

رسالة محمد



دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک
پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی نفت-حفاری

مدل سازی توزیع اندازه و تجمع ذرات آسفالتین در چاه های نفتی مخزن

نگارنده: مسعود زیارتی خلیلی

استاد راهنما:

دکتر منصور ضیایی

استاد مشاور:

دکتر محمد مساح

بهمن ۱۳۹۵

شماره: ۳۶۹۵/۱۸۹
 تاریخ: ۲۷ اردیبهشت ۹۵
 ویرایش:

بسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره ۷: صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای مسعود زیارتی خلیلی به شماره دانشجویی ۹۳۰۹۰۰۴ رشته مهندسی نفت گرایش مهندسی حفاری تحت عنوان: مدل سازی توزیع اندازه و تجمع ذرات آسفالتین در چاه های نفتی مخزن که در تاریخ ۱۳۹۵/۱۱/۲۰ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه: امتیاز ۱۸٫۷۷) امتیاز مردود دفاع مجدد

نوع تحقیق: نظری عملی

- ۱- عالی (۲۰-۱۹)
 ۲- بسیار خوب (۱۸-۱۸/۹۹)
 ۳- خوب (۱۶-۱۷/۹۹)
 ۴- قابل قبول (۱۵-۱۵/۹۹)
 ۵- نمره کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول

اعضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	دانشیار	دکتر منصور شایان	۱- استاد اهنمای اول
			۲- استاد اهنمای دوم
	-	دکتر محمد مساج	۳- استاد مشاور
	استادیار	دکتر علی نجاتی	۴- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی
	استادیار	دکتر مهرداد سلیمانی منفرد	۵- استاد ممتحن اول
	استادیار	دکتر مصطفی کاهلی	۶- استاد ممتحن دوم

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر علیرضا عرب امیری

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده: ۲۷ اردیبهشت ۹۵



تقدیم به:

پدر مهربانم در سختی ها و دشواری های زندگی، همواره یاری دلسوز بود.

روح پاک مادرم، دریای بی کران فداکاری و عشق که وجودم برایش همه رنج بود و

وجودش برایم همه مهر.

خواهر و برادران مهربانم که در سختی ها و دشواری های زندگی، همواره یاری دلسوز و

فداکار و پشتیبانی محکم و مطمئن برایم بوده اند.

باشکر

به رسم ادب و قدرشناسی، ایجناب بر خود لازم می‌دانم که در این چند خط محدود از تلاش ها و کجک های

اساتید ارجمندم آقایان دکتر منصور ضیایی و دکتر محمد مسیح که صبورانه پشتیبان و راهنمای من بودند و در طول

انجام این پروژه بارها به منی مفید و مساعدت هایشان مسیر را هموار نمودند و از پیچ کوزه کجک و علمی دریغ

نکردند، کمال تشکر و قدردانی را داشته باشم.

تعهد نامه

اینجانب مسعود زیارتی خلیلی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی نفت - گرایش حفاری دانشکده مهندسی معدن، نفت و ژئوفیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه مدل سازی توزیع اندازه و تجمع ذرات آسفالتین در چاه های نفتی مخزن تحت راهنمایی دکتر منصور ضیایی و مشاوره دکتر محمد مساح متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

یکی از مهم‌ترین مشکلات در تولید، انتقال و بهره‌برداری از نفت طبیعی، رسوب اجزاء سنگین است. یکی از اصلی‌ترین اجزاء سنگین در نفت خام، آسفالتین است که رسوب آن در نفت باعث مشکلات فراوان می‌شود. امکان تجمع و رسوب آسفالتین‌ها در داخل مخزن، ناحیه اطراف چاه تولیدی، داخل لوله‌های تولیدی نفت، تسهیلات سرچاهی و در نهایت خطوط انتقال نفت خام وجود دارد و میزان رسوب نیز بستگی به ترکیب محلول نفتی و شرایط محیطی آن از جمله دما و فشار دارد. وقتی از یک مخزن نفتی تولید صورت می‌گیرد شرایط حاکم بر خود مخزن، شرایط موجود در دهانه چاه و شرایط حاکم بر تأسیسات تولید بعد از مدتی تغییر می‌کند. این تغییر شرایط باعث جدا شدن آسفالتین‌ها از نفت و در نهایت ته‌نشینی و رسوب آن‌ها می‌شود.

با توجه به مطالب گفته شده در مورد مشکلاتی که برای تولید نفت وجود دارد؛ ضرورت تحقیق گسترده‌ای در این موضوع احساس می‌شود. رفع مشکل آسفالتین به عنوان یک مشکل عمده موجود در بسیاری از بخش‌های تولیدی نفت، هدف بسیاری از مطالعات گذشته بوده و تاکنون اطلاعات زیادی در مورد رسوب آسفالتین و روش‌های جلوگیری از آن به دست آمده است؛ اما هیچ‌کدام از این روش‌ها مشکل رسوب آسفالتین‌ها را به طور کامل رفع نکرده است. برای رفع این مشکل ابتدا باید مکانیسم تجمع و نحوه تشکیل خوشه و کلوخه‌ای شدن ذرات آسفالتین را شناخت تا بتوان راه‌حل مناسبی برای جلوگیری از این فرآیند پیدا کرد.

در مطالعات جدید استفاده از روش موازنه جمعیت در پیش بینی توزیع اندازه خوشه‌های آسفالتین مورد توجه قرار گرفته است، اما اطلاعات کمی در این زمینه وجود دارد. در این پایان‌نامه از مدل موازنه جمعیت برای بررسی سیر تکاملی توزیع اندازه ذرات آسفالتین استفاده شده است. در این مدل، لخته‌های آسفالتین به صورت ساختار فراکتالی و همچنین تأثیر فرآیندهای تجمع و شکست بر این ذرات در نظر گرفته شده است. معادله موازنه جمعیت در ابتدا یک معادله دیفرانسیلی-انتگرالی است. این معادله، با

استفاده از روش گسسته‌سازی اندازه ذرات، به تعدادی معادله دیفرانسیلی معمولی تبدیل شده و برای حل آن از روش رانگ کوتا مرتبه دوم و سوم در نرم‌افزار متلب استفاده شده است. برای بررسی دقت این روش، مقایسه بین نتایج به دست آمده از مدل موازنه جمعیت در این پایان‌نامه با نتایج آزمایشگاهی توسط فرجی و سلیمانی‌نظر (۲۰۱۰) صورت گرفته و نتیجه‌گیری انجام شده حاکی از برهم نهی خوب مدل با نتایج آزمایشگاهی است. همچنین نتایج مدل مربوط به این پایان‌نامه در مقایسه با مدل فرجی و سلیمانی‌نظر که از روش مونت‌کارلو استفاده کرده است، درصد خطای کمتری در مقایسه با نتایج آزمایشگاهی دارد. روند توزیع اندازه ذرات آسفالتین به صورتی است که در ابتدا با اعمال نرخ برشی به سیال، به دلیل غلبه کردن فرآیند تجمع بر فرآیند شکست مقدار قطر متوسط عددی ذرات آسفالتین افزایش پیدا می‌کند. با رسیدن قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین به مقدار حداکثر، به دلیل تأثیر اعمال نرخ برشی بر سیال اندازه قطر متوسط عددی کاهش پیدا می‌کند؛ و بعد از گذشت زمان به دلیل تعادل در فرآیندهای شکست و خوشه‌ای شدن، حالت پایدار در اندازه قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین به دست می‌آید؛ و بعد از این مرحله روند رسوب آسفالتین آغاز می‌شود.

همچنین در این پایان‌نامه به طور آزمایشگاهی تأثیر درصد آسفالتین دو نمونه نفت خام گدوان و سروک بر خاصیت ترشوندگی شیشه با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج آزمایش نشان داد که با افزایش درصد آسفالتین میزان زاویه تماس بین قطره نفت و سطح شیشه بیشتر شده و در نتیجه ترشوندگی سطح مورد از حالت آب‌دوست به حالت نفت‌دوست تغییر می‌کند.

کلمات کلیدی: مدل موازنه جمعیت، تجمع ذرات آسفالتین، شکست ذرات آسفالتین، قطر متوسط

عددی خوشه‌های آسفالتین، نرخ برشی

فصل اول: کلیات

۲	۱-۱ مقدمه.....
۳	۲-۱ ضرورت انجام تحقیق.....
۷	۳-۱ مطالعه و کارهای قبلی.....
۱۳	۴-۱ روش انجام تحقیق.....
۱۳	۵-۱ ساختار پایان نامه.....

فصل دوم: آسفالتین و خواص آن

۱۶	۱-۲ مقدمه.....
۱۷	۲-۲ ترکیب شیمیایی نفت خام.....
۱۸	۳-۲ ساختار نفت خام بر اساس آنالیز SARA.....
۱۹	۱-۳-۲ سیرشده‌ها.....
۱۹	۲-۳-۲ آروماتیک‌ها.....
۱۹	۳-۳-۲ رزین‌ها.....
۲۰	۴-۳-۲ آسفالتین‌ها.....
۲۱	۴-۲ تعریف آسفالتین.....
۲۲	۵-۲ خواص شیمیایی آسفالتین‌ها.....
۲۲	۱-۵-۲ ساختار شیمیایی آسفالتین‌ها.....

۲۳.....	۲-۵-۲ ساختار مولکولی آسفالتین.....
۲۴.....	۳-۵-۲ جرم مولکولی آسفالتین.....
۲۵.....	۴-۵-۲ رفتار آسفالتین در محلول.....
۲۶.....	۶-۲ خواص فیزیکی آسفالتین‌ها.....
۲۶.....	۱-۶-۲ دانسیته.....
۲۶.....	۲-۶-۲ خواص ظاهری.....
۲۷.....	۳-۶-۲ اندازه ذرات آسفالتین.....
۲۷.....	۴-۶-۲ نقطه ذوب.....
۲۸.....	۷-۲ توزیع اندازه ذرات آسفالتین.....
۳۰.....	۸-۲ تجمع آسفالتین.....
۳۲.....	۹-۲ مدل تجمع آسفالتین.....
۳۲.....	۱-۹-۲ تجمع برگشت‌ناپذیر.....
۳۴.....	۲-۹-۲ تجمع برگشت‌پذیر.....
۳۵.....	۱۰-۲ عوامل مؤثر بر تجمع و رسوب آسفالتین.....
۳۶.....	۱-۱۰-۲ نقش ترکیبات نفت در تجمع و رسوب آسفالتین.....
۳۸.....	۲-۱۰-۲ اثر دما.....
۳۹.....	۳-۱۰-۲ اثر فشار.....
۴۱.....	۴-۱۰-۲ اثر تنش برشی.....
۴۱.....	۱۱-۲ مشکلات حاصل از رسوب آسفالتین.....
۴۲.....	۱-۱۱-۲ کاهش تراوایی سنگ مخزن.....
۴۴.....	۲-۱۱-۲ تغییر خاصیت ترشوندگی سنگ مخزن.....

فصل سوم: تشریح مدل موازنه جمعیت در بررسی توزیع اندازه ذرات آسفالتین

۴۸	۱-۳ مقدمه.....
۴۹	۲-۳ تئوری موازنه جمعیت.....
۴۹	۱-۲-۳ هسته‌سازی.....
۵۱	۲-۲-۳ فرآیند رشد.....
۵۲	۳-۲-۳ فرآیند تجمع.....
۵۳	۱-۳-۲-۳ کرنل تجمع.....
۵۸	۴-۲-۳ فرآیند شکست.....
۶۱	۱-۴-۲-۳ کرنل شکست.....
۶۵	۳-۳ حل معادله موازنه جمعیت.....
۶۵	۱-۳-۳ شبیه‌سازی مونت کارلو.....
۶۶	۲-۳-۳ روش گسسته‌سازی.....
۶۶	۴-۳ گسسته کردن معادلات موازنه جمعیت.....
۶۸	۱-۴-۳ گسسته کردن جمله هسته‌سازی.....
۶۹	۲-۴-۳ گسسته کردن جمله رشد.....
۷۰	۳-۴-۳ گسسته کردن جمله تجمع.....
۷۱	۴-۴-۳ گسسته کردن جمله شکست.....
۷۲	۵-۳ ساختار فراکتال ذرات آسفالتین.....
۷۲	۱-۵-۳ مفهوم فراکتال.....
۷۲	۲-۵-۳ بعد فراکتال.....
۷۵	۶-۳ داده‌های آزمایشگاهی.....

فصل چهارم: روند حل معادله موازنه جمعیت و معرفی نرم افزار

مقدمه.....	۱-۴
معادله نهایی موازنه جمعیت برای مدل سازی.....	۲-۴
انتخاب بعد فراکتال برای معادله موازنه جمعیت.....	۳-۴
تعیین شرایط اولیه.....	۴-۴
روش حل عددی معادله موازنه جمعیت.....	۵-۴

فصل پنجم: نتایج و بحث

مقدمه.....	۱-۵
بررسی قطر متوسط عددی خوشه آسفالتین با استفاده از موازنه جمعیت.....	۲-۵
اعتبار سنجی مدل موازنه جمعیت.....	۳-۵
تأثیر تنش برشی بر توزیع اندازه ذرات آسفالتین.....	۴-۵
نحوه تأثیر قطر اولیه ذرات آسفالتین بر قطر متوسط عددی خوشه آسفالتین.....	۵-۵
تأثیر بعد فراکتال ذرات آسفالتین بر توزیع اندازه ذرات آسفالتین.....	۶-۵
تأثیر پارامتر توانی شکست (q) بر توزیع اندازه ذرات آسفالتین.....	۷-۵
تأثیر پارامتر شکست (A') بر توزیع اندازه ذرات آسفالتین.....	۸-۵

فصل ششم: نتیجه گیری و پیشنهادها

۱-۶	مقدمه.....	۱۰۸
۲-۶	نتیجه گیری.....	۱۰۸
۳-۶	پیشنهادها.....	۱۱۰
	پیوست.....	۱۱۱
	منابع.....	۱۳۰

- شکل ۱-۱: تشکیل رسوب در داخل لوله‌های نفتی..... ۴
- شکل ۲-۱: رسوب آسفالتین در تسهیلات سرچاهی ۵
- شکل ۳-۱: رسوب آسفالتین در بخش‌های مختلف صنعت نفت ۶
- شکل ۱-۲: مراحل تفکیک نفت خام به روش آنالیز SARA..... ۱۸
- شکل ۲-۲: آسفالتین احاطه شده توسط رزین ۲۰
- شکل ۳-۲: نمونه آسفالتین در اثر اضافه شدن هپتان نرمال به نفت ۲۲
- شکل ۴-۲: ساختار مولکولی آسفالتین (الف) مدل پراکنده (مجمع الجزایر) و (ب) مدل متراکم (ایسلند)..... ۲۴
- شکل ۵-۲: تشکیل لخته آسفالتین ناشی از اضافه کردن پارافین‌ها در نفت خام ۲۶
- شکل ۶-۲: (الف) ساختار مولکولی آسفالتین، (ب) ساختار مولکولی رزین، (ج) تجمع ذرات آسفالتین و (د) تجمع ذرات آسفالتین که توسط رزین‌ها پوشیده شده است..... ۳۱
- شکل ۷-۲: تشکیل تجمع آسفالتین از برخورد چند مولکول آسفالتین ۳۱
- شکل ۸-۲: تشکیل خوشه‌های آسفالتین از برخورد چند تجمع آسفالتین..... ۳۲
- شکل ۹-۲: تشکیل لخته‌های آسفالتین از برخورد چند خوشه آسفالتین..... ۳۲
- شکل ۱۰-۲: رابطه بین فشار و پارامترهای حلالیت یک نفت خام با HCG در دمای ۲۱۸ درجه فارنهایت..... ۳۷
- شکل ۱۱-۲: تأثیر دما بر پایداری دو نوع بیتومن ۳۹
- شکل ۱۲-۲: تأثیر فشار بر میزان حلالیت آسفالتین یک نفت خام..... ۴۰
- شکل ۱۳-۲: رسوب آسفالتین در دهانه حفره و کاهش تراوایی سنگ مخزن ۴۴
- شکل ۱۴-۲: جذب آسفالتین‌ها بر روی سنگ که باعث تغییر ترشوندگی می‌شود..... ۴۵
- شکل ۱-۳: فرآیند تشکیل هسته‌سازی در اثر برخورد چند ذره ۴۹
- شکل ۲-۳: فرآیند رشد ذرات در اثر برخورد ذره با غیر ذره و تشکیل ذره بزرگ‌تر..... ۵۰
- شکل ۳-۳: فرآیند تجمع حاصل برخورد دو ذره کوچک و تشکیل ذره بزرگ‌تر..... ۵۱
- شکل ۴-۳: فرآیند شکست ذره بزرگ به دو ذره کوچک‌تر..... ۵۷
- شکل ۵-۳: فرآیند شکافته شدن تجمع و تشکیل تجمع‌های کوچک‌تر..... ۵۹
- شکل ۶-۳: فرآیند سایش سطحی تجمع ۵۹
- شکل ۷-۳: نحوه گسسته کردن حجم ذرات ۶۵

- شکل ۳-۸: نمایش یک لخته با ساختار فراکتال..... ۷۲
- شکل ۳-۹: شماتیکی از دستگاه آزمایشگاهی. (۱) موتور. (۲) جعبه دنده. (۳) استوانه درونی سلول. (۴) میکروسکوپ. (۵) دوربین CCD. (۶) منبع نور سرد. (۷) استوانه بیرونی سلول. (۸) سیستم رایانه..... ۷۵
- شکل ۴-۱: الگوریتم برنامه‌نویسی برای حل معادله موازنه جمعیت ذرات آسفالتین..... ۸۷
- شکل ۵-۱: قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین در برابر زمان تحت تنش برشی $G=3/75 (1/S)$ ۹۱
- شکل ۵-۲: مقایسه نمودار قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین در برابر زمان برای مدل موازنه جمعیت و مدل مونت کارلو..... ۹۴
- شکل ۵-۳: مقایسه درصد خطای نسبی بین مدل موازنه جمعیت و مدل مونت کارلو..... ۹۶
- شکل ۵-۴: مقایسه خطای MAE و RSME بین مدل موازنه جمعیت و مدل مونت کارلو..... ۹۸
- شکل ۵-۵: مقایسه پارامتر NSC بین دو مدل موازنه جمعیت و مدل مونت کارلو..... ۹۹
- شکل ۵-۶: تأثیر نرخ برشی بر قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین..... ۱۰۱
- شکل ۵-۷: رابطه حداکثر اندازه قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین و تنش برشی اعمال شده..... ۱۰۲
- شکل ۵-۸: رابطه اندازه حالت پایدار قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین و تنش برشی اعمال شده..... ۱۰۲
- شکل ۵-۹: تأثیر قطر اولیه ذرات آسفالتین بر قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین..... ۱۰۳
- شکل ۵-۱۰: تأثیر بعد فراکتال ذرات آسفالتین بر قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین..... ۱۰۴
- شکل ۵-۱۱: تأثیر پارامتر توان شکست (q) بر قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین..... ۱۰۵
- شکل ۵-۱۲: تأثیر پارامتر A' بر قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین..... ۱۰۶

- جدول ۱-۲: ترکیب عنصری آسفالتین ها از نقاط مختلف دنیا..... ۲۳
- جدول ۱-۳: بعد فراکتال یک لخته در شرایط مختلف قرارگیری ذرات منفرد..... ۷۵
- جدول ۲-۳: نتایج به دست آمده در آزمایشگاه..... ۷۷
- جدول ۱-۴: مقدار قطر متوسط میانگین برای هر یک از کلاس های اندازه گیری..... ۸۴
- جدول ۲-۴: لیست داده های ورودی و خروجی مدل..... ۸۸
- جدول ۱-۵: مقایسه قطر متوسط عددی خوشه های آسفالتین در زمان های مختلف در آزمایشگاه و مدل موازنه جمعیت و مدل مونت کارلو..... ۹۴

فهرست علائم اختصاری

پارامتر تجربی شکست	A'
نرخ هسته سازی	B^0
تابع توزیع شکست (نحوه شکسته شدن ذره بزرگ‌تر با حجم W به ذره با حجم v)	$b\left(\frac{v}{W}\right)$
غلظت حل شونده در محلول	C
غلظت حل شونده در محلول اشباع	C_s
کرنل تجمع ذرات با اندازه‌های i و j	$C_{i,j}$
قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین	d_{avg}
قطر برخورد تجمع‌ها در بخش i ام	d_{ci}
بعد فراکتال	d_f
قطر ذره با ساختار صلب و فشرده در بخش i ام	d_i
قطر اولیه ذرات کروی	d_p
نرخ برش	G
نرخ رشد ذرات	G_r
تعداد کلاس‌های گسسته شده	i
ضریب ثابت	k
ثابت بولتزمن	k_B
وزن مولکولی آسفالتین	$M_{w,asp}$
جرم ذره	M
عدد آووگادرو	N_A
تعداد ذرات تجمع در بخش i ام که دارای قطر مشخص d_{ci} باشد	N_i
دانسیته عددی ذرات	n
پارامتر توان شکست	q
قطر تجمع	r_i
نسبت فوق اشباعیت	S
نرخ شکست یک تجمع با اندازه i	S_i
دما	T
نسبت تولوئن به هپتان	T:H
زمان	t

میانگین حجم معادل جرمی	V_{fa}
حجم مشخصه مربوط به ذرات در بخش i ام	V_i
حجم اولیه ذرات	V_p
بازه گسسته‌سازی	x_i

حروف یونانی

راندمان برخورد بین ذرات در بخش i و j	$\alpha_{i,j}$
راندمان برخورد بین ذرات در بخش i و j	$\beta_{i,j}$
تابع توزیع شکست	$\Gamma_{i,j}$
انحراف معیار توزیع اندازه ذرات	σ_f
کسر حجمی ذرات آسفالتین در محلول	φ_s
ویسکوزیته محلول	μ
دانسیته محلول	ρ
دانسیته آسفالتین	ρ_{asp}

فصل اول

کلیات

۱-۱ مقدمه

عموماً چهار گروه ترکیبات عمده در نفت خام وجود دارند که شامل پارافین‌ها^۱، نفتن‌ها^۲، آروماتیک‌ها^۳، رزین‌ها^۴ و آسفالتین‌ها^۵ است. رزین‌ها و آسفالتین‌ها هیدروکربن خالص نیستند و دارای عناصر دیگری علاوه بر هیدروژن و کربن می‌باشند. پارافین‌ها، نفتن‌ها و آروماتیک‌ها، هیدروکربن‌های واقعی هستند (رضایی، ۱۳۹۰).

آسفالتین‌ها دارای مولکول‌های آروماتیکی چند حلقه‌ای با وزن مولکولی بالا هستند. مولکول‌های آسفالتین معمولاً علاوه بر عناصر هیدروژن و کربن، شامل عناصر اکسیژن، نیتروژن و گوگرد و برخی فلزات مثل نیکل و وانادیم است (Auflem *et al.*, 2002)؛ که اغلب به ترکیبات NSO معروف هستند و این ترکیبات بالاترین وزن مولکولی را دارند و سنگین‌ترین اجزای تشکیل دهنده نفت‌های خام می‌باشند (رضایی، ۱۳۹۰).

پدیده تجمع^۶ آسفالتین، فرآیندی است که دو یا تعداد بیشتری از ذرات آسفالتین، با هم تجمع نموده و به یک ذره با اندازه بزرگ‌تر تبدیل می‌شود؛ بنابراین تجمع زمانی اتفاق می‌افتد که ذرات با یکدیگر برخورد داشته باشند. با ادامه این فرآیند، ذرات کلوئیدی آسفالتین به حالت خوشه‌ای^۷ و کلوخه‌ای^۸ تبدیل می‌شوند (Karkooti, 2014). در واقع مولکول‌های آسفالتین که از نفت جدا شده‌اند به صورت مولکول‌های مجزا و منفرد هستند و اندازه آن‌ها کمتر از یک نانومتر است. این ذرات در نفت خام پایدار هستند. با تغییر شرایط ترمودینامیکی مثل تغییر فشار، دما و ترکیب نفت ذرات آسفالتین رسوب نموده

^۱ Paraffins

^۲ Naphthenes

^۳ Aromatics

^۴ Resine

^۵ Asphaltene

^۶ Aggregation

^۷ Cluster

^۸ Flocculation

اما همچنان به صورت محلول کلوئیدی در نفت معلق می‌باشند؛ تا این‌که در اثر پدیده تجمع این ذرات بزرگ شده و ذرات بزرگ‌تری از آسفالتین که لخته^۱ نام دارد ایجاد شود؛ و در نهایت باعث رسوب ذرات آسفالتین می‌شود.

فرآیند تجمع ذرات آسفالتین تابعی از دو پارامتر مهم است. پارامتر اول، مقدار غلظت ذرات آسفالتین است. در واقع این پارامتر به عواملی مثل فشار، دما و ترکیب نفت بستگی دارد. پارامتر دوم زمان است؛ یعنی اگر ذرات آسفالتین زمان کافی برای تبدیل شدن از حالت کلوئید به حالت تجمع و لخته شدن را داشته باشند تجمع گسترده‌تر خواهد بود (Shirdel, 2013).

بررسی نحوه تجمع ذرات آسفالتین و ارتباط آن با توزیع اندازه ذرات آسفالتین^۲ (ASD) بسیار مهم و کلیدی بوده و هدف اصلی این پایان‌نامه است. به عبارتی دیگر، تشخیص نحوه تجمع ذرات آسفالتین و تأثیر اندازه ذرات، در تشکیل فاز جامد و فرآیند خوشه‌ای شدن ذرات آسفالتین نقش مهمی دارد. هدف اصلی این پایان‌نامه، مدل‌سازی تجمع ذرات آسفالتین با توجه به توزیع اندازه ذرات آن است.

۲-۱ ضرورت انجام تحقیق

یکی از مشکلات اساسی در صنعت نفت، رسوب مواد آلی سنگین به ویژه آسفالتین در مراحل تولید، انتقال، پالایش و فرآوری نفت خام است. شکل ۱-۱ رسوب آسفالتین در داخل لوله‌های نفتی (Mulins et al., 2008)، و شکل ۲-۱ رسوب آسفالتین در تسهیلات سرچاهی^۳ صنعت نفت را نشان می‌دهد (Thou et al., 2002).

آسفالتین‌ها، اجزای قطبی نفت خام هستند که توسط رزین‌ها در نفت خام پایدار می‌باشند. لخته شدن و رسوب این اجزای سنگین زمانی اتفاق می‌افتد که تعادل ترمودینامیکی مختل گردد. به بیان دیگر

^۱ Flocculation

^۲ Asphaltene Size Distribution

^۳ Wellhead Facilities

وقتی از یک مخزن نفتی، تولید صورت می‌گیرد شرایط حاکم بر مخزن، شرایط موجود در دهانه چاه و همچنین شرایط حاکم بر تأسیسات تولید بعد از مدتی تغییر می‌کند. این تغییر شرایط باعث جدا شدن آسفالتین‌ها از نفت و رسوب آن‌ها می‌شود. جدی‌ترین مشکل این رسوب، آسیب به سازند یا انسداد زون جریان در ناحیه اطراف چاه و کاهش ضریب تولید^۱ است. مشکل احتمالی دیگر، جذب آسفالتین بر سطح کانی‌های مخزن و متعاقب آن تغییر ترشوندگی^۲ مخزن از حالت آب-تر^۳ به نفت-تر^۴ و در نتیجه کاهش تولید نفت است. همچنین آسفالتین‌ها ممکن است در دیواره‌های خطوط لوله بهره‌برداری، در امتداد تفکیک‌کننده‌ها^۵ و یا دیگر واحدهای فرآوری نفت رسوب کنند (Mulins *et al.*, 2008).



شکل ۱-۱: تشکیل رسوب در داخل لوله‌های نفتی (Mulins *et al.*, 2008).

^۱ Production Index

^۲ Wettability

^۳ Water wet

^۴ Oil wet

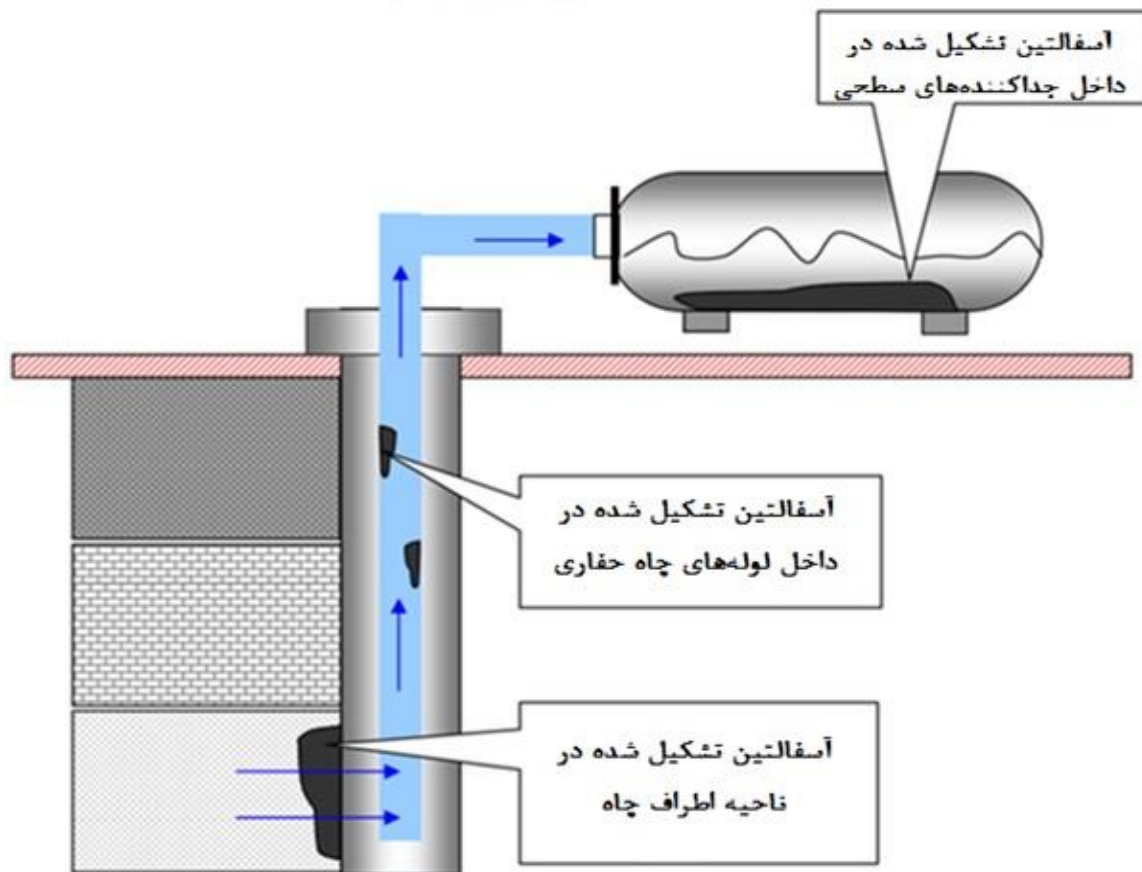
^۵ Separator



شکل ۱-۲: رسوب آسفالتین در تسهیلات سرچاهی (Thou *et al.*, 2002)

شکل ۱-۳ رسوب آسفالتین در بخش‌های مختلف یک سیستم مربوط به صنعت نفت را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است رسوب آسفالتین ابتدا در منطقه اطراف چاه باعث آسیب‌دیدگی و ایجاد اثر پوسته^۱ می‌شود و در مرحله بعد در لوله‌های تولیدی نفت و در نهایت در تجهیزات سرچاهی مانند تفکیک‌کننده باعث رسوب می‌شود (Choiri and Hamouda., 2010). تمیز کردن رسوب آسفالتین در شرایط میدانی مستلزم تعطیلی موقت چاه و کاهش تولید نفت است. علاوه بر مشکلات ذکر شده، هزینه از بین بردن آسفالتین‌های رسوب کرده بر تجهیزات و خطوط لوله جریان، می‌تواند بسیار سنگین باشد و به شکل قابل توجهی بر اقتصاد پروژه تأثیر داشته باشد. به این خاطر ممانعت از لخته شدن و تجمع ذرات آسفالتین از لحاظ اقتصادی و عملیاتی مقرون به صرفه است.

^۱ Skin Effect



شکل ۱-۳: رسوب آسفالتین در بخش‌های مختلف صنعت نفت (Choiri and Hamouda 2010).

در ایران مخازن متعددی دچار مشکل رسوب ذرات آسفالتین هستند. از آن جمله می‌توان سازندهای گروه بنگستان میدین اهواز، مارون، رامشیر، رگ سفید، کوپال، آغاچاری و دارخوین را برشمرد. به عنوان نمونه در حوزه‌های نفتی بنگستان و مارون در اهواز، تشکیل رسوب آسفالتین باعث افت قابل توجه تولید چاه‌های نفت شده است (امیری بختیار و همکاران، ۱۳۹۲).

با توجه به مطالب گفته شده در مورد مشکلاتی که برای تولید نفت وجود دارد؛ ضرورت مطالعات گسترده‌ای در این موضوع احساس می‌شود. رفع مشکل آسفالتین به عنوان یک مشکل عمده موجود در بسیاری از بخش‌های تولیدی نفت، هدف بسیاری از مطالعات گذشته بوده و تاکنون اطلاعات زیادی در مورد رسوب آسفالتین و روش‌های جلوگیری از آن به دست آمده است؛ اما هیچ‌کدام از این روش‌ها مشکل رسوب آسفالتین‌ها را به طور کامل رفع نکرده است. برای رفع این مشکل ابتدا باید مکانیسم

تجمع و نحوه تشکیل خوشه و کلوخه‌ای شدن ذرات آسفالتین را شناخت؛ تا بتوان راه حل مناسبی برای جلوگیری از این فرآیند پیدا کرد. رسوب آسفالتین شامل دو مرحله تجمع و رسوب است؛ یعنی در ابتدا فرآیند تجمع و کلوخه‌ای شدن ذرات آسفالتین صورت گرفته و بعد از آن فرآیند رسوب این ذرات انجام می‌گیرد؛ بنابراین برای اجتناب از رسوب ذرات آسفالتین و کاهش آسیب ناشی از حضور آسفالتین نیاز به شناخت رفتار و نحوه تجمع این ذرات است. به این معنا که سیر تکاملی توزیع اندازه ذرات آسفالتین در طول زمان تحت تأثیر پارامترهای مختلف مورد بررسی قرار گیرد.

۱-۳ مطالعه و کارهای قبلی

فرورن^۱ و همکاران (۱۹۹۳) به صورت آزمایشگاهی به بررسی رشد ذرات آسفالتین در یک نمونه نفت خام رقیق شده با نرمال آلکان با استفاده از یک دستگاه اندازه‌گیری اندازه ذرات^۲ پرداختند. در این آزمایش، نمونه مورد نظر در دستگاه قرار گرفته و با یک همزن مغناطیسی با سرعت کمی هم زده می‌شود. در این آزمایش سرعت رشد ذرات آسفالتین در حدود ۲۴ ساعت مورد بررسی قرار گرفته بود. آن‌ها نتیجه گرفتند که رشد ذرات آسفالتین اساساً یک فرآیند آنی و لحظه‌ای است و ذرات در کمتر از ۵ ثانیه به حداکثر اندازه خواهند رسید. آن‌ها همچنین به این نتیجه رسیدند که نوع عامل رسوب آسفالتین در توزیع اندازه ذرات آسفالتین تأثیرگذار خواهد بود؛ به طوری که میانگین اندازه ذرات آسفالتین تجمع کرده برای محلول هگزادکان^۳ برابر ۱۶۹ میکرومتر و برای حالتی که از محلول پنتان نرمال^۴ استفاده شده بود، میانگین اندازه ذرات آسفالتین برابر ۲۹۹ میکرومتر به دست آمده است (Ferworn *et al.*, 1993).

^۱ Ferworn

^۲ Particle size analyzer

^۳ Normal-Hexadecane

^۴ Normal-Pentane

شیو^۱ (۱۹۹۸)، از روش اندازه‌گیری ویسکوزیته استفاده کرده است. در این مطالعه نیز از محلول تولوئن و هیپتان نرمال استفاده شده است. او در این آزمایش مشاهده کرد که با افزایش نرمال هیپتان به محلول تولوئن و آسفالتین، در ابتدا ویسکوزیته محلول کاهش یافته و سپس حدود ۹۰ دقیقه ثابت و دوباره افزایش می‌یابد. این تغییرات این‌گونه توجیه می‌شود که در ابتدا با افزایش نرمال هیپتان و رقیق‌تر شدن محلول، ویسکوزیته کاهش یافته و از طرفی چون سرعت تجمع ذرات تابع اندازه ذرات است و همچنین در ابتدا نیز اندازه ذرات کوچک است؛ در نتیجه سرعت تجمع کم شده و ویسکوزیته تا مدتی تقریباً ثابت باقی می‌ماند. با افزایش ذرات و با گذشت زمان، سرعت تجمع نیز به صورت نمایی، افزایش می‌یابد و ویسکوزیته افزایش پیدا خواهد کرد (Sheu, 1998).

نیلسن^۲ و همکاران (۱۹۹۴) از روش مشابه فرورن استفاده کردند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که لخته‌های آسفالتین برای نفت‌های مختلف رقیق شده با پنتان نرمال در محدوده ۲۶۶ تا ۴۹۵ میکرومتر قرار می‌گیرد. آن‌ها اندازه لخته‌های آسفالتین را به صورت توزیع دو قله‌ای^۳ مشاهده کردند. در صورتی که در مطالعات گذشته این توزیع به صورت تک قله‌ای مشاهده شده بود (Nilson, 1994).

رستگاری^۴ و همکاران (۲۰۰۴) از دستگاه آنالیزور اندازه ذره^۵ برای اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات آسفالتین در محلول تولوئن-هیپتان نرمال استفاده کردند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت آسفالتین و حجم هیپتان نرمال و کاهش نرخ برشی، اندازه لخته آسفالتین افزایش می‌یابد. انتظار می‌رود با افزایش غلظت آسفالتین، برخورد بین ذرات بیشتر شده و بنابراین نرخ لخته شدن بیشتر شود. افزایش هیپتان نرمال باعث می‌شود یک حلال ضعیف‌تر برای آسفالتین تبدیل شود و در نهایت باعث لخته شدن آسفالتین شود. با توجه به آزمایش انجام شده، آن‌ها نتیجه گرفتند که لخته‌های آسفالتین به توزیع

^۱ Sheu

^۲ Nilson

^۳ Bimodal

^۴ Rastegari

^۵ Particle size analyzer

اندازه حالت پایدار^۱ می‌رسد که نشان دهنده این است که لخته شدن به طور نامحدود ادامه پیدا نمی‌کند. برای رسیدن به یک شرایط حالت پایدار، باید در نهایت لخته شدن و تجمع ذرات با نرخ شکسته شدن به تعادل برسند. همچنین آن‌ها به این نتیجه رسیدند که لخته شدن آسفالتین، فرآیندی برگشت پذیر^۲ است (Rastegari *et al.*, 2004).

رحمانی^۳ و همکاران (۲۰۰۴) یک مدل ریاضی را بر اساس موازنه جمعیت^۴ برای بررسی توزیع اندازه ذرات توسعه دادند. همچنین آزمایش مربوط به رشد ذرات آسفالتین را در ابزار کوئت^۵ انجام دادند. توزیع اندازه لخته‌ها با استفاده از میکروسکوپ نوری^۶ و آنالیز تصویر^۷ بررسی شده است. آن‌ها به رفتار تجمع آسفالتین در شرایط مختلف از نرخ برشی و ترکیب حلال و غلظت ذرات پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد که توزیع اندازه ذرات با استفاده از روش مدل‌سازی موازنه جمعیت قابل پیش‌بینی است. نمودار قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین نشان داد که ابتدا مقدار قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین به دلیل غالب بودن فرآیند تجمع بر شکست، افزایش پیدا می‌کند و سپس با گذشت زمان، شکست بر تجمع ذرات غالب بوده و مقدار قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین کاهش پیدا می‌کند و در نهایت با به تعادل رسیدن فرآیند شکست و تجمع، مقدار حالت پایدار در قطر متوسط عددی خوشه‌ها به دست می‌آید. از نتایج دیگر این مطالعه، کاهش قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین با افزایش مقدار نرخ برشی است. از نقاط ضعف این مدل، عدم در نظر گرفتن بعد فراکتال^۸ برای ذرات آسفالتین و فرض کردن آسفالتین به صورت ذرات کروی صلب و فشرده است (Rahmani *et al.*, 2004).

^۱ Steady State

^۲ Reversible

^۳ Rahmani

^۴ Population Balance

^۵ Couette device

^۶ Optical microscopy

^۷ Image analysis

^۸ Fractals dimansion

دانشور^۱ (۲۰۰۵) لخته شدن آسفالتین در سیستم‌های بیتومن^۲ رقیق شده با هپتان نرمال و پنتان نرمال را با استفاده از دستگاه آنالیزور اندازه ذره مورد مطالعه قرار داد. در حجم‌های کم تا متوسط هپتان نرمال، افزایشی در تعداد و اندازه لخته‌های آسفالتین مشاهده شده و در نتیجه با افزایش هپتان نرمال، نرخ لخته‌سازی بیشتر می‌شود. او همچنین نتیجه گرفت که نوع رقیق‌کننده به طور قابل ملاحظه‌ای باعث لخته شدن بیشتر در حالت‌های اندازه اولیه و حالت پایدار^۳ می‌شود. میانگین قطر حالت پایدار در پنتان نرمال به طور تقریبی برابر ۲۹۰ میکرومتر در مقایسه با ۱۰۰ میکرومتر در هپتان نرمال بود (Daneshvar, 2005).

کریواتانانگ^۴ و همکاران (۲۰۰۹) اثر آسفالتین بر روی توزیع اندازه ذره با استفاده یک حلال پارافینیک مثل هپتان نرمال را مشاهده کردند. مطالعه آن‌ها نشان داد که ذرات آسفالتین بزرگ در حقیقت متشکل از تجمعاتی با اندازه ذرات آسفالتین خیلی کوچک (زیر میکرومتر) است. نتایج آن‌ها نشان داد که دو نوع آسفالتین وجود دارد. آسفالتین‌ها در محدوده اندازه ۰/۱ تا ۱ میکرومتر که به صورت آسفالتین‌های پایدار^۵ نامیده می‌شود. هنگامی که آسفالتین‌ها ناپایدار شده‌اند، یک فاز کلوئیدی آسفالتین با اندازه در حدود ۱ تا ۳۰ میکرومتر در محلول تشکیل می‌دهند. این آسفالتین‌ها با اندازه بزرگ‌تر از ۱ میکرومتر آسفالتین لخته‌شده^۶ نامیده می‌شود (Kraiwattanawong *et al.*, 2009).

خوش‌اندام^۷ و علمداری^۸ (۲۰۱۰) فرآیند رشد ذرات را در یک مخلوط تولوئن با افزودن هپتان نرمال به عنوان عامل رسوب مورد بررسی قرار دادند. هدف از این مطالعه بررسی رشد ذرات آسفالتین است. آن‌ها برای تجمع ذرات آسفالتین از روش موازنه جمعیت نیز استفاده کردند که در مطالعه مورد بررسی

^۱ Daneshvar

^۲ Bitumens

^۳ Steady State

^۴ Kraiwattanawong

^۵ Stable Asphaltenes

^۶ Flocculated Asphaltenes

^۷ Khoshandam

^۸ Alamdari

نرخ برشی^۱ صفر در نظر گرفته شده است.. در قسمت آزمایشگاهی اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات توسط یک دستگاه آنالیزور اندازه ذرات که اساس کار آن بر پراکندگی دینامیک نور لیزر^۲ است انجام گرفت. اندازه‌گیری غلظت آسفالتین در محلول نیز به کمک روش اسپکتروفتومتری^۳ صورت گرفت. تجمع ذرات آسفالتین در محلول ۱۱۵/۳ میلی‌گرم آسفالتین بر کیلوگرم تولوئن و غلظت ۰/۶۱ کیلوگرم هپتان نرمال بر کیلوگرم تولوئن انجام شده بود؛ که در این حالت تجمع اندازه ذرات در ابتدا از حدود ۸ نانومتر آغاز شده و بعد از حدود ۲ ساعت به ۲ میکرومتر رسیده، که مدل موازنه جمعیت با نتایج آزمایشگاهی مطابقت داشت (Khoshandam and Alamdari., 2010).

فرجی^۴ و سلیمانی نظر^۵ (۲۰۱۰) از یک مدل موازنه جمعیت^۶ و استفاده از روش مونت کارلو^۷، برای پیش‌بینی سیر تکاملی توزیع اندازه تجمع آسفالتین در نفت استفاده کردند. در مدل مورد نظر برای پیش‌بینی بهتر توزیع اندازه ذرات، ساختار آسفالتین را به صورت فراکتال و مقدار ۱/۶ را برای آن در نظر گرفتند. در این مطالعه اثر نرخ برشی و ترکیب حلال را بر روی قطر متوسط عددی مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که قطر متوسط عددی آسفالتین^۸ بعد از گذشت زمان به یک مقدار حداکثر رسیده و سپس به یک اندازه حالت پایدار می‌رسد (Faraji and Solaimany-Nazar., 2010). مقبول^۹ و همکاران (۲۰۱۱) یک مدل مقیاس هندسی^{۱۰} از موازنه جمعیت برای شبیه‌سازی رشد خوشه‌های آسفالتین از ذرات در اندازه نانومتر به اندازه ذرات در مقیاس میکرومتر معرفی کردند. وقتی

^۱ Shear rate

^۲ Dynamic light scattering

^۳ Spectrophotometry

^۴ Faraji

^۵ Solaimany-Nazar

^۶ Population Balance

^۷ Monte Carlo

^۸ Number Average Diameter Asphaltene

^۹ Maqbool

^{۱۰} Geometric Scaling

که نسبت بزرگ‌ترین تجمع به اندازه واحد اولیه زیاد باشد، روش موازنه جمعیت اسمولوچوسکی^۱ از لحاظ محاسبات طولانی و غیرعملی بوده، در حالی که روش موازنه جمعیت هندسی یک روش قابل قبول از لحاظ محاسبات است. آن‌ها از هپتان نرمال به عنوان عامل رسوب استفاده کردند و آزمایش را در سه غلظت مختلف از هپتان نرمال انجام دادند. آن‌ها نتیجه گرفتند که هر چقدر غلظت هپتان نرمال بیشتر باشد اندازه تجمع ذرات آسفالتین افزایش پیدا می‌کند (Maqbool *et al.*, 2011).

نجفی^۲ و همکاران (۲۰۱۱) سنتیک لخته آسفالتین در چندین نمونه نفت خام که در فواصل زمانی مختلف در معرض امواج اولتراسونیک^۳ قرار گرفته را مورد مطالعه قرار دادند و از میکروسکوپ کانفوکال^۴ برای مشاهده توزیع اندازه در یک مخلوط تولوئن و پنتان نرمال استفاده کردند. توزیع اندازه لخته آسفالتین بعد از ۱۲۰ دقیقه در محدوده ۱ تا ۱۰ میکرومتر بود که یک توزیع چند قله‌ای را نشان می‌دهد. همچنین آن‌ها نتیجه گرفتند که اولتراسوند، تشکیل تجمعات با ساختار ماکرو^۵ را کاهش می‌دهد (Najafi *et al.*, 2011).

محمدی^۶ و همکاران (۲۰۱۶) پدیده تجمع آسفالتین را در نفت زنده بررسی کردند. اکثر مطالعات انجام شده در مورد پدیده تجمع ذرات آسفالتین در مورد نفت‌های مرده^۷ بوده و در مورد نفت‌های زنده مطالعات کمی انجام شده است. آن‌ها آزمایش مورد نظر را در شرایط فشار زیاد و دمای بالا در آزمایشگاه انجام دادند و از روش موازنه جمعیت هندسی برای بیان مدل‌سازی رشد تجمع ذرات آسفالتین نفت زنده استفاده کردند. آن‌ها یک کرنل برخورد^۸ مناسب برای بیان مکانیسم تجمع با در نظر گرفتن اثر دما، فشار و مشخصات نفت در نظر گرفتند. در مدل‌سازی پدیده تجمع آسفالتین در نفت زنده، ساختار

^۱ Smoluchoski

^۲ Najafi

^۳ Ultrasonic

^۴ Confocal Microscope

^۵ Macrostructure

^۶ Mohammadi

^۷ Dead oils

^۸ Collision Kernal

فراکتالی وابسته به دما و فشار در نظر گرفته شده بود. آنالیز فراکتال تجمعات آسفالتین در نمونه‌های نفت زنده در فشار و دمای بالا نشان داده شده که بعد فراکتال تجمع‌های آسفالتین به شدت به دما و فشار سیستم و همچنین طبیعت نفت بستگی دارد. آزمایش آن‌ها در شرایط بدون نرخ برشی انجام شد. آن‌ها مشاهده کردند که قطر تجمع ذرات آسفالتین در برابر فشار ابتدا افزایش یافته و در فشار حدوداً ۲۰ مگاپاسکال، قطر تجمع‌ها به ۵۰ میکرون می‌رسد (Mohammadi *et al.*, 2016).

۴-۱ روش انجام تحقیق

در این پایان‌نامه بررسی توزیع اندازه ذرات آسفالتین در چاه‌های نفتی با استفاده از مدل‌سازی موازنه جمعیت بررسی می‌شود. مفهوم موازنه جمعیت در رشته‌های مهندسی از قبیل عمران (محیط زیست)، شیمی، هوافضا، مکانیک و مواد و همچنین پزشکی از اهمیت بالایی برخوردار است. این نوع از فرآیندها شامل هسته‌زایی، رشد، شکست و تجمع ذرات می‌باشند.

از نتایج آزمایشگاهی فرجی^۱ و سلیمانی نظر برای بررسی مدل این پایان‌نامه استفاده شده است. آن‌ها با قرار دادن نمونه آسفالتین در مخلوطی از محلول تولوئن و هپتان نرمال، روند رشد ذرات آسفالتین را بررسی کردند و با استفاده از روش شبیه‌سازی مونت کارلو مدل‌سازی را انجام دادند. در این پایان‌نامه، به روش گسسته‌سازی، معادله موازنه جمعیت حل شده و با استفاده از روش رانگ-کوتا^۲ مرتبه دوم و سوم در برنامه متلب^۳ مدل‌سازی شده است و در نهایت برای صحت و اعتبار مدل، با نتایج آزمایشگاهی و همچنین مدل فرجی و سلیمانی نظر مقایسه شده است.

۵-۱ ساختار پایان‌نامه

این پایان‌نامه شامل شش فصل است که در زیر به اختصار توضیح داده می‌شود.

^۱ Faraji

^۲ Runge-Kutta

^۳ MATLAB

فصل اول شامل کلیات طرح اعم از مقدمه، ضرورت انجام تحقیق، روش انجام تحقیق و مروری بر مطالعات پیشین در مورد آسفالتین و روش‌های انجام شده در مورد رشد و تجمع ذرات آسفالتین است. فصل دوم شامل مباحثی در مورد ساختار آسفالتین، خواص فیزیکی و شیمیایی آسفالتین‌ها است. همچنین در مورد مکانیسم تجمع ذرات آسفالتین و عواملی که باعث ناپایداری و رسوب ذرات آسفالتین می‌شود، بحث شده است. در پایان این فصل به مشکلات ناشی از رسوب آسفالتین نیز اشاره شده است. فصل سوم تحت عنوان تشریح مدل‌سازی موازنه جمعیت در توزیع اندازه ذرات آسفالتین است. در این فصل مدل مربوط به این مطالعه، یعنی موازنه جمعیت به طور کامل تشریح شده است. پارامترهای مؤثر مربوط به معادله موازنه جمعیت شامل فرآیندهای هسته‌سازی، رشد، تجمع و شکست ذرات شرح داده شده است.

فصل چهارم در ارتباط با روش حل معادله موازنه جمعیت به دست آمده با استفاده از روش رانگ کوتا مرتبه دوم و سوم است.

فصل پنجم در ارتباط با نتایج به دست آمده از مدل‌سازی موازنه جمعیت این پایان‌نامه است. در این فصل، ابتدا نتایج مدل این پایان‌نامه با نتایج آزمایشگاهی و نتایج مدل‌سازی فرجی و سلیمانی‌نظر مورد مقایسه قرار گرفته است. سپس آنالیز حساسیت پارامترهای مؤثر بر مدل مورد بررسی قرار گرفته است. فصل ششم شامل نتیجه‌گیری و پیشنهادها خواهد بود.

فصل دوم

آسانتین و خواص آن

۲-۱ مقدمه

در چند دهه اخیر، مطالعات زیادی بر روی مواد آلی سنگین و مکانیسم رسوب آن‌ها در نفت خام انجام شده است. نفت خام دارای سیستم کلوئیدی پیچیده‌ای است که از هیدروکربن‌های مختلف و ترکیبات هترواتم‌ها^۱ یا همان (نیترژن، اکسیژن و گوگرد) با وزن مولکولی و قطبیت متفاوت تشکیل شده است. از دیدگاه کلوئیدی، اجزای نفت خام بر اساس وزن مولکولی و قطبیت به چهار دسته اشباع^۲، آروماتیک، رزین و آسفالتین تقسیم‌بندی شده‌اند. به اجزای قطبی و غیرفرار نفت خام که در تولوئن و بنزن محلول و در هپتان نرمال یا پنتان نرمال نامحلول باشند، آسفالتین اطلاق می‌شود که سنگین‌ترین و قطبی‌ترین جزء نفت خام محسوب شده و مشکلات زیادی را طی عملیات بهره‌برداری و تولید در صنعت نفت به وجود می‌آورد.

رسوب مواد آلی سنگین (آسفالتین، رزین، واکس^۳ و ترکیبات آلی فلزی) در بخش‌های مختلف همچون بهره‌برداری، انتقال و فرآوری یکی از معضلات اصلی صنعت نفت است. رسوب این مواد می‌تواند موجب مشکلاتی مانند تغییر ترشوندگی سنگ مخزن، کاهش تراوایی، افت فشار، انسداد لوله‌ها و نهایتاً کاهش نرخ تولید گردد.

در این فصل، ابتدا در مورد ساختار شیمیایی نفت بحث می‌شود و بعد از آن به آسفالتین و برخی از خواص مهم فیزیکی و شیمیایی آن اشاره شده و همچنین نحوه تجمع ذرات آسفالتین به طور مفصل شرح داده می‌شود. در ادامه، عوامل مؤثر بر تجمع و رسوب ذرات آسفالتین و مشکلات ناشی از رسوب این ذرات بحث شده است.

^۱ Hetroatoms

^۲ Saturate

^۳ Wax

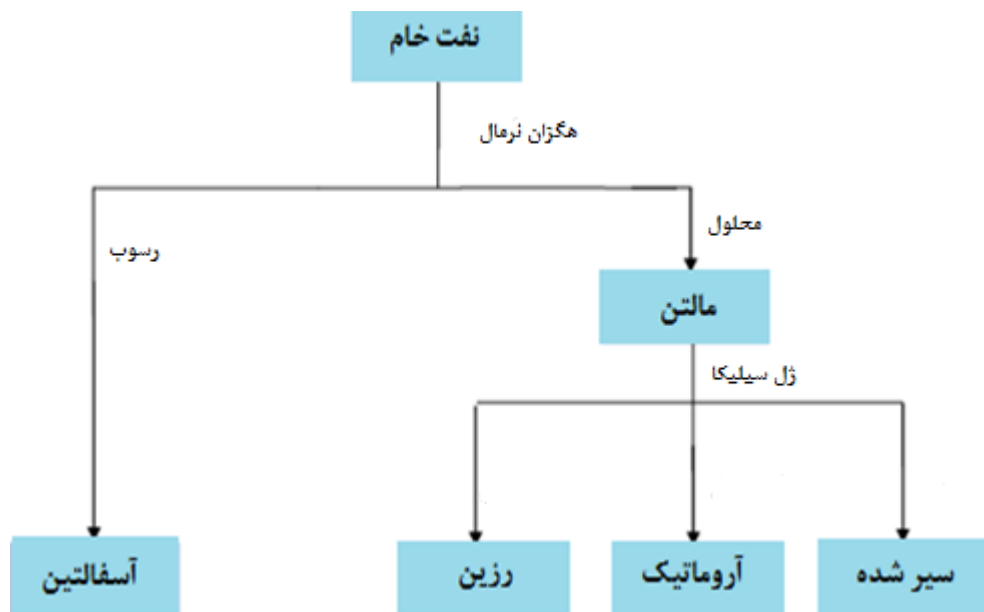
۲-۲ ترکیب شیمیایی نفت خام

نفت در درجه اول از هیدروکربن‌ها با مقدار کمی از اجزای غیر آلی مثل نیتروژن، کربن دی اکسید، و سولفور تشکیل شده است. اگر چه نفت از چند گونه اتمی تشکیل شده اما در واقع نفت خام زنجیره‌ای از ده‌ها هزار مولکول هیدروکربنی متفاوت است که نسبت اجزای آن‌ها در نفت‌های مختلف، متغیر است؛ به همین دلیل ویژگی‌های گوناگونی را می‌توان در نفت‌های خام از نفت‌های سبک تا نفت‌های آسفالتینی خیلی سنگین یافت. ساده‌ترین و رایج‌ترین گونه تشکیل دهنده نفت، متان است که سبک‌ترین جزء نفت نیز است. از آنجا که متان (CH_4) یک اتم کربن دارد بنابراین اغلب به صورت $C1$ نشان داده می‌شود. عبارت $C2$ برای اتان (C_2H_6)، $C3$ برای پروپان (C_3H_8) است. هیدروکربن‌هایی با تعداد کربن‌های ۷ و بیشتر، به صورت اجزای $C7+$ نامیده می‌شود (Tharanivasan, 2012). نفت خام دارای سیستم چند جزئی متشکل از انواع هیدروکربن‌های مختلف است که توزیع کمی آن‌ها به ماهیت و منشأ نفت بستگی دارد. با توجه به ساختار مولکولی پیچیده نفت خام، تشریح کمی و کیفی کلیه اجزا و تقسیم‌بندی آن بر این مبنا میسر نمی‌شود.

نفت سیستم متعادلی از هیدروکربن‌ها (سیرشده‌ها و آروماتیک‌ها) و اجزای هترواتم است. به بیان دیگر، به طور عمده چهار گروه ترکیبات عمده در نفت خام وجود دارد که شامل پارافین‌ها، نفتن‌ها، آروماتیک‌ها و ترکیبات سنگین شامل رزین‌ها و آسفالتین‌ها است. هترواتم‌ها تمایل زیادی به تمرکز در اجزای با وزن مولکولی بالا (رزین و آسفالتین‌ها) دارند. فلزاتی که در نفت خام یافت می‌شوند معمولاً نیکل و وانادیم هستند. ولی آهن، سیلیسیم، آلومینیوم، کلسیم، منیزیم، سدیم و مس نیز ممکن است به مقدار جزئی در نفت یافت شوند (Tissot et al., 1978).

۲-۳ ساختار نفت خام بر اساس آنالیز SARA^۱

آنالیز SARA جزء آن دسته از آنالیزها است که نفت خام را بر اساس حلالیت و درجه قطبیت به چهار دسته اصلی آروماتیک‌ها، اشباع‌ها، آسفالتین‌ها و رزین‌ها تقسیم‌بندی می‌کند. طبقه‌بندی SARA حاوی اطلاعات ارزشمندی در مورد پتانسیل مواد برای ایجاد رسوب است. بر این اساس آسفالتین بیشترین میزان قطبیت و حلالیت و سیرشده‌ها کمترین میزان قطبیت را دارند. شکل ۲-۱ نمایی از مراحل تفکیک نفت خام با روش SARA را نشان می‌دهد (Aske, 2002). ترکیب شیمیایی نفت خام بر مبنای این روش بیان می‌شود. در این روش، آسفالتین در یک حلال پارافینی مانند هگزان نرمال رسوب داده می‌شود و باقیمانده نفت توسط کروماتوگرافی جز به جز، اجزای مالتن^۲ را به سیرشده، آروماتیک و رزین تفکیک می‌کنند. برای جداسازی اجزای مالتن از ژل سیلیکا^۳ استفاده می‌شود.



شکل ۲-۱: مراحل تفکیک نفت خام به روش آنالیز SARA (Aske, 2002).

^۱ Saturate- Aromatic-Resine- Asphaltene

^۲ Maltene

^۳ Silica Gel

۲-۳-۱ سیرشده‌ها^۱

سیرشده‌ها (آلیفاتیک‌ها^۲)، هیدروکربن‌های قطبی می‌باشند که فاقد پیوند دوگانه بوده و همچنین حاوی آلکان‌های (پارافین‌های) نرمال و شاخه‌دار و سیکلوآلکان‌ها^۳ (نفتن‌ها^۴) هستند. سیکلوآلکان‌ها می‌توانند یک یا چند حلقه‌ای باشند که چندین زنجیره آلکیل^۵ به آن متصل است. نسبت سیرشده‌های موجود در نفت خام معمولاً با افزایش وزن مولکولی اجزای نفت کاهش می‌یابد. بنابراین می‌توان گفت که سیرشده‌ها سبک‌ترین اجزای موجود در نفت هستند. واکس زیر مجموعه‌ای از سیرشده‌ها بوده و اساساً از آلکان‌های با زنجیره مستقیم (از C_{20} تا C_{30}) تشکیل شده است. واکس‌ها در دماهای پایین به صورت ذرات جامد رسوب می‌کنند و به صورت مستقیم بر روی خصوصیات امولسیون‌ی و پایداری سیستم نفت خام اثر می‌گذارند (Zaki et al., 2000).

۲-۳-۲ آروماتیک‌ها

بر خلاف نفتن‌ها و پارافین‌ها، آروماتیک‌ها نسبت به هیدروژن غیر اشباع هستند. ساختمان آن‌ها بر پایه یک حلقه شش اتم کربنی است که با توجه به ساده‌ترین عضو این خانواده یعنی بنزن (C_6H_6)، حلقه بنزنی نامیده می‌شود. گروه عمده آروماتیک‌ها از جانشین شدن مولکول‌های پارافینی به جای اتم هیدروژن در حلقه بنزنی به دست می‌آید (رضایی، ۱۳۹۰).

۲-۳-۳ رزین‌ها

این اجزا اغلب مولکول‌های قطبی حاوی هترواتم‌هایی مانند نیتروژن، اکسیژن و گوگرد هستند. رزین‌ها به صورت اجزایی از نفت خام تعریف می‌شوند که در آلکان‌های سبک مانند هپتان و پنتان محلول و در پروپان‌های مایع نامحلول می‌باشند. با وجود این‌که رزین‌ها در نفت خام نقش مهمی دارند،

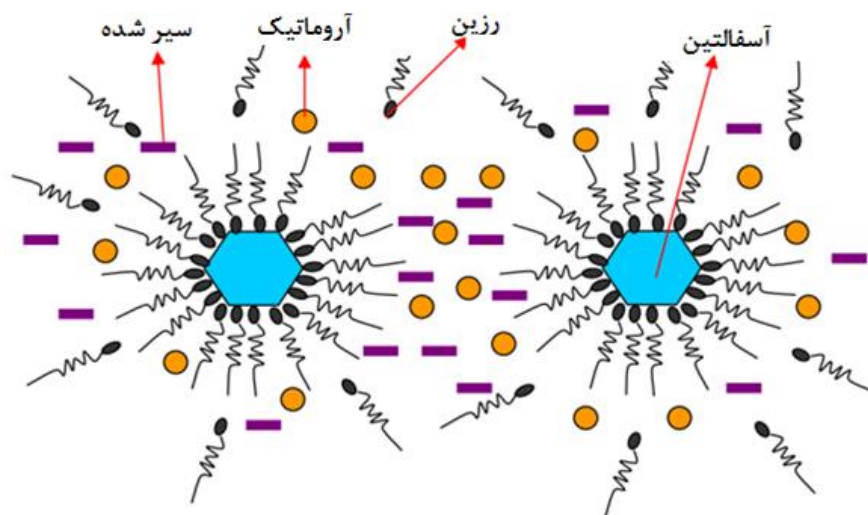
^۱ Saturate^۲ Aliphatic^۳ Cycloalkanes^۴ Naphthenes^۵ Alkyl

ولی تحقیقات کمی بر روی آن نسبت به آسفالتین‌ها صورت گرفته است (Andersen and Speight., 2001).

۲-۳-۴ آسفالتین‌ها

آسفالتین‌ها نیز مانند رزین‌ها بر اساس حلالیت به صورت اجزایی از نفت خام تعریف می‌شوند که در آلکان‌های سبک مانند پنتان، هپتان و هگزان رسوب می‌کنند. آسفالتین‌ها در حلال‌های آروماتیکی مانند تولوئن و بنزن حل می‌شوند. اجزای آسفالتین‌ها بیشترین درصد هترواتم‌ها (شامل اکسیژن، نیتروژن و گوگرد) و ارگانومتال‌ها^۱ (شامل نیکل، آهن و وانادیم) موجود در نفت را به خود اختصاص می‌دهند (Ghatee and Shabih., 2017).

آسفالتین‌ها در مقایسه با رزین‌ها از قطبیت بیشتری برخوردار بوده و در مقابل، رزین‌ها در مقایسه با آسفالتین‌ها دارای جرم مولکولی کمتر، نسبت هیدروژن به کربن بیشتر و حجم هترواتم‌های کمتر می‌باشند. شکل ۲-۲، ساختار کلوئیدی ذره آسفالتین که توسط رزین احاطه شده و همچنین مواد اصلی تشکیل دهنده نفت را با توجه به آنالیز SARA نشان می‌دهد (Mullins et al., 2007).



شکل ۲-۲: آسفالتین احاطه شده توسط رزین (Mullins et al., 2007).

^۱ Organometallic

۴-۲ تعریف آسفالتین

واژه آسفالتین برای اولین بار در سال ۱۸۳۷ توسط بوسینگالت^۱ در کشور فرانسه به کار برده شد. او متوجه وجود اجزایی همچون بیتومن در شرق فرانسه و پرو شد. او به اجزایی برخورد کرد که در الکل نامحلول و در ترپانتین^۲ محلول بودند و شباهت زیادی نیز به آسفالت^۳ واقعی داشتند و به همین دلیل آن‌ها را آسفالتین نامید (Mansoori, 2006).

آسفالتین‌ها مولکول‌هایی با ساختار پلی‌آروماتیکی هستند که در نفت خام به صورت معلق بوده و به وسیله رزین‌ها که به عنوان عامل نگه‌دارنده هستند احاطه شده‌اند. در واقع برش سنگین نفت خام که شامل آسفالتین‌ها، رزین‌ها و سنگین‌ترین اجزاء آروماتیکی یا پارافینی نفت خام هستند آسفالت نام دارد. به عبارت دیگر آسفالت به صورت سنگین‌ترین ته‌مانده‌های تقطیر نفت خام که طبیعت کلوئیدی دارد تعریف می‌شود و طبق طبقه‌بندی‌های اولیه، آسفالت از دو بخش آسفالتین و مالتن^۴ تشکیل شده که مالتن قسمتی از آسفالت است که قابل حل در نرمال آلکان‌ها بوده و قابل تجزیه به روغن، واکس و رزین‌ها است. بخش دیگر که آسفالتین نام دارد جزء غیر قابل حل در نرمال آلکان‌ها، اما قابل حل در بنزن، تولوئن و دی‌سولفید کربن است (Suzuki et al., 1982).

در سال‌های اخیر، آسفالتین توسط شیمیدانان به صورت اجزایی از نفت که با اضافه کردن یک محلول پارافینی با نقطه جوش پایین مانند پنتان نرمال و هپتان نرمال رسوب می‌کند تعریف شده است. شکل ۳-۲ نمونه‌ای از آسفالتین رسوب کرده در اثر اضافه کردن محلول هپتان نرمال به نفت را نشان می‌دهد (Luo et al., 2010).

^۱ Boussingalut

^۲ Terpentine

^۳ Asphalt

^۴ Maltenes



شکل ۲-۳: نمونه آسفالتین رسوب کرده در اثر اضافه شدن هپتان نرمال به نفت (Luo et al., 2010).

۲-۵ خواص شیمیایی آسفالتین‌ها

۲-۵-۱ ساختار شیمیایی آسفالتین‌ها

بر اساس ترکیب عنصری، آسفالتین‌ها به دسته‌ای از ترکیبات هتروآتمی تعلق دارند؛ یعنی مواد آلی با محتوی کربن، هیدروژن و اتم‌هایی همچون اکسیژن، گوگرد و نیتروژن و فلزاتی نظیر نیکل و وانادیم ساختار شیمیایی آسفالتین‌ها را تشکیل می‌دهند (Ghatee and Shabih., 2017). جدول ۲-۱ ترکیب عناصر تشکیل دهنده آسفالتین برای نفت خام مناطق مختلفی از دنیا را نشان می‌دهد. ترکیبات گوگردی موجود در آسفالتین به چهار دسته سولفیدها^۱، تیوفن‌ها^۲، تیول‌ها^۳ و دی‌سولفیدها^۴ تقسیم می‌شوند. وجود گوگرد علاوه بر بوی بد، باعث خوردگی تجهیزات شده و همچنین عمل احتراق نفت را نیز مختل می‌سازد؛ بنابراین نفت گوگرددار در مقایسه با نفت بدون گوگرد از ارزش کمتری برخوردار است؛ ولی پس از جداسازی گوگرد از آن، دارای ارزش یکسانی با نفت بدون گوگرد می‌شود. ترکیبات نیتروژن‌دار

^۱ Sulphides

^۲ Thiophene

^۳ Thiols

^۴ Disulphides

در آسفالتین به صورت ساختار پیرول‌ها^۱ و پیریدین‌ها^۲ وجود دارد. اکسیژن در آسفالتین به یکی از حالت‌های اکسیژن آزاد، فنولیک^۳، کتونیک^۴ و کربوکسیلیک^۵ وجود دارد. فلزات (نیکل و وانادیم) نیز به صورت پروپیرین‌ها^۶ وجود دارد (Tharanivasan, 2012).

جدول ۱-۲: ترکیب عنصری آسفالتین‌ها از نقاط مختلف دنیا (Speight, 1999)

	Canada	Iran	Kuwait	Venezuela
Carbon (wt%)	79.0 - 88.7	83.7	81.6 - 82.4	81.1 - 84.7
Hydrogen (wt%)	6.9 - 11.1	7.8	7.8 - 8.1	7.8 - 8.3
Nitrogen (wt%)	0.7 - 2.8	1.7	0.6 - 1.7	0.2 - 2.0
Sulphur (wt%)	0.3 - 8.1	5.8	7.4 - 8.0	2.7 - 6.9
Oxygen (wt%)	0.4 - 3.9	1.0	0.6 - 1.8	1.0 - 4.2
H/C Ratio	0.98 - 1.56	1.19	1.14 - 1.19	1.13 - 1.19
N/C Ratio	0.007 - 0.029	0.017	0.008 - 0.017	0.002 - 0.02
S/C Ratio	0.001 - 0.038	0.026	0.034 - 0.039	0.012 - 0.032
O/C Ratio	0.004 - 0.037	0.009	0.005 - 0.017	0.013 - 0.039

۲-۵-۲ ساختار مولکولی آسفالتین

ساختار صحیح مولکولی آسفالتین‌ها و رزین‌ها هنوز حتی برای یک نفت خام خاص نیز شناخته نشده است و از یک چاه به چاه دیگر متغیر است. اهمیت پی بردن به ساختار مولکولی آسفالتین‌ها و رزین‌ها برای مهندسیین همانند اهمیت دانش قلب‌شناسی درباره کلسترول موجود در شریان یک بیمار است (Kokal and Sayegh., 1995). در مورد ساختار مولکولی آسفالتین‌ها به خصوص در مورد اندازه گروه آروماتیک و چگونگی ارتباط آن با سایر گروه‌های ساختاری بحث‌های زیادی وجود دارد. به طور کلی دو

^۱ Pyrrols

^۲ Pyrrols

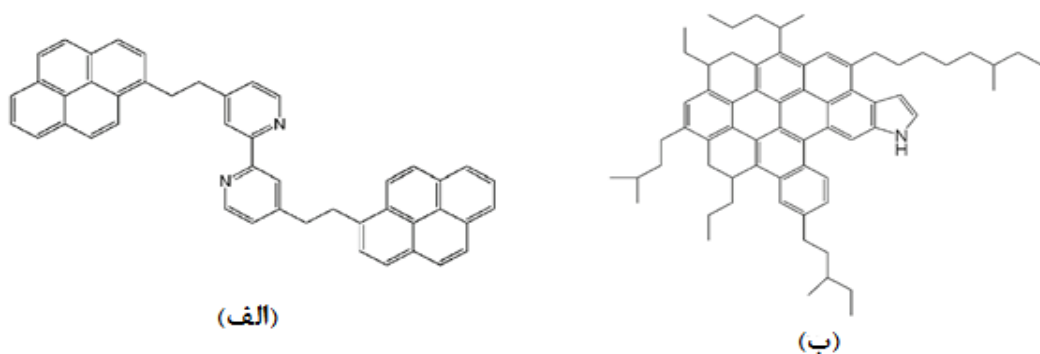
^۳ Phenolic

^۴ Ketonic

^۵ Carboxylic

^۶ Porphyrins

دیدگاه بنیادی متفاوت برای ساختار آسفالتین بحث شده است. ساختار پراکنده (مجمع الجزایر)^۱ و ساختار متراکم (ایسلند)^۲ که به ترتیب در قسمت‌های (الف) و (ب) شکل ۲-۴ نشان داده شده است (Haji Akbari Balou *et al.*, 2014). در ساختار متراکم شده، یک مولکول آسفالتین را به صورت یک گروه آروماتیکی در هسته شامل تعداد زیادی از حلقه‌های ترکیب شده (معمولاً بیشتر از ۷ حلقه تشکیل شده) به همراه زنجیره‌های آلیفاتیک در اطراف این هسته بیان می‌کند (Leon *et al.*, 2000). در ساختار پراکنده یک مولکول آسفالتین به صورت مجموعه‌ای از گروه‌های آروماتیکی کوچک مرتبط با زنجیره‌های آلیفاتیک است (Strausz *et al.*, 1992). تلاش‌های زیادی برای ارائه یک مدل ساختاری از آسفالتین‌ها، رزین‌ها و دیگر اجزای سنگین نفت بر مبنای روش‌های فیزیکی و شیمیایی صورت گرفته است.



شکل ۲-۴: ساختار مولکولی آسفالتین (الف) مدل پراکنده (مجمع الجزایر) و (ب) مدل متراکم (ایسلند) (Haji Akbari Balou *et al.*, 2014).

۲-۵-۳ جرم مولکولی آسفالتین

یکی از مهم‌ترین مشخصات آسفالتین که در تعریف آن نقش مهمی نیز دارد جرم مولکولی آسفالتین می‌باشد. علیرغم این که جرم مولکولی متوسط را به صورت آزمایشگاهی نیز می‌توان به دست آورد، ولی به دلیل این که ذرات آسفالتین به صورت مجتمع با هم و نیز همراه با دیگر ترکیبات در نفت خام وجود داشته و تشکیل می‌شوند، لذا مشخص نمودن جرم مولکولی دقیق آن کار دشواری است. جرم مولکولی

^۱ Archipelago

^۲ Island

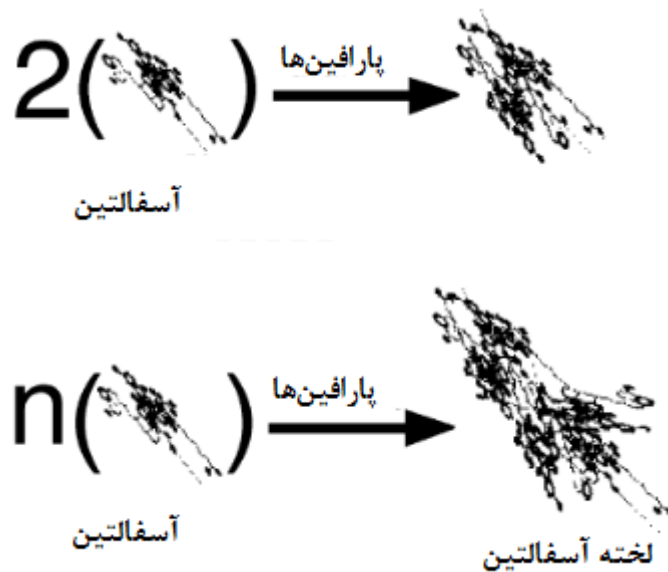
متوسط آسفالتین در نفت خام اساساً بسیار بالا است. اطلاعات به دست آمده، محدوده ۵۰۰ تا ۵۰۰۰۰۰ دالتون^۱ را برای جرم مولکولی ذرات آسفالتین در نظر گرفتند (Groenzin and Mullins., 2000).

۲-۵-۴ رفتار آسفالتین در محلول

به طور کلی در مورد رفتار آسفالتین در نفت خام و محلول در طول تاریخ، دو دیدگاه کلوئیدی و محلول وجود دارد. برخی از محققین معتقد هستند که آسفالتین به صورت ذرات کلوئیدی در نفت حل شده و برخی دیگر از محققین معتقد هستند که آسفالتین در نفت به صورت محلول می‌باشد و در آن معلق می‌باشد (Verdier *et al.*, 2006).

اجزاء کوچک آسفالتین در سیالات نفتی محلول هستند، اما اجزاء بزرگ می‌توانند از محلول به شکل ذره‌های کلوئیدی خارج شوند. ذرات آسفالتین قسمتی به صورت محلول و قسمتی به صورت کلوئیدی در نفت خام وجود دارند. فرم حضور این ذرات تا حد زیادی وابسته به حضور مقادیر اضافی از دیگر ذرات موجود در نفت مانند پارافین‌ها، آروماتیک‌ها و رزین‌ها است. در شکل ۲-۵ لخته شدن ذرات آسفالتین با اضافه کردن پارافین‌ها نشان داده شده است. از آنجایی که ذرات آسفالتین تمایل زیادی برای پیوستن به یکدیگر دارند، در صورت افزایش پارافین مانند هپتان نرمال به محلول نفتی، ذرات کوچک آسفالتین موجود در نفت با پیوستن به یکدیگر، تشکیل خوشه یا لخته داده و باعث رسوب می‌شود. در صورتی که عوامل لخته زدا مانند رزین به مقدار کافی در نفت موجود باشد رزین‌ها با جذب سطحی بر روی لخته‌های آسفالتین، آن‌ها را به صورت کلوئیدهای فضایی در می‌آورند که به صورت ذرات معلق در نفت باقی می‌ماند (Branco *et al.*, 2001).

^۱ Daltons



شکل ۲-۵: تشکیل لخته آسفالتین ناشی از اضافه کردن پارافین‌ها در نفت خام (Branco *et al.*, 2001).

۲-۶ خواص فیزیکی آسفالتین‌ها

۲-۶-۱ دانسیته

برای به دست آوردن دانسیته آسفالتین‌ها به طور عمده از اندازه‌گیری‌های گراویمتری^۱ استفاده شده است. دانسیته آسفالتین‌های جامد نفت خام بین مقادیر ۱۱۷۰ و ۱۲۸۰ کیلوگرم بر متر مکعب گزارش شده است (Rogel and Carbognani., 2003). دانسیته آسفالتین با نسبت H/C کمتر (آروماتیک بیشتر) بیشتر از آسفالتین با نسبت H/C بزرگ‌تر است (Yarranton and Masliyah., 1996).

۲-۶-۲ خواص ظاهری

آسفالتین معمولاً در رنگ‌های قهوه‌ای تا سیاه ظاهر می‌شود. ولی در غلظت‌های پایین رنگ آن در محلول بنزن قرمز است. رنگ نفت خام به اثر ترکیبی رزین‌ها و آسفالتین‌ها بستگی دارد. محققین رنگ سیاه بعضی از نفت‌های خام را به وجود آسفالتین نسبت دادند (Mansoori, 2006).

^۱ Gravimetric measurements

۲-۶-۳ اندازه ذرات آسفالتین

اندازه ذرات آسفالتین یکی دیگر از نشانه‌های تشخیصی و ویژگی‌های آسفالتین می‌باشد که محدوده‌ای بین ۳۰ تا ۱۰۰ میکرومتر برای آن در نظر گرفته شده است. در حالی که کتر^۱ و بئو^۲ به این نتیجه رسیده‌اند که اندازه ذرات آسفالتین کوچکتر از ۶۵ میکرومتر است (Katz and Beo, 1945). رسام‌دانا^۳ و سهیمی اندازه ذرات آسفالتین را در محدوده بین ۱۶۰۰ تا ۷۲۰۰ میکرومتر در نظر گرفتند. آن‌ها اعتقاد داشتند که اندازه ذره یک کمیت وابسته به زمان است و هنگامی که ذرات آسفالتین با گذشت زمان تجمع می‌کنند افزایش در اندازه ذرات آسفالتین حاصل می‌شود (Rassamdanna and sahimii., 1996). لئونتاریتیس^۴ و همکاران اندازه ذرات آسفالتین را قبل از فرآیند کلوخه‌ای شدن در حدود ۲۰ تا ۳۵۰ میکرومتر به دست آورده‌اند؛ در حالی که بعد از آن، اندازه ذرات آسفالتین بزرگتر از ۱۰۰۰ میکرومتر می‌شوند (Leontaritis *et al.*, 1994).

۲-۶-۴ نقطه ذوب

در حرارت‌های بالاتر از ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد آسفالتین‌ها ذوب نمی‌شوند بلکه تجزیه شده و به کربن و مواد فرار تبدیل می‌شوند. آن‌ها با اسید سولفوریک واکنش داده و اسید سولفونیک را به وجود می‌آورند که برای ساختارهای چند حلقه‌ای بازی این ترکیبات نیز چنین حالتی را باید انتظار داشت. آسفالتین‌ها در حالت عادی نمی‌توانند کریستاله شوند اما با توجه به طبیعت پیچیده این اجزاء، می‌توان آن‌ها را با استفاده از تکنیک‌های مختلف به اجزاء ریزتر تبدیل کرد که آن‌ها نیز در وزن مولکولی، نوع و مقدار گروه‌های عاملی متفاوت می‌باشند (Speight, 1991).

^۱ Katz

^۲ Beu

^۳ Rassamdanna

^۴ Leontaritis

۲-۷ توزیع اندازه ذرات آسفالتین

تعیین غلظت ترکیب ذرات کلئیدی، وابستگی زیادی به توزیع اندازه ذرات آن‌ها دارد. در بسیاری از صنایع مثل استخراج مایع-مایع، پلیمریزاسیون و صنایع غذایی، بررسی توزیع اندازه ذرات نقش اساسی در فرآیند طراحی دارد. بنابراین پیش‌بینی توزیع اندازه ذرات^۱ (PSD)، نقش اساسی در کاهش هزینه‌ها دارد. یکی از کاربردهای توزیع اندازه ذرات در صنعت نفت، پیش‌بینی رسوب ذرات آسفالتین است. تعیین غلظت ترکیبات بازدارنده جهت جلوگیری از تشکیل رسوب آسفالتین و تعیین شرایط عملیاتی مناسب جهت کنترل و رفع آن، انتقال این مواد در خطوط لوله و پیش‌بینی میزان تولید و ازدیاد برداشت از مخازن مشکوک به رسوب آسفالتین از جمله نتایج حاصل از بررسی توزیع اندازه ترکیبات آسفالتینی می‌باشد. بنابراین بررسی توزیع اندازه ذرات خوشه‌های آسفالتین امری ضروری و ارزشمند است.

در یک محلول حاوی مواد جامد، پس از فراهم شدن تشکیل فاز جامد و تشکیل ذره، ممکن است چهار فرآیند اصلی تشکیل هسته، رشد، تجمع و شکست ذرات حاصل شود. شرط اصلی برای تشکیل هسته، فوق اشباع بودن محلول مورد نظر است. به محض تشکیل هسته‌ها، فرآیند رشد ذرات تشکیل شده توسط فرآیند هسته‌سازی، شروع می‌شود و طی آن بخشی از جرم ماده حل‌شونده از درون فاز مایع به سطح ذرات و همچنین هسته‌های جامد منتقل شده و در آنجا به سطح ذرات می‌چسبد و فرآیند رشد ذرات به وجود می‌آید (Randlof and Larson., 1971). فرآیند هسته‌سازی با توجه به تشکیل هسته‌های جدید باعث افزایش در تعداد ذرات می‌شود؛ در حالی که در فرآیند رشد ذرات، اندازه ذرات افزایش پیدا می‌کند. پس از تشکیل ذرات، برخی از ذرات در اثر برخورد به یکدیگر چسبیده شده و باعث تشکیل ذرات بزرگ‌تر می‌شود که همان فرآیند تجمع بین ذرات است. فرآیند تجمع ممکن است ناشی از حرکت براونی بین ذرات، اعمال تنش برشی به محلول و اختلاف در ته‌نشینی بین ذرات باشد

^۱ Particle Size Distribution

(Hownslow *et al.*, 1988). در فرآیند چهارم یعنی فرآیند شکست، ذرات بزرگ‌تر شکسته شده و به

ذرات کوچک‌تر تبدیل می‌شود. عمده‌ترین مکانیسم‌های شکست ذرات به صورت زیر می‌باشند.

۱- سایش سطح خوشه‌ها یا لخته‌ها توسط ذرات اولیه و یا تکه‌های کوچک ذرات متلاشی شده.

۲- شکافته شدن لخته‌ها در اثر اختلاف فشار بین درون و بیرون آن.

۳- تنش‌های برشی ناشی از حرکت سیال (Chen *et al.*, 1990).

در سیستم نفتی حاوی ذرات آسفالتین نیز در صورت تشکیل تجمع و رسوب، تمامی فرآیندهای فوق اتفاق می‌افتد. مجموع تأثیرات این فرآیندها باعث تغییر در توزیع و میانگین اندازه خوشه‌های آسفالتین در طول زمان می‌گردد. عوامل متعددی ممکن است اندازه خوشه‌های آسفالتین را تحت تأثیر قرار دهند. از عوامل مهم می‌توان به فشار، دما، تنش برشی اعمال شده به سیال، تعداد کربن رقیق‌کننده (نوع حلال عامل رسوب)، نسبت حجمی عامل رقیق‌کننده به نفت اشاره کرد (Nielsen *et al.*, 1994). نوع رسوب، دما و تنش برشی بر توزیع اندازه ذرات لخته‌ها تأثیرگذار است (Eskin *et al.*, 2011). هر چقدر تعداد اتم‌های کربن در سری حلال‌های آلکان نرمال افزایش یابد، میانگین اندازه ذرات آسفالتین کاهش پیدا می‌کند (Ferworn *et al.*, 1993). میانگین اندازه ذره با افزایش دما و افزایش تنش برشی کاهش پیدا می‌کند (Eskin *et al.*, 2011). همچنین مشاهده شده است که لخته‌های آسفالتین عمدتاً ناپایدار هستند و حتی یک لرزش کوچک باعث شکستن لخته‌های آسفالتین به ذرات پایدار در حدود یک میکرون می‌شود. تأثیر این پارامترها در بخش ۲-۱۰ به طور مفصل اشاره شده است.

فرورن و همکاران (۱۹۹۳) یک توزیع لاگ-نرمال^۱ تک قله‌ای برای توزیع اندازه ذرات خوشه‌های آسفالتین ارائه دادند. آن‌ها دریافتند که توزیع اندازه ذرات آسفالتین به صورت تک قله‌ای می‌باشد؛ به این معنا که در یک زمان خاص مقدار قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین دارای یک مقدار حداکثر می‌شود. در برخی از فرآیندهای خاص، توزیع اندازه ذرات می‌تواند به صورت دو قله‌ای باشد؛ به خصوص

^۱ Log-normal

فرآیندهایی که در آن تجمع و شکست به شدت اتفاق می‌افتد. در این حالت توزیع اندازه ذرات با استفاده از یک نمودار لاگ-نرمال دو قله‌ای به دست می‌آید (Nielsen *et al.*, 1994).

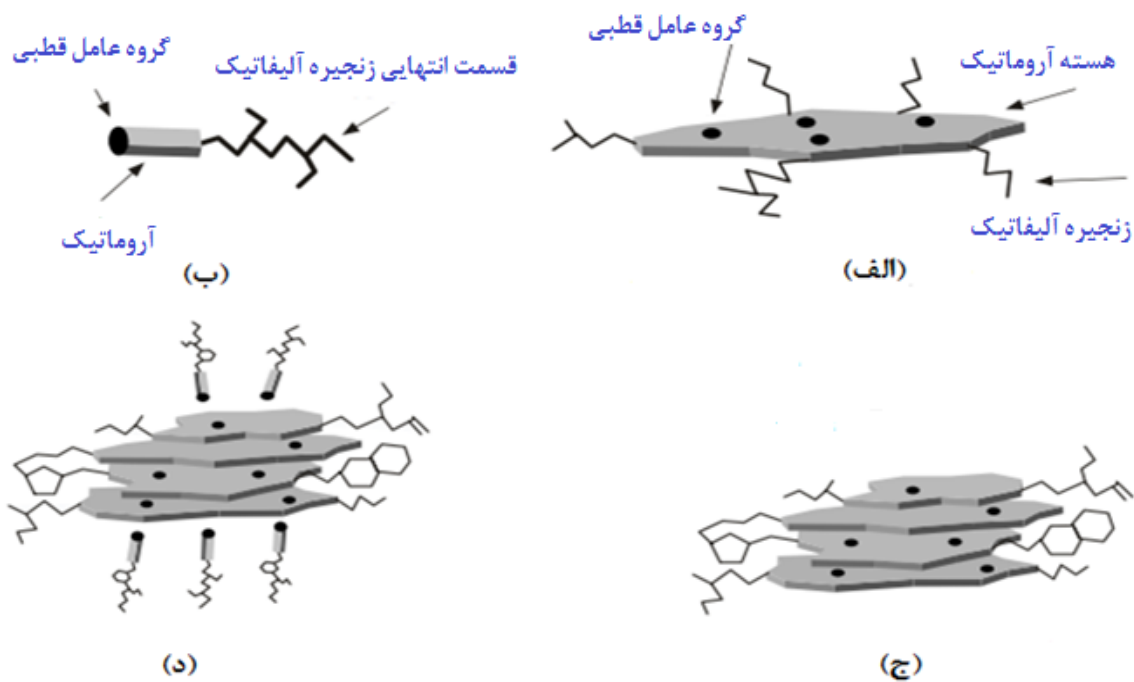
۸-۲ تجمع آسفالتین

فرآیند تجمع یعنی مکانیسم تشکیل خوشه‌ها و لخته‌ها از ذرات منفرد، در بسیاری از علوم از جمله فیزیک (رشد دندریت)^۱، شیمی (کلوخه‌ای شدن کلوئیدها و تشکیل ژل‌ها)، پلیمر، مواد، عمران، پزشکی (رشد تومور، تشکیل سنگ کلیه و تجمع ذرات دود سیگار) و هواشناسی (تشکیل ابر) مورد توجه است (Kolb *et al.*, 1983).

فرضیه حضور آسفالتین در نفت خام به صورت کلوئیدی به نیلسن مربوط می‌شود. او فرض کرد که آسفالتین‌ها از ذرات کلوئیدی تشکیل شده و به وسیله رزین‌ها و مواد هیدروکربنی تحت پوشش قرار گرفته و در محیطی هیدروکربنی پراکنده شده است. همان‌طور که در قسمت (الف) شکل ۶-۲ مشخص شده، آسفالتین‌ها شامل هسته آروماتیکی حلقوی، زنجیره‌های آلیفاتیک کوچک، گروه‌های عامل قطبی^۲ بوده و نشان می‌دهد که مولکول آسفالتین مانند صفحه‌ای با هسته پلی‌آروماتیک حاوی گروه‌های قطبی است. همچنین قسمت (ب) شکل ۶-۲ ساختار مولکولی رزین و قسمت (ج) تجمع چند مولکول آسفالتین را نشان می‌دهد. قسمت (د) شکل ۶-۲ پوشیده شدن مولکول‌های آسفالتین به وسیله مولکول‌های رزین را نشان می‌دهد (Kilpatrick *et al.*, 2001).

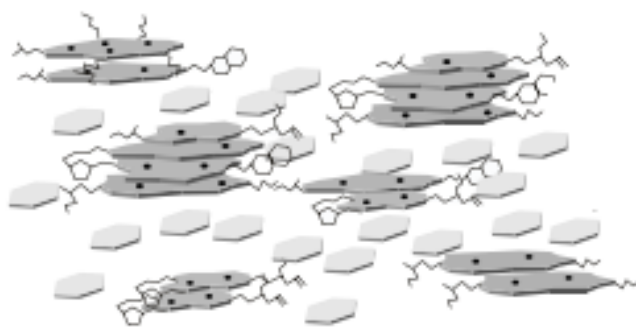
^۱ Dendritic growth

^۲ Polar functional group



شکل ۲-۶: (الف) ساختار مولکولی آسفالتین، (ب) ساختار مولکولی رزین، (ج) تجمع ذرات آسفالتین و (د) تجمع ذرات آسفالتین که توسط رزین‌ها پوشیده شده است (K. Kilpatrick *et al.*, 2001).

شکل ۲-۷ فرآیند تشکیل تجمع^۱ آسفالتین، شکل ۲-۸ فرآیند تشکیل خوشه‌ها^۲ و شکل ۲-۹ تشکیل کلوخه‌ها^۳ برای ذرات آسفالتین را نشان می‌دهد.

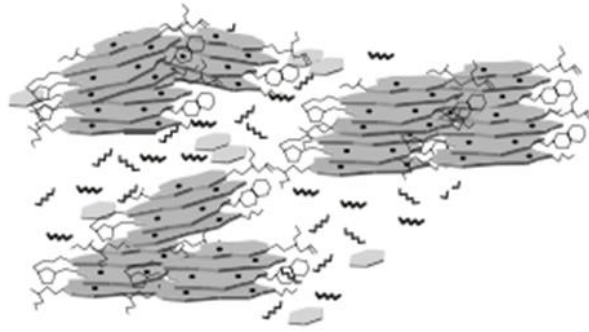


شکل ۲-۷: تشکیل تجمع آسفالتین از برخورد چند مولکول آسفالتین (Kilpatrick *et al.*, 2001).

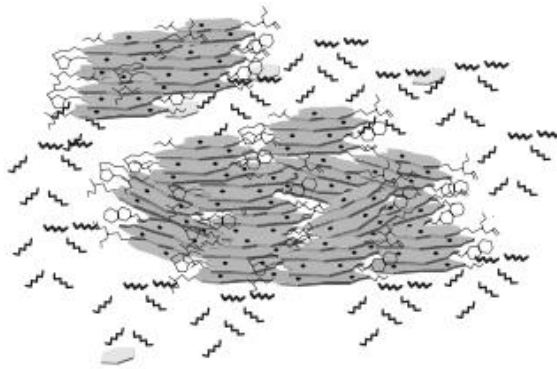
^۱ Aggregate

^۲ Cluster

^۳ Floc



شکل ۲-۸: تشکیل خوشه‌های آسفالتین از برخورد چند تجمع آسفالتین (Kilpatrick *et al.*, 2001).



شکل ۲-۹: تشکیل لخته‌های آسفالتین از برخورد چند خوشه آسفالتین (Kilpatrick *et al.*, 2001).

۲-۹ مدل تجمع آسفالتین

به صورت کلی تجمع ذرات آسفالتین را می‌توان به دو صورت تجمع برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر

تقسیم کرد.

۲-۹-۱ تجمع برگشت‌ناپذیر^۱

در تجمع برگشت‌ناپذیر، ذرات با یکدیگر برخورد کرده و یک ذره بزرگ‌تر تشکیل می‌شود. این‌گونه

تجمع زمانی رخ می‌دهد که برخورد و به هم چسبیدن ذرات، حاصل نیروهای بین ذره‌ای یا حرکت

براونی ذرات باشد و در سیستم نرخ برشی وجود نداشته باشد که باعث شکسته شدن مجدد ذرات شود.

تجمع برگشت‌ناپذیر به صورت $m_i + m_j \rightarrow m_{i,j}$ می‌باشد. m_i و m_j جرم ذرات با اندازه‌های i و j

^۱ Irreversible Aggregation

است. در این فرآیند، دو ذره با هم برخورد کرده و یک ذره بزرگتر ایجاد می‌شود. تجمع برگشت‌ناپذیر تحت حرکت براونی برای اولین بار به وسیله اسمولوچوسکی بررسی شد (Smoluchowski, 1917). موازنه جمعیت برای یک ذره در یک محدوده اندازه خاص با استفاده از معادله اسمولوچوسکی به صورت رابطه (۱-۲) بیان می‌شود (Shafiee, 2014).

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} \beta_{i,j} N_i N_j - \sum_{j=1}^{N-k} \beta_{k,j} N_k N_j \quad (1-2)$$

که در آن $\beta_{i,j}$ و $\beta_{k,j}$ فرکانس برخورد ذرات (برخورد دو ذره که باعث تولید یک ذره بزرگ‌تر می‌شود) است. N_j و N_i و N_k نیز به ترتیب تعداد ذرات با اندازه‌های i ، j و k در واحد حجم محلول است. در واقع رابطه (۱-۲) بیان‌کننده تغییرات تعداد اندازه ذرات با اندازه k نسبت به زمان است. تعداد برخوردها به حرکت براونی و دیگر نیروهای بین ذره‌ای بستگی دارد (Hamedi Rad, 2013). در رابطه (۱-۲) عبارت اول بیان‌کننده این است که از برخورد دو ذره کوچک‌تر با اندازه i و j یک ذره بزرگ‌تر با اندازه k به وجود می‌آید. عبارت دوم بیان‌کننده این است که یک ذره با اندازه k با برخورد به ذره با اندازه j باعث فرآیند مرگ برای ذره با اندازه k می‌شود؛ برای دو ذره کروی که تحت حرکت براونی هستند کرنل تجمع از رابطه (۲-۲) به دست می‌آید (Higashitani *et al.*, 1992).

$$\beta_{i,j} = \frac{2KT}{3\mu} (v_i^3 + v_j^3) \left(\frac{1}{v_i^{1/3}} + \frac{1}{v_j^{1/3}} \right) \quad (2-2)$$

که K ثابت بولتزمن، T دمای مطلق برحسب کلوین، μ ویسکوزیته محلول است. V_j و V_i به ترتیب حجم ذرات با اندازه i و j است (Fuchs, 1934).

دو مکانیسم اصلی در فرآیند برگشت‌ناپذیر کلوخه‌ای شدن آسفالتین در نفت خام وجود دارد. تجمع

نفوذ محدود^۱ (DLA) و تجمع واکنش محدود^۲ (RLA). مشخصه بارز DLA این است که هر برخورد بین ذرات باعث تشکیل تجمع می‌شود و راندمان برخورد بین ذرات برابر واحد است. از سوی دیگر برای مکانیسم RLA باید راندمان برخورد بین ذرات لحاظ شود که در این صورت تمام برخورد بین ذرات باعث تشکیل تجمع نمی‌شود. کرنل برخورد هر یک از این دو فرآیند با هم فرق دارد. زمانی که فرآیند RLA با فرآیند DLA مورد مقایسه قرار گرفته شود نرخ تجمع بین ذرات کاهش پیدا می‌کند (Mohammadi *et al.*, 2016).

۲-۹-۲ تجمع برگشت پذیر^۳

در فرآیند تجمع برگشت پذیر ذرات به هم برخورد کرده و باعث تشکیل ذرات بزرگ‌تر می‌شود. این ذرات درشت‌تر نیز با فرآیند شکسته شدن به ذرات کوچک‌تری تبدیل می‌شود. در این نوع تجمع، برخورد در اثر نیروهای بین مولکولی و آشفته‌گی ناشی از تنش برشی رخ می‌دهد و شکستن ذرات درشت نیز در اثر این آشفته‌گی در سیستم حاصل می‌شود. تجمع برگشت پذیر را می‌توان به صورت $m_i + m_j \leftrightarrow m_{i,j}$ نشان داد. در این حالت، موازنه جمعیت به صورت رابطه (۳-۲) است (Family *et al.*, 1986).

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} (\beta_{i,j} N_i N_j - S_{i+j} N_{i+j}) - \sum_{j=1}^{N-k} (\beta_{k,j} N_k N_j - S_{k+j} N_{k+j}) \quad (3-2)$$

که $\beta_{i,j}$ و S_{i+j} به ترتیب فرکانس برخورد و نرخ شکست برای فرآیند تجمع و شکست است. N_i و N_j نیز به ترتیب تعداد ذرات با اندازه‌های i و j در واحد حجم محلول است.

در تجمع برگشت پذیر، از بین رفتن ذرات با یک اندازه مشخص توسط مکانیسم‌های سائیدگی سطح یک خوشه، شکستن و به هم چسبیدن ذرات بعد از برخورد آن‌ها صورت می‌گیرد. وقتی سائیدگی سطح مکانیسم غالب شکست ذرات باشد درصد حجمی ذرات ریز در مقایسه با ذرات درشت ناچیز بوده و وقتی

^۱ Diffusion -Limited Aggregation

^۲ Reaction-Limited Aggregation

^۳ Reversible Aggregation

شکست ناشی از شکافته شدن ذرات مکانیسم غالب باشد درصد حجمی ذرات درشت ناچیز خواهد بود (Welt et al., 1977).

تلاش‌های زیادی برای یافتن مدلی که به طور همزمان شامل فرآیندهای تجمع و شکست ذرات باشد انجام شده بود. رحمانی و همکاران (۲۰۰۴) یک مدل ریاضی موازنه جمعیت برای بررسی نحوه تجمع ذرات آسفالتین در داخل محلول تولوئن - هپتان نرمال ارائه دادند. در این مطالعه توزیع اندازه ذرات حاصل از نتایج آزمایشگاهی در یک سیستم تحت نرخ برشی را با مدل موازنه جمعیت مورد مقایسه قرار دادند. آن‌ها آزمایش خود را تحت نرخ‌های برشی متفاوت انجام دادند؛ و در مدل نیز کرنل تجمع را به صورت تابعی از نرخ برشی فرض کردند. همچنین آن‌ها از برخورد ذرات در اثر حرکت براونی ذرات و اختلاف ته‌نشینی ذرات در داخل محلول صرف‌نظر کردند. رحمانی و همکاران فرکانس برخورد بین ذرات را به صورت رابطه (۲-۴)، تابعی از نرخ برشی و اندازه ذرات فرض کردند (Rahmani et al., 2004).

$$\beta_{ij} = \frac{G}{6} (d_i + d_j)^3 \quad (۲-۴)$$

که G برابر نرخ برشی، d_i و d_j قطر ذرات با اندازه‌های i و j است.

در این مطالعه، تجمع آسفالتین به صورت برگشت‌پذیر در نظر گرفته می‌شود چون تأثیر نرخ برشی بر توزیع اندازه ذرات مورد بررسی قرار گرفته است.

۱۰-۲ عوامل مؤثر بر تجمع و رسوب آسفالتین

بر مبنای تعاریف ترمودینامیکی، نفت خام یک سیستم چند فاز است که تعادل فازها تحت شرایط تعریف شده فیزیکی و شیمیایی (دما، فشار، ترکیب اجزا و ...) میسر است. تغییر پارامترهای فیزیکی یا ساختار شیمیایی نفت می‌تواند بسته به نوع نفت و شرایط مخزن، عدم پایداری اجزای نفت را به همراه داشته باشد. با توجه به وابستگی ماهیت نفت به شرایط فیزیکی و شیمیایی، تفاوت‌های بنیادی بین خصوصیات اجزای نفت‌های نواحی مختلف و پایداری آن‌ها ملاحظه می‌شود. پایداری آسفالتین به عواملی همچون فشار، دما و ترکیب سیال بستگی دارد؛ افزودن گازهای سبک، حلال‌ها و نفت‌های دیگر در

عملیات اختلاط یا ورود آلودگی نیز بر پایداری آسفالتین تأثیرگذار هستند. این عوامل در حقیقت می‌توانند فازهای موجود در مخزن را از حالت تعادل خارج و عاملی برای تشکیل رسوب آسفالتین باشد.

۲-۱۰-۱ نقش ترکیبات نفت در تجمع و رسوب آسفالتین

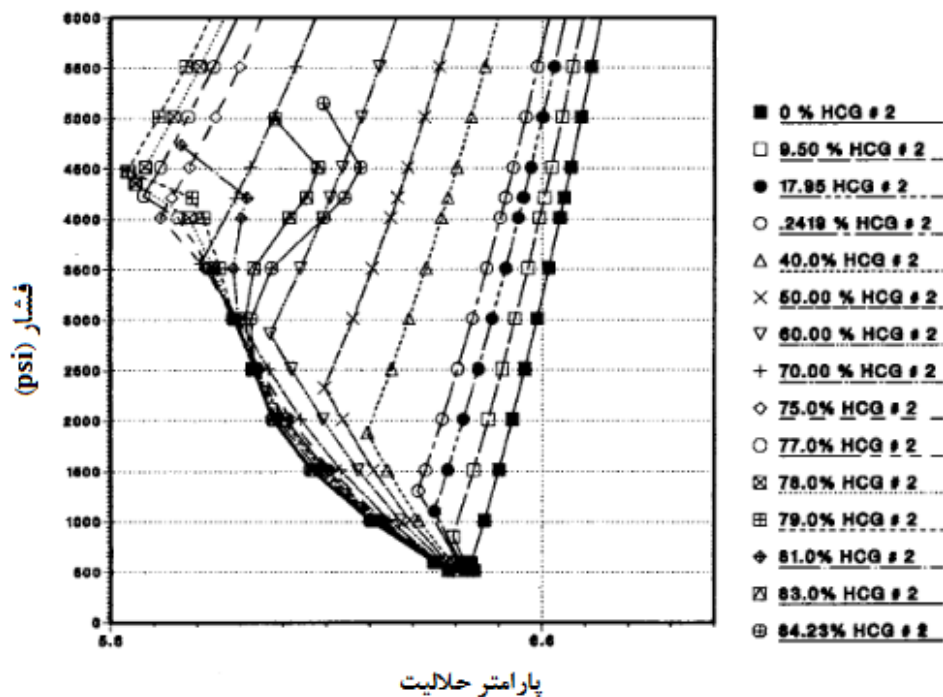
همان‌طور که قبلاً اشاره شد، عامل اصلی تعلیق ماندن ذرات آسفالتین در نفت خام، وجود رزین‌ها است که بر روی سطح ذرات آسفالتین پوشیده شده‌اند. نسبت حجمی رزین به آسفالتین در نفت‌های مختلف متفاوت و بین ۱ تا ۲۰ است که در این گستره سیستم نفتی پایدار می‌باشد. اگر این نسبت از یک کمتر باشد یعنی حجم رزین‌ها از حجم آسفالتین‌ها کمتر شود آسفالتین از حالت پایدار خارج شده و ذرات آن به هم چسبیده شده و به صورت توده بزرگ رسوب می‌کند. همچنین به دلیل این که آسفالتین و رزین هر دو ذرات باردار می‌باشند، اگر قسمتی از سطح ذرات خالی از رزین باشد، یک عدم موازنه بار الکتریکی به وجود آمده، و ذرات کوچک‌تر نفوذ کرده و خود را به ذرات بزرگ‌تر رسانده و با اتصال به آن‌ها، سبب رسوب ذرات آسفالتین می‌شوند (Mousavi-Dehghani et al., 2004).

اصولاً می‌توان گفت که میزان آسفالتین موجود در نفت اهمیت کمتری نسبت به میزان رزین در فرآیند تجمع ذرات آسفالتین دارد. به عبارت دیگر ممکن است در نفتی با درصد آسفالتین بالا، پدیده تجمع و رسوب ذرات آسفالتین مشاهده نشود؛ چرا که مقدار رزین موجود در آن نفت به میزانی بوده که ذرات آسفالتین را در محلول معلق نگه دارد و بر عکس در نفت سبکی با میزان آسفالتین نسبتاً پایین، به دلیل کمبود میزان رزین و یا بر هم خوردن آن، پدیده رسوب رخ دهد (Oskui et al., 2006).

برک^۱ و همکاران (۱۹۹۰) پس از بررسی تأثیر ترکیب نفت بر روی رسوب آسفالتین، نتیجه گرفتند که تغییر ترکیبات نفت داخل مخزن بر میزان رسوب آسفالتین مؤثر است. شکل ۲-۱۰ تغییر حلالیت یک نمونه نفت زنده (Oil2) را هنگام اختلاط با یک گاز (HCG) شامل هیدروکربن‌های سبک نشان می‌دهد. پارامتر حلالیت آلکان‌های سبک کم است. بنابراین اگر به نفت اضافه شود حلالیت آن را کاهش

^۱ Burke

داده و در نتیجه سبب رسوب آسفالتین می شود (Burke et al., 1990).



شکل ۲-۱۰: رابطه بین فشار و پارامترهای حلالیت یک نفت خام با HCG در دمای ۲۱۸ درجه فارنهایت (Burke et al., 1990).

تغییر در ترکیب نفت خام از اختلاط سیالات با نسبت‌های معین به وجود می‌آید. کاهش تعداد خطوط جریان با ترکیب جریان‌ات چندین چاه یا حفاری چاه‌های چندشاخه‌ای^۱ از ملاحظات رایج در سیستم‌های حفاری دریایی است. این تصمیم شاید موجب کاهش هزینه‌های حفاری شود اما اگر این سیالات با همدیگر سازگار نباشند ممکن است باعث ایجاد مشکلاتی شود. مثلاً، اختلاط جریان‌های نفتی می‌تواند موجب تشکیل رسوب آسفالتین گردد. این مشکل همچنین ممکن است زمانی اتفاق بیفتد که سیالاتی با دانسیته‌های مختلف با هم مخلوط شوند. مثلاً در ترکیب یک میعان گازی با نفت سیاه^۲، ممکن است با این مشکل مواجه شود؛ زیرا دانسیته فاز مایع و پارامتر حلالیت نفت خام کاهش یافته و آسفالتین‌ها تجمع پیدا می‌کنند (Moritis, 2001).

^۱ Multilateral

^۲ Black oil

ترکیب نفت خام همچنین در حضور گل‌های پایه نفتی تغییر می‌کند. در این مورد، نقطه شروع آسفالتین می‌تواند تحت تأثیر آلودگی ناشی از سیالات حفاری قرار گیرد. فشار فوق تعادلی در عملیات حفاری موجب هجوم گل به داخل سازند و اختلاط آن با سیال مخزنی می‌شود. یک گل حفاری پایه نفتی می‌تواند ترکیب نفت و رفتار فازی آسفالتین را تغییر دهد و موجب تفسیر اشتباه اطلاعات گردد. اگر نمونه سیال مخزنی که به آزمایشگاه فرستاده می‌شود از گل‌های پایه نفتی آلوده باشد، نتایج آزمایشگاه باید تصحیح شود تا اثر این آلودگی حذف شود (Muhammad, 2004).

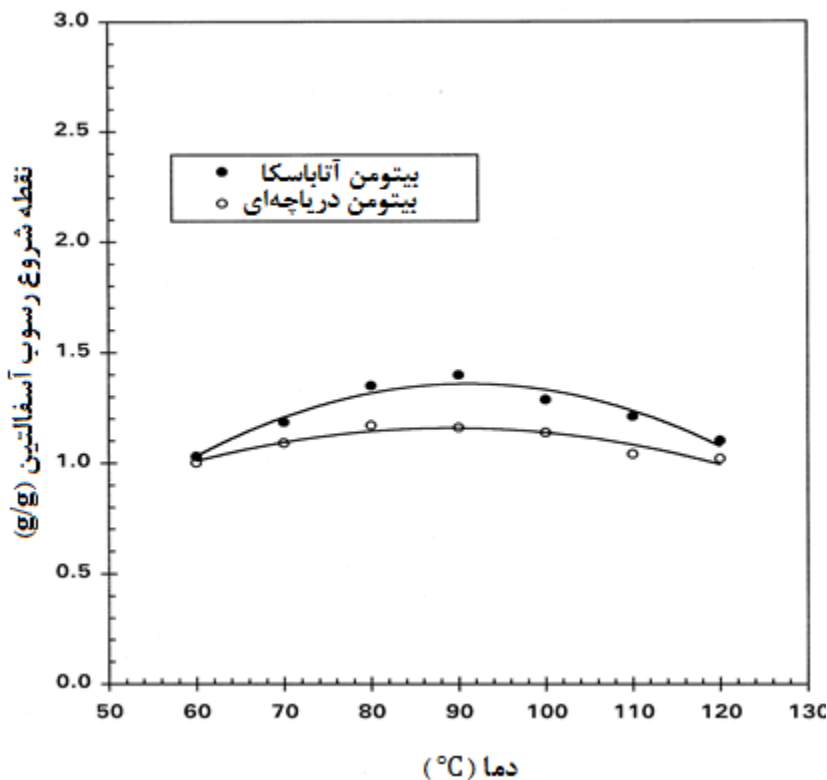
۲-۱۰-۲ اثر دما

تحقیقات انجام شده در این زمینه بیانگر اثر دوگانه دما بر میزان رسوب آسفالتین است. به این معنی که بعضی از نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهند که با افزایش دما، رسوب بیشتری از ذرات آسفالتین ایجاد می‌شوند و در مقابل، نتایج دیگر تحقیقات نشان دهنده کاهش میزان رسوب آسفالتین با افزایش دما است (Mousavi-Dehghani *et al.*, 2004).

پرمانو^۱ و همکاران (۱۹۹۹) با اندازه‌گیری افت فشار درون یک فیلتر، اثر دما را بر مقدار رسوب آسفالتین بررسی کردند. آن‌ها در آزمایش‌های خود از نرمال هپتان به عنوان عامل رسوب استفاده کردند و دامنه تغییرات دما را در محدوده ۶۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفتند. نتایج حاصل از کارهای آزمایشگاهی آن‌ها در شکل ۲-۱۱ نشان داده شده است. این شکل نشان دهنده نسبت عامل رسوب مورد نیاز به نفت خام در نقطه شروع رسوب برحسب دمای آزمایش است (Peramanu *et al.*, 1999). همان‌طور که از شکل ۲-۱۱ مشخص است با افزایش دما، نسبت عامل رسوب به نفت خام جهت آغاز رسوب افزایش می‌یابد و پس از عبور از یک مقدار ماکزیمم، در ادامه کاهش می‌یابد. این بدان معنی است که در دماهای پایین، افزایش دما باعث پایدارتر شدن سیستم و یا بیشتر شدن میزان حلالیت آسفالتین می‌شود و در نتیجه نمونه نفتی برای رسوب، به عامل رسوب بیشتری نیاز دارد. در دماهای

^۱ Peramanu

بالا با افزایش دما، پایداری سیستم کاهش می‌یابد و به حلال کمتری جهت ایجاد رسوب نیاز است. این محققین، چنین مسئله‌ای را با تئوری حلالیت و ساختار کلئیدی نفت خام هماهنگ دانستند. بر این مبنا در دماهای پایین پدیده حل‌شوندگی آسفالتین و در دماهای بالا حالت کلئیدی آن غالب است (Peramanu *et al.*, 1999).



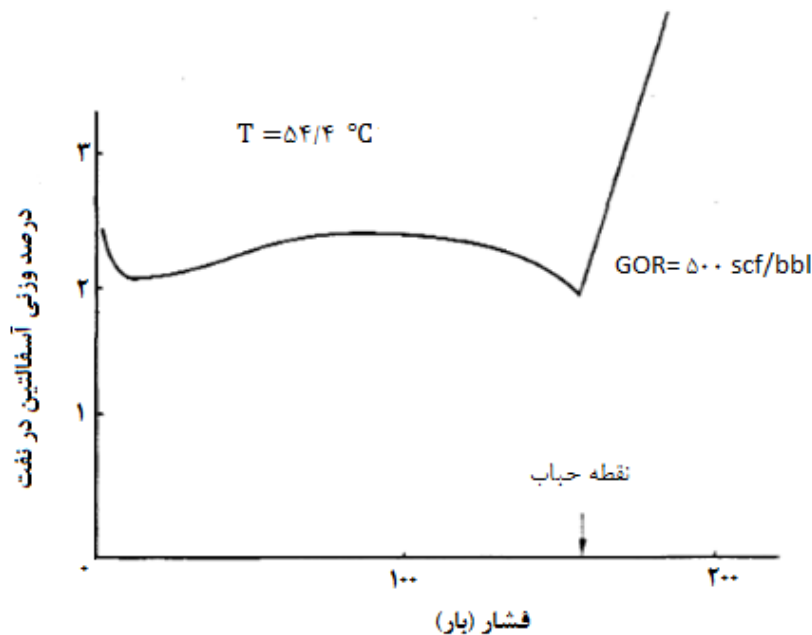
شکل ۲-۱۱: تأثیر دما بر پایداری دو نوع بیتومن (Peramanu *et al.*, 1999).

۲-۱۰-۳ اثر فشار

تغییر فشار می‌تواند سیستم کلئیدی نفت را از حالت پایدار خارج کرده و بر تجمع و رسوب آسفالتین تأثیر بگذارد. هیرشبرگ^۱ و همکاران (۱۹۸۴) با استفاده از مدل ترمودینامیکی و انجام برخی آزمایش‌ها، تأثیر فشار بر روی رسوب آسفالتین را تشریح و حلالیت آسفالتین در یک نمونه نفت را با استفاده از مدل پیشنهادی تفسیر نمودند. شکل ۲-۱۲ نتیجه این تحقیقات را نشان می‌دهد. این نتایج تأیید می‌کند

^۱ Hirschberg

که حلالیت آسفالتین در بالای نقطه حباب^۱ با افزایش فشار زیاد می‌شود. آن‌ها دلیل این امر را با استفاده از پارامتر حلالیت در فاز مایع بیان نمودند. به این صورت که در زیر نقطه حباب با افزایش فشار، گاز بیشتری در مایع حل خواهد شد و ترکیب نفت تغییر می‌کند که در نتیجه پارامتر حلالیت مایع کاهش یافته و باعث رسوب می‌گردد؛ بنابراین مقدار حلالیت آسفالتین در نفت در نقطه حباب دارای کمترین مقدار است و در نتیجه بیشترین میزان رسوب را خواهد داشت.



شکل ۲-۱۲: تأثیر فشار بر میزان حلالیت آسفالتین یک نفت خام.

برک و همکاران (۱۹۹۰) با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی و مدلی که ارائه نمودند تأثیر دما، فشار و ترکیبات مخزن را به طور همزمان بر رسوب آسفالتین مورد بررسی قرار دادند. بر مبنای مدل ارائه شده، با کاهش فشار تا نقطه حباب به دلیل کاهش دانسیته، حلالیت کاهش پیدا می‌کند. در نقطه حباب با کاهش فشار، گازهای محلول در نفت خارج شده و در نتیجه مقدار نسبی اجزای سنگین در نفت باقی‌مانده، افزایش می‌یابد و باعث افزایش پارامتر حلالیت مخلوط می‌گردد. طبق این رفتار، بیشترین

^۱ Bubble Point

مقدار تجمع و رسوب در فشار نقطه حباب خواهد بود.

۲-۱۰-۱۴ اثر تنش برشی

مسئله ناپایداری در اثر تنش برش اخیراً در پمپ‌های میله‌ای و پمپ‌های الکتریکی شناور^۱ (ESP) مشاهده شده است. تنش برشی با افت فشار درون‌چاهی و مخلوط سازی در تجهیزات سطحی همراه است. دانشور و همکاران (۲۰۰۵) اثر نرخ مخلوط کردن بر روی اندازه لخته آسفالتین را مشاهده کردند. آن‌ها دریافتند که لخته‌های آسفالتین برگشت‌پذیر است. در نرخ‌های مخلوط بالاتر، لخته‌های آسفالتین از هم پاشیده و اندازه ذرات خوشه‌های آسفالتین کاهش پیدا می‌کند. توزیع اندازه ذرات نشان می‌دهد که با افزایش تنش برشی، فرآیند شکست غالب است (Daneshvar, 2005).

وجود تنش‌های برشی می‌تواند باعث جداسازی و از بین رفتن لایه‌های رزین اطراف آسفالتین شود. نیروهای جاذبه از نوع پیوندهای لاندون^۲ که برای جذب زنجیره‌های بزرگ آلکیل بوده و نیز پیوند پای^۳ که ذرات آسفالتین را با رزین به هم متصل می‌کنند، توسط نیروهای برشی کوچک می‌توانند از بین روند. هنگامی که پیوند پای توسط نیروهای تنش برشی از هم گسسته شدند، ذرات آسفالتین سازگاری خویش را با محیط نفت خام از دست داده و رسوب می‌کند.

۲-۱۱ مشکلات حاصل از رسوب آسفالتین

رسوب آسفالتین و انباشته شدن آن، یکی از مشکلات معمول آسیب سازندی است. آسفالتین‌های رسوب کرده می‌توانند تحرک‌پذیری^۴ سیال هیدروکربوری را با بستن فضاهای متخلخل و نیز جذب شدن بر سطح سنگ، کاهش دهند. در جذب شدن ذرات آسفالتین بر سطح سنگ، ترشوندگی سازند از حالت آب‌دوست به نفت‌دوست تغییر می‌کند. همچنین گرانروی سیال هیدروکربوری نیز افزایش یافته و

^۱ Electrical Submersible Pumps

^۲ London Force

^۳ PI Bonding

^۴ Mobility

تحرك پذیری سیال کاهش می‌یابد. در این حالت ضریب پوسته نیز افزایش یافته که منجر به کاهش و یا توقف تولید گردد.

بر اساس طبقه‌بندی لئونتاریتیس^۱ آسیب‌هایی که در اثر رسوب آسفالتین به سیستم القا می‌شوند، به سه دسته می‌توان تقسیم نمود. اولین عامل، آسیب‌هایی هستند که موجب افزایش گرانی سیال مخزن می‌شوند. به عنوان مثال گرانی نفت با افزایش غلظت ذرات آسفالتین در ناحیه نزدیک اطراف چاه افزایش می‌یابد. دومین عامل تغییر ترشوندگی سازند مخزنی است که با جذب ذرات آسفالتین بر روی فضاهای متخلخل سنگ، ترشوندگی از آب‌دوست به نفت دوست تغییر می‌کند. این پدیده کمتر محتمل است. زیرا سازندهایی که در مخازن آسفالتینی وجود دارند، به دلیل این که قبل از حفر چاه و تولید از مخزن، ذرات آسفالتینی طی دوره‌های طولانی زمین‌شناسی در معرض فضاهای متخلخل بوده‌اند، از ابتدا دارای ترشوندگی مخلوط^۲ و یا نفت‌دوست می‌باشند. سومین عامل ممکن را می‌توان کاهش تراوایی سازند مخزنی به دلیل گرفتگی فضاهای خالی با آسفالتین به شمار آورد (Leontaritis, 1998).

۲-۱۱-۱ کاهش تراوایی سنگ مخزن

همان‌طور که قبلاً ذکر شده آسفالتین‌ها قبل از رسوب به حالت لخته در می‌آیند. در حقیقت تشکیل رسوب آسفالتین بعد از مرحله لخته شدن آن اتفاق می‌افتد. در زمان لخته شدن آسفالتین در سنگ مخزن، بعضی از آسفالتین‌ها به درون حفرات رفته و بقیه نیز به همراه جریان سیال حمل می‌شوند در دهانه حفره‌ها حبس خواهند شد و مطابق شکل ۲-۱۳ تراوایی سنگ مخزن را کاهش می‌دهند (Leontaritis et al., 1994)؛ بنابراین یکی از مواردی که با رسوب آسفالتین رخ می‌دهد، کاهش تراوایی سازند مخزنی است. وجود آسفالتین و رسوب آن در نفت خام به عنوان عاملی مهم که بر خواص سنگ مخزن، تراوایی و نیز اشباع نقاط پایانی مؤثر است می‌تواند مورد بررسی قرار گیرد. پیرو^۳ و همکاران

^۱ Leontaritis

^۲ Mixed Wet

^۳ Piro

(۱۹۹۶) با انجام تعدادی آزمایش، جذب آسفالتین را بر ماسه سنگ مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها نتیجه گرفتند که جذب آسفالتین پدیده‌ای پیوسته بوده و در آن میزان آسفالتین جذب شده بر سطح سنگ با افزایش زمان جریان داده سیال، افزایش می‌یابد (Piro, 1996). کامات^۱ و همکاران (۱۹۹۳) با انجام چند آزمایش سیلاب‌زنی آب، رسوب آسفالتین را بر روی سنگ‌های از نوع متراکم^۲ و غیر متراکم^۳ بررسی کردند (Kamath et al., 1993). بر اساس همین مطالعات، کاهش تراوایی به دلیل دو مکانیسم متفاوت رخ می‌دهد.

۱ - گلوگاه‌ها و فضاهای خالی کوچک‌تر توسط ذرات بزرگ‌تر آسفالتینی پر می‌شوند.

۲ - تجمع و جذب آسفالتین‌های کوچک‌تر در فضاهای خالی بزرگ‌تر باعث کاهش شعاع در دسترس این فضا خواهد شد.

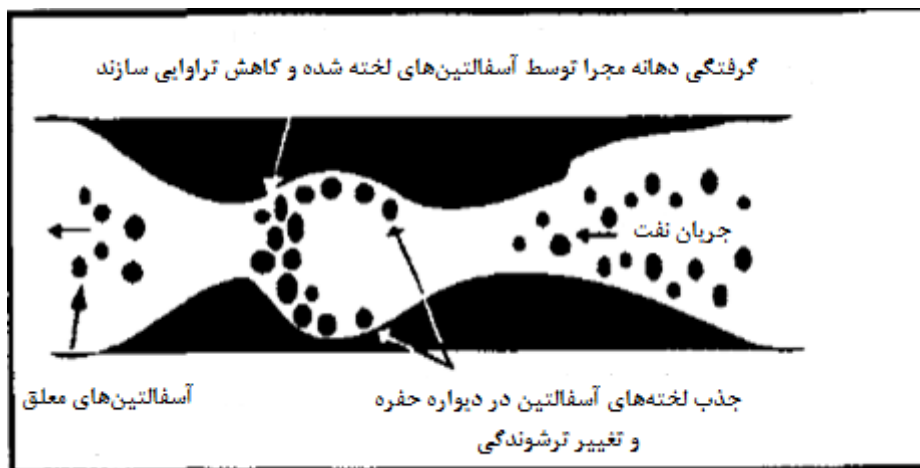
پس از آن عده‌ای دیگر به این نتیجه رسیدند که رسوب پیوسته آسفالتین باعث ایجاد آسیب سازندی و کاهش تراوایی، در دبی‌های بالا در سنگ‌های کربناته می‌شود (Ali and Islam., 1998). نکته مهم دیگر این‌که رسوب آسفالتین باعث ایجاد آسیب بیشتری در سازندهایی با تراوایی کمتر نسبت به سازندهایی با تراوایی بیشتر می‌شود. به طور خلاصه می‌توان گفت تأثیر رسوب آسفالتین بر کاهش تراوایی به عوامل زیر بستگی دارد:

- توزیع اندازه ذرات آسفالتین نسبت به توزیع اندازه حفرات
- میزان رسوب آسفالتین
- میزان جذب آسفالتین در حفره‌های ریز و بزرگ
- میزان حلالیت آسفالتین هنگام جریان سیال از حفرات

^۱ Kamath

^۲ Consolidate

^۳ Unconsolidate



شکل ۲-۱۳: رسوب آسفالتین در دهانه حفره و کاهش تراوایی سنگ مخزن (Leontaritis et al., 1994)

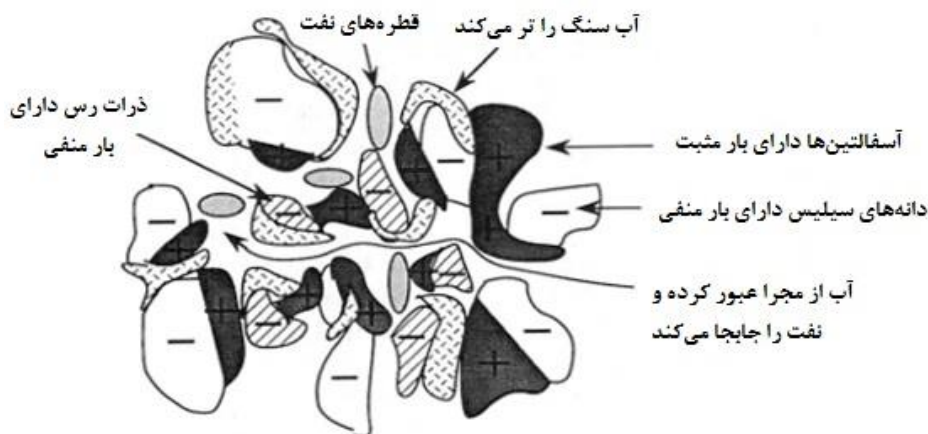
۲-۱۱-۲ تغییر خاصیت ترشوندگی سنگ مخزن

ترشوندگی به عنوان عاملی مهم در فرآیندهای مختلف بهره‌برداری، یک ویژگی مشترک سنگ-سیال بوده که در منحنی‌های تراوایی نسبی کاربرد فراوانی دارد. ترشوندگی به صورت تمایل یک سیال برای چسبیدن یا جذب شدن به سطح یک جسم جامد در حضور یک سیال امتزاج‌ناپذیر دیگر، تعریف می‌شود (Anderson, 1986). سنگ‌ها ممکن است نسبت به آب و یا نفت ترشونده باشند. همچنین حالت‌های میانه یا مخلوط نیز وجود دارد. اگر مخزنی آب-تر باشد در عملیات سیلاب‌زنی بازدهی بهتری نسبت به مخازن نفت-تر خواهد داشت. این خاصیت همچنین بر نحوه توزیع سیال در زمان فرآیندهای جابجایی تأثیر بسزایی دارد. رسوب آسفالتین همان‌طور که قبلاً ذکر شده بود باعث تغییرات ترشوندگی می‌شود. جرم مولکولی بالا و نیز قطبیت بالای نفت خامی که شامل ذرات آسفالتینی است، را به عنوان اولین عاملی می‌توان نام برد که ترشوندگی را تغییر می‌دهد. همچنین محاسبات مختلف نشان داده شده که رسوب آسفالتین می‌تواند در تغییر ترشوندگی مؤثر باشد. تغییرات ترشوندگی و نیز کشش سطحی بین آب و نفت می‌تواند اثرات مهمی در فرآیند جابجایی و برداشت نفت داشته باشد و پتانسیل جابجایی و بازیافت نفت خام را کاهش دهد.

تنها یکی از اجزای تشکیل دهنده نفت خام قابلیت برقراری واکنش با سطح سنگ مخزن را دارد.

تحقیقات صورت گرفته در این زمینه وابستگی شدید ترشوندگی با مقدار جذب اجزای سنگین نفت روی سنگ مخزن را نشان می‌دهد. این اجزا گروه‌های قطبی ترکیب نفت را شامل می‌شوند و اساساً آسفالتین و رزین می‌باشند (Collins and Melrose, 1983). اکثر آسفالتین‌های لخته شده مخصوصاً ذرات قطبی و باردار به ذرات با بار منفی و ماسه‌های آب-تر می‌چسبند و ترشوندگی سنگ مخزن را تغییر داده و آن را نفت‌تر می‌کنند. مطابق شکل ۲-۱۴، به واسطه قطبی بودن آسفالتین‌ها و حضور گروه‌های عاملی در ساختار مولکولی آسفالتین‌ها، نوعی بار سطحی در سطح تماس آن‌ها به وجود می‌آید و بر روی ذرات با بار منفی و آب-تر مینرال‌های تشکیل‌دهنده سنگ مخزن جذب می‌شوند؛ که در نهایت باعث تغییر ترشوندگی سنگ مخزن از حالت آب‌دوست به نفت‌دوست می‌شود (Leontaritis et al., 1994).

در مورد تأثیر مقدار درصد آسفالتین نفت بر خاصیت ترشوندگی به صورت آزمایشگاهی با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مورد بررسی قرار گرفته که در پیوست (۱) نحوه چگونگی آزمایش و همچنین نتایج آن شرح داده شده است. نتایج آزمایش نشان داد که با افزایش درصد آسفالتین میزان زاویه تماس بین سطح شیشه و قطره نفت خام بیشتر شده که باعث می‌شود سطح شیشه به مرور زمان خاصیت نفت‌دوستی پیدا کند و باعث پخش شدن قطره نفت بر سطح شیشه شود.



شکل ۲-۱۴: جذب آسفالتین‌ها بر روی سنگ که باعث تغییر ترشوندگی می‌شود (Leontaritis et al., 1994).

فصل سوم

تشریح مدل موازنه جمعیت در بررسی توزیع اندازه ذرات آسفالتین

۱-۳ مقدمه

موازنه جمعیت یا معادله پیوستگی ذرات برای تشریح نحوه تغییرات خواص ذرات در فرآیندهای ذره‌ای به کار می‌رود. در این نوع فرآیندها، یک فاز به صورت ذاتی از جنس جامد یا مایع درون یک سیال پیوسته پخش می‌شود و خواص فاز ناپیوسته ممکن است از ذره‌ای به ذره‌ای دیگر تغییر کند. مدل‌سازی فرآیندهای فیزیکی ذرات تاکنون موضوع بسیاری از پژوهش‌های بیش از نیم قرن گذشته بوده است. مفهوم موازنه جمعیت در رشته‌های مختلف مهندسی از قبیل عمران (محیط‌زیست)، شیمی، هوافضا، مکانیک، پزشکی (تشکیل لخته خون، سنگ کلیه و تومورها) و هواشناسی از اهمیت بالایی برخوردار است. این نوع از فرآیندها شامل چهار بخش شامل هسته‌زایی، رشد، شکست و تجمع ذرات است. روش موازنه جمعیت طیف وسیعی از سیستم‌هایی با فاز پخش شده مثل پخش جامد-مایع، گاز-مایع، گاز-جامد و پخش مایع - مایع را پوشش داده است. در حال حاضر طیف وسیعی از کاربردها مثل پلیمریزاسیون، تبلور، راکتور ذره‌ای، فرآیندهای بیولوژیکی، تخمیر را شامل می‌شود. چنین رویکرد ریاضی در هر کدام از این سیستم‌ها همراه با ذرات جامد، حباب یا سلول‌هایی است که حضور و یا تشکیل آن‌ها ممکن است نیازمند در نظر گرفتن ملاحظات در رفتار سیستم تحت بررسی باشد. بسیاری از سیالات صنعتی حاوی یک فاز دوم با توزیع ذرات مختلف است. توزیع ذراتی که به صورت ذرات جامد، حباب و قطرات می‌باشند، می‌توانند با انتقال و واکنش‌های شیمیایی در داخل سیستم‌های چند فازی رشد یابند (Puel et al., 2003; Ramkrishna and Mahoney., 2002).

در این فصل ابتدا معادله موازنه جمعیت به طور کامل شرح داده می‌شود. سپس پارامترهای مؤثر بر آن یعنی هسته‌سازی و رشد، خوشه‌ای شدن و شکست توضیح داده شده و برای حل معادله از روش گسسته کردن استفاده شده است می‌شود. در ادامه معادلات مربوط به گسسته کردن هر یک از فرآیندها به دست می‌آید.

۲-۳ تئوری موازنه جمعیت

برای بررسی سیستم‌های ذره‌ای لازم است مختصات هر ذره معرفی شود. این مختصات به دو مختصات درونی و بیرونی تقسیم می‌شود. مختصات درونی شامل خواص مرتبط با حالت درونی ذره است؛ از خواص درونی می‌توان به اندازه، غلظت، فعالیت شیمیایی و عمر ذره اشاره کرد. هر کدام از این خواص یکی از محورهای مختصات درونی را تشکیل می‌دهند. تعداد و نوع آن‌ها بستگی به کاربردشان دارد. مختصات بیرونی بیانگر موقعیت مکانی ذره بوده و شامل ابعاد طول، عرض و ارتفاع است (Randolph and Larson., 1971). از ترکیب محدوده‌های هر کدام از ابعاد درونی و بیرونی فضای فاز ذره‌ای تشکیل می‌شود. برای انتخاب هر کدام از ابعاد اعم از ابعاد درونی و یا بیرونی دو شرط لازم است.

۱- نیاز به داشتن مقدار یا نرخ تغییرات آن‌ها.

۲- دخیل بودن آن‌ها در فرآیندهای تولد^۱ و مرگ^۲ (Ramkrishna, 2000).

در بیشتر کاربردها تنها بعد درونی مورد بحث، اندازه ذرات است که به صورت طول، سطح جانبی و حجم ذرات بیان می‌شود. در این پایان‌نامه از آن‌جا که هدف بررسی توزیع اندازه ذرات آسفالتین است؛ تنها بعد مورد بررسی بعد طول (قطر) ذرات است. همان‌طور که قبلاً گفته شد معادله موازنه جمعیت از چهار بخش هسته‌سازی، رشد، تجمع و شکسته شدن تشکیل شده است که در این بخش این چهار فرآیند توضیح داده می‌شود.

۱-۲-۳ هسته‌سازی^۳

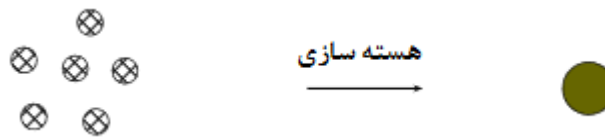
هسته‌سازی، تشکیل یک ذره در اثر تجمع چندین غیر ذره مانند مولکول یا یون است. هسته‌سازی معمولاً به عنوان کوچک‌ترین ذرات ممکن در یک سیستم تلقی می‌شود. هسته‌سازی ایجاد یک بلور یا ذره با اندازه‌های بسیار کوچک در حد جمع شدن چند مولکول را در کنار هم گویند. به عبارت دیگر،

^۱ Birth

^۲ Death

^۳ Nucleation

هسته در ابتدا به صورت نقطه در اندازه نانومتر تشکیل می‌شود، سپس برای ایجاد ذراتی با اندازه محسوس‌تر و بزرگ‌تر که متلاشی نشود رشد می‌کند (Mullin, 2001). شکل ۱-۳ فرآیند هسته‌سازی در اثر برخورد چند ذره غیر ذره مثل مولکول یا یون و ایجاد یک ذره جدید را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۳: فرآیند تشکیل هسته‌سازی در اثر برخورد چند ذره (Haji Akbari Balou *et al.*, 2014).

به طور کلی فرآیند هسته‌سازی به دو نوع هسته‌سازی اولیه و ثانویه تقسیم می‌شود. شرط ایجاد هسته‌سازی اولیه بالا بودن فوق اشباعیت محلول نسبت به ذره مورد نظر است؛ و به دو نوع هسته‌سازی اولیه همگن^۱ و ناهمگن^۲ تقسیم می‌شود. تشکیل هسته در یک محلول فوق اشباع که ناخالصی در آن وجود نداشته باشد را هسته‌سازی اولیه همگن گویند. اگر هسته‌سازی ناشی از وجود ناخالصی مثل گرد و خاک در محلول باشد هسته‌سازی اولیه ناهمگن گفته می‌شود. هسته‌سازی ثانویه در اثر شکسته شدن ذرات بزرگتر و تبدیل شدن به هسته به وجود می‌آید. برای هسته‌سازی وجود فوق اشباعیت محلول الزامی است. در صورتی که هسته‌سازی به صورت اولیه در نظر گرفته شود؛ و از هسته‌سازی ثانویه صرف‌نظر شود، نرخ هسته‌سازی از رابطه (۱-۳) به دست می‌آید (Randolph and Larson., 1971).

$$B^0 = C \exp(-16N\pi\sigma^3M^2/3r^3T^3\rho^2\log^2S) \quad (1-3)$$

که C مقدار ثابت، N عدد آووگادرو، σ کشش سطحی بین جامد و مایع، M جرم ذره، Γ شعاع ذره، T دما، ρ دانسیته ذره، S نسبت فوق اشباعیت که برابر نسبت غلظت ماده حل‌شونده در محلول به غلظت ماده حل‌شونده در محلول اشباع است و B^0 نرخ هسته‌سازی بر حسب تعداد ذرات بر سانتی‌متر مکعب

^۱ Homogeneous

^۲ Heterogeneous

تعداد
($\frac{\text{تعداد}}{\text{cm}^3}$) است.

۲-۲-۳ فرآیند رشد^۱

پس از انجام فرآیند هسته‌سازی، زمانی که اندازه ذره به حدی رسید که دیگر متلاشی نشود فرآیند رشد ذرات آغاز می‌شود. مطابق شکل ۲-۳، رشد زمانی اتفاق می‌افتد که یک ذره مانند مولکول یا یون به سطح یک ذره چسبیده شود. اندازه ذره در فرآیند رشد ذرات به طور پیوسته افزایش پیدا می‌کند. یعنی غیر ذره به جای تشکیل هسته‌های جدید (و البته کوچک)، به هسته‌ها و ذرات از قبل تشکیل شده ناشی از فرآیند هسته‌سازی چسبیده و باعث بزرگ‌تر شدن ذرات می‌شوند. در این صورت مولکول‌های ماده حل شده با نفوذ درون محلول به سطح در حال رشد ذره‌ای می‌رسند و طی یک واکنش سطحی، جذب سطح ذره می‌شوند (Jones, 2002).



شکل ۲-۳: فرآیند رشد ذرات در اثر برخورد ذره با غیر ذره و تشکیل ذره بزرگ‌تر (Haji Akbari Balou *et al.*, 2014).

نرخ رشد ذرات به صورت رابطه (۲-۳) قابل محاسبه است (Randolph and Larson., 1971).

$$G_r = \frac{k(C - C_s)}{L} \quad (2-3)$$

که G_r نرخ رشد ذرات، K ضریب ثابت، L طول ذره، C و C_s به ترتیب غلظت ماده حل‌شونده در محلول و محلول اشباع است.

^۱ Growth

۳-۲-۳ فرآیند تجمع^۱

تجمع فرآیندی است که دو یا تعداد بیشتری از ذرات به هم چسبیده شده و یک ذره بزرگ‌تر را تشکیل می‌دهند. تعداد کل ذرات در فرآیند تجمع کاهش پیدا می‌کند در حالی که جرم ذرات تقریباً ثابت باقی می‌ماند. پدیده تجمع در برخی از فرآیندها مانند دانه‌بندی بسیار مهم بوده و نمی‌توان از آن صرف‌نظر کرد (Mullin, 2001). باید توجه داشت که محل اتصال ذرات کوچک به هم می‌تواند همان خطوط ضعیف در بدنه ذره باشد که در اثر برخورد موجب خرد شدن بلور از همان نقاط می‌گردد. این خطوط ضعیف در مطالعه بلورها در میکروسکوپ‌های قوی قابل مشاهده است. شکل ۳-۳ فرآیند حاصل از برخورد دو ذره کوچک و تبدیل به یک ذره بزرگ‌تر را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۳: فرآیند تجمع حاصل برخورد دو ذره کوچک و تشکیل ذره بزرگ‌تر (Haji Akbari Balou et al., 2014).

همان‌طور که گفته شد، فرآیند تجمع در اثر برخورد بیشتر از دو ذره با یکدیگر اتفاق می‌افتد؛ یعنی برای تشکیل فرآیند تجمع وجود حداقل دو ذره لازم است. به غیر از محلول‌های خیلی غلیظ، به ندرت برخورد بیش از دو ذره اتفاق می‌افتد و بنابراین می‌توان از آن صرف‌نظر کرد (Rahmani et al., 2004). در پدیده تجمع، بخشی از برخوردهای بین ذرات باعث تشکیل و تولد و بخشی دیگر از برخوردها باعث از بین رفتن و مرگ ذره‌ای با اندازه خاص می‌شود. تابع تولد $(B_A(V))$ و مرگ $(D_A(V))$ برای ذره‌ای با حجم V ناشی از فرآیند تجمع به ترتیب از روابط $(۳-۳)$ و $(۴-۳)$ به دست می‌آید.

$$B_A(V) = \frac{1}{2} \int_0^V c(u, v-u) n(u) n(v-u) du \quad (۳-۳)$$

$$D_A(V) = n(v) \int_0^\infty c(v, u) n(u) du \quad (۴-۳)$$

^۱ Aggregation

که تابع $c(v, u)$ کرنل تجمع^۱ است و بیانگر برخورد بین ذرات با حجم‌های معادل جرمی برابر u و v می‌باشد به شرطی که باعث چسبیده شدن ذرات به هم شوند. $n(u)$ و $n(v)$ به ترتیب دانسیته عددی ذرات با حجم u و v است که به صورت تعداد ذرات با اندازه خاصی در واحد حجم محلول در واحد اندازه ذره تعریف می‌شود.

۳-۲-۳-۱ کرنل تجمع

کرنل تجمع به طور عمده به وسیله دو فاکتور فرکانس برخورد^۲ و راندمان برخورد^۳ بین ذرات تعیین می‌شود. منظور از فرکانس برخورد، تعداد برخوردها و نحوه چگونگی برخورد بین ذرات در واحد زمان است و به صورت $\beta_{i,j}$ نمایش داده می‌شود و منظور از راندمان برخورد، میزان برخوردهای مؤثر است که باعث تجمع می‌شود و به صورت $\alpha_{i,j}$ نمایش داده می‌شود. در یک سیستم ذره‌ای، سرعت تجمع توسط کرنل تجمع مشخص شده است (Liu, 2014). منظور از مدل سازی فرآیند تجمع ذرات، یافتن مدلی برای کرنل این فرآیند است. مقدار کرنل تجمع از رابطه (۳-۵) به دست می‌آید:

$$C_{i,j} = \alpha_{i,j} \beta_{i,j} \quad (۳-۵)$$

۳-۲-۳-۱-۱ راندمان برخورد ذرات

حضور نیروهایی مثل نیروهای الکترواستاتیک و هیدرودینامیکی بین ذرات می‌تواند احتمال چسبیده شدن بین دو ذره برخورد کننده را کاهش دهد. به این معنی که برخورد بین دو ذره می‌تواند به صورت ناموفق باشد. در این صورت راندمان برخورد می‌تواند کمتر از یک باشد (Thomas et al., 1999). در حالت کلاسیک پیشنهاد شده به وسیله اسمولوچوسکی، مقدار راندمان برخورد برابر با یک بوده که این مدل مستقیم الخط^۴ نامیده می‌شود. در این دیدگاه جریان سیال تأثیری بر برخورد ذرات ندارد و برخورد

^۱ Aggregation kernel

^۲ Collision Frequency

^۳ Collision Efficiency

^۴ Rectilinear

بین ذرات ناشی از نیروهای بیم ذره‌ای است. با نزدیک شدن ذرات به همدیگر، سیال بین آن‌ها فشرده شده و به بیرون ترشح می‌کند. این امر باعث چرخش ذرات نسبت به یکدیگر شده و حرکت منحنی‌وار ایجاد می‌شود که شانس برخورد بین ذرات را کم می‌کند. یکی از مدل‌ها برای محاسبه مقدار راندمان برخورد بین ذرات توسط کاسترس^۱ و همکاران پیشنهاد شده است (Kusters *et al.*, 1991). کاسترس مشاهده کرد هر چقدر نسبت اندازه ذرات یا خوشه‌ها به یک نزدیک باشد و اندازه آن‌ها با هم برابر باشد، مقدار راندمان برخورد حداکثر و برابر با یک خواهد شد و هر چقدر این مقدار کوچک‌تر از ۰/۱ باشد، احتمال چسبیده شدن و تشکیل خوشه‌های بزرگ‌تر کمتر خواهد شد. کاسترس در تحقیقات بعدی رابطه (۶-۳) را به دست آورد (Kusters *et al.*, 1991).

$$\alpha_{ij} = \left[\frac{\exp(-x(1 - \frac{i}{j})^2)}{(i \times j)^y} \right] \times \alpha_{max} \quad (6-3)$$

که i و j بیان‌کننده این است که تجمع‌ها یا خوشه‌های برخوردکننده در کدام کلاس اندازه قرار دارند و α_{max} مقداری در محدوده بین صفر و یک هست ($0 \leq \alpha_{max} \leq 1$). پارامترهای x و y پارامترهای قابل تنظیمی هستند که به صورت آزمایشگاهی تعیین می‌شوند. با توجه به مطالعات گذشته، مقادیر آن‌ها برابر ۰/۱ فرض شده است (Soos *et al.*, 2006) ($x = y = 0/1$) و همکاران (۲۰۰۳) نشان دادند که مقادیر کوچک‌تر از x و y باعث رشد سریع‌تر تجمع‌ها می‌شوند. مقدار α_{max} برابر با ۱ در نظر گرفته شده است (Selomulya *et al.*, 2003).

^۱ Kusters

^۲ Selomulya

۳-۲-۳-۱-۲ فرکانس برخورد

تجمع، زمانی اتفاق می‌افتد که حداقل دو ذره به هم برخورد کرده و باعث چسبیده شدن این ذرات به هم شود. به استثنای محلول‌های خیلی غلیظ، از برخورد همزمان بین سه یا بیشتر ذرات می‌توان صرف‌نظر کرد. برای تجمع، ابتدا باید دو ذره توسط مکانیسم‌های انتقال به هم نزدیک شوند. مکانیسم‌های انتقال ذرات مجاور، تفاوت سرعت بین ذرات و علت برخورد است. به هر حال ذرات باقی‌مانده بعد از یک برخورد، بسته به نیروهای بین مولکولی به هم می‌چسبند. برخورد ذرات در یک محیط ممکن است ناشی از سه فرآیند مختلف باشد (Rahmani et al., 2004).

۱- حرکت براونی^۱

۲- تنش برشی سیال^۲

۳- اختلاف ته‌نشینی ذرات^۳

ذرات کوچک در یک محلول می‌توانند دارای حرکات تصادفی باشند که این حرکت، حرکت براونی یا تجمع پری‌سنتیک^۴ نامیده می‌شود. این پدیده در ذراتی با محدوده اندازه ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر اتفاق می‌افتد (Peltomaki, 2002). حرکت براونی وابسته به دما است و زمانی که اندازه ذرات ۱ میکرون و یا کمتر از آن باشد، پدیده حرکت براونی ذرات محسوس خواهد بود. همچنین در شرایطی که مقدار غلظت ذرات زیاد باشد (بزرگ‌تر از ۱۰ گرم بر لیتر) و مقدار تنش برشی کم یا صفر باشد، حرکت براونی محسوس خواهد بود (O'Brien and Colleen., 2003). فرکانس برخورد ناشی از حرکت براونی به صورت رابطه (۳-۷) به دست می‌آید (Rahmani et al., 2004).

^۱ Brownian motion

^۲ Fluid Shear

^۳ Differential Settling

^۴ Perikinetic Aggregation

$$\beta_{i,j} = \frac{2 k_B T (d_i + d_j)^2}{3 \mu (d_i d_j)} \quad (7-3)$$

فرکانس برخورد ناشی از حرکت براونی معمولاً باعث ایجاد تجمع‌های بزرگ نمی‌شود. انتقال ذرات به وسیله حرکت سیال می‌تواند باعث افزایش برخوردهای بین ذره‌ای شود که در نهایت تجمع مورد نظر در این حالت به دست می‌آید. این نوع برخورد، برخورد ارتوستتیک^۱ نامیده می‌شود. این نوع فرکانس برخورد، مرتبط با اندازه ذرات ۱ تا ۱۰ میکرون است (O'Brien and Colleen., 2003). فرکانس برخورد ناشی از نرخ برشی سیال به صورت رابطه (۸-۳) به دست می‌آید (Rahmani et al., 2004).

$$\beta_{i,j} = \frac{G}{6} (d_i + d_j)^3 \quad (8-3)$$

همان‌طور که گفته شد، معمولاً اگر اندازه ذرات زیر میکرومتر^۲ باشد حرکت براونی محسوس است. به هر حال هر چقدر رشد ذرات بزرگ‌تر می‌شود تجمع براونی از اهمیت کمتر و تجمع ناشی از نرخ برشی و اختلاف ته‌نشینی مهم‌تر خواهد شد (Levich, 1962). هان^۳ و لاولر^۴ (۱۹۹۲) برای بررسی مکانیسم اختلاف ته‌نشینی دریافتند که مقدار β تابعی از اندازه ذرات است و به وسیله قطر بزرگ‌تر بین دو ذره کنترل می‌شود. محققین آنالیزهای خود را برای مقایسه برخورد بین همه جفت ذرات با اندازه‌هایی در محدوده ۱ تا ۱۰۰۰ میکرومتر ادامه داده‌اند. برای طیف وسیعی از مقدار G ، محققین دریافتند زمانی که یک ذره کاملاً بزرگ و دیگری به طور قابل ملاحظه‌ای کوچک باشد اختلاف ته‌نشینی مکانیسم غالب است. در همه این حالت‌ها تجمع ارتوستتیک مکانیسم غالب برای فرآیند تجمع ذرات بود (Rahmani et al., 2004).

^۱ Orthokinetic

^۲ Submicrometer

^۳ Han

^۴ Lawler

فرکانس برخورد ناشی از اختلاف ته نشینی به صورت رابطه (۳-۹) به دست می آید.

$$\beta_{i,j} = \frac{\pi g}{72\mu} (d_i + d_j)^2 |\Delta\rho_i d_i^2 - \Delta\rho_j d_j^2| \quad (۳-۹)$$

که مقدار g ، شتاب ناشی از گراویته و $\Delta\rho_i = \rho_i - \rho$ برابر اختلاف چگالی مؤثر بین ذرات با اندازه کلاس i (ρ_i) و دانسیته سیال مورد نظر (ρ) است. در اکثر مطالعات انجام شده از دو مکانیسم فرکانس برخورد ناشی از اختلاف ته نشینی و حرکت براونی، به دلیل کمتر بودن مقادیر آنها در مقایسه با مکانیسم نرخ برشی سیال صرف نظر می شود (Rahmani et al., 2004). در این پایان نامه نیز از این دو مکانیسم صرف نظر شده است.

نتایج حاصل از مدل های کره صلب و فشرده برای مدل سازی ذرات آسفالتین اختلاف زیادی با نتایج آزمایشگاهی نشان می دهد. در واقع خوشه های آسفالتین ذرات کروی متراکم و توپر نیستند و با پیشرفت فرآیند خوشه ای شدن، رشد ذرات آسفالتین به صورت اجسام متخلخل با ساختار نامنظم و شاخه دار است. از این خوشه ها اغلب به عنوان خوشه ها یا کلوخه های فراکتالی یاد می کنند. بعد فراکتالی به صورت رابطه (۳-۱۰) است.

$$m_i \propto r_i^{d_f} \quad (۳-۱۰)$$

که در آن m_i برابر جرم خوشه، r_i برابر شعاع خوشه و d_f بعد فراکتالی خوشه است. بعد فراکتالی می تواند به جنس ذره، اندازه ذره، نرخ برشی و مدت زمان اعمال نرخ برشی بستگی داشته باشد (Bartelmes et al., 2003). ذرات با بعد فراکتالی کمتر، متخلخل تر بوده و نسبت به ذرات هم جرم خود که دارای بعد فراکتالی بزرگتری هستند دارای قطر ظاهری بزرگتری هستند. به این قطر ظاهری، قطر برخورد^۱ گفته می شود. در این دیدگاه فرض می شود که ساختار خوشه ها از آرایش فراکتالی اجزای سازنده با قطر d_p و حجم v_p تشکیل شده است. بنابراین برای خوشه ای با قطر معادل جرمی d_i

^۱Collision diameter

یک قطر برخورد d_{ci} که بزرگتر از d_i است فرض می‌شود. در این حالت قطر برخورد بین ذرات از رابطه (۱۱-۳) به دست می‌آید.

$$d_{ci} = d_p \left(\frac{x_i}{k_c} \right)^{1/df} \quad (11-3)$$

که d_p قطر اولیه ذره آسفالتین است و x_i تعداد ذرات تشکیل شده از قطر اولیه در یک لخته که در بخش i ام قرار گرفته و مقدار آن برابر با $2^{(i-1)}$ است. همچنین مقدار k_c برابر با یک فرض می‌شود (Sang and Englezos., 2012). d_f بعد فراکتال لخته یا خوشه است. در مورد بعد فراکتالی و ساختار فراکتالی آسفالتین‌ها در بخش ۳-۵ توضیح داده خواهد شد.

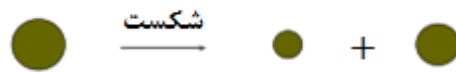
فرکانس برخورد خوشه‌های فراکتال آسفالتین با جایگذاری قطر برخورد ذرات d_{ci} به جای d_i به دست می‌آید که فرکانس تجمع به صورت رابطه (۱۲-۳) محاسبه می‌شود (Flesch *et al.*, 1999).

$$\beta_{i,j} = 0.31 G v_p (x_i^{1/df} + x_j^{1/df})^3 \quad (12-3)$$

در مدل‌سازی این پایان‌نامه، از رابطه (۱۲-۳) برای محاسبه کرنل تجمع استفاده شده است.

۳-۲-۴ فرآیند شکست

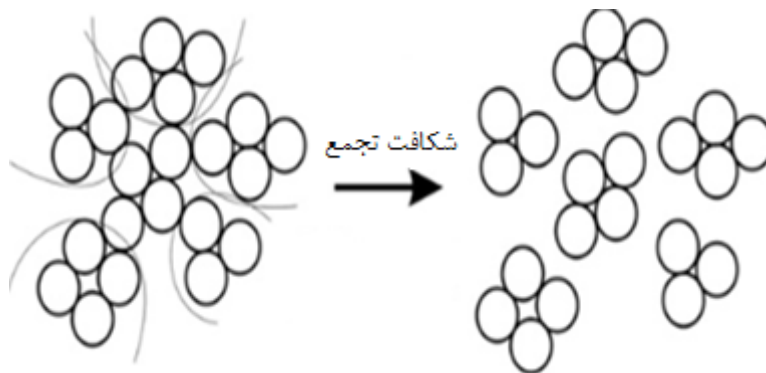
پدیده‌های هسته‌سازی و رشد ذرات به عنوان مکانیسم‌های اولیه در فرآیند تشکیل ذرات است. ذرات تشکیل شده تحت تأثیر پدیده‌های دیگری نیز قرار می‌گیرند که این پدیده‌ها به عنوان پدیده‌های ثانویه مطرح می‌گردند. ذرات در حین فرآیند با همدیگر برخورد کرده و به ذرات کوچک‌تری تبدیل می‌شوند (Puel *et al.*, 2003). در واقع مطابق شکل ۳-۴، در فرآیند شکست یک ذره بزرگ به دو یا چند ذره کوچک‌تر تبدیل می‌شود. فرآیند شکست تأثیر زیادی بر تعداد ذرات خواهد داشت و باعث افزایش در تعداد کل ذرات می‌شود؛ در حالی که جرم ذرات ثابت باقی می‌ماند. فرآیند شکسته شدن ذرات در بسیاری از فرآیندهای صنعتی نامطلوب است؛ در عوض در بسیاری از فرآیندها مانند آسیاب‌ها، خردکن‌ها وجود این پدیده بسیار مفید است (Puel *et al.*, 2003).



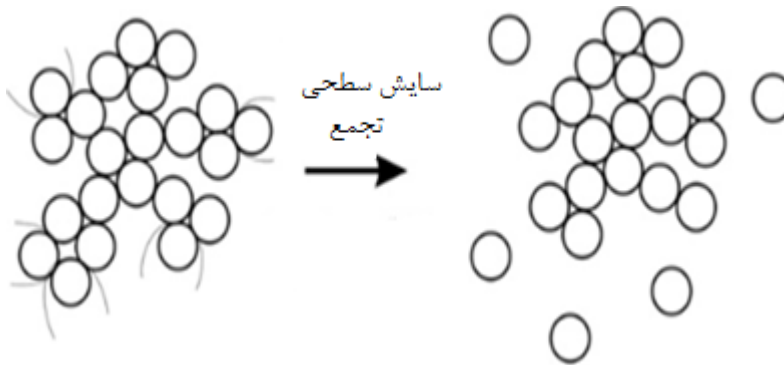
شکل ۳-۴: فرآیند شکست یک ذره بزرگ به دو ذره کوچکتر (Haji Akbari Balou *et al.*, 2014).

به طور کلی شکسته شدن ذرات به دو صورت شکافت^۱ لخته‌ها و یا ساییش سطحی^۲ آن اتفاق می‌افتد (Pandya and Spielman., 1983). شکل‌های ۳-۵ و ۳-۶ به ترتیب شکسته شدن تجمع بر اثر پدیده

شکافت و ساییش سطحی را نشان می‌دهد (Bubakova *et al.*, 2013).



شکل ۳-۵: فرآیند شکافته شدن تجمع و تشکیل تجمع‌های کوچکتر (Bubakova *et al.*, 2013).



شکل ۳-۶: فرآیند ساییش سطحی تجمع (Bubakova *et al.*, 2013).

حالت شکسته شدن خوشه یا لخته بستگی به ساختار خوشه دارد. ذرات با بعد فراکتال پایین، به دلیل

^۱Aggregates rupture

^۲Aggregate surface erosion

متخلخل بودن ساختار اغلب شکافته می‌شوند. به این دلیل که این ذرات در برابر نیروهای اعمال شده از مقاومت کمتری برخوردار هستند. سایش سطحی می‌تواند مکانیسم شکست خوشه‌هایی با بعد فراکتالی بالا باشد. زیرا این خوشه‌ها، نفوذپذیری کمتر و در نتیجه مقاومت بیشتر در مقابل جریان سیال دارند. در نرخ‌های برشی بالا، شکافت ذرات مکانیسم غالب شکست است (Barthelmes *et al.*, 2003). به دلیل این که فرآیند شکست کاملاً به طور اتفاقی ایجاد می‌شود، ارائه مدل برای آن بسیار مشکل‌تر از فرآیند تجمع است. به این دلیل نتایج بسیار کمی در زمینه مدل‌سازی شکست ذرات در مطالعات گذشته ارائه شده است. مطالعاتی که به بررسی سنتیکی پدیده شکست ذرات پرداخته‌اند به طور عمده مدل‌های کلی ارائه داده‌اند. هدف از مدل‌سازی فرآیند شکست، تشریح مدلی شامل نرخ شکست و تابع توزیع شکست است. در پدیده شکست ذرات، بخشی از فرآیندها باعث تولد و تشکیل و بخشی دیگر از فرآیندها باعث مرگ و از بین رفتن ذره‌ای با اندازه خاص می‌شود. توابع مرگ و تولد ناشی از پدیده شکست به ترتیب به صورت روابط (۳-۱۳) و (۳-۱۴) به دست می‌آید (Zhang and Lee., 2003).

$$B_B(v) = \int_0^v b\left(\frac{v}{w}\right) S(w)n(w)dw \quad (۳-۱۳)$$

$$D_B(v) = -S(v)n(v) \quad (۳-۱۴)$$

که $S(w)$ و $S(v)$ به ترتیب نرخ شکست^۱ برای ذرات با حجم w و v است و $b\left(\frac{v}{w}\right)$ تابع توزیع شکست^۲ بوده و بیانگر کسری از محصولات شکست خوشه‌ای بزرگ با حجم معادل جرمی w به خوشه‌ای کوچک‌تر با حجم v است.

^۱ Breakage rate

^۲ Fragments distribution function

۳-۲-۴-۱ کرنل شکست^۱

کرنل شکست از دو بخش تشکیل شده است. یکی شامل نرخ شکست که بیان کننده نرخ شکسته شدن ذرات در واحد زمان، و دیگری تابع توزیع شکست که نحوه شکسته شدن ذرات است (Liu, 2014). در این بخش این دو مکانیسم شرح داده شده است.

۳-۲-۴-۱-۱ نرخ شکست

نرخ شکست ناشی از نرخ برشی برای ذرات کروی و غیر قابل فراکتال به صورت رابطه (۳-۱۵) محاسبه می شود (Pandya and Speipmam., 1983).

$$S(i) = A' G^q V_i^{1/3} \quad (۳-۱۵)$$

همان طور که از رابطه (۳-۱۵) مشخص است مقدار نرخ شکست متناسب با حجم معادل جرمی (V_i) است و رابطه بین قطر معادل جرمی (d_i) و حجم معادل جرمی به صورت رابطه (۳-۱۶) تعریف می شود.

$$d_i \propto V_i = (x_i v_p)^{1/3} \quad (۳-۱۶)$$

پارامتر شکست A' و توان شکست q به صورت تجربی از طریق آزمایشگاه تعیین می شوند (Spicer and Pratsitis., 1996). با توجه به این که در واقعیت، خوشه های آسفالتین توسط نیروهای عمل کننده بر آن ها شکسته می شوند، در محلول ها، تنش برشی جایگزین نیروهای برشی خارجی می شوند. تنش برشی مشخصه (τ^*)، برای بدون بعد کردن تنش برشی تعریف می شود. τ^* معیاری از استحکام خوشه ها است. τ^* بزرگ تر بیان کننده این است که خوشه ها استعداد کمتری برای شکسته شدن در یک تنش برشی مشخص دارند که از رابطه (۳-۱۷) به دست می آید.

$$S_i \propto \left(\frac{\eta G}{\tau^*}\right)^q \quad (۳-۱۷)$$

رابطه بین دو پارامتر τ^* و A' به صورت رابطه (۳-۱۸) است.

^۱ Breakage kernel

$$\tau^* = \left(\frac{k_b}{A'}\right)^{1/q} \eta \quad (18-3)$$

که $k_b = 1 \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ برای تصحیح ابعادی دو طرف معادله استفاده شده است. همچنین η ویسکوزیته محلول مورد نظر است.

از آنجا که نیروی‌های در هم شکننده بر قطر برخورد ذرات اثر می‌گذارند، باید قطر معادل جرمی (d_i) با قطر برخورد ذره (d_{ci}) که در واقع بیانگر قطر واقعی ذره با در نظر گرفتن بعد فراکتال است، جایگزین شود. خوشه‌هایی با قطر برخورد یکسان اما بعد فراکتال کمتر، دارای تخلخل و بی‌نظمی بیشتر و در نتیجه دارای مقاومت کمتری در برابر جریان سیال بوده و به راحتی تحت نیروهای برشی شکسته می‌شوند (Tang et al., 2001). در این صورت با کاهش بعد فراکتال (با افزایش تخلخل) خوشه‌های آسفالتین مقدار نرخ شکست افزایش پیدا می‌کند که رابطه (۳-۱۹) برای نرخ شکست حاصل می‌شود.

$$S_i \propto v_p^{1/3} \left(\frac{d_{c,i}}{d_p}\right)^{3/d_f} \quad (19-3)$$

در نهایت برای ذره‌ای که از خوشه‌ای شدن تعداد x_i ذره اولیه به دست آمده نرخ شکست خوشه‌ها به صورت رابطه (۳-۲۰) به دست می‌آید.

$$S_i = A' G^q v_p^{1/3} \left(\frac{d_{c,i}}{d_p}\right)^{3/d_f} \quad (20-3)$$

که $d_{c,i}$ همان قطر برخورد یا قطر خوشه با در نظر گرفتن بعد فراکتال است. مقادیر A' و q در مطالعات گذشته به ترتیب برابر 0.047 و $1/6$ در نظر گرفته شده است (Barthelmes et al., 2003). در این پایان‌نامه، از رابطه (۳-۲۰) برای تعیین مقدار نرخ شکست استفاده شده است.

۲-۲-۴-۱-۲ تابع توزیع شکست

تابع توزیع شکست بیان کننده نحوه شکسته شدن ذرات بزرگتر و تبدیل آن به چند ذره کوچکتر است. در حالت کلی سه نوع تابع توزیع شکست وجود دارد؛ تابع توزیع شکست دوتایی^۱، سه تایی^۲ و نرمال^۳ (Zhang and Li., 2003). توابع توزیع شکست در واقع برای بیان خوشه تشکیل شده با حجم V_i از خوشه بزرگتر با حجم V_j است. تابع توزیع شکست دوتایی به این معنا است که یک خوشه بزرگتر به دو خوشه کوچکتر با اندازه برابر تقسیم می شود که فرم تابع به صورت رابطه (۲۱-۳) است.

$$\Gamma_{i,j} = \begin{cases} 2 & (V_i = V_j/2) \\ 0 & (V_i \neq V_j/2) \end{cases} \quad (21-3)$$

تابع توزیع شکست سه تایی بیان کننده این است که خوشه اولیه یا خوشه بزرگتر به دو خوشه کوچکتر با اندازه برابر شکسته می شود و یکی از محصولات این شکست، دوباره به دو قطعه کوچکتر شکسته می شود و دچار یک شکست دوتایی می شود که رابطه ریاضی آن به صورت رابطه (۲۲-۳) است:

$$\Gamma_{i,j} = \begin{cases} 2 & (V_i = V_j/4) \\ 1 & (V_i = V_j/2) \\ 0 & (V_i \neq V_j/4, V_j/2) \end{cases} \quad (22-3)$$

توزیع شکست نرمال که باعث به دست آمدن یک تابع توزیع نرمال اندازه خوشه می شود به صورت رابطه (۲۳-۳) بیان می شود:

$$\Gamma_{i,j} = \frac{V_j}{V_i} \int_{V_i=1}^{V_i} \frac{1}{\sigma_f \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(V - V_{fa})^2}{2\sigma_f^2} \right] dv \quad (23-3)$$

V_{fa} حجم معادل جرمی میانگین و σ_f انحراف معیار توزیع اندازه ذرات است (Zhang and Li., 2003).

^۱ Binary

^۲ Ternary

^۳ Normal

مطالعات انجام شده توسط محققین نشان داد که استفاده از هر کدام از توابع توزیع در جواب نهایی توزیع اندازه یکسان بوده و نتایج مشابهی را دارند. در بسیاری از موارد برای سادگی در محاسبات از تابع توزیع دوتایی استفاده شده است (Spicer and Pratsinis., 1996). در مدل این پایان‌نامه نیز از تابع توزیع دوتایی استفاده شده است.

همان‌طور که در مورد چهار مکانیسم مهم معادله موازنه جمعیت شرح داده شد، مکانیسم مربوط به هسته‌سازی و رشد ذرات فقط در محلول‌های فوق اشباع اتفاق می‌افتد. اما در این پایان‌نامه، محلول مورد نظر فوق اشباع نیست؛ بنابراین از فرآیندهای هسته‌سازی و رشد ذرات در معادله موازنه جمعیت صرف‌نظر می‌شود. با توجه به این فرض، معادله موازنه جمعیت به صورت رابطه (۳-۲۴) به دست می‌آید.

$$\frac{dn(v)}{dt} = B_A - D_A + B_B - D_B \quad (۳-۲۴)$$

با جایگذاری روابط (۳-۳)، (۳-۴)، (۳-۱۳) و (۳-۱۴) در رابطه (۳-۲۴) معادله نهایی موازنه جمعیت به صورت رابطه (۳-۲۵) به دست می‌آید.

$$\begin{aligned} \frac{dn(v)}{dt} = & \frac{1}{2} \int_0^v C(v-u, u)n(v-u)n(u) du - n(v) \int_0^\infty C(v, u)n(u) du \\ & + \int_0^\infty b\left(\frac{v}{w}\right) S(w)n(w) dw - S(v)n(v) \end{aligned} \quad (۳-۲۵)$$

مطابق معادله (۳-۲۵)، سیر تکاملی توزیع اندازه ذرات با زمان، ناشی از چهار بخش است. بخش اول از سمت راست معادله (۳-۲۵)، بیان‌کننده افزایش در دانسیته عددی ذرات با حجم v ناشی از تجمع بین ذرات کوچک‌تر با حجم‌های v و $(v-u)$ است. بخش دوم معادله، به کاهش در دانسیته عددی ذرات با حجم v ناشی از تجمع آن با هر ذره دیگر اشاره دارد. بخش سوم معادله، به افزایش در دانسیته عددی ذرات با حجم v ، زمانی که تجمع‌های بزرگ‌تر با حجم w به ذراتی با حجم v شکسته می‌شود اشاره دارد. بخش چهارم معادله، به کاهش در دانسیته عددی ذرات با حجم v زمانی که به ذرات کوچک‌تر شکسته می‌شود اشاره دارد (Englezos et al., 2011; Mietta et al., 2010).

۳-۳ حل معادله موازنه جمعیت

حل معادله موازنه جمعیت، توزیع اندازه ذرات را در زمان‌های مختلف ارائه خواهد داد. معادله موازنه جمعیت یک معادله دیفرانسیلی - انتگرالی است که برای حل آن نیاز به معلوم بودن پارامترهای کرنل تجمع، نرخ شکست، تابع توزیع شکست و همچنین مشخص بودن شرایط اولیه برای سیستم است. شرایط اولیه در زمان آغاز آزمایش ($t = 0$) تعیین و در برخی موارد هم مقداری برای آن فرض می‌شود. حل معادله موازنه جمعیت به دو صورت تحلیلی و عددی انجام می‌گیرد. حل تحلیلی معادله موازنه جمعیت به ندرت انجام می‌گیرد. در موارد نادری هم با فرض کردن حالت‌های بسیار ساده، حل تحلیلی برای معادله موازنه جمعیت انجام داده‌اند. بر خلاف روش‌های تحلیلی، روش‌های عددی فراوانی برای حل معادلات موازنه جمعیت در نظر گرفته شده است.

همان‌طور که گفته شد معادله موازنه جمعیت از نوع معادلات دیفرانسیلی - انتگرالی است. دلیل اصلی عدم وجود حل تحلیلی برای این معادلات، انتگرالی بودن عبارت‌های مربوط به تولد و مرگ ناشی از پدیده‌های شکست و تجمع ذرات است که معادلات به معادلات دیفرانسیلی - انتگرالی تبدیل می‌شوند. حتی بدون در نظر گرفتن عبارت‌های انتگرالی برای توابع تولد و مرگ ذرات، حل تحلیلی در بسیاری از موارد امکان‌پذیر نیست. مهم‌ترین روش‌های عددی موجود برای حل این معادلات به دو روش زیر است.

۱- روش شبیه‌سازی مونت کارلو^۱

۲- روش گسسته‌سازی^۲

۳-۳-۱ شبیه‌سازی مونت کارلو

این روش یکی از روش‌های مهم در حل معادلات موازنه جمعیت به خصوص در سیستم‌های پیچیده است. نحوه تغییر رفتار هر ذره بنا بر مدل‌های آماری تعریف می‌شود. حجمی از ذرات در یک فضای از

^۱ Monte Carlo

^۲ Discrete

پیش تعیین شده با توجه به توزیع اندازه اولیه آن‌ها پخش می‌شود. فرآیندهایی که منجر به ناپدید شدن ذرات موجود و ایجاد ذرات جدید می‌شود معمولاً با توابع احتمال مشخص می‌شوند. عیب این روش پیچیده بودن عملیات ریاضی آن است. مدل مربوط به فرجی و سلیمانی نظر (۲۰۱۰) با استفاده از این روش انجام شده بود.

۳-۳-۲ روش گسسته‌سازی

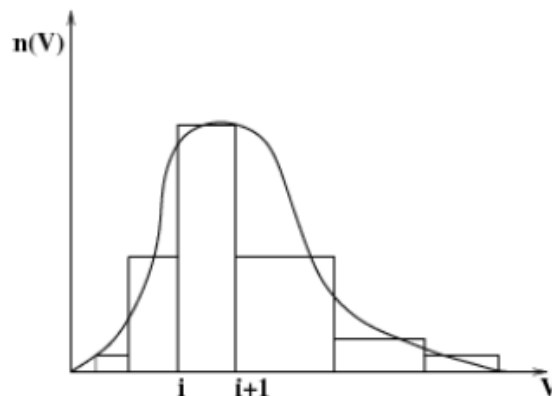
در این روش، متغیر مستقل که در این پایان‌نامه تعداد ذرات بوده به بازه‌های دلخواه تقسیم می‌شود. این روش، معادله موازنه جمعیت انتگرالی به تعدادی معادله موازنه جمعیت گسسته شده تبدیل می‌شود. با افزایش تعداد معادلات با توجه به تعداد بازه‌های گسسته شده، زمان مورد نیاز برای محاسبات برای مسائل پیچیده طولانی خواهد شد. در این پایان‌نامه از روش گسسته‌سازی برای حل معادله موازنه جمعیت استفاده شده است.

۳-۴ گسسته کردن معادلات موازنه جمعیت

همان‌طور که گفته شد یکی از روش‌های حل معادله موازنه جمعیت، استفاده از روش گسسته‌سازی است. در گسسته کردن معادله موازنه جمعیت، دامنه اندازه ذرات به بخش‌های کوچک‌تری تقسیم می‌شود و در نهایت معادله موازنه جمعیت که یک معادله انتگرالی - دیفرانسیلی است؛ به مجموعه‌ای از معادلات دیفرانسیلی معمولی (ODE) تبدیل می‌شود. تعداد این معادلات با تعداد بخش‌های گسسته شده برابر خواهد بود. تعداد این قطعات گسسته با توجه به اندازه کوچکترین و بزرگترین اندازه خوشه‌ها تعیین می‌شوند.

در نحوه تقسیم‌بندی دامنه اندازه ذرات باید دو شرط اساسی رعایت شود. اول بقای حجم ذرات و دیگری این‌که برای محصول‌های فرآیند خوشه‌ای شدن و شکست ذراتی که در المان‌های مختلف اندازه‌گیری قرار می‌گیرند المان‌های مورد نظر در مجموعه اندازه‌های گسسته وجود داشته باشند (Hounslow et al., 1988). مفهوم بقای حجم ذرات به این معنا است که وقتی دو ذره با هم برخورد

می‌کنند و ذره بزرگ‌تر ایجاد می‌شود حجم ذره حاصل برابر مجموع حجم‌های ذرات اولیه باشد. در فرآیند شکست نیز این قانون حاکم است یعنی هنگامی که ذره‌ای متلاشی می‌شود مجموع حجم‌های ذرات حاصل با حجم ذره اولیه برابر باشد. شکل ۳-۷ نمونه‌ای از نحوه گسسته کردن حجم ذرات را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۷: نحوه گسسته کردن حجم ذرات (Hounslow *et al.*, 1988).

باترهام^۱ و همکاران (۱۹۸۱) با توجه به انتخاب حجم ذرات به عنوان تنها بعد درونی در فضای فاز ذره، در ابتدا حالتی را در نظر گرفتند که در آن دامنه اندازه ذرات به فواصل گسسته برابری تقسیم شوند به گونه‌ای که $V_{i+1} - V_i$ مقداری ثابت باشد. همچنین آن‌ها اظهار داشتند که پوشاندن ناحیه‌ای نه چندان وسیع از دامنه اندازه ذرات، منجر به تولید تعداد زیادی المان حجم گسسته می‌شود که نوشتن یک معادله برای هر المان، باعث افزایش زمان محاسبات خواهد شد (Batterham *et al.*, 1981). برای پرهیز از این نتیجه نامطلوب، باید فواصل بین نقاط گسسته را زیاد کرد. در ادامه محققین دامنه اندازه گسسته‌ای را در نظر گرفتند که در آن حجم‌های گسسته ذرات در یک سری هندسی با نسبت ثابت $\frac{V_{i+1}}{V_i} = 2$ تولید می‌شوند. در این صورت با استفاده از این نسبت گسسته‌سازی، می‌توان با انتخاب مناسب کوچک‌ترین حجم V_p ، ذرات ریز و درشت را به خوبی پوشش داد، بی‌آنکه تعداد بیش از حد

^۱ Batterham

المان‌ها باعث پیچیده‌تر شدن محاسبات شود (Hounslow et al 1988). در سال‌های بعد لیتستر^۱ و همکاران (۱۹۹۳) مدل توسعه یافته‌ای را برای بیان گسسته‌سازی معادله موازنه جمعیت ارائه کردند. در مدل آن‌ها دامنه گسسته کردن به صورت رابطه (۳-۲۶) به دست می‌آید (Litster et al., 1993)

$$\frac{V_{i+1}}{V_i} = 2^{1/q} \quad (۳-۲۶)$$

که q یک عدد مثبت و صحیح است. مدل‌سازی هونسلاو و باترهام حالت خاصی است که در آن مقدار q برابر یک است. بیشتر کردن مقدار فواصل اندازه ذره، از طریق کاهش مقدار q امکان‌پذیر است. هر چقدر مقدار q کمتر باشد زمان محاسبات کاهش خواهد یافت.

به طور کلی روش‌های زیادی برای گسسته‌سازی معادله موازنه جمعیت وجود دارد که در این پایان‌نامه از روش گسسته‌سازی هونسلاو^۲ و همکاران استفاده شده است (Hounslow et al., 1988). در این روش با استفاده از گسسته‌سازی حجم ذرات، معادله دیفرانسیلی-انتگرالی (معادله (۳-۲۵)) به تعدادی معادله دیفرانسیل معمولی (به اندازه تعداد المان‌های گسسته شده) تبدیل می‌شود. در ادامه معادلات گسسته شده ناشی از فرآیندهای تجمع و شکست ذرات با استفاده از روش هونسلاو نشان داده شده است.

۳-۴-۱ گسسته کردن جمله هسته‌سازی

هسته‌سازی فرآیندی است که در طی آن ذرات اولیه در اندازه‌هایی در حد صفر تولید می‌شوند به طوری که کوچکترین اندازه ذرات در این فرآیند قرار می‌گیرند. با توجه به نرخ هسته‌سازی از رابطه (۳-۱)، تغییرات تعداد ذرات نسبت به زمان از رابطه (۳-۲۷) به دست می‌آید (Hounslow et al., 1988).

$$\frac{dN_i}{dt} = B^0 \quad (۳-۲۷)$$

^۱ Litster

^۲ Hounslow

که N_i بیانگر تعداد ذرات به دست آمده از گسسته‌سازی برای بخش i ام از المان است. هدف از گسسته کردن معادله موازنه جمعیت، به دست آوردن تعداد ذرات مربوط به هر المان (N_i) است که واحد آن تعداد ذرات بر واحد حجم سیال یا محلول می‌باشد.

۲-۴-۳ گسسته کردن جمله رشد

با توجه به نسبت گسسته‌سازی هندسی با رابطه $\frac{V_{i+1}}{V_i} = 2$ ، هونسلاو و همکاران جمله رشد برای مدل‌سازی تشکیل سنگ‌های مجاری ادراری را به دست آوردند. با توجه به طول ذره L_i به‌عنوان تنها بعد درونی، در هر بازه زمانی dt همواره تعدادی از ذرات (dN_{in}) در اثر پدیده رشد از مجموعه ذرات در المان $i - 1$ وارد مجموعه ذرات المان در بازه i ام می‌شوند که مقدار تعداد ذرات ورودی به المان i ام از رابطه (۲۸-۳) به دست می‌آید (Hownslow et al., 1988).

$$\begin{aligned} dN_{in} &= G_r n(L_i) dt \\ &= \frac{N_{i-1}}{L_i - L_{i-1}} G_r dt \end{aligned} \quad (28-3)$$

به طور مشابه، در همین بازه زمانی، تعدادی از ذرات در المان i ام در اثر پدیده رشد، از این المان خارج شده و به مجموعه ذرات المان $i + 1$ می‌پیوندند. رابطه (۲۹-۳) تعداد ذرات خروجی از سیستم را نشان می‌دهد.

$$dN_{out} = \frac{N_i}{L_{i+1} - L_i} G_r dt \quad (29-3)$$

در روابط (۲۸-۳) و (۲۹-۳)، G_r نرخ رشد ذرات است. در نهایت نرخ کلی رشد ذرات به صورت رابطه (۳۰-۳) گسسته می‌شود.

$$\frac{dN_i}{dt} = G_r \left(\frac{N_{i-1}}{L_i - L_{i-1}} - \frac{N_i}{L_{i+1} - L_i} \right) = \frac{G_r}{(r-1)L_i} (rN_{i-1} - N_i) \quad (30-3)$$

در رابطه (۳۰-۳)، r نسبت حد بالایی به حد پایینی هر کدام از دامنه‌های اندازه ذرات است که از رابطه (۳۱-۳) به دست می‌آید.

$$r = \frac{L_{i+1}}{L_i} \quad (31-3)$$

در روش گسسته‌سازی مربوط به هونسلاو و باترهام^۱ همیشه $r = \sqrt[3]{2}$ است (Hounslow *et al.*, 1988). هونسلاو و همکاران ضمن انجام تصحیح‌های مورد نیاز، شکل مدرن‌تر و دقیق‌تری از رشد ذرات را به صورت رابطه (۳۲-۳) ارائه دادند.

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{2G_r}{(r-1)L_i} \left(\frac{r}{r^2+1} N_{i-1} + N_i - \frac{r}{r^2+1} N_{i+1} \right) \quad (32-3)$$

۳-۴-۳ گسسته کردن جمله تجمع

هونسلاو و همکاران با نسبت گسسته‌سازی $\frac{V_{i+1}}{V_i} = 2$ برای دامنه حجم ذرات، جمله تجمع را به صورت رابطه (۳۳-۳) ارائه کردند. در پیوست (۲) نحوه اثبات گسسته کردن فرآیند تجمع توسط هونسلاو و همکاران آمده است (Hounslow *et al.*, 1988).

$$\begin{aligned} \frac{dN_i}{dt} = & \sum_{j=1}^{i-2} 2^{j-i+1} \alpha_{i-1,j} \beta_{i-1,j} N_{i-1} N_j + \frac{1}{2} \alpha_{i-1,i-1} \beta_{i-1,i-1} N_{i-1}^2 \\ & - N_i \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-i} \alpha_{i,j} \beta_{i,j} N_j - N_i \sum_{j=i}^{i_{max}} \alpha_{i,j} \beta_{i,j} N_j \end{aligned} \quad (33-3)$$

دو عبارت اول سمت راست معادله (۳۳-۳) بیان‌کننده تولید تجمع‌هایی در بخش i ام ناشی از برخورد تجمع‌هایی با اندازه کوچک‌تر است. عبارت‌های سوم و چهارم معادله (۳۳-۳) بیان‌کننده مرگ لخته‌ها در بخش i ام ناشی از برخورد با هر ذره در بخش‌های دیگر است (Englezos *et al.*, 2011).

^۱ Batterham

۳-۴-۴ گسسته کردن جمله شکست

با استفاده از سری هندسی $\frac{V_{i+1}}{V_i} = 2$ در تعیین المان‌های حجمی، نرخ تغییرات دانسیته عددی ذرات حاصل از معادله (۳-۱۳) و (۳-۱۴) به صورت رابطه (۳-۳۴) به دست می‌آید (Spicer and Prasinis., 1996).

$$\frac{dN_i}{dt} = -S_i N_i + \sum_{j=i}^{i_{max}} \Gamma_{ij} S_j N_j \quad (3-34)$$

عبارت اول سمت راست معادله (۳-۳۴) به مرگ لخته در بازه i ام ناشی از فرآیند شکسته شدن اشاره دارد؛ به این معنا که یک ذره با اندازه i با برخورد به ذرات دیگر شکسته شده و باعث از بین رفتن ذره با اندازه i می‌شود. عبارت دوم معادله بیان‌کننده تولد لخته در بازه i ام ناشی از فرآیند شکسته شدن لخته‌هایی با اندازه بزرگ‌تر از آن است. به این معنا که در اثر شکسته شدن ذره‌ای مثل j که بزرگ‌تر از ذره با اندازه i است ذره‌ای با اندازه i به وجود می‌آید (Englezos *et al.*, 2011).

در نهایت معادله پیوسته موازنه جمعیت که یک معادله انتگرالی - دیفرانسیلی است، با ترکیب کردن معادلات (۳-۳۳) و (۳-۳۴) به دستگاهی از معادلات دیفرانسیل معمولی تبدیل می‌گردد که باید به طور همزمان حل شوند. این دستگاه معادله با در نظر گرفتن یک شرایط اولیه مناسب، قابل حل خواهد بود. شرایط اولیه می‌تواند به صورت یک توزیع اندازه اولیه ذرات با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده در اولین لحظه آزمایش باشد.

۳-۵ ساختار فراکتال ذرات آسفالتین

۳-۵-۱ مفهوم فراکتال

یک ساختار فراکتال در حالت عادی یک شکل هندسی خشن، زبر و شکسته است که می‌تواند به زیر مجموعه‌ای از اجزا تقسیم شود؛ به این معنا که هر کدام از این زیر مجموعه‌ها (حداقل به طور تقریبی) یک تشابهی از مجموعه کل است. این خاصیت، خود متشابهی^۱ خوانده می‌شود. این مفهوم برای نخستین بار توسط مندلبورت^۲ (۱۹۷۵) مطرح شد. واژه فراکتال از کلمه لاتین فرکتوس^۳ به معنی شکسته شدن یا ترک خورده گرفته شده است (Mandelbort, 1982).

یک شکل فراکتال دارای مشخصات زیر است (Falconer, 2003).

- ۱- بسیار بی‌نظم‌تر از آن است که با زبان هندسی اقلیدسی نمی‌توان آن را بیان کرد.
- ۲- شکل فراکتال دارای حالت خود متشابهی (دست کم به صورت تقریبی و اتفاقی) است. از اشکال طبیعی که بتوان به صورت تقریبی آن‌ها را فراکتال خواند می‌توان به رشته کوه‌ها، صاعقه، خطوط ساحلی، دانه‌های برف و ذرات آسفالتین اشاره کرد. البته همه اشکال خود متشابه فراکتال نیستند. مثلاً خط واقعی (یک خط راست اقلیدسی) به طور قطع دارای خاصیت خود متشابهی است اما سایر مشخصات فراکتال‌ها را ندارد (Hohlfeld and Cohen., 1999).

۳-۵-۲ بعد فراکتال

قبل از معرفی بعد فراکتال، ابتدا بعد اقلیدسی بیان می‌شود. بیان ریاضی از بعد اقلیدسی، بر اساس چگونگی تغییر اندازه یک شکل با توجه به افزایش بعد خطی است. به عنوان مثال یک پاره خط یک بعدی را در نظر بگیرید؛ اگر بعد طولی یک پاره خط دو برابر شود، پس به اندازه مشخص، طول خط نیز دو برابر می‌شود. در یک جسم دو بعدی مانند مستطیل، اگر ابعاد خطی دو برابر شود؛ بنابراین مساحت

^۱ Self similarity

^۲ Mandelbort

^۳ Fractus

شکل چهار برابر می‌شود. در یک جسم سه بعدی، اگر ابعاد طولی دو برابر شود حجم شکل هشت برابر خواهد شد. رابطه بین بعد (D)، مقیاس خطی^۱ (R) و نتایج ناشی از افزایش طول یا فاکتور مقیاس^۲ (S_f) به صورت رابطه (۳-۳۵) بیان می‌شود (Shafiee Neistanak, 2014).

$$S_f = R^D \quad (3-35)$$

هندسه اقلیدسی کلاسیک اشیا را در ابعاد عدد صحیح توضیح می‌دهد. با این وجود موارد زیادی در طبیعت مثل ابرها، رشته‌کوه‌ها و ستارگان در آسمان به صورت ابعاد غیر صحیح بیان می‌شود. بعد فراکتال برای بیان مواردی که با استفاده از هندسه اقلیدسی بیان نمی‌شود مورد استفاده قرار می‌گیرد. فراکتال‌ها به وسیله یک رابطه توانی غیر صحیح وابسته به طول اشیا مشخص می‌شوند و رابطه (۳-۳۵) به صورت رابطه (۳-۳۶) می‌توان تصحیح کرد (Shafiee Neistanak, 2014).

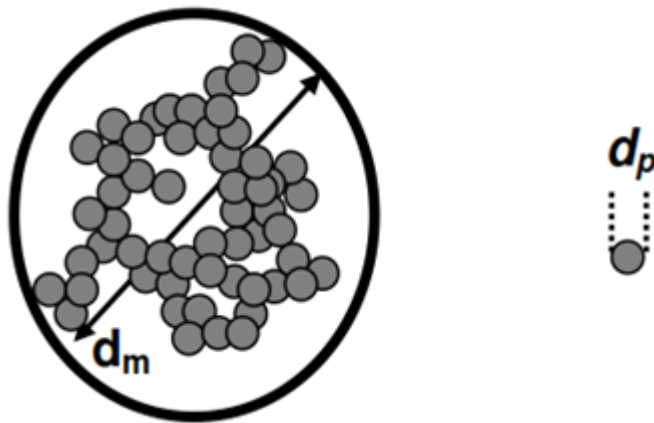
$$S_f = R^{D_f} \quad (3-36)$$

مقیاس عددی^۳ به عنوان روشی برای مشخص کردن ساختار یک لخته که از ذرات ریز تشکیل شده، به طور گسترده مورد توجه گسترده واقع شده است (Mullins and Sheu., 1998). شکل ۳-۷ یک لخته‌ای از ذرات منفرد را که می‌تواند در داخل یک کره محصور شود نشان می‌دهد (Shafiee Neistanak, 2014).

^۱ Linear scaling

^۲ Scaling factor

^۳ Number scaling



شکل ۳-۸: نمایش یک لخته با ساختار فراکتال (Shafiee Neistanak, 2014).

تعداد ذرات در داخل یک لخته متناسب با قطر لخته به صورت رابطه (۳-۳۷) است.

$$n_f \propto R^{D_f} \quad (۳-۳۷)$$

که در آن n_f تعداد ذرات منفرد در داخل لخته است. در اینجا تعداد ذرات معادل فاکتور مقیاس است.

اجسامی که دارای ساختار فراکتال هستند بعد فراکتال آن‌ها بین ۱ تا ۳ است.

تعداد ذرات در یک لخته با مشخص بودن قطر لخته به صورت رابطه (۳-۳۸) تعیین می‌شود.





$$n_f = \left(\frac{d_m}{d_p} \right)^{D_f} \quad (۳-۳۸)$$

که در آن d_m تعداد قطر متوسط یک لخته و d_p قطر ذره منفرد تشکیل دهنده لخته است.

جدول ۳-۱ حالات مختلف بعد فراکتال یک لخته را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر

چقدر بعد فراکتال بزرگ‌تر باشد لخته‌ها چگال‌تر و دارای فشردگی بیشتر می‌شوند.

جدول ۳-۱: بعد فراکتال یک لخته در شرایط مختلف قرارگیری ذرات منفرد (Shafiee Neistanak, 2014).

ساختار فراکتال	تعداد ذرات منفرد n_f	بعد فراکتال D_f
	3	1.00
	5	1.47
	9	2.00
	1	3.00

۳-۶ داده‌های آزمایشگاهی

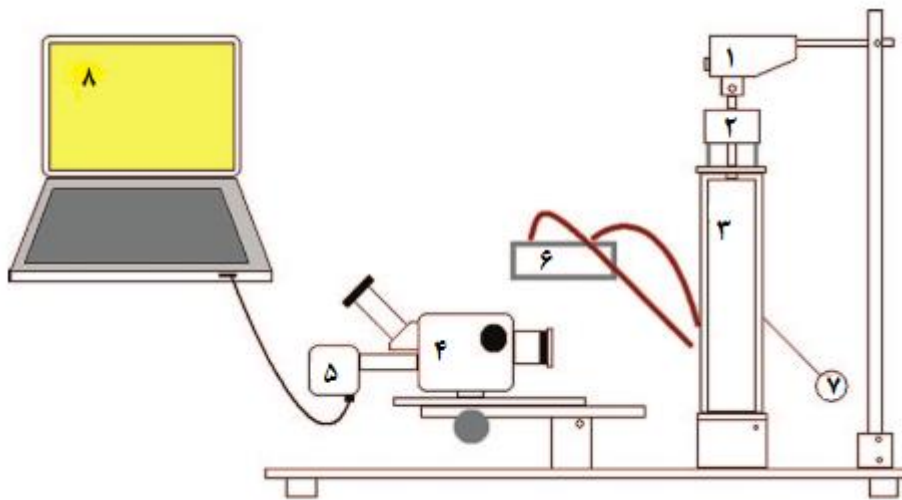
داده‌های آزمایشگاهی بسیار کمی برای بیان توزیع اندازه ذرات آسفالتین (ASD) وجود دارد. نتایج آزمایشگاهی از سیر تکاملی رشد ذرات آسفالتین اخیراً توسط فرجی و سلیمانی نظر ارائه شده است. در این کار، آسفالتین از نمونه نفت خام یک چاه در میدان نفتی بنگستان ایران استخراج شده است. روش پردازش تصویر^۱ برای بررسی سیر تکاملی رشد ذرات آسفالتین در محلولی که تحت نرخ برشی قرار گرفته، استفاده شد. برای اینکه بتوان از روش پردازش تصویر برای بررسی سنتیک رشد خوشه‌های آسفالتین استفاده نمود از خوشه‌ها در محیطی شفاف تصویربرداری می‌شود. به همین دلیل آسفالتین را پس از استخراج از نفت خام در تولوئن حل کرده و سپس جهت مشاهده و رشد تجمع‌ها، به محلول

^۱ Image Processing

آسفالتین - تولوئن هپتان نرمال اضافه می‌شود. اضافه کردن هپتان نرمال باعث تجمع و تشکیل لخته‌های آسفالتین می‌شود. برای این کار، ابتدا ذرات آسفالتین در حلال تولوئن برای رسیدن به یک محلول با غلظت ۱ گرم بر لیتر، حل می‌شود. سپس نمونه برای اضافه کردن نسبت مشخص از حجم هپتان نرمال به محلول تولوئن-آسفالتین آماده می‌شود. پس از اضافه کردن نرمال هپتان و محلول آسفالتین - تولوئن به ظرف تهیه نمونه‌ها، نمونه‌ها درون سلول سامانه اعمال نرخ برشی قرار داده می‌شود (Faraji and Solaimany Nazar., 2010).

شکل ۳-۹ نمای کلی دستگاه تصویربرداری از نمونه‌ها را نشان می‌دهد. از این دستگاه برای مطالعه نحوه تأثیر نرخ برشی و تغییرات آن بر روی توزیع اندازه خوشه‌های آسفالتین در طول زمان استفاده شده است. سلولی که نمونه در آن ریخته می‌شود از دو استوانه هم مرکز با اختلاف شعاع اندکی تشکیل شده است. استوانه بیرونی از شیشه و استوانه درونی از جنس تفلون است. قطر استوانه درونی ۵۰ میلی‌متر است. استوانه بیرونی در دو اندازه با قطرهای ۶۰ میلی‌متر و ۶۵ میلی‌متر تهیه شده است. نمونه تحت بررسی، در شکاف بین دو استوانه ریخته می‌شود. رنگ سفید تفلون در زمینه باعث وضوح بیشتر ذرات سیاه آسفالتین می‌گردد. استوانه بیرونی ثابت بوده و استوانه درونی با سرعت زاویه‌ای قابل تنظیمی قابلیت دوران دارد. برای این که بتوان دینامیک اندازه ذرات تحت نرخ برشی را بررسی کرد؛ با اعمال سرعت زاویه‌ای مشخصی این شرایط فراهم می‌شود. پس از تنظیم دور موتور همزن (استوانه درونی) و اعمال شرایط مناسب، نوبت به گرفتن تصاویر از نمونه است. برای افزایش دقت و مشاهده ریزترین ذرات باید از یک قسمت بسیار کوچک نمونه تصویری بزرگ و واضح تهیه شود. تصاویر توسط یک دوربین شارژ هم‌زمان^۱ (CCD) و از پشت یک میکروسکوپ نوری پس از بزرگنمایی عکس‌برداری می‌شوند (Safaie and Solaimany Nazar., 2013; Faraji and Solaimany Nazar., 2010).

^۱ Charge Coupled Device



شکل ۳-۹: شماتیکی از دستگاه آزمایشگاهی. (۱) موتور. (۲) جعبه دنده. (۳) استوانه درونی سلول. (۴) میکروسکوپ. (۵) دوربین CCD. (۶) منبع نور سرد. (۷) استوانه بیرونی سلول. (۸) سیستم رایانه

پس از انجام مراحل فوق، در فواصل زمانی دو دقیقه‌ای از نمونه تصویربرداری شده و تصاویر به دست آمده در حافظه رایانه برای پردازش‌های بعدی ذخیره می‌شود. آزمایش به مدت یک ساعت طول می‌کشد. جدول ۲-۳ نتیجه به دست آمده از آزمایش را نشان می‌دهد.

جدول ۲-۳: نتایج به دست آمده در آزمایشگاه (Faraji and Solaimany Nazar., 2010).

نسبت حجمی تولوئن به هپتان (T:H)	محدوده نرخ برشی اعمال شده $G (S^{-1})$	حجم بخشی جامد آسفالتین (φ_s)
1:4	3/75-9/38	$7/28 \times 10^{-5}$

کسر حجمی رسوب آسفالتین^۱ (غلظت حجمی آسفالتین) به صورت تقسیم حجم جامد آسفالتین بر حجم سوسپانسیون تعریف می‌شود. در واقع کسر حجمی ذرات آسفالتین بیانگر کسری از حجم محلول است که توسط ذرات آسفالتین اشغال شده است.

^۱ Asphaltene solid volume fraction

توزیع اولیه ذرات آسفالتین با استفاده از اولین تصویر گرفته شده در زمان اولیه آزمایش به دست می‌آید. قطر متوسط عددی اولیه ذرات آسفالتین برابر با ۱۵۰ میکرون به دست آمده است. بعد فراکتال نمونه آسفالتین برابر با ۱/۶ گزارش شده بود. تعداد المان‌های گسسته‌سازی برای مدل نیز برابر ۱۵ می‌باشد. بنابراین تعداد معادلات دیفرانسیل معمولی برای حل مدل موازنه جمعیت برابر با ۱۵ می‌باشد. با توجه به داده‌های به دست آمده از آزمایشگاه، مدل‌سازی بر روی تجمع ذرات آسفالتین با استفاده از روش گسسته‌سازی موازنه جمعیت انجام شده است.

فصل چهارم

روند حل معادله موازنه جمعیت در نرم افزار

۱-۴ مقدمه

با توجه به آنچه در بخش‌های پیشین در مورد اهمیت پیش‌بینی توزیع اندازه خوشه‌های آسفالتین ذکر شد؛ پیش‌بینی توزیع اندازه ذرات آسفالتین با استفاده از روش گسسته‌سازی مدل موازنه جمعیت انجام گرفته است. مدل موازنه جمعیت می‌تواند جایگزین خوبی برای آزمایش‌های پرهزینه و زمان‌بر تجربی باشد. پیش از این، مطالعات چندانی در زمینه مدل‌سازی توزیع اندازه خوشه‌های آسفالتین و روند تغییرات آن مبتنی بر روش موازنه جمعیت انجام نشده بود. رحمانی و همکاران با استفاده از روش گسسته‌سازی معادله موازنه جمعیت و بدون در نظر گرفتن بعد فراکتال، روند تجمع این ذرات را در مخلوط تولوئن-نرمال هپتان بررسی کردند. آن‌ها راندمان برخورد بین ذرات را برابر واحد در نظر گرفتند به این معنا که تمام برخوردها باعث تجمع و تشکیل خوشه خواهد شد (Rahmani *et al.*, 2004). به منظور مدل‌سازی فرآیند تجمع ذرات آسفالتین و حل عددی معادله موازنه جمعیت نیاز به یک برنامه کامپیوتری است. در این پایان‌نامه از نرم‌افزار متلب و از روش رانگ-کوتا مرتبه دوم و سوم برای حل معادله موازنه جمعیت استفاده شده است.

۲-۴ معادله نهایی موازنه جمعیت برای مدل‌سازی

از نتایج حاصل از گسسته کردن معادله موازنه جمعیت و با صرف‌نظر از پدیده‌های هسته‌سازی و رشد ذرات و ترکیب کردن روابط (۳-۳) و (۳-۴) به دست آمده از گسسته کردن فرآیند تجمع و شکست ذرات، معادله نهایی موازنه جمعیت به صورت رابطه (۱-۴) به دست می‌آید.

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_{j=1}^{i-2} 2^{j-i+1} \alpha_{i-1,j} \beta_{i-1,j} N_{i-1} N_j + \frac{1}{2} \alpha_{i-1,i-1} \beta_{i-1,i-1} N_{i-1}^2 - N_i \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-1} \alpha_{i,j} \beta_{i,j} N_j - N_i \sum_{j=i}^{i_{max}} \alpha_{i,j} \beta_{i,j} N_j - S_i N_i + \sum_{j=i}^{i_{max}} \Gamma_{i,j} S_j N_j \quad (1-4)$$

این معادله بیان‌کننده تغییر در تعداد ذرات بخش i ام در طول فرآیند تجمع و شکست ذرات نسبت به

زمان است. عبارت اول و دوم سمت راست رابطه (۴-۱) بیان کننده تشکیل ذره در بخش i ام ناشی از تجمع ذرات با ذرات بخش های کوچکتر از آن است؛ به این معنا که دو ذره کوچکتر از بخش i ام، با هم برخورد داشته و تشکیل ذره در بخش i ام را می دهند. عبارت سوم و چهارم به مرگ و از بین رفتن یک ذره در بخش i ام ناشی از برخورد ذره در بازه i ام با ذرات در بخش های دیگر اشاره دارد. عبارت پنجم به از بین رفتن یک ذره در بخش i ام ناشی از شکسته شدن ذره در بخش i ام اشاره دارد. و در نهایت عبارت ششم به تولد ذره در بخش i ام ناشی از شکسته شدن ذرات بزرگتر و تبدیل آن به ذره با اندازه i اشاره دارد (Englezos *et al.*, 2011). در رابطه (۴-۱) برای محاسبه راندمان برخورد، فرکانس برخورد، نرخ شکست ذرات و تابع توزیع شکست به ترتیب از روابط (۳-۶)، (۳-۱۲)، (۳-۲۰) و (۳-۲۱) استفاده شده است.

در این معادله مقدار پارامترهای مجهول فرآیند شکست با توجه به مطالعات گذشته و از روش های سعی و خطا برابر با $A' = 0.0031$ و $q = 1/6$ به دست آمده است. در این مدل تعداد المان های گسسته با توجه به نتایج آزمایشگاهی برابر با ۱۵ می باشد و همچنین قطر کوچکترین ذرات با توجه به محدودیت روش پردازش تصویر در مشاهده ذرات کوچکتر از ۲۰ میکرون، برابر با ۲۰ میکرون فرض شده است. دامنه اندازه ذرات با توجه به اندازه کوچکترین المان که در واقع همان قطر کوچکترین ذره (۲۰ میکرون) است باید تمام اندازه های مشاهده شده را پوشش دهد.

۳-۴ انتخاب بعد فراکتال

در بیشتر منابع علمی و مقالات مقدار بعد فراکتالی ذرات بین ۱ تا ۳ و همچنین مقدار بعد فراکتالی ذرات آسفالتین در محدوده ۱/۱۷ تا ۲/۷ برآورد شده است (Rahmani *et al.*, 2005; Sahimi *et al.*, 1997). در این پایان نامه مقدار بعد فراکتال از طریق آزمایشگاه ۱/۶ به دست آمده بود.

۴-۴ تعیین شرایط اولیه برای حل معادله موازنه جمعیت

برای حل معادله موازنه جمعیت نیاز به معلوم بودن شرایط اولیه است. برای تعیین شرایط اولیه باید دو نکته مورد توجه قرار گیرد.

۱- مشخص کردن تعداد غلظت اولیه تجمع‌های ابتدایی

۲- مشخص کردن تعداد غلظت اولیه تجمع‌های بزرگ‌تر.

شرط اولیه برای حل معادله از آزمایشگاه در لحظه آغاز آزمایش به دست می‌آید. از آنجایی که شرایط اولیه برای حل معادله موازنه جمعیت در دسترس نبود؛ به همین دلیل با توجه به معلوم بودن پارامتر کسر حجمی ذرات آسفالتین، توزیع اولیه ذرات آسفالتین از روابط تجربی که در ادامه این بخش گفته خواهد شد به دست آمده است. با توجه به مطالعات گذشته، برای به دست آوردن توزیع اولیه اندازه ذرات فرض می‌شود که تمام ذرات در لحظه اولیه دارای اندازه‌ای برابر قطر متوسط عددی اولیه خوشه‌های آسفالتین به دست آمده از آزمایشگاه باشند. به این معنا که فرض می‌شود تمام ذرات آسفالتین در لحظه آغاز آزمایش دارای اندازه ۱۵۰ میکرون باشند. رحمانی و همکاران و همچنین مقبول و همکاران فرض کردند که قطر متوسط عددی اولیه خوشه‌های آسفالتین در لحظه آغاز آزمایش، دارای اندازه‌ای برابر با کوچکترین ذره اندازه‌گیری باشد (Rahmani et al., 2005; Maqbool et al., 2011). برای آنالیز تصویری، زمان ($t = 0$) مربوط به زمانی است که در آن آسفالتین‌ها در اولین لحظه ممکن در دستگاه ظاهر شوند. قطر یک تجمع آسفالتین (d_o) به صورت رابطه (۲-۴) می‌تواند تعیین شود.

$$d_o = \left(\frac{6V_m}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2-4)$$

$$V_m = \left(\frac{M_{w,asp} N_{asp,molecules}}{\rho_{asp} N_A} \right) \quad (3-4)$$

که در آن V_m برابر حجم تجمع بر حسب سانتی‌متر مکعب (cm^3)، $N_{asp,molecules}$ تعداد مولکول‌های آسفالتین در تجمع (تعداد تجمع)، ρ_{asp} برابر دانسیته آسفالتین بر حسب گرم بر سانتی‌متر مکعب

(gr/cm^3) و N_A عدد آووگادرو که برابر $(10^{26} \times 6/0.22 \text{ kmol}^{-1})$ است. وزن مولکولی مولکول‌های آسفالتین یک موضوع بحث برانگیز بوده که مورد بحث بسیاری از محققین است. مقدار میانگین وزن مولکولی آسفالتین به نظر می‌رسد در محدوده ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ کیلوگرم بر کیلومول $(kg \text{ kmol}^{-1})$ با میانگین 750 kg kmol^{-1} باشد. بنابراین در این پایان‌نامه مقدار وزن مولکولی آسفالتین برای سهولت برابر مقدار ثابت 750 kg kmol^{-1} یا $750000 \text{ gr kmol}^{-1}$ در نظر گرفته شده است. علاوه بر آن، نتایج آزمایشگاهی ارائه شده در گذشته نشان داده شده است که دانسیته آسفالتین‌های نقاط مختلف عمدتاً برابر ۱۲۰۰ کیلوگرم بر متر مکعب $(kg \text{ m}^{-3})$ یا $1/2$ گرم بر سانتی‌متر مکعب است. از آنجایی که در آزمایش فرجی و سلیمانی نظر قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین در لحظه ابتدایی آزمایش برابر با ۱۵۰ میکرون به دست آمده است $(d_o = 150 \mu m)$ ، با توجه به $(d_o = 150 \mu m)$ و همچنین $(\rho_{asp} = 1/2 \text{ gr cm}^{-3}$ و $M_{w,asp} = 750000 \text{ gr kmol}^{-1})$ تعداد مولکول‌های آسفالتین تجمع (N_{agg}) از رابطه (۴-۳) به دست می‌آید. تعداد غلظت اولیه خوشه‌ها از رابطه (۴-۴) محاسبه می‌شود. جدول ۴-۱ مقدار میانگین قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین را برای هر یک از کلاس‌های گسسته شده، در دو حالت مختلف از بعد فراکتال بر حسب میکرون نشان می‌دهد. با توجه به این که در کلاس‌های گسسته شده، مقدار قطر متوسط عددی اولیه (۱۵۰ میکرون) در کلاس ششم قرار می‌گیرد، بنابراین فرض می‌شود که تمام ذرات در لحظه اولیه آزمایش در کلاس ششم قرار گیرند. در این صورت تعداد ذرات آسفالتین $(N_6(0))$ در لحظه آغاز آزمایش از رابطه (۴-۴) به دست می‌آید. بنابراین تعداد ذرات (N) در بقیه کلاس‌ها برابر صفر و به صورت رابطه (۴-۵) نشان داده می‌شود (Maqbool et al., 2011).

$$N_6(0) = \frac{\rho_{asp} \varphi_S N_A}{N_{agg} M_{w,asp}} \quad (4-4)$$

$$N_i(0) = 0 \quad \text{for } i \neq 6 \quad (5-4)$$

در رابطه (۴-۴) φ_S برابر کسر حجمی ذرات آسفالتین است. بنابراین با فرض بالا یک توزیع اولیه برای

حل معادله موازنه جمعیت به دست می‌آید به طوری که تمام ذرات اولیه در ابتدای آزمایش در کلاس ششم قرار می‌گیرد و تعداد ذرات بقیه کلاس‌ها برابر صفر می‌شود.

جدول ۴-۱: مقدار قطر متوسط میانگین برای هر یک از کلاس‌های اندازه‌گیری

کلاس مربوط به اندازه ذرات	مقدار قطر میانگین ذرات آسفالتین در هر کلاس برای حالت $(d_f = 1/6)$	مقدار قطر میانگین ذرات آسفالتین در هر کلاس برای حالت $(d_f = 3)$
۱	۲۰	۲۰
۲	۲۰/۸۴	۲۵/۲
۳	۴۷/۵۷	۳۱/۷۵
۴	۷۲/۳۶	۴۰
۵	۱۱۲/۱۴	۵۰/۴
۶	۱۷۴/۵	۶۲/۵
۷	۲۶۹/۰۱	۸۰
۸	۴۱۵	۱۰۰/۷۹
۹	۶۴۰	۱۲۷
۱۰	۹۸۷/۰۱	۱۶۰
۱۱	۱۵۲۲/۱۹	۲۰۱/۵۹
۱۲	۲۳۴۷/۵۲	۲۵۲/۹۸
۱۳	۳۶۲۰/۲۹	۳۲۰
۱۴	۵۵۸۲/۴۰	۴۰۲/۱۷
۱۵	۸۶۱۰/۷۸	۵۰۷/۹۷

۴-۵ روش حل عددی معادله موازنه جمعیت

همان‌طور که قبلاً گفته شد، بسیاری از معادلات دیفرانسیل به صورت تحلیلی قابل حل نیستند. زمانی که نتوان جواب یک معادله دیفرانسیلی را از این روش به دست آورد یا فرمول به دست آمده بسیار پیچیده باشد، از روش‌های عددی استفاده می‌شود. مهم‌ترین روش‌های عددی برای حل معادلات دیفرانسیل به صورت زیر می‌باشد.

۱- روش اویلر^۱.

۲- روش رانگ کوتا^۲.

در این پایان‌نامه از روش رانگ کوتا برای حل معادله موازنه جمعیت استفاده شده است که حل آن در نرم افزار متلب انجام می‌گیرد. روش رانگ کوتا با تنظیم اندازه گام‌ها و با دقتی مشخص یک معادله دیفرانسیل را حل می‌کند. به طور کلی هفت روش برای حل معادلات دیفرانسیل با شرایط اولیه وجود دارند که هر کدام کاربردهای خاص برای حل معادلات دیفرانسیل با شرایط اولیه دارد. جدول ۱ در پیوست (۳) روش‌های کتابخانه‌ای موجود در نرم‌افزار متلب را برای حل عددی معادلات دیفرانسیل معمولی نشان می‌دهد. در این پایان‌نامه برای حل معادله موازنه جمعیت در نرم‌افزار متلب از روش رانگ کوتا مرتبه دوم و سوم ode23s استفاده شده است. به دلیل اینکه معادله موازنه جمعیت به دست آمده از لحاظ محاسباتی سخت بوده این روش انتخاب شده است. با استفاده از این روش، پارامتر مجهول یعنی (N_i) در لحظات مختلف به دست می‌آید.

فرم کلی حل عددی معادلات دیفرانسیل به صورت شکل ۱ در پیوست (۳) نشان داده شده است. در این شکل منظور از T در واقع همان پارامتر مستقل و Y پارامتر وابسته است. در این پایان‌نامه و برای حل معادله موازنه جمعیت، پارامتر مستقل زمان است و پارامتر وابسته تعداد ذرات آسفالتین (N_i) است

^۱ Euler

^۲ Rung-Kutta

به این معنا که پارامتر مجهول در بررسی قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین، تعداد ذرات آسفالتین است. جدول ۲-۴ لیست داده‌های ورودی و خروجی برای مدل پایان‌نامه را نشان می‌دهد. در نهایت با استفاده از فرم حل عددی، کد معادله مورد نظر برای حل در برنامه متلب نوشته شده است.

جدول ۲-۴: لیست داده‌های ورودی و خروجی مدل

خروجی های مدل	ورودی های مدل
به دست آوردن قطر متوسط عددی ذرات آسفالتین در زمان های مختلف و همچنین در شرایط مختلف مربوط به نرخ های برشی مختلف و همچنین تأثیر مقدار بعد فراکتال و اندازه اولیه ذرات و سایر پارامترهای مدل بر قطر متوسط عددی خوشه های آسفالتین	مقدار بعد فراکتالی (d_f)
	تعداد المان های گسسته سازی (i)
	زمان (t)
	مقدار کسر حجمی ذرات آسفالتین (ϕ_s)
	اندازه المان های مربوط به زمان
	قطر کوچک ترین ذره اندازه گیری شده (d_p)
	مقدار نرخ برشی (G)
	پارامترهای مربوط به شکسته شدن (q و A')

الگوریتم برنامه نویسی استفاده شده برای مدل سازی این پایان‌نامه در شکل ۱-۴ نشان داده شده که شامل بخش های زیر می باشد.

۱- در ابتدا اطلاعات ورودی که در جدول ۳-۴ مشخص شده در برنامه وارد می شود. در این مرحله

برای دو پارامتر A' و q با توجه به مطالعات انجام شده در گذشته، مقادیری فرض می شود.

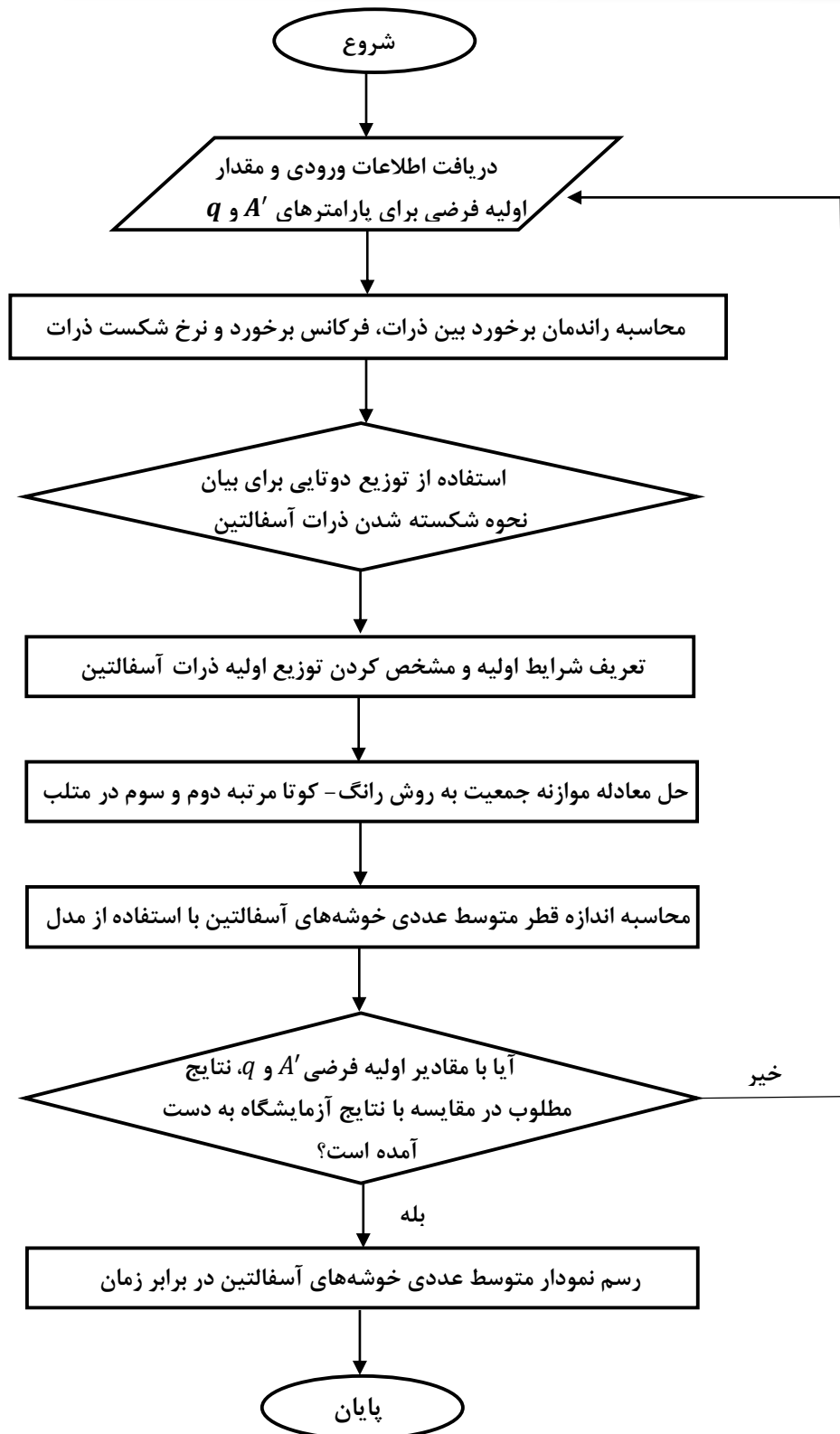
۲- محاسبه پارامترهای راندمان برخورد، فرکانس برخورد، نرخ شکست ذرات به ترتیب از روابط

(۳-۶)، (۳-۱۲) و (۳-۲۰) است.

۳- استفاده از تابع توزیع شکست برای بیان نحوه شکسته شدن ذرات است که از رابطه

(۳-۲۱) به دست می آید.

- ۴- شرایط اولیه برای حل معادله موازنه جمعیت با استفاده از روابط (۴-۴) و (۴-۵) به دست می‌آید.
- ۵- بعد از انجام مراحل فوق، به روش رانگ-کوتا معادله مورد نظر حل می‌شود و مقدار قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین در زمان‌های مختلف به دست می‌آید.
- ۶- به ازای مقادیری از پارامترهای A' و q ، که در آن قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین کمترین اختلاف را با نتایج آزمایشگاهی دارند به عنوان مقادیر نهایی برای پارامترهای A' و q به دست می‌آید.
- ۷- رسم نمودار قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین بر حسب زمان است.



شکل ۴-۱: الگوریتم برنامه‌نویسی برای حل معادله موازنه جمعیت ذرات آسفالتین.

فصل پنجم

نتیج و بحث

۵-۱ مقدمه

همان‌طور که قبلاً گفته شد، آسفالتین‌ها ذرات کلوئیدی جامدی هستند که در نفت به صورت محلول وجود دارند. این مواد به طور طبیعی تمایل به خودتجمعی دارند. رسوب این ترکیبات باعث ایجاد مشکلات عملیاتی فراوانی در هر یک از مراحل تولید، انتقال، ذخیره‌سازی و پالایش نفت خام می‌شود. چگونگی رسوب‌گذاری ذرات کلوئیدی، وابستگی زیادی به توزیع اندازه آن‌ها دارد. تعیین غلظت ترکیبات بازدارنده جهت جلوگیری از تشکیل رسوب آسفالتین، بررسی پدیده رسوب در شرایط ذخیره‌سازی ترکیبات نفتی در مخازن، انتقال این مواد در خط لوله و پیش‌بینی میزان تولید و ازدیاد برداشت از مخازن مشکوک به رسوب آسفالتین، از جمله نتایج حاصل از بررسی توزیع اندازه ذرات آسفالتین است. بنابراین مطالعه توزیع اندازه خوشه‌های آسفالتین در نفت، امری مهم و ضروری است.

در این فصل ابتدا فرآیند خوشه‌ای شدن ذرات آسفالتین با موازنه جمعیت مدل‌سازی شده است. سپس برای اعتبار سنجی مدل پایان‌نامه با نتایج آزمایشگاهی فرجی و سلیمانی‌نظر (۲۰۱۰) و همچنین مدل آن‌ها که با استفاده از روش مونت کارلو انجام شده، مورد مقایسه قرار گرفته است. سپس برای آنالیز حساسیت، تأثیر پارامترهای مؤثر بر مدل موازنه جمعیت بر قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین مورد بررسی قرار گرفته است.

۵-۲ بررسی قطر متوسط عددی خوشه آسفالتین با استفاده از موازنه جمعیت

فرآیند لخته و تجمع به طور معمول از طریق تغییرات میانگین اندازه لخته‌ها در برابر زمان لخته شدن آنالیز می‌شود. بنابراین معادله موازنه جمعیت به دست آمده (معادله (۴-۱)) در واقع بیان‌کننده تعداد ذرات در هر کلاس اندازه بر حسب زمان است. بنابراین لازم است که تعداد تجمع‌ها در هر کلاس اندازه که دارای اندازه‌های متفاوت در هر کلاس هستند به یک اندازه انتقال پیدا کند برای این کار از قطر میانگین استفاده می‌شود. در این مطالعه قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین (d_{av}) از رابطه (۵-۱) به دست می‌آید.

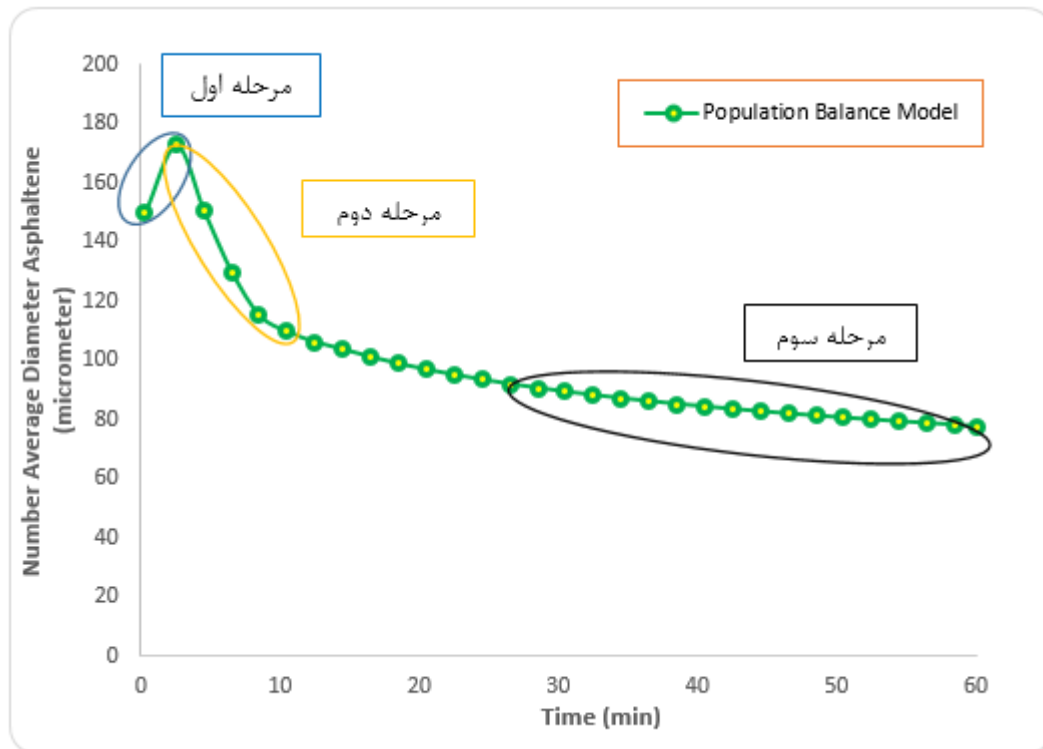
$$d_{av} = \sum_{i=1}^{i_{max}} \frac{N_i D_i}{N_i} \quad (1-5)$$

که d_{av} قطر متوسط ذرات آسفالتین، N_i تعداد لخته‌های آسفالتین در کلاس i ام که قطری معادل با D_i دارند و D_i قطر مشخصه مربوط به کلاس i ام است که از رابطه (۲-۵) محاسبه می‌شود (Englezos et al., 2011).

$$D_i = \left(2^{\frac{i-1}{d_f}} \right) d_0 \quad (2-5)$$

در رابطه (۲-۵)، مقدار d_0 قطر مشخصه برای کلاس $i = 1$ است که متناظر با کوچک‌ترین اندازه ذرات اولیه (برابر ۲۰ میکرون) می‌باشد.

فرجی و سلیمانی نظر نتایج خود را در نسبت تولوئن به هیپتان ۱ به ۴ و تحت نرخ های برشی متفاوت انجام دادند. آن‌ها مدل خود را بر اساس طبیعت فراکتال ذرات آسفالتین انجام دادند و مقدار بعد فراکتال را در آزمایشگاه برابر ۱/۶ به دست آوردند و مقدار قطر اولیه ذرات آسفالتین را با توجه به محدودیت دستگاه اندازه‌گیری برابر ۲۰ میکرون در نظر گرفتند؛ به این معنا که دستگاه قادر به اندازه‌گیری ذرات زیر ۲۰ میکرون نیست. از فرضیات دیگر مربوط به مدل فرجی و سلیمانی نظر این است که مقدار قطر اولیه متوسط خوشه‌های آسفالتین را برابر با ۱۵۰ میکرون از آزمایشگاه به دست آوردند و مقدار قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین را در لحظه آغاز آزمایش از رابطه (۱-۵) به دست آوردند. همچنین آن‌ها فرض کردند که راندمان برخورد بین ذرات برابر یک می‌باشد؛ به این معنا که تمام برخوردها باعث خوشه‌ای شدن می‌شود. مدل‌سازی مربوط به فرجی و سلیمانی نظر با استفاده از شبیه‌سازی مونت کارلو انجام شده است (Faraji and Solaimany Nazar., 2010). در این پایان‌نامه، از روش گسسته‌سازی معادله موازنه جمعیت استفاده شده است. شکل ۱-۵ نتایج مربوط به قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین به دست آمده از مدل موازنه جمعیت این پایان‌نامه در زمان‌های مختلف برای حالتی که مقدار نرخ برشی برابر با ۳/۷۵ و نسبت تولوئن به هیپتان ($T:H = 1:4$) است را نشان می‌دهد.



شکل ۵-۱: قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین در برابر زمان تحت نرخ برشی $G=3/75$ (1/S)

به طور کلی در شکل به دست آمده می‌توان سه مرحله رشد تجمع^۱، شکست^۲ ذرات و حالت پایدار^۳ را در نظر گرفت که این سه مرحله در شکل ۵-۱ نشان داده شده است.

در مرحله اول یعنی مرحله رشد تجمع، وقتی نرخ برشی به محلول و خوشه‌های آسفالتین اعمال می‌شود هر دو فرآیند شکسته شدن و تجمع شروع می‌شوند. اما در نرخ‌های برشی اعمال شده، ابتدا فرآیند خوشه‌ای شدن و تجمع ذرات فرآیند غالب است. به عبارتی در مراحل اولیه نیروهای برشی به اندازه کافی برای شکستن خوشه‌ها کافی نیست و خوشه‌های آسفالتین به وسیله نیروهای برشی دچار چرخش در محلول می‌شوند و بنابراین مقدار قطر متوسط عددی افزایش پیدا می‌کند و در نهایت به یک مقدار بیشینه می‌رسد. روند این رشد و افزایش قطر متوسط نیز به صورت خطی می‌باشد که با بسیاری

^۱ Aggregate Growth

^۲ Break-up

^۳ Steady State

از مطالعات انجام شده مطابقت دارد. در برخی مطالعات روند این افزایش رشد به صورت توانی است (Bubakova *et al.*, 2012).

در مرحله دوم یعنی مرحله شکسته شدن ذرات، لخته‌های آسفالتین تشکیل شده از تجمع ذرات آنقدر بزرگ هستند که استعداد این ذرات برای شکسته شدن بیشتر از پدیده خوشه‌ای شدن است. در این لحظه، به دلیل شکسته شدن لخته‌ها، اندازه لخته‌ها به طور چشمگیری کاهش پیدا می‌کند. در مرحله سوم یعنی مرحله حالت پایدار، بعد از گذر از مرحله شکسته شدن، به دلیل افزایش خوشه‌های شکسته شده ناشی از فرآیند شکسته شدن، دوباره پدیده خوشه‌ای شدن و تجمع اثر خود را نشان می‌دهد؛ اما به دلیل این که همزمان پدیده شکسته شدن ذرات آسفالتین هم اتفاق می‌افتد نمودار مورد نظر تغییرات زیادی را در قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین نشان نمی‌دهد. به عبارتی دیگر، با گذشت زمان، رقابت بین فرآیندهای شکسته شدن و خوشه‌ای شدن مشاهده می‌شود که غلبه هر کدام از فرآیندها باعث بیشتر یا کمتر شدن مقدار قطر متوسط عددی خواهد شد. به دلیل تعادل در نرخ خوشه‌ای شدن و شکست و یا به عبارتی دیگر تعادل در مرگ و تولد، تغییری در اندازه قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین مشاهده نخواهد شد. در این صورت، حالت پایدار در اندازه قطر متوسط عددی حاصل می‌شود (Bubakova *et al.*, 2012).

۳-۵ اعتبار سنجی مدل موازنه جمعیت

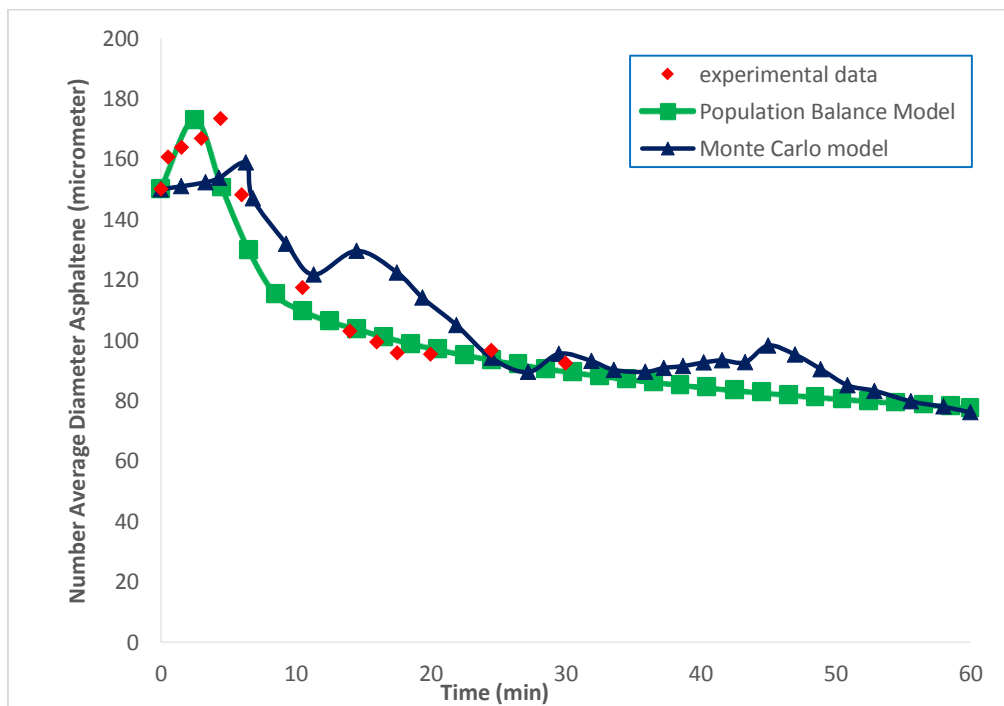
برای بیان صحت و اعتبار مدل موازنه جمعیت، مدل مربوط به این پایان‌نامه با داده‌های آزمایشگاهی و همچنین مدل مونت کارلو انجام شده توسط فرجی و سلیمانی نظر مورد مقایسه قرار گرفته است. مقدار قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین داده‌های آزمایشگاهی در زمان‌های مختلف (در طول ۳۰ دقیقه) به دست آمده است. با توجه به این که داده‌های مسئله در شکل مقاله نشان داده است؛ بنابراین برای استخراج مقدار قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین در زمان‌های مختلف مربوط به آزمایشگاه، از نرم‌افزار Digitizer استفاده شده است که با مشخص کردن نقاط مورد نظر، مقدار قطر متوسط عددی

آزمایشگاه در زمان‌های مختلف به دست آمده است. برای خواندن داده‌های مربوط به مدل فرجی و سلیمانی‌نظر، نیز از این نرم‌افزار استفاده شده است. جدول ۵-۱ مقادیر مربوط به قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین در آزمایشگاه، مدل مونت کارلو و مدل موازنه جمعیت به دست آمده در این پایان‌نامه را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که آزمایش در شرایط نرخ برشی $G = 3/75 (1/S)$ ، نسبت تولوئن به هپتان برابر با (T:H=۱:۴) انجام شده بود.

جدول ۵-۱: مقایسه قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین در آزمایشگاه، مدل موازنه جمعیت و مدل مونت کارلو

زمان (دقیقه)	قطر متوسط عددی آزمایشگاهی (میکرومتر)	قطر متوسط عددی مدل موازنه جمعیت (میکرومتر)	قطر متوسط عددی مدل مونت کارلو (میکرومتر)
۰	۱۵۰	۱۵۰	۱۵۰
۰/۵	۱۶۰/۷	۱۵۵/۶	۱۵۰/۴
۱/۵	۱۶۲/۸	۱۶۴/۹	۱۵۱/۱
۳	۱۶۶/۸	۱۶۵/۲	۱۵۲/۲
۴/۵	۱۷۲/۳	۱۵۱/۸	۱۵۴
۶	۱۴۸/۲	۱۲۵/۱	۱۵۸
۱۰/۵	۱۱۷/۴	۱۰۹/۸	۱۲۵/۸
۱۴	۱۰۲	۱۰۴/۴	۱۲۸/۴
۱۶	۹۹/۴	۱۰۱/۹	۱۲۶
۱۷/۵	۹۵/۸	۱۰۰/۱	۱۲۲/۴
۲۰	۹۵/۳	۹۷/۴	۱۱۱/۸
۲۴/۵	۹۶/۶	۹۳/۶	۹۴/۱
۳۰	۹۲/۴	۸۹/۸	۹۵

شکل ۵-۲ مقایسه بین نتایج آزمایشگاهی و مدل مورد مطالعه در این پایان‌نامه و همچنین مدل مونت‌کارلو را نشان می‌دهد. شرایط اولیه برای حل معادله موازنه جمعیت از طریق آزمایشگاه و در زمان $t = 0$ به دست می‌آید. همان‌طور که گفته شد، به دلیل عدم دسترسی به توزیع اولیه اندازه ذرات در لحظه ابتدایی و با توجه به داده‌های مسئله و همچنین روابط تجربی، توزیع اولیه اندازه ذرات به دست آمد. بنابراین با توجه به این فرض، در زمان‌های ابتدایی (تقریباً ۱۰ دقیقه اول) نتایج آزمایشگاهی با نتایج مدل موازنه جمعیت در این پایان‌نامه دارای اختلاف است که شکل ۵-۲ این نتیجه را نشان می‌دهد. به مرور زمان که فرآیندهای شکست و تجمع ذرات آسفالتین بر رشد خوشه‌های آسفالتین تأثیرگذار می‌شود نتایج مدل به نتایج آزمایشگاهی نزدیک‌تر می‌شود به طوری که در زمان‌های میانی تا انتهایی آزمایش (تقریباً از دقیقه ۱۰ تا ۳۰)، مقادیر به دست آمده از مدل موازنه جمعیت این پایان‌نامه به مقادیر آزمایشگاهی نزدیک می‌شود. بنابراین با معلوم بودن شرایط اولیه، نمودار مدل در زمان‌های اولیه نیز به نمودار آزمایشگاهی نزدیک‌تر می‌شود که این شرط اولیه از طریق آزمایش به دست می‌آید.

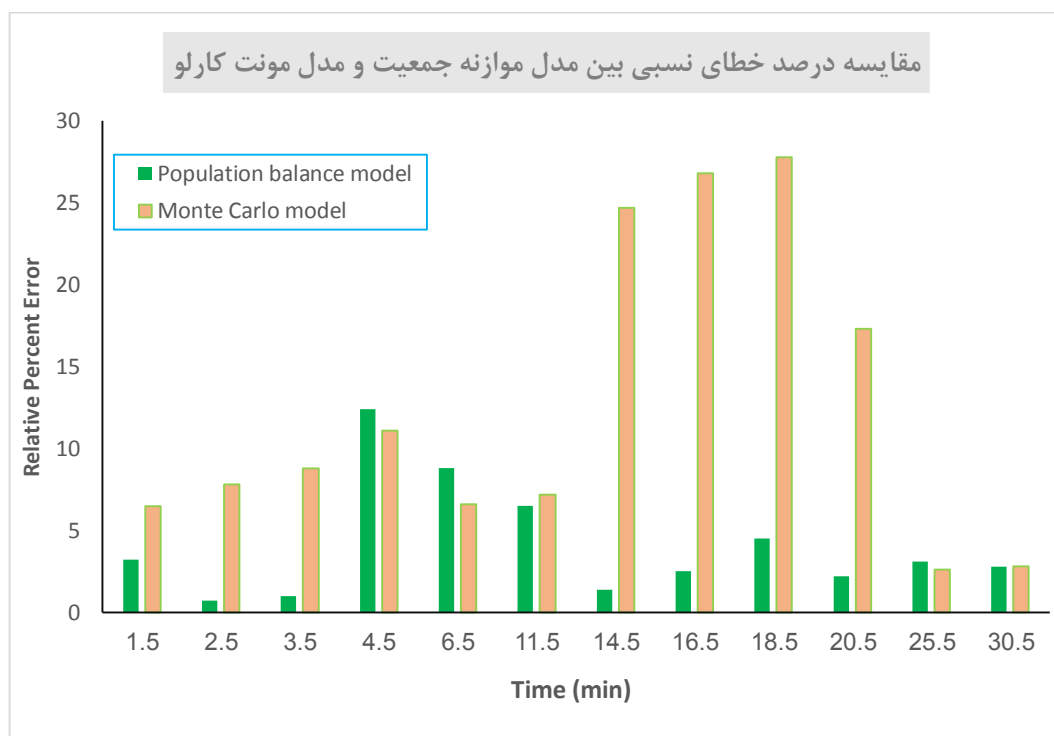


شکل ۵-۲: مقایسه نمودار قطر متوسط عددی آسفالتین در برابر زمان برای مدل موازنه جمعیت و مدل مونت‌کارلو.

همان‌طور که در شکل ۵-۲ نشان داده شد، مدل موازنه جمعیت در مقایسه با مدل مونت کارلو به نتایج آزمایشگاهی نزدیک‌تر است. برای مقایسه بین دو مدل، از درصد خطا بین دو مدل با نتایج آزمایشگاهی استفاده شده است. برای این کار، از روش درصد خطای نسبی در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری برای به دست آوردن مقدار خطای نسبی^۱ (RPE) با استفاده از رابطه (۵-۳)، استفاده شده است.

$$RPE = \left| \frac{d_{av}^{exp} - d_{av}^{model}}{d_{av}^{exp}} \right| \times 100 \quad (5-3)$$

که d_{av}^{exp} و d_{av}^{model} به ترتیب قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین در حالت آزمایشگاهی و مدل است. شکل ۵-۳ میزان اختلاف درصد خطای نسبی بین دو مدل را نشان می‌دهد.



شکل ۵-۳: مقایسه درصد خطای نسبی بین مدل موازنه جمعیت و مدل مونت کارلو.

برای ارزیابی و بررسی مدل‌های مورد استفاده و همچنین نتایج آزمایشگاهی مربوط به قطر متوسط

^۱ Relative Percent Error

عددی خوشه‌های آسفالتین، از معیارهای متداول آماری که شامل ضریب ناش ساتکلیف^۱ (NSC)، جذر میانگین مربعات خطا^۲ (RMSE) و میانگین خطای مطلق^۳ (MAE) هستند استفاده شده است. شاخص ناش ساتکلیف، ضریبی است که اختلاف نسبی بین مقادیر مشاهده شده و پیش‌بینی شده را نشان می‌دهد. هم‌چنین از جذر میانگین مربع خطا و میانگین خطای مطلق برای تعیین مقادیر خطای برآورد استفاده شده است. روابط مربوطه به صورت زیر است.

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(X_i - Y_i)^2}{n}} \quad (۴-۵)$$

$$MAE = \sum_{i=1}^n \frac{|X_i - Y_i|}{n} \quad (۵-۵)$$

$$NSC = 1 - \left(\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - Y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \right) \quad (۶-۵)$$

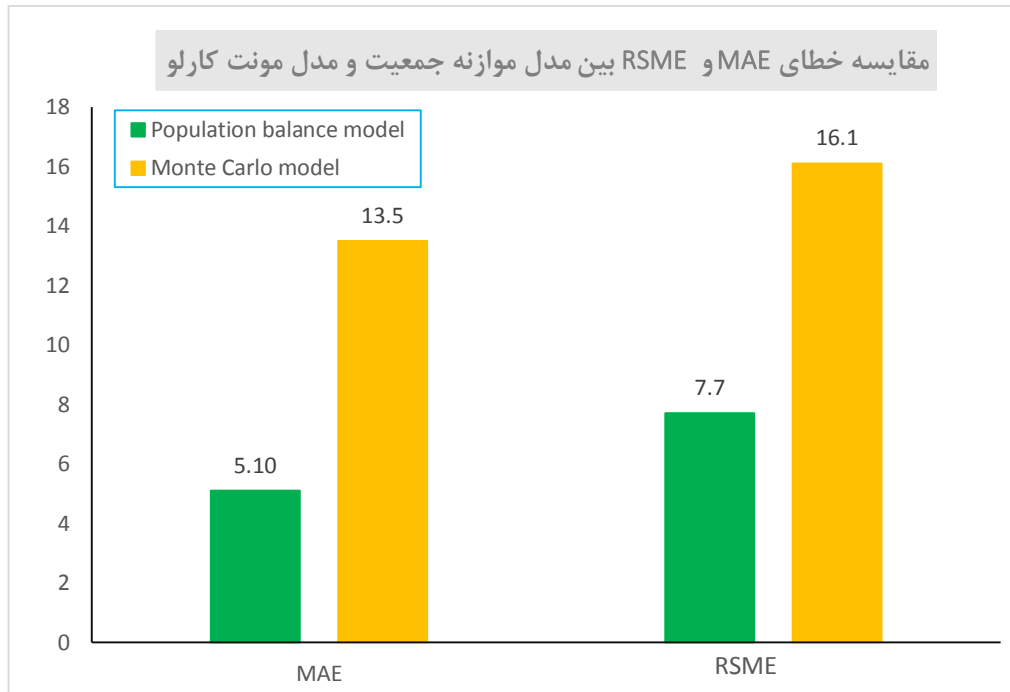
در این روابط X_i و Y_i به ترتیب مقدار i ام داده واقعی (آزمایشگاهی) و مدل‌سازی شده، \bar{X} میانگین داده‌های واقعی، \bar{Y} میانگین داده‌های مدل‌سازی شده و n تعداد داده‌های آزمایشگاهی است. کم بودن میزان خطا (MAE و RSME) و بالا بودن شاخص ناش ساتکلیف بیان‌کننده دقت قابل قبول مدل و ملاک برتری آن مدل خواهد بود. شکل ۴-۵ مقایسه پارامترهای MAE و RSME را برای دو مدل نشان می‌دهد. پارامترهای MAE و RSME دقت مدل را بر اساس تفاضل بین مقادیر واقعی و مقادیر پیش‌بینی شده، ارزیابی می‌کنند و طبیعتاً هر چقدر به صفر نزدیک‌تر باشند، نمایانگر اختلاف کمتری بین آن‌ها خواهد بود. مقدار MAE برای مدل موازنه جمعیت و مونت‌کارلو به ترتیب ۵/۱ و ۱۳/۵ است. مقدار RSME برای مدل موازنه جمعیت و مونت‌کارلو به ترتیب برابر با ۷/۷ و ۱۶/۱ است. بنابراین مقدار

^۱ Nash- Sutcliffe

^۲ Root Mean Square Error

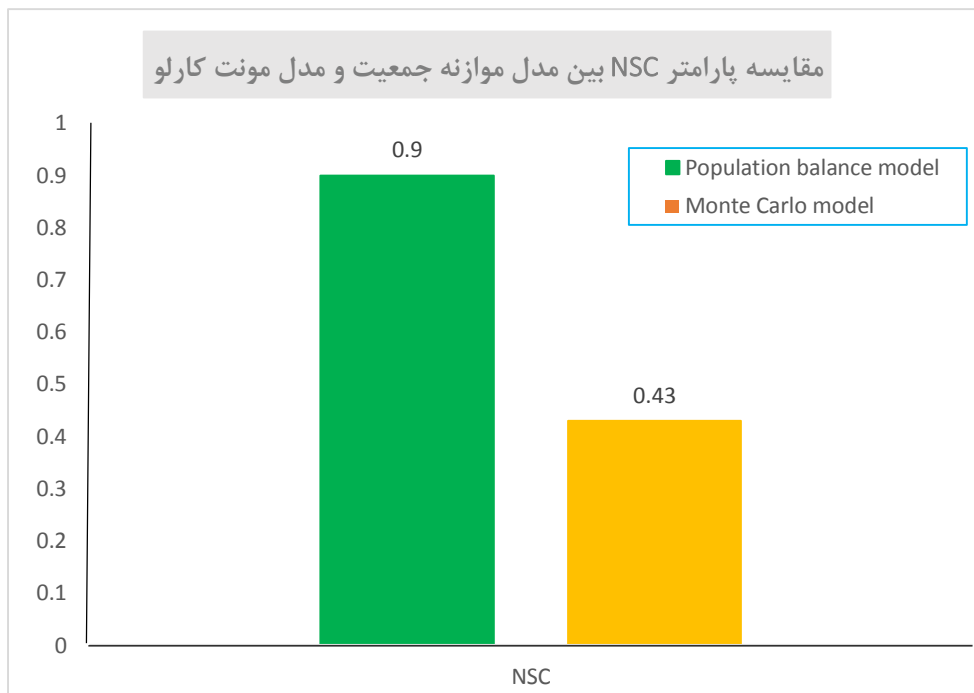
^۳ Mean Absolute Error

این دو خطا در مدل موازنه جمعیت این پایان نامه کمتر از مدل مونت کارلو می باشد که بیان کننده دقت بالاتر مدل موازنه جمعیت نسبت به مدل مونت کارلو است.



شکل ۴-۵: مقایسه خطای MAE و RSME بین مدل موازنه جمعیت و مدل مونت کارلو.

محققین مختلفی از شاخص ناش ساتکلیف برای ارزیابی مدل ها استفاده کرده اند. مقدار این ضریب بین منفی بی نهایت تا یک تغییر می کند. بهترین مقدار برای این ضریب یک است. مقدار ضریب تأثیر بیشتر از ۰/۷۵ نشان دهنده نتایج خوب، مقادیر بین ۰/۳۶ تا ۰/۷۵ نتایج قابل قبول و مقادیر کمتر از ۰/۳۶ نشان از نتایج غیر قابل پذیرش می باشد (Motovilov et al., 1999). شکل ۵-۵ مقدار ناش ساتکلیف برای دو مدل موازنه جمعیت و مدل مونت کارلو را نشان می دهد.



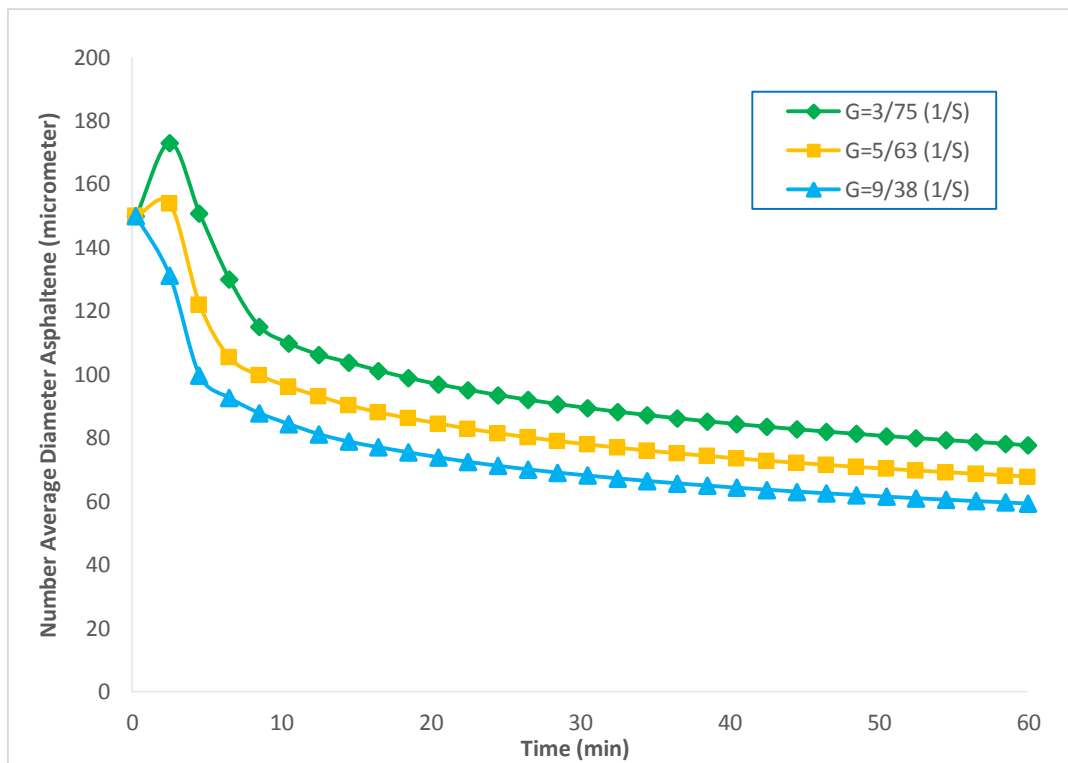
شکل ۵-۵: مقایسه پارامتر NSC بین دو مدل موازنه جمعیت و مدل مونت کارلو.

همان‌طور که در شکل ۵-۵ نشان داده شده است مقدار ضریب تأثیر ناش ساتکلیف برای مدل موازنه جمعیت در این مطالعه برابر با $0/9$ است که بیان‌کننده برهم‌نهی خوب با نتایج آزمایشگاهی است. از مدل مونت کارلو مقدار ضریب ناش ساتکلیف $0/43$ به دست آمده است که بیان‌کننده تطابق قابل قبول با نتایج آزمایشگاهی است. بنابراین مدل موازنه جمعیت در این پایان‌نامه، تطابق بهتری نسبت به نتایج مونت کارلو با توجه به نتایج آزمایشگاهی دارد.

۴-۵ تأثیر نرخ برشی بر توزیع اندازه ذرات آسفالتین

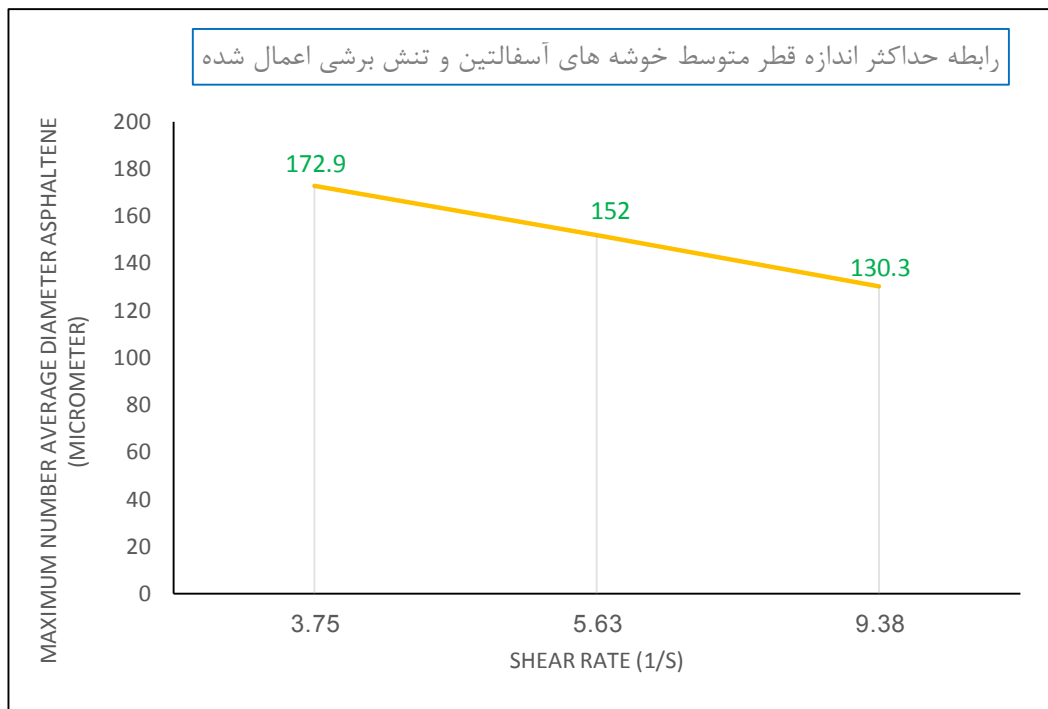
به‌طور کلی در مکان‌های مختلفی که نفت خام با سرعت بالا جریان پیدا می‌کند معمولاً رسوب آسفالتین نیز تشکیل می‌شود. دلیل این امر افزایش تنش برشی می‌باشد. مکان‌هایی که این پدیده در آن‌ها اتفاق می‌افتد عبارتند از: حرکت نفت خام در مخزن و ستون چاه، پمپ‌های موجود برای عملیات ازدیاد برداشت. همان‌طور که ذکر شد مقدار نرخ برشی آزمایش در محدوده $3/75$ تا $9/38$ انجام گرفت. بنابراین برای تأثیر نرخ برشی، مدل‌سازی در این محدوده انجام می‌گیرد.

همان‌طور که گفته شد، با شروع نرخ برشی، ابتدا فرآیند خوشه‌ای شدن ذرات آسفالتین غالب است و قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین افزایش پیدا می‌کند و در نهایت به یک مقدار حداکثر خواهد رسید. در این زمان، ذرات آنقدر بزرگ هستند که استعداد آن‌ها برای شکسته شدن بیشتر از پدیده خوشه‌ای شدن است که در این مرحله شکسته شدن خوشه‌ها فرآیند غالب است. بنابراین نمودار قطر متوسط عددی ذرات آسفالتین پس از گذر از یک مقدار بیشینه افت کرده و اندازه متوسط خوشه‌ها کاهش پیدا می‌کند. شکل ۵-۶ تأثیر سه نرخ برشی ۳/۷۵، ۵/۶۳ و ۹/۳۸ بر قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین مربوط به مدل این پایان‌نامه را نشان می‌دهد. همان‌طور که شکل ۵-۶ نشان می‌دهد قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین زمانی که مقدار نرخ برشی بیشتر می‌شود کاهش پیدا می‌کند (حالتی که نرخ برشی برابر ۹/۳۸ است کمترین مقدار قطر متوسط عددی خوشه آسفالتین را دارند). وقتی نرخ برشی افزایش پیدا کند لخته تشکیل شده احتمال بیشتری برای شکستن و قطعه قطعه شدن دارد که ناشی از نرخ برشی است. چنین رفتاری توسط محققین دیگر نیز مشاهده شده است (Spicer and Pratsinis 1996., Serra and Casamitjana 1998). به بیان دیگر هر چقدر مقدار نرخ برشی سیال بیشتر می‌شود؛ لخته‌های تشکیل شده ناشی از فرآیند خوشه‌ای شدن در زمان‌های ابتدایی، استعداد بیشتری برای شکسته شدن دارند. بنابراین مقدار قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین کاهش پیدا می‌کند.

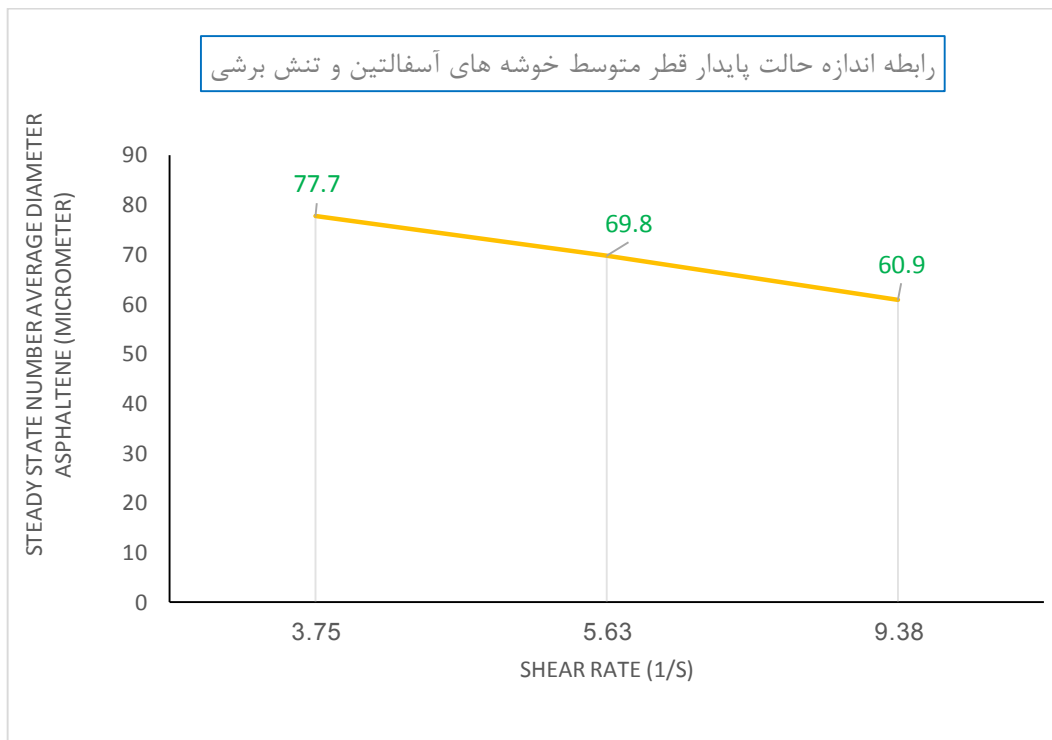


شکل ۵-۶: تأثیر نرخ برشی بر قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین.

شکل ۵-۷ مقدار حداکثر قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین و شکل ۵-۸ حداکثر مقدار اندازه حالت پایدار را به صورت تابعی از نرخ برشی اعمال شده نشان می‌دهد. هر چقدر مقدار نرخ برشی افزایش پیدا می‌کند مقدار حداکثر قطر متوسط و همچنین اندازه حالت پایدار خوشه‌های آسفالتین کاهش پیدا می‌کند به طوری که در بیشترین نرخ برشی اعمالی برابر ۹/۳۸، کمترین مقدار حداکثر قطر خوشه‌های آسفالتین (بدون در نظر گرفتن اندازه قطر اولیه ذرات آسفالتین) و اندازه حالت پایدار به ترتیب ۱۳۰/۳ و ۶۰/۹ میکرومتر به دست آمده است.



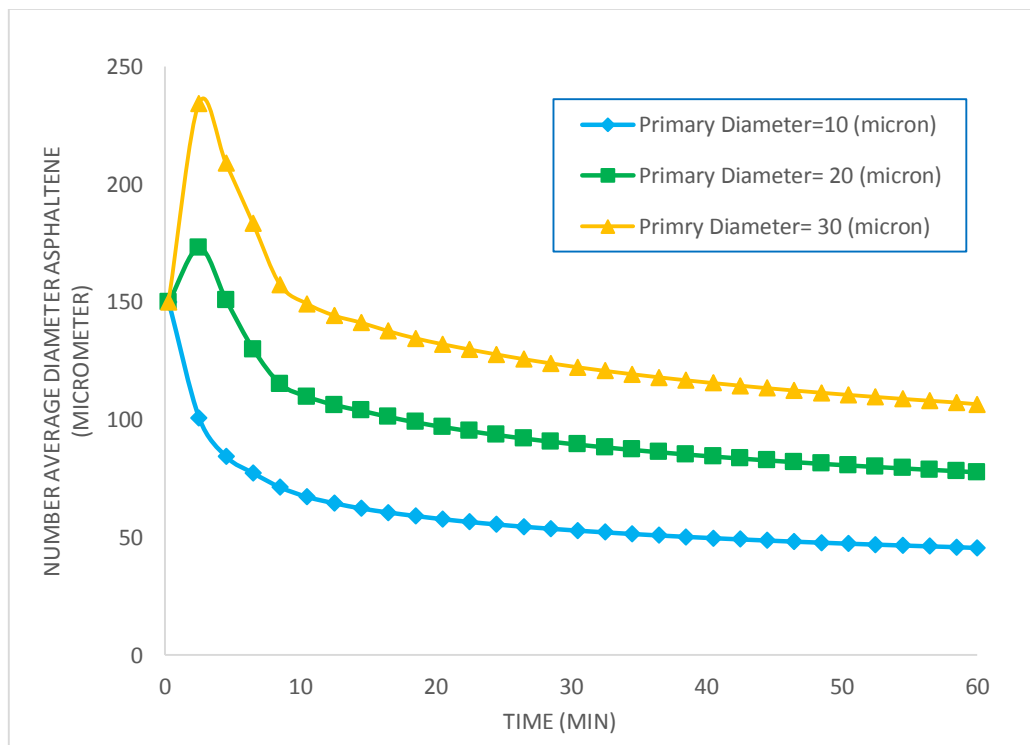
شکل ۵-۷: رابطه حداکثر اندازه قطر متوسط عددی خوشه های آسفالتین و تنش برشی اعمال شده



شکل ۵-۸: رابطه اندازه حالت پایدار قطر متوسط عددی خوشه های آسفالتین و تنش برشی اعمال شده.

۵-۵ نحوه تأثیر قطر اولیه ذرات آسفالتین بر قطر متوسط عددی خوشه آسفالتین

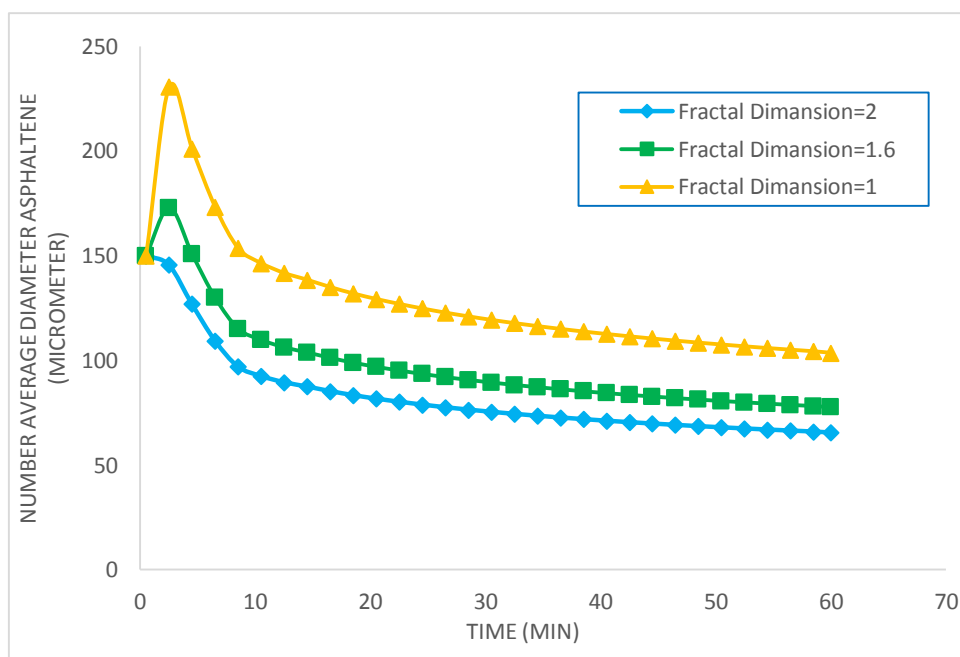
با توجه به مدل موازنه جمعیت، تحت نرخ برشی ثابت، یکی از فاکتورهای مهم در تعیین غالب بودن فرآیندهای تجمع یا شکست ذرات، اندازه اولیه ذرات است. شکل ۵-۹ تأثیر مقدار قطر اولیه ذرات آسفالتین بر قطر متوسط عددی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش قطر اولیه ذرات آسفالتین، به دلیل اینکه فرآیندهای تجمع با ذرات بزرگتر تشکیل می‌شود؛ از به هم پیوستن این تجمع‌ها با ذرات بزرگتر، لخته‌های بزرگتری از ذرات آسفالتین حاصل می‌شود. بنابراین حداکثر قطر متوسط عددی و همچنین اندازه حالت پایدار، در این حالت افزایش پیدا می‌کند. برای بررسی تأثیر قطر اولیه ذرات آسفالتین بر نتایج مدل، سه قطر اولیه ذرات آسفالتین ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میکرون در نظر گرفته شده است. همان‌طور که در شکل ۵-۹ مشاهده می‌شود حداکثر قطر متوسط عددی و اندازه حالت پایدار با افزایش قطر اولیه ذرات آسفالتین افزایش پیدا کرده است.



شکل ۵-۹: تأثیر قطر اولیه ذرات آسفالتین بر قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین.

۵-۶ تأثیر بعد فراکتال ذرات آسفالتین بر توزیع اندازه ذرات آسفالتین

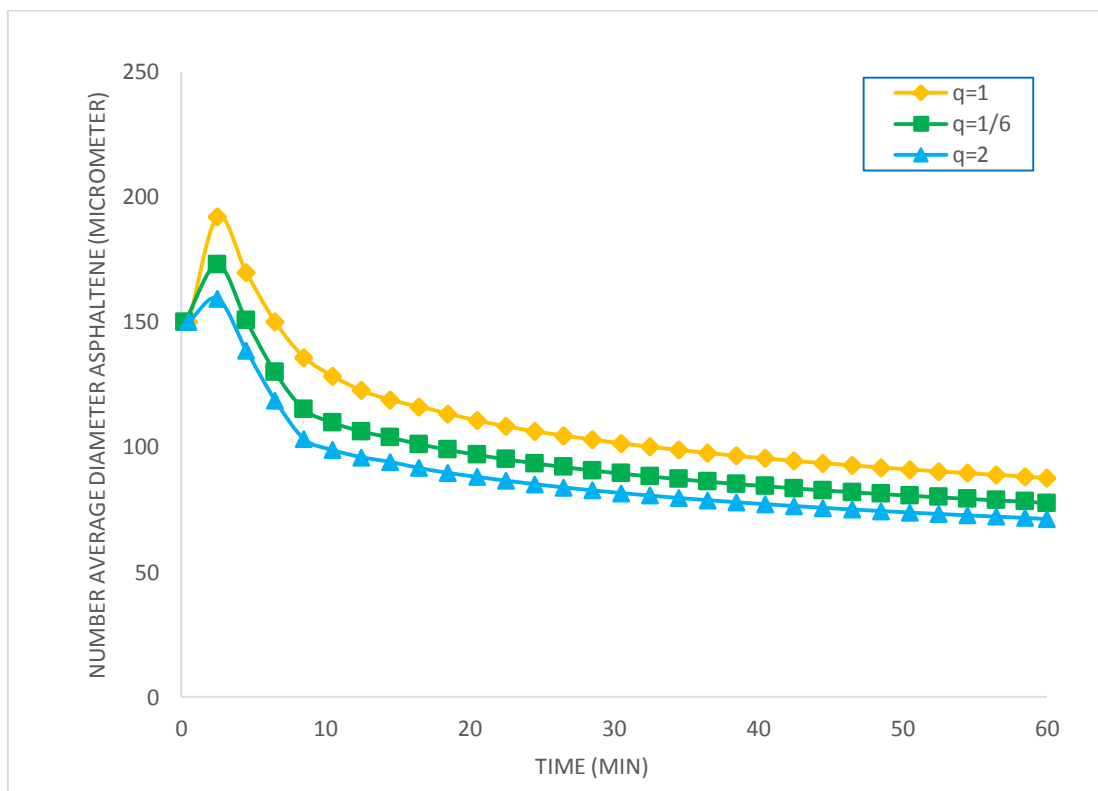
یکی از پارامترهای مهم و تأثیرگذار در مدل موازنه جمعیت، مقدار بعد فراکتال اندازه خوشه‌ها است. شکل ۵-۱۰ نحوه تأثیر مقدار بعد فراکتال در پیش بینی روند تغییرات قطر متوسط عددی آسفالتین را نشان می‌دهد. تأثیر بعد فراکتالی در محدوده ۱ تا ۲ مورد بررسی قرار گرفته است. همان‌طور که از شکل ۵-۱۰ مشاهده می‌شود هر چقدر مقدار بعد فراکتالی کمتر باشد بیانگر خوشه‌های با تخلخل بیشتر و بنابراین بیشتر بودن فضای خالی در خوشه‌های آسفالتین است؛ که این امر باعث می‌شود ذرات آسفالتین به سهولت به دیگر ذرات خوشه‌های آسفالتین چسبیده شود. هر چقدر مقدار بعد فراکتال بزرگ‌تر شود به دلیل این‌که لخته‌ها با بزرگ‌تر شدن بعد فراکتال فشرده‌تر می‌شوند بنابراین احتمال چسبیده شدن ذرات به هم کمتر می‌شود و در نهایت مقدار قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین کاهش پیدا می‌کند (O'Brien and Colleen., 2003). بنابراین هر چقدر مقدار بعد فراکتال بیشتر باشد مقدار حداکثر و اندازه حالت پایدار قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین کاهش پیدا می‌کند.



شکل ۵-۱۰: تأثیر بعد فراکتال ذرات آسفالتین بر قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین.

۷-۵ تأثیر پارامتر توانی شکست (q) بر توزیع اندازه ذرات آسفالتین

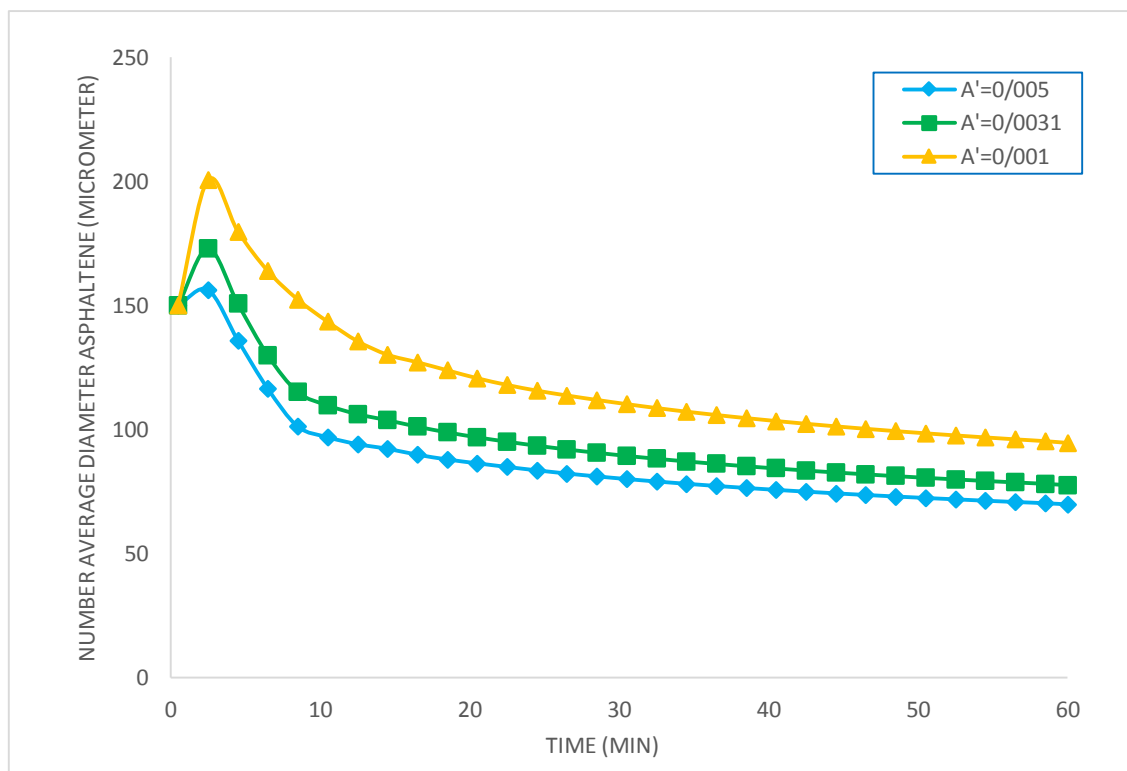
یکی دیگر از پارامترهای مهم و تأثیرگذار بر نتایج مدل‌سازی، مقدار پارامتر توان شکست (q) می‌باشد که به صورت تجربی به دست می‌آید. مقدار این پارامتر در این پایان‌نامه از طریق روش سعی و خطا و با توجه به مطالعات گذشته برابر $1/6$ به دست آمده است. برای نشان دادن تأثیر مقدار q بر نتایج مدل، برای حالتی که نرخ برشی $G = 3/8$ (1/s) و با قطر اولیه ذرات آسفالتین برابر 20 میکرومتر باشد، سه مقدار مختلف برای q برابر 1 ، $1/6$ و 2 در نظر گرفته شده است. همان‌طور که در شکل ۵-۱۱ مشاهده می‌شود به این دلیل که پارامتر توانی شکست با کرنل شکست به صورت توانی رابطه دارد و افزایش آن باعث می‌شود که کرنل شکست ذرات بیشتر شود، در نتیجه قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین کاهش پیدا کند. بنابراین برای حالتی که مقدار q برابر با 1 باشد کمترین کرنل شکست و در نتیجه بیشترین مقدار قطر متوسط عددی مشاهده می‌شود.



شکل ۵-۱۱: تأثیر پارامتر توان شکست (q) بر قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین.

۵-۸ تأثیر پارامتر شکست (A') بر توزیع اندازه ذرات آسفالتین

دیگر پارامتر مهم تجربی در مدل موازنه جمعیت، مقدار A' است که به صورت تجربی به دست می‌آید. همانند پارامتر q ، پارامتر A' هم با مقدار کرنل شکست و در نتیجه فرآیند شکسته شدن ذرات در معادله موازنه جمعیت رابطه مستقیم دارد. در این قسمت، برای بررسی تأثیر پارامتر تجربی A' بر نتایج مدل، در حالتی که نرخ برشی ثابت و برابر مقدار $3/8$ و قطر اولیه ذرات آسفالتین هم 20 میکرون باشد، سه مقدار $0/005$ ، $0/0031$ و $0/001$ برای پارامتر A' در نظر گرفته شده است. همان‌طور که در شکل ۵-۱۲ مشاهده می‌شود، با افزایش پارامتر A' مقدار کرنل شکست و در نهایت فرآیند شکست ذرات بیشتر شده که باعث می‌شود مقدار قطر متوسط عددی کاهش پیدا کند.



شکل ۵-۱۲: تأثیر پارامتر A' بر قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین.

فصل ششم

نتیجہ گیری و پیشہاوا

۶-۱ مقدمه

در این پایان‌نامه مدل‌سازی بر روی تجمع ذرات آسفالتین با استفاده از روش گسسته‌سازی معادله موازنه جمعیت انجام شد. روش موازنه جمعیت، یکی از روش‌های محاسباتی جهت مطالعه فرآیندهای ذره‌ای می‌باشد. ذرات آسفالتین نفت در طول فرآیندهای بهره‌برداری و همچنین تولید نفت، تحت مکانیسم‌های تجمع و شکست قرار می‌گیرند. داده‌های مورد نیاز برای مدل‌سازی در این پایان‌نامه، با استفاده از نتایج آزمایشگاهی مقاله فرجی و سلیمانی‌نظر است. آن‌ها نتایج آزمایشگاهی را با مدل مونت‌کارلو مورد مقایسه قرار دادند. در این پایان‌نامه موازنه جمعیت با استفاده از روش گسسته‌سازی انجام شد و برای حل آن از روش رانگ-کوتا مرتبه دوم و سوم در نرم‌افزار متلب استفاده شده است.

۶-۲ نتیجه‌گیری

نتایج این پایان‌نامه نشان داد که نمودار قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین بر حسب زمان از سه مرحله تشکیل شده است. در مرحله اول، در زمان‌های ابتدایی اندازه متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین با گذشت زمان در اثر اعمال نرخ برشی، به دلیل این‌که پدیده خوشه‌ای شدن بر پدیده شکست ذرات غلبه می‌کند قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین افزایش پیدا می‌کند تا به یک مقدار حداکثر برسد. در مرحله دوم، زمانی که اندازه قطر متوسط عددی به مقدار بیشینه رسید، پدیده شکست ذرات بر پدیده خوشه‌ای شدن غلبه می‌کند و باعث افت شدید در قطر متوسط عددی خوشه آسفالتین می‌شود. در مرحله سوم به دلیل برقراری تعادل در فرآیندهای شکست و تجمع ذرات مقدار حالت پایدار در نمودار قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین حاصل می‌شود.

برای اعتبار سنجی مدل این پایان‌نامه، نتایج مدل با داده‌های آزمایشگاهی و همچنین مدل مونت‌کارلو فرجی و سلیمانی‌نظر مورد مقایسه قرار گرفت. برای مقایسه بین دو مدل از پارامترهای MAE، RSME و NSC استفاده شده و نشان داده شد که مقادیر خطای RSME و MAE مربوط به مدل این پایان‌نامه

در مقایسه با مدل مدل مونت کارلو کمتر است و همچنین مقدار NSC مربوط به مدل این پایان‌نامه بیشتر از مدل مونت کارلو است که بیانگر دقیق‌تر بودن نتایج مدل این پایان‌نامه در مقایسه با مدل مونت کارلو است. نتایج مدل این پایان‌نامه نسبت به نتایج آزمایشگاهی در زمان‌های میانی و پایانی از دقت خوبی برخوردار است و در زمان‌های ابتدایی به دلیل این که شرط اولیه برای حل معادله موازنه جمعیت با استفاده از روابط تجربی محاسبه شده است، نتایج مدل و آزمایشگاهی اختلاف دارد.

نرخ برشی اعمال شده در محدوده $3/75$ تا $9/38$ استفاده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار نرخ برشی، مقدار قطر متوسط عددی به دلیل برخورد بیشتر ذرات به هم و در نتیجه احتمال بیشتر فرآیند شکسته شدن لخته‌ها و خوشه‌های تشکیل شده، کاهش پیدا می‌کند. یکی از پارامترهای مؤثر در مدل موازنه جمعیت، مقدار بعد فراکتال است. بعد فراکتال خوشه‌های آسفالتین در روند تغییرات قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین بسیار مؤثر است. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار بعد فراکتال، به دلیل این که خوشه‌های آسفالتین فشرده‌تر و صلب‌تر می‌شود احتمال چسبیدن ذرات نسبت به هم کمتر شده و در نتیجه قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین کاهش می‌یابد. از پارامترهای مؤثر دیگر بر مدل، مقدار قطر اولیه ذرات آسفالتین می‌باشد. نشان داده شد که هر چقدر قطر اولیه ذرات آسفالتین بزرگتر باشد به دلیل این که با برخورد ذرات بزرگتر، تجمع‌های بزرگتر حاصل می‌شود بنابراین قطر متوسط عددی خوشه‌های آسفالتین افزایش پیدا می‌کند. مدل موازنه جمعیت در این پایان‌نامه، جایگزین مناسب برای آزمایش‌های پرهزینه و زمان‌بری که در جهت تخمین توزیع اندازه خوشه‌های آسفالتین استفاده می‌شود است.

همچنین در این پایان‌نامه به طور آزمایشگاهی تأثیر درصد آسفالتین دو نمونه نفت خام گدوان و سروک بر خاصیت ترشوندگی شیشه با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج آزمایش نشان داد که با افزایش درصد آسفالتین میزان زاویه تماس بین قطره نفت و سطح شیشه بیشتر شده و در نتیجه ترشوندگی سطح مورد از حالت آب‌دوست به حالت نفت‌دوست تغییر می‌کند.

۳-۶ پیشنهادها

مطالعه در مورد آسفالتین و همچنین استفاده از مدل موازنه جمعیت برای بررسی تجمع این ذرات، دارای ظرفیت‌های زیادی هستند. با توجه به آنچه تاکنون گفته شد پیشنهادهای زیر جهت ادامه پژوهش‌ها ارائه شده است.

- ✓ یکی از فرضیات مربوط به مدل این است که مقدار بعد فراکتال ذرات آسفالتین به صورت ثابت فرض شده است در حالی که مقدار بعد فراکتال خوشه‌های آسفالتین با گذشت زمان تغییر می‌کند.
- ✓ یکی دیگر از فرضیات معادله موازنه جمعیت در این پایان‌نامه، عدم تأثیر فرآیندهای هسته‌سازی و رشد ذرات در معادله موازنه جمعیت است. می‌توان تأثیر این دو فرآیند بر مدل موازنه جمعیت ذرات آسفالتین را مورد بررسی قرار داد.
- ✓ نفت مورد مطالعه در آزمایشگاه نفت مرده است. تأثیر نفت زنده بر روند خوشه‌ای شدن ذرات آسفالتین را به صورت آزمایشگاهی می‌توان مورد مطالعه قرار داد.
- ✓ علاوه بر آسفالتین، جامدات معدنی و واکس هم در چاه‌های نفتی رسوب می‌کنند. تأثیر این رسوبات بر پدیده تجمع و در نتیجه رسوب آسفالتین را می‌توان بررسی کرد در حالی که در روش آزمایشگاهی از اثر این پدیده‌ها صرف‌نظر شده است
- ✓ یکی از نقاط ضعف مدل موازنه جمعیت تأثیر ندادن رزین‌ها می‌باشد. رزین‌ها که به عنوان عامل پایداری آسفالتین می‌باشند در بررسی مدل موازنه جمعیت در نظر گرفته نشده است. به بیان دیگر در بخش آزمایشگاهی آسفالتین در محلول تولوئن و هپتان حل شده است و در این محلول اثر رزین لحاظ نشده است.

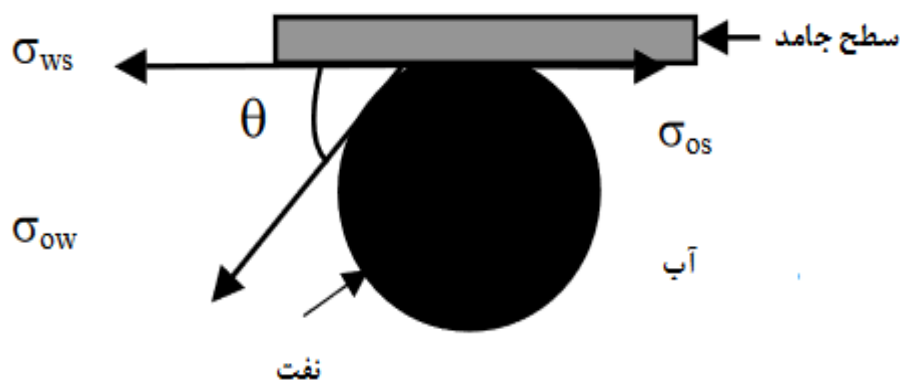
پوست

پیوست (۱):

۱- بررسی آزمایشگاهی تأثیر آسفالتین بر ترشوندگی

همان‌طور که گفته شد جذب آسفالتین لخته شده بر روی سطح سنگ باعث تغییر ترشوندگی می‌شود. جایی که آب و نفت در زیر زمین قرار دادند نه تنها نیروی کشش سطحی بین آب و نفت وجود دارد بلکه بین سیال و جامد نیز وجود دارد.

نیروی چسبندگی یک سیال با سطح جامد که تابعی از نیروی کشش سطحی بوده و تعیین کننده این است که کدام سیال سطح جامد را تر می‌کند. این سیستم برای سیستمی مانند نفت و آب که در تماس با سطح جامد می‌باشند در شکل ۱ نمایش داده شده است. این روش اغلب برای تعیین ترشوندگی یک سیستم سنگ - آب - نفت مورد استفاده قرار می‌گیرد. در سیستم نشان داده شده، دو سیال آب و نفت در تماس با یکدیگر بوده و همچنین در تماس با سطح سنگ مخزن می‌باشند. طبق قرارداد زاویه تماس نفت با آب (θ)، بین ۰ تا ۱۸۰ درجه تغییر می‌کند. کشش بین سطحی و مقدار زاویه تماس با توجه به معادله یانگ و تعادل نیروها به صورت رابطه (۱) می‌باشد.



شکل ۱: قطره چسبیده به یک سطح جامد و تعیین زاویه تماس.

$$\sigma_{os} = \sigma_{ws} + \sigma_{ow} \cos\theta \quad (1)$$

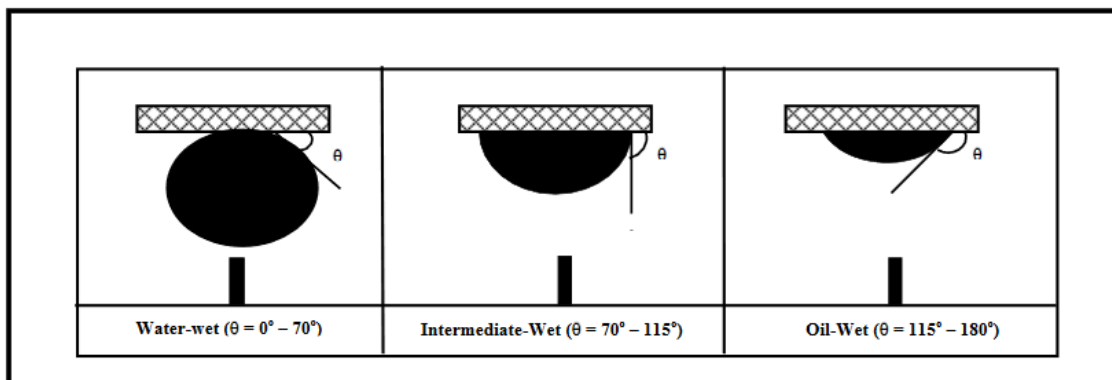
σ_{os} = کشش سطحی بین سطح جامد و نفت

σ_{ws} = کشش سطحی بین سطح جامد و آب

σ_{wo} = کشش سطحی بین آب و نفت

θ = زاویه بین سطح جامد و خط مماس بر دو سیال به صورتی که θ درون فاز سنگین تر قرار دارد.

شکل ۲ حالت‌های مختلف ترشوندگی را با توجه به زاویه تماس نمایش می‌دهد. نشان داده است که اگر مقدار زاویه تماس کمتر از ۷۰ درجه باشد سطح نسبت به آب ترشونده است. اگر زاویه تماس بین ۷۰ تا ۱۱۵ درجه باشد ترشوندگی متوسط دارد و اگر زاویه تماس بیشتر از ۱۱۵ درجه باشد ترشوندگی سطح جامد نسبت به نفت می‌باشد.



شکل ۲: حالت‌های مختلف ترشوندگی بر حسب زاویه ترشوندگی (Chandra S. Vijapurapu, 2000).

به طور کلی برای تعیین ترشوندگی روش‌های گوناگونی وجود دارد که مهمترین روش‌های اندازه‌گیری روش آموت^۱، روش USBM و روش زاویه تماس^۲ است. در این بخش روش زاویه تماس توضیح داده شده است. در این بخش روش اندازه‌گیری زاویه تماس با استفاده از روش قطره چسبیده^۳ شرح داده می‌شود. روشی که اغلب برای تعیین ترشوندگی یک سیستم سنگ-آب-نفت مورد استفاده قرار می‌گیرد،

^۱ Amott

^۲ Contact Angle

^۳ Sessile Drop

روش قطره چسبیده است. به طور کلی این روش اندازه گیری زاویه تماس، مستقیم‌ترین روش تعیین ترشوندگی می‌باشد.

همان‌طور که گفته شد یکی از مشکلات رسوب آسفالتین تغییر ترشوندگی است. برای بررسی تأثیر غلظت آسفالتین نفت خام آزمایش قطره سنج انجام شده است. برای این کار دو نمونه نفت خام سبک و متوسط به ترتیب مربوط به سازندهای گدون و سروک از میدان یادآوران تهیه شده است. جدول ۱ و ۲ به ترتیب مشخصات مربوط به نمونه نفتی از سازند گدوان و سروک را نشان می‌دهد.

جدول ۱: اطلاعات مربوط به نفت خام سازند گدون در عمق ۳۹۱۴ تا ۳۹۱۹ متری

ویژگی‌های نفت	واحد	مقدار	روش آزمایش
وزن مخصوص در $15/56^{\circ}\text{C}$	-	0/8681	ASTM D-4052
وزن مولکولی	gr/mol	264	OSMOMETRIC
درجه API	-	31.5	ASTM D-1298
درصد آب	Vol %	<0.025	ASTM D-4006
درصد نمک	P.T.B	6	ASTM D-3230
ویسکوزیته در 20°C	c.st	12/739	ASTM D-445
آسفالتین	Wt.%	3.34	IP-143
واکس	Wt.%	4/7	BP-237
نیکل	PPM	10	ASTM D-5863
وانادیم	PPM	38	ASTM D-5863
آهن	PPM	1	ASTM D-5863
سدیم	PPM	17	ASTM D-5863

جدول ۲: اطلاعات مربوط به نفت خام سازند سروک در عمق ۲۹۱۹/۵ تا ۲۹۶۶/۵ متری

ویژگی‌های نفت	واحد	مقدار	روش آزمایش
وزن مخصوص در $15/56^{\circ}\text{C}$	-	0.9230	ASTM D-4052
وزن مولکولی	gr/mol	292	OSMOMETRIC
درجه API	-	21.8	ASTM D-1298
درصد آب	Vol %	0.05	ASTM D-4006
درصد نمک	P.T.B	57	ASTM D-3230
ویسکوزیته در 20°C	c.st	133/250	ASTM D-445
درصد آسفالتین	Wt.%	10.4	IP-143
درصد واکس	Wt.%	3/3	BP-237
نیکل	mg/kg	26	ASTM D-5863
وانادیم	mg/kg	118	ASTM D-5863
آهن	mg/kg	<1	ASTM D-5863
سدیم	mg/kg	10.00	ASTM D-5863

۲- وسایل و دستگاه‌های مورد نیاز:

- سیالات مورد نیاز: آب مقطر، نفت
- پنس برای قرار دادن شیشه داخل محفظه.
- بشر برای ریختن، تعویض و نگهداری سیالات.
- استفاده از سرنگ برای وارد کردن سیال به داخل محفظه.
- یک شیلنگ نازک که در انتهای آن سوزن وجود دارد و برای انتقال سیال از سرنگ به محفظه استفاده می‌شود.
- استفاده از منبع نور برای تامین نور عکس‌برداری
- رایانه برای ثبت عکس‌ها
- دستگاه مورد استفاده: دستگاه زاویه سنج.

۳- شرح دستگاه:

مطابق شکل ۳ این دستگاه شامل یک دو پایه و یک دوربین می‌باشد که این دوربین از طریق کابل به رایانه متصل است و از طریق کامپیوتر دستور گرفتن عکس به دوربین منتقل می‌شود و عکس‌ها در

رایانه ذخیره می‌شود.



شکل ۳: دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس.

۴-روش انجام آزمایش:

ابتدا دستگاه مورد نظر برپا شده و تنظیم مربوط به آن انجام می‌شود. سپس محفظه‌ها و شیشه را چک کرده تا از تمیز بودن آن اطمینان حاصل شود. آب مقطر، سیال ثابت می‌باشد و همیشه در محفظه قرار خواهد گرفت. حال سیال دوم در داخل سرنگ قرار داده می‌شود. باید توجه شود که در داخل شیلنگ متصل به سرنگ نباید هیچ گونه هوایی وجود داشته باشد. سپس محفظه را با آب مقطر به اندازه کافی پر می‌شود و بعد از آن، شیشه مورد نظر با استفاده از پنس در داخل آب و محفظه قرار داده می‌شود. از طریق سوراخی که در زیر محفظه تعبیه شده سوزن وارد محفظه شود. باید توجه داشت که نوک سوزن فاصله کافی با سطح شیشه داشته باشد و به هیچ عنوان نباید با سطح شیشه در تماس باشد. حال سرنگ را به آرامی فشار داده تا یک قطره از سیال مورد نظر در داخل آب آزاد شود. بعد از آزاد شدن سیال و برخورد با سطح شیشه، منبع نور را روشن کرده تا نور کافی برای عکسبرداری وجود داشته باشد. سپس با استفاده از رایانه و دوربین، عکس مورد نظر خود را تهیه نموده و ذخیره می‌شود.

۵- نتایج:

در ابتدا نمونه نفت گدون که نفت از لحاظ وزن مخصوص نفت سبک بوده، در داخل دستگاه قرار داده شده و به وسیله آن در ابتدا آزمایش و همچنین دو روز بعد از قرار دادن سیال در داخل دستگاه، زاویه تماس اندازه گیری شده است. مطابق اشکال ۴ و ۵، اندازه گیری زاویه تماس در روز اول و سوم به ترتیب ۴۸/۶ و ۵۱/۷ گزارش شده است. همان طور که مشاهده شده است با قرار گرفتن نمونه نفت بر روی سطح، با گذشت زمان زاویه تماس بیشتر شده و شیشه تمایل به نفت تر شدن با گذشت زمان پیدا می کند. با این حال با توجه مقدار زاویه تماس، شیشه خاصیت آب تر بودن را دارد.



شکل ۴: مقدار زاویه تماس اندازه گیری شده در روز اول آزمایش در نمونه نفتی گدون.



شکل ۵: مقدار زاویه تماس اندازه گیری شده در روز سوم آزمایش در نمونه نفتی گدون.

همین اندازه گیری ها برای نمونه نفت سروک که نفت متوسط بوده و حاوی آسفالتین بیشتر بوده، انجام شده است. همان طور که از اشکال ۶ و ۷ مشخص شده است مقدار زاویه تماس برای روز اول و سوم

آزمایش به ترتیب برابر با ۵۹/۱ و ۶۳/۳ گزارش شده است. همان‌طور که مشخص شده با افزایش درصد آسفالتین، مقدار زاویه تماس بیشتر شده و بنابراین باعث نفت تر شدن سطح جامد می‌شود.

$\theta = 59.1$



شکل ۶: مقدار زاویه تماس اندازه‌گیری شده در روز اول آزمایش در نمونه نفتی سروک.

$\theta = 63.3$



شکل ۷: مقدار زاویه تماس اندازه‌گیری شده در روز سوم آزمایش در نمونه نفتی سروک.

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که هر چقدر مقدار درصد رسوب آسفالتین بیشتر شود مقدار زاویه تماس بین سطح و نفت بیشتر شده و سطح مورد نظر به مرور زمان خاصیت ترشوندگی نسبت به نفت را پیدا می‌کند و آسفالتین به عنوان یکی از عوامل مهم و مؤثر در خاصیت ترشوندگی سطح دارد.

پیوست (۲):

۱- مقدمه:

هالبرت و کتز یک مدل موازنه جمعیت برای فرآیند تجمع با توجه به اینکه فرض کرد حجم ذرات به عنوان مختصات درونی توسعه دادند. نرخ تولد و مرگ ناشی از فرآیند تجمع به صورت روابط (۱) و (۲) است.

$$B'(v) = \frac{1}{2} \int_0^v \beta'(v - \varepsilon, \varepsilon) n'(v - \varepsilon) n'(\varepsilon) d\varepsilon \quad (1)$$

$$D'(v) = n'(v) \int_0^\infty \beta'(v, \varepsilon) n'(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2)$$

در ابتدا تنها از حجم ذرات به عنوان تنها مختصات درونی استفاده شده است. کرنل تجمع $\beta'(v, \varepsilon)$ در واقع فرکانس برخورد بین ذرات با حجم ε و v که باعث تولید ذره‌ای با حجم $v + \varepsilon$ می‌شود. برای راحتی کار ممکن است طول ذره به عنوان مختصات درونی انتخاب شود. بنابراین با انتخاب طول ذرات به عنوان بعد درونی، معادله تولد و مرگ ناشی از فرآیند تجمع به صورت روابط (۳) و (۴) نوشته می‌شود.

$$B(L) = \frac{L^2}{2} \int_0^L \beta \left[(L^3 - \lambda^3)^{\frac{1}{3}}, \lambda \right] n \left[(L^3 - \lambda^3)^{\frac{1}{3}} \right] n(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

$$D(L) = n(L) \int_0^\infty \beta(L, \lambda) n(\lambda) d\lambda \quad (4)$$

۲- تبدیل مومنت:

رندولف و لارسون دلایلی را برای برتری روش مومنت در حل معادله موازنه جمعیت بیان کردند. تبدیل مومنت معادله موازنه جمعیت که یک معادله دیفرانسیلی - انتگرالی است و معادله موازنه جمعیت را به یک مجموعه از معادلات ODE تبدیل می‌کند.

مومننت J ام به صورت رابطه (۵) تعریف می‌شود.

$$m_j = \int_0^{\infty} L^j n(L) dL \quad (۵)$$

چهار مومننت اول به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد. این چهار مومننت به ترتیب مرتبط با تعداد کل، طول، مساحت و حجم جامد بر واحد حجم سوسپانسیون است که این مومننت‌ها به ترتیب از رابطه (۶) تا رابطه (۹) نشان داده شده است.

$$N_T = m_0 \quad (۶)$$

$$L_T = k_L m_1 \quad (۷)$$

$$A_T = k_A m_2 \quad (۸)$$

$$V_T = k_V m_3 \quad (۹)$$

۳- فرآیند تجمع:

زمانی که رشد ذرات برابر صفر باشد در این صورت مقدار تغییرات مومننت برای فرآیند تجمع از روابط (۱۰) تا (۱۲) به دست می‌آید.

$$\frac{dm_j}{dt} = \bar{B}_j - \bar{D}_j \quad (۱۰)$$

$$\bar{B}_j = \int_0^{\infty} L^j B dL \quad (۱۱)$$

$$\bar{D}_j = \int_0^{\infty} L^j D dL \quad (۱۲)$$

زمانی که طول ذره به عنوان مختصات درونی ذرات در نظر گرفته شود در این صورت تابع تولد و مرگ فرآیند تجمع به صورت روابط (۱۳) و (۱۴) نشان داده می‌شود.

$$\bar{B}_j = \int_0^\infty \frac{L^{2+j}}{2} \int_0^L \frac{\beta [(L^3 - \lambda^3)]^{1/3}, \lambda [n[(L^3 - \lambda^3)]^{1/3}] n(\lambda)}{(L^3 - \lambda^3)^{2/3}} d\lambda dL \quad (13)$$

$$\bar{D}_j = \int_0^\infty L^j n(L) \int_0^\infty \beta(L, \lambda) n(\lambda) d\lambda dL \quad (14)$$

اگر مقدار کرنل تجمع بین ذرات به صورت تابعی از اندازه ذرات نباشد، با قرار دادن $u^3 = L^3 - \lambda^3$ معادله (۱۳) به صورت رابطه (۱۵) به دست می‌آید.

$$\bar{B}_j = \frac{\beta_0}{2} \int_0^\infty n(\lambda) \int_0^L (u^3 + \lambda^3)^{j/3} n(u) du dL \quad (15)$$

رابطه (۱۵) می‌تواند به صورت مجموعه‌ای از مومنت‌ها مثل $[\bar{B}_j = B_j(m_k: k \leq j)]$ فقط زمانی که $j/3$ یک عدد صحیح باشد تعریف شود. در نتیجه از بین چهار مومنت اول، تنها مومنت صفر و مومنت سوم قابل تعریف بوده و با این روش به صورت روابط (۱۶) و (۱۷) بیان شود.

$$\bar{B}_0 = \frac{1}{2} \beta_0 m_0^2 \quad (16)$$

$$\bar{B}_3 = \beta_0 m_0 m_3 \quad (17)$$

برای تابع مرگ ناشی از فرآیند تجمع با توجه به کرنل تجمع مستقل از اندازه ذره است رابطه (۱۴) به صورت رابطه (۱۸) به دست می‌آید.

$$\begin{aligned} \bar{D}_j &= \beta_0 \int_0^\infty L^j n(L) \int_0^\infty n(\lambda) d\lambda dL \\ &= \beta_0 m_0 m_j \end{aligned} \quad (18)$$

با ترکیب معادلات (۱۰)، (۱۶)، (۱۷) و (۱۸) تغییرات مومنت صفر و سوم به ترتیب از روابط (۱۹) و (۲۰) به دست می‌آید.

$$\frac{dm_0}{dt} = -\frac{1}{2}\beta_0 m_0^2 \quad (19)$$

$$\frac{dm_3}{dt} = 0 \quad (20)$$

۴- گسسته‌سازی فرآیند تجمع:

باترهام و همکاران (۱۹۸۱) با توجه به انتخاب حجم ذرات به عنوان تنها بعد درونی در فضای فاز ذره، در ابتدا حالتی را در نظر گرفتند که در آن دامنه اندازه ذرات به فواصل گسسته برابری تقسیم شوند به گونه‌ای که $V_{i+1} - V_i$ مقداری ثابت باشد. همچنین آن‌ها اظهار داشتند که پوشاندن ناحیه‌ای نه چندان وسیع از دامنه اندازه ذرات، منجر به تولید تعداد زیادی المان حجم گسسته می‌شود که نوشتن یک معادله برای هر المان، باعث افزایش زمان محاسبات خواهد شد (Batterham et al., 1981). معادله باترهام و همکاران برای تغییرات تعداد اندازه ذرات به صورت رابطه (۲۱) است.

$$\begin{aligned} \frac{dN_i}{dt} = & \frac{3}{8}\beta_{i-2,i-1}N_{i-2}N_{i-1} + \frac{3}{4}\beta_{i-1,i}N_{i-1}N_i + \beta_{i-1,i-1}N_{i-1}^2 \\ & + \sum_{j=1}^{i-2} (1 + 2^{j-i})\beta_{i,j}N_iN_j - \sum_j \beta_{i,j}N_iN_j - \beta_{i,i}N_i^2 \end{aligned} \quad (21)$$

در گسسته‌سازی مقدار مومن‌ت رابطه (۵) به رابطه (۲۲) تبدیل می‌شود.

$$m_j = \sum_i \bar{L}_i^j N_i \quad (22)$$

که \bar{L}_i^j اندازه میانگین اختصاص یافته در بخش i ام برای محاسبه مومن‌ت j ام است. تغییرات مومن‌ت نسبت به زمان از رابطه (۲۳) به دست می‌آید.

$$\frac{dm_j}{dt} = \sum_i \bar{L}_i^j \frac{dN_i}{dt} \quad (23)$$

برای بیان نرخ تغییرات مومنت صفر با فرض اینکه مقدار کرنل برخورد مستقل از اندازه ذره باشد؛ یعنی
 در این صورت تغییرات مومنت صفر از رابطه (۲۴) به دست می‌آید.

$$\begin{aligned}
 \frac{dm_0}{dt} &= \sum_i \frac{dN_i}{dt} \\
 &= \sum_i \frac{3}{8} \beta_0 N_{i-2} N_{i-1} + \sum_i \frac{3}{4} \beta_0 N_{i-1} N_i + \sum_i \beta_0 N_{i-1}^2 \\
 &\quad + \sum_i \sum_{j=1}^{i-2} (1 + 2^{j-i}) \beta_0 N_i N_j - \sum_i \sum_j \beta_0 N_i N_j - \sum_i \beta_0 N_i^2 \tag{۲۴} \\
 &= \sum_i \beta_0 N_i \left(\frac{9}{8} N_{i-1} + \sum_{j=1}^{i-2} 2^{j-1} N_j - \sum_{j=i-1}^{i-2} N_j \right)
 \end{aligned}$$

که نتایج به دست آمده با رابطه (۱۹) مطابقت ندارد. اکنون نرخ تغییرات مومنت سوم و با توجه به
 $\overline{L_{i+1}^3} = 2\overline{L_i^3}$ به دست می‌آید.

$$\begin{aligned}
 \frac{dm_3}{dt} &= \sum_i \overline{L_i^3} \frac{dN_i}{dt} \\
 &= \sum_i \frac{3}{8} \beta_0 \overline{L_{i+1}^3} N_{i-1} N_i + \sum_i \frac{3}{4} \beta_0 \overline{L_i^3} N_{i-1} N_i + \sum_i \beta_0 \overline{L_{i+1}^3} N_i^2 \\
 &\quad + \sum_i \sum_{j=1}^{i-2} (1 + 2^{j-i}) \beta_0 \overline{L_i^3} N_i N_j - \sum_i \sum_j \beta_0 \overline{L_i^3} N_i N_j \\
 &\quad - \sum_i \beta_0 \overline{L_i^3} N_i^2 \tag{۲۵} \\
 &= \sum_i \beta_0 \overline{L_i^3} N_i \left[\frac{3}{2} N_{i-1} + N_i + \sum_{j=1}^{i-2} (1 + 2^{j-i}) N_j - \sum_j N_j \right] \\
 &= \beta_0 \left(\sum_i \sum_{j=1}^{i-1} \overline{L_i^3} N_i N_j - \sum_i \sum_{j=i+1}^{\infty} \overline{L_i^3} N_i N_j \right)
 \end{aligned}$$

می‌توان نشان داد که دو عبارت مجموع در رابطه (۲۵) با هم برابر بوده و مجموع آن‌ها برابر صفر می‌شود

بنابراین $\frac{dm_3}{dt} = 0$ خواهد شد که با رابطه (۲۰) مطابقت دارد. با توجه به اینکه یکی از دو شرط تغییرات مومنت نسبت به زمان برقرار نشده است بنابراین روش باترهام و همکاران به خوبی نمی‌تواند تغییرات تعداد ذرات نسبت به زمان را پیش‌بینی کند.

۵- روش هنسلاو و همکاران :

احتمالا روش هنسلاو و همکاران مشابه رابطه (۲۱) است که تغییرات تعداد ذرات و حجم ذرات به عنوان مختصات درونی سر و کار دارد. برای این کار مطابق جدول (۱) چهار مکانیسم برای برخورد بین دو ذره اشاره شده است. فرض شده که توزیع اندازه ذرات ممکن است به وسیله تابع دانسیته عددی و مختصات درونی استفاده شده حجم ذرات باشد. دامنه اندازه حجم ذرات بر اساس یک سری هندسی تقسیم شده به طوری که کوچکترین اندازه در بخش i ام برابر 2^i بوده و بزرگترین اندازه برابر 2^{i+1} است. تابع دانسیته این بخش به صورت $n' = \frac{N_i}{2^i}$ است.

جدول ۱: مکانیسم‌های برخورد ذرات برای فرآیند تجمع (Hounslow et al., 1988).

مکانیسم	تولد یا مرگ در المان i ام	برخورد بین ذرات درون المان‌های گسسته اندازه	
		$i-1$	1 تا $i-2$
۱	تولد	$i-1$	1 تا $i-2$
۲	تولد	$i-1$	$i-1$
۳	مرگ	i	1 تا $i-1$
۴	مرگ	i	i تا ∞

۵-۱ مکانیسم اول:

تشکیل و تولد ذره برای بخش i ام زمانی اتفاق می‌افتد که یک ذره در بخش $i-1$ ام با یک ذره دیگر در بخش اول تا بخش $(i-1)$ یا بخش j ام برخورد کرده و تشکیل تجمع در بخش i را می‌دهد.

به بیان دیگر برای تشکیل یک ذره در بخش i ام باید ذرات در محدوده اندازه $2^i - a \leq v < 2^i$ باشد. بنابراین تعداد ذرات موجود برای برخورد برابر $\frac{aN_{i-1}}{2^{i-1}}$ است. نرخ دیفرانسیلی تجمع به وسیله مکانیسم اول تولد ذرات به صورت $dR^{[1]}$ نمایش داده می‌شود. برای ذرات در محدوده اندازه $a < v < a + da$ (که به تعداد dN وجود دارد) مقدار دیفرانسیلی نرخ تجمع برای مکانیسم اول به صورت رابطه (۲۶) محاسبه می‌شود.

$$\begin{aligned} dR_{i,j}^{[1]} &= \beta \frac{aN_{i-1}}{2^{i-1}} dN \\ &= \beta \frac{aN_{i-1}}{2^{i-1}} n'(a) da \\ &= \beta \frac{aN_{i-1}}{2^{i-1}} \frac{N_j}{2^j} da \end{aligned} \quad (26)$$

از آن جا که برخورد بین ذرات در بخش‌های $i - 1$ ام و j ام اتفاق می‌افتد بنابراین $\beta = \beta_{i-1,j}$ و در این صورت مقدار تغییرات نرخ تجمع از رابطه (۲۷) به دست می‌آید.

$$\begin{aligned} R_{i,j}^{[1]} &= \beta_{i-1,j} \int_{2^j}^{2^{j+1}} a 2^{1-i-j} N_{i-1} N_j da \\ &= 3 \cdot 2^{j-i} \beta_{i-1,j} N_{i-1} N_j \end{aligned} \quad (27)$$

که $R_{i,j}^{[1]}$ نرخ تولد در بخش i ام ناشی از تجمع بین ذرات در بخش j ام و بخش $i - 1$ ناشی از مکانیسم اول می‌باشد. در نهایت مقدار نرخ تولد ذرات ناشی از مکانیسم اول از رابطه (۲۸) به دست می‌آید.

$$R_{i,j}^{[1]} = \sum_{j=1}^{i-2} 3 \cdot 2^{j-i} \beta_{i-1,j} N_{i-1} N_j \quad (28)$$

۲-۵ مکانیسم دوم:

این مکانیسم حاصل برخورد دو ذره در بخش $i - 1$ است. در اثر برخورد در بخش $i - 1$ با ذره دیگر در بخش $i - 1$ ، ذره‌ای در بخش i ام تشکیل می‌شود. در نتیجه تعداد ذرات برابر N_{i-1} و نرخ

دیفرانسیلی تولد ذره به صورت رابطه (۲۹) است.

$$dR_i^{[2]} = \frac{1}{2} \beta_{i-1,i-1} N_{i-1} \frac{N_{i-1}}{2^{i-1}} da$$

$$R_i^{[2]} = \beta_{i-1,i-1} \int_{2^{i-1}}^{2^i} \frac{N_{i-1}^2}{2^i} da \quad (29)$$

$$= \frac{1}{2} \beta_{i-1,i-1} N_{i-1}^2$$

۳-۵ مکانیسم سوم:

مرگ ناشی از تجمع با برخورد یک ذره در بخش i ام با ذرات کوچکتر که در بخش j ام قرار دارد به وجود می‌آید. مرگ در بخش i ام زمانی اتفاق می‌افتد که یک ذره با اندازه a در بخش j ام، با یک ذره در محدوده اندازه بین $a - 2^{i+1}$ تا 2^{i+1} برخورد می‌کند. دانسیته عددی در این محدوده برابر $\frac{aN_i}{2^i}$ است. نرخ تجمع از رابطه (۳۰) به دست می‌آید.

$$R_{i,j}^{[3]} = 3 \cdot 2^{j-i-1} \beta_{i,j} N_i N_j \quad (30)$$

در نهایت مرگ ذره ناشی از مکانیسم سوم از رابطه (۳۱) به دست می‌آید.

$$R_i^{[3]} = N_i \sum_{j=1}^{i-1} 3 \cdot 2^{j-i-1} \beta_{i,j} N_j \quad (31)$$

۴-۵ مکانیسم چهارم:

اگر یک ذره در بخش i ام با یک ذره بزرگتر در بخش j ام برخورد کند مکانیسم چهارم به وجود می‌آید. معادله نهایی به وسیله این مکانیسم به صورت رابطه (۳۲) است.

$$R_{i,j}^{[4]} = N_i \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{i,j} N_j \quad (32)$$

تغییرات تعداد ذرات برای بخش i ام با جمع کردن معادلات (۲۸)، (۲۹)، (۳۱) و (۳۲) به صورت رابطه

(۳۳) به دست می‌آید.

$$\frac{dN_i}{dt} = kR_i^{[1]} + R_i^{[2]} - kR_i^{[3]} - R_i^{[4]} \quad (۳۳)$$

که k ضریب تصحیح حجمی است. در ادامه نشان داده شده است که نرخ تغییرات تعداد کل ذرات برای مومنت صفر مستقل از ضریب k است. همچنین نشان داده شده است که اگر مقدار $k = \frac{2}{3}$ باشد معادله (۳۳) به درستی نرخ تغییرات کل حجم ذرات را پیش بینی می‌کند. نرخ تغییرات مومنت صفر برای حالتی که کرنل تجمع مستقل از اندازه ذرات باشد ($\beta = \beta_0$) به صورت رابطه (۳۴) به دست می‌آید.

$$\begin{aligned} \frac{dm_0}{dt} &= \sum_i \frac{dN_i}{dt} \\ &= \sum_i \sum_{j=1}^{i-1} k \cdot 3 \cdot 2^{j-i-1} \beta_0 N_i N_j + \sum_i \frac{1}{2} \beta_0 N_i^2 \\ &\quad - \sum_i \sum_{j=1}^{i-1} k \cdot 3 \cdot 2^{j-i-1} \beta_0 N_i N_j - \sum_i \sum_{j=i}^{\infty} N_i N_j \beta_0 \\ &= \beta_0 \sum_i \left(\frac{1}{2} N_i - N_i \sum_{j=i}^{\infty} N_j \right) = -\frac{1}{2} \beta_0 \sum_i \left(N_i^2 + 2N_i \sum_{j=i+1}^{\infty} N_j \right) \\ &= -\frac{1}{2} \beta_0 \sum_i N_i \sum_j N_j = -\frac{1}{2} \beta_0 m_0^2 \end{aligned} \quad (۳۴)$$

که با رابطه (۱۹) که تغییرات مومنت صفر را نسبت به زمان نشان می‌دهد مطابقت دارد. به طور مشابه نرخ تغییرات برای مومنت سوم به صورت رابطه (۳۵) است.

$$\frac{dm_3}{dt} = \sum_i \bar{L}_i^3 \frac{dN_i}{dt} \quad (۳۵)$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_i \overline{L_{i+1}^3} \sum_{j=1}^{i-1} k \cdot 3 \cdot 2^{j-i} \beta_0 N_i N_j + \sum_i \frac{1}{2} \beta_0 \overline{L_{i+1}^3} N_i^2 \\
&\quad - \sum_i \overline{L_i^3} \cdot \sum_{j=1}^{i-1} k \cdot 3 \cdot 2^{j-i-1} \beta_0 N_i N_j - \sum_i \overline{L_i^3} \sum_j \beta_0 N_i N_j \\
&= \beta_0 \overline{L_i^3} \sum_i \left(N_i^2 + N_i \sum_{j=1}^{i-1} k \cdot 3 \cdot 2^{j-i-1} N_j - N_i \sum_j N_j \right) \\
&= \beta_0 \overline{L_i^3} \sum_i \left(N_i \sum_{j=1}^{i-1} k \cdot 3 \cdot 2^{j-i-1} N_j - N_i \sum_{j=i+1}^{\infty} N_j \right)
\end{aligned}$$

اگر مقدار $k = \frac{2}{3}$ باشد دو عبارت داخل پرانتز با هم برابر شده و در نتیجه نرخ تغییرات برای مومنت سوم صفر خواهد شد. و با نتایج رابطه (۲۰) مطابقت دارد. دلیل قرار دادن فاکتور تصحیح اکنون مشخص شده است. در نهایت معادله نهایی موازنه جمعیت برای فرآیند تجمع به صورت رابطه (۳۶) به دست می‌آید.

$$\begin{aligned}
\frac{dN_i}{dt} &= \sum_{j=1}^{i-2} 2^{j-i+1} \beta_{i-1,j} N_{i-1} N_j + \frac{1}{2} \beta_{i-1,i-1} N_{i-1}^2 \\
&\quad - N_i \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-i} \beta_{i,j} N_j - N_i \sum_{j=i}^{i_{max}} \beta_{i,j} N_j
\end{aligned} \tag{۳۶}$$

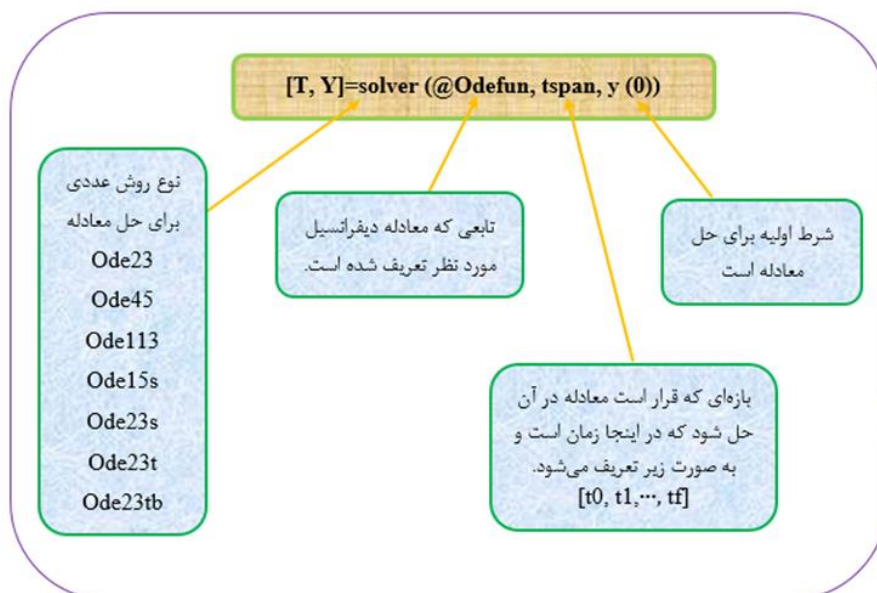
پیوست (۳)

جدول ۱ روش‌های کتابخانه‌ای موجود در نرم‌افزار متلب برای حل عددی معادلات دیفرانسیل معمولی را نشان می‌دهد.

جدول ۱: روش‌های کتابخانه‌ای موجود در نرم‌افزار متلب برای حل معادلات دیفرانسیل معمولی

تابع	شرح
Ode23	روش حل مرتبه پایین و تک گامی رانگ-کوتا است که برای حل مسائل با دقت پایین تر قابل کاربرد است.
Ode23s	روش حل ضمنی تک گامی است که برای مسائل سخت قابل کاربرد است.
Ode23t	روش حل ضمنی تک گامی قاعده دوزنقه‌ای است که برای حل مسائل نه‌چندان سخت به کار می‌رود.
Ode23tb	روش حل ضمنی تک گامی قاعده دوزنقه‌ای و شبیه روش ode23s است.
Ode45	روش حل ساده تک گامی از مرتبه میانی رانگ-کوتا است که برای حل مسائل با دقت پایین قابل کاربرد است.
Ode113	روش حل چند گامی آدامز - بشفورت - مولتن از مرتبه‌های مختلف است. برای مسائل سخت قابل کاربرد است.
Ode15s	روش حل ضمنی دیفرانسیل چند گامی از مرتبه‌های مختلف مناسب برای مسائل مشکل و با دقت کم است.

شکل ۱ فرم کلی حل عددی معادله دیفرانسیل به روش رانگ-کوتا در نرم‌افزار متلب را نشان می‌دهد.



شکل ۱: فرم کلی حل عددی معادله دیفرانسیل به روش رانگ - کوتا در نرم‌افزار متلب

- رضایی م، (۱۳۹۰) "زمین‌شناسی نفت" چاپ پنجم، انتشارات علوی، تهران.
- امیری‌بختیار ح، نورانی‌نژاد خ و صراف‌دخت ه، (۱۳۹۲) "بررسی رسوب آسفالتین در مخزن میدان نفتی مارون"، ماهنامه علمی-ترویجی اکتشاف و تولید نفت و گاز، شماره دهم.
- گودرزی م، (۱۳۹۴) "آینده‌نگری و ارزیابی تأثیرات تغییر اقلیم بر رواناب حوضه قره سو"، نشریه علمی-پژوهشی علوم و مهندسی آبخیزداری ایران، سال دهم، شماره ۳۴.
- Adler P. M. (1981) "Streamlines in and around porous particles" **Journal of Colloid and Interface Science.**, **83**, pp 531–535.
- Ali M. A. and Islam M.R. (1998) "The effect of asphaltene precipitation on carbonate-rock permeability: an experimental and numerical approach" **SPE-50963-PA.**, pp 178-183
- Andersen S.I. and Speight J.G. (2001) "Petroleum resins: separation, character and role in petroleum" **Journal Petroleum Science and Technology.**, **19**, 1-2, pp 1-34.
- Aske N., (2002), PhD. thesis, "Characterisation of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis" Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology.
- Barthelmes G. Pratsinis S. E. and Buggisch H. (2003) "particle size distributions and viscosity of suspensions undergoing shear-induced coagulation and fragmentation" **Chem. Eng., Sci.**, **58**, 31, pp 2893-2902.
- Batterham R. J. Hall J. S. Barton G. (1981) "Pelletizing kinetics and simulate on of full scale balling circuits" Proceedings of the Third International Symposium on Agglomeration", 3rd International Symposium on Agglomeration, Numberg, pp 136-150.
- Branco V. A .M. Mansoori G. A. De Almeida Xavier L. C. Park S.J. and Manafi H. (2001) "Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids" **J. Pet. Sci. Eng.** **32**, 2-4, pp 217-230.
- Bubakova P. Pivokonsky M. and Filip P. (2013) "Effect of shear rate on aggregate size and structure in the process of aggregation and at steady state" **Powder Technology** **235**, pp 540–549.
- Burke N. E. Hobbs R. E. and Kashou S. F. (1990) "Measurement and modeling of asphaltene precipitation (includes associated paper 23831)" **Journal of Petroleum Technology.**, **42**, 11, pp 1440-1446.

Chen W. Fisher R. R. and Berg J. C (1990) "Simulation of particle size distribution in an aggregation–breakup process" **Chem. Eng., Sci.**, **45**, **9**, pp 3003-3006.

Choiri M., and Hamouda A., (2010), MSc. thesis, "Study of CO₂ effect on asphaltene precipitation and compositional simulation of asphaltenic oil reservoir" Faculty of Science and Technology, University of Stavange.

Daneshvar S., (2005), MSc. thesis, "Asphaltene Flocculation in Diluted Bitumen Systems" University of Calgary.

Williams D. L. Kuhn A. T. Amann M. A. Hausinger M. B. Konarik M. Nesselrode E. I. (2010) "Computerised Measurement of Contact Angles" **Galvanotechnik** **108**, pp 1-11.

Eskin D. Ratulowski J. Akbarzadeh K. Pan S. (2011) "Modelling asphaltene deposition in turbulent pipeline flows" **Can J Chem Eng.**, **89**, pp 421-441.

Falconer K. (2003) "Fractal Geometry: Mathematical Foundations and Applications" 2nd Edition. University of St Andrews, UK

Family F. Meakin P. Deutch J. M. (1986) "Kinetics of coagulation with fragmentation: scaling behavior and fluctuations" **Physical review letters**, **Phys. Rev. Lett.**, **57**, **6**, pp 727-730.

Faraji M. Solaimany Nazar A. R. (2010) "A study of the dynamic evolution of asphaltene aggregate size distribution using Monte Carlo simulation" **Energy Fuels**, **24**, pp 4952–4960.

Ferworn K. A Svrcek W. Y. Mehrotra A.K. (1993) "Measurement of asphaltene particle size Distributions in crude oils diluted with n-heptane" **Ind. Eng. Chem. Res.**, **32**, pp 955–959.

Flesch R. Spicer P. T. Pratsinis S. E. (1999) "Laminar and turbulent shear-induced flocculation of fractal aggregates", **A.I.Ch.E. Journal**, **45**, **5**, pp 1114–1124.

Ghatee M. H. and Shabih M. (2017) "Aggregation behavior of asphaltene of different crude oils as viewed from solution surface tension measurement" **Journal of Petroleum Science and Engineering.**, pp 1-31.

Groenzin H. and Mullins O. C. (2000) "Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources" **Energy Fuels.**, **14**, **3**, pp 677–684.

Haji Akbari Balou N. Scott Fogler H. Kaviany M. Larson R. G. Phillip E., (2014), PhD thesis, "Savage, destabilization and aggregation kinetics of asphaltenes" Chemical Engineering, University of Michigan.

Hamedi Rad M. Tavakolian M. Najafi I. Ghazanfari M. H. Taghikhani V. Amani M. (2013) "Modeling the kinetics of asphaltene flocculation in toluene–pentane systems for the case of sonicated crude oils" **Sci. Iran.**, **20**, **3**, pp 611–616.

Higashitani K. Okuhara K. Hatade S. (1992) "Effects of magnetic fields on stability of nonmagnetic ultrafine colloidal particles" **J. Colloid Interface Sci.** **152**, **1**, pp 125–131.

Hirschberg A. deJong L. N. J. Schipper, B. A., Meijer, J. G., (1984) "Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation" **Society of Petroleum Engineers Journal.**, **24**, **3**, pp 283-293.

Hohlfeld R.G. and Cohen N. L. (1999) "Self Similarity and the Geometric Requirements for Frequency Independence in Antennas" **Fractals**, **7**, pp 79-84.

Hotier G. and Robin M. (1983) "Effect of different diluents on heavy oil products: measurement, interpretation and a forecast of asphaltene flocculation", *Revue de l'IFP* **38**, pp 101.

Hounslow M.J. Ryall R. L. Marshall V. R. (1988) "A discretized population balance for nucleation, growth, and aggregation" **A.I.Ch.E. Journal.**, **34**, **11**, pp 1821-1832.

Kamath V. A. Yang J. Sharma G.D. (1993) "Effect of asphaltene deposition on dynamic displacements of oil by water" **SPE-26046-MS.**, pp 179-187.

Karkooti A. (2014), Msc. thesis, "Aggregation and sedimentation of fine solids in non-aqueous media" Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta.

Katz D. L. and Beu K. E. (1945) "Nature of Asphaltic Substances" **Ind. of Engin. Chemistry.**, **37**, **2**, pp 195-200.

Khoshandam A. Alamdari A. (2010) "Kinetics of asphaltene precipitation in a heptane–toluene mixture" **Energy Fuels.**, **24**, **3**, pp 1917–1924.

Kim S. T. Park S.J. Cho W. S. Mansoori G.A. (1997) "Modeling and characterization of high pressure phase behavior of heavy oil" *Proc. Int. Con. On fluid and thermal energy conversion*, 1: 131-137.

Kokal S. L. Sayegh S. G. (1995) "Asphaltene: the cholesterol of petroleum" **SPE Paper 29787.**, pp 169-181.

Kolb M. Botet R. Jullien R. (1983) "Scaling of kinetically growing clusters" **Physical Review Letters.**, **51**, **13**, pp 1123-1126.

Kraiwattanawong K. Fogler H. S. Gharfeh S. G. Singh P. Thomason W. H. Chavadej S. (2009) "Effect of asphaltene dispersants on aggregate size distribution and growth" **Energy Fuels.**, **23**, 1575–1582.

Kusters K.A. Wijers J. G. Thoenes D. (1991) "Numerical particle tracking in a turbine agitated vessel" *Proceedings of the Seventh European Conference on Mixing vol. II*, pp. 429–441, Brugge, Belgium.

Leon O. Rogel E. Espidel J. (2000) "Asphaltenes: structural characterization, self-association and Stability behavior" **Energy Fuels.**, **14**, pp 6-10.

Leontaritis K. J. (1998) "Asphaltene near wellbore formation damage modeling" **SPE-39446-MS.**, pp 277-288.

Leontaritis, K.J., Amaefule, J.O., Charles, R.E., (1994) "A systematic approach for the prevention and treatment of formation damage caused by asphaltene deposition" **SPE-23810-PA.**, pp 157-164.

Levich V. G. (1962) "Physicochemical Hydrodynamics" Prentice-Hall, New York, USA.

Lim Y. I. Lann J. M. L. Meyer X. M. Joulia X. Lee G. Yoon E. S. (2002) "On the solution of population balance equation (PBE) with accurate front tracking method in practical crystallization processes" **Chem. Eng. Sci.**, **57**, pp 3715–3732.

Liu H. (2014), PhD. thesis, "Modeling and Control of Batch Pulsed Top-spray Fluidized bed Granulation" Faculty of Health and Life Sciences, De Montfort University.

Liu J. Zhang L. Xu Z. Masliyah J. (2006) "Colloidal interactions between asphaltene surfaces in aqueous solutions" **American Chemical Society.**, **22**, pp 1485–1492.

Luo P. Wang X. Gu G. (2010) "Characterization of asphaltenes precipitated with three light alkanes under different experimental conditions" **Fluid Phase Equilibria.**, **291**, pp 103–110.

Mandelbort B. B. (1982) "The fractals geometry of nature" W. H. Freeman and company, San Francisco.

Mansoori G. A. (2006) "Principles of nanotechnology molecular based study of condensed matter in small systems", world scientific edition.

Maqbool T. Srikiratiwong P. Fogler H. S. (2011) "Modeling the aggregation of asphaltene nanoaggregates in crude oil-precipitant systems" **Energy Fuels.**, **25**, pp 1585–1596.

Mohammadi S. Rashidi F. Mousavi-Dehghani S. A Ghazanfari M. H. (2016) "Fractal analysis of asphaltene aggregation phenomena in live oils at elevated pressure and temperature" **Part Sci. Technol**, pp 1-37.

Mohammadi S. Rashidi F. Mousavi-Dehghani S. A. Ghazanfari M. H. (2016) "Modeling of asphaltene aggregation phenomena in live oil systems at high pressure-high temperature" **Fluid Phase Equilibria.**, **423**, pp 55-73.

Mousavi-Dehghani S. A. Riazi M. R. Vafaie-Sefti M. Mansoori G. A. (2004) "An analysis of methods for determination of onset of asphaltene phase separation" **Journal of Petroleum Science and Engineering.** **42.**, pp 145–156.

Muhammad M. Joshi N. Creek J. McFadden J. (2004) "Effect of oil based mud contamination on live fluid asphaltene precipitation pressure" the 5th International Conference on Petroleum Phase Behaviour and Fouling, Banff, Alberta, Canada, pp 13–17.

Mullin, J. W., (2001) "**Crystallization**" Fourth Edition, University of Oxford.

Mullins O.C. and Sheu E.Y. (1998), "**Structures and dynamics of asphaltenes**".

Najafi I. Mousavi S. M. R. Ghazanfari M. H. Ghotbi C. Ramazani A. Kharrat R. Amani M. (2011) "Quantifying the role of ultrasonic wave radiation on kinetics of asphaltene aggregation in a toluene–pentane mixture" **Pet. Sci. Technol.**, **29**, pp 966–974.

Nielsen B. B. Svrcek W. Y. Mehrotra A. K. (1994) "Effects of temperature and pressure on asphaltene particle size distributions in crude oils diluted with n-pentane" **Ind. Eng. Chem. Res.**, **33**, pp 1324-1330.

O'Brien C. S, Garcia-Rubio L. H. Wolan J. T. Harmon J. P., (2003), Msc. thesis, "A mathematical model for colloidal aggregation" Department of Chemical Engineering, University of South Florida.

Oskui G. P. Salman M. Gholoum E. F. Rashed A. Al Matar B. S. Al-Bahar M. Kahali K. (2006) "Laboratory Technique for Screening Asphaltene Inhibitors for Kuwaiti Reservoirs" **SPE-106361-MS.**, pp 1-9.

Otto P. Strausz, Thomas W. Mojelsky and Elizabeth M. Lown (1992) "The molecular structure of asphaltene: an unfolding story" **Fuel.**, **71**, pp 1355-1364.

Pandya J. D. Spielman L. A. (1983) "Floc breakage in agitated suspensions: Effect of agitation rate" **Chem. Eng., Sci.**, **38**, **12**, pp 1983–1992.

Peramanu S. Clarke P. F. Pruden B. B. (1999) "Flow loop apparatus to study the effect of solvent, temperature and additives on asphaltene precipitation" **Journal of Petroleum Science and Engineering.**, **23**, 133–143.

Pfeiffer J. P. Saal R. N. J. (1940) "Asphaltic bitumen as colloid system" **J. Phys. Colloid Chem**, **44**, **2**, pp 139-149.

Piro G. Canonico L. B. Galbariggi G. Bertero L. Carniani C. (1996) "Asphaltene adsorption onto formation rock: an approach to asphaltene formation damage prevention" **SPE-30109-PA.**, pp 156-160.

Puel F. Fevotte G. Klein J. P. (2003) "Simulation and analysis of industrial crystallization processes through multidimensional population balance equations. Part 1: A resolution algorithm based on the method of classes" **Chem. Eng., Sci.**, **58**, pp 3715–3727.

Rahmani N. H. G. Dabros T. Masliyah J. H. (2005) "Fractal structure of asphaltene aggregates" **J. Colloid Interface Sci.**, **285**, pp 599–608.

- Rahmani N. H. G. Dabros T. Masliyah J. H. (2004) "Evolution of asphaltene floc size distribution in organic solvents under shear" **Chem. Eng., Sci.** **59**, pp 685–697.
- Ramkrishna D. Mahoney A. W. (2002) "Population balance modeling. Promise for the future" **Chem. Eng., Sci.**, **57**, pp 595–606.
- Ramkrishna D. (2000) "Population Balances: Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering" Academic Press, New York.
- Rassaamdana H. and Sahimi M. (1996) "Asphalt Flocculation and Deposition: II Formation and Growth of Fractal Aggregates" **AICHE Journal.**, **42**, **12**, pp 3318-3332.
- Randolph A. D. Larson M. A. (1971) "Theory of Particulate Processes", Academic Press, New York., pp. 41–64.
- Rastegari K. Svrcek W. Y. Yarranton H. W. (2004) "Kinetics of asphaltene flocculation" **Ind.Eng. Chem. Res.**, **43**, pp 6861–6870.
- Rogel, E., Carbognani, L., (2003) "Density estimation of asphaltenes using molecular dynamic Simulations" **Energy Fuels.**, **17**, pp 378-386.
- Sahimi M. Rassamdana H. Dabir B. (1997) "Asphaltene formation and precipitation experimental studies and theoretical modeling" **SPE Journal.**, **2**, pp 157-169.
- Sang Y. Englezos P. (2012) "Flocculation of precipitated calcium carbonate (PCC) by cationic tapioca starch with different charge densities. II: Population balance modeling" **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.**, **414**, pp 520– 526.
- Shafiee Neistanak M. (2014), Msc. thesis, "Kinetics of asphaltene precipitation and flocculation from diluted bitumen" **Chemical and Petroleum Engineering Department, University of Calgary, Alberta.**
- Sheu E. Y. Mullins O. C. (1995) "Asphaltenes: fundamentals and applications", Plenum Press: New York.
- Sheu E.Y. Storm D.A. Tar M. M. D. (1991) "Asphaltenes in polar solvents" **Journal of Non-Crystalline Solids.**, pp 341-347.
- Shirdel M. Sepehrnoori K. Pope G. A. Mohanty K. Delshad M. Erickson D., (2013), PhD. thesis, "Development of a coupled wellbore reservoir compositional simulator for damage prediction and remediation" **The University of Texas at Austin.**
- Smoluchowski M. von (1917) "Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider LBösungen" **Zeitschrift für Physikalische Chemie.**, **92**, pp 129–168.

Solaimany-Nazar A. R. Rahimi H. (2008) "Dynamic determination of asphaltene aggregate size distribution in shear induced organic solvents" **Energy Fuels.**, **22**, pp 3435-3442.

Speight J. G. (1999), "The Chemistry and Technology of Petroleum" 3rd edition, Marcel Dekker, Inc., New York.

Speight J. G. (1991), "Asphaltic constituents, in the chemistry and technology of petroleum" Marcel Dekker, Inc., New York.

Spicer P. T. and Pratsinis S. E. (1996) "Coagulation and fragmentation: Universal steady-state particle size distribution" **A.I.Ch.E. J.**, **42**, **6**, pp 1612–1620.

Tang S. Ma Y. Shiu C. (2001) "Modelling the mechanical strength of fractal aggregates" **Colloids and Surfaces A.**, **180**, pp 7–16.

Tharanivasan A. K. Yarranton H. W. Taylor S. D., (2012), PhD. thesis, "Asphaltene Precipitation from Crude Oil Blends, Conventional Oils, and Oils with Emulsified Water" Department of chemical and petroleum engineering, University of Calgary.

Tissot B. Welte D. H. (1984) "Petroleum formation and occurrence" Berlin Heidelberg New York Tokyo.

Verdier S. C. R. Stenby E. H. Andersen S. I., (2006), PhD. thesis, "Experimental Study and Modelling of Asphaltene Precipitation Caused by Gas Injection" Department of Chemical Engineering, Technical university of Denmark.

Welt J. Lee W. Krambeck F. J. (1977) "Catalyst attrition and deactivation in fluid catalytic cracking system" **Chem. Eng., Sci.**, **32**, **10**, pp 1211-1218.

Yarranton H. W. Masliyah J. H. (1996) "Molar mass distribution and solubility modeling of Asphaltenes" **AIChE J.**, **42**, **12**, pp 3533-3543.

Zaki N. Schorling P. C. Rahimian I. (2000) "Effect of asphaltene and resins on the stability of water in waxy oil emulsions" **Petroleum science and technology.**, **18**, pp 945-963.

Zhang J. and Li X. (2003) "Modeling particle-size distribution dynamics in a flocculation system" **AIChE J.**, **49**, **7**, pp 1870–1882.

Abstract

One of the main problems in the production, transmission and utilization of natural oil, sediment heavy components. One of the main heavy components in crude oil, asphaltene deposition in oil that is causing a lot of problems. The aggregation and asphaltene precipitation in the reservoir, the area around the production well, the production of oil pipelines, wellhead facilities and the crude oil lines. When the conditions governing their production takes place from an oil reservoir, the terms and conditions governing the production facility at the mouth of the well after the time changes. This condition causes the separation of oil and asphaltene deposition and the deposition of them.

With so much has been said about the problems that exist for oil production, the need for extensive research on this subject is necessary. The problem of asphaltene as a major problem in many parts of oil production, has been the target of many previous studies and has a lot of information and prevention of asphaltene precipitation is obtained. But none of these methods has not fully resolved the problem of asphaltene precipitation. To fix this problem must first mechanism of aggregation and the formation of asphaltene particles known cluster and flocculation So that an appropriate solution be found to prevent this process.

In a new study using population balance method to predict the distribution of clusters of asphaltene taken into consideration, but there is little information in this regard. In this thesis, the population balance model was used to study the evolution of asphaltene particle size distribution. In this model, asphaltene clots form fractal structure as well as the effects of processes of aggregation and the failure of the particles is considered. Population balance equation is initially an integral differential equation. . This equation, using discrete methods of particle size, the number of ordinary differential equations become the Runge-Kutta method for solving second-order and third in MATLAB software is used. The accuracy of the method, the comparison between the results obtained from the population balance model in this thesis with experimental results by Faraji and Soleimani Nazar (2010) was and the conclusion was that the superposition model with experimental results is good. The results of this thesis Compared with the model Faraji and Soleimani Nazar commented that the Monte Carlo method is used. The asphaltene particle size distribution is such that the first acts of fluid shear rate, the dominance of the process of gathering the average diameter of processes to increase the number of asphaltene

particles. The number average diameter of asphaltene clusters to achieve the maximum, because the effect of shear rate on the fluid number average diameter is reduced. And after the lapse of time because the balance of failure and clustering processes, Steady state number average diameter size of asphaltene clusters is obtained, and after this phase asphaltene deposition process begins. Also in this thesis to test the effect of two crude oil asphaltene Gadvan and Sarvak the wettability properties of glass using the contact angle measuring device is investigated. The results showed that by increasing the contact angle between the droplet of oil and asphaltene percent more glass surface and therefore surface wettability from water-wet to oil-wet state changes.

Keywords: Population balance model, Aggregation of asphaltene, Asphaltene particles of failure, Cluster-number average diameter of asphaltene, Shear rate.



Faculty of Mining, Petroleum and Geophysics Engineering

M.Sc. Thesis in Petroleum Engineering-Drilling

**Modeling size distribution and aggregation of asphaltene
particles in the oil wells reservoir**

By: Masoud Ziaraty Khalili

Supervisor:

Dr. Mansour Ziaie

Advisor:

Dr. Mohammad Massah

February 2017
