مطالعه ژئوشیمیایی و کروماتوگرافی گازی بر روی نفت تولیدی به روش پیرولیز آبی از نمونه‌های شیل نفتی حاوی کروژن نوع II در منطقه قالی کوه لرستان ایران

شهریار کاشی[۱]، فرامرز هرمزی[۲]، محمد حسین صابری[*۱]

۱-پردیس علوم و فناوری‌های نوین، دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
۲-دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

(پژوهشی)

پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۲/۲۳ تأیید نهایی مقاله: ۱۴۰۰/۹/۲۲

چکیده

در مطالعه حاضر به بررسی ابعاد مختلف ژئوشیمیایی و همچنین بلوغ ماده آلی بر روی نمونه‌های شیل نفتی قالی کوه به وسیله انجام پیرولیز آبی پرداخته می‌شود. قبل از انجام آزمایش به کمک آنالیز راک – اول ویژگی‌های ژئوشیمیایی نمونه‌ها مشخص گردید. نتایج آنالیز فوق بیانگر این موضوع است که با توجه به دمای بیشینه (T_{max}) ۴۱۸ درجه سانتی گراد برای نمونه‌ها، آن‌ها در شرایط نابالغ قرار دارند، ضمن این که دارای غنای مناسبی از ماده آلی هستند (TOC=4.33). محیط رسوبی نمونه‌ها نیز با توجه به شاخص‌های بایومارکری پریستان و فیتان، محیط دریایی تا دریاچه‌ای با شرایط احیایی است که حاوی کروژن نوع II نیز هستند. آزمایش پیرولیز آبی بر روی نمونه در ۶ دمای مختلف صورت پذیرفت. پس از جمع‌آوری نفت و گاز به دست آمده در پایان هر آزمایش، بیشترین میزان نفت در دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد حاصل شد که مقدار آن ۷۳۹ میلی گرم به ازای ۵۰ گرم نمونه است. نفت تولیدی نیز به لحاظ داشتن درصد وزنی سولفور و رزین و آسفالتین پایین دارای کیفیت مناسبی است. از لحاظ ایزوتوپ C_{13} نفت تولیدی نیز مقدار آن معادل با دوره سنی سازند سرگلو یعنی دوره ژوراسیک است. در کل نتایج مطالعه انجام شده نشان می‌دهد نمونه‌های شیل نفتی قالی کوه از لحاظ توان و میزان تولید هیدروکربن در وضعیت مناسبی قرار دارند، ضمن این که مواردی همچون صرفه اقتصادی، میزان بهره‌وری و ... نیز مورد توجه است که در مطالعه حاضر به آن پرداخته می‌شود.

واژه‌های کلیدی: بلوغ ماده‌آلی، پیرولیز آبی، تولید نفت و گاز، شیل نفتی، کروژن.

*- نویسنده مسئول: Email: mh.saberi@semnan.ac.ir

مقدمه

گسترش روز افزون صنایع و نیاز اصلی به انرژی در جوامع بشری سبب گردیده تا ذخایر هیدروکربنی به عنوان مهم‌ترین منبع اصلی تامین انرژی بسیار مورد توجه قرار گیرند، گستردگی این ذخایر در اقصی نقاط جهان سبب ایجاد مناطق انرژی گردیده است که تاثیر به سزایی بر روی توسعه صنایع مختلف دارد. افزایش برداشت و بهره‌وری از منابع هیدروکربنی در سال‌های اخیر سبب گردیده تا مسائلی همچون کاهش و اتمام منابع انرژی فسیلی مطرح گردیده و بحث‌هایی برای جایگزینی مناسب برای تامین انرژی مطرح شود که شیل‌های نفتی[۱] یکی از این موارد است. شیل‌های نفتی در بسیاری از نقاط دنیا در زمان‌های مختلف یافت می‌شوند که تخمین زده می‌شود بیش از چهار تریلیون بشکه نفت داشته باشند، ضمن این که فقط حدود ۲٪ آن با تکنولوژی امروزی قابل استخراج و بهره‌برداری است. رخنمون‌های متعددی از شیل‌های نفتی شناخته شده‌اند که یکی از بهترین نمونه‌های شیل نفتی، سازند گرین ریور[۲] با سن ائوسن[۳] در غرب آمریکا است که دارای حدود ۲ تریلیون بشکه نفت است (رضایی، ۱۳۹۳). شیل‌های نفتی در حقیقت نوعی سنگ رسوبی دانه ریز غنی از ماده آلی هستند که پتانسیل تولید هیدروکربن به روش مصنوعی بلوغ را دارا هستند. ماده آلی شیل نفتی در حالت جامد بوده و دارای سهم بزرگی از کروژن، رسوبات آلی نابالغ و مقدار کمی بیتومن[۴] و هیدروکربن‌های آزاد در حالت بلوغ اولیه است. رده سنی شیل‌های نفتی از دوره کامبرین[۵] تا ترشیاری[۶] بوده و در محیط‌های رسوبی متفاوتی همچون دریایی، خشکی، دریاچه‌ای و ... شکل می‌گیرند. شیل‌های نفتی در رده منابع انرژی غیر متعارف طبقه‌بندی می‌گردند که در صورت استخراج و امکان فرآوری نمودن آن می‌توانند مقادیر نسبتا زیادی از هیدروکربن مایع (نفت) تولید نمایند. اولین اکتشافات و مطالعات اولیه بر روی رسوب‌های غنی از مواد آلی در حوضه زاگرس و در منطقه قالی کوه در استان لرستان در ایران در قالب مطالعات زمین-شناسی، آزمایشگاهی و ژئوشیمیایی انجام شد و امکان وجود رسوبات شیل نفتی در اوایل سال ۱۹۷۰ گزارش گردید و نتایج مطالعات آن‌ها نشان داد که سازند سرگلو در منطقه قالی کوه دارای ویژگی‌های شیل نفتی است. فریدونی و همکاران نیز با مطالعه روی نمونه‌های حاصل از منطقه قالی کوه نشان دادند که بخش اعظم شیل‌های نفتی در منطقه فوق و در سازند سرگلو قرار داشته و به علت غنای مناسب از ماده آلی توانایی تولید مناسبی از هیدروکربن را داراست (Shekarifard et al, 2019) (فریدونی و همکاران، ۱۳۹۴). شیل‌های نفتی در حقیقت سنگ منشاء هایی هستند که هیچ‌گاه به درجه حرارت لازم جهت زایش نفت و گاز نرسیده-اند. این سنگ‌های دانه‌ریز دارای مقادیر قابل توجهی کروژن هستند. شیل‌های نفتی و سنگ منشاء به مقدار زیاد با یکدیگر متفاوتند. یک شیل نفتی معمولا وضعیت نابالغ کروژن پیش از دفن عمیق را حفظ می‌کند و فقط تحت تجزیه حرارتی، نفت تولید می‌کند. از سوی دیگر یک سنگ منشاء نفت به منظور تبدیل کروژن به نفت نیاز به دفن قابل ملاحظه و درجه حرارت نسبتا بالا، معادل دما در مرحله کاتاژنز[۷] در فرآیند بلوغ ماده آلی دارد. در شیل‌های نفتی، نفت در داخل ساختمان پیچیده کروژن[۸] قرار دارد. این نفت فقط با حرارت دادن شیل نفتی تا بیش از ۵۰۰ درجه سانتی گراد، طی فرایند پیرولیز[۹] تولید می‌شود و از این رو شیل نفتی در تعریف عبارتست از هر سنگ رسوبی دانه‌ریزی که در طول فرایند پیرولیز نفت تولید کند (رضایی، ۱۳۹۳). روش آزمایشگاهی پیرولیز که برای بالغ نمودن ماده آلی موجود در شیل نفتی به‌طور

مصنوعی مورد استفاده قرار می‌گیرد روشی کارآمد و موثر است و دارای انواع مختلفی است. روش پیرولیز آبی[۱۰] یکی از انواع روش پیرولیز است که در حضور آب به صورت مایع به بالغ نمودن ماده آلی می‌پردازد. در این روش نمونه سنگ‌های حاوی ماده آلی در حالت نابالغ اعم از شیل نفتی، سنگ منشاء و ... در حضور آب در زمان مشخص (معمولا ۷۲ ساعت) و در دما و فشار معین به بلوغ رسیده و تولید هیدروکربن مایع (نفت) از نمونه‌های سنگ صورت می‌پذیرد (Senftle et al, 1993). پیرولیز آبی به دلیل ایجاد شرایط نزدیک به شرایط طبیعی بلوغ ماده آلی در طبیعت فرآیند بلوغ را با دقت مناسبی شبیه‌سازی می‌نماید و هیدروکربن تولیدی از این روش نیز قابل مطالعه و آنالیز است، ضمن این که بر خلاف روش‌های متداول مانند پیرولیز راک – اول که در اتمسفر خشک و بدون حضور آب انجام می‌پذیرد و طبعا با مقداری خطا همراه است ولی در روش پیرولیز آبی نمونه حاوی ماده آلی در کنار آب در طول آزمایش فرآیند بلوغ را به صورت مصنوعی طی نموده و به تولید هیدروکربن می‌پردازد و از این حیث شرایطی مشابه با شرایط تولید هیدروکربن در زیر زمین ایجاد می‌نماید و در مجموع می‌توان بیان نمود که به دلیل مزیت‌های یاد شده روش فوق نسبت به سایر روش‌های موجود گزینه مناسب و کارآمدی برای مطالعه حاضر به شمار می‌رود. مطالعات متعددی در سال‌های گذشته در خصوص پیرولیز آبی و تولید هیدروکربن و چگونگی انجام پیرولیز آبی و کاربردهای آن صورت گرفته که در ادامه به نمونه‌هایی از این کاربردها پرداخته می‌شود. یک نمونه از این کاربردها تطابق بین سنگ منشاء و نفت تولید شده است که از دیدگاه ایزوتوپی، درصد فراوانی ترکیبات تشکیل دهنده و ... می‌تواند این تطابق مورد بررسی و تحلیل قرار گیرد. مطالعاتی نیز درخصوص تطابق برای ترکیبات گازی حاصل از شیل نفتی و گاز تجمع یافته در لایه‌های رسوبی همان منطقه به کمک روش پیرولیز آبی انجام شد که بیان می‌کند بین هیدروکربن تولیدی (نفت و گاز) و هیدروکربن موجود در لایه‌های رسوبی منطقه مورد مطالعه از لحاظ ایزوتوپ کربن ۱۳ مطابقت‌هایی مشاهده می‌شود، در واقع نتایج مطالعات فوق بیانگر این موضوع است که ترکیبات تشکیل دهنده نفت اعم از اشباع، آروماتیک، رزین و آسفالتین در میزان ایزوتوپ کربن ۱۳ در نفت تولیدی به روش پیرولیز آبی و نفت تجمع یافته در مخازن طبیعی منطقه مورد بررسی با یکدیگر مشابهت دارند که حاصل شدن این تطابق از ویژگی‌های کاربردی پیرولیز آبی در این زمینه است (Curtis et Kotarba et al, 2009; al, 2004). در خصوص چگونگی تولید هیدروکربن در طول آزمایش پیرولیز آبی و خروج آن از نمونه‌های سنگ حاوی ماده آلی و همچنین تغییرات ژئوشیمیایی مطالعاتی انجام شده است، در این مطالعات به نقش فشار هیدرواستاتیکی آب در توسعه شکستگی‌ها برای خروج هیدروکربن از نمونه و مکانسیم تشکیل این شکستگی‌ها و اثرات فشار بر روی آن‌ها در طول آزمایش پیرولیز آبی پرداخته شده است. نتایج مطالعات بیانگر این موضوع است که توسعه شکستگی‌ها در نمونه‌ها در اثر دما و فشار آزمایش پیرولیز آبی می‌تواند تبدیل به مسیری برای خروج بهتر و آسان تر هیدروکربن تولید شده از داخل بافت نمونه سنگ به سطح خارجی نمونه‌ها گردد و بدین ترتیب این شکستگی‌ها به عنوان یک عامل کمک کننده در خروج هیدروکربن تولیدی از نمونه‌ها ایفای نقش می‌نمایند که این پدیده به کمک پیرولیز آبی قابل مشاهده و بررسی است (Lewan and Roy, 2011; Wu et al, 2016; Li et al, 2008). تولید نفت و گاز در پایان هر آزمایش پیرولیز آبی از نتایج و خروجی‌های مهم این روش

پیرولیز است، مطالعه روند تولید محصولات حاصل از آزمایش و فاکتورهای تاثیر گذار بر روند تولید محصولات تولید شده (نفت و گاز) بسیار حائز اهمیت است. یکی از فرآیندهای بارز و تاثیر گذار بر روند تولید ترکیبات نفت و گاز در آزمایش پیرولیز آبی فرآیند کراکینگ[۱۱] یعنی شکستن ترکیبات هیدروکربنی سنگین به ترکیبات سبک‌تر است که سبب می‌گردد نفت تولید شده در دماهای بالاتر آزمایش به ترکیبات گازی سبک‌تر تبدیل گردد، ضمن این که این پدیده در کل سبب افزایش تولید گاز و کاهش تولید نفت در دماهای بالاتر آزمایش می‌گردد. در مطالعه پیرولیز آبی بر روی سنگ منشاءهای حاوی کروژن نوع I در کشور برزیل تولید نفت در دمای حدود ۳۶۵ درجه سانتی گراد به بالاترین میزان خود رسیده و سپس روند کاهشی در تولید آن ایجاد گردید که به علت فرآیند کراکینگ این موضوع رخ می‌دهد و در تعدادی از مطالعات این پدیده قابل رصد و بررسی و تحلیل است (Spigolon et al, 2015; Lewan and Kotarba, 2014; Akande et al, 2015 Ruble et al, 2001). شماری دیگر از مطالعات پیرولیز آبی به بررسی و تحلیل تغییرات میزان ایزوتوپ کربن ۱۳ با تغییرات ضریب انعکاس ویترینایت[۱۲] پرداخته‌اند، به عنوان نمونه با افزایش مقدار ضریب فوق و افزایش بلوغ ماده آلی میزان ایزوتوپ کربن ۱۳ گاز متان، اتان، پروپان و سایر ترکیبات مشابه سنگین‌تر می‌گردد (Kotarba et al, 2009; Curtis et al, 2004).

شاخص‌های بایومارکری نیز می‌توانند در تحلیل و بررسی نمودارهای کروماتوگرافی حاصل از نفت تولید شده به وسیله آزمایش پیرولیز آبی کارآمد باشند، در این راستا تعدادی از مطالعات و بررسی-هایی در خصوص پیرولیز آبی نمونه‌های ماده آلی و انجام آنالیزهای متفاوت برای آن خصوصا آنالیز کروماتوگرافی گازی در خصوص مقایسه و تحلیل نتایج حاصل از کروماتوگرافی گازی در دماهای مختلف آزمایش پیرولیز آبی انجام شده است. به عنوان نمونه در مطالعه‌ای که بر روی نمونه‌های سنگ منشاء حاوی کروژن نوع I در برزیل انجام شد، نتایج آنالیز کروماتوگرافی گازی برای روی نفت تولیدی در دماهای متفاوت آزمایش نشان داد، با افزایش دما و بلوغ ماده آلی میزان نسبت‌های $Pri/n\text{-}C_{17}$ و $Phy/n\text{-}C_{18}$ کاهش یافته و یا به عبارت دیگر میزان آلکان‌های نرمال افزایش می‌یابد (Spigolon et al, 2015). بررسی و رصد کردن تولید انواع محصولات حاصل از آزمایش پیرولیز آبی نیز یک امر مهم و کاربردی است، در طول آزمایش فوق ترکیبات متنوع گازی هیدروکربنی و غیر هیدروکربنی به ویژه ترکیب گازی هیدروژن سولفید[۱۳] تولید می‌شود، مطالعه در خصوص پیرولیز آبی بر روی شیل‌های نفتی سازند قارب[۱۴] در اردن نشان داد با افزایش دمای آزمایش تولید گاز هیدروژن سولفید به صورت پیوسته ولی با شیب ملایم افزایش می‌یابد که گاز تولید شده فوق می-تواند ناشی از شرایط محیط رسوبی نمونه‌ها و همچنین منشاء مواد آلی موجود در نمونه‌ها باشد (Birdwell et al, 2018).

در مطالعه حاضر هدف انجام آزمایش پیرولیز آبی بر روی نمونه شیل‌های نفتی حاوی کروژن نوع II در منطقه قالی کوه استان لرستان ایران است که این کار با طراحی و ساخت دستگاه برای انجام پیرولیز فوق صورت می‌گیرد. ابتدا نمونه‌ها قبل از انجام آزمایش و در حالت حرارت ندیده توسط پیرولیز راک- اول مورد آنالیز قرار گرفته و مشخصات ژئوشیمیایی آن تعیین می‌گردد سپس آزمایش فوق در دماهای مشخص بر روی نمونه‌ها انجام می‌گردد و نفت و گاز تولیدی در هر دمای مشخص آزمایش جمع‌آوری گردیده و چگالی نفت نیز در هر دما مشخص می‌گردد. میزان نفت تولید

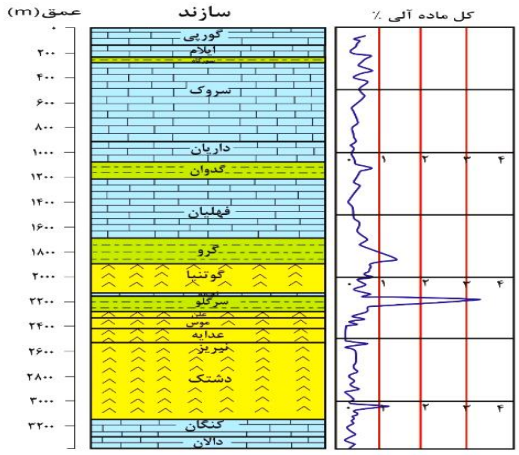
شده در یک دمای معین مورد بررسی و تحلیل قرار می‌گیرد. از آنالیز کروماتوگرافی گازی نیز برای آنالیز نفت تولیدی استفاده می‌گردد و با استفاده از نتایج آنالیز فوق در خصوص شاخص‌های بایومارکری همچون پریستان و فیتان و کاربرد آنها در مواردی مانند محیط رسوبی و نوع کروژن (ماده آلی) بحث می‌گردد. ضمن این که درصد فراوانی ترکیبات تشکیل دهنده نفت و سایر خصوصیات نفت تولیدی همچون میزان ایزوتوپ کربن ۱۳، درصد سولفور، میزان فلزات شاخص نیکل و وانادیم تعیین گردیده و مورد بررسی قرار می‌گیرد. در خصوص گاز نیز میزان هیدروکربن گازی حاصل شده در هر دمای آزمایش تعیین گردیده و در یک دمای مشخص درصد فراوانی ترکیبات تشکیل دهنده گازی تولیدی و همچنین میزان ایزوتوپ کربن ۱۳ شماری از ترکیبات گازی در همان دمای فوق تعیین می‌گردد.

برای انجام آزمایش پیرولیز آبی در مطالعه نیاز به یک دستگاه با تجهیزات مناسب است که ابتدا و قبل از انجام آزمایش فوق، طراحی و سپس ساخت دستگاهی با توجه به شرایط دمایی و فشاری آزمایش صورت گرفته و سپس مطالعه پیرولیز آبی بر روی نمونه‌ها صورت می‌پذیرد. با توجه به شرایط متفاوت پیرولیز آبی نسبت به سایر روش‌های معمول به دلیل حضور آب به صورت فاز مایع در طی روند آزمایش، طراحی و ساخت دستگاه برای انجام پیرولیز آبی بر روی نمونه‌ها باید با در نظر گرفتن شاخص‌های ترمودینامیکی شرایط آزمایش و همچنین انطباق ویژگی‌های دستگاه ساخته شده با شرایط پیرولیز آبی در طی انجام آزمایش صورت پذیرد که در ساخت دستگاه فوق برای این منظور به این موارد توجه گردیده است و در بخش ابزار و روش‌ها بیشتر به این موضوع پرداخته می‌شود.

منطقه مورد مطالعه

منطقه قالی کوه در ۳۵ کیلومتری جنوب غربی الیگودرز، در استان لرستان قرار گرفته است. روند تاقدیس‌ها و ناودیس‌ها در این منطقه به تبعیت از روند غالب رشته کوه زاگرس، شمال غربی- جنوب شرقی است. به‌طور کلی سن واحدهای سنگی منطقه مورد مطالعه (قالی کوه)، از پالئوزوئیک زیرین تا عصر حاضر است، اما بخش اصلی سازندهای دارای شیل‌های نفتی مربوط به دو سازند سرگلو (ژوراسیک میانی و بالایی) و گرو (کرتاسه پایینی) است (فریدونی و همکاران، ۱۳۹۴). دوران ژوراسیک در حوضه رسوبی زاگرس شامل دو نوع رخساره کم عمق و عمیق است. سازند سرگلو یکی از سازندهایی است که دارای رخساره‌های کم عمق بوده و بیشتر دارای ویژگی‌های تبخیری است. این سازند با ضخامت تقریبی ۱۵۲ تا ۲۱۳ متر شامل شیل و آهک‌های تیره رنگ است و سن آن ژوراسیک میانی است و حد بالایی این سازند با سازند نجمه ناپیوستگی فرسایشی دارد (علیزاده و حسینی، ۱۳۸۹). سازند گرو از نام برش نمونه آن در تنگ گرو کبیر کوه لرستان گرفته شده است و شامل آهک‌های بسیار رسی سیاه تا خاکستری تیره و همچنین شیل‌های سیاه بیتومن دار است. سازند فوق در یک محیط رسوبی بسیار کم انرژی و فاقد اکسیژن که نشان دهنده حوضه عمیق دریایی است، رسوبگذاری گردیده است و سن آن مربوط به دوره کرتاسه پسین است (محبوبی پور و همکاران، ۱۳۹۴). مرز زیرین این سازند گرو عمدتا با رسوبات تبخیری هیث و گوتنیا مشخص می‌گردد و مرز بالایی آن در نواحی مختلف متغیر بوده و شامل سازندهای ایلام و سروک و فهلیان است (یوسفی و نظری بدیع، ۱۳۹۴). در شکل ۱ و در ستون چینه-شناسی سازندهای حاوی ماده آلی و درصد آنها مشخص گردیده است، ضمن اینکه موقعیت

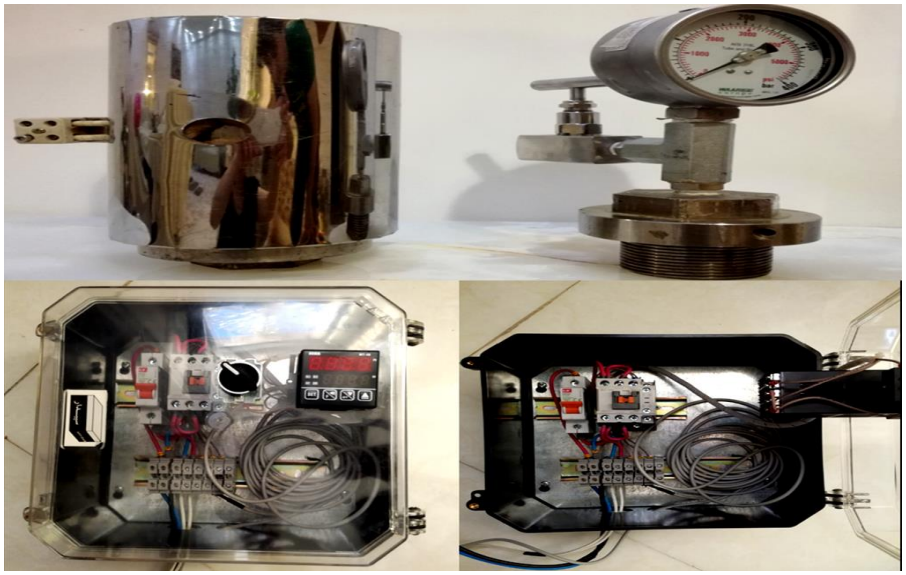
سازندهای سرگلو و گرو نسبت به سایر سازندها قابل مشاهده است.



شکل ۱: ستون چینه‌شناسی و نمودار درصد مواد آلی (زینل زاده و کمالی، ۱۳۸۴).

مواد و روش‌ها

یکی از روش‌های آزمایشگاهی متداول و کاربردی برای برای بالغ نمودن نمونه‌های حاوی ماده آلی و همچنین شبیه‌سازی فرآیند بلوغ و بررسی و تحلیل آن روش پیرولیز است. در روش آزمایشگاهی پیرولیز از حرارت دادن نمونه در غیاب اکسیژن و تولید و آزاد شدن انواع هیدروکربن استفاده می‌گردد (رضایی، ۱۳۹۳). آزمایش پیرولیز آبی به دلیل وجود آب در فاز مایع دارای ویژگی متفاوتی نسبت به سایر روش‌های پیرولیز است، به همین دلیل طراحی و ساخت دستگاه برای انجام پیرولیز فوق باید منطبق با شرایط آزمایش پیرولیز مورد نظر باشد. در مطالعه فوق نخست شرایط ترمودینامیکی و بحث‌های ایمنی در خصوص پیرولیز آبی در نظر گرفته شد و سپس فرآیند طراحی و ساخت دستگاه انجام گردید. برای ساخت مخزن دستگاه از فلز استیل ۳۱۶ که در برابر دما و فشار بالای آزمایش و همچنین خوردگی مقاومت مناسبی را داراست استفاده گردید. ضخامت گوشته مخزن دستگاه ۱۹/۵ میلی متر در نظر گرفته شد و از یک شیر سوزنی برای کنترل فشار بخار آب حاصل در خلال آزمایش بهره برده شد، ضمن این که از فشار سنج برای نمایش فشار مخزن در طی آزمایش استفاده گردید. دستگاه فوق پس از نصب تجهیزات بر روی یک پایه از جنس آلومینیم قرار گرفت و از چند لایه پشم سنگ برای عایق‌بندی مخزن دستگاه و جلوگیری از تبادل حرارتی با محیط آزمایشگاه استفاده شد. برای گرمایش دستگاه از یک المنت سرامیکی با توان ۱۰۰۰ وات و برای کنترل دما در طی آزمایش پیرولیز آبی از یک تابلو برق مجهز به کلید قطع و وصل جریان برق برای کل تابلو، کنتاکتور برای قطع و وصل جریان برق در طی فرآیند کنترل دما، ترموستات برای کنترل دما به صورت پیوسته و ترموکوپل برای خواندن و نمایش دما استفاده گردید. تمام ابزارهای فوق در تابلو برق دستگاه نصب گردیده و به دستگاه متصل می‌گردد تا آماده آزمایش پیرولیز آبی گردد. در شکل ۲ تصویری از دستگاه به همراه درب آن و تجهیزات گرمایشی آن آورده شده است.



شکل ۲: تصویری از از دستگاه پیرولیز آبی به همراه تجهیزات گرمایشی آن

در این مطالعه برای نخستین بار به کمک پیرولیز آبی به بررسی و تحلیل فرآیند بلوغ در نمونه‌های حاوی ماده آلی در منطقه قالی کوه لرستان پرداخته می‌شود. برای انجام آزمایش پیرولیز آبی و مطالعات آزمایشگاهی مربوط به آن نیاز به یک سری نمونه طبیعی حاوی درصد مناسبی از ماده آلی است. نمونه شیل‌های رخنمون یافته در منطقه قالی کوه از پتانسیل مناسبی برای تولید نفت برخوردار هستند و کروژن موجود در نمونه‌های فوق غالبا از نوع II است (علیزاده و حسینی، ۱۳۸۹). در جدول ۱ به کمک روش پیرولیز راک– اول تعدادی از ویژگی‌های ژئوشیمیایی نمونه‌های شیل نفتی قبل از انجام پیرولیز آبی تعیین گردیده است.

جدول ۱: شاخص‌های ژئوشیمیایی حاصل از نتایج آنالیز راک–اول برای نمونه‌ها قبل از انجام پیرولیز آبی.

شاخص‌های ژئوشیمیایی نتایج آنالیز راک – اول نمونه‌های شیل نفتی سازند سرگلو							
S_1(mg/g)	۰/۴۶	S_3CO(mg/g)	۰/۳	PC(%)	۰/۴۳	OICO	۷
S_2(mg/g)	۴/۴	S_3'CO(mg/g)	۰/۴	RC(%)	۳/۹	OI	۵
PI	۰/۰۹	S_3(mg/g)	۰/۲	TOC(%)	۴/۳۳	PyroMINC(%)	۰/۱۱
T_{max}(^{0}C)	۴۱۸	S_3'(mg/g)	۳/۹	HI	۱۰۲	OxiMIN(%)	۰/۲۵

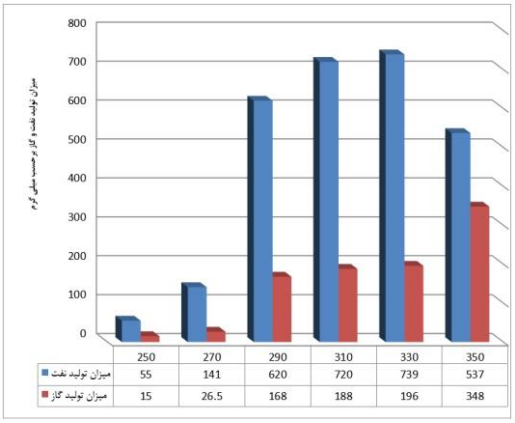
همان طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود ویژگی-های ژئوشیمیایی نمونه قبل از انجام آزمایش پیرولیزآبی به وسیله آنالیز راک- اول به دست آمده است که از این شاخص‌ها و ویژگی‌ها برای بررسی شاخص‌هایی همچون توان تولید نمونه سنگ، میزان بلوغ نمونه‌ها و ... بهره برد. نمونه‌های فوق دارای میزان ماده آلی TOC[۱۵] برابر ۴,۳۳٪ بوده، همچنین مخلوطی از دو نوع کروژن II و III بوده که قسمت اعظم آن از نوع کروژن II و با منشاء دریایی و نفت زاست همچنین میزان دمای بیشینه[۱۶] نمونه‌ها برابر ۴۱۸ درجه سانتی گراد است. نتایج راک – اول نشان دهنده بلوغ پایین نمونه‌ها بوده و همچنین مقادیر (T_{max} =418, S_1=0.46, S_2 =4.4) PI=0.09 نشانگر این موضوع است نمونه‌ها توان مناسبی داشته و در صورت انجام آزمایش پیرولیز آبی بر روی آن‌ها به تولید

هیدروکربن نفتی می‌پردازند که اصطلاحا به شیل نفتی موسوم بوده که پیش‌تر در خصوص آن بحث شد. از حدود ۸۰۰ گرم نمونه به دست آمده از منطقه قالی کوه جهت آزمایش پیرولیز آبی، حدود ۳۰۰ گرم از آن جداسازی گردید و نمونه‌ها مورد آزمایش برای رسیدن به سایز حدود ۱ تا ۲ میلی متر خرد گردیدند، سپس مراحل غربال کردن و همگن سازی بر روی نمونه‌ها انجام گرفت و در نهایت به ۶ بخش هم اندازه از لحاظ وزنی یعنی حدود ۵۰ گرم برای هر بخش نمونه برای انجام آزمایش پیرولیز آبی در ۶ نقطه دمایی متوالی تقسیم شدند، ضمن این که نمونه‌های مورد مطالعه توسط سازمان مدیریت اکتشاف نفت در تهران برای این منظور تهیه گردیده اند. روند آماده سازی نمونه‌ها و همسان سازی سایز آن‌ها و نیز خشک نمودن نمونه و خروج آب از ساختار نمونه به‌طور کامل قبل از انجام آزمایش پیرولیز آبی برای کاهش خطا و افزایش دقت در طی آزمایش پیرولیز آبی است که بسیاری از مطالعات پیرولیز آبی این مرحله با دقت و با جزئیات انجام می پذیرد (Curtis et al, 2004; Senftle et al, 1993). وزن مخصوص یا همان چگالی نمونه‌های مورد آزمایش برابر با ($۱/۵gr/cm^۳$) بوده و با توجه به چگالی توده نمونه سنگ‌های مورد آزمایش و حجم آب مورد استفاده در آن می‌توان از غوطه ور بودن کامل نمونه سنگ‌ها در آب در طی آزمایش پیرولیز آبی اطمینان یافت. آب مایع که در فرآیند پیرولیز آبی نقش مهمی را داراست، در شرایط دمای زیر بحرانی[۱۷] یعنی در دمای کمتر از ۳۷۴ درجه سانتی گراد که برابر نقطه بحرانی آب است و در فاز مایع در این آزمایش مورد استفاده قرار می‌گیرد (Senftle et al, 1993). نمونه‌های شیل نفتی مورد آزمایش با وزن ۵۰ گرم به همراه حدود ۲۱۰cc آب مقطر بدون یون در مخزن دستگاه با حجم ۴۳۰cc قرار گرفته و بعد بستن درب دستگاه و اطمینان از آب‌بندی آن، به وسیله سیستم گرمایش المنت سرامیکی دور مخزن دستگاه و کنترل دمای آن به وسیله ترموستات با دقت ۱- تا ۱+ درجه سانتی گراد دما از دمای محیط تا دمای مورد نظر آزمایش بالا می‌رود، برای نمایش دما نیز از ترموکوپل کالیبره شده از نوع PT100 استفاده می‌گردد. آزمایش پیرولیز آبی برای نمونه-های شیل نفتی منطقه قالی کوه در شش نقطه دمایی ۲۵۰، ۲۷۰، ۲۹۰، ۳۱۰، ۳۳۰ و ۳۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۷۲ ساعت صورت می‌پذیرد. در انتهای زمان آزمایش فشار و دمای نهایی مخزن دستگاه ثبت شده، سیستم حرارتی دستگاه خاموش گردیده و به مدت حدود ۲۴ ساعت دستگاه در دمای محیط سرد می‌شود تا با دمای محیط هم دما شود. بعد از خنک شدن دستگاه فشار سنج مخزن عددی را به عنوان فشار نهایی دستگاه پس از اتمام آزمایش نشان می‌دهد که این فشار ناشی از فشار هیدروکربن گازی تولید شده است، نکته قابل ذکر این است که در خلال آزمایش نیز فشار سنج عددی را نشان می‌دهد که این عدد نیز در حال افزایش بوده و شامل مجموع فشار بخار آب و فشار هیدروکربن تولیدی از نمونه‌ها است، در صورتی که اگر مخزن دستگاه فقط شامل آب باشد فشار سنج عددی را که نشان می‌دهد تنها ناشی از فشار بخار آب بوده و بنابراین فشار مخزن در این حالت از حالت قبلی کمتر است و در آزمایش پیرولیز آبی در مطالعه فوق نیز این موضوع تایید می‌گردد. همان-طور که مشخص است با افزایش دما حجم اغلب مایعات از جمله آب افزایش می‌یابد و به دنبال آن چگالی آب کاهش می‌یابد، در این آزمایش پیرولیز آبی برای نمونه شیل نفتی قالی کوه باید مقدار چگالی آب را در دمای کمینه و نیز در دمای بیشینه تعیین نموده و به دنبال آن میزان انبساط آب در دماهای فوق محاسبه گردد تا مانع از خطرات

احتمالی انفجار ناشی از انبساط آب در دماهای مختلف آزمایش گردد، که البته این موضوع به ظرفیت حجمی مخزن دستگاه پیرولیز آبی و بحث-های طراحی و ایمنی دستگاه مورد آزمایش وابسته است (Senftleet et al, 1993). آزمایش‌های پیرولیز آبی در این مطالعه در دماهای متفاوت و زمان ثابت (۷۲ ساعت) صورت می‌پذیرد، ضمن اینکه در این نوع پیرولیز ترکیبات هیدروکربنی همچون نفت تولید می‌گردد که قابل مطالعه و آنالیز و تحلیل است. نفت به دست آمده از روش پیرولیز آبی از لحاظ خواص فیزیکی و شیمیایی و دیگر موارد تا حدودی شبیه به نفت‌های موجود در سنگ‌های مخزن در طبیعت بوده که این موضوع حتی در مورد ترکیبات گازی حاصل شده از روش پیرولیز آبی با گازهای طبیعی تجمع یافته در مخازن گازی نیز صدق می‌کند، به‌طوری که شباهت‌های از لحاظ خواص ایزوتوپی، نوع و میزان و ساختار ترکیبات موجود در هیدروکربن گازی میان نمونه هیدروکربن گازی حاصل از آزمایش پیرولیز آبی و نمونه ترکیبات گازی موجود در مخازن گازی طبیعت مشاهده می‌شود، مانند مطالعه که توسط لوان و همکاران در این خصوص انجام گرفت (Kotarba et al, 2009). پس از انجام آزمایش پیرولیز آبی بر روی نمونه‌های مورد مطالعه، داده‌هایی مانند میزان تولید نفت و گاز در دماهای متفاوت آزمایش، بیشترین میزان تولید نفت و ویژگی‌های نفت تولیدی، درصد فراوانی ترکیبات تشکیل دهنده نفت و گاز تولید شده و ... حاصل می‌گردد، همچنین داده‌هایی مانند میزان ایزوتوپ کربن ۱۳ برای نفت تولیدی، اطلاعات حاصل از آنالیز کروماتوگرافی گازی بر روی نمونه نفت تولید شده نیز استخراج می‌گردد که می‌توان انواع مختلفی تحلیل و تفسیر بر روی آن ها انجام داده و نتایج مهم و کاربردی را به دست آورد، در ادامه به داده‌های حاصل از پیرولیز آبی برای روی نمونه‌های مورد مطالعه پرداخته می‌شود. همان طور که مشخص است در طی آزمایش پیرولیز آبی ترکیبات هیدروکربنی با مقادیر متفاوت در دماهای مختلف آزمایش تولید می‌گردد. در مطالعه فوق هم نمونه-های مورد نظر پس از انجام آزمایش پیرولیز آبی مقادیری از نفت و گاز را تولید نموده‌اند که در جدول ۲ مقادیر کمی محصولات تولید شده در دماهای مختلف آزمایش آورده شده است، همچنین چگالی اندازه‌گیری شده برای نفت تولیدی در هر دمای آزمایش در جدول ذیل آورده شده است. در شکل ۳ نیز میزان تولید نفت و گاز بر حسب میلی گرم در قالب یک نمودار ستونی در دماهای متفاوت آورده شده است.

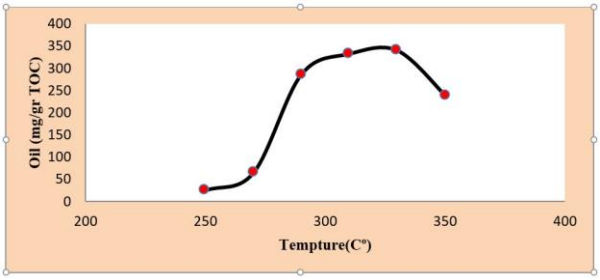
جدول ۲: میزان هیدروکربن تولیدی در طی آزمایش پیرولیز آبی در دماهای آزمایش

چگالی نفت (gr/cm^3)	گاز تولیدی (mgr)	نفت تولیدی (mgr)	دمای آزمایش (C^0)
۰/۹۸	۱۵	۵۵	۲۵۰
۰/۹۸	۲۶/۵	۱۴۱	۲۷۰
۰/۹۵	۱۶۸	۶۲۰	۲۹۰
۰/۹۴	۱۸۸	۷۲۰	۳۱۰
۰/۹۴	۱۹۶	۷۳۹	۳۳۰
۰/۹۲	۳۴۸	۵۳۷	۳۵۰



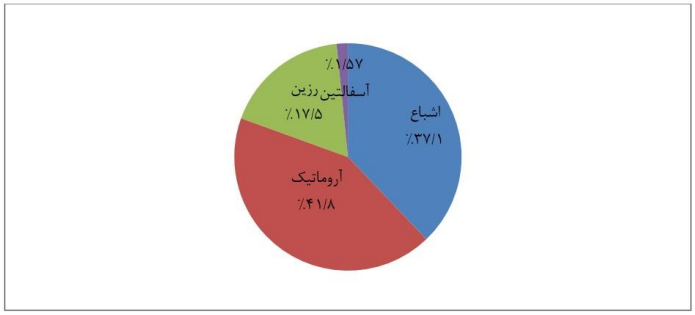
شکل ۳: نمودار ستونی مربوط به محصولات هیدروکربنی پیرولیز آبی در دماهای متفاوت

در شکل ۴ میزان نفت تولید شده در دماهای مختلف در آزمایش پیرولیز آبی بر حسب میلی گرم برگرم TOC در مخرج آورده شده است که در دمای ۳۳۰ درجه سانتی گراد بیشترین میزان نفت تولید گردیده است:



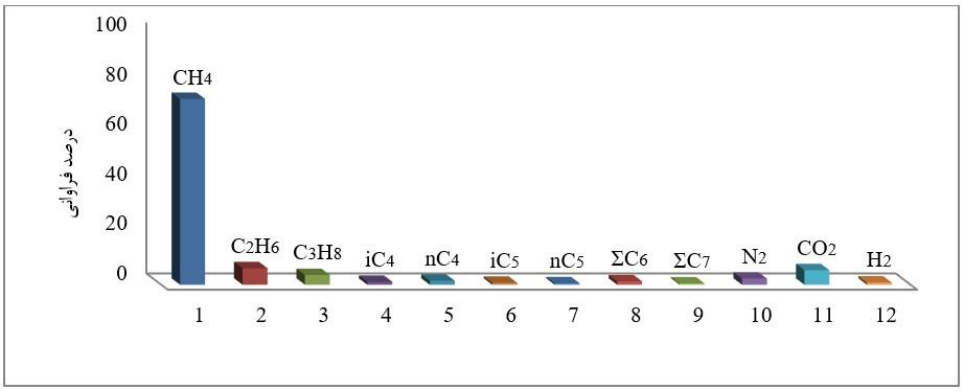
شکل ۴: میزان نفت تولیدی در دماهای مختلف آزمایش بر حسب میلی گرم تولیدی بر گرم ماده آلی موجود در نمونه-های مورد مطالعه

در شکل ۵ میزان درصد ترکیبات تشکیل دهنده نفت در دمای فوق به صورت نمودار دایره‌ای تنظیم گردیده است، همان طوری که در نمودار مشاهده می‌گردد قسمت عمده نفت تولیدی مربوط به ترکیبات اشباع و آروماتیک بوده و درصد کمتری از آن را ترکیبات رزین و درصد ناچیزی را ترکیبات آسفالتین تشکیل می‌دهند.



شکل ۵: نمودار دایره‌ای مربوط به درصد ترکیبات تشکیل دهنده نفت در دمای ۳۳۰ درجه سانتی گراد حاصل از پیرولیز آبی.

در دمای ۳۳۰ درجه سانتی گراد میزان درصد ترکیبات تشکیل دهنده هیدروکربن گازی و گازهای غیر هیدروکربنی (CO_2، N_2، H_2) به صورت نمودار ستونی در شکل ۶ تنظیم گردیده است همچنین در جدول ۳ نیز برای همان دمای موردنظر مقادیر ایزوتوپ C_{13} برای ترکیبات مختلف گازی تولید شده تنظیم گردیده است، ضمن این که داده-های ایزوتوپی کربن ۱۳ از مرکز تحقیقات فرانهوفر[۱۸] در آلمان تهیه گردیده‌اند. همان طور که در شکل ۶ مشاهده می‌گردد قسمت عمده گاز تولیدی را ترکیب گازی متان تشکیل می‌دهد و ترکیبات سنگین‌تر از متان درصدهای پایین‌تر را تشکیل می‌دهند. در جدول ۳ مقادیر ایزوتوپ C_{13} ترکیبات گازی آورده شده است.

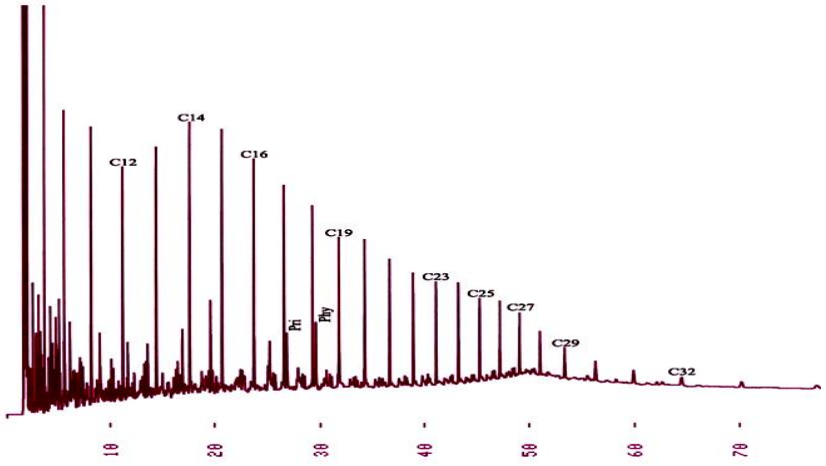


شکل ۶: درصد فراوانی ترکیبات مختلف هیدروکربنی و غیر هیدروکربنی در محصول گازی از پیرولیز آبی در دمای ۳۳۰ درجه سانتی گراد

جدول ۳: مقادیر ایزوتوپ C_{13} برای محصولات گازی حاصل از پیرولیز آبی در دمای ۳۳۰ درجه سانتی گراد

ترکیبات گازی حاصل از پیرولیز آبی	میزان ایزوتوپ C_{13}
$\delta C_{13}(CH_4)$	-۳۹/۴۸
$\delta C_{13}(C_2H_6)$	-۲۹/۲۳
$\delta C_{13}C(C_3H_8)$	-۲۷/۳۲
$\delta C_{13}(iC_4H_{10})$	-۲۷/۱۱
$\delta C_{13}C(nC_4H_{10})$	-۲۷/۳۷
$\delta C_{13}C(CO_2)$	-۲/۷۶

به کمک شاخص‌ها و معیارهای بایومارکری و انواع آن‌ها می‌توان در مواردی همچون تشخیص نوع محیط رسوبی ماده آلی، منشاء محصولات هیدروکربنی تولید شده، سن و شاخص زمانی هیدروکربن تولیدی، شاخص میزان بلوغ ماده آلی و هیدروکربن تولیدی و ... را مورد تحلیل و بررسی قرار داده و به نتایج کاربردی و مهمی دست یافت. در شکل ۷ نمودار کروماتوگرافی گازی نفت تولید شده در دمای ۳۳۰ درجه سانتی گراد آورده شده است.



شکل ۷: کروماتوگرافی گازی نفت تولیدی از پیرولیز آبی در دمای ۳۳۰ درجه سانتی گراد

همان طور که در شکل ۷ مشخص است دو ترکیب بایومارکری پریستان[۱۹] و فیتان[۲۰] به ترتیب در کنار آلکان‌های نرمال $n\text{-}C_{17}$ و $n\text{-}C_{18}$ پیک دارند، دو بایومارکر یاد شده می‌توانند در تعیین میزان بلوغ ماده آلی، شرایط رسوبی اکسیدان و احیا و ... به عنوان یک شاخص معتبر به کار گرفته شوند. در جدول ۴ نیز داده‌های کروماتوگرافی گازی نفت حاصل از پیرولیز آبی در دمای ۳۳۰ درجه سانتی گراد را نشان می‌دهد. در جدول ۵ تعدادی از ویژگی‌های نفت تولید شده از قبیل میزان سولفور، میزان فلزات شاخص مانند نیکل و وانادیم و ... به صورت جدول ۵ آورده شده است که توسط موسسه تحقیقاتی فرانهوفر به دست آمده‌اند.

جدول ۴: نتایج حاصل از کروماتوگرافی گازی برای نفت تولید شده در دمای ۳۳۰ درجه سانتی گراد

کروماتوگرافی گازی (GC)	
[۲۱]CPI	۱/۰۱
Pri/Phy	۰/۹۵
Pri/$n\text{-}C_{17}$	۰/۴۸
Phy/$n\text{-}C_{18}$	۰/۵۷

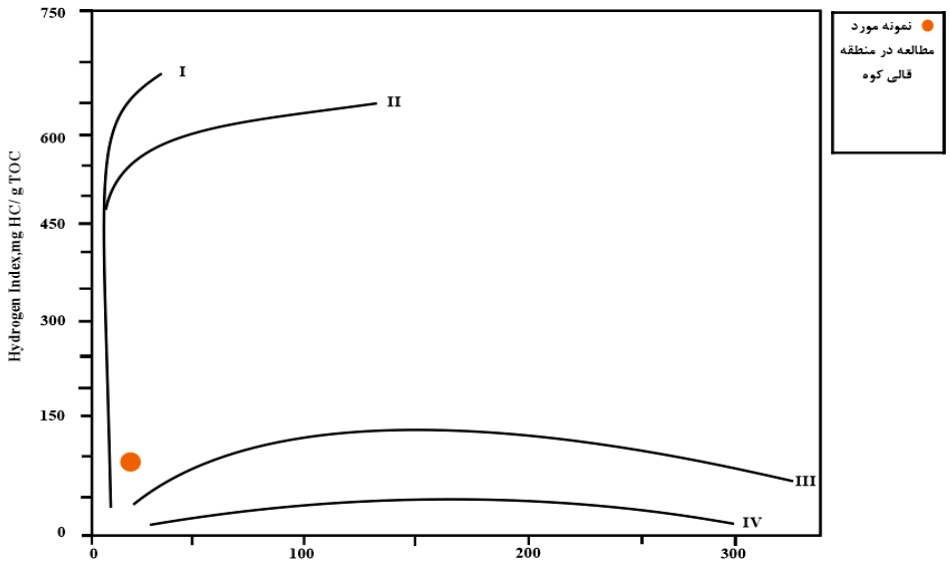
جدول ۵: ویژگی‌های نفت تولید شده از پیرولیز آبی در دمای ۳۳۰ درجه سانتی گراد.

ویژگی‌ها و شاخص‌های نفت تولیدی از پیرولیز آبی	
میزان سولفور بر حسب ٪	۰/۲۳
میزان ایزوتوپ کربن C_{13}	-۲۶/۷۸
میزان فلز Ni بر حسب ppm	۱۷/۵
میزان فلز Va بر حسب ppm	۲۱/۲۵
نسبت Va/Ni+Va	۰/۵۴

در این بخش داده‌های حاصل از پیرولیز آبی در مطالعه فوق به صورت نمودار، جدول و ... تنظیم گردیده است و می‌توان در خصوص تجزیه و تحلیل داده فوق بحث نموده و به نتایج مناسب و کاربردی در ارتباط با آن‌ها دست یافت که در بخش بعدی به آن پرداخته می‌شود.

بحث و نتایج

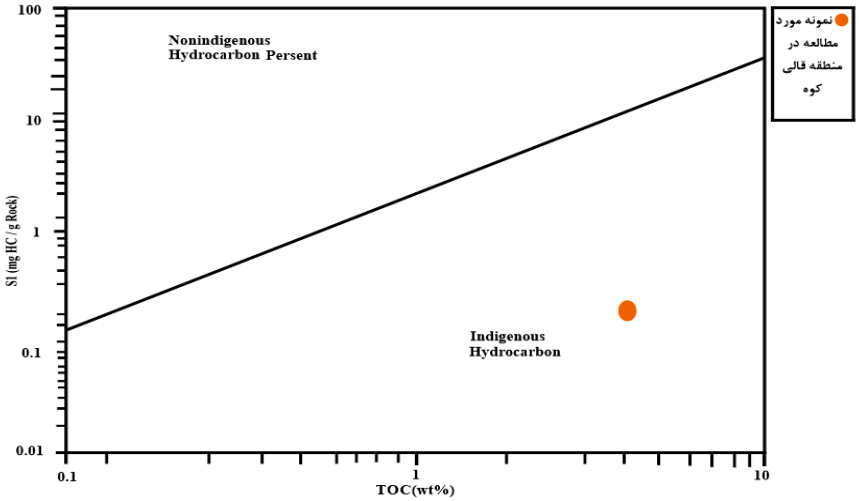
در مطالعه حاضر پیش از انجام پیرولیز آبی بر روی نمونه‌های شیل نفتی مورد مطالعه، آنالیز راک – اول بر روی نمونه‌ها انجام می‌شود که مشخصات ژئوشیمیایی حاصل از آن‌ها توصیف مناسبی از نمونه‌های حرارت ندیده را ارایه می‌دهد به کمک اطلاعات فوق می‌توان به مواردی همچون نوع مواد آلی (کروژن)، میزان بلوغ نمونه‌ها، تشخیص آلوده بودن نمونه‌ها به ترکیبات نفتی و ... دست یافت. در جدول ۱ شماری از شاخص‌های ژئوشیمیایی آورده شده است، به عنوان نمونه میزان پارامتر S_1 پایین و S_2 بالا نشان دهنده این است که نمونه مورد مطالعه در مرحله نابالغ بوده و درصورت قرار گرفتن در شرایط آزمایش پیرولیز مقدار قابل توجهی هیدروکربن تولید می‌نماید و به عبارتی دارای توان هیدروکربن زایی بالایی است. در مطالعه شکاری فرد و همکاران در سال ۲۰۱۹ بر روی نمونه‌های شیل‌های نفتی از سازند گرو در منطقه قالی کوه در رشته کوه زاگرس در ایران به وسیله پیرولیز راک – اول مقادیر دمای بیشینه نمونه‌ها بین ۴۴۱-۴۲۳ درجه سانتی گراد و شاخص تولید[۲۲] بین ۰/۰ تا ۰/۱۸ بیان می‌کند که نمونه‌ها دارای سطح بلوغ پایین تا متوسط هستند که با نتایج مطالعه فوق در خصوص نمونه‌ها تا حدودی مطابق است (Shekarifard et al, 2019). به کمک شاخص هیدروژن و شاخص اکسیژن می‌توان نوع ماده آلی (کروژن) نمونه‌های شیل نفتی مورد مطالعه را تعیین نمود، به گونه‌ای که اگر این دو مقدار بر حسب یکدیگر به صورت نمودار رسم گردند نموداری به نام ون کرولن[۲۳] حاصل می‌شود که در شکل ۸ آورده شده است.



شکل ۸: نمودار شاخص هیدروژن در برابر کل کربن آلی (نمودار ون کرولن) برای تعیین نوع ماده آلی

همان طور که موقعیت نقطه نارنجی رنگ در نمودار شکل ۸ مشخص است، نوع ماده آلی موجود در نمونه‌ها کروژن دسته II بوده که دارای منشاء دریایی تا دریاچه‌ای با موجودات زنده مختص این محیط‌های فوق است که منشاء مواد آلی تشکیل دهنده موجود در نمونه‌ها هستند. به کمک شاخص S_1 و میزان کل کربن آلی و رسم آن‌ها به صورت نمودار می‌توان راجع به آلودگی نمونه‌های مورد مطالعه به ترکیبات نفتی بحث نمود. با توجه به نمودار شکل ۸ نمونه‌های شیل نفتی در مطالعه فوق

دچار آلودگی نفتی نبوده و هیدروکربن (ترکیبات نفتی) آن‌ها از نوع برجا است که منشاء آن مربوط به خود نمونه‌ها است، در صورتی که اگر میزان شاخص S_1 بالا بوده و مقدار کل کربن آلی پایین باشد طبق نمودار می‌توان بیان نمود که نمونه‌ها حاوی هیدروکربن نابرجا بوده که نشان دهنده این موضوع است که نمونه دچار آلودگی نفتی بوده و هیدروکربن (ترکیبات نفتی) از جای دیگر وارد نمونه شده و منشاء آن مربوط به مواد آلی موجود در نمونه‌ها نیست. در شکل ۹ موقعیت نقطه مشخص شده به خوبی عدم آلودگی نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

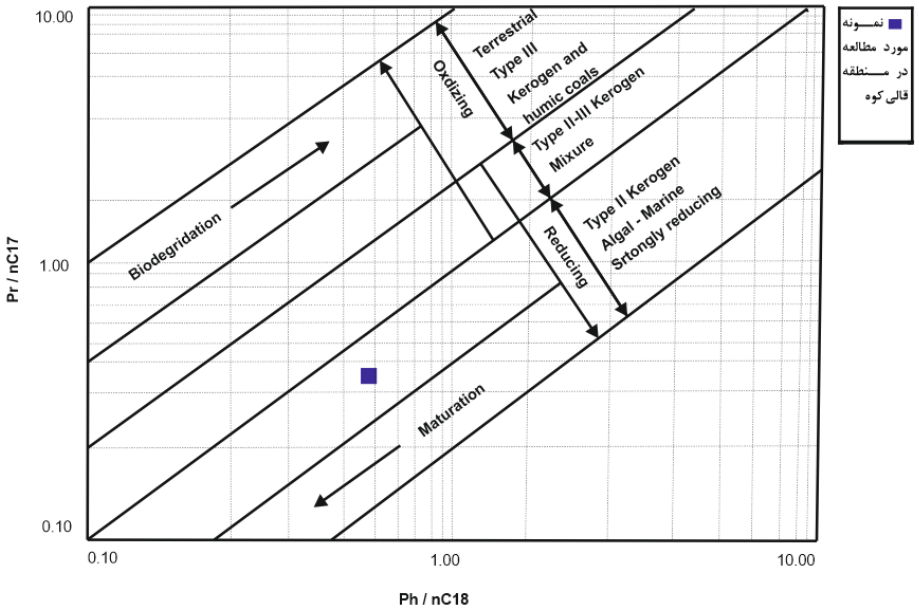


شکل ۹: نمودار شاخص S_1 در برابرمیزان کل کربن آلی برای تعیین آلودگی نمونه‌های مورد مطالعه

همان گونه که پیش‌تر هم عنوان شد دمای بیشنه نمونه‌ها که از آنالیز راک- اول به دست آمده است برابر با ۴۱۸ درجه سانتی گراد بوده و با توجه به اینکه این مقدار از دمای ۴۲۵ درجه سانتی گراد که محدوده شروع بلوغ ماده آلی است کمتر است، بنابراین نمونه‌ها در مرحله نابالغ قرار دارند. شاخص اکسیژن نیز برابر ۷ است که مقدار پایین آن به دلیل این است که نمونه‌ها در سطح زمین و در معرض اکسید شدن و از بین رفتن ماده آلی قرار نگرفته‌اند. شاخص تولید نیز برابر با ۰/۰۹ بوده که مقدار پایین آن به این دلیل است که میزان هیدروکربن تولیده شده از قبل پایینی داشته یا به عبارتی S_1 پایین بوده و دارای S_2 بالا است که نشان دهنده این است که توان مناسب برای تولید هیدروکربن دارد و در نتیجه شاخص تولید که برابر S_1/S_1+S_2 است، در مجموع کاهش می‌یابد و نشانگر بلوغ پایین نمونه‌ها است. همان طور پیش‌تر هم ذکر شد در آزمایش پیرولیز آبی بلوغ ماده آلی به صورت مصنوعی و در شرایط آزمایشگاهی اتفاق می‌افتد و خروجی آن تبدیل ماده آلی به محصولات هیدروکربنی (نفت و گاز) در پایان آزمایش است، بنابراین تحلیل و بررسی روند تولید نفت و گاز در دماهای متفاوت آزمایش پیرولیز آبی کمک شایانی به رصد مراحل مختلف بلوغ ماده آلی در طی آزمایش و تبدیل آن به انواع محصولات هیدروکربنی می‌نماید. همان طور که در جدول ۲ و شکل ۳ که در بخش قبل آورده شده مشخص است، روند تولید نفت و گاز در دماهای متفاوت آزمایش به صورت افزایشی است، به‌طوری که تولید ترکیبات گازی (مجموع گازهای هیدروکربنی و غیر هیدروکربنی) از پایین‌ترین دما تا بالاترین دما در آزمایش پیرولیز آبی به صورت ملایم افزایش می‌یابد، به این علت که علاوه بر تولید

گاز از ماده آلی (کروژن) در دماهای بالاتر آزمایش به علت شکست حرارتی و تجزیه ترکیبات نفت تولیده شده احتمال تولید گاز از این طریق نیز وجود دارد و بنابراین در مجموع روند تولید گاز در کل دماهای آزمایش افزایشی است، ضمن این که نمونه‌های مورد مطالعه مخلوطی از کروژن های نوع II و III (عمدتا نوع II) می‌باشند، تمایل به تولید گاز در این نمونه‌ها قابل ملاحظه است. در خصوص تولید ترکیبات نفتی نیز روند فوق مشابه ترکیبات گازی است با این تفاوت که تولید نفت تا یک دمای مشخص (۳۳۰ درجه سانتی گراد) افزایش یافته و بعد از آن روند کاهشی رخ می‌دهد که علت این امر احتمالا به دلیل تجزیه حرارتی و شکست ترکیبات نفتی به هیدروکربن های گازی است که سبب کاهش تولید نفت در دماهای بالاتر آزمایش می-گردد. همان طور که پیش‌تر عنوان گردید طبق نمودار شکل ۳ در بخش قبل بیشترین تولید نفت در دمای ۳۳۰ درجه سانتی گراد اتفاق می‌افتد و بعد از این دما روند کاهش تولید نفت رخ می‌دهد، بنابراین در این خصوص حداکثر نفتی را که در دمای ۳۳۰ درجه سانتی گراد تولید می‌گردد، مورد بررسی و آنالیز قرار گرفته است. در مطالعات پیرولیز به ویژه پیرولیز آبی نمونه‌های حاوی ماده آلی، درصد ترکیبات تشکیل دهنده نفت با یکدیگر متفاوت بوده به گونه‌ای که سبب طبقه‌بندی انواع نفت بر این اساس می‌گردد، به عنوان مثال اکثر نفت موجود در مخازن اقصی نقاط دنیا از نوع نفتنیک (اشباع)- آروماتیک است که نمونه نفت تولید شده در این آزمایش نیز از همین نوع نفت ذکر شده است. از سوی دیگر از دیدگاه شاخص ایزوتوپ کربن ۱۳ نیز ترکیبات فوق قابل بررسی و تحلیل است که در مطالعه فوق ترکیب درصد اجزا نفت تولیدی در یک دمای ۳۳۰ درجه سانتی گراد که بیشترین تولید نفت نیز رخ داده مشخص گردیده است. در بسیاری از مطالعات پیرولیز (پیرولیز آبی و راک – اول) میزان ترکیبات مختلف در دماهای آزمایش استخراج گردیده و با هم مقایسه و مورد بررسی قرار می‌گیرد به عنوان نمونه معمولا ترکیب گازی متان دارای میزان ایزوتوپ کربن ۱۳ کمتر (منفی‌تر) نسبت به سایر ترکیبات سنگین‌تر است که می‌تواند ناشی از ساختار مولکولی ساده و وزن مولکولی سبک‌تر آن نسبت به بقیه ترکیبات سنگین‌تر است. در مطالعه حاضر استخراج ترکیبات مختلف تشکیل دهنده در دمای ۳۳۰ درجه سانتی گراد صورت پذیرفته است، شاید بتوان علت درصد بالای ترکیب گازی متان در گاز تولیدی را این گونه توجیه نمود که گاز متان علاوه بر تولید شدن از بلوغ ماده آلی (کروژن) در دماهای بالاتر آزمایش و بعد از مرحله بلوغ از شکست ترکیبات هیدروکربنی نیز حاصل می‌گردد که سبب درصد بالاتر آن نسبت به سایر ترکیبات گازی می‌گردد. در مطالعه حاضر آنالیز کروماتوگرافی گازی در دمای ۳۳۰ درجه سانتی گراد انجام شده است. همان‌طور که در شکل ۷ در بخش قبل مشاهده گردید، میزان فراوانی آلکان های نرمال C_{27}، C_{29} و C_{32} نسبت به سایر آلکان‌های نرمال کمتر بوده و به عبارتی دارای ارتفاع پیک کمتری است که چنین وضعیتی می‌تواند نشان دهنده این موضوع باشد که نفت تولید شامل درصد کمتری از آلکان‌های نرمال بلند زنجیر و به عبارتی سنگین بوده و درصد ترکیبات سبکتر یا آلکان‌های کوتاه زنجیر بیشتر است که این ویژگی در نفت تولیدی می‌تواند به منشاء مواد آلی که نفت تولیدی از آن‌ها مشتق می‌شود و همچنین محیط رسوبی نمونه‌های مورد مطالعه مرتبط باشد. در جدول ۴ که در بخش قبل آورده شده است، با توجه به داده-های کروماتوگرافی گازی می‌توان با مقایسه تعدادی از شاخص‌های بایومارکری با داده‌های فوق مواردی همچون محیط رسوبی نمونه‌ها، نوع رسوبات، منشا

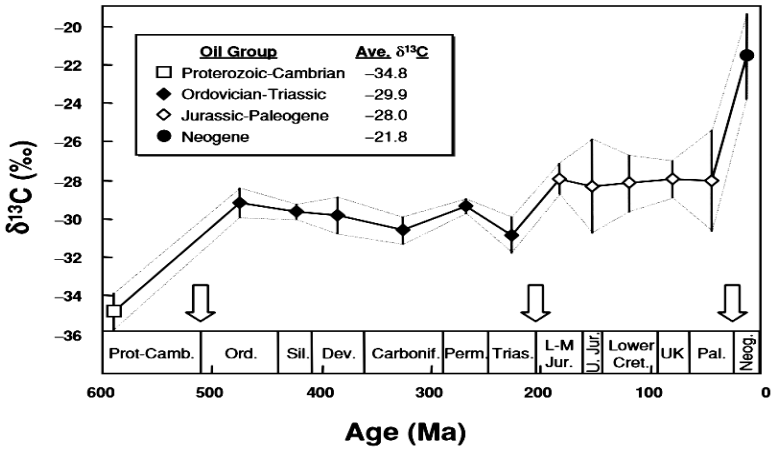
نفت تولیدی (کربناته، شیلی و دلتایی) و میزان بلوغ ماده آلی را مشخص نمود. برای نمونه نسبت $Pri / Phy<2$ و $Pri / n\text{-}C_{17} < 0.5$ و $Va / Ni+Va$ با میزان بالا در نفت نشان دهنده این است که نفت تولیدی دارای منشاء رسوبات در محیط دریایی است که با توجه به نسبت‌های فوق نفت تولید شده در این مطالعه مربوط به محیط رسوبی دریایی است همچنین میزان درصد وزنی سولفور بین 0.2 تا 0.5 و اندیس ترجیحی کربن $1<CPI^{23}<1/5$ نشان دهنده نفت تولید شده با منشاء رسوبات شیلی در محیط دریایی است که با توجه به شاخص‌های ذکر شده در بالا نفت تولیدی در این مطالعه نیز دارای منشاء رسوبات شیلی با محیط دریایی است. در شکل ۱۰ نمودار $Pri/n\text{-}C_{17}$ بر حسب $Phy/n\text{-}C_{18}$ رسم گردیده است که می‌توان به کمک آن محیط رسوبی و نوع ماده آلی را مشخص نمود، برای مطالعه حاضر با توجه به مقادیر نسبت‌های پریستان و فیتان به آلکان‌های نرمال داده فوق به صورت نقطه آبی رنگ در نمودار شکل ۱۰ مشخص گردیده است که نشان می‌دهد ماده آلی موجود نمونه‌های شیل نفتی مورد مطالعه عمدتا از کروژن نوع II بوده و در محیط رسوبی دریایی با شرایط احیایی نهشته شده‌اند که با توجه به این که رسوبات با جنس شیلی در محیط‌های احیایی و دریایی و دریاچه‌ای نهشته می‌شوند، این موضوع مورد مطابقت قرار می-گیرد. در مجموع با توجه به ویژگی‌های به دست آمده برای نفت تولیدی در دمای ۳۳۰ درجه سانتی گراد می‌توان نتیجه گرفت نفت تولید شده به دلیل پایین بودن درصد فراوانی ترکیبات رزین و آسفالتین در آن و همچنین درصد وزنی نسبتا پایین سولفور به عنوان نمونه نفت تولیدی با کیفیت مناسب به شمار می‌رود.



شکل ۱۰: نمودار نسبت‌های بایومارکرهای پریستان و فیتان به آلکان‌های نرمال و شاخص‌های محیط رسوبی و انواع کروژن.

میزان ایزوتوپ کربن نفت C_{13} تولیدی که در جدول ۵ آمده است، بر طبق نمودار بعد در شکل ۱۱ میتوان سن زمین‌شناسی آن را به صورت حدودی تعیین نمود. مقدار ایزوتوپ کربن ۱۳ برای نفت تولید شده برابر با ۲۶/۷۸- بوده که طبق نمودار شکل ۱۱ سن نفت حدودا برابر با دوره ژوراسیک به

دست می‌آید و با توجه به این که سن زمین‌شناسی سازند سرگلو هم برابر دوره ژوراسیک میانی است، با این تطابق نسبتا مناسب بین نفت تولید شده و سن نمونه‌ها می‌توان بیان نمود که نمودار فوق نمودار مناسبی برای این بررسی این موضوع است (Peters et al, 2005).



شکل ۱۱: میزان متوسط ایزوتوپ کربن C_{13} هیدرورکربن های نفتی در برابر سن دوران زمین زمین‌شناسی (Peters et al, 2005).

مسائل اقتصادی و هزینه استخراج و بهره‌برداری از منابع شیل نفتی حال حاضر و به صرفه بودن آن نیز باید مد نظر قرار گیرد. در مطالعه حاضر بیشترین میزان تولید نفت حدود ۰/۷۴ گرم به ازای ۵۰ گرم نمونه شیل نفتی در دمای ۳۳۰ درجه سانتی گراد است، ضمن این که چگالی نفت تولیدی در دمای فوق برابر با ۰/۹۴ گرم بر سانتی متر مکعب بوده که با در نظر گرفتن یک تناسب ساده برای هر ۱۰۰۰ کیلوگرم (۱ تن) نمونه شیل نفتی مورد مطالعه مقدار ۱۵/۷۲ لیتر نفت حاصل می‌شود. متوسط هزینه تولید یک بشکه نفت حاصل از نمونه‌های شیل نفتی در کشور آمریکا حدود ۶۰ دلار است از طرفی قیمت تولید یک بشکه نفت خام کمتر از ۶۰ دلار است، در نتیجه زمانی استخراج و بهره‌برداری از منابع شیل نفتی صرفه اقتصادی خواهد داشت که قیمت تمام شده برای تولید یک بشکه نفت خام از ۶۰ دلار فراتر رود. بنابراین در کشور ما هم با توجه به وجود این منابع بالقوه و نامتعارف انرژی یعنی شیل‌های نفتی بحث‌های اقتصادی و صرفه این منابع مطرح است، که این موضوع زمانی اهمیت بیشتری می‌یابد که در سال-های آتی و با کاهش نفت و گاز موجود در ذخایر فعلی و همچنین افزایش قیمت تمام شده نفت، منابع شیل نفتی جایگاه ویژه‌ای در خصوص تامین انرژی در جهان و نیز در کشورمان می‌توانند ایفا نمایند.

نتیجه‌گیری

روش پیرولیز آبی به عنوان یک ابزار کارآمد و روشی‌نوین در بین سایر روش‌های پیرولیز معمول می‌تواند با شبیه‌سازی فرآیند بلوغ ماده آلی به صورت مصنوعی در تعیین و بررسی ابعاد فرآیند بلوغ راه گشا و موثر باشد. در مطالعه حاضر به بررسی نمونه شیل‌های نفتی سازند سرگلو در منطقه قالی کوه در استان لرستان ایران توسط آزمایش پیرولیز آبی پرداخته شده است. برای انجام آزمایش فوق نیاز به طراحی و ساخت یک دستگاه با تجهیزات متناسب با شرایط آزمایش پیرولیز آبی

بود که این عمل انجام پذیرفت. پس از ساخت دستگاه نمونه‌های شیل نفتی قالی کوه توسط پیرولیز آبی مورد آزمایش قرار گرفته و نتایج کاربردی و مهمی حاصل گردید. قبل از انجام آزمایش نیز آنالیز راک – اول بر روی نمونه‌های حرارت ندیده انجام شد که نشان داد نمونه‌ها در حالت اولیه و قبل از انجام آزمایش در مرحله نابالغ قرار داشته و دارای توان مناسبی برای تولید هیدروکربن بوده‌اند و از سوی دیگر غنای قابل قبولی از ماده آلی را دارا هستند (TOC=۴/۳۳)، بنابراین در مجموع و با توجه به مشخصات ذکر شده برای نمونه‌های مورد مطالعه می‌توان آن‌ها را گزینه مناسبی برای انجام پیرولیز آبی به حساب آورد. مهم‌ترین خروجی پیرولیز آبی نفت و گاز تولید شده پس از اتمام آزمایش است که در مطالعه فوق هم محصولات هیدروکربنی تولید شده در انتهای آزمایش جمع‌آوری گردید. بیشترین میزان تولید نفت در دمای ۳۳۰ درجه سانتی گراد رخ می‌دهد که مقدار آن برابر ۷۳۹ میلی گرم نفت به ازای ۵۰ گرم نمونه است. نفت فوق با توجه به درصد وزنی سولفور نسبتا پایین و درصد فراوانی پایین ترکیبات رزین و آسفالتین دارای کیفیت نسبتا مناسبی است. در مطالعه حاضر میزان نفت تولیدی محاسبه شده برای هر تن شیل نفتی در منطقه مورد مطالعه مقدار ۱۵/۷۲ لیتر است. در واقع مطالعه فوق این موضوع را روشن می‌سازد که به کمک روش‌های آزمایشگاهی همچون پیرولیز آبی می‌توان در مقیاس بسیار کوچک تولید ترکیبات هیدروکربنی مانند نفت را از نمونه‌های شیل نفتی را ارزیابی نموده و به کمک محاسبات و تخمین با دقت مناسب میزان تولید نفت را در مقیاس بزرگ در حد تن و بالاتر از آن تعیین و ارزیابی نمود که آیا به عنوان مثال منطقه مورد مطالعه صرفه اقتصادی برای استخراج و بهره‌برداری را دارد یا خیر، بنابراین در مجموع می‌توان روش پیرولیز آبی را به عنوان یک ابزار کارآمد در این خصوص پیشنهاد نمود که می‌تواند با مطالعات و بررسی‌های بیشتر در این زمینه نقش مهمی را ایفا نماید و به گسترش استخراج و بهره‌برداری از منابع شیل نفتی در سال-های آینده کمک شایانی بنماید.

پانوشت

1-Oil Shale
2-Green River Formation
3-Eocen
4-Bitumen
5-Cambrian
6-Tertiary
7-Catagensis
8-Kerogen
9-Pyrolysis
10-Hydrous Pyrolysis
11-Cracking
12-Vitrinite Reflection
13-H2S Gas
14-Gharb Formation
15-Total Organic Carbon
16-Temprature Maximum
17-Subcritical Temprature
18-Fraunhofer
19-Pristane
20-Phytane
21-Carbon Preference Index
22-Production Index
23-Vankerovlen

منابع

-رضایی، م.ر.، ۱۳۹۳. زمین‌شناسی نفت، چاپ ۷، سازمان آموزشی و انتشاراتی علوی، تهران، ۵۵۲ ص.

-زینل زاده، ا. و کمالی، م.ر.، ۱۳۸۴. مقدمه‌ای بر سیستم‌های نفتی ناحیه لرستان (مقاله مروری)، مجله پژوهش نفت، دوره ۱۵، شماره ۵۱، ص ۷۲-۷۸.

-علیزاده، ب. و حسینی، س.ح.، ۱۳۸۹. ارزیابی توان هیدروکربورزایی و شرایط رسوبگذاری سازند سرگلو در میدان نفتی مسجد سلیمان، مجله علوم زمین، سال ۱۹، شماره ۷۵، ص ۱۷۳- ۱۷۸.

-فریدونی، م.، لطفی، م.، رشید نژاد عمران، ن. و رشیدی، م.، ۱۳۹۴. ارزیابی ژئوشیمیایی عناصر کمیاب شیل‌های نفتی قالی کوه (جنوب باختر الیگودرز) با استفاده از روش‌های تجزیه عنصری و پیرولیز راک- اول، مجله علوم زمین، دوره ۲۵، شماره ۹۸، ص ۱۷۱-۱۸۰.

-محبوبی پور، ح.، کمالی، م.ر. و سلگی، ع.، ۱۳۹۴. ارزیابی ژئوشیمیایی سازند گرو در طاقدیس‌های انجیر و کبیرکوه در جنوب غرب ناحیه لرستان، مجله پژوهش نفت، دوره ۲۵، شماره ۲-۸۵، ص ۱۴۵- ۱۵۹.

-یوسفی، م. و نظری بدیع، ا.، ۱۳۹۴. ارزیابی خصوصیات ژئوشیمیایی مواد آلی سازند گرو (کرتاسه پیشین) در جنوب لرستان، مجله رسوب شناسی کاربردی، دوره ۳، شماره ۵، ص ۱-۱۱.

-Akande, S.O., Lewan, M.D., Egenhoff, S., Adekeye, O., Ojo, O.J. and Peterhansel, A., 2015. Source rock potential of lignite and interbedded coaly shale of the Ogwashi-Asaba Formation, Anambra basin as determined by sequential hydrous pyrolysis, International Journal of Coal Geology, v. 150-151, p. 224-237.

-Curtis, J.B., Kotarba, M.J., Lewan, M.D. and Więcław, D., 2004. Oil/source rock correlations in the Polish Flysch Carpathians and Mesozoic basement and organic facies of the Oligocene Menilite Shales: Insights from hydrous pyrolysis experiments, in Organic Geochemistry, Organic Geochemistry, v. 35, p. 1573-1596.

-Birdwell, J.E., Lewan, M.D., Bake, K.D., Bolin, T.B., Craddock, P.R., Forsythe, J.C. and Pomerantz, A.E., 2018. Evolution of sulfur speciation in bitumen through hydrous pyrolysis induced thermal maturation of Jordanian Ghareb Formation oil shale, Fuel, v. 219, p. 214-222.

-Kotarba, M.J., Curtis, J.B. and Lewan, M.D., 2009. Comparison of natural gases accumulated in Oligocene strata with hydrous pyrolysis gases from Menilite Shales of the Polish Outer Carpathians, Organic Geochemistry, v. 40, p. 769-783.

-Lewan, M.D. and Kotarba, M.J., 2014. Thermal-maturity limit for primary thermogenic-gas generation from humic coals as determined by hydrous pyrolysis, AAPG Bulletin, v. 98, p. 2581-2610.

-Lewan, M.D. and andRoy, S., 2011. Role of water in hydrocarbon generation from Type-I kerogen in Mahogany oil shale of the Green River Formation, Organic Geochemistry, v. 42, p. 31-41.

-Li, R., Jin, K. and Lehrmann, D.J., 2008. Hydrocarbon potential of Pennsylvanian coal in Bohai Gulf Basin, Eastern China, as revealed by hydrous pyrolysis, International Journal of Coal Geology, v. 73, p. 88-97.

-Peters, K.E., Walters, C.C. and Moldowan, J.M., 2005. The biomarker guide volume 1: Cambridge University Press, United Kingdom, 488 p .

-Ruble, T.E., Lewan, M.D. and Philp, R.P., 2001. New insights on the green River petroleum system in the Uinta basin from hydrous pyrolysis experiments, AAPG Bulletin, v. 85, p. 1333-1371.

-Senftle, J.T., Landis, C.R. and McLaughlin, R.L., 1993. Organic Geochemistry Principles and Applications: Springer Science, Business Media New York, 862 p.

-Shekarifard, A., Daryabandeh, M., Rashidi, M., Hajian, M. and Röth, J., 2019. Petroleum geochemical properties of the oil shales from the Early Cretaceous Garau Formation, Qalikuh locality, Zagros Mountains, Iran, International Journal of Coal Geology, v. 206, p. 1-18.
-Spigolon, A.L.D., Lewan, M.D., Barros Penteado, H.L. de., Coutinho, L.F.C. and Mendonça Filho, J.G., 2015. Evaluation of the petroleum composition and quality with increasing thermal maturity as simulated by hydrous pyrolysis: A case study using a Brazilian source rock with Type I kerogen, Organic Geochemistry, v. 83-84, p. 27-53.
-Wu, Y., Ji, L., He, C., Zhang, Z. and Zhang, M., 2016. The effects of pressure and hydrocarbon expulsion on hydrocarbon generation during hydrous pyrolysis of type-I kerogen in source rock, Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 34, p. 1215-1224.