

یازدهمین کنگره ملی سراسری  
فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران  
11<sup>th</sup> National Congress of  
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

بررسی آزمایشگاهی تولید متان از هیدرات گازی با روش جایگزینی  
کربن دی اکسید در حضور نانوذرات

محمد شهبازیان<sup>۱</sup>، محسن محمدی<sup>۲</sup>، حمیدرضا شاهرودی<sup>۳</sup>، زهرا طاهری ریزی<sup>۴</sup>، مهسا جعفری<sup>۵</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان m.shahbazian@ce.iut.ac.ir

<sup>۲</sup> دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان mohsen\_mohammadi@iut.ac.ir

<sup>۳</sup> دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان hr\_shahverdi@iut.ac.ir

<sup>۴</sup> پژوهشگاه صنعت نفت، تهران tahez@ripi.ir

<sup>۵</sup> دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان mahsajafarii.kh@gmail.com

#### چکیده

در این پژوهش، برای افزایش تولید متان از هیدرات گازی، ترکیب روش‌های تحریک حرارتی و کاهش فشار با جایگزینی در یک راکتور حجم ثابت مورد بررسی قرار گرفت. همچنین برای افزایش انتقال حرارت و جرم در لایه هیدرات از سوسپانسیون نانوذره اکسیدروی در آب استفاده شد. در هر دو روش جایگزینی به کمک کاهش فشار و جایگزینی به کمک تحریک حرارتی هنگام استفاده از سوسپانسیون نسبت به آب خالص افزایش محسوسی در تولید متان مشاهده شد. استفاده از سوسپانسیون، میزان تولید متان را در روش جایگزینی به همراه کاهش فشار نسبت به استفاده از آب خالص از ۵/۶۱ درصد به ۱۴/۹۷ درصد افزایش داد. در ترکیب روش‌های جایگزینی و تحریک حرارتی هنگام استفاده از سوسپانسیون افزایش بیش از ۶۶ درصدی نسبت به آب خالص مشاهده شد. همچنین میزان ذخیره‌سازی کربن دی‌اکسید در روش جایگزینی به همراه کاهش فشار و سوسپانسیون افزایش ۷۳/۷۰ درصدی نسبت به استفاده از آب خالص را در پی داشت.

#### واژه‌های کلیدی

هیدرات گازی، جایگزینی، متان، کربن دی‌اکسید، نانوسیال

# یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11<sup>th</sup> National Congress of  
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

## ۱. مقدمه

هیدرات گازی یک جامد کریستالی شامل آب و گاز می‌باشد. مولکول‌های گاز در حفره‌هایی که بر اثر پیوند هیدروژنی در آب تشکیل شده‌اند به دام می‌افتند. هنگامی که آب به نقطه انجماد نزدیک می‌شود، ممکن است شبکه‌ی آب با حفره‌هایی در داخل آن ایجاد شود. این شبکه‌ها پایدار نیستند مگر اینکه توسط مولکول‌های گاز پر شوند. ساختار گاز تثبیت شده توسط مولکول‌های گازی، هیدرات نامیده می‌شود. مولکول‌های متداول تشکیل دهنده‌ی هیدرات، گاز متان، اتان، پروپان و دی‌اکسید کربن می‌باشند [۱].

امکان تشکیل سه نمونه مختلف شبکه هیدرات در زمان تماس گاز و نفت با آب وجود دارد، که ساختار نوع I، II و H نام‌گذاری شده‌اند. هر یک از شبکه‌ها شامل تعدادی حفرات با اندازه‌های مختلف می‌باشند. در هیدرات‌های پایدار مولکول‌های گاز (مهمان) بعضی از حفرات را اشغال می‌کنند [۲].

از کاربردهای هیدرات‌های گازی می‌توان به جداسازی گازها، شیرین‌سازی آب دریا، ذخیره‌سازی و انتقال گاز و تامین سوخت اشاره کرد. مصرف گاز طبیعی در سال ۲۰۵۰ نسبت به سال ۲۰۱۹ افزایش بیش از ۴۰ درصد خواهد داشت [۳] بنابراین از ذخایر طبیعی هیدرات‌های گازی موجود در زمین می‌توان به عنوان منبع تامین سوخت استفاده کرد. میزان گاز موجود در این منابع،  $10^{15} \times 0.2$  تا  $10^{15} \times 30.53$  مترمکعب برآورد شده است [۱].

به طور کلی روش‌های تولید از این مخازن به ۴ دسته تقسیم‌بندی می‌شوند. ۱- تحریک گرمایی، ۲- کاهش فشار، ۳- تزریق ممانعت کننده‌ها، ۴- روش جایگزینی کربن‌دی‌اکسید به جای متان که در ادامه هر یک از روش‌های مذکور توضیح داده می‌شود [۴].

شرایط پایداری هیدرات شامل فشار بالا و دمای پایین می‌باشد. روش کاهش فشار که بیشتر در مخازن هیدرات گازی که در زیر لایه پایدار هیدرات یک لایه گازی وجود دارد، مورد استفاده قرار می‌گیرد، با تغییر شرایط پایداری هیدرات منجر به تولید از این مخازن می‌شود. در این روش به دلیل اینکه نیازی به تزریق ماده‌ای وجود ندارد و تنها با تولید مقداری از سیال موجود در مخزن تولید از لایه هیدرات نیز انجام می‌گیرد، مقرون به صرفه‌ترین روش تا به حال می‌باشد. با این حال این روش می‌تواند باعث تولید آب و ناپایدار شدن سازند شود [۵، ۶].

روش تحریک حرارتی با تغییر شرایط پایداری هیدرات منجر به تولید از این مخازن می‌شود. کاستی‌های این روش عموماً در مقدار پایین ضریب انتقال حرارت در مخازن است که نرخ تجزیه هیدرات را محدود می‌کند. به علت رسانایی حرارتی ضعیف در مخازن و کاهش سریع دما به علت جذب در طول تجزیه هیدرات، دما نمی‌تواند به صورت موثری جبران شود که منجر به کاهش بهره‌وری می‌شود.

روش تزریق ممانعت کننده نسبت به دو روش حرارتی و کاهش فشار کمتر بررسی شده است. بازدارنده‌ها نمودار تعادلی را به سوی فشار بالاتر و دمای پایین‌تر می‌برند. از بازدارنده‌های معروف می‌توان اتانول و اتیلن‌گلیکول نام برد [۷]. میزان بهره‌وری این روش به غلظت و دبی تزریقی وابسته است، گفته می‌شود غلظت لازم برای تزریق اتیلن‌گلیکول ۶۰ درصد وزنی می‌باشد. علاوه بر این، این سه روش بر پایه تجزیه هیدرات می‌باشند که منجر به کاهش استحکام مخازن هیدرات، ناپایداری بستر دریاها و سایر مشکلات محیط زیستی می‌شوند [۸].

پیشنهاد تولید متان از هیدرات گازی به وسیله‌ی جایگزینی با کربن‌دی‌اکسید را ابینوما [۹] در سال ۱۹۹۳ و اوگاکا [۱۰] در سال ۱۹۹۶ را ارائه دادند. از مزیت‌های این روش می‌توان به تامین انرژی و کاهش گاز آلاینده کربن‌دی‌اکسید با تزریق در مخازن اشاره کرد. همچنین به دلیل عدم تجزیه شبکه هیدرات در این روش نسبت به روش‌های دیگر پایداری لایه هیدرات حفظ می‌شود.

از مشکلات جایگزینی نفوذ کم کربن‌دی‌اکسید به دلیل تشکیل یک لایه سطحی هیدرات آن و در نتیجه کاهش بهره‌وری این روش می‌باشد. [۱۱].

مک‌گریل و همکاران در سال ۲۰۰۴ امولسیون کربن‌دی‌اکسید در آب را به جای کربن‌دی‌اکسید مایع یا گاز برای تولید متان استفاده کردند و معتقد بودند که این روش مزایای استفاده از جریان چند فازی کنترل شده، انتقال گرما و جرم در محیط متخلخل را دارد و با استفاده

# یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11<sup>th</sup> National Congress of  
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

کامل از خواص ترمودینامیکی و فیزیکی ترکیب آب و کربن دی اکسید می تواند سطح تماس کربن دی اکسید و متان را افزایش داده و تولید متان بیشتر شود [۱۲]. مطالعات شبیه سازی عددی نیز نشان داده که تزریق کربن دی اکسید به صورت امولسیون نسبت به حالت گاز یا مایع آن نتیجه بهتری در فرایند جایگزینی دارد [۱۳] مطالعه آزمایشگاهی ژو این شبیه سازی را تایید می کند [۱۴].

در سال ۲۰۰۴ اوتا و همکاران جایگزینی کربن دی اکسید با فشار بالا به جای متان موجود در هیدرات در حالت غیر تعادلی با استفاده از تکنیک لیزر طیفسنجی انجام دادند. آنها مشاهده کردند که کسر مولی کربن دی اکسید در فاز هیدرات با گذشت زمان افزایش و کسر مولی متان به حدود ۰/۶۵ درصد در ۳۰۷ ساعت کاهش می یابد برای بررسی مکانیزم میکروسکوپی جایگزینی، داده های سینتیک را برای داده های M و S-cage آنالیز کردند متان باقی مانده در ساختار S با سرعت کمتری نسبت به نوع M کاهش یافت [۱۵]. البته افزایش فشار تزریق ممکن است منجر به خاتمه واکنش جایگزینی به دلیل سرکوب تفکیک هیدرات متان شود [۱۶]. نرخ جایگزینی و میزان برداشت به فشار عملیاتی و فشار جزئی متان وابسته است از سوی دیگر جایگزینی تنها تحت چند فشار عملیاتی اتفاق می افتد که فشار جزئی متان کمتر از فشار تعادلی تشکیل هیدرات متان خالص و فشار جزئی کربن دی اکسید بیشتر از فشار تعادلی هیدرات خالص آن باشد. همچنین در یک فشار مطمئن فشار جزئی کمتر متان، نرخ جایگزینی بیشتری دارد. در یک فشار جزئی متان در فاز گازی نرخ جایگزینی ارتباط مستقیم با فشار عملیاتی دارد با این حال میزان برداشت با افزایش فشار عملیاتی افزایش نمی یابد [۱۷].

یانگ و همکاران در سال ۲۰۱۷ یک گاز دودکش شامل ۱۴/۴ درصد مول کربن دی اکسید و ۸۵/۶ درصد مولی نیتروژن در سندپک سیلیکا با اشیاع های مختلف هیدرات متان تزریق کردند. آزمایش در شرایط معمول مخازن هیدرات با دمای ۲۷۳/۳ تا ۲۸۴/۲ درجه کلون و فشار ۴/۲ تا ۱۳/۵ مگاپاسکال انجام شد. نتایج آزمایش ها نشان داد که تزریق گاز دودکش با تغییر منطقه پایداری هیدرات متان منجر به تجزیه مقدار قابل توجهی هیدرات متان می شود، که حدود ۵۰ درصد مولی متان در شرایط آزمایش به حالت گاز تبدیل شد [۱۸]. سرعت امواج صوتی p در طول فرایند جایگزینی با کربن دی اکسید و جایگزینی با ترکیب کربن دی اکسید/نیتروژن در محیط رسوبی کاهش می یابد. استفاده از گاز ترکیبی فرایند جایگزینی را بهبود می دهد اما استحکام لایه رسوبی را بیشتر از کربن دی اکسید خالص کاهش می دهد. همچنین نرخ و میزان جابه جایی در ترکیب کربن دی اکسید و نیتروژن زمانی که نسبت مولی نیتروژن به کربن دی اکسید ۸ به ۲ باشد، بیشتر است [۱۹]. در جایگزینی متان با گاز دودکش، ترمودینامیک و خواص ساختاری ترکیب هیدرات گازی فاکتورهای کلیدی جهت پیشبینی جریان گرمایی در رسوبات شامل هیدرات و گرمای مورد نیاز جهت تجزیه هیدرات و ارزیابی میزان ذخیره سازی کربن دی اکسید می باشد. مطالعه  $^{13}C$  NMR و آنالیز ترکیب گاز تایید می کنند که قرارگیری نیتروژن در حفره های کوچک میزان متان استخراجی را افزایش می دهد [۲۰].

پاندی و همکاران در سال ۲۰۱۹ به صورت کمی و کیفی اثر کاهش فشار و حضور تسریع کننده های هیدرات بر پایداری ترکیب هیدرات، بازیافت متان و خطر تولید آب در طول جابه جایی متان و کربن دی اکسید را بررسی کردند. آزمایش جابه جایی در حضور سدیم دودسیل سولفات در یک راکتور انجام شد. نتایج نشان داد که پایداری هیدرات و بازیافت متان به میزان کاهش فشار و نوع ترکیب گاز تزریقی وابسته است. مطالعات مورفولوژی هیدرات نشان می دهد که تولید آب در طی تبادل  $CH_4-CO_2$  یک پدیده تصادفی است که به بسیاری از پارامترها بستگی دارد [۲۱].

در سال ۲۰۲۰ مطالعه آزمایشگاهی ادیبی و همکاران که اثر هم افزایی روش های تحریک حرارتی و جایگزینی را بررسی کرد، به این نتیجه رسید که در فشار ثابت یک دمای بهینه برای حداکثر میزان بازیافت وجود دارد [۲۲]. تزریق کربن دی اکسید فوق اشباع در دمای ۹۵ درجه سانتی گراد در کوارتر حاوی هیدرات بازیافت بیش از ۴۰/۷ درصد در زمان ۴۴ ساعت به دنبال داشت، اما کماکان محدودیت انتقال جرم مانع از بازیافت بیشتر می شود [۲۳].

وجود حجم عظیم متان در مخازن هیدرات از یک سو و از سوی دیگر نیاز روزافزون به انرژی و به دنبال آن افزایش گازهای آلاینده تولید شده، بررسی روش هایی که امکان تولید متان و ذخیره سازی کربن دی اکسید به صورت همزمان را داشته باشد، اولویت دارد. روش تولید جایگزینی متان با کربن دی اکسید در مخازن هیدرات این امکان را فراهم کرده است؛ اما بازدهی این روش کم است. پژوهش انجام شده در این مقاله با هدف افزایش برداشت متان از مخازن هیدرات گازی و ذخیره سازی گاز آلاینده کربن دی اکسید با بهبود فرایند جایگزینی است.

# یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11<sup>th</sup> National Congress of  
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

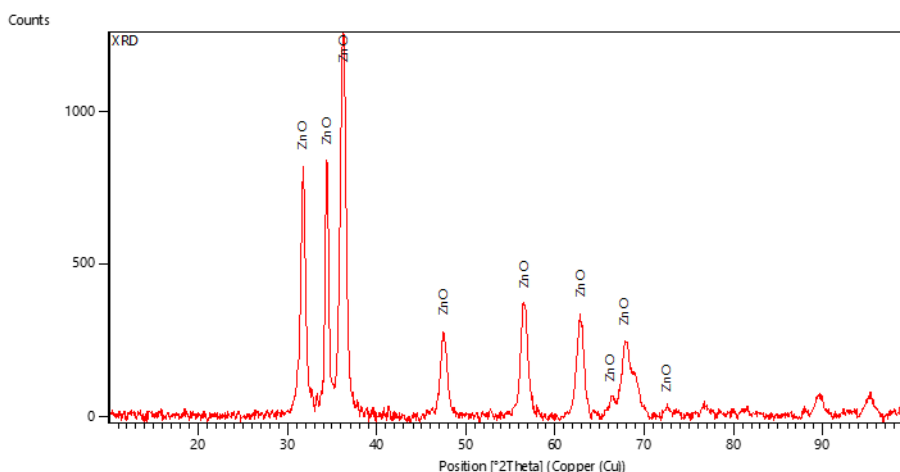
senaconf.ir

برای انجام این کار از ترکیب روش جایگزین با روشهای تحریک حرارتی و کاهش فشار استفاده شده است. همچنین برای بهبود انتقال جرم و حرارت که از عاملهای مهم فرایند جایگزینی است، از سوسپانسیون اکسیدروی با غلظت ۱۵۰۰ ppm استفاده شده است.

## ۲. مواد و روشها

### ۱.۲. مواد

نانوذره اکسیدروی مورد استفاده از شرکت شیمیایی رازی اصفهان تهیه شد که از تولیدات us-nano می باشد. اندازه ذرات اکسیدروی ۲۰ تا ۳۰ نانومتر و با خلوص بیش از ۹۹٪ می باشد. شکل ۱ آنالیز XRD نانوذره اکسیدروی را نشان می دهد.



شکل ۱. نمودار آنالیز پراش اشعه ایکس نانوذره اکسیدروی

آنالیز پراش اشعه ایکس توسط نرم افزار اکسرت ورژن ۳ انجام شد و مشخص گردید که ماده به صورت تک فاز و ساختار بلوری شش گوشه دارد. اندازه کریستالها حدودا ۱۸۹ آنگستروم و چگالی آن ۵.۶۶ گرم بر سانتی متر مکعب می باشد.

در این بررسی از گاز متان با خلوص بیش از ۹۹/۹۹٪ ساخت شرکت Air Product و گاز کربن دی اکسید با خلوص ۹۹/۹۵ درصد تولید شده در شرکت پارسان گاز اصفهان استفاده شد.

### ۲.۲. تجهیزات مورد استفاده

دستگاه مورد استفاده در این پژوهش، یک راکتور با حجم ۲۸۲/۲ سی سی از جنس استیل ضد زنگ ۳۱۶ با تحمل فشاری ۲۰۰ بار می باشد که درون یک محفظه استوانه ای شکل به قطر ۱۵ سانتی متر قرار دارد. محفظه به یک دستگاه تنظیم دما وصل بوده و فضای بین راکتور و محفظه توسط محلول آب و گلیکول جهت کنترل دما پر می شود. جهت عایق بندی فضای بیرونی محفظه از عایق الاستومتری با ضخامت ۱/۳ سانتی متر استفاده گردید. راکتور به سنسور دمایی با دقت ۰/۱ درجه سلسیوس و سنسور فشاری با دقت ۰/۱ بار و همزن با حداکثر ۲۸۰۰ دور بر دقیقه مجهز شده است.

برای کنترل دمای راکتور از یک تنظیم کننده دما با قابلیت تنظیم گامهای دمایی ساخت شرکت آزما سهند آذر با دامنه دمایی از ۲۰- تا ۷۰ درجه سانتی گراد و حجم محفظه ۸ لیتر که حاوی ۵۰ درصد گلیکول و ۵۰ درصد آب می باشد، استفاده شده است. در شکل ۲ شماتیک تجهیزات مورد استفاده را مشاهده می فرمایید.

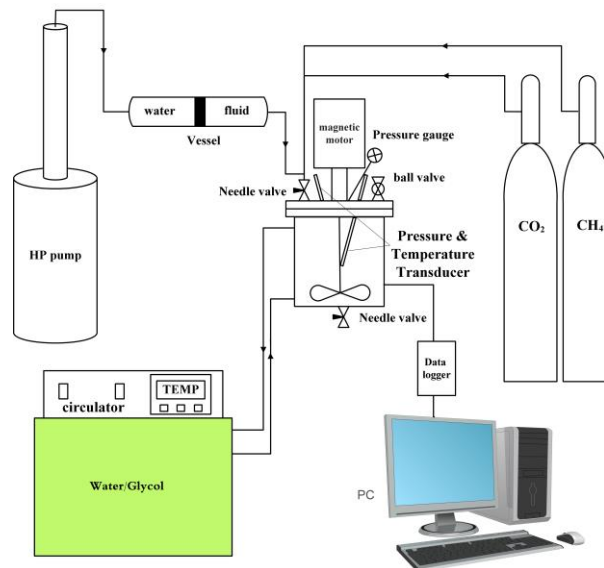
برای تزریق سوسپانسیون در فشار مورد نظر از پمپ سرنگی مدل HSP-2100 ساخت شرکت پتروآرما با حداکثر فشار ۴۱/۳ مگاپاسکال استفاده گردید. و برای بررسی درصد ترکیب گاز از یک دستگاه کروماتوگرافی گازی ساخت شرکت Beijing Beifen-Ruili Analytical

# یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11<sup>th</sup> National Congress of  
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

Instrument مدل SP-3420A با گاز حامل نیتروژن و مجهز به شناساگر TCD که مختص به شناسایی گازهای معدنی و آلی می باشد، استفاده شده است.



شکل ۲. شماتیک تجهیزات مورد استفاده شامل محفظه تشکیل هیدرات، کپسول های گاز، دستگاه تنظیم دما، پمپ سرنگی جهت تزریق سیال، ثبت کننده داده ها و کامپیوتر

## ۳.۲. روش انجام آزمایش

برای انجام آزمایش ها ابتدا هیدرات متان خالص را تشکیل می دهیم. برای این کار ابتدا راکتور را با آب دیونیزه شسته و سپس اجازه می دهیم تا راکتور خشک شود. پس از آن مقدار ۱۷۰ CC آب دیونیزه درون راکتور ریخته و گازهای اضافی را با پمپ خلا تخلیه می کنیم. پس از آن سه مرتبه گاز متان با فشار حدود ۰/۵ مگاپاسکال درون راکتور تزریق و سپس تخلیه می کنیم. این عمل برای اطمینان از خروج هوای موجود در راکتور انجام می شود. پس از آماده سازی راکتور، گاز متان را با فشار ۶/۶ مگاپاسکال در دمای حدود ۲۰ درجه سلسیوس به درون راکتور تزریق می کنیم و همزن دستگاه را با ۵۰۰ rpm به منظور تسریع در تشکیل هیدرات و همچنین رسیدن به بیشترین مقدار متان ذخیره شده در هیدرات روشن می کنیم. پس از گذشت مدتی هسته ی اولیه هیدرات متان تشکیل می شود. پس از تشکیل هسته هیدرات در نمودار فشار بر حسب زمان، یک کاهش سریع مشاهده می شود. پس از تکمیل مرحله رشد هیدرات متان که با کاهش فشار همراه است، در دمای ثابت، فشار نیز ثابت می شود. برای اطمینان از پایدار شدن ساختار هیدرات متان برای ۱۳ تا ۱۴ ساعت از شروع آزمایش صبر می کنیم.

در آزمایش های شماره ۱ و ۲ از ترکیب دو روش جایگزینی و کاهش فشار استفاده کردیم. بدین صورت که پس از پایداری هیدرات میزان ۱۰ سی سی آب خالص برای آزمایش شماره ۱ و میزان ۱۰ سی سی سوسپانسیون اکسیدروی برای آزمایش شماره ۲ را به داخل راکتور تزریق می کنیم. پس آن فشار پایداری هیدرات متان را کاهش داده و به ۱/۲ مگاپاسکال می رسانیم و سریعاً گاز کربن دی اکسید را تا فشار ۴/۵ مگاپاسکال به داخل راکتور تزریق می کنیم. پس آن از گاز آزاد داخل راکتور نمونه گرفته و ترکیب درصد آن را مشخص می کنیم. در شکل ۳ نمودار فشار بر حسب زمان و در شکل ۴ نمودار دما بر حسب زمان در طول آزمایش جایگزینی برای آزمایش شماره ۲ ارائه شده است. لازم به ذکر است که در طی فرایند جایگزینی همزن دستگاه خاموش می باشد. در جدول ۱ شرایط هر آزمایش ارائه شده است.

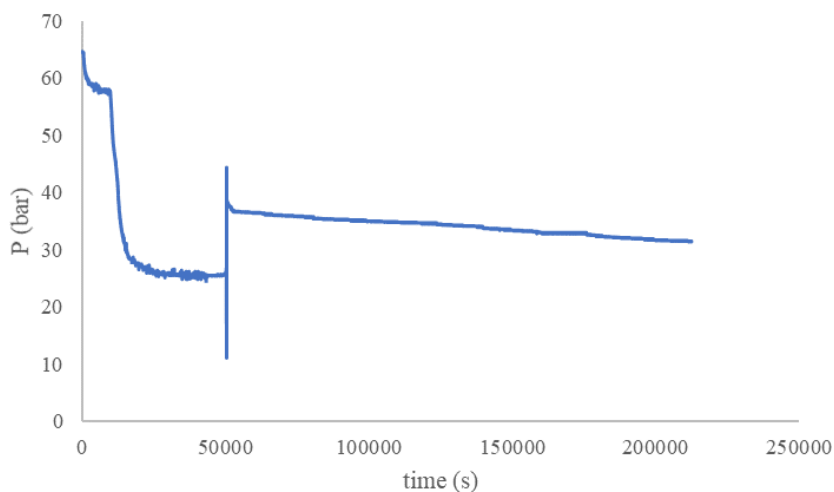
# یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11<sup>th</sup> National Congress of  
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

جدول ۱ اطلاعات آزمایش‌های انجام شده

شماره	حجم آب اولیه (cc)	فشار تزریق متان (MPa)	دمای اولیه (°C)	فشار پایداری هیدرات متان (MPa)	دمای نهایی هیدرات متان (°C)	حجم سیال تزریقی (cc)	نوع سیال تزریقی	میزان کاهش فشار (MPa)	مقدار افزایش دما از دمای نهایی هیدرات (°C)
۱	۱۷۰	۶/۶۳	۲۰/۷	۲/۸	۰/۷	۱۰	آب خالص	۱/۴۷	۰
۲	۱۷۰	۶/۶	۲۰	۲/۷	۰/۷	۱۰	سوسپانسیون ۱۵۰۰ ppm اکسیدروی	۱/۴۷	۰
۳	۱۷۰	۶/۶۳	۲۰	۲/۹۲	۱/۵	۱۰	آب خالص	۰	۶/۵
۴	۱۷۰	۶/۶۷	۲۰/۲	۲/۹۲	۱/۵	۱۰	سوسپانسیون ۱۵۰۰ ppm اکسیدروی	۰	۶/۵

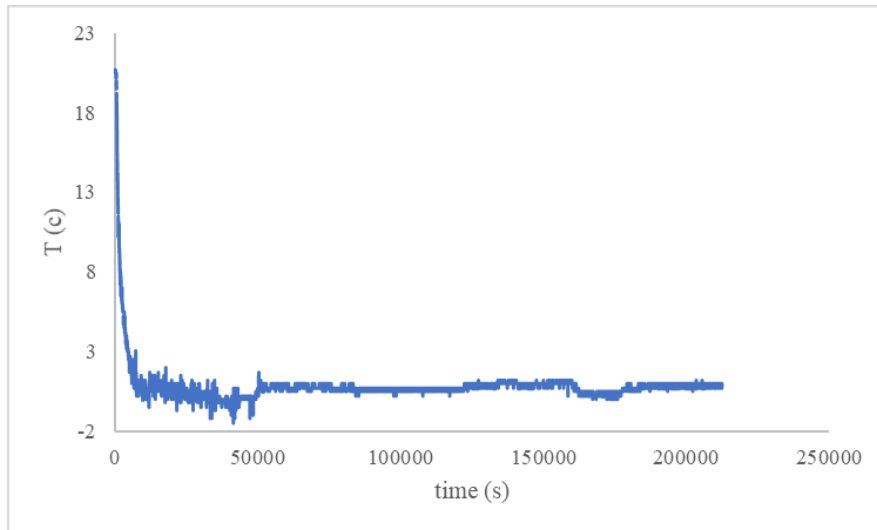


شکل ۳. نمودار فشار بر حسب زمان برای آزمایش شماره ۲ (تزریق سوسپانسیون ۱۵۰۰ ppm و روش جایگزینی به همراه کاهش فشار)

# یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11<sup>th</sup> National Congress of  
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

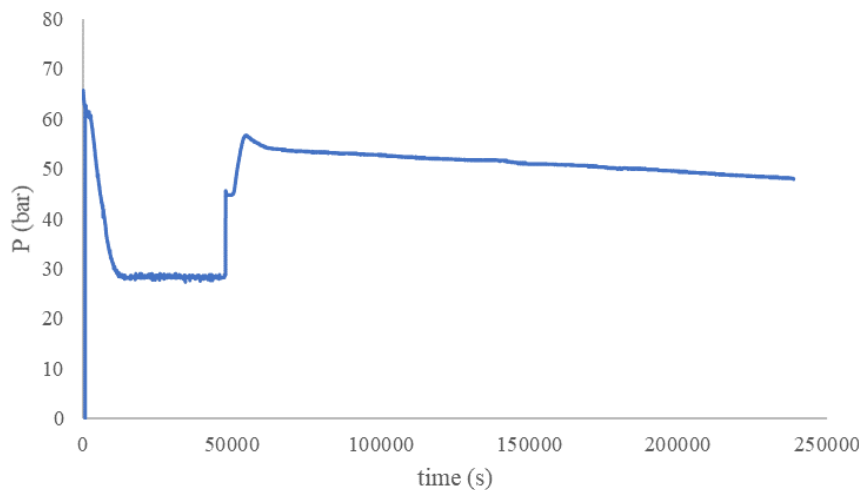
senaconf.ir



شکل ۴. نمودار دما بر حسب زمان برای آزمایش شماره ۲ (تزریق سوسپانسیون ۱۵۰۰ ppm و روش جایگزینی به همراه کاهش فشار)

در آزمایش‌های شماره ۳ و ۴ از ترکیب دو روش جایگزینی و تحریک حرارتی استفاده شده است. برای این منظور پس از پایداری هیدرات متان در آزمایش شماره ۳، ۱۰ سی سی آب خالص و در آزمایش شماره ۴، ۱۰ سی سی سوسپانسیون ۱۵۰۰ ppm تزریق کرده و سپس گاز کربن دی‌اکسید را تزریق می‌کنیم؛ پس از آن دمای راکتور را تا دمای ۸ درجه سلسیوس افزایش داده و مجدداً به دمای قبل از تزریق بر می‌گردانیم و اجازه می‌دهیم فرایند جایگزینی انجام شود. در طول فرایند جایگزینی از گاز آزاد داخل محفظه آزمایش نمونه گرفته و ترکیب درصد آن را به دست می‌آوریم. در شکل ۵ و ۶ به ترتیب نمودارهای فشار و دما بر حسب زمان برای آزمایش شماره ۴ را مشاهده می‌کنید.

برای به دست آوردن میزان مول گاز از رابطه پنگ رابینسون استفاده شده است.



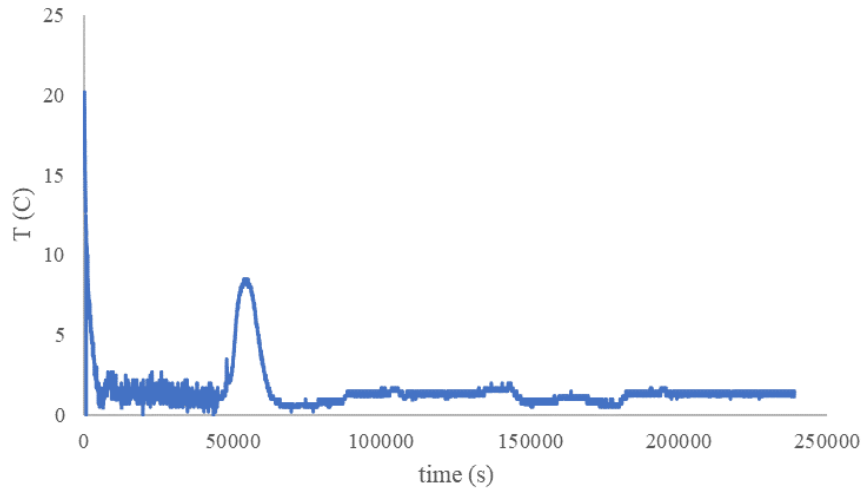
شکل ۵. نمودار فشار بر حسب زمان در آزمایش شماره ۴ (تزریق سوسپانسیون ۱۵۰۰ ppm و روش جایگزینی به همراه تحریک حرارتی)



# یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11<sup>th</sup> National Congress of  
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir



شکل ۶. نمودار دما برحسب زمان در آزمایش شماره ۴ (تزریق سوسپانسیون ۱۵۰۰ ppm و روش جایگزینی به همراه تحریک حرارتی)

در نمودار فشار برحسب زمان ارائه شده در شکل ۳ که برای آزمایش جایگزینی به همراه کاهش فشار است؛ هنگام کاهش سریع فشار به مقدار ۱۴/۷ بار از فشار پایداری هیدرات متان خالص و تزریق گاز کربن دی اکسید تا فشار ۴۵ بار، یک افت فشار سریع بعد از تزریق مشاهده می شود، که علت آن جذب گاز کربن دی اکسید در حفره های سطحی موجود در ساختار هیدرات است. پس از این جذب سریع روند نفوذ مولکول ها کندتر شده و در نتیجه شیب کاهش فشار کاهش می یابد.

روند کاهش فشار در آزمایش شماره ۴ که استفاده از روش ترکیبی جایگزینی و تحریک حرارتی به همراه تزریق نانوسیال است (شکل ۵) بعد از اعمال تحریک گرمایی دارای دو شیب متفاوت می باشد که در قسمت اول بین زمان های ۶۰۰۰ تا ۶۴۰۰۰ ثانیه، افت فشار بیشتری نسبت به زمان بعد از آن داریم. از دلایل تفاوت در افت فشار در قسمت اول نسبت به قسمت دوم، می توان به کاهش دما و حل شدن گاز کربن دی اکسید در ساختارهایی از هیدرات که تغییر کرده یا تجزیه شده اند اشاره کرد. اما پس از کاهش مجدد دما و ایجاد ساختار جدید هیدرات، نفوذ کند مولکول ها به لایه های زیرین، روند کاهش فشار آهسته تر می شود. در نمودارهای دما بر حسب زمان شکل های ۴ و ۶ نوسان زیاد دمایی قبل از تزریق نانوسیال به دلیل روشن بودن همزن است.

### ۳. نتایج و بحث

در جدول ۲ نتایج حاصل از ۴ آزمایش انجام شده برای بررسی میزان تولید و ذخیره سازی کربن دی اکسید ارائه شده است.

جدول ۲. نتایج حاصل از آزمایش ها

آزمایش	درصد تولید متان	درصد ذخیره سازی کربن دی اکسید
۱ (کاهش فشار و تزریق آب خالص)	۵/۶۱	۳۸/۴۸
۲ (کاهش فشار و تزریق سوسپانسیون)	۱۴/۹۷	۶۶/۸۴
۳ (تحریک حرارتی و تزریق آب خالص)	۱۸/۴۱	۵۹/۵۸
۴ (تحریک حرارتی و تزریق سوسپانسیون)	۳۰/۶۱	۵۶/۷۲

با توجه به جدول فوق مشاهده می شود استفاده از نانوذره موثر بوده و میزان برداشت متان را نسبت به استفاده از آب خالص به میزان ۱۶۶/۸۴ درصد برای روش جایگزینی به همراه کاهش فشار افزایش داده است. و بهبود محسوسی در میزان گاز کربن دی اکسید ذخیره شده



# یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11<sup>th</sup> National Congress of  
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

نیز (۷۳/۷۰ درصد) ایجاد می‌کند. که دلیل آن افزایش انتقال حرارت و جرم به عمق بیشتر لایه هیدرات می‌باشد. از دیگر دلایل آن می‌توان به تمایل بیشتر نانوذره اکسیدروی به جذب کربن‌دی‌اکسید نسبت به متان اشاره کرد. پاندی و همکاران اثر میزان کاهش فشار را بر بازدهی نهایی تولید متان بررسی کرد. شرایط آزمایش‌های او شامل حجم محفظه آزمایش (۶۶/۵ سانتی‌متر مکعب)، میزان سیال اولیه تشکیل هیدرات متان (۳۰ سانتی‌متر مکعب محلول آب و سدیم‌دودسیل‌سولفات)، فشار اولیه متان ۹۰ بار و میزان کاهش فشار ۱۰ بار (کاهش فشار جزئی) و ۲۸ بار (تخلیه کامل گاز متان در فاز گاز پس از تشکیل هیدرات متان) است. فشار تزریق کربن‌دی‌اکسید از مقدار ۲۰ تا ۳۰ بار برای آزمایشی با میزان کاهش فشار ۱۰ بار و ۳۹/۲ و ۴۳/۱ بار برای آزمایشی با کاهش فشار ۲۸ بار است. بازدهی تولید متان در روش جایگزینی به همراه کاهش فشار جزئی ۲ تا ۵ درصد و هنگام کاهش فشار کامل ۴ درصد است [۲۱]. آزمایش ژو و همکاران در محیط متخلخل با حجم ۲۸۸ میلی‌لیتر و آب اولیه ۲۰ سی‌سی و تخلیه کامل گاز متان آزاد پس از تشکیل هیدرات و تزریق کربن‌دی‌اکسید با فشار ۳۸ بار برداشت متان ۱۳/۳۵ درصدی را در پی داشت [۲۴]. به صورت کلی نتایج آزمایش‌های انجام شده در این بررسی و سایر پژوهش‌های انجام شده دارای شباهت‌هایی هستند. اما برای مقایسه نتایج با سایر پژوهش‌های انجام شده باید به شرایط انجام آزمایش‌ها دقت کرد. عوامل زیادی مانند شرایط عملیاتی شامل دما و فشار، محیط تشکیل هیدرات اولیه، شرایط تزریق گاز کربن‌دی‌اکسید، حالت تزریق گاز کربن‌دی‌اکسید (گاز، مایع یا امولسیون) و نحوه ترکیب روش‌ها در میزان بازدهی هر آزمایش موثر هستند. نتایج آزمایش‌های ۳ و ۴ نشان می‌دهد به صورت کلی میزان برداشت متان در روش جایگزینی به کمک تحریک حرارتی بیشتر از روش جایگزینی به کمک کاهش فشار می‌باشد زیرا در روش تحریک حرارتی با افزایش دمای هیدرات متان فرصت تغییر در ساختار کریستالی هیدرات متان فراهم می‌شود. اما نکته مهم این است که در روش کاهش فشار نیاز به انرژی خارجی نداریم اما در روش تحریک حرارتی نیاز به دادن گرما به منبع هیدرات وجود دارد.

در روش جایگزینی به همراه تحریک حرارتی نیز افزایش نانوذره به سیال تزریقی میزان برداشت متان را ۶۶/۴۶ درصد افزایش داده اما بر مقدار ذخیره سازی کربن‌دی‌اکسید تاثیر محسوسی نداشته است. علت این امر می‌تواند به دلیل تشکیل سریع لایه هیدرات ترکیبی در سطح با توجه به حفظ قسمتی از ساختار هیدرات متان هنگام تغییر دما و جذب سریع کربن‌دی‌اکسید در حضور نانوذره اکسیدروی اشاره کرد که روند جذب هر دو گاز را کاهش می‌دهد. باز یافت متان حاصل از آزمایش‌های تحریک حرارتی و جایگزینی انجام شده توسط ادیبی و همکاران در فشار تزریق کربن‌دی‌اکسید ۴۵ بار و افزایش دمای محفظه تشکیل هیدرات تا ۸ درجه سلسیوس و سپس ثابت نگه داشتن دما، در زمانی که هیدرات متان در ۳۰۰ سی‌سی آب خالص تشکیل شده، مقدار ۱۹/۸ درصد است که این مقدار برای حالتی که هیدرات متان خالص در ۲۰۰ سی‌سی سوسپانسیون نانوذره اکسیدروی در آب تشکیل شد به ۵۱/۹ درصد افزایش یافت [۲۲]. میزان باز یافت آزمایش شماره ۳ با شرایط تزریق آب خالص و تحریک حرارتی و آزمایش انجام گرفته توسط ادیبی و همکاران اختلاف اندکی دارد؛ این اختلاف به دلیل تغییر شرایط دمایی پس از افزایش دما است. که در مطالعه ادیبی و همکاران دما ۸ درجه سلسیوس ثابت مانده اما در آزمایش شماره ۳ دما مجدداً به دمای اولیه برگردانده شده است. مطالعه‌ای دیگر با استفاده از القای گرما، بازدهی ۵۰ درصدی تولید متان با ترکیب روش‌های جایگزینی و تحریک حرارتی را نشان می‌دهد [۲۵].

## ۴. نتیجه‌گیری

با توجه به افزایش نیاز به گاز طبیعی، تولید از مخازن هیدرات گازی ضرورت دارد. یکی از روش‌های تولید از این مخازن، روش جایگزینی کربن‌دی‌اکسید با متان می‌باشد. اما این روش بازدهی زیادی ندارد. ترکیب روش جایگزینی با یکی دیگر از روش‌های تولید و استفاده از ماده‌هایی که انتقال جرم و حرارت را در محیط هیدرات افزایش دهند و روند جذب کربن‌دی‌اکسید و تولید متان را افزایش دهد، می‌تواند بازدهی این روش را بهبود بخشد.

در این بررسی برای افزایش بازدهی از نانوذره اکسیدروی در روش جایگزینی به همراه کاهش فشار و تحریک حرارتی استفاده کردیم. نتایج کلی حاکی از افزایش تولید متان به میزان ۱۶۶/۸۴ درصد برای روش کاهش فشار و جایگزینی و ۶۶ درصد برای روش تحریک

# یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11<sup>th</sup> National Congress of  
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

حرارتی و جایگزینی هنگام استفاده از نانوسیال نسبت به آب خالص می‌باشد. ذخیره‌سازی کربن‌دی‌اکسید با استفاده از نانوذره اکسیدروی در روش جایگزینی به همراه کاهش فشار ۷۳/۷۰ درصد بیشتر از زمان استفاده از آب خالص می‌باشد.

بازدهی روش جایگزینی با تحریک حرارتی نسبت به روش جایگزینی با کاهش فشار در حضور نانوذره اکسیدروی بیشتر است، زیرا در روش تحریک حرارتی با افزایش دمای هیدرات متان فرصت تغییر در ساختار کریستالی هیدرات متان فراهم می‌شود. اما در روش کاهش فشار به دلیل اینکه انرژی صرف تغییر شرایط پایداری هیدرات متان نمی‌شود و تجهیزات ساده‌تری نیاز دارد، از لحاظ اقتصادی بهتر به نظر می‌رسد.

## منابع

- [1] E. D. Sloan Jr and C. A. Koh, Clathrate hydrates of natural gases. CRC press, 2007.
- [2] K. S. Pedersen, P. L. Christensen, J. A. Shaikh, and P. L. Christensen, Phase behavior of petroleum reservoir fluids. CRC press, 2006.
- [3] U. S. EnUer.Sgy., "International Energy Outlook 2019 with projections to 2050," 2019. [Online]. Available: <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/ieo2019.pdf>
- [4] V. Khlebnikov et al., "A new method for the replacement of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> in natural gas hydrate production," Natural Gas Industry B, vol. 3, no. 5, pp. 445-451, 2016.
- [5] M. Reagan et al., "Toward production from gas hydrates: current status, assessment of resources, and simulation-based evaluation of technology and potential," 2008.
- [6] J. Y. Lee, B. J. Ryu, T. S. Yun, J. Lee, and G.-C. Cho, "Review on the gas hydrate development and production as a new energy resource," KSCE journal of civil engineering, vol. 15, no. 4, pp. 689-696, 2011.
- [7] Z. R. Chong, S. H. B. Yang, P. Babu, P. Linga, and X.-S. Li, "Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges," Applied energy, vol. 162, pp. 1633-1652, 2016.
- [8] G. Li, X.-S. Li, L.-G. Tang, and Y. Zhang, "Experimental investigation of production behavior of methane hydrate under ethylene glycol injection in unconsolidated sediment," Energy & fuels, vol. 21, no. 6, pp. 3388-3393, 2007.
- [9] T. Ebinuma, "Method for dumping and disposing of carbon dioxide gas and apparatus therefor," ed: Google Patents, 1993.
- [10] K. Ohgaki, K. Takano, H. Sangawa, T. Matsubara, and S. Nakano, "Methane exploitation by carbon dioxide from gas hydrates—phase equilibria for CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> mixed hydrate system—," Journal of chemical engineering of Japan, vol. 29, no. 3, pp. 478-483, 1996.
- [11] L. Zhang et al., "Enhanced CH<sub>4</sub> recovery and CO<sub>2</sub> storage via thermal stimulation in the CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> replacement of methane hydrate," Chemical Engineering Journal, vol. 308, pp. 40-49, 2017.
- [12] B. McGrail, T. Zhu, R. Hunter, M. White, S. Patil, and A. Kulkarni, "A new method for enhanced production of gas hydrates with CO<sub>2</sub>," Gas hydrates: energy resource potential and associated geologic hazards, vol. 2004, pp. 12-6, 2004.

یازدهمین کنگره ملی سراسری  
فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11<sup>th</sup> National Congress of  
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

- [13] M. White and P. McGrail, "Designing a pilot-scale experiment for the production of natural gas hydrates and sequestration of CO<sub>2</sub> in class 1 hydrate accumulations," *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 3099-3106, 2009.
- [14] X. Zhou, S. Fan, D. Liang, and J. Du, "Determination of appropriate condition on replacing methane from hydrate with carbon dioxide," *Energy conversion and Management*, vol. 49, no. 8, pp. 2124-2129, 2008.
- [15] M. Ota, K. Morohashi, Y. Abe, M. Watanabe, R. L. Smith Jr, and H. Inomata, "Replacement of CH<sub>4</sub> in the hydrate by use of liquid CO<sub>2</sub>," *Energy Conversion and Management*, vol. 46, no. 11-12, pp. 1680-1691, 2005.
- [16] G. Tsyppkin, "Thermodynamic conditions of formation of CO<sub>2</sub> hydrate in carbon dioxide injection into a methane hydrate reservoir," *Fluid Dynamics*, vol. 53, no. 5, pp. 680-689, 2018.
- [17] C.-G. Xu and X.-S. Li, "Research progress on methane production from natural gas hydrates," *RSC advances*, vol. 5, no. 67, pp. 54672-54699, 2015.
- [18] J. Yang et al., "Flue gas injection into gas hydrate reservoirs for methane recovery and carbon dioxide sequestration," *Energy conversion and management*, vol. 136, pp. 431-438, 2017.
- [19] B. Liu, H. Pan, X. Wang, F. Li, C. Sun, and G. Chen, "Evaluation of different CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> replacement processes in hydrate-bearing sediments by measuring P-wave velocity," *Energies*, vol. 6, no. 12, pp. 6242-6254, 2013.
- [20] Y. Lee, Y. Kim, J. Lee, H. Lee, and Y. Seo, "CH<sub>4</sub> recovery and CO<sub>2</sub> sequestration using flue gas in natural gas hydrates as revealed by a micro-differential scanning calorimeter," *Applied energy*, vol. 150, pp. 120-127, 2015.
- [21] J. S. Pandey and N. v. Solms, "Hydrate stability and methane recovery from gas hydrate through CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> replacement in different mass transfer scenarios," *Energies*, vol. 12, no. 12, p. 2309, 2019.
- [22] N. Adibi, M. Mohammadi, M. R. Ehsani, and E. Khanmohammadian, "Experimental investigation of using combined CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> replacement and thermal stimulation methods for methane production from gas hydrate in the presence of SiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 84, p. 103690, 2020.
- [23] C. Deusner, N. Bigalke, E. Kossel, and M. Haeckel, "Methane production from gas hydrate deposits through injection of supercritical CO<sub>2</sub>," *Energies*, vol. 5, no. 7, pp. 2112-2140, 2012.
- [24] J. Zhao, L. Zhang, X. Chen, Z. Fu, Y. Liu and Y. Song, "Experimental study of conditions for methane hydrate productivity by the CO<sub>2</sub> swap method," *Energy & fuels* Vol. 29 Issue 11 Pages 6887-6895 (2015)
- [25] S. S. Tupsakhare and M. J. Castaldi, "Efficiency enhancements in methane recovery from natural gas hydrates using injection of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas mixture simulating in-situ combustion *Applied Energy* Vol. 236 Pages 825-836 m(2019)