

بررسی فرایند تشکیل هیدرات CO₂ در سازندهای آبد نمکی

سمیرا مردانه، شهریار عصفوری، رضا آذین*، امیرعباس ایزدپناه

بوشهر، دانشگاه خلیج فارس، گاز و پتروشیمی، دانشکده مهندسی نفت، گروه مهندسی شیمی

پیام‌نگار: Reza.azin@pgu.ac.ir

چکیده

کاهش انتشار CO₂ به جو زمین به یکی از اهداف اساسی دولت‌ها تبدیل شده است. بین راه‌حل‌های موجود برای دفع این گاز، تزریق CO₂ به سازندهای آبد نمکی مورد توجه بسیار است. این سازندها ظرفیت بالایی برای ذخیره دارند اما مسائلی مثل تشکیل هیدرات در فرایند تزریق وجود خواهد داشت. بهینه‌سازی این فرایندها مستلزم دانستن رفتار فازی سیستم‌های CO₂، هیدروکربن‌ها، آب و الکترولیت در شرایط پرفشار و دمای بالا است. از بین پروژه‌های کنونی، سازندهایی که از لحاظ شرایط ترمودینامیکی و منطقه‌ای مستعد تشکیل هیدرات هستند، گزینه‌های احتمالی برای بررسی خواهند بود. در این مقاله مبنای رفتار فازی هیدرات‌های گازی مرور و مدل‌های موجود برای پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات در حضور الکترولیت در مناطقی که تزریق صورت می‌گیرد بررسی می‌شود. از بین این مدل‌ها، مدل‌هایی که قابلیت مدل‌سازی در شرایط ترمودینامیکی سازند (دما، فشار و غلظت بالای الکترولیت) را دارند بهترین گزینه برای پیش‌بینی تشکیل هیدرات در سازند آبد نمکی محسوب می‌شوند.

کلمات کلیدی: گرمایش زمین، سازند آبد نمکی، هیدرات CO₂، پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات

۱- مقدمه

راه‌کارهای موجود برای کاهش تغییرات جوی، جمع‌آوری و ذخیره کربن (CCS)^۱ به عنوان یک فناوری کلیدی مطرح شده است که شامل سه مرحله اساسی است: ابتدا CO₂ از منابع عظیم تولیدی جمع‌آوری و به یک محل نگهداری مناسب منتقل می‌شود و در نهایت به سازندهای زیرزمینی عمیق به منظور دفع پایای CO₂ تزریق می‌گردد [۳].

گزینه‌هایی که برای ذخیره CO₂ در سازندهای زیرزمینی وجود دارد به سه دسته تقسیم می‌شوند: تزریق به مخازن نفت و گاز تخلیه‌شده، تزریق به معادن زغال‌سنگ غیرقابل استخراج و تزریق به سازندهای آبد نمکی^۲. تزریق CO₂ به سازندهای آبد نمکی در مقایسه با دو

گرمایش زمین پدیده‌ای است که منجر به افزایش دمای سطح زمین و اقیانوس‌ها می‌شود. بسیاری از تحقیقات نشان داده است که در طی یک قرن گذشته دمای کره‌زمین حدود °C (۰/۶-۰/۳) افزایش یافته است [۱] و پیش‌بینی می‌شود که دمای زمین تا سال ۲۰۷۰، °C (۱-۶) افزایش یابد [۲]. تغییرات آب و هوایی زمین اثرات مستقیم و غیرمستقیمی بر روی حیات انسان‌ها و محیط‌زیست خواهد داشت و جامعه بشری به دلیل آب‌شدن یخ‌ها و یخچال‌های قطبی و پیامدهای ناشی از آن موظف به خنک‌کردن هر چه سریع‌تر این سیاره است. بسیاری از محققان بر این باورند که برای کنترل فرایند گرم‌شدن زمین باید از راه‌کارهای سریع و خلاقانه بهره برد. در بین

1. Carbon Capture and Sequestration-CCS
2. Aquifer

جدول ۱- ظرفیت نگهداری سازندهای زیرزمینی [۶]

بیشترین ظرفیت نگهداری (GtCO ₂)	کمترین ظرفیت نگهداری (GtCO ₂)	نوع سازند
۹۰۰	۶۷۵	مخازن نفت و گاز تخلیه شده
۲۰۰	۳-۱۵	معادن زغال سنگ غیرقابل استخراج
نامعلوم، احتمالاً ۱۰ ^۴	۱۰۰۰	سازندهای آبدۀ نمکی

به منظور ذخیره CO₂ و با هدف کاهش فلرینگ گاز H₂S، اولین عملیات تزریق گازهای H₂S و CO₂ به سازندهای آبدۀ نمکی در ابتدای دهه ۹۰ میلادی در کانادا انجام شد. اولین پروژه دفع CO₂ در مقیاس تجاری، در سال ۱۹۹۶ در اسلیپنر^۱، واقع در بخش نروژی دریای شمال صورت گرفته است [۹]. با توجه به موقعیت سازندهای آبدۀ نمکی، آنها را می‌توان به دو دسته‌ی سازندهای ساحلی^۲ و سازندهای فراساحلی^۳ تقسیم‌بندی کرد. سازندهای ساحلی در خشکی واقع شده‌اند و ترکیبی از سنگ‌های تراوا هستند. سازندهای فراساحلی در بستر اقیانوس‌ها واقع شده‌اند و ظرفیت نگهداری بسیار بالایی در مقایسه با سازندهای ساحلی دارند. جدول (۲)، تعدادی از سازندهای مختلف را که عملیات تزریق در آنها صورت می‌گیرد بر اساس این دسته‌بندی نشان می‌دهد. از این جدول مشخص است که سازندهای فراساحلی ظرفیت بسیار بالایی در مقایسه با سازندهای ساحلی دارند.

سه ساز و کار متفاوت برای نگهداری CO₂ در سازند آبدۀ نمکی وجود دارد. در ساز و کار اول CO₂ زیر پوشش سنگ کم‌تراوا ذخیره می‌شود که این فرایند مشابه نگهداری گاز طبیعی در مخزن است. این ساز و کار ذخیره هیدرودینامیکی و مربوط به جابجایی فیزیکی سیالات حفره است. شکل (۱) نشان‌دهنده نگهداری هیدرودینامیکی CO₂ در سازند آبدۀ نمکی است.

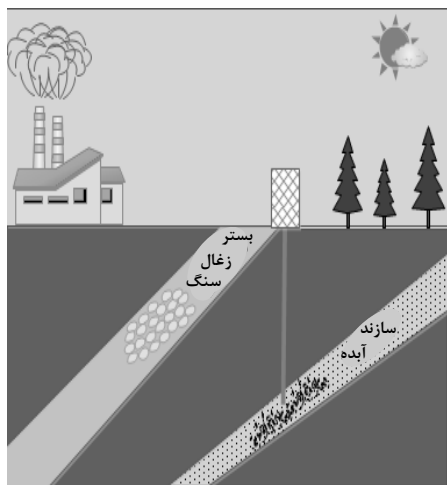
گزینه دیگر بالاترین پتانسیل را برای نگهداری CO₂ دارد [۴].

انتخاب سازوکار مناسب برای فرایند دفع CO₂ در سازندهای زیرزمینی بسیار مهم است. یک روش دفع، از طریق واکنش‌های معدنی است که در آن CO₂ تشکیل کربنات پایدار با کلسیم و منیزیم می‌دهد که این روش به ایمنی زیادی نیاز دارد. دفع از طریق انحلال CO₂ نیز روش دیگری است که امکان دارد این فرایند قرن‌ها به طول انجامد. دفع CO₂ به صورت هیدرات نیز قابل توجه است. نگهداری CO₂ به صورت هیدرات، یک ساختار جامد با چگالی بالا ایجاد می‌کند و باعث نگهداری طولانی مدت CO₂ می‌شود. با توجه به شرایط مناسب (دمای پایین و فشار بالا) برای تشکیل هیدرات، بستر اقیانوس‌ها و رسوبات آنها مکان مناسبی برای نگهداری CO₂ به صورت هیدرات هستند. تاکنون تحقیقات زیادی به منظور جایگزینی هیدرات CH₄ با هیدرات CO₂ در اثر تزریق CO₂ به مخازن هیدراتی صورت گرفته شده است. این مخازن هیدراتی حجم عظیمی از گاز را به خود اختصاص داده‌اند. با توجه به پایداری بیشتر هیدرات CO₂ در مقایسه با CH₄، می‌توان CO₂ را به صورت هیدرات در این مخازن نگهداری کرد و حجم زیادی از گاز CH₄ تولید کرد [۵]. با توجه به اهمیت سازندهای آبدۀ نمکی و به منظور ذخیره‌سازی گازی CO₂، در ادامه ساختار این سازندها و عوامل موثر بر فرایند تزریق CO₂ و اثرات ناشی از تشکیل هیدرات CO₂ در این سازند به تفصیل بررسی می‌شود.

۲- سازندهای آبدۀ نمکی

بخش‌های بالا و پایین مخازن نفت و گاز با سفره‌های آب زیرزمینی پوشیده شده است. سازندهای آبدۀ نمکی، سازندهای صخره‌ای زیرزمینی هستند که ترکیبی از سنگ‌های تراوا از قبیل ماسه‌سنگ و سنگ‌آهک و حاوی مواد الکترولیتی با غلظت بسیار بالا می‌باشند [۶ و ۷]. فراوانی لایه‌های آبدۀ نمکی، حجم بزرگ لایه‌ها و انحلال بالای گاز اسیدی در آنها از مهم‌ترین مزایای این نوع مخازن محسوب می‌شود و آنها را به یک گزینه مناسب برای ذخیره CO₂ تبدیل کرده است [۸]. جدول (۱)، ظرفیت بالای این سازندها را در مقایسه با بقیه سازندهای زیرزمینی نشان می‌دهد.

1. Sleipner
2. Onshore
3. Offshore



شکل ۲- نگهداری CO_2 در سازند آبد از طریق سازوکار انحلال در آب سازند CO_2 حل شده

شکل ۲- نگهداری CO_2 در سازند آبد از طریق سازوکار انحلال

عوامل متعددی بر فرایند تزریق CO_2 تأثیرگذار هستند، عمق تزریق یکی از مهم‌ترین مشخصات محل تزریق است که با هزینه تزریق ارتباط مستقیم دارد. هرچه مخزن کم‌عمق‌تر باشد از لحاظ تجاری برای تزریق مناسب‌تر است. تخلخل نیز مستقیماً با ظرفیت نگهداری تعادلی ارتباط دارد، تخلخل بالا یک مشخصه مطلوب محسوب می‌شود. تراوایی بالا ویژگی مناسب دیگری است که مربوط به سرعت مناسب تزریق است، اما تراوایی پایین نیز نشان‌دهنده تزریق نامناسب نخواهد بود [۱۰].

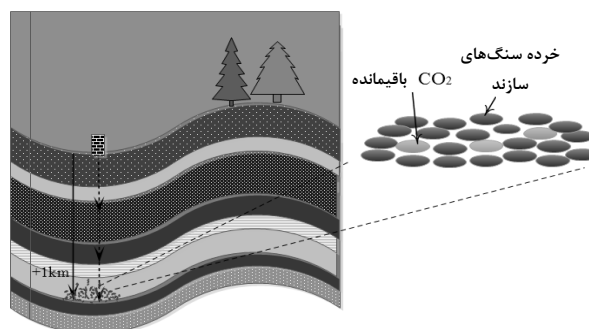
۳- هیدرات‌های گازی

هیدرات‌های گازی یا اندرون‌گیرها جامدات کریستالی‌ای هستند که در حین تماس مولکول‌های آب در دمای پایین و فشار بالا با مولکول‌های گازی مناسب تشکیل می‌شوند [۱۲]. مولکول‌های آب از طریق پیوند هیدروژنی چارچوبی ایجاد می‌کنند که حاوی حفره‌های نسبتاً بزرگی است که این حفره‌ها به وسیله گازهای مشخصی اشغال می‌شوند. این گازها باعث پایداری ساختار هیدرات از طریق نیروهای واندرالس می‌شوند [۱۳]. بر اساس شرایط و اندازه نسبی مولکول‌های گاز و حفره، هیدرات می‌تواند ساختارهای کریستالوگرافی متفاوتی داشته باشد که شامل ساختارهای I و II و H است. ساختار نوع I و II ساختارهای مکعبی هستند [۱۴]. هیدرات نوع H، یک هیدرات دوپل است که نیاز به دو نوع مولکول‌های گازی دارد [۱۵].

1. Clathrate

جدول ۲- مشخصات تعدادی از عملیات‌های تزریق CO_2 به سازندهای آبد نمکی [۱۰]

نوع سازند	ظرفیت	تاریخ شروع تزریق	موقعیت	سازند
فراساحلی	Mt۱۲۹	۲۰۰۹	نروژ	گرگن
فراساحلی	Mt۲۵	۱۹۹۶	دریای شمال، نروژ	اسلیپنر
فراساحلی	Mt۲۳	۲۰۰۷	دریای بارنت، نروژ	اسنوویت
فراساحلی	Mt۸	۲۰۰۴	دریای شمال، هلند	K12-B
ساحلی	۱۱۶۰۰	۲۰۰۲	ایالات متحده	فریو
ساحلی	۱۱۰۴۰۰	۲۰۰۲	ژاپن	ناگواکا
ساحلی	۱۶۰۰۰۰	۲۰۰۴	آلمان	کتزین



شکل ۱- نگهداری هیدرودینامیکی CO_2 در سازند آبد نمکی

در سازوکار دوم، سیالات حفره CO_2 حل شده را از طریق انحلال ذخیره می‌کنند. شکل (۲) نشان‌دهنده نگهداری CO_2 از طریق انحلال در آب سازند است.

در سومین سازوکار CO_2 حل شده با کاتیون‌های دووالانسی واکنش داده تا رسوبات معدنی کربناتی ایجاد کند. این سازوکار را ذخیره معدنی می‌نامند و این مزیت را دارد که ظرفیت ذخیره CO_2 را افزایش داده و این ماده می‌تواند برای مدت درازی در مخزن، ساکن باقی بماند [۱۱].

سازندهای آبدی که محدوده دما و فشار آنها در ناحیه پایداری هیدرات قرار بگیرد، تشکیل هیدرات در آنها اثرات مثبت و منفی به همراه دارد. اگر تشکیل هیدرات به صورت افقی در مخازن ماسه سنگی تشکیل شود از جریان روبه بالای CO₂ جلوگیری می‌کند و باعث کاهش تراوایی سازند ماسه‌سنگی می‌شود. از طرفی رشد رو به بالای هیدرات از پراکندگی جانبی CO₂ و توزیع و انحلال آن در آب‌های زیرزمینی ممانعت می‌کند [۲۲]. در سازندهایی که احتمال تشکیل هیدرات به صورت موضعی وجود دارد حجم آب می‌تواند تا ۱۰٪ افزایش یابد [۷].

برای بررسی احتمال تشکیل هیدرات در فرایند تزریق نیاز به شناخت رفتار فازی این سیستم است. نمک‌های موجود در سازندهای آبدی که جزء الکترولیت‌ها هستند می‌توانند مانعی برای تشکیل هیدرات در سازند آبدی باشند. در حضور الکترولیت‌ها شرایط دمایی پایین‌تر و فشار بالاتری نسبت به آب خالص مورد نیاز است تا هیدرات تشکیل شود. علاوه بر دما و فشار که بر روی تشکیل هیدرات بسیار مؤثرند، غلظت نمک یا میزان شوری لایه آبدی سازند نیز از پارامترهای مؤثر بر تشکیل هیدرات خواهند بود. بر این اساس پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات در شرایط ترمودینامیکی متفاوت و در حضور نمک‌ها به بهبود عملکرد فرایند تزریق کمک خواهد کرد.

۲-۳ بررسی اثرات ژئوشیمیایی و ژئوفیزیکی تشکیل هیدرات

در سازند آبدی نمکی

همان‌طور که تشکیل هیدرات CO₂ در سازندهای آبدی سرد^۲ بر الگوی جریان سازند اثر گذار است، در پایداری ژئومکانیکی ناشی از افزایش حجم هیدرات تشکیل شده نیز دخالت دارد [۲۳]. هیدرات‌ها در اثر پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش با بارهای جزئی اتمی مواد معدنی، به مواد معدنی (سیمان) متصل می‌شوند [۷]. محل غیرقابل نفوذ اتصال سیمان و هیدرات اثر بیشتری بر کاهش نشت CO₂ از سازند خواهد داشت. از طرفی هیدرات تشکیل شده باعث کاهش موضعی تراوایی سازند و تغییر جهت جریان CO₂ می‌شود [۲۳].

شرایط تشکیل هیدرات در محیط متخلخل تحت تأثیر خواص حفره و سیال از قبیل زاویه ترشوندگی و قطر حفره، از خواص سطح و

دو دیدگاه متفاوت در زمینه تشکیل هیدرات وجود دارد. در دیدگاه اول، هیدرات‌های گازی جامدات مضر هستند که باعث انسداد تجهیزات فراوری و انتقال نفت و گاز می‌شوند و برای صنعت مشکل‌ساز خواهند بود [۱۲]. اما در دیدگاه دوم، هیدرات‌های گازی منبع قابل‌اعتمادی از انرژی محسوب می‌شوند. منابع بالقوه عظیمی از هیدرات‌های گازی با وزنی در حدود ۱^{۱۲} (۱۵×۱۰^{۱۲}) در سیاره ما وجود دارد. اگر تنها ۱۷ تا ۲۰ درصد از این منابع به مرحله تولید برسد، ذخیره کافی انرژی برای ۲۰۰ سال آینده وجود خواهد داشت [۱۶].

در سال‌های اخیر تحقیقاتی در زمینه بررسی شرایط تشکیل و پایداری هیدرات‌های گازی و هم‌چنین پی‌جویی و شناسایی اینگونه ساختارها با توجه به نشانه‌ها و نشانگرهای لرزه‌ای در قسمت ایرانی دریای عمان صورت گرفته است. تحقیقات و بررسی‌های صورت گرفته در مورد تشکیل و پایداری هیدرات‌های گازی در دریای عمان حاکی از آن است که شرایط اساسی برای تشکیل و پایداری هیدرات‌های گازی در رسوبات بستر دریا که عمق آب در آنها بیشتر از ۸۵۰ متر باشد در قسمت ایرانی دریای عمان وجود دارد [۱۷]. علاوه بر این، با اثبات وجود هیدرات‌های گازی در دریای خزر [۱۸]، لزوم استفاده از مدل‌های ترمودینامیکی برای پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات در جهت بهره‌گیری هر چه بهتر از این منبع گازی و هم‌چنین ذخیره CO₂ در این منابع بسیار ضروری خواهد بود.

۳-۱ تشکیل هیدرات‌های گازی در اثر تزریق CO₂ به سازند

آبدی نمکی

از سال ۱۸۸۲ مشخص شد که CO₂ جزء مولکول‌هایی است که در شرایط دما و فشار مناسب هیدرات نوع I ایجاد می‌کند [۱۹]. یکی از پیامدهای نگهداری و ذخیره CO₂ در سازندهای آبدی نمکی، تشکیل هیدرات CO₂ است. این فرایند به موازات واکنش‌های معدنی که در اثر تزریق صورت می‌گیرد، به صورت موضعی در اثر تزریق رخ خواهد داد [۲۰]. از طرف دیگر، تشکیل هیدرات در مناطق نزدیک سطح می‌تواند ناشی از خنک‌شدن جریان CO₂ تزریق شده به مخزن نیز باشد [۲۱]. در نتیجه تشکیل هیدرات، تخلخل، تراوایی و دیگر خواص ژئومکانیکی مخزن تحت تأثیر قرار می‌گیرند.

درازمدت CO₂ در سازند آبد نمکی با فشار بالا استفاده کردند. آنها با استفاده از محاسبات ضریب فوگاسیته گاز با معادله حالت SRK^۴ چگالی گاز و انحلال پذیری CO₂ را تصحیح کردند و خواص جریان‌های سازند را بدست آوردند. آنها هیدرات را یک ماده شبه معدنی در نظر گرفته‌اند و اثر تشکیل هیدرات را بر روی تخلخل سازند لحاظ کردند [۲۳].

۴- بررسی مناطق با احتمال تشکیل هیدرات CO₂

در بین سازندهایی که در آنها عملیات تزریق CO₂ صورت می‌گیرد، سازندهای آبد واقع در بخش‌های شمالی نروژ دمای بسیار پایینی دارند که مستعد تشکیل هیدرات CO₂ است. دما در بعضی از نواحی این سازندها به ۱- °C نیز می‌رسد. بنابراین، هیدرات می‌تواند به طور یکنواخت از CO₂ حل شده و یا در سطح تماس آب با CO₂ تشکیل شود [۲۳، ۲۵]. بخش‌های شمالی دریای شمال و هم‌چنین دریای بارنت نیز دربردارنده نواحی با دمای نزدیک به صفر هستند که ممکن است شرایط دما و فشار این نواحی نیز در محدوده پایداری هیدرات CO₂ قرار بگیرد [۲۲]. از طرفی سازندهای آبد فراساحل پتانسیل بالایی برای تشکیل هیدرات در اثر تزریق CO₂ دارند. در این سازندها تشکیل هیدرات CO₂ منجر به کاهش احتمال نشت این گاز به جو می‌شود [۶].

با توجه به اثبات وجود منابع هیدرات گازی در دریای عمان و دریای خزر، می‌توان با تزریق CO₂ به این منابع و جایگزینی CH₄ محبوس در ساختار هیدرات با CO₂، هم حجم بالایی از گاز محبوس در این ساختارها را آزاد کرد و همچنین CO₂ را در ساختار هیدرات ذخیره کرد.

۵- پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات

به طور کلی پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات با روش‌های تجربی و روش‌های شبه تجربی (مدل‌های ترمودینامیکی) صورت می‌گیرد. روش‌های تجربی شامل روش وزن مخصوص گاز و روش ضریب توزیع است که روش وزن مخصوص گاز یکی از ساده‌ترین روش‌ها برای تعیین دما و فشار تشکیل هیدرات یک مخلوط گازی می‌باشند [۲۶]. این روش‌ها مبتنی بر داده‌های آزمایشگاهی هستند

ترکیبات معدنی موجود در محیط است. بنابراین باید نیروهای اضافی ناشی از برهم‌کنش با محیط سیال در پیش‌بینی‌ها لحاظ شود. یکی از این نیروها، موئینگی است که فعالیت آب در حفره را تحت تأثیر خود قرار می‌دهد [۱۳]. آزمایش‌هایی که برای تعیین تعادل فازی هیدرات در محیط متخلخل انجام شده است نشان‌دهنده این است که نیروی موئینگی درون حفره‌های کوچک می‌تواند از تشکیل هیدرات جلوگیری کند [۲۴].

همانطور که محیط متخلخل بر تعادل فازی تشکیل و تجزیه هیدرات اثرگذار است، تشکیل هیدرات درون سازند آبد نیز بر روی تخلخل و تراوایی این سازندها مؤثر است. نتایج بررسی‌های کوامه و همکاران نشان داده است که تشکیل و تجزیه هیدرات مستقیماً از طریق تغییرات تخلخل در مناطق خاصی از مخزن قابل مشاهده است. کاهش تخلخل نشان‌دهنده تشکیل هیدرات و افزایش تخلخل نشان‌دهنده تجزیه هیدرات است [۲۰].

تحقیقات اندکی در زمینه بررسی اثرات ناشی از تشکیل هیدرات در سازند آبد صورت گرفته است. این تحقیقات را می‌توان به بررسی اثرات ژئوشیمیایی و ژئومکانیکی تشکیل هیدرات در سازند آبد دسته‌بندی کرد.

کوامه^۱ و همکاران از نرم‌افزار RCB^۲ به منظور بررسی اثرات ژئوشیمیایی تشکیل هیدرات در سازند آبد نمکی استفاده کرده‌اند. آنها اثرات تشکیل و تجزیه هیدرات را بر روی یک نمونه ساده از مخزن بررسی کردند. نتایج آنها نشان می‌دهد که به محض اینکه CO₂ به قسمت فوقانی سازند آبد می‌رسد، به دلیل فشار و دمای مناسب، در این ناحیه هیدرات تشکیل می‌شود [۲۰].

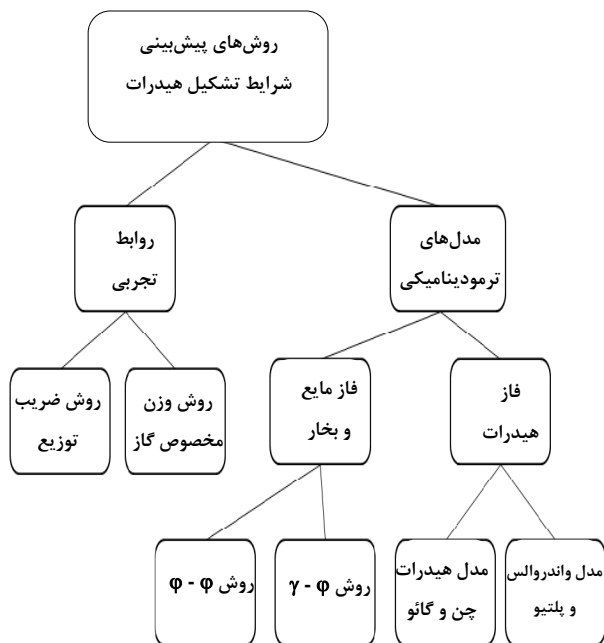
کوامه و همکاران، یک مدل دوبعدی با استفاده از نرم‌افزار RCB ارائه دادند. آنها از این مدل برای بررسی اثر تشکیل هیدرات بر روی خواص ژئومکانیکی مخزن از جمله کاهش تخلخل، تغییر تراوایی و جریان در مناطق مختلف سازند استفاده کردند. در این شبیه‌سازی از معادله حالت SRK برای محاسبه چگالی و فوگاسیته CO₂ در تمام فازها به منظور بررسی انحلال CO₂ در آب سازند استفاده کردند [۱۷].

کوامه و لیو^۳ از نرم‌افزار RCB توسعه‌یافته برای انتقال واکنشی

1. Kvamme
2. Retraso Code Bright
3. Liu

4. Soave-Redlich-Kwong

روش‌های پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات به طور کلی در شکل (۳) نشان داده شده است.



شکل ۳- مدل‌های ترمودینامیکی برای پیش‌بینی تشکیل هیدرات CO_2

مطالعات فراوانی بر روی شرایط تشکیل هیدرات انجام شده است اما اطلاعات اندکی درباره تشکیل هیدرات در محیط متخلخل وجود دارد. شرایط تشکیل هیدرات در محیط متخلخل با استفاده از تقریب میدان فازی نیز قابل تخمین است. در این روش هیدرات به عنوان یک ماده شبه‌معدنی در نظر گرفته می‌شود و انحلال و تشکیل آن شبیه بقیه مواد معدنی است و بر روی تخلخل موضعی در سازند تأثیر گذار است [۲۳].

کلارک و همکاران مدل جدیدی برای پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات در محیط متخلخل ارائه دادند. آنها خواص محیط متخلخل (زاویه ترشوندگی) را به معادله واندروالس و پلتیو وارد کردند تا با تحت تأثیر قرار گرفتن فعالیت آب در حفره‌های موئین، پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات را محاسبه کنند [۱۳].

دوان و همکاران نیز اثر اندازه حفره را بر تعادل فازی هیدرات لحاظ کرده‌اند. آنها مدل جدیدی بر اساس معادله واندروالس و پلتیو، پتانسیل مولکولی بین مولکولی وابسته به زاویه^۱، معادله حالت

که در محدوده کوچکی از دما و غلظت قابل استفاده می‌باشند [۱۲]. در این راستا، در سال ۱۹۴۵ اولین روش به عنوان روش وزن مخصوص گاز برای مدل‌سازی تعادل فازی هیدرات توسط کتز^۱ ارائه شد. این روش مستقل از ساختار هیدرات است و نمی‌تواند تعادل فازی هیدرات‌های گازی را به دقت پیش‌بینی کند [۲۷]. از جمله روش‌های وزن مخصوص گاز، می‌توان روش اسلوان، برگ^۲، موتی^۳ و هامراشمیت را نام برد. این روش‌ها برای سیستم‌های حاوی بازدارنده‌های نمک و الکل و همچنین مخلوط‌های پیچیده حاوی نفت یا محصول میعان^۴ مناسب نیستند [۲۸].

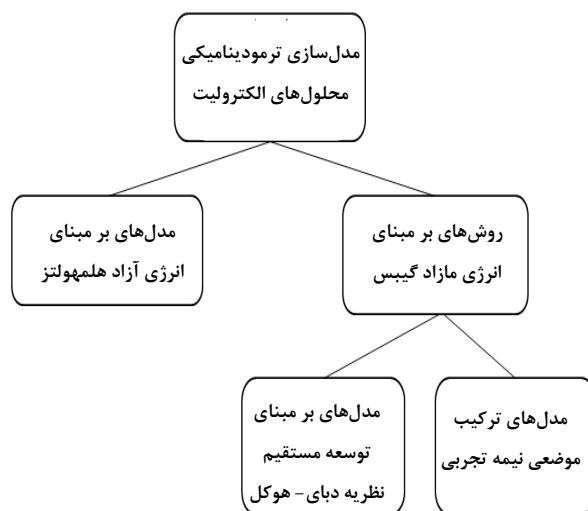
در مدل‌های ترمودینامیکی، فاز هیدرات، مایع و بخار باید به طور مجزا بررسی شوند. واندروالس و پلتیو در سال ۱۹۵۹ اولین و اساسی‌ترین مدل ترمودینامیکی را برای هیدرات‌های گازی ارائه دادند. پس از آنها پاریش و پرازنیتس در سال ۱۹۷۲ اولین بسط از این مدل را برای پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات با استفاده از پارامترهای کیهان و تابع پتانسیل لنارد-جونز ارائه دادند. آنها این مدل را برای مولکول‌های مهمان چندتایی نیز توسعه دادند. مدل واندروالس و پلتیو بر اساس این فرضیه توسعه پیدا کرد که پدیده تشکیل هیدرات و جذب لانگمویر پدیده‌های مشابهی هستند، اگرچه مکانیزم جذب قابلیت تفسیر خواص غیر استوکیومتری هیدرات‌ها را دارد، اما تفاوت‌های عمده‌ای بین این دو پدیده وجود دارد. سپس چن و جو^۵ یک مکانیزم دو مرحله‌ای واقعی از تشکیل هیدرات ارائه دادند که در آن نیازی به محاسبه خواص ترمودینامیکی شبکه خالی هیدرات نیست [۲۶، ۲۹]. واندروالس و پلتیو از شرط برابری پتانسیل شیمیایی آب در فاز هیدرات و فاز سیال استفاده کرده‌اند. برای برقراری تعادل در سیستم‌های حاوی هیدرات می‌توان از شرط برابری فوگاسیته نیز استفاده کرد.

برای توصیف شرایط تعادل (بخار-مایع) دو رویکرد وجود دارد که شامل رویکردهای $\gamma - \phi$ و $\phi - \phi$ است. در رویکرد اول برای توصیف فاز مایع از یک مدل فعالیت و برای توصیف فاز گاز از یک معادله‌ی حالت مناسب استفاده می‌شود. در رویکرد دوم هر دو فاز مایع و بخار با استفاده از یک معادله‌ی حالت مناسب توصیف می‌شوند [۱۲].

1. Katz
2. Berge
3. Motiee
4. Condensate
5. Chen and Guo

6. Angle-Dependent ab Initio Intermolecular Potentials

نیروهای الکتروستاتیک بین یون‌ها را در نظر گرفت. منشأ غیر ایده‌الی این محلول‌ها نیز وجود همین نیروهاست. ساده‌ترین تحلیل از برهم‌کنش‌های یون-یون در محلول‌های الکترولیت از مدل‌های ابتدایی^۲ ایجاد شده است که در آن یون‌ها به صورت کره‌های سخت باردار در یک محیط با ثابت دی‌الکتریک یکنواخت بررسی شده‌اند [۳۲].



شکل ۴- مدل‌های ترمودینامیکی برای پیش‌بینی تشکیل هیدرات CO₂ در حضور الکترولیت‌ها

قدیمی‌ترین و اولین نظریه برای مدل‌سازی برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک بین یون‌ها در محلول‌های رقیق، نظریه دبی-هوکل^۳ است. این نظریه فقط انرژی ناشی از باردار کردن مولکول‌های سیستم را لحاظ می‌کند و برهم‌کنش بین یون‌ها و آب یا برهم‌کنش بین مولکول‌های حلال (آب) را در نظر نمی‌گیرد. یک جایگزین مناسب برای این نظریه، نظریه نوین MSA^۴ است که مربوط به روش‌های انتگرالی است که از مکانیک آماری ارنستین-زرنیک^۵ بدست آمده است. این مدل در سال ۱۹۷۲ برای اولین بار توسط وایسمن و لیوویتز ارائه شده است [۳۳]. در حالیکه نظریه DH در مدل‌های ضریب فعالیت به کار برده می‌شود، نظریه MSA اغلب در معادله انرژی هلمهولتز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۴].

DMW ۹۲ و مدل پیترز ارائه دادند. آنها این مدل را برای بررسی هیدرات متان و اثر قطر حفره بر تشکیل و تجزیه آن ارائه کردند و نتایج پیش‌بینی‌های آنها از این مدل نیز با داده‌های موجود، سازگاری خوبی نشان داده است [۲۴].

کوامه و همکاران اثر سطوح معدنی را بر پایداری هیدرات بررسی کرده‌اند. آنها از آزمایش‌های MRI^۱ برای بررسی دینامیک انتقال فازی هیدرات در محیط متخلخل استفاده کرده‌اند. در این آزمایش‌ها از خواص ترمودینامیکی حاصل از دینامیک مولکولی و معادلات حالت برای فاز سیال CO₂ و متان استفاده شده است. آنها تشکیل هیدرات را به عنوان یک پدیده جانبی در سازندهای آبد بررسی کرده‌اند [۲۲].

۱-۵ پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات CO₂ در حضور الکترولیت‌ها

بررسی دقیق خواص ترمودینامیکی محلول‌های الکترولیت اهمیت بسیار زیادی دارد. به طور کلی مدل‌سازی ترمودینامیکی محلول‌های الکترولیت با دو روش متفاوت صورت می‌گیرد. روش اول بر مبنای انرژی مازاد گیبس است که شامل مدل‌های ترکیب موضعی نیمه‌تجربی و مدل‌هایی بر مبنای توسعه مستقیم نظریه دبی-هوکل است. روش دوم نیز بر اساس انرژی آزاد هلمهولتز باقیمانده است. در اولین روش برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی بین یون‌ها و گونه‌های مولکولی در نظر گرفته می‌شود. اما این مدل‌ها پیچیدگی بیشتری نسبت به روش دوم دارند و از طرفی روش‌های نیمه‌تجربی در محلول‌های غلیظ الکترولیت دقت کافی ندارند [۳۰]. شکل (۴) مدل‌های موجود برای بررسی شرایط تشکیل هیدرات CO₂ در حضور الکترولیت‌ها را نشان می‌دهد.

الکترولیت‌ها زمانی که در حلال‌های قطبی مثل آب حل می‌شوند به یون‌های تشکیل‌دهنده خود تفکیک می‌شوند. به دلیل محدوده بیشتر نیروهای کولنی در مقایسه با نیروهای واندروالسی، محلول‌های حاوی یون، در غلظت‌های پایین بسیار غیرایده‌ال‌تر از محلول‌های حاوی مولکول‌های بدون بار هستند [۳۱]. بنابراین ترمودینامیک این محلول‌ها کاملاً متفاوت از محلول‌های غیر الکترولیت است. برای مدل‌سازی ترمودینامیکی این محلول‌ها، باید

2. Primitive Modeles
3. Debye-Huckel (DH)
4. Mean Spherical Approximation
5. Ornstein-Zernike

1. Magnetic Resonance Imaging

دما و فشار مخزن 98°C و 285 بار است. در این سازند، نواحی مستعد تشکیل هیدرات گزارش شده است [۷].

با اثبات حضور هیدرات گاز طبیعی در بخش ایرانی دریای عمان و دریای خزر، می‌توان از مدل‌های ترمودینامیکی ارائه شده مناسب برای پیش‌بینی تشکیل و حضور هیدرات‌های گازی در این مناطق بهره برد و در نهایت از این منابع بالقوه انرژی در جهت تامین سوخت آیندگان و کاهش انتشارات CO_2 به جو زمین استفاده کرد.

۶- نتیجه‌گیری

در بین راه‌حل‌های موجود برای کاهش دمای زمین، تزریق CO_2 به سازندهای آبدی نمکی گزینه بسیار مناسبی است. این سازندها ظرفیت بسیار بالایی برای ذخیره CO_2 دارند. شرایط تشکیل هیدرات CO_2 در شرایط ترمودینامیکی متفاوت و در حضور نمک‌ها توسط محققان زیادی بررسی شده است، اما اطلاعات اندکی در زمینه تشکیل هیدرات در سازندهای آبدی نمکی وجود دارد. انتخاب یک مدل ترمودینامیکی مناسب که توانایی پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات را در غلظت‌های بالای نمک و شرایط دما و فشار سازند داشته باشد اهمیت زیادی دارد. از بین پروژه‌های کنونی که عملیات تزریق در آنها صورت می‌گیرد، تعدادی از سازندهای نگهداری CO_2 ، مثلاً بخش‌های شمالی نروژ دربردارنده نواحی با دمای بسیار پایین هستند که در این نواحی احتمال تشکیل هیدرات از CO_2 و آب زیرزمینی وجود دارد. دما در بعضی از نواحی این سازندها به 1°C - نیز می‌رسد. اطلاعات کاملی درباره نوع هیدرات تشکیل شده در این سازندها وجود ندارد، اما با توجه به اینکه CO_2 و CH_4 هر دو هیدرات نوع I تشکیل می‌دهند، می‌توان فرض کرد که هیدراتی که در این سازندها تشکیل می‌شود نیز از نوع I خواهد بود. از طرفی مطالعات نشان‌دهنده این است که هیدرات H نیز محیط مناسبی برای نگهداری CH_4 است.

بخش‌های شمالی دریای شمال و همچنین دریای بارنت نیز دربردارنده نواحی با دمای نزدیک به صفر هستند که ممکن است شرایط دما و فشار این نواحی نیز در محدوده پایداری هیدرات CO_2 قرار بگیرد. به منظور پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات در این سازندها، باید از مدل‌هایی استفاده شود که توانایی پیش‌بینی

با توجه به اهمیت هیدرات و دیدگاه‌های ذکر شده در زمینه تشکیل هیدرات، تحقیقات زیادی بر روی پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات در شرایط متفاوت ترمودینامیکی و در حضور الکترولیت‌ها صورت گرفته است.

حق‌طلب و همکاران از معادله حالت eCSW^۱ برای فازهای سیال و مدل vdwp برای فاز هیدرات استفاده کردند و شرایط تشکیل هیدرات را در حضور و غیاب الکترولیت‌ها بررسی کردند. این معادله بر اساس انرژی آزاد هلمهولتز و شامل جمله‌های معادله حالت چاه مربعی درجه سوم (CSW)، Born و MSA است [۳۵].

جووانمردی و مشفقیان از مدل فوگاسیت^۲ مرجع که توسط آسبرگ-پترسون ارائه شده، استفاده کردند. این روش برای گازهای با انحلال‌پذیری بالا در آب سازند مثل CO_2 و برای محلول‌های حاوی مخلوطی از الکترولیت قابل استفاده است [۳۶].

حق‌طلب و همکاران نیز، با استفاده از بسط انرژی آزاد هلمهولتز، شرایط تشکیل هیدرات را در حضور و غیاب الکترولیت‌ها بررسی کردند. مدل ارائه شده آنها در محدوده دما و فشارهای بالا دقت کافی دارد [۳۵].

به منظور پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات CO_2 و با در نظر گرفتن اثر حلالیت CO_2 بر فعالیت آب در حضور الکترولیت‌ها، نصری‌فر و مشفقیان از معادله حالت VPT^۳ و معادله مارگولز استفاده کرده‌اند [۱۵].

براساس مطالعات صورت گرفته در این زمینه، اگر دما و فشار سیستم مورد مطالعه در محدوده پایداری هیدرات قرار گیرد، احتمال تشکیل هیدرات در این سیستم وجود خواهد داشت. این بررسی‌ها نشان دهنده این است که افزایش غلظت نمک در سیستم منجر به کاهش دما و افزایش فشار تشکیل هیدرات خواهد شد و در نتیجه احتمال تشکیل هیدرات کاهش می‌یابد. یکی از سازندهایی که در آن عملیات تزریق صورت می‌گیرد در پروژه آلبرتا^۴ در کانادا واقع شده است، جریان تزریقی به آن حاوی ۷۰ درصد CO_2 است و عملیات تزریق CO_2 به سازند در محدوده دمایی $103-26^{\circ}\text{C}$ و فشار $27000-6000$ kPa صورت می‌گیرد [۹، ۱۰]. در پروژه اسنوویت^۵ که در دریای بارنت در نروژ واقع شده است [۱۰]، شرایط

1. Electrolyte-Cubic-Square-Well
2. Valderrama-Patel-Teja
3. Alberta
4. Snøhvit

5. Barent

- [12] Tavasoli, H., Feyzi, F., Dehghani, M. R., Alavi, F., "Prediction of gas hydrate formation condition in the presence of thermodynamic inhibitors with the Elliott-Suresh-Donohue Equation of State", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 77, p. 93-103, (2011).
- [13] Matthew, A. Clarke, Pooladi-Darvish, M., Bishnoi, P. R. "A Method To Predict Equilibrium Conditions of Gas Hydrate Formation in Porous Media", *Ind. Eng. Chem. Res.* 38,p. 2485-2490, (1999).
- [14] Baumert, J., "Structure, Lattice Dynamics, and Guest Vibrations of Methane and Xenon Hydrate", *Christian-Alberchts University, Keil*, p. 5-12, (2003).
- [15] Nasrifar, Kh., Moshfeghian, M. "Computation of equilibrium hydrate formation temperature for CO₂ and hydrocarbon gases containing CO₂ in the presence of an alcohol, electrolytes and their mixtures", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 26, p. 143-150, (2000).
- [۱۶] حامد منصوری، سید ابوالحسن محمدی و داریوش مولا «ذخایر هیدرات گاز طبیعی- منابع انرژی نامتعارف»، ماهنامه اکتشاف و تولید (۸۴)، صفحه ۳۳-۳۸ (۱۳۹۰).
- [۱۷] بهنام حسینی شعار، عبدالرحیم جواهریان و مجتبی صدیق عربانی، «کاربرد روش های لزه ای در بررسی شرایط تشکیل و اثبات حضور هیدرات گازی در دریای عمان»، مجله ژئوفیزیک ایران ۲(۲)، صفحه ۶۵-۷۸ (۱۳۸۷).
- [18] Diaconescu, C. C., Kieckhefer, R. M., Knapp, J. H. "Geophysical evidence for gas hydrates in the deep water of the South Caspian Basin, Azerbaijan", *Marine and Petroleum Geology*. 18, p. 209-221, (2001).
- [19] Englezos, P., "Computation of the Incipient Equilibrium Carbon Dioxide Hydrate Formation Conditions in Aqueous Electrolyte Solutions", *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, p. 2232-2237, (1992).
- [20] Kvamme, B., Jemai, Kh., Chejara, A., "Simulation of geomechanical effects of co2 injection in cold aquifers with possibility of hydrate formation", in *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates*, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, (2011).
- [21] Michael, K., Allinson, G., Arnot, M., Cook, P., Golab, A., Ennis-King, J., Funnell, R., Kaldi, J., Kirste, D., Sharma, S., Shulakova, V., IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEA GHG), "Aquifer Storage-Development Issues", Canberra, Australia, (2008).
- [22] Kvamme, B., Graue, T., Buanes, T., "Storage of CO₂ in natural gas hydrate reservoirs and the effect of hydrate as an extra sealing in cold aquifers", *international journal of greenhouse gas control*, 1, p. 236-246, (2007).
- [23] Kvamme, B., Liu, S. "Simulating Long Term Reactive Transport of CO₂ in Saline Aquifers with Improved Code RetrasoCodeBright", in *The 12th International Conference of International Association for Computer Methods and Advances in Geomechanics (IACMAG)* Goa, India, p. 1255-1263,(2008).
- محدوده گسترده‌ای از دما، فشار و شوری سازند را داشته باشند. از بین مدل‌های بررسی شده در این مقاله، دسته‌ای که مبتنی بر انرژی آزاد هلمهولتز هستند می‌توانند گزینه بسیار خوبی برای این منظور باشند.
- ### مراجع
- [1] Mansoori, S. K. A., "Impact of Carbon Dioxide Trapping on Geological Storage", in *Department of Earth Science and Engineering, Royal School of Mines Imperial College London*, p. 28, (2009).
- [2] Shukla, R., Ranjith, P., Haque, A., Choi, X., "A review of studies on CO₂ sequestration and caprock integrity", *Fuel*, p. 2651-2664, (2010).
- [3] Chasset, C., Jarsjo, J., Erlstrom, M., Cvetkovic, V., Destouni, G., "Scenario simulations of CO₂ injection feasibility, plume migration and storage in a saline aquifer", *Scania, Sweden. International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5, p. 1303-1318, (2011).
- [4] Michael, K., Arnot, M., Cook, P., Ennis-King, J., Funnell, R., Kaldi, J., Kirste, D., Paterson, L., "CO₂ storage in saline aquifers I – current state of scientific knowledge", *Energy Procedia*. 1, p. 3197-3204, (2009).
- [5] Zatsepina, O. Y., Pooladi-Darvish, M. "CO₂ Storage as Hydrate in Depleted Gas Reservoirs", *CSUG/SPE 137313*, (2010).
- [6] Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)], "IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage", Published in the United States of America by Cambridge University Press, New York, p. 34, 286 (2005).
- [7] Kvamme, B., Vafaie, M. T., Chejara, A., Jemai, Kh., "simulation of hydrate dynamics in reservoirs". in *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates*, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, (2011)
- [۸] مریم جهاندیده، جمع‌آوری و تزریق گازهای اسیدی در سازندهای زمین‌شناسی با هدف حفاظت از محیط زیست. نشریه فنی تخصصی شرکت ملی نفت ایران (۵۲)، صفحه: ۱۶-۲۰ (۱۳۸۷).
- [9] Michael, K., Allinson, G., Golab, A., Sharma, S., Shulakova, V., "CO₂ storage in saline aquifers II – experience from existing storage operations", *Energy Procedia*. 1, p. 1973-1980, (2009).
- [10] Hosa, A., Estina, M., Stewart, J., "Benchmarking worldwide CO₂ saline aquifer injections": *Scottish Centre for Carbon Capture and Storage*, p. 3, (2010).
- [11] García, J. E., "Fluid Dynamics of Carbon Dioxide Disposal into Saline Aquifers", in *Civil and Environmental Engineering, university of california, berkeley*, p. 5, (2003).

- [24] Duan, Zh., Li, D., Chen, Y., Sun, R., "The influence of temperature, pressure, salinity and capillary force on the formation of methane hydrate", *Geoscience frontiers*, 2(2), p. 125-135, (2011).
- [25] Kvamme, B., Graue, A., Aspenes, E., Kuznetsova, T., Granasy, L., Toth, G., Pusztai, T., Tegze, G., "Kinetics of solid hydrate formation by carbon dioxide: Phase field theory of hydrate nucleation and magnetic resonance imaging", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, p. 2327-2334, (2004).
- [26] Ameripour, S., "prediction of gas-hydrate formation conditions in production and surface facilities", Texas A&M University, p. 19, (2005).
- [27] Ballard, A. L., Sloan, Jr., "The next generation of hydrate prediction Part III. Gibbs energy minimization formalism". *Fluid Phase Equilibria*, 218, p. 15-31, (2004).
- [28] Ning, F., Zhang, L., Jiang, G., Tu, Y., Wu, X., Yu, Y., "Comparison and application of different empirical correlations for estimating the hydrate safety margin of oil-based drilling fluids containing ethylene glycol", *Journal of Natural Gas Chemistry*, 20: p. 25-33, (2011).
- [29] Chen, G. J., Guo, T. M., "A new approach to gas hydrate modelling", *Chemical Engineering Journal*, 71, p. 145-151, (1988).
- [30] Haghtalab, A., Mazloumi, S. H., "A nonelectrolyte local composition model and its application in the correlation of the mean activity coefficient of aqueous electrolyte solutions", *Fluid Phase Equilibria*, p. 70-77, (2009).
- [31] Kontogeorgis, G. M., Folas, G. K., "Thermodynamic Models for Industrial Applications From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories", John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, United Kingdom p. 464, (2010).
- [32] Harvey, A. H., Copeman, T. W., Prausnitz, J. M., "Explicit Approximations to the Mean Spherical Approximation for Electrolyte Systems with Unequal Ion Sizes". *J. Phys. Chem.* 92, p. 6432-6436, (1988).
- [33] Waisman, E., Lebowitz, J. L., "Mean Spherical Model Integral Equation for Charged Hard Spheres I. Method of Solution". *J. Chem. Phys.* 56, p. 3086, (1972).
- [34] Haghtalab, A., Mazloumi, S. H., "A square-well equation of state for aqueous strong electrolyte solutions". *Fluid Phase Equilibria*, 285, p. 96-104, (2009).
- [35] Haghtalab, A., Zare, M., Ahmadi, A. N., Nazari, K. "Prediction of hydrate equilibrium conditions using Electrolyte Cubic Square-Well Equation of State". *Fluid Phase Equilibria*, 333, p. 74-86, (2012).
- [36] Javanmardi, J., Moshfeghian, M. "A new approach for prediction of gas hydrate formation conditions in aqueous electrolyte solutions". *Fluid Phase Equilibria*, 168, p. 135-148, (2000).

Archive of JSTOR