





دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی نفت-اکتشاف

جلوگیری از خطرات و مشکلات هیدراتهای گازی در حفاری دریایی با استفاده از افزاینده‌ها در سیال حفاری پایه آبی شبیه سازی شده

نگارنده: مریم عبدالکریم

اساتید راهنما

دکتر مهرداد سلیمانی منفرد

دکتر بهزاد تخم چی

اردیبهشت ۱۳۹۶

تقدیر به

مادر ، آن که آفتاب مهرش در آستانه قلبم هم چنان
پابرجاست و هرگز غروب نخواهد کرد .

و با بوسه بر دستان پدرم به او که نمی دانم از بزرگی
انش بگویم یا مردانگی و سخاوتش

تقدیر و تشکر

شکر شایان نثار ایزد منان که توفیق را رفیق را هم ساخت تا این پایان نامه را به پایان برسانم. از استادان فاضل و اندیشمند جناب آقای دکتر مهرداد سلیمانی منفرد و آقای دکتر بهزاد تخم چی به عنوان اساتید راهنما که همواره نگارنده را مورد لطف و محبت خود قرار داده اند و از ابتدای راه و در طی انجام این تحقیق، با راهنمایی‌های خود مرا در نگارش این اثر یاری نموده‌اند.

سپاس فراوان از پدر و مادر عزیزم ... این دو معلم بزرگوارم ... که همواره بر کوتاهی و درستی من، قلم عفو کشیده‌اند و کریمانه از کنار غفلت‌هایم گذشته‌اند. و در تمام عرصه‌های زندگی یار و یاور بی چشم داشت برای من بوده‌اند.

چکیده:

در حفاری دریایی در اعماق زیاد، به دلیل کاهش دما و یا افزایش فشار امکان تشکیل هیدرات‌های گازی وجود دارد و سیالات حفاری به دلیل دارا بودن آب و همچنین در ارتباط بودن با منطقه هیدروکربنی، مقدمات تشکیل هیدرات‌های گازی و یا کریستال‌های یخ مانند در آن‌ها وجود دارد. با تشکیل هیدرات‌های گازی در داخل تاسیسات، خطوط لوله، فورانگیرها (عدم مشاهده فشار چاه به دلیل انسداد تجهیزات در زیر و یا داخل شیرهای فورانگیر که مانع باز و بسته شدن کامل این ابزار می‌گردد) و در اطراف رشته حفاری (جلوگیری از حرکت رشته حفاری به دلیل انسداد فضای بین رشته حفاری و دیواره چاه)، هر کدام مشکلات عدیده‌ای را در صنعت به بار می‌آورند. بنابراین لازم است تحقیقاتی در رابطه با جلوگیری از تشکیل هیدرات‌های گازی در سیستم حفاری و تولید انجام گیرد. در این تحقیق هدف بر این است که برای جلوگیری از تشکیل هیدرات‌های گازی در تجهیزات و در داخل چاه از بازدارنده‌های مناسبی در سیال حفاری آب پایه استفاده شود. بنابراین در ابتدا آزمایشات تنها بر روی آب مقطر انجام گرفت که شرایط واقعی یک سیال حفاری را دارا نمی‌باشد. در این تحقیق سپس به جای آب مقطر، از سیال ترکیب آب و بنتونیت در غلظت‌های مختلف استفاده گردید و هدف این است که چگونگی تاثیر ترمودینامیکی بنتونیت در غلظت‌های مختلف بر روی نمودار تعادلی هیدرات‌های گازی بررسی شود. میزان این تاثیر هنوز به صورت کامل شناخته شده نیست. این هدف، با انجام آزمایش بر روی سیالات حفاری و اضافه نمودن بازدارنده‌ها در این سیالات و ثبت شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات‌های گازی بدست خواهد آمد. به منظور نتیجه بخش بودن دستاوردهای این تحقیق، آزمایش‌های متعدد با بازدارنده‌های متفاوت در غلظت‌های مختلف و همچنین تحت شرایط متفاوت عملیاتی (تغییر فشار) انجام گرفت. همچنین مقایسه‌ای بین بازدارنده‌های مختلف و اثربخشی آن‌ها انجام شد. در ابتدا سه بازدارنده متفاوت، سدیم کلرید، کلسیم کلرید و مونواتیلن-گلیکول در آب مقطر مورد آزمایش قرار گرفتند. در نتیجه مونواتیلن-گلیکول بازدارنده برتر از نظر

بازدارندگی از تشکیل هیدرات گازی در آب مقطر شناخته شد. برای مشاهده تاثیر بنتونیت در بازدارندگی مونواتیلن گلیکول، محلول آب بنتونیت در دو غلظت متفاوت بنتونیت به عنوان سیال پایه تشکیل هیدرات گازی مورد آزمایش قرار داده شد، در نهایت مشاهده شد که وجود بنتونیت تغییری در شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی و همچنین بازدارندگی مونواتیلن گلیکول ایجاد نکرده است.

واژه‌های کلیدی: هیدرات‌های گازی، بازدارنده‌های مناسب، تاثیر ترمودینامیکی بنتونیت، نمودار تعادلی هیدرات گازی، شرایط ترمودینامیکی هیدرات گازی.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول	۱
۱-۱ تعریف مساله:	۲
۲-۱ تاریخچه هیدرات گازی:	۲
۳-۱ سابقه موضوع:	۴
۴-۱ ضرورت انجام تحقیق:	۶
۵-۱ روش تحقیق:	۶
۶-۱ ساختار پایان نامه:	۸
فصل دوم	۹
۱-۲ ترکیب گل حفاری:	۱۰
۱-۱-۲ نشاسته (Starch):	۱۰
۲-۱-۲ ذرات ریز جامد:	۱۰
۳-۱-۲ ترکیب شیمیایی:	۱۱
۲-۲ گل‌های پایه آبی:	۱۱
۳-۲ افزودنیهای گل حفاری:	۱۲
۱-۳-۲ باریت (Barite):	۱۳
۲-۳-۲ مواد کنترل هرزروی گل (Lost circulation control):	۱۴
۴-۲ هیدرات و ناحیه پایداری:	۱۶

۵-۲ هیدراتهای گاز نواحی یخ زده و قطبی:	۱۸
۶-۲ هیدراتهای گاز دریایی:	۱۸
۷-۲ بستر هیدراتهای گازی:	۱۹
۸-۲ بازتاب کننده‌ی شبیه ساز بستر (BSR):	۱۹
۹-۲ بررسی شرایط بازدارندگی از تشکیل هیدرات گازی:	۲۲
۱۰-۲ بازدارنده‌ها:	۲۴
۱-۱۰-۲ بازدارنده Na-Cl:	۲۴
۲-۱۰-۲ بازدارنده Ca-Cl ₂ :	۲۶
۳-۱۰-۲ بازدارنده مونو اتیلن گلیکول (MEG):	۲۹
۱۱-۲ مقایسه بازدارنده‌های نمکی (ترمودینامیکی یا الکترولیتی):	۳۱
فصل سوم	۳۵
۱-۳ هیدراتهای گازی:	۳۶
۲-۳ ساختارهای هیدرات گازی:	۴۱
۱-۲-۳ ساختارهای I, II هیدرات گازی:	۴۱
۲-۲-۳ ساختار H:	۴۴
۳-۳ تغییرات دما و فشار در فرایند تشکیل هیدرات گازی:	۴۴
۴-۳ تزریق ممانعت کننده‌ها یا بازدارنده های شیمیایی:	۴۶
۱-۴-۳ بازدارنده‌های ترمودینامیکی:	۴۶
۲-۴-۳ بازدارنده‌های سینتیکی:	۴۹

۳-۴-۳	بازدارنده‌های ضد تجمع:	۵۰
۳-۵	عوامل بازدارنده تشکیل هیدراتهای گازی:	۵۰
۳-۶	تزریق بازدارنده نمکی:	۵۱
۳-۷	مشکلات عملیاتی:	۶۵
۳-۸	تخمین احتمال تشکیل هیدرات گازی در عملیات حفاری توسط قوانین سرانگشتی:	۶۵
۳-۹	مشکلات تشکیل هیدرات گازی در سیال حفاری:	۶۶
۳-۱۰	جلوگیری از مشکلات تشکیل هیدرات گازی:	۶۷
	فصل چهارم	۶۹
۴-۱	تعریف مساله:	۷۰
۴-۲	بخش تجربی:	۷۰
۴-۳	روش انجام آزمایش:	۷۱
۴-۴	مواد مورد نیاز در این آزمایش:	۷۵
۴-۵	بازدارنده Na-Cl:	۷۷
۴-۶	بازدارنده Ca-Cl ₂ :	۸۲
۴-۷	بازدارنده مونو اتیلن گلیکول (MEG):	۸۵
۴-۸	بازدارنده مونو اتیلن گلیکول (MEG) (۵۰٪ وزنی):	۸۸
۴-۹	بازدارنده ترکیبی مونو اتیلن گلیکول (۷٪ وزنی MEG) و سدیم کلرید	
	(۵٪ وزنی Na-Cl):	۹۰

۴-۱۰	مقایسه مقادیر تجربی داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان و مقادیر بدست آمده از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات: ۹۵.....
۴-۱۱	مقایسه مقادیر تجربی داده های تعادلی تشکیل هیدرات متان و مقادیر بدست آمده از رابطه ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات: ۱۰۱.....
۴-۱۱-۱	بازدارنده ۷٪ وزنی مونو اتیلن گلیکول (MEG): ۱۰۲.....
۴-۱۱-۲	بازدارنده ۵۰٪ وزنی مونو اتیلن گلیکول (MEG): ۱۰۴.....
۴-۱۲	ساختن محلول دارای بنتونیت: ۱۰۷.....
۴-۱۲-۱	تشکیل هیدرات متان در محلول حاوی بنتونیت (محلول ۷٪ و ۱۲٪ وزنی بنتونیت) و بدون بازدارنده: ۱۰۷.....
۴-۱۲-۲	تشکیل هیدرات متان در محلول حاوی بنتونیت (محلول ۷٪ و ۱۲٪ وزنی بنتونیت) و ۷٪ وزنی بازدارنده مونو اتیلن گلیکول: ۱۰۹.....
۴-۲۶	شکل منحنیهای تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالت بدون بازدارنده و در حالت وجود بازدارندههای نشان داده شده: ۱۱۳.....
۱۱۵	فصل پنجم.....
۵-۱	نتایج حاصل از مصرف بازدارندهها، به منظور جلوگیری از تشکیل هیدرات متان: ۱۱۶.....
۵-۲	پیشنهادهات: ۱۱۷.....

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱ ساختار تشکیل یافته هیدرات گازی از مولکولهای میزبان (آب) و مهمان (گاز) [۱].....	۲
شکل ۱-۲ منحنی تعادلی تشکیل هیدرات گازی در حضور آب مقطر (منحنی آبی) و بدست آمدن نقطه تعادلی تشکیل هیدرات گازی در حضور آب مقطر و ۵ درصد وزنی باریت [۲۵].....	۱۴
شکل ۲-۲ منحنی تعادلی تشکیل هیدرات گازی در حضور آب مقطر (منحنی آبی) و بدست آوردن نقطه تعادلی تشکیل هیدرات گازی در حضور آب مقطر و ۵ درصد وزنی صمغ زانتان (Xanthan Gum) [۲۵].....	۱۵
شکل ۲-۳ مولکولهای گازی (میهمان) به دام افتاده درون قفسهای ساخته شده توسط مولکولهای آب میزبان [۲۶].....	۱۶
شکل ۲-۴ مرز فازی هیدرات گازی [۲۸].....	۱۸
شکل ۲-۶ در این مقطع BSR با پیکانها نشان داده شده است. همان طور که در این مقطع مشاهده میشود BSR که در حکم مرز پایین پایداری هیدرات گازی در نظر گرفته میشود، از شکل بستر دریا تبعیت میکند [۳۶].....	۲۲
شکل ۲-۷ موقعیت منحنی زمین گرمایی و منحنی تعادلی تشکیل هیدرات گازی در حالت استفاده از بازدارنده مناسب [۲۵].....	۲۴
شکل ۲-۸ منحنیهای تعادلی تشکیل هیدرات گازی (NG) در حضور بازدارنده Na-Cl در غلظتهای متفاوت که برگرفته از آزمایشات تجربی محققین نامبرده در شکل است [۲۵].....	۲۵
شکل ۲-۹ مقایسه دادههای تعادلی تشکیل هیدرات گازی بدست آمده از کارهای تجربی و مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات [۲۵].....	۲۶

- شکل ۲- ۱۱ مقایسه داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی بدست آمده از کارهای تجربی و مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات [۲۵]..... ۲۸
- شکل ۲- ۱۳ منحنیهای تعادلی تشکیل هیدرات گازی (NG) در حضور بازدارنده مونو اتیلن گلیکول (MEG) در غلظتهای متفاوت که برگرفته از آزمایشات تجربی محققین نامبرده در شکل است [۲۵]..... ۳۰
- شکل ۲- ۱۴ مقایسه داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی بدست آمده از کارهای تجربی و مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات [۲۵]..... ۳۱
- شکل ۲- ۱۵ مقایسه بازدارنده‌های نمکی در غلظت ۱۰ درصد وزنی [۳۷]..... ۳۳
- شکل ۲- ۱۶ مقایسه بازدارنده‌های نمکی در غلظت ۲۰ درصد وزنی [۳۷]..... ۳۳
- شکل ۲- ۱۷ مقایسه بازدارنده‌های نمکی در غلظت ۳۰ درصد وزنی [۳۷]..... ۳۴
- شکل ۳- ۱ ساختارهای هیدرات های گازی [۵۸]..... ۴۳
- شکل ۳- ۲ تغییرات دما و فشار سیستم در طول فرایند تشکیل هیدرات گازی [۶۳]..... ۴۵
- شکل ۳- ۳ نحوه مصرف گاز در طول فرایند تشکیل هیدرات گازی [۶۳]..... ۴۵
- شکل ۳- ۴ عملکرد بازدارنده های ترمودینامیکی در جا به جا کردن نمودار تعادل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی [۶۵و۶۴]..... ۴۸
- شکل ۳- ۵ مکانیزم بازدارندگی از تشکیل هیدرات گازی [۶۵]..... ۴۸
- شکل ۳- ۶ اثر بازدارنده $MgCl_2$ بر تشکیل هیدرات گازی و انتقال آن به شرایط فشار بالا و دمای پایینتر [۶۶] ۴۹
- شکل ۳- ۷ مکانیزم بازدارندگی از تشکیل هیدرات گازی [۵۰]..... ۵۰
- شکل ۳- ۸ داده‌های آزمایشگاهی و پیش بینی شده مرز فازی هیدرات متان در حضور آب مقطر و بازدارنده نوع یک [۴۶]..... ۵۳
- شکل ۳- ۹ داده‌های آزمایشگاهی و پیش بینی شده مرز فازی هیدرات متان در حضور آب مقطر و بازدارنده نوع دو [۴۶]..... ۵۴

شکل ۳-۱۰ داده‌های آزمایشگاهی و پیش بینی شده توسط مدل ترمودینامیکی مرز فازی هیدرات متان در حضور ۱۰ درصد جرمی بازدارنده نوع سه و آب مقطر [۴۶]..... ۵۵

شکل ۳-۱۱ داده‌های آزمایشگاهی و پیش بینی شده توسط مدل ترمودینامیکی مرز فازی هیدرات متان در حضور آب مقطر و ۱۰، ۱۶/۴ و ۲۵ درصد جرمی بازدارنده نوع سه [۴۶]..... ۵۶

شکل ۳-۱۲ داده‌های آزمایشگاهی و پیش بینی شده توسط مدل ترمودینامیکی مرز فازی هیدرات گاز طبیعی (NG) در حضور ۲۵ درصد جرمی بازدارنده نوع سه و آب مقطر [۴۶]..... ۵۷

شکل ۳-۱۳ تعیین نقطه تجزیه هیدرات گازی (نقطه تعادلی) برای یک نمونه گاز [۷۸]..... ۵۹

شکل ۳-۱۴ مقایسه انجام گرفته بین داده‌های تعادلی هیدرات متان در حضور محلول بازدارنده ترکیبی Na-Cl(5)DEG(5) بدست آمده از کار آزمایشگاهی محققین با نتایج حاصل از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات HWHYD [۷۷]..... ۶۳

شکل ۳-۱۵ مقایسه انجام گرفته بین داده‌های تعادلی هیدرات متان در حضور محلول بازدارنده ترکیبی Na-Cl(5)DEG(15) بدست آمده از کار آزمایشگاهی محققین با نتایج حاصل از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات HWHYD [۷۷]..... ۶۴

شکل ۳-۱۶ مقایسه انجام گرفته بین داده‌های تعادلی هیدرات متان در حضور محلول بازدارنده ترکیبی Na-Cl(5)TEG(5) بدست آمده از کار آزمایشگاهی محققین با نتایج حاصل از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات HWHYD [۷۷]..... ۶۴

شکل ۳-۱۷ مقایسه انجام گرفته بین داده‌های تعادلی هیدرات متان در حضور محلول بازدارنده ترکیبی Na-Cl(5)DEG(15) بدست آمده از کار آزمایشگاهی محققین با نتایج حاصل از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات HWHYD [۷۷]..... ۶۵

شکل ۴-۱ نمایی از دستگاه آزمایشگاهی تجزیه هیدرات گازی استفاده شده جهت تشکیل هیدرات متان [۷۷] ۷۱۰۰

شکل ۴-۲ شماتیکی از مسیرهای کاهش و افزایش دما در طول دست یابی به نقطه تعادلی تشکیل هیدرات گازی [۷۸]..... ۷۳

- شکل ۳-۴ دستگاه تشکیل هیدرات گازی..... ۷۴
- شکل ۴-۴ منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۷ درصد وزنی کلرید سدیم (Na-Cl)..... ۷۹
- شکل ۵-۴ منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان بدون بازدارنده..... ۸۱
- شکل ۶-۴ منحنیهای تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالت بدون بازدارنده (منحنی سبز) و در حالت وجود بازدارنده (الکترولیتی) Na-Cl (منحنی آبی)..... ۸۱
- شکل ۷-۴ منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۷ درصد وزنی Ca-Cl_2 ۸۴
- شکل ۸-۴ منحنیهای تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالت بدون بازدارنده (منحنی سبز) و در حالت وجود بازدارنده (الکترولیتی) Ca-Cl_2 (منحنی نارنجی)..... ۸۴
- شکل ۹-۴ منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۷ درصد وزنی مونو اتیلن گلیکول (MEG)..... ۸۷
- شکل ۱۰-۴ منحنیهای تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالت بدون بازدارنده (منحنی سبز) و در حالت وجود بازدارنده مونو اتیلن گلیکول (MEG) (منحنی قرمز)..... ۸۷
- شکل ۱۱-۴ منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۵۰ درصد وزنی مونو اتیلن گلیکول..... ۸۹
- شکل ۱۲-۴ منحنیهای تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالت بدون بازدارنده (منحنی سبز) و در حالت وجود بازدارنده مونو اتیلن گلیکول (MEG) (منحنی بنفش)..... ۹۰
- شکل ۱۳-۴ منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ترکیبی مونو اتیلن گلیکول (۷٪وزنی MEG) و سدیم کلرید (۵٪وزنی Na-Cl)..... ۹۲
- شکل ۱۴-۴ منحنیهای تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالت بدون بازدارنده (منحنی سبز) و در حالت وجود بازدارنده ترکیبی مونو اتیلن گلیکول (۷٪وزنی MEG) و سدیم کلرید (۵٪وزنی Na-Cl) (منحنی مشکی)..... ۹۳
- شکل ۱۵-۴ منحنیهای تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالت بدون بازدارنده و در حالت وجود بازدارندههای نشان داده شده..... ۹۴
- شکل ۱۶-۴ مقایسه دادههای آزمایشگاهی و مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات برای تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۷٪وزنی Na-Cl..... ۹۸

- شکل ۴-۱۷ مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات برای تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۷٪ وزنی Ca-Cl_2 ۹۸
- شکل ۴-۱۸ مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات برای تشکیل هیدرات متان در حضور آب مقطر ۹۹
- شکل ۴-۱۹ مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات برای تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۷٪ وزنی MEG ۹۹
- شکل ۴-۲۰ مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات برای تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۵۰٪ وزنی MEG ۱۰۰
- شکل ۴-۲۱ مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات برای تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده (۵٪) Na-Cl ، (۷٪) MEG ۱۰۰
- شکل ۴-۲۲ مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و رابطی ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات برای تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۷٪ وزنی MEG ۱۰۴
- شکل ۴-۲۳ مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و رابطی ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات برای تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۵۰٪ وزنی MEG ۱۰۶
- شکل ۴-۲۴ داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان بدست آمده از کار آزمایشگاهی در حالتی که محلول پایه آزمایش بدون بنتونیت باشد در مقایسه با داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالتی که محلول پایه دارای بنتونیت محلول ۷٪ و ۱۲٪ وزنی بنتونیت محلول باشد ۱۰۹
- شکل ۴-۲۵ داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان بدست آمده از کار آزمایشگاهی در حالتی که محلول پایه آزمایش بدون بنتونیت باشد در مقایسه با داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالتی که محلول پایه دارای بنتونیت محلول ۷٪ و ۱۲٪ وزنی بنتونیت محلول باشد ۱۱۱
- شکل ۴-۲۶ منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالت بدون بازدارنده و در حالت وجود بازدارنده‌های نشان داده شده ۱۱۳

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲ ترکیب گازی مورد استفاده جهت تشکیل منحنیهای تعادلی هیدرات گازی نشان داده شده در شکلهای (۱۵-۲)، (۱۶-۲) و (۱۷-۲) [۳۷].....	۳۲
جدول ۲-۳ دادههای تعادلی هیدرات متان اندازه گیری شده توسط محققین در حضور محلول بازدارنده Na-Cl(5)-DEG(15) و Na-Cl(5)-DEG(15) [۷۸].....	۶۱
جدول ۳-۳ دادههای تعادلی هیدرات متان اندازه گیری شده توسط محققین در حضور محلول بازدارنده Na-Cl(5)-TEG(15) و Na-Cl(5)TEG(15) [۷۸].....	۶۱
جدول ۱-۴ محدوده فشار و دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور ۷ درصد وزنی بازدارنده ی الکترولیتی Na-Cl.....	۷۸
جدول ۲-۴ دادههای تعادلی شرایط تشکیل هیدرات متان در حضور کلرید سدیم ۷ درصد وزنی Na-Cl.....	۷۸
جدول ۳-۴ محدوده فشار و دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالت بدون بازدارنده	۸۰
جدول ۴-۴ دادههای تعادلی شرایط تشکیل هیدرات متان بدون بازدارنده.....	۸۰
جدول ۵-۴ محدوده فشار و دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور ۷ درصد وزنی بازدارنده ی الکترولیتی Ca-Cl ₂	۸۳
جدول ۶-۴ دادههای تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور کلرید کلسیم ۷ درصد وزنی Ca-Cl ₂	۸۳
جدول ۷-۴ محدوده فشار و دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان را در حضور ۷ درصد وزنی بازدارنده ی مونو اتیلن گلیکول (MEG).....	۸۶
جدول ۸-۴ دادههای تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور مونو اتیلن گلیکول (MEG) ۷ درصد وزنی.....	۸۶
جدول ۹-۴ محدوده فشار و دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور ۵۰ درصد وزنی بازدارنده ی مونو اتیلن گلیکول (MEG):.....	۸۸
جدول ۱۰-۴ دادههای تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور مونو اتیلن گلیکول (MEG) ۵۰ درصد وزنی.....	۸۹

جدول ۴-۱۱ محدوده فشار و دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ترکیبی مونو اتیلن گلیکول

(۷٪وزنی MEG) و سدیم کلرید (۵٪وزنی Na-Cl) ۹۱

جدول ۴-۱۲ داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ترکیبی مونو اتیلن گلیکول

(۷٪وزنی MEG) و سدیم کلرید (۵٪وزنی Na-Cl) ۹۱

جدول ۴-۱۳ داده‌های تعادلی بدست آمده از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات برای تشکیل هیدرات متان]

..... [۸۰،۷۹،۲۵ ۹۶

جدول ۴-۱۴ مقادیر T_1 محاسبه شده جهت رسم منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان دارای ۷ درصد وزنی

بازدارنده مونو اتیلن گلیکول و همچنین مشخصات فشار و دمای سه نقطه‌ای انتخابی از منحنی تعادلی تشکیل

هیدرات متان در حضور آب مقطر و بدون بازدارنده جهت محاسبه مقادیر T_1 ۱۰۳

جدول ۴-۱۵ مقادیر T_1 محاسبه شده جهت رسم منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان دارای ۵۰ درصد وزنی

بازدارنده مونو اتیلن گلیکول و همچنین مشخصات فشار و دمای سه نقطه‌ای انتخابی از منحنی تعادلی تشکیل

هیدرات متان در حضور آب مقطر و بدون بازدارنده جهت محاسبه مقادیر T_1 ۱۰۵

جدول ۴-۱۶ مقادیر فشار و دمای تشکیل هیدرات متان در محلول حاوی ۷٪ و ۱۲٪ وزنی بنتونیت و بدون

بازدارنده ۱۰۸

جدول ۴-۱۷ مقادیر فشار و دمای تشکیل هیدرات متان، در محلول حاوی ۷٪ و ۱۲٪ وزنی بنتونیت به علاوه ۷٪

وزنی بازدارنده مونو اتیلن گلیکول ۱۱۰

نمادها

حروف لاتین

T	دما
P	فشار
W	غلظت
C ₁ -C ₆	ثابت‌های تعادلی رابطه تعادلی تشکیل هیدرات گازی
Na-Cl	سدیم کلرید
NG	گاز طبیعی
Ca-Cl ₂	کلسیم کلرید
MEG	مونو اتیلن گلیکول
H ₂ S	هیدروژن سولفید
	آرگون Ar
C ₂ H ₄	اتان
Mg-cl ₂	منیزیم کلرید
k-cl	کلسیم کلرید
DEG	دی اتیلن
TEG	تری اتیلن گلیکول

حروف یونانی

Δ	تغییر خاصیت
----------	-------------

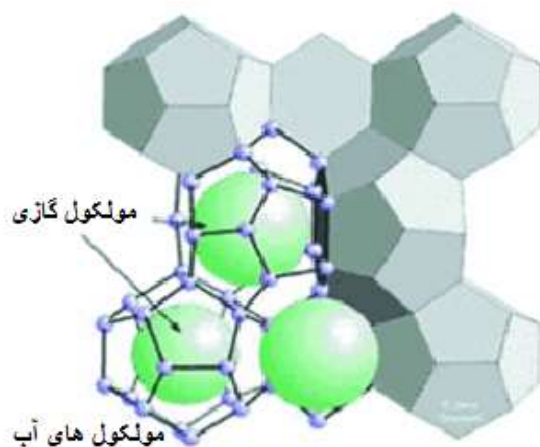
I	ساختار نوع یک هیدرات گاز
II	ساختار نوع دو هیدرات گازی
H	ساختار نوع دو گانه هیدرات گازی

فصل اول

کلیات

۱-۱ تعریف مساله:

گاز طبیعی و نفت خام به طور طبیعی در مخازن زیر زمینی در تماس با آب هستند. مولکول‌های آب بخاطر داشتن پیوندهای هیدروژنی قوی با وجود آوردن حفره‌هایی، ساختار شبه شبکه‌ای تشکیل داده‌اند. در شبکه کریستالی شکل گرفته، مولکول‌های گاز با قطرهای مولکولی کوچکتر از قطر حفره‌ها، درون قفس‌هایی که به وسیله مولکول‌های آب و بواسطه پیوندهای هیدروژنی بین آن‌ها ایجاد گردیده، محبوس شده و به دلیل برهم کنش به وجود آمده بین مولکول‌های میهمان و میزبان، ساختار ایجاد شده پایدار گشته است. این ماده کریستالی تشکیل شده شبیه یخ به عنوان هیدرات گازی شناخته شده است [۱].



شکل ۱-۱ ساختار تشکیل یافته هیدرات گازی از مولکول‌های میزبان (آب) و مهمان (گاز) [۱].

۱-۲ تاریخچه هیدرات گازی:

از نظر تاریخی، مطالعات انجام شده بر روی پدیده هیدرات گازی به سه دوره مهم زیر طبقه بندی شده است [۱]:

- دوره اول، از کشف آن در سال ۱۸۱۰ تا حال حاضر، که هیدرات گازی به صورت یک پدیده ناشناخته علمی که در آن آب و گاز به درون یک شبکه جامد انتقال می‌یابند، مورد مطالعه قرار گرفته است.
- دوره دوم، از سال ۱۹۳۴ تا کنون به بررسی پدیده هیدرات گازی در صنعت انتقال گاز و مشکلات آن پرداخته است.

- دوره سوم، از سال ۱۹۶۰ تا حال حاضر، این دوره با کشف منابع زیر زمینی هیدرات گازی در اعماق اقیانوس‌ها و نواحی منجمد اعماق زمین آغاز گردیده است.

هیدرات‌های گازی در صنعت، نخستین بار به عنوان عاملی در انسداد لوله‌های انتقال گاز شناخته شدند اما امروزه مطالعات زیادی روی این ترکیبات انجام شده و کاربردهای مختلفی پیدا کرده است. تشکیل هیدرات گازی عامل جدی و اساسی در انسداد تجهیزات فرایندی و لوله‌های موجود در استخراج نفت و عملیات تولیدی در صنعت پتروشیمی و پالایشگاه و همچنین در خطوط انتقال گاز در شرایط دمای پایین و فشار بالا به شمار رفته است. نمک‌ها و بازدارنده‌های آلی به سیالات تکمیل و حفاری اضافه گشته تا از تشکیل هیدرات گازی جلوگیری کنند [۲].

در حفاری عمیق آب یا به عبارتی حفاری دریایی در اعماق زیاد، به دلیل کاهش دما و یا افزایش فشار امکان تشکیل هیدرات‌های گازی وجود داشته است و سیالات حفاری به دلیل دارا بودن آب و همچنین در ارتباط بودن با منطقه هیدروکربنی، مقدمات تشکیل هیدرات‌های گازی و یا کریستال‌های یخ مانند در آن‌ها ایجاد گشته است. با تشکیل هیدرات‌های گازی در داخل تاسیسات، خطوط لوله، فورانگیرها (عدم مشاهده فشار چاه به دلیل انسداد تجهیزات در زیر و یا داخل شیرهای فورانگیر که مانع باز و بسته شدن کامل این ابزار می‌گردد) و در اطراف رشته حفاری (جلوگیری از حرکت رشته حفاری به دلیل انسداد فضای بین رشته حفاری و دیواره چاه)، هر کدام مشکلات عدیده‌ای را در این صنعت ایجاد کرده است. بنابراین لازم است تحقیقاتی در رابطه با جلوگیری از تشکیل هیدرات‌های گازی در سیستم حفاری و تولید انجام گیرد [۳].

اطلاعات تجربی گزارش شده از تشکیل هیدرات‌های گازی در سیالات حفاری بسیار اندک بوده، بنابراین در کاربرد روش‌های پیش بینی کننده‌ای که بر مبنای اطلاعات تجربی بنا نهاده شده‌اند محدودیت وجود داشته است [۴].

برای شناسایی هر چه بیشتر هیدرات گازی بهتر است ابتدا مکانیسم آن شناخته شود. مکانیسم تشکیل هیدرات گازی با ایجاد پیوندهای هیدروژنی مولکول‌های آب آغاز شده و سپس مولکول‌های گاز باید در آب حل شده و تماس بین آن دو برقرار گردد تا اینکه هسته‌های بحرانی کریستال هیدرات گازی ایجاد شود [۵،۶،۷].

۱-۳ سابقه موضوع:

مشکلات ناشی از تشکیل هیدرات گازی در طول عملیات حفاری و تولید هیدروکربن توسط محققین مورد زیادی بررسی قرار داده شد که حوضه فعالیت آن‌ها در سه شاخصه خلاصه شده بود که یکی از آن‌ها در ارتباط با تشکیل هیدرات گازی در سیالات حفاری آب پایه بود [۸]. مولکول‌های آب بخاطر داشتن پیوندهای هیدروژنی قوی با وجود آوردن حفره‌هایی، ساختار شبه شبکه‌ای تشکیل داده‌اند [۹،۱۰]. در شبکه کریستالی شکل گرفته، مولکول‌های گاز با قطرهای مولکولی کوچکتر از قطر حفره‌ها، درون قفس‌هایی که به وسیله مولکول‌های آب و بواسطه پیوندهای هیدروژنی بین آن‌ها ایجاد گردیده، محبوس شده و هیدرات‌های گازی را تشکیل داده‌اند [۱۱،۱۲]. همچنین در دپارتمان مهندسی نفت دانشگاه هریوت وات درباره رفتار فازی و خواص PVT هیدرات‌های گازی مطالعات و تحقیقات متعددی انجام گرفت. در این تحقیقات، مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات (HWHYD) که یک مدل ترمودینامیکی پیشگو برای تشکیل هیدرات گازی بود معرفی گردید [۱۳،۱۴]. در تحقیق دیگری، مقادیر تجربی نقاط تعادلی هیدرات گازی حاصل از آزمایش، با مدل‌های ترمودینامیکی مقایسه شده و به نتایج جالبی درمورد عملکرد بازدارنده‌ها، حلالیت بازدارنده‌ها در صورت وجود چندین بازدارنده و همچنین قدرت مهار کنندگی هر کدام از بازدارنده‌ها در برابر تشکیل هیدرات گازی دست یافتند. نتایج حاصل این گونه بود که اندازه مولکولی بازدارنده‌ها باید مناسب باشد، در غیر این صورت بازدارنده‌ها نه تنها در مهار کردن تشکیل

هیدرات گازی کمی نخواهند کرد، بلکه ممکن است به عنوان تشکیل دهنده هیدرات گازی (hydrate former) هم شناخته شوند [۴].

محققین دیگری در مورد منطقه پایداری هیدرات گازی و منحنی‌های تعادلی آنها در حالت افزودن افزاینده‌ها و بازدارنده‌ها، از جمله Na-Cl، Ca-Cl₂، گلیکول و دیگر بازدارنده‌های ترمودینامیکی به سیالات حفاری به مطالعه پرداختند و منحنی تعادلی هر کدام از این محلول‌های حاوی بازدارنده‌های متفاوت را ترسیم کردند [۱۵]. همچنین مطالعات دیگری در رابطه با مقایسه مقادیر تجربی و مقادیر حاصل از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات در جهت بهبود این مدل‌های ترمودینامیکی انجام گرفت [۱۵]. گروه دیگری از محققین به اندازه‌گیری و پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات متان و دی اکسید کربن در حضور بازدارنده‌های ترمودینامیکی در آزمایشگاه پرداختند. هدف از انجام آزمایشات، دستیابی به نقاط تعادلی تشکیل هیدرات گازی در محلول‌های حاوی بازدارنده‌های مختلف بود. با انجام این آزمایش در فشارهای اولیه متفاوت و بدست آوردن نقاط تعادلی در گستره‌ی دمایی وسیع، توانسته به منحنی تعادلی تشکیل هیدرات گازی دست پیدا کرد، که این منحنی رفتار مرزهای فازی هیدرات گازی را در سیالات متفاوت نشان داده سپس این مقادیر، با مقادیر حاصل از روابط ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات که در زیر آمده، مقایسه گردیده است [۱۶].

$$\Delta T = T_0 - T_1 = (C_1 W + C_2 W^2 + C_3 W^3) \times (C_4 \ln(P) + C_5) \times (C_6 (P_0 - 1000) + 1) \quad (1-1)$$

که در رابطه (۱-۱)، ΔT کاهش دمای تجزیه هیدرات بر حسب درجه کلون یا سانتی گراد. T_0 دمای تجزیه هیدرات برای سیستمی با همان سیال در حضور آب مقطر. P فشار سیستم بر حسب کیلو پاسکال. W غلظت بازدارنده در فاز آبی مایع. P_0 فشار تجزیه سیال هیدروکربنی در حضور آب مقطر در دمای ۲۷۳/۱۵ کلون بر حسب کیلو پاسکال. C_i ثابت‌های تعادلی (برای هر بازدارنده مقادیر ثابتی وجود دارد). در نهایت میتوان عملکرد این بازدارنده‌ها را در مهار کردن تشکیل هیدرات گازی در سیالات شبیه سازی

شده‌ی حفاری مشاهده کرد [۱۶]. محققین دیگری نیز تحقیقاتی را در رابطه با بازدارندگی بازدارنده‌های ترمودینامیکی برای جلوگیری از تشکیل هیدرات‌های گازی انجام دادند [۱۷].

۴-۱ ضرورت انجام تحقیق:

جهت جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی در تجهیزات و در داخل چاه، باید از بازدارنده‌های مناسبی در سیال حفاری آب پایه استفاده کرد. گروهی از محققین آزمایشات خود را تنها بر روی آب مقطر انجام دادند که شرایط واقعی یک سیال حفاری را دارا نمی‌باشد [۱۶]. در این تحقیق به جای آب مقطر، از سیال ترکیب آب و بنتونیت در غلظت‌های مختلف استفاده شده است و هدف اینگونه بوده که چگونگی تاثیر ترمودینامیکی بنتونیت، در غلظت‌های مختلف بر روی نمودار تعادلی تشکیل هیدرات متان بررسی شود. به منظور نتیجه بخش بودن دستاوردهای این تحقیق، آزمایش‌های متعدد با بازدارنده‌های متفاوت در غلظت‌های مختلف و همچنین تحت شرایط متفاوت عملیاتی (تغییر فشار و دما) انجام گرفته شده. همچنین مقایسه بین بازدارنده‌های مختلف و اثربخشی آن‌ها نیز انجام شده است.

۵-۱ روش تحقیق:

آزمایش‌ها در آزمایشگاه نفت و مخازن هیدروکربنی در اتاق آزمایشی به نام آزمایشگاه جداسازی واقع در ساختمان دانشکده مهندسی شیمی که در دانشگاه تربیت مدرس وجود دارد انجام گرفت. در گام اول به بررسی چگونگی دست یابی به نقاط تعادلی تشکیل هیدرات متان، در فشارهای اولیه متفاوت پرداخته شد. برای رسیدن به این هدف، از دستگاه جداسازی هیدرات گازی استفاده شد. آزمایش‌ها در این پژوهش در یک ظرف دو جداره انجام گرفت. دمای درون ظرف تولید هیدرات متان با استفاده از یک ماده خنک کننده، معمولاً (مخلوط آب-الکل) با فرستادن درون پوسته اطراف ظرف کنترل شده، این دستگاه مجهز به حس گر دما و فشار بوده که داده‌های اندازه گیری شده با استفاده از این دو حس گر به رایانه منتقل گشته و در نهایت نمودار ترمودینامیکی تشکیل هیدرات متان، تهیه شده.

استفاده از این دستگاه به گونه‌ای بود که ابتدا پایه سیال مورد استفاده در آزمایش، محلول آب-بنتونیت (محلول شبیه سازی شده به عنوان سیال حفاری) به همراه بازدارنده‌ی مورد استفاده (اتیلن گلایکول) وارد ظرف شده، بعد ظرف تشکیل هیدرات گازی، تا فشار لازم جهت انجام آزمایش از گاز مورد نظر (متان) پر شده. مواد داخل ظرف تشکیل هیدرات متان توسط همزن، مخلوط گشته در همین حال با چرخش مواد خنک کننده اطراف ظرف، دمای مواد داخل ظرف شروع به کاهش یافتن کرده، سپس شرایط تشکیل هیدرات متان مهیا شده است. بعد از تشکیل هیدرات متان، دمای ظرف تشکیل هیدرات متان شروع به افزایش یافتن کرده تا زمانی که هیدرات متان تشکیل شده در ظرف تجزیه و تفکیک شده. حس‌گرهای دما و فشار مقادیر دما و فشار را در طول آزمایش ثبت کرده تا زمانی که نقطه‌ی تعادلی تشکیل هیدرات متان، یعنی جایی که نمودار تشکیل و تفکیک هیدرات متان یکدیگر را قطع کردند، به دست آمد. در نهایت منحنی تعادلی هیدرات متان، برای هر یک از نمونه‌ها ترسیم شده. دست یابی به نقاط تعادلی تشکیل هیدرات متان فشارهای مختلف نتیجه‌ی استفاده از دستگاه تشکیل هیدرات گازی بوده است.

در این پژوهش، به تعداد حداقل سه نمونه نیاز بوده است. نمونه‌ای شامل محلول (آب-بنتونیت) و گاز متان، نمونه‌ای شامل محلول (آب-بنتونیت)، بازدارنده و گاز متان و همچنین نمونه‌ای شامل محلول (آب-بنتونیت) در غلظتی متفاوت با نمونه‌ی دوم، بازدارنده و گاز متان. جهت دست یابی به نمودارهای ترمودینامیکی هر کدام از این نمونه‌ها، حداقل سه تست فشاری مختلف، یا به عبارتی سه نقطه‌ی تعادلی تشکیل هیدرات متان نیاز بود.

نمونه‌های مورد نیاز در این پژوهش مورد آزمایش قرار گرفت و در نهایت نمودارهای ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی تهیه شد. این نمودارها با نمودارهای بدست آمده از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات، به منظور بررسی دقت عملکرد مدل‌های پیش‌بینی شده در تشکیل هیدرات متان مقایسه گردید. روابط و مدل‌های ترمودینامیکی پیش‌گویانه تشکیل هیدرات گازی، در جهت بررسی میزان دقت عملکرد

آن‌ها و در نهایت صرفه جویی در مصرف هزینه و زمان انجام محاسبات، در این پروژه مورد استفاده قرار گرفتند. در ادامه به مقایسه نمودارهای ترمودینامیکی مربوط به نمونه‌های دارای بازدارنده و بدون بازدارنده پرداخته شد، انحراف این نمودارها از یکدیگر، به خواص بازدارندگی بازدارنده‌ها و همچنین مقدار درصد وزنی این بازدارنده‌ها بستگی داشته است. بنابراین اینگونه به تغییرات شرایط دمایی و فشاری تشکیل هیدرات متان پی برده شد و تاثیر بازدارندگی بازدارنده‌های ترمودینامیکی در تشکیل هیدرات متان مشاهده گشت. با احتساب این تغییرات و استفاده از بازدارنده‌های مناسب، توانسته از تشکیل هیدرات متان در سیال حفاری در هنگام حفاری ممانعت کرده و از بروز مشکلات عدیده بر اثر تشکیل هیدرات گازی در سیال، جلوگیری کرده و به شرایط ایمن سیال حفاری در چاه‌های عمیق دست پیدا کرد. مشاهده و مقایسه مقادیر تعادلی تشکیل هیدرات گازی در حضور بازدارنده‌ها منجر به شناسایی مناسب-ترین بازدارنده تشکیل هیدرات گازی گشته است.

۱-۶ ساختار پایان نامه:

پژوهش حاضر مشتمل بر پنج فصل می‌باشد. فصل جاری به بیان مقدمه، مروری بر مطالعات صورت گرفته، ضرورت انجام تحقیق، اهداف پژوهش و روش انجام کار پرداخته است. فصل دوم به بیان تئوری موضوع، افزایش‌دهنده‌های گل حفاری پایه آبی، بازدارنده‌های استفاده شده در غلظت‌های مختلف و تاثیر آن‌ها در جابه جایی نمودار فازی تشکیل هیدرات گازی، فعالیت‌های محققین دیگر در زمینه بازدارندگی بازدارنده‌ها و نتایج بدست آمده توسط آن‌ها پرداخته است. فصل سوم به بیان عوامل موثر بر تشکیل و تجزیه هیدرات گازی و بازدارنده‌های استفاده شده در غلظت‌های مختلف پرداخته است. فصل چهارم بعد از بررسی تشکیل هیدرات متان در آب مقطر به بررسی تشکیل هیدرات متان در سیال شبیه سازی حفاری که شامل آب و بنتونیت هست پرداخته و با افزودن بازدارنده به این سیال، چگونگی تشکیل هیدرات متان را بررسی کرده است. فصل آخر نتیجه گیری و پیشنهادات لازم ارائه گردیده است.

فصل دوم

سیال حفاری و بازدارنده‌های تشکیل

هیدرات گازی

۱-۲ ترکیب گل حفاری:

گل‌های حفاری گروه ویژه‌ای از سیالات حفاری هستند که اغلب برای حفر چاه‌های نفت استفاده می‌شوند. عبارت گل به غلظت زیاد سیال پس از افزودن مواد مناسب به مایع پایه آبی یا پایه نفتی اشاره دارد. عملکردهای زیادی برای سیال حفاری در نظر گرفته شده است. از نظر تاریخی، اولین هدف برای سیال حفاری، استفاده از آن برای انتقال ذرات حاصل از برش به سر چاه است، اما امروزه کاربردهای متنوع و متفاوتی برای آن متصور است [۱۸]. اساس گل حفاری را ممکن است آب (Water based mud)، روغن (Oil based mud) یا آب نمک (Salt water mud) تشکیل دهد. اما بر حسب ضرورت به آن ذرات کلوئیدی مانند رس یا ذرات درشت‌تر مانند باریت اضافه می‌شود و در شرایط استثنایی ممکن است بعضی از ترکیبات شیمیایی نیز به ترکیب گل نیز اضافه گردد. از ترکیباتی که در گل استفاده می‌شود به موارد زیر می‌توان اشاره کرد:

۱-۱-۲ نشاسته (Starch): به ذرات کلوئیدی ارگانیکی ژلاتینه شده اطلاق می‌گردد که موجب کاهش به هدر رفتن آب گل حفاری می‌شود و کانی‌هایی چون کلسیم یا نمک موجود در بین طبقات بر آن تاثیر نمی‌گذارند، اما به دلیل هزینه زیاد آن نسبت به رس جز در موارد ضروری از آن استفاده نمی‌شود و چون تخمیر و تخریب، گل بازیافتی را غیر قابل استفاده می‌نماید، لذا توصیه می‌شود که از این نوع ذرات کلوئیدی در گل‌های حفاری که آب نمک به جای آب خالص بخش اصلی ترکیب را تشکیل می‌دهد استفاده گردد [۱۹].

۲-۱-۲ ذرات ریز جامد: در گل حفاری از ذرات ریز جامد شامل کوارتز، سیلیس، باریت و ذرات دیگر کانی‌ها که می‌توانند به حالت تعلیق درآیند استفاده می‌شود. این نوع ذرات به منظور جلوگیری از به هدر رفتن گل حفاری و افزایش وزن گل به آن اضافه می‌شوند. باریت علاوه بر ارزان بودن همچنین با توجه به

چگالی بیشتر آن در مقایسه با رس، کوارتز و دیگر ذرات جامد، حجم کمتری از گل حفاری را اشغال می- کند اما باعث افزایش بیشتر وزن گل می‌شود[۲۰].

۲-۱-۳ ترکیب شیمیایی: اضافه کردن بعضی از ترکیبات شیمیایی به گل حفاری موجب کاهش گرانروی، کاهش خاصیت ژله‌ای، جلوگیری از ضخیم شدن بیش از حد گل حفاری و جلوگیری از به هدر رفتن آب گل حفاری می‌شوند. از این ترکیبات در شرایطی استفاده می‌شود که حفاری بر روی طبقات حاوی نمک، ژئوپس و انیدریت انجام می‌گیرد. در این شرایط گل حفاری بنتونیتی، بازدهی مناسبی ندارد زیرا این کانی‌ها، که بیش‌تر حاوی یون کلسیم هستند، موجب به هم پیوستن و جمع شدن ذرات با یکدیگر می‌گردند که در نتیجه باعث به هدر رفتن آب گل حفاری می‌شود. در این حالت باید ترکیب یا ترکیبات شیمیایی به گل حفاری اضافه کرد تا خواص گل را به حد دلخواه رساند. اگر مقدار کلسیم موجود در گل کم باشد انتقال دادن آن از طریق کربنات باریم و جوش شیرین به صورت کربنات کسیم امکان پذیر است. در غیراین صورت، اگر مقدار یون کلسیم موجود زیاد باشد از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است که به سیستم گل حفاری کلسیم اضافه شود که به چنین گل حفاری گل کلسیمی گویند. بنابراین چنانچه ملاحظه می‌شود نسبت به مقدار کلسیم با دو روش در مورد گل حفاری بکار برده می‌شود. در حالت اول اگر مقدار کلسیم کم باشد آن را با استفاده از کربنات باریم و جوش شیرین از سیستم خارج می‌سازند اما در حالت دوم که مقدار کلسیم در گل زیاد است، اجازه داده می‌شود که کلسیم در گل باقی بماند. این نوع گل حفاری در حفر چاه‌های عمیق کاربرد زیادی دارد. این نوع گل حفاری گرانروی مورد نیاز و خاصیت ژله‌ای کافی دارد[۲۱].

۲-۲ گل‌های پایه آبی:

گل‌های پایه آبی، متداول‌ترین نوع سیال حفاری است. گل حفاری با پایه آب شامل خاک بنتونیت به همراه افزودنی‌هایی مانند سولفات باریم (باریت)، کربنات کلسیم یا همتایت می‌باشد. از جمله مزایای این

دسته از گل‌ها می‌توان به مواردی از قبیل ویسکوزیته بالا، وجود مقدار کم مواد جامد، تعلیق کنده‌ها، کنترل اتلاف سیال، پایدار سازی چاه و کمک در جلوگیری از هرزروی گل اشاره نمود. در مورد معایب این گونه گل‌ها می‌توان گفت که کندی در رهایی کنده‌ها از جمله معایب این دسته از گل‌ها می‌باشد. خواص استحکام ژل و ویسکوزیته بنتونیت توانایی تعلیق و حذف کنده‌ها را ایجاد می‌کند. این مزیت بنتونیت، در سطح تبدیل به یک عیب شده و جدایی کنده‌ها از گل دچار مشکل می‌شود. در سازندهای شیلی با قابلیت تورم بالا، استفاده از بنتونیت به تنهایی برای جلوگیری از آبدار شدن و تورم سازند کافی نیست. بنتونیت به آلودگی آب حساس است. آب سخت و آب نمک اثرات مخربی بر بنتونیت دارند. آب با PH پایین و بسیار بالا نیز بر عملکرد بنتونیت تاثیر می‌گذارد [۲۲].

۲-۳ افزودنی‌های گل حفاری:

جهت کنترل رفتار گل، جلوگیری از هدر رفتن گل حفاری، کاهش خواص ژله شدن و کاهش گرانیروی معمولاً به گل حفاری بعضی از ترکیبات شیمیایی را اضافه می‌کنند. همچنین ممکن است گل حفاری در هنگام برخورد با طبقات مختلف زمین، خاصیت خود را از دست بدهد، به همین دلیل باید گل حفاری کنترل شده و خواص از دست رفته جبران شود. به همین خاطر مواد مختلف (معدنی و شیمیایی) به آن اضافه می‌کنند، که این مواد مورد استفاده تابع روش حفاری، مقاومت سنگ‌ها، میزان شکستگی، عمق و تغییرات فشاری و دمایی ناگهانی در حین حفاری هستند [۲۳].

مهندس گل در عملیات حفاری بایستی به خوبی مواد گل حفاری را شناخته و طرز کاربرد به موقع آن مواد و میزان مصرف آن‌ها را در حد استاندارد بداند. خصوصیات گل حفاری باید متناسب با شرایط عملیاتی مختلف باشد. بدین منظور برای بدست آوردن گلی با خصوصیات جدید باید یک سری افزایه به آن اضافه شود. بطور کلی افزودنی‌های گل حفاری به منظور ایجاد خواص فیزیکی و شیمیایی خاص مورد استفاده قرار می‌گیرند. که از آن جمله می‌توان به مواردی از قبیل مواد وزن افزای گل (افزایش چگالی)

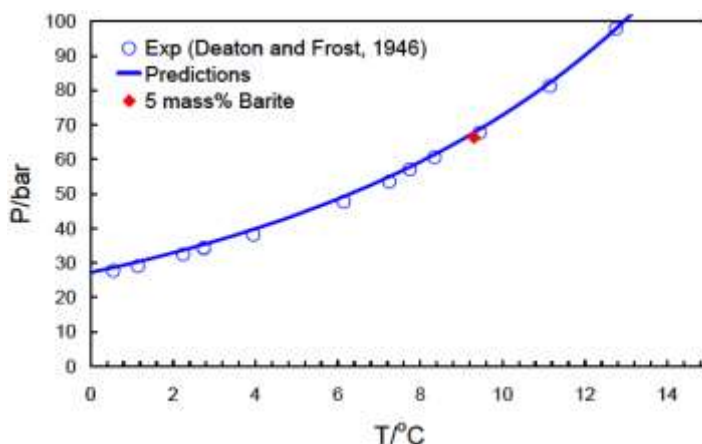
مواد گرانروی زای گل، مواد کنترل فیلتراسیون، مواد محافظت کننده از لوله‌ها، مواد کنترل کننده PH، مواد کنترل کننده هرزروی سیال به درون سازند، مواد رسوب دهنده یون‌های مزاحم در گل و سایر مواد شیمیایی که در بهسازی گل حفاری موثر هستند نام برد [۲۳].

۲-۳-۱ باریت (Barite):

باریت (سولفات باریم) یک کانی معدنی بوده و در ایران به وفور یافت می‌شود. بسته به ناخالصی‌های آن به رنگ‌های صورتی یا سفید متمایل به خاکستری دیده می‌شود و در آب نامحلول است و به صورت ذرات معلق در گل باقی می‌ماند و خواص گل را تغییر نمی‌دهد. برای اینکه آن را در گل‌ها به حالت معلق درآورند به یک ماده کلوئیدی نیاز خواهد بود. این ماده برای افزایش وزن گل‌های حفاری به آن افزوده می‌گردد. باریت از نظر شیمیایی خنثی می‌باشد، جزء مواد جامد غیر فعال محسوب می‌شود و لذا به دلیل سادگی مصرف در حین کار، خنثی بودن از نظر شیمیایی، نرمی و مناسب بودن از نظر قیمت، در گل حفاری مورد استفاده قرار می‌گیرد. یک ویژگی مهم باریت چگالی بالای آن است، بطوری که وقتی در گل حفاری قرار دارد در مقایسه با ذرات دیگر حجم کمتری از گل را اشغال می‌کند در نتیجه هم چگالی گل را بالا می‌برد که بسیار برای غوطه ور شدن ذرات سنگ مناسب است. و هم باعث روان تر شدن جریان گل می‌شود [۲۴].

باریت با توجه به وظایف و خواصی که دارا هست، افزاینده‌ای است که معمولاً در انواع گل حفاری استفاده می‌شود. گل‌های حفاری در حین انجام عملیات، ممکن است تحت شرایط دمایی و فشاری قرار گیرند که مناسب تشکیل هیدرات گازی باشد. به عبارتی گل‌های حفاری به علت دارا بودن آب و همینطور در ارتباط بودن با مواد هیدروکربنی، در صورت وجود شرایط ترمودینامیکی مناسب (دمای پایین و فشار بالا) جهت تشکیل هیدرات گازی، تشکیل این ماده (هیدرات گازی) را ممکن می‌سازد. چند تن از محققین آزمایشات تشکیل هیدرات گازی را در آب (پایه گل حفاری) انجام دادند که در نهایت به تشکیل نمودار فازی

(تعادلی) هیدرات گازی و دست یابی به منطقه پایداری هیدرات گازی و شرایط ترمودینامیکی لازم جهت تشکیل این ماده منجر گردید. با توجه به وجود باریت به عنوان افزودنی که معمولاً در انواع گل حفاری استفاده می‌شود، این محققین به دنبال بررسی تاثیر وجود باریت در روند ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی، در ادامه آزمایش تشکیل هیدرات گازی را در حضور باریت و آب مقطر انجام دادند [۲۵].



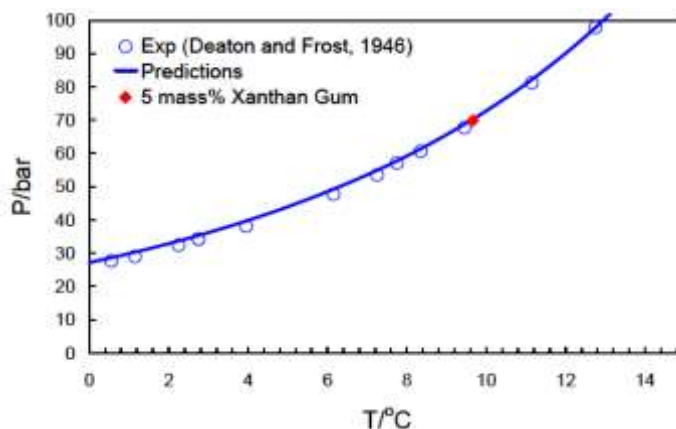
شکل ۱-۲ منحنی تعادلی تشکیل هیدرات گازی در حضور آب مقطر (منحنی آبی) و بدست آمدن نقطه تعادلی تشکیل هیدرات گازی در حضور آب مقطر و ۵ درصد وزنی باریت [۲۵].

نتایجی که محققین از این آزمایش گرفتند در شکل (۱-۲) قابل مشاهده است. نتایج بدست آمده توسط آن‌ها با انجام این آزمایش بدین صورت بود که وجود افزاینده باریت تغییری در شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی نسبت به حالتی که تنها از آب به عنوان پایه سیال تشکیل هیدرات گازی استفاده کرده‌اند ایجاد نکرده است. بنابراین باریت با توجه به نتایج بدست آمده توسط این محققین، افزاینده‌ای است که تاثیری در روند ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی ایجاد نمی‌کند [۲۵].

۲-۳-۲ مواد کنترل هرزروی گل (Lost circulation control):

از وظایف صمغ زانتان (Xanthan Gum) می‌توان به جلوگیری از هرزروی گل حفاری اشاره کرد. زانتان از برجسته‌ترین صمغ‌های باکتریایی در زمینه تجارت گل حفاری محسوب می‌گردد و در آب به صورت محلول می‌باشد. به علت ویسکوزیته بالا، ویژگی‌هایی از قبیل ایجاد سوسپانسیون، غلظت دهنده‌گی و

پایداری را دارا هستند. از لحاظ ظاهری در حالت پودری مایل به رنگ زرد می‌باشند و در طیف‌های گسترده‌ای از PH فعالیت می‌کنند. در آماده سازی مایعات حفاری، صمغ زانتان در مقادیر زیاد استفاده می‌شود، معمولاً به ضخیم شدن گل حفاری و حمل مواد جامد (کننده‌های حفاری) کمک می‌کنند و ویسکوزیته را افزایش می‌دهد. این افزایش با توجه به وظایف و خواصی که دارا هست (بازدارندگی از هرزروی گل حفاری در سازند) در صورت نیاز به گل حفاری اضافه می‌شود. گل‌های حفاری در حین انجام عملیات، ممکن است تحت شرایط دمایی و فشاری قرار گیرند که مناسب تشکیل هیدرات گازی باشد. به عبارتی گل‌های حفاری به علت دارا بودن آب و همینطور در ارتباط بودن با مواد هیدروکربنی، در صورت وجود شرایط ترمودینامیکی مناسب (دمای پایین و فشار بالا) جهت تشکیل هیدرات گازی، تشکیل این ماده (هیدرات گازی) را ممکن می‌سازند [۲۳]. چند تن از محققین آزمایشات تشکیل هیدرات گازی را در آب (پایه گل حفاری) انجام دادند که در نهایت به تشکیل نمودار فازی (تعادلی) هیدرات گازی و دست یابی به منطقه پایداری هیدرات گازی و شرایط ترمودینامیکی لازم جهت تشکیل این ماده منجر گردید. محققین به دنبال بررسی تاثیر وجود صمغ زانتان در روند ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی، در ادامه آزمایش تشکیل هیدرات گازی را در حضور صمغ زانتان و آب مقطر انجام دادند [۲۵].



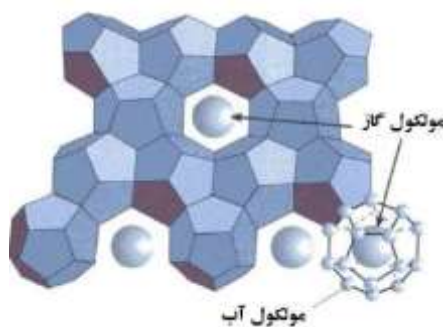
شکل ۲-۲ منحنی تعادلی تشکیل هیدرات گازی در حضور آب مقطر (منحنی آبی) و بدست آوردن نقطه تعادلی تشکیل هیدرات گازی در حضور آب مقطر و ۵ درصد وزنی صمغ زانتان (Xanthan Gum) [۲۵].

نتایجی که محققین از این آزمایش گرفتند در شکل (۲-۲) قابل مشاهده است. نتایج بدست آمده توسط آن‌ها بدین صورت بود که وجود افزایش صمغ زانتان تغییری در شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی نسبت به حالتی که تنها از آب به عنوان پایه سیال تشکیل هیدرات گازی استفاده کرده‌اند ایجاد نکرده است. بنابراین صمغ زانتان، با توجه به نتایج بدست آمده توسط این محققین، افزایش‌دهی است که تاثیری در روند ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی ایجاد نمی‌کند [۲۵].

۲-۴ هیدرات و ناحیه پایداری:

همان گونه که پیش از آن اشاره گردید، شرایط لازم و ضروری برای تشکیل هیدرات گازی عبارت است از [۲۶]:

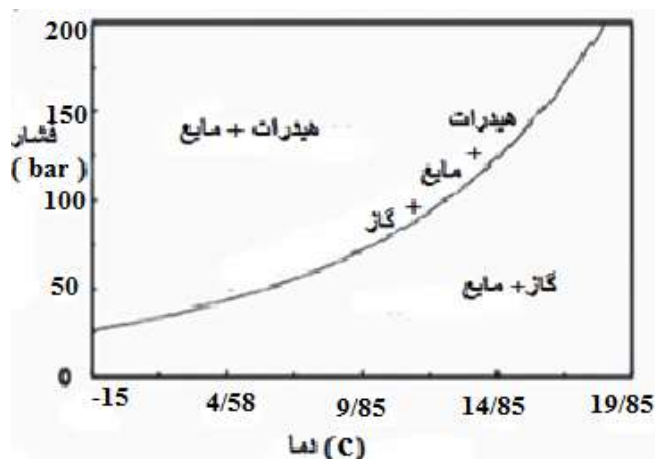
- حضور آب یا یخ.
- وجود مولکول‌های گازی با ابعاد مناسب برای تشکیل هیدرات گازی (مانند، متان، اتان، پروپان و سولفید هیدروژن).
- وجود شرایط دما و فشار (شرایط ترمودینامیکی) مناسب برای تشکیل هیدرات گازی. در حالت کلی، شرایط ترمودینامیکی مناسب جهت تشکیل هیدرات گازی عبارت است از دمای پایین و فشار بالا.



شکل ۲-۳ مولکول‌های گازی (میهمان) به دام افتاده درون قفس‌های ساخته شده توسط مولکول‌های آب (میزبان) [۲۶].

به همین ترتیب با توجه به شرایط ذکر شده و وجود گاز آزاد، امکان تشکیل هیدرات گازی به وجود می-آید. در این میان به دلیل حضور بیشتر متان آزاد در چاه‌های نفتی و ابعاد مولکولی مناسب آن، تشکیل هیدرات گازی متان معمول‌تر بوده. به عبارتی متان با منشاء بیوژنیک، معمول‌ترین گازی است که در هیدرات‌های گازی ذخیره شده است و حدود ۹۹ درصد گازهای تشکیل دهنده هیدرات‌های گازی را تشکیل می‌دهد [۲۷]. علاوه بر گاز متان، گازهای هیدروکربوری سبک مانند اتان، پروپان، ایزوبوتان و همچنین دی‌اکسید کربن و سولفید هیدروژن نیز در هیدرات‌های گازی وجود دارند. همچنین گازهای دیگری نظیر نئون، آرگون، گزنون، نیتروژن و اکسیژن و یا هیدروکربوری نظیر سیکلوپروپان نیز قادر به ایجاد کریستال هیدرات گازی می‌باشند. دریاها، اقیانوس‌ها و مناطق قطبی بیشتر از نوع هیدرات گازی متان هستند. از این ماده به عنوان یخ شعله‌ور نیز یاد می‌شود [۲۷].

شکل (۲-۴) ناحیه پایداری هیدرات گازی را نشان می‌دهد به عبارتی در این ناحیه هیدرات گازی تشکیل شده است و فاز گاز آزاد را درگیر کرده است در زیر این منحنی هیدرات گازی وجود ندارد به عبارتی در زیر این منحنی فازهای گاز و مایع آزادانه قرار دارند و آثاری از وجود هیدرات گازی وجود ندارد، در این ناحیه به دلیل اینکه شرایط ترمودینامیکی (دما و فشار) به گونه‌ای نیست که هیدرات گازی تشکیل شود بنابراین مولکول‌های گازی در شبکه‌های ایجاد شده توسط مولکول‌های آب به دام نیفتاده‌اند و هیدرات گازی تشکیل نداده‌اند. خط مرزی یا خط تعادلی تشکیل هیدرات گازی محدوده‌ای از دما و فشاری است که هم زمان می‌توان مولکول‌های آزاد گاز، آب و هیدرات گازی (مولکول‌های گازی به دام افتاده در بین شبکه‌های ساخته شده توسط مولکول‌های آب) را با هم داشت که به این منحنی، منحنی تعادلی تشکیل هیدرات گازی می‌گویند. در قسمت بالای منحنی تعادلی، شرایطی از دما و فشار حاکم است که مولکول‌های گازی کاملاً به دام افتاده و هیدرات‌های گازی را تشکیل داده‌اند و در نهایت منطقه پایداری از هیدرات گازی تشکیل شده است [۲۸].



شکل ۲-۴ مرز فازی هیدرات گازی [۲۸].

۲-۵ هیدرات‌های گاز نواحی یخ زده و قطبی:

هیدرات‌های گازی، در حوزه غرب سیبری وجود دارند و تصور می‌شود که در دیگر نواحی قطبی شمال روسیه، در نواحی قطبی شمال آلاسکا و ایالت‌های شمالی آمریکا نیز وجود داشته باشند. از شواهد مستقیمی که نتیجه حفاری چاه در این نواحی بود به وجود هیدرات‌های گازی پی برده شد. در یک پنجم از چاه‌های حفاری شده در ناحیه دلتای مکنزی وجود هیدرات‌های گازی تایید شده است و بررسی چاه‌های جزایر قطبی نشان می‌دهد که در نواحی قطبی، هیدرات‌های گازی در اعماق ۳۱۰ تا ۲۰۰۰ متر وجود دارند [۲۹].

۲-۶ هیدرات‌های گاز دریایی:

شناسایی هیدرات‌های گاز در نواحی دریایی، عمدتاً به کمک بازتاب غیر عادی لرزه‌ای است، که از محدوده منطقه ویژه مرز هیدرات‌های گازی می‌باشد. این بازتاب‌ها یا نشانه‌ها را نشانه‌های لرزه‌ای بازتاب کننده‌ی شبیه ساز بستر^۱ می‌گویند که عمدتاً در اعماق ۱۰۰ تا ۱۱۰۰ متری از سطح دریا، دیده شده‌اند. هیدرات‌های گازی در لایه‌های رسوبی خلیج مکزیک، دریای سیاه و دریای خزر نیز پیدا شده‌اند [۳۰].

^۱ (Bottom simulating reflector) BSR

۷-۲ بستر هیدرات‌های گازی:

دریای خزر از جمله مناطق مهم جهان از نظر وجود ذخایر هیدرات‌های گازی می‌باشد. شرایط بخش جنوبی دریای خزر، عمق زیاد آب، دمای پایین آب در بستر دریا، گاز طبیعی و گرا دیان پایین از نقطه نظر زمین‌گرمایی جهت تشکیل هیدرات‌های گازی مساعدتر می‌باشد. بر اساس مطالعات صورت گرفته توسط محققان مختلف، تجمعات هیدرات‌های گازی در ارتباط با گل‌فشان‌ها هستند که در بستر این دریا شناسایی شده‌اند. ترکیب هیدرات‌های گازی در بخش جنوبی دریای خزر بسیار متنوع بوده و گازهای هیدروکربنی آزاد شده از این هیدرات‌های گازی نشان داده است که درصد بالای گاز متان و مخصوصاً اتان ناشی از غلبه منشاء ترموژنیک این گازها است [۳۱]. همچنین می‌توان گفت که روش‌های لرزه‌ای اهمیت ویژه‌ای در اکتشاف هیدرات‌های گازی دارند [۳۲].

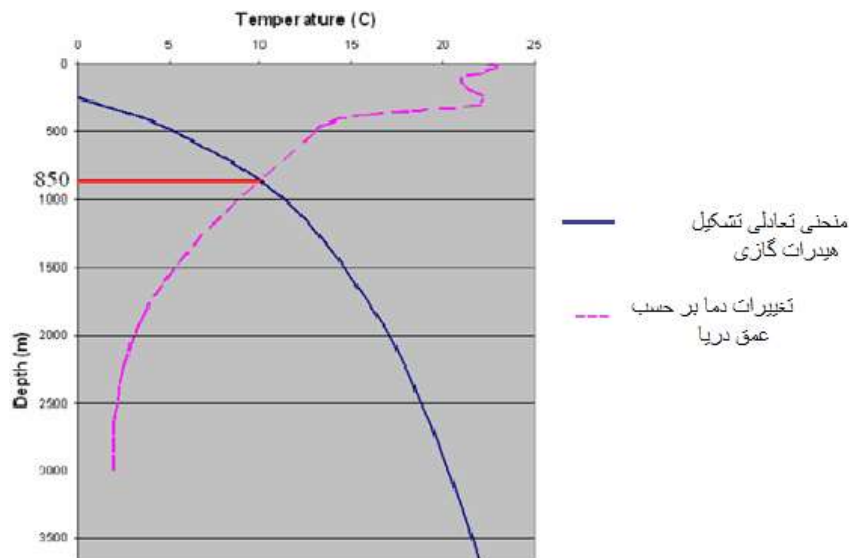
۲-۸ بازتاب‌کننده‌ی شبیه‌ساز بستر (BSR):

روش‌های متعددی برای پی‌جویی هیدرات‌های گازی وجود دارد که در این میان بررسی آن‌ها با استفاده از روش‌های لرزه‌ای از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. حضور هیدرات‌های گازی و گاز آزاد محبوس شده در زیر آن باعث ایجاد تغییر در خصوصیات کشسان رسوبات میزبان شده و نشان‌هایی را بر داده‌های لرزه‌ای باقی گذاشته است که شناسایی و پی‌بردن به وجود آن‌ها با روش‌های لرزه‌ای ممکن شده است. از مهم‌ترین نشانه‌های لرزه‌ای هیدرات‌های گازی می‌توان به بازتاب‌کننده شبیه‌ساز بستر BSR اشاره کرد. برای مثال می‌توان منطقه‌ی پایداری هیدرات‌های گازی را در بخش ایرانی دریای عمان با استفاده از مقاطع لرزه‌ای دو بعدی و به کمک نشانگر بازتابی شبیه‌ساز بستر مورد بررسی قرار داد. هیدرات‌های گازی در محیط‌های دریایی در زون پایدار هیدرات‌های گازی که لایه موازی با کف دریا است تشکیل می‌شوند. با زیاد شدن عمق آب، دما کاهش پیدا می‌کند و در عمق خاصی انحنای منحنی دما افزایش می‌یابد. با افزایش عمق آب، دما کاهش و فشار افزایش پیدا می‌کند و شرایط دمایی و فشاری مناسب‌تر می‌شود که در نتیجه، گستره زون

پایدار هیدرات گازی وسیع تر می شود و ضخامت رسوبات حاوی هیدرات گازی افزایش می یابد. بنابراین ضخامت زون حاوی هیدرات گازی در منطقه شیب قاره ای کمتر از ضخامت زون حاوی هیدرات گازی در قسمت عمیق دریا است. بر اساس شرایط دما و فشار، ضخامت رسوبات حاوی هیدرات گازی در قسمت های عمیق دریا به ۸۰۰ و حتی ۱۰۰۰ متر نیز می رسد و با کاهش یافتن عمق آب، این ضخامت کاهش می یابد و در نهایت قسمت پایین زون پایدار هیدرات گازی روی بستر دریا منطبق می شود و دیگر اثری از رسوبات حاوی هیدرات گازی دیده نمی شود. با افزایش غلظت هیدرات گازی در داخل خلل و فرج رسوبات، تراوایی کاهش می یابد. در زیر زون پایدار هیدرات گازی، خلل و فرج رسوبات با آب شور که دارای گاز محلول هستند و یا با گاز اشباع شده اند و زون حاوی هیدرات گازی خصوصیات پوش سنگ را بدست می آورد و باعث به دام افتادن گاز آزاد می شود [۳۲]. بنابراین علاوه بر گاز محبوس شده در ساختارهای هیدرات گازی، می توان به بهره برداری از گاز آزاد به دام افتاده در زیر رسوبات حاوی هیدرات گازی امیدوار بود. اولین مرحله در تحقیقات مربوط به هیدرات های گازی در یک منطقه، بررسی شرایط تشکیل و پایداری آن است. همچنین هیدرات های گازی در یک منطقه با رد و نشان های باقی مانده از آن بر روی مقاطع لرزه ای، قابل شناسایی خواهند بود و با استفاده از آن ها می توان به حضور هیدرات های گازی پی برد. حضور هیدرات های گازی در داخل رسوبات و گاز آزاد موجود در زیر آن خصوصیات لرزه ای رسوبات میزبان را تحت تاثیر قرار می دهند و شناسایی آن ها را با روش های لرزه ای ممکن می سازد. برای مثال، حضور هیدرات های گازی در داخل رسوبات باعث افزایش سرعت و میزان میرایی امواج لرزه ای در رسوبات میزبان می شود [۳۳].

شرایط ترمودینامیکی در دریای عمیق از عمق خاصی به بعد برای تشکیل و پایداری هیدرات های گازی در داخل رسوبات بستر دریا مناسب می شود. این عمق مورد نظر از محل تقاطع نمودار تغییرات دما بر حسب عمق آب با نمودار مرز فازی پایداری هیدرات های گازی در نظر گرفته می شود. به طور مثال در قسمت-

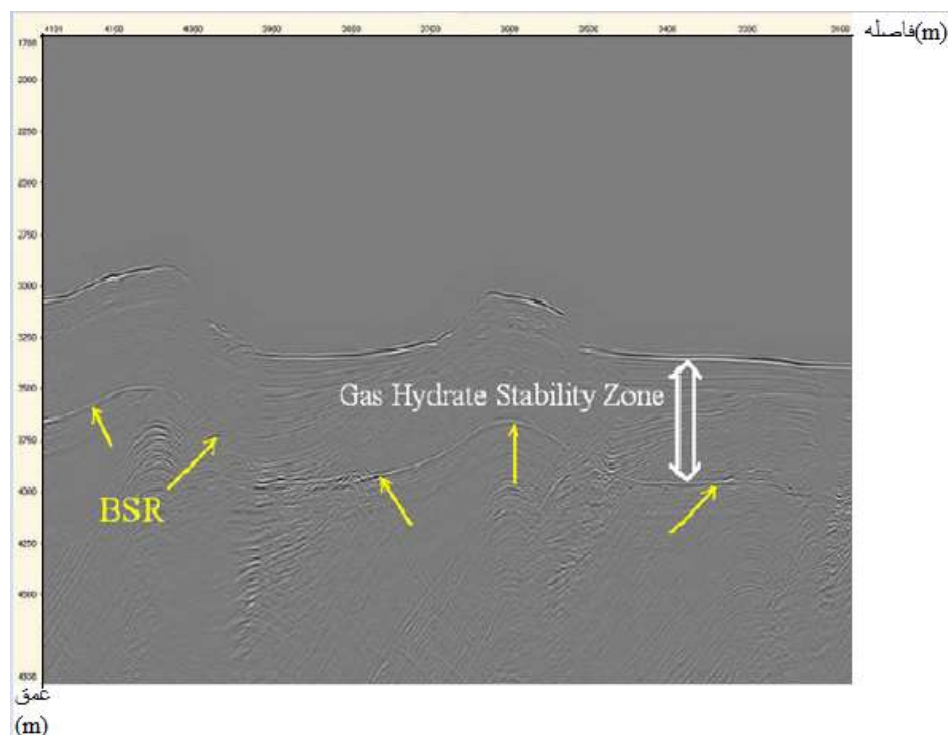
های بسیار عمیق بخش ایرانی دریای عمان، عمق آب به ۳۳۰۰ متر نیز می‌رسد [۳۴]. در شکل (۲-۵) تغییرات دما بر حسب عمق برای دریای عمان و همچنین نمودار مرز فازی پایداری هیدرات گازی نشان داده شده است که محل تقاطع آن‌ها در عمق ۸۵۰ متری است و از این عمق به بعد رسوبات بستر دریای عمان شرایط تشکیل و پایداری هیدرات گازی را از لحاظ ترمودینامیکی دارا هستند [۳۵].



شکل ۲-۵ تعیین مرز پایداری هیدرات گازی با نمودار تغییرات دما بر حسب عمق آب در بخش ایرانی دریای عمان و نمودار فازی پایداری هیدرات گازی که محل تقاطع این دو نمودار معرف حداقل عمق آب است که شرایط تشکیل و پایداری هیدرات‌های گازی از لحاظ ترمودینامیکی در آن فراهم است [۳۵].

با توجه به شکل (۲-۶) بدست آمده توسط محققین، بازتاب کننده شبیه ساز بستر به واسطه اختلاف مقاومت صوتی بین زون حاوی هیدرات گازی و زون حاوی گاز آزاد که در زیر آن قرار دارد به وجود می‌آید و نشانگر مرز پایین زون پایدار هیدرات گازی است. در رسوبات حاوی هیدرات گازی سرعت امواج لرزه ای افزایش و چگالی اندکی کاهش می‌یابد و مقدار مقاومت صوتی در زون حاوی هیدرات گازی افزایش پیدا می‌کند. حضور گاز آزاد حتی به میزان اندک در زیرزون حاوی هیدرات گازی باعث کاهش سرعت موج لرزه‌ای و چگالی رسوبات می‌شود و بدین ترتیب مقاومت صوتی این رسوبات را کاهش می‌دهد. تفاوت نسبتاً زیاد مقدار مقاومت صوتی بین مرز پایداری هیدرات گازی و گاز آزاد باعث به وجود آمدن این بازتاب

کننده می‌شود. حضور هیدرات گازی در محیط‌های دریایی و اقیانوسی با پی‌گیری بازتاب کننده شبیه ساز بستر که به اختصار BSR نامیده می‌شود، صورت می‌پذیرد [۳۶].



شکل ۲-۶ در این مقطع BSR با پیکان‌ها نشان داده شده است. همان طور که در این مقطع مشاهده می‌شود BSR که در حکم مرز پایین پایداری هیدرات گازی در نظر گرفته می‌شود، از شکل بستر دریا تبعیت می‌کند [۳۶].

۲-۹ بررسی شرایط بازدارندگی از تشکیل هیدرات گازی:

انتخاب نمک به عنوان بازدارنده از تشکیل هیدرات گازی، بستگی به شرایط عملیاتی یعنی دما و فشار عملیات دارد. به گونه‌ای که در شرایط دمایی و فشاری بسیار مستعد و مناسب برای تشکیل هیدرات گازی، باید از بازدارنده مناسب‌تر و قوی‌تری استفاده کرد تا قادر باشد در غلظت‌های پایین هم بازدارندگی قوی از خود نشان دهد [۳۷]. بنابراین جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی اهمیت زیادی در صنعت دارد [۳۸، ۳۹]. طبق مطالعات انجام شده توسط محققین، با افزودن بازدارنده‌های مناسب به سیال پایه، منحنی تعادلی تشکیل هیدرات گازی به سمت چپ انتقال داده می‌شود و شرایط ترمودینامیکی لازم جهت تشکیل هیدرات گازی به سمتی هدایت داده می‌شود که مانع از تشکیل هیدرات گازی در حین

عملیات حفاری و تولید نفت و گاز شود به عبارتی با انتقال منحنی تعادلی تشکیل هیدرات گازی به سمت چپ، امکان برخورد دو منحنی یاد شده (منحنی زمین گرمایی و منحنی تشکیل هیدرات گازی) کاهش یافته و شرایط مناسب جهت تشکیل هیدرات گازی در این محدوده ایجاد نمی‌گردد [۴۰، ۴۱]. در ادامه مطالعات انجام شده توسط محققین و با توجه به شکل (۲-۷) منحنی سبز رنگ، منحنی تعادلی تشکیل هیدرات گازی در حالت بدون بازدارنده رسم شده است همان‌طور که مشاهده می‌شود برخورد این منحنی با منحنی زمین گرمایی محدوده‌ای را ایجاد کرده که از لحاظ ترمودینامیکی (دمایی و فشاری)، شرایط لازم جهت تشکیل منطقه پایداری هیدرات گازی را دارا هست. تشکیل منطقه پایداری هیدرات گازی در حین عملیات حفاری مشکل ساز است زیرا در این ناحیه شرایط ترمودینامیکی جهت تشکیل هیدرات گازی مهیا شده و تشکیل این ماده در امر حفاری اختلال ایجاد می‌کند. بنابراین با افزودن بازدارنده‌های مناسب، منحنی تعادلی تشکیل هیدرات گازی به سمت چپ منحرف شده (منحنی آبی) و شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی به دماهای پایین‌تر و فشارهای بالاتر سوق پیدا کرده که در نتیجه منحنی تعادلی تشکیل هیدرات گازی با منحنی زمین گرمایی آن منطقه برخورد نداشته و منطقه پایداری تشکیل هیدرات گازی شکل نگرفته است [۴۲، ۴۳]. به عبارتی شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی در صورت افزودن بازدارنده مناسب با شرایط دمایی و فشاری منحنی زمین گرمایی آن منطقه، هم‌پوشانی نداشته که در نتیجه خطر احتمال تشکیل هیدرات گازی، حین عملیات حفاری در این منطقه کاهش پیدا می‌کند. در شکل (۲-۷) جهت انتقال منحنی تعادلی تشکیل هیدرات گازی به منظور جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی از بازدارنده مناسب استفاده می‌شود میزان این انحراف به نوع و غلظت بازدارنده بستگی دارد. استفاده از بازدارنده‌های مناسب‌تر شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی را مشکل‌تر می‌سازد، به گونه‌ای که دمای تعادلی تشکیل هیدرات گازی به سمت دماهای پایین‌تر و فشار تعادلی تشکیل آن به سمت فشارهای بالاتر سوق پیدا می‌کند [۲۵].



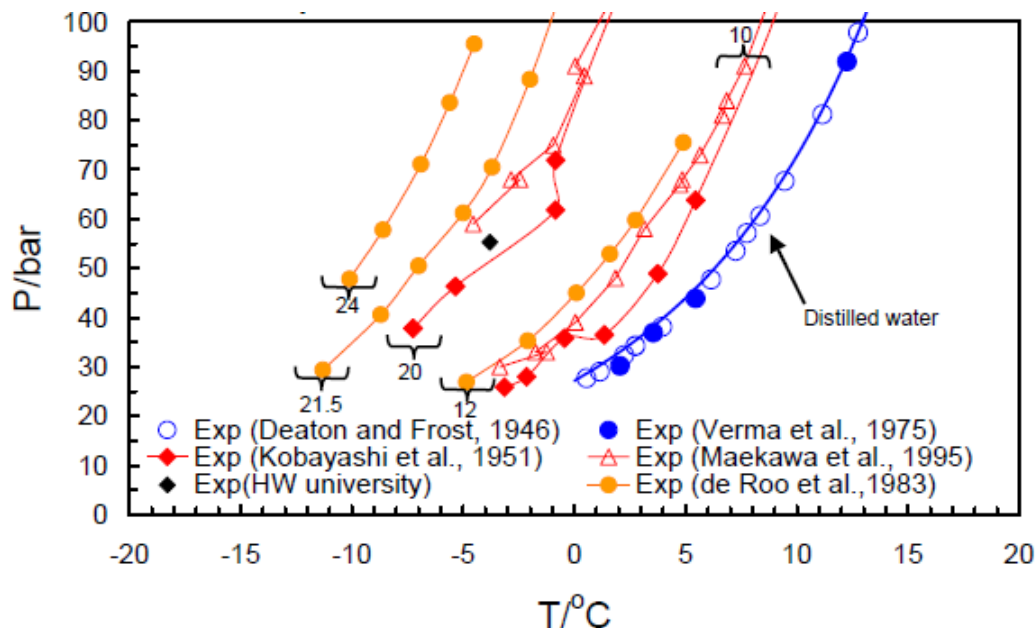
شکل ۲-۷ موقعیت منحنی زمین گرمایی و منحنی تعادلی تشکیل هیدرات گازی در حالت استفاده از بازدارنده مناسب [۲۵].

۲-۱۰ بازدارنده‌ها:

۲-۱۰-۱ بازدارنده Na-Cl:

نمک طعام یا کلرید سدیم (Na-Cl)، برای افزایش وزن آب معمولی استفاده می‌شود. این ماده در طبیعت موجود بوده و به صورت پودر سفید و خاکستری به بازار عرضه می‌گردد. وجود نمک در طبقات زمین علت استفاده از نمک طعام در گل‌ها، بخصوص گل‌های پایه آبی است، زیرا هنگام حفاری در چنین طبقاتی اگر گل مورد استفاده محتوی نمک نباشد، نمک طبقات در گل حل شده و احتمال ریزش طبقات درون حفره چاه افزایش خواهد یافت. بنابراین باید توجه داشت که در مواقع حفاری در لایه‌های نمکی و لایه‌های شیلی، مقدار نمک را به حد اشباع رسانده تا نگرانی برطرف شود [۴۴]. در ادامه مطلب محققین از نمک Na-Cl به عنوان بازدارنده تشکیل هیدرات گازی استفاده کرده‌اند. محققین زیادی سدیم کلرید را در غلظت‌های گوناگون به عنوان بازدارنده تشکیل هیدرات گازی، به آب افزوده و منحنی‌های تعادلی گوناگونی را بدست آورده‌اند [۲۵].

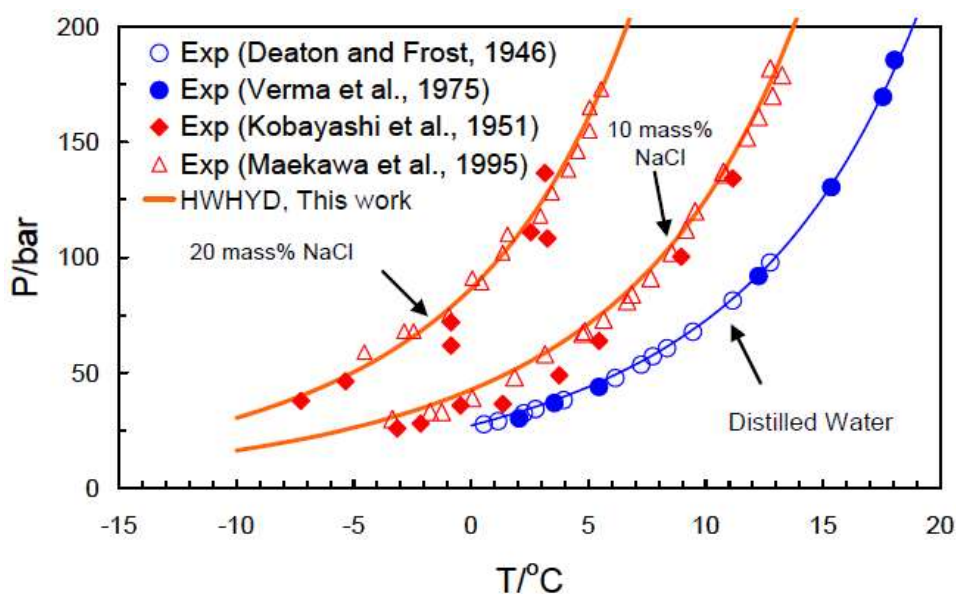
در شکل (۸-۲) در حضور گاز طبیعی (NG)، آب مقطر و بازدارنده Na-Cl در غلظت‌های متفاوت، منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی نشان داده شده است [۲۵].



شکل ۸-۲ منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی (NG) در حضور بازدارنده Na-Cl در غلظت‌های متفاوت که برگرفته از آزمایشات تجربی محققین نامبرده در شکل است [۲۵].

همانطور که در شکل (۸-۲) نمایانگر است تمامی منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی دارای بازدارنده Na-Cl در سمت چپ منحنی تعادلی تشکیل هیدرات گازی بدون بازدارنده قرار دارند. علاوه بر آن هر چه غلظت بازدارنده بالاتر باشد قدرت بازدارندگی برای جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی بیشتر است.

در شکل (۹-۲) منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی در حضور بازدارنده Na-Cl نشان داده شده است. طبق مطالعات و آزمایشات انجام گرفته توسط گروهی از محققین، تطابق خوبی بین داده‌های تعادلی آزمایشگاهی و منحنی تعادلی بدست آمده از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات وجود داشته است [۲۵].



شکل ۹-۲ مقایسه داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی بدست آمده از کارهای تجربی و مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات [۲۵].

۲-۱۰-۲ بازدارنده Ca-Cl_2 :

کلسیم کلرید، یکی از مهم‌ترین و پر کاربردترین مواد شیمیایی در صنایع حفاری (به عنوان گل حفاری) و صنایع شیمیایی محسوب شده است. این ماده جهت قوام دهنده‌گی به گل حفاری، افزایش تراکم، تثبیت کنندگی شیل سازند و در حفظ چاه‌های نفت و گاز استفاده شده است. از جمله موادی که به میزان بسیار زیاد در گل حفاری استفاده می‌گردد کلسیم و کلر می‌باشد که به صورت‌های متفاوت مانند کلرید سدیم و کلسیم کلرید اضافه می‌شود. این ماده به صورت پودر سفید یا خاکستری و گاهی به صورت دانه دانه یافت می‌شود، شدیداً جاذب رطوبت بوده و نباید آن را در معرض هوای آزاد قرار داد. کلسیم کلرید به عنوان یک الکترولیت، بازدارنده ترمودینامیکی بوده که در صورت افزودن آن به گل حفاری، به صورت ترمودینامیکی از تشکیل هیدرات گازی بازدارندگی به عمل می‌آورد. با افزودن کلسیم کلرید به گل حفاری، فعالیت آب برای تشکیل هیدرات گازی کاهش یافته و از لحاظ ترمودینامیکی شرایط برای تشکیل هیدرات گازی مشکل می‌گردد [۴۴].

موارد استفاده از کلسیم کلرید عبارت اند از [۴۴]:

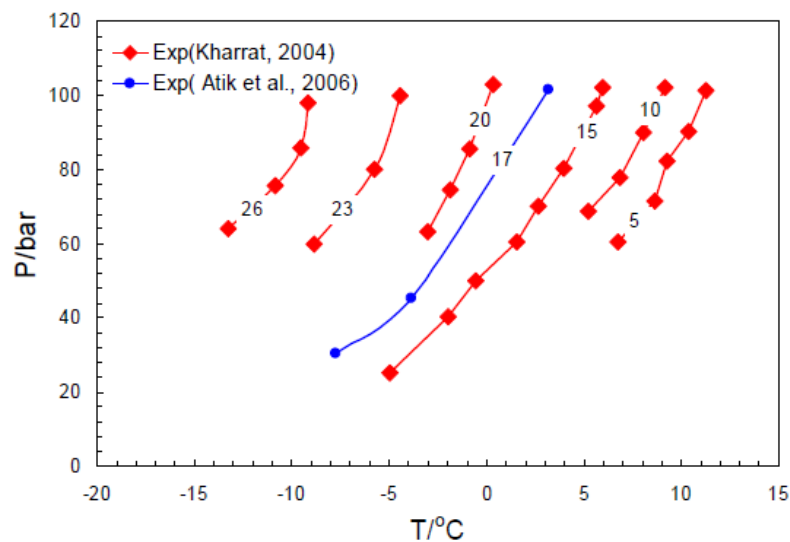
- در گل‌های پایه روغنی، به منظور جلوگیری از ریزش مارن و شیل در طبقات زمین به درون چاه استفاده می‌شود.

- در گل‌های بدون مواد جامد از آن استفاده می‌شود.

- در سیمان بعنوان کاهش دهنده زمان بندش استفاده می‌شود.

در ادامه مطلب از کلسیم کلرید به عنوان بازدارنده تشکیل هیدرات گازی استفاده می‌شود. محققین زیادی کلسیم کلرید را در غلظت‌های گوناگون به عنوان بازدارنده تشکیل هیدرات گازی، به آب افزوده و منحنی‌های تعادلی گوناگونی را بدست آورده‌اند

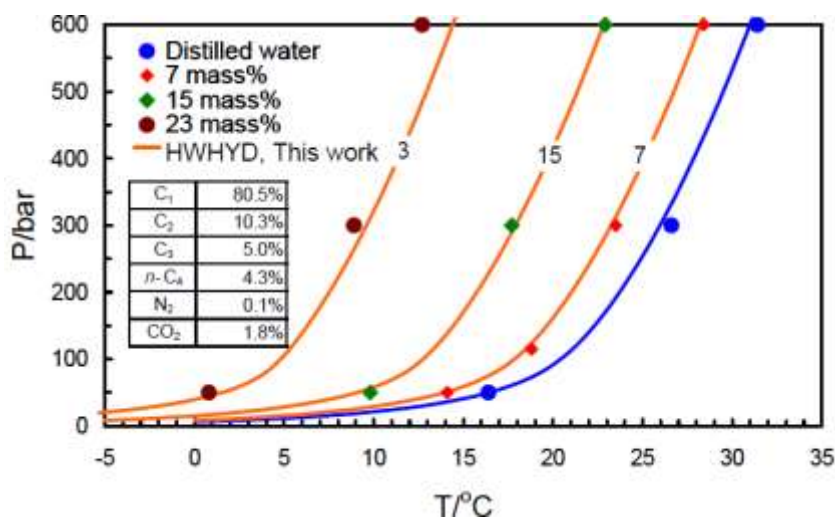
در شکل (۲-۱۰) بدست آمده توسط محققین، در حضور گاز طبیعی (NG)، آب مقطر و بازدارنده کلسیم کلرید در غلظت‌های متفاوت، منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی نشان داده شده است [۲۵].



شکل ۲-۱۰ منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی (NG) در حضور بازدارنده Ca-Cl_2 در غلظت‌های متفاوت که برگرفته از آزمایشات تجربی محققین نامبرده در شکل است [۲۵].

همانطور که در شکل (۲-۱۰) نمایانگر است تمامی منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی دارای بازدارنده کلسیم کلرید در سمت چپ منحنی تعادلی تشکیل هیدرات گازی بدون بازدارنده قرار دارند. علاوه بر آن هر چه غلظت بازدارنده بالاتر باشد قدرت بازدارندگی برای جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی بیشتر است.

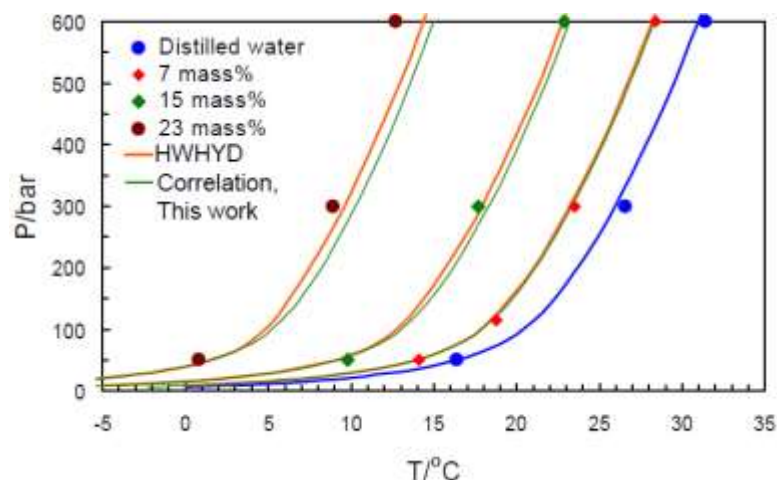
در شکل (۲-۱۱) منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی در حضور بازدارنده کلسیم کلرید نشان داده شده است. طبق مطالعات و آزمایشات انجام گرفته توسط گروهی از محققین، تطابق خوبی بین داده‌های تعادلی آزمایشگاهی و منحنی تعادلی بدست آمده از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات وجود داشته است [۲۵].



شکل ۲-۱۱ مقایسه داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی بدست آمده از کارهای تجربی و مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات [۲۵].

در شکل (۲-۱۲) بین داده‌های تجربی تعادلی تشکیل هیدرات گازی حاصل از آزمایشات انجام شده توسط تعدادی از محققین و داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی حاصل از رابطه کلی یا رابطه دانشگاه هریوت وات، رابطه (۱-۱)، مقایسه‌ای انجام شده است. با توجه به شکل (۲-۱۲) و مطالعات انجام شده توسط محققین بین داده‌های تجربی تعادلی تشکیل هیدرات گازی در حضور بازدارنده کلسیم کلرید و داده‌های

تعادلی حاصل از رابطه کلی دانشگاه هریوت وات تطابق خوبی برقرار شده است که می‌تواند بیانگر توانایی رابطه (۱-۱) در محاسبه داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی باشد [۲۵].



شکل ۲-۱۲ مقایسه داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی بدست آمده از کارهای تجربی و رابطه ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات [۲۵].

۲-۱۰-۳ بازدارنده مونو اتیلن گلیکول (MEG):

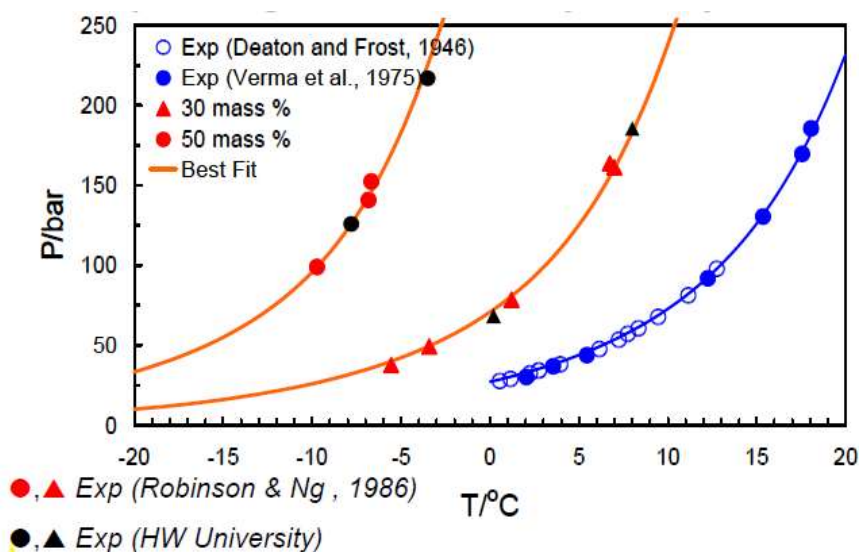
یک مایع زلال، بی رنگ با بوی ملایم، طعم شیرین و با غلظتی مانند شربت است. این ماده قابل اختلاط با آب و هیدروکربن‌های آروماتیک و آلیفاتیک است. این ترکیب حلال بسیاری از روغن‌ها، لیگنین، صمغ، استات سلولز، رزین‌های مصنوعی، نیتروسلولز است. مهم‌ترین کاربرد مونو اتیلن گلیکول (MEG) تولید ضد یخ است. مونواتیلن گلیکول یکی از کاربردی‌ترین مواد بازدارنده مورد استفاده در صنایع نفت و گاز بشمار می‌رود، همچنین در صنعت نفت و گاز، برای آبدایی از گازهای طبیعی و دیگر گازها، مورد استفاده قرار می‌گیرد. مونواتیلن گلیکول از جمله مواد بازدارنده از تشکیل هیدرات گازی محسوب می‌شود، این ماده به علت قابلیت حل شوندگی در فاز هیدروکربنی، معمولاً در غلظت‌های بالا جهت بازدارندگی از تشکیل هیدرات گازی استفاده می‌شود. این ماده به صورت محلول در آب یا پایه گل حفاری درآمده سپس فعالیت آب را جهت تشکیل هیدرات گازی کاهش داده و شرایط تشکیل هیدرات گازی را از لحاظ

ترمودینامیکی مشکل ساخته است به گونه‌ای که دمای تشکیل هیدرات گازی به سمت دماهای پایین‌تر و فشارهای بالاتر سوق پیدا می‌کند.

مزایای استفاده از آن [۶۹]:

- از هیدراته شدن جلوگیری کرده و سبب پایداری دیواره در برابر شیل می‌گردد.
- با محیط زیست سازگار است.
- کنده‌های حفاری را به صورت تجمع یافته در می‌آورد.

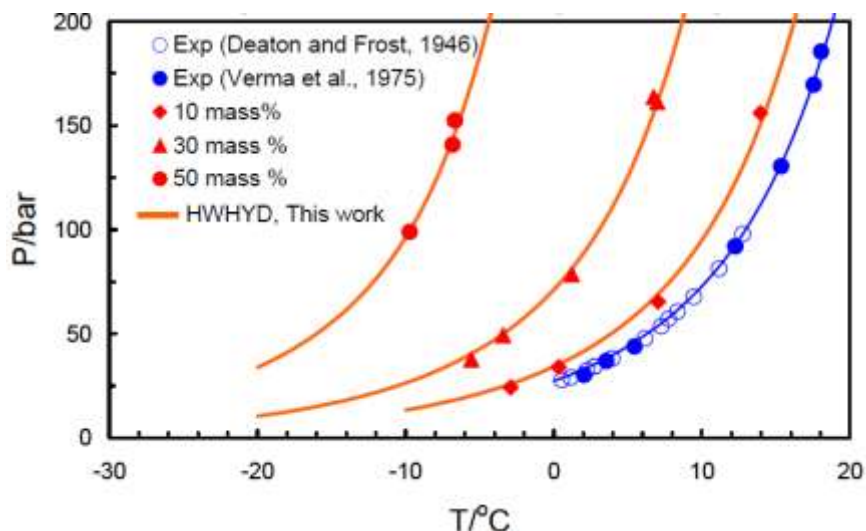
در ادامه مطلب از مونواتیلن گلیکول به عنوان بازدارنده تشکیل هیدرات گازی استفاده می‌شود. محققین زیادی مونواتیلن گلیکول را در غلظت‌های گوناگون به عنوان بازدارنده تشکیل هیدرات گازی، به آب افزوده و منحنی‌های تعادلی گوناگونی را بدست آورده‌اند. در شکل (۲-۱۳)، در حضور گاز طبیعی (NG)، آب مقطر و بازدارنده مونواتیلن گلیکول در غلظت‌های متفاوت، منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی نشان داده شده است [۲۵].



شکل ۲-۱۳ منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی (NG) در حضور بازدارنده مونواتیلن گلیکول (MEG) در غلظت‌های متفاوت که برگرفته از آزمایشات تجربی محققین نامبرده در شکل است [۲۵].

همانطور که در شکل (۲-۱۳) نمایانگر است تمامی منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی دارای بازدارنده مونواتیلن گلیکول در سمت چپ منحنی تعادلی تشکیل هیدرات گازی بدون بازدارنده قرار دارند. علاوه بر آن هر چه غلظت بازدارنده بالاتر باشد قدرت بازدارندگی برای جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی بیشتر است.

در شکل (۲-۱۴) منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی در حضور بازدارنده مونواتیلن گلیکول نشان داده شده است. طبق مطالعات و آزمایشات انجام گرفته توسط گروهی از محققین، تطابق خوبی بین داده‌های تعادلی آزمایشگاهی و منحنی تعادلی بدست آمده از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات وجود داشته است [۲۵].



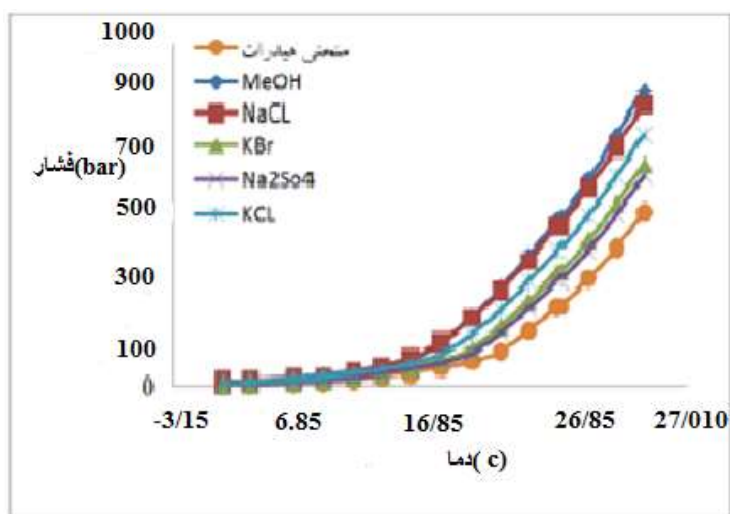
شکل ۲-۱۴ مقایسه داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی بدست آمده از کارهای تجربی و مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات [۲۵].

۲-۱۱ مقایسه بازدارنده‌های نمکی (ترمودینامیکی یا الکترولیتی): در بخش نمک‌ها نمودارهای تکمیلی آن توسط محققین بدست آمده و در ادامه آورده شده است. بازدارنده‌های نمکی توسط این محققین با یکدیگر مقایسه شده و از بین آن‌ها، بازدارنده قوی‌تر شناسایی شده است. در شکل‌های (۲-۱۵)، (۲-۱۶)، (۲-۱۷) بازدارنده‌های نمکی مختلف با درصد وزنی یکسان

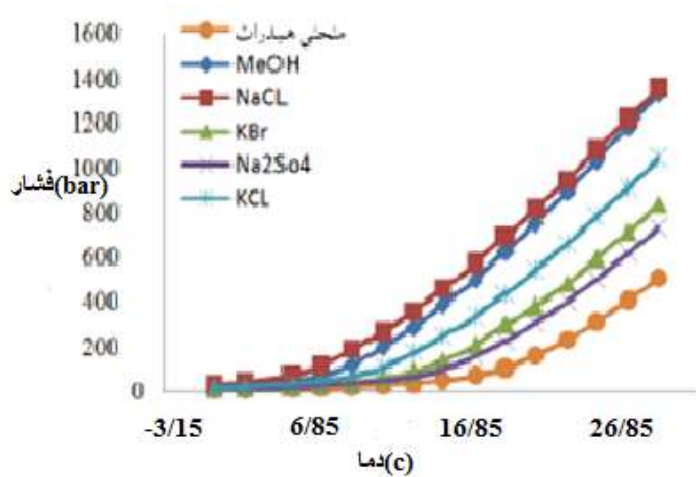
توسط این محققین مورد استفاده قرار داده شده و منحنی تعادلی تشکیل هیدرات گازی در حضور هر یک از این بازدارنده‌ها بدست آمده است. انتخاب نمک به عنوان بازدارنده از تشکیل هیدرات گازی، بستگی به شرایط عملیاتی یعنی دما و فشار عملیات دارد. به گونه‌ای که در شرایط دمایی و فشاری بسیار مستعد و مناسب برای تشکیل هیدرات گازی، باید از بازدارنده مناسب‌تر و قوی‌تری استفاده کرد تا قادر باشد در غلظت‌های پایین هم بازدارندگی قوی از خود نشان دهد [۳۷].

جدول ۱-۲ ترکیب گازی مورد استفاده جهت تشکیل منحنی‌های تعادلی هیدرات گازی نشان داده شده در شکل‌های (۲-۱۵)، (۲-۱۶) و (۲-۱۷) [۳۷].

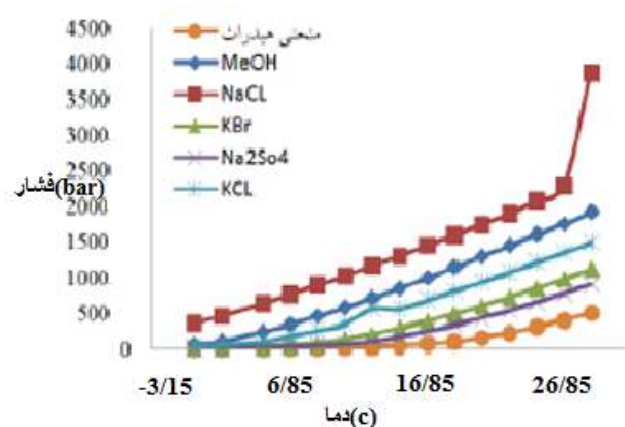
نام اجزاء گازی	درصد مولی اجزاء گازی	نام اجزاء گازی	درصد مولی اجزاء گازی
H ₂ S	۰/۰۳	nC ₄	۰/۳۰
N ₂	۰/۸۰	iC ₅	۰/۱۵
CO ₂	۴/۴۰	nC ₅	۰/۱۰
C ₁	۸۸/۴۰	C ₆	۰/۰۹
C ₂	۴/۲۰	C ₇	۰/۰۷
C ₃	۱/۱۳	C ₈	۰/۰۴
iC ₄	۰/۲۸	C ₉	۰/۰۱



شکل ۲- ۱۵ مقایسه بازدارنده‌های نمکی در غلظت ۱۰ درصد وزنی [۳۷].



شکل ۲- ۱۶ مقایسه بازدارنده‌های نمکی در غلظت ۲۰ درصد وزنی [۳۷].



شکل ۲- ۱۷ مقایسه بازدارنده‌های نمکی در غلظت ۳۰ درصد وزنی [۳۷].

در شکل‌های (۲-۱۵)، (۲-۱۶) و (۲-۱۷) منظور از منحنی هیدرات گازی، منحنی تشکیل هیدرات گازی بدون بازدارنده است. طبق مطالعات، آزمایشات و منحنی‌های بدست آمده توسط محققین اینگونه نتیجه گرفته شده است که بازدارنده‌های نمکی منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی را جا به جا نموده و شرایط ترمودینامیکی تشکیل آن‌ها را در سطح بالاتری از دما و فشار قرار داده‌اند. در میان بازدارنده‌های نمکی Na-Cl با اختلاف کمی از متانول (الکل‌ها) به عنوان بهترین بازدارنده نمکی انتخاب گردیده است [۳۷].

فصل سوم

عوامل موثر بر تشکیل و تجزیه هیدرات

گازی

۳-۱ هیدرات‌های گازی:

هیدرات‌های گازی جامدات کریستالی هستند که شامل مولکول‌های گاز احاطه شده با شبکه‌ای از مولکول‌های آب بوده و در دمای پایین و فشار بالا شکل می‌گیرند. هیدرات گازی در فشار بالا و درجه حرارت پایین بوجود می‌آید و تشکیل آن باعث افزایش افت فشار و گاه انسداد خطوط لوله در صنعت می‌شود. تشکیل هیدرات گازی در اکتشافات نفتی، عملیات تولید صنعت پتروشیمی، پالایشگاه‌ها و همچنین در خطوط لوله انتقال گاز، یک عامل جدی و اساسی از لحاظ اقتصادی و ایمنی محسوب می‌شود. بنابراین جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی اهمیت زیادی در صنعت دارد [۳۸]. هیدرات‌های گازی ترکیبات جامد کریستالی هستند که جزء خانواده اندرون گیرها یا کلاترات محسوب می‌شوند. اندرون گیرها^۱ ترکیبات ساده‌ای هستند که در آن‌ها مولکول‌هایی از ماده (مولکول مهمان) در شبکه ساخته شده از مولکول ماده‌ای دیگر (مولکول میزبان) به دام می‌افتد. اندرون گیر مربوط به آب، هیدرات گازی نامیده می‌شود. در ساختمان آن‌ها مولکول‌های آب به علت دارا بودن پیوند هیدروژنی و به وجود آوردن حفره‌هایی، تشکیل ساختار شبه شبکه‌ای می‌دهند. این شبکه ناپایدار، به عنوان شبکه خالی هیدرات شناخته می‌شود که در دما و فشار خاص (در دمای پایین و فشار بالا) و در صورت وجود اجزاء گازی مختلف با اندازه و شکل مناسب، می‌تواند به یک ساختار پایدار تبدیل شود [۳۹]. مولکول‌های گازی تشکیل دهنده‌ی هیدرات گازی شامل: متان، اتان، پروپان، ایزوبوتان، نرمال بوتان، نیتروژن، دی اکسید کربن و هیدروژن سولفید می‌باشند. هیدرات‌ها از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار بوده و به علت وجود فضاهای خالی زیاد در مرکز ساختار خود تمایل به تجزیه شدن دارند بنابراین قرار گرفتن یک یا چند مولکول گازی در این حفره‌های خالی باعث پایداری ساختار هیدرات گازی می‌شود. از این رو آن‌ها را هیدرات‌های گازی می‌نامند.

¹ clathrate

بطور کلی تمام گازهای طبیعی اعم از گازهای طبیعی تفکیک شده از استخراج نفت خام در واحدهای بهره برداری و گازهای استخراج شده از چاه‌های گازی مقداری بخار آب به همراه دارند که حضور آن‌ها در گاز طبیعی تاثیر خیلی کمی در رفتار فازی هیدروکربن داشته، لیکن همین مقدار اندک بخارات آب در صورت وجود شرایط ترمودینامیکی خاص تاثیرات بسیاری در روند عملیات استخراج، تولید و حفاری دارد. هیدرات گازی تشکیل شده در شرایط مطلوب (دمای پایین و فشار بالا) باعث ایجاد مقاومت اضافی در حرکت گاز و نفت، کاهش نفوذ پذیری دهانه چاه و لایه تولیدی، ممانعت از سیمان کاری مطلوب لوله جداری، کاهش بازده سیستم‌های چرخش می‌شود. با افزایش عمق حفاری، خطر تشکیل هیدرات گازی افزایش می‌یابد که به علت مخلوط شدن گاز موجود در چاه با محیط آبی سیال است. محتمل‌ترین و خطرناک‌ترین ناحیه در محدوده خطوط کنترل کننده، خط کشتن چاه و ابزار و ادوات تاج چاه است [۲]. زیرا این اجزا در محلی قرار دارند که دارای کمترین دما بوده و خیلی سریع به وسیله سیستم چرخشی گل خنک می‌شوند. خروج هر گونه سیال از این سیستم‌ها در طول عملیات اغلب باعث ایجاد مشکلات جدی و یا حتی از دست دادن چاه می‌شود. اساساً آب در هیدروکربن‌ها محلول نبوده ولی هیدروکربن‌ها استعداد جذب مقداری آب (بصورت مایع توسط هیدروکربن‌های مایع و بخار توسط هیدروکربن‌های گازی) را دارند که این استعداد با درجه حرارت گاز نسبت مستقیم دارد. بعنوان مثال اگر گاز طبیعی در فشار psia ۱۰۰۰ دمای برابر با ۷۲ درجه فارنهایت داشته باشد مقدار بخار آب همراه آن وزنی برابر با ۲۶/۳ پوند خواهد داشت در صورتیکه اگر این گاز با همان فشار دمایش برابر ۹۸ درجه فارنهایت باشد میزان بخار آب همراه آن برابر با ۵۷ پوند خواهد شد. به دلایل متعددی آب یا بخار آب موجود در گاز طبیعی گرفته می‌شود که مهمترین آن‌ها عبارتند از: به منظور جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی در خطوط انتقال گاز، برای جلوگیری از خورده شدن وسایل عملیاتی و جلوگیری از کاهش حجم انتقال گاز در خطوط انتقال [۳]. از اصلی‌ترین و متداول‌ترین روش‌های جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی در صنعت، استفاده از

بازدارنده‌های ترمودینامیکی مانند متانول، انواع گلیکول‌ها و الکترولیت‌ها است. این مواد با جابه جایی نمودار تعادلی به دماهای پایین‌تر در یک فشار مشخص، نقش بازدارندگی ایفا می‌کنند و دمای تشکیل هیدرات گازی را کاهش می‌دهند [۴۲-۴۳]. گاز طبیعی و نفت خام به صورت طبیعی در مخازن زیر زمینی در تماس با آب می‌باشند. مولکول‌های آب بخاطر داشتن پیوندهای هیدروژنی قوی با وجود آوردن حفره‌هایی، ساختار شبه شبکه‌ای تشکیل می‌دهند. در شبکه کریستالی شکل گرفته از مولکول‌های میزبان (آب)، مولکول‌های گازها قطرهای مولکولی کوچکتر از قطر حفره‌ها، درون قفس‌هایی که به وسیله مولکول‌های آب و بواسطه پیوندهای هیدروژنی بین آن‌ها ایجاد گردیده، محبوس شده و به دلیل برهم کنش به وجود آمده بین مولکول‌های میهمان و میزبان، ساختار ایجاد شده پایدار می‌گردد [۴۴، ۴۵].

عملیات استخراج و انتقال نفت و گاز در شرایط زیر دریا، وجود آب دریا همراه با تولیدات هیدروکربن، تاثیر بسزایی در شرایط تشکیل هیدرات‌های گازی دارد، هیدرات‌های گازی، در نتیجه‌ی برقراری پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب تشکیل می‌شوند [۴۶، ۴۷]. در نتیجه داشتن داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی در حضور بازدارنده‌های مختلف در سیستم از اهمیت بالایی برخوردار است. با توجه به اهمیت داشتن، داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی و همچنین محدودیت‌های موجود از لحاظ وجود شرایط ترمودینامیکی مناسب برای تشکیل هیدرات گازی، این پروژه سعی دارد منحنی‌ها و داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی را در آزمایشگاه گردآوری کند و تاثیر بازدارنده‌های مختلف را بر روی تشکیل آن‌ها بدست آورد. در ساختار هیدرات‌های گازی هیچ نوع پیوند شیمیایی بین مولکول‌های آب و مولکول‌های گاز محبوس شده در بین حفرات، شکل نمی‌گیرد و تنها عامل پایداری کریستال‌ها (هیدرات‌های گازی) به وجود آمدن پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های میزبان (مولکول‌های آب) و نیروی واندروالسی است که بین مولکول‌های میزبان و مولکول‌های مهمان (مولکول‌های گاز) به وجود می‌آید [۴۸، ۴۹]. هیدرات‌های گازی، در نتیجه‌ی برقراری پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های آب تشکیل می‌

شوند. پیوند هیدروژنی موجب می‌شود که مولکول‌های آب در جهات منظم قرار گیرند وجود ترکیبات خاصی سبب پایدار شدن مولکول‌های منظم و رسوب مخلوط جامدی می‌شود. مولکول‌های آب، مولکول‌های میزبان نیز خوانده می‌شوند و ترکیبات دیگری که کریستال را پایدار می‌کنند، مولکول‌های مهمان نامیده می‌شوند [۴۷]. کریستال‌های هیدرات گازی ساختارهای سه بعدی پیچیده‌ای دارند که در آن مولکول‌های آب به صورت قفس عمل می‌کند و مولکول‌های مهمان در این قفس‌ها به دام می‌افتند. پایداری ناشی از مولکول‌های مهمان به وجود نیروهای واندروالسی نسبت داده شده که به دلیل جاذبه‌ی بین مولکول‌هاست نه جاذبه‌ی الکترواستاتیک. پیوند هیدروژنی با نیروهای واندروالسی متفاوت است، زیرا پیوند هیدروژنی بر اساس جاذبه الکترواستاتیک قوی شکل می‌گیرد و مولکول‌های مهمان آزادانه درون قفس‌های ساخته شده به وسیله‌ی مولکول‌های میزبان، حرکت می‌کنند. این چرخش و حرکت از طریق ابزار طیف سنجی اندازه‌گیری شده است. بنابراین این ترکیبات را می‌توان به صورت محلول‌های جامد تعریف کرد [۵۰]. مولکول‌های مهمان هیدرات گازی معمولاً در اندازه کوچک (کوچکتر از ۰/۹ نانومتر) می‌باشند. با این وجود، ۱۳۰ مولکول گاز شناخته شده برای تشکیل هیدرات گازی وجود دارد. شرایط ایده آل برای تشکیل هیدرات گازی معمولاً فشار بالا (بزرگتر از ۶ مگاپاسکال) و دمای پایین (کوچکتر از ۳۰۰ کلوین) می‌باشد [۵۱]. هیدرات‌های گازی در محدوده‌ی وسیعی از دما و فشار پایدار هستند. چند شرط باید به صورت هم زمان و در یک ناحیه وجود داشته باشد تا هیدرات‌های گازی تشکیل شوند، که این شرایط عبارت‌اند از: حضور آب برای تشکیل شبکه‌ی جامد یخی، حضور مقدار کافی از گازهای هیدروکربنی در اندازه مناسب و شرایط ترمودینامیکی مناسب که شامل فشار بالا و درجه حرارت پایین می‌باشد. همچنین در مورد سرعت تشکیل هیدرات گازی میتوان بیان کرد که هر چه میزان حلالیت یک جزء گازی بیشتر باشد، هیدرات گازی سریع‌تر تشکیل می‌شود [۵۲]. با توجه به مشکلاتی که هیدرات‌های

گازی در صنایع گوناگون ایجاد می‌کنند، روش‌های ترمودینامیکی زیر برای جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی وجود دارد [۵۳-۵۴]:

- ۱- کاهش غلظت آب موجود در سیستم.
 - ۲- انجام عملیات در دماهای بالاتر از تشکیل هیدرات گازی در یک فشار مشخص با استفاده از عایق کردن و یا اعمال حرارت.
 - ۳- انجام عملیات در فشاری پایین‌تر از فشار تشکیل هیدرات گازی در دمای ثابت.
 - ۴- افزودن بازدارنده‌های ترمودینامیکی و سینتیکی برای جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی و هم چنین به تاخیر انداختن فرایند تشکیل هیدرات گازی.
 - ۵- تغییر ترکیب خوراک ورودی به سیستم به صورت کاهش ترکیبات تشکیل دهنده‌ی هیدرات گازی یا افزودن ترکیبات بازدارنده از تشکیل هیدرات گازی.
 - ۶- جلوگیری از خوشه‌ای شدن هیدرات گازی با استفاده از مواد تصحیح کننده‌ی تشکیل هیدرات گازی یا پوشاندن سطوح با ترکیبات آب گریز.
- مولکول‌های آب به عنوان مولکول‌های میزبان به وسیله پیوند هیدروژنی، ساختار شبکه‌ای دارای حفره را تشکیل می‌دهند که توسط مولکول‌های گاز مهمان اشغال می‌شوند. مولکول‌های آب رئوس جامد چند وجهی را تشکیل داده و خطوط متصل کننده دو راس پیوند هیدروژنی را بیان می‌کند. هنگامی که تعداد اندکی از این حفره‌ها پر شود، ساختار شبکه‌ای پایدار و هیدرات گازی تشکیل خواهد شد. زمانی که هیدرات گازی تجزیه می‌شود، شبکه کریستالی، به آب مایع (اگر شرایط زیر نقطه انجماد آب باشد، به یخ تبدیل می‌شود) شکسته شده و گاز آزاد می‌شود. حفره‌های شکل گرفته توسط جامد چند وجهی شامل حداکثر یک مولکول مهمان می‌باشد. این حفره‌ها توسط نیروی واندروالس موجود بین مولکول‌های آب و مولکول‌های مهمان به پایداری رسیده‌اند. مطالعاتی که بر مبنای پدیده کریستال شناسی انجام گرفت،

نشان داد که هیدرات‌ها به طور واضح در دو ساختار کریستالی متفاوت به عنوان ساختار I و II رشد می‌کنند. ساختار سوم هیدرات (ساختار H) توسط Ripmester کشف شد. ساختار I شامل ۴۶ مولکول آب است که ۲ فضای تهی کوچک و شش فضای خالی بزرگ را تشکیل می‌دهد. این نوع ساختار فقط می‌تواند مولکول‌های کوچک گاز مثل متان، اتان و H_2S با قطر مولکولی کمتر از ۵/۲ انگستروم را در خود جای دهد. ساختار II شامل ۱۳۶ مولکول آب است که ۱۶ فضای تهی کوچک و ۸ فضای خالی بزرگ را تشکیل می‌دهد. در این نوع ساختار مولکول‌های میهمان با ابعاد مولکولی ۵/۹-۶/۹ انگستروم مثل پروپان و ایزوبوتان می‌توانند درون فضای خالی قرار گیرند. ساختار H شامل ۳۴ مولکول آب است و مولکول‌های درشت مانند هیدروکربن‌های با بیش از پنج اتم کربن درون فضای خالی قرار می‌گیرند [۵۵].

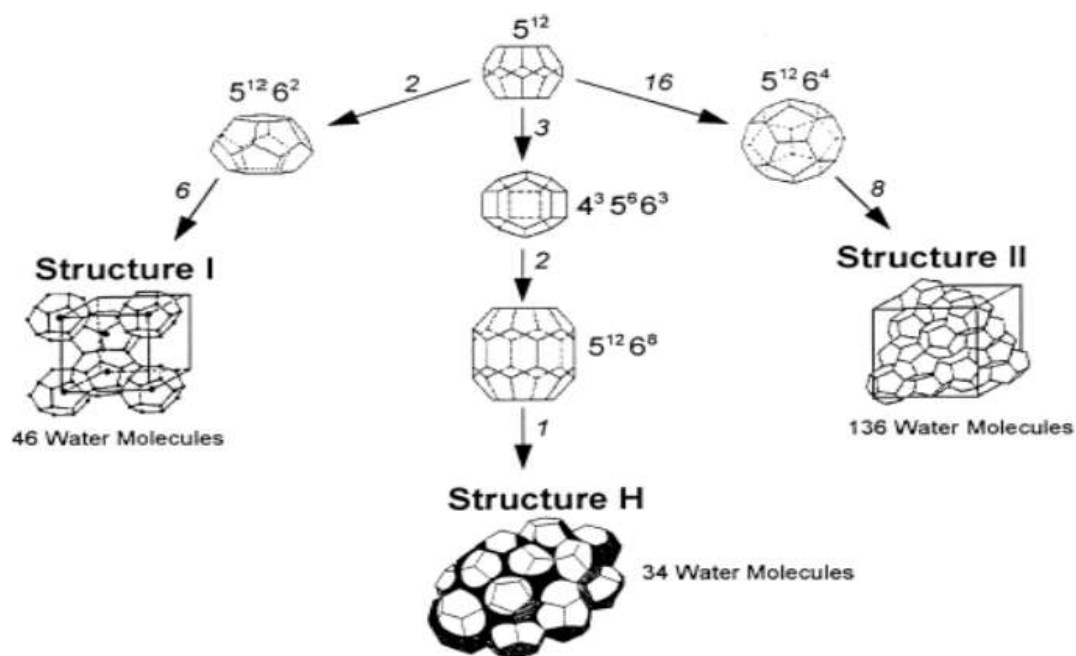
۳-۲ ساختارهای هیدرات گازی:

هیدرات‌های گازی می‌توانند به صورت یکی از سه ساختار I, II, H کریستالیزه شوند. هر سه نوع ساختار هیدرات گازی شامل تعدادی حفره‌های کوچک و بزرگ است. مولکول‌های میهمان یا مولکول‌های گازی تنها در صورتی می‌توانند درون حفرات کوچک و بزرگ انواع ساختارهای هیدرات گازی قرار گیرند که قطر ملکولی و شکل هندسی مناسب جای گیری در حفرات را داشته باشند. همچنین برای هر واحد شبکه از ساختارهای هیدرات گازی، چند نوع قفس وجود دارد: قفس نوع S، قفس نوع M و قفس نوع L [۵۵، ۵۶].

۳-۲-۱ ساختارهای I, II هیدرات گازی:

در ساختار I هیدرات گازی، هر واحد شبکه موجود در این ساختار، ۲ قفس کوچک نوع S (5^{12}) که بیانگر ساختار مولکولی با ۱۲ وجه پنج ضلعی و ۶ قفس بزرگ نوع L ($5^{12} 6^2$) که بیانگر ساختار مولکولی با ۱۲ وجه پنج ضلعی و ۲ وجه شش ضلعی دارا هست. همچنین در ساختار نوع II هیدرات گازی، ۱۶ قفس نوع S (5^{12}) و ۸ قفس نوع L ($5^{12} 6^4$)، در هر واحد شبکه این ساختار موجود می‌باشد (شکل ۳-۱) [۵۷، ۵۸]. هیدرات‌های گازی نوع I دارای ساختار شبکه ای کریستالی می‌باشند که هر واحد سلولی آن از ۴۶

مولکول آب تشکیل شده است. همچنین در این ساختار هشت حفره خالی در هر واحد سلولی، برای جای گیری مولکول های گازی موجود می باشد. از میان این هشت حفره خالی، ۲ حفره از نوع کوچک و شش حفره دیگر از نوع بزرگ می باشد [۵۸]. در شکل (۳-۱) انواع ساختار هیدرات گازی نشان داده شده است. با توجه به شکل، ساختارهای مولکولی با ۱۲ وجه ۵ ضلعی، بیانگر تعداد حفرات نوع S و یا کوچک موجود در هر ساختار هیدرات گازی می باشد. هیدرات های گازی نوع I، II، H، به ترتیب ۲، ۱۶ و ۳ عدد حفره نوع S در هر واحد سلولی خود دارا هستند. هیدرات گازی نوع I علاوه بر حفرات کوچک، ساختار مولکولی با ۱۲ وجه پنج ضلعی و ۲ وجه شش ضلعی که ۶ حفره بزرگ نوع L، در هر واحد سلولی تشکیل می دهند را دارا می باشد. ساختار مولکولی با ۱۲ وجه ۵ ضلعی و ۴ وجه شش ضلعی، در هیدرات گازی نوع II، ۸ حفره بزرگ نوع L را در هر واحد سلولی ایجاد کرده است. همچنین اینگونه ساختارهای مولکولی، ۲ حفره متوسط نوع M و یک حفره بزرگ نوع L را در هر واحد سلولی هیدرات نوع H تشکیل داده اند. به گونه ای که ساختار مولکولی با ۶ وجه ۵ ضلعی، ۳ وجه ۶ ضلعی و ۳ وجه ۴ ضلعی، ۲ حفره متوسط نوع M و ساختار مولکولی با ۸ وجه ۶ ضلعی و ۱۲ وجه ۵ ضلعی، یک حفره بزرگ نوع L در هر واحد سلولی هیدرات نوع H تشکیل داده اند [۵۸].



شکل ۳- ۱ ساختارهای هیدرات های گازی [۵۸].

هنگامی که قطر موثر مولکول تشکیل دهنده هیدرات گازی کمتر از $5/10^0 \text{ \AA}$ باشد، هیدرات ساختمانی نوع I در حضور آب تشکیل می شود و تمام هشت حفره پر می شوند. گازهایی مانند آرگون، متان و سولفید هیدروژن هنگام تشکیل هیدرات گازی تمام حفره های کوچک و بزرگ را پر می کنند، بنابراین فرمول ایده آل این هیدرات گازی $8M.46H_2O$ می باشد که M می تواند یک مولکول مهمان از قبیل H_2S, CH_4, Ar باشد [۶۰، ۵۹، ۱]. در هر واحد سلولی هیدرات گازی نوع II، ۱۳۶ مولکول آب قرار دارد که ۲۴ حفره را تشکیل می دهند، به گونه ای که ۱۶ حفره کوچک و ۸ حفره بزرگ می باشد. قطر آزاد متوسط حفره های کوچک $5^0 \text{ \AA}$ و قطر حفره های بزرگ $6/7^0 \text{ \AA}$ است. شبکه کریستالی هیدرات گازی بدون وجود مولکول های گاز مهمان پایداری ندارد، مولکول های گاز به هیدرات های گازی، پایداری لازم را می دهند. از طرف دیگر هیچ الزامی وجود ندارد که تمام حفره های یک ساختار هیدرات گازی، از مولکول های مهمان پر شود. به طور معمول، مولکول های کوچک نظیر H_2S, C_2H_6, CH_4 هیدرات های گازی با ساختار مولکولی

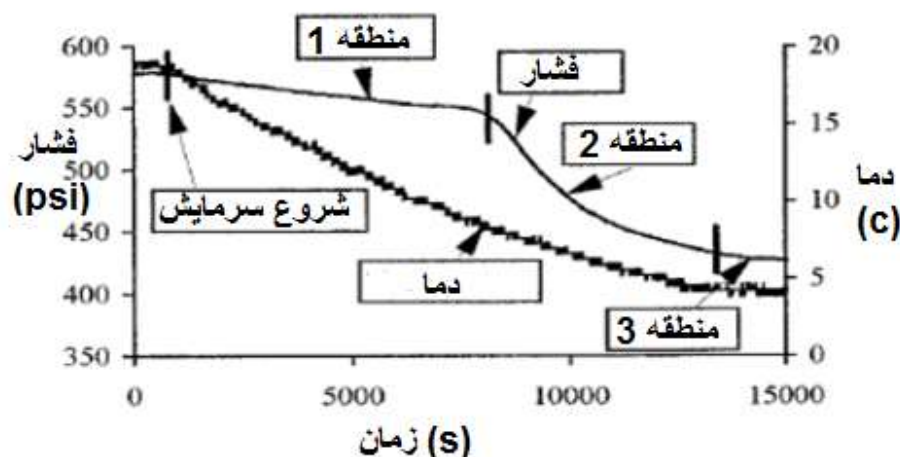
نوع I و مولکول‌های بزرگتر نظیر پروپان و ایزوتان هیدرات‌های گازی با ساختار نوع II را تشکیل می‌دهند [۱، ۵۹، ۶۰].

۳-۲-۲ ساختار H:

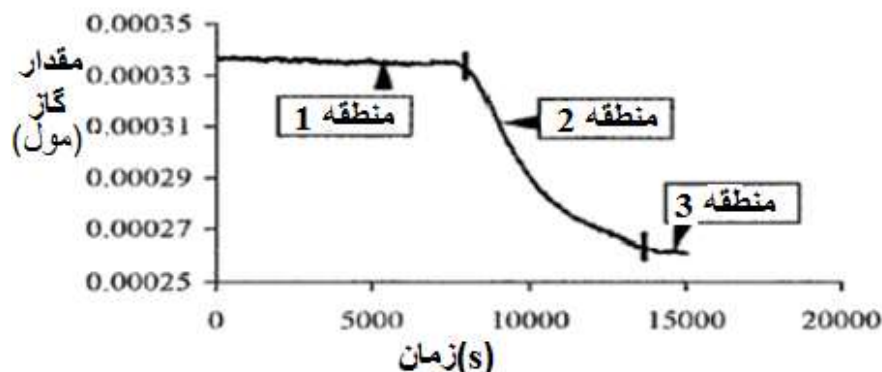
قبل از کشف هیدرات گازی با ساختار نوع H تصور بر این بود که مولکول‌های بزرگتر از نرمال بوتان به علت بزرگی در اندازه نمی‌توانند در فضاهای ایجاد شده در شبکه کریستالی هیدرات گازی قرار بگیرند و به همراه آب، کریستال هیدرات گازی را به وجود آورند. بعد از کشف هیدرات گازی با ساختار نوع H توسط محققین، نشان داده شد که مولکول‌هایی نظیر متیل سیکلوپروپان با همراهی گروهی از مولکول‌های گازی کوچک مانند متان و یا سولفید هیدروژن که گاز کمکی نامیده می‌شوند، می‌توانند کریستال هیدرات گازی نوع H را تولید کنند به همین دلیل به این نوع هیدرات‌های گازی، هیدرات‌های گازی دوگانه نیز گفته می‌شود [۶۱]. این ساختار از ترکیب، سه حفره 5^{12} ، دو حفره $4^3 5^6 6^3$ و یک حفره $5^{12} 6^8$ تشکیل شده است و دارای ۳۴ مولکول آب نیز می‌باشد. در این ساختار، تعداد حفرات بزرگ بیشتر از تعداد حفرات کوچک است. بنابراین نسبت به دیگر ساختارهای هیدرات گازی، ظرفیت ذخیره سازی زیادتری را دارا می‌باشد. لازم به ذکر است ظرفیت ذخیره سازی، به اشغال حفرات موجود در ساختار هیدرات گازی توسط مولکول‌های گازی مربوط می‌شود [۶۲].

۳-۳ تغییرات دما و فشار در فرایند تشکیل هیدرات گازی:

در بررسی فرایند تشکیل هیدرات گازی، نحوه تغییرات دما و فشار بسیار مهم می‌باشد. شکل‌های (۲-۳) و (۳-۳) ارائه شده توسط محققین، سه منطقه افت فشار بر حسب زمان را در طول تشکیل هیدرات گازی، بعد از شروع سرمایش نشان می‌دهند [۶۳].



شکل ۳-۲ تغییرات دما و فشار سیستم در طول فرایند تشکیل هیدرات گازی [۶۳]



شکل ۳-۳ نحوه مصرف گاز در طول فرایند تشکیل هیدرات گازی [۶۳]

طبق آنچه محققین بدست آوردند و همچنین توجه به شکل‌های (۲-۳) و (۳-۳)، اولین منطقه افت فشار در طول روند تشکیل هیدرات گازی، مربوط به سرمایش اعمال شده به سیستم تشکیل هیدرات گازی می‌باشد. منطقه دوم نشان داده شده در شکل‌ها، به علت مصرف گاز جهت تشکیل هیدرات‌های گازی، با افزایش نرخ افت فشار شروع شده است. در منطقه سوم به علت از دست دادن اندر کنش گاز-آب، به واسطه وجود لایه هیدرات جامد بین آنها، کاهش در نرخ افت فشار نشان داده شده است. در شکل (۳-۳) نحوه مصرف گاز در طول فرایند تشکیل هیدرات گازی توسط محققین اندازه‌گیری و ترسیم شده که

منطقه دو به علت قرار گیری در مرحله هیدرات سازی و تشکیل هسته‌های اولیه، بیش‌ترین مقدار گاز را مصرف کرده و همچنین بیشترین مقدار افت فشار را دارا بوده است [۶۳].

۳-۴ تزریق ممانعت کننده‌ها یا بازدارنده‌های شیمیایی:

برخی شرایط و افزودنی‌ها باعث به تعویق افتادن تشکیل هیدرات گازی از لحاظ زمانی و دمایی می‌شود که به آن‌ها بازدارنده^۱ گفته می‌شود. رایج‌ترین روش برای جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی استفاده از بازدارنده‌ها است که تحقیقات فراوانی بر روی آن‌ها انجام شده است [۵۶-۵۷]. بازدارنده‌ها مانع تشکیل هیدرات گازی می‌شوند و در مقایسه با سایر روش‌های موجود از اولویت برخوردارند و از آن‌ها به صورت گسترده در صنایع گاز استفاده می‌شود. این مواد شیمیایی محلول در آب هستند، معمولاً بازدارنده‌های شیمیایی به سه دسته مهم زیر تقسیم‌بندی می‌شوند که در ادامه به تشریح آن‌ها پرداخته می‌شود [۶۴].

- بازدارنده‌های ترمودینامیکی

- بازدارنده‌های سینتیکی

- بازدارنده‌های ضد تجمع

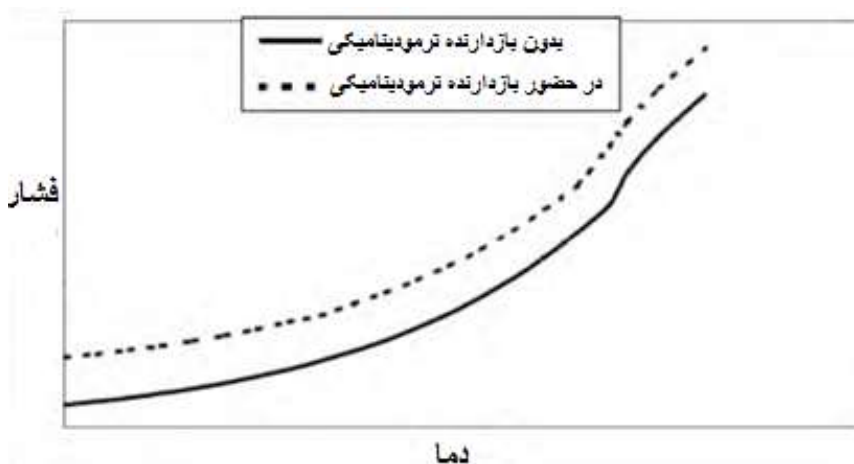
۳-۴-۱ بازدارنده‌های ترمودینامیکی:

این بازدارنده‌ها ترکیباتی هستند که شرایط تشکیل هیدرات گازی را به شرایط دمایی پایین‌تر و فشار بالاتر انتقال می‌دهند. در صورتیکه به یک سیستم دو جزئی سه فازی، بازدارنده اضافه شود برای مشخص شدن سیستم، علاوه بر فشار یا دما یک متغیر دیگر هم نیاز بوده است. معمولاً غلظت بازدارنده در فاز آبی مشخص است و می‌تواند به عنوان متغیر دوم مورد استفاده قرار گیرد. بطور کلی موادی که بتوانند به مقدار زیاد در فاز آبی حل شوند، بازدارنده‌های خوبی هستند مانند: (گلایکول‌ها، الکل‌ها و نمک‌ها) که گروهی از محققین به این موضوعات پرداختند [۷۳]. سپس اثر بازدارندگی انواع الکل‌ها و الکترولیت‌ها از

¹.Inhibitors

دیدگاه‌های سینتیکی و ترمودینامیکی مورد بررسی قرار گرفته شد [۸-۱۰]. مکانیزم عملکرد این بازدارنده‌ها به رقابت مولکول‌ها یا یون‌های بازدارنده با مولکول‌های آب جهت احاطه مولکول‌های گازی مرتبط می‌شود. بازدارنده‌های ترمودینامیکی به صورت ترمودینامیکی بر تشکیل هیدرات‌های گازی تاثیر می‌گذارند به گونه‌ای که با افزایش فشار تشکیل هیدرات‌های گازی و کاهش دمای تشکیل هیدرات‌های گازی، منجر به تشکیل هیدرات‌های گازی در شرایط ترمودینامیکی سخت‌تر می‌شود. سازوکار آن‌ها به این گونه است که با افزودن این مواد پیوند هیدروژنی مولکول‌های آب ضعیف شده و سبب ناپایداری ساختار هیدرات‌های گازی در شرایط ترمودینامیکی موجود می‌شود. در نتیجه جهت پایدار شدن ساختار هیدرات‌های گازی، به فشار بالاتر و دمای پایین‌تر نیاز بوده. بازدارنده‌های ترمودینامیکی با اضافه شدن به سیال باعث تغییر پتانسیل شیمیایی و جابه‌جایی تعادل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات‌های گازی می‌شوند. اگرچه تحقیقات زیادی در مورد تعادل ترمودینامیکی و خصوصیات ساختاری در حوزه هیدرات‌های گازی صورت گرفته است ولی مکانیسم تشکیل هیدرات‌های گازی به خصوص در حضور بازدارنده‌ها هنوز به طور کامل درک نشده است. از جمله موادی که به عنوان بازدارنده‌های ترمودینامیکی مورد استفاده قرار گرفته‌اند می‌توان به الکل‌ها و گلیکول‌ها، نمک‌ها و الکترولیت‌ها اشاره نمود. یک روش ترمودینامیکی که بطور گسترده مورد استفاده بوده است بر مبنای تزریق متانول به سیستم بازدارندگی تشکیل هیدرات‌های گازی است [۶۴]. در صورت استفاده از متانول به عنوان بازدارنده از تشکیل هیدرات‌های گازی، به منظوره دارا بودن صرفه اقتصادی این بازدارنده‌ها بازیابی می‌شوند و دوباره مورد استفاده قرار می‌گیرند. البته در بسیاری از موارد ممکن است بازیابی متانول صرفه اقتصادی نداشته باشد و هزینه ساز باشد. در شرایط دمای غیر سرمایی، تزریق مداوم یکی از گلیکول‌ها مزیت اقتصادی خوبی دارد و در شرایط سرمایی استفاده از متانول بهتر است زیرا گرانشی گلیکول‌ها، جداسازی موثر را مشکل می‌سازد. علاوه بر موارد ذکر شده از نمک‌ها هم به عنوان مواد بازدارنده تشکیل هیدرات‌های گازی استفاده می‌شود. عملکرد آن‌ها به صورتی است که در محلول یونیزه می‌شوند و از تشکیل

هیدرات گازی بازدارندگی به عمل می‌آورند. استفاده از نمک‌ها در غلظت‌های بالا به عنوان بازدارنده، معایبی از جمله خوردگی و رسوب در تجهیزات صنعتی را دارا می‌باشد [۶۵]. با مشخص شدن شرایط عملیاتی تشکیل هیدرات گازی و شناخت موثرترین نوع بازدارنده و میزان تزریق آن، امکان مقابله و پیشگیری با این پدیده مخرب فراهم می‌گردد [۲۶]. شکل (۳-۴) عملکرد بازدارنده‌های ترمودینامیکی در جابه جایی نمودار تعادلی تشکیل هیدرات گازی را نشان می‌دهد [۶۴-۶۵].



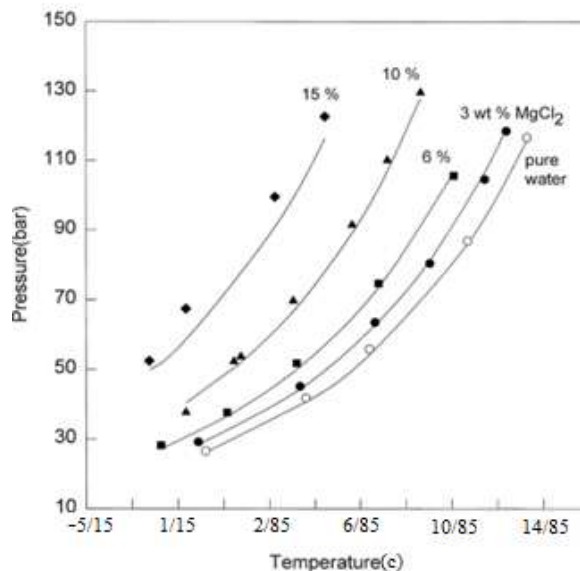
شکل ۳-۴ عملکرد بازدارنده های ترمودینامیکی در جا به جا کردن نمودار تعادل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی [۶۴و۶۵].



شکل ۳-۵ مکانیزم بازدارندگی از تشکیل هیدرات گازی [۶۵].

شکل (۳-۵) تاثیر استفاده از بازدارنده‌های ترمودینامیکی، در تجهیزات صنعتی را نشان می‌دهد به گونه‌ای که استفاده از این مواد مانع شکل گیری توده‌های هیدرات گازی در تجهیزات شده و از بروز مشکلات و گرفتگی خطوط لوله حاوی گازهای هیدروکربنی، جلوگیری به عمل می‌آورد [۶۵]. شکل (۳-۶) اثر اضافه نمودن نمک mgCl_2 را بر سیستم تشکیل هیدرات گازی نشان می‌دهد که با توجه به آن هر چه

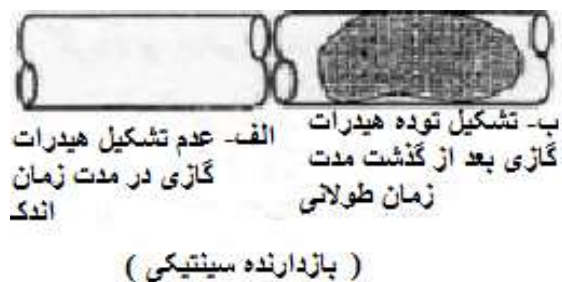
MgCl_2 با غلظت بیشتری در سیستم تشکیل هیدرات گازی استفاده شده، قدرت بازدارندگی آن نیز افزایش پیدا کرده است [۶۶].



شکل ۳-۶ اثر بازدارنده MgCl_2 بر تشکیل هیدرات گازی و انتقال آن به شرایط فشار بالا و دمای پایین تر [۶۶]

۳-۴-۲ بازدارنده‌های سینتیکی:

به ترکیباتی که اضافه نمودن مقدار کمی از آن‌ها به سیستم‌های تشکیل هیدرات گازی، باعث کاهش سرعت تشکیل هیدرات گازی شود، بازدارنده سینتیکی گفته می‌شود. اضافه نمودن مقدار کمی از این بازدارنده به سیستم، رشد هیدرات گازی را به تاخیر می‌اندازد. این اثر توسط محققان زیادی بررسی شده است و آن‌ها متذکر شدند که این بازدارنده‌ها، باعث کاهش نرخ تشکیل هیدرات گازی می‌شوند. با اضافه کردن مقدار کمی از این بازدارنده‌ها نرخ هسته گذاری کاهش می‌یابد [۱۱-۱۳]. بازدارنده‌های سینتیکی پلیمرهای با وزن مولکولی بالایی بوده و در غلظت‌های بسیار کم اغلب کمتر از یک درصد به سیستم تزریق می‌شوند. این گونه بازدارنده‌ها که در دهه‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته‌اند به جای تغییر در شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی، سینتیک هیدرات را تغییر می‌دهند. این ترکیبات هم هسته زایی و هم سرعت رشد کریستال‌ها را کند می‌کنند [۵۰].



شکل ۳-۷ مکانیزم بازدارندگی از تشکیل هیدرات گازی [۵۰].

شکل (۳-۷) بدست آمده توسط محققین، تاثیر استفاده از بازدارنده سینتیکی را بر روند تشکیل هیدرات گازی نشان می‌دهد. در صورت استفاده از این نوع بازدارنده سرعت تشکیل هیدرات گازی کاهش یافته به گونه‌ای که زمان بیشتری جهت شکل گیری هسته‌های هیدرات گازی صرف می‌شود [۵۰].

۳-۴-۳ بازدارنده‌های ضد تجمعی:

بازدارنده‌های ضد تجمعی مواد فعال کننده سطحی هستند که باعث تشکیل قطرات کوچک آب در فاز پیوسته هیدروکربن‌ها و معلق شدن آب در محلول می‌شود. بنابراین هیدرات در ذرات کوچک آب تشکیل می‌شود. مواد فعال کننده سطحی از به هم چسبیدن ذرات کوچک هیدرات گازی و تشکیل ذرات بزرگ‌تر جلوگیری به عمل می‌آورند، که در نهایت مانع انسداد خطوط لوله انتقال گاز به واسطه تشکیل هیدرات گازی در آن‌ها می‌شود [۶۵].

۳-۵ عوامل بازدارنده تشکیل هیدرات‌های گازی:

در مسیر لوله‌های حفاری و خطوط انتقال گاز باید از تشکیل هیدرات گازی جلوگیری شود تا سبب مسدود شدن مسیر لوله‌ها نگردد. برای این کار باید یا در دمای بالا و فشار پایین کار کرد و اگر مقدور نباشد باید از بازدارنده‌های شیمیایی نظیر متانول و دیگر بازدارنده‌ها استفاده کرد و به مسیر تزریق کرد. افزودنی‌ها همان طور که اشاره کردیم شامل: بازدارنده‌های نمکی، ترمودینامیکی، سینتیکی و ضد تجمعی

هستند. البته افزودنی‌هایی هم موجود است که هیدرات گازی را در یکی از ساختارهای H, II, I پایدار می‌کنند، که در این پروژه مورد استفاده قرار نخواهد گرفت [۶۷].

۳-۶ تزریق بازدارنده نمکی:

مایعات یونی و نمک‌ها مانند Na-Cl, K-Cl و K-Br با ایجاد برهم کنش با دوقطبی‌های آب موجب جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی می‌شوند. مکانیزم عملکرد این بازدارنده‌ها بدین صورت می‌باشد که با جذب مولکول‌های آب مانع از چسبیدن مولکول‌های آب به گاز و تشکیل هیدرات گازی می‌شوند. جهت خارج شدن نمک و یا مایعات یونی از ساختار می‌بایستی دما کاهش یابد، ازین رو استفاده از این بازدارنده‌ها منجر به افت دمای تشکیل هیدرات گازی می‌شود [۶۷]. به دلیل اهمیت پیش بینی شرایط تعادلی تشکیل هیدرات در حضور بازدارنده‌ها، کارهای منتشر شده، روش‌های مختلفی را پیش بینی کرده‌اند، که در این پروژه از روش تجربی و روابط ترمودینامیکی استفاده شده و نتایج با مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات مقایسه گشته که اینگونه از میزان دقت این مدل‌ها و داده‌های تجربی به دست آمده از آزمایش آگاهی پیدا کرده. اثرات بازدارندگی متانول، اتانول، اتیلن گلیکول، دی اتیلن گلیکول، تری اتیلن گلیکول و گلیسرول، بر روی هیدرات پروپان توسط محققین مورد مطالعه قرار گرفتند. اثر بازدارندگی آن‌ها به شرح زیر گزارش شد:

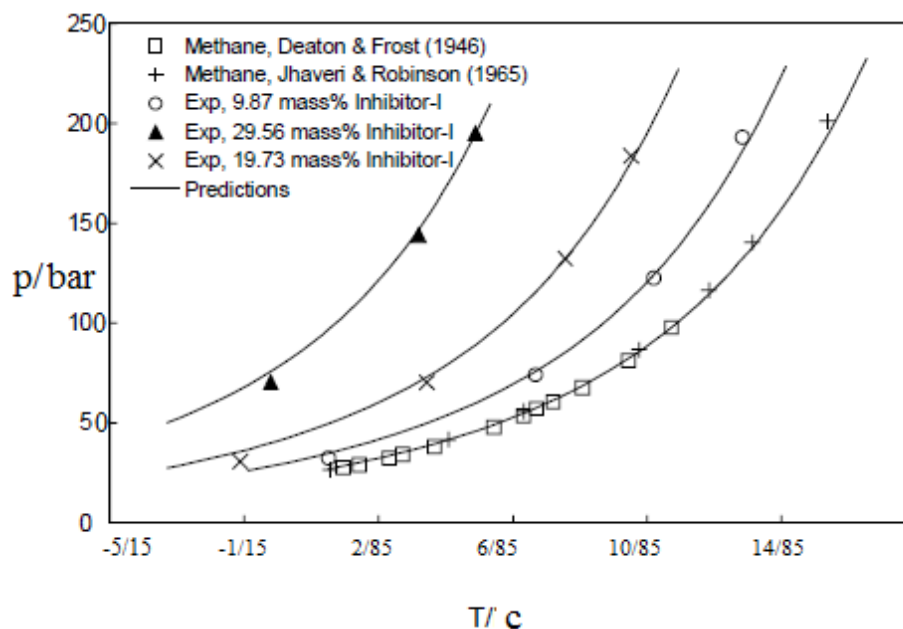
متانول > اتانول > اتیلن گلیکول > گلیسرول > دی اتیلن گلیکول > تری اتیلن گلیکول [۵۲].

مطالعات متعددی جهت دست یابی به منحنی تعادل هیدرات گازی در حضور اتیلن گلیکول، متانول و نمک به طور جداگانه توسط پژوهشگران و محققین انجام شده است. بنابراین طبق مطالعات و آزمایشات آن‌ها ثابت شده است که در آب خالص Na-Cl موثرترین بازدارنده و به دنبال آن Ca-Cl₂ و K-Cl به ترتیب موثر می‌باشند. علاوه بر این، نشان داده شده است که حضور متانول نسبت به Na-Cl اثر بازدارندگی بیشتری دارد [۲۶]. کاربردی‌ترین روش برای جلوگیری از تشکیل هیدرات، اضافه کردن مقدار

قابل توجهی از الکل‌ها (متانول)، گلیکول‌ها (مونواتیلن گلیکول و تری اتیلن گلیکول) و یا نمک‌ها (کلرید سدیم و کلرید کلسیم) به جریان آب/گاز می‌باشد. این بازدارنده‌های ترمودینامیکی باعث تغییر مکان هندسی نقطه تشکیل هیدرات گازی به سمت چپ نمودار فازي هیدرات گازی شده و بر شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی اثر می‌گذارند. فرآیند انتخاب بازدارنده‌های ترمودینامیکی اغلب در برگیرنده فاکتورهای بسیاری، از قبیل هزینه عملیاتی و سرمایه گذاری، خواص فیزیکی (دانسیته و ویسکوزیته)، سمی بودن و ایمنی، جلوگیری از خوردگی، ظرفیت آب زدایی گاز و دیگر موارد می‌باشد فاکتور اصلی در انتخاب بازدارنده‌های ترمودینامیکی، بازیابی و احیاء این نوع بازدارنده‌ها می‌باشد اغلب وقتی از متانول به عنوان بازدارنده استفاده می‌شود، هزینه قابل توجهی که ناشی از واحد احیاء می‌باشد، در کنار هزینه متانول مصرفی، صرف می‌گردد. در بسیاری موارد از تشکیل توپی‌های هیدرات گازی به واسطه اضافه کردن گلیکول‌ها (معمولا اتیلن گلیکول) به دلیل هزینه پایین، ویسکوزیته پایین و حلالیت کم در هیدروکربن‌های مایع استفاده می‌شود [۴۴،۶۸]. با افزودن این بازدارنده‌ها این بازدارنده‌ها شرایط تشکیل هیدرات گازی از لحاظ ترمودینامیکی مشکل شده به گونه‌ای که دمای تشکیل هیدرات گازی به سمت دماهای پایین‌تر و فشارهای بالاتر سوق پیدا کرده است [۷۰،۶۹].

با وجود اینکه داده‌های نسبتاً زیادی در بحث شرایط تشکیل هیدرات گازی در حضور بازدارنده‌های ترمودینامیکی گزارش شده [۷۱،۷۲]، در مورد هیدرات متان در حضور ترکیبی از بازدارنده‌های گلیکولی و الکترولیتی و برای هیدرات دی اکسید کربن در حضور بازدارنده‌های گلیکولی در غلظت‌های مختلف داده‌های محدودی منتشر گردیده است [۷۴،۷۳]. خطرات اقتصادی ممکن در پیش برد حفاری دریایی و مخازن آب‌های عمیق باعث می‌شود که به عملکرد روش‌های جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی در حین عملیات یاد شده توجه شود. در حفاری‌های دریایی، که با فشار بالا سیال حفاری و دمای نسبتاً پایین زیر دریا همراه است، شرایط مناسب ترمودینامیکی برای تشکیل هیدرات گازی به خصوص در مواقع کیک

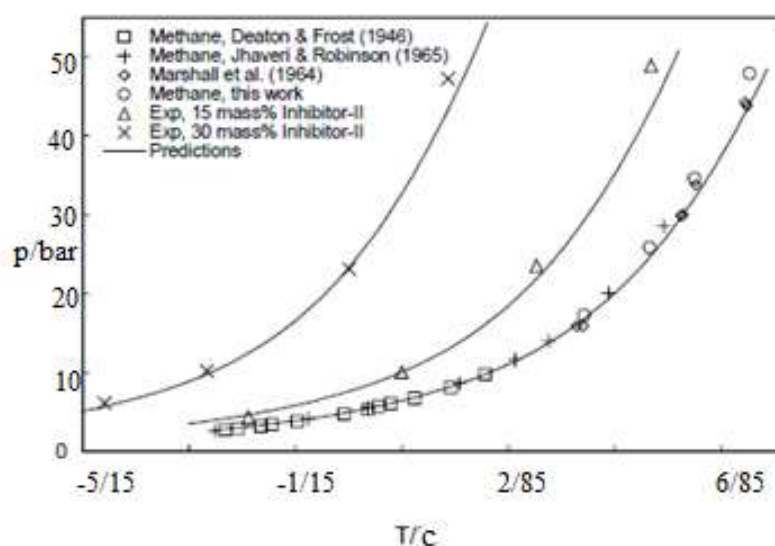
گازی فراهم می‌شود. این مسئله در خصوص حفظ ایمنی چاه و کنترل مشکلات احتمالی چاه در حین کیک گازی و یا در شرایط معمولی جدی به شمار می‌آید. بنابراین در تولیدات دریایی و استفاده از خطوط طولانی انتقال هیدروکربن، جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی در میدان‌های دریایی از نظر اقتصادی بسیار حائز اهمیت است [۴۶]. در حفاری‌های دریایی، فشار بالای سیال حفاری به همراه دمای نسبتاً کم بستر دریا شرایط ترمودینامیکی مناسبی را از لحاظ تشکیل هیدرات گازی فراهم می‌کند مخصوصاً در سازندهای هیدروکربنی و در حین بروز کیک^۱ گازی [۴۶]. شکل (۳-۸) و (۳-۹) داده‌های آزمایشگاهی و پیش بینی شده‌ی مرز فازی هیدرات متان را در حضور بازدارنده‌ی نوع یک و دو و همچنین آب مقطر که توسط گروهی از محققین بدست آمده را نشان می‌دهد. تطابق خوبی بین داده‌های آزمایشگاهی و پیش بینی شده از مدل ترمودینامیکی وجود دارد [۴۶].



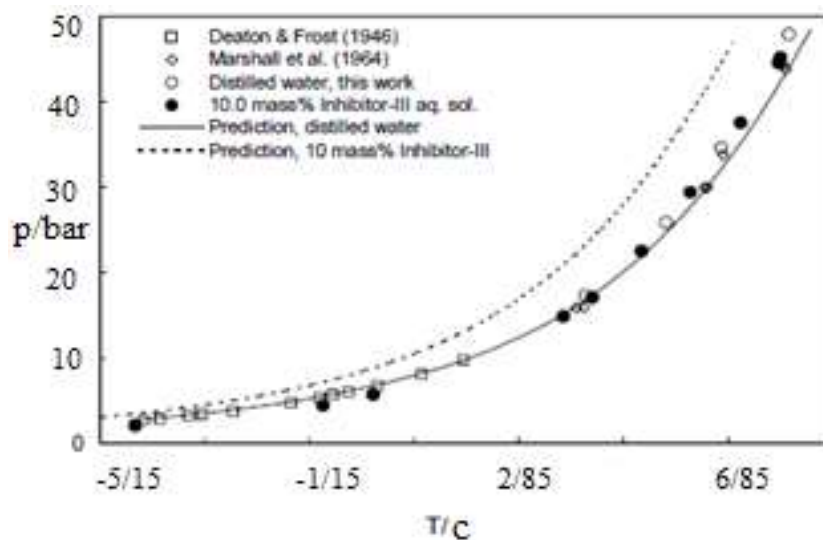
شکل ۳-۸ داده‌های آزمایشگاهی و پیش بینی شده مرز فازی هیدرات متان در حضور آب مقطر و بازدارنده نوع یک [۴۶].

^۱ kick

داده‌های آزمایشگاهی و پیش بینی شده توسط مدل ترمودینامیکی مرز فازي هیدرات متان در حضور ۱۰ درصد جرمی بازدارنده نوع ۳ و آب مقطر که توسط گروهی از محققین بدست آمده، در شکل (۳-۱۰) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که بازدارنده نوع سه بیشتر تشکیل دهنده هیدرات گازی است و همچنین بین داده‌های آزمایشگاهی و پیش بینی شده توسط مدل ترمودینامیکی مرز فازي هیدرات، انحراف وجود دارد [۴۶].

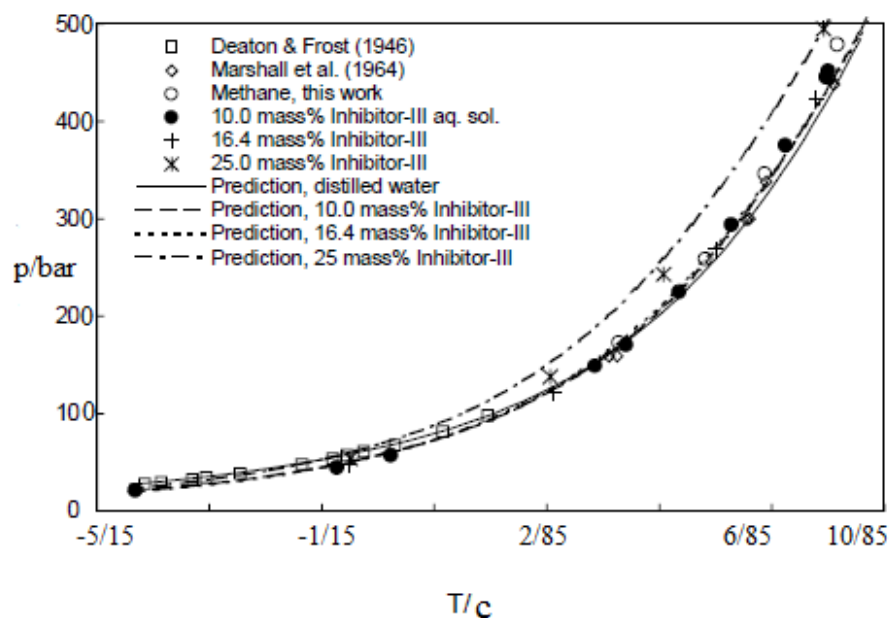


شکل ۳-۹ داده‌های آزمایشگاهی و پیش بینی شده مرز فازي هیدرات متان در حضور آب مقطر و بازدارنده نوع دو [۴۶].



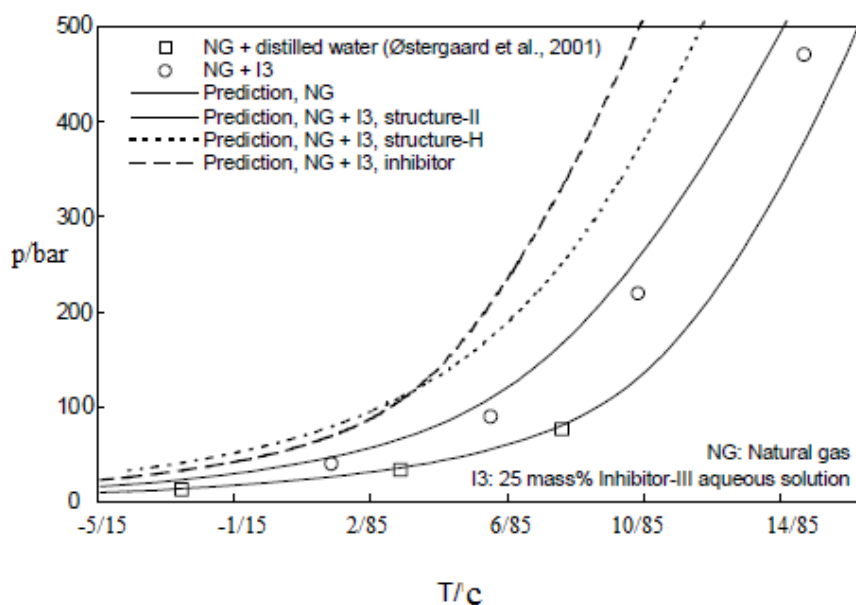
شکل ۳-۱۰ داده‌های آزمایشگاهی و پیش بینی شده توسط مدل ترمودینامیکی مرز فاز هیدرات متان در حضور ۱۰ درصد جرمی بازدارنده نوع سه و آب مقطر [۴۶].

طبق مطالعات و آزمایشات انجام گرفته توسط محققین، داده‌های پیش بینی شده توسط مدل ترمودینامیکی، بازدارنده نوع سه را در دسته بازدارنده از تشکیل هیدرات گازی قرار داده‌اند در صورتی که داده‌های آزمایشگاهی، بازدارنده نوع سه را تشکیل دهنده‌ی هیدرات گازی در نظر گرفته‌اند. اندازه مولکولی بازدارنده نوع سه خیلی بزرگتر از حفرات ایجاد شده در ساختار نوع I هیدرات گازی است. اما آن ممکن است در حفرات بزرگتر ساختار نوع II و یا ساختار پیچیده تر H قرار گیرد [۴۶]. اندازه‌گیری مرز فاز هیدرات متان در حضور ۱۰، ۱۶/۴ و ۲۵ درصد جرمی بازدارنده نوع سه، توسط گروهی از محققین انجام گرفته که در شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است. طبق بررسی‌های انجام شده توسط آن‌ها تطابق خوبی بین داده‌های آزمایشگاهی و داده‌های پیش بینی شده توسط مدل ترمودینامیکی، در حالتی که بازدارنده نوع سه یک تشکیل دهنده هیدرات گازی باشد وجود دارد [۴۶].



شکل ۳-۱۱ داده‌های آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده توسط مدل ترمودینامیکی مرز فازی هیدرات متان در حضور آب مقطر و ۱۰، ۱۶/۴ و ۲۵ درصد جرمی بازدارنده نوع سه [۴۶].

در ادامه در حضور گاز طبیعی (NG) و ۲۵ درصد جرمی بازدارنده نوع سه این آزمایش توسط گروهی از محققین انجام شده که در شکل (۳-۱۲) نشان داده شده است. در این شکل، بازدارنده‌ی نوع سه به عنوان بازدارنده‌ی تشکیل هیدرات گازی، تشکیل دهنده‌ی هیدرات گازی با ساختار نوع II و تشکیل دهنده‌ی هیدرات گازی با ساختار نوع H، در نظر گرفته شده است سپس بین این داده‌ها و داده‌های آزمایشگاهی بدست آمده توسط محققین مقایسه انجام گرفته است. بنابراین طبق مطالعات و بررسی تطابق بین داده‌های آزمایشگاهی با داده‌های پیش‌بینی شده توسط مدل ترمودینامیکی که توسط محققین صورت گرفته است و با توجه به شکل (۳-۱۲)، بین داده‌های آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده توسط مدل ترمودینامیکی، زمانی تطابق وجود دارد که بازدارنده نوع سه به عنوان تشکیل دهنده‌ی هیدرات گازی با ساختار نوع II در سیستم تشکیل هیدرات گازی عمل کند [۴۶].



شکل ۳-۱۲ داده‌های آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده توسط مدل ترمودینامیکی مرز فازی هیدرات گاز طبیعی (NG) در حضور ۲۵ درصد جرمی بازدارنده نوع سه و آب مقطر [۴۶].

با توسعه میدان‌های گاز میعانی و همین‌طور میدان‌های نفتی قطبی و دریایی نیاز هست که مدل‌های پیشرفته‌ای جهت پیش‌بینی منطقه‌ی پایداری هیدرات گازی شبیه‌سازی کرد [۷۰ و ۷۱]. بدین منظور تعدادی ابزار ساده و معادلات مناسب گردآوری شده توسط پژوهشگران، جهت تخمین مرز فازی هیدرات گازی با وجود بازدارنده‌های الکترولیتی و آلی وجود دارد. این معادلات موقعیت دمایی (ΔT) را در حضور بازدارنده هیدرات گازی مشخص می‌کنند، به عبارتی انحراف دمایی تشکیل هیدرات گازی را در حضور بازدارنده نسبت به آب مقطر مشخص می‌کنند [۴۷ و ۷۴]. داده‌های تعادلی جدید هیدرات برای گاز متان در حضور دو بازدارنده ترکیبی (گلاپکولی + الکترولیتی) در غلظت‌های مختلف با استفاده از روش حجم ثابت، توسط محققین اندازه‌گیری شده است. داده‌های تعادلی به دست آمده در این مورد برای گاز متان در حضور بازدارنده ترکیبی کلرید سدیم + دی اتیلن گلیکول و کلرید سدیم + تری اتیلن گلیکول گزارش شده است. جهت تخمین شرایط تشکیل هیدرات گازی برای داده‌های اندازه‌گیری شده از رابطه و مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات (HWHYD) استفاده گردیده است. نتایج بدست آمده توسط محققین

نشان می‌دهد که بین داده‌های اندازه‌گیری شده و تخمین زده شده توسط رابطه و مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات تطابق خوبی برقرار است [۷۶ و ۷۵]. داشتن داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات در حضور بازدارنده‌های مختلف با احتساب وجود الکترولیت در سیستم از اهمیت بالایی برخوردار است. به علاوه جهت توسعه دادن مدل‌های ترمودینامیکی و دیگر روش‌های پیش‌بینی دما و فشار تشکیل هیدرات گازی، محاسبه مقدار و اثر بازدارنده و همچنین در بحث طراحی تجهیزات و دستگاه‌های عملیاتی در صنعت نفت و گاز، در اختیار داشتن داده‌های دقیق تعادلی هیدرات گازی برای عناصر اصلی گاز طبیعی در حضور محلول‌های بازدارنده مورد نیاز می‌باشد [۷۶].

از سه روش جهت دست‌یابی به داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی میتوان استفاده کرد [۷۷]:

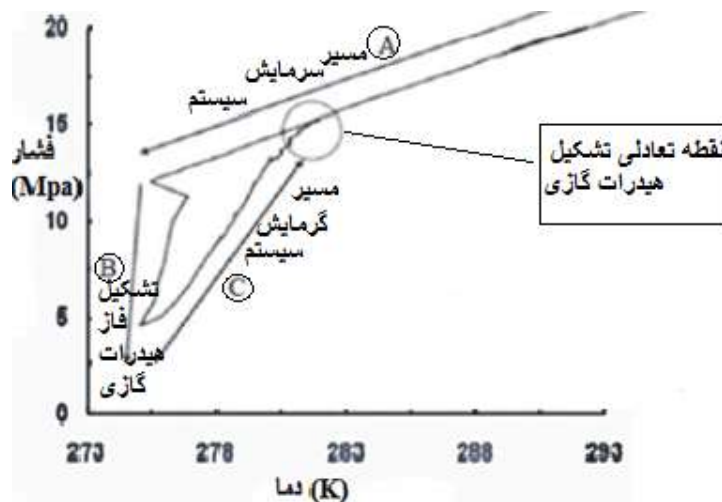
۱- روش دمای ثابت

۲- روش فشار ثابت

۳- روش حجم ثابت

در روش حجم ثابت به دو صورت می‌توان داده‌های تعادلی را بدست آورد. در روش اول باید ظرف تشکیل هیدرات گازی طوری ساخته شده باشد که محتویات درون آن قابل مشاهده باشد ولی در روش دوم احتیاجی به مشاهده هیدرات گازی تشکیل شده درون سیستم نیست. در ادامه، از روش دوم حجم ثابت برای بدست آوردن داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی توسط محققین استفاده شده است که به طور مختصر به شرح این روش پرداخته شده است [۷۸]. ابتدا هوای ظرف تشکیل هیدرات گازی با استفاده از پمپ خلاء تخلیه شده. سپس مقدار مورد نیاز آب مقطر یا محلول آب و بازدارنده با ترازوی دقیق وزن شده و وارد ظرف گردیده. با استفاده از مخزن گاز، ظرف تشکیل هیدرات گازی تا فشار لازم برای انجام آزمایش از گاز مورد نظر پر شده. سپس هم زدن ظرف آغاز شده و هم زمان شروع به سرد کردن سیستم کرده، سامانه جمع‌آوری و ثبت داده‌ها، داده‌های دما و فشار را در زمان‌های متفاوت به طور خودکار ثبت کرده. تشکیل هیدرات گازی در این سیستم آزمایشگاهی با استفاده از تغییر دما یا فشار ثبت شده در رایانه

مشاهده شده بنابراین هنگام تشکیل هیدرات گازی به دلیل گرمازا بودن این فرایند دمای درون ظرف اندکی افزایش یافته، همچنین به دلیل مصرف گاز جهت تولید هیدرات گازی، افت فشار درون ظرف تشکیل هیدرات گازی اتفاق افتاده. در سیستم‌های حاوی هیدرات گازی، روش معمول برای اندازه گیری شرایط تعادلی تشکیل هیدرات گازی، ثبت دما و فشار است. این روش در شکل (۳-۱۳) نشان داده شده است. این شکل یک نمونه از تغییرات دما-فشار را در طول اندازه گیری نقطه تعادل تشکیل هیدرات گازی نشان داده است. در قسمت A از شکل (۳-۱۳)، سیستم در حجم ثابت سرد شده است. این قسمت خطی شکل در وضعیتی به وجود آمده که هنوز هیچ گونه هیدرات گازی درون سیستم شکل نگرفته است.



شکل ۳-۱۳ تعیین نقطه تجزیه هیدرات گازی (نقطه تعادلی) برای یک نمونه گاز [۷۸].

در ادامه سیستم تا دمایی کمتر از دمای تشکیل هیدرات سرد شده. قسمت B در شکل (۳-۱۳)، پیک افت فشار همراه با افزایش دما، بیانگر تشکیل فاز هیدرات گازی در سیستم بوده. بعد از تشکیل هیدرات گازی، سیستم در طول قسمت C به آرامی حرارت داده شده تا زمانی که منحنی دما-فشار با قسمت A (حالتی که هیدرات گازی در سیستم وجود ندارد) برخورد کند و آخرین ذرات هیدرات گازی تشکیل شده، تجزیه شود. افزایش دما در مرحله C در بازه‌های دمایی کمتر از یک کلوین صورت گرفته و تقریباً ۳ ساعت زمان در هر مرحله افزایش دما لازم بوده تا سیستم به فشار و دمای ثابت برسد. سپس با اطمینان از عدم تغییر

شرایط ترمودینامیکی، افزایش دمای بعدی انجام گرفته. زیرا حالت افزایش فشار در هر مرحله افزایش دما در مرحله C، مانند حالتی که دما خارج از منطقه تشکیل هیدرات گازی افزایش یافته، نیست. افزایش دما در منطقه تشکیل هیدرات گازی سبب افزایش عمده فشار گشته. نقطه تعادلی تشکیل هیدرات گازی در شرایطی رخ داده که قسمت C با قسمت A در روی منحنی برخورد کند. برای به دست آوردن نقطه برخورد قسمت C با قسمت A می توان خط راستی که از این دو بخش از منحنی گذشته را رسم کرده و محل برخورد را همان طور که در شکل (۳-۱۳) نشان داده شده، تعیین نمود. جهت دست یابی به منحنی تعادلی تشکیل هیدرات گازی در گستره وسیعی از دما، این عمل با فشارهای اولیه متفاوتی تکرار شده است [۷۸]. در ادامه توسط گروهی از محققین داده‌های جدید تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده‌های ترکیبی کلرید سدیم + دی اتیلن گلیکول و کلرید سدیم + تری اتیلن گلیکول به دست آمده است [۷۸]. همچنین جزئیات مربوط به شرایط عملیاتی تشکیل هیدرات متان در مجاورت بازدارنده‌های مختلف در جداول (۳-۱)، (۳-۲) و (۳-۳)، که توسط آن‌ها نیز بدست آمده، آورده شده است [۷۸].

جدول ۳-۱ مقدار غلظت هر یک از اجزاء کلرید سدیم (Na-Cl)، دی اتیلن گلیکول (DEG) و تری اتیلن گلیکول (TEG) در بازدارنده ترکیبی و محدوده‌های دمایی و فشاری داده‌های تعادلی اندازه گیری شده برای هیدرات متان [۷۸].

بازدارنده ترکیبی	غلظت کلرید سدیم (wt%)(Na-Cl)	غلظت DEG یا TEG (wt%)	محدوده دمای تعادلی تشکیل هیدرات گازی (K)	محدوده فشار تعادلی تشکیل هیدرات گازی (Mpa)
Na ⁵ -DEG ⁵	۵	۵	۲۷۰/۵۶ – ۲۸۱/۷۹	۳/۱۳ – ۸/۰۶
Na ⁵ -DEG ¹⁵	۵	۱۵	۲۶۶/۹۸ – ۲۷۹/۰۴	۲/۹۴ – ۸/۶۷
Na ⁵ -TEG ⁵	۵	۵	۲۶۹/۹۱ – ۲۸۲/۴۱	۲/۳۱ – ۸/۷۸
Na ⁵ -TEG ¹⁵	۵	۱۵	۲۶۷/۹۱ – ۲۷۹/۷۶	۲/۸۹ – ۸/۶۳

جدول ۲-۳ داده‌های تعادلی هیدرات متان اندازه گیری شده توسط محققین در حضور محلول بازدارنده Na-Cl(5) و DEG(5) [۷۸].

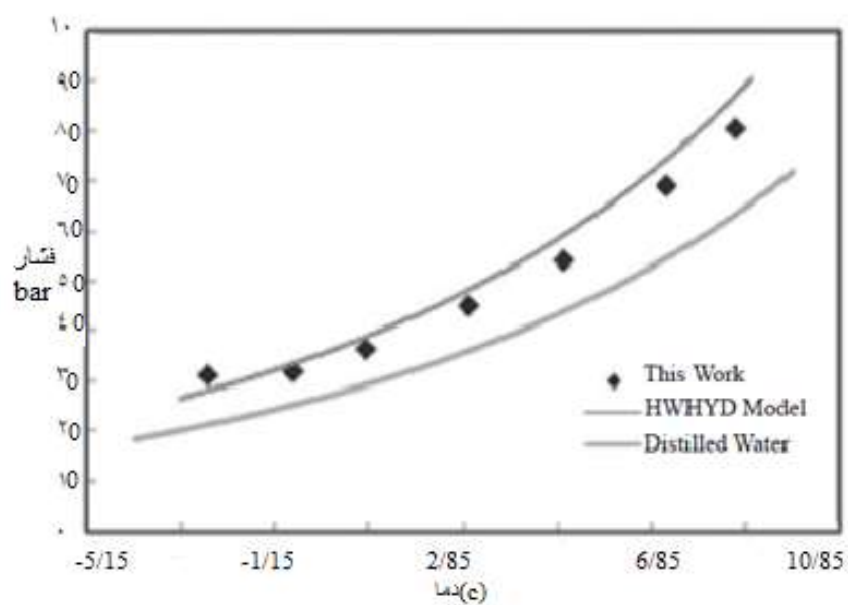
متان + محلول بازدارنده ترکیبی Na(5) DEG(5)		متان + محلول بازدارنده ترکیبی Na(5) DEG(15)	
دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان (K)	فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان (Mpa)	دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان (K)	فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان (Mpa)
۲۷۰/۵۶۲	۳/۱۳	۲۶۶/۹۸۲	۲/۲۹۴
۲۷۲/۳۷۵	۳/۲۰۶	۲۶۸/۵۱۸	۲/۵۹۳
۲۷۳/۹۱۳	۳/۶۶۲	۲۷۱/۱۲۵	۳/۳۶۵
۲۷۶/۱۰۴	۴/۵۲۴	۲۷۴/۰۲۴	۴/۵۸۱
۲۷۸/۱۳	۵/۴۲۷	۲۷۶/۵۲۸	۶/۰۶۳
۲۸۰/۳۲	۶/۹۱۸	۲۷۸/۱۳۶	۷/۴۸۵
۲۸۱/۷۹	۸/۰۵۶	۲۷۹/۰۴۹	۸/۶۷

جدول ۳-۳ داده‌های تعادلی هیدرات متان اندازه گیری شده توسط محققین در حضور محلول بازدارنده Na-Cl(5) و TEG(5) [۷۸].

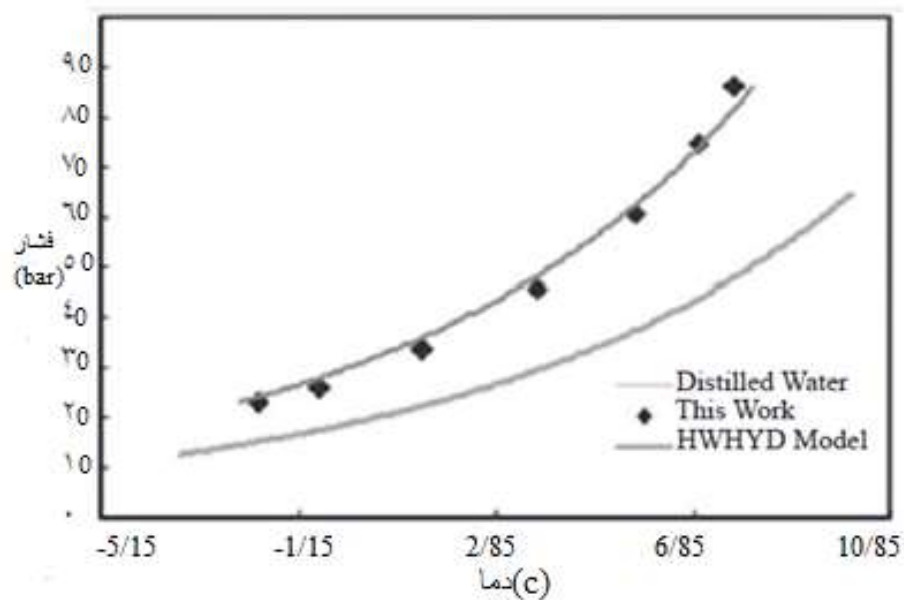
متان + محلول بازدارنده ترکیبی Na(5) TEG(5)		متان + محلول بازدارنده ترکیبی Na(5) TEG(15)	
دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان (K)	فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان (Mpa)	دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان (K)	فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان (Mpa)
۲۶۹/۹۱۶	۲/۳۱	۲۶۷/۹۱۲	۲/۸۹
۲۷۵/۱۶۵	۲/۹۸	۲۷۱/۱۵۳	۳/۵۴
۲۷۳/۲۶	۳/۳۱	۲۷۳/۵۰۸	۴/۳۱۵
۲۷۶/۲۱۹	۴/۶۱۵	۲۷۵/۸۱۵	۵/۵۲۸
۲۷۸/۳۳۹	۵/۷۲	۲۷۷/۹۱۳	۶/۶۹۴
۲۸۰/۵۷۲	۷/۱۵	۲۷۹/۷۶	۸/۶۳
۲۸۲/۴	۸/۷۸	-	-

در شکل‌های (۳-۱۴)، (۳-۱۵)، (۳-۱۶) و (۳-۱۷) داده‌های تعادلی بدست آمده توسط گروهی از محققین با نتایج حاصل از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات مقایسه شده است. با توجه به شکل‌های (۳-۳)

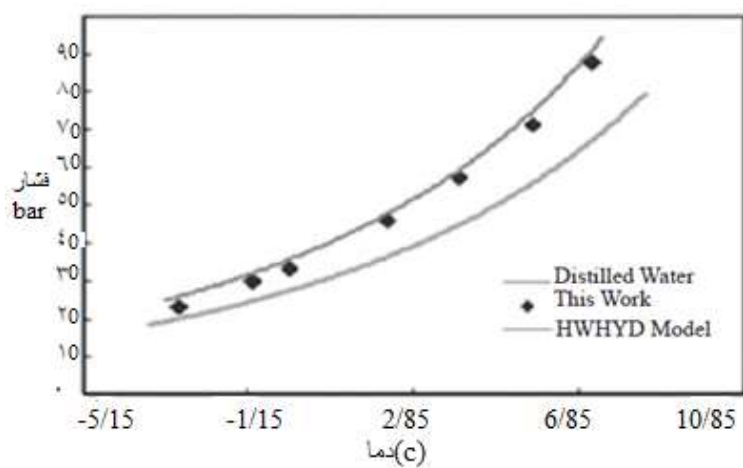
(۱۴)، (۳-۱۵)، (۳-۱۶) و (۳-۱۷) که توسط محققین بدست آمده و بررسی‌های انجام گرفته توسط آن‌ها، تطابق خوبی بین مقادیر اندازه‌گیری شده و تخمین زده شده توسط مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وجود دارد که گویای توانایی این مدل ترمودینامیکی در تخمین شرایط دما و فشاری تشکیل هیدرات گازی است. در این شکل‌ها به منظور نشان دادن میزان بازدارندگی، نمودار تعادلی هیدرات گازی برای هر سیستم در شرایطی که بازدارنده وجود ندارد هم رسم گردیده تا با سیستم دارای بازدارنده مقایسه شود. در این شکل‌ها منظور از this work، داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان است که از طریق کار آزمایشگاهی محققین بدست آمده است [۷۷].



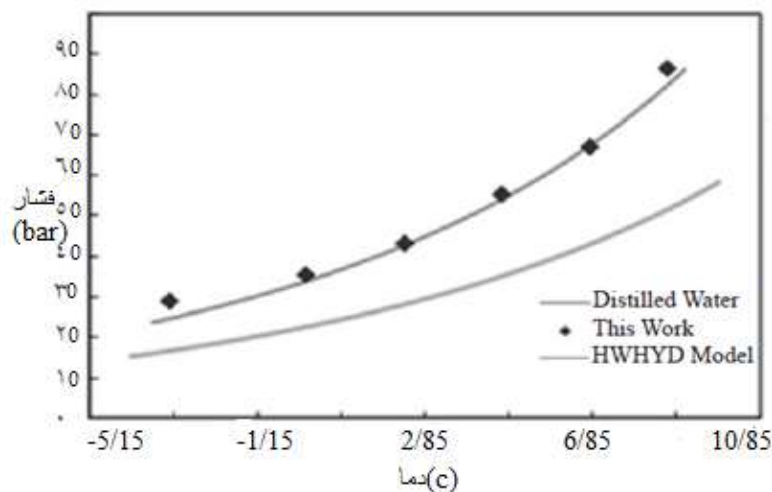
شکل ۳-۱۴ مقایسه انجام گرفته بین داده‌های تعادلی هیدرات متان در حضور محلول بازدارنده ترکیبی Na-Cl(5)DEG(5) بدست آمده از کار آزمایشگاهی محققین با نتایج حاصل از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات HWHYD [۷۷].



شکل ۳- ۱۵ مقایسه انجام گرفته بین داده‌های تعادلی هیدرات متان در حضور محلول بازدارنده ترکیبی Na-Cl(5)DEG(15) بدست آمده از کار آزمایشگاهی محققین با نتایج حاصل از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات [۷۷] HWHYD



شکل ۳- ۱۶ مقایسه انجام گرفته بین داده‌های تعادلی هیدرات متان در حضور محلول بازدارنده ترکیبی Na-Cl(5)TEG(5)، بدست آمده از کار آزمایشگاهی محققین با نتایج حاصل از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات [۷۷] HWHYD



شکل ۳-۱۷ مقایسه انجام گرفته بین داده‌های تعادلی هیدرات متان در حضور محلول بازدارنده ترکیبی Na-Cl(5)DEG(15)، بدست آمده از کار آزمایشگاهی محققین با نتایج حاصل از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات HWHYD [۷۷].

۷-۳ مشکلات عملیاتی:

سیستم گلایکولی خالی از نقص و مشکل نیست. این مشکلات یا از تنظیم نبودن دستگاه‌ها و یا کیفیت نامطلوب عملیات ناشی می‌شود. در ادامه به تعدادی از این موارد و مشکلات اشاره شده است [۷۹]:

۱- کف کردن محلول گلایکول که منجر به آلوده شدن گاز به مایعات می‌شود.

۲- تجزیه حرارتی گلایکول

۳- نگه داشتن سطح مطلوب PH گلایکول.

۴- از دست دادن (هدر رفتن) گلایکول.

۳-۸ تخمین احتمال تشکیل هیدرات گازی در عملیات حفاری توسط قوانین سرانگشتی:

در حفاری دریایی، فشار بالای هیدروستاتیک بستر دریا به همراه دمای نسبتاً پایین شانس تشکیل هیدرات گازی را افزایش می‌دهد [۲۵]. قوانین سرانگشتی موجود جهت تخمین احتمال تشکیل هیدرات گازی در هنگام عملیات حفاری [۲۵]:

- برای آب‌هایی با عمق کمتر از ۳۰۰ متر، مشکلات حفاری از لحاظ تشکیل هیدرات گازی محتمل نبوده.

- برای آب‌هایی با عمق بین ۳۰۰ تا ۴۵۰ متر، مشکلات حفاری از لحاظ تشکیل هیدرات گازی بدون استفاده از بازدارنده‌ها محتمل بوده.

- برای آب‌هایی با عمق بین ۴۵۰ تا ۹۰۰ متر، مشکلات حفاری از لحاظ تشکیل هیدرات گازی بدون استفاده از بازدارنده‌ها به احتمال زیاد رخ خواهد داد.

۳-۹ مشکلات تشکیل هیدرات گازی در سیال حفاری:

مشکلات ایجاد شده در صنعت حین تشکیل هیدرات گازی در سیال حفاری عبارت‌اند از [۴۶]:

- مسدود کردن کاهنده‌ها (Chokes) و خطوط کشتن چاه فوران کرده (Kill lines) در هنگام استفاده از این تجهیزات در جریان چاه‌های نفتی و گازی.

- از دست دادن فشار چاه (تشکیل پلاگ‌ها و هیدرات‌ها در زیر و یا درون BOP ها) below out prevents) و از دست دادن سنسور مشاهده فشار چاه در زیر BOP ها).

- تشکیل پلاگ هیدرات گازی در اطراف رشته حفاری و ایجاد ممانعت در حرکت دادن رشته حفاری.

- تشکیل پلاگ هیدرات گازی درون حفرات ضامن شیرهای فوران گیر و جلوگیری از باز و بسته شدن کامل آن‌ها.

- از دست رفتن برخی خواص گل حفاری در صورت تشکیل هیدرات گازی:

- کم شدن آب گل حفاری

- ناپایدار شدن گل حفاری

- در شرایط بحرانی هنگامی که هیدرات گازی ناگهانی آزاد شود و به سطح برسد ممکن است باعث ایجاد انفجار شود. همچنین ممکن است باعث مسدود شدن جریان نفتی و گازی و از دست دادن چاه شود.

هیدرات‌های گازی می‌توانند هم در سیال حفاری آب پایه هم در سیال حفاری نفت پایه تشکیل شوند.

۳-۱۰ جلوگیری از مشکلات تشکیل هیدرات گازی:

تشکیل توده هیدرات گازی به طور ناگهانی و ناخواسته مشکلات عدیده‌ای را در صنعت به وجود می‌آورد. بنابراین پژوهشگران و محققین به منظور کاهش این مشکلات راه کارهایی را جهت جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی ارائه داده‌اند که عبارت‌اند از [۴۶]:

- استفاده از بازدارنده نمکی، با اضافه نمودن غلظت بالای Na-Cl به عنوان بازدارنده در گل حفاری برای اعماق کمتر از ۳۵۰۰ فوت.

- در اعماق بیشتر:

اضافه نمودن بازدارنده‌های ترمودینامیکی (به طور مثال، گلیسرول و گلیکول‌ها).

استفاده از نمک‌های دیگر به عنوان بازدارنده.

اضافه نمودن ترکیبی از موارد بالا (نمک‌ها + THI^1).

- کاهش مقدار آب آزاد در گل (نفت پایه).

نمونه‌های گل حفاری باید از لحاظ قرار گیری در منطقه پایداری هیدرات گازی (HSZ^2) قبل از استفاده در میادین حفاری که احتمال تشکیل هیدرات گازی بسیار است، مورد آزمایش قرار گیرند. بدین منظور از لحاظ اقتصادی و هم از لحاظ ایمنی بسیار حائز اهمیت است که بتوان بازدارنده‌ی مناسب را به سیال

¹ Thermodynamic hydrate inhibitor

² Hydrate stability zone

حفاری و یا سیال تکمیل چاهی اضافه کرد تا مشکلات نامبرده، از نظر تشکیل هیدرات گازی در هنگام عملیات حفاری و یا تکمیلی رخ ندهد. بدین منظور نیاز هست که [۴۶]:

- داده‌های تجربی قابل اطمینانی برای تشکیل هیدرات گازی تهیه شود.
- مدل‌ها و روابط موجود پیش بینی کننده شرایط تشکیل هیدرات گازی، توسعه داده شود.
- تاثیر ترکیبات مختلف سیال حفاری را بر روی فرایند تشکیل هیدرات گازی بررسی شود (مانند، بنتونیت، باریت و زانتان)
- ایجاد مدل‌های ترمودینامیکی قابل اعتماد در پیش بینی شرایط دمایی و فشاری تشکیل هیدرات گازی در حضور بازدارنده‌های ترکیبی نمک/نمک و نمک/بازدارنده آلی .

فصل چهارم

مطالعات آزمایشگاهی تشکیل هیدرات

متان در حضور بازدارنده

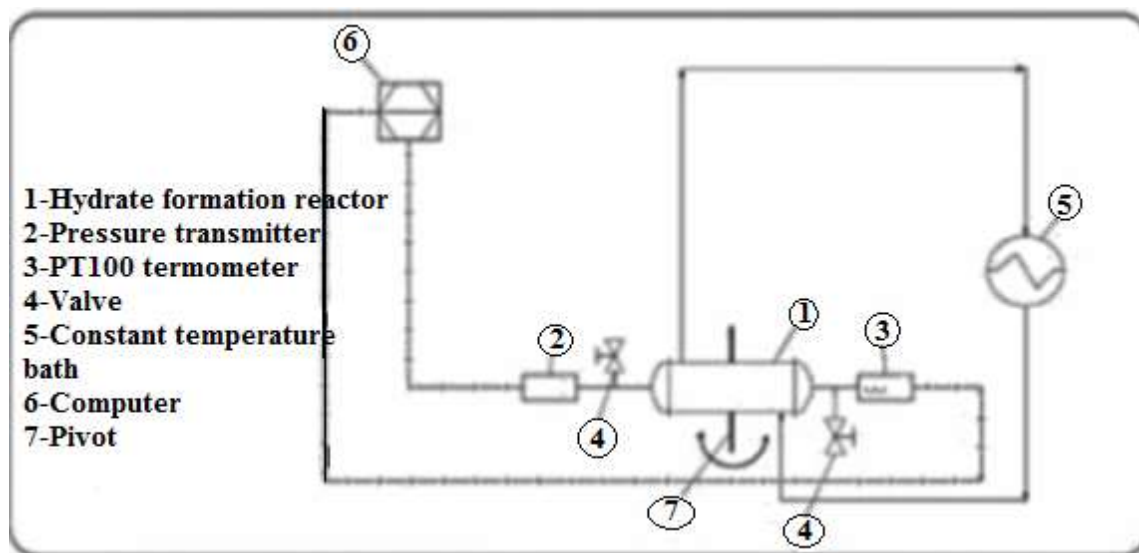
۴-۱ تعریف مساله:

در حفاری دریایی در اعماق زیاد، به دلیل کاهش دما و یا افزایش فشار امکان تشکیل هیدرات‌های گازی وجود دارد و سیالات حفاری به دلیل دارا بودن آب و همچنین در ارتباط بودن با منطقه هیدروکربنی، مقدمات تشکیل هیدرات‌های گازی و یا کریستال‌های یخ مانند در آن‌ها وجود دارد. بنابراین لازم است تحقیقاتی در رابطه با جلوگیری از تشکیل هیدرات‌های گازی در سیستم حفاری و تولید انجام گیرد [۴۶].

۴-۲ بخش تجربی:

در ادامه جهت دست یابی به نقاط تعادلی تشکیل هیدرات متان، به منظور دست یابی به شرایط ترمودینامیکی تشکیل آن‌ها، از دستگاه تشکیل و تجزیه هیدرات متان استفاده شد. روند کلی آزمایش از این قرار است که ابتدا از بازدارنده‌های ترمودینامیکی به صورت جداگانه جهت بازدارندگی از تشکیل هیدرات متان در آب مقطر استفاده شد، سپس بازدارنده‌ی ترکیبی مورد استفاده قرار گرفت. بعد از دست یابی به نقاط تعادلی تشکیل هیدرات متان، با استفاده از دستگاه آزمایشگاهی تشکیل هیدرات گازی، مرحله دیگر کار آغاز شد. سپس داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان بدست آمده از کار آزمایشگاهی با داده‌های تعادلی موجود از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات مقایسه گردید. در ادامه از بنتونیت در غلظت‌های متفاوت در آب مقطر استفاده کرده تا تاثیر وجود آن بر روند ترمودینامیکی تشکیل هیدرات متان مشخص شود. بدین منظور از دستگاه تجزیه هیدرات گازی برای انجام آزمایش دست یابی به نقاط تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده‌های ترمودینامیکی، استفاده شد. این دستگاه، شامل یک ظرف دوجداره است که نمایی از آن در شکل (۴-۱) نشان داده شده است. ظرف تشکیل هیدرات متان شامل یک لوله از جنس استیل ۳۱۶ با قطر اسمی ۳/۴ اینچ رده ۸۰ است. در طرف دیگر حس گر دما نصب شده است. حجم ظرف تشکیل هیدرات متان ۱۲۰ میلی لیتر است. به منظور سرد و گرم کردن مواد داخل ظرف، این دستگاه به وسیله پوسته‌ای از جنس پلی اتیلن دو جداره شده و به صورت لوله و پوسته

در آمده است. داده‌های اندازه‌گیری شده به وسیله این دو حسگر دما و فشار با استفاده از یک کارت سخت افزاری جمع‌آوری و به کامپیوتر منتقل گردیده و در یک بانک اطلاعاتی ذخیره شده است. دمای درون ظرف تشکیل هیدرات متان با استفاده از یک ماده خنک کننده (مخلوط آب و الکل) با فرستادن درون پوسته اطراف ظرف کنترل شده است. دستگاه حمام دمای به کار رفته جهت فرستادن و چرخش ماده خنک کننده در پوسته اطراف ظرف تشکیل هیدرات گازی از نوع RE lauda ۲۱۰ است. هم‌زدن مواد درون ظرف، با تکان دادن ظرف به صورت نوسانی به وسیله یک الکتروموتور صورت گرفته است. در آزمایش‌های انجام شده از گاز متان با درجه خلوص ۹۹.۹۹۹۵ درصد، مونو اتیلن گلیکول (MEG)، کلرید سدیم و برای آب مورد نیاز هم از آب مقطر استفاده شده است.



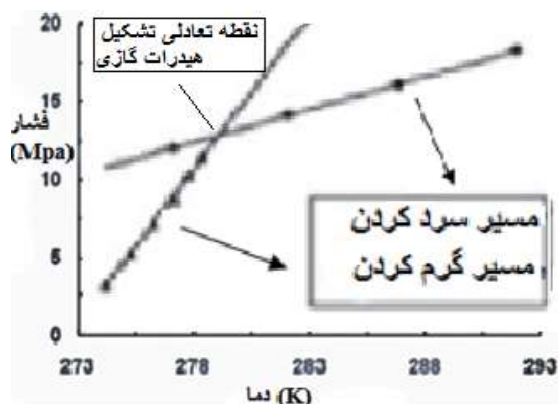
شکل ۴-۱ نمایی از دستگاه آزمایشگاهی تجزیه هیدرات گازی استفاده شده جهت تشکیل هیدرات متان [۷۷].

۳-۴ روش انجام آزمایش:

به منظور انجام آزمایش تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده‌های ترمودینامیکی از روش حجم ثابت (در فصل ۲ این روش توضیح داده شده است) جهت دست‌یابی به داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان استفاده شده است. به منظور تشکیل هیدرات متان ابتدا هوای ظرف تشکیل هیدرات متان توسط پمپ

خلاء تخلیه شده سپس مواد مورد نیاز برای انجام آزمایش وزن و وارد ظرف گردید. مواد اولیه در طول انجام آزمایش شامل: آب مقطر، گاز متان، بنتونیت و بازدارنده‌های ترمودینامیکی (سدیم کلرید، کلسیم کلرید و مونو اتیلن گلیکول) بوده است. با استفاده از مخزن گاز، ظرف تشکیل هیدرات متان تا فشار لازم برای انجام آزمایش از گازمورد نظر (متان) پر شد. سپس هم زدن مواد داخل ظرف انجام شده. همزمان با سرد کردن سیستم تشکیل هیدرات متان، سامانه جمع آوری و ثبت داده‌ها، آغاز به کار کرده تا داده‌های دما و فشار را در زمان‌های متفاوت در طول روند تشکیل هیدرات متان به صورت خودکار ثبت کند. سرد کردن سیستم توسط چرخش محلول آب-الکل در اطراف ظرف تشکیل هیدرات متان اتفاق افتاده است، به این صورت که ابتدا محلول آب-الکلی را در دمای پایین به طور مثال $-2/5$ درجه سانتیگراد قرار داده، بعد از قرار گرفتن دمای محلول آب-الکل به دمای خواسته شده، در اطراف ظرف تشکیل هیدرات متان چرخش کرده تا زمانی که دمای سیستم تشکیل هیدرات متان را کاهش داده. در طول روند کاهش دمای سیستم تشکیل هیدرات متان، به دنبال شکل گیری توده هیدرات متان، به علت گرمازا بودن این فرایند دمای درون ظرف اندکی افزایش یافته است. همچنین به دلیل مصرف گاز برای تولید هیدرات متان، افت فشار درون ظرف تشکیل هیدرات متان دیده شده است. با مشاهده‌ی شواهد تشکیل هیدرات متان، سیستم گرمایشی آغاز به کار کرده تا توده هیدرات متان تشکیل شده را تجزیه کند. اینبار دمای محلول آب-الکل توسط هیتر تعبیه شده در دستگاه، در دمای مشخص و تنظیم شده قرار گرفته، سپس در اطراف ظرف تشکیل هیدرات متان چرخش کرده. در تمام مراحل کاهش و افزایش دمای سیستم تشکیل هیدرات متان، دما و فشار پایدار شده توسط سیستم ثبت داده، به صورت خودکار ذخیره و ثبت شده. افزایش دمای سیستم تشکیل هیدرات متان تا زمانی ادامه پیدا کرده که با سیستم کاهش دما در ظرف تشکیل هیدرات متان، در یک دما و فشار به اشتراک رسیده باشند و این دو منحنی کاهشی و افزایش دمایی یکدیگر را قطع می‌کنند. به دما و فشار حاصل از قطع دو منحنی کاهشی و افزایشی دمای سیستم تشکیل هیدرات

متان، نقطه تعادلی تشکیل هیدرات متان گویند. به منظور ایجاد منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان، که مجموعه‌ای از نقاط تعادلی شکل هیدرات متان در کنار یکدیگر در یک نمودار است، این روند آزمایشی با فشارهای اولیه متفاوتی انجام گرفت. به این صورت که گاز ورودی به سیستم یا ظرف تشکیل هیدرات متان را در فشاری بیشتر از مرحله قبل به داخل ظرف تزریق کرده که در نتیجه این امر، نقطه تعادلی دیگری از آزمایش حاصل شد. در نمودار دما-فشار، نقاط تعادلی بدست آمده را جستجو کرده و با برآزش خطی مناسب از میان این نقاط تعادلی منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان ترسیم می‌گردد. شکل (۲-۴) شماتیکی از مسیر کاهش و افزایش دمای سیستم تشکیل هیدرات متان، به منظور کشف نقطه تعادلی تشکیل هیدرات متان، که نتیجه برخورد این دو مسیر را نشان می‌دهد [۷۸].



شکل ۲-۴ شماتیکی از مسیرهای کاهش و افزایش دما در طول دست یابی به نقطه تعادلی تشکیل هیدرات گازی [۷۸].



شکل ۴-۳ دستگاه تشکیل هیدرات گازی.

شکل (۳-۴) دستگاه تجزیه هیدرات گازی را نشان می‌دهد. قسمت الف در این شکل، مخزن حاوی محلول آب-الکل است که توسط سیستم دیجیتال تعبیه شده در قسمت بالای مخزن، دمای محلول در مقادیر مورد نیاز تنظیم شده سپس با گذشت زمان دمای این محلول به مقدار تنظیم شده (set point) رسیده و از طریق نمایشگر موجود در بالای مخزن نمایش داده شده. لوله‌های عایقی از مخزن حاوی محلول آب-الکل به اطراف سل یا ظرف تشکیل هیدرات متان متصل شده تا به واسطه دمای محلول آب-الکل، دمای ظرف تشکیل هیدرات متان تحت تاثیر قرار گیرد. ظرف تشکیل هیدرات گازی در قسمت ب شکل (۳-۴) نشان داده شده است. شیرهای تعبیه شده در اطراف ظرف تشکیل هیدرات متان جهت شستشو ظرف و تزریق گاز و مواد اولیه دیگر به منظور تشکیل هیدرات گازی می‌باشد. محلول آب - الکل از طریق لوله‌های عایق به اطراف ظرف تشکیل هیدرات متان، در زیر پوسته عایق ظرف چرخیده و دمای ظرف را تحت تاثیر قرار داده تا مسیر کاهش و افزایش دما و در نهایت تشکیل هیدرات متان شکل بگیرد. گستره‌های

تغییر دمای محلول آب-الکل به گونه ایست که بعد از تغییرات دمایی اعمال شده از محلول به ظرف تشکیل هیدرات گازی، دما و فشار این ظرف در مقادیر ثابت پایدار شود، بعد از ثبت این مقادیر دما و فشار پایدار ظرف تشکیل هیدرات و ثبت آن‌ها، بار دیگر دمای مشخصی را برای محلول آب-الکل تنظیم کرده (set point) و روال گفته شده بارها انجام می‌گیرد تا نقاط تعادلی تشکیل هیدرات متان بدست آورده شود.

۴-۴ مواد مورد نیاز در این آزمایش:

در آزمایش تشکیل هیدرات متان به آب مقطر، بازدارنده‌های ترمودینامیکی شامل: Na-Cl ، Ca-Cl_2 و مونو اتیلن گلیکول و بنتونیت نیاز می‌باشد. بازدارنده‌های مورد استفاده در آزمایش تشکیل هیدرات متان با غلظت‌های متفاوتی استفاده شدند. Na-Cl و Ca-Cl_2 در غلظت ۷ درصد وزنی و مونو اتیلن گلیکول در دو غلظت متفاوت ۷ و ۵۰ درصد وزنی مورد استفاده قرار گرفت. بعد از مقایسه‌ی تک تک بازدارنده‌ها به صورت جداگانه و تاثیرشان در انحراف منحنی تعادلی هیدرات متان در مقایسه با حالت بدون بازدارنده، به تفسیر هر منحنی پرداخته و مشاهده گردید کدام بازدارنده شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات متان را سخت‌تر و غیر قابل دسترس‌تر قرارداده است. به عبارتی کدام بازدارنده باعث شده، نمودار تعادلی بیشتر به سمت دماهای کمتر و فشارهای بیشتر منحرف شده و شرایط را از نظر ترمودینامیکی برای تشکیل هیدرات متان نامطلوب‌تر ساخته است. در مرحله بعدی از بازدارنده ترکیبی در انجام آزمایش تشکیل هیدرات متان استفاده گردید. از ترکیب مونو اتیلن گلیکول با غلظت ۷ درصد وزنی و Na-Cl با غلظت ۵ درصد وزنی به عنوان بازدارنده ترکیبی استفاده شده. منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ترکیبی، تشکیل داده شد و در ادامه کار به تفسیر و مقایسه‌ی این منحنی‌های رسم شده پرداخته شد.

مقادیر تجربی داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده‌های ترمودینامیکی، با استفاده از دستگاه آزمایشگاهی تشکیل و تجزیه هیدرات گازی بدست آورده شد. در ادامه مقادیر آزمایشگاهی با

مقادیر از قبل آماده شده توسط مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات مقایسه شد. نرم افزار HWHYD نرم افزاری است که دانشگاه هریوت وات ایجاد کرده و توانسته به وسیله این نرم افزار مقادیر تعادلی تشکیل هیدرات گازی را تخمین بزند. این نرم افزار از مدل‌ها و روابط ترمودینامیکی پیروی کرده و کاربران خود را قادر ساخته تا چه در حالت بدون بازدارنده و چه در حالت وجود بازدارنده نقاط تعادلی تشکیل هیدرات گازی را بدست آورند. مقادیر بدست آمده از نرم افزار، مقادیر حاصل از مدل‌های ترمودینامیکی بوده، زیرا اساس این نرم افزار مدل کردن و شبیه سازی کردن روابط تشکیل هیدرات گازی از نظر ترمودینامیکی می‌باشد. نا گفته نماند که مقادیر حاصل از مدل‌های ترمودینامیکی یا به عبارتی حاصل شده از نرم افزار HWHYD در حال بهبود است تا مقادیر واقعی‌تری را نتیجه دهد به گونه‌ای که درصد انحراف و خطای مقادیر نرم افزاری از مقادیر واقعی آزمایش شده به کمترین مقدار ممکن خود برسد. در حال حاضر هم محققان این دانشگاه (هریوت وات) در حال توسعه دادن این نرم افزار هستند. با مقایسه‌ی مقادیر تجربی (حاصل از آزمایش) با مقادیر حاصل از مدل‌های ترمودینامیکی در دسترس، میزان دقت این مدل و نرم افزار در طی استفاده از نمونه‌های آزمایشی، معلوم گردید. علاوه بر آن، مقادیر تعادلی دیگری هم موجود بوده که از روابط ترمودینامیکی حاصل شده بودند. با استفاده از رابطه ترمودینامیکی تعریف شده در فصل ۲ و قرار دادن ورودی‌های مورد نیاز برای استفاده از این رابطه ترمودینامیکی، نقاط تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده‌های موجود، محاسبه شد. تئوری استفاده از این رابطه ترمودینامیکی در فصل ۲ کامل توضیح داده شده است. رابطه کلی یا رابطه دانشگاه هریوت وات برای پیش بینی دمای تجزیه هیدرات در حضور بازدارنده آورده شده است:

$$\Delta T = T_0 - T_1 = (C_1 W + C_2 W^2 + C_3 W^3) \times (C_4 \ln(P) + C_5) \times (C_6 (P_0 - 1000) + 1) \quad (1-4)$$

در این رابطه، ΔT کاهش دمای تجزیه هیدرات متان بر حسب درجه کلوین یا سانتی گراد، T_0 دمای تجزیه هیدرات متان برای سیستمی با همان سیال در حضور آب مقطر، P فشار سیستم بر حسب کیلو

پاسکال، W غلظت بازدارنده در فاز آبی مایع، P_0 فشار تجزیه سیال هیدروکربنی در حضور آب مقطر در دمای $273/15$ کلوین بر حسب کیلو پاسکال و G_i ثابت‌های تعادلی برای بازدارنده‌های مختلف است. با داشتن مقادیر تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالت بدون بازدارنده و رسم منحنی تعادلی آن و قرار گرفتن غلظت بازدارنده مورد نظر، دما و فشار تعادلی و فشار ورودی (ورودی‌های مورد نیاز برای محاسبه رابطه ترمودینامیکی) در رابطه (۴-۱)، T_i که دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالت وجود بازدارنده بود محاسبه شد.

۴-۵ بازدارنده Na-Cl:

جهت مشاهده تاثیر Na-Cl، به عنوان بازدارنده تشکیل هیدرات متان، نمونه‌های تجربی تعادلی تشکیل هیدرات متان، در حضور بازدارنده الکترولیتی Na-Cl، گاز متان و آب مقطر بدست آمد. بدین منظور ۷ درصد وزنی Na-Cl را وزن کرده، در آب مقطر محلول ساخته و در داخل دستگاه وارد کرده. سپس گاز متان به دستگاه تزریق شده و در نهایت سیستم تشکیل هیدرات متان را همانگونه که در بخش روش انجام آزمایش بیان شده بود، در مسیر کاهش و افزایش دما قرار داده. بعد از ظاهر شدن نقطه تعادلی تشکیل هیدرات متان، سیستم آن را ثبت می‌کند. در مرحله بعد متان را با فشاری بیشتر از مرحله قبل تزریق کرده، در این مرحله هم نقطه تعادلی تشکیل هیدرات متان مشخص و ثبت شد. در مرحله سوم، متان با فشاری بیشتر (کمی بیشتر) از مرحله قبل به سیستم تشکیل هیدرات متان تزریق شد. اینبار نیز نقطه تعادلی تشکیل هیدرات متان، مشخص و ثبت گردید. دست یابی به هر نقطه تعادلی تشکیل هیدرات متان در حدود ۴ روز و ۳ شب زمان نیاز داشت. بعد از دست یابی به نقاط تعادلی تشکیل هیدرات متان، نقاط در یک نمودار ترمودینامیکی فشار-دما مشخص گردیدند و بهترین خط از بین آن‌ها برآزش شد و منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۷ درصد وزنی کلرید سدیم ترسیم شد. محورهای این نمودار، فشار بر حسب بار و دما بر حسب درجه سانتیگراد است. حداقل تعداد نقاط تعادلی برای رسم

این منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان سه نقطه بوده که بتوان یک منحنی تعادلی را تشکیل داد. ولی هر چه تعداد این نقاط بیشتر باشد منحنی تشکیل شده دقیق تر و قابل اطمینان تر خواهد بود.

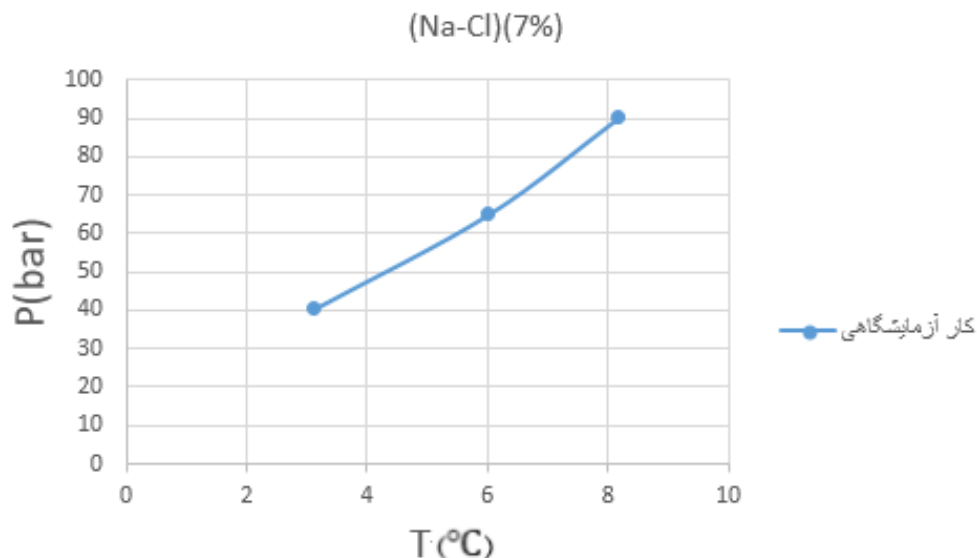
جدول ۴-۱ محدوده فشار و دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور ۷ درصد وزنی بازدارنده ی الکترولیتی Na-Cl:

محدوده فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان (بار) (bar)	محدوده دمایی تعادلی تشکیل هیدرات متان (درجه سانتیگراد) (°C)	غلظت کلرید سدیم (Na-Cl)	بازدارنده
۴۰/۴۱ – ۹۰/۲۲	۳/۱۲- ۸/۱۷	%۷	Na-Cl

جدول ۴-۲ داده های تعادلی شرایط تشکیل هیدرات متان در حضور کلرید سدیم ۷ درصد وزنی Na-Cl

متان + محلول ۷ درصد وزنی سدیم کلرید (7%) (Na-Cl)			
دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان (°C)	۳/۱۲	۶/۰۱	۸/۱۷
فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان (bar)	۴۰/۴۱	۶۵/۰۲	۹۰/۲۲

داده های تعادلی بدست آمده و منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان همانطور که در شکل (۴-۴) نشان داده شده ، رسم گردیده است.



شکل ۴-۴ منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۷ درصد وزنی کلرید سدیم (Na-Cl).

جهت مشخص شدن مقدار بازدارندگی این بازدارنده از لحاظ کیفی، این منحنی با منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان بدون بازدارنده مقایسه شد. همچنین با تشکیل این نمودار، تاثیر وجود Na-Cl در انتقال شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات متان به شرایط ترمودینامیکی سخت تر (دمای پایین و فشار بالا) مشخص گردید. جهت تشکیل منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالت بدون بازدارنده، آب مقطر را داخل دستگاه قرار داده و گاز متان را به داخل سیستم تزریق کرده. سپس فرایند سرد و گرم کردن سیستم تشکیل هیدرات متان، به همان شکلی که توضیح داده شد، انجام گرفت. در پایان این مرحله یک نقطه تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالت بدون بازدارنده بدست آمد. در مرحله دوم متان با فشاری بیشتر به سیستم تزریق شده و یک نقطه تعادلی دیگر در پایان این مرحله هم بدست آورده شد. در مرحله سوم متان با فشاری بالاتر از دو مرحله قبل به سیستم تزریق شده و در نهایت این مرحله، نقطه تعادلی سوم هم مشخص شد. در پایان این فرایند، سه نقطه تعادلی بدست آمده از آزمایش به صورت منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالت بدون بازدارنده شکل گرفت.

جدول ۳-۴ محدوده فشار و دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالت بدون بازدارنده .

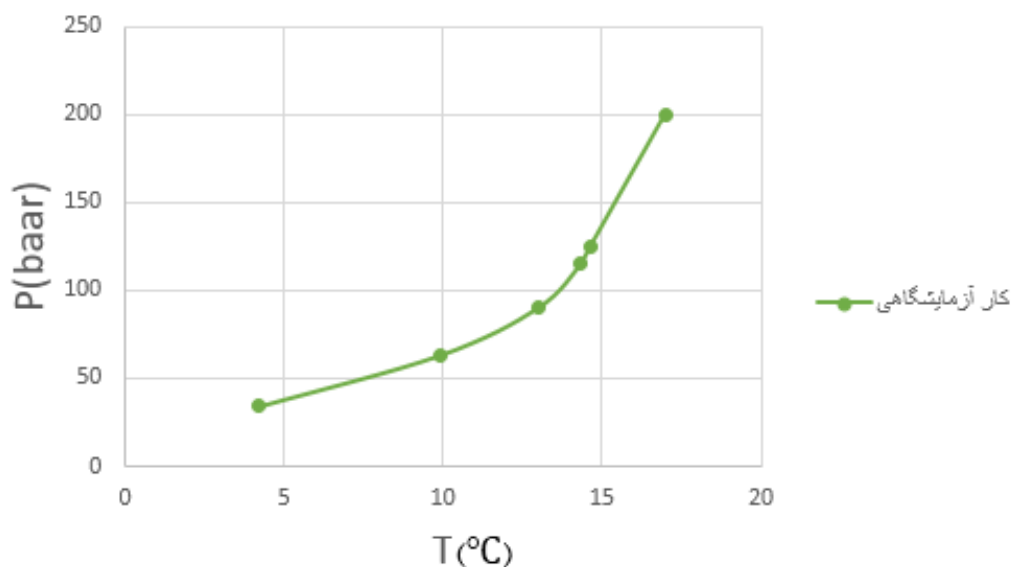
محدوده فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان (بار) (bar)	محدوده دمایی تعادلی تشکیل هیدرات متان (درجه سانتیگراد) (°C)	غلظت بازدارنده	بازدارنده
۳۴ - ۲۰۰/۲	۴/۲ - ۱۷	•	-

جدول ۴-۴ داده‌های تعادلی شرایط تشکیل هیدرات متان بدون بازدارنده.

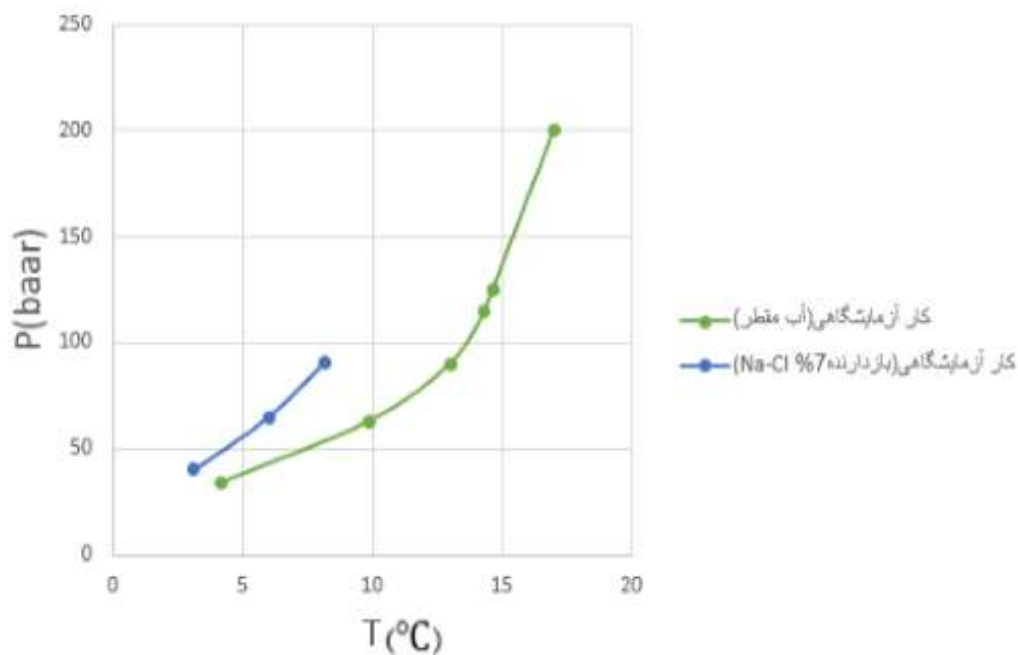
متان + آب مقطر						
۱۷	۱۴/۶۴	۱۴/۳۴	۱۳	۹/۹	۴/۲	دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان (°C)
۲۰۰/۲	۱۲۵	۱۱۵	۹۰	۶۳	۳۴	فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان (bar)

داده‌های تعادلی بدست آمده و منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان همانطور که در شکل (۴-۵) نشان

داده شده، رسم گردیده است.



شکل ۴-۵ منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان بدون بازدارنده.



شکل ۴-۶ منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالت بدون بازدارنده (منحنی سبز) و در حالت وجود بازدارنده (الکترولیتی) Na-Cl (منحنی آبی).

همان‌طور که در شکل (۴-۶) قابل مشاهده است، وجود بازدارنده باعث شده تا منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان به سمت چپ انتقال پیدا کند. به عبارت دیگر در یک فشار ثابت، هیدرات متان با وجود

بازدارنده در دمای کمتری نسبت به حالت بدون بازدارنده تشکیل شده است. این بدان معناست که شرایط ترمودینامیکی برای تشکیل هیدرات متان دشوارتر شده است و بازدارنده اینگونه توانسته نقش بازدارندگی خود را ایفا کند. البته مقدار بازدارندگی علاوه بر نوع بازدارنده به غلظت بازدارنده هم بستگی داشته که در فصل ۳ نشان داده شده است.

۴-۶ بازدارنده Ca-Cl_2 :

بازدارنده ترمودینامیکی دیگری که در آزمایش تشکیل هیدرات متان استفاده شد، کلسیم کلرید بود. این بازدارنده هم مانند سدیم کلرید در غلظت ۷ درصد وزنی استفاده شده. جهت مشاهده تاثیر Ca-Cl_2 ، به عنوان بازدارنده تشکیل هیدرات متان، نمونه‌های تجربی تعادلی تشکیل هیدرات متان، در حضور بازدارنده الکترولیتی کلسیم کلرید، گاز متان و آب مقطر بدست آمد. بدین منظور ۷ درصد وزنی کلسیم کلرید را وزن کرده، در آب مقطر محلول ساخته، در داخل دستگاه وارد کرده سپس گاز متان به دستگاه تزریق شده در نهایت سیستم تشکیل هیدرات متان را همانگونه که در بخش روش انجام آزمایش بیان شده بود، در مسیر کاهش و افزایش دما قرار داده. بعد از ظاهر شدن نقطه تعادلی تشکیل هیدرات متان، سیستم آن را ثبت می‌کند. در مرحله بعد متان را با فشاری بیشتر از مرحله قبل تزریق کرده. در این مرحله هم نقطه تعادلی تشکیل هیدرات متان مشخص و ثبت شد. در مرحله سوم، متان با فشاری بیشتر (کمی بیشتر) از مرحله قبل به سیستم تشکیل هیدرات متان تزریق شد. اینبار هم نقطه تعادلی تشکیل هیدرات متان، مشخص و ثبت گردید. دستیابی به هر نقطه تعادلی تشکیل هیدرات متان در حدود ۴ روز و ۳ شب زمان نیاز داشت. بعد از دست یابی به نقاط تعادلی تشکیل هیدرات متان، آن‌ها در یک نمودار ترمودینامیکی فشار-دما مشخص کرده و بهترین خط از بین آن‌ها برازش شد. سپس منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۷ درصد وزنی کلرید سدیم ترسیم شد. محورهای این نمودار، فشار بر حسب بار و دما بر حسب درجه سانتیگراد بود. حداقل تعداد نقاط تعادلی برای رسم این منحنی

تعادلی تشکیل هیدرات متان سه نقطه بود تا بتوان یک منحنی تعادلی را تشکیل دهد ولی هر چه تعداد این نقاط بیشتر باشد منحنی تشکیل شده دقیق تر و قابل اطمینان تر خواهد بود.

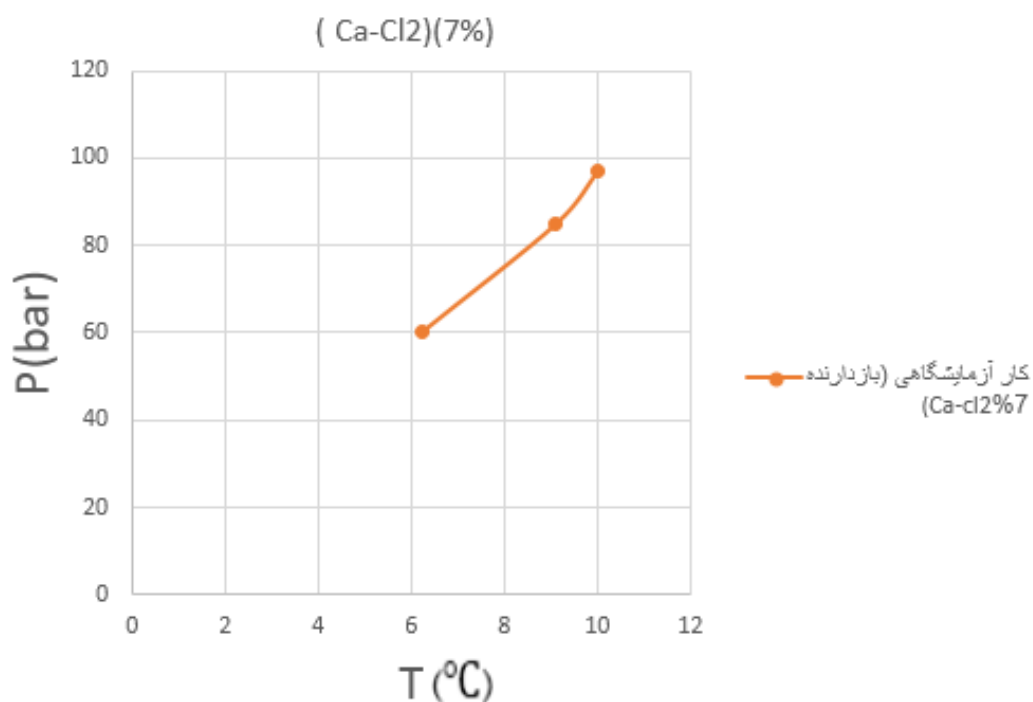
جدول ۴-۵ محدوده فشار و دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور ۷ درصد وزنی بازدارنده ی الکترولیتی Ca-Cl_2 .

بازدارنده	غلظت کلرید کلسیم Ca-Cl_2	محدوده دمایی تعادلی تشکیل هیدرات متان (درجه سانتیگراد) ($^{\circ}\text{C}$)	محدوده فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان (بار) (bar)
Ca-Cl_2	۷٪	۶/۲۱ - ۱۰/۰۱۲	۶۰/۰۰۳ - ۹۷/۲۱۳

جدول ۴-۶ داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور کلرید کلسیم ۷ درصد وزنی Ca-Cl_2

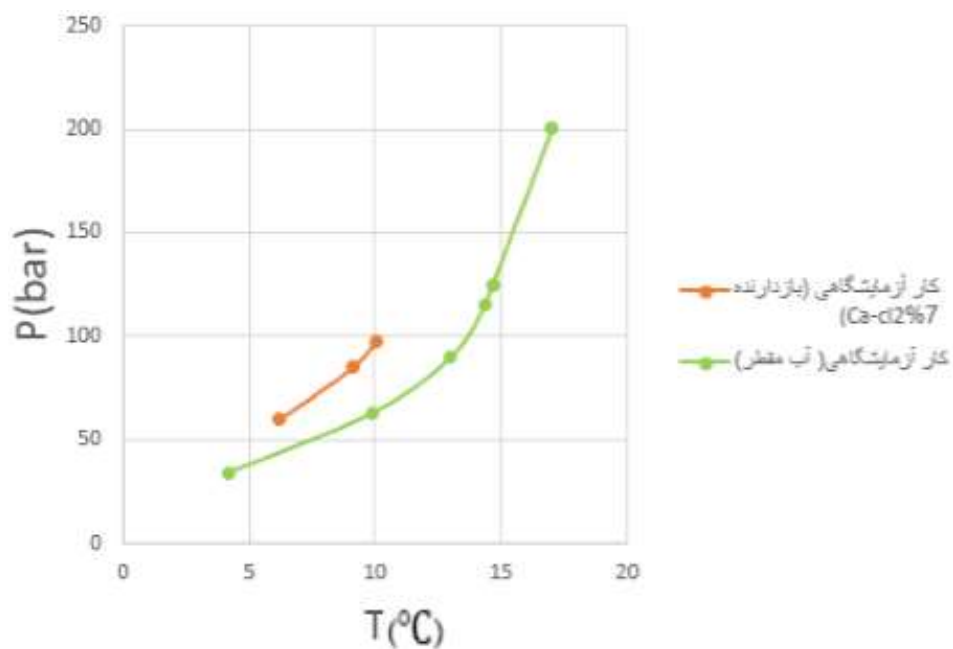
متان + محلول ۷ درصد وزنی کلرید کلسیم (۷٪) (Ca-Cl_2)			
دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان ($^{\circ}\text{C}$)	۶/۲۱	۹/۱۱	۱۰/۰۱۲
فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان (bar)	۶۰/۰۰۳	۸۵/۰۱	۹۷/۲۱۳

با استفاده از داده‌های تعادلی بدست آمده، منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان همانطور که در شکل (۴-۷) نشان داده شده، رسم گردیده است.



شکل ۴-۷ منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۷ درصد وزنی Ca-Cl₂.

در شکل (۴-۸) محلول بدون بازدارنده با محلول دارای بازدارنده ۷ درصد وزنی Ca-Cl₂ مقایسه شده است:



شکل ۴-۸ منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالت بدون بازدارنده (منحنی سبز) و در حالت وجود بازدارنده (الکترولیتی) Ca-Cl₂ (منحنی نارنجی).

همان‌طور که در شکل (۴-۸) قابل مشاهده است وجود بازدارنده باعث شده تا منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان به سمت چپ انتقال پیدا کند به عبارت دیگر در یک فشار ثابت، هیدرات متان با وجود بازدارنده در دمای کمتری نسبت به حالت بدون بازدارنده تشکیل شده است. این بدان معناست که شرایط ترمودینامیکی برای تشکیل هیدرات متان دشوار تر شده است و بازدارنده اینگونه توانسته نقش بازدارندگی خود را ایفا کند.

۴-۷ بازدارنده مونواتیلن گلیکول (MEG):

در این بخش مونواتیلن گلیکول به عنوان بازدارنده ترمودینامیکی به سیستم تشکیل هیدرات متان تزریق شده است. جهت مشاهده تاثیر مونواتیلن گلیکول، به عنوان بازدارنده تشکیل هیدرات متان، نمونه‌های تجربی تعادلی تشکیل هیدرات متان، در حضور بازدارنده الکترولیتی مونواتیلن گلیکول، گاز متان و آب مقطر بدست آمد. بدین منظور ۷ درصد وزنی مونواتیلن گلیکول را وزن کرده، در آب مقطر محلول ساخته، در داخل دستگاه وارد کرده سپس گاز متان به دستگاه تزریق شده در نهایت سیستم تشکیل هیدرات متان را همانگونه که در بخش روش انجام آزمایش بیان شده بود، در مسیر کاهش و افزایش دما قرار داده. بعد از ظاهر شدن نقطه تعادلی تشکیل هیدرات متان، سیستم آن را ثبت می‌کند. در مرحله بعد متان را با فشاری بیشتر از مرحله قبل تزریق کرده، در این مرحله هم نقطه تعادلی تشکیل هیدرات متان مشخص و ثبت می‌شوند. در مرحله سوم، متان با فشاری بیشتر (کمی بیشتر) از مرحله قبل به سیستم تشکیل هیدرات متان تزریق شد. اینبار هم نقطه تعادلی تشکیل هیدرات متان، مشخص و ثبت گردید. دستیابی به هر نقطه تعادلی تشکیل هیدرات متان، حدود ۴ روز و ۳ شب زمان نیاز داشت. بعد از دستیابی به نقاط تعادلی تشکیل هیدرات متان، آن‌ها در یک نمودار ترمودینامیکی فشار-دما مشخص کرده و بهترین خط از بین آن‌ها برازش گردید و منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۷ درصد وزنی مونواتیلن گلیکول ترسیم شد. محورهای این نمودار، فشار برحسب بار و دما بر حسب درجه سانتیگراد بود.

حداقل تعداد نقاط تعادلی برای رسم این منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان سه نقطه می‌باشد تا بتوان یک منحنی تعادلی را تشکیل داد. ولی هر چه تعداد این نقاط بیشتر باشد منحنی تشکیل شده دقیق‌تر و قابل اطمینان‌تر خواهد بود.

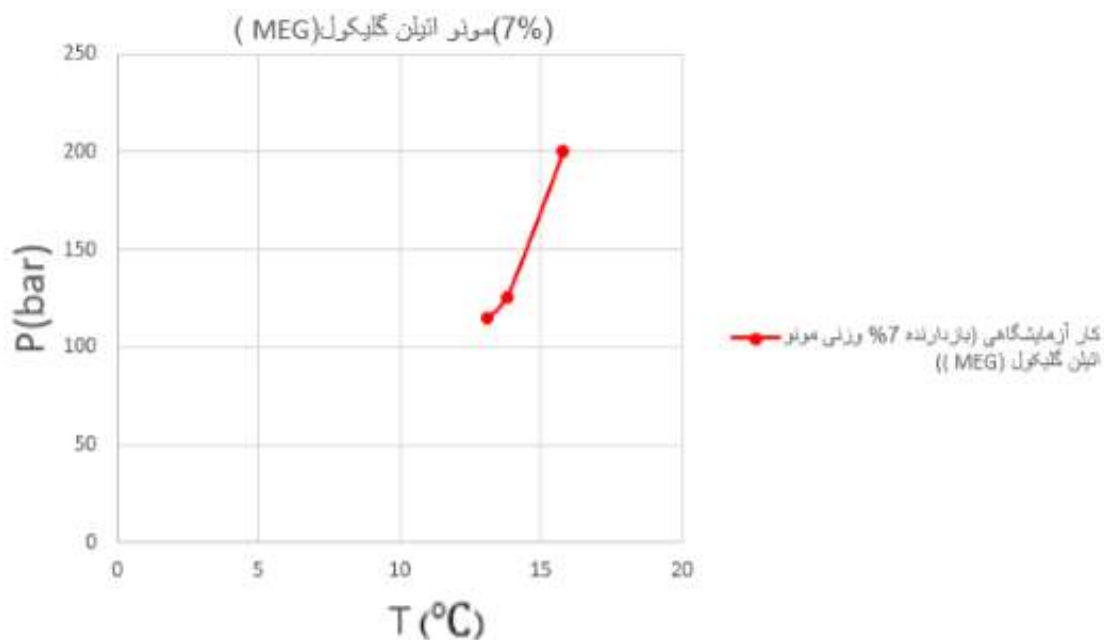
جدول ۴-۷ محدوده فشار و دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان را در حضور ۷ درصد وزنی بازدارنده‌ی مونو اتیلن گلیکول (MEG)

بازدارنده	غلظت مونو اتیلن گلیکول (MEG)	محدوده دمایی تعادلی تشکیل هیدرات متان (درجه سانتیگراد) (°C)	محدوده فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان (بار) (bar)
مونواتیلن گلیکول (MEG)	۷٪	۱۳/۱ - ۱۵/۷۸	۱۱۵/۰۱ - ۲۰۰/۱۵

جدول ۴-۸ داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور مونو اتیلن گلیکول (MEG) ۷ درصد وزنی.

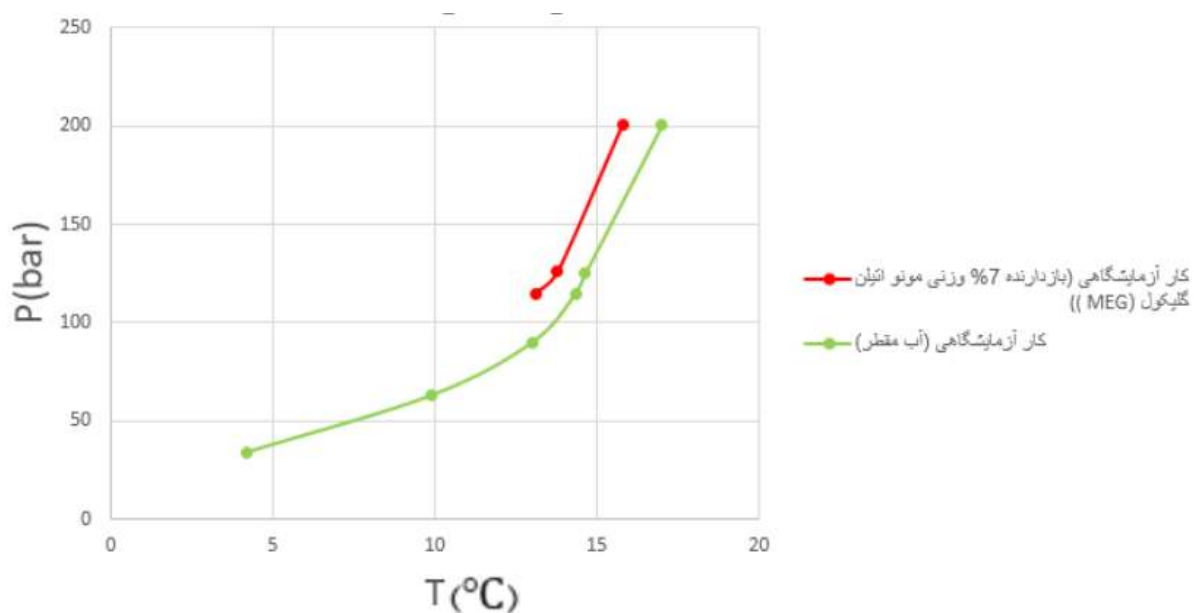
متان + محلول ۷ درصد وزنی مونو اتیلن گلیکول (MEG)			
دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان (°C)	۱۳/۱	۱۳/۷۹	۱۵/۷۸
فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان (bar)	۱۱۵/۰۱	۱۲۵/۷۲	۲۰۰/۱۵

با استفاده از داده‌های تعادلی بدست آمده، منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان همانطور که در شکل (۴-۹) نشان داده شده، رسم گردیده است.



شکل ۹-۴ منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۷ درصد وزنی مونیو اتیلن گلیکول (MEG).

در شکل (۴-۱۰) محلول بدون بازدارنده با محلول دارای بازدارنده ۷ درصد وزنی مونیو اتیلن گلیکول (MEG) مقایسه شده است:



شکل ۴-۱۰ منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالت بدون بازدارنده (منحنی سبز) و در حالت وجود بازدارنده مونیو اتیلن گلیکول (MEG) (منحنی قرمز).

همان طور که در شکل (۴-۱۰) قابل مشاهده است، وجود بازدارنده باعث شده تا منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان به سمت چپ انتقال پیدا کند. به عبارت دیگر در یک فشار ثابت، هیدرات متان با وجود بازدارنده در دمای کمتری نسبت به حالت بدون بازدارنده تشکیل شده است. این بدان معناست که شرایط ترمودینامیکی برای تشکیل هیدرات متان دشوارتر شده و بازدارنده اینگونه توانسته نقش بازدارندگی خود را ایفا کند.

۴-۸ بازدارنده مونو اتیلن گلیکول (MEG) (۵۰٪ وزنی):

جهت مشاهده تاثیر غلظت مونواتیلن گلیکول روی خاصیت بازدارندگی، نمونه‌های تجربی تعادلی تشکیل هیدرات متان، در حضور بازدارنده مونو اتیلن گلیکول (MEG) در غلظت ۵۰ درصد وزنی تهیه شد. بدین منظور ۵۰ درصد وزنی مونو اتیلن گلیکول (MEG) وزن شده، در آب مقطر محلول گردیده، وارد دستگاه تولید هیدرات متان شده سپس گاز متان به دستگاه تزریق گردیده در نهایت به همان صورت که در نمونه‌های قبل گفته شد منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور ۵۰ درصد وزنی مونو اتیلن گلیکول ترسیم شده.

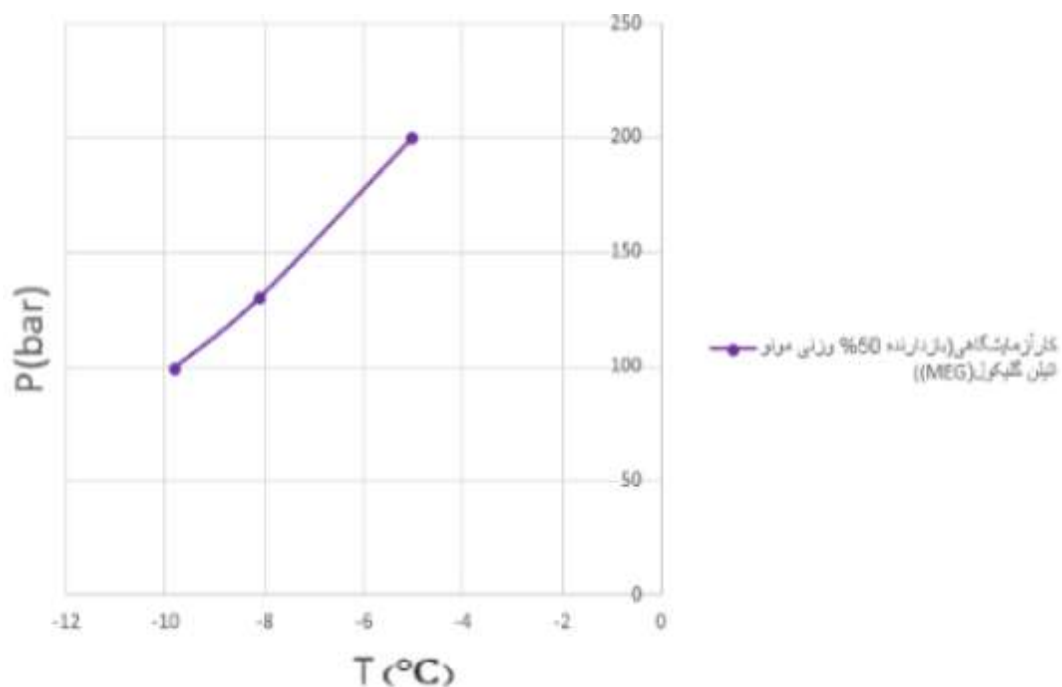
جدول ۴-۹ محدوده فشار و دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور ۵۰ درصد وزنی بازدارنده‌ی مونو اتیلن گلیکول (MEG):

بازدارنده	غلظت مونو اتیلن گلیکول (MEG)	محدوده دمایی تعادلی تشکیل هیدرات متان (درجه سانتیگراد) (°C)	محدوده فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان (بار) (bar)
مونواتیلن گلیکول (MEG)	۵۰٪	-۵/۰۱ - -۹/۸۲	۲۰۰/۰۵ - ۹۹/۱۲

جدول ۴-۱۰ داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور مونو اتیلن گلیکول (MEG) ۵۰ درصد وزنی.

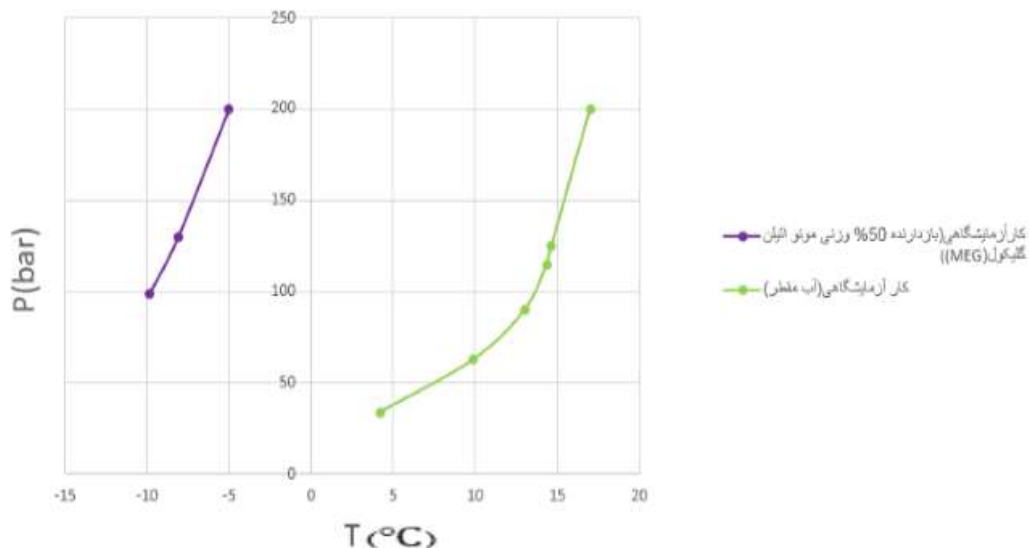
متان + محلول ۵۰ درصد وزنی مونو اتیلن گلیکول (MEG)			
دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان (°C)	-۹/۸۲	۸/۱	-۵/۰۱
فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان (bar)	۹۹/۱۲	۱۳۰	۲۰۰/۰۵

با استفاده از داده‌های تعادلی بدست آمده، منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان همانطور که در شکل (۴-۱۱) نشان داده شده، رسم گردیده است.



شکل ۴-۱۱ منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۵۰ درصد وزنی مونو اتیلن گلیکول (MEG).

در شکل (۴-۱۲) محلول بدون بازدارنده با محلول دارای بازدارنده ۵۰ درصد وزنی مونو اتیلن گلیکول (MEG) مقایسه شده است:



شکل ۴-۱۲ منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالت بدون بازدارنده (منحنی سبز) و در حالت وجود بازدارنده مونی اتیلن گلیکول (MEG) (منحنی بنفش).

با توجه به شکل (۴-۱۲) نتیجه گرفته شد که وجود بازدارنده مونی اتیلن گلیکول (MEG) به صورت محلول، شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات متان را دشوارتر ساخته (در فشار یکسان هیدرات متان در حضور بازدارنده مونی اتیلن گلیکول در دمای کمتری نسبت به حالت بدون بازدارنده تشکیل شده است). علاوه بر آن با مقایسه شکل‌های (۴-۱۲) و (۴-۱۰) اینگونه نتیجه شد که استفاده از مونی اتیلن گلیکول در غلظت بالاتر خاصیت بازدارندگی بیشتری داشته و شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات متان را مشکل‌تر ساخته است. همچنین در حالت استفاده از مونی اتیلن گلیکول در غلظت ۵۰ درصد وزنی، دمای تشکیل هیدرات متان در مقایسه با مونی اتیلن گلیکول ۷ درصد وزنی، بسیار کاهش پیدا کرده است.

۴-۹ بازدارنده ترکیبی مونی اتیلن گلیکول (۷٪وزنی MEG) و سدیم کلرید (۵٪وزنی Na-Cl):

جهت بررسی بازدارندگی بازدارنده‌های ترکیبی، مونی اتیلن گلیکول ۷ درصد وزنی به همراه سدیم کلرید ۵ درصد وزنی، ترکیب شده و در آب مقطر محلول گردیده. سپس نمونه‌های تجربی تعادلی تشکیل هیدرات متان، در حضور بازدارنده ترکیبی مونی اتیلن گلیکول (۷٪وزنی MEG) و سدیم کلرید (۵٪وزنی Na-Cl)،

گاز متان و آب مقطر تهیه شده است. بدین منظور ۵ درصد وزنی Na-Cl وزن شده، در آب مقطر محلول گشته، سپس ۷٪ وزنی مونو اتیلن گلیکول داخل همان محلول حل شده، محلول حاصل داخل دستگاه وارد شده سپس گاز متان به دستگاه تزریق شده، بعد از آن همان طور که در روش آزمایش توضیح داده شد، مسیر کاهش و افزایش دمای سیستم تشکیل هیدرات متان، تهیه شد. در نهایت منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ترکیبی مونو اتیلن گلیکول (۷٪وزنی MEG) و سدیم کلرید (۵٪وزنی Na-Cl) بدست آمد. حداقل تعداد نقاط تعادلی برای رسم منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان، سه نقطه می باشد تا بتوان یک منحنی تعادلی را تشکیل داد. هر چه تعداد این نقاط بیشتر باشد منحنی تشکیل شده دقیق تر خواهد بود.

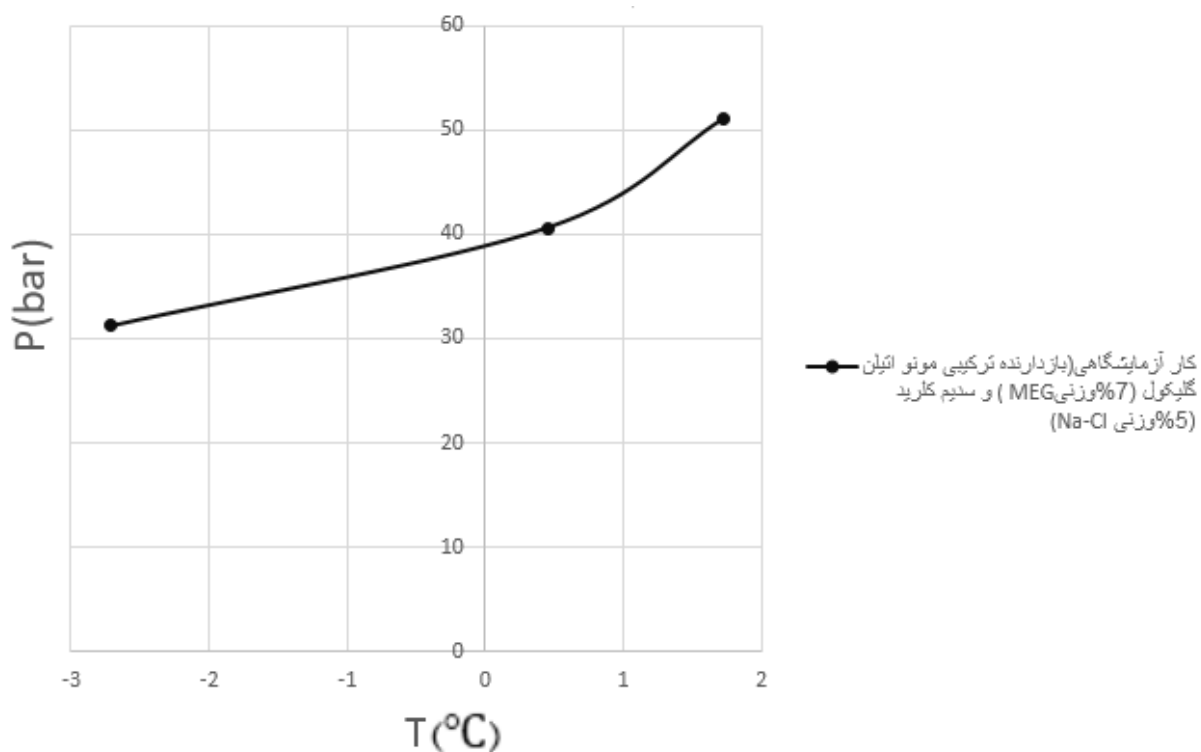
جدول ۴-۱۱ محدوده فشار و دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ترکیبی مونو اتیلن گلیکول (۷٪وزنی MEG) و سدیم کلرید (۵٪وزنی Na-Cl).

بازدارنده	غلظت بازدارنده ها	محدوده دمایی تعادلی تشکیل هیدرات متان (درجه سانتیگراد) (°C)	محدوده فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان (بار) (bar)
مونو اتیلن گلیکول (۷٪وزنی MEG) و سدیم کلرید (۵٪وزنی Na-Cl)	۷٪وزنی MEG ۵٪وزنی Na-Cl	-۲/۷۲ – ۱/۷۳	۳۱/۲ – ۵۱/۰۹۲

جدول ۴-۱۲ داده های تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ترکیبی مونو اتیلن گلیکول (۷٪وزنی MEG) و سدیم کلرید (۵٪وزنی Na-Cl).

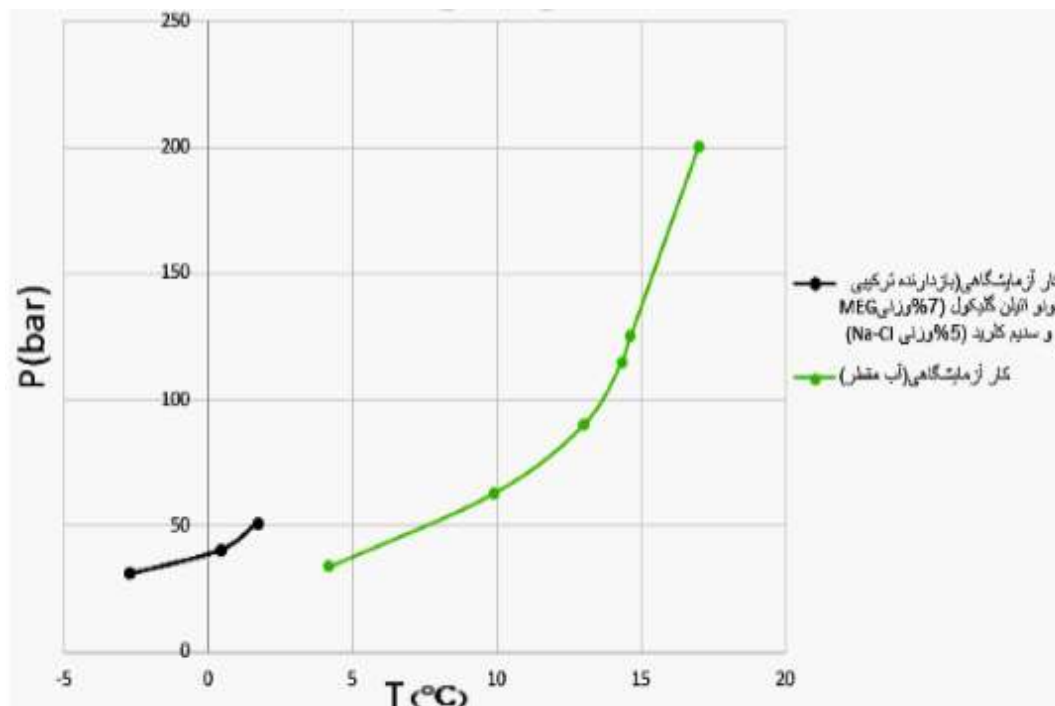
متان + بازدارنده ترکیبی مونو اتیلن گلیکول (۷٪وزنی MEG) و سدیم کلرید (۵٪وزنی Na-Cl)			
دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان (°C)	-۲/۷۲	۰/۴۵	۱/۷۳
فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان (bar)	۳۱/۲	۴۰/۶۱۲	۵۱/۰۹۲

با استفاده از داده‌های تعادلی بدست آمده، منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان همانطور که در شکل ۴-۱۳ نشان داده شده، رسم گردیده است.



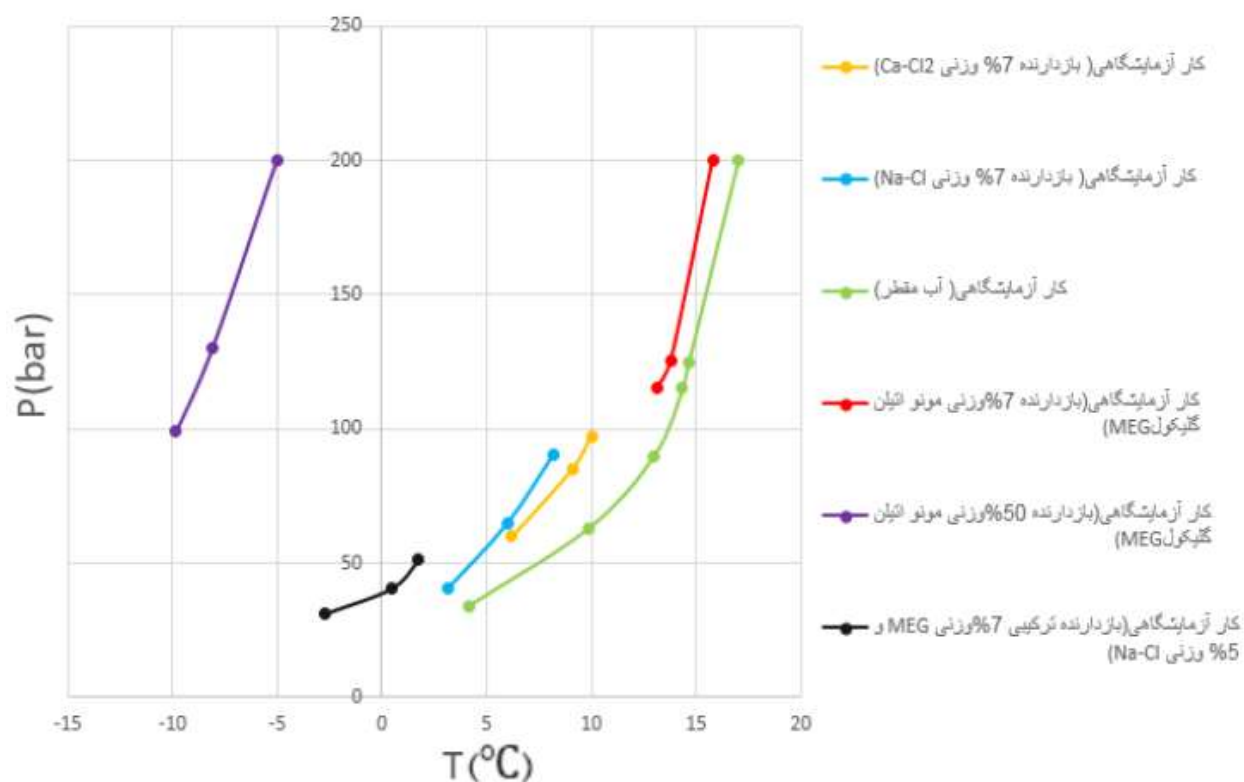
شکل ۴-۱۳ منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ترکیبی مونو اتیلن گلیکول (7٪ وزنی MEG) و سدیم کلرید (5٪ وزنی Na-Cl)

در شکل (۴-۱۴) محلول بدون بازدارنده با محلول دارای بازدارنده ترکیبی مونو اتیلن گلیکول (7٪ وزنی MEG) و سدیم کلرید (5٪ وزنی Na-Cl) مقایسه شده است.



شکل ۴-۱۴ منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالت بدون بازدارنده (منحنی سبز) و در حالت وجود بازدارنده ترکیبی مونو اتیلن گلیکول (۷٪ وزنی MEG) و سدیم کلرید (۵٪ وزنی Na-Cl) (منحنی مشکی).

با توجه به شکل (۴-۱۴) نتیجه گرفته شد که وجود بازدارنده ترکیبی مونو اتیلن گلیکول (۷٪ وزنی MEG) و سدیم کلرید (۵٪ وزنی Na-Cl) به صورت محلول، شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات متان را دشوارتر ساخته (در فشار یکسان هیدرات متان در حضور مونو اتیلن گلیکول (۷٪ وزنی MEG) و سدیم کلرید (۵٪ وزنی Na-Cl) در دمای کمتری نسبت به حالت بدون بازدارنده تشکیل شده است). جهت روشن تر بودن بهتر این موضوع و اثر بازدارنده‌ها بر خاصیت بازدارندگی از تشکیل هیدرات متان و این که کدام بازدارنده توان بیشتری در بازدارندگی داشته، شکل (۴-۱۵) رسم شده است.



شکل ۴-۱۵ منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالت بدون بازدارنده و در حالت وجود بازدارنده‌های نشان داده شده.

با توجه به شکل (۴-۱۵) مشاهده شد که منحنی‌های تعادلی دارای بازدارنده به طور کلی در سمت چپ منحنی تعادلی تشکیل هیدرات بدون بازدارنده واقع شده است. همان طور که از پیش گفته شد، استفاده از بازدارنده‌های الکترولیتی (نمک‌ها) همانند سدیم کلرید و کلرید کلسیم، در غلظت‌های زیاد، در فرایند بازیابی از گل مشکل ایجاد می‌کنند. به عبارتی اگر به منظور جلوگیری از تشکیل هیدرات متان، از بازدارنده‌های الکترولیتی در غلظت‌های بالاتر استفاده شود، برای اقتصادی بودن پروژه، بازدارنده‌ها باید از گل حفاری بازیابی شوند که بازیابی کردن این گونه بازدارنده‌ها مشکل خواهد بود. علاوه بر آن خاصیت خوردگی این گونه بازدارنده‌ها هم قابل چشم پوشی نخواهد بود. مایعات یونی و نمک‌ها مانند Na-Cl و Ca-Cl₂ با ایجاد برهم کنش با دو قطبی‌های آب موجب جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی می‌شوند. مکانیزم عملکرد این بازدارنده‌ها بدین صورت است که با جذب مولکول‌های آب مانع از چسبیدن مولکول-

های آب به گاز و تشکیل هیدرات گازی می‌شوند باید توجه داشت که بازدارنده‌های نمکی در غلظت‌های بالاتر، جهت ایجاد بازدارندگی بیشتر، باعث ایجاد مشکلاتی می‌شوند. زیرا کاهش دما موجب رسوب این بازدارنده‌ها و در نهایت افزایش خاصیت خوردگی آن‌ها می‌شود. بنابراین گلیکول‌ها بدلیل خوردندگی کمتر، عدم رسوب گذاری و عدم واکنش‌های جانبی، کارایی بیشتری نسبت به نمک‌ها دارند. هم چنین از گلیکول‌ها می‌توان در درصد غلظت بیشتری به صورت محلول در آب استفاده کرد. همان طور که در شکل (۴-۱۵) مشاهده می‌شود، استفاده از مونو اتیلن گلیکول در درصد وزنی بیشتر، خاصیت بازدارندگی خود را افزایش داده و منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان را در شرایط ترمودینامیکی دشوارتر تشکیل داده است. ضعف مونو اتیلن گلیکول (در غلظت پایین) این است که اینگونه مواد شیمیایی علاوه بر فاز آب، در فاز هیدروکربنی نیز حل می‌شوند. این بازدارنده‌ها زمانی که در تماس با آب باشند قادر به مصرف آب بوده و اینگونه از تشکیل هیدرات گازی ممانعت به عمل می‌آورند. بنابراین مقدار قابل توجهی از این نوع بازدارنده‌ها باید به سیستم تزریق شود تا عمل بازدارندگی توسط آن‌ها به خوبی انجام گیرد. البته ناگفته نماند، هزینه‌های بازیافت آن (MEG) در غلظت‌های بالاتر هم بیشتر می‌شود.

۴-۱۰ مقایسه مقادیر تجربی داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان و مقادیر بدست آمده از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات:

به منظور بررسی میزان دقت مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات در پیش بینی شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات متان، مقادیر تعادلی تشکیل هیدرات متان تهیه شده از کار آزمایشگاهی، با مقادیر تعادلی پیش بینی شده توسط مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات مقایسه شده است. مقادیر تعادلی از پیش تعیین شده توسط این مدل که در جدول (۴-۱۳) آورده شده است، به همراه مقادیر آزمایشگاهی، به صورت منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان رسم شده است. در شکل‌های (۴-۱۶)، (۴-۱۷)، (۴-۱۸)، (۴-۱۹)، (۴-۲۰) و (۴-۲۱) منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان بدست آمده از کار

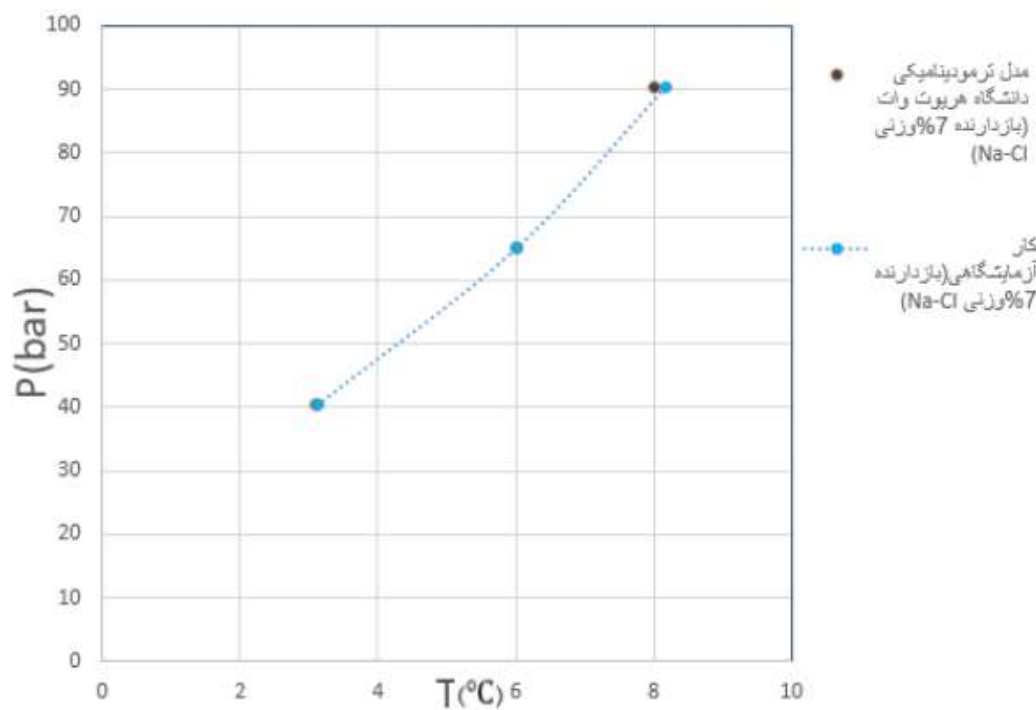
آزمایشگاهی با مقادیر تعادلی پیش بینی شده توسط مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات مقایسه شده است. در صورت منطبق بودن و همچنین نزدیک بودن آن‌ها به یکدیگر، این مدل توانسته تخمین مناسبی از شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات متان داشته باشد. در غیر این صورت، عدم انطباق مقادیر یاد شده، بیانگر محدودیت و ضعف این مدل در پیش بینی شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات متان بوده است.

جدول (۴-۱۳) مقادیر از پیش تعیین شده تعادلی تشکیل هیدرات متان توسط مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات را نمایش می‌دهد.

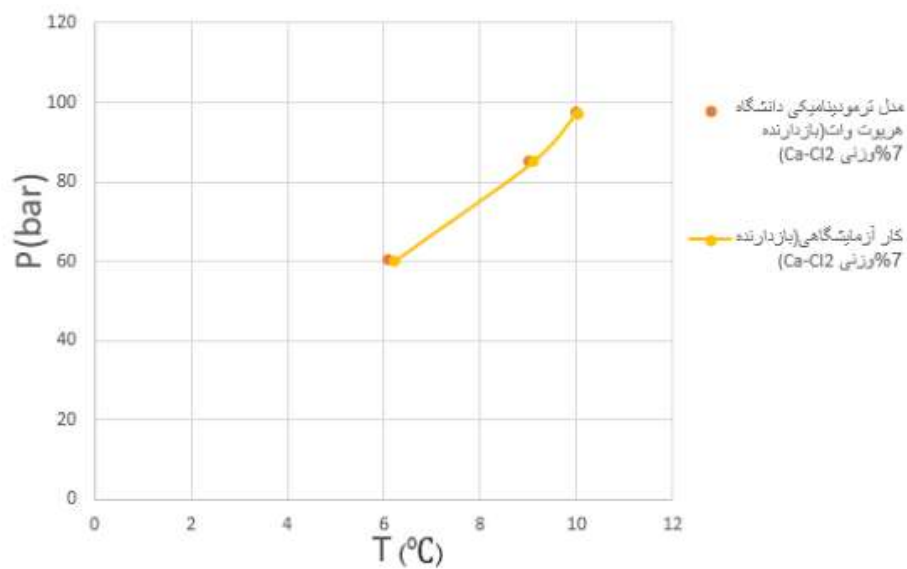
جدول ۴-۱۳ داده‌های تعادلی بدست آمده از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات برای تشکیل هیدرات متان [۲۵، ۷۹، ۸۰].

نام ماده	نقطه تعادلی اول		نقطه تعادلی دوم		نقطه تعادلی سوم		نقطه تعادلی چهارم	
	دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان (°C)	فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان (bar)	دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان (°C)	فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان (bar)	دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان (°C)	فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان (bar)	دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان (°C)	فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان (bar)
بازدارنده ۷٪ Na-Cl وزنی	۳/۱۰۷	۴۰/۵۱۱	۶	۶۵/۱۰۸	۸/۰۲۱	۹۰/۴۹	-	-
بازدارنده ۷٪ وزنی Ca-Cl ₂	۶/۱	۶۰/۷	۹	۸۵	۱۰	۹۷/۵	-	-
آب مقطر	۳/۹۹۸	۳۴/۰۰۷	۹/۶۵۴	۶۳/۱۵۱	۱۲/۹۱	۹۰/۲۴۶	-	-
بازدارنده ۷٪ وزنی MEG	۱۲/۵۴۳	۱۱۵/۴۷	۱۳/۶	۱۲۶	۱۵/۶۴	۲۰۰/۲۱۳	-	-
بازدارنده ۵۰٪ وزنی MEG	-۹/۹۲۱	۱۰۰/۱۰۲	-۸/۱۱۳	۱۳۰/۱۰۷	-۵/۶۱	۲۰۰/۲۱۷	-	-
بازدارنده ۷٪ MEG، Na-cl ۵٪	-۲/۸۰۲	۳۱/۳۴	۰/۴۳۳	۳۳/۸۴۶	۱/۶۸۹	۳۹/۰۲۱	۴/۶۳۱	۵۹/۲۱۷

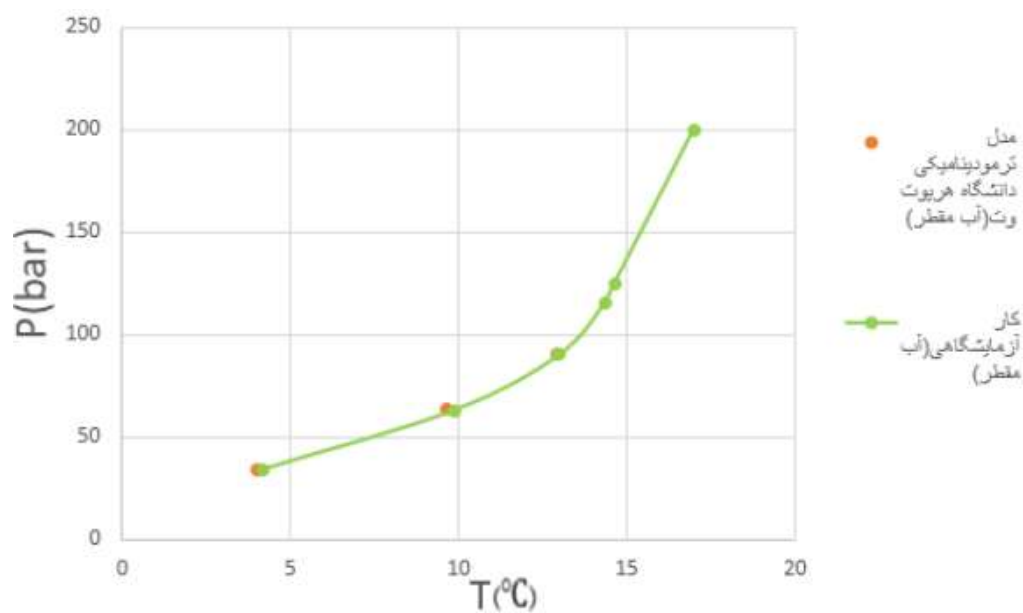
در شکل‌های (۴-۱۶)، (۴-۱۷)، (۴-۱۸)، (۴-۱۹)، (۴-۲۰) و (۴-۲۱) هدف مقایسه داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات بدست آمده از کار آزمایشگاهی با داده‌های تعادلی بدست آمده از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات بوده است. با مقایسه آن‌ها مشاهده شد که انطباق خوبی بین این دو (داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات بدست آمده از کار آزمایشگاهی با داده‌های تعادلی بدست آمده از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات) برقرار است. البته در نمونه آخر، شکل (۴-۲۱) یعنی در حالتی که بازدارنده مورد استفاده در کار آزمایشگاهی ترکیبی باشد (MEG, Na-Cl)، انطباق خوبی بین مقادیر کار آزمایشگاهی و مدل ترمودینامیکی وجود نداشته که عدم انطباق توانسته ضعف این مدل را بیان سازد. به عبارتی زمانی که از بازدارنده ترکیبی استفاده شده است، مدل ترمودینامیکی ساخته شده توسط دانشگاه هریوت وات نتوانسته تخمین صحیحی از بازدارندگی این بازدارنده داشته باشد. اما در موارد دیگر زمانی که فقط از یک نوع بازدارنده (یا نمکی یا آلی) استفاده شده، این مدل تخمین بسیار مناسبی از نقاط تعادلی تشکیل هیدرات متان در اختیار داشته که قابل اعتماد هم بوده است. بنابراین اینگونه نتیجه گرفته شد، در مواقع استفاده از بازدارنده ترکیبی، این مدل جهت تخمین مناسب شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات متان به بهبود و تکمیل نیاز داشته. ولی در حالت تک بازدارنده، استفاده از این مدل ترمودینامیکی به جای کار آزمایشگاهی برای آزمون گل حفاری در تخمین نقاط تعادلی تشکیل هیدرات گازی، از نظر اقتصادی و زمانی به صرفه‌تر بوده است.



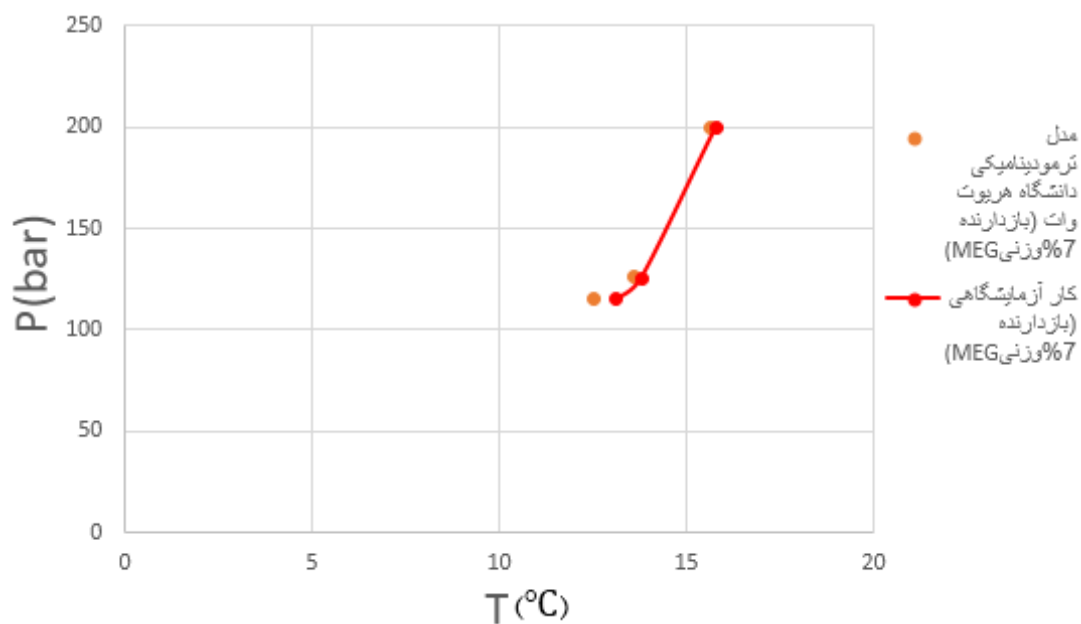
شکل ۴-۱۶ مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات برای تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۷٪ وزنی Na-Cl.



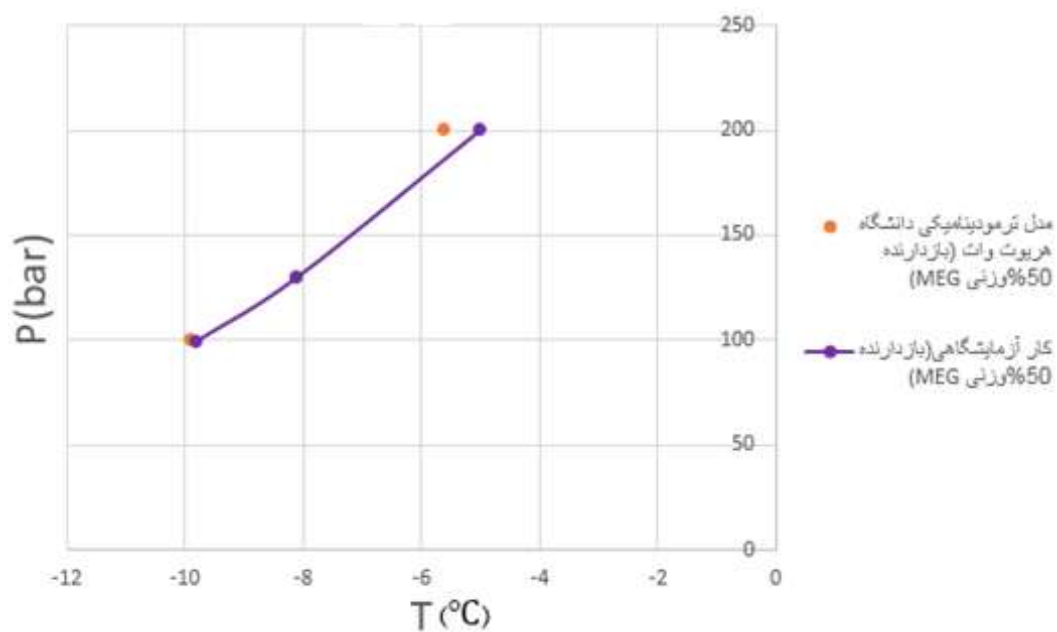
شکل ۴-۱۷ مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات برای تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۷٪ وزنی Ca-Cl₂.



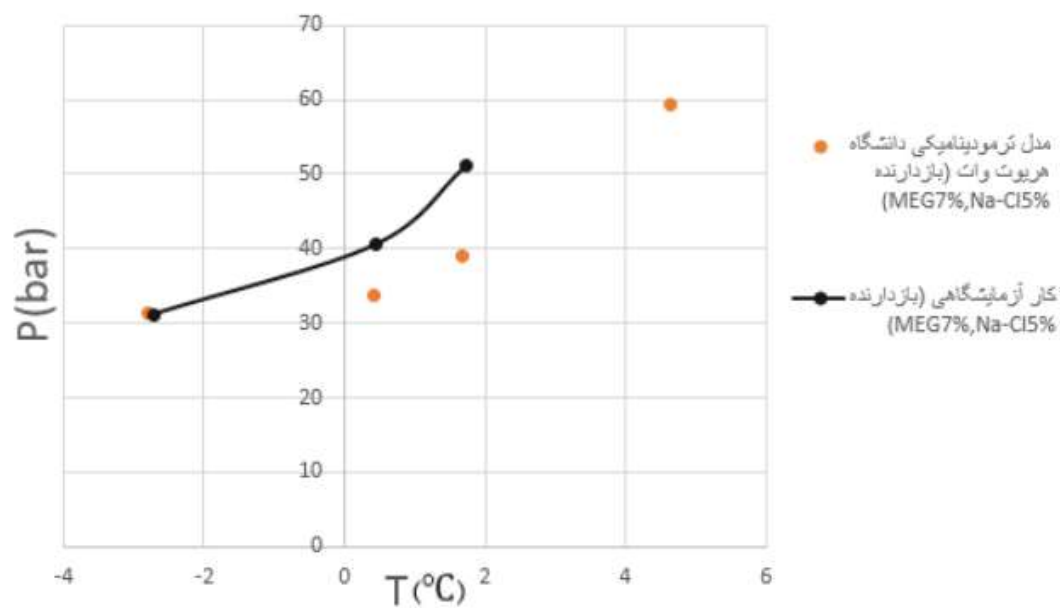
شکل ۴-۱۸ مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات برای تشکیل هیدرات متان در حضور آب مقطر.



شکل ۴-۱۹ مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات برای تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۷٪ وزنی MEG.



شکل ۴-۲۰ مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات برای تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۵۰٪ وزنی MEG.



شکل ۴-۲۱ مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات برای تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده (۵٪ Na-Cl، ۷٪ MEG).

۴-۱۱ مقایسه مقادیر تجربی داده های تعادلی تشکیل هیدرات متان و مقادیر بدست آمده از رابطه ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات:

در این بخش، با استفاده از رابطه ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات (رابطه ریاضی که بین پارامترهای ترمودینامیکی برقرار است) به مقادیر تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده مونواتیلن گلاکول (MEG) دست پیدا کرده. سپس مقادیر بدست آمده از رابطه ترمودینامیکی را با مقادیر تعادلی بدست آمده از کار آزمایشگاهی مقایسه کرده، هدف از مقایسه (مقایسه‌ی این مقادیر بدست آمده از دو روش یاد شده) این بوده است که در صورت مشاهده دقت و صحت این رابطه ترمودینامیکی در محاسبه شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات متان، به جای بکار گیری روش آزمایشگاهی، از این رابطه جهت دست یابی به داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان استفاده گردد که اینگونه در هزینه‌های عملیاتی و همچنین زمان مصرفی جهت دست یابی به مقادیر تعادلی تشکیل هیدرات متان صرفه جویی شده است. رابطه (۴-۱) رابطه کلی یا رابطه دانشگاه هریوت وات برای پیش بینی دمای تجزیه هیدرات گازی در حضور بازدارنده است:

$$\Delta T = T_0 - T_1 = (C_1 W + C_2 W^2 + C_3 W^3) \times (C_4 \ln(P) + C_5) \times (C_6 (P_0 - 1000) + 1) \quad (1-4)$$

که در رابطه (۴-۱)، ΔT کاهش دمای تجزیه هیدرات بر حسب درجه کلون یا سانتی گراد. T_0 دمای تجزیه هیدرات برای سیستمی با همان سیال در حضور آب مقطر. P فشار سیستم بر حسب کیلو پاسکال. W غلظت بازدارنده در فاز آبی مایع. P_0 فشار تجزیه سیال هیدروکربنی در حضور آب مقطر در دمای ۲۷۳/۱۵ کلون بر حسب کیلو پاسکال. C_i ثابت‌های تعادلی (برای هر بازدارنده مقادیر ثابتی وجود دارد). جهت استفاده از رابطه (۴-۱)، داده‌های ورودی مورد نیاز به این رابطه را جمع آوری کرده. مقدار T_0 از روی منحنی تعادلی تشکیل هیدرات در حضور آب مقطر مشخص شد، مقدار C_i هم از قبل در مراجع ذکر

شده بود، W (غلظت) بازدارنده مورد نظر را هم بصورت معلوم داشته و در رابطه قرار داده، P فشار سیستم، دردمای مورد نظر از روی منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان بدون بازدارنده مشخص شده، مقدار P_0 فشار تجزیه سیال هیدروکربنی در حضور آب مقطر در دمای $273/15$ کلوین بر حسب کیلو پاسکال، از روی منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در آب مقطر بدست آورده شد. تنها مورد مجهول T_1 بوده که دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده مورد استفاده در محلول بوده است که با حل معادله یا رابطه ترمودینامیکی (۴-۱) محاسبه شده است.

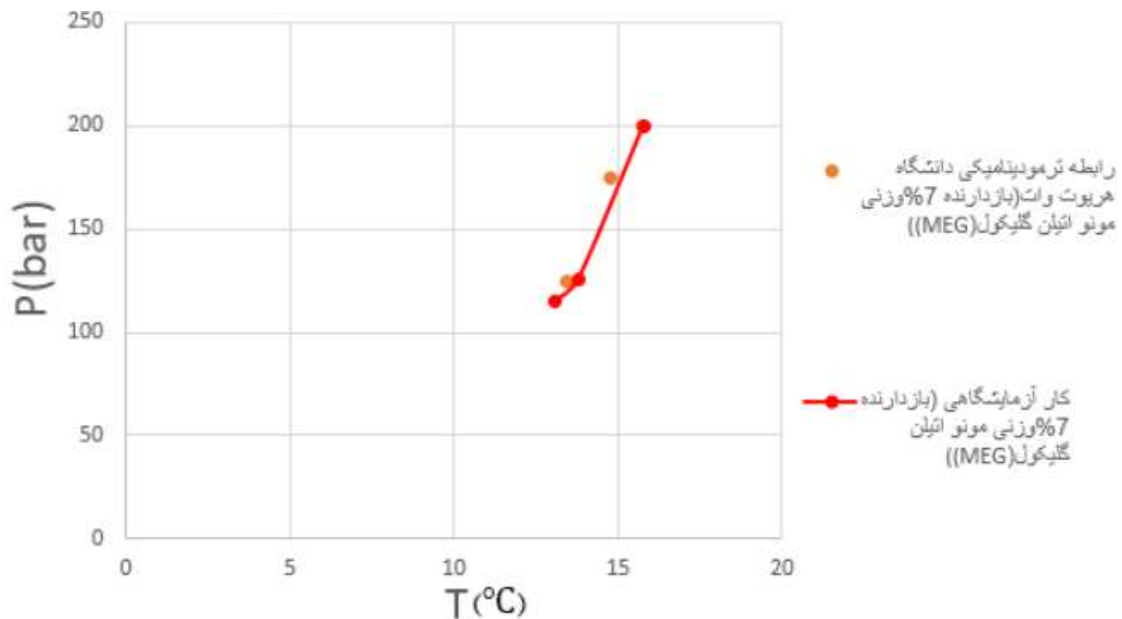
۴-۱۱-۱ بازدارنده ۷٪ مونیو اتیلن گلیکول (MEG):

جهت رسم منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۷ درصد وزنی مونیو اتیلن گلیکول، توسط رابطه ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات، حداقل سه نقطه تعادلی مورد نیاز بوده است. بدین منظور، ابتدا منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور آب مقطر رسم شده، این منحنی به روش‌های یاد شده قابل ترسیم بوده است که در این پروژه از داده‌های تجربی جهت رسم منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور آب مقطر استفاده شده است سپس با استفاده از آن (منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور آب مقطر) و در نظر گرفتن سه نقطه تعادلی برازش شده از این منحنی، مقادیر T_0 و P نقاط برازش شده، بدست آمده همچنین مقدار P_0 ، با کمک منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور آب مقطر مشخص گردیده است. اینگونه با قرار گرفتن ورودی‌های مورد نیاز در رابطه (۴-۱)، مقدار T_1 محاسبه گشته است.

جدول ۴-۱۴ مقادیر T_1 محاسبه شده جهت رسم منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان دارای ۷ درصد وزنی بازدارنده مونو اتیلن گلیکول و همچنین مشخصات فشار و دمای سه نقطه‌ای انتخابی از منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور آب مقطر و بدون بازدارنده جهت محاسبه مقادیر T_1 .

$C_1 = 38/93$ (MEG)	نقطه تعادلی	T_0 (°C)	P_0 (bar)	P(bar)	T_1 (°C)
$C_2 = -5/22 * 10^{-1}$ (MEG)					
$C_3 = 1/767 * 10^{-2}$ (MEG)	نقطه اول	۱۹/۱۵	۲۵	۲۰۰/۲	۱۵/۷۵
$C_4 = 3/503 * 10^{-2}$ (MEG)	نقطه دوم	۱۷	۲۵	۱۷۵	۱۴/۷۶
$C_5 = 5/083 * 10^{-3}$ (MEG)	نقطه سوم	۱۵/۶۴	۲۵	۱۲۵	۱۳/۴۳
$C_6 = 2/65 * 10^{-5}$ (MEG)					

بعد از محاسبه مقدار T_1 برای سه نقطه برازش شده و همچنین، مقادیر P هر کدام از این سه نقطه که در جدول (۴-۱۴) نشان داده شده است. منحنی تعادلی تشکیل هیدرات در حضور ۷٪ وزنی بازدارنده مونو اتیلن گلیکول رسم شده. با توجه به شکل (۴-۲۲) و مقایسه داده‌های تعادلی بدست آمده از دو روش آزمایشگاهی و رابطه ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات، مشاهده شده که این مقادیر تعادلی تطابق خوبی با یکدیگر داشته و توانسته بجای استفاده از روش آزمایشگاهی و صرف هزینه و زمان زیاد، با استفاده از این رابطه تعادلی، مقادیر تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده را بدست آورده. البته این نتیجه بدست آمده، محدود به کار آزمایشگاهی انجام شده است و جهت دست یابی به یک نتیجه کلی و قابل اعتمادتر لازم بوده که تعداد آزمایش‌ها و محاسبات انجام شده افزایش یابد.



شکل ۴-۲۲ مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و رابطه‌ی ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات برای تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۷٪ وزنی MEG.

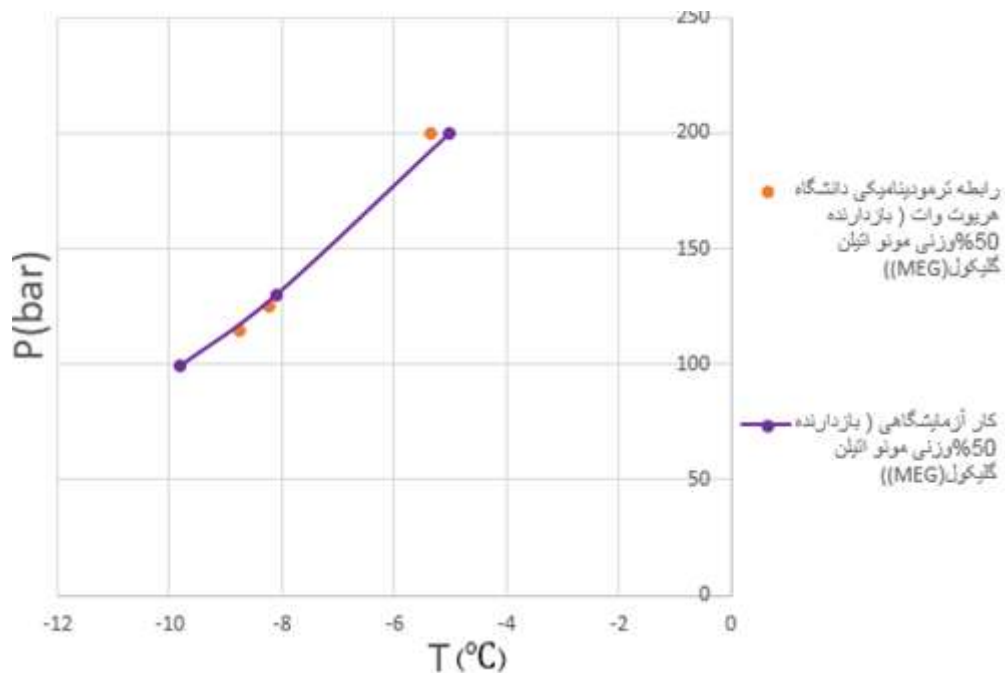
۴-۱۱-۲ بازدارنده ۵۰٪ وزنی مونو اتیلن گلیکول (MEG):

جهت رسم منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۵۰ درصد وزنی مونو اتیلن گلیکول، توسط رابطه ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات، حداقل سه نقطه تعادلی مورد نیاز بوده است. بدین منظور، ابتدا منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور آب مقطر رسم شده، این منحنی به روش‌های یاد شده قابل ترسیم بوده است که در این پروژه از داده‌های تجربی جهت رسم منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور آب مقطر استفاده شده است. سپس با استفاده از آن (منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور آب مقطر) و در نظر گرفتن سه نقطه تعادلی برازش شده از این منحنی، مقادیر T_0 و P نقاط برازش شده، بدست آمده همچنین مقدار P_0 ، با کمک منحنی تعادلی تشکیل هیدرات در حضور آب مقطر مشخص گردیده است. اینگونه با قرار گرفتن ورودی‌های مورد نیاز در رابطه (۴-۱)، مقدار T_1 محاسبه گشته است.

جدول ۴-۱۵ مقادیر T_1 محاسبه شده جهت رسم منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان دارای ۵۰ درصد وزنی بازدارنده مونو اتیلن گلیکول و همچنین مشخصات فشار و دمای سه نقطه ی انتخابی از منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور آب مقطر و بدون بازدارنده جهت محاسبه مقادیر T_1 .

$C_1 = 38/93$ (MEG)	نقطه تعادلی	T_0 (°C)	P_0 (bar)	P(bar)	T_1 (°C)
$C_2 = -5/22 * 10^{-1}$ (MEG)					
$C_3 = 1/767 * 10^{-2}$ (MEG)	نقطه اول	۲۰	۲۵	۲۰۰/۰۱۲	-۵/۳۴۵
$C_4 = 3/503 * 10^{-3}$ (MEG)	نقطه دوم	۱۶/۶۴	۲۵	۱۲۵	-۸/۲۱۵
$C_5 = 5/083 * 10^{-3}$ (MEG)	نقطه سوم	۱۶	۲۵	۱۱۵	-۸/۷۶
$C_6 = 2/65 * 10^{-5}$ (MEG)					

بعد از محاسبه مقدار T_1 برای سه نقطه برازش شده و همچنین، مقادیر P هر کدام از این سه نقطه که در جدول (۴-۱۵) نشان داده شده است، منحنی تعادلی تشکیل هیدرات در حضور ۵۰ درصد وزنی بازدارنده مونو اتیلن گلیکول رسم شده است. با توجه به شکل (۴-۲۳) و مقایسه داده‌های تعادلی بدست آمده از دو روش آزمایشگاهی و رابطه ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات، مشاهده شده که این مقادیر تعادلی تطابق خوبی با یکدیگر داشته و توانسته بجای استفاده از روش آزمایشگاهی و صرف هزینه و زمان زیاد، با استفاده از این رابطه تعادلی، مقادیر تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده را بدست آورد. با توجه به مقایسه انجام شده بین داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان بدست آمده از دو روش یاد شده، و انطباق مناسبی که بین آن‌ها وجود داشت، قدرت و توانایی رابطه ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات در محاسبه داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان، ثابت گردید.



شکل ۴-۲۳ مقایسه داده‌های آزمایشگاهی و رابطه‌ی ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات برای تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ۵۰٪ وزنی MEG.

در ادامه جهت مشاهده تاثیر حضور بنتونیت (یکی از افزودنی‌های مهم گل حفاری) در روند ترمودینامیکی تشکیل هیدرات متان، بنتونیت در دو غلظت متفاوت به سیال تشکیل هیدرات متان افزوده شده. همچنین با افزودن بنتونیت به سیال تشکیل هیدرات متان، تصمیم داشته تا این سیال را به سیال حفاری آب پایه مشابه کرده تا تاثیر افزاینده‌های سیال حفاری در عملکرد بازدارنده‌های ترمودینامیکی و روند ترمودینامیکی تشکیل هیدرات متان آشکار شود. هدف از این پروژه جلوگیری از تشکیل هیدرات متان در حفاری‌های دریایی با استفاده از بازدارنده‌ها ترمودینامیکی در سیال حفاری آب پایه بوده است بنابراین باید در نظر داشت که، افزودنی‌های دیگر سیال حفاری از جمله بنتونیت، در عملکرد بازدارندگی بازدارنده‌های ترمودینامیکی به منظور جلوگیری از تشکیل هیدرات متان تاثیری از لحاظ تغییر شرایط ترمودینامیکی ایجاد کرده‌اند یا خیر. اگر افزودن بنتونیت تاثیر گذار بوده، مقدار تاثیر و انحراف ناشی از آن را مشاهده شده سپس در نتایج بدست آمده از عملکرد بازدارنده‌های ترمودینامیکی منظور گردد.

۴-۱۲ ساختن محلول دارای بنتونیت:

جهت تهیه محلول حاوی بنتونیت، ابتدا بنتونیت توسط هاونگ کوبیده و پودر شده سپس از دستگاه مش عبور داده شده تا ذرات یکدستی حاصل شود. بنتونیت پودری با آب مقطر ترکیب شده به گونه‌ای که دو محلول ۷٪ و ۱۲٪ وزنی از بنتونیت تهیه گردید. محلول حاصل هم زده شده تا بنتونیت کاملاً حل شده و به مدت یک روز ساکن قرار داده شده تا اگر رسوبی از بنتونیت موجود بوده، در طی یک روز رسوب کرده باشد. سپس این محلول در سانتریفیوژ دور ۲۵۰۰ به مدت ۴۵ دقیقه قرار گرفته. در نهایت محلول حاصل، یک بخش رسوب مانند و یک بخش شفاف را تشکیل داده است، بخش شفاف جدا شده و در سانتریفیوژ دور ۹۰۰۰ قرار داده شده. اینبار هم بخش شفاف محلول جدا شده. در نهایت محلول حاصل، محلول ۷٪ و ۱۲٪ وزنی بنتونیت نام گرفت و در دستگاه تشکیل هیدرات متان مورد استفاده قرار گرفت.

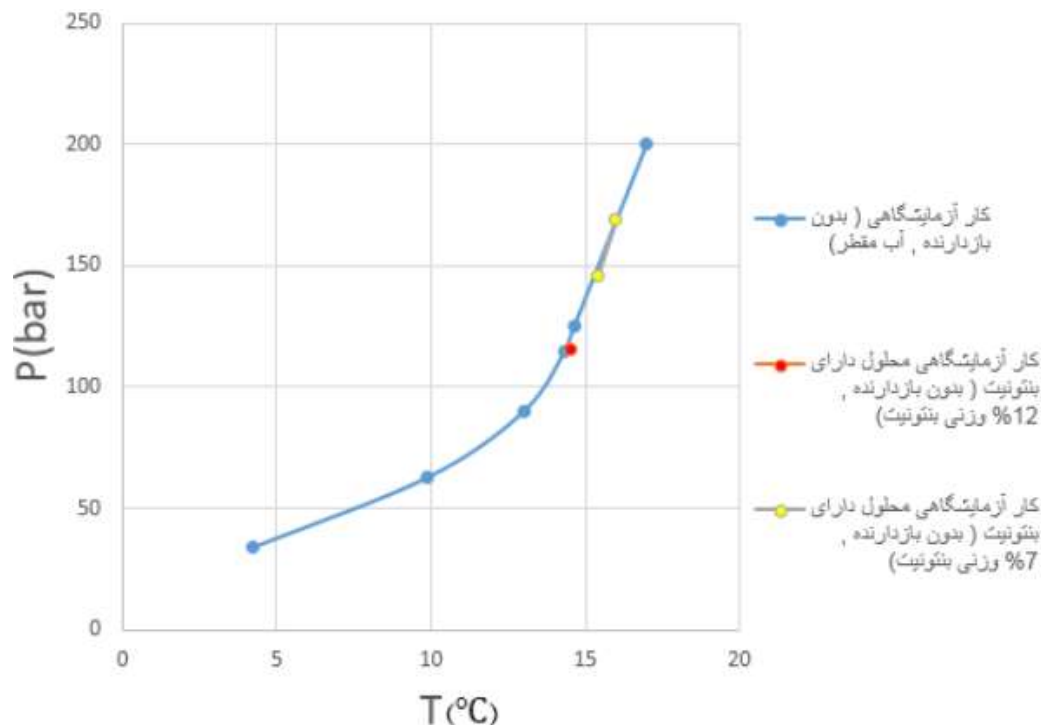
۴-۱۲-۱ تشکیل هیدرات متان در محلول حاوی بنتونیت (محلول ۷٪ و ۱۲٪ وزنی بنتونیت) و بدون بازدارنده:

جهت تشکیل منحنی تعادلی هیدرات متان، در محلول‌های ۷٪ و ۱۲٪ وزنی بنتونیت و در حالت بدون بازدارنده، ابتدا محلول‌های ۷٪ و ۱۲٪ وزنی بنتونیت، به ترتیب وارد دستگاه تشکیل هیدرات متان شده. طبق روال همیشگی گاز متان در سه مرحله مطابق روشی که از پیش گفته شد به دستگاه تشکیل هیدرات متان تزریق شده، سپس تحت مسیرهای کاهش و افزایش دما قرار داده شدند. در نهایت سه نقطه تعادلی، از انجام این آزمایش تهیه شد که این سه نقطه، نقاط تعادلی تشکیل هیدرات متان در محلول دارای بنتونیت و بدون بازدارنده بوده‌اند. جدول (۴-۱۶) نقاط تعادلی تشکیل هیدرات متان را در محلول حاوی بنتونیت و بدون بازدارنده، نشان داده است.

جدول ۴-۱۶ مقادیر فشار و دمای تشکیل هیدرات متان در محلول حاوی ۷٪ و ۱۲٪ وزنی بنتونیت و بدون بازدارنده.

غلظت بنتونیت % وزنی	غلظت بازدارنده % وزنی	دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان T(°C)	فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان P(bar)
۷٪	۰	۱۵/۹۹	۱۶۹
۷٪	۰	۱۵/۴۳	۱۴۶
۱۲٪	۰	۱۴/۵۱	۱۱۵/۲۱

به منظور درک بهتر تاثیر بنتونیت در تشکیل هیدرات متان و تغییراتی که در جابه جایی نقاط و منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان ایجاد کرده است، ابتدا منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در محلول حاوی بنتونیت بدون بازدارنده رسم شد. سپس با منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در محلول بدون بازدارنده و حاوی آب مقطر، مقایسه گردید. همان طور که در شکل (۴-۲۴) نشان داده شد، تطابق مناسبی بین داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان تهیه شده از محلول حاوی بنتونیت و محلول بدون بنتونیت، وجود دارد. بنابراین اینگونه نتیجه گرفته شد که زمانی که محلول بدون بازدارنده باشد، وجود بنتونیت محلول در سیال تشکیل هیدرات متان، تاثیری در جابه جایی داده‌های تعادلی و منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان، نداشته است. علاوه بر آن با دقت بیشتر به داده‌های تعادلی بدست آمده از محلول حاوی بنتونیت، مشاهده شده که نقاط تعادلی بدست آمده از محلول ۷ درصد وزنی بنتونیت با نقاط تعادلی بدست آمده از محلول ۱۲ درصد وزنی بنتونیت در یک مسیر و یا یک منحنی تعادلی قرار گرفته شده‌اند. بنابراین اینگونه نتیجه گرفته شد که غلظت بنتونیت تاثیری در جابه جایی نقاط تعادلی تشکیل هیدرات متان نداشته است.



شکل ۴-۲۴ داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان بدست آمده از کار آزمایشگاهی در حالتی که محلول پایه آزمایش بدون بنتونیت باشد در مقایسه با داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالتی که محلول پایه دارای بنتونیت محلول ۷٪ و ۱۲٪ وزنی بنتونیت محلول باشد.

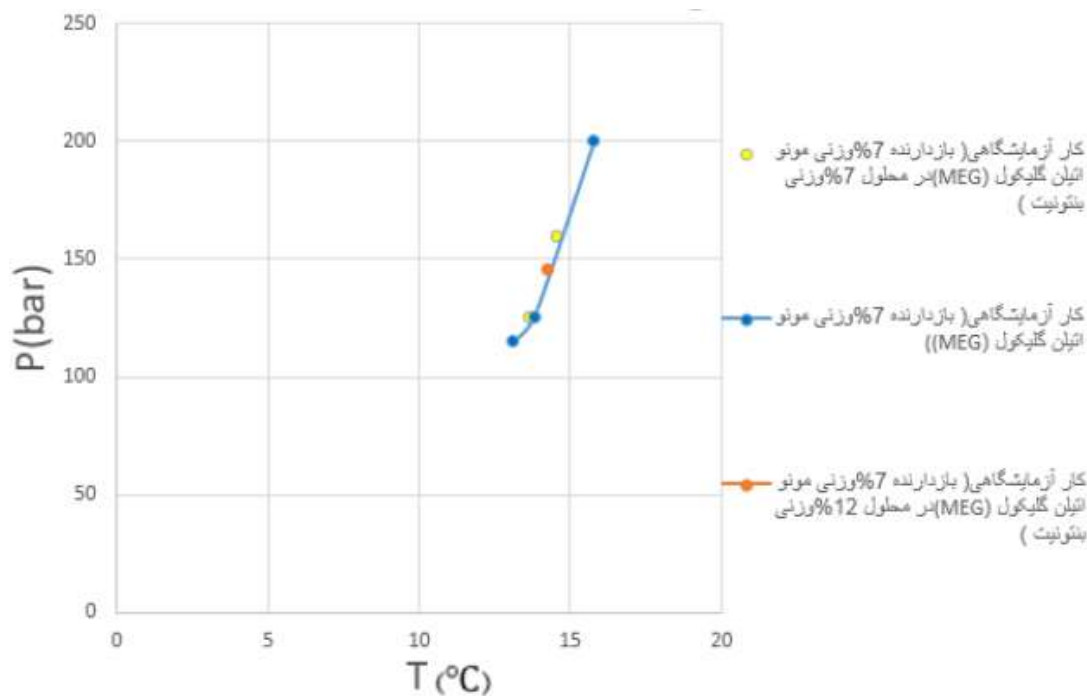
۴-۱۲-۲ تشکیل هیدرات متان در محلول حاوی بنتونیت (محلول ۷٪ و ۱۲٪ وزنی بنتونیت) و ۷٪ وزنی بازدارنده مونو اتیلن گلیکول:

به منظور مشاهده تاثیر بنتونیت، در عملکرد بازدارندگی مونواتیلن گلیکول و همچنین در روند ترمودینامیکی تشکیل هیدرات متان، آزمایش تشکیل هیدرات متان، در محلول حاوی بنتونیت و مونواتیلن گلیکول انجام شد. بنابراین محلول‌های ۷٪ و ۱۲٪ وزنی بنتونیت، به ترتیب وارد دستگاه تشکیل هیدرات متان شده، طبق روال همیشگی گاز متان در سه مرحله مطابق روشی که از پیش گفته شد به دستگاه تشکیل هیدرات متان تزریق شده، سپس تحت مسیرهای کاهش و افزایش دما قرار گرفتند. در نهایت سه نقطه تعادلی، از انجام این آزمایش تهیه شد که این سه نقطه، نقاط تعادلی تشکیل هیدرات متان در محلول دارای بنتونیت و بازدارنده مونواتیلن گلیکول بوده‌اند. جدول (۴-۱۷) نقاط تعادلی تشکیل هیدرات متان را در محلول حاوی بنتونیت و بازدارنده مونو اتیلن گلیکول، نشان داده است.

جدول ۴-۱۷ مقادیر فشار و دمای تشکیل هیدرات متان، در محلول حاوی ۷٪ و ۱۲٪ وزنی بنتونیت به علاوه ۷٪ وزنی بازدارنده مونو اتیلن گلیکول.

غلظت بنتونیت % وزنی	غلظت بازدارنده مونو اتیلن گلیکول (MEG) برحسب % وزنی	دمای تعادلی تشکیل هیدرات متان T(°C)	فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان P(bar)
۷٪	۷٪	۱۴/۵۷	۱۶۰
۷٪	۷٪	۱۳/۶۱	۱۲۵/۵۵
۱۲٪	۷٪	۱۴/۲۶	۱۴۶

به منظور درک بهتر تاثیر بنتونیت در تشکیل هیدرات متان و تغییراتی که در جابه جایی نقاط و منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالت وجود بازدارنده ترمودینامیکی، ایجاد کرده است و علاوه بر آن، تاثیر بنتونیت در عملکرد ترمودینامیکی بازدارنده (مونواتیلن گلیکول ۷٪ وزنی)، ابتدا منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در محلول حاوی بنتونیت و بازدارنده رسم شده سپس با منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در محلول دارای بازدارنده و حاوی آب مقطر، مقایسه گردید. همان طور که در شکل (۴-۲۵) نشان داده شد، تطابق مناسبی بین داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان تهیه شده از محلول حاوی بنتونیت و محلول بدون بنتونیت، وجود داشته. بنابراین اینگونه نتیجه گرفته شد که زمانی که حتی محلول دارای بازدارنده هم باشد، وجود بنتونیت محلول در سیال تشکیل هیدرات متان، تاثیری در جابه جایی داده‌های تعادلی و منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان، نداشته است. علاوه بر آن با دقت بیشتر به داده‌های تعادلی بدست آمده از محلول حاوی بنتونیت، مشاهده شده که نقاط تعادلی بدست آمده از محلول ۷ درصد وزنی بنتونیت با نقاط تعادلی بدست آمده از محلول ۱۲ درصد وزنی بنتونیت بر روی یک مسیر و یا یک منحنی تعادلی قرار گرفته شده‌اند. بنابراین اینگونه نتیجه گرفته شد که غلظت بنتونیت تاثیری در جابه جایی نقاط تعادلی تشکیل هیدرات متان نداشته است. همچنین وجود بنتونیت محلول در سیال، تغییری در عملکرد ترمودینامیکی بازدارنده ایجاد نکرده است.



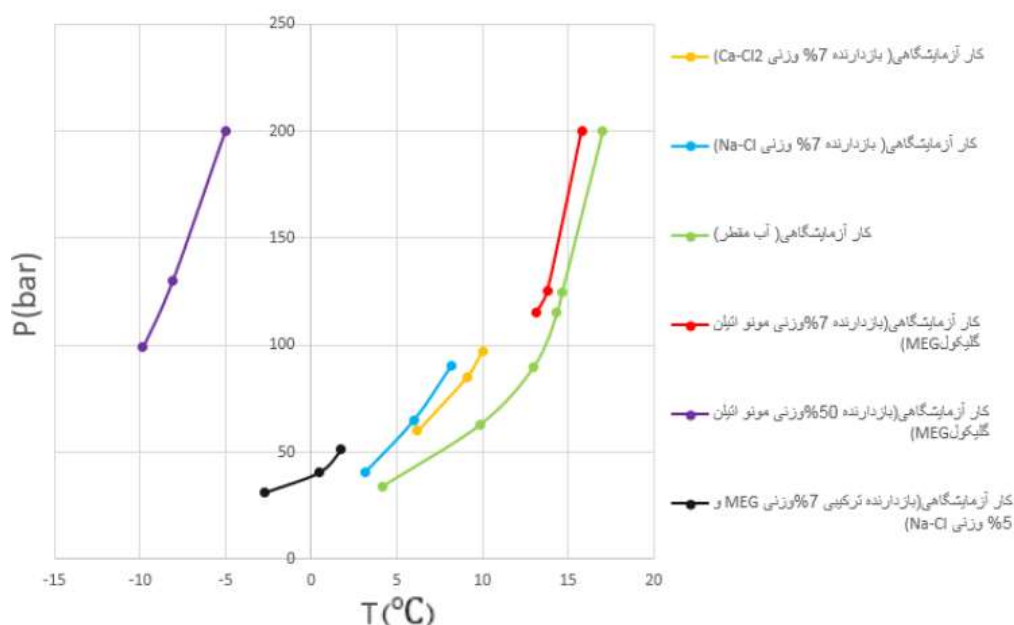
شکل ۴-۲۵ داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان بدست آمده از کار آزمایشگاهی در حالتی که محلول پایه آزمایش بدون بنتونیت باشد در مقایسه با داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالتی که محلول پایه دارای بنتونیت محلول ۷٪ و ۱۲٪ وزنی بنتونیت محلول باشد.

در نتیجه آزمایشات انجام شده مشاهده شد که وجود بنتونیت محلول در آب مقطر چه در حالت بدون بازدارنده و چه در حالت وجود بازدارنده تاثیری در جابه جایی منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان نداشته است. همچنین تفاوت در غلظت بنتونیت (۷٪ و ۱۲٪ وزنی)، در جابه جایی نقاط تعادلی تشکیل هیدرات متان موثر نبوده است.

هدف از انجام این پروژه این گونه تعریف شد که بتوان با استفاده از افزودن بازدارنده‌های ترمودینامیکی در سیال شبیه سازی شده حفاری، از تشکیل هیدرات گازی در حین عملیات حفاری دریایی ممانعت به عمل آورد. بازدارنده‌های متفاوتی در این آزمایش استفاده شد که عبارت اند از: Na-Cl ، Ca-Cl_2 و مونو اتیلن گلیکول (MEG). در ابتدا هر کدام از این بازدارنده‌ها به صورت جداگانه در آب مقطر به عنوان سیال، مورد استفاده قرار گرفت، به این صورت که Na-Cl ، Ca-Cl_2 هر کدام در غلظت ۷ درصد وزنی و مونو اتیلن

گلیکول (MEG) در غلظت‌های ۷ و ۵۰ درصد وزنی، به همراه آب مقطر مورد آزمایش قرار گرفتند. بعد از رسم منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور این بازدارنده‌ها، در ادامه بازدارنده ترکیبی ۵٪ وزنی Na-Cl به علاوه ۷٪ وزنی مونو اتیلن گلیکول به آب مقطر، به عنوان بازدارنده افزوده شد و منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ترکیبی بدست آمد. همان طور که از پیش گفته شد استفاده از بازدارنده‌های الکترولیتی (نمک‌ها) همانند سدیم کلرید و کلرید کلسیم که در این پروژه به مقدار ۷٪ وزنی استفاده شده است، در فرایند بازیابی از گل حفاری مشکل ایجاد میکنند. علاوه بر آن، استفاده از بازدارنده‌های الکترولیتی (نمک‌ها) در غلظت‌های زیاد مشکلات خوردگی در تجهیزات را به دنبال دارد. مایعات یونی و نمک‌ها مانند Na-Cl و Ca-Cl_2 با ایجاد برهم کنش با دو قطبی‌های آب، موجب جلوگیری از تشکیل هیدرات متان شده‌اند. مکانیزم عملکرد این بازدارنده‌ها بدین صورت بوده که با جذب مولکول‌های آب مانع از برقراری ارتباط مولکول‌های آب با گاز و در نهایت مانع تشکیل هیدرات متان شده‌اند. باید توجه داشت که استفاده از بازدارنده‌های نمکی در غلظت‌های بالاتر به منظور ایجاد بازدارندگی بیشتر، مشکلاتی را موجب می‌شوند. در این مواقع کاهش دمای صورت گرفته، به واسطه اضافه نمودن بازدارنده‌های نمکی در غلظت‌های زیاد، بیشتر از پیش مهم واقع می‌شود و علت آن، رسوب کردن این بازدارنده‌ها در دمای پایین بوده است، در ادامه‌ی این رسوب گذاری، خاصیت خوردگی هم افزایش می‌یابد. گلیکول‌ها بدلیل خوردگی کمتر، عدم رسوب گذاری و عدم واکنش‌های جانبی دارای کارایی بیشتری نسبت به نمک‌ها بوده.

نتایج (منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان) بدست آمده در راستای تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده‌های نام برده شده در شکل (۴-۲۵) آورده شده است.



شکل ۴-۲۶ منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان در حالت بدون بازدارنده و در حالت وجود بازدارنده‌های نشان داده شده.

با توجه به شکل (۴-۲۵) میتوان مشاهده کرد که منحنی‌های تعادلی هیدرات متان دارای بازدارنده به طور کلی در سمت چپ منحنی تعادلی بدون بازدارنده واقع شده‌اند. در منحنی‌های شکل (۴-۲۵)، کلرید سدیم در مقایسه با کلرید کلسیم بازدارندگی بیشتری داشته. بنابراین در میان بازدارنده‌های نمکی، Na-Cl بهترین بازدارنده نمکی انتخاب شده است. همان‌طور که در شکل (۴-۲۵) نشان داده شده استفاده از مونو اتیلن گلیکول در درصد وزنی بیشتر خاصیت بازدارندگی خود را افزایش داده و منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان را بیشتر از حالتی که در غلظت ۷ درصد وزنی استفاده شده، به سمت چپ انتقال داده است. مزیت مونو اتیلن گلیکول نسبت به Na-Cl در غلظت‌های زیاد، علاوه بر دارا بود خاصیت بازدارندگی بیشتر، عدم رسوب گذاری و خاصیت خوردندگی اندک آن است.

در ادامه با در نظر داشتن هدفه صرفه جویی در زمان و هزینه‌های عملیاتی، در مسیر بدست آوردن داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان، داده‌های تعادلی تجربی بدست آمده از کار آزمایشگاهی، با داده‌های

تعادلی از قبل بدست آمده توسطه مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات مقایسه شده نتیجه‌ی بدست آمده از این مقایسه بدین قرار است:

با توجه به شکل‌های (۴-۱۶)، (۴-۱۷)، (۴-۱۸)، (۴-۱۸)، (۴-۱۹) و (۴-۲۰) مشاهده شد که انطباق خوبی بین داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان بدست آمده از کار آزمایشگاهی و داده‌های تعادلی بدست آمده از مدل ترمودینامیکی دانشگاه هریوت وات برقرار است. نمونه‌ای که در شکل (۴-۲۱) نشان داده شده، نتیجه استفاده از بازدارنده ترکیبی (MEG و Na-Cl) در مسیر تشکیل هیدرات متان بوده است. با توجه به این شکل، انطباق خوبی بین کار آزمایشگاهی و مدل ترمودینامیکی وجود نداشته است، که عدم انطباق، ضعف این مدل را در پیش بینی شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات متان در حضور بازدارنده ترکیبی بیان کرده است. به عبارتی زمانی که از بازدارنده ترکیبی استفاده شده، مدل ترمودینامیکی ساخته شده توسط دانشگاه هریوت وات قادر به تخمین صحیحی از بازدارندگی این بازدارنده‌ها نبوده است. اما در مواردی که فقط از یک نوع بازدارنده (یا نمکی یا آلی) استفاده شده، این مدل تخمین بسیار خوبی از نقاط تعادلی تشکیل هیدرات متان را دارا بوده. بنابراین نتیجه گرفته شد که این مدل به بهبودسازی و تکمیل در صورت استفاده از بازدارنده‌های ترکیبی را، نیازمند می‌باشد. ولی در حالت تک بازدارنده، استفاده از این مدل ترمودینامیکی به جای کار آزمایشگاهی برای آزمون گل حفاری در تخمین شرایط و نقاط تعادلی تشکیل هیدرات گازی، از نظر اقتصادی و زمانی به صرفه‌تر است.

فصل پنجم

نتیجه گیری و پیشنهادات

۵-۱ نتایج حاصل از مصرف بازدارنده‌ها، به منظور جلوگیری از تشکیل هیدرات متان در راستای دستیابی به اهداف، از آنجایی که بهترین بازدارنده در این پژوهش مونو اتیلن گلاکول شناخته شد، داده‌های تعادلی تجربی بدست آمده از کار آزمایشگاهی را با داده‌های تعادلی بدست آمده توسط رابطه کلی یا رابطه دانشگاه هریوت وات (رابطه ترمودینامیکی) مقایسه کرده، نتایج بدست آمده از مقایسه بدین قرار بوده است:

با توجه به شکل‌های (۴-۲۲) و (۴-۲۳) همچنین مقایسه‌های انجام گرفته بین داده‌های تعادلی بدست آمده از دو روش یاد شده مشاهده شد که این مقادیر تعادلی تطابق خوبی با یکدیگر داشته و توانسته به منظور صرفه جویی در مصرف هزینه و زمان اضافی، جهت دستیابی به داده‌های تعادلی هیدرات متان از این مدل‌های ترمودینامیکی استفاده کرد. البته نتایج گرفته شده در این پژوهش محدود به کار آزمایشگاهی انجام شده است و برای بدست آوردن یک نتیجه کلی و قابل اعتماد باید تعداد این آزمایش‌ها و محاسبات انجام شده بر روی آن‌ها افزایش پیدا کند. برای نزدیک کردن محلول پایه به سیال حفاری آب پایه، بنتونیت را در غلظت‌های ۷ و ۱۲ درصد وزنی به آب اضافه نموده و از این محلول حاصل به عنوان پایه سیال تشکیل هیدرات متان استفاده کرد. با توجه به شکل (۴-۲۴)، تطابق خوبی بین داده‌های گرفته شده از محلول دارای بنتونیت و محلول بدون بنتونیت، وجود داشته است. نتیجه‌ای که از این آزمایش گرفته شد اینگونه بود، در محلول بدون بازدارنده وجود بنتونیت محلول در سیال تاثیری در جابه جایی داده‌های تعادلی و منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان نداشته است. با دقت بیشتر به داده‌های تعادلی بدست آمده از محلول دارای بنتونیت مشاهده شد با وجود اینکه دو مقدار درصد وزنی متفاوت (۷٪ و ۱۲٪ وزنی بنتونیت) از بنتونیت محلول در سیال تشکیل هیدرات متان وجود داشت، اما در نهایت منحنی‌های تعادلی تشکیل شده از آن‌ها، بر روی یک مسیر یا منحنی تعادلی قرار گرفته شده بود. بنابراین درصد وزنی متفاوت بنتونیتی که به صورت محلول در سیال تشکیل هیدرات متان بود، تاثیری در جابه جایی منحنی

تعادلی تشکیل هیدرات متان اعمال نکرد. این نتایج برای حالتی بود که در سیال بازدارنده وجود نداشت. در شکل (۴-۲۵) تطابق خوبی بین داده‌های گرفته شده از محلول دارای بنتونیت و محلول بدون بنتونیت، وجود داشته است. نتیجه‌ای که از این آزمایش گرفته شد اینگونه بود، در محلول دارای بازدارنده ۷٪ وزنی مونو اتیلن گلیکول (MEG) وجود بنتونیت محلول در سیال تاثیری در جابه جایی داده‌های تعادلی و منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان نداشته است. با دقت بیشتر به داده‌های تعادلی بدست آمده از محلول دارای بنتونیت مشاهده شد با وجود اینکه دو مقدار درصد وزنی متفاوت (۷٪ و ۱۲٪ وزنی بنتونیت) از بنتونیت محلول در سیال تشکیل هیدرات متان وجود داشت، اما در نهایت منحنی‌های تعادلی تشکیل شده از آن‌ها، بر روی یک مسیر یا منحنی تعادلی قرار گرفته شده بود بنابراین درصد وزنی متفاوت بنتونیتی که به صورت محلول در سیال تشکیل هیدرات متان بود، تاثیری در جابه جایی منحنی تعادلی تشکیل هیدرات متان اعمال نکرد. از آزمایشات انجام گرفته، اینگونه نتیجه شد که وجود بنتونیت محلول در آب مقطر چه در حالت بدون بازدارنده و چه در حالت وجود بازدارنده تاثیری در جابه جایی منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات متان نداشته است، همچنین تفاوت در غلظت بنتونیت محلول در سیال هم تغییری در شرایط ترمودینامیکی تشکیل هیدرات متان ایجاد نکرده است.

۵-۲ پیشنهادات:

با بررسی نتایج این پروژه پیشنهاد می‌شود که به بهبود مدل‌های ترمودینامیکی موجود، جهت تخمین داده‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی پرداخته شود و یا با ایجاد مدل‌ها و روابط مناسب و کارآمد به تخمین هر چه صحیح‌تر نقاط تعادلی تشکیل هیدرات گازی در حضور انواع بازدارنده‌ها بپردازند همچنین با انجام آزمایشات و بکارگیری انواع بازدارنده‌های ترمودینامیکی بهترین بازدارنده را کشف کرده به گونه‌ای که این بازدارنده با صرف هزینه بسیار اندک خریداری شده و در غلظت‌های کم هم تاثیر بازدارندگی زیادی داشته به علاوه نیازی هم به صرف هزینه برای بازیابی نداشته باشد. برای نزدیک‌تر شدن سیال پایه مورد

استفاده برای تشکیل هیدرات گازی به سیال حفاری، پیشنهاد شده علاوه بر بنتونیت، سایر افزودنی‌های مورد استفاده در سیال حفاری را هم اضافه کرده تا تاثیر هر کدام را بر روی نقاط و منحنی‌های تعادلی تشکیل هیدرات گازی مشاهده کرده تا در نهایت بتوان به یک نتیجه قابل اعتمادتر در مورد تشکیل هیدرات گازی در پایه سیال حفاری رسید.

مراجع

- [١] Sloan, E. D., Koh, C. A., 2008. Clathrate Hydrate of Natural Gases. 3rd ed. CRC Press, Boca Raton.
- [٢] Holderk, G.D., Hand, J. H., 1982. Multiphase Equilibria In Hydrates From Methane, Ethane, Propane, And Water Mixtures, Alche Journal, Vol. 28.
- [٣] Rojey, A., Jaffret, C., 1997. Natural Gas: Production, Processing and Transport, Edition Technip, Inc., Paris.
- [٤] Tabatabaei, A. R., 1999. Phase Behavior Modelling Of Petroleum Wax and Hydrates, Ph. D. Thesis, Heriot – Watt University, Edimburgh, Uk.
- [٥] Chu, C. K., Chen, P.C., Chen, Y. P., Lin, S. T., Chen, L. J., 2015. Inhibition effect of 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride on methane hydrate equilibrium. The Journal of Chemical Thermodynamics, 91. 141-145.
- [٦] McKoy, V., Sinangolu, O., 1963. Theory of Dissociation Pressures of Some Gas Hydrates. J. Chem. Phys. 38 (12). 2946-2956
- [٧] Makogan, Y. F., 1974. Hdrates of Natural Gas, Moscow, Nedra, Izadatelstro, translated from the Russian by W.J. cieslesics, pennwell Books, Tulsa, and Oklahoma. 198. 237.
- [٨] Mohammadi, A. H., Richon, D., 2007. Thermodynamic modeling of salt precipitation and gainhibition effect of salt aqueous solution. Ind. Eng. Chem. Res. 46. 5074-5079.
- [٩] Mohammadi, A. H., Afzal, W., Richon, D., 2008. Gas hydrate of methane, ethane, propane, and carbon dioxide in the presence of single NaCl, KCl, and CaCl₂ aqueous solution: experimental measurements and predictions of dissociations. J. Chem. Thermodynamics. 40. 1693–1697.
- [١٠] Najibi, H., Chapoy, H., 2009. Experimental determination and prediction of methane hydrate stability in alcohols and electrolyte solutions. Fluid Phase Equilibria. 275. 127–131.
- [١١] Sakaguchi, H., Ohmura, R., Mori, Y. H., 2003. Effects of kinetic inhibitors on the formation and growth of hydrate crystals at aliquid-liquid interface. Journal of Crystal Growth .247. 631–641.
- [١٢] Kelland, M. A., 2006. Studies on some alkyl-amine surfactant gas hydrate anti-agglomerants. Chemical Engineering Science. 61. 4290 – 4298.
- [١٣] Al-Adel, S., 2008. The effect of biological and polymeric inhibitors on methane gas hydrates growth kinetics. Fluid Phase Equilibria. 267. 92-98.

[۱۴] Tohidi, B.; Burgass, R. W.; Danesh, A.; Todd, A. C., Hydrate inhibition effect of produced water, Part 1. Ethane and propane simple gas hydrates. Proc of the SPE Offshore Europe 93 Conference. 255–264.

[۱۵] Masoudi, R., Tohidi, B., Anderson, R., Burgass, R.W., Yang, J., 2004. Experimental measurement and thermodynamic modelling of clathrate hydrate equilibria and salt solubility in aqueous ethylene glycol and electrolyte solutions, Fluid Phase Equilibria. Chemical Engineering Science, 219. 157–163.

[۱۶] حسینی نسب، م.، وفایی سفتی، م.، ایزدپناه، ا.ع.، (۱۳۹۰) اندازه‌گیری و پیش‌بینی شرایط تشکیل هیدرات برای متان و دی‌اکسید کربن در حضور بازدارنده‌های ترمودینامیکی. مجله پژوهش نفت، شماره ۶۸، ۳۱–۱۹.

[۱۷] Al-Harooni, K., Barifcani, A., Pack, D., Gubner, R., Ghodkay, V., 2015. Inhibition effects of thermally degraded MEG on hydrate formation for gas systems. Journal of Petroleum Science and Engineering, 135. 608–617.

[۱۸] Anderson, R.L., Ratcliffe, I., Greenwell, H.C., Williams, P. A., 2010. Earth Sci. Rev., 98. 201- 216.

[۱۹] Gabriela, N. B., Mariela, C. B., Laura, I., Silvia, K.F., Alberto, E. L., Pablo, D. R., 2013. Effect of damaged starch on the rheological properties of wheat starch suspensions”, Journal of Food Engineering, V.116. 233-239.

[۲۰] Jim, F.M., Steve, Y., Guidode, S.F., John Lee, Q.G., 2012. SPE International Oilfield Nanotechnology Conference, 12–14 Jun, Noordwijk, Netherlands, SPE157032.

[۲۱] Gabriela, N. B., Mariela, C. B., 2013. Effect of damaged starch on the rheological properties of wheat starch suspensions, Journal of Food Engineering, Volume 112, Issue 1. 456-501.

[۲۲] Mohedi, A.M., Zaid, A.L., 2011. SPE/IADC Drilling Conference and Exhibition, 1–3 March, Amsterdam, The Netherlands.

[۲۳] Mohammad, F. Z., Maen Husein, G. H., 2012. SPE International Oilfield Nanotechnology Conference, 12–14 June, Noordwijk, Netherland.

[۲۴] Katherine, P.H., Guido, D.S., Meghan, R. Y., 2012. SPE International Oilfield Nanotechnology Conference, 12–14 June, Noordwijk, Netherland.

[۲۵] Tohidi, B., Burgass, R. W., Danesh, A.; Todd, A. C., 1993. Hydrate inhibition effect of produced water, Part 1. Ethane and propane simple gas hydrates. SPE 26701. Proc of the SPE Offshore Europe 93 Conference. 255–264.

[۲۶] Shahnazar, S., Nurul, H., 2014. Gas hydrate formation condition: Review on experimental and modeling approaches. Fluid Phase Equilibria. 72-85.

- [٢٧] Zhang, H.Q., 2007. Successful and surprising results for China's first gas hydrate drilling expedition: Fire in the ice. Methane HydrateNewsletter, National Energy Technology Laboratory, US Department of Energy, Fall issue 6–9.
- [٢٨] Tohidi, B., Burgass, R.W., Danesh, A., Østergaard, K.K., Todd, A.C., 1999. inThe3rd International Conference On Gas Hydrates (Salt Lake City,Utah,USA).
- [٢٩] Ruppel, C., 2007. Tapping methane hydrates for unconventional natural gas: Elements, 3 (3). 193-199.
- [٣٠] Roberts, H. H., 2006. Evaluation of deepwater gas-hydrate systems: The Leading Edge, 25. 572-576.
- [٣١] Zonenshain, L.P., Lepichon, X., 1986. Deep basins of the Black Sea and Caspian Sea as remnants of Mesozoic back-arc basins, Tectonophysics. 123- 181.
- [٣٢] Kvenvolden, K. A., 1998. A primer on the geological occurrence of gas hydrate: Geological Society Special Publications,137. 9-30.
- [٣٣] Cordon, I., Dvorkin, J., Mavko, G., 2006. Seismic reflections of gas hydrate from perturbational forward modeling: Geophysics, 71. 165-171.
- [٣٤] Rajput, S., Rao, P.P., Thakur, N.K., 2005. Amplitude strength of simulating reflectors by full waveform modeling: SEG Expanded Abstracts, 24. 1787-1790.
- [٣٥] Vohat, P., Sain, K., Thakur, N.K., 2003. Heat flow and geothermal gradient from a bottom simulating reflector, A case study: Current Science, 85. 1263-1265.
- [٣٦] Robert, H. H., Wiseman, W.J., Hooper, J.J., Humphry, G.D., 1999. Surficial gas hydrate of the Louisiana continental slope, Initial results of direct observation and in situ data collection: Proceeding of the Offshore Technology Conference, OTC10770.
- [٣٧] Daraboina, N.A., Malmos, C.h., Solms, N.V,. 2013. Synergistic kinetic inhibition of natural gas hydrate formation. 749–757.
- [٣٨] Heidaryan, E., Salarabadi, A., Moghadasi, J., Dourbash, A., 2010. A new highperformance gas hydrate inhibitor, J. of Natural Gas Chemistry, 19. 323-326.
- [٣٩] Boswell, R., Yamamoto, K., Lee, S-R., Collett, T., Kumar, P., Dallimore, S., 2014. Methane Hydrates. In: Future Energy: Elsevier. 159–178.
- [٤٠] Demirbas, A., 2010. Methane hydrates as potential energy resource: Part 1–Importance, resource and recovery facilities. Energy Conversion and Management, 51(7). 1547-1561.

- [٤١] Changyu, S., Wenzhi, L., Fengguang, L. I., Qing, Y. U., Liang, M. U., Guangjin, C. H., 2011. Progress in research of gas hydrate. Chinese Journal of Chemical Engineering, 19(1). 151-162
- [٤٢] Vinh, Q., Pierre, D. S., Walter, F., 2002. use of a predictive electrolyte equation of state for the calculation of the gas hydrate formation temperature in the case of systems with methanol and salts", Fluid Phase Equilibria. 194–197.
- [٤٣] Pickering, P. F., Waston, M. J., 2001. Evaluating New Chemicals and Alternatives for Mitigating Hydrates in Oil and Gas Production," Proc. of International Conference on IIR, Aberdeen.
- [٤٤] Najibi, H., Chapoy, A., Haghighi, H., Tohidi, B., 2009. Experimental determination and prediction of methane hydrate stability in alcohols and electrolyte solutions. Fluid Phase Equilibria, 275(2). 127–131.
- [٤٥] Mohammadi, A. H., Tohidi, B., 2005. A novel predictive technique for estimating the hydrate inhibition effects of single and mixed thermodynamic inhibitors. Canadian Journal of Chemical Engineering, State Published report, 83(6). 951-961.
- [٤٦] Barker, J. W., Gomez, R. K., 1989. Formation of Hydrates During Deep-Water Drilling Operations", Journal of Petroleum Technology, 41(3). 297-301
- [٤٧] Hammerschmidt, E. G., 1934. Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines", Industrial & Engineering Chemistry, 26(8). 851-855
- [٤٨] Chen, L., Sloan, E. D., Koh, C. A., Sum, A. K., 2014. Methane Hydrate Formation and Dissociation on Suspended Gas Bubbles in Water. In J. Chem. Eng. Data 59 (4). 1045–1051.
- [٤٩] Faizullin, M. Z., Vinogradov, A. V., Koverda, V. P., 2013. Formation of clathrate hydrates under crystallization of gas-saturated amorphous ice. In International Journal of Heat and Mass Transfer 65. 649–654.
- [٥٠] Cha, M., Shin, K., Seo, Y., Shin, J. Y., Kang, S. P., 2013. Catastrophic growth of gas hydrates in the presence of kinetic hydrate inhibitors. In J Phys Chem A 117 (51). 13988–13995.
- [٥١] Tavasoli, H., 2011. 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. 93-103.
- [٥٢] Makogon, Y. F., 2010. Natural gas hydrates—A promising source of energy. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2(1). 49-59.
- [٥٣] Ameripour, S., 2006. Prediction of gas-hydrate formation conditions in production and surface facilities (Doctoral dissertation, Texas A&M University).

- [٥٤] Bachu, S., 2002. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO₂ phase space. *Energy Conversion and management*, 43(1). 87-102.
- [٥٥] Holder, G.D., Hand, J. H., 1982. Multiphase Equilibria In Hydrates From Methane , Ethane , Propane , And Water Mixtures , *Alche Journal* , Vol . 28, No. 3.
- [٥٦] Parrish, W.R., Prausnitz, J.M., 1972. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 11. 26-35.
- [٥٧] Davidson, D. W., 1973. Gas Hydrate. In *Water: A comprehensive Treatise*, Frank F., Ed, Plenum Press, New York. Vol.2, chapter3. 115-234.
- [٥٨] Khokhar, A. A., Gudmundson, J.S., Sloan, E. D., 1998. Gas storage in structure H hydrates. *Fluid Phase Equilib.* 150-151. 383–39.
- [٥٩] Pickering, S. U., 1893. The hydrate theory of solution. Some compounds of the alkylamines and ammonia with water. *J.Chem.Soc. Trans.* 63. 141-195
- [٦٠] Hwang, M.J., Holder, G.D., Sarita, R.Z., 1993. Lattice Distortion by Guest Molecule in Gas-Hydrate. *Fluid Phase Equilibria*, 83. 437-444.
- [٦١] Ripmeester, J.A., Ratcliffe, C.I., 1990. Xe NMR studies of clathrate hydrates: new guests for structure II and structure H. *J. Phys. Chem.* 94. 8773–8776.
- [٦٢] Mehta, A.P., Sloan, E.D., 1996. Improved Thermodynamic Parameters for Prediction of Structure H Hydrate Equilibria. *AIChE J.* 42(7). 2036-2046.
- [٦٣] Karaaslan, U., Parlaktuna, M., 2000. Surfactants as Hydrate Promoters. *Energy & Fuels*. 14. 1103-1107.
- [٦٤] Bourmayer, E.P., Sugir, A., Thomas, M., 1994. first international conference on Natural Gas Hydrate. 715.
- [٦٥] Chersky, N. J., Makogon, Y. F., 1970. Solid Gas World Reserves Are Enormous", *Oil Gas Int.* 82-84.
- [٦٦] Kang, S. P., Chun, M. K., Lee, H., 1998. Phase equilibria of methane and Carbon dioxide hydrates in the aqueous MgCl solutions. *Fluid Phase Equilibria*. 147. 229– 238.
- [٦٧] Perrin, A., Musa, O.M., Steed, J. W., 2013. The chemistry of low dosage clathrate hydrate inhibitors. In *Chem Soc Rev* 42 (5). 1996–2015.
- [٦٨] Alvonitis, D., Varotsis, N., 2012. Modeling Gas Hydrate Thermodynamic Behavior Theoretical Basis And Computational Methods , *Fluid Phase Equilibria* , Vol . 123.
- [٦٩] Masoudi, R., Tohidi, B., Danesh, A., Todd, A.C., Anderson, R., Burgass, R.W., Yang, J., 2005. Measurement and prediction of gas hydrate and hydrated salt equilibria in aqueous

ethylene glycol and electrolyte solutions, Masoudi. / Chemical Engineering Science 60. 4213 – 4224.

[٧٠] Masoudi, R., Tohidi, B., Anderson, R., Burgass, R.W., Yang, J., 2004. Experimental measurement and thermodynamic modelling of clathrate hydrate equilibria and salt solubility in aqueous ethylene glycol and electrolyte solutions, Fluid Phase Equilibria 219. 157–163.

[٧١] Eichholz, C., Majumdar, A., Clarke, M. A., Oellrich, L. R., Bishnoi, P. R., 2004. Experimental Investigation and Calculation of Methane Hydrate Formation Conditions in the Presence of Ethylene Glycol and Sodium Chloride, J. Chem. Eng. Data, 49. 847-851.

[٧٢] Mohammadi, A.H., Richon, D., 2009. Methane hydrate phase equilibrium in the presence of salt (NaCl, KCl, or CaCl₂) + ethylene glycol or salt (NaCl, KCl, or CaCl₂) + methanol aqueous solution: Experimental determination of dissociation condition, J. Chem. Thermodynamics 41. 1374–1377.

[٧٣] Katz, D. L., 1945. Prediction of Conditions for Hydrate Formation in Natural Gases. 140-149 .

[٧٤] Yousif, M. H., Young, D. B., 1993. A Simple Correlation to Predict the Hydrate Point Suppression in Drilling Fluids (SPE/IADC 25705)", The 1993 SPE/IADC Drilling Conference, Amsterdam, The Netherlands, 23-25 February. 287-294

[٧٥] Chatti, I., Delahaye, A., Fournaison, L., Petitet, J., 2007. Benefits and draw backs of clathrate hydrates, Energy conve. And Manage. 46. 1333–1343.

[٧٦] Stergaard, K. K., Masoudi, R., Tohidi, B., Danesh, A., Todd, A. C., 2005. A general correlation for predicting the suppression of hydrate dissociation temperature in the presence of thermodynamic inhibitors, J. Pet. Sci. Eng., 48. 70–80.

[٧٧] Long, j. p., Lederhos, J. P., Sum, A., Christianson, R. L., Sloan, E. D., 1994. kinetic Inhibitor of Natural Gas Hydrate Gas Hydrate And Hydrate Preention. 85-93.

[٧٨] Robinson, D. B., 1985. Hydrate Formation in Systems Containing Methane, Ethane, Propane, Carbon Dioxide or Hydrogen Sulfide in the Presence of Methanol, Fluid Phase Equilibria, 21. 145-151.

[٧٩] Avlonitis, D., Danesh, A., Todd, A.C., 1994. Prediction Of VI And VII Equilibria Of Mixtures Containing Petroleum Reservoir Fluids And Methanol With A Cubic Eos , Fluid Phase Equilibria , Vol . 94 .

[٨٠] Tohidi, K. B., 1995. Gas Hydrate Equilibria in the Presence of Electrolyte Solutions, Ph.D. Thesis, Department of Petroleum Engineering, Heriot-Watt University.

Abstract:

Formation of gas hydrate is a serious problem in some offshore drilling in special conditions. Occurrence of high pressure in presence of low temperature, which occurs in sediments near the sea bed in deep sea, provides suitable condition for formation of gas hydrate. Formation of gas hydrate not only occurs in the mentioned geological condition, but also comes into happen in drilling facilities in deep sea drilling, such as pipelines; blow out preventers (BOP) and around drill string. This phenomenon will result in reduction of well pressure, blockages of drill pipes and space between drill string and formation and also affect performance of BOP valves. These problems all are serious risks in drilling operations. Therefore, it is required to perform some operations to prevent formation of gas hydrates in while drilling in deep sea. In this study, different gas hydrate prevention techniques were investigated to define the best technique and strategy for a special case of using water based mud and some special preventers, in the presence of common chemical additives into the drilling fluid. This study was carried out by performing several experiments using different drilling fluids and various additives. In these experiments, I have used mixture of water and bentonite with different solid particles concentrations. Performance of bentonite in preventing gas hydrate formation was first tested in appropriate thermodynamic conditions. It was detected that the bentonite does not paly as a gas hydrate preventer. Subsequently, three different inhibitors, Na-Cl, Ca-Cl₂ and mono-ethylene Glycol (MEG) in distilled water were tested separately in in mixture of them. As result, MEG performs as a suitable inhibitor in distilled water. To investigate effect of bentonite in preventing of gas hydrate formation in the presence of MEG, solution of water-Bentonite in two different concentrations was further tested. Finally, it was observed that the presence of bentonite dosent have changes in thermodynamic conditions of gas hydrate formation and also preventing of MEG, while Na-Cl and Ca-Cl₂ exhibited acceptable performance as an inhibitor. The more the Na-cl and Ca-Cl₂, the more preventing effect in the final drilling fluid.

Keywords: Gas hydrate, Appropriate inhibitor, Thermodynamic conditions, Stability conditions.



Shahrood University of Technology
Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics Engineering
M.Sc. Thesis in Petroleum Engineering – Exploration

**Avoiding gas hydrate problems in offshore drilling by using
inhibitor in simulated water base drilling mud.**

By: Maryam Abdolkarim

Supervisors:
Dr. Mehrdad Soleimani Monfared
Dr. Behzad Tokhmechi

February **2015**