

# بررسی آزمایشگاهی رسوب آسفالتین در خطوط لوله با استفاده از روش گرمایی در رژیم آشفته و ارائه مدلی برای پیش‌بینی آن

فرهاد سلیمی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۲/۱ تاریخ پذیرش: ۹۵/۹/۲۸

## چکیده

رسوب آسفالتین پدیده پیچیده‌ای است که تقریباً در تمام چاه‌های نفت، تاسیسات سرچاهی و انتقال نفت‌های آسفالتینی دیده می‌شود. هدف از این کار ارائه مدلی برای پیش‌بینی نرخ رسوب آسفالتین در خطوط جریان است. در این کار رسوب آسفالتین از نفت خام به صورت آزمایشگاهی و تئوری با استفاده از دستگاه حلقه بسته تحت رژیم آشفته مورد بررسی قرار گرفت. روش اندازه‌گیری مقدار رسوب، روش گرمایی بود. در این کار تأثیر پارامترهایی مانند سرعت، دمای سطح لوله، غلظت آسفالتین بر روی نرخ رسوب مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان داد که افزایش سرعت، کاهش غلظت آسفالتین نفت و کاهش دمای سطح موجب کاهش نرخ رسوب روی دیواره می‌شود. به علاوه، مدل‌هایی برای اندازه‌گیری نرخ رسوب بر مبنای مدل‌های پیش‌بینی رسوب‌گذاری در مدل‌ها ارائه شد. این مدل‌ها دارای دو ترم تشکیل رسوب و ترم دفع رسوب هستند. در نوع اول ترم تشکیل رسوب در همه مدل‌ها تقریباً یکسان است ولی در نوع دوم ترم دفع رسوب به دو شکل ارائه می‌شود. نتایج برازش مدل‌ها بر داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد که مدل‌ها به خوبی بر داده‌های آزمایشگاهی منطبق می‌باشند و مدل نوع دوم بهتر از مدل اول بر داده‌های آزمایشگاهی تطابق دارد.

**کلمات کلیدی:** آسفالتین، نرخ رسوب، معادله رسوب‌گذاری، سیستم‌های جریانی، روش گرمایی.

## مقدمه

مشکلات جلوگیری به عمل می‌آید [۱]. مهندسی ایمنی جریان شامل مواردی مانند رسوب آسفالتین و واکس، تشکیل هیدرات، خوردگی و اسلاگین<sup>۲</sup> می‌شود. به‌طور کلی، آسفالتین به جزئی از نفت خام مربوط می‌شود که در نرمال آلکان‌ها مانند پنتان و هپتان غیر محلول اما در آروماتیک‌ها مانند تولوئن و بنزن محلول هستند.

مهندسی ایمنی جریان<sup>۱</sup> به توانایی سیستم تولیدی چند فاز جهت انتقال سیالات تولید شده از مخزن به تجهیزات تولیدی و بازار مصرف از طریق لوله گفته می‌شود؛ در طول این مدت رفتار سیال پیش‌بینی شده و مشکلات ناشی از آن شناسایی می‌شود و با راهکار مناسب از به‌وجود آمدن این

1. Flow assurance  
2. Slugging

تغییرات ترکیب حساس می‌باشد. افزودن گازهای سبک، حلال‌ها و حتی سایر تولیدات، سبب تغییر در ترکیب نفت می‌شوند. اینجا ته نشینی آسفالتین یک فرآیند ترمودینامیکی است که به پارامترهای مهمی مانند فشار، دما، و ترکیب سیال وابسته می‌باشد [۲۷-۳۲]. رسوب آسفالتین در لوله فرآیند پیچیده‌ای است و به پارامتری‌های زیادی مانند نرخ تنش، نوع سطح، اندازه ذرات و برهم‌کنش سطح و ذرات بستگی دارد. اگر چه ته نشینی آسفالتین مورد نیاز است ولی برای تشکیل رسوب و مسدود کردن لوله کافی نیست. بعد از ته‌نشین شدن آسفالتین، ذرات آسفالتین باید به سطح نزدیک شده و به آن بچسبند تا رسوب تشکیل شود. بنابراین شناخت مکانیزم رسوب به منظور طراحی بهتر عملیات‌ها شامل تاثیر فشار، دما، ترکیب، افزودنی‌ها و شرایط جریان مورد نیاز است. بررسی مقالات بر روی رسوب آسفالتین نشان می‌دهد که کارهای محدودی روی رسوب آسفالتین در شرایط واقعی لوله گزارش شده است [۳۳-۳۸]. 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 [۳۹]. بروستا و همکاران و وانگ و همکاران رسوب آسفالتین در لوله موئینه را بررسی کردند [۳۵ و ۴۰]. افت فشار در طول لوله موئینه به‌عنوان روش شناسایی رسوب آسفالتین استفاده شد. نتایج برای شبیه‌سازی رسوب آسفالتین در محیط متخلخل استفاده شد. جمیل الاحمد و همکاران رسوب آسفالتین در رژیم متلاطم هم از لحاظ تئوری و هم از لحاظ آزمایشگاهی در شرایط جابه‌جایی اجباری بررسی کردند. در کار تاثیر سرعت جریان، غلظت آسفالتین لخته شده و دما بر روی نرخ رسوب مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که نرخ آسفالتین رسوب کرده با افزایش غلظت لخته‌ها، افزایش دما و کاهش سرعت افزایش می‌یابد [۳۷].

همچنین آسفالتین‌ها به‌عنوان بالاترین وزن مولکولی و قطبی‌ترین جزء نفت هستند [۲-۴]. ترکیب، ساختار و پایداری آسفالتین‌ها به منبع نفت، و نوع حلال استفاده شده برای استخراج نفت وابسته است [۵-۹]. آسفالتین‌ها به‌صورت کلوئیدی با اندازه‌های مختلف یا به‌صورت مولکول‌های منفرد می‌توانند بر روی سطوح جامد توسط گروه‌های ضعیف اسیدی فنولی و کربوکسیلی جذب شوند [۱۰]. این مواد به شدت بر روی سطوح معدنی و سنگ‌های مخزنی جذب شوند که منجر به تشکیل آسیب رساندن و مانع از تولید نفت در مخازن می‌شود [۱۱-۱۴]. همچنین جذب و رسوب آسفالتین‌ها روی سطح فلزات باعث ممانعت در انتقال نفت در خطوط لوله می‌شود [۱۵-۱۷]. کاهش تولید و هزینه‌های مرتبط با رسوب ترکیبات آلی ممکن است منجر به رهایی و بسته شدن زودرس مخازن دارای نفت قابل استحصال شود [۲۱-۱۸ و ۱۲]. اگر چه اپراتورها تمام سعی خود را می‌کنند تا این شرایط اتفاق نیفتد اما ته نشینی و پتانسیل تشکیل رسوب جامدات آلی غیرقابل اجتناب می‌باشد. بنابراین اپراتورها با تکیه بر روش‌های شیمیایی و مکانیکی سعی در کاهش تشکیل رسوب دارند [۲۲-۲۵]. این روش‌ها خیلی گران قیمت و در اکثر مواقع تاثیر ناچیزی دارند. طراحی به منظور افزایش تاثیر عملیات نیاز به فهم بیشتر مکانیزم‌های رسوب مواد جامد دارد که این موارد شامل تاثیر فشار، دما، ترکیب و شرایط جریان است. اهمیت این موارد به اندازه تاثیر افزودنی‌های شیمیایی می‌باشد. در طول تولید نفت از مخازن فشار شروع به کاهش می‌کند تا به فشار آنست<sup>۱</sup> (اولین فشاری است که آسفالتین از نفت جدا می‌شود) برسد و آسفالتین شروع به ته‌نشین شدن می‌کند. برای نمونه کاهش فشار منجر به افزایش مقدار آسفالتین ته‌نشین شده می‌شود و به بیشینه فشار حباب می‌رسد [۲۶]. علاوه بر فشار، پایداری آسفالتین‌ها در نفت به دما و دیگر شرایط ته‌نشین کننده آسفالتین مانند

1. Onset

استخراج مدل مناسب برای پیش‌بینی رسوب در خطوط لوله استفاده می‌شود.

### روش انتقال حرارت

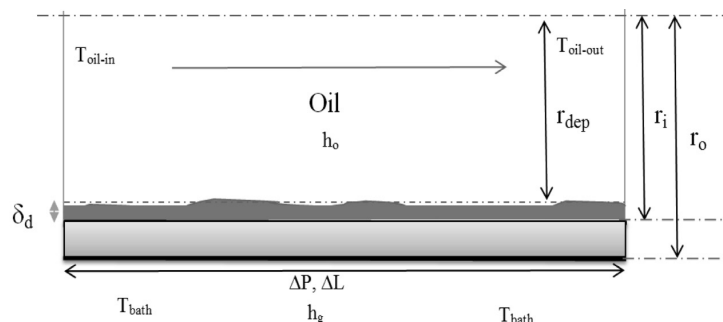
قبل از تشکیل لایه رسوب بر روی دیواره لوله، کل مقاومت انتقال حرارت از سیال جاری به محیط شامل مقاومت در نتیجه انتقال حرارتی جابه‌جایی سیال جاری به دیواره لوله، انتقال حرارت هدایتی از دیواره لوله و هر عایق یا پوشش دیگر و انتقال حرارت جابه‌جایی خارجی لوله می‌باشد. بعد از تشکیل لایه رسوب روی دیواره یک ترم مقاومت گرمایی در نتیجه هدایت حرارتی از لایه رسوب اضافه می‌شود. شکل ۱ برشی از مقطع لوله را نشان داده که رسوب تشکیل شده در سطح داخلی شده به‌طور تقریبی، نسبت مستقیم با ضخامت رسوب در روی دیواره دارد، بنابراین ضخامت رسوب را می‌توان از اندازه‌گیری پارامترهای حرارتی و با حل معادله انتقال حرارت به‌دست آورد [۴۴]. انتقال حرارت از سیال جاری به محیط بیرونی به وسیله

معادله زیر توصیف می‌شود:

$$\frac{1}{U_b} = \frac{1}{h_o} \frac{r_o}{r_i - \delta_d} + \frac{r_o}{k_{dep}} \ln \frac{r_i}{r_i - \delta_d} + \frac{r_o}{k_p} \ln \frac{r_o}{r_i} + \frac{1}{h_g} \quad (1)$$

در رابطه بالا  $U_b$  ضریب انتقال حرارت کلی،  $k_w$  هدایت گرمایی رسوب،  $k_p$  هدایت گرمایی لوله،  $h_o$  ضریب انتقال حرارتی نفت و  $h_g$  ضریب انتقال حرارتی مخلوط سردکننده می‌باشند.

شیردل و همکاران رسوب ذرات را برای پیش‌بینی داده‌های آزمایشگاهی مطالعه کردند. نتایج نشان داده که مدل‌های رسوب به‌خوبی بر داده‌های آزمایشگاهی منطبق هستند و همچنین مدل رسوب آسفالتین را می‌توان برای پیش‌بینی رسوب آسفالتین در جریان گاز به کار برد [۴۱]. در مطالعه دیگری با ثابت نگه داشتن نرخ جریان و تغییر نسبت هپتان به دو نوع نفت نتیجه شد که مقدار مواد ته‌نشین شده در نفت بر روی مقدار رسوب تشکیل شده موثر است. وقتی مقدار هپتان خیلی کم باشد رسوب تشکیل شده خیلی کم می‌باشد در حالی که افزایش مقدار هپتان (تا ۵۰٪ حجمی) باعث افزایش رسوب تشکیل شده می‌شود [۴۲]. اختلاف در مورد تشکیل یکنواخت رسوب در امتداد لوله وجود دارد و نتایج نشان می‌دهد که ناهمگنی در تشکیل رسوب در لوله وجود دارد و همچنین رسوب در نزدیک ورودی لوله تشکیل می‌شود [۳۵] و [۴۲]. روش کمی، "روش شستشو" برای اندازه‌گیری نرخ رسوب طی رژیم آرام توسط سلیمی و همکاران در لوله استفاده شد. نتایج نشان داد که نرخ رسوب آسفالتین با افزایش دمای سطح و همچنین کاهش سرعت نفت افزایش می‌یابد [۴۳]. هدف این کار مطالعه مکانیزم رسوب آسفالتین در جریان آشفته است. تاثیر غلظت، دمای سطح لوله و سرعت نفت بر روی نرخ رسوب بررسی می‌شود. همچنین از مدل‌های رسوب‌گذاری در مبدل‌های حرارتی برای



Bath of DEG

شکل ۱ برشی از سطح مقطع لوله و مشاهده پارامترهای مرتبط.

منظور شبیه‌سازی رسوب آسفالتینی در سیستم‌های جریان‌ی است.

جدول ۱ آنالیز سارا نمونه نفت.

اجزاء	درصد وزنی
آسفاتین‌ها	۱۳/۸۴
رزین‌ها	۱۳/۴۶
ترکیبات اشباع	۳۰/۳۰
آروماتیک‌ها	۴۲/۴۰

بدین منظور در این دستگاه جهت کنترل دما و شبیه‌سازی دمای محیط، از یک حمام و برای شبیه‌سازی خطوط جریان‌ی از لوله کویل شده، استفاده شده است. روند کلی کار دستگاه بدین صورت است که ابتدا خوراک پس آماده‌سازی وارد مخزن خوراک شده و پس از هم زدن و پیش گرم شدن وارد پمپ تزریق، می‌شود. سپس دبی سیال تزریقی در پمپ تنظیم شده و وارد مسیر تزریق می‌شود. لوله آزمایش (لوله استیل با قطر ۱/۴ اینچ با قطر داخلی ۳/۸۱ mm) به صورت کویل درآمده و درون حمام با حجم ۸۰ L قرار داده می‌شود. دمای حمام با دقت  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  توسط کنترل کننده PID تنظیم می‌شود. سیستم جمع‌آوری داده به منظور کنترل و ذخیره دماهای مختلف در نقاط مختلف سیستم استفاده شده است که شرح مفصل دستگاه آزمایش را می‌توان در کار سلیمی و همکاران مشاهده کرد [۴۳].

#### دقت و خطای اندازه‌گیری

خطای اندازه‌گیری ضخامت رسوب آسفالتین در لوله (با استفاده از روش گرمایی) به دلیل خطا در اندازه‌گیری دمای نفت ورودی و خروجی به لوله و دمای حمام می‌باشد. این دماها در هر آزمایش متفاوت هستند و همین عامل منجر می‌شود خطای اندازه‌گیری رسوب آسفالتین در طول آزمایش تغییر کند.

نرخ کل گرمای انتقال یافته در لوله آزمایش از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$Q = U_b A_b \Delta T_{lm} = m_o C_{po} (T_{o,in} - T_{o,out}) \quad (2)$$

در رابطه بالا  $A_c = \pi d_o L$  و  $T_{lm}$  متوسط لگاریتمی اختلاف دما در ناحیه تغییر گرمایی می‌باشند. در آغاز آزمایش، ضخامت واکس صفر است و معادله انتقال حرارت به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{1}{U_{bo}} = \frac{1}{h_o} \frac{r_o}{r_i} + \frac{r_o}{k_p} \ln \frac{r_o}{r_i} + \frac{1}{h_g} \quad (3)$$

اگر معادله ۳ را از معادله ۱ کم کنیم و با ترکیب آن با معادله ۳ خواهیم داشت:

$$Y = \frac{1}{U_b} - \frac{1}{U_{bo}} = \frac{1}{h_o} \frac{r_o \delta_d}{r_i (r_i - \delta_d)} + \frac{r_o}{k_{dep}} \ln \frac{r_i}{r_i - \delta_d} \quad (4)$$

ضریب انتقال حرارت کلی از رابطه ۲ محاسبه می‌شود. ضریب انتقال حرارت داخل لوله با استفاده از رابطه نیلسکی<sup>۱</sup> به دست می‌آید [۴۵]:

$$Nu = \frac{(f/8)(Re-1000)Pr}{1+12.7\sqrt{f/8}(Pr^{2/3}-1)} [1+(d_w/L)]^{2/3} \quad (5)$$

در این معادله  $f$  فاکتور ضریب اصطکاکی داری است که می‌توان از معادله کولبروک<sup>۲</sup> تقریب‌زده می‌شود [۴۵]:

$$f = (0.782 \ln Re - 1.51)^{-2} \quad (6)$$

در این معادله  $P_r = C_p \rho / k_o$  و  $d_w$  و  $k_o$  به ترتیب عدد پرانتل، قطر داخلی لوله و هدایت گرمایی می‌باشند. در نهایت  $h_o$  از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$h_o = \frac{Nu k_o}{d_w} \quad (7)$$

#### روش آزمایش

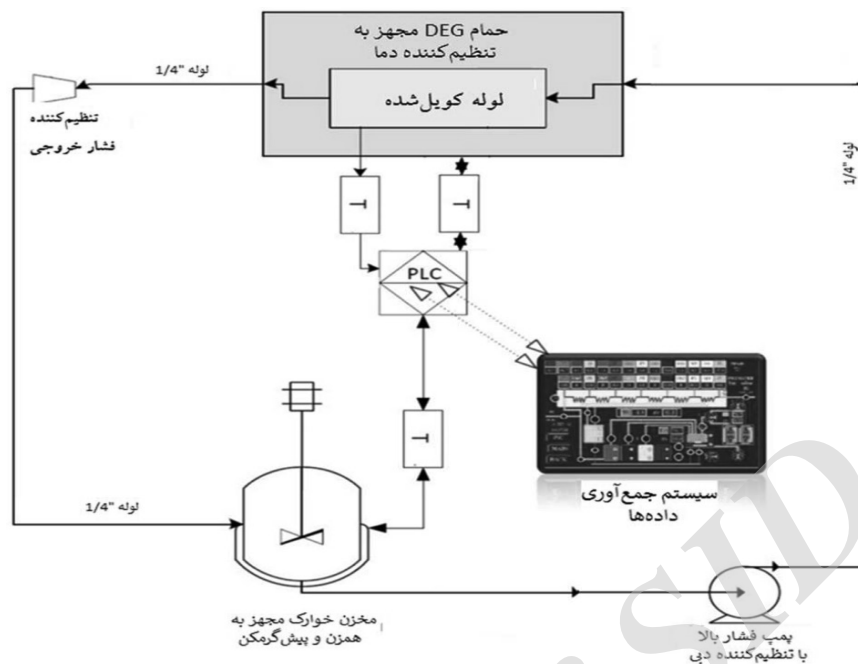
نفتی که در این کار استفاده شد از یکی از مخازن کشور ایران تهیه گردید که آنالیز SARA از نمونه نفت در جدول ۱ گزارش شده است. جهت اندازه‌گیری ویسکوزیته و دانسیته نفت در دماهای مختلف از ویسکومتر (using SVM 3000 viscometer) استفاده شد.

#### شرح دستگاه

نمایی کلی از دستگاه اندازه‌گیری رسوب در شکل ۲ نشان داده شده است. هدف از این دستگاه به

1. Gnielinski

2. Colebrook equation



شکل ۲ شمایی از دستگاه آزمایشگاهی.

فهمیدن اینکه کدام مکانیزم مهم‌تر از بقیه است، مکانیزم رسوب قابل پیش‌بینی خواهد شد [۳۴]. امکان دارد ذرات آسفالتین بدون تشکیل لخته به صورت مستقیم به دیواره بچسبند ولی مقدار این رسوب خیلی کم است [۱۰]. بنابراین اولین مرحله در تشکیل رسوب آسفالتین، جدا شدن این ذرات از نفت تحت عنوان ته نشینی می‌باشد. روش‌های مختلفی برای ته‌نشین کردن آسفالتین از نفت وجود دارد که عبارتند از تغییر در فشار، دما و ترکیب نفت. در این کار جهت ته‌نشینی آسفالتین از نفت، از روش تغییر در ترکیب استفاده شد برای این منظور به نفت خام، حلال نرمال هپتان اضافه گردید. بعد از جدا شدن ذرات آسفالتین از نفت این ذرات به هم دیگر چسبیده و شروع به بزرگ شدن و تشکیل لخته‌های آسفالتین می‌کنند. برای تشکیل رسوب، ذرات آسفالتین یا لخته‌ها باید به سطح لوله بچسبند.

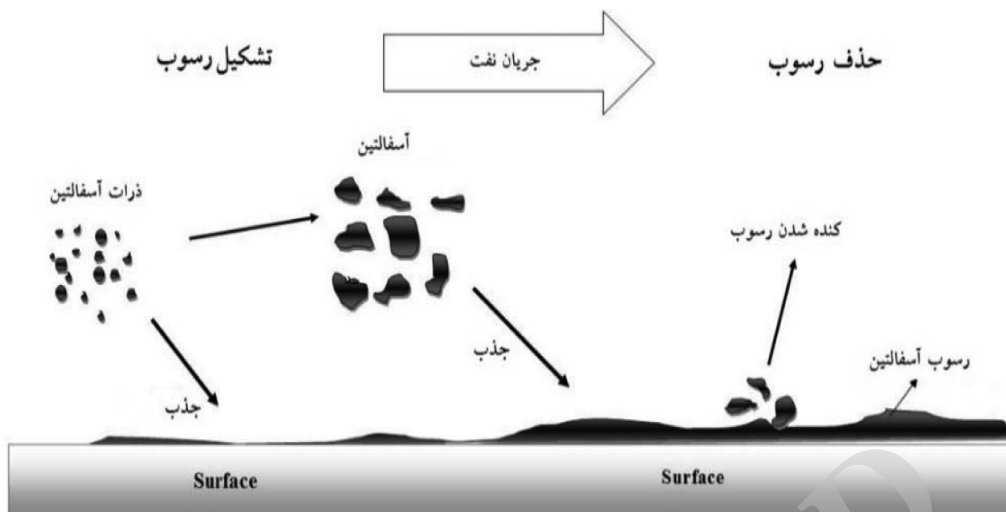
جهت کاهش خطا در آزمایش‌ها سطح داخلی لوله قبل از هر آزمایشی به خوبی با تولوئن شسته شده و حتی جهت اطمینان از پاک شدن آلودگی‌های نفتی، لوله‌ها با تولوئن پر گردیده و فرصت داده شده تا ذرات نفت چسبیده بر روی سطوح لوله در تولوئن حل گردند و لوله کاملاً تمیز شود. در این پژوهش جهت اندازه‌گیری دما از حسگرهای PT ۱۰۰ استفاده شده که دقت آنها  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  است. بیشترین مقدار خطا در اندازه‌گیری رسوب آسفالتین با در نظر گرفتن خطای حسگرهای دمایی کمتر از ۲/۵٪ می‌باشد.

## بحث و نتایج

### مکانیزم رسوب آسفالتین

تاکنون مدل جامع و کاملی که بتواند تأثیر شرایط عملیاتی مختلف را بر روی مکانیزم رسوب آسفالتین توضیح دهد وجود ندارد. با توجه به شکل ۳ مراحل رسوب آسفالتین به صورت ته‌نشینی<sup>۱</sup>، لخته شدن<sup>۲</sup>، تماس سطحی<sup>۳</sup> و چسبیدن پیشنهاد شده است. همچنین امکان دارد که آسفالتین مستقیم به سطح، بدون رسوب بچسبند. بنابراین براساس

1. Deposition
2. Precipitation
3. Flocculation
4. Surface Contact



شکل ۳ مکانیزم پیشنهادی برای رسوب آسفالتین روی سطح لوله.

در این رابطه  $C_{AS}$  غلظت آسفالتین لخته شده در شرایط سطح است. معادله ۳ نشان می‌دهد که غلظت تاثیر شدیدی روی رسوب دارد. تاثیر غلظت آسفالتین روی نرخ رسوب در سرعت  $0.6 \text{ m/s}$ ، دمای حمام و توده سیال ثابت در شکل ۴ ب نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که افزایش غلظت آسفالتین در نفت باعث افزایش نرخ رسوب بیشتر می‌شود. همچنین نتایج نشان می‌دهد که یک رابطه خطی بین نرخ رسوب آسفالتین و غلظت آسفالتین وجود دارد و بهترین  $n$  در رابطه بالا برابر با ۱ به دست آمد.

#### تاثیر دمای دیواره بر میزان رسوب

جهت بررسی تاثیر دمای دیواره بر میزان رسوب در جریان آرام در این پژوهش چهار آزمایش انجام شده است. آزمایش‌ها در سرعت، غلظت آسفالتین و دمای نفت یکسان انجام شده و تنها پارامتری که تغییر داده شده دمای حمام می‌باشد. نتایج این آزمایش در شکل ۵ الف نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهند که رسوب در دماهای بالاتر دیواره خیلی سریع‌تر اتفاق می‌افتد. بنابراین با افزایش دمای دیواره نرخ رسوب آسفالتین سریع‌تر می‌شود. شکل ۴ ب تغییرات نرخ رسوب را با دمای دیواره نشان می‌دهد.

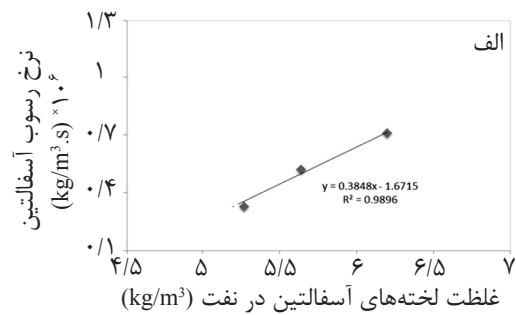
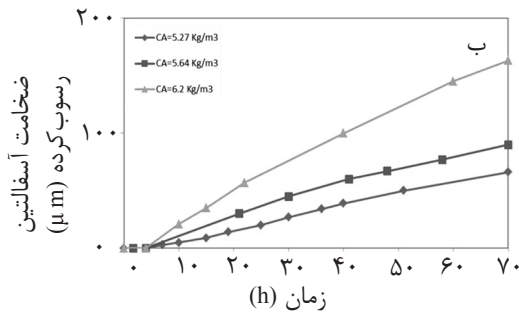
جذب این ذرات به دلیل وجود نیروهای الکترواستاتیک و جاذبه واندروالس بین سطح و گروه‌های عاملی مختلف آسفالتین‌ها می‌باشد [۴۶ و ۴۷]. به علاوه این نکته مهم است که وجود نیروهای برشی نزدیک دیواره منجر به کنده شدن قسمتی از ذرات آسفالتین رسوب کرده بر روی دیواره و وارد شدن دوباره آنها به بالک سیال می‌شود. شکل ۳ مراحل مختلف تشکیل رسوب روی دیواره را نشان می‌دهد. به علاوه این نکته مهم است که وجود نیروهای برشی نزدیک دیواره منجر به کنده شدن قسمتی از ذرات آسفالتین رسوب کرده بر روی دیواره و وارد شدن دوباره آنها به بالک سیال می‌شود.

#### تاثیر غلظت آسفالتین نفت بر میزان رسوب

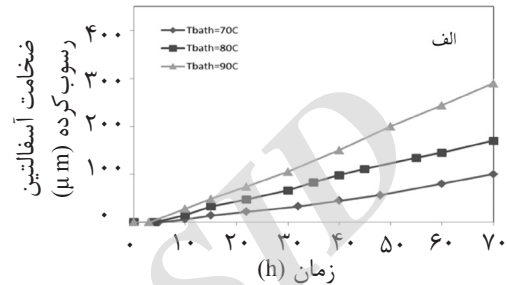
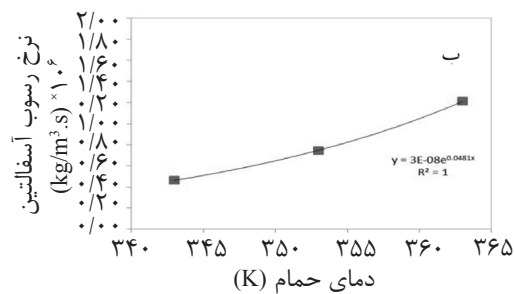
اندازه‌گیری غلظت لخته‌های آسفالتین در نفت اولین مرحله برای مطالعه مکانیزم‌های رسوب آسفالتین است. در این کار روش اسکیلن<sup>۱</sup> به منظور اندازه‌گیری مقدار آسفالتین (رسوب کرده به دلیل وجود حلال) استفاده شد. نتایج این روش در کار ارائه شده توسط سلیمی و همکاران ارائه شده است [۴۳]. یکی از مهم‌ترین دلایل رسوب آسفالتین غلظت آسفالتین لخته شده در جریان نفت است. نرخ آسفالتین احتمالاً به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\dot{m}_d = k_f (C_{AS})^n \quad (A)$$

1. Scaling



شکل ۴ ضخامت رسوب (الف) و نرخ رسوب (ب) به صورت تابعی از غلظت آسفالتین.



شکل ۵ ضخامت رسوب (الف) و نرخ رسوب (ب) به صورت تابعی از دمای سطح لوله.

افزایش سرعت کاهش می‌یابد می‌توان دو حالت زیر را در نظر گرفت:

- اگر لایه رسوب ضعیف باشد تنش برشی روی دیواره که رابطه مستقیم با سرعت سیال دارد ممکن است باعث ساییدگی لایه رسوب کرده شده و به نحوی تشکیل رسوب را کاهش دهد.

- اگر مواد ته‌نشین شده در لایه مرزی گرمایی نزدیک دیواره تشکیل شوند (جایی که نرخ تشکیل رسوب بسیار بالا است)، سپس رسوبات تشکیل شده به داخل بالک سیال نفوذ کرده و بر می‌گردند. بنابراین نرخ انتقال جرم این مواد ته‌نشین شده (برگشت آنها به داخل بالک نفت) با افزایش سرعت سیال افزایش می‌یابد و نرخ رسوب تشکیل شده روی دیواره کاهش می‌یابد.

همان‌طور که قبلاً اشاره شد تنش برشی روی دیواره منجر می‌شود نرخ رسوب تشکیل شده بر روی دیواره لوله کاهش یابد. برای بررسی این موضوع در این پژوهش دو سری آزمایش در رژیم‌های جریان متفاوت انجام شده است تا تأثیر این عامل بر میزان رسوب مورد بررسی قرار گیرد.

نتایج نشان‌دهنده وابستگی شدید بین نرخ رسوب و دمای دیواره می‌باشند. در سیستم‌های رسوبی<sup>۱</sup> که از نوع واکنش شیمیایی هستند نرخ تشکیل رسوب با افزایش دما زیاد می‌شود. در مورد آسفالتین نیز عقیده کلی بر این است که با افزایش دما میزان رسوب آسفالتین در نفت افزایش می‌یابد [۴۸]. در شکل ۴ ب اگر لگاریتم نرخ رسوب بر حسب معکوس دما رسم شود نتیجه جالبی به دست می‌آید که نشان‌دهنده رابطه خطی بین داده‌ها است. با توجه به نتایج، نرخ رسوب به صورت نمایی با معکوس دما تغییر می‌کند. این رفتار شبیه رفتار رسوب‌گذاری در مبدل‌ها است [۴۹-۵۲].

#### تأثیر سرعت بر میزان رسوب

مطالعه اثر سرعت بر فرآیند رسوب آسفالتین جهت درک مکانیزم آن ضروری است. اگر فرآیند رسوب آسفالتین به وسیله مکانیزم انتقال جرم به سوی دیواره کنترل شود انتظار می‌رود نرخ رسوب ماده جامد آلی با افزایش سرعت، افزایش یابد. البته در صورتی که دمای توده سیال ثابت باشد. مکانیزم واکنش شیمیایی هنگامی کنترل‌کننده خواهد بود که نرخ رسوب آسفالتین با افزایش سرعت کاهش یابد [۵۳]. بنابراین برای حالتی که مقدار رسوب با

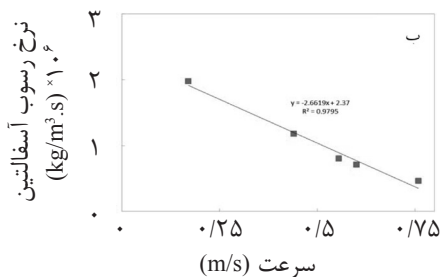
$K_f =$  نرخ تشکیل رسوب - نرخ حذف رسوب  
 ترم‌های رسوب و دفع تفاوت‌های اساسی در مدل‌های مختلف با هم دارند که در مقالات گزارش شده‌اند [۵۵]. نرخ رسوب هم با مدل واکنش انتقال یا مدل واکنش به تنهایی توضیح داده می‌شود در حالی که نرخ حذف هم با عبارت مدل نرخ یا انتقال جرم توضیح داده شده است. اولین ترم سمت راست معادله بالا هم به دمای سطح و هم به نرخ انتقال ذرات از توده سیال به سمت دیواره مرتبط است. نرخ رسوب گذاری به صورت نمایی با افزایش دمای سطح برای تقریباً تمام مکانیزم‌های رسوب گذاری افزایش می‌یابد [۴۹-۵۱] که از معادله آرنیوس برای بیان آن استفاده می‌شود. به هر حال نرخ انتقال ذرات از توده سیال به سمت دیواره وابسته به نوع رژیم می‌باشد. در این کار رژیم جریان متلاطم است و معادله Sieder-Tate برای تقریب نرخ رسوب استفاده شد [۵۶]. نرخ رسوب با جایگزینی ترم‌های دمای دیواره و نرخ انتقال ذرات به صورت زیر نوشته می‌شود:

$\propto$  نرخ تشکیل رسوب

$$[(Re^{2/3} \cdot Pr^{1/3} (D/L)^{2/3})] (\mu/\mu_w)^{0.14} \exp(E_a/RT_w)$$

ترم‌های طول و قطر لوله در حین انجام آزمایش ثابت ماندند بنابراین می‌توان رابطه را به صورت زیر نوشت:

$$K_f = K_d (Re^{2/3} \cdot Pr^{1/3}) \exp(E_a/RT_w)$$



شکل ۶ الف) و به صورت تابعی از سرعت سیال، (ب) تغییرات نرخ رسوب با سرعت خطی. ( $T_{bath} = 70^\circ C$ )

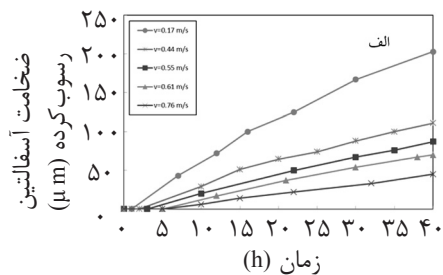
در این آزمایش‌ها تمام پارامترها برای چهار آزمایش ثابت بوده‌اند و تنها سرعت نفت (۰/۴۴ تا ۰/۷۶ m/s) تغییر می‌کند. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهند (شکل ۶ الف) افزایش سرعت باعث کاهش ضخامت رسوب تشکیل شده بر روی دیواره شده است. همان‌طور که قبلاً اشاره شد تنش برشی روی دیواره رابطه مستقیم با سرعت دارد و افزایش سرعت منجر به افزایش تنش برشی می‌شود. وقتی که سرعت افزایش می‌یابد مقدار رسوب تشکیل شده روی دیواره کاهش می‌یابد. علت این کاهش، افزایش تنش برشی روی دیواره می‌باشد. نرخ‌های رسوب در شکل ۵ ب از طریق اندازه‌گیری شیب این خطوط بر حسب عدد رینولدز رسم شده است. نتایج به خوبی نشان می‌دهد که افزایش سرعت باعث کاهش نرخ رسوب می‌شود.

مدل

روش رسوب گذاری به منظور پیش‌بینی نرخ رسوب آسفالتین روی سطح لوله و یک معادله استخراج شد. مدل‌ها معمولاً بر اساس ایده معروف کرن و سیتون<sup>۱</sup> می‌باشند که در تعریف آن نرخ خالص رسوب گذاری برابر با تفاوت بین نرخ تشکیل رسوب و نرخ برداشته شدن می‌باشد [۵۴]:

نرخ رسوب گذاری = نرخ تشکیل رسوب - نرخ برداشته شدن

مطابق معادله ۸ می‌توان مدل رسوب گذاری را در ضریب  $K_f$  (ضریب کلی انتقال) قرار داده و از آن برای پیش‌بینی مقدار رسوب استفاده کرد. بنابراین می‌توان نوشت:





نفت دیده می‌شود. هزینه مربوط به حذف این مواد بقدری زیاد است (خصوصاً در تسهیلات داخل دریا) که مهندسين طراح در مراحل اولیه طراحی واحدهای شیمیایی عامل رسوب آسفالتین را به عنوان یکی از پارامترهای طراحی در نظر می‌گیرند. هدف این کار نرخ رسوب آسفالتین در لوله به صورت آزمایشگاه و تئوری در رژیم آشفته مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر سرعت نفت، غلظت آسفالتین و دمای سطح لوله بر روی نرخ رسوب بررسی شد و نتایج نشان داد که نرخ رسوب افزایش می‌یابد با افزایش غلظت آسفالتین، افزایش دمای سطح و کاهش سرعت نفت. به منظور پیش‌بینی نرخ رسوب آسفالتین در داخل لوله از مدل‌های بر مبنای رسوب‌گذاری در مبدل‌های حرارتی استفاده شد. ترم تشکیل رسوب در همه مدل‌ها تقریباً یکسان است ولی ترم دفع رسوب به دو شکل ارائه شده که در یکسری این ترم به صورت عبارتی وابسته به تنش برشی روی دیواره است و در سری دوم این ترم عبارتی وابسته به انتقال جرم می‌باشد. مدل‌های ارائه شده به خوبی تاثیر پارامترهای عملیاتی مانند سرعت، دمای نفت و دمای سطح لوله بر نرخ رسوب تشکیل شده را نشان داده و مقدار رسوب را پیش‌بینی می‌کند. نتایج برازش مدل‌ها نشان داد که مدل‌ها به خوبی بر داده‌های آزمایشگاهی منطبق هستند. و مدل نوع دوم میانگین قدرمطلق خطا (برابر با ۶/۳) کمتر می‌باشد و برای پیش‌بینی نرخ رسوب مناسب‌تر است.

ترم  $K_d$  مقداری ثابت است و با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی قابل محاسبه می‌باشد. برای محاسبه ترم نرخ حذف رسوب دو روش وجود دارد که در یکی نرخ حذف متناسب با نرخ برش یا سرعت جریان می‌باشد که به صورت زیر می‌باشد:

$$K_{\text{removal}} \tau_w = \text{نرخ حذف رسوب}$$

در روش دوم، نرخ حذف رسوب به جای وابسته بودن به تنش برشی به نرخ انتقال جرم وابسته است که اولین بار توسط Polley و همکاران ارائه شد [۵۷]

$$K_{\text{removal}} Re^n = \text{نرخ حذف رسوب}$$

برای محاسبه  $K_{\text{removal}}$  و  $n$  می‌توان روی داده‌های آزمایشگاهی برازش انجام داد. بعد از جایگزینی روابط در رابطه اصلی خواهیم داشت:

$$\dot{m} = \left( k_d (Re)^{\frac{2}{3}} P_r^{\frac{1}{3}} \right) \exp\left(\frac{E_a}{RT_w}\right) - K_{\text{removal}} \tau_w C_{Ab} \quad (9)$$

$$\dot{m} = \left( k_d (Re)^{\frac{2}{3}} P_r^{\frac{1}{3}} \right) \exp\left(\frac{E_a}{RT_w}\right) - K_{\text{removal}} Re^n C_{Ab} \quad (10)$$

نتایج برازش داده در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج به خوبی نشان می‌دهد که معادله ۱۰ بهتر داده‌های آزمایشگاهی منطبق شده است. بنابراین در نظر گرفتن نرخ حذف رسوب بر مبنای نرخ انتقال جرم نتایج بهتری مشاهده شد.

### نتیجه‌گیری

رسوب آسفالتین یکی از مشکلاتی است که تقریباً در تمام چاه‌های نفت، تاسیسات فرایندی و انتقال

جدول ۲ نتایج برازش داده‌ها.

	Constants	R <sup>2</sup>	Absolute Average Error%
معادله ۹	$K_d = 2.45 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$ $K_{\text{removal}} = 8.54 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}}{\text{Pa} \cdot \text{s}}$ $\frac{E_a}{R} = K 1539.01$	۰/۷۱۷	۱۴/۶
معادله ۱۰	$K_d = 6.536 \text{ m/s}$ $K_{\text{removal}} = -0.11098 \text{ m/s}$ $8667.092 = \frac{E_a}{R} \text{ K}$ $n = -1.72$	۰/۹۶۷	۶/۳

## مراجع

- [1]. Sloan E. D., Koh C. A., and Sum A., "Natural gas hydrates in flow assurance," Gulf Professional Publishing, 2010.
- [2]. Ali L. H. and Al-Ghannam K. A., "Investigations into asphaltenes in heavy crude oils. I. Effect of temperature on precipitation by alkane solvents," Fuel, Vol. 60, No. 11, pp. 1043-1046, 1981.
- [3]. Hirschberg A., DeJong L., Schipper B., and Meijer J., "Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation," Society of Petroleum Engineers Journal, Vol. 24, No. 03, pp. 283-293, 1984.
- [4]. Speight J. G., The Chemistry and Technology of Petroleum, CRC press, 2014.
- [5]. Groenzin H. and Mullins O. C., "Molecular size and structure of asphaltenes," Petroleum Science and Technology, Vol. 19, No. 1-2, pp. 219-230, 2001.
- [6]. Alboudwarej H., Beck J., Svrcek W., Yarranton H., and Akbarzadeh K., "Sensitivity of asphaltene properties to separation techniques," Energy & Fuels, Vol. 16, No. 2, pp. 462-469, 2002.
- [7]. Yarranton H. W., Fox W. A., and Svrcek W. Y., "Effect of resins on asphaltene self-association and solubility," Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 85, No. 5, pp. 635-635, 2007.
- [8]. Akbarzadeh K., Hammami A., Kharrat A., Zhang D., Allenson S., Creek J., Kabir S., Jamaluddin A., Marshall A. G., and Rodgers R. P., "Asphaltenes—problematic but rich in potential," Oilfield Review, Vol. 19, No. 2, pp. 22-43, 2007.
- [9]. Chalangan V., Firoozinia H., Kharrat R., and Chalangan N., "Generation of Asphaltene Deposition Envelope Using Artificial Neural Network," Journal of Dispersion Science and Technology, Vol. 35, No. 3, pp. 313-321, 2014.
- [10]. Kokal S., Tang T., Schramm L., and Sayegh S., "Electrokinetic and adsorption properties of asphaltenes," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 94, No. 2, pp. 253-265, 1995.
- [11]. Dubey S. and Doe P., "Base number and wetting properties of crude oils," SPE Reservoir Engineering, Vol. 8, No. 03, pp. 195-200, 1993.
- [12]. Kariznovi M., Nourozieh H., Abedi J., Jamialahmadi M., and Shahrabadi A., "Experimental, modelling and optimisation of asphaltene deposition and adsorption in porous media," The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 90, No. 5, pp. 1356-1368, 2012.
- [13]. Kord S., Miri R., Ayatollahi S., and Escrochi M., "Asphaltene deposition in carbonate rocks: experimental investigation and numerical simulation," Energy & Fuels, Vol. 26, No. 10, pp. 6186-6199, 2012.
- [14]. Zanganeh P., Ayatollahi S., Alamdari A., Zolghadr A., Dashti H., and Kord S., "Asphaltene deposition during CO<sub>2</sub> injection and pressure depletion: A visual study," Energy & Fuels, Vol. 26, No. 2, pp. 1412-1419, 2012.
- [15]. Faus F. M., Grange P., and Delmon B., "Influence of asphaltene deposition on catalytic activity of cobalt molybdenum on alumina catalysts," Applied Catalysis, Vol. 11, No. 2, pp. 281-293, 1984.
- [16]. Mochida I., Zhao X. Z., and Sakanishi K., "Catalyst deactivation during the hydrotreatment of asphaltene in an Australian brown coal liquid," Fuel, Vol. 67, No. 8, pp. 1101-1105, 1988.
- [17]. Dudášová D., Silset A., and Sjöblom J., "Quartz crystal microbalance monitoring of asphaltene adsorption/deposition," Journal of Dispersion Science and Technology, Vol. 29, No. 1, pp. 139-146, 2008.

- [18]. Hammami A. and Ratulowski J., "Precipitation and deposition of asphaltenes in production systems: a flow assurance overview," In Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics, Springer, pp. 617-660, 2007.
- [19]. Akbarzadeh K., Eskin D., Ratulowski J., and Taylor S., "Asphaltene deposition measurement and modeling for flow assurance of tubings and flow lines," Energy & Fuels, Vol. 26, No. 1, pp. 495-510, 2011.
- [20]. Akbarzadeh K., Ratulowski J., Lindvig T., Davies T. L., Huo Z., Broze G., Howe R., and Lagers K. "The importance of asphaltene deposition measurements in the design and operation of subsea pipelines," In SPE annual technical conference and exhibition, Society of Petroleum Engineer, 2009.
- [21]. Buckley J. S., "Asphaltene deposition," Energy & Fuels, Vol. 26, No. 7, pp. 4086-4090, 2012.
- [22]. Chang C. L. and Scott Fogler H., "Peptization and coagulation of asphaltenes in apolar media using oil-soluble polymers," Fuel Science and Technology International, Vol. 14, No. 1-2, pp. 75-100, 1996.
- [23]. Clarke P. F. and Pruden B. B., "Asphaltene precipitation: detection using heat transfer analysis, and inhibition using chemical additives," Fuel, Vol. 76, No. 7, pp. 607-614, 1997.
- [24]. Peramanu S., Clarke P. F. and Pruden B. B., "Flow loop apparatus to study the effect of solvent, temperature and additives on asphaltene precipitation," Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 23, No. 2, pp. 133-143, 1999.
- [25]. Leontaritis K. J., "Asphaltene near-well-bore formation damage modeling," Journal of Energy Resources Technology, Vol. 127, No. 3, pp. 191-200, 2005.
- [26]. Kokal S., Al-Ghamdi A. and Krinis D., "Asphaltene precipitation in high gas-oil ratio wells," In Middle East Oil Show, Society of Petroleum Engineers, 2003.
- [27]. Burke N. E., Hobbs R. E. and Kashou S. F., "Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation (includes associated paper 23831). Journal of Petroleum Technology," Vol. 42, No. 11, pp. 1,440-1,446, 1990.
- [28]. David Ting P., Hirasaki G. J., and Chapman W. G., "Modeling of asphaltene phase behavior with the SAFT equation of state," Petroleum Science and Technology, Vol. 21, No. 3-4, pp. 647-661, 2003.
- [29]. Vargas F. M., Gonzalez D. L., Hirasaki G. J. and Chapman W. G., "Modeling asphaltene phase behavior in crude oil systems using the perturbed chain form of the statistical associating fluid theory (PC-SAFT) equation of state," Energy & Fuels, Vol. 23, No. 3, pp. 1140-1146, 2009.
- [30]. Amin J. S., Alamdari A., Mehranbod N., Ayatollahi S. and Nikooee E., "Prediction of asphaltene precipitation: Learning from data at different conditions," Energy Fuels, Vol. 24, No., pp. 4046-4053. 2010.
- [31]. Soorghali F., Zolghadr A. and Ayatollahi S., "Effect of resins on asphaltene deposition and the changes of surface properties at different pressures: a microstructure study," Energy & Fuels, Vol. 28, No. 4, pp. 2415-2421, 2014.
- [32]. Soroush S., Pourafshary P., and Vafaie-Sefti M. "A Comparison of Asphaltene Deposition in Miscible and Immiscible Carbon Dioxide Flooding in Porous Media," In SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia. Society of Petroleum Engineers, 2014.
- [33]. De Boer R., Leerlooyer K., Eigner M. and Van Bergen A., "Screening of crude oils for asphalt precipitation: theory, practice, and the selection of inhibitors," SPE Production & Facilities Vol. 10, No. 01, pp. 55-61, 1995.
- [34]. Alboudwarej H., "Asphaltene deposition in flowing systems," Chemical and Petroleum Engineering, University

of Calgary, 2003.

[35]. Wang J., Buckley J. S. and Creek J. L., "Asphaltene deposition on metallic surfaces," *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol. 25, No. 3, pp. 287-298, 2004.

[36]. Zougari M., Jacobs S., Ratulowski J., Hammami A., Broze G., Flannery M., Stankiewicz A. and Karan K., "Novel organic solids deposition and control device for live-oils: design and applications," *Energy & Fuels*, Vol. 20, No. 4, pp. 1656-1663, 2006.

[37]. Jamialahmadi M., Soltani B., Müller-Steinhagen H., and Rashtchian D., "Measurement and prediction of the rate of deposition of flocculated asphaltene particles from oil," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 52, No. 19, pp. 4624-4634, 2009.

[38]. Khorram Ghahfarokhi A., Kharrat R., and Soltani Soulgani B., "Investigation of the asphaltene deposition along the flow of the oil in tubing: Experimental study and a parametric analysis," *Petroleum Science and Technology* Vol. 34, No. 10, pp. 884-890, 2016.

[39]. Escobedo J. and Mansoori G. A. "Asphaltene and other heavy-organic particle deposition during transfer and production operations," In SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers, 1995.

[40]. Broseta D., Robin M., Savvidis T., Féjean C., Durandean M. and Zhou H. "Detection of asphaltene deposition by capillary flow measurements," In SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Society of Petroleum Engineers, 2000.

[41]. Shirdel M., Paes D., Ribeiro P. and Sepehrmoori K., "Evaluation and comparison of different models for asphaltene particle deposition in flow streams," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 84, No., pp. 57-71, 2012.

[42]. Hoepfner M. P., Limsakoune V., Chuenmeechao V., Maqbool T. and Fogler H. S., "A fundamental study of asphaltene deposition," *Energy & Fuels*, Vol. 27, No. 2, pp. 725-735, 2013.

[43]. Salimi F., Seftie M. V. and Ayatollahia S., "Experimental Investigation of the Effects of Different Parameters on the Rate of Asphaltene Deposition in Laminar Flow and Its Prediction Using Heat Transfer Approach," *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol. 34, No. 12, pp. 1690-1696, 2013.

[44]. Chen X., Butler T., Volk M., and Brill J. "Techniques for measuring wax thickness during single and multiphase flow," In SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers, 1997.

[45]. Serth R. W. and Lestina T., "Process heat transfer: Principles, applications and rules of thumb," Academic Press, 2014.

[46]. Murgich J., Rogel E., Leon O. and Isea R., "A molecular mechanics-density functional study of the adsorption of fragments of asphaltenes and resins on the (001) surface of  $Fe_2O_3$ ," *Petroleum Science and Technology*, Vol. 19, No. 3-4, pp. 437-455, 2001.

[47]. Abraham T., Christendat D., Karan K., Xu Z. and Masliyah J., "Asphaltene- Silica Interactions in Aqueous Solutions: Direct Force Measurements Combined with Electrokinetic Studies," *Ind. Eng. Chem. Res*, Vol. 41, No. 9, pp. 2170-2177, 2002.

- [48]. Burke N., Hobbs R. and Kashou S., "Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation (includes associated paper 23831)," Journal of Petroleum Technology, Vol. 42, No. 11, pp. 1440-1446, 1990.
- [49]. Eaton P. and Lux R., "Laboratory fouling test apparatus for hydrocarbon feedstocks," ASME HTD, Vol. 35, No. 1, pp. 33-42, 1984.
- [50]. Crittenden B., Kolaczowski S. and Downey I., "Fouling of crude oil preheat exchangers," Chemical Engineering Research & Design, Vol. 70, No. 6, pp. 547-557, 1992.
- [51]. Saleh Z. S., Sheikholeslami R. and Watkinson A., "Fouling characteristics of a light Australian crude oil. Heat Transfer Engineering," Vol. 26, No. 1, pp. 15-22, 2005.
- [52]. Srinivasan M. and Watkinson A., "Fouling of some Canadian crude oils," Heat Transfer Engineering, Vol 26, No. 1, pp. 7-14, 2005.
- [53]. Asomaning S., "Heat exchanger fouling by petroleum asphaltenes," 1997.
- [54]. Kern D. and Seaton R., "A theoretical analysis of thermal surface fouling," British Chemical Engineering, Vol. 4, No. 5, pp. 258-262, 1959.
- [55]. م ع سلیمی ف., "پیش بینی نرخ رسوب آسفالتین در سیستم‌های جریان‌ی با استفاده از مدل‌های رسوب‌گذاری در مبدل‌ها"، فصلنامه علمی ترویجی فرآیند نو، سال ۱۱، شماره ۵۳، ص.ص. ۱۸-۳۰، ۲۰۱۶.
- [56]. Bergman T. L., Incropera F. P., DeWitt D. P. and Lavine A. S., "Fundamentals of heat and mass transfer," John Wiley & Sons, 2011.
- [57]. Polley G. T., Wilson D., Yeap B. and Pugh S., "Evaluation of laboratory crude oil threshold fouling data for application to refinery pre-heat trains," Applied Thermal Engineering," Vol. 22, No. 7, pp. 777-788, 2002.