فرآیند یک اهداکننده الکترون (کاهنده)، یک یا تعداد بیشتری الکترون را به پذیرنده الکترون (اکسنده)، انتقال می‌دهد.[1]

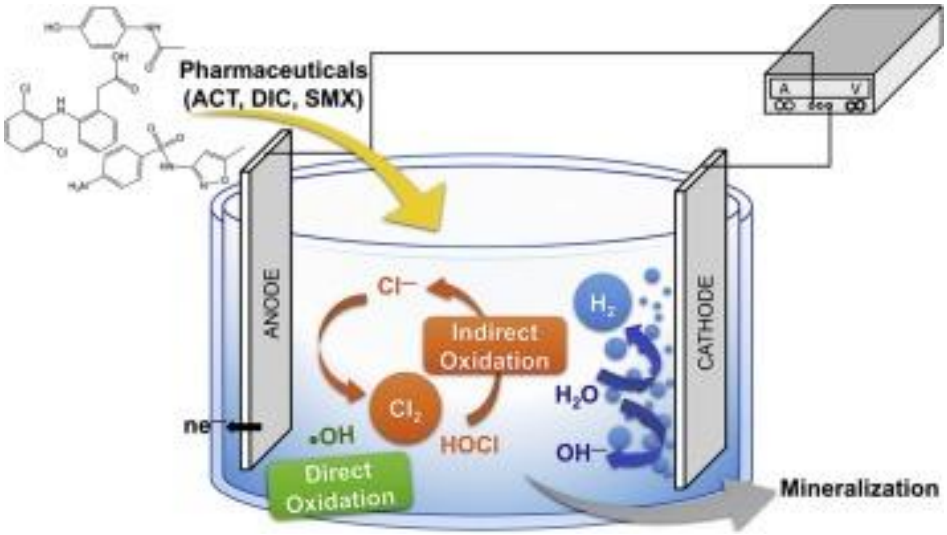
امروزه روش‌های متداول تصفیه بیولوژیکی، شامل انواع فرآیندهای هوازی و بی‌هوازی به‌عنوان روشی مؤثر برای تصفیه انواع پساب‌ها مورد استفاده قرارگرفته‌اند. بااین‌حال نتایج تحقیقات نشان داده است که این روش‌ها در تصفیه پساب‌های صنعتی با حجم بالای COD و حاوی مواد غیرقابل تخریب بیولوژیکی راندمان قابل قبولی ندارند. ازجمله این پساب‌ها می‌توان به پساب مستعمل[4] صنایع پتروشیمی اشاره کرد. این پساب با دارا بودن COD در حدود ۲۰۰۰۰ الی ۳۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر یکی از معضلات بالقوه این صنایع به شمار می‌رود.[2] به‌علاوه این جریان دارای pH بالا، ترکیبات سمی هیدروکربنی و سود سوزآور باقی‌مانده است که در صورت رهاسازی در طبیعت ضررهای جبران‌ناپذیری را به بار خواهد آورد. رویکرد مورد توجه به‌منظور حذف این آلاینده‌ها استفاده از روش الکترواکسیداسیون است. در سال‌های اخیر این روش در تصفیه فاضلاب‌هایی که دارای حجم بالای COD باشند مفید واقع شده است.[3] از سوی دیگر با به‌کارگیری امکان‌سنجی فنی-اقتصادی ارتباط میان دانش فنی و اقتصادی در توسعه فرآیند الکترواکسیداسیون به‌منظور تصفیه پساب مستعمل بررسی می‌شود که به‌واسطه آن با بررسی پارامترهای مؤثر بر قیمت تمام شده فرآیند، فرآیند بهینه شده‌ای که هم کارآمدی لازم را داشته باشد و هم به‌صرفه باشد تولید می‌شود.

۲. مکانیزم فرآیند الکترواکسیداسیون

شکل ۱ نمونه‌ای از سلول الکترواکسیداسیون را نشان می‌دهد. این سلول دارای دو الکترود رسانا به نام‌های آند و کاتد می‌باشد. آند به‌عنوان الکترودی که اکسیداسیون در آن اتفاق می‌افتد و کاتد به‌عنوان الکترودی که کاهش در آن اتفاق می‌افتد، تعریف می‌شوند. در بین این الکترودها الکترولیت قرار دارد که حاوی یون‌هایی است که می‌توانند آزادانه حرکت کنند.

آند تحت اکسیداسیون قرار می‌گیرد و کاتد کاهش می‌یابد. فلز آند اکسید می‌شود و از حالت اکسیداسیون صفر به حالت اکسیداسیون مثبت می‌رود و تبدیل به یون می‌شود. در کاتد ، یون فلز موجود در محلول یک یا چند الکترون از کاتد را می‌پذیرد و حالت اکسیداسیون یون به صفر کاهش می‌یابد. این روند یک یون فلزی تولید می‌کند که روی کاتد رسوب می‌کند.[4]

[1] AOP
[2] EAOP
[3] EO
[4] Spent Caustic



شکل ۱: مکانیزم الکترواکسیداسیون در سلول

الکترواکسیداسیون ممکن است به‌صورت مستقیم توسط رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده در سطح آند و یا به‌صورت غیرمستقیم که در آن اکسیدان‌هایی مانند کلر، اسید هیپوکلروس[1]، هیپوکلریت[2]، پراکسید هیدروژن و ازن رخ دهد. به‌طور معمول در الکترودها واکنش‌های زیر انجام می‌شوند.[5]

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \quad (۱)$$

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + H^+ + Cl^- \quad (۲)$$

$$HOCl \rightarrow H^+ + OCl^- \quad (۳)$$

$$H_2O \rightarrow OH^* + H^+ + e^- \quad (۴)$$

$$2OH^* \rightarrow H_2O_2 \quad (۵)$$

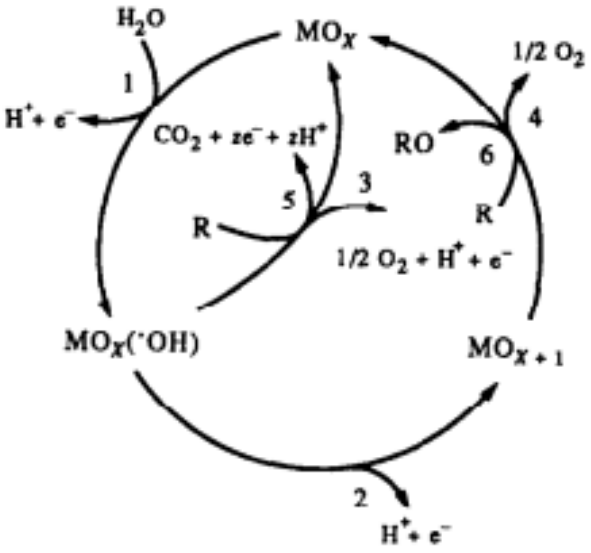
$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^- \quad (۶)$$

$$O_2 + O^* \rightarrow O_3 \quad (۷)$$

در الکترواکسیداسیون مستقیم (اکسیداسیون آندی) اکسیداسیون آلاینده‌ها در سلول الکترولیتی در سطح الکترود یا با انتقال مستقیم الکترون به آند رخ می‌دهد. همچنین، اکسیدان‌های قدرتمندی به نام گونه‌های اکسیژن فعال[3] می‌توانند از تخلیه آب در آند تشکیل شوند. اکسیداسیون آندی مزایایی مانند عدم نیاز به افزودن مواد شیمیایی به محلول تصفیه‌شده یا تولید آلودگی

1 Hypochlorous acid
2 Hypochlorite
3 ROS

ثانویه کمتر نسبت به اکسیداسیون غیرمستقیم دارد.[6] در عمل، واکنش‌های مستقیم و غیرمستقیم معمولاً هم‌زمان اتفاق می‌افتند و هرکدام یک بخش و سهمی از اکسیداسیون را بر عهده‌دارند. به‌نحوی‌که درصد آن‌ها مشخص است، اما نمی‌توان این سهم معدنی‌سازی و تجزیه آن‌ها را تفکیک کرد. به‌عبارت‌دیگر، واکنش‌های فعال و غیرفعال به‌صورت درهم‌تنیده و درون یک چرخه صورت می‌گیرند.[7]



شکل ۲: چرخه الکترواکسیداسیون

در فرآیند الکترواکسیداسیون، سرعت کلی واکنش، توسط دو عامل کنترل می‌شود. عامل اول سطح واکنشگاه اکسیداسیون و احیا می‌باشد که عموماً سطح الکترولیت‌ها را شامل می‌شود. اگر میزان جریان الکتریکی به حدی باشد که انتقال الکترون در سطح الکترودها، سریع انجام شود. دیگر عامل محدودکننده نیست. انتقال جرم، عامل دوم کنترل‌کننده می‌باشد. به این صورت که واکنش‌دهنده‌ها از توده محلول حرکت کرده و به سمت الکترود حرکت می‌کنند و پس از واکنش دوباره به سمت توده حرکت می‌کنند. بنابراین اگر سرعت واکنش در سطح الکترود زیاد باشد، انتقال جرم از توده به سطح الکترود و آز آن به توده هدایت می‌شود. حال اگر میزان جریان الکتریکی پایین باشد، انتقال الکترون در سطح الکترودها بسیار کند انجام می‌شود و در این حالت، عامل انتقال الکترون تعیین‌کننده سرعت واکنش می‌باشد. از سوی دیگر معمولاً در فرآیندهای الکتروشیمیایی میزان قابل‌توجهی از جریان در دسترس می‌باشد. به‌طوری‌که عامل انتقال الکترون از سطح الکترودها دیگر محدودکننده نیست و عامل تعیین‌کننده در این حالت، نفوذ می‌باشد.[8]

معمولاً افزایش دما، به‌خودی‌خود در اثر عبور جریان در واکنش‌های الکتروشیمیایی اتفاق می‌افتد. همانند سایر پارامترها، دما نیز دارای مقدار بهینه می‌باشد و تا جایی بالا رفتن آن بر اساس معادله آرنیوس منجر به افزایش سرعت شده و برای ما مطلوب است. پس از گذر دما از نقطه مشخصی، افزایش دما باعث ایجاد واکنش‌های نامطلوب شده و بازدهی سیستم را پایین می‌آورد.[9] در مخازن متعادل‌سازی، pH جریان پساب توسط سنسورها مورد نظارت قرار می‌گیرد و چنانچه پساب بسیار اسیدی یا قلیایی باشد، به ترتیب به آن سود سوزآور و اسیدکلریدریک اضافه می‌گردد تا pH تنظیم گردد.[10]

۳. بررسی انواع الکترودهای فرآیند الکترواکسیداسیون

۱،۳. آندهای فعال

با استفاده از اکسیژن که به‌صورت شیمیایی در داخل ساختار فلز آند، جذب شده است. الکترود آند وارد واکنش شده و اکسید می‌شود. به این حالت الکترود فعال می‌گویند. در این حالت، مولکول‌های آب در سطح آند الکترون خود را از دست می‌دهند و به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌شوند. رادیکال مذکور پس از تولید به‌صورت فیزیکی جذب سطح آند شده و با اکسیژنی که قبل وارد ساختار آند شده بود و اکسید فلزی ایجاد کرده بود، وارد واکنش شده و خود اکسید می‌شود. در انتها، فلز آند به حالت اولیه خود باز می‌گردد. به‌عبارت‌دیگر، ساختار الکترود در واکنش اکسیداسیون غیرمستقیم شرکت کرده است. بدین ترتیب که اکسیژن در ساختار آند با پیوند شیمیایی، آند فعال تشکیل داده و سپس اکسید فلزی با مولکول آلاینده واکنش اکسیداسیون دیگری ترتیب می‌دهند.[11]

$$M + H_2O \rightarrow M(OH^{\circ})_{ads} + H^+ + e^- \quad (۸)$$

$$M(OH^{\circ})_{ads} \rightarrow MO + H^+ + e^- \quad (۹)$$

$$MO + R \rightarrow M + RO \quad (۱۰)$$

$$M(OH^{\circ})_{ads} + H_2O \rightarrow O_2 + 3H^+ + 3e^- \quad (۱۱)$$

همواره در فرآیندهای اکسیداسیون آندی غیرمستقیم، واکنش موازی ناخواسته‌ای به‌صورت جانبی رخ می‌دهد که همان واکنش رادیکال هیدورکسیل با آب می‌باشد. (واکنش ۱۱) واکنش مذکور نامطلوب می‌باشد؛ زیرا منجر به مصرف رادیکال هیدرکسیل و تولید اکسیژن می‌شود. درصورتی‌که در حالت مطلوب، رادیکال هیدورکسیل می‌بایست صرف تجزیه و شکست مولکول‌های آلی آلاینده شود.

از بین آندهای فعال موجود، اکسید روتنیم جزء بیشترین استفاده برای تولید مواد آندی فعال به دلیل فعالیت الکتروکاتالیستی بسیار خوب آن است. با این حال، گزارش شده است که آن‌ها به دلیل خوردگی در حین الکترولیز در محلول‌های اسیدی در استفاده طولانی‌مدت از پایداری کمی برخوردار است. راه‌های بهبود پایداری مواد مبتنی بر RuO2 شامل افزودن جزء دوم مانند Sb_2O_4، IrO_2 یا TiO_2 است. فهرست رویکردهای اخیر برای سنتز آندهای فعال مختلف و عملکرد آن‌ها در جدول ۱ ارائه شده است.[12]

جدول ۱: خلاصه‌ای از روش ساخت و بهره‌وری آندهای فعال برای فرآیند الکترواکسیداسیون

آند	روش ساخت	آلاینده هدف	شرایط عملیاتی	درصد حذف آلاینده	مرجع
Ti/RuO_2-Sb_2O_4	تجزیه حرارتی با استفاده از مایع یونی به‌عنوان حلال پیش ساز	Reactive yellow 186 (100 mg/L)	Anode area: 2 cm^2 Cathode: platinum V: 0.1 L[NaCl]: 10 Mm j: 10 mA cm^{-2}	۱۰۰٪ ۱۲۰ دقیقه	[13]
Ti/RuO_2-TiO_2	تجزیه حرارتی با استفاده از مایع یونی به‌عنوان حلال پیش ساز	Alachlor (100 mg/L)	Anode area: 2 cm^2 Cathode: titanium V: 0.1 L [TiO_2]: 0.2 g/L j: 30 mA cm^{-2}	۶۶٫۶٪ ۱۲۰ دقیقه	[14] [15]
Ti/RuO_2-IrO_2	تجزیه حرارتی با استفاده از پلی وینیل الکل به‌عنوان حلال پیش ساز	Reactive blue 21 (50 mg/L)	Anode area: 2 cm^2 Cathode: platinum V: 0.1 L[NaCl]: 0.1 M j: 25 mA cm^{-2}	۱۰۰٪ ۳۰ دقیقه	[16]
Ti/RuO_2-IrO_2	حرارت دهی با مایکروویو	Methylene blue (50 mg/L)	Anode area: 2 cm^2 Cathode: platinum[NaCl]: 0.1 M j: 25 mA cm^{-2}	۱۰۰٪ رنگ TOC ۶۴٪ ۶۰ دقیقه	[17]
Ti/RuO_2-TiO_2	حرارت دهی با لیزر	Clopyralid (100 mg/L)	Anode area: 4 cm^2 Cathode: platinum V: 0.15 L [NaCl]: 3.0 g L^{-1} j: 30 mA cm^{-2} Light source: 9 W	TOC ۵۵٪ ۴۸۰ دقیقه	[18]
Ti/RuO_2-Sb_2O_4-TiO_2	حرارت دهی با لیزر	4–nitrophenol (50 mg/L)	Anode area: 2 cm^2 Cathode: platinum V: 0.1 L[Na2SO4]: 0.1 M [NaCl]: 0.03 M j: 60 mA cm^{-2}	۹۴٫۵٪ ۶۰ دقیقه	[19]
DSA/Pt	رسوب‌دهی الکتریکی	Tetracycline hydrochloride (0.45 mM)	Anode area: 4 cm^2 Cathode: DSA V: 0.1 L[H2SO4]: 0.1 M j: 100 mA cm^{-2}	۹۷٫۲٪ ۱۸۰ دقیقه	[20]
mZVI-RuO_2-IrO_2	تثبیت پودر بر صفحه نشانده	Ammonia (200 mg/L), Phosphate (100 mg/L)	Anode area: 8 cm^2 Cathode: graphite E: 10 V pH: 7 [zero-valent iron]: 0.1g	۱۰۰٪ فسفات ۳۰ دقیقه ۱۰۰٪ آمونیاک ۱۸۰ دقیقه	[21]

۲٫۳. آندهای غیرفعال

در این حالت مولکول‌های آب در سطح آند الکترون خود را از دست می‌دهند و به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌شوند. رادیکال مذکور به مولکول آلاینده حمله می‌کند و درنهایت آن را به کربن دی‌اکسید و بخار آب تبدیل می‌کند. بنابراین رادیکال‌های هیدروکسیل پس از آن‌که تولید شد، به‌صورت فیزیکی جذب سطح آند می‌شود. دلیل نام‌گذاری غیرفعال این است که خود الکترود آند در واکنش شرکت نمی‌کند.[22]

$$M + H_2O \rightarrow MOH^* + H^+ + e^- \quad (۱۲)$$

$$MOH^* + R \rightarrow RO + M + H^+ + e^- \quad (۱۳)$$

در این حالت، به دلیل شرکت نکردن الکترود آند در واکنش، به‌صورت اولیه باقی خواهد ماند. مولکول آلاینده نیز اکسید می‌شود.

از بین آندهای غیرفعال موجود، آندهای مبتنی بر SnO_2 و PbO_2 به دلیل عملکرد بالا و هزینه کم، مورد توجه قرارگرفته‌اند. با چنین خصوصیاتی اما دارای عمر مفید کوتاهی هستند و لایه نشانی الکترود باعث سمی شدن پساب می‌گردد. بسیاری از تلاش‌های تحقیقاتی در توسعه مواد پایدار و بسیار فعال با تغییر روش سنتز آن‌ها، مواد ناخالص یا لایه‌های میانی و حتی بسترهای جدید گزارش‌شده‌اند. جدیدترین پیشرفت‌ها در مواد و تکنیک‌های غیرفعال و عملکرد آن‌ها در پاک‌سازی آلاینده‌ها در محیط‌های آبی در جدول ۲ خلاصه‌شده است.[23]

جدول ۲: خلاصه‌ای از روش ساخت و بهره‌وری آندهای غیرفعال برای فرآیند الکترواکسیداسیون

آند	روش ساخت	آلاینده هدف	شرایط عملیاتی	درصد حذف آلاینده	مرجع
SnO_2-Sb_2	تجزیه حرارتی با استفاده از SiC به‌عنوان بستر	Acid Red G (50 mg/L)	Anode area: 15 cm^2 Cathode: copper V: 0.25 L; [Na2SO4]: 0.1 M J: 10 mA cm^{-}	۹۱,۸۱٪ ۳۶۰ دقیقه	[24]
Sb-SnO_2/$IrTaO_x$/TiO_2	تجزیه حرارتی و رسوب‌دهی الکتریکی	4-chorophenol (400 µM)	Anode area: 2 cm^2 Cathode: platinum V: 0.03 L [NaCl]: 1 M j: 5 mA cm^{-2}	۱۰۰٪ ۳۰ دقیقه	[25]
SnO_2-Sb	حرارت دهی با لیزر	Methylene blue (20 mg/L)	Anode area: 2 cm^2 Cathode: platinum V: 0.08 L [Na2SO4]: 0.1 M [NaCl]: 0.02 M j: 40 mA cm^{-2}	TOC ۵۵٪ ۴۸۰ دقیقه	[26]
SnO_2-Sb-PANI	پوشش مغناطیسی به‌وسیله Fe_2O_3	Acid Red G	Anode area: 9 cm^2 Cathode: platinum V: 0.2 L [Na2SO4]: 0.25 g L^{-1} i: 90 mA	۹۷,۱۳٪ ۱۸۰ دقیقه	[27]
Ti/SnO_2-Sb-DES	رسوب‌دهی الکتریکی	Methylene blue (100 mg/L)	Anode area: 4 cm^2 Cathode: platinum V: 0.1 L[Na2SO4]: 0.25 M j: 20 mA cm^{-2}	۸۹,۶٪ ۲۴۰ دقیقه	[28]
Ti/TiONC/ Sb-SnO_2	هیدروترمال و رسوب‌دهی الکتریکی	1,4-Dioxane (10 mg/L)	Anode area:1.4 cm^2 Cathode: stainless steel V: [Na2SO4]: 0.25 M 0.05 L E: 6V	۱۰۰٪ ۱۲۰ دقیقه	[29]
C-PbO_2	رسوب‌دهی الکتریکی	Metronidazole (200 mg/L)	Anode area: 10 cm^{-2} Cathode: platinum [Na2SO4 V: not informed]: 0.1 M J: 50 mA cm^{-2}	۱۰۰٪ ۱۰۰ دقیقه	[30]

۴. نتیجه‌گیری

الکترودهای آندی به‌طورکلی بر اساس رفتار کاتالیزوری خود به دو گروه فعال و غیرفعال طبقه‌بندی می‌شوند. آندهای فعال مانند Ti/RuO_2-IrO_2، Ti/RuO_2-TiO_2 پتانسیل پایینی برای واکنش تکامل اکسیژن[۱] دارند، که به دیگر گونه‌های آلی بسیار اکسیده شده است. آندهای غیرفعال مانند SnO_2، PbO_2 و Ti_4O_7 پتانسیل اضافی بیشتری را برای واکنش تکامل اکسیژن نشان می‌دهند، که به‌نوبه خود فعالیت‌های الکتروکاتالیستی و فتوالکتروکاتالیستی پیشرفته‌تری را به دلیل مقدار بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده در سطح آند، ارائه می‌دهد.[31]

انتخاب درست جنس الکترود در فرآیندهای الکترواکسیداسیون، بسیار مهم می‌باشد. زیرا الکترودها و مخصوص آند، وظیفه اصلی را در این واکنش‌ها بر عهده‌دارند. از این رو جنس و کیفیت ساخت آن‌ها پارامتر مهمی به شمار می‌رود. در جدول زیر خلاصه‌ای از مزایا و معایب مقایسه بین ۵ الکترود شناخته شده فرآیند مشاهده می‌شود.[32]

جدول ۳: خلاصه‌ای از مزایا و معایب الکترودهای به‌کاررفته در فرآیند الکترواکسیداسیون

الکترود	مزایا	معایب	مقایسه با دیگر الکترودها
Ti	پایداری	گران‌قیمت	بازدهی پایین‌تر در اکسیداسیون‌های آندی پساب‌های آلی
Pt	نرخ پایین تکامل اکسیژن	گران‌قیمت	
PbO_2	ارزان بازدهی مناسب نرخ بالای تکامل اکسیژن آماده‌سازی سریع	خورنده سمی آزاد شدن یون Pb^{2+}	
DSA	مناسب اکسیداسیون‌های غیرمستقیم بازدهی مناسب نرخ بالای تکامل اکسیژن	عمر مفید کوتاه، عدم پایداری الکتروشیمیایی	
BDD	نرخ بالای تکامل اکسیژن پایداری مناسب بازدهی مناسب رسانایی مناسب	بسیار گران‌قیمت	دارای فعالیت بالاتر

مراجع

[۱] OER (Oxygen Evolution Reaction)

[1]. A. Kapalka, G. Foti, C. Comninellis, Principles of the Electrochemical Mineralization of Organic Pollutants for Wastewater Treatment, in: C. Comninellis, G. Chen, (Eds.), Electrochemistry for the Environment, Springer, New York, 2010, pp. 1-23.

[2]. Shakiba Samsami, Maryam Mohamadizaniani, Mohammad-Hossein Sarrafzadeh, Eldon R. Rene, Meysam Firoozbahr, Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives, Process Safety and Environmental Protection, Volume 143, Pages 138-163, 2020

[3]. A.M. Polcaro, A. Vacca, M. Mascia, S. Palmas, R. Pompei, S. Laconi, Characterization of a stirred tank electrochemical cell for water disinfection processes, Electrochim. Acta 52 (2007) 2595-2602.

[4]. E. Guinea, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, P.-L. Cabot, C. Arias, F. Centellas, E. Brillas, Degradation of the fluoroquinolone enrofloxacin by electrochemical advanced oxidation processes based on hydrogen peroxide electrogeneration, Electrochim. Acta 55 (2010) 2101-2115.

[5]. A. Dhaouadi, L. Monser, N. Adhoum, Anodic oxidation and electro-Fenton treatment of rotenone, Electrochim. Acta 54 (2009) 4473-4480.

[۶]. تاج بخش، سعید و صراف زاده، محمدحسین،۱۳۹۵،استفاده از آب در فرآیند تولید صنعتی انسولین و نحوه تصفیه پساب خروجی از آن،کنگره علوم و مهندسی آب و پساب

[۷]. یاوری، نسیم و صراف زاده، محمدحسین و توکلی، امید،۱۳۹۳،بررسی پارامترهای مؤثر در تصفیه فوتوکاتالیستی پساب و افزایش قابلیت بازچرخانی پساب، دومین همایش ملی بازیافت آب راهبردی اصولی برای مدیریت بحران آب، تهران

[8]. Ganiyu, S.O., Oturan, N., Raffy, S., Esposito, G., van Hullebusch, E.D., Cretin, M., Oturan, M.A., 2017b. Use of sub-stoichiometric titanium oxide as a ceramic electrode in anodic oxidation and electro-fenton degradation of the beta blocker propranolol: degradation kinetics and mineralization pathway. Electrochim. Acta 242, 344e354

[9]. Santos MO, Santos GOS, Mattedi S, Griza S, Eguiluz KIB, Salazar-Banda GR: Influence of the calcination temperature and ionic liquid used during synthesis procedure on the physical and electrochemical properties of Ti/(RuO_2)0.8–(Sb_2O_4)0.2 anodes. Journal of Electroanalytical Chemistry 2018, 829:116-128.

[10]. de Mello R, Santos LH, Pupo MMS, Eguiluz KIB, Salazar-Banda GR, Motheo AJ: Alachlor removal performance of Ti/Ru0.3Ti0.7O_2 anodes prepared from ionic liquid solution. Journal of Solid State Electrochemistry 2018, 22:1571-1580.

[11]. Sun D, Hong X, Wu K, Hui K, Du Y, Hui K: Simultaneous removal of ammonia and phosphate by electro-oxidation and electrocoagulation using RuO_2–IrO_2/Ti and microscale zero-valent iron composite electrode. Water Research 2020, 169:115239.

[12]. F. Montilla, P.A. Michaud, E. Morallon, J.L. Vazquez, C. Comninellis, Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes, Electrochim. Acta 47 (2002) 3509- 3513.

[13]. J.M. Aquino, R. Rocha-Filho, L.A.M. Ruotolo, N. Bocchi, S.R. Biaggio, Electrochemical degradation of a real textile wastewater using β-PbO_2 and DSA® anodes, Chem. Eng. J. 251 (2014) 138-145.

[14]. Zhang X, Shao D, Lyu W, Tan G, Ren H: Utilizing discarded SiC heating rod to fabricate SiC/Sb-SnO2 anode for electrochemical oxidation of wastewater. Chemical Engineering Journal 2019, 361:862-873.

[15]. Bezerra CWA, Santos GOS, Pupo MMS, Gomes MA, Silva RS, Eguiluz KIB, SalazarBanda GR: Novel eco-friendly method to prepare Ti/RuO_2–IrO_2 anodes by using polyvinyl alcohol as the solvent. Journal of Electroanalytical Chemistry 2020:113822.

[16]. Reza Sarkhanpour , Omid Tavakoli , Mohammad Hossein Sarrafzadeh & Hamid Reza Kariminia (2013) The comparision of Coprinus cinereus peroxidase enzyme and TiO_2 catalyst for phenol

removal, Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 48:3, 300-307

[17]. Gonzaga IM, Dória AR, Vasconcelos VM, Souza FM, dos Santos MC, Hammer P, Rodrigo MA, Eguiluz KI, Salazar-Banda GR: Microwave synthesis of Ti/(RuO_2)0.5(IrO_2)0.5 anodes: Improved electrochemical properties and stability. Journal of Electroanalytical Chemistry 2020:114460.

[18]. Santos GOS, Gonzaga IMD, Dória AR, Moratalla A, da Silva RS, Eguiluz KIB, SalazarBanda GR, Saez C, Rodrigo MA: Testing and Scaling-up of a novel Ti/Ru0.7Ti0.3O_2 mesh anode in a microfluidic flow-through reactor. Chemical Engineering Journal 2020:125568.

[19]. Santos JPT, Tonholo J, de Andrade AR, Del Colle V, e Silva CLP: The electrooxidation of tetracycline hydrochloride in commercial DSA® modified by electrodeposited platinum. Environmental Science Pollution Research 2020:1-15.

[20]. Dória AR, Santos GOS, Pelegrinelli MM, Silva DC, de Matos DB, Cavalcanti EB, Silva RS, Salazar-Banda GR, Eguiluz KIB: Improved 4-nitrophenol removal at Ti/RuO_2– Sb_2O_4–TiO_2 laser-made anodes. Environmental Science Pollution Research 2020:1-13.

[21]. Sun D, Hong X, Wu K, Hui K, Du Y, Hui K: Simultaneous removal of ammonia and phosphate by electro-oxidation and electrocoagulation using RuO_2–IrO_2/Ti and microscale zero-valent iron composite electrode. Water Research 2020, 169:115239.

[22]. Sun Y, Cheng S, Mao Z, Lin Z, Ren X, Yu Z: High electrochemical activity of a Ti/SnO_2–Sb electrode electrodeposited using deep eutectic solvent. Chemosphere 2020, 239:124715.

[23]. Mameda N, Park H, Shah SSA, Lee K, Li C-W, Naddeo V, Choo K-H: Highly robust and efficient Ti-based Sb-SnO_2 anode with a mixed carbon and nitrogen interlayer for electrochemical 1, 4-dioxane removal from water. Chemical Engineering Journal 2020:124794.

[24]. F. Montilla, P.A. Michaud, E. Morallon, J.L. Vazquez, C. Comninellis, Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes, Electrochim. Acta 47 (2002) 3509- 3513.

[25]. J.M. Aquino, R. Rocha-Filho, L.A.M. Ruotolo, N. Bocchi, S.R. Biaggio, Electrochemical degradation of a real textile wastewater using β-PbO_2 and DSA® anodes, Chem. Eng. J. 251 (2014) 138-145.

[26]. Zhang X, Shao D, Lyu W, Tan G, Ren H: Utilizing discarded SiC heating rod to fabricate SiC/Sb-SnO_2 anode for electrochemical oxidation of wastewater. Chemical Engineering Journal 2019, 361:862-873.

[27]. Lee Y, Park Y: Ultrathin multilayer Sb-SnO_2/IrTaOx/TiO_2 nanotube arrays as anodes for the selective oxidation of chloride ions. Journal of Alloys and Compounds 2020:155622.

[28]. [28] Santos GOS, Vasconcelos VM, da Silva RS, Rodrigo MA, Eguiluz KIB, Salazar-Banda GR: New laser-based method for the synthesis of stable and active Ti/SnO_2–Sb anodes. Electrochimica Acta 2020, 332:135478.

[29]. Shao D, Lyu W, Cui J, Zhang X, Zhang Y, Tan G, Yan W: Polyaniline nanoparticles magnetically coated Ti/Sb–SnO_2 electrode as a flexible and efficient electrocatalyst for boosted electrooxidation of biorefractory wastewater. Chemosphere 2020, 241:125103.

[30]. Wang X, Xie Y, Yang G, Hao J, Ma J, Ning P: Enhancement of the electrocatalytic oxidation of antibiotic wastewater over the conductive black carbon-PbO_2 electrode prepared using novel green approach. Frontiers of Environmental Science & Engineering 2020, 14:22.

[31]. Shao D, Zhang X, Lyu W, Zhang Y, Tan G, Xu H, Yan W: Magnetic assembled anode combining PbO_2 and Sb-SnO_2 organically as an effective and sustainable electrocatalyst for wastewater treatment with adjustable attribution and construction. ACS Applied Materials & Interfaces 2018, 10:44385-44395.

[32]. Marco Panizza, Enric Brillas, Christos Comninellis, 2008, Application of Boron-Doped Diamond Electrodes for Wastewater Treatment, J. Environ. Eng. Manage., 18(3), p. 139-153

Investigating the Types of Electrodes in the Electrooxidation Process of Industrial Wastewater Treatment

Mohammad Baghani[1], Mohammad Hossein Sarrafzadeh[2*]

1. Teaching Assistant & Chemical Engineering Student, University of Tehran, Tehran, Iran
2. Professor & Chairholder of UNESCO Chair on Water Reuse, University of Tehran, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: sarrafzdh@ut.ac.ir

ABSTRACT:

Electro-oxidation is a type of advanced oxidation process, which is based on the use of electrochemical principles to protect the environment. Similar to traditional oxidation processes, oxidizing agents in electrochemical oxidation usually include hydroxyl and sulfate radicals, hydrogen peroxide, chlorine, and ozone. But traditional wastewater treatment methods, compared to the electrochemical process, do not have enough ability to remove toxic and dangerous pollutants.

The overall performance of the electrochemical reaction, as well as the rate of production of side products, is highly dependent on the properties of the electrode used. The type of electrodes plays a very important role in the selectivity and efficiency of electrochemical processes. Based on their gender, anodes cause partial and selective oxidation. The use of semiconductor electrodes for the decomposition of organic pollutants in wastewater is also discussed. Among the types of anode electrodes that are most used in the electrooxidation process; We can mention PbO_2, WO_3, SnO_2/Sb, $RuO_2/IrO_2/TiO_2$ and BDD.

The electrodes used in the electrooxidation process are made in different ways, including thermal decomposition, laser heating, and electrical deposition, according to the material and function. Also, their performance depends on operating conditions such as concentration, voltage, anode area and cathode material.

Keywords: *Electrooxidation, Industrial waste, Electrode, BDD, PbO_2, $RuO_2/IrO_2/TiO_2$*

مروری بر جنبه‌های مربوط به ترسیب دی‌اکسید کربن به همراه ازدیاد برداشت نفت و گاز

مصیب کمری، سعید جمشیدی*، محسن مسیحی، حسن ماهانی

دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: JAMSHIDI@SHARIF.EDU

چکیده:

با توجه به افزایش میزان انتشار گاز دی‌اکسید کربن و تأثیرات مخرب آن بر محیط‌زیست، پیدا کردن راه‌حلی برای کاهش انتشار و جمع‌آوری این گاز ضروری به نظر می‌رسد؛ از طرفی، با توجه به منبع تولید گازهای گلخانه‌ای (به‌خصوص دی‌اکسیدکربن)، در حال حاضر کاهش تولید این گاز چندان مؤثر و امکان‌پذیر نمی‌باشد؛ لذا یکی از راه‌های کاهش تأثیرات مخرب دی‌اکسید کربن، کاهش انتشار این گاز به جو با استفاده از ذخیره‌سازی (دفع، نگهداری، ترسیب) زیرزمینی دی‌اکسید کربن تولید شده از منابع انتشار می‌باشد. ساختارهای زمین‌شناسی می‌توانند، گزینه مناسبی برای ذخیره این گاز باشند.

از سوی دیگر، یکی از شیوه‌های مهم ازدیاد برداشت نفت، تزریق گاز دی‌اکسید کربن است که می‌تواند باهدف ترسیب این گاز نیز (چنانچه اشاره شد)، باشد. لذا ترکیب و اتصال این دو رویکرد، نتایج مضاعف و بهینه‌ای را به همراه خواهد داشت که البته همراه با ملاحظات و جنبه‌های فنی خاص خود خواهد بود که موضوع این مقاله تحلیلی است.

واژه‌های کلیدی: ترسیب (ذخیره‌سازی) دی‌اکسید کربن، ازدیاد برداشت، مکانیزم، همرفتی، پخش شوندگی، انتشار، نشت، ناهمگنی

۱. مقدمه

تزریق دی‌اکسید کربن می‌تواند، تولید گاز و نفت طبیعی را شتاب بخشیده و بازیافت نهائی از مخزن را نیز بالا ببرد. تحت شرایط افت فشار طبیعی، زمانی که گاز تولید می‌شود، فشار تا جایی که به فشار ترک مخزن برسد، کاهش می‌یابد که در این شرایط، تولید گاز بسیار کاهش یافته و از نظر اقتصادی دیگر تولید از مخزن مقرون به صرفه نمی‌باشد. با تزریق دی‌اکسید کربن در مراحل مختلف افت فشار مخزن می‌توان، با افزایش و یا تثبیت فشار مخزن تولید گاز را در حد قابل‌قبول حفظ کرد [۱].

برای بالا بودن میزان دی‌اکسید کربن قابل ذخیره در مخازن هیدروکربوری در پروسه افزایش برداشت نفت، ضوابط زیر الزامی هستند:

- عمق مخزن بالای ۶۰۰ متر باشد.
- در تزریق غیر امتزاجی، بایستی سیال تزریقی برای API نفت بین ۱۲-۲۵ درجه جوابگو باشد.
- یک تزریق امتزاجی مناسب برای نفت سبک با ویسکوزیته پایین صورت می‌گیرد (API بین ۲۵-۴۸ درجه است).
- کمترین فشار امتزاجی[1] برای دی‌اکسید بین ۱۰-۱۵ مگا پاسکال است. لذا فشار سازند بایستی فرای این مقدار باشد[۵].

یک جنبه مهم که روی ازدیاد برداشت گاز با دی‌اکسید کربن تأثیر زیادی دارد، میزان مخلوط شدن دی‌اکسید کربن و گاز طبیعی در محیط متخلخل است. ترکیب گازها در اثر فرآیندهای همرفتی[2]، پخش‌شدگی[3] و انتشار مولکولی[4] است و به ویژگی‌های مخزن گاز طبیعی و گاز تزریق شده بستگی دارد [۲و۳].

۲. خواص دی‌اکسید کربن مناسب برای ازدیاد برداشت

بسیاری از محققین، خواص جذبی دی‌اکسید کربن روی سطوح را در مورد زغال‌سنگ‌های مختلف بررسی کرده‌اند. آوری (Every) و همکارانش (۱۹۷۲) آزمایشاتی در مورد جابجایی متان از سطح زغال‌سنگ با استفاده هوا، هلیوم و دی‌اکسید کربن انجام دادند. داده‌های آنان نشان داد که دی‌اکسید کربن حدود ۹۰ درصد متان را در شرایط آزمایشگاه جابجا می‌کند. طبق این نتایج، گاز دی‌اکسید کربن سه برابر نسبت به هوا و پنج برابر نسبت به هلیوم در جابجا کردن متان از روی زغال‌سنگ مؤثرتر است. علاوه بر این مشاهده شد که دو برابر کردن فشار و یا دبی تزریق، در میزان نهائی متان جابجا شده تأثیری ندارد.

۳. سایر ویژگی‌های دی‌اکسید کربن عبارت‌اند از:

- جابجایی گاز طبیعی با دی‌اکسید کربن در هر فشاری، امتزاجی است.
- نسبت تحرک پذیری برای سیستم دی‌اکسید کربن و متان، همواره در محدوده مناسب (کمتر از ۰/۵) است.
- چگالی دی‌اکسید کربن حداقل ۶-۲ برابر گاز طبیعی است، بنابراین جابجایی گرانشی نیز به‌عنوان مکانیزم رانش می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد.
- حلالیت دی‌اکسید کربن در آب همزاد (در مقایسه با حلالیت متان)، باعث یکسان و همگن شدن فرآیند جابجایی می‌شود و تولید زودهنگام گاز دی‌اکسید کربن را به تأخیر می‌اندازد [۴و۶].

[1] Minimum Miscible Pressure (MMP)
[2] Convection
[3] Dispersion
[4] Diffusion

لذا چنانچه دی‌اکسید کربن به درون رگه‌های زغالی تزریق شود، قادر است متان طبیعی درون زغال را جابه‌جا کند و به‌موجب آن، برداشت متان بستر زغالی را افزایش دهد، یا به‌اصطلاح سبب افزایش برداشت متان رگه‌های زغالی گردد.

برداشت متان از رگه‌های زغالی با انرژی طبیعی خود زغال، حدود ۵۰ درصد و در صورت تزریق دی‌اکسید کربن جهت ازدیاد برداشت متان رگه زغالی، تا ۹۰ درصد می‌رسد. اغلب چاه‌های تولید متان از رگه‌های زغالی کمتر از ۱۰۰۰ متر عمق دارند؛ لذا درصورتی‌که تراوایی زغال مناسب باشد، می‌توان متان را استخراج نمود [۷].

محققین اعلام داشته‌اند، چنانچه از رگه زغالی به هیچ وجه تولید صورت نگیرد و پدیده افت فشاری رگه رخ نداده باشد، شانس ماندگاری دی‌اکسید کربن برای بلندمدت، بیشتر خواهد بود.

پروژه پایلوتی آلیسون در شمال نیومکزیکو (شروع تولید: ۱۹۸۹)، جهت افزایش برداشت متان از رگه‌های زغالی به کمک تزریق دی‌اکسید کربن از سال ۱۹۹۵ راه‌اندازی گردید و ضریب بازیافت تا ۹۵ درصد رسید. برای برداشت یک واحد متان، از ۳ واحد تزریق دی‌اکسید کربن استفاده کردند [۸].

۴. جابجایی همرفتی در مخزن

جابجایی همرفتی در اثر عوامل زیر به وجود می‌آید:

- گرانش
- موئینگی
- گرانروی

این سه پدیده می‌توانند، به مخلوط شدن دو گاز در محیط موردنظر کمک کنند. تأثیر گرانش در اثر اختلاف چگالی میان دو گاز است. این اختلاف در چگالی میان دو گاز باعث جابجایی و حرکت عمودی آن‌ها شده و می‌تواند باعث ترکیب شدن آن‌ها گردد. پدیده موئینگی، دلیل اصلی ترکیب شدن گازها با جابجایی همرفتی است (کتز و لی ۱۹۹۱). به‌عنوان‌مثال، وقتی‌که مخزن گاز با شرایط فشار ترک مخزن به‌عنوان محلی برای ذخیره دی‌اکسید کربن در نظرگرفته می‌شود، بیشتر گاز باقیمانده در مخزن در تخلخل‌هایی که یک سر آن‌ها مسدود است، به دام می‌افتند؛ پس از اینکه تزریق دی‌اکسید کربن آغاز شد، درصد گاز درون مخزن افزایش می‌یابد و گاز اصلی شروع به حرکت درون تخلخل کرده و با گاز تزریقی ترکیب می‌شود [۹و۱۰].

تأثیر گرانروی سیال نیز شناخته شده‌ترین اثر در ارتباط با مخلوط شدن گازها به‌صورت همرفتی است. نسبت تحرک پذیری[1] به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$M = \frac{(k/\mu)_{displacing}}{(k/\mu)_{displaced}} \qquad (۱)$$

که در آن، k تراوائی (میلی دارسی) و μ گرانروی (CP) می‌باشد.

همان‌گونه که در عملیات ازدیاد برداشت نفت دیده شده است، نسبت تحرک پذیری نامناسب ($M > 1$) منجر به بازدهی جاروب شدن سیال[2] پائین در اثر پدیده انگشتی شدن[3] سیال تزریقی در سیال مورد نظر درجای سازند می‌شود. در مورد ازدیاد برداشت گاز، این امر منجر به مخلوط شدن گازها باهم می‌گردد. هم‌چگالی و هم گرانروی، روی پایداری تأثیر مشخصی دارند.

[1] Mobility ratio
[2] Sweep efficiency
[3] Fingering

به‌طور مثال، اگر دی‌اکسید کربن گاز متان را به سمت بالا جابجا کند، نیروی شناوری باعث کاهش انگشتی شدن گاز و جایگزینی مناسب می‌شود [۱۱].

۵. جابجایی با مکانیزم‌های پخش شوندگی[1] و انتشار مولکولی[2]

انتشار مولکولی پدیده‌ای فیزیکی است که مربوط به آشفتگی‌های مولکولی می‌باشد. جابجایی‌های برونین[3] باعث جابجایی ذرات در تمام مسیرها می‌شود. این حرکت منجر به جابجایی ذرات از مکان‌های با غلظت بالاتر، به مکان‌هایی با غلظت پایین‌تر خواهد شد. انتشار مولکولی پدیده‌ای همگون است و بدون نیاز به جابجای سیال انجام می‌شود. در محیط متخلخل انتشار مولکولی محدود است و مقدار آن، بستگی به عواملی مانند: نوع سازند مخزن، تخلخل و غلظت گاز دارد.

پدیده پراکندگی جنبشی نوعی از مخلوط شدن است که در اثر سرعت‌های مختلف گاز در محیط متخلخل و ناهمگونی‌های موجود در این محیط، در مقیاس‌های مختلف روی می‌دهد. در مقیاس یک حفره در محیط متخلخل، سرعت سهمی‌گون منجر به انتقال سریع گاز در مرکز حفره می‌شود که باعث مخلوط شدن و پراکندگی سیال در هر کناره سیال در حال حرکت خواهد شد [۱۲].

در بین حفره‌های محیط متخلخل در اثر اختلاف و متفاوت بودن مسیرهای موجود، سرعت سیال به‌صورت ناهمگون است؛ این مسیرهای متفاوت باعث ایجاد یک پراکندگی در جهت عمود بر مسیر جریان می‌شوند. در مقیاس مخزن، هرگونه ناهمگونی نیز باعث تغییر سرعت‌ها می‌شود که نتیجه آن، ترکیب شدن گازها باهم می‌باشد [۱۳].

۶. تأثیر ناهمگنی[4]

ابتدا ذکر این نکته که برای برداشت نفت بیشتر در این پروسه بهتر است:

- لایه کم ضخامت باشد (معمولاً زیر ۲۰ متر توصیه می‌گردد).
- لایه‌ها همگن[5] باشند.
- لایه‌ها شیب‌دار یا زاویه‌دار[6] باشند.
- تراوایی عمودی پایین باشد.

در مخازن افقی بهتر است، نیروی رانش سیال از سوی سفره‌های آبده[7] و کلاهک گازی[8] حضور نداشته باشد و شبکه شکاف‌ها بسیار کم باشند. تراوایی و ضخامت لایه‌ها نقش کلیدی در افزایش برداشت نفت ندارند [۱۴].

همگنی لایه‌ها سبب برقراری ارتباط خوب بین خلل و فرج می‌شود که باعث پایداری بیشتر جبهه‌ای سیالات رانده شده به‌سوی چاه‌های تولیدی است. در این صورت، مقدار نفت جابه‌جا شده مطلوب خواهد بود و زمان احساس سیال تزریقی در چاه‌های تولیدی (زمان شکست تزریق[9]) به تعویق می‌افتد. اما ناهمگنی لایه مزیت دیگری دارند ازجمله آنکه، ناهمگنی لایه‌ها

[1] Dispersion
[2] Diffusion
[3] brownian movement
[4] Heterogeneity
[5] Homogeneous
[6] High Reservoir Angle
[7] Aquifer
[8] Gas Cap
[9] Breakthrough Time

ظرفیت ذخیره‌سازی را افزایش می‌دهد. به‌طوری‌که رشد صعودی حرکت دی‌اکسید کربن بسیار کند می‌گردد و جبهه‌ها به‌صورت ناخواسته و اجباری، حرکت عرضی پیدا می‌کنند [۱۵].

مخازن گازی به کمک نیروی طبیعی خود قادر به تولید تا ۹۵ درصدی گاز درجا هستند. تزریق دی‌اکسید کربن در مخازن تهی شده گازی به‌منظور جداسازی، سبب ازدیاد برداشت گاز[1] نیز می‌گردد. در همین راستا افزایش برداشت گاز با فشار افزونی مجدد[2] خلل و فرج همراه می‌گردد. محققان بیان می‌کنند درصورتی‌که ناهمگنی مخازن گازی بالا باشد، تزریق دی‌اکسید کربن در پایان عمر مخزن می‌تواند، منجر به افول درجه بازیافت گاز شود [۵].

ناهمگنی تراوائی در مخزن، منجر به مسیرهای مختلف جریان در تزریق دی‌اکسید کربن می‌شود که این امر به نفع تزریق پذیری دی‌اکسید کربن و ذخیره‌سازی آن است زیرا حجم بالاتری از گاز از نقاط با تراوایی بیشتر به درون مخزن وارد می‌شود، ولی درصورتی‌که هدف ازدیاد برداشت گاز نیز باشد، ممکن است این امر باعث نمایان شدن[3] زودهنگام دی‌اکسید کربن در چاه‌های تولیدی شود و اثرات منفی بر بازیافت نهائی گاز داشته باشد. علاوه بر آن، جریان در محل‌های با تراوایی بیشتر باعث ایجاد لایه‌های گاز با غلظت‌های متفاوت می‌شود که باعث تشدید پدیده انتقال و پراکندگی مولکولی می‌شود. تزریق دی‌اکسید کربن در فاصله بسیار زیاد از محل چاه‌های تولیدی گاز می‌تواند تا حدی این مشکل را رفع کند [۱۶].

۷. اثر ناخالصی دی‌اکسید کربن برافزایش برداشت نفت و گاز

سیستم‌های جمع‌آوری دی‌اکسید کربن قادر به جذب خلوص ۹۵-۸۵ درصدی دی‌اکسید کربن هستند. همواره دی‌اکسید کربن با ناخالصی‌هایی نظیر گاز متان، نیتروژن، هیدروژن سولفید (H_2S)، بخار آب، دی‌اکسید نیتروژن (NO_2) و انیدریت سولفورو (SO_2) از واحدهای جمع‌آوری جذب می‌گردند. ناخالصی‌های همراه دی‌اکسید کربن، بر فرایند مهندسی تمام مراحل جمع‌آوری و ذخیره‌سازی (جذب، انتقال و ذخیره‌سازی) اثر می‌گذارد. همچنین، ناخالصی‌های دی‌اکسید کربن بر مکانیسم‌های به دام اندازی و ظرفیت ذخیره‌سازی اثر می‌گذارند.

ناخالصی‌ها باعث کاهش ظرفیت ذخیره‌سازی دی‌اکسید کربن می‌شوند، چرا که فضایی که می‌بایست توسط دی‌اکسید کربن اشباع می‌گشت، توسط دیگر گازهای همراه اشغال می‌گردد. در فرایند ازدیاد برداشت، مسئله تعاریف گوناگونی پیدا خواهد کرد؛ حضور گاز هیدروژن سولفید و یا انیدریت سولفورو سبب افزایش درجه بازیافت نفت در مکانیسم ذخیره‌سازی به همراه ازدیاد برداشت می‌گردد. اما، گاز نیتروژن و دی‌اکسید نیتروژن سبب کاهش بازیافت نفت در همین مکانیسم می‌شود [۱۷ و ۱۱].

کمیت‌های پتروفیزیکی که متأثر از فرایند ذخیره‌سازی دست‌خوش تغییر می‌گردند، شامل تراوایی و تخلخل بوده و در همین زمینه، شوری آب سازند و دمای محیط متخلخل نیز در شدت اثرپذیری دو کمیت ذکر شده، دخیل می‌باشند [۱۸ و ۱۹].

۸. جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

یکی از راه‌های کاهش تأثیرات مخرب دی‌اکسید کربن، کاهش انتشار این گاز به جو با استفاده از ذخیره‌سازی دی‌اکسید کربن تولید شده از منابع انتشار این گاز می‌باشد. ساختارهای زمین‌شناسی می‌توانند گزینه مناسبی برای ذخیره این گاز باشند.

[1] Enhanced Gas Recovery (EGR)
[2] Repressurizing
[3] breakthrough

از سوی دیگر، یکی از شیوه‌های مهم ازدیاد برداشت نفت و گاز، تزریق گاز دی‌اکسید کربن است که می‌تواند باهدف ترسیب این گاز نیز (چنانچه اشاره شد)، باشد. لذا ترکیب و اتصال این دو رویکرد، نتایج مضاعف و بهینه‌ای را به همراه خواهد داشت که البته همراه با ملاحظات و جنبه‌های فنی خاص خود خواهد بود که مورد بررسی قرار گرفت.

تعداد زیادی از مخازن نفت و گاز در مناطق مختلف دنیا تخلیه شده هستند که از برخی از آن‌ها را می‌توان جهت ذخیره کردن CO_2 استفاده نمود. تزریق کربن دی‌اکسید در مخازن نفت و گاز تهی شده زمانی قابل‌قبول و مناسب است که از جداسازی CO_2 در عملیات بهره‌برداری از نفت و گاز حجم زیادی کربن دی‌اکسید حاصل شود.

اما در بحث ازدیاد برداشت نفت از مخازن تولیدی، تزریق دی‌اکسید کربن به‌عنوان یکی از مناسب‌ترین گزینه‌ها در نظر گرفته می‌شود زیرا می‌تواند ویسکوزیته نفت را کاهش دهد و همچنین، در مقایسه با گاز طبیعی مایع، ارزان‌تر است؛ لذا بر اساس آنچه گفته شد، الزامات اصلی استقرار پروژه‌های CO_2-EOR عبارت‌اند از:

(۱) خصوصیات حساس محل ذخیره‌سازی با جمع‌آوری اطلاعات کلیدی در مورد یکپارچگی پوش‌سنگ و چاه‌های متروکه، به‌منظور تعیین نواحی با خطر و ریسک نشت

(۲) اندازه‌گیری‌های انتشارات مؤلفه‌ها و برش‌های فرار و خروجی‌های تأسیسات پردازش سطحی

(۳) افزایش نظارت‌های میدانی جهت شناسایی و یا تخمین میزان نشت از سایت‌ها برای ارزیابی اینکه آیا رفتار مخزن آن‌طور که پیش‌بینی شده، هست یا خیر!

(۴) اصلاحات در فرایندهای رهاسازی (متروکه کردن) مانند حذف یا مقاوم‌سازی هر یک از اجزای چاه، برای اطمینان از اینکه آیا اجزا می‌توانند اثرات خوردگی بعدی را تحمل کنند.

نوع و سطح ناخالصی‌ها نیز در جریان سیالاتCO_2 یکی از عوامل مهمی است که باید قبل از پروژه CO_2-EOR به‌طور کامل مشخص شود. ناخالصی‌های موجود در جریان CO_2 به منابع نقطه‌ای و فناوری‌های جذب مربوط به آن بستگی دارد.

مراجع

[1]. Li, Hugh Z., et al. "A national estimate of US underground natural gas storage incident emissions." Environmental Research Letters 17.8 (2022): 084013.

[2]. Aminu, Mohammed D., et al. "A review of developments in carbon dioxide storage." Applied Energy 208 (2017): 1389-1419.

[3]. Molíková, Anna, et al. "Underground gas storage as a promising natural methane bioreactor and reservoir?." Journal of Energy Storage (2021): 103631.

[4]. Rudd N. and Pandey G.N.:“Threshold Pressure Profiling by Continuous Injection,” SPE 4597, paper presented at the Technical Conference and Exhibition, 30 September-3 October, Las Vegas, Nevada, 1973.

[5]. Atoyebi, T. (2010, July). The preferred natural gas conservation option: Underground storage of natural gas. In Nigeria Annual International Conference and Exhibition.

[6]. MacDowell N, Florin N, Buchard A, Hallett J, Galindo A, Jackson G, et al. An overview of CO_2 capture technologies. Energy Environ Sci 2010;3:1645–69. http://dx.doi.org/10.1039/c004106h.

[7]. Jimenez Gomez J. A.: "Geomechanical Performance Assessment of CO_2 - EOR Geological Storage Projects," PhD thesis, University of Alberta, fall, 2006.

[8]. Gupta A.K .: "A Understanding the Plume Dynamics and Risk Associated with CO_2 Injection in Deep Saline Aquifer s," MSc thesis, The University of Texas at Austin, May 2011.

[9]. Li Z., Dong M., Li S. and Huang S.: "CO_2 Sequestration in Depleted Oil and Gas Reservoirs – Caprock Characterization and Storage Capacity," Energy Conversion and Management, 47, 1372–1382, 2006.

[10]. Fernandez Badessich, Matias, et al. "Integrated reservoir characterization for the redevelopment of a highly complex field." SPE Europec/EAGE Annual Conference. OnePetro, 2005.

[11]. Porter RTJ, Fairweather M, Pourkashanian M, Woolley RM. The range and level of impurities in CO_2 streams from different carbon capture sources. Int J Greenh Gas Control 2015; 36:161–74. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.02.016.

[12]. Wdowin M, Tarkowski R, Manecki M. Petrographic-mineralogical and textural changes in reservoir and sealing rocks (Zaosie anticline) as a result of a long-term experiment in CO_2-brine-rock interactions. Gospod Surowcami Miner – Miner Resour Manage 2013; 29:137. http://dx.doi.org/10.2478/gospo-2013-0044.

[13]. Gislason SR, Broecker WS, Gunnlaugsson E, Snæbjörnsdóttir S, Mesfin KG, Alfredsson HA, et al. Rapid solubility and mineral storage of CO_2 in basalt. Energy Proc 2014; 63:4561–74. http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.489.

[14]. Lake, Larry W., Mohammad Lotfollahi, and Steven L. Bryant. " CO_2 enhanced oil recovery experience and its messages for CO_2 storage." Science of Carbon Storage in Deep Saline Formations. Elsevier, 2019. 15-31.

[15]. White D. Monitoring CO_2 storage during EOR at the weyburn-midale field. Lead Edge 2009; 28:838–42. http://dx.doi.org/10.1190/1.3167786.

[16]. Gunter WD, Bachu S, Benson S. The role of hydrogeological and geochemical trapping in sedimentary basins for secure geological storage of carbon dioxide. Geol Soc London, Spec Publ 2004; 233:129–45. http://dx.doi.org/10.1144/GSL.SP. 2004.233.01.09.

[17]. Wang Z, Wang J, Lan C, He I, Ko V, Ryan D, et al. A study on the impact of SO_2 on CO_2 injectivity for CO_2 storage in a Canadian saline aquifer. Appl Energy 2016; 184:329–36. http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.09.067.

[18]. Shanley K.W., Cluff R.M. and Robinson J.W.: "Factors Controlling Prolific GasProductionFrom Low-Permeability Sandstone Reservoirs: Implications for Resource Assessment, Prospect Development and Risk Analysis,: AAPG Bulletin, (August 2004) volume 88, 1083 – 1121.

[19]. Wilson M, Monea M, editors. IEA GHG Weyburn CO_2 monitoring & storage operation summary report 2000–2004. In: Proceedings of 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies; 2004 Sep 5–9; Vancouver, BC, Canada. Regina: PTRC Internet Homepage; 2004.

Some Aspects Review of CO_2 Sequestration with Enhanced Oil and Gas Recovery (Coupled CCS-EOR/EGR)

Mosayyeb Kamari, Saeid Jamshidi*, Mohsen Masihi, Hassan Mahani

Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: jamshidi@sharif.edu

ABSTRACT:

Considering the increase in carbon dioxide emissions and its harmful effects on the environment, it seems necessary to find a solution to reduce the emissions of this gas. On the other hand, according to the source of greenhouse gas production (especially carbon dioxide), currently it is not possible to reduce the production of this gas; therefore, one of the ways to reduce the harmful effects of carbon dioxide is to reduce the emission of this gas into the atmosphere by using underground storage (precipitation) of carbon dioxide produced from the sources of emission of this gas. Geological structures can be a suitable option for storing this gas.

On the other hand, one of the important methods of increasing oil extraction is the injection of carbon dioxide gas, which can also be aimed at sequestering this gas (as mentioned). Therefore, the combination and connection of these two approaches will bring double and optimal results, which, of course, will come with its own considerations and technical aspects and which is the subject of this analytical research.

Keywords: *CO_2 Sequestration, Enhanced Oil Recovery (EOR), Mechanism, Convection, Dispersion, Diffusion, Leakage, Heterogeneity*

تعیین سینتیک واکنش تولید دی‌متیل‌اتر

مسلم ابروفراخ[۱]، مرتضی زیودار[۲*]

۱. دانشجوی دکتری گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۲. استاد گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : mzivdar@eng.usb.ac.ir

چکیده:

دی‌متیل‌اتر (DME) یکی از جایگزین‌های اصلی سوخت‌های فسیلی مانند دیزل است. با توجه به اینکه دی‌متیل‌اتر آلودگی خیلی کمتری نسبت به سوخت‌های فسیلی ایجاد می‌کند مطالعه و بررسی فرآیند تولید آن حائز اهمیت است. در این مطالعه، هدف تعیین سینتیک واکنش تولید دی‌متیل اتر به فرم توانی می‌باشد. اطلاعات محدودی در مراجع نسبت به سینتیک واکنش به فرم توانی وجود دارد. این فرم به‌راحتی قابلیت استفاده در نرم‌افزارهای شبیه‌سازی را دارد. در این مطالعه سینتیک واکنش به فرم توانی با بهینه‌سازی به کمک نرم‌افزارهای اسپن پلاس و فورترن با خطای نسبی ۲/۳ درصد تعیین گردید. همچنین خطای کل شبیه‌سازی در محیط پایا ۲/۵ درصد نسبی بوده است.

واژه‌های کلیدی: دی‌متیل‌اتر، سینتیک، شبیه‌سازی، فرم توانی

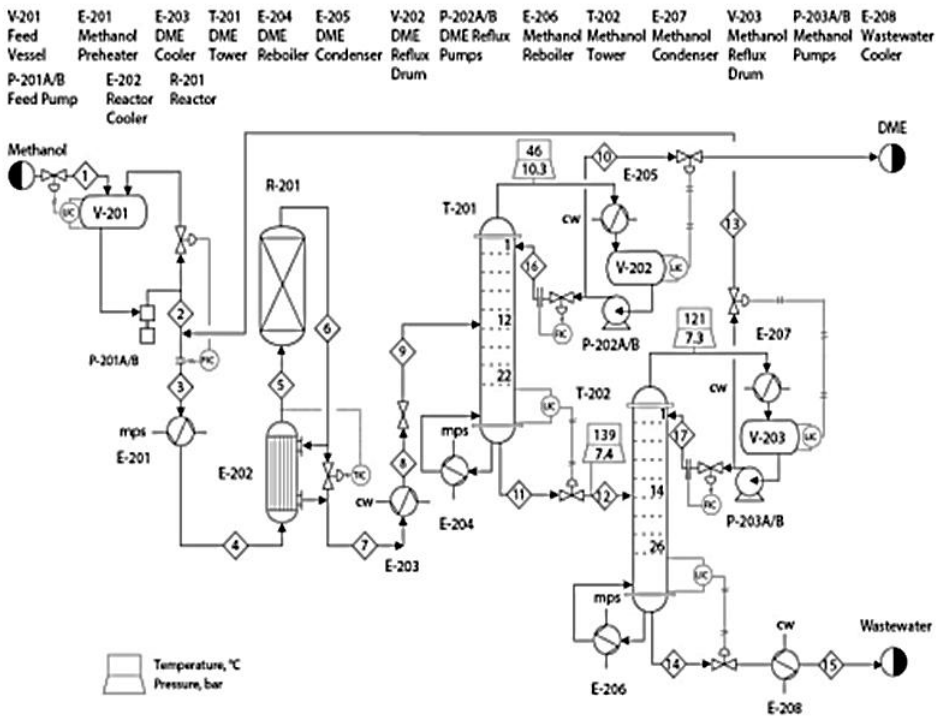
۱. مقدمه

امروزه سوخت‌های فسیلی به دلیل انتشار گازهای گلخانه‌ای و دی‌اکسید کربن یکی از عوامل اصلی آلودگی کره زمین محسوب می‌گردند. یکی از گزینه‌ها برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی، دی متیل اتر است. دی متیل اتر با فرمول شیمیایی CH3OCH3 یکی از ساده‌ترین اترها است که خواصی شبیه LPG (پروپان و بوتان) دارد و شعله سوختن آن به رنگ آبی می باشد. دی متیل اتر را می‌توان از طریق نفت خام، زغال‌سنگ، زیست‌توده، زباله و غیره تولید کرد. سوختن دی متیل اتر به‌عنوان سوخت پاک، ذرات گوگردی و Nox کمتری نسبت به سوخت دیزل تولید می‌کند و از آن می‌توان به‌عنوان سوخت در اتومبیل‌های سنگین استفاده کرد. این ماده به دو طریق مستقیم و غیرمستقیم تولید می‌شود، در روش غیرمستقیم در دو مرحله، ابتدا گاز سنتز به متانول تبدیل می‌شود سپس در راکتور دیگری متانول به دی متیل اتر تبدیل می‌شود. در روش مستقیم در یک راکتور و در یک مرحله ابتدا گاز سنتز به متانول و سپس متانول به دی متیل اتر تبدیل می‌شود[۱،۲]. مهم‌ترین بخش در فرایند تولید دی متیل اتر سینتیک واکنش این فرایند می‌باشد. آندرس و همکاران در سال ۲۰۰۷ نشان دادند که سینتیک واکنش تولید دی‌متیل‌اتر از فرم پیچیده‌ای از سینتیک واکنش در حضور کاتالیست اسید زئولیت پیروی می‌کند[۳]. در سال ۲۰۰۹ مریم کسای و همکاران نشان دادند که سینتیک واکنش تولید دی‌متیل‌اتر از دو فرم پیچیده‌ی سینتیک کنی لونشپیل و هالواگی ریفای[1] در حضور کاتالیست کلینوپتیلولیت-زئولیت[2] پیروی می‌کند[۴]. در سال ۲۰۱۳ آرین سیریا و همکاران نشان دادند که سینتیک واکنش تولید دی‌متیل‌اتر از فرم پیچیده‌ای سینتیک تعادلی در حضور کاتالیست گاما آلومینای اسیدی پیروی می‌کند[۵]. در سال ۲۰۱۳ زیانگ بای و همکاران نشان داد مدل ترمودینامیکی NRTL در فرایند تولید دی‌متیل‌اتر از سایر مدل‌ها ترمودینامیکی دقت بیشتری دارد

۲. شرح فرایند

در شکل ۱ فرایند تولید دی متیل اتر نشان داده شده است. هدف تولید ۵۰ هزار تن دی متیل اتر در سال با درصد خلوص۹۹/۵ درصد است. خوراک ورودی متانول با فشار ۱ بار و دمای ۲۵ سانتی‌گراد با دبی ۲۶۲/۲کیلو مول بر ساعت وارد مخزن ذخیره‌سازی متانول می‌شود. برای آماده‌سازی خوراک برای واکنش، ابتدا با استفاده از یک پمپ فشار تا ۱۵ بار افزایش یافته و توسط مبدل حرارتی دما تا ۱۵۳درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه واکنش تولید دی متیل اتر گرمازا است، از دمای جریان خروجی از راکتور که حدود ۳۷۰ درجه سانتی‌گراد است با یک مبدل حرارتی برای گرم کردن خوراک ورودی به راکتور تا دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد استفاده می‌شود. جریان خروجی از راکتور بعد از خنک شدن تا دمای ۸۹ درجه سانتی‌گراد به برج تقطیر اول با تعداد ۲۲ سینی و با جریان برگشتی ۷۱/۹ کیلو مول بر ساعت با کنداسور کامل وارد می‌شود. در این برج دی‌متیل‌اتر از متانول و آب جدا می‌شود و به مخازن ذخیره‌سازی انتقال داده می‌شود. خروجی پایین برج اول که شامل متانول و آب است به برج تقطیر دوم با تعداد ۲۶ سینی و با جریان برگشتی ۳۰۲/۶ کیلو مول بر ساعت و کنداسور کامل، وارد می‌شود. در این برج متانول از بالای برج جدا می‌شود و به خوراک برگشت داده می‌شود [۷].

[1] Levenspiel and El-Halwagi-El-Rifai
[2] Clinoptilolite Zeolite catalyst



شکل۱– فرایند تولید دی‌متیل اتر [۷]

۳. سینتیک واکنش

واکنش تولید دی‌متیل‌اتر مطابق معادله ۱ می‌باشد:

$$2CH_3OH \rightarrow (CH_3)_2O + H_2O \quad (۱)$$

رابطه فرم توانی برای واکنش‌های شیمیایی به‌صورت معادله (۲) است[۸].

$$r = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \prod_{i=1}^{N} C_i^{n_i} \quad (۲)$$

در معادله ۲، r سرعت واکنش، k_0 ثابت آرنیوس، R ثابت جهانی گازها، E انرژی اکتیواسیون، N تعداد واکنش‌دهنده‌ها، C غلظت و n درجه واکنش می‌باشد.

۴. بهینه‌سازی پارامترهای سینتیکی

بهینه‌سازی به‌صورت بیشینه یا کمینه کردن یک تابع هدف با تغییر پارامترهایی که تابع هدف وابسته به آن‌ها می‌باشد، تعریف می‌گردد. روش‌های فراوانی برای بهینه‌سازی وجود دارد. در این مطالعه بهینه‌سازی به روش SQP[1] انجام شده است. روش SQP برای بهینه‌سازی توابع غیرخطی که زیاد پیچیده نباشند مناسب می‌باشد [۹].

برای محاسبه پارامترهای سینتیکی معادله (۳) تابع هدف مطابق رابطه (۳) بیان می‌شود.

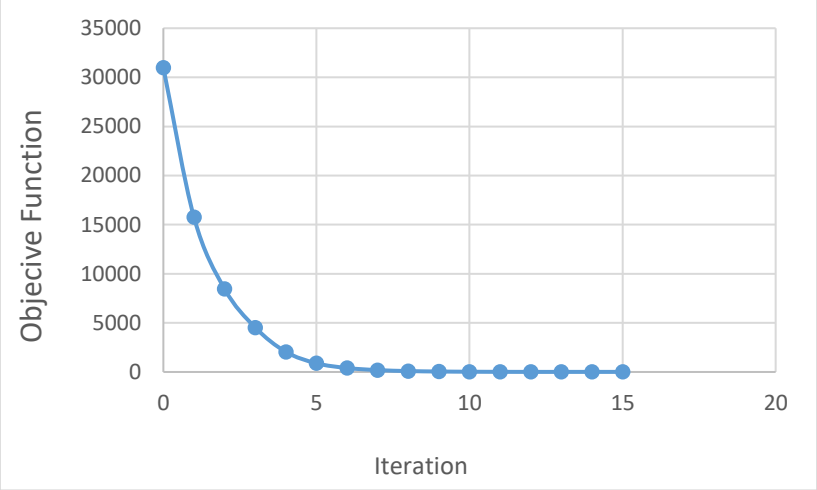
[1] *Sequential quadratic programming*

$$F = \sum_{i=1}^{n} \left(F_{i\ simulation} - F_{i\ Industry}\right)^2 \quad (۳)$$

در معادله (۳) i شمارنده اجزاء، $F_{i\ simulation}$ مقدار مول خروجی هر جز از راکتور در شبیه‌سازی و $F_{i\ Industry}$ مقدار مول خروجی هر جزء در راکتور پتروشیمی می‌باشد.

۵. نتایج و بحث

در شکل ۲ همگرایی تابع هدف نشان داده شده است، با توجه به شکل ۵ با تعداد ۱۵ تکرار تابع هدف به روش SQP همگرا شده است. در جدول (۱) پارامترهای سینتیکی واکنش حاصل از بهینه شدن تابع هدف نشان داده شده است.



شکل ۲: همگرایی تابع هدف

جدول ۱ : پارامترهای سینتیکی واکنش تولید دی متیل اتر

پارامتر سینتیکی	مقدار
k_0 (ضریب ثابت آرنیوس)	۸/۸۱۱۰۶
E (kJ/mol)	۲۳
n (درجه واکنش)	۱/۹۸۸۷

با توجه به نتایج جدول ۱ سینتیک واکنش فرایند تولید دی‌متیل‌اتر مطابق معادله ۵ می‌باشد.

$$-r = 8.1106 \exp\left(-\frac{23}{RT}\right) C_{Methanol}^{1.9887} \quad (۴)$$

با توجه به سینتیک تعیین شده مقایسه نتایج دبی مولی خروجی از راکتور در هر گذر با نرم‌افزار اسپن پلاس و داده‌های صنعتی در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد که سنتیک واکنش با دقت خوبی محاسبه شده است. متوسط خطای نسبی ۲/۳ درصد محاسبه شده است.

جدول ۲: مقایسه دبی مولی خروجی از راکتور با داده‌های صنعتی

اجزاء	شبیه‌سازی	واقعی	٪خطای نسبی
(کیلو مول بر ساعت) دی متیل اتر	۱۳۳	۱۳۰	۲/۳
(کیلو مول بر ساعت) آب	۱۳۱	۱۳۳	۱/۵
(کیلو مول بر ساعت) متانول	۶۲	۶۴	۳/۱
درصد خطای متوسط		۲/۳	

۶. نتیجه‌گیری

مقادیر پارامترهای سینتیکی واکنش فرایند تولید دی‌متیل‌اتر با دقت قابل قبولی محاسبه شدند

مقادیر بهینه پارمتر های E، k و n به ترتیب ۸/۱۱۰۶ و $\frac{kj}{mol}$ ۲۳ و ۱/۹۸۸۷ با دقت ۲/۳ درصد محاسبه شدند. همچنین در نهایت سینتیک واکنش به فرم توانی به شکل $-r = 8.1106 \exp\left(\frac{-23}{RT}\right) C_{CH_3OH}{}^{1.9887}$ بیان شد.

شبیه‌سازی پایای فرایند با خطای نسبی متوسط ۲/۵درصد انجام شده است.

مراجع

[1]. Troy A. Semelsberger, Rodney L. Borup, Howard L. Greene ,” Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel”, Journal of Power Sources, 156, (2006), 497–511.

[2]. Azizi, Z., Rezaeimanesh, M., Tohidian, T., Rahimpour, M. R.”Dimethyl ethe a review of technologies and production challenges, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification”, 82,(2014), 150–172.

[3]. Andre´s T. Aguayo, Javier Eren˜a,* Diana Mier, Jose´ M. Arandes, Martin Olazar, and Javier Bilbao.,” Kinetic Modeling of Dimethyl Ether Synthesis in a Single Step on a CuO-ZnO-Al_2O_3/γ-Al_2O_3 Catalyst”, Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 5522-5530.

[4]. Maryam Kasai e,Morteza Sohrabi,” Kinetic Study on Methanol Dehydration to Dimethyl Ether Applying Clinoptilolite Zeolite as the Reaction Catalyst”, J. Mex. Chem. Soc. 2009, 53(4), 233-238.

[5]. Irene Sierra, Javier Ereña, Andrés T. Aguayo, Ainara Ateka, Javier Bilbao,” Kinetic Modelling for the Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether over γ-Al2O3” CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS, VOL. 32, 2013,613-618.

[6]. Hongfang Ma, Haitao Zhang, Weiyong Ying, Dingye Fang,” Process simulation of dimethyl ether synthesis via methanol vapor phase dehydration”, Tech., Vol. 15, No. 2, 2013 Polish Journal of Chemical Technology, 15, 2, 122 — 127.

[7]. Richard Turton, Joseph A. Shaeiwitz, Debangsu Bhattacharyya,” Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes”5ed (2018), Pearson Education, Inc.

[8]. Aspen Plus “Power Low”, Version V11, AspenTech, 2019.

[9]. Behrang Mansoornejad, Navid Mostoufi, Farhang Jalali-Farahani, “A hybrid GA–SQP optimization technique fordetermination of kinetic parameters of hydrogenation reactions”, Computers & Chemical Engineering, 32, (2008), Pages 1447-1455.

Determining the Reaction Kinetics of Dimethyl Ether Production

Moslem Abrofarakh[1], Mortaza Zivdar[2*]

1. PhD student, Department of Chemical Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran
2. Professor, Department of Chemical Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

Corresponding Author Email: mzivdar@eng.usb.ac.ir

ABSTRACT:

Dimethyl ether (DME) is one of the main substitutes for fossil fuels such as diesel. Considering that dimethyl ether causes much less pollution than fossil fuels, it is important to study and investigate its production process. In this study, the aim was to determine the reaction kinetics of dimethyl ether production in the form of the power law. There are very limited information in the literature regarding the reaction kinetics in the power law form that can easily be used in simulation software. In this study, the kinetics of the reaction was determined by optimization with the help of Aspan Plus and Fortran softwares with a relative error of 2.3%. Also, steady- state simulation error in the steady- state mode was 2.5%.

Keywords: *Dimethyl ether, Kinetics, Simulation, Power low*

انواع مخازن زیرزمینی و مکانیزم‌های غالب ذخیره‌سازی در ترسیب دی‌اکسید کربن

مصیب کمری، سعید جمشیدی*، محسن مسیحی، حسن ماهانی

دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: jamshidi@sharif.edu

چکیده:

بعد از انقلاب صنعتی و افزایش روزافزون غلظت دی‌اکسید کربن در اتمسفر و نیز پیامدهای نامطلوب ناشی از آن، پژوهشگران همواره به دنبال تکنیکی جهت کنترل و کاهش غلظت گازهای موجود در محیط بوده‌اند که جداسازی و دفع (ترسیب) دی‌اکسید کربن، حاصل این تحقیقات است. برای این منظور، پس از مطالعات کافی و انتخاب یک مخزن مناسب، تزریق CO_2 به مخزن را در شرایط عملیاتی طراحی شده، انجام می‌دهند. از عوامل مؤثر در این زمینه، عدم نشتی و توانایی نگهداری پوش‌سنگ، به‌عنوان لایه نگه‌دارندهٔ مخزن است که وظیفهٔ آن ممانعت از فرار CO_2 محبوس در مخزن در یک بازهٔ زمانی بلندمدت است.

آنچه در بخش زیرزمینی و فاز مطالعات آن اهمیت دارد، درک درست مکانیزم‌های حاکم بر فرایندهای آن ناحیه است که نهایتاً بایستی منجر به دام افتادگی فاز گاز و نگهداری آن در طولانی‌مدت گردد. این مسئله وابسته به نوع مخزن ذخیره خواهد بود. در این پژوهش، به‌صورت تحلیلی به تشریح این موضوع، معرفی انواع مخازن ذخیره و نیز تحلیل انواع مکانیزم‌های غالب طبیعی جهت حفظ گاز در مخزن پرداخته شده است.

واژه‌های کلیدی: جمع‌آوری و ذخیره‌سازی کربن، جداسازی (ترسیب) دی‌اکسید کربن، پیوستگی پوش‌سنگ، مخازن زیرزمینی ذخیره، به دام افتادگی، ظرفیت نگهداری

۱. مقدمه

اثر گلخانه‌ای که از گازهای گلخانه‌ای نشأت می‌گیرد، به دلیل عدم برقراری تعادل حرارتی بین درون و بیرون جو زمین است. به‌طوری‌که، گازهای گلخانه‌ای با ایجاد لایه‌ای در جو زمین، بازتابش نور خورشید را جذب می‌کنند و این عمل، سبب بالا رفتن درجه حرارت زمین می‌شود که از آن به گرمایش زمین[1] یاد می‌شود. محققین بر این باورند که وجود دی‌اکسید کربن بیشترین درجه اهمیت را در بین دیگر گازهای گلخانه‌ای در ایجاد اثر گلخانه‌ای شدن دارد [۱].

اندازه‌گیری‌های درجه حرارت سطح زمین نشان می‌دهد، در اواخر قرن بیستم میلادی ۰/۶ درجه سانتی‌گراد به میانگین درجه حرارت کره زمین افزوده شده و به ۱۴/۶ درجه رسیده است. فعالیت‌های بشری هرساله حدود ۲۸ میلیارد تن دی‌اکسید کربن به جو زمین وارد می‌کند و سبب افزایش سطح گازهای گلخانه‌ای می‌شود که این ما را به اختلال خطرناک در سامانه اقلیم زمین نزدیک‌تر می‌سازد. جنگل‌های جهان در حدود دو تا سه میلیارد تن از این خروجی را در هرسال جذب می‌کنند و اقیانوس‌ها نیز هفت میلیارد تن را جذب می‌کنند. متخصصین تخمین می‌زنند که ۵ تا ۱۰ میلیارد تن دیگر از این گاز گلخانه‌ای، بیش از ۴۰٪ از دی‌اکسید کربن تولید شده توسط بشر، را می‌توان از جو خارج نمود و به‌صورت ایمن ذخیره کرد [۲].

بعد از انقلاب صنعتی و افزایش روزافزون غلظت دی‌اکسید در اتمسفر و نیز به دنبال پدیده گرم شدن جهانی زمین، تغییرات شدید آب و هوایی، اسیدی شدن خاک و آب‌ها و..... دانشمندان همواره به دنبال روش‌هایی جهت کاهش انتشار بیشتر این گاز به اتمسفر و نیز تکنیکی جهت کنترل گازهای موجود در محیط بوده‌اند. در این راستا، مهم‌ترین گزینه‌هایی که به آن رسیده‌اند، عبارت‌اند از:

الف) استفاده از سوخت‌هایی با موجودیت کمتر کربن
ب) بهبود راندمان انرژی
ج) جداسازی و دفع (ترسیب، جداسازی، ذخیره) دی‌اکسید کربن (CO_2 Sequestration)

پیشرفت فناوری‌ها برای جمع‌آوری و ذخیره‌سازی دی‌اکسید کربن[2] یا به عبارتی، جداسازی دی‌اکسید کربن[3] یک راهبرد محسوس است. جداسازی دی‌اکسید کربن راهی کم‌هزینه و ایمن برای کاستن از دی‌اکسید کربن در مقیاس بزرگ است. به همین منظور، در سال ۱۹۹۷ پیمانی موسوم به پیمان کیوتو[4] منعقد گردید [۳و۴].

از دی‌اکسید کربن برای نخستین بار در راستای افزایش برداشت نفت استفاده گردید که از آن به پروژه CO_2 EOR در صنعت نفت یاد می‌گردد. نخستین ثبت علمی این تحقیق، در سال ۱۹۵۲ به وورتون و همکارانش[5] از طرف انجمن ثبت اختراعات آمریکایی[6] اعطا گردید.

با انعقاد قرارداد کیوتو (۱۹۹۷) و با مطرح شدن سامانه جمع‌آوری و ذخیره‌سازی دی‌اکسید کربن، محققان به صرافت افتادند که می‌شود از ساختار طراحی – اجرایی عملیات CO_2 EOR به پیشبرد حذف ۴۰ درصدی دی‌اکسید کربن از جو زمین، کمک قابل‌ملاحظه‌ای کرد. علاوه بر این، از علم ذخیره‌سازی گازهای طبیعی و گازهای اسیدی در مخازن زیرزمینی نیز بهره‌گیری جستند [۵].

[1] Global Warming
[2] Carbon Capture and Storage (CCS)
[3] CO_2 Sequestration
[4] Kyoto Protocol
[5] Whorton et, al. (1952)
[6] U.S. Patent

در اسلیپنر[1] نروژ در دریای شمال، از سال ۱۹۹۶ شرکت ملی نفت نروژ[2] در حال تزریق دی‌اکسید کربن جدا شده از تولید گاز طبیعی به درون یک سفره عمیق آب‌شور بوده است. در منطقه ویبرن[3] کانادا، از سال ۲۰۰۰ دی‌اکسید کربن با اهداف افزایش بازدهی تولید نفت و ذخیره‌سازی دی‌اکسید کربن، این گاز به درون زمین تزریق می‌شود. در پاییز ۲۰۰۴، در عین صلاح[4] الجزایر، شرکت نفت بریتانیا تزریق دی‌اکسید کربن حاصل از تولید گاز طبیعی به درون مخازن گاز را آغاز کرده است. چندین پروژه دیگر، حتی با مقیاس‌های بزرگ‌تر در حال اجرا یا برنامه‌ریزی در کشورهای آلمان، استرالیا و ایالات‌متحده می‌باشند [۶].

پروژه‌های صنعتی که اشاره شد، از گذشته تاکنون عموماً با تکیه‌بر مطالعات و تحقیقات صورت گرفته در این زمینه است که توسط محققین مختلفی تاکنون انجام شده است که تعدادی از آن‌ها عبارت‌اند از: توماس و همکاران[5] (۱۹۶۸)، راد و همکاران (۱۹۷۳)، شووالتر (۱۹۷۹)، هورسمن و همکاران (۱۹۹۷ و ۱۹۹۹)، هورسمن و هرینگتون (۱۹۹۹)، هیلدن‌برند و همکاران[6] (۲۰۰۲)، پروس و گارسیا (۲۰۰۲)، کروس و همکاران (۲۰۰۴)، الباضلی و همکارانش (۲۰۰۵)، لی و همکاران (۲۰۰۵)، ایگرمن و همکاران[7] (۲۰۰۶)، شاه و همکاران[8] (۲۰۰۸)، هس و همکاران (۲۰۰۹)، ولن‌وبر و همکاران[9] (۲۰۰۹)، کارلز و همکاران[10] (۲۰۱۰)، فلوری و همکاران[11] (۲۰۱۱) و نیز شوکا و همکاران (۲۰۱۱)، که با مرور کلی بر تکنولوژی‌ها و مبانی کلی جداسازی کربن در سازندهای زیرزمینی، جنبه‌های کلیدی این فرایند را مورد بررسی قراردادند [۷و۸و۹].

این مطالعه، شرح مختصری از شیوه‌ها، چالش‌ها و مکانیزم‌های غالب در جداسازی دی‌اکسید کربن در مخازن زیرزمینی می‌باشد که به بررسی انواع سیستم‌ها و مکانیزم‌های ذخیره‌سازی پرداخته است.

۲. انتخاب بسترهای زمین‌شناسی جهت جداسازی

هرچند که بررسی‌های میدانی بسیاری در پیرامون نقاط بالقوه ذخیره‌سازی دی‌اکسید کربن لازم است و با اینکه بحث‌های زیادی در بین جوامع علمی درباره روش‌ها وجود دارند، تخمین اولیه محققین از بسترهای مستعد در زمینه ذخیره‌سازی، ملزم رعایت ضوابطی بوده که تمییز کننده یک حوزه رسوبی جهت ذخیره‌سازی دی‌اکسید کربن از سایر حوزه‌هاست.

ضوابط عمومی انتخاب بسترهای زمین‌شناسی[12] جهت جداسازی دی‌اکسید کربن (ذخیره‌سازی بلندمدت دی‌اکسید کربن) شامل موارد زیر است:

- پوش‌سنگ مناسب و یکپارچه
- بالا بودن ظرفیت نگهداشت و قابلیت تزریق پذیری (بدان معنا که سازند مربوط از تخلخل و تراوایی مناسبی برخوردار باشد)
- بلوغ حوزه رسوبی (سنگ‌های آذرینی و دگرگونی به هیچ وجه محیطی مناسب و کم‌خطر برای ذخیره دی‌اکسید کربن محسوب نمی‌شوند. یک حوزه رسوبی بالغ باید یک محیط زمین‌شناسی به‌کفایت پایدار ایجاد کند؛ به‌طوری‌که، مسئله

[1] Sleipner
[2] Statoil, IEA
[3] Weyburn
[4] In Salah
[5] Thomas et al.
[6] Hildenbrand et al.
[7] Egermann
[8] Shah et al.
[9] Wollenweber et al.
[10] Carles et al.
[11] Fluery et al.
[12] General site-selection criteria

ماندگاری توجیه گردد و خطر نشت[1] یا فرار دی‌اکسید کربن مرتفع گردد [۱۰].

سه عامل فوق‌الذکر، کلیدی‌ترین فاکتورها در انتخاب یک حوزه رسوبی جهت ذخیره‌سازی، بایستی مدنظر مهندسین نفت قرار گیرد. حال باوجود سه عامل مذکور، حضور پارامترهای زیر به‌صورت جزئی بر بالا رفتن راندمان ظرفیت ذخیره‌سازی کارساز هستند:

- حضور تأسیسات و زیربناها[2]؛ بدین منظور که مورد ترجیحی مهندسین سایت‌هایی بوده که با کمترین تغییرات پتانسیل اجرای عملیات ذخیره‌سازی را داشته باشند؛ به‌عنوان مثال، منطقه ویبرن کانادا، سال‌ها مشغول به تولید و تزریق بود و به‌طوری‌که شرایط کاملاً مهیا گردیده تا با صرف کمترین هزینه، تغییر کاربری دهند و پروژه عظیم جداسازی دی‌اکسید کربن را در سال ۲۰۰۰ به مرحله بهره‌برداری برسانند.
- حوزه‌های رسوبی که بر روی صفحه قاره‌ای یا نیمه قاره‌ای و یا در گوشه یک صفحه مقاوم قاره‌ای قرار داشته باشند، مکان مناسبی برای انتخاب تلقی می‌شوند.
- حوزه‌های رسوبی پشت کوه‌های حاصل از برخورد دو صفحه قاره‌ای، همچون جنوب حوزه زاگرس.
- حوزه‌هایی که حاوی هیدروکربن باشند، خود مستعد ذخیره‌سازی دی‌اکسید کربن نیز هستند.
- در حوزه‌های رسوبی سرد به دلیل کاستی گرادیان زمین‌گرمایی و بیشتر بودن چگالی دی‌اکسید کربن نسبت به شرایط عادی، پتانسیل نگهداشت بالاست. چون اختلاف چگالی سیال تزریقی با سیالات درجا کم می‌شود، ظرفیت نگهداشت دی‌اکسید کربن به‌تبع آن افزایش می‌یابد.
- وقتی عمق حوزه رسوبی بالا باشد، برای حفر چاه‌های تزریق دی‌اکسید کربن، بایستی هزینه‌های مازادی (هزینه حفاری و هزینه متراکم سازی گاز) هم در نظر داشت که خود از عوامل تأثیرگذار روی انتخاب مکان هستند.
- فشار آب سازندی در انتخاب سایت ذخیره‌سازی هم حائز اهمیت است. یک سازند با فشار پایین نسبت به سازند دیگر با فشار بالا، مناسب‌تر است [۱۱].

همچنین، شرایط نامناسب جهت ذخیره‌سازی عبارت‌اند از:

- ضخامت سازند کمتر از ۱۰۰۰ متر باشد.
- دیاژنز سنگ‌ها زیاد باشد.
- ارتباط بین سنگ مخزن و پوش‌سنگ ضعیف باشد.
- توالی لایه‌ها به‌شدت ناموزون باشند.
- فعالیت تکتونیکی بالا باشد.
- مخزن تحت‌فشار باشد [۱۲].

ضخامت و تخلخل کافی (برای ظرفیت ذخیره‌سازی) و تراوایی (برای تزریق پذیری) بسیار ضروری‌اند. معمولاً با افزایش عمق و لذا افزایش فشردگی و سیمان شدگی، تخلخل کاهش می‌یابد که منجر به کاهش ظرفیت نگهداری و بازدهی می‌شود. سازند ذخیره‌سازی می‌بایست، تحت پوشش واحد نگه‌دارنده در تماس با آن باشد (مثل لایه‌های شیل، نمک یا ایندریت) تا اطمینان حاصل شود که CO_2 توانایی فرار از مخزن و نفوذ به سنگ‌های بالاتر و نهایتاً سطح را نداشته باشد [۱۳].

[1] CO_2 Leakage
[2] Industry maturity and infrastructure

حوزه‌های رسوبی با گسل و یا شکاف زیاد، بخصوص در نواحی فعال لرزه‌خیز، نیازمند مشخصه سازی خوب و کامل‌اند که بتوانند کاندیدای خوبی برای ذخیره‌سازی CO_2 باشند؛ مگر اینکه شکاف‌ها و گسل‌ها کاملاً محکم چسبیده و لذا CO_2 تزریق شده، نتواند آن‌ها را باز کند (Holloway ۱۹۹۷ & Zarlenga etal. ۲۰۰۴).

فشار و رژیم جریانی آب سازند در حوزه رسوبی نیز فاکتورهای مهمی در انتخاب محل مناسب برای ذخیره‌سازی CO_2 می‌باشند (Bachu etal ،۱۹۹۴). تزریق با فشار مازاد به سازند، منجر به فشردگی و یا حتی تولید هیدروکربن شده که با توجه به مباحث تکنولوژیکی و ایمنی ممکن است، پیامدهای نامطلوبی را به دنبال داشته باشد. سازندهای تحت‌فشار در حوزه‌های رسوبی واقع در نواحی میان قاره‌ای نزدیک به کناره‌های فلات قاره و یا پشت کوه‌های که از تصادم صفحه‌ای شکل گرفته‌اند، ممکن است برای ذخیره‌سازی CO_2 مناسب باشند. ذخیره‌سازی CO_2 در سفره‌های آب‌نمک عمیق با سیال دارای زمان اقامت طولانی[1] (حدود میلیون‌ها سال)، منجر به تله گذاری معدنی و یا هیدرودینامیکی می‌شود (Hydrodynamic and Mineral Trapping) [۱۴].

امکان وجود سوخت‌های فسیلی و توانایی اکتشاف و تولید حوزه، دیگر ملاحظاتی هستند که در انتخاب محل ذخیره‌سازی باید در نظر گرفت (Bachu ،۲۰۰۰). حوزه‌های با امکان اکتشاف کمتر هیدروکربن ممکن است، گزینه‌های مطمئنی برای ذخیره-سازی نباشد که علت آن، محدودیت اطلاعات قابل دسترس زمین‌شناسی و نیز استعداد سازگاری این مخازن ناشناخته با CO_2 است. حوزه‌های رسوبی بالغ[2] معمولاً اولین گزینه برای ذخیره‌سازی CO_2 می‌باشد زیرا:

- مشخصه‌های آن‌ها شناخته شده است.
- منابع هیدروکربنی و یا لایه‌های زغالی آن کشف و تولید شده‌اند.
- شامل مخازن نفتی هستند که ممکن است تخلیه شده و متروک و لذا غیراقتصادی باشند.
- تسهیلات لازم برای انتقال و تزریق CO_2 ممکن است در جا و حاضر باشند.

وجود چاهی که به زیر سطح نفوذ کرده است، در این حوزه‌ها می‌تواند، مسیری برای نشت CO_2 و لذا عدم اطمینان محل ذخیره‌سازی باشد (Celia & Bachu, 2003)؛ هرچند که در "ویبورن"[3] باوجود بیش از صدها چاه، پس از چهار سال از تزریق CO_2 تاکنون هنوز نشتی قابل‌توجهی صورت نگرفته است [۱۵].

۳. انواع سیستم‌های ذخیره‌سازی زیرزمینی

سه گزینه جایگزین برای ذخیره‌سازی دی‌اکسید کربن در مخازن طرح شده‌اند که عبارت‌اند از: ذخیره‌سازی زمین‌شناسی، ذخیره در اقیانوس و ذخیره‌سازی در بخش سطحی زمین. ذخیره‌سازی زمین‌شناسی هم‌اکنون به‌عنوان مطلوب‌ترین رهیافت شناخته می‌شود. این رهیافت تزریق مستقیم دی‌اکسید کربن به سازندهای زمین‌شناسی در زیرزمین را بیان می‌کند که این سازندها عبارت‌اند از: مخازن تخلیه شده نفت و گاز، لایه‌های زغالی غیرقابل معدن‌کاوی و سفره‌های آب‌شور زیرزمینی عمیق. باوجود ظرفیت طبیعی اقیانوس برای ذخیره‌سازی بیشتر دی‌اکسید کربن وارد شده به جو، مخالفت عمومی با ایده تزریق دی‌اکسید کربن به‌طور مستقیم به اعماق اقیانوس، موجب جلوگیری از تحقیق در این زمینه شده است. پتانسیل ذخیره‌سازی در بخش سطحی زمین نیز به دلیل بازه زمانی و پایداری کوتاه‌مدت ذخیره‌سازی و نگهداری کربن در توده زیستی و نرخ آهسته واکنش‌های

[1] Long Residence Time
[2] Mature Sedimentary Basins
[3] Weyburn

تشکیل کربنات کلسیم، با محدودیت مواجه است. دیگر انواع سیستم‌های ذخیره‌سازی قابل قبول زمین‌شناسی در ادامه تشریح می‌گردد.

۱،۳. ذخیره‌سازی CO_2 در سفره‌های آب‌شور [۱]

کوید و همکارانش[۲] مدعی شدند که حوزه‌های رسوبی دنیا، توانایی نگهداری حدود ۳۲۰ گیگاتن[۳] کربن دی‌اکسید را دارند. ایالات‌متحده آمریکا می‌تواند، تقریباً ۶۵ درصد CO_2 تولید شده از نیروگاه‌های برق را مستقیماً به سفره‌های عمیق آب‌شور در زیر کارخانه‌ها تزریق کند. پژوهش‌های مشابهی در ارتباط با ظرفیت سفره‌های آب‌نمک در نقاط مختلف دنیا دارد صورت گرفته است. ذخیره‌سازی طولانی‌مدت CO_2 تنها وقتی امکان‌پذیر است که حوزه ذخیره‌سازی بزرگ، محصور و مجزا و دارای پوش‌سنگ با ظرفیت نگهداری خوبی باشد. این سازند پوش‌سنگ غیر تراوا باید توانایی جلوگیری از مهاجرت CO_2 فوق بحرانی از مخزن ذخیره و بعدها آلوده کردن محیط بیرون و منابع طبیعی موجود را داشته باشد [۱۶].

ذخیره‌سازی زیرزمینی CO_2 در آبده‌های نمکی یک حوزه رسوبی تابع یکی از چهار مکانیزم اصلی است:

الف) دی‌اکسید کربن در آب سازند حل می‌شود (دام افتادگی انحلالی)[۴]

ب) واکنش ژئوشیمیایی با سیال آبده و سنگ (دام افتادگی معدنی)[۵]

ج) صعود CO_2 به‌طرف بالای ساختار زمین‌شناسی محل و محبوس شدن و لذا ذخیره شدن آب در زیر پوش‌سنگ به دلیل وجود فشار مویینگی (دام افتادگی ساختاری)[۶]

د) در شرایطی که دانسیته CO_2 بسیار به آب نزدیک باشد، آبده اجازه نمی‌دهد که تله CO_2 از مخزن ذخیره به خارج از آن رسوخ کند و لذا زمان‌ماند آن افزایش می‌یابد (دام افتادگی هیدرودینامیکی).[۷]

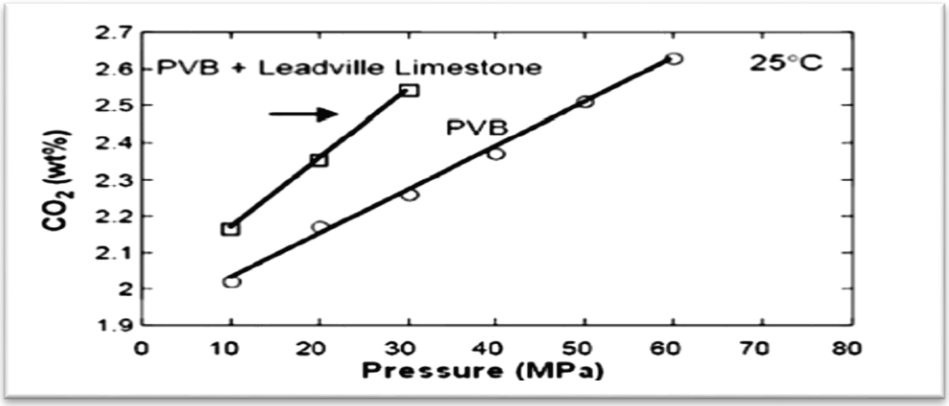
"باچو" تله هیدرودینامیکی را فرآیندی تعریف می‌کند که در آن، پراکندگی بسیار آرام تل دی‌اکسید کربن (CO_2 Plume) در سفره آب‌نمک، به علت سرعت انتقال پایین آبده (کمتر از ۰/۱ متر در سال) رخ می‌دهد. باچو و آدامز و باچو و همکاران، نهایت ظرفیت ذخیره‌سازی CO_2 در انحلال یک آبده (UCSCS)[۸] را اختلال بین نهایت ظرفیت CO_2 در حالت اشباع و تمام دی‌اکسید کربن طبیعی کنونی موجود در آن به‌صورت محلول تعریف کرده‌اند. این بستگی به فشار سیال، دما و میزان شوری آبده بستگی دارد. اکثر آبده‌های عمیق که دارای شوری بالایی بوده و در یک حوزه رسوبی واقع شده‌اند، به علت فشار بالای سازند، توانایی نگهداری مقدار بیشتری کربن دی‌اکسید را دارند [۱۷].

با توجه به واکنش‌هایی که بین CO_2 ذخیره شده با آب‌نمک و سنگ سازند رخ می‌دهد و بسته به نوع واکنش شیمیایی و نیز ترکیبات معدنی و کربناته حاصل از واکنش، می‌تواند باعث کاهش یا افزایش ظرفیت مخزن شود. از آنجا که دانسیته CO_2 فوق بحرانی تزریق شده به آبده حدود ۶۶۰ کیلوگرم بر مترمکعب و کمتر از چگالی آب‌شور است، لذا به علت وجود نیروهای بویانسی[۹] به سمت بالا صعود می‌کند . رزنباور[۱۰] و همکارانش با در نظر گرفتن "تله معدنی" به‌عنوان یکی دیگر از مکانیزم‌های مهم و غالب ذخیره‌سازی دی‌اکسید کربن در آبده‌ها، چندین آزمایش را با این مکانیزم اجرا کردند؛ بدین‌صورت که CO_2 فوق بحرانی را با

---

[1] CO_2 Sequestration in saline aquifer
[2] koide etal.
[3] gigatons
[4] Solubility Trapping
[5] Mineral Trapping
[6] Structural Trapping
[7] Hydrodynamic Trapping
[8] Ultimate CO_2 Sequestration Capacity in Solution
[9] Buoyancy Forces
[10] Rosenbauer

ترکیبات مختلفی از سیال میزبان و سنگ سازند، مثل آب‌نمک فرورفتگی پاراداکس [1](PVB)، سنگ‌آهک و ماسه‌سنگ، واکنش دادند و حقیقت قبلی ثابت شد که عموماً انحلال CO_2 در آبده با افزایش دما و شوری، کاهش و با افزایش فشار، افزایش می‌یابد (شکل ۱).



شکل ۱. انحلال CO_2 در آب‌نمک فرورفتگی پاراداکس (PVB) در حضور سنگ‌آهک لد وایل (Leadville) (علامت مربع) و یا عدم حضور آن (علامت دایره) در دمای C ۲۵° [۱۸].

همچنین واکنش‌های ژئوشیمیایی دیگری نیز بین دی‌اکسید کربن فوق بحرانی با سنگ‌آهک یا ماسه‌سنگ آرکوزیک[2] با آزمایشات روی سنگ و آب‌نمک که با CO_2 اشباع شده‌اند، صورت گرفت که بر اساس آن، بتوانند تأثیر مخلوط چند فازی آب-دی‌اکسید کربن را روی تعادل کانی ارزیابی کنند.

توانایی ذخیره CO_2 به‌عنوان فاز معدنی در آبده شور عمیق در این آزمایشات مورد مطالعه قرار گرفت. آن‌ها مشاهده کردند که هنگام انحلال در PVB با کاهش دما از ۱۲۰ به C ۲۵° انحلال CO_2 در فشار Mpa ۲۰، ۶٪ افزایش درحالی‌که در حضور سنگ‌آهک در Mpa ۳۰، ۵٪ افزایش می‌یابد (شکل ۱). این دام افتادگی یونی[3]یا ازدیاد انحلال CO_2 مربوط به انحلال سریع آهک در حضور اسیدکربنیک بود. همچنین آنان مشاهده کردند که به علت اثر دما روی انحلال آهک، انحلال CO_2 با افزایش دما کاهش می‌یابد [۱۹].

۲،۳. ذخیره‌سازی CO_2 در مخازن نفت و گاز تخلیه‌شده[4]

کل پتانسیل ذخیره‌سازی CO_2 مخازن نفت و گاز دنیا بین Gt ۴۰۰ تا Gt ۹۰۰ تخمین زده شده است که اگر مخازن کشف نشده نفت و گاز را نیز در نظر بگیریم، این مقدار تا ٪۲۵ افزایش می‌یابد. توجه شود، مخازن گازی مناسب‌ترین محل‌ها برای ذخیره‌سازی CO_2 می‌باشند چراکه آن‌ها هم‌اکنون توانایی خود را در نگهداری ایمن گاز، آن‌هم در مقیاس زمانی بلند زمین‌شناسی برای ما اثبات کرده‌اند.

اگر از سیستم کمپرس کننده سطح در میادین گاز طبیعی استفاده شود، تزریق CO_2 می‌تواند بازیافت گاز را تا ٪۹۵ مقدار اولیه گاز در جا افزایش دهد. CO_2 تزریق شده در یک محدوده فشاری خاص می‌تواند، نفت یا گاز باقیمانده را به بیرون مخزن هل داده و لذا مزیت‌های مالی و محیطی را در حوزه EOR یا EGR به همراه خواهد داشت. لازم به ذکر است که CO_2 اضافه شده

[1] Paradox Valley Brine
[2] Arkosic
[3] Ionic Trapping
[4] CO_2 Sequestration in Depled Oil and Gas Reservoirs

در مخازن گازی ممکن است، گاز طبیعی را آلوده کند. اگرچه "اودنبرگ"[۱] و "بنسن"[۲] بیان کرده‌اند که چون CO_2 به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای چگالی و گرانروی بالاتری نسبت به گاز دارد، احتمال مخلوط شدن آن‌ها بسیار کم است و حتی اگر اتفاق بیافتد، در بازه بلندمدت زمانی زمین‌شناسی رخ می‌دهد [۱۹].

هنگام تزریق CO_2 به مخازن نفتی، ممکن است با فاز نفتی مخلوط شده و لذا باعث متورم شدن و لذا کاهش گرانروی آن می‌شود. همچنین CO_2 تزریق شده به نگهداری یا افزایش فشار مخزن کمک می‌کند. ترکیبی از این فرآیندها منجر به جریان یافتن نفت و لذا تولید بیشتر از چاه می‌شود. پس تزریق CO_2 با بالا بردن فشار، نفت را به سمت چاه تولیدی جاروب می‌کند.

به‌طورکلی در دنیا، حدود ۱۳۰ Gt دی‌اکسید کربن می‌تواند جهت عملیات ازدیاد برداشت نفت با CO_2 (CO_2-EOR) دفع و تزریق شود که این بستگی به مقدار CO_2 تولید شده با نفت خروجی نیز دارد. ذکر این نکته نیز لازم است که باید به جنبه ایمن بودن ذخیره‌سازی CO_2 (برای میادین گازی و نفتی) و نیز ایجاد ناخواسته شکاف در پوش‌سنگ نگه‌دارنده درنتیجه تغییرات فشار مخزن، توجه ویژه شود. شرکت "استتاویل"[۳] با به‌کارگیری تکنولوژی ذخیره‌سازی زیرزمینی در میدان "اسلیپنر"[۴]، سالانه حدود یک میلیون تن CO_2 حاصل از تولید تجاری گاز را تزریق می‌کند. هدف آن‌ها تنها ازدیاد بازیافت گاز نیست، بلکه دنبال ترسیب گاز کمپرس شده CO_2 با تزریق آن به سازند "آتسیرا"[۵] (ماسه‌سنگ و آبده نمکی) که حدود ۱۰۰۰ متر زیر سطح دریا قرار دارد، از طریق یک چاه تزریقی مجزا می‌باشند [۲۰].

۳،۳. ذخیره‌سازی CO_2 در رگه‌های زغالی[۶]

رگه‌های زغالی غیرقابل معدن‌کاوی، دیگر مخازن مستعد برای ذخیره‌سازی CO_2 حاصل از فعالیت‌های بشری‌اند. مکانیزم ذخیره‌سازی CO_2 در اینجا عمدتاً، جذب سطحی CO_2 از طریق میکرو منافذ موجود در ماتریکس زغال[۷] می‌باشد که بسیار متفاوت با مکانیزم دام افتادگی هیدرودینامیکی موجود در آبده‌های نمکی یا مخازن نفت و گاز می‌باشد. طبق تئوری موجود، تا وقتی‌که فشار مخزن بالاتر از فشار واتراوش (پس دهی)[۸] باشد، CO_2 در تله زغالی ماندگار است. خواص جذب سطحی CO_2[۹] و نیز تورم ماتریکسی منسوب به رونشینی CO_2[۱۰] توسط چند پژوهشگر از جمله "ماهاجان"[۱۱] و "کروس" و همکاران[۱۲] گزارش شده است.

سازند زغالی همچنین موقعیتی را برای ذخیره‌سازی هم‌زمان CO_2 و افزایش تولید متان موجود در لایه زغالی[۱۳] (CBM) ایجاد می‌کند. تولید اقتصادی متان از یک لایه زغالی عمیق غیرقابل معدن‌کاوی را می‌توان با تزریق CO_2 به سازند زغالی افزایش داد، به‌طوری‌که رونشینی CO_2 منجر به پس دهی متان می‌شود. این فرآیند با بهبود بازدهی و افزایش سود اقتصادی عملیات تولید متان (CBM)، برای ذخیره حجم عظیمی از CO_2 مناسب است [۲۱].

---

[1] Oldenberg
[2] Benson
[3] Statoil
[4] Sleipner field
[5] Utsira
[6] CO_2 Sequestration in Cool Seams
[7] Coal Matrix
[8] Desorption Pressure
[9] Sorption Properties
[10] Adsorption
[11] Mahajan
[12] krooss etal.
[13] Coal–Bed Methane

این روش برای ازدیاد برداشت متان موجود در لایه زغالی هم‌اکنون در غالب پایلوت آزمایشی در دو محل در آمریکای شمالی (پروژه آلبرتا و پروژه پایلوتی در حوزه سن خوان، نیومکزیو/ کلرورادو)[۱] مورد مشاهده و بررسی قرارگرفته است. "میک" و همکاران[۲] و "ویتی" و "رانژیت"[۳] یک سری آزمایشات روی نمونه‌های زغال سیاه استرالیایی و زغال قهوه‌ای جنوب آسیا انجام دادند و مشاهده کردند که با رونشینی CO_2، مقاومت فشارشی غیرمحوری[۴] نمونه زغالی کاهش می‌یابد. در همین زمان، زغال چند رفتار شکل‌پذیری[۵] متفاوت در ناحیه الاستیک روی منحنی استرس- استرین[۶] خواهد داشت. رونشینی CO_2 روی زغال منجر به تورم ماتریکسی و لذا کاهش تراوایی آن می‌شود. اثبات شده است که آستانه استرس[۷] برای نمونه اشباع شده با CO_2 کمتر از نمونه اشباع شده با هواست. این مطلب احتمال وجود یک همبستگی[۸] بین مقاومت زغال و رونشینی CO_2 تحت شرایط آزمایشگاهی را تأیید می‌کند [۲۲].

فاکتور مهم دیگری که باید در ذخیره‌سازی CO_2 در رگه‌های زغالی در نظر گرفت، حساسیت زغال به رطوبت[۹] می‌باشد. درواقع با جذب CO_2 و آب، زغال‌سنگ متورم می‌شود. رفتار غیرعادی زغال نسبت به جذب گاز توسط پژوهشگران بسیاری همچون "پاچ" و همکاران[۱۰] و "گودمن" و همکاران [۱۱] بررسی شد. همچنین اهمیت رونشینی ایزوترم[۱۲]، تأثیر رونشینی و جذب گاز روی تراوایی و تغییر خواص مکانیکی زغال‌سنگ مثل مقاومت نیز مورد مطالعه قرار گرفت. "کروس" و همکاران و "خالد" و همکاران[۱۳] نیز تأثیر ذخیره‌سازی CO_2 را روی زغال مطالعه و بررسی کردند [۱۹].

۴. مکانیزم‌های ذخیره‌سازی و نگهداری دی‌اکسید کربن در مخزن

سازندهای زمین‌شناسی عمیق ترکیبی از دانه‌های سنگی، مواد آلی و کانی‌هایی بوده که قبل از تشکیل سنگ، نهشته و یا انتقال داده شده‌اند. خلل و فرج بین دانه‌ها یا کانی‌ها با سیالاتی چون آب، نفت و گاز اشغال می‌گردند. درز و شکاف‌های ایجادشده بر اثر فعالیت‌های تکتونیکی نیز با سیالات مزبور اشباع می‌گردند. تزریق دی‌اکسید کربن در خلل و فرج و شکاف‌های یک سازند تراوا ضمن اشغال فضای خالی موجود، سیالات درجا را نیز جابه‌جا می‌کند. علاوه بر این، دی‌اکسید کربن با سنگ و سیال محیط متخلخل واکنش می‌دهد و ترکیبی جدید خلق می‌کند که در برخی موارد مفید محسوب می‌گردند. در این بخش به فرایندهای فوق پرداخته شده و تأثیرشان بر نگهداشت زمین‌شناسی مورد بررسی دقیق قرار می‌گیرد [۲].

۱،۴. ذخیره‌سازی و نگهداری هیدرودینامیکی

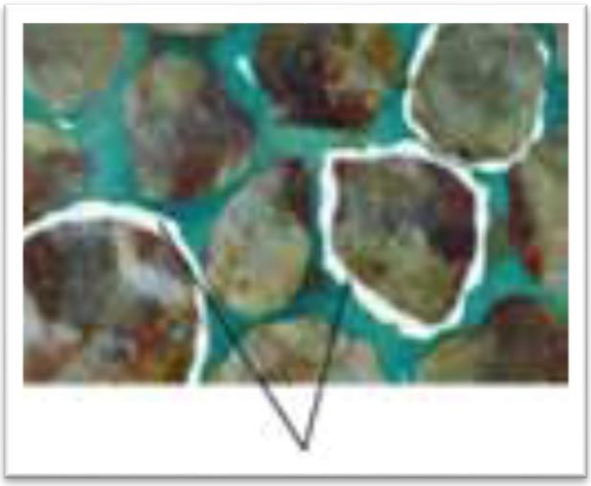
گاز دی‌اکسید کربن تزریق شده در ابتدا به‌صورت گاز یا سیال فوق بحرانی در مخزن قرار می‌گیرد. در این حالت دی‌اکسید کربن را می‌توان به‌صورت گاز آزاد فرض کرد که در اثر نیروی شناوری به سمت بالا حرکت می‌کند تا به پوش‌سنگ برسد و در آنجا تجمع یابد (مکانیزم عمده نگهداری دی‌اکسید کربن نیز چنین است). وقتی دی‌اکسید کربن به مخزن تزریق شود در اثر نیروی موئینگی در زیرپوش سنگ تجمع می‌یابد؛ این مکانیزم به خاطر خواص جابجایی فیزیکی در محیط متخلخل است. مسئله

[1] Alberta Project and Pilot Project in the San Juan Basin, New Mexico/Colorado
[2] Mehic etal.
[3] Viete & Ranjith
[4] Uniaxial Compressive Strength
[5] Ductile Manner
[6] Stress-Strain Curve
[7] Stress Threshold
[8] Correlation
[9] Moisture
[10] Busch etal.
[11] Goodman etal.
[12] Adsorption Isotherms
[13] khaled etal.

عمده در مورد نگهداری هیدرودینامیکی امکان نشت دی‌اکسید کربن از پوش‌سنگ است. این امر در مواردی باعث می‌شود که دی‌اکسید کربن ترشوندگی سنگ را تغییر دهد و یا اینکه با سنگ واکنش داده و یکپارچگی آن را از بین ببرد [۲۲].

۲,۴. ذخیره‌سازی و نگهداری به‌صورت مواد معدنی

گاز دی‌اکسید کربن در سنگ با کانی‌های معدنی واکنش می‌دهد و یا در سیالات مخزن حل می‌شود، سپس با سنگ واکنش می‌دهد. این امر منجر به تولید کانی‌هایی پایدار می‌شود که به این فرآیند، تبدیل به مواد معدنی می‌گویند. این روش، پایدارترین حالت نگهداری دی‌اکسید کربن است ولی میزان دی‌اکسید کربن که طی این فرآیند جذب می‌شود، اندک است. شبیه‌سازی انجام‌شده در مورد سازند اتسیرا (Utsira) در میدان اسلیپنر نشان داد که حدود ۱ درصد از دی‌اکسید کربن کل با این مکانیزم جذب شده است، هرچند که در درازمدت می‌تواند به مقدار دی‌اکسید کربن نگهداری شده کمک شایانی نماید.



شکل ۲ جذب دی‌اکسید کربن روی کانی‌های معدنی پایدار در محیط متخلخل [۱۰].

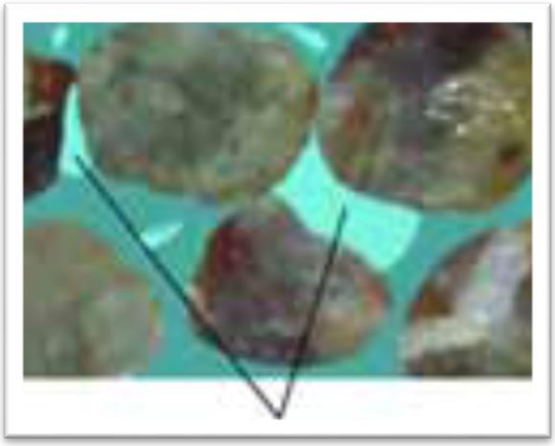
۳,۴. ذخیره‌سازی و نگهداری دی‌اکسید کربن در حالت محلول

دی‌اکسید کربن حلالیت بالایی در آب و نفت دارد، بنابراین فرآیند ذخیره دی‌اکسید کربن در لایه‌های آب نمکی، مخازن نفتی و گازی یک روش نگهداری عمده است. در فرآیند تزریق دی‌اکسید کربن در لایه‌های آب نمکی، دی‌اکسید کربن معمولاً به‌صورت فوق بحرانی است تا اینکه کاملاً حل شود. وقتی دی‌اکسید کربن کاملاً به‌صورت محلول درآید، دیگر امکان نشت آن وجود ندارد [۲۵].

۴,۴. ذخیره‌سازی و نگهداری به‌صورت فاز پسماند[1]

دی‌اکسید کربن را می‌توان، به‌صورت یک فاز ثابت در لایه‌های آبی با استفاده از خواص پتروفیزیکی فازهای جریانی نگه داشت. نیروهای موئینگی رفتار جریانی دی‌اکسید کربن را محدود می‌کند و دی‌اکسید کربن به‌صورت یک فاز پسماند باقی می‌ماند؛ بنابراین قسمت عمده حجم دی‌اکسید کربن رانش شده توسط نیروی شناوری، قبل از اینکه به پوش‌سنگ برسد با این روش متوقف می‌شود.

[1]Residual phase



شکل ۳ ذخیره‌سازی و نگهداری به‌صورت فاز پسماند [۱۰].

۵،۴. ذخیره‌سازی و جذب روی سطح جامدات

تجمع مولکول‌های گاز روی سطح یک جامد، وقتی با آن در تماس قرار گیرد را جذب سطحی می‌نامند. با در نظر گرفتن این فرآیند، به سطح جامد جاذب و به گاز، ماد جذب شده می‌گویند. تعداد مولکول‌های گازی که روی سطح جامد جذب می‌شوند با افزایش فشار زیاد می‌شود و با کاهش فشار مولکول‌ها از روی سطح خارج می‌شوند. این فرآیند را جذب و دفع از سطح جامدات (Sorbtion) تحلیل می‌کنند. فرآیند جذب در اثر نیروهای جاذبه بین‌مولکولی گاز و جامداست. این نیروها، جهان نیروهای مولکولی هستند و اگر گاز و جامد، دارای خواص الکترواستاتیک نیز باشند، نیروی الکترواستاتیک نیز به این فرآیند اضافه می‌شود. فرآیند جذب سطحی را می‌توان، دو نوع در نظر گرفت: فیزیکی و شیمیائی. جذب فیزیکی در اثر نیروهای جاذبه بین‌مولکولی ضعیف ایجاد می‌شود که نیروهای الکترواستاتیک و وان‌دروالس هستند و جذب شیمیائی شامل پیوندهای شیمیائی قوی است. جذب فیزیکی برگشت‌پذیر است درحالی‌که جذب شیمیائی کند و برگشت‌ناپذیر است. جذب فیزیکی به‌صورت تک و یا چند لایه اتفاق می‌افتد، در حالی که جذب شیمیائی فقط در یک لایه رخ می‌دهد. در لایه‌های زغال‌سنگ، مولکول‌های متان در شبکه زغال‌سنگ جذب شده و به دلیل اینکه جذب شیمیائی دی‌اکسید کربن روی زغال‌سنگ بسیار سریع اتفاق می‌افتد، دی‌اکسید کربن در سطح زغال‌سنگ جایگزین متان می‌شود.

در حقیقت، مدل‌ها نشان می‌دهند که در طول زمان‌های طولانی (صدها و یا هزارها سال)، مکانیزم‌های نگهداشت عمده دی‌اکسید کربن، همان تبدیل به حالت محلول و یا کانی‌های معدنی هستند [۲۳ و ۲۴].

جدول ۱ محدوده ظرفیت‌های تخمین زده‌شده و مکانیزم اصلی نگهداری در حالت‌های ذخیره‌سازی و جذب دی‌اکسید کربن در زمین [۵]

سازند	مکانیزم اصلی نگه‌دارنده	ظرفیت در آمریکا (میلیارد تن)	ظرفیت در جهان (میلیارد تن)
لایه‌های آب‌نمک	هیدرودینامیک، فاز محلول، تبدیل به کانی‌های معدنی	۳۶۳۰	۹۵۰۰
مخازن نفت و گاز	هیدرودینامیک، فاز محلول، تبدیل به کانی‌های معدنی	۱۲ + ۳۵	۱۲۰+ ۷۰۰
لایه‌های زغال‌سنگ	جذب شیمیائی	۳۰	۱۴۰
سازندهای بازالتی	هیدرودینامیک، فاز محلول، تبدیل به کانی‌های معدنی	۲۴۰	گزارش نشده

۵. نتیجه‌گیری

در پروژه‌های جداسازی و دفع (ترسیب) دی‌اکسید کربن، پس از مطالعات کافی و انتخاب یک مخزن مناسب، تزریق CO_2 به مخزن را در شرایط عملیاتی طراحی شده، انجام می‌دهند. از عوامل مؤثر در این زمینه، عدم نشتی و توانایی نگهداری پوش‌سنگ، به‌عنوان لایه نگه‌دارندهٔ مخزن است که وظیفهٔ آن ممانعت از فرار CO_2 محبوس در مخزن در یک بازهٔ زمانی بلندمدت است.

آنچه در بخش زیرزمینی و فاز مطالعات آن اهمیت دارد، درک درست مکانیزم‌های حاکم بر فرایندهای آن ناحیه است که نهایتاً بایستی منجر به دام افتادگی فاز گاز و نگهداری آن در طولانی‌مدت گردد. این مسئله وابسته به نوع مخزن ذخیره خواهد بود. در این پژوهش، به‌صورت تحلیلی به تشریح این موضوع، معرفی انواع مخازن ذخیره و نیز تحلیل انواع مکاتیزم‌های غالب طبیعی جهت حفظ گاز در مخزن پرداخته شد. انواع مختلف مخازن ذخیره (بخصوص مخازن تخلیه شده نفت و گاز، آبده‌ها و رگه‌های زغالی)، دارای مکانیزم‌های طبیعی بسیار متفاوت جهت نگهداشت گاز محبوس در بازه زمانی زمین‌شناسی هستند که در طراحی پروژه بسیار حائز اهمیت است.

مراجع

[1]. Mabon L, Shackley S. Public engagement in discussing carbon capture and storage. World Soc. Sci. Rep. 2013 - Chang. Glob. Environ., ISSC, UNESCO; 2013. p. 398–403.

[2]. Shukla R., Ranjith P., Haque A. and Choi H. “A Review of Studies on CO_2 Sequestration and Caprock Integrity,” Fuel 89:2651–2664, 2010.

[3]. Schaber C, Mazza P, Hammerschlag R. Utility-scale storage of renewable energy. 2004/07/01/ Electr J 2004;17(6):21e9.

[4]. Rudd N. and Pandey G.N.:“Threshold Pressure Profiling by Continuous Injection,” SPE 4597, paper presented at the Technical Conference and Exhibition, 30 September-3 October, Las Vegas, Nevada, 1973.

[5]. Khamehchi, Ehsan, Seyed Hamidreza Yousefi, and Alireza Sanaei. "Selection of the best efficient method for natural gas storage at high capacities using TOPSIS method." (2013): 9-18.

[6]. Solomon S., “Carbon Dioxide Storage: Geological Security and Environmental Issues – Case Study on the Sleipner Gas field in Norway”, Bellona Report May 2007.

[7]. M. Matter, W.S. Broecker, M. Stute, S.R. Gislason, E.H. Oelkers, A. Stef Jnsson, D. Wolff-Boenisch, E. Gunnlaugsson, G. Axelsson, G. Bj rnsson, Permanent carbon dioxide storage into basalt: the CarbFix pilot project, Iceland, Energy Procedia (2009) 3641–3646, https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.02.160.

[8]. J. Dooley, C. Davidson, R. Dahowski, An Assessment of the Commercial Availability of Carbon Dioxide Capture and Storage Technologies As of June 2009, (2009).

[9]. Li Q, Wei Y-N, Liu G, Lin Q. Combination of CO_2 geological storage with deep saline water recovery in western China: Insights from numerical analyses. Appl Energy 2014; 116:101–10. http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.11.050.

[10]. Heinemann N, Wilkinson M, Pickup GE, Haszeldine RS, Cutler NA. CO_2 storage in the offshore UK Bunter Sandstone formation. Int J Greenh Gas Control 2012; 6:210–9. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.11.002.

[11]. Koide H., Tazaki Y., Noguchi Y., Nakayama S., Iijima M., Ito K., and Shindo Y.: “Subterranean Containment and Long-term Storage of Carbon Dioxide in Unused Aquifers and in Depleted Datural Gas Reservoirs,” Energy Conversion & Management, 36: 619-626, 1992.

[12]. Gunter WD, Bachu S, Benson S. The role of hydrogeological and geochemical trapping in sedimentary basins for secure geological storage of carbon dioxide. Geol Soc London, Spec Publ 2004; 233:129–45. http://dx.doi.org/10.1144/GSL.SP. 2004.233.01.09.

[13]. Gasda, S. E. (2008). Numerical Models for Evaluating CO_2 Storage in Deep, Saline Aquifers. Princeton: Department of Civil and Environmental Engineering of Princeton University.

[14]. Li Z., Dong M., Li S. and Huang S.: "CO_2 Sequestration in Depleted Oil and Gas Reservoirs – Caprock Characterization and Storage Capacity," Energy Conversion and Management, 47, 1372–1382, 2006.

[15]. M. Lysyy, M. Fernø, G. Ersland, Seasonal hydrogen storage in a depleted oil and gas field, Int. J. Hydrogen Energy. (2021). https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.030.

[16]. Wang, Tongtao, et al. "Safety evaluation of salt cavern gas storage close to an old cavern." International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences 83 (2016): 95-106.

[17]. Jimenez Gomez J. A.: "Geomechanical Performance Assessment of CO_2 - EOR Geological Storage Projects," PhD thesis, University of Alberta, fall, 2006.

[18]. Van Pham TH, Aagaard P, Hellevang H. On the potential for CO_2 mineral storage in continental flood basalts - PHREEQC batch- and 1D diffusion-reaction simulations. Geochem Trans 2012:5. http://dx.doi.org/10.1186/1467-4866-13-5.

[19]. Cao, Cheng, et al. "Utilization of CO_2 as cushion gas for depleted gas reservoir transformed gas storage reservoir." Energies 13.3 (2020): 576.

[20]. Chiquet P., Broseta D. and Thibeau S.: "Wettability Alteration of Caprock Minerals by CarbonDioxide,"Geotluids 7, 112-122, 2005.

[21]. White C.M., Straziser B.R., Granite E.J., Hoffman J.S. and Pennline H.W.: "Separation and Capture of CO_2 from Large Stationary Sources and Sequestration in Geological Formations Coalbeds and Deep Saline Aquifers," Journal of the Air & Waste Management Association, v. 53, p. 645–715, 2003.

[22]. Nasrabadi, Hadi, Abbas Firoozabadi, and Tausif Khizar Ahmed. "Complex flow and composition path in CO_2 injection schemes from density effects in 2 and 3D." SPE Annual Technical Conference and Exhibition. OnePetro, 2009.

[23]. Oldenburg C.M., Unger A.J.A., Hepple R.P. and Jordan P.D.: "Leakage and Seepage from Geological Carbon Sequestration Sites," 2003.

[24]. Gupta A.K .: "A Understanding the Plume Dynamics and Risk Associated with CO_2 Injection in Deep Saline Aquifer s," MSc thesis, The University of Texas at Austin, May 2011.

[25]. J. Lemieux, Review: the Potential Impact of Underground Geological Storage of Carbon Dioxide in Deep Saline Aquifers on Shallow Groundwater Resources, (2011), pp. 757–778, https://doi.org/10.1007/s10040-011-0715-4.

Type of Storage Reservoirs and Dominant Trapping Mechanisms in CO_2 Geosequestration

Mosayyeb Kamari, Saeid Jamshidi*, Mohsen Masihi, Hassan Mahani

Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: jamshidi@sharif.edu

ABSTRACT:

After the industrial revolution and the ever-increasing concentration of carbon dioxide in the atmosphere and its adverse consequences, researchers have always been looking for a technique to control and reduce the concentration of gases in the environment, the CO_2 Sequestration and its disposal is the result of this research. For this purpose, after sufficient studies and selection of a suitable tank, they inject CO_2 into the tank in the designed operational conditions. One of the effective factors in this field is the non-leakage and ability to maintain the stone cover as the tank's maintenance layer, whose function is to prevent the CO_2 trapped in the tank from escaping over a long period of time.

What is important in the underground part and its study phase is the correct understanding of the mechanisms governing the processes in that area, which should ultimately lead to the trapping of the gas phase and its long-term storage. This issue will depend on the type of storage tank. In this research, this issue has been explained analytically, the types of storage tanks have been introduced, and the natural dominant mechanisms to preserve gas in the tank have been analyzed.

Keywords: *Carbon Capture and Storage (CCS), CO_2 Sequestration, Caprock Integrity, Underground Reservoirs, Trapping, Sealing Capacity*

نقش تنش برشی بر رسوب آسفالتین بر دیواره دستگاه کوئت: آنالیز آزمایشگاهی

محمد محمدی، محمدمهدی صادق نیا بابلی، مسعود بهرامی*

گروه مهندسی گاز، دانشکده نفت اهواز، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: m.bahrami@put.ac.ir

چکیده:

ازآنجایی‌که رسوب آسفالتین در صنایع نفتی باعث بروز مشکلات و هزینه‌های فراوانی گردیده است، شناسایی عوامل و پارامترهای مؤثر بر این پدیده حائز اهمیت است. تنش برشی درون چاه‌ها و خطوط لوله یکی از این عوامل می‌باشد. از این رو در این پژوهش تأثیر تنش برشی بر جرم رسوب آسفالتین در دمای نزدیک به شرایط واقعی خط لوله با استفاده از دستگاه کوئت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد نرخ برشی تأثیر قابل‌توجهی بر رسوب آسفالتین دارد، به‌گونه‌ای که با افزایش نرخ برشی، در ابتدا جرم رسوب آسفالتین بر دیواره محفظه کوئت افزایش و سپس با بیشتر شدن نیروی تنش برشی وارد شده بر سطح، کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: آسفالتین، رسوب، تنش برشی، دستگاه کوئت

۱. مقدمه

امروزه با افزایش برداشت از مخازن نفتی مشکلات ناشی از آسفالتین و رسوب آن در مراحل مختلف تولید دوچندان شده است [۱]. آسفالتین‌ها به همراه رزین‌ها، آروماتیک‌ها و ترکیبات آلی اشباع چهار جز اصلی نفت خام را تشکیل می‌دهند. مولکول آسفالتین از یک هسته پلی آروماتیک به همراه زنجیره‌های آلکیل متصل به آن تشکیل شده است. همچنین در ساختار این مولکول، هتروواتم و فلز وجود دارد. به دلیل ساختار آروماتیکی، آسفالتین در حلال‌های آروماتیکی مثل بنزن، تولوئن و زایلن محلول و در مواد پارافینی سبک مانند نرمال آلکان‌ها نامحلول است [۲]. آسفالتین در شرایط مخزن در حالت پایدار قرار دارد و هرگونه تغییر در پارامترهای تعادلی فشار، دما و ترکیب نفت می‌تواند بر پایداری آسفالتین در نفت اثر بگذارد [۳]. افزایش ناپایداری آسفالتین لزوماً موجب انتقال ذرات به دیواره و ایجاد رسوب آسفالتین نمی‌شود؛ بلکه پارامترهای دیگری نیز مانند دبی جریان، تنش برشی، دما و اندازه ذرات آسفالتین از عوامل تأثیرگذار بر مکانیزم‌های رسوب هستند [۴]. روش‌های بسیاری برای جلوگیری از رسوب و یا درمان رسوبات آسفالتین وجود دارد، اما همواره بهینه‌سازی روش‌های موجود و یا ارائه روش‌های کم‌هزینه‌تر و با بازدهی بالاتر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. به همین دلیل مطالعه دقیق‌تر اثر عوامل مختلف بر پایداری آسفالتین همواره مهم بوده است. اسکین و همکاران از دستگاه کوئت برای بررسی تأثیر نرخ برش (shear rate) بر رسوب آسفالتین استفاده کردند. آن‌ها برای تمایل ذرات آسفالتین به رسوب یک اندازه بحرانی تعریف کردند و این اندازه بحرانی را بر مبنای تعادل بین نیروهای وان‌درووالس و شناوری در نظر گرفتند. مشاهده شد که هرچه نرخ برش بالاتر باشد، نرخ رسوب کاهش میابد. به‌طورکلی نتیجه‌گیری شد که تنش برشی، تأثیر قابل‌توجهی بر نرخ رسوب آسفالتین دارد و کنترل دبی تولید می‌تواند رسوب آسفالتین را کنترل کند [۵]. بمانی و همکاران تأثیر نرخ جریان برشدت فرایند رسوب را با استفاده از لوله مویین بررسی کردند. آزمایشات نشان داد که نرخ جریان بالاتر، ذرات بیشتری را فراهم می‌کند بنابراین منجر به افزایش نرخ رسوب و زمان شناسایی رسوب کوتاه‌تر می‌شود. از طرف دیگر، مشاهده شد که نرخ تزریق بیشتر باعث ایجاد تنش برشی بالاتر به‌ویژه در نزدیکی دیواره می‌شود که مانع از رسوب است [۶]. لی و همکاران از یک روش جدید آزمایشی برای تجسم و اندازه‌گیری روند رسوب آسفالتین در جریان درون لوله مویین استفاده کردند. اندازه و تعداد ذرات آسفالتین ته‌نشین شده مستقیماً در یک شفاف با اندازه میکرو اندازه‌گیری شد. مشاهده شد که با افزایش دبی، ذرات آسفالتین بزرگ‌تر می‌شود و با افزایش زمان سپری شده، نرخ رسوب آسفالتین کاهش می‌یابد. این می‌تواند سینتیک سریع‌تر رسوب در دبی بالاتر را نشان دهد. روند رسوب آسفالتین را می‌توان به تعادل بین نرخ برش و سینتیک رسوب نسبت داد [۷]. در این پژوهش با استفاده از دستگاه کوئت، تحت دمای مشخص، اثر تغییرات تنش برشی بر جرم رسوب آسفالتین در دیواره کوئت بررسی خواهد شد.

۲. مواد و روش کار

۱،۲. مواد مورداستفاده

در این مطالعه از نفت خام یک چاه در خوزستان در جنوب غربی ایران استفاده شد. ابتدا برای جداسازی آب و مواد جامد احتمالی موجود از نفت، از سانتریفیوژ استفاده شد. سپس مشخصات و ترکیب این نفت به دست آمد که در جدول ۱ نشان داده‌شده است. همچنین نرمال هپتان به‌عنوان رسوب دهنده و تولوئن به‌عنوان حلال آسفالتین از شرکت Samchun خریداری شدند.

جدول۱. ترکیب و خواص نفت استفاده شده

اجزا و خواص نفت	مقادیر
محتوای اشباع	٪۶۲/۷۹
محتوای آروماتیک	٪۱۸/۴۱
محتوای رزین	٪۸/۰۶
محتوای آسفالتین	٪۱۰/۷۴
شاخص CII	۲/۷۷

۲.۲. دستگاه کوئت

دستگاه کوئت مورد استفاده در این پژوهش از دو استوانه هم‌محور تشکیل شده است که استوانه داخلی با شعاع ۲۷/۵ (R_i) میلی‌متر و از جنس تفلون بوده و استوانه خارجی با شعاع ۲۹ (R_o) میلی‌متر و شیشه‌ای می‌باشد. استوانه داخلی توسط یک الکتروموتور در دورهای مختلف به چرخش درآمده و استوانه خارجی ثابت می‌باشد. نمونه نفت از طریق یک ورودی در بالای دستگاه به فضای بین دو استوانه تزریق می‌گردد. دمای محفظه توسط جکت حرارتی و ترمومتر تأمین می‌شود. علاوه بر این یک شیر تخلیه در کف محفظه کوئت تعبیه‌شده است.

۳،۲. روش انجام آزمایشات

در ابتدا مقدار ۴۰ گرم نفت درون محفظه کوئت ریخته شد. الکتروموتور در دور مورد نظر تنظیم شده و دمای محفظه به کمک جکت حرارتی به ۵۰ درجه سانتی‌گراد رسانده شد. سپس معادل ۲۵درصد وزنی نفت درون محفظه، نرمال هپتان به‌عنوان رسوب دهنده آسفالتین به محفظه تزریق گردید. بعد از گذشت ۲۴ ساعت، الکتروموتور خاموش شده و محلول نفت-هپتان از طریق شیر کف محفظه به‌آرامی تخلیه شد. رسوبات آسفالتین باقی‌مانده در محفظه با استفاده از ۱۰۰ میلی‌لیتر تولوئن شستشو و خارج شد. محتوای اسفالتین نفت باقی‌مانده با استفاده از روش استاندارد IP-143 اندازه‌گیری گردید و به‌عنوان جرم رسوب در تنش برشی اعمال شده در نظر گرفته شد. برای درک بهتر رفتار نمونه نفتی در شرایط آزمایش، تست‌های ویسکوزیته و چگالی سنجی برای محلول نفت (٪۷۵)-هپتان(٪۲۵) در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. تست‌های ویسکوزیته با استفاده از دستگاه ویسکوزیته سنج Brookfield مدل RVDVII+ و تست چگالی با استفاده از دستگاه چگالی سنج مدل Anton PAAR DMA45 انجام گردید.

۳. بحث و نتایج

۱،۳. ویسکوزیته و دانسیته محلول نفت-هپتان

تست‌های ویسکوزیته در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و دورهای ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ دور بر دقیقه انجام شد. نتایج یکسان بوده و ویسکوزیته نفت-هپتان ۸ cp نشان داده شد. مشاهده شد که محلول نیوتونی بوده و با افزایش تنش برشی، ویسکوزیته محلول تغییر نمی‌کند. همچنین چگالی محلول در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد معادل ۰/۷۹۴۲ گرم بر میلی‌لیتر اندازه‌گیری شد.

۲،۳. محاسبات تنش برشی

تنش برشی در مختصات استوانه‌ای و با فرض نیوتونی بودن سیال در هر دور از رابطه ۱ محاسبه شد [۸].

$$\tau = \frac{2\mu\emptyset^2\omega}{1-\emptyset^2}\frac{1}{\sigma^2} \quad (۱)$$

که در این رابطه τ نشان دهنده تنش برشی، μ ویسکوزیته محلول نفت-هپتان، $\emptyset$ برابر با R_i/R_o، σ برابر با r/R_o و ω سرعت زاویه‌ای می‌باشد. همچنین نرخ برشی (G) از رابطه زیر محاسبه گردید [۸]:

$$G = \frac{\tau}{\mu} \quad (۲)$$

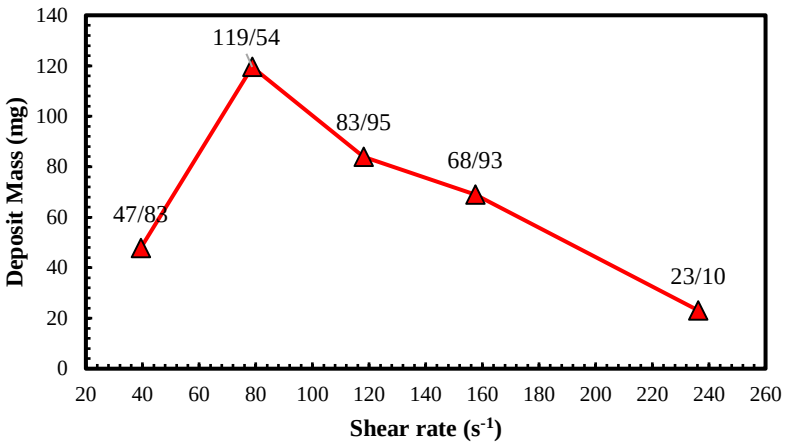
جدول ۲ نتایج محاسبات و روند افزایشی تنش برشی و نرخ برشی با سرعت چرخش استوانه داخلی را نشان می‌دهد.

جدول ۲. تنش برشی و نرخ برشی به ازای سرعت‌های چرخش استوانه داخلی کوئت

سرعت چرخش استوانه داخلی (rpm)	(Pa)	G (s^{-1})
۲۰	۰/۳۱۴	۳۹/۳۶
۴۰	۰/۶۲۹	۷۸/۷۳
۶۰	۰/۹۴۴	۱۱۸/۱
۸۰	۱/۲۵	۱۵۷/۴۷
۱۰۰	۱/۵۷	۱۹۶/۸۴
۱۲۰	۱/۸۸	۲۳۶/۲۱

۳.۳. جرم رسوب آسفالتین

جرم رسوب آسفالتین در دیواره محفظه کوئت در سرعت‌های زاویه‌ای ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ دور بر دقیقه اندازه‌گیری شد و نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱ مشخص است، جرم رسوب آسفالتین با افزایش نرخ برشی از ۳۹/۳۶ تا s^{-1} ۷۸/۷۳ به میزان ۷۱/۷۱ میلی‌گرم افزایش داشته است.



شکل ۱. جرم رسوب آسفالتین در نرخ برش‌های مختلف در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد

با افزایش تنش برشی، دو پدیده تجمع و شکست ذرات آسفالتین در نفت رخ می‌دهد. افزایش جرم رسوب در تنش برشی پایین می‌تواند به دلیل افزایش تجمع ذرات آسفالتین نسبت به شکست ذرات و درنتیجه افزایش اندازه و رسوب ذرات آسفالتین باشد. با افزایش نرخ برشی از ۷۸/۷۳ تا s^{-1} ۲۳۶/۲۱، مشاهده می‌شود که جرم رسوب کاهش یافته است. این کاهش جرم رسوب می‌تواند به دلیل غلبه پدیده شکست بر تجمع ذرات آسفالتین در تنش‌های برشی بالا و درنتیجه کاهش اندازه و تمایل ذرات به رسوب باشد. همچنین با افزایش نرخ برش، جدا شدن ذرات ته‌نشین شده از سطح به دلیل نیروی تنش برشی افزایش می‌یابد. بنابراین یک نقطه بیشینه برای تأثیر نرخ برش بر رسوب آسفالتین در دیواره کوئت وجود دارد.

۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه تأثیر تنش برشی بر رسوب آسفالتین درون دستگاه کوئت در دمای ثابت بررسی شد. نتایج نشان داد که یک نقطه بیشینه در جرم رسوب آسفالتین با افزایش نرخ برش وجود دارد. به‌گونه‌ای که در نرخ برش‌های پایین، به دلیل غلبه تجمع ذرات آسفالتین بر شکست آن‌ها و افزایش اندازه ذرات، جرم رسوب افزایش یافت. اما با افزایش نرخ برش به دلیل شکست ذرات آسفالتین تحت تنش برشی و همچنین جدا شدن ذرات از سطح به دلیل افزایش نیروی تنش برشی اعمال‌شده بر سطح، جرم رسوب به میزان ۸۰/۶۱٪ کاهش یافت.

مراجع

[1]. G. Brons and J. M. Yu, "Solvent deasphalting effects on whole cold lake bitumen," Energy & Fuels, vol. 9, no. 4, pp. 641-647, 1995.

[2]. J. Speight, "Petroleum Asphaltenes-Part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum," Oil & gas science and technology, vol. 59, no. 5, pp. 467-477, 2004.

[3]. T. Maqbool, "Understanding the kinetics of asphaltene Precipitation from Crude oils," 2011.

[4]. K. Akbarzadeh, D. Eskin, J. Ratulowski, and S. Taylor, "Asphaltene deposition measurement and modeling for flow assurance of tubings and flow lines," Energy & fuels, vol. 26, no. 1, pp. 495-510, 2012.

[5]. D. Eskin, J. Ratulowski, and K. Akbarzadeh, "Modeling of particle deposition in a vertical turbulent pipe flow at a reduced probability of particle sticking to the wall," Chemical engineering science, vol. 66, no. 20, pp. 4561-4572, 2011.

[6]. A. Bemani, A. Poozesh, M. Bahrami, and S. Ashoori, "Experimental study of asphaltene deposition: Focus on critical size and temperature effect," Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 181, p. 106186, 2019.

[7]. X. Li, Y. Guo, Q. Sun, W. Lan, A. Liu, and X. Guo, "Experimental study for the impacts of flow rate and concentration of asphaltene precipitant on dynamic asphaltene deposition in microcapillary medium," Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 162, pp. 333-340, 2018.

[8]. R. Bird, W. Stewart, and E. Lightfoot, "Transport Phenomena–Second Edition, 2002," ed: John-Wiley & Sons, Inc., USA.

The Role of Shear Stress On Asphaltene Deposition in The Couette Device: An Experimental Analysis

Mohammad Mohammadi, Mohammad Mahdi Sadeghnia Baboli, Masoud Bahrami*

Department of Gas Engineering, Ahvaz Faculty of Petroleum, Petroleum University of Technology, Ahvaz, Iran

Corresponding Author Email: m.bahrami@put.ac.ir

ABSTRACT:

Since asphaltene deposition has caused numerous problems and costs in the oil industry, it is important to determine the factors and parameters influencing this phenomenon. One of these factors is shear stress within wells and pipelines. Therefore, in this research, the effect of shear stress on the mass of asphaltene deposition at a temperature close to the real conditions in the pipeline was investigated in a Couette device. The results showed that the shear rate has a significant effect on asphaltene deposition. As the shear rate increases, first the deposited mass of asphaltene particles on the wall of the Couette cell increases, and then the deposition decreases.

Keywords: *Asphaltene, deposition, Shear stress, Couette Device*

فرصت‌های تأمین مالی نوآوری و توسعه فناوری در منطقه ویژه اقتصادی انرژی پارس با استفاده از تلفیق مدل‌های ذی‌نفعان فریمن و اعتبار- قدرت

ملیحه صفری[۱]، محمد جعفری[۲و۳*]

۱. کارشناس ارشد مدیریت اجرایی، گرایش بازاریابی و صادرات، دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات تهران، ایران
۲. کارشناس ارشد مهندسی صنایع، گرایش صنایع، دانشگاه پیام نور واحد تهران شمال، ایران
۳. برنامه‌ریز و تحلیل‌گر سیستم سازمان منطقه ویژه اقتصادی انرژی پارس، بوشهر، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: jafari.mohammad.1357@gmail.com

چکیده:

تأمین مالی نوآوری و توسعه فناوری همواره یکی از چالش برانگیزترین مباحث مربوط به نوآوری و توسعه فناوری بوده است. نوآوری در ابتدای مسیر رشد با توجه به ریسک‌های مربوط به آن در صورت عدم تأمین مالی مناسب با شکست مواجه گردیده و به سایر مراحل چرخه عمر خود نخواهد رسید.

با توجه به آینده نامعلوم هر نوآوری و ابهامات پیش رو پذیرش ریسک تأمین مالی بزرگ‌ترین دستاورد هر فرد یا گروه نوآور محسوب می‌گردد.

هر نوآوری و فناوری جدید برای ثمر دهی مناسب نیازمند پشتیبانی مالی از سوی ذی‌نفعانی دارد که به آینده و سوددهی آن نوآوری امیدوار بوده و دچار کمترین درصد ریسک سرمایه گردند.

در این تحقیق با استفاده از مدل ذی‌نفعان فریمن، ضمن طبقه‌بندی ذی‌نفعان موجود در شرکت‌های مستقر در منطقه ویژه اقتصادی انرژی پارس و تعیین شاخص‌های سنجش، اثربخشی هرکدام و نیز آن‌ها مهم‌ترین ذی‌نفعان در تأمین مالی نوآوری و فناوری مشخص گردید.

واژه‌های کلیدی: تأمین مالی، نوآوری، منطقه ویژه اقتصادی انرژی پارس، ذی‌نفعان، مدل فریمن

۱. مقدمه

تأمین مالی هر پروژه‌ای همواره از حساس‌ترین و مهم‌ترین مراحل پروژه به شمار رفته و در صورت عدم تأمین مالی کامل و حتی محاسبات نامناسب باعث بروز مشکلات و چه‌بسا شکست پروژه خواهد شد.

موارد بالا در مورد تمامی پروژه‌ها عمومیت نسبی داشته و درباره پروژه‌ها و فناوری‌های نو این چالش‌ها به‌مراتب پررنگ‌تر و دارای ابعاد ریسک بیشتر خواهد بود.

امروزه با توجه به حساسیت سرمایه‌گذاران نسبت به سود سرمایه و همچنین محاسبات دقیق ریسک سرمایه‌گذاری، مطالعات در زمینه چگونگی و همچنین بازدهی سرمایه دوچندان شده و اقناع تأمین‌کنندگان مالی نوآوری‌ها و توسعه فناوری به کاری بسیار حساس و درعین‌حال سخت تبدیل شده است.

در صنعت بسیار پیچیده و همچنین رقابتی نفت، گاز و پتروشیمی تأمین مالی با توجه به چرخه عمر نوآوری ظرایف بسیاری را طلب نموده و مطالعات دقیق و موشکافانه‌ای را می‌طلبد.

امروزه علی‌رغم جذابیت‌ها و توانمندی‌های بسیار زیاد در صنعت نفت و گاز کشور ازلحاظ فناوری و نیروی انسانی، حجم بسیار زیادی از ظرفیت‌های داخلی بلااستفاده مانده است و نیاز است تا ضمن اتخاذ سیاست‌های مناسب توسعه صنعتی، علاوه بر ارتقاء توان فناورانه داخل، به شکل‌گیری بازار و درنتیجه رشد اقتصادی کشور توجه ویژه شود[۱].

کسب و کار، عملی اجتماعی است. سازمان، از رابطه میان شبکه‌ای از ذی‌نفعان شکل می‌گیرد و این« ارتباط‌ها بااهمیت‌اند»، ارتباط‌ها، عامل یا مسبب موفقیت و شکست سازمان هستند. به بیان دیگر یک اصل و قاعده کلی است. [۲].

حضور ذی‌نفعان مختلف با علایق گوناگون و انتظارات متفاوت در اجرای پروژه‌ها، ازجمله مسائلی است که مدیران پروژه را در مدیریت صحیح ذی‌نفعان با چالش جدی روبه‌رو می‌سازد این موضوع در پروژه‌هایی که به دلیل گستردگی و پیچیدگی‌شان با سازمان‌ها، گروه‌ها و افراد متعددی در ارتباط هستند، اهمیت بیشتری پیدا می‌کند. پروژه‌هایی که در حوزه نفت و گاز اجرا می‌شود، از این دست پروژه‌هاست. ازآنجایی‌که برآورده ساختن کلیه انتظارات ذی‌نفعان امکان‌پذیر نیست، لازم است اولویت‌بندی ذی‌نفعان بهروش‌های مختلفی صورت پذیرد[۳].

برخی از تحقیقات اولویت‌بندی ذی‌نفعان را در ماتریس قدرت-علاقه و نیز بخش‌بندی آن‌ها در چهار منطقه ذی‌نفعان اصلی، ذی‌نفعان اولیه، ذی‌نفعان ثانویه و ذی‌نفعان کم‌اهمیت و با توجه به درجه قدرت و همچنین میزان علاقه‌مندی آن‌ها تقسیم‌بندی نموده‌اند.[۲].

در این متد، ذی‌نفعان نسبت به میزان اهمیتشان که ترکیبی از قدرت و علاقه آن‌ها به سرمایه‌گذاری می‌باشد، رتبه‌بندی شده و بر اساس این طبقه‌بندی می‌توان ذی‌نفعان را شناسایی و میزان رغبت آن‌ها به سرمایه‌گذاری را سنجید.

برای اجتناب از محدودیت‌های برخی مدل‌های برنامه‌ریزی استراتژیک که غالباً بر عوامل مالی و اقتصادی تمرکز داشتند، فریمن مدلی ارائه کرد که در آن هر یک از گروه مردم به‌نوعی نسبت به عملکرد صنعت یا سازمانی که دارای منافعی هستند موردتوجه قرار گیرند ،بدین ترتیب روش مبتنی بر تأمین رضایت گروه‌های ذینفع ابداع گردید .به‌نحوی‌که میزان رضایت این گروه‌ها به‌عنوان شاخص عملکرد سازمان یا صنعت به‌حساب آید .صرف‌نظر از اینکه سازمان‌ها و صنایع مختلف با گروه‌های ذینفع در ارتباط هستند،میزان و معیار اثربخشی هر یک از این گروه‌ها نیز متفاوت است

۱.۱. چالش‌های تأمین مالی نوآوری

ضعف یا عدم مدیریت ذی‌نفعان می‌تواند برای پروژه و سازمان مخرب بوده و مشکلاتی نظیر: بروز اختلاف و تضاد با جامعه، پیچیده شدن فرآیند تصمیم‌گیری‌ها در پروژه و سازمان، بروز تا خیرات و افزایش هزینه‌های پروژه، خدشه‌دار شدن اعتبار و سابقه افراد و شرکت‌های حاضر در پروژه و مشکل در اولویت‌بندی و پاسخگویی به مطالبات ذینفعان را به وجود آورد.یکی از راههای تمایز انواع ذینفعان، در نظر گرفتن گروه‌هایی از مردم است که دارای روابط قابل دسته‌بندی با سازمان هستند. مهم‌ترین گروه‌های ذینفعان عبارت‌اند از: مشتریان، کارکنان، جوامع محلی، تأمین‌کنندگان، توزیع‌کنندگان و سهام‌داران و همچنین گروه‌ها و افراد دیگری نیز در ادبیات فریمن به‌عنوان ذی‌نفع در نظر گرفته می‌شوند که عبارت‌اند از: رسانه‌ها (رادیو و تلویزیون)، مردم به‌طورکلی، شرکای کسب و کار، نسل‌های آینده، نسل‌های گذشته، دانشگاهیان، رقبا، فعالان و یا سازمان‌های غیردولتی، نمایندگان ذی‌نفعان از قبیل اتحادیه‌های کارگری، اتحادیه صنفی تأمین‌کنندگان و توزیع‌کنندگان، سرمایه‌گذارانی به‌غیراز سهامداران (دارندگان اوراق قرضه، و...) و دولت، رگولاتورها و سیاست‌گذاران.

اندیشیدن راهکاری برای تأمین منابع مالی موردنیاز پروژه از راه‌حل اولیه برای اطمینان از به انجام رسیدن پروژه است. در انتخاب روش مناسب تأمین مالی در مرحله امکان‌سنجی پروژه باید به تمام موارد و خواسته‌ای بخش‌های مختلف درگیر و ذی‌نفعان مرتبط توجه نموده و با توجه به ارجحیت و اهمیت هرکدام نسبت به انتخاب روش تأمین مالی اقدام نمود.[۳]

پروژه‌های توسعهٔ فناوری برخلاف بسیاری از پروژه‌های دیگر، دارای هدف و یا روش دستیابی از قبل تعریف‌شده نیستند. در کنار عدم قطعیت‌هایی که هر پروژه می‌تواند داشته باشد، پروژه‌های توسعهٔ فناوری با درجهٔ بالایی از عدم قطعیت در بخش تعریف پروژه همراه هستند. به همین دلیل، روش‌های معمول مدیریت پروژه مانند موارد ارائه شده در استاندارد PMBoK

کاربرد چندانی در این پروژه‌ها ندارند.[۴]

۲،۱. عوامل و سیاست‌های مؤثر بر تأمین مالی فناوری و نوآوری

عوامل برون‌سازمانی و درون‌سازمانی بر تأمین مالی خارجی نوآوری شرکت‌های کوچک و متوسط تأثیر می‌گذارند. در دسته عوامل درون‌سازمانی، عوامل فنی و ساختاری، انسانی و سیاستی و در دسته عوامل برون‌سازمانی، عوامل قانونی، سیاستی و زیرساختی بر تأمین مالی خارجی نوآوری شرکت‌های کوچک و متوسط اثرگذار هستند.

سیاست‌های مؤثر بر تأمین مالی نوآوری و فناوری نیز شامل یارانه‌های تحقیق و توسعه، محرک‌های مالیاتی، اختیارات پژوهشی، وام‌ها، سرمایه‌گذاری‌های مشترک و غیره است.[۵]

فرآیند توسعه و تجاری‌سازی فناوری، فعالیتی هزینه‌بر است. از این رو، تأمین مالی علم، فناوری و نوآوری با روش مناسب، در زمان مناسب و از طریق منابع مناسب اهمیت فراوانی دارد. روش‌های تأمین مالی بنگاه‌های نوآور در مراحل مختلف دوره عمر بنگاه، متفاوت است و از منابع شخصی تا بانکی، سرمایه‌گذاران خطرپذیر، تأمین مالی جمعی و بازار سهام را دربر می‌گیرد. بازیگران مختلف، روش‌های متفاوت تأمین مالی را به کار می‌گیرند و در کنار یکدیگر نظام تأمین مالی نوآوری را شکل می‌دهند[۸.]

۳،۱. تعریف ذی‌نفع

ذی‌نفع به انگلیسی (stakeholder) :شخص یا سازمانی است که فعالانه در یک پروژه یا فعالیت شرکت دارد یا شیوه انجام یا پایان یافتن آن پروژه و فعالیت، بر سود یا زیان او تأثیر می‌گذارد. در نگاهی کلی‌تر، ذی‌نفعان، موجودیت‌ها، گروه‌ها و افرادی هستند که بر سازمان اثر می‌گذارند یا از آن اثر می‌پذیرند و طیف گسترده‌ای را در برمی‌گیرند؛ از کارکنان، مشتریان، شرکای

تجاری و جوامع محلی گرفته تا محیط زیست، رسانه‌ها، نهادهای مردمی، شهروندان و دولت. امروزه در ادبیات مدیریت، تئوری ذی‌نفعان صحبت از این می‌کند که سازمان بایستی نه‌فقط به سهام‌داران خود بلکه به همه ذی‌نفعان خود و انتظارات آن‌ها توجه کند

نقش و اهمیت ذی‌نفعان به‌عنوان افراد، گروه‌ها و سازمان‌هایی که منافعی (سهام) دارند و پتانسیل تأثیرگذاری بر اقدامات و اهداف یک سازمان، پروژه و یا جهت سیاسی را دارند، برای مدیران، سیاست‌گذاران و محققان روشن است. لیتینن بر اهمیت ذی‌نفعان تأکید داشته و اظهار می‌کند که برآوردن انتظارات ذی‌نفعان، یک بخش جدایی‌ناپذیر از موفقیت پروژه‌های سیستم‌های اطلاعاتی است، لذا تحلیل ذی‌نفعان در زمینه سیستم‌های اطلاعاتی بسیار مهم است. تحلیل ذی‌نفعان دامنه‌ای از متدولوژی‌های مختلف برای تحلیل علایق و منافع ذی‌نفعان را در برگرفته و تعیین می‌کند کدام منافع باید در زمان تصمیم‌گیری لحاظ شود.

یک کسب و کار باید ابتدا به دنبال خدمات‌رسانی به چه کسانی باشد؟ این سؤالی است که در قلب تئوری ذی‌نفعان (Stakeholder Theory) قرار دارد، رویکرد مدیریت سازمانی که به اخلاق و ارزش‌های شرکت می‌پردازد. تئوری ذینفعان به مدیریت پروژه مرتبط است. این مقاله به این موضوع می‌پردازد که نظریه ذینفعان چیست و چگونه در پروژه‌های درون سازمان شما اعمال می‌شود. ما همچنین چالش‌ها و مزایای نظریه ذینفعان را از دیدگاه مدیریت پروژه بررسی خواهیم کرد.

گرچه محققان و تحلیلگران سیاستی، مطالعات تجربی متنوعی را برای درک بهتر ساختار و پویایی نظام‌های نوآوری انجام داده‌اند اما سیاست‌گذاران در استخراج راهبردهای عملی، اغلب با مشکلاتی مواجه هستند. از میان رویکردهای مختلف به نظام‌های نوآوری، نظام نوآوری فناورانه رابطه تنگاتنگی با مفهوم سیاست‌گذاری نوآوری و توسعه فناوری و به‌خصوص سیاست‌های سیستمی پیداکرده است. نظام نوآوری فناورانه ضمن تأثیر به سزایی که در فرآیند تغییرات فناورانه دارد الگویی را فراهم می‌کند تا مسیرهای وقوع نوآوری‌های فناورانه شناسایی شوند[۹]

۴,۱. نظریه ذی‌نفعان چیست؟

تئوری ذی‌نفعان پیشنهاد می‌کند که ذی نفعان، یا سرمایه‌گذاران مالی، یکی از گروه‌هایی هستند که یک شرکت یا سازمان باید به آن‌ها خدمت کند. بر اساس تئوری ذی‌نفعان، هرکسی که به هر نحوی تحت تأثیر سازمان یا عملکرد آن باشد ذی‌نفع محسوب می‌شود، ازجمله کارکنان، مشتریان، تأمین‌کنندگان، جوامع محلی، گروه‌های محیطی، گروه‌های دولتی و غیره. تئوری ذی‌نفعان معتقد است که سازمان‌ها و شرکت‌ها باید تلاش کنند تا به این ذی‌نفعان سود برسانند و با انجام این کار، سازمان به موفقیت پایدار واقعی دست خواهد یافت.

نظریه ذی‌نفعان کاملاً مخالف نظریه سهامداران (Shareholder Theory) است. بر اساس نظریه سهامداران، تنها انگیزه یک شرکت باید پیشبرد منافع سهامدارانش باشد. ازآنجایی‌که سهامداران اساساً به رشد پولی توجه دارند، نظریه سهامداران اساساً به رویکرد "سود بیشتر به هر قیمتی" در کسب و کار ترجمه می‌شود.

از منظر مدیریت پروژه، تئوری ذی‌نفعان به معنای در نظر گرفتن نیازهای همه طرف‌هایی است که به یک پروژه خاص علاقه دارند. به گفته مؤسسه مدیریت پروژه، ذی‌نفعان «افراد و سازمان‌هایی هستند که به‌طور فعال در پروژه مشارکت دارند، یا منافع آن‌ها ممکن است درنتیجه اجرای پروژه یا تکمیل موفقیت‌آمیز پروژه تحت تأثیر مثبت یا منفی قرار گیرد.

۵،۱. تاریخچه نظریه ذینفعان

نظریه ذی‌نفعان به‌طور رسمی در سال ۱۹۸۴ توسط آر. ادوارد فریمن در کتاب او " Strategic Management: A Stakeholder Approach" مطرح شد. هدف تلقی همه طرف‌های آسیب‌دیده به‌عنوان ذی‌نفعان برابر، در پاسخ به نظریه سهامداران بود، که معتقد است تنها مسئولیت یک شرکت کسب درآمد برای سهامدارانش است. میلتون فریدمن اقتصاددان در کتاب خود" کاپیتالیسم و آزادی" اصول نظریه سهامداران را شرح می‌دهد و بیان می‌کند که شرکت‌ها هیچ " مسئولیت اجتماعی واقعی" ندارند. به گفته فریدمن، مسئولیت اجتماعی بر عهده سهامداران است نه خود شرکت.

فریمن با این موضع مخالفت کرد و گفت: اگر بتوانید همه ذی‌نفعان خود را وادار کنید تا در یک‌جهت شنا کنند یا پارو بزنند، شرکتی با شتاب و قدرت واقعی خواهید داشت. گفتن اینکه سود تنها چیزی است که برای یک شرکت مهم است مانند این می‌باشد که بگوییم " گلبول‌های قرمز زندگی هستند." شما به گلبول‌های قرمز نیاز دارید؛ اما برای زندگی کردن به چیزهای دیگری نیز نیاز خواهید داشت.

فریمن می‌گوید که بر روی شانه‌های غول‌هایی مانند تحقیقات در مدیریت استراتژیک، برنامه‌ریزی شرکتی، نظریه سیستم‌ها، تئوری سازمان و مسئولیت اجتماعی شرکت ایستاده است، که مورد آخر برای اولین بار در سال ۱۹۶۸ توسط اقتصاددان ایتالیایی، جیانکارلو پالاویچینی در مقاله‌ای منتشر شد.

در سال ۱۹۹۵، توماس دونالدسون اخلاق‌دان استدلال کرد که نظریه ذینفعان جنبه‌ها یا رویکردهایی توصیفی، ابزاری و هنجاری دارد که از طرفین حمایت می‌کنند.

رویکردهای مختلفی برای تحلیل ذی‌نفعان توسعه داده شده است، اما به‌طورکلی، گروه‌ها یا بازیگران از دو جنبه تحلیل می‌شوند که عبارت‌اند از: الف: منافع آن‌ها در یک موضوع خاص، ب: کمیت و نوع منابعی که توسط آن‌ها تحت تأثیر قرار می‌گیرد. نتایج حاصل از تحلیل مناسب از ذی‌نفعان، به مدیران پروژه و سازمان‌ها کمک می‌کند تا رویکردی متناسب با وضعیت بهینه توأم با تبادل‌نظر با ذی‌نفعان را اتخاذ نمایند. با توجه به هدف تحقیق، مقاله حاضر از بخش‌های مختلفی تشکیل‌شده است.

فرآیند مدیریت ذی‌نفعان که به گروه‌هایی اطلاق می‌شود که سازمان بدون حمایت از آن‌ها نمی‌تواند ادامه حیات دهد، به چند دلیل انجام می‌شود:

نخست به دلیل آشنایی با ذی‌نفعان پروژه. دوم برای اطمینان از برقراری تعادل بین میزان مشارکت و پاداش و درنهایت برای کمک به افرادی که در تعیین اهداف پروژه و سنجش موفقیت آن تصمیم می‌گیرند.

یکی از این پروژه‌ها که به لحاظ فرهنگی، سازمانی و محیط اجتماعی دارای ابعاد مختلفی است، منطقه پارس جنوبی است که باید مدیریت ذی‌نفعان در آن‌ها اجرایی شود زیرا بخش گسترده‌ای از طرح‌های سرمایه‌ای شرکت ملی نفت به طرح‌های توسعه این میدان‌ها اختصاص‌یافته است.

ازآنجایی‌که برآورده کردن تمام انتظارات ذی‌نفعان عمل امکان‌پذیر نیست، بنابراین لازم است اولویت‌بندی ذی‌نفعان انجام شود که این امر بهروش‌های مختلفی انجام می‌شود.

ماتریس علاقه_قدرت ازجمله ابزارهایی است که ذی‌نفعان را با توجه به قدرت تأثیرگذاری و سطح علاقه و یا منفعتشان نسبت به پروژه دسته‌بندی می‌کند.

در تحقیق" تحلیل ذی نفعان کلیدی با استفاده از ماتریس علاقه_قدرت" با تمرکز بر طرح‌های توسعه میدان‌های منطقه پارس جنوبی از طریق توزیع پرسش‌نامه در میان کارشناسان نماینده کارفرما در شرکت ملی نفت ایران، ضمن شناسایی کلیه ذی‌نفعان مرتبط، ماتریس علاقه_قدرت نیز ترسیم شد.

بر این اساس ذی‌نفعان کلیدی در منطقه پارس جنوبی، شرکت ملی نفت ایران، دولت، مجریان طرح‌های منطقه پارس جنوبی، مدیران و روسای ستادی منطقه پارس جنوبی، پیمانکاران بخش حفاری (بزرگ)، پیمانکاران بخش حفاری (انحصاری)، پیمانکاران بخش فراساحل (بزرگ)، پیمانکاران پالایشگاه خشکی (انحصاری)، پیمانکاران بخش فراساحل (انحصاری) و شرکت ملی گاز ایران شناسایی و معرفی شدند[۱۰]

اگر به فکر اجرا و پیاده‌سازی یک پروژه تولیدی و یا خدماتی هستید، باید دغدغه "شناسایی و مدیریت ذینفعان" را داشته باشید. ذینفع در یک پروژه، فرد (یا افرادی) است که می‌تواند به‌نوعی بر برنامه‌ریزی، فرآیند و یا نتیجه پروژه شما تأثیرگذار باشد و یا این‌که از روند برنامه‌ریزی، فرآیند و یا اجرای پروژه شما به‌صورت مستقیم و یا غیرمستقیم تأثیر پذیرد. پروژه‌ها معمولاً دارای شمار متعدد و طیف متنوعی از ذینفعان شامل افراد حقیقی و یا حقوقی مانند مخاطبین پروژه، تیم اجرایی، حامیان مالی و یا یک سازمان قانون‌گذار هستند .مثال: یک سازمان غیردولتی را در نظر بگیرید که در بخش کودکان یک بیمارستان تخصصی سرطان، در حال انجام پروژه "قصه‌خوانی و بازی‌درمانی" برای کودکان مبتلا به سرطان است. هدف این پروژه کاهش استرس کودکان و ایجاد فضایی شادتر برای مقابله با بیماری است.

این سازمان در تعاریف خود، ذینفعان پروژه‌اش را برحسب ایفای نقش هر یک، به گروه‌های زیر طبقه‌بندی می‌کند:
•ذی‌نفعان اولیه :که به‌طور مستقیم و یا غیرمستقیم از روند اجرای پروژه تحت تأثیر قرار می‌گیرند و یا آن را تحت تأثیر قرار می‌دهند. به‌طور مثال کودکان مبتلا به سرطان و والدین آن‌ها ذینفعان اولیه پروژه هستند چراکه فعالیت‌های پروژه حداقل گوشه‌ای از زندگی آن‌ها را تحت تأثیر قرار خواهد داد. ذی‌نفعان ثانویه: این افراد در انجام فعالیت‌های پروژه، مشارکت چندانی ندارند اما حضور آنان، سیاست‌گذاری‌هایشان، نحوه عملکردشان در جامعه و ارتباطی که با پروژه ما برقرار می‌کنند می‌تواند به‌نوعی فعالیت‌های پروژه را تحت تأثیر قرار دهد. به‌طور مثال، بنیاد امور بیماری‌های خاص، وزارت بهداشت و سازمان‌هایی که قبلاً در اجرای پروژه‌های "قصه‌خوانی و بازی‌درمانی" تجربه داشته‌اند و تجربیات آن‌ها می‌تواند راهگشای فعالیت‌های آتی پروژه باشد، ذینفعان ثانویه پروژه هستند. باید به خاطر داشت که طیف ذینفعان و نقش و تأثیر آن‌ها بر پروژه و فعالیت‌های ما، ثابت نیست. ممکن است که جایگاه و نوع ذینفعان در هر مرحله از پروژه تغییر کند. اما آنچه به‌صورت یک عنصر ثابت در پروژه‌ها ماندگار است، "نیاز مداوم" به شناسایی و تجزیه و تحلیل جایگاه آنان و به‌روزرسانی اطلاعات مرتبط است.

مدیریت ذی‌نفعان چگونه به روند پیشرفت پروژه‌های نوآوری و توسعه فناوری کمک می‌کند؟مدیریت ذی‌نفعان پروژه شامل شناسایی دقیق گروه‌های تأثیرگذار و یا تأثیرپذیر از یک پروژه و تجزیه و تحلیل میزان "قدرت"، "نفوذ" و "تأثیراتی" است که بر روند برنامه‌ریزی و اجرای صحیح و اثرگذار پروژه دارند. شناسایی و تجزیه و تحلیل دقیق ذی‌نفعان، می‌تواند موجب اتخاذ سیاست‌های ارتباطی مؤثر با هر یک از آن‌ها و درنتیجه کسب حمایت و یا افزایش سطح مشارکت آن‌ها در پروژه شود؛ این موضوع یکی از عوامل کلیدی در موفقیت یک پروژه محسوب می‌شود. از طریق فرآیند مدیریت ذینفعان، می‌توان اطمینان حاصل کرد که آن‌ها به‌طور کامل آنچه در پروژه انجام می‌شود را درک می‌کنند و از فواید آن آگاه هستند. تجربه نشان می‌دهد که اطلاع رسانی صحیح و به موقع موجب می‌شود که در صورت لزوم و در زمان مواجه با چالش، ذینفعان تعهد بیشتری نسبت به فعالیت‌های پروژه نشان دهند و با اشتیاق بیشتری از پروژه حمایت کنند.

۲. مراحل و فرآیند مدیریت ذی‌نفعان

۱,۲. گام اول: ذی‌نفعان پروژه را شناسایی کنید

در یک جلسه بارش فکری با گروه برنامه‌ریزی پروژه، فهرستی از تمام ذینفعان بالقوه و بالفعل تهیه کنید. برای این منظور، به تمام افراد و گروه‌هایی فکر کنید که ممکن است از کار شما تأثیر بگیرند و بر آن تأثیر بگذارند؛ و یا افراد و گروه‌هایی که موفقیت و یا عدم موفقیت پروژه شما ممکن است آن‌ها را منتفع کند. سعی کنید در شناسایی لیست ذی‌نفعان خلاق باشید و

خود را محدود به یک یا دو گروه نکنید. برای تسهیل فرآیند شناسایی لیست ذی‌نفعان، می‌توانید سؤالات زیر را مطرح کنید: ۱- مخاطبین مستقیم و غیرمستقیم پروژه شما چه کسانی هستند؟ ۲- چه افراد و یا سازمان‌هایی از انجام فعالیت‌های پروژه شما نفع برده و یا متضرر می‌شوند؟ ۳- سازمان‌هایی که ممکن است قوانین و آئین‌نامه‌هایشان پروژه شما را تحت تأثیر قرار دهد کدامند؟۴ - چه کسانی/ مؤسساتی حق مالکیت مادی و یا معنوی پروژه را خواهند داشت؟۵- همکاری با کدام گروه‌ها و مؤسسات، کیفیت فعالیت‌ها و نتایج پروژه شما را بهبود خواهد بخشید؟۶- حمایت کدام سازمان‌ها در شرایط بحران، اهداف پروژه‌تان را تضمین خواهد کرد؟

۲،۲. گام دوم: ذی‌نفعان را اولویت‌بندی و طبقه‌بندی کنید

ممکن است فهرستی طولانی از مردم و سازمان‌هایی داشته باشید از کار شما تأثیر می‌پذیرند و یا آن را تحت تأثیر قرار می‌دهند. برخی از آن‌ها ممکن است این قدرت را داشته باشند که جلوی فعالیت شما را بگیرند و یا بالعکس، باعث پیشرفت فعالیت‌های پروژه شما شوند. برخی از آن‌ها ممکن است علاقه‌مند به آنچه انجام می‌دهید باشند و برخی دیگر به آن اهمیتی ندهند. نکته مهم آن است که شما بتوانید نقش هر یک از این دست‌اندرکاران را به‌درستی شناسایی کنید و میزان قدرت و تأثیرگذاری‌شان را نیز تحلیل نمایید. در تحلیل قدرت و تأثیرگذاری هر ذینفع و اولویت‌بندی آن‌ها، مهم است که فراتر از نقش سطحی آن‌ها بیندیشیم.

۳،۲. گام سوم: استراتژی برقراری ارتباط با هر یک از گروه‌های ذی‌نفع را مشخص کنید

- **قدرت بالا، علاقه(منافع) بالا:** این افراد کسانی هستند که باید بیشترین تلاش را برای راضی نگه‌داشتن، اطلاع‌رسانی و تعامل با آن‌ها به کار ببرید.
- **قدرت بالا، علاقه (منافع)پایین:** به‌اندازه‌ای که رضایتشان جلب می‌شود به آن‌ها اطلاع‌رسانی کنید؛ اما نه به‌اندازه‌ای که از تعامل با شما خسته شوند. این افراد باید از مزایای کلی و جالب پروژه شما باخبر باشند تا در زمان لازم به حمایت از شما بپردازند.
- **قدرت پایین، علاقه(منافع) بالا :** این افراد را مطلع کنید، با آن‌ها صحبت کنید و به آن‌ها اطمینان دهید مشکلی وجود ندارد. این افراد می‌توانند در بسیاری از موارد در جزئیات پروژه به شما کمک کنند.
- **قدرت پایین، علاقه(منافع) پایین:** این افراد را زیر نظر داشته باشید، اما با ارتباطات بیش‌ازاندازه و بیهوده، حوصله آن‌ها را سر نبرید و وقت خود را نیز هدر ندهید. شما در این مرحله نیاز دارید در مورد ذی‌نفعان خود بیشتر بدانید. باید بدانید که چه واکنشی از آنان نسبت به فعالیت‌های پروژه‌تان، انتظار داشته باشید و چگونه و از چه طریقی با آن‌ها ارتباط برقرار کنید.

ممکن است که تصمیم بگیرید به ملاقات حضوری بعضی از آن‌ها بروید و یا در سمینارهایی که شرکت می‌کنند حضور یابید تا بتوانید زمانی کوتاه را برای صحبت با آن‌ها اختصاص دهید. در بعضی از موارد حتی ممکن است که برای تأثیرگذاری بر نظرات یک سازمان، مجبور به نوشتن مقاله‌ای در مورد پروژه‌تان دریکی از مجلات شوید. روش‌های

تأثیرگذاری بر ذینفعان پروژه متفاوت است و شما می‌توانید خلاقانه اما منطقی این روش‌ها را شناسایی و از آن‌ها استفاده نمایید.

۴،۲. گام چهارم: در مورد محتوای پیامی که می‌خواهید به ذینفعان ارسال کنید، تصمیم بگیرید

برای این‌که بدانید محتوای پیام شما به گروه‌های ذینفع چه باید باشد، می‌توانید سؤالات زیر را از خود بپرسید :چه منافع مالی و یا غیرمالی آن‌ها در گروی کار شما است؟ –آن‌ها چه نظری در مورد پروژه، تیم پروژه و فعالیت‌های مرتبط دارند؟ آیا شناخت آن‌ها از پروژه، تیم پروژه و فعالیت‌های مرتبط کافی و واقع‌بینانه است؟ –چه نوعی از اطلاعات مربوط به پروژه‌تان در هر یک از فازهای شروع، اجرا و تکمیل پروژه، انگیزه همکاری آن‌ها با شما را برمی‌انگیزد؟ –اگر فکر می‌کنید که قادر نخواهید بود نظر بعضی از ذینفعان را جلب کنید، قصد دارید چگونه مخالفت آن‌ها را مدیریت کنید؟نکته :توجه داشته باشید که پروژه شما نیز مانند کلیه موضوعات دیگر این دنیا، موافقان و مخالفان خود را خواهد داشت. مخالفت‌ها را شخصی استنباط نکنید و سعی کنید که با گروه مخالفان نیز زبانی مشترک برای گفتگو پیدا کنید حتی اگر این زبان مشترک کلیه موضوعات مربوط به پروژه‌تان را پوشش نمی‌دهد.

۳. جمع‌بندی

هر چه پروژه شما پیچیده‌تر می‌شود، بر افراد بیشتری تأثیر خواهید گذاشت و به همان نسبت نیز از گروه‌های بیشتری تأثیر خواهید پذیرفت. تحلیل ذینفعان و مدیریت ذینفعان می‌تواند نقش کلیدی در موفقیت پروژه‌تان داشته باشد. برای این منظور می‌توانید از فرآیند چهار مرحله‌ای که در این مقاله معرفی شد، استفاده نمایید.

۱،۳. مدل ذی‌نفعان فریمن :

طبق تعریف «نفع»، هر چیز قابل لمس یا غیرقابل لمس، مادی یا غیرمادی است که یک فرد یا یک گروه آن را بر اساس ارزش فعالیت‌های یک فرد یا یک گروه دیگر به دست می‌آورد. بر این اساس «ذی‌نفعان» هر کسب و کار عبارت‌اند: «از افراد یا گروه‌هایی که برای دستیابی به اهداف خود به سازمان نیازمند هستند و یا از دیدگاه مقابل، سازمان برای دستیابی به اهداف خود به آن‌ها نیازمند است.» به‌بیان‌دیگر هر گروهی که بر فعالیت‌های سازمان اثر بگذارد یا از آن اثر بپذیرد، ذی‌نفع سازمان محسوب می‌شود. البته نمی‌توان این دو حالت را از یکدیگر تفکیک کرد. زیرا موجودیتی که اثر بپذیرد طبعاً برای کنترل تبعات آن، از خود واکنش نشان می‌دهد. اما ممکن است این واکنش به دلیل قدرت یا مشروعیت اندک اثرپذیرنده، چندان به چشم نیاید.

بنابراین می‌توان گفت ذی‌نفعان واجد قابلیت‌هایی هستند که می‌تواند به‌عنوان یک مطلوبیت و یا یک محدودیت بر محصولات یا خدمات و یا سیاست‌های سازمانی و استانداردهای عملیاتی تأثیرگذار یا از آن‌ها تأثیرپذیر باشند.

منشأ این رابطه تأثیر و تأثر، وجود منافعی برای ذی‌نفعان است. همان‌طور که در توضیح مفهوم "نفع" گفته شد این منافع می‌توانند از جنس منافع مالی و پولی، منافع نوع دوستانه و زیست‌محیطی و اخلاقی، منافع عمومی و امنیتی و قانونی و یا منافع علمی و تحقیقاتی باشند. همچنین می‌توانند ناشی از وابستگی اطلاعاتی میان ذی‌نفع و سازمان باشند. دامنه و گستردگی تعریف ذی‌نفعان به پیچیدگی محیط بیرونی، میزان انعطاف‌پذیری سازمان، گستردگی حوزه فعالیت سازمان و میزان سازمان‌یافتگی ذی‌نفعان بستگی دارد.

نکته‌ی کلیدی اینجا است که هر کسب و کاری ـ اعم از بزرگ، متوسط و کوچک ـ دارای ذی‌نفعانی است که در آن کسب و کار دارای منافعی هستند. در واقع هر کسب و کار در طول چرخه‌ی عمر خود با ذی‌نفعان متعددی در ارتباط است؛ به برخی از ذی‌نفعان در قالب یک مراوده‌ی مالی یا کاری منفعت یا سودی را می‌رساند و از برخی دیگر، نیز خدمات یا منافعی را دریافت می‌کند. بنابراین شناسایی دقیق ذی‌نفعان کسب و کار کوچک شما، می‌تواند منافع زیر را برای شما در برداشته باشد:

۱) تهیه‌ی فهرستی از افراد و سازمان‌هایی که به دلایل مختلف قانونی، کاری، مالی و ... لازم است با آن‌ها دارای تعامل داشته باشید.
۲) تهیه‌ی فهرستی از سرویس‌ها یا منافعی و به‌صورت خلاصه انتظارات متقابلی که میان شما و ذی‌نفعان کسب و کارتان ردوبدل می‌شود.
۳) برنامه‌ریزی برای پاسخ‌گویی باکیفیت و به‌موقع به انتظارات متقابل ذی‌نفعان کسب و کارتان.

انجام این کار باعث خواهد شد تا شما بتوانید سطح بالاتری از رضایت را در ذی‌نفعان خود ایجاد کنید و این امر در جای خود، منجر به توفیق روزافزون کسب و کار شما خواهد انجامید.

اما سؤالی که در اینجا مطرح می‌شود این است: چطور ذی‌نفعان کسب و کارمان را شناسایی کنیم؟ برای این کار می‌توانیم از "مدل ذی‌نفعان" کمک بگیریم.

مهم‌ترین وجه مدیریت ذی‌نفعان، ارزش‌آفرینی است. این فعالیت ضمانت کننده حیات محصولات نرم‌افزاری متن‌باز و نوآوری مبتنی بر مدیریت انتظارات مخاطبین از طریق باز مهندسی فرآیندهای کسب و کار است. ذی‌نفعان منافع متنوع و اهداف متفاوتی دارند و همه آن‌ها به دنبال جذب کامل منافع و حذف ریسک خود بوده و دائم در رقابت‌اند. اتخاذ سیاست‌های مناسب برای جلب نظر ذی‌نفعان نیازمند شناسایی ارزش‌های مورد انتظار آن‌ها است. مدل‌های متنوعی برای شناسایی ذی‌نفعان ارائه شده که هر یک از جنبه‌ای به این امر توجه کرده‌اند.

در این مدل هنگام ارزیابی استراتژی‌های قبل از اجرا ،استراتژی‌هایی مورد توجه قرار می‌گیرند که بتوانند نیاز و رضایت گروه‌های مختلف را با توجه به جایگاه هر گروه در سرنوشت سازمان برآورده سازند. تجزیه‌وتحلیل ذینفعان در تعیین اینکه سازمان باید رسالت‌ها و احتمال استراتژی‌های مختلفی در مورد آنان داشته باشد یا خیر، کمک بسزایی خواهد کرد.

اگر استفاده‌ی موفقیت‌آمیز این مدل در نظر باشد ،تصمیم‌گیرندگان کلیدی باید در مورد اینکه چه کسانی ذی‌نفعان اصلی هستند و رعایت حقوق آن‌ها و اینکه عکس‌العمل نسبت به دعاوی آن‌ها چگونه باید باشد ،به توافق معقول و منطقی دست یابند.

فریمن معتقد است که فلسفه‌ی وجودی و ارزش‌های یک سازمان باید بر اساس خواسته‌ها و انتظارات ذی‌نفعان تنظیم شود. به‌عبارت‌دیگر هر سازمان باید فلسفه‌ی وجودی خود را در رابطه با گروه‌های مختلف ذی‌نفع مشخص سازد .طبق این عمل اعتقاد بر این است که اگر شرکتی بتواند از دید تک‌تک گروه‌های ذی‌نفع خوب عمل کند، موفقیت آن تضمین خواهد شد.

۲،۳. نقاط قوت مدل فریمن:

۱) توجه به خواسته‌ها، نیازها، دعاوی متعدد که از سوی افراد درون یا بیرون سازمان مطرح می‌شوند.
۲) سازمان نسبت به اینکه ذی‌نفعان سازمان چه کسانی هستند آگاه شده و نسبت به آن‌ها عکس‌العمل مثبت نشان می‌دهند.

۳،۳. نقاط ضعف این مدل:

از نقاط ضعف این مدل می‌توان به فقدان معیارهای مناسبی که بتوان با آن‌ها نیازهای متضاد را ارزیابی کرد اشاره نمود.

ذی‌نفعان به آن گروه از افراد حقیقی یا حقوقی گفته می‌شود که به‌نوعی نسبت به عملکرد سازمان دارای منافعی هستند و لذا عملکرد آن‌ها باید موردتوجه قرار گیرد.

سازمان‌هایی که با گروه‌های ذینفع در ارتباط‌اند:

- سهامداران، کارکنان دولت، مشتریان، اعتباردهندگان، تأمین‌کنندگان و جامعه.
- رقبا: آن گروه از افراد و سازمان‌هایی هستند که حداقل دریکی از اهداف با سازمان وجه اشتراک دارند.

- مشتریان: مشتری شخصی است حقیقی یا حقوقی که طالب خدمات سازمان است.
- تأمین‌کنندگان: شامل آن گروه از شرکت‌ها و سازمان‌هایی هستند که به تأمین منابع برای سازمان می‌پردازند.

۴،۳. یک شرکت معمولاً در ۴ نوع بازار مشتری قادر به فعالیت است.

۱) بازار مصرف‌کننده: شامل افرادی است که کالا و خدمات را برای مصارف شخصی خریداری می‌کنند.
۲) بازار واسطه‌ای : شامل سازمان‌هایی است که کالا و خدمات را به‌منظور فروش مجدد و تحصیل سود خریداری می‌کنند.
۳) بازار دولتی: شامل نمایندگی‌های دولتی که به‌منظور تولید خدمات عام‌المنفعه یا انتقال این کالاها و خدمات به افراد نیازمند، خرید کالاها و خدمات.
۴) بازار بین‌المللی: شامل خریداران خارجی است و از مصرف‌کنندگان و تولیدکنندگان و واسطه‌های فروش و دولت‌ها تشکیل می‌شود.

مدل فریمن تحت پشتیبانی پارادایم تجویزی بوده و برای سنجش امکان‌پذیری و اولویت‌بندی راهکارها در راستای خواسته‌های موکلان استراتژیک سازمان طراحی گردیده است و در سطح شرکت و SBU ها ابزاری مناسب برای انتخاب اولویت‌بندی گزینه‌های استراتژیک برای شرکت‌های خصوصی و دولتی می‌باشد.

۵،۳. ماتریس قدرت –علاقه

حضور ذی‌نفعان مختلف با علایق گوناگون و انتظارات متفاوت در اجرای پروژه‌ها، ازجمله مسائلی است که مدیران پروژه را در مدیریت صحیح ذی‌نفعان با چالش جدی روبه‌رو می‌سازد. ازآنجایی‌که برآورده ساختن کلیه انتظارات ذی‌نفعان عملاً امکان‌پذیر نیست، بنابراین لازم است اولویت‌بندی ذی‌نفعان انجام شود که این امر بهروش‌های مختلفی صورت می‌پذیرد. ماتریس علاقه_قدرت ازجمله ابزارهایی است که ذی‌نفعان را با توجه به قدرت تأثیرگذاری و سطح علاقه (منفعت) شان نسبت به پروژه دسته‌بندی می‌نماید.

۴. روش کار

در این تحقیق با جمع‌آوری منابع کتابخانه‌ای و نیز تلفیق مدل ذی‌نفعان فریمن و همچنین ماتریس قدرت-علاقه سعی در سنجش میزان قدرت نفوذ ذی‌نفعان و همچنین علاقه آن‌ها به تأمین مالی پروژه‌های نوآوری و توسعه فناوری در منطقه ویژه اقتصادی انرژی پارس پرداخته‌ایم. این کار باعث می‌گردد که هر ذی‌نفعی به نسبت قدرت تأمین مالی و نیز علاقه به این کار در پروژه دخیل شده و نسبتی از سود را برداشت نماید.

در این مسیر با استناد به نظر کارشناسان خبره شاغل در تأسیسات نفت و گاز عسلویه که در مجتمع گاز پارس جنوبی، نفت و گاز پارس و سازمان منطقه ویژه اقتصادی انرژی پارس در صنایع بالادستی نفت و کارکنان مجتمع‌های پتروشیمی در صنایع پایین‌دست سعی در دستیابی به میزان بهره‌برداری ذی‌نفعان از فرصت‌های تأمین مالی نوآوری و توسعه فناوری در این صنایع نموده‌ایم.

۵. بحث و نتیجه‌گیری

در این رشته مطالعات با تقسیم‌بندی ذی‌نفعان به صاحبان شرکت‌ها، مشتریان، کارکنان، اعتباردهندگان، جامعه، عرضه‌کنندگان مواد اولیه و دولت و قرارداد آن‌ها در ماتریسی مرکب از عناصر بالا و سنجش میزان" قدرت" و "علاقه" آن‌ها به تأمین مالی نوآوری و توسعه فناوری پرداخته‌ایم.

۱،۵. صاحبان شرکت

این گروه به کسانی اطلاق می‌گردد که در هیئت مدیره شرکت سهیم بوده و در تصمیم‌گیری‌های کلیدی سهم به سزایی دارند. این گروه به‌نوعی تأثیرگذارترین افراد در تسریع تأمین مالی نوآوری‌ها به شمار می‌روند.

۲،۵. مشتریان

مشتریان از عوامل بیرونی تأثیرگذار به شمار رفته و فقط نوع نگاه آنان و علاقه آن‌ها به نوآوری در تأمین مالی آن به‌صورت غیرمستقیم تأثیرگذاری دارند.

۳،۵. کارکنان

این گروه تأثیر زیادی در تأمین مالی ندارند و فقط نظرات آن‌ها در رده‌های بالای مدیریت تأثیرگذار بوده و سایرین در گروه‌های خنثی قرار می‌گیرند.

۴،۵. اعتباردهندگان

اعتباردهندگان در صورت شناسایی درجه ریسک پایین و یا مشارکت مستقیم در سرمایه‌گذاری مؤثرند و در غیر این صورت درجه اهمیت آن‌ها نسبتاً پایین است.

۵،۵. جامعه

جامعه در تأمین مالی چنان مؤثر نیست و فشار تکنولوژیک از سوی آن‌ها شاید قسمتی از فشار روانی را به سایر ذی‌نفعان منتقل نماید.

۶،۵. عرضه‌کنندگان مواد اولیه

عرضه‌کنندگان مواد اولیه هم تأثیر چندانی در تأمین مالی نوآوری و توسعه ندارند و فقط در نقش تأمین‌کنندگی مواد اولیه نقش ایفا می‌کنند.

۷،۵. دولت‌ها

دولت‌ها در صورت باز بودن اقتصاد تمایل و توان تأمین مالی نوآوری را دارند و در سایر موارد در بهترین حالت به‌عنوان ناظر و سیاست‌گذار ایفای نقش می‌نمایند.

جدول شماره ۱

ذی‌نفعان	میزان قدرت در تأمین مالی	میزان علاقه به تأمین مالی	درصد اهمیت تصمیم
صاحبان شرکت	بالا	بالا	۲۷٪
مشتریان	پایین	پایین	۷٪
کارکنان	پایین	بالا	۱۱٪
اعتباردهندگان	بالا	پایین	۲۴٪
جامعه	پایین	بالا	۱۲٪
عرضه‌کنندگان مواد اولیه	پایین	پایین	۴٪
دولت‌ها	بالا	پایین	۱۵٪

این درجه‌بندی و تخمین میزان اهمیت بر اساس نظرات پرسش‌شوندگان گردآوری‌شده و با توجه به نوع فعالیت و نیز ماهیت کار در شرکت‌های مختلف و از نتایج پرسش‌نامه‌ها استخراج گردیده است.

۶. نتیجه‌گیری

با توجه به آمار موجود در جدول بالا(جدول شماره ۱) می‌توان دید که تأثیر میزان قدرت در تأمین مالی نوآوری از میزان علاقه‌مندی مهم‌تر بوده و درجه اهمیت ذی‌نفعان در تأمین مالی نیز رابطه مستقیمی با این موارد دارد به‌طوری‌که اکثر ذی‌نفعان باقدرت مالی بیشتر در رده‌های بالاتر قرارگرفته و صاحبان شرکت، اعتباردهندگان و دولت‌ها از درجه اهمیت تصمیم بیشتری برخوردار بوده و جامعه، کارکنان، مشتریان و عرضه‌کنندگان مواد اولیه حتی با علاقه‌مندی در تأمین مالی در رده‌های پایین قرار دارند.

مراجع

[۱]. حیرانی, حسین, باقری‌مقدم, ناصر ، مسیبی, علیرضا بررسی و تحلیل چالش‌های توسعه فناورانه توان داخلی در صنعت نفت و گاز کشور و ارائه توصیه‌های سیاستی .مطالعات راهبردی سیاست‌گذاری عمومی (۱۴۰۱).

[۲]. ابطحی فروشانی، زینت السادات، آشنایی با فرایند تحلیل ذینفعان کلیدی در پروژه‌های نفت و گاز در ایران ، مجله علمی ترویجی اکتشاف و تولید نفت و گاز، شماره ۱۳۱، اسفندماه ۱۳۹۴، ص ص ۳۳-۳۹.

[۳]. اسلامی میلانی پریسا، مروری بر شیوه‌ها و روش‌های نوین تأمین مالی پروژه‌ها، مجموعه مقالات کنفرانس بین‌المللی توسعه نظام تأمین مالی در ایران، ص ص۵۰۳-۵۲۸.

[۴]. عزیزی مجتبی، عادله مقدم، ارائه الگویی برای مدیریت پروژه‌های توسعه فناوری در صنعت نفت و گاز ایران، نشریه علمی پژوهشی مدیریت نوآوری، سال پنجم، شماره یک، ۱۳۹۵، ص ص۱۰۳-۱۲۸.

[۵]. شبابی, هومن، ارائه الگوی عوامل مؤثر بر تأمین مالی خارجی نوآوری شرکت‌های کوچک و متوسط با استفاده از روش فراترکیب .سیاست‌نامه علم و فناوری،۱۴۰۱، سال دوازدهم، شماره ۲.

[۶]. نظری رقیه و همکاران، تأمین مالی فناوری و تجاری‌سازی نوآوری، مقایسه مدل‌های فضایی در منتخبی از کشورها، فصلنامه علمی پژوهشی پژوهش‌های رشد و توسعه اقتصادی، سال نهم، شماره ۳۴، بهار۹۸، ص‌ص ۳۵-۵۸.

[۷]. تقوا محمدرضا و همکاران، شناسایی و رتبه‌بندی ذی‌نفعان بانکی در مدیریت خدمات فناوری اطلاعات، نشریه مدیریت اطلاعات، دوره ۶، شماره۲، پاییز و زمستان ۱۳۹۹،ص ص ۲۰۱-۲۲۵.

[8]. Soltani, B., & Shaverdi, M. (2019). Science, Technology and Innovation Financing. Journal of Science & Technology Policy, 11(2), 297-314. {In Persian}.

[9]. Miremadi, S. I.. (2019). Technological Innovation System: a Scheme of Innovation Policy and TechnologDevelopment. Journal of Science & Technology Policy, 11(2), 171-192. {In Persian}.

[10]. https://www.shana.ir/news/261140.

Financing Opportunities for Innovation and Technology Development in Pars Special Economic Energy Zone Using Integration Freeman and Authority-Power Stakeholder Models

Malihe Safari[1], Mohammad Jafari [2*]

1. Executive management expert, marketing major and master's degree, Tehran Azad University, Science and Research Unit, Iran
2. Master of Industrial Engineering, Industrial Department, Payam Noor University, North Tehran, Iran
3. System planner and analyst of Pars Energy Special Economic Zone Organization, Bushehr, Iran

Corresponding Author Email: jafari.mohammad.1357@gmail.com

ABSTRACT:

Financing innovation and technology development has always been one of the most challenging topics related to innovation and technology development. Innovation at the beginning of the growth path due to its related risks will fail in the absence of proper financing and will not reach other stages of its life cycle.

Considering the uncertain future of any innovation and the uncertainties ahead, accepting the risk of financing is considered the greatest achievement of any innovative person or group.

Every innovation and new technology needs financial support from stakeholders who hope for the future and profitability of that innovation and suffer the lowest percentage of capital risk for proper fruition.

In this research, by using Freeman's stakeholder model, while classifying the existing stakeholders in the companies located in the Pars Energy Special Economic Zone and determining the measurement indicators, the effectiveness of each and also the most important stakeholders in the financing of innovation and technology are identified. Became

Keywords: *Financing, Innovation, Pars special economic energy zone, Beneficiaries, Freeman model*

مطالعه آزمایشگاهی عملکرد انواع حلال های مرسوم در انحلال رسوبات آسفالتین

محمد محمدی، مسعود بهرامی*

گروه مهندسی گاز، دانشکده نفت اهواز، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: m.bahrami@put.ac.ir

چکیده:

با توجه به افزایش مشکلات ناشی از رسوب آسفالتین در مراحل مختلف تولید و پالایش نفت خام، استفاده از حلال‌های شیمیایی جهت حل مشکل رسوبات آسفالتینی افزایش قابل‌توجهی داشته است. از این رو بررسی و توسعه حلال‌های مورد استفاده از اهمیت بالایی برخوردار است. در این پژوهش با استفاده از یک روش مبتنی بر روش‌های وزنی، عملکرد حلال‌های زایلین، تولوئن، مخلوط زایلین-گازوئیل، مخلوط تولوئن-گازوئیل و یک حلال صنعتی در دو حالت دینامیک و استاتیک مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که به‌طورکلی زایلین بهترین عملکرد را در میان دیگر حلال‌ها دارد. همچنین مشاهده شد که با تغییر نوع رسوب آسفالتین و تفاوت بین گروه عاملی آسفالتین‌های مختلف، عملکرد حلال‌ها هم با تغییرات قابل‌توجهی همراه است. طبق نتایج در حالت دینامیک حلال‌ها عملکرد بسیار بهتری نسبت به حالت استاتیک از خود نشان می‌دهند.

واژه‌های کلیدی: رسوب آسفالتین، حلال آسفالتین، زایلین، تولوئن

۱. مقدمه

آسفالتین قطبی‌ترین و سنگین‌ترین جز نفت خام است که دارای ساختار آروماتیکی می‌باشد. با تشکیل رسوبات آسفالتین، بازده تولید و انتقال نفت خام کاهش قابل‌توجهی پیدا می‌کند [۱]. در این راستا روش‌های مختلفی مانند روش‌های مکانیکی، حرارتی و شیمیایی برای پیشگیری یا درمان مشکلات آسفالتین مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش‌های شیمیایی به دلیل هزینه کمتر و سهولت بیشتر در صنایع نفتی کاربرد بیشتری دارند [۲]. یکی از روش‌های متداول شیمیایی استفاده از حلال‌های آروماتیکی می‌باشد. این حلال‌ها بعد از تشکیل شدن رسوبات آسفالتینی استفاده شده و آن را در خود حل می‌کنند [۳]. از معایب حلال‌های آروماتیکی مرسوم مانند تولوئن، بنزن و زایلن می‌توان به مشکلات زیست‌محیطی، ایجاد خوردگی و حجم بالای استفاده اشاره کرد [۴]. ازاین‌رو مطالعه بر روی ترکیب حلال‌های جدید و نیز بهینه‌سازی این مواد اهمیت بالایی دارد.

ازآنجایی‌که اصلی‌ترین عامل در عملکرد حلال نوع آن است، در این بخش به بررسی برخی تحقیقات پرداخته می‌شود، که اثر نوع حلال را مورد مطالعه قرار داده‌اند. در این راستا تربوویچ و کینگ [۵] اگرچه استفاده از حلال‌های آروماتیکی خالص را باعث کاهش رسوب آسفالتین دانسته‌اند، اما کارایی آن‌ها را ناکافی ذکر کرده‌اند. به همین دلیل ایشان اقدام به سنتز حلال‌های کمکی نمودند تا عملکرد بهتری نسبت به زایلن خالص کسب نمایند. استفاده از تزریق زایلین خالص و کمک حلال برای بازیابی تولید در یک نمونه عملی توسط آن‌ها، تولید را به حالت اولیه برگرداند و از گرفتگی چاه تا مدت‌ها جلوگیری کرد. این اتفاق در حالی رخ داد که زایلین خالص در انجام این کار ناتوان بود و نتوانست تولید پایداری ایجاد کند. اسقاله و همکاران [۶] بر روی دو حلال تولوئن و گازوئیل تحقیقاتی را انجام داده و نتایج خوبی برای رفع رسوب توسط تولوئن خالص گزارش کردند. گازوئیل به‌صورت خالص نتایج ضعیفی داشته و لذا نسبت‌های مختلف تولوئن و گازوئیل نیز بررسی شد و برای مخلوط گازوئیل با تولوئن در نسبت‌های بیشتر تولوئن نتایج خوبی برای رفع رسوب به دست آمد. کوانگ و همکاران [۷] از شرکت شورون برای کاهش مشکل یک نمونه آسفالتین، از حلال‌های پارازایلن، تولوئن، آروماتیک نفتا، گازوئیل و حلال‌های تجاری S1-S2-S3-S4 استفاده کردند. بر اساس نتایج آن‌ها، حلال‌های تجاری استفاده شده عملکرد بهتری در مقایسه با حلال‌های خالص داشتند. در بین حلال‌های خالص نیز تولوئن و زایلین بیشترین بازدهی را از خود نشان دادند. از این رو در این پژوهش اثر چند نوع حلال با ترکیبات مختلف بر حل رسوبات آسفالتینی از چند چاه متفاوت موردبررسی قرار می‌گیرد.

۲. مواد و روش‌ها

۱،۲. مواد مورداستفاده و خواص آن‌ها

در این پژوهش از ۳ چاه نفت در جنوب غربی ایران نمونه جامد رسوب آسفالتین دریافت شد که بانام‌های اختصاری نمونه رسوبات A، B و C نشان داده می‌شوند. علاوه بر این زایلین و تولوئن با غلظت ۹۹٪ از شرکت مواد شیمیایی دکتر مجللی خریداری گردید. همچنین از گازوئیل و یک حلال شیمیایی صنعتی که در این مقاله بانام اختصاری IS نشان داده می‌شود، استفاده شد. مولکول‌های تولوئن و زایلین به ترتیب از یک و دو گروه متیل متصل به حلقه بنزن تشکیل شده‌اند. این ساختار آروماتیک باعث توانایی قابل‌توجه این مواد در حل کردن رسوبات آسفالتینی می‌شود. در این تحقیق، ۵ ترکیب مختلف از حلال‌ها تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. ترکیب حلال‌های مورد استفاده در جدول ۱ نشان داده شده است.

۲.۲. روش انجام آزمایشات

آزمایشات به دو صورت داینامیک و استاتیک انجام گردید. در روش داینامیک، مقدار مشخص از حلال مورد نظر آماده شده و درون بشر قرار گرفت. همچنین از هر نمونه رسوب جامد، معادل ۲درصد وزنی جدا شده و توزین شد. حلال درون بشر بر روی هیتر استیرر قرار گرفته تا به دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد رسید. بعد از ثابت شدن دما در ۸۰ درجه سانتی‌گراد، رسوب وزن شده وارد حلال می‌گردد. حلال به‌وسیله همزن هم زده می‌شود و زمان به‌وسیله کرنومتر اندازه‌گیری شد. بعد از ۵ دقیقه رسوب از حلال خارج شده و به مدت ۳۰ دقیقه در آون قرار گرفت تا خشک شود. سپس نمونه رسوب وزن شده و درصد عملکرد حلال از رابطه‌ی زیر محاسبه گردید.

$$Performance = \frac{M_a - M_b}{M_a} \times 100$$

که در این رابطه M_a وزن اولیه و M_b وزن نهایی رسوب می‌باشد. این مراحل برای هر حلال و رسوبات A و B انجام شد. در حالت استاتیک از رسوب آسفالتین C استفاده شد. همچنین همزن از سیستم حذف شده و مدت‌زمان تست به ۲۰ دقیقه افزایش یافت.

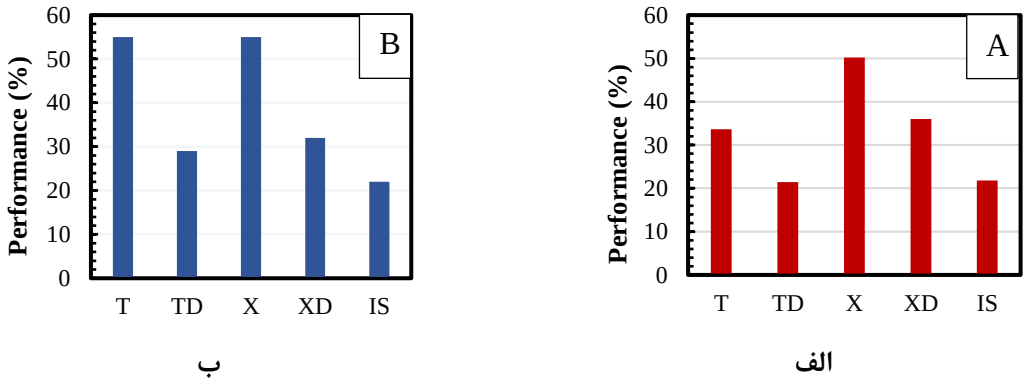
جدول۱: ترکیبات انواع حلال‌های خالص و دوتایی

علامت اختصاری	اجزا حلال	ترکیب درصد اجزا (درصد وزنی)
X	زایلن	۱۰۰
T	تولوئن	۱۰۰
XD	زایلن + گازوئیل	۲۵ + ۷۵
TD	تولوئن + گازوئیل	۲۵ + ۷۵
SI	حلال صنعتی	۱۰۰

۳. بحث و نتایج

نتایج آزمایشات میزان حذف نمونه رسوب‌های آسفالتین A و B توسط حلال‌های تولوئن خالص، مخلوط تولوئن-گازوئیل، زایلین خالص، مخلوط زایلن-گازوئیل و حلال صنعتی (در حالت دینامیک) در شکل ۱ نشان داده شده است. طبق نتایج آسفالتین A مشاهده می‌شود که حلال‌های تولوئن و زایلن خالص هر دو بهترین عملکرد را داشته و به میزان ۵۵ درصد از رسوب آسفالتین را در خود حل کرده‌اند. افزودن گازوئیل به تولوئن و زایلن عملکرد را به‌شدت تحت تأثیر قرار داده و باعث کاهش توانایی حلال در حذف رسوبات گردیده است. به‌گونه‌ای که مخلوط زایلن-گازوئیل و تولوئن-گازوئیل به ترتیب ۳۲ و ۲۹ درصد از رسوب را حل کرده‌اند. علاوه بر این مشاهده می‌شود که حضور گازوئیل در حلال اثر بیشتری بر عملکرد تولوئن در مقایسه با زایلن دارد. کاهش عملکرد گازوئیل به دلیل وجود ترکیبات اشباعی است که در این حلال بکار برده شده است. طبق نتایج حلالیت، حلال صنعتی مورد آزمایش نیز با حلالیت ۲۲ درصد از رسوب کمترین عملکرد را داشته است. در شکل ۲ تصویر رسوب در قبل و بعد از تماس

با حلال تولوئن نشان داده شده است. بررسی این شکل نشان می‌دهد که پس از گذشت ۵ دقیقه حجم رسوب آسفالتین کاهش‌یافته است. این یافته با نتایج ارائه شده در شکل ۱ مطابقت دارد.

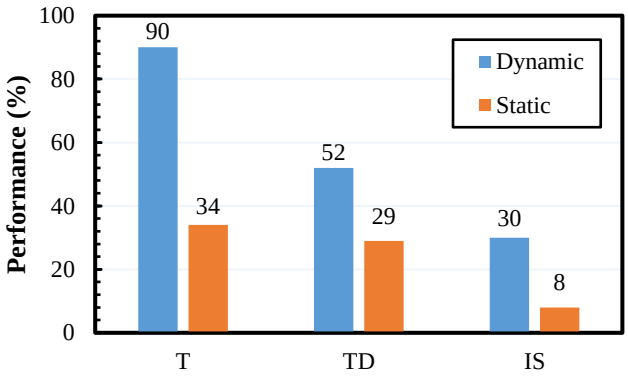


شکل۱: نتایج عملکرد حلال در انحلال دو نوع رسوب آسفالتین الف) رسوب A و ب) رسوب B

شکل ۲. نمونه رسوب آسفالتین A قبل (۱) و بعد (۲) از تماس با حلال تولوئن

مقایسه نتایج نشان می‌دهد که حلال زایلن خالص با حذف رسوب به میزان ۵۰ درصد بهترین عملکرد را داشته است. اما تولوئن عملکرد ضعیف‌تری حتی نسبت به مخلوط زایلن-گازوئیل داشته است که این مشاهده می‌تواند به دلیل تعامل بهتر مولکول‌های زایلن با گروه‌های عاملی و سایت‌های فعال مولکول‌های آسفالتین رسوب B باشد. از مقایسه نتایج حلال‌ها برای انحلال رسوبات A و B می‌توان دریافت که عملکرد یک حلال برای رسوبات مختلف یکسان نیست و این عملکرد به ترکیب و نوع گروه‌های عاملی مولکول‌های آسفالتین بستگی دارد. طبق نتایج حلال در انحلال رسوب آسفالتین B می‌توان دریافت که همانند نتایج رسوب آسفالتین نوع A، افزودن گازوئیل به تولوئن و زایلن باعث کاهش عملکرد این حلال‌ها می‌شود. علاوه بر این مشاهده می‌شود که حلال صنعتی در مقایسه با حلال‌های خالص و دوتایی، عملکرد کمتری دارد. ازآنجایی‌که در برخی از محل‌ها مانند، مخازن ذخیره نفت و چاه‌های بسته‌شده (به‌صورت موقت)، رسوبات آسفالتین بدون حرکت در تماس با حلال قرار می‌گیرند، بررسی کارایی حلال‌های مختلف در حالت استاتیک نیز اهمیت بالایی دارد. از این رو در این مطالعه برای تعیین اثر نوع حلال در انحلال آسفالتین و تعیین شرایط بهینه استفاده از آن‌ها، آزمایشات در حالت استاتیک نیز انجام شد. نتایج عملکرد حلال‌ها در دو حالت استاتیک و دینامیک در انحلال رسوب آسفالتین C در شکل ۳ نشان داده شده است. طبق نتایج می‌تواند دریافت، همه حلال‌ها در حالت دینامیک مقدار آسفالتین بیشتری را در مقایسه با حالت استاتیک حذف می‌کنند. این مشاهده به دلیل تفاوت در مکانیسم انحلال رسوب در دو حالت استاتیک و دینامیک است. در حالت استاتیک حرکت مولکول‌های آسفالتین از توده رسوب به درون حلال از طریق نفوذ مولکولی انجام می‌شود. اما در حالت دینامیک به دلیل ایجاد اغتشاشات در حلال، حرکت مولکول‌های آسفالتین، علاوه بر نفوذ مولکولی، از طریق حرکت توده حلال انجام می‌شود. از این رو در حالت استاتیک همواره

عملکرد کمتری مشاهده می‌شود. مقایسه نتایج نشان می‌دهد که اختلاف عملکرد حلال به نوع حلال وابسته است. به‌عبارت‌دیگر تفاوت بین عملکرد در دو حالت استاتیک و دینامیک برای یک حلال یکسان نیست. این مشاهده می‌تواند به دلیل تفاوت در ظرفیت، ویسکوزیته و در نتیجه نفوذ مولکولی حلال‌ها باشد.



شکل ۳: عملکرد حلال C در دو حالت استاتیک و دینامیک

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر تولوئن، زایلین، تولوئن-گازوئیل، زایلین-گازوئیل و یک حلال صنعتی به‌عنوان حلال بر رسوب آسفالتین سه چاه مختلف با استفاده از روش وزنی بررسی شد. نتایج نشان داد که حلال‌های خالص تولوئن و زایلین عملکرد مشابهی در نمونه رسوب A داشته‌اند. اما در رسوب B حلال خالص زایلین نسبت به تولوئن عملکرد به‌مراتب بهتری در حل رسوب از خود نشان داد. این تفاوت در عملکرد در رسوب‌های مختلف می‌تواند به خاطر تفاوت بین ساختار مولکولی آسفالتین رسوبات مختلف باشد. همچنین در مقایسه نتایج تست‌های استاتیک و دینامیک، حالت دینامیک عملکرد بهتری از خود نشان داد.

مراجع

[1]. Y. Ruiz-Morales and O. C. Mullins, "Polycyclic aromatic hydrocarbons of asphaltenes analyzed by molecular orbital calculations with optical spectroscopy," Energy & fuels, vol. 21, no. 1, pp. 256-265, 2007.
[2]. C.-L. Chang and H. S. Fogler, "Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles. 1. Effect of the chemical structure of amphiphiles on asphaltene stabilization," Langmuir, vol. 10, no. 6, pp. 1749-1757, 1994.
[3]. R. Amiri, E. Khamehchi, and M. Ghaffarzadeh, "Experimental investigation of a novel multifunctional chemical solution on preventing asphaltene precipitation using two crude oil samples with different molecular properties," Journal of Molecular Liquids, vol. 309, p. 113121, 2020.
[4]. L. C. R. Junior, M. S. Ferreira, and A. C. da Silva Ramos, "Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles," Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 51, no. 1-2, pp. 26-36, 2006.
[5]. M. Trbovich and G. King" ,Asphaltene deposit removal: long-lasting treatment with a co-solvent," in SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 1991: OnePetro.
[6]. C. I. Oseghale and F. Ebhodaghe, "Asphaltene deposition and remediation in crude oil production: solubility technique," J Eng App Sci, vol. 6, no. 4, pp. 258-261, 2011.
[7]. J. Kuang, J. Yarbrough, S. Enayat, N. Edward, J. Wang, and F. M. Vargas, "Evaluation of solvents for in-situ asphaltene deposition remediation," Fuel, vol. 241, pp. 1076-1084, 2019.

An Experimental Study of Performance of the Conventional Solvents in Dissolving Asphaltene Deposits

Mohammad Mohammadi, Masoud Bahrami*
Department of Gas Engineering, Ahvaz Faculty of Petroleum, Petroleum University of Technology, Ahvaz, Iran

Corresponding Author Email: m.bahrami@put.ac.ir

ABSTRACT:

Due to the rise in problems caused by asphaltene deposition at different stages of crude oil production and refining, the use of chemical solvents to remove asphaltene deposits has significantly increased. Therefore, the investigation and improvement of the applied solvents are important. In this research, the behavior of xylene, toluene, xylene-diesel mixture, toluene-diesel mixture, and an industrial solvent in two dynamic and static modes was examined by using a weight-based method. In general, the results indicated that the performance of xylene was better than other solvents. It was also observed that the performance of solvents was considerably affected by the type of asphaltene deposit and the difference between the functional groups of various asphaltenes. The findings showed that the in dynamic mode, a better performance was obtained for a specific solvent in comparison with static mode.

Keywords: *Asphaltene deposition, Asphaltene solvent, Xylene, Toluene*

معادله جدید شاخص کارایی مدیریت مخزن بر اساس موازنه انرژی مکانیکی در توسعه میادین نفت و گاز

سید سعید زعیمی تکلیمی[۱و۲*]، سید یوسف زعیمی تکلیمی[۱و۲]، سید دانیال زعیمی تکلیمی[۳]

۱. مجری طرح توسعه منصوری، شرکت مهندسی و توسعه نفت، دانشگاه تهران، تهران، ایران
۲. دانشجوی کارشناسی مهندسی شیمی، دانشکدۀ نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
۳. کارشناس مهندسی نفت، دانشکده فنی مهندسی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : sszaimy@gmail.com

چکیده:

در شرایط فعلی اقتصاد جهانی و محدود شدن منابع نفت و گاز اهمیت مدیریت فنی بهینه و متکی بر اساس آخرین تکنولوژی‌های بروز در میادین نفت و گاز بیشتر از پیش مشخص می‌باشد. ارتباط مهم مدیریت میادین نفت و گاز ایران با شرایط اقتصادی و تحریمی و از طرفی لزوم حفظ توان تولید ملی نفت و همچنین مدیریت صحیح میادین نفت و گاز مشترک در این راستا لزوم به‌کارگیری مبانی علمی جدید و تعریف شاخص و معیار کارایی و توان تولیدی مخازن به‌صورت هم‌زمان را در تعیین استراتژی‌های تولید آشکار می‌سازد. در این مقاله برای اولین بار تعریف جدیدی از میزان کارایی و راندمان فنی تولید از مخازن نفت و گاز را بر مبنای بکار گیری قوانین موازنه جرم و انرژی بر اساس قانون اول ترمودینامیک ارائه کرده‌ایم که به‌طورجدی نیازمند توجه محققین دانشگاهی و همچنین مسئولین اجرایی در بخش تولید نفت و گاز می‌باشد. مدیریت مخازن نفتی فرآیند پویایی است که عدم قطعیت‌های ناشی از ناتوانی‌های ما در مدل‌سازی صحیح مخزن و فرآیند جریان تولید را در بخش کارایی مخازن تشخیص می‌دهد [۱]. توجه و تمرکز زیاد به مفهوم سنتی بازیافت نفت و غفلت از مکانیسم‌های ترمودینامیکی تولید از مخازن و فقدان تحقیقات مؤثر در این حوزه، مدیریت مخزن را در عرصه تئوری و عملی دچار چالش نموده است. در این مقاله ابتدا سوابق و تئوری مربوط به توان تولید چاه و میدان و آثار تخلیه مخزن تشریح گردیده است و سپس به مدل‌سازی جدید بر مبنای موازنه جرم و انرژی مکانیکی مخزن پرداخته‌شده و نتایج به‌دست‌آمده در تعریف جدید ضریب کارایی تولید میدان و چاه لحاظ شده و در انتها مدل ساده این ضریب برای بررسی افت فشار مخازن بکار گرفته‌شده است. به دلیل اهمیت موضوع، این تحقیق می‌تواند نقطه شروع برای مطالعات با نگرش جدید در مدیریت مخزن و چاه‌های کم بازده و ایجاد خطوط جدید تحقیقات دانشگاهی برای دانشجویان و اساتید دانشگاه‌ها و الگوی استراتژیک برای مسئولین تولیدی مربوطه در وزارت نفت باشد.

واژه‌های کلیدی: ضریب بازیافت نفت و گاز، موازنه جرم و انرژی مخزن، مدیریت مخزن، قانون اول ترمودینامیک، توان تولید میدان، شاخص کارایی، توسعه میدان

۱. مقدمه

ضریب بازیافت نهایی نفت یا گاز (Recovery Factor) به‌طور سنتی حاصل تقسیم کل محصولات تولیدی به نفت و یا گاز درجای اولیه مخزن می‌باشد و عددی است که در هر مقطع تولید بر اساس برنامه تولید انجام شده و در هر مقطع آینده از عمر مخزن و بر اساس برنامه آتی مدیریت مخزن مشخص می‌گردد. بسیاری از تصمیمات مهم در بخش فنی مدیریت مخزن بر اساس ارزیابی این معیار انجام می‌گردد. اما متأسفانه استفاده از این معیار گاهی غیر شفاف و گمراه‌کننده و در موارد متعددی به دلیل حذف گزینه‌های متفاوت تولید از مخزن ناکارآمد است. ما در این مقاله سعی بر آن داریم که معیار ملموس‌تر و شفاف‌تری را ارائه نماییم که نهایتاً منجر به بازیافت بیشتر هیدروکربور و راهگشای گزینه‌های بهتری در مدیریت مخزن خواهد بود. این معیار بیانگر تعامل فرآیندهای ترمودینامیکی در تولید نفت و گاز در مخزن می‌باشد و تنها برگرفته از موازنه جرم در مخزن نیست بلکه حاصل اثر هم‌زمان موازنه جرم و انرژی مکانیکی مخزن است و راهبرد بسیار دقیق‌تری از عادت‌های مرسوم در مدیریت مخزن می‌باشد.

ایده اصلی این متدولوژی کاملاً نو بوده و متعلق به نویسندگان است و در بررسی مراجع و سوابق تحقیق موضوع مشابهی یافت نشد. تنها نمونه مرتبط در بهینه‌سازی تقسیم دبی تولید میدان به چاه است که آقای وانگ و همکاران در سال ۲۰۰۷ [۴] از قانون اول ترمودینامیک برای این منظور استفاده کردند که بیشتر جنبه بهینه‌سازی ریاضی دارد و برای مکانیسم تولید از مخزن کاربردی ندارد.

فرض‌های پنهان و ساده‌انگارانه نرم‌افزارهای مهندسی در بخش‌های زمین‌شناسی و ژئوفیزیک، حفاری، مهندسی مخازن و بهره‌برداری که ناشی از عدم قطعیت‌های ما در شناسایی مخازن و فرآیند تولید است باعث عدم شفافیت مشکلات موجود و کاهش انگیزه محققین برای توجه به این امر مهم می‌باشد و لازم است تحقیقات بنیادی در حوزه مطالعات مدل‌های تئوری بازیافت گسترش‌یافته و مورد حمایت قرار گیرد.

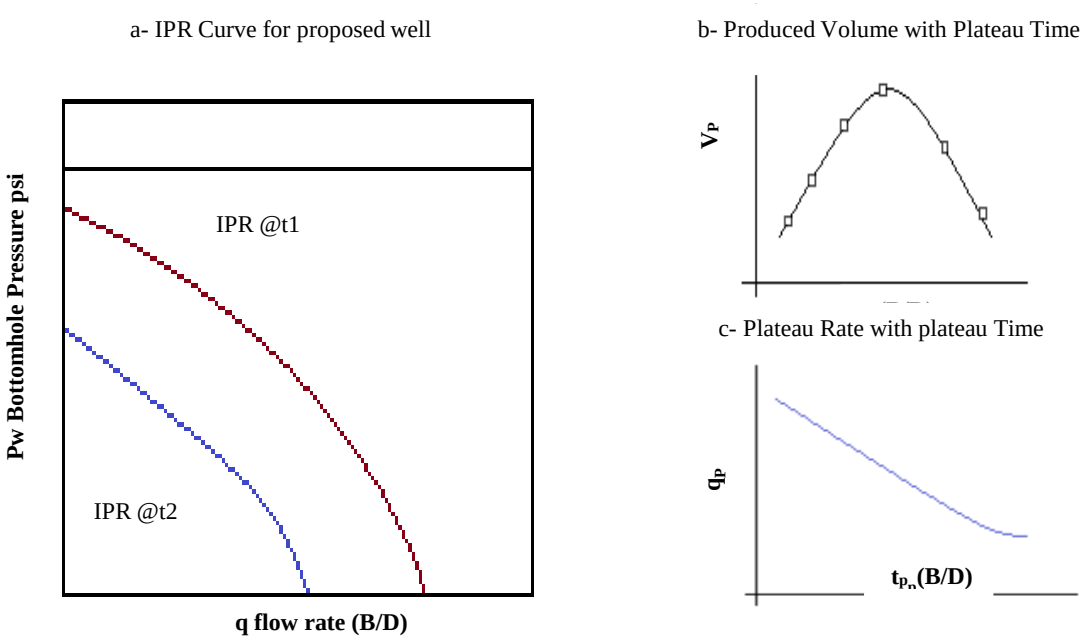
۲. تئوری تحقیق و سوابق

طبق معادله دارسی دبی تولید نفت(q_o) چاه تابع تراوایی مخزن(K) ضخامت لایه نفتی(h) فشار مخزن(P_r) فشار درون‌چاهی(P_w) ضریب انبساط حجمی نفت(B_o) ویسکوزیته سیال (μ_o) شعاع مخزن(R_r) شعاع چاه(R_w) ضریب پوسته چاه(S) بوده و توان تولید چاه(PI) تابع دبی تولید نفت و افت فشار مخزن به چاه(ΔP) یا همان($P_r - P_w$) مطابق روابط زیر می‌باشد [۲]:

$$q = \frac{0.00708.K.h(P_r - P_w)}{B_o\mu_o(Ln\frac{R_r}{R_w} + S)} \qquad (۱)$$

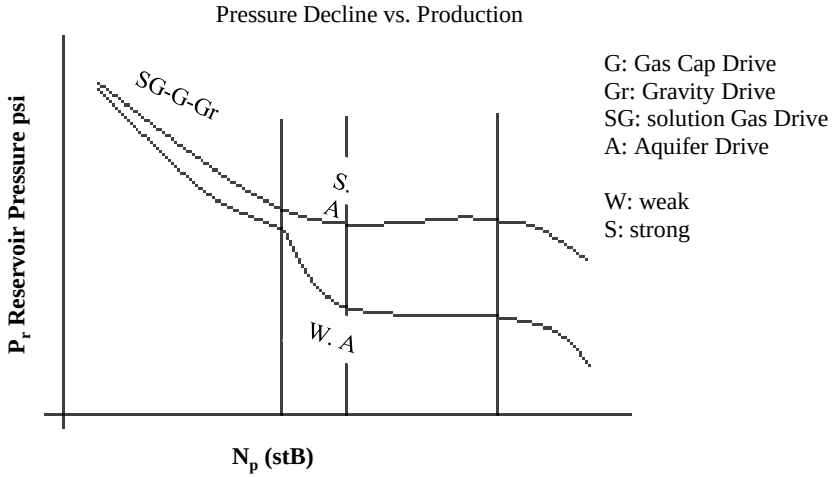
$$PI = \frac{q}{\Delta P} = \frac{q}{(P_r - P_w)} = J \qquad (۲)$$

منحنی IPR چاه بیانگر رابطه فشار درون‌چاهی یا افت فشار مخزن به چاه و دبی تولیدی چاه می‌باشد. اگر نسبت $q/\Delta P$ برابر نسبت $\Delta q/\Delta(\Delta P)$ باشد این رابطه در محدوده‌ای از فشار موردنظر خطی و در محدوده خارج آن غیرخطی است. باگذشت زمان و افت فشار درون‌چاهی و افت فشار مخزن این منحنی به سمت مبدأ تغییر مکان می‌نماید که نشانگر افت توان تولیدی چاه است(شکل a۱) [۲]:



شکل۱- a - نمودار IPR چاه و تغییرات آن با زمان b –حجم تولیدی در زمان پایداری تولید c- دبی تولید در زمان پایداری تولید

هدف مدیریت فنی و اقتصادی مخزن این است که دبی تولید پایدار چاه (Plateau Rate q_p) را در مدت‌زمان نگهداشت تولید(t_p) بهینه نموده و حجم نفت($V_p= t_p*q_p$) بیشتری را از چاه اخذ نمایند. حجم نفت تولیدی از هر چاه به‌صورت نمودار انباشتی تولید در جانمایی مخزن یکی از مهم‌ترین معیارهای تصمیم‌گیری در توسعه مخزن هست. در حالت کلی با افزایش دبی تولید پایدار چاه، مدت‌زمان نگهداشت تولید کاهش می‌یابد. تصمیم‌گیری در مورد برنامه تولید از چاه تابع عوامل فنی و محاسبات اقتصادی به‌طور هم‌زمان می‌باشد. در این مقاله برای سادگی طرح مسئله فعلاً از متغیرهای اقتصادی صرف‌نظر نموده و تنها به بهینه‌سازی فنی تولید چاه تمرکز می‌کنیم. اشکال ۱-b,c روابط مذکور حجم نفت تولیدی و دبی تولید پایدار با زمان نگهداشت تولید را نشان می‌دهند. به‌طوری‌که ملاحظه می‌گردد با افزایش دبی تولید پایدار، حجم نفت تولیدی همواره صعودی نبوده و در محدوده‌ای به میزان حداکثر خود می‌رسد و سپس افت می‌نماید. برای فهم دقیق توان تولید چاه و مخزن ابتدا لازم است چهار مکانیسم رانش اصلی در مخزن تحت مطالعه قرار گیرد که عبارت‌اند از رانش ثقلی(Gravity) رانش گاز کلاهک(Gas Cap) رانش آبده(Aquifer) و رانش گاز محلول(Solution Gas). شکل زیر نمای شماتیک از روند کاهش فشار مخزن برحسب تولید تجمعی را تحت مکانیسم‌های متفاوت رانش بیان می‌نماید(شکل ۲).



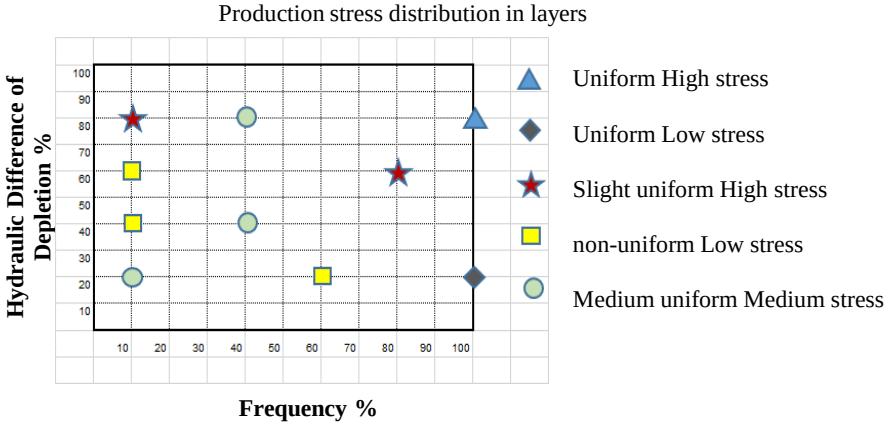
شکل۲- نمودار افت فشار مخزن در مکانیسم‌های متفاوت تولید

در شکل۲ دو حالت آبده ضعیف و آبده قوی مقایسه گردیده و اثر حفظ فشار مخزن در نقطه حباب در هر دو حالت نمایش داده شده است. در ادامه به برخی از معیارهای سنتی ارزیابی فنی مدیریت مخزن اشاره می‌کنیم و آن‌ها را مورد بررسی قرار می‌دهیم. درصد متوسط تخلیه هیدرولیکی یک لایه هیدروکربور عبارت‌اند از متوسط درصد تخلیه فشار در تمامی بلاک‌های تولیدی در مخزن و به‌قرار زیر می‌باشد:

$$AverageDepletion = \frac{1}{m}\sum_{m=1}^{m}\frac{P_i - P_m}{P_i} \qquad (۳)$$

m شماره کل بلاک‌ها و P_i فشار اولیه مخزن می‌باشد.

توزیع تنش تولیدی در یک لایه دیاگرامی است که درصد اختلاف تخلیه هیدرولیکی بلاک‌های هر لایه را نسبت به درصد فراوانی آن‌ها ترسیم کرده و از این طریق با معیار همسانی و یا ناهمسانی و تنش بالا و پائین مخزن را به چهار بخش عمده تقسیم می‌نماید. این مناطق عبارت‌اند از ۱-تنش بالا ناهمسانی زیاد ۲-تنش پائین ناهمسانی زیاد ۳-تنش بالا ناهمسانی کم ۴-تنش پائین ناهمسانی کم که در شکل زیر مشاهده می‌گردد (شکل ۳). این معیار نحوه مدیریت تخلیه فشار مخزن را در جانمایی نشان می‌دهد.



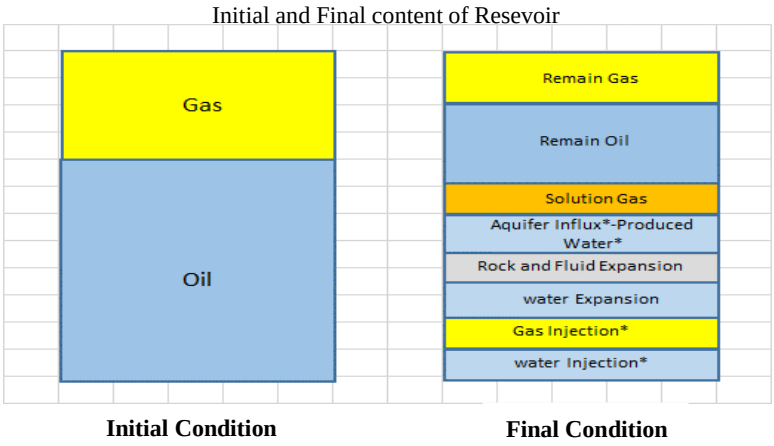
شکل۳- درصد اختلاف تخلیه هیدرولیکی بلاک‌های هر لایه نسبت به درصد فراوانی

ضریب افت تولید چاه عبارت است از نسبت تغییرات دبی چاه به تغییرات افت فشار مخزن به چاه در شرایط ثابت ماندن چوک سر چاهی. فشار متوسط مخزن توسط تست‌های دوره‌ای چاه مشخص می‌گردد. باگذشت زمان و افت تولید چاه اندازه چوک سر چاهی تعویض شده و دبی بالاتری به دست می‌آید و این فرآیند تا تخلیه کامل چاه ادامه می‌یابد. این معیار نشان دهنده تغییرات توان تولید چاه در مدت‌زمان عمر مخزن می‌باشد.

$$WellDecline = \frac{\Delta q}{\Delta(\Delta P)} = \frac{\Delta q}{\Delta(P_r - P_w)}\Big|_{cons\tan tChockSize} \qquad (۴)$$

۳. مدل‌سازی جدید

مدیریت مخزن در شرایط تولید و یا تزریق آب و گاز نه‌تنها شامل ورود جرم بلکه با تبادل انرژی مکانیکی با سیستم مخزن همراه می‌باشد. لازمه فهم موازنه انرژی مکانیکی مخزن در ابتدا فهم معادله موازنه جرم مخازن است که در نمودار و فرمولاسیون زیر ارائه می‌گردد (شکل ۴). مؤلفه‌های ستاره‌دار شامل ورود و خروج محتوی انرژی از سیستم هستند و مابقی مؤلفه‌ها شامل تغییر محتوی انرژی هیدرولیکی سیال(فشار حجم) هستند.



شکل۴- محتوی اولیه و محتوی انتهای تولید در مخازن نفت و گاز

معادله زیر موازنه جرم تولید مخازن نفت و گاز است به شرطی که تولیدی از کلاهک گازی(Gas Cap) نداشته باشیم. در این معادله جمله اول از سمت چپ: نفت اولیه، جمله دوم از سمت چپ: گاز اولیه، جمله اول از سمت راست: نفت باقیمانده، جمله دوم: گاز باقیمانده، جمله سوم: گاز آزاد شده در مخزن، جمله چهارم: حجم آبده اشغال شده، جمله پنجم:حجم آب تولیدی، جمله ششم: انبساط حجمی آب، جمله هفتم: انبساط حجمی سیال، جمله هشتم: حجم گاز تزریقی، جمله نهم: حجم آب تزریقی است.

$$NB_{oi} + MNB_{oi} = (N - N_p)B_o + \frac{MNB_{oi}}{B_{gi}}B_g + [NR_{si} - N_pR_p - (N - N_p)]B_g + W_e - W_pB_w$$

(۵)

$$+ \frac{NB_{oi}(1+M)}{1-S_{wi}}S_{wi}C_w\Delta p + \frac{NB_{oi}(1+M)}{1-S_{wi}}c_f\Delta p + G_{inj}B_{ginj} + W_{inj}B_W$$

در این معادله N نفت اولیه درجا برحسب بشکه استاندارد، B_{oi} ضریب انبساط حجمی نفت اولیه، M نسبت گاز اولیه به نفت اولیه، N_p نفت تولیدی برحسب بشکه استاندارد، B_o ضریب انبساط حجمی نفت باقیمانده، B_{gi} ضریب انبساط حجمی گاز اولیه، B_g ضریب انبساط حجمی گاز باقیمانده، R_{si} میزان گاز محلول نفت اولیه، R_s میزان گاز محلول نفت باقیمانده، R_p نسبت گاز به نفت تولیدی برحسب بشکه استاندارد، W_e حجم آبده اشغال شده برحسب بشکه مخزن، W_p حجم آب تولیدی برحسب بشکه استاندارد، B_w ضریب انبساط حجمی آب تولیدی، S_{wi} درصد اشباع آب اولیه، C_w ضریب تراکم آب، ΔP افت فشار مخزن، C_f ضریب تراکم سیال، G_{inj} حجم گاز تزریق شده برحسب بشکه استاندارد، B_{ginj} ضریب انبساط حجمی گاز تزریقی، W_{inj} حجم آب تزریق شده برحسب بشکه استاندارد می‌باشد.

چون مخازن نفت و گاز سیستم‌هایی با جرم متغیر می‌باشند ابتدا لازم است قانون اول ترمودینامیک را برای سیستم‌های با جرم متغیر بازنویسی کنیم.

$$\Delta E_{system} + \Delta E_{enviroment} = 0 \qquad (۶)$$

صورت‌های متفاوت انرژی درون سیستم و یا محیط عبارت‌اند از: انرژی درونی شامل محتوی گرمایی و محتوی انرژی فاز (جامد-مایع-گاز) و محتوی انرژی شیمیایی و هسته‌ای می‌باشد. در مطالعه مخازن نفت و گاز از تغییرات انرژی شیمیایی و هسته‌ای صرف‌نظر می‌کنیم سپس خواهیم داشت:

$$E = E_K + E_G + E_H + E_U \qquad (۷)$$

U: انرژی داخلی

K: انرژی جنبشی

G: انرژی پتانسیل گرانشی

H: انرژی فشار هیدرولیکی (فشار در حجم)

صورت‌های انرژی در مرزهای سیستم و محیط به شکل کار (W) و گرما (Q) ظاهر می‌گردد. اگر w_s کار محوری و m_i جرم رودی و m_e جرم خروجی و h_i و h_e آنتالپی ورودی و خروجی و V_i و V_e سرعت ورود و خروج و z_i و z_e ارتفاع ورودی و خروجی و اندیس s برای سیستم باشد، در مورد یک سیستم بازخواهیم داشت:

$$\begin{aligned}\Delta E_{system} &= Q - W + E_{in} - E_{out} \\ &= Q - W_s + \Sigma m_i\left(h_i + gz_i + V_i{}^2/_2\right) - \Sigma m_e\left(h_e + gz_e + V_e{}^2/_2\right) \\ &= \Delta EK_s + \Delta EG_s + \Delta EU_s\end{aligned} \qquad (۸)$$

سیستم ترمودینامیکی مخازن نفت و گاز قبل از اکتشاف و تولید یک سیستم تقریباً بسته است ولی پس از شروع تولید و انجام فرآیندهای تزریق و عملیات مدیریت مخازن دیگر سیستم بسته نیست.

در این مقاله سیستم ترمودینامیکی مخازن نفت و گاز را حجم کنترلی شامل محدوده اولیه نفت و گاز در مخزن فرض می‌کنیم. در مخازن نفت و گاز با ورود آب تزریقی، گاز تزریقی، آب آبده و یا هر ماده دیگر انرژی E_{in} وارد مخزن می‌گردد و متعاقباً با تولید نفت، گاز، آب و یا هر ماده دیگری انرژی E_{out} شامل همه انواع انرژی ذکرشده جنبشی، ثقلی، هیدرولیک، محتوی گرمایی و انرژی تغییر فاز از آن خارج می‌گردد.

هر فرآیند ترمودینامیکی که منجر به ورود و یا خروج جرم به سیستم و یا انجام کار روی سیستم و یا توسط سیستم باشد مدنظر قرار می‌گیرد. تولید نفت و یا گاز به معنی از دست دادن انرژی کل مکانیکی از سیستم مخزن می‌باشد و همزمان به معنی انجام کار روی محصولات تولیدی نفت و گاز است که به شکل تغییر انرژی جنبشی و پتانسیل و همچنین تغییر محتوی انرژی مکانیکی سیالات باقی‌مانده در مخزن ظاهر می‌گردد.

کار انجام شده توسط مخازن نفت و گاز و یا کار انجام شده بر روی آن‌ها در حالات متفاوت تولید و توسعه مخزن یکسان نخواهد بود. تغییرات انرژی محتوی سیستم از حالت اولیه به حالت نهایی در مورد انرژی جنبشی، ثقلی، هیدرولیک و فشاری و کل انرژی داخلی می باشند. بر طبق معادله بالا تغییرات انرژی سیستم را از دو روش می‌توان به دست آورد ابتدا با موازنه کار و گرما و انرژی‌های جریان ورودی و خروجی و روش دوم با تغییرات محتوی انرژی داخل آن.

در مخازن نفت و گاز معمولی تبادل حرارت Q در مکانیسم تولید مخازن نقش چندانی ندارد. در مواردی که افت فشار درون‌چاهی زیاد بوده پدیده ژول تامسون نقش مهمی در مخزن داشته و باعث اختلاف درجه حرارت زیادی نسبت به دمای مخزن می‌گردد. این اختلاف دما باعث بروز پدیده انتقال حرارت با لایه‌های بالایی و پایینی در مخزن می‌شود [۳]:

در فرآیند تولید از مخازن نفت و گاز مشخصات ترمودینامیکی گاز تولیدی، نفت تولیدی و آب تولیدی معلوم می‌باشد. از سوی دیگر مشخصات ترمودینامیکی آب تزریقی و گاز تزریقی نیز مشخص هستند و تنها جریان مجهول در ورودی ها و خروجی‌های مخازن میزان هجوم آبده و یا همان میزان W_e در معادله موازنه جرم مخزن می‌باشد. با داشتن فشار متوسط مخزن و استفاده از معادله موازنه جرم میزان هجوم آبده قابل‌محاسبه می‌باشد. سپس با استفاده از معادله موازنه انرژی میزان جریان آبده ورودی و نهایتاً ΔE_s قابل‌محاسبه می‌باشد. پس کمیت جریان‌ها در معادله موازنه انرژی مخزن برای جریان‌های شامل آب تزریقی، گاز تزریقی و آبده و همچنین جریان‌های تولیدی معلوم می‌باشد. در مورد تغییر انرژی پتانسیل جریان‌های ورودی و خروجی می‌توان همه را در عمق مبنا فرض نمود و یا برای محاسبه دقیق‌تر جریان‌های ورودی و خروجی چاه را در عمق مبنا محاسبه کرد و جریان هجوم آبده را در سطح تماس آب و نفت و یا گاز و نفت محاسبه نمود. در مورد انرژی جنبشی سیالات تزریقی و تولیدی می‌توان از سرعت متوسط سیال درون چاه استفاده کرد.

مطابق فرمول (۸) محاسبه تغییرات انرژی مخزن یا همان ΔE به دو روش امکان‌پذیر است. ابتدا با استفاده از تبادل کار و گرما و تغییرات انرژی وارده و خروجی و در روش دوم با استفاده از تغییرات سطح انرژی سیستم در حالت اولیه و حالت انتهایی تولید. w کار انجام شده توسط سیستم مثبت و یا کار انجام شده توسط محیط بر روی سیستم منفی می‌باشد. به انرژی صرف شده برای حرکت یک جسم در خلاف جهت نیرو کار می‌گویند و نیروها می‌توانند به‌صورت متغیرهای الکترومغناطیسی گرانشی فشار حجم و سایر انواع مکانیکی باشند. کل کار به دو بخش مربوط به سیستم و محیط تقسیم‌بندی می‌گردد.

$$W = W_{sys} + W_{env} \qquad (۹)$$

w_{sys} کار سیستم و w_{env} کار محیط ناشی از تغییرات حجم و فشار سیستم می‌باشد و به شکل زیر قابل محاسبه است:

$$W_{env} = \int_{v1}^{v2} P.dV \qquad (۱۰)$$

چون سیستم ترمودینامیکی که تعریف کردیم یک سیستم باز شامل نفت و گاز اولیه مخزن می‌باشد و یک حجم کنترل (Control Volume) است پس حجم آن ثابت بوده و درنتیجه کار W انجام شده توسط محیط روی آن صفر می‌باشد. مؤلفه w_{sys} کار محوری سیستم روی محیط است که در فرآیند تولید مخزن ناچیز است.

در این مقاله مبنای انرژی مکانیکی هر سیال که در فشار P قرار دارد از دو بخش انرژی ناشی از تراکم در فاز گاز و یا فاز مایع و تغییر انرژی ناشی از تغییر فاز از مایع به گاز و یا بالعکس می‌باشد که به‌صورت $P.\Delta V$ ظاهر می‌گردد. اکثر مایعات نفتی در شرایط مخزن از دو بخش مایع و گاز محلول تشکیل‌شده‌اند و مایعات نیز در نقطه فشار حباب از تجمع گازهای میعان شده و مایع خالص هیدروکربور حاصل‌شده‌اند. پس کل انرژی هیدرولیکی نهفته در یک سیال نفتی در فاز مایع در شرایط مخزن به شرح زیر خواهد بود:

کل انرژی هیدرولیک سیال(EH) برابر است با جمع انرژی تراکم سازی مایع و گاز محلول از فشار اولیه تا فشار حباب + انرژی تراکم سازی گاز از فشار مبنا تا فشار حباب + انرژی تراکم سازی بخار در فشار نقطه حباب + انرژی تراکم سازی گاز محلول از فشار نقطه حباب تا فشار مخزن + انرژی تراکم مایع از فشار نقطه حباب تا فشار مخزن.

$$EH = \int_{P_b}^{P} P.dV_{liquid} + \int_{P_b}^{P} P.dV_{SolutionGas} + P_b(V_{gas} - V_{liquid}) + \int_{P_0}^{P_b} P.dV_{gas} + \int_{P_0}^{P_b} P.dV_{LiquidSolutionGas} \qquad (۱۱)$$

در مورد سیال گاز و آب در شرایط مخزن معادله بسیار ساده‌تر خواهد بود.

$$EH_{GasFluid\,Reservoir} = \int_{P_0}^{P} P.dV_{gas} \qquad EH_{WaterInReservoir} = \int_{P_0}^{P} P.dV_{water} \qquad (۱۲,۱۳)$$

فشار مبنا P_0 می‌تواند انتخابی باشد و بر طبق رسم موجود در مهندسی مخازن در این مقاله فشار مبنا فشار اتمسفر در نظر گرفته‌شده است. دمای سیستم تماماً در شرایط دمای مخزن فرض شده است.

هدف از تحریر این مقاله به دست آوردن معیاری مناسب برای سنجش انرژی مکانیکی اولیه و باقیمانده مخزن در فرایند تولید می‌باشد تا بدین‌وسیله معیار بهتری برای ارائه شاخص کارایی و عملکرد تولید از مخازن نفت و گاز ارائه دهیم. نقطه تمرکز شاخص‌های موجود درصد بازیافت از مخازن می‌باشد که ازنظر نویسندگان معیار مناسبی برای توصیف عملکرد مخازن نیست. بهترین معیار نسبت ستانده به داده یعنی میزان برداشت از مخازن به کاهش انرژی مکانیکی مخازن می‌باشد. بدین علت مهم‌ترین ابزار برای محاسبه دقیق تغییرات انرژی مکانیکی مخازن معادله اول ترمودینامیک و کاربرد صحیح آن جهت حصول نتایج شفاف‌تر می‌باشد بدین ترتیب در مخازنی که با تخلیه طبیعی تولید می‌نمایند راندمان تولید برابر است با شاخص کارایی مدیریت مخزن که نسبت (میزان تولید) به (میزان کاهش انرژی مکانیکی مخزن) می‌باشد.

واضح هست که چون قدرت آبده از خواص خود مخزن می‌باشد افزایش انرژی مکانیکی مخزن به‌واسطه هجوم آبده مصداق انرژی خارجی اعمال‌شده به مخزن نمی‌باشد. در حالت دوم که انرژی مکانیکی مخزن چه از طریق تزریق سیال در ستون چاه و یا در درون مخزن و برای بازیافت انرژی مکانیکی از دست رفته انجام می‌گردد راندمان تولید برابر است با شاخص کارایی مدیریت مخزن که نسبت (میزان تولید) به (میزان کاهش انرژی مکانیکی مخزن+ انرژی مصرفی بهبود تولید) می‌باشد. با این معیار جدید ممکن است در مواردی به‌طور ظاهری میزان بازیافت از مخزن افزایش یابد ولی با نگاه دقیق متوجه می‌شویم که ممکن است افزایش تولید کسب شده کفاف جبران انرژی مازاد مصرفی را ننماید و نهایتاً ضریب کارایی مخزن کاهش یابد.

به‌طوری‌که ملاحظه می‌گردد این معیار جدید بسیار دقیق‌تر و سازگارتر با محاسبات اقتصادی بوده و از معیار سنتی ضریب بازیافت که در مواردی گمراه‌کننده و نادرست می‌نماید مفیدتر است.

در فرمول‌های فوق‌الذکر بهتر است جنس میزان تولید و تغییرات انرژی مکانیکی را همسان نماییم یعنی اینکه با استفاده از ارزش حرارتی محصولات تولیدی هر دو را به مقیاس انرژی تبدیل نماییم که دارای مفهوم عددی و تغییرات مناسب‌تری خواهد بود. مزیت این شاخص‌ها نسبت به شاخص‌های معمول که بر مبنای ضریب بازیافت از مخازن هستند این است که شاخص‌های معمول در طول مدت تولید همواره در حال افزایش هستند ولی شاخص‌هایی که ما در این مقاله ارائه کرده‌ایم بسته به مدیریت تولید و مصرف انرژی صعودی، ثابت و یا حتی در طول عملیات تولید نزولی خواهند بود و معیار بسیار مناسبی برای مدیریت مخزن می‌باشند که این مطلب با مثال‌های متعدد قابل‌بررسی می‌باشد. اگر شاخص عملکرد مخزن به‌صورت زیر باشد:

$$R = \frac{N_p}{\Delta E} = \mathrm{Re}\, servoirEfficiencyIndex \qquad (۱۴)$$

در رابطه بالا R شاخص راندمان عملکرد مخزن N_p میزان محصولات تولید شده و ΔE انرژی از دست رفته مخزن است. مدیریت بهینه مخزن شرایطی است که آهنگ تغییرات شاخص راندمان عملکرد مخزن مثبت و یا صفر باشد و در شرایطی که این آهنگ تغییرات منفی است مخزن دچار افت راندمان تولید می‌باشد، پس خواهیم داشت:

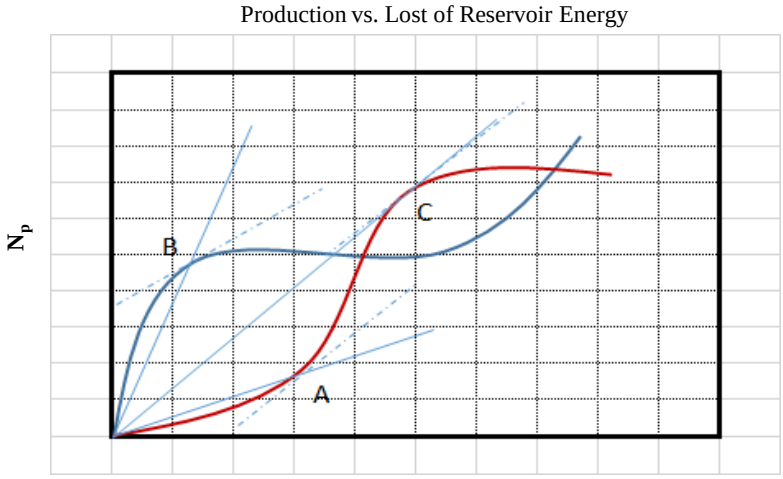
$$\frac{dR}{dt} = \frac{\Delta E \dfrac{dN_p}{dt} - N_p \dfrac{d\Delta E}{dt}}{\Delta E^2} \qquad (۱۵)$$

$$IF \ \frac{dR}{dt} > 0 \qquad \text{بهبود شرایط تولید} \qquad \frac{dN_p}{d\Delta E} > \frac{N_p}{\Delta E} \qquad (۱۶)$$

$$IF \ \frac{dR}{dt} = 0 \qquad \text{تثبیت شرایط تولید} \qquad \frac{dN_p}{d\Delta E} = \frac{N_p}{\Delta E} \qquad (۱۷)$$

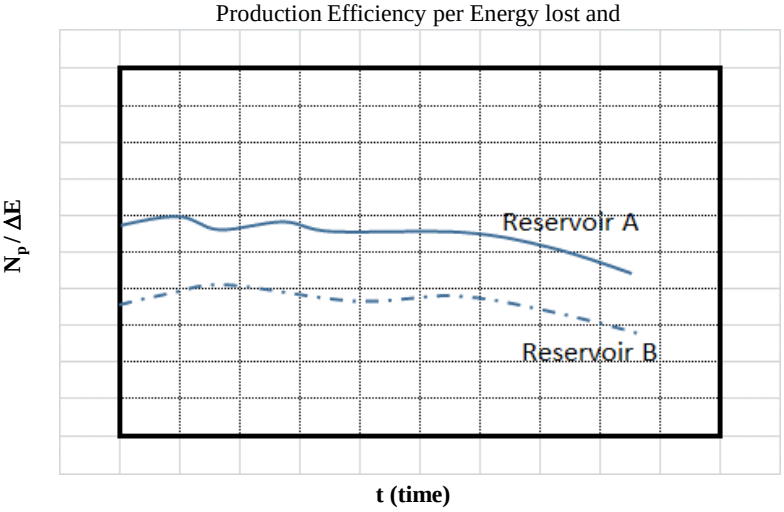
$$IF \ \frac{dR}{dt} < 0 \qquad \text{افت شرایط تولید} \qquad \frac{dN_p}{d\Delta E} < \frac{N_p}{\Delta E} \qquad (۱۸)$$

حال اگر منحنی تغییرات N_p را برحسب ΔE برای یک مخزن رسم نماییم هرگاه شیب خط واصل از مبدأ به همان نقطه از شیب خط مماس بر منحنی کمتر باشد در شرایط بهبود تولید هستیم. اگر برابر باشد در شرایط تثبیت تولید و اگر بزرگ‌تر باشد در شرایط افت راندمان تولید هستیم. به‌بیان‌دیگر اگر تقعر منحنی به سمت بالا باشد شرایط بهبود راندمان تولید و اگر تقعر منحنی خنثی باشد شرایط ثابت تولید و اگر تقعر منحنی به سمت پائین باشد در شرایط افت راندمان تولید قرار خواهیم داشت(شکل ۵).



شکل۵- منحنی راندمان تولید مخزن

در نقطه A در شرایط بهبود راندمان تولید و در نقطه C در شرایط تثبیت راندمان و در نقطه B در شرایط افت راندمان تولید هستیم. قابل به ذکر است که از ترسیم نسبت N_p به ΔE برحسب زمان و برای مخازن متفاوت سطوح مختلف از عملکرد به دست می‌آید که نشان دهنده قدرت تولید یک مخزن بر واحد افت انرژی نسبت به دیگر مخازن می‌باشد. همان‌طور که دیده می‌شود مخزن A نسبت به مخزن B در افت انرژی برابر از توان تولید بالاتری برخوردار است(شکل ۶).



شکل۶- منحنی تغییرات توان تولید مخزن بر واحد افت انرژی مخزن با زمان

۴. بررسی نتایج و پیشنهادات

در این مقاله معیاری ملموس و شفاف را برای شاخص کارایی عملکرد مخازن ارائه کردیم که توجه به آن منجر به بازیافت بیشتر هیدروکربور و راه‌گشای گزینه‌های بهتری در مدیریت مخزن خواهد بود. این معیار بیانگر تعامل فرآیندهای ترمودینامیکی

در تولید نفت و گاز در مخزن می‌باشد و تنها برگرفته از موازنه جرم در مخزن نیست بلکه حاصل اثر هم‌زمان موازنه جرم و انرژی مکانیکی مخزن است و راهبرد بسیار دقیق‌تری از عادت‌های مرسوم در مدیریت مخزن می‌باشد.

به دلیل اهمیت موضوع این تحقیق می‌تواند نقطه شروع برای مطالعات با نگرش جدید در مدیریت مخزن میادین و چاه‌های کم بازده و ایجاد خطوط جدید تحقیقات دانشگاهی برای دانشجویان و اساتید دانشگاه‌ها و الگوی استراتژیک برای مسئولین تولیدی مربوطه در وزارت نفت باشد.

مراجع

[1]. https://petrowiki.spe.org/Reservoir_management.

[2]. Tarek Ahmed, Reservoir Engineering Handbook, second ed., Gulf Professional Publishing, Boston, 2001.

[3]. N. Chevarunotai1, A. R. Hasan, C. S. Kabir, R. Islam, Transient flowing-fluid temperature modeling in reservoirs with large drawdowns, J Petrol Explor Prod Technol. 8 (2018) 799–811.

[4]. WANG Gao-feng, HU Yong-le, LI Zhi-ping, OIL/GAS RESERVOIR ENERGY EQUATION AND A NEW THEORY OF OPTIMAL PRODUCTION, Journal of Southwest Petroleum University. Vol 29 No 5(2007) 57-60.

A New Equation of Reservoir Management Efficiency Index Based on Mechanical Energy Balance in the Development of Oil & Gas Fields

Seyed Said Zaimy Taklimy[1,2*], Seyed Yousof Zaimy Taklimy[2], Seyed Danial Zaimy Taklimy[3]

1. Project Manager of Mansuri, Petroleum Engineering and Development Company, University of Tehran, Tehran, Iran
2. MSc Student, Department of Petroleum Engineering, Faculty of Petroleum and Chemical Engineering, Science and research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
3. Petroleum Engineer, Faculty of Technical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University,Tehran, Iran

Corresponding Author Email: sszaimy@gmail.com

ABSTRACT:

In the current condition of global economy and limited oil and gas resources, the importance of optimal technical management based on the latest technologies in the oil and gas fields is more obvious than before. The important relationship between the management of Iran's oil and gas fields with the economic and sanctions conditions, and on the other hand, the need to maintain the national oil production capacity, as well as the correct management of joint oil and gas fields, in this regard, the need to use new scientific bases and define the indicators and criteria for the efficiency and production capacity of reservoirs as It reveals the simultaneity in determining production strategies.

In this article, for the first time, we have presented a new definition of recovery and technical efficiency of production from oil and gas reservoirs based on the application of the laws of mass and energy balance also the first law of thermodynamics, which seriously requires the attention of academic researchers as well as executive officials in the oil and gas production sector.

The management of oil reservoirs is a dynamic process that recognizes the uncertainties caused by our inability to model the reservoir and the production flow process in the recovery of the reservoirs correctly. Much attention and focus on the traditional concept of oil recovery and neglect of the thermodynamic mechanisms of production from reservoirs and the lack of effective research in this field have challenged reservoir management in theory and practice. In this article, the records and theory related to well and field productivity and the effects of reservoir depletion are explained first, and then new modeling based on mass balance and mechanical energy of the reservoir is discussed and the results obtained are included in the new definition of field and well production efficiency. At the end, the simple model of this coefficient is used to investigate the pressure drop of the reservoirs.

Due to the importance of the topic of this research, it can be the starting point for studies with a new approach in reservoir management and low yield wells and creating new lines of academic research for university students and professors and a strategic model for relevant production officials in Iran's Ministry of Oil.

Keywords : *Oil and gas recovery factor, Reservoir mass and energy balance, Reservoir management, first law of thermodynamics, Field production capacity, Mechanical energy, Field development*

طراحی و ساخت استریپر اتمسفریک برای حذف آمونیاک از کندانس فرایندی واحد متانول پتروشیمی بوشهر؛ بخش اول: طراحی فرایندی

مرتضی محمودی‌منش، رضا دادالهی، حسین باغشنی، مهرشاد باقری، حسین ندیمی، مهدی اردکانیان*

اداره امور فنی، شرکت پتروشیمی بوشهر، عسلویه، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول : m.ardakanian@bupc.ir

چکیده:

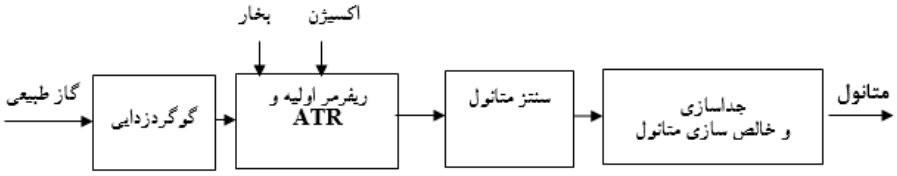
در واحد متانول پتروشیمی بوشهر، به دو دلیل نشتی مبدل گرم‌کننده آب تغذیه بویلر[1] و همین‌طور افت کارایی برج اشباع کننده گاز خشک با بخار، حجم بالایی از کندانس‌های فرایندی مازاد تولید می‌شد که دارای محتوی آمونیاک حدود ۲۰۰ ppm بود. به‌منظور حفظ محیط‌زیست و برای فراهم‌سازی امکان مصرف این کندانس در واحدهای دیگر و جلوگیری از ارسال آن به تصفیه‌خانه‌های منطقه که هزینه بر است، فرایند طراحی و ساخت یک استریپر اتمسفریک با توان فنی و کارگاهی داخلی پتروشیمی بوشهر برنامه‌ریزی گردید. طراحی فرایندی تجهیز با نرم‌افزار Aspen Plus و طراحی مکانیکال آن با نرم‌افزار Ansys انجام شد. استریپر اتمسفریک توانایی کاهش آمونیاک ۶۰ Ton/hr کندانس فرایندی تا ۲ ppm را با مصرف ۸-۶ Ton/hr بخار LPS (۵,۵ barg) داراست. اجرای طرح مذکور علاوه بر جلوگیری از ارسال پساب آلوده به محیط‌زیست، به دلیل عدم نیاز به پیش‌تصفیه برای مصرف در واحدهای دیگر منجر به صرفه‌جویی ۲۵۲ هزار دلار در ماه شده است.

واژه‌های کلیدی: پساب فرایندی، آمونیاک، استریپر، Aspen Plus، طراحی و شبیه‌سازی، Ansys

[1] Boiler feed water

۱. مقدمه

تحت لیسانس شرکت سوئیسی کازاله طراحی و ساخته شده است که در سال ۱۳۹۸ به بهره‌برداری رسید. ظرفیت این واحد ۱۶۵۰ هزار تن در سال است که تا ۱۷۸۲ هزار تن در سال نیز امکان افزایش دارد. واحد متانول شامل ۳ بخش کلی است. بخش اول که تحت عنوان Front-end شناخته می‌شود شامل گوگردزدایی و تولید گاز سنتز است. در بخش دوم گاز سنتز به متانول تبدیل می‌شود و در بخش سوم جداسازی به روش تقطیر آب از متانول جدا شده و خالص‌سازی متانول انجام می‌شود (شکل ۱).



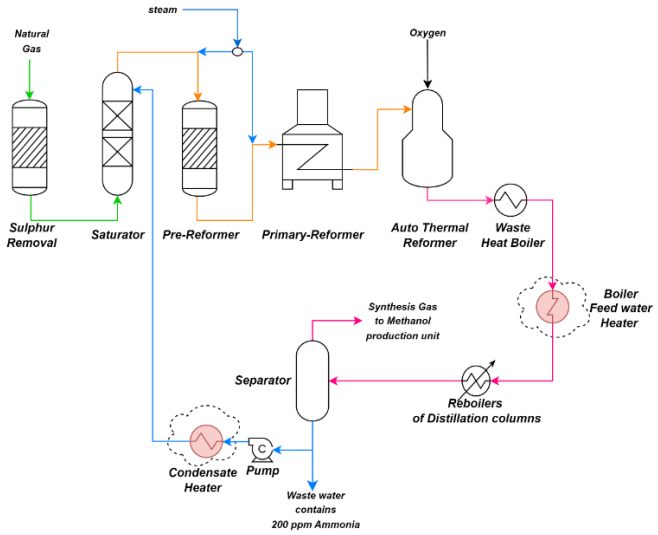
شکل ۱- معرفی بخش‌های فرایندی واحد متانول واحد متانول پتروشیمی بوشهر،

در بخش Front-end واحد متانول علاوه بر تولید گاز سنتز که وظیفه اصلی آن است، حدود ۲۲۰ Ton/hr کندانس فرایندی نیز تولید می‌شود. واحد متانول به‌گونه‌ای طراحی شده است که تمامی کندانس‌های فرایندی تولیدی بخش front جمع‌آوری گردد و مجدداً در فرایند تولید استفاده شود و به عبارتی نباید هیچ‌گونه پساب فرایندی از این بخش دورریز شود. با این حال به دو دلیل ذیل امکان استفاده مجدد از کل کندانس فرایندی وجود نداشت:

۱) نشتی مبدل گرم‌کننده آب تغذیه بویلر (BFW): حدود ۴۰ Ton/hr آب BFW وارد مسیر جریان اصلی تولید گاز سنتز می‌شد که منجر به افزایش حجم کندانس فرایندی به میزان اعلام شده می‌گردید.

۲) افت کارایی مبدل گرم کننده آب گردشی برج اشباع ساز: که منجر به عدم امکان مصرف بخشی از کندانس فرایندی در این برج جهت اشباع سازی جریان گاز ورودی به راکتورهای ریفرمینگ گاز با بخار می‌گردید. این بخش از کندانس اضافی حدود ۲۰ Ton/hr برآورد گردید.

جهت درک بهتر موقعیت تجهیزات دارای نشتی و افت کارایی، شماتیکی ساده از بخش Front-end در شکل ۲ نمایش داده شده است [۱].

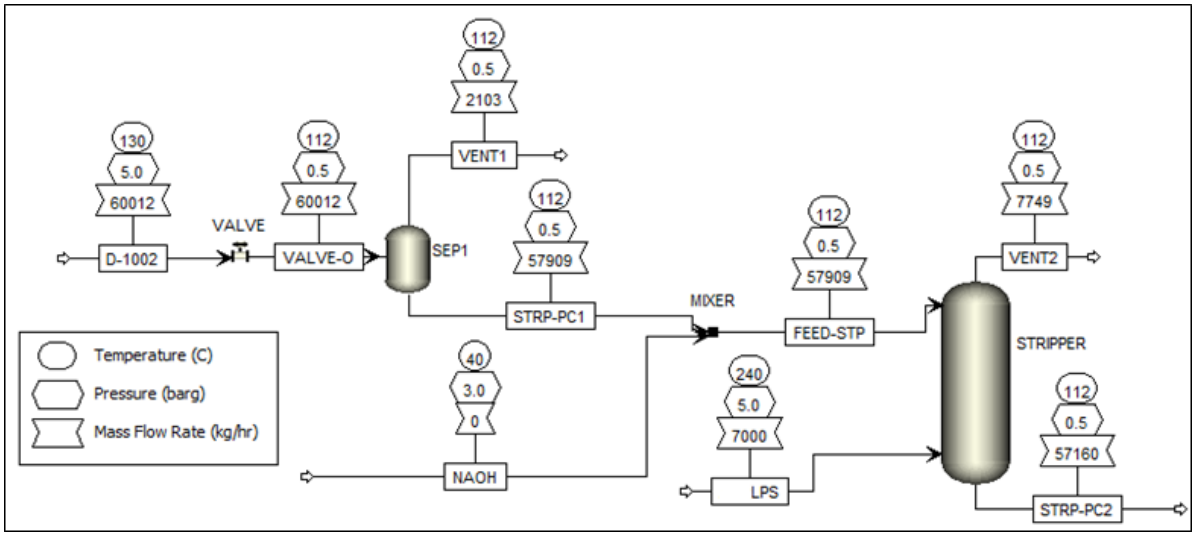


شکل ۲- شماتیک فرایند تولید گاز سنتز در بخش Front-end واحد متانول

با توجه به حضور ازت در خوراک گاز طبیعی، در راکتور AutoThermal، ازت به آمونیاک تبدیل می‌شود.این ماده جانبی ناخواسته در کندانس فرایندی حل می‌شود و محتوی آمونیاک در این جریان را تا ppm ۲۰۰ بالا می‌برد. به دو دلیل ذکر شده قبل، حدود Ton/hr ۶۰ کندانس فرایندی مازاد در separator نهایی بخش Front-end وجود داشت که بایستی به نحو مطلوب با تأکید بر رعایت الزامات محیط زیستی نسبت به مدیریت و مصرف آن اقدام می‌شد. با بررسی‌های فنی انجام شده مقرر گردید برای حذف آمونیاک از پساب فرایندی، از یک استریپر (برج دفع) استفاده شود. طراحی و ساخت این تجهیز با توان داخلی کارشناسان پتروشیمی بوشهر در دستور کار قرار گرفت. در طراحی و شبیه‌سازی فرایندی آن از نرم‌افزار Aspen Plus و برای طراحی مکانیکال از نرم‌افزار Ansys بهره گرفته شد. در ادامه نحوه تعریف مسئله و فرایند طراحی به‌عنوان یک case study یک پلنت واقعی پتروشیمی که ممکن است مشکل شرکت‌های مشابه دیگر هم باشد، تشریح شده است.

۲. طراحی فرایندی استریپر با نرم‌افزار Aspen Plus

برای ساخت استریپر لازم است طراحی فرایندی تجهیز برای مشخص شدن ابعاد و اندازه تجهیز، پایپینگ مربوطه و همین‌طور میزان مصرف یوتیلیتی و نوع و حجم packing مورد استفاده مشخص شود. استریپر تعریف شده برای حذف آمونیاک در واقع یک Packed Tower است که در اثر تماس جریان کندانس با سیال بخار یا هوا روی سطح packing، موجب دفع آمونیاک از جریان کندانس و انتقال آن به جریان بخار یا هوا می‌شود. پیش‌بینی رفتار استریپر نیازمند بهره‌مندی از نرم‌افزارهای شبیه‌سازی مهندسی شیمی است. با توجه به اینکه آمونیاک به‌صورت یونی در کندانس وجود دارد بایستی نرم‌افزار، قابلیت شبیه‌سازی فرایندهای یونی را در تجهیز packed tower داشته باشد. نرم‌افزار Aspen Plus به دلیل داشتن پکیج ترمودینامیکی محلول‌های یونی و الکترولیتی گزینه قابل‌اطمینان برای اجرا شبیه‌سازی است [۲]. پکیج ترمودینامیکی مورد استفاده برای پروژه جاری ELEC-NRTL انتخاب شده است. همان‌طور پیش از این بیان شد مقدار آمونیاک پساب حدود ppm ۲۰۰ و حجم آن نیز حدود ۶۰Ton/hr در نظر گرفته شده است. دمای کندانس °C ۱۳۰ و فشار عملیاتی آن barg ۵ است. به‌منظور سهولت در ساخت تجهیز و رفع نگرانی‌های مربوط به safety تجهیزات پر فشار، و همین‌طور سهولت جداسازی آمونیاک فشار عملیاتی استریپر barg ۰٫۵ انتخاب گردید. لذا در مسیر انتقال کندانس به استریپر یک globe valve که وظیفه افت فشار کندانس را دارد در نظر گرفته می‌شود. با افت فشار کندانس داغ، جریان خروجی از valve به حالت دوفازی تبدیل خواهد شد که برای جداسازی بخار از کندانس از یک separator drum در شبیه‌سازی استفاده شده است و سپس جریان مایع بعد از این separator به استریپر ارسال می‌گردد. با افت فشار کندانس به میزان Ton/hr ۲ از کندانس بخار می‌شود. نمای کلی فلوشیت شبیه‌سازی در شکل ۳ نشان داده شده است.



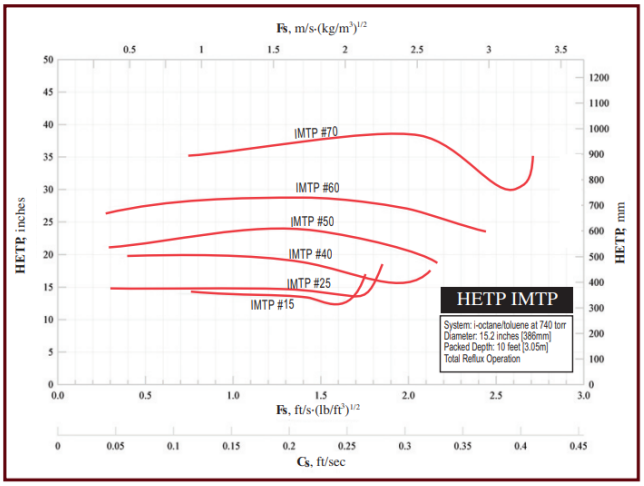
شکل ۳- فلوشیت شبیه‌سازی شده برای حذف آمونیاک از کندانس‌های فرایندی مازاد توسط استریپر

با شبیه‌سازی مشخص شد در صورت مصرف ۷ Ton/hr بخار LPS با فشار ۵ barg و دمای ۲۴۰ °C (شرایط هدر بخار LPS واحد متانول) مقدار آمونیاک در کندانس فرایندی از ۲۰۰ ppm تا ۲٫۸ ppm کاهش خواهد یافت (جدول ۱).

جدول ۱: مقدار غلظت آمونیاک در جریان STRP-PC2 خروجی استریپر؛ غلظت کل آمونیاک (به همراه یون آمونیوم) خروجی ۲٫۸ ppm است

Mass Fractions	
H2O	0.999996
AMMONIA	2.11063e-06
NH4+	7.26446e-07

مرحله بعدی طراحی مشخص کردن ابعاد اندازه استریپر و حجم و نوع پکینگ می‌باشد. برای مشخص شدن ابعاد استریپر قدم اول انتخاب نوع و اندازه packing است. به دلیل محدودیت وقت در اجرای پروژه و همچنین عدم موجودی انبار شرکت‌های تولیدکننده packing، طی جستجوی انجام شده مشخص گردید در انبار پتروشیمی بوشهر از این packing نوع IMTP با اندازه ۷۰ mm موجود می‌باشد. لذا نوع پکینگ برای تعیین ابعاد استریپر IMTP#70 در نظر گرفته شد. با انتخاب packing از نوع IMTP#70 قطر استریپر توسط نرم‌افزار محاسبه گردید که معادل یک pipe با سایز ۴۴ اینچ می‌باشد. جهت ارتفاع پکینگ لازم است پارامتر HETP (height equivalent to theoretical plate) پکینگ در نرم‌افزار وارد شود. نمودار شکل ۴ مقادیر HETP برای پکینگ‌های از نوع IMTP که توسط شرکت معتبر Koch-Glitsch گزارش شده آمده است [۳]. مقدار HETP برای پکینگ IMTP#70 می‌تواند ۴۰ اینچ انتخاب شود که با این عدد حداکثر ارتفاع پکینگ محاسبه خواهد شد. مقدار ارتفاع پکینگ توسط نرم‌افزار ۷٫۱ m به دست آمده است.



شکل ۴: پارامتر HETP برای پکینگ IMTP با سایزهای مختلف؛ گزارش فنی شرکت Koch-Glitsch

با محاسبه قطر و ارتفاع بستر پکینگ عملاً سایز بخش اصلی استریپر مشخص شد. در این بخش لازم است عملکرد هیدرولیکی استریپر نیز جهت اطمینان از قرار گرفتن در شرایط مطلوب هیدرودینامیکی از حیث شرایط پدیده Flooding نیز بررسی شود. در طراحی معمولاً مقدار flooding% برای packed tower حداکثر ۸۵٪ و مقدار حداکثر افت فشار ۰٫۵ bar در نظر گرفته می‌شود [۴] که در استریپر طراحی شده این پارامترها از حد بالای آن تجاوز نکرده و مورد قبول می‌باشد (جدول ۲).

جدول ۲: پارامترهای طراحی و هیدرولیکی محاسبه شده برای استریپر طراحی شده با فلوی ۶۰ تن کندانس و ۷ تن بخار

		Start Stage	End Stage	Diameter		Section Height		Internals Type	Tray Type or Packing Type	Section Pressure Drop		% Approach to Flood
▶	CS-1	1	7	44	in	7.112	meter	PACKING	IMTP	0.0135885	bar	75.0955

در مرحله بعد بایستی وضعیت جداکننده دو فازی در نظر گرفته شده در فلوشیت شکل ۱ که با نام SEP1 نشان داده شده است تعین تکلیف می‌شد. طبیعتاً در نگاه اول لازم است یک درام جداکننده دوفازی برای جدا کردن جریان مایع از بخار به دلیل دوفازی شدن جریان خروجی از Globe valve در نظر گرفته طراحی گردد. اما طراحی درام مجزا نیازمند صرف هزینه و وقت و همچنین جانمایی آن در ارتفاع جهت تأمین هد مناسب برای انتقال جریان مایع خروجی جداکننده به استریپر و یا در نظر گرفتن یک پمپ برای انتقال کندانس به استریپر بعد از جداکننده می‌باشد. لذا باتجربه کسب شده در زمان پیش راه‌اندازی واحد و بازدید از تجهیزات فرایندی آموخته شده بود برای جدا کردن جریان‌های بشدت دوفازی از یک device (ابزار) روی جریان خوراک ورودی به جداکننده دوفازی بنام Schoepentoeter (شوپن توتر) استفاده می‌شود [۵]. لذا تصمیم گرفته شد بجای طراحی یک جداکننده دوفازی بعد از globe valve فشارشکن، از یک Schoepentoeter در ورودی استریپر روی جریان کندانس ورودی که دوفازی است استفاده شود.

به‌منظور بررسی امکان استفاده از هوا برای انجام عملیات جداسازی آمونیاک از جریان کندانس شبیه‌سازی با جایگزینی بخار با هوا انجام شد که نتایج نشان داد استفاده از هوا برای این عملیات جوابگو نخواهد بود. نتایج شبیه‌سازی نشان داد در صورت استفاده از ۲۰ ton/hr هوا با دمای ۱۳۰ °C و فشار ۵ barg مقدار غلظت آمونیاک تا ۲۱ ppm کاهش می‌یابد که مطلوب نیست. از طرف دیگر استفاده از این حجم هوا ازنظر هیدرولیکی میسر نیست زیرا مقدار flooding به ۱۳۶٪ رسیده و نقطه کارکرد

استریپر خارج از محدوده مجاز فلو بخار و مایع قرار می‌گیرد و عملاً امکان سرویس گذاری استریپر با ابعاد فعلی وجود ندارد و نیاز به استریپر بزرگ‌تر است. لذا نتیجه شبیه‌سازی استفاده از هوا برای جداسازی آمونیاک را رد می‌کند.

با مشخص شدن فلوی بخار (۷ Ton/hr)، قطر استریپر (۴۴ اینچ) و ارتفاع پکینگ (۷ متر)، نوع و اندازه پکینگ (IMTP#70) طراحی پایه استریپر به پایان رسید. در مرحله بعد ارتفاع کل استریپر شامل بخش پایین استریپر برای حفظ لول مایع، فاصله بین اینترنالها و نازل‌های ورودی و خروجی، ابعاد نازل ورودی و خروجی و پایپینگ مربوطه، ادوات کنترلی، نگه‌دارنده پکینگ‌ها و توزیع کننده جریان مایع کندانس روی بستر پکینگ مشخص شد که ارتفاع کل برج استریپر ۱۲ متر به دست آمد.

۳. نتیجه‌گیری

با سرویس گذاری استریپر و آنالیز پساب خروجی آن، مشخص شد تجهیز به نحو مطلوبی توانایی حذف آمونیاک را دارد که از منظر زیست‌محیطی اهمیت قابل‌توجهی دارد. نتایج آنالیز مقدار آمونیاک را در پساب بعد از استریپر بین ۳-۱ ppm می‌باشد. با این شرایط امکان استفاده مجدد از این جریان آب در واحدهای دیگر پتروشیمی بوشهر حاصل گردید. از طرف دیگر، نیازی به ارسال ۶۰ Ton/hr پساب آمونیاکی به تصفیه‌خانه‌های منطقه عسلویه نبود و از این جهت ماهانه ۲۵۲ هزار دلار صرفه‌جویی اقتصادی نصیب شرکت پتروشیمی بوشهر گردید. شایان ذکر است در طرح حذف آمونیاک به کمک استریپر امکان تزریق کاستیک برای افزایش pH به‌منظور حذف راحت‌تر آمونیاک نیز پیش‌بینی شده بود که به دلیل پاسخگو بودن جریان بخار LPS برای حذف آمونیاک، در شرایط فعلی نیازی به استفاده از آن نمی‌باشد.

مراجع

[1]. Operating and safety manual of methanol plant; CASALE company; 2017.

[2]. aspen plus user manual V11; AspenTech company; 2019.

[3]. Metal random packing buletin; Koch-Glitsc company; 2020.

[4]. Peters, Timmerhaus et al; Plant Design and Economics for Chemical Engineers; McGraw Hill; 5th edition (December 9, 2002).

Design and Manufacture of Atmospheric Stripper to Remove Ammonia from Process Condensate of Bushehr Petrochemical Methanol Plant; Part 1: Process Design

Morteza Mahmoudimanesh, Mehrshad Bagheri, Hossein Baghshani, Reza Dadollahi, Hossein Nadimi, Mehdi Ardakanian*

Bushehr Petrochemical Company(BUPC), Technical Affair Department, Assalouyeh, Iran

Corresponding Author Email: m.ardakanian@bupc.ir

ABSTRACT:

In Bushehr Petrochemical Company (Methanol plant) a large volume of process condensate was produced, due to two reasons: boiler feed water pre-heater leakage and efficiency reduction of dry feed gas steam saturator, which was contained about 200 ppm of ammonia. In order to protect environment we need to provide consumption of the excess process condensate in other units, or prevent to send this to other waste water treatment plants in the region to save money. For this reason the design and manufacture of an atmospheric stripper was planned. The equipment process design & mechanical design was performed using the ASPEN PLUS & ANSYS softwares respectively. The designed atmospheric stripper is able to decrease the ammonia content of 60 Ton/hr process condensate to 2 ppm consuming 6-8 ton/hr low pressure stripping steam (5.5 barg). This work has led to saving of 252000$ per month, because there is no need to treating wastewater. And also it prevents the discharge of waste water into the environment.

Keywords: *Process wastewater, Ammonia, stripper, Aspen Plus, Design and simulation, Ansys*

بررسی و ارائه راهکارهای کاهش نرخ خوردگی در واحد کولینگ سایت شیرین سازی پتروشیمی بوشهر

صفدر حیدری نژاد*، ابراهیم دیانت، محمد محمدی

شرکت پتروشیمی بوشهر، صندوق پستی: ۷۵۱۱۸۱۱۳۷۴، عسلویه، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : S.heidarinejad@bupc.ir

چکیده:

یکی از پارامترهای مهم که در مورد سنجش در آب کولینگ، اندازه‌گیری نرخ خوردگی آن می‌باشد. حد مجاز خوردگی آب کولینگ در پتروشیمی بوشهر 2 MPY است. ازآنجایی‌که در یک بازه زمانی در پتروشیمی بوشهر مقدار نرخ خوردگی بالاتر از مقدار مجاز بود (5 MPY)، از این رو پژوهشی به‌منظور بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر روی نرخ خوردگی و عوامل مؤثر جهت کاهش آن انجام شد. نتایج حاکی از آن بود که افزایش تزریق مواد شیمیایی ماده پخش‌کننده و ضد خوردگی و کاهش تزریق پرکلرین (تا حد امکان) نقش بسزایی در کاهش نرخ خوردگی دارد، به‌گونه‌ای که مقدار نرخ خوردگی در آب کولینگ بعد از تغییرات انجام شده از 5 MPY به 0.38 MPY کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی: خوردگی، آب کولینگ، تزریق، مواد شیمیایی، سنجش

۱. مقدمه

سایت شیرین سازی پتروشیمی بوشهر واقع در منطقه عسلویه دارای واحد یوتیلیتی به‌منظور تأمین بخار، نیتروژن، هوای ابزار دقیق، آب کولینگ و .... می‌باشد. آب کولینگ تولید شده در این واحد جهت کاهش دمای سیالات گرم در مبدل‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. یکی از پارامترهای مهم اندازه‌گیری شده آب کولینگ، نرخ خوردگی در آن می‌باشد. ازآنجایی‌که آب کولینگ از مبدل‌ها عبور داده می‌شود، افزایش نرخ خوردگی منتج به افزایش خوردگی در مبدل‌ها و درنتیجه کاهش ضخامت صفحات جداکننده سیالات گرم و سرد شده و در صورت عدم اصلاح نرخ خوردگی، بعد از گذشت زمان احتمال سوراخ شدن صفحات جداکننده مبدل‌ها ، ادغام سیالات گرم و سرد باهم، کاهش کارایی مبدل‌ها و مهم‌تر از همه افزایش بار اقتصادی را در پی خواهد داشت. از این رو کنترل نرخ خوردگی در محدوده مجاز، حائز اهمیت بوده و پایش آن در واحدهای صنعتی امری مهم تلقی می‌شود. از این رو تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه انجام شده است [۱ – ۴]. محمدرضا فردی و همکارانش [۵] به بررسی انتخاب ماده بازدارنده در سیستم خنک‌کننده گردشی پرداختند و تأثیر تزریق مواد شیمیایی فسفونات‌ها بررسی کردند. همچنین عیسی نویری و همکارانش [۶] علل خوردگی برج خنک‌کن ولوله‌های سیستم خنک‌کن آب و بهبود عوامل مؤثر در وضعیت کنترل شیمیایی آن‌ها را مورد بررسی قرار دادند. در سال ۲۰۲۱، K.Dhokai و همکارانش [۷] تأثیرات بازدارنده‌های خوردگی و مخلوط مواد شیمیایی بازدارنده در دما و غلظت‌های مختلف را بررسی کردند. همچنین تحقیقاتی در زمینه خوردگی از نوع خوردگی بیولوژیکی انجام شده است [۸].

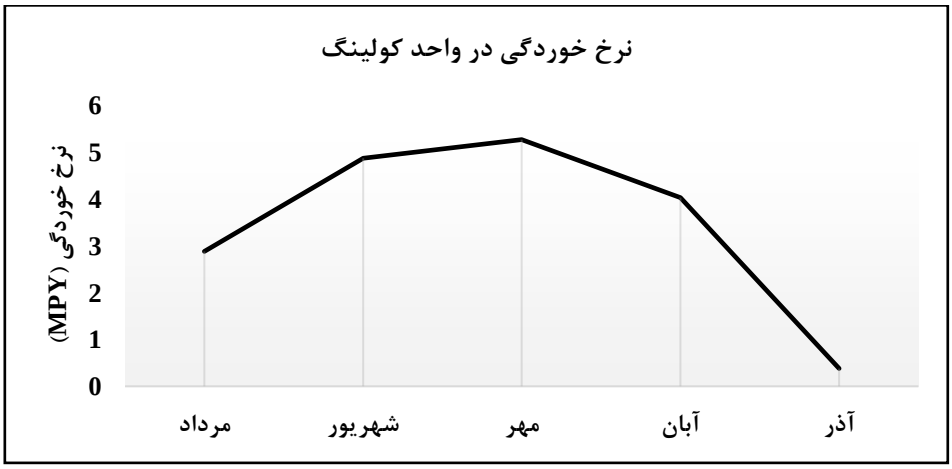
آب کولینگ تولید شده سایت شیرین سازی پتروشیمی بوشهر با دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد به سمت تجهیزات مختلف ارسال شده و بعد از تبادل حرارت با سیالات گرم، دمای آن تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد. درنهایت آب کولینگ برگشتی به‌منظور انجام عملیات کاهش دما (تا ۳۵ درجه سانتی‌گراد) به واحد کولینگ بازگردانده می‌شود. ازآنجایی‌که کنترل خصوصیات شیمیایی و فیزیکی آب کولینگ (مانند pH، هدایت، کدورت و ...) در محدوده مجاز جهت جلوگیری از رشد باکتری‌ها، افزایش نرخ خوردگی و .... اهمیت فراوان دارد، مواد شیمیایی زیر به آب کولینگ پتروشیمی بوشهر تزریق می‌گردد؛

- ماده پخش‌کننده: این ماده به‌منظور پراکندگی ذرات موجود در آب کولینگ و عدم رسوب آن‌ها استفاده می‌شود.
- ماده ضد خوردگی: از این ماده جهت جلوگیری از خوردگی و همچنین تنظیم فسفات آب کولینگ استفاده می‌شود.
- آهک: به‌منظور تنظیم سختی آب تزریق می‌شود.
- پرکلرین: به‌منظور جلوگیری از تشکیل لجن و رشد میکرو ارگانیسم‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد.
- جوش‌شیرین: به‌منظور تنظیم pH تزریق می‌گردد.

با توجه به اهمیت نرخ خوردگی در آب کولینگ، در مسیر آب کولینگ برگشتی تجهیز کوپن خوردگی در نظر گرفته شده است و با اندازه‌گیری وزن آن در دوره‌های مشخص و با محاسبه مقدار کاهش وزن آن، مقدار نرخ خوردگی آب کولینگ قابل‌محاسبه می‌باشد. وزن کوپن خوردگی و نرخ خوردگی در پتروشیمی بوشهر در دوره‌های ۴۵ روزه اندازه‌گیری و محاسبه می‌شود. مقدار مجاز خوردگی آب کولینگ سایت شیرین سازی، می‌بایست کمتر از 2 MPY باشد.

در نمودار ۱، مقدار نرخ خوردگی آب کولینگ سایت شیرین سازی پتروشیمی بوشهر از مردادماه تا آذر ماه ۱۴۰۰ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود مقدار نرخ خوردگی اندازه‌گیری شده از مرداد تا آبان ماه، بالاتر از مقدار مجاز بوده

است که درنهایت با تحقیقات انجام شده در مورد علل افزایش نرخ خوردگی و اقدامات مقتضی به‌منظور کاهش آن، مقدار نرخ خوردگی آب کولینگ در آذرماه در محدوده مجاز قرار گرفت و مشکل مربوطه برطرف گردید.



شکل ۱- نرخ خوردگی آب کولینگ سایت شیرین سازی

۲. شرح فعالیت‌های انجام شده به‌منظور کاهش نرخ خوردگی آب کولینگ

اقدامات انجام شده به‌منظور کاهش نرخ خوردگی آب کولینگ پتروشیمی بوشهر و برطرف شدن مشکل به شرح زیر می‌باشد:

الف) واحد بویلر دارای تجهیز هوا زدا می‌باشد، که آب خروجی آن به‌منظور تولید بخار مورد استفاده قرار می‌گیرد. حدود یک درصد از مقدار بخار تولیدی واحد بویلر به‌صورت بلودان پیوسته می‌شود. این بلودان جهت خروج مواد شیمیایی اضافی و جلوگیری از رسوب در این تجهیز انجام می‌گردد. طبق فرایند و نقشه‌های موجود پتروشیمی بوشهر بلودان پیوسته می‌بایست به سمت آب کولینگ برگشتی بازگردانده شود. واحد بویلر تزریقات شیمیایی مختص به خود دارد که یکی از این مواد شیمیایی فسفات می‌باشد. از این رو جریان بلودان پیوسته بویلرها حاوی فسفات بوده، برقراری آن به سمت واحد کولینگ سبب افزایش فسفات آب کولینگ و قرار گرفتن مقدار آن در محدوده مجاز آب کولینگ شده بود. با قرار گرفتن مقدار فسفات کولینگ در محدوده مجاز، مقدار تزریقی فسفات (ماده ضد خوردگی) مختص واحد کولینگ کاسته شده بود. کاهش فسفات تزریقی واحد کولینگ در حالی اتفاق افتاده است که نوع فسفات تزریقی واحد بویلر با فسفات تزریقی واحد کولینگ تفاوت دارد. فسفات تزریقی واحد کوکینگ از نوع آلی بوده و حاوی زینک (زینک یک ماده پخش‌کننده است) می‌باشد، ولی فسفات تزریقی واحد بویلر از نوع معدنی است و زینک در آن به‌کاربرده نشده است. از این رو به‌منظور اطمینان از واقعی بودن مقدار فسفات اندازه‌گیری شده واحد کولینگ مسیر بلودان پیوسته بویلر به‌سوی این واحد بسته شد.

ب) اقدام بعدی که به‌منظور کاهش نرخ خوردگی آب کولینگ انجام گردید تغییر در مقدار تزریق مواد شیمیایی واحد کولینگ بود.

بعد از مشاهده افزایش نرخ خوردگی، مقدار تزریقات مواد شیمیایی واحد کولینگ به‌منظور کنترل نرخ خوردگی به‌صورت زیر تغییر داده شد:

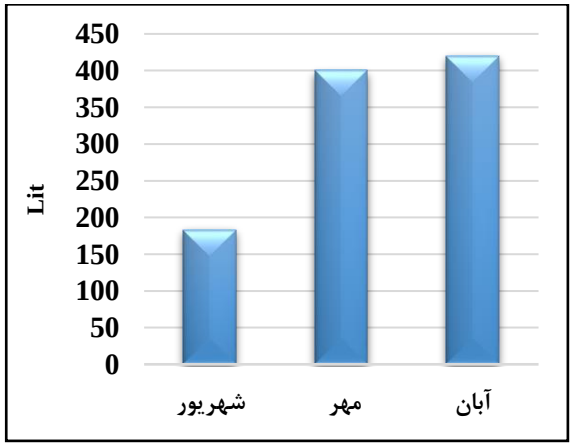
- ازآنجایی‌که فسفات بویلرها به سمت واحد کولینگ قطع شد، مقدار تزریقی فسفات واحد کولینگ افزایش یافت.
- به‌منظور افزایش پراکندگی بیشتر ذرات رسوبی، تزریق ماده پخش‌کننده افزایش داده شد.
- ازآنجایی‌که کلر آزاد موجود در پرکلرین می‌تواند سبب افزایش خوردگی گردد و با توجه به عدم تشکیل جلبک و سایر میکرو ارگانیسم‌ها در آب کولینگ، از مقدار تزریق این ماده کاسته شد.

- برای جوش‌شیرین و آهک مقدار تزریقی آن با توجه به شرایط آب کولینگ و نتایج آزمایشگاه انجام گردید.

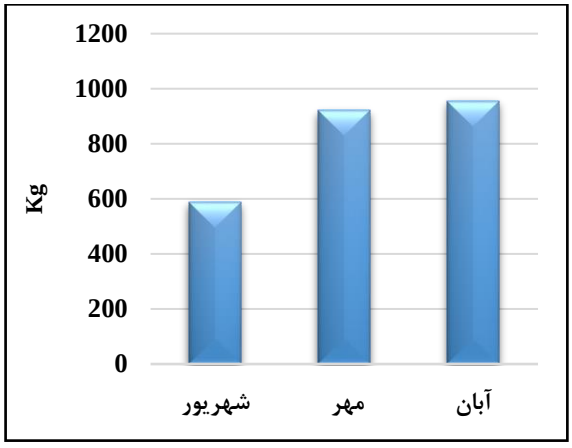
خلاصه‌ای از تغییرات مواد شیمیایی واحد کولینگ به‌صورت خلاصه در جدول ۱ مشاهده می‌گردد. همچنین در نمودارهای ۲ تا ۴ مقدار تزریق مواد شیمیایی پخش‌کننده، فسفات و پرکلرین از شهریور ماه تا آبان ماه ۱۴۰۰ نشان داده شده است.

جدول ۱- تغییرات تزریق مواد شیمیایی کولینگ جهت کاهش خوردگی

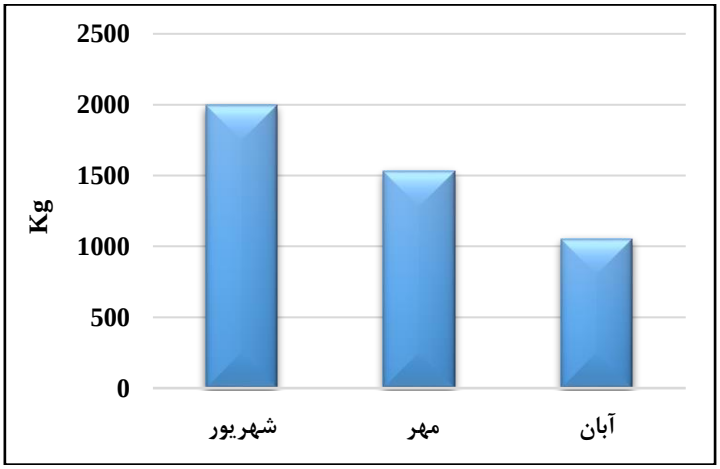
ماده شیمیایی	تغییرات جهت کاهش نرخ خوردگی
ماده پخش‌کننده	افزایش یافت
فسفات	افزایش یافت
آهک	با توجه به شرایط آب کولینگ و نتایج آزمایشگاه (مانند قبل)
جوش‌شیرین	با توجه به شرایط آب کولینگ و نتایج آزمایشگاه (به‌طور کلی کاسته شد)



نمودار ۲- مقدار تزریقی ماده پخش کننده



نمودار ۳- مقدار تزریقی فسفات



نمودار ۴- مقدار تزریقی پرکلرین

۳. نتیجه‌گیری

بعد از چندین ماه که مقدار نرخ خوردگی واحد کولینگ سایت شیرین سازی پتروشیمی بوشهر بالاتر از مقدار مجاز بود با فعالیت‌های انجام شده، نهایتاً مقدار نرخ خوردگی در آذر ماه ۱۴۰۰ در محدوده مجاز (0.38 MPY) قرار گرفت. نتایج حاکی از آن بود که افزایش تزریق مقدار ماده پخش‌کننده و فسفات بر کاهش نرخ خوردگی واحد کولینگ تأثیر بسزایی دارد. همچنین با توجه به این‌که فسفات تزریقی واحد کوکینگ از نوع آلی بوده و حاوی زینک می‌باشد، ولی فسفات تزریقی واحد بویلر از نوع معدنی می‌باشد، از این رو استفاده از فسفات واحد بویلر به‌منظور تنظیم فسفات کولینگ مجاز نمی‌باشد باید حتماً از فسفات نوع آلی جهت این امر استفاده گردد. علاوه بر موارد گفته‌شده نتایج نشان داد که افزایش تزریق پرکلرین به علت وجود کلر آزاد در آن می‌تواند سبب افزایش نرخ خوردگی شود و از این مقدار تزریق آن می‌بایست تا جایی ممکن کاهش یابد.

مراجع

[1]. Flemming HC. Economical and technical overview. In: Heitz E, Lemming H-C, Sand W, editors. Microbially influenced corrosion of materials. Heidelberg: Springer; 1996.

[2]. Rajasekar A, Ting YP. Role of inorganic and organic medium in the corrosion behavior of Bacillus megaterium and Pseudomonas sp. in stainless steel SS 304. Ind Eng Chem Res. 2011;50:12534–12541.

[3]. Narenkumar J, Parthipan P, Nanthini AUR, Benelli G, Murugan K, Rajasekar A. Ginger extract as green biocide to control microbial corrosion of mild steel. 3 Biotech. 2017;7:133.

[4]. Narenkumar J, Ramesh N, Rajasekar A. Control of corrosive bacterial community by biocide bronopol in industrial water system. Biotech. 2018.

[۵]. انتخاب ماده بازدارنده خوردگی در سیستم خنک‌کننده باز گردشی؛ محمدرضا فردی، سعید میرفندرسکی، رحمانقلی سلیمانی؛ ششمین کنگره ملی خوردگی ایران؛ ۱۳۷۸.

[۶]. بررسی علل خوردگی برج خنک‌کن و لوله‌های سیستم خنک‌کن آب و بهبود عوامل مؤثر در وضعیت کنترل شیمیایی آن‌ها؛ عیس نویری، محمد گودرزی، حسن محمدی مجد؛ نخستین همایش بین‌المللی چیلر و برج خنک‌کن ایران، تیرماه ۱۳۸۹.

[7]. Chetan K Dhokai,Ritesh Ramesh Palkar, Vicky Jain; Role of Corrosion Inhibitors and Mixed Inhibitor Effect in Cooling Tower Chemical Treatment; Annals of R.S.C.B., ISSN:1583-6258, Vol. 25, Issue 6, 2021, Pages. 13160 – 13171; May 2021.

[8]. Xiao Lei Li, Jayaraman Narenkumar, Aruliah Rajasekar, and Yen-Peng Ting; Biocorrosion of mild steel and copper used in cooling tower water and its control; Biotech, 2018.

Investigating and Providing Solutions to Reduce the Corrosion Rate in Cooling Water Unit of Bushehr Petrochemical Company Gas Sweetening Plant

Safdar Heidarinejad*, Ebrahim Dianat, Mohammad Mohammadi

Bushehr Petrochemical Company Gas Sweetening Plant, Assalouyeh, Iran

Corresponding Author Email: s.heidarinejad@bupc.ir

ABSTRACT:

One of the important parameters that are measured in cooling water is the measurement of its corrosion rate. The permissible corrosion limit of cooling water in Bushehr Petrochemical company is 2 MPY. Since in a period of time, the corrosion rate was higher than the allowed value (5 MPY), hence a research was conducted to investigate the effect of different parameters on the corrosion rate and effective factors to reduce it. The results indicated that increasing the injection of dispersant and anti-corrosion chemicals and reducing the injection of perchlorine (as much as possible) has a significant role in reducing the corrosion rate and the corrosion rate in the cooling water system after the changes decreased to 0.38 MPY.

Keywords: *Corrosion, Cooling Water, Injection, Chemicals, Measurement*

طراحی و ساخت استریپر اتمسفریک جهت حذف آمونیاک از کندانس فرایندی واحد متانول پتروشیمی بوشهر؛ بخش دوم: طراحی مکانیکی

مهرشاد باقری حقیقی*، مرتضی محمودی‌منش، منصور پورامیر، مهدی اردکانیان، احد محمودی، حمید محمدی فرخی

شرکت پتروشیمی بوشهر، اداره خدمات فنی، عسلویه ، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : m.haghighi@bupc.ir

چکیده:

نشتی مبدل گرم‌کننده آب تغذیه بویلر و همچنین افت کارایی برج اشباع کننده گاز خشک با بخار واحد متانول پتروشیمی بوشهر، باعث تولید حجم بالایی از کندانس‌های فرایندی شده که محتوی آمونیاک حدود ۲۰۰ppm بود. به دلیل هزینه بالای تصفیه این کندانس‌ها در تصفیه‌خانه‌های منطقه و همچنین خطرات زیست‌محیطی ناشی از آن، طراحی و ساخت استریپر جداساز آمونیاک با تکیه‌بر دانش کارشناسان پتروشیمی بوشهر در دستور کار قرار گرفت. این مقاله، مراحل طراحی مکانیکی برج استریپر مذکور را ارائه می‌دهد. بدنه، نازل‌ها و اجزای داخلی برج ۸۴۰۱-T-۳۰ به کمک نرم‌افزار سالیدورکس طراحی شده و با روش المان محدود به کمک نرم‌افزار انسیس شبیه‌سازی و تحلیل شده است. همچنین سیستم لوله‌کشی مربوط به آن در نرم‌افزار Cadworks مدل‌سازی و در نرم‌افزار Caesar II مورد تحلیل قرار گرفته است. طراحی بخش‌های مختلف به نحوی انجام شده که بیشترین بازده فرایندی از برج دریافت گردد. نتایج آزمایشگاهی این برج پس از سرویس گذاری نشان می‌دهد غلظت آمونیاک خروجی کاهش‌یافته و به میزان ppm ۳-۱ رسیده است. این مقدار کاهش آمونیاک نشان می‌دهد برج مذکور علاوه بر جلوگیری از آلودگی زیست‌محیطی، توانسته است ماهانه به میزان ۲۵۲ هزار دلار صرفه‌جویی اقتصادی را به همراه داشته باشد.

واژه‌های کلیدی: برج استریپر، طراحی مکانیکی، تحلیل تنش، المان محدود، محیط‌زیست، صرفه‌جویی اقتصادی

۱. مقدمه

فرآیند عریان‌سازی (استریپینگ) آب برای حذف برخی ترکیبات جریان مایع به‌کاربرده می‌شود. استریپر حذف آمونیاک عموماً برای حذف آمونیاک از پساب به‌کاربرده می‌شود. انواع مختلفی از استریپر حذف آمونیاک وجود دارد ولی عمدتاً شامل یک برج منفرد مجهز به سینی و پکینگ می‌باشد. آب تغذیه از قسمت فوقانی برج وارد شده و بخار یا گاز عریان‌ساز از کف تزریق می‌شود. استریپر ۳۰-T-۸۴۰۱ شرکت پتروشیمی بوشهر، شامل یک برج حدود ۱۲ متری به همراه اینترنال‌های مختلف و دو بستر پکینگ می‌باشد. این برج شامل نازل‌ها، اجزای داخلی و سیستم لوله‌کشی بوده و مراحل طراحی فرایندی، طراحی مکانیکی و ساخت آن تماماً با تکیه‌بر دانش کارشناسان پتروشیمی بوشهر انجام شده است. در این مقاله به بررسی و تشریح طراحی مکانیکی برج مذکور پرداخته شده است. طراحی مکانیکی برج‌های فرایندی در روند طراحی و نصب آن‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است؛ زیرا علاوه بر حصول اطمینان از استحکام کافی قطعات بدنه و لوله‌کشی در مقابل شرایط کارکردی تجهیز، یک طراحی مکانیکی مناسب و بهینه می‌تواند اهداف فرایندی تجهیز را تأمین نماید. برای پروژه حاضر، طراحی مکانیکی را می‌توان به سه بخش بدنه و نازل‌ها، اجزای داخلی و شبکه لوله‌کشی تقسیم‌بندی کرد. بدنه، نازل‌ها و اجزای داخلی در نرم‌افزار Solidworks مدل‌سازی شده و با کمک روش المان محدود در نرم‌افزار ANSYS تحلیل تنش شده است. همچنین سیستم لوله‌کشی مربوط به برج، در نرم‌افزار Cadworx مدل‌سازی و در نرم‌افزار Caesar II تحت آنالیز تنش قرارگرفته است.

۲. طراحی بدنه و نازل‌ها

بدنه اصلی برج با استفاده از لوله ۴۴ اینچ از جنس API 5L GR.B PSL2 SAW ساخته شده است. نازل‌ها روی بدنه به نحوی جانمایی شده‌اند که عملکرد فرایندی بهینه برج تضمین گردد. بدین منظور فواصل بین اجزای داخلی و نازل‌ها باعث ایجاد بیشترین طول بستر پکینگ شده است. همچنین هنگام طراحی علاوه بر استحکام لازم برای تمامی قطعات، این نکته در نظر گرفته شده که بخار خارج شده از توزیع کننده بخار ورودی با سطح مایع کف آن برخورد حداقلی داشته باشد تا بخار پر ارزش فرایندی به مایع تبدیل نشده و همچنین سطح مایع پایین برج را با اغتشاش مواجه نکند. تخلیه حداکثری و دسترسی مناسب هنگام بهره‌برداری از دیگر نکات مهم در طراحی این استریپر بوده است. همچنین یک دریچه نفرو جهت انجام بازرسی‌های سالانه و یک دریچه جهت تخلیه پکینگ‌ها به ترتیب با قطرهای ۲۴ و ۲۰ اینچ در نظر گرفته‌شده است.

به‌منظور سهولت در ساخت تجهیز و رفع نگرانی‌های مربوط به safety تجهیزات پرفشار و همچنین سهولت جداسازی آمونیاک، فشار عملیاتی استریپر ۰/۵ barg و فشار طراحی ۱barg انتخاب شده است. افت فشار کندانس ورودی توسط یک شیر کروی انجام و با استفاده از ترانسمیتر فشار تضمین شده است. ازآنجایی‌که افت فشار باعث ایجاد جریان دوفازی در ورودی می‌گردد، یک جداکننده جریان (Schoepentoeter) در ورودی کند انس در نظر گرفته شده است. اولین قدم در طراحی، محاسبه ضخامت مورد نیاز بدنه اصلی است. این ضخامت با استفاده از کد ASME-VIII-DIV1 به‌صورت زیر قابل‌محاسبه است [۱]:

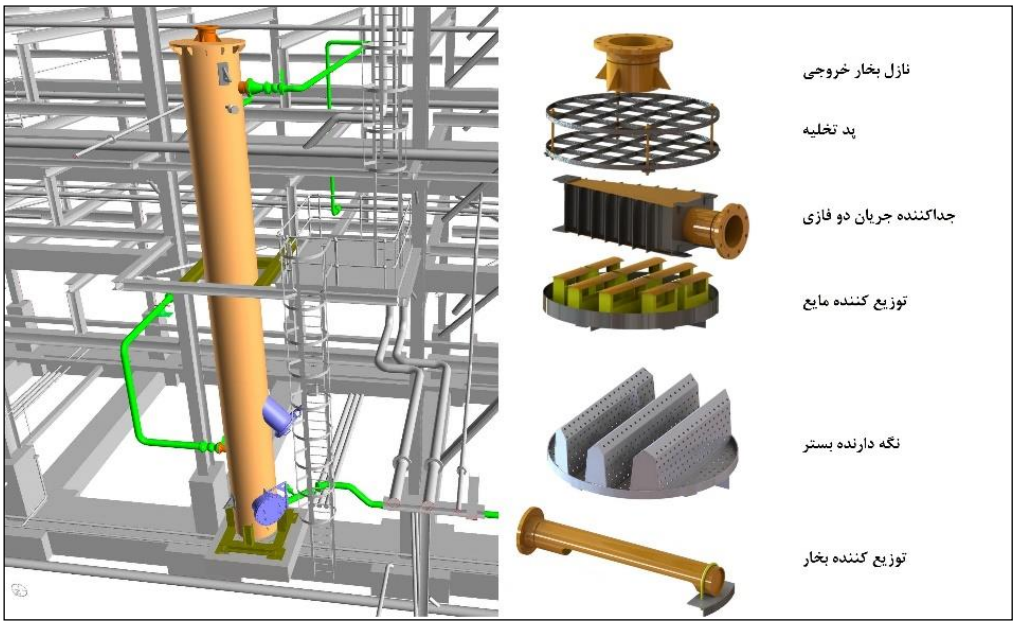
$$t_{req}=\frac{PR}{SE-0.6P}+C.A \qquad (۱)$$

که در آن P فشار طراحی، R شعاع داخلی برج، S تنش مجاز ماده ([۲] ASME-II-PART D) در دمای طراحی و C.A. مجموع مقادیر مجاز خوردگی و تلرانس ضخامت است.

۳. طراحی اجزای داخلی

طراحی صحیح اجزای داخلی، تأثیر بسیار زیادی در بالا بردن بازدهی فرایندی برج استریپر دارد. این طراحی باید به‌گونه‌ای باشد که تماس حداکثری بین بخار و مایع به وجود آید و این نیازمند توزیع یکنواخت بخار و کندانس در سطح مقطع برج می‌باشد. اجزای داخلی مورد نیاز برای برج مذکور به ترتیب از پایین به بالای برج شامل موارد زیر می‌باشد:

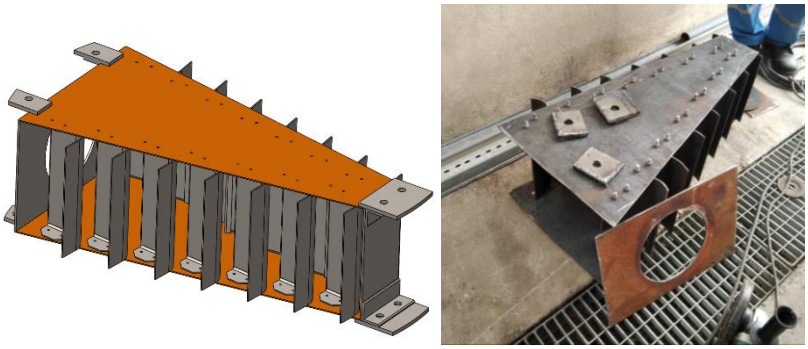
- توزیع کننده بخار- steam distributor
- نگه دارنده بستر پکینگ-support grid
- توزیع کننده مایع میانی- intermediate liquid distributor
- توزیع کننده مایع- liquid distributor
- جدا کننده بخار و کندانس ورودی- Schoepentoeter
- پد تخلیه- demister pad



Error! Reference source not found. **مدل طراحی شده بدنه برج، اجزای داخلی و سیستم لوله‌کشی آن را نشان می‌دهد. نحوه طراحی سه‌بعدی و تحلیل توزیع کننده میانی به‌عنوان نمونه در ادامه توضیح داده‌شده‌اند.**

۱،۳. جداکننده بخار و کندانس ورودی (Schoepentoeter)

با توجه به شرایط دما و فشار کندانس ورودی، پس از عبور از شیر کروی، شاهد بخار شدن بخشی از کندانس در بدو ورود به برج خواهیم بود. فاز بخار این جریان دوفازی می‌بایست به سمت بالای برج خارج گردد درحالی‌که فاز مایع به سمت پایین جریان می‌یابد. عمل جداسازی این دو فاز توسط قطعه‌ای با طراحی خاص موسوم به Schoepentoeter انجام می‌گردد. این عضو داخلی که نوعی توزیع کننده مایع نیز به شمار می‌آید، شامل پره‌های منحنی شکل است که در هر مقطع بخشی از جریان دوفازی را از جریان اصلی جدا می‌کند. شکل ۴ مدل سه‌بعدی و Schoepentoeter ساخته شده را نشان می‌دهد.

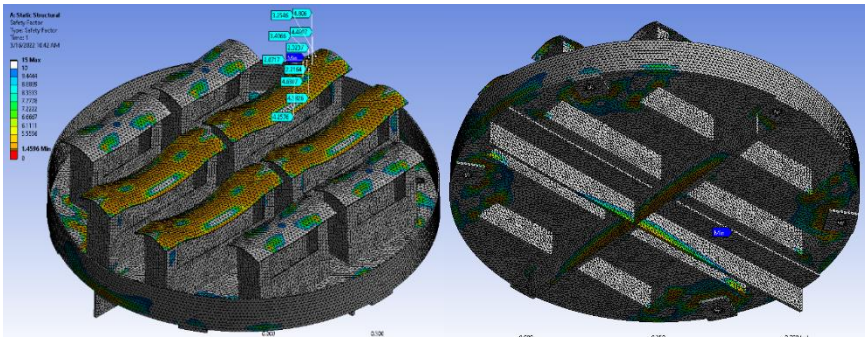


شکل ۴: مدل سه‌بعدی جداکننده بخار و کندانس ورودی- Schoepentoeter

۲،۳. توزیع کننده میانی

توزیع کننده مایع وظیفه پخش کندانس ورودی به برج را بر عهده دارد. بازدهی کلی استریپر وابستگی زیادی به توانایی توزیع کننده در پخش یکنواخت مایع دارد؛ زیرا پخش یکنواخت به معنی تماس بیشتر بخار با مایع در تمامی نقاط بستر پکینگ است. لذا توزیع کننده به‌صورت دودکشی[1] طراحی شده است تا در عین توزیع مناسب کندانس، بخار نیز به‌راحتی بتواند از آن عبور کرده و از بالای برج خارج گردد. با توجه به ارتفاع زیاد بستر پکینگ (۷/۲m)، بستر به‌وسیله یک توزیع‌کننده میانی به دو بخش بالایی و پایینی تقسیم‌شده تا از کانالیزه شدن جریان مایع جلوگیری شود. بدین ترتیب دو بستر با ارتفاع برابر ۳/۶m ایجادشده است. توزیع کننده بالا در راستای شرقی-غربی و توزیع کننده پایین در راستای شمالی-جنوبی نصب گردیده تا در صورت کانالیزه شدن جریان در بستر بالایی، پس از عبور از توزیع کننده میانی دوباره به حالت یکنواخت برگردد. بخشی از وزن بستر توسط توزیع کننده میانی تحمل خواهد شد، لذا استحکام این عضو داخلی با استفاده نبشی جوش داده شده به کف، بیشتر شده است.

نیروهای اعمال شده در تحلیل تنش توزیع کننده میانی شامل نیروی وزن توزیع کننده و نیروی حاصل از وزن پکینگ‌ها و مایع روی آن می‌باشد. جرم توزیع کننده برابر ۸۴/۵kg کیلوگرم (از نرم‌افزار سالیدورکس) و نیروی وزن پکینگ‌ها و مایع برابر ۲۹۴۳۰N (معادل ۳ تن جرم) در نظر گرفته شده است. شکل ۵ کانتور ضریب اطمینان درنتیجه اعمال نیروها را نشان می‌دهند (جهت مشاهده بهتر نتایج، تغییر فرم با اغراق نمایش داده شده است). همان‌طور که از شکل مشخص است، کمترین ضریب اطمینان تقریباً برابر ۲ می‌باشد. همچنین می‌توان گفت نبشی تعبیه شده زیر این قطعه، تأثیر زیادی در تحمل تنش داشته و استحکام کلی قطعه را بالا برده است.



شکل ۵: کانتور ضریب اطمینان توزیع کننده میانی پس از اعمال نیروها از نمای رو و زیر

[1] chimney type liquid distributor

۴. طراحی گیره‌های لیفتینگ و تیلینگ جهت بارگیری و نصب

جهت نصب تجهیز، از دو عدد گیره لیفتینگ[1] با استفاده از لوله ۶ اینچ و اسکجوال XS و یک عدد گیره تیلینگ با استفاده از ورق ضخامت ۳۰ میلی‌متر بهره گرفته شده است. به جهت اهمیت این قطعات در نصب تجهیز، پس از طراحی تمامی قسمت‌های برج و محاسبه وزن کلی آن (در نرم‌افزار سالیدورکس)، قطعات مذکور با استفاده از نرم‌افزار المان محدود انسیس مورد تحلیل قرار گرفته است. محاسبات تحمل تنش گیره‌های لیفتینگ، با استفاده از روش دایره موهر نیز انجام گرفته و با نتایج المان محدود مقایسه شده است. مطابق روابط مکانیک شکست، معیار ترسکا برای شکست قطعه به شکل زیر می‌باشد [۳]:

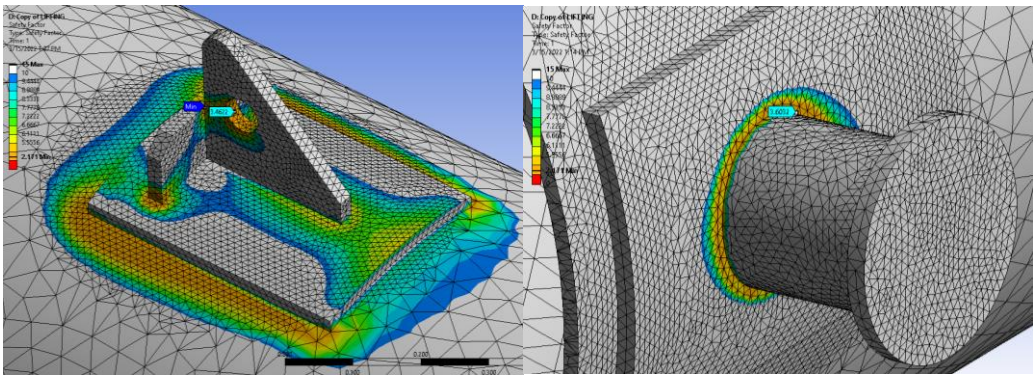
$$\tau_{\max} \le \frac{S_Y}{2}, \quad \tau_{\max} = \left|\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2}\right| \qquad (۲)$$

که در آن $\tau_{\max}$ بیشترین تنش برشی و S_Y تنش تسلیم ماده در دمای معین است. تنش تسلیم از جداول استاندارد [۲] قابل برداشت بوده و بیشترین تنش برشی با استفاده از دایره موهر محاسبه شده است.

بیشترین نیرویی که به گیره لیفتینگ وارد می‌شود زمانی است که هنگام نصب، جرثقیل برج را به حالت عمودی نگه‌داشته است (سناریو ۱). این نیرو که نصف نیروی وزن کل برج است (وزن روی دو گیره تقسیم می‌شود)، باعث ایجاد گشتاور خمشی می‌شود؛ لذا تنش اصلی $\sigma_2 = 0$ بوده و تنش اصلی σ_1 از نوع خمشی و به‌صورت زیر قابل‌محاسبه است:

$$\sigma_1 = \sigma_{Bending} = \frac{Mc}{I} = \frac{(0.5mg)\times(0.5r_o)}{0.25\pi(r_o^4 - r_i^4)} \qquad (۳)$$

که در آن mg نیروی وزن کل برج و r_o و r_i به ترتیب شعاع خارجی و داخلی لوله ۶ اینچ اسکجوال XS است. همچنین $c = 0.5r_o$ حداکثر فاصله از تار خنثی سطح مقطع می‌باشد. با توجه به اهمیت این قطعه ضریب اطمینان $S.F. = 3$ برای آن در نظر گرفته شده است. یکی دیگر از سناریوهای مربوط به بارگیری و نصب، زمانی است که برج توسط دو جرثقیل به‌وسیله دو عدد گیره لیفتینگ و یک عدد گیره تیلینگ به‌صورت افقی نگه‌داشته شده است (سناریو ۲). بنابراین تحلیل المان محدود برای هر دو حالت انجام شده است. پس از انجام تنظیمات و حل مسئله در نرم‌افزار انسیس، نتایج به‌صورت کانتورهای تنش، جابجایی، ضریب اطمینان و... به دست می‌آیند. شکل ۶ نتایج سناریوی ۲ را ارائه می‌دهند. با توجه به این شکل می‌توان گفت که کمترین ضریب اطمینان موجود در گیره لیفتینگ و تیلینگ در سناریو ۲ به ترتیب برابر ۳/۶ و ۳/۴۶ می‌باشد.



شکل ۶: نتایج سناریو ۲ حمل و نصب. ضریب اطمینان گیره لیفتینگ (سمت راست) و ضریب اطمینان گیره تیلینگ (سمت چپ)

[1] Lifting and tailing lugs

۵. تحلیل سیستم لوله‌کشی:

سیستم لوله کشی به همراه برج در نرم افزار CAESAR II شبیه سازی شده و آنالیز تنش بر اساس کد ASME B31.3 انجام گرفته است. با بررسی نتایج، شامل جابجایی ها و تنش‌های اعمال شده بر لوله‌کشی و ساپورت‌ها، تغییرات لازم روی طرح اولیه به منظور رسیدن به یک سیستم لوله‌کشی ایمن اعمال شده است.

۶. نتیجه‌گیری:

برج استریپر واحد متانول پتروشیمی بوشهر به دلیل درنظر گرفتن جنبه‌های مختلف در طراحی آن، بدون هیچ مشکلی در سرویس قرار دارد. پس از سرویس‌گذاری تجهیز، تست‌های آزمایشگاهی تعیین غلظت آمونیاک در آزمایشگاه پتروشیمی بوشهر انجام گردید. نتایج این تست‌ها نشان می‌دهد مقدار آمونیاک در پساب بعد از استریپر حدود ۳-۱ ppm میباشد[۴]. با این شرایط امکان استفاده مجدد از حجم زیادی از کندانس فرایندی در واحدهای دیگر پتروشیمی بوشهر فراهم گردید. این موضوع نشان دهنده صحت طراحی فرایندی و مکانیکی تجهیز می‌باشد. از طرف دیگر به دلیل عدم نیاز ارسال ۶۰ Ton/hr پساب آمونیاکی به تصفیه‌خانه‌های مجاور در منطقه عسلویه، ماهانه ۲۵۲ هزار دلار صرفه‌جویی اقتصادی نصیب شرکت پتروشیمی بوشهر گردید.

مراجع

[1]. ASME boiler and pressure vessel code, section VIII division 1: Rules for construction of pressure vessels, 2007, paragraph UG-27

[2]. ASME boiler and pressure vessel code, section II: materials, 2019

[3]. F. P. Beer, E. R. Johnston, J. T. DeWolf, D. F. Mazurek, Mechanics of material, McGraw-Hill Education, New York, 2020

[۴]. گزارش آنالیز آزمایشگاه سایت ۲ پتروشیمی بوشهر، (۱۴۰۰)

Design and Manufacture of an Atmospheric Stripper for Removing Ammonia from Process Condensate of Bushehr Petrochemical Methanol Plant; Part 2: Mechanical Design

Mehrshad Bagheri Haghighi*, Morteza Mahmoudimanesh, Mansour Pouramir, Mehdi Ardakanian, Ahad Mahmoudi, Hamid Mohammadi Farokhi

Bushehr Petrochemical Company (BUPC), Technical Affair Department, Assalouyeh, Iran

Corresponding Author Email: m.haghighi@bupc.ir

ABSTRACT:

Leakage in boiler feed water pre-heater leakage and efficiency reduction of dry feed gas steam saturator of Methanol plant of Bushehr Petrochemical Company (BUPC), led to production of large amount of process condensate which was contained about 200 ppm of ammonia. Therefore, due to the high cost of water treatment in nearby treatment plants and also the importance of preserving the environment, the design and manufacture of an atmospheric stripper was planned. The mechanical design of the mentioned stripper tower is presented in this paper. Main body, nozzles and internal parts of the tower have designed using CAD in SOLIDWORKS and a FINITE-ELEMENT software (ANSYS) is implemented to simulate the loads and their corresponding stresses. The piping system connected to the stripper is modeled in CADWORKS and analyzed in CAESAR II software. Increase in the process efficiency of the tower as well as the proper mechanical strength of each component are the main concern in this mechanical design. After operation, lab results revealed that the amount of ammonia has experienced a magnificent drop and reached 1-3ppm. These results demonstrate that the mentioned stripper, in addition to protecting the environment, has saved 252,000$ a month.

Keywords: *Stripper, Mechanical design, Stress analyses, Finite-element, Environment, Cost saving*

پیشگیری از انسداد خطوط انتقال دریایی توسط هیدرات گازی به کمک بازدارنده سنتیکی

امیرمسعود رسولی، مهدی بهاری مقدم*

گروه مهندسی نفت، دانشکده نفت اهواز، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: bahari@put.ac.ir

چکیده:

احتمال تشکیل هیدرات زمانی که سیال هیدروکربنی حاوی آب در خط لوله جریانی در منطقه تشکیل هیدرات قرار گرفته وجود دارد. علاوه بر این، هیدرات‌ها ممکن است در یک خط جریانی دریایی که عایق‌بندی خوبی نشده است، به دلیل انتقال حرارت بین آب دریا و سیال در خط جریان، تشکیل شوند.این مقاله به بررسی نتایج اعمال یک بازدارنده سینتیکی[1]، به منظور پیشگیری از مسدودسازی خط لوله با توجه به قرارگیری تجهیزات بالادستی در زیردریا می پردازد. مطالعه انجام شده شامل شبیه‌سازی جریان چند فازی برای ارزیابی خطر تشکیل هیدرات به کمک نرم افزار الگا و استفاده از بازدارنده سینتیکی برای جلوگیری از انسداد خطوط لوله با هیدرات است. طولانی‌ترین زمان توقف تولید در قسمت بالادست جریان حدود ۴۷ ساعت برآورد شده است. درنتیجه، در شبیه‌سازی جریان چند فازی، دما در خط لوله، در طول توقف تولید سیستم، از ۴۰ به ۵ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد که شرایط را برای تشکیل هیدرات مهیا می‌کند؛ از این رو، پلی وینیل کاپرولاکتام[2] برای به تأخیر انداختن تشکیل هیدرات برای مدتی طولانی‌تر از زمان از دست دادن گرما استفاده شد. نتیجه شبیه سازی نشان می دهد که نرخ تزریق ۰٫۷۵٪ وزنی پلی وینیل کاپرولاکتام ، ۰٫۶ بار در سال برای جلوگیری از انسداد، موردنیاز است، درحالی‌که ۳۰٪ وزنی مونو اتیلن گلیکول[3] تحت شرایط یکسان موردنیاز می‌باشد. این رویکرد، دستورالعملی را برای تزریق بازدارنده سینتیکی با توجه به زمان توقف سیستم و عملکرد جریان در خط لوله گاز به‌عنوان یک استراتژی مدیریت ریسک برای کاهش خطرات عملیاتی در سکوی گاز دریایی ارائه می‌کند.

واژه‌های کلیدی: هیدرات، بازدارنده-سینماتیکی، پلی وینیل کاپرولاکتام، شبیه سازی الگا، پلتفرم دریایی، جریان زیر دریا

[1] Kinetic Hydrate Inhibitor (KHI)
[2] Polyvinyl caprolactam (PVCap)
[3] Mono Ethylene Glycol (MEG)

۱. مقدمه

مسدود کردن مسیر جریانی سیال توسط هیدرات یکی از چالش‌های فنی عمده در تولید گاز به‌صورت فراساحلی است. پتانسیل تشکیل هیدرات همیشه در اکتشاف و تولید نفت و گاز در آب‌های عمیق وجود دارد [۱]. تأثیر منفی تشکیل هیدرات در حفاری و فعالیت‌های تکمیل چاه در آب‌های عمیق موردبررسی قرارگرفته است [۲]. تشکیل و مسدودسازی هیدرات در قسمت فورانگرها[1]، چوک و خطوط کاهش فشار و خطوط کشتن چاه می‌تواند باعث مشکلات جدی کنترل چاه شود[۳]. هیدرات‌ها به‌عنوان ترکیبات جامد کریستالی تعریف می‌شوند که از ترکیب آب و مولکول‌های کوچک‌تر گازها مانند متان واتان تحت شرایط بحرانی فشار بالا و دمای پایین تشکیل می‌شوند [۴]. فرآیند تشکیل و رسوب هیدرات بیشتر تحت تأثیر رفتار جریان چند فازی و تبادل حرارت بین سیستم جریان و شرایط محیط است [۵]. در طول تولید، ذرات هیدرات ته‌نشین شده فشار اصطکاک زیادی بر روی سیال جاری ایجاد می‌کنند که منجر به خنک شدن پایین‌دست می‌شود که به‌عنوان اثر ژول تامسون تعریف می‌شود، بنابراین نرخ رشد هیدرات افزایش میابد [۶]. خطر تشکیل و مسدودسازی هیدرات تا زمانی که سیال در خط جریان در منطقه تشکیل هیدرات قرار می‌گیرد، برای هر نوع عملیاتی وجود دارد. علاوه بر این، هیدرات‌ها ممکن است در یک خط جریان که عایق‌بندی خوبی نشده است، به دلیل انتقال حرارت بین آب دریا و سیال در خط جریان. تشکیل شوند.

تکنیک‌های مختلفی برای پیشگیری از تشکیل هیدرات در تولید از چاه‌های فراساحلی بسته به شرایط عملیات استفاده می‌شود. این تکنیک‌ها بازه گسترده ای شامل: استفاده از عایق، گرمایش فعال، فرآیندهای کم‌فشار، تزریق بازدارنده های ترمودینامیکی[2] و بازدارنده هیدرات با دوز کم[3] رادر بر می گیرد. به‌طور مرسوم، در صنعت از THI مانند متانول و MEG برای جلوگیری از تشکیل هیدرات به‌واسطه تغییر مرز فاز هیدرات به دماهای پایین‌تر و فشارهای بالاتر استفاده می‌شود [۷]. در شرایط عملیاتی شدید برای جلوگیری از تشکیل هیدرات، مقدار زیادی از THI؛ تا ۵۰ درصد وزنی برای تزریق در خط جریان در فاز آب آزاد، ضروری است. این امر یعنی لزوم استفاده حجم زیادی از بازدارنده ترمودینامیکی منجر به نگرانی‌های عملیاتی و زیست‌محیطی قابل‌توجهی شده است [۸]. بنابراین، روشی برای جلوگیری از مسدود شدن هیدرات با اعمال KHI در خط جریان زیردریا پیشنهادشده است.

در این مقاله از نرم افزار شبیه‌سازی جریان چند فازی، OLGA از Schlumberger، برای شبیه‌سازی مسدودسازی هیدرات در خط جریان زیردریا در مدت زمان تولید عادی و یک عملیات برنامه‌ریزی نشده متوقف شدن تولید استفاده شده است. میزان تزریق و غلظت KHI به‌طور کمی برای جلوگیری از مسدود شدن هیدرات بر اساس مقایسه زمان خرابی و توقف سیستم تولیدی با زمان القاء هیدرات به‌دست‌آمده از آزمایش‌ها و با در نظر گرفتن شرایط خنک‌سازی تعیین می‌شود.

۲. روش تحقیق

روش تحقیق شامل دو مرحله شبیه‌سازی خط جریانی زیردریا و پیشگیری از مسدودسازی هیدرات با استفاده ازKHI است.

مرحله اول: شبیه‌سازی جریان چند فازی زیردریا برای ارزیابی خطر مسدودسازی توسط هیدرات انجام می‌شود. از ابزار شبیه‌سازی جریان چند فازی OLGA، برای انجام تولید به‌صورت پایدار و همچنین توقف تولید استفاده‌شده است. ویژگیهای خط لوله جریانی و مشخصات سیال جریانی به ترتیب در جداول ۱ و ۲ قرار گرفته است. در جریان به‌صورت پایدار به دلیل وجود عایق و عدم انتقال حرارت، هیدرات تشکیل نمی‌شود، اما در زمان توقف تولید به دلیل عدم وجود جریان، سیالات خنک می‌شوند و این کاهش دما باعث بروز مشکلات هیدرات می‌شود.

[1] Below Out Preventer (BOP)
[2] Thermodynamic Hydrate inhibitor (THI)
[3] Low Dosage Hydrate Inhibitor (LDHI)

مرحله دوم: جلوگیری از مسدودسازی هیدرات در خط جریان با استفاده ازKHI . بسیاری از مدل‌های موجود بر مبنای پیش‌بینی تشکیل هیدرات به‌واسطه THI است که نمی‌توان از آن‌ها برای KHI استفاده کرد. برای تعیین نرخ تزریق KHI، باید خروجی‌های OLGA و نتایج تجربی حاصل از استفاده بازدارنده سنتیکی PVCap که از مقالات متفاوت جمع‌آوری‌شده است را مقایسه کرد. برای مهار موفقیت‌آمیز هیدرات باKHI ، زمان القای هیدرات باید بیشتر از مجموع زمان توقف و زمان ماندگی مایع در خط جریان باشد.

جدول ۱- ویژگیهای خط لوله جریانی

پارامترها		مقدار
خط جریانی	طول لوله	۴۹۰۰m
	قطر داخلی	۱۲۰mm
	ضخامت لوله (استیل)	۹mm
	قطر عایق	۲۰mm
بالابرنده	طول لوله	۱۳۳۰m
	قطر داخلی	۱۰۰mm
	ضخامت لوله (استیل)	۷٫۵mm
شرایط تولیدی	فشار ورودی به خط جریان	۸۲bar
	دمای ورودی به خط جریان	۶۲°C
	فشار جداکننده سطحی	۵۰bar
	دبی تولیدی گاز	۸۰۰،۰۰۰ Sm3/day
	دبی تولیدی آب	۷۰Sm3/day
شرایط محیطی	عمق دریا	۱،۲۰۰m
	دما در عمق اب	۳°C
	دما در سطح آب	۳۲°C

جدول ۲- مشخصات سیال جریانی

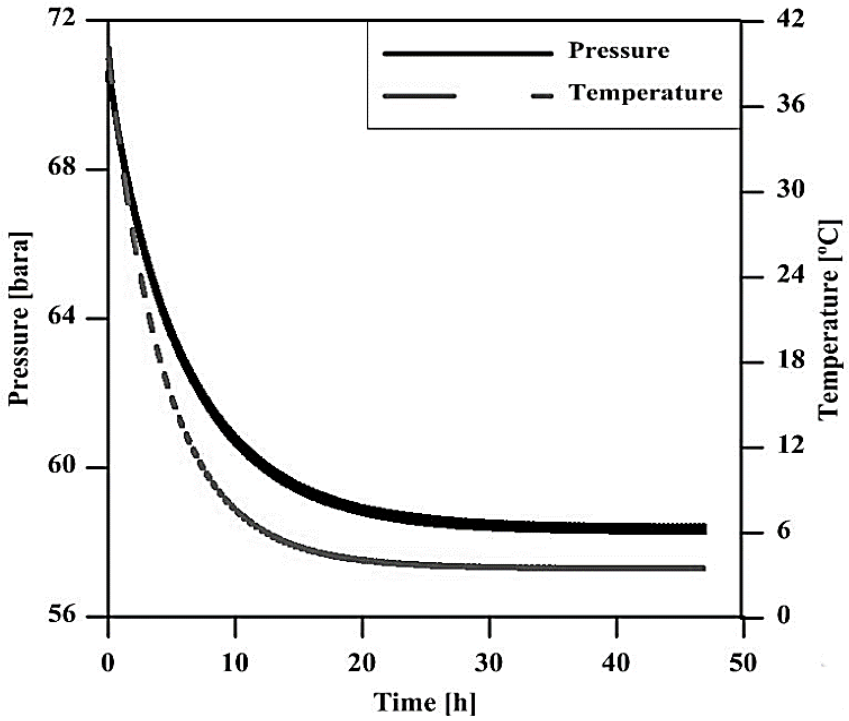
ترکیبات	مول گاز (mol)	درصد کسر مولی گاز
نیتروژن	۰٫۲۵۴	٪۰٫۲۷
کربن دی اکسید	۱٫۴۲۱	٪۱٫۵۳
متان	۶۸٫۸۷	٪۷۴٫۳۶
اتان	۷٫۹۱۷	٪۸٫۵۵
پروپان	۸٫۶۲۷	٪۹٫۳۷
بوتان iC4	۱٫۲۸۲	٪۱٫۳۸
بوتان نرمال nC4	۴٫۱۹۷	٪۴٫۵۳
کسر آب	-	٪ ۲۰

۳. بحث و نتیجه‌گیری

۱،۳. شبیه‌سازی خط جریان زیردریا

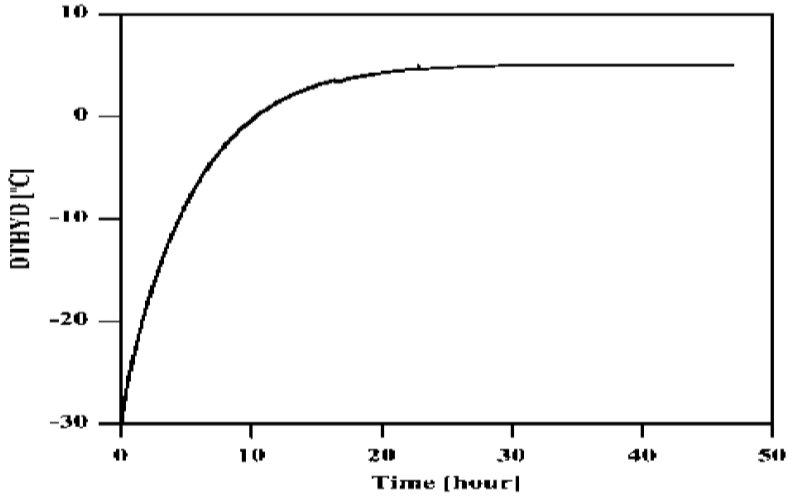
در این قسمت شبیه‌سازی جریان چند فازی زیردریایی در تولید حالت پایدار و عملیات توقف تولید توسط نرم افزار OLGA انجام گرفته است. پیش از عملیات توقف تولید، جریان تولیدی خط لوله به‌صورت پایدار به مدت ۲ ساعت انجام‌شده است.

در ادامه شبیه‌سازی عملیات توقف تولید برای تجزیه‌وتحلیل درجه خنک شدن و خطر تشکیل هیدرات انجام‌شده است. با توجه به عدم امکان شبیه‌سازی برای کل عملیات تولید گاز ، جریان به‌صورت گذرا در طول مدت ۴۷ ساعت موردمطالعه قرارداده شد. برای شبیه‌سازی یک خرابی غیرمنتظره در سیستم بالادستی، دریچه‌های چوک که در دهانه چاه و در انتهای بالابرنده[1] قرار دارند بسته می‌شوند تا تولید طبیعی گاز را متوقف کنند. شکل ۱ فشار و دما را در طول خط جریان در مدت عملیات خنک‌سازی نشان می‌دهد. قبل از توقف تولید به‌صورت کامل، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد در انتهای خط جریان مشاهده می‌شود. درحالی‌که سیستم بالادستی در حال تعمیر است، فشار و دما به ترتیب از ۷۰ به ۵۸ بار و از ۴۰ به ۳،۵ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که عایق سیستم برای حفظ گرما در تمام مدت‌زمان توقف تولید کافی نیست. دما سیال تا دمای آب دریای اطراف کاهش می‌یابد. تشکیل هیدرات در خط جریان را می‌توان با متغیر خروجی DTHYD[2] در OLGA ارزیابی کرد. DTHYD نشان‌دهنده تفاوت بین دمای سیال و دمای تشکیل هیدرات در یک فشارثابت می‌باشد که در صورت مثبت شدن، نمایانگر تشکیل هیدرات است. DTHYD را به‌عنوان تابعی از زمان در انتهای خط جریان در شکل ۲، نشان داده‌شده است. در طول ۴۷ ساعت عملیات خاموشی، اولین لحظه‌ی شروع تشکیل هیدرات در انتهای خط جریان، پس از ۱۰،۹ ساعت مشاهده می‌شود. دمای سیستم تا لحظه‌ی تشکیل هیدرات تا ۵ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد.



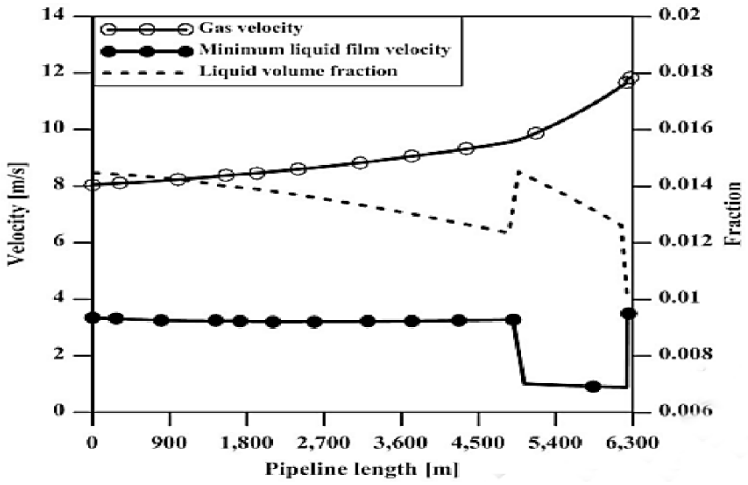
شکل ۱- فشار و دما را در طول خط جریان در مدت عملیات خنک‌سازی

[1] Riser
[2] Differential Ttemperature Hydrate – اختلاف دمای تشکیل هیدرات و دمای سیال



شکل۲- نمودار شاخص DTHYD به عنوان تابعی از زمان در انتهای خط لوله در زمان توقف تولید

سرعت فاز گاز، حداقل سرعت فیلم مایع در گاز و ماندگی مایع[1] در شکل ۳ نشان داده‌شده است. سرعت گاز و مایع در ابتدای شروع از سر چاه پایدار هستند، اما هنگامی‌که سیالات به منطقه بحرانی در قسمت پایینی بالابرنده[2] می‌رسند، سرعت فاز گاز به دلیل کاهش سطح مقطع ناشی از تجمع و ماندگی مایع افزایش می یابد. کسر حجمی مایع نشان‌دهنده میزان دبی جزئی آب[3] است زیرا خط لوله فقط گاز و آب تولید می‌شود. رفتار نغییرات جزء آب را می‌توان در هر بخش از خط جریان مشاهده کرد و حداکثر جزء آب ۰,۰۱۸ است که نشان می‌دهد فاز گاز در خط جریان غالب است. در پایه بالابرنده ماندگی مایع ناشی از تجمع سیالات در این ناحیه از خط جریان به حداکثر مقدار می‌رسد. در طول دوره خاموشی، کسر حجمی مایع تا ۰,۲ افزایش می‌یابد زیرا مایع در بالابرنده و در انتهای خط جریان انباشته‌شده است. حداکثر زمان ماندگی مایع برای تعیین نرخ تزریق KHI به زمان ازکارافتادن سیستم اضافه می‌شود.

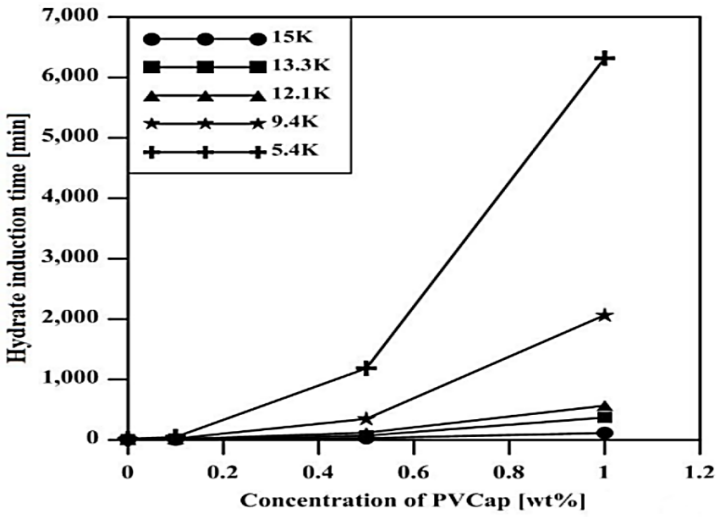


شکل۳-نمودارهای حداقل سرعت فیلم مایع در گاز و ماندگی مایع و سرعت گاز مایع

[1] Liquid Holdup
[2] Riser Base
[3] Water Fraction

۲,۳. پیشگیری از هیدرات

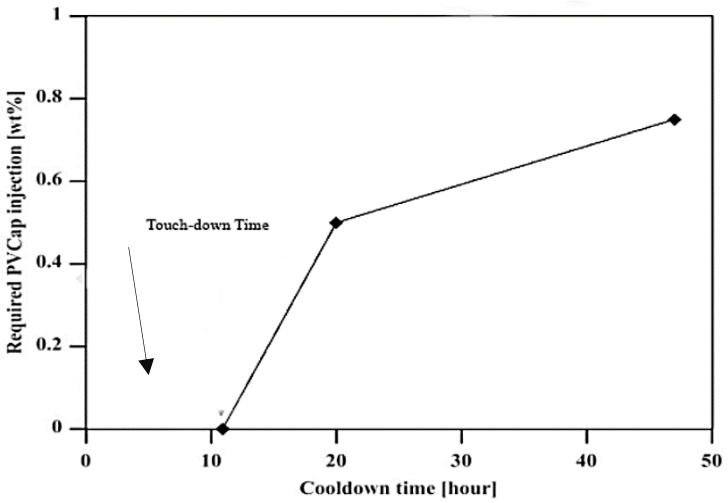
با استفاده از بازدارنده سنتیکی می‌توان از مسدود شدن هیدرات جلوگیری کرد. نتایج تجربی زمان القای هیدرات را با محلول های PVCapدر شرایط مختلف در شکل ۴ داده‌شده است که از مقاله‌ی تجربی برگرفته شده است [۹]. زمان القای هیدرات با ۰,۱ درصد وزنیPVCap ، ۴۸ دقیقه در شرایط خنک‌کنندگی5.4k (k: درجه کلوین) است. زمان القای هیدرات با افزایش غلظت PVCapافزایش می‌یابد درنتیجه، زمان القای هیدرات با ۱,۰ درصد وزنی PVCap ۶۳۲۰ دقیقه است. با غلظت ثابت همان دوز، زمان القای هیدرات از ۶۳۲۰ دقیقه به ۵۷۰ دقیقه کاهش می‌یابد زیرا شرایط خنک‌سازی[1] از 5.4 kبه 12.1 kافزایش می‌یابد. نتایج تجربی نشان می‌دهد که با افزایش نرخ خنک‌سازی، نیروی محرکه افزایش و زمان القای هیدرات کاهش می‌یابد [۹]. بنابراین، با استفاده از نتایج تجربی در شکل ۴، غلظت تزریق PVCap را بر اساس زمان تأخیر موردنظر می‌توان انتخاب نمود. داده‌های تجربی خنک‌سازی 5.4k مورد استفاده قرارگرفته است زیرا حداکثر شرایط خنک‌سازی در طول دوره توقف تولید 5k است که ۵ است.



شکل ۴- زمان القای هیدرات برحسب غلظت PVCap در نرخ‌های متفاوت خنک شدن

غلظت موردنیاز PVCap برای تزریق در سیستم بر اساس مدت‌زمان خنک‌سازی در شکل ۵ نشان داده‌شده است. PVCap باید زمانی تزریق شود که زمان خنک شدن بیشتر از زمان لازم برای رسیدن به شرایط تشکیل هیدرات باشد. در صورت خرابی کوتاه‌مدت قبل از زمان لازم جهت شروع تشکیل هیدرات، سیستم نیازی به تزریق بازدارنده ندارد، زیرا خرابی را می‌توان قبل از تشکیل هیدرات برطرف کرد. پس از گذشت زمان ۱۰,۹ ساعت اگر سیستم را نتوان قبل از تشکیل هیدرات پایدار کرد، بازدارنده PVCap به خط جریان تزریق می‌گردد. غلظت PVCap ۰,۵ درصد وزنی، ابتدا تزریق می‌شود و اتصال هیدرات تنها ۲۰ ساعت به تأخیر می‌افتد. علاوه بر این، غلظت تزریق‌شده برای به تأخیر انداختن اتصال هیدرات در طول دوره توقف تولید در نظر گرفته شده یعنی ۴۷ ساعته کافی نیست. بر این اساس، حداکثر غلظت PVCap موردنیاز برای به تأخیر انداختن کامل اتصال هیدرات ۰,۷۵ وزنی تخمین زده می‌شود. حداکثر میزان تزریق موردنیاز PVCap نشان‌دهنده بدترین شرایط و طولانی‌ترین مدت‌زمان توقف تولید است. حداکثر غلظت PVCap موردنیاز ۰,۷۵ درصد وزنی ۰,۶ دفعه در سال باید رخ دهد؛ بنابراین، تزریق PVCap با غلظت ۰,۷۵ درصد وزنی، اتصال هیدرات را برای طولانی‌ترین دوره توقف به‌طور کامل به تأخیر می‌اندازد.

[1] Subcooling Condition



شکل۵- غلظت PVCap موردنیاز برحسب مدت‌زمان لازم جهت خنک شدن در حین توقف تولید

۴. جمع‌بندی

برای جلوگیری از تشکیل هیدرات در خط جریان گاز زیردریا با استفاده از بازدارنده سینتیکی، نتایج زیر به‌دست‌آمده است :
۱. شبیه‌سازی جریان چند فازی توسط OLGA در خط جریان زیردریا برای ارزیابی انجام شد. درجه خنک شدن در حالت پایدار، دما و فشار به‌اندازه‌ای بود که سیستم از منطقه تشکیل هیدرات فاصله داشت. تحت عملیات گذرا پس از توقف تولید برنامه‌ریزی نشده، مسدود شدن هیدرات در انتهای خط جریان با توجه به کاهش دما تا ۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد.
۲. بازدارنده سینتیکی برای به تأخیر انداختن زمان اتصال هیدرات برای مدت‌زمانی بیشتر از مجموع طولانی‌ترین زمان خنک شدن و زمان‌ماند فاز مایع در خط جریان اعمال شد. درنتیجه، نرخ تزریق 0.75 درصد وزنی پلی وینیل کاپرولاکتام ۰,۶ دفعه در سال برای جلوگیری از انسداد خط لوله توسط هیدرات مورد نیاز می‌باشد.

مراجع

[1]. E. Reyna and S. Stewart, "Case history of the removal of a hydrate plug formed during deep water well testing," in SPE/IADC drilling conference, 2001: OnePetro.

[2]. J. Barker and R. Gomez, "Formation of hydrates during deepwater drilling operations," Journal of petroleum technology, vol. 41, no. 03, pp. 297-301, 1989.

[3]. M. Yousif, V. Dunayevsky, and A. Hale, "Hydrate plug remediation: options and applications for deep water drilling operations," in SPE/IADC drilling conference, 1997: OnePetro.

[4]. C. Drive and J. Carroll, "Natural gas hydrates: A guide for engineers," Industrial and Engineering Elsevier Science and Technology Books, vol. 277, 2009.

[5]. E. D. Sloan, "Clathrate hydrates: the other common solid water phase," Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 39, no. 9, pp. 3123-3129, 2000.

[6]. L. Zhang et al., "Gas hydrate risks and prevention for deep water drilling and completion: A case study of well QDN-X in Qiongdongnan Basin, South China Sea," Petroleum Exploration and Development, vol. 41, no. 6, pp. 824-832, 2014.

[7]. M. Aminnaji, B. Tohidi, R. Burgass, and M. Atilhan, "Effect of injected chemical density on hydrate blockage removal in vertical pipes: Use of MEG/MeOH mixture to remove hydrate blockage," Journal of Natural Gas Science and Engineering, vol. 45, pp. 840-847, 2017.

[8]. E. D. Sloan, Natural gas hydrates in flow assurance. Gulf Professional Publishing, 2010.

[9]. J. Kim, H. Kim, Y. hoon Sohn, D. Chang, Y. Seo, and S.-P. Kang, "Prevention of methane hydrate re-formation in transport pipeline using thermodynamic and kinetic hydrate inhibitors," Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 154, pp. 114-125, 2017.

Prevention of Marine Pipeline Plugging by Gas Hydrate Using Kinetic Inhibitor

Mehdi Bahari Moghaddam*, AmirMasoud Rasouli

Department of Petroleum Engineering, Ahvaz Petroleum Faculty, Petroleum University of Technology, Ahwaz, Iran

Corresponding Author Email: bahari@put.ac.ir

ABSTRACT:

There is a possibility of hydrate formation when the hydrocarbon fluid containing water is located in the hydrate formation zone in the flow pipeline. Additionally, hydrates may form in a poorly insulated marine flowline due to heat transfer between the seawater and the fluid in the flowline. This paper presents the results of applying a kinetic inhibitor, in order to prevent pipeline blockage due to the placement of upstream equipment in the submarine. The proposed method represented includes multiphase flow simulation to assess the risk of formation and the consumption of kinetic hydrate inhibitor (KHI) to prevent hydrate plugging of pipelines. The longest shudown time in the upstream part of the flow pipeline is estimated to be around 47 hours. As a result, in the multiphase flow simulation, the temperature in the pipeline, during system shutdown, drops from 40 to 5°C, which provides the conditions for hydrate formation; therefore, polyvinyl caprolactam (PVCap) as a kinetic hydrate inhibitor was used to delay the hydrate formation for a longer time than the heat loss time. As a result, the injection rate of 0.75 wt% of PVCap, 0.6 times per year is required to prevent plugging, while 30 wt% of mono ethylene glycol (MEG) is required under the same conditions. This approach provides a guideline for KHI injection concerning system downtime and flow performance in the gas pipeline as a risk management strategy to reduce operational risks in the offshore gas platform.

Keywords: *Hydrate, Kinetic Inhibitor, Polyvinyl caprolactam, OLGA simulation, Offshore platform, Subsea flowline*

تحلیل مقایسه‌ای سیستم‌های مدیریت ایمنی فرآیند (PSM)

محمد صالحی پور*

گروه مهندسی ایمنی و بازرسی فنی، دانشکده مهندسی نفت آبادان (شهید تندگویان)، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : mohammad.41148.1381@gmail.com

چکیده:

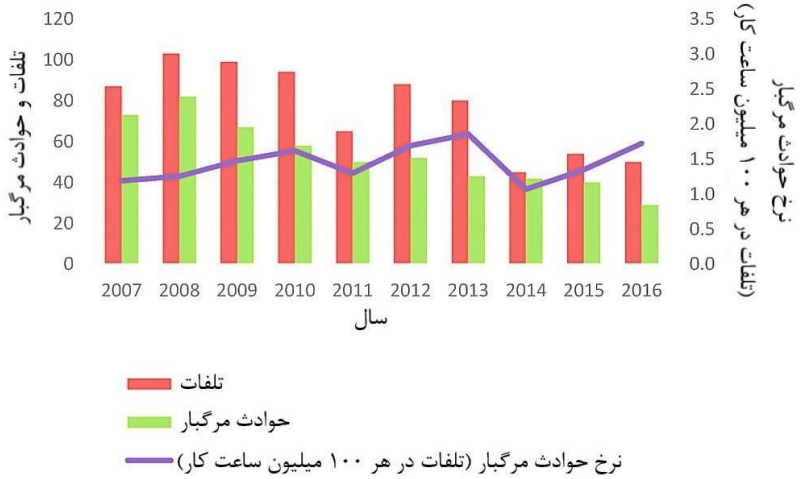
هدف این مقاله ارائه چارچوبی مقایسه‌ای جهت انتخاب یک سیستم PSM مناسب و سازگار با بخش‌های خاص صنایع فرآیندی است. در مجموع ۲۱ سیستم PSM در این مقاله در نظر گرفته شده است که با استفاده از یازده عامل کلیدی که در صنایع فرآیندی قابل‌اجرا هستند، یک چارچوب مقایسه‌ای مطرح شده است. پس از انجام تجزیه و تحلیل مقایسه‌ای کیفی با استفاده از این عوامل، درنهایت نتیجه می‌گیریم مدل سیستم مدیریت ایمنی فرآیند یکپارچه (IPSMS) قدرتمندترین سیستم PSM است. با این حال، استنباط‌های حاصل از یافته‌های مطالعه نشان می‌دهد که هنوز هیچ سیستم PSM یکتایی برای همه بخش‌های صنایع فرآیندی وجود ندارد ولی پیشنهاد می‌شود در صنعت نفت و گاز از سیستم‌های API RP 750، API RP 75، BP OMS، Safety case و ExxonMobil OIMS استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: مدیریت ایمنی فرآیند، تحلیل مقایسه ای، صنایع فرآیندی

۱. مقدمه

صنایع فرایندی به صنایعی گفته می‌شود که در آن ها از طریق فرایندهای فیزیکی، شیمیایی یا راه‌های دیگر مواد خام به محصولات بینابینی یا نهایی تبدیل می‌شود. در این صنایع، تولید، ذخیره، حمل و نقل، استفاده و دفع مواد شیمیایی بالقوه خطرناک بوده و پتانسیل رخداد حوادث فاجعه‌بار در آن‌ها بالا می‌باشد. از ابتدای قرن بیستم تاکنون، حوادث متعددی در این صنایع رخداده است. در بین صنایع فرایندی، تأسیسات نفت، گاز و پتروشیمی به دلیل ماهیت قابل اشتعال، مواد فرآوری شده، شرایط عملیاتی و شدت پیامدهای ناشی از وقوع حوادث از اهمیت بسیار بالایی برخوردار هستند.[۲]

یافته‌های پژوهشی انجمن بین‌المللی تولیدکنندگان نفت و گاز (IOGP) در سال ۲۰۱۷ همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده‌شده است نشان می‌دهد که نرخ حوادث مرگبار (FAR) در صنعت نفت و گاز در طی سه سال ۲۰۱۴-۲۰۱۵-۲۰۱۶ در حال افزایش با شیب ثابت بوده است. علیرغم کاهش میانگین حوادث منجر به فوت در دهه گذشته، نرخ FAR در سال ۲۰۱۴-۲۰۱۵ از ۱,۱ به ۱,۴ و در سال ۲۰۱۶ به ۱,۷ افزایش‌یافته است. در سال ۲۰۱۶ حوادث کمتری رخداده است ولی تعداد تلفات بیشتری مشاهده می‌شود.[1]



شکل ۱- میزان تلفات، حوادث مرگبار و نرخ حوادث مرگبار در صنعت نفت و گاز از سال ۲۰۱۷ تا ۲۰۱۶ بر اساس IOGP (۲۰۱۷) [1]

علل ریشه‌ای این حوادث به نقص ایمنی فرآیند اعم از فرهنگ ایمنی ضعیف، فقدان ارتباطات، مسائل مربوط به یکپارچگی دارایی، فقدان رهبری مدیریت و عوامل انسانی نسبت داده شده است. عواقب وحشتناکی در رابطه با نقص ایمنی فرآیند وجود دارد که بیشتر آن‌ها می‌توانند منجر به مرگ و میرهای متعدد، آسیب زیست محیطی، از دست دادن اموال، اتهامات کیفری، آسیب به شهرت شرکت و پیامدهای مالی عظیم شوند. نمونه بارز آن انفجار دیپ واتر هورایزن در سال ۲۰۱۰ است که جان ۱۱ نفر را گرفت. بیش از ۴ میلیون بشکه نفت خام به خلیج مکزیک ریخته شد و منجر به مرگ گونه‌های مختلف آبزی شد. باعث آواره شدن مشاغل، گردشگران و ساکنان بومی و ایجاد جرم و جنایت شد. و درنهایت پیامدهای مالی برای بریتیش پترولیوم (BP) تا ۶۰ میلیارد دلار رسید. مطالعات موردی دیگر عبارت‌اند از فاجعه پایپر آلفا در سال ۱۹۸۸ که منجر به ۱۶۷ کشته شد، فروپاشی الکساندر کیلند در سال ۱۹۸۰ که منجر به ۱۲۳ کشته شد و انفجار پالایشگاه BP تگزاس در سال ۲۰۰۵ که منجر به ۱۵ کشته و ۱۸۰ زخمی شد.[1]

مطالب فوق گویای شرایط خطرناک و حادثه‌خیز بودن صنایع نفت،گاز و پتروشیمی و نیاز توجه خاص به امر پیش‌گیری از وقوع حوادث در این صنایع به‌عنوان بخشی از صنایع فرایندی می‌باشد. پیامد وقوع این حوادث در صنایع فرایندی، علاوه بر تلفات جانی و صدمه به تجهیزات و زیان‌های اقتصادی ناشی از آن، آلودگی و تخریب محیط‌زیست را نیز در پی دارد. چنین حوادثی در صنایع فرایندی به همراه حساسیت عموم مردم در طی سال‌های گذشته سبب توجه زیاد به مقوله ایمنی و پیشگیری از حوادث در این صنایع شده است. به همین سبب اقدامات زیادی در زمینه ارتقای ایمنی این صنایع صورت گرفته است؛ به‌طوری‌که در طی این مدت مدیریت ایمنی در این تأسیسات از ممیزی‌های ایمنی سنتی و رویکرد منفعلانه (Passive compliance) به سمت تدوین قوانین و مقررات پیشگیرانه (Proactive approach) مانند استقرار و به‌کارگیری سیستم‌های مدیریت ایمنی نظام‌مند و اصولی ارتقا پیداکرده است. یکی از مهم‌ترین اقدامات جهت ارتقای ایمنی در صنایع فرایندی استقرار سیستم مدیریت ایمنی فرایند (Process Safety Management or PSM) می‌باشد. می‌توان با اجرای کافی یک سیستم مدیریت ایمنی فرآیند (PSM) در سراسر این امکانات فرآیندی از رخداد این موارد جلوگیری کرد.[۲]

نظر به گسترش روزافزون صنایع نفت، گاز و پتروشیمی در کشور ما و پتانسیل بالای رخداد حوادثی هم چون آتش‌سوزی و انفجار در این صنایع و همچنین اهمیت و مزایای حاصل از اجرای سیستم PSM در صنایع فرایندی، این مطالعه باهدف توسعه یک چارچوب مقایسه‌ای برای انتخاب سیستم PSM مناسب و سازگار با بخش‌های خاص صنایع فرآیندی انجام‌شده است.

۲. روش تحقیق

در این مقاله از روش کیفی استفاده‌شده است که در این راستا مقیاس‌هایی برای تجزیه و تحلیل داده‌های کیفی در نظر گرفته‌شده است.

۳. تجزیه و تحلیل داده‌های کیفی

عواملی که برای چارچوب مقایسه‌ای سیستم‌های PSM انتخاب شدند عبارت‌اند از:

۱.۳. چارچوب و فضایی برای بهبود مستمر:

هر سیستم PSM نیاز به استراتژی‌های بهبود مستمر دارد که می‌تواند به سازمان‌ها کمک کند تا با مدیریت تغییر بهتر کنار بیایند. بنابراین چارچوب و فضا برای بهبود مستمر به‌عنوان یک عامل کلیدی برای چارچوب مقایسه‌ای انتخاب شد. تمام سیستم‌های PSM که دارای استراتژی‌های بهبود مستمر در چارچوب خود بودند با علامت "بله" و سیستم‌هایی که فاقد استراتژی بودند با "خیر" مشخص‌شده‌اند.

۲.۳. مشخصات طراحی:

مشخصات طراحی مدل IPSMS توسط تئوفیلوس و همکاران (۲۰۱۸) با ترکیب تمام ۲۶ ویژگی اساسی سیستم‌های مدیریت ایمنی فرآیند موجود توسعه یافت. بنابراین، این مطالعه مشخصات طراحی را در چارچوب مقایسه‌ای خود گنجاند تا ویژگی‌های اساسی سیستم‌های PSM را در نظر بگیرد. ازآنجایی‌که سیستم‌های PSM درمجموع دارای ۲۶ عنصر در چارچوب خود هستند، به هر سیستم PSM امتیازی از ۲۶ داده شد تا عناصر ضروری یک سیستم PSM موجود در چارچوب خود را محاسبه کند.

۳.۳. سازگاری و کاربرد در صنعت:

ضروری است که هر سیستم PSM که برای صنایع فرآیندی توسعه داده می‌شود حداقل باید در تعدادی از بخش‌های صنایع فرآیندی قابل‌اجرا باشد. سیستم‌های مختلف PSM از مقیاس ۱ تا ۵ مورد ارزیابی قرار گرفتند که ۱ نشان‌دهنده سازگاری کم و ۵ نشان‌دهنده سازگاری با صنعت بسیار بالا است.

۴.۳. عوامل انسانی:

ایمنی و یکپارچگی فعالیت‌هایی که در صنایع فرآیندی انجام می‌شود، تابعی از تعامل بین انسان، تجهیزات و فرآیند است. در این راستا، عناصر PSM با استفاده از سیستم تجزیه و تحلیل و طبقه‌بندی عوامل انسانی (HFACS) توسط مورد ارزیابی قرار گرفتند. سیستم HFACS شامل ۱۹ عامل انسانی است که همگی با سیستم‌های مختلف PSM در کنار هم قرارگرفته‌اند تا ببینند کدام‌یک از سیستم‌ها به دسته‌های اصلی عوامل انسانی پرداخته‌اند. هر عنصر PSM که تمام ۱۹ مؤلفه عامل انسانی را به‌اندازه کافی مورد بررسی قرار می‌داد، امتیاز ۱۹ را دریافت می‌کرد و امتیازات مربوطه به هر سیستم PSM بسته به تعداد عوامل انسانی که به‌اندازه کافی به آن‌ها پرداخته بود، داده می‌شد.

۵.۳. دامنه کاربرد:

دامنه کاربرد عامل دیگری بود که توسط تئوفیلوس و همکاران مورد توجه قرار گرفت (۲۰۱۶) و نشان دادند که سیستم‌های PSM می‌توانند بر اساس سطح سلسله مراتب سازمانی که برای آن اعمال می‌شوند تحت تأثیر قرار گیرند. این سطوح مختلف در محدوده ۱ تا ۵ به این صورت نشان داده می‌شوند: ۱ برای کارمندان و پرسنل، ۲ برای مدیران و سرپرستان خط، ۳ برای مدیریت ارشد شرکت و سازمان، ۴ برای تنظیم‌کننده‌های ایمنی و ۵ برای آژانس‌ها و مؤسسات ملی و بین‌المللی. بسته به سطح سلسله مراتبی که یک سیستم PSM برای آن قابل‌اجرا باشد، طیفی از امتیازات برای آن تعیین‌شده است.

۶.۳. قابلیت استفاده در سیستم‌های پیچیده:

صنایع فرآیندی از چندین سیستم پیچیده تشکیل‌شده‌اند و سطح پیچیدگی در این سیستم‌ها در طول سال‌ها به‌شدت افزایش‌یافته است، که نشان می‌دهد سیستم‌های PSM نیز باید برای رفع این پیچیدگی‌ها که می‌توانند خطرات جدیدی ایجاد کنند، تکامل یابند. در حالت ایده‌آل، سیستم‌های PSM باید حوادث درجه ۱ (پیامدهای بزرگ‌تر) و درجه ۲ (پیامدهای کوچک‌تر) را در خود جای دهند. نمرات تخصیص‌یافته به هر سیستم PSM در این دسته بصورت "بله" برای سیستم‌هایی که می‌توانند در سیستم‌های پیچیده استفاده شوند و "نه" برای سیستم‌هایی که نمی‌توانند استفاده شوند، نشان داده شد.

۷.۳. فرهنگ ایمنی:

فرهنگ ایمنی در تضمین موفقیت هر یک از این سیستم‌ها حیاتی است. در هر سازمانی بدون فرهنگ ایمنی خوب، همه سیاست‌ها، رویه‌ها و اقدامات ایمنی می‌توانند در معرض خطر جدی قرار گیرند. درنتیجه فرهنگ ایمنی به‌عنوان یکی از معیارهای بررسی سیستم‌های PSM اضافه شد و همچنین با استفاده از طبقه‌بندی "بله" یا "خیر" تعیین‌شده است.

۸.۳. حالت اولیه یا ثانویه کاربرد:

برخی از سیستم‌های PSM به‌عنوان یک سیستم مستقل PSM طراحی‌شده‌اند، درحالی‌که برخی دیگر برای عملکرد موفقیت‌آمیز به ترکیب یک یا چند سیستم PSM نیاز دارند. در نتیجه، سیستم‌های PSM در این دسته با عنوان P برای سیستم‌های اولیه و S برای سیستم‌های ثانویه گروه‌بندی شده‌اند. سیستم‌های اولیه آن‌هایی هستند که می‌توانند به‌تنهایی کار کنند درحالی‌که سیستم‌های ثانویه نیاز به یکپارچگی با سایر سیستم‌های PSM دارند تا با موفقیت پیاده‌سازی شوند. برخی از سیستم‌هایی که می‌توانستند به‌تنهایی کار کنند، و همچنین می‌توانستند با سیستم‌های دیگر یکپارچه شوند، با عنوان PS نشان داده شده‌اند.

۹.۳. چارچوب نظارتی و اجرای آن:

آژانس‌های ملی و بین‌المللی و همچنین نهادهای نظارتی جهت اجرای مقررات به‌عنوان پیش‌نیاز در سیستم‌های PSM، می‌توانند عناصر PSM را بهتر اجرا کنند. از این رو، سیستم‌های PSM که تأکیدی بر اجرای نظارتی نداشتند، با "خیر" تعیین‌شده‌اند، و مابقی با "بله" تعیین‌شده‌اند.

۱۰.۳. سطح صلاحیت:

یک عامل اصلی که باید در نظر گرفته شود، سطح صلاحیت (دانش، توانایی، آموزش و تجربه) موردنیاز برای پیاده‌سازی یک سیستم PSM در هر سازمانی است. بیشتر سیستم‌های PSM ممکن است برای به‌کارگیری به سطح صلاحیت پیشرفته نیاز داشته باشند، درحالی‌که برخی از آن‌ها به سطح صلاحیت ابتدایی نیاز دارند. بسته به سطح صلاحیت موردنیاز برای استفاده از هر یک از این سیستم ها، "A"به آن دسته از سیستم‌هایی اختصاص داده شد که برای کسب دانش در مورد کاربرد آن‌ها به سطح صلاحیت پیشرفته نیاز داشتند، درحالی‌که "B" به سیستم‌هایی اختصاص یافت که برای استفاده به سطح صلاحیت ابتدایی نیاز داشتند.

۱۱.۳. رویکرد استقرایی یا استنتاجی:

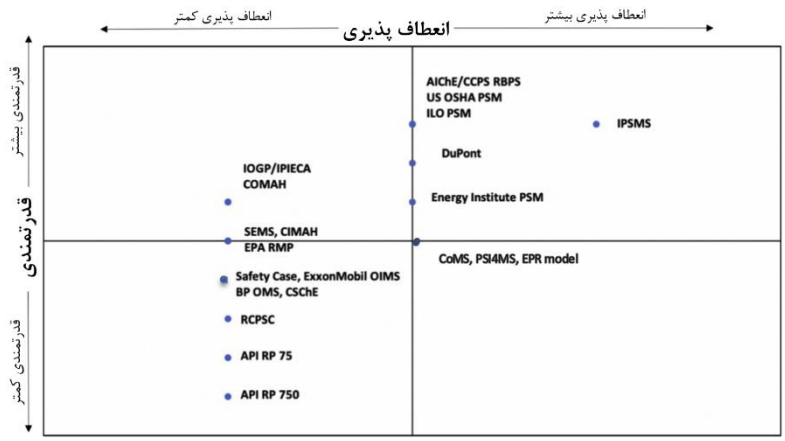
سیستم‌های PSM در روش کاربرد خود از یک رویکرد استقرایی یا استنتاجی استفاده می‌کنند. سیستم‌های PSM استقرایی حوزه‌ها، عناصر، عوامل و اقدامات کلیدی مختلفی را مشخص می‌کنند که باید در یک سازمان برای اطمینان از ایمنی وجود داشته باشد، درحالی‌که سیستم‌های استنتاجی سطح عملکرد، انطباق و کفایت اقدامات پیشنهادی را تأیید می‌کنند. هر سیستمی که استقرایی بود با "I" مشخص شد درحالی‌که سیستم‌هایی که استنتاجی بودند با "D" مشخص‌شده‌اند. سیستم‌هایی که هر دو رویکرد استقرایی و استنتاجی را اعمال می‌کردند به عنوان "ID" علامت‌گذاری شده‌اند.

جدول ۱. چارچوب مقایسه‌ای سیستم‌ها و مقررات PSM در صنایع فرآیندی [1]

معیارهای مقایسه / سیستم‌های PSM	وجود چارچوب و فضا جهت بهبود مستمر	مشخصات طراحی	سازگاری و کاربرد در صنعت	عوامل انسانی (انسان، ماشین، فرآیند)	دامنه کاربرد	قابلیت استفاده در سیستم‌های پیچیده	فرهنگ ایمنی	حالت اولیه(P) یا ثانویه(S) کاربرد	چارچوب نظارتی و اجرای آن	سطح صلاحیت	رویکرد استقرایی(I)/ استنتاجی(D)
Responsible Care Process Safety Code (RCPSC)	بله	۱۲/۲۶	۱	۱۵	۱-۳	بله	بله	S	خیر	B	I
CIMAH regulations	بله	۱۹/۲۶	۵	۹	۱-۵	بله	خیر	S	بله	A	D
API RP 750	بله	۲۲/۲۶	۳	۹	۱-۳	بله	خیر	S	خیر	B	I
US OSHA PSM Program	خیر	۱۴/۲۶	۵	۹	۱-۵	بله	بله	PS	بله	A	ID
Safety Case	بله	۲۱/۲۶	۱	۹	۱-۵	بله	خیر	S	بله	A	D
ExxonMobil OIMS	بله	۱۹/۲۶	۱	۹	۱-۳	بله	بله	P	خیر	A	ID
ILO PSM Framework	خیر	۱۷/۲۶	۵	۱۳	۱-۵	بله	بله	P	بله	A	ID
API RP 75	بله	۲۲/۲۶	۱	۱۰	۱-۳	بله	خیر	S	خیر	B	I
EPA RMP	خیر	۱۷/۲۶	۱	۹	۱-۵	بله	خیر	S	بله	A	ID
COMAH regulations	بله	۲۱/۲۶	۵	۱۳	۱-۵	بله	خیر	S	بله	A	D
AIChE/CCPS Risk Based Process Safety (RBPS) Model	بله	۲۶/۲۶	۵	۱۳	۱-۴	بله	بله	PS	بله	A	ID
BP OMS	بله	۲۲/۲۶	۱	۹	۱-۳	بله	بله	P	خیر	A	ID
SEMS Regulation	بله	۲۲/۲۶	۱	۱۰	۱-۵	بله	خیر	S	بله	A	D
Energy Institute High-Level PSM Framework	بله	۲۰/۲۶	۵	۱۴	۱-۴	بله	بله	P	بله	A	ID
DuPont Operational Risk Management (ORM) Model	خیر	۱۳/۲۶	۵	۹	۱-۳	بله	بله	PS	بله	A	ID
CSChE PSM Guide 4th edition	بله	۱۹/۲۶	۱	۹	۱-۴	بله	بله	P	خیر	A	ID
IOGP/IPIECA OMS Framework	بله	۲۳/۲۶	۱	۱۳	۱-۳	بله	بله	P	بله	A	ID
Process Safety Information Management System (PSI4MS)	بله	۱۳/۲۶	۱	۹	۱-۴	بله	بله	PS	بله	B	ID
Contractor Management System (CoMS)	بله	۱۸/۲۶	۵	۱۳	۱-۴	بله	بله	PS	بله	B	ID
Emergency Planning and Response (EPR) model	بله	۱۱/۲۶	۵	۹	۱-۴	بله	بله	PS	بله	B	ID
IPSMS model	بله	۲۶/۲۶	۵	۱۹	۱-۵	بله	بله	PS	خیر	B	ID

۴. انعطاف‌پذیری و قدرتمندی سیستم‌های PSM

با توجه به یافته‌های چارچوب مقایسه‌ای، گروه‌بندی این سیستم‌های PSM بر اساس سطح انعطاف‌پذیری و قدرتمندی آن‌ها مناسب‌تر است. این می‌تواند تصمیم شرکت‌هایی را که مایل به اتخاذ یک سیستم PSM هستند، با ارائه خلاصه‌ای از تمام سیستم‌های PSM در صنایع فرآیندی در نگاه اول، آسان کند. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده‌شده است، این دسته‌بندی سیستم‌های PSM در یک ساختار ماتریسی شبیه به مطالعه هولناگل و اسپزیالی (۲۰۰۸) انجام شده است. انعطاف‌پذیری سیستم‌های PSM بر اساس ۳ عامل ازجمله سازگاری با صنعت، سطح صلاحیت و رویکرد استقرایی/استنتاجی در نظر گرفته شد. درحالی‌که قدرتمندی بر اساس تمام ۱۱ عامل مقایسه‌ای نشان داده شده در جدول ۱ تعیین شد. بنابراین، ماتریس با استفاده از ۳ مقیاس برای انعطاف‌پذیری و ۹ مقیاس برای قدرتمندی کالیبره شد.[1]



شکل ۲. ماتریس ربع نشان‌دهنده انعطاف‌پذیری و قدرتمندی سیستم‌های PSM در صنایع فرآیندی [1]

همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، به نظر می‌رسد مدل IPSMS انعطاف‌پذیرترین و قدرتمندترین سیستم PSM در این مطالعه باشد. این احتمالاً به این دلیل است که چارچوب نظری آن با ترکیب عناصر سایر سیستم‌های PSM توسعه‌یافته است. از این رو، آن را به یک ائتلاف قدرتمند از سیستم‌های PSM برای صنایع فرآیندی تبدیل می‌کند. با این حال، یکی از عواملی که فاقد آن بود، فقدان اجرای نظارتی در استراتژی اجرای آن بود. دلیل احتمالی این امر می‌تواند این باشد که این مدل به‌اندازه کافی در صنایع فرآیندی تائید و آزمایش نشده است.[1] با این حال پیشنهاد می‌شود در صنعت نفت و گاز از سیستم‌های API RP 750، API RP 75، BP OMS، Safety case و ExxonMobil OIMS استفاده شود. این سیستم‌ها درحالی‌که از سطح انعطاف‌پذیری پایینی برخوردارند که البته ناشی از محدودیت در سازگاری با صنعت است، بسیار قدرتمند هستند.

۵. نتیجه‌گیری

این تحقیق باهدف انجام تحلیل مقایسه‌ای سیستم‌های PSM در صنایع فرآیندی انجام شد. این مطالعه شامل توسعه یک چارچوب مقایسه‌ای جهت کمک به انتخاب سیستم‌های PSM مناسب برای بخش‌های خاص صنایع فرآیندی بود. در مجموع ۲۱ سیستم PSM برای این مطالعه انتخاب شده بود. این چارچوب مقایسه‌ای با استفاده از ۱۱ عامل کلیدی که در صنایع فرآیندی قابل‌اجرا بودند طراحی شد، از جمله: سازگاری با صنعت، عوامل انسانی، دامنه کاربرد، استفاده در سیستم‌های پیچیده، فرهنگ ایمنی، حالت اولیه یا ثانویه کاربرد، اجرای مقررات، الزامات آموزشی، و همچنین رویکرد استقرایی یا استنتاجی. پس از انجام

تجزیه و تحلیل مقایسه‌ای با استفاده از این عوامل، مدل سیستم مدیریت ایمنی فرآیند یکپارچه (IPSMS) قدرتمندترین سیستم PSM در نظر گرفته شد زیرا تقریباً به همه حوزه‌های کلیدی مربوط به ایمنی فرآیند می‌پرداخت. بااین‌حال، مدل IPSMS هنوز توسط هیچ سازمانی در صنایع فرآیندی آزمایش یا تأیید نشده است و این یک نقص بزرگ برای سیستم است. یک استنباط مهم از این تحقیق این است که هیچ سیستم PSM یکتایی برای همه بخش‌های صنایع فرآیندی وجود ندارد. بااین‌حال پیشنهاد می‌شود در صنعت نفت و گاز از سیستم‌های API RP 750، API RP 75، BP OMS، Safety case و ExxonMobil OIMS استفاده شود.

مراجع

[1]. Chizaram D. Nwankwo, Stephen C. Theophilus, Andrew O. Arewa, A comparative analysis of process safety management (PSM) systems in the process industry, Journal of Loss Prevention in the Process Industries Volume 66 (2020), United Kingdom.

[۲]. نوروزی م.ا، جهانگیری م، چوبینه ع.ر و نریمان نژاد ع.ر ، " مطالعه تطبیقی الزامات سیستم مدیریت ایمنی فرایند (PSM) با سیستم‌های OHSAS (OH&S) ۱۸۰۰۱ و HSE و امکان‌سنجی استقرار آن در یکی از شرکت‌های پتروشیمی کشور"، مجله تحقیقات نظام سلامت، سال هشتم، شماره چهارم، مهر و آبان ۱۳۹۱.

Comparative Analysis of Process Safety Management (PSM) Systems

Mohammad Salehi pour*

Department of Safety Engineering and Technical Inspection, Abadan Petroleum Engineering Faculty (Shahid Tondgoyan), Petroleum University of Technology, Abadan, Iran

Corresponding Author Email: mohammad.41148.1381@gmail.com

ABSTRACT:

The purpose of this paper is to provide a comparative framework for selecting an appropriate PSM system for specific sectors of process industries. A total of 21 PSM systems are considered in this paper and a comparative framework is presented using eleven key factors applicable to process industries. After conducting a qualitative comparative analysis using these factors, we finally concluded that the Integrated Process Safety Management System (IPSMS) model is the most powerful PSM system. However, the conclusions from the findings of the study show that there is still no single PSM system for all sectors of the process industries, but it is suggested that the "API RP 750", "API RP 75", "BP OMS", "Safety case" and "ExxonMobil OIMS" systems should be used in the oil and gas industry.

Keywords: *Process safety management (PSM), Comparative analysis, Process industries*

بررسی روش‌های المان محدود چند مقیاسی در شبیه‌سازی مخازن هیدروکربوری

جمال فراشیانی، داود خوزان*

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول مکاتبات: khoozan@modares.ac.ir

چکیده:

روش‌های چند مقیاسی به‌عنوان یک جایگزین مناسب برای شبیه‌سازی مدل ریزدانه و افزایش مقیاس، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. به‌منظور اینکه شبیه‌سازی مخزن به‌صورت عملیاتی امکان‌پذیر باشد، مرسوم است که از نوعی روش افزایش مقیاس استفاده شود. متأسفانه، استفاده از این روش‌های افزایش مقیاس باعث می‌شود که مقداری از اطلاعات از دست برود و دقت کاهش یابد که این موضوع به‌خصوص در ساختارهای با ناهمگنی‌های شدید بیشتر خودش را نشان می‌دهد. هدف از روش‌های شبیه‌سازی چند مقیاسی مخزن این است که هزینه‌ی محاسباتی را کاهش دهند و درعین‌حال دقت شبیه‌سازی را نزدیک به مدل ریزدانه (مدل مرجع) نگه‌دارند. روش‌های چند مقیاسی به دو رویکرد کلی حجم محدود و المان محدود تقسیم می‌شوند. مطالعات نشان داده‌اند که روش‌های المان محدود چند مقیاسی در میدان‌های نفوذپذیری بسیار ناهمگن از جمله ساختارهای کانال گونه، پاسخ‌های مناسب‌تری را نسبت به روش‌های حجم محدود چند مقیاسی ایجاد می‌کنند. ازاین‌رو، در این مقاله روش‌های مختلف المان محدود چند مقیاسی به‌عنوان روش‌هایی مناسب برای شبیه‌سازی مخازن با ناهمگنی بالا مورد بررسی قرارگرفته‌اند.

واژه‌های کلیدی: المان محدود چند مقیاسی، جریان دوفازی، شبیه‌سازی مخزن، مخزن ناهمگن

۱. مقدمه

مدل‌های زمین‌شناسی معمولاً حاوی چندین میلیون سلول هستند که اجرای شبیه‌سازی مخزن را دشوار و زمان‌بر می‌کند. ازاین‌رو، مطالعات متعددی به‌منظور ارائه‌ی روشی که بتواند در عین کاهش هزینه‌ی محاسباتی، دقت شبیه‌سازی را در محدوده‌ی قابل‌قبولی حفظ کند، انجام شده است. از جمله‌ی این روش‌ها می‌توان به افزایش مقیاس و روش‌های چند مقیاسی (multiscale) اشاره کرد [۱].

دو معادله‌ی اصلی در شبیه‌سازی جریان دوفازی در مخزن، معادلات فشار و اشباع هستند. به‌منظور شبیه‌سازی مخزن، بایستی معادلات فشار و اشباع را با استفاده از استراتژی‌های مناسب گسسته سازی، کوپل و حل کرد. در روش‌های مرسوم مانند حجم محدود و ...، هم معادله‌ی فشار و هم معادله‌ی اشباع در مش‌هایی به یک اندازه حل می‌شوند. همان‌طور که گفته شد، اگر معادلات در مش ریز حل شوند، هزینه‌ی محاسباتی بالا خواهد بود. از طرفی، اگر معادلات در مش‌های درشت و با استفاده از افزایش مقیاس حل شوند، دقت کاهش میابد. دلیل این امر این است که افزایش مقیاس در حقیقت نوعی میانگین‌گیری است و اگر در شبیه‌سازی مورداستفاده قرار گیرد، هر دو معادله‌ی ذکرشده بایستی در مش درشت حل شوند و این باعث می‌شود که بررسی تغییرات اشباع در مخزن به‌خوبی صورت نپذیرد؛ این موضوع به‌خصوص در مخازن ناهمگن و با کنتراست بالا بیشتر خودش را نشان می‌دهد [۲, ۳]. ازاین‌رو، روش‌های چند مقیاسی ارائه شدند که به دو دسته‌ی کلی روش‌های چند مقیاسی حجم محدود (Multiscale finite volume method (MsFVM)) و المان محدود (Multiscale finite Element method (MsFEM)) تقسیم می‌شوند [۴, ۵]. روش‌های چند مقیاسی این امکان را ایجاد می‌کنند که ابتدا معادله‌ی فشار در مقیاس درشت حل شود، سپس مقادیر فشار با استفاده از توابع پایه به مقیاس ریز نگاشت می‌شوند و درنهایت با حل معادله‌ی اشباع در مقیاس ریز بتوان تغییرات اشباع و میدان سرعت مخزن را با دقت مناسبی مورد بررسی قرار داد. مطالعات نشان می‌دهند که MsFEM در میدان‌های نفوذپذیری بسیار ناهمگن از جمله ساختارهای کانال گونه، پاسخ‌های مناسب‌تری را نسبت به MsFVM ارائه می‌دهند [۵, ۶]. ازاین‌رو و با توجه به مطالب گفته شده، در این مقاله به بررسی روش‌های مختلف MsFEM پرداخته شده است. از جمله‌ی این رویکردها می‌توان به المان محدود چند مقیاسی ترکیبی (MsMFEM)، المان محدود چند مقیاسی تعمیم‌یافته (GMsFEM) و المان محدود چند مقیاسی ترکیبی تعمیم (MGMsFEM) یافته اشاره کرد.

۲. معادلات فشار و اشباع

با ترکیب معادله‌ی دارسی با قانون بقای جرم و همچنین نادیده گرفتن اثرات گرانیتی، معادله‌ی فشار به‌صورت زیر به دست می‌آید که از این معادله، برای بررسی تغییرات فشار در مخزن استفاده می‌شود [۲].

$$-\nabla \cdot \lambda(\boldsymbol{x})\nabla p = f, \ \Omega \text{ در} \qquad (۱)$$

در این رابطه، Ω دامنه‌ی حل، $\lambda(x)$ قابلیت انتقال، p فشار و f عبارت چشمه است. شرایط مرزی برای حل معادله‌ی بالا را نیز می‌توان به‌صورت شرایط مرزی نیومن یا دیریکله یا ترکیبی از این شرایط مرزی در نظر گرفت.

معادله بقای جرم آب که به آن معادله اشباع (انتقال) گفته می‌شود نیز به‌صورت زیر بیان می‌شود [۲].

$$\frac{\phi \partial S_w}{\partial t} + \nabla . (f_w \vec{v}) = \frac{q_w}{\rho_w} \qquad (۲)$$

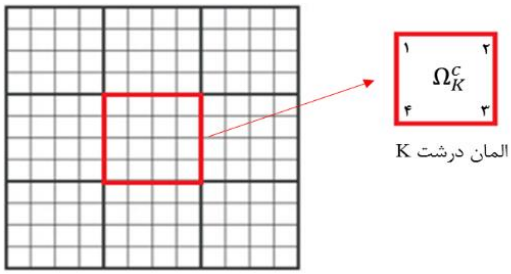
در این رابطه q_w دبی آب، ρ_w چگالی آب، f_w کسر جزئی جریان و $\vec{v}$ سرعت کل جریان (مجموع سرعت فازها) است.

۳. روش المان محدود استاندارد

روش المان محدود (FEM) برای اولین بار در دهه‌ی ۱۹۵۰ ارائه شده است. برای حل معادلات با استفاده از FEM پنج مرحله‌ی اصلی وجود دارد که در ادامه به‌صورت مختصر توضیح داده شده‌اند. در مرحله‌ی اول، دامنه‌ی حل به المان‌های کوچک‌تری گسسته می‌شود. در مرحله‌ی دوم، با توجه به درجه و نوع المان، توابع پایه‌ای (basis) مناسب در نظر گرفته می‌شوند. به ازای هر گره موجود در المان، یک تابع پایه‌ای در نظر گرفته می‌شود؛ به‌عنوان‌مثال یک المان مربعی دارای چهار تابع پایه‌ای است. این توابع معمولاً به‌صورت توابع تکه‌ای (piecewise) هستند به این معنی که مقدار یک تابع پایه‌ای در گره (node) متناظر با خودش برابر یک و در سایر گره‌های المان صفر است. مجموع این توابع نیز برابر با یک است. به این ویژگی‌ها، خاصیت‌های درون یاب بودن (Interpolant) توابع پایه‌ای گفته می‌شود. در مرحله‌ی سوم، معادله‌ی المان محدود با استفاده از روش‌های مختلف مانند روش Galerkin، روش Ritz و ... برای هر المان به دست می‌آید که با کنار هم قرار دادن این معادلات محلی با استفاده از قواعد مناسب، یک دستگاه معادلات خطی برای کل دامنه به دست می‌آید. در مرحله‌ی چهارم، شرایط مرزی بر روی دستگاه معادلات اعمال می‌شوند و با حل این دستگاه معادلات، مقادیر پارامتر مجهول (به‌عنوان‌مثال فشار در معادله‌ی بیضوی فشار) در هر یک از گره‌های موجود در دامنه‌ی حل به دست می‌آید. در مرحله‌ی نهایی نیز می‌توان با استفاده از توابع پایه‌ای و مقدار فشار به‌دست‌آمده در هر گره، مقدار فشار را در هر نقطه از دامنه‌ی حل به دست آورد که برای این کار از رابطه‌ی (۳) استفاده می‌شود. به‌بیان‌دیگر، با استفاده از این رابطه می‌توان حل در مقیاس درشت را به حل در مقیاس ریز نگاشت کرد [۳].

$$p(\boldsymbol{x}) = \sum_{i=1}^{d} \phi_0^{i,K}(\boldsymbol{x}) p_i \,, \boldsymbol{x} \in \Omega_K^c \quad \text{اگر} \tag{۳}$$

در این رابطه $p(\boldsymbol{x})$ مقدار فشار در نقطه‌ی مورد نظر، p_i مقدار فشار در گره i ام، $\phi_0^{i,K}$ تابع پایه در گره i ام از المان K (شکل ۱) است. مشکلی که در روش المان محدود استاندارد وجود دارد این است که هنگام ساخت توابع پایه‌ای، ناهمگنی‌های موجود در المان در نظر گرفته نمی‌شوند. ازاین‌رو ممکن است که در دامنه‌های با کنتراست بالا، حلی با دقت پایین حاصل شود و نیاز باشد که هم معادله‌ی فشار و هم معادله‌ی اشباع در مقیاس ریز حل شوند. این دلیل باعث شد که روش‌هایی مانند المان محدود چند مقیاسی، المان محدود و چند مقیاسی ترکیبی و .... ارائه شوند.



شکل ۱- شماتیکی از مش‌های ریز و درشت برای حل مسائل دوبعدی به روش المان محدود چند مقیاسی [۴]

۴. روش المان محدود چند مقیاسی

در سال ۱۹۹۷، هو و وو برای اولین بار روش اجزای محدود چند مقیاسی (MsFEM) را به‌عنوان یک الگوریتم کارآمد برای حل مسئله‌ی بیضوی ارائه شده در زیر معرفی کردند. در روش المان محدود چند مقیاسی از یک مش درشت (خطوط پررنگ) و یک مش ریز (خطوط کمرنگ) برای حل مسائل استفاده می‌شود که این مش‌ها در شکل ۱ نشان داده شده‌اند [۴, ۵].

ایده‌ی اصلی MsFEM، ساخت توابع پایه‌ای است که اطلاعات محلی در مقیاس ریز را درون خود حفظ می‌کنند. از این توابع پایه برای ساخت فضای المان محدود استفاده می‌شود، یعنی:

$$\mathcal{V}_h = span\{\phi_K^i; i = 1, \dots, d; K \in \mathcal{K}^h\} \subset H_0^1(\Omega) \quad (۴)$$

که در این رابطه $\mathcal{K}^h$ نشان دهنده یک پارتیشن از Ω، d تعداد گره‌های المان K و ϕ_K^i توابع پایه‌ی یک گره محلی i از المان K است. $H_0^1(\Omega)$ فضای فانکشنال (functional) هیلبرت که روی Ω تعریف شده است را نشان می‌دهد. هو و وو پیشنهاد کردند که به‌منظور پیدا کردن توابع پایه بایستی معادله‌ی داده شده را به‌صورت محلی و همگن و با شرایط مرزی کاهش‌یافته در دامنه‌ی هر المان درشت حل کنند، یعنی:

$$\nabla \cdot \lambda(\mathbf{x}) \nabla \phi_K^i = 0 \text{ , } \Omega_K^c \text{ در} \quad (۵)$$

$$\phi_K^i = \phi_0^{i,K} \text{ , } \partial\Omega_K^c \text{ روی} \quad (۶)$$

که در این روابط Ω_K^c دامنه‌ی المان درشت K، $\partial\Omega_K^c$ مرز المان درشت K و بالانویس i نشانده‌ی یک گره در آن المان است. $\phi_0^{i,K}$ نیز مقدار شرایط مرزی است و به‌گونه‌ای انتخاب می‌شد که توابع پایه‌ی حاصل، دارای خاصیت درون یاب بودن باشند؛ ازاین‌رو در اکثر مواقع به‌صورت توابع تکه‌ای در نظر گرفته می‌شوند. به‌بیان‌دیگر، توابع پایه‌ای بایستی دارای ویژگی‌های زیر باشند که به این ویژگی‌ها، خاصیت‌های درون یاب بودن توابع پایه گفته می‌شود [۵].

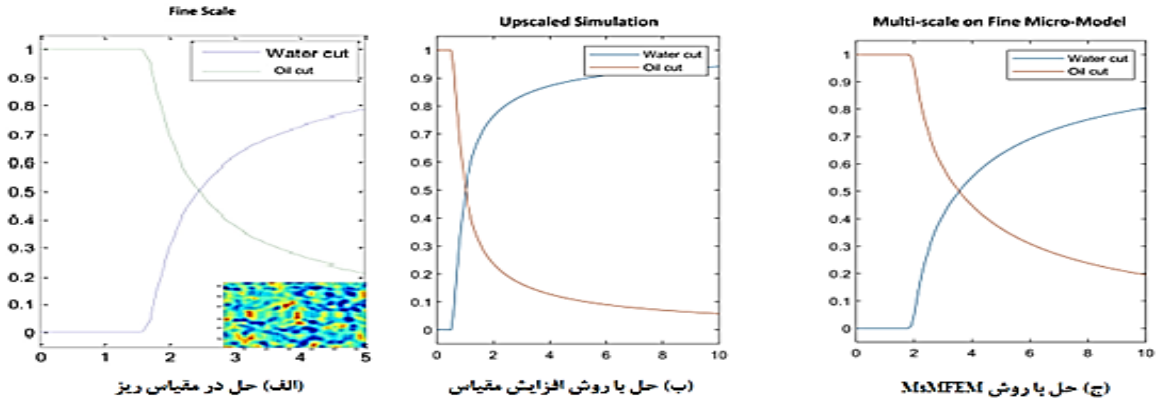
$$\sum_{i=1}^{d} \phi_K^i(\mathbf{x}) = 1 \quad (۷)$$

$$\phi_K^i(\mathbf{x}_j) = \delta_{ij} \quad i,j = 1, \dots, d \quad (۸)$$

که در آن $\mathbf{x}_j$ مختصات گره j ام از المان K است. پس از محاسبه‌ی توابع پایه‌ای، متغیرهای گرهی در دامنه‌ی درشت مشابه با روشی که در المان محدود استاندارد وجود دارد به دست می‌آیند . سپس از رابطه‌ای مشابه با رابطه‌ی (۳) برای نگاشت پاسخ به مقیاس ریز استفاده می‌شود با این تفاوت که به‌جای $\phi_0^{i,K}$ از ϕ_K^i استفاده می‌شود. در حقیقت، تنها تفاوت این روش و روش المان محدود استاندارد در نحوه‌ی محاسبه‌ی توابع پایه است.

۵. روش المان محدود ترکیبی چند مقیاسی (Mixed Multiscale Finite Element Method)

حل‌های المان محدود چند مقیاسی، پایستگی جرم را به‌صورت محلی ارضا نمی‌کنند که این امر باعث ایجاد خطا در شبیه‌سازی جریان‌های دوفازی می‌شود. ازاین‌رو، یک فرمولاسیون چند مقیاسی مبتنی بر روش‌های اجزای محدود ترکیبی ارائه شد که میدان‌های سرعت پایستار جرمی ای (localy conservative) را برای گریدهای ریز و درشت ایجاد می‌کند. این روش علاوه بر فشار، سرعت کل جریان را نیز به‌عنوان متغیرهای اصلی در فرمولاسیون اجزای محدود معادله جریان در نظر می‌گیرد که همین امر باعث ایجاد پاسخ‌های پایستار جرمی می‌شود. ازجمله مزایای MsMFEM می‌توان به امکان شبیه‌سازی مخازن با گریدهای پیچیده مانند شبکه‌های بی‌سازمان و نامنطبق اشاره کرد [۶]. به‌عنوان‌مثال pal و همکاران در سال ۲۰۲۱، مقایسه‌ای را بین روش‌های مختلف انجام دادند که همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است، روش MsFEM پاسخی نزدیک به مدل ریزدانه (مدل مرجع) ایجاد کرده است اما پاسخ حاصل از روش افزایش مقیاس تفاوت قابل‌توجهی با مدل ریزدانه دارد [۷].



شکل ۲- مقایسه زمان برش آب با استفاده از MsMFEM و روش‌های ریزدانه و افزایش مقیاس [۷]

۶. روش المان محدود چند مقیاسی تعمیم‌یافته (Generalized Multiscal Finite Element Method)

روش‌های MsFEM در مخازن دارای کانال و کنتراست شدید، پاسخ‌های با دقت مناسبی را ایجاد نمی‌کنند. ازاین‌رو، یک رویکرد کلی به نام روش المان محدود چند مقیاسی تعمیم‌یافته (GMsFEM) برای انجام شبیه‌سازی‌های چند مقیاسی برای مسائل بدون جداسازی مقیاس در یک دامنه‌ی پیچیده ارائه شده است. در حقیقت تفاوت این روش با روش‌های MsFEM در نحوه‌ی ایجاد و تعداد توابع پایه‌ی ایجاد شده است. در این روش، به ازای هر گره المان درشت ممکن است چندین تابع پایه وجود داشته باشد. GMsFEM با خانواده‌ای از تصاویر لحظه‌ای (snpapshot ها) برای حل‌های محلی شروع می‌شود. این اسنپ‌شات‌ها معمولاً بر اساس حل‌های مسائل محلی تولید می‌شوند. ابتدا بر اساس فضای اسنپ‌شات محلی، یک سری مسائل طیفی (spectral) حل می‌شوند. با حل این مسائل، یک سری مقادیر ویژه و بردارهای ویژه به دست می‌آیند. این مقادیر ویژه از کوچک به بزرگ مرتب می‌شوند که بردار ویژه‌ی مربوط به مقادیر ویژه‌ی کوچک‌تر، بردارهای غالب محسوب می‌شوند. سپس بسته به پیچیدگی مسئله، n بردار ویژه‌ی اول به‌عنوان توابع پایه در نظر گرفته می‌شوند. درنهایت نیز همانند روش‌های قبلی از این توابع پایه و مقادیر فشار محاسبه شده در گرید درشت، برای نگاشت پاسخ‌های در مقیاس درشت به پاسخ‌های در مقیاس ریز استفاده می‌شود. نتایج عددی نشان دادند که روش ارائه شده از اثربخش بوده و از دقت مناسبی برخوردار است [۸].

روش GMsFEM پاسخ‌هایی که پایستگی جرم را به‌صورت محلی ارضا کنند ایجاد نمی‌کند. ازاین‌رو روش المان محدود چند مقیاسی ترکیبی تعمیم‌یافته (MGMsFEM) به‌منظور ارائه‌ی پاسخ‌های پایستار محلی ارائه شد. میدان‌های شار، فشار و اشباع ریزمقیاس که توسط این روش محاسبه شدند، بهبود قابل‌توجهی در وضوح و دقت را در مقایسه با مدل‌های درشت مقیاس ایجادشده با استفاده از سایر روش‌ها از خود نشان داد [۹].

۷. نتیجه‌گیری

مدل‌های زمین‌شناسی معمولاً حاوی چندین میلیون سلول هستند. اجرای شبیه‌سازی در این مدل‌ها ازنظر عملیاتی هزینه‌ی محاسباتی بالایی دارد و به همین دلیل مرسوم است که از روش‌های افزایش مقیاس به‌منظور شبیه‌سازی استفاده شود. همان‌طور که گفته شد، روش‌های افزایش مقیاس باوجوداینکه هزینه‌ی محاسباتی را کاهش می‌دهند، باعث کاهش دقت نیز می‌شوند. به همین منظور روش‌های چند مقیاسی المان محدود برای شبیه‌سازی مخزن ارائه شدند. روش‌های چند مقیاسی المان محدود نسبت به روش‌های چند مقیاسی حجم محدود، برای شبیه‌سازی مخازن ناهمگن مناسب‌تر هستند. ازاین‌رو، در این مقاله نیز روش‌های المان محدود چند مقیاسی مختلف مورد بررسی قرار گرفتند.

روش‌های المان محدود استاندارد ناهمگنی در مقیاس ریز را در توابع پایه در نظر نمی‌گیرند. ازاین‌رو، MsFEMها ارائه شدند که برای ساخت توابع محلی از حل یک سری مسائل محلی استفاده می‌کنند و این عامل باعث می‌شود ناهمگنی‌ها در توابع پایه در نظر گرفته شوند. از طرفی MsFEMها پاسخ‌هایی که پایستگی جرم را به‌صورت محلی ارضا کنند ایجاد نمی‌کند و این امر باعث به وجود آمدن MsMFEMها شد. این روش‌ها باوجوداینکه میدان‌های سرعت پایستاری را ایجاد می‌کنند؛ اما در مخازن دارای کانال و ناهمگنی‌های بسیار شدید دقت خود را از دست می‌دهند. به‌منظور حل مشکلات موجود در روش‌های قبل، GMsFEMها ارائه شدند که از حل یک سری مسائل طیفی برای ایجاد توابع پایه استفاده می‌کنند و از طرفی بیش از یک تابع پایه را برای هر گره در نظر می‌گیرند. MGMsFEMها نیز برای ایجاد پاسخ‌هایی که از نظر محلی پایستار هستند ارائه شدند.

مراجع

[1]. Ringrose, P., et al., Reservoir model types. Reservoir Model Design: A Practitioner's Guide, 2015: p. 173-231.

[2]. Aarnes, J.E., S. Krogstad, and K.-A. Lie, Multiscale mixed/mimetic methods on corner-point grids. Computational Geosciences, 2008. 12: p. 297-315.

[3]. Reddy, J.N., Introduction to the finite element method. 2019: McGraw-Hill Education.

[4]. Efendiev, Y. and T.Y. Hou, Multiscale finite element methods: theory and applications. Vol. 4. 2009: Springer Science & Business Media.

[5]. Hou, T.Y. and X.-H. Wu, A multiscale finite element method for elliptic problems in composite materials and porous media. Journal of computational physics, 1997. 134(1): p. 169-189.

[6]. Lie, K.-A., S. Krogstad, and B. Skaflestad. Mixed multiscale methods for compressible flow. in ECMOR XIII-13th European Conference on the Mathematics of Oil Recovery. 2012. EAGE Publications BV.

[7]. Pal, M., A microscale simulation methodology for subsurface heterogeneity quantification using petrographic image analysis with multiscale mixed finite element method. Petroleum Science and Technology, 2021. 39(15-16): p. 582-611.

[8]. Efendiev, Y., J. Galvis, and T.Y. Hou, Generalized multiscale finite element methods (GMsFEM). Journal of computational physics, 2013. 251: p. 116-135.

[9]. Spiridonov, D., et al., Mixed Generalized Multiscale Finite Element Method for flow problem in thin domains. Journal of Computational and Applied Mathematics, 2022. 416: p. 114577.

Investigating the Multiscale Finite Element Methods in Hydrocarbon Reservoir Simulation

Jamal Farashiani, Davood Khoozan*

Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: khoozan@modares.ac.ir

ABSTRACT:

Multiscale methods have gained considerable attention as alternatives to fine-grid model simulation and upscaling. In order to make reservoir simulation operationally possible, it is customary to use some upscaling method. Unfortunately, when using upscaling methods, some information is lost, and the accuracy suffers; this is particularly noticeable in structures with significant non-homogeneities. Reducing computational costs while maintaining simulation accuracy near the fine-grid (reference model) model's accuracy is the goal of multiscale reservoir simulation approaches. Studies have shown that multiscale finite element methods in highly heterogeneous permeability fields, including channel-type structures, produce more appropriate responses than multiscale finite volume methods. Therefore, in this paper, various multiscale finite element methods have been investigated as suitable methods for simulating reservoirs with high heterogeneity.

Keywords:*Multiscale Finite Element, Two-Phase Flow, Reservoir Simulation, Heterogenous Reservoir*

بررسی اثر واکنش‌های شیمیایی بر ذخیره‌سازی زیرسطحی هیدروژن در یک آبخوان

زهرا خزایی*، بهنام صدایی

انستیتو مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، دانشکدگان فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: zahra.khazaie@ut.ac.ir

چکیده :

ذخیره‌سازی هیدروژن در ساختارهای زیرزمینی ازجمله آبخوان‌ها یکی از راه‌های مورد اطمینان، کم ضرر و کم هزینه در راستای تأمین انرژی پایدار می‌باشد که میزان اهمیت آن در چند سال اخیر بیشتر شده است. از طرفی طبق مطالعات انجام شده تا به امروز پیشنهاد می‌شود که در ذخیره‌سازی زیرسطحی هیدروژن در آبخوان از خود این گاز به‌عنوان گاز بالشتک استفاده گردد که به لحاظ فنی بهترین گزینه می‌باشد اما از آنجایی که هیدروژن گاز گران‌بهایی است محققین امروزه به دنبال یک گاز جایگزین مناسب به‌عنوان گاز بالشتک تزریقی در آبخوان هستند. در این پروژه، شبیه‌سازی ذخیره‌سازی گاز هیدروژن در یک مدل آبخوان با ابعاد کوچک به‌منظور بررسی اثر گازهای بالشتک مختلف بر ذخیره‌سازی هیدروژن و خلوص هیدروژن تولیدی انجام شده است. به‌منظور دستیابی به گاز بالشتک مناسب برای ذخیره‌سازی زیرسطحی هیدروژن در آبخوان ،در این تحقیق به بررسی اثر واکنش‌های شیمیایی موجود بین گاز عملیاتی(هیدروژن) و گازهای متان ،دی‌اکسید کربن و مخلوط متان و دی اکسید کربن که به‌عنوان گاز بالشتک هر بار به‌صورت مجزا به آبخوان تزریق شده پرداخته‌ایم. نتایج حاکی از آن است که در هریک از حالت‌های اشاره شده که گازی به‌غیر از گاز هیدروژن به‌عنوان گاز بالشتک مورداستفاده قرار گرفته است خلوص هیدروژن تولیدی حداقل ۱۵ درصد و حداکثر تا ۳۵ درصد کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: شبیه‌سازی ،ذخیره‌سازی، هیدروژن ،آبخوان ،ترکیب گاز ، واکنش شیمیایی

۱. مقدمه

با توجه روند افزایشی صنایع مختلف در دنیا و نیاز آن‌ها به اشکال مختلف انرژی، همواره باید به دنبال مطمئن‌ترین و کم‌ضررترین راه برای تأمین و ذخیره‌سازی انرژی موردنیاز بود. ذخیره‌سازی هیدروژن در سازندهای زیرزمینی ازجمله آبخوان‌ها به واسطه دارا بودن ظرفیت ذخیره‌سازی مناسب برای گاز هیدروژن، یکی از راه‌های کم‌هزینه و مطمئن در جهت تأمین انرژی پایدار می‌باشد که در چند سال اخیر به‌شدت مورد توجه قرار گرفته است. باید توجه داشت که فرایند ذخیره‌سازی شامل گاز بالشتک و گاز عملیاتی می‌باشد . در طی فرایند ذخیره‌سازی، گاز بالشتک در محل ذخیره‌سازی باقی خواهد ماند تا فشار موردنیاز برای خروج پایدار هیدروژن را حفظ کند درحالی‌که گاز عملیاتی در زمان نیاز تولید می‌شود. البته گاز بالشتک بهینه، تولید آب را نیز کاهش می‌دهد. درنتیجه به منظور انجام ذخیره‌سازی در آبخوان، نیاز به تزریق گاز بالشتک می‌باشد.

نوع و میزان گاز بالشتک تزریقی ازلحاظ فنی و اقتصادی باید به‌دقت مورد بررسی قرار گیرد که در این تحقیق بخش فنی آن مورد مطالعه قرارگرفته است. در طی چند سال گذشته مطالعات متعددی در زمینه ذخیره‌سازی هیدروژن در محیط‌های مختلف صورت گرفته است. در مطالعه‌ای که زامهریان و همکارانش برای ذخیره‌سازی هیدروژن در یک مخزن گازی، انجام دادند، مشاهده شد با تزریق گاز متان به‌عنوان بخشی از گاز بالشتک، بازیابی گاز هیدروژن افزایش می‌یابد. هرچند این مهم منجر به افزایش ناخالصی‌های موجود در گاز هیدروژن تولیدی می‌شود [1].همچنین زامهریان و همکارانش در مطالعه دیگری به بررسی بهینه‌سازی میزان گاز بالشتک تزریقی برای ذخیره‌سازی زیرسطحی هیدروژن در آبخوان پرداختند که در این مطالعه با بررسی پارامترهای عمق و تراوایی دریافتند که در صورت افزایش بهینه هریک از این دو پارامتری که اشاره شد میزان گاز بالشتک موردنیاز برای انجام فرایند ذخیره‌سازی تا حد زیادی کاهش یافته که منجر به کاهش چشمگیر هزینه‌های ذخیره‌سازی هیدروژن می‌شود[2]. مرور مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که فرایند ذخیره‌سازی گاز هیدروژن به‌خصوص در آبخوان‌ها در مراحل اولیه تحقیق قرار دارد. مطالعه‌ای بر روی آبخوان ای در منطقه سن‌پدرو مکزیک انجام شد. در این مطالعه به‌منظور ارزیابی امکان ذخیره‌سازی فصلی هیدروژن تولید شده توسط نیروی باد در آبخوان ، یک مدل سه بعدی شبیه‌سازی شده، طراحی شد. هدف این پروژه تأمین انرژی برای فصولی بود که وزش باد بسیار کم بوده چرا که در فصول زمستان و پاییز که قدرت باد در منطقه مورد نظر خوب است، می‌توان از آن برای تأمین انرژی استفاده کرد. محققان با در نظر گرفتن سه سیکل تزریق و تولید و پیکره‌بندی‌های متفاوت برای چاه‌های تولیدی، موفق به ذخیره‌سازی و بازیابی میزان قابل‌توجهی از هیدروژن شدند که این میزان انرژی، حاصل از هیدروژن استخراج شده، چندین برابر بیشتر از میزان الکتریسیته لازم جهت مصرفی سالانه در یک شهر، گزارش شد [3]. همچنین در مطالعه‌ای که توسط هایمن برای بررسی ذخیره‌سازی زیرسطحی هیدروژن در یک آبخوان تاقدیس شکل انجام شد، با در نظر گرفتن مقادیر مختلف عمق و اشکال مختلف آبخوان، مدل‌های ذخیره‌سازی متفاوتی را طراحی نمودند و درنهایت دریافتند که هرچه عمق آبخوان بیشتر باشد و زاویه شیب یال‌های تاقدیس آن کمتر باشد، با تزریق یک‌میزان کم‌گاز بالشتک می‌توان یک‌میزان قابل‌توجه هیدروژن را در سیکل‌های اصلی تزریق و تولید نمود [4]. آزرتوونا و همکارش در مطالعه‌ای مشابه با طراحی چند مدل متفاوت فرایند ذخیره‌سازی هیدروژن در آبده توسط نرم‌افزاری تجاری، بهترین حالت ممکن را برای ذخیره‌سازی و تولید هیدروژن در آبده ارائه نمودند. آن‌ها با در نظر گرفتن حالت‌های مختلف ابده در حضور و عدم حضور ابده‌های خارجی و حفظ فشار بر آن، به این نتایج دست یافتند که در حالت عدم‌حمایت فشاری، کمترین میزان تزریق و تولید هیدروژن حاصل می‌شود اما در حالت تأمین فشار، میزان قابل قبولی هیدروژن تزریق و تولید می‌شود [5] . در مطالعه‌ای دیگر فلد من به‌منظور بررسی شرایط یک آبخوان برای ذخیره‌سازی هیدروژن در آن، یک ساختار زمین‌شناسی پر شده از آب و گاز را مورد بررسی قرارداد که یک چاه تزریقی در قسمت پایین ساختار و یک چاه تولیدی در قسمت بالای آن داشت. در سناریو موردنظر در ابتدا گاز هیدروژن به مدت پنج سال تزریق شد و پس از آن سیکل‌های تزریق و تولید متناوب در نظر گرفته شد تا دبی مناسب برای تزریق و تولید هیدروژن، فشار بهینه و گاز تولیدی باکیفیت به دست اید. درنهایت میزان بازیابی قابل قبولی از گاز هیدروژن به دست آمد [6]. همچنین به‌منظور ارزیابی ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن در مدل آبده ای دیگر، مدلی با استفاده از نرم‌افزار

صنعتی تجاری طراحی شد که در آن ذخیره‌سازی دارای سه مرحله بود. در مرحله اول گاز نیتروژن به‌عنوان گاز بالشتک به مدت مشخص به آبخوان تزریق شد. سپس در مرحله دوم گاز هیدروژن به‌عنوان گاز عملیاتی تزریق و درنهایت در مرحله سوم به تخلیه گاز هیدروژن پرداخته شد. روند کلی کار در این پروژه بدین‌صورت بود که از طریق چاه‌هایی که در قسمت بالایی آبخوان در نظر گرفته شد، به ازای هر هفته تولید هیدروژن، به مدت پنجاه روز تزریق هیدروژن صورت گرفته و پس از آن چاه‌ها به مدت سی روز بسته می‌شد. برای این فرایند، چهار سیکل ذخیره‌سازی در نظر گرفته شده. درنهایت با توجه به نتایج، یک‌روند قابل قبول از ذخیره‌سازی و تولید هیدروژن در آبخوان شبیه‌سازی شده، مشاهده شد [7] . در این تحقیق به بررسی تأثیر واکنش هیدروژن با گازهای دیگر در تولید گاز متان در شرایط مخزن که تا امروز به آن پرداخته نشده، پرداخته‌ایم.

۲. روش مطالعه و شبیه‌سازی انجام شده

به‌منظور بررسی و بهینه‌سازی شرایط ذخیره‌سازی گاز هیدروژن در آبخوان‌ها، یک مدل آبخوان مصنوعی با استفاده از نرم‌افزار CMG شبیه‌سازی شد. حساسیت سنجی بر روی اندازه و تعداد گریدهای مدل ساخته شده، انجام شد و درنهایت مدل آبخوان عددی با ابعاد ۱۰ * ۴۰ * ۴۰ با اندازه سلول ۱۰ فوت در راستای افق و ۵ فوت در راستای عمودی در نظر گرفته شده است. شرایط ابتدایی و خصوصیات آبخوان در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ – خصوصیات مدل آبخوان مصنوعی

پارامتر	مقدار	واحد
فشار اولیه آبخوان	۴۰۰۰	پام
دمای آبخوان	۱۵۰	فارنهایت
تراوایی افقی	۱۰	میلی دارسی
تراوایی عمودی	۰,۱	میلی دارسی
تخلخل	۲۰	درصد
اشباع اولیه آب	۱۰۰	درصد
طول آبخوان	۴۰۰	فوت
عرض آبخوان	۴۰۰	فوت
ارتفاع آبخوان	۵۰	فوت

۱,۲. واکنش هیدروژن و دی‌اکسید کربن

طبق مطالعات انجام شده از بین دو گاز متان و دی‌اکسید کربن که به‌عنوان گاز بالشتک به آبخوان تزریق می‌شوند، تنها گاز دی‌اکسید کربن به‌صورت طبیعی و در شرایط مخزن در حضور میکروارگانیسم‌ها با گاز هیدروژن واکنش می‌دهد و منجر به تولید متان می‌شود.

واکنش بین هیدروژن و متان به‌قرار زیر می باشد:

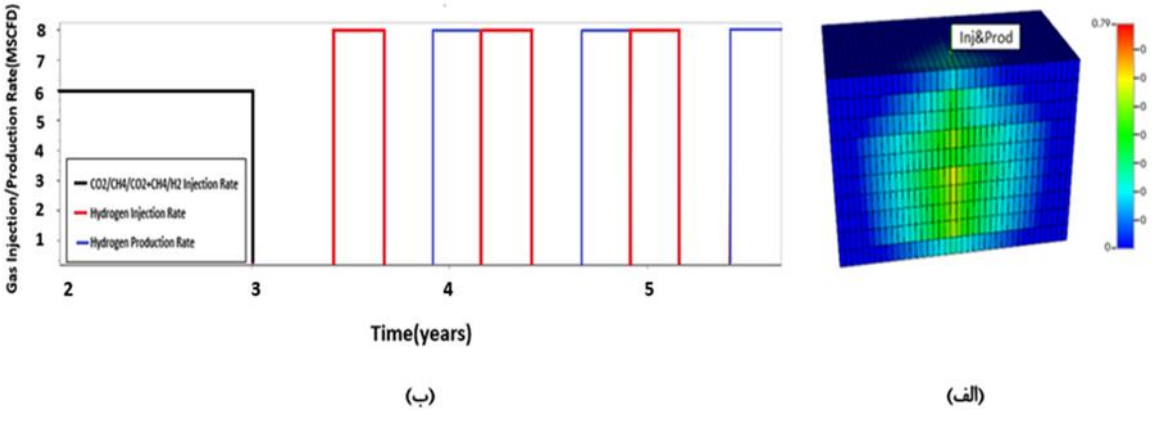
$$CO_2 + H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$$

در پی انجام این واکنش که به‌آرامی اتفاق می‌افتد، متان و آب تولید شده و به ازای تولید هرچه بیشتر متان مقدار بیشتری هیدروژن به هدر می‌رود که درواقع ما به دنبال کاهش هرچه بیشتر پدیده‌های موثر بر به دام افتادن هیدروژن ازجمله واکنش‌های موجود بین هیدروژن و سیالات و سنگ‌های موجود هستیم.

۳. شبیه‌سازی فرایند ذخیره‌سازی زیرزمینی گاز هیدروژن

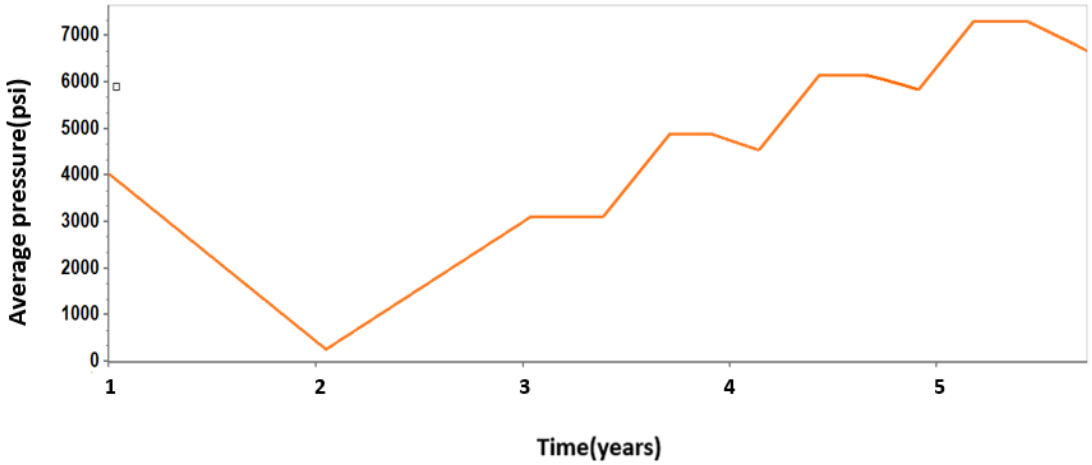
همان‌طور که در مقدمه اشاره شد، به‌منظور انجام ذخیره‌سازی گاز هیدروژن در آبخوان، نیاز به تزریق گاز بالشتک می‌باشد. درنتیجه هربار گازهای هیدروژن،متان، دی‌اکسید کربن و ترکیب گاز متان و دی‌اکسید کربن به‌صورت مجزا به‌عنوان گاز بالشتک به مدت یک سال تزریق‌شده و در تمامی حالت‌ها از گاز هیدروژن به‌عنوان گاز عملیاتی استفاده شده است. پس از تزریق گاز بالشتک با نرخ 6MSCFD ، چاه به مدت ۵ ماه به‌منظور ایجاد تعادل فشاری و ایجاد شرایط مناسب برای تزریق گاز عملیاتی بسته شده و سپس اولین سیکل تزریق گاز هیدروژن به مدت سه ماه با نرخ 8MSCFD انجام شده و مجدداً برای ایجاد فشار مناسب به‌منظور تولید هیدروژن چاه تزریقی بسته می‌شود و پس از آن شاهد اولین سیکل تولیدی سه ماهه گاز با نرخ 8MSCFD هستیم و همین روند در سه سیکل تزریق و تولید به‌منظور بازیافت هرچه بیشتر هیدروژن انجام می‌شود (شکل ۱).

باید توجه داشت که هرچه عمق تزریق گاز در آبخوان بیشتر باشد، به دلیل اختلاف دانسیته بین گاز هیدروژن و آب، با تزریق هیدروژن، گاز به سمت بالای آبخوان حرکت می‌کند و درنتیجه در زمان تولید میزانی از گاز که در فاصله‌های دورتر از چاه قرار دارد، تولید نمی شود که این عوامل باعث کاهش درصد بازیابی هیدروژن می‌شوند. از این‌رو با انجام حساسیت سنجی بر روی عمق تزریق، عمق بهینه تزریق و تولید گاز عملیاتی (هیدروژن) در ۳ لایه بالایی آبخوان می‌باشد و گاز بالشتک که به منظور ایجاد تعادل فشاری و کاهش آب تولیدی تزریق می‌شود در عمق بیشتر و در ۴ لایه پایین تزریق می‌شود.



شکل ۰۱ شماتیک آبخوان شبیه‌سازی شده(الف). پروفایل تزریق و تولید گاز در فرایند ذخیره‌سازی(ب)

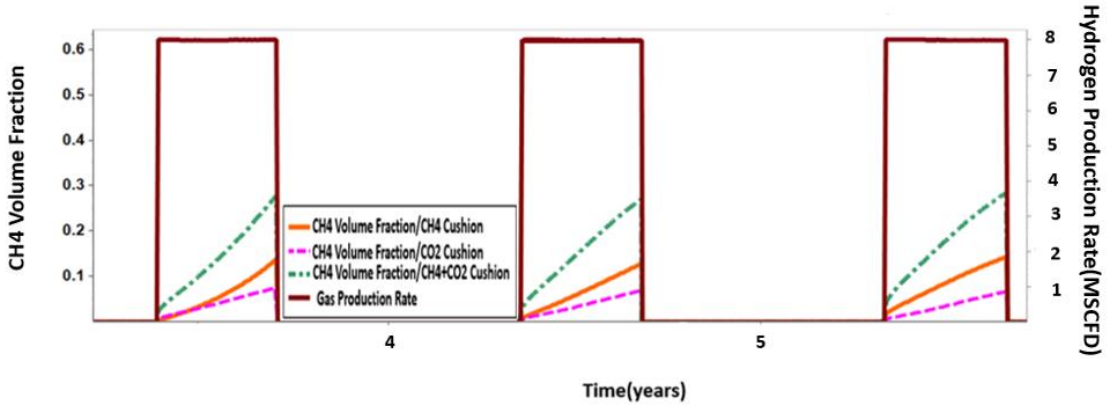
فشار آبخوان شبیه‌سازی شده در یک سال اول فرایند ذخیره‌سازی که تخلیه مخزن به منظور ایجاد فضای لازم برای تزریق گاز بالشتک انجام‌شده کاهش یافته و سپس با شروع فرایند یک ساله تزریق گاز بالشتک شاهد افزایش فشار هستیم و همین روند در ادامه در سیکل‌های تزریق و تولید ادامه یافته است (شکل ۲).



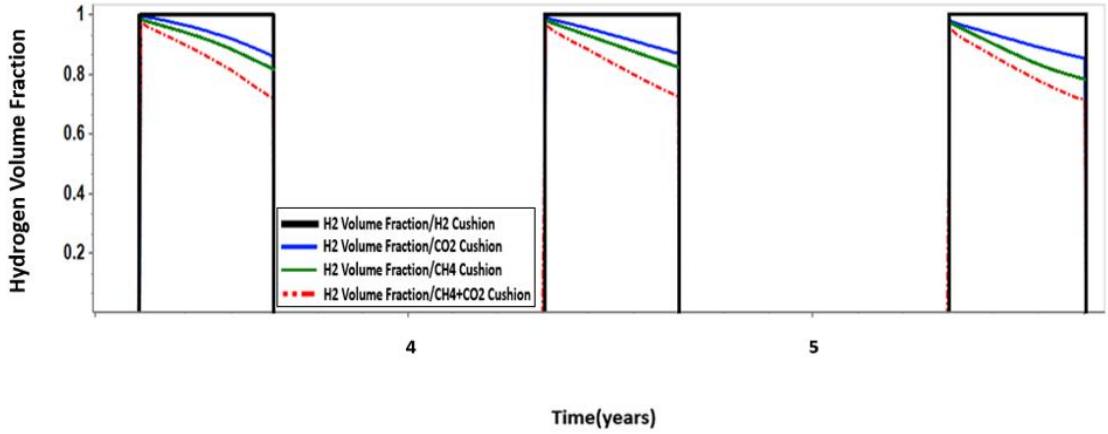
شکل ۲. پروفایل فشار آبخوان

۱،۳. اثر گاز بالشتک بر خلوص هیدروژن تولیدی

در نتایج حاصل از تزریق گازهای هیدروژن،متان، دی‌اکسید کربن و ترکیب دی‌اکسید کربن و متان چهار حالت ایجاد می‌شود که در حالت اول مشاهده می‌شود که تنها در صورتی که خود هیدروژن به‌عنوان گاز بالشتک مورد استفاده قرار می‌گیرد خلوص هیدروژن تولیدی به صورت صد در صد می‌باشد و در سایر موارد گاز تولیدی به صورت خالص هیدروژن نبوده و گاز های متان و دی‌اکسید کربن در ترکیب آن مشاهده می‌شود، اما نکته مهمی که در این تحقیق به دست آمده است میزان سهم واکنش هیدروژن و دی‌اکسید کربن در مقدار متان تولیدی می‌باشد. در حالت دوم ابتدا باید به این نکته اشاره شود که در آبخوان‌ها با توجه به وجود میکرو ارگانیسم‌ها، در اثر کنار هم قرار گرفتن هیدروژن و دی‌اکسید کربن و ایجاد واکنش بین آن‌ها شاهد تولید متان هستیم. با شبیه‌سازی این فرایند و تزریق گازهای مختلف مشاهده می‌شود که زمانی که گاز متان و دی‌اکسید کربن به‌صورت ترکیبی به عنوان گاز بالشتک مورداستفاده قرار می‌گیرد علاوه بر حضور گاز متان موجود در ترکیب گاز بالشتک در سیکل های تولید هیدروژن، متان در اثر وقوع واکنش بین هیدروژن و دی‌اکسید کربن نیز تولید می‌شود و ما شاهد میزان متان تولیدی بیشتری نسبت به سایر حالت‌ها در سیکل های تولید هیدروژن هستیم. در حالت سوم که دی‌اکسید کربن به عنوان گاز بالشتک تزریق می‌شود و متان تولیدی تنها حاصل واکنش هیدروژن و دی‌اکسید کربن می‌باشد، با توجه روند آهسته انجام این واکنش در آبخوان کمترین مقدار متان را نسب به سایر حالت‌ها مشاهده می‌کنیم. در حالت چهارم زمانی که گاز متان به‌عنوان گاز بالشتک در نظر گرفته‌شده است شاهد تولید متان با مقداری کمتر از حالت دوم و بیشتر از حالت سوم هستیم. در واقع میزان اختلاف حالت‌های دوم و چهارم نشان دهنده میزان سهم واکنش در تولید متان می‌باشد(شکل ۳). خلوص هیدروژن تولیدی دقیقا دارای روند عکس تولید متان است. در واقع هرچه حجم متان تولیدی افزایش پیدا کند خلوص هیدروژن تولیدی کاهش می‌یابد. درنتیجه در حالت دوم که بیشترین میزان متان تولید می‌شود روند کاهش خلوص هیدروژن با شیب تندتری نسبت به سایر حالت‌ها اتفاق افتاده و کمترین میزان از دست رفتن هیدروژن را در حالت سوم مشاهده می‌نماییم(شکل ۴).



شکل ۳ – ترکیب درصد و نرخ گاز تولیدی در سیکل های تولید گاز



شکل ۴ – میزان خلوص هیدروژن تولیدی در سیکل های تولید گاز در حضور گاز های بالشتک مختلف .

۴. نتیجه‌گیری

ازآنجایی‌که در ذخیره‌سازی زیرزمینی هیدروژن به دلیل قیمت بالای این گاز همواره ما به دنبال حفظ خلوص کامل هیدروژن در سیکل های تولیدی هستیم پیش از انجام ذخیره‌سازی باید پارامتر های متعددی همچون نفوذ هیدروژن،واکنش هیدروژن با سنگ و سیالات دیگرکه منجر به ، به دام افتادن هیدروژن می‌شوند موردبررسی قرار گیرند از این رو در این تحقیق واکنش شیمیایی هیدروژن با سایر گاز ها و میزان از دست رفتن هیدروژن به واسطه ترکیب و واکنش با گازهای دیگر مورد مطالعه قرارگرفته است.با توجه نتایج حاصل از شبیه‌سازی‌های انجام شده، مشخص می‌باشد که در بین گاز های انتخابی به عنوان گاز بالشتک به لحاظ فنی در صورتی که از خود گاز هیدروژن به‌عنوان گاز بالشتک استفاده شود بهترین نتیجه حاصل می‌شود، در واقع می‌توان ادعا کرد که در این شرایط شاهد خلوص ۱۰۰ درصدی هیدروژن در سیکل های تولیدی هستیم و همچنین نامطلوب ترین حالت ممکن هنگامی است که از مخلوط گاز متان و دی‌اکسید کربن استفاده می‌شود و خلوص هیدروژن در سیکل‌های تولید دچار کاهش ۳۵ درصدی نسبت به حالتی شده است که خود گاز هیدروژن به‌عنوان گاز بالشتک مورد استفاده قرار می‌گیرد. از طرفی انتخاب گاز بالشتک مناسب به‌منظور بهینه‌سازی ذخیره‌سازی زیرسطحی هیدروژن مستلزم بررسی‌های مالی و اقتصادی نیز می باشد که پس تجزیه و تحلیل‌های فنی فرایند مورد نظر، جنبه مالی طرح باید به طور دقیق مورد بررسی قرار گیرد.

مراجع

[۱]. محمد زامهریان، بهنام صدایی، زهرا المحمودی (۱۴۰۰)، "شبیه‌سازی ذخیره‌سازی زیرزمینی گاز هیدروژن در یک مخزن نیمه تخلیه شده گاز میعانی"، هفدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۶ الی ۱۸ شهریور ۱۴۰۰

[۲]. محمد زامهریان، زهرا خزایی، بهنام صدایی، (۱۴۰۰)، "شبیه‌سازی عددی اثر گاز بالشتک بر ذخیره‌سازی زیرزمینی گاز هیدروژن در یک آبخوان"، سومین کنفرانس بین‌المللی فناوری‌های جدید در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی.

[3]. Sainz-Garcia A, Abarca E, Rubi V, Grandia F. Assessment of feasible strategies for seasonal underground hydrogen storage in a saline aquifer. Int Hydrogen Energy 2017;42:16657e66.

[4]. N. Heinemann, J. Scafidi , G. Pickup, E.M. Thaysen , A. Hassanpouryouzband, M. Wilkinson, A.K. Satterley, M.G.Booth, K. Edlmann, R.S. Haszeldine. The role of cushion gas for injection and production, International Journal of Hydrogen Energy, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.174

[5]. Leyla Azretovna Abukova, Sumbat Nabievich Zakirov, Daniil PavlovichAnikeev, and Ernest Sumbatovich Zakirov,OGRI RAS. Formation of an Effective Hydrogen Storage in an Aquifer and Control of its Parameters.SPE-201999-MS.

[6]. Feldmann F, Hagemann B, Ganzer L, Panflov M. Numerical simulation of hydrodynamic and gas mixing processes in underground hydrogen storages.Environ Earth Sci 75:1165;2016.

[7]. Pfeiffer WT, Bauer S. Subsurface porous media hydrogen storage - scenario development and simulation. Energy Procedia 2015;76:565e72.

Investigating the Effect of Chemical Reactions on Subsurface Hydrogen Storage in an Aquifer

Zahra Khazaei*, Behnam Sedaee

Institute of Petroleum Engineering, Chemical Engineering Department, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: zahra.khazaie@ut.ac.ir

ABSTRACT:

Hydrogen storage in underground structures, including aquifers, is one of the reliable, low-cost ways to provide sustainable energy, which has increased in importance in recent years. On the other hand, according to the studies carried out until now, it is suggested that in the subsurface storage of hydrogen in the aquifer, this gas itself is used as a cushion gas, which is technically the best option, but since hydrogen is a precious gas, researchers today They are looking for a suitable substitute gas as injection cushion gas in the aquifer. In this project, the simulation of hydrogen gas storage in a small aquifer model has been carried out in order to investigate the effect of different cushion gases on hydrogen storage and the purity of produced hydrogen. In order to obtain suitable cushion gas for subsurface hydrogen storage in aquifer, in this research, we investigated the effect of chemical reactions between the operating gas (hydrogen) and methane, carbon dioxide, and the mixture of methane and carbon dioxide, which were injected into the aquifer separately each time as a cushion gas. The results indicate It is that in each of the mentioned states that a gas other than hydrogen gas is used as a cushion gas, the purity of the produced hydrogen decreases by at least 15% and at most by 35%.

Keywords: *Simulation, hydrogen, Storage, Aquifer, Gas composition, Chemical reaction*

بررسی تأثیر واکنش‌های اکسیداسیون سنگ و سیال بر خلوص اکسیژن تولیدی در فرایند ذخیره‌سازی هوای فشرده در یک مخزن نفتی تخلیه شده با استفاده از شبیه‌سازی عددی

فاطمه آقابابایی*، پگاه فتوحی، بهنام صدایی

انستیتو مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، دانشکدگان فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: fateme.aghababaei@ut.ac.ir

چکیده:

افزایش استفاده و به‌کارگیری سیستم های انرژی تجدیدپذیر به دلیل عدم دسترسی همیشگی به منابع تجدید پذیر نیازمند ذخیره‌سازی انرژی است، رشد استفاده از انرژی های تجدید پذیر یکی از راه حل های کلیدی برای نگرانی‌های زیست محیطی مربوط به تامین انرژی جهان است. سیستم ذخیره‌سازی هوای فشرده یکی از سیستم های ذخیره‌سازی انرژیست که به دلیل مزایای متعدد آن در سال های اخیر بیشتر مورد توجه قرارگرفته است و ذخیره‌سازی انرژی هوای فشرده در ساختارهای زیرزمینی از جمله مخازن هیدروکربنی تخلیه شده به واسطه‌ی دارا بودن ظرفیت ذخیره‌سازی مناسب برای هوا و به دلیل اینکه خصوصیات زمین‌شناسی آن‌ها قبلا به‌خوبی شناسایی شده‌اند یکی از راه‌های مورد اطمینان، کم‌ضرر و کم‌هزینه در راستای تأمین انرژی پایدار می‌باشد. از این جهت سناریوی عملیات ذخیره‌سازی هوای فشرده در یک مدل مصنوعی مخزن نفت تخلیه شده به منظور امکان‌سنجی و تحویل پذیری ذخیره‌سازی انرژی هوای فشرده و بررسی واکنش های اکسیداسیون با سنگ و سیال در محیط متخلخل با نرم افزار تجاری CMG شبیه‌سازی شد. در این سناریو ابتدا هوا به عنوان گاز بالشتک در طی یک سال و سه ماه با دبی 600 SCF/D تزریق و سپس در هر سال به مدت پنج ماه با نرخ 300 SCF/D تزریق، پنج ماه با همان نرخ 300 SCF/D تولید و در نهایت تا انجام سیکل بعدی دو ماه چاه بسته می‌شود. نتایج شبیه‌سازی نشان داد که در اثر واکنش های اکسیداسیون اکسیژن با نفت باقیمانده مخزن و وجود مواد معدنی از جمله پیریت اهن، یکسری واکنش‌های شیمیایی در محیط متخلخل رخ می‌دهد که موجب کاهش اکسیژن موجود در مخزن ذخیره می‌شود و در اثر انحلال کانی های تشکیل دهنده سنگ افزایش ۰،۰۵ درصدی تخلخل مخزن را خواهیم داشت در این مطالعه با امکان‌سنجی و بررسی نتایج شبیه‌سازی نشان دادیم که فضای منافذ مخزن می‌تواند ذخیره‌سازی انرژی وسیعی را فراهم کند.

واژه‌های کلیدی: شبیه‌سازی، ذخیره‌سازی زیرزمینی هوای فشرده، واکنش های اکسیداسیون، مخزن نفتی تخلیه‌شده

۱. مقدمه

نیاز روز افزون به انرژی الکتریکی، هزینه بالای استفاده از سوخت‌های فسیلی، کاهش تدریجی منابع سوخت فسیلی و نیز آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از بهره‌برداری مداوم از آن‌ها، بازنگری در انتخاب منبع انرژی در صنعت را به امری ضروری و اجتناب‌ناپذیر تبدیل کرده است. استفاده از سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی به همراه انرژی‌های تجدید پذیر می‌تواند مزایای متعددی از نظر فنی، اقتصادی و زیست محیطی فراهم کند. همچنین با ذخیره‌سازی انرژی می توان بین تولید و مصرف ایجاد توازن کرد و مدیریت و قابلیت اطمینان سیستم را بهبود بخشید. با استفاده از سیستم های ذخیره‌سازی انرژی میتوان فرکانس و ولتاژ سیستم های انرژی تجدیدپذیر را بهتر کنترل کرد و با تامین پایداری انرژی، سبب افزایش به‌کارگیری برق تجدید پذیر شد. از طرف دیگر به علت ناپایداری منابع انرژی تجدید پذیر و ایجاد نوسان در شبکه ، عدم وجود منابع انرژی تجدیدپذیر در همه ساعات روز و پیش‌بینی نامطمئن و یا قابل پیش‌بینی نبودن پایداری این منابع سیستم های منابع انرژی تجدیدپذیر به صورت متصل به شبکه، شبکه برق را با مشکلاتی همراه می‌سازد و همچنین کاربرد سیستم های انرژی تجدیدپذیر به صورت منفعل از شبکه بدون سیستم ذخیره‌سازی تقریبا ناممکن است به علاوه گسترش ریز شبکه‌ها و شبکه‌های هوشمند با توجه به مزیت های فنی و اقتصادی آن‌ها امری اجتناب‌ناپذیر است چراکه کارکرد سیستم های تولید پراکنده مبتنی بر مدیریت تولید انرژی مطابق با نیاز است و این امر بدون ذخیره‌سازی انرژی به عنوان پشتیبان تولید امکان‌پذیر نیست. در سال‌های گذشته مطالعات متعددی در زمینه ذخیره‌سازی هوا در محیط‌های مختلف صورت گرفته است. در مطالعه‌ای که آقابابایی و همکاران در ذخیره‌سازی هوای فشرده در یک مخزن نفتی تخلیه‌شده انجام دادند ، نتایج شبیه‌سازی نشان داد که با حذف دوره تزریق گاز بالشتک هوا و با ۲ درصد تلفات جرمی هوا، ریکاوری ۹۸ را در هر سیکل تولید و تزریق هوا خواهیم داشت و مشاهده شد که فضای منافذ مخزن می‌تواند ذخیره انرژی وسیع را فراهم کند و بازدهی و کارایی سیستم چاه-مخزن بسیار کارآمد است و حداکثر میزان تولید هوا و بازیابی انرژی را خواهیم داشت همچنین افزایش تراوایی تاثیر مثبتی در تحویل‌پذیری هوا دارد اما به دلیل انتشار فشار، در اثر افزایش تراوایی، هوای تزریقی از چاه کار دور شده و منجر به کاهش تولید هوا و بازدهی سیستم ذخیره‌سازی هوا خواهد شد. لذا ، و در نهایت تراوایی ۱۰ میلی دارسی بهینه ترین مقداری است که با حداقل تزریق گاز بالشتک بیشترین میزان تولید هوا و بازیابی انرژی را خواهیم داشت.[1] برای بررسی ذخیره‌سازی هوای فشرده در محیط متخلخل در مقیاس بزرگ بدون هیچ‌گونه نمونه‌ای از نیروگاه Porous media-CAES، کارتیس و همکاران، قابلیت شبیه‌سازی دقیق را برای ذخیره‌سازی هوای فشرده در محیط متخلخل ایجاد کردند که شامل مدل‌سازی و شبیه‌سازی سیستم کوپل مخزن- چاه بود و این واقعیت باقی می‌ماند که ذخیره و بازیابی انرژی هوا فشرده در محیط متخلخل که تا حدی اشباع از آب یا آب-هیدروکربن به‌خوبی درک نشده و این مسائل باید بررسی شوند در نهایت به چهار سوال اساسی در مورد ذخیره انرژی هوای فشرده در محیط متخلخل با شبیه‌سازی سیستم کوپل چاه - مخزن پاسخ داده شد و با شبیه‌سازی سیستم کوپل چاه-مخزن و با بررسی پارامتر های فشار، دما، نرخ جریان انرژی و بازده دریافتند که: ۱) محیط متخلخل توانایی ذخیره انرژی را دارد اما گرادیان فشار فراگیر در مخزن باعث می‌شود که ذخیره انرژی در مخزن به عنوان یک متغیر فضایی در نظر گرفته شود. . ۲) سیستم ذخیره چاه-مخزن بسیار کارآمد است. ۳) سازند با انتشار فشار خیلی بزرگ یا خیلی کوچک برای ذخیره‌سازی هوای فشرده در محیط متخلخل مطلوب نخواهد بود و سازند باید نفوذپذیری مناسبی داشته باشد و پوش سنگ نفوذناپذیر از انتشار فشار اضافی جلوگیری می‌کند. ۴) تزریق و تولید هوا اب باقیمانده درون حفرات مخزن را جابه جا نمی‌کند و تعادل گراویتی-موئینگی برقرار است. و در نهایت شبیه‌سازی به ما نشان میدهد که ذخیره‌سازی هوای فشرده در مقیاس بزرگ را می‌توان با استفاده از فضای منافذ زمین‌شناسی مخزن انجام داد [2]. در مطالعه‌ای دیگر گئو و همکارانش، به بررسی عملکرد حباب گاز در ذخیره‌سازی انرژی

هوای فشرده در آبخوان و فاکتورهای مؤثر بر آن پرداختند. درنهایت با بررسی پارامتر تراوایی، ساختار زمین‌شناسی و عملکرد آبخوان و همچنین نتایج شبیه‌سازی برای فشار و نتایج اشباع گاز مدل پایه، امکان ذخیره‌سازی انرژی هوای فشرده در آبخوان را تائید کردند [3]. بوونگ و همکاران، با بررسی پارامتر تراوایی، ساختار زمین‌شناسی و عملکرد آبخوان و همچنین نتایج شبیه‌سازی برای فشار و نتایج اشباع گاز مدل پایه، امکان ذخیره‌سازی انرژی هوای فشرده در مخازن تخلیه شده و آبخوان را تائید کردند [4]. وایلی و همکاران، با بررسی مدل ها و نتایج شبیه‌سازی در محیط متخلخل، عوامل قابل توجه و بهبود عملکرد ذخیره‌سازی انرژی هوای فشرده در آبخوان و مشکلات کلیدی و معیارهای انتخاب آبخوان را مطرح کردند. عملکرد سیستم CAES به دو دسته تقسیم می‌شود: ۱) توسعه حباب گاز اولیه یا cushion gas ۲) چرخه تولید-تزریق-بستن-تزریق یا اصطلاحاً working gas. در نهایت نتایج و تحقیقات نشان داد ذخیره انرژی هوای فشرده در یک مخزن نفتی تخلیه شده، به عنوان فضای ذخیره‌سازی امکان‌پذیر است و راندمان ذخیره انرژی ان نسبت به غارهای مهندسی شده بیشتر است[5] . یانگ، امکان‌پذیری و عملکرد سیکلی ذخیره هوای فشرده در ساختار تاقدیسی آبخوان را مورد بررسی قراردادند در این مطالعه با استفاده از نرم افزار TOUGH3/EOS3 یک مدل عددی سه بعدی را شبیه‌سازی کردند و ذخیره‌سازی هوای فشرده را تحت مدل های متفاوت سیکل روزانه- هفتگی-ماهانه بررسی کردند و این شبیه‌ساز توسط تست میدانی پیتش، گسترش داده شده است و با مقایسه تست میدانی و نتایج شبیه‌سازی امکان‌سنجی مدل را بررسی کردند که یک تناسب منطقی بین نتایج مشاهده شد و نشان دادند که مدل شبیه‌سازی شده به‌خوبی می‌تواند ذخیره‌سازی هوای فشرده در آبخوان را اجرایی کند [6]. بو ونگ و همکاران در یک سازند ماسه سنگی رتین در حوضه المان شمالی به عنوان مخزن ذخیره، واکنش های ژئوشیمیایی ناشی از اکسیداسیون کانی های تشکیل دهنده سنگ مثل پیریت را مورد بررسی قرار دادند. تزریق هوا به سازند زمین‌شناسی موجب اکسیداسیون پیریت، تغییر در ترکیب هوا و خواص سازند می شود. در یک چرخه ذخیره‌سازی، ۱۲ ساعت زمان اقامت در سازند ذخیره‌سازی، اتلاف اکسیژن در هوای ذخیره شده بسیار ناچیز است این کاهش جزئی اکسیژن بر اشتعال‌پذیری هوای ذخیره شده مخلوط با گاز طبیعی در سیستم دیاباتیک تأثیر نمی‌گذارد و بنابراین بر عملکرد چرخه‌ای CAES تأثیر ندارد. برای مدت زمان طولانی‌تر، کسر مولی اکسیژن می تواند به زیر حداقل غلظت اکسیژن(MOC) مورد نیاز برای انتشار شعله کاهش یابد. پس از این هوای ذخیره شده نمی‌توان برای سوزاندن گاز طبیعی استفاده کرد بنابراین یک CAES آدیاباتیک ممکن است یک گزینه ارجح برای ذخیره سازند متخلخل باشد، زیرا گرمای به دست آمده در طول فشرده‌سازی هوا ذخیره می‌شود و می‌توان از آن برای گرم کردن هوای استخراج شده در طول انبساط، به‌جای سوزاندن گاز طبیعی استفاده کرد. PH سیال سازند ممکن است به میزان قابل توجهی در نزدیکی چاه‌ها حتی تا مقادیر کمتر از یک کاهش یابد، سیال اسیدی شده خطر خوردگی چاه را افزایش می‌دهد و باید هنگام انتخاب، مواد پوشش چاه‌های گاز مورد توجه قرار گیرد. انحلال و رسوب ناشی از مواد معدنی تنها منجر به افزایش جزئی تخلخل و نفوذپذیری می‌شود که بر عملکرد ذخیره‌سازی از نظر قابلیت تحویل چاه تأثیری نخواهد داشت. [7]

۲. روش مطالعه و شبیه‌سازی

هوای فشرده ترکیبی از گازهای موجود در اتمسفر است. در ساعات خارج از پیک ، با مصرف انرژی الکتریکی مازاد، هوا را به وسیله کمپرسور در فشار بالایی در محیط مورد نظر ذخیره میکنیم و در ساعات نیاز و اوج مصرف انرژی، هوای فشرده‌ی ذخیره‌شده را در توربین-زنراتور به منظور تولید انرژی الکتریکی بازیابی می‌کنیم. طراحی سیستم استاندارد ذخیره هوای فشرده شامل کمپرسور - توربین گاز - واحد موتور ژنراتور - فضای ذخیره‌سازی هوای فشرده - سیستم چاه کار (تولید و تزریق) - سیستم گرمایشی برای تولید هوا(احتراق گاز طبیعی یا ذخیره انرژی حرارتی) و تجهیزات رطوبت‌زدایی تشکیل شده است. در این مطالعه

ذخیره‌سازی زیرزمینی انرژی هوای فشرده را در مخزن هیدروکربنی تخلیه شده با استفاده از نرم افزار تجاری CMG شبیه‌سازی می‌کنیم. ذخیره‌سازی هوا شامل دو مرحله می‌باشد مرحله اول، تزریق گاز بالشتک و توسعه حباب اولیه بهم پیوسته در مخزن است. گاز بالشتک که میتواند هوا، نیتروژن یا کربن دی اکسید باشد را به منظور حفظ فشار مخزن و جلوگیری از مخروط شدگی آب و حفظ سطح تولید طی یک مدت مشخص به مخزن تزریق می‌شود. مرحله دوم شامل چرخه‌ی عملیات تولید و تزریق هواست با مصرف الکتریسیته اضافی، هوا در کمپرسور فشرده شده و در یک بازه زمانی مشخص با فشار و دبی بهینه به مخزن تزریق می‌شود، درنهایت با در نظر گرفتن شرایط مخزن با طراحی چاه‌های تولیدی، هوای فشرده در توربین منبسط شده و به بازیابی انرژی و تخلیه هوای فشرده با دبی مشخص برای یک مدت زمان معلوم پرداخته می‌شود و در اخر همه چاه‌ها بسته می‌شوند و هیچ‌گونه تولید و تزریقی صورت نمی‌گیرد تا مخزن به یک حالت پایدار برای اجرای سیکل های بعدی تولید و تزریق برسد. به‌منظور امکان‌سنجی و شبیه‌سازی ذخیره‌سازی هوا در یک مخزن هیدروکربنی تخلیه شده ، یک بخش کوچکی از مخزن مصنوعی ناهمگن با توزیع تخلخل و تراوایی در سه راستا با نرم افزار تجاری شبیه‌سازی شد. حساسیت سنجی بر روی دبی و فشار تزریق و تولید، اندازه و تعداد گرید ها و دیگر خواص سنگ و سیال انجام شد و در نهایت بخشی کوچکی از مدل مخزن نفت تخلیه شده با ابعاد ۱۰ * ۴۱ * ۴۱ با اندازه سلول ۱* ۱* ۱فوت در شبیه‌سازی شد. شرایط اولیه و خصوصیات مخزن در جدول۱ آورده شده است. حجم نفت اولیه در طی ۱۱ ماه با ۱ چاه تولید نفت، تخلیه شده است. درنهایت با شبیه‌سازی سه مدل مخزن که یک مدل بدون تاثیر واکنش و دو مدل دیگر تحت تاثیر واکنش اند، و با مقایسه مدل‌ها و با توجه به CO_2 تولیدی و O_2 مصرفی در هر سیکل سهم واکنش ها را در بازیابی هوا مشخص می‌کنیم.

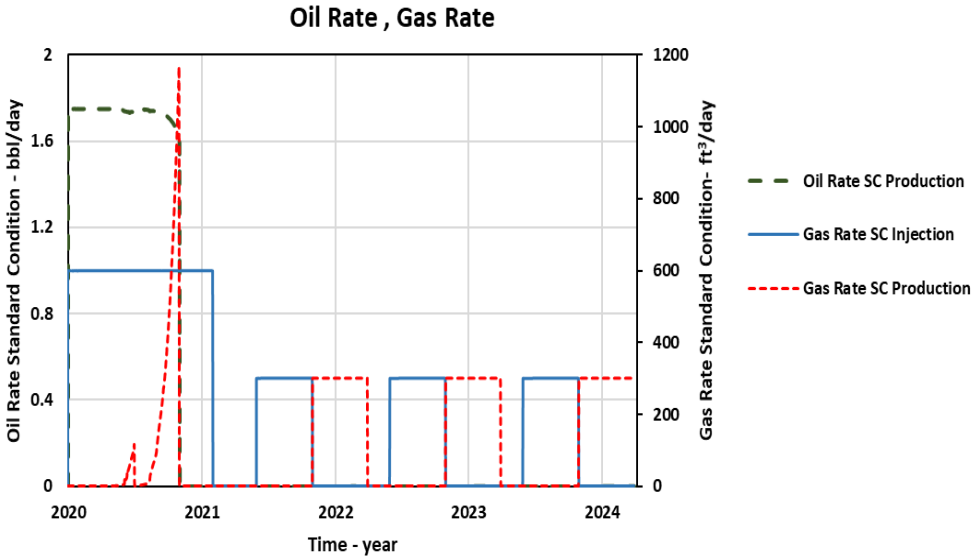
جدول۱- خصوصیات بخش کوچکی از مدل یک مخزن مصنوعی

پارامتر	مقدار	واحد
فشار اولیه مخزن	۳۰۰۰	پام
عمق مخزن	۶۵۰۰	فوت
دمای مخزن	۱۷۰	فارنهایت
تراوایی در راستای X	۱-۵۰	میلی دارسی
تراوایی در راستای Y	۱-۵۰	میلی دارسی
تراوایی در راستای Z	۰,۰۱-۰,۵	میلی دارسی
تخلخل	۵-۴۵	درصد
اشباع اولیه آب	۲۰	درصد

۳. فرایند شبیه‌سازی

همان‌طور که در پیش تر اشاره شد، برای ذخیره‌سازی هوای فشرده در یک مخزن نفتی تخلیه شده، هم‌زمان با تخلیه‌ی حدود ۶۰ درصد از نفت اولیه مخزن، گاز بالشتک هوا به مدت ۱ سال و ۳ ماه با دبی 600 SCF/D تزریق می‌شود و به دنبال آن سیکل های ذخیره‌سازی تولید و تزریق هوا آغاز می‌شوند. ۳ سیکل تولید و تزریق هوا در نظر گرفته شده است که در هر سیکل در ابتدا هوا با دبی 300 SCF/D تا رسیدن به فشار شکست سازند به مدت ۵ ماه به سازند تزریق می‌شود. و مجددا ۵ ماه با

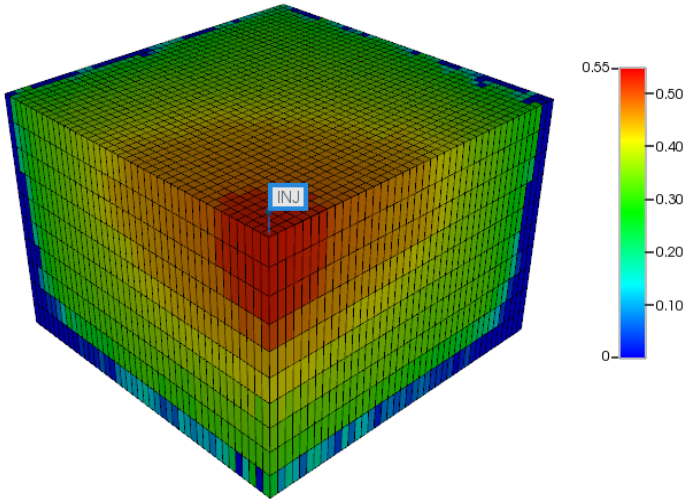
همین میزان دبی، هوا تولید و سپس تا شروع سیکل بعدی به مدت ۲ ماه چاه بسته می‌شود. هرچه عمق تزریق هوا در مخزن بیشتر باشد، به دلیل اختلاف دانسیته بین هوا و آب، با تزریق هوا، گاز به سمت بالای مخزن حرکت می‌کند و درنتیجه در زمان تولید میزانی از گاز که در فاصله‌های دورتری از چاه قرار دارد، تولید نمی شود که این عوامل باعث کاهش درصد بازیابی هوا می شوند. از این رو با انجام حساسیت سنجی بر روی عمق تزریق، عمق بهینه تزریق و تولید هوا در ۳ لایه بالایی مخزن نفتی می‌باشد. (شکل ۱)



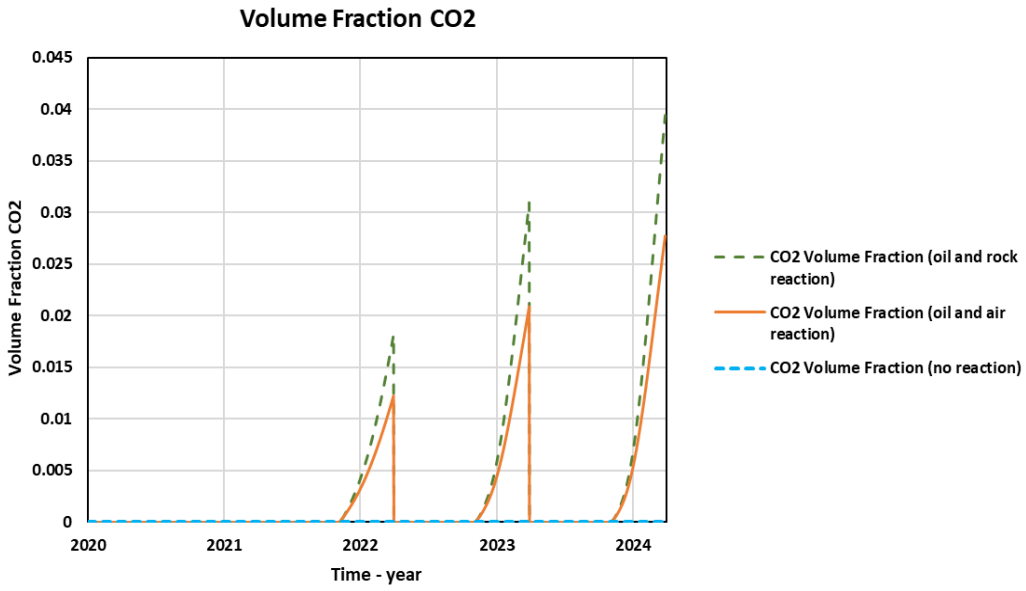
شکل۱. شماتیک بخشی از مخزن مصنوعی شبیه‌سازی شده (۱) و دبی تزریق و تولید هوا در طی فرایند ذخیره‌سازی

۴. تاثیر واکنش های سنگ و سیال

سنگ مخزن مدل شبیه‌سازی شده شامل کلسیت، دولومیت و کانی پیریت است در اثر تزریق هوا به مخزن و در شرایط دما و فشار مخزن اکسیژن منجر به اکسیداسیون کانی پیریت و سنگ کلسیت میشود و باعث تولید هیدروکسید آهن جامد و هیدروکسید کلسیم جامد و حتی موجب رسوب انیدریت و تولید CO_2 می‌شود از طرفی حضور اکسیژن باعث اکسیداسیون کامپونت های نفتی شده و منجر به تولید CO_2 می‌شود. در مدل شبیه‌سازی شده هوا را ترکیبی از ۸۰ درصد گاز نیتروژن و ۲۰ درصد گاز اکسیژن در نظر گرفتیم. در این پروژه میزان تاثیر سهم هر یک از واکنش های اکسیداسیون اکسیژن با نفت باقیمانده مخزن و کانی های معدنی تشکیل دهنده سنگ مورد بررسی قرار گرفته است و به همین جهت سه مدل مخزن با نرم افزار تجاری شبیه‌سازی شده است، مطابق شکل در مدل اول هیچ واکنشی در مخزن رخ نمی‌دهد و تقریبا کل اکسیژن تزریقی در هر سیکل تولید می‌شود. در مدل دوم تنها واکنش اکسیداسیون اکسیژن با کامپونت های نفت را خواهیم داشت که سهم مصرف اکسیژن در واکنش با سیال مشخص می‌شود و درنهایت در مدل سوم واکنش های اکسیداسیون اکسیژن با کانی های معدنی سنگ و سیال مخزن را خواهیم داشت. با مقایسه سه مدل شبیه‌سازی شده و با توجه به درصد حجمی اکسیژن و کربن دی اکسید تولیدی در اثر واکنش‌های اکسیداسیون در هر سیکل سهم هر واکنش و میزان خلوص اکسیژن تولیدی در هر سیکل مشخص شده است مطابق نتایج زیر، در اثر واکنش اکسیژن با سنگ و سیال مخزن، این مدل بیشترین سهم اکسیژن مصرفی و CO_2 تولیدی را در هر سیکل خواهد داشت و با توجه به اینکه فرایند واکنش اکسیداسیون شیمیایی یک فرایند زمان‌بر است در سیکل پایانی تولید شاهد ماکزیمم مصرف اکسیژن و تولید CO_2 هستیم.(شکل های ۲و۳)

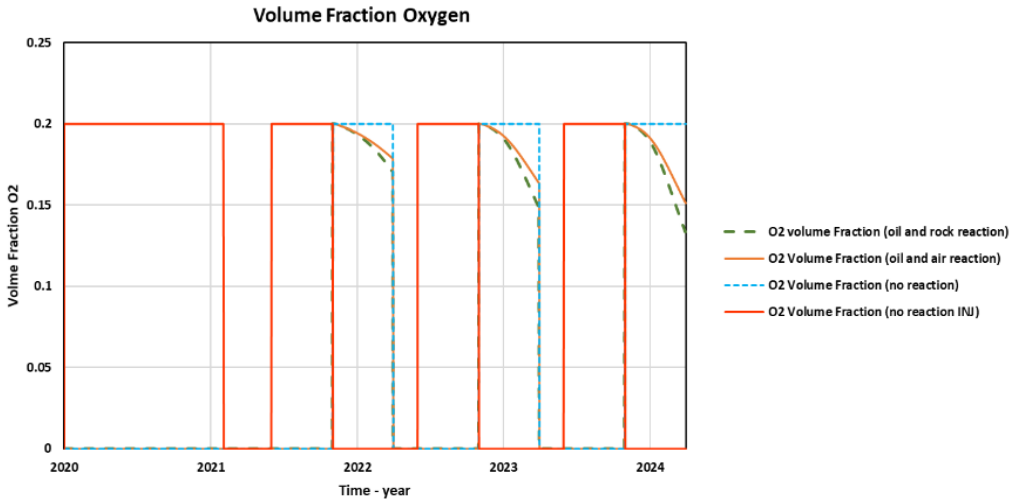


شکل۲- درصد حجمی اکسیژن تولیدی در هر سیکل در چاه تولید هوا

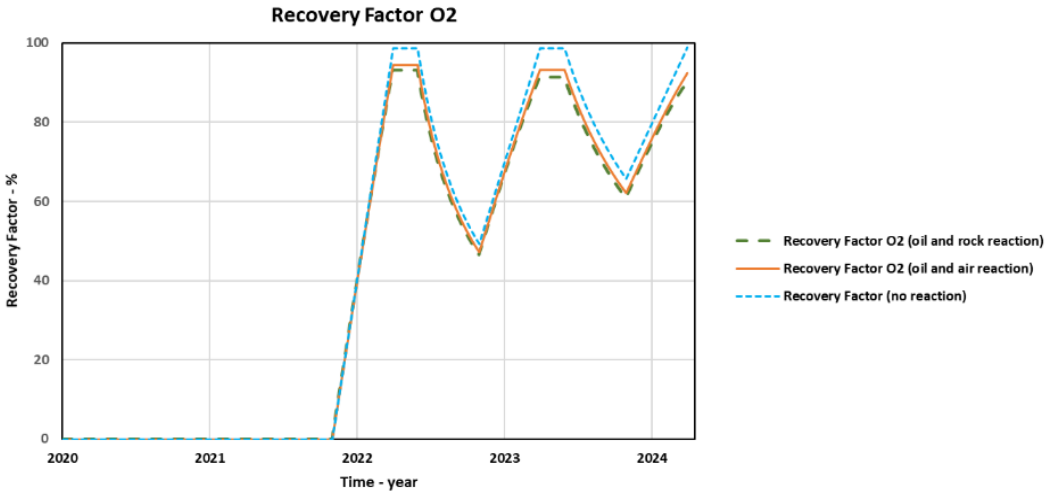


شکل۳- درصد حجمی کربن دی اکسید تولیدی در هر سیکل در چاه تولید هوا

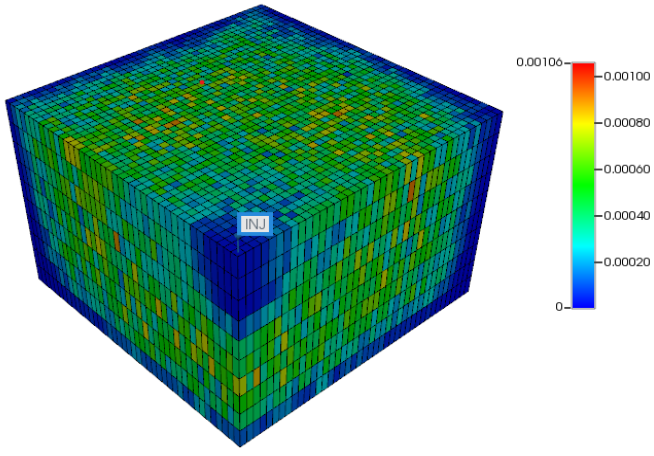
با در نظر گرفتن تمام واکنش ها در مدل،در سیکل تولیدی اول ۹۳ درصد اکسیژن و در سیکل دوم ۹۱ درصد و در سیکل اخر ۸۸ درصد اکسیژن تزریقی را تولید و بازیابی خواهیم کرد و لذا با توجه به نتایج به دست امده از سه مدل شبیه‌سازی شده مشخص می‌شود که کسر مولی اکسیژن به زیر حداقل غلظت اکسیژن(MOC) موردنیاز برای اشتعال‌پذیری هوای ذخیره شده مخلوط با گاز طبیعی در سیستم دیاباتیک تأثیر نمی‌گذارد. انحلال و رسوب ناشی از مواد معدنی تنها منجر به افزایش جزئی۰,۰۵ درصدی تخلخل در هر گرید می‌شود که بر عملکرد ذخیره‌سازی از نظر قابلیت تحویل چاه تأثیری نخواهد داشت.(شکل۴و۵)



شکل۴- میزان بازیابی و RF اکسیژن در سیکل تولید هوا



شکل۵- تغییرات افزایش تخلخل در هر گرید



شکل۶-تاثیر واکنش های سنگ و سیال

۴. نتیجه‌گیری

برای بررسی ذخیره‌سازی هوای فشرده در محیط متخلخل در مقیاس بزرگ ، قابلیت شبیه‌سازی دقیق برای ذخیره‌سازی هوای فشرده در محیط متخلخل ایجاد شد. در این پروژه یک بخش کوچکی از یک مخزن نفتی تخلیه شده را شبیه‌سازی کردیم و ۳ سیکل تولید و تزریق را در محیط متخلخل طراحی کردیم. نتایج شبیه‌سازی نشان داد که با در نظر گرفتن تمام واکنش ها در مخزن ذخیره، کسر مولی اکسیژن به زیر حداقل غلظت اکسیژن(MOC) مورد نیاز برای اشتعال‌پذیری هوای ذخیره شده مخلوط با گاز طبیعی در سیستم دیاباتیک تأثیر نمی‌گذارد و همچنین انحلال و رسوب ناشی از مواد معدنی تنها منجر به افزایش جزئی ۰،۰۵ درصدی تخلخل در هر گرید می شود که بر عملکرد ذخیره‌سازی از نظر قابلیت تحویل چاه تأثیری نخواهد داشت و مشاهده شد که فضای منافذ مخزن می‌تواند ذخیره انرژی وسیعی را فراهم کند و بازدهی و کارایی سیستم چاه-مخزن بسیار کارآمد است و حداکثر میزان تولید هوا و در نهایت حداکثر بازیابی انرژی را خواهیم داشت.

مراجع

[۱]. فاطمه آقابابایی، بهنام صدایی (۱۴۰۱)، "شبیه‌سازی ذخیره‌سازی انرژی هوای فشرده در یک مخزن نفتی تخلیه‌شده"، هشتمین کنفرانس انرژی بادی ایران، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۳و۴ خرداد ۱۴۰۱.

[2]. Curtis M. Oldenburg · Lehua Pan. Porous Media Compressed-Air Energy Storage(PM-CAES): Theory and Simulation of the Coupled Wellbore–Reservoir System. Transp Porous Med (2013) 97:201–221. DOI 10.1007/s11242-012-0118-6

[3]. Chaobin Guo, Keni Zhang, *, Cai Li , Xiaoyu Wang. Modelling studies for influence factors of gas bubble in compressed air energy storage in aquifers.http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.04.003.Energy 107 (2016) 48e59A. Author 1 and B. Author 2, “Title of the journal paper” IEEE Trans. Antennas and Propagation, Vol. 55, No. 1, pp. 12-23, 2007.

[4]. Bo Wang & Sebastian Bauer. Compressed air energy storage in porous formations: a feasibility and deliverability study .https://doi.org/10.1144/petgeo2016-049 | Vol. 23 | 2017 | pp. 306–314.

[5]. Yi Li, Yi Li*, Yaning Liu and Xiaoyuan Cao. Compressed air energy storage in aquifers: basic principles, considerable factors, and improvement Approaches. https://doi.org/10.1515/revce-2019-0015 Received March 11, 2019; accepted July 10, 2019.

[6]. Lichao Yang Zuansi Ca Cai Li ,Qingcheng He , Yan Ma , Chaobin Guo. Numerical investigation of cycle performance in compressed air energy storage in aquifers(2020).

[7]. Bo Wang* & Sebastian Bauer. Induced geochemical reactions by compressed air energy storage in a porous formation in the North German Basin. © 2019 published by Elsevier. This manuscript is made available under the Elsevier user license.https://www.elsevier.com/open-access/userlicense/1.0/

Investigating the Effect of Rock and Fluid Oxidation Reactions on the Purity of Oxygen Produced in the Process of Compressed Air Storage in A Depleted Oil Reservoir Using Numerical Simulation

Fatemeh Aghababaei*, Pegah Fotougi, Behnam Sedaee

Institute of Petroleum Engineering, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: fateme.aghababaei@ut.ac.ir

ABSTRACT:

The application of renewable energy systems is growing increasingly even though permanent access to these renewable energy sources is not always possible therefore energy storage is required. Also, renewable energy systems are the key solution to the environmental concern around the world's energy supply. Compressed Air Energy Storage system, one of the commercial energy storage systems has received lots of attention in recent years due to its countless advantages. Compressed Air Energy Storage n underground reservoirs including depleted oil reservoirs, provides large-scale energy storage capacity and there are previous understandings of the geological structure, so they are considered one of the most certain, harmless, and economic ways of stable energy supply. Hence, a compressed air energy storage process scenario in a synthetic depleted oil reservoir has been simulated with CMG in order to investigate the feasibility and deliverability of compressed air storage and study the oxidation reaction with rock and fluid in porous media. In this scenario, at first, air was injected as cushion gas at the rate of 600 SCF/D in 1 year and 3 months, and then every year air was injected as working gas at the rate of 300 SCF/D for 5 months and produced at the same rate for 5 months and then well was shut for 2 months till the next cycle. The results of the simulation show oxygen reacts with residual oil and rock consisting minerals such as pyrite. Some of these reactions occurring in porous media lead to oxygen reduction existing in reservoir. Moreover rock mineral dissolution results to 0.05% increase in reservoir porosity. In conclusion of this study, it seems reservoir porous media provide a wide excellent medium for storing the energy.

Keywords: *Simulation, Compressed air underground storage, Oxidation reactions, Depleted oil resrvoir*

بررسی تأثیر ترک‌های طبیعی برروی میدان‌های تنش و جابه‌جایی مخازن هیدروکربوری نامتعارف تحت عملیات شکاف هیدرولیکی با استفاده از روش‌های المان محدود توسعه‌یافته و تابع سطوح تراز

سید مهدی آقائی، داود خوزان*

گروه مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول:khoozan@modares.ac.ir

چکیده:

یکی از پرکاربردترین روش‌های انگیزش چاه در مخازن هیدروکربوری نامتعارف، روش شکاف هیدرولیکی است. در این مقاله با استفاده از روش المان محدود توسعه‌یافته و تابع سطوح تراز به بررسی میدان‌های جابجایی و تنش در مخازن ترک‌دار با ترک‌های طبیعی موجود در آن در عملیات شکاف هیدرولیکی پرداخته می‌شود. جهت نیل به این امر، ابتدا روش المان محدود توسعه یافته پیاده‌سازی شده و مرز شکاف هیدرولیکی با استفاده از تابع سطوح تراز مدل‌سازی شده است. سپس در یک نمونه مشخص تحت نیروهای خارجی معادل عملیات شکاف هیدرولیکی، به بررسی پارامترهای تنش، کرنش و جابجای محیط مدنظر با استفاده از پخش تصادفی ترک‌های درون مدل در حضور شکاف هیدرولیکی در این مدل پرداخته می‌شود. تمام کدهای تحلیل عددی در این تحقیق در متلب ۲۰۱۸b نوشته شده است. طبق نتایج به دست آمده، چگالی و تجمع ریزترک‌ها در یک ناحیه میتواند الگوی میدان‌های جابجایی و تنش شکاف را تغییر دهد. همچنین نتایج نشان می‌دهد هرچقدر تجمع ریزترک‌ها در یک ناحیه بیشتر باشد، میدان تنش به وجود آمده تمایل دارد شکاف هیدرولیکی به سمت همان ناحیه گسترش پیدا کند. با توجه به اینکه بیشترین تمرکز تنش در محدوده نوک شکاف قرار دارد، در حالتی که گروهی از ریزترک‌ها در محدوده‌ای نزدیک نوک شکاف قرار داشته باشند، تمرکز تنش بصورت موضعی از نوک شکاف به سمت ناحیه تجمع ریزترک‌ها پخش می‌شود و این امر سبب کاهش تمرکز تنش در نوک شکاف خواهد شد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد چگالی تجمع ریزترک‌ها با پخش میدان تنش رابطه مستقیم دارد به‌گونه‌ای که هرچقدر چگالی به تمرکز تنش یعنی نوک شکاف نزدیک‌تر باشد، میزان گسترش میدان در محدود چگالی بیشتر خواهد بود.

واژه‌های کلیدی: شکاف هیدرولیکی، مخازن شکافدار، المان محدود توسعه‌یافته، میدان‌های جابجایی و تنش، تابع سطوح تراز

۱. مقدمه

شکست هیدرولیکی یک فناوری مهم تحریک چاه است که نقش بسیار زیادی در تولید هیدروکربن‌های غیر متعارف دارد. وجود ترک های موجود در مخزن یک عامل زمین‌شناسی مهم است که هندسه شکاف هیدرولیکی را کنترل می کند [۱]. رشد شکاف هیدرولیکی تمایل دارد مسیری که کمترین مقاومت را که باعث آزاد شدن حداکثر انرژی پتانسیل می‌شود، را انتخاب کرده و زمانی که شکاف هیدرولیکی یک ترک موجود را قطع می‌کند، سیال تزریق شده در امتداد شکاف با جریان یافتن در ترک قطع شده و ادامه مسیر را برای شکاف اولیه آسان‌تر می‌کند. شرایط ژئومکانیکی برای پیروی از یک ترک از قبل موجود به استحکام و نفوذپذیری آن ترک و وضعیت تنش بستگی دارد [۲].

از زمانی که روش اجزای محدود (FEM) توسط چان و همکارانش به عنوان یک روش عددی برای مسائل مکانیک شکست اجرا شد، از آن به بعد این روش به یکی از پرکاربردترین روشهای حل در تحلیل مسائل مکانیک شکست تبدیل شد[۳]. چندین روش پیشرفته مانند تکینگی یا المان‌های رابط برای بهبود مدل‌سازی (LEFM) در (FEM) پیشنهاد شده‌اند. در (FEM)، المان‌های منفرد توسط یک نقشه‌برداری توپولوژیکی به یکدیگر متصل می‌شوند و از چند جمله‌ای‌های محلی برای زمینه درون المان استفاده می‌شود[۴]. روش به دست آمده تابعی از کیفیت مش است و مش باید با هندسه مطابقت داشته باشد. (GFEM) و (XFEM) ابزارهای همه کاره برای تجزیه و تحلیل مسائل ناپیوستگی هستند به‌طوری‌که از آن‌ها در مسائل مختلف ناپیوستگی، تکینگی‌ها و تغییر شکل های موضعی با هندسه‌های پیچیده استفاده شده است. ازآنجایی‌که (GFEM) و (XFEM) از تکنیک سنتی (FEM) سرچشمه می‌گیرند[۵]، بسیاری از پیشینه نظری و پیشرفت‌های عددی در (FEM) ممکن است به راحتی بسط و اعمال شوند. علاوه بر این، (GFEM) و (XFEM) می‌توانند راه‌حل دقیقی برای مشکلات مختلف مرتبط با ناپیوستگی در حوزه‌های پیچیده که عملاً قادر به حل با استفاده از روش (FEM) معمولی نیست، ارائه دهند. به دلیل مزایای محاسباتی، روش (XFEM) راه حل قابل توجهی را در مدل‌سازی میدان‌های جابجایی، تنش و کرنش ناپیوسته در سراسر سطح شکست و نزدیک نوک شکست بدون نیاز به لایه‌بندی مجدد به خود جلب کرده است. همچنین این روش قادر به ارائه راه حل‌های دقیق از توابع تقریب با توجه به ناپیوستگی‌های داخلی مختلف در الماهای پیوسته است [۶]. کاربرد (XFEM) برای مکانیک شکست که در ناحیه تکنیکی دچار کرنش بزرگی می‌شود، توسط لگرین و همکاران نشان داده شد[۷] .آن‌ها یک رویکردی برای اعمال شرایط مرزی دیریکله در (XFEM) از طریق ساخت فضای ضرب لاگرانژ اصلاح‌شده روی مرز با حفظ نرخ بهینه همگرایی، نشان دادند.

۲. معادلات حاکم

به‌منظور استخراج فرمول المان محدود توسعه یافته برای یک جسم پیوسته دو بعدی معادله تعادل ایستا جسم صلب را می‌توان به صورت معادله (۱) بیان کرد.

$$\nabla \cdot \sigma + b = 0 \qquad (۱)$$

که ∇ عملگر گرادیان، σ تانسور تنش کوشی است که می‌تواند با یک رابطه مناسب به تانسور کرنش ε مرتبط شود، و b بردار نیروی خارجی وارد به بدنه است. رفتار ماده الاستیک خطی در نظر گرفته می‌شود، بنابراین رابطه سازنده آن را می‌توان به صورت $\sigma = D\varepsilon$ تعریف کرد، که D نشان‌دهنده ماتریس سازنده است. به‌منظور پیاده‌سازی شکل ضعیف معادله تعادل روش گسسته سازی المان محدود گلرکین[1] با ادغام حاصل‌ضرب معادله تعادل در تابع آزمون قابل قبول در دامنه استفاده می‌شود. تابع آزمون $u(x.t)$ برای برآورده کردن همه شرایط مرزی ضروری و دارای تقریب مناسب برای تعریف مشتقات معادلات موردنیاز است.

[1] FE Galerkin

علاوه بر این، تابع آزمون $\delta u(x.t)$ در همان فضای تقریبی تعریف می‌شود تا ویژگی‌های تابع آزمون را داشته باشد. شکل ضعیف معادله تعادل را می‌توان با ضرب آن در توابع آزمون $\delta u(x.t)$ و انتگرال در دامنه Ω به دست آورد.

$$\int_{\Omega} \delta u(x.t)(\nabla \cdot \sigma + b) d\Omega = 0 \qquad (۲)$$

با استفاده از روش گسسته سازی المان محدود توسعه یافته و همچنین تعریف تابع آزمون $\delta u(x.t)$ طبق معادله (۲)، به معادله (۳) تبدیل می‌شود.

$$\int_{\Omega} \bar{B}^T \sigma d\Omega = \int_{\Gamma_t} \bar{N}^T \bar{t}\, d\Gamma + \int_{\Omega} \bar{N}^T b d\Omega \qquad (۳)$$

که $\bar{B}^T = [B^{std}.B^{Hev}.B^{tip}]$ و $\bar{N}^T = [N^{std}.N^{Hev}.N^{tip}]$ هستند. معادله گسسته شده (۳) را می‌توان به صورت $\mathrm{K}\,\bar{\mathrm{U}} - \mathrm{F} = 0$ به دست آورد که $U^T = [\bar{u}^T.\bar{d}^T.\bar{b}^T]$ بردار مجهولات در نقاط گره، K ماتریس سختی کل و F بردار نیروی خارجی است. در نهایت شکل ماتریسی کل معادله گسسته شده به فرم معادلات زیر خواهد بود.

$$\left[\int_{\Omega} (B^{\alpha})^T D B^{\beta}\, d\Omega\right] \begin{bmatrix} \bar{u} \\ \bar{d} \\ \bar{b} \end{bmatrix} = \left[\int_{\Gamma_t} (N^{\alpha})^T \bar{\mathrm{t}}\, d\Gamma + \int_{\Omega} (N^{\beta})^T b d\Omega\right] \quad , \quad \alpha.\beta = std.Hev.tip \qquad (۴)$$

۳. تابع سطوح تراز

روش سطوح تراز یک تکنیک عددی برای شناسایی مرزهای متحرک که برای توصیف مرزهای ناپیوستگی در دامنه استفاده می‌شود. در این روش، مرزها مقدار تابع سطح تراز صفر و با حل قوانین بقای هذلولی در ادامه مرز متحرک، نشان داده می‌شود. این یک ویژگی خاص جذابی است، زیرا هیچ پردازش هندسی صریحی از مرزها لازم نیست..متداول ترین تابع سطوح تراز، تابع علامت فاصله است که برای نمایش موقعیت مرزها به صورت معادله (۵) تعریف می‌شود.

$$\varphi(x) = \|x - x^*\| \mathrm{sign}(n_{\Gamma_d} \cdot (x - x^*)) \qquad (۵)$$

نوک شکست با مجموعه سطح تراز مماسی $\psi_i(x)$ که توسط رابطه (۶) به دست می‌آید، تعریف می‌شوند:

$$\psi_i(x) = (x - x_i) \cdot \hat{t}_i \qquad (۶)$$

که در آن x^* نزدیک‌ترین نقطه روی مرز ناپیوستگی Γ_d تا هر نقطه x روی دامنه است. و n_{Γ_d} بردار نرمال مرز در نقطه x^* است. در این تعریف، $\| \quad \|$ نشان‌دهنده نرمال اقلیدسی است، جایی که $\|x - x^*\|$ فاصله نقطه x تا ناپیوستگی Γ_d را مشخص می‌کند.

۱،۳. ترک‌های طبیعی

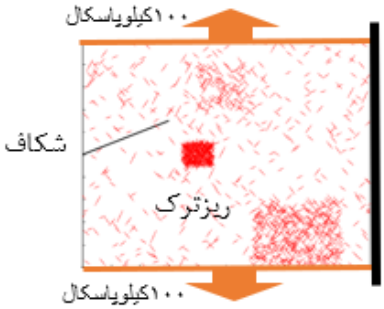
ترک نشانه ای از شکست مواد است که در نهایت می‌تواند منجر به شکست کامل شود. به طور کلی پذیرفته شده است که مواد شکننده اغلب حاوی تعداد زیادی ترک بسیار کوچک هستند که یکی از اثرات آن کاهش مدول الاستیک است. چندین نظریه برای ارتباط مدول الاستیک مواد ریزترک شده با چگالی تعداد و شعاع ترک ها ارائه شده است. بر همین اساس محققین روابط مختلی را برای توصیف رابطه چگالی تعداد ترک و شعاع آن برروی مدول یانگ و ضریب پوآسن ارائه کردند. با استفاده از چگالی ترک‌ها می‌توان پخش مدول یانگ را در هر حجم واحد و همچنین ضریب پوآسن را طبق روابط (۷) به دست آورد[۸].

$$\frac{E}{E_0}=\left[1+\frac{16(1-{v_0}^2)(1-3v_0/10)}{9(1-v_0/2)}\rho\right]^{-1} \quad , \quad \frac{v}{v_0}=\frac{E}{E_0}\left[1+\frac{16(1-{v_0}^2)}{45(1-v_0/2)}\rho\right] \qquad (۷)$$

که E_0 مدول یانگ و v_0 ضریب پوآسن حالت اولیه جسم هستند. با توجه به اینکه موقعیت ترک‌ها در مخازن مشخص نبوده و به‌صورت تصادفی در کل دامنه محیط پراکنده هستند، در این مقاله موقعیت ترک‌ها در مدل‌های مورد بررسی به‌صورت تصادفی با طولی یکسان تحت زوایای مختلف پخش‌شده‌اند.

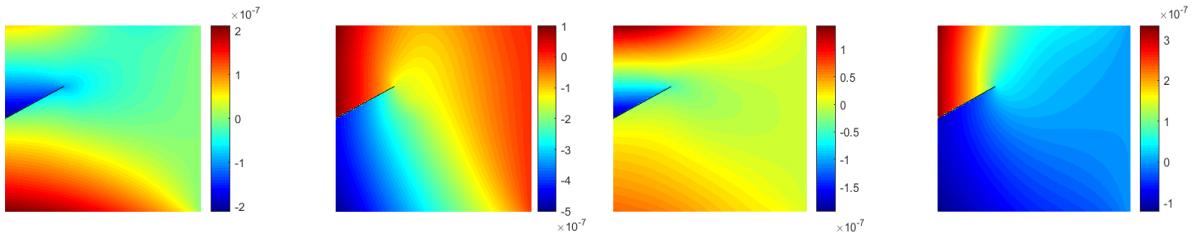
۲.۳. تاثیر ترک در میدان‌های تنش و جابجای حاصل از شکاف

در این بخش با استفاده از مدل دارای شکاف به همراه ترک‌های طبیعی موجود در مدل به بررسی اثر تجمع ترک برروی میدان‌های تنش و جابجای پرداخته می‌شود. در مرحله اول، شکاف با زاویه ۳۰ درجه نسبت به سطح افق در مدلی با ضریب پوآسن ۰,۳ و مدول یانگ ۲۰۰۰۰۰۰ با طول شکاف ۲,۱۲ متر، بدون وجود ترک در مدل قرار دارد. در مرحله بعد طبق شکل (۱) مدل دارای ترک طبیعی که به‌صورت تصادفی در مدل پراکنده شده‌اند، با همان شرایط قبلی مورد بررسی قرار گرفته است. در این مدل با توجه به اینکه شکاف حاصل از یک شکاف هیدرولیکی است، شرایط مرزی نشان دهنده برایند نیروی خارجی در مقابل فشار بالای سازند که در شکل (۱) نشان داده شده است. نیروی برآیند حاصل از فشار بالای و شکاف برابر ۱۰۰۰ کیلوپاسکال در دو جهت بالا و پایین که به دو وجه مدل وارد میشود، است.



شکل ۷:شمای مدل ارائه شده به همراه شرایط مرزی

شکل (۲) نتایج میدان جابجای را برای دو حالت گفته شده، نشان میدهد. طبق شکل (۲) جابجای در راستای عمودی برای حالتی که ترک در مدل وجود دارد، بیشتر خواهد بود. در این صورت تغییرات شکل مدل در این حالت در راستای عمود بدلیل آسیبی که از وجود ریزترک‌ها در مدل بوجود می‌آید بیشتر و در راستای افق کمتر خواهد بود.

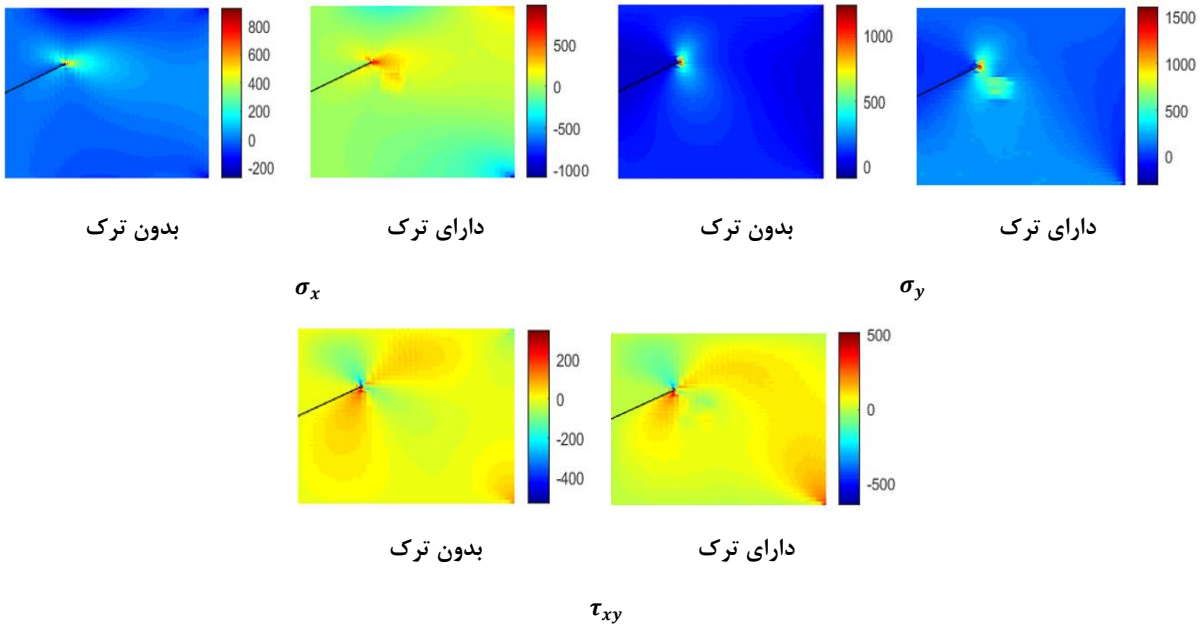


u_x u_y u_x u_y

دارای ترک بدون ترک

شکل ۸: میدان‌های جابجای در دو حالت دارای ترک و بدون ترک

مهم‌ترین تاثیر ترک‌ها به عنوان یک آسیب سازندی در میدانهای تنش مورد توجه قرار می‌گیرد. برای مدل تحت الاستیسیته خطی بیشتر تمرکز میدان تنش در ناحیه‌ای نوک شکاف قرار دارد. طبق نتایج به دست آمده از میدانهای تنش با وجود ترک در مدل دارای شکاف، میدان تنش در محدوده‌ای که دارای چگالی بیشتری از تجمع ترک است گسترش پیدا میکند. طبق شکل (۳) که مقایسه میدان‌های تنش را برای دو حالت مدل بدون ترک و دارای ترک نشان میدهد، میدان تنش به سمت تجمع بیشتری از ترک‌ها گسترش پیداکرده است. در این صورت تمرکز تنش در نوک شکاف کاهش یافته ولی همچنان بدلیل آنکه طول ترک‌ها خیلی کمتر از طول شکاف هستند، بیشترین تمرکز تنش در همان نوک شکاف باقی میماند. این امر نشان دهنده آن است که در صورت گسترش شکاف شروع گسترش از نوک شکاف خواهد بود.



شکل ۹:مقایسه میدان های تنش برای دوحالت بدون ترک و دارای ترک

۴. نتیجه‌گیری

با توجه به هدف اصلی این مقاله که بررسی میدان‌های جابجایی و تنش حاصل از شکاف هیدرولیکی در مخازن دارای ترک‌های طبیعی است. میتوان نتایج حاصل از حل عددی به روش المان محدود توسعه یافته را به موارد زیر دسته‌بندی کرد:

- ازآنجای که ترک‌های موجود در مخزن، یک نوع آسیب در سنگ محسوب می‌شوند، چگالی و تجمع ترک‌ها در یک ناحیه می‌تواند الگوی میدان‌های تنش و جابجایی را تغییر دهد.
- هرچقدر تجمع ترک‌ها در یک ناحیه بیشتر باشد، به‌طوری‌که چگالی آن ناحیه بیشتر از نواحی دیگر باشد. چگالی زیاد از ترک‌ها میتواند برروی میدان‌های جابجای و تنش تاثیر بسزای را بگذارد.
- بیشترین تمرکز تنش در محدوده نوک شکاف قرار دارد، در حالتی که گروهی از ترک‌ها در محدوده‌ای نزدیک نوک شکاف قرار داشته باشند، تمرکز تنش بصورت موضعی از نوک شکاف به سمت ناحیه تجمع ترک‌ها پخش می‌شود و این امر سبب کاهش تمرکز تنش در نوک شکاف خواهد شد.

مراجع

[1]. Khoei, Amir R. Extended finite element method: theory and applications.2015.

[2]. Amiri, F., Anitescu, C., Arroyo, M., Bordas, S., Rabczuk, T., (2013). Xlme interpolants, a seamless bridge between xfem and enriched meshless methods, Comput. Mech. 1–13.

[3]. Arash, D. T. (2009). Analysis of hydraulic fracture propagation in fractured reservoirs: an improved model for the interaction between induced and natural fractures. University of Texas at Austin.

[4]. Asadpoure, A., and Mohammadi, S. (2007). Developing new enrichment functions for crack simulation in orthotropic media by the extended finite element method. International Journal for Numerical Methods in Engineering,69(10):2150-2172.

[5]. Long Chenga, Zhifeng Luoa, Yang Yua, Liqiang Zhaoa,2019 Changlin Zhou; Study on the interaction mechanism between hydraulic fracture and natural karst cave with the extended finite element method.

[6]. H. Mahdiyar*, A. Salari, J. Qajar, A. Kalantariasl. New correlations for etched fracture width and half-length of acid-fractured wells;2019

[7]. HanYi Wang.2020 Hydraulic fracture propagation in naturally fractured reservoirs: Complex fracture or fracture networks.

[8]. Yujie Wang, Zhennan Zhang.2020; Fully hydromechanical coupled hydraulic fracture simulation considering state transition of natural fracture.

Investigating the Effect of Natural Fractures on the Stress and Displacement Fields of Unconventional Hydrocarbon Reservoirs Under Hydraulic Fracturing Operation Using the Extended Finite Element Method and the Level Set Function

Sayed Mahdi Aghaei, Davood Khoozan*

Petroleum Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: khoozan@modares.ac.ir

ABSTRACT:

One of the most widely used well stimulation methods in unconventional hydrocarbon reservoirs is the hydraulic fracturing method. In this article, using the developed finite element method and the function of level surfaces, the displacement and stress fields in cracked reservoirs with natural cracks in hydraulic fracturing are investigated. In order to achieve this, the developed finite element method has been implemented and the hydraulic fracture boundary has been modeled using the function of level surfaces. Then, in a specific sample under external forces equivalent to hydraulic fracturing operation, the stress, strain and displacement parameters of the considered environment are investigated using the random distribution of cracks inside the model in the presence of hydraulic fracturing in this model. All numerical analysis codes in this research were written in MATLAB b2018. According to the obtained results, the density and accumulation of cracks in an area can change the pattern of displacement fields and crack stress. Also, the results show that the more the accumulation of cracks in an area, the more the stress field created tends to spread the hydraulic crack towards the same area. Considering that the greatest concentration of stress is in the region of the fracture tip, in the case that a group of cracks are located in a region near the fracture tip, the stress concentration spreads locally from the fracture tip to the area of accumulation of microcracks and This will reduce the stress concentration at the tip of the fracture. The obtained results show that the density of cracks accumulation has a direct relationship with the spread of the stress field in such a way that the closer the density is to the stress concentration i.e. the tip of the fracture, the higher the field expansion will be in the density limit.

Keywords: *Hydraulic Fracturing, Fractured Reservoirs, Extended Finite Element Method, Displacement and Stress fields, Level Set Function*

مروری بر کاربرد دینامیک سیالات محاسباتی در مطالعه انتقال کنده‌ها در چاه‌های افقی

علیرضا بهین راد[۱]، سید شهاب طباطبایی مرادی[۲*]، اردلان شفیعی غازانی[۳]

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی نفت و گاز، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران
۲. استادیار، دانشکده مهندسی نفت و گاز، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران
۳. استادیار، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی سهند ، تبریز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: stabatabaee@sut.ac.ir

چکیده:

یکی از وظایف مهم سیال حفاری، تمیز سازی چاه از کنده‌هاست. در طی فرآیند تمیز سازی، ابتدا کنده‌ها از زیر مته خارج شده و سپس در فضای حلقوی به سطح منتقل می‌گردد. انتقال کنده‌ها در فضای حلقوی تابع پارامترهای مختلفی از جمله سرعت سیال حفاری، چگالی و ویژگی‌های رئولوژیکی سیال حفاری، اندازه و جنس کنده‌ها، پارامترهای عملیاتی نظیر نرخ نفوذ، هندسه چاه و ... می‌باشد. در چاه‌های افقی به دلیل تاثیر نیروی گرانش، فرآیند انتقال کنده‌ها با چالش‌های جدی از جمله تشکیل بستر کنده‌ها در قسمت پایین چاه روبه‌رو است. به‌منظور مطالعه این چالش‌ها از روش‌های مختلف آزمایشگاهی، تحلیلی و عددی می‌توان استفاده کرد. هر چند به دلیل کثرت پارامترهای تاثیرگذار، استفاده از روش‌های عددی می‌تواند تخمین بهتری از فرآیند انتقال کنده را داشته باشد. در این مطالعه، برخی پژوهش‌های انجام شده در رابطه بامطالعه عددی فرآیند انتقال کنده در حفره‌های افقی بررسی و تاثیر عوامل اصلی تبیین خواهد شد.

واژه‌های کلیدی: انتقال کنده‌ها، دینامیک سیالات محاسباتی، حفره‌های افقی، سیال حفاری

۱. مقدمه

در طی سالیان اخیر استفاده از چاه‌های افقی به‌منظور توسعه میادین نفت و گاز افزایش داشته است. یکی از مشکلات این چاه‌ها، انتقال نامناسب کنده‌ها است که بر رفتار سیال تأثیرگذار است. در طول حفاری چاه‌های افقی، کنده‌های حفاری به دلیل مؤلفه شعاعی جاذبه، به سمت پایین‌دیواره چاه ته‌نشین شده و بستری از کنده‌ها در قسمت پایین چاه تشکیل می‌گردد که مشکلات بعدی نظیر گیر لوله، سایش مته، گشتاور و کشش بالا، نرخ حفاری پایین و افزایش افت فشار را در پی دارد [۱، ۲].

در واقع یکی از مشکلات رایج در حفاری حفره‌های افقی، عدم تمیز سازی مناسب چاه است. از سوی دیگر به دلیل تأثیر نیروی گرانشی و در صورت عدم انتقال به‌موقع کنده‌ها، بستری ثابت از کنده‌ها در قسمت پایین چاه تشکیل می‌شود که انسداد جزئی فضای حلقوی را در پی دارد. نهایتاً در اثر این مشکلات هزینه و زمان عملیات حفاری افزایش می‌یابد [۳, ۴].

یکی از روش‌های ارزیابی انتقال کنده‌ها در فضای حلقوی حفره‌های افقی، استفاده از روش دینامیک سیالات محاسباتی است. دینامیک سیالات محاسباتی روشی قدرتمند برای مدل‌سازی جریان سیال، انتقال حرارت و فرایندهای مرتبط برای طیف وسیعی از مسائل مهم علمی و مهندسی است [۵].

در این مطالعه، ابتدا مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه استفاده از روش دینامیک سیالات محاسباتی در ارزیابی انتقال کنده‌ها صورت خواهد گرفت. سپس تأثیر عوامل مختلف در حفره‌های افقی بر مبنای نتایج مطالعات پیشین تبیین خواهد شد.

۲. روابط بنیادی دینامیک سیالات محاسباتی

معادله‌های پایداری حرکت سیال در شکل دیفرانسیلی آن، معادلات ناویر - استوکس نامیده می‌شود. این معادلات شامل معادلات بقای انرژی، بقای ممنتوم و بقای جرم هستند [۶].

حمل کنده‌ها توسط سیال را می‌توان به‌صورت حمل مخلوطی از گونه‌های شیمیایی در نظر گرفت. معادله بقای جرم برای یک‌گونه شیمیایی i ممکن است بر حسب کسر جرمی آن یعنی Yi نوشته شود که در آن Yi به‌عنوان جرم گونه i در هر جرم مخلوط تعریف می‌شود. با فرض قانون فیک، معادله بقای جرم به‌صورت زیر خواهد بود [۷]:

$$\frac{\partial \rho Y_i}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho V Y_i)=\nabla\cdot(\Gamma_i \nabla Y_i)+R_i \qquad (۱)$$

Γ_i ضریب انتشار Yi در مخلوط و Ri سرعت تشکیل Yi از طریق واکنش شیمیایی است.

معادله ممنتوم سیال نیوتنی در جهت x به‌صورت زیر خواهد بود [۷]:

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho V u)=\nabla\cdot(\mu \nabla u)-\frac{\partial p}{\partial x}+S_u \qquad (۲)$$

Su شامل آن قسمت از تانسور تنش است که مستقیماً در عبارت انتشار ظاهر نمی‌شود و $\frac{\partial p}{\partial x}$ گرادیان فشار، μ ویسکوزیته سیال، v سرعت سیال و t زمان است.

معادله بقای انرژی با فرض سرعت‌پایین جریان و اتلاف ویسکوز ناچیز بر حسب آنتالپی ویژه (h) به‌صورت زیر خواهد بود [۷]:

$$\frac{(\partial \rho h)}{\partial t}+\nabla\cdot(\rho V h)=\nabla\cdot(k\nabla T)+S_h \qquad (۳)$$

در معادله بالا h آنتالپی ویژه، k رسانایی گرمایی، T دما و S جمله منبع هستند.

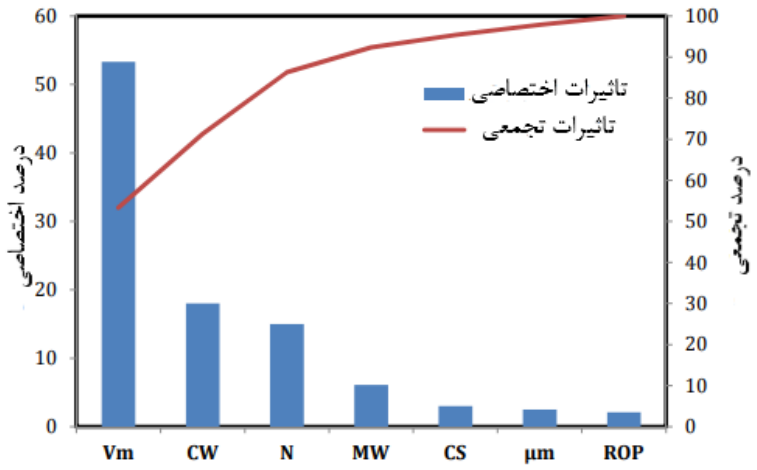
معمولاً حل مسائل دینامیک سیالات محاسباتی شامل سه مرحله است. ابتدا مرحله پیش‌پردازش وجود دارد که در این مرحله مرزهای هندسی مسئله مشخص شده و همراه با معادلات اصلی، معادلات خاص برای مسئله انتخاب می‌شوند تا فیزیک جریان را به‌درستی مدل‌سازی کنند. در مرحله دوم مسئله به‌صورت عددی حل می‌شود. آخرین مرحله، پس پردازش است. در این مرحله، نتایج دینامیک سیالات محاسباتی معمولاً با نتایج قبلی تجربی، تحلیلی یا نظری شناخته شده مقایسه می‌شود، این مقایسه معمولاً اعتبارسنجی نامیده می‌شود [۸].

۳. بررسی پارامترهای مؤثر بر انتقال کنده‌ها در مطالعات گذشته

همان گونه که ذکر گردید انتقال کنده‌ها در فضای حلقوی به عوامل مختلفی وابسته است که در ادامه به آن‌ها خواهیم پرداخت.

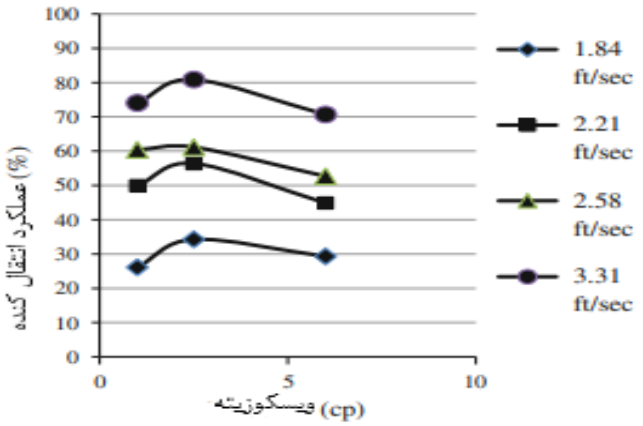
- **زبری سطوح:** افزایش زبری منجر به افزایش ارتفاع بستر کنده‌ها می‌شود. این امر کاهش سرعت حرکت کنده‌ها را در پی دارد که خود منجر به عدم تمیز سازی مناسب چاه می‌گردد [۹].

- **سرعت جریان سیال:** افزایش سرعت جریان و تغییر رژیم از حالت آرام به متلاطم، نیروی تکانه بیشتری جهت حرکت بهتر کنده‌ها فراهم می‌کند [۱۰]. بر اساس پژوهش‌های گذشته و با بررسی تأثیر عوامل مختلف نظیر سرعت حفاری، گرانروی، وزن سیال حفاری، سرعت سیال حفاری و ... بر فرایند انتقال کنده‌ها، سرعت سیال حفاری به‌عنوان یکی از مؤثرترین پارامترها در بهبود بازده انتقال کنده بیان شده است (شکل ۱) [۱۱].



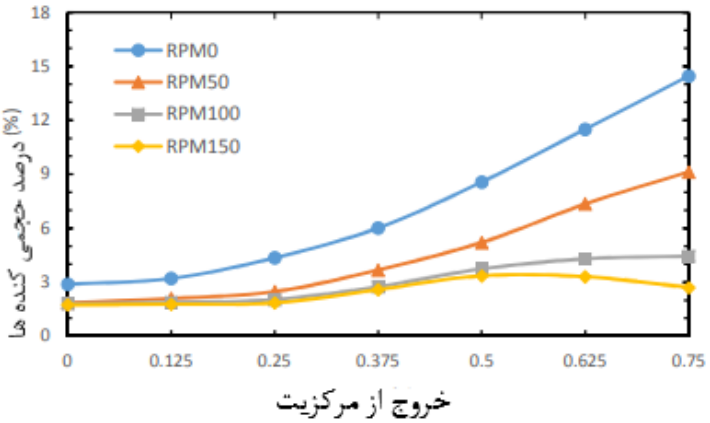
شکل ۱- تأثیر پارامترهای مختلف بر بازده انتقال کنده [۱۱]

- **خواص رئولوژی سیال حفاری:** در بررسی انتقال کنده، تعیین خواص رئولوژی سیال حفاری مانند ویسکوزیته با انتخاب مدل رئولوژی مناسب مقدور می‌شود. افزایش ویسکوزیته سیال می‌تواند ارتفاع بستر کنده‌های ته‌نشین شده را کاهش دهد [۱۲]. همچنین با افزایش ویسکوزیته و چگالی سیال تا حد چگالی بحرانی فرآیند انتقال کنده‌ها تقویت می‌شود [۱۳]. این نکته را باید در نظر گرفت که افزایش ویسکوزیته سیال باعث بهبود فرآیند انتقال کنده‌ها می‌شود، اما افزایش بیش از حد می‌تواند تاثیر معکوس داشته باشد (شکل ۲) [۱۰].



شکل ۲- تأثیر ویسکوزیته و سرعت سیال حفاری بر انتقال کنده [۱۰]

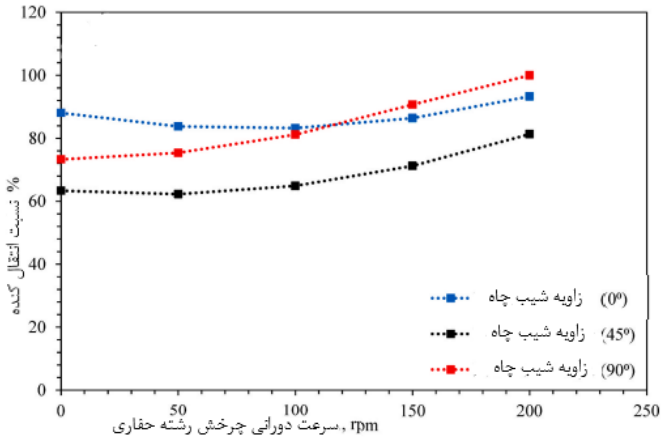
- **خروج از مرکزیت رشته حفاری:** محل بیشترین سرعت محوری تابع خروج از مرکزیت رشته حفاری است. بدین معنا که در حالتی که رشته حفاری خارج از مرکز چاه باشد، در وسط فضای حلقوی که بزرگ‌تر است، سرعت سیال بیشتر و انتقال کنده موثرتر است [۱۴]. با افزایش خروج از مرکزیت رشته حفاری، نیروی اصطکاک بین ذرات کنده‌ها بیشتر می‌شود که باعث کاهش سرعت حرکت آن‌ها می‌شود. در نتیجه احتمال تشکیل بستر کنده‌ها و انتقال غیر موثر آن‌ها در شرایطی که رشته حفاری در مرکز چاه قرار ندارد، افزایش می‌یابد (شکل ۳) [۱۵].



شکل ۳- روند تغییر درصد حجمی کنده‌ها با خروج از مرکزیت [۱۵]

- **زاویه شیب چاه:** در چاه‌های جهت دار، افزایش شیب چاه در قسمت‌های دارای انحنا احتمال تجمع و تشکیل بستر کنده‌ها را افزایش می‌دهد. این امر می‌تواند به دلیل اثر بایکوت باشد، که در آن، افزایش شیب چاه، افزایش سرعت ته‌نشینی کنده‌ها را در پی دارد [۱۶].

- **اندازه کنده‌های حفاری:** وقتی اندازه کنده‌ها بزرگ باشد، جرم آنها نیز افزایش می‌یابد و فاصله بین آن‌ها نیز زیاد می‌شود و ارتفاع بستر کنده‌ها افزایش می‌یابد که در نهایت تاثیر منفی بر فرآیند انتقال کنده‌ها دارد [۹].
- **چرخش رشته حفاری:** چرخش رشته حفاری با سرعت‌های متفاوت و در شرایط مختلف می‌تواند تسهیل کننده عملیات حفاری چاه‌های نفت و گاز باشد. نتایج پژوهش‌ها نشان داده‌اند که در سرعت‌های دورانی بالاتر رشته حفاری، به دلیل مشارکت سرعت‌های مماسی در نزدیکی دیواره حفره، شاهد افزایش نسبت انتقال کنده خواهیم بود. همچنین در چاه‌های افقی، چرخش رشته حفاری می‌تواند فرآیند تشکیل بستر کنده‌ها را با کندی مواجه نماید [۱۷].



شکل ۴- روند تغییر نسبت انتقال کنده با سرعت دورانی چرخش رشته حفاری [۱۷]

- **ارتعاشات جانبی رشته حفاری:** در طی عملیات حفاری و به دلایل مختلف از جمله برخورد مته با سازند، ارتعاشاتی در رشته حفاری وجود دارد. باوجوداینکه ارتعاشات جانبی در عملیات حفاری معمولاً خطرناک بوده و ممکن است باعث کاهش عمر مفید تجهیزات گردند، اما به نظر می‌رسد در حفره‌های افقی این ارتعاشات می‌تواند به معلق کردن کنده‌ها و جلوگیری از تشکیل بستر کنده‌ها کمک کرده و لذا نقش مثبتی در تمیز سازی کنده‌ها ایفا کند [۱۸].

۴. نتیجه‌گیری

مطالعه انتقال کنده در حفره‌های افقی و شناخت اثر پارامترهای آن، با توجه به اهمیت آن در تمیزسازی چاه و هزینه‌های حفاری بسیار کلیدی است. افزایش مقادیر پارامترهایی مثل سرعت سیال، چرخش رشته حفاری و ارتعاشات جانبی رشته حفاری نقش مثبت و افزایش مقادیر پارامترهایی مثل خروج از مرکز، زاویه شیب چاه و اندازه کنده‌ها نقش منفی در این فرآیند دارد.

مراجع

[1]. Pang, Boxue, et al. "Investigation of cuttings transport in directional and horizontal drilling wellbores injected with pulsed drilling fluid using CFD approach." Tunnelling and Underground Space Technology 90 (2019): 183-193.
[2]. Busahmin, B., et al., Review on hole cleaning for horizontal wells. ARPN J. Eng. Appl. Sci, 2017. 12(16): p. 4697-4708.

[3]. Bourgoyne, A.T., et al., Applied drilling engineering. Vol. 2. 1986: Society of Petroleum Engineers Richardson
[4]. Singh, R., et al., CFD analysis of turbulent flow of power-law fluid in a partially blocked eccentric annulus. Energies, 2021. 14(3): p. 731.
[5]. Osgouei, A.E. and G. Altun. A Review of Application of Computational Fluid Dynamics in Prediction of Oil and Gas Wells Problems. in 19th International Petroleum and Natural Gas
[6]. Hoffmann, K.A. and S.T. Chiang, Computational fluid dynamics volume I. Engineering education system, 2000
[7]. Murthy, J.Y .and S. Mathur, Numerical methods in heat, mass, and momentum transfer. School of Mechanical Engineering Purdue University, 2002.
[8]. Udoewa, V. and V. Kumar, Computational fluid dynamics. Applied Computational Fluid Dynamics, 2012.
[9]. Zhu, Xiaohua, et al. "Cuttings transport using pulsed drilling fluid in the horizontal section of the slim-hole: An experimental and numerical simulation study." Energies 12.20 (2019): 3939.
[10]. Piroozian, Ali, et al. "Impact of drilling fluid viscosity, velocity and hole inclination on cuttings transport in horizontal and highly deviated wells." Journal of Petroleum Exploration and Production Technology 2 (2012): 149-156.
[11]. Naderi, Meysam, and Ehsan Khamehchi. "Cutting transport efficiency prediction using probabilistic CFD and DOE techniques." Journal of Petroleum Science and Engineering 163 (2018): 58-66.
[12]. Rojas, S., et al., Flow of power-law fluid in a partially blocked eccentric annulus. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017. 157: p. 617-630.
[13]. Shen, Zhonghou, Haizhu Wang, and Gensheng Li. "Numerical simulation of the cutting-carrying ability of supercritical carbon dioxide drilling at horizontal section." Petroleum Exploration and Development 38.2 (2011): 233-236.
[14]. GhasemiKafrudi, E., and S. H. Hashemabadi. "Numerical study on cuttings transport in vertical wells with eccentric drillpipe." Journal of Petroleum Science and Engineering 140 (2016): 85-96.
[15]. Heydari, Omid, Eghbal Sahraei, and Pål Skalle. "Investigating the impact of drillpipe's rotation and eccentricity on cuttings transport phenomenon in various horizontal annuluses using computational fluid dynamics (CFD)." Journal of petroleum science and engineering 156 (2017): 801-813.
[16]. Epelle, E.I. and D.I. Gerogiorgis, A multiparametric CFD analysis of multiphase annular flows for oil and gas drilling applications. Computers & Chemical Engineering, 2017. 106: p. 645-661.
[17]. Awad, Abdelrahman M., et al. "A CFD-RSM study of cuttings transport in non-Newtonian drilling fluids: Impact of operational parameters." Journal of Petroleum Science and Engineering 208 (2022): 109613.
[18]. Heisig, G., and M. Neubert. "Lateral drillstring vibrations in extended-reach wells." IADC/SPE drilling conference. OnePetro, 2000.Rojas, S., et al., Flow of power-law fluid in a partially blocked eccentric annulus. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017. 157: p. 617-630.

A Review on the Application of Computational Fluid Dynamics in the Study of Cuttings Transport in Horizontal Wells

Alireza Behinrad[1], Seyyed Shahab Tabatabaee Moradi[2*] Ardalan Shafiei Ghazani[3]

1. Master's student, Faculty of Petroleum & Natural Gas Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
2. Assistant Professor, Faculty of Petroleum & Natural Gas Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
3. Assistant Professor, Faculty of Mechanical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Corresponding Author Email: stabatabaee@sut.ac.ir

ABSTRACT:

One of the important functions of the drilling fluid is hole cleaning. During the hole cleaning, the cuttings are first removed from under the bit and then transported to the surface in the annular space. The cutting transport in the annular space depends on various parameters such as drilling fluid velocity, density and rheological properties of drilling fluid, size and lithology of cuttings, operational parameters such as rate of penetration, well geometry, etc. In horizontal wells, due to the effect of gravity, the process of cutting transport faces serious challenges, including the formation of cutting bed at the bottom of the well. In order to study these challenges, different experimental, analytical and numerical methods can be used. However, due to the multiplicity of influential parameters, the use of numerical methods can have a better estimate of the cutting transport process. In this study, some studies conducted in relation to the numerical study of the cutting transport in horizontal wells will be reviewed to explain the effects of the main factors.

Keywords: *Cuttings transport, Computational fluid dynamics, Horizontal boreholes, Drilling fluid*

بررسی روش‌های ازدیاد برداشت از مخازن گاز میعانی

مهدی بهاری‌مقدم، سمانه جلیلی*، رویا نادری

دانشکده صنعت نفت اهواز، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : samaneh.jalili28@gmail.com

چکیده:

در این مقاله، مروری بر تحقیقات انجام شده آزمایشی و شبیه‌سازی بهبود یافته گاز و میعانات گازی (EGR) بر اساس مقالات منتشر شده و منابع ادبی، به‌منظور شناسایی روش‌هایی که به طور بالقوه می‌توانند در شرایط مخزن میعانات گازی اعمال شوند، انجام شد. روش های EGR بررسی شئه در این تحقیق شامل تزریق گاز خشک (متان)، حلال‌های هیدروکربنی (گاز غنی شده با اجزای C2-C4)، یا نیتروژن و دی‌اکسید کربن، اثر نفوذپذیری، تغییر تراوایی نسبی، تزریق متناوب آب/گاز و بررسی اثر فشار می‌باشد. متداول‌ترین و اثبات‌شده‌ترین روش تزریق گاز خشک است که می‌تواند در هر مرحله از توسعه میدان اعمال شود. نیتروژن چندین مزیت قابل توجه دارد، اما با توجه به این که فشار نقطه شبنم را افزایش می‌دهد، آن را تنها در مراحل اولیه، زمانی که فشار مخزن بالاتر یا نزدیک نقطه شبنم است، قابل استفاده می‌کند. دی‌اکسید کربن به طور فعال برای افزایش بازیافت نفت (EOR) یا برای ذخیره‌سازی زمین‌شناسی در مخازن گاز استفاده می‌شود. تغییر ترشوندگی (توسط مواد شیمیایی) در منطقه اطراف چاه باعث بهره وری بهتر مخازن گاز میعانی می‌شود. این روش به هیچ وجه به‌صرفه نیست.

واژه‌های کلیدی: EGR، گاز خشک، نفوذپذیری، تزریق، حلال هیدروکربنی، میعان، مخزن

۱. مقدمه

مخازن گازی را می‌توان به مخازن گاز خشک، مخازن گاز تر و مخازن گازی میعانی تقسیم‌بندی کرد. مخازن گاز میعانی از اواخر سال ۱۹۳۰ بیشتر مورد توجه قرار گرفتند. در مخازن گازی میعانی دمای مخزن بین دمای بحرانی و حداکثر دمای نمودار فازی قرار می‌گیرد. در این مخازن زمانی که فشار مخزن به زیر نقطه شبنم میرسد مخزن عملکرد معکوسی از خود نشان می‌دهد و با کاهش فشار ترکیبات سنگین مخزن به میعانات گازی تبدیل می‌شوند و به دلیل وجود نیروی مویینگی در فضای خالی سنگ مخزن به دام می‌افتند. به دلیل تولید و کاهش فشار به زیر نقطه شبنم میعانات تشکیل شده در اطراف چاه سه ناحیه را به وجود میاورند.شکل (۱-۱)

ناحیه اول(Region 1)

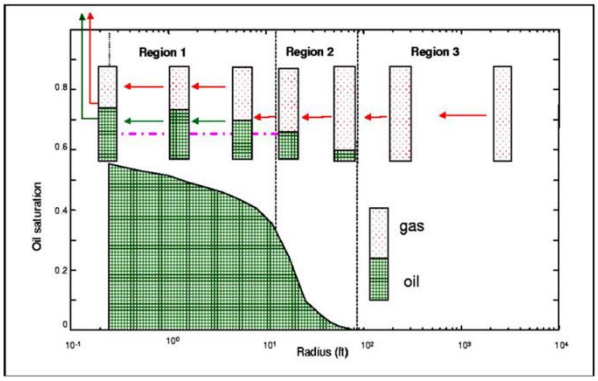
این ناحیه شامل اطراف چاه تولیدی می‌شود. در این ناحیه هردو فاز مایع و گاز وجود دارد و ازآنجایی‌که اشباع میعانات در این ناحیه بیشتر از اشباع بحرانی آن‌ها است هر دو فاز گاز و مایع قابلیت حرکت دارند. به دلیل اینکه خواص گاز این ناحیه با خواص سیال مخزن یکسان است مقدار GOR در طول این ناحیه ثابت است. با استفاده از تست CCE میتوان مقدار اشباع میعانات را در این ناحیه شبیه‌سازی کرد.

ناحیه دوم(Region2)

این ناحیه به ناحیه میانی نیز شناخته می‌شود.در این ناحیه فشار به زیر نقطه شبنم کاهش پیدا کرده است و اولین قطرات مایع تشکیل شده است ولی ازآنجایی‌که اشباع میعانات کمتر از اشباع بحرانی آن‌هاست میعانات قادر به حرکت نیستند و در فضاهای خالی سنگ به دام می‌افتند و همین امر باعث کاهش نفوذپذیری مخزن می‌شود.در ابتدای تولید اندازه این ناحیه بزرگ است و با افزایش تولید اندازه آن به مرور کاهش پیدا کرده و اندازه ناحیه اول افزایش پیدا میکند. اشباع میعانات را در این ناحیه با استفاده از تست CVD شبیه‌سازی می‌شود.

ناحیه سوم(Region3)

این ناحیه دورترین ناحیه از دیواره چاه می‌باشد. افت فشار ناشی از تولید هنوز به این ناحیه نرسیده است به همین دلیل فشار بالاتر از فشار نقطه شبنم قرار دارد. لذا هیچ گونه میعانات گازی در این ناحیه شکل نگرفته است و فقط فاز گاز جریان دارد. بنابراین، این ناحیه کاملا به صورت تک فاز گاز است.

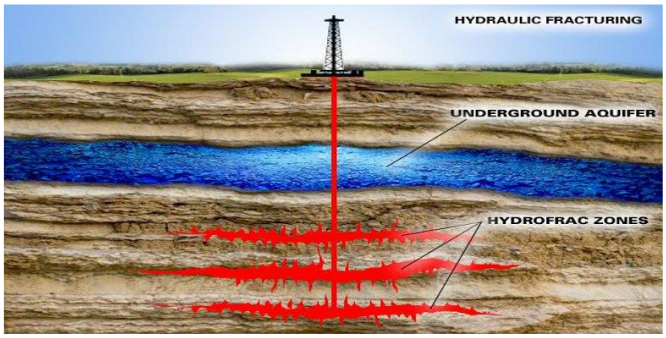


شکل ۱- تقسیم‌بندی نواحیه مخازن گازی میعان معکوس

۲. روش‌های حذف یا کاهش اثر نامطلوب تشکیل رسوبات میعانات گازی در مخازن گازی

۱.۲. ایجاد شکاف هیدرولیکی

این روش یکی از روش‌های معمول در کاهش اثر تجمع میعانات در مخازن گاز میعانی می‌باشد. در این روش، سطح تماس موثر با مخزن افزایش یافته و افت فشار ناشی از تولید، کمتر می‌گردد. بدین ترتیب در برخی میادین گاز میعانی، تولید تک فازی در فشار بالاتر از نقطه شبنم می‌تواند برای مدت بیشتری ادامه یابد.



شکل۲- شکاف هیدرولیکی

- عبدالرحیم عطایی و همکاران در سال ۲۰۱۱ تاثیر ایجاد شکاف هیدرولیکی را دریکی از مخازن گاز میعانی با تراوایی پایین بررسی کردند. نتایج کار آنان نشان می‌داد کنارگذر کردن بانک میعانات ایجاد شده نزدیک و بهبود تراوایی سنگ مخزن نقش کلیدی در بهبود بازدهی چاه دارد. وجود لایه‌های ماسه سنگی و شیلی در مخزن عوامل محدود کننده در کاربرد این روش می‌باشد. ضخامت ماسه بین ۱۰ تا ۱۱۰ فوت است و از رژیم فشار هیدرواستاتیکی در مناطق کم عمق پیروی می‌کند و در ماسه های عمیق‌تر ۲۰۰۰ psi تحت‌فشار قرار می‌گیرد. آن‌ها نشان دادند که تلاش هایی برای رسیدگی به چالش های موجود در چنین میدان میعانات گازی حاشیه‌ای دارد. شبیه‌سازی مخزن شامل یک مدل شکاف هیدرولیکی برای شبیه‌سازی عملکرد میعانات و عملکرد شکست به طور هم‌زمان توسعه داده شد. [۴]
- آل-هاشیم (Al-Hashim)و همکاران (۲۰۰۰) یک مطالعه شبیه‌سازی به منظور بررسی بهبود PI در چاه‌های میعانات گاز، در بالا و پایین نقطه شبنم، ناشی از شکاف هیدرولیکی را بررسی کردند. شبیه‌سازی ترکیبی برای بررسی اثر شکاف هیدرولیک بر عملکرد مخزن میعانات گازی غنی لایه لایه استفاده شده است. مخزن شامل پنج لایه با نفوذپذیری ۰,۰۸ md تا ۱۱۵ است که حدود ۶۸ درصد از ذخیره گاز در کمترین لایه نفوذپذیری قرار دارد. فرض بر این است که شکاف به تمام لایه ها نفوذ می‌کند. نتایج این بررسی نشان می‌دهد که شکاف هیدرولیکی در بهبود بهره‌وری (PI) چاه‌های میعانات گازی در بالا و پایین فشار نقطه شبنم تا حدود سه برابر در مقایسه با چاه‌های بدون شکست مؤثر است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش هدایت شکاف بدون بعد، عملکرد طولانی‌مدت مخزن میعانات گازی بهبود می‌یابد و بهبود برای شکاف‌های طولانی‌تر مشخص‌تر است. همچنین مشاهده می‌شود که به محض رسیدن به فشار نقطه شبنم، فشار حفره پایین جریان به شدت کاهش می‌یابد و به حداقل فشار در موارد شکافدار و بدون شکاف می‌رسد. بااین‌حال، افت در موارد شکافدار کمتر است. این افت شدید در فشار حفره پایین جریان منجر به کاهش بهره‌وری چاه‌های میعانات گازی می‌شود. در زمان‌های اولیه پس از رسیدن به فشار نقطه شبنم، بالاترین اشباع میعانات در امتداد سطوح شکاف در بالاترین لایه نفوذپذیری یافت می‌شود. بااین‌حال، در زمان‌های پایانی (پس از رسیدن به حالت شبه‌پایدار) کاهش می‌یابد و در سطح خاصی بالاتر از اشباع میعانات بحرانی تثبیت می‌شود. در نهایت، جریان متقاطع سازند برای بهبود بهره‌وری چاه‌های شکافدار و بدون شکاف یافت می‌شود. بااین‌حال، بهبود در موارد شکافدار بارزتر است. [۲]

۲.۲. حفاری افقی

چاه‌های افقی برای افزایش سطح تماس در مخزن به کار می‌روند. میعانات در اطراف این چاه‌ها نیز تشکیل می‌شوند ولی مدت زمان لازم برای رسیدن به این مرحله طولانی‌تر است. از جمله فواید اینگونه چاه‌ها می‌توان به نرخ بیشتر تلید گاز و میعانات با افت فشاری کمتر از چاه عمودی و در نتیجه جلوگیری از ایجاد پوسته میعانی اشاره کرد.

- لو و همکاران (۲۰۰۶) تاثیر حفاری چند شاخه‌ای را در بازیافت میعانات مخازن گاز میعانی بررسی کردند. نتایج کار آنان نشان می‌داد برای مخازن گاز میعانی با تراوایی معمولی و کم، حفاری چند شاخه‌ای بازدهی مناسبی ندارد. برای مخازن گاز میعانی با تراوایی معمولی و کم، حفاری چند شاخه‌ای آسیب ناشی از تشکیل بانک میعانات در اطراف چاه را کاهش داده و در نتیجه بهره‌دهی چاه را افزایش می‌دهد. همچنین هر چه حفاری چند شاخه‌ای زودتر انجام گیرد بهره‌دهی چاه بیشتر خواهد بود. بنابراین در مخازن با تراوایی معمولی و کم بهتر است حفاری چند شاخه‌ای و افقی در ابتدای توسعه مخزن انجام گیرد.[۲۷]

۳.۲. تزریق حلال شیمیایی

درباره تاثیر تزریق حلال‌های شیمیایی مختلف مانند متانول، پروپان، مواد فعال کننده کشش سطحی و حلال‌های فلورینیت برای روش صیانتی از مخازن گاز میعانی، مطالعات آزمایشگاهی زیادی صورت گرفته است. نتایج برخی بررسی‌های انجام گرفته به قرار ذیل است: الف) تزریق پروپان به روش دوره‌ای به طور موثری آسیب ناشی از انسداد میعانات را کاهش می‌دهد. ب) در طول دوره افزایش شدت جریان بعد از تزریق متانول، افزایش چشم‌گیری در نفوذپذیری نسبی گاز و میعانات مشاهده می‌شود. این افزایش تنها تا حجم معینی از تزریق حاصل می‌شود. بعد از مدت زمان یاد شده، بهبود نسبی قابل چشم‌پوشی است یا به صورت قابل توجهی کاهش می‌یابد.

۱،۳.۲. تزریق متانول

- دو و همکاران (۲۰۰۰) استفاده از متانول را برای مقابله با تجمع آب و میعانات نزدیک چاه بررسی کردند. آزمایشات آنان نشان می‌داد برای هر دو مغزه‌های با تراوایی کم و زیاد پس از تزریق متانول، تجمع میعانات به تعویق می‌افتد. پس از تزریق متانول بهبود قابل توجهی در تراوایی نسبی گاز و نفت خواهیم داشت. همچنین اثربخشی تزریق متانول در حضور اشباع آب بالا خیلی بیشتر خواهد بود. علاوه بر این تنها تا وقتی‌که تزریق حجم مشخصی متانول ادامه داشته باشد بهبود قابل توجه تراوایی نسبی را خواهیم داشت و پس از اتمام تزریق کاهش چشمگیری در تراوایی نسبی خواهیم داشت. همچنین در صورت تزریق مقدار کافی متانول چون متانول با آب و میعانات امتزاج‌پذیر می‌باشد و طی تماس‌های پیاپی، تجمع میعانات و آب را اطراف چاه از می‌برد. تزریق متانول تاثیر چشمگیری در بهبود بهره‌دهی چاه دارد اما متاسفانه اثر آن خیلی کوتاه می‌باشد (برای هر دو مغزه‌های با تراوایی کم و زیاد). [۹]
- راکیک و همکاران (۲۰۰۰)، واکر و همکاران (۲۰۰۰) و ال-انازی و همکاران (۲۰۰۳) بررسی استفاده از متانول برای بهبود آسیب ناشی از انسداد میعانی را مورد مطالعه قرار دادند. محققان افزایش دوره جریانی در دو نفوذپذیری بالا و پایین در مغزه بعد از تیمار با متانول را نشان دادند. آزمایشات آن‌ها نشان داد:
- بهبود قابل توجهی در نفوذپذیری نسبی نفت و گاز در طول دوره جریان پس از تزریق متانول مشاهده شده است. همچنین، تزریق متانول اثر بیشتری در حضور اشباع آب بالا از خود نشان داد بنابراین متانول آسیب ناشی از انسداد آب، علاوه بر بهبود آسیب ناشی از تجمع میعانات گازی را نیز کاهش می‌دهد.

بهبود ناشی از تزریق متانول تنها تا زمان تزریق حجم معین متانول می‌باشد، بعد از آن افزایش بهبود قابل اغماض است.

تزریق متانول، آب و میعانات را بوسیله تماس و جابه‌جایی امتزاجی در صورت تزریق کافی حذف می‌کند. تزریق متانول تاثیر موقتی بر بهبود بهره‌وری برای هر دو مغزه با نفوذپذیری بالا و پایین می‌گذارد. بااین‌حال، انتظار می‌رود با حذف آب تاثیر دراز مدتی بر شاخص تولیدی چاه‌ها بگذارد. [۳]

- ال-انازی و همکاران (۲۰۰۳) گزارشی مبتنی بر موفقیت‌آمیز بودن تزریق به وسیله متانول بر بهبود بهره‌وری مخازن گاز میعانی در میدان آلاباما ارائه دادند. تجزیه و تحلیل PVT انجام شده بر روی نمونه‌های گرفته شده از این میدان، رفتار میعانات گازی غنی را نشان داد. آن‌ها همچنین اثر تزریق متانول را بروی سنگ آهک تگزاس و مغزه ماسه سنگی برآ بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که متانول باعث جابه‌جایی میعانات و بهبود نفوذپذیری نسبی گاز می‌شود. [۳]

۲.۳.۲. تزریق پروپان

- جمال‌الدین و همکاران در سال ۲۰۰۱ برای مطالعه تاثیر پروپان و دی‌اکسید کربن روی رفتار فازی سیال مخازن گاز میعانی، آزمایش‌های فشار-حجم-دما انجام دادند. آن‌ها دریافتند که دی‌اکسید کربن نقطه شبنم مخلوط را افزایش داده اما تشکیل میعانات را کاهش می‌دهد. درحالی‌که پروپان نقطه شبنم و تشکیل میعانات را توامان کاهش می‌دهد. آن‌ها پیشنهاد دادند تزریق دوره‌ای پروپان به طور موثری آسیب‌های ناشی از تشکیل بانک میعانات را کاهش می‌دهد. [۱۶]

۳.۳.۲. مواد فعال‌کننده کشش سطحی

از سال ۲۰۰۰ گرین گارتن و همکاران با توجه به نتایج مطالعات آزمایشگاهی هندی و عصار که در سال ۱۹۸۸ تاثیر کشش سطحی بر عبور پذیری نسبی دو فاز نفت و گاز را بررسی کرده و همچنین مطالعات میدانی و شبیه‌سازی‌هایی که برای آنالیز چاه آزمایی مخازن گاز میعانی انجام داده بودند، فرضیه حضور ناحیه چهارم در نواحی کاملاً نزدیک به چاه را تقویت کرده و ثابت کردند که به دلیل تاثیر عدد مویینگی، مقدار تحریک‌پذیری فاز گاز افزایش می‌یابد. بدین ترتیب که در این ناحیه که خیلی نزدیک به چاه است، کاهش کشش سطحی و افزایش سرعت، باعث تولید بیشتر میعانات گازی موجود می‌شود؛ در نتیجه نفوذپذیری موثر گاز افزایش می‌یابد.

۴.۲. نفوذپذیری نسبی

مهم‌ترین پارامتر موثر بر کاهش بهره‌وری در چاه‌های میعانات گازی می‌باشد که نفوذپذیری نسبی گاز و یا میعانات است. تحقیقات بسیاری در اندازه‌گیری نفوذپذیری نسبی گاز-مایع وجود دارد. تنها تعداد کمی از اندازه‌گیری‌ها در شرایط مخزن انجام گرفته شده است.

- گراویر و همکاران (۱۹۸۶) نفوذپذیری نسبی گاز و میعانات گازی را در شرایط مخزن اندازه‌گیری و به این نتیجه رسیدند که کاهش نفوذپذیری نسبی گاز با افزایش اشباع میعانات بیشتر از کاهش نفوذپذیری نسبی از نفت و گاز است. بااین‌حال، این مطالعه هیچ گونه رابطه‌ای برای محاسبه اشباع بحرانی میعانات و خواص پتروفیزیکی سنگ ارائه نداد. درجات اشباع بحرانی اندازه‌گیری بالا بود (حدود ۳۵ ٪). یک مطالعه در اندازه‌گیری نفوذپذیری نسبی گاز و میعانات توسط مانکرود (۱۹۹۸) نشان داد که منحنی‌های نفوذپذیری نسبی برای سیستم مدل میعانات گازی در فرآیند تخلیه شبیه به منحنی-های سیستم‌های نفت/گاز است. [۱۴]
- چن و همکاران (۱۹۹۹) نفوذپذیری نسبی برای دو دریای شمال به منظور بررسی اثرات خصوصیات سنگ و سیال بر اشباع بحرانی میعانات و نفوذپذیری نسبی گاز و میعانات مورد مطالعه قراردادند. نتایج آن‌ها نشان داد که اشباع بحرانی

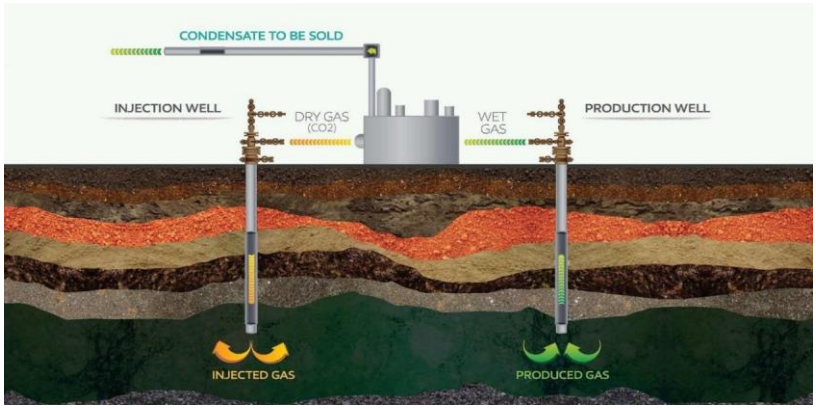
میعانات و نفوذپذیری نسبی حساس به نرخ جریان و کشش سطحی هستند. محققان نشان دادند که کشش سطحی بالا باعث کاهش نفوذپذیری نسبی میعانات گازی با افزایش اشباع میعانات می‌شود. [۷]

- موت (۲۰۰۰) و کبل و همکاران (۲۰۰۳) آزمایشات حالت پایدار بروی مغزه و برای سیالات میعانات گازی به بررسی اثر عدد مویینگی در نفوذپذیری نسبی و تشخیص اثر عدد مویینگی بالا و اثرات اینرسی بر نفوذپذیری نسبی در نرخ جریان بالا انجام دادند. محققان نتیجه گرفتند که در IFT ثابت، نفوذپذیری نسبی گاز با سرعت افزایش می‌یابد و در عدد مویینگی ثابت، نفوذپذیری نسبی گاز با سرعت به دلیل جریان اینرسی کاهش می‌یابد. [۵]
- ناگاراجان و همکاران (۲۰۰۴) اندازه‌گیری نفوذپذیری نسبی میعانات گاز برای مایعات مخزن و مایعات مصنوعی را مقایسه کردند. آن‌ها نتیجه گرفتند که نفوذپذیری نسبی گاز و میعانات سیال موجود در مخزن کمتر ازسیال مدل شده در هر اشباعی می‌باشد. از این رو آن‌ها بر این باور هستند که حتماً برای تمامی محاسبات جریانی مخزن باید از داده‌های سیال تحت شرایط مخزنی استفاده شود. آن‌ها بیشتر به این نتیجه رسیدند که درجه اشباع اولیه آب ممکن است به طور قابل توجهی نفوذپذیری نسبی گاز تحت تاثیر قرار ندهند، بااین‌حال، می‌تواند تاثیر قابل توجهی بر نفوذپذیری نسبی میعانات بگذارد. [۲۲]

۳. روش‌های جلوگیری از تشکیل رسوبات میعانات گازی در مخازن گازی

۱.۳. بازگردانی گاز هیدروکربوری خشک (متان)

در این روش میعانات گازی از گاز تر تولیدی جداشده و گاز خشک دوباره به مخزن تزریق می‌شود. گاز برگشتی موجب نگهداری فشار مخزن شده و همچنین گاز تر را به‌سوی چاه‌های تولیدی می‌راند. به دلیل آنکه میعانات خارج شده به عنوان بخشی از حجم گاز تر محسوب می‌شود، عدم تزریق گاز خشک اضافی موجب می‌شود تا فشار مخزن به‌آرامی کاهش یابد و در نهایت برای تولید گاز خشک از فشار مخزن کاسته می‌شود تا گاز خشک و مقداری از میعانات باقیمانده که جاروب نشده است را تولید کند.



شکل۳- چرخش گاز متان

- پیرس و همکاران در سال ۱۹۹۵ تزریق متان و نیتروژن را در دو مخزن گاز میعانی در برزیل مورد بررسی قرار داند. نتایج کار آنان برای مخزن اول نشان می‌داد تزریق متان خالص تاثیر ناچیزی روی تغییر فشار نقطه شبنم و تبخیر مجدد میعانات دارد. اما تزریق نیتروژن علاوه بر افزایش تبخیر میعانات، فشار نقطه شبنم را نیز افزایش می‌دهد. اما نتایج برای مخزن دیگر متفاوت می‌باشد. نتایج نشان می‌داد برای سیال مخزن دوم تزریق متان می‌تواند روش مناسبی برای نگهداشت فشار و تبخیر مجدد میعانات به کار رود. [۳۱]

- ژی و همکاران در سال ۲۰۰۱ مطالعات آزمایشگاهی برای بررسی بازدهی تزریق گاز خشک روی بازیافت میعانات انجام دادند. آنان تزریق گاز خشک را در سلول فشار-حجم-دما، بالا و پایین فشار شبنم انجام دادند. کار آنان نشان می‌داد در تزریق گاز خشک بالای نقطه شبنم بازیافت میعانات بیشتر خواهد بود. [۳۲]
- شادی‌زاده و همکاران در سال ۲۰۰۶ با مطالعات آزمایشگاهی تاثیر بازگردانی گاز را در یک مخزن گاز میعانی کربناته و دارای شکاف تحت نگهداشت کامل فشار بررسی کردند. نتایج تحقیق آنان نشان می‌داد تاثیر نرخ تزریق گاز در مخازن همگن و دارای شکاف در بازیافت میعانات گازی متفاوت می‌باشد. در مخازن همگن با افزایش نرخ تزریق گاز بازیافت میعانات افزایش می‌یابد (به دلیل بهبود تراوایی نسبی). در مخازن شکاف‌دار با افزایش نرخ تزریق گاز، گاز تزریقی میان‌شکن شده و بازیافت نهایی میعانات کاهش می‌یابد. در مخازن شکافدار و در مدل تخلخل دوگانه میان شکنی زودرس گاز تزریقی باعث کاهش بازیافت میعانات می‌گردد. درحالی‌که در مدل تراوایی دوگانه، تاخیر در زمان میان‌شکن شدن گاز تزریقی باعث افزایش بازیافت میعانات می‌شود. برای مخازن کربناته در مقیاس واقعی، پایین بودن تراوایی ماتریکس سنگ، نرخ جریان را کاهش می‌دهد. درنتیجه در مقیاس واقعی بازیافت کمتری نسبت به مقیاس آزمایشگاهی خواهیم داشت (در مقیاس آزمایشگاهی رفتار سیستم بیشتر تراوایی دوگانه می‌باشد درحالی‌که در مقیاس مخزن رفتار سیستم بیشتر تخلخل دوگانه می‌باشد). تزریق نیتروژن در مقیاس آزمایشگاهی بازدهی کمتری نسبت به تزریق گاز خشک دارد. در مقیاس واقعی مخزن پخش‌شدگی نیتروژن اثر منفی اختلاط نیتروژن با گاز مخزن را کاهش داده و بازیافت میعانات نسبت به مقیاس آزمایشگاهی افزایش می‌یابد. [۲۴]
- طاهرپور و همکاران در سال ۲۰۰۹ فرآیند بازگردانی گاز را در یکی از مخازن گاز میعانی ایران بررسی کردند. آنان بهترین سناریو تولید و تزریق گاز را در مخزن مشخص کردند. براساس نتایج آنان حفاری چاه جدید و افزایش نرخ تولید در ضریب بازیافت نهایی تاثیر محسوسی نداشت. همچنین چون مخزن مورد مطالعه دارای آبده نمی‌باشد، با انجام حفاری چاه‌های جدید و افزایش نرخ تولید، افت فشار مخزن بیشتر شده و عمر مفید تولید مخزن کاهش می‌یابد. بنابراین تزریق گاز می‌تواند روش مناسبی برای نگهداشت فشار مخزن به کار رود. [۲۸]

۲.۳. تزریق گازهای غیر هیدروکربوری

۱.۲.۳. تزریق نیتروژن

مزیت تزریق گاز نیتروژن فراوانی آن، ارزانی نسبی و همچنین خصوصیات مطلوب تزریق ازجمله ایمنی و غیر خورنده بودن آن می‌باشد. البته تزریق گاز نیتروژن مشکلات مربوط به خود را نیز دارد از جمله اینکه فشار نقطه‌ی شبنم مخلوط گاز نیتروژن و گاز میعانی بالاتر از گاز میعانی اولیه بوده لذا سبب می‌شود بسیاری از میعانات از گاز خارج شوند. بااین‌حال مطالعات نشان می‌دهد که تنها در محدوده‌ی منحصر به چند ده فوت براثر پدیده‌های پراکندگی و پخش‌شدگی، مخلوطی بین گاز میعانی و نیتروژن رخ می‌دهد. در این ناحیه فشار نقطه‌ی شبنم بالا می‌رود اما این ناحیه حجم کمی از مخزن را تشکیل می‌دهد و فقط میعانات مربوط به آن ناحیه از گاز میعانی جدا می‌شوند.

- سنگر و هارگورت (۱۹۹۸) از گاز نیتروژن برای افزایش تولید استفاده کردند. آن‌ها مطالعات آزمایشگاهی Slim-tube و شبیه‌سازی عددی با استفاده از دو گاز نیتروژن و متان انجام داده و نشان دادند که جابه‌جایی گاز میعانی با هر دو گاز یک فرآیند امتزاجی است که نتیجه آن افزایش بازیافت میعانات است. همچنین متذکر شدند که تزریق نیتروژن، در آینده احتیاج به تجهیزات جداسازی نیتروژن را ضروری خواهد ساخت. [۲۳]
- سیرگار و همکاران در سال ۱۹۹۲ با استفاده از شبیه‌سازی عددی در یک مخزن گاز میعانی غنی، استفاده از تزریق نیتروژن را به عنوان یک راه جایگزین برای بازگردانی گاز مورد بررسی قرار دادند. نتایج کار آنان نشان می‌داد نیتروژن می‌تواند جایگزین مناسبی برای بازگردانی گاز در مخازن گاز میعانی باشد مخصوصاً در مواردی که گاز متان در دسترس

نمی‌باشد یا به علت محدودیت فروش نمی‌توان از بازگردانی گاز برای نگهداشت فشار و بازیافت میعانات استفاده کرد. [۲۶]

۲.۲.۳. تزریق دی‌اکسید کربن

تزریق گاز دی‌اکسیدکربن به ناحیه اطراف چاه، یکی دیگر از روش‌های نگهداشتن فشار و بهبود تولید مخصوصا برای کم کردن اثر سد میعانی هست. در این روش دی‌اکسیدکربن موجب تبخیر دوباره میعانات به فاز گاز شده و نیز آنها را به درون چاه‌های تولیدی می‌راند. در آزمایش‌های مدل ترکیبی که برای ارزیابی عملکرد مخازن گاز میعانی به کار رفته است، تأثیر تزریق گازهای غیر هیدروکربنی مانند دی‌اکسید کربن، نیتروژن و هوا برای بهبود برداشت از مخازن گاز میعانی مورد بررسی قرارگرفته است. این آزمایش‌ها نشان داد که گازهای غیر هیدروکربنی قادر به تبخیر مؤثر میعانات هستند و همچنین از بین آن‌ها، دی‌اکسید کربن مؤثرترین گاز برای تبخیر اجزای سنگین می‌باشد.

- العربی (۲۰۰۹) آزمایش‌هایی را برای تعیین میزان بازیافت میعانات گازی و نفوذپذیری نسبی در اثر تزریق گاز کربن‌دی-اکسید و متان انجام داد. نتایج نشان داد که در اثر تزریق گاز کربن‌دی‌اکسید پدیده میان گذری با تأخیر بیشتری رخ می‌دهد و همچنین بازده جارویی در کربن‌دی‌اکسید بیشتر از متان است.
- امانوئل و همکاران (۲۰۱۰) با استفاده از شبیه‌ساز ترکیبی کاربرد سناریوهای تخلیه طبیعی، تزریق متناوب آب و گاز و بازگردانی گاز را در بازیافت بهینه مخازن گاز میعانی بررسی کردند. نتایج کار آنان نشان می‌داد بازیافت اولیه مخزن وقتی هیچ کاری صورت نگیرد ۲۲/۵ ٪ می‌باشد. بازیافت گاز و میعانات در تزریق آب ۳۶/۵ ٪، در تزریق دی‌اکسید کربن ۸۵/۷٪، در تزریق نیتروژن ۸۱/۴ ٪ و در تزریق مخلوط نیتروژن و دی‌اکسید کربن ۸۳/۵ ٪ می‌باشد. پس از آن مرادی و همکاران در سال ۲۰۱۰ با استفاده از نرم‌افزار Eclipse ۳۰۰ پنج سناریو مختلف تزریق را شبیه‌سازی کرده و به این نتیجه رسیدند که تزریق دی‌اکسید کربن بهترین ضریب بازیافت و تزریق متان کمترین ضریب بازیافت را به دست می‌دهد. [۱۰]

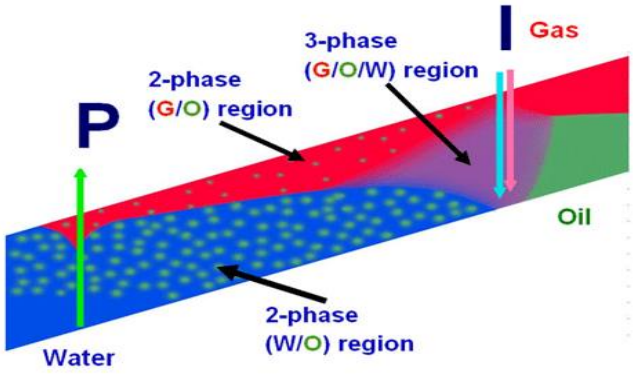
۳.۳. تزریق آب

- هندرسون و همکاران ۱۹۹۱ تزریق آب در مغزه را برای افزایش بهره‌وری مخازن گاز میعانی در بالا و پایین نقطه شبنم مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها دریافتند که اشباع هیدروکربن باقی ماند، پس از تزریق آب بستگی به کشش IFT غالب بین گاز و میعانات گازی دارد. محققان همچنین نشان داند که جابه‌جایی گاز، میعانات و آب پیچیده است و نمی‌تواند توسط داده‌ها جابه‌جایی نفت - آب و آب - گاز نشان داده توصیف کرد و نیاز به‌اندازه گیری نفوذپذیری نسبی سه فازی برای توصیف سیلاب زنی لازم است. [۱۵]
- فیشلوک و همکاران (۱۹۹۶) عملکرد تزریق آب برای سیستم های میعانات مایع رقیق و غنی را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها دریافتند که بازیافت هیدروکربن برای مایعات رقیق از مایعات غنی بالا تر بوده که به دلیل بالا بودن اجزا نفتی در فاز گاز در یک فشار معین برای سیال رقیق نسبت به سیال غنی می‌باشد. [۱۲]

۴.۳. تزریق متناوب آب و گاز

این فرآیند یکی از روش‌های بهبود بازده‌ی جاروب در مخازن شکافدار گاز میعانی است که در مطالعات شبیه‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در مطالعات فرآیند تزریق متناوب آب و گاز نشان داده شده است که بازده‌ی جاروب و برداشت نهایی با تزریق یک حجم از فضای متخلخل نسبت به روش تزریق گاز خشک بهبودیافته است (در مخازنی که شامل ناحیه با نفوذپذیری بالا، یا به عبارتی شکافدار باشند) افزایش بازدهی جاروب در ابتدا به خاطر این است که آب با لزجت بالا، تمایل دارد که به ناحیه

شکاف برود بنابراین گاز را مجبور به حرکت در ماتریکس می‌کند. با به‌کارگیری این روش در مخازن شکافدار گاز میعانی نسبت به روش‌های معمول به طور قابل ملاحظه‌ای مقدار میعانات گازی به دست آمده، افزایش می‌یابد.



شکل۴- تزریق متناوب آب

- احمد و همکاران (۱۹۹۸) به‌منظور بازیافت میعانات روش تزریق متناوب گاز که به‌اصطلاح huff and puff نامیده می‌شود را پیشنهاد داده‌اند. آن‌ها در تحقیقات خود از یک مدل ترکیبی بر اساس معادله حالت پنگ رابینسون استفاده نموده‌اند. گازهای متان، کربن‌دی‌اکسید، نیتروژن و ترکیب‌های مختلف گازی جهت تزریق و آزمایش مورد استفاده قرارگرفته است. نتیجه مطالعات آن‌ها نشان داد که کربن‌دی‌اکسید خالص، مؤثرترین گاز جهت تزریق و افزایش تولید گاز میعانی است. همچنین ثابت کردند که تزریق مقدار ناکافی از گازهای نامبرده باعث بدتر شدن وضعیت سد میعانی می‌شود. علاوه بر نتایج فوق مطالعات و همکارانش نشان داد که روش huff and puff زمانی بیشترین تاثیر خود را خواهد گذاشت که قبل از رسیدن اشباع میعانات به حداکثر میزان خود، اعمال شود. [۱]

۵.۳. تغییر ترشوندگی مخزن

به‌منظور بهره‌وری بهتر در مخازن گاز میعانی، روش تغییر ترشوندگی (توسط مواد شیمیایی) در منطقه اطراف چاه در نظر گرفته شده است. این روش، ترشوندگی منطقه مورد مطالعه را برای کاهش اشباع مایع و افزایش نفوذپذیری نسبی گاز تغییر خواهد داد.

تغییر ترشوندگی سنگ مخزن از حالت مایع‌دوست به گازدوست یکی از روش‌های مؤثر به منظور رفع پدیده انسداد میعانی می‌باشد. طی دو دهه اخیر برای تغییر ترشوندگی سنگ مخزن، محلول‌های شیمیایی با فرمولاسیون حاوی مواد پلیمری و سورفکتانت‌ها پیشنهاد شده است که این مواد اولا بنا به تأیید صریح ارائه‌دهندگان آن بسیار گران قیمت بوده و از لحاظ اقتصادی برای کاربردهای کلان به هیچ وجه به‌صرفه نیستند. ثانیا از لحاظ عملیاتی قابل استفاده در مخازن واقعی نمی‌باشند. به این دلیل که مواد پلیمری با سورفکتانت‌ها تنها یک لایه پوشش سطحی سست روی سطح خلل و فرج ایجاد می‌کنند که باعث تغییر زاویه تماس مایعات روی سنگ می‌شوند. اما در عمل بر اثر عبور یک جریان غیردارسی و با سرعت بالای مایع از روی سنگ، این پوشش از روی سطح سنگ جدا شده و به تدریج کاملا شسته می‌شود و از بین می‌رود. بنابراین سنگ خاصیت گاز دوستی خود را مجدد ا از دست می‌دهد. درنتیجه به‌کارگیری مواد شیمیایی پلیمری و سورفکتانت ها یک راه حل موقت و غیر دائم برای تغییر ترشوندگی سنگ جهت رفع پدیده انسداد میعانی مخازن گاز میعانی تلقی می‌گردد که از لحاظ اقتصادی نیز به کارگیری آن‌ها قابل توجیه نیست.

استفاده از نانو ذرات به عنوان ماده مؤثر برای تغییر ترشوندگی سنگ مخزن راه حلی مناسب برای رفع مشکلات عنوان شده تلقی می‌شود. چراکه نانوذرات با امکان نفوذ درون خلل و فرج سنگ، می‌تواند خاصیت ترشوندگی سنگ را به طور دائم تغییر دهد، ضمن اینکه اثربخشی مقادیر کم آن‌ها موجبات اقتصادی بودن فرآیند را نیز مهیا می‌کند.

- فیروزآبادی و همکاران (۲۰۰۰) برای اولین بار گزارشی از تغییر ترشوندگی بر مبنای تغییر از حالت مایع دوست به گاز دوست را در سیستم‌های هیدروکربوری ارائه کردند. در سیستم‌های هیدروکربوری ارائه کردند. در تحقیق آنان تاثیر جذب مواد شیمیایی بر سطح، کاهش نفوذپذیری، نمودارهای آشام، بازیافت گاز و نمودارهای نفوذپذیری نسبی فازهای گاز – مایع مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن بود که تغییر ترشوندگی از مایع دوست قوی به گازدوست متوسط، کاهش آشام فاز مایع و افزایش زاویه تماس و بازیابی گاز و مایع را نتیجه می‌دهد. لازم به ذکر است تمام آزمایشات انجام‌شده در شرایط دمایی و فشاری آزمایشگاه (و نه مخزن) بوده است. [۱۱]
- فیروزآبادی و تانگ (۲۰۰۳) تحرک گاز و فاز مایع را قبل و بعد از تغییر ترشوندگی از ترشوندگی مایع به ترشوندگی میانی گاز مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها ثابت کردند که ترشوندگی سنگ متخلخل در سیستم نفت گاز می تواند به ترشوندگی میانی گاز تغییرکند؛ که درنتیجه به طور قابل توجهی تحرک فاز مایع را افزایش می‌یابد. [۲۹]
- لیو و همکاران (۲۰۰۸) برای مشخص ساختن تأثیر تزریق مواد شیمیایی و تغییر ترشوندگی سنگ مخزن از نفت دوست به گاز دوست تست‌های آزمایشگاهی انجام دادند. آنان حدود ۳۰۰۰۰ لیتر مواد شیمیایی به یکی از مخازن گاز میعانی چین تزریق کردند. در مخزن مذکور که تراوایی بسیار پایین و در نتیجه نرخ تولید گاز نیز بسیار پایین می‌باشد، با تزریق مواد شیمیایی تولید گاز به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. اما این افزایش پایدار نبوده و سپس کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل تراوایی خیلی پایین و گرانروی بالای میعانات باشد. [۱۹]

۶،۳. اثر تراوایی نسبی

- دانش و همکاران در سال ۱۹۷۷ در تحقیقی با عنوان تراوائی نسبی و تاثیر آن بر روی بهره‌دهی چاه به بررسی تاثیر افزایش سرعت در نزدیکی دهانه چاه بر روی تراوائی نسبی فازهای گاز و میعان و تبع آن بهره‌دهی چاه پرداختند. جریان و تراوائی نسبی در اطراف چاه در محاسبات مربوط به بهره‌دهی گاز و میعان از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. به همین منظور، جهت اندازه‌گیری تراوائی نسبی گاز و میعان در نزدیکی دهانه چاه آزمایشاتی بر روی مغزه‌های افقی انجام شد. نتایج حاصل بیانگر وابستگی شدید تراوائی نسبی هر دو فاز به سرعت جریان بود.
- شی و همکاران (۲۰۰۶) براساس مطالعات آزمایشگاهی روی مغزه و با مقایسه با شبیه‌سازی ترکیبی داده‌های میدانی، تغییر در ترکیب و اشباع میعانات را بررسی کردند. آنان سناریوهای مختلف تولید را مقایسه کردند و بهترین سناریو تولید با بیشترین بازیافت گاز را پیشنهاد دادند. نتایج کار آنان نشان می‌داد تغییر در تراوایی نسبی سبب تغییر در ترکیب گاز میعانی می‌گردد. همچنین ترکیب و اشباع میعانات با ادامه تولید به طور قابل توجهی تغییر می‌کند به‌طوری‌که هر چه فشار ته‌چاهی بیشتر مقدار کمتری از ترکیبات سنگین در مخزن به‌جا می‌مانند. همچنین با انتخاب سناریو بهینه تولید می‌توان تولید گاز را به حداکثر مقدار خود رساند. با کاهش فشار ته‌چاهی یا کاهش سریع آن می‌توان کل گاز قابل تولید بازیافت کرد. [۶]

۷،۳. اثر فشار

اولین کار اساسی در زمینه تبخیر میعانات صورت گرفت، کار تحقیقاتی استندینگ و همکاران در سال ۱۹۴۸ بود. محاسبات آنان نشان می‌داد اگر تزریق گاز با حجم مناسبی انجام گیرد (حدوداً سه برابر حجم فضای خالی) تقریبا تمام میعانات تشکیل‌شده

در مخزن به فاز گاز برمی‌گردند. آن‌ها همچنین نشان دادند بازگردانی گاز در شرایطی که فشار مخزن به زیر نقطه شبنم برسد بازیافت بیشتری نسبت به شرایطی که در فشار بالای نقطه شبنم بازگردانی انجام گیرد. براساس این نتایج آن‌ها اظهار داشتند که بهترین فرآیند بهره‌برداری از مخازن گاز میعانی نگهداشت جزئی فشار می‌باشد.

- بر اساس تحقیقات فوسل در سال ۱۹۷۳ در چاه‌های گاز میعانی، تولید با فشار جریانی ته چاه پایین‌تر از فشار اشباع، باعث کاهش سریعتر بهره‌دهی نسبت به آنچه که به‌صورت تئوری برای چاه‌های گاز خشک پیش‌بینی می‌شود، می‌گردد. وی با استفاده از یک مدل شبیه‌ساز ترکیبی تک بعدی، عملکرد یک چاه گاز میعانی را پیش‌بینی کرد. نتایج بیانگر این موضوع می‌باشد که میزان اشباع میعان در ناحیه نزدیک دیواره چاه و در فشار جریانی ته چاه بسیار بیشتر از میزان رسوب میعان پیش‌بینی شده توسط داده‌های آزمایشگاهی می‌باشد. او همچنین نشان داده است که معادله اودل و میلر با تصحیح کوچکی برای گاز حل شده در نفت جریانی کاهش بیشتر برای بهره‌دهی در مقایسه با نتایج شبیه‌سازی تخمین می‌زند. [۱۳]
- کوساک و اپدال (۱۹۸۶) شبیه‌سازی‌های عددی برای یک مخزن گاز معیانی با ۵ لایه ناهمگن انجام دادند. گاز تزریقی اسلاگ متان و به دنبال آن نیتروژن برای نگهداشت فشار مخزن به کار رفت. نتایج کار آنان نشان می‌داد در صورت استفاده از اسلاگ کوچک متان، ناهمگنی در مخزن باعث اختلاط نیتروژن با میعانات می‌گردد اما استفاده از اسلاگ بزرگ متان از اختلاط نیتروژن با سیال مخزن ممانعت کرده و ضریب بازیافت بهتری به دست می‌دهد. [۱۷]
- ماروکانه و همکاران (۲۰۰۲) برای بازیافت میعانات از بازگردانی گاز استفاده کردند. آن‌ها دریافتند برای مخازن گاز میعانی رقیق، اگر فشار مخزن اطراف چاه‌های تولیدی به زیر فشار تشکیل حداکثر میعانات در مخزن برسد و پس از آن بازگردانی آغاز گردد بیشترین بازیافت میعانات حاصل می‌گردد. و برای مخازن گاز میعانی غنی اگر بازگردانی قبل از رسیدن به فشار تشکیل حداکثر میعانات آغاز گردد بیشترین بازیافت می‌دهد. [۱۹]

۴. نتیجه‌گیری

۱) بعد از گذشت مدتی پس از تولید، بهره‌دهی مخازن گاز میعانی به دلیل تشکیل میعانات کاهش قابل ملاحظه می‌یابد، به همین دلیل استفاده از روش های ازدیاد برداشت یک امر ضروری است.

۲) ایجاد شکاف هیدرولیکی سطح تماس موثر با مخزن را افزایش می‌دهد و افت فشار ناشی از تولید را کاهش می‌دهد. استفاده از این روش نباید به عنوان یک راه حل دائمی در نظر گرفته شود، زیرا با اعمال افت فشار، میعانات به‌جای دور دهانه‌ی چاه در مجاورت شکاف‌های ایجاد شده تجمع می‌کنند و باعث انسداد شکاف‌ها می‌شوند.

۳) چاه‌های افقی برای افزایش سطح تماس در مخزن به کار میروند. این روش از تشکیل میعانات در نزدیکی چاه به طور کامل جلوگیری نمی‌کند و فقط زمان تشکیل آن را به تعویق می‌اندازند. همچنین ایجاد چاه افقی نسبت به چاه عمودی بسیار پرهزینه‌تر است.

۴) تزریق حلال‌های شیمیایی باعث افزایش میزان تراوایی نسبی گاز می شوند به همین دلیل آسیب ناشی از انسداد میعانات را کاهش می‌دهند. این روش فقط برای مدت زمان کم و به صورت موقت باعث کاهش اثر انسداد میعانی می‌شود و بعد از گذشت مدت زمانی کوتاه پس از تزریق حلال، مجددا میعانات در مخزن تجمع می‌یابند.

۵) تزریق گاز به مخازن میعانی یکی از موثر ترین روش های ازدیاد برداشت است. این روش باعث جلوگیری از تشکیل میعانات و بازیابی میعانات ایجاد شده می‌شود.

۶) تزریق متناوب آب و گاز از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست و تزریق آن نیازمند یک سرمایه‌گذاری بزرگ اقتصادی است تا زیرساخت‌های تزریق هم‌زمان آب و گاز را فراهم کند.

۷) تغییر ترشوندگی (توسط مواد شیمیایی) در منطقه اطراف چاه باعث بهره وری بهتر مخازن گاز میعانی می‌شود. این روش به هیچ وجه به‌صرفه نیست چون اولا مواد مورد استفاده در این روش بسیار گران قیمت هستند و ثانیا از لحاظ عملیاتی قابل استفاده در مخازن واقعی نمی‌باشند.

مراجع

[1]. Ahmed, T., et al., Wellbore Liquid Blockage in Gas- Condensate Reservoirs, in SPE Eastern Regional Meeting 1998: Pittsburgh, PA.
[2]. Al-Hashim, H.S. and Hashmi, S.S.: “Long Term Performance of Hydraulically Fractured Layered Rich Gas Condensate Reservoir,” paper SPE 64774, presented at SPE International Oil and Gas Conference and Exhibition, Beijing, China, November 7-9, 2000.
[3]. Al-Anazi, H.A., Walker, J. G., Pope, G. A., Sharma, M. M., Hackney, D. F.: “A Successful Methanol Treatment in a Gas-Condensate Reservoir: Field Application,” SPE 80901, presented at the SPE Production an Operations Symposium held in Oklahoma City, Oklahoma, U.S.A., 22-25 March 2003.
[4]. Ataei, A., et al., Neumerical Simulation of Hydraulic Fracturing in a Stacked Tight Gas Condensate Reservoir, in International Petroleum Technology Conference2011: Bangkok, Thailand.
[5]. Cable A., Mott, R. and Spearing, M.: “X-Ray in-situ saturation in gas condensate relative permeability studies,” SCA 2003.
[6]. C. Shi, R.N. Horne, and K. Li, Optimizing the Producivity of Gas/ Condensate Wells, in SPE Annual Technical Conference and Exhibition2006: San Antonio, Texas.
[7]. Chen H. L., Wilson S. D. and Monger-McClure: "Determination of Relative Permeability and Recovery for North Sea Gas Condensate Reservoir,” SPEREE, pp. 393-402, August 1999.
[8]. Danesh, A., et al., Gas Condensate Recovery Studies: Relative Permeability and its Impact on Well Productivity, in Proceeding of the UK DTI EOR Seminar1997.
[9]. Du, L., et al., Use of Solvents to Improve the Productivity of Gas Condensate Wells, in SPE Annual Technical Conference and Exhibition2000: Dallas, Texas.
[10]. Emmanuel, O., O. Ahiaba, and B .Samuel, Optimization of Gas Condensate Reservoir Using Compositional Reservoir Simulator SPE Paper 136964-MS 2010.
[11]. Firoozabadi, A. and K. Li, Experimental Study of Wettability Alteration to Preferential GasWetness in Porous Media and its Effect. Paper SPE 62515, 2000.
[12]. Fishlock, T.P. and C.J. Probert, Water Flooding of Gas Condensate Reservoirs, in SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery199 :6 Tulsa, Oklahoma.
[13]. Fussell, D.D., Single Well Performance Predictions for Gas Condensate Reservoir. Petroleum Technology, 1973: p. 860-870.
[14]. Gravier, J.F., Lemouzy, P.,Barroux, C., and Abed, A.F.: “Determination of Gas-Condensate Relative Permeability on Whole Cores Under Reservoir Conditions,” paper SPE 11493, SPE Formation Evaluation, v 1, n 1, p 9-15, February 1986.
[15]. Henderson, G.D., A. Danesh, and J.M. Peden, Water Flooding of Gas Condensate Fluids in Cores Above and Below the Dewpoint, in SPE Annual Technical Conference & Exhibition1991: Dallas, Texas, U.S.A.
[16]. Jamaluddin, A.K.M., et al., Experimental and Theoretical Assessment of Using Propane to Remediate Liquid Buildup on Condensate Reservoirs, in SPE Annual Technical Conference and Exhibition2001: New Orleans, LO.

[17]. Kossack, C.A. and S.T. Opdal, Recovery of Condensate from a Heterogeneous Reservoir by Injection of a Slug of Methane Followed by Nitrogen, in SPE Annual Technical Conference and Exhibition1986: Houston, TX.
[18]. Luo, K., et al., Experimental Investigation in Revaporization of Retrograde Condensate by Lean Gas Injection, in SPE Asia- Pacific Oil and Gas Conference2000: Jakaria, Indonesia.
[19]. Liu, Y., et al., Production Enhancement in Gas Condensate Reservoirs by Alttering Wettability to Gas Wetness: Field Application, in SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium2008: Tulsa, Oklahoma, USA.
[20]. Marokane, D., A.B. Logmo-Ngog, and R. Sarkar, Applicability of Timely Gas Injection in Gas Condensate Fields to Improve Well Productivity, in SPE/DOE Thirteenth Improved Oil Recovery Symposium2002: Tulsa, Oklahoma.
[21]. Moradi, B., et al., Effect of Gas Recycling on the Enhancement of Condensate Recovery in an Iranian Fractured Gas/Condensate Reservoir, in Trinidad and Tobago Energy Resourses Conference2010: Port of Spain, Trinidad.
[22]. Nagarajan, N. R, Honarpour, M. M., Sampath, K., and McMichael, D.: "Comparison of Gas-Condensate Relative Permeability Using LiveFluid vs. Model Fluids," SCA2004-09, 2004.
[23]. Sanger, P. and J. Hagoort, Recovery of Gas Condensate By Nitrogen Compared with Methane Injection. SPE, 19 .98.
[24]. Shadizadeh, S.R., D. Rashtchian, and S. Moradi, Simulation of Experimental Gas-Recycling Experiments in Fractured Gas/Condensate Reservoirs, in SPE Gas Technology Symposium2006: Calgary, Alberta, Canada.
[25]. Shi, C. and R.N. Horne, Improved Recovery in Gas Condensate Reservoirs Considering Compositional Variations, in SPE Annual Technical Conference and Exhibition2008: Denver, Colorado, USA.
[26]. Siregar, S., J. Hagoort, and H. Ronde, Nitrogen Injection vs. Gas Cycling in Rich Retrograde Condensate- Gas reservoir. SPE, 1992.
[27]. S. Luo and M.A. Barrufet, Simulation Study of Re-Entry Drilling for Gas Condensate Reservoir Development, in SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control2006: Lafayette, LA.
[28]. Taherpour, M., et al., An Investigation on Gas Injection For Storing Gas and Increasing Well Productivity in One of Iranian Gas Fields, in 2009 Kuwait International Petroleum Conference and Exhibition2009: Kuwait City, Kuwait.
[29]. Tang, G.Q. and Firoozabadi, A.: "Relative Permeability Modification in Gas Liquid Systems Through Wettability Alteration to Intermediate Gas-Wetting," SPEREE, 2002.
[30]. Peterson, A.V., Optimal Recovery Experiments with N_2 and CO_2. Pet.Eng.Intl, 1978: p. 40-50.
[31]. Pires, A.P., et al., Optimization of Lean Gas Injection in Gas Condensate reservoirs. SPE, 1995.
[32]. Xie, X., et al., A New and Rigorous Equation for Modeling Gas Condensate Well Deliverability Including an Experimental Study of Revaporization of Retrograde Condensate, in SPE Middle East Oil Show2001: Bahrain.
[33]. Wu, S., and Firoozabadi, A. (2009). Effect of Salinity on Wettability Alteration of Porous Media from Liquid Wetting to Intermediate Gas Wetting. Paper SPE 121724presented at SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas, USA, 20-22, April.

Investigating the Methods of Increasing Extraction From Condensate Gas Reservoirs

Mehdi BahariMoghadam, Samaneh Jalili*, Roya Naderi

Kot Abdullah University of Petroleum Industry, Ahvaz University of Petroleum Industry, Ahvaz, Iran

Corresponding Author Email: samaneh.jalili28@gmail.com

ABSTRACT:

In this article, a review of experimental research and improved simulation of gas and condensate (EGR) based on published articles and literature sources, in order to identify methods that can potentially be applied in the condition of gas condensate reservoir. , Done. The EGR methods used in this research include injection of dry gas (methane), hydrocarbon solvents (gas enriched with C2-C4 components), or nitrogen and carbon dioxide, permeability effect, relative permeability change, intermittent water/gas injection and Checking the effect of pressure. The most common and proven method is dry gas injection, which can be applied at any stage of field development. Nitrogen has several significant advantages, but due to the fact that it raises the dew point pressure, it can only be used in the early stages, when the reservoir pressure is above or near the dew point. Carbon dioxide is actively used to enhance oil recovery (EOR) or for geological storage in gas reservoirs. Changing the wettability (by chemicals) in the area around the well causes better efficiency of condensate reservoirs. This method is not economical at all.

Keywords: *EGR, dry gas, Permeability, Injection, Hydrocarbon solvent, Condensate, Reservoir*

مروری بر روش‌های محاسبه اکسیژن خواهی نهایی(UBOD) و ثابت واکنش (K)

سید محمد جوکار[1*]، محمدحسین لکی[2]

۱- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران
۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه صنعتی شیراز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: jokar@sutech.ac.ir

چکیده:

یکی از عوامل شناسایی آلودگی بیولوژیکی آب میزان اکسیژن خواهی بیوشیمیایی[1] نام دارد که هدف استفاده از آن مشخص شدن میزان آلودگی بیوشیمیایی آب می‌باشد. از دیگر پارامتر های مهم جهت مشخص شدن میزان اکسیژن خواهی بیوشیمیایی می‌توان به میزان اکسیژن خواهی نهایی[2] اشاره کرد که مشخص کننده کل اکسیژن مصرفی جهت تجزیه ماده آلی آلوده‌کننده آب می‌باشد. در این مقاله مروری خواهیم داشت بر روش های مختلفی که برای بدست آوردن اکسیژن خواهی نهایی و ثابت سرعت واکنش بیوشیمیایی مصرف اکسیژن توسط میکرو ارگانیسم ها. برای این منظور روش موجود بررسی و مزایا و معایب آن‌ها مورد مطالعه قرارگرفته است. برای این منظور با در نظر گرفتن درجه واکنش‌های متفاوت روش‌های گوناگونی ارائه شده است. بررسی‌ها نشان می‌دهد انتخاب درجه اول معمولاً به واقعیت نزدیک‌تر است و جواب‌های مناسب‌تری برای اکسیژن خواهی نهایی به دست می‌آید. از میان روش‌های مرتبه اول روش رید و تریانت به علت دقت بالا به عنوان مرجع قرار می‌گیرد.

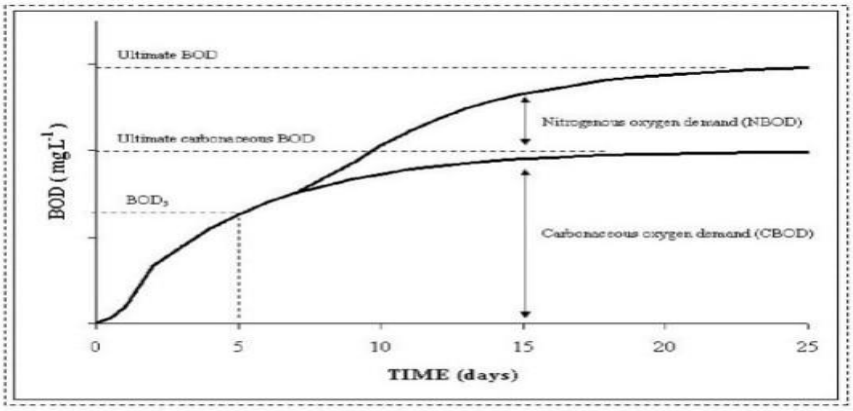
روش های محاسبه اکسیژن خواهی نهایی مرتبه اول معمولا بر اساس تفاضل محدود، روش حداقل مربعات، انتگرالی، گرافیکی و روش لحظه می‌باشد. سایر روش ها به منظور افزایش سرعت محاسبات توسط محققان مختلف ارائه شده است. روش لحظه از میان روش ها روشی است ساده و پرکاربرد می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: اکسیژن خواهی بیوشیمیایی نهایی، ثابت واکنش، آلودگی بیوشیمیایی، فاضلاب

[1] Biochemical Oxygen Demand (BOD)
[2] Ultimate BOD (UBOD)

۱. مقدمه

یکی از شاخص‌های تشخیص آلودگی آب میزان اکسیژن خواهی بیوشیمیایی نام دارد که توسط آن می‌توان به میزان آلودگی بیولوژیکی آب پی برد. گفته شده که منابع و مواد آلی که آلودگی آب‌ها را باعث می‌شوند شامل فساد انسانی، مواد شوینده، چربی‌ها، روغن‌ها و گریس‌ها و غیره است، در واقع هرچه میزان اکسیژن خواهی بیوشیمیایی بزرگ‌تر باشد به این معناست که آلودگی آب بیشتر می‌باشد. نکته قابل توجه آن است که میزان اکسیژن خواهی بیوشیمیایی با افزایش زمان افزایش می‌یابد و شکل منحنی آن به صورت صعودی می‌باشد [1] .



شکل۱– نمودار تغییرات BOD نسبت به زمان (روز)[1]

همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود ، میزان اکسیژن خواهی به دو بخش میزان اکسیژن خواهی کربنی و میزان اکسیژن خواهی نیتروژنی تقسیم می‌شود که بخش کربنی زمانی است که میکروارگانسیم ها از مواد غذایی آلی کربنی به عنوان غذا استفاده کرده و آن‌ها را تجزیه می‌کنند (استیج اول[1]) که پس از گذشت چند روز باکتری های تجزیه کننده نیتروژنی نیز از مواد آلی نیتروژنی به عنوان غذا استفاده کرده و آن را مصرف می‌کنند(استیج دوم[2]).

به میزان اکسیژن مصرف شده در طی ۵ روز متوالی، میزان اکسیژن خواهی ۵ روزه (BOD_5) گفته می‌شود که درواقع طبق گزارشی که توسط کمیسیون سلطنتی دفع فاضلاب در انگلستان تهیه شد این استاندارد را مطرح کردند [1,2]. به دلیل این که که رودخانه‌های بریتانیا زمان جریان به دریای آزاد را بیش از ۵ روز ندارند و همچنین میانگین دمای تابستان در درازمدت از ۳/۱۸ درجه سانتی‌گراد تجاوز نمی‌کند این استاندارد در طی ۵ روز در دمای ۲۰ درجه سلنتی گراد اندازه‌گیری می‌شود [2].

در حال حاضر تعدادی روش جهت اندازه‌گیری اکسیژن محلول در روز اول و روز پنجم وجود دارد که در این جا به دو نوع معروف آن اشاره می‌شود:

- روش رقیق‌سازی[3] : این روش توسط EPA به رسمیت شناخته شده که در آن غلظت اولیه اکسیژن در روز اول پس از رقیق‌سازی نمونه (که در بطری‌های ۳۰۰ میلی‌لیتری در فضایی تاریک و در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد نگه‌داری

[1] First stage
[2] Second stage
[3] Dilution method

می‌شوند) و غلظت در روز پنجم اندازه‌گیری شده و سپس اختلاف آن در ضریبی (ضریب رقت) که در ادامه اشاره می‌شود ضرب می‌شود و مقدار میزان اکسیژن خواهی ۵ روزه به دست می‌آید :

$$BOD_5 = \frac{D_0 - D_5}{P} \qquad (۱)$$

که در آن :

D_0 : اکسیژن محلول رقیق شده پس از آماده‌سازی (mg/L) است.

D_5 : مقدار اکسیژن محلول رقیق شده پس از دوره نهفتگی (انکوباسیون) ۵ روزه (mg/L) است.

P : ضریب رقت است

- روش مانومتریک[1] : این روش ابداع‌شده‌ی لانگلیر[2] می‌باشد که در آن با مصرف اکسیژن فشار کاهش یافته و توسط این کاهش فشار میزان مصرف اکسیژن اندازه‌گیری می‌شود . باکتری های موجود در ظرف با مصرف اکسیژن موجود در نمونه باعث تولید CO_2 می‌شوند که دی‌اکسید کربن تشکیل شده توسط این فرآیند با گلوله‌های هیدروکسید سدیم جذب می‌شود و تغییرات فشار توسط یک مانومتر اندازه‌گیری شده و توسط دستگاه بیان می‌شود. [3]

اگرچه روش های دیگری مانند فوتومتری[3] و تنفس سنجی [4]و... نیز وجود دارند که توسط آن‌ها می‌توان اکسیژن محلول جهت به دست آوردن میزان اکسیژن خواهی بیوشیمیایی را اندازه‌گیری کرد.

میزان اکسیژن خواهی نهایی: به مقدار اکسیژنی که مصرف می‌شود تا کل ماده آلی توسط میکروارگانیسم تجزیه شود. ثابت سرعت واکنش و میزان اکسیژن خواهی نهایی در مدل های ریاضیاتی جهت پیش‌بینی اثر یک پساب بر آب رودخانه، فاضلاب یا دریاچه مورد بررسی قرار می‌گیرد و از این جهت اهمیت دارد. بنابراین روش هایی از گذشته تاکنون مورد بحث قرار گرفتند تا به واسطه آن‌ها بتوان این دو پارامتر را به بهترین شکل حدس زد.[1]

رابطه زیر که مدل سینتیکی مرتبه اول جهت توصیف پیشرفت میزان اکسیژن خواهی بیوشیمیایی است که توسط Phelps ارائه شد و به طور گسترده موردپذیرش قرار گرفت : [4]

$$\frac{dL}{dt} = -kL \qquad (۲)$$

که در آن L = L(t) است، میزان اکسیژن خواهی باقی‌مانده (mg/L) در زمان t و k ضریب نرخ مرتبه اول واکنش است.

از طرفی معادله ۲ میتواند به شکل زیر نیز مشاهده شود :

$$\frac{dy}{dt} = k(Lo - y) \qquad (۳)$$

که در آن

[1] Manometric method
[2] Caldwelland Langelier (1948)
[3] photometric
[4] Resoirometric

y : BOD مشاهده شده در t می‌باشد.

L0 : BOD نهایی یا کل اکسیژن مصرف شده می‌باشد.

$$ln\,(Lo\ -\ y) = ln\,L_o - kt \quad (۴)$$

$$y\ =\ L_0(\,l\ -\ exp(-\,kt)] \quad (۵)$$

۲. مقایسه روش های محاسبه L_0 و K

۱،۲ روش ها برای معادله با مرتبه اول:

روش حداقل مربعات رید و تریالت[1] ثابت ترین نتایج را به ما می‌دهد ولی زمان‌بر و خسته کننده می‌باشد[4_6] روش اختلاف لگاریتمی[2] از نظر ریاضی صحیح است اما حل آن کمی دشوار و زمان‌بر می‌باشد[4,8]. بعد از روش اختلاف لگاریتمی توماس با پیروی از فیر و همکاران روش شیب را توسعه داد که طی سال های متمادی این روش بیشترین استفاده را داشت که توسط قانون اسلاید[3] در ۱۵ الی ۲۰ دقیقه حل می‌شود[4,9]. توماس نیز بعد از روش شیب روش گرافیکی [10] را مطرح کرد. بعد از توماس مور و همکاران روش لحظه[4] [11] را پیشنهاد داد که ساده ، دقیق و قابل اعتماد بود و به پرکاربردترین روش برای محاسبه ثوابت تبدیل شد.

روش فوجیموتو[5] بعد از روش لحظه ارائه شد و یک روش گرافیکی می‌باشد که با رسم خطی براساس میزان اکسیژن خواهی روز t در مقابل میزان اکسیژن خواهی روز t +1 و تلاقی این خط با خط محور y=x میزان اکسیژن خواهی نهایی را به ما می‌دهد [12].

در صورت افزایش مقدار واقعی ثابت واکنش(K) ، جهت تخمین ثابت واکنش در روش حداقل مربعات از ۱ تا ۶ درصد خطا به وجود می‌آید اما خطایی در تخمین اکسیژن خواهی نهایی دیده نمی شود. با این تفاوت که در روش توماس مقداری خطا هم در تخمین ثابت واکنش هم در تخمین میزان اکسیژن خواهی نهایی دیده می شود. در روش فوجیموتو بدون توجه به مقدار ثابت واکنش ، مقادیر تخمین زده شده نزدیک به مقادیر صحیح K و L می‌باشد[12].

بوور و همکاران روشی تحت عنوان روش انتگرال[6] را مطرح کردند که روشی سریع و ساده می باشد و با حدود ۱۰ درصد اختلاف با نتایج مقادیر رید و تریالت به جواب می‌رسد و همین طور این روش به دوره تاخیر (lag period) حساس می‌باشد[14].

آکسفورد و اینگرام پیشنهاد دادند به جای استفاده از معادله‌ی مونومولکولار از معادله لگاریتمی برای میزان اکسیژن خواهی بیوشیمیایی استفاده شود[4,15] .

جدول۱ مقایسه روش های ریاضی مرتبه اول جهت محاسبه میزان اکسیژن خواهی نهایی.

[1] Reed-Theriault(least squares)
[2] Log Difference method by fair
[3] Slide Rule
[4] Moment method
[5] Fujimoto graphical method
[6] Integral method

جدول۱. جدول روش های تخمین پارامتر

شماره رفرنس	ویژگی	اساس روش	روش
[5,6]	ثابت ترین و مرجع ترین	تفاضل محدود	حداقل مربعات
[8]	صحیح بودن و دشواری در حل	تفاضل محدود	اختلاف لگاریتمی
[9]	مورد استفاده ترین بعد از اختلاف محدود	گرافیکی	شیب
[10]	-	گرافیکی	گرافیکی (توماس)
[11]	ساده سریع و پرکاربرد	انتگرال	لحظه
[14]	سریع‌تر نسبت بهروش‌های قبل	انتگرال	انتگرال
[12]	نزدیک بودن ثوابت به مرجع	گرافیکی	گرافیکی (فوجیموتو)

۲.۲ روش‌ها برای معادله با مرتبه‌های متفاوت :

محققان دریافتند که k برای منابع مختلف فاضلاب متفاوت است. اگرچه بیشتر آن‌ها تطابق بهتر مدل مرتبه اول را برای به دست آوردن ثابت‌های L_0 و k پیشنهاد دادند .آدریان و سندرز تعدادی مدل جایگزین بر اساس سینتیک مرتبه نیم ارائه کردند. برای مرتبه دوم نیز یانگ و کلارک ، تبوت و برکون و برای مرتبه ترکیبی مدلی توسط هویت و همکاران ، بورسوک و استو ارائه شد.[4].

مدل های مرتبه نیم و مرتبه دو با موفقیت‌های محدودی روبه‌رو شدند اما مدل ترکیبی که توسط بورسوک و استو ارائه شد توانست تناسب خوبی با داده های بلند مدت ایجاد کند.[4].

۳. نتیجه‌گیری :

بین معادله‌ی مرتبه اول و معادله مرتبه یک تا سه، رایج ترین و بهترین مدلی که معمولا با بیشتر فاضلاب‌ها هم‌خوانی دارد مدل مرتبه اول واکنش مصرف اکسیژن است و فقط در برخی شرایط مدل های مرتبه غیر از یک بهتر از مرتبه یک عمل می‌کند. در بین روش های مرتبه اول روش رید و تریالت دقیق ترین روش جهت به دست امدن ثابت‌ها می‌باشد با این تفاوت که زمان‌بر و خسته‌کننده است. روش های متعددی بعدازآن مورد استفاده قرار گرفتند و هدف همه آن‌ها آسان‌تر شدن حل معادله و سریع‌تر شدن حل آن جهت به دست آمدن ثابت واکنش و اکسیژن خواهی نهایی می‌باشد.

مراجع

[1]. Penn, Michael R., James J. Pauer, and James R. Mihelcic. "Biochemical oxygen demand." Environmental and ecological chemistry 2 (2009): 278-297.

[2]. Delzer, G. C., and S. W. McKenzie. "FIVE-DAY BIOCHEMICAL 7.0 OXYGEN DEMAND."

[3]. Jouanneau, Sulivan, et al. "Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review." Water research 49 (2014): 62-82.

[4]. Sibil, Rahim, Mehmet Berkun, and Serkan Bekiroglu. "The comparison of different mathematical methods to determine the BOD parameters, a new developed method and impacts of these parameters variations on the design of WWTPs." Applied Mathematical Modelling 38.2 (2014): 641-658.

[5]. Reed, Lowell J., and E. J. Theriault. "The Statistical Treatment of Reaction-Velocity, Data. II. Least-Squares Treatment of the Unimolecular Expression: Y= L (I-e-Kt)." The Journal of Physical Chemistry 35.4 (2002): 950-971.

[6]. Reed, Lowell J., and E. J. Theriault. "The Statistical Treatment of Reaction-Velocity, Data. II. Least-Squares Treatment of the Unimolecular Expression: Y= L (I-e-Kt)." The Journal of Physical Chemistry 35.4 (2002): 950-971.

[7]. Hendricks, Walter A. "The use of the relative residual in the application of the method of least squares." The Annals of Mathematical Statistics 2.4 (1931): 458-478.

[8]. Fair, Gordon M. "The" Log-Difference" Method of Estimating the Constants of the First-Stage Bio-Chemical Oxygen Demand Curve." Sewage Works Journal (1936): 430-434.

[9]. Thomas, Harold A. "The" slope" method of evaluating the constants of the first-stage biochemical oxygen-demand curve." Sewage Works Journal (1937): 425-430.

[10]. 10. Thomas Jr, A. H. "Graphical determination of BOD curve constants." Water & Sewage Works 97 (1950): 123-124.

[11]. Moore, Edward W., et al. "Simplified method for analysis of BOD data [with discussion]." Sewage and Industrial Wastes (1950): 1343-1355.

[12]. 12. Fujimoto, Yoshinori. "Graphical use of first-stage BOD equation." Journal (Water Pollution Control Federation) (1964): 69-71.

[13]. Ammary, Bashaar Y., and La'aly A. Al-Samrraie. "Evaluation and comparison of methods used for the determination of BOD first-order model coefficients." International Journal of Environment and Waste Management 13.4 (2014): 362-375.

[14]. Bowers, A. R., R. Robinson, and A. D. Koussis. "Estimation of BOD parameters by an integral method." Environmental Technology 8.1-12 (1987): 317-326.

[15]. Orford, Harold E., and William T. Ingram. "Deoxygenation of sewage." Sewage and Industrial Wastes (1953): 419-434.

An Overview of the Methods of Calculating the Ultimate Bio Chemical Oxygen Demand (UBOD) and Reaction Rate Constant (K)

Seyyed Mohammad Jokar[1*], Mohammad Hossein Laki[2]

1. Associate Professor, Department of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran
2. Master student, Department of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran

Corresponding Author Email: jokar@sutech.ac.ir

ABSTRACT:

One of the identification of biological factors of wastewater is Biochemical Oxygen Demand (BOD), the purpose of which is to determine the amount of biochemical consumption of water. One of the important parameters to evaluate water quality is Ultimate Biochemical Oxygen Demand (UBOD) which determines the total consumption for the decomposition of organic matter in wastewater. In this review article is to investigate the methods of calculating UBOD and reaction rate constant (k) of biochemical reaction of consumption of microorganisms. For this purpose, the existing method has been investigated and its advantages and disadvantages have been studied.

Considering the order of different reactions, various methods have been presented. Surveys show that the first order reaction is usually closer to reality and the UBOD estimations are more suitable.

The methods of calculating the final evaluation of the first order are usually based on finite difference, least square, integral, graphical and moment method. Other methods are provided by several methods to increase the speed of calculations. The moment method is a simple and widely used method among the mentioned methods.

Keywords: *Ultimate Biochemical Oxygen Demand, Reaction Constant, Biochemical Pollution, Wastewater*

ارائه طرح جدید از چرخه Allam-LNG بهبودیافته همراه با به دام انداختن گاز دی‌اکسیدکربن

حسین چیانی، نسیم طاهونی*، محمدحسن پنجه‌شاهی
دانشکده مهندسی شیمی، دانشکدگان فنی دانشگاه تهران، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: ntahuni@ut.ac.ir

چکیده:

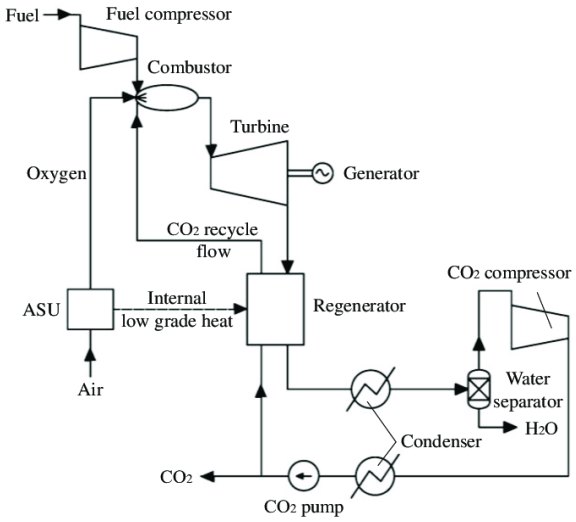
در مطالعه حاضر یک چرخه تحت عنوان چرخه Allam-LNG بهبود یافته یا چرخه Allam-Z به عنوان نمونه مرجع انتخاب گردیده است. در این چرخه با افزایش فشار خروجی از توربین، پمپ‌های پرفشار جایگزین کمپرسورهای واحد گشته‌اند و هزینه فشرده‌سازی کاهش پیدا کرده است. نوآوری این تحقیق، ارائه یک ساختار جدید از شبکه مبدل‌های حرارتی چرخه Allam-Z به کمک ابزارهای مفهومی در یکپارچه‌سازی فرایند است. ابتدا چرخه مورد مطالعه شبیه‌سازی و سپس داده‌های جریانی استخراج شد. در ادامه هدف‌گذاری انرژی و سطح با کمک فناوری پینچ و باهدف کمینه کردن هزینه کلی سالانه انجام شد. در انتها ساختار جدیدی برای شبکه مبدل حرارتی در حداقل اختلاف دمای بهینه ۱۳/۲ درجه سانتیگراد ارائه شد. هزینه طراحی این شبکه حدود ۵۸۰ هزار دلار بر سال بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: چرخه Allam، به دام اندازی دی‌اکسید کربن، یکپارچه‌سازی فرایند، چرخه Allam-Z، طراحی پینچ، LNG

۱. مقدمه

دی‌اکسید کربن تولید شده ناشی از سوزاندن سوخت‌های فسیلی در نیروگاه‌های تولید برق یکی از عوامل انتشار گازهای گلخانه‌ای است. برخی چرخه‌های حرارتی معمول در تولید برق نظیر چرخه ترکیبی گاز طبیعی و چرخه اکسیژن-سوخت، مشکلاتی را در این زمینه به وجود می‌آورند که نیاز به بهبود این نوع چرخه‌ها را تقویت می‌کند.

چرخه Allam، یک چرخه ترمودینامیکی مورد استفاده در نیروگاه‌های حرارتی است که از روش اکسیژن-سوخت برای احتراق و به دام انداختن دی‌اکسید کربن[1] استفاده می‌کند. این چرخه، یک چرخه نیمه بسته برایتون با نسبت فشار پایین است که از دی‌اکسید کربن در گردش با فشار بالا به عنوان سیال عامل استفاده می‌کند. برتری این چرخه نسبت به چرخه‌های دیگر عمدتا به دلیل هزینه کمتر تولید برق و انتشار نزدیک به صفر دی‌اکسید کربن به دلیل وجود سامانه به دام اندازی دی‌اکسید کربن است. در این پژوهش سوخت مورد استفاده در این چرخه، گاز طبیعی مایع (LNG)[2] می‌باشد و به همین علت چرخه Allam-LNG نیز نامیده می‌شود. قسمت‌های اصلی یک چرخه Allam شامل واحد جداسازی هوا[3]، محفظه احتراق، توربین، جداساز دی‌اکسید کربن و آب و شبکه مبدل‌های حرارتی در شکل ۱ نشان داده شده است [۱].



شکل ۱- چرخه Allam [۱]

العنزی و کاپات ترکیب چرخه Allam با انرژی‌های تجدیدپذیر را مطالعه کردند. آن‌ها به تحلیل ترمودینامیکی یک چرخه Allam که انرژی آن از گاز طبیعی و انرژی خورشیدی تأمین می‌شود، پرداختند و نتایج به دست آمده را با چرخه Allam اصلی مقایسه کردند [۲]. فرناندز و همکاران، شبیه‌سازی پویای چرخه Allam یکپارچه‌سازی شده با واحد جداسازی هوا را با استفاده از نرم‌افزار اسپن پلاس انجام دادند. آن‌ها یکپارچه‌سازی کار و حرارت و کنترل فرایند چرخه را نیز مورد ارزیابی قرار دادند [۳]. لی و همکاران به تحلیل ترمودینامیکی و بهینه‌سازی چرخه Allam با دو مرحله انبساط گاز که با فرآیند گازی‌سازی مجدد گاز طبیعی مایع یکپارچه‌سازی شده است، پرداختند. در این فرایند پیشنهادی، انرژی سرمایشی گاز طبیعی مایع به طور متوالی در دو کندانسور با دو فشار متفاوت استفاده می‌شود. نتیجه این است که اختلاف دما کاهش پیداکرده و عملکرد سامانه بهبود پیدا می‌کند. تابع هدف مورد مطالعه در این کار بازده اکسرژی چرخه است [۴]. ژو و همکاران با استفاده از افزایش فشار خروجی

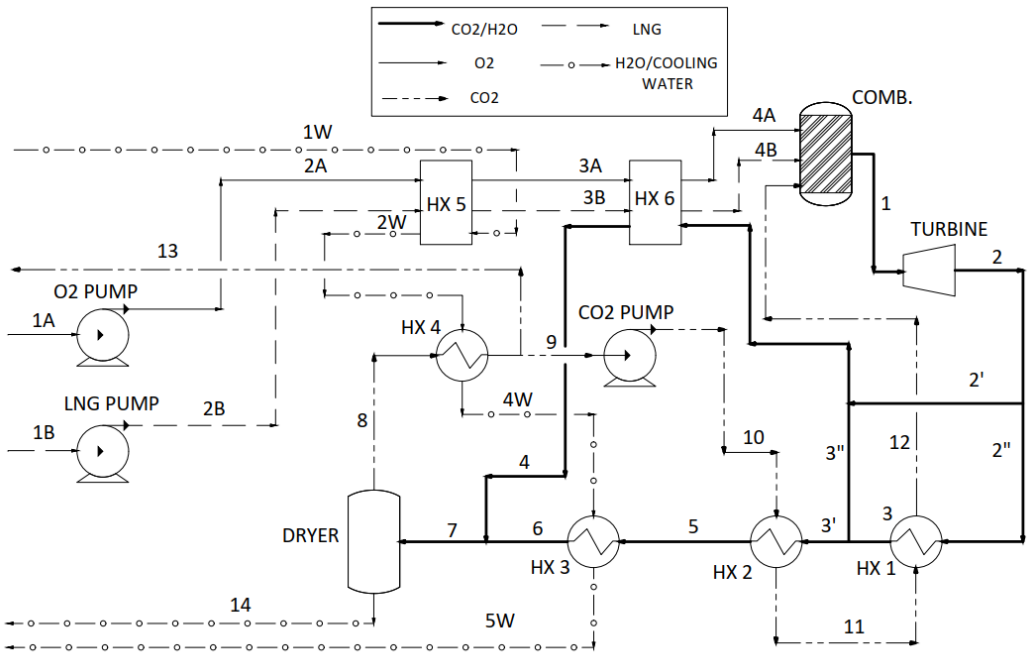
[1] Carbon Capture and Storage (CCS)
[2] Liquefied Natural Gas
[3] Air Separation Unit (ASU)

توربین و استفاده از انرژی سرمایشی اکسیژن مایع خروجی از واحد جداسازی هوا و گاز طبیعی مایع، نیاز چرخه Allam به کمپرسور را برطرف کرده و با مایع سازی دی‌اکسید کربن بازگشتی، پمپ را جایگزین کمپرسور کردند. همچنین در این فرایند پیشنهادی به علت فشار بالاتر سیال در خروجی توربین، جداسازی بخار آب از دی‌اکسید کربن نیز ساده‌تر صورت می‌گیرد. این چرخه پیشنهاد شده، چرخه Allam بهبودیافته یا چرخه Allam-Z نام گرفت [۵].

نوآوری تحقیق حاضر، ارائه طرحی جدید از چرخه Allam-Z با استفاده از فن‌آوری پینچ است. بدین منظور جریان‌های فرایندی استخراج و هدف‌گذاری انرژی و سطح باهدف کمینه کردن هزینه‌های کلی واحد و یافتن مقدار بهینه حداقل اختلاف دمای شبکه (ΔT_{min}) انجام می‌شود. سپس ساختار جدیدی برای شبکه مبدل حرارتی چرخه مورد مطالعه ارائه خواهد شد.

۲. مسئله مورد مطالعه

شکل ۲ چرخه Allam-Z مورد مطالعه در تحقیق حاضر را نشان می‌دهد. خواص ترمودینامیکی دی‌اکسید کربن و بخار آب توسط نرم‌افزار REFPROP بر اساس NIST[1] محاسبه شده است. فشار خروجی از توربین در چرخه پایه Allam در حدود ۴ مگاپاسکال است که پایین‌تر از فشار فوق بحرانی سیال عامل است. با افزایش فشار خروجی توربین به مقدار ۷/۲۱ مگاپاسکال در چرخه Allam-Z که مقداری بالاتر از فشار فوق بحرانی دی‌اکسید کربن است، کمپرسورهای مربوط به بازگردانی و ذخیره‌سازی دی‌اکسید کربن از چرخه حذف شده و پمپ‌های فشار قوی جایگزین آن شدند. این چرخه علاوه بر کاهش قابل توجه کار مصرفی با حذف کمپرسورها، مزیت دیگری نیز نسبت به چرخه پایه Allam دارد. با توجه به این که فشار خروجی توربین این چرخه نسبت به چرخه پایه Allam بیشتر است ، فشار جزئی آب در جریان بازگشتی دی‌اکسید کربن ورودی به جداساز بیشتر از فشار اشباع آب در دمای مربوطه بوده و جداسازی آب از جریان دی‌اکسید کربن ساده‌تر انجام می‌گیرد [۵].



شکل ۲- چرخه Allam_Z

[1] National Institute of Standards and Technology

۳. ارائه ساختار جدید برای چرخه مورد مطالعه

در ابتدا شبیه‌سازی چرخه مورد مطالعه در نرم‌افزار Aspen Hysys انجام شد. مدل ترمودینامیکی مطابق با مقالات مربوط به این چرخه، پنگ-رابینسون انتخاب شد [۶] [۷]. به‌منظور صحه‌سنجی شبیه‌سازی، نتایج حاصل با نمونه مرجع در جدول ۱ مقایسه شده است. اطلاعات دمایی مربوط به جریان‌های موجود در شبکه تبادل حرارتی در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول۱- مقایسه نتایج شبیه‌سازی تحقیق حاضر و نمونه مرجع

پارامتر	واحد	نتیجه شبیه‌سازی	نمونه مرجع
فشار ورودی به توربین	MPa	۳۱	۳۱
دمای ورودی به توربین	°C	۶۹۴/۸	۷۰۰
دمای LNG ورودی	°C	-۱۶۲	-۱۶۲
فشار LNG ورودی	MPa	۰/۱	۰/۱
دبی LNG ورودی	kg/s	۱	۱
دمای O_2 مایع ورودی	°C	-۱۸۵	-۱۸۵
فشار O_2 مایع ورودی	MPa	۰/۱	۰/۱
دبی O_2 مایع ورودی	kg/s	۳/۷۲	۳/۷۲
دبی CO_2 ذخیره‌شده (جریان ۱۳)	kg/s	۲/۶۴	۶۴,۲
دبی CO_2 برگشتی (جریان ۱۳)	kg/s	۱۲۸/۵۹	۱۲۸/۵۹

جدول۲- داده‌های دمایی جریان‌های موجود در چرخه

جریان فرایندی یا سرویس جانبی	واحد	دمای ورودی	دمای نهایی
اکسیژن خروجی از پمپ تا ورودی محفظه احتراق	°C	-۱۷۵/۴	۴۱۶/۸
گاز طبیعی خروجی از پمپ تا ورودی محفظه احتراق	°C	-۱۴۹/۱	۴۱۶/۸
CO_2 خروجی از خشک‌کن تا ورودی به پمپ	°C	۳۵	۲۹
CO_2 خروجی از پمپ تا ورودی محفظه احتراق	°C	۷۸/۶	۴۱۶/۸
CO_2 خروجی از توربین تا ورودی خشک‌کن	°C	۵۲۳/۴	۳۵
آب خنک‌کننده	°C	۲۰	۲۰

هزینه مربوط به مبدل‌های حرارتی با استفاده از رابطه ۱ به دست می‌آید که در آن C_E هزینه مبدل بر حسب دلار، A سطح مبدل برحسب متر و همچنین a و b و c اعداد ثابت هستند [۸]. برای محاسبه مقدار a و b از شاخص CEPCI[1] استفاده شده و این مقادیر برای سال ۲۰۲۲ به دست آمده است. مقدار b متناسب با دما و فشار سیال متفاوت می‌باشد [۹]. ضرایب مربوطه برای هر مبدل در جدول ۳ قید شده است.

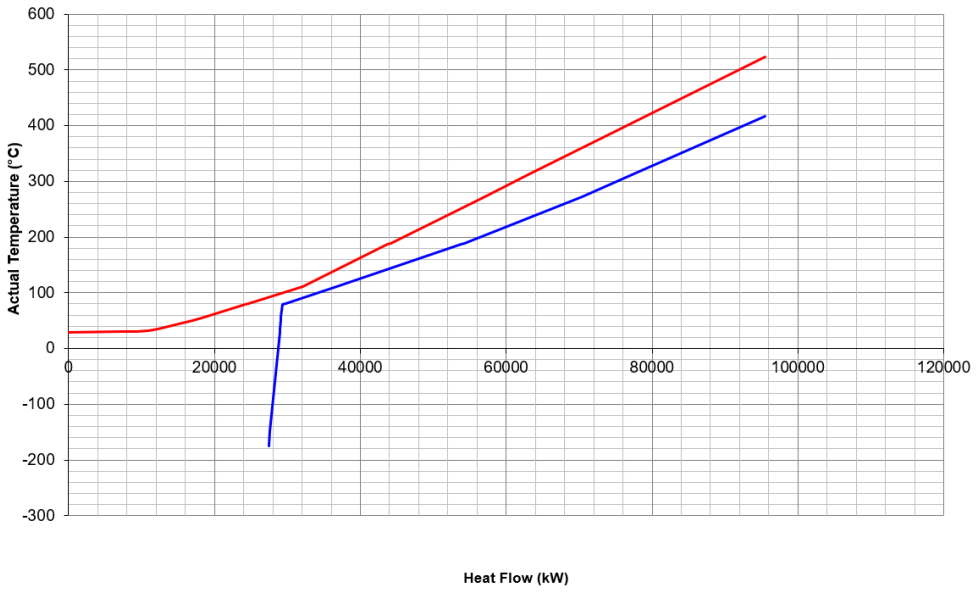
[1] Chemical Engineering Plant Cost Index

$$C_E = a + bA^c \quad (۱)$$

جدول۳- ضرایب a و b و c برای مبدل‌های حرارتی موجود

شماره مبدل	مقدار a	مقدار b	مقدار c
مبدل شماره ۳	۱۹۷۱/۶۳۱	۵۱۶/۰۷۱	۰/۶۸
مبدل شماره ۴	۱۹۷۱/۶۳۱	۲۴۵/۷۴۸	۰/۶۸
سایر مبدل‌های حرارتی	۱۹۷۱/۶۳۱	۱۹۷۱/۳۹۱	۰/۶۸

هدف‌گذاری و طراحی پینچ شبکه تبادل حرارتی برای جریان‌های فرایندی با فرض عمر مفید برابر با ۱۰ سال برای واحد و با استفاده از نرم‌افزار Aspen Energy Analyzer انجام شده است. مقدار بهینه حداقل اختلاف دمایی با هدف کمینه کردن مقدار هزینه‌های کلی برابر با ۱۳/۲ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. منحنی‌های مرکب مسئله در شکل ۳ قابل مشاهده است. جدول ۴ نتایج هدف‌گذاری و طراحی با روش پینچ را برای شبکه تبادل حرارت مسئله مورد مطالعه مقایسه می‌کند. شکل ۴ طراحی جدید شبکه تبادل حرارتی چرخه را نشان می‌دهد. در چرخه Allam-Z مربوط به نمونه مرجع از مبدل‌های چندجریانی استفاده شده است. به دلیل فشار بالای جریان‌ها در این مبدل‌ها، امکان جایگزینی این مبدل‌ها با مبدل‌های پره- صفحه‌ای وجود ندارد [۱۰]. گزینه دیگر استفاده از مبدل‌های پیچشی[1] می‌باشد که این نوع مبدل‌ها عمدتا در چرخه‌های تبرید کاربرد داشته و به دلیل هزینه‌های بالای ساخت و پیچیدگی بالای طراحی، کاربرد چندانی به‌جز در مواقع خاص ندارند [۱۱]. بنابراین در طراحی جدید از مبدل‌های دو جریانی پوسته-لوله استفاده شده است.

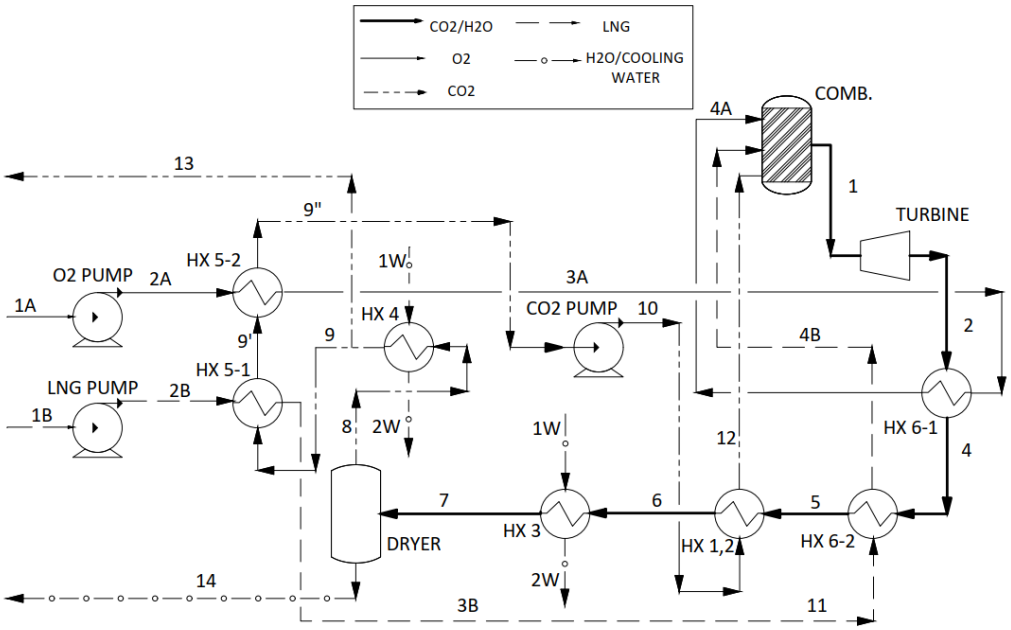


شکل۳- نمودار منحنی‌های مرکب چرخه Allam-Z در حداقل اختلاف دمایی ۱۳/۲ درجه سانتیگراد

[1] Spiral Wound

جدول۴- مقایسه نتایج هدف‌گذاری و نتایج حاصل از طراحی شبکه مبدل‌های حرارتی

پارامتر	واحد	هدف‌گذاری	طراحی	درصد از هدف‌گذاری
مقدار بار گرمایشی	MW	صفر	صفر	۱۰۰
مقدار بار سرمایشی	MW	۲۷/۲۵	۳۳/۳۰	۱۲۲/۲
مساحت کل	m^2	۸۴۸۳	۹۶۵۰	۱۱۳/۸
هزینه انرژی	$/y	۲۰۳۷۶۰	۲۰۳۷۶۰	۱۰۰
هزینه سرمایه‌گذاری سطح	$	۲/۴۹ ×۱۰^6	۲/۵۶ ×۱۰^6	۱۰۲/۷
هزینه کل سالانه	$/y	۵۷۴۵۶۰	۵۸۴۳۵۲	۱۰۱/۷



شکل ۴- طراحی جدید چرخه Allam-Z

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش پس از شبیه‌سازی مسئله مورد مطالعه چرخه Allam-z، هدف‌گذاری انرژی و سطح برای شبکه تبادل حرارت چرخه انجام شد. سپس با استفاده از اصول پینچ در طراحی، ساختاری جدید برای شبکه ارائه گردید. هزینه کلی چرخه در حداقل اختلاف دمای بهینه ۱۳/۲ درجه سانتیگراد، ۵۷۴۵۶۰ دلار بر سال تخمین زده شد که پس از طراحی پینچ، مقدار ۵۸۴۳۵۲ دلار بر سال حاصل شد که به میزان قابل قبول ۱/۷ درصد بیشتر از مقدار هدف‌گذاری می‌باشد.

مراجع

[1]. R. Allam, J. Fetvedt, B. Forrest, and D. Freed, "The oxy-fuel, supercritical CO_2 Allam Cycle: New cycle developments to produce even lower-cost electricity from fossil fuels without atmospheric emissions," in Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air, 2014, 45660: ASME, pp. V03BT36A016.

[2]. A. Alenezi and J. S. Kapat, "Thermodynamic Analysis of sCO_2 Allam Cycle for Concentrated Solar Power Complemented with Oxy-Combustion," in AIAA Propulsion and Energy 2019 Forum, 2019, pp. 4074.

[3]. D. Fernandes, S. Wang, Q. Xu, and D. Chen, "Dynamic Simulations of the Allam Cycle Power Plant Integrated with an Air Separation Unit," Int. J. Chem. Eng. Res., 2019, 201t9.

[4]. B. Li, S.-s. Wang, J. Qiao, B. Wang, and L. Song, "Thermodynamic analysis and optimization of a dual-pressure Allam cycle integrated with the regasification of liquefied natural gas," Energy Convers. Manag., 246, 2021, pp. 114660.

[5]. Z. Zhu, Y. Chen, J. Wu, S. Zhang, and S. Zheng, "A modified Allam cycle without compressors realizing efficient power generation with peak load shifting and CO_2 capture," Energy J., 174, 2019, pp. 478-487.

[6]. H. Yu, T. Gundersen, and E. Gençer, "Optimal liquified natural gas (LNG) cold energy utilization in an Allam cycle power plant with carbon capture and storage," Energy Convers. Manag., 228, 2021, pp. 113725.

[7]. R. Allam, S. Martin, B. Forrest, J. Fetvedt, X. Lu, D. Freed, G. W. Brown Jr, T. Sasaki, M. Itoh, J. Manning, "Demonstration of the Allam Cycle: An update on the development status of a high efficiency supercritical carbon dioxide power process employing full carbon capture," Energy Procedia, 114, 2017, pp. 5948-5966.

[8]. G. Hojati, M. R. Omidkhah, and M. Panjeshahi, "Cost effective heat exchanger network design with mixed materials of construction," Iran. J. Chem. & Chem. Eng. , 2004, 23.

[9]. R. Smith, Chemical process: design and integration. John Wiley & Sons, 2016.

[10]. L. S. Ismail, C. Ranganayakulu, and R. K. Shah, "Numerical study of flow patterns of compact plate-fin heat exchangers and generation of design data for offset and wavy fins," Int. J. Heat Mass Transf., 52, no. 17-18, 2009, pp. 3972-3983.

[11]. Z. W. Zhang, J. X. Xue, and Y. H. Wang, "Calculation and Design Method Study of the Coil-wound Heat Exchanger," in Adv. Mater. Res., 2014, 1008: Trans Tech Publ, pp. 850-860.

A New Design of a Modified Allam-LNG Cycle with CO_2 Capture

Hossein Chiyani, Nassim Tahouni*, M. Hassan Panjeshahi

School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: ntahuni@ut.ac.ir

ABSTRACT:

In the current research, a modified Allam-LNG cycle or Allam-Z cycle was selected as a reference case study. By increasing the turbine outlet pressure, high-pressure pumps were replaced by compressors in this cycle, lowering the cost of compression. The novelty of this study is presenting a new structure for an Allam-Z cycle heat exchanger network using process integration tools. First, the cycle was simulated, and process data were extracted. Then, using Pinch analysis, energy and capital costs were targeted to achieve the minimum total annualized cost. Finally, a new structure for a heat exchanger network was proposed at the optimal value of the minimum temperature approach, with a cost of approximately $580,000 per year.

Keywords: *Allam cycle, Carbon capture, Process integration, Allam-Z cycle, Pinch design, LNG*

طراحی حسگر نرم یک واحد جذب دی‌اکسید کربن بر پایه مدل پارامتر وابسته به حالت

فرشته توکلی دستجرد، جعفر صادقی*، فرهاد شهرکی، میرمحمد خلیلی‌پور لنگرودی، بهاره بیدار

مرکز انتگراسیون و کنترل فرآیند، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، ۹۸۷-۹۸۱۵۵، زاهدان، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: sadeghi@eng.usb.ac.ir

چکیده:

هدف این مقاله طراحی و پیاده‌سازی یک حسگر نرم داده محور برای پیش‌بینی کسر مولی دی‌اکسید کربن باقی‌مانده در خروجی گاز فرآیند واحد جذب دی‌اکسید کربن می‌باشد. حسگر نرم مبتنی بر داده، از مدل‌های پارامتر وابسته به حالت[1] (SDP) برای پایش کیفیت محصول استفاده می‌کند. پارامترهای مدل SDP تابعی از حالت‌های سیستم هستند که با فلسفه مدل‌سازی مبتنی بر داده و روش SDP برآورد می‌شوند. نتایج نشان می‌دهد که غیرخطی بودن فرآیند جذب دی‌اکسید کربن توسط این روش مدل‌سازی، قابل بررسی است. همچنین مدل حسگر نرم طراحی شده، بسیار قابل اعتماد و نیرومند با پارامترهای کم مدل می‌باشد که آن را برای کاربردهای صنعتی مفید کرده است. علاوه بر این، شاخص‌های عملکرد، برتری روش مدل‌سازی پیشنهاد شده را نسبت به سایر روش‌های سنجش نرم مرسوم نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: مدل‌سازی مبتنی بر داده، گام تصادفی تعمیم‌یافته، پارامتر وابسته به حالت، واحد جذب دی‌اکسید کربن

[1] State-Dependent Parameter

۱. مقدمه

تغییرات در مواد ورودی، فعالیت کاتالیزور، درجه کیفیت محصول و محیط خارجی، منجر به رفتار متغیر با زمان فرآیندها می‌شود که وجود راهکاری برای سازگاری برخط حسگرهای نرم مبتنی بر داده را ضروری می‌سازد. روش‌های سنجش نرم تطبیقی و مدل‌های پارامتر متغیر، برای به‌روزرسانی مکرر مدل‌های حسگر نرم استفاده می‌شوند [۲,۱]. مدل‌های پارامتر متغیر، مدل‌های تفسیرپذیر بر اساس داده هستند که حاوی توضیحی درباره‌ی داده‌ها، حاوی اطلاعاتی درباره‌ی واقعیت فیزیکی سیستم و قابل تفسیر در ترم‌های معنی‌دار فیزیکی، می‌باشند [۳]. مدل پارامتر وابسته به حالت، تعریف سیستم‌های غیرخطی در فلسفه‌ی مدل‌سازی تفسیرپذیر بر اساس داده، است [۲]. مفهوم کلی مدل‌های SDP برای سری‌های زمانی دینامیکی، غیرخطی و تصادفی، توسط پریستلی پیشنهاد شد [۴]. مدل‌هایSDP، مدل‌های تابع انتقال زمان پیوسته یا گسسته هستند که در آن‌ها هر پارامتر تابعی از تنها یک متغیر حالت می‌باشد که معمولاً برحسب فضای حالت غیر کمینه، شامل ورودی‌ها و خروجی‌های سیستم و مقادیر گذشته آن‌ها، تعریف می‌شوند. هر پارامتر با استفاده از مدل گام تصادفی تعمیم‌یافته، با اجرای هموارسازی بازه ثابت بازگشتی و الگوریتم مرتب‌سازی داده‌ها، تخمین زده می‌شود. روش یادشده، یک تخمین گرافیکی از پارامترها را به‌عنوان تابعی از متغیرهای وابسته، به دست می‌دهد و این امر مقدمه‌ای بر پارامتر سازی مدل و سهولت پیش‌بینی کیفیت می‌باشد [۲].

به دلیل اهمیت حذف دی‌اکسید کربن از گازهای احتراق و جریان‌های گاز طبیعی، طی سال‌های اخیر مقالات متعددی در زمینه‌ی طراحی حسگر نرم فرآیند جذب CO_2، منتشر شد [۶,۵]. مدل‌های حسگرهای نرم ارائه شده، تفسیرپذیر بر اساس داده و قابل تفسیر در ترم‌های معنی‌دار فیزیکی نبودند. از این رو در این پژوهش از مدل تفسیر پذیر بر اساس داده برای پیش‌بینی غلظت CO_2 باقی‌مانده در خروجی گاز فرآیند واحد جذب CO_2 استفاده شد. نتایج مطالعه‌ی مقایسه‌ای بین روش پیشنهادی و سایر روش‌های سنجش نرم، برتری عملکرد روش مبتنی بر SDP را نسبت به سایر روش‌های ارائه شده، نشان می‌دهد.

۲. شناسایی مدل‌های SDP

در ساده‌ترین فرم مدل تک ورودی (u_t)- تک خروجی (y_t)، مدل‌های پارامتر وابسته به حالت خود همبسته با متغیرهای خارجی، که شامل غیرخطی‌های پارامتر وابسته به حالت است، به‌صورت زیر تعریف می‌شوند.

$$y_t=\sum_{i=1}^{n+m+1} a_i\left(x_t^{(i)},t\right) z_{i,t}+ e_t \ , \ a_i=\begin{cases}-\alpha_i & i\le n\\ \beta_{i-(n+1)} & i>n\end{cases} \ , \ z_{i,t}=\begin{cases} y_{t-i} & i\le n\\ u_{t-\delta+n+1-i} & i>n\end{cases} \ , \ e_t\sim N\left(0\ ,\ \sigma^2\right) \qquad (۱)$$

n و m به ترتیب مقادیر تأخیری خروجی‌ها و ورودی‌ها، n+m+1 تعداد پارامترها، $a_i\left(x_t^{(i)},t\right)$، iامین پارامتر وابسته به حالت، $z_{i,t}$، iامین رگرسور، δ تأخیر زمانی، e_t نویز سفید با توزیع دامنه‌ی نرمال گاوسی و واریانس σ^2 و میانگین صفر، α_i ضریب iامین مقدار تأخیری خروجی و $\beta_{i-(n+1)}$ ضریب $(n+1)-i$امین مقدار تأخیری ورودی می‌باشند. هر SDP می‌تواند توسط یک مدل گام تصادفی تعمیم یافته، در یک فضای مشاهده‌ی مرتب‌سازی شده‌ی (q_i+1) بعدی توصیف شود. در این فضا، معادله‌ی حالت برای iامین SDP بر اساس مدل گام تصادفی تعمیم یافته به‌صورت زیر تعریف می‌شود.

$$\begin{aligned} &A_{i,k} = F_i\, A_{i,k-1} + G_i\, \eta_{i,k-1} \qquad i=1,\,2,\,\ldots,\,m+n+1\ ,\ \ k=1,\,2,\,\ldots,\,N\ ,\ \ \eta_{i,k}=\left[\eta_{1i,k}\ \ \eta_{2i,k}\right]^T\\ &F_i=\begin{bmatrix}\alpha & \beta\\ 0 & \gamma\end{bmatrix}\ ;\ \ G_i=\begin{bmatrix}\delta & 0\\ 0 & \varepsilon\end{bmatrix}\ ;\ \ A_{i,k}=\left[a_i\left(x_k^{(i)},k\right), \nabla a_i\left(x_k^{(i)},k\right),\ \ldots,\ \nabla^{q_i} a_i\left(x_k^{(i)},k\right)\right]\end{aligned} \qquad (۲)$$

$A_{i,k}$ بردار پارامتر مربوط به iامین SDP در kامین نمونه و q_i $(q_i = 0, 1, 2, \ldots)$ مرتبه‌ی چندجمله‌ای iامین SDP در GRW می‌باشند. $\eta_{i,k}$، بردار نویز سفید ورودی با میانگین صفر مربوط به iامین SDP در kامین نمونه می‌باشد که تغییر تصادفی

در پارامترها را مجاز می‌کند و توسط یک ماتریس کوواریانس $Q_{\eta i}$ مشخص می‌شود. پارامترهای ثابت مدل گام تصادفی تعمیم یافته ($Q_{\eta i}$ و المان‌های $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$) به‌عنوان ابر پارامترها شناخته می‌شوند. دو مورد خاص از این مدل کلی، مدل گام تصادفی به ازای $\alpha=1, \beta=1, \gamma=1, \delta=0, \varepsilon=1$ و $q_i=0$ و مدل گام تصادفی یکپارچه به ازای $\alpha=1, \beta=0, \gamma=0, \delta=1, \varepsilon=0$ و $q_i=1$ می‌باشند. معادله مشاهده‌ی زیر، برای تخمین بازگشتی بهینه‌ی پارامترهای وابسته به حالت مناسب است.

$$y_k = \sum_{i=1}^{n+m+1} H_{i,k} A_{i,k} + e_k \quad , \quad H_{i,k} = [z_{i,k} \; 0] \qquad (۳)$$

فرمول فضای حالت در معادله (۲) و (۳) برای تخمین بازگشتی بهینه SDPها از طریق دو مسیر مجزا، فیلتر مسیر رو به جلو و هموارسازی مسیر رو به عقب، به ترتیب با اجرای فیلتر کالمن و هموارسازی بازه ثابت، مناسب است. برای سیستم‌ها با چند SDP، به دلیل متفاوت بودن فضای حالت هر پارامتر از پارامتر دیگر، باید از الگوریتم برگشت متناسب استفاده کرد. در هر تکرار الگوریتم برگشت متناسب، تنها یک پارامتر با فرض صحیح بودن تخمین سایر پارامترها، تخمین زده می‌شود. مدل گام تصادفی تعمیم یافته قادر به ردیابی تغییرات سریع متغیرهای حالت نیست، بنابراین قبل از تخمین هر پارامتر در الگوریتم برگشت متناسب، متغیرها بر اساس متغیر حالت مربوطه، در مرتبه‌ی غیر زمانی، مرتب‌سازی می‌شوند. پس از تخمین SDP و ماتریس کوواریانس آن، قبل از تخمین SDP بعدی، مقادیر تخمین زده شده باید به ترتیب زمانی مرتب‌سازی شوند. این تخمین، الگوریتم استاندارد برگشت متناسب با بهینه‌سازی بیشینه احتمال ابر پارامترها را، برای هر یک از پارامترها اعمال می‌کند [۲].

۳. فرآیند جذب دی‌اکسید کربن مورد مطالعه

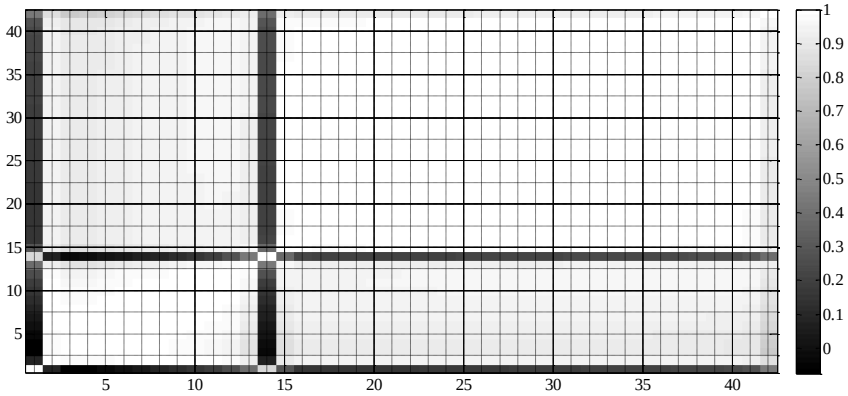
در فرآیند جذب دی‌اکسید کربن مورد مطالعه، خوراک با شدت جریان مولی ۸۴۷۵/۵۳ kmol/hr شامل ۵۰٪ وزنی CO_2، به سینی ۴۲ برج جذب واکنشی حاوی محلول جاذب بنفیلد، وارد می‌شود. گاز فرآیند خروجی حاوی ۱۴/۲۸۲۹kmol/hr CO_2، به واحد سنتز آمونیاک، و محصول مایع برج جذب حاوی ۴۶/۵۲۰۱ kmol/hr CO_2 به سینی ۲ برج دفع واکنشی فرستاده می‌شوند. محلول جاذب احیا شده، به همراه کمی آب جبرانی، پس از کاهش یافتن دمای آن‌ها، به سینی‌های ۱ و ۱۴ برج جذب وارد می‌شوند. برج‌های جذب و دفع واکنشی به ترتیب دارای ۴۲ و ۳۹ مرحله تعادلی می‌باشند [۷]. با توجه به ارتباط بین کیفیت محصول و دما در برج‌ها، و تغییر ظرفیت واحدهای صنعتی، دمای سینی‌های برج جذب و شدت جریان مولی خوراک آن، به‌عنوان متغیرهای ورودی، و کسر مولی CO_2 در محصول بخار برج جذب، به‌عنوان متغیر خروجی در نظر گرفته شدند. به‌منظور طراحی حسگر نرم، تعداد ۱۶۰۰ نمونه داده‌ی تصادفی از متغیرهای ورودی و خروجی جمع‌آوری گردید.

۴. انتخاب مجموعه‌ی مناسب متغیرهای ورودی

به‌منظور تعیین سینی‌هایی دارای بیش‌ترین همبستگی با خروجی و کم‌ترین همبستگی با یکدیگر، ابتدا ماتریس همبستگی دمای سینی‌های برج جذب، با استفاده از ضرایب همبستگی پیرسون بر پایه تمامی داده‌ها، محاسبه گردید. سپس توسط نرم‌افزار MATLAB نقشه‌ی رنگ همبستگی برای گروه‌بندی دمای سینی‌ها، ایجاد شد که در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به شکل، دمای سینی‌های برج به جز سینی‌های شماره ۱ و ۱۴ که محل ورود حلال هستند، با یکدیگر دارای همبستگی می‌باشند. دمای سینی‌های برج جذب در ۶ گروه، T_1، T_2-T_{12}، T_{13}، T_{14}، T_{15}-T_{41} و T_{42} قرار گرفتند به‌طوری‌که دمای سینی‌ها در هر گروه دارای ضریب همبستگی ۰/۹۹-۱ با یکدیگر و ۰/۷-۰/۹ با دمای دیگر سینی‌ها می‌باشند. در ادامه ضرایب همبستگی بین دمای سینی‌ها و کسر مولی CO_2 در محصول بخار برج جذب، در جدول۱ آورده شده است. بر اساس بیشینه ضریب همبستگی بین دمای سینی‌ها در هر گروه و متغیر خروجی (خانه‌های خاکستری در جدول ۱)، یک نماینده از هر ۶ گروه انتخاب شد. دمای

سینی‌های منتخب به‌جز سینی ۱ به دلیل داشتن کم‌ترین همبستگی با خروجی، و شدت جریان مولی خوراک، به‌عنوان مجموعه‌ی متغیرهای ورودی برای طراحی حسگر نرم انتخاب شدند. $\hat{y}_t$ مقدار خروجی پیش‌بینی شده‌ی y در لحظه t می‌باشد.

$$\hat{y}_t = f\{T_3, T_{13}, T_{14}, T_{18}, T_{42}, F\} \quad (۴)$$



شکل۱– نقشه رنگ همبستگی برای متغیرهای دمای سینی برج جذب بر اساس ماتریس همبستگی

جدول۱– ضرایب همبستگی بین درصد مولی دی‌اکسید کربن و دمای سینی‌های برج

	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6	T_7	T_8	T_9
y	۰/۳۸۲۰	-۰/۸۱۰۵	-۰/۸۲۷۲	-۰/۸۱۵۹	-۰/۸۰۸۶	-۰/۸۰۰۴	-۰/۷۹۰۱	-۰/۷۷۷۷	-۰/۷۶۲۸
	T_{10}	T_{11}	T_{12}	T_{13}	T_{14}	T_{15}	T_{16}	T_{17}	T_{18}
y	-۰/۷۴۴۰	-۰/۷۱۷۰	-۰/۶۶۷۷	-۰/۵۲۵۹	۰/۴۸۶۴	-۰/۶۰۵۷	-۰/۷۲۳۱	-۰/۷۳۵۴	-۰/۷۳۵۹
	T_{19}	T_{20}	T_{21}	T_{22}	T_{23}	T_{24}	T_{25}	T_{26}	T_{27}
y	-۰/۷۳۴۷	-۰/۷۳۳۲	-۰/۷۳۱۶	-۰/۷۳۰۰	-۰/۷۲۸۴	-۰/۷۲۶۷	-۰/۷۲۵۰	-۰/۷۲۳۳	۰/۷۲۱۵
	T_{28}	T_{29}	T_{30}	T_{31}	T_{32}	T_{33}	T_{34}	T_{35}	T_{36}
y	۰/۷۱۹۷	۰/۷۱۷۹	-۰/۷۱۶۱	-۰/۷۱۴۲	-۰/۷۱۲۳	-۰/۷۱۰۴	-۰/۷۰۸۵	-۰/۷۰۶۶	-۰/۷۰۴۶
	T_{37}	T_{38}	T_{39}	T_{40}	T_{41}	T_{42}	F		
y	-۰/۷۰۲۷	-۰/۷۰۰۶	-۰/۶۹۷۹	-۰/۶۹۲۱	-۰/۶۷۰۲	-۰/۵۲۵۸	۰/۹۲۱۰		

۵. شناسایی و اعتبارسنجی مدل حسگر نرم

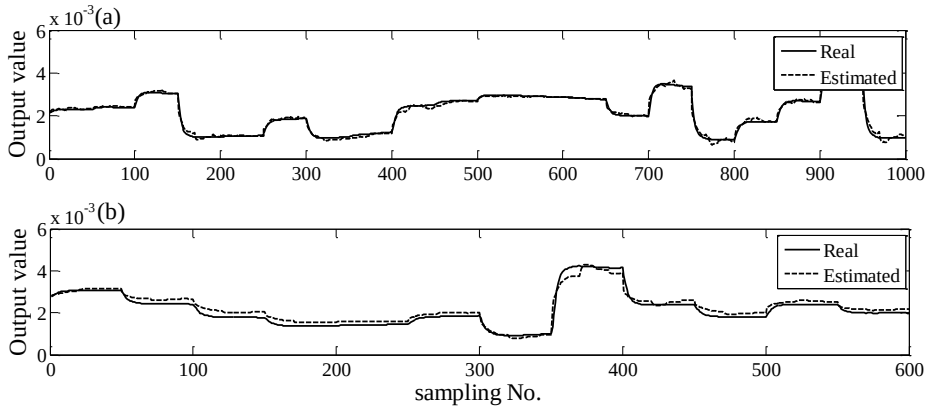
اعتبارسنجی مدل‌ها با اندازه‌گیری شاخص‌های عملکردی ضریب تعیین (R^2)، ضریب تعیین تعدیل شده (R^2_{adj}) و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) انجام شد. جعبه‌ابزار CAPTAIN (http://www.es.lancs.ac.uk/cres/captain/) برای دسترسی به الگوریتم شناسایی مدل SDP در نرم‌افزار MATLAB، به کار گرفته شد [۲]. به‌منظور طراحی حسگر نرم، ۱۰۰۰ داده‌ی اول به‌عنوان مجموعه داده‌ی آموزش و مابقی به‌عنوان داده‌های آزمون انتخاب شدند. بررسی از رابطه‌ی (۴)، و شناسایی

بر اساس مدل تغییر پارامتر گام تصادفی و معیار بهینه‌سازی بیشینه احتمال آغاز شد. T_3 و F به دلیل داشتن بیشترین ضریب همبستگی با خروجی، به‌عنوان رگرسورها و هر ۶ متغیر ورودی، به‌عنوان حالت مربوط به پارامترها انتخاب شدند. در ۶ مدل اول جدول ۲، مدل‌های ۳،۲ و ۶ به دلیل داشتن بهترین شاخص‌های عملکردی، انتخاب شدند. در ادامه ترکیب دو به دو متغیرهای حالت مدل‌های یاد شده، به‌عنوان حالت‌های مربوط به پارامترها انتخاب شدند (مدل‌های۱۲-۷). در بین مدل‌های بررسی شده، مدل‌های ۱۰ و ۱۲ با افزایش واریانس نویز، دقت مدل را بر روی داده‌های آموزش افزایش داده و دچار بیش برازش شده‌اند. از این رو مدل ۷ به دلیل داشتن بهترین شاخص‌های عملکردی، به‌عنوان مدل حسگر نرم واحد جذب دی‌اکسید کربن انتخاب شد که در رابطه (۵) آورده شده است. واریانس نویز بهینه‌ی پارامترهای a و b به ترتیب$^{-۷}$۱۰× ۴/۷۶۵ و$^{-۱۰}$۱۰× ۲ به دست آمد. تغییر F منجر به تغییراتی در حلال و به دنبال آن تغییر دمای سینی‌های محل ورود حلال به برج (سینی شماره ۱ و۱۴)، خواهد شد. تغییر دمای سینی‌ها نیز تغییراتی را در ترکیب درصد محصول، ایجاد خواهد کرد. نتایج حاصل از پیش‌بینی مدل با استفاده از داده‌های آموزش، در شکل ۲-الف آورده شده است که بیانگر عملکرد پیش‌بینی خوب مدل می‌باشد.

$$\hat{y}_t = a\{T_{13}\}\, T_3 + b\{T_{14}\}\, F \qquad (۵)$$

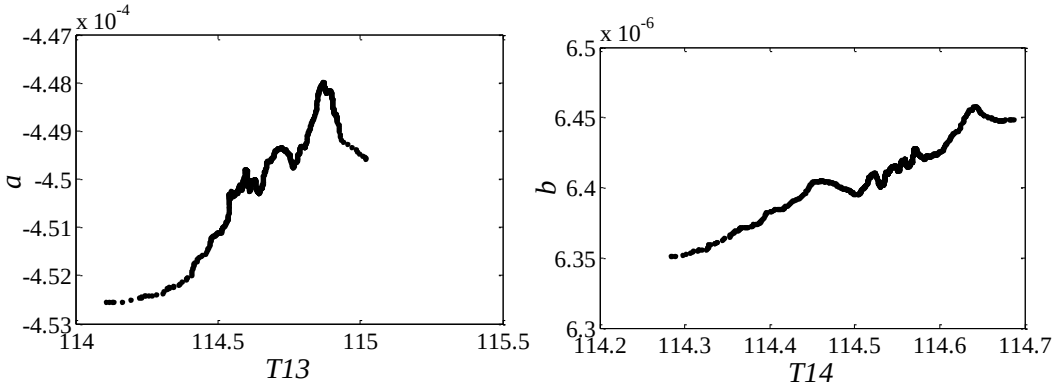
جدول ۲– شاخص عملکردی مجموعه‌های متفاوت حالت‌ها برای تخمین کسر مولی CO_2

رگرسور		متغیرهای حالت	R^2	R^2_{adj}	RMSE		متغیرهای حالت	R^2	R^2_{adj}	RMSE
T_3, F	۱	T_3, T_3	۰/۹۴۱۳	۰/۹۴۱۰	-۴e۲/۱۴	۷	T_{13}, T_{14}	۰/۹۸۷۷	۰/۹۸۷۶	-۵e۹/۸۰
T_3, F	۲	T_{13}, T_{13}	۰/۹۶۲۴	۰/۹۶۲۲	-۴e۱/۷۱	۸	T_{14}, T_{13}	۰/۹۸۷۴	۰/۹۸۷۴	-۵e۹/۹۰
T_3, F	۳	T_{14}, T_{14}	۰/۹۷۹۲	۰/۹۷۹۱	-۴e۱/۲۷	۹	T_{13}, F	+۳e-۷/۱	+۳e-۷/۱	۰/۲۴۰۵
T_3, F	۴	T_{18}, T_{18}	۰/۹۴۴۴	۰/۹۴۴۱	-۴e۲/۰۸	۱۰	F, T_{13}	۱	۱	-۹e۳/۵۰
T_3, F	۵	T_{42}, T_{42}	۰/۹۵۱۹	۰/۹۵۱۶	-۴e۱/۹۴	۱۱	T_{14}, F	-۵۷/۳۵	-۵۷/۷۱	۰/۰۰۷۳
T_3, F	۶	F, F	۱	۱	-۹e۳/۵۰	۱۲	F, T_{14}	۱	۱	-۹e۳/۵۰



شکل۲– نتایج پیش‌بینی کسر مولی CO_2: الف) بر روی مجموعه داده‌ی آموزش؛ ب) بر روی مجموعه داده‌ی آزمون

بر اساس شکل ۳، تغییر هر پارامتر نسبت به متغیر حالت مربوطه‌ی آن، با یک معادله‌ی مرتبه اول قابل نشان دادن است.



شکل ۳– روند تغییرات پارامترهای مدل نسبت به متغیرهای حالت مربوطه

هر پارامتر توسط ابزار برازش منحنی در MATLAB، به‌صورت یک معادله‌ی خطی مرتبه اول از حالت محرک آن (روابط ۶ و ۷) به دست آمد. نتایج حاصل از پیش‌بینی داده‌های آزمون توسط پارامتر سازی مدل، در شکل ۲-ب آورده شده است. میانگین خطای نسبی بین مقادیر واقعی کسر مولی CO_2 در مجموعه داده آزمون و مقادیر پیش‌بینی شده، ۸/۷٪ و R^2_{test}، ۰/۹۶۰۹ محاسبه شد که بیانگر عملکرد پیش‌بینی خوب مدل می‌باشد.

$$a\{T_{13}\} = (5.924\times10^{-6})T_{13} - 0.00112 \quad (۶)$$

$$b\{T_{14}\} = (2.605\times10^{-7})\,T_{14}\text{-}2.342e\times10^{-5} \quad (۷)$$

مقدار RMSE روش‌های سنجش نرم به کار گرفته شده، شامل LDVAE، S_RNN، DKPLS، MW_BN و MW_PLS به‌صورت ۰/۵۱۱۹، ۰/۷۶۰۳، ۰/۹۱۲۰، ۰/۰۰۰۶۲۰۴ و ۰/۰۰۰۸۵۵۵ گزارش شده‌اند [۶,۵]. روش مدل‌سازی حسگر نرم پیشنهاد شده، در مقایسه با روش‌های یاد شده، دارای کمترین مقدار RMSE (۰/۰۰۰۰۹۸) می‌باشد که می‌توان آن را به دلیل متغیرهای ورودی کم مدل، محاسبات کم و شاخص‌های عملکردی مناسب، در زمره‌ی برترین روش‌های ارائه شده قرارداد.

۶. نتیجه‌گیری

در مقاله‌ی حاضر، یک حسگر نرم مبتنی برSDP برای پیش‌بینی کسر مولی دی‌اکسید کربن در خروجی گاز فرآیند واحد جذب CO_2، پیشنهاد شد. روش مدل‌سازی پیشنهاد شده می‌تواند به‌خوبی وابستگی حالت پارامترها را برای فرآیندهای متغیر با زمان و غیرخطی، ترکیب کند. همچنین مقایسه‌ی بین روش مبتنی بر SDP با سایر روش‌های سنجش نرم، نشان داد که این روش از دقت پیش‌بینی و قابلیت اطمینان بسیار بالاتری نسبت به سایر روش‌ها برخوردار است. علاوه بر این، مدل به‌دست‌آمده به دلیل تعداد کم پارامترها، محاسبات کم مدل و همگرایی سریع‌تر، برای استفاده در سیستم‌های کنترل صنعتی مناسب می‌باشد.

مراجع

[1]. Y. Liu, D. Huang, B. Liu, Q. Feng, B. Cai, Adaptive ranking based ensemble learning of Gaussian process regression models for quality-related variable prediction in process industries, Applied Soft Computing, 101(2021): 107060.

[2]. B. Bidar, J. Sadeghi, F. Shahraki, M.M. Khalilipor, Data driven soft sensor approach for online quality prediction using state dependent parameter models, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 162(2017) 130-141.

[3]. D.J. Pedregal, C.J. Taylor, P.C. Young, System identification, time series analysis and forecasting: The Captain Toolbox handbook, Lancaster University, Lancaster, United Kingdom, 2007.

[4]. M.B. Priestley, Nonlinear and nonstationary time series analysis, London: Academic Press, 1988.

[5]. Y.S. Lee, S.K. Ooi, D. Tanny, J. Chen, Developing Soft sensor Models Using Latent Dynamic Variational Autoencoders, IFAC- PapersOnline, 54(2021) 61-66.

[6]. Z. Liu, Z. Ge, G. Chen, Z. Song, Adaptive soft sensors for quality prediction under the framework of Bayesian network, Control Engineering Practice, 72 (2018) 19–28.

[7]. F. Tavakoli Dastjerd, J. Sadeghi, The Multivariable Control of Carbon Dioxide Absorption System using the Proportional Integral Plus (PIP) Controller, Journal of Chemical and Petroleum Engineering, 54(2020) 187-204.

Soft sensor Design of a Carbon Dioxide Absorption Unit Based on State-Dependent Parameter Model

Fereshye Tavakoli Dastjerd, Jafar Sadeghi*, Farhad Shahraki, Mir Mohammad Khalilipour Langerudi, Bahareh Bidar

Center for Process Integration and Control (CPIC), Department of Chemical Engineering, Shahid Nikbakht Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchistan, 98155-987, Zahedan, Iran

Corresponding Author Email: sadeghi@eng.usb.ac.ir

ABSTRACT:

The aim of this paper is the design and implementation of a data-driven soft sensor to predict the amount of CO_2 residue mole fraction in the process gas output of the carbon dioxide absorption unit. The data-driven soft sensor uses the state-dependent parameter (SDP) models to monitor the product quality. The parameters of the SDP model are a function of the system states computed by the data-based modeling philosophy and the SDP approach. The results show that the nonlinearity of the carbon dioxide absorption process can be addressed by this modeling method. Also, the designed soft sensor model is very reliable and robust with low model parameters, which makes it beneficial for industrial applications. In addition, the performance indices demonstrate the advantage of the proposed modeling method over other conventional soft sensing approaches.

Keywords: *Data-based modeling, Generalized random walk, State dependent parameter, Carbon dioxide absorption unit*

بررسی تاثیر دمای تکلیس و مدت‌زمان عمردهی بر خصوصیات کاتالیست‌های CuO-ZnO-Al_2O_3 سنتز شده به روش هم‌رسوبی برای استفاده در واکنش سنتز متانول

محمد اسماعیلی[۱*]، فرزام فتوت[۲]، اکبر زمانیان[۳]، یحیی زمانی[۴]، مهدی رشیدزاده[۵]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران
۲- استادیار مهندسی شیمی، گروه محیط‌زیست، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران
۳- دانشیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
۴- استادیار مهندسی شیمی، پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
۵- دانشیار مهندسی شیمی، معاون پردیس پایین‌دستی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: m.esmayli@yahoo.com

چکیده:

به‌عنوان یکی از رویکردهای امیدوارکننده، هیدروژناسیون ترموکاتالیستی کربن دی‌اکسید به متانول از طریق کاتالیز ناهمگن توجه زیادی را در دهه‌های گذشته به خود جلب کرده است. در صنعت، متانول از واکنش گاز سنتز (مخلوط گازهای هیدروژن و کربن مونواکسید) و کربن دی‌اکسید با استفاده از کاتالیست‌های $CuO/ZnO/Al_2O_3$ تولید می‌شود. هم رسوبی نیترات‌های Cu/Zn/Al توسط سدیم کربنات، تکنیکی غالب و استاندارد می‌باشد که برای سنتز صنعتی کاتالیست متانول به کار می‌رود. این کاتالیست سه‌تایی به تغییرات جزئی اجزای فلزی و پارامترهای سنتز بسیار حساس می‌باشد. کاری که در اینجا ارائه شده است، بررسی اثر دماهای تکلیس (۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد) و زمان های عمردهی (۲ ، ۷ و ۱۸ ساعت) بر ساختار و خواص بافتی کاتالیست‌های $CuO/ZnO/Al_2O_3$ بوده و این نتیجه حاصل شد که دمای تکلیس ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان عمردهی ۷ ساعت ، به ترتیب دمای تکلیس و زمان عمردهی بهینه برای سنتز این کاتالیست می‌باشد.

واژه‌های کلیدی : کاتالیست Cu-Zn-Al ، عمردهی، تکلیس، هم رسوبی، سنتز متانول

۱. مقدمه

در طول دهه‌های گذشته، کاتالیست $Cu/ZnO/Al_2O_3$ (CZA) به‌عنوان یک کاتالیست مرسوم برای بهبود عملکرد واکنش بوده و در بسیاری از تحقیقات گزارش شده است[۱] . فلز فعال کاتالیست، مس می‌باشد. درحالی‌که ZnO قادر است با جذب H_2 و سپس افزایش عملکرد سرریز[1] هیدروژن و پشتیبانی از سایت فعال مس به‌عنوان اثر فلز- پایه محسوب شود. به‌طورکلی، Al_2O_3 که سومین جزء کاتالیست CZA است برای افزایش پایداری و فعالیت جزء Cu/Zn استفاده می‌شود [۲]. کاتالیست CZA برای سنتز متانول مناسب است و در هیدروژناسیون تحت فشار بالا فعال‌تر است [۳].

مطابق کار ریتا[2] و همکاران [۴]، زمان عمردهی سوسپانسیون طولانی، برای کاتالیست‌های $Cu\text{-}ZnO\text{-}ZrO_2$ هم رسوبی شده سودمند می‌باشد. با افزایش زمان عمردهی (تکلیس در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس و به مدت ۲ ساعت)، محتوای سدیم کاتالیست کاهش می‌یابد و ساختارهای کریستالی ریزتری تشکیل می‌شود که در نتیجه باعث افزایش مساحت سطح BET و افزایش سهم حجم حفرات کوچک و تسهیل احیای Cu می‌شود. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که هم تبدیل CO_2 و هم گزینش پذیری متانول برای کاتالیست‌های $Cu\text{-}ZnO\text{-}ZrO_2$ عمردهی شده به مدت ۱۲ یا ۲۴ ساعت نسبت به مدت‌زمان عمردهی نیم ساعت بیشتر شده است.

فوجیتا[3] و همکاران [۵]، اثر نرخ حرارت دهی از ۱ تا ۱۰۰ کلوین بر دقیقه تا دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت را بر تکلیس کاتالیست CuO-ZnO با جریان هلیوم حاوی ۲۰ درصد حجمی اکسیژن بررسی نموده و به این نتیجه دست یافتند که نرخ کمتر حرارت دهی (به‌عنوان مثال، ۲ درجه سلسیوس در هر دقیقه) در مرحله تکلیس در تشکیل کاتالیست‌هایی با ذرات ریزتر مفید می‌باشد و تکلیس در شدت گرمادهی بالا موجب افزایش اندازه ذرات اکسید مس و اکسید روی می‌گردد.

هدف مطالعه حاضر، بررسی تأثیر زمان عمردهی و دمای تکلیس بر خصوصیات کاتالیست‌های $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$ و انتخاب دمای تکلیس و زمان عمردهی بهینه در سنتز این کاتالیست می‌باشد. نوآوری این کار در ابتدا، با بهره گرفتن از نتایج مطالعه فوجیتا و همکاران [۵] که در رابطه با بررسی اثر نرخ حرارت دهی در مرحله تکلیس تا دمای معین ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد کارکرده بودند، مقایسه دماهای تکلیس با بهره‌گیری از نرخ حرارت‌دهی بهینه مرحله تکلیس به‌دست‌آمده از کار فوجیتا و همکاران و بررسی تأثیر آن‌ها بر روی خواص بافتی و ساختاری کاتالیست $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$ بوده و سپس با یافتن دمای تکلیس مطلوب، اثر زمان عمردهی بر ساختار کاتالیست $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$ مورد بررسی قرار گرفته تا مشخص شود که افزایش زمان عمردهی چه اثری بر روی خواص بافتی کاتالیست $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$ می‌گذارد که این بخش از کار فعلی مشابه با کار ریتا و همکاران [۴] می‌باشد با این تفاوت که آن‌ها از کاتالیست $CuO\text{-}ZnO\text{-}ZrO_2$ در کارشان استفاده نمودند، همچنین در کار آن‌ها، با افزایش زمان عمردهی از ۰,۵ ساعت تا ۱۲ ساعت و سپس تا ۲۴ ساعت، ساختارهای کریستالی ریزتری تشکیل شدند ولی در مطالعه حاضر، با افزایش زمان عمردهی از ۲ تا ۷ ساعت، اندازه کریستال‌های اکسید مس کاهش یافتند ولی با افزایش بیشتر زمان عمردهی تا ۱۸ ساعت، این روند کاهشی در اندازه کریستال‌های اکسید مس، معکوس شده و کریستال‌های اکسید مس نسبتاً بزرگ‌تری تشکیل شدند.

1. Spillover
2. Riitta
3. Fujita

۲. روش کار

۱.۲. سنتز کاتالیست

یک سری از کاتالیست‌های $CuO-ZnO-Al_2O_3$ (با نام‌گذاری CZA-1 تا CZA-5) با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز شدند. مشخصات کاتالیست‌های فوق در جدول ۱ قابل مشاهده است. برای سنتز این کاتالیست‌ها محلول نمک‌های فلزی (مس نیترات سه آبه[1]، زینک نیترات شش آبه[2] و آلومینیم نیترات نه آبه[3])، با غلظت ۱ مولار از هرکدام، به‌صورت قطره‌ای با نرخ ۲ سی‌سی بر دقیقه به یک بشر ۱ لیتری حاوی ۱۰۰ سی‌سی آب دیونیزه تحت هم زدن با ۴۵۰ دور بر دقیقه اضافه شد. به‌طور هم‌زمان، محلول ۱ مولار از سدیم کربنات[4] به‌عنوان رسوب دهنده، با نرخ ۲ سی‌سی بر دقیقه به بشر اضافه شد. در طول مرحله رسوبی، pH و دما به ترتیب در ۷ و ۷۰ درجه سلسیوس ثابت نگه‌داشته شدند. پس از اتمام این مرحله، سوسپانسیون در داخل بشر تحت هم زدن و در دمای محیط به مدت مشخصی عمردهی و سپس ۷ مرتبه با آب دیونیزه داغ به‌منظور حذف یون‌های سدیم، شستشو داده شد. پس از این مرحله، سوسپانسیون با کاغذ صافی فیلتر و کیک فیلتر شسته شده در دمای ۹۰ درجه سلسیوس به مدت یک شبانه روز خشک شده و کاتالیست نهایی پس از تکلیس به مدت ۳ ساعت در دماهای معین به دست آمد.

جدول ۱. مقایسه ترکیب درصد فلزات، دمای تکلیس، زمان عمر دهی و خواص بافتی کاتالیست‌های $CuO-ZnO-Al_2O_3$.

کاتالیست	Cu (درصد وزنی)	Zn (درصد وزنی)	Al (درصد وزنی)	Na (درصد وزنی)	زمان عمردهی (ساعت)	دمای تکلیس (درجه سانتی‌گراد)	مساحت سطح ویژه (مترمربع برگرم)	حجم حفرات (سانتی مترمکعب برگرم)	اندازه حفرات (نانومتر)	اندازه کریستال اکسید مس(نانومتر)
CZA-1	۴۶,۴	۱۷,۲	۳,۲	<۰,۰۱	۷	۳۰۰	۷۲,۶	۰,۲	۱۰,۱	۸,۱
CZA-2	۴۶,۷	۱۷,۳	۳,۴	<۰,۰۱	۷	۳۵۰	۸۱,۱	۰,۳۱	۱۵,۵	۹,۱
CZA-3	۴۷,۱	۱۷,۵	۳,۴	<۰,۰۱	۷	۴۰۰	۴۰,۴	۰,۱۸	۱۷,۶	۱۳,۲
CZA-4	۴۴,۶	۱۶,۵	۳,۲	<۰,۰۱	۲	۳۵۰	۶۲,۴	۰,۲۱	۱۳,۳	۱۴,۶
CZA-5	۴۸,۱	۱۷,۸	۳,۵	<۰,۰۱	۱۸	۳۵۰	۸۱,۹	۰,۲۸	۱۳,۷	۱۴,۹

۲.۲. مشخصه‌یابی کاتالیست‌ها

اندازه کریستال‌های CuO با استفاده از معادله شرر[5] محاسبه شد. از آنالیز جذب-واجذب نیتروژن برای تعیین مساحت سطح ویژه و توزیع اندازه حفرات، استفاده شد که در این آنالیز، کاتالیست‌ها در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲ ساعت، رطوبت‌زدایی شدند. مقدار ترکیب عنصری شامل مس ،روی ، آلومینیوم و سدیم در کاتالیست‌های CZA به‌وسیله طیف‌سنجی انتشار نوری پلاسمای جفت شده القایی[6] تعیین شد. احیاپذیری کاتالیست‌ها توسط احیای برنامه ریزی شده دمایی[7] با استفاده از مخلوط گاز هیدروژن و آرگون (۵ درصد هیدروژن و ۹۵ درصد آرگون) انجام گرفت.

1. $Cu(NO_3)_2.3H_2O$
2. $Zn(NO_3)_2.6H_2O$
3. $Al(NO_3)_3.9H_2O$
4. Na_2CO_3
5. Scherrer Equation
6. Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP- OES)
1. Temperature Programmed Reduction (TPR)

۳. نتایج و بحث

۱.۳ مساحت سطح ویژه و توزیع اندازه حفرات

در جدول ۱، ترکیب درصد عناصر اصلی کاتالیست‌های CZA-1 تا CZA-5 و اثر دمای تکلیس بر خواص بافتی کاتالیست‌های CZA بررسی شده است. مشاهده شده است که سدیم باقیمانده در کاتالیست‌ها مساحت سطح ویژه را کاهش می‌دهد، مانع برهمکنش اکسید مس با اکسیدهای روی و آلومینیم می‌شود و در نتیجه تبلور اکسید مس و اکسید روی را افزایش می‌دهد [۶]. راهکاری که برای مقابله با این مشکل ارائه شده است، افزایش تعداد دفعات شستشو می‌باشد که با افزایش دفعات شستشو تا ۷ مرتبه، طبق جدول ۱، مقدار سدیم به زیر ۰،۰۱ درصد رسیده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با ثابت نگه‌داشتن زمان عمردهی و افزایش دمای تکلیس تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ ۲ درجه سانتی‌گراد در هر دقیقه، مساحت سطح ویژه افزایش یافته است، در حالی‌که با افزایش بیشتر دما تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، مساحت سطح کاهش یافته و مقدار مساحت سطح در این دما به نصف مقدار مساحت سطح در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسد. تغییرات حجم حفرات هم رفتاری مشابه با مساحت سطح ویژه دارد. با توجه به مساحت سطح و حجم حفرات بالاتر، می‌توان نتیجه گرفت که ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد دمای بهینه برای تکلیس می‌باشد. با بررسی اندازه حفرات به دست آمده می‌توان فهمید که ابعاد حفرات از نوع مزو حفره بوده و با افزایش دمای تکلیس، اندازه حفرات افزایش یافته است.

مقایسه بین درصد عناصر در کاتالیست‌های CZA-4 ، CZA-2 و CZA-5، که طی مدت زمان‌های عمردهی متفاوت سنتز شده‌اند، تفاوت چندانی را نشان نمی‌دهد، چراکه مقدار برداشتی از نمک هر فلز در سنتز این کاتالیست‌ها تغییری نکرده است. با انتخاب دمای بهینه تکلیس و افزایش زمان عمردهی از ۲ به ۷ ساعت، می‌توان مشاهده کرد که مساحت سطح ویژه کاتالیست افزایش یافته ولی با افزایش بیشتر زمان عمردهی تا ۱۸ ساعت، مساحت سطح ویژه تغییر چندانی نمی‌کند. حجم حفرات هم با افزایش زمان عمردهی تا ۷ ساعت، از ۰،۲۱ به ۰،۳۱ سانتی‌متر مکعب به ازای گرم کاتالیست، افزایش می‌یابد، اما با بالا بردن زمان عمردهی تا ۱۸ ساعت این حجم اندکی کاهش می‌یابد. این مشاهدات بیانگر این است که افزایش زمان عمردهی تنها تا حد معینی باعث بهبود خواص بافتی کاتالیست‌ها می‌شود.

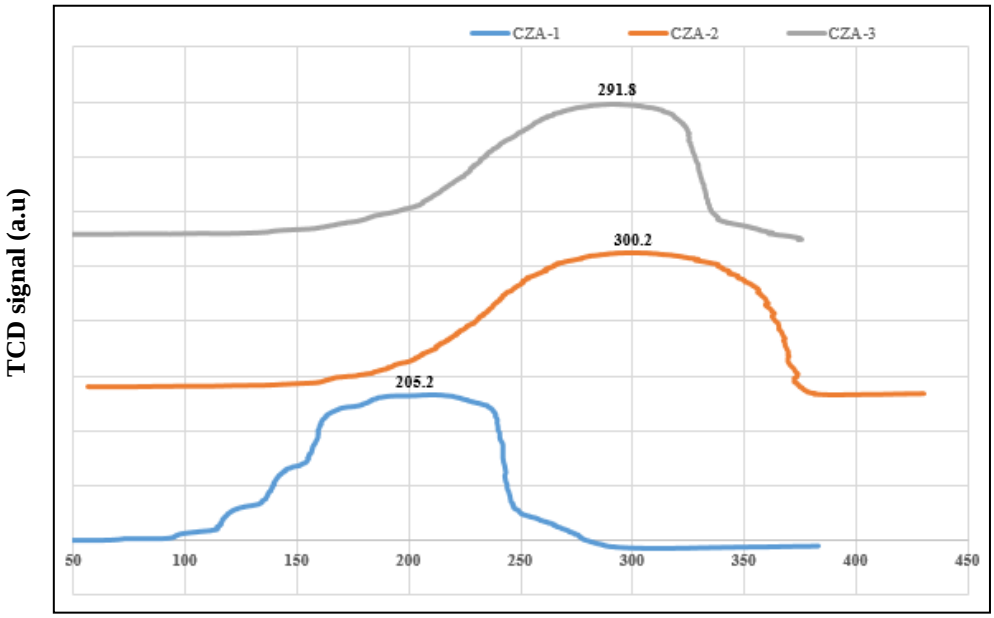
۲.۳. احیای برنامه‌ریزی شده دمایی

احیای برنامه‌ریزی شده دمایی اطلاعات مفیدی را در مورد رفتار احیاپذیری کاتالیست‌های سنتز شده به دست می‌دهد. هم‌افزایی بین مس با اکسیدهای روی و آلومینیوم باعث بهبود عملکرد کاتالیست در سنتز متانول می‌شود که این به نوبه خود بر احیاپذیری مس تأثیر می گذارد [۷و۸]. روی و آلومینیوم هردو می‌توانند به‌عنوان عوامل پخش‌کننده فاز فعال عمل کنند. اکسید روی می‌تواند هیدروژن را فعال کرده و احیاپذیری مس را افزایش دهد [۹]. بر اساس مطالعات قبلی، پروفایل H_2-TPR کاتالیست‌های CZA متشکل از دو پیک است: پیک با دمای پایین که بر احیای گونه‌های اکسید مس بسیار پراکنده مرتبط است و پیک با دمای بالا که به احیای گونه‌های اکسید مس توده‌ای مرتبط می باشد [۱۰-۱۲].

در شکل ۱، پروفایل‌های H_2-TPR کاتالیست‌های CZA-1، CZA-2 و CZA-3 به تصویر کشیده شده است، اعداد نشان داده شده در داخل شکل پیک دمای احیا را نشان می‌دهند. با افزایش دمای تکلیس از ۳۰۰ به ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد، پیک احیا به سطح دمای بالاتری تغییر می‌کند، اگرچه با افزایش بیشتر دمای تکلیس تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، پیک دمای احیا اندکی به سطح دمای پایین‌تر منتقل می‌شود. کامسووان[1] و همکاران [۱۳] بیان کرده‌اند که برهم‌کنش بین مس و اکسیدهای فلزی، دمای احیا را به‌شدت افزایش می‌دهد که این مطلب در مورد افزایش دمای تکلیس از ۳۰۰ به ۳۵۰ درجه مشهود است. به بیان دیگر با افزایش دمای تکلیس تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد، برهم‌کنش بین مس و اکسیدهای فلزی شدیدتر شده که منجر به افزایشی در

1. Kamsuwan

حدود ۹۵ درجه سانتی‌گراد برای پیک دمای احیا می‌شود. این برهم‌کنش بر احیای مس تأثیر معکوس می‌گذارد و ادامه واکنش ($Cu^{2+}\rightarrow Cu^{+}\rightarrow Cu^{0}$) را دشوارتر می‌سازد که این به نوبه خود ممکن است منجر به تشکیل ذرات مس کوچک‌تر یا پراکندگی بهتر مس بر روی سطح کاتالیست گردد. هم‌چنین طبق مشاهدات وانگ۱ و همکاران [۱۰]، انتقال پیک احیا از دمای پایین به دمای بالاتر می‌تواند ناشی از برهم‌کنش قوی بین اکسید مس و آلومینا باشد. علاوه بر این، هم‌افزایی قوی بین اکسید مس و اکسید روی ممکن است منجر به انتقال پیک احیا از یک دمای بالا به دماهای بالاتر شود. توجه به این نکته حائز اهمیت است که اندازه کوچک کریستال اکسید مس با دمای احیای بالا سازگار است. با توجه به این نتایج، می‌توان گفت که دمای تکلیس ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد، دمای بهینه تکلیس برای سنتز کاتالیست $CuO\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3$ است.

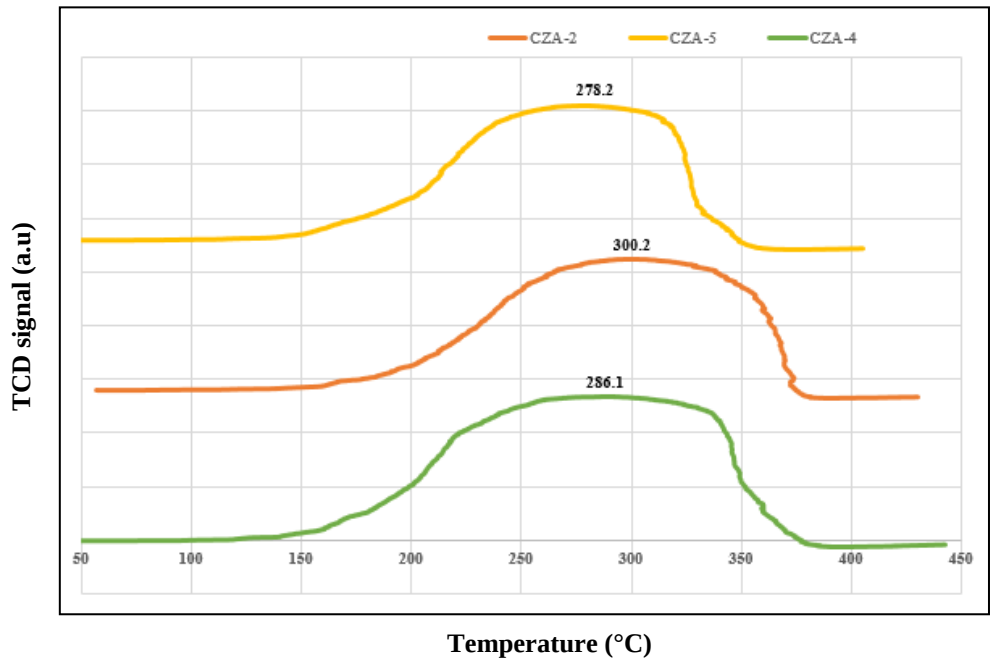


شکل ۱. پروفایل‌های احیای برنامه‌ریزی شده دمایی کاتالیست‌های CZA-1، CZA-2 و CZA-3.

در شکل ۲، پروفایل‌های H_2-TPR کاتالیست‌های CZA-2، CZA-4 و CZA-5 برای بررسی اثر زمان عمردهی بر روی این پروفایل‌ها، به تصویر کشیده شده است. می‌توان مشاهده کرد که با افزایش ۵ ساعته زمان عمردهی از ۲ به ۷ ساعت، اندکی پیک دمای احیا افزایش می‌یابد اما با افزایش بیشتر زمان عمردهی تا ۱۸ ساعت، پیک دمای احیا از ۳۰۰ به ۲۹۱ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد، کاهش پیک دمای احیا هنگام افزایش زمان عمردهی از ۷ به ۱۸ ساعت به دلیل افزایش اندازه کریستال اکسید مس طبق جدول ۱ می‌باشد. در میان سه کاتالیست بررسی شده در این قسمت، کاتالیست CZA-5 با ۶,۷۴ میلی مول هیدروژن به ازای هر گرم کاتالیست و کاتالیست CZA-4 با ۷,۸۷ میلی مول هیدروژن به ازای هر گرم کاتالیست، به ترتیب کمترین و بیشترین میزان مصرف هیدروژن را به خود اختصاص دادند. قابل ذکر است که در تمامی کاتالیست‌ها، دما تا ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد بالا برده شده ولی فقط ذرات اکسید مس قابلیت احیا داشتند و اثری از احیای ذرات اکسید روی و اکسید آلومینیوم مشاهده نشد. در آخر می‌توان گفت که هر چقدر برهم‌کنش بین ذرات مس و اکسیدهای فلزی قوی‌تر باشد، به‌تبع آن، دمای احیا هم به‌شدت افزایش می‌یابد. طبق گفته آرنا۲ و همکاران [۱۴]، برهم‌کنش قوی بین مس و اکسید روی به‌طور مؤثری پراکندگی فلز

2. Wang
1. Arena

را بهبود می‌بخشد و بر واکنش‌پذیری فاز مس فلزی تأثیر می‌گذارد. علاوه بر این، برهم‌کنش قوی‌تر بین مس و اکسید روی منجر به فعالیت بالاتری برای کاتالیست CZA می‌شود. بنابراین، هم‌افزایی مس-روی، ممکن است به‌عنوان نیروی محرکه ویژه‌ای برای کاتالیز واکنش سنتز متانول محسوب شود.



شکل ۲. پروفایل‌های احیای برنامه‌ریزی شده دمایی کاتالیست‌های CZA-2 ، CZA-4 و CZA-5 .

۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه، مجموعه‌ای از کاتالیست‌های Cu-Zn-Al باهدف بررسی تغییر در شرایط دمای تکلیس (۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد) و زمان عمردهی (۲، ۷ و ۱۸ ساعت) سنتز شدند. با بررسی آنالیزهای گرفته شده از این کاتالیست‌ها که شامل BET ، ICP و H_2-TPR می‌باشد، مشخص شد که دمای تکلیس ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان عمردهی ۷ ساعت، مقادیر بهینه این دو پارامتر ازلحاظ مقایسه شرایط عملیاتی بوده و در نتیجه کاتالیست CZA-2 بهترین کاتالیست از منظر شرایط ساخت و خواص بافتی شناخته شد.

مراجع

[1]. Dasireddy, V. D. B. C., Likozar, B., "The role of copper oxidation state in Cu/ZnO/Al_2O_3 catalysts in CO_2 hydrogenation and methanol productivity". Journal of Renewable Energy, 140: pp. 452–460, (2019).

[2]. Liu, Y.-M., Liu, J.-T., Liu, S.-Z., Li, J., Gao, Z.-H., Zuo, Z.-J., Huang, W., "Reaction mechanisms of methanol synthesis from CO/CO_2 hydrogenation on Cu_2O (111): comparison with Cu (111)". Journal of CO_2 Utilization, 20: pp. 59–65, (2017).

[3]. Ren, S., Fan, X., Shang, Z., Shoemaker, W. R., Ma, L., Wu, T., Li, S., Klinghoffer, N. B., Yu, M., Liang, X., "Enhanced catalytic performance of Zr modified $CuO/ZnO/Al_2O_3$ catalyst for methanol and DME synthesis via CO_2 hydrogenation". Journal of CO_2 Utilization, 36: pp. 82–95, (2020).

[4]. Raudaskoski, R., Niemela¨, M. V., Keiski, R. L., "The effect of aging time on Co-precipitated $Cu/ZnO/ZrO_2$ catalysts used in methanol synthesis from CO_2 and H_2". Journal of Topics in Catalysis, 45: pp. 57-60, (2007).

[5]. Fujita, S. I., Moribe, S., Kanamori, Y., Kakudate, M., Takezawa, N., "Preparation of a Coprecipitated Cu/ZnO Catalyst for the Methanol Synthesis from CO_2: Effects of the Calcination and Reduction Conditions on the catalytic Performance". Journal of Applied Catalysis A: General, 207: pp. 121-128, (2001).

[6]. Jun, K.-W., Shen, W.-J., Rama Rao, K.-S., Lee, K.-W., "Residual sodium effect on the catalytic activity of $Cu/ZnO/Al_2O_3$ in methanol synthesis from CO_2 hydrogenation". Journal of Applied Catalysis A: General, 174: pp. 231-238, (1998).

[7]. Wang, J., Zeng, C., "Al_2O_3 effect on the Catalytic Activity of $Cu\text{-}ZnO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ Catalysts for Dimethyl Ether Synthesis from CO_2 Hydrogenation". Journal of Natural Gas Chemistry, 14: pp. 156–162, (2005).

[8]. Velu, .S, Suzuki, K., Okazaki, M., Kapoor, M. P., Osaki, T., Ohashi, F., "Oxidative Steam Reforming of Methanol over CuZnAl (Zr)-Oxide Catalysts for the Selective Production of Hydrogen for Fuel Cells: Catalyst Characterization and Performance Evaluation". Journal of Catalysis, 194: pp. 373–384, (2000).

[9]. Fierro, G., Lo Jacono, M., Inversi, M., Porta, P., Cioci, F., Lavecchia, R., "Study of the reducibility of copper in CuO-ZnO catalysts by temperature-programmed reduction". Journal of Applied Catalysis A: General, 137: pp. 327–348, (1996).

[10]. Wang, L., Yang, L., Zhang, Y., Ding, W., Chen, S., Fang, W., Yang, Y., "Promoting effect of an aluminum emulsion on catalytic performance of Cu-based catalysts for methanol synthesis from syngas". Journal of Fuel Processing Technology, 91: pp. 723–728, (2010).

[11]. Wan, H., Wang, Z., Zhu, J., Li, X., Liu, B., Gao, F., Dong, L., Chen, Y., "Influence of CO pretreatment on the activities of $CuO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ catalysts in $CO + O_2$ reaction". Journal of Applied Catalysis B: Environmental, 79: pp. 254–261, (2008).

[12]. Zhang, X., Zhong, L., Guo, Q., Fan, H., Zheng, H., Xie, K., "Influence of the calcination on the activity and stability of the $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalyst in liquid phase methanol synthesis". Journal of Fuel, 89: pp. 1348–1352, (2010).

[13]. Kamsuwan, T., Krutpijit, C., Praserthdam, S., Phatanasri, S., Jongsomjit, B., Praserthdam, P., "Comparative study on the effect of different copper loading on catalytic behaviors and activity of $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalysts toward CO and CO_2 hydrogenation". Journal of Heliyon, 7: pp. 1-10 (2021).

[14]. Arena, F., Italiano, G., Barbera, K., Bordiga, S., Bonura, G., Spadaro, L., Frusteri, F., "Solidstate interactions, adsorption sites and functionality of $Cu–ZnO/ZrO_2$ catalysts in the CO_2 hydrogenation to CH_3OH". Journal of Applied Catalysis A: General, 350: pp. 16–23, (2008).

Investigation of the Calcination Temperature and Aging Period on the Properties of Cuo-Zno-Al_2O_3 Catalysts Synthesized by Co-Precipitation Method for Use in the Methanol Synthesis Reaction

Mohammad Esmaeili[1*] , Farzam Fotovat[2] , Aakbar Zamanian[3] , Yahya Zamani[4] , Mehdi Rashidzadeh[5]

1. M. Sc. Student of Chemical Engineering, Sharif University of Technology, Tehranm, Iran
2. Assistant Professor of Chemical Engineering, Sharif University of Technology, Tehranm, Iran
3. Associate Professor of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry, Tehranm, Iran
4. Assistant Professor of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry, Tehranm, Iran
5. Associate Professor of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry, Tehranm, Iran

Corresponding Author Email: m.esmayli@yahoo.com

ABSTRACT:

As one of the promising approaches, the thermocatalytic hydrogenation of carbon dioxide to methanol through a heterogeneous catalyst has attracted much attention in the past decades. In industry, methanol is produced from the reaction of syngas (H_2+CO) and carbon dioxide over CuO/ZnO/Al_2O_3 (CZA) catalysts. Co-precipitation of Cu/Zn/Al nitrates by sodium carbonate is the dominant and standard technique used for the industrial synthesis of methanol catalysts. This three-component catalyst is very sensitive to slight changes in metal components and synthesis parameters. In this study, the effect of calcination temperatures (300, 350, and 400 °C) and aging time (2, 7, and 18 hours) on the structure and textural properties of CuO/ZnO/Al_2O_3 catalysts have been investigated using the BET, ICP, and H_2-TPR analyses. The results show that the most appropriate catalyst could be synthesized when the calcination temperature and the aging period were set to 350 °C and 7 hours, respectively.

Keywords: *Cu-Zn-Al Catalyst, Aging, Calcination, Co-precipitation, Methanol Synthes*

تأثیر شکاف‌های چندگانه متقاطع بر روی فرآیند اسیدکاری ماتریکسی در نرخ‌های تزریقی مختلف

علی مهدی‌زاده اصل، علیرضا ابراهیمی کندجانی، اسما عیسی جعفر البخاتی، بهنام صدایی*

انستیتو مهندسی نفت، دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : sedaee@ut.ac.ir

چکیده:

اسیدکاری ماتریکس سنگ شامل تزریق محلول اسیدی در فشاری کمتر از فشار شکست سازند است که باهدف کاهش آسیب‌های سازند صورت می‌گیرد. اسیدکاری سنگ‌های کربناته به دلیل ماهیت ناهمگون این دسته از سنگ‌ها همواره با چالش‌هایی مواجه بوده است. در نظر گرفتن تفاوت نوع جریان سیال در داخل ماتریکس و شکاف لازمه انجام موفقیت‌آمیز شبیه‌سازی یک عملیات اسیدکاری است. به‌منظور انجام شبیه‌سازی اسیدکاری یک مخزن شکافدار، مدل اسیدکاری دو مقیاس پیوسته (TSC) استفاده شده و شکاف‌های چندگانه به‌صورت متقاطع در حالات مختلف در نرم‌افزار MATLAB طراحی شدند. نتایج شبیه‌سازی فرآیند اسیدکاری بر روی مخازن کربناته شکافدار، نشان می‌دهد به‌طورکلی، وجود سیستمی از شکاف‌های متقاطع (ترکیبی از شکاف‌های عمودی و افقی) باعث کاهش میزان اسید موردنیاز برای میان‌شکنی (PV_{bt}) می‌شود و درصورتی‌که شکاف موازی، ورود و خروج اسید از سیستم شکافی را کنترل کند میزان تأثیر آن بر روی اسیدکاری دوچندان می‌شود. تأثیر شکاف بر روی اسیدکاری تابعی از نرخ تزریقی است به‌طوری‌که با افزایش نرخ تزریق اثر شکاف تضعیف می‌شود و نتایج به حالت بدون شکاف نزدیک‌تر می‌شود. درصورتی‌که وجود شکاف‌هایی با ورودی و خروجی چندگانه باعث افزایش مقدار PV_{bt} نسبت به حالت بدون شکاف می‌شود.

واژه‌های کلیدی: اسیدکاری، مخازن شکافدار، شبیه‌سازی شکاف‌های چندگانه، حجم میان‌شکنی

۱. مقدمه

آسیب سازند در اثر ورود سیالات خارجی با ذرات جامد، موجب کاهش میزان تولید از مخازن هیدروکربنی می‌شود. از سوی دیگر افزایش روزافزون نیاز بشر به انرژی باعث می‌شود که روش‌های مختلفی که باعث جبران افت فشار مخزن و بهبود تولید هستند در کانون توجه قرار گیرند. روش‌های تحریک چاه همچون اسیدکاری یکی از انواع این روش‌ها است. امروزه اسیدکاری مخازن هیدروکربونی مانند سایر عملیات‌های مهندسی نیاز به بهینه‌سازی دارد تا بازدهی عملیات در بیشینه مقدار خود باشد. ساختار ناهمگون مخازن کربناته باعث شده است که اسیدکاری آن‌ها دارای پیچیدگی‌هایی باشد که اغلب برای پرهیز از مشکلات عملیاتی ساده‌سازی‌هایی هنگام شبیه‌سازی آن‌ها در نظر گرفته شود که انحراف نتایج شبیه‌سازی از مقادیر واقعی را به همراه دارد. شکاف‌های موجود در مخازن کربناته یکی از این ناهمگونی‌ها به شمار می‌روند که با توجه به داشتن تراوایی بالا و متفاوت بودن نوع جریان (جریان آزاد) در داخل آن‌ها نسبت به ماتریکس سنگ (جریان دارسی) بر دینامیک انتقال اسید در داخل مخزن تأثیر می‌گذارند.

شبیه‌سازی‌های انجام شده در این مطالعه بر اساس معادلات مدل دو مقیاس پیوسته انجام شده است. این مدل که توسط پانگا و همکاران [۱] در دو بعد ارائه شده است که فرآیند اسیدکاری را به‌عنوان برهمکنش بین مقیاس دارسی و مقیاس منافذ در نظر می‌گیرد. مدل آن‌ها توانست به‌درستی و با اصلاح مدل‌ها قبلی، فیزیک سطح منافذ را به‌وسیله جفت کردن پدیده‌های ماکروسکوپی همچون انتقال و پایستگی جرم، معادله حرکت سیال (معادله دارسی)، واکنش سنگ و سیال با پدیده‌های مقیاس منافذ مانند تغییرات تخلخل با تراوایی است، محاسبه کند.

ناپیوستگی فشاری به وجود آمده در اثر وجود شکاف‌ها بر پیچیدگی مدل‌سازی حرکت سیال می‌افزاید. دانگ و همکاران [۲] با ساخت یک شبکه شکاف، مسیر اصلی حرکت اسید را ساختند که شامل شکاف‌های متقاطع بود. آن‌ها نتیجه گرفتند که کرم‌چاله‌ها در دهانه کوچک شکاف، همگرا شده و شکل باریک‌تری به خود می‌گیرند. لیو و همکاران [۳] و [۴] با ترکیب مدل TSC و مدل شبکه گسسته امکان مدل‌سازی اسیدکاری برای هندسه‌های پیچیده را فراهم کردند. همچنین آن‌ها بیان کردند در مقادیر کم بازشدگی دهانه شکاف، اثر آن محسوس نیست اما با افزایش میزان بازشدگی اثرگذاری آن بیشتر شده و مقدار PV_{bt} کاهش می‌یابد. چن و همکاران [۵] برای نخستین بار در سال ۲۰۱۸ جریان سیال، انتقال جرم و واکنش اسید با سنگ را در UPM[1] ترکیب کرده و آن را با مدل TSC ادغام کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که وجود یک شکاف منفرد بر روی حداقل PV_{bt} اثرگذار است. همچنین بررسی‌های آن‌ها نشان جهت شکاف بر میزان PV_{bt} تأثیر قابل‌توجهی دارد به‌نحوی‌که شکستگی‌های افقی موجب کاهش PV_{bt} و افزایش راندمان اسیدکاری می‌شود ولی شکاف‌های عمودی موجب منشعب شدن اسید قبل از رسیدن به شکاف می‌شود [۶]. دانگ و همکاران [۷] به‌منظور بهبود نتایج و کاهش زمان اجرای مدل TSC از یک روش گسسته‌سازی جدیدی به نام روش غنی‌شده تطبیقی گالریکین EG[2] و از روش شبکه‌بندی تطبیقی در اطراف سطح تماس کرم‌چاله‌ها استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشانگر این نکته بود که یک سیستم شکافدار می‌تواند میزان PV_{bt} را به میزان قابل‌توجهی کاهش دهد. در

[1] Unified Pipe Network Method
[2] Adaptive Enriched Galerkin

این حالت اسید کاملاً از شکاف‌ها پیروی کرده و باعث می‌شود شکاف‌ها مجزا از هم، بتوانند به هم وصل شده و یک کانال واحد بسیار رسانا ایجاد کنند.

۲. مدل‌سازی ریاضی

۱،۲ ماتریکس

در این مطالعه با ترکیب معادلات میکروسکوپی سطح منافذ (معادلات ۱ تا ۳) با معادلات ماکروسکوپی مقیاس دارسی (۴ تا ۶) و گسسته‌سازی آن‌ها با روش اجزای محدود[1] در نرم‌افزار MATLAB به انجام محاسبات پرداخته شد.

$$\frac{K}{K_0} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\left(\frac{\varepsilon(1-\varepsilon_0)}{\varepsilon_0(1-\varepsilon)}\right)^{2\beta} \quad (۱)$$

$$\frac{r_p}{r_0} = \sqrt{\frac{K\varepsilon_0}{K\varepsilon}} \quad (۲)$$

$$\frac{a_v}{a_0} = \frac{\varepsilon r_0}{\varepsilon_0 r_p} \quad (۳)$$

$$\mathbf{U} = -\frac{1}{\mu}\mathbf{K}.\nabla \mathrm{P} \quad (۴)$$

$$\frac{\delta\varepsilon}{\delta t} + \nabla.\left(\mathbf{U}C_f\right) = \nabla.\left(\varepsilon \mathbf{D}_e.\nabla C_f\right) - k_c a_v\left(C_f - C_s\right) \quad (۵)$$

$$k_c\left(C_f - C_s\right) = R(C_s) = k_s C_s \quad (۶)$$

که در معادلات بالا U بردار سرعت، C_s غلظت اسید در سطح سنگ و سیال اسیدی، ε تخلخل سنگ، D_e تانسور پراکندگی مؤثر، k_c ضریب انتقال جرم، a_v سطح تماس سنگ و سیال و k_0 و r_0 و a_0 و ε_0 به ترتیب تراوایی، شعاع منافذ، سطح ویژه و تخلخل اولیه هستند.

۲،۲ شکاف

انجام واکنش در داخل شکاف با توجه به واحد در نظر گرفتن تخلخل در داخل آن قابل صرف‌نظر کردن می‌باشد و صرفاً معادله حرکت سیال و انتقال جرم وارد مدل می‌شوند. پارامتر تراوایی از طریق معادله مکعب (معادله ۷) وارد محاسبات می‌شود.

$$V_{bt} = \frac{q_{i\times t_{bt}}}{PV} \quad (۷)$$

که در آن k_f تراوایی شکاف برحسب m^2 و w نشان‌دهنده بازشدگی شکاف برحسب m است.

شبیه‌سازی عددی در یک مغزه با ابعاد cm^2 ۱۰ ×۴ با تعداد شبکه ۸۰ ×۲۰۰ و صدرصد اشباع از آب انجام‌گرفته است و پارامترهای فیزیکی محیط که در شبیه‌سازی مورد استفاده قرار گرفته شده است در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ پارامترهای فیزیکی مربوط به محیط شبیه‌سازی

پارامتر	تخلخل اولیه محیط	نفوذ (cm^2/s)	پراکندگی محوری	پراکندگی عرضی	دما (^oK)	غلظت اسید تزریقی (درصد وزنی)

[1] Finite Element

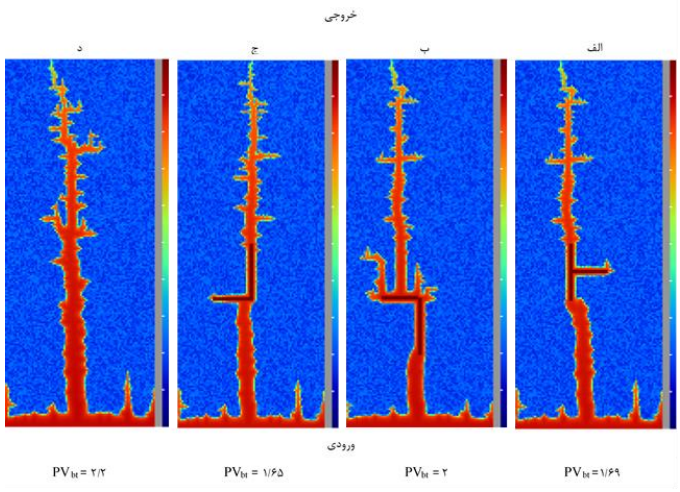
محیط ماتریس	۱۵-۲۰	$۳/۶e^{-۵}$	۰/۵	۰/۱	۲۹۸	۱۵٪
محیط شکاف	۱	$۱/۶e^{-۵}$	۱۰۰	۲۰	۲۹۸	۱۵٪

۳. تأثیر شکاف‌های متقاطع بر روی اسیدکاری

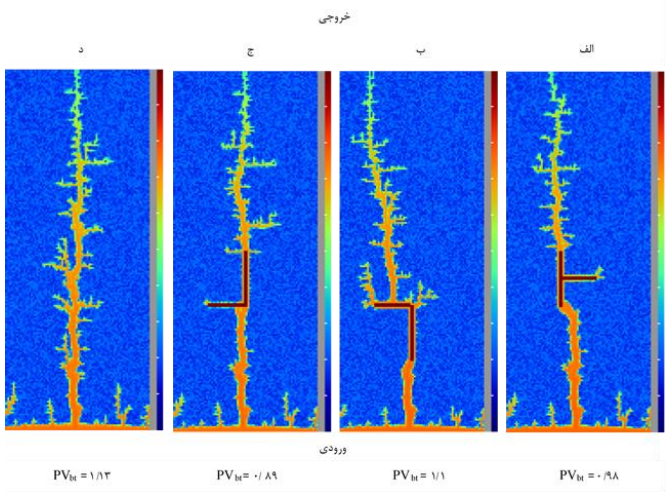
برای بررسی دقیق تأثیر شکاف‌ها بر روی فرآیند اسیدکاری، مقایسه بین شکاف‌های متقاطع با محیط بدون شکاف در سه نرخ تزریقی پایین، متوسط و بالا انجام گرفت. ابتدا شکاف متقاطعی که شامل یک شکاف افقی و یک شکاف عمودی بود، ساخته شد. به‌طورکلی وجود چنین شکاف‌های متقاطعی باعث کاهش PV_{bt} می‌شود (شکل (۱ تا ۳)). همچنین با توجه به نتایج حاصله با افزایش نرخ تزریق اسید تأثیر شکاف‌ها بر روی اسیدکاری کاهش پیداکرده و مقدار PV_{bt} به حالت بدون شکاف نزدیک‌تر می‌شود تا حدی که تأثیر مثبت شکاف T شکل (قسمت الف در شکل‌های ۱ تا ۳) نسبت به محیط بدون شکاف از ۲۳٪ در نرخ تزریق پائین به ۴٪ در نرخ تزریق بالا کاهش می‌یابد. این امر در اثر افزایش نرخ انتقال اسید در داخل محیط ماتریکسی و کاهش میزان تأثیر مضاعف شکاف بر روی انتقال سیال توجیه می‌شود.

زمانی که شکاف افقی به ورودی اسید نزدیک‌تر است، اسید به‌صورت متمرکز وارد شکاف می‌شود (شکل ۱- الف و ب) و اگر اسید از انتهای همین شکاف افقی خارج شود، میزان PV_{bt} و انشعابات نسبت به حالت بدون شکاف کمتر خواهد بود (شکل ۱- الف). اما زمانی که شکاف عمودی در خروجی اسید از شکاف قرار داشته باشد اسید فرصت کافی برای پراکندگی خواهد داشت، بنابراین انشعابات کرم‌چاله بعد از شکاف و میزان PV_{bt} افزایش خواهد یافت و به حالت بدون شکاف نزدیک می‌شود (شکل ۱- ب). همچنین وجود شکاف عمودی در نزدیکی ورودی باعث جذب اسید به داخل شکاف شده و وجود یک شکاف افقی متصل به این شکاف عمودی باعث تمرکز اسید به داخل آن و حرکت سریع اسید و کاهش محسوس PV_{bt} نسبت به حالات دیگر خواهد شد (شکل ۱- ج).

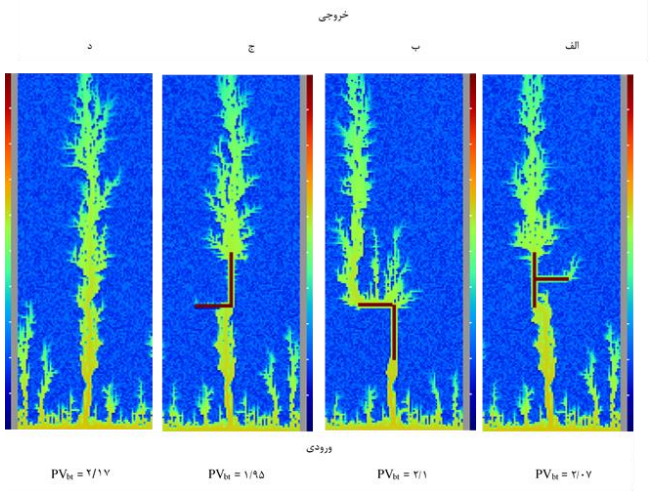
همچنین جهت بررسی بیشتر تأثیر شکاف‌های چندگانه بر روی الگوی انحلال اسید یک شکاف مستطیلی شکل (شامل دو شکاف افقی و عمودی متقاطع) و یک شکاف به شکل ضربدر (شامل دو شکاف مورب متقاطع) در محیط ایجاد شد (شکل ۴). با توجه به نتایج در یک نرخ تزریق متوسط (۰/۹۶۲ cm^3/min) شکاف مستطیلی تأثیر شبیه به شکاف L (شکل ۲- ب) بر روی اسیدکاری دارد. اما شکاف ضربدری به علت داشتن دو مسیر ورود و دو مسیر خروج باعث می‌شود اسید قبل از ورود به آن ضخیم‌تر شود و سپس به هنگام خروج از آن از هردو سمت انتهایی شکاف خارج شده و باعث تولید انشعابات شود، همین امر باعث می‌شود تا مقدار PV_{bt} حتی نسبت به محیط همگن بیشتر باشد (شکل ۴- الف).



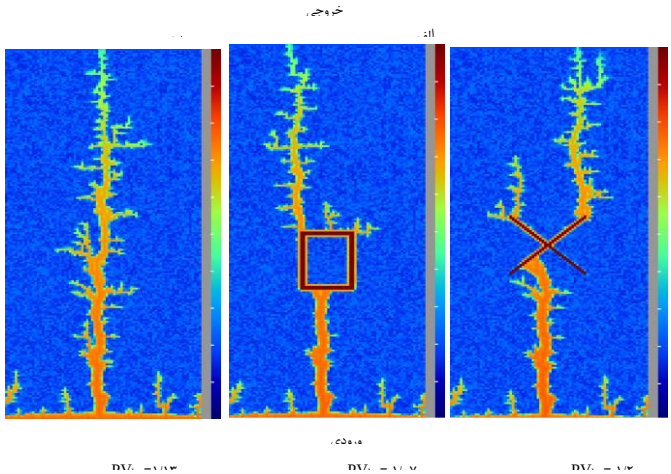
شکل۱ مقایسه بین میزان موفقیت اسیدکاری در محیط بدون شکاف و محیط‌های شکافدار حاوی شکاف متقاطع در نرخ تزریق ۰/۹۴۴ cm^3/min



شکل۲ مقایسه بین میزان موفقیت اسیدکاری در محیط بدون شکاف و محیط شکافدار حاوی شکاف‌های متقاطع در نرخ تزریق ۰/۹۶۲ cm^3/min



شکل۳ مقایسه بین میزان موفقیت اسیدکاری در محیط بدون شکاف و محیط شکافدار حاوی شکاف‌های متقاطع در نرخ تزریق ۹/۱۶ cm^3/min



شکل ۴ مقایسه بین میزان موفقیت اسیدکاری در محیط بدون شکاف و محیط شکافدار حاوی شکاف‌های متقاطع (الف) ضربدری (ب) مستطیلی در نرخ تزریق ۰/۹۶۲ cm^3/min

۴. نتایج

وجود سیستمی از شکاف‌های متقاطع در داخل یک محیط کربناته باعث تأثیر بر روی موفقیت اسیدکاری و نحوه حرکت سیال اسیدی می‌شود. به‌طورکلی زمانی که دهانه خروجی سیستم شکاف کوچک باشد کرم چاله تشکیل شده بهینه‌تر می‌شود و می‌تواند در نرخ تزریقی متوسط تا ۲۱ درصد باعث کاهش PV_{bt} نسبت به یک محیط بدون شکاف شود. اما زمانی که تعداد خروجی و ورودی‌های سیستم شکاف متقاطع زیاد باشد، انشعابات کرم چاله تشکیل شده افزایش می‌یابد و مقدار PV_{bt} تا ۶ درصد نسبت به محیط بدون شکاف افزایش می‌یابد. افزایش نرخ تزریق اسید، سرعت انتقال سیال داخل محیط افزایش می‌یابد بنابراین شرایط واکنش محدود می‌شود و چون شکاف تأثیری بر روی نرخ واکنش ندارد و صرفاً بر روی انتقال سیال تأثیرگذار است، بنابراین تأثیرش بر روی فرآیند اسیدکاری کاهش می‌یابد.

مراجع

[1]. Panga, M. K. R., Ziauddin, M., & Gandikota, R. et al. 2004. A New model for predicting wormhole structure and formation in acid stimulation of carbonates. SPE international symposium and exhibition on formation damage control, Louisiana, USA, 18-20February, SPE-86517.

[2]. Dong C., Zhu D., & Hill A. D. 2000. Modeling of the acidizing process in naturally fractured carbonates. paper prepared at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Texas, 1–4 October, SPE-63183.

[3]. Liu, P., Yao, J., Couples, G. D., Huang, Z., Sun, H., & Ma, J. 2017. Numerical modelling and analysis of reactive flow and wormhole formation in fractured carbonate rocks. Chem. Eng. Sci, 172, 143–157.

[4]. Liu, P., Yao, J., Couples, G. D., Ma, J., Huang, Z., & Sun, H. 2017. Modeling and simulation of wormhole formation during acidization of fractured carbonate rocks. J. Petrol. Sci. Eng, 154, 284–301.

[5]. Chen, Y., Ma, G., Li, T., Wang, Y., & Ren, F. 2018. Simulation of wormhole propagation in fractured carbonate rocks with unified pipe-network method. Computers and Geotechnics, 98, 58–68.

[6]. Qi, N., Chen, G., Liang, C., Guo, T., Liu, G., & Zhang, K. 2019. Numerical simulation and analysis of the influence of fracture geometry on wormhole propagation in carbonate reservoirs. Chemical Engineering Science, 198, 124–143.

[7]. Dong, R., Lee, S., & Wheeler, M. 2019. Numerical simulation of matrix acidizing in fractured carbonate reservoirs using adaptive enriched Galerkin method. SPE Reservoir Simulation Conference, Texas, USA, 10–11 April, SPE-193862-MS.

Effect of Multiple Cross Fractures on Matrix Acidizing Process at Different Injection Rates

Ali Mahdizadeh Asl, Alireza Ebrahimi Kandowjani, Asmaa Eesee Jaafar Albkhati, Behnam Sedaee*

Institute of Petroleum Engineering, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: sedaee@ut.ac.ir

ABSTRACT:

Matrix acidizing consists of injecting an acid solution into the formation, at a pressure below the fracture pressure to dissolve some of the minerals, reducing possible damage to the porous medium and restoring the productivity of the well. The parameters affecting the acid treatment include the type of acidic fluid, porosity and permeability of the porous medium, temperature, presence of secondary phases and fractures. Acidizing of carbonate rocks has always faced challenges due to the heterogeneous nature of these rocks. Simulation of acid treatment requires taking into account the differences in the fluid flow type inside the matrix and the fracture. In order to simulate the acidizing of a fractured reservoir, the continuous two-scale acidizing model (TSC) was used and multiple fractures were designed crosswise in different states in MATLAB software. The results of the acidizing process simulation on fractured carbonate reservoirs demonstrated that, in general, the existence of a system of

cross fractures (combination of vertical and horizontal fractures) reduces the amount of acid required for breakthrough (PV_{bt}) and if the parallel fracture, control the entrance and exit of acid from the fracture system, its effect on acidizing is doubled. The effect of the fracture on acidizing is a function of the injection rate, so that the fracture effect weakens with the increase of the injection rate, and the results are closer to the case without a fracture. But the presence of fracture with multiple input and output increases the PV_{bt} value compared to the fracture- free state.

Keywords: *Acidizing, fractured reservoirs, Simulation of multiple fractures, Pore Volume to breakthrough (PV_{bt})*

شبیه‌سازی فرایند تولید متانول با استفاده از خوراک‌های دوگانه کربن‌دی‌اکسید و فرایند ریفورمینگ خشک گاز طبیعی

حسین روهنده*، علیرضا بهروزسرند

گروه مهندسی شیمی، دانشکده‌ی انرژی‌های تجدیدپذیر، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: hossein.roohandeh1993@gmail.com

چکیده:

یک مطالعه موردی با استفاده از نرم‌افزار اسپن‌پلاس برای بررسی بهره‌وری سنتز متانول با استفاده از خوراک دوگانه کربن‌دی‌اکسید و ترکیب فرایندهای ریفرمینگ بخار و ریفرمینگ خشک انجام شد. ترکیب این دو فرایند، علاوه بر تولید گاز سنتز با عدد استوکیومتری مناسب برای سنتز متانول، باعث کاهش رسوب کربن نیز می‌گردد. نتایج حاصل از شبیه‌سازی نشان داد هنگامی‌که بخشی از گاز طبیعی مستقیم به راکتور DMR تغذیه می‌گردد اگرچه میزان تولید متانول در فرایند پیشنهادی کاهش ناچیزی می‌یابد؛ اما در فرایند پیشنهادی نسبت به فرایند مرجع شاهد کاهش بیش از ۶۲ درصدی تجمع آب در راکتور متانول به‌عنوان یک محصول نامطلوب خواهیم بود. میزان گاز واکنش نداده در فرایند پیشنهادی افزایشی ۹ درصدی را نشان داده است. عدد استوکیومتری M به‌دست‌آمده در جریان ورودی به راکتور متانول برابر با عدد ۲,۱۷ به دست آمد. میزان تبدیل متان در راکتور SMR و میزان تبدیل کربن‌دی‌اکسید در راکتور DMR در فرایند پیشنهادی نسبت به فرایند مرجع افزایشی بوده است.

واژه‌های کلیدی: سنتز متانول، ریفورمینگ خشک گاز طبیعی، ریفورمینگ بخار با متان، شبیه‌سازی فرایند، گاز سنتز

۱. مقدمه

پس از انقلاب صنعتی و با مصرف سوخت‌های فسیلی، انتشار گازهای گلخانه‌ای ناشی از فعالیت‌های انسانی به‌طور پیوسته افزایش‌یافته است. دراین‌بین کربن‌دی‌اکسید ازنظر مقدار انتشار در بین گازهای گلخانه‌ای بیشترین سهم را به خود اختصاص داده است. افزایش این انتشارات ناشی از فعالیت‌های انسانی ارتباط مستقیمی با افزایش تدریجی دما در سطح زمین دارد افزایش دمای زمین نیز به‌طورجدی بر محیط‌زیست و موجودات زنده سیاره تأثیر می‌گذارد. تخمین زده می‌شود که اگر مصرف سوخت‌های فسیلی با نرخ رشد کنونی ادامه یابد، متوسط دمای جهانی در حدود ۳/۵ درجه تا سال ۲۰۳۵ و در حدود ۵ - ۶ درجه تا پایان این قرن افزایش خواهد یافت بنابراین جلوگیری از انتشار بیشتر گازهای گلخانه‌ای ضروری به نظر می‌رسد [۱]. بدین منظور برای کاهش انتشار CO_2، فناوری‌هایی مانند جذب و ذخیره کربن (Carbon capture and storage(CCS)) و جذب و استفاده از کربن (Carbon capture and utilization (CCU)) توسعه و پیاده‌سازی شده‌اند. در مقایسه با CCS، به نظر می‌رسد CCU سودمندتر باشد زیرا نه‌تنها می‌تواند انتشار CO_2 را کاهش دهد، بلکه سوخت و مواد شیمیایی ارزشمندی تولید می‌کند که صنایع پتروشیمی را قادر می‌سازد تا هزینه‌های جذب و تبدیل CO_2 را جبران کنند [۲]. یکی از علایق مشهور استفاده از CO_2 به‌عنوان خوراک برای تولید متانول بشمار می‌رود [۳]. متانول یکی از مهم‌ترین و پرمصرف‌ترین کالاهای شیمیایی بوده که با نام‌های الکل چوب، متیل الکل یا کاربینول نیز شناخته می‌شود. امروزه تقاضا برای این کالای مهم به‌سرعت در حال افزایش بوده و در سال‌های ۲۰۱۴ تا ۲۰۱۹ نرخ رشد سالانه ترکیبی[1] آن ۶ درصد گزارش شده است؛ که به دلیل تنوع کاربرد و بخش‌های صنعتی متعددی است که از این ماده استفاده می‌کنند [۴] در حال حاضر، متانول عمدتاً از گاز طبیعی در یک فرایند سه‌مرحله‌ای تولید می‌شود که شامل ریفورمینگ متان برای تولید گاز سنتز، سنتز متانول از گاز سنتز و ارتقای متانول به خلوص مطلوب است [۵].

۲. گاز سنتز

گاز سنتز سنگ‌بنای بسیاری از صنایع است این مخلوط گازی عمدتاً از مونوکسید کربن (CO) و گاز هیدروژن (H_2) تشکیل‌شده است، اگرچه کربن‌دی‌اکسید نیز ممکن است بسته به کاربرد مورداستفاده وجود داشته باشد. گاز سنتز از طریق گازسازی (زغال‌سنگ، زیست‌توده، هیدروکربن‌های سنگین) یا ریفرمینگ (هیدروکربن‌های سبک) تولید می‌شود. بخار، اکسیژن، کربن‌دی‌اکسید یا مخلوطی از آن‌ها به‌عنوان عوامل اصلاح‌کننده عمل می‌کنند و در دماهای بالا با منبع کربن واکنش می‌دهند [۶, ۷]. هنگامی‌که منبع کربن، گاز طبیعی (متان) باشد، تبدیل به گاز سنتز را ریفرمینگ می‌نامند. چندین فناوری برای ریفرمینگ متان توسعه داده شده است: فناوری‌های کلاسیک گازی شامل ریفرمینگ متان با بخار آب، ریفرمینگ خودگرمایی، ریفرمینگ ترکیبی و اکسیداسیون جزئی است. ریفرمینگ خشک متان، ریفرمینگ دوگانه و ریفرمینگ سه‌گانه فناوری‌های جدیدتری هستند که کربن‌دی‌اکسید را مصرف می‌کنند و به دلیل کاهش اثرات زیست‌محیطی، گزینه‌های جالبی برای تولید گاز سنتز محسوب می‌شوند[۶]. ترکیب گاز سنتز به‌طورکلی با عدد استوکیومتری M مشخص می‌شود.(معادله ۱)

$$M=\frac{\text{moles } H_2 - \text{moles } CO_2}{\text{moles } CO + \text{moles } CO_2} \qquad (۱)$$

برای تولید متانول و در شرایط ایدئال، باید مقدار ۲ را در نظر گرفت. بااین‌حال، مقدار کمی بزرگ‌تر از ۲ برای اکثر کاتالیزورهای تجاری بهینه به نظر می‌رسد [۸].ریفورمینگ بخار با متان (Steam methane reforming (SMR)) گسترده‌ترین تکنولوژی مورداستفاده برای تولید گاز سنتز برای سنتز متانول و همچنین هیدروژن برای سنتز آمونیاک و محصولات دیگر است. عدد استوکیومتری M به‌دست‌آمده توسط SMR برابر یا بیشتر از ۳ است که بسیار بالاتر از مقدار موردنظر ۲ برای تولید متانول

1- Compound annual growth rate

است [۳].دلیل این امر ناکافی بودن مقدار CO یا CO_2 در گاز سنتز است. یکی از راه‌حل‌ها برای دستیابی به استفاده مؤثر از هیدروژن و رسیدن به مقدار بهینه M برای سنتز متانول، افزودن کربن‌دی‌اکسید مکمل به فرایندهای مستقل مبتنی بر SMR است. سنتز متانول مبتنی بر ریفورمینگ بخار با متان با استفاده از خوراک تکی کربن‌دی‌اکسید یکی از فناوری‌های غالب برای بهبود بازده متانول و استفاده از CO_2 است. مزایای استفاده از خوراک مکمل CO_2 شامل مصرف کمتر گاز طبیعی و کاهش انتشار کربن‌دی‌اکسید است بااین‌حال، SMR به‌تنهایی نمی‌تواند به بهره‌برداری کامل از کربن‌دی‌اکسید دست یابد و میزان کربن‌دی‌اکسید تکمیلی به فرآیند محدود خواهد بود و اگر کربن‌دی‌اکسید به‌تنهایی به راکتور متانول تغذیه شود، مقدار زیادی آب تجمع می‌یابد [۹]. بنابراین مطالعات بسیاری برای پیدا کردن جایگزینی برای فرایند SMR انجام شده است. برای این منظور ریفورمینگ خشک متان ((Dry Reforming of Methane (DRM) در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در واقع ریفورمینگ خشک متان می‌تواند از دو گاز گلخانه‌ای متان و کربن‌دی‌اکسید به‌طور هم‌زمان برای تولید گاز سنتز غنی از CO استفاده می‌کند که نقطه قوت این فرایند نسبت به دیگر فرایندهای مرسوم محسوب می‌گردد. استفاده از کربن‌دی‌اکسید می‌تواند هم ازنظر اقتصادی مفید واقع شود و هم ازنظر زیست‌محیطی راه‌حلی مناسب برای جلوگیری از انتشار بیشتر کربن‌دی‌اکسید باشد. ضمن اینکه می‌توان کربن‌دی‌اکسید حاصل از احتراق سوخت‌های فسیلی در فرایندهای صنعتی مختلف را به‌عنوان یک منبع کربن مهم برای فرایند DMR مورداستفاده قرارداد [۱۰, ۱۱]. ریفورمینگ خشک متان گاز سنتز با نسبت H_2/CO برابر با یک تولید می‌کند (M=1) گاز سنتز تولید شده توسط DMR به‌طورکلی برای استفاده در یک چرخه سنتز متانول به دلیل عدد استوکیومتری غیر ایدئال مناسب نیست [۱۱]. علاوه بر عدد استوکیومتری نامناسب یک اشکال عمده دیگر که مانع تجاری‌سازی این فرایند می‌شود، میزان بالای رسوب کربن از طریق مکانیزم‌های مختلف است، که منجر به غیرفعال شدن سریع کاتالیست می‌شود بااین‌حال هنگامی‌که ریفورمینگ خشک به‌طور هم‌زمان با ریفورمینگ بخار انجام می‌شود، رسوب کربن به‌شدت کاهش می‌یابد [۱۲, ۱۳]. با ترکیب فرایندهای ریفورمینگ خشک و ریفورمینگ بخار علاوه بر کاهش رسوب کربن، باعث بهبود تبدیل متان و کربن‌دی‌اکسید شده درنتیجه گاز سنتز با عدد استوکیومتری M بهینه ۲ برای استفاده در مرحله سنتز متانول تولید می‌گردد[۹].

۳. سنتز متانول

امروزه متانول تقریباً به‌طور انحصاری از گاز سنتز که مخلوطی از هیدروژن، مونوکسید کربن و مقداری کربن‌دی‌اکسید است بر روی یک کاتالیزور ناهمگن تولید می‌شود.

$$CO+2H_2 \leftrightarrow CH_3OH \qquad \Delta H_{298k}=-21.7\ kcal/mol \qquad (۲)$$

$$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O \qquad \Delta H_{298k}=-11.9\ kcal/mol \qquad (۳)$$

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \qquad \Delta H_{298k}=+9.8\ kcal/mol \qquad (۴)$$

دو واکنش در معادله (۲) و (۳) گرمازا هستند که منجر به کاهش حجم با ادامه واکنش می‌شوند. درنتیجه بر اساس اصل لوشاتلیه، سنتز متانول با افزایش فشار و کاهش دما مطلوب است. معادله (۴) واکنش معکوس شیفت گاز - آب (Reverse Water Gas Shift (RWGS)) را نشان می‌دهد که در طی سنتز متانول رخ می‌دهد مونوکسید کربن تولید می‌کند که می‌تواند

با هیدروژن واکنش بیشتری داده و متانول تولید کند. هرکدام از این واکنش‌ها برگشت‌پذیر هستند و درنتیجه با تعادل ترمودینامیکی بسته به شرایط واکنش، ازجمله دما، فشار و ترکیب گاز سنتز محدود می‌شوند [۳]. به‌طورکلی پذیرفته شده است که هیدروژناسیون CO (واکنش معادله۲) واکنش شیمیایی اصلی سنتز متانول است. بااین‌حال، CO_2 در گاز تغذیه سنتز متانول در غلظت ۴-۸ درصد حجمی به‌عنوان یک پروموتر برای افزایش سینتیک شیمیایی سنتز عمل می‌کند. واکنش WGS بسیار سریع است و CO موجود در خوراک به CO_2 تبدیل می‌شود که روی سطح کاتالیزور جذب می‌شود و به متانول هیدروژنه می‌شود. غلظت CO_2 باید در محدوده ذکرشده در بالا نگه‌داشته شود زیرا در غلظت‌های بالاتر فعالیت کاتالیزور را کاهش می‌دهد و سنتز متانول را مهار می‌کند. واکنش‌های سنتز متانول گرمازا بوده و در دماهای پایین‌تر مطلوب هستند. [۱۴].

۴. روش‌شناسی

در این مطالعه فرایند پیشنهادی تولید متانول با استفاده از خوراک‌های دوگانه کربن‌دی‌اکسید و فرایند ریفورمینگ خشک گاز طبیعی در نرم‌افزار اسپن پلاس ورژن۱۱ شبیه‌سازی‌شده است. هر سه راکتور SMR و DMR و راکتور متانول با استفاده از ماژول RPLUG در اسپن پلاس مدل‌سازی شده‌اند. برای مدل‌سازی راکتور SMR با دو واکنش از مدل سنتیکی لانگمویر - هینشلوود - هوگن - واتسون ارائه شده توسط ژو و فورمنت استفاده شده است (جدول ۱) [۱۵].

جدول ۱- مدل جنبشی LHHW برای فرآیند ریفورمینگ بخار [۱۵]

Reaction name	Kinetic rate
SMR	$r_1 = \frac{k_1}{p_{H_2}^{2.5}}[p_{CH_4}p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_{eq1}}/DEN^2$
WGS	$r_2 = \frac{k_2}{p_{H_2}}[p_{CO}p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}p_{CO}}{K_{eq2}}/DEN^2$
DEN=1 + $K_{CH_{4,SMR}}p_{CH_4} + K_{CO,SMR}p_{CO} + K_{H_{2,SMR}}p_{H_2} + \frac{K_{H_2O,SRM}p_{H_2O}}{p_{H_2}}$	

نرم‌افزار Aspen Plus به معادلات سنتیکی نیاز دارد که به شکل خاصی مرتب شوند. به همین دلیل، ون دال و بوالو یک مدل سنتیکی برای واکنش‌های (۲) تا (۴) پیشنهاد و پارامترهایی را محاسبه کرده‌اند که با مشخصات Aspen Plus مطابقت دارند. معادلات سرعت سنتیکی در رابطه (۵) و (۶) و پارامترهای سنتیکی بازآرایی شده در جدول ۲ نشان داده شده است [۱۶].

$$r_{CH_3OH} = \frac{K_1 P_{CO_2} P_{H_2} - K_6 P_{H_2O} P_{CH_3OH} P_{H_2}^{-2}}{(1+K_2 P_{H_2O} P_{H_2}^{-1} + K_3 P_{H_2}^{0.5} + K_4 P_{H_2O})^3} \quad \left(\frac{\text{Kmol}}{\text{kg}_{\text{cat}}\text{S}}\right) \qquad (۵)$$

$$r_{RWGS} = \frac{K_5 P_{CO_2} - K_7 P_{H_2O} P_{CO} P_{H_2}^{-1}}{1+K_2 P_{H_2O} P_{H_2}^{-1} + K_3 P_{H_2}^{0.5} + K_4 P_{H_2O}} \quad \left(\frac{\text{Kmol}}{\text{kg}_{\text{cat}}\text{S}}\right) \qquad (۶)$$

$$LnK_i = A_i + \frac{B_i}{T} \qquad (۷)$$

جدول ۲- پارامترهای مدل سینتیکی بازآرایی شده [۱۶]

K_1	A_1 B_1	-29.87 4811.2
K_2	A_2 B_2	8.147 0
K_3	A_3 B_3	-6.452 2068.4
K_4	A_4 B_4	-34.95 14928.9
K_5	A_5 B_5	4804 -11797.5
K_6	A_6 B_6	17.55 -2249.8
K_7	A_7 B_7	0.1310 -7023.5

از کاتالیزور$Cu/ZnO/Al_2O_3$ به دلیل گزینش پذیری بالا نسبت به متانول و دمای واکنش پایین‌تر مورداستفاده قرار می‌گیرد جدول شماره ۳ جزئیات کاتالیزور به‌کاررفته برای سنتز متانول را در کار حاضر را نشان می‌دهد . برای محاسبه افت فشار بستر ثابت از معادله Ergun در اسپن پلاس استفاده شده است[۹].

جدول ۳- ویژگی‌های کاتالیزور $Cu/ZnO/Al_2O_3$ [۹]

پارامتر	مقدار
چگالی ذره	1935 kg_{cat}/m^3_{cat}
قطر ذرات	5.5 mm
تخلخل بستر ثابت	0.38

در فرایند ریفورمینگ خشک متان علاوه بر واکنش اصلی (واکنش معادله ۸) چندین واکنش جانبی دیگر ممکن است در طول فرایند نیز اتفاق بیفتد (۹-۱۲).

$$CH_{4(g)}+CO_{2(g)}\leftrightarrow 2CO_{(g)}+2H_{2(g)} \qquad \Delta H_{298\,k}=+247\ kj/mol \qquad (۸)$$

$$CH_{4(g)}+H_2O_{(g)}\leftrightarrow CO_{(g)}+3H_{2(g)} \qquad \Delta H_{298\,k}=+296\ kj/mol \qquad (۹)$$

$$CO_{2(g)}+H_{2(g)}\leftrightarrow CO_{(g)}+H_2O_{(g)} \qquad \Delta H_{298\,k}=+41\ kj/mol \qquad (۱۰)$$

$$CH_{4(g)}\leftrightarrow C_{(s)}+2H_{2(g)} \qquad \Delta H_{298\,k}=+75\ kj/mol \qquad (۱۱)$$

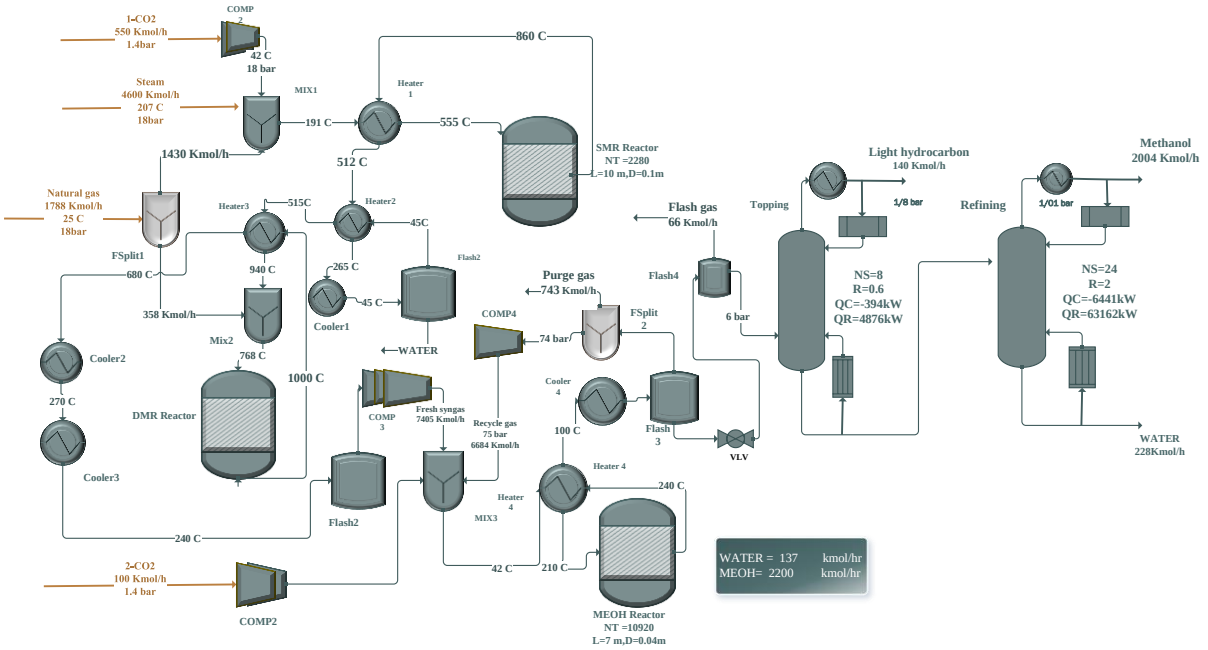
$$2CO_{(g)}\leftrightarrow CO_{2(g)}+C_{(s)} \qquad \Delta H_{298\,k}=-171\ kj/mol \qquad (۱۲)$$

در فرایند DMR ، واکنش غالب (معادله ۸) می‌تواند CO_2 را مصرف کرده و گاز سنتز با نسبتH_2/CO نزدیک به یک تولید کند. معادلات (۹-۱۲) واکنش‌های ثانویه هستند. واکنش‌های ثانویه DMR در دمای بسیار بالا رخ نمی‌دهد. مدل سنتیکی معادله (۱۳) روی کاتالیزور بسیار فعال Ni/La_2O_3 ارائه شده توسط وریکیوس برای شبیه‌سازی راکتور DMR در اسپن پلاس مورداستفاده قرار می‌گیرد[۹].

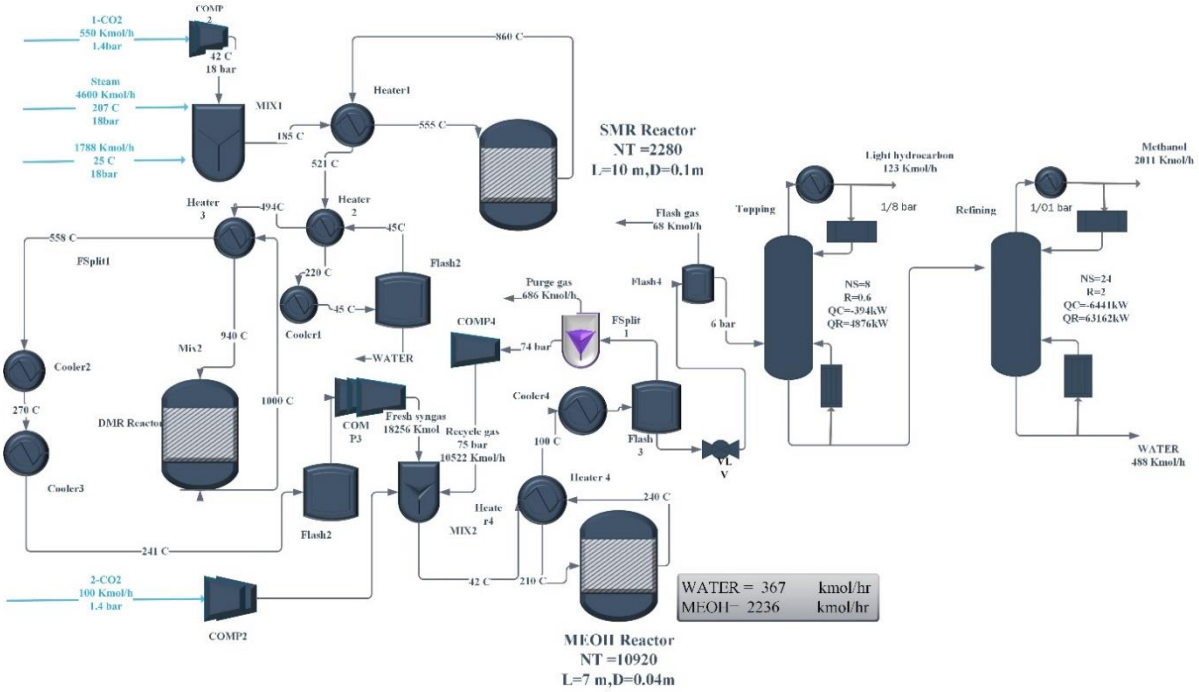
$$r_{DMR}=1.35\times10^{-7}\exp\left(\frac{529.2}{RT}\right)P_{CH_4}P_{CO_2}+2.61\times10^{-3}\exp\left(\frac{-517.2}{RT}\right)P_{CH_4}$$
$$+2.77\times10^{-5}\exp\left(\frac{144.3}{RT}\right)P_{CO_2})^{-1}\ +7.22\times10^{-8}\exp\left(\frac{-372.9}{RT}\right)P_{CH_4}P_{CO_2} \qquad (۱۳)$$

۵. شرح فرایند و نتایج

برای مقایسه بهره‌وری متانول علاوه بر فرایند پیشنهادی فرایندی مرجع نیز شبیه‌سازی شد. در فرایند پیشنهادی، ابتدا گاز طبیعی که شامل ۲۸,۴۹tons/hr متان و ۰,۱۲ tons/hr نیتروژن است در اسپلیتر ۱ جدا شده بخشی از گاز طبیعی در میکسر ۱ با خوراک اول کربن‌دی‌اکسید (۲۸,۹۶ tons/hr) و بخار (۸۲,۸۷ tons/hr) ترکیب و برای تبدیل جزئی به گاز سنتز وارد راکتور SMR می‌شود. کربن‌دی‌اکسید واکنش نداده در گاز سنتز خروجی از راکتور SMR با گاز طبیعی در میکسر۲ مخلوط و به راکتور DMR ارسال می‌گردد.گاز سنتز خروجی از راکتور DMR نیز در میکسر ۳ با خوراک دوم کربن‌دی‌اکسید و گاز برگشتی از کمپرسور ۴ مخلوط شده و به راکتور متانول ارسال می‌گردد. درنهایت متانول با خلوص بالا پس از یک فرایند جداسازی حاصل می‌شود. تمام متغیرهای طراحی و عملیاتی در شکل ۱ نشان داده‌شده‌اند. در فرایند مرجع همه گاز طبیعی به راکتور SMR ارسال می‌گردد. نتایج شبیه‌سازی راکتورهای SMR و DMR در جدول ۴-۷ نشان داده‌شده‌اند.



شکل ۱–طرح پیشنهادی تولید متانول با استفاده از خوراک‌های دوگانه کربن‌دی‌اکسید و ترکیب SMR و DMR



شکل ۲–فرایند مرجع تولید متانول با استفاده از خوراک‌های دوگانه کربن‌دی‌اکسید و ترکیب SMRو DMR[۹]

جدول ۴- نتایج شبیه‌سازی راکتور SMR فرایند پیشنهادی

Component	Inlet (Kmol/hr)	Outlet (Kmol/hr)
CH_4	1427	135
CO_2	550	727
CO	0	1115
H_2	0	4053
H_2O	4596	3127
CH_3OH	0	0
AR	0	0
N_2	9	9
C	0	0

جدول ۵- نتایج شبیه‌سازی راکتور SMR فرایند مرجع

Component	Inlet (Kmol/hr)	Outlet (Kmol/hr)
CH_4	1748	246
CO_2	550	708
CO	0	1380
H_2	0	4772
H_2O	4596	2900
CH_3OH	0	0
AR	0	0
N_2	9	9
C	0	0

جدول ۶- نتایج شبیه‌سازی راکتور DMR فرایند پیشنهادی

Component	Inlet (Kmol/hr)	Outlet (Kmol/hr)
CH_4	492	0
CO_2	726	235
CO	1115	2099
H_2	4053	5036
H_2O	28	28
CH_3OH	0	0
AR	0	0
N_2	9	9
Cs	0	0

جدول ۷- نتایج شبیه‌سازی راکتور DRM فرایند مرجع

Component	Inlet (Kmol/hr)	Outlet (Kmol/hr)
CH_4	492	0
CO_2	726	462
CO	1115	1871
H_2	4053	5264
H_2O	28	33
CH_3OH	0	0
AR	0	0
N_2	9	9
C	0	0

نتایج حاصل از شبیه‌سازی فرایند پیشنهادی و فرایند مرجع نشان می‌دهد که با تقسیم گاز طبیعی به راکتور SMR و DMR در مقایسه با فرایند مرجع که تمام گاز طبیعی وارد راکتور SMR می‌شود. میزان تولید متانول از ۲۰۱۱ kmol/hr در فرایند مرجع به۲۰۰۴ kmol/hr در فرایند پیشنهادی می‌رسد که نشان‌دهنده کاهش ناچیز متانول تولیدی در فرایند پیشنهادی است؛ اما میزان آب تجمع یافته در راکتور متانول از ۳۶۷ kmol/hr در فرایند مرجع به‌عنوان یک محصول نامطلوب به kmol/hr ۱۳۷در فرایند پیشنهادی می‌رسد که بیانگر کاهش چشمگیر این محصول نامطلوب در فرایند پیشنهادی است. ضمن اینکه گاز واکنش نداده در فرایند مرجع نسبت به فرایند پیشنهادی نیز از ۶۷۶ kmol/hr به ۷۴۳ kmol/hr افزایش پیدا کرده است. همان‌گونه که در این مطالعه عنوان شد ترکیب دو فرایند ریفورمینگ خشک و ریفورمینگ متان با بخار گاز سنتزی با نسبت استوکیومتری M بهینه ۲ برای سنتز متانول تولید می‌کند این نسبت در جریان ورودی به راکتور متانول فرایند پیشنهادی در نرم‌افزار اسپن پلاس برابر با عدد ۲,۱۷ به دست آمد. همچنین باتوجه به جداول ۴-۷ میزان تبدیل متان در راکتور SMR در فرایند پیشنهادی به بیش از ۹۰ درصد می‌رسد این میزان تبدیل برای فرایند مرجع ۸۶ درصد است. نسبت H_2/CO به‌دست‌آمده از راکتور SMR فرایند پیشنهادی و فرایند مرجع به ترتیب عدد ۳,۶۳ و ۳,۴۵ را نشان می‌دهد. میزان تبدیل کربن‌دی‌اکسید نیز در راکتور DMR در فرایند مرجع نیز از ۵۷ درصد به ۶۷ درصد رسیده است که بیانگر عملکرد بهتر راکتور DMR در فرایند پیشنهادی نسبت به فرایند مرجع است. علاوه بر این تمام متان ورودی به راکتور DMR در هر دو فرایند تبدیل شده است.

مراجع

[1]. 1. Cecilia, J.A., D. Ballesteros Plata, and E.J.M. Vilarrasa García, CO_2 Valorization and Its Subsequent Valorization. 2021, Multidisciplinary Digital Publishing Institute. p. 500.

[2]. 2. Cuéllar-Franca, R.M. and A.J.J.o.C.u. Azapagic, Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. 2015. 9: p. 82-102.

[3]. 3. Olah, G.A., A. Goeppert, and G.S. Prakash, Beyond oil and gas: the methanol economy. 2018: John Wiley & Sons.

[4]. 4. Simon Araya, S., et al., A review of the methanol economy: the fuel cell route. Energies, 2020. 13(3): p. 596.

[5]. 5. Moioli, E., A. Wötzel, and T. Schildhauer, Feasibility assessment of small-scale methanol production via power-to-X. Journal of Cleaner Production, 2022. 359: p. 132071.

[6]. 6. Medrano-García, J.D., R. Ruiz-Femenia, and J.A. Caballero, Multi-objective optimization of a carbon dioxide utilization superstructure for the synthesis of formic and acetic acid, in Computer Aided Chemical Engineering. 2018, Elsevier. p. 1419-1424.

[7]. 7. Mejía, C.H., D. Verbart, and K.J.C.T. de Jong, Niobium-based solid acids in combination with a methanol synthesis catalyst for the direct production of dimethyl ether from synthesis gas. 2021. 369: p. 77-87.

[8]. 8. Bozzano, G. and F. Manenti, Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. Progress in Energy and Combustion Science, 2016. 56: p. 71-105.

[9]. 9. Su, Y., et al., An efficient technique for improving methanol yield using dual CO_2 feeds and dry methane reforming. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2020. 14(4): p. 614-628.

[10]. 10. Pizzolitto, C., et al., Nickel based catalysts for methane dry reforming: Effect of supports on catalytic activity and stability. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. 44(52): p. 28065-28076.

[11]. 11. Ugwu, A., A. Zaabout, and S. Amini, An advancement in CO_2 utilization through novel gas switching dry reforming. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2019. 90: p. 102791.

[12]. 12. Gangadharan, P., K.C. Kanchi, and H.H. Lou, Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane. Chemical Engineering Research and Design, 2012. 90(11): p. 1956-1968.

[13]. 13. Ginsburg, J.M., et al., Coke formation over a nickel catalyst under methane dry reforming conditions: thermodynamic and kinetic models. 2005. 44(14): p. 4846-4854.

[14]. 14. Ptasinski, K.J., Efficiency of biomass energy: an exergy approach to biofuels, power, and biorefineries. 2016: John Wiley & Sons.

[15]. 15. Osat, M. and F. Shojaati, Techno-economic-environmental evaluation of a combined tri and dry reforming of methane for methanol synthesis with a high efficiency CO_2 utilization. International Journal of Hydrogen Energy, 2022. 47(14): p. 9058-9070.

[16]. 16. Rahma, F.N., Simulation of CO_2 Conversion into Methanol in Fixed-bed Reactors: Comparison of Isothermal and Adiabatic Configurations. Reaktor, 2019. 19(3): p. 131-135.

Simulation Methanol Production by Using Dual CO_2 Feeds and Dry Reforming of Natural Gas Procees

Hossein Roohandeh*, Alireza Behroozsarand

Department of Chemical Engineering, Faculty of Receptive Energy, Urmia University of Technology, Urmia, Iran

Corresponding Author Email: hossein.roohandeh1993@gmail.com

ABSTRACT:

In this study, performance evaluation of a methanol unit has been done by using dual CO_2 feed and combination of steam reforming and dry reforming processes. Combination of theses two process caused that synthesis gas produced with desirable stoichiometric coefficient for methanol unit, and also decreased coke formation and carbon precipitation on surface of catalyst. Results showed that when some portion of natural gas conducted to DMR, methanol productivity decreased, but at proposed process the accumulation of water as undesired product decreased significantly a about 62%. On the other hand, unreacted gas at proposed process has been increased 9%. Stoichiometric coefficient of methanol reactor input stream was 2.17. At last, methane conversion at SMR and CO_2 conversion at DMR has been raised in new proposed process.

Keywords: *Methanol synthesis, Natural gas dry reforming, Steam methane reforming, Process simulation, Synthesis gas*

مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه نوآوری و پیشرفت‌ها در تولید و انتقال LNG

سپیده امیری‌توسلی[1*]، سجاد حسینی[2]

۱. شرکت گاز استان هرمزگان، بندرعباس، ایران
۲. پالایشگاه نفت ستاره خلیج فارس، بندرعباس، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: sepideamiri72@gmail.com

چکیده:

امروزه مصرف جهانی گاز طبیعی به خاطر افزایش تقاضا برای انرژی‌های پاک و منطبق با محیط‌زیست به‌سرعت در حال افزایش می‌باشد. ازاین‌رو تجارت LNG، به دلیل نیاز به سوخت پاک و ارزان در سه دهه اخیر به‌طور فزاینده‌ای در حال توسعه می‌باشد. در حال حاضر گاز طبیعی به‌عنوان سومین منبع انرژی در دنیا مورد استفاده قرار می‌گیرد. مرجع اکثر پیش‌بینی‌های مراکز معتبر دنیا نشان می‌دهد که گاز طبیعی تا سال ۲۰۴۰ پس از انرژی‌های تجدیدپذیر، به‌عنوان سوختی پاک و ارزان بیشترین رشد تقاضا را در بین سایر منابع انرژی اولیه خواهد داشت. این مقاله، مروری بر پیشرفت‌ها، نوآوری‌ها و ایده‌های جدید در تولید و انتقال LNG جهت کاهش هزینه‌های عملیاتی را ارائه می‌دهد.

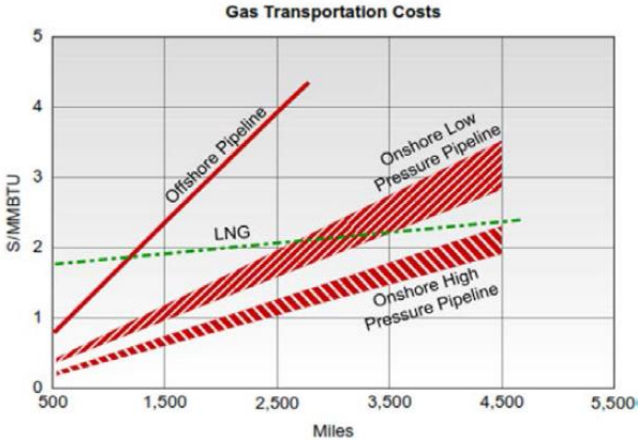
واژه‌های کلیدی: گاز طبیعی، LNG، تولید، انتقال

۱. مقدمه

گاز طبیعی تنها منبع انرژی هیدروکربنی است که هم می‌تواند منجر به کاهش بیشتر شدت کربن جهانی شود و هم به کاهش بسیاری از اثرات نامطلوب ناشی از انرژی سوخت‌های فسیلی بر محیط‌زیست و سلامت انسان کمک کند[۱].

ازاین‌رو از آنجا که اکثر میادین گاز طبیعی در جهان دور بازار مصرف هستند، هزینه‌های مربوط به تولید، فرآوری و انتقال گاز طبیعی زیاد است، در چنین وضعیتی انتقال گاز به‌وسیله راه‌کارهای جدید همراه با کاهش هزینه‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. همین مسئله باعث ایجاد روش‌های مختلف برای انتقال گاز طبیعی شده است که از مهم‌ترین روش‌های فروش و صادرات عبارت‌اند از خطوط لوله، گاز طبیعی مایع شده (LNG)، گاز طبیعی متراکم شده(CNG)، هیدرات گاز طبیعی(NGH)، تبدیل گاز به فرآورده‌های مایع(GTL) و پس فروش فرآورده‌های مایع، استفاده از انرژی گاز برای تولید جریان الکتریسیته(GTW) و پس فروش برق[۲].

در این میان در سه دهه گذشته برای رسیدن به میدان‌های گازی دورافتاده بسیار بزرگ که دسترسی به آن از طریق خطوط لوله امکان‌پذیر نبود، تنها صنعت مایع‌سازی گاز طبیعی برای فروش گاز موفق عمل کرد. امروزه زنجیره عرضه گاز طبیعی مایع شده توسعه یافته استو با بازارهایی که قبلاً در تصرف خطوط لوله بود، رقابت می‌کند. شکل(۱) مقایسه هزینه‌های انتقال گاز توسط خطوط لوله و LNG را نشان می‌دهد.



شکل۱: مقایسه هزینه‌های انتقال گاز توسط خط لوله و LNG؛ برای 1tcf /yr به همراه هزینه‌های تبدیل مجدد به گاز[۳]

لذا LNG گزینه مناسبی برای انتقال گاز از میادین دورافتاده و فاقد زیرساخت‌های توسعه یافته خط لوله بوده و تبدیل گاز طبیعی به مایع، در مناطقی که به دلیل شرایط جغرافیایی امکان ذخیره‌سازی زیرزمینی گاز وجود ندارد. این فرصت را فراهم می‌سازد تا بتوان گاز طبیعی را برای استفاده در مواقع پیک‌سایی ذخیره‌سازی کرد[۳].

۲. نوآوری‌ها و پیشرفت‌ها در تولید و انتقال LNG

با توجه به هزینه بالای احداث خطوط انتقال گاز طبیعی به سراسر کشور و به‌خصوص مناطق دورافتاده لزوم بهره‌برداری از فناوری‌های جدید در مورد گازطبیعی لازم می‌باشد. یکی از مشکلات اساسی استفاده از خطوط انتقال گازطبیعی افت فشار شدید

آن در زمان‌های اوج مصرف یعنی زمستان می‌باشد. زنجیره گسترده و طولانی تولید تا عرضه پتانسیل تحقیق و مطالعه بیشتری را می‌طلبد، لیکن در بخش اول این مقاله به مروری بر نوآوری و پژوهش‌های انجام شده در بخش تولید گاز طبیعی مایع شده به علت پیچیده‌تر و پرهزینه‌تر بودن مورد بررسی قرار می‌گیرد[۴و۵].

تا به امروز تحقیقات زیادی توسط پژوهشگران و شرکت‌های فعال در حوزه تولید LNG انجام شده است. تحقیقات با هدف تجاری‌سازی از سال ۱۹۹۰ تا اوایل دهه ۲۰۰۰ سبب شد تولید هر تن LNG از ۴۰۰ به ۲۰۰ دلار کاهش یابد. از طرف دیگر بازار رقابتی و پرمنفعت این محصول تلاش‌ها را به حداقل رساندن انرژی مصرفی شدیدتر کرده است. به‌عنوان مثال شرکت شورون (chevron) مجبور شد از سال ۲۰۰۹ تاکنون بیش از یک میلیارد دلار صرف پژوهش و نوآوری در عرصه اکتشاف و زنجیره تولید و انتقال LNG کرده است[۵].

۱،۲. شرکت‌های پیشرو در صنعت LNG

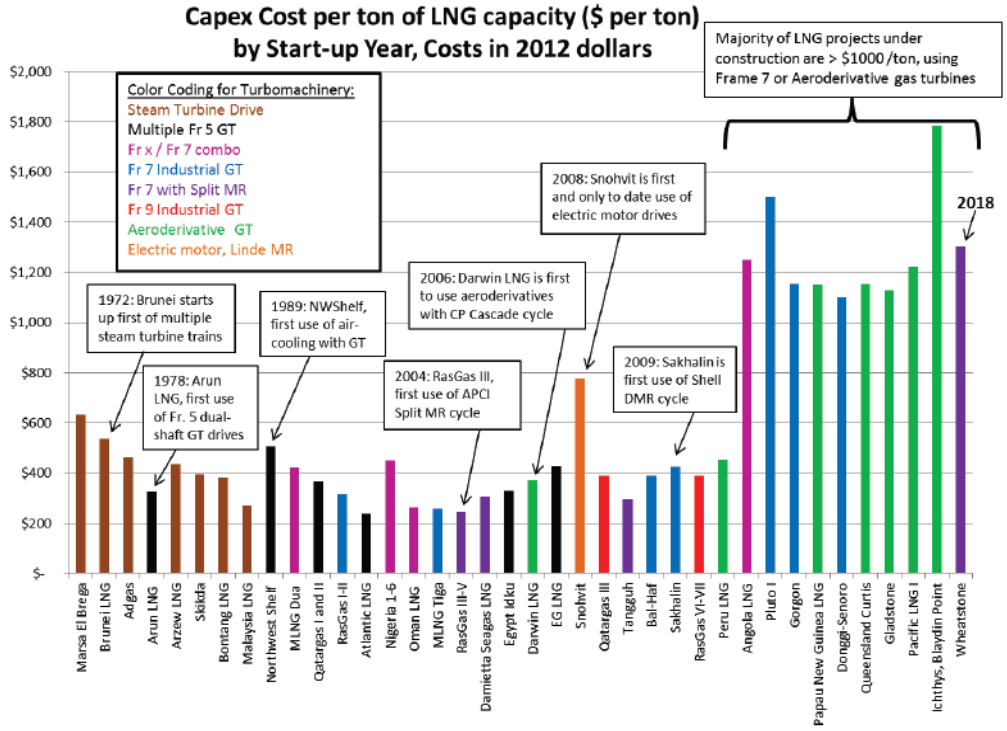
شرکت شل از سال ۱۹۶۴ با ارائه تکنولوژی LNG برای اولین بار پلنت صنعتی در دنیا واقع در منطقه Arzew کشور الجزایر نام خود را به‌عنوان شرکت پیشرو ثبت نمود و هم‌اکنون بیش از ۴۰ درصد سهم بازار جهانی در بخش فنی و مهندسی همچنان در صدر قرار دارد. تکنولوژی شرکت مذکور در این صنعت با ارائه توربین‌های گازی فریم ۵، ۶ و ۷ بهره جست هم‌اکنون با رشد تکنولوژی، در ۴ پالایشگاه گازی قطر از توربین‌های بزرگ فریم ۴ که توسط شرکت APCI طراحی شده است، استفاده می‌کند. شرکت شل با به‌روزرسانی پلنت LNG برونئی را به تولیدی بیش از ۱۵۰٪ طراحی رساند.

شرکت نفت و گاز GE در سال ۱۹۸۹ درایور توربین گازی فریم۵ را به بازار ارائه کرد و با توسعه تکنولوژی در سال ۲۰۰۹ توربین فریم ۹ را در پالایشگاه گازی قطر نصب و راه‌اندازی کرد. شرکت Air product سیکل‌های سرماساز مختلفی ارائه نموده و همواره با کاهش هزینه عملیاتی و افزایش بازده سال‌هاست که در رقابت با شرکت‌های دیگر می‌باشند[۵].

نمودار۲ موفقیت نوآوری‌های گذشته در صنعت LNG، پیشرفت فرآیند و انتخاب تجهیزات را نشان می‌دهد. سالیان متمادی، این پیشرفت‌ها در راستای هزینه سرمایه‌گذاری حدود ۴۰۰ دلار به ازای هر تن انجام شد.

ارزیابی پلنت‌های LNG و وابستگی به تکنولوژی توربوماشین را می‌توان به سه دور-زمانی مشخص تقسیم کرد.

۱) عصر درایور توربین بخار (۱۹۸۹-۱۹۷۰): بهبودها عمدتاً ازلحاظ افزایش ظرفیت، کاهش هزینه‌ها از طریق صرفه‌جویی در مقیاس اقتصادی است.
۲) افزایش بهره‌وری توربین گاز و بهبود چرخه (۱۹۹۰-۲۰۰۹): اعتبارسنجی جدید درایور توربین گاز و نوآوری‌های چرخه باعث افزایش بهره‌وری شد، اما ظرفیت‌ترین شروع به کاهش کرد.
۳) عصر جدید: از سال ۲۰۱۰ تاکنون با افزایش هزینه‌های سرمایه‌گذاری و تمرکز بر روی انتخاب سیکل‌های سرماساز و انتخاب موتورهای الکتریکی در عصر جدید می‌باشد[۶].



شکل۲: تاریخچه هزینه های سرمایه ای LNG (دلار به ازای هر تن، دلار ۲۰۱۲) برای کارخانه های صادراتی عمده LNG، سازماندهی شده بر اساس سال راه اندازی [۶]

۲،۲. نوآوری در فرآیندها از مایع‌سازی AP-X^{Tm}

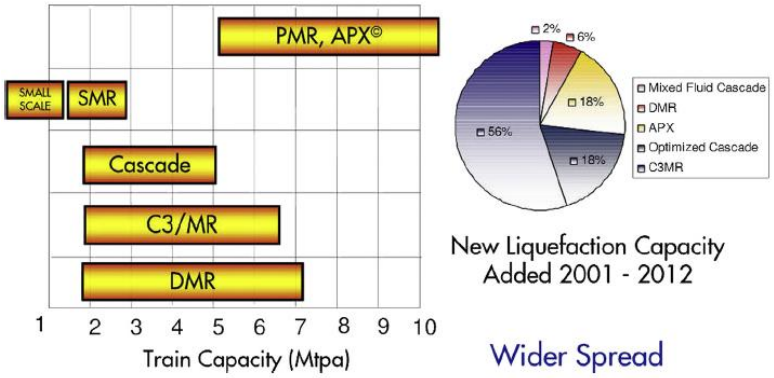
به منظور صرفه‌جویی اقتصادی، تمایل به ساخت ترین‌های بزرگتر در صنعت LNG وجود دارد. صنعت LNG با اجرای فرآیندهای AP-X^{Tm} در سال ۲۰۰۸ در قطر گام بزرگی به سوی افزایش ظرفیت ترین برداشته است.

فرآیند AP-X^{Tm} توسعه‌یافته فرآیند C3MR می‌باشد، با حفظ عملکرد تأیید شده فرآیند مذکور در حالی که ظرفیت ترین افزایش یافته است. در این فرآیند از پروپان برای پیش سرمایش استفاده می‌شود، در حالی که گاز طبیعی در مبدل حرارتی برودتی اصلی (MCHE) با یک مبرد مخلوط، مایع شده و تا حدی زیر خنک می‌شود. AP-X^{Tm} با استفاده از هر سه چرخه سیکل سرماساز به بهترین مزیت خود با دستیابی به راندمان بالا و کاهش هزینه تولید رسیده است[۷]. برونفنبرنر و همکاران بازدهی ترمودینامیکی فرآیندهای مایع‌سازی را باهم مقایسه کردند. براساس پژوهش آنها فرآیندهای مایع‌سازی را باهم مقایسه کردند. براساس پژوهش آنها فرآیندهای C3MR، AP-X^{Tm} و DMR، بالاترین بازدهی را در مقایسه با فرآیند گاز طبیعی مایع شده آبشاری بهینه شده فیلیپ[1] دارند، که مقدار آن ۹۰ درصد می‌باشد، در حالی‌که فرآیندهای SMR و فناوری‌های توسعه‌دهنده به ترتیب ۸۰ و ۷۰ درصد بازدهی دارند[۸].

فرآیند DMR تکنولوژی شرکت شل می‌باشد که می‌تواند تا ظرفیت ۱۱MTPA گاز مایع تولید کند. در این تکنولوژی از مبدل‌های حرارتی Spool-wond در سیکل اولیه سرمایه سازی استفاده شده است. موازی بودن سیکل سرمایه‌ساز باعث کاهش افت فشار و افزایش بازده ۱۰ درصد در مقایسه با تکنولوژی‌های دیگر می‌گردد.

[1]POCLP (Phillips Optimized Cascade LNG Process)

از دیگر فرآیندهای مایع‌ساز روش SMR می‌باشد. این روش توسط شرکت شل توسعه داده و به‌عنوان یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای پروژه‌های با بهره‌وری متوسط می‌باشد. به‌طوری‌که قریب به ۱,۵ تا ۲ تن تولید LNG در سال توسط این روش می‌باشد. پرکاربردترین فرآیند مایع‌سازی که به این روش انجام می‌شود، پیش‌بینی کنترل هوشمند اکسیژناسیون[1] PRICO است که اولین بار توسط بلیک و پریتچارد پیشنهاد شد[۹]. امیر افشار و همکارانش به ارائه فنی و اقتصادی طرح بهینه تولید LNG در مقیاس کوچک به روش SMR در ایران پرداخته است. بر اساس نتایج حاصل از پژوهش، آن‌ها، مقادیر بهینه‌دما، فشار، شدت‌جریان و ترکیب مبرد برای متغیرهای طراحی تعیین و تابع هدف تعریف شده نسبت به حالت مبنا به میزان ۱۵-۴۲ درصد بهبود یافته است. روش DMR در فرآیند مایع‌سازی گازطبیعی توسط شرکت شکل ارائه شده است. سیکل سرماساز C3MR توسط شرکت APCI توسعه داده شده است و یکی از معروف‌ترین روش‌های تولید LNG در جهان است. طوری که ۸۳ درصد بازار را به خود اختصاص می‌دهد. ظرفیت تولید واحدهای ساخته شده به این روش نزدیک به ۴.۷ میلیون تن گاز مایع شده است[۹]. نظری و همکاران فرآیندهای مایع‌سازی شناور گاز طبیعی را برای فرآیندهای مایع‌ساز مختلف بررسی کردند. بر اساس پژوهش آن‌ها تکنیک‌های مبرد ترکیبی اکسپاندر گازی و با پیش سرمایش به کمک مبرد ترکیبی پروپان، به‌عنوان محبوب‌ترین و مناسب‌ترین روش‌ها پیشنهاد شده است[۹و۵]



شکل ۳: افزایش ظرفیت تولید بر اساس نوآوری در فرآیندهای مایع ساز را نشان می‌دهد[۹].

بررسی تاریخچه نیروگاه‌های LNG نشان داده است که هر پروژه LNG با مجموعه هزینه‌های بالادستی، ملاحظات طرح، عوامل عملیاتی و اقتصاد حاکم منحصربه‌فرد است. امروزه تمرکز نوآوری به سمت افزایش بهره‌وری انرژی، به حداقل رساندن انتشار CO_2 و کاهش اثرات کلی زیست‌محیطی معطوف شده است. اندازه تجهیزات بزرگ و ظرفیت‌های بالاتر ممکن است دیگر راه‌حل نباشد. نسل بعدی نیروگاه‌های مایع‌سازی LNG با استفاده از توربین‌های گازی با راندمان بالا، نیروگاه‌های سیکل ترکیبی، موتورهای بزرگ و یکپارچه‌سازی کارآمدتر LNG و استفاده از روش کلاستر[2] LNG ، ردپای کربن کمتری خواهند داشت.

توربین‌های گاز مشتق از هوا ازنظر حرارتی کارآمدتر از توربین‌های گاز صنعتی هستند و در طراحی نیروگاه‌ها به‌کاررفته‌اند. توربین‌های گازی مشتق از هوا مزایای متعددی دارند. توربین‌های هوا ازنظر وزن سبک‌تر و فشرده‌تر از توربین‌های گاز صنعتی هستند که ویژگی‌های مطلوبی برای نصب در دریا هستند. آن‌ها ماشین‌های سرعت متغیر چند میل هستند و می‌توانند تحت‌فشار تهنشینی بدون استفاده از موتورهای راه‌انداز / کمکی راه‌اندازی شوند. در حال حاضر، توربین‌های گاز مشتق از هوا می‌توانند بازده

[1] PRICO (Predictive Intelligent Control of Oxygenation)
[2] Cluster

حرارتی بیش از ۲۵ درصد بالاتر از توربین‌های گاز صنعتی داشته باشند. این می‌تواند منجر به افزایش ۳٪ یا بیشتر در راندمان حرارتی کلی کارخانه شود[۶].

با توجه به اهمیت مسائل اقتصادی در انتقال گاز به مناطق دورافتاده و تولید از میادین دوردست، ازاین‌رو توجه به مسائل فنی و اقتصادی در تولید گاز از اهمیت بسزایی برخوردار می‌باشد. لی و همکارانش در سال ۲۰۱۱ میلادی به‌منظور توسعه نوآوری‌ها در تولید، انتقال و سیستم تبدیل مجدد به گاز، روش کلاسترLNG را معرفی کردند. بر اساس پژوهش آن‌ها، درکلاستر LNG، هزینه تولید LNG با ساده‌سازی تصفیه گاز و راندمان مایع‌سازی بالا بسیار کاهش می‌یابد. اگرچه مقداری افزایش هزینه در بخش‌های حمل و نقل و گازی‌سازی مجدد وجود دارد، کلاستر LNG نسبت به LNG معمولی در واحد هزینه رقابت دارد. مفهوم کلاستر LNG نیز می‌تواند انرژی مقرون به صرفه را برای بسیاری از مردم جهان به ارمغان بیاورد و در بسیاری از جنبه‌ها به زندگی انسان کمک می‌کند. کلاستر LNG می‌تواند بومی‌سازی تجهیزات و ساخت کارخانه را با اتخاذ ظرفیت کمتر تجهیزات گسترش دهد، درحالی‌که فروشندگان محدودی در سطح جهانی عملاً بر بازار کارخانه‌های LNG با ظرفیت بزرگ تسلط دارند[۱۰].

۳. نتیجه‌گیری

رشد سریع صنعت LNG در سال‌های اخیر با توجه به افزایش تقاضای انرژی در دنیا، ضرورت تمرکز بر نوآوری‌ها و پیشرفت‌ها جهت کاهش هزینه‌های تولید و انتقال LNG از اهمیت بسزایی برخوردار می‌باشد. نتایج حاصل از نوآوری‌ها و پیشرفت‌ها در صنعت LNG عبارت‌اند از:

۱) بیشترین تحقیقات انجام شده در صنعت LNG مربوط به نوآوری‌ها و پیشرفت‌ها برروی کاهش هزینه‌های مرتبط با بخش تولید LNG می‌باشد از سال ۲۰۱۰ تاکنون بیشترین سرمایه‌گذاری و تمرکز بر روی انتخاب سیکل‌های سرماساز و انتخاب موتورالکتریکی در صنعت کمپرسور می‌باشد.

۲) ضرورت ساخت ترین‌های بزرگ‌تر جهت صرفه‌جویی اقتصادی در صنعت LNG از اهمیت بسزایی برخوردار می‌باشد. ازاین‌رو انتخاب سیکل سرماساز بیشتر از هر زمانی مورد توجه قرار گرفته است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که فرآیندهای C3MR، AP-X^{Tm} و DMR بالاترین بازدهی را نسبت به سایر روش‌های مایع‌سازی دارند.

۳) با توجه به افت فشار شبکه انتقال گاز کشور در فصل زمستان، ساخت LNGهای کوچک بیش از هر زمانی ضرورت دارد.

۴) با توجه به اینکه اکثر میادین گازی در بخش فراساحل قرار دارند، تولید و انتقال گاز طبیعی بیشتر از هر زمان دیگری مورد توجه قرار گرفته است. در مقایسه با روش رایج تولید LNG، صنعت FLNG می‌تواند مزایای اقتصادی بسیار زیادی را به همراه داشته باشد، ازاین‌رو انتخاب فرآیند مایع‌سازی بهینه در صنعت LNG ضرورت پیدا کرده است. تحقیقات نشان می‌دهد تکنیک‌های مبرد ترکیبی و اکسپاندر گازی با پیش سرمایش به کمک مبرد ترکیبی با پروپان، به‌عنوان محبوب‌ترین و مناسب‌ترین روش پیشنهاد شده است.

۵) توسعه‌ی روش‌های اقتصادی برای انتقال گاز به مناطق دورافتاده و تولید آن از میادین دوردست ازلحاظ فنی و اقتصادی از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد. کلاستر LNG به‌عنوان یک سیستم جدید در صنعت LNG پیشنهاد شده است.

براساس تحقیق انجام شده کلاستر LNG برای پلنت‌های کوچک و متوسط قابل استفاده می‌باشد، که با ساده‌سازی تصفیه گاز و افزایش راندمان مایع‌سازی باعث کاهش هزینه‌ها می‌شود.

در پایان پیشنهاد می‌شود که امکان‌سنجی استفاده از کلاستر LNG جهت تولید و انتقال گاز طبیعی در ایران بررسی شود.

مراجع

[1]. S. Mokhatab, Energy Source, Part A:Recovery, Utilization, and Environmental Effects, Published in 7 Oct 2010, DOI: 10.1080/15567030611560 60

[۲]. خسروپور، ر. قاضی‌زاده فرد، س. ض. موسوی، س. م.(۱۳۹۶) مدیریت توزیع گاز طبیعی از طریق بررسی راه‌های انتقال آن، اولین همایش بین‌المللی مدیریت، حسابداری، اقتصاد و علوم اجتماعی، همدان

[۳]. امیرافشار، س. موسویان، س.م. عمیدپور، م. اسلم‌بخش، ا.ح. (۱۳۹۵) ارائه فنی-اقتصادی طرح بهینه‌ی تولید LNG در مقیاس کوچک به روش SMR در ایران، مجموعه مقالات ششمین کنفرانس ملی مهندسی فرآیند پالایش و پتروشیمی

[۴]. شیردل، ا. فرزانه گرد، م. جباری مقدم، ع. (۱۳۹۸) بررسی فنی و اقتصادی تولید گاز طبیعی مایع (LNG) در مقیاس کوچک، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شاهرود

[۵]. پنداشته، ع. حسن‌نیا، ح. مروری بر نوآوری‌ها در تکنولوژی‌های فرآیند LNG ، ششمین کنفرانس بین‌المللی رویکردهای نوین در نگهداشت انرژی-ایتک

[6]. M. Nored, A. Brooks, A Historical Review of Turbomachinery for LNG Applications.

[7]. Advances and Innovations in LNG Industry, 2014, Pages 437-464

[8]. J. C. Bronfenbrenner, M. Pillarella, J. Solomon, Selecting a Suitable Process Technology for the Liquiefaction of natural Gas. Summer 2009, LNG Industry, 17-25

[۹]. نظری، م. کروشاوی، ع. (۱۳۹۸) بررسی فرایندهای مایع‌ساز شناور گاز طبیعی، ماهنامه علمی اکتشاف و تولید نفت و گاز-شماره ۱۷۲.

[10]. J. Lee, J. Lee, S. J. Yoo, Development of Innovative LNG Production, Transportation and Regasification System,Offshore Technology Conference, Texas, USA, 2-5 May 2011.

A Review Study on Innovations and Advancements in LNG Production and Transportation

Sepide AmiriTavasoli[1*], Sajad Hosseini[2]

1. Hormozgan Gas Company, BandarAbbas, Iran
2. Persian Gulf Star Oil Co, BandarAbbas, Iran

Corresponding Author Email: sepideamiri72@gmail.com

ABSTRACT:

The global consumption of natural gas is increasing rapidly because of the growing demand as a clean and environmentally friendly energy reserve all over the world and its trade and production is of great importance and it is gaining extensive popularity since it is a sort of cheap and clean type of energy. Currently, natural gas is used as the third source of energy in the world. Based on predictions of credible sources, natural gas is considered as the cleanest and cheapest source of energy has the highest demand among other sources after natural gas by 2040. This article will present a review on the latest advancements innovations in order to decrease the operational costs in production and LNG transference.

Keywords: *Natural Gas, LNG, Production, Transportation*

طراحی سامانه یکپارچه برای تولید سوخت از هیدروژن الکترولیزی

مهرداد طاهرزاده، نسیم طاهونی*، محمدحسن پنجه‌شاهی

دانشکده مهندسی شیمی، دانشکدگان فنی دانشگاه تهران، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: ntahuni@ut.ac.ir

چکیده:

دی‌اکسید کربن و هیدروژن خوراک اصلی برای فرایند تولید سوخت‌های الکترولیزی می‌باشند. در این پژوهش برای نخستین بار واحدهای تولید هیدروژن و به‌دام‌اندازی دی‌اکسید کربن به‌عنوان دو واحد تولید خوراک با واحد تولید سوخت‌های الکترولیزی یکپارچه گردیدند. ابتدا شبیه‌سازی فرایندها در نرم‌افزار اسپن پلاس انجام گرفت. بازده تولید سوخت از برق برای این سامانه یکپارچه در حدود ۵۷ درصد به‌دست‌آمده است که در مقایسه با کارهای مشابه انجام شده به دلیل استفاده از سامانه الکترولیز دما بالای بخار در تولید هیدروژن، که نیازمند برق کمتری در مقایسه با سامانه الکترولیز دماپایین آب است، بالاتر می‌باشد. در ادامه، یکپارچه‌سازی حرارتی سه واحد به‌منظور کاهش مصرف انرژی انجام گرفت. دو نوع مبدل حرارتی پوسته و لوله و صفحه-پره به‌صورت تلفیقی برای حصول هدف فوق مورد استفاده قرار گرفتند. با انجام این کار، از ۱۳۹/۹ مگاوات سرویس‌جانبی سرد موردنیاز فرایند، که باید با آب خنک یا چرخه سرماساز تأمین شوند، ۵۸/۹ مگاوات (حدود ۴۲ درصد) به تولید بخارهای فشار بالا و متوسط تخصیص داده شد. همچنین، طراحی نواحی انتقال حرارت فرایند-فرایند با رعایت قوانین فناوری پینچ در شبکه مبدل‌های حرارتی انجام گرفت. سطح کل مبدل‌های پوسته-لوله موردنیاز ۱۱۱۷۹ مترمربع و حجم کل موردنیاز از طریق مبدل-های پره-صفحه در حدود ۶/۹ مترمکعب حاصل گردید.

واژه‌های کلیدی: سوخت‌های الکترولیزی، فرایند فیشر-تروپش، سامانه الکترولیز دمابالا، تولید هیدروژن، به‌دام‌اندازی دی‌اکسید کربن، یکپارچه‌سازی حرارتی

۱. مقدمه

بخش حمل و نقل به‌طور چشمگیری با مصرف سوخت‌های فسیلی پیوند خورده است. یکی از بهترین راهکارها برای کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای از این بخش، استفاده از حامل‌های انرژی با ردپای کمتر کربن است که ازجمله آن‌ها می‌توان به سوخت‌های زیستی، برق، هیدروژن و یا سوخت‌های الکترولیزی[1] تولید شده از منابع انرژی تجدیدپذیر اشاره کرد [۱].

تا به امروز تحقیقات نسبتاً کمی در راستای تولید سوخت‌های الکترولیزی انجام شده‌اند. آلبرچ و همکاران [۲] با استفاده از الکترولیز دماپایین آب تولید هیدروژن کرده و دی‌اکسید کربن موردنیاز را از کارخانه‌های اطراف خریداری کردند و سپس با استفاده از این دو ماده به تولید سوخت‌های الکترولیزی پرداختند. آن‌ها با رسم منحنی‌های مرکب[2] واحد تولید سوخت‌های الکترولیزی، امکان تولید بخار در انواع فشارها را بررسی کردند و یک تحلیل فنی- اقتصادی نیز ارائه دادند. کونیگ و همکاران نیز در دو پژوهش متفاوت [۳، ۴] با خریداری دی‌اکسید کربن از کارخانه‌های اطراف و تولید هیدروژن از منابع مختلف انرژی تجدیدپذیر به تولید این سوخت‌ها پرداختند. آن‌ها مشابه با روش آلبرچ و همکاران با استفاده از منحنی‌های مرکب تولید بخار در فرایند را بررسی کردند. در پژوهشی دیگر، زنگ و همکاران [۵] با روشی تقریباً مشابه به تولید این نوع از سوخت‌ها پرداختند که هدف اصلی آن‌ها عمدتاً ارزیابی واحد تولید ازنظر اقتصادی بود. در این تحقیقات دی‌اکسید کربن به‌عنوان خوراک فرایند تولید سوخت‌های الکترولیزی از کارخانه‌های اطراف خریداری شده و هیچ‌یک از آن‌ها واحد مستقل برای تولید این ماده در نظر نگرفته‌اند. همچنین در تحقیقات ذکر شده از الکترولیز دماپایین برای تولید هیدروژن استفاده شده است.

در تحقیق حاضر ابتدا شبیه‌سازی واحد تولید هیدروژن از الکترولیز دمابالا و واحد به‌دام‌اندازی دی‌اکسید کربن (با استفاده از حلال سبز) - به‌عنوان واحدهای مستقل تولید خوراک سوخت‌های الکترولیزی- انجام می‌شود. سپس واحد تولید سوخت الکترولیزی شبیه‌سازی و بازده تولید سوخت از برق[3] در این سامانه بررسی می‌شود. در انتها یکپارچه‌سازی حرارتی بین این سه واحد، بازده تولید سوخت از برق و میزان کاهش مصرف انرژی در طرح جدید ارزیابی می‌شود.

۲. شرح مسئله

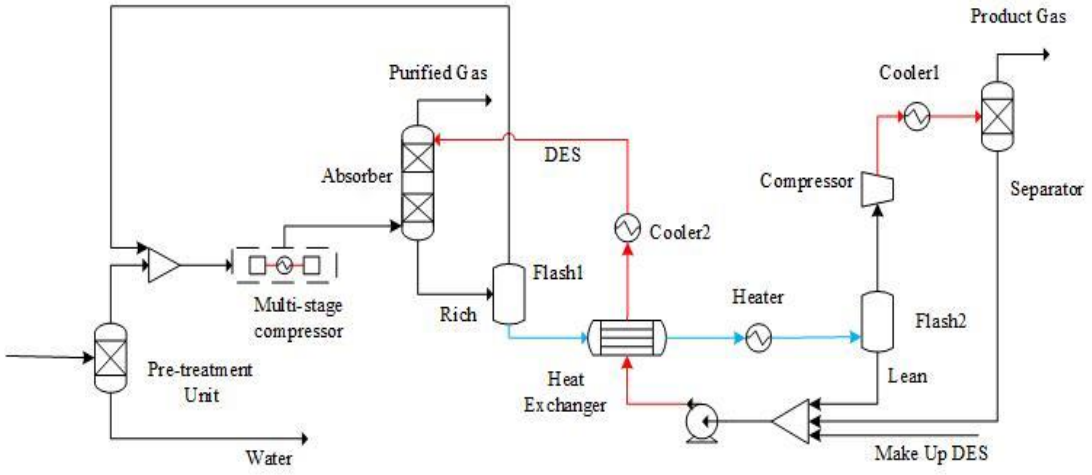
اشکال مختلف سوخت‌های الکترولیزی را می‌توان از یک محصول واسطه به نام گاز سنتز که متشکل از هیدروژن و مونواکسیدکربن می‌باشد، به دست آورد. هیدروژن با استفاده از برق تجدیدپذیر و سامانه الکترولیزر دما بالا تولید می‌شود. دی‌اکسیدکربن را می‌توان با به دام‌اندازی دی‌اکسیدکربن از دودکش فرایندهای صنعتی تأمین کرد. سپس این دو ماده با استفاده روش متداول واکنش جانشینی آب-گاز معکوس[4] تبدیل به گاز سنتز می‌شوند. گاز سنتز تولید شده در نهایت با استفاده از سنتز فیشر-تروپش، که یک روش محبوب برای تولید انواع حامل‌های انرژی نظیر بنزین و دیزل می‌باشد، به سوخت‌های الکترولیزی تبدیل می‌شوند [۲]. در تحقیق حاضر سه فرایند تولید هیدروژن، جداسازی دی‌اکسیدکربن و تولید سوخت‌های الکترولیزی مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۳. شبیه‌سازی واحدهای فرایندی و فرضیات موجود

در این پژوهش برای تولید دی‌اکسید کربن (به‌عنوان خوراک واحد تولید سوخت‌های الکترولیزی)، از حلال یوتکتیک عمیق کولین‌کلراید/ اوره[5] با نسبت ۲:۱ استفاده شد. این حلال که به‌عنوان حلال با بازده بالا برای به‌دام‌اندازی دی‌اکسیدکربن گزارش

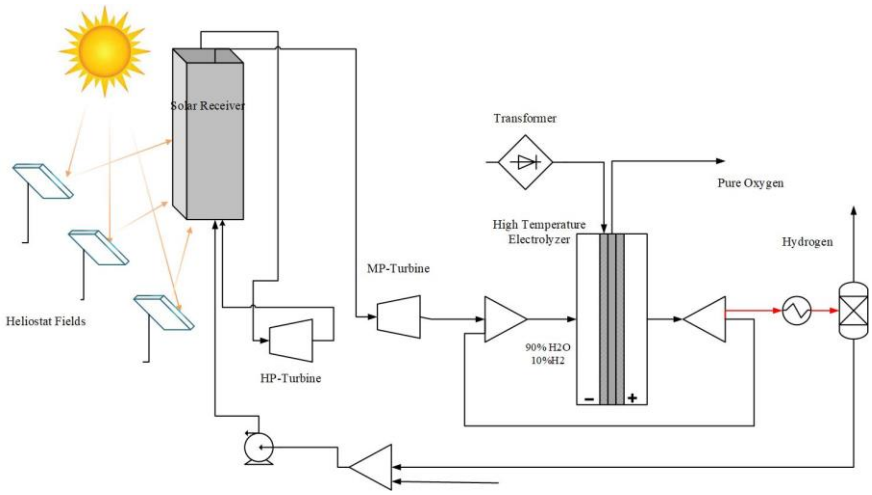
[1] E-Fuels
[2] Composite Curves
[3] Power to Liquid
[4] Reverse Water Gas Shift
[5] Choline Chloride/Urea Deep Eutetic Solvent

شده است [۶]، جایگزین حلال‌های مرسوم آمینی شد. شبیه‌سازی فرایند به کمک شماتیک ارائه شده در شکل ۱ انجام گردید [۷]. معادله حالت NRTL-RK به‌منظور شبیه‌سازی فرایند مورد استفاده قرار گرفت. درنهایت دی‌اکسید کربن با درصد مولی ۹۹/۸۱ درصد حاصل و به‌عنوان خوراک وارد واحد تولید سوخت‌های الکترولیزی گردید.



شکل۱- واحد به‌دام‌اندازی دی‌اکسید کربن

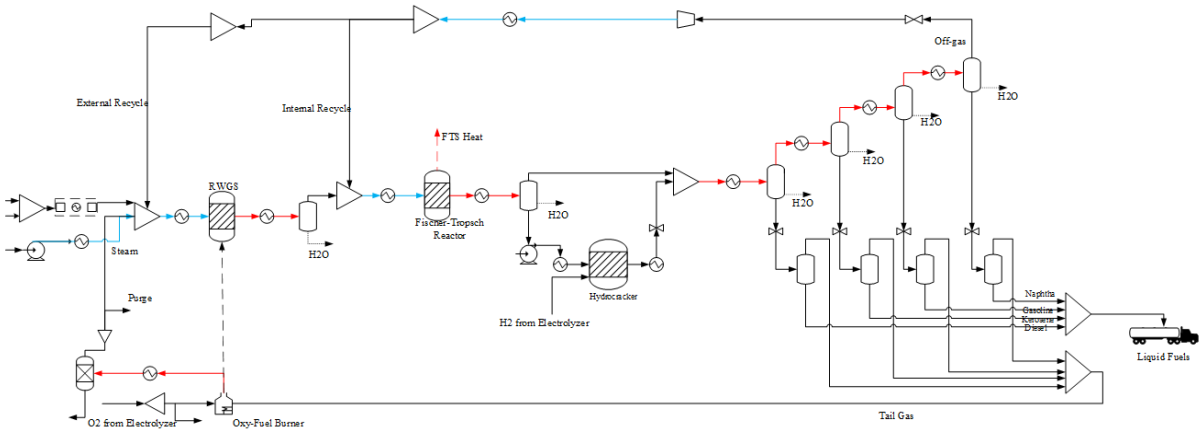
تولید هیدروژن موردنیاز فرایند با استفاده از انرژی خورشیدی صورت گرفت. سامانه الکترولیز دما بالا به دلیل استفاده از برق کمتر جهت الکترولیز کردن بخار مورد استفاده قرار گرفت. استفاده از این روش سبب کاهش حدود ۲۵ درصد در برق موردنیاز الکترولایزر شد. با استفاده از اطلاعات موجود در تحقیق کیورشی و دینسر [۸] فرایند مربوطه شبیه‌سازی گردید. از معادله حالت Peng-Rabinson به‌منظور شبیه‌سازی این فرایند استفاده گردید. به علت در دسترس نبودن تجهیز مناسب برای شبیه‌سازی الکترولایزر، از یک راکتور استوکیومتری برای شبیه‌سازی آن استفاده شد. شکل ۲ شمای کلی از فرایند تولید هیدروژن در سامانه الکترولیز دما بالا را نشان می‌دهد.



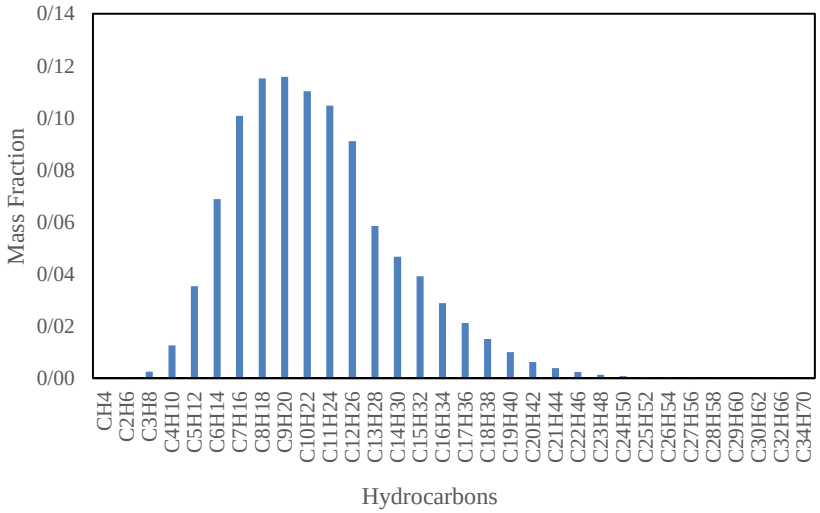
شکل۲- واحد تولید هیدروژن با سامانه الکترولیز دما بالا

شکل ۳ نمایانگر واحد تولید سوخت‌های الکترولیزی می‌باشد. هیدروژن و دی‌اکسید کربن تولید شده در دو واحد بالا با گذر از کمپرسور چندمرحله‌ای، وارد راکتور جانشینی معکوس آب-گاز شده و پس از تولید گاز سنتز به‌منظور تولید سوخت‌های الکترولیزی اعم از بنزین و دیزل وارد راکتور فیشر-تروپش می‌شود. محصول حاصل به‌منظور تبدیل هیدروکربن‌های سنگین به سبک‌تر وارد یک هیدروکراکر و سپس واحد جداسازی شده و محصولات مطلوب جمع‌آوری می‌شوند [۲]. معادله حالت Peng-Rabinson همراه با تابع آلفا Boston-Mathias مورد استفاده قرار گرفت. این تابع منجر به افزایش صحت نتایج در فشارهای بالا برای توصیف رفتار فازی فرایند می‌شود. برای شبیه‌سازی راکتور فیشر-تروپش از یک راکتور استوکیومتری استفاده گردید. تبدیل مولی واکنش‌های تولید آلکان‌ها بر اساس توزیع نرمال ASF[1] محاسبه و وارد نرم‌افزار گردید. میزان سوخت تولیدی حدود ۱۱ تن بر ساعت است که برای این مقدار به حدود ۳۱/۴ تن بر ساعت دی‌اکسید کربن و ۵/۵ تن بر ساعت هیدروژن نیاز می‌باشد.

توزیع نهایی محصولات برحسب درصد وزنی در شکل ۴ گزارش شده است. بخش عمده محصولات تولیدی در بازه هیدروکربن‌های با پنج تا بیست اتم کربن می‌باشند که بیانگر محصولاتی از قبیل بنزین و دیزل می‌باشد. این هیدروکربن‌های مایع حدود ۹۷/۲۴ درصد کل محصولات تولیدی را شامل می‌شوند.



شکل۳- واحد تولید سوخت‌های الکترولیزی



شکل۴-توزیع نهایی محصولات بر اساس درصد وزنی

[1] Anderson-Schulz-Flory

به‌منظور ارزیابی عملکرد سامانه شبیه‌سازی شده، بازده تولید سوخت از برق[1] محاسبه شد. این بازده انرژی الکتریکی ورودی را به انرژی شیمیایی محصولات مایع به دست آمده مرتبط می‌کند و به‌صورت رابطه (۱) تعریف می‌شود .در این رابطه، m_{SF}، LHV_{SF}، P_{EL}، P_U به ترتیب بیانگر مقدار دبی جرمی سوخت سنتزی تولیدی، مقدار ارزش حرارتی پایین سوخت، مقدار برق مصرفی در الکترولایزر و مقدار برق مصرفی توسط واحدهای سرویس‌جانبی در فرایند می‌باشد. جدول ۱ به مقایسه مقادیر بازده به دست آمده در تولید سوخت‌های الکترولیزی با کارهای مشابه می‌پردازد. لازم به ذکر است که در این محاسبه مقدار برق مصرفی در واحد به‌دام‌اندازی دی‌اکسید کربن و واحد تولید هیدروژن در نظر گرفته شده است.

$$\eta_{PtL} = \frac{m_{SF} LHV_{SF}}{P_{EL} + P_U} \qquad (۱)$$

جدول۱- مقایسه مقادیر بازده تولید سوخت از برق (برحسب درصد)

پارامتر	تحقیق حاضر	آلبرچ و همکاران[۲]	کونیگ و همکاران[۳]	کونیگ و همکاران[۴]	زنگ و همکاران[۵]
η_{PtL}	۵۷	۵۰/۶	۴۴/۶	۴۳/۳	۵۳/۳

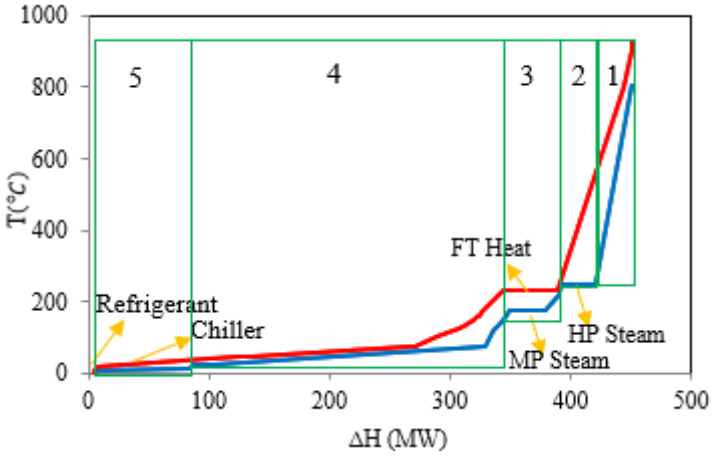
۴. یکپارچه‌سازی حرارتی سه واحد فرایندی

کل داده‌های فرایندی متشکل از ۱۶ جریان گرم و ۵ جریان سرد برای انجام یکپارچه‌سازی حرارتی استخراج گردیدند. نرم‌افزار اسپن انرژی به‌منظور هدف‌گذاری سطح و انرژی در شبکه مبدل حرارتی مورداستفاده قرار گرفت. با کمینه کردن تابع هدف میزان هزینه کلی سالانه، حداقل اختلاف دمای بهینه (ΔT_{min}) برابر با ۱۱/۹ درجه سانتی‌گراد حاصل شد. جدول ۲ هدف‌گذاری انرژی و مقادیر سرویس‌های جانبی موردنیاز فرایند را نشان می‌دهد. ۱۳۹/۹ مگاوات سرویس‌جانبی سرد موردنیاز فرایند می‌باشد. هدف این است که به‌جای تأمین ۱۳۹/۹ مگاوات سرمایش از طریق سرویس‌های جانبی سرد همانند آب خنک یا سیال سرماساز، بخشی از آن برای تولید بخار استفاده شده و هزینه ناشی از سرماسازی را کاهش دهد. بنابراین مطابق با شرایط فرایند حدود ۵۹ مگاوات به تولید بخار فشار بالا و فشار متوسط تخصیص داده شده است.

جدول۲- هدف‌گذاری سرویس‌های جانبی موردنیاز کل فرایند در حداقل اختلاف دمای ۱۱/۹ درجه سانتی‌گراد

سرویس جانبی مصرفی	بازه دمای عملیاتی(°C)	مقدار (MW)
کل سرویس‌جانبی گرم / سرد	-	صفر / ۱۳۹/۹
تولید بخار فشار بالا	۲۵۰-۲۴۹	۲۹/۱۳
تولید بخار فشار متوسط	۱۷۵-۱۷۴	۲۹/۶۷
آب خنک	۱۰-۵	۷۷/۵۶
سیال سرماساز	(-۴۰)-(-۳۹)	۳/۵۴

[1] Power to Liquid



شکل۵- منحنی‌های مرکب به همراه سرویس جانبی در حداقل اختلاف دمای ۱۱/۹ درجه سانتی‌گراد

شکل ۵ منحنی‌های مرکب به همراه سرویس‌های جانبی [1] فرایند را نشان می‌دهد. انتقال حرارت موردنیاز در بخش ۲ به کمک تولید بخار فشار بالا و در بخش ۵ توسط آب خنک و سیال سرماساز و با استفاده از مبدل‌های پوسته و لوله تأمین می‌شود. بخشی از حرارت در ناحیه ۳ با سرویس جانبی (بخار با فشار متوسط) و بخشی از گرمای راکتور فیشر-تروپش که برای تولید بخار استفاده نمی‌شود، به دلایل عملیاتی و نیز جلوگیری از پیچیدگی مسئله در آن ناحیه، در مبدل پوسته و لوله انتقال حرارت انجام می‌دهد. برای انتقال حرارت فرایند-فرایند در بخش‌های ۱ و ۴ به ترتیب مبدل‌های پوسته-لوله و مبدل‌های صفحه و پره انتخاب مناسب هستند. با توجه به این‌که بیشتر جریان‌های موجود در فرایند به‌صورت گازی می‌باشند، لذا استفاده از مبدل‌های پره-صفحه به دلیل فضای فشرده‌شان از سایر مبدل‌ها صرفه اقتصادی‌تری بیشتری دارد. ذکر این نکته ضروری است که بازه دمایی عملیاتی برای مبدل‌های پره-صفحه تا حداکثر ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار عملیاتی تا حدود ۱۰۰ بار می‌باشند [۹]. در این مرحله طراحی شبکه مبدل حرارتی موجود انجام می‌شود. مجموع سطح نصب شده در ناحیه انتقال حرارت فرایند-فرایند توسط مبدل‌های پوسته-لوله برابر با ۱۱۱۷۹ مترمربع است. میزان حجم مبدل‌های پره-صفحه‌ای که در این ناحیه نصب شده‌اند نیز ۶/۹ مترمکعب به‌دست‌آمده است.

۵. نتیجه‌گیری

یکپارچه‌سازی بین واحد تولید سوخت‌های الکترولیزی و واحدهای تأمین‌کننده خوراک این واحد، منجر به حصول بازده تولید برق از سوخت ۵۷ درصد برای فرایند شد که در مقایسه با کارهای مشابه در این زمینه بالاتر می‌باشد. در زمینه تولید هیدروژن به‌عنوان خوراک فرایند، از سامانه الکترولیز دما بالا استفاده گردید که منجر به افزایش دو برابری بازده تولید هیدروژن از خورشید در مقایسه با سامانه الکترولیز دما پایین گردید. همچنین، یکپارچه‌سازی حرارتی برای این سه واحد منجر به تخصیص ۴۲ درصد از سرویس‌جانبی سرد فرایند به تولید بخار گردید. طراحی شبکه مبدل حرارتی در نواحی مختلف منحنی‌های مرکب با استفاده از ترکیبی از مبدل‌های پوسته-لوله و پره-صفحه‌ای انجام گرفت.

[1] Balanced Composite Curves

مراجع

[1]. K.V. Kranenburg, Y.V. Delft, A. Gavrilova, R.D. Kler, C. Schipper, R. Smokers, M. Verbeek, R. Verbeek, E-FUELS: E-fuels-Towards a more sustainable future for truck transport, shipping and aviation, Voltachem, Smartport, TNO, 2020.

[2]. F.G. Albrecht, D.H. König, N. Baucks, R.U. Dietric, A standardized methodology for the techno-economic evaluation of alternative fuels – A case study, Fuel. 194 (2017) 511-526.

[3]. D.H. König, M. Freiberg, R.U. Dietrich, A. Wörner, Simulation and evaluation of a process concept for the generation of synthetic fuel from CO_2 and H_2, Energy. 91 (2015) 833-841.

[4]. D.H. König, N. Baucks, R.U. Dietrich, A. Wörner, Techno-economic study of the storage of fluctuating renewable energy in liquid hydrocarbons, Fuel. 159 (2015) 289-297.

[5]. G. Zang, P. Sun, A. Elgowainy, A. Bafana, M. Wang, , M. Freiberg, R.U. Dietrich, A. Wörner, Life Cycle Analysis of Electrofuels: Fischer-Tropsch Fuel Production from Hydrogen and Corn Ethanol Byproduct CO_2, Environ. Sci. Technol. 55 (2021) 3888-3897.

[6]. X. Li, M. Hou, B. Han, X. Wang, and L. Zou, Solubility of CO_2 in a choline chloride + urea eutectic mixture, J. Chem. Eng. Data. 53 (2008) 548–550.

[7]. Y. Wang, Y. Liu, X. Liu, G. Li, J. Qi, J. Yang, Z. Zhu, Y. Ma, J. Gao, F. Meng, Novel post combustion capture process for CO_2 from the flue gas of coal-fired power plants using a green deep eutectic solvent, ACS Sustainable Chem. Eng. 8 (2020) 2236-2245.

[8]. A.M.M.I. Quershi, I. Dincer, Energy and exergy analyses of an integrated renewable energy system for hydrogen production, Energy. 204 (2020) 117945.

[9]. B.Thonon, E. Breuil, Compact Heat Exchanger Technologies for the HTRs Recuperator Application, Int. Atomic Energy Agency, 31 (2001) 151-162.

Design of an Integrated System for E-Fuel Production

Mehrdad Taherzadeh, Nassim Tahouni*, M. Hassan Panjeshahi

School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: ntahuni@ut.ac.ir

ABSTRACT:

The main feedstocks for the e-fuels production unit are carbon dioxide and hydrogen. In this study, for the first time, hydrogen production and CO_2 capture processes as two feed production units were integrated with e-fuels production unit. The processes were first simulated in Aspen Plus software. Due to the use of high-temperature steam electrolysis for hydrogen production, which uses less electricity than low-temperature water electrolysis, the power to liquid efficiency was obtained by 57%, which is greater than results reported in similar works. Then, heat integration of the three processes was implemented in order to reduce energy consumption. Both Shell-and-tube and plate-fin heat exchangers were used to achieve the targeting results. By heat integration, 58.9 MW (approximately 42%) of the required cold utility, which must be supplied by chilled water and refrigerants, was allocated to generate high and medium pressure steams. Moreover, design of process-to-process regions were carried out according to the Pinch design rules.The total area associated with shell-and-tube heat exchangers was obtained 11179 m^2 and the total volume associated with plate-fin heat exchangers was obtained 6.9 m^3.

Keywords: *Electro Fuels, Fischer-Tropsch Process, High Temperature Electrolysis, Hydrogen Production, Carbon Capture, Heat Integration*

بررسی تأثیر افزایش ولتاژ در کاهش COD و مقدار مصرف انرژی طی فرآیند انعقاد الکتریکی در تصفیه فاضلاب حاوی مواد آلی

عطاالله رستمی، علی‌اکبری*، سیدمجید عبدلی
دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، ۵۳۳۱۸۱۷۶۳۴، تبریز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: ali_akbari@sut.ac.ir

چکیده:

امروزه مواد شوینده به‌عنوان آلاینده آلی، یکی از پرکاربردترین مواد شیمیایی در زندگی روزمره‌ی انسان‌ها می‌باشند. ورود این مواد به فاضلاب باعث ایجاد مشکلاتی می‌شود که افزایش اکسیژن خواهی شیمیایی یکی از آن‌ها است. در این مقاله به بررسی تأثیر فرآیند انعقاد الکتریکی در کاهش اکسیژن خواهی شیمیایی و همچنین مقدار مصرف انرژی پرداخته شد. ولتاژ اعمالی به‌عنوان یکی از مؤلفه‌های تأثیرگذار در میزان کاهش آلایندگی و همچنین مقدار مصرف انرژی بیان گردید. طبق نتایج به‌دست‌آمده، مقدار کاهش اکسیژن خواهی شیمیایی از ۶۴۰ میلی‌گرم بر لیتر در ابتدای فرآیند به ۴۷۹ میلی‌گرم بر لیتر در ولتاژ ۱۰ ولت، ۱۹۷ میلی‌گرم بر لیتر در ۱۵ ولت و ۱۵۴ میلی‌گرم بر لیتر در ۲۰ ولت رسید. همچنین مصرف انرژی برای ولتاژهای ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ولت به ترتیب برابر ۱/۲، ۳ و ۵/۸ وات‌ساعت بر لیتر محاسبه گردید.

واژه‌های کلیدی: انعقاد الکتریکی، اکسیژن خواهی شیمیایی، مواد شوینده، ولتاژ، مصرف انرژی

۱. مقدمه

آب مایع حیاتی برای زندگی جانداران کره‌ی زمین است. از گذشته وجود آب یک عامل مهم در انتخاب محل زندگی انسان‌ها بوده است. با افزایش روزافزون جمعیت و نیاز بیشتر به آب و محدود بودن منابع آن، موضوع تصفیه‌ی آب اهمیت پیدا کرد. زیرا تصفیه‌ی فاضلاب و بازگردانی آن می‌تواند باعث کاهش مصرف آب شود. همچنین با تصفیه‌ی مناسب، می‌توان شرایط تخلیه‌ی ایمن به محیط‌زیست را فراهم آورد.

یکی از مواد پرکاربرد در زندگی روزمره‌ی انسان‌ها، مواد شوینده می‌باشد که در قالب شکل‌ها و کاربردهای گوناگون توسط انسان‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. ماده‌ی شوینده عمدتاً از سورفکتانت‌ها، اسانس، مواد نرم‌کننده و موادی برای جلوگیری از رسوب تشکیل می‌شوند [۱]. توجه به تصفیه‌ی این مواد و کاهش بار آلودگی آن‌ها مورد توجه محققین قرار دارد. ورود ماده‌ی شوینده به آب باعث افزایش COD[1] خواهد شد. اکسیژن خواهی شیمیایی (COD) یکی از مهم‌ترین شاخص‌های سنجش آلودگی فاضلاب است. آلودگی فاضلاب ناشی از مواد خارجی است که وارد آب شده و به‌صورت معلق یا محلول باعث آلودگی آن و تولید فاضلاب شده‌اند. بدیهی است هرچه مقدار این مواد در فاضلاب بیشتر باشد، بار آلودگی آن نیز بیشتر خواهد شد. بنابراین اندازه‌گیری مقدار مواد خارجی فاضلاب پارامتر اصلی در تعیین مقدار آلودگی و آلایندگی فاضلاب است.

یکی از روش‌های مورد توجه برای تصفیه‌ی انواع فاضلاب‌های آلی، انعقاد الکتریکی است که به دلیل مزیت‌هایی مانند تجهیزات ساده، بازدهی مناسب، لجن تولیدی کمتر، بدون نیاز به افزودن ماده‌ی شیمیایی و همچنین توانایی حذف بسیاری از آلاینده‌های آبی یک روش مناسب برای کاهش و حذف آلاینده‌های آبی است [۲].

فرآیند انعقاد الکتریکی یک روش الکتروشیمیایی است که با واکنش‌های الکتروشیمیایی موجب تولید منعقد کننده شده و این منعقد کننده‌ها با ایجاد لخته سبب انعقاد آلاینده‌ها می‌شوند و درنهایت با ته‌نشین سازی یا شناورسازی باعث جداسازی آلاینده‌ها خواهند شد. برای تولید منعقد کننده باید اختلاف‌پتانسیل بین دو الکترودها ایجاد شود. این فرآیند توانایی کاهش و حذف بسیاری از آلاینده‌ها نظیر جامدات معلق و کلوئیدها، فلزات سنگین، مواد آلی و همچنین COD را دارد [۳]. مؤلفه‌های متفاوتی در فرآیند انعقاد الکتریکی تأثیرگذار هستند. این مخلفه‌ها هرکدام می‌توانند باعث تغییراتی در سیستم و مقدار کاهش آلایندگی شوند. مهم‌ترین مخلفه‌ها در فرآیند انعقاد الکتریکی شامل pH اولیه، زمان انعقاد، فاصله‌ی بین الکترودها و ولتاژ اعمالی هستند [۴].

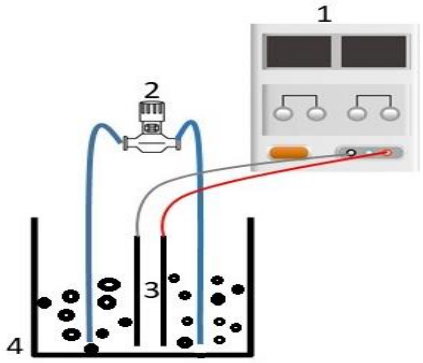
در این مطالعه به بررسی تأثیر افزایش ولتاژ بر مقدار کاهش میزان اکسیژن خواهی شیمیایی و همچنین تأثیر تغییرات ولتاژ بر مقدار مصرف انرژی پرداخته شد.

۲. مواد و روش‌ها

برای انجام آزمایشات در این مقاله از یک منبع تغذیه PES-303 ساخت شرکت آداک با محدوده آمپراژ ۳ آمپر و ولتاژ ۳۰ ولت استفاده گردید. واکنشگاه مورد استفاده یک ظرف پلاستیکی شفاف به ابعاد ۱۴ ×۱۴× ۱۴ سانتی‌متر مکعب بود. الکترودهای مورد استفاده از جنس آهن و به ابعاد ۸×۹ سانتی‌متر مربع تهیه گردید. یک سیستم هوادهی متشکل از پمپ

[1] Chemical oxygen demand

آکواریوم مدل AP-320، به‌منظور ایجاد اختلاط در سیستم تعبیه شد. برای انجام تست اکسیژن خواهی شیمیایی، محلول سولفات نقره و دی کرومات پتاسیم مطابق مراجع تهیه گردید. ترمو رآکتور spectroquant TR620 و اسپکتروفتومتر مدل spectroquant prove 600 در طول همه آزمایشات استفاده گردید. به‌منظور بررسی تأثیر ولتاژ، آزمایشات در ولتاژهای ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ولت انجام شد. برای تهیه‌ی فاضلاب آلی سنتزی، در همه‌ی آزمایشات مقدار ۱٫۵ گرم مایع لباسشویی ساخت شرکت اکتیو به ۱ لیتر آب شهری اضافه گردید و برای حل کامل آن به مدت ۱۰ دقیقه توسط همزن، هم زده شد. شکل ۱ شماتیک کلی دستگاه مورد استفاده در این آزمایش را نشان می‌دهد.



شکل ۱: شماتیک دستگاه مورد استفاده در طول آزمایشات. ۱) منبع تغذیه، ۲) پمپ آکواریوم هوادهی، ۳) الکترودها ۴)واکنشگاه.

برای محاسبه‌ی درصد کاهش اکسیژن خواهی شیمیایی از رابطه‌ی ۱ استفاده گردید:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C0} \times 100 \qquad (۱)$$

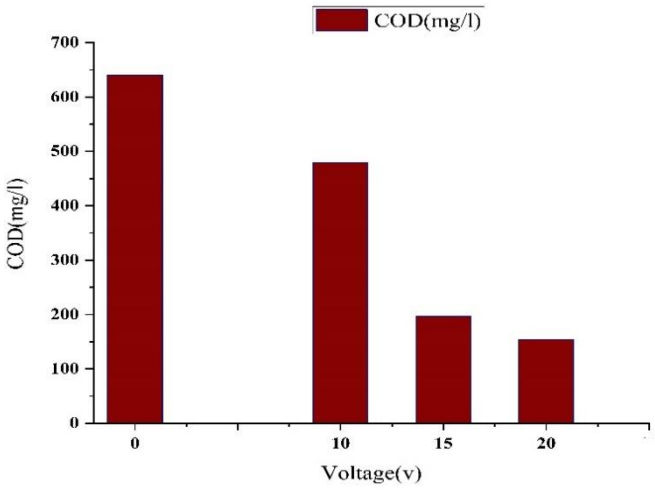
برای محاسبه‌ی مصرف انرژی در طول فرآیند از رابطه‌ی ۲ استفاده گردید:

$$w = \frac{\mathrm{U.I.t}}{\mathrm{V}} \qquad (۲)$$

که در آن، W مصرف انرژی ($kW.h.m^{-3}$)، U ولتاژ اعمال شده (V)، I جریان اعمال شده (A)، t زمان فرآیند (h)، و V حجم فاضلاب (m^3) است [۵].

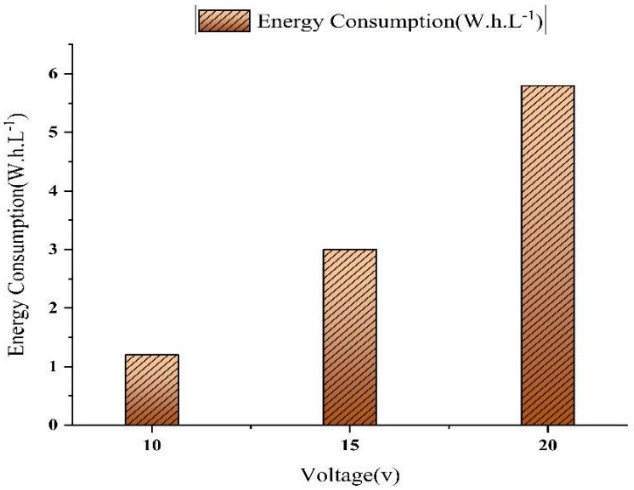
۳. نتایج و بحث

در بخش مقدمه اشاره گردید که ولتاژ اعمالی یکی از پارامترهای مؤثر در فرآیند انعقاد الکتریکی می‌باشد. شکل ۳ نمودار تغییرات اکسیژن خواهی شیمیایی را در ولتاژهای مختلف نشان می‌دهد. با افزایش ولتاژ، مقدار جریان نیز افزایش خواهد یافت. افزایش جریان الکتریکی باعث تولید بیشتر مواد منعقد کننده شده و درنتیجه باعث کاهش آلاینده‌ها خواهد شد. در ولتاژ ۱۰ ولت مقدار اکسیژن خواهی شیمیایی با کاهش ۲۵٪ به ۴۷۹ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافته است. این کاهش در ولتاژهای ۱۵ و ۲۰ ولت به ترتیب ۷۰٪ و ۷۶٪ بوده و مقدار آن به ترتیب به ۱۹۷ و ۱۵۴ میلی‌گرم بر لیتر رسید. باید توجه داشت افزایش بیشتر ولتاژ باعث افزایش هزینه‌های ناشی از مصرف انرژی الکتریکی خواهد شد. بنابراین علی‌رغم تأثیر مثبت میزان افزایش ولتاژ بر روی حذف آلاینده آلی، افزایش بیش‌ازحد ولتاژ ممکن است مصرف انرژی را تحت تأثیر زیادی قرار دهد.



شکل ۲: کاهش اکسیژن خواهی شیمیایی در ولتاژهای مختلف در مدت‌زمان ۴۰ دقیقه

افزایش ولتاژ سیستم باعث افزایش هزینه‌های ناشی از مصرف انرژی خواهد شد. مقدار مصرف انرژی از طریق رابطه‌ی (۲) محاسبه گردید و نتایج در شکل ۳ رسم شد. با توجه به شکل، بیشترین مصرف انرژی در بین سه ولتاژ مربوط به ولتاژ ۲۰ ولت بود که مصرف انرژی آن برابر با ۵/۸ وات‌ساعت به ازای هر لیتر بود. این مقادیر برای ولتاژهای ۱۰ و ۱۵ ولت به ترتیب برابر ۱/۲ و ۳ وات‌ساعت بر لیتر بودند. بنابراین افزایش ولتاژ با مصرف انرژی رابطه مستقیم دارد. هرچند این رابطه خطی نمی‌باشد زیرا با افزایش دو برابری ولتاژ، لزوماً مقدار جریان الکتریکی دو برابر نمی‌شود.



شکل ۳: مقدار مصرف انرژی در طول فرآیند در ولتاژهای مختلف

۴. نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد که فرآیند انعقاد الکتریکی می‌تواند تأثیر زیادی در کاهش اکسیژن خواهی شیمیایی فاضلاب حاوی مواد آلی داشته باشد و با افزایش ولتاژ مقدار کاهش اکسیژن خواهی شیمیایی، افزایش یافت. به‌طوری‌که برای

ولتاژهای ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ولت، اکسیژن خواهی شیمیایی از ۶۴۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب به ۴۷۹، ۱۹۷ و ۱۵۴ میلی‌گرم بر لیتر رسید. تأثیر ولتاژ در مقدار مصرف انرژی نیز مورد مطالعه قرار گرفت که مقدار مصرف انرژی برای ولتاژهای ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ولت به ترتیب برابر ۱/۲، ۳ و ۵/۸ وات‌ساعت به ازای هر لیتر فاضلاب بود.

مراجع

[1]. Uzma, S., et al., Phytotoxic effects of two commonly used laundry detergents on germination, growth, and biochemical characteristics of maize (Zea mays L.) seedlings. Environmental monitoring and assessment, 2018. 190: p. 1-14.

[2]. Jing, G., et al., Electrocoagulation for industrial wastewater treatment: an updated review. Environmental Science: Water Research & Technology, 2021. 7(7): p. 1177-1196.

[3]. Moreno-Casillas, H.A., et al., Electrocoagulation mechanism for COD removal. Separation and purification Technology, 2007. 56(2): p. 204-211.

[4]. Shahedi, A., et al., A review on industrial wastewater treatment via electrocoagulation processes. Current opinion in electrochemistry, 2020. 22: p. 154-169.

[5]. Dalvand, A., et al., Dye removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of textile wastewater as a clean process. Clean–Soil, Air, Water, 2011. 39(7): p. 665-672.

Investigate the Effect of Voltage on Reducing COD and Energy Consumption During the Electrocoagulation Process in the Treatment of Wastewater Containing Organic Contaminants

Ata Ollah Rostami, Ali Akbari*, Seyed Majid Abdoli

Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Corresponding Author Email: ali_akbari@sut.ac.ir

ABSTRACT:

Nowadays, detergents are one of the most widely used chemicals in people's daily lives. The entry of these substances into the wastewater causes problems, one of which is the increase in chemical oxygen demand. In this article, the impact of the electrocoagulation process on reducing the chemical oxygen demand and energy consumption was investigated. The applied voltage was expressed as one of the influential components in reducing the amount of pollution and also the amount of energy consumption. The reduction of chemical oxygen demand from 640 mg/L at the beginning of the process reached 479 mg/L at 10 V, 197 mg/L at 15 V and 154 mg/L at 20 V. Also, energy consumption for voltages of 10, 15 and 20 volts was calculated as 1.2, 3 and 5.8 watt hours per liter, respectively.

Keywords: *Electrocoagulation, Chemical oxygen demand, Detergents, Voltage, Energy consumption*

مدل‌سازی و شبیه‌سازی فرایند سوپرکلاوس با استفاده از نرم‌افزار اسپن پلاس

رضا اسلاملوئیان*، طیبه کاظمی سیاهوئی

گروه مهندسی شیمی, دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: eslamlo@shirazu.ac.ir

چکیده:

حذف هیدروژن‌سولفید از جریان‌های گاز اسیدی اهمیت زیست‌محیطی بالایی دارد. فرایند کلاوس متداول‌ترین فرایند بازیابی گوگرد از جریان‌های گاز اسیدی حاوی هیدروژن‌سولفید است که از دو بخش حرارتی و کاتالیستی تشکیل شده است. میزان بازیابی گوگرد در فرایند کلاوس، با توجه به مقررات زیست‌محیطی سخت‌گیرانه ، مطلوب نیست و نیاز است از فرایندهایی با بازیابی گوگرد بیشتر مانند فرایند سوپرکلاوس استفاده شود. در این فرایند، علاوه بر راکتورهای کاتالیزوری کلاوس از یک راکتور حاوی کاتالیزور سوپرکلاوس در انتهای فرایند استفاده می‌گردد. در راکتور سوپرکلاوس، واکنش اکسیداسیون مستقیم هیدروژن‌سولفید به گوگرد عنصری انجام می‌شود که می‌تواند بازیابی گوگرد را تا ٪۹۹ افزایش دهد. در این تحقیق یک فرایند سوپرکلاوس شبیه‌سازی شده است. بدین منظور، ابتدا شبیه‌سازی حالت‌پایای فرایند کلاوس در نرم‌افزار اسپن‌پلاس انجام گرفته است و نتایج شبیه‌سازی با داده‌های صنعتی مقایسه شده است. سپس، با جایگزینی کاتالیزور بستر آخر فرایند کلاوس با مقدار مناسب کاتالیزور سوپر کلاوس و همچنین تغییر در شرایط عملیاتی، فرایند سوپرکلاوس شبیه‌سازی شده است. برای اعتبار سنجی مدل‌سازی، نتایج شبیه‌سازی فرایند کلاوس با داده‌های صنعتی مقایسه شده که خطای قابل قبولی را نشان می‌دهد؛ همچنین، نتایج شبیه‌سازی فرایند سوپرکلاوس نشان می‌دهد که بازیابی گوگرد از٪۹۵/۹۴ برای فرایند کلاوس، به ٪۹۸/۵ در فرایند سوپرکلاوس افزایش یافته و میزان هیدروژن‌سولفید موجود در گاز پسماند از ۴۳۴۰ppm به ۰/۶۳ ppm کاهش یافته است.

واژه‌های کلیدی: بازیابی گوگرد، فرایند کلاوس، فرایند سوپرکلاوس، شبیه‌سازی با اسپن پلاس

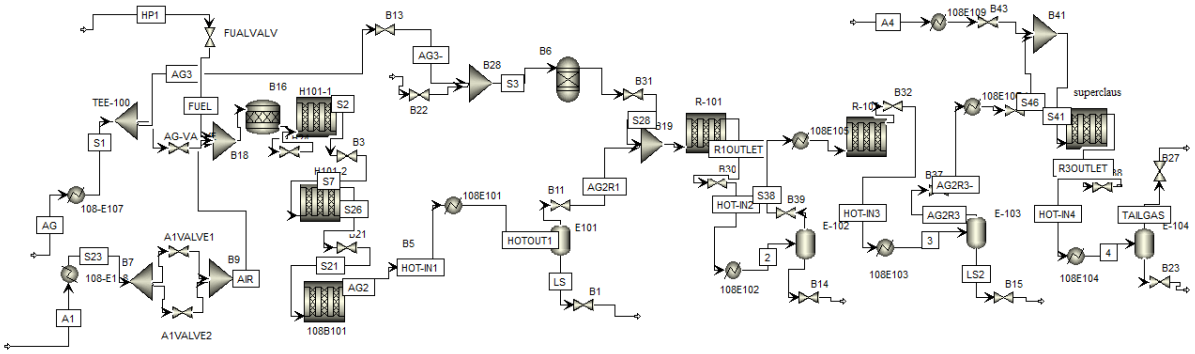
۱. مقدمه

فرایند کلاوس متداول‌ترین فرایند بازیابی گوگرد از جریان‌های گاز اسیدی است. این فرایند از دو بخش حرارتی و کاتالیستی تشکیل شده است. بخش حرارتی شامل کوره‌ی واکنش و دیگ بازیافت حرارت در بخش حرارت قرار دارند و راکتورهای کاتالیستی در بخش کاتالیستی واقع هستند. بازیابی گوگرد برای یک واحد کلاوس با سه راکتور کاتالیستی بین ٪۹۸-٪۹۵ است[۱]. با توجه به این‌که قوانین زیست‌محیطی نسبت به گذشته سخت‌گیرانه‌تر شده‌اند، نیاز است از فرایندهایی با درصد بازیابی گوگرد بیش‌تر نسبت به فرایند کلاوس استفاده شود که یکی از مهم‌ترین این فرایندها، فرایند سوپرکلاوس است که می‌تواند درصد بازیابی گوگرد را تا ٪۹۹ افزایش دهد. این فرایند می‌تواند در یک واحد کلاوس موجود با تغییرات اندکی به‌کارگرفته شود و هزینه‌ی عملیاتی و سرمایه‌گذاری نسبتاً کمی دارد[۲]. در این فرایند در آخرین راکتور کاتالیستی، به‌جای کاتالیست‌های متداول کلاوس، کاتالیست‌های سوپرکلاوس قرار داده می‌شود و یک جریان هوا هم برای تأمین اکسیژن مورد نیاز برای انجام واکنش اکسیداسیون مستقیم هیدروژن‌سولفید به گوگرد عنصری به این راکتور وارد می‌شود.

۲. شبیه‌سازی فرایند سوپرکلاوس

۱،۲. شرح فرایند سوپرکلاوس

فرایند سوپرکلاوس از یک بخش حرارتی و یک بخش کاتالیستی تشکیل شده است. در قسمت ابتدایی کوره که نزدیک به شعله قرار دارد، واکنش‌های احتراقی انجام می‌شود. در قسمت دوم کوره که عاری از اکسیژن است، واکنش‌های تعادلی و غیر احتراقی انجام می‌شود. جریان خروجی از کوره‌ی واکنش وارد دیگ بازیافت حرارت می‌شود و توسط تبادل حرارت با آب خنک‌کننده که در قسمت پوسته جریان دارد، کاهش دما می‌یابد. در حین عبور جریان گاز از دیگ بازیافت حرارت، واکنش‌های تعادلی و غیر احتراقی بین اجزا ادامه می‌یابد. پس از دیگ بازیافت حرارت اولین کندانسور قرار دارد که محصول گوگرد بخش حرارتی از آن خارج می‌شود. بخش کاتالیستی شامل دو راکتور کلاوس (حاوی کاتالیست‌های آلومینای فعال) و یک راکتور سوپرکلاوس (حاوی کاتالیست‌های اکسیداسیون مستقیم) هستند. قبل از هر راکتور یک پیش‌گرم‌کن قرار دارد و بعد از هر راکتور هم یک کندانسور واقع است. همچنین یک جریان هوا هم به راکتور سوپرکلاوس وارد می‌شود. تصویر شبیه‌سازی فرایند سوپرکلاوس در شکل ۱ مشاهده می‌شود.



شکل ۱۰- تصویر شبیه‌سازی فرایند سوپرکلاوس

۲.۲. شبیه‌سازی بخش حرارتی

واکنش‌های احتراقی ۱ تا ۷ در جدول ۱ برای شبیه‌سازی قسمت اول کوره در نظر گرفته شده‌اند. خوراک گاز اسیدی ورودی به واحد همچنین حاوی مقادیر اندکی بنزن، تولوئن، متیل مرکاپتان، اتیل مرکاپتان و ایزوپروپیل مرکاپتان است. با توجه به این‌که معادلات سرعت احتراق این ترکیبات در مراجع یافت نشد، واکنش احتراق مربوط به این ترکیبات در یک راکتور استوکیومتری تعریف شده است. واکنش‌های ۸ تا ۱۳ در جدول ۱ برای شبیه‌سازی قسمت دوم کوره و دیگ بازیافت حرارت در نظر گرفته‌شده‌اند. هر دو قسمت کوره به‌صورت راکتورهای پلاگ آدیاباتیک و دیگ بازیافت حرارت به‌صورت یک راکتور پلاگ با انتقال حرارت با سیال خنک‌کننده شبیه‌سازی شده‌اند.

جدول ۱ – واکنش‌های تعریف شده برای بخش حرارتی به همراه معادلات سرعت مربوطه

ردیف	واکنش	معادله سرعت	مرجع
۱	$H_2S + 1.5\ O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$	$r = 4.28e\text{-}9 \exp(\frac{-4.62}{RT}) P_{H_2S} P_{O_2}^{1.5}$	[۳]
۲	$CH_4 + 1.5\ O_2 \rightarrow CO + 2\ H_2O$	$r = 5.02\ e\ 11 \exp(\frac{-2.03*10^5}{RT})\ C_{CH_4}^{0.7}\ C_{O_2}^{0.8}$	[۴]
۳	$C_2H_6 + 2.5\ O_2 \rightarrow 2\ CO + 3\ H_2O$	$r = 7.31 * 10^9 \exp(\frac{-1.26*10^5}{RT})\ C_{C_2H_6}^{0.1}\ C_{O_2}^{1.65}$	[۴]
۴	$C_3H_8 + 3.5\ O_2 \rightarrow 3\ CO + 4\ H_2O$	$r = 5.69 * 10^9 \exp(\frac{-1.26*10^5}{RT})\ C_{C_3H_8}^{0.1}\ C_{O_2}^{1.65}$	[۴]
۵	$C_4H_{10} + 4.5\ O_2 \rightarrow 4\ CO + 5\ H_2O$	$r = 4.95 * 10^9 \exp(\frac{-1.26*10^5}{RT})\ C_{C_4H_{10}}^{0.15}\ C_{O_2}^{1.6}$	[۴]
۶	$C_5H_{12} + 5.5\ O_2 \rightarrow 5\ CO + 6\ H_2O$	$r = 4.39 * 10^9 \exp(\frac{-1.26*10^5}{RT})\ C_{C_5H_{12}}^{0.25}\ C_{O_2}^{1.5}$	[۴]
۷	$C_6H_{14} + 6.5\ O_2 \rightarrow 6\ CO + 7\ H_2O$	$r = 3.94 * 10^9 \exp(\frac{-1.26*10^5}{RT})\ C_{C_6H_{14}}^{0.25}\ C_{O_2}^{1.5}$	[۴]
۸	$H_2S + 0.5\ SO_2 \leftrightarrow H_2O + 0.75\ S_2$	$r_{H_2S} = 0.49 \exp(\frac{-2.1*10^5}{RT})\ P_{H_2S}\ P_{S_2}^{0.5} - 8.69*10^{-4}\exp(\frac{-1.89*10^5}{RT})\ P_{H_2} P_{S_2}$	[۵]
۹	$H_2S \leftrightarrow H_2 + 0.5\ S_2$	$r_{H_2S} = 0.16 \exp(\frac{-1.89*10^5}{RT})\ P_{H_2S}\ P_{S_2}^{0.5} - 1.36*10^{-6} \exp(\frac{-9.83*10^4}{RT})\ P_{H_2} P_{S_2}$	[۶]
۱۰	$CO + 0.5\ S_2 \leftrightarrow COS$	$r_{cos} = 3.18*10^5 \exp(\frac{-6700}{T})\ C_{CO}\ C_{S_2} - 2.05*10^9 \exp(\frac{-21630}{T})\ C_{COS}\ C_t$	[۷]
۱۱	$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$	$r_{co} = 3.95*10^{10} \exp(\frac{-31220}{T})\ C_{CO_2}\ C_{H_2}^{0.5}$	[۸]
۱۲	$CO + H_2S \leftrightarrow COS + H_2$	$r_{COS} = 1.59*10^5 \exp(\frac{-13340}{T})\ C_{CO}\ C_{H_2S}^{0.5}$	[۸]
۱۳	$CH_4 + 2S_2 \rightarrow CS_2 + 2H_2S$	$r_{CH_4} = 5.53*10^{10} \exp(\frac{-19320}{T})\ C_{CH_4}\ C_{S_2}$	[۹]

۳.۲. شبیه‌سازی راکتورهای کاتالیستی کلاوس

برای شبیه‌سازی راکتورهای کاتالیستی کلاوس از واکنش‌های جدول ۲ استفاده شده است. واکنش اول که همان واکنش کلاوس کاتالیستی است، در هر دو راکتور انجام می‌شود. دو واکنش بعدی که واکنش‌های هیدرولیز کربونیل‌سولفید و کربن دی سولفید هستند، با توجه به دمای بالای جریان ورودی به اولین راکتور کاتالیستی، تنها در این راکتور انجام می‌شوند.

جدول۲- واکنش‌های مربوط به بخش کاتالیستی به همراه معادلات سرعت آن‌ها

مرجع	معادله سرعت	واکنش
[۱۰]	$-r = \frac{1.66*10^{-4}\exp(\frac{-30870}{RT})(P_{H_2S}\ P_{SO_2}^{0.5} - \frac{P_{H_2O}\ P_{S_8}^{0.1875}}{K})}{(1+1.125*10^{-5}\exp(\frac{-2520}{RT})\ P_{H_2O})^2}$ $K = \sqrt{K_E}\ ,\ K_E = 9.502*10^{-7}\exp(\frac{1.11*10^4}{T})\ (\frac{1}{kPa^{0.625}})$	$2\mathbf{H_2S} + \mathbf{SO_2} \leftrightarrow 2\ \mathbf{H_2O} + 0.375\ \mathbf{S_8}$
[۱۱]	$-r = \frac{2.02*10^{-5}\exp(\frac{-2530}{RT})\ P_i\ P_{H_2O}}{(1+1.25*10^{-3}\exp(\frac{-83200}{RT})\ P_{H_2O})}$	$COS + \boldsymbol{H_2O} \rightarrow \boldsymbol{CO_2} + \boldsymbol{H_2S}$
[۱۱]	$-r = \frac{1.74*10^{-4}\exp(\frac{-40400}{RT})\ P_i\ P_{H_2O}}{(1+3.43*10^{-3}\exp(\frac{98100}{RT})\ P_{H_2O})}$	$\boldsymbol{CS_2} + \boldsymbol{2H_2O} \rightarrow \boldsymbol{CO_2} + \boldsymbol{2H_2S}$

در جدول‌های ۱و ۲ ، r بیانگر سرعت واکنش و برحسب $\frac{mol}{kg.s}$ است. و T بیانگر دما و برحسب کلوین(K) است. همچنین R ثابت جهانی گازهاست و مقدار آن ۸/۳۱۴ $\frac{J}{mol.K}$ است. همچنین P_i بیانگر فشار جزئی اجزا و واحد آن Pa و C بیانگر غلظت اجزا و واحد آن $\frac{mol}{m^3}$ است.

۳. شبیه‌سازی راکتور سوپرکلاوس

راکتور سوپرکلاوس به‌صورت یک راکتور پلاگ آدیاباتیک درنظرگرفته شده است. برای شبیه‌سازی این راکتور از نتایج پژوهش شینکارِو و همکاران[۱۲] استفاده شده است. آن‌ها پس از سنتز کاتالیست‌های کربن‌نانوفایبر به مطالعه‌ی سینتیک واکنش‌های محتمل در راکتور اکسیداسیون مستقیم هیدروژن سولفید پرداختند و معادلات سرعت این واکنش‌ها را ارائه دادند. این واکنش‌ها در روابط ۱ تا ۳ مشاهده می‌شود.

$$H_2S+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow \frac{1}{6}S_6+H_2O \quad (۱)$$

$$H_2S+\frac{3}{2}O_2 \rightarrow SO_2+H_2O \quad (۲)$$

$$\frac{1}{6}S_6+O_2 \rightarrow SO_2 \quad (۳)$$

با توجه به این‌که اطلاعات صنعتی در دسترس مربوط به فرایند کلاوس است، یک محاسبه‌ی بهینه‌سازی توسط ابزار بهینه-سازی موجود در نرم‌افزار اسپن‌پلاس، باهدف حداکثر کردن بازیابی گوگرد فرایند سوپرکلاوس انجام شده است. متغیرهای در نظر گرفته‌شده برای بهینه‌سازی عبارت‌اند از: جرم کاتالیست به‌کار رفته در راکتور سوپرکلاوس، دبی هوای ورودی به راکتور سوپرکلاوس و دمای این جریان، دمای جریان گاز اسیدی ورودی به راکتور سوپرکلاوس و دبی هوای ورودی به کوره‌ی واکنش. میزان دبی هوای ورودی به کوره‌ی واکنش، به‌طور خاص روی درصد مولی هیدروژن‌سولفید خروجی از سومین کندانسور اثر می‌گذارد. محدودیت تعریف‌شده برای این بهینه‌سازی، با توجه به ماهیت فرایند سوپرکلاوس، این است که درصد مولی هیدروژن-سولفید خروجی از سومین راکتور کاتالیستی در بازه‌ی ٪۱/۵-٪۰/۸ باشد.

۴. نتایج

۱،۴. مقدمه

همان‌طور که در قسمت قبل گفته شد، اطلاعات صنعتی در دسترس مربوط به یک واحد کلاوس است؛ بنابراین به‌منظور اعتبارسنجی شبیه‌سازی ابتدا شبیه‌سازی فرایند کلاوس انجام شده است و نتایج آن با داده‌های صنعتی مقایسه شده است. در فرایند کلاوس در هر سه راکتور کاتالیستی، واکنش کلاوس انجام می‌شود. مقایسه‌ی نتایج شبیه‌سازی فرایند کلاوس با اطلاعات صنعتی برای بازیابی گوگرد و نیز برای مشخصات جریان گاز پسماند خروجی از واحد کلاوس به‌ترتیب در جدول‌های ۳ و ۴ نمایش داده شده است. همان‌طور که در این جدول‌ها مشاهده می‌شود، درصد خطای نسبی متغیرهای مقایسه شده در حد قابل‌قبول بوده و دقت شبیه‌سازی مطلوب است.

جدول ۳- مقایسه‌ی درصد بازیابی گوگرد شبیه‌سازی کلاوس با اطلاعات صنعتی

	نتایج شبیه‌سازی	اطلاعات واحد صنعتی	درصد خطای نسبی (٪)
بازیابی گوگرد(٪)	۹۵/۹۴	۹۵/۱۱	۰/۸۷

جدول ۴- مقایسه‌ی نتایج شبیه‌سازی و اطلاعات صنعتی برای جریان گاز پسماند واحد کلاوس

	نتایج شبیه‌سازی	اطلاعات واحد صنعتی	درصد خطای نسبی (٪)
دما($^{\circ}C$)	۱۲۹	۱۲۸/۹	۰/۰۸
فشار(bar)	۱/۰۴	۱/۰۳	۰/۹۷
دبی مولی($\frac{kmol}{hr}$)	۷۷۱/۱۷	۷۶۷/۷۵	۰/۴۴
ترکیب	**دبی مولی($\frac{kmol}{hr}$)**	**دبی مولی($\frac{kmol}{hr}$)**	**درصد خطای نسبی (٪)**
H_2S	۳/۳۵	۳/۶۸	۹/۴
SO_2	۱/۶۸	۱/۸۴	۹/۵
H_2O	۱۹۷/۰۰	۱۹۷/۴۰	۰/۲۰
O_2	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰
N_2	۲۹۷/۸۳	۲۹۳/۸۰	۱/۳۷
CO_2	۲۶۰/۱۱	۲۵۸/۰۳	۰/۸۱
H2	۷/۳۸	۷/۰۸	۴/۲۴

۲,۴. نتایج شبیه‌سازی فرایند سوپرکلاوس

نتایج بهینه‌سازی فرایند سوپرکلاوس در جدول ۵ نمایش داده شده است. همچنین درصد هیدروژن‌سولفید خروجی از سومین کندانسور برابر ٪۱/۳۶ به دست آمد. هیدروژن‌سولفید موجود در گاز پسماند خروجی از فرایند کلاوس ۴۳۴۰ppm است که مقدار آن برای فرایند سوپرکلاوس به ۰/۶۳ ppm کاهش یافته است.

جدول ۵- نتایج بهینه‌سازی فرایند سوپرکلاوس

تابع هدف	مقدار تابع هدف
درصد بازیابی گوگرد واحد سوپرکلاوس (٪)	۹۸/۵
متغیرهای بهینه‌سازی	**مقدار بهینه**
شدت جریان مولی هوای ورودی به کوره$(\frac{kmol}{hr})$	۳۵۴/۶
شدت جریان مولی هوای ورودی به راکتور سوپرکلاوس$(\frac{kmol}{hr})$	۲۹/۹۹
دمای جریان هوای ورودی به راکتور سوپرکلاوس$(^{\circ}C)$	۲۰۹/۹۲
دمای جریان گاز اسیدی ورودی به راکتور سوپرکلاوس$(^{\circ}C)$	۱۹۹/۹۵
جرم کاتالیست موجود در راکتور سوپرکلاوس(ton)	۲۱/۱۲

۵. جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این مقاله شبیه‌سازی حالت پایای فرایندهای کلاوس و سوپرکلاوس انجام شده است. فرایند سوپرکلاوس می‌تواند با تغییرات جزئی در یک واحد کلاوس موجود به کار گرفته شود. اطلاعات صنعتی در دسترس مربوط به یک واحد کلاوس است؛ بنابراین، ابتدا شبیه‌سازی فرایند کلاوس انجام شده است و از طریق مقایسه‌ی نتایج شبیه‌سازی با اطلاعات صنعتی، اعتبار شبیه‌سازی تأیید شده است. پس‌ازآن شبیه‌سازی فرایند سوپرکلاوس انجام گرفته است. با توجه به مقایسه‌ی بین نتایج شبیه‌سازی فرایندهای کلاوس و سوپرکلاوس نشان می‌دهد که تغییر فرایند از کلاوس به سوپرکلاوس می‌تواند درصد بازیابی گوگرد واحد را از ٪۹۵/۹۶ تا ٪۹۸/۵ افزایش دهد و میزان هیدروژن‌سولفید موجود در گاز پسماند را از ۴۳۴۰ppm به ۰/۶۳ ppm کاهش دهد.

مراجع

[1]. Mokhatab, S., et al. (2018). Handbook of natural gas transmission and processing: principles and practices, Gulf professional publishing.

[2]. Nehb, W. and K. Vydra (2000). "Sulfur." Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.

[3]. Hawboldt, K.A.N., Kinetic modelling of key reactions in the modified Claus plant front end furnace. 1998

[4]. Westbrook, C.K. and F.L. Dryer, Simplified reaction mechanisms for the oxidation of hydrocarbon fuels in flames. Combustion science and technology, 1981. 27(1-2): p. 31-43.

[5]. Monnery, W. D., Hawboldt, K. A., Pollock, A., & Svrcek, W. Y. (2000). New experimental data and kinetic rate expression for the Claus reaction. Chemical Engineering Science, 55(21), 5141-5148.

[6]. Dowling, N.I., J.B. Hyne, and D.M. Brown, Kinetics of the reaction between hydrogen and sulfur under high-temperature Claus furnace conditions. Industrial & engineering chemistry research, 1990. 29(12): p. 2327-2332.

[7]. Karan, K., A.K. Mehrotra, and L.A. Behie, COS-forming reaction between CO and sulfur: A high-temperature intrinsic kinetics study. Industrial & engineering chemistry research, 1998. 37(12): p. 4609-4616.

[8]. Karan, K., A.K. Mehrotra, and L.A. Behie, A high-temperature experimental and modeling study of homogeneous gas-phase COS reactions applied to Claus plants. Chemical engineering science, 1999. 54(15-16): p. 2999-3006.

[9]. Karan, K. and L.A. Behie, CS_2 formation in the claus reaction furnace: a kinetic study of methane–sulfur and methane– hydrogen sulfide reactions. Industrial & engineering chemistry research, 2004. 43(13): p. 3304-3313.

[10]. Jones, D., et al. (2012). "Rigorous kinetic modeling and optimization study of a modified claus unit for an integrated gasification combined cycle (IGCC) power plant with CO_2 capture." Industrial & engineering chemistry research 51(5): 2362-2375.

[11]. Tong, S., I.G. Dalla Lana, and K.T. Chuang, Effect of catalyst shape on the hydrolysis of COS and CS2 in a simulated Claus converter. Industrial & engineering chemistry research, 1997. 36(10): p. 4087-4093.

[12]. Shinkarev, V., et al. (2018). "Kinetics of H2S selective oxidation by oxygen at the carbon nanofibrous catalyst." Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 123(2): 625-639.

Modeling and Simulation of Super-Claus Process by Aspen-Plus Software

Reza Eslamloueyan*, Tayebeh Kazemi Siahouei

Chemical Engineering Department, School of chem. and petrol. eng., Shiraz University, Shiraz-Iran

Corresponding Author Email: eslamlo@shirazu.ac.ir

ABSTRACT:

Hydrogen-sulfide removal from acid gas streams is of high environmental importance. Claus process is a well-known commercial method for sulfur recovery of acid gas streams containing hydrogen sulfide. This process is divided into thermal and catalytic sections. Currently, Claus process cannot satisfy the new strict environmental regulations, and it is necessary to use more efficient technologies such as the Super-Claus process. In this process, a reactor is added at the end of Claus process containing Super-Claus catalyst. In Super-Claus reactor, direct oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur is carried out which increases the sulfur recovery up to 99%. In this research, a Super-Claus process has been simulated using Aspen-Plus software. For this purpose, at first, the steady state simulation of the Claus process has been carried out , and the simulation results have been compared with industrial data. Then, the last reactor of Claus process is replaced by a Super-Claus reactor, and the process is simulated based on Super-Claus operating conditions. The simulation results of the Claus process show a good agreement with the industrial data. Moreover, the sulfur recovery efficiencies of the Super-Claus and Claus processes have been estimated as 98.5% and 95.94%, respectively. Also, hydrogen sulfide concentrations in the tail gas stream are 4340 ppm for Claus process and 0.63 ppm for Super-Claus process.

Keywords: *Sulfur recovery, Claus process, Super-Claus* process, *Aspen-Plus simulation*

امکان‌سنجی روش‌های تولید زایلن با بهره‌گیری از روش تحلیل آماری

اسداله کریمی*، مهسا محامد، رضا رش شیلان آباد

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : a.karimi@maragheh.ac.ir

چکیده:

محصول زایلن (پارازایلن، ارتوزایلن و متازایلن) یکی از محصولات مهم شیمیایی آروماتیک در سطح جهان است. به صورتی که پس از بنزن و تولوئن در جایگاه بعدی مصرف قرار داشته و تقاضای جهانی برای این محصول روز به روز در حال افزایش است. بنابراین برای غلبه بر چالش تقاضای روزافزون، بایستی توجه ویژه‌ای به این محصول صورت گیرد. در این مقاله، روش‌های تولید صنعتی زایلن به‌صورت سیستماتیک بر اساس دیدگاه فرایند تحلیل سلسله مراتبی مورد مطالعه قرارگرفته است. برای بررسی معیارهای مختلف و تأثیرگذار در فرایند تولید زایلن، چهار معیار هزینه‌ی تولید، جداسازی، بازدهی و مسائل زیست‌محیطی به‌عنوان معیارهای فرایند تحلیل سلسله مراتبی گزینش شده و همچنین سه روش عمده تولید یعنی تبدیل کاتالیستی، عدم تناسب تولوئن و ترانس آلکیلاسیون به‌عنوان گزینه‌های فرایند تحلیل سیستماتیک انتخاب گردیدند. پس از بررسی و مقایسه زوجی معیارها و گزینه‌های مختلف روش ترانس آلکیلاسیون با ۳۸ درصد و معیار جداسازی با ۳۹/۹ درصد بالاترین ارجحیت را به خود اختصاص دادند.

واژه‌های کلیدی: زایلن، فرایند تحلیل سلسله مراتبی، ترانس آلکیلاسیون

۱. مقدمه

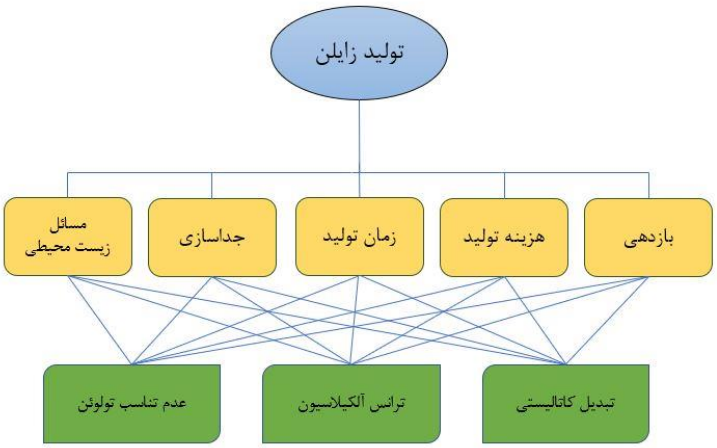
زایلن یک ماده هیدروکربنی آروماتیک بوده که حاوی یک حلقه بنزن با دو زنجیره جانبی متیل است. زایلن که به‌صورت مخلوط زایلن معرفی می‌گردد که دارای سه ایزومر متازایلن[۱]، ارتوزایلن[۲] و پارازایلن[۳] می‌باشد. این ایزومرها با موقعیت گروه‌های متیل روی حلقه بنزن شناخته می‌شوند. زایلن تجاری یا مخلوط آن به‌طورکلی حاوی حدود ۶۵-۴۰٪ متازایلن، حداکثر ۲۰٪ از هرکدام از ایزومرهای پارا و اورتو و همچنین مقادیر کمی از تولوئن است[۱]. بر اساس منبع پیدایش نفت خام به‌صورت تقریبی، زایلن ۱/۰ – ۰/۵٪ نفت خام را تشکیل می‌دهد، ازاین‌رو در مقادیر کم در فراورده‌های نفتی مانند بنزین و سوخت هواپیما یافت می‌شود [۱]. زایلن‌ها به‌عنوان حلال در تولید مواد شیمیایی، اسپری‌های کشاورزی، چسب‌ها و پوشش‌ها، ماده‌ی اولیه در تولید پلیمرهای مختلف، انیدرید فتالیک، اسید ایزوفتالیک، اسید ترفتالیک و دی متیل ترفتالات استفاده می‌شوند. هم‌چنین به‌عنوان رقیق‌کننده در جوهرها، لاستیک‌ها، رزین‌ها، حلال در رنگ‌ها و پاک‌کننده‌های رنگ و الیاف پلی‌استر کاربرد دارد. بخش کوچکی از زایلن‌های مخلوط تولید شده، سالانه به بنزین برای بهبود عدد اکتان اضافه می‌شود. یک بنزین معمولی حاوی ۱ تا ۶٪ زایلن است [۲]. بر اساس کاربرد وسیع آن، سالانه چندین میلیون تن از این ماده تولید می‌شود. ماده‌ی شیمیایی زایلن را می‌توان از نفت خام تولید کرد، همچنین به‌طور طبیعی در قطران نفت و زغال‌سنگ وجود دارد و در هنگام آتش‌سوزی جنگل‌ها تشکیل می‌شود [۱]. افزایش تقاضای زایلن توسط پارازایلن تعیین می‌گردد که بزرگ‌ترین ایزومر آن ازنظر کمی است. یکی از دلایل اصلی افزایش تقاضای پارازایلن مصرف زیاد آن، در آسیا است که حدود ۷۰٪ از ظرفیت تولید جهانی است. کاهش تولید جهانی الیاف پنبه، عامل دیگری است که منجر به افزایش تقاضا برای پارازایلن (برای تولید الیاف پلی‌استر) شده است [۳]. از سوی دیگر پارازایلن یک واسطه‌ی جدایی‌ناپذیر در تولید PET (پلی‌اتیلن ترفتالات) برای ساخت پلاستیک مصنوعی می‌باشد. مهم‌ترین خوراک برای فرآیند تولید زایلن نفتای سبک مستقیم[۴] است [۱]. به همین جهت منبع اصلی تولید پارازایلن در صنایع پتروشیمی فرایند تبدیل کاتالیستی[۵] می‌باشد که حدود ۷۰٪ از تولید جهانی را به خود اختصاص می‌دهد [۳]. از روش‌های دیگر تولید زایلن می‌توان به ترانس آلکیلاسیون[۶]، عدم تناسب تولوئن[۷] و پیرولیز بنزین[۸] اشاره کرد. تقریباً بیش از ۱۷٪ توسط ترانس‌آلکیلاسیون، بیش از ۷٪ از روش عدم تناسب تولوئن و ۴٪ از پیرولیز بنزین تولید می‌شود [۳]. افزایش مقدار آروماتیک C_9 در مخلوط خوراک باعث افزایش قابل‌توجهی در بازده کل زایلن می‌شود. بر این اساس؛ فرآیند ترانس آلکیلاسیون مناسب‌تر از عدم تناسب تولوئن برای افزایش عملکرد کل زایلن در جریان محصول است. درحالی‌که، فرآیند عدم تناسب باعث افزایش مقدار پارازایلن در مخلوط زایلن می‌شود [۳]. بااین‌حال روش عدم تناسب و ترانس آلکیلاسیون در مقایسه با فرآیند تبدیل کاتالیستی باوجود افزایش هزینه‌ها، دو مزیت عمده دارند؛ یکی اینکه مقدار اتیل بنزن تشکیل شده در جریان زایلن‌ها بسیار ناچیز است، بنابراین جداسازی ایزومر با دشواری کمتری روبرو می‌باشد. و دوم اینکه، هیچ هیدروژن خالصی در طی فرایند مصرف نمی‌شود [۱]. در این مقاله انتخاب روش صحیح و منطقی تولید زایلن با بهره‌گیری از فرایند تحلیل سلسله مراتبی[۹] (AHP) و با استفاده از نرم‌افزار Expert Choice از میان روش‌های فوق انجام شده است.

---

[1] M-Xylene
[2] O-Xylene
[3] P-Xylene
[4] LSRG
[5] Catalytic Reforming
[6] Trans alkylation
[7] Toluene disproportionation
[8] Pyrolysis gasoline
[9] Analytical Hierarchy Process

۲. کار تحلیلی

فرایند AHP یکی از کامل‌ترین سیستم‌های طراحی شده برای تصمیم‌گیری با معیارهای چندگانه است. در این روش به‌صورت سلسله مراتبی مسائل مختلف فرموله شده و معیارهای چندگانه در تصمیم‌گیری دخالت داده شده و همچنین امکان تحلیل حساسیت روی معیارها و زیر معیار ها را دارد [۴]. لازم به ذکر است که فرایند AHP بر مبنای مقایسه زوجی برنامه‌ریزی شده است که همین امر باعث می‌گردد تا قضاوت و محاسبات را تسهیل نماید در این روش میزان سازگاری و ناسازگاری تصمیم به دست می‌آید. از مزایایی مهم این روش استفاده از آن در تصمیم‌گیری به‌صورت معیار کیفی است [۵]. این روش به دو صورت دستی و نرم‌افزاری قابل‌محاسبه است. با توجه به اینکه سرعت و دقت در روش نرم‌افزاری بسیار بالاتر از محاسبات دستی است از نرم‌افزار Expert Choice برای همین منظور استفاده گردید. معمولاً واحدهای تبدیل کاتالیستی برای تولید ریفورمیت[1] جهت تولید بنزین و تولید ریفورمیت جهت تولید محصولات آروماتیکی همچون بنزن، تولوئن و زایلن‌ها استفاده می‌گردند. مجتمع‌های پتروشیمی به‌منظور تولید ترکیبات آروماتیکی از جریان ریفورمیت، نیازمند واحدهای جداسازی و خالص‌سازی هستند، تا ترکیبات تفکیک شده‌ی بنزن، تولوئن و زایلن‌ها را تولید و عرضه کنند [۱]. در روش تبدیل کاتالیستی فرایند تولید آروماتیک‌ها به‌شدت به ترمودینامیک فرایند بستگی داشته و علاوه بر واکنش‌های دلخواه، واکنش‌های نامطلوب در حین فرایند مانند آلکیلاسیون و دی آلکیلاسیون آروماتیک و هیدروکراکینگ رخ می‌دهد. همین امر باعث خواهد شد تا جداسازی محصولات سخت‌تر شده و بازدهی فرایند تولید، به‌شدت کاهش یابد. بنابراین هزینه تولید فرایند افزایش خواهد یافت[۶-۷]. ترانس آلکیلاسیون یک واکنش شیمیایی است که با اضافه کردن یک گروه آلکیل به یک ترکیب آلی همراه است. فرآیندهای ترانس آلکیلاسیون به‌ویژه برای پالایشگاه‌هایی که واحد استخراج BTX دارند، جایی که مواد آروماتیک C_9 بیش از حد تولید می‌شود، جذاب هستند [۱, ۳]. در طی پنجاه سال گذشته چندین فرایند ترانس آلکیلاسیون برای پاسخگویی به تقاضای زایلن در بازار جهانی طراحی و انجام شده است. عمده‌ترین سیستم‌های صنعتی در این زمینه فرایند توتری[2]، فرایند زایلن پلاس و فرایند ترانس پلاس[3] می‌باشند،که فرایندهای توتری و ترانس پلاس حدود ۱۷٪ از تولید جهانی پارازایلن را به خود اختصاص داده‌اند [۳, ۷]. در این فرایند انتخاب یک کاتالیست مناسب با انتخاب پذیری بالا بسیار مؤثر خواهد بود. روش عدم تناسب تولوئن یکی از فرآیندهای صنعتی موجود برای تولید بنزن و زایلن بر روی کاتالیست اسید است. با توجه به مطالب ذکر شده می‌توان روندنمای فرایند تحلیل سلسله مراتبی را به‌صورت شکل (۱) نشان داد، که در آن معیارها و گزینه‌های فرایند تولید زایلن و ارتباط مابین آن‌ها ارائه شده است.



شکل ۱- روند نمای معیارها و گزینه‌های فرایند تحلیل سلسله مراتبی

[1] Reformate
[2] Totoray
[3] Trasplus

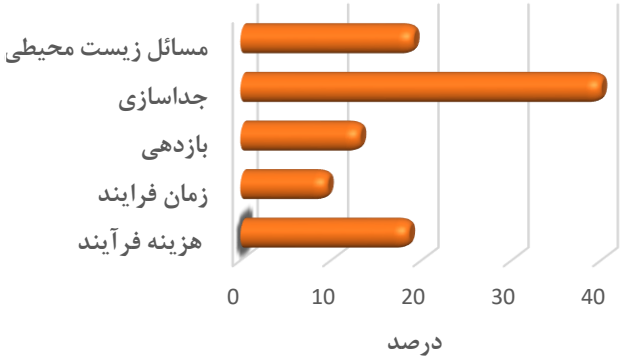
۳. نتایج و بحث

در این مطالعه سه گزینه تبدیل کاتالیست، عدم تناسب و ترانس آلکیلاسیون به‌عنوان گزینه‌های اصلی برای این فرایند معرفی شده‌اند. مقایسه زوجی میان معیارها بر اساس مطالعات انجام شده شکل گرفت که این مقایسه زوجی در نرم‌افزار وارد گردید و تجزیه و تحلیل بر روی آن انجام گرفت. ارجحیت هر یک از معیارها و گزینه‌های موجود بر اساس شرایط موجود در فرایند ارزیابی و مقایسه شده‌اند. جدول ۱ مقیاس سنجش زوجی گزینه‌ها را نشان می‌دهد.

جدول ۱ مقیاس سنجش زوجی گزینه‌ها

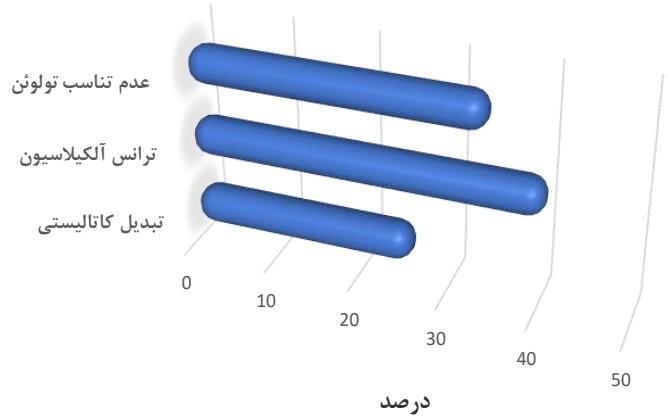
	تبدیل کاتالیستی	ترانس آلکیلاسیون	عدم تناسب
تبدیل کاتالیستی	۱	۱/۴	۲
ترانس آلکیلاسیون		۱	۳
عدم تناسب			۱
ناسازگاری		۰/۰۷	

با توجه سنجش زوجی معیارها و گزینه‌ها در نرم‌افزار Expert Choice میزان ناسازگاری برای سنجش معیارها ۹ درصد و برای سنجش گزینه‌ها ۷ درصد به دست آمد. میزان ناسازگاری یکی از ارزیابی‌های مهم در فرایند تحلیل سلسله مراتبی است که این عدد بایستی کمتر از ۱۰ درصد در محاسبات به دست آید. اگر این پارامتر بیش از ۱۰ درصد گزارش شود حاکی از آن است که، مقایسه‌ی زوجی مناسبی انجام نگرفته است. شکل ۲ و ۳ به ترتیب نتیجه مقایسه زوجی برای معیارها و گزینه‌ها را در فرایند تولید زایلن نشان می‌دهند.



شکل ۲ مقایسه زوجی معیارها در نرم‌افزار Expert Choice

بر اساس شکل ۲ معیار جداسازی دارای بالاترین ارجحیت در میان سایر معیارها بوده و طبیعتاً هرکدام از روش‌ها که جداسازی در آن آسان‌تر رخ دهد، به‌عنوان یکی از روش‌های با اولویت می‌توان معرفی کرد. در این سنجش معیار مسائل زیست‌محیطی در اولویت بعدی قرار دارد.



شکل ۳ مقایسه زوجی گزینه‌ها در نرم‌افزار Expert Choice

هرکدام از سه گزینه‌ی پیشنهادی برای این فرایند، دارای یکسری مزایا و معایب بوده که برای سنجش زوجی بایستی این پارامترها را به‌دقت مطالعه و بررسی کرد. هرکدام از این مزایا و معایب، در بخش کار تحلیلی آورده شده است. در حالت کلی روش ترانس آلکیلاسیون نسبت به سایر روش‌ها دارای بازدهی و جداسازی راحت‌تری می‌باشد [۷]، و با تأکید بر این نکته که معیار جداسازی با ۳۹ درصد ارجحیت نسبت به سایر معیارها در اولویت قرار دارد. درصد ارجحیت ترانس آلکیلاسیون نسبت به سایر گزینه‌ها حدود ۳۸ درصد به دست آمد. با توجه به، مقایسه زوجی گزینه‌ها در نرم‌افزار، روش عدم تناسب و تبدیل کاتالیستی با ۳۲ و ۲۴ درصد به ترتیب در اولویت‌های بعدی قرار دارند.

۴. نتیجه‌گیری

بر اساس تقاضای جهانی که برای محصول زایلن وجود دارد، بایستی بر اساس روش‌های انجام گیرد که از عملکرد مطلوبی برخوردار است. از فرایند تحلیل سلسله مراتبی برای انتخاب صحیح و منطقی روش تولید مخلوط زایلن استفاده شد. نتایج خروجی از نرم‌افزار Expert Choice حاکی از این است که معیار جداسازی فرایند دارای بیشترین ارجحیت بوده و همچنین گزینه ترانس آلکیلاسیون با بیشترین درصد یعنی حدود ۳۸ درصد دارای بالاترین ارجحیت نسبت به بقیه گزینه‌ها است.

مراجع

[1]. Aransiola, E.F., M.O. Daramola, and T.V. Ojumu, (2013), Xylenes: production technologies and uses. Nova Science Publishers.
[2]. Wexler, P., (2004), Encyclopedia of Toxicology, Third Edition. p. 989-992.
[3]. Albahar, M.Z., (2018), Selective toluene disproportionation over ZSM-5 zeolite. The University of Manchester (United Kingdom).
[4]. Ghodsipur, S. H. (2006), “Multiple objective decision making (MODM)” Amirkabir University Press, Tehran, Iran, 32-35.
[5]. Karimi, A., Fatehifar, E., Alizadeh, R. and Ahadzadeh, I., (2016), Regeneration and treatment of sulfidic spent caustic using analytic hierarchy process. Environmental Health Engineering and Management Journal, 3(4): 203-208.
[6]. le Goff, P.-Y., W. Kostka, and J. Ross, (2017), Catalytic reforming, in Springer handbook of petroleum technology. Springer. p. 589-616.
[7]. Almulla, F.M., et al., (2017), Transalkylation of Toluene with 1, 2, 4-Trimethylbenzene over Large Pore Zeolites. Industrial & Engineering Chemistry Research, 56(35): p. 9799-9808.

Feasibility of Xylene Production Methods Using Statistical Analysis Method

A. Karimi*, M. Mahammed, R. Shilanabad

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Maragheh University, Maragheh, Iran

Corresponding Author Email: a.karimi@maragheh.ac.ir

ABSTRACT:

Xylene product (paraxylene, orthoxylene, and metaxylene) is one of the most important aromatic chemical products in the world. After benzene and toluene, it is in the next place of consumption and the global demand for this product is increasing day by day. Therefore, to overcome the challenge of increasing demand, special attention should be paid to this product. In this article, the industrial production methods of xylene have been systematically studied based on the perspective of the hierarchical analysis process. To examine the different and effective criteria in the production process of xylene, four criteria of production cost, separation, efficiency, and environmental issues were selected as the criteria of the hierarchical analysis process, as well as three major production methods, i.e., catalytic conversion, toluene mismatch, and transalkylation. were selected as options for the systematic analysis process. After examining and comparing pairs of different criteria and alternatives, the transalkylation method with 38%, and the separation criterion with 39.9% were the most preferred.

Keywords: *Xylene, Hierarchical analysis process, Trans alkylation*

فن‌آوری‌های نوین فرایندی در واحد جاسازی هوا (ASU) جهت مدیریت انرژی

کریم علیزاده*

معاونت واحد ASU ، پتروشیمی بوشهر، عسلویه، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: eng.alizadeh.karim@gmail.com

چکیده:

امروزه با توجه به تعدد و پرکاربرد بودن واحدهای جداسازی هوا و تولید اکسیژن و نیتروژن و آرگون به روش کرایوژنیک توجه بسیاری از محققان بر روی مطالعه واحدها از جنبه مصرف انرژی معطوف شده است. در این مقاله به روش‌های نوین فرایندی مورد استفاده در واحد جداسازی هوا جهت صرفه‌جویی در مصرف انرژی که در ایران و دیگر نقاط دنیا در حال شکل‌گیری و بعضاً اجرا است پرداخته شده است. در واحد جداسازی هوا با ظرفیت تولید ۸۴۰۰۰ نرمال مترمکعب اکسیژن در ساعت حدود ۰,۷۵ کیلووات ساعت انرژی به ازای تولید هر نرمال مترمکعب از اکسیژن مصرف می‌کند. بالغبر ۱۰ درصد از این انرژی مربوط به خنک‌سازی هوای بین مراحل کمپرسور و مبدل توربین بخار می‌باشد. یکی از راهه‌ای استفاده از این پتانسیل حرارتی استفاده از سیکل رانکین ارگانیک در قسمت فشرده‌سازی واحد می‌باشد. علاوه بر این بیشترین مصرف انرژی الکتریکی واحد در زمان احیا مربوط به هیترهای برقی بوده که حدود ۴,۶۲ مگاوات ساعت انرژی مصرف می‌کنند. استفاده از این انرژی‌ها با تغییرات فرایندی، باعث کاهش قابل‌توجه مصرف انرژی در واحد جداسازی هوا می‌گردد. همچنین با استفاده از سیکل رانکین علاوه بر اینکه از هدر رفت انرژی جلوگیری می‌شود می‌توان از انرژی آن در جهت نصب یک رطوبت‌گیر در ورودی واحد استفاده کرد که موجب کارایی بیشتر کمپرسور می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: جداسازی هوا، کرایوژنیک، مدیریت انرژی، اکسرژی، تولید اکسیژن

۱. مقدمه

فرایند جداسازی اکسیژن و نیتروژن از هوا و استفاده از آن در صنایع مختلف اعم از پتروشیمی، پالایشگاه، صنایع گاز، صنایع شیشه و فولاد از فرایندهای پرکاربرد محسوب می‌شود. ازلحاظ اقتصادی در مقیاس‌های بزرگ تولید اکسیژن استفاده از روش کرایوژنیک نسبت به روش‌های دیگر ازجمله جذب و استفاده از غشا صرفه بیشتری دارد. به دلیل پرکاربرد بودن این فرآیند بالطبع مصرف انرژی در آن نیز قابل‌توجه می‌باشد. به‌عنوان مثال در سال ۲۰۱۸ در کشور چین بالغبر ۳۹۰۰۰۰۰۰ نرمال مترمکعب هوا در این فرایند خالص‌سازی شده است. انرژی مورد استفاده برای هر نرمال مترمکعب تولید اکسیژن برابر با ۰,۶ کیلووات می‌باشد که تقریباً به 205TWh (معادل ۱۴۸ میلیون تن در سال انتشار دی‌اکسید کربن) برای آن کشور در سال می‌رسد.[۴] بنابراین ذخیره و صرفه‌جویی در مصرف انرژی در این واحد و استفاده از روش‌های نوین فرآیندی در این واحد اجتناب‌ناپذیر است.

۲. شرح فرآیند:

واحدهای جداسازی هوا به روش کرایوژنیک تشابه بسیاری دارند. ازاین‌رو به شرح کلی و اصول کلی این فرآیند خواهیم پرداخت. به‌طورکلی تولید اکسیژن و نیتروژن و آرگون خالص از هوای اتمسفر توسط فرایند کرایوژنیک شامل ۶ مرحله می‌باشد:

مرحله اول-فشرده سازی: در این مرحله هوای اتمسفر پس از عبور از فیلترهای سلولزی توسط کمپرسورهای اصلی موسوم به کمپرسور MAC فشرده می‌شوند. فشرده‌سازی و میزان فشار تأمین شده توسط کمپرسور به دو دلیل است: دلیل اول اینکه برای جذب ناخالصی‌ها در هوا توسط جاذب که در مرحله بعد از فشرده‌سازی قرار دارد نیاز به فشار بالا داریم و دلیل دوم اینکه این فشار جهت تأمین فشار در برج‌های تقطیر نیز مورداستفاده قرار می‌گیرد.

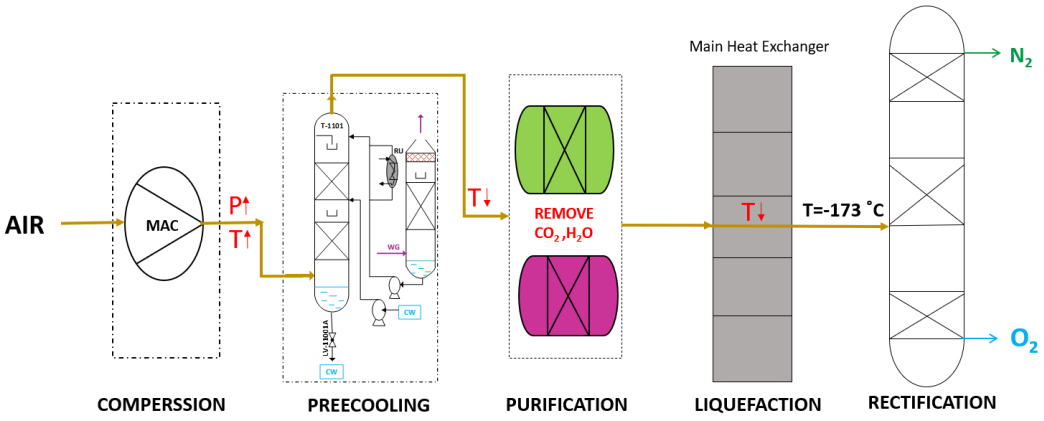
مرحله دوم- پیش سرمایش: همان‌طوری که می‌دانیم فرایند جذب بایستی در دمای پایین و فشار بالا انجام شود. در این مرحله هوای فشرده‌شده در یک برج در تماس مستقیم با آب قرارگرفته و در اثر تبخیر سطحی دمای آن تا کمتر از ۱۵ درجه سانتی‌گراد می‌رسد. تا این مرحله شرایط جهت جذب ناخالصی‌ها از هوا که شامل دی‌اکسید کربن، هیدروکربن‌ها و آب می‌باشد فراهم گردید.

مرحله سوم- پیش‌تصفیه: در این مرحله توسط چندلایه جاذب ناخالصی‌های موجود در هوا گرفته شده و خروجی آن حاوی هوای با ترکیب اکسیژن و نیتروژن و گازهای نجیب می‌باشد.

مرحله چهارم- سرمایش: در این مرحله هوای تصفیه شده در مبدل‌های صفحه‌ای درون کلد باکس از نوع چند جریانی تا نقطه اشباع هوا در فشار مربوطه (حدود ۱۷۳- درجه سانتی‌گراد در فشار ۶ بار مطلق) سرد می‌شود. موتور سرماسازی این فرآیند توربواکسپندر بوده و سیال‌های سرد سیال‌های خروجی از دو برج تقطیرمی باشد. هم‌چنین جهت موازنه انرژی در این مبدل‌های خاص نیازمند فشرده‌سازی بخشی از هوا تا فشار حدود ۷۰ بار می‌باشد که در لایسنس‌های مختلف این فشار متغیر است.

مرحله پنجم- خالص‌سازی: هوای مایع در دو برج فشار بالا و فشار پایین به اجزای تشکیل دهنده خود تقسیم می‌شود. این دو برج در فرایندهای جدید روی‌هم ساخته می‌شوند و شامل یک مبدل کندانسودمریبویلر نیز می‌باشند که این مبدل‌ها برای برج فشار پایین در نقش ریبویلر بوده و برای برج فشار بالا در نقش کندانسور عمل می‌کند. از بالای برج با فشار بالا نیتروژن مایه با درصد خلوص ۹۹,۹۹ تهیه می‌شود که توسط پمپ جهت تبدیل شدن به گاز و تبادل سرمایش با هوای ورودی وارد کلد باکس می‌شود. همچنین از پایین برج با فشار پایین اکسیژن مایع توسط پمپ به سمت کلد باکس جهت تبادل سرمایش و ارسال به مصرف‌کننده هدایت می‌شود.

مرحله ششم- ذخیره‌سازی: بخشی از اکسیژن و نیتروژن مایع تولیدی در تانک‌های ذخیره تحت‌فشار اتمسفر ذخیره شده تا از آن جهت فروش نیتروژن و اکسیژن مایع و هم‌چنین به‌عنوان پشتیبان هنگام از سرویس خارج شدن فرایند اصلی استفاده می‌شود. در شکل زیر شمای کلی فرآیند قابل‌مشاهده است.

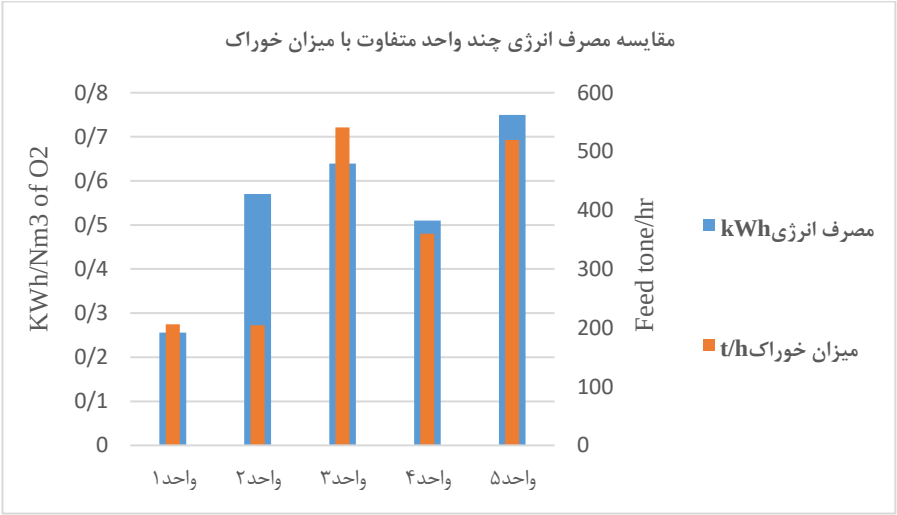


شکل ۱۱: شمای فرآیندی واحد ASU

۳. روش‌ها

همان‌طور که در شکل زیر مشاهده می‌شود میزان مصرف انرژی به ازای هر نرمال مترمکعب از اکسیژن در واحدهای مختلف به دلیل ظرفیت متغیر و هم‌چنین تفاوت‌های فرایندی(لایسنس) از ۰٫۲ تا ۰٫۸ کیلو وات‌ساعت به ازای هر نرمال مترمکعب از اکسیژن متغیر است.

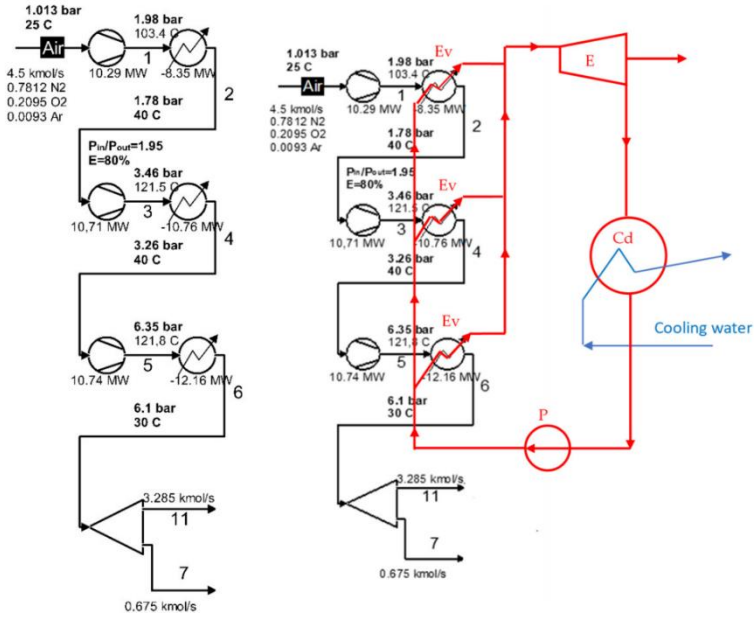
واحد	مرجع
واحد۱	[۱]
واحد۲	[۲]
واحد۳	[۳]
واحد۴	[۵]
واحد۵	BUPC



شکل ۱۲:مقایسه واحدهای متفاوت

۴. استفاده از ORC در بخش فشرده‌سازی

یکی از شاخص‌های مهم در تعیین میزان مصرف انرژی واحد استفاده از آنالیز اکسرژی است. در آنالیز اکسرژی می‌توان قسمت‌هایی از فرایند که در آن هدر رفت انرژی زیاد است را شناسایی و سپس از طریق روش‌هایی همچون بهینه کردن پارامترهای عملیاتی، تغییر در فرایند در صورت امکان، طراحی دوباره تجهیزات و ... مصرف انرژی را کاهش داد. تحقیقات در آنالیز اکسرژی واحدهای مختلف نشان می‌دهد که بیشترین هدر رفت انرژی را در قسمت فشرده‌سازی و تقطیر فرایند واحد ASU رخ می‌دهد. در قسمت فشرده‌سازی هدر رفت انرژی به دلیل خنک‌سازی هوای فشرده‌شده با آب کولینگ در گردش است. بجای استفاده از آب کولینگ اگر از سیکل ترمودینامیکی ORC استفاده شود می‌توان بخشی از این انرژی را بازیافت کرد. به‌عنوان‌مثال در واحدی مستقر در زمانی تا ۲۵ درصد [۶]و در بررسی دیگر در چند واحد تا ۱۱ درصد مصرف انرژی کاهش یافته است[۵]. در واحد جداسازی هوای پتروشیمی بوشهر حدود ۷٫۵ مگاوات ساعت صرف تهیه آب کولینگ شده که مقدار قابل‌توجهی می‌باشد و با استفاده از سیکل ترمودینامیکی ارگانیکی می‌توان از این مقدار کاست. در شکل زیر دیاگرام قسمت فشرده‌سازی در حالت عادی و با استفاده از سیکل رانکین آورده شده است.

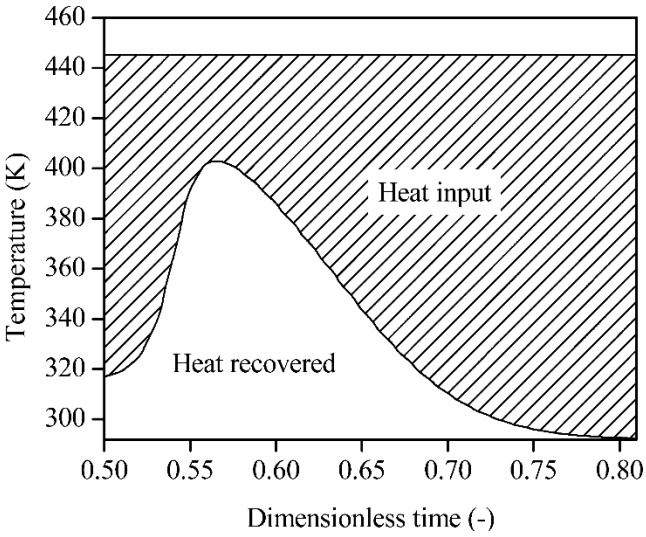


شکل ۳:مقایسه بخش فشرده‌سازی در حالت سنتی و در حالت با سیکل ترمودینامیکی[۶]

۵. افزایش تعداد بسترهای جاذب

در فرایند جداسازی هوا پیش‌تصفیه هوا توسط بسترهای جاذب صورت می‌گیرد. در پتروشیمی‌های منطقه از دو بستر جاذب استفاده شده که هم‌زمان یکی در حال جذب و دیگری در حال احیا می‌باشد. در پتروشیمی بوشهر انرژی موردنیاز برای فرایند احیای بسترها از هیترهای برقی تهیه می‌شود که از سه عدد هیتر با توان ۱٫۵۴ مگاوات و مجموعاً ۴٫۶۲ مگاوات استفاده می‌شود. در طول احیای بستر و سپس سردسازی آن دمای خروجی گاز احیا تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد بالا می‌رود. این هوای گرم به اتمسفر وارد می‌شود. با توجه به اینکه دمای احیای بسترها حدود ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد است می‌توان از این گرمای تلف‌شده حین فرآیند احیا استفاده کرد. در مطالعه‌ای با پیشنهاد استفاده از سه بستر جاذب به‌جای دو بستر تا ۲۹٫۵ درصد از انرژی موردنیاز برای فرایند احیا می‌تواند بازیابی شود که در شکل ۵ نشان داده‌شده است.

شکل زیر دمای ورودی و خروجی دو بستر را در حین عملیات جذب و دفع در واحد جداسازی هوا پتروشیمی بوشهر نشان می‌دهد.



شکل ۴: انرژی بازیافت شده در استفاده از سه بستر بجای دو بستر[۷]

۶. نتیجه‌گیری و پیشنهادات

در جنوب کشور به دلیل اینکه بخش اعظم ماه‌های سال درصد رطوبت هوا بالا می‌باشد، و همچنین با بالا رفتن درصد رطوبت میزان ظرفیت تولیدی واحدهای اکسیژن کاهش می‌یابد، بنابراین استفاده از سیکل رانکین ارگانیک در قسمت فشرده‌سازی از دو جهت می‌تواند مفید باشد. علاوه بر اینکه بخشی از اکسرژی هدر رفته توسط این سیکل بازیابی می‌شود از نیروی تولید شده در این سیکل می‌توان جهت استفاده در یک رطوبت‌گیر در ورودی هوا به کمپرسور استفاده کرد. تأثیر این موضوع بر بازدهی واحد قابل‌توجه است. هم‌چنین پس از بخش فشرده‌سازی و تهیه آب کولینگ در گردش برای واحد، قسمت احیای جاذب‌ها بیشترین مصرف انرژی را داشته که در بالا نشان داده شد حدود ۳۰ درصد از این انرژی قابل بازیافت است. بنابراین پیشنهاد می‌گردد در کلیه واحدهای جداسازی هوا بجای استفاده از دو بستر از سه بستر استفاده شود و همچنین ورودی کمپرسور هوا نیز یک رطوبت‌گیر نصب گردد که انرژی خود را از سیکل ترمودینامیکی تعبیه‌شده در بخش فشرده‌سازی به دست می‌آورد.

مراجع

New Process Technologies in the Air Separation Unit for Energy Management

Karim Alizadeh*

Deputy of the air separation unit, Bushehr Petrochemical Company, Asaluyeh, Iran

Corresponding Author Email: eng.alizadeh.karim@gmail.com

ABSTRACT:

Recently, due to the widespread usage of air separation units (ASU) to produce oxygen, nitrogen and argon by cryogenic method, the study of energy managements in these units has attracted a great deal of attention. In this article, the application of novel process methods with the aim of energy saving in ASU units has been studied. Typically, the ASU unit with the production capacity of 84000 normal cubic meters per hour consumes 0.75 kWh energy per normal cubic meters of oxygen. More than 10% of this energy is consumed in the stages between compressor and the steam turbine converter while this thermal potential can be applied in the organic Rankine cycle in the compression part of the unit. Moreover, it can be mentioned that the highest electrical energy in the usual ASU unit is consumed in the regeneration cycle for electric heaters that is equal to about 4.62 megawatt hours. By applying novel process methods in the conventional ASU units, the energy consumption could be efficiently managed. It can be added that, by using the Rankine cycle in the ASU units, not only energy loss is reduced but also the saved energy can be used to install a dehumidifier at the entrance of the unit, which can improve the compressor efficiency as a result.

Keywords: *Air Separation Unit, ASU, Cryogenic, Energy Management, Exergy, Oxygen Production*

آنالیز خط سیر ترکیب درصد اجزاء در فرایند تقطیر ناپیوسته به کمک منحنی‌های باقیمانده غیرتعادلی در سیستم‌های آزئوتروپی

بهروز محمودزاده وزیری[1*]، مجتبی ساعی مقدم[2]، افسانه قربان زاده[2]

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قوچان، قوچان، ایران
۲. گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: vaziri@iauq.ac.ir, behrouz.vaziri@gmail.com

چکیده:

در این پژوهش مدل غیرتعادلی (برگشت‌ناپذیر) منحنی‌های باقیمانده برای پیش‌بینی خط سیر ترکیب درصد اجزای مخلوط‌های غیر ایده آل در فرایند تقطیر ناپیوسته توسعه‌یافته است. ترم برگشت ناپذیری در مدل بکار رفته از طریق ضرایب انتقال جرم اعمال گردید. به‌منظور اعتبار سنجی، پیش‌بینی‌های مدل غیرتعادلی با داده‌های آزمایشگاهی تقطیر مخلوط آزئوتروپی آب/ ایزوپروپانول/ متانول مقایسه شد که از خطای بسیار کمتری نسبت به پیش‌بینی‌های مدل تعادلی (برگشت‌پذیر) و مدل نرم‌افزار اسپن پلاس برخوردار بود. نکته حائز اهمیت این است که وقتی خوراک در شرایط نزدیک به مرز تقطیر قرار داشته باشد، پیش‌بینی محصولات نهایی تقطیر در دو مدل تعادلی و غیر تعادلی کاملاً متفاوت است. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده باید اشاره داشت که مدل غیرتعادلی ارائه شده، دارای پتانسیل بالایی در تعیین دقیق مکان نقاط آزئوتروپ، مرزهای تقطیر و محصولات دریافتی در سیستم‌های غیر ایده آل نسبت به سایر مدل‌ها می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: تقطیر ناپیوسته، منحنی‌های باقیمانده غیرتعادلی، مرز تقطیر، خط سیر ترکیب درصد، ضریب انتقال جرم

۱. مقدمه

منحنی‌های باقیمانده مکان هندسی تغییرات غلظت اجزا در فاز مایع برای خوراک‌های مشخص در طول فرایند تقطیر ناپیوسته می‌باشند [۱] . این منحنی‌ها به‌عنوان یکی از ساده‌ترین روش‌ها در شناسایی امکان‌پذیری انجام فرایند تقطیر برای مخلوط‌های سه‌جزئی و چهار جزئی بکار برده می‌شوند. با استفاده از منحنی‌های باقیمانده، نوع و محدوده غلظت محصولات دریافتی را با توجه به خوراک ورودی می‌توان معین نمود و چیدمان‌های امکان‌پذیر جدید برای برج‌های تقطیر را توسعه داد. ازاین‌رو به‌کارگیری منحنی‌های باقیمانده در محاسبات اولیه طراحی فرایندهای تقطیر از اهمیت و جایگاه ویژه‌ای برخوردار است [۲و۳] .اغلب مدل‌های استفاده شده برای ترسیم منحنی‌های باقیمانده از نوع تعادلی یا برگشت‌پذیر می‌باشند. در این نوع مدل، غلظت‌های مایع و بخار در هر مرحله بر مبنای تعادل ترمودینامیک محاسبه می‌شوند. این در حالی است که معمولاً عملیات جداسازی، کمتر در شرایط تعادلی بسر می‌برد. اما در مدل غیر تعادلی یا برگشت‌ناپذیر، محاسبه غلظت‌ها در هر مرحله بر مبنای اصول انتقال جرم صورت می‌پذیرد [۱]. شواهد نشان می‌دهد که مدل غیرتعادلی می‌تواند پیش‌بینی بهتری از پروفایل‌های ترکیب اجزاء در برج‌های تقطیر، نسبت به مدل تعادلی ارائه دهد. در برخی از مستندات، قطع کردن مرزهای تقطیر امکان‌پذیر شده است که این موارد مستلزم بررسی‌های دقیق‌تر می‌باشد [۴،۵] شبیه‌سازی به کمک نرم‌افزار متلب انجام شده است. در این بررسی، تعادل مایع- بخار در سیستم‌های (غیر) واکنشی به کمک شبیه‌ساز ترمودینامیکی[1] و از بانک اطلاعاتی و مدل‌های ترمودینامیکی گوناگون نرم‌افزار متلب، استفاده شده است تا محاسبات موردنیاز برای ترسیم نقشه منحنی‌های باقیمانده (غیر) واکنشی، انجام شود. نتیجه کارهای انجام شده در جعبه‌ابزار متلب توسط پروسیم[2] گنجانده شده است. در پروژه‌ی دیگری از همین کتاب[۶] بررسی سیستماتیک طراحی فرایند تقطیر ناپیوسته بر مبنای نقشه منحنی‌های باقیمانده بیان شده است. در این بررسی روش‌های امکان‌پذیر برای رسیدن به شرایط عملیاتی بهینه و یا طراحی روش‌های نوین با توسعه‌ی روش‌های کنونی به کمک منحنی‌های باقیمانده، بیان شده است. در کلیه‌ی پژوهش‌های انجام‌شده مدل تعادلی مورد بررسی قرار گرفته است اما در این مقاله شبیه‌سازی با مدل غیرتعادلی و بدون استفاده از بانک داده‌های متلب (صرفاً جهت مقایسه) و با بهره‌گیری از داده‌های تعادلی تجربی صورت پذیرفته است.

۲. ترمودینامیک فرایند

انتخاب مناسب‌ترین مدل ترمودینامیک برای نمونه‌های موردبررسی بسیار مهم است تا بتوان پیش‌بینی صحیحی از تعادل و رفتار ترمودینامیکی فرایند ارائه نمود. در این راستا مدل‌های NRTL و UNIQUAC برای ارزیابی ترمودینامیکی مخلوط‌های غیر ایده آل آزئوتروپی در نظر گرفته شده‌اند.

۱.۲. مدل NRTL

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^{n} x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^{n} x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^{n} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^{n} x_k G_{ki}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^{n} x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{k=1}^{n} x_k G_{ki}} \right) \qquad (۱)$$

که در آن G_{ij}و a_{ij} و τ_{ij} از طریق روابط موجود در مرجع [۷] تعیین می‌شوند.

۲.۲. مدل UNIQUAC

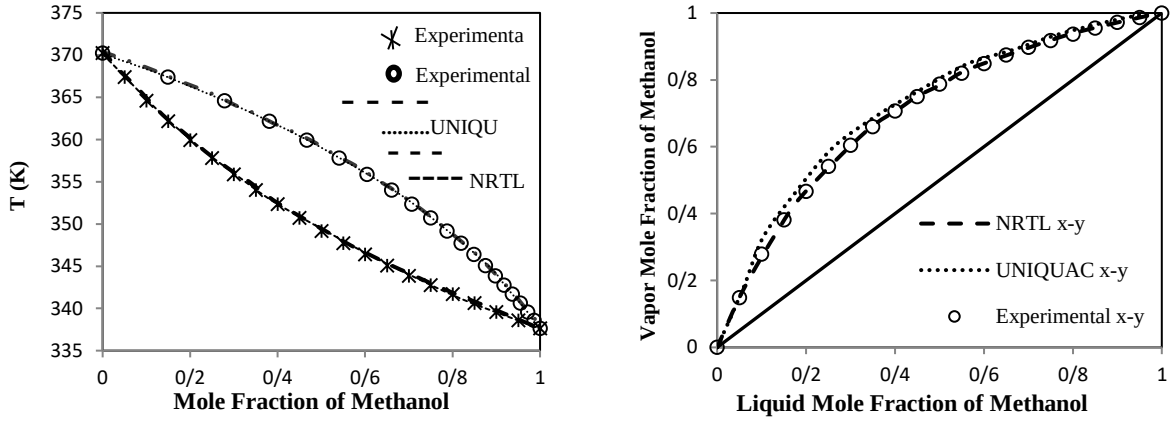
$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \qquad (۲)$$

که از طریق روابط موجود در مرجع [۷] γ^{R}_{i} ، γ^{C}_{i} نیز تعیین می‌شوند.

[1] SIMULIS Thermodynamics
[2] Prosim

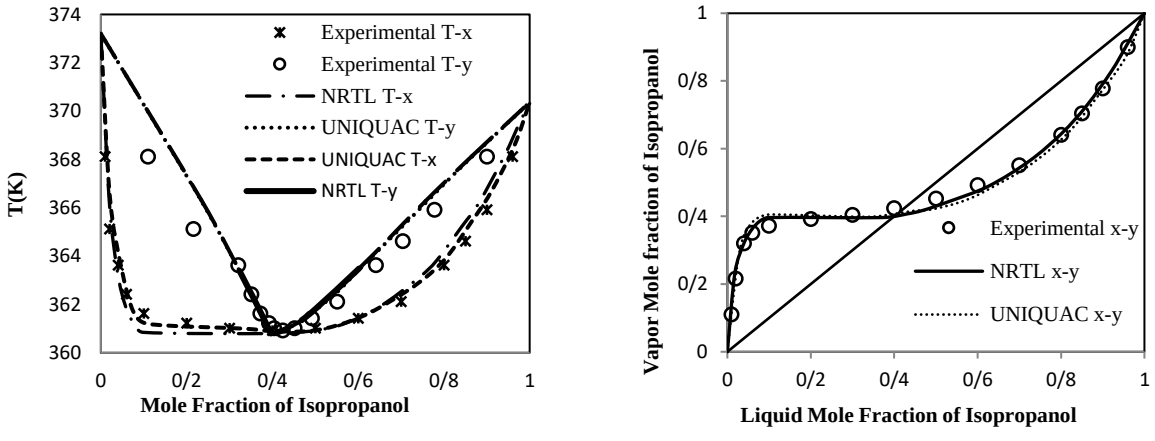
۳. مقایسه نتایج معادلات NRTL و UNIQUAC با داده‌های آزمایشگاهی

رسم نمودارهای ترمودینامیکی امکان شناخت رفتار مخلوط را ممکن می‌سازد. علاوه بر شناسایی نقاط آزئوتروپ با رسم خطوط موازنه جرم، پیش‌بینی مناسبی از کیفیت محصولات بالا و پایین برج به دست می‌آید. برای انتخاب بهترین معادله از میان دو معادله NRTL و UNIQUAC به‌منظور پیش‌بینی رفتار و خواص مخلوط متانول- ایزوپروپانول- آب، نتایج حاصل از این دو معادله با داده‌های تعادلی آزمایشگاهی موجود برای این مخلوط مقایسه شده‌اند. نتایج در شکل‌های (۱) تا (۳) به‌خوبی نمایش داده‌شده است. داده‌های آزمایشگاهی برای تعادل مایع- بخار سیستم‌های دوتایی ایزوپروپانول- آب و متانول- ایزوپروپانول از منابع موثق استخراج شده و به شکل نقاط گسسته در شکل نشان داده شده است. مطابق نمودارها، نتایج حاصل از معادلات NRTL وUNIQUAC انطباق نسبتاً خوبی با داده‌های تجربی دارند. معادله NRTL به دلیل دقت کمی بالاتر برای پیش‌بینی رفتار ترمودینامیک مخلوط در شبیه‌سازی‌ها انتخاب شده است.



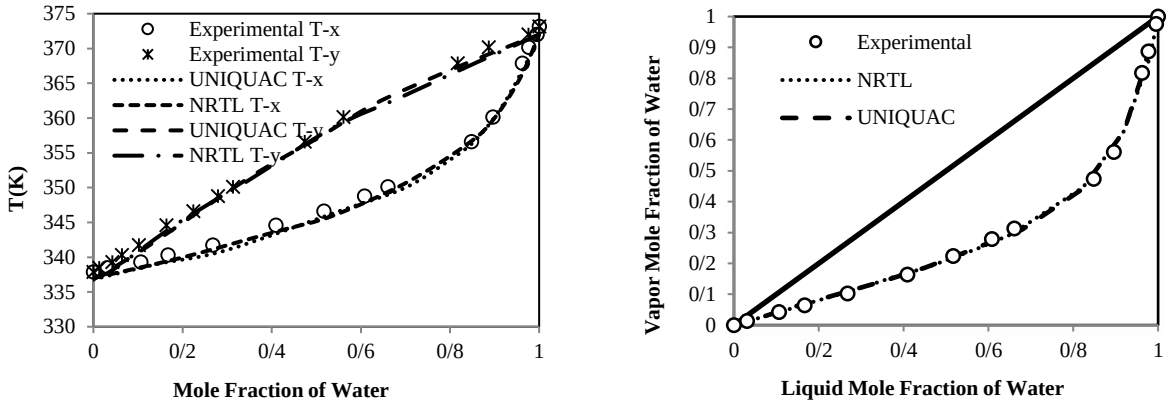
(ب) (الف)

شکل۱- الف)منحنی تعادل xy مخلوط متانول- ایزوپروپانول با استفاده از معادلات ترمودینامیکی مختلف و مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی استخراج‌شده از مرجع [۸]در فشار 101/33 kPa و دمای 328/15 K ب) منحنی تعادل T-xy مخلوط متانول- ایزوپروپانول با استفاده از معادلات ترمودینامیکی مختلف و مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی استخراج‌شده از مرجع [۸]در فشار 101/33 kPa



(ب) (الف)

شکل۲- الف) منحنی تعادل xy مخلوط ایزوپروپانول- آب با استفاده از معادلات ترمودینامیکی مختلف و مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی استخراج‌شده از مرجع [۹]در فشار 101/32 kPa ب) منحنی تعادل T-xy مخلوط ایزوپروپانول- آب با استفاده از معادلات ترمودینامیکی مختلف و مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی استخراج‌شده از مرجع [۹]در فشار 101/33 kPa



(ب) (الف)

شکل ۳- الف) منحنی تعادل xy مخلوط آب- متانول با استفاده از معادلات ترمودینامیکی مختلف و مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی استخراج‌شده از مرجع [۱۰] در فشار 101/32 kPa ب) منحنی تعادل T-xy مخلوط آب- متانول با استفاده از معادلات ترمودینامیکی مختلف و مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی استخراج‌شده از مرجع [۱۰] در فشار 101/33 kPa

میزان خطای محاسبه شده برای مدل‌های NRTL و UNIQUAC به روش مجموع مربع خطاها[1] به ترتیب ٪ ۰/۰۰۷۹ و ٪ ۰/۰۱۳۶ می‌باشد.

۴. مدل‌سازی فرایند

در مخلوط‌های غیر ایده آل ضریب اکتیویته بیانگر حضور آزئوتروپ‌ها و رفتار تعادل فازی غیر ایده آل است. مدل‌های زیادی برای ایجاد ارتباط میان ترکیبات مایع و بخار مخلوط‌های غیر ایده آل وجود دارد. تمامی این مدل‌ها توانایی تعیین ضریب اکتیویته را دارند، بنابراین ترکیب بخار با استفاده از قانون رائولت اصلاح‌شده به‌صورت ذیل حاصل می‌شود.

$$y_i = \frac{\gamma_i . P_i^{sat} . x_i}{\varphi_i . P} \qquad (۳)$$

که در آن γ ضریب اکتیویته است که از معادله‌ی UNIQUAC و NRTL محاسبه می‌شود و φ فوگاسیته‌ی هر جزء می‌باشد که از معادله‌ی پنگ- رابینسون[2] محاسبه می‌شود. زیرا گاز به‌صورت حقیقی در نظر گرفته‌شده است.

هنگامی‌که ضرایب دوگانه و ضرایب نفوذ مؤثر انتقال جرم به دست آیند، با حل معادله‌ی زیر می‌توان ضرایب مؤثر انتقال جرم را محاسبه نمود.

$$k_{i,eff}^{v} = 3.41 \frac{D_{i,eff}^{v}}{l} \qquad (۴)$$

که $D_{i,eff}^{v}$ ضریب نفوذ مؤثر و l ضخامت فیلم هست.

۵. شبیه‌سازی فرایند

مخلوط سه‌جزئی متانول- ایزوپروپانول- آب را مورد بررسی قرار می‌دهیم. این مخلوط دارای آزئوتروپی بین ایزوپروپانول و آب در دمای ۳۵۳/۲۸ درجه‌ی کلوین می‌باشد و خصوصیات فیزیکی اجزا مخلوط از مرجع [۱۱] و پارامترهای معادله آنتوان

[1] SSE(Sum Squared Error)
[2] Peng Robinson

اجزا مخلوط موردنظر از مرجع [۱۲] استخراج شدند. این شبیه‌سازی در فشارثابت 101325Pa و با فرض ثابت بودن دمای سیستم به میزان 338K انجام می‌شود. که درواقع دمای نقطه‌ی حباب سیستم است. حال به بررسی اثر تغییرات در شار مولی گذرنده و سطح مقطع عبور جریان در عامل برگشت‌ناپذیری می‌پردازیم.

جدول۱- اثر پارامترهای(A,q) در میانگین عامل برگشت‌ناپذیری، ایزوپروپانول در حالت پایدار

میانگین عامل برگشت‌ناپذیری	$A=30\ m^2$ q=0/05mol/s	$A=15\ m^2$ q=0/05mol/s	$A=3\ m^2$ q=0/05mol/s	$A=30\ m^2$ q=0/25mol/s	$A=30\ m^2$ q=0/005mol/s
α_1	۰/۹۹۹۰	۰/۹۹۴۴	۰/۹۵۶۸	۰/۹۷۹۴	۱/۰۰۳۵
α_2	۰/۹۹۸۵	۰/۹۹۳۳	۰/۹۵۷۸	۰/۹۸۱۳	۱/۰۰۳۴
α_3	۱/۰۰۱۲	۰/۹۹۸۰	۰/۹۶۹۸	۰/۹۸۶۰	۱/۰۰۳۷

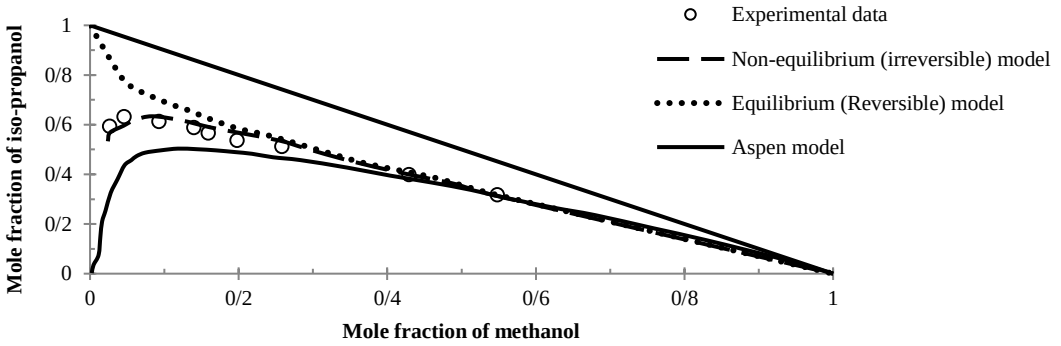
همان‌طور که در جدول ۱ آمده است، عامل برگشت‌ناپذیری نسبت به تغییرات سطح مقطع حساسیت بیشتری دارد تا تغییرات شار مولی.

جدول۲- نقاط آزئوتروپ با پیش‌بینی مدل‌های مختلف[۱۳]، [۱۴]

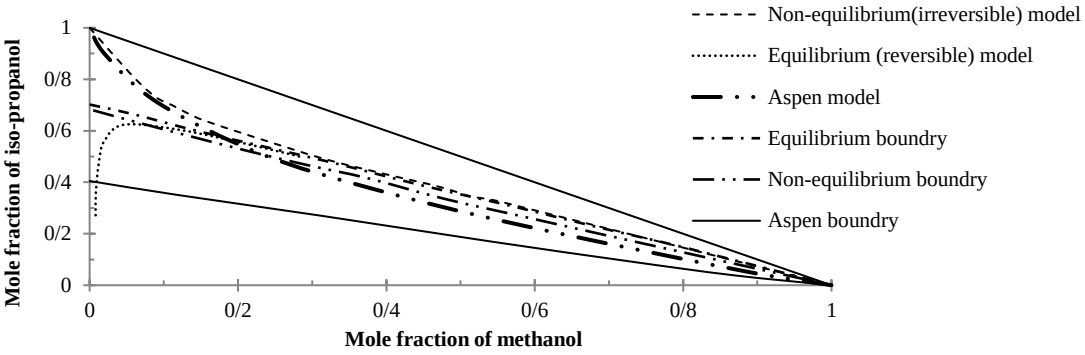
مدل بکار رفته	$X_{iso\text{-}propanol}$	X_{water}
تعادلی	۰/۶۹۳۹	۰/۳۰۶۱
غیرتعادلی(q=0/05 mol/s)	۰/۶۸۶۰	۰/۳۱۴۰
داده‌های تجربی	۰/۶۸۱۰	۰/۳۱۹۰
اسپن پلاس	۰/۴۰۲۸	۰/۵۲۹۷

۶. نتایج و بحث

رسم نمودارهای ترمودینامیکی این امکان را فراهم می‌کند تا رفتار مخلوط را بهتر بشناسیم. علاوه بر شناسایی نقاط آزئوتروپ می‌توان با رسم خطوط موازنه جرم پیش‌بینی مناسبی از کیفیت محصولات بالا و پایین برج تقطیر به دست آورد. از میان دو معادله NRTL و UNIQUAC بهترین معادله برای پیش‌بینی رفتار و خواص مخلوط متانول- ایزوپروپانول- آب، معادله‌ی NRTL است. داده‌های آزمایشگاهی برای تعادل مایع-بخار سیستم‌های دوتایی ایزوپروپانول- آب ،متانول- ایزوپروپانول و آب- متانول از منابع موثق استخراج شده و با یکدیگر مقایسه شده است. مطابق نمودارها، نتایج حاصل از معادلات NRTL و UNIQUAC انطباق نسبتاً خوبی با داده‌های تجربی دارند. معادله NRTL به دلیل دقت کمی بالاتر برای پیش‌بینی رفتار ترمودینامیک مخلوط در شبیه‌سازی‌ها انتخاب گردیده است. در شکل ۴ پیش‌بینی‌های خط سیر منحنی‌های باقیمانده مخلوط مذکور بر اساس مدل‌های تعادلی و غیرتعادلی به همراه داده‌های آزمایشگاهی استخراج‌شده از مقاله پلکونن و همکاران [۱۵]نشان داده‌شده است. در هر دو مدل از معادله NRTL برای پیش‌بینی رفتار ترمودینامیکی مخلوط استفاده گردیده است. برای بیان رفتار گاز حقیقی در سیستم، معادله حالت پنگ-رابینسون بکار گرفته‌شده است.



شکل۴- مقایسه‌ی نتایج تجربی و مدل‌های تعادلی و غیرتعادلی و مدل اسپن در فشار 1bar



شکل۵-مقایسه بین منحنی‌های باقیمانده و مرزهای تقطیر با استفاده از مدل‌های تعادلی، غیرتعادلی و نرم‌افزار اسپن (در تمامی مدل‌ها از معادله NRTL برای توصیف ترمودینامیک فرایند استفاده‌شده است)

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، نتایج به‌دست‌آمده از مدل غیرتعادلی با داده‌های آزمایشگاهی تطابق خوبی دارند. شکل ۵ نشان می‌دهد که منحنی‌های باقیمانده به مدل استفاده‌شده حساسیت نشان می‌دهد و نقطه‌ی آزئوتروپ مربوط به ایزوپروپانول- آب جابه‌جاشده است. منحنی‌های باقیمانده با استفاده از مدل‌های تعادلی و غیرتعادلی و با ترکیب اجزاء اولیه نزدیک به مرز تقطیر ساده($x_{methanol}$=0/2 و $x_{isopropanol}$=0/55) محاسبه‌شده و مطابق شکل۵ رسم شدند. مدل تعادلی پیش‌بینی می‌کند که آب محصول پایین برج است، درحالی‌که مدل غیرتعادلی ایزوپروپانول را محصول پایین برج معرفی می‌کند. می‌توان این‌طور نتیجه‌گیری کرد که منحنی باقیمانده‌ی به‌دست‌آمده از مدل غیرتعادلی از مرز تقطیر عبور می‌کند.اما مرز تقطیر نیز خود یک منحنی باقیمانده است و باید با استفاده از همان مدل منحنی‌های باقیمانده محاسبه و رسم شود. بنابراین وقتی‌که از مدل غیرتعادلی استفاده شود، مرز تقطیر ساده نیز تغییر می‌کند. بکار بردن مدل غیرتعادلی در مواردی این‌چنین که ترکیب درصد اجزاء خوراک ورودی در نزدیکی مرز تقطیر است نتایج بسیار قابل‌توجهی نشان می‌دهد که دقت بالاتر مدل غیرتعادلی را می‌توان در این شرایط ملاحظه نمود.

۷. نتیجه‌گیری

با بررسی‌های انجام شده در این مطالعه، مشاهده گردید که نتایج به دست آمده از مدل غیرتعادلی یا برگشت‌ناپذیر با داده‌های تجربی هم‌خوانی خوبی دارد و از دقت بالایی نیز برخوردار می‌باشند. بنابراین به کاربردن مدل غیرتعادلی می‌تواند الگوی مناسبی

در پیش‌بینی رفتار مخلوط‌ها در فرایند تقطیر باشد. در این مطالعه با به‌کارگیری مدل غیرتعادلی، محدوده‌ی عملکرد ما برای پیش‌بینی رفتار مخلوط، بسیار گسترده شد. زیرا محدودیت تعادل از پیش رو برداشته شد. باید توجه نمود که با تغییر شرایط تعادلی، مرزهای تقطیر نیز تغییر می‌کنند که خود باعث ایجاد تغییرات اساسی در فرایند تقطیر می‌شود.

هنگامی‌که مدل غیرتعاملی بکار می‌رود، مکان منحنی‌های باقیمانده‌ی به‌دست آمده نسبت به حالت تعادلی تغییر می‌کنند. بنابراین لازم است که مرزهای تقطیر نیز که خود یک منحنی باقیمانده‌اند، از مدل غیرتعادلی محاسبه شوند. به‌عبارت‌دیگر در حالت غیرتعادلی مرز تقطیر باحالت تعادلی متفاوت است و منحنی‌های باقیمانده هیچ‌گاه از مرز تقطیر عبور نمی‌کنند.

الگوی بکار رفته در مدل‌سازی به روش غیر تعادلی، در کار حاضر با فرض ثابت ماندن دما در حین فرایند تقطیر است که برای کارهای آینده می‌توان مدل‌سازی را به نحوی انجام داد که تغییرات دمایی در حین انجام عملیات تقطیر جزئی لحاظ شود.به‌عنوان حدس اولیه برای دما می‌توان از الگوریتم دمای حباب، دمای نقطه‌ی حباب سیستم را محاسبه نمود.در این مطالعه دما در طول فرایند، برابر دمای حباب سیستم فرض شده است. در کار حاضر محدودیت‌های کارهای گذشته که در معادلات بکار رفته برای محاسبه‌ی ضرایب نفوذ با اشکالاتی همراه بودند، برطرف گردید و ضرایب نفوذ برای مواد قطبی و غیرقطبی و همچنین در دماهای بالا محاسبه قابل‌محاسبه است.

مراجع

[1]. Warren D.Seider, J.D.Seider, Daniel R.Lewin, Product and Process Design Principles,Synthesis, Analysis and Evaluation. Second Edition, 2004, John Wiley and Sons.

[2]. I. Rodriguez-Donis, V. Gerbaud, X. Joulia, Thermodynamic insights on the feasibility of homogeneous batch extractive distillation. 1. Azeotropic mixtures with heavy entrainer, Ind. Eng. Chem. Res. 48 (7) (2009) 3544–3559.

[3]. V. Gerbaud, J. Xavier, R.D. Ivonne, B. Olivier, R. Olivier, V. Alain, C. Pierre, Practical residue curve map analysis applied to solvent recovery in non-ideal binary mixtures by batch distillation, Chem. Eng. Proc. 45 (8) (2006) 672–683.

[4]. L.J. Krolikowski, Determination of distillation regions for non-ideal ternarymixtures, AIChE J. 52 (2) (2006) 532–544.

[5]. G.L. Ji, G.L. Lin, Study on the feasibility of split crossing distillation compartment boundary, Chem. Eng. Proc. 46 (1) (2007) 52–62.

[6]. Alicia Román-Martínez et al, A Systematic Methodology Based on Residue Curve Maps for the Design of Batch Distillation Processes, Computer Aided Chemical Engineering, Volume 34, 2014, Pages 423-428.

[7]. Anderko, A. (1990). Equation-of-State Methods for the Modelling of Phase Equilibria, Fluid Phase Equilib., 61, 145-225.

[8]. Kojima, K.; Tochigi, K.; Seki, H.; Watase, K. Kagaku Kogaku, 1968, 32, 149-53 Determination of vapor-liquid equilibrium from boiling point curve.

[9]. Doroshevskii, A.; Polansky, E. Z. Phys. Chem., Stoechiom. Verwandschaftsl., 1910, 73, 192 The vapor pressures of mixtures of alcohols with water.

[10].Yang, C.; Sun, F.; Ma, S.; Yin, X.; Zeng, H. J. Chem. Eng. Data, 2012, 57(10), 2696-2701 Organic Salt Effect on Vapor Liquid Equilibrium of the Methanol + Water System at Subatmospheric Pressure

[11].J.C. Teixeira, F.C. Sena Jr., A.M.V. Silva, L. Stragevitch, J.M.F. Silva(2009). Moving boundary in non-equilibrium simple batch distillation in non-ideal systems, Elsevier.

[12]. Antoine Coefficients for Vapor Pressure, Iranian Chemical Engineering Website(www.Irche.com).

[13].J. Gmehling, U. Onken, Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection, vol. I. Part 1: Aqueous–Organic Systems, DECHEMA, Germany, 1991.

[14].F.J.L. Castillo, G.P. Towler, Influence of multicomponent mass transfer on homogeneous azeotropic distillation, Chem. Eng. Sci. 53 (1998) 963.

[15].Doherty, M. F., & Perkins, J. D. (1978a). On the dynamics of distillation processes. The simple distillation of multicomponent non-reacting, homogeneous liquid mixtures. Chemical Engineering Science, 33, 281–301.

Analyzing the Composition Trajectory in Batch Distillation Process Using Non-equilibrium Residue Curves in Azeotropic Systems

Behrooz Mahmoodzadeh Vaziri[1*], Mojtaba Saei Moghaddam[2], Afsaneh Ghorbanzadeh[2]

1. Department of Chemical Engineering, Quchan Branch, Islamic Azad University, Quchan, Iran
2. Department of Chemical Engineering, Quchan University of Technology, Quchan, Iran

[*] Corresponding Author Email Address: vaziri@iauq.ac.ir, behrouz.vaziri@gmail.com

ABSTRACT:

In this research, the non-equilibrium (irreversible) model of the residue curves has been developed to predict the composition trajectory of non-ideal mixtures in the batch distillation process. The irreversibility term in the applied model was considered through mass transfer coefficients. In order to validate, the predictions of the non-equilibrium model were compared with the experimental data of azeotropic distillation of water/isopropanol/methanol, which had a much lower error than the predictions of the equilibrium (reversible) model and the model of Aspen Plus software. It is noteworthy that when the feed is placed near the distillation boundary, the prediction of final distillation products is completely different in equilibrium and non-equilibrium models. According to the obtained results, it should be mentioned that the presented non-equilibrium model has a high potential in accurately determining the location of azeotrope points, distillation boundaries and products received in non-ideal systems compared to other models.

Keywords: *Batch distillation, Non-equilibrium residue curves, Distillation boundary, Composition trajectory, Mass transfer coefficient*

مرور کوتاه مطالعات میکروسینتیکی واکنش‌های کاتالیستی ناهمگن با استفاده از رویکرد UBI-QEP

مهدی شیوا*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده عمران معدن شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : mehdishiva@birjandut.ac.ir

چکیده:

مدل‌سازی میکرو سینتیک، تحلیلی سینتیکی برای واکنش‌های کاتالیستی هتروژن است که تلاش می‌کند به مدل سینتیکی شیمی سطح واکنش کاتالیستی را وارد کند. در بین رویکردهای مختلفی که در مطالعات میکروسینتیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد رویکرد UBI_QEP کاربرد فراوان دارد که رویکردی پدیدار شناسی است و بر اساس شماری فرضیات ترمودینامیکی برای برهمکنش‌ها و نیروهای بین موکولی استوار است . این رویکرد با اعمال پاره‌ای قیود، روابط مناسب و جبری برای محاسبه انرژی‌های جذب قطعات سطحی و انرژی فعالیت واکنش‌های سطحی ارائه می‌دهد. شکل روابط به‌گونه‌ای است که نیازمند محاسبات پیچیده نیست. در این مقاله ضمن مرور کوتاه این رویکرد و ارائه بخشی از روابط مورد استفاده، حوزه‌های کاربرد آن را مورد بررسی و مرور قرار داده است.

واژه‌های کلیدی: واکنش سطحی، میکروسینتیک، پوشش سطح، انرژی فعالیت، کاتالیست

۱. مقدمه

مدل‌سازی سینتیکی با شناخت هرچه بیشتر ماهیت واکنش‌های ابتدایی که بر روی سطح کاتالیست اتفاق می‌افتند قابل‌اطمینان‌تر می‌گردد. میکروسینتیک شاخه‌ای از علم کاتالیست است که به مطالعه مستقیم واکنش‌های ابتدایی سطح کاتالیست می‌پردازد. در مطالعات مزو و ماکرو مقیاس سینتیکی، فعالیت کاتالیست به‌صورت تابعی از کمیت‌های قابل‌اندازه‌گیری ساده نظیر دما و غلظت‌ها یا فشارهای جزئی اظهار می‌گردد. اما این نوع مدل‌سازی نمی‌تواند بینش عمیق از شیمی واکنش سطحی ارائه دهد. مدل‌های توسعه یافته بر مبنای مطالعات میکروسینتیک به مدل میکروسینتیک موسوم‌اند. در مدل‌سازی میکروسینتیک، سینتیک واکنش‌های ابتدایی سازنده مکانیسم واکنش بررسی می‌گردد. Dumesic در کتاب "میکروسینتیک کاتالیست غیر همگن" تحلیل میکروسینتیک را به‌صورت زیر تعریف نموده است[1] : " بررسی واکنش‌های کاتالیستی در ترم‌های واکنش‌های شیمیایی ابتدایی که بر روی سطح کاتالیست اتفاق می‌افتد و بیان وابستگی آن‌ها با یکدیگر در خلال یک سیکل کاتالیستی [2]". مدل میکرو سینتیک ارجاع داده می‌شود به تحلیل سینتیک واکنش که تلاش می‌کند به مدل سینتیکی شیمی سطح واکنش کاتالیستی را وارد کند. مراحل زیر ممکن است در میکروسینتیک اعمال شوند:

- فرمول‌بندی یک مکانیسم تفصیلی مشتمل بر مجموعه‌ای از واکنش‌های ابتدایی.
- گردآوری آگاهی درباره حد واسط‌های کلیدی(قطعات سطحی)، فرایندهای جذب و دفع روی سطح فلز و جزئیات واکنش سطحی بیشتر آنتالپی‌ها و انرژی‌های فعالیت و ثوابت سرعت واکنش‌های ابتدایی که بر روی سطح کاتالیست اتفاق می‌افتند.
- استفاده از تئوری‌های کلاسیک نظیر LHHW و تقریب‌هایی نظیر SSA[۲۱], HSSA , QEAو تکنیک‌های نوین نظیر GTM (Graph Theory Method) برای استخراج مدل‌های سینتیکی و عبارات سرعت و یا استفاده از رویکردهای ترکیبی نظیر hierarchical multiscale.

یک واکنش سطحی $A^*+B^* \rightarrow$ بر روی فلزات واسطه می‌تواند با معادله سرعت زیر بیان شود:

$$r = k\theta_A\theta_B \qquad (۱)$$

که k ثابت سرعت است و در شکل آرینیوسی به‌صورت زیر بیان می‌شود:

$$k = k_0 \exp(-\frac{E}{RT}) \qquad (۲)$$

بنابراین سه عامل در سینتیک واکنش سطحی تعیین کننده می‌باشند، فاکتور پیش نمایی k_0 (preexponential factor)، انرژی فعالیت E و پوشش سطح قطعات سطحی θ_A, θ_B.

مطالعه فاکتور پیش نمایی و انرژی فعالیت موضوع مطالعات گسترده‌ای بوده است. دو تئوری حالت گذار و برخورد به‌عنوان مبنای محاسبه فاکتور پیش نمایی واکنش‌های شیمیایی و نیز واکنش‌های سطحی مطرح گردیده‌اند. فرض کلیدی در تئوری حالت گذار این است که مابین واکنشگرها و یک کمپلکس فعال یک شبه تعادل (quasi equilibrium) برقرار می‌گردد. جزئیات این تئوری و روابط موجود را می‌توان در مراجع [1-4] مطالعه نمود.

از دیدگاه میکروسینتیک ثابت سرعت واکنش ابتدایی که بر روی سطح اتفاق می‌افتد را می‌توان با عبارات زیر بیان نمود:

[1] Quasi Equilibrium Approximation
[2] Steady State Approximation

$$k = \frac{A'}{\sigma^{n-1}} (\frac{T}{T_0})^{\beta} e^{\frac{-E}{R_g T}} \quad (۳)$$

$$k = \frac{S}{\sigma^{n}} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} (\frac{T}{T_0})^{\beta} e^{\frac{-E}{R_g T}} \quad (۴)$$

در روابط فوق A' :پیش فاکتور (Pre_Factor) S : Sticking coefficient σ: چگالی نواحی فعال (site density)، n : درجه واکنش (reaction order) R : ثابت عمومی گاز ایده آل و T دمای مطلق و M : جرم موکولی است. چندین تئوری و روش برای محاسبه A' و S ارائه شده است که قادر به ارائه مقادیر تقریبی برای فاکتور پیش نمایی می‌باشند. اما عموماً شایسته است به کمک تکنیک‌های محاسباتی گوناگون این مقادیر را بهینه نمود. ازاین‌رو نمی‌توان این مقادیر را به‌عنوان ثابت وارد محاسبات نمود.

در مقابل محاسبه مستقیم انرژی فعالیت موردتوجه بیشتر مراجع علمی بوده است. چندین رویکرد برای مطالعه انرژی فعالیت موجود است. روش‌های شیمی محاسباتی نظیر DFT و ab initio که به‌طور گسترده برای محاسبه انرژی فعالیت واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شوند در محاسبات انرژی‌های فعالیت واکنش‌های سطحی نیز بکار گرفته شده‌اند. اما این روش‌ها نیازمند محاسبات سنگین و کامپیوترهای باقابلیت پردازش بسیار بالا می‌باشند. رویکرد ترمودینامیک راهکار دوم برای محاسبه انرژی فعالیت است. در این بین رویکرد ترمودینامیکی توسعه یافته توسط Shustrovich به نام UBI_QEP بسیار مؤثر و کارآمد بوده است.

۲. تئوری UBI_QEP

تئوری و روابط UBI_QEP نخستین بار توسط Shustrovich و با نام اولیه BOC_MP مطرح گردید [5-8]. نام این تئوری درسال‌های بعد توسط همین دانشمند به UBI_QEP تغییر داده شد. امروزه قابلیت این رویکرد در مطالعات کاتالیستی و واکنش‌های سطحی به اثبات رسیده است و روابط حاصل از آن در مطالعات گسترده و متنوعی برای محاسبه انرژی فعالیت واکنش‌های سطحی استفاده شده است.

در روش UBI_QEP ، گرمای جذب شیمیایی Q (energy minima) و انرژی‌های فعالیت واکنش، E (energy maxima , saddle points) بر اساس روابطی محاسبه می‌شوند که فقط شامل پارامترهای انرژی هستند که مشاهدات ترمودینامیکی بوده و از انرژی‌های جذب اتمی Q_A و انرژی‌های پیوند موکولی فاز گاز D_{AB} به دست می‌آیند. به کمک روابط فوق، گرماهای جذب سطحی قطعات رادیکالی و موکولی و انرژی فعالیت واکنش‌های ابتدایی نظیر شکست(dissociation) ، ترکیب (recombination) و disproportionation مستقیماً محاسبه می‌شود.

انرژی اتصال به سطح روی کاتالیست تک فلزی (برهمکنش nM-A که M فلز فعال، قطعه A و n تعداد پیوند است) ، Q_{nA}، می‌تواند با رابطه انرژی (۵) به دست آید. حاصل انرژی اتصال اتمی عبارت خواهد بود از:

$$Q_{nA} = Q_{0A}(2 - \frac{1}{n}) \quad (۵)$$

روابط لازم برای اتصال به کاتالیست دو فلزی و سه فلزی نیز در این روش ارائه شده است. گرماهای جذب مولکول‌های دو و چند اتمی بر روی سطوح تک فلزی برحسب قدرت اتصال برای سه حالت اتصال ضعیف، اتصال متوسط و اتصال قوی توسط روابط

مناسب قابل‌محاسبه است. به‌عنوان‌مثال گرمای جذب UBI-QEP برای مولکول AB در حالت اتصال مونوکئوردیناسیونی ضعیف از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$Q_{AB} = \frac{Q_{0A}^2}{Q_{0A} + D_{AB}} \qquad (۶)$$

به طور مشابه برای اتصال دی کئوردیناسیونی و نیز اتصال با قدرت قوی قطعات به سطح کاتالیست نیز روابط لازم در اختیار است. همچنین روابط دیگری برای محاسبه گرمای جذب قطعات به سطح کاتالیست دو فلزی و سه فلزی در سه حالت اتصال ضعیف، اتصال قوی و اتصال متوسط ارائه شده است.

با معلوم شدن انرژی اتصال قطعات، امکان محاسبه انرژی فعالیت واکنش‌های مختلف که روی سطح کاتالیست اتفاق می‌افتند وجود دارد. برای واکنش‌های نوع $AB^* \leftrightarrow A^* + B^*$ فرمول زیر برای انرژی‌های فعالیت مراحل رفت و برگشت استفاده می‌شود:

$$\begin{aligned} \Delta E_f &= 0.5[\Delta H + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B}] \\ \Delta H &= Q_{AB} + D_{AB} - D_A - D_B - Q_A - Q_B \\ \Delta E_r &= -\Delta H + \Delta E_f \end{aligned} \qquad (۷)$$

بنابراین برای واکنش $AB_g \leftrightarrow A^* + B^*$ خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} \Delta E_f &= 0.5[D_{AB} + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} - Q_{AB} - Q_A - Q_B] \\ \Delta E_r &= Q_A + Q_B - D_{AB} + \Delta E_f \quad if \quad \Delta E_f > 0 \\ \Delta E_r &= Q_A + Q_B - D_{AB} \quad if \quad \Delta E_f < 0 \end{aligned} \qquad (۸)$$

برای سایر واکنش‌های سطحی نیز روابط مشابه وجود دارد. ضمناً روابط فوق برای کاتالیست‌های تک فلزی، دو فلزی و سه فلزی یکسان هستند.

میزان پوشش سطح و اثرات جذب توأم موضوع بسیار مهم در محاسبات UBI_QEP است زیرا این اثرات به‌شدت جذب سطحی اتم‌های روی سطح کاتالیست را متأثر می‌سازند. پس مقادیر انرژی فعالیت به‌دست‌آمده برای واکنش‌های ابتدایی گوناگون بر روی سطح کاتالیست به اثرات پوشش سطح بسیار حساس است و کمتر مدل سینتیکی بر مبنای محاسبات UBI_QEP می‌توان یافت که اثرات پوشش سطح را اعمال نکرده باشد. چگونگی احتساب تأثیر پوشش سطح بر انرژی فعالیت به‌دست‌آمده با کمک محاسبات UBI_QEP توسط Sellers و Shustorovich آدرس داده شده است[5,9] . با محاسبه فاکتور مقیاس موسوم به multiplicative scaling factor می‌توان انرژی پیوند در پوشش صفر را به انرژی پیوند وابسته به پوشش سطح تبدیل نمود. در برخی از مطالعات برای احتساب اثرات پوشش سطح، انرژی پیوند اتم‌ها به سطح فلز به‌عنوان پارامتر در نظر گرفته شده است و با اعمال قیود مناسب این انرژی‌ها محاسبه شده است.

۳. مرور موارد کاربرد UBI_QEP و روش‌ها و تکنیک‌های مدل‌سازی میکروسینتیک

با بررسی مراجع علمی گوناگون می‌توان موارد کاربرد UBI_QEP را به دو گروه تقسیم نمود:

۱) در مطالعات میکروسینتیکی شناخت رفتارها و تعیین مسیرهای انرژیکال ممکن بر روی کاتالیست‌ها.
۲) توسعه مدل‌های میکروسینتیک برای واکنش‌های کاتالیستی.

چندین مقاله مروری موارد کاربرد UBI_QEP در مطالعات عمومی شناخت رفتارها و تعیین مسیرهای انرژیکال را آدرس داده‌اند که می‌توان به مراجع [5]و [10] اشاره نمود. در اینجا تنها به ذکر عناوین این مطالعات اکتفا می‌شود:

-واکنش‌های ابتدایی انتقال هیدروژن ، سنتز پراکسید هیدروژن ،تجزیه و احیاءNO ، شیمی اکسید گوگرد ،شکستن پیوند H-X به کمک اکسیژن جذب توأم شده، سنتز متانول، سنتز و تجزیه آمونیاک، اکسیداسیون متانول به فرمالدئید، دی‌هیدروژناسیون سیکلوهگزان، جذب سطحی و تجزیه متان روی Pt، Ni ، Ir ، W و Fe ، شیمی H_2S بر روی Ni.

۴. کاربردUBI_QEP در توسعه مدل‌های میکروسینتیک برای واکنش‌های کاتالیستی

تا به امروز مطالعات میکروسینتیکی چشم‌گیری از محاسبات UBI_QEP استفاده کرده‌اند که بخشی از آن‌ها در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱- تعدادی از مطالعات فرایندهای کاتالیستی که از رویکرد UBI-QEP برای مدل‌سازی سینتیکی استفاده کرده‌اند

فرایند/واکنش	کاتالیست	مرجع
شیفت گاز آب	Cu	[11-13]
رفورمینگ متان	Ni	[14]
هیدروژناسیون استیلن	Pd/Ag	[15]
تجزیه آمونیاک	Ru	[16]
تبدیل اکسیداسیونی متان و هیدروژن	Pt و Rh	[17-19]
سنتز فیشر تروپش	Co, Fe-Co, Fe-Co-Mn	[3], [20] [21]
تشکیل اسید سولفوریک	Pt	[22]
هیدروژناسیون استن	Pt	[23]
متاناسیون دی اکسید کربن	Ru	[24]
اکسیداسیون پروپان	Ni	[25]
اکسیداسیون فرمالدئید	Pt	[26]

۵. نتیجه‌گیری

یک مدل میکروسینتیک، بیانی چند مقیاسی از سیستم واکنش است، توضیح اینکه سه مقیاس در یک راکتور شیمیایی وجود دارد، مقیاس میکروسکوپی که برهمکنش کاتالیست جاذب را نشان می‌دهد، مقیاس میانی (mesoscale) که در آن رفتار

تجمعی همه قطعات شرکت کننده در واکنش ارائه می‌شود و مقیاس ماکرو که در آن رفتار جریان و انتقال به هم مرتبط می‌شوند. رویکرد UBI-QEP ابزاری توانمند در مطالعات میکروسینتیک است که در مقایسه با روش‌های شیمی محاسباتی نظیر DFT محاسبات بسیار ساده‌تری دارد. در این مقاله مروری خلاصه‌ای از آن و مطالعاتی که از این رویکرد استفاده کرده‌اند ارائه گردید.

مراجع

[1]. J. A. Dumesic, L. M.Aparicio, J. E. Rekoske, A. A. Trevino, The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis, ACS Professional Reference Book., Washinton, DC: American Chemical Society,1993.

[2]. U. P. Paul, Microkinetic Model of oF Fischer-Tropsch Synthesis on Iron Catalysts, Phd these, Brigham Young University, 2008.

[3]. S. Storsaeter, D. Chen, A. Holmen, Microkinetic modeling of the formation of C1 and C2 products in the Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalysts, Surface Science, 600 (2006) 2051-2063.

[4]. M. A. Vannice, Kinetic of Catalytic Reactions, Springer Science+Business Media, Inc, 2005.

[5]. E. Shustorovich, H. Sellers, The UBI-QEP method: A practical theoretical approach to understanding chemistry on transition metal surfaces, Surface Science Reports, 31(1998) 1-119.

[6]. E. Shustorovich, A. V. Zeigarnik, The UBI–QEP method: basic formalism and applications to chemisorption phenomena on transition metal surfaces. Chemisorption Energetics, Russian Journal of Physical Chemistry, 80 (2006) 4–30.

[7]. E. Shustorovich, A. V. Zeigarnik, The UBI_QEP treatment of polyatomic molecules without bond partitioning, Surface Science, 527 (2003) 137-148.

[8]. E. Shustorovich, Chemisorption phenomena: Analytic modeling based on perturbation theory and Bond-Order Conservation, Surface Science Reports, 6 (1986) 1-63.

[9]. H. Sellers, E. Shustorovich, Intrinsic activation barriers and coadsorption Effects for reactions on metal surfaces: Unified formalism within the UBI-QEP approach, Surface Science, 504 (2002) 167-182.

[10]. A. V. Zelgarnlk, E. Shustorvich, The UBI–QEP method: Mechanistic and kinetic studies of heterogeneous catalytic reactions, Russian Journal of Physical Chemistry, B. 1 (2007) 330–356.

[11]. A. V. Zeigarnik, C. Callaghan, R. Datta, E. Shustorovich, Prediction of comparative catalytic activity in the series of single crystalline surfaces in a Water-Gas Shift reaction, Kinetics and Catalysis, 46 (2005) 509–515.

[12]. I. Fishtik, R. Datta, A UBI–QEP microkinetic model for the Water–Gas Shift reaction on Cu(1 1 1), Surface Science, 512 (2002) 229-254.

[13]. C. Callaghan, I. Fishtik, R. Datta, An improved microkinetic model for the Water Gas Shift reaction on Copper, Surface Science, 541 (2003) 21-30.

[14]. D. Chen, E. Bjørgum, R. Lødeng, Microkinetic model assisted catalyst design for steam methane reforming, Studies in Surface Science and Catalysis, 147 (2004) 139-144.

[15]. J. Gislason, W. Xia, H. Sellers, Selective hydrogenation of acetylene in an ethylene rich flow: Results of kinetic simulations, Journal of Physical Chemistry. A, 106 (2002) 767-774.

[16]. S. R. Deshmukh, A. B. Mhadeshwar, D. G. Vlachos, Microreactor modeling for hydrogen production from ammonia decomposition on Ruthenium, Industrial Engineering Chemistry Research, 43 (2004) 2986-2999.

[17]. A. B. Mhadeshwar, D. G. Vlachos, Hierarchical, multiscale surface reaction mechanism development: CO and H_2 oxidation, Water–Gas Shift, and preferential oxidation of CO on Rh, Journal of Catalysis, 234 (2005) 48–63.

[18]. A. B. Mhadeshwar, D. G. Vlachos, Hierarchical multiscale mechanism development for methane partial oxidation and reforming and for thermal decomposition of oxygenates on Rh, Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 16819-16835.

[19]. A. B. Mhadeshwar, D. G. Vlachos, Microkinetic modeling for water-promoted CO oxidation, Water−Gas Shift, and preferential oxidation of CO on Pt, Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 15246-15258.

[20]. M. Shiva, H. Atashi, F. Farshchi, A. A. Mirzaei, Kinetic modeling of Fischer–Tropsch synthesis on bimetallic Fe–Co catalyst with phenomenological based approaches, J. Ind. Eng. Chem. 18 (2012) 1112–1121.

[21]. M. Shiva, H. Atashi, Kinetic study of CO hydrogenation reaction over Fe–Co–Mn ternary catalyst, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 68 (2016) 1-14.

[22]. H. N. Sharma, Y. Sun, and E. A. Glascoe, Microkinetic modeling of H_2SO_4 formation on Pt based diesel oxidation catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 220 (2018) 348-355.

[23]. X. Gao, A. Heyden, O. A. Abdelrahman, J. Q. Bond, Microkinetic analysis of acetone hydrogenation over Pt/SiO_2, Journal of Catalysis, 374 (2019) 183–198.

[24]. A. K. Raghu, N.S. Kaisare, Microkinetic modelling and analysis of CO_2 methanation on Ruthenium, Industrial & Engineering Chemistry Research, 59 (2020) 16161–16169.

[25]. E. A. Lashina, V. V. Kaichev, A. A. Saraev, N. A. Chumakova, G. A. Chumakov, V. I. Bukhtiyarov, Self-sustained oscillations in oxidation of propane over nickel: Experimental study and mathematical modelling, Topics in Catalysis, 63 (2020) 33–48.

[26]. B. Torkashvand, L. Maier, P. Lott, T. Schedlbauer, J. D. Grunwaldt, O. Deutschmann, Formaldehyde oxidation over platinum: On the kinetics relevant to exhaust conditions of lean-burn natural gas engines, Topics in Catalysis, 62 (2019) 206–213.

A Brief Review of Micro-Kinetic Studies of Heterogeneous Catalytic Reactions Using the UBI-QEP Approach

Mehdi Shiva*

Birjand University of Technology, Department of Chemical Engineering, Postal Code: 9719866981, Birjand, Iran

Corresponding Author Email: mehdishiva@birjandut.ac.ir

ABSTRACT:

Micro-kinetic modeling is a kinetic analysis for heterogeneous catalytic reactions that tries to enter the chemical kinetic model of the catalytic reaction surface. Among the various approaches used in microkinetic studies, the UBI_QEP approach is widely used, which is a phenomenological approach and is based on a number of thermodynamic assumptions for interactions and intermolecular forces. This approach, by applying some restrictions, provides suitable and algebraic relationships for calculating the adsorption energies of surface fragments and the activity energy of surface reactions. The form of relations is such that it does not require complex calculations. In this article, while briefly reviewing this approach and presenting some of the relationships used, it has examined and reviewed its application areas.

Keywords: *Surface reaction, Micro-kinetic, Surface coverage, Activation energy, Catalysis*

حل عددی معادلات حاکم بر جریان داخل یک خشک‌کن افشانه‌ای با اتمایزر فشاری به روش FD

نیلوفر فتوره‌چی[۱*]، سعید صادق پور[۲]، لاله شیرازی[۱]

۱. عضو هیئت علمی پژوهشکده توسعه فناوری‌های فراورش و انتقال گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، صندوق پستی: ۱۴۸۵۶۱۳۱۱۱، تهران، ایران
۲. عضو هیئت علمی پژوهشکده توسعه فناوری‌های پالایش و فراورش نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، صندوق پستی: ۱۴۸۵۶۱۳۱۱۱، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: fatourehchin@ripi.ir

چکیده:

دامنه کاربرد خشک‌کن‌های افشانه‌ای در صنایع مختلف ازجمله صنایع شیمیایی، دارویی و غذایی به دلیل بالا بودن سطح انتقال حرارت و جرم و زمان اقامت کوتاه، بسیار بالا است. این روش بسیار پرهزینه می‌باشد ولی برای خشک‌کردن مواد حساس به دما ایده‌ال می‌باشد. بنابراین شبیه‌سازی و مدل‌سازی ریاضی آن اهمیت زیادی دارد. در این پژوهش، ابتدا معادلات انتقال حرارت، جرم و مومنتوم برای دو فاز مایع و گاز بیان گردیده است و سپس گسسته سازی انجام شد و درنهایت معادلات توسط نرم‌افزار متلب حل گردید. جهت اعتبارسنجی مدل، اطلاعات یک خشک‌کن پودر مواد شوینده استفاده گردید. متغیرهای مورد بررسی در این طرح، دما، قطر، سرعت قطرات ورودی به خشک‌کن و دمای هوای داغ ورودی می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: خشک‌کن افشانه‌ای، مدل‌سازی، نرم‌افزار متلب

۱. مقدمه

خشک‌کردن عملی است که توسط آن، آب درون یک محصول غذایی توسط روش‌های تبخیر و یا تصعید کاهش و یا حذف می‌گردد. رطوبت در ساختار مواد غذایی به‌صورت آب آزاد، آب پیوسته و آب بینابینی وجود دارد و این آب آزاد است که در فعالیت‌های شیمیایی ماده غذایی شرکت کرده و در دسترس میکروارگانیسم‌ها قرار می‌گیرد. با کاهش آب آزاد موجود در مواد غذایی فعالیت میکروارگانیسم‌ها کاهش خواهد یافت و درنتیجه مدت‌زمان ماندگاری مواد غذایی افزایش می‌یابد[۱].

مهم‌ترین مزیت خشک‌کن‌های پاششی، سرعت بسیار زیاد خشک‌کن به علت افزایش فوق‌العاده زیاد سطح نسبت به جرم می‌باشد و درنتیجه امکان خشک‌کردن مایعات حساس به حرارت را بدون تخریب حرارتی فراهم می‌کند. گرما از طریق هوای داغ تأمین می‌گردد و رطوبت ذرات و قطرات پاشیده شده در محفظه سریعاً تبخیر می‌گردد و محصول خشک به‌صورت پودری، دانه‌ای و یا کلوخه‌ای به دست می‌آید. از معایب این روش، هزینه سرمایه‌گذاری بالا برای خرید تجهیزات و همچنین هزینه‌های بالای بهره‌برداری آن می‌باشد [۲].

مدل‌های ریاضی متعددی به‌منظور شبیه‌سازی و مدل‌سازی این نوع خشک‌کن‌ها ارائه شده است [۳-۴]. زبیسنسکی اولین مدل جامع ریاضی را در سه دهه قبل ارائه کرد. این مدل شامل انتقال جرم، حرارت و مومنتوم بود که در آن توزیع ذرات در تقابل با جریان هوا به‌صورت هم‌زمان مورد بررسی قرار گرفت [۵].

۲. مدل‌سازی

برای نوشتن معادلات، فرضیات ساده‌کننده‌ای که در نظر گرفته شد، عبارت‌اند از: قطرات خروجی از اتمایزر کروی بوده و قطر تمامی آن‌ها یکسان می‌باشد. در طی عبور از خشک‌کن، قطر ذرات ثابت می‌ماند. رطوبت و دمای هر ذره در تمام حجم آن یکنواخت می‌باشد و گرادیان رطوبتی و دمایی در جهت شعاعی درون محفظه وجود ندارد. انتقال جرم و حرارت بین قطره و هوا به‌صورت جابجایی اجباری است و از اثر حرکت قطرات بر روی سرعت هوای داغ صرف‌نظر می‌گردد. مدل در حالت پایا می‌باشد و از اتلاف حرارتی دیواره خشک‌کن صرف‌نظر گردیده است. در نازل فشاری مورد استفاده در تحقیق حاضر برای محاسبه قطر متوسط ذرات از معادله زیر استفاده کردیم:

$$d_p = 7\times10^{-5}(d_0^{1.52})(\sigma^{0.713})(\mu_L^{0.155})(Q^{-0.444}) \quad (۱)$$

که در آن d_p قطر ذره، Q دبی حجمی، d_0 قطر نازل فشاری، σ کشش سطحی محلول تغلیظ شده، μ_L ویسکوزیته سیال می‌باشد. نیروهای وزن، بویانسی، درگ و اندازه حرکت بر ذره حین سقوط وارد می‌شود. با نوشتن قانون دوم نیوتن برای این نیروها و حل معادله در سه جهت x، r و t (محوری، شعاعی و مماسی) و فرضیات ساده کننده (جریان هوا در داخل برج به‌صورت یک‌بعدی فرض می‌گردد، بنابراین مؤلفه مماسی و شعاعی جریان گاز صفر است. همچنین ازآنجاکه اتمایزر مورد استفاده در صنعت از نوع نازل فشاری است، مؤلفه سرعت مماسی ذرات صفر می‌شود)، معادلات زیر به دست می‌آید [۵]:

$$\frac{dU_{px}}{dt} = (1-\frac{\rho_g}{\rho_p})g - \frac{3}{4}C_D\frac{U_p(U_{px}+U_{gx})\rho_g}{\rho_p d_p} \quad (۲)$$

$$\frac{dU_{pr}}{dt} = -\frac{3}{4}C_D\frac{U_p U_{pr}\rho_g}{\rho_p d_p} \quad (۳)$$

$$U_p = \sqrt{(U_{px}+U_{gx})^2 + U_{pr}^2} \quad (۴)$$

U_p سرعت نسبی ذره در هوا می‌باشد.

قطره‌هایی که در بستر خشک‌کن از پاشنده خارج شود در اثر گرفتن حرارت، رطوبت خود را از دست می‌دهند و باگذشت زمـان جرم قطره تغییر می‌کند که مقدار تغییرات جرمی آن متناسب با خشـک شـدن قطره می‌باشد.

$$\frac{dm_p}{dt} = -fA_pK_g(Y_{eq} - Y) \quad (۵)$$

$$f = 10.9291X^4 - 17.1937X^3 + 8.4007X^2 - 0.3318X + 0.0434 \quad (۶)$$

در رابطه فوق، K_g ضریب انتقال جرم، A_p سطح ذرات، Y_{eq} رطوبت تعادلی و Y رطوبت گاز می‌باشد. ضریب f برای تصحیح نیروی محرکه انتقال جرم می‌باشد که طبق تعریف برابر نسبت شدت خشک شدن در مرحله نزولی به‌شدت خشک شدن در مرحله ثابت است که مطابق رابطه تجربی شماره ۶ محاسبه می‌گردد. برای محاسبه ضریب انتقال جرم باید ابتدا عدد شروود را محاسبه نماییم:

$$Sh = 2 + 0.6\,\mathrm{Re}^{0.5}\,Sc^{0.33} \quad (۷)$$

$$K_g = Sh.D_{AB}.\rho_g / d_p \quad (۸)$$

از موازنه جرم بین فاز گاز و ذرات، تغییر رطوبت گاز به‌صورت زیر به دست می‌آید:

$$G_gY + G_pX = G_g(Y + \Delta Y) + G_p(X + \Delta X) \quad (۹)$$

$$\Delta Y = -\frac{G_p}{G_g}.\Delta X \quad (۱۰)$$

مقدار حرارت منتقله از هوای داغ به قطره برابر است با مجموع مقدار انرژی لازم برای بالا بردن دمـای قطـره و مقـدار انـرژی لازم بـرای تبخیـر در دمای قطره. معادله ۱۶نشانگر رابطه این انرژی‌ها است:

$$K_HA_p(T_g - T_p) = -\frac{dm_p}{dt}\lambda + m_pC_p\frac{dT_p}{dt} \quad (۱۱)$$

$$Nu = 2 + 0.6\,\mathrm{Re}^{0.5}\,\mathrm{Pr}^{0.33} \quad (۱۲)$$

$$K_H = Nu.k / d_p \quad (۱۳)$$

تغییـر دمـای گاز مطابق رابطه زیر به دست می‌آید (جهت سهولت دمای مبنا برابر صفر در نظر گرفته شده است):

$$G_gC_gT_g + G_sC_{ms}T_p = G_gC_g(T_g + \Delta T_g) + G_sC_{ms}(T_p + \Delta T_p) + \Delta m_p^{\lambda}$$

$$\Delta T_g = -\frac{(G_sC_{ms}.\Delta T_p) + \Delta m_p^{\lambda}}{G_gC_g} \quad (۱۴)$$

با جاگذاری $dT_p/dt = (T_p(i+1) - T_p(i))/\Delta t$ در معادلات ۱۱ و ۱۴، معادله زیر برای محاسبه دما به دست می‌آید:

$$T_p(i+1) = T_p(i) + (C_1 - C_2)/(G_{ms}(i+1)*C_{p_{ms}}) \quad (۱۵)$$

$$C_1 = K_HA_p(T_g(i) - T_p(i)) \quad (۱۶)$$

$$C_2 = \Delta m_p(i) * \lambda \qquad (۱۷)$$

سپس معادلات فوق به‌صورت هم‌زمان و مطابق یک فلوچارت حل می‌گردند. جهت بررسی صحت مدل ارائه شده از اطلاعات یک خشک‌کن صنعتی استفاده گردیده است.

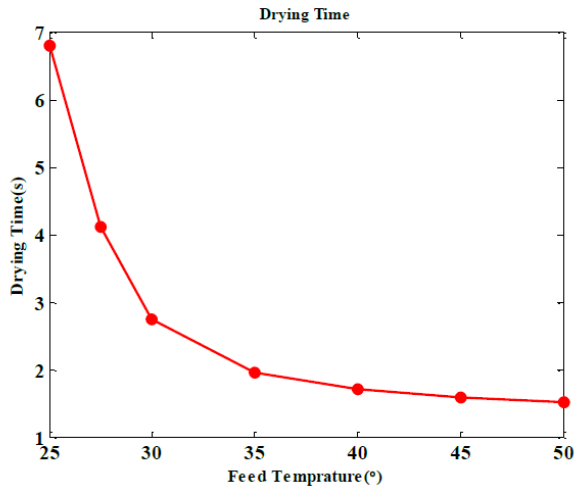
۳. بحث و نتیجه‌گیری

برای مقایسه بهتر و دقیق‌تر، اطلاعات ورودی مدل‌سازی مطابق با اطلاعات آزمایشگاهی در نظر گرفته شد. مطابق جدول زیر نتایج به دست آمده از مدل‌سازی با نتایج تجربی همخوانی دارد. نتایج حاصل از مدل‌سازی خطای اندک در مقایسه با داده‌های تجربی نشان می‌دهد.

در شکل ۱، اثر تغییرات دمای خوراک ورودی به زمان خشک شدن نشان داده شده است. با توجه به اینکه آنتالپی هر ماده متناسب با دمای آن می‌باشد، پس با افزایش یا کاهش دمای خوراک ورودی به خشک‌کن، آنتالپی قطرات نیز افزایش و یا کاهش می‌یابد. هرچه دمای خوراک پایین‌تر باشد، آنتالپی رطوبت قطره پایین‌تر بوده، انرژی حرارتی بیشتری برای تبخیر رطوبت قطره مورد نیاز خواهد بود و بالعکس.

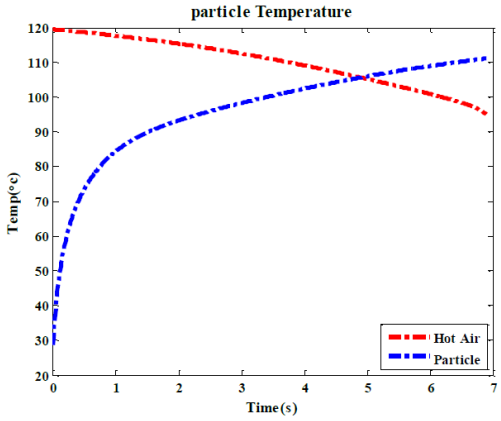
جدول۱- مقایسه نتایج تجربی و مدل‌سازی

متغیر	نتایج خشک‌کن صنعتی	نتایج مدل‌سازی	درصد خطا
دمای خوراک ورودی (^oC)	۲۵	۲۵	----
دمای هوای ورودی (^oC)	۱۲۰	۱۲۰	----
مدت زمان خشک‌کردن (s)	۵/۹	۶/۸	٪۱۳
دمای هوای خروجی (^oC)	۸۸	۹۵	٪۷
رطوبت خروجی محصول (kg/kg)	۰/۱۹	۰/۲۱	٪۹



شکل ۱- اثر تغییرات دمای خوراک ورودی به زمان خشک شدن

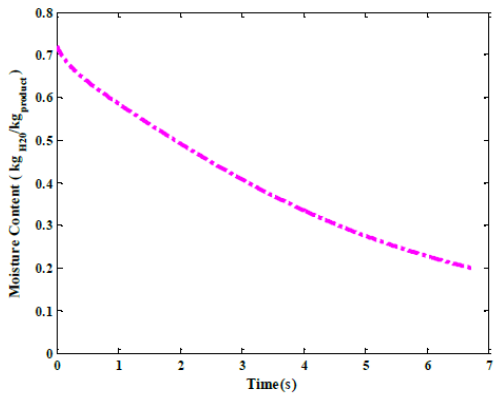
در فرآیند خشک‌کردن دو نیروی رانش وجود دارد که یکی اختلاف دمای بین هوا و قطره می‌باشد و دیگری اختلاف رطوبت تعادلی قطره و رطوبت هوای داغ کاهش یافته می‌باشد. لازم به ذکر است اختلاف بین رطوبت تعادلی قطره تابعی از دما و خواص فیزیکی قطره است. با کاهش این دو نیروی رانش سرعت تبادل جرم و انرژی نزول کرده، زمان خشک شدن طولانی‌تر می‌شود. در این مورد مقدار حدی نیز وجود دارد یعنی اگر دمای قطره از یک حد معین پایین‌تر باشد، قبل از خشک شدن قطره دو نیروی رانش فوق‌الذکر به صفر نزدیک می‌شود و بالطبع خشک شدن با سرعت خیلی پایین‌تر ادامه می‌یابد که در این حالت زمان خشک شدن خیلی طولانی می‌شود. اگر دمای قطره بالا باشد عکس حالت فوق پیش خواهد آمد.



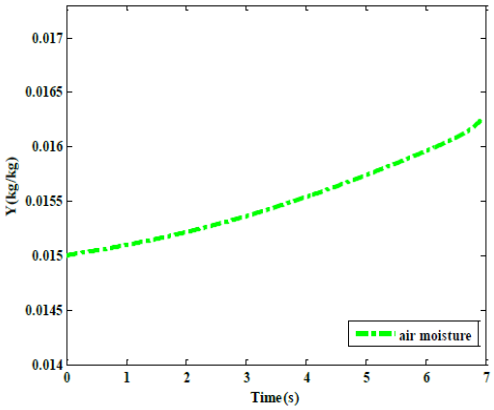
شکل ۲- تغییرات دمایی هوا و ذرات (قطر ذرات برابر ۳۰۰ میکرومتر)

مطابق شکل بالا، دمای ذرات در عبور از بالا به پایین باگذشت زمان افزایش یافته ولیکن از آهنگ شدت افزایش آن کاسته می‌شود. مطابق مفاهیم انتقال حرارت در آغاز به علت بالا بودن نرخ انتقال حرارت جابجایی اجباری در رینولدزهای بالا آهنگ انتقال حرارت به ذره زیاد است. در انتهای خشک‌کن، با کاهش سرعت ذره (کاهش عدد رینولدز)، نرخ انتقال حرارت و نرخ

افزایش دما کاسته می‌شود. مطابق شکل بالا، دمای گاز ورودی به خشک‌کن روند نزولی دارد. همچنین بر اساس معادله ۱۴، تغییرات دمایی گاز متناسب با میزان حرارت انتقال یافته از فاز گاز به فاز ذرات است. بنابراین کاهش دمای گاز با میزان تبخیر رطوبت ذرات و میزان افزایش دمای آن‌ها رابطه عکس دارد. مطابق شکل۳، رطوبت ذرات بعد از ورود به خشک‌کن کاهش می‌یابد. در این مطالعه، به دلیل غیرهمسو بودن جهت جریان، میزان رطوبت ذره با کاهش شدید اولیه مواجه نمی‌شود. در شکل ۴ میزان رطوبت گاز گرم ورودی از پایین به بالا برحسب زمان رسم شده است. همان‌گونه که انتظار می‌رود رطوبت هوا باگذشت زمان افزایش می‌یابد.

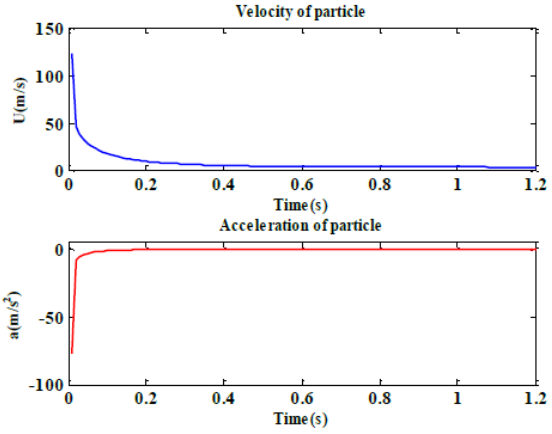


شکل ۳-تغییرات رطوبت محصول در طول خشک‌کن

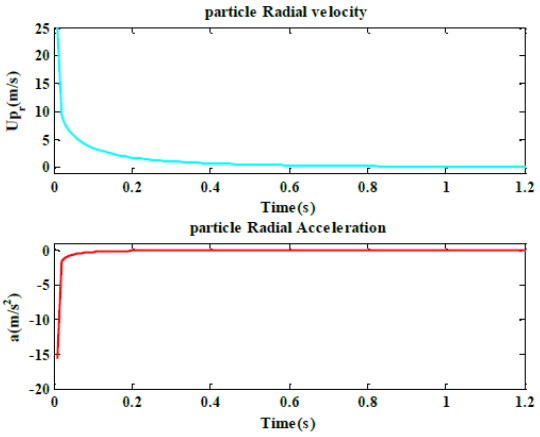


شکل ۴- تغییرات رطوبت هوای گرم ورودی

در شکل‌های زیر نمودار سرعت کلی و سرعت شعاعی و همچنین شتاب کلی و شتاب شـعاعی ذرات برحسب زمان رسم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌نمایید در مدت‌زمان کوتاهی ذرات به‌سرعت حـد می‌رسند و شتاب منفی آن‌ها به صفر می‌رسد.



شکل ۵- تغییرات بردار سرعت ذره شکل

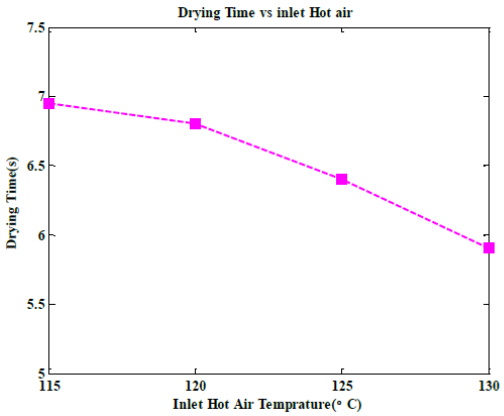


شکل۶-تغییرات سرعت شعاعی ذره

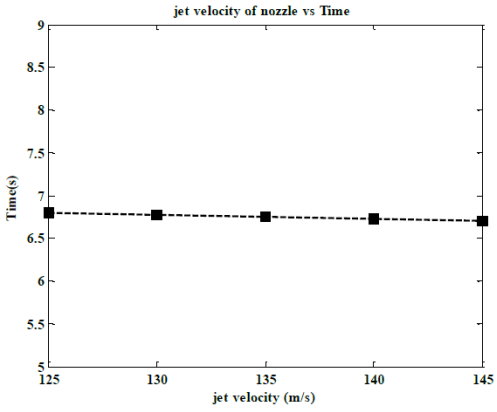
بدیهی است زمانی که مجموع نیروهای وارده به ذره صفر شود ذره با سرعت ثابـت بـه حرکـت خـود ادامه می‌دهد. لازم به ذکر است در ابتدای حرکت، به دلیل بالا بودن سرعت خروج از نازل مقدار نیروی درگ (اصطکاک) بسیار زیاد است و شتاب اولیه ذره عدد منفی بزرگی است. همان‌گونه که معادله حرکت شـعاعی ذره نشان می‌دهد، جمع برداری نیروهای درگ، اندازه حرکت شعاعی، نیروی بویانسی ذره صفر شده، حرکت شعاعی ذره متوقف می‌شود. ذرات خروجی از افشانه بعد از مدت کوتاهی، تنها حرکت محوری رو به پایین با سرعت حد دارند.

در شکل ۷، تأثیر دمای هوای ورودی را بر زمان خشک شدن نشان می‌دهد. چنانکه ملاحظه می‌شود، با افزایش دمای ورودی زمان مورد نیاز کاهش می‌یابد. دلیل ایـن امـر افـزایش نیـرو محرکه انتقـال حرارت (ΔT) است، که موجب بالا رفتن شدت تبخیر رطوبت خواهد شد. در شکل ۸، تأثیر سرعت ذرات ورودی به اتمایزر بر زمان خشک شدن را نشان می‌دهد. چنانکه

در شکل زیر دیده می‌شود بلافاصله بعد از خروج قطرات از نازل، سرعت آن‌ها کاهش می‌یابد و به‌سرعت حد می‌رسـد بنابراین تغییر در سرعت جت نازل تأثیر محسوس بر زمان خشک شدن ندارد.



شکل ۷- تأثیر دمای هوای ورودی بر زمان خشک‌کردن



شکل ۸- تأثیر سرعت خروجی نازل بر زمان خشک شدن

۴. نتیجه‌گیری

ابتدا معادلات انتقال حرارت، جرم و مومنتوم برای دو فاز مایع و گاز بیان گردیده است و سپس گسسته سازی انجام شد و درنهایت معادلات توسط نرم‌افزار متلب حل گردید. جهت اعتبارسنجی مدل، اطلاعات یک خشک‌کن پودر مواد شوینده استفاده گردید. متغیرهای مورد بررسی در این طرح، دما، قطر، سرعت قطرات ورودی به خشک‌کن و دمای هوای داغ ورودی می‌باشند.

با افزایش یا کاهش دمای خوراک ورودی بـه خشک‌کن، آنتالپی قطرات نیز افزایش و یا کاهش می‌یابد. هرچه دمای خوراک پایین‌تر باشد، آنتـالپی رطوبت قطره پایین‌تر بوده، انرژی حرارتی بیشتری برای تبخیر رطوبت قطره مـورد نیـاز خواهـد بـود و بالعکس. با افزایش دمای هوای ورودی زمان مورد نیاز خشک‌کردن کاهش می‌یابد.

مراجع

[۱]. شکری، ز.، "اصول طراحی خشک‌کن‌های پاششی برای خشک‌کردن فرآورده‌های بیولوژیـک"، پایـان‌نامـه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب.

[2]. K.Masters, Spray drying Handbook, conpublished in the united states with Gohn Wiley & Sons, Inc, New York,5th Edition,1991.

[3]. Reinhold, M., Horst, C. and Hoffmann, U., Experimental and theoretical investigations of a spray dryer with simultaneous chemical reaction, Chem. Eng. Sci. 56 (2001), 1657-1665.

[4]. Nesic, S. and Vodnik, J., Kinetics of droplet evaporation, Chem. Eng. Sci. 46 (1991), 527-537.

[5]. Zbicinski, I., Development and experimental verification of momentum, heat and mass transfer model in Spray drying, Chem. Eng. J, 58 (1995), 123-133.

Numerical Solution of Equations in Spray Dryer with A Pressurized Atomizer Using FD Method

Niloufar fatourehchi[1*], Saeed Sadeghpour[2], Laleh Shirazi[1]

1. Gas Transportation and Processing Technology Development Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran
2. Petroleum Refining and Processing Technology Development Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: fatourehchin@ripi.ir

ABSTRACT:

There is a broad application for spray dryer systems in various industries such as chemical, pharmaceutical and food industry due to high levels of heat and mass transfer as well as the short residence time. Spray drying method is very costly. However, drying is ideal for temperature sensitive materials. So simulation and mathematical modeling of these dryers are important.

In this research, firstly, equations of heat, mass and momentum transfer for both liquid and gas phase have been mentioned. In the next phase, discrete of equations have been done and finally equations have been solved using MATLAB software. To validate the model, the results were compared to the actual results of a drying powder detergent. Effects of changing all the input values are evaluated, i.e. temperature, diameter, velocity of components into a chamber dryer and the temperature of the drops, and finally the incoming hot air mass velocity.

Keywords: *Spray dryer, Modeling,* Matlab program

مروری بر کاربردهای انرژی مخصوص مکانیکی در حفاری چاه‌های نفت و گاز

سجاد خوشرو[۱]، سید شهاب طباطبایی مرادی[۲*]

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی نفت و گاز، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران
۲. عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی نفت و گاز، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: stabatabaee@sut.ac.ir

چکیده:

تاریخچه مطالعات مفهوم انرژی مخصوص مکانیکی به بیش از نیم‌قرن می‌رسد. انرژی مخصوص مکانیکی به‌عنوان انرژی موردنیاز برای تخریب، حذف و حفاری یک واحد حجمی سنگ نخستین بار توسط تئال در سال ۱۹۶۵ ارائه شد. مفهوم انرژی مخصوص مکانیکی باگذشت زمان در فرم‌های مختلفی ارائه شده است که هرکدام از این فرم‌ها، تأثیر پارامترهای مختلف مربوط به دکل، حفاری و سازند را ترکیب می‌کنند. مفهوم انرژی مخصوص مکانیکی در پژوهش‌های مختلف، در مواردی ازجمله پیش‌بینی ویژگی‌ها و پارامترهای سنگ، بهینه‌سازی تکمیل چاه، انتخاب مته مناسب و تخمین فشار منفذی کاربرد یافته است. یکی از مزیت‌های اصلی استفاده از این مفهوم در کاربردهای مختلف، هزینه کمتر و موجود بودن داده‌ها در کل عمق چاه می‌باشد. داده‌های دیگر نظیر داده‌های چاه پیمایی و چاه آزمایی در بازه محدودی از چاه وجود دارند. در این پژوهش، فرم‌های مهم انرژی مخصوص مکانیکی ارائه و مهم‌ترین کاربردهای این مفهوم در عملیات حفاری چاه‌های نفت و گاز بررسی می‌گردند.

واژه‌های کلیدی: انرژی مخصوص مکانیکی، پارامترهای سنگ، تخمین فشار منفذی، عملیات حفاری

۱. مقدمه

انرژی مخصوص مکانیکی به‌عنوان انرژی موردنیاز برای تخریب، حذف و حفاری یک واحد حجمی سنگ نخستین بار توسط تئال در سال ۱۹۶۵ ارائه شد که در فرمت اولیه متشکل از دو بخش نیروی محوری اعمال شده (ناشی از وزن روی مته) و گشتاور (ناشی از چرخش رشته حفاری) بود [۱]. پس از تئال، پژوهشگران متعددی بر روی مفهوم انرژی مخصوص مکانیکی مطالعه کرده و فرم‌های مختلفی را ارائه کردند. در هرکدام از این فرم‌ها تلاش شد تا با اصلاح یا اضافه کردن برخی پارامترها، شکل دقیق‌تری از انرژی مخصوص مکانیکی ارائه شود [۲]. در فرم‌های جدیدتر، انرژی مخصوص مکانیکی تنها به وزن روی مته و گشتاور وابسته نبوده و تابعی از پارامترهای مکانیکی سنگ، عملیات حفاری و سیال حفاری نیز می‌باشد. از همین رو به‌عنوان تعریفی جامع‌تر می‌توان بیان داشت این مفهوم حاصل تجمیع انرژی دورانی، انرژی محوری و انرژی هیدرولیکی می‌باشد [۳-۵].

در عملیات حفاری همواره سعی بر این است تا انرژی وارد شده از دکل حفاری برابر با انرژی خروجی باشد. انرژی خروجی به دو شکل تخریب سنگ و نوسان خود را نشان می‌دهد [۶]. اگر انرژی مخصوص مکانیکی وارده منجر به افزایش نرخ نفوذ و تخریب سنگ و کاهش هر چه بیشتر نوسان شود، عملیات حفاری کارآمد است. اگر مقدار این انرژی ورودی بیش‌ازحد افزایش یابد، این انرژی بیشتر صرف اعمالی غیر از افزایش نرخ نفوذ گشته و کارآمدی عملیات حفاری کاهش پیدا می‌کند [۷].

یکی از ضرورت‌های مطالعات مرتبط با انرژی مخصوص مکانیکی، مشخص شدن حداقل و حداکثر مقدار آن است چراکه اگر انرژی مخصوص مکانیکی بیش‌ازحد زیاد باشد، نوسان رشته حفاری را در پی دارد و ممکن است درنهایت به سایش و فرسودگی تجهیزات منجر گردد و از طرفی دیگر چنانچه مقدار آن بیش‌ازحد کم باشد، قادر به خرد کردن و حفاری سنگ نمی‌باشد [۸].

بنابراین با مشخص کردن مقدار لازم انرژی مخصوص مکانیکی، می‌توان مقدار بهینه پارامترهای عملیاتی حفاری را تعیین کرد. علاوه بر این مورد، مفهوم انرژی مخصوص مکانیکی کاربردهای دیگری نیز در عملیات حفاری پیدا کرده است. در این پژوهش ابتدا برخی فرم‌های رایج انرژی مخصوص مکانیکی ارائه و سپس کاربردهای اصلی آن مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲. فرم‌های مختلف انرژی مخصوص مکانیکی

تئال در سال ۱۹۶۵ رابطه‌ی انرژی مخصوص مکانیکی را برای حفاری دورانی غیر ضربه‌ای به‌صورت زیر ارائه نمود [۱]:

$$MSE=\frac{WOB}{A_b}+\frac{120\pi\,(RPM)(T)}{(A_b)(ROP)} \quad (۱)$$

که در این رابطه MSE انرژی مخصوص مکانیکی، WOB وزن روی مته، A_b مساحت مته، RPM سرعت چرخشی، T گشتاور و ROP نرخ نفوذ می‌باشد.

ربیع در سال‌های ۱۹۸۲ و ۱۹۸۵ نشان داد که انرژی مخصوص مکانیکی اساساً یک ویژگی ذاتی سنگ نبوده و پارامترهای شکست سنگ بر انرژی مخصوص مکانیکی تأثیرگذار می‌باشد [۹, ۱۰]:

$$MSE=\frac{20(WOB)(RPM)}{(d_b)(ROP)} \quad (۲)$$

که در این رابطه d_b قطر مته می‌باشد.

پسیر و فیر در سال ۱۹۹۲ با در نظر گرفتن نوسانات عملیات حفاری، از ضریب اصطکاک لغزشی مخصوص مته، جهت بهینه کردن انرژی مخصوص مکانیکی استفاده نمودند [۱۱]:

$$MSE=\frac{WOB}{A_b}+\frac{13.33\,\mu\,(RPM)(WOB)}{d_b\,ROP} \quad (۳)$$

که در این رابطه μ ضریب اصطکاک لغزشی مته می‌باشد.

کری و همکاران در سال ۲۰۰۵ با استفاده از داده‌های لاگ صوتی، لیتولوژی و فشار، دستورالعملی را جهت پیش‌بینی حد کمینه انرژی مخصوص مکانیکی ارائه کردند [۱۲]:

$$MSE_{min}= \frac{2538\ W}{(ROP)(d_b^2)} \quad (۴)$$

که در این رابطه MSE_{min} حد کمینه انرژی مخصوص مکانیکی و W توان ورودی مته در فرآیند تخریب سنگ می‌باشد.

دوپریست و کودریتز در سال ۲۰۰۵ نشان دادند که پایش انرژی مخصوص مکانیکی امری مهم در تسریع فرآیند حفاری است. آن‌ها مقدار بازدهی مکانیکی حفاری را بر اساس مشاهدات میدانی بدون توجه به نوع مته یا وزن روی مته برابر ۳۵ درصد فرض کردند و رابطه زیر را ارائه کردند [۱۳]:

$$MSE=0.35\times\left(\frac{WOB}{A_b}+\frac{120\pi(RPM)(T)}{(A_b)(ROP)}\right) \quad (۵)$$

آرمنتا (۲۰۰۸) مفهوم انرژی مخصوص حفاری (DSE) را به‌عنوان کار لازم برای حفاری و حذف یک واحد حجم سنگ از زیر مته با در نظر گرفتن اثر هیدرولیک بهبود یافته ارائه داد [۱۴]:

$$DSE=\frac{WOB}{A_b}+\frac{120\pi(RPM)(T)}{A_b(ROP)}-\frac{1980000(\lambda)(HP_b)}{A_b(ROP)} \quad (۶)$$

که در این رابطه DSE انرژی مخصوص حفاری، λ ضریب هیدرولیکی مته وابسته به قطر مته و HP_b توان هیدرولیکی مته می‌باشد.

موهان و همکاران در سال ۲۰۱۵ با در نظر گرفتن تأثیر نیروی جت سیال (F_j)، مفهوم انرژی مخصوص هیدرومکانیکی (HMSE) را ارائه دادند. وقتی نیروی جت سیال به سازند برخورد می‌کند، نیروی برابر و مخالف نیروی جت سیال به مته وارد می‌شود. انرژی هیدرولیکی در بعضی مناطق مانند سازندهای دارای مقاومت کمتر باعث افزایش سرعت حفاری می‌شود. بنابراین اختلاف بین انرژی مخصوص مکانیکی و انرژی مخصوص هیدرومکانیکی در سازندهای با مقاومت پایین ناچیز است. انرژی مخصوص هیدرومکانیکی را می‌توان از رابطه زیر به دست آورد [۱۵]:

$$HMSE= \frac{WOB_e}{A_b}+\frac{120\pi(RPM)(T)+1154\ \eta(\Delta P_b)(Q)}{(A_b)(ROP)} \quad (۷)$$

که در این رابطه HMSE انرژی مخصوص هیدرومکانیکی، ΔP_b اختلاف فشار در مته، η ضریب کاهش انرژی، Q دبی جریان، WOB_e وزن روی مته مؤثر است.

اولورونتوبی و همکاران در سال ۲۰۱۸ مفهوم انرژی مخصوص هیدرودورانی (HRSE) را به‌صورت ترکیبی از انرژی دورانی و هیدرولیکی وارده بر سازند تعریف کردند. نکته‌ای که در این مفهوم وجود دارد، نادیده گرفتن اثر انرژی محوری شامل وزن روی مته می‌باشد. بیشترین کاربرد این مفهوم انرژی، پیش‌بینی فشار منفذی می‌باشد [۳-۵]:

$$HRSE=\left(\frac{(120\pi)(RPM)(T)}{(A_b)(ROP)}+\frac{0.10628(MW)(Q^3)(1-(\frac{JSA}{TFA})^{-0.122})}{(A_b)(ROP)(TFA^2)}\right)\times\left(\frac{NPPG}{ECD}\right) \quad (۸)$$

که در این رابطه HRSE انرژی مخصوص هیدرودورانی، MW وزن سیال حفاری، NPPG گرادیان فشار منفذی نرمال، ECD چگالی گردش معادل، JSA مساحت junk و TFA مساحت جریان کل می‌باشد.

مفهوم انرژی مخصوص مکانیکی مؤثر (EMSE) توسط مازن و همکاران (۲۰۲۱) به‌صورت ترکیبی از پارامترهای انرژی مخصوص مکانیکی و پارامترهای مرتبط با طراحی مته نظیر تعداد تیغه‌ها، اندازه و زاویه تیغه‌ها و دندانه‌ها ارائه شد [۱۶]:

$$EMSE=\frac{WOB}{A}+((EB)(N_b)(\frac{(2\pi)(T)(RPM)}{(A)(ROP)})) \quad (۹)$$

$$EMSE=\frac{WOB}{A}+((EB)(N_b)(\frac{T}{(A_c)(R)(N_c)})) \quad (۱۰)$$

که در این روابط EMSE انرژی مخصوص مکانیکی مؤثر، N_b تعداد تیغه‌ها، A_c مساحت کنده‌های حفاری شده توسط کاتر مته، R فاصله کاتر تا مرکز مته، N_c تعداد کاترها و EB تیغه‌های مؤثر دندانه‌ی مته است.

۳. کاربردهای انرژی مخصوص مکانیکی

برای مفهوم انرژی مخصوص مکانیکی در فرم‌های مختلف آن، کاربردهای زیادی توسط پژوهشگران ارائه شده است. برخی از مهم‌ترین این کاربردها در ادامه ارائه خواهد شد.

- بهینه‌سازی عملیات حفاری: یکی از مهم‌ترین کاربردهای اولیه مفهوم انرژی مخصوص مکانیکی، بهینه‌سازی عملیات حفاری می‌باشد. بدین‌صورت که اگر انرژی مخصوص مکانیکی وارده در عملیات منجر به افزایش نرخ نفوذ گردد، عملیات حفاری کارآمد و مؤثر بوده ولی اگر مقدار این انرژی ورودی بیش‌ازحد افزایش یابد، عملیات حفاری ناکارآمد و غیر مؤثر می‌شود. رابطه بین انرژی مخصوص مکانیکی وارده و مقاومت فشاری محصور شده سنگ، بیانگر کارایی عملیات حفاری است. وارد کردن بیش‌ازحد انرژی، باعث بروز مشکلاتی نظیر نوسان رشته حفاری، سایش و فرسایش تجهیزات می‌گردد که درنهایت افزایش زمان و هزینه عملیات حفاری را در پی دارد [۷].

- کاهش زمان غیرمولد (NPT): السبیح و همکاران در سال ۲۰۱۸ به یکی دیگر از کاربردهای انرژی مخصوص مکانیکی یعنی استفاده از این مفهوم در تکنیک‌ها و تحلیل‌های آماری برای به حداکثر رساندن سرعت حفاری و درنتیجه کاهش هزینه‌های عملیات حفاری پرداختند. با استفاده از این مفهوم می‌توان زمان غیر مولد را کاهش داد [۱۷].

- ارزیابی انرژی مخصوص مکانیکی جهت بیرون کشیدن رشته حفاری از حفره: الکندی و همکاران در سال ۲۰۱۷ به یکی دیگر از کاربردهای انرژی مخصوص مکانیکی در تسهیل تصمیم‌گیری مناسب برای به‌موقع بیرون کشیدن رشته حفاری از حفره پرداختند در زمانی که نرخ نفوذ مته کاهش شدیدی را از خود نشان می‌دهد. الکندی و همکاران با بررسی چاهی در امارات این کاربرد از انرژی مخصوص را نشان دادند. مطالعه انجام شده به‌این‌ترتیب بود که نرخ نفوذ برای عمق ۴۵۰۰ فوت، ۸۰ فوت در ساعت بود که به یک‌باره کاهش شدیدی پیدا کرد اما حدس زده شد به خاطر تغییر لیتولوژی سازند این اتفاق افتاده است اما پس از گذشت مدتی همچنان نرخ نفوذ کم بود تا اینکه تصمیم بر بیرون کشیدن رشته حفاری از چاه گرفته شد. سپس مشاهده شد که دلیل کاهش زیاد نرخ نفوذ، کند شدن مته بوده است و درنتیجه عملیات حفاری را ۳۰ ساعت به تأخیر انداخت. در حفاری چاه بعدی با اتخاذ تصمیم به‌موقع برای بیرون کشیدن رشته حفاری، ۳۰ ساعت زمان از دست رفته به ۲/۵ ساعت کاهش پیدا کرد [۶].

- پیش‌بینی فشار منفذی: رضا مجیدی و همکاران (۲۰۱۶) از انرژی مخصوص مکانیکی استفاده نموده و مفهوم DEMSE را برای پیش‌بینی فشار سازند ارائه کردند. DEMSE انرژی استفاده شده در مته برای تخریب حجمی از سنگ است که تابعی از اختلاف فشار میان فشار چاه و فشار منفذی می‌باشد. تفاوت روش DEMSE و d-exponent برای پیش‌بینی فشار منفذی در این است که در d-exponent فقط وزن روی مته در نظر گرفته می‌شود اما در DEMSE از رابطه‌ای بر اساس انرژی استفاده می‌شود و علاوه بر در نظر گرفتن وزن روی مته، گشتاور هم لحاظ می‌گردد. یکی از مزیت‌های استفاده از پارامترهای مکانیکی حفاری نسبت به روش‌های دیگر ازجمله استفاده از داده‌های نمودار گیری این است که مفهوم DEMSE در خود مته تخمین فشار را انجام می‌دهد درحالی‌که ابزار نمودار گیری در بالای مته و بر روی رشته درون‌چاهی نصب می‌شود [۱۸].

- تخمین پارامترهای ژئومکانیکی: انه منگلی و همکاران (۲۰۱۸) با در نظر گرفتن داده‌های حفاری و استفاده از فرم‌های مختلف انرژی مخصوص مکانیکی، به استفاده از رگرسیون و شبکه‌های عصبی به‌منظور تخمین پارامترهای ژئومکانیکی سنگ

پرداختند. اهمیت این پژوهش در این نکته است که استفاده از مغزه و یا لاگ‌ها به‌منظور تخمین خواص ژئومکانیکی سنگ در کل بازه چاه امکان‌پذیر نیست. چراکه این داده‌ها در بازه محدودی از چاه موجود می‌باشند. بنابراین با استفاده از نتایج این پژوهش، امکان تخمین خواص ژئومکانیکی در کل چاه و بر مبنای انرژی مخصوص مکانیکی امکان‌پذیر می‌باشد [۱۹].

۴. نتیجه‌گیری

مفهوم انرژی مخصوص مکانیکی باگذشت زمان و با در نظر گرفتن تأثیر عوامل مختلف، تصحیحات عملیاتی، ویژگی‌های مکانیکی سنگ و ... در فرم‌های مختلفی ارائه شده است. بنابراین اولین گام در استفاده از این مفهوم، تعیین فرم مشخص انرژی مخصوص سازگار با شرایط عملیاتی و زمین‌شناسی منطقه مورد مطالعه می‌باشد. مفهوم انرژی مخصوص مکانیکی در پژوهش‌های مختلف، در مواردی ازجمله پیش‌بینی ویژگی‌ها و پارامترهای سنگ، بهینه‌سازی تکمیل چاه، انتخاب مته مناسب و تخمین فشار منفذی کاربرد یافته است. یکی از مزیت‌های اصلی استفاده از این مفهوم در کاربردهای مختلف، هزینه کمتر و موجود بودن داده‌ها در کل عمق چاه می‌باشد. داده‌های دیگر نظیر داده‌های چاه‌پیمایی و چاه‌آزمایی در بازه محدودی از چاه وجود دارند. از سوی دیگر، مغزه‌ها نیز در اعماق محدودی وجود دارند. هرچند ذکر این نکته ضروری است که مطالعات خطا و عدم قطعیت در کاربرد مفهوم انرژی مخصوص مکانیکی ضروری است.

مراجع

[1]. Teale, R., The concept of specific energy in rock drilling. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts, 1965. 2(1): p. 57-73.

[2]. Khalilidermani, M.K.D.A.S.o.A.o.M.S.E.i.P. and D. Space Energies, 2022. 15, DOI: 10.3390/en15093162.

[3]. Oloruntobi, O., et al., Overpressure prediction using the hydro-rotary specific energy concept. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2018. 55: p. 243-253.

[4]. Oloruntobi, O. and S. Butt, Energy-based formation pressure prediction. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019. 173: p. 955-964.

[5]. Oloruntobi, O.S., The pore pressure, bulk density and lithology prediction. 2019.

[6]. Al-Kindi, R., et al., Optimizing the Drill Bit / Bottom Hole Assembly Pull Out of Hole Decision-Making Process Through the Use of Realtime, Downhole Drilling Data and Downhole Mechanical Specific Energy, in Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference. 2017. p. D031S070R004.

[7]. Alali, A., et al., Agitation Tools Enables Significant Reduction in Mechanical Specific Energy. 2012.

[8]. Pinto, C.N. and A.L. Lima, Mechanical Specific Energy for Drilling Optimization in Deepwater Brazilian Salt Environments, in IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology Conference. 2016. p. D011S005R003.

[9]. Rabia, H., Specific energy as a criterion for drill performance prediction. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts, 1982. 19(1): p. 39-42.

[10]. Rabia, H., Specific Energy as a Criterion for Bit Selection. Journal of Petroleum Technology, 1985. 37(07): p. 1225-1229.

[11]. Pessier, R.C. and M.J. Fear, Quantifying Common Drilling Problems With Mechanical Specific Energy and a Bit-Specific Coefficient of Sliding Friction, in SPE Annual Technical Conference and Exhibition. 1992. p. SPE-24584-MS.

[12]. Curry, D., et al. Technical Limit Specific Energy - An Index to Facilitate Drilling Performance Evaluation. in SPE/IADC Drilling Conference. 2005.

[13]. Dupriest, F.E. and W.L. Koederitz, Maximizing Drill Rates with Real-Time Surveillance of Mechanical Specific Energy, in SPE/IADC Drilling Conference. 2005. p. SPE-92194-MS.

[14]. Armenta, M., Identifying Inefficient Drilling Conditions Using Drilling-Specific Energy, in SPE Annual Technical Conference and Exhibition. 2008. p. SPE-116667-MS.

[15]. Mohan, K., F. Adil, and R. Samuel, Comprehensive Hydromechanical Specific Energy Calculation for Drilling Efficiency. Journal of Energy Resources Technology, 2014. 137(1).

[16]. Mazen, A.Z., et al., Effective mechanical specific energy: A new approach for evaluating PDC bit performance and cutters wear. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021. 196: p. 108030.

[17]. Alsubaih, A., F. Albadran, and N. Alkanaani, Mechanical Specific Energy and Statistical Techniques to Maximizing the Drilling Rates for Production Section of Mishrif Wells in Southern Iraq Fields, in SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference and Exhibition. 2018. p. D031S002R003.

[18]. Majidi, R., M. Albertin, and N. Last, Method for Pore Pressure Estimation Using Mechanical Specific Energy and Drilling Efficiency, in IADC/SPE Drilling Conference and Exhibition. 2016. p. D031S026R004.

[19]. Anemangely, M., A. Ramezanzadeh, and M. Mohammadi Behboud, Geomechanical parameter estimation from mechanical specific energy using artificial intelligence. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019. 175: p. 407-429.

A Review of Mechanical Specific Energy Applications in Drilling Oil and Gas Wells

Sajad khoshroo[1], Seyyed Shahab Tabatabaee Moradi[2*]

1. Master's student of the Faculty of Oil and Gas Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
2. Member of the Faculty of Oil and Gas Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Corresponding Author Email: stabatabaee@sut.ac.ir

ABSTRACT:

The history of studies on the concept of mechanical specific energy reaches more than half a century. Mechanical Specific energy was firstly presented by Teale in 1965 as the energy required to destroy, remove and drill a volume unit of rock. The concept of mechanical specific energy has been presented in different forms, each of these forms combine the effect of different factors related to rig, drilling parameters and formation. The concept of mechanical specific energy has been used in various studies, in applications such as predicting rock characteristics and parameters, well completion optimization, choosing the right drill bit, and pore pressure estimation. One of the main advantages of using this concept in different applications is the lower cost and availability of data in the entire well depth. Other data such as well logs and well testing exist in a limited range of the well. In this research, the important forms of mechanical special energy are presented and the most important applications of this concept in the drilling operations of oil and gas wells are investigated.

Keywords:*Mechanical specific energy, Rock parameters, Pore pressure estimation, Drilling operations*

مطالعه آثار نااستوکیومتری سایت A بر کارایی کاتالیست پروسکایت La_2FeCoO_6 در احتراق کاتالیستی پروپان

زهرا عبادی[۱]، مجتبی ساعی مقدم[۱*]، امیرحسین شهبازی کوتنائی[۲]، بهاره تنهایی[۱]

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی قوچان، صندوق پستی ۹۴۷۷۱۷۷۸۷۰، خراسان رضوی، ایران
۲. گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ماهشهر، ماهشهر، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: mojtabasaei@qiet.ac.ir

چکیده:

انتشار ترکیبات آلی فرار(VOCs) خطرات زیست‌محیطی جدی، مانند ایجاد مه دود فتوشیمیایی و تخریب لایه ازن را به همراه دارد. لذا آلودگی هوا یکی از مهم‌ترین معضلات زیست‌محیطی قرن اخیر است که به دلیل سرطان‌زایی، سلامت انسان‌ها را تهدید می‌کند. بدین سبب اهمیت کاهش آن‌ها توجه خاصی را به خود جلب کرده است. احتراق کاتالیستی به‌عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین استراتژی‌ها برای حذف و کاهش VOCs در نظر گرفته می‌شود. در این پژوهش از پروسکایت‌های دوگانه‌ی کاتالیزوری استفاده شد و تأثیر نااستوکیومتری در سایت A برای کاتالیست $La_{2-X}FeCoO_6$ در مقادیر X=0، X=0.1 و X=0.05 مورد بررسی قرار گرفت. تعیین مشخصات کاتالیست‌های سنتز شده توسط آنالیزهایXRD و H_2-TPR انجام شد. کاتالیست‌ها به روش سل-ژل سنتز شدند و پس از کلسیناسیون در دمای ۷۰۰°C مش بندی شدند. سپس در راکتور بستر ثابت در معرض پروپان به غلظت ۴۰۰۰ ppm قرار گرفت. در آنالیز XRD ساختار تک فاز برای پروسکایت‌ها نشان داده شد. آنالیز H_2-TPR، بهبود در تبادل و تحرک اکسیژن برای پروسکایت X=۰/۰۵ را نشان داد.کاتالیستی که بیشترین فعالیت را داشت، T_{50}و T_{90} آن به ترتیب برابر ۴۰۶°C و ۴۶۳°C بود و کاتالیست دارای کمترین فعالیت، به ترتیب ۴۷۵°Cو ۵۴۲°C بود.

واژه‌های کلیدی: نااستوکیومتری، کاتالیست، پروسکایت، احتراق، پروپان

۱. مقدمه

با توجه به صنعتی شدن و تمدن سریع، آلودگی آب، زمین و هوا به مسائل مهمی تبدیل شده است که آسیب جدی به توسعه پایدار بشر، ایمنی و یکپارچگی اکوسیستم‌ها وارد می‌آورد [۱]. آلاینده‌های اصلی هوا شامل اکسیدهای گوگرد، اکسیدهای نیتروژن، ترکیبات آلی فرار (VOCs) و ذرات معلق هستند. پروپان یکی از مهم‌ترین ترکیبات آلی فرار است که عمدتاً به دلیل استفاده از LPG به‌عنوان سوخت جایگزین در خودروها در محیط‌زیست منتشر می‌شود [۲-۳].

اکسیداسیون کاتالیزوری یکی از مهم‌ترین فرآیندهای تخریب VOCs است. زیرا در دماهای بسیار پایین‌تر از دمای مورد نیاز برای تخریب حرارتی انجام می‌شود [۴-۵]. از طریق این روش آلاینده‌های آلی تجزیه شده و به ترکیبات غیر مضر تبدیل می‌شوند [۳]. فلزات نجیب (مانند Au،Rh،Pd،Pt و ...)، اکسیدهای فلزات واسطه (مانند Ni،Mn،Fe،Co و ...)، و اکسیدهای فلزات مخلوط،کاتالیزورهای خوبی برای احتراق هیدروکربن‌های سبک هستند [۶-۷]. کاتالیزورهای فلزات غیر نجیب به دلیل هزینه‌های کمتر و دسترسی‌پذیری بیشتر، ترجیح داده می‌شوند [۳]. در میان جایگزین‌های احتمالی فلزات نجیب، اکسیدهای پروسکایتی به دلیل فعالیت بالا و پایداری حرارتی در اکسیداسیون هیدروکربن‌های سبک، مورد توجه گسترده‌ای قرار گرفته‌اند. به‌طورکلی، کاتالیزورهای نوع پروسکایت به ترکیبات تک پروسکایت (ABO_3) و پروسکایت دوتایی ($A_2B'B''O_6$) تقسیم می‌شوند [۷-۸]. اکسیدهای نوع پروسکایت دوتایی، تنوع بیشتری نسبت به اکسیدهای نوع پروسکایت تک دارند [۷]. پروسکایت‌ها دارای ویژگی‌های مهمی مانند پایداری والانس‌های مختلف یون‌های فلزات واسطه در محل B، ساختارهای غیر استوکیومتری در مکان‌های A و B، مقدار اکسیژن در ساختار با تحرک بالا، پایداری حرارتی بالا، توانایی جذب و دفع اکسیژن و مقاومت در برابر مسمومیت با گوگرد، فسفر و هالوژن هستند [۲-۹].

این مقاله اثر غیر استوکیومتری را در پروسکایت‌های دوگانه سنتز شده به روش سل-ژل در احتراق کاتالیستی پروپان موردبررسی قرار می‌دهد. همچنین خواص فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های تهیه شده نیز مورد بررسی قرار گرفت.

۲. فعالیت‌های تجربی

۱،۲. مواد

برای تهیه کاتالیست از نیترات لانتانیوم ($La_2(NO_3)_3.6H_2O$)،نیترات آهن ($Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$)، نیترات کبالت ($Co(NO_3)_2.6H_2O$)، اسیدسیتریک، اتیلن گلایکول و آب مقطر استفاده شد. کلیه‌ی مواد به‌کاررفته در تهیه کاتالیست‌ها محصول شرکت تجاری Merck می‌باشند.

۲،۲. سنتز کاتالیست‌ها

ابتدا یک محلول آبی از اسید سیتریک و اتیلن گلایکول تهیه نموده و به‌وسیله همزن توسط یک مگنت تا زمانی که محلولی همگن به دست آید،مخلوط می‌شود. سپس مقدار محاسبه شده‌ای از نیترات کبالت و نیترات آهن در دمای ۷۰ °C تحت هم زدن مداوم، به آن اضافه شده تا محلولی شفاف حاصل شود. پیش ماده سایت A (نمک نیترات لانتانیم) نیز به محلول اضافه شد. در دمای ۷۰ °C هم زده شد تا محلول در اثر هیدرولیز به ژل و سپس به ماده‌ای خشک اسفنجی تبدیل شود. سپس ماده اسفنجی درون آون در دمای ۱۱۰ °C به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا کاملاً خشک شود. پودر حاصل شده جهت کلسینه شدن درون بوته چینی و در کوره در دمای ۷۰۰ °C قرار گرفت. نام اختصاری انتخابی کاتالیست‌های سنتز شده در جدول (۱) نمایش داده‌شده است.

جدول۱- نام اختصاری کاتالیست‌ها

نماد	نام کاتالیست
LFC	La_2FeCoO_6
L5FC	$La_{2-0.05}FeCoO_6$
L10FC	$La_{2-0.1}FeCoO_6$

۳.۲. سامانه‌ی بررسی فعالیت کاتالیست

کاتالیست مورد نظر، به میزان ۱۰۰ میلی‌گرم در رآکتوری از جنس کوارتز قرار داده شد. کاتالیست تحت یک جریان مشخص از هوا با دبی ۵۰ cm^3/s و نرخ گرمادهی ۱۰ $^{\circ}C/min$ از دمای محیط تا دمای ۵۰۰ $^{\circ}C$ حرارت‌دهی می‌شود. سپس دما تا $^{\circ}C$ ۱۰۰ کاهش می‌یابد و جریان خوراک متصل می‌شود. سپس راکتور تحت جریان گاز خوراک(پروپان) با دبی ۵۰ cm^3/s در مقاطع دمایی مشخص قرار گرفت. بعد از برقراری شرایط پایدار در هر دما مقادیر گازهای خروجی از راکتور به‌صورت آنلاین توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی آنالیز گردید. فعالیت کاتالیستی پروسکایت‌ها در هر دما بر اساس میزان تبدیل پروپان با استفاده از اختلاف غلظت پروپان در ورودی و خروجی نسبت به غلظت ورودی طبق معادله‌ی (۱) محاسبه شد [۱۰].

$$Conversion(\%) = \frac{[VOC]_{in}-[VOC]_{out}}{[VOC]_{in}} \times 100 \quad (۱)$$

۳. بحث و نتایج

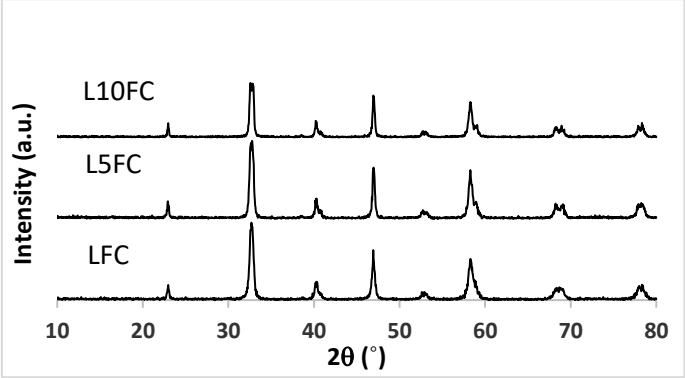
۱.۳. نتایج مشخصات کاتالیستی

۱.۱.۳. تجزیه و تحلیل XRD

به‌منظور مشخص کردن فاز بلوری تشکیل‌شده، خلوص فاز و میزان بلورینگی کاتالیست‌ها از تمامی نمونه‌های سنتز شده الگوهای XRD تهیه شد. در شکل (۱) نتایج XRD نمونه‌ها نمایش داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که ساختار پروسکایت‌های نام برده مشابه $LaCoO_3$ و $LaFeO_3$ به‌صورت رومبوهدرال است. همچنین هیچ‌گونه ناخالصی در XRD نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود.این موضوع ثابت می‌کند که پروسکایت دوگانه به‌صورت تک فاز تشکیل شده است [۱۱]. شایان ذکر است که شدت پیک‌های XRD تغییر به سزایی نداشته‌اند و قله‌ها هر چه تیزتر باشد میزان و اندازه بلورینگی بیشتر است. درنتیجه‌ی مقایسه پروسکایت‌های سنتز شده باهم مشخص شد که شدت قله‌های الگوهای پراش پرتو ایکس به ترتیب L5FC > LFC > L10FC می‌باشد. اندازه‌ی متوسط کریستال‌های سنتز شده در جدول (۲) ذکر شد و در محدوده‌ی ۳/۱۴ تا ۴/۴۳ نانومتر می‌باشد.

جدول۲- اندازه‌ی متوسط کریستال‌های سنتز شده

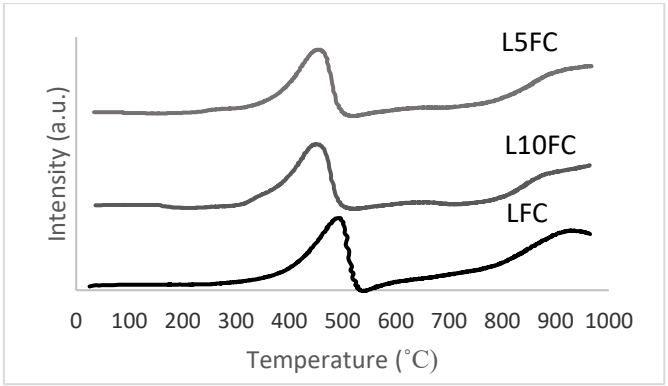
نام کاتالیست	اندازه ی بلور(nm)
LFC	۴/۴۳
L5FC	۳/۳
L10FC	۳/۱۴



شکل ۱- الگوهای پراش اشعه‌ی ایکس نمونه‌های LFC،L5FC و L10FC

۲.۱.۳. تجزیه وتحلیل H_2-TPR

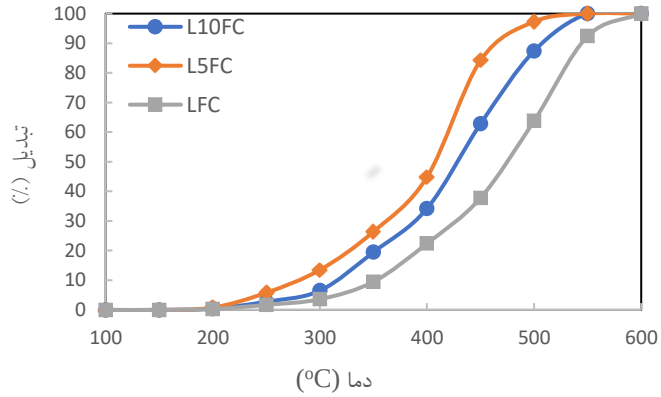
پروفایل H_2-TPR کاتالیزورهای سنتز شده به‌منظور مطالعه و درک بهتر کاهش پذیری پروسکایت‌ها در شکل (۲) نشان داده شد. H_2-TPR می‌تواند اطلاعاتی مانند اکسیداسیون یون‌های فلزی، فعالیت یون‌های سطح و اکسیژن شبکه را ارائه دهد. به‌طورکلی، سطح زیر منحنی نشان دهنده مقدار هیدروژن جذب شده در طول واکنش است. اگر مساحت قله‌ی کاهش، بزرگ‌تر و دمای احیا کمتر باشد احیا پذیری کاتالیست بهتر است [۱۲]. با مقایسه نتایج به‌دست‌آمده از محاسبه‌ی مساحت پروسکایت‌ها می‌توان دریافت که پروسکایت L5FC دارای مساحت بیشتری بوده و دمای احیا شوندگی کمتری نسبت به دیگر پروسکایت‌های سنتز شده را دارا می‌باشد. دمای پیک در پروسکایت L5FC برابر با ۴۵۱ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. همچنین مساحت مربوطه از دیگر کاتالیست‌های سنتز شده بیشتر می‌باشد.



شکل۲- نمودار پروفایل‌های H_2-TPR کاتالیزورهای تهیه شده با روش سل-ژل

۲.۳. نتایج فعالیت کاتالیستی

فعالیت کاتالیست‌ها در اکسیداسیون پروپان با غلظت ۴۰۰۰ ppm در هوا در شکل (۳) نشان داده شده است. همان‌طور که نمودار نشان می‌دهد، اصلاح سایتA می‌تواند فعالیت کاتالیستی نمونه را در مقایسه با پروسکایت دوگانه بهبود ببخشد. فعالیت پروسکایت L5FC بیشتر از نمونه‌های دیگر است. T_{50} و T_{90} تعریف شده به‌عنوان دمای لازم برای تبدیل ۵۰ و ۹۰ ٪ از پروپان در جدول (۳) نشان داده شد. بنابراین می‌توان این‌گونه نتیجه گرفت که کاتالیست L5FC در دمای کمتری باعث مصرف پروپان و تبدیل بیشتر آن شده است [۱۳].



شکل۳- نتایج فعالیت کاتالیستی اکسیداسیون پروپان

جدول۳- دمای ۵۰ و ۹۰ درصد تبدیل (T_{50}و T_{90})کاتالیست‌های سنتز شده در اکسیداسیون پروپان

نمونه	T_{50} (°C)	T_{90} (°C)
LFC	۴۷۵	۵۴۲
L5FC	۴۰۶	۴۶۳
L10FC	۴۳۰	۵۰۶

۴. نتیجه‌گیری

پروسکایت‌های LFC،L5FC وL10FC با روش سل-ژل سنتز شدند و در دمای ۷۰۰°C کلسینه شدند. عملکرد کاتالیست‌های کلسینه شده در تبدیل پروپان مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آنالیز XRD نشان داد ساختار پروسکایتی همه‌ی کاتالیست‌های سنتز شده به روش سل-ژل تشکیل شده و فاز آن به‌صورت تک فاز می‌باشد. نتایج H_2-TPR نشان داد که کاتالیست L5FC، دارای احیا پذیری بیشتری است. همچنین دمای پیک این نمونه کمتر است. دمای احیا شوندگی کمتر نشان‌دهنده تبادل اکسیژن راحت‌تر بوده و با پروپان ترکیب و واکنش آسان‌تری انجام خواهد داد. تمام این خصوصیات ذکر شده می‌توانند در فعالیت پروسکایت‌ها تأثیر داشته باشند. دمای T_{50} و T_{90} برای کاتالیزور L5FC سنتز شده به ترتیب برابر با ۴۰۶ و ۴۶۳ °C، برای LFC به ترتیب ۴۷۵ و ۵۴۲ °C و برای L10FC به ترتیب برابر با ۴۳۰ و ۵۰۶ °C است. کاتالیزور L5FC در مقایسه با سایر کاتالیزورها عملکرد بهتری دارد.

مراجع

[1]. Yang, L., Y. Li, Y. Sun, W. Wang, Z. Shao, Perovskite Oxides in Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds: Recent Advances and Future Prospects, Energy & Environmental Materials. 5 (2022) 751-776.

[2]. Roozbahani, H., S. Maghsoodi, B. Raei, A. S. Kootenaei, Z. Azizi, Effects of catalyst preparation methods on the performance of La_2MMnO_6 (M=Co, Ni) double perovskites in catalytic combustion of propane, Korean Journal of Chemical Engineering. 39 (2022) 586-595.

[3]. Ojala, S., N. Koivikko, T. Laitinen, A. Mouammine, P. K. Seelam, S. Laassiri, K. Ainassaari, R. Brahmi, R. L. Keiski, Utilization of Volatile Organic Compounds as an Alternative for Destructive Abatement, Catalysts, 5 (2015) 1092-1151.

[4]. Merino, N. A., B. P. Barbero, P. Grange, L. E. Cadús, $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ perovskite-type oxides: preparation, characterisation, stability, and catalytic potentiality for the total oxidation of propane, Journal of Catalysis. 231 (2005) 232-244.

[5]. Alberici, R. M.,W. F. Jardim, Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide, Applied Catalysis B: Environmental. 14 (1997) 55-68.

[6]. Zhang, L., Y. Zhang, H. Dai, J. Deng, L. Wei, H. He, Hydrothermal synthesis and catalytic performance of single-crystalline $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ for methane oxidation, Catalysis Today. 153 (2010) 143-149.

[7]. Hu, R., R. Ding, J. Chen, J. Hu, Y. Zhang, Preparation and catalytic activities of the novel double perovskite-type oxide La_2CuNiO_6 for methane combustion, Catalysis Communications. 21 (2012) 38-41.

[8]. Rezaei Shadegan, H., S. Maghsoodi, B. Ghanavati, A. Shahbazi Kootenaei, A. Azimi, Catalytic combustion of methane over La_2BCoO_6 perovskites containing Ni, Cu and Fe: impact of B-sites on oxygen species and catalytic activity, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 131 (2020) 737-752.

[9]. Spinicci, R., A. Delmastro, S. Ronchetti, A. Tofanari, Catalytic behaviour of stoichiometric and non-stoichiometric $LaMnO_3$ perovskite towards methane combustion, Materials Chemistry and Physics. 78 (2003) 393-399.

[10]. Wu, M., S. Chen, W. Xiang, Oxygen vacancy induced performance enhancement of toluene catalytic oxidation using $LaFeO_3$ perovskite oxides, Chemical Engineering Journal. 387 (2020) 124101.

[11]. Pecchi, G., C. Campos, O. Peña, L. E. Cadus, Structural, magnetic and catalytic properties of perovskite-type mixed oxides $LaMn_{1-y}Co_yO_3$ (y=0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0), Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 282 (2008) 158-166.

[12]. Wu, Y., B. Chu, M. Zhang, Y. Yi, L. Dong, M. Fan, G. Jin, L. Zhang, B. Li, Influence of calcination temperature on the catalytic properties of $LaCu_{0.25}Co_{0.75}O_3$ catalysts in NO_x reduction, Applied Surface Science. 481 (2019) 1277-1286.

[13]. Feng, C., Q. Gao, G. Xiong, Y. Chen, Y. Pan, Z. Fei, Y. Li, Y. Lu, C. Liu, Y. Liu, Defect engineering technique for the fabrication of $LaCoO_3$ perovskite catalyst via urea treatment for total oxidation of propane, Applied Catalysis B: Environmental. 304 (2022) 121005.

Non- Stoichiometry Effects Investigation of A-Site of La_2FeCoO_6 Perovskite Catalyst in Catalytic Combustion of Propane

Zahra Ebadi[1], Mojtaba Saeimoghaddam[1*], Amirhossein Shahbazi kootenaei[2], Bahareh Tanhaei[1]

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Quchan University of Technology, PO Box 9477177870, Razavi Khorasan, Iran
2. Department of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran.

Corresponding Author Email: mojtabasaei@qiet.ac.ir

ABSTRACT:

Volatile organic compounds (VOCs) emissions pose serious environmental risks, such as photochemical smog and ozone depletion. Therefore, air pollution is one of the most important environmental problems of the last century, which threatens human health due to carcinogenicity. Thus, the importance of reducing them has attracted special attention. Catalytic combustion is considered as one of the most promising strategies for the removal and reduction of VOCs. In this research, double perovskite catalysts were used and the effect of non-stoichiometry in site A was investigated for $La_{2-x}FeCoO_6$ catalyst at X=0, X=0.05 and X=0.1. The characteristics of the synthesized catalysts were determined by XRD and H_2-TPR analyses. The catalysts were synthesized by sol-gel method and meshed after calcination at 700 °C. Then it was exposed to propane at a concentration of 4000 ppm in a fixed bed reactor. In the XRD analysis, single-phase structure was detected for perovskites. H_2-TPR analysis showed improvement in oxygen exchange and mobility for perovskite X=0.05. The T_{50} and T_{90} of the most active catalyst was 406 and 463 °C, respectively, and the ones for the catalyst with the lowest activity was 475 and 542 °C, respectively.

Keywords: *Non-stoichiometry, Catalyst, Perovskite, combustion, Propane*

بررسی روش‌های جلوگیری از رسوب آسفالتین

علی بیگلری[۱]، کیوان شایسته[۲]، اشکان ملکی[۳*]

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی، شرکت نفت مناطق مرکزی، اردبیل، ایران
۲. دانشیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران
۳. کارشناسی ارشد مهندسی نفت، شرکت راه‌اندازی و بهره‌برداری صنایع نفت، مدرس مرکز علمی کاربردی دهلران، دهلران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: a.maleki.16020@oico.ir

چکیده:

تولید از اکثر مخازن نفت ایران تحت انرژی طبیعی مخزن روی می‌دهد بنابراین این امکان وجود دارد که با تغییر شرایط ترمودینامیکی مشکلاتی ازجمله رسوب آسفالتین بوجود آید. رسوب آسفالتین موجود در نفت خام سبب بروز مشکلاتی در طول مراحل عملیاتی، اعم از استخراج و انتقال نفت خام از چاه‌های نفت به سمت واحدهای فرایندی می‌گردد. رسوب مواد هیدروکربنی سنگین، شامل دو گروه آسفالتین و واکس می‌باشد. ازآنجایی‌که تشکیل توده‌های آسفالتینی موجب رسوب‌گذاری آن در فرایندهای مختلف تولید و بازیابی نفت می‌شود، تعیین دقیق مکانیزم تشکیل توده آسفالتین به‌منظور ارائه راه‌کارهای جلوگیری از شکل گیری آن دارای اهمیت فراوانی می‌باشد. در این مقالهٔ به بررسی شرایط تشکیل آسفالتین، مشکلات ناشی از آن، روش‌های جلوگیری از رسوب و اثرات عوامل مختلف بر رسوب آسفالتین مورد ارزیابی قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: آسفالتین، نفت خام، نانوذرات، رسوب‌گذاری، بازیافت نفت

۱. مقدمه

کاهش ذخایر هیدروکربن‌های فسیلی سبک، به‌طور اجتناب‌ناپذیری منجر به افزایش چشمگیر سهم نفت‌های سنگین تولید شده در جهان می‌شود[1]. یکی از جدی‌ترین مشکلات در استخراج، حمل و نقل و فرآوری نفت‌های سنگین، ویسکوزیته بالای آن‌ها و تمایل به تشکیل رسوبات آسفالتین است[4–2]. نفت خام شامل ترکیبی از هیدروکربن‌های سبک تا سنگین می‌باشد که بر اساس قطبیت و ساختار مولکولی به چهار گروه اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتین تقسیم می‌شود. آسفالتین سنگین‌ترین و قطبی‌ترین اجزای حلقوی نفت خام هستند که در آلکان‌هایی با وزن مولکولی کم، نامحلول و در مواد آروماتیک سبک مانند تولوئن، محلول هستند[5]. یکی از مشکلات رایج در طول بازیافت نفت، ناپایداری آسفالتین به دلیل تغییر شرایط ترمودینامیکی است. [7-6]. آسفالتین مولکول‌های پیچیده آروماتیکی هستند که در نفت خام موجود هستند و از یک هسته پلی آروماتیک و زنجیره‌های جانبی آلیفاتیک تشکیل شده‌اند و حاوی هتروواتم‌هایی مانند نیتروژن، اکسیژن، گوگرد و همچنین عناصر فلزی مانند وانادیوم، نیکل و آهن هستند[9-8]. فرمول مولکولی تجربی $C_{74}H_{84}NS_2O$ برای ساختار یک آسفالتین متوسط پیشنهاد می‌شود ولی فرمول مولکولی دقیق آسفالتین نامشخص است و از یک مخزن به مخزن دیگر متفاوت است[10].

وزن مولکولی آسفالتین بسته به منبع و نوع آن از ۵۰۰ تا ۵۰۰۰۰ gr⁄mol [11-10] و همچنین چگالی آن حدود 1200 kg/m3 می‌باشد[13]. وزن مولکولی و ساختار آسفالتین به‌طور قابل‌توجهی بر خواص رئولوژیکی نفت خام تأثیر می‌گذارد. به‌عنوان‌مثال، گرانروی نفت خام با افزایش محتوای آسفالتین افزایش می‌یابد[14]. در صنعت نفت، تشکیل امولسیون آب در نفت در خطوط لوله انتقال و تجهیزات پایین‌دستی پالایشگاه اجتناب‌ناپذیر و نامطلوب است. آب امولسیون شده حامل نمک‌های محلول، سبب ایجاد خوردگی می‌شود و تأثیر منفی بر کیفیت محصولات نفتی دارد. [9]. خواص سطحی سطح مشترک نفت/آب در حضور آسفالتین برای بسیاری از پدیده‌های سطحی در تولید نفت مهم است. جذب آسفالتین به سطح مشترک نفت/آب و کشش سطحی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. با افزایش غلظت آسفالتین، زمان جذب آن‌ها در مرحله اولیه، زمانی که IFT به‌شدت کاهشی می‌شود، از بیش از ۱۰۰۰ ثانیه به ۱۰۰ ثانیه کاهش می‌یابد. مطالعات قبلی در مورد سینتیک جذب آسفالتین در سطح مشترک نفت / آب نشان می‌دهد که جذب در مرحله اولیه کنترل می‌شود[15-14]. درک تأثیر دما بر سینتیک جذب آسفالتین در سطح مشترک نفت/آب و خواص سطحی در بسیاری از عملیات صنعتی بسیار مهم است [17]. بااین‌حال، فقط مطالعات محدودی در مورد تأثیر دما بر رفتارهای سطحی (به‌عنوان‌مثال رئولوژی سطح و کشش سطحی) آسفالتین در فصل مشترک نفت / آب وجود دارد[18 -17] ,[9].

۲. بحث

عوامل مختلفی در تشکیل و رسوب مواد آلی سنگین از نفت خام مؤثر هستند که از آن جمله می‌توان به پارامترهایی همچون مشخصات و ترکیب درصد نفت خام، نوع سیال تزریق شده، فشار، دما و مشخصات کانال‌ها (لوله‌های انتقال چاه‌ها و غیره) که سیال مخزن در آن جریان می‌یابد، اشاره نمود. به‌طورکلی مشکل رسوب آسفالتین از مخازن نفت تا تجهیزات فرایندی و پالایش ادامه می‌یابد که باعث تحمیل زمان‌های توقف طولانی تولید و هزینه‌های پاک‌سازی، تعمیر و نگهداری می‌گردد[11–7].

آسفالتین را در دو سطح ماکروسکوپی و میکروسکوپی می‌توان مورد بررسی قرار داد. توصیف میکروسکوپی آسفالتین باهدف درک ویژگی‌های مولکولی آسفالتین، هم ازنظر شیمیایی و هم ازنظر فیزیکی انجام می‌شود. ویژگی‌های ماکروسکوپی آسفالتین بیشتر مربوط به بخش بالادست (تولید و انتقال) است[20]. معقول‌ترین روش برای مشخص کردن آسفالتین، ارزیابی وزن مولکولی آن در زمانی بود که آسفالتین برای اولین بار شناسایی شد و عملاً اولین پارامتری بود که محققان مورد بررسی قرار دادند. این به‌طور طبیعی اولین پارامتری بود که تصور می‌شد با رفتار آسفالتین ارتباط دارد. اگر تعریف آسفالتین را دقیق‌تر بررسی کنیم، واضح است که وزن مولکولی لزوماً پارامتر خوبی برای مشخص کردن آسفالتن نیست. به غیر از وزن مولکولی، پارامترهای دیگری

ازجمله قطبیت، الکترون‌های جفت نشده، طول زنجیره آلیفاتیک و یا ترکیبی از آن‌ها نیز در این امر دخیل هستند[21- 20]. آسفالتین در عملیات بهره‌برداری پدیده‌های فیزیکی را ایجاد می‌کند که ماکروسکوپی هستند و مستقیماً بر راندمان تولید تأثیر می‌گذارند. خصوصیات ماکروسکوپی یک رویکرد طبیعی از نقطه نظر عملیات بهره‌برداری است. در مراحل اولیه تحقیقات آسفالتین، بیشتر تلاش‌ها در جهت حل مشکل رسوب یا بهبود فرآیند انجام می‌شود. بسیاری از پارامترهای اندازه‌گیری شده، مانند دما، فشار، فازها، ویسکوزیته و یا خواص ترمودینامیکی یا انتقالی (جریان و ویسکوزیته و غیره) شامل خواص ماکروسکوپی هستند[21] ,[5]. در ادامه به بررسی بیشتر عوامل مهم مؤثر بر رسوب آسفالتین نظیر دما، فشار و ترکیب نفت خام پرداخته می‌شود.

اثر دما: معمولاً دما در مقایسه با سایر عوامل آثار بسیار پیچیده‌تری در رسوب‌گذاری دارد. تا اکنون مطالعات زیادی جهت ارزیابی اثرات دما بر روی میزان رسوب آسفالتین انجام شده است. نتایج این تحقیقات نشان می‌دهند که افزایش دما سبب افزایش میزان رسوبات آسفالتین می‌شود. اما بخشی از این تحقیقات نیز، رابطه میزان رسوبات آسفالتین با دما را به‌صورت معکوس نشان می‌دهند؛ بدین معنی که با افزایش دما میزان رسوبات کاهش می‌یابد. نتایج این پژوهش حاکی از آن است که در دماهای پایین، افزایش دما سبب پایداری سیستم شده و باعث می‌شود رسوبات آسفالتینی در مقادیر بیشتر حلال رسوب دهنده تشکیل شوند. اما در دماهای بالاتر با افزایش دما پایداری سیستم کاهش می‌یابد و حلال کمتری برای تشکیل رسوب مورد نیاز است. این مسئله بدین‌صورت توجیه شده است که در دماهای پایین پدیده انحلال ذرات آسفالتین و در دماهای بالا حالت کلوئیدی آن غالب است[22].

اثر فشار: تأثیر پارامتر فشار بر میزان رسوب آسفالتین بدین‌صورت است که با کاهش فشار تا نقطه حباب، چگالی سیال نفتی کاهش یافته و درنتیجه حلالیت آسفالتین نیز کاهش می‌یابد. بنابراین در فشارهای بیشتر از فشار حباب، رسوبات آسفالتینی با کاهش فشار، افزایش می‌یابند. با رسیدن فشار به نقطه حباب و کاهش بیشتر فشار،گازهای محلول در نفت از آن خارج شده و درنتیجه ترکیب درصد اجزای سنگین موجود در نفت افزایش می‌یابد و افزایش حلالیت جزء سنگین در مخلوط را سبب می‌شود و رسوبات آسفالیتن کاهش می‌یابند. [23].

اثر ترکیب: پایداری ذرات آسفالتین در نفت خام وابسته به مقدار رزین موجود در اطراف آن‌ها می‌باشد. هرچه مقدار نسبت حجمی رزین به آسفالتین در سیال نفتی بیشتر باشد ذرات آسفالتین دارای پایداری بیشتری بوده و دیرتر رسوب خواهند کرد. در نفت‌های سنگین با کاهش این نسبت، ذرات آسفالتین بر روی یکدیگر تجمع کرده و تشکیل توده‌های بزرگ‌تری می‌دهند که با ادامه این روند درنهایت رسوب خواهند کرد. در نفت‌های سبک نیز اگر نسبت رزین به آسفالتین پایین باشد مشکل رسوب آسفالتین را خواهیم داشت. [22].

۱،۲. روش‌های حذف و جلوگیری از رسوب آسفالتین

روش‌هایی که برای حذف رسوبات به کار می‌روند به‌طورکلی به دو دسته حذف شیمیایی و مکانیکی تقسیم‌بندی می‌شوند. انتخاب روش‌های حذف (مکانیکی و شیمیایی) بر اساس این فاکتورها است: ترکیب شیمیایی رسوبی که باید از بین برود، دسترسی آسان و مستقیم به محلی که باید رسوب‌زدایی شود، هزینه‌های حذف، زمان توقف تا حذف رسوب، ریسک‌های همراه با برطرف کردن رسوب ازجمله عواملی هستند که جهت انتخاب روش حذف بکار می‌روند.

۱،۱،۲. روش‌های شیمیایی حذف آسفالتین

در روش‌های شیمیایی برای کنترل رسوب آسفالتین، ترکیباتی را وارد سیال نفتی می‌کنند تا از طریق برهمکنش میان این ترکیبات و ذرات آسفالتین، از ایجاد رسوب جلوگیری شود. در این روش با استفاده از ترکیبات شیمیایی می‌توان رسوبات به وجود آمده را حذف نمود. بدین منظور تحقیقات زیادی در مورد حلالیت آسفالتین یا رسوب آن در مجاورت ترکیبات بازدارنده‌ها و پراکنده سازها صورت گرفته است. حلال‌ها موادی هستند که به‌طور مستقیم بر توده نفت تأثیر می‌گذارند و باعث انحلال آسفالتین می‌شوند. این دسته بیشتر شامل مواد آروماتیکی می‌شود که ازجمله این مواد زایلن است. همچنین از تولوئن و نفت‌های فاقد آسفالتین نیز استفاده می‌شود. کاربرد حلال‌ها نسبتاً رایج می‌باشد؛ اما باید در انتخاب حلال دقت کرد. از مشکلات استفاده از حلال‌های شیمیایی در درمان رسوب آسفالتین، مسائل ایمنی و مسائل زیست‌محیطی و مشکل خوردگی و داشتن اثرات مضر بر روی کاتالیست‌های پالایشگاه می‌باشد[24–26].

۲،۱،۲. روش‌های غیر شیمیایی حذف آسفالتین

روش‌های مکانیکی در برطرف کردن مشکل رسوب آسفالتین به جداره‌ها در ستون چاه، خطوط جریانی و تأسیسات سطح الارضی تولید نفت از روش‌های متداولی هستند که در دوره‌های زمانی مشخص مورد استفاده قرار می‌گیرند. آسفالتین تولیدی نسبت به انواع واکس تولیدی، به‌مراتب سخت‌تر بوده، همچنین آسفالتین در درون مخزن و در نواحی نزدیک به ستون چاه نیز رسوب می‌کند که به دلیل عدم دسترسی به این نواحی، عملاً روش‌های مکانیکی برای مرتفع ساختن رسوب آسفالتین در این نواحی غیرممکن است. روش‌های حذف مکانیکی مانند پیگ‌رانی به خاطر احتمال گیرکردن آن‌ها بسیار خطرناک است[24–27].

امروزه استفاده از نانوذرات به‌عنوان یک جاذب، موضوع برخی از تحقیقات از سال ۲۰۱۰ بوده است. با توجه به ماهیت نیروهایی که مولکول‌های جاذب را روی سطح جاذب نگه می‌دارند (مثلاً نانوذرات)، جذب سطحی به دو دسته اصلی جذب فیزیکی و جذب شیمیایی طبقه‌بندی می‌شود. در جذب فیزیکی، مولکول‌های جذب شده توسط نیروهای نسبتاً ضعیف واندروالس به سطح جاذب متصل می‌شوند چراکه تبادل الکترونی و پیوند کووالانسی بین آن‌ها وجود ندارد. با این حال، ماهیت تشکیل پیوند در جذب شیمیایی قوی است زیرا یک نیروی جاذبه شیمیایی یا پیوند شیمیایی بین ماده جاذب و سطح جاذب وجود دارد[28] ,[12].

مطالعات زیادی تاکنون در این زمینه توسط افراد مختلف صورت گرفته است. ناسار و همکاران اثر شش نانوذره (Cao، Nio، mgo، Tio_2، Co_3O_4، Fe_3o_4) را بر روی رسوب آسفالتین با استفاده از روش توزین حرارتی بررسی کردند. با توجه به نتایج آن‌ها، CaO دارای ظرفیت جذب بالایی است. اما بالاترین میل جذب ترکیبی را در شرایط مشابه ندارد. از این رو، هیچ ارتباط خاصی بین بالاترین ظرفیت جذب و بالاترین میل جذب ترکیبی وجود ندارد[29]. در مطالعه دیگری که توسط ناسار و همکاران انجام شد، تأثیر زمان تماس، غلظت اولیه آسفالتین، دما، نسبت هپتان/تولوئن و محتوای آب بر جذب آسفالتین بر روی نانوذرات $Y- Al_2O_3$ مورد بررسی قرار گرفت. مطالعه آن‌ها نشان داد که جذب آسفالتین فرایندی خود به خودی و گرماده است[30]. شجاعتی و همکاران تأثیر نانوذرات Nio، Fe_3o_4 و $Y- Al_2O_3$ را بر نقطه شروع تشکیل رسوب آسفالتین مورد مطالعه قرار دادند. گزارش شده است که نانوذرات با ماهیت شیمیایی اسیدی و جایگاه اسید برونستد (مانند $Y– Al_2O_3$) نقطه شروع تشکیل رسوب آسفالتین را بیش از نانوذرات با ماهیت شیمیایی آمفوتریک (مانند Fe_3o_4) به تعویق می‌اندازند[31]. حسن‌پور و همکاران تأثیر غلظت Co_3O_4 را در طی تزریق CO_2 برای کاهش رسوب آسفالتین را با استفاده از روش کشش سطحی بررسی کردند. آن‌ها دریافتند که ذرات آسفالتین بر روی سطح نانوذرات جذب می‌شوند و به این نتیجه رسیدند که غلظت بهینه نانوذرات Co_3O_4 برای کاهش حداقل فشار امتزاج‌پذیری (انحلال) در عملیات تزریق CO_2، یک دهم درصد وزنی است. علی‌رغم یافته‌های اخیر در مورد نقش نانوذرات در جلوگیری از رسوب آسفالتین، مطالعات کمی در مورد غلظت بهینه نانوذرات برای به تعویق انداختن نقطه شروع تشکیل آسفالتین در نفت خام سبک و سنگین وجود دارد [32].

۳. نتیجه‌گیری

مناسب‌ترین روش به‌منظور حذف آسفالتین، پیشگیری از ایجاد رسوب است. با تغییر فرایند و ایجاد شرایط ترمودینامیکی مناسب می‌توان از رسوب آسفالتین جلوگیری نمود. آسفالتین سنگین‌ترین و قطبی‌ترین بخش نفت خام هستند. آسفالتین بیشتر به دلیل مشکلاتی که به‌عنوان رسوبات جامد ایجاد می‌کند، شناخته می‌شود که جریان را در سیستم تولید مسدود می‌کند. با این حال، آسفالتین همچنین باعث ایجاد چالش‌های دیگری برای جریان سیال می‌شوند: نه‌تنها ویسکوزیته و چگالی سیال را افزایش می‌دهند، بلکه امولسیون‌های نفت- آب را نیز تثبیت می‌کنند. آسفالتین نیز عامل مهمی در تعیین ترشوندگی سازند هستند. تغییرات در ترشوندگی زمانی رخ می‌دهد که حتی مقادیر اندکی از آسفالتین، به دانه‌های تشکیل دهنده جذب شوند.

مراجع

[1]. Y. V. Larichev and O. N. Martyanov, “The dynamics of asphaltene aggregates in heavy crude oils on a nanometer scale studied via small-angle X-ray scattering in situ,” J. Pet. Sci. Eng., vol. 165, no. March, pp. 575–580, 2018.
[2]. K Akbarzadeh, A Hammami, A Kharrat, D Zhang., “Asphaltenes - problematic but rich in potential,” Oilf. Rev., vol. 19, no. 2, pp. 22–43, 2007.
[3]. A. Hammami, O. Francis, D. Gonzalez, and D. Gonzalez, “Precipitation and Deposition of Flow Assurance Overview.”
[4]. M. Sedghi and L. Goual, “Role of resins on asphaltene stability,” Energy and Fuels, vol. 24, no. 4, pp. 2275–2280, 2010.
[5]. T. Jafari Behbahani, C. Ghotbi, V. Taghikhani, and A. Shahrabadi, “Étude Expérimentale Et Modélisation Mathématique Du Mécanisme De Déposition D’Asphaltène Dans Des Carottes De Forage,” Oil Gas Sci. Technol., vol. 70, no. 6, pp. 1051–1074, 2015.
[6]. S. Kashefi, M. N. Lotfollahi, and A. Shahrabadi, “Investigation of asphaltene adsorption onto zeolite beta nanoparticles to reduce asphaltene deposition in a silica sand pack,” Oil Gas Sci. Technol., vol. 73, 2018.
[7]. J. S. Buckley, “Wetting alteration of solid surfaces by crude oils and their asphaltenes,” Rev. l’Institute Fr. du Pet., vol. 53, no. 3, pp. 303–312, 1998.
[8]. S. Subramanian, S. Simon, and J. Sjöblom, “Asphaltene Precipitation Models: A Review,” J. Dispers. Sci. Technol., vol. 37, no. 7, pp. 1027–1049, 2016.
[9]. S Zhang, L Zhang, X Lu, C Shi, T Tang, X Wang, “Adsorption kinetics of asphaltenes at oil/water interface: Effects of concentration and temperature,” Fuel, vol. 212, no. September 2017, pp. 387–394, 2018.
[10]. G. A. Mansoori, K. Leontaritis, and K. J. Leontaritis, “Asphaltene deposition: a survey of field experiences and research approaches Cite this paper Related papers Asphalt ene Deposit ion in Oil Recovery: A Survey of Field Experiences and Field Approaches ASPHALT ENE DEPOSIT ION AND IT S CONT ROL (T he Role of,” J. Pet. Sci. Eng., vol. 1, pp. 229–239, 1988.
[11]. N. H. G. Rahmani, J. H. Masliyah, and T. Dabros, “Characterization of asphaltenes aggregation and fragmentation in a shear field,” AIChE J., vol. 49, no. 7, pp. 1645–1655, 2003.
[12]. S. Tazikeh, J. Sayyad Amin, and S. Zendehboudi, “Experimental study of asphaltene precipitation and metastable zone in the presence of polythiophene-coated Fe3O4 nanoparticles,” J. Mol. Liq., vol. 301, p. 112254, 2020.
[13]. H. W. Yarranton and J. H. Masliyah, “Molar Mass Distribution and Solubility Modeling of Asphaltenes,” AIChE J., vol. 42, no. 12, pp. 3533–3543, 1996.
[14]. S. A. Mousavi-Dehghani, M. R. Riazi, M. Vafaie-Sefti, and G. A. Mansoori, “An analysis of methods for determination of onsets of asphaltene phase separations,” J. Pet. Sci. Eng., vol. 42,

no. 2–4, pp. 145–156, 2004.
[15]. M. Jeribi, B. Almir-Assad, D. Langevin, I. Hénaut, and J. F. Argillier, “Adsorption kinetics of asphaltenes at liquid interfaces,” J. Colloid Interface Sci., vol. 256, no. 2, pp. 268–272, 2002.
[16]. D. Langevin and J. F. Argillier, “Interfacial behavior of asphaltenes,” Adv. Colloid Interface Sci., vol. 233, pp. 83–93, 2016.
[17]. H. Lu, Y. Wang, L. Li, Y. Kotsuchibashi, R. Narain, and H. Zeng, “Temperature- and pH-Responsive Benzoboroxole-Based Polymers for Flocculation and Enhanced Dewatering of Fine Particle Suspensions,” ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 7, no. 49, pp. 27176–27187, 2015.
[18]. A. Carlos da Silva Ramos, L. Haraguchi, F. R. Notrispe, W. Loh, and R. S. Mohamed, “Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils,” J. Pet. Sci. Eng., vol. 32, no. 2–4, pp. 201–216, 2001.
[19]. C. Tian, R. Gupta, Y. Zhao, and J. Zhang, “Release Behaviors of Arsenic in Fine Particles Generated from a Typical High-Arsenic Coal at a High Temperature,” Energy and Fuels, vol. 30, no. 8, pp. 6201–6209, 2016.
[20]. E. Sheu and E. Y. Sheu, “Petroleum AsphalteneProperties , Characterization , and Issues.” Energy & Fuels, 2002 - ACS Publications.
[21]. B. R. Ray, P. A. Witherspoon, and R. E. Grim, “A study of the colloidal characteristics of petroleum using the ultracentrifuge,” J. Phys. Chem., vol. 61, no. 10, pp. 1296–1302, 1957.
[22]. S. Peramanu, P. F. Clarke, and B. B. Pruden, “Flow loop apparatus to study the effect of solvent, temperature and additives on asphaltene precipitation,” J. Pet. Sci. Eng., vol. 23, no. 2, pp. 133–143, 1999.
[23]. A. Hirschberg, L. N. J. deJong, B. A. Schipper, and J. G. Meijer, “Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation.,” Soc. Pet. Eng. J., vol. 24, no. 3, pp. 283–293, 1984.
[24]. A. Del Bianco, F. Stroppa, and L. Bertero, “Tailoring hydrocarbon streams for asphaltene removal,” SPE Prod. Facil., vol. 12, no. 2, pp. 80–83, 1997.
[25]. A. Naseri, M. Nikazar, S. A. M. Dehghani, B. Dabir, and O. Gohari, “The role of inhibitors’ molecular structure on asphaltene deposition in reservoir conditions,” Pet. Sci. Technol., vol. 29, no. 10, pp. 988–999, 2011.
[26]. M. G. Bernadiner, “Advanced Asphaltene and Paraffin Control Technology,” 1993.
[27]. M. G. Trbovich and G. E. King, “Asphaltene deposit removal. Long-lasting treatment with a co-solvent,” vol. i, pp. 393–400, 1991.
[28]. S. Kafashi, M. R. Rasaei, E. Eshraghi, L. Kuhar, A. Bona, and A. N. Nikoloski, “Visual study of TiO2 nanofluid stabilization methods on inhibition of asphaltene precipitation in porous media,” Miner. Eng., vol. 169, no. December 2020, p. 106953, 2021.
[29]. N. N. Nassar, A. Hassan, and P. Pereira-Almao, “Metal oxide nanoparticles for asphaltene adsorption and oxidation,” Energy and Fuels, vol. 25, no. 3, pp. 1017–1023, 2011.
[30]. N. N. Nassar, A. Hassan, and P. Pereira-Almao, “Effect of surface acidity and basicity of aluminas on asphaltene adsorption and oxidation,” J. Colloid Interface Sci., vol. 360, no. 1, pp. 233–238, 2011.
[31]. F. Shojaati, M. Riazi, S. H. Mousavi, and Z. Derikvand, “Experimental investigation of the inhibitory behavior of metal oxides nanoparticles on asphaltene precipitation,” Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., vol. 531, pp. 99–110, 2017.
[32]. S. Hassanpour, M. R. Malayeri, and M. Riazi, “Utilization of Co_3O_4 nanoparticles for reducing precipitation of asphaltene during CO_2 injection,” J. Nat. Gas Sci. Eng., vol. 31, pp. 39–47, 2016.

Investigating Methods to Prevent Asphaltene Deposition

Ali Biglari[1], Keyvan Shayesteh[2], Ashkan maleki[3*]

1. Master's student in chemical engineering, Mohaghegh Ardabili University, Central Regions Oil Company,Ardabil, Iran
2. Associate Professor, Faculty of Chemical Engineering, Mohaghegh Ardabili University, Ardabil, Iran
3. Master of Petroleum Engineering, Oil Industries Commissioning and Operation Company, Modares, Dehleran Applied Science Center, Dehleran, Iran

Corresponding author, Email: a.maleki.16020@oico.ir

ABSTRACT:

Oil extraction in most reservoirs of Iran is carried out under the natural conditions of reservoir operation. Therefore, due to the change of seasons, operating conditions such as temperature, pressure and even the composition of crude oil change. A change in thermodynamic conditions can lead to problems such as the formation of asphaltene deposits in the tank. Asphaltene is the heaviest component of crude oil. Asphaltene deposition in Crude oil causes problems during operational stages, including extraction and transportation of crude oil from oil wells to process units. This sedimentation, damages and serious operating costs imposes on the production sector. Since the formation of asphaltene causes its sedimentation in various processes of oil extraction and transportation; therefore, it is very important to accurately determine the mechanism of asphaltene mass formation in order to provide solutions to prevent its formation; Therefore, in this review article, the conditions of asphaltene formation, the problems caused by it, and prevention methods, the deposition and the effects of different factors on asphaltene deposition are evaluated.

Keywords: *Asphaltene, Crude oil, Nanoparticles, Sedimentation, Oil recovery*

بررسی چالش تولید گاز ناخواسته باهدف رویکرد افزایش تولید چاه محور

یاسین خلیلی[۱]، سارا یاسمی[۲]، حسین نجاری[۲]، علی صنعتی[۲*]

۱. دانشجوی دکتری مهندسی مخزن ، دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران
۲. دانشکده مهندسی نفت و پتروشیمی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: a.sanati@hsu.ac.ir

چکیده:

اولین اقدام در راستای مدیریت کارآمد مخزن جهت کنترل تولید گاز ناخواسته، شناسایی دقیق نوع مشکل است. به‌این‌ترتیب با تشخیص عوامل بروز تولید ناخواسته گاز از میادین نفتی، می‌توان گامی اساسی در تولید صیانتی از مخازن نفت و گاز کشور برداشت. افزایش عمر مخازن و نیاز به نگهداشت یا افزایش تولید، استفاده از روش‌های مناسب بهبود تولید را اجتناب‌ناپذیر کرده است. به‌طورکلی این روش‌ها حول سه محور چاه، تأسیسات سطح الارضی و مخزن قابل بررسی هستند. وجه تمایز این سه محور در مدت‌زمان و هزینه دستیابی به تولید بیشتر است. روش‌های ازدیاد تولید چاه محور، در مقایسه با روش‌های مخزن محور، در مدت‌زمان کمتر و با هزینه بسیار پایین‌تر، به جواب می‌رسند. در این مقاله مهم‌ترین دلایل تولید ناخواسته گاز در چاه و مخزن مورد ارزیابی قرار گرفته و با رویکرد چاه محور سعی شده است راهکارهای مؤثری جهت برخورد با این چالش و رفع آن و همچنین شناسایی به‌موقع آن در جهت کاهش هزینه‌ها پرداخته شود.

واژه‌های کلیدی: مدیریت کارآمد مخزن، تولید ناخواسته گاز، بهبود تولید، روش‌های چاه محور

۱ . مقدمه:

منشأ تولید گاز در چاه‌های نفتی به چند دسته تقسیم می‌شود:

۱)گاز محلول در نفت ۲) کلاهک گازی اولیه یا ثانویه ۳) جریان گاز از طریق کانال‌ها یا زون‌ها یا مخازن بالا یا پایین زون نفتی.

برای تحلیل مشکل تولید گاز در چاه باید نمودار نسبت گاز به نفت متناظر با مکانیزم رانش مخزن مورد مطالعه، مدنظر قرار گیرد. در حالتی که مخزن دارای مکانیزم رانش گاز محلول است، با برداشت نفت و کاهش فشار مخزن درصد اشباع گاز افزایش پیدا می‌کند و در نقطه‌ای به اشباع بحرانی می‌رسد. در این حالت گازهای آزاد شده در مخزن قابلیت حرکت پیدا می‌کنند و به سمت چاه تولیدی حرکت می‌کنند. اگر مانعی برای جریان عمودی گاز نباشد گاز به سمت کلاهک رفته و در آنجا کلاهک گازی ایجاد می‌کند و یا اگر قبلاً کلاهک گازی وجود داشته باشد به آن اضافه می‌شود. در چنین حالتی درصورتی‌که افت فشار اعمالی به مخزن زیاد باشد، ممکن است مخروطی شدن گاز رخ دهد. در مخازنی که به‌صورت لایه‌ای هستند نیز این امکان وجود دارد که در اثر افت فشار زیاد در مخزن، جریان گاز به سمت چاه حرکت نماید که البته گاز در ابتدا مسیری را که تراوایی بیشتری دارد انتخاب می‌کند. به همین ترتیب در مخازن شکافدار طبیعی جریان گاز از مسیر شکاف‌ها می‌تواند به چاه راه یابد [۱].

۲ . دلایل تولید گاز ناخواسته:

ورود جریان گاز از بین یا اطراف زون نفتی به درون چاه دارای دلایل مختلفی است که می‌توان به دلایل مربوط به مخزن و دلایل مربوط به چاه تقسیم نمود [۲].

۱.۲. دلایل مربوط به چاه:

عملیات سیمان‌کاری ناموفق یا پایین بودن کیفیت سیمان پشت لوله جداری می‌تواند منجر به افزایش نسبت گاز به نفت یا همان تولید گاز ناخواسته شود. بررسی وضعیت چاه پیش از تکمیل نهایی و اطمینان از سلامت لوله جداری و کیفیت سیمان می‌تواند ایمنی آن را در برابر این مسائل در داخل چاه تضمین نماید. درصورتی‌که چاه به‌صورت حفره بسته (چاه با لوله جداری) تکمیل شود و عملیات مشبک‌کاری در آن انجام گیرد، دقت در طراحی و اجرای صحیح آن در عمق مناسب از دیگر ملزومات پیشگیری از پدیدار شدن این مسائل مشکل‌ساز در چاه است [۱و۲].

۱.۱.۲. نشتی لوله جداری، لوله مغزی و توپک:

تشخیص نشتی در لوله جداری، لوله مغزی و توپک[1] با بررسی شکل چاه میسر است. یک نمودار گیری ساده مانند نمودارنگار دما و اسپینر یا تست فشار جریانی برای تشخیص این مشکل کافی است. در صورت خورنده یا اسیدی بودن جریان چاه احتمال پوسیدگی دیواره لوله جداری وجود دارد. همچنین در شرایطی که سیال پرفشاری پشت سیمان و لوله جداری قرار داشته باشد، امکان سوراخ شدن و نشت جریان گاز به داخل چاه وجود دارد. بنابراین اطمینان از کیفیت مناسب سیمان‌کاری به‌ویژه در محل‌هایی که از لایه‌های پرفشار گازی عبور کرده‌اند، می‌تواند از بروز چنین مشکلی پیشگیری نماید. راه‌حل‌های رفع این مشکل، تزریق سیالات جریان‌بند[2] (بندش)، ژل‌های سخت شونده[3] و سیمان‌کردن یا مسدود نمودن به‌وسیله سایر روش‌های مکانیکی همچون نصب وصله لوله جداری[4] است [۳].

---

[1] Packer
[2] Plugging Fluid
[3] Hardening Gel
[4] Casing Hanger

۲.۱.۲. جریان گاز پشت لوله جداری از طریق کاناله شدن سیمان (کیفیت نامناسب سیمان‌کاری):

این مشکل زمانی رخ می‌دهد که سیمان‌کاری اولیه انجام گرفته باشد اما به دلایلی مسیری برای جریان گاز در پشت لوله جداری تا بازه تولیدی (سطح) ایجاد شده است. یکی از دلایلی که سبب جریان یافتن گاز در پشت لوله جداری می‌شود، تشکیل حفره درنتیجه تولید شن است. دیواره چاه به دلیل تولید شن سست شده و موجب افت کیفیت سیمان‌کاری می‌شود. اگر جریان سیال سبب کنده شدن قسمت شنی دیواره شود، در آن قسمت حفره‌ای ایجاد می‌گردد. این حفره باعث ایجاد فاصله بین سیمان و دیواره‌ی چاه می‌شود. در این صورت سیال مهاجم می‌تواند به پشت سیمان رخنه کند و به درون حفره چاه نفوذ کند. این موضوع را می‌توان با استفاده از نمودارهایی که وضعیت لوله جداری را مشخص می‌کنند مانند نمودار دما یا نمودار نویز تشخیص داد البته قبل از انجام این نمودارگیری‌ها می‌توان با کمک نمودارگیری بندش سیمان از کیفیت سیمان پشت لوله جداری مطلع شد. راه‌حل اصلی رفع این مشکل، به‌کارگیری سیالات مسدودکننده است که می‌تواند سیال با مقاومت بالا مانند سیمان و رزین یا ژل‌هایی با مقاومت پایین باشد که در سازند جهت جلوگیری از جریان در فضای حلقوی بین سازند و لوله جداری قرار داده می‌شود. نوع قراردادن این مواد در فضای حلقوی بسیار اهمیت دارد و معمولاً توسط لوله مغزی سیار انجام می‌گیرد [۲].

۳.۱.۲. مشبک‌کاری نزدیک به سطح تماس گاز و نفت یا اسیدکاری در بخش فوقانی و نزدیک به سطح تماس:

عدم قطعیت در تعیین سطح تماس گاز و نفت و در برخی مواقع اشتباه محاسباتی یا عملیاتی در طراحی مشبک‌کاری یا اسیدکاری، سبب تولید گاز اضافی می‌شود. ارزیابی سهم تولیدی بازه مشبک‌کاری شده در نمودار نگار تولید، بروز این مشکل را تائید می‌کند. مسدودسازی شبکه‌های ورود گاز یا بازه اسیدکاری شده با سیمان و جابه‌جایی بازه مشبک‌کاری شده به عمق مطلوب برای تولید نفت یک راه حل پیشنهادی برای رفع این مشکل است. در صورت نازک بودن بخش گازی بازه تولیدی، استفاده از لوله آستری پوسته شده یا تزریق سیال مسدود کننده جریان گاز نیز می‌تواند به‌عنوان روش مقابله با تولید گاز اضافی معرفی شود [۱].

۲.۲. دلایل مربوط به مخزن:

بعضی از دلایلی که به شرایط مخزن باز می‌گردند، شامل ناهمگونی در تراوایی و خصوصیات جریانی سنگ در اثر حضور لایه تراوا در مخزن یا مخزن با تراوایی دوگانه باوجود شکاف می‌باشند. همچنین با توجه به ویژگی‌های سیال و مکانیزم تولید، بروز پدیده‌هایی مانند مخروطی شدن کلاهک گازی نیز محتمل است. اگر مخزن در مرحله برداشت ثانویه قرار داشته باشد و عملیات ازدیاد برداشت به‌وسیله تزریق گاز در آن صورت گیرد، با میان‌شکن شدن جریان گاز تزریقی، نسبت گاز به نفت تولیدی به‌تدریج افزایش خواهد یافت [۴].

۱.۲.۲. لایه با تراوایی بالا باوجود یا عدم وجود جریان متقاطع:

در برخی شرایط، یک لایه با تراوایی بالا بین دو لایه شیلی محصور می‌شود و تولید گاز (که ممکن است از چاه تزریقی یا کلاهک گازی باشد) از این لایه نسبت به دیگر لایه‌ها سریع‌تر اتفاق می‌افتد. به دلیل وجود لایه‌های شیلی این مشکل با استفاده از سیالات مسدود کننده یا مسدود کردن به روش مکانیکی قابل حل می‌باشد. اگر منشأ گاز از طریق چاه تزریق گاز باشد، می‌توان در آن چاه یا در چاه‌های تولیدی از این راه‌حل‌ها استفاده کرد. به‌عبارتی‌دیگر، اگر لایه‌ی تراوا بین دو چاه تولیدی و تزریقی موجب ورود گاز به چاه تولیدی شود، می‌توان در چاه تزریقی، تزریق گاز در بازه‌های مرتبط با این لایه را متوقف نمود. وجود شیل باعث می‌شود که در مخزن جریان متقاطع بین لایه‌ای رخ ندهد که این خود نیز به گستره لایه شیلی وابسته است. اگر لایه تراوا فشار

منفذی پایینی داشته باشد جریان نفت به این لایه منحرف شده و از مسیر چاه خارج خواهد شد که در این حالت ناحیه رباینده[1] نامیده می‌شود. با خروج نفت از داخل چاه و با سبک شدن ستون سیال، گاز به سر چاه جریان می‌یابد و نسبت گاز به نفت چاه افزایش می‌یابد. در این شرایط باید ارتباط این لایه با چاه قطع شود که با کمک مسدودسازی مکانیکی یا استفاده از سیالات خاص انجام می‌گیرد. ورود جریان گاز به داخل چاه از طریق لایه‌های تشخیص داده نشده‌ی تراوا در بازه تولیدی نفت با کمک نمودارهایی چون دما و چگالی (دانسیته) تعیین می‌شود. می‌توان گستره لایه شیلی را از تطابق نمودار چاه‌پیمایی هر چاه یا از طریق تست فشار سازند در چاه باز انجام داد. نمودارهای چاه‌پیمایی برای هر چاه، لایه‌های شیلی اطراف آن را مشخص می‌کنند. با توجه به این نمودارها برای چاه‌های مختلف در یک قسمت از مخزن و تطابق آن‌ها، تعیین گستره‌ی لایه شیل مقدور می‌باشد. درصورتی‌که لایه شیلی گسترش ناچیزی داشته باشد یا شیلی در طبقات سازند وجود نداشته باشد، بین لایه با تراوایی بالا و لایه‌های مجاور کم تراوا ارتباط وجود خواهد داشت. این ارتباط جریان متقاطع بین لایه‌ها را در پی دارد. در این شرایط، مسدود کردن لایه با تراوایی بالا به‌وسیله سیال شیمیایی یا نفت غلیظ با گرانروی بالا میسر است. هدف از این روش کاهش تراوایی نسبی گاز و درنتیجه کاستن جریان آن به درون چاه خواهد بود [۵].

۲.۲.۲. شکاف‌ها و ترک‌های بین چاه‌های تولیدی و تزریقی:

در سازندهایی که به‌طور طبیعی دارای شکاف می‌باشند، در برخی شرایط که فرآیند تزریق گاز انجام می‌شود به دلیل وجود ارتباط بین چاه تزریقی و تولیدی، جریان گاز از طریق این شکاف‌ها سریعاً به سمت چاه تولیدی میان‌شکن[2] می‌شود. این رخداد را می‌توان از طریق تست فشار گذار یا ردیاب بین چاهی تشخیص داد. در صورت وجود تفاوت در ترکیب گاز تزریقی و گاز سازند، می‌توان میان‌شکن شدن گاز به چاه تولیدی از طریق شکاف‌های احتمالی در مخزن را به کمک ردیاب موجود در گاز تزریقی حدس زد. تزریق سیالات مسدود کننده در چاه تزریقی بدون آنکه تأثیر نامناسبی بر تراوایی ماتریکس داشته باشد، می‌تواند در جلوگیری از جریان گاز مؤثر باشد. به دلیل اینکه سیالات مسدود کننده مانند نفت سنگین، عمق نفوذ کمی دارند، زمانی که به داخل سازند تزریق می‌شوند، اولین مسیری که انتخاب می‌کنند ترک‌ها و شکاف‌ها می‌باشد. در صورتی که گستردگی و تراکم شکاف‌ها در بازه تولیدی بالا باشد، حفر کنار گذر یا چاه توسعه‌ای در بخش دست نخورده مخزن توصیه می‌گردد [۱و۳].

۳.۲.۲. شکستگی‌های طبیعی یا القایی بین کلاهک یا زون گازی و بازه تولید:

یکی از علت‌های تولید گاز در مخازن دارای کلاهک گازی اولیه یا ثانویه، اجرای عملیات لایه شکافی و ایجاد شکستگی‌های القایی است که باعث ایجاد ارتباط بین کلاهک گازی و بازه‌ی تولید می‌شود. البته حل این مشکل در شرایط شکستگی‌های القایی از طریق سیالات مسدود کننده ساده‌تر از حالتی است که شکستگی‌ها به‌صورت طبیعی باشند؛ چراکه در مورد شکستگی‌های طبیعی سه مشکل وجود دارد. اول اینکه محاسبه حجم مواد مسدود کننده مورد نیاز به دلیل مجهول بودن حجم سیستم شکستگی‌ها، پیچیده است. دوم اینکه عملیات تزریق مواد مسدود کننده ممکن است شکستگی‌هایی را که در تولید نفت سهیم هستند، مسدود نماید. بنابراین اجرای عملیات شستشو برای حفظ ضریب بهره‌دهی در چاه لازم خواهد بود. سوم اینکه اگر سیال مسدود کننده تزریقی برای بستن جریان گاز استفاده می‌شود باید از مقاومت لازم برخوردار باشد تا در مقابل فشار جریان بعد از عملیات تزریق قابلیت خود را از دست ندهد. گزینه دیگر به‌کارگیری تزریق دوگانه است که علاوه بر اینکه مواد مسدود کننده به شکستگی‌های بالا تزریق می‌شود، در ابتدا یک سیال حمایت کننده برای نگهداری از شکستگی‌هایی که در بخش‌های پایینی بازه تولیدی هستند، پمپاژ شود. همچون مورد قبل در اینجا نیز تغییر در مسیر چاه یا حفر کنارگذرها به‌عنوان راه‌حل در این مورد نیز مطرح می‌باشد [۵].

---

[1] Thief Zone
[2] Breakthrough

۴.۲.۲. مخروطی شدن یا برآمدگی کلاهک یا زون گازی:

یکی از دلایل رایج تولید گاز، مخروطی شدن گاز در چاه‌های عمودی است که در چاه‌های افقی به آن برآمده شدن می‌گویند. تفاوت چندانی در پدیده مخروط‌شدگی بین چاه عمودی و افقی ازنظر روش‌های تشخیص و مقابله یا پیشگیری وجود ندارد. اما به دلیل انحراف در مسیر چاه یا افقی بودن، در راندن برخی ابزار ویژه در چاه ممکن است محدودیت‌هایی وجود داشته باشد. گاهی اشتباه در تعیین بازه مشبک‌کاری و انجام این عملیات در نزدیکی سطح تماس، موجب بروز زودهنگام این پدیده می‌شود. در چاه‌های عمودی یک روش حل این مشکل این است که لایه‌ای از سیال مسدود کننده مانند فوم پایه نفتی در مشبک‌های بالایی یا ورودی گاز پمپ شود. سیال مسدود کننده سبب کاهش تراوایی نسبی گاز و توقف جریان آن به دهانه چاه می‌گردد. برای تأثیر ماندگارتر سیال مسدود کننده، باید حجم مشخصی از آن در چاه پمپ شود. حجم بهینه سیال تزریقی به‌گونه‌ای محاسبه می‌گردد که با بازگردانی چاه به مدار تولید سیال مسدود کننده از ناحیه مورد نظر خارج نگردد و از طرفی آن‌قدر حجم بالایی نداشته باشد که سبب انسداد بخش وسیعی از لایه‌ی تولیدی و کاهش قابلیت تولید نفت از چاه گردد. در برخی موارد، حفر یک شاخه کنارگذر افقی با فاصله‌ای دورتر از سطح تماس گاز و نفت، به‌عنوان روش جلوگیری کننده از تولید گاز اضافی مدنظر قرار می‌گیرد. یکی از مزایای این روش این است که به دلیل دور بودن از سطح تماس گاز و نفت سرعت مخروطی شدن کاهش می‌یابد و همچنین به دلیل داشتن شاخه افقی و سطح تماس بیشتر با مخزن افت فشار کمتری برای تولید از چاه نیاز است که خود عاملی پیشگیرانه از مشکل مخروطی شدن گاز است. یکی دیگر از راه‌حل‌های رفع این مشکل در چاه عمودی، ایجاد شکاف القایی افقی در راستای عمود بر مسیر جریان گاز به بازه‌ی تولیدی و پر کردن آن از سیمان است [۶].

۵.۲.۲. کاهش فشار مخزن به زیر نقطه حباب و رسیدن اشباع گاز به نقطه بحرانی:

در مخازن اشباع یا زیر اشباعی که مکانیزم غالب تولید، انبساط سنگ و سیال می‌باشد با کاهش فشار و افت آن به زیر نقطه حباب، میزان اشباع گاز در اطراف چاه افزایش و درنهایت به اشباع بحرانی می‌رسد. در این صورت جریان گاز به درون چاه راه یافته و به‌تدریج نسبت گاز به نفت در چاه افزایش می‌یابد. یکی از راه‌های پیشگیری از بروز این پدیده با کاهش دبی تولید درنتیجه کاهش افت فشار جریانی در چاه انجام می‌پذیرد. برای این منظور داشتن داده‌های خواص سیال مخزن به‌ویژه فشار حباب سیال، اطلاع از عملکرد مخزن به‌وسیله چاه‌آزمایی و همچنین تاریخچه تولید لازم می‌باشد. به‌عنوان مثال در یکی از میادین ایرانی در برخی از چاه‌ها به دلیل تراوایی بسیار کم در اطراف چاه، افت فشار زیادی حاصل می‌شود، به‌طوری در داخل مخزن و در نزدیکی چاه فشار به زیر نقطه حباب می‌رسد و گاز آزاد می‌گردد. از طرف با توجه به افت فشار زیاد، پدیده مخروط شدگی نیز اتفاق می‌افتد. در مجموع، این اتفاقات شدت افزایش نسبت گاز به نفت را بیشتر می‌کند [۲و۴].

۶.۲.۲. انگشتی شدن جریان گاز و ته‌نشینی ثقلی[1] در لایه تولیدی:

در روش جابه‌جایی نفت با تزریق جریان گاز به دلیل تفاوت در ویسکوزیته و نسبت تحرک‌پذیری بالای گاز نسبت به نفت، پدیده انگشتی‌شدن جریان گاز در لایه نفتی اتفاق می‌افتد و گاز تزریقی برخلاف انتظار به درون چاه تولیدی میان‌شکن می‌شود. پدیده دیگری که در فرآیند تزریق گاز برای برداشت ثانویه به‌عنوان عامل تولید گاز قلمداد می‌شود، ته‌نشینی ثقلی و میان‌شکن شدن جریان گاز به شکل رو گذرا بر روی ستون نفتی است. در این حالت نیز همچون پدیده‌ی مخروط شدگی، افزایش نسبت گاز به نفت تولید شده نشانه رخداد این پدیده است. کاهش نرخ تزریق و نیز کاهش افت فشار در چاه تولیدی می‌تواند از شدت انگشتی شدن گاز بکاهد. در صورت ارزیابی دقیق بازه‌ی تولید چند فازی و در شرایطی که انگشتی شدن در آن بازه پراکنده نباشد با کمک سیال مسدود کننده شریان‌های اصلی ورود گاز به چاه قابل بستن می‌باشد. از طرفی انتخاب روش ازدیاد برداشت مناسب‌تر یا به‌کارگیری روش‌های ثالثیه، باعث کاهش تولید گاز و درنتیجه تولید بهینه نفت خام می‌گردد [۶].

[1] Gravity Subsidence

۳. راهکارهای مقابله با تولید گاز اضافی:

درمجموع برای حل مشکل تولید گاز پس از بررسی شرایط چاه تولیدی و اطمینان از ساختار و عملکرد مناسب آن می‌بایست اقدام به جستجوی سایر دلایل مربوط به مخزن نمود. با کمک روش‌های تشخیصی، علت‌ها شناسایی می‌شود. اولویت در پیشگیری از تولید گاز، طراحی صحیح مسیر چاه و دقت در انجام عملیات حفاری و تکمیل مناسب آن است. در رابطه با عوامل تولید گاز مرتبط با چاه، تعمیر یا تغییر بازه تولیدی با رعایت فاصله بهینه تا سطح تماس گاز و نفت، راه‌حل پیش رو است. برای مقابله با عوامل مرتبط با مخزن مسدود کردن دائم یا موقت ورودی جریان گاز، افزایش قابلیت تولید با کاهش ضریب پوسته در بازه تولیدی نفت و تغیر مسیر یا تکمیل مناسب چاه از راه‌حل‌های پیشنهادی می‌باشند. کاهش ضریب پوسته با انگیزش موفق چاه، علاوه برافزایش تولید نفت که سبب ثابت ماندن یا کاهش نسبت گاز به نفت می‌شود، از افت فشار جریانی چاه کاسته و مانع از تشدید عوامل تولید گاز اضافی خواهد شد [۶].

۱.۳. تعمیر چاه:

هنگامی‌که منشأ تولید گاز مربوط به مشکلات در نصب لوله جداری باشد، تعمیر لوله با وصله یا تزریق کم‌فشار یا پرفشار سیمان (تزریق پرفشار سیمان برای کاناله شدن سیمان پشت لوله جداری) راه‌حل پایدارتری است. باوجود این، نصب لوله جداری قطر چاه را کاهش می‌دهد و در صورتی که نیاز به راندن ابزار داخل چاه یا نصب لوله مغزی باشد، کم بودن سطح مقطع چاه مانع از انجام آن خواهد شد. ممکن است در چاه تکمیل شده با لوله مغزی و توپک به دلیل مسائل فنی و اقتصادی، روش‌های مسدود کننده‌ی دیگر برتری داشته باشند. برای تزریق سیمان یا سیال جریان‌بند گاز، توجه به فشار ترک سازند و مقاومت لوله الزامی است. معمولاً مواد شیمیایی مورد استفاده در سیال نسبت به سیمان گران‌تر هستند، اما برخلاف تزریق سیمان نیازی به حفاری ندارند. علاوه بر وضعیت چاه هنگام تعمیر آن با وصله لوله جداری، شناسایی دقیق محل نشتی، عمق، نرخ جریان گاز ورودی، فشار چاه و دما در شرایط عملیاتی مطلوب مدنظر قرار می‌گیرد [۱].

۲.۳. مسدود کردن مکانیکی یا شیمیایی:

قطع جریان گاز به داخل چاه در روش مکانیکی، با کمک ابزار و استفاده از دکل یا وایرلاین انجام می‌گیرد. اگر تصمیم بر این است که بازه ورودی گاز به‌صورت موقت بسته شود، از لوله آستری پوسته شده می‌توان استفاده نمود. این آستری مانع از جریان گاز با نرخ بیش از میزان مشخص می‌شود و این در حالی است که نفت از مجاری مشبک‌های لایه نفتی تولید می‌شود. در شرایطی که نیازی به این نوع آستری نباشد یا برنامه‌ای برای توسعه چاه در نظر گرفته شده است، این لوله آستری از چاه خارج می‌شود. تزریق یا پمپ کردن سیال جریان‌بند، روش دیگری برای کاهش ورود گاز به چاه با استفاده از انسداد شیمیایی است. سیال جریان‌بند ممکن است آب، نفت خام سنگین، سورفکتانت‌ها کف‌ساز یا فوم، فوم بهبود یافته با پلیمر یا ژل پلیمرهای سخت شونده باشد. اگر هدف، بستن دائمی مسیر جریان گاز باشد، تزریق سیمان یا ژل سخت شونده به‌منظور جابه‌جایی بازه‌ی تولید پیشنهاد می‌شود. در مواقعی که گاز همراه با نفت به دهانه چاه وارد می‌شود، سیال جریان‌بند با کاهش تراوایی نسبی گاز سبب کاهش نرخ جریان گاز می‌شود و درصورتی‌که این سیال بتواند بر تراوایی نسبی نفت اثر سوء نگذارد، تولید نفت تغییری نخواهد داشت. بنابراین نسبت گاز به نفت در چاه کاهش یافته یا اینکه ثابت می‌ماند. سیال جریان‌بند با کمک لوله مغزی سیار به درون‌سازندی که مورد هجوم گاز قرار گرفته، پمپ می‌شود [۳].

۳.۳. تفکیک ناحیه‌های تولید گاز و نفت به‌صورت تکمیل چندگانه:

برخی اوقات جریان گاز از لایه‌های مجزا (لایه تراوا بدون جریان متقاطع) به درون چاه راه می‌یابد. با تفکیک تولید لایه‌ها به کمک لوله مغزی و بهینه‌سازی نرخ تولید از هر لایه امکان افزایش تولید نفت فراهم می‌آید. شرایط چاه برای داشتن امکان تکمیل چندگانه باید مهیا گردد، به‌گونه‌ای که نصب لوله مغزی با توپک در آن مقدور باشد [۳و۴].

۴.۳. تکنیک‌های مدرن در تکمیل چاه:

یکی از تکنیک‌های متداول و ابتدایی، نصب لوله آستری پوسته شده است که پیش از این اشاره گردید. پیشرفت‌های اخیر در تکنیک‌ها و ابزار و ادوات درون‌چاهی امکان ارزیابی آنی داده‌های تولید و کنترل نسبت گاز به نفت برای هر چاه را در اختیار مهندسان بهره‌بردار قرار داده است. شرکت شلمبرژه نوعی پمپ شناور الکتریکی مدرن با ابزار پیشرفته مدیریت گاز طراحی نموده است که با جمع‌آوری گاز تولیدی در تفکیک‌کننده‌ی درون ابزار، امکان فن‌آوری با گاز علاوه بر توان پمپ را فراهم می‌سازد. بنابراین تولید گاز باوجود این ابزارها دیگر معضل چاه محسوب نمی‌گردد و تنها انرژی کلاهک گازی مخزن افت خواهد کرد. همچنین فرآیند هوشمندسازی چاه در جهت کاهش نسبت گاز به نفت و مدیریت صیانتی تولید پیوسته از دیگر راه‌حل‌های مدرن و کارآمد برای پیشگیری و مقابله با بروز این مشکل است [۴].

۵.۳. ترک چاه و حفر چاه جدید:

درصورتی‌که هیچ‌کدام از روش‌های فوق مؤثر و راهگشا نباشد، در صورت تمایل، ترک چاه یا تبدیل آن به چاه مشاهده‌ای گاز یا در صورت امکان، حفر چاه جدید باهدف تولید نفت بیشتر و کاهش نسبت گاز به نفت، توصیه می‌گردد. برای کاهش هزینه‌های حفاری، به‌کارگیری فرآیندهای بدون دکل در حفر کنارگذر (چاه‌های باریک) و ابزارهای نوین چاه‌پیمایی در حین حفاری برای ارزیابی میزان تجمع گاز در چاه توصیه می‌شوند. انحراف مسیر یا افقی شدن چاه در محدوده مناسب بین سطوح تماس مخزن و با در نظر داشتن نسبت تراوایی افقی به عمودی قابلیت تولید چاه را افزایش خواهد داد. [۲].

۴. راهکارهای تشخیص تولید گاز اضافی:

۱.۴. بررسی رفتار کیفی نمودارهای دما برای تشخیص گاز:

هنگامی که گاز وارد دهانه چاه می‌شود، کاهش دما مشاهده می‌گردد؛ در حقیقت ورود گاز با توجه به یک ناهنجاری مشخص می‌شود. این پدیده به دلیل انبساط گاز هنگام ورود به چاه رخ می‌دهد که به آن، پدیده ژول تامسون اطلاق می‌شود. لازم است به این نکته توجه شود که تغییر دمای گاز با استفاده از ضریب ژول تامسون مشخص می‌شود. برای گاز متان این ضریب در گستره‌ی وسیعی از دما و فشار مثبت است که نشان دهنده‌ی کاهش دمای گاز در اثر افت فشار می‌باشد. البته این رخداد تا نقطه بازگشتی ادامه دارد و بعد از آن ضریب ژول-تامسون منفی می‌شود که برای گاز متان این نقطه در فشاری حدود ۷۳۰۰psi رخ می‌دهد. در مقادیر بالاتر از این فشار گاز در حین جریان به داخل چاه گرم می‌شود و هیچ ناهنجاری حاصل از کاهش دما بر روی نمودار دما مشاهده نخواهد شد. ضریب ژول تامسون به ترکیب گاز، فشار و دمای آن وابسته است [۱].

۲.۴. ابزار تشخیص پسماند گاز:

این ابزار که توسط شرکت شلمبرژه ساخته شده است، از خصوصیات نوری سیال (شاخص انعکاس) برای تمایز گاز و مایع درون‌چاهی استفاده می‌کند. در این ابزار یک LED نوری ساطع می‌کند که از طریق فیبر نوری محافظت شده در شرایط چاه به

قطعه سوزنی شکلی از جنس سافیر، تابیده می‌شود. قسمتی از نور تابیده شده از سیال می‌گذرد، درحالی‌که باقیمانده آن از طریق فیبر نوری (Y coupler) بازتابیده می‌شود. این نور منعکس شده در گیرنده که دیودی نوری است دریافت شده و به علائم الکتریکی تبدیل می‌شود. میزان انعکاس نور، به محیط گاز یا مایع و شکل قطعه سوزنی بستگی دارد، به‌گونه‌ای که در گاز تقریباً بیشتر نور و در مایع کمتر از ۴۰ درصد آن منعکس می‌شود. تفاوت بالای این شاخص در گاز و مایع، تمایز آن‌ها را آسان می‌کند. این شاخص بین فاز آب و هیدروکربن مایع نیز متمایز است. پسماند گاز از نسبت زمان سپری شده قطعه سوزنی در گاز به‌کل زمان پویش محاسبه می‌شود. برای تعیین کیفی نقطه ورودی گاز، چهار قطعه سوزنی در ابزار تعبیه می‌شود. با میانگین تعداد حباب‌های گازی تشخیص داده شده به‌وسیله آن‌ها، پسماند گاز محاسبه می‌شود. این روش اندازه‌گیری مستقیم پسماند گاز و مایع کاملاً مستقل از دمای درون‌چاهی، فشار شوری، چگالی، خصوصیت دی‌الکتریک، گرانروی، مقاومت الکتریکی، تراکنش هسته‌ای، سرعت فازهای سیال و انحراف چاه است. درنتیجه‌ی وابسته نبودن این روش به پارامترهای مذکور، پاسخ‌های دقیقی را که نیاز به تنظیم و کالیبره کردن درون‌چاهی یا تصحیحات محیطی ندارند حاصل می‌نماید. ابزار GHT توسط شرکت سوندکس[1] برای اندازه‌گیری پسماند گاز استفاده می‌شود. این ابزار از پرتوی گاما با انرژی کم‌بهره می‌برد. تراکنش اشعه گامای ساطع شده در برخورد با سیال‌های درون چاه، متفاوت است. گیرنده پرتوی گاما که به جهت کاهش میزان خطا در فاصله اندکی از منبع آن قرار دارد، پرتوهای برگشتی را می‌شمارد. از آنجا که سیال با چگالی کمتر (مانند گاز) پس پراکنی کمتری دارد، نرخ شمارش پرتوها در گاز کم و در مقابل برای مایع (مانند آب) زیاد می‌باشد [۱و۶].

۳.۴. نمودارهای جذب پالس نوترون:

نمودارهای پالس نوترون برای ارزیابی سیال پشت لوله جداری و به‌ویژه اندازه‌گیری درجه اشباع آب به کار می‌روند. این نمودار در ترکیب با نمودارهای تولید، برای فهم دقیق مشکل سودمند می‌باشند. برخی کاربردهای نمودار پالس نوترون در ارزیابی سازند، شامل موارد زیر است:

۱) اندازه‌گیری تخلخل ۲) اندازه‌گیری درجه اشباع آب ۳) تشخیص گاز ۴) تعیین سطح تماس گاز-نفت و آب-نفت ۵) تشخیص لایه‌های شیلی ۶) ارزیابی تغییرات در درجه اشباع سیال‌ها ۷) اندازه‌گیری درجه اشباع نفت باقیمانده ۸) مکان‌یابی و انتخاب بازه جدید برای تکمیل مجدد چاه ۹) همچنین با استفاده از نمودار پالس نوترون می‌توان کانالەشدن گاز و وجود شکاف‌های طبیعی در سازند را تشخیص داد [۵].

۵. موارد در نظر گرفته شده به هنگام تولید گاز به‌طور غیره منتظره:

۱) مطابق نمودارگیری انجام شده از چاه، چقدر بازه مشبک‌کاری به پایه گاز (بیشترین عمقی که گاز قرار دارد) نزدیک است؟ آیا مخروط شدگی گاز رخ داده است؟ ۲) کیفیت سیمان‌کاری چگونه بوده و بندش سیمان به‌خوبی صورت گرفته است؟ آیا ممکن است گاز در پشت لوله جداری جریان داشته باشد؟ ۳) بر اساس مدل دینامیکی مخزن، سطح تماس گاز و نفت در چه عمقی پیش‌بینی شده است؟ ۴) آیا فشار ته‌چاهی کمتر از فشار نقطه حباب است؟ چوک به کار رفته چه اندازه‌ای دارد؟ ۵) آیا اخیراً چاه‌های اطراف تولید گاز داشته‌اند؟ ۶) آیا می‌تواند گاز از جایی دیگر وارد چاه شود (برای مثال از ناحیه‌های تولیدی دیگر، نشتی به لوله مغزی و غیره)؟ ۷) بر پایه داده‌های تراوایی نسبی در آزمایش‌های مغزه، چه عددی برای گاز و نفت به دست آمده است؟

بعد از آنکه به سؤالات مطرح شده پاسخ داده شد، متخصصان می‌توانند با تسلط بیشتری برای اقدامات مؤثر و چاره‌ساز جهت کاهش یا عدم تولید گاز در چاه، تصمیم بگیرند.

[1] Sondex

۶. اقدامات مؤثر و چاره‌ساز به هنگام تولید گاز به‌طور غیره منتظره:

۱) جمع‌آوری داده‌های بیشتر با استفاده از نمودارهای تولید ۲) مشبک‌کاری مجدد ۳) اسیدکاری ۴) شکاف هیدرولیکی با سیال یا اسید ۵) مسدود کردن ناحیه‌های خاص به‌صورت شیمیایی یا مکانیکی ۶) تغییر در استراتژی تولید (تصمیم‌گیری برای ادامه تولید بر اساس دبی بحرانی) ۷) تکمیل مجدد چاه ۸) انجام عملیات حفاری کنارگذر در چاه‌ها ۹) به کار گرفتن تکنیک‌های فراز آوری مصنوعی (فراز آوری با گاز یا پمپ شناور الکتریکی) ۱۰) اجرای برنامه تزریق آب یا گاز [۳].

۷. فناوری هوشمند در مقابله با مشکل تولید گاز:

دو دلیل اصلی برای این مشکل وجود دارد که یکی مربوط به چاه و دیگری مربوط به مخزن است. کلیه موارد مطرح شده با به‌کارگیری فناوری چاه هوشمند قابل پایش و کنترل خواهند بود. در روش‌های معمولی مقابله با مشکل تولید گاز، بعد از رخداد مشکل و بعد از صرف مدت‌زمانی برای تأمین تجهیزات لازم، عملیات تعمیری صورت می‌گیرد؛ اما در به‌کارگیری فناوری چاه هوشمند می‌توان به‌صورت بهینه، اولاً زمان رخداد مشکل را به تعویق انداخت و با هدایت انرژی گاز، جاروب مناسبی در مخزن ایجاد کرد و ثانیه در صورت رخداد مشکل اقدامات سریع را به‌صورت به هنگام انجام داد [۶].

۸. نتیجه‌گیری:

۱)مشکل تولید گاز در میادین نفت و گاز یکی از معضلات بزرگ بوده که هزینه‌های بسیاری را به همراه دارد. هزینه‌های ناشی از ایجاد خوردگی، پایین آمدن میزان تولید، هزینه‌های پایش، انجام آزمایش‌ها و عملیات و غیره همگی به‌واسطه مشکل تولید گاز در میادین می‌باشند که باید با مدیریت صحیح چاه و مخزن در راستای حل این مشکل گام برداشت.

۲)اگر چه تکنولوژی‌های بسیاری برای مشخص نمودن محل و سپس کنترل تولید گاز ناخواسته وجود دارد ولی هرکدام از این روش‌ها برای نوع خاصی از تولید گاز توسعه یافته‌اند. انتخاب روش کنترل گاز ناخواسته بستگی به تشخیص صحیح مسئله تولید گاز دارد. اولین اقدام در راستای مدیریت صحیح مخزن جهت کنترل تولید گاز شناسایی دقیق نوع مشکل می‌باشد.

۳)ابتدا باید مشکل تولید ناخواسته گاز را از نظر مخزن یا چاه ریشه‌یابی و سپس با در نظر گرفتن شاخص‌های کلیدی افزایش تولید چاه محور که در متن به آن‌ها اشاره گردید، مناسب بهترین راهکار انتخاب گردد.

مراجع:

[1]. Lakatos, I., Lakatos-Szabó, J., Kosztin, B., & Palásthy, G. (2000, October). Restriction of Gas Flow in Gas-Capped Oil Reservoirs: Field Experiences and Lessons to Learn. In SPE European Petroleum Conference. OnePetro.

[2]. Bouts, M. N., de Vries, A. S., Dalland, M., & Hanssen, J. E. (1996, April). Design of near well bore foam treatments for high GOR producers. In SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium. OnePetro.

[3]. Kabir, A. H. (2001, October). Chemical water & gas shutoff technology-An overview. In SPE Asia Pacific Improved Oil Recovery Conference. OnePetro.

[۴]. عادل زاده محمدرضا، فرنوش هاشم پور"راه های شناسایی محل تولید گاز ناخواسته در چاه های تولیدی نفت"، کنفرانس بین المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی، ۱۳۹۱.

[4]. Fu, J., & Wen, X. H. (2018). A regularized production-optimization method for improved reservoir management. SPE Journal, 23(02), 467-481.

[5]. Elhassan, M., Keshtta, O. M., Berrim, A., Draoui, E., Mogensen, K., & Levitt, D. (2019, November). Design of foam gas shut-off pilot for a giant high-temperature, high-salinity carbonate reservoir. In Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference. OnePetro.

An Overview On the Unwanted Gas Production: Guide to Improve Well-Based Production

Yasin Khalili[1], Sara Yasemi[2], Hossein Najari[2], Ali Santi[2*]

1. PhD students of reservoir engineering, Faculty of Petroleum Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.
2. Faculty of Petroleum and Petrochemical Engineering, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran.

Corresponding author Email: a.sanati@hsu.ac.ir

ABSTRACT:

The first step to control unwanted gas production from oil reservoirs is to accurately identify the type of problem. The aging of oil reservoirs and the need to maintain or increase the performance of these reservoirs has forced engineers to seek for appropriate methods to improve production. In general, these methods can be divided into three categories incorporating the well, surface facilities and reservoir. The difference between these categories is the time and cost needed to achieve higher production. Well-based production improvement methods, compared to reservoir-based methods, achieve higher production in a shorter period of time and at a much lower cost. This paper aims at evaluating the most important causes of unwanted gas production in wells and reservoirs. Considering a well-based approach, effective solutions have been suggested to identify his challenge, deal with it and to overcome it with the aim to reduce additional costs.

Keywords: *Effective Reservoir Management, Unwanted Gas Production, Production Improvement, Well-Based Methods*

رسوب گرفتگی و تمیزکاری شیمیایی غشا

الهام طباخی[۱]، حسن اقدسی نیا[۲*]

۱. شرکت پتروشیمی مهاباد، ۵۹۴۷۱۴۶۷۷۶، مهاباد، ایران
۲. گروه مهندسی شیمی و نفت، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز،۵۱۶۶۶۱۶۴۷۱، تبریز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : etabakhi@mapc.ir

چکیده:

گرفتگی غشاء در اکثر سیستم های غشایی یک پدیده طبیعی است و با شستشوی سیستم در دوره های مختلف اکثر گرفتگی‌ها را می‌توان از سطح غشا پاک نمود. روش‌های تمیز کردن غشاء را می‌توان به چهار دسته که عبارت‌اند از: روش‌های فیزیکی، روش‌های شیمیایی، روش‌های بیولوژیکی (زیستی)، روش ترکیبی (فیزیکی- شیمیایی) تقسیم نمود. در این مطالعه، مروری کلی بر گرفتگی غشاء، عوامل ایجاد کننده آن و روش شیمیایی تمیز کردن غشاء صورت گرفته است و در ادامه گزارشی از یک مورد صنعتی از غشای اسمز معکوس که تحت آنالیز رسوب قرار گرفته و سپس با انتخاب مواد شیمیایی مناسب تمیزکاری شیمیایی شده؛ ارائه شده است.

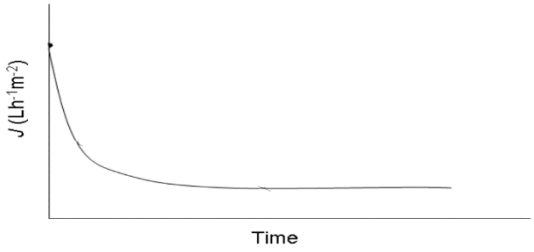
واژه‌های کلیدی: غشا، گرفتگی، رسوب، تمیزکاری، شستشوی شیمیایی

۱. مقدمه

جداسازی مواد توسط غشاء، با توجه به کارایی‌هایی که در صنایع مختلف دارد به‌عنوان یکی از فرایندهای کارآمد جداسازی در دهه‌ای اخیر است. فرآیندهای غشایی با داشتن مزایای فراوان مانند کاهش مصرف انرژی به دلیل عدم تغییر فاز، تنوع در شکل، انتقال جرم زیاد و کاربرد برای انواع صنایع و نیز سهولت کاربرد مقیاس‌های صنعتی و همچنین به دلیل ویژگی دوست دار محیط‌زیست بودن آن‌ها، از سایر روش‌های جداسازی همانند تقطیر؛ متمایز شده‌اند. با این حال این روش معایبی از قبیل پلاریزاسیون غلظتی و کاهش شار عبوری دارد که این دو امر باعث به وجود آمدن پدیده گرفتگی در غشاها می‌شوند و با توجه به اینکه گرفتگی در تمام غشاها رخ می‌دهد لذا باید جهت حفظ کارایی غشاء در فواصل زمانی معین آن را تمیز کرد. اگرچه در طی فرآیند جداسازی ترفندهایی جهت کاهش میزان گرفتگی اتخاذ می‌شود؛ اما این پدیده به‌طور کامل قابل حذف نیست و نهایتاً پس از یک دوره زمانی، شار جریان عبوری از غشاء تا حدی کاهش می‌یابد که احیای مجدد غشاء توسط روش‌های تمیز کردن را ضروری می‌کند. پدیده گرفتگی غشاء بیشتر در فرآیندهایی اتفاق می‌افتد که خوراک مایع حاوی ذرات معلق زیادی می‌باشد. در این فرآیندها هر چه اندازه حفره‌های غشاء کمتر می‌شود، نیروی محرکه‌ی بیشتری برای جداسازی موردنیاز می‌باشد. دو پارامتر نیروی محرکه‌ی جداسازی و شار جریان عبوری کاملاً به هم وابسته‌اند. شار جریان عبوری از غشاء توسط پدیده پلاریزاسیون غلظتی کاهش یافته و ادامه یافتن روند ماندگاری پلاریزاسیون غلظتی منجر به جذب ذرات ریز و درشت روی سطح غشاء و درنتیجه گرفتگی آن می‌شود. در اثر این پدیده، لایه ژل روی سطح غشاء ایجاد می‌شود که برگشت ناپذیر است و تنها راه برطرف کردن آن استفاده از روش‌های رفع گرفتگی و تمیز کردن غشاء می‌باشد.

۲. شار جریان عبوری از غشاء

در فرآیندهای جداسازی غشایی اولین مرحله، انتخاب غشاء مناسب است. به‌هرحال در طی جداسازی واقعی فرآیندی که نیروی محرکه‌ی آن اختلاف فشار باشد عملکرد غشاء یا بهتر بگوییم عملکرد سیستم می‌تواند باگذشت زمان تغییر کند، یکی از فاکتورهایی که با گذشت زمان تغییر می‌کند شار جریان عبوری از غشاء است در واقع تعریفی که می‌توان برای شار بیان کرد به این صورت است که حجم ماده‌ای که در واحد زمان از واحد سطح غشاء عبور می‌کند. شار باگذشت زمان کاهش می‌یابد، این رفتار در شکل ۱ نشان داده‌شده است.



شکل۱-رفتار شار به‌عنوان تابعی از زمان [1]

کاهش شار توسط چند فاکتور می‌تواند ایجاد شود، به‌عنوان مثال: پلاریزاسیون غلظتی، جذب، تشکیل لایه‌ای از ژل و مسدود شدن حفره‌ها. تمام این عوامل سبب افزایش مقاومت در انتقال خوراک از میان غشاء می‌شود. مقدار این پدیده‌ها شدیداً وابسته به نوع فرآیندهای غشاء و خوراک محلول بکار برده شده می‌باشد. فرمول شار را برای غشاء می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$flux = \frac{driving\ force}{viscosity * total\ resistance} \qquad (۱)$$

در فرآیندهایی که نیروی محرکه‌ی آن‌ها اختلاف فشار می‌باشد مانند الترافیلتراسیون، میکروفیلتراسیون، نانوفیلتراسیون

و اسمز معکوس فرمول شار به‌صورت زیر خواهد بود:

$$J = \frac{\Delta P}{\eta * R_{tot}} \qquad (۲)$$

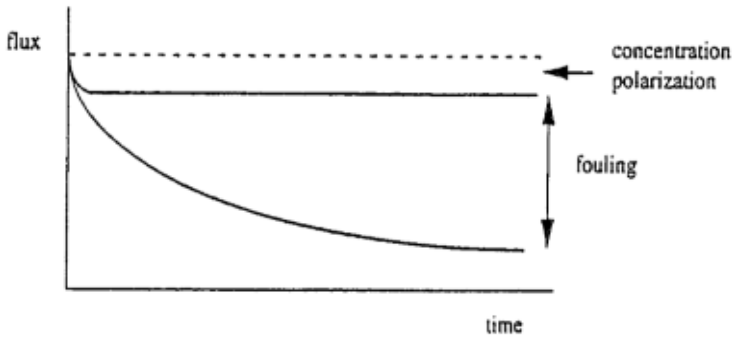
لازم است که بین فرآیندهای پلاریزاسیون غلظتی و گرفتگی غشاء تفاوتی قائل شویم و بیان کنیم که گرفتگی غشاء به دنبال پلاریزاسیون غلظتی ایجاد می‌شود[1].

۳. پلاریزاسیون غلظتی

سرعت سیال در سطح غشاء حتی هنگامی‌که جریان سیال در غشاء متلاطم باشد، کاهش یافته و در واقع در سطح غشاء لایه آرام یا لایه مرزی شکل می‌گیرد. اختلاط در این لایه مرزی نسبتاً ضعیف است. اجزاء دفع شده در نزدیکی سطح غشاء انباشته می‌شوند. این انباشتگی در سطح غشاء را پلاریزاسیون غلظتی می‌نامند که عواقب جدی در فرآیندهای غشایی بر جای می‌گذارد. اگر میزان اختلاط جریان به‌اندازه کافی زیاد باشد، این ترکیبات دفع شده سریعاً به توده سیال انتقال می‌یابند و تجمع آن‌ها در نزدیکی سطح غشاء محدود می‌شود، اما اگر اختلاط ضعیف باشد انتقال اجزا دفع شده به‌طرف توده سیال به‌اندازه کافی سریع نبوده و پلاریزاسیون غلظتی به وقوع می‌پیوندد. عبور مواد از میان غشاء باعث ایجاد یک گرادیان غلظت در سمت خوراک و در نزدیکی سطح غشاء می‌گردد به این صورت که تراکم مولکول‌های نگه‌داشته شده در سمت غشاء زیاد شده و این امر باعث کاهش میزان تراوش از غشاء و بنابراین کاهش کارایی غشاء می‌شود.[2] پلاریزاسیون غلظتی بر طراحی مدول غشاء تأثیر می‌گذارد از این روی مطالعات زیادی در ارتباط با کاهش پلاریزاسیون غلظتی و افزایش انتقال جرم صورت گرفته است.

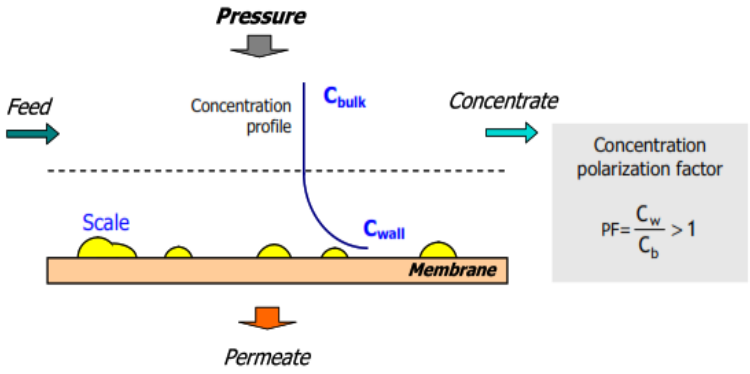
۴. گرفتگی غشاء

یکی از بزرگ‌ترین مشکلات فناوری پیشرفته فیلتراسیون غشایی مورد استفاده در صنایع، گرفتگی زود هنگام غشاها توسط رسوب مواد و ترکیبات آلی و معدنی موجود در خوراک بر سطوح و منافذ آن‌ها است. پدیده پلاریزاسیون غلظتی کارایی غشاء را کاهش می‌دهد اگرچه مقدار این پدیده می‌تواند نسبتاً متفاوت رخ دهد. بنابراین در فرآیندهای فیلتراسیون غشایی شار واقعی از میان غشاء می‌تواند فقط کسری از شار آب خالص باشد. از آنجا که در تراوش تبخیری شدت این اثر کمتر است؛ با تمام پدیده پلاریزاسیون (غلظتی و پلاریزاسیون دمایی) ؛ شار در یک محدود زمانی کمتر از مقدار اصلی است. وقتی شرایط پایا است، کاهش در شار مشاهده نخواهد شد و شار به‌عنوان تابعی از زمان ثابت خواهد ماند. این مسئله در شکل ۲ نشان داده‌شده است.



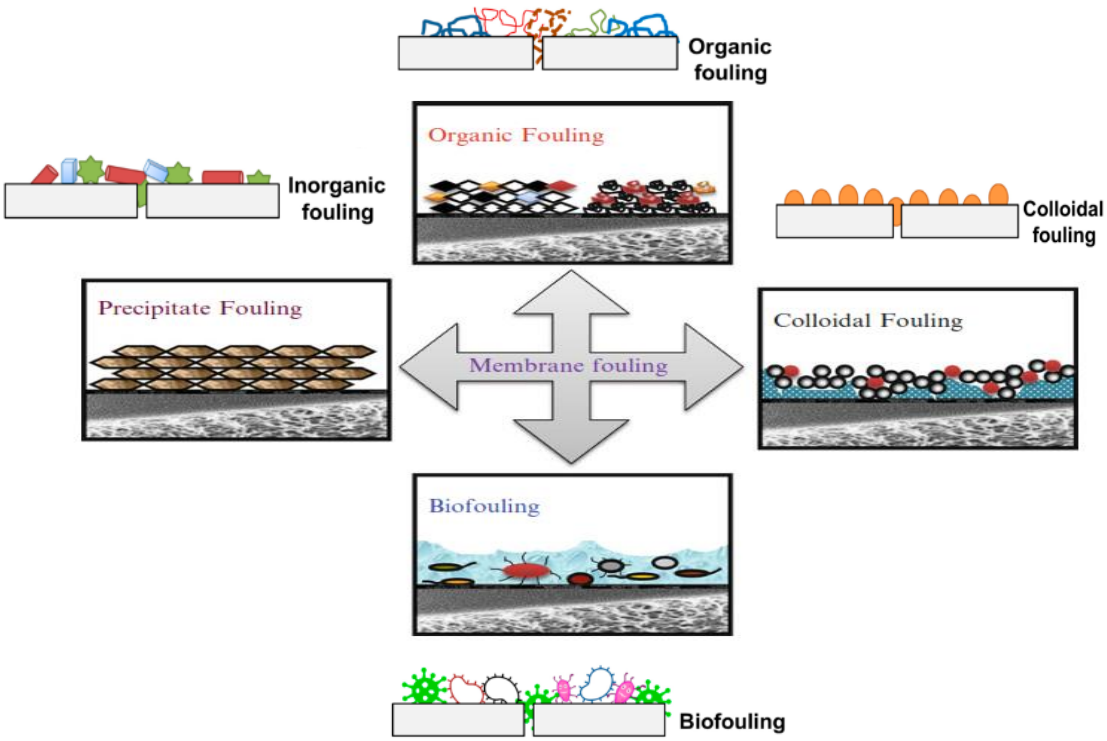
شکل۲-تفاوت پلاریزاسیون غلظتی و گرفتگی[1]

گرفتگی غشا در اثر پلاریزاسیون غلظتی و یا به بیان صریح‌تر در اثر کاهش شار با گذشت زمان، در شکل شماره ۳ نشان داده‌شده است.



شکل۳- شماتیک پلاریزاسیون غلظتی بر روی سطح ممبران [3]

گرفتگی غشاء معمولاً در فرآیندهای نانوفیلتراسیون و اسمزمعکوس که دارای غشاهای متخلخل‌اند رخ می‌دهد. در حالت کلی آلودگی غشایی هنگامی رخ می‌دهد که آلودگی‌ها در سطح یا منافذ غشای فیلتراسیون جمع شوند. فولانت‌ها جریان آب را از طریق غشا محدود می‌کنند، درنتیجه عواقب مختلفی از جمله مقاومت هیدرولیکی بالاتر، مصرف انرژی بیشتر و حتی آسیب رساندن به غشا و سایر اجزای سیستم ایجاد می‌شود. انواع رسوب شامل رسوب ذرات معلق و کلوئیدی، رسوب بیولوژیکی و میکروبی، رسوب آلی رسوب معدنی می‌باشد که در شکل شماره ۴ نشان داده شده است. هر یک از این انواع رسوب‌گذاری می‌تواند برگشت‌پذیر باشد اما وقتی پلانت‌ها از نظر شیمیایی با مواد غشایی پیوند می‌خورند عملکرد غشاء به‌طور دائمی به خطر می‌افتد.



شکل۴- انواع گرفتگی روی سطح غشاء[5,4]

همان‌طور که در شکل ۴ مشخص است انواع عمده مواد آلاینده غشایی چهار دسته هستند:

- **رسوب ذرات معلق و کلوئیدی**

رسوب ذرات هنگامی رخ می‌دهد که مواد جامد معلق و یا مواد کلوئیدی سوراخ‌های یک غشا را مسدود یا به سطح آن بچسبند. جمع شدن ذرات بر روی غشا، به‌عنوان لایه کیک شناخته می‌شود که مانع جریان آب در منافذ غشا می‌شود و درنتیجه علائمی مانند افزایش فشار و افزایش مصرف انرژی ایجاد می‌شود. رسوب‌گذاری ذرات معلق و کلوئیدی به دلیل وجود ذرات غیر بیولوژیکی و غیرآلی (به‌عنوان مثال سیلت یا خاک رس) در آب خام ورودی ایجاد می‌شود، به‌ویژه هنگامی‌که جریان از یک توده آب سطحی تأمین می‌شود. برای اندازه‌گیری خطر نسبی رسوب زدگی ذرات معلق و کلوئیدی، متخصصان تصفیه آب معمولاً شاخص چگالی سیلت (SDI[1]) جریان خوراک را اندازه‌گیری می‌کنند. SDI ، درصد افت حجم جریان آب در دقیقه ضمن عبور از یک فیلتر دارای حفره‌های ۰,۴۵ میکرون با فشار 30 psi به مدت ۱۵ دقیقه است. روش دقیق تست و اندازه‌گیری SDI در استاندارد ASTM D 4189-82 بیان شده است. فرمول محاسبات آن به شکل زیر است:[6]

$$SDI = \frac{\left(1 - \frac{t_1}{t_2}\right)}{T} \quad (min^{-1}) \qquad (۳)$$

معمولاً سازندگان غشاها در دیتا شیت غشاء حداکثر میزان مجاز SDI را ذکر می‌کنند. معمولاً آب ورودی به ممبران‌های اسمز معکوسSpiral Wound ، باید SDI زیر ۵ و ممبران‌هایHollow Fiber ، SDI زیر ۳ داشته باشد.

- **رسوب بیولوژیکی و میکروبی**

بیوفولینگ فرایندی است که در آن میکروارگانیسم‌ها، گیاهان، جلبک‌ها یا سایر آلاینده‌های بیولوژیکی روی یا درون غشاهای فیلتراسیون و منافذ رشد می‌کنند. رسوبات بیولوژیکی و میکروبی تمایل به رشد در محیط‌های گرم با دبی کم دارند دقیقاً جایی که آن‌ها می‌توانند به غشا متصل شده و تکثیر شوند، درحالی‌که ماده محافظی به نام ماده چند سلولی خارج سلول (EPS[2])آزاد می‌شود. درمجموع، میکروارگانیسم‌ها و EPS یک لایه ژل باریک تشکیل می‌دهند که به‌عنوان بیوفیلم شناخته می‌شود. خواص شیمیایی بیوفیلم باعث می‌شود غشا در برابر استراتژی‌های تمیز کردن طبیعی مانند شستشوی معکوس یا استفاده از بیوسایدها مانند کلر مقاوم باشد. اکسیداسیون غشاء که بیشتر اوقات در اثر حمله کلر آزاد ایجاد می‌شود، دائمی است و قابل برگشت نیست از این رو تصحیح غشای بیوفولد چالش برانگیز است و در بعضی موارد ممکن است نیاز به تعویض غشاء باشد.[7]

- **رسوب آلی**

رسوب آلی به‌عنوان مجموعه‌ای از مواد بر پایه کربن بر روی غشای فیلتراسیون تعریف می‌شود. مواد آلی طبیعی متشکل از ترکیبات پایه کربن است که معمولاً در خاک، آب‌های زیرزمینی و سطحی یافت می‌شود و درنتیجه تجزیه مواد گیاهی و حیوانی است. مواد آلی غالباً کاملاً واکنشی هستند. سازندگان غشاء می‌توانند با انتخاب ماده غشایی که در برابر جذب مواد آلی به غشا مقاومت می‌کند، مشکلات مربوط به رسوب‌زدایی آلی را به حداقل برسانند.

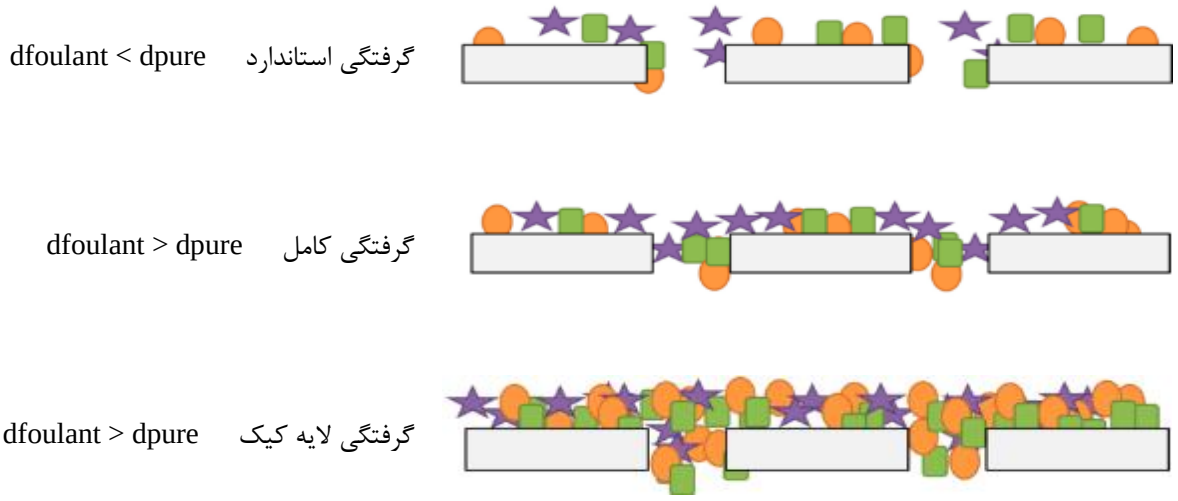
[1] Silt Density Index
[2] Extra-cellular Polymeric Substances

- **رسوب معدنی**

رسوب معدنی به دلیل وجود نمک‌های متبلور، اکسیدها و هیدروکسیدها در محلول خوراک ایجاد می‌شود. این رسوب‌گذاری هنگامی اتفاق می‌افتد که یک محلول بیشتر و بیشتر در سمت خوراک غشا متمرکز شود و درنهایت از نقطه اشباع محلول پیشی بگیرد و باعث شود مواد تشکیل دهنده یونی از محلول بیرون بیایند و متبلور شوند و یا به سطح غشا متصل شوند. سیستم‌های نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس با نرخ تبدیل بالا در معرض این خطر ویژه هستند، به‌ویژه هنگامی‌که در جریان خوراک غلظت‌های کلسیم یا منیزیم قابل‌توجهی داشته باشد. با استراتژی‌های درمانی که از رشد کریستال جلوگیری می‌کنند، از طریق تزریق اسید، نرم شدن و استفاده از سایر مهارکننده‌های مقیاس شیمیایی، می‌توان از رسوب معدنی جلوگیری کرد ولی باید مراقب بود تا از انتخاب روش‌های شیمیایی مغایر با ماده غشایی ساخته شده جلوگیری شود.

۵. مکانیسم‌های گرفتگی

به‌طورکلی مطابق آنچه در شکل ۴ آورده شده است متناسب با اندازه و شکل مولکول‌های آلاینده و همچنین توزیع و اندازه حفره‌های غشاء سه مکانیسم برای گرفتگی غشاء وجود دارد:



شکل۵-مکانیزم های گرفتگی[8]

افزایش افت فشار نرمال (NPD[1])، کاهش نفوذپذیری آب Permeate و تغییر در میسزان عبوردهی نمک از شاخص‌هایی هستند که توسعه رسوب را نشان می‌دهند. بیوفولینگ سریع به‌طور معمول در ماژول‌های مرحله اول آشکار می‌شود و باعث افزایش شدید NPD شود، درحالی‌که بیوفولینگ آهسته ممکن است در کل واحد آشکار شود. مواردی که منجر به ایجاد رسوب بر روی غشاها می‌شود و همچنین نشانه‌های تشخیص هرکدام از این رسوب‌ها در جدول شماره ۱ ذکر شده است:

[1] Normalized Pressure Drop

جدول ۱- موارد ایجاد رسوب بر روی غشاها و نشانه‌های تشخیص هرکدام از این رسوب‌ها

Possible Cause	Possible Location	Pressure Drop	Feed Pressure	Salt Passage
MetalOxide Fouling (e.g. Fe, Mn, Cu, Ni, Zn)	1st stage lead elements	Rapid increase	Rapid increase	Rapid increase
Colloidal Fouling (organic and/ or inorganic complexes)	1st stage lead elements	Gradual increase	Gradual increase	Slight increase
Mineral Scaling (e.g. Ca,Mg,Ba,Sr)	Last stage tail elements	Moderate Increase	Slight increase	Marked increase
Polymerized Silica	Last stage tail elements	Normal to increased	Increased	Normal to increased
Biological Fouling	Any stage, usually lead elements	Marked increase	Marked increase	Normal to increased
Organic Fouling dissolved	All stages	Gradual increase	Increased	Decreased
Antiscalant Fouling	2nd stage most severe	Normal to increased	Increased	Normal to increased
Oxidant damage (e.g Cl_2 ozone, $KMnO_4$)	1st stage most sever	Normal to decreased	Decreased	Increased
Hydrolysis damage (out of range pH)	All stages	Normal to decreased	Decreased	Increased
Abrasion damage (carbon fines, ect)	1st stage most sever	Normal to decreased	Decreased	Increased
O-ring leaks (at interconnectors or adapters)	Random (typically at feed adapter)	Normal to decreased	Normal to decreased	Increased
Glue line leaks (due to permeate back preassure in service or standby)	1st stage most sever	Normal to decreased	Normal to decreased	Increased
Glue line leaks (due to closed permeate valve while cleaning or flushing)	Tail element of a stage	Increased (based on prior fouling & high ΔP)	Increased (based on prior fouling & high ΔP)	Increased

۶. تمیز کردن غشاء

به‌طورکلی روش‌های تمیز کردن غشاء به چهار طریق انجام می‌گیرد:

۱) خیساندن غشاها در مواد شیمیایی تمیزکننده با غلظت بالا، CIP[1]

به این روش در اصطلاح روش درجا گفته می‌شود که در آن غشاها در محل شستشو داده می‌شوند.

[1] Clean In place

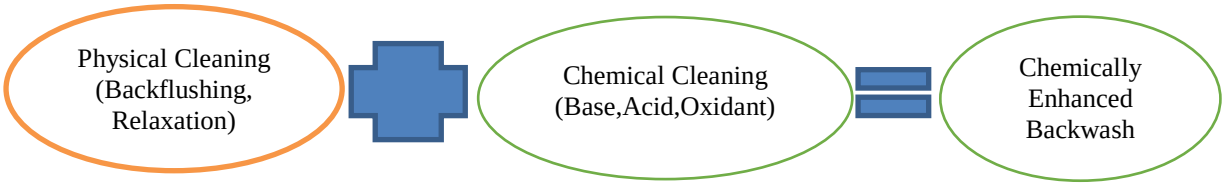
۲) غوطه‌وری غشاها در مواد شیمیایی تمیزکننده با غلظت بالا، COP[1]

به این روش در اصطلاح روش غیر درجا گفته می‌شود در آن غشاها خارج شده و برای شست و شو فرستاده می‌شوند.

۳) افزودن مواد شیمیایی به جریان خوراک، CW[2]

۴) ترکیب کردن تمیزکاری فیزیکی و شیمیایی، CEB[3]

مکانیزم این روش در شکل ۵ آورده شده است. [9]



شکل۶- مکانیزم روش CBE

مبحث مطالعه حاضر، روش شستشوی شیمیایی در محل است. تمیز کردن شیمیایی در محل یا CIP برای بازگرداندن عملکرد اصلی غشاء از نظر NPD و ظرفیت رد نمک نرمال اعمال می‌شود. CIP برای صنعت غشا اجتناب‌ناپذیر است اما هزینه‌های تمیز کردن عناصر غشایی می‌تواند تا ۵۰ درصد بر کل هزینه‌های عملیاتی اضافه کند.

در این روش، کلید اصلی گرفتگی و تمیز کردن غشاء دانستن چهار نکته است :

۱)مقدار گرفتگی

۲)برهم کنش‌های موجود بین مواد گرفتگی و غشاء

۳)برهم کنش‌های موجود بین تمیزکننده‌های شیمیایی و مواد گرفتگی

۴)برهم کنش‌های موجود بین مواد شیمیایی و غشاء

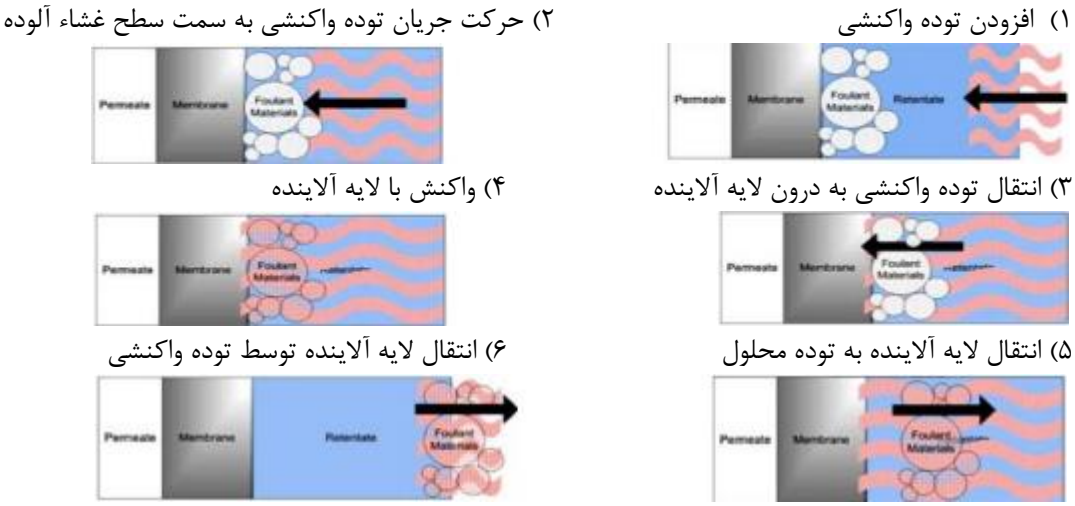
در روش تمیزکاری شیمیایی از مواد شیمیایی برای تمیز کردن غشاها استفاده می‌شود و غلظت ماده شیمیایی به‌کار رفته و زمان استفاده از این روش بستگی زیادی به مقاومت غشای مورد نظر دارد. دسته‌بندی مواد شیمیایی تمیزکننده غشاها در جدول شماره ۲ عنوان شده است[10]

جدول ۲- دسته‌بندی مواد شیمیایی تمیزکننده غشاها

محلول‌های بازی	محلول‌های اسیدی	عامل‌های ایجاد کمپلکس فلزی
فعال‌کننده‌های سطحی	آنزیم‌ها	مواد گندزدا و ضدعفونی‌کننده‌ها
محلول‌های آلدهیدی	جریان‌های بخار یا گاز برای گندزدایی و استریل کردن	شوینده‌های فرمول‌بندی شده

[1] Clean Out Off Place
[2] Chemical Wash
[3] Chemical Enhanced Backwash

به‌طورکلی مکانیسم تمیز کردن توسط مواد شیمیایی یک فرآیند شش مرحله‌ای می‌باشد که تمام مراحل آن در شکل ۷ نمایش داده شده است.



شکل۷- مکانیسم تمیز کردن غشا توسط مواد شیمیایی [11,12]

۱,۶. تشخیص زمان شستشوی شیمیایی غشاء

یک سیستم تصفیه آب شامل غشاء در شرایط عملیاتی باید با دقت مورد بررسی قرار گیرد تا بتوان پیش‌بینی کرد که چه زمانی غشاها نیاز به تمیز کردن دارند. به‌عنوان یک قاعده کلی در صنعت سه مورد زیر بیانگر آن است که زمان تمیز کردن غشاها فرارسیده است.

۱)کاهش ۱۰ درصدی در میزان فلاکس جریان Permeate

۲)کاهش ۱۰-۵ درصدی در کیفیت (مقدار Conductivity) جریان Permeate

۳)افزایش ۱۵- ۱۰درصدی اختلاف فشار بین فشار خوراک ورودی و فشار جریان Concentrate [13]

۲,۶. فاصله زمانی بین شستشوی شیمیایی غشاء

در شرایط ایده‌آل که سیستم پیش‌تصفیه به‌درستی طراحی شده و کار می‌کند، فاصله زمانی بین شستشوی شیمیایی غشاها باید ۳ ماه یا بیشتر باشد. اگر سیستمی در زمان‌هایی کمتر از ۳ ماه نیاز به تمیز کردن پیدا کند نشان می‌دهد که سیستم پیش‌تصفیه به‌خوبی کار نمی‌کند و نیاز است بهبودهایی در آن صورت گیرد. در شرایط حادتر، که فاصله زمانی بین تمیز کردن‌ها به هر ماه یا بیشتر برسد، نشان دهنده تغییر در کیفیت آب خوراک، یا یک مشکل در عملکرد واحد نانوفیلتراسیون است.

۳,۶. سیستم شستشوی شیمیایی غشاء

سیستم شستشوی شیمیایی غشاها شامل تجهیزات زیر است:

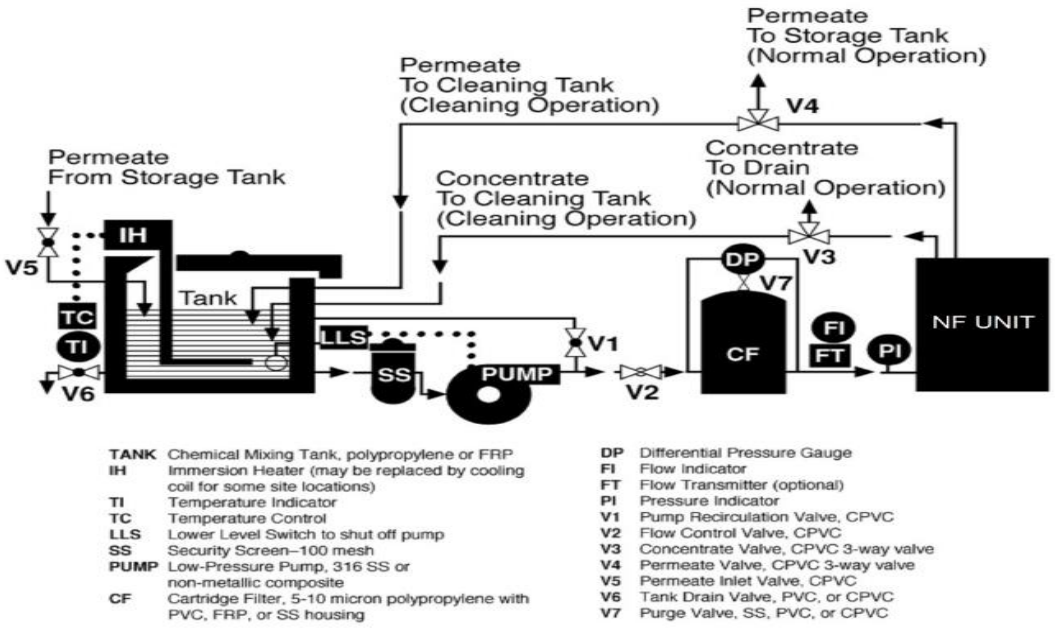
۱)مخزن شیمیایی مجهز به همزن برای تهیه محلول شستشو

۲)سیستم گرم‌کننده برای افزایش دمای محلول شیمیایی

۳)پمپ برای به جریان در آوردن محلول شستشوی شیمیایی

۴)سیستم تخلیه برای خروج محلول شستشوی استفاده شده از سیستم

۵)شیلنگ‌ها و سایر اتصالات و لوازم جانبی موردنیاز



شکل۸– شماتیک سیستم CIP [13]

۴،۶. مواد مورد استفاده در شستشوی شیمیایی غشاء به روش CIP

انواع مختلفی از مواد شستشوی شیمیایی غشاء در بازار موجود است. انتخاب نوع موادی که برای شستشوی شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد بر اساس نوع و شدت گرفتگی که روی سطح غشا صورت گرفته، انجام می‌شود. پاک‌کننده‌های اسیدی، بهترین عامل برای حذف ترکیبات معدنی رسوب‌کرده روی سطح غشا هستند .پراکسید هیدروژن معمولاً برای پاک‌سازی و ضدعفونی کردن غشا از گرفتگی‌های بیولوژیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین، در بعضی موارد، از یک حلال مانند متانول نیز استفاده می‌شود. دسته‌های مختلفی از مواد شستشوی شیمیایی مانند محلول‌های قلیایی، اسیدها، مواد شیمیایی فلزات، سورفاکتانت‌ها، آنزیم‌ها و عوامل اکسیدکننده وجود دارد. علاوه بر این، ترکیبات تجاری فعال مواد شیمیایی در دسترس است، اما تولیدکنندگان اغلب ترکیب دقیق آن را ارائه نمی‌کنند. انتخاب تمیزکننده شیمیایی و انتخاب روش CIP به نوع ترکیب رسوب تشکیل شده بستگی دارد. به‌عنوان مثال محلول‌های قلیایی، از طریق هیدرولیز و محلول سازی پی‌درپی، مواد نسبی آلی موجود در غشا را از بین می‌برد. عوامل کیلیت فلزی به طور خاص کاتیون های دو ظرفیتی را از مولکول های پیچیده (به عنوان مثال، مواد پلیمری خارج سلول) حذف می‌کنند و به همین ترتیب یکپارچگی ساختاری ماتریس لایه رسوب را تضعیف می‌کنند. سورفاکتانت‌ها با تشکیل مایسل در اطراف آن‌ها، ماکرو مولکول‌ها را حل می‌کنند و درنتیجه حذف پلان‌ها از سطح غشا را تسهیل می‌کنند. تمیز کردن با اسید مشکل پوسته پوسته شدن را حل می‌کند و یکپارچگی دیواره سلولی میکروارگانیسم‌ها را از بین می‌برد و پروتئین‌ها را رسوب می‌دهد. عوامل اکسیدکننده، مانند پراکسید هیدروژن، قادر به اکسید کردن مواد آلی طبیعی (NOM[1])هستند و به‌عنوان بیوساید عمل می‌کنند و می‌توانند با افزایش مقدار گروه‌های عملکردی حاوی اکسیژن مانند گروه‌های کربوکسیل و فنولی، آب‌دوستی را افزایش دهند. فاکتورهای مهمی جهت تعیین نوع محلول مناسب برای شستشوی ممبران‌ها وجود دارد. بسته به نوع و میزان رسوبات موجود در سیستم، می‌توان از هرکدام از محلول‌های ذکر شده در ادامه، جهت شستشوی

[1] Natural Organic Matter

اسیدی و قلیایی ممبران‌ها استفاده کرد. در حالت معمول، مرحله اول شستشو به‌صورت قلیایی جهت حذف آلودگی‌هایی مانند بیولوژیکی یا انواع روغن بوده و در مرحله‌ی بعدی از محلول‌های اسیدی جهت حذف رسوبات معدنی یا اکسیدهای فلزی استفاده می‌شود. رایج‌ترین عوامل شوینده یا Cleaning Agent ها در جدول شماره ۳ آورده شده است.

جدول۳- رایج‌ترین عوامل شوینده یا Cleaning Agent ها

Type ofCleaning Agent	Typical Chemical	Properties	Reference
CAUSTIC	NaOH	Removal of organic (e.g., polysaccharides) and microbial foulants, hydrolysis, solubilization	[14]
ALKALIS	Carbonates, hydroxides, phosphates	Alteration of surface charges, pH regulation, Alteration of surface charges, pH regulation	[15,16]
ACIDS	Sulfuric, nitric, citric, and phosphoric (HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO, citric, oxalic)	Remove common scaling compounds and metal dioxides, dissolve inorganic precipitates; some acidic hydrolysis of macromolecules (such as: polysaccharides and proteins)	[17,18]
ENZYMES	Proteases and lipases (a-CT, CP-T, peroxidase)	Hydrolyze e.g., proteins, lipids	[18,19]
SURFACTANTS	Anionics, nonionics, cationics (alkyl sulphate, SDS, CTAB)	Dispersion, emulsifying, surface conditioning (modify the surface charge, increase wettability), disrupt functions of bacteria cell walls	[17,15]
SEQUESTRANTS	Ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA), polycarboxylate	Removal of mineral deposits	[20]
DISINFACTANTS AND OXIDANTS	Metabisulphite, NaOCl, peroxyacetic acid, hydrogen peroxide (H_2O), chlorine,and hypochlorite	Increase in hydrophilicity, oxidation of organics, destruction of pathogenic micro-organisms.	[12]

شرکت سازنده‌ی غشاء Hydranautics برای غشاهای خود در دستورالعمل‌های شرکتی خود به‌صورت اختصاصی ۷ محلول شوینده یا Cleaning Agent به شرح زیر معرفی کرده است:

محلول شماره‌ی ۱ عبارت است از محلول اسیدسیتریک ۲٪ وزنی که دارای pH اسیدی می‌باشد. این محلول جهت حذف رسوبات معدنی (مانند کربنات کلسیم، سولفات کلسیم، سولفات باریم و سولفات استرونتیوم) و اکسیدهای فلزی (مانند آهن، منگنز، نیکل، مس و روی) و مواد کلوئیدی با پایه‌ی معدنی مورد استفاده قرار می‌گیرد. توجه شود که ماده‌ی اسیدسیتریک به‌صورت پودر موجود می‌باشد.

محلول شماره‌ی ۲ عبارت است از محلول ۲٪ وزنی STPP (Sodium Tripolyphosphate) و ۰٫۸٪ وزنی Na-EDTA (Sodium Salt of Ethylaminetetraacetic Acid) که دارای خاصیت قلیایی (pH=10) می‌باشد. این محلول اغلب جهت حذف رسوب سولفات کلسیم و مقادیر کمتری از رسوبات آلی که احتمالاً به‌صورت طبیعی وجود داشته باشد، مورد استفاده قرار می‌گیرد. توجه شود که مواد STPP و Na-EDTA به‌صورت پودر موجود می‌باشند.

محلول شماره‌ی ۳ عبارت است از محلول ۲٪ وزنی STPP (Sodium Tripolyphosphate) و ۰٫۰۲۵٪ وزنی Na-DDBS (Sodium Salt of Dodecylbenzene Sulphonate) که دارای خاصیت قلیایی (pH=10) می‌باشد. این محلول، اغلب جهت حذف رسوبات زیاد آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

محلول شماره ۴ عبارت است از محلول ۰٫۵٪ وزنی HCl که خاصیت اسیدی دارد و دارای pH=2.5 می‌باشد. این محلول جهت حذف رسوبات معدنی (مانند کربنات کلسیم، سولفات کلسیم، سولفات باریم و سولفات استرونتیوم) و اکسیدهای فلزی (مانند آهن، منگنز، نیکل، مس و روی) و مواد کلوئیدی با پایه‌ی معدنی مورد استفاده قرار می‌گیرد. توجه شود که این محلول قوی‌تر از محلول شماره‌ی ۱ عمل می‌کند و باید در استفاده از آن، آنالیز کامل از نوع رسوبات و شدت آن‌ها موجود باشد.

محلول شماره ۵ با خاصیت اسیدی (4<pH<6) عبارت است از ۱٪ وزنی سدیم هیدروسولفیت (Sodium Hydrosulphite). این محلول جهت حذف اکسیدهای فلزی و هیدروکسیدهای فلزی (علی‌الخصوص رسوبات آهنی) مناسب می‌باشد. و می‌تواند تأثیر کمتری نیز بر روی سولفات کلسیم، سولفات باریم و سولفات استرونتیوم داشته باشد. سدیم هیدروسولفیت یک کاهنده‌ی قوی است. لذا محلول آن بوی بسیار تندی دارد و در حین عملیات باید شرایط تهویه‌ی مناسب فراهم شود. این ماده به‌صورت پودر موجود است.

محلول شماره‌ی ۶ عبارت است از محلول ۰٫۱٪ وزنی سدیم هیدروکسید و ۰٫۰۳٪ وزنی SDS (Sodium Dodecylsulphate) که دارای خاصیت قلیایی (pH=11.5) می‌باشد. این محلول جهت حذف آلودگی‌های آلی که به‌صورت طبیعی وجود دارد و آلودگی‌های کلوئیدی که مخلوطی از عناصر معدنی و آلی است و همچنین مواد بیولوژیکی (انواع قارچ، کپک، لجن و گل و بیوفیلم) مفید واقع می‌شود. SDS یک محلول شوینده با سورفکتانت آنیونی است که موجب ایجاد کف می‌شود. لذا می‌تواند محلول شستشوی مخرب باشد. به همین دلیل به‌هیچ وجه نباید در بالاتر از رنج استاندارد تعریف شده برای pH و دما استفاده گردد.

محلول شماره ۷ عبارت است از یک محلول قلیایی (pH=11.5) با درصد وزنی ۰٫۱٪ از سدیم هیدروکسید. این محلول جهت حذف سیلیس پلیمریزه استفاده می‌شود. لازم به ذکر است که به هیچ وجه نباید در رنج‌های بالاتر از استاندارد pH و دما از این محلول استفاده کرد.

محلول‌های پیشنهادی توسط شرکت سازنده‌ی غشاء Hydranautics برای تمیزکاری شیمیایی با محلول ملایم و سخت برای رسوبات مختلف به شرح جدول ۴ است:[21]

جدول۴- محلول‌های پیشنهادی شرکت Hydranautics برای تمیزکاری شیمیایی با محلول ملایم و سخت برای رسوبات مختلف

Foulant	Gentle Cleaning Solution	Harsher Cleaning Solution
Calcium carbonate scale	1	4
Calcium, barium or strontium sulfate scale	2	4
Metal oxides/hydroxides (Fe, Mn, Zn, Cu, Al)	1	5
Inorganic colloidal foulants	1	4
Mixed Inorganic/organic colloidal foulants	2	6
Polymerized silica coating	None	7
Biological matter	2 or 3	6
NOM organic matter (naturally occurring)	2 or 3	6

۵،۶. مراحل شستشوی غشا

۱) آماده کردن محلول شستشو

۲) پمپاژ با جریان کم (Low flow pumping)

محلول شستشوی غشاء ضمن انجام گرمایش، با نرخ جریان کم و فشار پایین به داخل پرشر وسل‌ها پمپاژ می‌شود تا این محلول جایگزین آب موجود در آن‌ها شود. دبی جریان توصیه شده برای هر پرشر وسل در زمان شستشوی غشاها در جدول شماره ۵ آورده شده است.

جدول۵- دبی جریان توصیه شده برای هر پرشر وسل در زمان شستشوی غشاها

Element Diameter	GPM	LPM
4-inches	6-10	23-38
6-inches	12-20	46-76
6-inches	24-40	91-151
16-inches	96-160	360-600

فشار پمپ باید تنها به‌اندازه افت فشار آب ورودی نسبت به آب تغلیظ شده (Concentrate) باشد. عملاً در این فشار، محلول تغلیظ شده بسیار ناچیزی تولید خواهد شد. در این حالت، محلول تغلیظ شده خروجی به فاضلاب هدایت می‌شود تا از برگشت آن به مخزن محلول شوینده جلوگیری شود.

۳) سیرکولاسیون (Recycle)

بعد از اینکه محلول شستشو به‌صورت کامل، جایگزین آب داخل سیستم شد، محلول غلیظ شده در جریان Concentrate وارد شده و قابل‌مشاهده خواهد بود. پس از رسیدن به این وضعیت، نیاز است خروجی محلول شستشو در هر دو جریان Permeate و Concentrate مجدداً به سمت مخزن محلول سیرکوله شود. در این پروسه، اقدامات لازم برای کنترل دما و PH محلول شستشوی غشا بایستی انجام شود.

۴) غوطه‌ورسازی (Soaking)

در این مرحله پمپ را از سرویس خارج می‌کنند تا غشاها در محلول شستشوی موجود در پرشر وسل‌ها به‌صورت غوطه‌ور باقی بمانند. در شرایط عادی، مدت‌زمان یک ساعت برای این مرحله مناسب است. اما درصورتی‌که میزان و نوع رسوب و گرفتگی بالا باشد، این مدت‌زمان می‌تواند به ۱۰ تا ۱۵ ساعت هم برسد. در صورت طولانی شدن بیش از حد زمان غوطه‌ورسازی و ثابت ماندن محلول شستشو، احتمال اشباع محلول شوینده و رسوب کردن مجدد مواد محلول در آن روی سطح ممبران و نیز کاهش دما وجود خواهد داشت. به همین دلیل، توصیه شده است که محلول شستشو در طول زمان غوطه‌ورسازی، با سرعت کم سیرکوله شده و مواد شیمیایی لازم برای تنظیم PH در طول فرآیند شستشو به محلول اضافه شود. در صورت کدر و یا تیره شدن محلول، می‌بایست محلول با محلول تازه جایگزین شده و عملیات شستشو یا غوطه‌ورسازی با محلول شوینده تازه تکرار شود.

۵) پمپاژ با جریان بالا (High flow pumping)

در این مرحله محلول شستشو با فشار مشخص شده در جدول شماره ۵ به مدت ۳۰ - ۶۰ دقیقه در داخل سیستم پمپاژ می‌شود. جریان و فشار بالای محلول در این حالت باعث می‌شود تا رسوبات جدا شده از سطوح ممبران، شسته شده و از سیستم خارج شوند. در صورت گرفتگی شدید ممبران‌ها، شاید لازم باشد تا نرخ شستشو را تا ۵۰٪ بیش از مقادیر جدول شماره ۵ هم افزایش داد. البته در صورت شستشو با دبی‌های بالا، باید مراقب افت فشار جریان محلول شستشو در سیستم بود. در این حالت، حداکثر افت فشار مجاز برای هر ممبران 15 psi و برای هر پرشر وسل چند المانه 50 psi (هرکدام زودتر محقق شد) می‌باشد. افت فشار بیش از این مقادیر، احتمال صدمه‌دیدگی ممبران‌ها را در پی خواهد داشت.

۶) فلاشینگ (Flash out)

توصیه می‌شود برای فلاشینگ سیستم، از آب مقطر یا آب Permeate استفاده شود. از آب خام تصفیه نشده برای انجام فلاشینگ می‌بایست اجتناب شود. زیرا املاح موجود در آب خام ممکن است با محلول شستشو واکنش شیمیایی داده و باعث رسوب‌گذاری مجدد روی ممبران‌ها شود.

نکات کلیدی که باید در فرآیند شستشوی غشاهای صنعتی مورد توجه قرار گیرند به شرح زیر است:

- محدوده دما و PH

محدوده دمای لازم برای شستشو ۲۵ الی ۴۵ درجه سانتی‌گراد و محدوده pH ۱ الی ۱۲ می‌باشد لذا تهیه‌ی وسایل گرم کردن آب و اندازه‌گیری دما و pH ضروری است. دماهای بالاتر و PH های کمتر از ۱ و بیشتر از ۱۲ ممکن است باعث آسیب به غشاء شود.

محدودیت دما و PH برای غشاهای صنعتی مختلف شرکت Hydranautics به شرح جدول ۶ است:[21]

جدول۶- محدودیت دما و PH برای غشاهای صنعتی مختلف شرکت Hydranautics

MEMBRANE	Continuous Operation		Maximum Cleaning Temp			
	<45°C	≤36°C	50°C	≤45°C	≤35°C	≤25°C
NANO-SW, NANO-BW	3-8.5	3-9	*	*	1-10.5	1-11.5
ESNA1-LF, ESNA1-LF2, ESNA1-K1	3 -9.5	2-10	*	2-10.5	1-11	1-12
ESPA1, ESPA3, ESPA4	3-9.5	2-10	*	2-10.5	1-11	1-12
ESPA2	3-10	2-10.6	*	2-10.5	1-11	1-12
ESPAB	3-10.5	2-11	*	2-11	1-11.5	1-12.5
LFC3, LFC3-LD	3-9.5	2-10	*	2-10.5	1-11	1-12
CPA3	3-10	2-10.8	*	2-11	1-11.5	1-12.5
CPA5-LD, ESPA2-LD	3-10.5	2-11	*	2-11.5	1-12	1-13
SWC4+, SWC5, SWC5- LD, SWC6	3-10.5	2-11	*	2-11	1-12	1-13

*Contact Hydranautics Technical Department

- زمان تماس یا مدت سیرکولاسیون

عملیات شستشو می‌تواند عمر مفید غشا را به دلیل هیدرولیز کوتاه کند. برای بهینه‌سازی عمر مفید یک غشا، توصیه شده است از محلول‌های تمیزکننده ملایم استفاده شود و تا حد امکان زمان تماس به حداقل برسد. گردش مجدد مواد شیمیایی به مدت ۱ ساعت معمول است. در محدوده pH نشان داده شده در جدول فوق، قرار گرفتن غشاء در معرض محلول در دماهای کمتر از ۴۰ درجه سانتی‌گراد ۱ ساعت است اما در دمای بالاتر از ۴۰ درجه سانتی‌گراد به ۳۰ دقیقه محدود می‌شود.

- لزوم شستشوی کامل

شستشو باید به‌صورت کامل انجام شود و در صورت عدم شستشوی کامل، احتمال آسیب به غشاها افزایش خواهد یافت لذا با توجه به زمان موردنیاز برای شستشو و میزان رسوبات موجود در سیستم، نیاز است از کافی بودن مواد شیمیایی و زمان لازم برای انجام فرآیند شستشو اطمینان حاصل کرد.

۷. مطالعه موردی

به‌منظور روشن شدن روند گسترش رسوب‌دهی در غشاهای اسمز معکوس صنعتی در یک مطالعه فنی تمامی غشاهای رسوب دار در امتداد کانال خوراک که شامل دو مرحله (Stage) بود کالبدشکافی و تجزیه و تحلیل شد. مشخصات فنی سیستم به شرح زیر بود:

مرحله اول شامل ۷ عدد PRESSURE VESSEL و هر VESSEL شامل ۶ غشاء

مرحله دوم شامل ۵ عدد PRESSURE VESSEL و هر VESSEL شامل ۶ غشاء

برای تمیز کردن مؤثر غشاء ابتدا سطح غشاء دچار گرفتی توسط روش‌های XRD[1] و FTIR[2] مورد بررسی قرار گرفت تا مشخصات سطح غشاء برای هدف تمیز کردن و نیز انتخاب درست مواد تمیزکننده، به دست آید. طی بررسی سطح غشاء با روش XRD وجود Ca ، Fe، Mg مشاهده شد و با روش FTIR آمینواسیدها مشاهده شد همچنین نتایج به دست آمده نشان داد، شار آب و راندمان رد نمک از غشای رسوب زده در STAGE دوم بیشتر از STAGE اول بود. تقریباً ۷۰٪ از عناصر فلزی، عمدت Fe ، روی عنصر اول رسوب‌کرده بود. اگرچه غلظت آهن در آب خوراک بسیار کمتر از کلسیم و منیزیم بود، غلظت آهن در سه عنصر اول به‌طور قابل‌توجهی بالاتر از هر عنصر دیگر بود ، که نشان می‌دهد آهن با سهولت بیشتری بر روی غشاها رسوب می‌کند. ازآنجایی‌که لایه‌ای از نمک‌های آلی روی نمک‌های غیرآلی قرار گرفته بود.

توصیه شرکت Filmtec برای شستشو این است که غشاها ابتدا با شوینده‌های قلیایی شسته شوند. تنها در مواقعی غشاها ابتدا با مواد شوینده اسیدی شسته می‌شود که مطمئن باشیم گرفتگی غشاها به دلیل رسوب کربنات کلسیم یا اکسید / هیدروکسید آهن است. درصورتی‌که گرفتگی غشاها ناشی از ترکیب عوامل مختلفی ازجمله عوامل کلوئیدی، مواد آلی، میکروارگانیسم‌ها به همراه رسوب کربنات کلسیم باشد، می‌بایست از شستشوی دو مرحله‌ای استفاده کرد. در این حالت، می‌بایست ابتدا شستشو با شوینده قلیایی و سپس با شوینده اسیدی انجام گیرد. شستشو با شوینده قلیایی باعث حذف رسوبات آلی،

1 XRD
2 Fourier transform infrared spectroscopy

کلوئیدی و بیوفیلم شده و در ادامه، شوینده اسیدی، رسوبات کربنات کلسیم را از روی غشاها شسته و از سیستم خارج خواهد نمود.

حسب موارد عنوان شده مقرر شد ابتدا سطح غشاء با یک تمیزکننده شیمیایی با خاصیت بازی ملایم جهت از بین بردن لایه آلی انجام شود و در ادامه سطح غشاء با یک تمیزکننده شیمیایی با خاصیت اسیدی جهت از بین بردن لایه غیرآلی که در اینجا Ca ، Fe، Mg می‌باشند مورد تمیز کردن قرار گیرد. از محلول‌های ذکر شده جهت شستشوی قلیایی محلول شماره ۲ و ادامه جهت شستشوی اسیدی محلول شماره ۱ انتخاب شد.

توصیه جدی می‌شود که هر مرحله (Stage) دستگاه اسمز معکوس و یا دستگاه نانو فیلتراسیون، به‌صورت جداگانه شستشو شود. این توصیه، به جهت جلوگیری از ورود رسوبات جدا شده از غشاء در هر مرحله به مرحله بعد و کاهش عملکرد شستشو می‌باشد. البته برای دستگاه‌های دارای چند مرحله، می‌توان عملیات غوطه‌ور ساختن و فلاشینگ را به‌صورت هم‌زمان برای تمامی Stageها انجام داد و در صورت کدر شدن و یا تغییر رنگ محلول شستشو، لازم است تا محلول جدید آماده و مورد استفاده قرار گیرد. عملیات پمپاژ با فشار بالا می‌بایست حتماً برای هر مرحله دستگاه به‌صورت جداگانه انجام شود. برای انجام این کار، می‌توان با یک پمپ شستشو هر مرحله را شستشو داده و سپس به سراغ مرحله بعد رفت و یا با چند پمپ جداگانه برای ه Stage ، این کار را هم‌زمان برای همه مراحل انجام داد. با توجه به دو مرحله‌ای بودن دستگاه موجود و عدم امکان شستشوی جداگانه هر مرحله، شستشوی هر دو مرحله باهم انجام شد. جهت محلول سازی در تانک CIP حجم موردنیاز برای آبگیری محاسبه شد. نحوه محاسبه حجم آبگیری غشاها و مخزن CIP به‌صورت زیر است:[13]

a. Volume in Vessels

$V1 = \pi r^2 l = 3.14\ (4\ in)^2 (20\ ft)(7.48\ gal/ft^3)/(144\ in^2/ft^2)$

$V_1 = 52\ gal/vessel\ (0.2\ m^3)$

$V_{12} = 52*12 = 624\ gal\ \ (2.36\ m^3)$

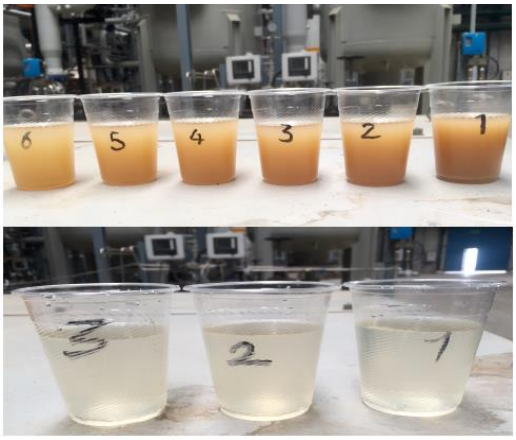
b. Volume in Pipes, assume 50 ft. length total 4" Sch 80 pipe

$V_p = \pi r^2 l = 3.14\ (1.91\ in)^2\ (50\ ft)(7.48\ gal/ft^3)/(144\ in^2/ft^2)$

$V_p = 30\ gal\ (0.11 m^3)$

$V_{ct} = V_{12} + V_p = 624 + 30 = 654\ gal\ (2.47\ m^3)$

آب مخزن CIP باید به‌اندازه‌ای پر شود که بیشتر از حجم آبگیری غشاها و لوله‌ها باشد بدین منظور حداقل ۱۵ درصد الی ۲۰ درصد بر حجم کل محاسباتی می‌افزایند بنابراین برای مورد مطالعاتی فوق حجم کل آبگیری در مخزن CIP ۳ مترمکعب در نظر گرفته شد. طی سیرکولاسیون، با نمونه‌گیری از آب Reject کلی هر ۳۰ دقیقه یک‌بار وضعیت انجام شست و شوی قلیایی پایش شد. سیرکولاسیون مرحله اول به مدت ۶۰ دقیقه و مرحله دوم به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. شفافیت رنگ آب در مرحله دوم شست و شوی قلیایی؛ اتمام عملیات قلیایی شویی را مشخص نمود. با توجه به شستشوی هم‌زمان هر دو Stage و تیره شدن محلول قلیایی در مرحله اول شستشوی قلیایی در دو مرحله انجام شد. در مرحله دوم رنگ محلول شفاف بود و به مدت ۳۰ دقیقه غوطه‌وری انجام شد. مراحل شستشوی قلیایی در شکل ۹ آورده شده است.



شکل۹- مراحل شستشوی قلیایی

پس از اتمام شستشوی قلیایی شست و شوی اسیدی در یک مرحله انجام شد. سیرکولاسیون به مدت ۶۰ دقیقه انجام شد. در حین انجام سیرکولاسیون نمونه‌گیری انجام شد و در تمام مراحل اختلاف میزان PH کمتر از ۰,۱ گزارش شد. تثبیت شدن PH اتمام مرحله‌ی اسیدشویی را مشخص نمود. تثبیت PH و کنترل آن در شکل ۱۰ آورده شده است.

پس از اتمام شستشو و در سرویس گذاشته شدن مجدد غشاها، به مدت ۶ ماه نیاز به شستشوی شیمیایی مجدد نبود.

شکل۱۰- کنترل PH در مرحله اسیدی

۸. نتیجه‌گیری

تمیز کردن و احیای غشاها در واحدهای صنعتی خیلی مهم است با توجه به ضرر و زیانی که ممکن است مواد شیمیایی برای غشاها داشته باشند و نیز قیمت این مواد و سایر هزینه‌های فرآیند CIP ، باید از فرآیند تمیز کردن غشاها در بازه‌های زمانی مناسب استفاده کرد و جهت حداقل کردن این اثرات دستورالعمل‌های ارائه شده توسط سازنده ازجمله محدودیت دمایی، محدودیت رنج PH و محدودیت زمان غوطه‌وری را در CIP مدنظر قرار داد. جهت کاهش دفعات CIP نیز نیاز است تدابیر مناسبی در پیش‌تصفیه خوراک ورودی اتخاذ کرد تا برخی پارامترها ازجمله میزان آلومینیوم مجاز در آب خوراک و میزان کدورت مجاز آب خوراک که توسط سازنده غشاء اعلام می‌شود؛ در مراحل پیش‌تصفیه به‌خوبی کنترل شود.

۹. پیشنهادات

با توجه به اینکه CIP های اسیدی و بازی نمی‌توانند به‌طور کامل عملکرد غشاها را بازیابی کنند و تمام رسوبات را از عناصر غشا پاک کنند نیاز است رویکردهای جایگزینی روش‌های ترکیبی بجای CIP کلاسیک، مانند تمیز کردن دو فازی، مورد بررسی و تأیید سازندگان غشا قرار گیرد، زیرا اعتقاد بر این است که ترکیب تمیز کردن شیمیایی و تمیز کردن مکانیکی، کارایی CIP را بهبود می‌بخشد. علاوه بر این، با توجه به نیاز واحدهای صنعتی تحقیق و توسعه باید بر روی پیشرفت در ساخت عناصر غشایی، ساخت و طراحی غشاها با مقاومت شیمیایی بهبود یافته در برابر اکسیدکننده‌ها و سایر مواد شیمیایی و تولید و توسعه غشاهای LOW FOULING جهت کنترل و پیشگیری از تجمع رسوب متمرکز شود.

تشکر و قدردانی

از زحمات استاد ارجمند جناب آقای دکتر حسن اقدسی نیا که مشوق اصلی در ارائه ایـن مطالعه بودند تقدیر و تشکر می‌گردد. جا دارد از همکاری شرکت پتروشیمی مهاباد نیز در به انجام رساندن این مطالعه قدردانی کرد چراکه این مجموعه بستری برای ارائه این مطالعه موردی بود.

مراجع

[1]. Mulder, M. H. V., (1996),“Basic principles of membrane technology“, Kluwer academic Publishers, Dordrecht, Netherland, second edition, 428 – 475.

[۲]. محمدی، تورج، "فرآیندهای جداسازی غشایی" آزمایشگاه تحقیقاتی فرآیندهای جداسازی غشایی

[3]. Schäfer, A.I. ; Andritsos, N. ; Karabelas, A.J. ; Hoek, E.M.V. ; Schneider, R. ; Nyström, M. (2004) Fouling in Nanofiltration, in: Nanofiltration – Principles and Applications, Schäfer A.I., Waite T.D., Fane A.G. (Eds). Elsevier, Chapter 20, 169-239.

[4]. Bijay P. Tripathi, Low Fouling Membranes, Department of Nanostructured Materials, Leibniz Institute of Polymer Research Dresden, Dresden, Germany

[5]. Holman, S.R.; Ohlinger, K.N. An Evaluation of Fouling Potential and Methods to Control Fouling in Microfiltration Membranes for Secondary Wastewater Effluent. Proc. Water Environ. Fed. 2007, 2007, 6417–6444.

[6]. S. F. E. Boerlage, M. D. Kennedy, M. P. Aniye, E. M. Abogrean, D. E. Y. El-Hodali, Z. S. Tarawneh, J. C. Schippers, Modified fouling indexUltrafiltration to compare pretreatment processes of reverse osmosis feedwater, Desalination 131 (2000), 201-214.

[7]. G. Fane, P. Beatson, H. Li, Membrane fouling and its control in environmental applications, Water Sci. Technol. 41 (10-11) (2000), 303-308.

[۸]. برزین،جلال، اسماعیلی، مجید ، (۱۳۸۸)،"گرفتگی غشا و روش های احیای آن"،پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

[9]. Lin, J.C.-T.; Lee, D.-J.; Huang, C. Membrane Fouling Mitigation: Membrane Cleaning. Sep. Sci. Technol. 2010, 45, 858–872.

[10]. Koo, T., Lee, Y.J., Sheikholeslami, R., (2001), " Silica fouling and cleaning of reverse osmosis membranes " , Desalination (139) 43 – 56.

[11]. Porcelli, Nicandro, Judd, Simon, (2010)," Chemical cleaning of potable water membranes: A review", Separation and Purification Technology (71) 137 – 143.

[12]. Liu,c.; Caothien, S.; Hayes, J.; Caothuy, T.; Otoyo, T.; Ogawa, T. Membrane Chemical Cleaning: From Art to Science. In Proceedings of the AWWA Membrane Technology Conference, San Antonio, TX, USA, 4–7 March 2001; 7 March 2001.

[13]. FilmTec™ MembranesCleaning and Disinfection Procedures for FilmTec™ NF200 and NF270 Elements

[14]. Kubota, Y.M.N.; Hashimoto, T. Part I membranes and applications in water and wastewater. In Advanced Membrane Technology and Applications; Norman, A.G.F., Li, N., Ho, T.M.W.S., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2008; pp. 101-165

[15]. Holman, S.R.; Ohlinger, K.N. An Evaluation of Fouling Potential and Methods to Control Fouling in Microfiltration Membranes for Secondary Wastewater Effluent. Proc. Water Environ. Fed. 2007, 2007, 6417–6444.

[16]. Thomassen, J.; Faraday, D.; Underwood, B.; Cleaver, J. The effect of varying transmembrane pressure and crossflow velocity on the microfiltration fouling of a model beer. Sep. Purif. Technol. 2005, 41, 91–100.

[17]. Huang, S.; Ras, R.H.; Tian, X. Antifouling membranes for oily wastewater treatment: Interplay between wetting and membrane fouling. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2018, 36, 90–109.

[18]. Maskooki, A.; Kobayashi, T.; Mortazavi, S.A.; Maskooki, A. Effect of low frequencies and mixed wave of ultrasound and EDTA on flux recovery and cleaning of microfiltration membranes. Sep. Purif. Technol. 2008, 59, 67–73.

[19]. Salahi, A.; Abbasi, M.; Mohammadi, T. Permeate flux decline during UF of oily wastewater: Experimental and modeling. Desalination 2010, 251, 153–160.

[20]. Hoornaert, P. Membrane cleaning. Reverse Osmosis 1984, 71, 111–117.

[21]. Operation & Maintenance Manual (OMM), Technical Service Bulletins,HYDRANAUTICS

Fouling and Chemical Cleaning of the Membrane

Elham Tabbakhi[1*], Hassan Aghdasinia[2]

1. Mahabad Petrochemical Company, Mahabad, Iran
2. Department of Chemical and Petroleum Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Tabriz University, Tabriz, Iran

Corresponding Author Email: etabakhi@mapc.ir

ABSTRACT:

Membrane fouling is a natural phenomenon in most membrane systems, and by washing the system in different periods, most of the clogging can be removed from the membrane surface. Membrane cleaning methods can be divided into four categories: physical methods, chemical methods, biological methods and combined methods (physical-chemical). In this study, a general overview of membrane fouling, the factors that cause it, and the chemical method of membrane cleaning has been done. Finally, a report of an industrial case of a reverse osmosis membrane that has been subjected to sediment analysis and cleaned by choosing appropriate chemicals is presented.

Keywords: *Membrane, Fouling, Scale, Washing, Chemical Cleaning*

فناوری نوین در تشخیص نشتی گازهای سمی صنایع نفت، گاز و پتروشیمی

منصور صمیمی فرد[۱*]، ریحانه صمیمی فرد[۲]

۱. دانشجو دکتری مهندسی برق الکترونیک، دانشگاه آزاد اسلامی اصفهان(خوراسگان)، اصفهان، ایران
۲. دانشجو مهندسی کامپیوتر، دانشگاه آزاد اسلامی اصفهان(خوراسگان)، اصفهان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : m.samimi632@gmail.com

چکیده :

گاز HS گازی است سمّی که در صنایع نفت و گاز و پتروشیمی بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد به همین دلیل اندازه‌گیری غلظت این گاز و میزان نشتی در محیط بسیار اهمیت دارد. با توجه به تحریم‌های ظالمانه موجود و عدم دسترسی به تجهیزات و سنسورهای موردنیاز، حسگر نوع Colorimetric جهت اندازه‌گیری گازها توسط نویسندگان این مقاله بومی‌سازی و ثبت اختراع شد. در این روش با استفاده از ترکیبات شیمیایی خاص و فناوری نانو حسگری ساخته شد که در مجاورت گاز مذکور تغییر رنگ می‌دهد و میزان تغییر رنگ حسگر غلظت گاز را نشان می‌دهد. با استفاده از آشکارساز الکترونیکی و میکروپروسسور خروجی حسگر به سیگنال الکترونیکی تبدیل شده و درنهایت به نمایشگر دیجیتال ارسال می‌شود. عملکرد این سنسور به استناد آزمایشات انجام شده در مجتمع‌های پتروشیمی و گواهی‌های اخذ شده مورد تائید واقع شده است.

واژه‌های کلیدی: گاز سمی، اندازه‌گیری، حسگر، نشتی، پتروشیمی.

۱. مقدمه

سولفید هیدروژن (H_2S) یکی از گازهای بسیار سمی، خطرناک و گاز قابل اشتعال با بوی تخم‌مرغ فاسد به‌طور طبیعی از نفت خام، گاز طبیعی، چشمه‌های آب گرم، مواد غذایی و توسط باکتری تجزیه فضولات انسانی و حیوانی به‌عنوان فاضلاب تولید می‌شود. اثرات سلامتیH_2S به غلظت و مدت‌زمان قرار گرفتن در معرض آن بستگی دارد. قرار گرفتن در معرض غلظت پایین H_2S می‌تواند منجر به بسیاری از مشکلات سلامتی مانند آسیب چشم و گلو، ضعف حافظه، سرگیجه و از دست دادن استدلال و تعادل شود، در غلظت‌های بسیار بالا تقریباً ۱۰۰۰ (ppm) و بالاتر، H2S بلافاصله منجر به مرگ می‌شود ازاین‌رو، کیفیت، اندازه‌گیری عملکرد و دقت دستگاه‌های تشخیص گاز بسیار مهم و حیاتی است.[1]

۲. مبانی تحقیق

در این بخش روش‌های مختلف اندازه‌گیری گاز H_2S مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۱.۲. استفاده از شاخص

کیت‌های شناساگر به‌صورت Badge که به همراه اشخاص می‌باشد و به‌محض وجود گاز در محیط این حسگر تغییر رنگ داده و وجود گاز را اعلام می‌کند. شکل ۱ نمونهBadge مورد استفاده جهت شناسایی گاز را نشان می‌دهد.[2]

(شکل۱) نمونه شاخصBadge [3]

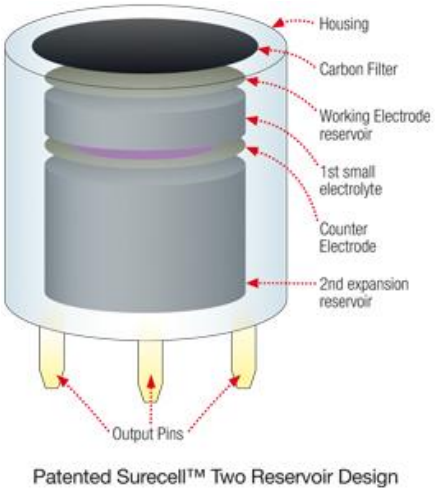
۲.۲. دتکتورهای تیوبی

لوله‌های هستند به طول ۱۱ سانتی‌متر و قطرخارجی ۶ میلی‌متر و قطر داخلی ۴ میلی‌متر که از مواد جاذب جامد و واکنش-دهنده پر شده است و در اثر واکنش با آلاینده شیمیایی تغییر رنگ ایجاد می‌شود که طول تغییر رنگ برابر میزان آلودگی برحسب ppm می‌باشد. شکل۲ نمونه دتکتور تیوبی را نشان می‌دهد.[4]

(شکل۲) نمونه دتکتور تیوبی[4]

۳.۲. دتکتورهای الکتروشیمیایی

موادی در گازها و مایعات می‌توانند به‌طور الکتروشیمیایی شناسایی شوند که واکنش‌های آن‌ها در داخل سل الکـتروشیمیایی یا اگر در آن‌ها واکنش‌های نفوذی اتفاق افتاده در سل باشند. که یک سل الکتروشیمیایی شامل یک الکترولیت ، یک الکترود اندازه گیرنده، یک الکترود همراه و یک الکترود شاهد می‌باشد معمولاً جهت سنجش گاز در محیط‌های باز استفاده می‌شود. شکل۳سنسورهای الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد.[5]



(شکل۳) سنسور الکتروشیمیایی

۴.۲. دستگاه (GC)

به‌وسیله روش GC می‌توان گازهای مختلف را تفکیک کرده و غلظت آن‌ها را سنجید.کروماتوگرافی بر اساس پخش انتخابی اجزاء مختلف در بین ۲ فاز پایه‌گذاری شده است . یکی از این فازها، فاز ساکن نامیده می‌شود که دارای سطح زیادی است و دیگری فاز متحرک است. حرکت غیریکنواخت اجسام جداشونده به دلیل نابرابری برآیند دو نیروی متقابل محرکه و بازدارنده از طرف عامل جداکننده اساس کروماتوگرافی است که مجموعه نیروی محرکه و بازدارنده به نام عامل تفکیک‌کننده یا جداکننده نامیده می‌شود. کروماتوگرافی یکی از روش‌های فیزیکی برای جدا کردن و خالص‌سازی مواد است. شکل۴ نمونه‌ای از دستگاه GC را نشان می‌دهد.[6]

(شکل۴) دستگاه GC

۵.۲. سنسورهای مادون‌قرمز

سنسور گاز مادون‌قرمز با تولید امواج مادون‌قرمز و تشعشع آن در محدوده‌ای مشخص می‌تواند گاز معین شده را تشخیص دهد . امواج مادون‌قرمز در کانالی بنام سلول گازی در حال تابش هستند. هنگامی‌که گاز موردنظر وارد این سلول گازی شد تحت تابش امواج مادون‌قرمز قرار می‌گیرد. این امواج با برخـورد با گاز موردنظر با طول‌موج معین، جلوی تابش امواج مادون‌قرمز را می‌گیرد و مانع رسیدن امواج به قمست آشکارساز سنسور می‌شود. هرچه غلظت گاز زیاد باشد امواج مادون‌قرمز رسیده به آشکارساز کمتر شده و بـاعث شناسایی گاز می‌شود. [7]

۳. سنسور پیشنهادی نوع DBA

پس از انجام مطالعات و آزمایش‌های متعدد با استفاده از ماده دی متیل باربیتوریک[1] DBA که خاصیت تغییر رنگ در مجاورت گاز H_2S را دارد و طیف رنگی آن متفاوت است اقدام به ساخت سنسور شد، سنسور نوعDBA با استفاده از روش لایه نشانی و couting ساخته شد این سنسور دارای مشخصات و پاسخ‌های متفاوت است که بررسی خواهد شد. شکل۵ سنسور را نشان می‌دهد.[8]

(شکل۵) سنسور نوع DBA

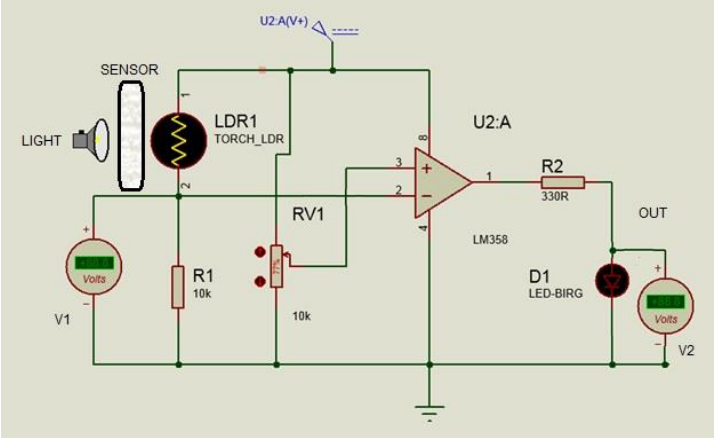
پس از ساخت نمونه در مجاورت گاز H_2S با غلظت ۵۰ppm قرار داده شد که نتیجه شکل ۶ حاصل گردید.

(شکل۶) تغییر رنگ سنسور نوع DBA با گاز ۵۰ppm

[1] dimethylbarbituric acid

۱.۳. آشکارساز میزان غلظت گاز

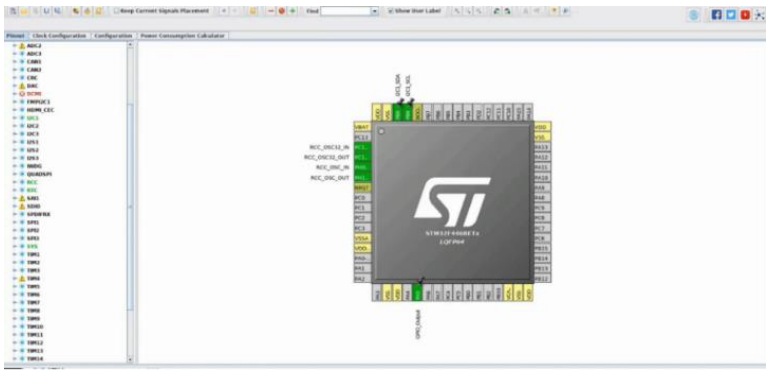
با استفاده از یک مدار فتوسلی مقدار غلظت را می‌توان اندازی گیری کرد به‌این‌ترتیب که سنسور در مسیر منبع نور و فتوسل قرار می‌گیرد با افزایش غلظت میزان تیرگی سنسور بیشتر شده و باعث کاهش تابش نور به فتوسل می‌گردد به همین نسبت میزان خروجی مدار تغییر کرده که به‌وسیله یک نمایشگر می‌توان مقدار غلظت را نمایش داد. با تغییر RV1 تنظیمات مدار انجام می‌گردد. شکل۷طراحی مدار آشکارساز را نشان می‌دهد.



(شکل۷) طراحی مدار آشکارساز

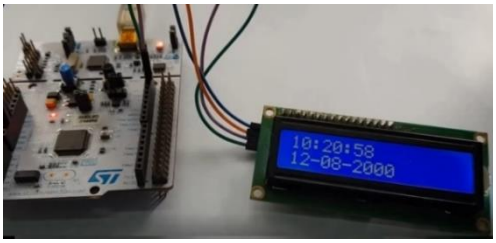
۲.۳. نمایش اطلاعات بر روی نمایشگر

پس از آشکارسازی میزان غلظت گاز این مقدار که یک ولتاژ متغیر بین 0-5 V و به‌صورت پارامتر آنالوگ می‌باشد با استفاده از میکروکنترلر STM32 و ایجاد تنظیمات موردنظر و کد نویسی مختص پروژه قابلیت نمایش اطلاعات فراهم گردید.(شکل۴-۳) مربوط به ایجاد بخشی از تنظیمات میکروکنترلر با استفاده از نرم‌افزارهای ARM Keil-MDK & STM32CubeMX که پیاده‌سازی شده می‌باشد.



(شکل۸) استفاده از میکروکنترلرSTM32

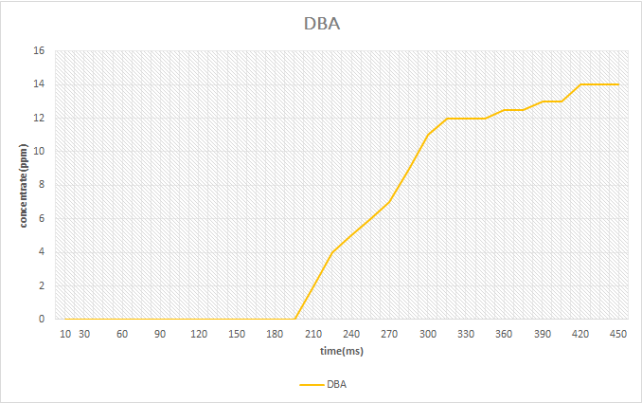
اطلاعات با استفاده از مبدل آنالوگ به دیجیتال ADC تبدیل به دیجیتال شده و به نمایشگر فرستاده می‌شود و مقدار موردنظر جهت تحلیل به نمایش درمی‌آید.(شکل۹)



(شکل۹) طراحی و اجرای نمایشگر اطلاعات

۴. تحلیل سنسور ساخته شده نوع DBA

این نمونه در مجاورت گاز H_2S تغییر رنگ محسوسی داشته و از کرم روشن به قهوه‌ای تیره تبدیل می‌شود. این نمونه نیز به روش مشابه بررسی گردید که نمودار شکل ۱۰حاصل شد.



(شکل ۱۰) نمودار پاسخ سنسور DBA پیشنهادی

۵. مقایسه چند سنسور موجود و نتیجه‌گیری

چند سنسور موجود که در صنایع استفاده می‌گردد با سنسور پیشنهادی مقایسه گردید شکل۱۱ و نتایج حاصله به دست آمد. طبق این نتایج و جدول(۱) به‌دست‌آمده نشان می‌دهد سنسور پیشنهادی از خطای کمتری نسبت به نوع NBP و Electrochemical برخوردار است.

(شکل۱۱) مقایسه نمونه‌ها

جدول ۱ مقایسه پاسخ سنسورهای مختلف تست شده

نوع سنسور	خطا	پاسخ زمانی	دقت
GC	0/5 ppm	۳۵۰m s	96%
Electrochemic	Ppm5	۳۹۰m s	66%
NBP	1/5 ppm	۲۵۰m s	90%
DBA	۱Ppm	۴۰۰ms	93%

مراجع

[1]. H. A. Khan, M. S. Khan, A. Castel and J. Sunarho, “Deterioration of alkali-activated mortars exposed to natural aggressive sewer environment,” Construction and Building Materials, vol. 186, pp. 577- 597, Oct. 2018

[2]. A. P. Joseph, J. Keller, H. Bustamante, and P. L. Bond, “Surface neutralization and H_2S oxidation at early stages of sewer corrosion: Influence of temperature, relative humidity and H2S concentration,” Water Res., vol. 46, no. 13, pp. 4235-4245, Sep. 2012.

[3]. B. Rente, M. Fabian, Y. Chen, L. Vorreiter, H. Bustamante, T. Sun and K. T. Grattan, “In-sewer field-evaluation of an optical fibre-based condition monitoring system,” IEEE Sensors Journal, vol.20, no. 6, pp. 2976-2981, Mar. 2020

[4]. A. Leal-Junior, A. Theodosiou, C. Díaz, C. Marques, M. J. Pontes, K. Kalli, A. Frizera-Neto, “Polymer Optical Fiber Bragg Gratings in CYTOP Fibers for Angle Measurement with Dynamic Compensation.” Polymers (Basel), vol. 10, no. 6, pp. 674, 2018.

[5]. H. Bustamante, L. Alwis, K. T. V. Grattan, T. Sun, L. Vorreiter and J. Gonzales, “Innovation in corrosion monitoring in sewers: Use of photonic sensors for humidity in gravity sewers,” Water Source, vol. 2, no. 4, pp. 1-6, 2017.

[6]. Leal-Junior, A. G., Marques, C., Frizera, A., and M. J. Pontes, “Dynamic mechanical analysis on a polymethyl methacrylate (PMMA) polymer optical fiber.” IEEE Sensors Journal, vol. 18, no. 6, pp. 2353-2361, Mar. 2018

[7]. Bian J, Xiao M, Wang S et al (2009) Direct synthesis of DMC from CH_3OH and CO_2 over V-doped Cu–Ni/AC catalysts. Catal Commun 10(8):1142–1145C

[8]. A. Leal-Junior, A. Frizera, M. J. Pontes, A. Fasano, G. Woyessa, O. Bang, and C. A. F. Marques, "Dynamic mechanical characterization with respect to temperature, humidity, frequency and strain in mPOFs made of different materials," Opt. Mater. Express, vol. 8, pp. 804-815, 2018

New Technology in Leakage Detection of Toxic Gases of Oil, Gas and Petrochemical Industry

Mansour Samimifard[1*], Reihaneh Samimifard[2]

1. PhD student in electrical and electronic engineering, Islamic Azad University of Isfahan (Khorasgan), Isfahan, Iran
2. Computer engineering student, Islamic Azad University of Isfahan (Khorasgan), Isfahan, Iran

Corresponding Author Email: m.samimi632@gmail.com

ABSTRACT:

H_2S gas is a poisonous gas that is widely used in the oil and gas and petrochemical industries, therefore measuring the concentration of this gas and the amount of leakage in the environment is very important. Due to the existing oppressive sanctions and the lack of access to the required equipment and sensors, the colorimetric type sensor for measuring gases was localized and patented by the authors of this article. In this method, using special chemical compounds and nano technology, a sensor was made that changes color in the vicinity of the mentioned gas and shows the amount of color change of the gas concentration sensor. Using an electronic detector and a microprocessor, the output of the sensor is converted into an electronic signal and finally sent to a digital display. The performance of this sensor has been confirmed based on the tests performed in petrochemical complexes and the obtained certificates.

Keywords: *Toxic gas, Measurement, sensor, Leakage, Petrochemical*

اثر ترمودینامیک تعادلی بر فرآیند ریفورمینگ خشک متان: مرور

حسین روهنده*، علیرضا بهروزسرند

گروه مهندسی شیمی، دانشکده‌ی انرژی‌های تجدیدپذیر، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : hossein.roohandeh1993@gmail.com

چکیده:

فرآیند ریفورمینگ خشک متان از گازهای متان و کربن‌دی‌اکسید، گاز سنتزی با نسبت H_2/CO واحد تولید می‌کند این فرآیند بسیار گرماگیر، در سال‌های اخیر توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. تبدیل کاتالیزوری متان و کربن‌دی‌اکسید به گاز سنتز دارای مزایای زیست‌محیطی و اقتصادی زیادی است؛ اما متأسفانه تاکنون هیچ فرآیند تجاری و صنعتی با تناژ تولید بالا برای این فرآیند برخلاف سایر روش‌های تولید گاز سنتز مانند ریفورمینگ با بخارآب گزارش نشده است. در این مطالعه علاوه بر بررسی ترمودینامیک تعادلی برای تعیین حد ترمودینامیکی، مروری بر شبکه واکنش‌های درگیر در این فرآیند و کاتالیست‌ها نیز شده است. نتایج به‌دست‌آمده از بررسی ترمودینامیک تعادلی نشان داده است که در دمای پایین‌تر از ۵۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تبدیلی مشاهده نمی‌شود و واکنش اصلی برای تولید گاز سنتز از دمای ۵۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به بالا با تولید هیدروژن و مونوکسید کربن انجام می‌شود. تبدیل متان و کربن‌دی‌اکسید در دمای ۹۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به بیش از ۹۷ درصد می‌رسد. افزایش فشار نیز بر این فرآیند تأثیر منفی گذاشته است، ضمن اینکه با افزایش مقدار کمی کربن‌دی‌اکسید تبدیل متان بیشتری اتفاق می‌افتد. از سوی دیگر افزودن جزئی بخار به خوراک این فرآیند از نقطه‌نظر ترمودینامیکی باعث جلوگیری از تشکیل رسوب کربن بر روی کاتالیست‌ها می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: ریفورمینگ خشک متان، رسوب کربن، کاتالیست، ترمودینامیک تعادلی، گازهای گلخانه‌ای.

۱. مقدمه

فرآیند ریفورمینگ خشک متان (Dry Reforming of Methane (DRM)) یا ریفورمینگ کربن‌دی‌اکسید با متان یک واکنش گرماگیر و کاتالیزوری برای تولید گاز سنتز است [۱]. این فرآیند برای اولین بار در سال ۱۸۸۸ مورد بررسی قرار گرفت. در سال ۱۹۲۸ فیشر و تروپش واکنش DRM را بر روی کاتالیزورهای Ni و Co به‌طور کامل مطالعه کرده و دریافتند که رسوب کربن شدیدی در این فرآیند اتفاق می‌افتد. در اوایل دهه ۱۹۹۰ گزارش شد که فعالیت‌های انسانی علت اصلی گرم شدن جهانی هوای کره زمین است و به‌طور خاص مهم‌ترین دلیل این امر انتشار گازهای گلخانه‌ای بود [۲].کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای مانند متان و کربن‌دی‌اکسید برای کاهش گرم شدن جهانی هوای کره زمین بسیار حائز اهمیت است. بر این اساس، جذب، ذخیره‌سازی و استفاده از این گازها می‌تواند راه‌حل مناسبی برای حل مشکل باشد. برای این منظور، تبدیل کاتالیزوری این گازها به گاز سنتز، از طریق ریفورمینگ خشک متان در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در واقع، ریفورمینگ خشک متان که می‌تواند به‌طور پایدار از CO_2 و گاز طبیعی فراوان (متان)نه‌تنها برای کاهش انتشار گاز گلخانه‌ای استفاده کند؛ بلکه محصولات با ارزش (گاز سنتز) برای کاربردهای مختلف تولید کند [۳, ۴]. ریفورمینگ خشک متان، هیدروژن و مونوکسیدکربن را به‌عنوان محصولات گازی اصلی تولید می‌کند، اما محصولات فرعی دیگر مانند کربن جامد، آب و هیدروکربن‌های سبک به مقدار بسیار کمی نیز تشکیل می‌شود [۵]. گاز سنتز منبعی برای تولید محصولات با ارزش‌افزوده مفید است. این فرآیند، گاز سنتز با نسبت هیدروژن به کربن مونوکسید ۱ تولید می‌کند گاز سنتز با نسبت H_2/CO برابر ۱ تولید شده توسط DRM می‌تواند برای سنتز هیدروکربن‌های زنجیره بلند یا مواد شیمیایی اکسیژن‌دار مانند استیک اسید، دی‌متیل‌اتر و اکسوالکل‌ها استفاده شود. علاوه بر این، نسبت را می‌توان در یک مرحله اضافی با واکنش شیفت گاز-آب به مقدار H_2/CO موردنظر ۲ برای متانول و سنتز فیشر-تروپش تنظیم کرد [۴]. فرآیند DRM در دمای بالا و فشار پایین ترجیح داده می‌شود و ریفورمینگ می‌تواند در راکتور در دمای بالاتر از ۶۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد انجام شود. در بسیاری از جنبه‌ها فرآیند ریفورمینگ خشک شبیه به ریفورمینگ بخار با متان است. با این حال، برخلاف ریفورمینگ با بخارآب (Steam Methane Reforming (SRM))، این فرآیند به دلیل افزایش تشکیل کربن، نسبت به غیرفعال شدن کاتالیزور حساس تراست [۶]. مطالعات بسیاری بر روی فرآیند ریفورمینگ خشک متان صورت پذیرفته است؛ اما هنوز عوامل و محدودیت‌های فرآیندی مختلفی وجود دارند که باعث می‌شوند فرآیند DRM از استفاده صنعتی دورنگه داشته شود:

- زمان تبدیل طولانی (به علت واکنش‌های کند)
- واکنش DRM بسیار گرماگیر است و به دمای عملیاتی بالای ۸۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد برای دستیابی به تبدیل بالا نیاز دارد که خود باعث افزایش انتشار کربن‌دی‌اکسید می‌شود؛ زیرا سوخت‌های فسیلی برای تأمین گرما در این فرآیند استفاده می‌شوند.
- یک اشکال عمده دیگر که مانع تجاری‌سازی این فرآیند می‌شود، میزان بالای رسوب کربن از طریق مکانیزم‌های مختلف است که منجر به غیرفعال شدن سریع کاتالیست می‌شود.
- نسبت مولی CO_2/CH_4 بالاتر از استوکیومتری (واحد) می‌تواند سینتیک واکنش را بهبود بخشد و منجر به تولید گاز سنتز بالا شود؛ اما این منجر به خلوص پایین گاز سنتز به دلیل وجود CO_2 اضافی در گاز سنتز تولید شده می‌گردد [۴, ۷, ۸].

۲. شبکه واکنش‌ها

ریفورمینگ خشک متان معادله (۱) یک واکنش بسیار گرماگیر است:

$$CH_4(g)+CO_2(g) \leftrightarrow 2CO(g)+2H_2(g) \qquad \Delta H_{298K}=+247\ KJ/mol \qquad (۱)$$

متان و کربن‌دی‌اکسید مولکول‌های بسیار پایدار، باانرژی تفکیک پیوند بالایی هستند. بنابراین، دمای بالایی برای رسیدن به تبدیل تعادلی به گاز سنتز موردنیاز است. علاوه بر واکنش اصلی چندین واکنش جانبی دیگر ممکن است در طول فرآیند ریفورمینگ خشک متان اتفاق بیفتد [۲]. تعادل برای تولید گاز سنتز به‌طورکلی تحت تأثیر واکنش معکوس شیفت گاز-آب (Reverse Water Gas Shift (RWGS))، معادله (۲) قرار می‌گیرد منجر به تبدیل CO_2 بالاتری نسبت به متان در حالت تعادل می‌شود. نسبت H_2/CO معمولاً کم‌تر از ۱ در محصولات DRM است؛ زیرا واکنش جانبی RWGS ،هیدروژن را برای تولید مونوکسیدکربن بیشتر مصرف می‌کند [۲].

$$CO_2(g)+ 2H_2(g) \leftrightarrow CO(g)+H_2O(g) \qquad \Delta H_{298K}=+41\ KJ/mol \qquad (۲)$$

در دماهای بالا دو واکنش جانبی دیگر؛ واکنش بودوارد، معادله (۳) و واکنش کراکینگ متان، معادله (۴) می‌توانند باعث رسوب کربن بر روی سطوح کاتالیست شوند:

$$2CO\ (g) \leftrightarrow CO_2(g)+C(s) \qquad \Delta H_{298K}=-172.4\ KJ/mol \qquad (۳)$$

$$CH_4(g) \leftrightarrow C(s)+ 2H_2(g) \qquad \Delta H_{298K}=-74.9\ KJ/mol \qquad (۴)$$

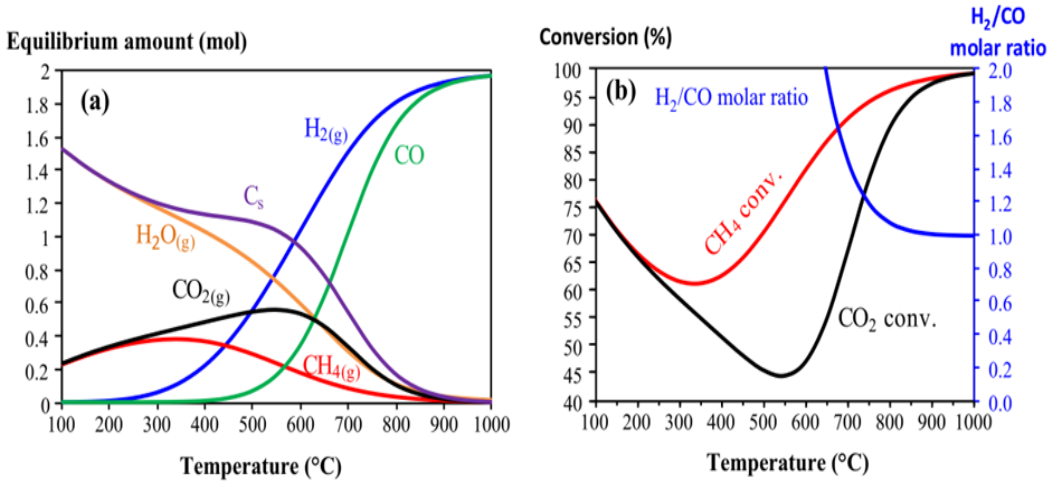
واکنش بودوارد یک واکنش بسیار گرمازا بوده و در دماهای کم‌تر از ۵۵۷ درجه‌ی سانتی‌گراد باعث رسوب کربن می‌شود؛ ولی دماهای بالاتر از ۷۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به ضرر این واکنش است. در دماهای بالاتر از ۷۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، واکنش کراکینگ متان باعث رسوب کربن می‌شود. ضمن اینکه کربن تولید شده در اثر واکنش بودوارد نسبت به واکنش کراکینگ متان واکنش‌پذیری کمتری دارد. رسوب کربن معمولاً زمانی که دما به‌اندازه‌ی کافی بالا باشد، می‌تواند حذف شود [۹].

۳. اثر ترمودینامیک تعادلی

واکنش ریفورمینگ خشک متان باعث تولید مونوکسیدکربن و هیدروژن به‌عنوان محصولات اصلی از متان و کربن‌دی‌اکسید می‌شود. متان و کربن‌دی‌اکسید به دلیل انرژی پیوند بالایی که دارند ازنظر شیمیایی پایدار بوده و تبدیل آن‌ها به شرایط دمایی بالایی برای فعال کردن آن‌ها نیاز دارد؛ بنابراین، مطالعه ترمودینامیکی در مورد تعادل ریفورمینگ خشک واکنش متان برای تعیین حد ترمودینامیکی فرآیند مفید است. مطالعات زیادی بر روی تعادل ترمودینامیکی این فرآیند انجام شده است. ویژگی مشترک این مطالعات بر مبنای روش کمینه‌سازی انرژی آزاد گیبس است.

۱،۳. اثر دما

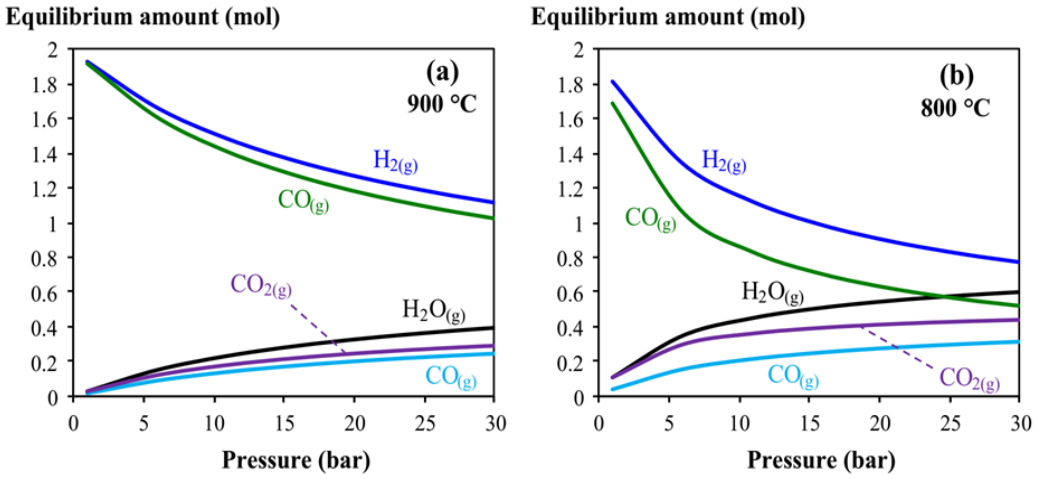
شکل ۱ نتایج به‌دست‌آمده برای یک مول مخلوط متان و کربن‌دی‌اکسید در فشار ۱ بار را نشان می‌دهد. در زیر دمای ۵۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، کربن جامد و آب گونه‌های غالب همراه با متان و کربن‌دی‌اکسید بوده با افزایش دما، همه این گونه‌ها به گاز سنتز تبدیل می‌شوند. در دمای ۹۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، تبدیل متان و کربن‌دی‌اکسید به ترتیب به ۹۸/۱ و ۹۷/۳ درصد می‌رسد. کربن جامد را می‌توان عملاً در این دما از دیدگاه ترمودینامیکی نادیده گرفت [۵].



شکل ۱: تعادل ترمودینامیکی مخلوط حاوی یک مول متان و یک مول کربن‌دی‌اکسید در فشار یک‌بار (a) و تبدیل متان و کربن‌دی‌اکسید و نسبت مولی H_2/CO [۵]

۲،۳. اثر فشار

از معادله استوکیومتری ریفورمینگ خشک متان مشخص است که این واکنش در فشار پایین بسیار مطلوب است. شکل ۲ تأثیر فشار بر تعادل ترمودینامیکی مخلوط حاوی ۱ مول از متان و ۱ مول از کربن‌دی‌اکسید در دماهای ۸۰۰ و ۹۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. افزایش فشار از ۱ تا ۳۰ بار به‌شدت مقدار تعادلی مونوکسیدکربن و هیدروژن را در دماهای ۸۰۰ و ۹۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد کاهش می‌دهد که نشان‌دهنده تأثیر منفی فشار بر این فرآیند است [۵].

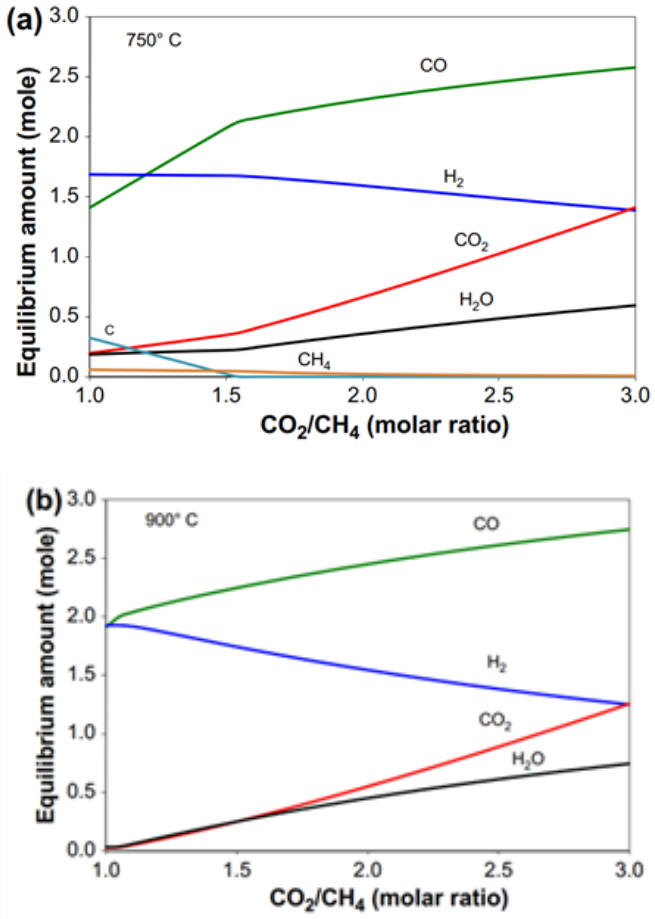


شکل ۲: تأثیر فشار بر تعادل ترمودینامیکی مخلوط حاوی ۱ مول از متان و ۱ مول از کربن‌دی‌اکسید در دماهای ۸۰۰ و ۹۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد [۱۰]

۳،۳. تأثیر نسبت CO_2/CH_4

نسبت مولی استوکیومتری CO_2/CH_4 در واکنش ریفورمینگ خشک متان برابر با ۱ است مقدار اضافی CO_2 در خوراک می‌تواند تبدیل متان را افزایش دهد. شکل ۳ نشان‌دهنده‌ی نسبت خوراک CO_2/CH_4 برحسب مقدار تعادلی محصول در دمای ۷۵۰ و ۹۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد است. CO و H_2 محصولات اصلی در طیف گسترده‌ای از نسبت CO_2/CH_4 در دماهای بالا

هستند. خوراک CO_2/CH_4 با نسبت ۱ عمدتاً CO و H_2 تولید می‌کند. با افزایش نسبت CO_2/CH_4 می‌توان بازده CO بالاتری را به دست آورد، امّا بازده H_2 با تشکیل محصول جانبی آب از طریق واکنش معکوس شیفت گاز-آب کاهش می‌یابد [۱۰].

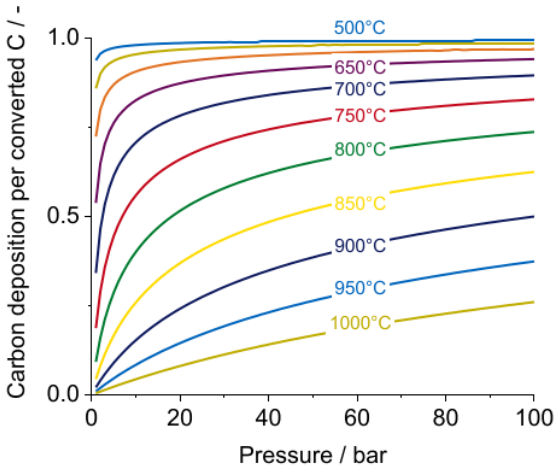


شکل ۳: تأثیر نسبت CO_2/CH_4 در فرآیند ریفرمینگ خشک متان و مقدار تعادلی محصولات از یک مول متان در فشار ۰/۱ MPa و دمای ۷۵۰(a) و ۹۰۰(b) درجه‌ی سانتی‌گراد [۱۰]

۴،۳. رسوب کربن

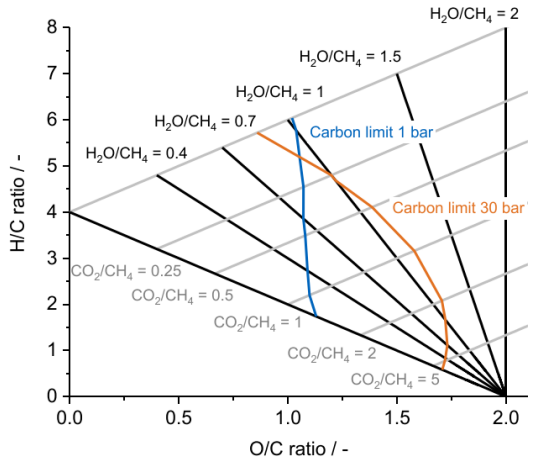
همان‌گونه که در این مطالعه اشاره شده رسوب کربن یکی از مشکلات اصلی فرآیند ریفورمینگ خشک متان است؛ بنابراین عملیات بدون کک یا تقریباً بدون کک بسیار موردتوجه است. رسوبات کربن باعث مسدود شدن مراکز فعال کاتالیزور شده و این مراکز را برای متان غیرقابل‌دسترس می‌کند و درنتیجه منجر به غیرفعال شدن کاتالیزور می‌شود. علاوه بر این، کربن انباشته شده می‌تواند لوله راکتور را مسدود کرده و راکتور را از بین ببرد. طبق اصل لوشاتلیه، واکنش‌های تشکیل کربن در فشار بالا مطلوب است (شکل ۴)، زیرا فشار عملیاتی بالاتر منجر به افزایش رسوب کربن می‌شود. علاوه بر این، دمای واکنش بالا احتمال تشکیل کربن را کاهش می‌دهد. ازآنجایی‌که شرایط عملیات ممکن است در دما و فشار ناشی از پردازش بیشتر گاز سنتز، همچنین تأثیر ترکیب گاز خوراک بر پایداری ترمودینامیکی ذخایر کربن باید مورد بحث قرار گیرد. برای این منظور، محاسبات با نسبت

CO_2/CH_4 متغیر در گاز تغذیه و افزودن بخار نسبت (H_2O/CH_4) مورد بررسی قرار می‌گیرند (شکل ۵). برای تأکید بهتر بر نقش فشار سیستم بر پایداری رسوبات کربن، محاسباتی برای فشار سیستم ۱ بار و ۳۰ بار انجام شده است [۱۱].



شکل ۴: مقدار کربن به ازای هر متان تبدیل شده به‌عنوان تابعی از فشار و دما [۱۱]

ترکیب شیمیایی گاز خوراک تأثیر زیادی بر پایداری ترمودینامیکی ذخایر کربن دارد. نسبت O/C بالاتر در گاز خوراک منجر به کاهش احتمال تشکیل کربن می‌شود، درحالی‌که نسبت H/C تنها تأثیر جزئی بر تشکیل رسوبات کربن دارد. در سمت چپ منحنی‌های حد کربن در شکل ۵، تشکیل کربن ازنظر ترمودینامیکی مطلوب است. در فشار اتمسفر، رسوبات کربن برای ریفورمینگ خشک ($CO_2/CH_4 = 1$) و ریفورمینگ بخار متان ($H_2O/CH_4 = 1$) پایدار هستند. افزایش فشار به ۳۰ بار، منحنی حد کربن را به نسبت‌های CO_2/CH_4 بالاتر و نسبت‌های H_2O/CH_4 پایین‌تر تغییر می‌دهد. این امر عملکرد پایدار ریفورمینگ خشک متان را در فشار بالا بدون افزودن قابل‌توجه آب بسیار دشوار می‌کند. در فشار اتمسفر، افزودن مقادیر جزئی بخار به گاز تغذیه می‌تواند از رسوب کک ازنقطه‌نظر ترمودینامیکی جلوگیری کند. ازآنجایی‌که فرآیندهای صنعتی در فشار بالا کار می‌کنند، تنظیم ترکیب گاز خوراک راه مؤثری برای جلوگیری از تشکیل کربن نیست؛ بنابراین، کاتالیزورها و مفاهیم کلی باید برای غلبه بر محدودیت‌های فعلی و برای اطمینان از عملکرد پایدار ایجاد شوند[۱۱].



شکل ۵: حد کربن برای DMR و SMR در فشارهای مختلف بسته به ترکیب گاز خوراک [۱۱]

۴. کاتالیزورهای ریفورمینگ خشک متان

یکی از موانع اصلی استفاده از فرآیند ریفورمینگ خشک در کاربردهای صنعتی، کارایی پایین کاتالیزورها است. علت این امر به دلیل غیرفعال شدن سریع کاتالیزور مورداستفاده در فرآیند DRM به دلیل رسوب کربن زیاد است [۱۲]؛ بنابراین کاتالیزور ایده‌ال برای DRM باید به‌طور استثنایی پایدار باشد و مقاومت بالاتری در برابر تشکیل کک داشته باشد تا در مقیاس صنعتی اجرا شود.[۱۳] مطالعات بسیاری با استفاده از کاتالیست‌های فلزی تقویت‌شده و فلزات نجیب (Rh، Pd، Ru، Pt و Ir) و فلزات غیر نجیب (Ni و Co) انجام شده است. کاتالیست‌هایی که با استفاده از فلزات نجیب ساخته شدند در مقایسه با فلزات غیر نجیب، فعالیت بالاتر و مقاومت بیشتری در برابر تشکیل کک نشان دادند. در رده فلزات غیر نجیب، Ni و Co به‌صورت اقتصادی در مقایسه با بقیه مؤثرتر هستند. فعالیت آن‌ها بسیار شبیه به فلزات نجیب است، اما آن‌ها از غیرفعال شدن سریع رنج می‌برند[۱۳]. ضمن اینکه چندین تلاش برای غلبه بر محدودیت‌های کاتالیزورهای متعارف مبتنی بر فلزات نجیب انجام گرفته است. روش‌های جدید برای غلبه بر این محدودیت‌ها شامل آماده‌سازی، کاهش اندازه ذرات فلز فعال، معرفی پروموتور به‌منظور افزایش حذف کربن و استفاده از سیستم‌های دوفلزی است [۱۱]. پروموترها مسئول افزایش خواص شیمیایی کاتالیزور یا ارائه سایت‌های فعال جدید کاتالیزور هستند. دو نوع پروموتر وجود دارد، شیمیایی(الکترونیکی) و بافتی(ساختاری). این پروموترها هر زمان که در واکنش‌ها استفاده می‌شوند عملکردهای متفاوتی دارند. پروموترهای بافتی برای اصلاح ویژگی‌های بافتی برای به تأخیر انداختن تشکیل کک استفاده می‌شوند [۱۳]، درحالی‌که فلز فعال فعالیت کلی در فرآیندهای ریفورمینگ متان را تعیین می‌کند. ساپورت بر پایداری به‌ویژه برای کاتالیزور فلزی نجیب تأثیر می‌گذارد [۱۱]. خواص فیزیکی و شیمیایی ساپورت‌ها نیز مهم هستند؛ زیرا رفتار مشخصه کاتالیزور در طول واکنش را تعیین می‌کنند. ریفورمینگ خشک متان یک روش گرماگیر قوی است که برای رسیدن به سطوح تبدیل قابل‌قبول به دماهای بالای واکنش ۸۰۰ °C نیاز دارد[۱۳] . در این دمای بالا، ساپورت‌ها باید ذرات فلزی را در برابر زینترینگ پایدار کند. ساپورت‌های پرکاربرد برای طراحی کاتالیست عبارت‌اند از [۱۱]:

Al_2O_3, CeO_2, TiO_2, ZrO_2

به‌طورکلی کاتالیست‌های مبتنی بر نیکل به‌طور گسترده‌ای برای واکنش‌های ریفورمینگ متان به دلیل در دسترس بودن فراوان و هزینه کم‌تر نیکل در مقایسه با فلزات نجیب استفاده می‌شوند. با این‌حال، رسوب سریع کک در کاتالیزور یک مشکل جدّی است، به‌خصوص هنگامی‌که کاتالیزور مبتنی بر نیکل استفاده می‌شود. در ریفورمینگ خشک، رسوب کک روی کاتالیزور بسیار سریع است؛ اما وقتی ریفورمینگ خشک به‌طور هم‌زمان با ریفورمینگ با بخار انجام می‌شود، رسوب کک به شدّت کاهش می‌یابد [۱۴].

۵. نتیجه‌گیری

فرآیند ریفورمینگ خشک به دلیل استفاده از دو گاز گلخانه‌ای مهم (متان و کربن‌دی‌اکسید) آینده امیدوارکننده‌ای دارد. فرآیند ریفورمینگ خشک ازلحاظ ترمودینامیکی در دمای بالاتر از ۶۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد ترجیح داده می‌شود؛ اما در دمای ۹۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، تبدیل متان و کربن‌دی‌اکسید به بیش از ۹۷ درصد می‌رسد در این دما رسوب کربن که یکی از مشکلات اساسی این فرآیند بوده بسیار ناچیز است. با افزایش فشار مقدار تعادلی مونوکسیدکربن و هیدروژن کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده‌ی تأثیر منفی فشار بر این فرآیند است. در فشار اتمسفر اضافه کردن مقداری جزئی بخار به خوراک باعث کاهش رسوب کربن ازنقطه‌نظر ترمودینامیکی می‌گردد. نسبت مولی استوکیومتری CO_2/CH_4 در واکنش ریفورمینگ خشک متان برابر با ۱ بوده و با اضافه کردن مقداری CO_2 در خوراک می‌توان تبدیل متان را افزایش داد؛ اما محصول جانبی آب نیز تشکیل می‌گردد. همان‌گونه که در این مطالعه بررسی شد دمای بالا و استفاده هم‌زمان از دو فرآیند ریفرمینگ خشک متان و ریفورمینگ بخار با متان باعث کاهش رسوب کربن می‌شود.

مراجع

[1]. Nguyen, H.H. and K.-S. Kim, Combination of plasmas and catalytic reactions for CO_2 reforming of CH_4 by dielectric barrier discharge process. Catalysis Today, 2015. 256: p. 88-95.

[2]. Jang, W.-J., et al., A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties. 2019. 324: p. 15-26.

[3]. Pizzolitto, C., et al., Nickel based catalysts for methane dry reforming: Effect of supports on catalytic activity and stability. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. 44(52): p. 28065-28076.

[4]. Ugwu, A., A. Zaabout, and S. Amini, An advancement in CO_2 utilization through novel gas switching dry reforming. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2019. 90: p. 102791.

[5]. Pham, T., et al., Microwave-assisted dry reforming of methane for syngas production: a review. 2020. 18(6): p. 1987-2019.

[6]. Shi, C., Process Simulation of Methanol Production from Water Electrolysis and Tri-Reforming. 2020, Schulich School of Engineering.

[7]. Ginsburg, J.M., et al., Coke formation over a nickel catalyst under methane dry reforming conditions: thermodynamic and kinetic models. 2005. 44(14): p. 4846-4854.

[8]. Xu, S., et al., Developing silicalite-1 encapsulated Ni nanoparticles as sintering-/coking-resistant catalysts for dry reforming of methane. Chemical Engineering Journal, 2022. 446: p. 137439.

[9]. Wu, S., S. Wu, and Y.J.S.R. Sun, Light-Driven Dry Reforming of Methane on Metal Catalysts. 2021. 5(6): p. 2000507.

[10]. Gao, J., et al., Dry (CO_2) reforming, in Fuel cells: technologies for fuel processing. 2011, Elsevier. p. 191-221.

[11]. Steib, M., Dry Reforming of Methane–understanding metal support interactions and evaluation of regeneration protocols. 2018, Technische Universität München.

[12]. Richardson, J.T., M. Garrait, and J.K. Hung, Carbon dioxide reforming with Rh and Pt–Re catalysts dispersed on ceramic foam supports. Applied Catalysis A: General, 2003. 255(1): p. 69-82.

[13]. Ranjekar, A.M. and G.D. Yadav, Dry reforming of methane for syngas production: A review and assessment of catalyst development and efficacy. Journal of the Indian Chemical Society, 2021. 98(1): p. 100002.

[14]. Gangadharan, P., K.C. Kanchi, and H.H. Lou, Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane. Chemical Engineering Research and Design, 2012. 90(11): p. 1956-1968.

Equilibrium Thermodynamic Effect on Dry Reforming of Methane: Review

Hossein Roohandeh*, Alireza Behroozsarand

Faculty of Renewable Energy, Chemical Engineering Group, Urmia University of Technology (UUT), Urmia, Iran.

Corresponding Author Email: hossein.roohandeh1993@gmail.com

ABSTRACT:

The process of dry reforming of methane from methane and carbon dioxide gases produces synthesis gas with a ratio of H_2/CO. This highly endothermic process has attracted a lot of attention of researchers in recent years. Catalytic conversion of methane and carbon dioxide into synthesis gas has many environomental and economic benefits; But unfortunately, no commercial and industrial scale process with high production productivity has been reported for this process unlike other synthesis gas production methods such as steam reforming. In this study, in addition to examining the equilibrium thermodynamics to determine the thermodynamic limit, a review of the reaction network involved in this process and catalysts has also been done. The results obtained from the equilibrium thermodynamic study have shown that no conversion is observed at a temperature lower than 550°C and the main reaction for the production of synthesis gas is carried out above 550°C with the production of hydrogen and carbon monoxide. The conversion of methane and carbon dioxide reaches more than 97% at temperature of 900 °C. The increase in pressure also has a negative effect on this process, while with a small amount of carbon dioxide, more methane conversion occurs. On the other hand, the partial addition of steam to the feed of this process prevents the formation of carbon deposits on the catalysts from a thermodynamic point of view.

Keywords: *Dry reforming of methane, Carbon deposits, Catalyst, Equilibrium thermodynamic, Grean house gases*

مطالعه تأثیر انجام فرآیند اصطکاک اغتشاشی با حضور میکرو/نانوذرات ZrO_2 بر روی ارتقاء خواص فولاد ST37 در برابر خوردگی

سیدمحمدحسین شریفی[۱]، آرمین ثابت‌قدم‌اصفهانی[۲و۳]، یگانه داودبیگی[۴و۵*]

۱.گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران
۲. شرکت گاز استان هرمزگان، بندرعباس، ایران
۳. گروه مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران
۴. گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، ایران
۵. هسته پژوهشی علوم و فناوری نانو و مواد پیشرفته، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: y.davoodbeygi@hormozgan.ac.ir

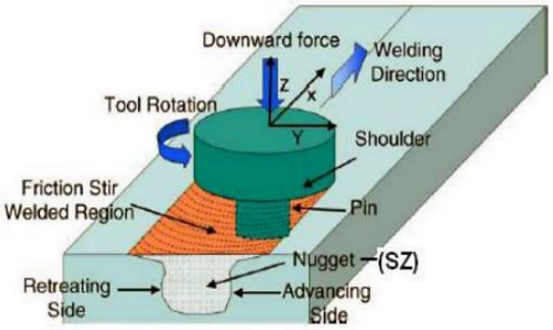
چکیده:

این مقاله با انجام فرآیند اصطکاک اغتشاشی در حالت‌های مختلف بر روی فولاد ST37 به بررسی تغییر خواص آن در برابر خوردگی پرداخته است. فرآیند اصطکاک اغتشاشی در ۴ حالت روی فولاد ST37 انجام شد. حالت اول فرآیند با سرعت دورانی 900 rpm و بدون میکرو/نانوذره، حالت دوم در سرعت دورانی 560 rpm و با میکرو ذره ZrO_2، حالت سوم با سرعت دورانی 560 rpm و با نانوذره ZrO_2 و حالت چهارم با سرعت دورانی 900 rpm و با نانوذره ZrO_2. سرعت خطی در کلیه نمونه‌ها 100 mm/min بود. مقاومت در برابر خوردگی هر ۴ حالت با مقاومت در برابر خوردگی فولاد ST37 که هیچ فرآیندی بر روی آن انجام نشده بود (نمونه خام)؛ مقایسه گردید. نتایج نشان دادند که نمونه تولید شده با فرآیند اصطکاک اغتشاشی همراه نانوذره ZrO_2 و سرعت دورانی 900 rpm بیش‌ترین افزایش مقاومت در برابر خوردگی را دارد. هر ۴ نمونه نسبت به نمونه‌ی خام، مقاومت در برابر خوردگی بیش‌تری داشتند. نمونه‌ای که روی آن فرآیند به‌تنهایی و بدون حضور میکرو/نانو ذرات انجام شده بود؛ کم‌ترین میزان ارتقاء مقاومت در برابر خوردگی را نشان داد. افزایش سرعت دورانی فرآیند منجر به افزایش مقاومت در برابر خوردگی نمونه گردید.

واژه‌های کلیدی: فرآیند اصطکاک اغتشاشی، فولاد ST37، مقاومت در برابر خوردگی، نانوذره ZrO_2

۱. مقدمه

فولاد St 37 فولادی با استحکام بالاست که به‌طور گسترده در صنعت نفت، خطوط لوله و ... استفاده می‌شود. این آلیاژ متناسب با نوع کاربرد، مرتباً در معرض سرد و گرم شدن است. همچنین به دلیل کاهش مقاومت سطحی ماده در اثر خوردگی هیدروژنی، ماده به‌شدت در معرض پدیده جوانه‌زنی ترک‌خوردگی است [۱]. در حین جوشکاری روی St 37، هیدروژن از ساختار مولکول آب آزاد شده و در منطقه ذوب نفوذ می‌کند. هرچند در این حالت انتشار هیدروژن امری اجتناب‌ناپذیر است، اما با کنترل متغیرهای محیطی می‌توان آن را محدود نمود [۲]. جهت کنترل این متغیرها، روش‌هایی ارائه گردیده‌اند که از آن جمله می‌توان به فرآیند اصطکاک اغتشاشی[1] اشاره نمود. این فرآیند از فرآیندهای حالت‌جامد است که به‌عنوان جایگزینی برای جوشکاری، به‌منظور اتصال مواد مختلف و همچنین ارتقا خواص ناحیه اتصال استفاده می‌شود [۳]. این فرآیند شامل یک ابزار استوانه‌ای با یک شانه می‌باشد که روی‌هم پین نامیده می‌شوند. این پین ضمن نفوذ در درون ماده و دوران در محل خود، به‌صورت خطی نیز مسیرهایی را در روی ماده طی می‌کند. فرآیند اصطکاک اغتشاشی را می‌توان بر روی یک ماده جهت تغییر ریزساختار، خواص مکانیکی-متالورژیکی ماده اجرا کرد. تصویری شماتیک از فرآیند FSP در شکل ۱، نشان داده شده است.



شکل ۱: شماتیکی از فرآیند FSP [۴].

اورفیلد FSP را روی فولاد آلیاژی AISI 4142 در شرایط خشک انجام داد [۴]. FSP توسط میشرا و همکاران [۵ و ۶]، برای اصلاح میکرو ساختار به کار گرفته شد. در این روش، یک پین، به‌منظور اصلاح ریزساختار ماده برای بهبود خواص مکانیکی-متالورژیکی، در بخشی از ماده وارد شده و ضمن حرکت دورانی، به‌صورت خطی نیز روی ماده حرکت می‌کند. تغییرات ریزساختاری ایجاد شده در آلیاژ تجاری 7075Al از طریق FSP منجر به ارتقاء خواص مربوط به انعطاف‌پذیری ماده در نرخ کرنش بالا گردید [۵ و ۷]. روش FSP برای ساخت کامپوزیت سطحی روی آلومینیوم [۸]، کامپوزیت‌های زمینه فلزی و آلیاژهای آلومینیوم ریخته‌گری استفاده شد [۹ و ۱۰]. روش FSP در مقایسه با روش‌های موازی دارای مزیت‌هایی است: ۱) FSP یک فرآیند حالت‌جامد با مسیر کوتاه و یک مرحله‌ای است که به پالایش ریزساختار ماده می‌پردازد. ۲) ریزساختار و خواص مکانیکی ناحیه پردازش شده را می‌توان با بهینه‌سازی طراحی ابزار، پارامترهای FSP و ... به‌دقت کنترل کرد. ۳) عمق ناحیه پردازش شده را می‌توان به‌صورت اختیاری با تغییر طول پین ابزار در حدود چند صد میکرومتر تنظیم کرد. ۴) FSP یک روش با کارایی بالا برای ساخت و پردازش مواد با خواص ارتقا یافته است. ۵) گرمای ایجاد شده در FSP از اصطکاک و تغییر شکل پلاستیک فلز پایه ناشی می‌شود. پس FSP یک روش سبز است. ۶) FSP شکل و اندازه اجزای پردازش شده را تغییر نمی‌دهد [۱۱- ۲۲].

در این پژوهش سعی شد تا توزیع نانوذره و میکرو ذره ZrO_2 به کمک روش فرآیند اصطکاک اغتشاشی بر روی فلز پایه فولاد St37 در سرعت‌های دورانی مختلف، موردبررسی قرار گیرد و تأثیر انجام فرآیند در وهله اول به‌تنهایی بروی فلز پایه، در وهله

[1] Friction Stir Processing: FSP

دوم با حضور میکرو ذره ZrO_2 در سرعت‌های دورانی مختلف بر روی فلز پایه و در وهله سوم با حضور نانوذره ZrO_2 در سرعت‌های دورانی مختلف روی فلز پایه مورد بررسی قرار گیرد و بررسی شود که انجام فرآیند اصطکاک اغتشاشی به‌تنهایی یا با حضور میکرو/نانو ذرات در سرعت‌های دورانی مختلف چه تأثیری در ارتقاء خواص فلز پایه در برابر خوردگی دارد.

۲. مواد و روش‌ها

۱،۲. فولاد St 37:

Acquisition: یک ورق فولادی St37 با ابعاد ۲ متر طول، ۱ متر عرض و ۲ میلی‌متر ضخامت، از جنسی مشابه جنس به‌کاررفته در برخی لوله‌های صنعت نفت و گاز تهیه گردید. جهت‌های غلتشی و عرضی صفحه مشخص و خواص صفحه در طی تغییرات ریزساختاری با توجه به شرایط پردازش شناسایی و با دقت ثبت گردید. شناخت جهت عرضی مناسب در تشخیص جهت مناسب برای انجام فرآیند اصطکاک اغتشاشی بسیار حائز اهمیت بود.

Quantometry: یک نمونه ۲۵/۴ در ۲۵/۴ میلی‌متری از فولاد ذکر شده در فوق، با استفاده از دستگاه Wire Cut برش داده شد. این نمونه جهت آنالیز شیمیایی به آزمایشگاه متالورژی جهاد دانشگاهی دانشگاه صنعتی شریف ارسال شد تا ترکیب شیمیایی آن مشخص شود. ترکیب فولاد St 37 در جدول ۱ آورده شده است.

دسته‌بندی نمونه‌ها: صفحه بزرگ فولادی اصلی به ۱۲ قسمت کوچک‌تر تقسیم شد. ۱۲ صفحه دارای ابعاد ۱۲ سانتیمتر در ۲۰ سانتیمتر بودند و ضخامت همه قطعات همان ۲ میلی‌متر بود. چهار حالت مختلف برای اجرای روش فرآیند اصطکاک اغتشاشی بر روی قطعات در نظر گرفته شد که در ادامه به آن‌ها پرداخته شده است: بر روی سه نمونه سری اول، فرآیند FSP با سرعت چرخشی ۹۰۰ rpm و سرعت انتقالی ۱۰۰ mm/min و بدون حضور نانو ذرات یا میکرو ذرات اجرا شد. بر روی سه نمونه سری دوم، فرآیند FSP با حضور میکرو ذرات ZrO2، با سرعت چرخشی ۵۶۰ rpm و سرعت انتقالی ۱۰۰ mm/min اجرا شد. بر روی سه نمونه سری سوم، فرآیند FSP با نانوذرات ZrO2، با سرعت چرخشی ۵۶۰ rpm و سرعت انتقالی ۱۰۰ mm/min اجرا شد. بر روی سه نمونه سری چهارم، فرآیند FSP با نانو ذرات ZrO2، با سرعت چرخشی ۹۰۰ rpm و سرعت انتقالی ۱۰۰ mm/min اجرا شد. برای تمامی نمونه‌ها، خواص خوردگی مورد بررسی قرار گرفتند.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی فولاد ST 37

St 37	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al
Magnitude	Base	0.131	0.0657	0.445	0.0092	0.0207	0.0278	0.0286	0.0023	0.0403
St 37	Co	Cu	Nb	Ti	V	W	Pb	Sn	As	Zr
Magnitude	0.0045	0.0616	0.00072	0.00046	0.0023	0.0049	0.0023	0.0043	0.0029	0.00054

۲.۲. فرایند اصطکاک اغتشاشی

۱.۲.۲. آماده‌سازی نمونه:

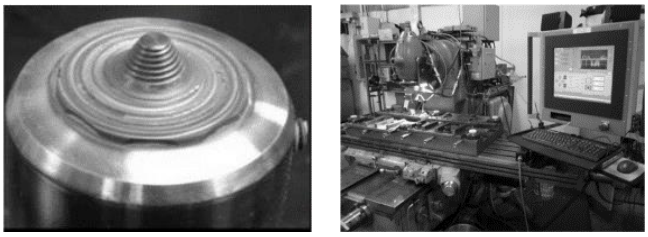
صافی سطح همه نمونه‌ها به روش‌های Sandblast و ... مورد بررسی و صحت سنجی قرار گرفت. سپس نمونه‌ها به‌اندازه ۱۲ در ۲۰ سانتیمتر دسته‌بندی شدند و بر روی همگی FSP خشک (بدون حضور آب و محیط مرطوب) اجرا شد. جدول ۲، کدهای نمونه‌های مختلف را ارائه می‌دهد.

جدول ۲: جزئیات کدگذاری نمونه‌ها

Codes	Characteristics		
	Rotational Speed (rpm)	Traverse Speed (mm/min)	Particle
A-11	560	100	Nano
A-14	900	100	Nano
A-17	900	100	Without
A-20	560	100	Micron

۲.۲.۲. فرآیند اصطکاک اغتشاشی

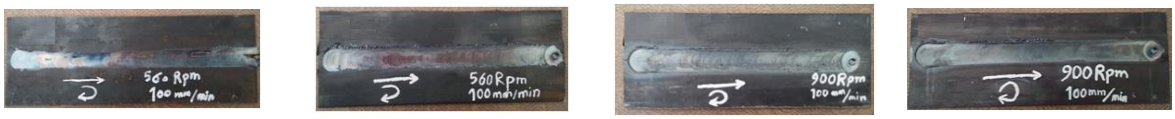
نمونه‌ها بر روی میز کار یک ماشین فرز مطابق شکل ۲ نصب شدند. پین مورد استفاده برای انجام FSP از جنس کاربید-تنگستن و به شکل استوانه بود که در شکل ۳، نشان داده شده است.



(ب) (الف)

شکل ۲ . الف) ماشین اجرای فرآیند اصطکاک اغتشاشی، ب) پین Carbide-tungsten FSP threaded

FSP خشک در یک خط به طول ۱۴ سانتی‌متری در جهت عرضی غلتش انجام شد. نیروی بالادستی وارد شده به پین برابر ۳۵۰۰۰ پوند بود و پس از وارد شدن کامل پین به ۲۵۰۰۰ پوند کاهش یافت. نمونه‌های به‌کاررفته در هر چهار حالت ذکر شده در بخش ۲-۱، پس از انجام FSP در شکل ۴ نشان داده شده‌اند.



A-11 A-20 A-14 A-17

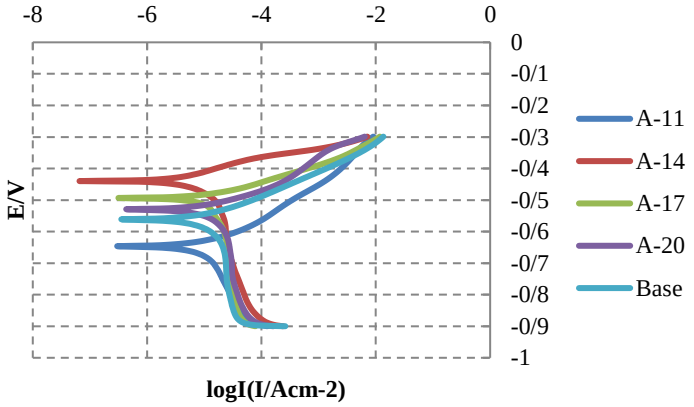
شکل ۳. چهار نمونه پس از انجام فرآیند FSP

۳.۲. آزمایش خوردگی

به‌منظور انجام آزمایش‌های خوردگی در ابتدا نمونه $1 \times 1\ cm^2$ وایرکات شده با استفاده از صفحات SiC و پودرهای Polish، سمباده زده شدند. سپس در یک‌طرف آن یک شیار ایجاد شد. در مرحله بعد سیمی روی شیار گذاشته و سپس با چکش، سیم در شیار قرار گرفت. در مرحله بعدی نمونه‌ها در قالب تهیه شده از لوله پولیکا قرار داده شدند. تست‌های الکتروشیمیایی در دمای اتاق برای هر نمونه در محلولی حاوی ۳/۵ درصد NaCl انجام شد. یک الکترود مرجع Ag/AgCl برای طیف‌سنجی EIS با یک الکترود کمکی از جنس پلاتین استفاده شد. همچنین تست تافل نیز انجام شد. محدوده فرکانس ۵-۱۰ تا ۲-۲۰ هرتز با استفاده از دامنه ولتاژ AC سینوسی ۲۰ میلی ولت بود. سپس، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محدوده ۱/۲- تا ۰/۲- ولت با سرعت اسکن ۰/۲۵ میلی ولت بر ثانیه انجام شد.

۳. نتایج

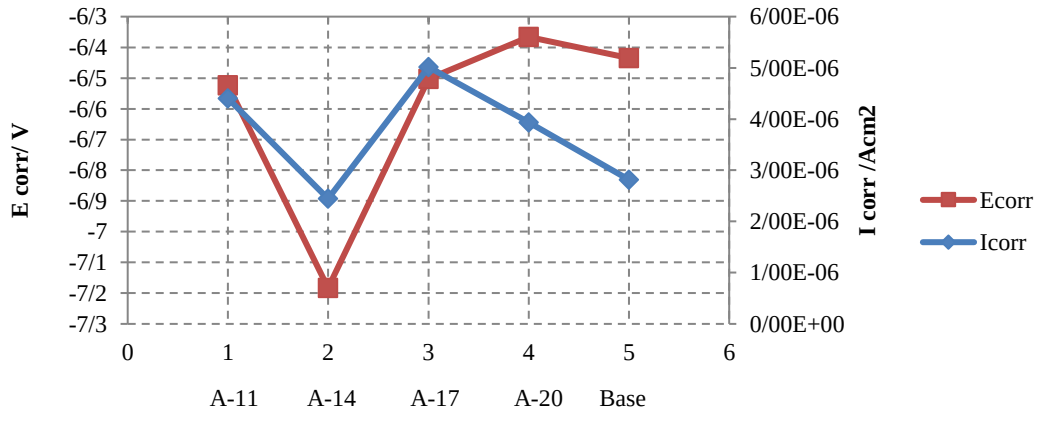
شکل ۵ منحنی‌های پلاریزاسیون را برای نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد. جریان و پتانسیل خوردگی استخراج شده از نمودارهای پلاریزاسیون نیز در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. دانسیته جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی با استفاده از شیب تافل به‌دست‌آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون و سرعت‌های خوردگی در جدول ۳ و در شکل ۶ ارائه شده‌اند. پیشنهاد می‌شود که از تکنیک EIS که برای بررسی رفتار خوردگی مواد مختلف دارای حساسیت بالاتری است استفاده شود.



شکل ۴. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نمونه‌های مختلف

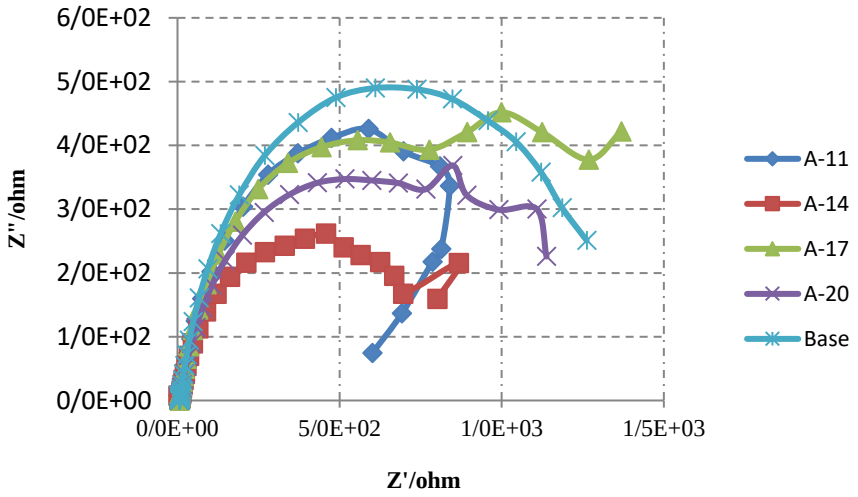
جدول ۳. داده‌های به‌دست‌آمده از نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

Sample	Ecorr/V	Icorr/A cm^{-2}	βα/V dec^{-1}	βc/V dec^{-1}	Rp/ohm	Vcorr/mm y^{-1}
A-11	-6.523	4.404×10^{-6}	0.097	0.042	4.04×10^{2}	6.54×10^{-3}
A-14	-7.183	2.44×10^{-6}	0.058	0.047	4.844×10^{2}	3.629×10^{-3}
A-17	-6.502	5.02×10^{-6}	0.061	0.036	1.917×10^{2}	7.448×10^{-3}
A-20	-6.366	3.93×10^{-6}	0.047	0.037	1.893×10^{2}	5.842×10^{-3}
Base	-6.435	2.818×10^{-6}	0.032	0.048	2.336×10^{2}	4.184×10^{-3}



شکل ۵. جریان و پتانسیل خوردگی به‌دست‌آمده از نمودارهای پلاریزاسیون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

اگرچه منحنی‌های پلاریزاسیون به‌طور گسترده برای تجزیه و تحلیل خوردگی استفاده شده‌اند اما واکنش کاتدی از پیش تعیین شده روی سطح نمونه ممکن است دقت نتایج به‌دست‌آمده را کمی به چالش بکشد. بنابراین بهتر است از تکنیک EIS برای مشخص کردن رابطه بین الکترودها و الکترولیت‌ها استفاده شود که حساسیت بیش‌تری در جهت ارزیابی نتایج مورد نظر دارد. شکل ۷ نمودارهای نایکویست را برای نمونه‌های مختلف در محلول NaCl 5.3% نشان می‌دهد.



شکل ۶. نمودارهای طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه‌های مختلف

۴. نتیجه‌گیری

با کاهش اندازه دانه‌ها، مرز دانه افزایش می‌یابد. بنابراین انرژی روی مرز بیشتر شده و سطح تماس بیشتری به وجود می‌آید. افزایش انرژی روی مرز دانه‌ها منجر به همگن‌تر شدن ریزساختار ماده می‌شود. به‌عبارت‌دیگر اندازه دانه‌ها به هم نزدیک‌تر شده، شکل دانه‌ها به یکدیگر نزدیک‌تر شده و فضا برای قرارگیری آلودگی و ذرات جانبی در ریزساختار ماده کم‌تر می‌شود. این همگن شدن، بیش‌تر شدن انرژی روی مرز دانه و بیش‌تر شدن سطح تماس ماده، ضمن افزایش خوردگی ماده به دلیل افزایش سطح تماس، به دلیل ایجاد ساختار مارتنزیتی خود منجر به افزایش مقاومت ماده در برابر خوردگی ماده می‌شود. در واقع اثر افزایش سطح تماس در افزایش خوردگی و اثر تشکیل ساختار مارتنزیتی در افزایش مقاومت در برابر خوردگی، عملکردی متقابل یکدیگر دارند؛ با این احتساب که اثر تشکیل ساختار مارتنزیتی به اثر اول غلبه می‌کند و همین موضوع منجر به افزایش کلی مقاومت ماده در برابر خوردگی می‌شود. به‌عبارت‌دیگر، تأثیر فرآیند اصطکاک اغتشاشی مطابق با اثر Zenner منجر به افزایش مرز دانه، همگن‌تر شدن ریزساختار، افزایش سطح تماس ماده و شکل‌گیری ساختار مارتنزیتی می‌شود. حال استفاده از میکرو ذرات و نانوذرات ZrO_2 به ترتیب منجر به افزایش بیش‌تر هر یک از موارد مذکور در ماده می‌شوند. افزایش سرعت دورانی نیز منجر به افزایش موارد مذکور می‌شود. پس انجام فرآیند اصطکاک اغتشاشی با استفاده از نانوذره و در سرعت دورانی بالاتر طبق اثر Zenner منجر به افزایش انرژی روی مرز دانه، متعاقباً همگن‌تر شدن ریزساختار ماده، افزایش سطح تماس ماده و شکل‌گیری ساختار مارتنزیتی می‌شود و درنهایت منجر به افزایش مقاومت ماده در برابر خوردگی می‌شود. از این روی با توجه به دلایل گفته شده، در ظاهر انتظار می‌رود که نمونه A-14 به دلیل افزایش سطح تماس نمونه ضعیفی در برابر خوردگی باشد اما در واقع حقیقت عکس این است. دلیل این امر راه‌اندازی ساختار مارتنزیتی در ماده است.

مراجع

[1]. K. Masubuchi and D. C. Martin, “Mechanisms of Cracking in HY-80 Steel Weldments,” Welding Journal, vol. 41, pp. 37–38, 1962.

[2]. J. H. Nixon, “Underwater Repair Technology,” Amsterdam, Netherlands, Acta Metallurgica, vol. 19, pp. 108, 2000.

[3]. L. N. Overfield, “Feasibility of Underwater Friction Stir Welding of Hardenable Alloy Steel,” M.S. Thesis, Naval Postgraduate School, pp: 42-48, September 2012.

[4]. R. S. Mishra, “Friction Stir Welding and Processing,” Materials Science Engineering, vol. 50, pp. 1, 2005.

[5]. R.S. Mishra, M.W. Mahoney, S.X. McFadden, N.A. Mara, and A.K. Mukherjee, “Nitriding Thermochemical Treatment and Niobium Dual Effect on Nano Crystallization of FeSiBCu Ribbons,” Scripta Materialia, vol. 42, pp. 63–68, 2000.

[6]. R.S. Mishra and M.W. Mahoney, “Time-evolution of Heat Affected Zone (HAZ) of Friction Stir Welds of AA7075-T651,” Material Science Forum, vol. 35, pp. 7–12, 2001.

[7]. P.B. Berbon, W.H. Bingel, R.S. Mishra, C.C. Bampton, and M.W. Mahoney, “Influence of Texture on Mechanical Behavior of Friction-stir-processed Magnesium Alloy,” Scripta Materialia, vol. 44, pp. 61–66, 2001.

[8]. R.S. Mishra, Z.Y. Ma, and I. Charit, “Effect of Friction Stir Processing on Fatigue Behavior of an Investment Cast Al-7Si-0.6 Mg Alloy,” Material Science and Engineering, vol. A341, pp. 7–10, 2002.

[9]. J. C. Huang and G. T. Gray, "Serrated Flow and Negative Rate Sensitivity in Al-Li Base Alloys", Scripta Metallurgica and Materialia, vol. 24, pp. 85-90, 1990.

[10]. Z.Y. Ma, S.R. Sharma, R.S. Mishra, and M.W. Mahoney, “Microstructural Modification of Cast Aluminum Alloys via Friction Stir Processing,” Material Science Forum, vols. 426–432, vol. 31, pp. 91–96, 2003.

[11]. C.J. Lee, J.C. Huang, and P.J. Hsieh, “Irradiation Damage in Proton Irradiated Pd-Cr Alloys,” Scripta Materialia, vol. 54, pp. 15–20, 2006.

[12]. Y. Morisada, H. Fujii, T. Nagaoka, and M. Fukusumi, “On the Crystal Structure and Stability of the T1 Precipitates in Aged Al-Li-Cu Alloys,” Materials and Science Engineering, vol. A419, pp. 44–48, 2006.

[13]. Y. Morisada, H. Fujii, T. Nagaoka, and M. Fukusumi, “Strengthening Mechanisms Associated with T1 Particles in Two Al-Li-Cu Alloys,” Materials and Science Engineering, vol. A433, pp. 50–54, 2006.

[14]. M. Dixit, J.W. Newkirk, and R.S. Mishra, “Effect of Friction Stir Processing on Microstructure and Mechanical Properties of A Cast-Magnesium-Rare Earth Alloy,” Scripta Materialia, vol. 56, pp. 41–44, 2007.

[15]. S.R. Sharma, Z.Y. Ma, R.S. Mishra, and M.W. Mahoney, “Friction Stir Welding and Processing,” Scripta Materialia, vol. 51, pp. 37–41, 2004.

[16]. Z.Y. Ma, S. R. Sharma, R.S. Mishra, and M.W. Mahoney, “High Strain Rate Superplasticity in a Friction Stir Processed 7075 Al Alloy,” Metallurgical Material Transaction, vol. 37A, pp. 23–36, 2006.

[17]. Z.Y. Ma, S.R. Sharma, and R.S. Mishra, “Friction stir processing: a novel technique for fabrication of surface composite,” Scripta Materialia, vol. 54, pp. 23–26, 2006.

[18]. K. Oh-ishi and T.R. McNelley, “Microstructural evolution by continuous recrystallization in a superplastic Al-Mg alloy,” Metallurgical and Materials Transaction, A, vol. 35A, pp. 51–61, 2004.

[19]. A.H. Feng and Z.Y. Ma, “Microstructure and Strain Hardening of A Friction Stir Welded High-Strength Al-Zn-Mg Alloy,” Scripta Materialia, vol. 56, pp. 39–40, 2007.

[20]. C.J. Hsu, P.W. Kao, and N.J. Ho, “Intermetallic-reinforced Aluminum Matrix Composites Produced in Situ by Friction Stir Processing,” Scripta Materialia, vol. 53, pp. 41–45, 2005.

[21]. C.H. Chuang, J.C. Huang, and P.J. Hsieh, “High Strain Rate Super plasticity of Mg Based Composites Fabricated by Friction Stir Processing,” Scripta Materialia, vol. 53, pp. 55–60, 2005.

[22]. C.J. Hsu, C.Y. Chang, P.W. Kao, N.J. Ho, and C.P. Chang, “Microstructural Evolution in Commercial Purity Aluminum During High-pressure Torsion,” Acta Materialia, vol. 54, pp. 41–49, 2006.

Investigation of Corrosion Resistance Promotion of St37 by Using Nano/Micro ZrO_2 Particles in Friction Stir Processing Coating Method

Seyed Mohammad Hossein Sharifi[1], Armin Sabetghadam-Isfahani[2, 3], Yegane Davoodbeygi[4,5*]

1. Mechanical Engineering Department, Petroleum University of Technology, Abadan, Iran
2. Hormozgan Province Gas Company, Bandar Abbas, Iran.
3. Mechanical Engineering Faculty, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.
4. Chemical Engineering Department, University of Hormozgan, Bandar Abbas, Iran
5. Nanoscience, Nanotechnology and Advanced Materials Research Center, University of Hormozgan, Bandar Abbas, Iran

Corresponding Author Email: y.davoodbeygi@hormozgan.ac.ir

ABSTRACT:

In this article, the effect of friction stir processing (FSP) on the enhancement of St 37 properties against corrosion has been investigated. The FSP was carried out in 4 modes on St37. The first state of the process with a rotational speed of 900 rpm and without micro/nano particles, the second state at a rotational speed of 560 rpm and with ZrO_2 micro particles, the third state with a rotational speed of 560 rpm and with ZrO_2 nanoparticles and the fourth state with a rotational speed of 900 rpm and with ZrO_2 nanoparticles. The linear speed in all samples was 100 mm/min. Corrosion resistance of all 4 states with corrosion resistance of St 37, which had no process on it (raw sample); was compared. The results showed that the sample produced by FSP with ZrO_2 nanoparticles and rotational speed of 900 rpm has the highest increase in corrosion resistance. All 4 samples had more corrosion resistance than the raw sample. The sample on which the process was performed alone and without the presence of micro/nano particles; showed the lowest improvement in corrosion resistance. Increasing the rotational speed of the process led to an increase in the corrosion resistance of the sample.

Keywords: *Friction stir processing, St 37, Corrosion Resistance, ZrO_2 nanoparticle*

مروری بر شیمی ملامین و کاربردهای ملامین در صنعت

پگاه حبی[۱*]، زینب حسینی[۲]

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی ارومیه، آذربایجان غربی، ایران
۲. استادیار، دانشکده انرژی‌های تجدید پذیر، دانشگاه صنعتی ارومیه، آذربایجان غربی، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: hobbip22@gmail.com

چکیده:

کریستال ملامین، عنوان پودری سفید رنگ و جامد است که استفاده فراوانی در صنایع مختلف دارد. این محصول، نوعی ترکیب آلی به شمار می‌رود که بویی شبیه به آمونیاک از خود، ساطع می‌کند. کریستال ملامین به نام ملامین نیز شناخته می‌شود. از این محصول، به‌طور معمول در تولید پلاستیک، چسب، رنگ، کودهای شیمیایی، تولید پارچه، تولید کلید و پریز، صنایع هواپیمایی، تولید ورقه‌های ام دی اف و روکش، صنایع تزئینی و... استفاده می‌شود. بخش وسیعی از کاربرد ملامین در حیطه تولید چسب‌ها با پایه ملامین است که پژوهشگران متعددی با افزودن مواد دیگری این چسب‌ها را بهبود دادند. با توجه به اهمیت ملامین و پیشرفت روزافزون استفاده از این ماده در صنعت، مقاله حاضر به ساختار ملامین، مشتقات آن و کاربردهای نوین ملامین می پردازد.

واژه‌های کلیدی: ملامین، ملون، اوره فرمالدهید، ملام، ملم

۱. مقدمه

ملامین (۲،۴،۶-تری آمینو-۱،۳،۵-تری‌آزین) برای اولین بار در سال ۱۸۳۴ توسط لایبیگ[1] با حرارت دادن تیوسیانات پتاسیم با کلرید آمونیوم تهیه شد و کاربرد صنعتی آن، که با توسعه رزین‌های ملامین فرمالدئید در اواخر دهه ۱۹۳۰ شروع شد، از آن زمان رونق گرفت. در ۸۰ سال گذشته تعداد زیادی مشتقات مختلف ملامین به‌منظور ارائه ساختارهایی برای کاربردهایی مانند پلیمرها، داروهای دارویی یا ترکیبات فعال بیولوژیکی تهیه شده است [۱].

۲. خواص فیزیکی ملامین

ملامین حلالیت کمی در آب و حلال‌های معمولی دارد، محلول آبی اشباع در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد حاوی کمتر از ۱ درصد ملامین و در دمای ۹۰-۱۰۰ درجه سانتی‌گراد زیر ۵ درصد است [۱].

طیف جذب ماوراءبنفش ملامین در محلول‌های آبی در محدوده‌ای از مقادیر pH نشان می‌دهد که ملامین به شکل آمید در محلول خنثی است. افزودن اسید یا باز باعث تغییر در ساختار می‌شود [۲].

۳. خواص شیمیایی ملامین

گروه‌های آمینه خواص پایه‌ای به ملامین می‌دهند و باعث ایجاد نمک‌های کریستالی قابل هیدرولیز می‌شود [۳].

تجزیه و تحلیل محلول‌های آبی ملامین را می‌توان با تیتراسیون بین ۷،۰pH (نقطه پایانی فنل فتالئین) و ۳،۳۵pH (بروموتیمول آبی) انجام داد [۴].

برخلاف آمین‌های آلیفاتیک و آروماتیک، ملامین با آلکیل هالیدها واکنش نشان نمی‌دهد و مشتقات آلکیل ایجاد می‌کند و تنها به‌آرامی با کلریدهای اسید واکنش می‌دهد [۵].

جوشاندن با مواد قلیایی آبی باعث هیدرولیز گام‌به‌گام به هیدروکسی دی آمینوتریازین (آملین)، دی هیدروکسی آمینوتریازین (آملید) و درنهایت تری هیدروکسی تریازین (اسید سیانوریک) می‌شود [۶].

۴. مشتقات و محصولات جانبی ملامین

۱.۴. ملام، C6H9N11

ملام اولین بار توسط لیبیگ کشف شد که آن را پس از حرارت دادن از باقیمانده‌های تیوسیانات آمونیوم به دست آورد. باقیمانده حاوی ملامین تیوسیانات، ملام تیوسیانات، ملم و سایر محصولات بود. با آب گرم شسته و سپس با محلول هیدروکسید پتاسیم سرد و درنهایت در اسیدکلریدریک رقیق حل شده و سپس با خنثی‌سازی با هیدروکسید پتاسیم رسوب داده شد [۷].

ملام پودری سفید رنگ است که در آب نامحلول و در اسیدها کمی محلول است. با گرم شدن، آمونیاک را از دست می‌دهد و ابتدا ملم و سپس ملون ترکیبی زرد را تشکیل می‌دهد [۸].

[1] Liebig

۲.۴. ملم، C6H6N10

ملم از طریق پیرولیز تیوسیانات آمونیوم، زمانی که محصول جانبی تولید ملام است، یا با حرارت دادن بیشتر ملام یا ملامین تهیه شده است. می‌توان آن را با جوشاندن با محلول ۵ درصد هیدروکسید پتاسیم به مدت ۲۴ ساعت از ملام جدا کرد. ملام به آملین تبدیل می‌شود، درحالی‌که ملم بدون تغییر باقی می‌ماند.

ملم پودری سفید رنگ و نامحلول در آب است که با جوشاندن آن با محلول غلیظ هیدروکسید پتاسیم، آملید و آمونیاک ایجاد می‌کند. با کربنات پتاسیم نمک مونوپتاسیم اسید سیاملوریک را تولید می‌کند [۸].

۳.۴. ملون (C6H3N9)x

ملون با حرارت دادن ملامین، آملین، آملید یا تیوسیانات آمونیوم به دست می‌آید. ملون یک پودر زرد روشن است که در آب، اسیدهای رقیق یا قلیایی نامحلول است. با گرم شدن در نیتروژن، هیدروژن سیانید و سیانوژن می‌دهد. هنگامی‌که در محلول هیدروکسید پتاسیم گرم می‌شود، آمونیاک و نمک پتاسیم ملام به دست می‌آید. ملونات پتاسیم با افزودن ملون به تیوسیانات پتاسیم ذوب شده و حرارت دادن به دست می‌آید [۹].

۵. کاربردهای ملامین

۱.۵. کاربردهای نوری

ماهبر و راهلر (۱۹۹۹) در تحقیقی تحت عنوان رزین‌های ملامینه اصلاح شده برای کاربردهای نوری به نتایج زیردست یافتند: در این مقاله بیان‌شده است: یک مسیر مصنوعی چهار مرحله‌ای جدید برای ترکیب کروموفورها با رزین‌های ملامین توسعه یافته و استفاده از آن‌ها برای کاربردهای نوری نشان داده شده است. این پلیمرها پایداری حرارتی عالی با دمای تجزیه بیش از ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد از خود نشان می‌دهند که یک مزیت بزرگ برای استفاده از آن‌ها به‌عنوان مواد نوری است. این سیستم‌ها کاندیدای مناسبی برای کاربردهای نوری هستند، زیرا غلظت بسیار بالایی از دوقطبی‌های فعال نوری و پایداری حرارتی و مکانیکی زیادی را نشان می‌دهند [۱۰].

۲.۵. کاربرد در افزودنی به چسب

در تحقیقی دیگر از زنتی و پیزی در سال ۲۰۰۲ تحت عنوان افزودن نمک ملامین برای بهبود مقاومت در برابر آب چسب ملامین – اوره – فرمالدئید منتشر شد. افزودن نمک‌های ملامین استات به مخلوط چسب می‌تواند امکان استفاده از رزین‌های ملامین- اوره- فرمالدئید (MUF) را با محتوای ملامین کمتر (به‌جای رزین‌های اوره- فرمالدئید) را فراهم کند [۱۱].

زنتی و پیزی در سال ۲۰۰۴ در مقاله‌ای دیگر ارتقاء چسب‌های تخته نئوپان MUF و کاهش محتوای ملامین توسط بافر و مواد افزودنی بر روی فرمول چسب چوب تحقیقاتی انجام دادند و درنتیجه این تحقیقات نشان داده شد که نوع فرمول چسب MUF اثر تعیین کننده‌ای در عملکرد چسب‌های MUF برای پانل‌های چوبی ارتقا یافته با پایه ایمینوآمینو متیلن از نوع "هگزامین سولفات" دارد [۱۲].

در گزارش کابونی و ریدل (۲۰۱۱) تحت عنوان چسب‌های مبتنی بر ملامین به‌عنوان عوامل تقویت‌کننده چسب‌های ترموپلاستیک چوب بیان شد: ملامین فرمالدئید (MF) و ملامین اوره فرمالدئید (MUF) رایج‌ترین در بین چسب‌های مبتنی بر ملامین هستند. پلی وینیل استات (PVA)، یک چسب ترموپلاستیک، به دلیل قیمت پایین، غیر سمی بودن و سادگی کاربرد

آن، به‌طور فزاینده‌ای به یک چسب ایده‌آل برای صنایع چوب تبدیل می‌شود. علیرغم داشتن این مزایا، PVA عملکرد ضعیفی در برابر آب، تنش و دماهای بالا دارد. در این مطالعه ترکیب PVA با MUF و MF به‌عنوان رویکردی برای افزایش عملکرد PVA نسبت به آب و دماهای بالا مورد ارزیابی قرار گرفت. MF در بهبود مقاومت برشی اتصالات چوب نسبت به MUF در تمامی شرایط اثربخشی بیشتری داشت [۱۳].

در گزارش دیگری تحت عنوان تأثیر کنجاله روغن دانه جاتروفا و کنجاله روغن دانه لاستیک به‌عنوان چسبنده ملامینه اوره فرمالدئید بر استحکام باندی تخته سه لا که توسط اونگ و همکاران در سال ۲۰۱۲ منتشر شد بیان‌شده است: برای کاهش استفاده از رزین که منجر به صرفه‌جویی در هزینه می‌شود، اکستندرها به فرمول‌های چسب اضافه می‌شوند. در این کار، رزین ملامین اوره فرمالدئید (MUF) در آزمایشگاه سنتز شد و پودر روغن دانه جاتروفا (JM) با پودر روغن دانه لاستیک (RM) به رزین ملامین اوره فرمالدئید (MUF) در فرمولاسیون مخلوط چسب برای تخته سه لا داخلی اضافه شد که نتایج بسیار قابل قبولی را به دست داد [۱۴].

در تحقیق وانگ و همکاران (۲۰۱۲) تحت عنوان اثر پودر هسته خرما به‌عنوان بهبود دهنده چسب ملامین اوره فرمالدئید برای کاربرد تخته سه لا بیان شد: این مطالعه به‌منظور بررسی برهمکنش فیزیکی و شیمیایی کنجاله خرما (PKM) با رزین‌های ملامین اوره فرمالدئید (MUF) در فرمولاسیون چسب با استفاده از طیف‌سنجی مادون‌قرمز انجام شد. نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل تأثیر مثبت پودر هسته خرما در بهبود چسب ملامین اوره فرمالدهید را نشان داد [۱۵].

در مقاله‌ای تحت عنوان خواص چسب رزین ملامین فرمالدئید اصلاح شده (MF) و کاربرد آن برای چسباندن تخته خرده چوب که در سال ۲۰۱۵ توسط چوک و همکاران منتشر شد نتایج زیر گزارش شد. در این مطالعه، آن‌ها چسب رزین ملامین فرمالدئید (MF) را با خرده چوب (LW) مخلوط کردند و خواص مخلوط‌های چسب MF-LW را تعیین کردند. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار LW در مخلوط چسب، زمان ژل و دمای پیک افزایش و آنتالپی واکنش کاهش یافت. با افزایش جایگزینی چسب رزین MF با LW، پایداری حرارتی مخلوط چسب کاهش یافت، یعنی تخریب حرارتی در دمای پایین‌تر شروع شد [۱۶].

در کاربردی دیگر ژانگ و همکاران (۲۰۱۸) بر روی چسب آرد سویا با کارایی بالا و کم‌هزینه با پیش پلیمر هیدروکسی متیل ملامین تحقیق کردند. برای بهبود عملکرد یک چسب مبتنی بر آرد سویا (SF)، یک پیش پلیمر هیدروکسی متیل ملامین (HMP) ارزان قیمت سنتز شد و سپس برای اصلاح چسب مبتنی بر SF استفاده شد. این ساختار پایداری حرارتی چسب حاصل را بهبود بخشید و از نفوذ رطوبت جلوگیری کرد که مقاومت چسب را در برابر آب بیشتر می‌نمود [۱۷].

۳.۵. کاربرد روی خصوصیات الاستیک و میرایی مواد متخلخل صوتی

رنالت و همکاران در سال (۲۰۰۸) بر روی خصوصیات الاستیک و میرایی مواد متخلخل صوتی: روش‌ها و کاربردهای تجربی موجود برای فوم ملامین تحقیق کردند و درنتیجه این تحقیق بیان شد : مواد متخلخل صوتی مانند فوم‌های پلیمری یا الیاف‌های معدنی به‌طور گسترده در کنترل نویز و لرزش استفاده می‌شوند [۱۸].

۴.۵. کاربرد در فوم‌های چندمنظوره

در مقاله‌ای دیگر تحت عنوان فوم‌های چندمنظوره مشتق شده از پلی ملامین فرمالدئید به‌عنوان جاذب روغن قابل بازیافت که در سال ۲۰۱۴ توسط یانگ و همکاران چاپ شد بر روی فوم‌های چندمنظوره تحقیق شده است: به دلیل مسائل شدید زیست‌محیطی و اکولوژیکی ناشی از نشت نفت و نشت مواد شیمیایی سمی، جداسازی نفت از آب یک چالش جهانی برای نجات محیط‌زیست در معرض خطر است. یک جاذب همه‌کاره که می‌تواند با انواع مختلف آلاینده‌های روغن مقابله کند، برای این

موضوع تقاضای زیادی دارد. در این کار، نویسندگان یک فوم فوق سبک، مقاوم در برابر آتش، و تراکم پذیر (فوم UFC) را با استفاده از فوم‌های پلی ملامین فرمالدئید به دست آوردند. فوم UFC موجود نه‌تنها به‌طور مؤثر روغن‌ها را از آب جدا می‌کند، بلکه دارای ظرفیت جذب بسیار بالایی برای حذف روغن‌ها از آب تا ۱۵۸ برابر وزن خود است. مهم‌تر از آن، به دلیل مقاومت در برابر آتش و تراکم‌پذیری آن، تقطیر، احتراق و فشردن یا ترکیبی از این‌ها را می‌توان برای بازیافت فوم‌ها بسته به نوع آلاینده‌ها استفاده کرد و آن‌ها را به جاذب‌های همه‌کاره و جامع برای برآوردن الزامات مختلف جداسازی عملی تبدیل کرد [۱۹].

ژانگ و همکاران (۲۰۱۴) در مقاله‌ای تحت عنوان سنتز و خواص آتش گرفتن فوم‌های سخت پلی یورتان ساخته شده از پلی‌اُل مشتق شده از ملامین و کاردانول بیان کردند: یک پلیول پایه Mannich (MCMP) مشتق از کاردانول اصلاح شده با ملامین از طریق یک فرآیند دو مرحله‌ای سنتز شد. فوم‌های پلی اورتان سفت و سخت (RPUFs) با استفاده از MCMP و پلی ایزوسیانات تهیه شدند. اثرات گرافیت قابل انبساط (EG)، پلی فسفات آمونیوم (APP) و دی اتیل فسفات (DEEP) بر ضد آتش، خواص مکانیکی، پایداری حرارتی و مورفولوژی RPUFهای حاصل مورد مطالعه قرار گرفت. نشان داده شد که ملامین گنجانیده شده در ساختار مولکولی MCMP، پایداری حرارتی و ضد آتش RPUF را افزایش می‌دهد. مقاومت فوم در برابر آتش را می‌توان با افزودن مواد ضد حریق ملامینی بیشتر کرد [۲۰].

۶. نتیجه‌گیری

در این پژوهش با توجه به اهمیت استفاده از ملامین در صنایع مختلف، شیمی ملامین و کاربردهای آن در صنعت به‌طور خلاصه شرح داده شد. ملامین کاربرد گسترده‌ای در تهیه چسب چوب با انواع افزودنی‌های مختلف دارد. علاوه بر استفاده از ملامین در چسب چوب، به‌عنوان افزودنی‌های ضد آتش، در فوم‌های چندمنظوره ، نوری و.... نیز کاربرد دارد. با توجه به استفاده روزافزون از ملامین در صنایع مختلف پیش‌بینی می‌شود این ماده آینده درخشانی در صنعت داشته باشد و این موضوع محققان را بیش‌ازپیش به تحقیق در کاربردهای نوین ملامین تشویق می‌کند.

مراجع

[1]. P. Mccellan, Melamine Preparation, Industrial & Engineering Chemistry, 32 (1940) 1181-1186.

[2]. H. Levin, Standardization of Spectroscopic Methods of Analysis Committee Activities, Applied Spectroscopy, 6 (1952) 17-19.

[3]. J. Dixon, N. Woodberry, G. Costa, The dissociation constants of melamine and certain of its compounds, Journal of the American Chemical Society, 69 (1947) 599-603.

[4]. D.M. Bailey, B. Davies, J. Baker, Training in hypoxia: modulation of metabolic and cardiovascular risk factors in men, Medicine and science in sports and exercise, 32 (2000) 1058-1066.

[5]. T. Hodgins, A. Hovey, S. Hewett, W. Barrett, C. Meeske, Melamine-Formaldehyde Film-Forming Compositions, Industrial & Engineering Chemistry, 33 (1941) 769-779.

[6]. L. Bark, H. Higson, A review of the methods available for the detection and determination of small amounts of cyanide, Analyst, 88 (1963) 751-760.

[7]. J.v. Liebig, About some nitrogen compounds, Ann. Pharm, 10 (1834) 10.

[8]. C. Redemann, H. Lucas, Some derivatives of cyameluric acid and probable structures of melam, melem and melon, Journal of the American Chemical Society, 62 (1940) 842-846.

[9]. C. Redemann, H. Lucas, Ionization constants and hydrolytic degradations of cyameluric and hydromelonic acids, Journal of the American Chemical Society, 61 (1939) 3420-3425.

[10]. J. Mahler, G. Rafler, Modified melamine resins for optical applications, Optical Materials, 12 (1999) 363-368.

[11]. M. Zanetti, A. Pizzi, Low addition of melamine salts for improved melamine-urea-formaldehyde adhesive water resistance, Journal of applied polymer science, 88 (2003) 287-292.

[12]. M. Zanetti, A. Pizzi, Dependance on the adhesive formulation of the upgrading of MUF particleboard adhesives and decrease of melamine content by buffer and additives, Holz als Roh- und Werkstoff, 62 (2004) 445-451.

[13]. A. Kaboorani, B. Riedl, Melamine Based Adhesives as Reinforcing Agents for Thermoplastic Wood Adhesives, 2011.

[14]. H.R. Ong, D.R. Prasad, M.R. Khan, D.S. Rao, J. Nitthiyah, D.K. Raman, Effect of jatropha seed oil meal and rubber seed oil meal as melamine urea formaldehyde adhesive extender on the bonding strength of plywood, Journal of Applied Sciences, 12 (2012) 1148-1153.

[15]. H.R. Ong, R. Prasad, M. Rahman Khan, M. Chowdhury, N. Kabir, Effect of palm kernel meal as melamine urea formaldehyde adhesive extender for plywood application: Using a Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) study, Applied Mechanics and Materials, Trans Tech Publ, 2012, pp. 493-498.

[16]. N. Čuk, M. Kunaver, I. Poljanšek, A. Ugovšek, M. Šernek, S. Medved, Properties of liquefied wood modified melamine-formaldehyde (MF) resin adhesive and its application for bonding particleboards, Journal of Adhesion Science and Technology, 29 (2015) 1553-1562.

[17]. M. Zhang, Y. Zhang, M. Chen, Q. Gao, J. Li, A high-performance and low-cost soy flour adhesive with a hydroxymethyl melamine prepolymer, Polymers, 10 (2018) 909.

[18]. L. Jaouen, A. Renault, M. Deverge, Elastic and damping characterizations of acoustical porous materials: Available experimental methods and applications to a melamine foam, Applied acoustics, 69 (2008) 1129-1140.

[19]. Y. Yang, Y. Deng, Z. Tong, C. Wang, Multifunctional foams derived from poly (melamine formaldehyde) as recyclable oil absorbents, Journal of Materials Chemistry A, 2 (2014) 9994-9999.

[20]. M. Zhang, J. Zhang, S. Chen, Y. Zhou, Synthesis and fire properties of rigid polyurethane foams made from a polyol derived from melamine and cardanol, Polymer Degradation and Stability, 110 (2014) 27-34.

Review of Melamine Chemistry and Melamine Applications in Industry

Pegah Hobbi[1*], Zeynab Hosseyni[2]

1. Master's student, Urmia University of Technology, West Azerbaijan, Urmia, Iran
2. Assistant Professor, Faculty of Renewable Energy, Urmia University of Technology, 419-57155, Urmia, Iran

Corresponding Author Email: hobbip22@gmail.com

ABSTRACT:

Melamine crystal is a white and solid powder that is widely used in various industries. This product is an organic compound that emits an ammonia-like smell. Melamine crystal is also known as melamine. This product is usually used in the production of plastic, glue, paint, chemical fertilizers, fabric production, key and socket production, aviation industry, production of MDF sheets and coating, decorative industries, etc. A large part of the application of melamine is in the production of melamine-based adhesives, which many researchers improved by adding other materials. Considering the importance of melamine and the increasing progress of using this material in the industry, the present project deals with the structure of melamine, its derivatives and the uses of melamine.

Keywords: *Melamine, Melon, urea formaldehyde, Melam, Melem*

یک مدل جدید برای پیش‌بینی دمای تجزیه هیدرات در حضور پلی وینیل کاپرولاکتام (PVCap)

الیاس چودری، جعفر جوانمردی*

دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: Javanmardi@sutech.ac.ir

چکیده:

در خطوط انتقال گاز، ترکیب آب و گاز به همراه شرایط مناسب دما و فشار باعث تشکیل ماده کریستالی شبیه یخ می‌شود که هیدرات گازی نام دارد. تشکیل هیدرات گازی در خطوط جریان گاز طبیعی موجب افزایش افت فشار جریان، انسداد مسیر و گاهی انفجار خطوط انتقال می‌گردد. استفاده از بازدارنده‌های سینتیکی و ترمودینامیکی یکی از روش‌های رایج در جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی می‌باشد. در این کار، یک مدل ترمودینامیکی جدید برای پیش‌بینی شرایط تجزیه هیدرات‌های گازی در حضور PVCap پیشنهاد شده است. اول از همه، شرایط تفکیک هیدرات گاز در آب خالص با استفاده از تئوری محلول جامد واندروالس پلاتیو تعیین شد. تئوری فلوری هاگینز برای محاسبه فعالیت آب در حضور PVCap استفاده می‌شود. سپس معادله‌ای برای محاسبه آنتالپی تجزیه هیدرات‌های گازی پیشنهاد شد که تابعی از فشار و غلظت PVCap است. خطای تمام داده‌های تجربی ۰/۲۸ K است که نشان می‌دهد این نتایج با داده‌های تجربی مطابقت دارد.

واژه‌های کلیدی: هیدرات متان، بازدارنده‌های سینتیکی، مدل‌سازی ترمودینامیکی، آنتالپی تفکیک هیدرات.

۱. مقدمه

هیدرات گاز طبیعی، جامدهای بلوری هستند که از ترکیب آب و گاز به وجود آمده‌اند. مولکول‌های آب به مولکول‌های میزبان منسوب هستند و ترکیبات دیگر که بلور را تثبیت می‌کنند، مولکول‌های مهمان نامیده می‌شوند [۱]. نکته جالب دیگر در مورد هیدرات‌های گازی این است که هیچ پیوندی بین مهمان و مولکول میزبان وجود ندارد. تشکیل هیدرات در خطوط لوله انتقال نفت و گاز بسیار رایج است و از عوامل اصلی انسداد این خطوط می‌باشد. بنابراین تحقیقات زیادی برای جلوگیری از تشکیل هیدرات انجام شده است[۲].

امروزه رایج‌ترین روش جلوگیری از تشکیل هیدرات استفاده از بازدارنده‌های ترمودینامیکی است ولی در برخی موارد، شرایط دمایی و فشاری تشکیل هیدرات‌های گازی به‌گونه‌ای است که حتی با اضافه کردن مؤثرترین بازدارنده‌های ترمودینامیکی با غلظت بالا نیز هیدرات تشکیل می‌شود. در این موارد می‌توان برای به تأخیر انداختن زمان تشکیل هیدرات از بازدارنده‌های سینتیکی استفاده کرد. بسیاری از بازدارنده‌های سینتیکی هیدرات، در غلظت‌های پایین (کمتر از ۲ درصد وزنی) مؤثر هستند. به دلیل استفاده از بازدارنده‌های سینتیکی در غلظت‌های بسیار پایین، این نوع بازدارنده‌ها ازنظر اقتصادی مقرون به صرفه تر هستند و خطرات زیست‌محیطی کمتری دارند [۴]. در سال ۲۰۱۷ گولبراندسن و اسوارتاس دمای نهایی تجزیه هیدرات تشکیل شده در حضور PVCap را به‌صورت آزمایشگاهی اندازه‌گیری کردند. برای گرم کردن سیستم از نرخ‌های حرارتی متفاوت استفاده شد. نتایج نشان داد که نرخ حرارتی، پارامتری مؤثر، روی دمای تجزیه هیدرات است. حتی برای نرخ حرارتی خیلی کم‌دمای نهایی تجزیه به‌طور قابل‌توجهی از دمای تعادلی سیستم متناظر در همان فشار و بدون بازدارنده، بیشتر بود. این نشان می‌دهد که یک اثر ترمودینامیکی علاوه براثر سینتیکی، برای هیدرات تشکیل شده در حضور PVCap وجود دارد[۵].

در این کار، شرایط تجزیه هیدرات‌های گازی در حضور PVCap، با استفاده از مدل آنتالپی تجزیه هیدرات، پیش‌بینی شد. این مدل قبلاً برای بازدارنده‌های ترمودینامیکی به‌طور گسترده و برخی بازدارنده‌های سینتیکی مورد بررسی قرار گرفته ولی تاکنون برای بازدارنده سینتیکی PVCap استفاده نشده است. به این منظور، یک معادله برای محاسبه آنتالپی تجزیه هیدرات‌های گازی در حضور PVCap ارائه شد که فقط تابعی از فشار و غلظت PVCap است.

۲. مدل ترمودینامیکی

با استفاده از یک مدل جدید برای محاسبه آنتالپی و به‌کارگیری معادله پایرون می‌توان دمای تجزیه هیدرات گازی را محاسبه کرد [۷]. این مدل در ابتدا توسط مانوش و همکاران [۸] برای سیستم‌های حاوی استون و توسط مدوکس و همکاران. [۹] جوانمردی و همکاران. [۱۰] برای سیستم‌های حاوی الکل و الکترولیت مورد استفاده قرار گرفت.

$$ln\ a_w = \frac{\Delta H}{NR}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (۱)$$

در معادله فوق، a_w، اکتیویته آب در حضور بازدارنده، T_0، دمای تجزیه هیدرات در حضور آب خالص و T، دمای تجزیه هیدرات در حضور PVCap و درنهایت $\Delta h/nR$ آنتالپی تجزیه هیدرات به ازای هر مولکول آب در شبکه هیدرات است. برای محاسبه دمای تجزیه هیدرات در حضور آب خالص از معادله زیر می‌توان استفاده کرد که در ابتدا توسط هولدر و همکاران گزارش شده است [۱۱]:

$$\frac{\Delta\mu_w^0}{RT_0} - \int_{T_0}^{T}\left(\frac{\Delta h_w(T)}{RT^2}\right)dT + \int_0^P\left(\frac{\Delta v_w}{RT}\right)dP - \sum_i v_i ln\left(1 + C_{ji}f_j\right) - ln(a_w) = 0 \quad (۲)$$

برای محاسبه فوگاسیته گاز، از معادله حالت پنگ-رابینسون استفاده شده است [۱۶]. همچنین، فعالیت آب در حضور PVCap با استفاده از معادله فلوری هاگینز [۱۲] محاسبه می‌شود. جزئیات مدل‌سازی ترمودینامیکی فعالیت آب در حضور PVCap توسط فروتن و ضرابی [۱۳] ارائه شده است.

$$\ln a_1 = \ln \emptyset_1 + \left(1-\frac{1}{m}\right)\emptyset_2 + X\emptyset_2^2 \quad (۳)$$

که در آن $\emptyset_1$ کسر حجمی حلال و m تعداد ذرات پلیمر است که به‌صورت حجم مولی پلیمر تقسیم‌بر حجم مولی حلال تعریف می‌شود X پارامتر تعامل سیستم است.

برای اینکه تابعیت آنتالپی تجزیه هیدرات گازی در حضور PVCap به دست آید، ابتدا باید پارامترهای مؤثر ماده PVCap، شناخته و بررسی شود. چندین پارامتر ازجمله فشار، غلظت، وزن مولکولی، چگالی در نظر گرفته شده است. درنهایت، برای محاسبه انتالپی تجزیه هیدرات در حضور PVCap فرم کلی زیر پیشنهاد شد:

$$\frac{\Delta H}{NR} = \frac{}{1+\left(\frac{A}{v_{sma}}\right.}$$

$$v_{small} = \frac{1+0.1737\left(w_p^{0.1297}\right)}{23} \quad (۵)$$

در معادله فوق، P، فشار برحسب (MPa)، w_p، غلظت PVCap برحسب (ppm) است. در ادامه، برای محاسبه ضرایب معادله (۴)، تابع هدف به شکل زیر تعریف شد:

$$O.F. = \sum_{i=1}^{N}\left|\left(\frac{\Delta H}{NR}\right)_{exp} - \left(\frac{\Delta H}{NR}\right)_{cal}\right| \quad (۶)$$

در تابع فوق، $\left(\frac{\Delta h}{nR}\right)_{exp}$ از محاسبه معکوس معادله (۱) حاصل می‌شود. به‌این‌ترتیب که T به‌صورت ورودی به مسئله داده شود و $\left(\frac{\Delta h}{nR}\right)_{exp}$ محاسبه می‌شود. $\left(\frac{\Delta h}{nR}\right)_{cal}$ معادله (۱) است. برای بهینه‌سازی ضرایب معادله (۴)، تعداد ۴۰ نقطه از داده‌های تجربی موجود برای دمای تجزیه هیدرات‌های گازی در حضور PVCap با غلظت‌های مختلف انتخاب شد. نتایج بهینه‌سازی در جدول (۱) آورده شده است.

جدول۱- ضرایب بهینه‌شده

A	۱۱۳/۱۲
B	-۴۱۰/۹۸
C	۱/۱۰^{۷}×۱۹

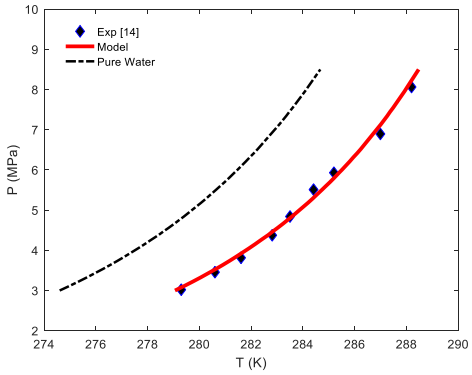
برای اینکه نتایج حاصل از مدل‌سازی با داده‌های تجربی را مقایسه کنیم از میانگین خطای مطلق استفاده شد:

$$AAD = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|T_i^{cal} - T_i^{exp}\right| \quad (۷)$$

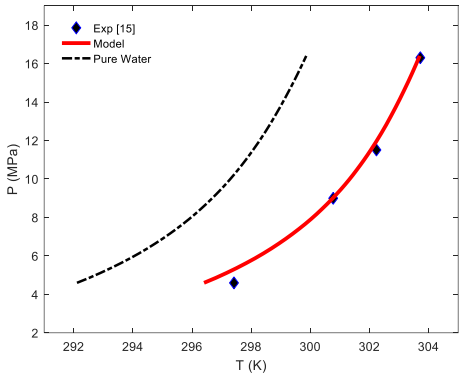
که N ، تعداد کل داده‌های آزمایشگاهی، T^{exp} داده‌های تجربی و T^{cal}، دمای پیش‌بینی شده توسط مدل هستند.

۳. نتایج و بحث

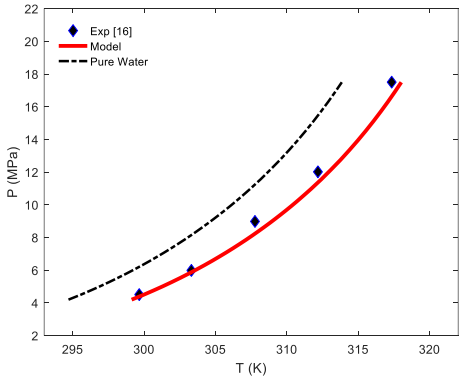
دمای آزمایشگاهی تجزیه هیدرات در حضور PVCap گزارش شده توسط سایر محققین [۹،۱۰،۱۹،۲۰،۲۱] جمع‌آوری و با نتایج مدل مقایسه شد. نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است. مقادیر AAD برای مدل آنتالپی ۰/۲۸ کلوین است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این مدل در همه‌ی غلظت‌ها به‌خوبی می‌تواند دمای تجزیه هیدرات را پیش‌بینی کند.



شکل۱– نمودار تعادلی تجزیه هیدرات متان در حضور ۰/۴۹ درصد وزنی PVCap



شکل۲– نمودار تعادلی تجزیه هیدرات مخلوط گازی متان+ پروپان در حضور ۰/۳ درصد وزنی PVCap



شکل۳– نمودار تعادلی تجزیه هیدرات مخلوط گازی متان+ اتان+ پروپان در حضور ۰/۳ درصد وزنی PVCap

جدول۱- مقادیر خطای مطلق دمای تجزیه هیدرات گازی در حضور PVCap

مولکول	تعداد نقاط	وزن مولکولی PVCap (g/mol)	غلظت (ppm)	محدوده فشار (MPa)	محدوده دما (K)	خطا (K)	مراجع
	۹	۷۰۰۰	۴۹۰۰	۳/۸-۰۲/۰۶	۲۷۴/۲۸۴-۶/۲	۰/۲	[۱۴]
	۳	۶۰۰۰	۴۰	۹/۹-۳۲/۳۵	۲۸۶/۲۸۷-۹۵/۳۵	۰/۵	[۶]
	۲	۶۰۰۰	۸۰	۹/۹-۳۹/۴۸	۲۸۷/۲۸۸-۸۵/۱۵	۰/۲۲	[۶]
	۲	۶۰۰۰	۱۰۰	۹/۹-۴۷/۴۸	۲۸۸/۲۸۸-۲۵/۴۵	۰/۰۵	[۶]
	۵	۶۰۰۰	۷۵۰	۹/۹-۴۶/۵۱	۲۸۸/۲۸۹-۸۵/۱۵	۰/۲۵	[۶]
متان	۳	۶۰۰۰	۱۵۰۰	۹/۹-۵۴/۵۷	۲۸۸/۲۸۹-۷۵/۳۵	۰/۲۳	[۶]
	۳	۶۰۰۰	۳۰۰۰	۹/۹-۵۱/۵۴	۲۸۹/۲۸۹-۱۵/۶۵	۰/۲	[۶]
	۳	۶۰۰۰	۶۰۰۰	۹/۹-۴۸/۵۲	۲۸۹/۲۸۹-۲۵/۶۵	۰/۱۵	[۶]
	۳	۶۰۰۰	۱۵۰۰	۹/۹-۵۴/۵۷	۲۸۸/۲۸۹-۷۵/۳۵	۰/۲۳	[۱۶]
	۵	۶۰۰۰	۷۵۰	۹/۹-۴۶/۵۱	۲۸۸/۲۸۹-۸۵/۱۵	۰/۲۵	[۱۶]
	۱۲	۷۰۰۰	۱۰۰۰۰	۵/۷-۹۵/۸۲	۲۸۵/۲۸۷-۱۵/۸۷	۰/۲۸	[۱۷]
متان + پروپان	۴	۶۰۰۰	۳۰۰۰	۴/۱۶-۶/۳	۲۹۷/۳۰۲-۴۱/۲۴	۰/۲۶	[۱۵]
متان+اتان+پروپان	۵	۶۰۰۰	۳۰۰۰	۴/۱۷-۵/۵	۲۹۵/۳۰۸-۵۶/۶۷	۰/۶۳	[۱۶]
متان+ متیل سیلکوهگزان	۳	۱۰۰۰۰	۳۰۰۰	۹	۲۹۲/۹۷	۰/۰۲	[۱۶]
کل	۶۰					۰/۲۸	

۴. نتیجه‌گیری

در این تحقیق برای پیش‌بینی شرایط تجزیه هیدرات‌های گازی در حضور PVCap یک مدل ترمودینامیکی جدید ارائه می‌گردد. بنابراین، برای به دست آوردن آنتالپی تجزیه هیدرات معادله‌ای ارائه شد که تابعی از فشار و غلظت PVCap است. میانگین خطای مطلق ۰/۲۸ کلوین است که نشان می‌دهد نتایج با داده‌های تجربی تطابق قابل قبولی دارد.

مراجع

[1]. E. D., Sloan, C. A. Koh, Clathrate Hydrates of Natural Gases, 3rd ed.; CRC Press, Taylor & Francis Group: (2008).

[2]. M. A.Kelland, History of the Development of Low Dosage Hydrate Inhibitors. Energy Fuels, 20 (3), 825−847 (2006).

[3]. E. D., Sloan, Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. Nature, 426 (6964), 353−363 (2003).

[4]. J. Lederhos, J. Long, A. Sum, Christiansen, R.; Sloan, E. Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrates. Chem. Eng. Sci. 51 (8), 1221−1229 (1996).

[5]. A. C., Gulbrandsen, T. M. Svartås, Effects of PVCap on gas hydrate dissociation kinetics and the thermodynamic stability of the hydrates. Energy Fuels, 31 (9), 9863−9873 (2017).

[6]. A. C., Gulbrandsen, T. M., Svartaas, Effect of Poly Vinyl Caprolactam Concentration on the Dissociation Temperature for Methane Hydrates. Energy Fuels, 31 (8), 8505−8511 (2017).

[7]. A. Pieroen, Gas hydrates-approximate relations between heat of formation, composition and equilibrium temperature lowering by “inhibitors”. Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas, , 74(8), pp. 995-1002 (1955).

[8]. S. Mainusch, C. J. Peters, J. D. Arons, J. Javanmardi, M. Moshfeghian, J. de Swaan Arons, Experimental determination and modeling of methane hydrates in mixtures of acetone and water, Journal of Chemical & Engineering. 42, 948–950 (1997).

[9]. R.N. Maddox, M. Moshfeghian, E. Lopez, C. H. Tu, A. Shariat, A. J. Flynn, Predicting hydrate temperature at high inhibitor concentration, in: Proceedings of Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman, Oklahoma, pp. 273–294 (1991).

[10]. J. Javanmardi, M. Moshfeghian, R.N. Maddox, Simple method for predicting gas-hydrateforming conditions in aqueous mixed-electrolyte solutions, Energy & Fuels. 12, 219–222 (1998).

[11]. G. D. Holder, G. Corbin, K. D. Papadopoulos, Thermodynamic and molecular properties of gas hydrates from mixtures containing methane, argon, and krypton, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. 19, 282 286 (1980)

[12]. E. Keshmirizadeh, H. Modarress, A. Eliassi, G. Mansoori, A new theory for polymer/solvent mixtures based on hard-sphere limit. Eur. Polym. J. 39 (6), 1141−1150 (2003),.

[13]. M. Foruotan, M. Zarrabi, Influence of molar mass of polymer on the solvent activity for binary system of poly n-vinylcaprolactam and water. The Journal of Chemical Thermodynamics, 41(4), pp. 448-451, (2009).

[14]. M. Mardani, A. Azimi, J. Javanmardi, A. H. Mohammadi, Effect of EMIM-BF4 Ionic Liquid on Dissociation Temperature of Methane Hydrate in the Presence of PVCap: Experimental and Modeling Studies. Energy Fuels, 33, 50−57 (2019).

[15]. A. C. Gulbrandsen, T. M. Svartaas, Influence on Hydrate Dissociation for Methane Hydrates Formed in the Presence of Poly Vinyl Caprolactam versus Poly Vinyl Caprolactam+ Butyl Glycol Ether. Energy Fuels, 31, 6352−6357 (2017).

[16]. A. C. Gulbrandsen, T. M. Svartaas, Influence of melting rate on the dissociation of gas hydrates with the kinetic inhibitor PVCap present. In Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates,Vancouver, Canada. 6−20 (2008).

[17]. S. Hamidpour. " Experimental study of the effect of TEG and PVCap on Complete Inhibition Region of Methane Hydrate." M. S. thesis, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran, (2018).

A New Model for Prediction Hydrate Dissociation Temperature in the Presence of Poly N-vinyl Caprolactam (PVCap)

Elias Chowdhary, Jafar Javanmardi*

Department of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran

Corresponding Author Email: Javanmardi@sutech.ac.ir

ABSTRACT:

In gas transmission pipelines, the combinations of water and gas with suitable conditions of temperature and pressure cause the formation of an ice-like crystalline substance called hydrate. The formation of hydrates in natural gas flow lines increases the flow pressure drop, blockage of the path and sometimes explosion of transmission lines. The use of kinetic and thermodynamic inhibitors is one of the common methods to prevent the formation of hydrates. In this work, a new thermodynamic model is proposed to predict the decomposition conditions of gaseous hydrates in the presence of PVCap. First of all, gas hydrate dissociation condition in the pure water was determined using the van der Waals Platteuw solid solution theory. The Flory-Huggins theory is used to calculate the water activity in the presence of PVCap. Then to, an equation was proposed to calculate the enthalpy of decomposition of gaseous hydrates, which is a function of the pressure and concentration of PVCap. The error for all experimental data is 0.28 K, which indicates that these results are consistent with experimental data.

Keywords: *Methane Hydrate, Kinetic Inhibitors, Thermodynamic Modeling, Hydrate Dissociation Enthalpy*

انتقال گاز طبیعی در شرایط فوق‌بحرانی و دوفازی

مسلم ابروفراخ[۱]، مرتضی زیودار[۲*]

۱. دانشجوی دکتری گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران
۲. استاد گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: mzivdar@eng.usb.ac.ir

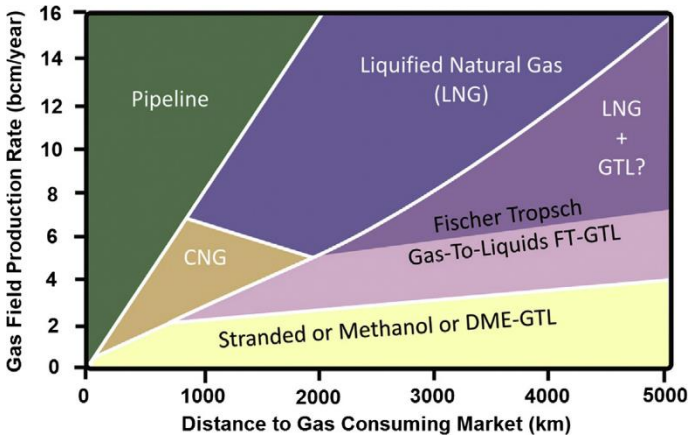
چکیده:

انتقال گاز طبیعی در خط لوله مشکلاتی مانند افت فشار بالا، تشکیل سیال دوفازی، خوردگی و غیره دارد. برای کاهش این مشکلات انتقال گاز طبیعی در شرایط فوق بحرانی پیشنهاد شده است. برای انتقال گاز طبیعی در شرایط فوق بحرانی دمای گاز باید بین دمای بحرانی و بیشترین دما ناحیه دوفازی و همچین فشار گاز بیشتر از بیشترین فشار در ناحیه دوفازی باشد. در این مطالعه انتقال گاز طبیعی در دو شرایط فوق بحرانی و دوفازی در یک مطالعه موردی بررسی شد. نتایج مطالعات نشان داد در حالت فوق بحرانی افت فشار ۳ برابر کمتر از حالت دوفازی است همچنین نتایج نشان داد در حالت فوق بحرانی تغییرات دانسیته تقریباً برابر با صفر است و مقدار دانسیته برابر با ۲۰۰ کیلوگرم بر مکعب است. درنهایت مشخص شد دانسیته در حالت فوق بحرانی ۲,۳ برابر بیشتر از حالت دوفازی می‌باشد.

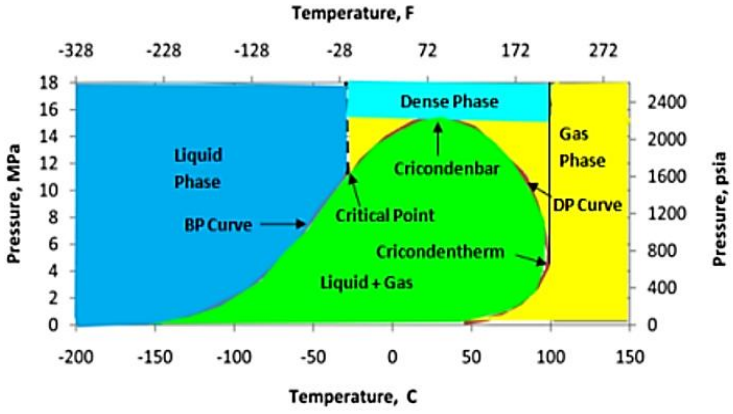
واژه‌های کلیدی: فوق بحرانی، گاز طبیعی، خط لوله

۱. مقدمه

گاز طبیعی با جزء اصلی متان یکی از منابع انرژی کره زمین است که در زیرزمین تشکیل می‌شود[۱و ۲]. بعد از اکتشاف و استخراج، مهم‌ترین مرحله انتقال گاز طبیعی است. برای انتقال گاز طبیعی روش‌های مانند خط لوله، گاز طبیعی مایع‌شده، گاز طبیعی فشرده شده، تبدیل گاز طبیعی به مایعات با ارزش افزوده مانند متانول، تبدیل گاز طبیعی به هیدرات گازی و تبدیل گاز طبیعی به انرژی الکتریسیته می‌توان نام برد [۳]. از خط لوله می‌توان به‌عنوان یکی از روش‌های مرسوم انتقال گاز طبیعی نام برد. در شکل ۱ روش انتقال گاز طبیعی برحسب فاصله انتقال و ظرفیت خط لوله نشان داده شده است [۴]. انتقال گاز طبیعی برای همه ظرفیت‌ها و فاصله کمتر از ۲۰۰۰ کیلومتر مناسب است. در هر صورت برای انتقال گاز طبیعی در خط لوله مشکلاتی مانند تشکیل سیال دوفازی، افت فشار بالا و هزینه بالای نگهداری کمپرسورها وجود دارد. برای کاهش این مشکلات انتقال گاز طبیعی در شرایط فوق بحرانی پیشنهاد شده است. برای انتقال گاز طبیعی در شرایط فوق بحرانی دمای گاز طبیعی باید بین دمای بحرانی و بیشترین دما در ناحیه دوفازی باشد همچنین فشار گاز طبیعی باید بالاتر از بیشترین فشار گاز در ناحیه دوفازی باشد در شکل ۲ ناحیه فوق بحرانی در نمودار فازی نشان داده شده است. برای مثال برای انتقال گاز طبیعی شکل ۱ در شرایط فوق بحرانی فشار گاز باید بیشتر ۱۵ مگاپاسکال و دمای گاز طبیعی بین ۳۰- و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد باشد[۵]. در این مطالعه هدف انتقال گاز طبیعی در شرایط فوق بحرانی و دوفازی و مقایسه نتایج این دو روش می‌باشد، برای مطالعه از داده‌های خط لوله مسجدسلیمان تا ماهشهر استفاده می‌گردد.



شکل۱– روش‌های انتقال گاز طبیعی [۴]



شکل۲– ناحیه فوق بحرانی در نمودار فازی [۶]

۲. انتقال گاز طبیعی در شرایط فوق بحرانی

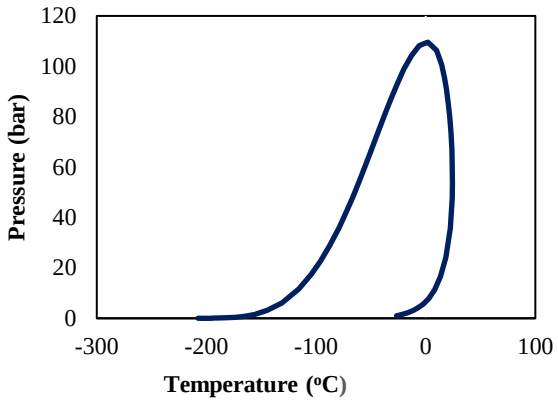
در جداول ۱ و ۲ اطلاعات اجزاء گاز طبیعی و خط لوله نشان داده شده است. در شکل ۳ نمودار فازی گاز طبیعی جدول ۱ نشان داده شده است. برای انتقال گاز طبیعی جدول در شرایط فوق بحرانی دمای آن باید بین ۲۵- تا ۲۴ درجه سانتی‌گراد و فشار آن بیشتر از ۱۱۰ بار باشد. برای شبیه‌سازی انتقال گاز طبیعی از نرم‌افزار اسپ پلاس ورژن ۱۲,۱ استفاده می‌شود. در حالت دوفازی گاز طبیعی مطابق شرایط ورودی جدول ۲ وارد خط لوله می‌شود. در حالت فوق بحرانی ابتدا فشار گاز طبیعی به ۱۲۱ بار افزایش داده می‌شود تا اطمینان حاصل شود گاز در تمام خط لوله در شرایط فوق بحرانی باشد (فشار ورودی طوری انتخاب می‌گردد که فشار خروجی از خط لوله ۱۱۰ بار باشد). با توجه به اینکه دمای گاز خروجی از کمپرسور افزایش یافته و همچنین دمای مورد برای ورود به حالت فوق بحرانی ۲۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد دمای گاز طبیعی توسط مبدل حرارتی به ۲۴ درجه سانتی‌گراد کاهش داده می‌شود. در شکل ۴ اطلاعات ورودی و خروجی هر مرحله در دو حالت فوق بحرانی و دوفازی نشان داده‌شده است.

جدول ۱. اجزای گاز طبیعی [۷]

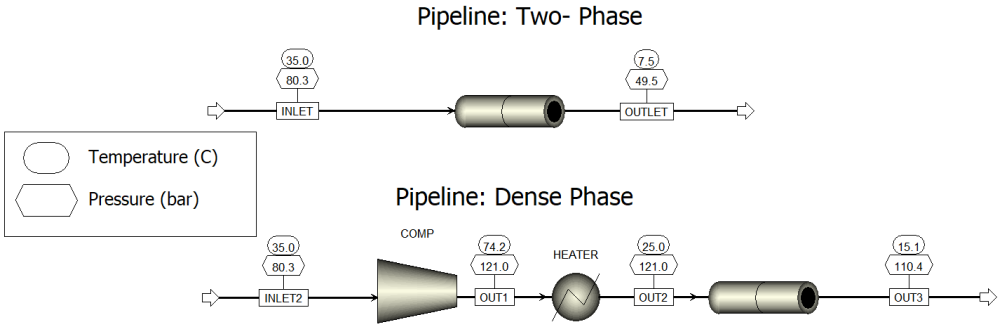
اجزاء	درصد کسر مولی
H_2S	۲۵/۶
N_2	۰/۲
CO_2	۹/۹
C_1	۶۲/۹
C_2	۰/۷
C_3	۰/۲
iC_4	۰/۰۶
nC_4	۰/۰۹
iC_5	۰/۰۴
nC_5	۰/۰۵
C_7	۰/۲۶

جدول ۲. اطلاعات خط لوله [۷]

مشخصات	مقدار
طول (km)	۱۶۸/۰۰
قطر (cm)	۴۸/۲۶
ضخامت (mm)	۱۴/۰۰
دبی جرمی (kg/s)	۵۹/۱۲
فشار ورودی (bar)	۸۰/۲۹
دمای ورودی (°C)	۳۵/۰۰
دمای محیط(°C)	۱۵/۰۰



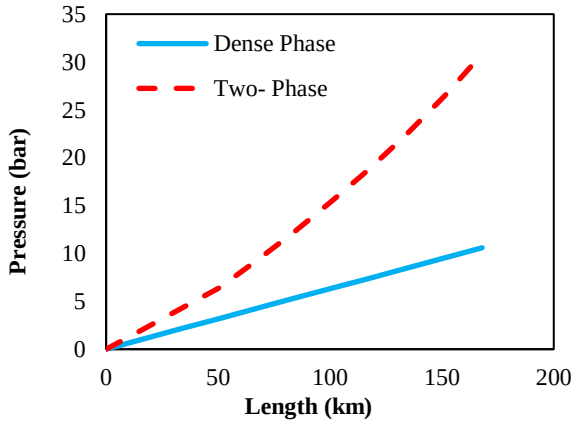
شکل۳– نمودار فازی گاز طبیعی جدول ۱



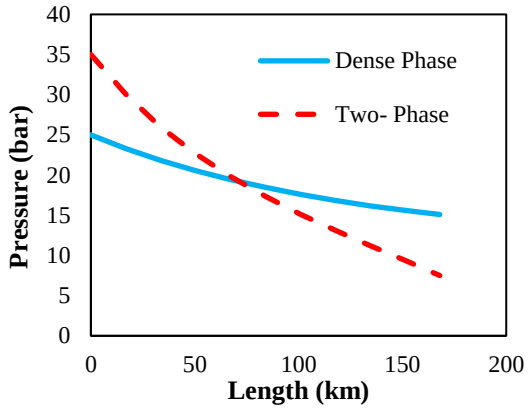
شکل۴– شبیه‌سازی خط لوله در شرایط فوق بحرانی و دوفازی

۳. نتایج و بحث

در شکل ۵ افت فشار در دو حالت دوفازی و فوق بحرانی نشان داده شده است. با توجه به شکل ۵، افت فشار در حالت فوق بحرانی ۳ برابر کمتر از حالت فوق بحرانی است. دلیل این کاهش افت فشار تغییرات دانسیته است. با توجه به افزایش دانسیته در حالت فوق بحرانی تغییرات افت فشار و سرعت در حالت فوق بحرانی کمتر از حالت دوفازی است. در شکل ۶ تغییرات دما در دو حالت دوفازی و فوق بحرانی نشان داده شده است. با توجه به شکل تغییرات دما در حالت دوفازی به مقدار ۷ درجه رسیده است. این تغییرات ناشی از افت فشار بیشتر در حالت دو فازی است.

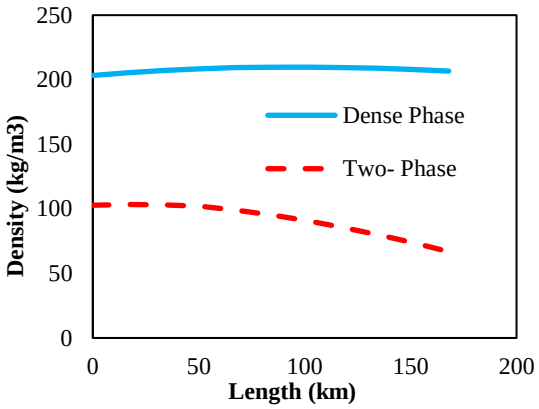


شکل۵– تغییرات افت فشار در دو حالت دوفازی و فوق بحرانی



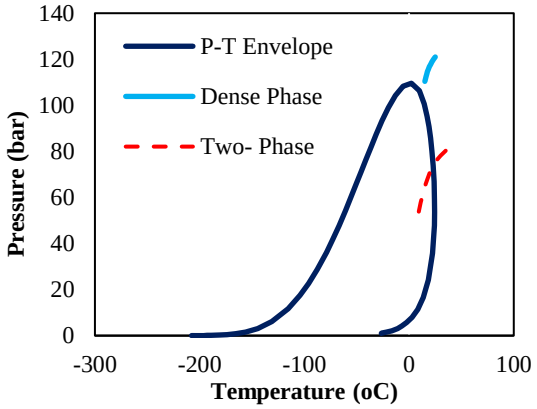
شکل۶– تغییرات دما در دو حالت دوفازی و فوق بحرانی

در شکل ۷ تغییرات دانسیته در دو حالت دوفازی و فوق بحرانی نشان داده شده است. با توجه به شکل تغییرات دانسته در حالت فوق بحرانی نزدیک به صفر است و به‌طور متوسط در مقدار ۲۰۰ کیلوگرم بر مترمکعب باقی می‌ماند. در حالت دوفازی تغییرات دانسیته قابل‌توجه است در این حالت دانسیته ۳۴ درصد کاهش داشته است که این تغییرات بر اثر تغییرات قابل‌توجه در افت فشار است. همچنین دانسیته در حالت فوق بحرانی به‌طور متوسط ۲,۳ برابر بیشتر از حالت دوفازی است.



شکل۷– تغییرات دانسیته در دو حالت دوفازی و فوق بحرانی

در شکل ۸ تغییرات دما و فشار در دو حالت دوفازی و فوق بحرانی در نمودار فازی نشان داده شده است. با توجه به شکل مشخص در حالت دوفازی سیال وارد ناحیه دوفازی می‌شود همچنین در حالت فوق بحرانی سیال در ناحیه فوق بحرانی می‌ماند.



شکل۸– تغییرات دما و فشار در نمودار فازی

۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه انتقال گاز طبیعی در حالت فوق بحرانی و دوفازی بررسی شد. نتایج حاصل مطابق زیر می‌باشند:

۱. افت فشار در حالت فوق بحرانی ۳ برابر کمتر از حالت دوفازی است.

۲. تغییرات دانسیته در حالت فوق بحرانی نزدیک به صفر می‌باشد و مقدار متوسط دانسیته در این حالت برابر با ۲۰۰ کیلوگرم بر مترمکعب می‌باشد.

۳. دانسیته در حالت فوق بحرانی ۲,۳ برابر بیشتر از حالت دوفازی می‌باشد.

مراجع

[1]. Faramawy, S., Zaki, T., Sakr., Natural gas origin, composition, and processing: A review. Journal of Natural Gas Science & Engineering. 34 (2016), 34-54.

[2]. Dorao, C., Fernandino, M., Simulation of transients in natural gas pipelines, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 3(2011), 349-355.

[3]. Thomas, S., Adawe, R., Review of ways to transport natural gas energy from countries which do not need the gas for domestic use. Energy, 28 (2003), 1461-1477.

[4]. Mokhatab, S., Poe, W., Mak, j., Handbook of Natural Gas Transmission and Processing Principles and Practices. foured., Elsevier Inc.

[5]. http://www.jmcampbell.com/tip-of-the month/2012/08/transportation-of-natural-gas-in-dense-phase.

[6]. http://www.jmcampbell.com/tip-of-the-month/2010/01/variation-of-properties-in-the-dense-phase-region-part-2-%E2%80%93-natural-gas./

[7]. Mokhatab, S., Explicit Method Predicts Temperature and Pressure Profiles of Gas-condensate Pipelines. Energy Sources, Part A. 29 (2007), 781-789.

Transmission of Natural Gas in Dense and Two-Phase Conditions

Moslem Abrofarakh[1], Mortaza Zivdar[2*]

1. PhD student, Department of Chemical Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran
2. Professor, Department of Chemical Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

Corresponding Author Email: mzivdar@eng.usb.ac.ir

ABSTRACT:

Transmission of natural gas in the pipeline has problems such as high pressure drop, formation of two-phase fluid, corrosion, etc. To reduce these problems, natural gas transmission in dense phase mode was proposed. To transfer natural gas in dense phase conditions, the gas temperature must be between the critical temperature and the maximum temperature in the two-phase region, and the gas pressure must be higher than the maximum pressure in the two-phase region. In this study, the transmission of natural gas in dense and two-phase conditions was investigated. The results of the studies showed that in the dense phase state, the pressure drop was 3 times lower than in the two-phase state. Also, the results showed that in the dense phase state, the density changes was almost equal to zero, and the density value was equal to 200 kg/cubic. Finally, it was found that the density in the dense phase state was 2.3 times higher than the two-phase state.

Keywords: *Dense phase, Natural gas, Pipeline*

کاربرد شبکه‌های عصبی مصنوعی در پیش‌بینی شدت ارتعاشات پیچشی سیستم‌های هدایت‌شونده دوار در حفاری انحرافی

سید ارشیا راسخ قائم مقامی[1*]، آرمین حسینیان[2]

۱. دانشجو کارشناسی ارشد، گروه مهندسی نفت، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
۲. عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی عمران و منابع زمین، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکزی، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: arasekhpdre@outlook.com

چکیده:

امروزه با توجه به کاربرد روزافزون سیستم‌های هدایت‌شونده دوار (Rotary Steerable Systems) در حفاری انحرافی، شناخت هرچه دقیق‌تر مکانیزم دینامیکی عملکرد آن‌ها به امری ضروری تبدیل شده است، این سیستم‌ها به‌گونه‌ای طراحی شده‌اند که حداکثر مقاومت را در برابر ارتعاشات حفاری داشته باشند. ازآنجایی‌که سیستم‌های هدایت‌شونده دوار ناگزیر در معرض ارتعاشات پیچشی طولانی‌مدت قرار دارند، که علاوه بر خرابی احتمالی، باعث کاهش نرخ نفوذ این سیستم‌ها می‌شوند. بنابراین، توانایی پیش‌بینی این ارتعاشات در سیستم مذکور می‌تواند نقش مؤثری در افزایش دقت بهینه‌سازی حفاری انحرافی، کاهش زمان غیر مولد و هزینه‌های حفاری داشته باشد. الگوریتم‌های یادگیری ماشین می‌توانند این‌گونه تحولات را به‌صورت پویا و دقیق مورد بررسی قرار دهند. هدف از این پژوهش نمایش دقت شبکه عصبی مصنوعی (ANN) در پیش‌بینی شدت ارتعاش پیچشی یا چسبش/لغزش (Stick/Slip) سیستم‌های هدایت‌شونده دوار می‌باشد. نتایج حاصله بیانگر آن است که با استفاده مناسب از یک شبکه عصبی مصنوعی می‌توان تأثیر پارامترهای دینامیکی بر سیستم‌های هدایت‌شونده دوار را با دقت ۸۹/۹ ٪ و خطای کمتر از ۰/۰۵ رصد کرد. این‌گونه نتایج می‌توانند راهبرد مناسبی را برای صنایع وابسته فراهم آورد.

واژه‌های کلیدی: سیستم‌های هدایت‌شونده دوار، ارتعاشات پیچشی، چسبش/لغزش، حفاری انحرافی، شبکه عصبی مصنوعی

۱. مقدمه

ارتعاشات رشته حفاری درنتیجه تحریکات بار یا جابجایی اعمال شده در مکان‌ها و فرکانس‌های مختلف ایجاد می‌شوند. این ارتعاشات بر مجموعه ته چاهی (Bottom Hole Assembly) تأثیر منفی می‌گذارند و درنهایت باعث کاهش راندمان حفاری می‌شوند همچنین باعث آسیب به رشته حفاری و تجهیزات اندازه‌گیری و نمودار گیری حین حفاری، فرسایش زودرس مته، سایش اتصالات و تثبیت‌کننده‌ها و پیچ‌خوردگی چاه می‌شوند.

چسبش/لغزش به معنای نوعی ارتعاش پیچشی شدید رشته لوله حفاری دورانی است که بر راندمان فرآیند تأثیر می‌گذارد و می‌تواند باعث آسیب به مته و همچنین خرابی رشته حفاری شود. این‌گونه از ارتعاشات پیچشی در فرآیند حفاری به دلیل خطرات زیاد و اجتناب‌ناپذیری که برای تجهیزات دارند، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند[۱]. از داده‌های اندازه‌گیری حین حفاری می‌توان دریافت که اعمال یک سرعت چرخشی ثابت از سطح منجر به حرکت چرخشی پایدار مته در هنگام استفاده از سیستم هدایت‌شونده دوار نمی‌شود[۲]. درواقع می‌توان گفت در بخش عمده‌ای از زمان حفاری، ممکن است مجموعه ته چاهی به دلیل انعطاف‌پذیری اندک خود، ارتعاشات زیادی را تجربه کند. تجزیه‌وتحلیل چسبش/لغزش برای سیستم هدایت‌شونده دوار بخش مهمی از بهینه‌سازی کارایی حفاری با این سیستم است. این واقعیت که سیستم‌های هدایت‌شونده دوار به‌گونه‌ای طراحی شده‌اند که امکان چرخش ۱۰۰ درصدی رشته را فراهم می‌سازند به این معنی است که این سیستم‌ها بیشتر در معرض خطر ارتعاشات پیچشی قرار دارند[۳]. هنگامی‌که ارتعاش پیچشی رخ می‌دهد، وجود یک سیستم نظارت بر چاه در زمان واقعی کاملاً حیاتی است تا زمان غیر مولد ناشی از خرابی ابزار را به حداقل برساند.

ارتعاشات پیچشی در سیستم‌های هدایت‌شونده دوار، به‌طورکلی ناشی از اندرکنش سنگ و مته و همچنین ضربه‌هایی که ممکن است بین رشته و دیواره چاه رخ دهد، به ابزار القا می‌شوند.. این رخداد مربوط به زمانی است که به هر دلیلی مته (یا تثبیت‌کننده) کند می‌شود یا درنهایت متوقف شود. این توقف در حالی است که در سطح، درایو بالا یا کلی با سرعت ثابت به چرخش خود ادامه می‌دهند. هنگامی‌که مته دیگر نتواند در برابر افزایش گشتاور مقاومت کند، با سرعت چرخشی بالا از دیواره جدا می‌شود و یک موج پیچشی به سمت پایین رشته حفاری و به سمت مته بازمی‌گردد. این چرخه تا زمان تنظیم پارامترهای حفاری به‌منظور قطع آن تکرار می‌شود[۴]. دوره این نوسانات تابعی از طول لوله حفاری، خواص مکانیکی سیستم حفاری، پارامترهای حفاری (به‌ویژه دور در دقیقه و وزن روی مته) ماهیت و محل اصطکاک مجموعه ته چاهی است.

دسترسی به داده‌های ارتعاش در زمان واقعی بسیار ارزشمند است اما همراه با هزینه‌های بالایی می‌باشد. به همین دلیل پیشنهاد می‌شود از طریق تکنیک‌های یادگیری ماشین و با استفاده از پارامترهای حفاری سطحی به تخمین شدت ارتعاشات پرداخته شود. برای دسترسی به داده‌های زمان واقعی از سیستم‌های هدایت‌شونده دوار به دلیل پهنای باند کم و تأخیر زیاد اکثر فناوری‌های ارتباطی مانند پالس گل و تله‌متری دشوار است و معمولاً باید به اندازه‌گیری‌های پراکنده و محدود اکتفا کرد[۵].

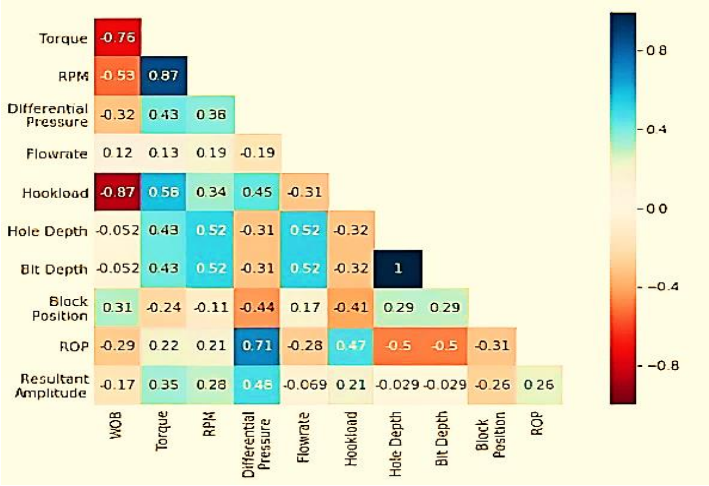
شبکه‌های عصبی مصنوعی می‌توانند ابزار ارزشمندی برای پیش‌بینی ارتعاشات ته چاهی باشند که می‌توانند به اپراتورها کمک کنند تا شرایط محیط‌های حفاری با ریسک بالاتر را پیش‌بینی کنند و از آسیب‌های احتمالی تجهیزات در آینده که منجر به کاهش عملکرد حفاری و افزایش زمان غیر مولد بالقوه می‌شود، جلوگیری نمایند. همچنین استفاده از مدل‌های داده محور شبکه عصبی مصنوعی به جهت سادگی، قابلیت اطمینان بالا و قابلیت تعمیم به مدل‌های دیگر حفاری، بسیار قابل‌توجه هستند. هدف بنیادی این پژوهش ، شناسایی و آنالیز تأثیرگذاری ارتعاشات پیچشی در سیستم‌های هدایت‌شونده دوار در حفاری انحرافی و همچنین پیش‌بینی میزان دقت این‌گونه محاسبات توسط یک شبکه عصبی مصنوعی می‌باشد.

۲. داده‌های کاربردی در محاسبات چسبش/لغزش توسط شبکه عصبی مصنوعی

به‌منظور طراحی مناسب شبکه عصبی، ابتدا باید علائم و ماهیت ایجاد ارتعاشات پیچشی در سطح و ته چاه هنگام استفاده از سیستم‌های هدایت‌شونده دوار در حفاری جهت‌دار مانند عوامل ذکر شده در جدول ۱ در نظر گرفته شوند. سپس از ماتریس همبستگی پیرسون شکل ۱، به‌منظور انتخاب و محدود کردن ورودی‌های شبکه عصبی استفاده میشود. ماتریس نشان داد که گشتاور، دور در دقیقه، فشار دیفرانسیل، بار قلاب، نرخ نفوذ و موقعیت بلوک، همگی به‌شدت با دامنه ارتعاش پیچشی(هدف) مرتبط هستند. بااین‌حال، برخی از این پارامترها نیز با یکدیگر همبستگی دارند، به‌عنوان‌مثال، نرخ نفوذ و فشار دیفرانسیل یا بار قلاب و وزن روی مته همچنین پارامترهایی جهت تعمیم به مسیر چاه و مکانیزم سیستم‌های هدایت‌شونده مورد نیاز بود که با توجه به نیاز به محدود کردن پارامترهای همبسته به‌منظور افزایش دقت شبکه عصبی، ورودی‌های فرآیند یادگیری به هشت پارامتر اختصاص یافته است. این پارامترها شامل: این پارامترها شامل گشتاور (Torque)، وزن روی مته (WOB)، دور در دقیقه (RPM)، نرخ نفوذ (ROP) ، عمق مته (Bit Depth) ، عمق عمودی واقعی (TVD) ، زاویه صفحه مته سیستم هدایت‌شونده دوار (RSS Toolface Angle) و شیب مسیر چاه (Inclination) می‌باشند.

جدول ۲-علائم و علل ارتعاش چسبش/لغزش در سیستم هدایت‌شونده دوار

نوع ارتعاش	نوع حرکت	علل اصلی	فرکانس	علائم سطحی	علائم پساحفاری	فعالیت
چسبش/لغزش	چرخش به دور محور رشته حفاری	اصطکاک میان مجموعه ته چاهی و دیواره چاه، زاویه بالا و مسیر پیچیده چاه، درجه پیچش و سگدست بالا، روانکاری نامناسب گل	<1HZ	کاهش سرعت درایو بالا، نوسانات گشتاور و دور در دقیقه، کاهش نرخ نفوذ، از دست دادن زاویه صفحه مته، از دست دادن داده زمان واقعی	آسیب به کاترها، فرسودگی اتصالات، پارگی لوله حفاری، خرابی تجهیزات ته چاهی	کاهش وزن روی مته و افزایش دور در دقیقه



شکل ۱۳-ماتریس پیرسون نمایانگر روابط و همبستگی پارامترها

همچنین برای خروجی شبکه عصبی، از شاخص چسبش/لغزش (Stick Slip Index or SSI) استفاده شد. این شاخص از اختلاف سرعت مته (دور در دقیقه) حداکثر و حداقل تقسیم بر دور در دقیقه متوسط ثبت شده توسط ابزار اندازه‌گیری حین حفاری حاصل می‌گردد و همواره بین ۰ و ۱ است، مقدار صفر نشان‌دهنده عدم چسبش/لغزش می‌باشد و مقدار ۱ نشان‌دهنده

چسبش/ لغزش کامل بوده یعنی مته به‌صورت لحظه‌ای ساکن است. در مقادیر بالاترSSI ، مته برای مدتی از چرخش متوقف می‌شود و گفته می‌شود که «چسبیده» است[۶]. الگوریتم شبکه عصبی می‌تواند به‌صورت مؤثری در تحلیل و آنالیز پارامترهای شاخص حفاری خلاصه شده در جدول ۲ به کار گرفته شود.

$$SSI=\frac{RPM_{max}-RPM_{min}}{RPM_{average}} \quad (۱)$$

در رابطه (۱) : RPM_{max} ، RPM_{min} و $RPM_{average}$ به ترتیب حداکثر، حداقل و میانگین دور دقیقه ثبت شده توسط ابزار اندازه‌گیری در حین حفاری می‌باشند.

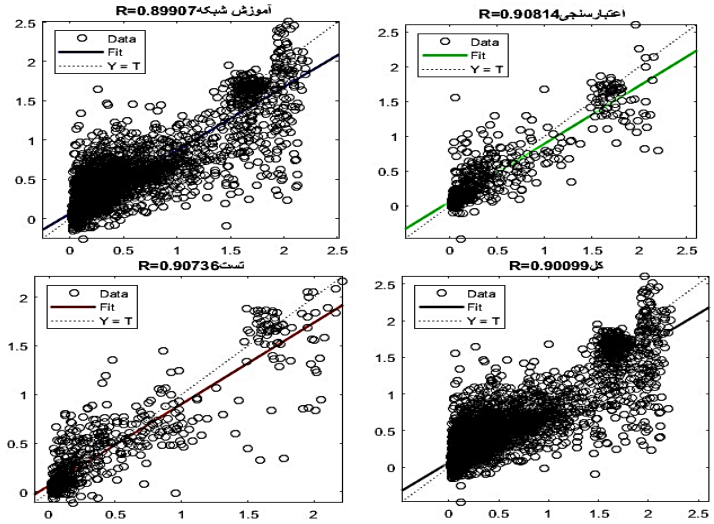
جدول ۳-ورودی‌ها و خروجی منتخب طراحی شبکه عصبی

ورودی ۱	ورودی ۲	ورودی ۳	ورودی ۴	ورودی ۵	ورودی ۶	ورودی ۷	ورودی ۸	خروجی
ROP (m/h)	RPM	WOB (Tonne)	Bit Depth (m)	TVD (m)	Torque (KN.m)	Inclination (degree)	Toolface (degree)	SSI

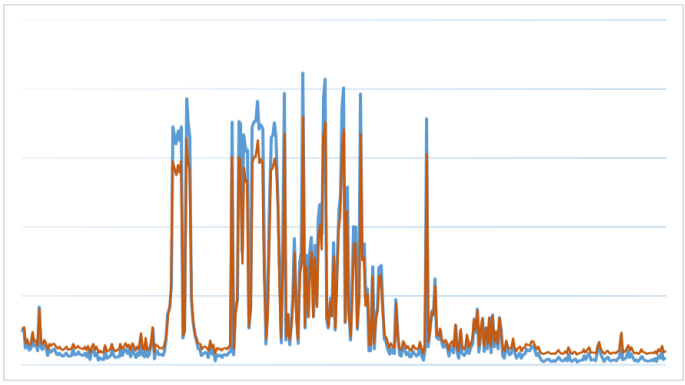
۳.طراحی شبکه عصبی مصنوعی و بحث

این مطالعه بر پایه یک مجموعه داده عمق محور از عمق ۲۵۸۶ متری تا ۳۷۶۲ متری که به‌صورت بازه‌های ۰/۱ متری اندازه‌گیری شده بود، انجام شده است، این داده‌ها مربوط به چاه شماره ۱۴ میدان نفتی Volve کشور نروژ متعلق به شرکت Statoil می‌باشد. در حفر این چاه از سیستم هدایت‌شونده دوار بهره گرفته شده است. همچنین در این مطالعه، به‌منظور نمایش مکانیزم حفاری انحرافی در سیستم‌های مذکور، از داده‌های قسمت عمودی چاه صرف‌نظر شده است.

جهت توسعه مطالعات و آنالیز، یک شبکه عصبی ۹ لایه متشکل از ۸ ورودی و یک خروجی طراحی شد. به‌منظور یادگیری (Learning) شبکه عصبی ۸۹۹۹ خط داده به الگوریتم وارد شد. در این میان ۸۰٪ این داده‌ها به آموزش (Training)، ۱۰٪ به اعتبارسنجی (Validation) و ۱۰٪ به آزمایش (Test) اختصاص یافتند. در طراحی این شبکه عصبی، تقسیم داده‌ها به‌صورت تصادفی بوده و الگوریتم مورد استفاده Levenberg-Marquardt می‌باشد. همچنین به‌منظور یافتن خطای شبکه عصبی از خطای میانگین مربعات (Mean Squared Error or MSE) استفاده شد. در ادامه، برای انجام تست اضافی(Additional Test) تعداد ۳۸۱ خط داده به شبکه عصبی وارد شد. نتایج این عملیات در شکل ۲ نمایش داده شده است. بر اساس شکل این شبکه عصبی توانست در مرحله آموزش و بررسی ۷۱۹۹ خط داده، خطای میانگین مربعات برابر ۰/۰۴۵۹ و پوشش رگرسیون خطی‌ای برابر با ۰/۸۹۹۱ ارائه کند سپس در مرحله اعتبارسنجی و تست اولیه خطای میانگین مربعات به ترتیب ۰/۰۴۸ و ۰/۰۴۵۴ و پوشش رگرسیون آن‌ها۰/۹۰۸۱ و ۰/۹۰۷۵ بود.. در ادامه محاسبات، تست اضافه خطای میانگین مربعات برابر ۰/۰۴۱۲ و پوشش رگرسیون خطی عدد ۰/۹۱۷۳ را نشان داد. شکل ۳ بیانگر نمودار مقایسه داده‌های واقعی با خروجی شبکه عصبی می‌باشد که اهمیت کاربردی شبکه عصبی را با در نظر گرفتن تست اضافه اثبات می‌نماید. این‌گونه موارد آنالیزی و روش‌های عددی می‌تواند به‌صورت گسترده در پروژه‌های عملیات حفاری انحرافی که در آن‌ها از تکنیک‌های پیشرفته و نوین مربوط به سیستم‌های هدایت‌شونده دوار استفاده می‌گردد ، به کار گرفته شوند.



شکل ۱۴-نمودارهای پوشش رگرسیون خطی شبکه عصبی



شکل ۱۵-نمودار مقایسه خروجی شبکه عصبی و داده واقعی

۴. نتیجه‌گیری:

می‌توان استنباط نمود که کاهش تعداد پارامترهای حساس برای ورود به شبکه، کاهش همبستگی میان آن‌ها و افزایش تعداد لایه‌های شبکه عصبی به ۹ لایه همگی از دلایل افزایش رگرسیون و کاهش خطای این شبکه عصبی مصنوعی بودند. علاوه بر این می‌توان قرارگیری واحد این پارامترها در یک سیستم کمی و استفاده از روش استانداردسازی مناسب (همه پارامترها در مقیاس خود استاندارد شدند) را از دیگر دلایل مهم در کاهش خطا و افزایش دقت این شبکه در هر ۳ مرحله آموزش، اعتبارسنجی و آزمایش دانست.

دقت بالا (پوشش ۸۹/۹٪) و خطای اندک (۰/۰۴۵۹) شبکه عصبی مطروحه حاکی از آن است که می‌توان با استفاده از مؤثرترین پارامترهای ارتعاشات پیچشی(گشتاور، وزن روی مته، دور در دقیقه، نرخ نفوذ) و ترکیب آن‌ها با پارامترهای مسیر چاه (عمق عمودی واقعی، عمق مته و شیب) و همچنین به‌کارگیری پارامتری که نمایش‌دهنده نحوه عملکرد و قابلیت کنترل سیستم هدایت‌شونده دوار باشد (زاویه صفحه مته)، مدلی معتبر و قابل‌اعتماد توسط شبکه عصبی مصنوعی طراحی نمود. همچنین این مدل قابلیت تعمیم به سایر مدل‌های سیستم هدایت‌شونده دوار را دارد و می‌تواند با مدل‌های دیگری که به‌منظور کاهش خطا و افزایش دقت الگوریتم‌های بهینه‌سازی حفاری استفاده می‌شوند، ترکیب گردد و عملکرد آن‌ها را بهبود بخشد.

مراجع

[1]. Xue, Q., Leung, H., Huang, L., Zhang, R., Liu, B., Wang, J. and Li, L., 2019. Modeling of torsional oscillation of drillstring dynamics. Nonlinear Dynamics, 96(1), pp.267-283.

[2]. Wang, R., Xue, Q., Han, L., Sun, F. and Yue, W., 2014. Torsional vibration analysis of push-the-bit rotary steerable drilling system. Meccanica, 49(7), pp.1601-1615.

[3]. Carpenter, C., 2013. Torsional Dynamics and Point-the-Bit Rotary-Steerable Systems. Journal of Petroleum Technology, 65(12), pp.111-114.

[4]. Bayliss, M.T., Panchal, N. and Whidborne, J.F., 2012. Rotary steerable directional drilling stick/slip mitigation control. IFAC Proceedings Volumes, 45(8), pp.66-71.

[5]. Zha, Y. and Pham, S., 2018. Monitoring downhole drilling vibrations using surface data through deep learning. In SEG Technical Program Expanded Abstracts 2018, pp. 2101-2105

[6]. Hegde, C., Millwater, H. and Gray, K., 2019. Classification of drilling stick slip severity using machine learning. Journal of Petroleum Science and Engineering, 179, pp.1023-1036.

RSS Torsional Vibration Severity Prediction in Deviated Drilling:An Application of Artificial Neural Networks

Seyed Arshia Rasekh Ghaem-Maghami[1*], Armin Hossienian [2]

1.Master's Student, Petroleum Engineering Faculty, IAU, Science & Research Branch, Tehran, Iran
2.Assistant Professor, Department of Civil Engineering and Earth Resources, IAU, Central Branch, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: arasekhpdre@outlook.com

ABSTRACT:

Nowadays, due to the increasing use of Rotary Steerable Systems (RSS) in deviated drilling, it has become necessary to know more precisely the dynamic mechanism of their operation, these systems are designed to resist drilling vibrations as much as possible, however, inevitably They are subject to long-term exposure to these vibrations. Torsional vibrations, in addition to possible failure, reduce the penetration rate of the rotary guided system, so the ability to predict these vibrations can play a significant role in the accuracy of deviation drilling optimization with these systems and reduce non-productive time and drilling costs, which machine learning algorithms have a high potential in These types of studies. The purpose of this study is to demonstrate the high accuracy of artificial neural network (ANN) in predicting the intensity of torsional vibration (stick/slip) of rotary steerable systems, which by choosing appropriate input and output parameters and optimal design, an artificial neural network with an accuracy of 89.9% and an error of less than 0.05 was yielded.

Keywords: *RSS, Torsional Vibrations, Stick/Slip, Deviated Drilling, Artificial Neural Networks*

بومی‌سازی سنسور اثر هال مورداستفاده در پیگ‌های هوشمند جهت تعیین نقاط خوردگی بر اثر گوگرد در لوله‌های نفت و گاز و پتروشیمی

حسین خوران*
دانشجوی دکترای مهندسی برق الکترونیک دانشگاه آزاد اسلامی مشهد، مشهد، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : h488kh@yahoo.com

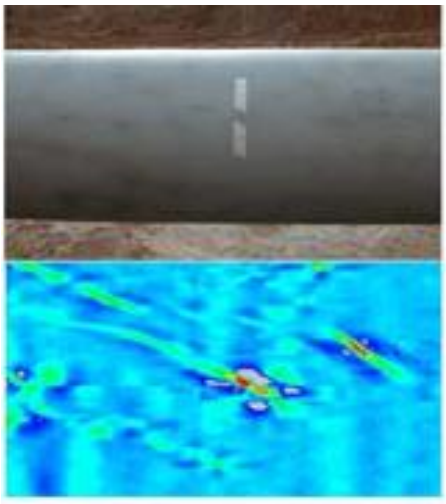
چکیده:

توپک (پیگ) هوشمند نوعی تجهیز مورد استفاده در بازرسی از خطوط لوله انتقال نفت و گاز می‌باشد که جهت تعیین نقاط خوردگی داخل لوله‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد و از این نظر ازجمله تجهیزات استراتژیک صنایع نفت و گاز می‌باشد که فناوری ساخت آن در اختیار چند کشور معدود می‌باشد. در بین انواع مختلف پیگ هوشمند نوع MFL آن‌که از سنسورهای اثر هال برای تعیین خوردگی دیواره لوله‌ها استفاده می‌کند از پرکاربردترین انواع آن محسوب می‌گردد. پیگ‌های هوشمند MFL دارای بخش‌های مختلفی ازجمله ساختارهای مکانیکی ، اودومتری ، کفشک‌ها (کاپ‌ها) و سنسورهای اثر هال می‌باشند که شاید بتوان مهم‌ترین بخش یک پیگ هوشمند را سنسورهای آن دانست. در این مقاله سعی داریم تا نمونه‌ای از پیاده‌سازی سنسورهای اثر هال پیگ‌های هوشمند را جهت بومی‌سازی آن‌ها به همراه مدارات جمع‌آوری و پردازش اطلاعات ارائه نماییم تا به‌عنوان تلاشی برای بومی‌سازی این مدارات در صورت استفاده محققان مربوطه برای ساخت داخل پیگ‌های هوشمند MFL به کار آید.

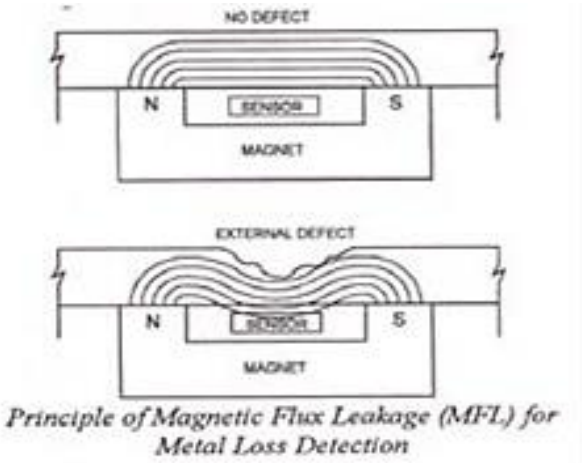
واژه‌های کلیدی: پیگ، MFL، سنسور، اثر هال، بومی‌سازی، هوشمند

۱. مقدمه

در مورد عملکرد سنسورهای اثر هال باید گفت همان‌گونه که در شکل زیر مشخص است در صورت ایجاد یک میدان مغناطیسی در داخل سطح رسانا اگر داخل رسانا(مثلاً دیواره لوله انتقال سیال‌های هیدروکربوری) خلل و فرج یا خوردگی سطحی یا عمقی وجود داشته باشد در خطوط میدان اعوجاج ایجاد می‌گردد که این اعوجاج توسط سنسور اثر هال که در مجاورت این خطوط میدان وجود دارد تشخیص داده شده و لذا محل این خوردگی مشخص می‌گردد.



شکل۱– نمونه‌ای از خورگی در داخل یک لوله



شکل۲– شماتیک نحوه عملکرد سنسور اثر هال

به‌طورکلی سخت‌افزار توپک هوشمند MFL از ماژول‌های مکانیکی، الکترونیکی و مغناطیس کننده تشکیل شده است. همچنین در خارج از توپک، نرم‌افزارهای مربوط به استخراج، دسته‌بندی و نمایش اطلاعات و همچنین نرم‌افزار مربوط به پردازش سیگنال و تشخیص الگو مرود استفاده قرار می‌گیرند.

شکل۳– شمای ظاهری توپک هوشمند

بخش الکترونیک توپک می‌بایست مقاصد زیر را برآورده سازد.

۱) دریافت صحیح اطلاعات از سنسورها و ذخیره در حافظه محلی مربوطه
۲) دریافت اطلاعات از ادومتر و ذخیره در حافظه
۳) دریافت اطلاعات از سیستم دوران سنج و ذخیره در حافظه
۴) عملکرد صحیح کنترلر مرکزی در تنظیم فرآیندهای فوق
۵) تغذیه مناسب کلیه بخش‌های الکترونیک و عمر کافی باتری‌ها
۶) پس از خارج شدن توپک از خط لوله، انتقال صحیح داده‌ها به کامپیوتر
۷) عملکرد صحیح کلیه اجزاء ماژول الکترونیک در فشار، دما، ارتعاش و ضربه‌های محتمل در حرکت توپک
۸) عملکرد صحیح سنسورها در شرایط ارتعاشی بازوهای MFL

بخش الکترونیک توپک شامل موارد ذیل می‌باشد:

۱) ماژول جمع‌آوری داده: شامل مداراتی که عملیات نمونه‌برداری از سنسورها و مدیریت فرآیند نمونه‌برداری را بر عهده‌دارند.
۲) سیستم ذخیره‌سازی داده: شامل مدارات و بخش‌هایی که عملیات ذخیره‌سازی داده نمونه‌برداری شده را بر عهده دارند.
۳) مدارات بازوهای MFL شامل سنسورهای نشت شار مغناطیسی که در بازوها قرار می‌گیرند.
۴) مدارات ادومتری: شامل مداراتی که وظیفه تعیین مسافت پیموده شده را بر عهده دارند.
۵) مدارات انتقال داده: شامل مداراتی که جهت انتقال داده‌های ذخیره‌سازی شده در حافظه PC بکار می‌روند.
۶) مدارات تغذیه: شامل مدارات و اجزائی که وظیفه تأمین توان الکتریکی موردنیاز سایر مدارات را بر عهده دارد.
۷) مدارات دوران سنج: شامل مداراتی و اجزائی که به‌منظور اندازه‌گیری میزان چرخش و دوران توپک در لوله استفاده می‌شوند.
۸) کابل‌کشی و اتصالات: مجموعه سیم‌کشی‌ها و ارتباطات بین واحدهای مختلف.
۹) مگنت: بخشی که به‌منظور ایجاد سطح شار موردنیاز در دیواره لوله استفاده می‌گردد.

با توجه به اینکه بخش مگنت ارتباط کمی با مدارات الکترونیک دارد و تعیین مشخصه‌های موردنظر و نوع مگنت‌ها ارتباط مستقیم و نزدیک با بخش تحلیل شار دارد، لذا در این مورد در این مقاله بحث نمی‌گردد و تنها به بررسی مدارات سنسور پرداخته می‌گردد.

پیش از ارائه جزئیات کارهای انجام شده در بخش الکترونیک لازم است مقدمه‌ای در خصوص نحوه ارائه مطالب در این بخش بیان گردد تا خواننده درک بهتری از موضوعات ارائه شده در این بخش پیدا کند.

به‌طورکلی دو رویکرد مختلف در طراحی بخش الکترونیک توپک وجود دارد:

۱) طراحی متمرکز
۲) طراحی توزیع شده

در رویکرد اول، اساس کار بر این گذاشته می‌شود که داده‌های از همه سنسورهای موجود در بازوهای MFL به یک مدار جمع‌آوری داده متمرکز وارد می‌شود و در این مدار همه سنسورها نمونه‌برداری شده و در بخش حافظه که به‌صورت متمرکز در کنار مدارات جمع‌آوری داده قرار دارد، ذخیره می‌گردد. در هنگام تخلیه داده‌ها نیز، داده‌های ذخیره شده در حافظه، توسط مدارات جمع‌آوری داده خوانده شده و به مدارات انتقال داده که بیرون از توپک قرار دارد تحویل می‌گردد.

در رویکرد دوم (طراحی توزیع شده)، روش کار بدین‌صورت است به‌جای یک مدار جمع‌آوری داده متمرکز، مدارات جمع‌آوری داده کوچک‌تر (با ظرفیت کمتر) ساخته می‌شوند که این مدارات در زیر هر یک از بازوهای MFL قرار می‌گیرند و وظیفه آن‌ها نمونه‌برداری از سنسورهای همان بازو می‌باشد. همچنین این مدارات جمع‌آوری کوچک دارای حافظه محلی می‌باشند و داده‌های نمونه‌برداری شده از سنسورهای آن بازو در حافظه همان بازو ذخیره می‌گردند. به‌این‌ترتیب عملیات جمع‌آوری و ذخیره داده توسط مدارات همان بازو صورت می‌گیرد. ما نام این مدارات را مدارات بازوهای MFL قراردادهایم که در واقع شامل سنسورهای داخل هر بازو، مدارات جمع‌آوری داده و بخش ذخیره داده در همان بازو می‌باشد. در این نوع رویکرد دیگر نیازی به یک بخش متمرکز به نام جمع‌آوری داده و نیز یک بخش متمرکز به نام سیستم حافظه وجود ندارد ولی در عوض وجود یک واحد دیگر جهت کنترل و سنکرون سازی کلیه مدارات بازوهای MFL لازم می‌باشد که این واحد به‌صورت متمرکز طراحی می‌شود و عملیات کنترل همه مدارات بازوها MFL را بر عهده دارد. ما نام این واحد را مدارات کنترل مرکزی قراردادهایم.

تقسیم‌بندی ارائه‌شده برای بخش‌های مختلف الکترونیک بر اساس رویکرد اول صورت گرفته حال‌آنکه پس از بررسی‌های به‌عمل‌آمده، رویکرد نوع دوم برای طراحی نهایی انتخاب گردید و کلیه مسائل طراحی بر اساس رویکرد دوم انجام گرفت که در بخش‌های بعد در مورد آن توضیح داده می‌شود. علل انتخاب این رویکرد به‌اختصار موارد زیر می‌باشد:

۱) کاهش سرعت نمونه‌برداری در پردازنده‌ها و امکان استفاده از پردازنده‌های ساده‌تر و کم‌مصرف‌تر
۲) ساده‌سازی مدیریت نمونه‌برداری و مدیریت داده‌ها در پردازنده‌ها
۳) ساده‌سازی در پیاده‌سازی بخش ذخیره‌سازی داده
۴) کاهش حجم مدارات در درون مخزن توپک)محفظه الکترونیک
۵) ایجاد امکان انتقال موازی داده‌ها از حافظه توپک به PC
۶) کاهش احتمال خطا و خرابی در عملکرد کل مدارات توپک (افزایش در Fault Tolerance)

با توجه به توضیحات فوق، بخش الکترونیک توپک در طراحی انجام شده به‌صورت ذیل قابل‌تقسیم است:

الف) مدارات بازوهایMFL : شامل سنسورها، مدارات جمع‌آوری داده و مدارات ذخیره داده در هر بازو

ب) مدارات کنترلر مرکزی: شامل واحد مرکزی که عملیات کنترل کلیه مدارات بازوها را بر عهده دارد.

ج) مدارات انتقال داده: که وظیفه انتقال داده‌ها از حافظه هر یک از بازوها به PC را بر عهده دارد.

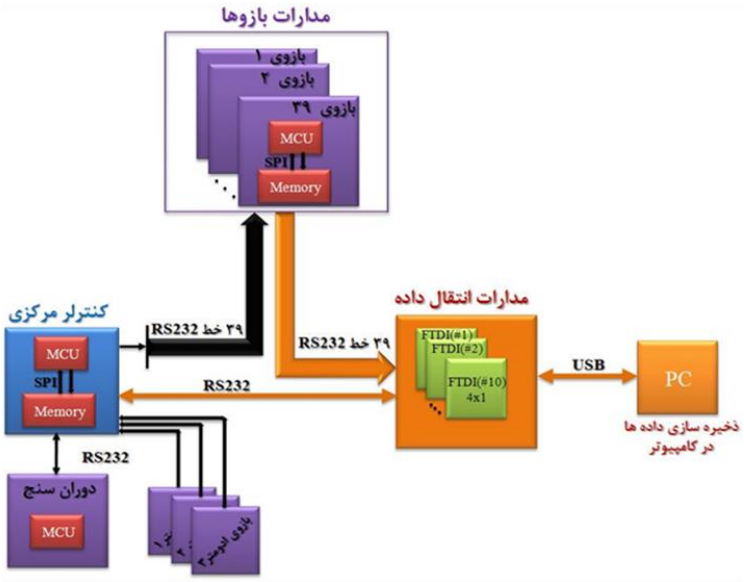
د) بخش تغذیه: شامل باتری‌ها و مبدل‌های توان که وظیفه تأمین توان الکتریکی موردنیاز سایر مدارات را بر عهده‌دارند.

هـ) مدارات ادومتری: شامل مدارات و سنسورهای مورد استفاده جهت تعیین میزان دوران توپک در لوله

و) مدارات دوران سنج: شامل مداراتی و اجزائی که به‌منظور اندازه‌گیری میزان چرخش و دوران توپک در لوله استفاده می‌شوند.

ز) کابل‌کشی و اتصالات

در ادامه ابتدا نحوه طراحی سیستمی بخش الکترونیک در قالب بلوک دیاگرام ارائه می‌گردد و سپس به بیان بررسی‌های انجام گرفته در هر بخش از فعالیت‌ها و نحوه طراحی دقیق مدارات می‌پردازیم. شمای کلی قسمت الکترونیک طرح را می‌توان در شکل ۱-۱مشاهده نمود. منظور از اصطلاح FTDI4x1 در این شکل یک مبدل RS232 به USBF است که می‌تواند 4 باس RS232 را به یک باس USB تبدیل نماید.



شکل۴– بلوک دیاگرام کلی بخش‌های اصلی الکترونیک

پروسه نمونه‌برداری از سیگنال خروجی سنسورها در مدارات بازوها انجام می‌شود. مدارت الکترونیک هر بازو شامل یک پردازنده و یک حافظه دائمی می‌باشد. وظیفه پردازنده مدارات هر بازو مدیریت داده‌های نمونه‌برداری شده از سنسورهای آن بازو و ذخیره‌سازی این داده‌ها در حافظه تعبیه‌شده در همان بازو می‌باشد.

در مد عملیاتی توپک که سنسورها در حال نمونه‌برداری هستند، سرعت نمونه‌برداری توسط یک خط ارتباط سریال RS232 به بازوها اطلاع داده می‌شود. در مد تخلیه داده، داده‌های ذخیره شده در حافظه هر بازو به‌موازات سایر بازوها از طریق خطوط سریال RS232 مجزا به مدارات انتقال داده منتقل می‌شود. مدارات انتقال داده، داده‌های رسیده از خطوط سریال RS232 بازوهای مختلف را به پس از تبدیل به پروتکل USB به PC منتقل می‌کند.

در مد عملیاتی توپک کنترلر مرکزی داده‌های مربوط به دوران توپک و داده‌های رسیده از ادومترها را در حافظه خود ذخیره کرده و سرعت نمونه‌برداری را برای بازوها تعیین می‌کند. در مد تخلیه داده مدارات کنترلر مرکزی به همراه مدارات انتقال داده مطابق شکل ۴ ارتباط PC با مدارات بازوها را برقرار می‌کند.

در طراحی انجام‌شده برای بخش الکترونیک فرآیند ذخیره‌سازی داده به‌صورت غیرمتمرکز انجام می‌شود و مدارات هر بازو حافظه جداگانه‌ای دارد. محفظه الکترونیک یک سازه مکانیکی شبیه کپسول آب‌بند است که باتری‌ها، مدارات کنترلر مرکزی، دوران سنج و مدارت تغذیه در آن قرار می‌گیرد.

با توجه به اینکه مدارات انتقال داده فقط در مد تخلیه داده استفاده می‌شود پس از پایان توپک رانی توسط کانکتورهایی به توپک متصل می‌شود. مدارات بازوها در خارج کپسول الکترونیک، در زیر هر بازو نصب می‌شوند.

یک راهکار مناسب برای ایجاد بانک داده از عیوب مختلف، طراحی و ساخت سازه امولاتور است.

سازه امولاتور از دو بخش کلی: الکترونیک و مکانیک، تشکیل گردیده است که مشابه توپک، بخش الکترونیک وظیفه تأمین شار مغناطیسی و نمونه‌برداری و ذخیره داده‌ها را بر عهده دارد و بخش مکانیک نیز وظیفه ایجاد سازه مناسب جهت نگهداری مگنت‌ها و بک بارها، نگهداری سنسورها و بازوها، ایجاد سرعت کنترل شده بر روی خرابی و قابلیت تعویض عیوب را بر عهده دارد.

در ادامه ابتدا به مراحل طراحی قسمت‌های الکترونیکی امولاتور ازجمله : جمع‌آوری داده‌های آنالوگ از سنسورها، تبدیل داده‌های آنالوگ به دیجیتال با رزولوشن بالا، تعیین نرخ نمونه‌برداری از سنسورها و نحوه ارسال اطلاعات به کامپیوتر، خواهیم پرداخت در مورد بخش مکانیک با توجه به موضوع این مقاله به آن پرداخته نخواهد شد.

در بخش الکترونیک از این طرح از سنسورهای اثر هال 2SA10 استفاده شده است که این سنسورها در دو جهت شعاعی و طولی قادر به اندازه‌گیری نشت شار می‌باشند. این سنسورها در طرح توپک هوشمند با سنسورهای اثر هال WSH315 جایگزین می‌شوند. سنسورهای تک جهتِ WSH315 با توان مصرفی بسیار کم و پارامترهایی مناسب برای توپک هوشمند جایگزین مناسبی برای سنسورهای 2SA10 سنسورها در دست اقدام است و لزوماً چندهفته‌ای به طول می‌انجامد بر آن شدیم تا تست اولیه امولاتور را با همچنین در رابطه با پردازنده مناسب برای امولاتور با توجه به بررسی‌های که سنسورهای SA10۲ انجام دهیم. ARM از شرکت ST و پردازنده‌های XMEGA گزارش آن در بخش الکترونیک آمده است دو گزینه پردازنده‌های از شرکت ATMEL انتخاب شدند که با توجه به قدرت پردازش، توان مصرفی پایین و دارا بودن ۱۶ کانال ADC ،مجهز بودن به تکنولوژی DMA و ... برای این پروژه مناسب می‌باشند. در سازه امولاتور بنای کار را بر پردازنده XMEGA گذاشته‌ایم و در سازه توپک بنای کار را بر پردازنده ARM گذاشته‌ایم. در صورت بروز هرگونه مشکل پیش‌بینی نشده می‌توان طراحی بر مبنای هر یک از این دو خانواده را جایگزین دیگری نمود.

۲. طراحی مدارات امولاتور

۱،۲. مقدمه

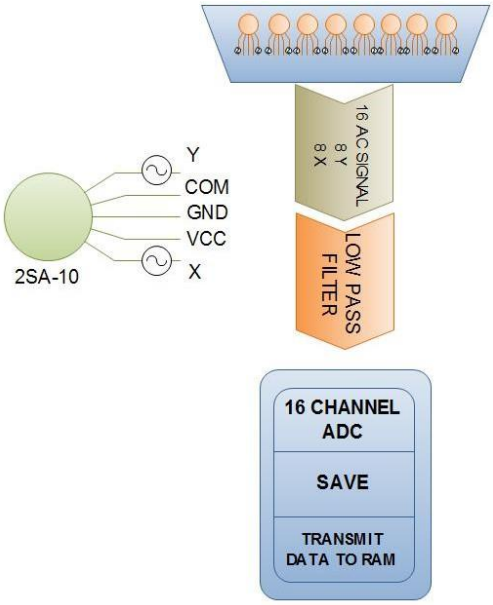
در این بخش می‌خواهیم مراحل طراحی قسمت‌های مختلف الکترونیکی امولاتور ازجمله : جمع‌آوری داده‌های آنالوگ از سنسورها، تبدیل داده‌های آنالوگ به دیجیتال با رزولوشن بالا، تعیین نرخ نمونه‌برداری از سنسورها و نحوه ارسال اطلاعات به کامپیوتر را موردبررسی قرار دهیم.

اجزای یک بلوک جمع‌آوری داده شامل اجزای مختلفی ازجمله:

۱) ۸ عدد سنسور اثر هال دو جهتِ 2SA-10
۲) ATXMEGA 64A3 که دارای 16 کانال 12 بیتی ADC می‌باشد.

در یک بلوک جمع‌آوری داده ۸ عدد سنسور 2SA-10 قرار دارد که می‌توانند نشت شار را در دو جهت X و Y (محور طولی و محور شعاعی) اندازه‌گیری نماید.

این ۸ سنسور ۱۶ خروجی آنالوگ مربوط به اطلاعات نشت شار را تولید می‌کنند که پس از عبور از یک فیلتر پایین گذر که فرکانس قطع آن برابر با نمونه‌برداری می‌باشد (بر اساس نرخ نایکوئیست) وارد کانال‌های ADC می‌گردند.



شکل ۵ - اجزای یک بلوک جمع آوری داده

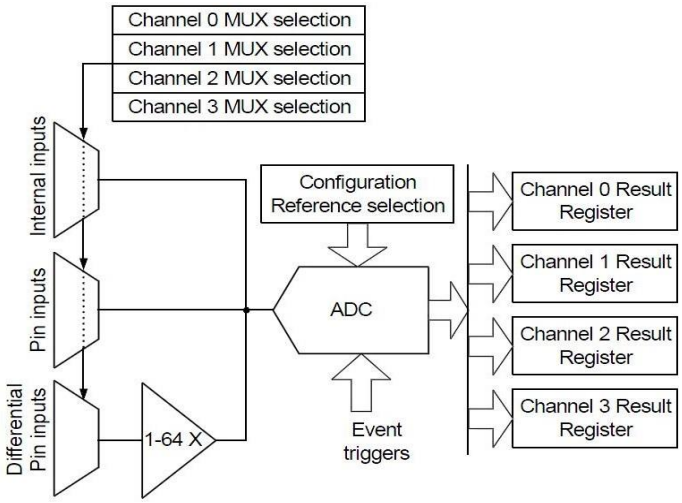
خروجی هر فیلتر وارد یکی از کانال‌های ADC میکروکنترلر می‌شود. در میکروکنترلر سیگنال‌های X,Y هر سنسور تبدیل به دیجیتال شده و ذخیره می‌شوند. هر میکروکنترلر وظیفه نمونه‌برداری از ۸ سنسور را بر عهده دارد. به‌این‌ترتیب برای نمونه‌برداری از ۴۸ سنسور با ۹۶ سیگنال آنالوگ خروجی نیاز به ۶ بلوک جمع‌آوری داده می‌باشد.

۳. تبدیل داده‌های آنالوگ به دیجیتال

همان‌طور که گفته شد پردازنده‌های ATXMEGA دارای ۱۶ کانال ADC می‌باشند که از مهم‌ترین مزایای این پردازنده‌ها نسبت به انواع دیگر از پردازنده‌ها است . ماژول ADC در این پردازنده توانایی نمونه‌برداری تا ۲ میلیون نمونه در ثانیه (MSPS 2) را دارا می‌باشد. هر کانال ADC دارای رزولوشن ۱۲ بیت می‌باشد. و این یعنی تبدیل آنالوگ به دیجیتال در محدوده عددی (0- 4095) می‌باشد و این در مقایسه با ADC هایی با رزولوشن ۱۰ بیت که رنج عددی (0- 1024) را ایجاد می‌کنند بسیار مهم و تأثیرگذار است

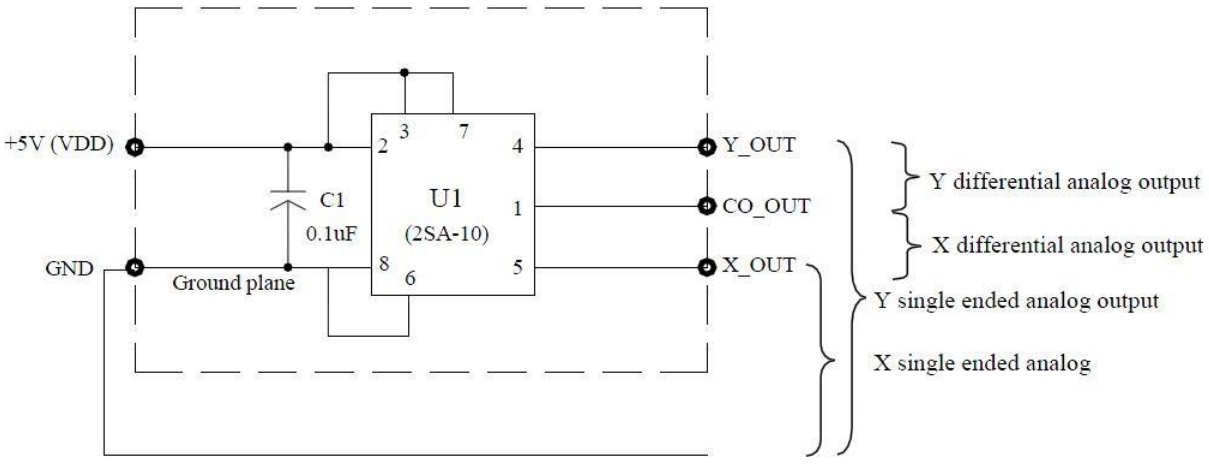
در این پردازنده‌ها تبدیل آنالوگ به دیجیتال برای چهار کانال به‌طور هم‌زمان و با روش PIPE LINE انجام می‌شود که می‌تواند در حداکثر سرعت خود4 کانال را به‌طور هم‌زمان در مدت 1.5µS نمونه‌برداری کند

که این زمان در حالت عادی کارکرد و فعال بودن قسمت‌های دیگر پردازنده برای تبدیل با رزولوشن ۱۲ بیت به µS 3.5 و برای رزولوشن ۸ بیت به µS 2.5 خواهد رسید.



شکل ۶ – ساختار کلی ADC پردازنده ATXMEGA

لازم به ذکر است که ما خروجی سنسور 2SA-10 را در حالت SINGLE ENDED استفاده می‌کنیم و در این حالت پایه COM سنسور که ولتاژ مرجعی برابر VCC/2 را می‌دهد دیگر استفاده نمی‌شود . پایه COM برای حالت تفاضلی کاربرد دارد.



شکل ۷ – حالات مختلف دریافت سیگنال از 2SA10

۴. طراحی سیستمی مدارات امولاتور

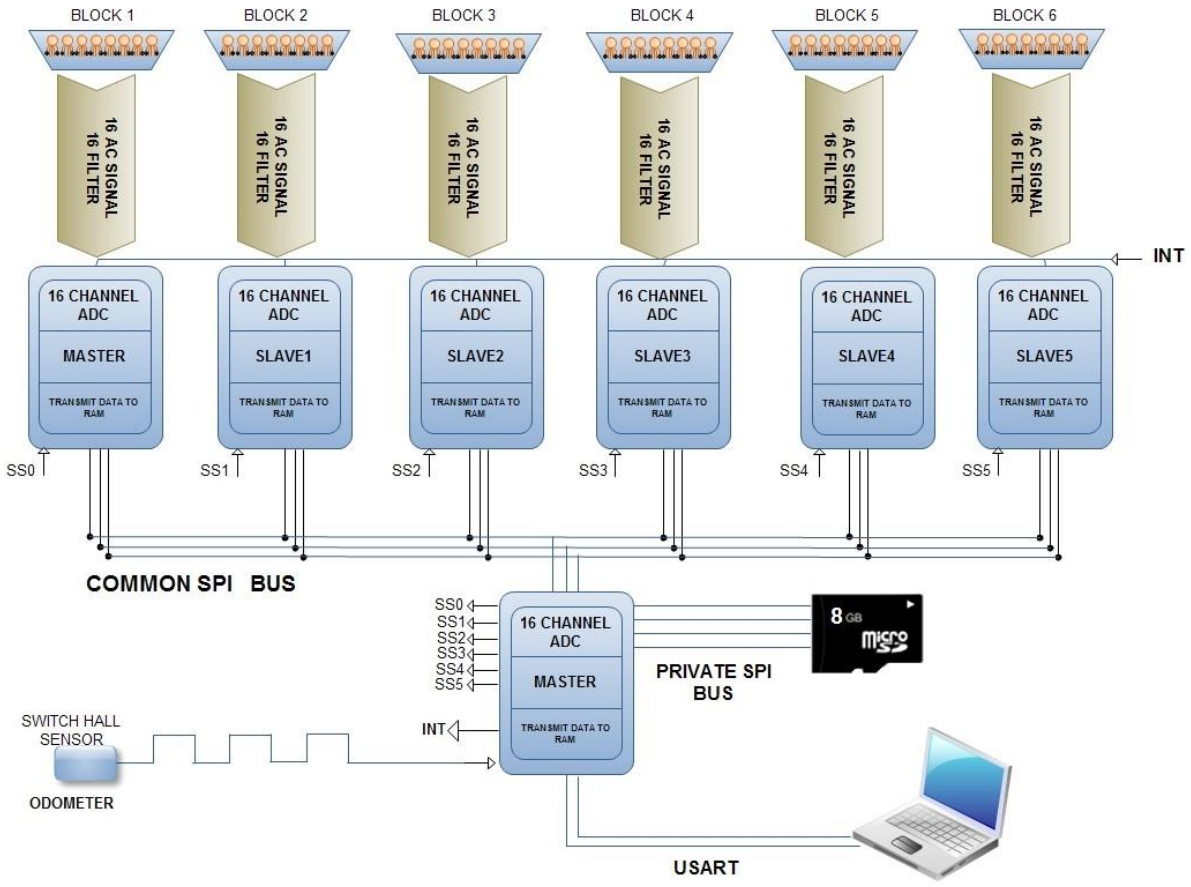
در طراحی مدارات امولاتور از ۷ عدد پردازنده ATXMEGA64 A3 استفاده شده است. ۶ پردازنده برای جمع‌آوری داده از سنسورها و تبدیل آنالوگ به دیجیتال آن‌ها استفاده شده‌اند که به‌عنوان SLAVE شناخته می‌شوند، این پردازنده‌ها توانایی

تبدیل ۱۶ سیگنال آنالوگ به دیجیتال را با رزولوشن ۱۲ بیت دارا می‌باشند. آخرین پردازنده نیز به‌عنوان MASTER جهت مدیریت SLAVE ها در نحوه جمع‌آوری داده‌ها از سنسورها، ذخیره‌سازی اطلاعات بر روی کارت حافظه MICRO SD HC تشخیص سرعت حرکت و تعیین نرخ نمونه‌برداری مورد استفاده قرار می‌گیرد.

بستر تبادل اطلاعات مابین پردازنده‌ها باس SPI می‌باشد که در این طرح از دو باس SPI مجزا استفاده شده است. باس اول جهت برقراری ارتباط و انتقال داده‌های دریافتی از سنسورها توسط ۶ پردازنده SLAVE به MASTER و باس دوم جهت ذخیره‌سازی اطلاعات بر روی کارت حافظه MICRO SD HC استفاده شده است.

روند کار به این صورت است که ابتدا MASTER سرعت حرکت را توسط پالس‌های ارسالی از ادومتر مشخص می‌نماید و بر اساس آن نرخ نمونه‌برداری محاسبه و به پردازنده‌های SLAVE اطلاع داده می‌شود و پردازنده‌های SLAVE شروع به نمونه‌برداری از سنسورها می‌نمایند و داده‌های خود را ذخیره می‌کنند.

MASTERنیز با فعال کردن متناوب SLAVE ها و در اختیار قرار دادن باس SPI به آن‌ها اطلاعات ذخیره شده در SLAVEرا گرفته و در حافظه ذخیره می‌نماید. در پایان کار MASTER از طریق پروتکل RS232 داده‌های ذخیره شده در کارت حافظه را به کامپیوتر انتقال می‌دهد.



شکل ۸- طراحی سیستمی امولاتور

۵. تعیین پارامترهای نمونه‌برداری از سنسور

۱،۵. فرکانس نمونه‌برداری

ماژول ADC در پردازنده‌های سری ATMEGA قابلیت نمونه‌برداری تا ۲ میلیون نمونه در ثانیه را دارا می‌باشند. در امولاتور نرخ نمونه‌برداری به‌سرعت حرکت و حداقل فاصله نمونه‌ها از هم وابسته است. به‌عنوان مثال اگر بخواهیم در هر ۲ میلی‌متر یک‌بار نمونه‌برداری انجام دهیم و سرعت حرکت را هم 5 m/s در نظر بگیریم فرکانس نمونه‌برداری با استفاده از روابط زیر این‌گونه به دست می‌آید:

$$F = 1/T$$

سرعت حرکت ۵ متر بر ثانیه است و این معادل سرعت ۵ میلی‌متر بر میلی‌ثانیه است . با توجه به نمونه‌برداری در هر۲ میلی‌متر یک‌بار هر یک میلی‌ثانیه ۲،۵ بار نمونه‌برداری انجام می‌شود. که یعنی هر نمونه در ۰،۴ میلی‌ثانیه طبق فرمول زیر فرکانس نمونه‌برداری برای هر کانال آنالوگ محاسبه می‌شود:

Fsampling = 1/0.4ms

Fsampling = 2.5 KHz

ازآنجاکه هر پردازنده،۱۶ کانال آنالوگ را به دیجیتال تبدیل می‌کند، بنابراین نرخ نمونه‌برداری در هر پردازنده برابر است با:

16 * 2.5K= 40KSPS

۵-۲ حجم نمونه‌برداری شده

حجم اطلاعات نمونه‌برداری شده در امولاتور به طول ۵ متر نیز از طریق محاسبات زیر قابل‌محاسبه می‌باشد.

۱) در هر ۲ میلی‌متر یک‌بار نمونه‌برداری یعنی در ۵ متر ۲۵۰۰ نمونه

۲) حجم اطلاعات هر نمونه برابر ۲ بایت (۱۲ بیت)

۳) حجم کل اطلاعات نمونه‌برداری از یک سیگنال در طول ۵ متر امولاتور برابر است با:

$$2500_{sample} * 2_{Byte} = 5000_{Byte} = 5_{KByte}$$

۴) اگر هر پردازنده بخواهد اطلاعات ۱۶ سیگنال را ذخیره نماید نیاز به حافظه بیشتر از 80 Kbyte دارد.

۵) کل اطلاعات ۹۶ سیگنال برابر است با:

$$96_{SIGNAL} * 5_{KByte} = 480_{KByte}$$

۶-نرخ ارسال اطلاعات MASTER TO SLAVE

هر پردازنده SLAVE باید در هر نوبت ارسال ۲۵۶ بایت را ارسال نماید. ازآنجاکه هر نمونه ۲ بایت می‌باشد تعداد ۱۲۸ نمونه ۲۵۶ بایت اطلاعات را تشکیل می‌دهد. در هر ۰،۴ میلی‌ثانیه ۱۶ نمونه از ۱۶ سیگنال آنالوگ مربوط به ۸ سنسور برداشت می‌شود که در کل در زمان ۳،۲ میلی‌ثانیه یک پردازنده۲۵۶ بایت داده از سنسورها جمع‌آوری می‌شود.

16 sample * 2 byte = 32 byte 256 byte/32 byte = 8

با توجه به اینکه هر پردازنده از ۱۶ سیگنال نمونه برداری می‌کند در هر بار نمونه‌برداری ۳۲ بایت داده جمع‌آوری می‌شود و باگذشت ۸ بار نمونه‌برداری ۲۵۶ بایت داده در یک پردازنده جمع‌آوری می‌شود.

هر SLAVE برای ارسال داده‌ها به MASTER در یک فاصله زمانی بین هر نمونه‌برداری (۰,۴میلی‌ثانیه) فرصت دارد.

با توجه به محاسبات بالا نرخ ارسال SPI هر پردازنده برابر می‌شود با

(256 byte * 8 bit)/0.0004s = 5.12Mbit/s

بنابر این SPI باید حداقل نرخ ارسال۵,۱۲ مگابیت در ثانیه را پشتیبانی نماید که این نرخ برای پروتکل SPI مقدور می‌باشد.

مزایای استفاده از اینترفیس : SPI

۱) پرسرعت‌ترین اینترفیس سریال بر روی پردازنده می‌باشد.

۲) ارسال اطلاعات از طریق ۳ خط به‌صورت هم‌زمان و تبادل دوطرفه

۳) عملکرد به‌صورت MASTER , SLAVE

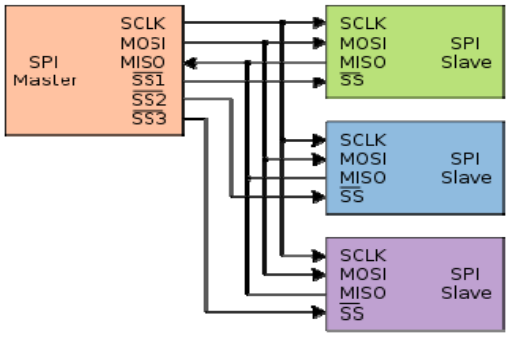
۴) اولویت در ارسال MSB یاLSB

۵) قابلیت انتخاب سرعت انتقال تا ۲/۱ فرکانس اصلی). حداکثر ۱۶ مگابیت در ثانیه).

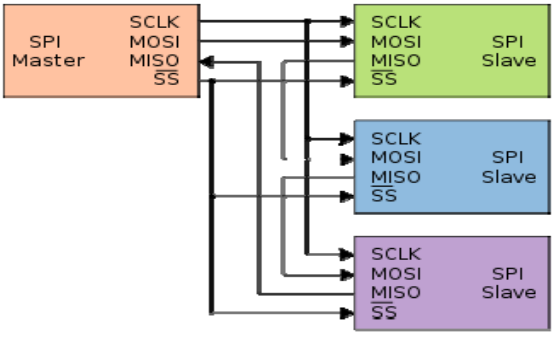
۶) وجود پرچم تداخل

۷) با این روش می‌توان از حافظه‌های MMC و SD استفاده کرد که دارای ظرفیت‌های بالایی هستند.

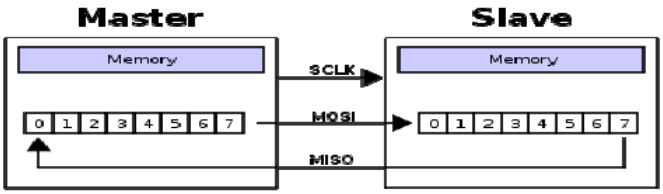
در شکل‌های زیر پیکربندی‌های مختلف SPI در دو حالت مستقل و زنجیره‌ای نمایش داده‌شده است.



شکل ۹ – Independent slave SPI configuration



شکل ۱۰ – Daisy chain SPI configuration



شکل ۱۱ – SLAVE و MASTER می‌توانند به‌صورت یک شیفت رجیستر ۱۶ بیتی عمل کنند

روش کار بدین‌صورت است که ابتدا پردازنده MASRTER اطلاعات سرعت را از ادومتر می‌گیرد و بر اساس آن در زمان‌های مشخص یک اینتراپت کلی به همه پردازنده‌های SLAVE می‌دهد با این اینتراپت تمامی پردازنده‌های SLAVE شروع به نمونه‌گیری از سنسورها می‌کنند و این نمونه‌ها را به‌طور موقت در خود ذخیره می‌کنند. پس از پایان ۸ بار نمونه‌برداری پردازنده MASTER داده‌های هر یک از SLAVE ها را در فاصله زمان بین هر نمونه‌گیری گرفته و هم‌زمان بر روی کارت حافظه ذخیره می‌نماید. دریافت داده از SLAVE ها و ذخیره در کارت حافظه در کمتر از ۰,۴ میلی‌ثانیه (زمان بین هر نمونه‌گیری) انجام می‌شود.

مراجع

[1]. 2SA10 hall effect sensor catalogue
[2]. WSH315 hall effect sensor catalogue
[3]. 64A3 ATXMEGA catalogue

Localization of the Hall Effect sensor used in Smart Pigs to Determine Corrosion Points Due to Sulfur in Oil, Gas and Petrochemical Pipes

Hossein khouran*

PhD student in electrical and electronic engineering of the Islamic Azad University of Mashhad, Mashhad, Iran

Corresponding Author Email: h488kh@yahoo.com

ABSTRACT:

The smart pig is a type of equipment used in the inspection of oil and gas transmission pipelines, which is used to determine the corrosion points inside the pipes, and in this sense, it is among the strategic equipment of the oil and gas industry, the technology of which is available There are few countries. Among the different types of smart pig, the MFL type, which uses Hall effect sensors to determine the corrosion of pipe walls, is considered one of the most widely used types. MFL smart pigs have different parts such as mechanical structures, odometry, shoes (cups) and Hall effect sensors, which may be considered the most important part of a smart pig are its sensors. In this article, we are trying to present an example of the implementation of hall effect sensors of smart pigs to localize them along with data collection and processing circuits as an attempt to localize these circuits if used by the relevant researchers to build inside the pig. Smart MFL is used.

Keywords: *Pig, MFL, sensor, Hall effect, Localization, Intellig*

مطالعه و بررسی تشکیل رسوبات معدنی در یکی از چاه‌های دفع پساب نمک‌زدایی از میادین نفتی جنوب غرب ایران

سعید بیژنی، جعفر جوانمردی* و سید محمد جوکار

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: Javanmardi@sutech.ac.ir

چکیده:

این پژوهش باهدف تعیین نوع و مقدار رسوبات معدنی حاصل از تزریق پساب نمک‌زدایی یکی از میادین نفتی در یکی از چاه‌های دفعی این میدان و ارائه راهکارهای مناسب برای حذف و به حداقل رساندن میزان رسوب‌گذاری در چاه دفع پساب نمک‌زدایی انجام گرفت. در این پژوهش، ابتدا غلظت یون‌های مختلف آب سازند یکی از میادین نفتی مورد مطالعه و آب خروجی از واحد نمک‌زدایی(پساب نمک‌زدایی) به‌عنوان آب تزریقی و مخلوط این دو آب با آزمایش به‌دست‌آمده و سپس با استفاده از نرم‌افزار OLI ScaleChem احتمال ایجاد رسوبات معدنی مختلف هنگام تزریق پساب و ترکیب شدن دو آب ناسازگار و تأثیر دما بر تشکیل رسوبات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در چاه مورد مطالعه رسوبات از نوع کربنات کلسیم به علت وجود مقادیر بالا یون کلسیم (۱۱۹۹۷/۵ mg/lit) در محدوده‌ی دمایی ۴۱ تا ۶۳ درجه‌ی سانتی‌گراد تشکیل می‌گردد. همچنین رسوب سولفات باریوم رسوب به میزان کمی در سر چاه و لوله‌های انتقال چاه دفعی واحد نمک‌زدایی به علت وجود مقادیر بسیار کم یون باریم (در پساب تولیدی به مقدار ۴/۲۵ mg/lit) تشکیل می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: تزریق آب، رسوبات معدنی، ناسازگاری، غلظت یون، پساب نمک‌زدایی، چاه دفعی

۱. مقدمه

تشکیل رسوبات معدنی در میادین نفتی و گازی سالیانه بیش از ۱/۴ میلیارد دلار خسارت به صنعت نفت تحمیل می‌کند[۱]. ایجاد رسوبات معدنی سبب بروز مشکلات زیادی در طول تولید نفت و گاز می‌گردد که از آن جمله می‌توان به آسیب سازند و درنهایت افت تولید یا تزریق، افزایش میزان هزینه‌های تعمیر و تکمیل چاه‌ها، ایجاد خوردگی در تجهیزات درون‌چاهی و تجهیزات سر چاهی و بهره‌برداری اشاره کرد[۲]. تشکیل رسوب عمدتاً در طول تولید به دلیل کاهش حلالیت یون‌های مساعد برای تشکیل رسوبات معدنی ناشی از تغییرات ترمودینامیکی در چاه، همچنین به علت تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی آب تولیدی همراه با تغییرات دما و فشار در ته چاه تا سرچاه در حین تولید، یا به علت ناسازگاری خواص فیزیکی و شیمیایی مانند تغییرات pH، غلظت یون‌ها و قلیائیت بین سیال تزریقی و آب سازندی رخ می‌دهد[۲, ۳]. به این صورت که یون‌های موجود در آب تزریقی با یون‌های موجود در آب سازند واکنش داده و باعث تشکیل رسوبات معدنی در محیط متخلخل سنگ مخزن و مسدود شدن گلوگاه حفره‌ها یا رسوب‌گذاری در دیواره‌ی آن‌ها و کاهش میزان تخلخل و تراوایی سنگ مخزن می‌شوند[۳]. در این پژوهش به بررسی سازگاری آب پساب تزریقی واحد نمک‌زدایی با آب سازند در یکی از چاه دفع پساب نمک‌زدایی از میدان نفتی مارون پرداخته، در نتیجه پیش‌بینی تشکیل رسوبات در این چاه‌ها بررسی گردید. بنابراین در این پژوهش با داشتن آنالیز و خواص فیزیکی و شیمیایی آب‌های سازندی و تزریقی و شرایط عملیاتی چاه دفع پساب کارخانه نمک‌زدایی یکی از میادین نفتی جنوب غرب ایران و با استفاده از نتایج حاصل از شبیه‌سازی با نرم‌افزار OLI ScaleChem به بررسی میزان تمایل رسوب‌گذاری هرکدام از پارامترها در دما و فشارهای مختلف پرداخته شده است و نتایج به‌صورت نمودار و شکل برای پیش‌بینی و تشکیل رسوبات معدنی ارائه گردید.

۲. مواد و روش‌ها

۱،۲. روش کار

به‌منظور بررسی نوع و مقدار رسوبات معدنی تشکیل شده در چاه مورد مطالعه از پارامترهای فیزیکی و شیمیایی پساب تولیدی واحد نمک‌زدایی و آب سازند استفاده گردید. نتایج حاصل از آزمایشات پساب و بررسی‌های مدل‌سازی در ادامه آورده شده است. این پارامترها شامل: دما، pH، غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌ها، مجموع جامدات محلول (Total dissolved solid, TDS) و چگالی نسبی آب‌ها می‌باشد (جدول ۱). میزان غلظت یون‌ها به همراه pH، قلیایت و چگالی نسبی محلول آبی و میزان کل ذرات محلول در آب (TDS) به‌عنوان پارامترهای حاصل از نتایج آزمایشگاهی به‌عنوان ورودی نرم‌افزار قرار داده و نوع و میزان رسوبات معدنی را شبیه‌سازی می‌کنیم. نرم‌افزار OLI ScaleChem برای محاسبه‌ی نوع و مقدار تشکیل رسوبات معدنی در دماها و فشارهای مختلف و ترکیب درصدهای مختلف حاصل از اختلاط دو آب تزریقی و سازند بکار می‌رود. به این صورت که خواص فیزیکی و شیمیایی آب تزریقی و آب سازند از جمله غلظت کاتیون‌ها و آنیون‌ها دو آب ذکر شده و نیز دماها و فشارهای مختلف، pH و خواص قلیایی آب تزریقی و آب سازند وارد نرم‌افزار می‌گردد و نرم‌افزار، محاسبات مربوط به سازگاری آب سازند و آب تزریقی در نسبت‌های مختلف از این دو آب در دماهای مشخص از سرچاه تا ته چاه را شبیه‌سازی می‌کند.

جدول ۱- پارامترهای متوسط مورد بررسی در اندازه‌گیری رسوب‌گذاری پساب واحد نمک‌زدایی و آب سازند در چاه مورد مطالعه

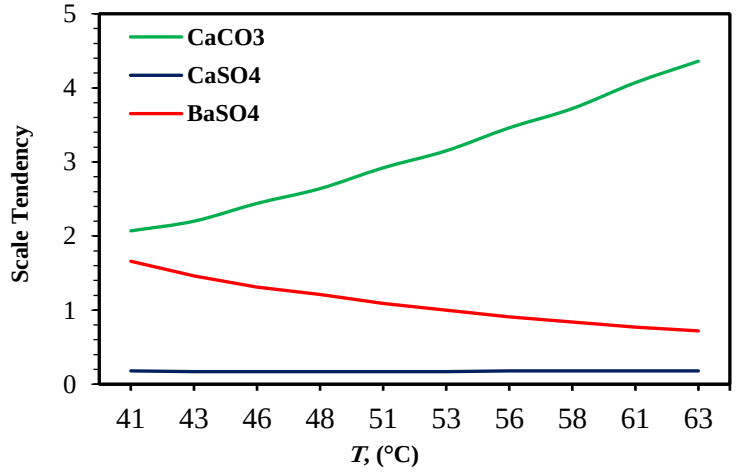
پارامتر اندازه‌گیری شده	واحد	آب تزریقی	آب سازند
کلسیم (Ca^{2+})	mg/l	۱۱۹۹۷/۵	۳۸۰۰۰
منیزیم (Mg^{2+})	mg/l	۴۸۶۱	۷۲۹۰
کلرور (Cl^{-})	mg/l	۸۶۹۶۹	۱۳۱۳۵۰
بیکربنات (HCO_3^{-})	mg/l	۲۴۰/۵	۱۲۲۰
سولفات (SO_4^{2-})	mg/l	۱۹۷/۵	۲۰۰
پتاسیم(K^{+})	mg/l	۲۶۰	۰
سدیم(Na^{+})	mg/l	۳۳۱۶۲/۳	۲۷۹۴۶
مواد جامد محلول (TDS)	mg/l	۱۳۷۶۹۵	۲۰۶۰۴۶
باریم (Ba^{2+})	mg/l	۴/۲۵	۰
آهن(Fe^{2+})	mg/l	۳/۲۵	۳۰
قلیاییت کل(Total Alkalinity)	mg/l as HCO_3	۲۴۰/۴۳	۱۲۲۰
pH	-	۶/۱۷	۶/۸
چگالی نسبی (STP)	g/ml	۱/۰۸	۱/۱۳

۳. بحث و نتایج

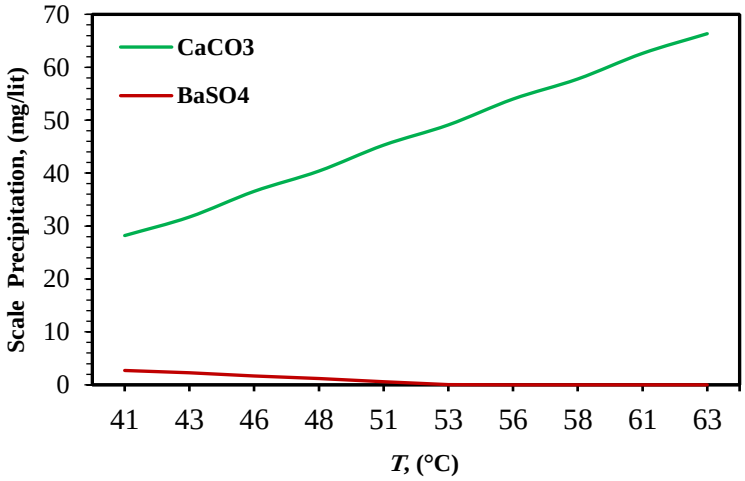
۱،۳. بررسی و پیش‌بینی نوع و میزان رسوبات تشکیل شده در چاه مورد مطالعه

این بخش با نتایج به دست آمده از نرم‌افزار OLI ScaleChem برای پیش‌بینی مقدار و نوع رسوبات تشکیل در چاه موردمطالعه سروکار دارد. شکل ۱ تمایل رسوب‌گذاری بر اساس نسبت فوق اشباع‌شدگی محلول برای انواع رسوبات مختلف برحسب دماهای مختلف در چاه موردمطالعه را نشان می‌دهد. ازآنجای که از شکل ۱ ملاحظه می‌شود، روند تغییرات شاخص اشباع‌شدگی (SR) با افزایش درجه حرارت برای انواع رسوبات مختلف از ته چاه تا سرچاه متفاوت می‌باشد. به‌طوری‌که با افزایش درجه حرارت مقادیر تغییرات شاخص اشباع‌شدگی (SR) برای رسوب کربنات کلسیم (کلسیت) از سر چاه تا ته چاه و با افزایش دما و فشار افزایش، و بالعکس برای رسوب سولفات باریم (باریت) با افزایش فشار و درجه حرارت میزان پارامتر مذکور کاهش می‌یابد[۴, ۵]. همچنین تغییرات پارامتر شاخص اشباع‌شدگی (SR) برای رسوب سولفات کلسیم (انیدریت) با تغییرات بسیار کمی با شیب ثابت در حال افزایش جزئی است. رسوب سولفات باریوم (باریت) در میادین نفتی می‌تواند به‌آسانی بر اساس داده‌های موجود و شرایط ترمودینامیکی و سنتیکی پیش‌بینی شود. غیرقابل حل ترین نوع رسوب در میادین نفتی رسوب سولفات باریوم می‌باشد. پیش‌بینی تشکیل رسوب سولفات باریوم از دیگر رسوبات بسیار راحت‌تر می‌باشد زیرا افت فشار، دما یا مقدار نمک تشکیل رسوب را سریع‌تر می‌کند[۴]. حلالیت سولفات باریم با افزایش دما، افزایش غلظت کلراید و کاهش pH افزایش می‌یابد[۶]. مؤثرترین عامل بر روی تشکیل رسوب سولفات باریوم دما می‌باشد [۷]. شکل ۲ میزان رسوب‌گذاری برای انواع رسوبات معدنی مختلف برحسب دماهای مختلف در چاه مورد مطالعه را نشان می‌دهد. در این شکل میزان جرم رسوبات کربنات کلسیم و سولفات باریوم برحسب میلی‌گرم بر لیتر (mg/L) در دماهای مختلف (از سرچاه تا ته چاه) آورده شده است. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود و همچنین مطابق با شکل ۱ (شاخص اشباع) با افزایش دما از سر چاه تا ته چاه میزان جرم رسوب کربنات کلسیم روند صعودی و میزان تشکیل رسوب سولفات باریم فقط در دماهای پایین و در سرچاه تشکیل می‌گردد[۴]. این نشان‌دهنده بالا بودن ترکیبات کربنات‌ها و کلسیم به‌اندازه کافی برای تشکیل مقادیر زیادی از جرم این رسوب در شرایط عملیاتی سرچاهی و درون‌چاهی می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود، با افزایش دما و فشار، حلالیت کربنات کلسیم به‌عنوان یک ماده

حل شونده در آب کاهش و به جرم رسوب کاسته می‌شود. همان‌طور که قبلاً گفته شد برای رسوب سولفات باریوم با کاهش دما حلالیت سولفات باریوم در آب کاهش و رسوب بیشتری تشکیل می‌گردد[۴]. در تشکیل رسوب کربنات کلسیم، مقدار کل جامدات حل شده در آب (TDS) نیز اهمیت دارد. هرچه میزان TDS بالاتر باشد (به‌استثنای یون‌های کلسیم ،کربنات و بیکربنات)، حلالیت کربنات کلسیم بیشتر و رسوب کمتری تشکیل می‌شود. اگر TDS بیشتر از ۲۰۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر باشد، تأثیری بر حلالیت کربنات کلسیم ندارد[۱]. اگر میزان شوری تا ۱۲۰۰۰۰ ppm باشد تمایل رسوب‌گذاری ابتدا کاهش می‌یابد و با افزایش این مقدار، میزان رسوب کربنات کلسیم افزایش می‌یابد. از آنجائی که میزان یون‌های بیکربنات و کلسیم در آب تزریقی بالا و میزان ذرات جامد حل‌شده (TDS) به‌جز یون‌های کلسیم و بیکربنات در حدود ۱۲۵۴۴۶٫۸۸۹ می‌باشد پس تأثیر چندانی روی حلالیت ندارد و این میزان یون‌هاست که باعث افزایش شاخص رسوب (SR) و درنتیجه تشکیل رسوب می‌شود. همچنین از آنجائی که میزان شوری در حدود ۱۴۳۳۱۷/۴۰۵ ppm می‌باشد بنابراین میزان حلالیت کربنات کلسیم کاهش و رسوب‌گذاری وجود خواهد داشت. علت تشکیل سولفات باریم به میزان کم در سطح هم مقادیر بسیار کم یون باریوم در آب تزریقی (۴٫۲۵ ppm) می‌باشد[۴].



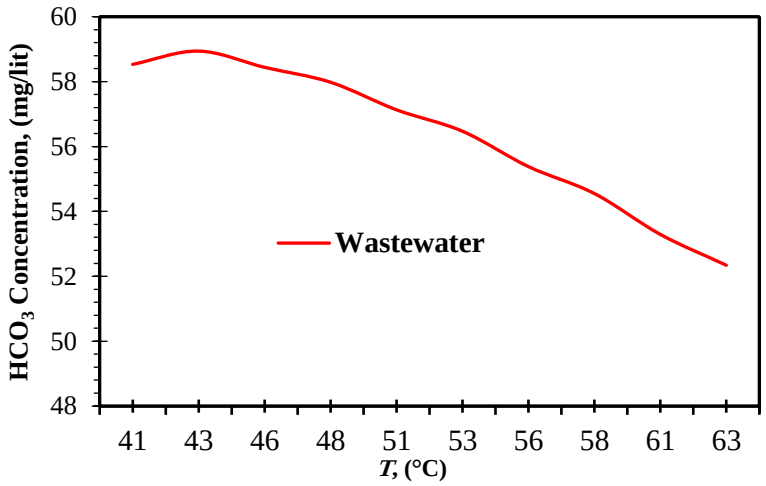
شکل ۱.تمایل رسوب‌گذاری بر اساس نسبت فوق اشباع‌شدگی محلول برای انواع رسوبات مختلف برحسب دماهای مختلف در چاه مورد مطالعه



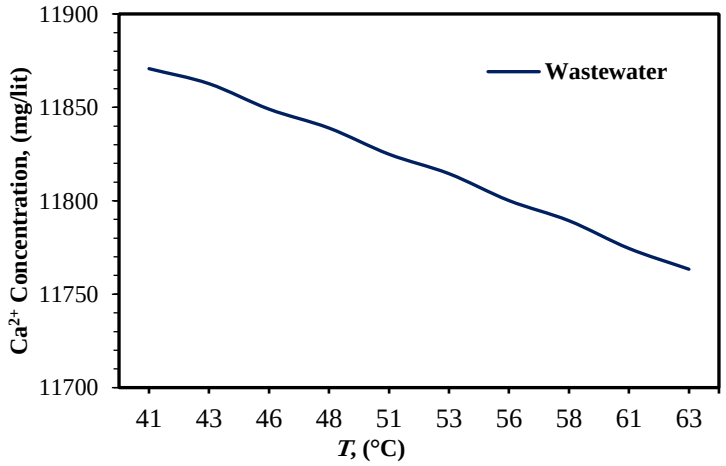
شکل ۲- پیش‌بینی میزان رسوب‌گذاری برای انواع رسوبات معدنی مختلف برحسب دماهای مختلف در چاه مورد مطالعه

۲،۳. بررسی اثر نوع و میزان یون‌ها بر روی رسوبات تشکیل شده در چاه مورد مطالعه

این بخش به بررسی اثرگذاری غلظت انواع یون‌های فعال در تشکیل رسوبات معدنی با تغییرات شرایط ترمودینامیکی دما و فشار در اعماق مختلف چاه می‌پردازد. شکل‌های ۳ و ۴ تغییرات غلظت یون‌های بیکربنات و کلسیم و را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۵ با افزایش دما از سرچاه تا ته چاه (افزایش عمق) میزان غلظت یون کلسیم به علت واکنش‌پذیری با یون بیکربنات موجود در پساب روندی نزولی دارد و این با نمودارهای ۱ و ۲ برای تشکیل رسوب کربنات کلسیم مطابقت می‌کند. به‌عبارت‌دیگر یون‌ها تمایل بیشتری برای شرکت در واکنش نشان می‌دهند و کاهش یون‌های کلسیم (Ca^{2+}) و بیکربنات (HCO_3^-) گویای این مطلب است. همچنین مطابق شکل‌های ۳ و ۴ مقدار شاخص رسوب نسبت به تغییر غلظت یون کلسیم تغییرات بیشتری دارد، بنابراین در تشکیل رسوب کربنات کلسیم اثر یون کلسیم مؤثرتر از یون بی‌کربنات و یون تعیین کننده تشکیل رسوب کلسیم کربنات، یون کلسیم است.



شکل ۳- تغییرات غلظت یون‌های بیکربنات برحسب دماهای مختلف در چاه مورد مطالعه



شکل ۴- تغییرات غلظت یون‌های کلسیم برحسب دماهای مختلف در چاه مورد مطالعه

۴. نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از شبیه‌سازی در این چاه نشان می‌دهد که رسوب غالب تشکیل شده بر اثر تغییر شرایط ترمودینامیکی کربنات کلسیم بوده و این رسوب هم در سرچاه و درون چاه تشکیل می‌گردد. همچنین رسوب سولفات باریوم به علت پایین بودن دما و وجود مقدار کمی یون باریوم در پساب نمک‌زدایی فقط در سرچاه و لوله‌های انتقال پساب تشکیل می‌گردد. بررسی نتایج شبیه‌سازی حاصل از عدم تجانس آب‌ها حاکی از تعادل رسوبات سولفات کلسیم و باریم و زیر اشباع بودن می‌باشد. مطابق انتظار با افزایش دما در فشار ثابت از سرچاه تا ته چاه با تزریق پساب نمک‌زدایی در چاه رسوب کربنات کلسیم روند افزایشی داشته، و رسوب سولفات باریم بالعکس روند نزولی داشته و در چاه به علت افزایش حلالیت تشکیل نمی‌گردد. بر اساس نتایج به‌دست‌آمده تأثیر کاتیون‌های فعال و مؤثر دو ظرفیتی (کلسیم و باریوم) بر روی تشکیل رسوب بسیار بیشتر از مقدار آنیون‌های مؤثر (بیکربنات و سولفات) می‌باشد.

مراجع

[1]. W.W. Frenier, M. Ziauddin, Formation, removal, and inhibition of inorganic scale in the oilfield environment, Society of Petroleum Engineers Richardson, TX2008.

[2]. J. Ghasemian, S. Riahi, S. Ayatollahi, R. Mokhtari, Effect of salinity and ion type on formation damage due to inorganic scale deposition and introducing optimum salinity, Journal of Petroleum Science and Engineering, 177 (2019) 270-281.

[3]. R. Moghadasi, A. Rostami, A. Tatar, A. Hemmati-Sarapardeh, An experimental study of Nanosilica application in reducing calcium sulfate scale at high temperatures during high and low salinity water injection, Journal of Petroleum Science and Engineering, 179 (2019) 7-18.

[4]. A.B.B. Merdhah, A.A.M. Yassin, Barium sulfate scale formation in oil reservoir during water injection at high-barium formation water, J. Appl. Sci, 7 (2007) 2393-2403.

[5]. J. Moghadasi, M. Jamialahmadi, H. Müller-Steinhagen, A. Sharif, Scale formation in oil reservoir and production equipment during water injection (Kinetics of $CaSO_4$ and $CaCO_3$ crystal growth and effect on formation damage), SPE European formation damage conference, OnePetro, 2003.

[6]. M. Amiri, J. Moghadasi, The effect of temperature, pressure, and mixing ratio of injection water with formation water on barium sulfate scale formation in Siri Oilfield, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 35 (2013) 1316-1327.

[7]. T.O. Allen, A.P. Roberts, Production operations: well completions, workover, and stimulation. Volume 1) ,(1978).

Investigating Scale Formation in One of Wastewater Disposal Wells from In the Southwestern Iranian Oil Fields

Saeed Bijani, Jafar Javanmardi*, Sayyed Mohammad Jokar

Department of chemical, petroleum and gas engineering, Shiraz university of Technology, Shiraz, Iran

Corresponding Author Email: Javanmardi@sutech.ac.ir

ABSTRACT:

In this research, the effects of injection of desalination unit wastewater to one wells in southwestern Iranian oil fields were studied to predict the formation of inorganic scales and incompatibility between the injected water and formation water in operating conditions. The results were investigated in the field and laboratory to control and prevent the formation of scales, using prediction software for injected water compatibility with formation water, and to eliminate or minimize this phenomenon. Taking the result of the formation of inorganic scales, calcium carbonate (calcite), and barium sulfate through the injection of desalination wastewater and in production wells without water injection during the production. Also, barium sulfate (barite) scale is formed on the earth surface, especially at wellbore, due to pressure and temperature drop and rapid reaction of water mixture. The results of the simulation indicate the formation of inorganic scale because of water injection to the wells, considering the very high salinity and ions levels of the injected water through mixing with formation water.

Keywords: *Water injection, Inorganic scale, Incompatibility, Ion concentration, Wastewater, Disposal well*

مروری بر کاربرد بیوراکتورهای غشایی در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی

علیرضا هواشی نژادیان[۱]، بهروز میرزایی[۲*]، علی نعمت اله زاده[۲]

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران
۲. هیئت علمی گروه آموزشی مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: mirzayib@uma.ac.ir

چکیده:

فناوری بیوراکتور غشایی را می‌توان به‌عنوان یک فرآیند یک مرحله‌ای برای تصفیه انواع فاضلاب‌ها مورداستفاده قرار گیرد و پسابی باکیفیت بهتر و مناسب‌تر جهت استفاده مجدد تولید نماید. استفاده از سیستم‌های بیولوژیکی غشایی به نام بیوراکتورهای غشایی را می‌توان یکی از روش‌های نوین در تصفیه فاضلاب‌ها نام برد که روشی اقتصادی نسبت به فرآیند لجن فعال است که بر اساس محل قرار گرفتن غشاها به دو شکل غوطه‌وری و جانبی ساخته می‌شوند. در فناوری بیوراکتور غشایی با استفاده از یک فیلتراسیون غشایی به همراه یک فرآیند بیولوژیک، می‌توان در یک واحد فرآیندی کوچک به راندمان حذف بالایی دست‌یافت که در این فرآیند فیلتراسیون غشایی جایگزین تانک ته‌نشینی ثانویه شده است که درنتیجه فضای کمتری را اشغال می‌کند و در مقابل خروجی با کیفت بهتری را به همراه دارد. درنهایت جریان تصفیه‌شده از غشا عبور می‌کند و از سیستم خارج می‌شود. هدف اصلی این مقاله بررسی مزایا و معایب فناوری بیوراکتور غشایی با روش سنتی فرآیند ته‌نشینی و استفاده از لجن فعال است که از مزایای این روش نسبت به فرآیند لجن فعال می‌توان به فضای موردنیاز کمتر و حذف مناسب ترکیبات آلی اشاره کرد، همچنین استفاده از این سیستم‌ها نیز معایبی را دارد که به گرفتگی غشا برای این فرآیندها به‌عنوان عیب اساسی یادشده است. با توجه به این‌که کمبود منابع آب و خشک‌سالی به‌عنوان یکی از مشکلات جدی حال حاضر در بسیاری از کشورها است و تخلیه پساب‌های مختلف به منابع آب موجود در سطح زمین عامل تهدیدکننده محیط‌زیست است. استفاده از بیوراکتورهای غشایی برای تصفیه پساب‌ها به‌ویژه پساب‌های صنعتی مزایای بسیار زیادی در مقایسه با سیستم لجن فعال سنتی دارد.

واژه‌های کلیدی: بیوراکتور غشایی[۱]، غشا، رسوب، تصفیه

[1] Membrane Bioreactor (MBR)

۱. مقدمه

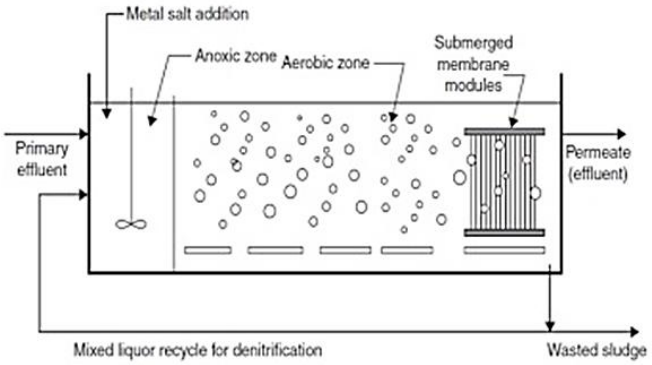
ازجمله پدیده‌هایی که امروزه با آن مواجه هستیم می‌توان خشک‌سالی و کمبود آب را نام برد، همچنین استفاده بی‌رویه از آب باعث پایین آمدن سطح آب زیرزمینی در بسیاری از مناطق کشور شده است. کمبود آب ناشی از رشد جمعیت جهانی، شهرنشینی سریع و رشد اقتصادی یکی از مشکلات عمده قرن بیست و یکم است [۱]، که امروزه نیاز به آب سالم و حفظ محیط‌زیست و تصفیه فاضلاب امری ضروری و قابل‌توجه است. بسیاری از فرآیندهای صنعتی به مقدار زیادی آب نیاز دارند که تولید برق ترموالکتریک، تولید کاغذ و خمیرکاغذ، تولیدات نساجی، پردازش مواد غذایی، فرآیندهای تولید مواد شیمیایی، پالایشگاه‌های نفت و استخراج معادن، نمونه‌هایی از این صنایع هستند [۲]. به‌طورکلی و با افزایش قوانین زیست‌محیطی، بهره‌وری و تنوع فناوری‌های تصفیه باعث شده است که استفاده مجدد از آب در بسیاری از فرآیندهای صنعتی بیشتر از قبل قابل‌دستیابی باشد [۳]. همچنین درگذشته فرآیندهای تصفیه آب و فاضلاب با استفاده از روش‌های سنتی مانند فرآیند لجن فعال مورداستفاده قرار می‌گرفت درحالی‌که امروزه با پیشرفت فنّاوری، استفاده از بیوراکتورهای غشایی موردتوجه قرارگرفته است و پیشرفت‌های اخیر نیز باعث تولید غشاهایی باکیفیت بهتر و قیمت پایین‌تر شده است [۴].

۲. بیوراکتور غشایی

بیوراکتور غشایی به روشی در تصفیه آب و فاضلاب گفته می‌شود که درواقع، ترکیب و تلفیقی از تصفیه به تصفیه فیزیکی، لجن فعال و غشا است. برخلاف سایر روش‌های تصفیه فاضلاب، در تصفیه فاضلاب به روش MBR حوضچه ته‌نشینی پس از تصفیه بیولوژیکی در نظر گرفته نشده و به‌جای آن از غشا یا فیلترهای بسیار قوی استفاده می‌شود. فیلترهای مورداستفاده در این روش دارای انواع مختلفی می‌باشند که میکروفیلتراسیون[1] و اولترافیلتراسیون[2] ازجمله نمونه‌های کاربردی در این زمینه محسوب می‌گردند. بیوراکتورهای غشایی به‌طور قابل‌توجهی برای تصفیه فاضلاب مؤثرتر از سیستم‌های تصفیه لجن فعال هستند و اولین کاربرد گزارش‌شده از تکنولوژی MBR در سال ۱۹۶۹ بوده که شامل یک غشاء فوق‌العاده مناسب جهت تصفیه بود که برای جدا کردن لجن فعال در یک سیستم تصفیه فاضلاب بیولوژیکی مورداستفاده قرارگرفته بود [۵]. استفاده از فرآیند غشایی برای تصفیه فاضلاب‌های نفتی اولین بار در سال ۱۹۷۶ توسط بنسال[3] مطرح شد. در این سیستم از یک غشای اولترافیلتراسیون جهت تصفیه فاضلاب‌های نفتی بکار گرفته‌شده بود [۶]. تاکنون سیستم‌های بیوراکتور غشایی برای تصفیه پساب صنعتی و خانگی و گاهی برای خالص‌سازی و استفاده مجدد از آب مصرف‌شده، مورداستفاده قرارگرفته است. به‌طورکلی کاربرد این سیستم‌ها را می‌توان به گروه‌های صنایع نفت و گاز و پتروشیمی، صنایع رنگ و رزین، صنایع شیمیایی، صنایع رنگرزی و نساجی، صنایع ذوب‌آهن و فولاد، صنایع تولید آلیاژهای فلزی تقسیم‌بندی کرد. در مقایسه با کاربردهای شهری، فناوری بیوراکتور غشایی برای تصفیه پساب‌های صنعتی، هنگامی‌که پساب با غلظت بالا تولید می‌شود نیز استفاده‌شده است که این فناوری، تصفیه باکیفیت بیشتر را ممکن می‌سازد. به همین جهت این فناوری برای تصفیه پساب‌های صنعتی از شهری کاربردی‌تر است. بااین‌وجود برای کاربردهای خاصی برای شرایط حدی pH پساب با دمای بالا یا محلول شیمیایی ویژه ماژول قاب و صفحه‌ای یا سیستم‌های با جریان جانبی مناسب‌تر هستند. این فرآیند نسبت به سیستم سنتی که همان تصفیه به روش لجن فعال است مزایایی ازجمله کیفیت بالاتر محصول و ابعاد کوچک‌تر سیستم به دلیل حذف مخزن ته‌نشینی ثانویه و درنتیجه هزینه‌های پایین‌تر سرمایه‌گذاری را دارا است. ازجمله محدودیت‌های این سیستم می‌توان به هزینه‌های بالای عملیاتی واحد ازجمله مصرف برق زیاد و عمر عملیاتی غشاها اشاره کرد که عموماً این هزینه‌ها در مقایسه با سیستم لجن فعال سنتی بیشتر است. این هزینه‌های عملیاتی بالا به دلیل انرژی مصرفی زیاد برای کاهش گرفتگی غشا توسط فرآیند هوادهی است [۶].

---

[1] Microfiltration
[2] Ultrafiltration
[3] Bensal



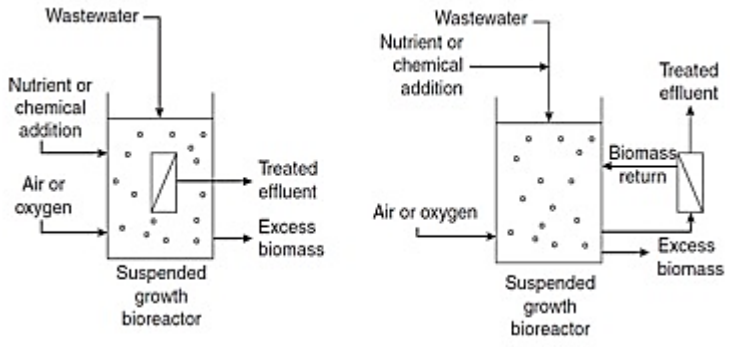
شکل۱– شماتیک بیوراکتور غشایی [۷].

(الف) صفحه تخت (ب) الیاف توخالی (ج) چند لوله‌ای

شکل۲– مدول‌های مختلف غشای مورداستفاده در بیوراکتور غشایی [۷].

۳. انواع بیوراکتورهای غشایی

بیوراکتور مخزنی است که در آن حذف بیولوژیکی صورت می‌گیرد. واکنش بیولوژیکی درواقع واکنش کاتالیستی آنزیمی است که بسته به نوع میکروارگانیسم به‌کاررفته می‌تواند به‌صورت هوازی یا بی‌هوازی انجام شود. همچنین واکنش هوازی نسبت به بی‌هوازی از راندمان بالاتری برخوردار است. بیوراکتورهای غشایی بر اساس محل قرار گرفتن غشا در دو شکل غوطه‌ور[1] و جانبی[2] ساخته می‌شوند [۸]



(ب) (الف)

شکل۳– الف) بیوراکتور غشایی جانبی ب) بیوراکتور غشایی غوطه‌ور [۹].

[1] Submerged Membrane Bioreactor
[2] Side Stream Membrane Bioreactor

در بیوراکتورهای غشایی غوطه‌ور، سیستم غشایی در داخل بیوراکتور قرار داده‌شده و مایع مخلوط درون آن را می‌پوشاند و معمولاً از هد مایع بالای سیستم غشایی به‌عنوان نیروی محرک لازم برای عبور پساب تصفیه‌شده از دیواره غشا استفاده می‌شود. در برخی موارد، از یک پمپ خلأ در سمت خروجی سیستم غشایی نیز استفاده می‌شود تا فلاکس عبوری از سیستم غشایی تا حد موردنظر افزایش یابد. در سیستم‌های غوطه‌ور، برای تمیز کردن مداوم سطح غشاها و جلوگیری از گرفتگی آن‌ها، از یک فرآیند هوادهی استفاده می‌شود. در بیوراکتورهای غشایی جانبی، سیستم غشایی در خارج از بیوراکتور قرار داشته و مایع مخلوط داخلی بیوراکتور توسط پمپ‌هایی به داخلی این غشاها انتقال می‌یابد. این پمپ‌ها، فشار لازم برای عبور پساب تصفیه‌شده از دیواره غشاها را فراهم می‌سازند. مایع مخلوط غلیظ شده نیز از انتهای سیستم غشایی خارج‌شده و به محفظه داخلی بیوراکتور برگشت داده می‌شود [۱۰].

جدول۱- مقایسه بیوراکتورهای غشایی غوطه‌ور و جانبی [۱۱].

پارامتر	بیوراکتور غشایی غوطه‌ور	بیوراکتور غشایی جانبی
هزینه هوادهی	زیاد	کم
هزینه پمپاژ	کم	زیاد
شار جریان گذرنده از غشا	کم	زیاد
تناوب شستشوی غشاها	کم	زیاد
هزینه عملیاتی	کم	زیاد
هزینه سرمایه‌گذاری	زیاد	کم

۴. غشاها در فرآیندهای جداسازی

غشاها که در فرآیند تصفیه آب و فاضلاب استفاده می‌شود، به‌طور ساده به ماده‌ای گفته می‌شود که برخی از ذرات فیزیکی یا شیمیایی را بیشتر از سایر ذرات از خود عبور می‌دهد، بنابراین این ماده perm-Selective است یعنی ذراتی می‌توانند از آن عبور کنند که توسط این ماده انتخاب‌شده باشند و سایر مواد که انتخاب‌شده نباشند، توسط غشاء پس‌زده می‌شوند. درواقع گروه اول از آن عبور کرده و از سیستم خارج می‌شوند و گروه دوم از آن عبور نکرده و اصطلاحاً در سیستم باقی می‌مانند. درجه انتخاب‌کنندگی غشاء به‌اندازه حفرات آن بستگی دارد [۱۲]. غشاها بر اساس پیکربندی آن‌ها، مواد تشکیل‌دهنده، اندازه منافذ و... تقسیم‌بندی می‌شوند. در دسته‌بندی غشاها بر اساسی پیکربندی به سه دسته، غشاهای فیبر توخالی[1]، ورقه صاف و لوله‌ای تقسیم‌بندی می‌شوند .در دسته‌بندی غشاها بر اساس اندازه منافذ، به چهار دسته زیر تقسیم‌بندی می‌شوند [۱۲].

۱،۴. غشاهای اسمز معکوس (RO)

این فرآیند برای اولین بار در سال ۱۷۴۸ توسط دانشمند فرانسوی به نام ژان آنتوان[2] مشاهده گردید. این سل بهترین سل شناخته‌شده برای عبور آب شناخته‌شده است. در فرآیند اسمز معکوس[3] به‌منظور جداسازی مایعات از متراکم‌ترین غشای ممکن استفاده می‌گردد. در اصل در این نوع غشا، آب تنها ماده‌ای است که می‌تواند از آن نفوذ کند و سایر مواد از قبیل باکتری‌ها،

[1] Hollow Fiber
[2] Jean Antoine
[3] Reverse Osmosis

چربی‌ها، پروتئین‌ها، نمک‌ها، قندها، مواد معدنی و ... قادر به عبور از آن نخواهند بود. اندازه منافذ فیلترهای اسمز معکوس ۰,۰۰۰۱ میکرون است درنتیجه آب که مولکولی ریز است تنها ماده‌ای است که از آن عبور خواهد نمود [۱۳].

۲,۴. غشاهای نانو (NF)

در نانوفیلتراسیون[1]، مواد کوچک همانند مواد معدنی از منافذ کوچک موجود عبور داده می‌شود اما از عبور مواد درشت‌تر که اغلب ترکیبات آلی می‌باشند (مانند باکتری‌ها، چربی‌ها، پروتئین‌ها و قندها) جلوگیری به عمل می‌آید. این نوع غشا منافذ بازتری دارد و می‌تواند برخلاف اسمز معکوس ترکیبات دیگری علاوه بر آب را از خود عبور دهد [۱۴].

۳.۴. غشاهای اولترافیلتراسیون (UF)

اولترافیلتراسیون غشایی متشکل از منافذ بزرگ‌تر نسبت به دو غشای فوق‌الذکراست (تقریباً بین ۰,۱ تا ۰,۰۱ میکرون). در الترافیلتراسیون فشار نسبتاً کمی اعمال می‌شود. نمک‌ها، قندها، اسیدهای آلی و پپتیدهای کوچک‌تر از غشا می‌توانند عبور کنند، درحالی‌که پروتئین‌ها، چربی‌ها و پلی ساکاریدها قادر به نفوذپذیری از آن نخواهند بود [۱۵].

۴.۴. غشاهای میکروفیلتراسیون (MF)

در میکروفیلتراسیون که بزرگ‌ترین منافذ غشایی را دارا است مواد جامد معلق، باکتری‌ها و گلبول‌های چربی تنها موادی هستند که اجازه عبور از این نوع غشا را ندارند. درنتیجه از میکروفیلتراسیون برای جداسازی این مواد از ترکیب موردنظر استفاده می‌نمایند [۱۶].

دو نوع پیکربندی که امروزه بیشترین استفاده را در بیوراکتورهای غشایی دارد، غشاهای الیاف توخالی از نوع اولترافیلتراسیون و غشاهای صفحه تخت از نوع میکرو است که دراین‌بین غشاهای الیاف توخالی بیشترین موفقیت را ازنظر مقدار آب تصفیه‌شده و غشاهای صفحه تخت ازنظر واحدهای راه‌اندازی داشته است [۱۷].

۵.۴. غشاهای الیاف توخالی

غشاهای الیاف توخالی به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا در بسیاری از فرآیندهای جداسازی استفاده می‌شوند. با توجه به این‌که تخلخل و نفوذپذیری محیط متخلخل به مشخصات هندسی آن بستگی دارد تغییر در هندسه محیط، باعث تغییر در مقدار و عملکرد تخلخل و نفوذپذیری می‌شود. در این ممبران‌ها از الیافی توخالی و مشابه موی سر استفاده می‌گردد. این الیاف دارای یک پوسته نازک و متراکم هستند که در زیر این پوسته فعال، یک‌لایه ضخیم و متراکم به‌عنوان پایه به کار می‌رود که نقش آن حمایت ۶ لایه فعال است. جریان ورودی به درون الیاف هدایت می‌شود که به‌این‌ترتیب بخش نفوذ کرده یا همان محصول، در بیرون الیاف و بخش تغلیظ شده یا همان باطله، در انتهای دیگر الیاف جمع‌آوری می‌گردد. ازآنجایی‌که این ممبران‌ها فشردگی بسیار بالایی دارند برای کار به فضای اندکی نیاز خواهند داشت. شیرین سازی آب دریا، تهیه آب قابل شرب و همچنین تصفیه فاضلاب‌ها از مواردی هستند که این ممبران‌ها به‌طور گسترده در آن‌ها استفاده می‌شوند [۱۸].

[1] Nanofiltration

۶.۴. غشاهای صفحه تخت

ساده‌ترین و اولین ممبران نیمه نفوذپذیر تولیدشده است. این ممبران متشکل است از دو صفحه در انتها، ممبران صفحه‌ای شکل و صاف و صفحات جداکننده که با ترتیب خاصی در کنار هم قرارگرفته‌اند. در این نوع مدل، نقش هدایت جریان تغذیه بر روی سطح ممبران، به عهده صفحات جداکننده است. اگرچه ساخت، نصب و عملکرد این ممبران‌ها ساده است اما دو مشکل عمده بر این کارایی تأثیر می‌گذارد. اول اینکه نسبت سطح به حجم اندک باعث می‌شود تا به فضای زیادی برای انجام کار نیاز باشد و دوم اینکه فرایند تمیز کردن به دلیل مشکل بودن مونتاژ کردن این ممبران پس از پاک‌سازی پرزحمت و زمان‌بر است [۱۹].

۷.۴. غشاهای لوله‌ای

طراحی بسیار ساده‌ای دارند به‌گونه‌ای که ممبران موردنظر یا درون یک لوله متخلخل قرار می‌گیرد یا بر روی سطح داخلی لوله پوشش داده می‌شود. این لوله مصرفی می‌بایست قادر به تحمل فشارهای موردنیاز در حین کار باشد. آب ازیک‌طرف لوله واردشده و هم‌زمان با جریان روبه‌جلوی آن در درون لوله، بخشی از آن به‌صورت عرضی نفوذ خواهد نمود. قسمت نفوذ کرده که همان محصول موردنظر است در پوسته بیرونی لوله جمع‌آوری می‌گردد. از مزایای اصلی ممبران‌های لوله‌ای شکل می‌توان به امکان حرکت سریع مایع ورودی بر روی سطح ممبران اشاره کرد که این امر احتمال انسداد سطح ممبران را کاهش می‌دهد. تصفیه محلول‌هایی که درصد بالایی از ذرات جامد و معلق دارند، از کاربردهای اساسی این نوع ممبران است [۱۹].

۵. رسوب غشا

رسوب‌گیری غشاء عبارت است از تجمع برگشت‌ناپذیر مواد بر روی سطح یا درون غشا به‌طوری‌که نحوه عمل غشا تغییر یابد. گرفتگی، رسوب ذرات و کلوئیدها بر روی سطح غشاء همراه با بارگذاری مواد محلول در داخل منافذ و روی سطح غشاء است که درنهایت منجر به مسدود شدن حفره‌های غشاء می‌شود. لجن فعال شامل ذرات مختلفی شامل جامدات معلق، کلوئیدها و حلال‌ها است که باعث گرفتگی غشاء می‌شود. بعضی مطالعات اخیر ادعا می‌کنند که مواد جامد معلق، عامل اصلی گرفتگی است. برخی از محققین بر این باورند که مواد محلول عامل اصلی گرفتگی هستند و برخی دیگر اظهار داشتند که کلوئیدها عامل اصلی گرفتگی هستند. این اختلافات در نتیجه‌گیری‌ها مربوط به تفاوت در شرایط عملیاتی، ویژگی‌های لجن و نوع غشاء مورداستفاده در مطالعات آن‌ها است. علاوه بر این، مواد جامد معلق، کلوئیدی و محلول‌ها، اجزای به‌هم‌پیوسته هستند، مکانیسم پدیده گرفتگی کاملاً مشخص نیست و در هر فرآیندی فرق می‌کند. فولینگ، تجمع مواد خارجی موجود در خوراک ورودی روی سطح‌فعال غشایی است که باعث مشکلات عملیاتی می‌گردد. انواع گرفتگی شامل گرفتگی کلوئیدی، گرفتگی بیولوژیکی، گرفتگی ناشی از مواد آلی و رسوب گرفتگی است. گرفتگی کلوئیدی شامل تجمع و چسبیدن ذرات و مواد کلوئیدی مانند ذرات آهن باشد. گرفتگی بیولوژیکی، چسبیدن و رشد بیوفیلم است. گرفتگی آلی، جذب ترکیبات خاص آلی مثل مواد هیومیک و روغن روی سطح غشا است [۲۰].

۶. کاهش گرفتگی غشا

جلوگیری از گرفتگی غشا و کنترل آن‌یکی از مهم‌ترین مسائل موردبحث در فرآیندهای غشایی است. برای کاهش گرفتگی روش‌های گوناگونی ابداع گردیده است و تحقیقات در این زمینه همچنان ادامه دارد. به این منظور از روش‌های انتخاب غشای مناسب، پیش‌تصفیه سیالی ورودی به غشا، بهبود شرایط عملیاتی و شستشوی شیمیایی استفاده می‌شود [۲۰]. یکی از راهکارهای

مناسب برای کاهش گرفتگی غشا در بیوراکتور غشایی استفاده از جاذب‌ها است و از میان جاذب‌های مختلف زئولیت به دلیل کمبودن هزینه، پایداری بالا، ایجاد سطح بالای جذب و... قابلیت استفاده به‌عنوان جاذب در بیوراکتور غشایی را دارد [۲۰].

۷. معایب و مزایا سیستم بیوراکتور غشایی

از مهم‌ترین و بزرگ‌ترین مشکلات فناوری پیشرفته فیلتراسیون مورداستفاده در صنایع نظیر راکتورهای زیستی غشایی، گرفتگی زودهنگام غشاهای پلیمری توسط رسوب مواد و ترکیبات آلی و معدنی موجود در خوراک ورودی بر سطوح و منافذ آن‌ها است در مقابل، سیستم ممبرانی برای حذف آلاینده‌ها و نیترات و فسفر نسبت به روش‌های ته‌نشینی ثقلی و سایر روش‌های متعارف از ویژگی‌های منحصربه‌فرد و توانمندی بسیار بیشتری برخوردار است، کاربرد سیستم ممبران برای حذف مؤثر عوامل بیماری‌زا بسیار مناسب و مطلوب است، کاربرد ممبران به علت تولید پساب باکیفیت بسیار شفاف و باکیفیت می‌تواند امکان بازیافت مناسب پساب و استفاده مجدد از آن را فراهم نماید، به علت پایین بودن زمان‌ماند هیدرولیکی بسیار کم در سیستم MBR این سیستم در ابعاد بسیار محدود ساخته‌شده عملاً فضای محدودی را اشغال می‌کند، عمده ترکیبات سنتتیک محلول و کلوئیدی موجود در پساب خروجی با استفاده از سیستم MBR تا حدود بسیار زیادی حذف می‌شود، با کاربرد سیستم MBR عملاً امکان حذف سیستم تغلیظ، هاضم لجن و تا حدودی سیستم گندزدایی فراهم می‌گردد و درنتیجه سیستم تصفیه در فضای بسیار کمتری قابل احداث است، با کاربرد سیستم MBR مشکلات مربوط به حجیم‌شدگی بالاآمدگی و یا سوزنی شدن لجن به‌طور کامل حذف می‌گردد، با کاربرد سیستم MBR عملاً امکان انتقال مستقیم لجن از MBR به سیستم آبگیری وجود دارد و برگشت لجن به سیستم هوادهی با غلظت بسیار زیاد و در کمیت بسیار کمتر قابل انجام است [۲۱].

۸. کاربرد صنعتی بیوراکتورهای غشایی

در مقایسه با کاربردهای شهری، فناوری بیوراکتورهای غشایی برای تصفیه پساب‌های صنعتی، هنگامی‌که پساب با غلظت بالا تولید می‌شود نیز مناسب است. این فناوری تصفیه باکیفیت بیشتر را ممکن می‌سازد. به همین جهت این فناوری برای تصفیه پساب‌های صنعتی از شهری قابلیت کاربرد بیشتری دارد. باوجوداین برای کاربردهای خاصی برای شرایط حدی pH پساب با دمای بالا یا محلول شیمیایی ویژه ماژول قاب و صفحه‌ای یا سیستم‌های با جریان جانبی مناسب‌تر هستند. در طی سال‌های ۱۹۹۳ تا ۲۰۰۴ چهار عامل مهم برای افزایش رویکرد به این فرآیند شناخته‌شده است که افزایش طول عمر غشاها به ۳ تا ۸ سال، کاهش هزینه ساخت غشاها، افزایش دبی ورودی به سیستم و قابلیت بازیافت آب، این چهار فاکتور اساسی را تشکیل می‌دهند که باعث شده است بیوراکتورهای غشایی از یک فرآیند پرهزینه به یک فرآیند کم‌هزینه تبدیل شود. همچنین پیدایش مواد پلیمری ارزان‌قیمت و ارتجاع پذیر باعث شده است که تجهیزات کم‌هزینه به وجود آمده و سبب افزایش کاربرد بیوراکتورهای غشایی در صنعت (در کشورهای صنعتی) شود. بیوراکتور غشایی غوطه‌ور، متداول‌ترین نوع صنعتی است که نسبت به انواع دیگر، گرفتگی غشا کمتری به همراه دارد. ماژول‌های صفحه‌ای گرفتگی کمتری ایجاد می‌کنند و عیب‌یابی و تعویض آن‌ها آسان‌تر است. همچنین غشا انتخاب‌شده باید استحکام مکانیکی، مقاومت حرارتی و شیمیایی بالا و انتخاب پذیری مناسب برای جزء موردنظر را داشته باشد [۲۲].

۹. نتیجه‌گیری

بیوراکتورهای غشایی ازجمله فرآیندهای مهم زیست‌محیطی است. امروزه در کشورهای مختلف دنیا به‌خصوص ایران کمبود منابع آب و خشک‌سالی به‌عنوان یکی از مشکلات جدی در نظر گرفته می‌شود. از طرفی تخلیه پساب‌های گوناگون به منابع آب موجود در سطح زمین باعث بروز بیماری‌ها و آلودگی‌های مختلفی شده که سلامت انسان و محیط‌زیست را تهدید می‌کنند که

استفاده از بیوراکتورهای غشایی برای تصفیه پساب‌ها به‌ویژه پساب‌های صنعتی مزایای بسیار زیادی در مقایسه سیستم لجن فعال سنتی دارد. بیوراکتورهای غشایی ازجمله فرآیندهای زیست‌شناختی است که به‌صورت بیولوژیکی و غشایی عمل می‌کنند. در روش‌های سنتی از فرآیندهای ته‌نشینی و فیلتراسیون نهایی برای تصفیه فاضلاب‌ها استفاده می‌شود که با به‌کارگیری سیستم‌های MBR نیاز به این فرآیند کاهش‌یافته است، به این دلیل می‌توان MBR ها را بهترین روش برای تصفیه فاضلاب‌ها در مقیاس صنعتی به‌ویژه صنایع نفت، گاز و پتروشیمی به‌حساب آورد.

مراجع

[1]. Tay, M.F., et al., The feasibility of nanofiltration membrane bioreactor (NF-MBR)+ reverse osmosis (RO) process for water reclamation: Comparison with ultrafiltration membrane bioreactor (UF-MBR)+ RO process. Water research, 2018. 129: p. 180-189.

[2]. Gündoğdu, M., et al., Effect of concentrate recirculation on the product water quality of integrated MBR–NF process for wastewater reclamation and industrial reuse. Journal of Water Process Engineering, 2019. 29: p. 100485.

[3]. Hoinkis, J., et al., Membrane bioreactor (MBR) technology–a promising approach for industrial water reuse. Procedia Engineering, 2012. 33: p. 234-241.

[4]. Radjenović, J., et al., Membrane bioreactor (MBR) as an advanced wastewater treatment technology. Emerging contaminants from industrial and municipal waste, 2007: p. 37-101.

[5]. Gkotsis, P., et al., Fouling control in a lab-scale MBR system: comparison of several commercially applied coagulants. Journal of environmental management, 2017. 203: p. 838-846.

[6]. Shirvani, H., et al., Investigation of oil refinery wastewater treatment using a submerged membrane bioreactor. Journal of Petroleum Research, 2013. 22(70): p. 43-55.

[7]. Wang, Y., T. Waite, and G. Leslie, Computational fluid dynamics (CFD) analysis of membrane reactors: modelling of membrane bioreactors for municipal wastewater treatment, in Handbook of membrane reactors. 2013, Elsevier. p. 532-568.

[8]. Gander, M., B. Jefferson, and S. Judd, Membrane bioreactors for use in small wastewater treatment plants: membrane materials and effluent quality. Water Science and Technology, 2000. 41(1): p. 205-211.

[9]. Cassano, A., et al., Membrane operations in wastewater treatment: Complexation reactions coupled with membranes, pervaporation and membrane bioreactors. Handbook of Membrane Reactors, 2013: p. 731-762.

[10]. R.J. Frankin, Full-scale experiences with anaerobic treatment of industrial wastewater, Water Science and Technology Vol.44, p. 1–6, 2001

[11]. Till, S. and H. Mallia. Membrane bioreactors: wastewater treatment applications to achieve high quality effluent. in 64th Annual Water Industry Engineers and Operators' Conference. 2001.

[۱۲]. حسین زهدی, ر., م. حسین, و پ. محمود, بررسی انواع، مشخصات و نحوه ی عملکرد غشاء های مورد استفاده در فرآیند تصفیه فاضلاب به روش بیوراکتور غشایی در پنجمین همایش تخصصی مهندسی محیط زیست. ۱۳۹۰.

[13]. Glater, J.J.D., The early history of reverse osmosis membrane development. 1998. 117(1-3): p. 297-309.

[14]. Roy, Y. and D.M.J.D. Warsinger, Effect of temperature on ion transport in nanofiltration membranes: Diffusion, convection and electromigration. 2017. 420: p. 241-257.

[15]. Wan, C.F. and T.-S.J.J.o.M.S. Chung, Osmotic power generation by pressure retarded osmosis using seawater brine as the draw solution and wastewater retentate as the feed. 2: 479.015 p. 148-158.

[16]. Garcıa-Ochoa, F., et al., Xanthan gum: production, recovery, and properties. 2000. 18(7): p. 549-579.

[17]. Li, X., et al., Recovery and reuse of surfactant SDS from a MEUF retentate containing Cd2+ or Zn2+ by ultrafiltration. 2009.(1-2) 237 p. 92-97.

[18]. Wan, C.F., et al., Design and fabrication of hollow fiber membrane modules. 2017. 538: p. 96-107.

[19]. Scott, K., R. Hughes, and R. Hughes, Industrial membrane separation technology. 1996: Springer Science & Business Media.

[۲۰]. مهرداد دانه, پ., مطالعه گرفتگی راکتورهای زیستی غشایی و روش کاهش آن, در دومین همایش ملی بازیافت آب راهبردی اصولی برای بحران آب. ۱۳۹۳.

[۲۱]. نیلوفر عابدین, ز., ز. فریماه عابدین, و ش. سیدپویا, تصفیه شیرابه لندفیل ها با استفاده از بیوراکتورغشایی بیهوازی, در سومین همایش تخصصی مهندسی محیط زیست. ۱۳۸۸.

[۲۲]. منوچهر, و., م.م.آ. پریوش, و ن. فرود, تصفیه هیدروکربورهای نفتی با بیوراکتورهای غشایی در مقیاس آزمایشگاهی.

A Review of The Application of Membrane Bioreactors in Industrial Wastewater Treatment

Alireza Havashinezhadian[1], Behruz Mirzayi [2*], Ali Nematollahzadeh[2]

1. Master's student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Technical Engineering, Mohaghegh Ardbali University, Ardabil, Iran
2. Faculty of Chemical Engineering Education Department, Faculty of Engineering, Mohaghegh Ardabili University, Ardabil, Iran

Corresponding Author Email: mirzayib@uma.ac.ir

ABSTRACT:

Membrane bioreactor technology can be used as a one-step process to treat all types of wastewater and produce effluent with better quality and more suitable for reuse. The use of biological membrane systems with the name of membrane bioreactors can be called one of the new methods in wastewater treatment, which is an economical method compared to the activated sludge process, which are made in two forms, immersion and lateral, based on the location of the membranes. In the membrane bioreactor technology, by using a membrane filtration along with a biological process, high removal efficiency can be achieved in a small process unit, which In this process, the membrane filtration has replaced the secondary fouling tank, as a result occupies less space and in On the other hand, it brings the output with a better quality. Finally, the purified flow passes through the membrane and leaves the system The main purpose of this article is to investigate the advantages and disadvantages of membrane bioreactor technology with the traditional method of fouling and the use of activated sludge. Among the advantages of this method compared to the activated sludge process, we can point out the less space required and the proper removal of organic compounds. Also, the use of these systems also has disadvantages, the membrane clogging for these processes has been mentioned as a major disadvantage. Due to the fact that the lack of water resources and drought is one of the serious problems in many countries and the discharge of various wastewaters into water sources on the surface of the earth is a threat to the environment, the use of membrane bioreactors for wastewater treatment, especially Industrial wastewaters has many advantages compared to the traditional activated sludge system.

Keywords: *Membrane bioreactor, Membrane, Fouling, Purificatio*

مروری بر تأثیر چگالی سیال حفاری بر نرخ نفوذ

رضا جلکانی[۱]، سید شهاب طباطبایی مرادی[۲*]، محسن عالیزاده[۳]

۱. کارشناسی ارشد مهندسی حفاری، دانشکده مهندسی نفت و گاز، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران
۲. عضو هیئت علمی، دانشکده مهندسی نفت و گاز، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران
۳. کارشناس اداره حفاری، شرکت ملی مناطق نفتخیز جنوب، اهواز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: s.sh.tabatabaee@gmail.com

چکیده:

سیالات حفاری وظایف و ویژگی‌های زیادی دارند. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های سیال حفاری، چگالی یا وزن سیال می‌باشد. در بسیاری از عملیات‌های حفاری، مشکلات ناشی از کاهش سرعت حفاری (نرخ نفوذ) می‌تواند منجر به هزینه‌های بسیار زیادی شود. یکی از پارامترهای مهم و تأثیرگذار بر روی نرخ نفوذ، چگالی سیال حفاری می‌باشد. از این رو مطالعات زیادی در رابطه با تأثیر چگالی سیال حفاری بر نرخ نفوذ چاه صورت گرفته است. در پژوهش حاضر، ابتدا سیال حفاری و وظایف آن معرفی شده است. در ادامه به توضیح نرخ نفوذ و عوامل مؤثر بر آن پرداخته شده است و در پایان تأثیر چگالی سیال حفاری بر نرخ نفوذ مطرح و بررسی شده است.

واژه‌های کلیدی: چگالی سیال حفاری، نرخ نفوذ، سیال پایه آبی، سیال پایه روغنی

۱. مقدمه

سیال حفاری نقش بسیار مهمی در عملیات حفاری ایفا می‌کند و عدم توجه به آن می‌تواند مشکلات بسیاری را ازجمله فوران چاه، گیر لوله حفاری، ریزش در دیواره چاه، هرز روی سیال حفاری و کاهش سرعت حفاری را به دنبال داشته باشد [۱]. در بسیاری از عملیات‌های حفاری، مشکلات ناشی از کاهش سرعت حفاری (نرخ نفوذ) می‌تواند منجر به هزینه‌های بسیار زیادی شود [۲]. حفاری با سرعت بالا و دست‌یابی به نرخ نفوذ بالا تنها به توانایی تجهیزات پیشرفته حفاری بستگی ندارد، نوع و چگالی سیال حفاری مورد استفاده نیز می‌تواند بسیار مؤثر باشد. شناخت و درک عواملی مانند نوع مته، سیستم هیدرولیک، وزن روی مته، نوع و ویژگی‌های سیال حفاری که بر میزان نرخ نفوذ و راندمان حفاری تأثیر می‌گذارند بسیار مهم است [۳]. در بسیاری از مطالعات رابطه معکوسی بین چگالی سیال حفاری و نرخ نفوذ حاکم بوده است. اما همان‌طور که در ادامه به توضیح آن می‌پردازیم رابطه‌ی این دو پارامتر همیشه به‌صورت معکوس نیست و می‌تواند رابطه مستقیمی بین این دو پارامتر وجود داشته باشد. در این پژوهش مطالعات مربوط به چگالی سیال حفاری و تأثیر آن بر پارامتر مهم نرخ نفوذ بررسی و مرور می‌گردد.

۲. ویژگی‌های سیالات حفاری

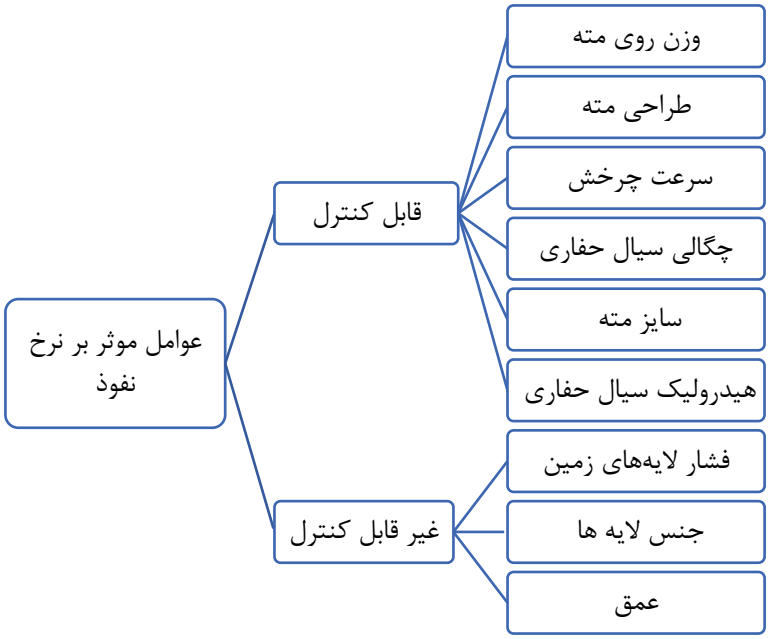
سیالات حفاری نقشی کلیدی را در موفقیت‌آمیز بودن عملیات حفاری چاه‌های نفت و گاز ایفا می‌کنند [۴]. سیالات حفاری وظایف زیادی دارند که مهم‌ترین آن‌ها عبارت‌اند از : خنک کردن و روان کاری مته، خارج کردن کنده‌های حفاری از چاه، معلق نگه‌داشتن کنده‌های حفاری هنگامی‌که سیستم گردش گل متوقف می‌شود، جلوگیری از ناپایداری دیواره چاه، کنترل فشار سازندی، محافظت از رشته حفاری و به دست آوردن اطلاعات از سازند [۵]. مهم‌ترین ویژگی‌های سیال حفاری عبارت‌اند از: چگالی، گرانروی (ویسکوزیته)، خاصیت فیلتراسیون، میزان مواد جامد و میزان pH [۶]. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های سیال حفاری، چگالی یا وزن سیال می‌باشد که عامل اصلی تعیین کننده مقدار فشار سیال در داخل چاه می‌باشد. ازآنجایی‌که چگالی سیال حفاری از عوامل مهم تأثیرگذار بر نرخ نفوذ می‌باشد، در بخش بعد مفاهیم مرتبط با نرخ نفوذ مطرح خواهد شد.

۳. نرخ نفوذ

نرخ نفوذ را طول حفاری‌شده در واحد زمان تعریف می‌کنند و واحدهای اندازه‌گیری آن معمولاً متر بر ساعت و فوت بر ساعت می‌باشند [۲]. به‌طورکلی در عملیات حفاری نرخ نفوذ به دو روش نرخ نفوذ میانگین و نرخ نفوذ لحظه‌ای محاسبه می‌شود. همان‌طور که از نام نرخ نفوذ لحظه‌ای مشخص است، فقط نرخ نفوذ در یک‌لحظه اندازه‌گیری و گزارش می‌شود. نرخ نفوذ میانگین برخلاف نرخ نفوذ لحظه‌ای در پایان عملیات حفاری گزارش می‌شود و می‌تواند مقدار دقیق‌تری از نرخ نفوذ را در اختیار ما قرار دهد. افزایش سرعت حفاری که منجر به افزایش بازدهی عملیات حفاری می‌شود، تابع عوامل متعددی است. عوامل اصلی که بر نرخ نفوذ تأثیر دارند در شکل (۱) نشان داده شده است [۳، ۷]:

شکل۱- عوامل اصلی مؤثر بر نرخ نفوذ [۷]

علاوه بر دسته‌بندی فوق، عوامل مؤثر بر نرخ نفوذ را می‌توان به دسته‌های بزرگ‌تری به نام پارامترهای قابل‌کنترل و غیرقابل‌کنترل تقسیم‌بندی شوند. این عوامل در شکل (۲) نشان داده شده است [۱۰-۸]:



شکل۲- پارامترهای قابل‌کنترل و غیرقابل‌کنترل در عملیات حفاری [۹، ۱۰]

پارامترهای قابل‌کنترل به پارامترهایی گفته می‌شود که می‌توان با تغییر آن‌ها نرخ نفوذ را کنترل کرد [۹، ۱۰]. پارامترهای غیرقابل‌کنترل پارامترهایی هستند که کنترل آن‌ها به دلایل محیط زیستی و اقتصادی و زمین‌شناسی بسیار سخت است. همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد چگالی سیال حفاری که از پارامترهای قابل‌کنترل می‌باشد، بر روی نرخ نفوذ تأثیرگذار است. در طی سالیان گذشته پژوهش‌های زیادی در رابطه با تأثیر وزن سیال حفاری بر نرخ نفوذ انجام‌شده است. در ادامه به توضیح این مطالعات پرداخته شده است.

۴. مروری بر مطالعات انجام گرفته در زمینه تأثیر چگالی سیال حفاری بر پارامتر نرخ نفوذ

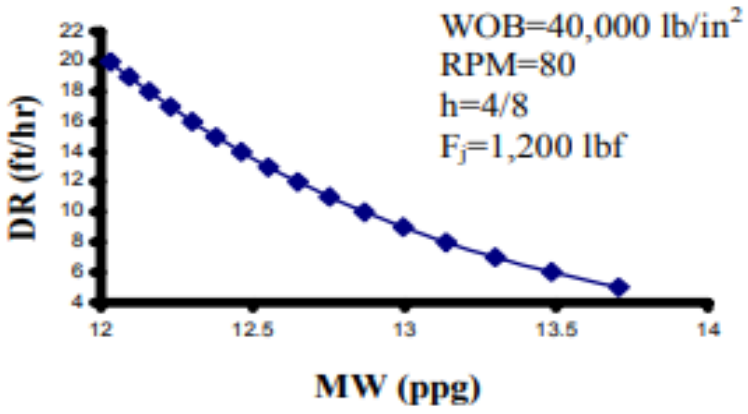
در این بخش مطالعات صورت گرفته در زمینه تأثیر چگالی سیال حفاری بر نرخ نفوذ جمع‌بندی و ارائه شده است.

موضوع تأثیر چگالی سیال حفاری بر نرخ نفوذ برای اولین بار به‌صورت جدی در سال ۱۹۵۴ میلادی توسط ایکل[1] مطرح شد. ایکل معتقد بود پنج عامل بسیار مهم شامل ویژگی‌های سازند، مشخصات مته، نیروی مکانیکی، نیروی هیدرولیکی و خواص سیال حفاری بر روی نرخ نفوذ تأثیر دارند. ایکل مشاهده کرد که هرچه سیال حفاری چگالی کمتری داشته باشد، مقدار نرخ نفوذ در عملیات حفاری بیشتر می‌شود. ایکل داده‌هایی متشکل از چگالی سیال حفاری و مقدار نرخ نفوذ را از یک منطقه جمع‌آوری کرد و توانست یک رابطه معکوس میان این دو پارامتر مشاهده کند [۱۱].

در سال ۱۹۷۴ فونتنوت[2] و همکاران با استفاده از یک دکل آزمایشگاهی، تأثیر پارامترهای مختلفی نظیر وزن روی مته، سرعت چرخش، چگالی سیال و گرانروی را بر روی نرخ نفوذ بررسی کردند. فونتنوت و همکاران نشان دادند که هرچه چگالی سیال حفاری کاهش پیدا کند نرخ نفوذ بیشتر می‌شود [۱۲].

چیتام[3] و همکاران در سال ۱۹۸۵ آزمایشاتی در یک آزمایشگاه حفاری انجام دادند تا رابطه بین نرخ نفوذ و چگالی سیال حفاری و همچنین موارد دیگر را بررسی کنند. در این آزمایش‌ها از یک پمپ سه‌گانه و دو سیال پایه آبی و پایه روغنی استفاده شد. سیال پایه آبی از آب، بنتونایت، باریت، لیگنوسولفونات تشکیل شده بود. سیال پایه روغنی از موادی نظیر دیزل، باریت و کلسیم کلرید تشکیل شده بود. در این آزمایش برای چگالی سیال از سه وزن ۹، ۱۲ و ۱۵ پوند بر گالن استفاده شد و پژوهشگران با استفاده از رگرسیون، رابطه نرخ نفوذ پیش‌بینی‌شده و چگالی سیال حفاری را مشخص کردند و نشان دادند که چگالی سیال حفاری در سازندهای شیلی باید کم باشد تا نرخ نفوذ بیشتر شود [۱۳].

آکگون[4] (۲۰۰۳)، رویکرد جدیدی از عملیات حفاری را با توجه به محدودیت‌های فنی در افزایش سرعت پیشنهاد داد. در این رویکرد یکی از پارامترهای مهم تأثیرگذار بر نرخ نفوذ، چگالی سیال حفاری است. طبق نتایج این پژوهش مشاهده شد که سرعت حفاری به‌طورکلی با کاهش چگالی گردش معادل سیال افزایش می‌یابد. اکگون بیان نمود که کمترین وزن سیال حفاری باید مقداری باشد که از ریزش چاه جلوگیری کند. بر اساس نتایج این پژوهش رابطه بین چگالی سیال حفاری و نرخ نفوذ مطابق شکل (۳) نشان داده شد [۱۴].

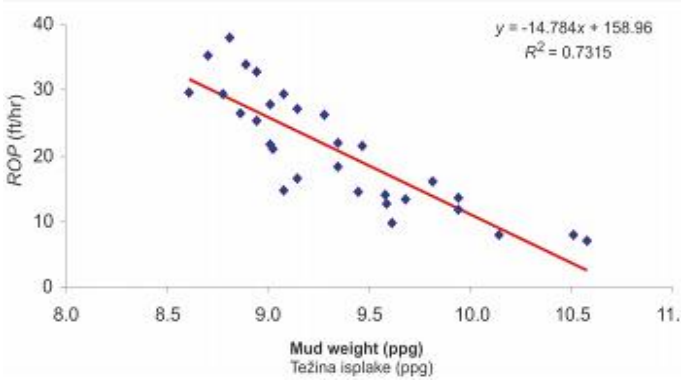


شکل۳- نمودار نرخ نفوذ برحسب چگالی سیال حفاری [۱۴]

[1] Eckel
[2] Fontenot
[3] Cheatham
[4] Akgun

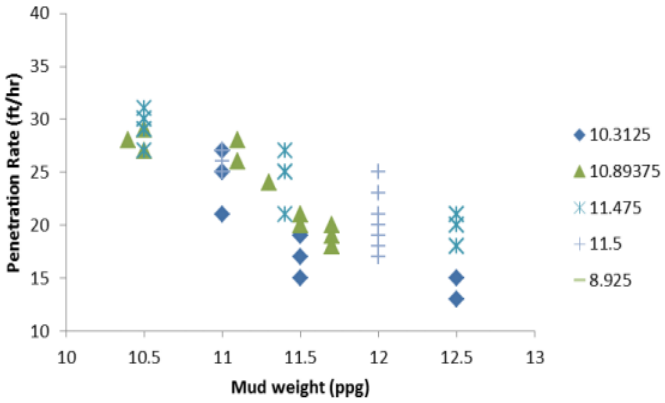
ساپونجا[1] و همکاران در سال ۲۰۰۶ مطالعه‌ای دررابطه‌با کنترل فشار در عملیات حفاری انجام دادند. در این پژوهش بیان شد که در حفاری سازندهایی با فشار بالا، به‌طور سنتی اپراتورها مجبور به افزایش وزن سیال حفاری هستند تا از نفوذ سیال سازند به درون چاه در عملیات حفاری جلوگیری کنند. یک نتیجه مستقیم افزایش وزن گل، کاهش چشمگیر سرعت نفوذ در عملیات حفاری بود [۱۵].

در سال ۲۰۰۹ پیامن و همکاران توانستند با توجه به اطلاعاتی که از چند چاه حفر شده در عملیات حفاری کسب کردند، رابطه بین نرخ نفوذ و چگالی سیال حفاری را با استفاده از رابطه بورگوین و یانگ که در سال ۱۹۷۴ معرفی شده بود، مشخص کنند. پژوهشگران نشان دادند که با افزایش وزن سیال حفاری، نرخ نفوذ در حال کاهش است. نتایج این پژوهش در شکل (۴) نشان داده شده است. با توجه به داده‌های حفاری و انجام رگرسیون برای به دست آوردن ثابت‌های موردنیاز برای قرار دادن در رابطه بورگوین و یانگ، پیامن و همکاران توانستند تأثیر چگالی سیال حفاری را بر نرخ نفوذ مشاهده کنند [۱۶].



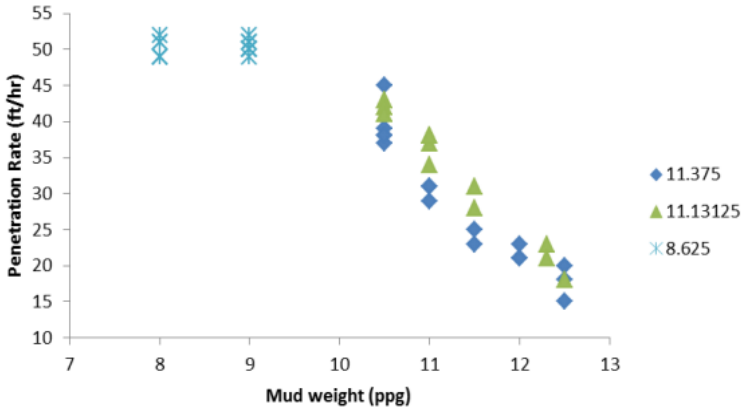
شکل۴- نمودار نرخ نفوذ در برابر چگالی سیال حفاری [۱۶]

در سال ۲۰۱۵ طبق آزمایش‌های آکپابیو[2] و همکاران که به‌وسیله دو سیال پایه آبی و پایه روغنی صورت گرفت، رابطه بین چگالی سیال حفاری و نرخ نفوذ به دست آمد. در این پژوهش همچنین از داده‌های واقعی مخازن ماسه‌سنگی و شیلی استفاده شد. نتایج پژوهش برای سیال پایه آبی و پایه نفتی به ترتیب در شکل‌های (۵) و (۶) نشان داده شده است. نتایج بیانگر رابطه معکوس بین نرخ نفوذ و چگالی سیال حفاری برای هر دو نوع سیال می‌باشد [۳].



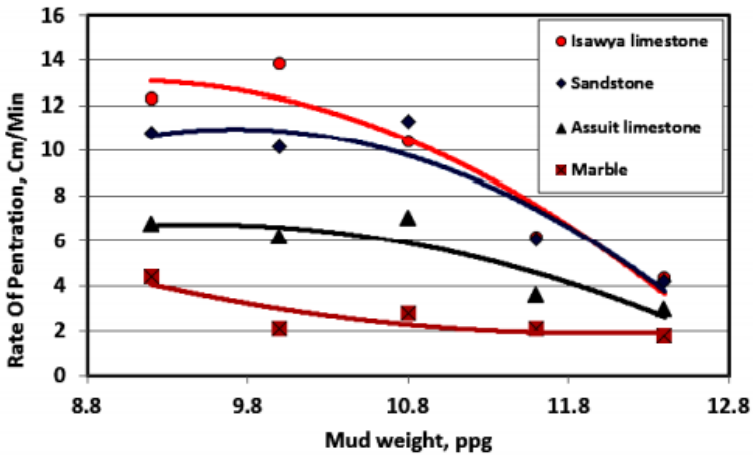
شکل۵- نمودار نرخ نفوذ در برابر چگالی سیال حفاری پایه آبی [۳]

[1] Saponja
[2] Akpabio



شکل۶- نمودار نرخ نفوذ در برابر چگالی سیال حفاری پایه روغنی [۳]

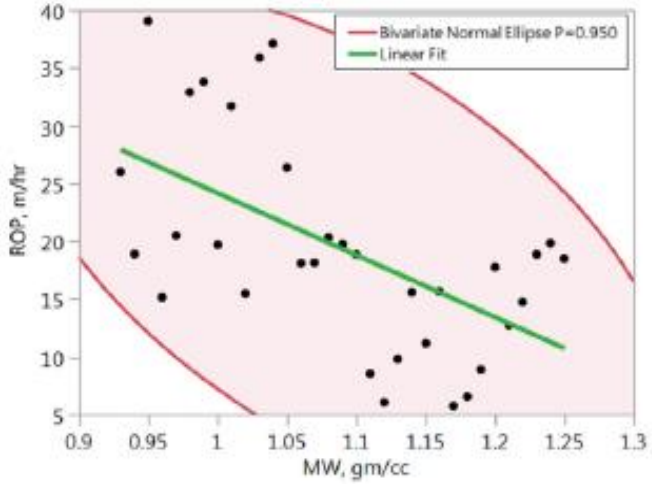
در سال ۲۰۱۸ بوغدادی[1] و همکاران در مطالعاتی که در همین رابطه انجام دادند، متوجه شدند که نرخ نفوذ و چگالی سیال حفاری با یکدیگر رابطه دارند. در این پژوهش با استفاده از نمونه سنگ‌های ماسه‌سنگ، آهک و مرمر آزمایشاتی صورت گرفت و رابطه بین چگالی سیال حفاری و نرخ نفوذ مطابق با شکل (۷) به دست آمد [۱۷].



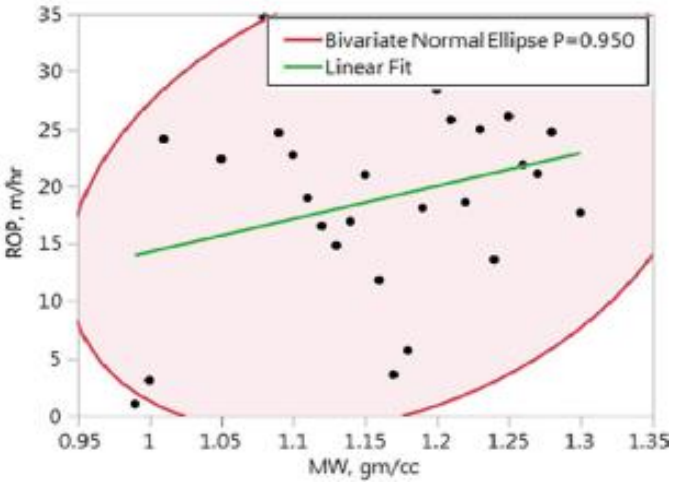
شکل۷- نمودار نرخ نفوذ در برابر چگالی سیال حفاری در سنگ‌های مختلف [۱۷]

آلکینانی[2] و همکاران در سال ۲۰۱۹ مطالعاتی با استفاده از داده‌های ۸۰۰ چاه صورت دادند. داده‌ها توسط روشی به نام پیرسون تست و آنالیز شدند. پژوهشگران نشان دادند که همیشه افزایش نرخ نفوذ به کاهش چگالی سیال حفاری بستگی ندارد و عوامل دیگری می‌تواند این معادله را تحت تأثیر قرار دهند. به‌طور مثال اگر جنس سنگ سازند سخت باشد می‌تواند باعث فرسایش مته حفاری شده و کاهش نرخ نفوذ را علی‌رغم وجود چگالی کم سیال حفاری به همراه داشته باشد. این موضوع در شکل‌های زیر نشان داده شده است [۱۸].

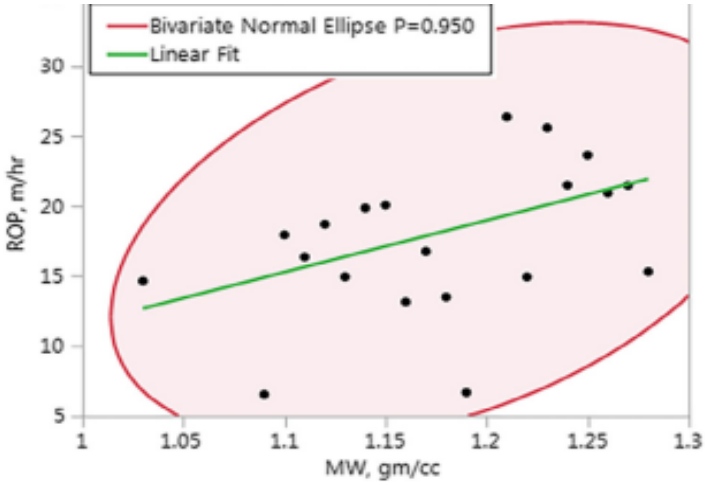
[1] Boghdady
[2] Alkinani



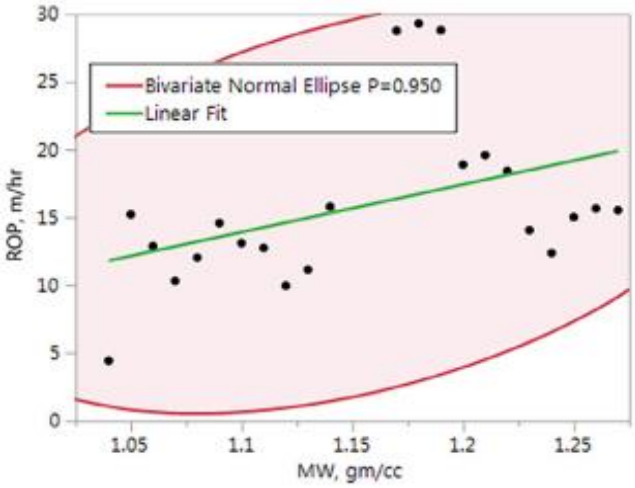
شکل۸- نمودار نرخ نفوذ در برابر چگالی سیال حفاری در سازند ضعیف[۱۸]



شکل۹- نمودار نرخ نفوذ در برابر چگالی سیال حفاری در سازند متوسط[۱۸]



شکل۱۰- نمودار نرخ نفوذ در برابر چگالی سیال حفاری در سازند سخت[۱۸]



شکل۱۱- نمودار نرخ نفوذ در برابر چگالی سیال حفاری در سازند خیلی سخت[۱۸]

جدول (۱)، خلاصه‌ای از تحقیقات انجام شده در زمینه تأثیر چگالی سیال حفاری بر نرخ نفوذ را نشان می‌دهد.

جدول۱- تحقیقات انجام شده در زمینه تأثیر چگالی سیال حفاری بر نرخ نفوذ

محققین	سال	خلاصه‌ای از مطالعه
ایکل	۱۹۵۴	پنج عامل مهم ویژگی‌های سازند، مشخصات مته، نیروی مکانیکی، نیروی هیدرولیکی و خواص سیال بر روی نرخ نفوذ تأثیر دارند.
چیتام	۱۹۸۵	آزمایشاتی در یک آزمایشگاه حفاری انجام دادند تا رابطه بین نرخ نفوذ و چگالی سیال حفاری و همچنین موارد دیگر را بررسی کنند. این تست به دلیل مشکل کمپانی شل در حفاری در سازند شیلی صورت گرفت.
آکگون	۲۰۰۳	رویکرد جدید از عملیات حفاری را با توجه به آنچه "محدودیت فنی سرعت حفاری" نامیده می‌شود، پیشنهاد داد.
ساپونجا	۲۰۰۶	مطالعه‌ای در رابطه با کنترل فشار حفاری انجام دادند. در این پژوهش بیان شد که در حفاری سازندهایی با فشار بالا، به‌طور سنتی اپراتورها مجبور به افزایش وزن سیال حفاری هستند.
پیامن	۲۰۰۹	توانستند با توجه به اطلاعاتی که از چاه‌های حفاری شده کسب کردند، رابطه بین نرخ نفوذ و چگالی سیال حفاری را با استفاده از رابطه بورگوین و یانگ که در سال ۱۹۷۴ معرفی شده بود، مشخص کنند.
آکپابیو	۲۰۱۵	طبق آزمایش‌های آن‌ها که به‌وسیله دو سیال پایه آبی و پایه روغنی صورت گرفت، رابطه بین چگالی سیال حفاری و نرخ نفوذ به دست آمد.
بوغدادی	۲۰۱۸	در مطالعاتی که بر روی چند نمونه سنگ انجام دادند متوجه شدند که نرخ نفوذ و چگالی سیال حفاری با یکدیگر رابطه دارند.
آلکینانی	۲۰۱۹	در این تحقیق به این نتیجه رسیدند که همیشه افزایش نرخ نفوذ به کاهش چگالی سیال حفاری بستگی ندارد و عوامل دیگری می‌تواند این معادله را تحت تأثیر قرار دهند.

همان‌گونه که در اکثر مطالعات نشان داده شده است، بین چگالی سیال حفاری و نرخ نفوذ رابطه عکس وجود دارد. دلیل این امر این می‌باشد که با کاهش چگالی سیال حفاری، فشار داخل چاه و درنتیجه اختلاف فشار بین سیال حفاری در داخل چاه و سیال سازندی کاهش می‌یابد. درنتیجه کاهش فشار، اثر نگه داشت کنده[1] و احتمال گیر لوله در اثر اختلاف فشار کاهش و درنتیجه آن نرخ نفوذ افزایش می‌یابد. اثر نگه داشت کنده باعث می‌شود تا کنده‌های ایجاد شده مجدداً در برابر مته قرار گرفته و نرخ نفوذ کاهش یابد [۱۸].

۵. نتیجه‌گیری

در این پژوهش به‌طور اختصاصی به معرفی مطالعات انجام گرفته در زمینه تأثیر چگالی سیال حفاری بر پارامتر نرخ نفوذ پرداخته شد. در این بررسی ابتدا سیال حفاری و وظایف آن معرفی شدند. در ادامه به توضیح نرخ نفوذ و عوامل مؤثر بر آن پرداخته شد و در پایان تأثیر چگالی سیال حفاری بر نرخ نفوذ مطرح و بررسی شد. نتایج حاصله از بررسی مطالعات گرفته در زمینه تأثیر چگالی سیال حفاری بر پارامتر نرخ نفوذ به‌صورت زیر بیان شده است:

- سیالات حفاری از اهمیت زیادی برخوردارند که عدم توجه به آن‌ها می‌تواند مشکلات بسیاری را به دنبال داشته باشد.
- در مطالعات بررسی شده مشخص شد عوامل زیادی بر روی نرخ نفوذ تأثیرگذار هستند که یکی از آن‌ها وزن و یا چگالی سیال حفاری می‌باشد.
- در اکثر مواقع رابطه معکوسی بین نرخ نفوذ و چگالی سیال حفاری وجود دارد اما باید به این موضوع توجه کرد که جنس سازند هم می‌تواند در این موضوع مهم باشد و باعث شود رابطه بین نرخ نفوذ و چگالی سیال حفاری مستقیم باشد.

مراجع

[1]. Moazzeni, M. Nabaei. Drilling Engineering, (2014), 3628770.978-60094504-3-5.

[2]. M. wilmot, G. Harjadi, Y. Langdon, & Sh. Gagneaux, J. C. Chevron. Drilling Efficiency and Rate of Penetration – Definitions, Influencing Factors, Relationships and Value. SPE Journal. (2010), IADC/SPE 128288.

[3]. J. U. Akpabio, P. N. Inyang, and C. I. Iheaka. The Effect of Drilling Mud Density on Penetration Rate, International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET), 2,9, (2015), 29-35.

[4]. R. Caenn, G. V. Chillingar. Drilling fluids: State of the art. Journal of Petroleum Science and Engineering. 14, 3-4, (1996), 221-230.

[5]. M. William H. Brandt, K. Louis. Solids control in a drilling fluid. Proceedings - SPE International Symposium on Formation Damage Control. SPE 7011, (1978), 109-112.

[6]. H.C. Darley, H. George, R. Gra. Composition and properties of drilling fluids and completion fluids: Fifth Edition. Butterworth-Heinemann. TN871.2. (1907-1983), G695 1988 622-338 87-31536,0-87201-147-X

[7]. S. M. Elkatatny, Z. Tariq, M. A. Mahmoud, & A. Al-Abdul-Jabbar. Optimization of Rate of Penetration using Artificial Intelligent Techniques, American Rock Mechanics Association, (2017), (August 28).

[1] Chip hold down effect

[8]. M.E. Hossain, and A.A. Al-Majed. Fundamentals of Sustainable Drilling Engineering, Scrivener. (2015), Publishing LLC., 27 Feb.

[9]. T. Eren, and M.E. Ozbayoglu. Real time optimization of drilling parameters during drilling operations, In Proceedings of the SPE Oil and Gas India Conference and Exhibition, Mumbai, India, (2010), 20–22 January; SPE-129126-MS.

[10]. G.S. Payette, B.J. Spivey, L. Wang, Bailey, J.R. Bailey, D. Sanderson, R. Kong, M. Pawson, and A. Eddy. Real-time well-site-based surveillance and optimization platform for drilling: Technology, basic workflows and field results", In Proceedings of the SPE/IADC Drilling Conference and Exhibition, The Hague, The Netherlands, 14–16 March; (2017), SPE-184615-MS.

[11]. J. R. Eckel. Effect of mud properties on drilling rate. Drilling and Production Practice, 1954. 119-125.

[12]. J. E. Fontenot, J. P. Simpson. Microbit Investigation of the Potential for Improving the Drilling Rate of Oil-Base Muds in Low-Permeability Rocks. JPT, Journal of Petroleum Technology. 26, (1974), 507-514.

[13]. C.A. Cheatham. Effects of Selected Mud Properties on Rate of Penetration in Full-Scale Shale Drilling Simulations. SPE Journal. (1985), SPE/IADC13465.

[14]. Ferda (2003). How to estimate the maximum achievable drilling rate without jeopardizing safety Society of Petroleum Engineers - Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference 2002, ADIPEC 2002. (2003), SPE 78567,1-10.

[15]. J. Saponja, A. Adeleye, B. Hucik. Managed-Pressure Drilling (MPD) field trials demonstrate technology value. SPE/IADC Drilling Conference, Proceedings, (2006), IADC/SPE 98787, 277-294.

[16]. Paiaman, M. Al-Askari, B. Salmani, B. Alanazi, M. Masihi. Effect of Drilling Fluid Properties on Rate of Penetration. Nafta Scientific journal. 60, 3, (2009), 129-134.

[17]. M. A. Sayed, G.Y. Boghdady, A. Mahrous, A. M. Mohamed, S. Ahmed. Investigation the Effect of Some Drilling Fluid Properties on Rock Drilling Rate, International Journal of Scientific & Engineering Research, 9,2, (2018), 1916-1920.

[18]. H. H. Alkinani, A. T. Al-Hameedi T. Dunn-Norman, F. Shari, R. E. Hilgedick, Steven A. Al-Maliki, A. Madhi, Y. Q. Alshawi, M. T. Alsaba, A. S. Amer. Examination of the relationship between rate of penetration and mud weight based on unconfined compressive strength of the rock. Journal of King Saud University - Science. 31, 4, (2019), 966-972.

A Review on the Effect of Mud Weight on Rate of Penetration

Reza Jalakani[1], Seyyed Shahab Tabatabaee Moradi [2*], Mohsen Alizadeh[3]

1. MSc of drilling engineering, Faculty of Petroleum and Natural Gas Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
2. Assistant professor, Faculty of Petroleum and Natural Gas Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
3. Expert of Drilling Department, National Company of Southern Oil-bearing Regions, Ahvaz, Iran

Corresponding Author Email: s.sh.tabatabaee@gmail.com

ABSTRACT:

Drilling fluids have many functions and features. One of the most important characteristics of the drilling fluid is the density or weight of the fluid. In many drilling operations, problems caused by reduced drilling speed (penetration rate) can lead to very high costs. One of the most important and influential parameters on the infiltration rate is the density of the drilling fluid. Therefore, many studies have been done in relation to the effect of drilling fluid density on the Rate of penetration. In the present research, drilling fluid and its functions are first introduced. In the following, the infiltration rate and the factors affecting it have been explained, and at the end, the effect of drilling fluid density on the infiltration rate has been discussed and investigated.

Keywords: *Drilling fluid density, Rate of penetration, Water base mud, Oil base mud*

بررسی تغییر خواص تریبولوژیکی آلومینیم ۱۱۰۰ آندایز شده در اثر رشد نانوسیم‌های NiP درون آن‌ها به‌روش رسوب الکتروشیمیایی

محمد رزازی بروجنی[1*]، مناضل یوسف یعقوب یعقوب[2]

۱. استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرمجلسی، اصفهان، ایران
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مواد و متالورژی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: mohamad.razazi@yahoo.com

چکیده:

پوشش‌های حاصل از آندایزینگ در الکترولیت اسید اگزالیک سختی مناسبی دارند اما، خواص اصطکاکی پایینی از خود نشان داده‌اند. در این پژوهش با رشد دادن نانووایرهای NiP در بستر متخلخل حاصل از آندایزینگ، تأثیر آن‌ها بر خواص تریبولوژیکی پوشش مورد بررسی قرار داده شد. فرآیند آندایزینگ بر روی زیرلایه آلیاژ آلومینیوم ۱۱۰۰ و در ولتاژ ۹۰ ولت و درون محلول الکترولیت اگزالیک اسید صورت گرفت. در ادامه نانووایرهای نیکل-فسفر با روش رسوب الکتروشیمیایی در جریان پوشش دهی ۲۰ میلی‌آمپر درون لایه آندایز رشد داده شدند. حضور این مواد درون پوشش آندایزینگ منجر به افزایش سختی پوشش شد که به دلیل ماهیت مخلوط کریستالی-آمورف نانو مواد نیکل-فسفر تولیدی بود. بررسی چسبندگی نمونه‌ها به کمک آزمون VDI نشان داد که حضور این نانووایرها چسبندگی لایه آندایز را به‌طور قابل‌توجهی بهبود می‌دهند. بررسی رفتار اصطکاکی و سایشی نمونه‌ها نیز با آزمون پین بر دیسک صورت گرفت. به دلیل افزایش قابلیت تحمل بار و سختی و همچنین کاهش ضریب اصطکاک نتایج حاکی از خاصیت روانکاری خوب همراه با افزایش ۷۰ درصدی مقاومت سایشی لایه آندایز در حضور نانووایرها بود.

واژه‌های کلیدی: نانووایر، فسفر، اصطکاک، لایه متخلخل، چسبندگی

۱. مقدمه

ساختار منحصربه‌فرد حاصل از آندایزینگ آلومینیم که دارای ماهیت اکسیدی می‌باشد، مورد توجه بسیاری از محققان بوده است. چراکه با توجه به نظم مناسبی که دارد می‌تواند به‌عنوان یک تمپلیت برای رشد انوع مواد مغناطیسی همچون نانووایرها مورد استفاده قرار گیرد. از طرفی لازم به ذکر است که هدف اصلی فرایند آندایزینگ در بحث مهندسی سطح، بهبود خواص سطحی زیرلایه آلومینیمی همچون سختی، مقاومت به خوردگی و مقاومت به سایشی می‌باشد. دلیل استفاده از این روش برای آلومینیم، در کنار کنترل‌پذیر بودن، داشتن قابلیت اجرایی بالا، صرفه اقتصادی بسیار مناسب به‌طور حتم چسبنده بودن و سازگاری اکسید آلومینیم با زیرلایه در شرایط محیطیِ مخرب می‌باشد. اما یکی از محدودیت‌های این پوشش، ضریب اصطکاک بالا و رفتار تریبولوژیکی نسبتاً ضعیف می‌باشد. از طرفی همان‌طور که ذکر شد ساختار متخلخل این لایه، امکان پر کردن و یا رشد انواع مواد را با اهداف مختلف همچون خوردگی و مغناطیسی مهیا می‌کند. روش‌های مختلفی همچون، سل ژل، الکترولس، رسوب فیزیکی بخار، رسوب‌شیمیایی بخار و رسوب الکتروشیمیایی برای این منظور استفاده می‌شود که روش رسوب الکتروشیمیایی در بین روش‌ها برای رشد انواع نانووایرها در سالیان اخیر بسیار مورد توجه بوده است. اما نکته‌ای که برای این روش وجود دارد، اکسیدی بودن پوشش آندایزینگ و بخصوص لایه سدی می‌باشد. لایه سدی، قسمتی از پوشش آندایزینگ است که به زیرلایه متصل می‌باشد. این لایه برخلاف لایه بالایی، متخلخل نیست و امکان عبور جریان الکتریکی را بسیار ضعیف می‌کند. بنابراین هرچقدر این لایه نازک‌تر باشد فرایند رسوب الکتریکی باکیفیت بیشتری انجام می‌شود. اخیراً مشخص شده است که با کاهش تدریجی ولتاژ و جریان در انتهای فرایند آندایزینگ می‌توان به ضخامت‌های بسیار کم از این لایه دست پیدا کرد و این مشکل را برطرف کرد. پوشش‌های حاصل از آندایزینگ در الکترولیت اسید اگزالیک سختی مناسبی دارند اما، خواص اصطکاکی پایینی از خود نشان داده‌اند. در بین نانووایرها، نانوایرهای NiP رشد داده شده درون حفرات آندایز خواص مغناطیسی خوبی از خود نشان داده‌اند، اما تابه‌حال تأثیر حضور این نانو وایرها روی خواص تریبولوژیکی لایه اکسیدی و زیرلایه آلومینیمی مورد بررسی قرار نگرفته است. در این پژوهش تلاش شد پس از انجام آندایزینگ در محیط اسید اگزالیک و دستیابی به پوششی سخت و چسبنده، مقاومت سایشی آلومینیم با رشد نانووایرهای NiP به روش رسوب الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گیرد.

۲. روش تحقیق

برای اجرای فرآیند آندایزینگ بر روی زیرلایه آلومینیوم ۱۱۰۰(ترکیب شیمیایی در جدول۱) نمونه‌های دیسکی شکل تهیه شد. نمونه‌ها قبل از استفاده در کوره ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت قرار گرفتند تا کمترین تنش در نمونه‌ها باقی بماند. زیرا تنش باقیمانده توانایی تخریب مورفولوژی منظم حفرات آندایزینگ را دارد.پس از پولیش‌کاری مکانیکی، چربی زدایی و شستشو، نمونه‌ها درون محلول اسید اگزالیک ۰/۳ مولار و در دمای صفر درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت و نیم و با اختلاف پتانسیل ۹۰ ولت آندایز شدند. پس از فرایند آندایزینگ با توجه به نرخ مناسب، کنترل‌پذیر بودن و کیفیت مناسب روش رسوب الکتروشیمیایی انتخاب شد. محلول مورد استفاده برای رسوب‌دهی و رشد دادن نانوسیم‌های NiP شامل هگزا هیدرات سولفات نیکل (۰/۹۵ مولار)، کلرید نیکل (۰/۱۵ مولار)، اسید بوریک (۰/۳ مولار) اسید فسفریک (۰/۴۱ مولار - که نقش تأمین‌کننده فسفر را بر عهده دارد) و آب مقطر بود. دمای محیط، زمان ۱۲۰ دقیقه و جریان پوشش‌دهی ۲۰ میلی‌آمپر انتخاب گردید. زبری سنجی به‌وسیله دستگاه زبری سنج میتیتویو، سختی سطح نمونه‌ها به کمک دستگاه ریز سختی سنج اندازه‌گیری شد. برای ارزیابی چسبندگی نمونه‌ها از آزمون VDI3128 استفاده شد. در این روش به کمک فرورنده راکول C با بار ۹۰ کیلوگرم بر روی سطوح نمونه‌ها نیرو وارد کرده و پس از آن به کمک میکروسکوپ نوری سطح اثر نمونه‌ها مرود ارزیابی و مقایسه قرار گرفت. درنهایت نیز باهدف بررسی رفتار تریبولوژیکی آزمون سایش گوی بر دیسک انجام شد..

جدول ۱. آنالیز شیمیایی آلیاژ آلومینیم ۱۱۰۰ مورد استفاده برحسب درصد وزنی

عنصر	Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Al
آلیاژ ۱۱۰۰	۰/۵۷	۰/۰۹	۰/۱۴	۰/۰۵	۰/۰۲	۹۹/۱۳

۳. نتایج و بحث

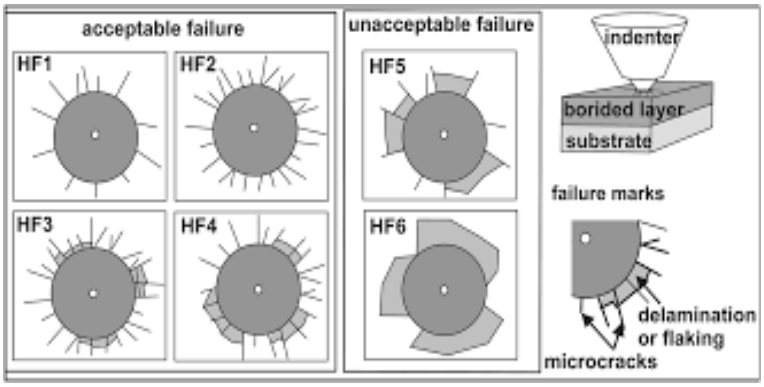
نتایج آزمون‌های زبری سنجی و میکروسختی نمونه‌ها در جدول۲ گزارش شده است. با توجه به عملیات سنباده‌زنی و پولیش‌کاری بکار رفته قبل از انجام آندایزینگ زبری سطح آلیاژ آلومینیم کمترین مقدار می‌باشد. هنگامی‌که فرآیند آندایزینگ انجام می‌گردد به دلیل شکل‌گیری پوشش متخلخل با حفرات و سلول‌های مختلف پستی و بلندی قابل‌توجهی روی سطح ایجاد می‌شود و این به معنای زبری متوسط بیشتر (Ra) سطح در مقایسه با زیرلایه آلومینیومی می‌باشد. در ادامه و با توجه به حضور نانوایرها درون تخلخل‌ها و رشد آن‌ها در مقیاس میکروسکوپی در برخی نقاط ممکن است فرورفتگی‌ها بیشتر و در برخی نقاط کمتر باشد. نقاط با زبری بالاتر در اثر حضور نانوایرهای رشد یافته می‌باشد و نقاط زبری کمتر مربوط به مناطق با ارتفاع کمتر در حین آزمون می‌باشد. با توجه به اینکه مجموع برآیند این پستی و بلندی‌ها تحت عنوان زبری متوسط توسط دستگاه پرتابل گزارش می‌شود، زبری تغییر چندانی نداشته است که به نظر منطقی می‌باشد. سختی سطح آلیاژ آلومینیم با انجام آندایز به دلیل تشکیل پوششی با ماهیت اکسیدی افزایش می‌یابد. با ایجاد نانوایرها سختی سطح افزایش یافته است. در واقع علاوه بر اینکه ذرات نیکل-فسفر تولید شده سختی بالایی با توجه به کریستالی بودن دارند، وقتی حفرات با نانوایرها پر می‌گردند، در مواجهه با نیروی فرورونده سختی سنج امکان مقابله بیشتری دارد و این به معنی افزایش سختی سطح در هنگام سختی سنجی می‌باشد.

جدول۲. نتایج زبری و سختی سنجی مربوط به نمونه‌های مختلف

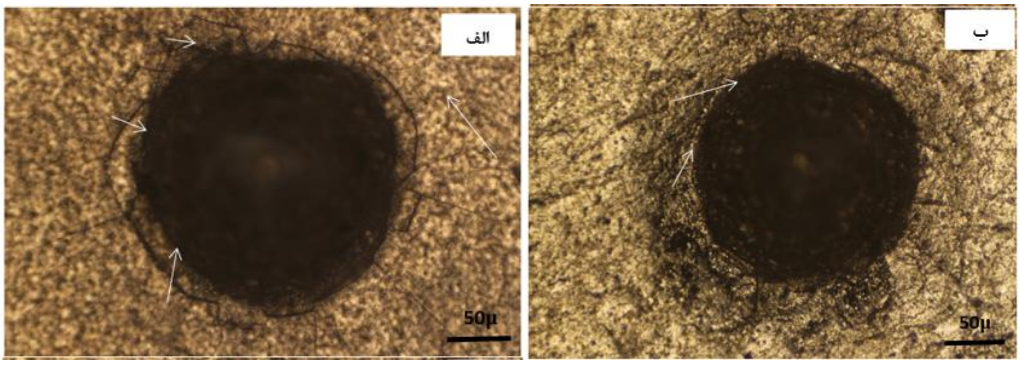
نمونه	میکرو سختی (ویکرز)	زبری متوسط (Ra)
آلیاژ آلومینیم	۴۵	۰/۱۲۷
آلومینیم آندایز شده	۳۶۶	۰/۸۵۱
آلومینیم آندایز شده همره با نانووایر	۴۲۸	۰/۸۹۲

بررسی چسبندگی پوشش آندایز بدون/با نانوایرهای نیکل-فسفر به کمک آزمون VDI صورت گرفت. این آزمون به‌عنوان یک روش کاملاً معتبر و کاربردی در صنایع مختلف بخصوص در مورد پوشش‌های آبکاری و لایه‌های نازک استفاده می‌شود. در این روش پس از وارد کردن نیرو توسط فرورنده راکول C، سطح اثر شکل گرفته بر روی نمونه‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد. درنهایت نیز بر اساس استاندارد VDI 3198 کلاس‌بندی می‌شوند. این کلاس‌بندی در شکل۱ قابل مشاهده می‌باشد و ۶ حالت مختلف برای سطوح اثر مختلف پیش‌بینی می‌گردد که دو تای آن‌ها قابل قبول نمی‌باشند و نشان دهنده عدم چسبندگی یا چسبندگی بسیار ضعیف نمونه مورد بررسی است. چنانچه سطح اثر نمونه‌ها در ۴ مدل قابل قبول باشد قابل مقایسه خواهد بود. حال هر چقدر سطح اثر بهتر و با تخریب کمتر باشد نشان دهنده بیشتر بودن مقاومت چسبندگی سطح مورد مطالعه می‌باشد. تصاویر تهیه شده از سطوح نمونه‌ها پس از انجام آزمون چسبندگی در شکل۲ نشان داده شده است. هر دو نمونه دارای پارپذیری فوق‌العاده، مقاومت چسبندگی قابل قبول و سطوح اثر آن‌ها در کلاس‌بندی موفق آزمون VDI قرار گرفته است. با مقایسه تصاویر دو نمونه مشخص می‌شود که نمونه دارای نانووایر سطح اثر مناسب‌تری دارد. در واقع لایه آندایز در گروه HF4 است که دارای تخریب‌هایی در اطراف سطح اثر (با پیکان‌های سفید رنگ علامت‌گذاری شده‌اند) می‌باشد درحالی‌که لایه آندایز دارای نانووایر در

گروه HF2 قرار می‌گیرد و اثرات بسیار کمی به‌غیراز ترک در اطراف سطح اثر فرورونده مشاهده می‌شود. در مورد پارپذیری مناسب هر دو پوشش باید گفت که با توجه به ماهیت اکسیدی و سخت پوشش‌های آندایزینگ قابلیت تحمل بار بسیار مناسبی از خود نشان داده‌اند. در مورد چسبندگی پوشش‌ها و لازمه چسبندگی بهتر در حین آزمون VDIدو بحث مطرح می‌باشد: اولاً موضوع چسبندگی بین لایه پوششی با زیرلایه مطرح می‌باشد. ثانیاً موضوع پیوستگی پوشش در ضخامت آن است که مربوط به قدرت نگه‌داشته شدن اتم‌های لایه رشد یافته در نقاط مختلف ضخامت پوشش است. با توجه به اینکه هر دو پوشش در مکان‌های متصل به زیرلایه آلومینیمی یکسان هستند و اساساً چسبندگی بالای لایه‌های آندایزینگ نیز به همین موضوع برمی‌گردد بنابراین انتظار می‌رود این بخش نتواند تفاوت رفتار چسبندگی دو نمونه را توجیه کند. اما در بحث پیوستگی زمانی که یک پوشش متخلخل را به کمک مواد مناسب پر کرد می‌توان گفت که پیوستگی کل پوشش، ارتقا می‌یابد و اجازه تخریب پوشش در نواحی متخلخل کمتر در حضور نانووایرها به پوشش آندایزینگ در ضخامت پوشش داده می‌شود. از طرف دیگر سختی بالاتر لایه دارای نانووایرهای نیکل-فسفر توانایی بیشتری در مقابله با نیروهای وارده در حین آزمون VDI دارد. بنابراین بیشتر بودن مقاومت چسبندگی پوشش آندی در حضور نانووایرها کاملاً توجیه‌پذیر می‌باشد.



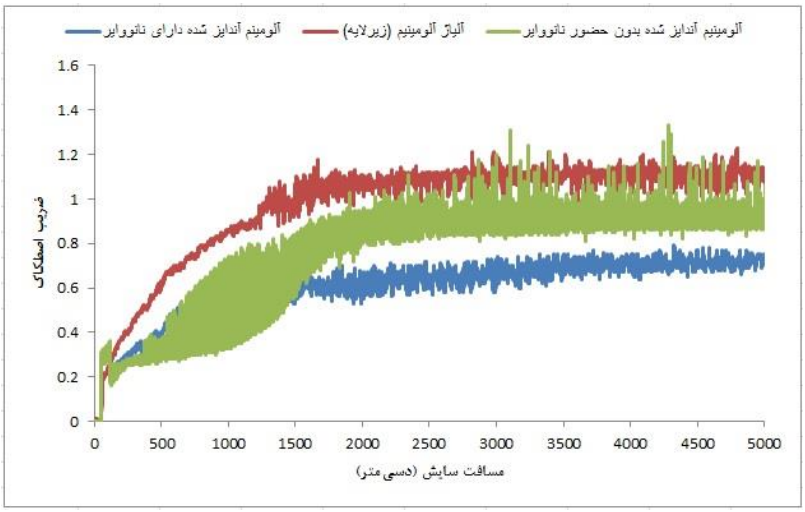
شکل۱. کلاس‌بندی انجام شده توسط استاندارد آزمون چسبندگی VDI 3198



شکل۲. تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح اثر نمونه‌های الف) آندایزینگ و ب) آندایزینگ همراه با نانوویرهای رشد یافته پس از انجام آزمون چسبندگی

به‌منظور مطالعه رفتار تریبولوژیکی نمونه‌های آلیاژ آلومینیم ۱۱۰۰، آلومینیم ۱۱۰۰ آندایز شده و آلومینیم ۱۱۰۰ آندایز شده همراه با نانووایرهای نیکل- فسفر رشد یافته از آزمون گوی بر دیسک استفاده شد. به‌منظور تحلیل دقیق‌تر می‌توان این موضوع را به دو بخش رفتار اصطکاکی و سایشی تقسیم‌بندی نمود. در شکل۳ تغییرات ضریب اصطکاک در طی آزمون سایش نمونه‌ها

ارائه شده است. در جدول۳ نیز مقادیر مربوط به ضریب اصطکاک متوسط آن‌ها گزارش شده است. با اعمال پوشش آندایزینگ ضریب اصطکاک کاهش یافته است که به دلیل سخت شدن سطح پوشش و تغییر خواص اصطکاکی در حضور آلومینا می‌باشد. درنهایت نیز با رشد نانووایرها درون این لایه ضریب اصطکاک باز هم کاهش یافته است و کمترین مقدار مربوط به این نمونه می‌باشد. به‌طورکلی مشخص شده است که رفتار اصطکاکی سطوح باوجود عوامل گوناگون همچون سختی و چسبندگی به دو عامل اصلی بستگی دارد: (۱) ساختار کریستالی و مورفولوژی سطحی بخصوص تخلخل و (۲) ترکیب شیمیایی سطح درگیر در آزمون سایش [۶۴]. هنگامی‌که نانووایرها درون پوشش رشد داده می‌شوند مستقیماً روی این دو موضوع اثرگذار خواهد بود. با رشد نانووایرها ساختار سطحی دارای فاز کریستالی نیکل می‌گردد و هم‌زمان با حضور فسفر در سطح پوشش با توجه به خاصیت روانکاری عالی که دارد، می‌تواند منجر به کاهش ضریب اصطکاک گردد. از طرفی هنگامی‌که حفرات سطحی با نانووایرها پر می‌شوند و یا به عبارت دقیق‌تر کاهش می‌یابند اجازه عمق بیشتر پین سایشی را نمی‌دهد و جفت شدن اجزای سایشی سریع‌تر و با شدت کمتری اتفاق می‌افتد. نکته آخر قابل‌ذکر در مورد نمودار اصطکاک نمونه‌ها، در مورد تغییرات زیاد نمونه آندایز نسبت به دو نمونه دیگر می‌باشد که نشان دهنده تأثیر وجود تخلخل در سطح درگیر سایش می‌باشد.



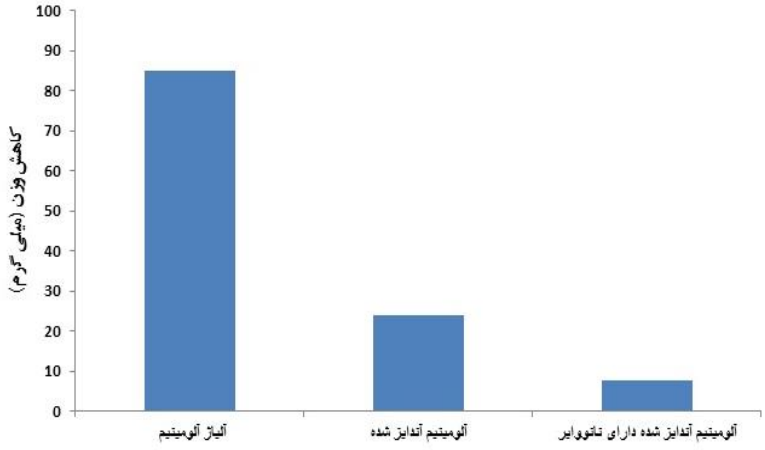
شکل۳. تغییرات ضریب اصطکاک نمونه‌ها در طی آزمون سایش

جدول۳. مقادیر ضریب اصطکاک به‌دست‌آمده مربوط به نمونه‌های مختلف

نمونه	ضریب اصطکاک
آلیاژ آلومینیم	۰/۶
آلومینیم آندایز شده	۰/۸
آلومینیم آندایز شده همره با نانووایر	۱/۱

مقاومت سایشی نمونه‌ها نیز به کمک میزان کاهش وزنی که با انجام آزمون سایش روی نمونه‌ها اتفاق می‌افتد بررسی می‌گردد. نتایج به‌دست‌آمده در شکل۴ مشاهده می‌شود و با اعمال پوشش روی آلیاژ آلومینیم ۱۱۰۰ کاهش وزن سطح آلیاژ به‌طور قابل‌توجهی کاهش می‌یابد. در بحث مقاومت سایشی پوشش‌ها علاوه بر خاصیت روانکاری که بسیار اهمیت دارد، سختی و چسبندگی پوشش‌ها نیز بسیار مورد توجه می‌باشد. در اینجا نیز با انجام آندایزینگ سختی سطح افزایش زیادی یافته است که

می‌تواند در مقاومت سایشی مؤثر باشد. در ادامه و هنگام حضور نانووایرها به دلیل سختی بالاتر و چسبندگی بسیار مناسبی که برای سطح حاوی نانووایرها ایجاد می‌گردد از ساییده شدن و کنده شدن بیشتر پوشش جلوگیری کرده است به‌گونه‌ای که کاهش وزن برای این نمونه حدود ۰/۳ نمونه بدون نانووایر می‌باشد که اثربخشی حضور این مواد را اثبات می‌کند. لازم به ذکر است که کاهش تخلخل و یا به عبارت دقیق‌تر پر شدن حفرات نیز همان‌طور که در بالا ذکر شد به دلیل جلوگیری از نفوذ بیشتر پین سایشی بهبود مقاومت سایشی را در پی خواهد داشت.



شکل۴. کاهش وزن نمونه‌ها در حین انجام آزمون سایش

۴. نتیجه‌گیری

- سختی سطح آلیاژ آلومینیم با انجام آندایز به دلیل تشکیل پوششی با ماهیت اکسیدی افزایش یافت.
- با توجه به اینکه ذرات نیکل-فسفر تولید شده سختی بالایی دارند با ایجاد نانووایرها بر روی بستر متخلخل آندایز شده سختی سطح افزایش یافته است.
- مقاومت چسبندگی پوشش آندی در حضور نانووایرها افزایش یافت.
- با رشد نانووایرها ساختار سطحی دارای فاز کریستالی نیکل می‌گردد و هم‌زمان با حضور فسفر در سطح پوشش با توجه به خاصیت روانکاری عالی که دارد، منجر به کاهش ضریب اصطکاک گردید.
- به دلیل سختی بالاتر و چسبندگی بسیار مناسبی که برای سطح حاوی نانووایرها ایجاد می‌گردد از ساییده شدن و کنده شدن بیشتر پوشش جلوگیری کرده است به‌گونه‌ای که کاهش وزن برای این نمونه در آزمون سایش حدود ۰/۳ نمونه بدون نانووایر بود.

مراجع

[1]. M. Domańska, Marta, W. J. Stępniowski and L. R. Jaroszewicz, Characterization of nanopores arrangement of anodic alumina layers synthesized on low-(AA1050) and high-purity aluminum by two-step anodizing in sulfuric acid with addition of ethylene glycol at low temperature, J. of Porous Materials, 24.3 (2017), 779-786 .

[2]. Aerts, Tim, Iris D. G. and H. Terryn, Study of initiation and development of local burning phenomena during anodizing of aluminum under controlled convection, Electrochimica Acta, 54.2 (2008), 270-279 .

[3]. LEE Woo, et al., Structural engineering of nanoporous anodic aluminum oxide by pulse anodization of aluminum, Nature nanotechnology, 2008, 3.4, 234-239.

[4]. Aerts Tim, et al., Comparison between the influence of applied electrode and electrolyte temperatures on porous anodizing of aluminum, Electrochimica acta, 55.12 (2010), 3957-3965.

[5]. Ch. Katsiaryna, et al., Effect of aluminum anode temperature on growth rate and structure of nanoporous anodic alumina, J. of The Electrochemical Society, 167.10 (2020), 103506.

[6]. Evans P. R., G. Yi and W. Schwarzacher, Current perpendicular to plane giant magnetoresistance of multilayered nanowires electrodeposited in anodic aluminum oxide membranes, Applied Physics Letters, 76.4 (2000), 481-483.

[7]. Ohgai Takeshi et al., Bridging the gap between template synthesis and microelectronics: spin-valves and multilayers in self-organized anodized aluminum nanopores, Nanotechnology, 14.9 (2003), 978.

[8]. Ramazani, Abdolali, M. A. Kashi and Gh. Seyedi, Crystallinity and magnetic properties of electrodeposited Co nanowires in porous alumina, J. of Magnetism and Magnetic Materials, 324.10 (2012), 1826-1831.

[9]. Yi Li, et al., Investigation of intrinsic mechanisms of aluminium anodization processes by analyzing the current density, RSC advances, 2.12 (2012), 5164-5171.

[10]. Aerts, Tim, I. D. Graeve and H. Terryn, Anodizing of aluminum under applied electrode temperature: Process evaluation and elimination of burning at high current densities, Surface and Coatings Technology, 204.16-17 (2010), 2754-2760.

[11]. Remešová M., et al., Effects of anodizing conditions and the addition of Al2O3/PTFE particles on the microstructure and the mechanical properties of porous anodic coatings on the AA1050 aluminium alloy, Applied Surface Science, 513 (2020), 145780.

[12]. Wielage B., et al., Anodizing–a key for surface treatment of aluminum, Key Engineering Materials, Vol. 384, Trans. Tech. Publications Ltd., 2008.

Investigating the Change of Tribological Properties of Anodized Aluminum 1100 Due to the Growth of Nip Nanowires Inside them by Electrochemical Deposition Method

Mohammad Razazi Boroujeni [1*], Munadhil Yousif Yaqoob Yaqoob[2]

1. Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Islamic Azad University Majlesi Branch, Isfahan ,Iran
2. MSc/Student, Department of Materials Engineering and Metallurgy, , Islamic Azad University South Tehran Branch, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: mohamad.razazi@yahoo.com

ABSTRACT:

The coatings obtained by anodizing in oxalic acid electrolyte have good hardness, but they have shown low friction properties. In this research, by growing NiP nanowires in the porous substrate obtained by anodizing, their effect on the tribological properties of the coating was investigated. The anodizing process was carried out on the substrate of aluminum alloy 1100 at a voltage of 90 volts and in electrolyte solution of oxalic acid. Next, nickel-phosphorus nanowires were grown by electrochemical deposition method in the coating current of 20 mA in the anodized layer. The presence of these materials in the anodizing coating led to an increase in the hardness of the coating, which was due to the nature of the crystalline-amorphous mixture of nickel-phosphorus nanomaterials. Examining the adhesion of the samples using the VDI test showed that the presence of these nanowires significantly improves the adhesion of the anodized layer. The friction and wear behavior of the samples was also investigated with the pin-on-disk test. Due to the increase in load bearing capacity and hardness as well as the reduction of the friction coefficient, the results indicated good lubrication properties along with a 70% increase in the wear resistance of the anodized layer in the presence of nanowires.

Keywords: *Nanowire, phosphorus, Friction, Porous layer, Adhesion*

تأثیر دمای محلول پوشش‌دهی آندایزینگ روی پارامترهای مورفولوژیکی لایه آندی تولید شده

محمد رزازی بروجنی[۱*]، حسین یاسین شنته شنته[۲]

۱. استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرمجلسی، اصفهان، ایران
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مواد و متالورژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: mohamad.razazi@yahoo.com

چکیده:

در این پژوهش به بررسی تأثیر دمای پوشش‌دهی آندایزینگ روی خواص مورفولوژیکی لایه آندی تولیدی پرداخته شد. به این منظور آندایزینگ آلیاژ آلومینیم ۱۱۰۰ در سه دمای محلول اسید سولفوریک (صفر، ۵ و ۱۰ درجه سلسیوس) تحت اختلاف پتانسیل ۵۵ ولت صورت گرفت. برای دسترسی به مشخصه‌های مورفولوژیکی پس از شکست نمونه‌ها در نیتروژن مایع، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع پوشش‌ها در ناحیه کف پوشش‌ها تهیه شد و پارامترهای مورفولوژیکی به کمک نرم‌افزار تصویر Image J اندازه‌گیری شدند. نتایج از کاهش ضخامت لایه سدی و افزایش فاصله بین حفره‌ای و قطر حفره‌ای با افزایش دما حکایت داشت. مطالعات فازی و ترکیب شیمیایی پوشش‌ها به کمک آزمون‌های پراش اشعه ایکس(XRD) و طیف نگار انرژی پرتو ایکس(EDS) نشان داد که لایه‌های تولید شده از نظر کریستالی آمورف و جنس اکسیدی آلومینیم (آلومینا) می‌باشند. به دلیل اثرگذاری دمای پوشش‌دهی روی نرخ انحلال و تشکیل لایه‌های اکسیدی در حین آندایزینگ، با بیشتر شدن دمای محلول اسیدی سختی این پوشش‌ها روند کاهشی داشت.

واژه‌های کلیدی: آندایزینگ، اسید سولفوریک، سطح مقطع، دمای پوشش‌دهی

۱. مقدمه

آندایز یک فرایند الکتروشیمیایی است که در طی آن پوشش اکسیدی متخلخل بر سطح فلز شکل می‌گیرد. این روش پوشش دهی به‌منظور بهبود خواص سطحی ازجمله سختی و مقاومت به خوردگی روی فلزاتی مانند تیتانیوم، روی، منیزیم، زیرکونیم، نیوبیوم و به‌خصوص آلومینیم انجام می‌شود. در مورد آلومینیم، انجام آندایز بر سطح این فلز باعث تولید نوعی پوشش اکسید آلومینیم آندی(AAO) می‌شود. ساختار این پوشش بدین‌صورت است که لایه اول که در تماس مستقیم با زیرلایه آلومینیمی قرار دارد عاری از حفره و تخلخل است و به آن لایه سدی گفته می‌شود. لایه دوم متخلخل بوده و ساختار آن به‌صورت ستون‌های هگزاگونالی است که در مرکز آن، حفره‌های لوله‌ای شکل از کف تا سطح پوشش رشد کرده‌اند. ساختار AAO به کمک پارامترهایی مانند فاصله بین حفره‌ای، قطر حفره‌ای، ضخامت لایه سدی، ضخامت لایه اکسیدی، ضخامت دیواره سلول، تخلخل و چگالی حفرات مشخص می‌شوند. مطالعه چگونگی تغییرات این پارامترها و یا به عبارت بهتر نظم این لایه اکسیدی با شرایط پوشش‌دهی ازجمله ولتاژ، دما و جریان آندایز همیشه یک چالش جذاب بوده است. این مطالعات از این منظر حائز اهمیت هستند که این پارامترها تأثیر مستقیمی بر روی خواص سطحی لایه اکسیدی همچون خوردگی و سختی خواهند داشت. در دهه اخیر مطالعه روی آندایز سخت آلومینیم در ولتاژها، محلول‌ها و دماهای متفاوت و همچنین تغییرات پارامترهای پوشش در این نوع آندایز بسیار موردتوجه بوده است، اما تابه‌حال مطالعات کمی بر تأثیر دما بر پوشش در الکترولیت اسد سولفوریک و ولتاژ بالا طی فرایند آندایز سخت انجام شده است. در این تحقیق سعی می‌شود با طراحی یک سامانه مناسب آندایزینگ با کنترل دقیق دما، ولتاژ و جریان فرایند، چگونگی اثر تغییرات دما که معمولاً در آندایز سخت بین ۵- الی ۲۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد (به دلیل اینکه بیشتر شدن دمای فرایند باعث انحلال بیشتر و کاهش نظم اکسیدی خواهد شد) بر روی ساختار لایه اکسیدی و پارامترهای مشخصه آن به‌طور دقیق مورد مطالعه قرار داده و در کنار این موضوع خواص سطحی ازجمله زبری، ضخامت و سختی نیز مورد ارزیابی قرار گیرد.

۲. روش تحقیق

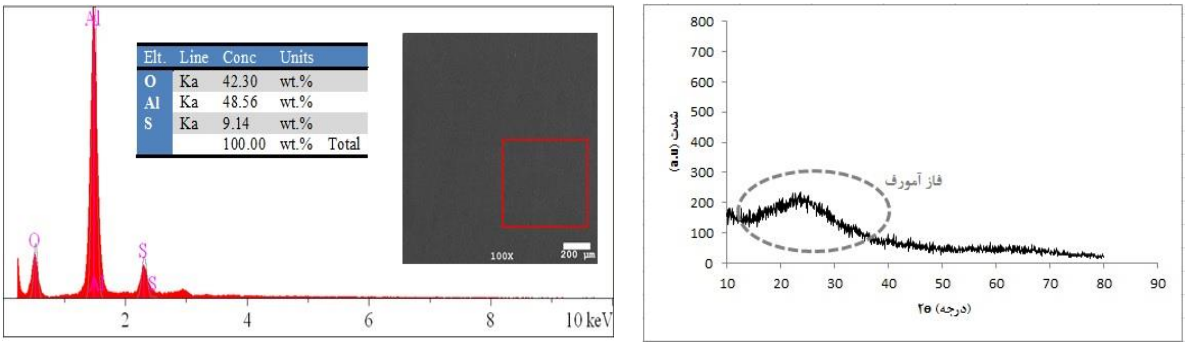
در این تحقیق از آلیاژ آلومینیم ۱۱۰۰ با ترکیب شیمیایی گزارش شده در جدول۱ (به کمک آنالیز اسپکتروسکوپی نشری) استفاده گردید. دلیل انتخاب این آلیاژ توانایی بررسی کف پوشش به دلیل عدم وجود عناصر آلیاژی زیاد در این آلیاژ می‌باشد. الکترولیت مورد استفاده در فرایند آندایزینگ اسید سولفوریک ۱۶۵ گرم بر لیتر بود. نمونه‌ها به‌عنوان آند در داخل محلول قرار گرفتند و یک کاتد از جنس آلومینیم خالص به فاصله ۴ سانتی‌متری و دقیقاً روبروی آند قرار داده شد. سپس هر دو نمونه برای ایجاد اختلاف پتانسیل به یک منبع تغذیه متصل شدند و این اختلاف پتانسیل برای تمامی نمونه‌ها ۵۵ ولت در نظر گرفته شد. فرایند به مدت ۶۰ دقیقه و در دماهای صفر، ۵ و ۱۰ درجه سلسیوس انجام شد که این دماها به کمک دماسنج الکتریکی اندازه‌گیری شد. بررسی فازی پوشش‌ها با آزمون XRD با زاویه کم و بررسی ترکیب شیمیایی پوشش‌ها نیز با آزمون EDS صورت پذیرفت. به‌منظور بررسی مورفولوژیکی تصاویر FESEM تهیه شد. برای بررسی زبری، ضخامت و سختی پوشش‌ها به ترتیب از دستگاه‌های زبری سنج پرتابل Mitotoyo، ضخامت سنج پرتابل جریان گردابی و میکروسختی سنج کوپا بهره‌گیری شد.

جدول ۲. ترکیب شیمیایی آلیاژ آلومینیم ۱۱۰۰ مورد استفاده برحسب درصد وزنی

آلومینیم	سیلیسیم	آهن	منگنز	روی	مس
بقیه	۰/۵۹	۰/۰۶	۰/۰۵	۰/۰۳	۰/۱۴

۳. نتایج و بحث

ساختار کریستالی سطح پوشش‌ها از اهمیت بسیار ویژه‌ای برخوردار می‌باشد چراکه مستقیماً روی سختی، خواص تریبولوژیکی و خوردگی آن‌ها اثرگذار خواهد بود. برای پوشش آندایز تابه‌حال ساختارهای کریستالی، آمورف و مخلوطی از هر دو گزارش شده است که بر اساس شرایط آندایینگ همچون نوع محلول می‌تواند این ساختار تغییر کند. پس از انجام آندایزینگ، آزمون پراش اشعه ایکس(XRD) با زاویه کم از نمونه‌ها انجام شد. این نوع آزمون موجب خواهد شد تا کمترین میزان ممکن از فازهای مربوط به زیرلایه توسط اشعه ایکس شناسایی گردد. مطالعات نشان داده است که در پوشش‌های متخلخل و آمورف امکان عبور اشعه ایکس از ساختار پوشش و رسیدن به زیرلایه بسیار محتمل می‌باشد. در شکل ۱-الف نتایج این آنالیز برای یکی از نمونه‌ها مشاهده می‌شود. لازم به ذکر است نتایج فازیابی هر سه نمونه دیگر نیز کاملاً مشابه بود. همان‌طور که مشاهده می‌شود هیچ پیک تیزی در الگوی پراش مشاهده نمی‌شود که به نظر می‌رسد نشان دهنده عدم وجود فاز کریستالی در پوشش آندی می‌باشد. این در حالیست که در زاویه برخورد (2θ) بین ۱۵ الی ۳۰ درجه پیک پهنی مشاهده می‌شود که نشان دهنده آمورف بودن پوشش آندایزینگ تولیدی در این تحقیق می‌باشد. دستیابی به پوشش آمورف در محلول اسیدسولفوریک و مشاهده پیک پهن در زوایای مشابه در مطالعات مشابه گزارش شده است [۱، ۲ و ۳].

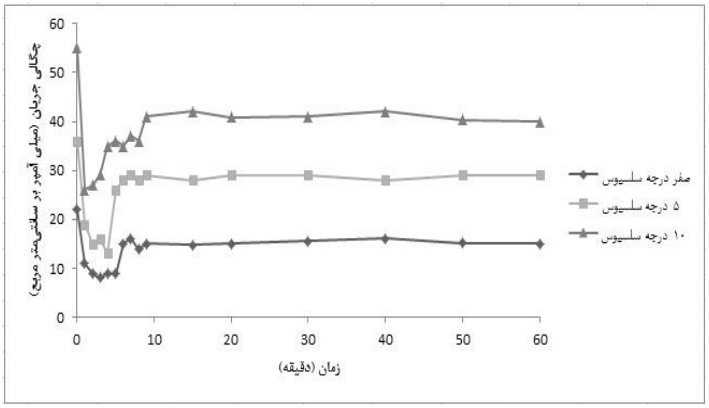


ب الف

شکل ۱. نتایج الف) پراش اشعه ایکس با زاویه کم وب) آنالیز EDS از نمونه آندایز شده در دمای ۵ درجه سانتی‌گراد

برای تعیین دقیق‌تر ترکیب شیمیایی پوشش، آنالیز EDS از سطح پوشش آندی تهیه شد و نتایج آن در شکل۱-ب نشان داده شده است. همان‌طور که انتظار می‌رفت پوشش فقط شامل عناصر اکسیژن و آلومینیم می‌باشد. لذا پوشش تشکیل شده از جنس اکسید آلومینیم با ماهیت کریستالی آمورف می‌باشد. از طرفی با توجه به انجام فرایند آندایز در محیط‌های اسیدی همیشه امکان گیرکردن یون‌های خورنده اصلی محلول نیز در پوشش وجود دارد [۳]. در واقع با توجه به واکنش‌های الکتروشیمیایی پیچیده‌ای که در حین آندایز رخ می‌دهد یون‌های مختلفی در فصل مشترک محلول/اکسید، آلومینیم/اکسید و آلومینیم/محلول در حرکت هستند. با توجه به‌سرعت بالای این واکنش‌ها و قدرت خورندگی و نفوذ بالای یون سولفور امکان به دام افتادن این یون در پوشش و نهایتاً حضور در آنالیز EDS تهیه شده از سطح پوشش توجیه می‌گردد. اما نکته‌ای که به اثبات رسیده است این ذرات نمی‌توانند فاز جدیدی روی سطح پوشش به وجود بیاورند [۷]. در این تحقیق نیز حضور سولفور منجر به تغییر فاز آمورف پوشش یا ایجاد فاز جدید نشده است و صرفاً مقداری از این یون‌ها درون پوشش به دام افتاده‌اند. نکته آخر در مورد نتایج آنالیز ترکیب شیمیایی عدم استوکیومتری بودن پوشش آلومینایی می‌باشد که به دلیل نرخ بالای واکنش‌ها در حین انجام آندایزینگ می‌باشد. [۴-۷].

به‌منظور تحلیل دقیق‌تر مشخصه‌های سطحی در هنگام انجام عملیات رسوب‌دهی نمونه‌ها، در زمان‌های مختلف تغییرات جریان مشاهده شده روی منبع تغذیه ثبت شد که نتایج این اندازه‌گیری‌ها در شکل۲ ارائه شده است. با مقایسه نمودارهای نمونه‌ها مشخص می‌شود که هر چقدر دمای فرایند آندایزینگ افزایش یافته است چگالی جریان عبوری نیز بیشتر شده است. برای درک این موضوع باید به مفهوم جریان عبوری اشاره کرد. در فرایند آندایز با اعمال اختلاف پتانسیل به کاتد و آند (نمونه آلومینیمی ۱۱۰۰) واکنش‌های الکتروشیمیایی شروع می‌شوند که به معنای انحلال و تشکیل لایه اکسیدی روی آند می‌باشد. بنابراین هر چقدر چگالی جریان عبوری بیشتر باشد به معنای افزایش نرخ واکنش‌های صورت گرفته روی آند می‌باشد. بنابراین در اینجا با بیشتر شدن دمای محلول آندایزینگ جنب و جوش یون‌ها و همچنین قدرت خورندگی و اسیدیته محلول بیشتر خواهد شد و این به معنای نرخ بالاتر واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌باشد.

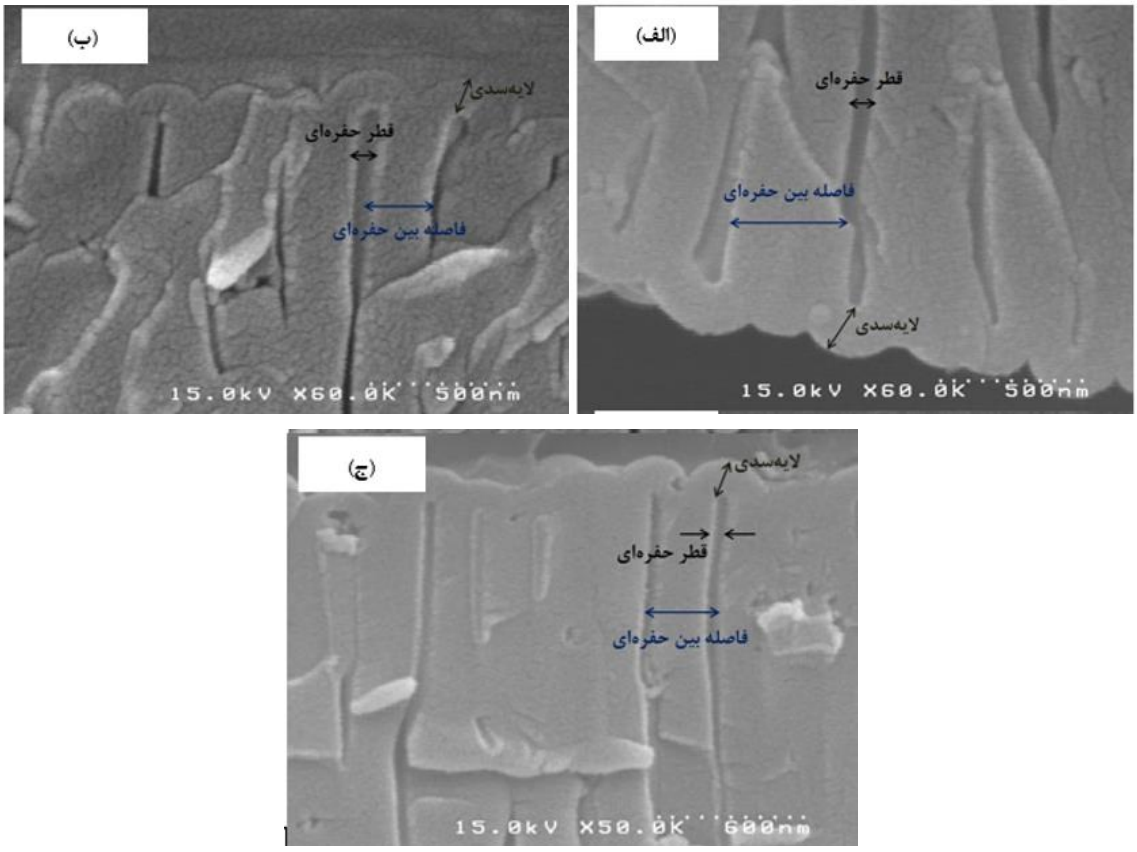


شکل۲. تغییرات چگالی جریان نمونه‌ها در دماهای مختلف آندایزینگ

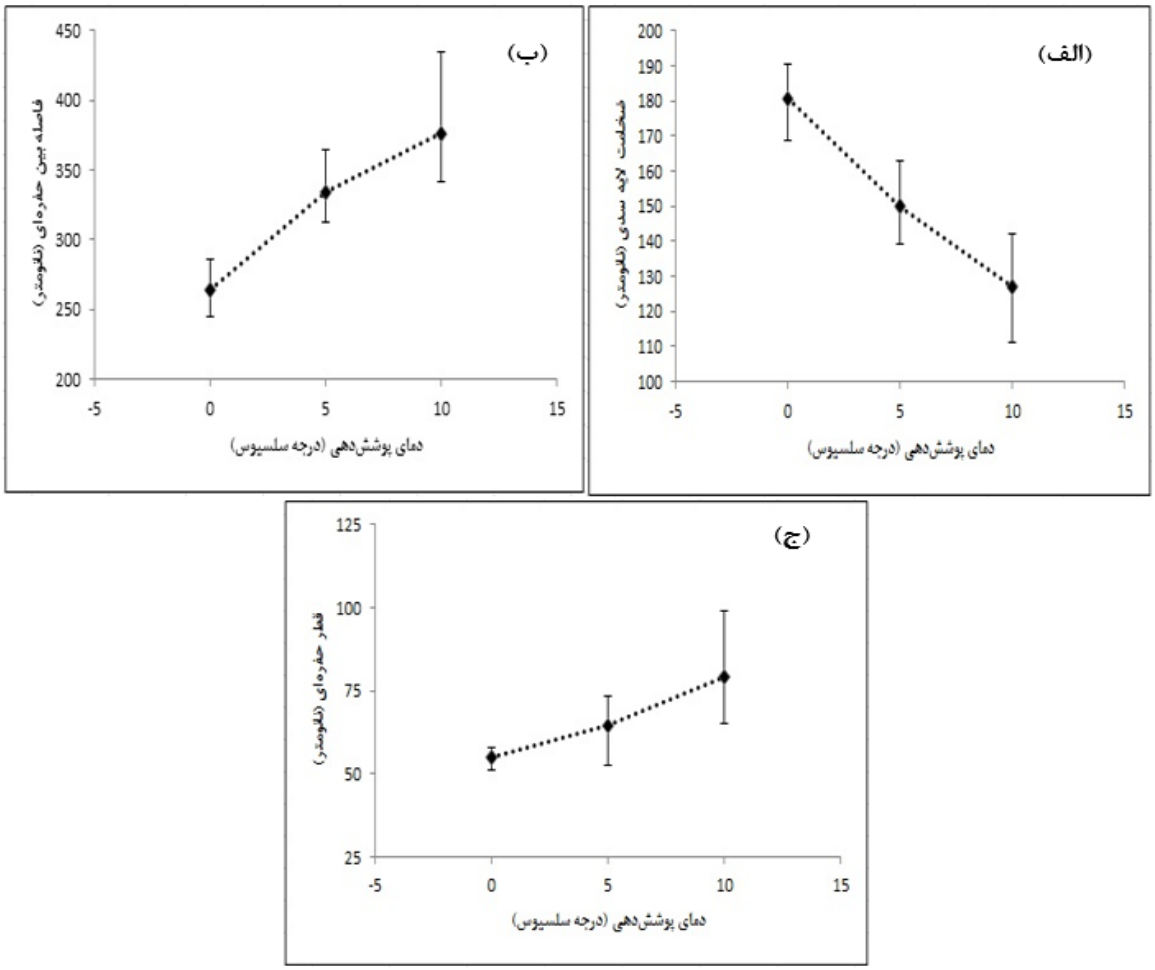
ضخامت پوشش‌ها به کمک ضخامت سنج پرتابل اندازه‌گیری شد. با بیشتر شدن دمای فرایند، ضخامت پوشش افزایش یافته است به‌گونه‌ای که مقادیر اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های آندایز شده در صفر، ۵ و ۱۰ درجه سلسیوس به ترتیب ۷۹، ۹۶ و ۱۲۳ میکرومتر بود. دلیل این موضوع مربوط به بیشتر شدن نرخ واکنش‌های الکتروشیمیایی با توجه به افزایش دما می‌باشد که بالاتر توضیح داده شد. از نظر تحلیل ریاضی نیز مشخص شده است که ضخامت پوشش‌های حاصل از آندایز با بار عبوری از نمونه‌ها رابطه مستقیم دارد که این بار عبوری به معنای مساحت زیر منحنی جریان- زمان می‌باشد [۸ و ۹]. رابطه دما باضخامت و به‌طورکلی پارامترهای سطحی لایه آندایز چالش مهمی بین محققین این حوزه می‌باشد. نوعی ولتاژ حدی (یا جریان حدی) برای جریان آندایز در هر نوع محلول و شرایط پوشش‌دهی اتفاق می‌افتد. برای مثال در ولتاژهای زیر ۴۰ ولت و دمای پایین رابطه عکس و بالاتر از آن رابطه مستقیم یا پارابولیک گزارش شده است [۱۰ و ۱۱]. این اتفاق به دلیل تعداد واکنش‌های انحلال لایه آلومینیمی، انحلال لایه اکسیدی (برای حفره‌دار شدن) و تشکیل لایه اکسیدی می‌باشد که در برخی مواقع واکنش‌های انحلال و در برخی مواقع واکنش‌های تشکیل لایه اکسیدی واکنش‌های غالب در طول آندایزینگ می‌باشد. در این تحقیق نیز برآیند تشکیل لایه اکسیدی با شرایط آندایزینگ بیشتر از فرایندهای انحلال بوده است.

مقادیر زبری پوشش‌ها برای نمونه‌های آندایز شده در دماهای صفر، ۵ و ۱۰ درجه سلسیوس به ترتیب۰/۴۹۷، ۰/۸۷۹ و ۱/۰۷۱ به دست آمد. همان‌طور که انتظار می‌رفت با افزایش دما، بیشتر شدن پستی و بلندی پوشش‌ها که در اثر واکنش‌های انحلالی بیشتر اتفاق می‌افتد مقادیر زبری روند افزایشی داشته است. اما سختی پوشش افزایش نداشته است که به دلیل عدم فشرده بودن پوشش در دماهای بالاتر به دلیل واکنش‌های سطحی بالاتر می‌باشد. مقادیر سختی پوشش‌ها برای نمونه‌های آندایز شده در دماهای صفر، ۵ و ۱۰ درجه سلسیوس به ترتیب ۴۸۰، ۴۳۹ و ۳۷۲ ویکرز به دست آمد.

پوشش‌های اکسیدی حاصل از آنداید با مشخصه‌های موروفولوژیکی همچون قطر حفره، فاصله بین حفره و ضخامت لایه سدی ارزیابی می‌گردند. این لایه‌ها که برای آلومینیم خالص و آلیاژهای آلومینیم با خلوص بالا یعنی سری ۱۰۰۰ توانایی ایجاد ساختار منظم دارند تحت عنوان پوشش‌های خود نظم یافته شناخته می‌شوند. در آلیاژهای با عناصر آلیاژی بیشتر تنش‌های شکل گرفته در حین آنداید منجر به افت کیفیت پوشش می‌گردند. برای بررسی این پارامترها تصاویر FESEM از سطح مقطع پوشش‌ها در ناحیه کف پوشش‌ها (منظور ناحیه نزدیک سطح زیرلایه) تهیه شد که در شکل ۳ نشان داده شده است. مناطقی که در تصاویر سطح مقطع ازنظر مورفولوژیکی دچار کندگی‌هایی هستند مربوط به برش نمونه‌ها در مقطع عرضی است چراکه نمونه‌های آنداید، اکسیدی می‌باشند و چقرمگی بالایی ندارند، در هنگام شکسته شدن ممکن است کاملاً یکسان بریده نشوند. اندازه‌گیری ابعاد هرکدام به کمک نرم‌افزار آنالیز تصویر Image J انجام شد که نتایج آن برای پارامترهای مختلف در شکل۴ به‌صورت نمودار نشان داده شده است. با دقت در نمودار ۴-الف با افزایش دما، ضخامت لایه سدی کاهش یافته است. دلیل این موضوع رابطه عکس این پارامتر مورفولوژیکی با چگالی جریان است. در واقع با افزایش واکنش‌های الکتروشیمیایی در دمای بالاتر امکان رسیدن یون‌های با تحرک بالاتر به قسمت‌های پایینی (کف) پوشش فراهم می‌گردد و انحلال این لایه سدی را میسر می‌سازد [۹]. دو پارامتر دیگر (شکل‌های۴ ب و ج) با بیشتر شدن دما، افزایش نسبی داشته‌اند که به دلیل قدرت خورندگی بالاتر محلول و گشاد سازی حفرات در طول انجام آندایزینگ است. همچنین تنش‌های موجود در پوشش نیز ممکن است منجر به بهم ریختگی ریزساختار در این مناطق شده باشند [۱۲]. چراکه در هنگام رشد لایه منظم متخلخل تنش‌های نتشی از انبساطِ لایه اکسیدی در آن ایجاد خواهد شد.



شکل۳. مشخصه‌های موروفولوژیکی نمونه‌های آنداید شده در دمای الف) صفر، ب) ۵ و ج) ۱۰ سلسیوس



شکل۴. مشخصه‌های مورفولوژیکی پوشش‌ها الف) ضخامت لایه سدی، ب) فاصله بین حفره‌ای و ج) قطر حفره‌ای

۴. نتیجه‌گیری

- پوشش‌های تولیدی در هر سه دما ساختاری غیر کریستالی داشته و حضور یون سولفور با توجه به استفاده از محلول اسید خورنده اسیدسولفوریک برای انجام آندایزینگ در نتایج آنالیز EDS نمونه‌ها مشاهده شد.
- بررسی پوشش‌های آندی ایجاد شده در دماهای صفر، ۵ و ۱۰ درجه سلسیوس با ولتاژ آندایزینگ ۵۵ ولت نشان داد که با بیشتر شدن دما زبری و ضخامت پوشش‌ها افزایش و سختی آن‌ها کاهش می‌یابد.
- بررسی مورفولوژی کف لایه متخلخل اکسیدی تولیدی در دماهای مختلف نشان داد که ضخامت لایه سدی با بیشتر شدن دما به دلیل رابطه معکوسی که با چگالی جریان دارد، کاهش می‌یابد.
- قطر حفرات و فاصله حفره‌ای با بیشتر شدن دما افزایش می‌یابد که این موضوع مستقیماً به دلیل نرخ بالاتر واکنش‌های انحلالی سطح در طی انجام آندایز در دماهای بالاتر پوشش‌دهی می‌باشد.

مراجع

[1]. Bouchama L., et al., Enhancing aluminum corrosion resistance by two-step anodizing process, Surface and Coatings Technology, 235 (2013), 676-684.

[2]. Choudhary R. K., et al., Scratch behavior of aluminum anodized in oxalic acid: Effect of anodizing potential, Surface and Coatings Technology, 283 (2015), 135-147.

[3]. Stępniowski W. J., et al., Fabrication of anodic aluminum oxide with incorporated chromate ions, Applied Surface Science, 259 (2012), 324-330.

[4]. M. Ugur, et al., An investigation into the mechanical and tribological properties of plasma electrolytic oxidation and hard-anodized coatings on 6082 aluminum alloy, Mat. Sci. and Eng., A 528.24 (2011), 7451-7460.

[5]. Mohitfar S. H., et al., Characteristics and tribological behavior of the hard anodized 6061-T6 Al alloy, J. of Alloys and Compounds, 842 (2020), 155988.

[6]. D. Lei, et al., Effect of anodizing surface morphology on the adhesion performance of 6061 aluminum alloy, Int. J. of Adhesion and Adhesives, 113 (2022), 103065.

[7]. Mason, Ralph B., Factors affecting the formation of anodic oxide coatings in sulfuric acid electrolytes, J. of The Electrochemical Society, 102.12 (1955), 671.

[8]. Sulka G. D., et al., Synthesis of well-ordered nanopores by anodizing aluminum foils in sulfuric acid, J. of the Electrochemical Society, 149.7 (2002), D97.

[9]. Sulka G. D., et al., Effect of tensile stress on growth of self-organized nanostructures on anodized aluminum, J. of the electrochemical society, 151.5 (2004), B260.

[10]. B. Long and W. S. Li, Influence of anodizing conditions on the ordered pore formation in anodic alumina, J. of Physics D: Applied Physics, 33.20 (2000), 2527.

[11]. B. Allen, et al., Pore diameter control of anodic aluminum oxide with ordered array of nanopores, Electrochimica Acta, 53.5 (2008), 2258-2264.

[12]. Debuyck, Frank, M. Moors, and A. P. V. Peteghem, The influence of the anodization temperature and voltage on the porosity of the anodization layer on aluminium, Materials chemistry and physics, 36.1-2 (1993), 146-149.

Effect of Temperature of Anodizing Coating Solution on the Morphological Parameters of the Produced Anodic Layer

Mohammad Razazi Boroujeni[1*], Hussein Yaseen Shanta Shanta[2]

1. Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Islamic Azad University, Majlesi Branch, Isfahan, Iran
2. MSc/Student, Department of Materials Engineering and Metallurgy, Islamic Azad University, South Tehran Branch, Tehran, Iran

Corresponding Author Email: mohamad.razazi@yahoo.com

ABSTRACT:

In this research, the effect of anodizing coating temperature on the morphological properties of the produced anodic layer was investigated. For this purpose, aluminum alloy 1100 was anodized at three temperatures of sulfuric acid solution (zero, 5 and 10 degrees Celsius) under a potential difference of 55 volts. In order to access the morphological characteristics after breaking the samples in liquid nitrogen, scanning electron microscope images were prepared from the sections of the coatings in the area of the bottom of the coatings, and the morphological parameters were measured using Image J image software. The results indicated a decrease in the thickness of the barrier layer and an increase in the inter-cavity distance and the diameter of the cavitation with increasing temperature. Phase studies and chemical composition of coatings with the help of X-ray diffraction (XRD) and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) tests showed that the produced layers are amorphous and aluminum oxide (alumina). Due to the effect of the coating temperature on the dissolution rate and the formation of oxide layers during anodizing, the hardness of these coatings decreased as the temperature of the acidic solution increased.

Keywords: *Anodizing, Sulfuric acid, Cross section, Coating temperature*

بررسی آزمایشگاهی اثر حلال‌های یوتکتیک عمیق طبیعی بر استخراج اسانس از برگ اکالیپتوس

نیلوفر زرشناس*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه صنعتی شیراز، صندوق پستی ۷۱۵۵۷-۱۳۸۷۶، شیراز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: niloofarzn75@gmail.com

چکیده:

هدف از اجرای این پایان‌نامه، افزایش تولید اسانس از یکی از مفیدترین و پرخاصیت‌ترین گیاهان یعنی اکالیپتوس، با استفاده از تقطیر به همراه حلال‌های یوتکتیک عمیق به‌عنوان کمک حلال سبز و ارزان‌قیمت است. در این پایان‌نامه، ۱۸ آزمایش انجام شد و در هر آزمایش، نوع یا درصد جرمی کمک حلال تغییر داده شد تا اثر نوع و درصد جرمی کمک حلال‌ها بر کمیت و کیفیت اسانس تولید شده ارزیابی شود. در تهیه کمک حلال‌ها از کولین کلراید به‌عنوان گیرنده پیوند هیدروژنی و از مواد گلوکز، اوره، مالونیک اسید، گلیسرول و فروکتوز به‌عنوان دهنده پیوند هیدروژنی استفاده شد. در انتها بازده، تعداد ترکیبات، خواص دارویی و معطر هر آزمایش مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین بازده با کمک حلال کولین کلراید + گلوکز(۱:۲) ۸ درصد وزنی در آب به دست آمد و بیشترین درصد ترکیبات با خواص دارویی با کمک حلال کولین کلراید + فروکتوز(۱:۲) ۸ درصد به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: برگ اکالیپتوس، گلوکز، اوره، مالونیک اسید، گلیسرول، فروکتوز، حلال‌های یوتکتیک عمیق

۱. مقدمه

یکی از گروه‌های مواد مؤثره گیاهان، اسانس‌ها هستند که کاربرد وسیعی در صنایع مختلف دارند. به‌طورکلی اسانس‌ها از گروه شیمیایی موسوم به ترپن‌ها هستند و یا منشأ ترپنی دارند. این ترکیبات معمولاً از بو و مزه تندی برخوردارند و وزن مخصوص آن‌ها اغلب از آب کمتر است[1]. اسانس‌ها به دلیل معطر بودن و داشتن طعم‌های مشخص در صنایع غذایی، عطرسازی، لوازم‌آرایشی، داروسازی و طور کلی در صنایعی که محصولات معطر و یا دارای طعم خاص تولید می‌کنند، که از طریق روش‌هایی نظیر تقطیر با آب،تقطیر با بخار، روش‌های کمکی گرمایشی ماکروویو، فراصوت و روش جدید کمک حلال‌های عمیق یوتکتیک طبیعی(DES) برای استخراج اسانس استفاده می‌شود[2]. اسانس‌ها به دلیل ویژگی ضد میکروبی، ضد اکسیدانی، ضدالتهابی و ضد سرطان می‌توانند جایگزین مناسبی در زمینه‌های غذایی و دارویی باشند. از مهم‌ترین فعالیت‌های زیستی گیاه اکالیپتوس می‌توان به خواص ضد اسپاسم، ضد میکروب، ضدویروس و ضدالتهاب که مرتبط باوجود ترکیباتی خاص ازجمله لیمونن، پارا-سیمن، اسپاتولنول، ۴-ترپینئول و ... هستند، اشاره کرد.هدف از انجام این پژوهش رسیدن به بیشترین بازده اسانس برگ تازه اکالیپتوس با استفاده از کمک حلال‌های استفاده شده در آزمایش‌ها و مقایسه بازده آن با بدون کمک حلال همچنین بررسی خواص دارویی و معطر هر آزمایش است[3].

۲ . آزمایشات

مطالعات متعددی بر اسانس برگ اکالیپتوس انجام شده که روش‌های مختلف رایج استخراج اسانس بررسی شده است اما روش استخراج اسانس از برگ تازه اکالیپتوس با کمک حلال‌های یوتکتیک عمیق برای اولین بار در این پاژوهش بررسی گردیده است. اسامی کمک حلال‌ها همراه با شماره آزمایشات در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- آزمایشات انجام شده

شماره آزمایش	کمک حلال	درصد جرمی کمک حلال	بازده %	دمای جوش (سانتی‌گراد)
۱	بدون کمک حلال	-	0.31	۹۴,۸
۲	تکرار آزمایش ۱	-	0.30	۹۴,۸
۳	گلوکز	۵	0.29	۹۴,۷
۴	کولین کلراید	۵	0.43	۹۵
۵	کولین کلراید و گلوکز(۱:۲)	۵	0.49	۹۵
۶	کولین کلراید و گلوکز(۱:۱)	۵	0.44	۹۴,۹
۷	کولین کلراید و گلوکز(۲:۱)	۵	0.51	۹۴,۸
۸	تکرار آزمایش ۵	۵	0.44	۹۵
۹	کولین کلراید و گلوکز(۱:۲)	۸	0.68	۹۵,۳
۱۰	کولین کلراید و گلوکز(۲:۱)	۸	0.37	۹۴,۹
۱۱	کولین کلراید و اوره(۲:۱)	۵	0.29	۹۴,۹
۱۲	کولین کلراید و مالونیک اسید(۱:۱)	۵	0.51	۹۵,۱
۱۳	کولین کلراید و مالونیک اسید(۱:۱)	۸	0.58	۹۵,۲
۱۴	کولین کلراید و گلیسرول(۲:۱)	۵	0.28	۹۴,۹
۱۵	کولین کلراید و گلیسرول(۲:۱)	۸	0.37	۹۴,۹
۱۶	کولین کلراید و فروکتوز(۱:۲)	۵	0.19	۹۴,۷
۱۷	کولین کلراید و فروکتوز(۱:۲)	۸	0.19	۹۴,۷
۱۸	نمک	۱۰	0.29	۹۵,۱

۱.۲. شرح آزمایش

سیستم تقطیری که در این پایان‌نامه استفاده شد، سیستم تقطیر با آب از نوع ناپیوسته است. بالن دو دهانه به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر با آب مقطر یا مخلوط آب و کمک حلال به جرم کل ۵۰۰ گرم پر می‌گردید. سپس برگ تازه خرد شده اکالیپتوس به جرم ۱۱۰ گرم که در تمام آزمایش‌ها از یک درخت در شیراز تهیه می‌شد به بالن اضافه می‌گردید. همین‌طور یک مگنت در بالن قرار داده می‌شد تا در حین انجام آزمایش، اختلاط صورت بگیرد. کلونجر به بالن متصل می‌گردید و بالن روی هیتر مگنت دار قرار می‌گرفت. دو لوله برای ورود آب سرد و خروج آن به مبرد کلونجر متصل می‌گردید. پس از انجام دو تست در تمام آزمایش‌ها دمای سطح همزن مغناطیسی - حرارتی روی ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد و دور چرخش مگنت ۲۵۰ دور بر دقیقه تنظیم گردید.کلونجر مورد استفاده مبرددار بود که اسانس تبخیر شده همراه آب وارد آن گردیده و با ورود آب سرد، به مایع تبدیل و در شیر خروجی جمع می‌گردید تا پس از پایان زمان تقطیر یعنی ۹۰ دقیقه پس از جوشش، همزن مغناطیسی خاموش گردیده و شیر خروجی با دست باز می‌گردید تا اسانس از فاز مایع جدا شود. دمای جوش به‌وسیله دماسنج دیجیتالی مشاهده می‌گردید. شیشه پنی‌سیلین را قبل و بعد از برداشت اسانس، وزن و آن را با کاغذ و فویل عایق کردیم. قبل از ارسال نمونه‌ها برای انجام تست GC-MASS در دانشگاه شیراز، نمونه‌های اسانس با Na_2SO_4 آب‌گیری شد.

۳. نتایج و بحث

طبق جدول ۱ از حلال‌های یوتکتیک جهت استخراج اسانس برگ تازه اکالیپتوس استفاده شد که بیشترین بازده یعنی ٪۰,۶۸ حاصل از ۱۱۰ گرم برگ توسط کمک حلال کولین کلراید:گلوکز(۱:۲) ۸ درصد وزنی در آب مشاهده گردید. لازم به ذکر است کمک حلال کولین کلراید:مالونیک اسید(۱:۱) ۸ درصد وزنی با بازده ٪۰,۵۸ نیز بازده بالایی نسبت به بدون کمک حلال داشت. بازده اسانس آزمایش بدون کمک حلال ٪ ۰,۳۰ مشاهده گردید. جدول ۲ ترکیبات اصلی اسانس اکالیپتوس می‌باشد.

جدول ۲-ترکیبات اصلی

شماره آزمایش	درصد مولی ترکیبات اصلی در هر آزمایش											
	بازده %	فلاندرال	کریپتون	لینالول	سابن	الفاتون	۴ترپینل	اسپاتول	الفافلاندرن	بتافلاندرن	پاراسیمن	لیمونن
۱	0.31	-	۳,۳۵	۲,۱۲	۲,۴۰	۴,۴۵	۴,۶۲	۶,۸۸	۱۴,۲۷	27.18	16.27	-
۲	0.30	۱,۶۴	۹,۳۵	۲,۵۴	۲,۵۰	۴,۸۶	۶,۸۹	۱۱,۴۰	۵,۱۹	25.24	۱۶,۰۲	-
۳	0.29	۱,۳۰	۹,۳۳	۲,۴۹	۲,۵۹	۴,۸۵	۵,۸۰	۱۵,۰۵	۳,۴۹	17.59	24.01	-
۴	0.43	۱,۱۹	۵,۱۴	۱,۳۲	۱,۵۹	۳,۲۲	۴,۱۴	۱۳,۴۸	۱۲,۱۰	23.82	17.26	1.69
۵	0.49	۰,۹۴	۳,۹۶	۲,۱۶	۲,۱۵	۴,۱۴	۴,۹۰	۶,۹۵	۱۳,۲۳	26.19	14.83	-
۶	0.44	۱,۴۱	۶,۲۰	۱,۷۶	۱,۹۰	۳,۵۹	۵,۳۸	۱۴	۶,۶۶	16.93	20.96	-
۷	0.51	۵,۵۷	۵,۸۹	۰,۷۶	۰,۶۶	۲,۱۹	۵,۰۹	۶,۶۶	۵,۲۳	12.51	21.76	-
۸	0.44	۱,۶۵	۷,۱۴	۲,۴۹	۲,۴۸	۴,۵۳	۶,۰۹	۱۲,۱۲	۴,۳۹	15.67	23.39	-
۹	0.68	۱,۴۶	۶,۱۹	۲,۰	۲,۲۷	۳,۸۰	۴,۹۹	۱۰,۱۶	۸,۹۴	21.90	18.36	-
۱۰	0.37	۲,۱۶	۶,۷۹	۲,۱۱	۲,۶۹	۴,۹۷	۶,۱۷	۱۴,۲۷	۳,۹۷	14.87	27.43	-
۱۱	0.29	۰,۶۱	۷,۵۰	۱,۹۱	۲,۶۱	۳,۹۱	۴,۶۰	۱۳,۱۸	۷,۲۷	19.40	22.23	-
۱۲	0.51	۵,۵۷	۵,۸۹	۰,۷۶	۰,۶۶	۲,۱۹	۵,۰۹	۶,۶۶	۵,۲۳	12.51	21.76	-
۱۳	0.58	۶,۰۲	۶,۵۷	۰,۵۸	۰,۴۹	۱,۷۳	۴,۶۶	۴,۴۵	۴,۴۶	8.27	22.28	1.52
۱۴	0.28	۲,۰۳	۷,۸۶	۲,۱۸	۱,۸۹	۳,۸۵	۶,۶۳	۹,۰	۳,۵۹	10.26	25.97	1.97
۱۵	0.37	۲,۲۶	۷,۷۸	۲,۷۹	۱,۹۴	۴,۰۲	۷,۱۲	۱۳,۳۶	۴,۶۸	10.80	25.68	1.95
۱۶	0.19	۲,۵۱	۱۱,۲۱	۱,۷۹	۱,۴۰	۳,۶۳	۶,۹۷	۱۷,۱۲	۲,۶۸	11.13	27.95	2.06
۱۷	0.19	۲,۷۹	۱۱,۰۳	۱,۷۰	۱,۲۲	۳,۰	۶,۷۴	۲۰,۰۳	۲,۴۸	9.61	29.95	1.91
۱۸	0.29	۳,۶۶	۷,۶۶	۲.۲۲	۱,۰۹	۲,۶۰	۷,۶۵	۱۴,۰۱	۳,۶۸	8.44	24.91	1.61

اسانس‌ها را می‌توان در هشت گروه هیدروکربن‌ها، اکسیدها، الکل‌ها، استرها، فنول‌ها، کتون‌ها، آلدهیدها و لاکتون‌ها دسته‌بندی کرد.

۴. نتیجه‌گیری

اسانس گیری با برخی حلال سبب استخراج برخی ترکیبات نظیر لیمونن شده است که بیشترین درصد آن با حلال کولین کلراید: فروکتوز (۸ ٪) شده است. بیشترین بازده با آزمایش شماره ۹ استخراج شد که انتظار می‌رفت در این آزمایش ترکیبات دارای خواص دارویی نیز درصد بیشتری داشته باشند اما آزمایش شماره ۱۶ و ۱۷ بیشترین ترکیبات دارای خواص دارویی نظیر لیمونن، پارا-سیمن، اسپاتولنول، ۴-ترپینئول را دارا می‌باشد با اینکه بازده حاصل از این آزمایش کمتر از بدون کمک حلال شد. اما در آزمایش شماره ۵ بیشترین درصد ترکیب فلاندرال استخراج شد که ترکیبی معطر است و در صنعت عطرسازی کاربرد دارد.

۵. پیشنهاد

در این پروژه اسانس حاصل از روش تقطیر با آب و کمک حلال‌های یوتکتیک عمیق به دست آمد. انجام آزمایش با روش‌های تقطیر مختلف (تقطیر با بخار،آب، آب و بخار) با کمک حلال‌های یوتکتیک عمیقکولین کلراید + فروکتوز ۸ درصد وزنی در آب به هدف افزایش بازده و افزایش خواص دارویی آن می‌توان مورد بررسی قرار داد چراکه در بین حلال‌های مورد آزمایش، این حلال خواص دارویی بیشتری را استخراج کرد.

مراجع

[1]. C.R. Manion, R.M. Widder, Essentials of essential oils, Am. J. Heal. Pharm. 74 (2017) e153–e162. https://doi.org/10.2146/ajhp151043.

[2]. F.J. Sutili, L. de Lima Silva, L.T. Gressler, L.T. Gressler, E.K. Battisti, B.M. Heinzmann, A.C. de Vargas, B. Baldisserotto, Plant essential oils against Aeromonas hydrophila : in vitro activity and their use in experimentally infected fish, J. Appl. Microbiol. 119 (2015) 47–54.

[۳]. ع. ۱، ر.م. ۲، م.ک. ۳، ر.ح. ۴، ف. آذرپی، اسانس‌های گیاهی به‌عنوان ترکیبات دارویی طبیعی، مجله دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، (۱۳۹۶) ۴۸۰–۴۸۹.

Experimental Study of the eEffect of Natural Deep Eutectic Solvents on the Extraction of Essential oil from Eucalyptus Leaves

Niloofar Zarshenas*

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran

Corresponding Author Email: niloofarzn75@gmail.com

ABSTRACT:

The purpose of this thesis is to increase the essential oil from one of the most useful and characteristic plants, Eucalyptus, by using distillation into deep eutectic solvents as a green and cheap solvent. In this thesis, 18 experiments were performed and in each experiment, the type or mass percentage of solvent was changed to evaluate the effect of the type and mass percentage of solvents on the quantity and quality of the produced essential oil. Choline chloride was used as a hydrogen bond acceptor and glucose, urea, malonic acid, glycerol and fructose were used as hydrogen bond donors in the preparation of solvents. At the end, the yield, number of compounds, medicinal and aromatic properties of each experiment were examined. The highest yield was obtained with the help of choline chloride + glucose (1:2) 8% by weight in water and the highest percentage of compounds with medicinal properties was obtained with the help of choline chloride + fructose (1:2) 8% solvent

Keywords: *Eucalyptus leaf, Glucose, urea, Malonic acid, Glycerol, Fructose, Deep eutectic solvents*

غشاهای هوشمند به‌عنوان تکنولوژی جدید در جداسازی امولسیون‌های نفت/آب

سولماز موسی زاد*، سمیه اللهیاری

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت و گاز، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: solmaz.mszd@gmail.com

چکیده:

نشت نفت ناشی از صنایع به درون آب موجب تشکیل امولسیون‌های نفت/ آب شده که موجب خسارات جدی به محیط‌زیست می‌شود. طراحی و ساخت مواد غشایی برای جداسازی کارآمد امولسیون نفت/آب یک تکنولوژی مؤثر است. این مقاله مواد غشایی که برای جداسازی امولسیون نفت/آب تاکنون مورد مطالعه قرارگرفته‌اند را مرور کرده است. غشاهای جداسازی امولسیون نفت/آب را می‌توان به غشاهای عمومی و غشاهای هوشمند طبقه‌بندی کرد. در مواجهه با مشکلات غشاها مانند گرفتگی که به‌ویژه در امولسیون‌های نفت و آب شایع است، غشاهای هوشمند عملکرد بهتری داشته و عمر طولانی‌تری دارند، لذا در سال‌های اخیر برای جداسازی امولسیون‌های نفت/آب توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند.

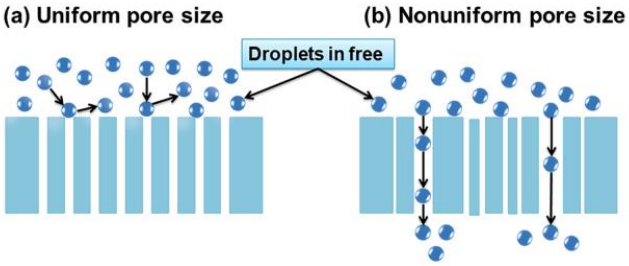
واژه‌های کلیدی: غشا، هوشمند، جداسازی، امولسیون نفت/آب

۱. مقدمه

با توجه به حوادث مکرر نشت نفت و تخلیه فاضلاب نفتی صنعتی، آلودگی آب ناشی از نفت بیشتر و بیشتر مورد توجه قرارگرفته است. به‌طورکلی مخلوط نفت/ آب را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد: مخلوط نفت/آب غیرقابل اختلاط و مخلوط نفت/آب امولسیون شده که شامل امولسیون‌های نفت در آب (O/W) یا امولسیون‌های آب در روغن (W/O) می‌شود. در مورد مخلوط نفت/آب غیرقابل اختلاط، می‌توان آن را به‌طور طبیعی در طول زمان با توجه به چگالی جدا کرد. اما مخلوط نفت/آب امولسیون شده یک پراکندگی کلوئیدی پایدار است که قطرات امولسیون شده با اندازه کوچک (همیشه کوچک‌تر از ۲۰ میکرومتر) موجب دشواری جداسازی می‌شوند. در جداسازی امولسیون نفت/آب، روش‌هایی ازجمله استخراج با حلال، تابش مایکروویو، اکسیداسیون، شناورسازی و فناوری غشایی به کار گرفته شده است. کارایی فناوری فیلتراسیون مبتنی بر غشاء [1]با راندمان جداسازی بالا، گزینش پذیری زیاد، هزینه انرژی کم، سازگاری با محیط‌زیست و کاربرد وسیع در صنعت آن را به یک فناوری جداسازی برجسته تبدیل کرده است.

۲. مکانیسم جداسازی امولسیون نفت/آب

معمولاً از مواد متخلخل برای جداسازی امولسیون‌های نفت/آب استفاده می‌شود که در فاز پیوسته نفوذ کرده و فاز پراکنده را قطع می‌کند [۱]. این ماده متخلخل باید ترشوندگی [2]متفاوتی برای روغن و آب از خود نشان دهد. علاوه بر این، شعاع منافذ نیز نقش مهمی در فرایند جداسازی دارد. شکل ۱ تأثیر شعاع منافذ را در جداسازی غشایی نشان می‌دهد.



شکل ۱- انتخاب پذیری قطرات با اندازه منافذ یکنواخت و اندازه منافذ غیریکنواخت

۳. غشاهای رایج برای جداسازی امولسیون نفت/آب

در زمینه جداسازی امولیسون نفت/آب، به‌ویژه امولسیون نفت/آب تثبیت شده با سورفکتانت با قطرات کوچک با اندازه کمتر از ۲۰ میکرومتر، از غشاهای پلیمری می‌توان استفاده کرد. دسته دیگر غشاهای کربنی هستند. غشاهای کربنی مواد اولئوفیلیک[3] مشتق شده از پیش سازهای پلیمری بودند. توزیع اندازه منافذ و متخلخل با تغییر انواع پیش ساز و پیرولیز قابل تنظیم بود. به دلیل استحکام مکانیکی بالا و خواص شیمیایی عالی، غشاهای سرامیکی نیز در جداسازی امولسیونی نفت/آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با این حال، دلیل عدم انتشار گسترده آن‌ها به دلیل مراحل ساخت پرهزینه و مواد اولیه است [۲, ۳]. غشای مبتنی بر مش فلزی به دلیل هزینه کم، خواص شیمیایی پایدار و در دسترس بودن گسترده، یک ماده بستر ایده‌ال برای جداسازی صنعتی است. با این حال، اندازه منافذ غشا بزرگ‌تر از قطر قطرات امولسیون است که باعث ایجاد مشکل در جداسازی امولسیون نفت از

[1] Membrane
[2] Wentess
[3] Oleophilic

آب شده است. پوشش با مواد آب‌گریز/آب‌دوست برای تنظیم اندازه منافذ و بهبود راندمان جداسازی امکان‌پذیر است [۴, ۵]. آئروژل‌های آب‌دوست به دلیل تخلخل بالا، چگالی کم، سطح ویژه زیاد، پایداری و زیست‌تخریب‌پذیری در زمینه جداسازی امولسیون نفت/آب به کار می‌روند [۶]. غشاهای زیست‌توده نیز جز غشاهای عمومی هستند که برای جداسازی امولسیون نفت/آب به کار می‌روند [۷].

۴. غشاهای هوشمند برای جداسازی امولسیون نفت/آب

غشاهای هوشمند از مواد پاسخ دهنده به محرک‌ها ساخته‌شده‌اند و دارای خواص منحصربه‌فرد (مانند: ضد رسوب و خود تمیز شوندگی) و قابلیت ترشوندگی قابل تغییر روی سطح بین آب‌گریزی و آب‌دوستی و بالعکس توسط محرک‌های خارجی هستند. محرک‌های خارجی شامل محرک‌های فیزیکی: دما، نور، الکتریکی و مغناطیسی و محرک‌های شیمیایی: یون، حلال و pH هستند.

۱.۴. غشاهای پاسخگو به محرک pH:

یکی از گزارش‌شده‌ترین غشاهای هوشمند به دلیل ترشوندگی عالی، برگشت‌پذیری عالی، پاسخ سریع، عملکرد آسان، تجهیزات ساده از جمله نیاز به انرژی کم برای عملیات، قابلیت استفاده مجدد خوب و کاربردهای گسترده. غشاهای پاسخگو به محرک pH حاوی گروه‌های پلیمری اسیدی یا بازی در سطح خود هستند. این گروه‌های پلیمری بسته به مقدار pH محیط اطراف، پروتون‌ها را دریافت یا آزاد می‌کنند، که می‌تواند ترشوندگی سطح غشا را تغییر دهد و از حالت آب‌دوست به حالت آب‌گریز و بالعکس تبدیل شود.

۲.۴. غشاهای حساس به محرک نور:

غشاهای پاسخ دهنده به محرک‌های نور، همچنین به‌عنوان غشاهای حساس به نور شناخته می‌شوند، پس از تابش اشعه ماوراءبنفش یا نور مرئی یک انتقال ترشوندگی سطح رخ می‌دهد. در نور مرئی و فرابنفش، سطح تحت تابش می‌تواند به‌سرعت به حالت اولیه خود بازگردد. این روش تبدیل را می‌توان چندین بار تکرار کرد. غشاهای پاسخگو به محرک‌های نور دارای مزایای زیادی مانند: پایداری فیزیکی، شیمیایی و حرارتی قابل‌توجه هستند و برای استفاده‌های تکراری مناسب هستند. علاوه بر این، غشاها می‌توانند به‌راحتی بر اساس تنظیم طول‌موج، زمان، شدت و جهت منبع نور کنترل شوند.علاوه بر این، غشاهای پاسخگو به محرک‌های نور دارای حساسیت به نور بالا، ساخت آسان، هزینه کم، ضد رسوب عالی، خود تمیز شوندگی و سمیت کم هستند. با این حال، غشاهای پاسخ‌دهنده به محرک‌های نوری به زمان طولانی برای فرآیند پاسخ و بازیابی نیاز دارند. چن و همکارانش گروه‌های آزوبنزن را بر روی یک غشای پلی‌پروپیلن زبر، SiO_2 پیوند زدند و دریافتند که غشا می‌تواند ترشوندگی را بین آب‌گریزی و آب‌دوستی پس از تابش نور تغییر دهد [۸].

۳.۴. غشاهای حساس به محرک دمایی:

غشاهای پاسخ‌دهنده حرارتی معمولاً ساختار پلیمری خود را در سطح در اطراف دمای محلول بحرانی تغییر می‌دهند. با این نوع غشا می‌توان به راندمان جداسازی نفت/آب بالای ٪ ۹۸ رسید [۹, ۱۰]. قابلیت بازیافت پایدار، پایداری شیمیایی و دمایی بالا از مزایای این غشاها است.

۴.۴. غشاهای حساس به محرک یونی:

غشاهای پاسخ‌دهنده به محرک‌های یونی، با توجه به قدرت یونی یا یون‌های متقابل ترشوندگی‌شان تغییر می‌کند. پلیمرهای حاوی گروه‌های باردار، به‌عنوان مثال: پلی‌اکترولیت‌ها، پلی مایع یونی (PILs) و پلی اسیداکریلیک معمولاً برای ساخت چنین

غشاهایی استفاده می‌شوند [۱۱, ۱۲]. PILs به دلیل پایداری حرارتی، انحلال زیاد، فعالیت کاتالیزوری خوب، غیرقابل اشتعال، رسانایی یونی بالا و قطبیت قابل تنظیم، پلیمرهای اصلی پاسخگو به محرک یونی هستند.

۵.۴. غشاهای حساس به محرک میدان الکتریکی:

غشاهای واکنش‌دهنده به محرک‌های میدان الکتریکی از مواد پلیمری اکترواکتیو ساخته‌شده‌اند. تغییر غشا ناشی از برهمکنش بین قطرات و بستر پلیمری رسانا به‌عنوان مثال: کربوکسیلات، سولفونات و گروه‌های یونی آمونیوم است. تغییر میدان الکتریکی و افزودن یک قطره رسانا و یک الکترود ضد می‌تواند برای کنترل ترشوندگی سطح به کار رود. روی مش مس متخلخل با روکش نقره سیگلو هگزان تزریق شد تا آب‌گریز شود (روغن از آن عبور کند و آب را دفع کند). پس از تغییر پتانسیل الکتریکی، توری آماده شده به حالت فوق آب‌دوستی تغییر کرد تا آب از آن عبور کند و روغن را دفع کند. علاوه بر این، مش آماده شده را می‌توان با شستشو با مایعات آلی (اتانول) و تزریق مجدد روغن از حالت فوق‌آب‌دوستی به فوق آب‌گریزی تغییر داد[۱۳].

۶.۴. غشاهای حساس به محرک گاز:

غشاهای پاسخگو به محرک‌های گاز، پس از تحریک محرک گاز ترشوندگی‌شان تغییر می‌کند. غشاها برای بازیابی محرک گاز پس از جداسازی طراحی شده‌اند که باعث کاهش آلودگی ثانویه می‌شود. CO_2 به دلیل سمی نبودن، تجدیدپذیری و هزینه کم یکی از مطلوب‌ترین محرک‌ها است. پلیمرهای پاسخگو به گاز شامل گوانیدین، آمین‌ها و آمیدین‌ها هستند. غشاهای پاسخگو به گاز مزایای مختلفی همچون قابل برگشت بودن، سازگار با محیط‌زیست، مقرون به‌صرف و آلودگی ثانویه نداشتن هستند[۱۴, ۱۵]. با این حال، غشاهای واکنش‌دهنده به محرک‌های گاز دارای استحکام مکانیکی پایینی هستند. محرک گاز می‌تواند در فاز آب یا نفت از بین برود که منجر به استفاده از مقدار زیادی گاز در سیستم می‌شود و هزینه عملیاتی بالایی را تحمیل می‌کند. به‌عنوان مثال غشاهای پنبه‌ای با روکش Ag/AgCl پس از فعال شدن توسط CO_2 ترشوندگی متغیری نشان دادند [۱۶].

۷.۴. غشاهای حساس به محرک مغناطیسی:

غشاهای واکنش دهنده به محرک‌های مغناطیسی، ترشوندگی قابل تغییر را تحت یک میدان مغناطیسی نشان می‌دهند. پاسخگویی به محرک‌های مغناطیسی نیازمند میدان‌های مغناطیسی قوی است که ممکن است هزینه اولیه و زمان واکنش را افزایش دهد. سطح غشا را می‌توان با تنظیم ریز ساختار میدان مغناطیسی بین یک سطح صاف و ناهموار تغییر داد. وانگ و همکارانش غشای نانو الیاف ضد رسوب پاسخگو به محرک مغناطیسی را برای جداسازی امولسیون‌های نفت/آب ساختند[۱۷, ۱۸]. غشاهای تهیه شده عملکرد بالایی در جداسازی امولسیون‌ها (هگزا دکان، اکتان) نشان می‌دهد و بعد از هشت دوره تکرار این غشا ضد رسوب و خود تمیز شونده نیز بود.

۸.۴. غشاهای حساس به محرک حلال:

غشاهای پاسخ‌دهنده به محرک‌های حلال، یکی از محبوب‌ترین انواع غشای هوشمند هستند که دارای مزایای مختلفی مانند: ساخت آسان و ساده، مصرف انرژی کم، عدم آلودگی ثانویه و شرایط واکنش ملایم هستند که منجر به پتانسیل بالایی برای کاربرد در مقیاس بزرگ می‌شود. غشاهای پاسخگو به محرک‌های حلال می‌توانند ترشوندگی سطح را پیش از خیس شدن با محلول به‌سرعت تغییر دهند. این غشاها می‌توانند مخلوط سه تایی آب نفت را نیز جدا کنند [۱۹, ۲۰].

۹.۴. غشاهای حساس به چند محرک:

غشاهای چند پاسخگو با تأثیر چندین محرک خارجی دچار تغییر ترشوندگی سطحی می‌شود [۱۸, ۲۱]. این غشاها عموماً حاوی انواع مختلفی از مواد پلیمری پاسخگو در سطح غشا هستند و نمونه‌های معمولی آن شامل غشاهای واکنش‌دهنده به نور-میدان گاز، میدان گاز-الکتریک، نور-pH و غشاهای نور-دما است. با این حال، فرایند ساخت غشاهای چند پاسخ دهنده پیچیده است و نیاز به طراحی و آماده سازی پیچیده است که زمان بر و پرهزینه است.

۵. نتیجه‌گیری و چشم‌انداز آینده

در طی فرایند جداسازی امولسیون نفت/آب، غشاهای هوشمند برای کاهش تجمع قطرات نفت و رسوب نفت بر روی غشاها و افزایش کارایی جداسازی امولسیون نفت/آب، با بهبود خواص ضد رسوب و ترشوندگی سطح قابل تعویض، طراحی و توسعه می‌یابد. این بررسی مروری مختصر از غشاهای عمومی و هوشمند برای جداسازی امولسیون‌های نفت/آب گزارش شده در گذشته ارائه می‌کند. طراحی غشاهای هوشمند با هزینه‌های کم‌تر، پاسخ‌دهی سریع‌تر، قابلیت ضد رسوب بیش‌تر و سهولت استفاده برای طیف وسیعی از کاربردها برای توسعه کارهای آینده شگفت‌انگیز خواهد بود. انتظار می‌رود تکنیک‌های هوش مصنوعی نقش مهمی در طراحی، بهینه‌سازی و پیش‌بینی خواص غشاهای هوشمند برای کاهش و صرفه‌جویی در هزینه‌های اولیه و زمان مصرف شده ایفا کنند.

مراجع

[1]. N. Zhang, X. Yang, Y. Wang, Y. Qi, Y. Zhang, J. Luo, P. Cui, W. Jiang, A review on oil/water emulsion separation membrane material, Journal of Environmental Chemical Engineering, (2022) 107257.

[2]. D. Zou, W. Fan, J. Xu, E. Drioli, X. Chen, M. Qiu, Y .Fan, One-step engineering of low-cost kaolin/fly ash ceramic membranes for efficient separation of oil-water emulsions, Journal of Membrane Science, 621 (2021) 118954.

[3]. L. Zhu, M. Chen, Y. Dong, C.Y. Tang, A. Huang, L. Li, A low-cost mullite-titania composite ceramic hollow fiber microfiltration membrane for highly efficient separation of oil-in-water emulsion, Water research, 90 (2016) 277-285.

[4]. J. Du, C. Zhou, L. Chen, J. Cheng, P. Pi, J. Zuo, W. Shen, S. Jin, L. Tan, L. Dong, Gate-embedding strategy for pore size manipulation on stainless steel mesh: toward highly efficient water-in-oil nanoemulsions separation, Industrial & Engineering Chemistry Research, 58 (2019) 15288-15296.

[5]. Y. Cai, Q. Zhao, X. Quan, J. Zhu, C. Zhou, Corrosion-resistant hydrophobic MFI-Type zeolite-coated mesh for continuous oil–water separation, Industrial & Engineering Chemistry Research, 59 (2020) 3498-3510.

[6]. J.P. Chaudhary, N. Vadodariya, S.K. Nataraj, R. Meena, Chitosan-based aerogel membrane for robust oil-in-water emulsion separation, ACS applied materials & interfaces, 7 (2015) 24957-24962.

[7]. J. Wang, A. Wang, W. Wang, Robustly superhydrophobic/superoleophilic kapok fiber with ZnO nanoneedles coating: Highly efficient separation of oil layer in water and capture of oil droplets in oil-in-water emulsions, Industrial Crops and Products, 108 (2017) 303-311.

[8]. Q. Wang, J. Cui, A. Xie, J. Lang, C. Li, Y. Yan, PVDF composite membrane with robust UV-induced self-cleaning performance for durable oil/water emulsions separation, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 110 (2020) 130-139.

[9]. J. Zhang, S. Raza, P. Wang, H. Wen, Z. Zhu, W. Huang, I.M. Mohamed, C. Liu, Polymer brush-grafted ZnO-modified cotton for efficient oil/water separation with abrasion/acid/alkali resistance and temperature "switch" property, Journal of Colloid and Interface Science, 580 (2020) 822-833.

[10].F. Sun, H.-T. Ren, T.-T. Li, S.-Y. Huang, Y. Zhang, C.-W. Lou, J.-H. Lin, Bioinspired design of underwater superoleophobic Poly (N-isopropylacrylamide)/polyacrylonitrile/TiO_2 nanofibrous membranes for highly efficient oil/water separation and photocatalysis, Environmental research, 186 (2020) 109494.

[11].V.S. Solodovnichenko, M.M. Simunin, D.V. Lebedev, A.S. Voronin, A.V. Emelianov, Y.L. Mikhlin, V.A. Parfenov, I.I. Ryzhkov, Coupled thermal analysis of carbon layers deposited on alumina nanofibres, Thermochimica Acta, 675 (2019) 164-171.

[12].J. Cui, Y. Li, D. Chen, T.G. Zhan, K.D. Zhang, Ionic liquid-based stimuli-responsive functional materials, Advanced Functional Materials, 30 (2020) 2005522.

[13].Y. Liu, L. Zhao, J. Lin, S. Yang, Electrodeposited surfaces with reversibly switching interfacial properties, Science advances, 5 (2019) eaax0380.

[14].Z. Yang, C. He, H. Sui, L .He, X. Li, Recent advances of CO_2-responsive materials in separations, Journal of CO_2 Utilization, 30 (2019) 79-99.

[15].L. Dong, Y. Zhao, CO_2-switchable membranes: structures, functions, and separation applications in aqueous medium, Journal of Materials Chemistry A, 8 (2020) 16738-16746.

[16].B. Dou, J. Lan, S. Lang, Y. Wang, L. Yang, H. Liu, Y. Wang, A. Yao, S. Lin, Multifunctional Ag/AgCl decorated CO_2-responsive cotton membranes with photo-induced self-cleaning property for efficient bidirectional oil/water separation and dyes removal, Polymer, 251 (2022) 124890.

[17].Y. Wang, Z. Guo, Y. Yang, Y. Li, Q. Guo, P. Cui, W. Li, Fabrication of magnetically responsive anti-fouling and easy-cleaning nanofiber membrane and its application for efficient oil-water emulsion separation, Chinese Journal of Chemical Engineering, 41 (2022) 286-293.

[18].R. Nasseri, C. Deutschman, L. Han, M. Pope, K. Tam, Cellulose nanocrystals in smart and stimuli-responsive materials: a review, Materials Today Advances, 5 (2020) 100055.

[19].H.N. Doan, P.P. Vo, A. Baggio, M. Negoro, K. Kinashi, Y. Fuse, W. Sakai, N. Tsutsumi, Environmentally friendly chitosan-modified polycaprolactone nanofiber/nanonet membrane for controllable oil/water separation, ACS Applied Polymer Materials, 3 (2021) 3891-3901.

[20].A. Xie, J. Cui, J. Yang, Y. Chen, J. Lang, C. Li, Y. Yan, J. Dai, Dual superlyophobic zeolitic imidazolate framework-8 modified membrane for controllable oil/water emulsion separation, Separation and Purification Technology, 236 (2020) 116273.

[21].J.-J. Li, Y.-N. Zhou, Z.-H. Luo, Polymeric materials with switchable superwettability for controllable oil/water separation: A comprehensive review, Progress in Polymer Science, 87 (2018) 1-33.

Smart Membranes as New Technology for Separation of Oil/Water Emulsion

Solmaz musazad*, Somaiyeh Allahyari

Development of Chemical Engineering, Faculty of Petroleume and Gas Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Corresponding Author Email: solmaz.mszd@gmail.com

ABSTRACT:

The leakage of oil into the water caused by industries has caused the formation of oil/water emulsions, which cause serious damage to the environment. Designing and fabricating membranes for efficient separation of oil/water emulsion is an effective technology. After examining the separation mechanism, this paper has reviewed the membranes that have been studied for oil/water emulsion separation. Oil/water emulsion separation membranes can be classified into general membranes and smart membranes. In the face of membrane problems such as fouling, which is especially common in oil and water emulsions, smart membranes have performed better and therefore, in recent years, they have attracted wide attention.

Keywords: *Membrane, Smart, Separation, Oil/water emulsion*

بررسی و مقایسه میزان آب‌گریزی غشاهای شبکه مختلط با زمینه PEBA-2533 و آغشته شده با نانوذرات ZIF-8 و MCM-41

رمضان روحانی[۱]، مجید پاکیزه [۲*]، مهدی پورافشاری چنار [۳]

۱. دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران
۲. استاد گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی همدان، همدان، ایران
۳. استاد گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: pakizeh@hut.ac.ir

چکیده:

آب‌گریزی پارامتر مهمی در انتخاب غشا برای جداسازی ترکیبات آلی فرار از محلول‌های آبی می‌باشد. هر چه میزان آب‌گریزی غشا بیشتر باشد احتمال جذب ماده آلی در غشا بیشتر شده و متعاقباً ضریب جداسازی فرآیند افزایش خواهد داشت. در پژوهش حاضر مدنظر است تا با انتخاب یک غشا و افزودنی مناسب، غشای مناسبی برای ارتقای عملکرد فرآیند تراوش تبخیری در جداسازی ترکیبات آلی فرار از آب معرفی شود. در میان غشاهای متعدد، غشای PEBA به دلیل استحکام بالا و هم‌چنین چگال و بدون عیب بودن، به‌عنوان غشای پایه انتخاب شد. غشاهای شبکه مختلط با پایه PEBA و آغشته شده با افزودنی‌های ZIF-8 و MCM-41 سنتز شدند. سپس با استفاده از آزمون زاویه تماس میزان آب‌گریزی غشاها با درصدهای مختلف از نانوذرات با هم مقایسه شدند. در نهایت بهترین غشا از نظر آب‌گریزی نمونه‌های با بارگذاری بهینه (بارگذاری ۱۵ درصد برای ZIF-8 و ۷/۵ درصد برای UC-MCM-41) بودند که امید است در دیگر پژوهش‌ها در زمینه جداسازی ترکیبات آلی فرار از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرند.

واژه‌های کلیدی: ترکیبات آلی فرار، آب‌گریزی، غشاهای شبکه مختلط، چارچوب‌های آلی – فلز، سیلیکات‌های مزوپور

۱. مقدمه

ترکیبات آلی فرار ترکیبات شیمیایی می‌باشند که فشار بخار بالا و نقطه‌جوش پایینی دارند. وجود این ترکیبات در پساب خروجی از واحدهای صنعتی برای سلامتی انسان و محیط‌زیست مضر است. در سال‌های اخیر روش تراوش تبخیری برای جداسازی ترکیبات آلی فرار از آب مورد استفاده قرار گرفته است. غشای مورد نیاز برای فرآیند تراوش تبخیری باید از پلیمرهای آب‌گریز انتخاب شود و برای افزایش خاصیت آلی‌دوستی و جداسازی بیشتر این غشاها، می‌توان از چارچوب‌های آلی - فلز و سیلیکات‌های مزوپور آب‌گریز استفاده نمود.

در سال ۲۰۰۴ کوجاوسکی[1] و همکاران برای حذف فنول و استون از محلول‌های آبی با استفاده از تراوش تبخیری، از غشای PEBA پر شده با چارچوب‌های آلی - فلز زئولیتی از نوع ZSM-5 استفاده نمودند. این غشا در ترکیب با زئولیت، در مقایسه با غشای بدون زئولیت، برای جداسازی استون از آب بازده خوبی از خود نشان داد [۱]. لیو[2] و همکاران برای جداسازی بوتانول از آب، ذرات زئولیت آب‌گریز از نوع ZIF-71 که زیر مجموعه چارچوب‌های آلی - فلز محسوب می‌شوند را به PEBA اضافه نمودند. نتایج کار آن‌ها نشان داد که افزودنی ZIF-71 به دلیل سازگاری مناسب با پلیمر، پایداری در آب و آب‌گریز بودن، در صورت ترکیب با غشا، منجر به اصلاح انتخاب‌پذیری و شار تراوه می‌شود [۲].

هدف پژوهش حاضر انتخاب یک غشا و افزودنی مناسب برای ارتقای عملکرد فرآیند تراوش تبخیری در جداسازی ترکیبات آلی فرار از آب است. در میان غشاهای متعدد، غشای PEBA به دلیل استحکام بالا و هم‌چنین چگال و بدون عیب بودن، به‌عنوان غشای پایه انتخاب شد. بر این اساس در این مقاله ابتدا غشاهای شبکه مختلط با پایه PEBA و آغشته شده با افزودنی‌های ZIF-8 و MCM-41 سنتز شدند. سپس با استفاده از آزمون زاویه تماس میزان آب‌گریزی غشاها با درصدهای مختلف از نانوذرات باهم مقایسه شدند. تا درنهایت بهترین غشا از نظر آب‌گریزی معرفی شود تا در دیگر پژوهش‌ها در زمینه جداسازی ترکیبات آلی فرار از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرند.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲. مواد موردنیاز

برای سنتز غشا از پلیمر پلی‌اتر بلاک آمید (PEBA) خریداری شده از شرکت Arkema استفاده شد. ۲-متیل ایمیدازول و روی نیترات از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شد و سدیم سیلیکات و ستیل تری آمونیوم بروماید نیز از شرکت Merck خریداری شد.

۲.۲. روش سنتز نمونه‌ها

غشای پایه PEBA به روش ریخته‌گری محلول ارائه شده توسط احسانی و همکاران [۳] سنتز شد. نانوذره ZIF-8 به روش سل – ژل گزارش شده در کار کراویلون[3] و همکاران [۴] سنتز شد. مزوپور سیلیکاتی MCM-41 نیز بر اساس روش سپهریان و همکاران [۵] تهیه شد. درنهایت غشاهای شبکه مختلط با پایه PEBA و آمیخته شده با ذرات ZIF-8 و MCM-41 مطابق روش ارائه شده در مقاله قبلی [۶] ساخته شدند.

[1] Kujawski
[2] Liu
[3] Cravilion

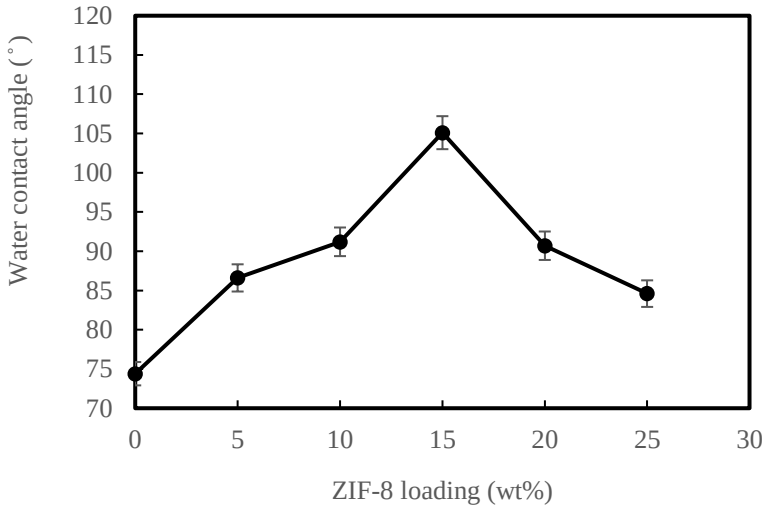
۳.۲. روش‌های مشخصه یابی نمونه‌ها

برای ارزیابی میزان آب‌گریزی سطح غشاهای تهیه شده نیاز به اندازه‌گیری زاویه تماس[1] آب با سطح غشاهاست. به این منظور از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مدل Adecco واقع در دانشگاه فردوسی مشهد استفاده شد. در این دستگاه، ابتدا یک قطره آب یون‌زدایی شده با حجم ۲ میکرولیتر و با سرعت ۱ میکرولیتر در ثانیه روی سطح غشا ریخته می‌شود. برای به دست آوردن زاویه تماس، یک تصویر از نمای جانبی قطره گرفته می‌شود و با استفاده از نرم‌افزار پردازش تصویر زاویه اندازه‌گیری می‌شود. به جهت افزایش دقت در تعیین زاویه تماس برای هر غشا، آزمایش فوق پنج بار و برای نقاط مختلف غشا تکرار شد و میانگین آن‌ها گزارش شد.

۳. نتایج و بحث

همان‌گونه که در مقدمه بیان شد، به‌منظور افزایش کارایی غشا در فرآیند تراوش تبخیری به جهت جداسازی ترکیبات آلی فرار از محلول آبی، سطح غشا باید آب‌گریز شود. بدین منظور در مقاله حاضر، افزودنی‌هایی مانند نانوذرات ZIF-8 و MCM-41 به ساختار غشای PEBA اضافه شده‌اند. برای تعیین میزان آب‌گریزی سطح غشاهای ساخته شده از آزمون زاویه تماس با آب استفاده شد و نتایج در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است.

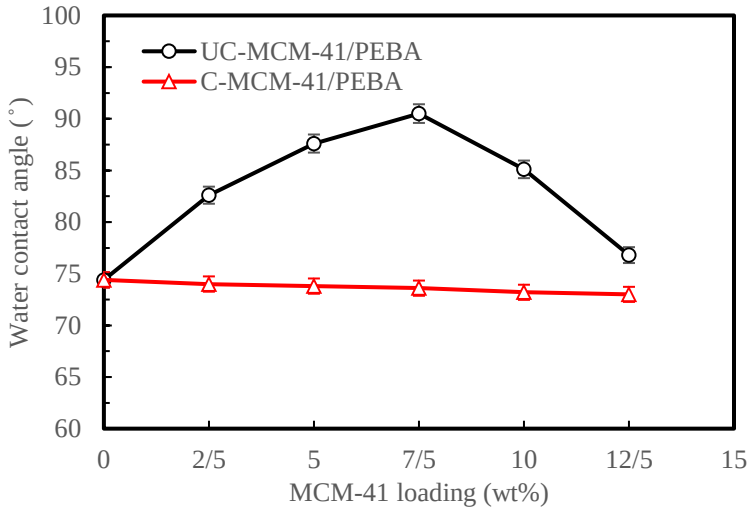
با توجه به شکل ۱ ملاحظه می‌شود که زاویه تماس غشای خالص PEBA در ابتدا ۷۴/۴ درجه است، درحالی‌که زاویه تماس برای غشاهای شبکه مختلط با بارگذاری ۱۵ درصد ZIF-8 به ۱۰۵/۱ درجه افزایش یافته است. این افزایش زاویه تماس نشان می‌دهد گنجاندن نانوذرات ZIF-8 در ساختار پلیمر، آب‌گریزی سطح غشا را افزایش می‌دهد. هنگامی‌که بارگذاری نانوذرات ZIF-8 به ۲۵ درصد افزایش یابد، زاویه تماس به ۸۴/۵ درجه کاهش خواهد یافت. با استناد به مقالات قبلی [۶] می‌توان گفت که با افزایش بارگذاری نانوذرات، کلوخه شدن آن‌ها رخ داده و ذرات درشت‌تر شده و در طول فرآیند آماده‌سازی غشا از سطح غشا به داخل توده غشا مهاجرت می‌کنند. این پدیده سبب می‌شود که سطح غشا میزان نانوذره کمتری در معرض آب داشته باشد، پس زاویه تماس کاهش پیدا می‌کند که دیگر پژوهشگران نیز این رخداد را مشاهده و گزارش کرده‌اند [۷, ۸].



شکل ۱. زاویه تماس غشاهای شبکه مختلط در بارگذاری‌های مختلف زئولیت ZIF-8

[1]Contact angle analyzer

شکل ۲ زاویه تماس با آب برای غشاهای MCM-41/PEBA را با درصدهای مختلف در دو حالت قبل و بعد از کلسینه نشان می‌دهد. زاویه تماس برای نمونه غشا با بارگذاری ۷/۵ درصد UC-MCM-41 به ۹۰/۵ درجه افزایش می‌یابد، که نشان می‌دهد که آب‌گریزی پلیمر با ادغام ذرات UC-MCM-41 بهبود یافته است. هنگامی‌که بارگذاری افزودنی از ۷/۵ به ۱۲/۵ درصد افزایش‌یافته است، زاویه تماس به ۷۶/۸ درجه کاهش می‌یابد. تجمع ذرات و کلوخه شدن آن‌ها در طول فرآیند ساخت غشا و از بین رفتن پراکندگی یکنواخت نانوذرات در سطح علت این کاهش است.



شکل ۲. زاویه تماس غشاهای شبکه مختلط در بارگذاری‌های مختلف MCM-41

شکل ۲ نشان می‌دهد که هیچ تغییر قابل‌توجهی در زاویه تماس برای غشاهای ترکیب شده با MCM-41 کلسینه شده رخ نداده است. کلسینه شدن منجر به خروج کامل ماده فعال سطحی از درون ساختار و حذف گروه‌های عاملی آب‌گریز (زنجیره‌های آلی) می‌شود[۶]. از طرفی، گروه‌های سیلانول (Si-OH) آب‌دوست بعد از فرآیند کلسینه شدن درون حفرات قرار گرفته‌اند و MCM-41 کلسینه شده را به ماده‌ای آب‌دوست تبدیل کرده‌اند. همین امر سبب می‌شود تا افزودن MCM-41 کلسینه شده به غشا، زاویه تماس را تغییر ندهد. لذا انتظار می‌رود که این نوع غشا عملکرد مناسبی در جداسازی ترکیبات آلی فرار از آب نداشته باشد.

با توجه به نتایج آزمون زاویه تماس برای غشاهای شبکه مختلط محتوی نانوذره ZIF-8 و MCM-41 کلسینه نشده به نظر می‌رسد نمونه‌های با بارگذاری بهینه از این دو نوع افزودنی (بارگذاری ۱۵ درصد برای ZIF-8 و ۷/۵ درصد برای UC-MCM-41) برای آزمایش‌های تراوش تبخیری مناسب‌تر باشند و پیش‌بینی می‌شود که این غشاها بتوانند شاخص جداسازی تراوش تبخیری بیشتری ارائه دهند. با افزایش بارگذاری در هر دو نمونه، به دلیل حفرات غیرگزینش‌گر ایجاد شده در ساختار غشا، و هم‌چنین، به دلیل کاهش زاویه تماس، ممکن است شار تراوه افزایش یابد، اما ضریب جداسازی کاهش یابد. پیش‌بینی می‌شود که مولکول‌های آلی راحت‌تر از مولکول‌های آب به سمت غشاهای شبکه مختلط محتوی نانوذره ZIF-8 و MCM-41 کلسینه نشده متمایل شوند؛ زیرا طبق نتایج زاویه تماس، این دو نوع افزودنی آب‌گریز بوده و قاعدتاً باید میل ترکیبی بالاتری برای جذب ترکیبات آلی فرار دارند [۹].

۴. نتیجه‌گیری

در این مقاله با بهره‌گیری از آزمون زاویه تماس با آب سعی شد تا میزان آب‌گریزی غشاهای شبکه مختلط با پایه PEBA و آغشته شده با افزودنی‌های ZIF-8 و MCM-41 بررسی شود. ملاحظه شد که زاویه تماس غشای خالص PEBA در ابتدا ۷۴/۴ درجه بود، درحالی‌که زاویه تماس برای غشاهای شبکه مختلط با بارگذاری بهینه ۱۵ درصد ZIF-8 به ۱۰۵/۱ درجه افزایش یافته است. این افزایش زاویه تماس نشان می‌دهد گنجاندن درصد بهینه از نانوذرات ZIF-8 در ساختار پلیمر، آب‌گریزی سطح غشا را افزایش می‌دهد. زاویه تماس برای غشاهای MCM-41/PEBA با درصدهای مختلف در دو حالت قبل و بعد از کلسینه نیز اندازه‌گیری شد. زاویه تماس برای نمونه غشا با بارگذاری ۷/۵ درصد UC-MCM-41 به ۹۰/۵ درجه افزایش می‌یابد، که نشان می‌دهد که آب‌گریزی پلیمر با ادغام ذرات UC-MCM-41 بهبود یافته است.

با توجه به نتایج آزمون زاویه تماس به نظر می‌رسد نمونه‌های با بارگذاری بهینه (بارگذاری ۱۵ درصد برای ZIF-8 و ۷/۵ درصد برای UC-MCM-41) برای آزمایش‌های تراوش تبخیری مناسب‌تر باشند و پیش‌بینی می‌شود که در جداسازی ترکیبات آلی فرار از محلول آبی این غشاها بتوانند شاخص جداسازی تراوش تبخیری بیشتری ارائه دهند.

مراجع

[1]. W. Kujawski, A. Warszawski, W. Ratajczak, T. Porębski, W. Capała, and I. Ostrowska, "Application of pervaporation and adsorption to the phenol removal from wastewater," Separation and Purification Technology, vol. 40, no. 2, pp. 123-132, 2004.

[2]. S .Liu, G. Liu, X. Zhao, and W. Jin, "Hydrophobic-ZIF-71 filled PEBA mixed matrix membranes for recovery of biobutanol via pervaporation," Journal of Membrane Science, vol. 446, pp. 181-188, 2013, doi: 10.1016/j.memsci.2013.06.025.

[3]. A. Ehsani and M. Pakizeh, "Synthesis, characterization and gas permeation study of ZIF-11/Pebax ® 2533 mixed matrix membranes," Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, vol. 66, pp. 414-423, 2016, doi: 10.1016/j.jtice.2016.07.005.

[4]. J. Cravillon, R. Nayuk, S. Springer, A. Feldhoff, K. Huber, and M. Wiebcke, "Controlling zeolitic imidazolate framework nano-and microcrystal formation: insight into crystal growth by time-resolved in situ static light scattering," Chemistry of Materials, vol. 23, no. 8, pp. 2130-2141 , 2011.

[5]. H. Sepehrian, J. Fasihi, and M. Khayatzadeh Mahani, "Adsorption behavior studies of picric acid on mesoporous MCM-41," Industrial & engineering chemistry research, vol. 48, no. 14, pp. 6772-6775, 2009.

[6]. R. Rohani, M. Pakizeh, and M. P. Chenar, "Toluene/water separation using MCM-41/PEBA mixed matrix membrane via pervaporation process," Journal of Membrane Science, p. 120988, 2022.

[7]. G. Zhang et al., "Enhanced flux of polydimethylsiloxane membrane for ethanol permselective pervaporation via incorporation of MIL-53 particles," Journal of Membrane Science, vol. 492, pp. 322-330, 2015, doi: 10.1016/j.memsci.2015.05.070.

[8]. C. Ding, X. Zhang, C. Li, X. Hao, Y. Wang, and G. Guan, "ZIF-8 incorporated polyether block amide membrane for phenol permselective pervaporation with high efficiency," Separation and Purification Technology, vol. 166, pp. 252-261, 2016, doi: 10.1016/j.seppur.2016.04.027.

[9]. N. Ketcome, N. Grisdanurak, and S. Chiarakorn, "Silylated rice husk MCM-41 and its binary adsorption of water–toluene mixture," Journal of Porous Materials, vol. 16, no. 1, pp. 41-46, 2009.

Preparation of Silicate Mesoporous MCM-41 With A New, Fast and Cost-Effective Synthesis Method

Ramezan Rohani[1], Majid Pakizeh[2*], Mahdi Pourafshari[3]

1. PhD student in Chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran
2. Professor, Department of Chemical Engineering, Hamedan University of Technology, Hamedan, Iran
3. Professor, Department of Chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

Corresponding Author Email: pakizeh@hut.ac.ir

ABSTRACT:

Hydrophobicity is an important parameter in membrane selection for separating volatile organic compounds from aqueous solutions. The higher the hydrophobicity of the membrane, the higher the possibility of organic matter absorption in the membrane, and subsequently, the separation coefficient of the process will increase. In the current research, it is considered to introduce a suitable membrane for improving the performance of the evaporative seepage process in the separation of volatile organic compounds from water by choosing a suitable membrane and additive. Among many membranes, PEBA membrane was chosen as the base membrane due to its high strength and also being dense and defect-free. PEBA-based mixed network membranes impregnated with ZIF-8 and MCM-41 additives were synthesized. Then, using the contact angle test, the hydrophobicity of membranes with different percentages of nanoparticles were compared. Finally, the best membranes in terms of hydrophobicity were samples with optimal loading (15% loading for ZIF-8 and 7.5% for UC-MCM-41), which is expected to be used in other researches in the field of separating volatile organic compounds from aqueous solutions. be used.

Keywords: *Volatile organic compounds, Hydrophobicity, Mixed matrix membranes, Organic-metal frameworks, Mesoporous silicates*

سامانه جامع هوشمند نظارت بر سوخت ناوگان عمومی

ابوذر آکوچکیان [۱و۲*]

۱. شرکت ملی پخش فرآورده‌های نفتی منطقه اصفهان، اصفهان، ایران
۲. کارشناسی ارشد فناوری اطلاعات، گروه مهندسی کامپیوتر، دانشکده کامپیوتر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قزوین، قزوین، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: a.aboozar2010@gmail.com

چکیده:

با توجه به قاچاق رو به افزون سوخت نفت گاز، نیاز به سیستمی یکپارچه جهت پایش آنلاین سوخت مصرفی ناوگان حمل و نقل عمومی بیشتر از پیش احساس می‌شود. طرح پیشنهادی شامل سیستمی متشکل از تعدادی دوربین مداربسته جهت دریافت پلاک ناوگان و بررسی آن در بانک اطلاعاتی شرکت ملی پخش جهت احراز سهمیه ماهیانه ناوگان و آزاد کردن یا بستن سوخت آن می‌باشد. با استفاده از این سیستم، ناوگان حمل و نقل عمومی با توجه به عملکرد واقعی خود سوخت دریافت کرده و صرفه‌جویی زیادی در مصرف سوخت آزاد کشور می‌شود. با استفاده از سامانه پیشنهادی در این تحقیق، مشکل قاچاق سوخت با استفاده از چندین کارت حل می‌شود زیرا سامانه فقط به کارت متعلق به همان پلاک خودروی وارد شده در جایگاه، سوخت ارائه نموده و فرد متخلف نمی‌تواند باک نامتعارف خودروی خود را با کارت سایر خودروها پر کند. هم‌زمان با توجه به محدودیت تنظیم شده روی سامانه برای هر بار سوخت‌گیری روزانه با نرخ آزاد نفت گاز، می‌توان خطای انسانی را کنترل کرد. در این روش کارت آزاد از جایگاه حذف شده و در تمام جایگاه‌های کشور می‌توان به نرخ آزاد سوخت ارائه نمود.

واژه‌های کلیدی: کارت سوخت، قاچاق سوخت، سیستم یکپارچه، پایش آنلاین، دوربین مداربسته، بانک اطلاعاتی

۱. مقدمه

با توجه به اهمیت روز افزون سوخت به‌عنوان نیروی محرکه صنایع و بنگاه‌های اقتصادی و نیز پرهزینه بودن پروسه تولید این ماده حیاتی و استراتژیک، همچنین لزوم کنترل میزان آلاینده‌های زیست‌محیطی، الزام به پایش دقیق و کنترل مصرف انواع فرآورده‌های نفتی بیش از پیش نمایان می‌شود.

سهمیه‌بندی سوخت در ایران طرحی برای هدفمندی مصرف سوخت در کشور بود که از تیر ۱۳۸۶ تا خرداد ۱۳۹۴ اجرا شد. به همین منظور برای تمامی خودروها در ایران کارت هوشمند سوخت صادر گردید و تمامی تلمبه‌های جایگاه‌های سوخت مجهز به دستگاه‌های کارت‌خوان و پین پد شدند. کارت هوشمند سوخت که بیشتر با عنوان کارت سوخت شناخته می‌شود از خانواده کارت‌های هوشمند تماسی است که در ایران برای سهمیه‌بندی سوخت در جایگاه‌های عرضه استفاده می‌گردد. بر روی این کارت‌ها برنامه‌هایی به‌منظور سهمیه‌بندی سوخت و همین‌طور پرداخت خرد در جایگاه‌های عرضه سوخت ایران نصب گردیده است. ازآنجایی‌که تمامی تلمبه‌های جایگاه‌های سوخت در ایران مجهز به دستگاه‌های ترمینال (کارت‌خوان و پین پد) می‌باشد، تمام خودروهایی که در ایران بخواهند در جایگاه‌ها سوخت بزنند می‌بایست از این نوع کارت داشته باشند [۱].

کنترل میزان برداشت برای هر کاربر با توجه به نوع کاربری مشخص شده بر روی کارت و جدول سهمیه‌ای است که از طریق مرکز داده سامانه هوشمند سوخت به جایگاه‌های کشور ارسال می‌گردد. این جدول برای هر نوع کاربری خودرو محدودیت‌ها و میزان سهمیه روزانه یا ماهانه آن را مشخص می‌کند و نرم‌افزار ترمینال با توجه به محدودیت‌های مشخص شده و سوخت‌گیری‌های قبلی کارت، میزان قابل برداشت سوخت را در هر سوخت‌گیری برای کاربر مشخص می‌نماید [۲].

هم‌اکنون ناوگان حمل و نقل عمومی فعال جهت دریافت سوخت به دو گروه درون‌شهری و برون‌شهری تقسیم‌بندی می‌شوند که ناوگان درون‌شهری زیر نظر شهرداری‌ها اقدام به فعالیت نموده و برحسب تناژ خودرو میزان سوخت ثابتی دریافت می‌نمایند. ناوگان برون‌شهری زیر نظر اداره حمل و نقل و راه‌های هر استان فعالیت نموده و طبق بارنامه دریافتی از شرکت‌های حمل و نقل برحسب مسافت طی شده سوخت دریافت می‌نمایند. با توجه به قوانین فعلی کشور، اول و نیمه هر ماه کارت سوخت ناوگان حمل و نقل عمومی شارژ شده و با توجه به جداول سهمیه منطقه‌ای هر استان، قابل برداشت می‌باشد [۳].

شرکت ملی پخش فرآورده‌های نفتی جهت رفاه حال رانندگان ناوگان حمل و نقل عمومی که به هر دلیل کارت سوخت آن‌ها معیوب یا مفقود شده و امکان استفاده از کارت شخصی خود را ندارند، در تعدادی از جایگاه‌های سوخت منتخب در راه‌های مواصلاتی بین‌شهری امکان استفاده از کارت سوخت نفت گاز به نرخ آزاد را فراهم نموده است.

در کشور ایران، دولت برای رفاه حال هم‌وطنان، یارانه پنهان سوخت به ایشان ارائه می‌نماید که به دلیل اختلاف قیمت بیرون از مرزهای کشور با سوخت یارانه‌ای که در زمان نگارش این مقاله (سال ۱۴۰۱) برای نفت گاز دولتی ۳۰۰۰ ریال و برای نفت گاز آزاد ۶۰۰۰ ریال می‌باشد، زمینه برای سوءاستفاده قاچاقچیان فراهم آمده است. این در حالی است که قیمت فروش نفت گاز توسط قاچاقچیان سوخت در مرزهای شرقی کشور به ۱۵۰۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰۰ ریال هم رسیده است. به دلیل تفاوت زیاد نرخ سوخت در داخل کشور با کشورهای همسایه، حجم قاچاق نفت گاز در کشور بسیار زیاد بوده و این حجم زیاد قاچاق باعث تحمیل هزینه‌های هنگفتی بر دوش دولت می‌شود وعده‌ای سودجو از یارانه‌ای که دولت برای بهره‌مندی کل مردم ایران تخصیص داده نهایت سوءاستفاده را نموده و آحاد مردم از این منفعت باز می‌مانند.

۱.۱. شیوه‌های قاچاق سوخت با استفاده از کارت سوخت

با توجه به پایش‌های انجام شده در زمینه شیوه‌های سوءاستفاده از کارت سوخت، دو روش عمده‌ای که قاچاقچیان سوخت به کار می‌برند به شرح زیر است:

۱) سوخت‌گیری در باک‌های نامتعارف ناوگان حمل و نقل عمومی با استفاده از چندین کارت سوخت:

با توجه به جداول سهمیه مناطق مرکزی ایران و شیوه سخت‌گیرانه مناطق مرزی کشور، مرکز کشور به بهشت قاچاقچیان سوخت تبدیل شده است. آن‌ها با اجاره کارت سوخت، اقدام به جمع‌آوری و ذخیره سوخت در باک‌های نامتعارف وسایل حمل و نقل عمومی کرده که مقصد نهایی آن‌ها عمدتاً شهرهای مرزی شرق کشور می‌باشد.

۲) استفاده از کارت آزاد جایگاه‌ها:

متأسفانه با توجه به اختلاف قیمت بسیار زیاد بین نرخ نفت گاز آزاد و قیمت آن در مرزهای کشور، تفاوت نرخ آزاد و دولتی نفت گاز (۶۰۰۰ ریال در برابر ۳۰۰۰ ریال) مانع از سود وسوسه کننده این تجارت پر سود نشده و هر ماهه هزاران لیتر سوخت از کشور خارج می‌شود. به دلیل استفاده از کارت آزاد نفت گاز توسط کارگران روی سکوهای جایگاه‌ها برای نظارت بر روند عرضه سوخت، درصد خطا بسیار بالا بوده و در اکثر موارد کارگر با راننده ناوگان معامله کرده و بدون محدودیت سوخت در اختیار ایشان قرار می‌دهد.

لذا یا باید سوخت را به قیمت فوب (FOB) خلیج‌فارس[1] عرضه نمود که به دلیل شرایط اقتصادی کشور، بالا بردن قیمت در حد فوب آن‌هم به‌صورت یکباره امری غیرممکن است؛ و یا باید با تکیه بر فناوری، بر عرضه عادلانه آن بین آحاد مردم کنترل داشت. در مقاله پیشِ رو که در حالِ حاضر یک ایده‌ی تحقیقاتی است، سعی داریم با تلفیق فناوری‌های موجود راهکاری را جهت جلوگیری از تاراج سرمایه ملی ارائه نماییم.

۲. روش تحقیق

هر وسیله نقلیه دارای یک شماره منحصر به فرد به اسم VIN [2] می‌باشد. این شماره ۱۷ رقمی شامل اعداد و حروف انگلیسی برای تشخیص خودروهای مختلف بوده و از این کد با عنوان شماره شناسایی خودرو یاد می‌شود. همان‌طور که هر انسان، اثرانگشت خاص خود دارد، VIN هر اتومبیل نیز منحصر به فرد است در هیچ جای دنیا نمی‌توانید دو خودرو با شماره VIN یکسان بیابید. بنابراین هر تعداد پلاک از روی هر خودرو تعویض شود، شماره VIN آن خودرو تغییر نمی‌کند.

با توجه به شرایط تحقیق، دو ورودی برای این کار در نظر گرفته شده است: یکی شماره پلاک هر کدام از خودروهای مراجعه کننده به جایگاه و دیگری VIN کارت سوخت وارد شده در کارت‌خوان تلمبه. روش اجرا به این صورت است که ابتدا روی تمام سکوهای نفت گاز، دوربین‌های پلاک‌خوان باکیفیت HD [3] نصب می‌گردد. کلیه دوربین‌ها به سامانه جامع هوشمند نظارت بر سوخت ناوگان عمومی (سانع) متصل شده و پلاک کلیه ناوگان درخواست کننده سوخت در این سامانه ثبت می‌شود.

راننده هر وسیله حمل و نقل عمومی به‌محض ورود به جایگاه و ثبت پلاک توسط سامانه سانع، کارت سوخت خود را وارد کارت‌خوان سامانه هوشمند می‌کند. دستگاه کارت‌خوان سوخت سامانه هوشمند روی هر تلمبه، قابلیت استخراج شماره VIN متصل به هر کارت سوخت را دارد. در گام اول سامانه سانع این شماره را از دستگاه کارت‌خوان سامانه هوشمند دریافت کرده و در بانک اطلاعات خود ذخیره می‌نماید. در گام دوم VIN مربوط به پلاک ثبت شده را از طریق درگاه متعلق به نیروی انتظامی دریافت و با VIN دریافتی از کارت سوخت خودرو مقایسه می‌نماید. در صورت مطابقت مشخص می‌گردد این کارت سوخت متعلق به همین خودرو می‌باشد، پس به گام بعدی می‌رویم.

---

[1] قیمت فوب (Free On Board: FOB) به زبان ساده، یک اصطلاح در بازرگانی و به معنی قیمت کالا تا لحظه تحویل روی کشتی است. قیمت فوب پایین‌ترین قیمت یک کالا به شمار می‌رود و تنها در خلیج‌فارس هم مطرح نیست، بلکه در اکثر خلیج‌های بین‌المللی دنیا که محل تجارت هستند، وجود دارد.

[2] Vehicle Identification Number

[3] High definition

در گام سوم اطلاعات مربوط به سهمیه سوخت خودرو از طریق درگاه سازمان راهداری حمل و نقل جاده‌ای کشور استخراج شده و سهمیه سوخت کارت سوخت وارد شده به کارت‌خوان با توجه به VIN آن به دست می‌آید. در گام چهارم با استفاده از خطوط فرمان، شیر برقی کلیه نازل‌های تلمبه‌های نفت گاز به سامانه متصل می‌شود. در صورت نداشتن سهمیه در کارت سوخت خودرو، سامانه به شیر برقی تلمبه فرمان باز شدن داده و به‌اندازه تعیین شده، سوخت به نرخ آزاد در اختیار خودرو قرار می‌دهد، و درصورتی‌که VIN کارت سوخت خودرو با VIN متعلق به پلاک آن خودرو مطابقت نداشت یا کارت سوخت خودرو دارای سهمیه بود، سامانه اجازه آزاد شدن سوخت از طریق شیر برقی متصل به نازل را نمی‌دهد.

۳. نتیجه‌گیری

ازآنجاکه در این مقاله صرفاً ایده‌ی تحقیقاتی برای این طرح ارائه شده و هنوز ازنظر عملی پیاده‌سازی نشده است، نمی‌توان نتایجِ حاصل از اجرای این ایده را فعلاً ارائه نمود. با توجه به مصرف بی‌رویه و بالاتر از استانداردهای جهانی سوخت در کشور ایران، و نیز حجم قابل‌توجه قاچاق سوخت و همچنین جهت حذف عامل انسانی برای جلوگیری از تخلفات احتمالی، استفاده از مزایای سیستم‌های هوشمند پایش سوخت بسیار ضروری است. با استفاده از سامانه پیشنهادی، مشکل قاچاق سوخت با استفاده از چندین کارت حل می‌شود زیرا سامانه فقط به کارت متعلق به همان پلاک خودروی وارد شده در جایگاه، سوخت ارائه نموده و فرد متخلف نمی‌تواند باک نامتعارف خودروی خود را با کارت سایر خودروها پر کند. هم‌زمان با توجه به محدودیت تنظیم‌شده روی سامانه برای هر بار سوخت‌گیری روزانه با نرخ آزاد نفت گاز، می‌توان خطای انسانی را کنترل نمود. در این روش کارت آزاد از جایگاه حذف شده و در تمام جایگاه‌های کشور می‌توان به نرخ آزاد سوخت ارائه نمود.

مراجع

[۱]. قانون توسعه حمل و نقل عمومی و مدیریت مصرف سوخت. مرکز پژوهش‌های مجلس شورای اسلامی. تاریخ تصویب: ۱۸/۰۹/۱۳۸۶؛ تاریخ ابلاغ: ۰۱/۱۰/۱۳۸۶؛ ماده: ۱۳، دوره: ۷، شماره ابلاغیه: ۶۸۵/۱۵۳۳۶۲. سال: ۱۳۸۶.

[۲]. ویکی‌پدیا، "سهمیه‌بندی بنزین در ایران". https://fa.wikipedia.org/wiki

[۳]. شهیدی، محمدرضا. حمل و نقل پایدار شهری. نشریه مدیریت شهری، ۱۳۸۱؛ دوره ۳، شماره ۱۲-۱۱، صفحه ۶.

Intelligent Comprehensive Fuel Monitoring System for the Public Transport Fleet

Aboozar Akouchekian [1,2*]

1. National Oil Products Distribution Company of Isfahan Region, Isfahan, Iran
2. Master of Information Technology, Department of Computer Engineering, Faculty of Computer, Qazvin Islamic Azad University, Qazvin, Iran

Corresponding Author Email: a.aboozar2010@gmail.com

ABSTRACT:

Due to the increasing smuggling of oil and gas fuel, the need for an integrated system to monitor the fuel consumption of the public transport fleet online is felt more than before. The proposed plan includes a system consisting of several closed-circuit cameras to receive the license plate of the fleet and check it in the database of the National Broadcasting Company to determine the monthly quota of the fleet and release or close its fuel. By using this system, the public transport fleet receives fuel according to its actual performance and saves a lot on the free fuel consumption of the country. By using the system proposed in this research, the problem of fuel smuggling is solved by using several cards because the system only provides fuel to the card belonging to the same license plate of the car entered in the station, and the offender cannot use the unconventional tank of his car with the card of other cars. At the same time, according to the limit set on the system for each daily refueling with the free rate of oil and gas, human error can be controlled. In this method, the Azad card is removed from the station and fuel can be provided at the free rate at all stations in the country.

Keywords: *Fuel smuggling, Integrated system, Online monitoring, Closed-circuit camera, Database*

بررسی کراکینگ کاتالیستی پروپان با کمک نرم‌افزارDesign Expert

سهیلا هدایتی خواه[۱*]، نیره پشم فروش[۱]، اسدالله غلامپور[۲]، علیرضا عظیمی[۱]

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر، ماهشهر، ایران
۲. شرکت پتروشیمی کیان، عسلویه، بوشهر، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: ss.hedayatikhah69@yahoo.com

چکیده:

کراکینگ کاتالیزوری سیال بستر به یکی از مهم‌ترین واحدها و فرآیندهای تبدیل کاتالیستی در جهان محسوب می‌شود که مواد سنگین و کم‌ارزش نفتی را به مواد سبک‌تر و با ارزش‌تر تبدیل می‌کند. امروزه به دلیل افزایش مصرف سوخت در جهان و نیاز به تبدیل مواد سنگین به مواد سوختی سبک نیاز به این فرایند بیش از پیش احساس می‌شود. در این تحقیق برای تولید اولفین‌های سبک از روش دهیدروژناسیون استفاده شده است و فاکتورهای مؤثر بر میزان تولید پروپیلن به روش هیدروژن زدایی از پروپان با کمک نرم‌افزار Design Expert Software محاسبه شده است. نتایج حاصل از شکست کاتالیستی با استفاده از کاتالیست مذکور، افزایش گزینش پذیری اولفین‌های سبک نسبت به شکست حرارتی در دمای مختلف را نشان داد.

واژه‌های کلیدی: هیدروژن زدایی، پروپیلن، شکست کاتالیستی

۱. مقدمه

پروپیلن یکی از محصولات بسیار مهم و استراتژیک در صنعت پتروشیمی می‌باشد که محصولات ارزشمندی از آن مشتق می‌شوند[۱]. با توجه به اینکه در حال حاضر کشور با کمبود پروپیلن مواجه است، وزارت نفت و شرکت ملی صنایع پتروشیمی یکی از اولویت‌های کشور را تولید پروپیلن و محصولات پایین‌دست آن در قالب طرح‌های پیشران صنعت پتروشیمی قرار داده‌اند. در حال حاضر پروپیلن غالباً به‌عنوان یک محصول جانبی از پالایش نفت خام و در کنار تولید اتیلن از طریق واکنش کراکینگ با بخار تولید می‌شود. اگرچه پروپیلن به‌عنوان محصول اصلی واکنش نیز تولید می‌شود (نظیر تولید پروپیلن از واکنش هیدروژن‌زدایی از پروپان، تبدیل متانول به پروپیلن و غیره). این ماده عمدتاً به‌عنوان یک خوراک میانی در تولید انواع محصولات پتروشیمی استفاده می‌گردد که در این میان، بیشترین کاربرد پروپیلن (حدود ۶۵ تا ۶۸٪) در تولید پلی پروپیلن می‌باشد. هم‌اکنون میزان تولید پروپیلن کشور حدود ۹۵۰ هزار تن در سال می‌باشد که شرکت‌های تولیدکننده آن عبارت‌اند از: پتروشیمی‌های جم، امیرکبیر، بندر امام، شازند، مارون، تبریز و پالایشگاه‌های شازند و آبادان می‌باشد.

یکی از اهداف مهم در توسعه زنجیره ارزش گاز مایع در دنیا علاوه بر تولید محصولات راهبردی همچون پروپیلن، ایجاد حداکثر ارزش‌افزوده در سبد محصولات تولیدی است. در این راستا دو فرآیند اصلی صنعت پتروشیمی جهت مصرف خوراک گاز مایع «تولید الفین‌ها از طریق فرآیند هیدروژن زدایی و کراکر بخاراست که به ترتیب خوراک گاز پروپان و بوتان (برشی از گاز مایع) و گاز مایع مصرف می‌کند. با توجه به بازار جهانی خوب مشتقات پروپیلن، تولید این ماده یکی از اهداف اصلی در زنجیره ارزش گازمایع به شمار می‌رود. از طرفی یکی از فرآیندهای مستقیم تولید پروپیلن، استفاده از فرآیند هیدروژن‌زدایی پروپان یا همان(DHP)، است. در این فرآیند گاز پروپان (برشی از گاز مایع) تبدیل به پروپیلن می‌شود.

رشد فزاینده تقاضای جهانی برای پروپیلن به تحقیقاتی گسترده برای یافتن روش‌هایی جایگزین منجر شده که برای تولید پروپیلن مقرون به صرفه باشند. فرآیند هیدورژن‌زدایی اکسایشی پروپان یک روش قابل اطمینان برای تولید پروپیلن است که هیچ‌کدام از معایب فرآیندهای اخیر تولید پروپیلن را ندارد. با این حال، کنترل گزینش پذیری تنها چالش اصلی پیش روی صنعتی شدن این فرآیند است. اولفین‌های سبک، اتیلن و پروپیلن، ترکیبات کلیدی در صنایع پتروشیمی هستند که جهت تولید پلیمرها و مواد شیمیایی مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. اولفین‌های سبک، به‌عنوان یکی از خوراک‌های اصلی فرایندهای پتروشیمی، دارای مصارف گسترده‌ای می‌باشند. اولفین‌ها را می‌توان از طریق فرآیندهای مختلف و با مواد اولیه متفاوت تولید کرد.

نقطه مشترک همه این فرآیندها رسیدن به تولید اولفین سبک پروپیلن و حفظ زنجیره ارزش و جلوگیری از خام فروشی می‌باشد. در این راستا مارکو و همکارانش در سال (۲۰۲۱)، مطالعاتی را جهت تولید پروپیلن از پروپان به روش هیدروژن زدایی در حضور کاتالیزور Pt/Al_2O_3 انجام دادند. آن‌ها اظهار داشتند هیدروژن زدایی کاتالیستی پروپان جهت تولید پروپیلن به‌عنوان ماده اولیه در تولید پلی پروپیلن برای کاربردهای مختلف دارای اهمیت خاصی است. کاتالیست صنعتی $Pt\text{-}Sn/Al_2O_3$ در فرآیند هیدروژن زدایی پروپان بسیار فعال و گزینش پذیر عمل می‌کند. استفاده از راکتورهای غشائی روشی برای فائق آمدن بر محدودیت ترمودینامیکی این واکنش می‌باشد. مهم‌ترین حسن راکتورهای غشائی کاتالیستی این است که سدهای ترمودینامیکی مربوط به واکنش‌های برگشت‌پذیر را می‌توانند از طریق حذف یک یا چند تا از محصولات واکنش از طریق غشا، از بین ببرند که باعث می‌شود میزان تبدیل افزایش پیدا کند.[۲]

در سال (۲۰۲۱) سای چن و همکارانش، مطالعاتی را روی هیدروژن‌زدایی پروپان (DHP) و تبدیل آن به پروپیلن انجام دادند.آن‌ها اظهار داشتند با توجه به اینکه تقاضا برای اُلفین‌های (آلکِن‌های) سبک مانند پروپن، بوتن و ایزوبوتن و محصولاتی که از این اُلفین‌ها تولید می‌شود، بالا و رو به فزونی است. چون منابع فسیلی (طبیعی) فاقد الفین‌های سبک می‌باشند و بیشتر آن‌ها شامل هیدروکربن‌های اشباع شده و آروماتیک‌ها می‌باشد، روش‌های سنتزی برای تولید اُلفین‌های سبک اجتناب‌ناپذیر است. یکی از راه‌های تولید اُلفین‌های سبک، هیدروژن زدایی آلکان متناظر- حذف یک مولکول - با آن‌ها می‌باشد.آن‌ها در این پژوهش از

چند دسته کاتالیست با پایه‌های مختلف استفاده نمودند.و پایه کاتالیست‌ها را با اصلاح کننده‌های متفاوت مانند کروم و پلاتین تقویت نمودند. کیتی و همکارانش در سال (۲۰۱۸)، مطالعاتی را روی اثر کاتالیستی SiO_2 برای تبدیل -پروپان به اولفین‌های سبک مورد بررسی قرار دادند. رشد فزاینده تقاضای جهانی برای پروپیلن به تحقیقاتی گسترده برای یافتن روش‌هایی جایگزین منجر شده که برای تولید پروپیلن مقرون به صرفه باشند. فرآیند هیدورژن‌زدایی پروپان یک روش قابل اطمینان برای تولید پروپیلن است که هیچ‌کدام از معایب فرآیندهای اخیر تولید پروپیلن را ندارد. بااین‌حال، کنترل گزینش پذیری تنها چالش اصلی پیش روی صنعتی شدن این فرآیند است، زیرا پروپان و پروپیلن می‌توانند به دیگر محصولات تبدیل شوند[۳]

دان و همکارانش در سال (۲۰۲۰)، مطالعاتی را روی دهیدروژناسیون پروپان (DHP) توسط کاتالیست‌های ZnO/SiO_2 انجام دادند. سپس نتیجه عملکرد را با کاتالیست MCM-41 مقایسه کردند. در این پژوهش، کاتالیست روی بر پایه سیلیکا به روش ترکیبی سل-ژل و تلقیح مرطوب تهیه و عملکرد آن در واکنش هیدورژن‌زدایی اکسایشی پروپان بررسی شد. مشخصات کاتالیست‌ها با آزمون‌های XRD، BET، IR-FT و SEM تعیین شدند. واکنش‌های هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان در یک راکتور بستر ثابت انجام و تمام نمونه‌های ساخته شده در بازه دمایی ۳۵۰ تا ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد با گام دمایی ۵۰ درجه بررسی شدند. نسبت هیدروژن به خوراک ورودی پروپان ۱:۱ می‌باشد. کاتالیست با درصدهای بارگذاری کروم ۶٪ تا ۲۰٪ به کار گرفته شد. بهترین عملکرد برای نمونه کاتالیستی ZnO/SiO_2 با درصد بارگذاری ۱۰٪،نسبت پروپان به هیدروژن ۱:۱ و دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد با بازده ۱۴/۳۳ ٪ با مقدار تبدیل ۴۱/۸۴ ٪ و گزینش پذیری ۸۷٪ به دست آمد. نتایج نشان داد هر چه توزیع روی در ساختار کاتالیست بیشتر باشد، فعالیت بالاتر است. افزودن هیدروژن به مخلوط خوراک تا ۵٪ حجمی سبب افزایش بسیار زیاد فعالیت و پایداری گردید. بررسی‌ها نشان داد در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، کاهش کمی در گزینش‌پذیری پروپیلن دیده شد، اما به دلیل افزایش گزینش‌پذیری اولفین‌های سبک‌تر، گزینش‌پذیری کلی نسبت به اولفین‌ها افزایش یافت [۴] .

۲. بحث

۱،۲. درجه اهمیت پروپیلن

پروپیلن با فرمول شیمیایی، $CH_3CH=CH_2$ ، بی شک یکی از قدیمی‌ترین مواد اولیه‌ی مورد استفاده در صنایع پتروشیمی و از ابتدایی‌ترین اولفین‌های سبک به شمار می‌رود. این ماده به‌طور گسترده در آلکیلاسیون و یا خوراک فرایند پلیمر- بنزین، برای بهبود عدد اکتان بنزین مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین مقادیر پروپیلن به‌عنوان یک محصول پایه‌ای از اهمیت خاصی در صنعت پتروشیمی برخوردار است چون محصولات باارزشی از آن تولید می‌گردد. در حال حاضر بیشترین تولید پروپیلن دنیا به‌صورت روش‌های غیرمستقیم بوده است و پروپیلن به‌صورت محصول جانبی تولید می‌گردد که صرفه اقتصادی ندارند. در بین فرآیندهای مختلف تولید مستقیم پروپیلن، فرآیند PDH به دلیل حجم سرمایه‌گذاری پایین‌تر نسبت به بقیه روش‌ها و به علت هزینه خوراک ارزان (LPG) در کشور موردتوجه قرارگرفته اند. ازاین رو با توجه به تولید LPG در کشور در ظرفیت بالا و همچنین محدودیت در صادرات این محصول، می‌توان از مزیت فراوانی خوراک LPG در تولید پروپیلن کشور از طریق فرآیند PDH بهره برد. روش پی اچ دی، پروپان دی هیدروژنایز، یا به بیان ساده هیدروژن‌زدایی از گاز پروپان، به نظر مقرون به صرفه‌ترین روش برای توسعه تولید پروپیلن و درنهایت پلی پروپلین در صنعت پتروشیمی کشور است[۵]. پروپیلن یک گاز با فرمول شیمیایی C_3H_6 است یعنی دارای ۳ کربن و ۶ هیدروژن می‌باشد که کربن اول و دوم آن پیوند دوگانه دارند. پروپیلن به‌عنوان خاویار صنعت پتروشیمی دومین ماده پایه صنعت پتروشیمی از حیث میزان مصرف در دنیا است (بعد از اتیلن بیشترین مصرف محصولات پایه پلیمر را دارد) و تا پایان سال ۲۰۱۸ ظرفیت جهانی آن حدود ۱۲۸ میلیون تن و تولید برابر ۱۰۵ میلیون تن بوده است که در واقع راندمان میانگین تولید جهانی برابر ۸۲٪ می‌باشد. پلی پروپیلن محصولی است جامد و به شکل گرانول

که با سهم ۶۸ درصدی در زنجیره ارزش این ماده، بیشترین سهم را در مصرف پروپیلن در دنیا دارا می‌باشد. سایر محصولات کلیدی و با ارزش، همچون پروپیلن اکساید با ۸ درصد، آکریلونیتریل ACN 6 درصد، آکریلیک اسید با ۴ درصد، کیومن با ۴ درصد، دو اتیل هگزانول با ۳ درصد در جایگاه دوم تا ششم از حیث میزان مصرف پروپیلن قرار دارند. بوتانول و ایزوپروپانول نیز با ۳ و ۱ درصد در جایگاه‌های بعدی مصرف پروپیلن هستند. پروپیلن با توجه به کیفیت و خلوص معمولاً در سه گرید تولید و عرضه می‌گردد:

الف. گرید پلیمری با درجه خلوص ٪۹۹,۵

ب. گرید شیمیایی با درجه خلوص ٪۹۰-۹۶

ج. گرید پالایشگاهی با درجه خلوص ٪۵۰-۷۰

گریدهای مختلف پروپیلن کاربردهای متفاوتی دارند. مصرف عمده پروپیلن گرید پالایشگاهی که از فرآیندهای پالایش نفت خام در واحدهای کاتالیستی بستر سیال (FCC) به دست می‌آید، مصرف عمده‌اش در سوخت LPG است که برای مصارف گرمایی استفاده می‌شود و همچنین به‌عنوان عامل بهبود دهنده عدد اکتان در بنزین موتورها استفاده می‌شود. اگرچه از گرید پالایشگاهی در تولید کیومن و ایزوپروپیل الکل نیز استفاده می‌گردد معهذا مهم‌ترین بازار آن، تبدیل آن از طریق تخلیص به پروپیلن گرید شیمیایی یا گرید پلیمری برای تولید پلی‌پروپیلن، آکریلونیتریل، اکسو الکل‌ها و اکسید پروپیلن است. زیرا گستره کاربردهای این دو گرید بیش از کاربردهای گرید پالایشگاهی است[۶].

۲,۲. نگاهی به تکنولوژی‌های به کارگیری شده به‌منظور تولید پروپیلن

همان‌طور که اشاره شد، پروپیلن بعد از اتیلن به‌عنوان دومین الفین در بازارهای تجارت جهانی محسوب می‌گردد. معمولا در تمامی کشورهای دنیا در سال‌های قبل پروپیلن به‌عنوان یک محصول جانبی فرایندهای کراکینگ بخار و همچنین فرایندهای کاتالیستی بستر سیال (FCC) تولید می‌شدند. در کشورهای مختلف با توجه به دسترسی به منابع مختلف هیدروکربوری استراتژی‌های مختلفی نیز به‌منظور تولید الفین‌ها انتخاب می‌گردید. به‌طوری‌که بعد از اکتشاف منابع شِل گاز در آمریکا اکثریت واحدهای کراکینگ بخار بر مبنای نفتا (خوراک‌های مایع) خود را به‌منظور استفاده از اتان استحصالی از منابع شِل گاز تغییر دادند درحالی‌که این تغییرات موجب گردید که نسبت تولید پروپیلن به اتیلن در واحدهای کراکینگ با بخار به‌شدت کاهش پیدا کند. بالتبع با این کار بازار تجاری پروپیلن دچار تنگناهایی گردید. هر کشوری با توجه به ذخایر و منابع هیدروکربوری در دسترس خود باید بتواند بهینه‌ترین و اقتصادی‌ترین روش را به‌منظور تولید پروپیلن استفاده نماید. به همین دلیل، تکنولوژی‌های جدید و البته کم‌هزینه به منظور تولید پروپیلن در کانون توجهات بازارهای پتروشیمی قرار گرفت. این نکته قابل بیان است که تولیدی از شکست نفتا حدود ۰,۴ تا ۰,۵ تن به ازای هر تن اتیلن می‌باشد، درحالی‌که پروپیلن حاصله از فرایند شکست اتان کمتر از ۰,۰۵ تن به ازای هر تن اتیلن است. به همین دلیل مشاهده‌ی روند طرح‌های گذشته نشان می‌دهد که علی‌رغم افزایش تقاضا برای پروپیلن، میزان تولید اتیلن افزایش پیدا کرده است. با توجه به افزایش نرخ تقاضا برای پروپیلن و محصولات حاصله از این ماده نیاز است، توجه جدی به‌منظور اجرای طرح‌های تولید پروپیلن صورت گیرد. در این بین انتخاب روش تولید پروپیلن نیز دارای اهمیت خواهد بود[۷]. روش‌های مختلفی به‌منظور دستیابی به پروپیلن با گریدهای فوق موجود است تکنولوژی‌هایی که عموماً در حال حاضر جهت تولید پروپیلن به کار میرود، کراکینگ بخار و بازیافت جریان‌های پالایشگاهی (جریان‌های خروجی از واحدهایFCC وRFCC) می‌باشد که تحت عنوان روش‌های با بازدهی پایین طبقه‌بندی می‌شوند[۸].

۱.۲.۲. روش‌های بازدهی پایین

الف. کراکینگ بخار (Steam Cracking)

ب. بازیافت جریان های پالایشگاهی (Propylene Recovery Unit or PRU)

۲.۲.۲. تکنولوژی‌های نوین (بازدهی مناسب)

با توجه به بازده پایین و مشکلاتی نظیر تولید مازاد محصولاتی چون اتیلن، توسعه‌ی تکنولوژی‌های جدید تولید پروپیلن بسیار ضروری است. برخی از این تکنولوژی‌ها که توسط شرکت‌های مختلف صاحب لیسانس ابداع شده و در برخی موارد مورد بهره‌برداری قرار گرفته‌اند عبارتند از:

الف. هیدروژن زدایی از پروپان (Propane Dehydrogenation or PDH)

ب. روش تحول اولفین‌ها (Olefin Metathesis)

روش‌هایی نظیر پیرولیز کاتالیستی، تبدیل داخلی اولفین‌ها (Olefin Interconversion) و DCC نیز از دیگر روش‌های جدید تولید پروپیلن هستند که در مرحله توسعه و تکمیل می‌باشند.

۳.۲. کاتالیست‌های رایج برای فرایند هیدروژناسیون پروپان‌ها

به دلیل افزایش نیاز به پروپیلن، استفاده از روش‌های اختصاصی تولید این ماده مانند هیدروژن‌زدایی پروپان رو به افزایش است. این فرایند کاتالیستی، گرماگیر و تعادلی است. کاتالیست‌های تجاری فرایندهای هیدروژن زدایی بر اساس کرومیا - آلومینا و اخیراً کاتالیست‌های پلاتین یا پلاتین اصلاح شده هستند. از آنجا که کاتالیست‌های کروم‌دار از لحاظ زیست‌محیطی مشکل‌ساز هستند، تمایل به استفاده از فلز پلاتین افزایش‌یافته است. در ایران نیز، کاتالیست‌های پلاتین برای هیدروژن‌زدایی در واحدهای آزمایشگاهی و هیدروژن‌زدایی ایزوبوتان با میزان مصرف سالیانه حدود ۸۰ تن در سال کاربرد دارد[۹].

۳. مواد و روش‌ها

در آزمایش‌های طراحی شده به‌منظور دستیابی به شرایط عملیاتی بهینه، کلیه آزمایش‌ها برای پروپان طبق فرآیند واحد MTBE پتروشیمی بندر امام در نظر گرفته شده است. آزمایش‌ها نسبت به ۲ متغیر دما و RATIO در پارامترهای WHSV و فشار ثابت مورد بررسی قرار می‌گیرد. آزمایش‌ها برای دما در ۳ مقدار ۶۰۰، ۶۱۰ و ۶۲۰ درجه سانتی‌گراد و برای RATIO در ۳ مقدار ۰,۵، ۰,۶ و ۰,۷ طراحی شده است. پارامترهای WHSV در مقدار ۱,۵ و فشار عملیاتی در ۱ بار ثابت نگه‌داشته می‌شود.

جدول ۱- آزمایش ها برای پروپان

آزمایش	RATIO	T	Q (cc/min)	CON	SEL	YIELD
10	0.5	600	150	35.3	91.71	32.557
13	0.6	600	150	34.91	91.25	31.855
16	0.7	600	150	33.87	90.96	30.808
11	0.5	610	160	38.48	90.46	34.809
14	0.6	610	160	37.85	90.12	34.11
17	0.7	610	160	36.95	89.89	33.214
12	0.5	620	170	41.61	88.86	36.974
15	0.6	620	170	40.93	88.61	36.268
18	0.7	620	170	40.23	88.29	35.519

۴. طراحی آزمایش

در این تحقیق از نرم‌افزار Design Expert Software ورژن ۱۱ برای طراحی آزمایش استفاده گردید. الگوریتم روش بر اساس حداقل کردن واریانس جواب پیش‌بینی شده و در محدوده‌ی فضای طراحی عمل می‌کند. پس از تعیین محدوده هرکدام از فاکتورهای مؤثر بر میزان تولید پروپیلن به روش هیدروژن زدایی از پروپان، این اعداد در داخل نرم‌افزار قرار داده شد و سطوح انتخاب شده برای آزمایش‌های اصلی برای تعیین میزان گزینش پذیری پروپیلن توسط نرم‌افزار تعیین می‌شوند که نتایج آن در جدول زیر نشان داده شده است. قابل‌ذکر است محدوده مشخص شده بعد از انجام تست‌های اولیه و بررسی میزان اثرگذاری متغییرها در نظر گرفته شده است.

روش‌های سطح پاسخ می‌توانند بسته به کاربردشان در طرح آزمایش بهروش‌های متفاوتی طرح شوند. ازجمله روش‌های CCD، D-Optimal و Box-Behnken. کاربرد روش سطح پاسخ در صنایع بسیار وسیع است ازجمله می‌توان به صنایع شیمیایی، پتروشیمی، میکروبیولوژی و ... اشاره نمود. در این پژوهش طبق الگوریتم Box-Behnken آزمایشات طراحی شده‌اند و کار کردن با این الگوریتم آسان بوده، مدل‌سازی و بهینه‌سازی به‌آسانی صورت می‌گیرد. همچنین براثر تکرار نقطه مرکزی می‌توان خطای محاسبات و آزمایشات را شناسایی و به حداقل رساند تا به مدل دقیق دست پیدا کنیم. همچنین در این الگوریتم با حذف تکرارهای غیرضروری مانند تکرارهایی که در الگوریتم فاکتوریل به وجود می‌آیند می‌توان در زمان و هزینه نیز صرفه‌جویی کرد. می‌توان مدل‌سازی را بر اساس نتایج آزمایشات در منابع معتبر خارجی و داخلی به‌طور کامل انجام داد.

جدول ۲- فاکتورها و سطوح انتخاب شده برای طراحی آزمایش

فاکتور	سطح انتخابی		
$Ratio_{H_2/CH}(mol/mol)$	0.5	0.6	0.7
$Temp(^0C)$	600	610	620
Qfeed(cc/min)	50	60	70
$Q_{H_2}(cc/min)$	150	160	170

۱،۴. آنالیز واریانس و بررسی مناسب بودن مدل

در جدول شماره (۳) و (۴) ، داده‌های آماری مختلف (جمع مربعات خطاها ، درجه آزادی ، میانگین مربعات ، F.Value و P.Value) که توسط نرم‌افزار محاسبه شده‌اند، گزارش شده است. مقدار F و P به ترتیب ۱۳۲,۴۸ و0.0001> بوده است و نشان می‌دهد که مدل از لحاظ آماری معنی‌دار بوده و می‌تواند برای پیش‌بینی اهداف موردنظر به کار رود.صحت و اهمیت مدل انتخاب‌شده و تعیین تأثیرگذارترین پارامتر در تعیین میزان رشد باکتری هاو همچنین بررسی تأثیر هم‌زمان پارامترهای مؤثر در فرآیند توسط آنالیز ANOVA جدول(۳) و (۴) مورد ارزیابی قرار گرفتند . نتایج حاصل از آنالیز ANOVA نشان داد مدل پیشنهادی به لحاظ آماری با توجه به آنالیز واریانس یک‌طرفه که مقدار p۰,۰۰۱ است با شرایط خطی رابطه معنی‌دار دارد .از طرفی میزان F-Value معیاری از انحراف داده‌ها از مقدار میانگین است . میزان F-Value مشخص کرد تأثیر پارامترهای مختلف بر روی فرایند توالی مقابل پیروی می‌کند D < C< B <A

جدول۳- آنالیز واریانس حاصل از طراحی آزمایش

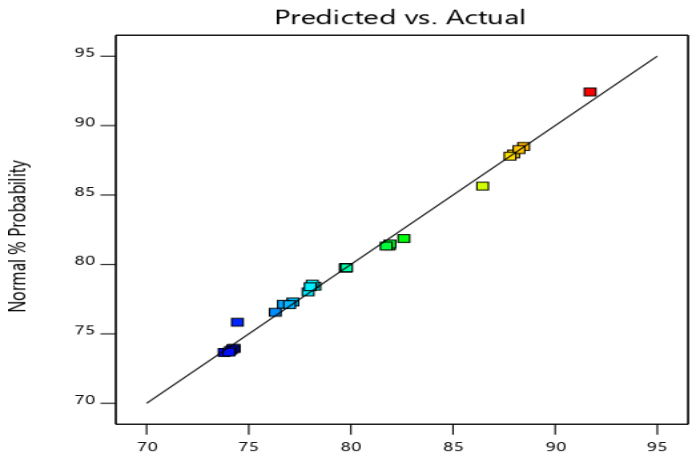
Source	sum of squares	df	Mean square	F-value	P-value	Column1
Model	716.06	14	51.15	132.48	< 0.0001	significant
A-Temperature	612.08	1	612.08	1585.36	< 0.0001	
B-ratioH_2/CH	60.14	1	60.14	155.76	< 0.0001	
C-QFeed(cc/min)	0.267	1	0.267	0.6916	0.4196	
D-QH_2(cc/min)	0.2018	1	0.2018	0.5226	0.4816	
AB	5.31	1	5.31	13.74	0.0023	
AC	0.0306	1	0.0306	0.0793	0.7823	
AD	0.0784	1	0.0784	0.2031	0.6592	
BC	0.198	1	0.198	0.5129	0.4857	
BD	0.0801	1	0.0801	0.2074	0.6558	
CD	0.0132	1	0.0132	0.0343	0.8558	
A^2	24.2	1	24.2	62.68	< 0.0001	
B^2	0.2653	1	0.2653	0.6872	0.421	
C^2	4.13	1	4.13	10.69	0.0056	
D^2	2.37	1	2.37	6.14	0.0266	
Residual	5.41	14	0.3861			
Lack of Fit	5.4	10	0.5403	1039.06	< 0.0001	significant
Pure Error	0.0021	4	0.0005			
Cor Total	721.47	28				

Sum of square برای تعیین تأثیرگذارترین عامل در فرآیند هیدروژن‌زدایی پروپان می‌باشد. افزون بر این ضریب همبستگی تعدیل شده (R^2(adj)) برابر با ۰,۹۹۲۵ و۰,۹۸۵۰در مورد این فرایند نشان دهنده دقت مدل آماری است.

جدول ۴- ویژگی مدل انتخاب شده برای پاسخ

Std. Dev.	0.6214	R^2	0.9925
Mean	80.06	Adjusted R^2	0.985
C.V. %	0.7761	Predicted R^2	0.9569
		Adeq Precision	41.9824

با توجه به جدول (۵) مقدار مجموع مربعات (۰,۹۹۲۵) و (۰,۹۸۵) به‌منظور منطقی به عدد یک نزدیک‌تر باشد مدل مطلوب‌تری حاصل شده است. نمودار شماره (۱) نیز توافق و هماهنگی بین مقادیر تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده را به‌خوبی نشان می‌دهد.



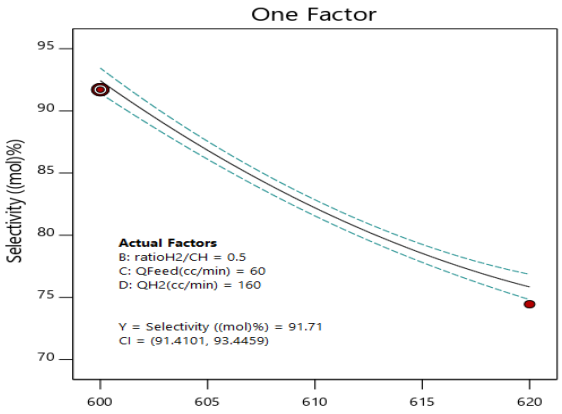
شکل ۱- اثر متقابل بین درصد مقادیر واقعی و مقادیر پیش‌بینی شده در اثر

بعد از تجزیه و تحلیل جدول واریانس و پیدا شدن متغیرهای معنی‌دار و اثرگذار بر روی میزان گزینش‌پذیری پروپیلن، یک مدل چند جمله‌ای با ارزش آماری برای هر جواب به دست می‌آید.

۲,۴. اثر پارامترهای عملیاتی

۱.۲.۴. اثر دما

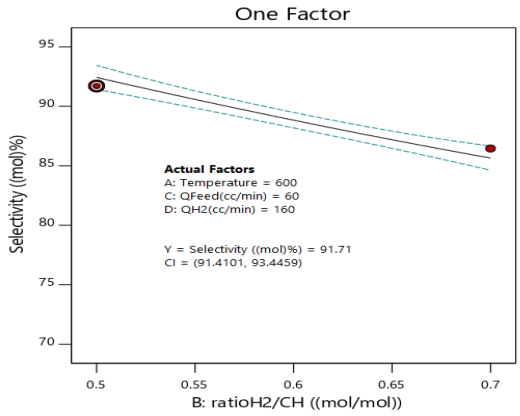
در شکل (۲)، روند تغییرات افزایش دما روی میزان تبدیل،گزینش پذیری و بازده تبدیل پروپان به پروپیلن مشاهده می‌شود. همان‌طور که می‌دانیم دما متغییر بسیار مهم برای افزایش محصولات می‌باشد. همان‌طور که در شکل زیر مشاهده می‌شود در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد میزان گزینش پذیری پروپیلن در حال افزایش است و با افزایش دما بازده تولید پروپیلن کاهش‌یافته است. ولی در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد بیشترین میزان گزینش پذیری اتفاق می‌افتد و سپس با افزایش دما میزان گزینش پذیری کاهش یافته است. ازآنجایی‌که واکنش‌های شکست در مجموع، واکنش‌هایی گرماگیر هستند و همواره افزایش دما باعث افزایش سرعت واکنش‌ها و میزان تبدیل می‌شود. افزایش دما همواره باعث افزایش مقدار اولفین‌هایی مثل پروپیلن می‌شود. اما باید در نظر گرفت این افزایش دما می‌تواند همراه با افزایش تولید کک باشد که باعث کاهش زمان عملکرد واحد خواهد شد. ازلحاظ عملیاتی و مصرف انرژی، افزایش دما دارای محدودیت است. بنابراین با استفاده از فرایندهای کاتالیستی این امکان میسر می‌شود که با پایین آوردن دما، علاوه بر کاهش انرژی مصرفی، مدت‌زمان عملکرد واحد را نیز افزایش داد. با افزایش دما از ۶۰۰ تا حد ۶۲۰ درجه سانتی‌گراد میزان تبدیل خوراک افزایش یافته و پروپیلن بیشتری تولید می‌شود. درصورتی‌که در دماهای بالاتر ۶۰۰ درجه منجر به تشکیل کک و انسداد کاتالیست شده و بازده تولید پروپیلن از یک نقطه ماکزیمم به سمت مینیمم متمایل می‌گردد.



شکل۲- تاثیر افزایش دما بر میزان گزینش پذیری تبدیل پروپان به پروپیلن

۲.۲.۴. نسبت هیدروژن به هیدروکربن

با توجه به شکل ۳ با کاهش Ratio مقدار درصد تبدیل و گزینش‌پذیری افزایش می‌یابد. چراکه با توجه به اینکه محصولات واکنش تعادلی هیدروژن‌زدایی پارافین، هیدروژن و الفین می‌باشد درنتیجه با کاهش میزان هیدروژن و افزایش هیدروکربن (ایزوبوتان یا پروپان) در محیط واکنش، افزایش هیدروکربن باعث افزایش واکنش بیشتر و درنتیجه واکنش تعادلی به سمت تولید هیدروژن و الفین بیشتر میل می‌کند که باعث افزایش درصد تبدیل و گزینش پذیری می‌شود. حضور هیدروژن در محیط واکنش از تشکیل کک جلوگیری می‌کند درنتیجه در برخی از واحدهای صنعتی مانند MTBE، بخشی از هیدروژن تولید شده برای ممانعت از تشکیل کک بر روی کاتالیست‌ها برگشت داده می‌شود. درنتیجه نسبت مولی هیدروژن به ایزوبوتان یا پروپان در خوراک ورودی لازم است. که بر اساس مقدار بهینه بین میزان کاهش تشکیل کک و درصد تبدیل انتخاب شود.

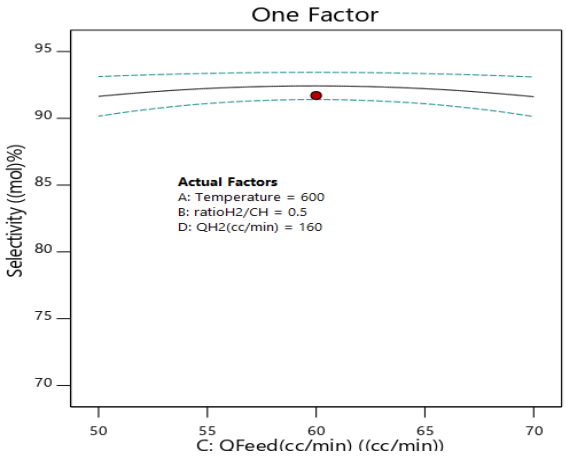


شکل ۳- تاثیر نسبت هیدروژن به هیدروکربن بر میزان گزینش پذیری تبدیل پروپان به پروپیلن

۳.۲.۴. اثر دبی خوراک ورودی

با افزایش دبی خوراک از ۵۰ به ۶۰ سبب افزایش سرعت فضایی هیدروکربن‌ها در راکتور شده و زمان تماس هیدروکربن‌ها کاهش می‌یابد و درنتیجه درصد تبدیل کاهش و گزینش پذیری افزایش می‌یابد. همان‌طور که در شکل زیر نشان داده شد، افزایش میزان خوراک در ابتدا موجب افزایش گزینش‌پذیری می‌شود ولی با افزایش مجدد خوراک موجب کاهش درصد تبدیل

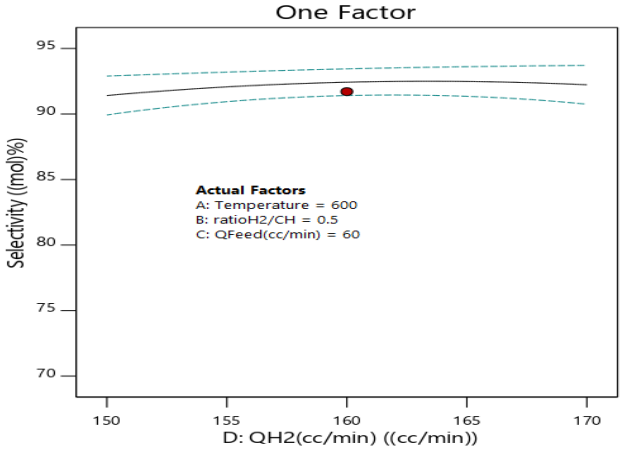
و درنتیجه کاهش درصد کک تولیدی می‌شود (مطابق شکل). لیکن با توجه به افزایش دبی خوراک همان‌گونه که در شکل نیز نشان داده شده میزان کک و پروپیلن تولیدی افزایش می‌یابد. علاوه بر این افزایش چرخش کاتالیست (با توجه به محدود بودن عملکرد استریپر راکتور) موجب افزایش درصد کک و هیدروکربن‌های باقیمانده در روی کاتالیست می‌شود. عوامل یادشده فوق با توجه به محدود بودن ظرفیت سوختن کک در احیاء کننده و نیز محدودیت دمایی آن باعث ایجاد محدودیت در خصوص افزایش ظرفیت واحد می‌شود.



شکل ۴- تاثیر دبی خوراک ورودی بر میزان گزینش پذیری تبدیل پروپان به پروپیلن

۴.۲.۴. تأثیر میزان دبی هیدروژن

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، با افزایش نسبت مولی هیدروژن از ۱۵۰ به ۱۶۰نسبت به پروپان در خوراک ورودی و کاهش فشار جزئی پروپان در خوراک، میزان گزینش‌پذیری افزایش می‌یابد و سپس با نسبت بالاتر از ۱۶۰ میزان گزینش پذیری کاهش می‌یابد می‌توان نتیجه گرفت در اثر افزایش نسبت مولی هیدروژن به پروپان نشان دهنده افزایش تولید محصولات جانبی بیشتر غیر از پروپیلن شده این امر منجر به کاهش میزان پروپیلن تولیدی است.

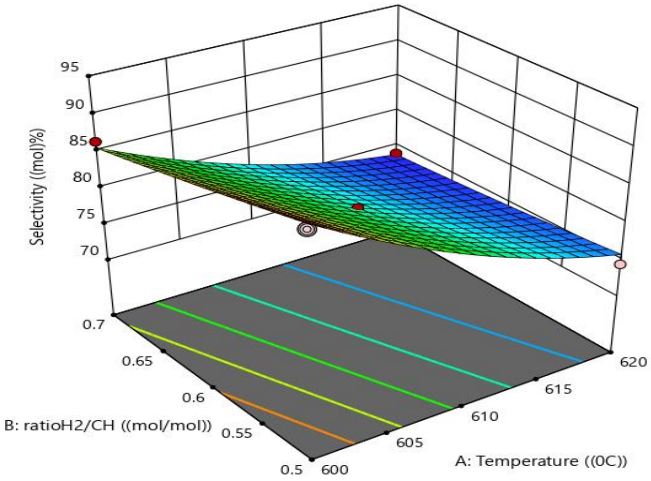


شکل ۵- تاثیر دبی هیدروژن ورودی بر میزان گزینش پذیری تبدیل پروپان به پروپیلن

۳،۴. تأثیر هم‌زمان پارامترها

۱.۳.۴. تأثیر هم‌زمان پارامترهای دما و نسبت هیدروژن به هیدروکربن(AB)

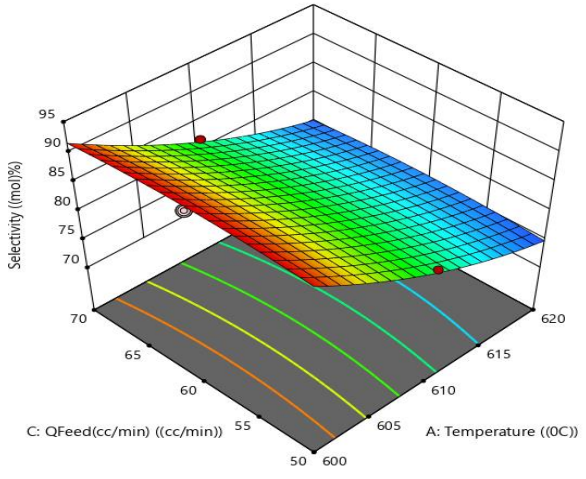
همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود با افزایش دما به دلیل تشکیل کک و انسداد حفرات کاتالیست میزان گزینش پذیری کاهش می‌یابد. با افزایش نسبت مولی هیدروژن به هیدروکربن، حضور هیدروژن در محیط واکنش تا اندازه‌ای از تشکیل کک جلوگیری می‌کند و میزان گزینش پذیری کمی افزایش می‌یابد ولی با افزایش دماهای بالاتر دیگر تشکیل کک ادامه یافته و باعث کاهش در گزینش پذیری خواهد شد.



شکل ۶- تأثیر هم‌زمان پارامترهای دما و نسبت هیدروژن به هیدروکربن بر میزان گزینش پذیری تبدیل پروپان به پروپیلن

۲.۳.۴.تأثیر هم‌زمان پارامترهای دما و دبی خوراک(AC)

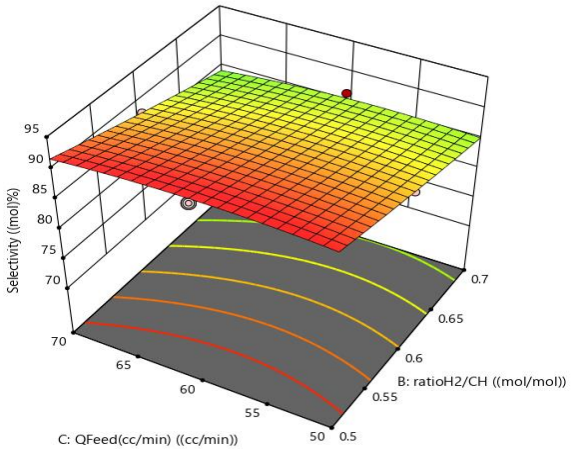
همان‌طور که در شکل نشان داده شده است افزایش میزان خوراک در ابتدا موجب افزایش گزینش پذیری می‌شود ولی با افزایش مجدد خوراک موجب کاهش درصد تبدیل و درنتیجه کاهش درصد کک تولیدی می‌شود (مطابق شکل). لیکن با توجه به افزایش دما و هم‌زمان دبی خوراک همان‌گونه که در شکل نیز نشان داده شده میزان کک افزایش یافته و پروپیلن تولیدی رو به کاهش متمایل می‌گردد.



شکل ۷- تأثیر هم‌زمان پارامترهای دما و نسبت دبی خوراک به هیدروکربن بر میزان گزینش پذیری تبدیل پروپان به پروپیلن

۳.۳.۴. تأثیر هم‌زمان پارامترهای نسبت هیدروژن به هیدروکربن و دبی خوراک(BC)

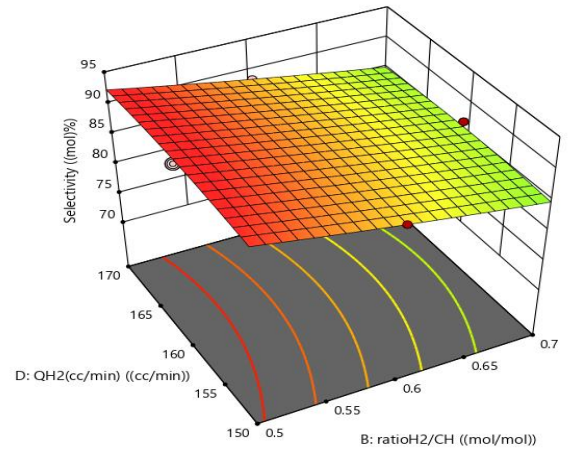
در شکل ۸ تأثیر نسبت مولی هیدروژن به هیدروکربن در خوراک ورودی بر میزان تبدیل و گزینش پذیری نسبت به پروپیلن در دبی مختلف خوراک نشان داده شده است، افزایش میزان خوراک در ابتدا موجب افزایش گزینش پذیری می‌شود ولی با افزایش مجدد خوراک موجب کاهش درصد تبدیل و درنتیجه کاهش درصد کک تولیدی می‌شود. با توجه به اینکه محصولات واکنش تعادلی هیدروژن زدایی پارافین، هیدروژن و الفین می‌باشد درنتیجه با کاهش میزان هیدروژن و افزایش هیدروکربن (ایزوبوتان یا پروپان) در محیط واکنش، افزایش هیدروکربن باعث افزایش واکنش بیشتر و درنتیجه واکنش تعادلی به سمت تولید هیدروژن و الفین بیشتر میل می‌کند که باعث افزایش درصد تبدیل و کاهش گزینش پذیری می‌شود.



شکل ۸- تأثیر هم‌زمان پارامترهای نسبت هیدروژن به هیدروکربن و دبی خوراک بر میزان گزینش پذیری تبدیل پروپان به پروپیلن

۴.۳.۴. تأثیر هم‌زمان پارامترهای نسبت هیدروژن به هیدروکربن و دبی خوراک(BD)

با افزایش دما میزان گزینش پذیری انتظار داریم افزایش یابد ولی چون منجر به تشکیل کک می‌شود گزینش پذیری کاهش می‌یابد. با افزایش میزان دبی هیدروژن افزایش هیدروکربن باعث افزایش واکنش بیشتر و درنتیجه واکنش تعادلی به سمت تولید هیدروژن و الفین بیشتر میل می‌کند که باعث افزایش درصد تبدیل و کاهش گزینش پذیری می‌شود.



شکل ۹- تأثیر هم‌زمان پارامترهای نسبت هیدروژن به هیدروکربن و دبی خوراک بر میزان گزینش پذیری تبدیل پروپان به پروپیلن

۵. نتیجه‌گیری

در این تحقیق برای تولید اولفین‌های سبک از روش دهیدروژناسیون استفاده شده است. نتایج حاصل از شکست کاتالیستی با استفاده از کاتالیست مذکور، افزایش گزینش پذیری اولفین‌های سبک نسبت به شکست حرارتی در دمای مختلف را نشان داد. در ادامه فعالیت‌ها اثر عوامل مؤثر بر این فرایند کاتالیستی تبدیل پروپان به اولفین‌های سبک پروپیلن مورد بررسی قرار گرفت. همچنین آزمایش‌های شکست حرارتی به‌منظور مقایسه آن با نتایج حاصل از شکست کاتالیستی در شرایط یکسان انجام شد. در این تحقیق برای بررسی عملکرد تولید پروپیلن در شکست کاتالیستی و بررسی تأثیر عملکرد پارامترهای مقدار دما، دبی خوراک ورودی، دبی هیدروژن، نسبت هیدروژن به هیدروکربن‌ها از طراحی آزمایش بهره گرفته شد. نتایج به دست آمده حاوی این مطلب بود که بالاترین گزینش پذیری پروپان با دبی جریان خوراک ۶۰cc/min، نسبت هیدروژن به خوراک مقدار ۰,۵ (mmol/mmol) دبی هیدروژن و دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به دست می آید. نتایج حاصل از نتایج طراحی آزمایش نشان داد که بالاترین بازده پروپیلن در بالاترین جریان با میزان گزینش پذیری ۹۱,۷۱ ٪ به‌دست‌آمده است.

مراجع

[1]. Chen, S.; Pei, C.; Sun, G.; Zhao, Z.-J.; Gong, J. Nanostructured Catalysts toward Efficient Propane Dehydrogenation. Acc. Mater. Res. (2020), 1, 30–40.

[2]. Marco Martino, Eugenio Meloni, Giovanni Festa and Vincenzo Palma, Propylene Synthesis: Recent Advances in the Use of Pt-Based Catalysts for Propane Dehydrogenation Reaction, Catalysts (2021), 11, 1070.

[3]. Sai Chen, Xin Chang, Guodong Sun,ab Tingting Zhang, Yiyi Xu, Yang Wang, Chunlei Peiab and Jinlong Gong, Propane dehydrogenation: catalyst development, new chemistry, and emerging technologies, Chem. Soc. Rev., (2021), 50, 3315-3354.

[4]. Dan Zhao, Xinxin Tian, Dmitry E. Doronkin , Shanlei Han, Vita A. Kondratenko , Jan-Dierk Grunwaldt , Anna Perechodjuk , Thanh Huyen Vuong , Jabor Rabeah , In situ formation of ZnOx species for efficient propane dehydrogenation, Nature , Vol 599 , 11 November (2021) , 232-238.

[5]. Li, C.;Wang, G. Dehydrogenation of light alkanes to mono-olefins. Chem. Soc. Rev. (2021), 50, 4359.

[6]. Dong, S.; Altvater, N.R.; Mark, L.O.; Hermans, I. Assessment and comparison of ordered & non-ordered supported metal oxide catalysts for upgrading propane to propylene. Appl. Catal. A-Gen. (2021), 617, 118121.

[7]. Perechodjuk, A.; Zhang, Y.; Kondratenko, V.A.; Rodemerck, U.; Linke, D.; Bartling, S.; Kreyenschulte, C.R.; Jiang, G.; Kondratenko, E.V. The effect of supported Rh, Ru, Pt or Ir nanoparticles on activity and selectivity of ZrO_2-based catalysts in non-oxidative dehydrogenation of propane. Appl. Catal. A-Gen. (2020), 602, 117731.

[8]. Zhang, W.; Wang, H.; Jiang, J.; Sui, Z.; Zhu, Y.; Chen, D.; Zhou, X. Size Dependence of Pt Catalysts for Propane Dehydrogenation: From Atomically Dispersed to Nanoparticles. ACS Catal. (2020), 10, 12932–12942.

[9]. Zhao, D.; Lund, H.; Rodemerck, U.; Linke, D.; Jiang, G.; Kondratenko, E.V. Revealing fundamentals affecting activity and product selectivity in non-oxidative propane dehydrogenation over bare Al_2O_3. Catal. Sci. Technol. (2021), 11, 1386.

Study of Catalytic Cracking of Propane by Help of Software Design Expert

Soheila Hedayatikhah[1 *], Nayereh PashmForoush[1], Asadollah Gholampour[2], Alireza Azimi[1]

1. Department of Chemical Engineering, Islamic Azad University Mahshahr Branch, Mahshahr, Iran
2.Kian Petrochemical Company, Asalouye, Bushehr, Iran

Corresponding Author Email: ss.hedayatikhah69@yahoo.com

ABSTRACT:

Catalytic cracking of fluid bed has become one of most important units and processes of catalytic reforming in the world, which converts high density and worthless materials to more valuable materials. Today, due to increase fuel consumption in the world and demand of converting heavy materials to light fuel materials is feeling more than ever.

In this research, hydrogenation method is used for producing light olefins and effecting factors on rate of propylene production is calculated by dehydrogenation method by Design Expert Software. Results of catalytic cracking by use of mentioned catalyst, increasing selectivity of light olefins toward thermal cracking in different temperatures is shown.

Keywords: *Dehydrogenation propylene, Catalytic cracking*

بررسی تجربی تغییرات اندازه گردابه‌های شکل‌گرفته در دنباله یک مدل پایه خودرو و چگونگی اضمحلال انرژی در حین شتابگیری

وحید برزنونی*

واحد پژوهش و فن‌آوری، شرکت گاز استان خراسان رضوی، مشهد، ایران

ایمیل نویسنده مسئول : v.barzanooni@gmail.com

چکیده:

افزایش روزافزون مصرف‌کننده‌های انرژی، بیانگر لزوم شناسایی هرچه دقیق‌تر پدیده‌های نامطلوب موجود و فهم دقیق به‌منظور ارائه راهکارهای مناسب جهت کنترل و بهینه کردن مصرف می‌باشد. ازآنجایی‌که یکی از پرکاربردترین و پر تعدادترین وسایل مصرف‌کننده انرژی خودروها می‌باشند لذا در این مقاله سعی شده است به روش آزمایشگاهی و تحلیل نتایج حاصله نحوه شکل‌گیری و موقعیت گردابه‌ها در جریان شتابدار با شباب‌های مختلف و در موقعیت‌های طولی مختلف و همچنین نحوه اضمحلال انرژی مورد بررسی قرار گیرد. مدل مورد استفاده مدل احمد با زاویه شیب انتهایی ۳۵ درجه بوده که نمونه آزمایشگاهی جهت تحلیل آیرو دینامیک خودروهای سنگین می‌باشد. نتایج حاصله بیانگر ارتباط بین شتاب و سرعت جریان با اندازه گردابه‌ها و ماندگاری آن‌ها می‌باشد. همچنین با کاهش شتاب جریان، گردابه‌های بزرگ‌تر در محدوده وسیع‌تری از عرض دنباله نزدیک حضور دارند. کلیه آزمایش‌های در یک تونل باد مدار باز دمشی با حداکثر شدت اغتشاش‌های ۰٫۱٪ و حداکثر سرعت ۳۰ متر بر ثانیه و اندازه‌گیری مؤلفه‌های سرعت نیز توسط جریان سنج سیم داغ، ساخت شرکت فراسنجش صبا صورت گرفته است.

واژه‌های کلیدی: گردابه، بهینه کردن، اضمحلال انرژی، خودرو

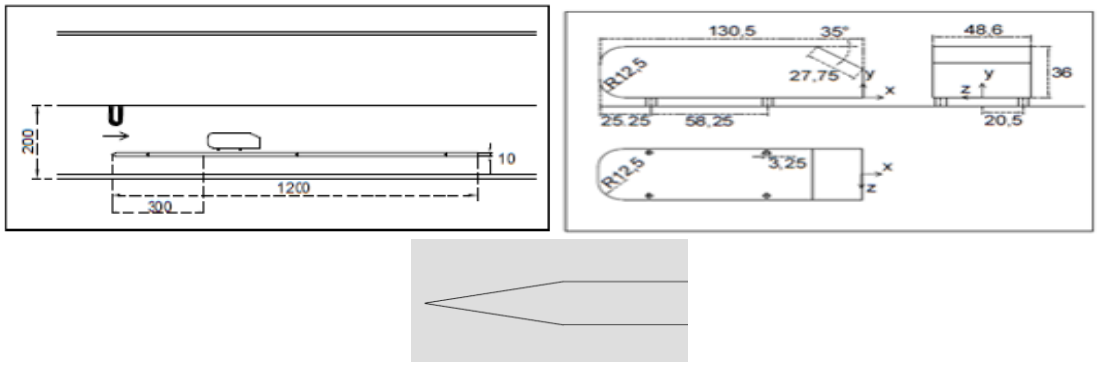
۱. مقدمه

جریان سیال نقش مهمی در صنایع پیرامون ما همچون توربو ماشین‌ها سیستم‌های هیدرولیکی صنایع هوا فضا صنایع نفت و گاز، صنایع خودروسازی و بسیاری موارد دیگر ایفا می‌کند. ازآنجاکه در اکثر صنایع و سیستم‌ها رژیم جریان به‌صورت آشفته است بنابراین این نوع جریان از اهمیت فوق‌العاده‌ای برخوردار می‌باشد دلیل اهمیت آن این است که جریان آشفته نقش مهمی در انتقال اندازه حرکت (مومنتوم) انتقال جرم و حرارت تلفات انرژی و اصطکاک در سیستم‌های سیالات دارد. بنابراین به منظور طراحی بهینه و مطلوب سیستم‌های سیالات در صنایع مختلف نیاز است تا جریان‌های آشفته را شناخته و کمیته‌ای آن را مشخص نمود. با توجه به کاربردهای متنوع جریان غیر دائم حول اجسام متحرک، تمایل زیادی به تحلیل و بررسی این جریان‌ها وجود دارد. یکی از مسائلی که جهان امروز با آن روبرو است، مشکل کمبود سوخت آن‌هم از نوع فسیلی است. امروزه باکم شدن منابع سوخت دانشمندان و متخصصان به فکر کاهش مصرف سوخت، خصوصاً از نوع فسیلی آن می‌باشند تا روند کاهش این منابع بااهمیت را کند کنند. خودروها یکی از عمده‌ترین مصرف‌کنندگان سوخت‌های فسیلی در جهان امروز می‌باشند که هر روزه و با سرعت بر تعداد آن‌ها افزوده می‌گردد. در دهه‌های اخیر پژوهش‌های زیادی جهت شناسایی و بررسی پارامترهای دخیل در بهبود عملکرد و کاهش مصرف سوخت خودروها صورت گرفته است، اما همچنان جای کار بسیار وجود دارد. مدل مورد مطالعه در این تحقیق مدل پیشنهادی احمد (Ahmed) است که یک مدل ساده شده از خودروهای نقلیه زمینی می‌باشد [1]. پس از وی محققین بسیاری به بررسی و مطالعه روی این مدل پرداختند. کرجنویک (Krajnovic) [2] به شبیه‌سازی جریان گردابی در اعداد رینولدز پایین به‌منظور بررسی و انجام تست‌های آزمایشگاهی در اعداد رینولدز پایین پرداخت. ناکاشیما (Nakashima) [3] به بررسی عددی تغییرات پارامترهای آئرودینامیکی نسبت به زمان پرداخت. ایمانوئل (Emmanuel) [4] به تحلیل لحظه‌ای دینامیک گردابه‌های دنباله در حضور کنترل جریان پرداخت و به نتایجی دست یافت.

در پژوهش حاضر، به‌منظور درک بهتر هندسه جریان شتابدار در دنباله مدل به‌منظور حذف مؤلفه‌های نامطلوب در افزایش میزان مصرف سوخت به روش آزمایشگاهی و تحلیل نتایج حاصله نحوه شکل‌گیری و موقعیت گردابه‌ها در جریان شتابدار با شتاب‌های مختلف و در موقعیت‌های طولی مختلف و همچنین نحوه اضمحلال انرژی مورد بررسی قرار گرفت.

۲. روش آزمایش

کلیه آزمایشات با استفاده از تونل باد مدار باز دمشی در دانشگاه حکیم سبزواری انجام شده است. این تونل باد دارای مقطع آزمون به ابعاد $40cm \times 40cm$ و طول $180cm$ بوده، حداکثر شدت اغتشاش در محفظه آزمایش ۰٫۱٪ و حداکثر سرعت $30m/s$ است. برای اندازه‌گیری سرعت جریان هوا و شدت اغتشاش‌های آن از جریان‌سنج سیم داغ استفاده شده است. به‌منظور جابجایی پر آب برای اندازه‌گیری توزیع جریان هوا از مکانیزم انتقال دهنده استفاده می‌شود و این مکانیزم دارای دقت ۰٫۱ میلی‌متر در جهت محورهای مختصات می‌باشد. مدل مورد مطالعه در این تحقیق مدل پیشنهادی احمد با زاویه انتهایی ۳۵ درجه است. توجه به ضریب اندازه Blockage به‌عنوان یک پارامتر مهم، اولین نکته در ساخت مدل است. مقدار پیشنهادی برای مدل‌های آزمایشگاهی کمتر از ۰/۱ است تا بتوان از اثر جریان سیال روی دیواره‌های جانبی مقطع آزمایش بر سطح مدل چشم‌پوشی کرد. در این تحقیق مقدار انتخابی برای این ضریب با توجه به شرایط آزمایشگاهی و تونل باد، ۰/۰۹ و ضریب مقیاس مدل ۰٫۱۴ می‌باشد. سایر مشخصات و ابعاد مدل در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل۱- مشخصات و ابعاد مدل(سمت راست) نمای شماتیک مدل داخل تونل باد(سمت چپ)

۳. بحث و تحلیل نتایج

ازآنجایی‌که جریان در دنباله مدل جریانی آشفته است که شامل آدی‌های درهم‌پیچیده و در اندازه‌های مختلف می‌باشد لذا به‌منظور درک بهتر اندازه کوچک‌ترین آدی‌های شکل گرفته در دنباله مدل بایستی اندازه کوچک‌ترین آدی‌های برحسب طول مقیاس کولموگروف تعیین گردند. اندازه کوچک‌ترین آدی‌های هم‌مرتبه اندازه طول مقیاس کولموگروف δ می‌باشد.

$$\delta = (\frac{\vartheta^3}{\varepsilon})^{\frac{1}{4}}$$

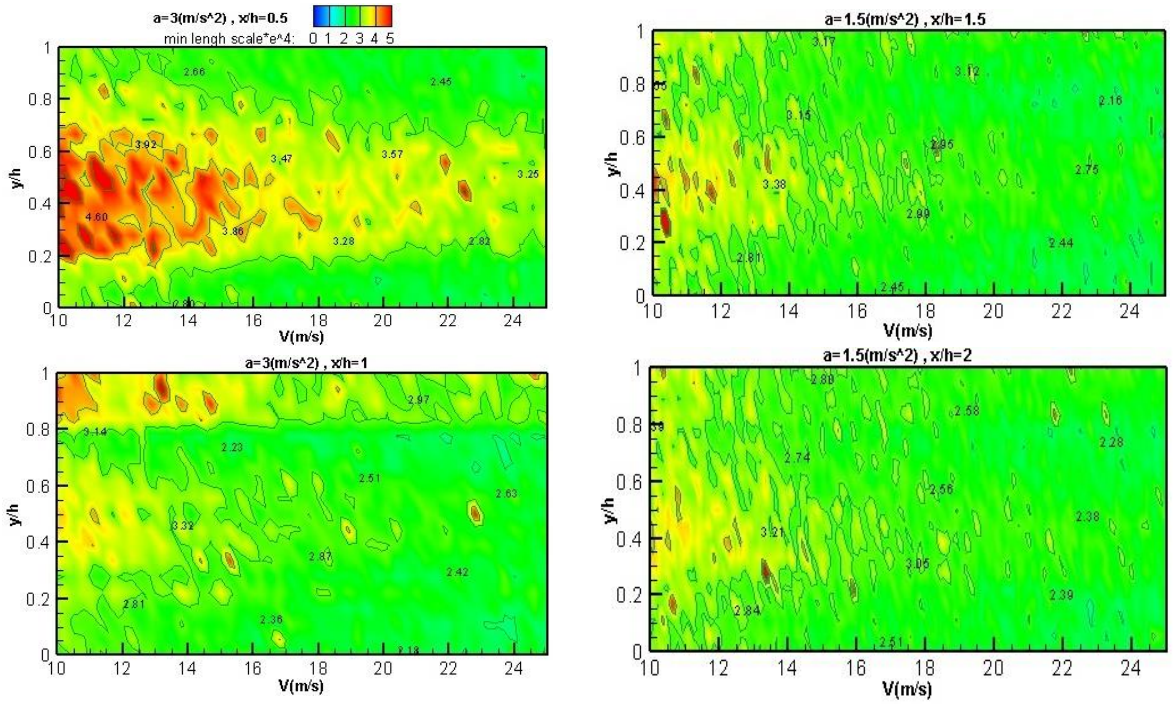
که در آن ϑ ویسکوزیته سینماتیک و ε نرخ اضمحلال انرژی جنبشی آشفته است. بعدازآنکه آدی‌ها به‌اندازه‌هایی در طول مقیاس کولموگروف شکسته شدند، انرژی خود را به‌وسیله اضمحلال لزج به گرما تبدیل می‌کنند. تحلیل و بررسی پارامتر فوق علاوه بر فهم بهتر هندسه جریان در دنباله مدل در انتخاب یک شبکه محاسباتی مناسب به‌منظور حل دقیق میدان جریان آشفته دنباله با استفاده مستقیم از معادلات بقا به‌طوری‌که جزئی‌ترین پدیده‌ها نیز مدنظر قرار گیرند حائز اهمیت است.

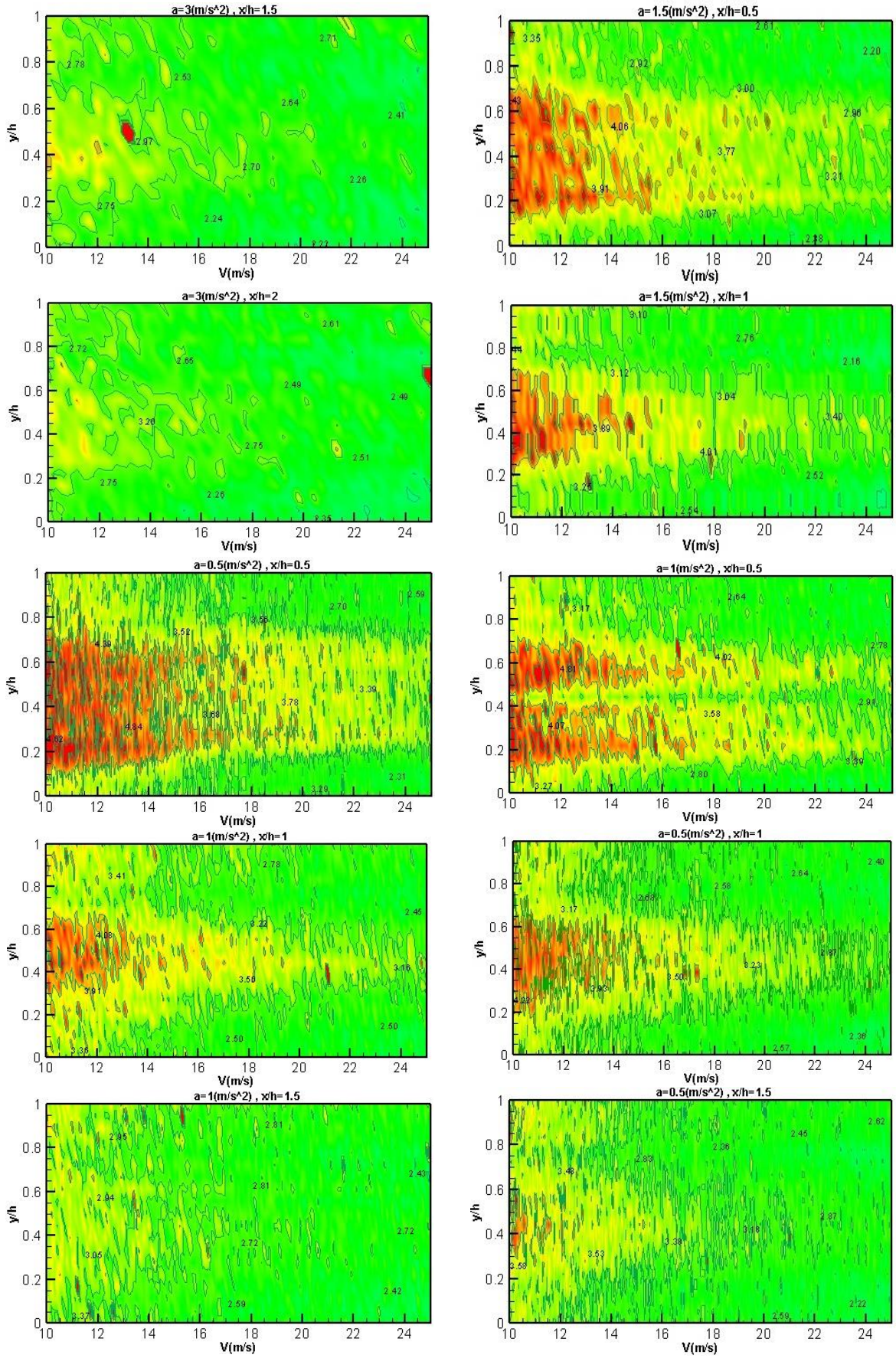
شکل ۲ کانتور اندازه طول مقیاس کولموگروف را در دنباله با گذر زمان و افزایش سرعت با شتاب‌های مختلف نشان می‌دهد. با توجه به اشکال، با کاهش شتاب جریان ورودی گردابه‌هایی با اندازه بزرگ‌تر در دنباله شکل گرفته که ماندگاری بیشتری با سرعت دارند. (احتمالا به این دلیل است که در جریان با شتاب کمتر سیال فرصت دارد تا به داخل دنباله نزدیک نفوذ کرده و سبب ایجاد گردابه در دنباله شود.) به‌طور کلی با افزایش سرعت جریان و مستقل از شتاب آن اندازه گردابه‌های شکل گرفته در دنباله کاهش می‌یابد. همچنین محدوده عرض دنباله که گردابه‌های بزرگ‌تری در آن شکل گرفته‌اند، کاهش می‌یابد که این مسئله به سبب نزدیک شدن لایه‌های برشی فوقانی و تحتانی به یکدیگر در اثر افزایش مومنتوم سیال می‌باشد. با افزایش فاصله طولی از انتهای مدل و مستقل از شتاب جریان به‌تدریج گردابه‌های بزرگ شکسته شده و به گردابه‌های کوچک‌تر تبدیل می‌شوند همچنین نرخ اضمحلال انرژی جنبشی نیز به سبب کوچک‌تر شدن اندازه گردابه‌ها بیشتر می‌شود. با دور شدن از انتهای مدل و همچنین افزایش سرعت جریان، گردابه‌های بزرگ‌تر به تدریج شکسته شده و به گردابه‌های کوچک‌تر تبدیل می‌شوند و بدین ترتیب نرخ اضمحلال انرژی جنبشی نیز بیشتر می‌شود. با کاهش شتاب جریان، گردابه‌های بزرگ‌تر در محدوده وسیع‌تری از عرض دنباله حضور دارند. که این مسئله در موقعیت‌های طولی نزدیک‌تر و همچنین در سرعت‌های کمتر ملموس‌تر است. و به این دلیل که در جریان با شتاب کمتر شرایط پایدارتر بوده و فرصت تشکیل گردابه‌ها بیشتر است. عمدتاً در سرعت‌های کمتر و فواصل نزدیک‌تر به مدل گردابه‌های بزرگ‌تری وجود دارد که به مرور و با افزایش سرعت و فاصله این گردابه‌ها به گردابه‌های

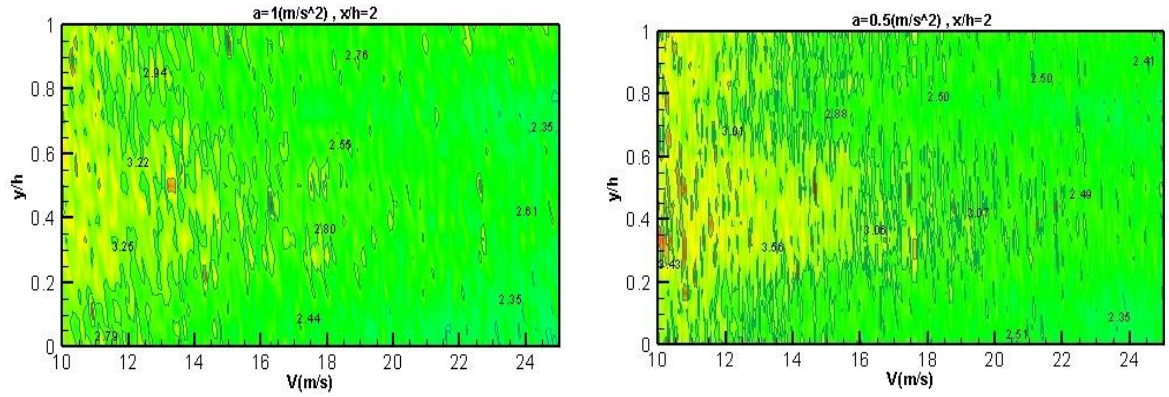
کوچک‌تر شکسته شده و سبب اضمحلال سریع‌تر انرژی جنبشی می‌گردند. همچنین با کاهش شتاب و افزایش سرعت و در فواصل نزدیک به مدل گردابه‌های بزرگ‌تر غالباً در یک چهارم تحتانی و فوقانی دنباله وجود دارند.

۴. نتیجه‌گیری

با کاهش شتاب جریان ورودی گردابه‌هایی با اندازه بزرگ‌تر در دنباله شکل گرفته که ماندگاری بیشتری با سرعت دارند. به‌طور کلی با افزایش سرعت جریان و مستقل از شتاب آن اندازه گردابه‌های شکل گرفته در دنباله کاهش می‌یابد. همچنین محدوده عرض دنباله که گردابه‌های بزرگ‌تری در آن شکل گرفته اند، کاهش می‌یابد. با کاهش شتاب جریان، گردابه‌های بزرگ‌تر در محدوده وسیع‌تری از عرض دنباله نزدیک حضور دارند. عمدتاً در سرعت‌های کمتر و فواصل نزدیک‌تر به مدل گردابه‌های بزرگ‌تری وجود دارد که به‌مرور و با افزایش سرعت و فاصله این گردابه‌ها به گردابه‌های کوچک‌تر شکسته شده و سبب اضمحلال سریع‌تر انرژی جنبشی می‌گردند. همچنین با کاهش شتاب و افزایش سرعت و در فواصل نزدیک به مدل گردابه‌های بزرگتر غالباً در یک چهارم تحتانی و فوقانی دنباله وجود دارند. شتاب جریان تأثیر مشخص و قابل‌توجهی در اندازه طول مقیاس کولموگروف در موقعیت‌ها و سرعت‌های مختلف ندارد.




a=3(m/s^2) , x/h=1.5
a=1.5(m/s^2) , x/h=0.5
a=3(m/s^2) , x/h=2
a=1.5(m/s^2) , x/h=1
a=0.5(m/s^2) , x/h=0.5
a=1(m/s^2) , x/h=0.5
a=1(m/s^2) , x/h=1
a=0.5(m/s^2) , x/h=1
a=1(m/s^2) , x/h=1.5
a=0.5(m/s^2) , x/h=1.5
y/h
V(m/s)



شکل ۲: کانتور طول مقیاس کولموگروف در دنباله با گذر زمان و افزایش سرعت با شتاب‌های مختلف

مراجع

[1]. S.R. Ahmed, R. Ramm, G. Faltin, Some Salient Features of the Time Averaged Ground Vehicle Wake, SAE Technical Paper Series 840300, 3(20) (1998) 104-115.

[2]. S. Krajnovic, L. Davidson, “Flow Around a Simplified Car, Part 1: Large Eddy Simulation”. Journal of Fluids Engineering, SEPTEMBER 20١5; (127) : 907-920.

[3]. T. Nakashima, M. Tsubokura, T. Nouzawa, T. Nakamura, H. Zhang, N. Oshima. Large-eddy Simulation of Unsteady Vehicle Aerodynamics and Flow Structures. Bluff Bodies Aerodynamics & Applications. 20١8.

[4]. Charles-Henri Bruneaua, B. Emmanuel Creusé, C. Patrick Gilliéron, I. Mortazavi, “Effect of the vortex dynamics on the drag coefficient of a square back Ahmed body: Application to the flow control”. European Journal of Mechanics B/Fluids. 2021; (45): 1-11.

Experimental Study of Changes in the Size of Vortices Formed in the Wake of a Basic Car Model and How the Energy Dissipates During Acceleration

Vahid Barzanooni*

Research and Technology Department, Khorasan Razavi Gas Company, Mashhad, Iran

Corresponding Author Email: v.barzanooni@gmail.com

ABSTRACT:

The increasing number of energy consumers indicates the need to identify the existing undesirable phenomena as accurately as possible and to understand them in order to provide appropriate solutions to control and optimize consumption. Since cars are one of the most widely used and numerous energy-consuming devices, therefore, in this article, an attempt has been made to analyze the formation and location of vortices in an accelerated flow with different accelerations and in different longitudinal positions using a laboratory method and analyzing the results. And also the way of energy decay should be investigated. The used model is Ahmad model with a 35 degree end tilt angle, which is a laboratory sample for analyzing the aerodynamics of heavy vehicles. The results show the relationship between acceleration and flow speed with the size of eddies and their durability. Also, as the flow acceleration decreases, larger eddies are present in a wider range of the near wake width. All experiments were carried out in an open-circuit wind tunnel with a maximum disturbance intensity of 0.1% and a maximum speed of 30 meters per second, and the measurement of the speed components was also carried out by a hot wire current meter, manufactured by Farsanjesh Saba

Keywords: *Vortex, Optimization, Energy dissipation, Vehicle*

مروری بر آلاینده‌های زیست‌محیطی و منابع انتشار آلودگی‌ها در صنعت نفت و گاز

ولی نظری‌زاده*، هومن بهمن‌پور

گروه مهندسی ایمنی، بهداشت و محیط‌زیست، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، شاهرود، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: valinazarizadeh110@yahoo.com

چکیده:

صنایع همواره بزرگ‌ترین تهدید برای محیط‌زیست به شمار می‌روند. یکی از مهم‌ترین این موارد صنعت نفت و گاز است. نفت در بسیاری از صنایع اهمیت حیاتی دارد و مهم‌ترین منبع تأمین انرژی در سطح بین‌المللی است و ۳۲ درصد منبع تأمین انرژی در اروپا و آسیا و بیش از ۵۳ درصد در خاورمیانه را تشکیل می‌دهد. بالاترین حجم محصولات این صنعت شامل نفت سوختی و گازوئیل می‌باشد. نفت به‌عنوان ماده اولیه در ساخت بسیاری از محصولات شیمیایی مانند داروها، حلال‌ها، کودهای شیمیایی، آفت‌کش‌ها و غیره کاربرد دارد. با توجه به جایگاهی که صنایع پتروشیمی در جهان امروز پیدا کرده است، نباید از صدمات آن به انسان و محیط‌زیست غافل بود و باید به دنبال راه‌حل‌هایی برای کاهش این آسیب‌ها باشیم. امروزه پالایشگاه‌ها میلیون‌ها پوند آلاینده در هوا منتشر می‌کنند که خطری جدی برای سلامتی انسان و محیط‌زیست به شمار می‌آید و کیفیت زندگی افراد مجاور جوامع صنعتی را با آسیب‌های جدی روبرو می‌کنند. ازجمله این آلاینده‌ها می‌توان به ترکیبات آلی فرار، SO_2، NOx، ذرات معلق، CO، H_2S و HAPs اشاره کرد. این آلاینده‌ها تأثیرات سوء مختلفی بر بخش‌های گوناگون اکوسیستم، محیط‌زیست و جانداران دارند. در این مقاله تلاش می‌گردد تا از طریق بررسی منابع داخلی و خارجی و نمونه‌های موجود، فهرستی از آلاینده‌های زیست‌محیطی و منابع انتشار آن‌ها را گردآوری و معرفی نمود. بدیهی است تعداد این آلاینده‌ها بسیار زیاد بوده و قابلیت ترکیب و هم‌افزایی نیز دارند. از سوی دیگر، امکان تغییر فاز و نیز رسوب و نشت در زمین و ایجاد آلودگی‌های ثانویه نیز فراهم می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: آلاینده، محیط‌زیست، آلودگی نفت، پتروشیمی

۱. مقدمه

امروزه بزرگ‌ترین منابع نفتی جهان در خاورمیانه، ایالات‌متحده آمریکا، آفریقای شمالی و شوروی است در سال ۱۹۰۸ نفت در خاورمیانه برای اولین بار در ایران در شهر مسجدسلیمان کشف شد و بعد از آن در بعضی از کشورهای خاورمیانه مقداری نفت کشف شد. در سال ۱۹۳۲ در جزیره بحرین اکتشافات نفت شروع شد. کارشناسان نفتی پیش‌بینی کردند اگر در بحرین به نفت برسند در خلیج‌فارس و مناطق اطراف آن مخازن نفتی بسیار وجود دارد، بعد از آن کاوش در اطراف منطقه خلیج‌فارس آغاز گردید که امروزه خاورمیانه بزرگ‌ترین منطقه نفتی جهان است و بیشترین نفت در خاورمیانه از چهار کشور عربستان، کویت، ایران و عراق تولید می‌شود. امروزه یکی از مهم‌ترین بحث‌های محیط زیستی در سطح جهان،نحوه انتشار آلاینده‌های زیست‌محیطی ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی به‌ویژه نفت و گاز است. تنوع و تعدد این آلاینده‌ها سبب‌ساز مشکلات عمده‌ای برای زیست‌مندان کره زمین شده است. ازجمله انتشار آلاینده‌های هوا و گرمایش جهانی، بیماری‌های متعدد، اثر بر سلامتی انسان، گیاهان و جانوران و ...

در این مقاله مروری خواهد شد بر انواع آلاینده‌های زیست‌محیطی که در نفت و گاز موجود می‌باشند.

۲. بحث

در ابتدا و به‌منظور ورود به بحث اصلی لازم است تا اجزا و عناصر سازنده نفت خام بازشناسایی شوند. این اجزا عبارت‌اند از:

۱،۲. سازنده‌های نفت خام

الف) هیدروکربن‌ها

ترکیباتی هستند که در ساختمان آن‌ها دو عنصر کربن و هیدروژن وجود دارد. درصد کربن و هیدروژن در همه گونه‌های نفت خام تقریباً ثابت است، اما نوع هیدروکربن‌ها (پارافین، آروماتیک و ...) از یک نفت خام به دیگری متفاوت است. با افزایش جرم سلولی نقطه‌جوش هیدروکربن‌ها زیاد می‌شود. همچنین نقطه‌جوش تابع ساختار مولکولی نیز می‌باشد. عموماً هیدروکربن‌های شاخه‌دار نقطه‌جوش کمتری نسبت به هیدروکربن‌های راست زنجیر دارند. چون تعداد هیدروکربن‌های موجود در نفت نامحدود و جدا کردن آن‌ها به‌طور کامل خیلی مشکل می‌باشد، لذا آن‌ها را در سه گروه کلی طبقه‌بندی می‌نمایند که عبارت‌اند از پارافین‌ها، نفتن‌ها و آروماتیک‌ها. علاوه بر این، گروه دیگری نیز وجود دارد، یعنی همان اولفین‌هایی که درنتیجه فرآیند هیدروژن زدایی از پارافین‌ها و نفتن‌ها تشکیل می‌شوند.

ب) پارافین‌ها

هیدروکربن‌هایی با فرمول عمومی CNH_2N+2 که می‌توانند راست زنجیر یا شاخه‌دار (ایزومر) باشند. این دسته از هیدروکربن‌ها ترکیباتی غیر قطبی و اشباع بوده که تمامی پیوندهای کربن-کربن در آن‌ها از نوع پیوند سیگما است. بخش اعظم هیدروکربن‌های پارافینی نفت خام را ترکیبات C7-C14 تشکیل می‌دهند. نوع و مقدار پارافین‌ها در نفت خام تابع خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نفت خام است. مقدار پارافین در گازوئیل حدود ۸۰ درصد و روغن‌های روان کننده ۳۰ درصد گزارش شده است.

پ) اولفین‌ها (آلکن‌ها)

اولفین‌ها به‌طور طبیعی در نفت‌های خام وجود ندارند، بلکه در خلال فراورش نفت تشکیل می‌شوند. فرمول عمومی آن‌ها CnH_2n است. معمولاً وجود اولفین‌ها در فرآورده نهایی، نامطلوب است، زیرا فعالیت پیوندهای دوگانه باعث می‌شود که ترکیبات اولفین‌دار آسان‌تر اکسیده شوند. در برش‌های گستره جوش بنزین، وجود برخی اولفین‌ها مطلوب است، زیرا اولفین‌ها دارای اعداد اکتان پژوهشی بالاتری در مقایسه با ترکیبات پارافینی با تعداد اتم‌های کربن یکسان، می‌باشند. ساده‌ترین اولفین، اتیلن می‌باشد که سری هم‌رده متعاقب آن عبارتند از: پروپن، بوتن، پنتن و غیره. در خلال فراورش نفت، بعضی دی‌الفین‌ها (هیدروکربن‌هایی که دو پیوند دوگانه دارند) مانند بوتادی آن، نیز تشکیل می‌شوند.

ت) نفتن‌ها (سیکلوآلکان‌ها):

هیدروکربن‌های سیکلو پارافین‌هایی که تمام پیوندهای آزاد اتم‌های کربن‌شان با هیدروژن، سیر شده‌اند نفتن‌ها نامیده می‌شوند .در نفت خام، انواع بسیاری از نفتن‌ها وجود دارد، ولیکن به‌جز در مورد ترکیب‌های دارای جرم مولکولی اندک، نظیر سیکلوپنتان و سیکلو هگزان، معمولاً به‌صورت ترکیب‌های جداگانه تفکیک نمی‌شوند. طبقه‌بندی آن‌ها با توجه به گستره نقاط جوش صورت می‌گیرد. برخی از نفتن‌های موجود در نفت خام عبارت‌اند از: متیل سیلکوپنتان، ۱ و ۲ – دی متیل سیکلو پنتان، متیل سیکلوهگزان ، ۱ و ۲ -دی متیل سیکلو هگزان، دکاهیدرونفتالین و غیره.

ث) آروماتیک‌ها

آروماتیک‌ها ترکیباتی حلقوی و غیراشباع بوده که میل واکنش‌پذیری آن‌ها بیشتر از پارافین‌ها و نفتن‌ها می‌باشد. گروه هیدروکربن‌های آروماتیکی، ازنظر شیمیایی و فیزیکی، تفاوت بسیاری با پارافین‌ها و نفتن‌ها دارند. هیدروکربن‌های آروماتیکی، شامل یک حلقه بنزنی سیر نشده ولی بسیار پایدار می‌باشند و اغلب مانند یک ترکیب سیر شده عمل می‌کنند. آروماتیک‌های چند حلقه‌ای در برش‌های سنگین‌تر نفت خام موجود می‌باشد. برخی هیدروکربن‌های آروماتیکی موجود در نفت خام عبارت‌اند از: بنزن، تولوئن ارتو -زایلن، متا - زایلن، پارا- زایلن، نفتالین، کومن و غیره.

ج) ترکیبات اکسیژنه

مقدار درصد اکسیژن در نفت‌ها از ۳ درصد تجاوز نمی‌نماید و اغلب در ساختمان مولکول‌های سنگین به حالت ترکیب یافت می‌شود. بیشتر از ۲۰ درصد اجزای اکسیژن موجود در نفت خام را ترکیبات آسفالتی و رزین تشکیل می‌دهد. ترکیبات اکسیژنه موجود در نفت شامل اسیدها و فنل‌ها، اترها، فوران‌ها می‌باشد. اسیدهای موجود در نفت بیشتر به‌صورت مشتقات سیکلو آلکان‌ها یا نفتنی است.

چ) ترکیبات سولفوره

اغلب نفت‌ها شامل گوگرد آزاد به‌صورت محلول هستند که در اثر تبخیر کریستالیزه می‌گردد. گوگرد ممکن است به‌صورت هیدروژن سولفوره، تیوفرمرکاپتان، تیواتر، دی سولفور و سولفور کربن و سولفور کربنیل وجود داشته باشد. مقدار گوگرد در نفت بستگی به منطقه‌ای دارد که در آنجا نفت تشکیل گردیده است. به‌عنوان مثال مقدار آن در مواد خام نفتی کویت ۵.۲ درصد و در نفت منطقه آقاجاری ایران ۳۶.۱ درصد می‌باشد. این ترکیبات کیفیت محصول را کاهش داده و خوردگی تجهیزات را به دنبال

دارند. همچنین نفت‌های به دست آمده از آمریکای جنوبی و خاورمیانه و خاور نزدیک به‌طور متوسط دارای گوگرد بیشتری است. در نفت‌های خام ایران، در حد گوگرد استخراج شده از ۱،۲۲٪ در نفت هفت گل تا ۲،۴۶٪ در نفت خارک تغییر می‌نماید. نفت‌های اروپای شرقی، خاور دور، هند، پاکستان و برمه به‌طور متوسط از نفت‌های خام سایر نقاط، کم گوگردتر است. نسبت درصد گوگرد زیاد در اکثر فرآورده‌های نفتی، مضر است و حذف یا تبدیل آن‌ها به مواد بی‌ضرر، قسمت‌های مهم کار پالایشگاه‌ها را تشکیل می‌دهد. وجود ترکیبات گوگردی در بنزین، به علت خورندگی که در قسمت‌های موتور ایجاد می‌نماید، مضر تشخیص داده شده است و مخصوصاً در شرایط زمستانی به علت جمع شدن SO_2 محلول در آب که در نتیجه احتراق به دست می‌آید، در محوطه میل‌لنگ موجب خورندگی بسیار می‌شود. به‌علاوه مرکاپتان‌های محلول در مواد نفتی، مستقیماً در مجاورت هوا موجب خورندگی مس و برنج می‌شود. مرکاپتان‌ها همچنین تأثیر نامطلوبی روی حساسیت سرب و ثبات رنگ فرآورده‌ها دارد. گوگرد آزاد درصورتی‌که وجود داشته باشد، خورنده است. سولفورها، دی‌سولفورها و تیوفن‌ها، کمتر خورنده هستند؛ اما موجب کم شدن عدد اکتان در مجاورت تتراتیل سرب می‌شوند. قسمت اعظم SH_2 در موقع تقطیر نفت در درجات حرارت ۳۳۰ و ۴۰۰ درجه فارنهایت از نفت خارج می‌شود. بوی بد نفت ناشی از وجود ترکیبات گوگردی آن است.

ح) ترکیبات نیتروژن‌دار

ترکیبات نیتروژن‌دار، ۵۰٪ ترکیبات نفت را شامل می‌شوند. مقدار نیتروژن نفت خام بین ۳-۱/. درصد متغییر است. در بعضی از نفت‌ها، نیتروژن وجود ندارد. باوجود مقدار کم ازت در نفت این درصد اهمیت زیادی در پالایشگاه‌ها پیدا می‌کند، زیرا ترکیبات نیتروژن‌دار را عامل اصلی مسموم کننده کاتالیزور در دستگاه‌های کراکینگ کاتالسیتی می‌دانند و نیز تشکیل صمغ را در موقع استفاده از بعضی فرآورده‌ها از قبیل سوخت‌ها، به ترکیبات ازت‌دار نسبت می‌دهند. روغن‌های معدنی می‌توانند تا ۱/۵ درصد ازت به‌صورت ترکیب‌های آلی دارا باشند ترکیبات ازت‌دار نفت را به دو گروه قلیایی (ازت در حلقه به‌صورت N (یعنی متصل به دو اتم)) و غیر قلیایی (ازت در حلقه به‌صورت N-H= (یعنی متصل به سه‌اتم)) تقسیم کرده‌اند. این تقسیم‌بندی، بر مبنای قابلیت ترکیب این مواد با محلول اسید پرکلریک و اسید استیک قرار دارد. از ترکیبات ازت‌دار موجود در چکیده‌های حاصل از دستگاه تقطیر، ۲۵ الی ۳۵ درصد جزو گروه قلیایی است. ترکیبات ازت‌دار گروه قلیایی به‌سادگی از نفت جدا می‌شوند و به این سبب تحقیقات زیادی روی آن‌ها صورت گرفته است. مشتقات پیریدین و کینولین تنها ترکیبات ازت‌دار گروه قلیایی است که در محصولات سبک حاصل از دستگاه کراکینگ وجود دارد. از گروه قلیایی می‌توانیم از پیریدین‌ها، کینولین‌ها، ایزوکینولئین، آمین‌ها، انسولین‌ها و هگزا هیدرو کربازول‌ها نام ببریم. از گروه‌های غیر قلیایی می‌توان پیرول‌ها، اندول‌ها و کربازول‌ها را نام برد.

خ) ترکیبات فلزدار

در نفت، علاوه بر ترکیبات مذکور ترکیبات فلزدار هم وجود دارد. در شیمی آلی با این عملکرد روبرو هستیم که برای مطالعه وجود ترکیبات معدنی در ترکیبات آلی معمولاً از خاکستر ترکیبات آلی استفاده می‌شود. در مورد ترکیبات نفتی نیز خاکستر آن‌ها استفاده می‌شود. مقدار خاکستر یک نفت خام معمولی در حدود ۰،۰۱ تا ۰،۰۵ درصد وزنی می‌باشد. گر چه بعضی از ترکیبات فلزدار ممکن است واقعاً مواد محلول در نفت باشد، اما قسمت اعظم آن را موادی تشکیل می‌دهد که یا در آب‌های معلق در نفت خام محلول هستند و یا مربوط به مواد جامد معدنی‌اند که به شکل ذرات ریز در نفت خام پراکنده است. نتیجه تجزیه تعدادی از نفت خام‌های مختلف، وجود ترکیبات وانادیم ۲۳۲ ppm، نیکل ۹۷ ppm، آهن ۳۱ ppm، مس ۱/۱ppm، روی، کلسیم، منیزیم، سرب و ... را ثابت نموده است.

۲.۲. معرفی منابع انتشار آلاینده‌های هوا در فعالیت‌های اکتشاف و استخراج

آلودگی هوا از اثرات جانبی فعالیت‌های صنعتی به شمار می‌رود. صنایع نفت، گاز، و پتروشیمی یکی از مهم‌ترین منابع نشر آلاینده‌های هوا و گازهای گلخانه‌ای هستند. در این میان نوع آلاینده‌های منتشرشده در فازهای مختلف ازنظر کمی و کیفی متفاوت هستند. فعالیت‌های اکتشاف و استخراج نفت و گاز شامل مراحل چندگانه‌ای است که هر مرحله آلودگی خاص خود را در پی دارد. با تمرکز بر آلاینده‌های هوا ناشی از این فعالیت‌ها می‌توان مهم‌ترین آن‌ها را به‌صورت: نشر ذرات معلق، تبخیر هیدروکربن‌ها، گازهای گلخانه‌ای و گازهای اسیدی ذکر کرد. نشت هیدروکربن‌ها و تبخیر آن‌ها، سوزاندن گوگرد و گازهای اسیدی، زباله‌سوزها، فعالیت‌های انفجاری و خاک‌برداری از مهم‌ترین منابع ایجاد آلودگی هوا در این بخش هستند. اثر انتشار آلاینده‌ها به دو صورت: اثرات جهانی (گرم شدن هوای کره زمین) و اثرات منطقه‌ای (تأثیر بر محیط بیولوژیک منطقه) ظاهر می‌شود.

ازجمله مهم‌ترین آلاینده‌های هوا که در فعالیت‌های حفاری، استخراج و بهره‌برداری صنایع نفت و گاز می‌توانند وارد محیط شوند می‌توان به ذرات گرد و غبار، متان، دی‌اکسید کربن، مونوکسید کربن، اکسید ازت، اکسید گوگرد و آمونیاک اشاره کرد.

ـ اکسید گوگرد

گوگرد ماده‌ای سمی، خطرناک و زیان‌بار است. دی‌اکسید گوگرد در اغلب مناطق صنعتی به‌عنوان آلوده‌کننده هوا شناخته می‌شود. بسیاری از خطرات ناشی از حضور این گاز در هوا مستقیماً به نحوه واکنش آن با سایر مواد و ترکیبات مربوط می‌گردد. حضور این گاز در هوا باعث نابودی پوشش گیاهی و ایجاد خطر برای پرندگان و حیوانات می‌شود. تشکیل باران‌های اسیدی به دلیل وجود این گاز در اتمسفر بوده، لذا تا حد امکان باید از ورود این گاز به محیط جلوگیری و در صورت لزوم آن را کاهش داد.

ـ اکسید کربن

اکسیدهای کربن و به‌خصوص دی‌اکسید کربن وارد شده به محیط‌زیست در اثر فعالیت‌های صنعتی انسان تأثیرات جدی را در آن گذاشته و شاید بتوان از مهم‌ترین آن‌ها به گرم شدن هوای کره زمین اشاره کرد. از طرفی تحقیقات نشان داده‌اند که تماس طولانی‌مدت بدن با دی‌اکسید کربن باعث تأثیر بر متابولیسم کلسیم- فسفر بدن شده و موجب رسوب کلسیم در بافت‌ها می‌شود. با توجه به اینکه دی‌اکسید کربن گازی تقریباً بی‌بو و بی‌رنگ است، تشخیص آن در محیط در مقادیر کمتر از ۴۰ درصد مشکل بوده و همچنین تشخیص مسمومیت با آن نیز دشوار است. دی‌اکسید کربن یک خفگی‌آور ساده است. مکانیسم خفگی به‌این‌ترتیب است که افزایش میزان دی‌اکسید کربن باعث کاهش غلظت اکسیژن تا سطح خطرناک برای انسان می‌شود. مطالعات بر روی حیوانات نشان می‌دهد که ترکیب گاز دی‌اکسید کربن با مونوکسید کربن می‌تواند باعث افزایش سرعت اتصال مونوکسید کربن به هموگلوبین شده و اثر خفه‌کنندگی را تشدید نماید.

ـ اکسید ازت

از میان هفت اکسید نیتروژن شناخته شده موجود در هوای محیط، اکسید نیتریک و دی‌اکسید نیتروژن از آلوده کننده‌های مهم هوا به شمار می‌روند. این دو گاز اثر مستقیم بر آلودگی هوا ندارند، بلکه در صورتی که با مولکول‌های آب موجود در هوا ترکیب شوند تولید باران اسیدی می‌کنند که موجب خسارت به گیاهان و حیوانات و در مجموع اکوسیستم می‌شود. باران اسیدی ازآنجاکه مظهر یک نوع آلودگی جوی در شکل مایع است به دلیل حلالیت بالا می‌تواند مشکلات جدی را به وجود آورد. اکسیدهای ازت از طریق کوره‌ها، مشعل، احیا کننده‌های کاتالیست و دیگ‌های بخار در محیط پراکنده می‌شوند.

۳،۲. فعالیت‌های اصلی در اکتشاف و حفاری که منجر به انتشار آلاینده‌های هوا می‌شوند

ـ لرزه‌نگاری و عملیات انفجار

عمده آلاینده منتشره در این بخش، پراکندگی ذرات گرد و غبار در هوای اطراف می‌باشد. انفجار مواد منفجره در داخل زمین باعث پراکندن ذرات خاک به هوا شده و جریان هوا این ذرات را به مناطق اطراف گسترش می‌دهد.

ـ ساخت جاده دسترسی

این عملیات خاکی و آماده‌سازی محل سایت اکتشاف- استخراج سبب انتشار ذرات گرد و غبار به هوا شده و جریان هوا این ذرات را به مناطق اطراف گسترش می‌دهد.

ـ حمل و نقل ماشین‌آلات سنگین

کلیه تجهیزات و ادوات کار توسط ماشین‌آلات سنگین به منطقه منتقل می‌شود و تجهیزات حفاری، دکل‌های حفاری و پمپ‌های گل با استفاده از موتورهای دیزلی کار می‌کنند و کلیه این ماشین‌آلات انواع آلاینده‌های رایج موتورهای احتراقی را منتشر می‌کنند.

ـ تخلیه گل حفاری

گل حفاری از مواد گوناگون تشکیل شده است که ازجمله این موارد مواد آروماتیکی، مواد هیدروکربنی، و مواد آلی هستند که تبخیر و به هوا منتشر می‌شوند. دفع زائدات گل حفاری در منطقه باعث انتشار این مواد در درازمدت به محیط می‌شود.

ـ مشعل (فلرینگ)

عبارت است از سوزاندن کنترل شده گاز طبیعی در جریان عملیات تولید نفت و گاز که در انتهای یک برج فلر انجام می‌شود. در حین فلرینگ، گاز سوخته، بخار آب و دی‌اکسید کربن تولید می‌کند.

ـ آزادسازی گاز (Venting)

عبارت است از آزادسازی کنترل‌شده گازها به درون جو در طی فرایندهای صنایع نفت و گاز. این گازها مکن است گازهای طبیعی، بخارات هیدروکربنی، بخار آب یا گازهای دیگری چون دی‌اکسید کربن باشند.

۴،۲. منابع منتشرکننده آلودگی هوا در فرایندهای اکتشاف، حفاری، استخراج و بهره‌برداری نفت و گاز

ـ ژنراتورها

یکی از مهم‌ترین منابع انتشاردهنده آلودگی هوا ژنراتورها هستند.

شکل ۱- نمایی از یک ژنراتور

ـ کمپرسورها

یکی دیگر از منابع انتشاردهنده آلودگی هوا در این صنعت، کمپرسورها هستند.

شکل ۲- کمپرسور

ـ واحد آب‌زدایی گلایکول

در چاه‌های گاز از واحد آب‌زدایی گلایکول برای حذف آب از گاز مورد استفاده قرار می‌گیرند. آب‌زداها ممکن است مواد شیمیایی آلی آروماتیک به اتمسفر آزاد کنند. اگرچه گاز طبیعی تحت آب‌زدایی شامل بنزن، تولوئن و دیگر ترکیبات آلی فرار است. مقادیر قابل ملاحظه‌ای از این ترکیبات می‌تواند زمانی که محلول تولوئن تحت احیا است، آزاد شود.

شکل ۳- واحد آب‌زدایی

ـ تانک‌های محل ذخیره مایعات

یکی از منابع دیگر انتشار آلودگی هوا، تانک‌های ذخیره مایعات هستند.

شکل ۴- محل ذخیره مایعات در سایت

ـ پیت‌ها

پیت‌ها همواره محلی برای انتشار انواع آلاینده‌ها هستند.

شکل ۵- پیت

ـ فلرینگ

خروجی فرآیند فلر آلودگی بسیار شدیدی را ایجاد می‌کند.

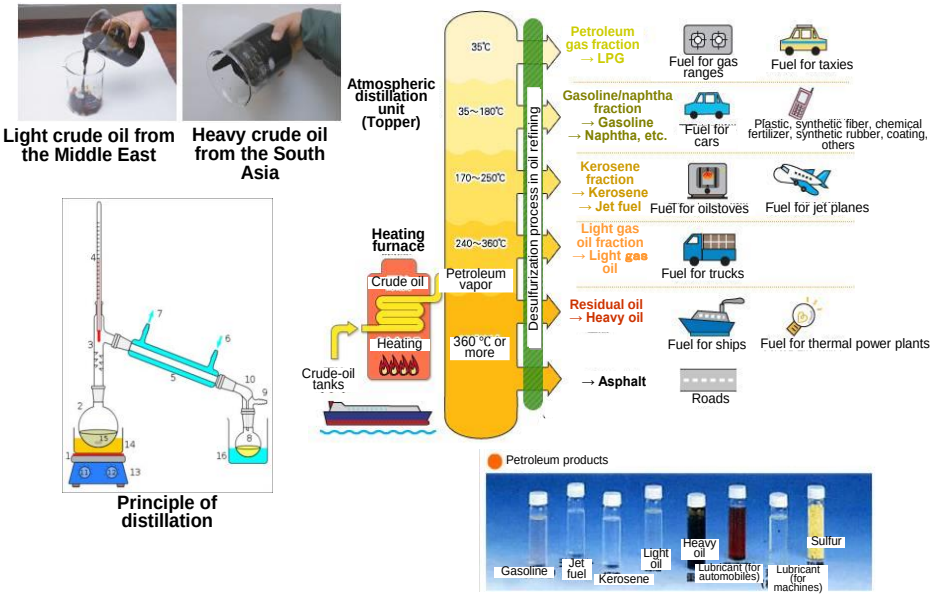
شکل ۶- نمایی از فلرینگ

۵,۲. آلاینده‌های مرتبط با فرآیند پالایش نفت

نفت خام بعد از جداسازی از گاز طبیعی، به پالایشگاه انتقال یافته و در آنجا به محصولات مفید تبدیل می‌گردد. پالایشگاه‌های بزرگ بیش از ۶۰۰۰۰۰ بشکه در روز نفت را پردازش می‌نمایند. پالایشگاه نفت ترکیب پیچیده‌ای از عملیات وابسته بکار برده شده در جداسازی ساختمان مولکولی نفت خام، شکستن هیدروکربورهای متشکله نفت خام و تبدیل آن به هیدروکربورهای سبک‌تر، بازسازی مولکولی و حلال نهایی برای تولید محصولات مشتق شده نفت خام می‌باشد. شکل زیر شماتیک پروسس‌های معمول در یک پالایشگاه نفت را نشان می‌دهد. در بررسی سال ۱۹۷۷، سازمان حفاظت محیط‌زیست ایالات‌متحده (USEPA) بیش از ۱۵۰ فرآیند جداسازی مورد استفاده در پالایشگاه‌ها را معین کرده‌اند. هر پالایشگاهی ممکن است تعداد یا ترکیبی از این فرآیندها را بسته به نوع نفت خام پردازش شده، نوع محصول تولید شده و همچنین مشخصات ویژه پالایشگاه مورد استفاده قرار دهد. فرآیندهای پالایش معمولاً می‌تواند ازنظر جداسازی، تبدیل و فرآیندهای تصفیه شیمیایی طبقه‌بندی گردند.

فرآیند جداسازی، جدا کردن نفت خام به طریق تجزیه و شکستن اجزاء آن می‌باشد. تقطیر جزء به جزء، استخراج حلال و تبلور[1] بخشی از فرآیندهای اصلی جداسازی هستند. فرآیند تبدیل، تبدیل کردن اجزای بی‌ارزش نفت خام به اجزای ارزشمند است. فرآیندهای ترکیب کردن و شکستن از بخش‌های فرآیندهای تبدیل می‌باشند. فرآیند شکستن شامل تجزیه حرارتی و تجزیه کاتالیزوری بوده و اجزای سنگین را به اجزای سبک‌تر تبدیل می‌کنند. طی عملیات شکستن، عمل تبدیل هیدروژن ممکن است بازده تولید محصولات مفید را بسیار افزایش دهد. فرآیندهای اصلی ترکیب شامل پلیمریزاسیون، آلکیلاسیون و بازیافت می‌باشد. فرآیندهای تصفیه شیمیایی برای حذف ناخالصی‌ها از اجزای نفت مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش تصفیه به نوع نفت خام و هدف از استفاده از محصولات نفت بستگی دارد. تصفیه با هیدروژن عمدتاً جهت حذف ترکیبات سولفور بکار می‌رود. ترکیب کردن با محصولات یا افزودنی‌های دیگر ممکن است برای به دست آوردن ویژگی‌های معینی انجام گردد.

[1]- Ccrystallization



شکل ۷- شماتیک محصولات برج تقطیر در یک پالایشگاه

۶,۲. ذخیره‌سازی نفت خام و محصولات آن

نفت خام و محصولات میانجی و نهایی آن در مخزن‌هایی با اندازه‌های متفاوت ذخیره شده‌اند تا منابع کافی نفت خام را برای تجزیه اولیه از نظر اقتصادی فراهم نموده و محصولات نهایی قبل حمل را جهت تنظیم نیاز بازار ذخیره گردد. معمولاً، برنامه‌های عملیاتی زمان‌ماند کافی برای ته‌نشینی آب و مواد معلق را در نظر می‌گیرند. هدف اصلی از احداث مخازن استراتژیک ذخیره نفت خام، پشتیبانی و تأمین انرژی کشور و استمرار انتقال نفت خام به پالایشگاه‌های داخلی و یا انتقال آن‌ها به پایانه‌های صادراتی و یا انجام هم‌زمان این موارد است. تثبیت و استمرار تولید و تحویل نفت خام و جلوگیری از نوسان‌های روزمره ناشی از مشکلات عملیاتی- فنی مرتبط با تولید، نقش مهمی در تنظیم مصرف داخلی و صادرات نفت به خارج از کشور دارد. از این رو وجود این مخازن به ایجاد توازن میان تولید و توزیع در کشور و مصارف داخلی کمک میسر می‌کند. در بخش صادرات نیز، استفاده از این مخزن‌ها ایجاد توازن و مقابله با وضعیت‌های پیش‌بینی نشده را ممکن می‌سازد. لزوم افزایش میزان صدور نفت خام در مواقع اضطراری، بدون نیاز به کاهش نفت اختصاص یافته به پالایشگاه‌ها و همچنین کاهش آب و نمک و مواد ناخالص محتوی نفت خام تحویلی به سیستم‌های صادراتی و پالایشگاه‌های نفتی از جمله عوامل مؤثر در ایجاد و اجرای این طرح می‌باشند. مخزن‌هایی که بر اساس ضرورت‌های عملیاتی در مناطق نفت‌خیز کشور ساخته شده‌اند با مخازن راهبردی در نوع استفاده تفاوت دارند، به‌طوری‌که مخازن راهبردی برای مواقع ویژه در نظر گرفته شده است. به این ترتیب، در شرایطی ممکن است نیاز به وجود این مخازن احساس نشود، اما در شرایطی دیگر، برخوردار نبودن از امکان ذخیره‌سازی نفت برای یک کشور روزانه میلیون‌ها دلار خسارت به همراه خواهد داشت. در چنین مخزن‌هایی برای اینکه نفت برای مدتی طولانی‌تر ذخیره شود، پیش‌بینی‌های لازم انجام گرفته است. این مخزن‌ها دارای مخلوط کننده‌هایی است که مانع از ته‌نشین شدن نفت می‌شود.

آلاینده‌های فاضلاب مرتبط با ذخیره‌سازی نفت خام و محصولات آن عمدتاً شامل نفت آزاد، نفت امولسیونه و جامدات معلق هستند. طی ذخیره‌سازی، آب و جامدات معلق از نفت خام جداسازی شده و لایه‌هایی از آب زیر نفت به شکل لجن تحتانی جمع می‌گردند. موقع جدا شدن لایه آب، نفت امولسیونه به‌صورت ترکیبی از نفت-آب که اغلب به شکل فاضلاب است نمایان می‌شود. این مواد زائد دارای COD و BOD در سطح بالایی است. لجن‌های تحتانی طی مدت کمی حذف می‌گردند.

ذخیره‌سازی متوسط معمولاً منبع تولید جامدات معلق، سولفید آهن و پلی سولفاید فاضلاب‌ها هستند. ذخیره کردن محصولات نهایی می‌تواند باعث تولید BOD بالا، فاضلاب قلیایی و همچنین ترا اتیل سرب شود. تانک زلال‌ساز می‌تواند شامل مقدار زیادی نفت، COD، جامدات معلق و مقدار کمی BOD باشد. همچنین تراوش، نشت و به‌طور ناچیز تانک‌های تهویه می‌توانند منبع آلودگی هوا از طریق تبخیر هیدروکربن‌ها به داخل اتمسفر گردند.

۷,۲. ذخیره‌سازی آب‌سنگین

تانکرها، محصولات میانجی و نهایی تخلیه شده آب‌سنگین (تقریباً ۳۰ درصد ظرفیت محموله، معمولاً نیاز به حفظ پایداری بار دارند) را حمل می‌کنند. آب‌های سنگین حاوی آلاینده‌های آلی در محدوده الکل- آب تا بقایای سوخت می‌باشند. در فاضلاب پالایشگاه، آب‌شور و ته‌نشین شده شامل COD بالا و جامدات محلول است. این فاضلاب‌ها معمولاً به یکی از مخزن‌های آب‌سنگین و یا برکه‌های موجود در پالایشگاه تخلیه می‌گردند. در برخی از نمونه‌ها، آب‌سنگین مستقیماً به سیستم تصفیه فاضلاب تخلیه‌شده و باعث ایجاد شوک در سیستم تصفیه می‌شوند.

۸,۲. فرآیند تولید نفت خام

تولید نفت خام از میادین خشکی و یا دریایی انجام می‌گیرد. فرآیند تولید نفت خام ممکن است با تولید گازهای همراه نیز توأم باشد. تولید نفت خام با گازهای همراه شامل مخلوطی از نفت خام، آب، املاح و گازهای حل شده (متان، اتان، پروپان، بوتان و پنتان) است. در مرحله اولِ فراورش نفت خام، گازهای همراه به علت ارزش اقتصادی آن جدا شده و در بخش‌های مختلف استفاده می‌شود. در مرحله دوم فراورش، املاح، آب و سایر مواد مضر از نفت خام جدا می‌گردد.

بعد از جداسازی، گازهای همراه و مواد اضافی نفت خام جهت تبدیل به فرآورده‌های نفتی، راهی پالایشگاه‌های نفت می‌گردد.

۹,۲. تجزیه نفت خام

تجزیه، فرآیند اولیه پالایش برای جداسازی نفت خام از بخش‌های میانجی درجه جوش ویژه می‌باشد. زیر فرآیندهای مختلف شامل پیش تجزیه و تجزیه در اتمسفر، تجزیه در خلأ، و تقطیر سه مرحله‌ای نفت خام است.

الف) پیش تجزیه و تقطیر اتمسفری (کف روبی)

پیش تجزیه نوعی فرآیند تقطیر انتخابی برای جداسازی مقادیر اقتصادی قطران بسیار سبک از نفت خام می‌باشد. دماهای پایین‌تر و فشار بالاتر در تقطیر اتمسفری مورد استفاده قرار می‌گیرد. برخی از فرآیندها می‌تواند آب زیادی را از فرایند نمک‌زدایی به برج پیش تجزیه حمل نمایند.

تقطیر اتمسفری، نفت خام گرم را به‌صورت ذیل تجزیه می‌نماید:

۱) جداسازی محصولات رویی سبک (گازی) نمونه‌ای از پیش تجزیه می‌باشد.
۲) تقطیر جریان کناری نفت سفید، نفت و گازوئیل گرم‌کن را تجزیه کرده و می‌تواند آن‌ها را در یک برج یا سری برج‌های بزرگ جداسازی نماید.
۳) پسماندهای نفت خام برای پالایش بیشتر باقی می‌ماند.

ب) تجزیه در خلأ

پسمانده آسفالتی (قیر طبیعی) از مقادیر تقطیر اتمسفری دقیقاً یک‌سوم (میانگین ایالات‌متحده) هزینه شده نفت خام می‌باشد. این مواد به خلأ آرام فرستاده شده و گازوئیل سنگین مازاد بازیافت و مواد اولیه[1] از پسمانده بخش تحتانی آسفالت‌زدایی می‌گردد.

پ) تقطیر سه مرحله‌ای نفت خام

فرآیندهای تقطیر سه مرحله‌ای نفت خام شامل:

۱) مرحله تجزیه اتمسفری: نفت سبک‌تر را تولید می‌نماید.
۲) مرحله خلأ اولیه: محصولات اولیه نفت خام[2] به همراه پسمانده آن و متعاقب آن آسفالت‌زدایی[3] پروپان را تولید می‌کند.
۳) مرحله خلأ ثانویه: مازاد بخش تحتانی اتمسفری غیرقابل استفاده برای تولیدات اولیه و مازاد باقی‌مانده مرحله خلأ اولیه که برای آسفالت‌زدایی موردنیاز نیست را تجزیه می‌نماید.

نفت خام ابتدا با یک مبدل حرارتی ساده و سپس توسط بخاری با شعله مستقیم حرارت داده می‌شود. ترکیب پساب خروجی مایع و بخار ناشی از بخاری به برج تجزیه اتمسفری جریان یافته و در آن قطران بخار تجزیه و به محصول اصلی بنزین و چهار محصول فرعی بنزین سنگین، نفت سفید، نفت دیزل سنگین و سبک تبدیل می‌شود.

فاضلاب حاصل از تجزیه نفت خام معمولاً توسط سه منبع ناشی می‌شود:

۱) منبع اولیه: آب خروجی از باتری‌های پر، قبل از انتشار مجدد یا انتقال هیدروکربن‌ها به سایر تجزیه کننده‌ها می‌باشد. این فاضلاب‌ها منبع اصلی گوگرد و آمونیاک است، مخصوصاً زمانی که نفت خام در حال پردازش هستند. این فاضلاب‌ها همچنین حاوی مقادیر قابل‌توجهی از نفت، کلرید، مرکاپتان‌ها و فنل‌ها است.
۲) منبع ثانویه: فاضلاب تخلیه شده از خطوط نمونه‌گیری نفت می‌باشد. این فاضلاب‌ها قابل تفکیک هستند، اما ممکن است امولسیون‌هایی در فاضلاب تشکیل دهند.
۳) منبع ثالثیه: فاضلاب بسیار پایدار امولسیون نفت که در مخازن هوا تشکیل شده و برای ایجاد کاهش فشار در واحدهای تقطیر خلأ استفاده می‌گردد. با این حال، زمانی که خازن هوا با خازن سطح جایگزین می‌گردد، بخارات روغن در تماس با آب قرار نگرفته و درنتیجه امولسیون ایجاد نمی‌شود.

۱۰،۲. آلاینده‌های صنعت پتروشیمی

واژه پتروشیمی از دو کلمه پترول (به معنای نفت) و شیمی ترکیب یافته و معنای تحت‌اللفظی آن مواد شیمیایی حاصل از نفت می‌باشد در فرایند تولید صنایع پتروشیمی، تبدیل هیدروکربن‌های نفت خام و یا گاز طبیعی به فرآورده‌های مختلف و متعدد شیمیایی صورت می‌گیرد.

فراورده‌های این صنعت در سه‌طبقه اصلی تقسیم‌بندی می‌شوند.

- کودهای شیمیایی (اوره، نیترات، آمونیوم، دی فسفات آمونیوم و غیره)
- فراورده‌های پلیمری (پلاستیک‌ها، لاستیک‌ها و الیاف مصنوعی و غیره)
- مواد شیمیایی (اسیدها، حلال‌ها و غیره)

---
[1]. Feedstock
[2]. lube oil base stocks
[3]. deasphalting

در ایران بالغبر ۳۶ مجتمع پتروشیمی در حال بهره‌برداری و یا در حال احداث می‌باشد در صنایع پتروشیمی و پالایشگاهی، بر اساس نوع مواد مصرفی و تولیدی و همچنین مرحله فرایندها، نوع و میزان آلایندگی‌های این صنایع متفاوت است.

بدین معنی که در فرایندهای مختلف امکان آلودگی در سه مرحله

۱) جمع‌آوری مواد اولیه
۲) تولید و تبدیل مواد واسطه
۳) جمع‌آوری و انبار مواد تولید شده محتمل می‌باشد.

نشست فرمالدئید ناشی از تهیه و انتقال متانول موردنیاز برای واحدهای تولید اسید استیک و MTBE، ورود پساب‌های مجتمع‌های پتروشیمی بندر امام، رازی و خارک به خور موسی و خلیج‌فارس، نشت مواد آروماتیکی نظیر بنزن در پتروشیمی اصفهان و پراکنده شدن گوگرد در فضای اطراف مجتمع‌هایی نظیر رازی به دلیل انبار شدن در فضای باز نمونه‌هایی از آلایندگی صنایع پتروشیمی از هر سه مرحله جمع‌آوری مواد اولیه، تولید و انبارسازی می‌باشند.

الف) مواد اولیه مورد مصرف در صنایع پتروشیمی

ازجمله مواد اولیه مورد مصرف در صنایع پتروشیمی که اصطلاحاً خوراک آن مجتمع گفته می‌شود، شامل موارد زیر است: گاز طبیعی، نفتا، بنزین پیرولیز، گاز ترش، گوگرد مایع، اسیدسولفوریک، اسید فسفریک، آمونیاک مایع، کربن دی‌اکسید، فسژن، اپی کلروهیدرین، کاستیک، بیس فنل A، خاک فسفات، پارازایلین، اسید استیک، اتیلن، پروپیلن، پلاتفرمیت، مخلوط زایلین‌ها، بوتادین، اکسید اتیلن، اتان و هیدروکربن‌های سنگین‌تر، کلر، بوتانل، نمک طعام، سنگ‌آهک، استایرن، فرمالدئید، پارافین نرمال، اوره، آمونیاک، سودای سبک، متانول، دی اتیلن انیلین، گاز اسیدی مونو اتیلن گلایکول، مونوکسید کربن، میعانات گازی، هوا، برش ۴ کربنه، فتی الکل، نونیل فنل و ...

ب) محصولات تولیدی صنایع پتروشیمی

ازجمله مواد تولیدی صنایع پتروشیمی می‌توان موارد زیر را نام برد:

بنزین، پارازیلین، ارتوزایلین، رافینیت، گاز مایع، پنتان، اپوکسی رزین مایع، اپوکسی رزین جامد، پلی کربنات، آروماتیک‌های سنگین، برش سنگین بنزین پیرولیز، گاز شیرین، گوگرد، اوره، HAB، LAB، کلر، آرگون، آب ژاول، پرکلرین، اسیدکلریدریک، پلی استایرن انبساطی، گسولین، ملامین، جوش‌شیرین، نیترات آمونیوم (کشاورزی – صنعتی)، اکسید اتیلن، سولفات آمونیوم، تولوئن، آلاکلر، بوتا کلر، اتانول آمین‌ها، سوداش سبک و سنگین، PVC (امولسیون)، PVC (سوسپانسیون)، سودسوز آور (خلوص ۱۰۰٪)، وینیل کلراید مونومر (VCM)، اتیلین در کلراید (EBC) مونوکسید کربن، اکسیژن مایع، اکسیژن گاز، ازت مایع، ازت گاز، اسیدسولفوریک، اسید فسفریک، پلی‌اتیلن ترفتالات (گرید بطری و گرید الیاف)، اسید ترفتالیک خالص و آروماتیک‌های سنگین و غیره ...

پ) اثرات و فاکتورهای عمده یک پروژه پتروشیمی

مهم‌ترین اثرات زیست‌محیطی و بهره‌برداری پروژه‌های پتروشیمی، آلودگی آب و خاک و هوا و صدا و نیز پیامدهای اقتصادی – اجتماعی است. صنایع پتروشیمی در مرحله بهره‌برداری اثرات و پیامدهای قابل‌توجه و مشخص‌تری نسبت به مرحله ساختمانی

در محیط‌زیست ایجاد می‌نمایند که برخی از آن‌ها در شرایط عدم کنترل و مدیریت زیست‌محیطی غیرقابل جبران و زیان‌بار می‌باشند.

مهم‌ترین اثرات سوء زیست‌محیطی مرحله ساختمانی پتروشیمی شامل تغییر کاربری اراضی، افزایش سر و صدا، اختلال در الگوهای حمل و نقل، آلودگی‌های آب و هوا و تولید زائدات می‌باشد.

مهم‌ترین آلودگی‌های احتمالی صنایع پتروشیمی را می‌توان شامل موارد زیر دانست:

- سرطان‌زایی و سمیت زیاد فاضلاب‌ها
- زائدات خطرناک با سمیت فوق‌الاده زیاد نظیر کلرین
- قابلیت انفجار، اشتعال و سمیت در فرایندها و تولید مواد با خاصیت واکنش‌های شیمیایی سریع.
- انتشار آلاینده‌های هوا شامل، اکسیدهای گوگرد، کربن، ترکیبات کلرینه، ازته و آمونیاک
- تولید سروصدا در مرحله تأمین و حمل نقل مواد اولیه و محصول و فرایند تولید در داخل و خارج از محوطه مجتمع

موارد زیر عمده‌ترین آلایندگی صنایع پتروشیمی را شامل می‌شود:

۱- آلودگی آب

پساب‌ها با منشأ ،کمیت و کیفیت متفاوت از منابع مختلف در صنایع پتروشیمی تولید می‌شوند، عمده‌ترین منابع تولید پساب در این کارخانجات عبارت‌اند از:

- پساب خنک‌کننده‌ها

از سیستم خنک‌کننده کندانسورها و دیگر فعالیت‌ها و تولید می‌گردد و با توجه به میزان زیاد آب مصرفی برای این عملیات ازنظر کمیت قابل‌توجه است. فاضلاب این واحد به دلیل استفاده از کرومات به‌عنوان ضد خورندگی و رسوب‌گذاری در شبکه آب‌خنک کننده از آلودگی زیادی برخوردار است. از میکروب‌کش‌ها نیز برای مقابله با فعالیت‌های میکرو بیولوژیکی در برج‌های خنک‌کننده و سیستم‌های باز مشابه استفاده می‌کنند. این اقدام برای از بین بردن فعالیت‌های میکروبی است که با ایجاد لجن‌های چسبنده در سطح فلز در شرایط لازم، رشد باکتری‌های بی‌هوازی را فراهم می‌کند و از طرف دیگر مانع اثرات مثبت بازدارنده‌های ضد خوردگی روی سطح فلز می‌گردند.

با توجه به مواد غذایی کافی، محدوده مناسب PH و دما در سیستم‌های خنک‌کننده و حضور مواد آلوده‌کننده و ورود میکروارگانیسم‌ها از طریق هوا، آب و خاک، سطح ایده آلی جهت رشد میکروارگانیسم‌ها فراهم می‌شود، میکروارگانیسم‌های موجود در سیستم‌های برج کننده شامل باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها هستند که با تخلیه در محیط‌های آبی، اثرات پساب خروجی با توجه به افزودنی‌های Biosids شیمیایی مصرف‌شده قابل‌توجه می‌باشد.

- پساب واحد کلر آلکالی

این پساب به دلیل دارا بودن جیوه از اهمیت خاصی برخوردار است (به دلیل داشتن خاصیت تجمع زیستی) پساب مذکور دارای نمک زیادی نیز می‌باشد که می‌تواند در کیفیت آب پذیرنده و نیز شوری اراضی پایین‌دست تأثیر بگذارد.

- پساب واحد آمونیاک

پساب واحد آمونیاک از بار آلودگی مواد آلی ازته، آمونیاک، روغن و فلز مس برخوردار است.

- پساب واحد تصفیه آب

بر اثر شستشوی رزین‌های کاتیونی و آنیونی واحد تصفیه آب توسط اسید و قلیا و احیاء آن، پساب خروجی از این واحد دارای PH با نوسان زیاد، نیترات و نمک‌ها است که خاصیت اصلی این پساب‌ها را تشکیل می‌دهند.

- پساب کارخانه اوره

پساب مذکور دارای بار آلی ازته و آمونیاک است.

- پساب واحد اسید نیتریک

پساب این واحد حاوی بار آلی ازته، آمونیاک و اسید بوده و PH آن پایین است.

- پساب واحد نیترات آمونیوم

پساب مذکور سرشار از مواد آلی ازته بوده و میزان آمونیاک آن بالا است.

- پساب‌های نشتی

کلیه پساب‌هایی که از واحدهای مختلف نشت می‌نمایند به همراه آب‌های شستشوی دستگاه‌ها و محوطه پتروشیمی که به‌عنوان فاضلاب سبک شناخته می‌شوند به منابع پذیرنده تخلیه می‌گردد. ترکیبات ازته، PH، فلزات سنگین، کلرور و مواد محلول تام از شاخص‌های آلاینده فاضلاب نشتی محسوب می‌شوند.

- فاضلاب بهداشتی

این فاضلاب‌ها (انسانی) در شرایط عدم تصفیه و تخلیه به منابع پذیرنده می‌توانند موجبات آلودگی آب‌ها را فراهم آورند.

- پساب ناحیه پلیمری در واحدهای پلی‌اتیلن سبک و سنگین

آب خروجی از این سیستم می‌تواند حاوی مقادیر زیادی تیتانیوم و جامدات محلول باشد. تخلیه این پساب‌ها در محیط با دارا بودن میزان قابل‌توجه فلزات سنگین با نفوذ در لایه‌های خاکی و ورود به آب‌های زیرزمینی بسیار مخاطره‌آمیز است.

- پساب واحد پلی بوتادین رابر PBR

در این واحد نیز که یکی از آلوده‌ترین واحدهای پتروشیمی محسوب می‌شوند، حضور بنزن که به‌عنوان حلال در فرایندهای تولید استفاده می‌شود و خاصیت خطرناک و سمی آن، در شرایط نشت مخازن و ریخت و پاش، منابع پذیرنده را در معرض آلودگی شدید قرار می‌دهد.

- پساب واحد بوتن

در واحدهای بوتن نیز آب خروجی دارای مقادیر قابل‌توجهی از آلومینیوم، تیتانیوم و منیزیم است که در شرایط عدم تصفیه و نبود ایزولاسیون حوضچه‌های تبخیر می‌تواند سفره‌های آب زیرزمینی را به‌شدت آلوده نماید.

- واحد استالدئید

آب خروجی از واحد استالدئید نیز حاوی مقدار زیادی از کلرواستالدئید، کلرید مس و ... است.

- آمونیاک

در پساب واحدهای پتروشیمی به مقدار زیاد وجود دارد. این ترکیبات برای آبزیان به‌ویژه ماهیان بسیار خطرناک است.

پساب‌های مذکور دارای مواد آلاینده نظیر ترکیبات نیتروژن، مواد آلی غیرقابل تجزیه بیولوژیکی، فلزات سنگین، مواد جامد معلق، هیدروکربن‌ها و ... و COD زیاد و ترکیبات سرطان‌زا و سمی می‌باشند.

۳. جمع‌بندی

بر اساس مطالعات انجام شده، اقامت در مناطق مسکونی مجاور با صنایع پتروشیمی منجر به افزایش ریسک ابتلا به سرطان کبد، ریه، مغز و خون خواهد شد، هم‌چنین این آلودگی‌ها باعث ایجاد مشکلات باروری، عقیم شدن، سقط و تولد نوزادان دارای نقص ژنتیکی می‌شود.

بر اساس مطالعات و مستندات علمی ارائه شده در سال‌های اخیر، صنایع مرتبط با پتروشیمی انواع مختلفی از آلاینده‌ها را تولید می‌کنند که به‌صورت گاز، ذرات، لجن و پساب مایع در محیط‌زیست منتشر می‌کنند، این آلاینده‌ها شامل هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs)، فلزات سنگین، بنزن و مشتقات آن، سولفور دی اکساید، نیتروژن دی‌اکساید، هیدروژن سولفید، کربن منواکساید و سایر مواد شیمیایی هستند که بیشتر آن‌ها حتی در غلظت‌های پایین نیز سمی بوده و قادرند اثرات سوء جبران‌ناپذیری بر اکوسیستم، محیط‌زیست و سلامت انسان داشته باشند.

تاکنون آمارهای مختلفی از میزان وجود آلاینده‌های مختلف در منطقه عسلویه (پارس جنوبی) و عوارض جانبی آن بر سلامت انسان و اکوسیستم ارائه‌شده که گاه باعث نگرانی مردم، مسئولین و افراد شاغل در این منطقه می‌شود، درواقع آمارهای ارائه شده در خوش‌بینانه‌ترین حالت بیانگر این واقعیت بوده که در حال حاضر میزان آلاینده‌های این منطقه در مرز هشدار است.

اگرچه مطرح نمودن این مسائل شاید کمی نگران‌کننده باشد اما بهتر است از گفتن و یا شنیدن واقعیت هراس نداشت، بلکه با هم‌اندیشی و تصمیمات و اقدامات پیشگیرانه مانع از رخداد بحران شویم. ازاین‌روی ضروری است مطالعات جامع در زمینه بررسی میزان وجود آلاینده‌ها انجام شود.

آلاینده‌های صنایع پتروشیمی از طریق تنفس، خوردن، آشامیدن و یا جذب از طریق پوست وارد بدن می‌شوند. بدین لحاظ مقدار این آلاینده‌ها در هوا، مواد غذایی و نوشیدنی‌ها اندازه‌گیری می‌شوند.

افراد مختلف پاسخ‌های بیولوژیکی متفاوتی به یک آلاینده خاص نشان می‌دهند. ممکن است بعضی افراد در معرض یک نوع ماده شیمیایی قرار گیرند و هرگز آسیبی نبینند، برخی دیگر نیز ممکن است حساس بوده و سریعاً بیمار شوند. گاهی اوقات بیماری تنها زمانی اتفاق می‌افتد که افراد به مدت طولانی در معرض یک آلاینده قرار گیرند.

نکته مهمی که باید به آن اشاره کرد این است که ممکن است آلاینده‌ها مستقیماً باعث بروز و یا شیوع بیماری نشوند، اما از طریق تغییرات بیولوژیکی که در بدن اعمال می‌کنند ریسک ابتلا به بیماری‌ها را افزایش دهند.

اگرچه آلاینده‌های پتروشیمی ممکن است در کوتاه‌مدت باعث ایجاد بیماری نشوند، اما مطمئناً میزان خطرپذیری ابتلا به انواع بیماری‌ها را افزایش خواهند داد. بنابراین لازم است که وضعیت سلامت افرادی که در معرض این آلاینده‌ها هستند طی مطالعات طولانی‌مدت و با استفاده از فناوری‌های نوین علم پزشکی مولکولی مورد ارزیابی قرار گیرد.

یکی از مؤثرترین راهکارهای موجود جهت مطالعه طولانی‌مدت وضعیت سلامت و بررسی میزان خطرپذیری فاکتورها و بیومارکرهای اختصاصی بیماری‌های مرتبط با آلاینده‌های ناشی از صنایع پتروشیمی، راه‌اندازی مطالعات کوهورت و تأسیس بیوبانک است.

بر اساس مطالعات انجام شده، اقامت در مناطق مسکونی مجاور با صنایع پتروشیمی منجر به افزایش ریسک ابتلا به سرطان کبد، ریه، مغز و خون خواهد شد، هم‌چنین این آلودگی‌ها باعث ایجاد مشکلات باروری، عقیم شدن، سقط و تولد نوزادان دارای نقص ژنتیکی می‌شود.

بر اساس مطالعه‌ای که در مجله علمی The Lancet (سال ۲۰۱۳) منتشر شد، افرادی که در معرض آلاینده‌های ناشی از صنایع پتروشیمی هستند، نسبت به افراد ساکن در مناطق دارای اقتصاد کشاورزی امید به زندگی (که به‌عنوان یکی از شاخص‌های مهم سلامت محسوب می‌شود) کمتری دارند.

علیرغم وجود نگرانی در زمینه اثرات احتمالی آلاینده‌های مرتبط با صنایع پتروشیمی بر سلامت انسان، متأسفانه تاکنون مطالعات جامعی در زمینه بررسی اثرات آلاینده‌های صنایع پتروشیمی بر سلامت کارگران و کارمندان شاغل در مجتمع‌های پتروشیمی و افراد ساکن در مناطق نزدیک به این صنایع انجام نشده است.

بنابراین ضروری است که بر اساس اولویت‌بندی، ابتدا وضعیت سلامت افراد شاغل در پتروشیمی‌ها و صنایع مربوطه و سپس به‌تناسب میزان در معرض بودن، مردم مقیم مناطق نزدیک به این صنایع موردبررسی قرار گیرند. امروزه مشخص شده که معاینات عمومی پزشکی و انجام آزمایش‌های پیوسته بیوشیمیایی نمی‌توانند میزان خطرپذیری فاکتورها و عوامل مؤثر در شیوع بیماری‌ها را به‌طور دقیق مشخص نمایند.

بدین لحاظ به‌منظور پیش‌گویی و یا شناسایی زودهنگام بیماری‌های مختلف ناچار هستیم از فناوری‌های پیشرفته بالأخص فناوری‌های «امیکس» شامل؛ «ژنومیکس»، «پروتئومیکس»، «متابولومیکس»، «اپی ژنومیکس» و «ترانسکریپتومیکس» استفاده کنیم. این فناوری‌ها این امکان را به ما می‌دهند که میزان خطرپذیری فاکتورهای بیماری‌های مختلف را در سطح (ژنوم) DNA، «پروتئین»، «متابولیت» و RNA مشخص کنیم.

امروزه مقوله پزشکی شخصی‌سازی‌شده (Personalized medicine) به‌عنوان یکی از مهم‌ترین و مؤثرترین بحث‌های علم پزشکی نوین جهت بالا بردن کارایی درمانی و کاهش عوارض جانبی در پروسه تشخیص و درمان مطرح است. افراد مختلف بسته به پروفایل ژنتیکی خود پاسخ‌های متفاوتی به آلاینده‌های مختلف نشان می‌دهند. در واقع میزان مقاومت و یا حساسیت افراد مختلف نسبت به آلاینده‌ها به پروفایل «ژنتیکی»، «موتاسیون‌ها» و یا «پلی‌مورفیسم» های اختصاصی ژن‌های آن‌ها بستگی دارد.

از طرفی مشخص شده که افراد بر اساس پروفایل ژنتیکی خود پاسخ‌های متفاوتی به داروها نشان می‌دهند. تا پیش از سال ۲۰۰۷ دانشمندان بر این باور بودند که تعداد محدودی از ژن‌ها در تعیین عملکرد داروها در بدن و پاسخ بدن به دارو مؤثرند و براساس این باور علم «فارماکوژنتیک» شکل گرفته بود. در اواخر سال ۲۰۰۷ مطالعات Gnome-wide association (GWA) studies نشان داد که تعداد زیادی از ژن‌ها در این پروسه مؤثر هستند و بر این اساس علم «فارماکوژنومیکس» مطرح شد.

ازآنجاکه آلاینده‌های ناشی از صنایع پتروشیمی می‌توانند باعث ناپایداری کروموزومی و ایجاد موتاسیون‌های ژنتیکی گسترده شوند، لازم است که پروفایل «ژنومی» و یا حداقل «اگزومی» افراد در معرض آلودگی مورد مطالعه قرار گیرد. توالی‌یابی «اگزومی» و یا «ژنومی» کمک می‌کند که میزان خطرپذیری فاکتورهای ژنتیکی مؤثر در بروز و یا شیوع بیماری‌ها مشخص شود. این رویکرد هم‌چنین «بیومارکرهای» ژنتیکی اختصاصی بیماری‌ها را شناسایی نموده و مشخص می‌کند که چه افرادی در مقابل آلاینده‌ها آسیب‌پذیر و یا مقاوم بوده و به‌طور کمی احتمال ابتلا افراد به بیماری‌های مختلف را مشخص می‌کند.

مراجع

[۱]. بهمن‌پور، هومن. ۱۳۹۷، جزوه موارد ویژه در سیستم‌های HSE، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، کارشناسی ارشد رشته HSE.

[۲]. عباسپور، مجید. ۱۳۹۰. مهندسی محیط‌زیست. چاپ دوازدهم، مرکز انتشارات علمی دانشگاه آزاد اسلامی. ۲ جلدی.

[۳]. منوری، مسعود. ۱۳۹۰، پیش‌بینی اثرات محیط زیستی، انتشارات دانشگاه آزاد اسلامی، ۳۵۴ ص.

[4]. ATSDR, Toxicological profile for Automotive Gasoline. Agency for Toxic Substances 2 and Disease Registry, Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA, 1995.

[5]. ATSDR, Toxicological profile for benzene.US. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA, 2007.

[6]. Beak, S.O., Water Soil Polluted et al (1991). 1991, pp. 60- 279.

[7]. Carey, F.A. and Sundberg, R. J., Advanced Organic Chemistry. Part A: Structures and Mechanisms, Plenum Press, New York, 1990.

[8]. Christensen, J. S and Elton, J., Soil and Groundwater Pollution from BTEX. Available from. http://www.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/gwprimer/btex/btex.html, 1996.

[9]. Domenico, P.A. and Schwartz, F.W., Physical and Chemical Hydrogeology. John Wiley, New York, 1990.

[10]. EPA. 2014. Information on levels of environmental noise requisite to protect public health welfare with an adequate margin of safety, U. S. Environmental Protection Agency, EPA technical document.

[11]. Laws, E.D., Aquatic Pollution an Introductory Text. John Wiley & Sons, New York, 2000.

[12]. Manoli, E. C. Samara, Polycyclic aromatic Hydrocarbons in natural waters: Sources, occurrence and analysis. Journal of Trends in analytical chemistry, Vol. 18, No. 9, 1999.

[13]. Resarch Triangle Institute, Polycyclic AromaticHydrocarbons (PAHs). Prepared for U.S. Department of Heath and Human services, ATSDR Toxicological profiles, CRC Press LLC, 1999.

[14]. U.S. EPA, RCRA Orientation Manual. U.S. EPA, 2000, pp. 278.

[15]. U.S. EPA, Performance monitoring of MNA remedies for VOCs in groundwater. US Environmental Protection Agency, 2003, pp. 27

[16]. WHO, European Centre for Environment and Health. Burden of disease from environmental noise quantification of healthy life years lost in Europe 2011. Copenhagen: World Health Organization Regional Office for Europe; 2011.

An Overview of Environmental Pollutants and Pollution Sources in the Oil and Gas Industry

Vali Nazarizadeh*, Hooman Bahmanpour

Department of Safety, Health and Environment, Faculty of Engineering and Technology, Islamic Azad University, Shahrood Branch, Shahrood, Iran

Corresponding Author Email: valinazarizadeh110@yahoo.com

ABSTRACT:

Industries are always the biggest threat to the environment. One of the most important of these cases is the oil and gas industry. Oil is of vital importance in many industries and is the most important source of energy supply internationally, accounting for 32% of energy supply in Europe and Asia and more than 53% in the Middle East. The highest volume of products of this industry includes fuel oil and diesel. Oil is used as a raw material in the manufacture of many chemical products such as medicines, solvents, chemical fertilizers, pesticides, etc. Considering the position that the petrochemical industry has found in the world today, we should not ignore its harm to humans and the environment, and we must look for solutions to reduce these harms. Today, refineries emit millions of pounds of pollutants into the air, which are a serious threat to human health and the environment, and seriously damage the quality of life of people living in industrialized communities. Among these pollutants, volatile organic compounds, SO2, NOx, suspended particles, CO, H_2S and HAPs can be mentioned. These pollutants have various adverse effects on different parts of the ecosystem, environment and living beings. In this article, an attempt is made to collect and introduce a list of environmental pollutants and their emission sources through the review of domestic and foreign sources and existing examples. Obviously, the number of these pollutants is very large and they have the ability to combine and synergize. On the other hand, there is the possibility of phase change, as well as sedimentation and leakage in the ground and the creation of secondary pollution.

Keywords: *Pollutant, Environment, Oil pollution, Petrochemical*

بررسی تجربی تأثیر کنترل فعال روی پارامترهای مختلف جریان در دنباله یک مدل پایه خودرو به‌منظور بهینه‌سازی مصرف سوخت

وحید برزنونی*

واحد پژوهش و فن‌آوری، شرکت گاز استان خراسان رضوی، مشهد، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: v.barzanooni@gmail.com

چکیده:

یکی از مهم‌ترین عوامل مصرف سوخت در خودروها پسای آئرودینامیکی می‌باشد. مهم‌ترین مؤلفه پسای آئرودینامیک در مورد اجسامی نظیر خودروها پسای فشاری می‌باشد که ناشی از جدایش لایه‌ی مرزی از سطح فوقانی خودرو است. لذا در این پژوهش در نظر است اثر دمش جریان ثانویه به‌عنوان یک روش فعال کنترل جریان بر کاهش پسای آئرودینامیکی فشاری مدل احمد با زاویه‌ی شیب انتهایی ۳۵ درجه به‌صورت تجربی مورد بررسی قرارگرفته و بهینه‌ترین موقعیت اعمال دمش در انتهای مدل به‌منظور به حداقل رساندن ضریب پسا و به‌تبع آن کاهش مصرف سوخت خودرو مشخص گردد. مقادیر نقصان جریان در دنباله، ماکزیمم شدت اغتشاش ، مقادیر اسکیونس و کورتوسیس در این مقاله مورد مطالعه قرارگرفته است. برای اندازه‌گیری مشخصه‌های جریان از دستگاه تونل باد و جریان سنج سیم داغ ساخت شرکت فرا سنجش صبا استفاده شده است. نتایج بهینه‌ترین موقعیت اعمال جت جریان را با توجه به تحلیل‌های پارامترهای مختلف جریان دنباله نشان داد. کلیه آزمایش‌های در یک تونل باد مدار باز دمشی با حداکثر شدت اغتشاش‌های ۰٫۱٪ و حداکثر سرعت ۳۰ متر بر ثانیه و اندازه‌گیری مؤلفه‌های سرعت نیز توسط جریان سنج سیم داغ صورت گرفته است.

واژه‌های کلیدی: پسای آئرودینامیک، بهینه‌سازی مصرف سوخت، کنترل فعال، خودرو

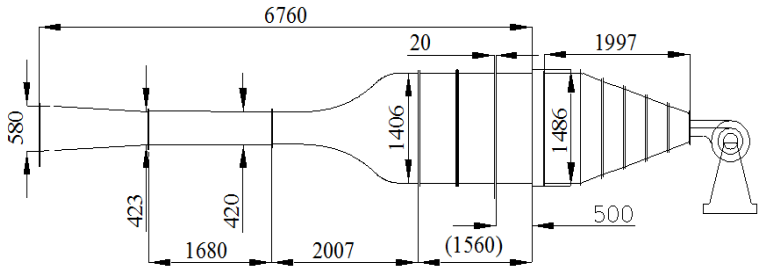
۱. مقدمه

به‌طور متوسط میزان حرکت خودروهای سنگین سالانه حدود ۱۳۰۰۰۰ تا ۱۶۰۰۰۰ کیلومتر می‌باشد، که حدود ۵۲٪ سوخت مصرفی صرف غلبه بر نیروهای آئرودینامیکی می‌شود. بنابراین یک تغییر کوچک که سبب بهبود عملکرد آئرودینامیکی این نوع خودرو شود مقادیر عظیم و قابل‌توجهی در کاهش میزان مصرف سوخت و همچنین جلوگیری از آلودگی هوا را سبب خواهد شد. به‌طور معمول خودروهای سنگین با سرعت متوسط 25 m/sec حرکت می‌کنند، و با توجه به اینکه کارایی آئرودینامیکی کمتری نسبت به سایر وسایل نقلیه زمینی دارند (به علت شکل غیر آئرودینامیکی)، درگ آئرودینامیکی این نوع خودروها حدود ۷۵-۸۰ ٪ نیروهای مقاوم در برابر حرکت را شامل می‌شود. به همین دلیل نیروی درگ به‌عنوان نقطه تمرکز در بررسی آئرودینامیکی خودروهای سنگین به شمار می‌رود. در دهه‌های اخیر پژوهش‌های زیادی جهت کاهش ضریب پسا صورت گرفته است، اما همچنان جای کار بسیار وجود دارد . اثرات دمش در جریان پشت جسم سبب کاهش محدوده دنباله و کاهش نقصان فشار کلی در دنباله و افزایش فشار استاتیک روی مدل می‌شود که نهایتاً کاهش درگ را درپی دارد. کاهش درگ آئرودینامیکی توسط روش‌های مختلف فعال و غیرفعال به دست می‌آید. برای خودروهای نقلیه سنگین به دلیل شکل غیر آئرودینامیکی که دارند استفاده از روش‌های کنترل جریان دنباله اهمیت بیشتری دارد. مدل مورد مطالعه در این تحقیق مدل پیشنهادی احمد(Ahmed) است که یک مدل ساده شده از خودروهای نقلیه زمینی می‌باشد [1]. پس از وی محققین بسیاری به بررسی و مطالعه روی این مدل پرداختند. واتکین (Watkin) و وینو (vino) به بررسی اثرات جریان دنباله‌روی تغییرات ضریب پسا و لیفت دو مدل احمد که یکی در دنباله دیگری قرار گرفته بود، پرداختند[2]. آن‌ها روند تغییرات ضرایب آئرودینامیکی دو مدل را با افزایش فاصله دو مدل از یکدیگر بررسی کردند. توماس(Tomas) و همکاران به بررسی کنترل فعال جریان در دنباله مدل دو بعدی احمد پرداختند [3]. هاگو (Hugo) و همکاران به شبیه‌سازی گردابه‌های شکل گرفته در دنباله یک مدل احمد در رینولدز پایین پرداختند و نشان دادند تا زمانی که جدایش در قسمت انتهایی مدل رخ دهد امکان کاهش رینولدز و به دست آوردن نتایج مطابق با رینولدزهای واقعی وجود دارد [4].

در پژوهش حاضر، به بررسی آزمایشگاهی هندسه و پارامترهای مختلف جریان در دنباله مدل و در حضور دمش جریان ثانویه به‌عنوان یک روش فعال کنترل جریان دنباله جهت کاهش پسای آئرودینامیکی مدل پرداخته شده است. و لذا بهینه‌ترین موقعیت اعمال جت جریان در انتهایی مدل بررسی شده است.

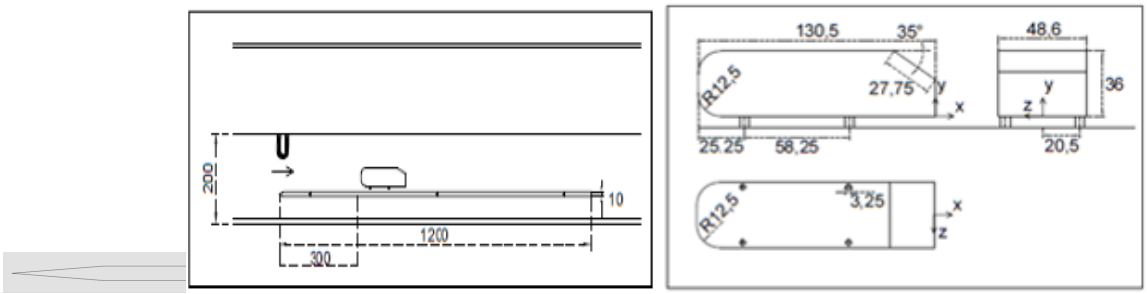
۲. روش آزمایش

کلیه آزمایشات با استفاده از تونل باد مدار باز دمشی در دانشگاه حکیم سبزواری انجام شده است. شکل ۱ تونل باد فوق را نشان می‌دهد. این تونل باد دارای مقطع آزمون به ابعاد $40cm \times 40cm$ و طول $180cm$ بوده، حداکثر شدت اغتشاش در محفظه آزمایش ۰٫۱٪ و حداکثر سرعت $30m/s$ است. برای اندازه‌گیری سرعت جریان هوا و شدت اغتشاش‌های آن از جریان‌سنج سیم داغ استفاده شده است. پراب جریان سنج سیم داغ از نوع یک بعدی بوده و سنسور آن از نوع تنگستن ۵ میکرونی می‌باشد. به‌منظور جابجایی پراب برای اندازه‌گیری توزیع جریان هوا از مکانیزم انتقال دهنده استفاده می‌شود و این مکانیزم دارای دقت ۰٫۱ میلی‌متر در جهت محورهای مختصات می‌باشد.

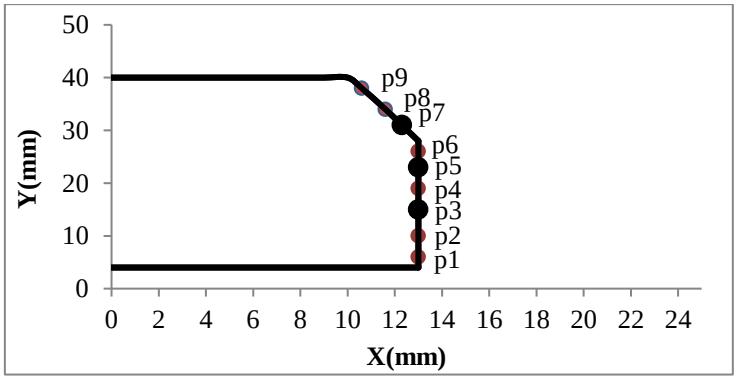


شکل۱– نمایی از تونل باد آزمایشگاه

مدل موردمطالعه در این تحقیق مدل پیشنهادی احمد با زاویه انتهایی ۳۵ درجه است. توجه به ضریب اندازه Blockage به‌عنوان یک پارامتر مهم، اولین نکته در ساخت مدل است. مقدار پیشنهادی برای مدل‌های آزمایشگاهی کمتر از ۰/۱ است تا بتوان از اثر جریان سیال روی دیواره‌های جانبی مقطع آزمایش بر سطح مدل چشم‌پوشی کرد. در این تحقیق مقدار انتخابی برای این ضریب با توجه به شرایط آزمایشگاهی و تونل باد، ۰/۰۹ و ضریب مقیاس مدل ۰،۱۴ می‌باشد. سایر مشخصات و ابعاد مدل در شکل۲ نشان داده شده است. جهت تأمین هوا برای اعمال جت جریان در دنباله از یک کمپرسور باقدرت ۲،۵ اسب بخار، با مخزن ۲۵ لیتری و حداکثر فشار کاری ۱۲ بار استفاده شده است. سرعت جت جریان تولیدی در دنباله مدل ۱۵m/s می‌باشد و جهت تأمین جریان یکنواخت فشار داخل مخزن ۱۰ بار و ثابت می‌باشد. به‌منظور هدایت جریان تولیدی به حفره‌های ایجاد شده در قسمت انتهایی مدل از شیلنگ‌هایی به قطر ۲mm استفاده شده است.دبی جریان خروجی نیز $۰،۰۰۰۱۸\frac{m^3}{s}$ می‌باشد. شکل ۴ نیز موقعیت‌های مختلف اعمال جت جریان در دنباله را نشان می‌دهد.



شکل۲- مشخصات و ابعاد مدل(سمت راست) نمای شماتیک مدل داخل تونل باد(سمت چپ)

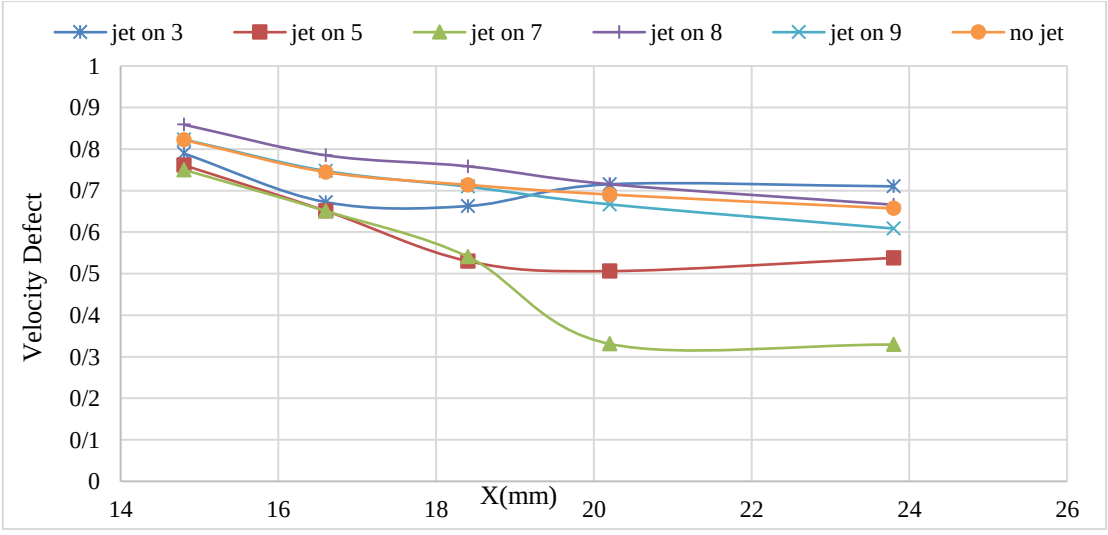


شکل۳– موقعیت‌های اعمال جت جریان در انتهای مدل

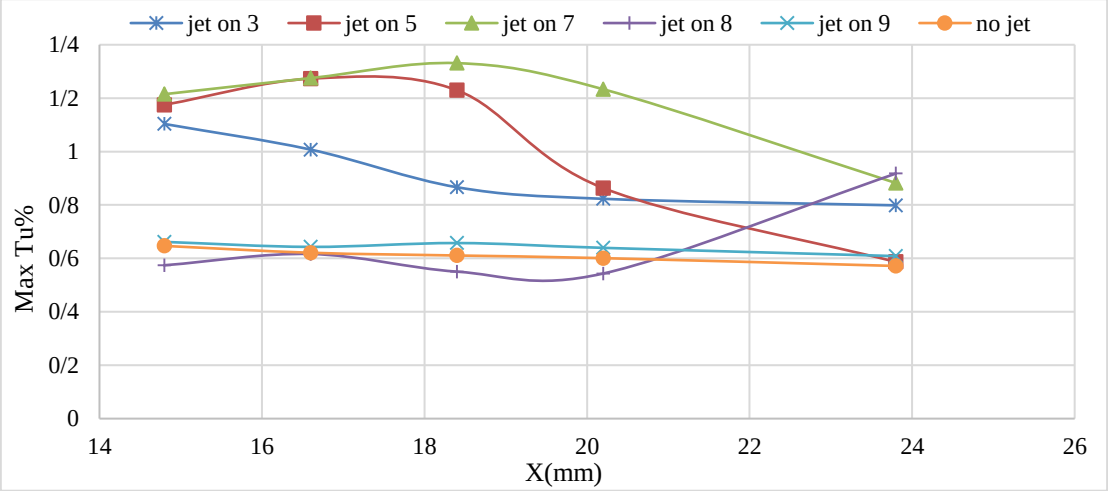
۳. بحث و تحلیل نتایج

با اعمال کنترل فعال در موقعیت‌های نشان داده شده در شکل ۴ پروفیل‌های مؤلفه‌های مختلف سرعت در شکل‌های ۵، ۶ و ۷ ارائه گردیده است. همان‌طور که از شکل ۶ مشاهده می‌شود اعمال جت جریان در موقعیت‌های ۵ و ۷ به‌طور مشخص سبب کاهش نقصان سرعت در دنباله و به‌عبارت‌دیگر افزایش مومنتوم دنباله می‌گردد که این مسئله خود سبب کاهش میزان گرادیان فشار معکوس در پشت مدل شده و لذا سبب کاهش میزان ضریب پسای فشاری می‌گردد. اعمال جت جریان در سایر موقعیت‌ها تأثیر چندانی در کاهش نقصان سرعت دنباله نداشته و لذا سبب اتلاف انرژی می‌گردد. همچنین با افزایش فاصله از انتهای مدل نفوذ جریان جت در دنباله بیشتر و لذا شاهد نقصان جریان کمتری هستیم. شکل ۶ روند تغییرات ماکزیمم شدت اغتشاش در دنباله مدل را نشان می‌دهد همان‌طور که قابل‌مشاهده است اعمال جت جریان در موقعیت‌های ۵ و ۷ سبب افزایش اغتشاشات در دنباله مدل نسبت به سایر موقعیت‌های اعمال جت جریان می‌شود که به‌نوعی بیانگر افزایش مومنتوم دنباله مدل نسبت به حالت فاقد جت جریان و همچنین سایر موقعیت‌های اعمال جت جریان می‌باشد. به‌طور مشخص بهینه‌ترین موقعیت اعمال کنترل فعال در دنباله با توجه به شکل‌های ۵ و ۶ موقعیت ۷ می‌باشد و می‌توان این‌گونه توجیه نمود که در موقعیت مذکور جریان سطح فوقانی در آستانه جدایش از سطح مدل بوده که اعمال جت جریان در این ناحیه سبب جلوگیری از رخداد جدایش به دلیل تزریق مومنتوم به جریان بوده و لذا بیشترین تأثیر کنترل فعال در این موقعیت قابل مشاهده است. شکل‌های ۷ و ۸ نیز بیانگر مکان‌های مرتبه سوم و چهارم سرعت موسوم به اسکیونس (چولگی) و کورتوسیس (ضریب صافی) می‌باشد. همان‌طور که از شکل ۷ قابل‌مشاهده است اعمال جت جریان در موقعیت ۷ بیشترین تأثیر را در اضمحلال گردابه‌های شکل گرفته در دنباله مدل (که سبب ایجاد گرادیان فشار منفی در دنباله مدل می‌گردند.) نسبت به سایر حالات داشته و لذا این مسئله سبب گردیده است مقادیر سرعت لحظه‌ای عمدتاً کمتر از مقدار میانگین باشد. همچنین شکل ۸ نشان می‌دهد چنانچه جت جریان در موقعیت ۷ اعمال گردد شاهد بیشترین مقادیر افت و خیز سرعت لحظه‌ای جریان نسبت به سایر موقعیت‌های اعمال جت جریان هستیم که به‌نوعی یافته‌های حاصل از تحلیل نمودارهای قبلی را تائید می‌نماید.

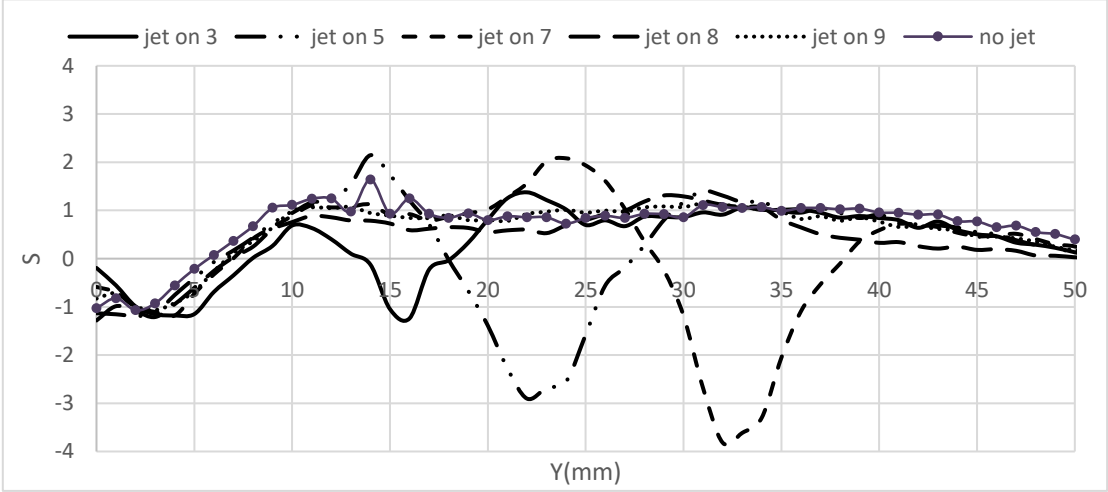
به‌طورکلی اعمال جت جریان در موقعیت‌های مناسب در پشت مدل سبب کاهش گرادیان فشار معکوس به سبب اعمال مومنتوم و همچنین از بین رفتن گردابه‌های شکل گرفته در دنباله مدل می‌گردد که این خود سبب کاهش ضریب پسای فشاری و به‌تبع آن کاهش ضریب پسای کلی خودرو می‌گردد. همچنین بهینه‌ترین موقعیت اعمال جت جریان در موقعیت ۷ می‌باشد که احتمالاً این موقعیت محل جدایش جریان از سطح مدل نیز هست.



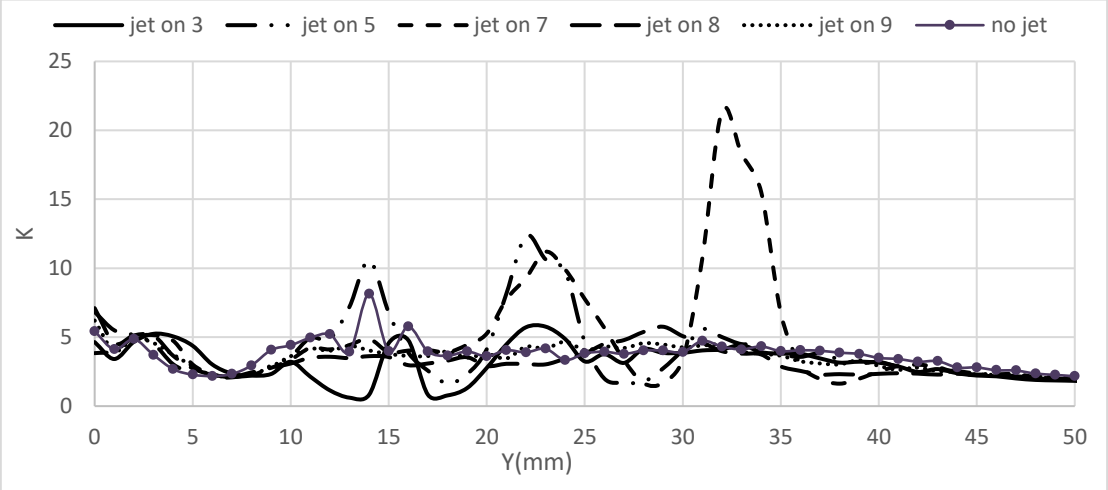
شکل۴– روند تغییرات نقصان سرعت در دنباله برای موقعیت‌های مختلف اعمال جت جریان



شکل۵– روند تغییرات ماکزیمم شدت اغتشاشات در دنباله برای موقعیت‌های مختلف اعمال جت جریان



شکل۶– مقایسه مقادیر اسکیونس در دنباله برای موقعیت‌های مختلف اعمال جت جریان



شکل۷– مقایسه مقادیر کورتوسیس در دنباله برای موقعیت‌های مختلف اعمال جت جریان

۴. نتیجه‌گیری

با توجه به افزایش روزافزون مصرف انرژی و همچنین افزایش آلاینده‌های جوی لزوم بهینه‌سازی تجهیزات و وسایل مصرف‌کننده انرژی بیش از هرزمانی قابل‌توجه است. یکی از مهم‌ترین و پرتعدادترین وسایل مصرف‌کننده انرژی خودروها می‌باشند لذا در این مقاله سعی شد به روشی تحلیلی و آزمایشگاهی دنباله یک مدل پایه خودرو مورد بررسی قرار گیرد. به‌منظور بهینه‌سازی مصرف سوخت خودروها بایستی ضریب پسای خودرو تا حد امکان کاهش یابد لذا با توجه به اینکه مهم‌ترین مؤلفه ضریب پسای خودرو پسای فشاری می‌باشد در این پژوهش سعی گردید ضریب مذکور با اعمال روش کنترل فعال بهینه گردد. تحلیل نمودارهای به‌دست‌آمده بهترین و مؤثرترین موقعیت اعمال جت جریان در دنباله مدل را نشان می‌دهد. موقعیت مذکور موقعیت رخداد پدیده جدایش جریان از روی سطح فوقانی بوده که جت اعمالی سبب جلوگیری از این پدیده و به‌تبع آن کاهش محدوده دنباله و لذا کاهش ضریب پسای فشاری خودرو گردیده است.

مراجع

[1]. S.R. Ahmed, R. Ramm, G. Faltin, Some Salient Features of the Time Averaged Ground Vehicle Wake, SAE Technical Paper Series 840300, 3(20) (1998) 104-115.

[2]. S. Watkins, G. Vino, The Effect of Vehicle Spacing on the Aerodynamics of Representative Car Shape, J. of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics, 96(3) (2011) 1232-1239.

[3]. S. Ghaligne, C. Thomas, Active control of the flow behind a two-dimentional bluff body in ground proximity, comptes rendus mecanique 2(341) (2017) 289-297.

[4]. G. Hugo, B. Castroa, R. Rodrigo, A. Mario, E. Stortib, Computational study of unsteady road vehicle aerodynamics including fluid-structure interaction, Mecánica Computacional 12 (2019) 1409-1425.

Experimental Investigation of The Effect of Active Control on Various Flow Parameters in the Wake of a Basic Model of a Car in Order to Optimize Fuel Consumption

Vahid Barzanooni*

Research and Technology Department, Khorasan Razavi Gas Company, Mashhad, Iran

Corresponding Author Email: v.barzanooni@gmail.com

ABSTRACT:

One of the most important factors of fuel consumption in cars is aerodynamic drag. The most important component of aerodynamic drag in the case of objects such as cars is pressure drag, which is caused by the separation of the boundary layer from the upper surface of the car. Therefore, in this research, the effect of secondary flow blowing as an active method of flow control on reducing the aerodynamic pressure drag of the Ahmed model with an end slope angle of 35 degrees is experimentally investigated and the best position of applying the blowing is at the end of the model in order to Minimizing the drag coefficient and consequently reducing the car's fuel consumption should be determined. The flow loss values in the wake, maximum disturbance intensity, skewness and kurtosis values have been studied in this article. To measure the flow characteristics, a wind tunnel device and a hot wire flow meter made by Saba Farsanjesh Company were used. The results showed the most optimal position of applying the jet flow according to the analysis of different parameters of the wake flow. All the experiments were carried out in an open-circuit wind tunnel with a maximum disturbance intensity of 0.1% and a maximum speed of 30 meters per second, and the measurement of the speed components was also carried out by a hot wire ammeter.

Keywords: *Aerodynamic drag, Fuel consumption optimization, Active control, Automobile*

تأثیر صنعت نفت بر توسعه اقتصادی مطالعه تاریخی رابطه نفت و رشد اقتصادی در ایران

پرنیا شاوردی، عباس آزادی*

گروه علوم اقتصادی، دانشکده ادبیات علوم انسانی، دانشگاه ملی ایلام، ایلام، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: abas.azadi@gmail.com

چکیده:

بررسی رابطه نفت و رشد اقتصادی از محبوب‌ترین موضوعات در میان اقتصاددانان و پژوهشگران حوزه توسعه است. ایران به‌عنوان یکی از سه دارنده ذخایر عمده نفت و گاز در جهان، طی یک‌صد سال اخیر اثرات بسیاری از تحولات بازار انرژی در جهان پذیرفته و به‌واسطه سیاست‌گذاری‌های سالانه و یا بلندمدت مبتنی بر درآمدهای حاصل از فروش نفت و فرآورده‌های وابسته، یکی از کشورهای مهم از منظر اثرگذاری نفت بر روند توسعه اقتصادی است. صنعت نفت از مؤثرترین و بزرگ‌ترین صنایع در جهان و به‌ویژه ایران است، نفت علاوه بر آنکه منبع تأمین انرژی در دنیای امروز است، نقش مهمی در قدرت ملی و اعتبار بین‌المللی کشورهای مختلف ایفا کرده و محور بسیاری از رقابت‌های ژئواکونومیک در دنیای امروز است. اقتصاد ایران از منظر شاخص‌های مختلف، سطوح وابستگی مشخصی به نفت دارد اما به‌طورکلی بامطالعه آثار تحقیقی و پژوهشی گوناگون، می‌توان ادعا کرد اقتصاد ایران تا حدود قابل‌توجهی به صادرات نفت وابسته است. تقریباً حدود ۵۰ درصد از درآمدهای ملی و حدود ۸۰ درصد از صادرات سالانه کشور به نفت، گاز و مشتقات نفتی وابسته است. وضعیتی که تأثیرات مشخصی بر ساختارهای اقتصاد ایران و تحولات سیاسی و اجتماعی کشور داشته است. نفت که از آن به‌عنوان منبع اصلی تأمین انرژی جهان یاد می‌شود، موتور رشد اقتصادی کشور بوده و در کنار گاز، نهاده ضروری تولید، پیش‌نیاز رشد شهرنشینی و متغیر کلیدی رشد تولید صنعتی در ایران است. پیشرفت اقتصاد ایران طی یک‌صد سال اخیر، زمینه افزایش قابل‌توجه مصرف این ماده شیمیایی شده است. مرور آمارهای اقتصادی ایران در دهه‌های مختلف نشان می‌دهد در حدفاصل انتهای دهه ۸۰ تا ابتدای ۹۰، افزایش نفت و درآمدزایی این بخش به اوج خود رسیده است. گرچه افزایش قیمت نفت به‌صورت مقطعی در بهبود بخشی از شاخص‌های اقتصادی در کشور مؤثر واقع شده است، اما به‌طورکلی رشد صنعت نفت در ایران نتوانسته اثر مثبتی بر کیفیت سیاست‌گذاری و وقوع رشدهای فقرزدا، که کاهنده نابرابری و بیکاری و مقوم رفاه است، داشته باشد.

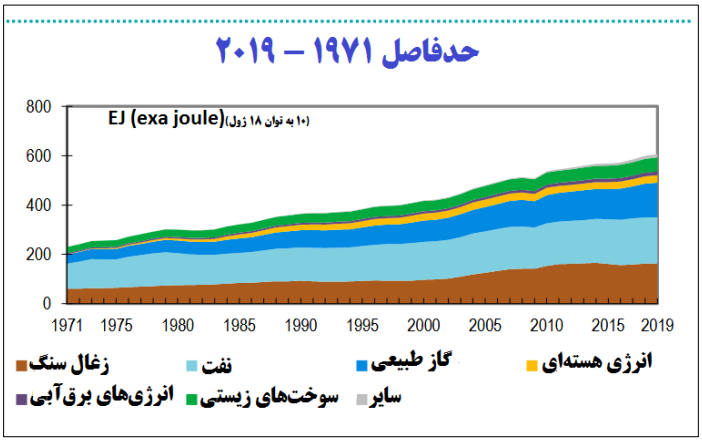
پژوهش حاضر با بررسی دامنه‌ای از تحقیقات علمی و اسناد تاریخی، سعی دارد از محل بررسی روند تغییرات درآمد کشور در بخش نفت در دهه‌های مختلف، ناکامی ایران در رفع فقر، کاهش بیکاری و افول نابرابری را مورد کنکاش قرار دهد. داده‌های موجود نشان می‌دهد علیرغم برخی توفیقات در طول یک‌صد سال اخیر، روند جهش رفاه ملی ایرانیان بی‌ثبات بوده و این وضعیت نابرابری را تشدید کرده است.

واژگان کلیدی: صنعت نفت، توسعه اقتصادی، بیکاری، رشد اقتصادی، نابرابری

۱. مقدمه:

نفت پس از آب، فراوان‌ترین مایع در بخش‌هایی بالایی پوسته زمین است. اگرچه کمی اغراق‌آمیز به نظر می‌رسد اما زندگی در جهان امروز بدون این مایع قهوه‌ای تیره ناممکن خواهد بود. دست‌کم در حال حاضر نفت نقش مهمی در زندگی روزانه ما بازی می‌کند. و بخش بزرگی از نیاز امروز جهان به انرژی از طریق نفت تأمین می‌شود. داده‌های آژانس جهانی انرژی[1] گویای سهم ۳۰,۹درصدی نفت از تأمین انرژی در جهان است.

شکل ۱. میزان عرضه انرژی در جهان بر مبنای منابع مختلف



باوجود کاهش سهم، نفت به منبع اصلی انرژی در جهان به شمار می‌رود، در حال حاضر بیش از ۱۰۰ کشور صادرکننده نفت در جهان وجود دارد. فهرست کشورهای تولیدکننده و صادرکننده نفت گویای انواع متنوعی از نظام‌های اقتصادی است که به عرصه تولید و صادرات نفت وارد شده‌اند. ایالات‌متحده آمریکا گرچه در کنار چین بزرگ‌ترین مصرف‌کننده نفت جهان است اما این کشور بزرگ‌ترین تولیدکننده نفت جهان در سال ۲۰۲۰ نیز هست. جمهوری اسلامی ایران نیز یکی از ۱۰ کشور اول جهان در زمینه تولید نفت در سال به شمار می‌رود. آمارهای آژانس جهانی انرژی در سال ۲۰۲۰ در جدول پایین گویای این وضعیت است.

جدول۱. سهم عمده تولید و صادرات نفت در سالیان اخیر

Producers	Mt	% of world total
United States	706	17.0
Russian Federation	512	12.4
Saudi Arabia	511	12.3
Canada	255	6.2
Iraq	201	4.9
People's Rep. of China	195	4.7
United Arab Emirates	174	4.2
Brazil	153	3.7
Kuwait	131	3.2
Islamic Rep. of Iran	130	3.1
Rest of the world	1 173	28.3
World	**4 141**	**100.0**

2020 provisional data

Net exporters	Mt
Saudi Arabia	352
Russian Federation	269
Iraq	195
Canada	154
United Arab Emirates	148
Kuwait	102
Nigeria	99
Kazakhstan	70
Angola	63
Mexico	59
Others	531
Total	**2 042**

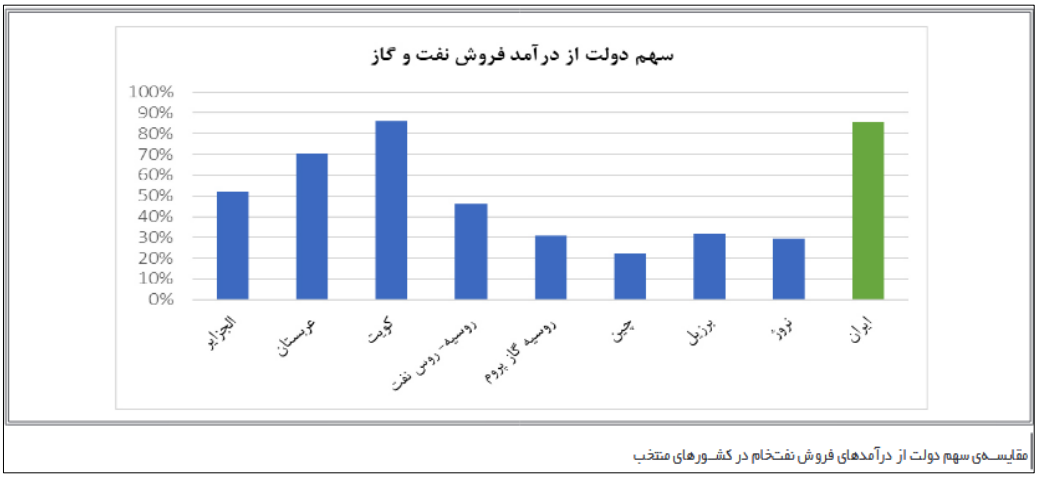
2019 data

[1]. IEA

طبق گزارش مرکز پژوهش‌های مجلس،کشور ایران ازلحاظ مجموع ذخایر انرژی رتبه نخست در جهان را به خود اختصاص داده است؛ به‌طوری‌که با داشتن یک درصد جمعیت جهان بـیش از ۷درصد منابع معدنی دنیا را در اختیار دارد. (حیدر پور، مرکز پژوهش‌های مجلس، ۱۳۹۱) ابعاد بزرگ بازار انرژی جهان به‌ویژه در بخش نفت گویای اهمیت بالای کشورهای تولیدکننده است. درعین‌حال برهم‌کنش تولیدکنندگان و مصرف‌کنندگان به‌عنوان نیروهای عرضه و تقاضای بازار در جهت‌گیری قیمت نفت، سرمایه‌گذاری تولیدکنندگان نفت و میزان استخراج و عرضه نفت تأثیرگذار است. علاوه بر این، قیمت نفت و سطح تقاضا بر هزینه‌های تولید نفت تأثیرگذار است. اقتصاد برخی کشورها بسیار وابسته به نفت و فراورده‌های نفتی می‌باشد به همین دلیل است که تحقیق در مورد نفت و نقش آن در اقتصاد بسیار حائز اهمیت است. (گاموری و همکاران،۱۴۰۰، ۹۶) ثاقب (۱۳۹۹) با تأکید بر اهمیت نقش نفت در اقتصاد ایران، به اثربخش نفت بر میزان پیچیدگی اقتصاد ایران اشاره می‌کند. این مقاله با توجه به سهم نفت در تولید محصولات شیمیایی و پتروشیمی در ایران، به اثر مثبت صنعت نفت بر سطح پیچیدگی اقتصادی ایران اشاره می‌کند. (همان، ۱۳۹۹، ۳۳) پیچیدگی[1] اقتصادی که در قالب محصولات صنعتی خود را عیان می‌کند به مجموع دانش انباشته در هر کالا[2] اطلاق می‌شود. اما نفت صرفاً از جنبه اثرگذاری بر بخش صنعت نیست که حائز اهمیت است. ازآنجاکه در اقتصاد ایران، مالکیت بخش نفت و سایر منابع طبیعی به‌عنوان بخشی از انفال، در دست دولت است، نحوه مصرف درآمد حاصل از نفت اثر مشخصی بر اقتصاد ایران داشته است. (میرنظامی و همکاران، ۱۴۰۰) به‌طورکلی فراز و فرود نفت از جمله فاکتورهای مهم اقتصاد انرژی و نفت است که بازارهای مختلف را تحت تأثیر قرار می‌دهد و بر تورم تولید، رونق و رکود بازارهای مالی، فراز و فرود ارزش سهام و سطح رشد هزینه و درآمد بنگاه‌ها اثر می‌گذارد. این تأثیرات متقابل است و می‌توان گفت برخی از عوامل غیرنفتی نیز بر تولید نفت و توسعه بخش نفت نیز تأثیر می‌گذارند. سطح قیمت نفت و شکل‌گیری آن با تقاضا و عرضه سوخت در بازار جهانی مشخص می‌شود. (گاموری و همکاران، ۲۰۲۱) با این حال شیوع بیماری کوید۱۹ موسوم به کرونا اثر مشخصی بر بازار جهانی نفت گذاشت. صرف‌نظر از اثرات نفت بر بازارها و کشورهای خارجی، اثر نفت بر اقتصاد ایران وضعیتی واضح و مبرهن دارد. اقتصاد ایران در طول یک‌صد سال اخیر بیش از ۲۳۰۰ میلیارد دلار از محل فروش نفت و سایر میعانات به دست آورده است و این در حالی است که صرف این منابع ایران را به آرزوی توسعه نرسانده است. نکته جالب اینکه چین با تنها ۳۰۰ میلیارد دلار منابع توانسته ۴۰۰ میلیون نفر از جمعیت خود را از زیرخط فقر بیرون کشیده و اقتصاد خود را در مسیر توسعه قرار دهد. [3] مسئله بیماری هلندی موضوعی است که درنتیجه ورود منابع ارزی حاصل از فروش نفت به خزانه دولت واریز می‌شود. اثر درآمد نفتی دولت بر رشد اقتصادی کشور از محل‌های مختلفی ازجمله بودجه سالانه دولت بر اقتصاد ایران اثر می‌گذارد (پیله فروش، ۱۳۹۱) اما کاهش نرخ واقعی ارز مهم‌ترین مسیر رخداد بیماری هلندی به‌عنوان مهم‌ترین آفت اقتصادهای منبع پایه و تک‌محصولی است. (جلالی نائینی و همکاران، ۱۳۹۳) نگاهی به سهم دولت از درآمدهای نفتی در ایران و جهان گویای سطح بالاتر سهم دولت ایران به نسبت سایر کشورهای فروشنده نفت است.

[1] Complexity
[2] Productive Knowledge
[3] برگرفته از سخنرانی علی چشمی در مرکز تحقیقات سیاست علمی کشور.

شکل ۲. سهم دولت از درآمد فروش نفت و گاز



مقایسه‌ی سهم دولت از درآمدهای فروش نفت‌خام در کشورهای منتخب

با عنایت به این وضعیت، لازم است این پرسش مطرح شود که با توجه به حضور پررنگ ایران در بین تولیدکنندگان اصلی نفت در جهان و سهم بالاتر دولت ایران از درآمد نفتی به نسبت سایر دولت‌ها در جهان، راز ناکامی در توسعه اقتصادی چیست؟ کدام پویایی در رابطه نفت و توسعه در ایران محور کلیدی فهم توسعه‌نیافتگی ایران است؟ ابتدا با مروری بر آمارهای اقتصادی بخش نفت، پتانسیل‌های ایران در حوزه انرژی موردبررسی قرار می‌گیرد و سپس نگارنده به پرسش اصلی این تحقیق که در خطوط بالاتر مطرح شد، سعی خواهد کرد پاسخ دهد.

۲. ذخایر نفت ایران

ایران یکی از اولین تولیدکنندگان نفت در جهان است. در سال ۲۰۰۱ چهارمین تولیدکننده بزرگ نفت خام بوده، طبق برآورده‌های مجله نفت و گاز، تا ژانویه ۲۰۱۱ ذخایر طبیعی نفت ایران در حدود ۱۳۷ میلیارد بشکه بوده، که حدود ۱۰ درصد از مجموع ذخایر جهان است هم‌چنین ایران دارای ۱۰۴۵ تریلیون فوت مکعب ذخایر گاز طبیعی می‌باشد، که حدود ۱۶ درصد از ذخایر جهان است. تولیدات نفت و گاز ایران شامل گاز مایع، نفت کوره، گازوئیل، نفت سفید، بنزین و نفتا می‌شود.

۳. نفت؛ مقصر یا تسهیل‌گر

به‌صورت فنی، پرسش از اثر نفت بر رشد اقتصادی با پرسش از فراز و فرود قیمت نفت شروع می‌گردد. ازآنجاکه بازار نفت بازاری به‌شدت نوسانی با ضریب اثرپذیری بالا نسبت به تغییرات محیطی اعم از اقتصادی، مالی و سیاسی است، فراز و فرود قیمت نفت مهم‌ترین اثر را روی اقتصاد کشورهای تک‌محصولی نظیر ایران دارد. کشورهای با اقتصاد تک‌محصولی به آن دسته از اقتصادهایی اطلاق می‌شود که بخش اعظم صادرات آن‌ها ناشی از فروش یک محصول یا فروش دامنه‌ای از محصولات ساده و غیر پیچیده وابسته به نفت و منابع طبیعی هست. گزارش اتاق بازرگانی تهران[۱] نشان می‌دهد در فهرست ۲۰ کالای صادراتی نخست کشور طی ۸ ماهه نخست سال ۱۴۰۱، عمده محصولات وابسته به نفت، گاز و مشتقات این مواد هستند که شامل پلی‌اتیلن، پروپان مایع شده، متانول، قیر نفت، اوره، بوتان مایع شده و گاز مایع شده هستند. این محصولات عموماً پیچیدگی چندانی نداشته

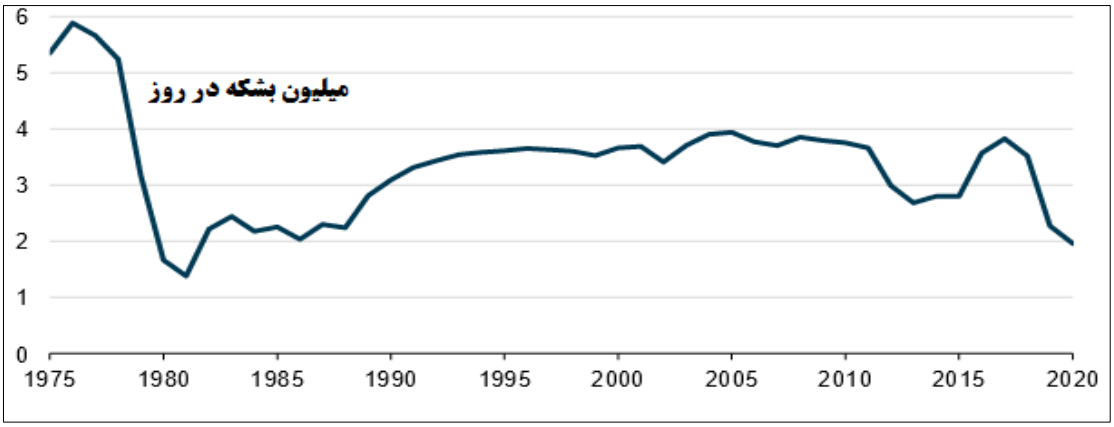
[۱] نگاه کنید به این لینک : https://ec.tccim.ir/fulldoc?nid=1828&itm=2

و با سطح تکنولوژی پایینی تولید می‌شوند. وضعیتی که گویای خام‌فروشی منابع طبیعی کشور توسط شرکت‌های دولتی است. موضوعی که در تحلیل روزنامه دنیای اقتصاد از آن با عنوان «پاس گل به صنعتگر خارجی» تعبیر شده است.[۱] این گزارش تأکید دارد: «در ادبیات اقتصاد صنعتی، آنچه که مبنای تصمیم‌گیری در خصوص صادرات یا عدم صادرات خام کالاها است، تنها وجود یا فقدان مزیت نسبی نیست، بلکه مزیت نسبی ساختگی نیز در ادبیات این حوزه جایگاه ویژه خود را دارد. بر اساس اصل مزیت نسبی ساختگی، یک کشور با پیگیری مجموعه‌ای از سیاست‌های منسجم در حوزه صنعت، اقتصاد خود را به حرکت درمی‌آورد. به‌عنوان نمونه، کره جنوبی با ایجاد مزیت نسبی در ساخت لوازم‌خانگی و خودرو، چین در ساخت تلفن، خودرو و هواپیما و ترکیه در خودرو و قطعات خودرو، سیاست صنعتی خود را پیش گرفتند .ادبیات این موضوع در ایران نوپا است. به‌عبارت‌دیگر نه سیاست صنعتی منسجم و نه شناخت مناسبی از مزیت‌های نسبی طبیعی و ساختگی وجود ندارد. در دهه‌های اخیر، فروش مواد خام و نیمه‌خام همواره یگانه سیاست صادراتی و صنعتی در ایران بوده است. نکته مهم در این موضوع آن است که ایران باید هم تنوع در مقاصد صادراتی و هم تنوع در کالاهای صادراتی را هدف گرفته و در رسیدن به آن، مطالعات آمایش سرمایه‌گذاری صنعتی را ملاک قرار دهد. بر این اساس مقصد نهایی صنایع، باید افزایش کیفیت و پیچیدگی در مقاصد و کالاها، رقابت‌پذیری و ارزش‌افزوده بالا باشد. علاوه بر تنوع در کالاهای صادراتی، کیفیت کالاها نیز حائز اهمیت است. در صادرات، دو مفهوم تداوم کمی و عدم وقفه‌های پیاپی در صادرات و دیگری، تداوم کیفیت، سبب حفظ بازار در میان رقبا خواهد شد و موجب تثبیت صادرات می‌شود. وضعیت ایران ازنظر شاخص پیچیدگی صادراتی بر اساس داده‌های اطلس هاروارد، بدتر از وضعیت این شاخص در کشورهایی نظیر ارمنستان، ازبکستان، مراکش، قزاقستان و گواتمالا بوده و در رتبه ۸۵ قرار گرفته است. جای امیدواری آنکه این رتبه در بازه ۲۵ ساله از ۱۹۹۵ تا ۲۰۲۰، بهبود یافته و از رتبه ۱۰۳ به ۸۵ رسیده است. وضع تحریم‌ها و به‌خصوص شدت گرفتن آن‌ها در سال‌های اخیر سبب شده تا به‌مرور سهم صادرات نفت و گاز از کل صادرات، کاهش‌یافته و ایران به‌ناچار تن به ایجاد تنوع در کالاها بدهد. عدم تنوع، تبعات جبران‌ناپذیری را به کشور وارد می‌کند که در اقتصاد آن را تحت عنوان «بیماری هلندی» مطرح می‌کنند. این بیماری در سال‌های اخیر نیز به‌کرات موجب شوک به اقتصاد شده است. این شوک‌ها از یک‌سو هم آسیب‌پذیری اقتصاد را افزایش می‌دهد و هم مانع برنامه‌ریزی‌های بلندمدت می‌شود زیرا که شرط لازم برنامه‌ریزی، ثبات و وجود چشم‌انداز است. در این شرایط با اولین تکانه‌های خارجی ناشی از تحریم یا تعرفه، صادرات کشور با شدت بیشتری کاهش یافته و اقتصاد دچار بحران می‌شود.»

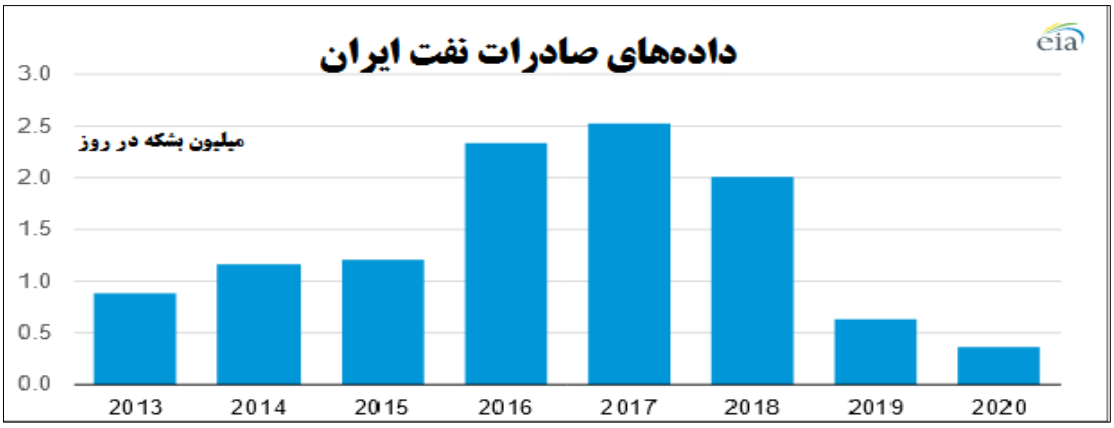
به راین مبنا می‌توان ادعا کرد تأکید پیوسته دولت بر فروش مواد خام و غیر پیچیده، رویکردی است سیاستی، بلندمدت و باثبات که نه‌تنها سبب افت ظرفیت تولید و منابع خام کشور می‌گردد که کشور را در معرض تکانه‌های ارزی ناشی از افت درآمد صادراتی به دلیل فراز و فرود قیمت نفت قرار می‌دهد. سادگی و عدم پیچیدگی اقتصاد همچنین تبعات ژئواکونومیک و ژئوپلیتیک داشته و امکان وارد شدن ضربات اقتصادی از طرق سیاسی نظیر تحریم به اقتصاد ایران را افزایش می‌دهد. مقاله جلالی نائینی و همکاران (۱۳۹۳، ۹۵) نشان می‌دهد سازوکار انتشار بیماری هلندی در اقتصاد ایران از طریق نحوه واکنش قیمت‌ها در بخش قابل تجارت و غیرقابل تجارت به بروز یک تکانه نفتی (کاهش یا افزایش قیمت نفت، کاهش یا افزایش تولید و صادرات) است. وضعیتی که با توجه به نوسان پیوسته قیمت نفت ایران طی سالیان متمادی، فضایی پر نوسان را برای فعالیت اقتصادی و

[۱] رجوع کنید به این لینک: https://donya-e-eqtesad.com/fa/tiny/news-3916129

سیاست‌گذاری اقتصادی ایجاد کرده است. شکل ۳ که برگرفته از آمارهای مرکز اطلاعات انرژی ایالات‌متحده آمریکاست، فراز و فرود تولید نفت ایران را به‌خوبی نمایان می‌کند.



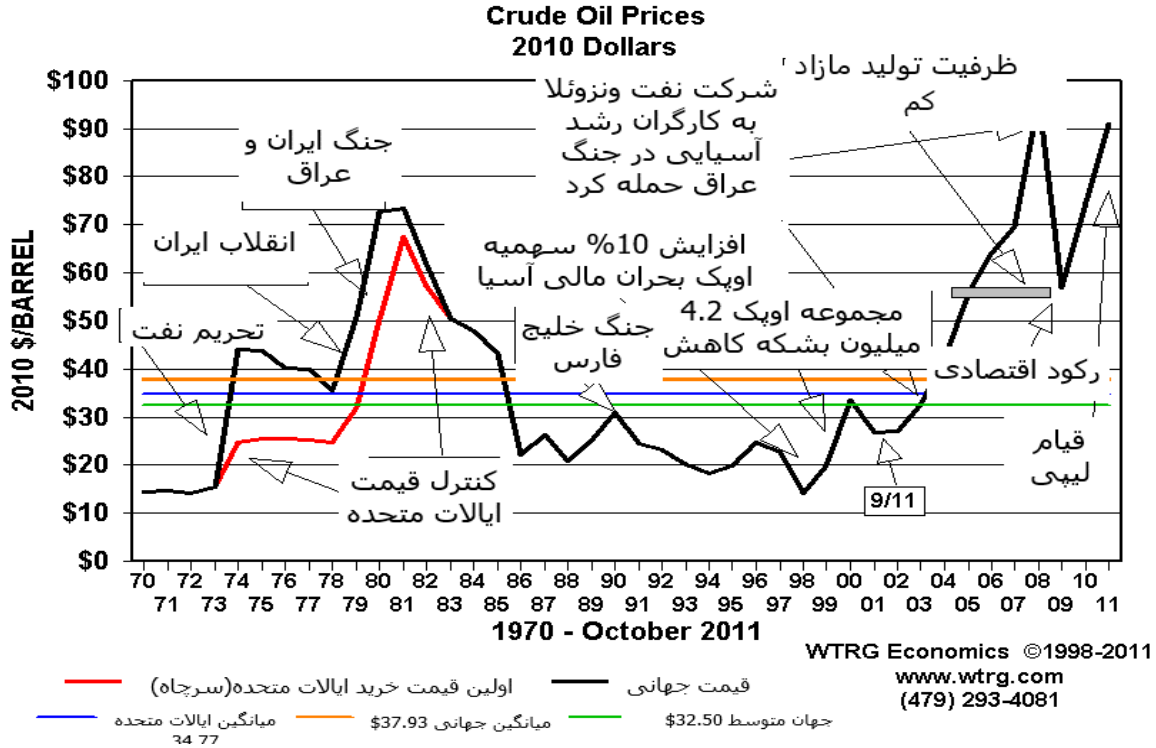
شکل ۳. میزان تولید نفت ایران از سال ۱۹۷۵ تا ۲۰۲۰



شکل ۴. میزان صادرات نفت ایران طی سال‌های ۲۰۱۳ تا ۲۰۲۰

داده‌های مرکز مدیریت انرژی آمریکا[۱] از فراز و فرود فروش نفت در کنار بررسی نوسانات قیمت نفت صادراتی ایران که از تحولات سیاسی –اقتصادی جهان تأثیرات بسیاری گرفته، مکانیسم ورود شوک به اقتصاد ایران و اثر بیماری هلندی را به نمایش می‌گذارد. نمودار زیر به‌خوبی این وضعیت را طی بیش از ۴ دهه به تصویر کشیده است: برمبنای گزارش wtrg که یک موسسه تحلیلی در ایالات‌متحده آمریکا پیرامون انرژی و چشم‌اندازهای آینده است، بر رابطه عمیق رکود اقتصادی و شوک‌های نفتی اشاره کرده است.

[۱] رجوع کنید به این لینک: https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=49116



شکل ۵. قیمت جهانی نفت طی سال‌های ۱۹۷۰ تا ۲۰۱۱

پرسش مهمی که در اذهان وجود دارد، نقش مخرب نفت در اقتصاد دهه ۵۰ ایران است که شوک‌های قیمتی پس از یک جهش درآمدی فوق‌العاده، سقوط درآمد درنتیجه افت قیمت نفت را سبب شد و زمینه انقلاب۱۳۵۷گشت. در خصوص نقش نفت در خروج اقتصاد از ریل اصلی طبیعتاً موضوع درامدهای نفتی نیز به این موضوع کمک می‌کند، اما نمی‌توان گفت نفت عامل اصلی این موضوع بوده است. از کجا معلوم اگر نفت هم گران نمی‌شد در خلأ تفکر صنعتی سراغ تفکرات ضد توسعه مثل تیول فروشی یا مالیات تورمی نمی‌رفتند. آنچه باعث خروج ایران از مسیر صنعتی شدن بود، نابودی تفکر اقتصادی آن زمان بوده است، چرا از این فرضیات سخن نمی‌گوییم گه اگر تیم اقتصادی قبلی در دهه ۵۰ رأس کار بود چنین اتفاقی نمی‌افتاد یا اگر تیم اقتصادی دهه ۵۰، در دهه ۴۰ فعالیت می‌کرد نمی‌توانست توسعه صنعتی را ایجاد کند. نتیجه این تغییر رویه سیاست‌گذاری را تولد تورم در اقتصاد می‌توان عنوان کرد، باوجود داستان‌سرایی که در خصوص کنترل سطح قیمت‌ها وجود دارد، در سال ۵۶ نرخ تورم حدود ۲۵ درصد ثبت شد و این نرخ بیشترین سطح بعد از جنگ جهانی دوم بود، در آن نسبت دادند. و مشاهدات حاکی از آن نشان می‌دهد که این فرایند پس از انقلاب و به دلیل این نوع سیاست‌گذاری آغاز شده است.

نگاه مردم گران شدن کالاهاست، حال‌آنکه از نگاه اقتصادی، بی‌ارزش شدن پول موردتوجه قرار می‌گیرد. بی‌ارزش شدن پول با خلق آن صورت می‌گیرد و نتیجه آن افزایش سطح عمومی قیمت‌ها را به دنبال دارد. به‌طوری‌که بالا بودن تورم کشور از میانگین تورم جهانی و ثابت نگه‌داشتن نرخ ارز را بلای جان صنعت در نظر گرفت که این رویداد از ابتدای دهه ۱۳۵۰، باعث اغز عصر صنعت زدایی در کشور شده و در حقیقت امتیازی است که به ورود کالاهای خارجی داده می‌شود. در این شرایط کالاهای خارجی، جایگزین کالاهای تولید داخل شده و همزمان با افزایش هزینه تولید، سرکوب قیمت‌ها به شدیدترین وجه صورت می‌گیرد. در ادامه می‌توان به یک چرخه معیوب در اقتصاد کشور اشاره کرد : چرخه‌ای که شامل تولید تورم، سرکوب تورم، جهش ارز، سرکوب صادرات، رکود و تولید تورم است؛ از نگاه اقتصاددانان این چرخه معیوب نیم‌قرن بر اقتصاد کشور حاکم بوده است.(روزنامه دنیای اقتصاد، ۱۳۹۷، ۶)

۴. نقش نفت در اقتصاد ایران

امروزه اکثر اندیشمندان بر اقتصاد دستوری اجماع دارند که فرایند توسعه‌یافتگی سیاسی و اقتصادی و بالطبع امنیت ملی کشورهای صادرکننده نفت تحت تأثیر درامدهای نفتی و به عبارتی اقتصاد نفتی این کشورها قرارداد. تأثیرپذیری حیات سیاسی و به‌طور مشخص امنیت ملی از نفت در چند دهه اخیر نمونه‌های متفاوتی داشته است. برخی از ویژگی‌هایی صنعت نفت از قبیل : وابستگی به فراز و نشیب تقاضا و مصرف در بیرون از مرزهای ملی، وابستگی صنعت نفت به تکنولوژی‌های پیچیده کشورهای صنعتی و شرکت‌های چندملیتی، وابستگی به سرمایه‌گذار کلان برای اکتشاف و استخراج، کنترل قیمت نفت به‌وسیله نیروهای بین‌المللی و گستره و عمق تأثیرگذاری این ماده را بر سرنوشت ملی بیشتر کرده است.

۵. تأثیر و رابطه نفت، ثروت و قدرت در ساخت قدرت در ایران

روز پنجم خرداد ۱۲۸۷ برای اولین بار در ایران، در مسجدسلیمان نفت کشف شد. این کشف در پی واگذاری امتیاز استخراج و بهره‌برداری از نفت به (ویلیام نکس دارسی) انگلیسی انجام شد. شرکت تحت فرمان ویلیام دارسی پس از ۵ سال جستجو از چاهی در مسجدسلیمان از شهرهای استان خوزستان نفت کشف کرد. به‌این‌ترتیب صنعتی اغز شد که طی دو جنگ، نیروی دریایی انگلستان را نجات داد ولی برای ایران، ایرانیان زحمتی ایجاد کرد که از مجموع مزاحمت‌های سیاسی دولت‌های بزرگ بیشتر بود.

پرسشی که در اذهان وجود دارد : رابطه نفت، ثروت و قدرت در ایران چگونه بوده است؟ نفت از چه موقع در ایران به این زنجیره حیات انسانی و اجتماعی وارد شده؟ چه فرصت‌ها و تهدیدهای را ایجاد کرده است؟

برای درک بهتر خود این زنجیره، آن را تحت عنوان معرفت صنعت، ثروت، قدرت و امنیت قرار می‌دهیم توانایی‌های که انسان برای کسب معرفت نسبت به موضوعات و موجودات دارد و توانایی‌اش برای تبدیل این یافته‌ها به ابزار و روش است. انواع صنایع، در معنای گسترده آن برای فعالیت‌های شکل می‌گیرند که نمود بیرونی دارند. این صنعت و فعالیت، منشأ و مولد اصلی ثروت است این ثروت که به شکل سرمایه و کالاست، رافع بسیاری از نیازها و خواسته‌های انسان است. ثروت همواره در طول تاریخ یکی از مؤلفه‌های اصلی و اساسی قدرت بوده است.

قدرت، مطلوب غایی و نهایی است و نهایتاً خود ابزاری برای تأمین است. امنیت نیز یکی از عالی‌ترین خواسته‌ها و ارزش‌های انسانی و اجتماعی است.

در دنیای غرب، معرفت از قرن‌های ۱۷و۱۸ معرفتی شد که موضوعش بیشتر ماده و روشش تجربه شد و محصولش هم این صنعت و فناوری است که بیشتر به تولید ثروت مادی انجامیده است. سپس قدرت و امنیت هم در ارتباط با این مؤلفه، معنای خاصی پیدا کرد. در دوره،در پی معرفت غربی که موضوعش ماده و طبیعت و متدش تجربه است، نفت وارد الگوی مصرف غرب شد و از نیمه قرن نوزدهم و با اکتشاف و استخراج نفت کم‌کم نفت جایگاهی ویژه یافت. این امر در واقع محصول معرفت غربی؛ ضمن اینکه محصول همان فناوری بر خواسته از معرفت علمی بود. این معرفت و در پی آن نفت، وارد چرخه حیات غرب شد و نقش مهمی را در تمدن غرب ایفا کرد یعنی معرفت فیزیک، معرفت شیمی، زمین شاسی، همگی کمک کردند دکه این ماده را از دل زمین بیرون آوردن و تجزیه‌اش را با آن انجام دهند که صنعت نفت را شکل می‌دهند. بنابراین صنعت نفت محصول همان

معرفت غربی است. ضمن اینکه پیشرفت‌های صنعتی در همه ابعاد، به پیشرفت تولید و استخراج نفت و روش انتقال و پالایش آن کمک کرد.

۶. نقش نفت در اقتصاد سیاسی ایران:

درامدهای نفتی ایران به‌عنوان یک متغیر مستقل نقش اساسی در اقتصاد سیاسی ایران در طول هشتاد سال گذشته بازی کرده است. این درامدها عامل اساسی برای سرمایه‌گذاری در زیرساخت‌های اقتصادی کشور بوده است. ازلحاظ تاریخی جدا از رقابت‌های بین‌المللی برای دستیابی و حفظ امتیاز بهره‌برداری از این منبع عظیم که نظام سیاسی ایران را تحت تأثیر قرار می‌داد تخصیص و توزیع این درامدها که در اختیار دولت خودکامه قبل از انقلاب بود مشکلات و بحران‌های اقتصادی و اجتماعی شدیدی فراهم می‌آورد که تورم، عدم کارایی و مصرف‌گرایی افراطی از خصوصیات آن بود. بعد از پیروزی انقلاب اسلامی درامدهای نفتی پشتوانه مالی بسیار محکمی برای اجرای سیاست‌های داخلی و خارجی دولت بوده‌اند. قبل از اینکه تأثیر رانت نفتی بر سیستم اقتصادی و سیاسی ایران بررسی شود. لازم است که رانت و خصوصیات اقتصاد رانتی تعریف شود . سپس زمینه‌داری دولتی(مالکیت زمین توسط دولت) و اهمیت یافتن رانت نفتی نسبت به رانت زمین تشریح گردد.

۷. کارکردها و آثار منفی نفت در نظام اجتماعی ایران:

با اکتشاف نفت و نیاز روزافزون دنیای صنعتی به آن در مقام بزرگ‌ترین و مهم‌ترین منبع تأمین انرژی و منابع اولیه انواع پلیمرها و پلاستیک‌ها، مسیر اجتماعی و اقتصادی بسیاری از کشورها و همچنین ایران، به‌کلی تغییر کرد.

گروهی از کارشناسان بر این باورند که نفت مسبب اصلی توسعه‌نیافتگی کشور در ابعاد گوناگون است و همه مشکلات ما به‌گونه‌ای ناشی از اتصال به این منبع هنگفت از ثروت خدادادی می‌باشد. بنابراین اگر ایران نفت نمی‌داشت چه‌بسا اوضاع بهتر و مناسب‌تر از وضع کنونی خود داشت. اگرچه اوضاع ایران بدون نفت را نمی‌توان با قطع و یقین ترسیم و تصویر نمود، اما نباید از تأثیرات منفی نفت در حوزه‌ای گوناگون غافل بود.

۸. نفت درد است یا دوا؟

اقتصاد ایران چند سالی است که بیمار است و عوارض همین بیماری است که سفره و معیشت مردم را در مضیقه قرار داده است. سال‌ها فرصت‌های زیادی را برای درمان دارویی این بیماری ازدست‌داده‌ایم و متأسفانه در طول یک دهه اخیر به‌واسطه سوءتعبیرها، در برخی مواضع به نقاط بحرانی نزدیک شده‌ایم. شاید ناچار به جراحی‌هایی برای درمان این بدن بیمار باشیم، اما چه جراحی‌هایی و برای درمان چه دردهایی از اقتصاد ملی لازم است؟

۱،۸. خارج کردن نفت از بودجه:

وابستگی بودجه به درآمد حاصل از صادرات نفت خام (معروف به بیماری هلندی) جزو بیماری‌های مزمن اقتصاد ایران است که هم سبب تأثیرپذیری اقتصاد کشور از نوسانات جهانی قیمت نفت و ناپایداری اقتصادی شده و هم مانع از به فعلیت رسیدن ظرفیت‌های بی‌شمار، ولی بالقوه می‌گردد. در سال‌های اخیر به دلیل اعمال تحریم‌های ظالمانه، عملاً تا حد زیادی وابستگی اقتصاد ایران به نفت کاهش یافت، اما بیم آن می‌رود که در صورت گشایش‌های احتمالی یا افزایش ظرفیت صادرات نفت، این روند

معکوس گردد. جراحی جدا کردن بودجه از نفت دردهم دارد و عملاً بخشی از اقدامات معمول دولت‌ها را که پیش‌تر متکی به درآمد نفتی بوده کاهش می‌دهد، اما در بلندمدت به سلامت و رشد پایدار می‌انجامد.

۲،۸. حذف فساد از نظام اجرایی و اداری:

رسوخ فساد مالی در بدنه نظام اجرایی کشور سبب اتلاف گسترده منابع، بی‌اعتمادی افکار عمومی و ابتر ماندن کلان پروژه‌های ملی می‌شود. هرچند فساد در نظام اداری کشور بسیار کمتر از آن چیزی است که در تبلیغات سوء رسانه‌های بیگانه برجسته می‌شود و اراده خوبی در دستگاه‌های قضایی و نظارتی برای مهار آن وجود دارد، اما از دولت سیزدهم به‌طور ویژه انتظار می‌رود با رویکرد پیشگیرانه، مواضع تولید فساد در درون نظام اجرایی را شناسایی نموده و مانع از بروز و ظهور فساد از منشأ گردد. این جراحی البته درد و خونریزی نیز دارد و همان‌گونه که رهبر معظم انقلاب اسلامی سال‌ها پیش هشدار دادند «با آغاز مبارزه جدی با فساد اقتصادی و مالی، یقیناً زمزمه‌ها و به‌تدریج فریادها و نعره‌های مخالفت با آن بلند خواهد شد. این مخالفت‌ها عمدتاً از سوی کسانی خواهد بود که از این اقدام بزرگ متضرر می‌شوند.» هزینه‌های این جراحی را باید به جان خرید و از نباید ترسید.

۳،۸. حذف یارانه‌های پنهان و ناعادلانه:

یارانه یکی از ابزارهای دولت برای باز توزیع ثروت و کمک به افزایش عدالت اجتماعی است. حال اگر نوعی یارانه خود موجب تشدید نابرابری شود و یا در اختیار افراد غیر مستحق آن قرار گیرد، به غده‌ای سرطانی در بدنه اقتصاد تبدیل می‌شود. یارانه‌های مصرف مبنا که تخصیص‌شان رابطه مستقیمی با میزان مصرف دارد (همچون بهای برخی حامل‌های انرژی و کالاهای اساسی) عملاً نه‌تنها به کاهش نابرابری کمک نمی‌کند، بلکه سود آن در جیب افراد پرمصرف، دلالان، قاچاقچیان و بعضاً ساکنان کشورهای همسایه خواهد رفت. حجم یارانه پنهان و ناعادلانه که به‌صورت غیر هدفمند هرساله در حال مصرف شدن است هزاران میلیارد تومان و بالغبر ۲/۵ برابر بودجه عمومی دولت ارزیابی می‌شود که این اعداد بسیار نگران‌کننده است. البته روشن است که ازآنجاکه بخش کوچکی از یارانه پنهان انرژی و کالاهای اساسی به مصرف خانوارهای متوسط و ضعیف می‌رسد، حذف این یارانه باید با تدابیری جبران‌کننده همراه باشد که رفاه و قدرت خرید دهک‌های ضعیف‌تر جامعه کاهش نیابد.

۴،۸. کاهش تصدی‌گری دولت:

بخش مهمی از مشکلات اقتصادی کشور، ریشه در دولتی بودن اقتصاد است که در چهار دهه گذشته، ناکارآمدی آن بر همگان ثابت شده است. حدود دو دهه از ابلاغ سیاست‌های کلی اصل ۴۴ قانون اساسی که مبنای کاهش تصدی‌گری دولت و واگذاری فعالیت‌های اقتصادی به مردم بود می‌گذرد، اما آشکار است که پیشرفت مناسبی در تحقق این سیاست‌ها نداشته‌ایم. اکنون به عزمی فراگیر برای واگذاری بنگاه‌های ناکارآمد دولتی همچون خودروسازی‌ها و ... و به‌طورکلی کنار گذاشتن جنبه تصدی‌گرانه از فعالیت‌های اقتصادی دولت و اکتفای آن به حوزه نظارت و تنظیم‌گری است. البته طبیعی است که برخی مدیران ذی‌نفع تمایلی به این جداسازی ندارند و ممکن است بخشی از بدنه کارگران این بخش‌ها را در مقابل این تصمیم قرار دهند. باملاحظه حفظ اشتغال موجود، باید این تصدی‌گری هر چه زودتر پایان پذیرد.

مراجع:

[۱]. گاموری, اسماء, موسوی, سید نعمت اله, امینی فرد, عباس. (۱۴۰۰). بررسی اثرات نامتقارن قیمت نفت بر رشد اقتصادی ایران (روش خودرگرسیون توضیحی برداری با رویکرد غیرخطی), فصلنامه پژوهش‌های اقتصاد صنعتی، ۹۵-۱۱۰ .

[۲]. ثاقب, حسن. (۱۴۰۰). شناسایی زمینه‌های متنوع سازی صادرات محصولات صنعتی : کاربرد رویکرد پیچیدگی اقتصادی و فضای محصول, فصلنامه پژوهش‌های اقتصاد صنعتی, ۳۵-۵۶.

[۳]. پیله فروش، میثم. (۱۳۹۱). بررسی لایحه بودجه سال ۱۳۹۱ کل کشور-بخش نفت و صندوق توسعه ملی. مرکز پژوهش‌های مجلس، ۴-۱۵.

[۴]. میرنظامی، سیدرضا، مریدی فریمانی، فاضل، طهماسبی، سعید، رسولی، علیرضا، توانگر، سیدحامد. (۱۴۰۰). راه‌حل سیاستی به‌منظور اصلاح رابطه مالی دولت و شرکت ملی نفت، ماهنامه علمی اکتشاف و تولید نفت و گاز، ۵۹-۶۹.

[۵]. رجبی‌نژاد، مهسا. (۱۴۰۱). مروری بر تجارت ایران طی ۸ ماهه نخست ۱۴۰۱، گزارش اتاق بازرگانی تهران. آذر۱۴۰۱.

[۶]. حسین‌وند، کیوان. (۱۴۰۱). پاس گل به صنعتگر خارجی؛ علل و پیامدهای صعود خام‌فروشی در سال ۱۴۰۱. روزنامه دنیای اقتصاد. شماره ۵۵۹۳. شماره خبر: ۳۹۱۶۱۲۹. ۲۱آبان ۱۴۰۱.

[۷]. اداره اطلاعات انرژی ایالات‌متحده، چشم‌انداز کوتاه‌مدت انرژی، ۲۱مرداد ۱۳۹۹.

The Impact of The Oil Industry on Economic Development Is a Historical Study of the Relationship Between Oil and Economic Growth in Iran

Pernia Shawardi, Abbas Azadi*

Department of Economic Sciences, Faculty of Humanities, National University of Ilam, Ilam, Iran

Corresponding Author Email: abas.azadi@gmail.com

ABSTRACT:

Examining the relationship between oil and economic growth is one of the most popular topics among economists and development researchers. As one of the three holders of major oil and gas reserves in the world, during the last one hundred years, Iran has accepted the effects of many changes in the energy market in the world, and due to annual or long-term policies based on the income from the sale of oil and related products, Iran is one of the countries It is important from the point of view of the effect of oil on the process of economic development. The oil industry is one of the most effective and largest industries in the world and especially in Iran. In addition to being the source of energy supply in today's world, oil plays an important role in the national power and international prestige of different countries and is the focus of many geo-economic competitions in today's world. From the point of view of various indicators, Iran's economy has certain levels of dependence on oil, but in general, by studying various research works, it can be claimed that Iran's economy is significantly dependent on oil exports. Almost 50% of the national income and 80% of the country's annual exports depend on oil, gas and oil derivatives. A situation that has had certain effects on the structures of Iran's economy and the political and social developments of the country. Oil, which is referred to as the main source of energy supply in the world, is the engine of economic growth of the country and, along with gas, it is an essential production input, a prerequisite for the growth of urbanization and a key variable for the growth of industrial production in Iran. The progress of Iran's economy over the last hundred years has led to a significant increase in the consumption of this chemical. A review of Iran's economic statistics in different decades shows that between the end of the 80s and the beginning of the 90s, the increase in oil and income generation in this sector reached its peak. Although the increase in the price of oil has been effective in improving part of the economic indicators in the country, but in general, the growth of the oil industry in Iran has not been able to have a positive effect on the quality of policy making and the occurrence of poverty-reducing growth, which reduces inequality and unemployment and is a source of well-being. Have.

The current research, by examining a range of scientific research and historical documents, tries to explore Iran's failure to eliminate poverty, reduce unemployment, and decline inequality from the perspective of examining the changes in the country's income in the oil sector in different decades. The available data show that despite some successes during the last one hundred years, the process of leaping the national welfare of Iranians has been unstable and this situation has intensified the inequality.

Keywords: *Oil industry, Economic development, Unemployment, Economic growth, Inequality*

Article Collection:

4th International Conference on: New Technologies in Oil, Gas and Petrochemical Industries

Date:

February 20-21, 2023

University of Tehran

Organizer:

Iranian Gas Institute

ISC Index Code: 01220-35665

Islamic Republic of Iran Ministry of Science, Research & Technology

License Number:3/3/3/127258

ISC Index Code
01220-35665

University of Tehran