

# پیش بینی ترمودینامیکی تشکیل رسوب معدنی Anhydrite در محلول‌های الکترولیتی سامانه نفتی

سیدحسین هاشمی

باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

سیدعلی موسوی دهقانی\*<sup>+</sup>، محمود دین محمد

پردیس بالادستی، پژوهشگاه صنعت نفت صندوق پستی ۳۳۱۱-۴۷۵۷ تهران، ایران

سیدعبدالرسول هاشمی

شرکت بهره برداری نفت و گاز گچساران، گچساران، ایران

**چکیده:** در پژوهش حاضر، پیش بینی تشکیل رسوب معدنی کلسیم سولفات بدون آب در سامانه نفتی و در حضور محلول آبی الکترولیتی مورد توجه بوده است. در این مطالعه به منظور پیش بینی مقدار رسوبات دو معادله ضریب فعالیت و ثابت تعادل ترمودینامیکی مطالعه شده است. برای بررسی و تعیین شاخص تشکیل رسوب معدنی کلسیم سولفات از مدل ضریب فعالیت Extended UNIQUAC استفاده شده است. کارائی این مدل در سامانه‌های الکترولیتی دلخواه بوده و ضریب‌های آن براساس نتیجه‌های تجربی بهینه سازی شده است. نتایج این پژوهش درباره مطالعه پیش بینی تشکیل رسوب معدنی انیدریت با نتیجه‌های تجربی، مدل Pitzer، مدل NRTL و نرم افزار OLI3.2 مقایسه شد. براساس نتیجه‌های این مطالعه، میزان خطای نسبی کل پیش بینی رسوب انیدریت با مدل Extended UNIQUAC، مدل Pitzer و مدل NRTL و نرم افزار OLI نسبت به نتیجه‌های تجربی، به ترتیب  $0/41$ ،  $0/44$ ،  $0/44$ ،  $0/5326$ ،  $0/5326$  و  $0/9904$  است. هم چنین براساس نتیجه‌های مدل بهینه شده و نتیجه‌های تجربی، حلالیت رسوب کلسیم سولفات در حضور منیزیم کلرید و کلسیم کلرید با افزایش دما کاهش می یابد. با مقایسه نتیجه‌های محاسبه شده می‌توان دریافت که مدل پیشنهادی از صحت و دقت خوبی برخوردار است. در این مطالعه بازه تغییر فشار بین ۲۵ تا ۲۵۰ بار و دما بین ۱ تا ۳۰۰ درجه سلسیوس بوده است.

**کلید واژه‌ها:** رسوب معدنی؛ ثابت تعادل ترمودینامیکی؛ نرم افزار OLI؛ مدل Extended UNIQUAC

**KEYWORDS:** Inorganic deposition; Thermodynamic equilibrium; OLI software; Extended UNIQUAC model.

## مقدمه

آب‌های سازند میدان‌های نفتی دارای مواد جامد معدنی می‌باشند [۱] و با توجه به استفاده از عملیات تزریق آب (آب دریا دارای املاح معدنی) به منظور جابه جایی پایدار نفت در مخزن‌های تولید نفت، ترکیب دو آب ناخالص (آب سازند با آب تزریقی) اتفاق می‌افتد. بنابراین با حرکت آب در درون مخزن زیر سطحی تولید هیدروکربن، مقدار حلالیت مواد معدنی محلول در آب (در وجود شرایط دمایی و فشاری لازم) تغییر می‌کند [۲-۶]. در صورتی که میزان حلالیت مواد معدنی موجود در محلول کاهش یابد؛ زمینه تشکیل رسوب‌های معدنی را فراهم می‌نماید، که مشکل‌هایی هم چون کاهش راندمان تولیدی و در موارد شدیدتر بسته شدن چاه بهره برداری را سبب می‌شود [۷-۱۰، ۳]. در چند دهه اخیر مطالعه‌های بسیاری به منظور بررسی تشکیل رسوب‌های معدنی مورد توجه بوده است که از جمله می‌توان به کار مطالعاتی وتر و همکاران<sup>۱</sup> [۱۱] یان و تودد<sup>۲</sup> [۱۲]، صبور و همکاران [۱۳]، حق طلب و همکاران [۱۴] و زارع علی آبادی و همکاران [۱۰] اشاره نمود.

وتر و همکاران [۱۱]، به منظور پیش بینی رسوب‌های معدنی کلسیم سولفات، باریم سولفات و استرانسیم سولفات در مخزن و چاه بهره‌برداری مدلی ارائه دادند. آن‌ها در این مدل شرایط محیطی از جمله دما و فشار و هم چنین اطلاعات حلالیت اندازه گیری شده در میدان نفتی را مورد توجه قرار داده بودند. آن‌ها در این کار پژوهشی، یک مدل پیش بینی همزمان رسوبات معدنی سولفاتی هم‌چون باریم سولفات، استرانسیم سولفات و کلسیم سولفات ارائه دادند. نتیجه‌های مطالعه آن‌ها به نتیجه‌های دقیق‌تر مدل جدید نسبت به مدل‌های پیشین تأکید دارد.

یان و تودد [۱۲] یک مدل توسعه یافته، برای پیش‌بینی رسوب‌های معدنی کلسیم سولفات، استرانسیم سولفات و باریم سولفات براساس شرایط محیطی و معادله ضریب فعالیت پیتزر ارائه دادند. نتیجه‌های مدل آن‌ها به دقت دلخواه مدل ارائه شده در پیش‌بینی رسوب‌های کلسیم سولفات، باریم سولفات و استرانسیم سولفات تأکید دارد.

صبور و همکاران [۱۳] در یک مطالعه ترمودینامیکی، پیش‌بینی تشکیل رسوب‌های معدنی را با مدل ضریب فعالیت پیتزر مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها در این پژوهش بررسی اثر دما و فشار بر روند شکل گیری رسوبات معدنی هم‌چون استرانسیم سولفات، باریم سولفات و کلسیم سولفات را با مدل مدنظرشان مطالعه کردند. نتیجه‌های مطالعه‌های آن‌ها نشان می‌دهد، که در بیش‌تر موردها، مقدار رسوب استرانسیم سولفات از رسوب‌های دیگر بیش‌تر است. هم‌چنین به علت

حلالیت بیش‌تر کلسیم سولفات دو آبه، مقدار رسوب کلسیم سولفات دو آبه ناچیز است. با افزایش دما، مقدار رسوب استرانسیم سولفات و کلسیم سولفات، با افزایش و مقدار رسوب باریم سولفات، با کاهش همراه است. براساس نتیجه‌های آن‌ها، در شرایط دمایی و فشاری به کار رفته در این پژوهش، تغییرهای فشار اثر کم‌تری را نشان می‌دهد.

حق طلب و همکاران [۱۴] به منظور پیش‌بینی تشکیل رسوب‌های معدنی از جمله باریم سولفات، کلسیم سولفات و استرانسیم سولفات، مطالعه ترمودینامیکی براساس مدل ضریب فعالیت ENRTL انجام دادند. گزارش شاخص اشباعیت و میزان تشکیل رسوب معدنی از نتیجه‌های این مطالعه ترمودینامیکی به شمار می‌آید.

زارع علی آبادی و همکاران [۱۰] در یک مطالعه نظری، به بررسی ترمودینامیکی رسوب معدنی بر اثر اختلاط آب سازند و آب تزریقی پرداختند. آن‌ها در کار خود مدل ضریب فعالیت NRTL را مورد توجه قرار داده بودند. نتیجه‌های بررسی‌های آن‌ها نشان می‌دهد، که با افزایش دما، مقدار رسوب‌های استرانسیم سولفات و کلسیم سولفات با افزایش و مقدار رسوب باریم سولفات با کاهش همراه است.

رسوب‌های معدنی از مخازن تا تأسیسات در صنعت نفت وجود دارند، از این‌رو بررسی ماهیت تشکیل رسوب‌های معدنی از اهمیت زیادی برخوردار شده است. در کار مطالعاتی ترمودینامیکی حاضر، پیش‌بینی تشکیل رسوب کلسیم سولفات در سامانه نفتی مورد توجه می‌شود؛ که مدل‌سازی مربوطه تابعی از ثابت حلالیت و مدل ترمودینامیکی ضریب فعالیت است. جزء اصلی مدل‌سازی در پیش‌بینی تشکیل رسوب معدنی، ضریب فعالیت است، که در پژوهش حاضر مدل Extended UNIQUAC مورد مطالعه بوده است. محلول‌های آبی الکترولیتی با توجه به نیروهای الکترواستاتیک میان یونها و نیروهای برد کوتاه بین یونها و حلال، در صنایع شیمیایی هم‌چون سامانه‌های نفتی در غلظت‌های کم و زیاد به شدت رفتار سامانه الکترولیتی را غیرایده‌آل می‌سازد. این موضوع اهمیت بررسی کلیه نیروهای بین ذره‌ای را دوچندان می‌کند. بنابراین در مطالعه حاضر، مدل Extended UNIQUAC استفاده می‌شود، که این مدل با توجه به کارائی مطلوب آن در سامانه‌های دارای رقت‌های زیاد، می‌تواند انتخاب مناسبی به منظور بررسی ضریب فعالیت یون‌های معدنی محلول در آب باشد. در این مطالعه ترمودینامیکی، ۱۳ یون معدنی محلول در آب (سیستم تعادلی مایع-جامد) مورد توجه بوده است؛ که از جمله این یون‌ها می‌توان به یون کلسیم، باریم، کربنات، بی‌کربنات، سدیم، کلرید و سولفات اشاره کرد، که برای پیش‌بینی رسوب کلسیم سولفات از آن استفاده شده است.

(۱) Vetter et al

(۲) Yuan, M., &amp; Todd

## بخش نظری

### پتانسیل شیمیایی و شاخص تشکیل رسوب معدنی

به طور معمول در قالب شرایط استاتیکی برای سامانه الکترولیتی محلول آبی، براساس انرژی آزاد گیبس به منظور بررسی پتانسیل شیمیایی، مطالعه‌های ترمودینامیکی صورت می‌گیرد. انرژی گیبس کل برای سامانه‌های آبی الکترولیتی به صورت زیر قابل بیان است [۱۵، ۱۶]:

$$C_{\text{solution}} = n_s \mu_s + n_w \mu_w \quad (1)$$

در رابطه بالا  $\mu_s$  و  $\mu_w$  به ترتیب پتانسیل شیمیایی آب و مواد معدنی در سیستم الکترولیتی است. هم چنین  $n_s$  و  $n_w$  به ترتیب مقدارهای مولی آب و مواد معدنی است. برای محاسبه پتانسیل شیمیایی مواد معدنی در محلول آبی داریم:

$$\mu_s = \left( \frac{\partial G_{\text{solution}}}{\partial n_s} \right)_{T,P,n_w} \quad (2)$$

و برای انرژی آزاد گیبس کل می‌توان نوشت:

$$C_{\text{solution}} = G_{\text{solution}}^{\circ} + G_{\text{solution}}^{\text{ex}} \quad (3)$$

$G_{\text{solution}}^{\circ}$  و  $G_{\text{solution}}^{\text{ex}}$  به ترتیب اشاره به انرژی آزاد گیبس در حالت ایده آل و غیر ایده آل دارد. برای پتانسیل شیمیایی یون‌ها در سیستم الکترولیتی داریم:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + \mu_i^{\text{ex}} \quad (4)$$

در رابطه ۴،  $\mu_i^{\circ}$  و  $\mu_i^{\text{ex}}$  به ترتیب پتانسیل شیمیایی یون در محلول الکترولیتی در حالت ایده آل و غیر ایده آل اشاره دارند. برای پتانسیل شیمیایی در حالت واقعی (براساس ضریب فعالیت) می‌توان چنین نوشت:

$$\mu_i^{\text{ex}} = RT \ln \frac{\gamma_i m_i}{\gamma_i^{\circ} m_i^{\circ}} = RT \ln \frac{\gamma_i m_i}{1} = RT \ln \gamma_i m_i \quad (5)$$

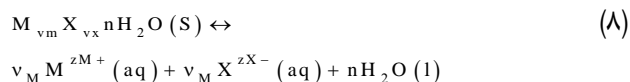
شاخص فعالیت  $\gamma_i^{\circ} m_i^{\circ}$  در حالت ایده آل (برای همه دماها و فشار) برابر ۱ مولال است.  $\gamma_i m_i$  به صورت شاخص فعالیت ترمودینامیکی (در حالت استاندارد) برای یون در محلول آبی سیستم الکترولیتی قابل تعریف است. سرانجام با توجه به سه رابطه (۳) تا (۵) داریم:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i \quad (6)$$

رابطه (۶)، را می‌توان به صورت رابطه (۷) نوشت:

$$\exp \left( \frac{\mu_i - \mu_i^{\circ}}{RT} \right) = a_i \quad (7)$$

در رابطه (۷)، جمله  $\exp \left( \frac{\mu_i - \mu_i^{\circ}}{RT} \right)$  ثابت تعادل ترمودینامیکی سامانه تعادلی محلول آبی است. برای سامانه تعادلی جامد - مایع همواره رابطه (۷) برقرار است، به عبارتی دیگر داریم:



در رابطه (۸)  $M_{\text{vm}} X_{\text{vx}} n \text{H}_2\text{O} (\text{s})$  رسوب‌های معدنی هم چون کلسیم سولفات را شامل می‌شود.  $M$  معرف یون معدنی کاتیونی و  $X$  معرف یون معدنی آنیونی است.  $v$  هم بیان ضریب استوکیومتری آنیون و کاتیون و  $n$  مولکول‌های آب می‌باشد. نسبت اشباع<sup>۱</sup> تشکیل رسوب معدنی در سامانه الکترولیتی محلول‌های آبی به صورت زیر قابل بیان است [۱۷]:

$$SR = \frac{a_{\text{m.a.x}}}{K_{\text{sp}}} \quad (9)$$

در رابطه (۹)،  $m$  معرف کاتیون‌های معدنی (هم‌چون کلسیم، باریوم، استرانسیم) است و  $x$  معرف آنیون‌های معدنی (هم‌چون سولفات و کربنات) است.  $a$  (اکتیویته) کمیتی با ابعاد غلظت است و به صورت حاصل ضرب غلظت یون در ضریب فعالیت یون، قابل بیان است. در صورتی که از نسبت اشباع لگاریتم بر پایه ۱۰ گرفته شود، شاخص رسوب<sup>۲</sup> نتیجه می‌شود.

$$SI = \log_{10} (SR) \quad (10)$$

مقدار شاخص اشباعیت منفی، بیانگر تشکیل نشدن رسوب معدنی و مقدار عددی مثبت، نشانگر تشکیل رسوب معدنی است. هم‌چنین عدد صفر در محاسبه‌های شاخص اشباعیت، به حالت اشباع اشاره دارد.

### ثابت تعادل ترمودینامیکی

در پژوهش حاضر با توجه به بررسی پیش بینی تشکیل رسوب، برای ثابت تعادل ترمودینامیکی داریم [۱۹]:

$$\ln K_{\text{SP}}(T, P_0) = \ln K_{\text{SP}0} - \left( \frac{\Delta H_0}{R} \right) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{\Delta C_p 0}{R} \left[ \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + \frac{T_0}{T} - 1 \right] \quad (11)$$

(۱) Saturation ratio

(۲) Scaling index

جدول ۱- مقادارهای پارامتر رابطه‌های (۱۱) و (۱۲) برای محاسبه ثابت تعادل رسوب‌های معدنی [۱۹].

رسوب‌های معدنی	$\Delta H_0$ (J/mol)	$\Delta C_{p0}$ (J/mol K)	$\Delta G_0$ (J/mol)
CaSO <sub>4</sub>	-۱۷۹۹۱/۲۰	-۳۷۱/۷۶	۲۳۶۸۱/۴۴
SrSO <sub>4</sub>	-۵۳۱۳/۶۸	-۳۲۰/۷۹	۲۶۹۰۲/۸۸
CaCl <sub>2</sub>	-۸۱۳۵۳/۷	-۳۲۴/۶	-۶۷۹۶۴/۹۰
MgCl <sub>2</sub>	-۱۵۹۸۴۵/۵۴	-۳۲۳/۳۹	-۱۲۵۴۹۴/۹۰

برای ثابت تعادل ترمودینامیکی در شرایط استاندارد داریم:

$$G^E = G^E_{\text{combinatorial}} + G^E_{\text{Residual}} \quad (۱۴)$$

$$\frac{G^E_{\text{combinatorial}}}{RT} = \sum x_i \ln \left( \frac{\phi_i}{x_i} \right) -$$

$$\frac{z}{2} \sum q_i x_i \ln \left( \frac{\theta_i}{x_i} \right) \quad (۱۵)$$

در رابطه (۱۴)،  $G^E$  انرژی گیبس اضافی است. در رابطه (۱۵)،  $z$  عدد کوردیناسیون و مساوی ۱۰؛  $x_i$  کسر مولی؛  $\phi_i$  کسر حجمی و  $\theta_i$  کسر کشش سطحی مربوط به یون‌های سامانه تعادلی مایع - جامد یا بخار است؛ که به صورت زیر قابل تعریف است:

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_1 x_i r_i} \quad (۱۶)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_1 x_i q_i} \quad (۱۷)$$

$q$  و  $r$  پارامترهای کشش سطحی و حجم مربوط به هر یون است. همچنین برای جمله باقی‌مانده رابطه زیر برقرار است:

$$\frac{G^E_{\text{Residual}}}{RT} = - \sum_i q_i x_i \ln \left( \sum_k \theta_k \phi_{ki} \right) \quad (۱۸)$$

$$\phi_{ij} = \exp \left( - \frac{u_{ij} - u_{ii}}{T} \right) \quad (۱۹)$$

$u_{ii}$  برهم کنش انرژی بین یون‌های موجود در سامانه تعادلی جامد - مایع و بخار - مایع با خودش است.  $u_{ij}$  برهم کنش انرژی بین یون‌های موجود در سامانه تعادلی با یکدیگر است. برهم کنش انرژی تابع دما بوده و به صورت معادله (۲۰) تعریف می‌شود:

$$u_{ij} = u_{ij}^{\circ} + u_{ij}^t (T - 298.15) \quad (۲۰)$$

$u_{ij}^{\circ}$  و  $u_{ij}^t$  دو پارامتر قابل تنظیم برای برهمکنش انرژی بین یون‌های موجود در سیستم تعادلی است. با توجه به رابطه انرژی اضافی گیبس و رابطه‌های بنیادین ترمودینامیکی با گرفتن دیفرانسیل

$$\ln K_{sp0} = - \frac{\Delta G_0}{RT_0} \quad (۱۲)$$

برای رسوبات معدنی کلسیم سولفات (انیدریت) در جدول ۱، مقادارهای رابطه‌های (۱۱) و (۱۲) آورده شده است. ثابت تعادل مورد استفاده در این پژوهش تابع دما و فشار بوده است. برای اثر فشار بر ضریب فعالیت و ثابت تعادل ترمودینامیکی می‌توان نوشت [۱۵، ۱۸]:

$$\ln K_{sp} = \ln K_{sp}(T, P_0) + a(P - P_0) + b(P - P_0)^2 \quad (۱۳)$$

### مدل ضریب فعالیت مورد مطالعه و روش بهینه سازی

در مطالعه حاضر، مدل ضریب فعالیت Extended UNIQUAC، برای مطالعه سیستم الکترولیتی محلول آبی در نظر گرفته شده است، که این مدل تابعی از دما و غلظت تعادلی اجزای موجود در سامانه تعادلی است. این مدل ترمودینامیکی توسط تامسون و راسموسن [۱۵]، برای سامانه‌های تعادلی جامد - مایع و بخار - مایع ارائه شده است و شامل دو ترم ترکیب موضعی و ترم دیبای هوکل است. جمله UNIQUAC این مدل، توسط ابرامس و پراونسیتز [۱۶]، برای توصیف انرژی اضافی گیبس مخلوط مطرح شده که شامل دو قسمت است: یک قسمت ترکیبی که به آنتروپی سامانه در ارتباط است و با توجه به اندازه‌ها و شکل ملکول‌ها تعیین می‌شود و یک قسمت باقیمانده که به نیروهای بین مولکولی دخیل در آنتالپی اختلاط در ارتباط است و به نیروهای بین مولکولی بستگی دارد. معادله Extended UNIQUAC دارای پارامترهای قابل تنظیمی است و برای تعادل مایع - جامد برای سامانه چند جزئی این مدل به صورت زیر قابل بیان است [۱۵، ۱۸]:

(۱) Thomsen.K and Rasmussen.P

(۲) Abrams.D and Prausnitz.J

جدول ۲- آنالیز آب چاه های نفت مورد مطالعه [۱۲]

یون (میلی گرم برلیتر)	A	B	C
$Sp^{2+}$	۵۶۰	۵۶۵	۵۵۰
$Ca^{2+}$	۷۹۳۰	۶۹۷۷	۶۹۶۷
$Na^+$	۴۳۸۱۷	۳۹۲۹۲	۴۴۲۷۵
$Mg^{2+}$	۱۴۲۲	۱۲۷۰	۱۲۱۵
$So_4^{2-}$	۲۱۰	۵۴۰	۱۰۰
$Cl^-$	۸۵۵۵۵	۷۶۱۴۸	۸۳۹۵۷
$Hco_3^-$	۲۳۲	۳۱۱	۳۶۰

جدول ۳- آنالیز آب سازند میدان نفتی و آب تزریقی مورد مطالعه [۲۰]

یون (میلی گرم برلیتر)	سیری-E	نصرت	آب خلیج فارس
$Ba^{2+}$	-	۱۸	۰/۰۹
$Sp^{2+}$	-	۶۱۰	۳/۴
$Ca^{2+}$	۸۹۱۷	۷۹۲۰	۲۶۷
$Na^+$	۴۲۸۰۰	۴۳۷۰۰	۱۱۷۵۰
$Mg^{2+}$	۵۵۲	۲۰۱۰	۲۹۹۶
$Fe^{2+}$	۲۴۶	-	۰/۴۲
$K^+$	۸۸	-	-
$So_4^{2-}$	۱۴۲	۳۴۰	۳۳۵۰
$Cl^-$	۸۳۳۲۴	۸۶۹۰۰	۲۳۰۰۰
$Hco_3^-$	۳۹۷	۲۴۴	۱۶۶

و تنظیم است. پارامتر  $u$  به شرایط دمایی ارتباط محسوسی دارد و به همین دلیل نسبت به دو پارامتر دیگر از اهمیت بیش تری برخوردار است. سه پارامتر  $r$ ،  $q$ ،  $u$  به منظور بهینه سازی به الگوریتم بهینه سازی فراخوانی شده و در ادامه ضریب فعالیت یون های معدنی براساس کسر مولی محاسبه و بعد از تبدیل واحد به مولالیت، وارد حلقه اجرای آزمون و خطا می شود. با توجه به معیار خطا تعریف شده در صورت مقبولیت خطا فرایند بهینه سازی متوقف و نتایج چاپ می شود؛ در غیر این صورت فرایند محاسبه تا رسیدن به معیار خطای مناسب ادامه پیدا می کند. برای تبدیل حلالیت مواد معدنی به ضریب فعالیت براساس نتیجه های تجربی در قالب تابع هدف از رابطه (۲۷) استفاده شده است.

$$\gamma = \frac{K_{sp}}{M_{\pm}} \quad (27)$$

در رابطه (۲۷)،  $M$  معرف حلالیت مواد معدنی در محلول آبی است. هم چنین  $K_{sp}$  بیانگر ثابت تعادلی ترمودینامیکی است. پیش بینی شاخص تشکیل رسوب براساس رابطه های (۱۰) و (۱۳) این مطالعه، انجام می شود.

### داده های مورد مطالعه

در جدول ۲ و ۳، مقادیر غلظت ورودی به منظور پیش بینی رسوب معدنی ایندیریت با توجه به مدل ضریب فعالیت Extended UNIQUAC ارائه شده است.

جزئی مولی از رابطه ۱۴، رابطه های ضریب فعالیت مربوط به هر یون به دست می آید:

$$\ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial \left( \frac{nG^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right] \quad (21)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{Residual} + \ln \gamma_i^{combinatorial} \quad (22)$$

برای نرمالیز کردن معادله Extended UNIQUAC (رابطه (۲۲)) برای سیستم الکترولیتی با توجه به وجود آب (به عنوان حلال) و یون های حل شونده در آن داریم:

$$\gamma_i \rightarrow 1 \quad \text{as} \quad x_i \rightarrow 0 \quad (23)$$

$$\gamma_i^* = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty} \quad (24)$$

که در رابطه (۲۴) برای  $\gamma_i^\infty$  (ضریب فعالیت یون در رقت بی نهایت) داریم:

$$\gamma_i^\infty = \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i \quad (25)$$

سرانجام داریم:

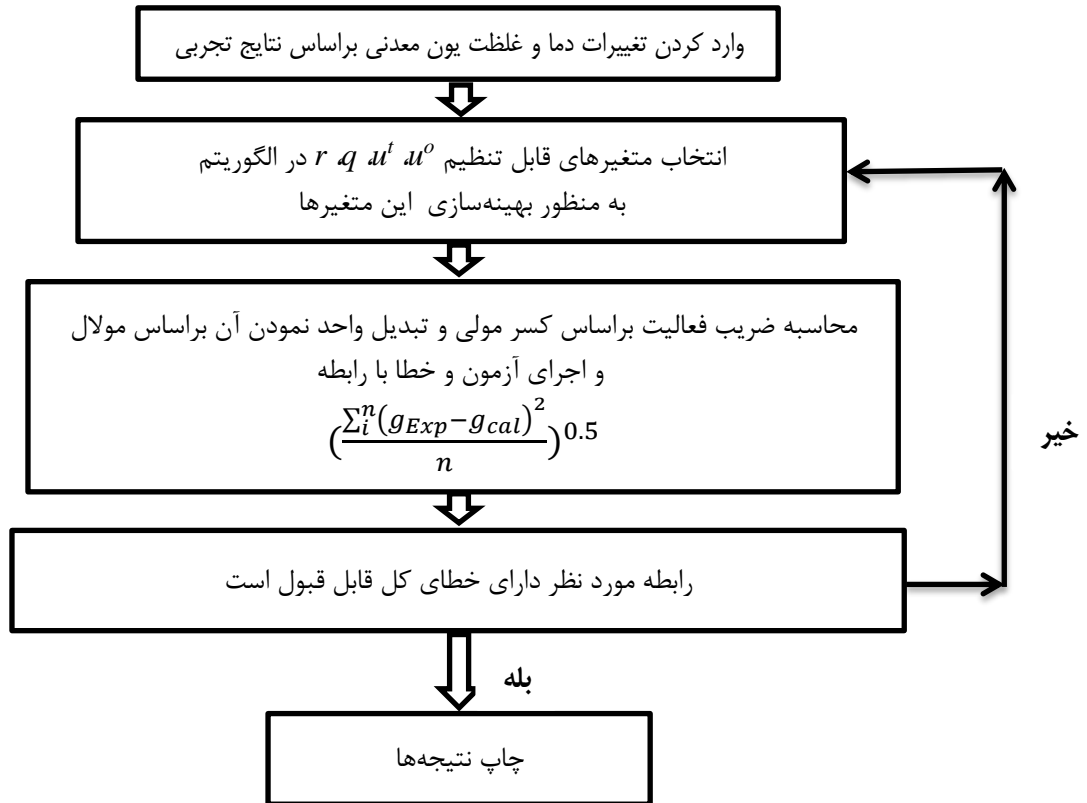
$$\ln \gamma_i^* = \ln \left( \frac{\phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} \cdot q_i \left[ \ln \left( \frac{\phi_i}{\phi_i} \right) + 1 - \left( \frac{\phi_i}{\phi_i} \right) \right] - \quad (26)$$

$$\ln \left( \frac{r_i}{r_w} \right) + 1 - \frac{r_i}{r_w} - \frac{z}{2} \cdot q_i \left[ \ln \left( \frac{r_i \cdot q_w}{r_w \cdot q_i} \right) + 1 - \left( \frac{r_i \cdot q_w}{r_w \cdot q_i} \right) \right] +$$

$$q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_k \theta_k \phi_{ik} \right) - \sum_k \frac{\theta_k \phi_{ik}}{\theta_k \phi_{ik}} \right] -$$

$$q_i \left[ 1 - \ln (\phi_{wi}) - \phi_{wi} \right] - q_i \left[ 1 - \ln (\phi_{wi}) - \phi_{wi} \right]$$

فلوچارت بهینه سازی مدل Extended UNIQUAC براساس الگوریتم بهینه سازی ژنتیک به منظور بررسی ضریب فعالیت یون های معدنی براساس حلالیت نتیجه های تجربی حلالیت مواد معدنی در شکل ۱ نشان داده شده است. در شکل ۱،  $g_{cal}$  و  $g_{exp}$  به ترتیب معرف پارامتر تجربی و محاسباتی ضریب فعالیت یون معدنی در تابع هدف می باشد. هم چنین  $n$  به تعداد نقطه های مورد بررسی در بهینه سازی پارامترهای تابع هدف اشاره دارد. طبق این فلوچارت نخست تغییرهای دما و غلظت اولیه براساس واحد مولالیت به مدل فراخوانی می شود. از آنجایی که مدل ضریب فعالیت Extended UNIQUAC براساس کسر مولی محاسبه می شود، لازم است که با توجه به غلظت اولیه براساس مولالیت، تبدیل واحد صورت بگیرد. در مدل Extended UNIQUAC سه پارامتر مهم  $r$ ،  $q$ ،  $u$  محور اصلی مدل می باشند که هر سه این پارامتر قابل بهینه سازی



شکل ۱ - فلوجارت روند بهینه سازی ضریب فعالیت یونهای معدنی با مدل Extended UNIQUAC براساس الگوریتم ژنتیک

جدول ۴- پیش بینی تشکیل رسوب کلسیم سولفات (انیدریت)

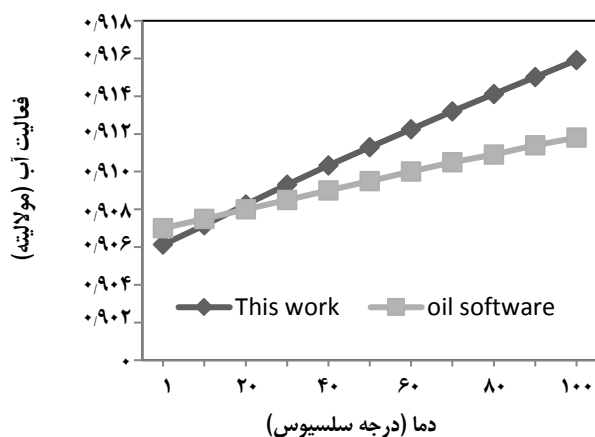
چاه نفت	A	B	C
دما (oC)	۱۱۰	۱۱۰	۱۱۰
فشار (bar)	۱۷۰	۱۷۰	۱۷۰
مدل مورد مطالعه	-۰/۶	-۰/۲	-۰/۹
نرم افزار Oli3.2	-۰/۲۷۹۸	۰	-۰/۶۳
یان وتودد(۱۹۹۱)[۱۲]	-۰/۱۰۸	۰/۰۷۵	-۰/۲۹
حق طلب و همکاران(۲۰۱۴)[۱۴]	-۱/۸۱۵	-۲/۳۴۴	-۰/۵۴۶۷
نتیجه دیده شده میدانی	فقط احتمال تشکیل یا عدم تشکیل رسوب استرانسیم سولفات	فقط تشکیل رسوب استرانسیم سولفات	تشکیل نشدن رسوب معدنی

## نتیجه‌ها و بحث

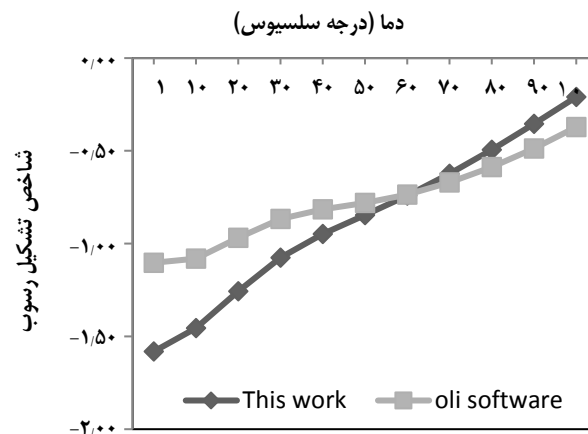
### مقایسه نتایج مدل مورد مطالعه با نرم افزارهای صنعتی و مدل پژوهشگران پیشین

در جدول ۲، آنالیز آب سه نمونه چاه بهره برداری نفت، با توجه به یون‌های معدنی هم چون استرانسیم، کلسیم، سدیم، منیزیم، سولفات، کلرید و سولفات گزارش شده است. با توجه به آنالیز ارایه شده در این جدول پیش بینی تشکیل رسوب کلسیم سولفات با توجه به مدل Extended UNIQUAC و مدل پژوهشگران دیگر و نرم افزار Oli3.2 مورد مقایسه قرار گرفته شده است و سرانجام با نتیجه دیده شده میدانی

ارزیابی شده است؛ که نتیجه‌های این مقایسه در جدول ۴ آورده شده است. هم چنین مقدارهای بهینه شده متغیرهای a و b (بدون بعد) در معادله ۱۳، برای رسوب معدنی کلسیم سولفات در جدول ۵ ارایه شده است. براساس جدول ۴، برای چاه A در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس و فشار ۱۷۰ بار، شاخص تشکیل رسوب برای مدل Extended UNIQUAC، نرم افزار Oli3.2، مدل یان و تودد (۱۹۹۱ میلادی) و مدل حق طلب و همکاران (۲۰۱۴ میلادی) به ترتیب -۰/۶، -۰/۲۷۹۸، -۰/۱۰۸ و -۱/۸۱۵ به دست آمده است.



شکل ۳- پیش بینی فعالیت آب محلول الکترولیتی در دماهای (درجه سلسیوس) گوناگون و فشار ۱ بار چاه A.



شکل ۴- پیش بینی تشکیل رسوب کلسیم سولفات (انیدریت) در دماهای گوناگون و فشار ۱ بار چاه A.

به مدل Extended UNIQUAC و نرم افزار OLI3.2، نشان می‌دهد. طبق نتیجه‌های مدل مورد مطالعه و نرم افزار OLI3.2، با افزایش دما از ۱ تا ۱۰۰ درجه سلسیوس، شاخص فعالیت آب (براساس مولالیت) با افزایش همراه است. مقدارهای عددی شاخص فعالیت آب، مدل Extended UNIQUAC با نرم افزار OLI 3.2 از مطابقت چشمگیری برخوردار است؛ به گونه‌ای که برای دمای ۱۰ درجه سلسیوس، اختلاف مقدار شاخص فعالیت آب براساس مدل Extended UNIQUAC و نرم افزار OLI3.2، ۰/۰۰۰۴ است. این درحالی است که زمانی که اختلاف در ۱۰۰ درجه سلسیوس به بیش‌ترین حد ممکن می‌رسد هم چنان اختلاف مقدار شاخص فعالیت آب براساس دو روش دارای مقبولیت چشمگیری است و به میزان ۰/۰۰۴ است.

در شکل ۴، پیش بینی تشکیل رسوب کلسیم سولفات برای چاه A در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس و بازه‌ی فشاری ۲۵ تا ۲۵۰ بار ارائه شده است. براساس نتیجه‌های ارائه شده مدل Extended UNIQUAC و نرم افزار OLI3.2، به تشکیل نشدن رسوب کلسیم سولفات در بازه‌ی فشاری مورد نظر تأکید دارند. هر دو روش یاد شده با افزایش فشار به سمت تشکیل نشدن رسوب پیش می‌روند.

در شکل ۵، پیش بینی تشکیل رسوب کلسیم سولفات در بازه‌ی فشار ۲۵ تا ۲۵۰ بار و دمای ۲۵ درجه سلسیوس برای چاه A توسط مدل Extended UNIQUAC و نرم افزار OLI3.2 نشان داده شده است. براساس این شکل در بازه‌ی فشاری مورد نظر و دمای ۲۵ درجه سلسیوس، احتمال تشکیل رسوب کلسیم سولفات دور از انتظار است. به گونه‌ای که در راستای افزایش فشار، احتمال تشکیل رسوب کلسیم سولفات کم‌تر می‌شود.

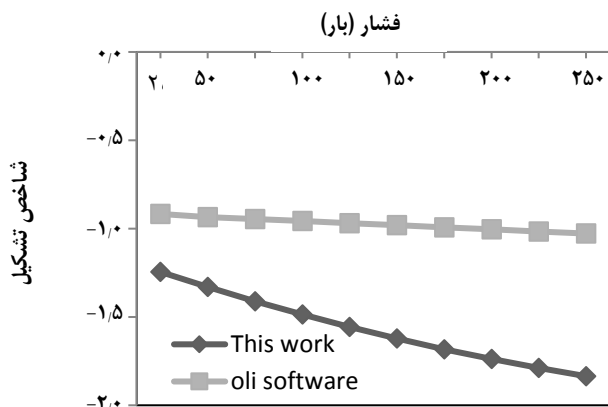
جدول ۵ - مقدارهای بهینه شده رابطه ۱۳ برای بررسی اثر فشار بر تشکیل رسوب کلسیم سولفات.

رسوبات معدنی	a	b
CaSO <sub>4</sub>	۰/۰۰۸۵	-۰/۰۰۰۰۹۱

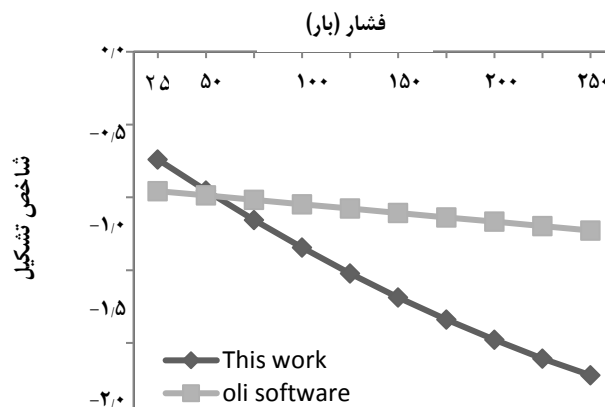
به عبارتی دیگر همه موردهای مقایسه شده به تشکیل نشدن رسوب استرانسیم سولفات اشاره دارند. نتیجه دیده شده میدانی به حالتی اشاره دارد، که احتمال تشکیل رسوب کلسیم وجود ندارد. به همین ترتیب برای چاه‌های B و C این مقایسه انجام شده است. نتیجه‌های مدل Extended UNIQUAC، نرم افزار Oli3.2 و مدل حق طلب و همکاران (۲۰۱۴) به عدم تشکیل رسوب کلسیم سولفات در چاه B اشاره دارد ولی مدل ارائه شده یان و تودد (۱۹۹۱ میلادی) به تشکیل رسوب کلسیم سولفات تأکید دارند. این درحالی است که نتیجه میدانی دیده شده بیانگر تشکیل نشدن رسوب کلسیم سولفات با توجه به غلظت ورودی در دما و فشار مورد نظر (دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس و فشار ۱۷۰ بار) است.

در شکل ۲، برای شاخص تشکیل رسوب کلسیم سولفات با توجه به بازه‌ی دمایی ۱ تا ۱۰۰ درجه سلسیوس برای چاه A، مدل Extended UNIQUAC با نرم افزار Oli3.2 مورد مقایسه قرار گرفته شده است؛ که نتیجه‌های مقایسه شده به تشکیل نشدن رسوب کلسیم سولفات تأکید دارند. روند تغییرهای شاخص تشکیل رسوب کلسیم سولفات در شکل ۲، از مطابقت چشمگیر مدل Extended UNIQUAC با نرم افزار Oli3.2 دارد.

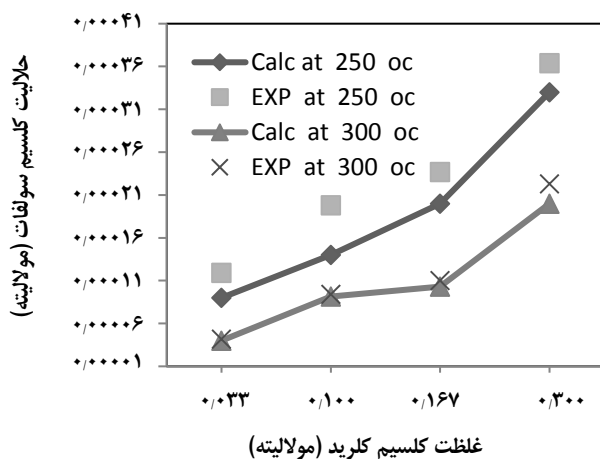
شکل ۳، نتیجه‌های پیش بینی شاخص فعالیت آب محلول الکترولیتی را در بازه‌ی دمایی ۱ تا ۱۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۱ بار، با توجه



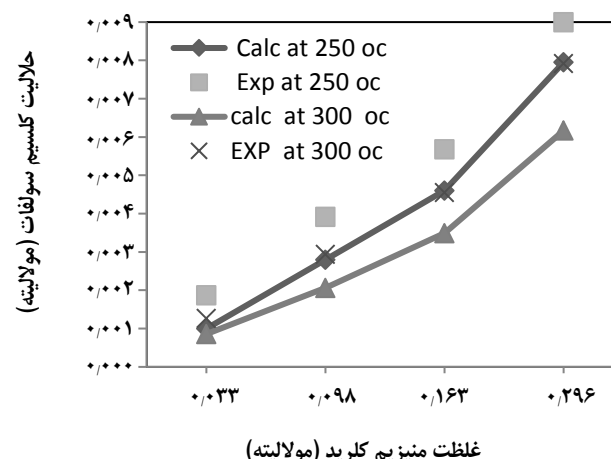
شکل ۵- پیش بینی تشکیل رسوب کلسیم سولفات (انیدریت) در فشارهای گوناگون و دمای °C ۲۵ چاه A



شکل ۴- پیش بینی تشکیل رسوب کلسیم سولفات (انیدریت) در فشارهای (بار) گوناگون و دمای °C ۱۰۰ چاه A



غلظت کلسیم کلرید (مولالیت)



غلظت منیزیم کلرید (مولالیت)

a)  $MgCl_2+CaSO_4+H_2O$  (at 250 °c) ,  $MgCl_2+CaSO_4+H_2O$  (at 300 °c) [۲۱]

b)  $CaCl_2+CaSO_4+H_2O$  (at 250 °c) ,  $CaCl_2+CaSO_4+H_2O$  (at 300 °c) [۲۱]

شکل ۶- مقایسه نتایج مدل مورد مطالعه با نتیجه‌های تجربی [۲۱] به منظور پیش بینی حلالیت کلسیم سولفات در سامانه‌های تعادلی ترمودینامیکی:

مدل Pitzer و مدل NRTL ارائه شده است.

با توجه به جدول ۶ براساس نتیجه‌های تجربی، برای ۴ مورد مطالعه شده، تنها در میدان نفتی نصرت با توجه به آنالیز آب مربوطه (جدول ۳) و شرایط مورد نظر (دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد و فشار ۲۷۰ psi) رسوب معدنی انیدریت تشکیل نمی‌شود و در سه مورد دیگر، تشکیل رسوب معدنی انیدریت اتفاق می‌افتد.

براساس نتیجه‌های جدول ۶ میزان خطای نسبی کل پیش‌بینی رسوب معدنی انیدریت با مدل Extended UNIQUAC، مدل Pitzer و مدل NRTL و نرم افزار OLI، نسبت به نتیجه‌های تجربی به ترتیب ۰/۴۱ (۴۱٪)، ۰/۴۴ (۴۴٪)، ۰/۵۳۲۶ (۵۳/۲۶٪) و ۰/۹۹۰۴ (۹۹/۰۴٪) است. با توجه به نتیجه‌های این جدول، مدل Extended UNIQUAC

**مقایسه نتیجه‌های مدل ترمودینامیکی مورد مطالعه با نتیجه‌های تجربی**

در شکل ۶ مقایسه نتیجه‌های مدل Extended UNIQUAC در مطالعه حاضر و نتیجه‌های تجربی برای حلالیت کلسیم سولفات در شرایط فشاری ۱ بار و دماهای گوناگون در ۴ سامانه تعادلی جامد - مایع ارائه شده است. براساس نتیجه‌های شکل (a-b) ۶، حلالیت رسوب کلسیم سولفات با افزایش دما در حضور منیزیم کلرید، با کاهش همراه می‌باشد. این شرایط برای حلالیت رسوب کلسیم سولفات در حضور کلسیم کلرید هم صادق است. نتیجه‌های شکل ۶ به مقبولیت دلخواه، مدل Extended UNIQUAC در پژوهش حاضر تأکید دارد. در جدول ۶، نتیجه‌های مقایسه پیش‌بینی رسوب معدنی انیدریت (با توجه به جدول ۳) مدل Extended UNIQUAC با نتیجه‌های تجربی، نرم افزار OLI،



جدول ۶- مقایسه پیش بینی رسوب انیدریت مدل مورد مطالعه با نتیجه‌های تجربی، نرم افزار OLI، مدل Pitzer و مدل NRTL.

نتیجه‌های تجربی [۲۰]	مدل Extended UNIQUAC	مدل Pitzer [۱۳]	مدل NRTL [۱۰]	نرم افزار OLI (براساس مدل MSE)	میدان نفتی مورد مطالعه
۱/۱۹۳۶	۱/۱۶۴	۱/۱۹۷	۱/۱۸۹	۰/۹۸۶۶	سیری - E (۵۰ درجه سلسیوس و ۱۳۵ psi)
۱/۸۴۱۷	۱/۷۰	۱/۸۷۶	۱/۸۳۷	۲/۲۲	سیری - E (۱۰۰ درجه سلسیوس و ۲۷۰ psi)
۰/۹۱۲۵	۰/۷۹۳	۱/۲	۱/۳	۰/۶۷۸۴	نصرت (۵۰ درجه سلسیوس و ۱۳۵ psi)
۱/۳۶۶۶	۱/۶۲	۱/۶۸	۱/۷۷	۱/۸۶	نصرت (۱۰۰ درجه سلسیوس و ۲۷۰ psi)
-	۴۱/۱	۴۴/۷۲	۵۳/۲۶	۹۹/۰۴	مجموع درصد انحراف*

$$\sum \left( \frac{X_{calc} - X_{Exp}}{X_{calc}} \right) \times 100 \text{ (درصد خطای نسبی):}$$

انجام گرفته شده است. از جمله یون‌های مورد مطالعه در این پژوهش می‌توان به یون کلسیم، باریم، کربنات، بی‌کربنات، سدیم، کلرید و سولفات اشاره کرد، که برای پیش‌بینی رسوب معدنی کلسیم سولفات، از آن استفاده شده است. در این پژوهش محاسبه شاخص تشکیل رسوب معدنی کلسیم سولفات با توجه به مدل بهینه‌سازی شده Extended UNIQUAC مورد مطالعه قرار گرفت و نتیجه‌های آن با نرم افزار OLI3.2، مدل Pitzer، مدل NRTL و نتیجه‌های تجربی ارزیابی شد؛ که نتیجه این مقایسه به دقت بسیار خوب مدل بهینه شده Extended UNIQUAC و مطابقت قابل توجه نتیجه‌های آن با نتیجه‌های تجربی و نرم افزار مربوطه تأکید دارد. هم چنین نتیجه‌ها به دقت بسیار خوب مدل بهینه‌سازی شده Extended UNIQUAC، نسبت به دو مدل Pitzer و مدل NRTL اشاره دارد.

برای ۴ آنالیز آب مورد مطالعه و شرایط دمایی و فشاری مورد نظر، دقت بسیار مناسبی داشته است و در ۴ مورد مطالعه شده، پیش‌بینی درستی داشته است. این درحالی است که مدل‌های Pitzer و NRTL در سه مورد با پیش‌بینی درست همراه بوده‌اند و در یک مورد (میدان نصرت در ۱۰۰ درجه سلسیوس و ۲۷۰ psi) به حالت تشکیل رسوب معدنی انیدریت اشاره نموده است، ولی براساس نتیجه‌های تجربی با توجه به آنالیز آب مربوطه و شرایط مورد نظر، رسوب معدنی انیدریت تشکیل نمی‌شود. هم‌چنین نرم‌افزار OLI (براساس مدل MSE) در سه مورد با توجه به نتیجه‌های تجربی پیش‌بینی درستی داشته است، ولی در یک مورد (میدان سیری - E در ۵۰ درجه سلسیوس و ۱۳۵ psi)، نتیجه تشکیل رسوب معدنی انیدریت را نادرست پیش‌بینی نموده است.

## نتیجه گیری

در کار مطالعاتی حاضر، پیش‌بینی تشکیل رسوب معدنی کلسیم سولفات براساس مدل ضریب فعالیت Extended UNIQUAC

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۱۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۸/۲۹

## مراجع

- [۱] هاشمی، سید حسین؛ میرزایی، بهروز؛ موسوی دهقانی، سید علی و دین محمد، محمود؛ "بررسی فرآیند تشکیل رسوبات معدنی در تأسیسات سطحی و زیر سطحی میادین نفتی"، نخستین کنفرانس بین المللی نفت، گاز و پتروشیمی با رویکرد توسعه پایدار (ارتباط دانشگاه با صنعت)، تهران (۱۳۹۳).
- [۲] هاشمی، سید حسین؛ میرزایی، بهروز؛ موسوی دهقانی، سید علی؛ "بررسی تشکیل رسوبات معدنی در طول روش سیلابزنی شیمیایی ASP"، دومین همایش بین المللی نفت، گاز و پتروشیمی، تهران (۱۳۹۳).

- [۳] میرزایی، بهروز؛ موسوی دهقانی، سید علی؛ هاشمی، سید حسین؛ دین محمد، محمود، مطالعه و مروری بر تشکیل و روش‌های حذف رسوبات معدنی در فرایند بازیافت نفت، فصلنامه تخصصی فرایند نو. ۵۲: ۱۰۰ تا ۱۱۲ (۱۳۹۴).
- [4] Ephraim O., Awajiogak U., Kumar S., **Determining the Rates for Scale Formation in Oil Wells.** *Das. Int. Journal of Engineering Research and Application*. 6 (9) ( Part -1):62-66(2016).
- [5] Ahmi F., Gadri A., **Kinetics and Morphology of Formed Gypsum**, *Desalination*, **166** (1): 427-434 (2004).
- [6] El-Said M., Ramzi M., Abdel-Moghny T., **Analysis of Oilfield Waters by Ion Chromatography to Determine the Composition of Scale Deposition**, *Desalination*, **249**: 748-756(2009).
- [7] Puntervold T., Austad T., **Injection of Seawater and Mixtures with Produced Water into North Sea Chalk Formation: Impact of Fluid-rock Interactions on Wettability and Scale Formation**, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **63**: 23-33(2008)
- [8] Hashemi S. H., **Thermodynamic Study of water activity of Single Strong Electrolytes**, *Journal of Applied and Computational Mechanics*, **3**(2): 150-157(2017).
- [9] Bahadori A., Zeidani K., **Predicting Scale Formation In Wastewater Disposal Wells of Crude-Oil Desalting Plants**, *Petroleum & Coal*, **54**(2):143-148 (2012).
- [۱۰] پورپروانه، علیرضا؛ زارع علی‌آبادی، حسن؛ شجاع یامی، امین؛ مدل‌سازی ترمودینامیکی تشکیل رسوب‌های معدنی در فرایند تزریق آب به مخازن نفتی سیری و نصرت. پژوهش نفت. ۲۶ (۱-۹۵): صفحه ۱۵ تا ۲۱ (۱۳۹۵)
- [11] Vetter J., Kandarpa V., Harouaka A., **Prediction of Scale Problems Due to Injection of Incompatible Waters**, *Journal of Petroleum Technology*, 273 – 284.(1982).
- [12] Yuan M., Todd A., **Prediction of Sulfate Scaling Tendency in Oilfield Operations**, *SPE Production Engineering*, 63-72 (1991).
- [۱۳] صبور، سمانه؛ لطف‌اللهی، محمد نادر؛ متحدین، پویا، تعیین مقدار رسوب در فرایند تزریق آب به مخازن نفتی ایران، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۱: ۱۱۵ تا ۱۲۳ (۱۳۹۱).
- [14] Haghtalab A., KamaliM J., Shahrabadi A., **Prediction Mineral Scale Formation in Oil Reservoirs During Water Injection**, *Fluid Phase Equilibria*, **373**: 43-54(2014).
- [15] Thomsen K., Rasmussen P., **Modeling of Vapor-Liquid-Solid Equilibrium in Gas-Aqueous Electrolytesystems**, *Chemical Engineering Science*, **54**:1787-1802.(1999).
- [16] Abrams D., Prausnitz J., **Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems**, *AIChE J.*, **21**(1): 116-128.(1975).
- [17] Oddo J., Tomson M., **Why Scale Forms and How to Predict It**, *SPE Production and Operations*. **9**: 47-54 (1994).
- [18] Garcia A., Thomsen K., Stenby E., **Prediction of Mineral Scale Formation in Geothermal and Oilfield Operations Using the Extended UNIQUAC Model Part I. Sulfate Scaling Minerals**, *Geothermics*, **34**: 61-97 (2005).

- [19] Wagman D., Evans W., Parker V., Schumm R., Halow I., Bailey S., [The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties: Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units](#), *Chem. Ref. Data , Suppl. 2* Volume 11.(1982).
- [20] Moghadasi J., Jamialahmadi M., Muller–Steinhagen H., Sharif.A ., Izadpanah M.R., [Formation Damage in Iranian Oil Fields](#), *SPE No. 73781*. (2002).
- [21] Charles C. Templeton, Jane C., Rodgers. [Solubility of Anhydrite in Several Aqueous Salt Solutions between 250.Degree and 325 Degree](#), *J. Chem. Eng. Data*, **12**(4): 536–547.(1967)