



دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

دانشکده مهندسی عمران

پایان نامه کارشناسی ارشد

رشته و گرایش

مهندسی معدن - ژئومکانیک نفت

عنوان

شبیه سازی مولکولی جذب سطحی متان در نانومنافذ کلسیت در رطوبت های

مختلف

استاد راهنما

دکتر حسن قاسم زاده

نگارش

امیرحسین هنوند

شهریور ۱۴۰۴

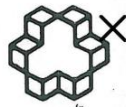
بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقديم می شود به :

مادر عزیز

و

تمامی اساتید بزرگوارم



آسی ۱۳۰۷
دانشگاه خواجه نصیر الدین طوسی

تائید هیات داوران

هیات داوران پس از مطالعه پایان نامه و شرکت در جلسه دفاع از پایان نامه تهیه شده تحت

عنوان

توسط آقای / صحت و کفایت تحقیق انجام شده را برای اخذ درجه دکتری /

کارشناسی ارشد در مهندسی عمران گرایش

مورد تائید قرار می دهند.

امضاء 

۱- استاد راهنما

امضاء

آقای دکتر

۲- استاد راهنما

امضاء

آقای دکتر

۳- استاد مشاور



امضاء

حسن ماهانی

آقای دکتر

۴- ممتحن خارجی

امضاء

آقای دکتر

۵- ممتحن خارجی

امضاء

آقای دکتر

۶- ممتحن داخلی



امضاء

آقای دکتر

۷- ممتحن داخلی



امضاء

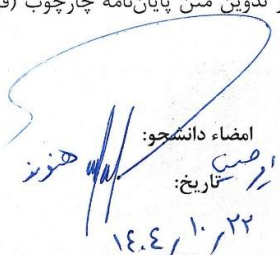
آقای دکتر

۸- نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه

دانشکده عمران

تاریخ:

بسمه تعالی

شماره: تاریخ:	اظهارنامه دانشجو	 تاسیس 1307 دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی
اینجانب امیرحسین هنوند دانشجوی کارشناسی ارشد رشته مهندسی معدن گرایش ژئومکانیک نفت دانشکده عمران دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی گواهی می‌نمایم که تحقیقات ارائه شده در پایان‌نامه با عنوان شبیه سازی مولکولی جذب سطحی متان در نانومفاد کلسیت در رطوبت های مختلف با راهنمایی استاد محترم جناب آقای دکتر حسن قاسم زاده، توسط شخص اینجانب انجام شده و صحت واصلت مطالب نگارش شده در این پایان‌نامه مورد تأیید می‌باشد، و در مورد استفاده از کار دیگر محققان به مرجع مورد استفاده اشاره شده است. بعلاوه گواهی می‌نمایم که مطالب مندرج در پایان نامه تا کنون برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی توسط اینجانب یا فرد دیگری در هیچ جا ارائه نشده است و در تدوین متن پایان‌نامه چارچوب (فرمت) مصوب دانشگاه را بطور کامل رعایت کرده‌ام. امضاء دانشجو:  تاریخ: ۱۴۰۴/۱۰/۲۲		



دانشگاه محمد باقر المازنی
دانشگاه اصفهان
دفتر تحصیلات تکمیلی

فرم تأیید انجام اصلاحات مربوط به رساله
کارشناسی ارشد / دکترا

سرپرست محترم تحصیلات تکمیلی دانشکده عمران

احتراماً بدینوسیله تأیید می‌گردد که اصلاحات مورد نظر در رساله کارشناسی ارشد / دکترا
دانشجو رشته تحت عنوان

به سرپرستی آقای دکتر **مرتضی کزازی** که در تاریخ دفاع نموده است در متن لحاظ
گردیده است.
ضمناً یک نسخه از رساله کارشناسی ارشد ایشان تحویل اینجانب گردید.

۱- آقای دکتر **مرتضی کزازی** استاد راهنما امضاء
۲- آقای دکتر **مرتضی کزازی** استاد مشاور امضاء

۳- آقای دکتر **حسن ماهانی** عضو هیات داوران امضاء
۴- آقای دکتر **مرتضی کزازی** عضو هیات داوران امضاء

۵- آقای دکتر **مرتضی کزازی** عضو هیات داوران امضاء
۶- آقای دکتر **مرتضی کزازی** عضو هیات داوران امضاء

شماره: تاریخ:	حق طبع و نشر و مالکیت نتایج	 تاسیس 1307 دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی
1- حق چاپ و تکثیر این پایان نامه متعلق به نویسنده آن می باشد. هرگونه کپی برداری بصورت کل پایان نامه یا بخشی از آن تنها با موافقت نویسنده یا کتابخانه دانشکده مهندسی عمران دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی مجاز می باشد. ضمناً متن این صفحه نیز باید در نسخه تکثیر شده وجود داشته باشد. 2- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی می باشد و بدون اجازه کتبی دانشگاه به شخص ثالث قابل واگذاری نیست. همچنین استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مراجع مجاز نمی باشد.		

تقدیر می شود از :

زحمات مادر عزیزم که در تمامی این روزها با عشق و محبت خویش کمک حالم بوده ،همچنین از استاد راهنمای بزرگوار وعزیزم جناب آقای دکتر حسن قاسم زاده که همواره با مطالب و راهنمایی های مفید و جامع وتجارب ایشان در مسیر نگارش و به ثمر رساندن این پایان نامه، اینجانب را حمایت نموده اند.

چکیده:

مخازن شیل به عنوان یکی از مهم ترین منابع انرژی غیرمتعارف، نقش بسزایی در تأمین گاز طبیعی در دهه های اخیر داشته اند. ویژگی های نانومتخلخل این مخازن و حضور کانی های مختلف از جمله کلسیت، رفتار پیچیده ای را در فرآیند جذب و ذخیره سازی گاز رقم می زنند. درک مکانیسم های حاکم بر جذب گاز در این سیستم ها برای پیش بینی ظرفیت ذخیره سازی و بهینه سازی روش های تولید از اهمیت ویژه ای برخوردار است.

در این پژوهش، رفتار جذب متان بر روی منافذ کلسیت در شرایط مختلف دما، فشار و رطوبت با استفاده از شبیه سازی مولکولی مونت کارلو در هنگرد کانونی بزرگ بررسی قرار گرفت. ابتدا برای ارزیابی صحت میدان نیرو و روش شبیه سازی، چگالی توده ای متان در دو دمای $333/15$ و $363/15$ کلوین محاسبه و با داده های آزمایشگاهی مقایسه شد که تطابق بسیار خوبی نشان داد. نتایج جذب در حالت خشک بیانگر آن بود که در منافذ کوچک (۱ و ۲ نانومتر) متان به طور کامل به صورت لایه های جذب شده حضور دارد و گاز آزاد مشاهده نمی شود، در حالی که در منفذ ۴ نانومتر بخشی از متان در مرکز منفذ به صورت آزاد باقی می ماند. افزایش فشار موجب افزایش جذب و افزایش دما باعث کاهش آن گردید.

در شرایط مرطوب، حضور آب ظرفیت جذب متان را به طور چشمگیری کاهش داد. در منافذ کوچک، آب جایگزین لایه اول متان جذب شده شد و مولکول های متان را به مرکز منفذ راند. در منفذ ۴ نانومتر نیز نتایج نشان داد که افزایش رطوبت به کاهش شدید ظرفیت جذب متان منجر می شود به طوری که در رطوبت های بالا هیچ جذبی رخ نمی دهد. اثر دما در حضور رطوبت نشان داد که اگرچه شکل نیمرخ توزیع متان تغییر نمی کند، اما مقدار جذب با افزایش دما کاهش می یابد.

بررسی جذب اضافی با استفاده از حجم قابل دسترس محاسبه شده بر اساس قطر مؤثر مولکول متان نشان داد که در منافذ بزرگ تر از ۲ نانومتر تغییر چندانی در مقدار جذب اضافی مشاهده نمی شود. با افزایش فشار، جذب اضافی ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت و افزایش دما سبب انتقال فشار متناظر با بیشینه جذب به مقادیر بالاتر شد. همچنین حضور رطوبت کاهش شدیدی در مقدار جذب اضافی ایجاد کرد؛ به گونه ای که در منفذ ۴ نانومتر و در فشار ۵۰ مگاپاسکال با رطوبت ۰/۴ گرم بر سانتی متر مکعب، مقدار جذب اضافی متان تقریباً به نصف رسید.

به طور کلی، نتایج این پژوهش نشان داد که بسته به اندازه منفذ، حضور آب و افزایش دما اصلی ترین عوامل کاهش ظرفیت جذب متان در کلسیت هستند، در حالی که افزایش فشار موجب افزایش جذب می شود. این یافته ها بیانگر آن است که در شرایط واقعی مخازن شیل، حضور رطوبت و دماهای بالا به طور قابل توجهی ظرفیت ذخیره سازی متان را کاهش داده و باید در تحلیل ها و طراحی فرآیندهای تولید گاز به طور جدی مورد توجه قرار گیرد.

کلمات کلیدی: جذب متان، کلسیت، شبیه سازی مولکولی، رطوبت، شیل گازی.

فهرست مطالب

۱	فصل ۱: معرفی تحقیق و هدف از انجام آن
۱-۱-۱	مقدمه
۱-۲-۱	بیان مسئله
۱-۳-۱	اهمیت و ضرورت تحقیق
۱-۴-۱	اهداف و نوآوری تحقیق
۱-۵-۱	سوالات تحقیق
۱-۶-۱	فرضیات و محدودیتهای تحقیق
۱-۷-۱	ساختار پایان نامه
۷	فصل ۲: پیشینه پژوهش
۲-۱-۲	معرفی کلسیت و کربنات کلسیم
۲-۲-۲	اهمیت کلسیت در مخازن شیل
۲-۳-۲	متان
۲-۴-۲	اندازه و شکل منافذ
۲-۵-۲	رطوبت و حضور آب
۲-۶-۲	مروری بر ادبیات فنی
۲-۷-۲	جمع بندی
۲۳	فصل ۳: روش پژوهش
۳-۱-۳	مقدمه
۳-۲-۳	مبانی شبیه سازی مولکولی
۳-۱-۲-۳	شبیه سازی GCMC
۳-۲-۲-۳	میدان نیرو
۳-۲-۳-۳	شرایط مرزی
۳-۲-۴-۳	ترموستات
۳-۳-۳	نرم افزار لمپس
۳-۴-۳	نرم افزار Poreblazer و محاسبه حجم قابل دسترس منافذ
۳-۵-۳	روش ها و نرم افزارهای مورد استفاده
۳۶	فصل ۴: بررسی و تفسیر نتایج
۴-۱-۴	مقدمه
۴-۲-۴	صحت سنجی
۴-۳-۴	جذب متان در حالت خشک
۴-۴-۴	جذب متان در حضور رطوبت آب
۴-۵-۴	جذب اضافی

۵۷ ۴-۶- جمع بندی

فصل ۵: جمع بندی ۵۹

۶۰ ۵-۱- مقدمه

۶۰ ۵-۲- جمع بندی

۶۱ ۵-۳- پیشنهادات

فهرست اشکال

- شکل (۱-۲) الف) ساختار بلوری کلسیت با سطوح بلوری مختلف، ب) انرژی سطحی سطوح مختلف کلسیت ۸
- شکل (۲-۲) ترکیب کانی شناسی چند مخزن شیل ۹
- شکل (۳-۲) مؤلفه‌های سیال شیل ۱۰
- شکل (۴-۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه شیل لانگماکسی ۱۱
- شکل (۵-۲) محدوده اشباع آب اولیه مخازن شیل مختلف ۱۲
- شکل (۱-۳) نمای کلی از انواع برهمکنش‌های پیوندی و غیر پیوندی ۲۷
- شکل (۲-۳) شرایط مرزی متناوب ۳۲
- شکل (۱-۴) ابعاد جعبه شبیه سازی ۳۷
- شکل (۲-۴) مقایسه حالت صلب و انعطاف‌پذیر کلسیت در جذب متان در دمای ۳۶۳/۱۵ کلوین و فشار ۵۰ مگاپاسکال برای اندازه منفذ (الف) ۱، (ب) ۲ و (ج) ۴ نانومتر ۳۸
- شکل (۳-۴) الف) تغییرات تعداد مولکول‌های متان بر حسب زمان و (ب) تغییرات انرژی پتانسیل بر حسب زمان برای منافذ با اندازه‌های ۱، ۲ و ۴ نانومتر در فشار ۵۰ مگاپاسکال و دمای ۳۶۳ کلوین ۴۰
- شکل (۴-۴) الف) مقایسه چگالی توده‌های متان حاصل از شبیه‌سازی مولکولی با داده‌های آزمایشگاهی؛ ب) مقایسه نتایج جذب کل و جذب اضافی متان در منفذی با اندازه ۴ نانومتر و دمای ۳۶۳ کلوین با نتایج دینامیک مولکولی وانگ و همکاران برای منفذ ۳/۴۴ نانومتر و دمای ۳۸۶ کلوین ۴۱
- شکل (۵-۴) نیمرخ چگالی متان در شرایط خشک در اندازه منفذ ۱ نانومتر دمای (الف) ۳۳۳/۱۵ کلوین، (ب) ۳۶۳/۱۵ کلوین، اندازه منفذ ۲ نانومتر دمای (ج) ۳۳۳/۱۵ کلوین، (د) ۳۶۳/۱۵، اندازه منفذ ۴ نانومتر دمای (ه) ۳۳۳/۱۵ کلوین، (و) ۳۶۳/۱۵ ۴۲
- شکل (۶-۴) تصویر شبیه سازی در حالت اضافه کردن رطوبت با درصدهای مختلف در کلسیت با اندازه منافذ ۱، ۲ و ۴ نانومتر ۴۳
- شکل (۷-۴) نیمرخ چگالی متان در فشارهای مختلف در اندازه منفذ ۱ نانومتر در دمای ۳۶۳/۱۵ کلوین در حضور رطوبت (الف) $0/1 \text{ g/cm}^3$ ، (ب) $0/2 \text{ g/cm}^3$ ، (ج) $0/3 \text{ g/cm}^3$ ، (د) $0/4 \text{ g/cm}^3$ ۴۴
- شکل (۸-۴) تصویر شبیه سازی جذب متان در حضور رطوبت با درصدهای مختلف در کلسیت با اندازه منفذ ۱ نانومتر در دمای ۳۶۳/۱۵ کلوین ۴۵
- شکل (۹-۴) تصویر بزرگنمایی شده جذب متان در حضور رطوبت با درصدهای مختلف در کلسیت با اندازه منفذ ۱ نانومتر در فشار ۵۰ مگاپاسکال و دمای ۳۶۳/۱۵ کلوین ۴۵
- شکل (۱۰-۴) نیمرخ چگالی آب و متان در فشار ۵۰ مگاپاسکال در اندازه منفذ ۱ نانومتر در دمای ۳۶۳/۱۵ کلوین در حضور رطوبت (الف) $0/1 \text{ g/cm}^3$ ، (ب) $0/2 \text{ g/cm}^3$ ، (ج) $0/3 \text{ g/cm}^3$ ، (د) $0/4 \text{ g/cm}^3$ ۴۶
- شکل (۱۱-۴) نیمرخ چگالی متان در فشارهای مختلف در اندازه منفذ ۲ نانومتر در دمای ۳۶۳/۱۵ کلوین در حضور رطوبت (الف) $0/1 \text{ g/cm}^3$ ، (ب) $0/2 \text{ g/cm}^3$ ، (ج) $0/3 \text{ g/cm}^3$ ، (د) $0/4 \text{ g/cm}^3$ ۴۷
- شکل (۱۲-۴) تصویر شبیه سازی جذب متان در حضور رطوبت با درصدهای مختلف در کلسیت با اندازه منفذ ۲ نانومتر در دمای ۳۶۳/۱۵ کلوین ۴۷
- شکل (۱۳-۴) تصویر بزرگنمایی شده جذب متان در حضور رطوبت با درصدهای مختلف در کلسیت با اندازه منفذ ۲ نانومتر در فشار ۵۰ مگاپاسکال و دمای ۳۶۳/۱۵ کلوین ۴۸

- شکل (۴-۱۴) نیمرخ چگالی آب و متان در فشار ۵۰ مگاپاسکال در اندازه منفذ ۲ نانومتر در دمای ۳۶۳/۱۵ کلوین در حضور رطوبت (الف) $0/1 \text{ g/cm}^3$ (ب) $0/2 \text{ g/cm}^3$ (ج) $0/3 \text{ g/cm}^3$ (د) $0/4 \text{ g/cm}^3$ ۴۸
- شکل (۴-۱۵) نیمرخ چگالی متان در فشارهای مختلف در اندازه منفذ ۴ نانومتر در دمای ۳۶۳/۱۵ کلوین در حضور رطوبت (الف) $0/1 \text{ g/cm}^3$ (ب) $0/2 \text{ g/cm}^3$ (ج) $0/3 \text{ g/cm}^3$ (د) $0/4 \text{ g/cm}^3$ ۴۹
- شکل (۴-۱۶) تصویر شبیه سازی جذب متان در حضور رطوبت با درصدهای مختلف در کلسیت با اندازه منفذ ۴ نانومتر در دمای ۳۶۳/۱۵ کلوین. ۵۰
- شکل (۴-۱۷) تصویر بزرگنمایی شده جذب متان در حضور رطوبت با درصدهای مختلف در کلسیت با اندازه منفذ ۴ نانومتر در فشار ۵۰ مگاپاسکال و دمای ۳۶۳/۱۵ کلوین. ۵۰
- شکل (۴-۱۸) نیمرخ چگالی آب و متان در فشار ۵۰ مگاپاسکال در اندازه منفذ ۴ نانومتر در دمای ۳۶۳/۱۵ کلوین در حضور رطوبت (الف) $0/1 \text{ g/cm}^3$ (ب) $0/2 \text{ g/cm}^3$ (ج) $0/3 \text{ g/cm}^3$ (د) $0/4 \text{ g/cm}^3$ ۵۱
- شکل (۴-۱۹) بررسی تاثیر دما در نیمرخ چگالی متان در فشارهای مختلف در اندازه منفذ ۱ نانومتر در حضور رطوبت (الف) $0/1 \text{ g/cm}^3$ (ب) $0/2 \text{ g/cm}^3$ (ج) $0/3 \text{ g/cm}^3$ (د) $0/4 \text{ g/cm}^3$ ۵۲
- شکل (۴-۲۰) بررسی تاثیر دما در نیمرخ چگالی متان در فشارهای مختلف در اندازه منفذ ۲ نانومتر در حضور رطوبت (الف) $0/1 \text{ g/cm}^3$ (ب) $0/2 \text{ g/cm}^3$ (ج) $0/3 \text{ g/cm}^3$ (د) $0/4 \text{ g/cm}^3$ ۵۲
- شکل (۴-۲۱) بررسی تاثیر دما در نیمرخ چگالی متان در فشارهای مختلف در اندازه منفذ ۴ نانومتر در حضور رطوبت (الف) $0/1 \text{ g/cm}^3$ (ب) $0/2 \text{ g/cm}^3$ (ج) $0/3 \text{ g/cm}^3$ (د) $0/4 \text{ g/cm}^3$ ۵۳
- شکل (۴-۲۲) جذب اضافی متان در حالت خشک در دمای (الف) ۳۳۳/۱۵، (ب) ۳۶۳/۱۵ کلوین. ۵۴
- شکل (۴-۲۳) جذب اضافی متان در حالت مرطوب در دمای ۳۶۳/۱۵ کلوین در اندازه منفذ (الف) ۱، (ب) ۲، (ج) ۴ نانومتر. ۵۵
- شکل (۴-۲۴) حجم قابل دسترس استفاده شده برای محاسبه جذب اضافی ۵۶
- شکل (۴-۲۵) میزان کاهش جذب اضافی متان در اثر فشار و رطوبت در دمای ۳۶۳/۱۵ کلوین در منافذ با اندازه های (الف) ۱، (ب) ۲، (ج) ۴ نانومتر. ۵۷

فهرست جداول

- جدول (۱-۲) خلاصه مطالعات انجام شده در زمینه جذب در کلسیت ۲۱
- جدول (۱-۳) پارامترهای لنارد-جونز و الکترواستاتیکی کلسیت، متان و آب ۳۰
- جدول (۱-۴) رابطه پتانسیل شیمیایی و فشار در دو دمای ۳۳۳/۱۵ و ۳۶۳/۱۵ کلوین. ۳۹
- جدول (۲-۴) تعداد مولکول های آب در رطوبت و منافذ مختلف ۴۳

فصل ۱:

معرفی تحقیق و هدف از انجام آن

۱-۱- مقدمه

در دهه‌های اخیر، افزایش تقاضا برای انرژی، به‌ویژه انرژی‌های پاک و مقرون‌به‌صرفه، توجه جهانی را به منابع گاز طبیعی جلب کرده است. گاز طبیعی به دلیل انتشار کمتر دی‌اکسیدکربن نسبت به سایر سوخت‌های فسیلی، به‌عنوان یک سوخت انتقالی بین انرژی‌های فسیلی و انرژی‌های تجدیدپذیر شناخته می‌شود. در میان منابع گاز طبیعی، مخازن غیرمتعارف و به‌ویژه گاز شیل در دهه اخیر به یکی از مهم‌ترین محورهای توسعه انرژی بدل شده است [۱].

طبق گزارش‌های منتشر شده، سهم گاز شیل و سایر منابع غیرمتعارف در تأمین انرژی جهانی به‌طور پیوسته در حال افزایش است [۲،۳]. دلیل اصلی این روند، پیشرفت فناوری‌های استخراج مانند حفاری افقی و شکست هیدرولیکی است که امکان تولید اقتصادی گاز از مخازن کم‌نفوذ مانند شیل را فراهم کرده است. با وجود اهمیت روزافزون گاز شیل، رفتار این مخازن به دلیل ترکیب کانی‌شناسی پیچیده، ساختار ریزحفره‌ای و وجود کانی‌هایی مانند کلسیت، همچنان به‌طور کامل درک نشده است. شناخت دقیق خواص فیزیکی و شیمیایی کلسیت و نحوه تعامل آن با مولکول‌های گاز متان می‌تواند نقش مهمی در مدل‌سازی دقیق رفتار جذب و ذخیره‌سازی گاز داشته باشد.

۱-۲- بیان مسئله

با وجود پیشرفت‌های چشمگیر در فناوری‌های استخراج منابع غیرمتعارف، شناخت دقیق رفتار جذب متان در مخازن شیل همچنان یکی از چالش‌های اساسی صنعت انرژی است. شیل‌ها به دلیل ساختار نانومتخلخل، ترکیب پیچیده کانی‌شناسی و حضور کانی‌های غیررسی مانند کلسیت، رفتار متفاوتی نسبت به مخازن متعارف از خود نشان می‌دهند. در چنین شرایطی، مدل‌سازی دقیق مکانیزم جذب و انتقال متان، بدون بررسی نقش کانی‌های کلیدی مانند کلسیت، ممکن است منجر به خطاهای چشمگیری در برآورد ظرفیت ذخیره‌سازی و طراحی فرآیندهای تولید شود.

از سوی دیگر، شیل گازی به‌عنوان یکی از مهم‌ترین منابع انرژی آینده، نقش کلیدی در کاهش وابستگی به

سوخت‌های فسیلی پرکربن ایفا می‌کند. اما وجود رطوبت و آب در منافذ شیل می‌تواند ظرفیت جذب سطحی متان را به‌شدت کاهش دهد و پیچیدگی بیشتری در تحلیل رفتار مخزن ایجاد کند. این مسئله، ضرورت انجام مطالعات جامع روی تأثیر کلسیت، اندازه منافذ و شرایط محیطی (فشار، دما و رطوبت آب) را آشکار می‌سازد.

۱-۳- اهمیت و ضرورت تحقیق

گسترش استفاده از گاز شیل به‌عنوان یک منبع انرژی پاک‌تر نسبت به نفت و زغال‌سنگ، در سال‌های اخیر رشد چشمگیری داشته است. بر اساس گزارش‌های منتشر شده، سهم منابع غیرمعارف مانند شیل‌ها در تأمین انرژی جهانی رو به افزایش است و پیش‌بینی می‌شود تا سال ۲۰۵۰، بخش قابل‌توجهی از تولید گاز طبیعی از این منابع حاصل شود. این روند، نیاز به مدل‌سازی دقیق رفتار مخزن شیل و شناخت مکانیزم‌های جذب متان را دوچندان کرده است.

از نظر علمی، کلسیت به‌عنوان یکی از مهم‌ترین کانی‌های غیررسی موجود در مخازن شیل، اثر قابل‌توجهی بر خواص مخزن دارد. این کانی نه‌تنها بر ویژگی‌های مکانیکی سنگ، بلکه بر ظرفیت جذب سطحی متان نیز اثرگذار است. شبیه‌سازی‌های مولکولی ابزارهای مؤثری برای تحلیل دقیق اثر اندازه منافذ، فشار، دما و شرایط رطوبتی بر جذب گاز هستند. انجام چنین مطالعاتی نه‌تنها به بهبود مدل‌های ذخیره‌سازی گاز کمک می‌کند، بلکه می‌تواند در بهینه‌سازی طراحی فرآیندهای تولید و افزایش راندمان استخراج نیز مؤثر باشد.

۱-۴- اهداف و نوآوری تحقیق

این تحقیق با هدف بررسی جامع مکانیزم جذب متان در نانومنافذ کلسیت طراحی شده است. تمرکز اصلی پژوهش بر تحلیل اثر پارامترهای مختلف محیطی و ساختاری (مانند اندازه منافذ، فشار، دما و حضور آب) بر ظرفیت جذب متان است. بدین منظور جذب متان در سه اندازه منفذ ۱، ۲ و ۴ نانومتر، فشار ۵ تا ۵۰ مگاپاسکال، دما ۳۳۳/۱۵ و ۳۶۳/۱۵ کلوین و رطوبت ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب با استفاده از شبیه‌سازی مولکولی انجام خواهد شد.

۵-۱- سوالات تحقیق

هدف اصلی این تحقیق بررسی مکانیسم‌های مختلف جذب سطحی متان در شرایط مختلف است. سوالات تحقیق به‌طور خاص بر عواملی مانند اندازه منافذ، فشار و دما، حضور آب و خواص انعطاف‌پذیری کلسیت متمرکز هستند. این سوالات به‌طور کلی در چهار محور اصلی مطرح می‌شوند:

- بررسی مکانیسم جذب سطحی متان در اندازه منافذ مختلف.
- بررسی مکانیسم جذب سطحی متان در فشارها و دماهای مختلف.
- بررسی مکانیسم جذب سطحی متان در حضور آب با درصد‌های مختلف.
- بررسی مکانیسم جذب سطحی متان در کلسیت با در نظر گرفتن انعطاف‌پذیری کلسیت.

۶-۱- فرضیات و محدودیت‌های تحقیق

در این بخش، فرضیات و محدودیت‌های تحقیق بررسی می‌شود که به‌منظور ساده‌سازی فرآیند شبیه‌سازی و دستیابی به نتایج دقیق‌تر در این تحقیق در نظر گرفته شده‌اند. این فرضیات و محدودیت‌ها با هدف کاهش پیچیدگی‌های مدل‌ها و افزایش کارایی شبیه‌سازی‌ها طراحی شده‌اند. علاوه بر این، هدف اصلی آن‌ها همخوانی هرچه بیشتر نتایج با شرایط واقعی مخازن گاز شیل است تا تصویری دقیق و نزدیک به واقعیت از فرآیندهای جذب سطحی و ویژگی‌های سیستم‌های مورد مطالعه به‌دست آید.

بدین منظور در این تحقیق، نرم‌افزار متن‌باز لمپس^۱ به‌عنوان ابزار اصلی برای شبیه‌سازی‌های پیشرفته دینامیک مولکولی^۲ و مونت‌کارلو^۳ انتخاب شد. دلیل این انتخاب، قابلیت شخصی‌سازی بالا و انعطاف‌پذیری این نرم‌افزار است که امکان مدل‌سازی دقیق و پیچیده سیستم‌هایی مانند کلسیت را فراهم می‌کند. به‌این ترتیب، با استفاده از این نرم‌افزار، شرایط مختلف سیستم‌های مورد بررسی شبیه‌سازی شد.

با توجه به اینکه گرمای جذب در مواد آلی و معدنی شیل معمولاً کمتر از ۴۰ کیلوژول بر مول است، تحقیق

^۱ Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS)

^۲ Molecular dynamics

^۳ Monte Carlo

حاضر بر پدیده جذب فیزیکی متمرکز شد. برای شبیه‌سازی فرآیند جذب سطحی متان، از روش شبیه‌سازی مونت‌کارلو در هنگرد کانونی بزرگ^۱ (GCMC) استفاده شد. این روش به‌ویژه با ثابت نگه‌داشتن متغیرهایی مانند حجم، دما و پتانسیل شیمیایی، می‌تواند شرایط واقعی مخازن گاز شیل را بازنمایی کند. در این راستا، الگوریتم متروپولیس^۲ به‌عنوان روشی کارآمد و دقیق برای محاسبه جذب مولکول‌های کوچک مانند متان در سیستم‌های پیچیده در شبیه‌سازی GCMC انتخاب شد.

در این تحقیق، به‌منظور همخوانی بهتر با شرایط واقعی، هندسه منافذ به صورت شیاری^۳ مدل‌سازی شد، چرا که این هندسه با ویژگی‌های ساختاری واقعی مخازن شیل هم‌راستا است. همچنین، از منافذ با ابعاد میکرو و مزو استفاده شد، چرا که بیشترین حجم تخلخل در شیل‌ها در این ابعاد مشاهده می‌شود و این انتخاب باعث شد نتایج تحقیق به واقعیت نزدیک‌تر باشد.

برای ساده‌سازی مدل و جلوگیری از پیچیدگی‌های اضافی، آب به‌صورت خالص در نظر گرفته شد و اثرات شوری نادیده گرفته شد. این تصمیم به‌منظور تمرکز بیشتر بر فرآیند جذب و جلوگیری از اضافه کردن متغیرهای پیچیده‌تر به مدل اتخاذ شد. در نهایت، چون متان جزء غالب گاز طبیعی در مخازن شیل است، تمرکز این تحقیق صرفاً بر جذب سطحی متان قرار گرفت و سایر اجزای گاز شیل در این مدل لحاظ نشدند. به‌طور کلی، این فرضیات و محدودیت‌ها به‌منظور ایجاد شرایط ساده‌تر و دقیق‌تر برای شبیه‌سازی‌ها و تحلیل‌های انجام‌شده در تحقیق در نظر گرفته شدند، به‌طوری‌که نتایج به‌دست آمده بتوانند تصویری واقعی از رفتار سیستم‌های مورد مطالعه ارائه دهند.

۷-۱- ساختار پایان‌نامه

این پایان‌نامه در پنج فصل اصلی تدوین شده است که هر فصل به بررسی بخشی از فرآیند تحقیق اختصاص دارد:

^۱ Grand canonical Monte Carlo

^۲ Metropolis

^۳ Slit

فصل اول (کلیات تحقیق): در این فصل، اهمیت موضوع، بیان مسئله، اهداف، ضرورت و نوآوری‌های تحقیق ارائه می‌شود. همچنین، ساختار کلی پایان‌نامه و مسیر کلی پژوهش تشریح می‌گردد.

فصل دوم (مبانی نظری و مرور منابع): در این بخش، مبانی علمی مرتبط با گاز شیل، ساختار کلسیت، فرآیند جذب متان و مطالعات پیشین مرور شده و شکاف‌های علمی شناسایی می‌شوند.

فصل سوم (روش تحقیق و شبیه‌سازی): این فصل شامل معرفی مدل‌های شبیه‌سازی، روش‌های مورد استفاده، شرایط مرزی، پارامترهای ورودی و مراحل آماده‌سازی مدل‌ها است.

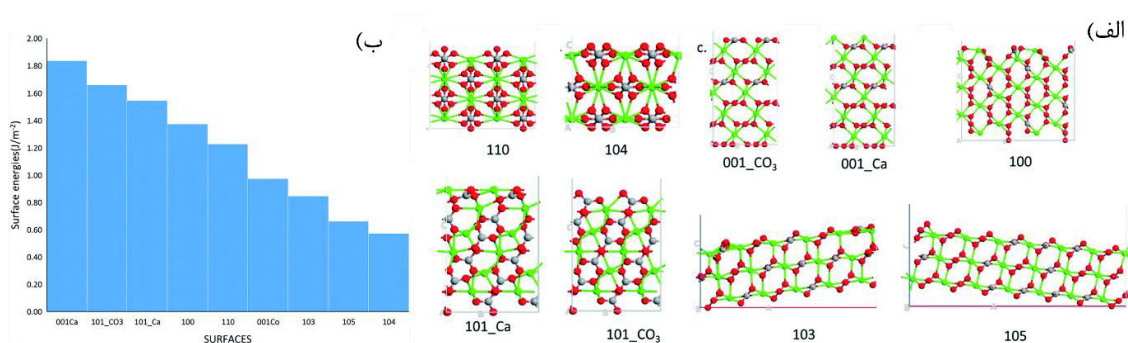
فصل چهارم (نتایج و تحلیل): در این فصل، نتایج حاصل از شبیه‌سازی‌ها (اثر دما، فشار و رطوبت) ارائه شده و با مطالعات پیشین مقایسه و تحلیل می‌شود.

فصل پنجم (جمع‌بندی و پیشنهادات): در این بخش، نتایج کلیدی تحقیق جمع‌بندی شده و پیشنهادهایی برای تحقیقات آتی و کاربردهای صنعتی ارائه می‌شود.

فصل ۲: پیشینه پژوهش

۱-۲- معرفی کلسیت و کربنات کلسیم

کلسیت یکی از فراوان‌ترین و مهم‌ترین کانی‌های کربناته در پوسته زمین است که به دلیل نقش کلیدی آن در فرآیندهای رسوبی، دیاژنتیکی و مهندسی مخازن، همواره مورد توجه ویژه محققان بوده است. این کانی شکل پایدار کربنات کلسیم (CaCO_3) در شرایط فشار و دمای سطحی محسوب می‌شود و معمولاً در سنگ‌های رسوبی از جمله سنگ‌آهک، دولومیت و همچنین در لایه‌های دگرگونی مانند مرمر یافت می‌گردد. ساختار شیمیایی کربنات کلسیم از یون‌های کلسیم (Ca^{2+}) و یون‌های کربنات (CO_3^{2-}) تشکیل می‌شود که در آن، گروه کربنات دارای آرایش مثلثی مسطح بوده و سه اتم اکسیژن در اطراف اتم کربن قرار گرفته‌اند. این گروه‌های کربنات در شبکه بلوری کلسیت به صورت لایه‌ای جای گرفته و یون‌های کلسیم میان این لایه‌ها تعبیه می‌شوند. در شکل (۱-۲)، سطوح بلوری مختلف کلسیت نشان داده شده است و مطالعات مبتنی بر نظریه تابع چگالی نشان می‌دهد که سطح (۱۰۴) دارای کمترین انرژی سطحی بوده و پایدارترین سطح کلسیت محسوب می‌شود [۴].

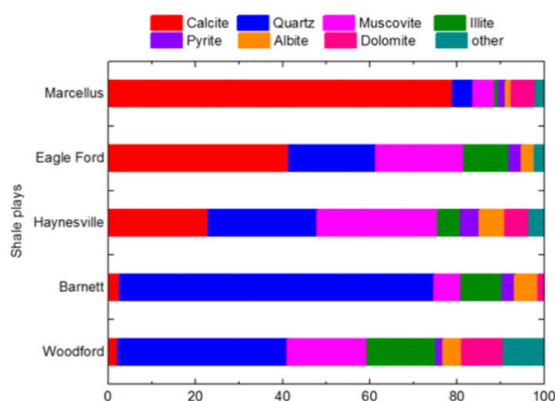


شکل (۱-۲) الف) ساختار بلوری کلسیت با سطوح بلوری مختلف، ب) انرژی سطحی سطوح مختلف کلسیت [۴].

۲-۲- اهمیت کلسیت در مخازن شیل

شیل‌ها عمدتاً از ترکیب کانی‌های رسی، کوارتز، کربنات‌ها (مانند کلسیت و دولومیت) و مقدار کمی مواد آلی تشکیل شده‌اند. در بسیاری از مخازن شیل، کلسیت در قالب رگه‌های میکروسکوپی یا به صورت پراکنده در بافت سنگ حضور دارد. میزان و توزیع کلسیت در شیل‌ها به شرایط رسوب‌گذاری، دیاژنز و سیالات درون‌مخزنی

بستگی دارد. در شکل ۲-۲، ترکیب کانی شناسی چند مخزن شیل معروف ارائه شده است که نشان می‌دهد کلسیت و سیلیس نقش مهمی در توسعه مخازن شیل ایفا می‌کنند.



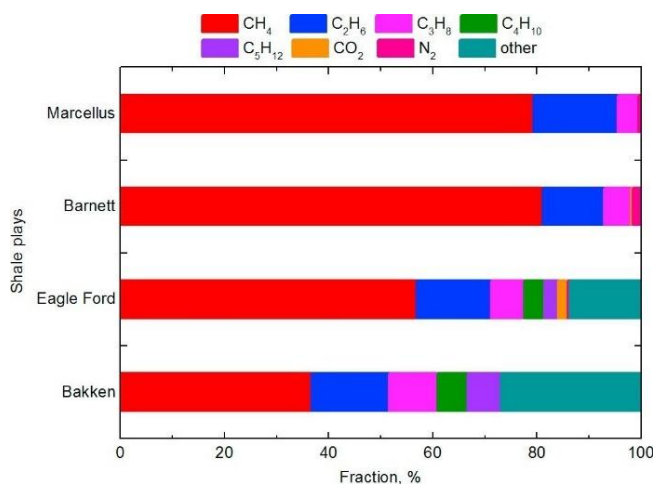
شکل (۲-۲) ترکیب کانی شناسی چند مخزن شیل [۵]

وجود کلسیت در شیل‌ها می‌تواند سبب افزایش سختی و مقاومت مکانیکی سنگ شود، اما از طرفی، در برخی شرایط باعث کاهش تخلخل مؤثر و حجم فضای آزاد برای ذخیره‌سازی گاز می‌گردد. با این حال، در برخی مطالعات مشخص شده که سطوح کلسیت می‌توانند نقش فعالی در جذب سطحی متان ایفا کنند، خصوصاً در شرایطی که تخلخل نانو یا میکرو متناسب در سطح کلسیت موجود باشد. به عنوان مثال، در سال‌های اخیر، با توسعه بهره‌برداری از گاز شیل، شناخت دقیق نقش کلسیت در رفتار مخازن غیرمتعارف اهمیت ویژه‌ای یافته است. داده‌های XRD و SEM نشان داده‌اند که حتی درصدهای کم کلسیت می‌توانند بر مدل‌سازی رفتار همدمای جذب اثر بگذارند [۱،۶]. بنابراین، تحلیل ترکیب کانی‌شناسی شیل‌ها، با تمرکز بر کلسیت، یک بخش مهم از هر مطالعه پتروفیزیکی و مدل‌سازی مخزن محسوب می‌شود.

۲-۳- متان

ترکیب گاز در مخازن شیل معمولاً از هیدروکربن‌های سبک شامل متان، اتان، پروپان، بوتان و پنتان، در کنار گازهای غیرهیدروکربنی نظیر کربن‌دی‌اکسید و نیتروژن تشکیل می‌شود. در شکل ۲-۳ ترکیب گازی برخی

از شاخص‌ترین مخازن شیل جهان همچون مارسلوس^۱، بارنت^۲، ایگل فورد^۳ و باکن^۴ ارائه شده است [۷]. همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهد، متان اصلی‌ترین جزء گاز شیل است و بیشترین سهم را در ساختار ترکیبی این منابع به خود اختصاص می‌دهد. پس از آن، اتان به‌عنوان دومین مؤلفه مهم مطرح است که بسته به شرایط مخزن می‌تواند تا حدود ۱۶ درصد از کل گاز شیل را شامل شود. اهمیت متان نه‌تنها به دلیل سهم بالای آن در ترکیب گاز شیل، بلکه به‌سبب نقش تعیین‌کننده‌اش در ارزش حرارتی، قابلیت بهره‌برداری اقتصادی و همچنین انتخاب آن به‌عنوان گاز مرجع در مطالعات و شبیه‌سازی‌های مرتبط با رفتار مخازن شیل است. از این‌رو، در پژوهش حاضر نیز تمرکز اصلی بر بررسی رفتار متان در محیط شیل قرار گرفته است.



شکل (۲-۳) مؤلفه‌های سیال شیل [۷]

۲-۴- اندازه و شکل منافذ

در سنگ‌های شیل، اندازه و هندسه منافذ به شدت تحت تأثیر عواملی همچون فرآیند پیدایش سنگ، ترکیب کانی‌شناسی و میزان تکامل حرارتی قرار دارند. این عوامل منجر به شکل‌گیری طیف متنوعی از اشکال منفذی می‌شوند که می‌تواند شامل هندسه‌های ساده مانند دایره‌ای، مثلثی و مربعی تا فرم‌های پیچیده‌تر همچون شیاری، گوه‌ای و حتی نامنظم باشد (شکل ۲-۴) [۸]. منافذ آلی که از فرآیند شکست و تجزیه مواد آلی در

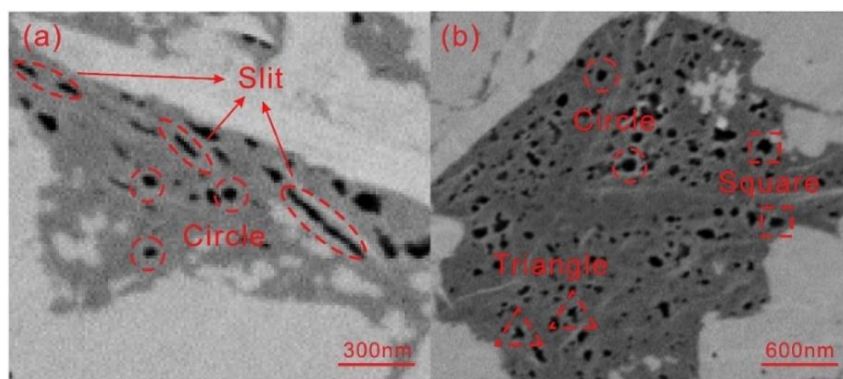
¹¹ Marcellus

² Barnett

³ Eagle Ford

⁴ Bakken

طول دیاژنز و بلوغ حرارتی به وجود می آیند، معمولاً شکل های بیضوی یا چندضلعی دارند [۹]، در حالی که منافذ غیرآلی ناشی از تجمع و آرایش لایه های کریستالی، غالباً هندسه هایی به صورت شکاف یا شیار از خود نشان می دهند [۱۰].



شکل (۲-۴) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه شیل لانگماکسی^۱ [۸]

بررسی جامع شانگ و همکاران [۱۱] روی ۳۷۳ نمونه شیل نشان داد که منافذ شیاری شکل فراوان ترین نوع هندسه منفذی در مخازن شیل محسوب می شوند. علاوه بر تنوع در هندسه، اندازه منافذ نیز از اهمیت بالایی برخوردار است. بر اساس پژوهش های متعدد، بسته به نوع مواد تشکیل دهنده شیل و شرایط زمین شناسی، اندازه منافذ می تواند طیف وسیعی را دربرگیرد. ماتریس مخازن شیل معمولاً ترکیبی از منافذ میکرو^۲، مزو^۳ و ماکرو^۴ است که به صورت ناهمگن توزیع شده اند [۱۲]. طبق اتحادیه بین المللی شیمی محض و کاربردی^۵ منافذ سه دسته میکرو (قطر کمتر از ۲ نانومتر)، مزو (قطر ۲ تا ۵۰ نانومتر) و ماکرو (قطر بزرگتر از ۵۰ نانومتر) تقسیم می شود [۱۳].

داده های حاصل از بررسی نمونه های شیل در مخازن مختلف نشان می دهد که بیشتر منافذ موجود قطری کمتر از ۵۰ نانومتر دارند [۱۱، ۱۴]. این ویژگی از منظر مهندسی مخزن اهمیت بسیار بالایی دارد، زیرا اندازه و هندسه منافذ به طور مستقیم بر ظرفیت ذخیره سازی گاز، مکانیسم های جذب و انتشار، و همچنین کارایی

¹ Longmaxi

² Micro

³ Meso

⁴ Marco

⁵ International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)