

مدلسازی ترمودینامیکی حلالیت گاز دی‌اکسید کربن در محلول‌های الکترولیت در فشارهای بالا

علی حق‌طلب*^۱، طوبی تاکی^۲

۱- استاد دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

دریافت: ۹۱/۷/۱۰ پذیرش: ۹۱/۹/۱۱

چکیده

در تزریق گاز دی‌اکسید کربن به چاه‌های گاز و نفت برای ازدیاد برداشت و یا محصور کردن این گاز در اعماق زمین برای کاهش گازهای گلخانه‌ای و یا تزریق این گاز به شورابه‌های اعماق زمین با همین هدف، با انحلال این گاز در محلول‌های آبی الکترولیت مواجه هستیم. از اینرو بررسی حلالیت گاز دی‌اکسید کربن در محلول‌های آبی الکترولیت در بازه وسیعی از دما، غلظت، فشار و الکترولیت‌های مختلف حائز اهمیت است. در این مقاله، بررسی این حلالیت با استفاده از معادله حالت الکترولیتی چاه مربعی حق‌طلب-مظلومی برای شش الکترولیت شامل کلرید سدیم، کلرید پتاسیم، سولفات سدیم، کلرید منیزیم و کلرید کلسیم، سولفات منیزیم [۲۲] با در نظر گرفتن پارامتر برهم‌کنش دوتایی انجام گرفته است. نتایج مدلسازی نشان می‌دهد معادله حالت چاه مربعی حلالیت گاز دی‌اکسید کربن در محلول‌های الکترولیت به خصوص کلرید سدیم و در فشارهای بالا تا ۴۰۰ بار را به خوبی محاسبه می‌نماید.

کلمات کلیدی: حلالیت، دی‌اکسید کربن، معادله حالت چاه مربعی، محلول الکترولیت، تعادلات بخار-مایع

مقدمه

استفاده در استخراج نفت باقیمانده از مخازن که دارای بازده ۳۰ الی ۶۰ درصد می‌باشد. با توجه به هزینه‌بر بودن روش EOR، در مورد همه چاه‌های نفت نمی‌توان آن را مورد استفاده قرار داد و باید پارامترهایی نظیر قیمت نفت، هزینه عملیاتی EOR و ... را در نظر گرفت. این فناوری به یکی از روش‌های بازیافت حرارتی^۱، تزریق مواد شیمیایی^۲، تزریق گاز^۳، تحریک فوق صوتی^۴ و یا تزریق مواد میکروبی^۵ انجام می‌گیرد. لازم به ذکر است که EOR

استخراج نفت از مخازن طی سه مرحله برداشت اولیه^۱، ثانویه^۲ و ثالثیه^۳ انجام می‌پذیرد که در حالت کلی تنها ۳۰ الی ۵۰ درصد نفت در مجموعه برداشت اولیه و ثانویه از مخازن بازیافت می‌گردد، بنابراین باید راهی برای استخراج نفت باقیمانده در نظر گرفته شود. برداشت ثالثیه که با نام‌های EOR^۴ و IOR^۵ هم شناخته می‌شود، در واقع عنوانی است برای فناوری‌های مورد

* hagtala@modares.ac.ir

1. Primary Recovery

2. Secondary Recovery

3. Tertiary Recovery

4. Enhanced Oil Recovery (EOR)

5. Improved Oil Recovery (IOR)

6. Thermal Recovery

7. Chemical Injection

8. Gas Injection

9. Ultrasonic Stimulation

10. Microbial Injection

هموژن تمایل دارند، البته این مسئله بیشتر یک مشاهده‌ی کیفی می‌باشد و جنبه‌ی کمی ندارد. میزان سبکی و سنگینی نفت با پارامتر API سنجیده می‌شود.

هرچه نفت سبک‌تر باشد (دارای API بیشتر باشد) امتزاج‌پذیری گاز تزریقی در عمق کمتری از سطح زمین اتفاق می‌افتد. این بدان معنا است که با فشار کمتری می‌توان نفت و دی‌اکسیدکربن را با هم امتزاج نمود. تغییرات فشار و دما و همچنین افزایش هیدروکربن‌های میانی و دی‌اکسیدکربن به نفت مخزن ممکن است منجر به تشکیل چند فاز در مخزن گردد. بعضی از این فازها عبارتند از:

- دو یا چند فاز مایع (به‌عنوان فاز غنی از هیدروکربن سنگین، فاز غنی از دی‌اکسیدکربن)
 - رسوب جامد آسفالتن و واکس
 - فازهای گاز مایع و جامد مایع [۲۳]
- این ارتباط در جدول (۱) آمده است.

در جدول (۲) ارتباط بین شرایط تزریق دی‌اکسیدکربن با ویژگی‌های مخزن و مکانیسمی که طی آن دی‌اکسیدکربن به افزایش باز یافت کمک می‌کند آمده است.

بطور کلی تأثیر تزریق گاز دی‌اکسیدکربن در باز یافت نفت به رفتار فازی مخلوط دی‌اکسیدکربن، نفت خام و آب سازند بستگی دارد. دی‌اکسیدکربن در هر دو فاز نفت و آب حل می‌گردد. آب سازند یا به بیان بهتر محلول آبی الکترولیتی، محلولی شامل آب و

عمدتاً به یکی از سه روش اول صورت می‌پذیرد [۱].

در روش تزریق گاز به‌عنوان یک روش متداول گاز را تحت فشار بالا به مخزن تزریق می‌کنند که در نتیجه گاز با نفت مخلوط شده و یا در آن حل می‌گردد که به هر حال باعث کاهش ویسکوزیته نفت و راحت‌تر جاری شدن آن می‌شود. در ایالت متحده آمریکا امروزه ۵۰ درصد روش EOR با تزریق گاز به مخازن صورت می‌گیرد. گازهای مورد استفاده در این روش دی‌اکسیدکربن، نیتروژن و یا گازهای هیدروکربنی نظیر متان می‌باشند، البته نتایج نشان می‌دهد تزریق گاز دی‌اکسیدکربن که در صنایع نفت به عنوان گاز هدر رفته^۱ وجود دارد به دلیل ارزان بودن و البته برتری‌های دیگر آن نسبت به سایر گازها برای تزریق به مخازن نفت مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. این روش اولین بار در ابتدای دهه ۱۹۷۰ در تکزاس و نیومکزیکو با تزریق دی‌اکسیدکربن با موفقیت انجام پذیرفت. یکی دیگر از نمونه‌ها، تزریق این گاز به مخازن نفتی در کانادا می‌باشد. هدف پروژه‌ی مذکور تزریق ۱۸ میلیون تن دی‌اکسیدکربن خالص و باز یافت ۱۳۰ میلیون بشکه نفت خام بوده است. تزریق گاز از اواخر سال ۲۰۰۰ آغاز شده و در حال حاضر ۱۰۰۶۳ بشکه نفت خام در روز استخراج می‌گردد. امتزاج‌پذیر بودن دی‌اکسیدکربن با نفت به فشار تزریقی گاز و نیز سبک و یا سنگین بودن نفت مخزن بستگی دارد. امتزاج‌پذیری اشاره دارد به این که چقدر دو یا چند مایع به حل شدن کامل در یکدیگر و تشکیل یک محلول

جدول ۱: ارتباط API نفت و عمق امتزاج‌پذیری دی‌اکسیدکربن [۲]

سیلاب‌زنی امتزاج‌پذیر برای دی‌اکسیدکربن	
گرانروی نفت >۴۰	عمق بیشتر از (فوت) ۲۵۰۰
۳۲-۳۲/۹	۲۸۰۰
۲۸-۳۱/۹	۳۳۰۰
۲۲-۲۷/۹	۴۰۰۰
<۲۲	سیلاب‌زنی امتزاج‌پذیر ناممکن، غربالی برای امتزاج‌ناپذیری
سیلاب‌زنی امتزاج‌ناپذیر برای دی‌اکسیدکربن	
۱۳-۲۱/۹	۱۸۰۰
<۱۳	ناممکن برای کلیه‌ی مخازن در هر عمقی

جدول ۲: شرایط تزریق دی اکسید کربن، ویژگی مخزن، مکانیسم بازیافت [۲]

process Carbon dioxide injection	Reservoir criteria	Oil recovery mechanisms
Row pressure applications	$P < 1000$ psia shallow & viscous fields where water & thermal injections are inefficient	Oil swelling & viscosity reduction
Intermediate pressure high temperature applications	$1000 < P < 2000$ to 3000 psia up to reservoir temperature	Oil swelling, viscosity reduction & crude vaporization
Intermediate pressure low temperature ($< 100^\circ\text{F}$) applications	$1000 < P < 2000$ to 3000 psia $T < 122^\circ\text{F}$)	Oil swelling, viscosity reduction & blow down recovery
High pressure miscible applications	$P < 2000$ to 3000 psia	Miscible displacement

واکنش‌های شیمیایی این گاز با کلسیم و منیزیم موجود در محلول‌های الکترولیت منجر به تولید کربنات‌های پایدار شده که سبب نگهداری دائم این گاز در عمق زمین می‌گردد [۲۱].

اعماق چاه‌های گاز طبیعی نیز از گزینه‌های دارای پتانسیل بالا در ذخیره و نگهداری گاز دی‌اکسید کربن می‌باشد. در فرآیند CSEGR^۲ تزریق گاز دی‌اکسید کربن از یک سو سبب ازدیاد برداشت گاز طبیعی (متان) می‌شود و از سوی دیگر در اعماق چاه محصور می‌گردد چراکه چاه گاز طبیعی دارای حجم کافی و قابلیت جلوگیری از فرار گاز را دارد [۲۰]. بنابراین اهمیت بررسی میزان حلالیت گاز دی‌اکسید کربن در محلول آبی الکترولیت که دارای حلالیت‌پذیری بالا در فاز آبی می‌باشد، پر واضح است که این مهم در این مقاله مورد بررسی قرار گرفته است.

مدل‌های ترمودینامیکی در توصیف محلول‌های الکترولیت

محلول‌های الکترولیت پیچیده‌ترین نوع محلول‌ها در صنایع شیمیایی می‌باشند چراکه در آن‌ها یون‌ها به‌عنوان ذراتی باردار حضور داشته و نیروهای الکترواستاتیک میان یون‌ها و نیروهای برد کوتاه بین یون‌ها و مولکول‌های حلال وجود دارند، به‌طوری‌که حتی در غلظت‌های پایین از الکترولیت هم حضور این نیروهای بین مولکولی به‌شدت رفتار سامانه‌های الکترولیتی را غیر ایده‌آل می‌سازد، بنابراین باید کلیه‌ی نیروهای بین ذره‌ای در نظر گرفته شوند [۳].

نمک‌های معدنی محلول در آن نظیر کلرید سدیم، کلرید کلسیم، کلرید پتاسیم و غیره می‌باشد.

میزان گازی که در محلول آبی می‌باشد می‌تواند افزایش بازیافت نفت را به طور قابل ملاحظه‌ای تحت تأثیر قرار دهد زیرا انحلال گاز در محلول آبی خواص فاز هیدروکربن را تحت تأثیر قرار می‌دهد و در رفتار فازی سامانه هیدروکربن و آب شور مؤثر است. حلالیت گازهای اسیدی مانند دی‌اکسید کربن در فاز آبی تابع دما، فشار و میزان شوری آب است. هرچه فشار بیشتر گردد یا دما کمتر شود حلالیت گاز در فاز آبی بیشتر می‌شود. مطالعات نشان می‌دهد که حلالیت گاز در آب خالص به طور قابل ملاحظه‌ای میزان نفت تولیدی را کاهش می‌دهد، در صورتی که تنها حضور ۱۵٪ TDS^۱ به‌عنوان املاح در آب این تأثیر منفی را کاهش می‌دهد. با توجه به آن که هرچه TDS آب بیشتر باشد انحلال گاز در فاز آبی کمتر می‌شود پس می‌توان نتیجه‌گیری کرد که هرچه انحلال گاز در فاز آبی کمتر باشد بازده روش تزریق گاز برای ازدیاد بازیافت نفت بیشتر می‌گردد [۲].

از دیگر مواردی که در آن با حلالیت گاز دی‌اکسید کربن در محلول‌های آبی سروکار داریم در تزریق این گاز به محلول‌های نمکین اعماق زمین می‌باشد. این کار که روشی برای مبارزه با افزایش گازهای گلخانه‌ای به‌ویژه دی‌اکسید کربن در طی ۱۵۰ سال گذشته می‌باشد، در واقع روشی شیمیایی برای محصور کردن دی‌اکسید کربن در اعماق زمین می‌باشد چرا که

1. Total Dissolved Solid

2. Carbon Sequestration with Enhanced Gas Recovery

پیچیدگی ویژه‌ای نسبت به محلول‌های غیر الکترولیت برخوردار هستند چراکه باید یون‌ها به‌عنوان ذراتی باردار و نیز نیروهای اندرکنش در این معادلات در نظر گرفته شوند [۴].

در محاسبات تعادلی بخار-مایع، برای بررسی میزان حلالیت گاز دی‌اکسیدکربن در محلول‌های آبی الکترولیت، از روش $\varphi - \gamma$ که بر مبنای ضریب فعالیت^۹ (γ) و ضریب فوگاستیه (φ) می‌باشد و یا روش $\varphi - \varphi$ که تنها بر مبنای ضریب فوگاستیه (φ) می‌باشد، استفاده می‌شود [۱۱]. در روش اول برای توصیف حالات غیر ایده‌آل در فاز بخار از معادله‌ی حالت و در فاز مایع یکی از مدل‌های ضریب فعالیت استفاده می‌گردد و در روش دوم از معادله‌ی حالت مناسب برای توصیف حالات غیر ایده‌آل در هر دو فاز مایع و بخار استفاده می‌شود.

معادله حالت الکترولیتی چاه مربعی حق طلب-مظلومی

معادله حالت الکترولیتی چاه مربعی برای محلول‌های الکترولیت با استفاده از سیکل ترمودینامیکی [۱۳، ۱۲] ارائه شده توسط Kim and Lee [۱۴]، Myer et al [۱۵]، Inchekel et al [۱۱] و Wu and Prausnitz [۱۶] بدست آمد. مخلوط گاز ایده‌آل شامل مولکول‌های حلال و یون‌های الکترولیت در دمای T و حجم V به‌عنوان سامانه مرجع فرض می‌شود. در اولین مرحله با استفاده از معادله‌ی Born یون‌ها فاقد بار می‌شوند. در مرحله‌ی دوم طی یک فرآیند تراکم همدمای مخلوط گازی به محلول مایع در حجم V با استفاده از معادله حالت مکعبی چاه مربعی تبدیل میگردد. حال یونها در محلول مایع با استفاده از عبارت Born دوباره باردار می‌شوند. در مرحله‌ی آخر برای رسیدن به یک محلول الکترولیت واقعی نیروهای برد بلند^{۱۰} الکترواستاتیک میان یون‌ها را با استفاده از عبارت MSA^{۱۱} در نظر می‌گیریم، بنابراین انرژی آزاد هلمهولتز معادله حالت الکترولیتی چاه مربعی از سه عبارت مطابق معادله‌ی (۱) تشکیل شده است

مدل‌های مهندسی که تاکنون برای توصیف خواص ترمودینامیکی محلول‌های الکترولیت ارائه شده‌اند، همگی بر مبنای دو روش انرژی آزاد گیبس^۱ و یا انرژی آزاد هلمهولتز باقیمانده^۲ می‌باشند [۴، ۱۲]. در روش اول با استفاده از تابع انرژی آزاد گیبس ضرایب اکتیویته به‌دست می‌آیند، از این رو این روش به مدل ضرایب اکتیویته شهرت نیز دارد. در سال ۱۹۷۳ پیتزر با گسترش تئوری دیبای هوکل^۳ موفق به ارائه مدلی جامع در تمام محدوده غلظت گردید.

مدل ضریب اکتیویته ENRTL بر پایه‌ی اصلاح ترکیب موضعی NRTL ارائه گردید [۶، ۵]. در سال ۱۹۸۶ مدل UNIQUAC با اضافه کردن عبارت دیبای هوکل برای محلول‌های الکترولیت مورد استفاده قرار گرفت [۷]. از جمله مدل‌های ترکیب موضعی دیگر می‌توان به N-Wilson-NRF [۸]، UNIQUAC-NRF [۹] و NRTL-NRF [۱۰] اشاره نمود. باید توجه داشت با استفاده از مدل‌های ضریب اکتیویته، دانسیته محلول به دست نمی‌آید و نیز وابستگی ضرایب اکتیویته به فشار به طور مستقیم از این روش قابل محاسبه نیستند. با وجود معایب ذکر شده این مدل‌ها به خوبی برای سامانه‌های ژئوشیمی^۴ و محلول‌های الکترولیت چند حلالی در صنایع شیمیایی قابل استفاده می‌باشند. در روش دوم با مشتق‌گیری از تابع انرژی آزاد هلمهولتز باقیمانده نسبت به تعداد مول هر یک از اجزا می‌توان معادلات حالت را به‌دست آورد. معادلات حالت که اساس آن‌ها بر پایه‌ی برهم‌کنش مولکولی می‌باشد، بیشتر تجربی بوده ولی اساس تئوری دارند و همگی از دو عبارت جاذبه^۵ و دافعه^۶ تشکیل شده‌اند [۴].

معادلات حالت فاقد معایب ذکر شده در مدل‌های گروه اول می‌باشند و کلیه‌ی خواص ترمودینامیکی یک سامانه از مشتق‌گیری این تابع نسبت به پارامترهای مستقل نظیر دما، فشار و... به‌دست می‌آید. معادلات حالت الکترولیتی، که در توصیف خواص ترمودینامیکی محلول‌های الکترولیت نظیر ضرایب اکتیویته متوسط یونی^۷، ضرایب اسمزی^۸ و... به کار می‌روند، از

1. Excess Gibbs Free Energy Formalism

2. Residual Helmholtz Free Energy Formalism

3. Debye-Huckel

4. Geochemical Systems

5. Attractive Potential

6. Repulsive Potential

7. Mean Ionic Activity Coefficient

8. Osmotic Coefficient

9. Activity Coefficient

10. Long-Range

11. Mean Spherical Approximation

$$P = -\left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_{T,x_i} = P_{CSW} + P_{MSA} + P_{Born} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\mu_i^{res}}{RT} &= \left(\frac{1}{RT} \frac{\partial(n_t a^{res})}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} \\ &= \left(\frac{1}{RT} \frac{\partial(n_t a_{Born})}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} + \left(\frac{1}{RT} \frac{\partial(n_t a_{MSA})}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} + \\ &\quad \left(\frac{1}{RT} \frac{\partial(n_t a_{CSW})}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} \end{aligned}$$

$$= \frac{\mu_{i,Born}}{RT} + \frac{\mu_{i,MSA}}{RT} + \frac{\mu_{i,CSW}}{RT} \quad (6)$$

$$\varphi_i = \frac{RT}{Pv} \exp\left(\frac{\mu_i^{res}}{RT}\right) \quad (7)$$

$$m = \sum_i \sum_j x_i x_j m_{ij} \quad (8)$$

$$w = \sum_i \sum_j x_i x_j w_{ij} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right) - m_{ij}\right) \quad (9)$$

$$v_0 = \sum_i x_i v_{0i} \quad (10)$$

$$z = \sum_i x_i z_i \quad (11)$$

$$m_{ij} = \frac{4\sqrt{2}\pi\lambda_{ij}^3 - 3}{4\sqrt{2}\pi(\lambda_{ij}^3 - 1)} \quad (12)$$

$$v_{0i} = \frac{N_A \sigma_i^3}{\sqrt{2}} \quad (13)$$

$$z_i = \frac{4\sqrt{2}\pi}{3} \lambda_{ij}^3 - 1 \quad (14)$$

قوانین ترکیبی^۵ زیر نیز مورد استفاده قرار میگیرند:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (15)$$

$$\lambda_{ij} = \frac{\sigma_i \lambda_i + \sigma_j \lambda_j}{\sigma_i + \sigma_j} \quad (16)$$

هدف اصلی از انجام این تحقیق به دست آوردن حلالیت دی اکسید کربن در محلولهای آبی الکترولیت با استفاده از معادله حالت الکترولیت چاه مربعی می باشد. تحقیق سامانه های سه جزئی الکترولیت نظیر $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ ، $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$ و سایر الکترولیت ها نظیر سولفات سدیم، کلرید کلسیم، کلرید منیزیم و یا سولفات منیزیم مورد بررسی قرار گرفته اند. تعادلات

که در ادامه هر یک توضیح داده خواهند شد.

$$a = a_{CSW} + a_{MSA} + a_{Born} \quad (1)$$

عبارت غیرالکترولیتی معادله حالت eCSW از عبارت دافعه ای حجم آزاد وان در والس و عبارت جاذبه بر مبنای تابع پتانسیل چاه مربعی تشکیل شده است که برای توصیف نیروهای برد کوتاه^۲ در محلول های الکترولیت به کار می رود. انرژی آزاد هلمهولتز این عبارت از رابطه ی ذیل به دست می آید [۱۲]:

$$a_{CSW} = RT \ln\left(\frac{v}{v - 4\tau v_0}\right) - \frac{zRT}{2} \ln\left(\frac{mv + v_0 w}{mv + v_0(1 - m)}\right) \quad (2)$$

در آن عبارت اول موید نیروهای دافعه ای وان در والس و عبارت دوم آن نیروهای جاذبه بر مبنای تابع پتانسیل چاه مربعی را نشان می دهد [۱۲]. دومین عبارت، عبارت MSA^۳ می باشد که برای توصیف نیروهای برد بلند الکترواستاتیک در محلولهای الکترولیت به کار می رود. در این معادله شکل صریح^۴ این نظریه به صورت ذیل نوشته می شود [۱۲]:

$$a_{MSA} = -\frac{2\Gamma^3 RT v}{3\pi N_A} \left(1 + \frac{3}{2} \sigma \Gamma\right) \quad (3)$$

عبارت Born به عنوان سومین جمله ای این معادله حالت الکترولیتی برای باردار و بی باردار کردن یونها استفاده می شود که رابطه ی انرژی آزاد هلمهولتز آن از معادله ی ذیل به دست می آید [۱۲]:

$$a_{Born} = a_{Born}^{discharge} + a_{Born}^{charge} = -\frac{N_A e^2}{RT 4\pi \varepsilon_0} \left(1 - \frac{1}{D}\right) \sum_{ions} \frac{x_i Z_i^2}{\sigma_i} \quad (4)$$

در نهایت تابع فشار و پتانسیل شیمیایی مکعبی چاه مربعی، ضریب فوگاسیته و قوانین اختلاط از روابط ذیل به دست می آیند [۱۲]:

1. Electrolyte Cubic Square-Well Equation of State
2. Short-Range
3. Mean Spherical Approximation

4. Explicit
5. Combining Rule

بخار- مایع در این گونه سامانه‌های حلالیت گاز دی‌اکسیدکربن در محلول الکترولیت با استفاده از الگوریتم فشار حساب محاسبه می‌گردد. در فاز مایع چهار جزء آب، دی‌اکسیدکربن، کاتیون و آنیون وجود دارند و از قوانین اختلاط برای سامانه‌های چهار جزئی استفاده می‌شود. پارامترهای کاتیون و آنیون یکسان در نظر گرفته می‌شود. سه عبارت معادله حالت الکترولیتی محاسبه شده و فوگاسیته اجزاء آب و دی‌اکسیدکربن در دو فاز بخار و مایع به دست می‌آیند. فاز بخار تنها شامل دو جزء آب و دی‌اکسیدکربن می‌باشد، بنابراین به دلیل عدم وجود یونها تنها عبارت معادله حالت مکعبی (CSW) وجود دارد و فاقد دو عبارت MSA و Born می‌باشد.

با به دست آوردن ضریب فوگاسیته‌ی اجزا در دو فاز و با بهینه کردن تابع هدف ذیل حلالیت دی‌اکسیدکربن در محلولهای آبی الکترولیت محاسبه میگردد:

$$AAD\% = \frac{100}{n_p} \sum \frac{|p^{exp} - p^{cal}|}{p^{exp}} \quad (8)$$

نتایج و بحث

محاسبه‌ی حلالیت دی‌اکسیدکربن با ۲۴۹ داده‌ی تجربی [۱۸، ۱۷] برای سامانه‌ی $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ استفاده شده است که به دو مجموعه تقسیم گردیدند. در مجموعه‌ی اول ۶۹ داده [۱۷] برای این سامانه به دست آمد. درصد خطا برای این سامانه با ۶۹ داده‌ی تجربی با استفاده از معادله حالت مکعبی چاه مربعی برابر ۱/۱٪ می‌باشد که در مقایسه‌ی با نمودارها و نتایج به دست آمده در مدل Kiepe et al نتایج مناسب و قابل قبولی می‌باشد. در مجموعه‌ی دوم محاسبه‌ی حلالیت دی‌اکسیدکربن در سامانه‌ی $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ با ۱۸۰ داده‌ی تجربی [۱۸] به دست آمد. همچنین از بررسی نتایج در مقایسه با مدل Zhenhao Duan and Sun دو مورد ذیل را می‌توان نتیجه گرفت:

(۱) با معادله حالت مکعبی چاه مربعی تنها می‌توان تا فشار ۴۰۰ بار داده‌های تجربی را مدلسازی کرد در فشارهای خیلی بالا که نیروهای دافعه میان ذرات دارای اهمیت می‌شوند معادله حالت مکعبی چاه مربعی ممکن است نامناسب باشد چراکه عبارت دافعه‌ی این معادله از حجم آزاد وان دروالس به دست

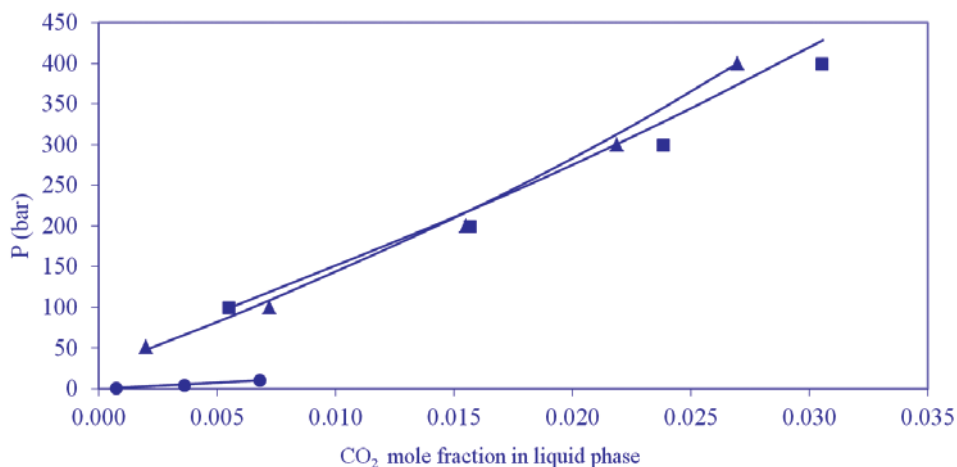
آمده است.

(۲) درصد متوسط خطا (A.AD) با استفاده از معادله حالت مکعبی چاه مربعی برای ۱۸۰ داده [۱۸] برابر با ۱۲/۸۲٪ می‌باشد. باید توجه کرد که در مدل Zhenhao Duan and Sun از الگوریتم $\gamma - \phi$ و در مدل مورد استفاده در این تحقیق از الگوریتم $\phi - \phi$ استفاده شده است و روش $\gamma - \phi$ برای این سامانه‌ها نسبت به روش $\phi - \phi$ از دقت بالاتری برخوردار می‌باشد. در نمودار (۱) نمونه‌ای از نتایج به دست آمده به صورت فشار بر حسب کسر مولی دی‌اکسیدکربن در فاز مایع در دو دمای K ۲۷۳/۱۵ و ۵۱۳/۱۵ در غلظت ثابت ۲ مولال نمک کلرید سدیم نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تطابق داده‌های تجربی و محاسباتی در فشارهای پایین‌تر از ۱۰۰ بار در هر دو دمای مذکور مناسب می‌باشند. در فشارهای بالا نیز با توجه به دمای بالای k ۵۱۳/۱۵ نتایج مناسبی به دست آمده است.

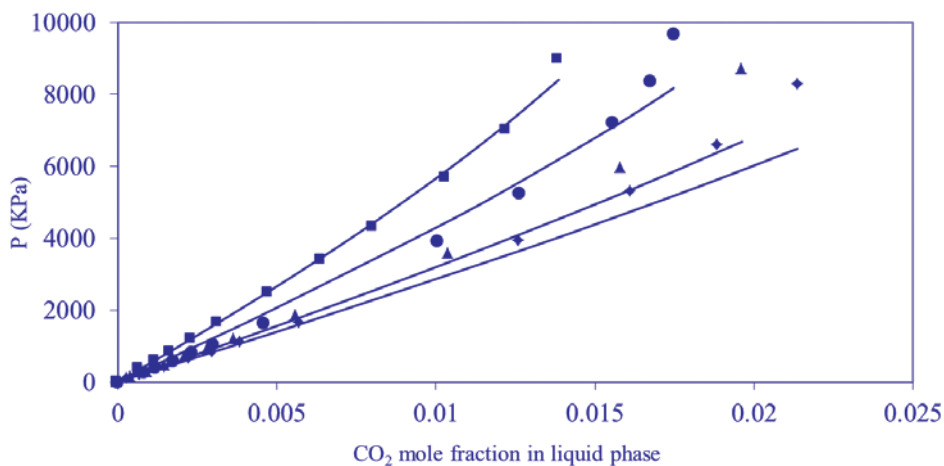
در بررسی سامانه $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$ داده‌ی تجربی از مرجع [۱۷] مورد استفاده قرار گرفته است. در این سامانه نیز درصد متوسط خطای (A.AD) برابر با ۵/۴۸٪ در مقایسه با نمودارها و نتایج به دست آمده با مدل kiepe et al [۱۷] مناسب می‌باشد.

در نمودار (۲) فشار بر حسب کسر مولی دی‌اکسیدکربن در فاز مایع در دمای 40°C در چهار مولالیته مختلف از نمک کلرید پتاسیم ترسیم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تطابق داده‌های تجربی و محاسباتی در فشارهای پایین‌تر از ۳۰ بار در هر چهار مولالیته نمک مناسب می‌باشد و این تطابق در فشارهای بالاتر با افزایش مولالیته‌های نمک بیشتر می‌شود.

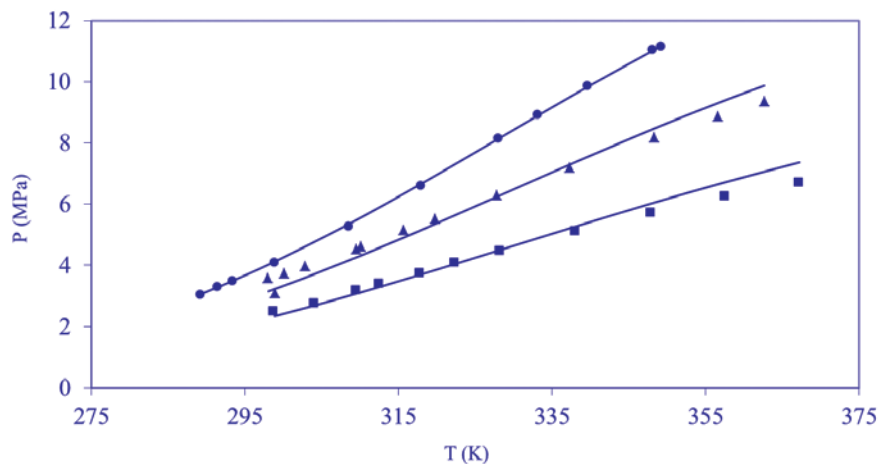
محاسبه‌ی حلالیت دی‌اکسیدکربن با ۱۱۳ داده‌ی تجربی [۱۹] برای سامانه‌ی $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ استفاده شده است. درصد خطا برای این سامانه با استفاده از معادله حالت مکعبی چاه مربعی برابر ۴/۹۲٪ می‌باشد که در مقایسه با مدل Bermejo Martin, Florusse, Peters and Cocero، که درصد خطای برابر با ۴/۶۱٪ برای همین سامانه به دست آورده است [۱۹]، نتیجه‌ی مناسب و قابل قبولی می‌باشد. در نمودار (۳) فشار بر حسب دما در



نمودار ۱: مقایسه نتایج مدل با داده‌های تجربی حلالیت گاز در سامانه آب+ نمک کلرید سدیم+ گاز دی‌اکسید کربن در غلظت ۲ مولال نمک NaCl در دماهای متفاوت (● 273.15 K, ▲ 513.15 K, ■ 543.15 K, — this model)



نمودار ۲: مقایسه نتایج محاسبات مدل با داده‌های تجربی حلالیت گاز در سامانه آب+ نمک کلرید پتاسیم+ گاز دی‌اکسید کربن در دمای ۴۰°C در غلظت‌های متفاوت نمک (◆ 0.5 m, ▲ 1 m, ● 2.5 m, ■ 3.96 m, — this model)



نمودار ۳: مقایسه‌ی نتایج مدل با داده‌های تجربی حلالیت گاز دی‌اکسید کربن بر حسب دما در سامانه آب+ نمک سولفات سدیم+ گاز دی‌اکسید کربن شامل ۵/۵ مول نمک (■ $X_{CO_2} = 0.0075$, ▲ $X_{CO_2} = 0.01$, ● $X_{CO_2} = 0.0125$, — this model)

نتیجه‌گیری

در این تحقیق مدل معادله حالت مکعبی چاه مربعی برای حلالیت گاز دی‌اکسیدکربن در محلول الکترولیت مورد استفاده قرار گرفت و از الگوریتم محاسبات تعادلی برای بررسی حلالیت گاز دی‌اکسیدکربن در محلول‌های آبی الکترولیت با استفاده از برنامه مت‌لب^۱ استفاده شد. داده‌های حلالیت دی‌اکسیدکربن برای سامانه‌های کلریدسدیم، کلریدپتاسیم، سولفاتسدیم، کلریدمنیزیم، کلریدکلسیم و سولفاتمنیزیم به دست آمده و در صورت نیاز تبدیل گردیدند. محاسبات برای حلالیت گاز دی‌اکسیدکربن در محلول‌های الکترولیت با در نظر گرفتن پارامترهای برهم‌کنش دوتایی مولکول-یون انجام گردید و نتایج حاصل نشان از توانایی مدل مورد استفاده بررسی سامانه‌های سه جزیی آب+دی‌اکسیدکربن+الکترولیت دارد.

چهارکسر مولی ثابت دی‌اکسیدکربن در فاز مایع در مولالیته ثابت ۰/۵ مولال نمک سولفاتسدیم ترسیم شده است. در نمودار دیده می‌شود که با افزایش کسر مولی دی‌اکسیدکربن در فاز مایع تطابق داده‌های تجربی و نتایج محاسباتی بیشتر می‌گردد و همچنان در هر منحنی با افزایش دما و فشار تطبیق داده‌های تجربی و نتایج محاسباتی کاهش می‌یابد. به‌طورکلی مقدار خطای AAD٪ برای هر سامانه، سامانه‌های بررسی شده و تعداد داده‌های هر یک از آن‌ها و پارامترهای برازش شده در جدول (۳) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای ۵۱۱ داده‌ی تجربی خطای متوسط کلی برابر با ۹/۷۵٪ با استفاده از معادله حالت الکترولیتی چاه مربعی به دست آمده است.

جدول ۳: نتایج مدل با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی برای سامانه‌های الکترولیتی مختلف

No.	System	$K_{H_2O-ion}^+$		$K_{CO_2-ion}^+$		$K_{H_2O-ion}^-$		$K_{CO_2-ion}^-$		np	%AAD
		a	b	a	b	a	b	a	b		
1	CO ₂ +H ₂ O+NaCl	-2	680.9	-2.9	1034.3	0	0	0	0	249	13.92
2	CO ₂ +H ₂ O+KCl	-3.4	1906.6	-3.4	1906.6	-3.3	1289.6	2.01	-7.1	96	5.48
3	CO ₂ +H ₂ O+Na ₂ SO ₄	-2.8	704.7	-3.7	1053	0	0	0	0	113	4.91
4	CO ₂ +H ₂ O+MgCl ₂	-0.3	38	50	107.2	188.7	162.3	188.7	162.3	29	13
5	CO ₂ +H ₂ O+CaCl ₂	282.3	-761.6	282.4	-761.6	4.3	-1334.5	2178	-586.4	16	9.06
6	CO ₂ +H ₂ O+MgSO ₄	-0.4	7.7	11.192	-5.2	12.3	-5.2	12.2	-5.2	8	11.07
Overall										511	9.57

1. Paitakhti-Oskouie, Tabatabaei-Nezhad, Mechanisms of Oil Recovery by Non-Hydrocarbon Gas Injection, 13th Oil, Gas & Petrochemical Congress with particular emphasize on Improved Oil Recovery, Tehran, Iran, 2005.
2. Rahim Masoudi, Bahman Tohidi and Ali Danesh, Modelling Gas Solubility in Saline Solutions and its Importance to IOR Gas Injection, Mechanisms of Oil Recovery by Non-Hydrocarbon Gas Injection, 13th Oil, Gas & Petrochemical Congress with particular emphasize on Improved Oil Recovery, Tehran, Iran, 2005.
3. Zhiping Liu, Wenchuan Wang, Yigui Li, An Equation of State for Electrolyte Solutions by Combination of Low-Density Expansion of Non-Primitive Mean Spherical Approximation and Statistical Associating Fluid Theory, Fluid Phase Equilibria, 2005, 227, pp. 147-156.
4. Yi Lin and Kaj Thomsen, Jean-Charles de Hemptinne, Multicomponent Equations of State for Electrolytes, AIChE, 2007, Vol.53, No.4.
5. Chen CC, Britt HI, Boston JF, Evans LB, Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems, AIChE, 1982, 28, pp. 588-596.
6. Chen CC, Evans LB, A Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems, AIChE, 1986, 32, pp. 444-454.
7. Sander B, Fredenslund A, Rasmussem P, Calculation of Vapor- Liquid Equilibria in Mixed Solvent/ Salt Systems Using an Extended UNIQUAC Equation, Chem Eng Sci, 1986, 41, pp. 1171-1183.
8. R. Sadeghi, New Local Composition Model for Polymer Solutions, Fluid Phase Equilibria, 2005, 231, pp. 53-60.
9. Ali Haghtalab, Mohammad Ali Asadollahi, An Excess Gibbs Energy Model to Study the Phase Behavior of Aqueous Two-Phase Systems of Polyethylene Glycol/dextran, Fluid Phase Equilibria, 2000, 171, pp. 77-90.
10. Ali Haghtalab, J.H. Vera, A Nonrandom Factor Model for the Excess Gibbs Energy of Electrolyte Solutions, AIChE, 1988, 34, pp. 803-813.
11. Incheckel Radia, de Hemptinne Jean-Chares, Furst Walter, The Simultaneous Representation of Dielectric Constant, Volume and Activity Coefficients Using an Electrolyte Equation of State, Fluid Phase Equilibria, 2008, 271, pp. 19-27.
12. Ali Haghtalab, Seyed Hossein Mazloumi, A Square-Well Equation of State for Aqueous Strong Electrolyte Solutions, Fluid Phase Equilibria, 2009, 285, pp. 96-104.
13. Ali Haghtalab, Seyed Hossein Mazloumi, Electrolyte Cubic Square-Well Equation of State for Computation of the Solubility CO₂ and H₂S in Aqueous MDEA Solutions, Ind. Eng. Chem. Res. 49, 2010, pp. 6221-6230.
14. Y.S.Kim, C.S.Lee, An Electrolyte Equation of State Based on Hydrogen-Bonding Non-Random Lattice Fluid Model for Concentrated Electrolyte Solutions, Ind.Eng.Chem.Res.47, 2008, pp. 5102-5111.
15. Jason A.Myers and Stanley I.Sandler, An Equation of State for Electrolyte Solutions Covering Wide Ranges of Temperature, Pressure and Composition, Ind.Eng.Chem.Res.41, 2002, pp. 3282-3297.
16. Jianzhong Wu and John M.Prausnitz, Phase Equilibria for Systems Containing Hydrocarbons, Water and Salt: An Extended Peng-Robinson Equation of State, Ind. Eng. Chem. Res. 37, 1998, pp.1634-1643.
17. Jorn Kiepe, Sven Horstmann, Kai Fischer and Jurgen Gmehling, Experimental Determination and Prediction of Gas Solubility Data for CO₂+H₂O Mixtures Containing NaCl or KCl at Temperatures Between 313 and 393 K and Pressures up to 10 Mpa, Ind. Eng. Res. 41, 2002, pp. 4393-4398.

18. Zhenhao Duan, Rui Sun, An Improved Model Calculating CO₂ Solubility in Pure Water and Aqueous NaCl Solutions from 273 to 533 K from 0 to 2000 bar, *Chemical Geology*, 2003, 193, pp. 257– 271.
19. M.D. Bermejo, A. Martin, L.J. Florusse, C.J. Peters, M.J. Cocero, The Influence of Na₂SO₄ on the CO₂ Solubility in Water at High Pressure, *Fluid Phase Equilibria*, 2005, 238, pp. 220–228.
20. C. M. Oldenburg, K. Pruess, and S. M. Benson, Process Modeling of CO₂ Injection into Natural Gas Reservoirs for Carbon Sequestration and Enhanced Gas Recovery, *Energy & Fuels*, 2001, 15, pp. 293-298.
21. B.P.McGrail, P.F.Martin, K.P.Saripalli, B.M.Sass, S.L.Brayant, Use of Forced Mineral Trapping for Sequestration of CO₂, The National Energy Technology Laboratory (NETL), part of DOE's national laboratory system, owned and operated by the U.S. Department of Energy (DOE).
22. Akira Yasunishi and Fumitake Yoshida, Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous, *Electrolyte Solutions*, *J. Chem. Eng.*, 2002.

۲۳. تزریق گاز به مخازن نفتی، شرکت نفت و گاز پارس، (www.pogc.ir/Portals/0/maghalat/890423-4.pdf)