

مدل‌سازی نشست آسفالتین بر روی سطوح فلزی پوشش‌دار

محمد حاجی ثوامری^۱، عبدالحسین همتی سراپرده^{۱*}، سعید نوروزی اپوروواری^۱، احمد ایران نژاد^۲، امیر قاسم زاده^۳
مهین شفیعی^۱

۱. بخش مهندسی نفت و گاز، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران
۲. بخش مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران
۳. شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب، معاونت مهندسی نفت، اهواز، ایران

مشخصات مقاله	چکیده
تاریخچه مقاله:	رسوب آسفالتین یکی از مشکلات مرسوم در صنعت نفت است که رفع آن بسیار هزینه‌بر بوده و مشکلات عملیاتی بسیاری ایجاد می‌کند. با توجه به این مسئله استفاده از مدل‌های سینتیکی، به منظور انتخاب شرایط عملیاتی مطلوب در درمان نشست آسفالتین در مقیاس میدانی می‌تواند بسیار موثر باشد. در این پژوهش ابتدا آسفالتین بر اساس روش‌های استاندارد از نمونه نفت‌خام جداسازی شد و سپس سینتیک نشست آن بر سطوح فلزی پوشش‌دار از نوع تفلون و فیلم سیلیکا، در دو حالت جریانی استاتیک و دینامیک ارزیابی شد. بررسی‌ها نشان داد که نوع حالت جریان بر سینتیک نشست آسفالتین موثر است به نحوی که در حالت استاتیک مدل سینتیک مرتبه n ام و در حالت دینامیک مدل سینتیک دو نمایی بهترین تطابق با داده‌های تجربی را دارند. طبق نتایج بدست آمده، در حالت استاتیک و غلظت پوشش تفلون به ترتیب، $21/1976$ و $78/8023$ می‌باشد که نشان دهنده سریع تر بودن فرآیند نشست سریع برای این پوشش می‌باشد در حالیکه برای فیلم سیلیکا مقدار RF کمتر از SF می‌باشد که نشان دهنده سریع تر بودن فرآیند نشست آهسته برای این پوشش می‌باشد.
دریافت: ۲۱ شهریور ۱۳۹۸	
دریافت پس از اصلاح: ۱۱ آذر ۱۳۹۸	
پذیرش نهایی: ۲۴ فروردین ۱۳۹۹	
كلمات کلیدی:	مدل‌سازی سینتیک نشست آسفالتین سطوح فلزی پوشش‌دار

* عهده دار مکاتبات

snorouzi@uk.ac.ir

حقوق ناشر محفوظ است.

۱- مقدمه

آلومینیوم نشان می‌دهد که آسفالتین سطح وجود برای جذب را اشباع می‌کند. جذب اشباع مولی بالاتر برای رزین‌ها و آسفالتین‌های با جرم مولی کم، نشان دهنده این است که جذب توسط مورفولوژی سطح فلز محدود شده است و به این معناست که مولکول‌های بزرگ نمی‌توانند به کل سطح دسترسی داشته باشند [۴]. در مواجهه با مشکل رسوب آسفالتین در صنایع بالادستی دو راه کار اصلی در پیش گرفته می‌شود که عبارتند از پیشگیری از ایجاد رسوب و درمان و رفع رسوب ایجاد شده [۱]. با توجه به مشکلات زیادی که رسوب هیدروکربن‌های آلی (آسفالتین و واکس) ایجاد می‌کنند، بسیاری از پژوهشگران معتقدند که از نظر اقتصادی، فنی و زیست محیطی بهترین روش برخورد با این معضل، اصلاح فرآیند تولید و پیشگیری از ایجاد رسوب است [۱۵]. به همین دلیل نیاز به بررسی و به کارگیری روش‌های نوینی که بتوانند از تشکیل رسوب پیشگیری به عمل آورند احساس می‌شود. یکی از این روش‌ها، ایجاد پوشش بر سطح داخلی لوله‌های انتقال دهنده نفت می‌باشد. ایجاد پوشش بر سطح داخلی لوله‌ها با اهداف مختلفی صورت می‌گیرد که از آن جمله می‌توان به جلوگیری از خوردگی سطح داخلی لوله‌های فلزی در برابر مواد مختلفی که از طریق لوله حمل می‌شوند و همچنین جلوگیری از انسداد لوله توسط رسوبات مختلف اشاره کرد.

رسوب آسفالتین در ستون عمودی چاه و خطوط لوله فرآیند پیچیده‌ای است و به پارامترهای زیادی مانند نرخ تنفس، نوع سطح، اندازه ذرات و برهم‌کنش سطح و ذرات بستگی دارد. بررسی کارهای منتشر شده نشان می‌دهد که هیچ مدل جامعی که بتواند تاثیر شرایط عملیاتی را روی مکانیزم رسوب آسفالتین در لوله‌ها توضیح دهد موجود نیست [۱۶]. به‌طور کلی اندازه‌گیری، پیش‌بینی و فهمیدن سرعت رسوب در علوم مهندسی بسیار با اهمیت است. این مفهوم در زیراچه‌هایی از مهندسی نظیر مهندسی مکانیک، شیمی، نفت، محیط‌زیست، پزشکی و بسیاری از علوم دیگر از اهمیت فراوانی برخوردار است. رامیز در سال ۲۰۰۵ [۱۷]، مدل چند فاز (نفت- گاز- آسفالتین- آب)، چند جزئی و جریانی را برای مدل کردن رسوب آسفالتین در چاههای تولیدی منتشر کرد. این مدل بر این فرض استوار است که، ذرات آسفالتین در شرایط ترمودینامیکی خاص و در هنگام جريان شکل می‌گیرند. رامیز در سال ۲۰۱۰ [۱۸]، به ارائه مقاله‌ای دیگر در زمینه مدلینگ رسوب پرداخت. این مدل در واقع همان مدل

آسفالتین سنتگین‌ترین و قطبی‌ترین جزء موجود در نفت- خام است [۱]. پنتان و هپتان نرمال دو ماده‌ای هستند که برای جداسازی آسفالتین از نفت خام مورد استفاده قرار می‌گیرند. هر چند که در صورت استفاده از هپتان به جای پنتان میزان رسوب آسفالتین متفاوت خواهد بود [۲]. آسفالتین به دلیل ساختار مولکولی پیچیده و خواص کلوئیدی خود تمایل دارد که در سطوح مختلف مانند سطوح معدنی، فلزات و سطوح کربنی جذب شود. جذب و رسوب آسفالتین روی سطوح، به خصوصیات شیمیایی و ساختاری آسفالتین و خواص شیمیایی و فیزیکی جاذب بستگی دارد [۳]. فرآیند جذب روی سطوح فلزی معمولاً فیزیکی تلقی می‌شود [۵،۴]، و در آن مورفولوژی سطح نقش عمدتی دارد، اما این فرآیند با منبع آسفالتین بدون ارتباط نیست [۴]. جذب آسفالتین بر سطح سنگ مخزن باعث تغییر ترشوندگی سنگ از آبدوست به نفت‌دوست می‌شود و همین عاملی برای کاهش تولید نفت- شود [۶]. همچنین جذب و رسوب آسفالتین‌ها روی سطوح فلزات باعث مانع در انتقال نفت در خطوط لوله می‌شود [۷-۹]. در فرآیند تبدیل هیدروژنی نفت خام نیز جذب آسفالتین روی سطوح کاتالیست می‌تواند باعث غیرفعال شدن آن کاتالیست شود و فرآیند را مختل کند. کاهش تولید و هزینه‌های مرتبه با رسوب ترکیبات آلی ممکن است منجر به ترک زودرس مخازن دارای نفت قابل استحصال شود [۱۴-۱۰]. اگرچه اپراتورها تمام سعی خود را می‌کنند تا این شرایط اتفاق نیفتد اما نشست و رسوب جامدات آلی غیرقابل اجتناب می‌باشد. برای جلوگیری یا کاهش مشکلات رسوب آسفالتین، لازم است مکانیسم رسوب آسفالتین روی سطوح را درک کرد. مکانیسم رسوب آسفالتین هنوز به خوبی درک نشده است. با این حال چندین مرحله در فرآیند رسوب وجود دارد که شامل: (۱) رسوب آسفالتین‌ها به دلیل تغییر در شرایط کار (دمای، فشار و ترکیب)، (۲) کلوخه شدن ذرات آسفالتین رسوبی، (۳) چسبیدن آسفالتین‌های کلوخه شده بر سنگ مخزن و یا تجهیزات تولید نفت‌خام و واحدهای فرآیندی. آسفالتین همچنین می‌تواند قبل از کلوخه شدن به طور مستقیم روی سطح جذب شود. بنابراین جذب مستقیم منبع بالقوه رسوب است اما ممکن است عاملی در چسبندگی آسفالتین‌های کلوخه شده باشد که احتمالاً بخش عمدتی از مواد رسوبی را تشکیل می‌دهند. بررسی‌های انجام شده پیرامون جذب آسفالتین بر پودر فلزاتی چون فولاد ضد زنگ، آهن و

الکترود ایجاد گردید و فرآیند نشست آسفالتین بر این سطوح مدل‌سازی شد. در این پژوهش به منظور ایجاد پدیده نشست آسفالتین بر سطوح پوشش دار، از نتایج بدست آمده در تحقیق آهوبی و همکاران [۲۴] استفاده شد. در این تحقیق [۲۴]، آزمایش‌های جامعی برای بررسی تاثیر نسبت حلال به راسب، تاثیر ولتاژ، تاثیر غلظت آسفالتین و زمان آزمایش، تاثیر نوع آسفالتین و اثر تابش فراصلوت بر میزان نشست آسفالتین بر سطوح بدون پوشش انجام شده است. بر اساس کارهای انجام شده توسط این محققین نسبت حلال به راسب بر میزان - نشست آسفالتین تاثیرگذار شناخته شد و زمانی که نمونه با هپتان رقیق می‌شود، نشست آسفالتین بیشتر بر جسته می‌شود و در رقت ۱۲٪ فرآیند نشست شروع و در رقت ۴٪ بیشینه می‌گردد. با توجه نتایج کار آنها، در این تحقیق نیز میزان تولوئن ۴٪ برای نشست الکتریکی استفاده شد. در آزمایش دیگری که به منظور بررسی تاثیر ولتاژ بر میزان نشست در تحقیق آهوبی و همکاران صورت گرفت، دیگر پارامترهای تاثیرگذار مانند زمان، غلظت تولوئن، نوع و غلظت آسفالتین ثابت در نظر گرفته شد. نتایج آزمایش‌های آنها در این مورد نشان داد که میدان الکتریکی آستانه برای شروع نشست، به ترکیب آسفالتین و پایداری (بار سطحی ذرات آسفالتین) بستگی دارد و با افزایش راسب، مقدار ولتاژ آستانه مورد نیاز برای شروع فرآیند نشست کاهش می‌یابد. آنها دریافتند که مقدار نشست در ۲ کیلو ولت / سانتی متر به بیشترین حد خود می‌رسد و بنابراین از قدرت میدان ۲ کیلو ولت / سانتی متر برای بیشینه کردن میزان نشست استفاده کردند. در تحقیق حاضر نیز از این قدرت میدان به منظور مدل‌سازی سینتیک جذب آسفالتین بر سطوح پوشش داده شده استفاده شد. بررسی تاثیر غلظت آسفالتین توسط آهوبی و همکاران [۲۴] نشان داد که میزان نشست آسفالتین با افزایش زمان و غلظت آسفالتین افزایش می‌یابد و در غلظت ppm ۲۰۰۰ به بیشترین میزان خود می‌رسد و لایه‌ای ضخیم بر روی سطوح الکترود ایجاد می‌گردد. در این پژوهش نیز به منظور ارزیابی سینتیک جذب آسفالتین بر سطوح الکترود پوشش دار از غلظت آسفالتین ۲۰۰۰ ppm استفاده شد.

۲- روش و مراحل تحقیق

۲-۱- مواد و تجهیزات

به منظور بررسی سینتیک نشست آسفالتین بر سطوح فلزی پوشش دار، در ابتدا آسفالتین از نفت خام جدا شده و

پیشین است. او در این مقاله، کارهای قبلی خود در زمینه واکس و آسفالتین را ترکیب کرد و اثر همزمان رسوب واکس و آسفالتین را بررسی کرد. هاشمی و همکاران در سال ۲۰۱۵ [۱۹]، با انتشار مقاله‌ای که در برگیرنده یک بخش آزمایشگاهی و یک بخش مدل‌سازی بود، مدل رسوب خود را ارائه کردند. آن‌ها در طی آزمایشات خود از یک سیستم آزمایشگاهی بسیار ساده استفاده کردند و شرایط رسوب را در شرایط جریانی آهسته و با نفت مرده شبیه‌سازی کردند. آن‌ها برای شبیه‌سازی نتایج آزمایشگاهی یک مدل اسکیلینگ^۱ ساده ساده توسعه دادند. کوان و همکاران در سال ۲۰۱۵ [۲۰]، یک مدل عددی جامع برای تجمع و رسوب آسفالتین ارائه کردند. این مدل دارای یک حلگر مایع آشفته برای فاز حمل کننده است و اثراتی نظیر انتقال، شکستن و اختلاط مجدد^۲ را در نظر می‌گیرد. علی‌ابویه و همکاران در سال ۲۰۱۵ [۲۱]، با انتشار مقاله‌ای به بررسی رسوب آسفالتین در چاه به هنگام انجام فرآیند فرازآوری مصنوعی با گاز پرداختند. مدل ارائه شده در مقاله آنها یک مدل ترکیبی حرارتی جامع چاه است که توانایی مدل کردن رفتار فازی آسفالتین به هنگام فرازآوری مصنوعی با گاز را دارد. طاهرپور و همکاران در سال ۲۰۱۷ [۲۲]، در تحقیق خود الگوریتم جدید فازی c-means (FCM) را برای پیش‌بینی نشست آسفالتین به عنوان تابعی از نسبت رقت، عدد کربن نشست‌ها و دما برای حل مشکلات نشست آسفالتین، معرفی کردند. ابوتفیه و همکاران در سال ۲۰۱۹ [۲۳]، مدل‌سازی ترمودینامیک را برای یک مخزن نفت تولیدی دارای مقدار رزین و آسفالتین بالا با استفاده از تئوری سیالات پیوسته آماری زنجیر-آشفته^۳ انجام دادند. نتایج مدل‌سازی با تزریق ۵۵٪ مول نشان داد که نیروی محرکه نشست به قدری بزرگ است که مقدار قابل توجهی از اجزای غیر آسفالتینی با آسفالتین به صورت همزمان نشست می‌کنند.

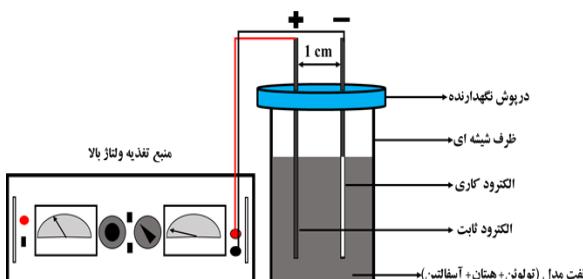
با توجه به مطالب گفته شده استفاده از مدل‌های سینتیکی، برای انتخاب شرایط عملیاتی مطلوب در درمان نشست آسفالتین در مقیاس میدانی بسیار موثر است. علاوه بر این بیشتر مطالعات انجام شده به بررسی سینتیک جذب بر روی سطوح بدون پوشش متمرکز شده اند و سطوح پوشش دار کمتر مورد توجه قرار گرفته اند. در این پژوهش به منظور مدل‌سازی و بررسی سینتیک جذب آسفالتین بر سطوح پوشش دار، دو پوشش تفلون و فیلم سیلیکا بر روی سطوح

¹ Scaling Model

² Re-Entrainment

³ Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (PCSAFT)

به منظور انجام فرآیند نشست آسفالتین بر الکترودها را نشان می‌دهد.



شکل (۱) شماتیک دستگاه نشست الکتریکی آسفالتین

۲-۲- مدل‌های سینتیک جذب
به منظور توصیف نتایج بدست آمده از آزمایشات در حالت استاتیک و دینامیک، از مدل‌های سینتیک جذب مرتبه n^5 ، مدل اصلاح شده مرتبه دوم^۶، معادله نفوذ^۷ و مدل دو نمایی^۸ استفاده شد. جدول ۱، مدل‌های سینتیک جذب را به همراه معادلات مربوط نشان می‌دهد.

۳- ارائه نتایج و تحلیل یافته‌ها

همانگونه که پیش از این نیز گفته شد، به منظور بررسی سینتیک جذب آسفالتین بر سطوح پوشش‌دار از نتایج بدست آمده در پژوهش‌های مرتبط [۲۴]، استفاده شد. بنابراین پارامترهای نسبت حلال به راسب، قدرت میدان الکتریکی و غلظت آسفالتین در این پژوهش به ترتیب، ۰٪/۴، ۲ کیلو ولت/سانتی‌متر و ۲۰۰۰ ppm انتخاب شدند. در این بخش به بررسی نتایج حاصل از مدل‌سازی سینتیک جذب آسفالتین پرداخته می‌شود.

۱-۳- مدل‌سازی سینتیک جذب (نشست) آسفالتین بر الکترودهای پوشش‌دار

در این قسمت مدل سینتیکی، مطابق با داده‌های آزمایشگاهی، برای پیش‌بینی مقدار نشست آسفالتین، ارائه می‌شود. این موضوع باعث بیشینه سازی بازده در فرآیند نشست‌زدایی آسفالتین از طریق ارزیابی و شناخت شرایط عملیاتی دلخواه برای فرآیند نشست الکتریکی آسفالتین می‌شود. جدول (۲) مقدار پارامترهای مدل‌های سینتیکی را در حالت استاتیک و دینامیک برای الکترودهای پوشش‌دار در

سپس در حلال غیر قطبی تولوئن و نرمال هپتان حل شد و در نهایت در معرض میدان الکتریکی قرار گرفت. تولوئن و نرمال هپتان با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک خریداری شدند. نمونه نفت خام مورد استفاده از یکی از مخازن نفتی واقع در جنوب غربی ایران به دست آمد. مراحل انجام تحقیق در ادامه شرح داده شده است.

آماده‌سازی تیغه‌ها. الکترودهای مورد استفاده برای پوشش‌دهی، از جنس فولادهای کم کربن^۹، با ۰/۳۰-۰/۱۵ درصد کربن می‌باشند. جهت ساخت این الکترودها، از ورق فولادی به ضخامت ۰/۱ سانتی‌متر تیغه‌هایی با عرض ۲/۵ سانتی‌متر و طول ۱۰ سانتی‌متر برش داده شدند. در این پژوهش از دو نوع الکترود به منظور مدل‌سازی سینتیک جذب آسفالتین استفاده شد که شامل، الکترود با پوشش تفلون و الکترود با پوشش فیلم سیلیکا بود.

آماده‌سازی محلول. آسفالتین مورد نیاز به منظور ساخت نفت مدل، از نفت خام مطابق با روش استاندارد IP-۱۴۳ جداسازی شد. نمونه آسفالتین خشک شده قبل از افزودن به نرمال هپتان در تولوئن حل می‌شود. پودر آسفالتین در تولوئن توسط دستگاه فراصوت در فرکانس ۴۰ کیلوهرتز حل شد. سپس محلول روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و نرمال هپتان به تدریج به مخلوط اضافه شد و سپس به مدت ۵ دقیقه مجدداً تحت تابش فراصوت قرار گرفت. در نهایت، به مخلوط ۲۴ ساعت استراحت داده شد تا به تعادل برسد. لازم به ذکر است تهییه این مخلوط در دمای محیط انجام شده است.

فرآیند نشست آسفالتین بر سطوح الکترود. سلول رسوب الکتریکی مورد استفاده در این مطالعه محتوی ۴۰ میلی‌لیتر محلول است. در این سلول دو الکترود فلزی توسط درپوش پلاستیکی قابل جابجایی به صورت موازی نگه داشته می‌شوند. در این تحقیق از دستگاه منبع تغذیه ولتاژ بالا، مدل Oltronix LS 529R برای تبدیل برق جریان متناوب شهری (AC) به برق جریان مستقیم (DC) و ایجاد میدان الکتریکی بین دو الکترود استفاده شد. شکل (۱) شماتیک دستگاه مورد استفاده

^۵ nth-Order Kinetics

^۶ Modified Second-Order

^۷ Diffusion Equation

^۸ Double Exponential Models

^۹ Mild Steel

مدل‌سازی نشست آسفالتین بر روی سطوح فلزی پوشش‌دار

غلظت ppm ۲۰۰۰ نشان می‌دهد. در این بخش به بیان مهم‌ترین نتایج حاصل از انطباق مدل‌ها می‌پردازیم.

جدول (۱) مدل‌های سینتیک جذب بررسی شده در این پژوهش

مدل‌ها	معادلات
مدل سینتیک مرتبه n ام [۲۵]	$Q_t = Q_e \left\{ 1 - \left[\frac{1}{\beta_n + k_n(n-1)t} \right]^{\frac{1}{(n-1)}} \right\}$
مدل اصلاح شده مرتبه دوم [۲۵]	$\beta_n = 1/(1 - \theta_0)^{n-1}$ $Q_t = Q_e \left[1 - \frac{1}{\beta + kt} \right]$
مدل دو نمایی [۲۷، ۲۶]	$q_t = q_e - \frac{D_1}{m_{ads}} \exp(-K_{D1}t) - \frac{D_2}{m_{ads}} \exp(-K_{D2}t)$
مدل دو نمایی [۲۸]	$SF = 100 \left[\frac{D_2}{(D_1 + D_2)} \right]$ $RF = 100 \left[\frac{D_1}{(D_1 + D_2)} \right]$ $Q_t = k_p t^n + I$

شده وجود ندارد.

معادله نفوذ: با توجه به تطبیق نتایج آزمایشگاهی این تحقیق با معادله نفوذ و عدم گذر نمودار از مبدأ رگرسیون خطی، مقادیر غیر صفر برای عرض از مبدأ (پارامتر I) بدست آمده است. مقایسه نتایج بدست آمده برای K_p و I نشان می‌دهد که مقادیر آنها همواره در حالت دینامیک کمتر از حالت استاتیک می‌باشد.

۲-۳- ارزیابی مطالعات سینتیکی

نتایج حاصل از محاسبه پارامترهای میانگین درصد مطلق خطای نسبی و ریشه میانگین مربعات خطای برای تمام مدل‌های سینتیکی ارزیابی شده در این تحقیق در جدول (۲) ذکر شده است. معیار دقیق‌تر جهت ارزیابی کیفیت برازش منحنی بر داده‌ها، ضریب همبستگی^۹ می‌باشد. در جدول (۲) مقادیر ضریب همبستگی برای تمام مدل‌ها محاسبه شده است. این ضریب ابزاری آماری برای تعیین نوع و درجه رابطه یک متغیر کمی با متغیر کمی دیگر است.

شکل‌های (۲) تا (۴) مدل‌های سینتیکی را نشان می‌دهند که بر داده‌های تجربی برای الکترودهای پوشش‌دار غلظت ppm ۲۰۰۰ برای حالت استاتیک و دینامیک منطبق

مدل اصلاح شده مرتبه دوم: در این مدل مقادیر K₂ و β₂ برای الکترود پوشش‌دار تلفون در حالت استاتیک بیشتر از حالت دینامیک است.

مدل دو نمایی: معمولاً در فرآیند جذب آسفالتین دو مرحله وجود دارد که مرحله اول شامل نرخ جذب سریع و مرحله دوم شامل نرخ جذب آهسته، تا رسیدن به تعادل است. طبق نتایج بدست آمده مقدار RF در حالت استاتیک و دینامیک برای الکترود پوشش‌دار تلفون، بیشتر از SF می‌باشد که نشان دهنده سریع‌تر بودن این فرآیند برای الکترود پوشش‌دار تلفون می‌باشد. در حالت استاتیک برای الکترود پوشش‌دار تلفون در غلظت ppm ۲۰۰۰، مقدار RF ۷۸/۸۰۲۳ و مقدار SF ۲۱/۱۹۷۶ می‌باشد. این موضوع نشان می‌دهد که در این شرایط فرآیند جذب آسفالتین تنها در مرحله اول، یعنی نرخ جذب سریع انجام می‌شود و مرحله جذب آهسته در این شرایط وجود ندارد. مقدار RF برای فیلم سیلیکا در حالت استاتیک و غلظت ppm ۲۰۰۰ مقدار SF می‌باشد که نشان دهنده سریع‌تر بودن فرآیند جذب آهسته در این پوشش می‌باشد.

مدل سینتیک مرتبه n ام: در این مدل مقادیر β_n برای حالت استاتیک و دینامیک حدوداً برابر ۱ بود. این بدان معنی است که در ابتدا هیچگونه ناخالصی یا آسفالتین پیش جذب

^۹ Correlation Coefficient

سینتیک دو نمایی بر داده‌های تجربی در حالت دینامیک برای الکترود با پوشش تفلون را نشان می‌دهد.

شده است. شکل (۵) انطباق مدل سینتیک جذب مرتبه n بر داده‌های تجربی در حالت استاتیک برای الکترودهای مختلف را نشان می‌دهد. همچنین شکل (۶) انطباق مدل

جدول (۲) پارامترهای محاسبه شده برای انواع مدل‌های سینتیکی

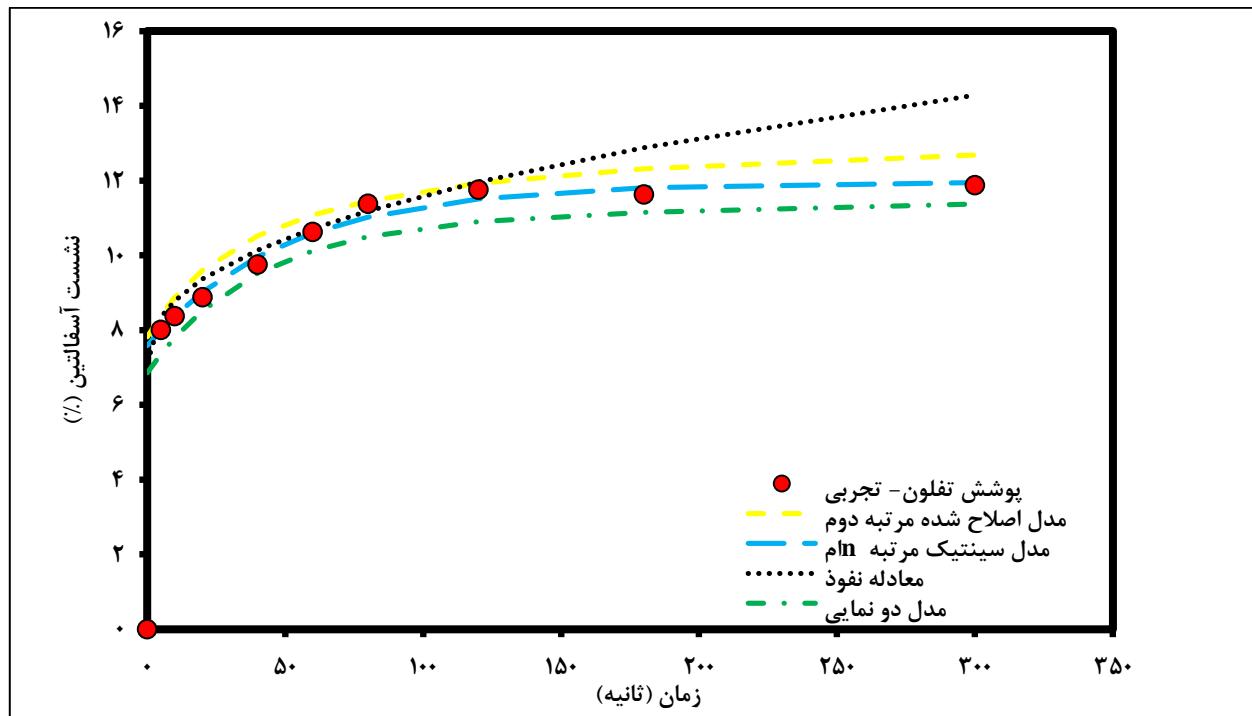
دینامیک	استاتیک	حالات جریان	
۲۰۰۰ ppm	۲۰۰۰ ppm	ppm	غلظت،
پوشش تفلون	فیلم سیلیکا	پوشش تفلون	نوع پوشش
$\cdot / \cdot \cdot ۸۷$			$Q_e, exp. (mg/g)$
$\cdot / \cdot \cdot ۹۲$			مدل اصلاح شده مرتبه دوم
$\cdot / \cdot \cdot ۰۲$			$Q_e, (mg/g)$
$1 / ۸۶۰۵$			$k_2 (min^{-1})$
$\cdot / \cdot \cdot ۱۴$			β
$4 / ۲۹۳۳$			$RMSE$
$\cdot / \cdot \cdot ۲۱$			$AAPRE$
$\cdot / \cdot \cdot ۸۷$			ضریب همبستگی
$\cdot / \cdot \cdot ۴۱$			مدل دو نمایی
$\cdot / \cdot \cdot ۰۲$			$Q_e, (mg/g)$
$1 / ۷۹۷۳$			D_I
$\cdot / \cdot \cdot ۷۲$			D_2
$\cdot / \cdot \cdot ۸۶$			K_{D1}
$1 / ۱۰۹۱$			K_{D2}
$\cdot / \cdot \cdot ۱۴$			$RF, \%$
$1 / ۷۹۷۳$			$SF, \%$
$\cdot / \cdot \cdot ۹۷$			$RMSE$
$\cdot / \cdot \cdot ۸۶$			$AAPRE$
$1 / ۰۸۵۴$			ضریب همبستگی
$1 / ۰۲۵۱$			مدل سینتیک مرتبه n ام
$1 / ۱۰۹۱$			$Q_e, cal., (mg/g)$
$1 / ۰۰۱۴$			β_n
$2 / ۳۶۵۹$			$k_n (min^{-1})$
$0 / ۰۰۹۲$			n
$0 / ۰۰۹۳$			$RMSE$
$0 / ۰۰۱۹$			$AAPRE$
$0 / ۰۰۲۳$			ضریب همبستگی
$0 / ۰۰۹۲$			معادله نفوذ
$0 / ۰۰۱۰$			$Q_e, (mg/g)$
$0 / ۰۰۰۷۲$			n
$0 / ۰۰۰۴۹$			K_p
$0 / ۰۰۰۵۶$			I

مدل‌سازی نشست آسفالتین بر روی سطوح فلزی پوشش‌دار

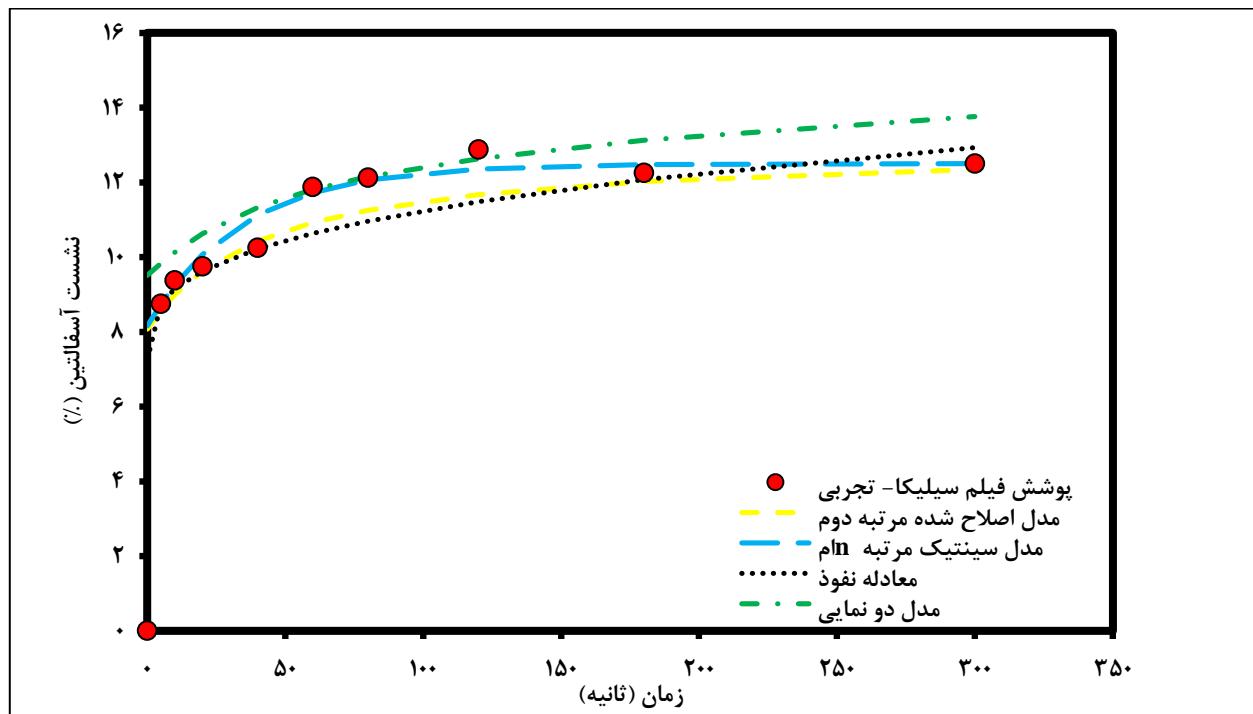
Q_e	Q_e	Q_e	$RMSE$
۰/۰۰۰۸	۰/۰۰۱۹	۰/۰۰۱۹	
۴/۵۸۷۱	۴/۴۴۰۰	۶/۰۵۰۴	AAPRE
۰/۸۱۵۲	۰/۸۰۷۷	۰/۷۹۱۲	ضریب همبستگی

نمایانگر نفوذ سطحی است. بخش دوم خطی نشان دهنده مرحله جذب تدریجی یا نفوذ درون ذره‌ای و بخش سوم بیانگر تعادل نهایی است. ضریب نرخ نفوذ درون ذره‌ای (K_p) از شبیه نمودار خطی بخش دوم بدست می‌آید. مقدار I از عرض از مبدأ بدست می‌آید و اطلاعاتی در مورد ضخامت لایه مرزی را مهیا می‌کند. هرچه این مقدار بزرگتر باشد، نشان از این دارد که نفوذ درون ذره‌ای اثر بیشتری در جذب دارد [۳۲]. با توجه به جدول (۲) می‌توان بیان داشت، نفوذ درون ذره‌ای پدیده‌ای غالب و قابل توجه در ساز و کار جذب آسفالتین شناخته می‌شود. انتخاب مدل‌های واکنش جذب مناسب بر اساس مکانیزم فرآیند جذب و کاربرد مدل‌های مختلف می‌باشد. با توجه به داده‌های سینتیک نشست و داده‌های تجربی می‌توان نتیجه گرفت که در ابتدای فرآیند نشست آسفالتین، حداکثر میزان نشست بر سطح الکترود (در طول ۱۲۰ ثانیه نخست) صورت می‌گیرد و پس از آن میزان نشست کاهش می‌یابد.

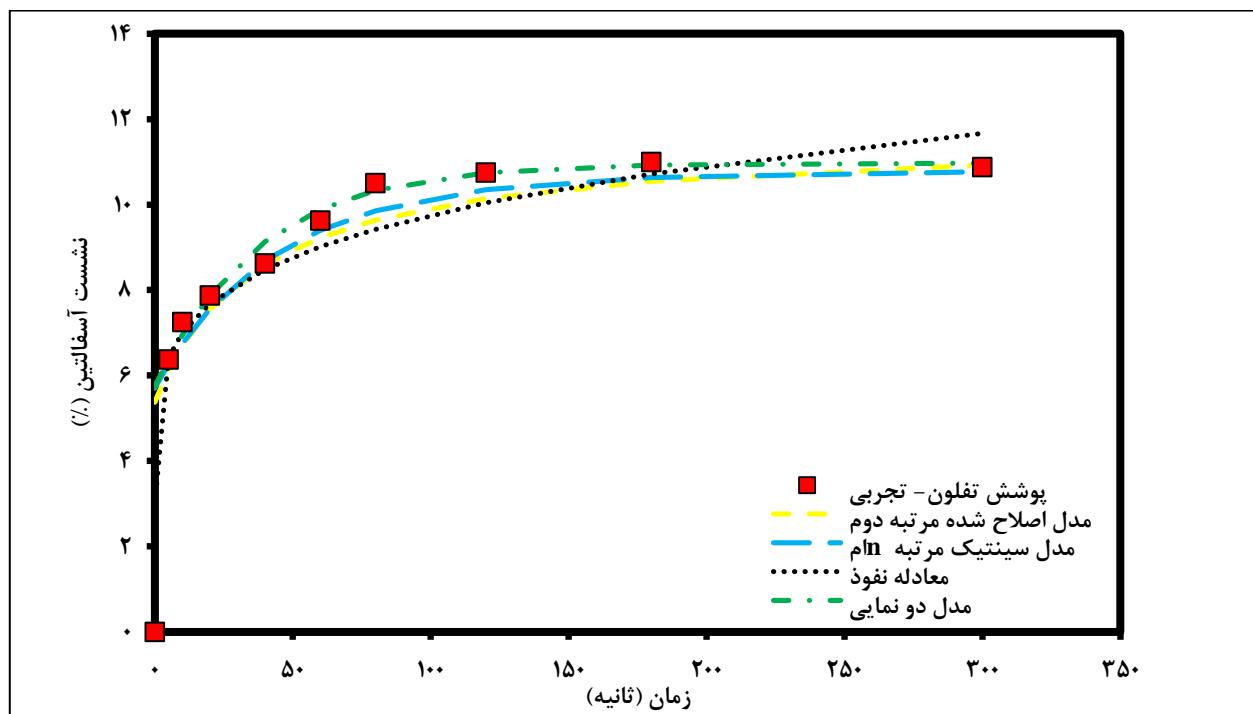
در تمام مدل‌های سینتیک، مقادیر Q_e محاسبه شده تقریباً با مقادیر Q_e تجربی برابر می‌باشد. در این پژوهش مقادیر توان در معادله نفوذ به منظور بدست آوردن مدل سینتیک مناسب، تغییر داده شد و بنابراین مقدار آن مطابق با مقدار ۰/۵ که توسط وبر-موریس در نظر گرفته شده است نمی‌باشد. در اینجا ذکر این نکته ضروری است که، نرخ کلی جذب از میزان نفوذ درون ذره‌ای و میزان نفوذ بر سطح ذره بدست می‌آید. مدل نفوذ درون ذره‌ای وبر-موریس برای تعیین مراحل جذب و نرخ میزان نفوذ درون ذره‌ای استفاده می‌شود [۲۹-۳۲]. بر اساس این مدل، چنانچه جذب درون ذره‌ای باشد فرآیند جذب شامل دو مرحله، یعنی ابتدا کنار زدن لایه روی جاذب و رسیدن روی سطح جاذب و سپس نفوذ مولکول درون منافذ است. در این حالت نمودار Q_e نسبت به t^{α} بهتر است خطی باشد [۳۰]. نمودارهای بدست آمده در این پژوهش اشاره به این دارند که فرآیند جذب در سه مرحله اتفاق می‌افتد [۲۹]. بر اساس این نمودارها، بخش اولیه شیبدار



شکل (۲) مقایسه داده‌های تجربی و مدل‌های سینتیک جذب در حالت استاتیک برای الکترود با پوشش تفلون در غلظت ۲۰۰۰ ppm

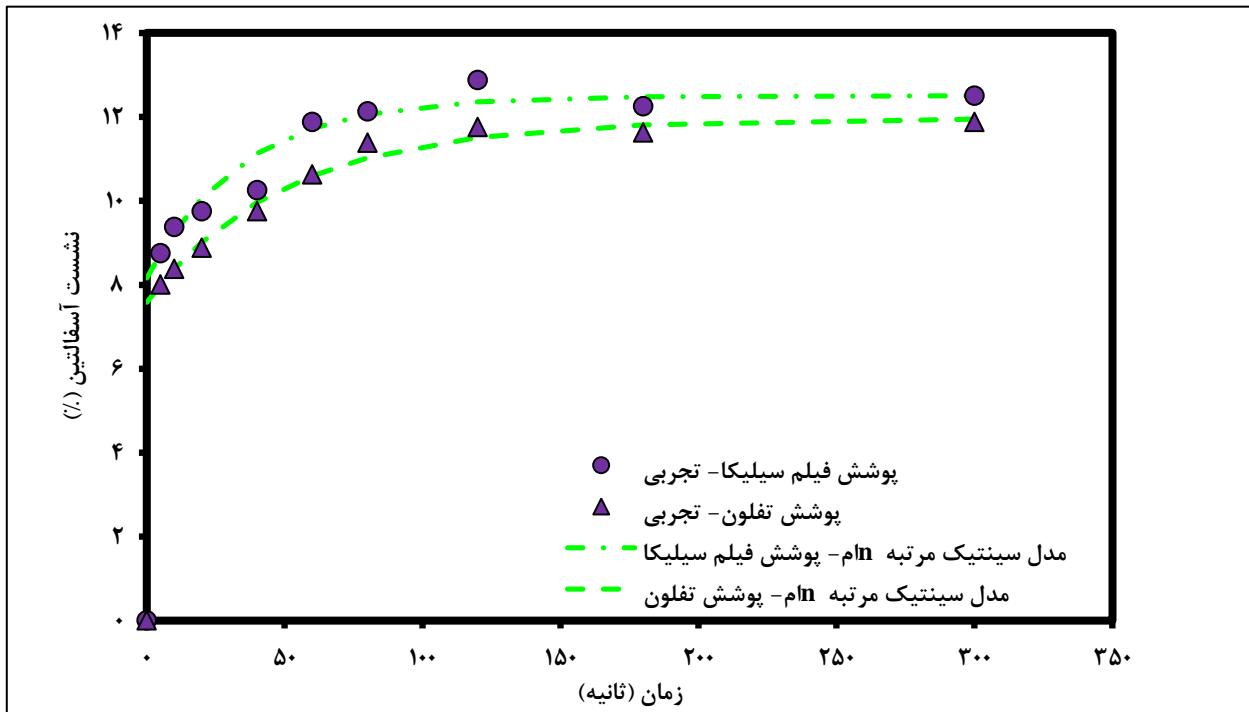


شکل (۳) مقایسه داده‌های تجربی و مدل‌های سینتیک جذب در حالت استاتیک برای الکترود با پوشش فیلم سیلیکا در غلظت ۲۰۰۰ ppm

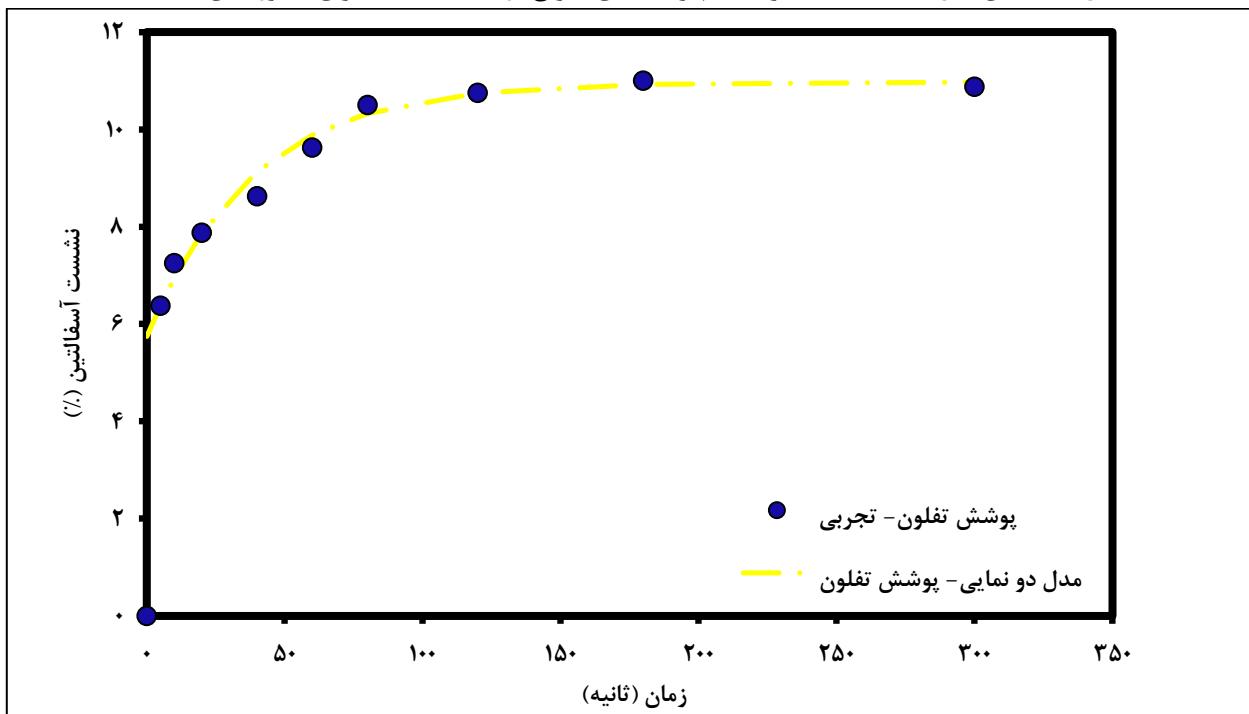


شکل (۴) مقایسه داده‌های تجربی و مدل‌های سینتیک جذب در حالت دینامیک برای الکترود با پوشش تفلون در غلظت ۲۰۰۰ ppm

مدل‌سازی نشست آسفالتین بر روی سطوح فلزی پوشش‌دار



شکل (۵) انطباق مدل سینتیک جذب مرتبه $n=1$ بر داده‌های تجربی در حالت استاتیک برای الکترودهای مختلف



شکل (۶) انطباق مدل سینتیک دو نمایی بر داده‌های تجربی در حالت دینامیک برای الکترودهای مختلف

نمایی بهترین انطباق با داده‌های تجربی را نشان می‌دهند. اما از بررسی ریشه میانگین مربعات خطأ، برای حالت استاتیک به ترتیب معادله نفوذ، مدل سینتیک مرتبه $n=1$ ، اصلاح شده مرتبه دوم و مدل دو نمایی بهترین انطباق را با داده‌های تجربی دارند و با توجه به مقادیر میانگین درصد مطلق خطای نسبی، در همین حالت، به ترتیب مدل سینتیک مرتبه $n=1$ ، اصلاح شده مرتبه دوم، معادله نفوذ و مدل دو

با توجه به مقادیر ریشه میانگین مربعات خطأ، برای حالت استاتیک به ترتیب معادله نفوذ، مدل سینتیک مرتبه $n=1$ ، اصلاح شده مرتبه دوم و مدل دو نمایی بهترین انطباق را با داده‌های تجربی دارند و با توجه به مقادیر میانگین درصد مطلق خطای نسبی، در همین حالت، به ترتیب مدل سینتیک مرتبه $n=1$ ، اصلاح شده مرتبه دوم، معادله نفوذ و مدل دو

اساس نتایج بدست آمده از بررسی سینتیک جذب آسفالتین در مدل دو نمایی، مقدار RF در حالت استاتیک و دینامیک برای الکترود پوشش دار تلفون، بیشتر از SF می باشد که نشان دهنده سریع تر بودن این فرآیند برای الکترود پوشش دار تلفون می باشد. در حالت استاتیک برای الکترود پوشش دار تلفون در غلظت ppm ۲۰۰۰، مقدار RF، $78/80\%$ و مقدار SF $21/19\%$ می باشد. این موضوع نشان می دهد که در این شرایط فرآیند جذب آسفالتین تنها در مرحله اول، یعنی نرخ جذب سریع انجام می شود و مرحله جذب آهسته در این شرایط وجود ندارد. مقدار RF برای فیلم سیلیکا در حالت استاتیک و غلظت ppm ۲۰۰۰، کمتر از مقدار SF می باشد که نشان دهنده سریع تر بودن فرآیند جذب آهسته در این پوشش می باشد. همچنین بررسی مدل سینتیک مرتبه n ام در الکترودهای پوشش دار نشان داد که مقادیر β برای حالت استاتیک و دینامیک حدوداً برابر ۱ است. این نتیجه نشان می دهد که در ابتدا هیچگونه ناخالصی یا آسفالتین پیش جذب شده وجود ندارد. بررسی داده های سینتیک نشست و داده های تجربی نشان داد که در طول ۱۲۰ ثانیه نخست از فرآیند - نشست آسفالتین، حداکثر میزان نشست بر سطح الکترود صورت می گیرد و پس از آن میزان نشست کاهش می یابد.

تشکر و قدردانی

این پژوهش با همکاری شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب انجام شده است. همچنین نویسندهاگان بر خود لازم می دانند از جناب دکتر حامد مالکی، استادیار دانشکده فیزیک دانشگاه شهید باهنر کرمان برای همکاری ایشان و در اختیار گذاشتن امکانات آزمایشگاه بخش فیزیک، تشکر نمایند.

شده مرتبه دوم و معادله نفوذ انطباق بهتری با داده های تجربی نشان می دهند. مقایسه هر دو پارامتر در تمام حالات، نشان می دهد که در حالت استاتیک مدل سینتیک مرتبه n ام و در حالت دینامیک مدل دو نمایی، بهترین انطباق با داده های تجربی را دارند. ارزیابی نتایج حاصل از ضریب همبستگی، نتایج بدست آمده در این بخش را تایید می کند. همانگونه که در جدول (۲) مشاهده می شود، در حالت استاتیک برای مدل سینتیک مرتبه n ام، مقدار ضریب همبستگی برای فیلم سیلیکا و پوشش تلفون به ترتیب $0/9917$ و $0/9946$ می باشد و در حالت دینامیک برای مدل دو نمایی، مقدار این ضریب برای پوشش تلفون، $0/9972$ می باشد. مقدار این ضریب برای مدل های مذکور بسیار نزدیک به مقدار $+1$ می باشد که نشان دهنده یک همبستگی مثبت و کامل است. این در حالی است که برای سایر مدل ها این ضریب مقادیر کمتری داشته و رابطه ضعیفتری بین مقادیر تجربی و مقادیر پیش بینی شده توسط مدل های دیگر وجود دارد.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش سینتیک جذب آسفالتین بر الکترودهای فلزی پوشش دار و در حالات مختلف جریانی بررسی شد. بر اساس نتایج بدست آمده تغییر نوع حالت جریانی بر سینتیک جذب آسفالتین بر سطوح الکترود تاثیر گذار است در حالیکه نوع الکترود بر سینتیک جذب آسفالتین بی تاثیر است. بررسی تاثیر نوع جریان بر سینتیک جذب آسفالتین نشان داد که در حالت استاتیک برای دو الکترود، مدل سینتیک مرتبه n ام بهترین تطابق با داده های آزمایشگاهی را دارد و در حالت دینامیک و برای الکترود با پوشش تلفون مدل سینتیک دو نمایی بهترین تطابق با داده های تجربی را نشان می دهد. بر

مدل‌سازی نشست آسفالتین بر روی سطوح فلزی پوشش‌دار

فهرست علائم و اختصارات

واحد اندازه‌گیری	عنوان	علامت اختصاری
mg/cm^2	مقدار آسفالتین در هر لحظه از زمان تماس در مدل سینتیک مرتبه n ام	Q_t
mg/cm^2	مقدار آسفالتین جذب شده بر سطح الکتروودها در حالت تعادل در مدل سینتیک مرتبه n ام	Q_e
$(1/min) (mg/cm^2)^{l-n}$	ثابت نرخ جذب	k_n
-	مرتبه واکنش جذب	n
mg/cm^2	مقدار آسفالتین جذب شده بر سطح الکتروودها در حالت تعادل در معادله نفوذ	Q_t
$mg/(cm^2 \times min^{0.5})$	ضریب نرخ نفوذ	k_p
-	عرض از میدا در نمودار Q_t بر حسب $t^{1/2}$	I
min	زمان	t
mg/l	مقدار کسر جذب سریع آسفالتین	D_1
mg/l	مقدار کسر جذب آهسته آسفالتین	D_2
min^{-l}	ثابت نرخ سریع	K_{D1}
min^{-l}	ثابت نرخ آهسته	K_{D2}
-	معادل فیزیکی مقدار محاسبه Q_e	$\frac{D_2}{m_{ads}} + \frac{D_1}{m_{ads}}$
-	میزان جذب ماده جذب شونده در حالت آهسته	SF
-	میزان جذب ماده جذب شونده در حالت سریع	RF
-	میانگین درصد مطلق خطای نسبی	AAPRE
-	درصد خطای نسبی	$E_i\%$
$gram$	ریشه میانگین مربعات خطای نسبی	$RMSE$
$gram$	مقادیر تجربی	Z_{exp}
$gram$	مقادیر محاسبه شده	$Z_{rep./pred}$

نمادهای یونانی

-	ناخالصی موجود بر روی سطح	β_n
-	ناخالصی موجود بر روی سطح برای مدل اصلاح شده مرتبه دوم	β
-	پوشش سطح در مرحله قبل از جذب	θ_0

مراجع

- [14] Kariznovi, M., H. Nourozieh, J. Abedi, M. Jamialahmadi and A. Shahrabadi (2012) "Experimental, modelling and optimisation of asphaltene deposition and adsorption in porous media", *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 90(5): 1356-1368.
- [15] Mansoori, G. A. and A. Elmi (2010) "Remediation of asphaltene and other heavy organic deposits in oil wells and in pipelines", *Socar proceedings* 4: 12-23.
- [16] Escobedo, J. and G. A. Mansoori (1995) "Asphaltene and other heavy-organic particle deposition during transfer and production operations", *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers*.
- [17] Ramirez-Jaramillo, E., C. Lira-Galeana and O. Manero (2006) "Modeling asphaltene deposition in production pipelines", *Energy & fuels* 20(3): 1184-1196.
- [18] Ramirez-Jaramillo, E., J. M. del Rio, O. Manero and C. Lira-Galeana (2010) "Effect of deposition geometry on multiphase flow of wells producing asphaltenic and waxy oil mixtures", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49(7): 3391-3402.
- [19] Hashmi, S., M. Loewenberg and A. Firoozabadi (2015) "Colloidal asphaltene deposition in laminar pipe flow: Flow rate and parametric effects", *Physics of Fluids* 27(8): 083302.
- [20] Schutte, K. C., L. M. Portela, A. Twerda and R. A. Henkes (2015) "Hydrodynamic perspective on asphaltene agglomeration and deposition", *Energy & Fuels* 29(5): 2754-2767.
- [21] Abouie, A., M. Shirdel, H. Darabi and K. Sepehrnoori (2015) "Modeling asphaltene deposition in the wellbore during gas lift process", *SPE Western Regional Meeting, Society of Petroleum Engineers*.
- [22] Taherpour, A., A. Cheshmeh Sefidi, A. Bemani and T. Hamule (2018) "Application of Fuzzy c-means algorithm for the estimation of Asphaltene precipitation", *Petroleum Science and Technology* 36(3): 239-243.
- [23] Abutaqiya, M. I., C. J. Sisco, J. Wang and F. M. Vargas (2019) "Systematic Investigation of Asphaltene Deposition in the Wellbore and Near-Wellbore Region of a Deepwater Oil Reservoir under Gas Injection. Part 1: Thermodynamic Modeling of the Phase Behavior of Polydisperse Asphaltenes", *Energy & Fuels* 33(5): 3632-3644.
- [24] آرمان آهوبی، (۱۳۹۷) "بررسی آزمایشگاهی تاثیر میدان الکتریکی بر سینتیک رسوب آسفالتین روی سطوح فلزی" پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید باهنر کرمان.
- [25] Tosun, İ. (2012) "Ammonium removal from aqueous solutions by clinoptilolite: determination of isotherm and thermodynamic parameters and comparison of kinetics by the double exponential model and conventional kinetic models", *International journal of environmental research and public health* 9(3): 970-984.
- [26] Wilczak, A. and T. M. Keinath (1993) "Kinetics of sorption and desorption of copper (II) and lead (II) on
- [1] عباس محمد حسینی سی سخت، علی نوروزی و محمد امین دانشور، (۱۳۹۳) "استفاده از ابزار اینرکت جهت پیشگیری از تشکیل رسوب در چاه های نفت" ماهنامه علمی- ترویجی اکتشاف و تولید نفت و گاز، شماره ۱۱۰.
- [2] Leontaritis, K. J. (1997) "PARA-based (paraffin-aromatic-resin-asphaltene) reservoir oil characterizations", *International Symposium on Oilfield Chemistry, Society of Petroleum Engineers*.
- [3] Adams, J. J. (2014) "Asphaltene adsorption, a literature review", *Energy & Fuels* 28(5): 2831-2856.
- [4] Alboudwarej, H., D. Pole, W. Y. Svrcek and H. W. Yarranton (2005) "Adsorption of asphaltenes on metals", *Industrial & engineering chemistry research* 44(15): 5585-5592.
- [5] Balabin, R. M., R. Z. Syunyaev, T. Schmid, J. Stadler, E. I. Lomakina and R. Zenobi (2010) "Asphaltene adsorption onto an iron surface: combined near-infrared (NIR), Raman, and AFM study of the kinetics, thermodynamics, and layer structure", *Energy & Fuels* 25(1): 189-196.
- [6] Collins, S. and J. Melrose (1983) "Adsorption of asphaltenes and water on reservoir rock minerals", *SPE Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium, Society of Petroleum Engineers*.
- [7] Faus, F. M., P. Grange and B. Delmon (1984) "Influence of asphaltene deposition on catalytic activity of cobalt molybdenum on alumina catalysts", *Applied catalysis* 11(2): 281-293.
- [8] Mochida, I., X. Z. Zhao and K. Sakanishi (1988) "Catalyst deactivation during the hydrotreatment of asphaltene in an Australian brown coal liquid", *Fuel* 67(8): 1101-1105.
- [9] Dudášová, D., A. Silset and J. Sjöblom (2008) "Quartz crystal microbalance monitoring of asphaltene adsorption/deposition", *Journal of Dispersion Science and Technology* 29(1): 139-146.
- [10] Hammami, A. and J. Ratulowski (2007) "Precipitation and deposition of asphaltenes in production systems: a flow assurance overview", *Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics*, Springer: 617-660.
- [11] Akbarzadeh, K., D. Eskin, J. Ratulowski and S. Taylor (2011) "Asphaltene deposition measurement and modeling for flow assurance of tubings and flow lines", *Energy & fuels* 26(1): 495-510.
- [12] Akbarzadeh, K., J. Ratulowski, T. Lindvig, T. L. Davies, Z. Huo, G. Broze, R. Howe and K. Lagers (2009) "The importance of asphaltene deposition measurements in the design and operation of subsea pipelines", *SPE annual technical conference and exhibition, Society of Petroleum Engineers*.
- [13] Buckley, J. S. (2012) "Asphaltene deposition", *Energy & Fuels* 26(7): 4086-4090.

مدل‌سازی نشست آسفالتین بر روی سطوح فلزی پوشش‌دار

activated carbon", *Water Environment Research* 65(3): 238-244.

[27] Shayan, N. N. and B. Mirzayi (2015) "Adsorption and removal of asphaltene using synthesized maghemite and hematite nanoparticles", *Energy & Fuels* 29(3): 1397-1406.

[28] Gupta, S. S. and K. G. Bhattacharyya (2011) "Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review", *Advances in colloid and interface science* 162(1-2): 39-58.

[29] Unuabonah, E., K. Adebawale and B. Olu-Owolabi (2007) "Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay", *Journal of Hazardous Materials* 144(1-2): 386-395.

[30] Ozcan, A., A. Ozcan and O. Gok (2007) "Adsorption kinetics and isotherms of anionic dye of reactive blue 19 from aqueous solutions onto DTMA-sepiolite", *Hazardous Materials and Wastewater—Treatment, Removal and Analysis*, Nova Science Publishers, New York.

[31] Taqvi, S. I. H., S. M. Hasany and M. I. Bhanger (2007) "Sorption profile of Cd (II) ions onto beach sand from aqueous solutions", *Journal of hazardous materials* 141(1): 37-44.

[32] Kavitha, D. and C. Namasivayam (2007) "Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon", *Bioresource technology* 98(1): 14-21.

پیوست

تجزیه و تحلیل خطای آماری

از پارامترهای میانگین درصد مطلق خطای نسبی^{۱۰} و ریشه میانگین مربعات خطای^{۱۱} به منظور ارزیابی و مقایسه دقت مدل‌های سینتیکی استفاده شد. این پارامترها با معادلات (۱) تا (۳) بیان می‌شوند.

$$\text{AAPRE} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |E_i\%| \quad (1)$$

$$E_i\% = \left[\frac{Z_{exp} - Z_{rep./pred}}{Z_{exp}} \right] \times 100 \quad (2)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Z_{i\ exp} - Z_{i\ rep./pred})^2} \quad (3)$$

در این معادلات Z_{exp} و $Z_{rep./pred}$ به ترتیب بیانگر مقادیر تجربی و محاسبه شده می‌باشند.

¹⁰ Average Absolute Percent Relative Error (AAPRE)

¹¹ Root Mean Square Error (RMSE)

Modeling of Asphaltene Deposition on Coated Metal Surfaces in Static and Dynamic States

Mohammad Haji-Savameri¹, Abdolhossein Hemmati-Sarapardeh¹, Saeid Norouzi-Apourvari^{1,*}, Ahmad Irannejad², Amir Ghasem Zadeh³, Mahin Schaffie¹

1. Department of Petroleum Engineering, Shahid Bahonar University, Kerman, Iran
2. Department of Materials Science and Engineering, Shahid Bahonar University, Kerman, Iran
3. NISOC, Petroleum Engineering Department, Ahvaz, Iran

ABSTRACT

Asphaltene deposition is one of the most common problems in the petroleum industry that could be very costly and cause many operational problems. In order to select the optimal operating conditions, deposition kinetics models can be very effective in treatment of asphaltene deposition at the field scale. In this study, asphaltene was first extracted from crude oil by standard methods and then its deposition kinetics on metal surfaces coated by Teflon and silica films was evaluated in both static and dynamic flow states. Investigations showed that the flow state is effective on the asphaltene deposition kinetics so that in the static state the nth-order kinetics model and in the dynamic state the double exponential model are in the best agreement with the experimental data. According to the results, at static state and concentration of 2000 ppm, the RF (Rapidly Fractions) and SF (Slowly Fractions) values for Teflon coating are 78.8023 and 21.1976, respectively, indicating faster fast deposition process for this coating. Whereas for silica film, the RF value is lower than SF, indicating a faster slow deposition process for this coating.

All right reserved.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: September 12, 2019

Received in revised form: December 2, 2019

Accepted: April 12, 2020

Key words:

Modeling

Deposition Kinetics

Asphaltene Deposition

Coated Metal Surfaces

* Corresponding author
snorouzi@uk.ac.ir