

مدل‌سازی رسوب واکس در خطوط لوله انتقال نفت با توجه به کینتیک رسوب واکس

پژوهش‌نفت

سال بیست و چهارم

شماره ۷۷

۱۳۹۳

صفحه، ۸۹-۹۹

تاریخ دریافت مقاله: ۹۱/۳/۱۰

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۱۲/۱۳

صدرا خوش‌بزم فریمانی، محسن وفایی سفتی* و شهرام مسعودی

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

vafaiesm@modares.ac.ir

مقدمه

نفت خام مخلوط پیچیده‌ای از هیدروکربن‌ها از قبیل پارافین‌ها، آروماتیک‌ها، نفتن‌ها، رزین‌ها و آسفالتن‌ها است. در میان این گروه از هیدروکربن‌ها، پارافین‌هایی با جرم مولکولی بالا (واکس‌ها) و آسفالتن‌ها موجب بروز مشکلاتی در حین انتقال و ذخیره نفت خام می‌گردند و بسته به میزان هرکدام از این ترکیبات، یک نفت خام با نام نفت واکسی یا نفت آسفالتنی نامیده می‌شود [۱]. پارافین‌ها شامل آلکان‌ها با عدد کربنی بین ۱۸ تا ۶۵ یا حتی بیشتر می‌باشند. یکی از ویژگی‌های پارافین‌ها با جرم مولکولی بالا، حلالیت پایین در حلال‌های نفتی آروماتیکی و نفتنیکی و غیره در دمای اتاق است [۱].

در شرایط دمایی مخازن (150°C - 70°C) حلالیت این ترکیبات به قدر کافی بالا است، به طوری که این مولکول‌ها به طور کامل در نفت خام محلول می‌باشند و نفت مانند یک سیال نیوتنی با ویسکوزیته پایین رفتار می‌کند. اما وقتی که نفت وارد لوله‌های داخل دریا می‌شود، به علت افت فشار در داخل لوله و تماس با آب دریا (10°C - 5°C)، رسوب واکس تشکیل شده و در بعضی مواقع باعث بسته شدن خط لوله می‌شود [۱]. به دلیل چشم‌گیر بودن هزینه‌هایی که برای عملیات استخراج نفت از مخازن دریایی صرف می‌شود،

چکیده

در این مقاله یک روش محاسباتی برای مدل‌سازی رسوب واکس در خطوط لوله انتقال نفت ارائه شده است که با در نظر گرفتن کینتیک رسوب واکس می‌تواند میزان ضخامت و سختی رسوب واکس را بسیار خوب پیش‌بینی نماید. در مدل‌سازی‌های رسوب واکس که تاکنون انجام شده، پدیده‌های انتقال جرم و انتقال حرارت را کاملاً مستقل از یکدیگر در نظر گرفته‌اند و در نتیجه از آنالوژی چیلتون-کولبورن برای محاسبه ضریب انتقال جرم استفاده شده است. استفاده از آنالوژی به علت پیش‌بینی بیشتر ضریب انتقال جرم، باعث پیش‌بینی بیشتر ضخامت رسوب واکس نسبت به حالت واقعی می‌شود. برای رفع این مشکل، در این مقاله مدل جدیدی ارائه شده است که می‌تواند وابستگی پدیده‌های انتقال جرم و انتقال حرارت را در جریان‌های آرام و درهم پیش‌بینی نماید و نشان داده شده است که کینتیک رسوب واکس در وابستگی پدیده‌های انتقال جرم و انتقال حرارت بسیار مؤثر بوده و نمی‌توان از این وابستگی در مدل‌سازی‌ها صرف نظر نمود. برای بررسی دقت مدل ارائه شده، نتایج مدل با نتایج معتبر آزمایشگاهی موجود در مراجع مقایسه شده است.

واژه‌های کلیدی: رسوب واکس، کینتیک، جریان آرام، جریان درهم و روش محاسباتی

ضریب انتقال حرارت و ضریب انتقال جرم از روابط تجربی و آنالوژی چیلتون- کولبورن استفاده نمودند و شکل بلور به عنوان پارامتر قابل تنظیم به کار برده شد.

سینگ و همکاران [۹] در سال ۲۰۰۱ مدل قبلی خویش را با تغییرات کوچکی تعمیم دادند و مدلی ریاضی جهت مدل سازی رسوب لایه ضخیم واکس روی دیواره لوله ارائه نمودند و آزمایشات تجربی نیز جهت صحت مدل خود انجام دادند. این مدل نحوه تغییرات محتوای واکس در عرض لایه رسوب را محاسبه می کند. جهت به دست آوردن پروفایل رسوب در عرض لایه، نیاز به حل معادلات دیفرانسیلی حاصل از موازنه جرم و حرارت به روش تفاضل محدود است. سایر روابط ریاضی استفاده شده مانند ضرایب انتقال حرارت و جرم (آنالوژی) مشابه مدل اول سینگ است.

هرناندز [۷] با تغییرات کوچکی در مدل اول سینگ، مدلی جهت پیش بینی رسوب واکس در لوله ها در جریان آشفته ارائه داد. با در نظر گرفتن غلظت غیر تعادلی در سطح مشترک رسوب، یک پارامتر قابل تنظیم دیگر علاوه بر پارامتر قابل تنظیم مدل سینگ (نسبت طول به عرض بلور واکس) پیشنهاد شد. تمام روابط، مشابه مدل اول سینگ است، فقط یک معادله پیشنهادی اضافی جهت به دست آوردن غلظت واقعی در سطح مشترک ارائه داده شده است که به کمک آن می توان جریان آشفته را نیز مدل سازی نمود.

با توجه به این که استفاده از آنالوژی چیلتون - کولبورن برای پیش بینی ضریب انتقال جرم، میزان ضخامت و محتوای واکس را بیشتر از مقادیر واقعی پیش بینی می کند و نکاتسن [۱۰] جهت تصحیح ضریب انتقال جرم، مدل حلالیت خود را پیشنهاد داد. در مدل و نکاتسن تمام روابط و معادلات مشابه مدل اول سینگ است. و در آن فرض کرد که غلظت در لایه مرزی، در تعادل با دما (در لایه مرزی حرارتی) می باشد که نتیجه آن وابستگی کامل انتقال جرم به انتقال حرارت است.

ریسک اقتصادی ناشی از بروز مشکلات مربوط به کریستالیزاسیون مولکول های واکس بسیار زیاد است. طبق بررسی انجام شده توسط سازمان انرژی امریکا رفع مشکلات ناشی از رسوب واکس در عمق ۴۰۰ متری آب هزینه ای برابر با ۱ میلیون دلار در هر مایل خواهد داشت [۲]. برای مثال شرکت نفت لاسمو انگلستان مجبور شد یکی از سکوه های نفتی دریایی خود را به دلیل تکرار مشکلات ناشی از رسوب پارافین ها پس از صرف هزینه ای بیش از ۱۰۰ میلیون دلار رها کند [۲]. از آنجایی که ممانعت از بروز چنین پدیده ای از نظر اقتصادی بسیار حائز اهمیت می باشد، شرکت های نفتی در سراسر جهان در جستجوی روش ها و مواد مختلف برای جلوگیری از بروز مشکلات ناشی از تشکیل رسوب واکس و مدل سازی آن می باشند.

اسوندسن [۳] جهت پیش بینی دمای ابری شدن و رسوب ترمودینامیکی واکس از مدل ترمودینامیکی ون [۴] و هانسن [۵] و برای پیش بینی شار انتقال جرم، از قانون اول فیک استفاده نمود و توسط قانون زنجیره ای گرادیان غلظت را به گرادیان دما ارتباط داد. جهت به دست آوردن گرادیان دما از حل تحلیلی معادلات انتقال حرارت استفاده شد. در حل معادله انتقال حرارت از حل تحلیلی ارائه شده توسط برد برای مقادیر بزرگ عدد گراتز (مثل لوله های کوتاه) و با فرض دمای دیواره ثابت، استفاده شده است [۳].

سینگ و همکاران [۶] با حل معادلات انتقال جرم و انتقال حرارت و همچنین استفاده از آنالوژی جرم و حرارت و روابط تجربی، یک مدل ریاضی و پایه ای برای مدل سازی رسوب نازک واکس ارائه دادند. با این که آزمایشات ایشان برای جریان آرام صورت گرفته، مدل آنها با تغییراتی جهت محاسبه ضریب انتقال جرم برای جریان آشفته نیز به کار برده شده است [۷ و ۸].

سینگ و همکاران به جای استفاده از روابط ترمودینامیکی جهت پیش بینی دمای ابری شدن، از منحنی حلالیت واکس در نفت استفاده نمودند. ایشان با نوشتن موازنه جرم کلی روی رسوب و موازنه جرم روی سطح مشترک برای اولین بار، معادلاتی جهت تعیین نحوه تغییرات ضخامت و جزء جرمی واکس در رسوب ارائه دادند. برای به دست آوردن

انتقال حرارت، جرم و مومنتوم و با استفاده از ترمودینامیک برگشت ناپذیر مدلی پیچیده برای پیش‌بینی میزان رسوب واکس در لوله‌ها ارائه دادند. آنها از قانون زنجیره‌ای^۱ برای مرتبط نمودن گرادیان غلظت به گرادیان دما استفاده نمودند و با استفاده از ترمودینامیک برگشت ناپذیر روشی برای محاسبه دقیق‌تر آن ارائه دادند.

خلاصه کل مدل‌های بررسی شده در این مقاله در جدول ۱ آورده شده است. مدل‌های بسیار مختلفی برای پیش‌بینی رسوب واکس ارائه شده‌اند که شباهت چندانی به یکدیگر ندارند و هر مدل با فرضیات مخصوص به خود سعی در پیش‌بینی این پدیده پیچیده نموده است. تعداد پارامترهای قابل تنظیم معمولاً یک یا دو عدد است و تاکنون مدل مطمئنی برای مدل‌سازی رسوب واکس در جریان درهم‌ارایه نشده است.

لی [۱۱] جهت پیش‌بینی دقیق‌تر ضریب انتقال جرم در جریان آشفته به جای استفاده از روابط تجربی و آنالوژی (مستقل بودن پدیده انتقال جرم و انتقال حرارت) یا رابطه حلالیت (مدل ونکاتسن و وابستگی کامل پدیده‌های انتقال جرم و انتقال حرارت) از روش‌های محاسباتی و عددی استفاده نمود. فرض مستقل نبودن پدیده‌های انتقال جرم و حرارت، مستلزم حل معادلات انتقال جرم و حرارت، به طور همزمان به صورت عددی می‌باشد. سایر معادلات مشابه مدل اول سینگ است. طبق این مدل، مقدار ضریب انتقال جرم واقعی عددی بین عدد پیش‌بینی شده توسط آنالوژی (به عنوان بیشترین مقدار ممکن) و مدل حلالیت ونکاتسن (به عنوان کمترین مقدار ممکن در جریان سرد) متغیر است. مقدار دقیق ضریب انتقال جرم نیاز به مشاهدات میکروسکوپی و آزمایشگاهی بیشتر دارد. فیروزآبادی و همکاران [۸] با حل همزمان معادلات

جدول ۱- خلاصه مدل‌های ارائه شده برای رسوب واکس

Banki & Firoozabadi [۸]	Lee [۱۱]	Venkatesan [۱۰]	Hernandez [۷]	Singh [۹]	Singh [۶]	Svensden [۳]	محقق
۲۰۰۸	۲۰۰۸	۲۰۰۴	۲۰۰۴	۲۰۰۱	۲۰۰۰	۱۹۹۳	سال انتشار
آرام	آرام و درهم	آرام و درهم	آرام و درهم	آرام	آرام	آرام	رژیم جریان
فازهای چندگانه	منحنی حلالیت	منحنی حلالیت	منحنی حلالیت	منحنی حلالیت	منحنی حلالیت	Won & Hansen	مدل ترمودینامیکی
عددی	عددی	عددی	عددی	عددی	عددی	تحلیلی	روش حل
نه	نه	بله	بله	بله	بله	نه	استفاده از آنالوژی
۲	۱	۱	۲	۱	۱	۱	تعداد پارامترهای قابل تنظیم
نفوذ مولکولی	نفوذ مولکولی	نفوذ مولکولی و جدایش	نفوذ مولکولی و جدایش	نفوذ مولکولی	نفوذ مولکولی	نفوذ مولکولی	مکانیزم غالب

مدل سازی

فرضیات اصلی مدل ریاضی ارائه شده در این مقاله عبارت است از:

۱- مکانیزم غالب نفوذ واکس، نفوذ مولکولی می باشد.
۲- به علت نازک بودن لایه رسوب تشکیل شده تغییرات شعاعی محتوای واکس نداریم.

با توجه به تابعیت شدید حلالیت مولکول های واکس به دما، گرادیان دما به علت اختلاف دمای بین توده سیال و سطح لوله باعث ایجاد گرادیان غلظت می شود و طبق قانون فیک، گرادیان غلظت باعث حرکت مولکول های واکس از دمای بیشتر (غلظت بیشتر) به سمت دمای کمتر (غلظت کمتر) می شود. آزمایشات تجربی نشان می دهد که اگر نفتی با دمای دیواره لوله و پایین تر از دمای ظهور واکس (WAT) وارد لوله شود، رسوبی تشکیل نمی گردد که علت آن نبودن گرادیان دما و در نتیجه گرادیان غلظت می باشد. این آزمایش نشان می دهد که مکانیزم غالب رسوب در داخل لوله ها نفوذ مولکولی می باشد (توجیه فرض ۱). با توجه به این که ضخامت رسوب تشکیل شده کم است، می توان تغییرات شعاعی محتوای واکس را نادیده گرفت (توجیه فرض ۲). در شکل ۱ نحوه انتقال جرم مولکول های واکس و در نتیجه رشد رسوب نمایش داده شده است. از کل شار انتقال جرمی (J_T) که از توده سیال به سمت سطح مشترک انتقال پیدا می کند، قسمتی از آن صرف نفوذ به داخل رسوب می شود (J_i). به علت اختلاف غلظتی که بین سطح مشترک رسوب و دیواره لوله وجود دارد، همواره یک شار انتقال جرم به داخل رسوب خواهیم داشت که میزان آن از قانون اول فیک قابل محاسبه است. مولکول های واکسی که به داخل رسوب

نفوذ می کند، باعث رشد کریستال های واکس داخل رسوب می شود. بنابراین با افزایش جزء جرمی کریستال های واکس در رسوب با زمان، سختی رسوب نیز با زمان افزایش می یابد. در ادامه نحوه به دست آوردن معادلات انتقال جرم و انتقال حرارت بر روی توده سیال و واکس به صورت جداگانه ارائه شده است.

رسوب واکس

موازنه انرژی

برای موازنه انرژی می توان حرارت رسیده از توده سیال به سطح مشترک از طریق جابه جایی را با حرارت عبوری از عرض لایه رسوب از طریق هدایت برابر دانست و از مفهوم مقاومت گرمایی استفاده نمود. دمای سطح مشترک به صورت زیر به دست می آید:

$$T_i = \frac{R_{cond}}{R_{cond} + R_{conv}} (T_b - T_w) + T_w \quad (1)$$

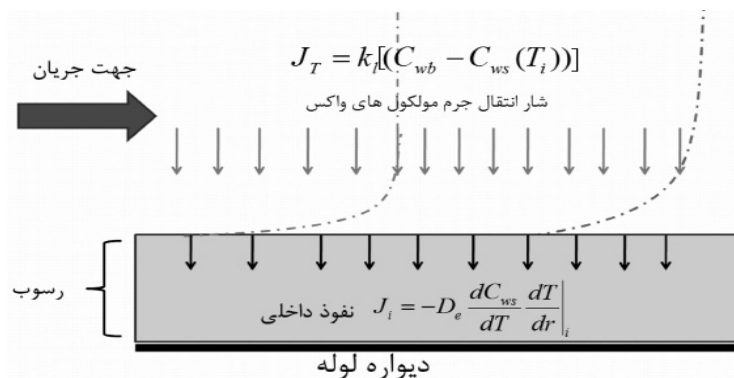
با تعیین دمای سطح مشترک، مقدار گرادیان دما روی سطح مشترک به صورت زیر قابل محاسبه است:

$$\left. \frac{dT}{dr} \right|_i = \frac{h(T_b - T_i)}{-k_d} \quad (2)$$

منحنی حلالیت

جهت مدل سازی دینامیکی رسوب واکس، داشتن منحنی حلالیت واکس در نفت مورد نیاز است. از منحنی حلالیت واکس جهت ارتباط دادن گرادیان غلظت به گرادیان دما استفاده خواهد شد.

منحنی حلالیت می تواند از طریق روابط ترمودینامیکی یا تجربی تعیین شود. در این مدل سازی از روش تجربی استفاده می شود. بدین منظور مقادیر مختلفی از واکس را در



شکل ۱- نحوه نفوذ مولکول های واکس به داخل رسوب

معادله ۹ نشان می دهد که اختلاف شار کل انتقال جرم ورودی به سطح مشترک شکل ۱ با جرمی که به داخل رسوب نفوذ می کند با عث رشد رسوب می شود. با ترکیب معادلات ۸ و ۹ نحوه تغییرات جزء جرمی واکس با زمان به دست خواهد آمد:

$$\rho V_d \frac{dF_w(x,t)}{dt} = A_d (-D_e \frac{dC_{ws}}{dr} \Big|_i) \quad (10)$$

معادلات ۹ و ۱۰ دو معادله اصلی محاسبه تغییرات ضخامت رسوب و سختی رسوب با زمان و طول لوله می باشند که با شرایط اولیه $\delta=0$ و $F_w = F_{w0}$ قابل حل هستند. جزء جرمی اولیه واکس محلول در نفت است که مقداری معلوم است. محاسبه گرادیان غلظت در معادلات ۹ و ۱۰ می توان

$$\frac{dC_{ws}}{dr} \Big|_i = \frac{dC_{ws}(T)}{dT} \frac{dT}{dr} \Big|_i \quad (11)$$

مقدار گرادیان دما از معادله ۲ و مقدار $\frac{dC_{ws}(T)}{dT}$ از معادله ۳ قابل محاسبه است.

توده سیال

در این مقاله روشی جدید برای محاسبه ضرایب انتقال جرم و حرارت با در نظر گرفتن کینتیک رسوب واکس در جریان آرام و درهم ارائه شده است. در حال حاضر در اکثر مدل سازی هایی که توسط محققین صورت گرفته، از آنالوژی چیلتون-کولبورن جهت محاسبه ضریب انتقال جرم استفاده شده است. در آنالوژی چیلتون-کولبورن فرض می شود که انتقال جرم و انتقال حرارت کاملاً از یکدیگر مستقل هستند. در این مقاله نشان داده شده است که اثر وابستگی پدیده های انتقال جرم و حرارت می تواند تأثیر زیادی در پیش بینی رسوب واکس داشته باشد. با نوشتن موازنه انرژی و جرم روی المانی از سیال به معادلات زیر خواهیم رسید:

$$v_z \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r(D_{w0} + \varepsilon_M) \frac{\partial C}{\partial r} \right] - k_r(C - C_{ws}) \quad (12)$$

$$v_z \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r(\alpha_T + \varepsilon_H) \frac{\partial T}{\partial r} \right] \quad (13)$$

شرایط مرزی برای حل معادلات بالا به صورت زیر می باشد:

$$\begin{cases} C = C_b & \text{at } z = 0 \\ \frac{\partial C}{\partial r} = 0 & \text{at } r = 0 \\ C = C_{ws}(T_i) & \text{at } r = r_i \end{cases} \quad (14)$$

$$\begin{cases} T = T_b & \text{at } z = 0 \\ \frac{\partial T}{\partial r} = 0 & \text{at } r = 0 \\ T = T_i & \text{at } r = r_i \end{cases} \quad (15)$$

نفت مورد آزمایش حل نموده و دمای WAT نمونه نفتی طبق استاندارد ASTM D2500-99 اندازه گیری می شود. در مراجع معمولاً یک رابطه توانی به صورت معادله ۳ از داده های به دست آمده، عبور می دهند:

$$C_{ws}(T_c) = a(T_c - T_c^0 + b)^c \quad (3)$$

به طوری که C_{ws} غلظت واکس محلول در نفت (kg/m^3) و T_c دمای ابری شدن ($^{\circ}\text{C}$) است. مقادیر a و c تنها به نوع نفت بستگی داشته و برای هر نفت از طریق آزمایش به دست می آید. برای نفت مورد مطالعه در این مقاله، داده های آزمایشگاهی در جدول ۲ ارائه شده است.

موازنه جرم روی کل رسوب

همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود، شار انتقال جرم مولکول های واکس که از توده سیال به سطح رسوب می رسد، باعث تغییرات جرم کل واکس داخل رسوب می شود. بنابراین می توان نوشت:

$$\frac{d}{dt}(\rho V_d F_w(x,t)) = k_i A_d [C_{wb} - C_{ws}(T_i)] \quad (4)$$

$$V_d = \pi(R^2 - r_i^2(x,t))L \quad (5)$$

$$A_d = 2r_i(x,t) \pi L \quad (6)$$

با ترکیب معادلات ۴ تا ۶ و مشتق گیری از سمت چپ معادله ۴ داریم:

$$\rho V_d \frac{dF_w(x,t)}{dt} - \rho A_d F_w(t) \frac{dr_i(x,t)}{dt} = k_i A_d (C_{wb} - C_{ws}(T_i)) \quad (7)$$

با تغییر متغیر $\delta(x,t) = R - r_i(x,t)$ داریم:

$$\rho V_d \frac{dF_w(x,t)}{dt} + \rho A_d F_w(t) \frac{d\delta(x,t)}{dt} = k_i A_d [C_{wb} - C_{ws}(T_i)] \quad (8)$$

به طوری δ که F_w ضخامت رسوب روی دیواره لوله و جزء جرمی واکس در رسوب است که به طور کلی تابعی از زمان و طول لوله می باشد. در معادله ۸ دو مجهول تغییرات ضخامت و سختی رسوب با زمان وجود دارد لذا به یک معادله دیگر نیاز است که در بخش بعد ارائه شده است.

موازنه جرم روی سطح رسوب

جهت به دست آوردن یک معادله دیگر برای حل معادله ۸ نیاز به نوشتن موازنه جرم روی سطح مشترک رسوب است. با نوشتن موازنه جرم سرعت رشد رسوب با زمان به دست می آید:

$$\rho F_w(x,t) \frac{d\delta(x,t)}{dt} = k_i [C_{wb} - C_{ws}(T_i)] + D_e \frac{dC_{ws}}{dr} \Big|_i \quad (9)$$

$$k_d = \frac{[2k_{wax} + k_{oil} + (k_{wax} - k_{oil})F_w]}{[2k_{wax} + k_{oil} - 2(k_{wax} - k_{oil})F_w]} k_{oil} \quad (17)$$

به طوری که k_{oil} و k_{wax} به ترتیب ضریب هدایتی نفت و واکس می باشد.

ضریب نفوذ مؤثر در رسوب

نفوذپذیری موثر مولکول های واکس به داخل رسوب تابعی از تخلخل رسوب است. با فرض این که نسبت تناظر کریستال های واکس برابر a باشد، رابطه زیر برای محیط متخلخل و ذرات صفحه ای شکل پیشنهاد شده است [۱۲]:

$$D_{eff} = \frac{D_{wo}}{1 + \alpha^2 F_w^2 / (1 - F_w)} \quad (18)$$

بنابراین در این مدل پارامتر قابل تنظیم a است که به نوعی نشان دهنده طول به عرض بلور بوده و خود تابعی از F_w فرض می شود. زیرا با گذشت زمان و زیاد شدن F_w ، اندازه بلورها نیز بزرگ تر می شود. امروزه تقریباً در تمام مدل های ارائه شده در مورد رسوب واکس از این مدل جهت محاسبه ضریب نفوذ مؤثر واکس استفاده می شود. بنابراین با فرض تغییرات خطی a با F_w داریم:

$$\alpha = \frac{(\alpha_{final} - 1)}{(F_{w_{final}} - F_{wo})} (F_w - F_{wo}) + 1 \quad (19)$$

در رابطه ۱۹ فرض شده در زمان صفر که غلظت اولیه واکس در رسوب F_{wo} است، شکل بلور مکعبی باشد ($a=1$). در این رابطه، پارامتر قابل تنظیم می باشد که متناظر با جزء جرمی واکس در لحظه پایانی آزمایش است ($F_{w_{final}}$).

ضریب نرخ رسوب ترمودینامیکی (k_r)

زمانی که دمای نفت بالاتر از دمای ابری شدن باشد، رسوبی نداریم. لذا مقدار ضریب نرخ رسوب گذاری صفر است. اما زمانی که دمای نفت پایین تر از دمای ابری شدن باشد، رابطه زیر برای پیش بینی ضریب نرخ رسوب گذاری پیشنهاد می شود:

$$k_r = \beta D_{wo} \quad (20)$$

در این مدل فرض شده که β تنها به نوع نفت بستگی دارد و ضریب نفوذ مولکولی از رابطه هایدوک و مینحاس [۱۳] به صورت معادله زیر قابل محاسبه است:

$$D_{wo} = 13.3 \times 10^{-12} \frac{T^{1.47} \mu^\gamma}{V_A^{0.71}} \quad (21)$$

مقادیر دما و غلظت روی سطح مشترک رسوب در شرایط مرزی ارائه شده در بالا از روابط ۱ و ۳ در هر لحظه از زمان قابل محاسبه است. با حل معادلات ۱۲ و ۱۳ با شرایط مرزی ۱۴ و ۱۵ توسط روش تفاضل محدود، پروفایل دما و غلظت داخل توده سیال به دست خواهد آمد که می توان با محاسبه گرادیان دما و غلظت روی سطح مشترک رسوب، میزان دقیق تر ضرایب انتقال حرارت و انتقال جرم را محاسبه نمود. k_r در معادله ۱۲ ضریب نرخ رسوب ترمودینامیکی^۱ می باشد و ترم ($C-C_{ws}$) k_r نشان دهنده جرم بلور واکس رسوب کرده در واحد حجم مایع در واحد زمان است. مقدار k_r نشان دهنده میزان وابستگی پدیده های انتقال جرم و انتقال حرارت می باشد. در صورتی که k_r صفر و یا عددی کوچک باشد، به معنای این است که هیچ گونه رسوب ترمودینامیکی در مایع نفتی رخ نمی دهد و معادلات ۱۲ و ۱۳ کاملاً از یکدیگر مستقل هستند. در نتیجه حل این معادلات برای محاسبه ضریب انتقال جرم و انتقال حرارت به معادلات نیمه تجربی تبدیل می شوند و ضریب انتقال جرم می تواند از رابطه آنالوژی محاسبه گردد. با افزایش k_r مقدار رسوب در توده سیال افزایش می یابد که نتیجه آن مصرف فوق اشباع برای ایجاد و رشد بلورها و ذرات جامد واکس داخل توده سیال است. بنابراین، غلظت واکس محلول به غلظت تعادلی $C_{ws}(T)$ نزدیک می شود. در صورتی که k_r بی نهایت یا عددی به اندازه کافی بزرگ باشد، غلظت در لایه مرزی با غلظت تعادلی با دما برابر می شود و حل معادلات ۱۲ و ۱۳ برای محاسبه ضریب انتقال جرم به معادله ۱۶ پیشنهادی ونکاتسن (روش حلالیت) منجر می شود [۱۰].

$$Sh_{solubility} = Nu \left(\frac{dC}{dT} \right) \Big|_i \frac{(T_b - T_i)}{[C_{wb} - C_{ws}(T_i)]} \quad (16)$$

بسته به میزان k_r عدد شروود و در نتیجه ضریب انتقال جرم می تواند عددی بین معادله ۱۶ و آنچه که آنالوژی پیش بینی می نماید، باشد. در این مقاله مدلی جدید برای محاسبه ارائه شده است که می تواند میزان وابستگی پدیده های انتقال جرم و انتقال حرارت را به خوبی پیش بینی نماید.

پارامترهای مدل

ضریب هدایتی مؤثر رسوب

با توجه به متفاوت بودن ضریب هدایتی واکس و نفت می توان از رابطه ماکسول^۲ [۶] به صورت زیر برای محاسبه ضریب هدایتی رسوب استفاده نمود:

1. Precipitation Rate Coefficient
2. Maxwell

به طوری که μ ویسکوزیته نفت (mPa.s)، T دمای مطلق (K)، V_A حجم مولی مولکول‌های واکس (cm^3/mol) و γ پارامتری بدون بعد است که به صورت زیر تعریف می‌شود [۶]:

$$\gamma = \frac{10.2(\text{cm}^3/\text{mol})}{V_A} - 0.791 \quad (22)$$

الگوریتم محاسباتی

مدل ارائه شده در این مقاله دارای دو پارامتر β و a_{final} می‌باشد. پارامتر β در رابطه ۱۹ برای محاسبه ضریب نرخ رسوب گذاری استفاده می‌شود و در این مدل فرض شده است تنها به نوع نفت بستگی دارد. پارامتر a_{final} که نشان دهنده طول به عرض کریستال است و در روابط ۱۸ و ۱۹ ظاهر شده، پارامتری قابل تنظیم است که از داده‌های آزمایشگاهی به دست می‌آید. الگوریتم محاسباتی به کار رفته در مدل سازی به صورت زیر می‌باشد:

۱- حدس β و a_{final} (حدس اولیه می‌تواند $\beta=0$ و $a_{final}=1$ باشد).

۲- به دست آوردن پروفایل دما و سپس غلظت در طول و شعاع لوله به وسیله حل معادلات ۱۲ و ۱۳ به کمک شرایط مرزی ۱۴ و ۱۵.

۳- محاسبه اعداد شروود و ناسلت توسط پروفایل دما و غلظت به دست آمده.

۴- حل معادلات اصلی ۹ و ۱۰ توسط روش رانگ-کوتا برای به دست آوردن مقدار ضخامت (δ) و جزء جرمی واکس (F_w) در طول لوله و Δt ثانیه بعد. برای حل این معادلات نیاز به استفاده از معادلات ۲، ۳، ۱۱، ۱۷، ۱۸، ۱۹، ۲۱ و ۲۲ می‌باشد.

۵- محاسبه دمای سطح مشترک و غلظت روی سطح مشترک توسط معادلات (۱) و (۳). از مقادیر جدید دما و غلظت سطح مشترک به عنوان شرط مرزی جدید دمایی و غلظت در مرحله ۲ استفاده می‌شود.

۶- تکرار مراحل ۲ تا ۵ برای به دست آوردن پروفایل ضخامت رسوب و سختی رسوب با گذشت زمان.

۷- بررسی نتایج مدل با نتایج تجربی موجود و در صورت عدم تطابق مناسب، تکرار مراحل ۱ تا ۵ با حدس جدید برای پارامترهای β و a_{final} .

نتایج مدل سازی نشان می‌دهد که a_{final} و β به ترتیب تأثیر بیشتری روی مقدار سختی رسوب (F_w) و ضخامت رسوب دارند. با علم به این که با افزایش a_{final} و β به ترتیب مقادیر

نتایج و بحث

مشخصات نفت و لوپ آزمایشگاهی

در این بخش نتایج مدل با نتایج آزمایشگاهی که توسط سینگ [۱۴] ارائه گردیده، مقایسه شده است. مشخصات کامل نفت و لوپ آزمایشگاهی در جدول ۲ آورده شده است. میزان رسوب نشست کرده روی دیواره لوله توسط افت فشار اندازه گیری شده از طریق فشار سنج‌ها به دست آمده است.

بررسی اثر k_p روی وابستگی پدیده‌های انتقال جرم و انتقال حرارت

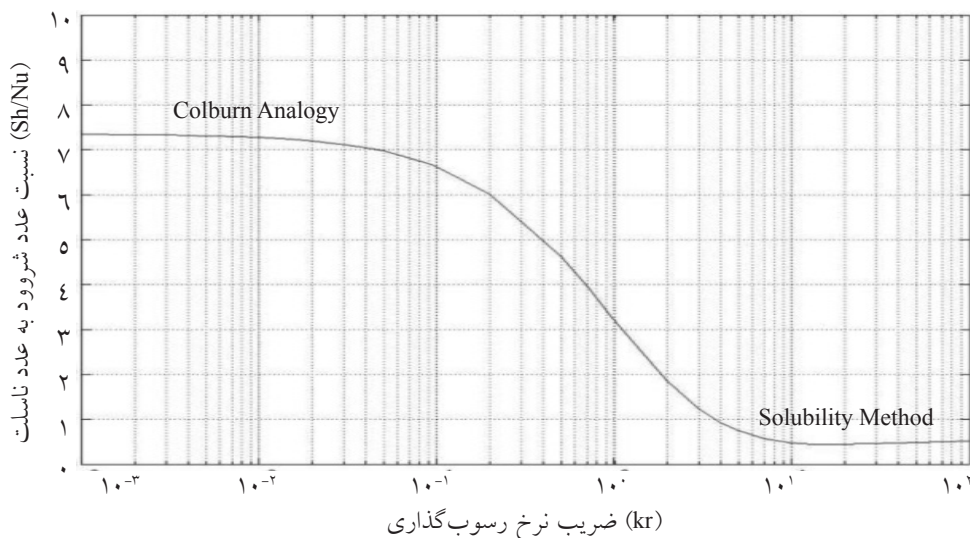
برای نشان دادن اثر ضریب نرخ رسوب ترمودینامیکی روی وابستگی پدیده‌های انتقال جرم و انتقال حرارت، نمودار لگاریتمی نسبت عدد Sh/Nu بر حسب k_p در شکل ۲ رسم شده است. اطلاعات ورودی در جدول ۲ ارائه شده است. نسبت عدد Sh/Nu در فاصله ۱۰ متری از ورودی لوله رسم شده است. همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است، زمانی که k_p عددی کوچک است، حل معادلات ۹ و ۱۰ به روابط تجربی و استفاده از آنالوژی منجر می‌شود. اما با افزایش مقدار k_p به دلیل وابستگی پدیده‌های انتقال جرم و انتقال حرارت، نسبت عدد شروود به ناسلت کاهش می‌یابد که به معنای کاهش ضریب انتقال جرم نسبت به حالت استفاده از آنالوژی است. با افزایش مقدار k_p کمترین مقداری که شروود پیدا می‌کند، مربوط به مقداری است که روش حلالیت معادله ۱۶ پیش‌بینی می‌نماید. همان‌طور که در شکل ۲ ملاحظه می‌شود، نسبت عدد شروود به ناسلت حدود ۱۵ برابر می‌تواند برای این نفت و سیستم آزمایشگاهی تفاوت کند. بنابراین پیش‌بینی درست k_p نقش مهمی در مدل سازی رسوب واکس ایفا می‌نماید.

بررسی اثر دبی جریان روی رسوب گذاری واکس

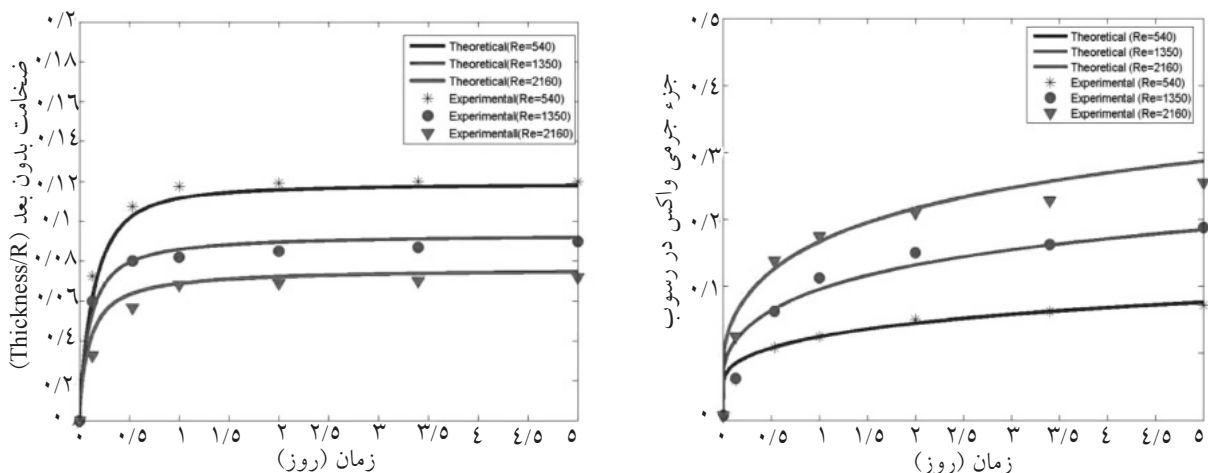
نتایج مدل سازی برای سه دبی ۱، ۲/۵ و ۴ گالن بر دقیقه (متناظر با اعداد رینولدز ۵۴۰، ۱۳۵۰ و ۲۱۶۰) بر حسب اطلاعات ورودی جدول ۲ به همراه داده‌های تجربی در شکل ۳ رسم شده است.

جدول ۲- مشخصات لوب آزمایشگاهی و نفت مورد استفاده توسط سینگ [۱۴]

واحد	مقدار	مشخصات
mPa.s	۸/۷	ویسکوزیته دینامیکی
kg/m ³	۸۳۸	دانسیته
W/(m.K)	۰/۱۳	ضریب هدایتی نفت
J/(kg.K)	۰/۱۹	ظرفیت گرمایی نفت
[-]	۰/۰۰۶۷	درصد جرمی اولیه واکس در نفت
°C	۱۳/۸	دمای ابری شدن
°C	۲۲/۲	دمای توده سیال
kg/m ³	۵/۶۱	غلظت توده سیال
m	۰/۰۰۷۲۵	شعاع لوله
m	۲/۴۴	طول لوله
gr/mol	۴۳۵	جرم مولکولی واکس
kg/(m ³ K ^۶)	۴/۹ * ۱۰ ^۸ (-۹)	ثابت نمودار حلالیت (a)
[-]	۶	ثابت نمودار حلالیت (c)
°C	۱۷/۸	ثابت نمودار حلالیت (b)



شکل ۲- نحوه تغییرات (Sh/Nu) به عنوان تابعی از k_f (ضریب نرخ رسوب گذاری)



شکل ۳- پروفایل ضخامت بدون بعد و جزء جرمی واکس در رسوب با زمان ($\beta=1000$) در حالت دمای دیواره ثابت

به نوع نفت است.

بررسی اثر دمای دیواره لوله روی رسوب‌گذاری واکس

علاوه بر عدد رینولدز، پارامتر عملیاتی دیگری که در فرایند رسوب‌گذاری تأثیرگذار است، دمای دیواره لوله است. در صورتی که دمای دیواره لوله بالاتر از دمای ابری شدن نفت باشد، هیچ‌گونه رسوبی روی دیواره لوله تشکیل نمی‌شود. در شکل ۴ نحوه تغییرات ضخامت بدون بعد رسوب و جزء جرمی واکس در رسوب با زمان برای دماهای مختلف دیواره لوله در عدد رینولدز ثابت (عدد رینولدز ۵۴۰) رسم شده است. با توجه به تغییرات ضخامت رسوب و جزء جرمی واکس در رسوب، مقادیر متوسط آن رسم شده است. با افزایش دمای دیواره لوله، اختلاف بین دمای ابری شدن و دمای دیواره لوله کاهش می‌یابد.

بنابراین دمای سطح مشترک در زمان کمتری به دمای ابری شدن می‌رسد (معادله ۱) که نتیجه آن زمان کمتر برای فرایند رسوب‌گذاری است. بنابراین، با افزایش دمای دیواره لوله، ضخامت رسوب کاهش می‌یابد و اگر دمای دیواره لوله به دمای ابری شدن برسد، رسوبی تشکیل نخواهد شد. از طرفی با کاهش ضخامت رسوب، گرادیان دما و در نتیجه گرادیان غلظت در عرض لایه رسوب افزایش می‌یابد که نتیجه آن افزایش جزء جرمی واکس در رسوب است.

مقدار a_{final} برای دمای دیواره لوله ۸/۳، ۷/۲، و ۴/۳ به ترتیب ۱۹،۱۸ و ۲۰ به دست آمد. بنابراین، با افزایش دمای دیواره لوله مقدار a_{final} کاهش می‌یابد. با توجه به تغییرات بیشتر a_{final} با عدد رینولدز نسبت به دمای دیواره لوله، می‌توان نتیجه گرفت که شکل نهایی کریستال‌های واکس، تابع قوی از تنش برشی سیال روی سطح رسوب است تا دمای دیواره لوله. مقدار β برای این نفت ۱۰۰۰ به دست آمد و با تغییر دمای دیواره لوله مقدار β تغییری نکرد که نشان‌دهنده صحت مدل ارائه شده در این مقاله و فرض وابستگی β به نوع نفت است.

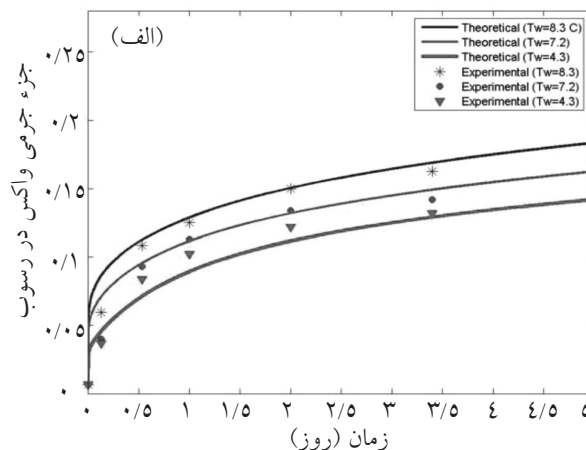
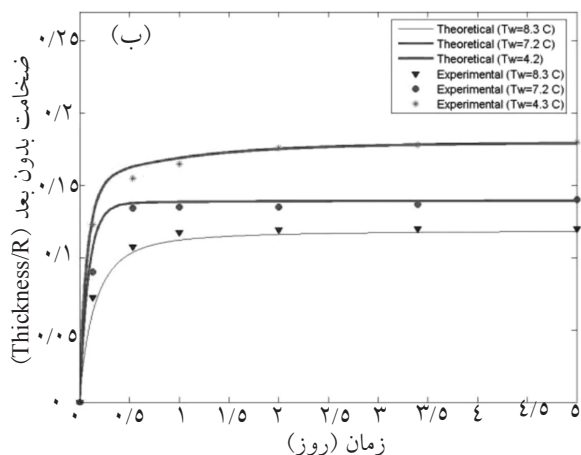
در این شکل، نحوه تغییرات ضخامت بدون بعد رسوب و جزء جرمی واکس در رسوب^۱ با زمان برای دمای دیواره ثابت $8/9^{\circ}\text{C}$ ارائه شده است. با توجه به تغییرات ضخامت رسوب و جزء جرمی واکس در رسوب، مقادیر متوسط آن رسم شده است.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با گذشت زمان ضخامت رسوب و جزء جرمی واکس در رسوب افزایش می‌یابد. از طرفی با افزایش عدد رینولدز (دمای دیواره لوله ثابت است)، ضخامت رسوب کاهش و جزء جرمی واکس در رسوب افزایش می‌یابد. علت کاهش ضخامت رسوب این است که هرچه عدد رینولدز افزایش می‌یابد، انتقال حرارت نیز بیشتر می‌شود. بنابراین، دمای سطح مشترک معادله ۱ با سرعت بیشتری به دمای ابری شدن نفت می‌رسد. به عبارت دیگر دمای سطح مشترک در زمان کمتری به دمای ابری شدن می‌رسد. بنابراین فرایند رسوب‌گذاری در زمان کمتری اتفاق می‌افتد و این به معنای نازک‌تر شدن ضخامت رسوب است. از طرفی افزایش دمای سطح مشترک در اعداد رینولدز بالاتر در زمان مشخص، باعث افزایش گرادیان دما و در نتیجه گرادیان غلظت در عرض لایه می‌شود. بنابراین با افزایش عدد رینولدز، میزان نفوذ مولکولی به داخل رسوب افزایش می‌یابد که نتیجه آن افزایش جزء جرمی واکس در رسوب است.

از شکل ۳ می‌توان نتیجه گرفت که افزایش عدد رینولدز باعث اثر مثبت کاهش ضخامت رسوب و اثر منفی افزایش جزء جرمی واکس در رسوب (سختی رسوب) خواهد شد.

مقدار a_{final} برای اعداد رینولدز ۵۴۰، ۱۳۵۰ و ۲۱۶۰ به ترتیب ۱۸، ۱۰ و ۷ به دست آمد. بنابراین با افزایش عدد رینولدز مقدار a_{final} کاهش می‌یابد که معنای آن کمتر شدن مقاومت رسوب در مقابل نفوذ مولکول‌های واکس است. بنابراین، جزء جرمی واکس در رسوب افزایش می‌یابد.

مقدار β برای این نفت ۱۰۰۰ به دست آمد و با تغییر عدد رینولدز مقدار β تغییری نکرد که نشان‌دهنده صحت مدل ارائه شده در این مقاله و فرض وابستگی β



شکل ۴- پروفایل ضخامت بدون بعد و جزء جرمی واکس در رسوب با زمان ($\beta=1000$) در عدد رینولدز ثابت

علائم و نشانه‌ها

- A_d : سطح رسوب (m^2)
- C : غلظت واکس [kg/m^3]
- C_{wall} : غلظت واکس در تعادل با دمای دیواره [kg/m^3]
- D_e : ضریب نفوذ موثر [m^2/s]
- D_{wo} : ضریب نفوذ پذیری واکس در نفت [m^2/s]
- F_w : جزء واکس در رسوب (سختی رسوب) [-]
- G : نرخ رشد ذرات واکس [$kg/s/m^3$]
- h : ضریب انتقال حرارت جابه‌جایی داخلی [$W/m^2/^\circ C$]
- k_d : ضریب هدایتی رسوب [$W/m/^\circ C$]
- k_r : ضریب نرخ رسوب‌گذاری [s^{-1}]
- L : طول لوله [m]
- R : شعاع لوله [m]
- r : مختصات شعاعی [m]
- V_d : حجم رسوب (m^3)
- r_i : شعاع موثر لوله [m]
- T : دمای نفت [$^\circ C$]
- V : سرعت محوری [m/s]
- a : نسبت عرض به طول بلورها [-]
- a_T : ضریب نفوذ حرارتی [m^2/s]
- β_T : ثابت ضریب نرخ رسوب‌گذاری [m^2/s]
- ε_M : ضریب نفوذ جرمی گردانه‌ای [m^2/s]
- ε_H : ضریب نفوذ حرارتی گردانه‌ای [m^2/s]
- μ_μ : ویسکوزیته نفت [$kg/(m.s)$]

نتیجه‌گیری

هدف از این مقاله، مدل‌سازی رسوب واکس جهت به دست آوردن پروفایل ضخامت و جزء جرمی واکس در رسوب (سختی رسوب) است. برای پیش‌بینی بهتر ضریب انتقال جرم یک مدل CFD به همراه یک مدل کینتیک برای پیش‌بینی ضریب نرخ رسوب‌گذاری (k_r) ارائه گردید و نشان داده شد که چگونه کینتیک رسوب واکس در وابستگی بین پدیده‌های انتقال جرم و انتقال حرارت می‌تواند موثر باشد. در این مقاله نشان داده شد که افزایش دبی جریان (عدد رینولدز) و دمای دیواره لوله دو اثر مثبت و منفی در فرایند رسوب‌گذاری دارد. اثر مثبت آن کاهش ضخامت رسوب و اثر منفی آن سخت‌تر شدن رسوب است. همچنین از مقایسه نتایج مدل‌سازی با نتایج آزمایشگاهی مشخص شد که شکل نهایی بلورهای واکس (a_{final}) تابع قوی از تنش برشی اعمال شده توسط جریان بر روی سطح رسوب است (عدد رینولدز) و تابع ضعیفی از دمای دیواره لوله می‌باشد. همچنین مقایسه نتایج مدل‌سازی با نتایج تجربی نشان داد که مقدار β_T در مدل پیشنهادی برای محاسبه k_r به نوع نفت بستگی دارد و با تغییر پارامترهای عملیاتی مانند دبی جریان و دمای دیواره لوله تغییری نمی‌کند.

γ : پارامتر بدون بعد جهت محاسبه ضریب نفوذ واکس در نفت [-]
 p : دانسیته نفت [kg/m^3]
 R_{conv} : مقاومت حرارتی جابه‌جایی $\frac{1}{2\pi Lh}$
 R_{cond} : مقاومت حرارتی هدایتی رسوب واکس $\frac{\ln(R/r_i)}{2\pi Lk_d}$
 δ : ضخامت رسوب [m]

مراجع

- [1]. Hirsch R. B. and Wendling R., "Peaking of world oil production: impacts, mitigation & risk management." 2005. DOE NETL.
- [2]. Anonymous, University of Tulsa "Embark on wax deposition study." Oil & Gas Journal, 99 (4), 2001.
- [3]. Svendsen J., "Mathematical modeling of wax deposition in oil pipeline systems" AIChE, Vol. 39, No. 8, 1993.
- [4]. Won K. W., "Thermodynamic calculation of cloud point temperatures and wax phase compositions of re-fined hydrocarbon mixtures." Fluid Phase Equilibria, Vol. 53, pp. 377-396, 1989.
- [5]. Hansen J., Fredenslund A. and Pedersen K. S., "A thermodynamic model for predicting wax formation in crude oils." AIChE, Vol. 34, Issue 12, pp. 1937-1942, 1988.
- [6]. Singh P., Venkatesan R., Fogler H. S. and Nagarajan N., "Formation and aging of incipient thin film wax-oil gel." AIChE, 46: pp. 1059-1074, 2000.
- [7]. Hernandez, "Improvement of single phase flow despotion model." ATCE, 2003.
- [8]. Banki R. and Hoteit H., Firoozabadi, "Mathematical formulation and numerical modeling of wax deposition in pipelines from ebthalpy- porosity approach and irreversible thermodynamics." IJHMT, 2008 ,47: pp. 5781- 595.
- [9]. Singh P., Venkatesan R., H. Fogler S. and Nagarajan N., "Morphological evolution of thick wax deposits during aging." AIChE, 47: pp. 6-18, 2001.
- [10]. Venkatesan R., *The deposition and rheology of organic gels*, Ph.D. Thesis, University of Michigan, Ann Arbor, 2004.
- [11]. Lee H., *Computational and rheological study of wax deposition and gelation in subsea pipelines*, Ph.D. Thesis, University of Michigan, 2008.
- [12]. Cussler E. S. E., Hughes W., Ward J., and R. Aris, "Barrier membranes", Membrane Science, pp. 161-174, 1998.
- [13]. Hayduk W. and Minhas, B. S, "Correlation for prediction of molecular diffusivities in liquids." Can. J. Chem. Eng, 60: pp. 295, 1982.
- [14]. Singh P., *Gel deposition on cold surface*, Ph.D. Thesis, University of Michigan, 2000.