



## مجموعه مقالات

# کنفرانس بین المللی تکنولوژیک ها که جدید در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی

International Conference on the:  
New Technologies in the Oil,  
Gas & Petrochemical Industries



برگزار کننده  
انجمن مهندسی گاز ایران

اردیبهشت ۱۳۹۸



## مجموعه مقالات

# کنفرانس بین المللی فناوری‌های جدید در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی

۱۴-۱۵ اردیبهشت ماه ۱۳۹۸

دانشگاه تهران

برگزارکننده: انجمن مهندسی گاز ایران

شماره مجوز ISC: ۹۷۱۸۰-۲۲۵۰۷

مجوز وزارت علوم، تحقیقات و فناوری به شماره ۱۶/۲۴۷۲۶۱ مورخ ۱۳۹۷/۱۰/۲۶



شناسنامه

ناشر: انجمن مهندسی گاز ایران

تهیه و تنظیم: کمیته انتشارات انجمن

طراحی و صفحه آرایی: حمیدرضا کریمی

چاپ: اول - (الکترونیکی)

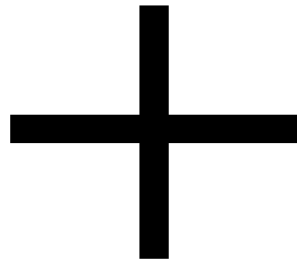
تاریخ انتشار: آبان ماه ۱۳۹۸

آدرس: تهران، خیابان سپهدقونی، پلاک ۱۹۶، کدپستی ۱۵۹۸۹۹۵۷۱۲

تلفن: ۰۲۱)۸۸۵۵۲۰۴۸ (دورنگار: ۰۲۱)۸۸۵۵۴۵۹ پست الکترونیکی: [info@irangi.org](mailto:info@irangi.org)

سر شناسنامه:	کنفرانس بین المللی فناوری‌های جدید در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی (اولین: ۱۳۹۸: تهران)
عنوان و نام پدیدآور:	مجموعه مقالات کنفرانس بین المللی فناوری‌های جدید در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی / انجمن مهندسی گاز ایران؛ به کوشش منصور دفتریان؛ تهیه و تنظیم حمیدرضا کریمی.
مشخصات ناشر:	انجمن مهندسی گاز ایران
مشخصات ظاهری:	۱۰۸۵ص.: مصور، جدول، عکس.
شابک:	
وضعیت فهرست نویسی:	فیبا
موضوع:	تحقیق و پژوهش -- ایران -- کنفرانس‌ها
موضوع:	Research and Technology--Iran -- Conferences
شناسنامه افزوده:	دفتریان، منصور، ۱۳۱۸-
شناسنامه افزوده:	Daftaria, Mansour
شناسنامه افزوده:	انجمن مهندسی گاز ایران
ردبندی کنگر:	
ردبندی دیویی:	
شماره کتابشناسی ملی:	

عنوان	مجموعه مقالات کنفرانس بین المللی فناوری‌های جدید در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی
به کوشش	مهندس منصور دفتریان
ویرایش	مهندس مختاری
تهیه و تنظیم	کمیته انتشارات انجمن مهندسی گاز ایران
طراحی و صفحه آرایی	حمیدرضا کریمی
ناشر	انجمن مهندسی گاز ایران
تاریخ انتشار	زمستان ۱۳۹۸
شابک	
	کلیه حقوق برای انجمن مهندسی گاز ایران محفوظ است.
	آدرس: تهران، خیابان سپهبدقزنی، پلاک ۱۹۶، کدپستی ۱۵۹۸۹۹۵۷۱۲
	تلفن: ۰۲۱)۸۸۵۵۲۰۴۸ (دورنگار: ۰۲۱)۸۸۵۵۴۵۹
	پایگاه اینترنتی: <a href="http://www.irangi.org">www.irangi.org</a> پست الکترونیکی: <a href="mailto:info@irangi.org">info@irangi.org</a>



- ۱ Wettability Alteration in Near-Wellbore Regions of Gas Reservoirs to Mitigate Liquid Blockage Using Super Water- and Oil-Repellent ZnO/SiO<sub>2</sub> Nanofluid Treatment (۱)  
پوریا اسماعیل زاده، محمدتقی صادقی، علیرضا بهرامیان
- ۲۲ Application of CFD for Troubleshooting and Hydrodynamic Analysis in an Industrial Three-Phase Gravity Separator (۲)  
زهره خلیفات، مرتضی زیودار، رهبر رحیمی
- ۴۱ The Effect of Intermolecular Interactions on the Properties of Poly(chlorobutyl) / Graphene Oxide and Nanoclay Nanocomposites (۳)  
مجید صفاجو جهانخانملو، مهدی اسکندرزاده اصل، جمال موثق
- ۴۹ Impact of Formation Damage on Performance of Hydraulic Fracturing During Drilling operation and The Importance of Proppant Technology In Hydraulic Fracturing: Application to Bahregan Field-Golf of Persian (۴)  
میثم ده بالایی، زهرا میرباقری، مسعود سروشیان
- ۶۴ Intensification of Fischer-Tropsch synthesis using milli-fixed-bed reactors (۵)  
هادی ابراهیمی، سید شبیر موسوی، اکبر زمانیان، محمد ایرانی، یحیی زمانی
- ۷۰ Modeling of S wave, P Wave velocity and petrographic properties: Case study on sandstones in Pestehleigh Formation in Kopet Dagh basin (۶)  
مرجان شاهین فر، کاظم پور، جابر لشکری پور
- ۷۶ Spray Drying of Nanostructured Kaolin-Bound SAPO-34 Catalyst for Conversion of Methanol to Light Olefins in Fluidized Bed Reactor: Comparison of Silica and Alumina Sol as Binder (۷)  
علیرضا ابراهیمی، محمد حقیقی، سوگند آقامحمدی
- ۸۴ Risk Based Inspection of the Non-Metallic Components in Oil and Gas Industry (۸)  
مهدی اسکندرزاده اصل، میثم نجفی ارشادی، علی کلاکی
- ۹۶ Material Selection Strategy for Corrosion Control in Iranian Upstream Oil and Gas Industry (۹)  
مهدی اسکندرزاده اصل، علی کلاکی، مجید صفاجو جهانخانملو، میثم نجفی ارشادی
- ۱۰۹ Selection of economically optimum operating conditions in complex distillation systems for NGL fractionation processes (۱۰)  
امین تموزی، نوراله کنیری، امیرحسین خلیلی گرکانی
- ۱۲۰ Optimizing CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance of modified Pebax MH 1657 membrane using a statistical experimental design technique (۱۱)  
طیبه خسروی
- ۱۳۰ Strategic Storages of Gas in Salt Layers and Creep and Overburden Effects on Volume Loss (۱۲)  
علیرضا سلطانی، حسن میرزابزرگ
- ۱۴۴ Studying and investigating the removal of benzene and phenol from waste water of petrochemical industries. Case study: Olefin plant of Ilam petrochemical company (۱۳)  
میلاذ بیگ زاده، همایون جمشیدیان، مصطفی رضایی، مهدی یوسفی نژاد، محسن ناصرزاده، ایوب اولاد
- ۱۶۰ Synthesizing of Silane-based polymer for Modification of Polyurethane Coatings (۱۴)  
دانا محمدنظر
- ۱۷۹ Ratcheting of Elbow Pipes Subjected to Internal Pressure and External Bending Loads (۱۵)  
عاطفه شکریان، مهرداد فروتن، غلامرضا احمدزاده، احمد وروانی
- ۱۹۰ Kinetic modeling of selective oxidation of H<sub>2</sub>S on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (۱۶)  
علی فاضلی، مژگان عباسی، مهدی کرکه ابادی
- ۱۹۴ A Review on Amoxicillin Degradation by Photocatalysts in Contaminated Waters (۱۷)  
علی فاضلی، هاله باقرنوه سی، امیرناصری

- ۲۰۵ Statistical Model for Photocatalytic Degradation of Phenol by Ag/TiO<sub>2</sub> Nanofibers (۱۸)  
علی فاضلی، مهتاب نوروزی، امید توکلی
- ۲۱۷ Directional drilling simulation by Artificial Intelligence methods (۱۹)  
کریم صمدزمینی
- ۲۳۱ Effect of nickel content on performance Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts in steam reforming propane (۲۰)  
علی رضا آقامیری، سیدمهدی علوی
- ۲۳۷ امکان‌سنجی و انتخاب فرایند مناسب جهت بازیافت گاز فلر در پالایشگاه پارسین  
محمد مهدی صباغیان، ابراهیم اصلاتی، مستانه حاجی پور
- ۲۴۹ اکسایش جزئی گاز طبیعی برای تولید گاز سنتز به روش دینامیکی با کاتالیست پروسکایت  
هادی ابراهیمی، سید شبیر موسوی، یحیی زمانی
- ۲۵۶ تعیین احتمال شکست مخازن ذخیره سازی پروپان و بوتان (LPG) ناشی از افزایش فشار با استفاده از تکنیک تجزیه و تحلیل درخت  
خطا با رویکرد منطق فازی  
حیدری عیسی، هادی مرادی، زینب عباسی اصل حیزانی
- ۲۷۴ مدل سازی ژئومکانیکی یک بعدی چاه‌های میدان نفتی مارون  
شایان نقدی خنجاه، محمد صدرا قمرپور، امیر ارجمند فرد، علیرضا روشنائی قشلاقی
- ۲۹۴ مدل سازی هیبریدی شبکه عصبی - الگوریتم ژنتیک برای جداسازی پارافین های خطی و شاخه‌ای به وسیله فرآیند جذب به منظور  
ارتقای عدد اکتان بنزین  
نیلوفر فتوره چی، زهرا مشایخی، سعید صادقیور گلوک، مجید معصومی
- ۳۰۸ بررسی انواع کاتالیست های واحد ایزومریزاسیون  
امیر صمیمی، سروش زرین ابادی، امیر حسین شهبازی، علیرضا عظیمی، معصومه میرزائی
- ۳۲۵ بررسی آزمایشگاهی اثر میزان آهک و امولسیفایرهای اولیه و ثانویه بر خواص رئولوژیکی و پایداری الکتریکی سیالات حفاری پایه  
نفتی، وحید نوری پور، عبدالنبی هاشمی
- ۳۳۶ مطالعه ی آزمایشگاهی اثر افزایش ی کتیرا بر خواص رئولوژیکی و فیلتراسیونی گل های پایه آبی در دما و فشار پایین  
وحید نوری پور، اسحاق منجری، خلیل شهبازی
- ۳۴۵ شبیه‌سازی فرآیند غشایی نمدایی گاز طبیعی و ارزیابی اقتصادی آن در مقایسه با فرآیند جذب در نرم‌افزار PRO/II v.10 (۲۹)  
مصطفی جعفری، کامران قاسم‌زاده، امین زینالی، حسین سلطانعلیزاده ملکی
- ۳۶۴ ارزیابی اقتصادی و ژئوپلیتیکی صادرات گاز طبیعی به روش های خط لوله، ان.جی.اچ یا ال.ان.جی  
ابدالی امین، سعید مومنی، غلامرضا مشایخی، آذر ملک محمدی
- ۳۷۹ توسعه مدل پیش‌بینی کننده مصرف حامل انرژی بخار در فرآیند شیرین‌سازی گاز با استفاده از رگرسیون چند متغیره با داده‌های  
واقعی  
میثم مقدسی، حسنعلی ازگلی، فواد فرحانی
- ۳۹۲ مدل‌سازی تعادلات فازی بخار- مایع سیستم‌های دوتایی دی‌اکسیدکربن+ الکانول ها با استفاده از قانون اختلاط اصلاح شده ونگ  
سندلر  
الهام مددی، بهزاد خداکرمی

- ۴۰۰ بررسی فرآیند ذوب مواد تغییر فازدهنده حاوی نانو ذرات در یک محفظه مربعی مورب  
احمدرضا رحمتی، محمد دریگوند
- ۴۲۱ حل عددی هدایت گرمایی دوبعدی در حالت گذرا بر روی یک صفحه همگن  
احد قائمی، امیرحسین بهروزی
- ۴۳۱ حل عددی معادله انتقال جرم فیلم مایع ریزان؛ فرآیند جذب گاز TNT  
احد قائمی، امیرحسین بهروزی
- ۴۴۱ بکارگیری تئوری فازی جهت اولویت بندی ریسک‌های آزمایشگاه یک شرکت پتروشیمی  
محسن جنانی، عبدالرضا ایروانی
- ۴۵۶ مطالعه و بررسی فناوری‌های تصفیه بیوگاز با توجه به ناخالصیها و کاربرد آن  
لیلا یوسفی
- ۴۶۸ ساخت پوشش خودترمیم شونده با استفاده از نانو ذرات هسته پوسته اوره فرمالدئید @DCPD به منظور افزایش مقاومت پوشش  
لوله های نفتی در برابر خوردگی  
متین اسماعیل زاده، امید فرخ زاده، علیرضا شوکتی، فرشاد صالحی
- ۴۸۲ شبیه سازی آتش فورانی پروپان به کمک دینامیک سیالات محاسباتی  
احد قائمی، حسین مشهدی مسلم
- ۴۹۶ بررسی امکان قطع موقت جریان گاز با استفاده از انجماد محل برای انجام تعمیرات  
توحید قزلقشلاقی، سعید زینالی هریس، یاشار اسلامیان
- ۵۰۳ بررسی تاثیر غلظت اولیه و توان امواج صوتی بر تخریب بیس فنول آ تحت امواج اولتراسونیک  
پریناز بابایی، صونا جمشیدی
- ۵۱۰ مدل سازی دما در فرآیند فراآوری با گاز و اثر آن بر دقت محاسبات  
محمد رضا دودمان کوشکی
- ۵۲۰ تصفیه هیدروژنی انیسول به عنوان یک زیست سوخت حاصل از پیرولیز لیگنین با استفاده از کاتالیزور سولفیدی  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$   
مجید سعیدی، مریم صفری پور
- ۵۳۱ فرآیند بهبود زیست سوخت ۴-متیل انیسول استخراج شده از لیگنین، از طریق هیدرودی-اکسیژناسیون (HDO) کاتالیستی  
مجید سعیدی، فاطمه عرب عامری
- ۵۴۰ بررسی روابط بین مصرف انرژی، رشد اقتصادی و انتشار دی‌اکسیدکربن در بخش حمل و نقل ایران  
فرشاد احمدیان، نیما شمس‌اپور، عباس ملکی
- ۵۵۲ بررسی عملکرد غشاهای پالادیوم - دی اکسید تیتانیوم در حذف ماده مترونیدازول از محلول های آبی: بررسی تاثیر غلظت اولیه و منبع نور  
سمانه قادری، صونا جمشیدی
- ۵۶۰ بررسی تاثیر فشار و pH بر جداسازی و تخریب دیفن هیدرامین از محلول‌های آبی با استفاده از غشای فوتوکاتالیستی مس-دی اکسید تیتانیوم  
رکسانا طالب لحافچی، رصونا جمشیدی

- ۴۸ مشکلات طراحی و ساخت رینگ ساپورت گرید در جلوگیری از عبور مولکولارسیوهای واحد نم زدایی پالایشگاه گاز بید بلند فاز ۲  
مصطفی حیدریان، سید بشارت انجم روز
- ۴۹ محاسبه رگرسیون خطی بین گازهای گلخانه‌ای CO<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی تولیدی در صنایع نفت و گاز توسط صنایع مختلف و مقایسه میانگین CO<sub>2</sub> صنعتی تولیدی در ایران با میانگین جهانی  
احسان طالبی، سعید کریمی
- ۵۰ بررسی تجربی و عددی تنش‌های پسماند ناشی از جوشکاری در لوله‌های فولادی p91, sus304  
نواب بهزادی مقدم، مهدی جلالی عزیزپور
- ۵۱ بهبود سرعت انتقال حرارت در گرمکن‌های ایستگاه تقلیل فشار با تغییر در سازمان داخلی آنها  
سیدمحمد امین پارسامقدم، بهزاد خسروی، محمد نادر عباسی، مسعود رحیمی، بهنام رنجبر
- ۵۲ بررسی واحدهای تبدیل کاتالیستی با احیا مداوم در صنعت نفت  
امیر صمیمی، سروش زرین آبادی، امیر حسین شهبازی کوتنایی، علیرضا عظیمی، فاطمه میرزائی
- ۵۳ بررسی مکانیسم کلی واکنش‌های ایزومریزاسیون نرمال نفتا  
امیر صمیمی، سروش زرین آبادی، امیر حسین شهبازی کوتنایی، علیرضا عظیمی، فاطمه میرزائی
- ۵۴ ارائه راهکاری جدید در راستای کاهش خوردگی در واحد تصفیه نفتا با استفاده از شبکه عصبی  
امیر صمیمی، محمد صادق ترکش اصفهانی، احمد رضا عمو سلطانی، سروش زرین آبادی، امیر حسین شهبازی کوتنایی، علیرضا عظیمی، فاطمه میرزائی
- ۵۵ سنتز نانوکاتالیست CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZSM-5 برای کاهش کاتالیستی NO<sub>x</sub>  
علیرضا صالحی راد، سید مهدی لطیفی
- ۵۶ بررسی اثر اعمال میدان الکتریکی بر جهت دهی نانوصفحات اکسید گرافن به منظور بهبود عملکرد غشا ماتریس آمیخته پلی اتر بلاک آمید  
فرهنگ پازانی، عبدالرضا اروجعلیان
- ۵۷ مطالعه اثر نانو سیال در تبادلگر حرارتی خنک کاری روغن موتور دیزل دریایی  
ایمان پیشکار دهکردی، سجاد براتی بنی، سلیمه علی یاری دهکردی
- ۵۸ تاثیر و تنظیم مستقیم بردار جریان در بهینه کردن توربین بادی DFIG  
محمد هادی گودرزی
- ۵۹ شبیه‌سازی عددی ارتعاشات پوسته استوانه‌ای فلزی در حالت مغروق و نیمه مغروق در آب  
محمد رضا نجفی، سید محمد مرتضوی، سعید محجوب مقدس، محمود سالاری
- ۶۰ بررسی اثر سرعت جوشکاری محیطی بر تنش پسماند در جوش ۳ پاسه لوله‌های انتقال گاز  
محمود سعادت، مهدی جلالی عزیزپور
- ۶۱ مدل سازی واکنش موازی-رقابتی Villermaux-Dushman در میکروراکتورهای منتخب با استفاده از نرم افزار کامسول  
پیوند واله ء شیدا، مجید یارمحمد توسکی



- ۶۲ شبیه سازی تغییرات غلظت بر روی کیفیت، اتلاف انرژی و زمان اختلاط در میکروکانال T شکل با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی  
پیوند واله ء شیدا، مجید یارمحمد توسکی
- ۶۳ شناسایی شروع رشد ترک در یک ماده نرم با استفاده از روش آکوستیک امیشن  
سجاد نیکویخت گندمانی، علی ولی پور چهارده چریک، علی حاج نایب
- ۶۴ بهینه سازی آزمایشگاهی عوامل موثر بر مهاجرت سیالات در دوغاب سیمان حفاری لایه های هیدروکربنی  
محمود بیانک، سروش زرین ابادی، خلیل شهبازی، علیرضا عظیمی
- ۶۵ مطالعات عددی عملکرد انتقال گرما در نانو سیالات  
حمید ایمری نژاد
- ۶۶ بررسی ضرورت ایجاد مخازن زیر زمینی ذخیره سازی گاز طبیعی در استان خراسان رضوی  
میثم رجبی، احسان جان بیگی، احسان اسماعیل نژاد
- ۶۷ ارزش افزوده تکنولوژی چاه هوشمند  
محمد جواد جمالی، مصطفی فعلی
- ۶۸ انرژی پاک  
مهرداد برون
- ۶۹ بررسی اثر افزودن کوپلیمر PEG-ran-PPG بر روی ضرایب حلالیت و نفوذ گازهای CO<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> در غشای Pebax MH 1657  
طیبه خسروی
- ۷۰ بررسی تجربی و نظری تغییرات ریزساختار نانوکامپوزیت های بر پایه ی رزین اپوکسی و فلئوروپلیمر حاوی نانوذره در حین فرایند شبکه ای شدن  
آرمینا شریفی، سیدرضا غفاریان عنبران
- ۷۱ تأثیر کسر حجمی نانوسیال اکسید آلومینیوم-آب بر انتقال حرارت جابجایی طبیعی در یک محفظه  
وحید غلامی مطلق، بهراد نبی یان
- ۷۲ مدل سازی و شبیه سازی جریان چند فاز درون شیر دروازه ای گوه ای  
محمد دادخواه تهرانی
- ۷۳ شبیه سازی کنترل آب نفوذی در مخازن نفتی با معماری حفر چاههای افقی و عمودی  
سمیه ثامنی، علی اسفندیاری بیات، افشین اکبری دهخوارقانی
- ۷۴ تجزیه ی زیستی آلودگی های نفتی و عوامل مؤثر بر آن  
مریم اره جانی، غزاله عشق آبادی
- ۷۵ مقایسه ی تجربی و نظری تاثیر پارامترهای مهم در افت فشار سیکلون های غبارگیر با فرض در نظر گرفتن فاز پیوسته به عنوان فاز حاکم  
آرش رضائی، نادر پورمحمد حصار
- ۷۶ تحلیل و مقایسه جریان دوفاز و تک فاز درون اتاق به روش ناحیه ای  
میلاذ احمدی بلوطکی، علی فلاوند جوزانی

صفحه	عنوان
۹۶۸	(۷۷) بررسی عددی جریان درون اتاق به روش ناحیه ای میلاذ احمدی بلوطکی، علی فلاوند جوزانی
۹۸۹	(۷۸) بررسی و مقایسه روش های مختلف عددی جریان درون اتاق میلاذ احمدی بلوطکی، علی فلاوند جوزانی
۱۰۱۰	(۷۹) بررسی هیدرودینامیکی شناور کاتاماران با افزودن سینه ۷ شکل بمنظور کاهش شتاب عمودی محمد رضا نجفی، پیمان احمدی، سید محمود خردمند، امین نجفی
۱۰۲۴	(۸۰) روشی نوین جهت بهره برداری بهینه از یک برج خنک کننده در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی احسان جعفریان
۱۰۳۰	(۸۱) عوامل موثر بر تولید در روش فراآوری مصنوعی با گاز در یکی از میدین نفتی جنوب ایران مجتبی زادنوروزی، سید علی فعال رستگار
۱۰۴۰	(۸۲) بررسی رفتار هیدرودینامیکی در جدا کننده سه فاز صنعتی دارای بوت زهره خلیفات، مرتضی زیودار، رهبر رحیمی
۱۰۵۶	(۸۳) مطالعه ذخایر محتمل هیدروکربنی سازند قم در جنوب سمنان با بهره گیری از روش های میکروبی و ایزوتوپی آزاده حسینی، محمد حسین صابری، بهمن زارع نژاد
۱۰۷۰	(۸۴) کاربرد ابزار تست هیدرواستاتیک در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی حامد خوش صولت، اسماعیل خرسند

# مقالات انگلیسی

# Wettability Alteration in Near-Wellbore Regions of Gas Reservoirs to Mitigate Liquid Blockage Using Super Water- and Oil-Repellent ZnO/SiO<sub>2</sub> Nanofluid Treatment

Pouriya Esmacilzadeh<sup>1</sup>, Mohammad Taghi Sadeghi<sup>1\*</sup>, Alireza Bahramian<sup>2</sup>

1. Chemical Engineering College, Iran University of Science and Technology (IUST), Narmak, Tehran, Iran.
2. Institute of Petroleum Engineering, University of Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: sadeghi@iust.ac.ir

## **ABSTRACT**

*In gas-condensate reservoirs as the bottom hole pressure drops below the hydrocarbon dew point of the reservoir fluid, liquids drop out from the gas phase and establish condensate banking near the wellbore, resulting in lower gas productivity. Changing the reservoir rock wettability from liquid-wetting to gas-wetting has outstanding potential in improving the productivity of gas wells. In this work, we report the highly water- and oil-repellent properties of carbonate reservoir rocks treated with a nanofluid based on synthesized ZnO/SiO<sub>2</sub> nanocomposites and fluoro-containing materials PTFE, TFE, and PFOS. Carbonate plates coated with the prepared nanofluid exhibits a high contact angle of 162° for brine (contact angle hysteresis=0° and roll-off angle <2°), together with 135° for liquid gas-condensate, supporting significant super-amphiphobicity with self-cleaning properties. Surface characterization of the rock using SEM, SP, and EDX analyses reveals that the rough morphology of ZnO/SiO<sub>2</sub> nanocomposites combined with low surface energy of fluorochemical provides the surface superamphiphobicity. Moreover, the efficiency of the nanofluid in wettability alteration of carbonate core from liquid-wetting to ultra gas-wetting under reservoir conditions was investigated by performing gas/liquid two-phase flow tests with single-phase liquid-injection into the gas-saturated core. The results indicate that the mobility of liquid for both gas/brine and gas/liquid-condensate systems increases significantly after wettability alteration.*

**Keywords:** Gas-wetness, Wettability alteration, Nanofluid, ZnO/SiO<sub>2</sub> nanocomposites, Gas condensate reservoir, liquid-repellent.

## 1. Introduction

Gas-condensate reservoirs experience a significant loss in well productivity as reservoir pressure drops below the hydrocarbon dew point owing to condensate banking in the near-wellbore region and subsequent reduction in gas relative permeability [1,2]. Water blocking also decreases the relative permeability of gas [2,3] and increases the impact of liquid blockage on lowering the gas well deliverability. A major factor in liquid accumulation is the low mobility of liquids due to strong liquid-wetting of the reservoir rock. Through wettability alteration of the rock from liquid-wetting to gas-wetting, the mobility of liquid phase for a gas/liquid system increases dominantly, preventing the liquid accumulation in high saturation and resulting in elevated gas production rates. The principal requirement is the permanent alteration of wettability to gas-wetting. Li and Firoozabadi were the first who demonstrated both theoretically [4] and experimentally [5] that the approach of wettability alteration to gas-wetting is promisingly effective for improving the productivity in gas-liquid systems. In the theoretical work, they studied the relative permeability of gas and liquid phase using a phenomenological network model. Their results showed that substantial increase in gas well deliverability may be obtained when the wettability of porous media alters to gas-wetting and is the most effective approach. They moreover showed experimentally that the oil recovery and phase relative permeability in gas/oil system can be increased by wettability alteration of rock to preferential gas-wetting using fluoro-polymer chemicals. Later many other researchers investigated experimentally the efficiency of various fluorochemical polymers/surfactants on changing the wettability of different rock types to gas-wetting [6-14]. However, some of these chemicals fail to be utilized for field applications because they were not cost-effective, environmentally friendly or losing their effectiveness under reservoir conditions.

Nanofluids are a new class of solid/liquid mixtures engineered by dispersing nanometer-size particles or any nanostructures in conventional base liquids [15,16]. Over the past decade, the innovative concept of nanofluids, as a part of nanotechnology, has developed largely and used in various industrial and biological processes, such as drug delivery [17], surface coating [18], heat transfer [19], environmental remediation [20], etc. [16,21]. Nanofluids also revealed their potential applications in oil and gas industries through wettability alteration of reservoir rock [22], enhanced oil recovery (EOR) process [23,24], drilling technology [25], reservoir exploration, and natural gas transportation [26,27].

Recently, few papers have been published that report the impact of silica based nanofluids which are capable of altering the wettability of rock towards gas-wetting [28,29]. Although their studies were promising, they have not succeeded to change the wettability of reservoir rock to ultra gas-wetting state; hence, the issue is still an ongoing field of research.

In this paper, It id revealed report the super water- and oil-repellent properties of a novel ZnO/SiO<sub>2</sub>-based nanofluid, applied to alter the wettability of a carbonate reservoir rock to ultra gas-wetting state. We verified the change of wettability by measuring contact angle and characterizing the rock surface using SEM images, EDX, and SP analyses. In continue, we investigate the practical efficiency of the superamphiphobic nanofluid in flow tests which represents better the reservoir conditions, by conducting a set of coreflooding experiments. Accordingly, the changes in the pressure drop and the liquid permeability in two-phase (gas/oil or gas/water) flow tests using single-phase liquid-injection into a gas-saturated core are measured before and after wettability alteration. It can be canclouded believe that the novel formulated ZnO/SiO<sub>2</sub> nanofluid can improve the productivity of the reservoirs and mitigate water and condensate blockage in gas wells.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Preparation of super liquid-repellent ZnO/SiO<sub>2</sub> nanofluid

In order to prepare the nanofluid, as a first step ZnO/SiO<sub>2</sub> nanocomposites were synthesized via wet-chemical co-precipitation method through a hydrothermal process. Accordingly, 0.02 mol of Zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 98%, Merck) and 0.08 mol tetraethyl orthosilicate (TEOS, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, 95%, Merck) were dissolved in water/isopropyl alcohol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O, Merck) solution and stirred magnetically for 15 min. then 10 g of acetylacetone (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, >99%, Merck) dissolved in water/isopropyl alcohol solution and 20 g of oleic acid (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, Merck) were added gently to the basic solution and hydrolyzed by addition of sodium hydroxide (NaOH, Merck)/water-ethanol solution in a dropwise manner, under vigorous stirring to obtain a mixture with pH of 10-11. After refluxing for 1 h at 80-90 °C, the prepared mixture was quenched rapidly for 45 min and then dried hydrothermally in an oven for 72 h at 90 °C. Next, it was filtered, washed with water and alcohol solution and then dried. The resultant product was finally calcined in a furnace in 3 steps at 200-900 °C for 10 h. This procedure results in achieving fine hydrophobic ZnO/SiO<sub>2</sub> nanocomposites.

Super water- and oil-repellent ZnO/SiO<sub>2</sub> nanofluid was fabricated by using of the synthesized nanocomposites and fluorochemicals. For this purpose, ZnO/SiO<sub>2</sub> nanocomposites, polytetrafluoroethylene (PTFE, Sigma–Aldrich), 2,2,2-Trifluoroethanol (TFE, SDFCL Co., 99%), ethanol and a mixture containing Trichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl) silane (PFOS, 97%, Sigma–Aldrich) were dissolved with mass ratio of 0.002:0.2:0.003:1:1 at room temperature. Using ultrasonic bath, the resultant solution was sonicated then for 30-40 min, followed by 1 h agitation on a magnetic stirrer at 50 °C [30,31].

## 2.2. Porous medium and fluids

A cylindrical carbonate reservoir core with a length of 6 cm, the diameter of 3.8 cm and porosity of 20.7% used in this work to perform core displacement tests. Static and dynamic contact angle measurements were also done on small circular rock plates that have been taken from a similar large slab of this carbonate reservoir core, respectively.

The plates and core being subjected to different tests, they were cleaned in Soxhlet extraction apparatus where they were flushed with toluene and methanol for 24 and 72 h, respectively. The pre-treatment process was followed by drying of rock in an oven at 80 °C for 24 h.

Distilled water and 2 wt% NaCl brine were used as the aqueous phase in order to investigate the hydrophobicity of rocks. Normal decane ( $C_{10}H_{22}$ , Merck, >99%) and a gas-condensate liquid sample from an Iranian gas condensate reservoir were used as the oil phase to study the oleophobicity of rocks. At 25°C, the gas-condensate sample has a specific gravity of 0.78 and a viscosity of 1.28 cP. Air and nitrogen were also used as the gas phase in contact angle measurements and core displacement tests, respectively.

## 2.3. Treatment process

### 2.3.1. Contact angle tests

The clean and dry carbonate rock plates were totally submerged in fabricated nanofluid and aged in an oven at 80 °C for 48 h to let the nanocomposites and fluoro-containing materials sediment on the surface of plates and create a liquid-repellent layer on them. Next, the plates were removed from the nanofluid and dried in an oven at 80 °C and finally the dried plates were subjected to the contact angle measurement test.

### 2.3.2. Core displacement tests

In order to change the wettability of the core to gas-wetting state, it was put in a coreflooding apparatus, which is capable of resisting reservoir condition of temperature and pressure (Fig. 1). The apparatus will be described in detail later. The dry core was initially evacuated and then saturated with ZnO/SiO<sub>2</sub> nanofluid. For this purpose, three to four pore volumes (PV) of nanofluid was injected at a fixed flow rate of 2 cc/min. The nanofluid-saturated core was then aged in the nanofluid at 80 °C and 3000 psig for 48 h. After that, nearly 5 PVs of brine was injected to displace the nanofluid and wash the core, followed by evacuation for about 6 h. At last, the core was removed from its holder and dried in an oven at 80 °C.



Fig. 1. Experimental set up for core displacement tests and chemical treatment.

## 2.4.Characterization

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra were acquired on a Bruker tensor 27 spectrometer to evaluate the functional groups of the synthesized nanocomposites in the wavenumber range of  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . The surface morphology of ZnO/SiO<sub>2</sub> nanocomposites and the carbonate core with and without wettability alteration were revealed by scanning electron microscope (SEM) (KYKY model EM3200). X-ray diffraction (XRD) was used to study the size and crystallinity of the nanocomposites using Bruker D8-Advance diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda=1.54\text{\AA}$ ). The surface topography and roughness of the treated and untreated core sample were determined by stylus profilometer (SP) (Dektak XT from Bruker). Energy dispersive X-ray (EDX) (SiriusSD) was used to characterize the surface elemental composition of the carbonate core before and after treatment with nanofluid.

## 2.5.Contact angle measurement

To study the wettability of the core quantitatively and evaluate preliminary the superamphiphobicity of nanofluid, the gas–liquid–rock contact angle was measured using an in-house contact angle measurement device (Fig. 2a). The static contact angles of aqueous and oil phases as probe liquids in air medium and at room temperature were measured using sessile drop technique. In each measurement, a  $\sim 5\text{ }\mu\text{l}$  drop of liquid



was released from an accurate syringe on the surface of the core sample. A CCD camera with the microscopic lens was used to visualize the process and taking side images of high-resolution magnified liquid droplet, under sufficient illumination of the light source. Each contact angle measurement was repeated for 3-5 times at different locations on the solid surface and the average value was reported. Dynamic contact angles were also measured by force tensiometer KSV Sigma 700, using the Wilhelmy method (Fig. 2b).

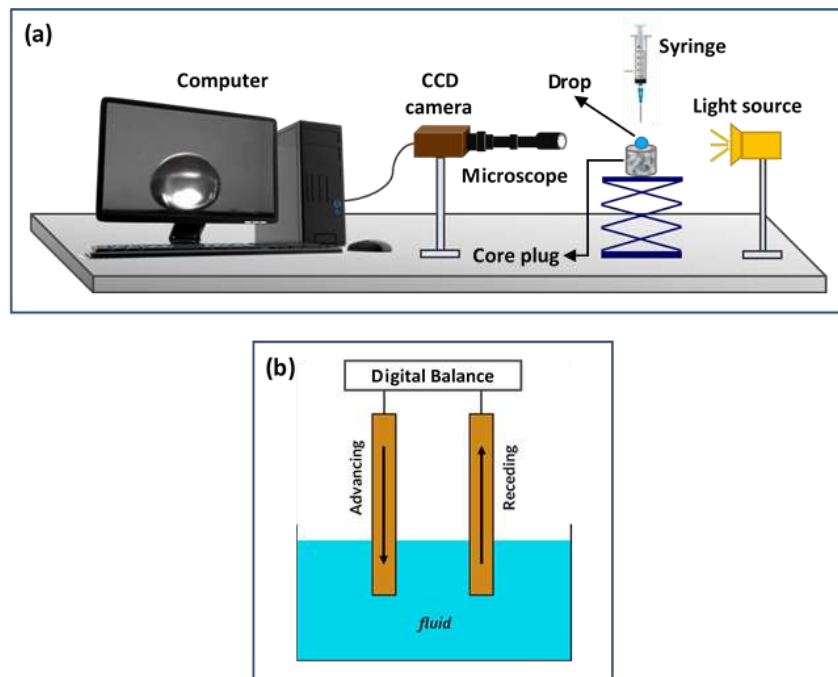


Fig. 2. Schematic for (a) static and (b) dynamic contact angle measurements.

## 2.6. Coreflooding apparatus and test procedure

Fluid flow tests were performed in core scale to investigate the efficiency of ZnO/SiO<sub>2</sub> nanofluid in wettability alteration to gas-wetting under reservoir temperature and pressure conditions. Fig. 3 illustrates a schematic of the coreflooding setup for the unsteady-state gas/liquid flow with gas displaced by liquid injection. The coreflooding apparatus contains high-pressure displacement pumps (Schlumberger DBR) with process control system for injecting the fluid at constant rate, a back pressure regulator for controlling the downstream core pressure, a differential pressure transducer (Rosemount 3051) for measuring the pressure drop across the core and a data acquisition system for collecting and storing the differential pressure information. The gas and liquid are discharged through the back pressure regulator and transmitted to a separator. The effluent Liquid is collected in a calibrated tube and the amount of it measured versus time. The outlet gas flow rate is also measured by a mass flow meter (Alicat M) in the range of 0-50 cm<sup>3</sup>/s

with the accuracy of about 0.8%. Other apparatuses such as liquid transfer vessels and a cylindrical core holder were placed inside a temperature-controlled oven. The core sample is fixed inside the core holder covered with a Viton rubber sleeve to confine the core. The core holder is placed horizontally to avoid gravity effect. For packing the core, an overburden pressure of 800-1000 psig above the inlet pressure is applied. The temperature of the system was maintained at 80 °C during all tests, which is high enough for most reservoir applications.

The goal of this study is to quantify the effectiveness of the nanofluid by measuring the effective and relative permeability of liquid flow in gas/oil or gas/water systems through liquid flooding of a gas-saturated core. Before wettability alteration, the core was evacuated first by a vacuum pump to get rid of air and then it was saturated with the nitrogen which injected at a constant injection pressure by a gas-pressure regulator. Next, the displacement process of gas was started by injection of liquid (brine or gas-condensate) at a constant rate. The amount of produced gas and liquid versus time was recorded until surely no more gas recovered. Moreover, the transient pressure drop is recorded until steady-state is obtained. The effective and relative permeability of liquid flow were calculated subsequently, as explained in section 3.3. After that, the core was cleaned by a solvent and dried and evacuated before starting the next test.

After conducting the evaluation testing in the untreated core, the wettability alteration tests. Were performed for this purpose, the core was treated with nanofluid (as described earlier in section 2.3.2.) and the same experiments to those performed for untreated core were repeated to calculate the effective and relative permeability of the liquid flow after the wettability alteration.

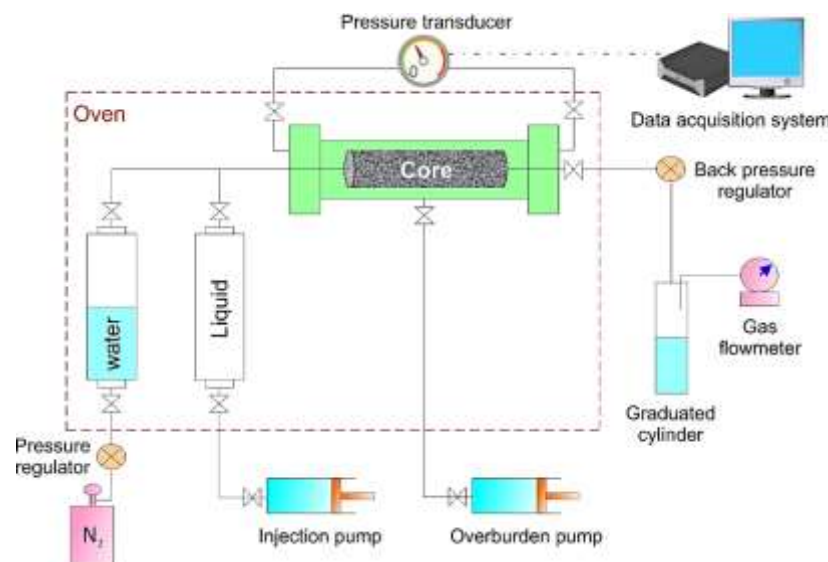


Fig. 3. Schematic of apparatus for coreflooding experiments.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Characterization of ZnO/SiO<sub>2</sub> nanocomposites

To confirm the formation of ZnO/SiO<sub>2</sub> through the synthesis process, the FTIR spectrum of the ZnO/SiO<sub>2</sub> nanocomposites is shown in Fig. 4. The bands positioned at 459, 577 and 615 cm<sup>-1</sup> are attributed to Zn–O stretches [32,33]. The peaks at 868 cm<sup>-1</sup> are related to the Si–O–Si asymmetric stretching vibrations while the peak at 979 cm<sup>-1</sup> is for the Si–O–Si symmetric stretching [34]. The peak observed at 1457 cm<sup>-1</sup> corresponds to Si–OH stretching vibration [34]. Furthermore, peak at 1628 cm<sup>-1</sup> and a broad band at 3445 cm<sup>-1</sup> are associated with O–H bending and O–H stretching vibrations of ZnO/SiO<sub>2</sub> [34]. Moreover, the appearance of the absorption band at 933 cm<sup>-1</sup> is assigned to the Si–O–Zn stretching which confirms that SiO<sub>2</sub> indeed binds with ZnO [35].

The SEM image for the synthesized nanocomposites is presented in Fig. 5. It can be seen that the ZnO/SiO<sub>2</sub> nanostructures consist of the hybrid morphologies of nanospheres and nanoplates.

Fig. 6 illustrates the XRD patterns for the as-prepared ZnO/SiO<sub>2</sub> nanocomposites. The measured diffraction angles are reasonably compatible with the standard spectrum of willemite Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (JCPDS card number 37–1485), indicating that the crystallographic structure of these nanocomposites is hexagonal. The diffraction peaks at 2θ=31.48°, 33.95°, 36.18°, 48.89°, 55.92°, 65.58° and 68.66° can be attributed to the (100), (002), (101), (102), (110), (112) and (201) planes of ZnO, respectively [36,37]. The average crystallite size (*t*) of ZnO/SiO<sub>2</sub> nanocomposites are calculated from the XRD analysis and Sherrer's equation,

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

where  $\beta$  is the full-width-at-half-maximum (fwhm) of the diffracted peak,  $\theta$  is the diffraction angle, and  $\lambda$  is the wavelength of X-ray radiation (1.548 Å for Cu K $\alpha$ ). The estimated average crystallite size value for ZnO/SiO<sub>2</sub> nanocomposites is found to be 46 nm.

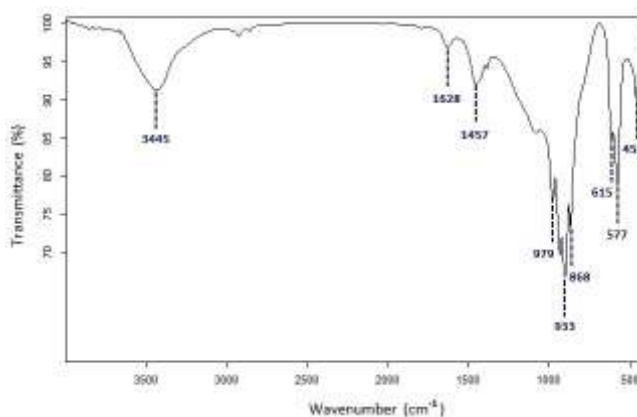


Fig. 4. FTIR spectra of ZnO/SiO<sub>2</sub> nanocomposite powders in 4000–400 cm<sup>-1</sup> region.

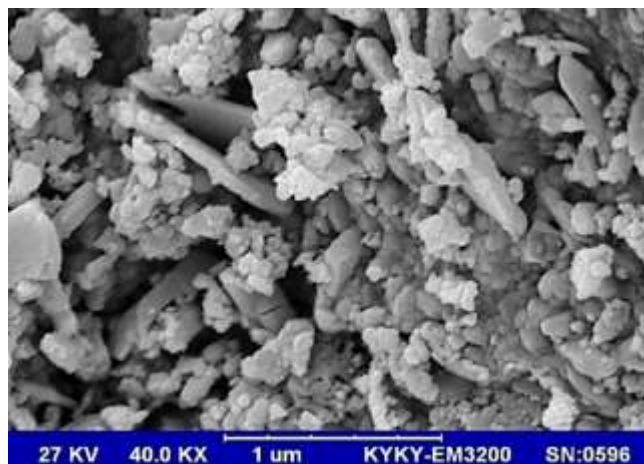


Fig. 5. SEM image of synthesized ZnO/SiO<sub>2</sub> nanocomposites.

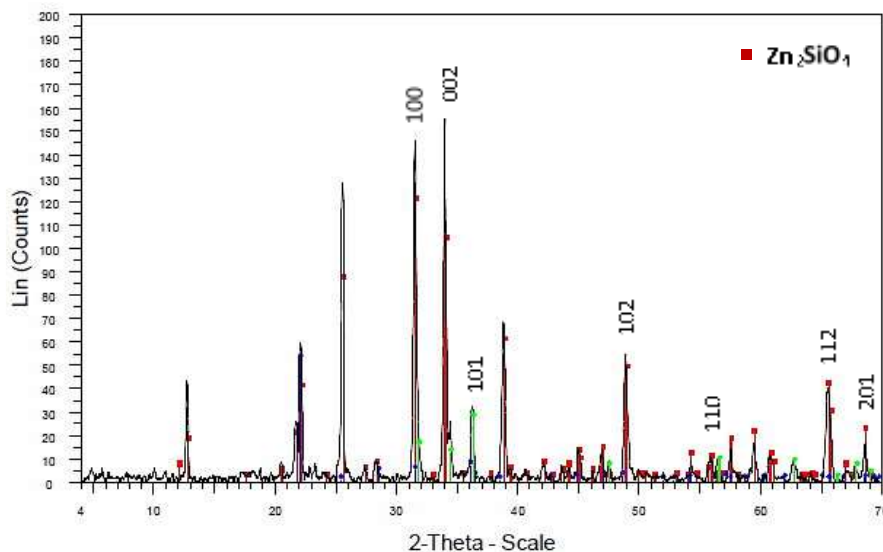


Fig. 6. XRD pattern of hexagonal ZnO/SiO<sub>2</sub> nanostructures.

### 3.2. Contact angle determination and surface characterization

The wetting properties of carbonate core rock without and with wettability alteration to gas-wetting by nanofluid were identified through contact angle measurements of distilled water and 2 wt% NaCl brine as the aqueous phase, and n-decane and gas-condensate as the oil phases. The native carbonate plate was completely wetted by both water and oil liquid drops, which indicates the fact that the carbonate sample is strongly liquid-wet (i.e., the static contact angle of water and oil = 0°). However, the measured distilled water, brine, n-decane, and condensate contact angles of the rock plate were exceeded to 162°, 162°, 136°, and 135°, respectively, after treatment with nanofluid which demonstrates the superhydrophobic property of the treated surfaces. According to this results, ZnO/SiO<sub>2</sub> nanofluid has successfully increased the contact

angle of water and oil drops to a much greater degree than the various chemicals reported in the previous studies [5-14,28,29]. Fig. 7 shows the brine and condensate contact angles on the surface of a rock plate, before and after wettability alteration.

Furthermore, it was observed that the aqueous phase droplets freely rolled-off on the treated core surface while there was no apparent tilt of the surface ( $\theta \approx 2^\circ$ ), which made it difficult to control for measuring the static contact angle. Such a minimum sliding angle reveals that water has low adhesion to the rock surface and the core sample gained self-cleaning property [38,39]. Besides, it is known that for the self-cleaning property of a liquid-repellent surface, contact angle hysteresis of  $\theta \approx 10^\circ$  is desired [40,41]. Contact angle hysteresis which is defined as the difference between the advancing and receding angles was measured using the Wilhelmy method. The value of contact angle hysteresis for the rock plate treated with nanofluid was measured quasi-null for the aqueous phase. Such an ultralow contact angle hysteresis, confirms that the rock surface benefits the drop-rolling ability and the self-cleaning property as well.

The improved hydrophobicity, oleophobicity, and self-cleaning properties of the treated rock are attributed to the combination of surface roughening by the ZnO/SiO<sub>2</sub> nanocomposites and lowering the surface energy by fluoro-containing coating [42-44]. The surface topography is generally known as the decisive factor in specifying the liquid-repellency of rough surfaces. Therefore, SP analysis and SEM images were employed to study the morphological features of the core surface structure. Fig. 8 illustrates the SP micrographs of both native rock plate and treated rock plate with nanofluid. Fig. 8a indicates that the pristine rock substrate generally offers a primary roughness with microscale structure. Regarding the corresponding contact angles of water and oil drops which are equal to  $0^\circ$ , the liquid-wetting nature of native rock plate can be ascribed to the several cavities existed throughout the roughness, which allows the liquids entering easily into them. After treatment, the deposition of nanofluid's contents provides the secondary roughness to repel the liquid penetration, referring the Cassie model [45]. In other words, the hierarchical rough structure on the surface, similar to the structure of a lotus leaf [44], can simply trap a large amount of microscopic air layer in the craters between the protrusions that reduces the contact area between the liquid and the surface. The air pocket makes a floating force against water and oil drops that leads to superamphiphobicity.

Besides the surface roughening by ZnO/SiO<sub>2</sub> nanocomposites, using the fluoro-containing materials as PTFE, TFE and PFOS solution enhanced the liquid-repellency of the core surface, especially the oleophobicity, owing to impressive reduction of surface free energy. TFE and PFOS have very low surface energy owing to their high content of  $-CF_3$  and  $-CF_2$  groups.  $-CF_3$  terminated surfaces are known to possess the lowest surface free energy of  $\sim 6 \text{ mN m}^{-1}$  followed by  $-CF_2$  groups as the next lowest [46-48]. Teflon

also has the low surface energy of  $18.5 \text{ mN m}^{-1}$  [48]. Hence, the deposition of fluorochemicals on the outermost layer of surface coating decreases the surface energy and the intrusion of liquids into cavities of the surface.

SEM investigations of the carbonate plate before and after wettability alteration to gas-wetting, distinctly confirm the formation of a layer containing fluorochemicals and  $\text{ZnO/SiO}_2$  nanocomposites on the microstructure core surface, after treatment with nanofluid (Fig. 9). The average size of the sphere-like nanotextures was determined to be in the range of 34-60 nm in diameter.

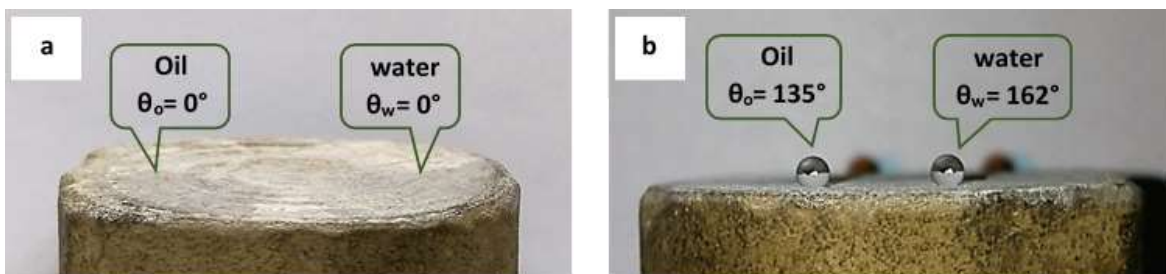


Fig. 7. Static Contact angle of brine and gas-condensate on the surface of carbonate rock plate (a) before and (b) after wettability alteration.

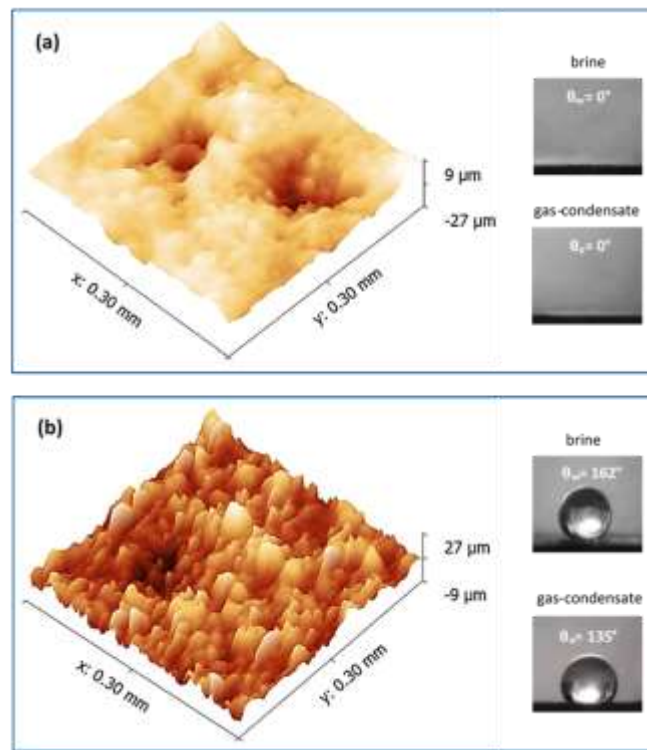


Fig. 8.  $0.3 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$  3D SP topography images of the (a) untreated and (b) treated core substrate. Cross-view shapes of brine and gas-condensate droplets placed on the corresponding surfaces are shown in the insets.

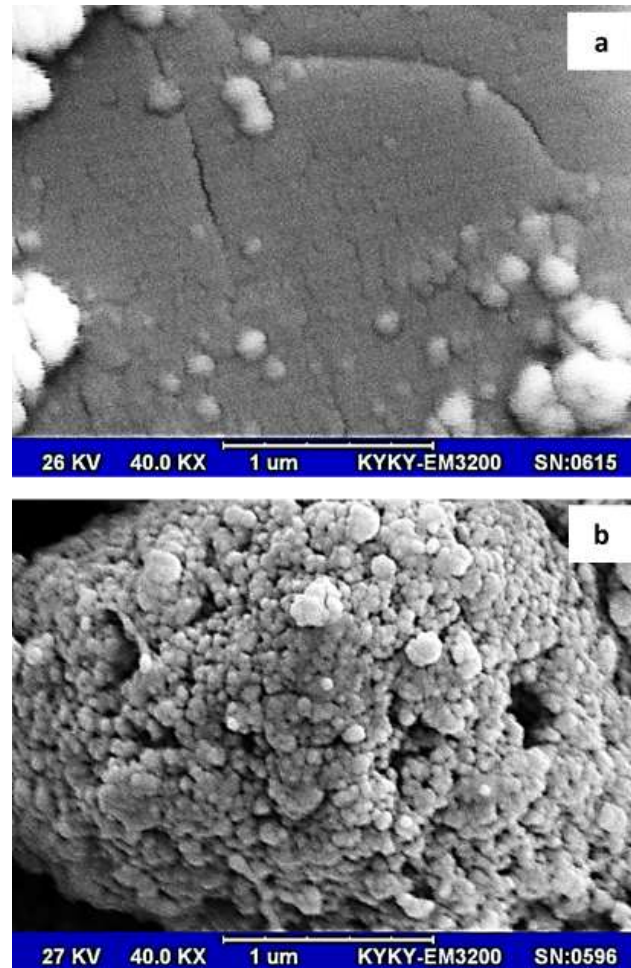


Fig. 9. SEM images of (a) untreated rock plate and (b) treated rock plate with ZnO/SiO<sub>2</sub> nanofluid.

### 3.3. Core displacement results

After a preliminary evaluation of the formulated nanofluid by contact angle measurements, fluid flow tests were used to investigate the effect of wettability alteration on water and condensate blocking in the carbonate core. The result of pressure drop across the core as a function of pore volumes injected of liquid is presented in Fig. 10. As seen from Fig. 10a for gas/water system, in both untreated and treated cores, the pressure drop increases initially until it reaches the maximum value. Afterward, the pressure drop decreases gradually and stabilized at a constant value of 15.0 psi for untreated core and 6.5 psi for treated core at the steady-state. Hence, nanofluid treatment reduced the steady-state two-phase flow pressure drop about 56%. The same trend is also observed in gas/oil system (Fig. 10b), with the pressure drop plateaus at 17.7 psi for untreated core and 7.8 psi for treated core. The treatment of carbonate core with nanofluid could also improve the steady-state pressure drop of this case about 56%. These results imply the pronounced capability of the

nanofluid in altering the wettability from liquid-wetting (hydrophilic and oleophilic) to ultra gas wetting (superamphiphobic).

The single-phase liquid-injection in a core saturated with gas is a transient two-phase gas/liquid flow experiment in which the gas inside the core is displaced by the liquid. In late stage of liquid injection, when the residual gas is left in the core and the pressure drop reaches steady- state, we apply Darcy's low for calculating the effective permeability of liquid flow ( $K_{el}$ ):

$$\Delta p = Q_l \left( \frac{\mu_l}{K_{el}} \right) \left( \frac{L}{A} \right) \quad (2)$$

where the pressure ( $\Delta p$ ) is described as a function of the liquid volumetric flow rate ( $Q_l$ ), with the parameters of core length ( $L$ ), Liquid viscosity ( $\mu_l$ ), cross-sectional area ( $A$ ), and the liquid effective permeability ( $K_{el}$ ).

The liquid relative permeability ( $K_{rl}$ ) is also calculated from the ratio of the liquid effective permeability to the liquid absolute permeability ( $K_l$ ) which is received from single-phase liquid flow:

$$K_{rl} = \frac{K_{el}}{K_l} \quad (3)$$

The absolute permeability to water was measured to be 11 and 10.4 mD for untreated and treated core, respectively, which demonstrates the treatment of the core with nanofluid slightly reduces the absolute permeability due to plugging of small pore throats.

We quantify the nanofluid treatment effectiveness in liquid flow then by calculating the change in the liquid effective and relative permeability as follows:

$$\frac{\Delta K_{el}}{K_{el}} \equiv \frac{K_{el} (treated\ core) - K_{el} (untreated\ core)}{K_{el} (untreated\ core)} \quad (4)$$

$$\frac{\Delta K_{rl}}{K_{rl}} \equiv \frac{K_{rl} (treated\ core) - K_{rl} (untreated\ core)}{K_{rl} (untreated\ core)} \quad (5)$$

Table 1 gives the results of calculated effective and relative permeability of liquid flow in the pre-treated and post-treated cores. I it is obvious, the treatment of core with ZnO/SiO<sub>2</sub> nanofluid predominantly increases the brine and gas-condensate mobility under reservoir condition, according to increase in the effective and relative permeability of liquid. The results support the theory that the nanofluid successfully alters the wettability of carbonate core from strongly liquid-wetting to the ultra gas-wetting condition.



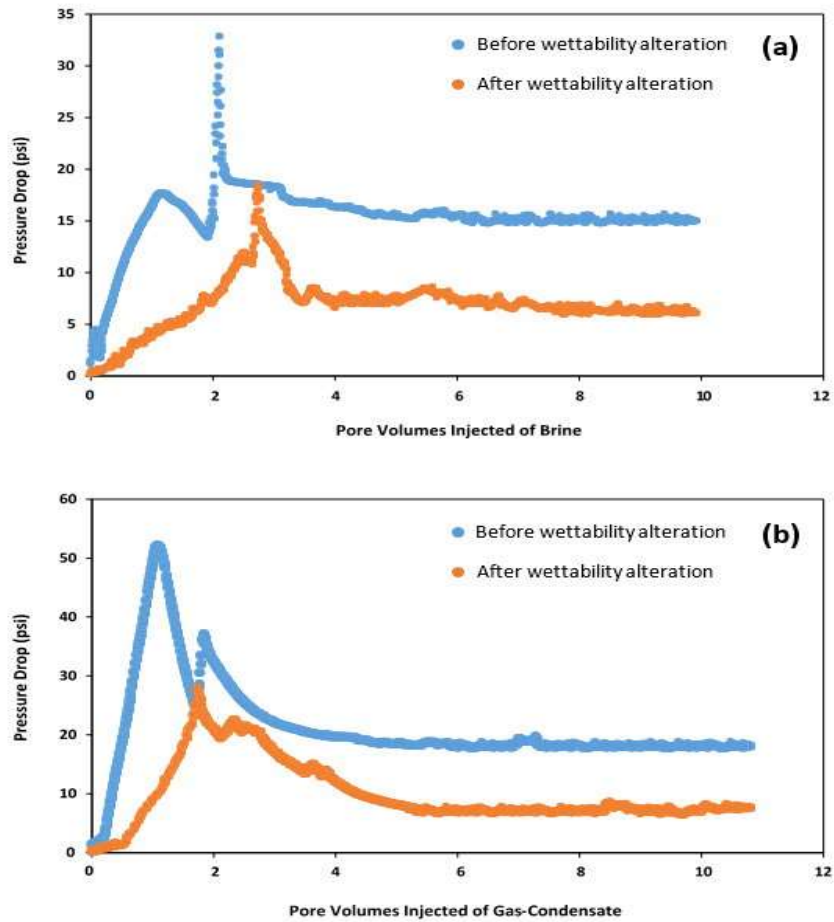


Fig. 10. The pressure drop across the core versus pore volumes injected of (a) brine and (b) condensate before and after treatment with ZnO/SiO<sub>2</sub> nanofluid.

**Table 1**

Liquid effective permeability and relative permeability data, before and after wettability iteration

System	Liquid effective and relative permeability					
	Pre-treatment		Post-treatment		Change	
	$K_{el}$ (mD)	$K_{rl}$	$K_{el}$ (mD)	$K_{rl}$	$\Delta K_{el} / K_{el}$ (%)	$\Delta K_{rl} / K_{rl}$ (%)
Gas/Brine	3.20	0.29	7.38	0.70	+130	+141
Gas/liquid condensate	3.60	0.33	8.14	0.78	+126	+136

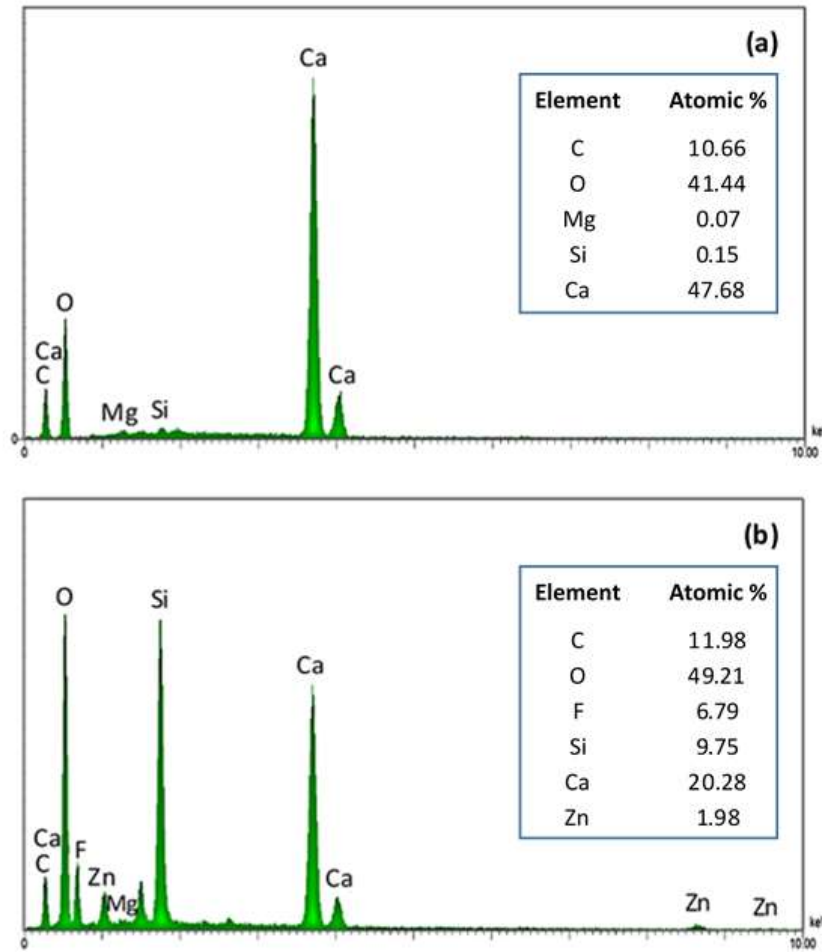


Fig. 11. EDX analysis of carbonate core (a) before and (b) after aging in ZnO/SiO<sub>2</sub> nanofluid.

In order to investigate the penetration of the nanocomposites and fluorine species into the pores of carbonate core, since the coreflooding tests were accomplished, we have cut the core by a trimming machine from middle along the radius and analyzed the surface chemical composition by EDX spectra. As evidence from Fig. 11, the surface of native carbonate core is mainly composed of Ca, C and O elements. After treatment with nanofluid, the constituent materials of ZnO/SiO<sub>2</sub> nanofluid containing of Si and Zn elements as nanocomposite, and F element which comes from fluorochemicals were determined on the surface. The presence of these elements reflect the ability of nanocomposites accompanied with fluorochemicals to diffuse into the core and adsorb onto the surface.

Moreover, it is noteworthy to point out that the quality of the contact angle of brine and condensate drops on the treated rock plate in small slab scale and core scale (after injection of 5 PVs of water to displace the nanofluid) demonstrates the durability of nanofluid treatment at the reservoir conditions.

#### 4. Conclusion

Liquid blockage (water or condensate accumulation) near the wellbore regions leads to major productivity reduction in gas condensate reservoirs. Through wettability alteration to gas-wetting, the mobility of liquid phase for a gas/liquid system increases remarkably, showing great potential for enhancing the gas-well deliverability. It is successfully changed the wettability of carbonate reservoir rocks from strongly liquid-wetting to super water- and highly oil-repellent condition using a novel formulated nanofluid consisted of synthesized ZnO/SiO<sub>2</sub> nanocomposites and fluorochemicals PTFE, TFE, and PFOS. The water (distilled water or brine) and oil (n-decane or liquid gas-condensate) contact angle increased significantly from 0° to 162° and about 135°, respectively, after treatment of the rock with the prepared nanofluid. It is also observed that the rock surface exhibit excellent self-cleaning ability due to the minimum contact angle hysteresis (0°) and very low sliding angle (<2°) for water. Surface characterization of the treated plates was carried out by SEM, SP, and EDX analyses. Accordingly, the improved super liquid-repellency is attributed to the roughness of the nanocomposites that adsorb onto microscale texture of rock and the low surface energy of fluoro-containing materials. Moreover, our measurements of core displacement tests indicate that treatment of wettability alteration to ultra gas-wetting using ZnO/SiO<sub>2</sub> nanofluid is promisingly effective. It is found that such a wettability alteration decreases the pressure drop across the core which leads to a reduction of the amount of liquid trapping in pore space owing to a dominant increase in the liquid relative permeability. It is supposed the achieved results would pave the way for solving the problem of condensate blockage in gas condensate reservoirs.

#### Acknowledgments

The authors sincerely wish to thank Dr. Matthias Menzel from Fraunhofer Institute for Microstructure of Materials and Systems IMWS, Halle (Germany) for performing SP experiments. We do also gratefully acknowledge Dr. Pegah Esmaeilzadeh and Dr. Stefan L. Schweizer from Martin Luther University Halle-Wittenberg of Germany for their worthful help with the SP analyses.

#### References

- [1]. D. Afidick, N.J. Kaczorowski, S. Bette, Production performance of a retrograde gas reservoir: a case study of the Arun Field, in: SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference, Melbourne, Australia, 1994.
- [2]. A. El-Banbi, W.D. McCain, M.E. Semmelbeck, Investigation of well productivity in gas-condensate reservoirs, in: SPE/CERI Gas Technology Symposium, Calgary, Canada, 2000.

- [3]. M.P. Cimolai, R.M. Gies, D.B. Bennion, D.L. Myers, Mitigating horizontal well formation damage in a low-permeability conglomerate gas reservoir, in: SPE gas Technology Symposium, Calgary, Canada, 1993.
- [4]. K. Li, A. Firoozabadi, Phenomenological modeling of critical condensate saturation and relative permeabilities in gas/condensate systems, SPE Journal, 5 (2000) 138-147.
- [5]. K. Li, A. Firoozabadi, Experimental study of wettability alteration to preferential gas-wetting in porous media and its effects, SPE Reservoir Evaluation and Engineering, 3 (2000) 139-149.
- [6]. G.Q. Tang, A. Firoozabadi, Wettability alteration to intermediate gas-wetting in porous media at elevated temperatures, Transport in Porous Media, 52 (2003) 185-211.
- [7]. V. Kumar, G.A. Pope, M.M. Sharma, Improving the gas and condensate relative permeability using chemical treatment, in: SPE Gas Technology Symposium, Calgary, Canada, 2006.
- [8]. M. Fahes, A. Firoozabadi, Wettability alteration to intermediate gas-wetting in gas condensate reservoirs at high temperatures, SPE Journal, 12 (2007) 397-407.
- [9]. M. Noh, A. Firoozabadi, Wettability alteration in gas-condensate reservoirs to mitigate well deliverability loss by water blocking, SPE Reservoir Evaluation and Engineering, 11 (2008) 676-685.
- [10]. X. Xie, Y. Liu, M. Sharma, W.W. Weiss, Wettability alteration to increase deliverability of gas production wells, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 1 (2009) 39-45.
- [11]. S. Wu, A. Firoozabadi, Permanent Alteration of porous media wettability from liquid-Wetting to intermediate gas-wetting, Transport in Porous Media, 85 (2010) 189-213.
- [12]. K. Li, Y. Liu, H. Zheng, G. Huang, G. Li, Enhanced gas-condensate production by wettability alteration to gas wetness, Journal of Petroleum Science and Engineering, 78 (2011) 505-509.
- [13]. S. Sharifzadeh, S. Hassanajili, M.R. Rahimpour, Wettability alteration of gas condensate reservoir rocks to gas wetness by sol-gel process using fluoroalkylsilane, Journal of Applied Polymer Science, 128 (2012) 4077-4085.
- [14]. C. Feng, Y. Kong, G. Jiang, J. Yang, C. Pu, Y. Zhang, Wettability modification of rock cores by fluorinated copolymer emulsion for the enhancement of gas and oil recovery, Applied Surface Science, 258 (2012) 7075-7081.

- [15]. S.K. Das, S.U.S. Choi, W. Yu, T. Pradeep, *Nanofluids: Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc Publishing, Hoboken, New Jersey, 2008.
- [16]. R. Taylor, S. Coulombe, T. Otanicar, P. Phelan, A. Gunawan, W. Lv, G. Rosengarten, R. Prasher, H. Tyagi, Small particles, big impacts: a review of the diverse applications of nanofluids, *Journal of Applied Physics*, 113 (2013) 0113011–01130119.
- [17]. D. Tripathi, O. Bég, A study on peristaltic flow of nanofluids: Application in drug delivery systems, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 70 (2014) 61-70.
- [18]. H.T. Phan, N. Caney, P. Marty, S. Colasson, J. Gavillet, Surface coating with nanofluids: the effect of pool boiling heat transfer, *Nanoscale and Microscale Thermo Physical Engineering*, 14 (2010) 229-244.
- [19]. D. Wen, G. Lin, S. Vafaei, K. Zhang, Review of nanofluids for heat transfer applications, *Particuology*, 7 (2009) 141-150.
- [20]. D.T. Wasan, A.D. Nikolov, Spreading of nanofluids on solids, *Nature*, 423 (2003) 156-159.
- [21]. R. Saidur, K.Y. Leong, H.A. Mohammad, A review on applications and challenges of nanofluids, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 1646-1668.
- [22]. A. Karimi, Z. Fakhroueian, A. Bahramian, N. Pour Khiabani, J. Babae Darabad, R. Azin, S. Arya, Wettability Alteration in Carbonates using Zirconium Oxide Nanofluids: EOR Implications, *Energy and fuels*, 26 (2012) 1028-1036.
- [23]. L. Hendraningrat, O. Torsæter, A coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 111 (2013) 128-138.
- [24]. B.A. Suleimanov, F.S. Ismailov, E.F. Veliyev, Nanofluid for enhanced oil recovery, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 78 (2011) 431-437.
- [25]. J.S. Nam, P. Lee, S.W. Lee, Experimental characterization of micro-drilling process using nanofluid minimum quantity lubrication, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 51 (2011) 649-652.
- [26]. S. Mokhatab, M.A. Fresky, M.R. Islam Applications of nanotechnology in oil and gas E&P, *Journal of Petroleum Technology*, 58 (2006) 48-51.

- [27]. M.S. Zaman, M.R. Islam, S. Mokhatab, Nanotechnology Prospects in the Petroleum Industry, *Petroleum Science and Technology*, 30 (2012) 1053-1058.
- [28]. M. Mousavi, S. Hassanajili, M.R. Rahimpour, Synthesis of fluorinated nano-silica and its application in wettability alteration near-wellbore region in gas condensate reservoirs, *Applied Surface Science*, 273 (2013) 205-214.
- [29]. M. Aminnaji, H. Fazeli, A. Bahramian, S. Gerami, H. Ghojavand, Wettability alteration of reservoir rocks from liquid wetting to gas wetting using nanofluid, *Transport in Porous Media*, 109 (2015) 201-206.
- [30]. Y. Hwang, J. Lee, J. Lee, Y. Jeong, S. Cheong, Y. Ahn, S. Kim, Production and dispersion stability of nanoparticles in nanofluids, *Powder Technology*, 186 (2008) 145-153.
- [31]. A. Ghadimi, R. Saidur, M. H., A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54 (2011) 4051-4068.
- [32]. I. Uysal, F. Severcana, Z. Evis, Characterization by Fourier transform infrared spectroscopy of hydroxyapatite co-doped with zinc and fluoride, *Ceramics International*, 39 (2013) 7727-7733.
- [33]. K. Sowri babu, A. ramachandra Reddy, C. Sujatha, K. Venugopal Reddy, A.N. Mallika, Synthesis and optical characterization of porous ZnO, *Journal of Advanced Ceramics*, 2 (2013) 260-265.
- [34]. J.V.G. Tinio, K.T. Simfroso, A.D.M. Peguit, R.T. Candidato Jr, Influence of OH<sup>-</sup> Ion Concentration on the Surface Morphology of ZnO-SiO<sub>2</sub> Nanostructure, *Journal of Nanotechnology*, 2015 (2015) 1-7.
- [35]. E.G. Pantohan, R.T. Candidato Jr, R.M. Vequizo, Surface characteristics and structural properties of sol-gel prepared ZnO-SiO<sub>2</sub> nanocomposite powders, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 79 (2015) 1-6.
- [36]. J. El Ghouli, K. Omri, L. El Mir, C. Barthou, S. Alaya, Sol-gel synthesis and luminescent properties of SiO<sub>2</sub>/Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and SiO<sub>2</sub>/Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:V composite materials, *Journal of Luminescence*, 132 (2012) 2288-2292.
- [37]. S. Tripathi, R. Bose, R. Roy, S. Nair, N. Ravishankar, Synthesis of hollow nanotubes of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> or SiO<sub>2</sub>: mechanistic understanding and uranium adsorption behavior, *Applied Materials and Interfaces*, 7 (2015) 26430-26436.

- [38]. H. Butt, C. Semperebon, P. Papadopoulos, D. Vollmer, M. Brinkmann, M. Ciccotti, Design principles for superamphiphobic surfaces, *Soft Matter*, 9 (2013) 418-428.
- [39]. N. Valipour Motlagh, F.C. Birjandi, J. Sargolzaei, N. Shahtahmassebi, Durable, superhydrophobic, superoleophobic and corrosion resistant coating on the stainless steel surface using a scalable method, *Applied Surface Science*, 283 (2013) 636-647.
- [40]. H. Ogihara, J. Xie, J. Okagaki, T. Saji Simple Method for Preparing Superhydrophobic Paper: Spray-Deposited Hydrophobic Silica Nanoparticle Coatings Exhibit High Water-Repellency and Transparency, *Langmuir* 28 (2012) 4605-4608.
- [41]. P. Muthiah, B. Bhushan, K. Yun, H. Kondo, Dual-layered-coated mechanically-durable superomniphobic surfaces with anti-smudge properties, *Journal of Colloid and Interface Science*, 409 (2013) 227-236.
- [42]. M. Nosonovsky, B. Bhushan, Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 14 (2009) 270-280.
- [43]. E. Celia, T. Darmanin, E.T. Givenchy, S. Amigoni, F. Guittard, Recent advances in designing superhydrophobic surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 402 (2013) 1-18.
- [44]. N. Valipour Motlagh, F.C. Birjandi, J. Sargolzaei, Super-non-wettable surfaces: A review, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 448 (2014) 93-106.
- [45]. A.B.D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Transactions of the Faraday Society*, 40 (1994) 546-551.
- [46]. Q. Xie, J. Xu, L. Feng, L. Jiang, W. Tang, X. Luo, C.C. Han, Facile creation of a super-amphiphobic coating surface with bionic microstructure, *Advanced Materials*, 16 (2004) 302-305.
- [47]. T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, Y. Ueda, The lowest surface free energy based on  $-CF_3$  alignment, *Langmuir*, 15 (1999) 4321-4323.
- [48]. S. Shibuichi, T. Yamamoto, T. Onda, K. Tsujii, Super water- and Oil-repellent surfaces resulting from fractal structure, *Journal of Colloid and Interface Science*, 208 (1998) 287-294.

## تغییر ترشوندگی سنگ مخازن گاز میعانی در نواحی نزدیک به چاه به منظور کاهش انسداد مایع، از طریق پوشش دهی سنگ با نانوسیال دارای خاصیت ابر آبگریزی و ابر نفت گریزی ساخته شده بر پایه ی نانوکامپوزیت $ZnO/SiO_2$

پوریا اسماعیل زاده<sup>۱</sup>، محمدتقی صادقی<sup>۱\*</sup>، علیرضا بهرامیان<sup>۲</sup>

۱. دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی، تهران، ایران.

۲. دانشگاه تهران، انستیتو مهندسی نفت، تهران، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: [sadeghi@iust.ac.ir](mailto:sadeghi@iust.ac.ir)

### چکیده:

در مخازن گاز میعانی بر اثر کاهش فشار مخزن به زیر فشار نقطه ی شبنم هیدروکربوری سیال مخزن، میعانات گازی از فاز گاز جدا شده، به فاز مایع منتقل می شود و در نواحی اطراف چاه تجمع می یابند. در صورت بروز این پدیده که به انسداد میعانی مرسوم است نفوذپذیری نسبی فاز گاز و در نتیجه نرخ تولید گاز از چاه به شدت کاهش می یابد. یکی از روش هایی که پتانسیل قابل توجهی برای رفع این پدیده و افزایش بهره دهی چاه در اختیار دارد تغییر ترشوندگی سنگ مخازن گاز میعانی از حالت مایع دوست به گاز دوست می باشد. در این مقاله، از نانوسیالی حاوی نانوکامپوزیت سنتز شده ی  $ZnO/SiO_2$  و مواد فلئوردار  $PFOS$ ،  $TFE$  و  $PTFE$  برای تغییر ترشوندگی سنگ کربناته ی مخزن گاز میعانی از حالت شدیداً مایع دوست به حالت ابر آبگریز و ابر نفت گریز توأم (ابر گاز دوست) استفاده شد. بطوریکه زاویه تماس آب نمک و نمونه میعانات گازی روی سطح سنگ از  $0^\circ$  قبل از پوشش دهی، به ترتیب به  $162^\circ$  و  $135^\circ$  درجه پس از پوشش دهی با نانوسیال افزایش یافتند. بعلاوه، پسماند زاویه تماس و همچنین زاویه ی لغزش آب روی سطح پوشش داده شده به ترتیب برابر  $0^\circ$  و  $20^\circ$  اندازه گیری شد که نشان می دهد سنگ پس از پوشش دهی با این نانوسیال دارای خاصیت خود تمیز شونده ی شده است. مشخصه یابی سطح سنگ به وسیله ی آنالیزهای  $SEM$ ،  $SP$  و  $EDX$  نشان داد که زبری نانوکامپوزیت  $ZnO/SiO_2$  با مورفولوژی ترکیبی شامل نانوصفحات و نانوذرات کروی، به همراه انرژی سطحی پایین مواد حاوی فلئور سبب بوجود آمدن حالت ابر گاز دوستی در سنگ شده است. در ادامه، عملکرد این نانوسیال به منظور تغییر ترشوندگی مغزه ی کربناته از حالت شدیداً مایع دوست به حالت ابر گاز دوست تحت شرایط عملیاتی مخزن، با انجام آزمایش های جریان سیال در سیستم گاز/مایع از طریق تزریق تک فازی مایع به درون مغزه ی اشباع شده از گاز مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آزمایش ها نشان داد که تحرک پذیری مایع در هر دو سیستم گاز/آب نمک و گاز/میعانات گازی بطور قابل ملاحظه ای پس از تغییر ترشوندگی سنگ افزایش یافت.

کلمات کلیدی: گاز دوست، تغییر ترشوندگی، نانوسیال، نانوکامپوزیت،  $ZnO/SiO_2$  مخزن گاز میعانی، مایع گریز.



## Application of CFD for Troubleshooting and Hydrodynamic Analysis in an Industrial Three-Phase Gravity Separator

Zohreh Khalifat<sup>1</sup>, Mortaza Zivdar<sup>2\*</sup>, Rahbar Rahimi<sup>3</sup>

1. Ph.D student, Chem. Eng. Dept., Faculty of Eng., University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.
2. Corresponding Author: Chem. Eng. Dept., Faculty of Eng., University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.
3. Chem. Eng. Dept., Faculty of Eng., University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.

Corresponding author Email address: rahimi@hamoon.usb.ac.ir

### **ABSTRACT**

*Multiphase separation in gravity separators is one of the important processes in different industries. This study presents a computational fluid dynamics (CFD) simulation of an industrial three-phase boot separator applying a coupled volume of fluid (VOF)- dispersed phase model (DPM) method for hydrodynamic analysis and troubleshooting of the separation process. Noted that despite the wide application of the boot separator in different industries, no research has been performed on this type of separator to investigate the macroscopic and microscopic behavior of the separation process. The results of numerical calculations based on three-phase flow profile, secondary phase behavior, separator performance, and size distribution of the droplets were investigated in this research. Results showed that the CFD model is well capable of estimating the separation behavior in a three-phase boot separator. Troubleshooting of the studied separator was also investigated to detect the parameters that might decrease the separation performance. Based on the results, it is concluded that the separator suffers from the type of the inlet diverter, lack of an efficient mist extractor at the gas outlet and also lack of an appropriate vortex breaker at the oil outlet. The effect of increasing the inlet water flow rate on the separator performance was another parameter that was studied in this research. Results demonstrated that increasing the inlet water flow rate from 11823-47295 kg/hr caused an increase in the mass of droplets at the gas outlet from 0.09 to 1.6 kg/hr, but this increase did not lead to a significant decrease in the separation efficiency.*

**Keywords:** *Three phase gravity separator, Volume of fluid, Dispersed phase model, Troubleshooting, Hydrodynamic analysis.*

## 1.Introduction

Three-phase gravity separators are one of the initial and important process equipment used for separating phases with different densities (oil, water, and gas) in different industries. Inappropriate design of such apparatus leads to a decrease in the separation efficiency of the separators and also causes the downstream equipment which is placed after the separators to be damaged. For example, the presence of liquid droplets with gas or bubble gas with liquids reduces the pump and compressor efficiency. The presence of water in oil phases also causes corrosion in tubes and requires the high cost for repair and maintenance of the equipment. So, appropriate design for such separators leads the industry's performance to be more efficient and economical. These separators are used in two horizontal and vertical types which the horizontal types are more common in Iran and can be categorized in two common types, i.e., weir type (when the water fraction is substantial) and boot type (when the water fraction is not substantial). Generally, semi-empirical methods which are based on the droplet settling theory are used to design the separators (Pourahmadi et al, 2012). Although these methods provide useful guidelines, simplified assumptions used in these methods such as considering a single droplet size with constant velocity in the droplet settling theory and also not considering the effects of turbulence and separator internals lead these approaches not to be completely acceptable (Monnery and Svrcek, 1994; Bothamley, 2013a, b; Ghafarkhah et al, 2017,2018). So, semi-empirical methods need to be improved. One reliable method to overcome the problems in semi-empirical methods is performing experimental studies. Noted that, because of the high-performance cost and technical problems in measuring the internal flow behavior using experimental studies, applying a more complete and economical method such as computational fluid dynamics (CFD) in analyzing the quality and quantity of the separation process and also debottlenecking of the separators is necessary (Ghafarkhah et al, 2018).

Eulerian-Eulerian (E-E) and Eulerian-Lagrangian (E-L) approaches are two common methods used in CFD simulation of multi-phase flows. In the E-E approach which includes the volume of fluid (VOF), mixture and Eulerian models, all the phases are considered as continuous phases which interact with each other. The Navier-Stokes equations are solved in this approach. In the dispersed phase model (DPM) which belongs to the E-L approach, one continuous phase and two or more discrete phases are considered. In this approach, the Navier-Stokes equation and the Newton second's law are solved for the continuous and discrete phase, respectively (Pourahmadi et al, 2012). Although CFD simulations of gravity separators were the subject of several types of researches, most of them were pertinent to the simulation of two-phase separators and limited works studied three-phase separators due to the complicated behavior and also the high calculation time in simulating three-phase flows. Noted that among the studies performed on three-phase separators, most of them used the E-E approach in evaluating the separation process.

Ahmed et al. (2017) used VOF and Eulerian models separately to simulate one pilot plant three-phase separator with a weir. The k- $\epsilon$  model was used to consider the turbulent flow in this research. Because of the assumptions such as considering a single average diameter for liquid droplets, and not considering the interaction between liquid droplets in Eulerian model and also due to not considering suitable grid cell number for tracking the interfaces between phases in the VOF model, a high simulation error (30-50%) relative to field data were observed.

Kharoua et al. (2013 a) used Eulerian with the k- $\epsilon$  model to investigate the flow behavior and separation performance in one three-phase industrial separator equipped with a weir. Because of considering liquid droplets with a fixed diameter, neglecting coalescence and breakup of the droplets and also the weakness of this model in the exact tracking of the interfaces between phases, unreliable results such as existing more water in the oil outlet were observed which were not in agreement with the field data.

In another study performed by Kharoua et al. (2013b) population balance model (PBM) was coupled with the Eulerian model to overcome the problems in their previous work. In this study, the droplet size distribution of the liquid droplets and also the coalescence and breakup of the droplets were taken into account. Although the results were in a better agreement with the field data, due to the limitation in this model pertinent to considering the droplet size distribution for just one secondary phase, the difference between simulation and industrial data were not negligible.

Considering the results of the studies on the models in the E-E approach showed that these models were not successful in exact estimating of the separator performance. Noted that among the models in the E-E approach, the VOF model is suitable in tracking the interfaces between phases and also the interfaces between the droplets and the continuous phase, but this model needs to track free surface around each droplet for the exact estimating of the droplet behavior and also the separator performance. So, a very fine grid is obligatory to achieve the exact simulation results which are not economical to be used in industrial scales. Using the DPM model is a solution to the problem encountered in the VOF model in which the droplets in the DPM model are treated as source terms that move into the domain (Cloete et al, 2009; Kirveski et al, 2013). It is noted that the coalescence and breakup and also the droplet size distribution of all the secondary phases can be considered in this model, but two continuous phases (oil and water) in three-phase separators which accumulate at the bottom of the separator are neglected in this model and just one gas phase as continuous phase and oil and water droplets as dispersed phases are modeled which leads to unreliable results in simulating three-phase separators (Pour Ahmadi et al, 2011). Therefore, DPM model needs three phases at the background to consider all three continuous phases and also to be available for droplets to interact with them. Because of the exact tracking of the interfaces between phases in the VOF

model, it is a good candidate to be coupled with the DPM model for modeling three phases at the background (Pourahmadi et al, 2011; Qarot et al, 2014). Although the coupled VOF-DPM model is completely acceptable in simulating multiphase flow (Cloete et al, 2009a, b), very limited researches were performed on simulating industrial three-phase separators using this model.

Pourahmadi et al. (2011, 2012) used VOF-DPM with k- $\epsilon$  turbulence model to simulate an industrial three-phase (oil, water, and gas) separator with a weir to improve its performance. The droplet size distribution of the secondary phases and also coalescence and breakup were taken into account in this study. Results showed that this model was good at estimating the separator performance to debottleneck the separator.

In another study performed by Ghafarkhah et al. (2017,2018), two different semi-empirical methods were used to design a pilot plant three-phase separator with a weir using VOF-DPM- k- $\epsilon$  model to show which method is more realistic. Results demonstrated that the mentioned coupled model was successful in estimating the best dimension of the separator.

As it was mentioned before, in spite of different studies performed on the CFD simulation of multiphase separators, most of them considered the simulation of two-phase separators and limited works studied three-phase separators in industrial scales due to the complicated behavior and also the high calculation time in simulating three-phase flows in industrial scales. Three-phase boot separators are one of the important types of separators used when the volume fraction of water is very low relative to the other phases, but among the studies performed on three-phase separators, no research has been carried out on the CFD simulation of these types of separators to investigate their performance. So, the main object of this research is using a CFD model for investigating the hydrodynamic analysis to consider the microscopic and macroscopic treatments of the separation process in one industrial three-phase boot separator. Noted that the studied industrial separator is located in the Borzoye petrochemical Company in the south of Iran. Troubleshooting of the mentioned industrial separator was another important parameter which was considered in this research to detect the factors that might decrease the separation efficiency. Results highlighted the need for changing or adding some internals in the industrial separator to achieve better separation. To simulate the intended separator, a coupled VOF-DPM model because of its advantages over the other models mentioned in the introduction, was chosen and the commercial CFD package, Ansys Fluent 16.2 was selected for this purpose. The VOF model in this study was used to show the total fluid flow profile at the background (continuous oil, gas and water phases) and the DPM model was used to consider the behavior of the droplets in the separator. The k- $\epsilon$  model was selected as the turbulence model in this study. Three-phase flow profile, secondary phase behavior, separator performance, and the size distribution of the droplets were the results

of the numerical calculations. Results expressed that the VOF-DPM model is successful at estimating the separation behavior of the three-phase boot separator. It is noted that the effect of increasing the inlet water flow rate on the separator performance, due to the need to change the inlet water flow rate in the industry, was also investigated in this research.

## 2. Mathematical Modeling

The model used in this study is the combination of the VOF model to simulate three continuous phases at the background to track the interfaces between phases and also the DPM model to track the dispersed phases while interacting with the continuous phases.

### 1.2. VOF Model

The VOF model is used when tracking the interfaces between phases is important. In this model, one continuity equation for each phase to track the volume fraction of phases and also one momentum equation with a shared velocity field for all the phases are solved. The continuity equation for each phase is as (Cloete et al, 2009b; Xu et al, 2013).

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_m \rho_m) + \nabla \cdot (\alpha_m \rho_m \vec{u}_m) = 0 \quad (1)$$

Where the subscript m is denoted as phase m. In this equation,  $\vec{u}$ ,  $\alpha$  and  $\rho$  are the average velocity, volume fraction and density of the continuous phase, respectively. The momentum equation is expressed as (Ansys Fluent, 2016; Bracill et al, 1992):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{u}) + \nabla \cdot (\rho \vec{u} \cdot \vec{u}) = -\nabla P + \nabla \tau + \rho g + \vec{F} \quad (2)$$

Where  $\tau$  is the shear stress, P is pressure and  $\vec{F}$  is a source term denoted as the surface tension force between phases by applying the continuum surface force model proposed by Brackbill et al (Ansys Fluent, 2016; Bracill et al, 1992).

### 2.2. DPM Model

In this model, tracking of droplets in the E-L approach is predicted by implementing the Newton second's law on each droplet. The particle acceleration in this equation is because of the drag, gravity and

additional forces that are exerted on the droplets due to the existing of the continuous phase. This equation is shown as (Xu et al, 2013; Ansys Fluent, 2016):

$$\frac{d\vec{u}_p}{dt} = F_D(\vec{u} - \vec{u}_p) + \frac{g(\rho_p - \rho)}{\rho_p} + \vec{f} \quad (3)$$

Where the subscript p represents the particles. The additional forces ( $\vec{f}$ ) in this equation are mainly virtual mass, Brownian and thermophoretic forces (Xu et al, 2013; Ansys Fluent, 2016).

$F_D$  is the drag force which is shown as (Xu et al, 2013):

$$F_D = \frac{18\mu C_D Re}{24\rho_p d_p^2} \quad (4)$$

$\mu$ ,  $d_p$  and  $\rho_p$  are the molecular viscosity, the diameter, and density of the particles, respectively.  $C_D$  is the drag coefficient which is calculated based on the Morsi and Alexander for spherical particles (Xu et al, 2013).

### 3.2. Turbulence Equation

The multiphase model in this work is coupled with the k- $\epsilon$  model to consider the effect of turbulence on the separation process. Two different equations are solved using the k- $\epsilon$  model for calculating turbulent kinetic energy (k) and turbulent dissipation rate ( $\epsilon$ ) (Ghafarkhah, 2017; Ansys Fluent, 2016):

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(u_i \rho k)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \frac{\mu + \mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] - \rho \epsilon + \beta \quad (5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \epsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i} (u_i \rho \epsilon) = \frac{\partial}{\partial j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right] + \beta C_1 \frac{\epsilon}{k} - \rho C_2 \frac{\epsilon^2}{k} \quad (6)$$

$\beta$  is the kinetic energy production term due to velocity gradient,  $\sigma$  is the surface tension and  $\mu_t$ , is the turbulent viscosity which is calculated by equation 7 (Ghafarkhah et al, 2017).

$$\mu_T = \rho C_M \frac{k^2}{\epsilon} \quad (7)$$

The constants in equations 6 and 7 are as (Ansys Fluent, 2016):

$$C_1 = 1.44 \quad , \quad C_2 = 1.92 \quad , \quad C_M = 0.09 \quad , \quad \sigma_k = 1 \quad , \quad \sigma_\epsilon = 1.3 \quad (8)$$

### 3. Fluid Properties

To show the separation process in this research, data of one industrial three-phase boot separator located in the Borzoye petrochemical Company were used. The mentioned separator operates at a temperature of 47°C and a pressure of 19 bar. To calculate the volume percentage and physical properties of each phase, the separator was simulated using Aspen Hysys V.9 (Khalifat et al, 1396) and the results were used to perform the present CFD simulation. The results of the Hysys simulation showed that the densities of the gas, oil, and water phases were 3.28, 692.6 and 991.1 kg/m<sup>3</sup>, and their corresponding viscosities were 9.332e-6, 3.685e-4, and 5.783e-4 (kg/m.s), respectively. It should be noted that the volume percentages of each phase at the inlet mixture were 83.59%, 15.86%, and 0.56%, respectively.

The droplet size distributions of the secondary phases in the DPM model were estimated using logarithmic Rosin-Rammler equation as (Pourahmadi, 2010):

$$Y_{(d)} = 1 - \exp\left(\frac{-d}{\bar{d}}\right)^n \quad (9)$$

Where  $Y_{(d)}$  is the mass fraction of particles,  $n$  is the spread parameter and  $d$  is the particle diameter (Pourahmadi et al, 2010).

The maximum and mean of droplet sizes were calculated based on one equation taken from a comprehensive study that considers all the physical properties of the fluid, which is shown as (Pourahmadi , 2010):

$$d_{max} = 1.38 \left( \frac{\sigma^{0.6}}{\rho_c^{0.3} \rho_d^{0.2} \mu_c^{0.1}} \right) \left( \frac{D^{0.5}}{u_c^{1.1}} \right) \times \left( 1 + 0.5975 \left[ \frac{\mu_d (\mu_c^{0.25} u_c^{2.75} \rho_c^{-0.25} D^{-1.25} d_{max})^{\frac{1}{3}}}{\sigma} \right] \sqrt{\frac{\rho_c}{\rho_d}} \right)^{0.6} \quad (10)$$

$$d_{mean} = 0.4 d_{max} \quad (11)$$

The subscripts  $c$  and  $d$  are denoted as continuous and dispersed phases.  $D$  is the internal diameter of the tube which flow passes through it. The max and mean in the above equations are the representative of the maximum and mean of the droplets.

### 4. Physical Modeling and Grid Generation

Three-dimensional (3-D) modeling of the intended boot separator, which is shown in Figure 1, is performed in Gambit 2.4.6. The separator is equipped with one sloped inlet diverter at the entrance and one boot vessel to store the water at the bottom. As it was mentioned before, these separators are used when the amount of water is negligible compared to the other phases (water flow rate should be less than 20% of

the total mass flow rate). Generally, the inlet diverters at the entrance are used to change the velocity and flow direction to help the bulk of liquids separate from the gas phase and move towards the bottom of the separators. At the next zone, some liquid droplets which were not separated in the first zone, have the opportunity to be separated from the gas phase due to gravity. It should be noted that the two continuous oil and water phases that accumulate at the bottom of the separator provide the required time to separate the gas phase from the liquid and also one liquid from the other liquid phase. Unlike the weir separators, water collects at the boot, not at the main vessel. So, the main vessel diameter of the boot separator is smaller than the weir separators (Pourahmadi, 2010). The length, main body diameter and the boot diameter of the studied separator are 11.9 m, 3.6m, and 1.5 m, respectively. To generate the grid for the geometry, the vessel was divided into different volumes, and a tetrahedral/hybrid scheme was used. The quality of the produced mesh based on the skew factor is shown in Figure 2. Based on the results, only a few percentages of the cells (0.1%) have skew factor more than 0.8 which shows that the studied grid is of high quality. The mesh independence test in this study was performed by increasing the cell number until the same results were observed. In this study, the separator with 1,182,305 cells was selected as the case with the optimum cell number.

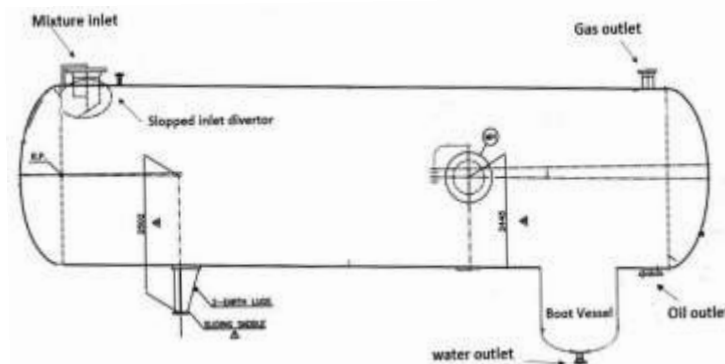


Figure. 1. Schematic of the industrial boot separator

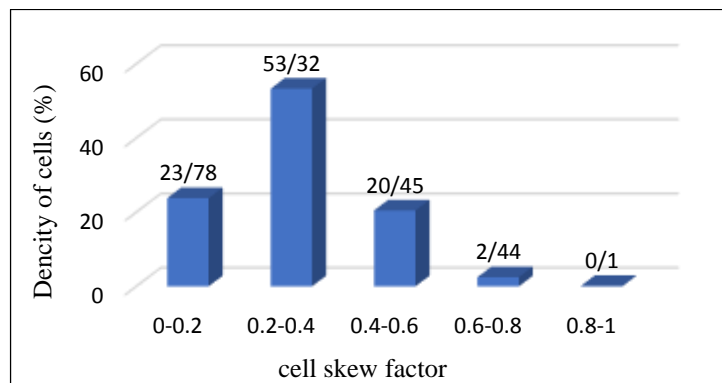


Figure.2. The quality of the produced mesh



## 5. Boundary Condition

A velocity inlet for the inlet mixture and the pressure outlet for the gas phase were selected as the boundary condition types in the VOF model. For the liquids at the outlets, the velocity boundary type was utilized to control the interfaces between phases (Ghafarkhah et al 2017,2018; Pourahmadi et al 2011,2012). For the DPM model, the escape zone boundary condition was selected for the inlet and the outlets. In this model, the droplets which reach the wall surrounded by the liquid phases are assumed to be trapped, and those which reach the walls in the gas zone reflect and lose their momentum (Ghafarkhah et al 2017,2018; Pourahmadi et al 2011,2012).

## 6. Discretization and Numerical Methods

The equations used in the modeling of the separators were discretized using the finite volume method. The simple algorithm (Ghafarkhah et al 2017,2018; Ansys Fluent, 2016), was used in the Navier Stokes equation to couple the pressure and velocity. Turbulent kinetic energy parameters and the momentum equation were discretized using the second order upwind method. To interpolate the pressure at the numerical cell faces, the presto scheme due to the accordance with the VOF model was utilized (Ghafarkhah et al, 2017; Xu et al, 2016; Ansys Fluent, 2016).

## 7. Results and Discussion

In this research, the VOF model was used to show the total fluid flow profile on the macroscopic scale. To make a realistic simulation, the DPM model was coupled with the VOF model to track the droplets and investigate the microscopic behavior. So, to consider both the macroscopic and microscopic features of the separation process, the governing equations for both continuous and dispersed phases were solved simultaneously. The assumptions used in this study were, considering constant physical properties, 3-D model simulation, and turbulent flow. The simulation results based on three-phase fluid flow profiles, secondary phase behavior, separator performance, and droplet size distribution of the secondary phases and also the result for troubleshooting of the separation performance are as follows:

### 1.7. Three-phase fluid flow profiles

The CFD simulation results based on pressure, volume fraction contours and velocity vector are depicted in Figures 3 to 5 to show the total fluid flow behavior. The simulation results based on the pressure contour in Figure 3 show that the separator works at constant pressure (except for the variation due to the levels of the liquids) which this result is in a complete agreement with the industrial behavior (Pourahmadi et al, 2011; Mohammadi Ghaleni et al,2012). The oil volume fraction contour in Figure 4, reveals that all the phases have been separated from each other by a clear interface because of the gravity force. The almost stratified gas-oil and oil-water interfaces predicted by the numerical calculations show the low foaming tendency in the studied separator.

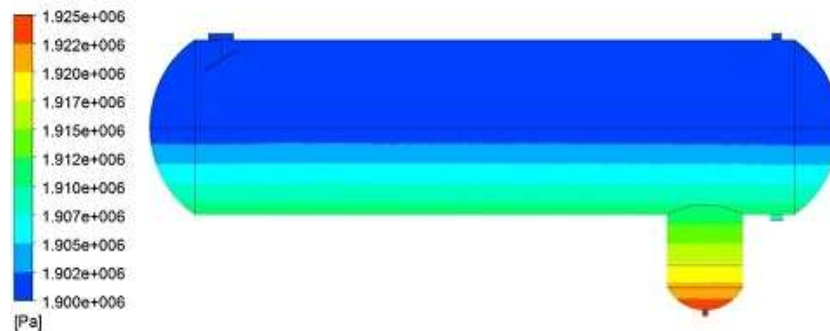


Figure. 3. Contour of pressure in the separator

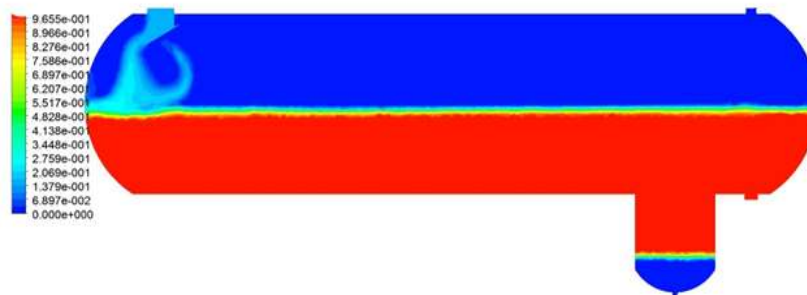
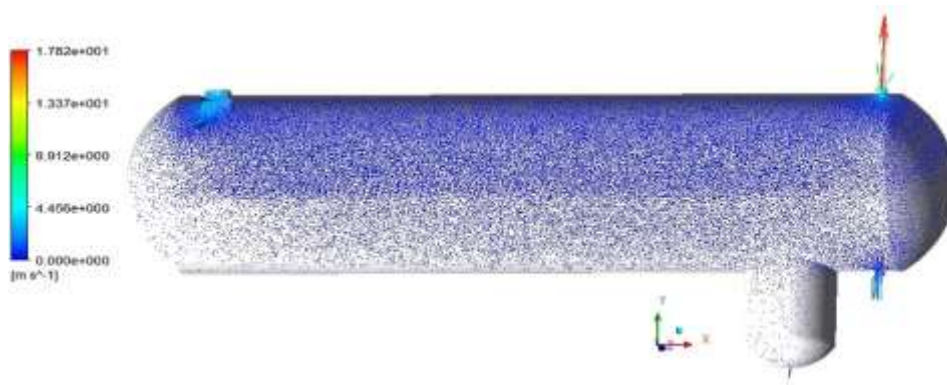
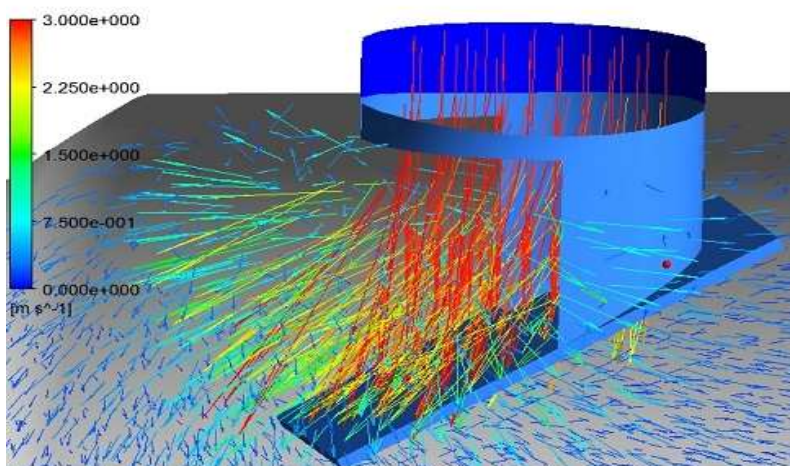


Figure.4. Contour of oil volume fraction

The velocity vectors are drawn in Figure 5. Based on Figure 5-a, the velocity magnitude in the middle of the separator is much lower than the inlet and outlets. As it is more evident in Figure 5.b, the flow direction changed and the velocity magnitude decreased by passing from the inlet diverter which shows the reduction in momentum flow. As it was mentioned, the main role of an inlet diverter is changing the flow direction and reducing the velocity magnitude to have a good separator performance (Pourahmadi, 2010), so the trend demonstrated in Figure 5.b shows that the used CFD model can appropriately predict the flow behavior by hitting the inlet diverter. To show the velocity magnitude along the separator with a high resolution, multiple vertical planes which are shown in Figure 6, were modeled and the average velocity was recorded at each plane. The results of the velocity profile along the separator are illustrated in Figure 7. In fact, the gas phase velocity should be decreased sufficiently from the inlet to the outlet (mostly at the first zone due to the existence of the inlet diverter) to help the droplets settle out by gravity easier due to more retention time of gas caused by low gas velocity along the separator (Ghafarkhah et al, 2017,2018; Pourahmadi, 2010). Thus, the decreasing trend in the velocity magnitude observed in Figures 5 and 7 shows that the studied CFD model is good at evaluating the fluid flow profile in separators.



(5.a)



(5.b)

Figure.5. Velocity vector at (a): the separator (b): the entrance

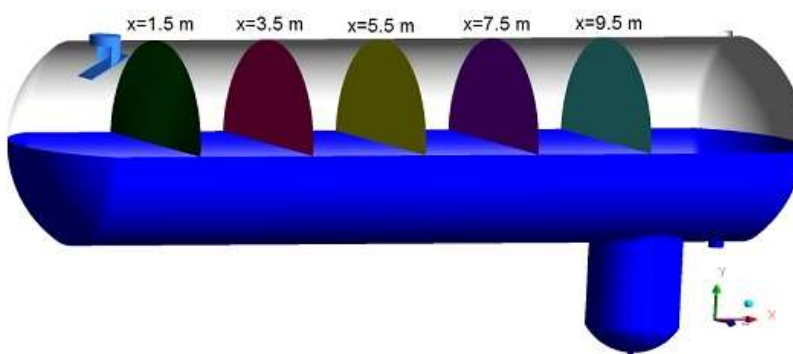


Figure.6. The planes which are modeled at the horizontal direction (x)

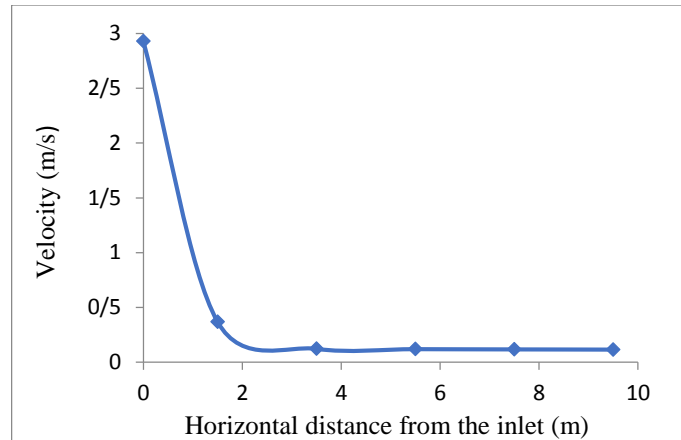


Figure.7. Velocity profile along the separator

## 2.7. Secondary phase behavior

Kinetic energy which is completely related to the motion of the particles is a concept that can be used to evaluate the microscopic feature of the discrete phases in the separator. This feature can be investigated by tracking the droplets applying the DPM model (Ghafarkhah et al, 2017). The kinetic energy of the oil droplets in the gas-rich zone of the studied boot separator is presented in Figure 8. In fact, in a separator, the kinetic energy of the droplets should be decreased from the inlet towards the outlet to let the droplets separate easier and have a good separator performance so that the presence of the liquid at the gas outlet be at the minimum amount (Ghafarkhah et al, 2017). As it is illustrated in Figure 8, the kinetic energy of the droplets in the intended boot separator decreased from the inlet to the outlet and shows that the CFD model with a decreasing trend in the kinetic energy along the separator, is applicable of good estimating of the separator performance.

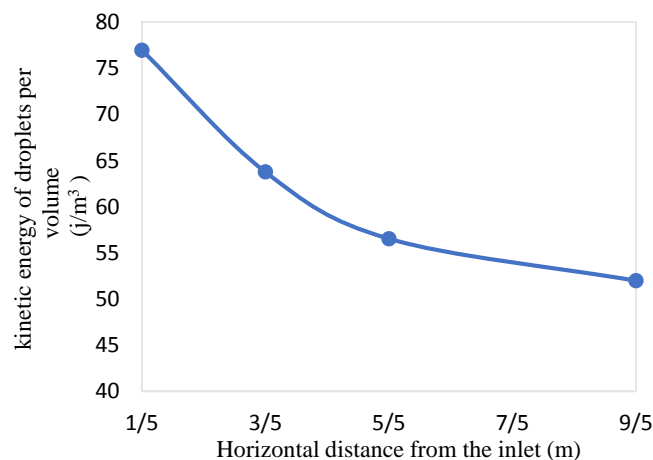


Figure.8. Kinetic energy of oil droplets

### 3.7. Separation Performance

To validate the simulation results, the performance of the mentioned separator based on the presence of the oil droplets along the separator was considered. Noted that, due to the sufficient retention time of water in the boot, no problem can be seen in the liquid-liquid separation, and the main problem is the gas-liquid separation (Pourahmadi, 2010). Generally, the mass of liquid droplets should be decreased from the inlet to the outlet to have a good gas-liquid separation performance (Ghafarkhah et al, 2017). Figure 9 illustrates the mass percentage of the oil droplets along the separator which is calculated by tracking the droplets using the DPM model. In fact, different vertical planes were modeled along the gas-rich zone (Figure.6) and the mass percentage of the droplets (mass of liquid droplets that reach each plane per total mass of the droplets at the inlet) was recorded at each plane. As it is seen, the mass percentage of the oil droplets along the separator decreased. The descending trend shown in Figure 9, is in complete accordance with Figure 8, i.e., decreasing the kinetic energy of the droplets. As mentioned earlier, decreasing the kinetic energy of the droplets let the droplets separate easier and reduce the mass of the liquid droplets from the inlet towards the outlet (Ghafarkhah et al, 2017). So, the complete accordance between Figures 8 and 9, validates the use of the CFD model at estimating the quality of the separation.

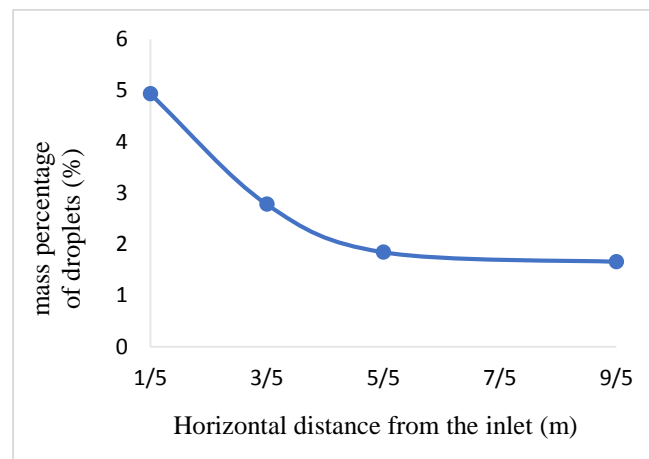


Figure.9. Mass percentage of oil droplets along the separator

### 4.7. Droplet Size Distribution of the Secondary Phases

One of the important parameters to achieve the best quality of the separation process, except existing the minimum amount of liquid droplet mass at the gas outlet, is the appropriate droplet size distribution of the liquid droplets at the gas outlet. Appearing droplet size more than 100  $\mu\text{m}$  shows that the separator does not work properly and suffers from the appropriate design (Arnold and Stewart, 2008; Pourahmadi, 2010).

Tables 1 and 2 show the droplet size distribution of oil and water droplets at the gas outlet. As presented in Tables 1 and 2, the most percentage of both oil and water droplets have diameters less than 100  $\mu\text{m}$  using the model.

**Table1. Droplet size distribution of oil droplets in the gas outlet**

droplet size ( $\mu\text{m}$ )	25	45	63	83	102	122	141	160	179
Mass percentage of oil droplets (%)	5	30	30	19	8	4	2	1	1

**Table2. Droplet size distribution of water droplets in the gas outlet**

droplet size ( $\mu\text{m}$ )	25	44	62	80	98	116	134
Mass percentage of water droplets (%)	12	45	20	16	3.5	2.5	1

### 5.7. Troubleshooting of the Separation Performance

As it was mentioned previously, CFD simulation has the priority over the experimental studies in that the internal flow behavior can't be investigated at each point using experimental works due to the technical problem in measuring the internal flow features and also because of the high experimental cost. So, the CFD simulation can be an economical method in investigating the internal flow to detect the imperfections of the separation process. Troubleshooting of the intended separator was investigated in this research by considering the fluid flow behavior using the CFD model. Considering the inlet diverter zone in the volume fraction contour shown in Figure 4, revealed that the mixture flow (mostly the liquid phases which reached the interface) had a backward direction towards the gas-rich zone. This behavior shows that the momentum of the flow had not been sufficiently decreased by the used inlet diverter. So, the bulk of liquid can't effectively be separated at the first zone of the separator (the inlet diverter zone) and the performance of this zone will be reduced. Thus, changing the type of inlet diverter will be suggested. By a closer look at the oil outlet which is magnified and shown in Figure 10, a small vortex is detected. A vortex can suck some gas from the gas rich-zone and re-entrain it in the oil outlet (Arnold and Stewart, 2008). So, the separator performance will be reduced by this phenomenon and causes the downstream equipment to encounter many problems. This problem can be overcome by implementing an appropriate vortex breaker.

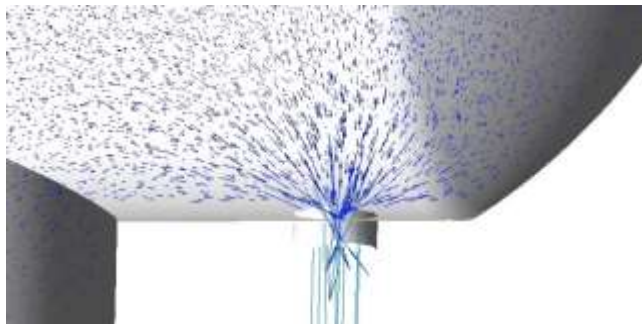


Figure.10. The velocity vector at the oil outlet

Since the appropriate diameter distribution of the liquid droplet in the gas outlet is one of the key parameters which shows that the separator works properly, it should be investigated at each study to check the performance of the studied separator. In fact, appearing droplet size more than  $100\ \mu\text{m}$  shows that the separator does not work properly and suffers from the appropriate design (Arnold and Stewart, 2008; Pourahmadi, 2010) but droplets less than  $100\ \mu\text{m}$  in the gas outlet can be separated by applying an appropriate mist eliminator to improve the separation performance (Ghafarkhah et al, 2018; Pourahmadi, 2010). It should be noted that appearing droplets with diameter greater than  $100\ \mu\text{m}$  might cause a flood in mist eliminator and damage it (Arnold and Stewart, 2008; Ghafarkhah et al, 2018). Based on the results of Tables 1 and 2, most of both oil and water droplets have a diameter less than  $100\ \mu\text{m}$  using the model. Thus, its performance might increase by applying an appropriate mist eliminator to reduce the liquid droplets at the gas outlet.

### 6.7. Effect of Altering the Inlet Water Flow Rate on the Separator Performance

Changing the inlet flow rate is one of the important parameters which has been paid less attention while designing a separator. Totally, a separator should be designed so that changing the inlet flow rate (in a limited range based on the field experience) doesn't lead to a significant reduction in the separator efficiency. But generally, this is a problem in the industry which requires the separator to have a new design while changing the flow rate, which leads to paying the high cost (Ghafarkhah et al, 2017, 2018; Pourahmadi, 2010). In this section, the inlet flow rate of the water in the boot separator was changed to see its effect on the separator performance. The water flow rate was increased in the range of 11823-47295 kg/hr based on the field experience (until the water flow rate is less than 20% of the total mass flow rate in a boot separator). Figure 11 shows the effect of increasing the water flow rate on the separation of the water droplets from the gas phase. It is depicted that increasing the inlet flow rate leads to an increase in the liquid droplets at the gas outlet which causes a decrease in the separation efficiency. In fact, Increasing the flow rate decreases

the required retention time for separating the droplets from the gas phase, so an increase in the mass of liquid droplets at the gas outlet will be achieved (Mohammadi Ghaleini, 2012). Noted that although the increase in the water flow rate in the present separator leads to an increase in the liquid droplet mass at the gas outlet, the droplet mass at the maximum flow rate is just 1.6 kg/hr which doesn't significantly decrease the separator efficiency.

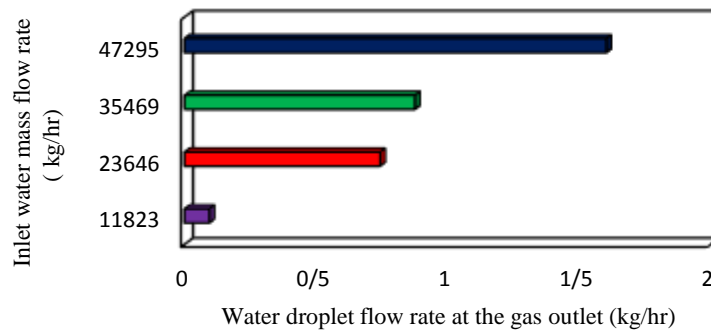


Figure.11. Effect of inlet water flow rate on the separator performance

## 8. Conclusion

A 3-D VOF-DPM model was used in this research to show the macroscopic and microscopic features of the separation process in one industrial three-phase boot separator. The results of the fluid flow profiles in the macroscopic scale using the VOF model show that the separator works at constant pressure with a decrease in velocity magnitude by passing from the sloped inlet diverter towards the outlet. The results in the microscopic scale reveal the decrease in the kinetic energy of the droplets and also the decrease in the presence of liquid droplets from the inlet to the outlet. Results of the fluid flow profile and the complete agreement between the trends of the kinetic energy and the mass percentage of liquid droplets along the separator show that the CFD model is successful at good estimating of the separation process in the separator. Troubleshooting of the mentioned separator was another work that was considered in this research. Results demonstrated that due to the backward flow at the entrance and also because of the vortex detected at the oil outlet, the separator suffers from an appropriate design. So, applying an appropriate inlet diverter at the entrance and also a proper vortex breaker at the oil outlet were the suggestions at this research. The droplet size distribution of liquids at the gas outlet showed that the average diameter of both oil and water were less than  $100 \mu\text{m}$  that requires an appropriate mist eliminator to increase the separator efficiency by omitting the liquid droplets at the gas outlet. The effect of increasing the water flow rate on the separator efficiency was also considered in this research. It is concluded that increasing the water flow rate from 11823-47295 kg/hr causes the increase in the water droplet mass at the gas outlet from 0.09 to 1.6 kg/hr,



due to the reduction in the required retention time for separating droplets from the gas phase. Results demonstrate that although the increase in the water flow rate increases the water droplet mass at the gas outlet, due to less amount of water droplet mass at the gas outlet even at the maximum inlet water flow rate, a significant decrease in the efficiency can't be observed. So, the intended separator has the ability to change the inlet water flow rate in the range of 11823-47295 kg/hr without a significant decrease in the separation efficiency.

### Nomenclature

$C_D$ : Drag coefficient [-]  
D: Pipe diameter of the flow [m]  
 $d_p$ : Particle diameter [m]  
 $d_{max}$ : Maximum diameter [m]  
 $\bar{d}$ ,  $d_{mean}$ : Mean of diameter [m]  
 $F_D$ : Drag force [N]  
 $\vec{F}$ : Source term force [N/m<sup>2</sup>]  
 $\vec{f}$ : Additional force per particle mass [m/s<sup>2</sup>]  
g: Gravity acceleration [m/s<sup>2</sup>]  
k: Turbulent kinetic energy [m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>]  
P: Pressure [N/m<sup>2</sup>]  
 $\vec{u}$ : Velocity of fluid [m/s]  
 $\vec{u}_m$ : Velocity of phase m [m/s]  
 $u_p$ : Particle velocity [m/s]

$\alpha_m$ : Volume fraction of phase m [-]  
 $\varepsilon$ : Turbulent dissipation rate [m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>]  
 $\mu$ : Molecular viscosity [pa. s]  
 $\mu_c$ : Molecular viscosity of continuous phase [pa. s]  
 $\mu_d$ : Molecular viscosity of dispersed phase [pa. s]  
 $\rho$ : Density [kg/m<sup>3</sup>]  
 $\rho_c$ : Density of continuous phase [kg/m<sup>3</sup>]  
 $\rho_d$ : Density of dispersed phase [kg/m<sup>3</sup>]  
 $\rho_p$ : Density of particle [kg/m<sup>3</sup>]  
 $\rho_m$ : density of phase m [kg/m<sup>3</sup>]

### Acknowledgements

The authors thank the Borzoyeh Petrochemical Company for providing all the required data in this research.

### References

- [1]. Ahmed, T., Hamed, F., Russell, P.A., 2017. The use of CFD simulation to compare and evaluate different sizing algorithm for three – phase separator. OTC offshore technology conference. Brazil, 24-26.
- [2]. ANSYS Fluent version 16.2, 2016, Fluent Theory Guide.
- [3]. Arnold, K., Stewart, M., 2008. Surface production operations: design of oil handling systems and facilities. Amsterdam: Elsevier
- [4]. Bothamley, M., 2013a. Gas/liquid separators: quantifying separation performance-part 1. Oil and Gas. Fac., 2 (4), 21-29.
- [5]. Bothamley, M. 2013b. Gas/liquid separators: quantifying separation performance-part 2. Oil and Gas. Fac., 2 (5), 35-47.

- [6]. Bracill, J.u., Kothe, D.B., Zemach, c., 1992. A continuum method for modeling surface tension. *J.Comput.Phys.*, 100, 335-356.
- [7]. Cloete, S., Eksteen, J.J., Bradshaw, S.M., 2009 a. A mathematical modelling study of fluid flow and mixing in full scale gas stirred ladles. *Computational Fluid Dynamics*, 9(6), 345-356.
- [8]. Cloete, S., Olsen, J.E., Skjetne, P. 2009b. CFD modeling of plume and free surface behavior resulting from a sub-sea gas release. *Applied Ocean Research*. 31, 220-225.
- [9]. Ghafarkhah, A., Shahrabi, M.A., Moraveji, M.K., Eslami, H., 2017. Application of CFD for designing conventional three phase oilfield separator. *Egypt. J. Pet.*, 26 (2), 413–420.
- [10]. Ghafarkhah, A., Shahrabi, M.A., Moraveji, M.K., Eslami, H., 2018. 3D Computational-Fluid-Dynamics Modeling of Horizontal Three-Phase Separators: An Approach for Estimating the Optimal Dimensions. *Oil and Gas. Fac.*, 33 (4), 1-17.
- [11]. Khalifat, Z., Zivdar, M., Rahimi, R., 1396. Simulation of three-phase separator in Borzoye petrochemical company, the first conference in science and engineering, Mashhad, in Persian.
- [12]. Kharoua, N., Khezzer, L., Saadawi, H., 2013b. CFD simulation of three-phase separator: effects of size distribution. *ASME FEDSM*. Nevada, USA.
- [13]. Kharoua, N., Khezzer, L., Saadawi, H., 2013a. CFD Modelling of a Horizontal Three-Phase Separator: A Population Balance Approach. *Am. J. Fluid Dyn.*, 3 (4), 101-118.
- [14]. Kirveski, L., 2016. Design of Horizontal three-phase separator using computational fluid dynamics. *MSC Dissertation*, Alato university school of chemical technology.
- [15]. Mohammadi Ghaleni, M., Zivdar, M., Nemati, M.R., 2012. Hydrodynamic Analysis of two-phase separator by computational fluid dynamic (CFD). 6<sup>th</sup> international conference on Advanced Computational Engineering and Experimenting. Istanbul, Turkey.
- [16]. Monnery, W.D., Svrcek, W.Y., 1994. Successfully specify 3-phase separators. *Chem. Eng. Prog*, 90 (6), 29–40.
- [17]. Pourahmadi Laleh, A., 2010. CFD Simulation of Multiphase Separators. Ph.D. Dissertation, University of Calgary, Canada.
- [18]. Pourahmadi Laleh, A., Svrcek, W.Y., Monnery, W.D., 2011. Computational Fluid Dynamics Simulation of Pilot Plant-Scale Two-Phase Separators. *Chem.Eng.Tech.*, 34 (2), 296-306.
- [19]. Pourahmadi Laleh, A., Svrcek, W.Y., Monnery, W.D., 2012. Computational Fluid Dynamics-Based Study of an Oilfield Separator--Part I: A Realistic Simulation. *Oil and Gas Fac.*, 1(6), 57-68.
- [20]. Qarot, Y.F., Kharoua, N., Khezzer L., 2014. Discrete phase modeling of oil droplets in the gas compartment of a production separator. *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exhibition*, Canada.
- [21]. Xu, Y., Liu, M., Tang, C., 2013. Three-dimensional CFD–VOF–DPM simulations of effects of low-holdup particles on single-nozzle bubbling behavior in gas–liquid–solid systems. *Chem.Eng*, 222, 292–306.

## کاربرد دینامیک سیالات محاسباتی به منظور عیب یابی و تحلیل رفتار هیدرودینامیکی در یک جداکننده گرانشی سه فازه صنعتی

زهره خلیفات<sup>۱</sup>، مرتضی زیودار<sup>۲\*</sup>، رهبر رحیمی<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.

۲. نویسنده مسئول: دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.

۳. استاد گروه مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: [mzivdar@eng.usb.ac.ir](mailto:mzivdar@eng.usb.ac.ir)

### چکیده:

جدایش جریان چند فازي در جداکننده های گرانشی یکی از فرایندهای مهم در صنایع مختلف به شمار می رود. در این مطالعه از یک شبیه سازی دینامیک سیالات محاسباتی (CFD) با استفاده از یک مدل ترکیبی VOF-DPM برای عیب یابی و تحلیل رفتار هیدرودینامیکی فرایند جدایش در یک جداکننده سه فازي صنعتی دارای بوت، استفاده شده است. لازم به ذکر است که با وجود کاربرد گسترده جداکننده های بوت در صنایع مختلف تاکنون هیچ پژوهشی روی این نوع از جداسازها برای بررسی رفتار ماکروسکوپی و میکروسکوپی فرایند جدایش ارائه نشده است. در این پژوهش، نتایج محاسبات عددی بر حسب پروفایل های جریان سه فازي، رفتار فازهای ثانویه، بازده جداکننده و توزیع اندازه قطرات مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که مدل CFD مورد نظر قادر به تخمین خوبی از رفتار جدایش در یک جداکننده سه فازي دارای بوت است. عیب یابی فرایند جدایش در جداکننده مورد نظر برای تشخیص پارامترهایی که منجر به کاهش راندمان جداکننده می شود نیز مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان دهنده کاربرد نامناسب نوع هدایت کننده ورودی، نیاز به وجود نم گیر مناسب در خروجی گاز و همچنین نیاز به یک گرداب شکن در خروجی مایع بوده است. اثر افزایش میزان دبی آب ورودی روی عملکرد جداساز، یکی از پارامترهای مهم دیگری است که در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که افزایش دبی آب ورودی در محدوده ۴۷۲۹۵-۱۱۸۲۳ kg/hr منجر به افزایش میزان جرم آب در خروجی گاز از ۰/۰۹ به ۱/۶ kg/hr شده است ولی این مقدارافزایش باعث کاهش چشمگیری در عملکرد جدایش در جداساز مورد نظر نشده است.

کلمات کلیدی: جداکننده گرانشی سه فازي، مدل حجم سیال، مدل فاز ناپیوسته، عیب یابی، تحلیل هیدرودینامی.

## The Effect of Intermolecular Interactions on the Properties of Poly(chlorobutyl) / Graphene Oxide and Nanoclay Nanocomposites

Majid Safajou<sup>1\*</sup>, Mehdi Eskandarzadeh<sup>2</sup>, Jamal Movassagh<sup>3</sup>

1. Department of Chemical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran.
2. Department of Mechanical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran.
3. Production Consultant of Artawheel Tire Company, Ardabil, Iran.

Corresponding author Email address: [m.safajou@uma.ac.ir](mailto:m.safajou@uma.ac.ir)

### **ABSTRACT**

*Nano composites of graphene oxide and modified nanoclay (Cloisite 15A) were produced based on 80 phr chlorobutyl and 20 phr natural rubber according to inner liner recipe. The results show modified nano fillers have remarkable change in dispersion in the matrix. Subsequently Improved cured products properties. Exfoliation of graphen oxide and Cloisite 15A was confirmed by XRD and TEM. In the case of graphite intercalation has happened. Also physical and mechanical properties of this composite was studied.*

**Keywords:** Chlorobutyl, Graphite, Graphene oxide, Nanoclay, Nanocomposite.

## 1. INTRODUCTION

Since 1984, when the Japanese research team of Toyota developed polyamide 6/nanoclay, nanocomposites became one of the important issues [1]. The high aspect ratios, high surface area, and enhancement of significant nanoparticle properties compared to conventional fillers have attracted the attention of many researchers to the development, identification and modeling of polymer nanocomposites [2-3]. The key issue in nanocomposite production is to achieve the highest inter-surface compatibility and complete dispersion of filler in the matrix. Single-layered layers of two-dimensional nanosheets have a higher aspect ratio than their microscopic aggregates. Therefore, nanoscale lamination is required to achieve the highest nanocomposite efficiency [4-10]. Due to the high contact surface and the amount of interactions with the polymer matrix in unit volume, the nanoclay has a significant increase in physical-mechanical properties and decreases in gas permeability in elastomeric nanocomposites [4-5]. The amount of dispersion of modified nanoclay in the rubber matrix depends essentially on the nature of the clay cluster structure [5], the mixing condition [6], (shear rates of mixing and temperature), and the polarity of the rubber matrix [6]. The elastomers exhibit high viscosity during the mixing process due to their high molecular weight, which causes the shear stress required to delaminate the silicate layers of nanoclay [4, 6].

In addition to clay nanocomposites, many researchers are working on improving the mechanical, electrical, and barrierity properties of rubber / graphene nanocomposites [6-10]. Graphene is a two-dimensional layer consisting of carbon atoms with sp<sup>2</sup> hybrid that are arranged in the structure of the honeycomb that placed on each other [7]. Graphene has an electrical conductivity, mechanical flexibility, optical clarity, excellent thermal conductivity and a small coefficient of thermal expansion, which has made it an excellent attraction among researchers and industrials. Due to its exceptional properties, graphene has been used as an ideal material for the electronics industry, such as battery connections, superstructures, solar cells, sensors, composites, gas separation membranes, hydrogen storage, and biological sensors. Graphene has similar properties in comparison to nanotubes, but its larger surface area can be considered as open-ended nanotubes. In addition, the cost of producing graphene sheets is very low compared to nanotube costs and can be as a cheap alternative to apply in nanocomposites [8-9]. Sheets of graphene oxide can easily be dissipated in water because it has hydroxyl groups. The use of graphene oxide in reinforced composites is one of its applications, it can greatly improve the mechanical and thermal properties of polymer matrix. Zachariah et al. [4] reported improvements in the properties of natural rubber and Chlorobutyl composites by increasing the different nanoparticles of modified clay and provided a mechanism for the of dispersion of these nanoparticles. Tiwari et al. investigated the rheological properties

of increasing the graphite nanoparticles to chlorobutyl matrix in the range of  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  to investigate the effect of the glass transition temperature on the particle dispersion [6]. Another report from the same group concentrates on the effect of nano graphite particles enhancement on the physical mechanical properties of chlorobutyl matrix [7]. In other papers, the same group studied the effect of multi wall carbon nanotubes on chlorobutyl rubber and the distribution of these particles in high percentages by scanning electron microscopy [8-9].

The properties of the chlorobutyl rubber and the butyl rubber properties are very similar to each other. An increase of about 2.1% by weight of chlorine to butyl rubber to increase the reaction of butyl groups in polymer without changing the number of them to enhance the possibilities of vulcanization, and thus the presence of double bond and chlorine in these rubber present different way of vulcanization. The most important consumption of chlorobutyl rubber is in the manufacture of inner liner of tire and is also used in the manufacture of rubber and rubber products, as well as non-toxic vulcanization, it is also used in the manufacture of medical and food applications. It also used in glue coatings, bunker parts and heat resistant parts up to  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Chlorobutyl rubber reinforced with nano fillers has been shown to be remarkably improved. in physical-mechanical properties [4,7] and reduction of gas permeability have been reported in the references [10]. These properties increase due to the entry of nano-fillers with an impermeable sheet structure. So produce nanocomposites that cover a wide range of products from packaging, pharmaceuticals and automotive industries.

Many researchers have done extensive research on the use of conventional nano-fillers, but the comparison of the properties of these additives has not been studied at the same time. In this report, a comparison was made between graphite nanoparticles, graphene oxide and nanoclay (Cloisite 15A) as nanofillers and chlorobutyl rubber as matrix using X-ray diffraction techniques, transition electron microscopy (TEM) and tensile analysis.

## 2. Experimental section

### 2.1. Materials

Chlorobutyl rubber produced by Langus Company of Belgium and Natural Rubber (SMR20) from Malaysia, the Cloisite 15A clay from Southern, graphite, sulfuric acid, sodium nitrate, potassium permanganate, polymeric sulfur (S8), n oxyethylene 2 -benzothiazole Sulfenamide, zinc oxide and stearic acid were purchased from Merck.

### 2.2. Production of Graphene Oxide

Based on the Hummers & Offeman method [11], 3 g of graphite with 3 g of sodium nitrate and 200 ml of sulfuric acid (98%) were mixed in 1000 ml balloons in an ice bath equipped with a circulator. Then 9 g of potassium permanganate was added to the above mixture. The solution was kept at 35 ° C for 18 hours. The mixer was used for uniformity throughout the reaction. At the end of the reaction, the solution was washed with oxygenated water and distilled water then mixture centrifuged and dried.

### 2.3. Nanocomposites production

In order to improve the mixing of compound 20phr of natural rubber (SMR20) was used. A two-liter banbury mixer was used to mix the compounds. Compositions of the compounds were shown in Table 1. The rheometer (ODR2000-alpha) was used to obtain optimal curing conditions (scorch time) for each of the compounds. Specimens for tensile test were prepared by compression molding of produced compounds and cutting them in dumbbell shaped specimens with 2mm thickness. Figure. 1 shows four samples prepared for the tensile test.

**Table 1. Compositions of the compounds**

	<i>CIIR/NR-C 15A</i>	<i>CIIR/NR-graphen oxide</i>	<i>CIIR/NR-graphite</i>	<i>CIIR/NR</i>
<i>Ingredients (phr)</i>				
<i>CIIR</i>	80	80	80	<b>80</b>
<i>NR</i>	20	20	20	<b>20</b>
<i>Graphite</i>	-	-	5	-
<i>Graphene-oxide</i>	-	1	-	-
<i>Cloisite 15A</i>	4	-	-	-
<i>ZnO</i>	3	3	3	<b>3</b>
<i>stearic acid</i>	2	2	2	<b>2</b>
<i>S<sub>8</sub></i>	3	3	3	<b>3</b>
<i>N-oxdiethylene-2-benzothiazole sulfonamide</i>	2	2	2	<b>2</b>



**Fig. 1. Cured samples from left, CIIR/NR, CIIR/NR-graphite, CIIR/NR-graphen oxide, CIIR/NR-C 15A**

## 2.4.Characterization

Dumbbell-shaped specimens were prepared from the cured compounds then tensile analysis were done by INSTRON machine at a speed of 10 mm / min. The X-ray diffraction test was carried out using an X-ray diffraction device manufactured by PHILIPS with a copper anode and  $\lambda=1.541$  at ambient temperature. To analyze quality of nanoparticles distribution in the matrix, the TEM observations were carried out using a Zeiss -EM 900 (80 keV) electron microscopy.

## 3. Results and Discussion

The XRD spectra obtained from graphene nanocomposites and clay 15A clay exhibit a good distribution of nanoplates (Figure. 2), while in the case of CIIR / NR-graphite composite, delaminating state did not occur, However, the peak has been moved to lower 2 $\theta$ s and has not been eliminated due to the intercalation of graphite layers. Therefore, it is possible to clearly observe the effect of the compatibility of clay and graphene nanoparticles. In order to verify delaminating of CIIR / NR-graphene oxide sample, electron microscopic images were used (Figure. 3).

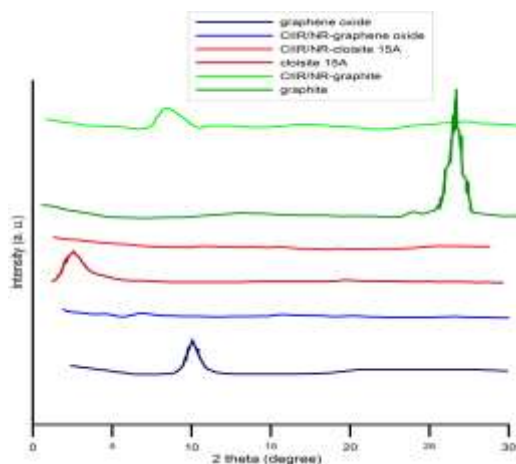


Fig. 2. X-ray diffraction of prepared samples.

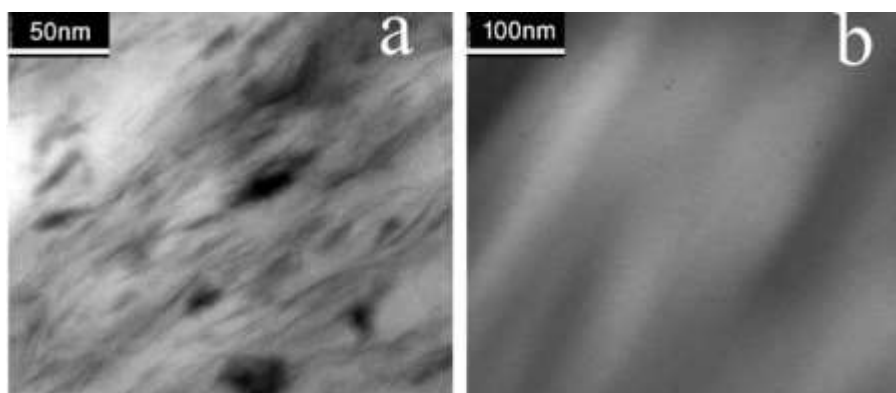


Fig. 3. TEM images of (a) CIIR/NA-cloisite 15A and (b) CIIR/NA-graphene oxide.



Figurer 4 also shows the results of the tensile test, as is clear, approximately the reinforcement effect of 4 phr graphite with 1 phr graphene oxide is equal, which is due, firstly, to the proper dispersion (exfoliation) of the nanoparticles of the graphene oxide in the matrix and Secondly, due to the polarization of graphene oxide, it results in greater compatibility between the matrix and the nanofiller compare with graphite.

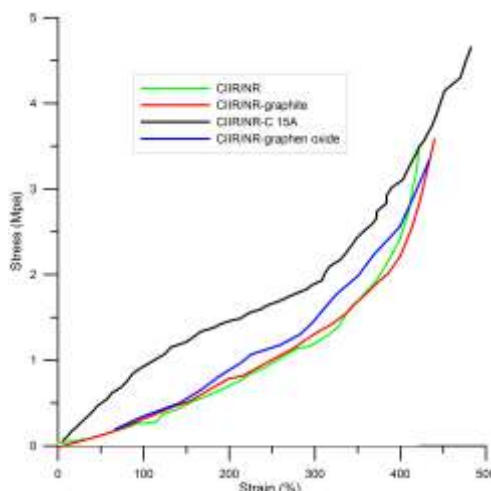


Fig. 4. Tensile test results for prepared samples.

#### 4. Conclusion

Enhancing nanoparticles will result in improved properties if they exfoliated in the polymer matrix, and the surface modification of these particles increases matrix-filler compatibility and thus improves dispersion. In the case of graphite and graphene oxide, clearly showed 1 phr of the graphene oxide has more increase properties than 5 phr graphite. The same applies to nanoclay, so that the increased 4 phr modified nanoclay provides high mechanical properties along with proper particle dispersion.

#### REFERENCES

- [1]. Kamigaito O, Fukushima Y, Doi H (1984) Composite material composed of clay mineral and organic high polymer and method for producing the same. US patent 4,472,538.
- [2]. Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, Kamigaito O (1993) Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. J Mater Res 8:1185–1189

- [3]. Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O (1993) Sorption of water in nylon 6–clay hybrid. *J Appl Polym Sci* 49:1259–1264
- [4]. Zachariah, A. K., Geethamma, V. G., Chandra, A. K., Mohammed, P. K., & Thomas, S. (2014). Rheological behaviour of clay incorporated natural rubber and chlorobutyl rubber nanocomposites. *RSC Advances*, 4(101), 58047-58058.
- [5]. Saritha, A., & Joseph, K. (2014). Effect of nano clay on the constrained polymer volume of chlorobutyl rubber nanocomposites. *Polymer Composites*. doi: 10.1002/pc.23124
- [6]. Tiwari, S. K., Choudhary, R. N. P., & Mahapatra, S. P. (2014). Dynamic mechanical and dielectric relaxation studies of chlorobutyl elastomer nanocomposites effect of nanographite loading and temperature. *High Performance Polymers*, 0954008314545137.
- [7]. Tiwari, S. K., Sahoo, B. P., & Mahapatra, S. P. (2014). Physico-mechanical and dynamic mechanical studies of nanographite reinforced chlorobutyl nanocomposites. *Plastics, Rubber and Composites*.
- [8]. Tiwari, S. K., Choudhary, R. N. P., & Mahapatra, S. P. (2014). Effect of multiwalled carbon nanotube and temperature on dielectric and impedance spectroscopy of chlorobutyl elastomer nanocomposites. *Journal of Elastomers and Plastics*, 0095244314526742.
- [9]. Tiwari, S. K., Sahoo, B. P., & Mahapatra, S. P. (2014). Morphology, mechanical, bound rubber, swelling, and dynamic mechanical studies of chlorobutyl elastomer nanocomposites: effect of multiwalled carbon nanotube and solvent. *Journal of Polymer Engineering*, 34(1), 41-52.
- [10]. Saritha, A., & Joseph, K. (2014). Role of solvent interaction parameters in tailoring the properties of chlorobutyl rubber nanocomposites. *Polymer Composites*. doi: 10.1002/pc.23187
- [11]. Hummers, W. S Offeman, R.E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 1339.

## خواص نانوکامپوزیت های پلی کلرو بوتیل / گرافن اکساید و نانوخاک رس از نظر برهمکنش های بین پرکننده ها

مجید صفاجو جهانخامنلو<sup>۱\*</sup>، مهدی اسکندرزاده<sup>۲</sup>، جمال موثق<sup>۳</sup>

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران.

۲. گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران.

۳. مشاور تولید شرکت آرتاویل تایر، اردبیل، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: m.safajou@uma.ac.ir

### چکیده:

نانوکامپوزیت های نانوخاک رس اصلاح شده (Cloisite 15A) و گرافن اکساید با لاستیک کلرو بوتیل و لاستیک طبیعی SMR20 با موفقیت تهیه شدند. اصلاح سطح نانوذرات باعث بهبود در پراکنش داخل ماتریس لاستیکی شده و خواص قطعه پخت شده مطابق با فرمولاسیون اینرلاینر بهبود قابل توجهی پیدا کرد. ورقه ورقه شدن ذرات گرافن اکساید و نانوخاک رس اصلاح شده توسط آنالیز پراکنش اشعه ایکس و میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) اثبات گردید، اما در مورد کامپوزیت گرافیت، بین لایه ای شدن اتفاق افتاد. مطالعه خواص فیزیکی حاصل از این نانوذرات نشان داد کامپوزیت های حاوی نانوذرات اصلاح شده خواص بهبود یافته ای از خود نشان می دهند.

کلمات کلیدی: پلی کلرو بوتیل، گرافیت، گرافن اکساید، خاک رس نانو و نانوکامپوزیت.

## Impact of Formation Damage on Performance of Hydraulic Fracturing During Drilling operation and The Importance of Proppant Technology In Hydraulic Fracturing: Application to Bahregan Field-Golf of Persian

Meysam Dehbalaei<sup>1\*</sup>, Zahra Mirbagheri<sup>2</sup>, Masoud Soroushnia<sup>3</sup>

1. M.S. Student, Department of petroleum engineering, Petroleum University of Technology, Ahwaz, Iran.
2. B.Sc, Shahrood University of Technology, Semnan, Iran.
3. M.S. Student, Department of automation & instrumentation engineering, Petroleum University of Technology, Ahwaz, Iran.

Corresponding author Email address: mdw810i@yahoo.com

### **ABSTRACT**

*The Formation damages caused by different mechanism of drilling to reservoirs are different in types and value. In this paper, the geologic characteristics and types of such damages were analyzed. Then, based on the drilling operation, the experimental procedures on reservoir damages in three drilling technique (e.g. gas drilling, liquid-based underbalanced drilling and overbalanced drilling) were designed. It is concluded that the UBD is beneficial to reduce formation damage but it is, to some extent, sensitive to the stress and that the OBD has more reservoir damages due to the invasion of solid and liquid phases. It is concluded that the laboratory experiment results of reservoir damage are accordant with the reservoir damage characteristics in actual drilling conditions. Therefore, this method reflects accurately the reservoir damage characteristics and can be used as a new experimental evaluation method on reservoir damage in different drilling operations. Also despite deployment of an advanced high-strength ceramic proppant system specifically engineering for extreme closure stress environments one of the wells experienced a sudden jump in average skin factor most likely related to progressive degradation of the fracture treatment due to high pace drawdown. In order to assist in answering important question related to the potential for triggering further detrimental flow impairment with continued pressure decline, we have developed novel geomechanics testing techniques to quantify the development of both choke and fracture face skin effects as a function of increasing closure stress. These laboratory results provide useful data on the potential magnitudes of conductivity losses and interface damage to be expected with continued production and important insights into the likely micromechanisms involved.*

**Keywords:** Formation Damage, Drilling Operation, Hydraulic Fracturing, Reservoir, Proppant.

## INTRODUCTION

Compared with conventional reservoirs, tight sandstone reservoirs are vulnerable to damage during the operation of oil and gas wells due to their low porosity, low permeability, complicated pore structures and extremely small channels. Mainly caused by solid or liquid phase invasion and the reservoir sensitivity [1-3]. Reservoir damages may result in low or even no production [4,5]. Reservoir damages may vary in types under different drilling modes [5-7]. In overbalanced drilling, reservoir damages mainly include water lock damage, sensitivity damage and solid-phase invasion damage [8-10]. In underbalanced drilling, reservoir damages mainly include liquid-phase backwash imbibition damage [11,12], stress sensitivity damage [13,14], the damage in non-whole course underbalanced drilling [15,16], etc. Therefore, quantification of the reservoir damage degree under various damage modes is the key to the analysis of the damage to tight sandstone reservoirs. Only by correctly analyzing and predicting the types and degree of potential reservoir damages, can we effectively avoid such damages and achieve more accurate prediction of hydrocarbon productivity.

### Reservoir damages in gas drilling

According to the analysis of the geological characteristics of reservoir damages, the pore pressure of a formation drops rapidly after a reservoir is opened through gas drilling. The reservoir is exposed to increasing effective stress, which may cause stress sensitivity damage. As the gas drilling will bring about a large underbalance value, the stress sensitivity damage evaluation determines the reservoir adaptability of gas drilling. The current stress sensitivity experiment method using the invariable pore pressure and the variable confining pressure is often not applicable to tight sandstone to some extent [17]. Therefore, this experiment adopts the invariable confining pressure and the variable pore pressure to simulate the changing process of the effective stress of a tight sandstone gas reservoir.

### The experimental steps are as follows:

Select a typical core, dry it until its quality does not change, and then put it into the core tube;

- 1) Apply 90 MPa confining pressure on the core, close the outlet valve, and then load pressure on both ends of the core holder to 47 MPa and maintain it;
- 2) After a period of time, decrease the pressure of the core outlet end through the control valve to 3 MPa and maintain it, so that the seepage of high-pressure nitrogen begins under the action of the differential pressure; then measure the core permeability;
- 3) Repeat steps 1) to 3), to reduce the pore pressure with 10 MPa as a gradient, and measure the core permeability when the inlet pressure is 47 MPa, 37 MPa, 27 MPa, 17 MPa and 7 MPa respectively;

- 4) Then gradually restore the inlet pressure to 7 MPa, 17 MPa, 27 MPa, 37 MPa and 47 MPa, and measure the permeability recovery after stress sensitivity damage.

### **Reservoir damage evaluation of liquid-based underbalanced drilling**

According to the analysis of the geological characteristics of reservoir damage, oil-based underbalanced drilling is a good drilling mode for reservoir protection in liquid-based underbalanced drilling. However, due to its high pollution and high cost, oil-based drilling fluid is taken as the last choice of reservoir protection. This part presents an experimental evaluation on the damage of aqueous phase imbibition to the reservoir in the water-based underbalanced drilling. Meanwhile, the adsorption of drilling fluid on the surface of the pore throat, and the incompatibility of drilling fluid with the reservoir may also cause damage. Therefore, dynamic evaluation on the damage of drilling fluid to the reservoir is required. Aqueous phase backwash imbibition experiments The key to the evaluation on the damage of the underbalanced aqueous phase backwash imbibition is to simulate the continuous entry of gas into the wellbore under certain underbalanced conditions while continuous test of the core permeability and damage analysis are conducted. The steps for the laboratory core backwash imbibition experiment under water-based underbalanced conditions are as follows:

- 1) Choose typical cores and dry them for later use;
- 2) Establish an initial water saturation according to the relevant data and measure the gas logging permeability at a certain differential pressure, expressed as  $K_0$ ;
- 3) Put the core into the device, set a certain differential pressure to simulate the underbalance value, add the formation water to the simulation wellbore, and conduct a real-time monitoring on the imbibition volume of core at different time during the imbibition and the corresponding gas phase permeability, expressed as  $K_i$ ;
- 4) Record and process the data, and calculate the damage rate of aqueous phase backwash imbibition.

### **Experiment on dynamic damage in underbalanced**

drilling The dynamic damage evaluation principle is:  
by simulating the downhole underbalanced conditions and drilling fluid circulation to ensure continuous flow of reservoir into the wellbore, then continuously monitor the core permeability and evaluate the degree of damage to the core. The resulting reservoir damage is not equal to the simple stacking of individual damage factors since various factors cause different degree of damage to the reservoir. Therefore, it is necessary to perform a dynamic damage simulation fluid evaluation experiment of the underbalanced drilling on the core.

**The steps are as follows:**

- 1) Choose typical cores and dry them for later use;
- 2) Establish an initial water saturation and cyclic differential pressure according to the relevant data and measure the initial gas logging permeability under corresponding cyclic differential pressure, expressed as  $K_0$ ;
- 3) Circulate the drilling fluid taken from a site under the underbalance value of 1 MPa for 2 h, and calculate the instantaneous gas logging permeability  $K_1$  and the core permeability damage rate  $I_1$ .
- 4) Truncate the tail for 1 cm, test the gas logging permeability  $K_2$  at 1 MPa and calculate the permeability damage rate  $I_2$ .

**Reservoir damage evaluation of overbalanced drilling**

According to the geological analysis results of reservoir damages, there are many kinds of potential damages to tight sandstone reservoirs in overbalanced drilling, which are directly caused by the invasion of solid and liquid phases in the drilling fluid into the reservoir under positive differential pressure. Therefore, it is necessary to evaluate the damages of solid/liquid phase invasion to the reservoir in overbalanced drilling. If the damages caused by solid/liquid invasion into the reservoir are low in degree and can be avoided effectively, the mode of overbalanced drilling can be selected. If it is unable to effectively plug the solid and liquid phases in drilling fluid, drilling fluid invasion into the reservoir will induce water lock damage. In this case, an experimental evaluation on the water lock damage is necessary.

**Experiment on dynamic damage in overbalanced drilling**

Under the condition of overbalanced drilling, dynamic damage evaluation is the most direct way to examine whether the overbalanced drilling technology can be used. If the experimental results show that the drilling fluid invasion is shallow and the flow-back permeability is high, then the temporary plugging technology can be used in the overbalanced drilling to achieve effective reservoir protection. Otherwise, it is necessary to consider changing the drilling mode to underbalanced drilling.

**Water lock damage experiment:**

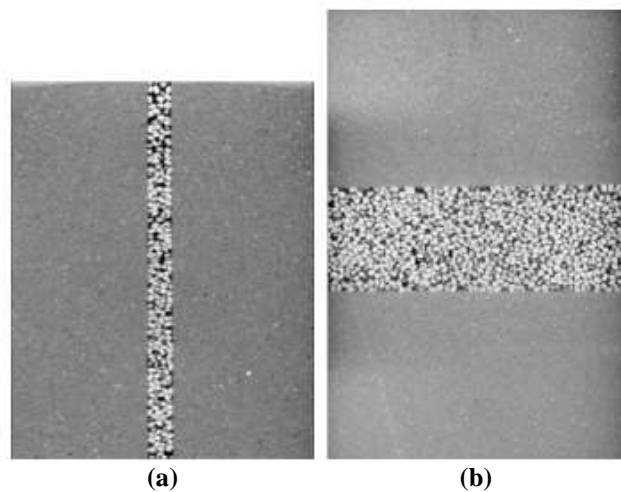
The evaluation experiment procedures are as follows:

- 1) Choose typical cores and dry them for later use;
- 2) Establish an initial water saturation  $S_{w0}$  using the wet nitrogen displacement method, establish appropriate differential pressure and measure the initial gas permeability  $K_0$ .

- 3) Establish different water saturation from low to high, and under the condition of the pressure difference  $D p$  same as (2) test the corresponding permeability, expressed as  $K_i$ ; record the water saturation after the maximum water absorption  $S_{w1}$  and its corresponding gas logging permeability  $K_1$ , and calculate the water lock damage rate.
- 4) Apply the dry nitrogen displacement until the total weight of the core does not decrease any more, and take the water saturation at this point as the irreducible water saturation of the core; record and determine the corresponding gas logging permeability  $K_2$ ; calculate the water lock damage rate.

### Methodology

The testing of proppants in the laboratory to determine conductivity under realistic closure stress is an important consideration in the design of hydraulic fracture treatments. For the purposes of this study, we start with two (side-by-side) cylindrical core plugs measuring 1.75-inch (44.45 mm) diameter by 3.5-inch (88.9 mm) length, sourced from a common measured depth interval. Each plug is then reduced in length by cutting off a 1-inch (25.4 mm) thick disk, and the two disks removed from the two plug pair used to construct a composite (formation+proppant) sample for determining harmonic average permeability by flowing perpendicular to layering. Of the two remaining 2-inch (50.8 mm) length plugs, one is sawcut axially down the middle and the two sample halves used to construct a composite (formation+proppant) sample for determining arithmetic average permeability by flowing parallel to layering, and the other used for characterizing intact, formation-only, equivalent permeability and strains. Example micro-CT image of the two composite test samples so assembled are shown in Fig. 1 below.

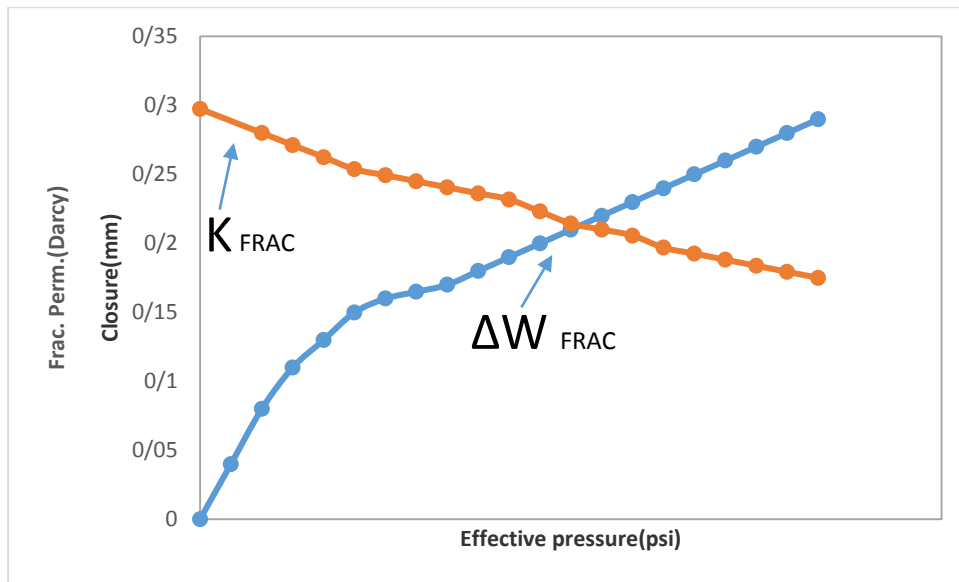


**Fig. 1. Micro-CT image of composite formation/proppant sample for determine (a) arithmetic average permeability by flowing parallel to layering; (b) harmonic average permeability by flowing perpendicular to layering.**

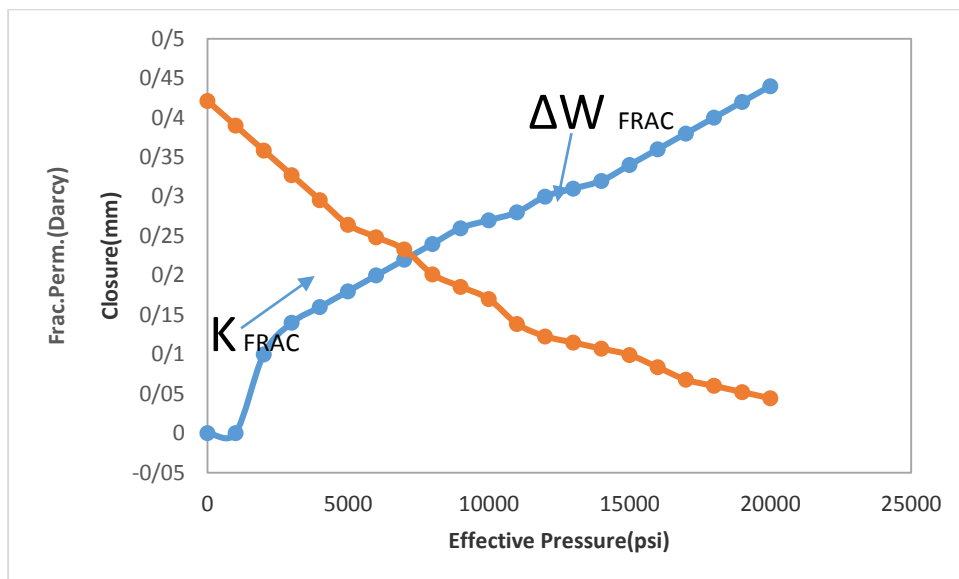


### Fracture Conductivity Decline

Resultant fracture permeability and mechanical closure versus laboratory-applied effective pressure curves are given in below, from which estimated in situ conductivity versus depletion responses can be extrapolated.



(a)



(b)

Fig. 2. Derived fracture permeability and closure versus laboratory-applied effective pressure:  
(a) lower RQ sample; (b) higher RQ sample.

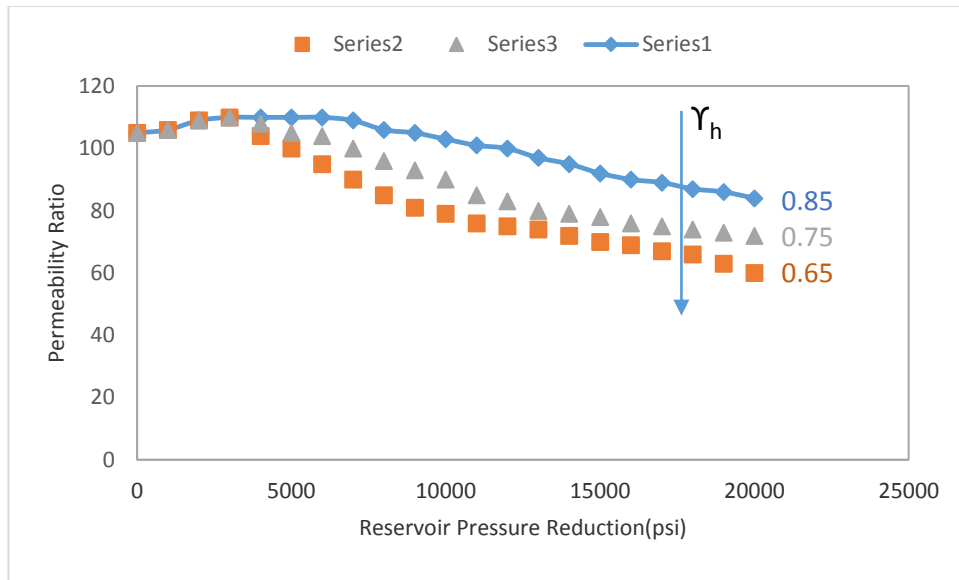


Fig. 3. Estimated evolution of in situ permeability ratio (formation: fracture face) versus depletion response for likely horizontal stress path parameter range (red shaded region): lower RQ sample.

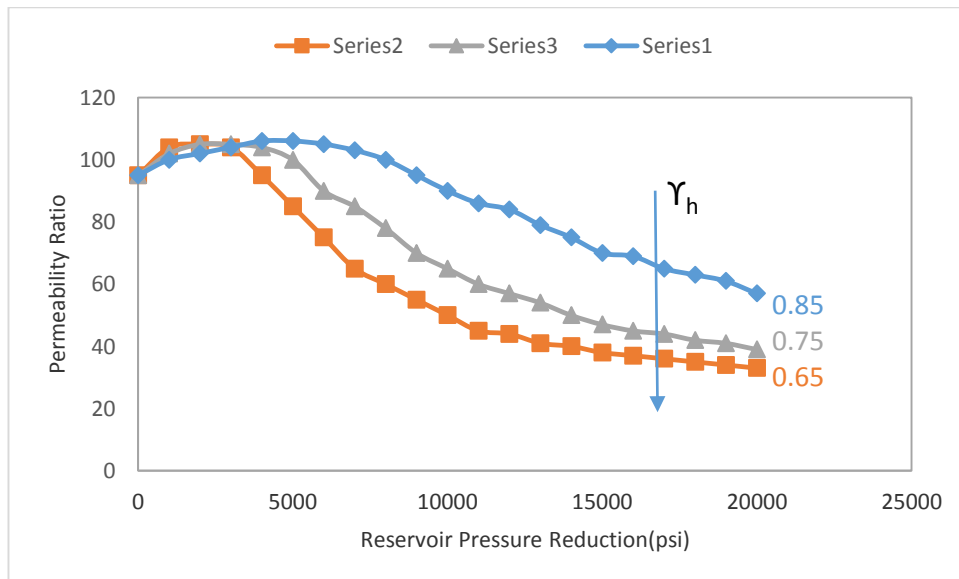
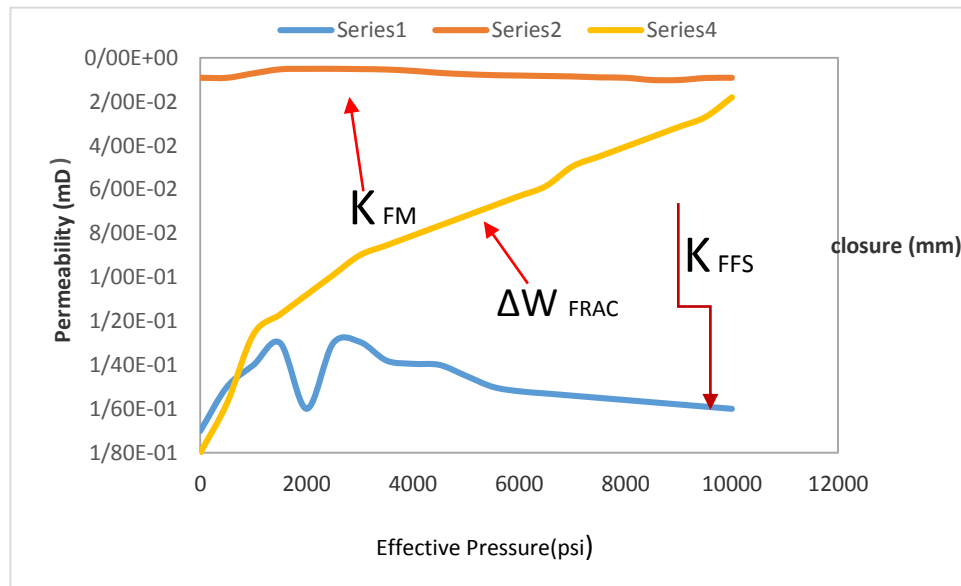
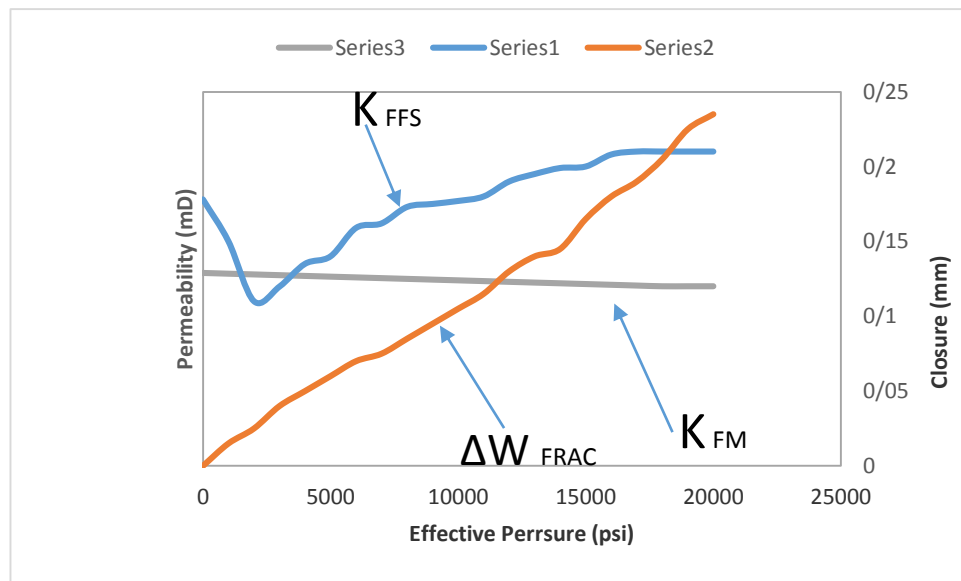


Fig. 4. Estimated evolution of in situ permeability ratio (formation: fracture face) versus depletion response for likely horizontal stress path parameter range (red shaded region): higher RQ sample.



(a)



(b)

Fig. 5. Derived formation and fracture face permeabilities and mechanical closure versus effective pressure:  
(a) lower RQ sample; (b) higher RQ sample

## Permeability Calculation

The composite for determining along fracture permeability is shown in Fig. 6.

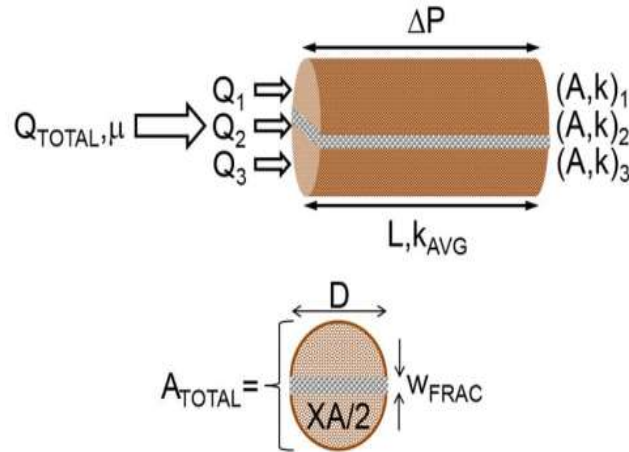


Fig. 6. Schematic representation of composite (formation + proppant) sample for determining arithmetic average permeability by flowing parallel to layering.

For this geometry, it can be appreciated that the pressure drop across formation layers is the same, but that the volume of permeant flowing through each layer can be different. The total flow rate, as shown in Fig. 6, is therefore equal to the sum of the individual flow rates in each layer of the composite:

$$Q_{TOTAL} = Q_1 + Q_2 + Q_3 \quad (1)$$

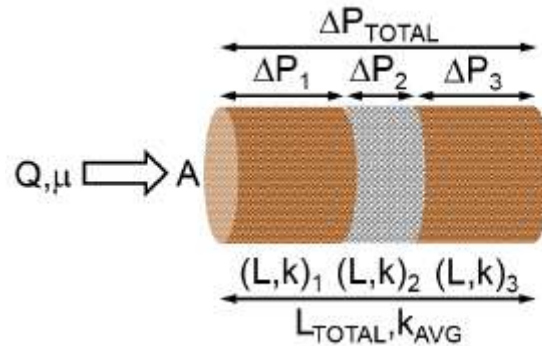
Equating “ $Q_1$ ” and “ $Q_3$ ” with flow rates in alves, and “ $Q_2$ ” with that in the layer, and substituting Darcy’s law into Eq. (1) gives:

$$Q_{TOTAL} = \frac{K_{AVG} A_{TOTAL} \Delta P}{\mu L} = \frac{\Delta P}{\mu L} \left( \frac{K_1 XA}{2} + K_2 D W_{FRAC} + \frac{K_3 XA}{2} \right) \quad (2)$$

Rearrangement of Eqn. (3) gives a new expression for the fracture permeability “ $K_{FRAC}$ ” :

$$K_{FRAC} = \frac{K_{AVG} A_{TOTAL} - K_{FM} XA}{A_{FRAC}} \quad (3)$$

Where “ $\mu$ ” is fluid viscosity, “ $K_{AV}$ ” represents the measured arithmetic average permeability of the composite sample and “ $A_{TOTAL}$ ” the total sample cross-sectional area, “ $K_{FM}$ ” is the formation permeability as measured separately on a companion plug, “ $XA$ ” the total area open to flow of the two formation sample halves, and “ $A_{FRAC}$ ” is the area of the fracture pack, equal to the product of the sample diameter “ $D$ ” and the fracture width, “ $W_{FRAC}$ ” as detailed in Fig.6.



**Fig.7. Schematic representation of composite (formation+proppant)sample for determining harmonic average permeability by flowing perpendicular to layering**

For this geometry, it is apparent that the same volume of fluid is flowing through each layer, but that the corresponding pressure drop in each layer is different. the total pressure drop, as shown in Fig.7, is therefore equal to the sum of the individual pressure drops in each layer of the composite:

$$\Delta P_T = \Delta P_1 + \Delta P_2 + \Delta P_3 \quad (4)$$

Where “ $\Delta P_1$ ” and “ $\Delta P_3$ ” with pressure in each of the formation sample halves, and “ $\Delta P_2$ ” with that in the proppant layer, and substituting Darcy’s law into Eq.(4)

$$\Delta P_{TOTAL} = \frac{Q\mu L_{TOTAL}}{A K_{AVG}} = \frac{Q\mu}{A} \left( \frac{L_1}{K_1} + \frac{L_2}{K_2} + \frac{L_3}{K_3} \right) \quad (5)$$

Rearrangement of Eqn. (5) provides a new expression for the fracture permeability “ $K_{FRAC}$ ”:

$$K_{FRAC} = \frac{W_{FRAC}}{\frac{L_{TOTAL}}{K_{AVG}} - 2 \left( \frac{L}{K} \right)_{FM}} \quad (6)$$

where “ $K_{AV}$ ” represents the measured harmonic average permeability of the composite sample and “ $L_{TOTAL}$ ” the total sample length, “ $K_{FM}$ ” is the formation permeability as measured separately on a companion plug, “ $L_{FM}$ ” the length of each of the two formation sample halves, and “ $W_{FRAC}$ ” here represents the length of the proppant pack sample (i.e. the fracture width). In practice, we use the flow-para Llel (along fracture) experimental setup to determine propped fracture permeability “ $K_{FRAC}$ ” from arithmetic averaging and Eq.(6) and re-cast the harmonic average permeability “ $K_{AV}$ ” of Eq.(6) as determined from flow-

perpendicular(across fracture) measurement, to back-calculate an additional permeability term “ $K_{FFS}$ ” associated with a mechanically-induced “fracture fase skin” (FFS):

$$K_{FFS} = \frac{L_{FFS}}{\frac{L_{TOTAL}}{K_{AVG}} - (2\left(\frac{L}{K}\right)_{FM} + \frac{W_{FRAC}}{K_{FRAC}}} \quad (7)$$

Where “ $L_{FFS}$ ” represents the total damage zone thickness at both fracture faces and all other terms in Eq. (7) as previously described.

### Conclusions

- 1) During gas drilling, the fractured core is more significantly affected by effective stress than the matrix core. It is concluded that the permeability of the four tight sandstone cores is damaged during the pore pressure decrease, showing the stress sensitivity effect to some extent, and the permeability is obviously affected by stress changes.
- 2) The damage rate of matrix and fracture permeability is less than 10% under oil-based underbalanced conditions, and the damage rate is lower after truncation, indicating that oil-based underbalanced drilling of reservoirs can effectively prevent the water lock damage of reservoirs caused by aqueous phase invasion and has a good reservoir protection effect.
- 3) Establish different water saturation from low to high, and under the condition of the pressure difference  $D p$  same as (2) test the corresponding permeability, expressed as  $K_i$ ; record the water saturation after the maximum water absorption  $S_{w1}$  and its corresponding gas logging permeability  $K_1$ , and calculate the water lock damage rate.
- 4) Under the condition of overbalanced drilling, the core permeability damage degree is large and although the use of oil-based drilling fluid can bring about a slightly lower permeability damage degree than the water- based drilling fluid, it still cannot effectively protect the reservoir. At the same time, the water lock damage is strong due to liquid phase invasion into the reservoir caused by positive differential pressure, which will lead to a low gas logging permeability or even complete loss of gas logging permeability and then severely reduces the productivity of gas wells.
- 5) The reservoir damage evaluation experiment can accurately reflect the characteristics of reservoir damage under actual drilling conditions and provide a new experimental simulation method for reservoir damage under different drilling modes.

- 6) Theoretical analyses and experiential procedures are presented for deriving propped fracture conductivity versus closure stress relationship (“skin”effects) from geomechanics testing of composite formation+proppant samples with layer-parallel flow.
- 7) Hydrostatic compression testing of Formation+high-strength ceramic proppant sample suggests a maximum  $\approx 30\%$  conductivity reduction at closure stress equivalent to 12000 psi dawdown appropriate for the lower tertiary reservoir carbonate in bahregan field.
- 8) Additional theoretical analyses and experimental procedures are presented for deriving formation/proppant interface permeability versus closure stress relationships (“fracture face skin”effects) from geomechanics testing of composite Formation+proppant samples with layer perpendicular flow.

### Acknowledgements

Thanks to the petroleum university of technology(Ahwaz) for providing the ground for growth and prosperity of graduates.I hope that this article will Be effective in improving the knowledge of graduates of oil deterioration,thanks to all the efforts of the oil industry.

### Nomenclatres

$\mu$	:Viscosity [CP]
$Q$	: Rate [bbl/day]
$A$	: Section Area [ft <sup>2</sup> ]
$K$	: Permeability [mD]
$K_{AVG}$	: Average Permeability [mD]
$L$	: Length [ft]
$\Delta P$	:Pressure Difference [psi]
$FM$	:Formation Permeability
$K_{FFS}$	:Fracture Face Skin [mD]
$W_{FRAC}$	:Fracture Width
$K_{FRAC}$	:Fracture Permeability[mD]
$L_{FFS}$	:Total damage zone thickness

## References

- [1]. Sun Hongliang, Luo Jun, Yang Fan, Qin Na, Yao Mingwei, Gao Xianghao. A technology of oil-base foam underbalanced drilling for Shengbei block. *Nat Gas Explor Dev* 2015;38(1):68e72.  
Kang Yili, Huang Fansheng, You Lijun, Xu Chengyuan, Mi Guangyong.
- [2]. Simulation of damage zone due to lost circulation of drill-in fluid in fractured tight reservoirs. *J Southwest Petrol Univ (Sci Technol Ed)* 2015;37(5):174e82.
- [3]. Mirzaei-Paiaman A, Masihi M, Moghadasi J. Formation damage through aqueous phase trapping: a review of the evaluating methods. *Petrol Sci Technol* 2011;29(11):1187e96.
- [4]. Elkewidy TI. Evaluation of formation damage tight reservoirs. In: *SPE European Formation Damage Conference & Exhibition, 5e7 June 2013, Noordwijk, The Netherlands*. <http://dx.doi.org/10.2118/165093-MS>.
- [5]. Paiaman AM, Moghadasi J, Mashies M. Formation damage through aqueous phase trapping in gas reservoirs. In: *SPE Deep Gas Conference and Exhibition, 24e26 January 2010, Manama, Bahrain*. <http://dx.doi.org/10.2118/129637-MS>.
- [6]. Yang Jian, Kang Yili, Lan Lin, Hu Yongdong, Chen Jiaming. Study of shielding temporary plugging technology for the fractured sandstone reservoir protection in the center of Sichuan Basin. *Drill Fluid Complet Fluid* 2006;23(4):25e7.
- [7]. Pentland CH, Itsekiri E, Al Mansoori SK, Iglauer S, Bijeljic B, Blunt MJ. Measurement of nonwetting-phase trapping in sandpacks *SPE J* 2010;15(2):274e81..
- [8]. Bennion DB, Bietz RF, Thomas FB, Cimolai MP. Reductions in the productivity of oil and low permeability gas reservoirs due to aqueous phase trapping. *J Can Petroleum Technol* 1994;33(9):45e54.
- [9]. Liu Wentao, Wang Honghui, Li Yu, Ge Shanliang, Huang Jiancheng. The deliverability equation of gas reservoirs with deformable porous medium considering the influence of irreducible water. *Nat Gas Ind* 2009;29(3):82e4.
- [10]. Li Gao, Meng Yingfeng, Tang Hongming, Zhao Feng, Yan Hai Xiao Chunping. Laboratory study on backwash imbibition generated during WBM under-balanced drilling in sandstone gas reservoirs. *Nat Gas Ind* 2007;27(1):75e7.
- [11]. Zhao Feng, Tang Hongming, Meng Yingfeng, Li Gao, Xing Xijin. Damage evaluation for water-based underbalanced drilling in lower permeability and tight sandstone gas reservoirs. *Petrol Explor Dev* 2009;36(1):113e9.



- [12]. Yang Chaopeng, Gao Shusheng, Guo Lihui, Xiong Wei, Ye Liyou, Xie Kun. Effect of stress sensitivity on well productivity in tight gas reservoir. *Drill Prod Technol* 2013;36(2):58e61.
- [13]. Ding Jingchen, Yang Shenglai, Nie Xiangrong, Chen Hao, Zhou Feng, Wang Zhilin. Stress sensitivity of tight gas reservoir and its influence on productivity of gas well. *J Xi'an Shiyou Univ (Nat SciEd)* 2014;29(3):63e7.
- [14]. Li Gao, Meng Yingfeng, Zhong Shuiqing, Xiao Changjiu, Li Jianguo. Technical research on combination of MRC well and UBD technology. *Drill Prod Technol* 2010;33(1):28e30.
- [15]. Zhao Xiangyang, Li Gao, Fu Chuan, Li Yannan, Zhang Hua, Fu Tao. Formation-damage mechanism in non-whole course underbalanced drilling. *Nat Gas Technol* 2010;4(2):33e4.
- [16]. Davies JP, Davies DK. Stress-dependent permeability: characterization and modeling. *SPE J* 2001;6(2):224e35.
- [17]. Kwon O, Kronenberg AK, Gangi AF, Johnson B. Permeability of Wilcox shale and its effective pressure law. *J Geophys Res Solid Earth* 2001;106(B9):19339e53.
- [18]. Duenckel. R., N. Moore, L. O'Connell, K. Abney, S. Drylie & F. Chen. 2016. The science of proppant conductivity testing: lessons learned and best practices. In *Proceedings of the Hydraulic Fracturing technology Conference*, 9-11 Feb. 2016, The Woodlands, TX, Paper SPE-179125-MS.
- [19]. Holditch, S. 1979. Factors affecting water blocking and gas flow from hydraulically fractured gas wells. *J. Pet. Tech.* 31(12): 1515-24.
- [20]. Reinicke, A., E. Rybacki, S. Stanchits, E. Huenges & G. Dresen. 2010. Hydraulic fracturing stimulation techniques and formation damage mechanisms: implications from laboratory testing of tight sandstone proppant systems. *Chemie der Erde* 70(S3): 107-17.
- [21]. Reinicke, A., G. Blocher, G. Zimmermann, E. Huenges, G. Dresen, S. Stanchits, B. Legarth & A. Makurat. 2011. Mechanically induced fracture face skin: insights from laboratory testing and numerical modeling. In *Proceedings of the European Formation Damage Conference*, 7-10 June 2011, Noordwijk, Netherlands, Paper SPE 144173.
- [22]. Wang, X., S. Indriati, P. Valko & M. Economides. 2000. Production impairment and purpose-built design of hydraulic fractures in gas-condensate reservoirs. In *Proceedings of the International Oil and Gas Conference & Exhibition*, 7-10 Nov. 2000, Beijing, China. Paper SPE 64749.

## Appendix

Li Gao et al, in 2017 exactly based on previous procedure that stated in this research obtained following results:

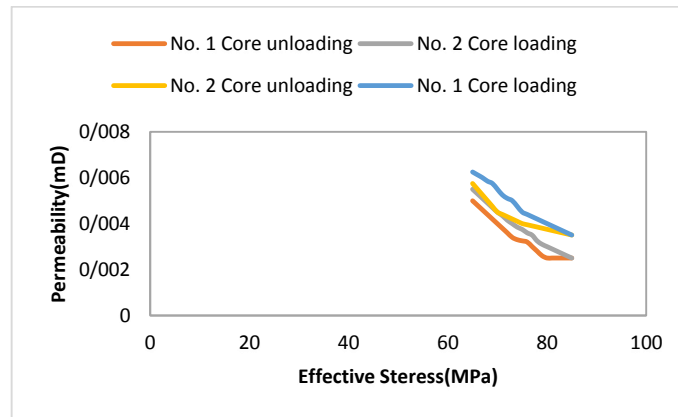


Fig.8. Relationship between effective stress and permeability of matrix cores.

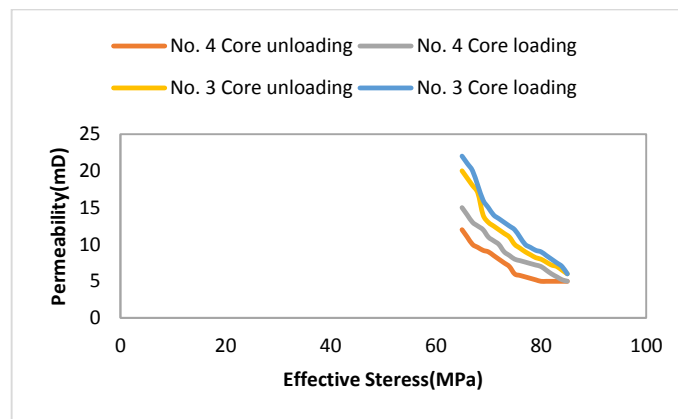


Fig. 9. Relationship between effective stress and permeability of fractured cores.

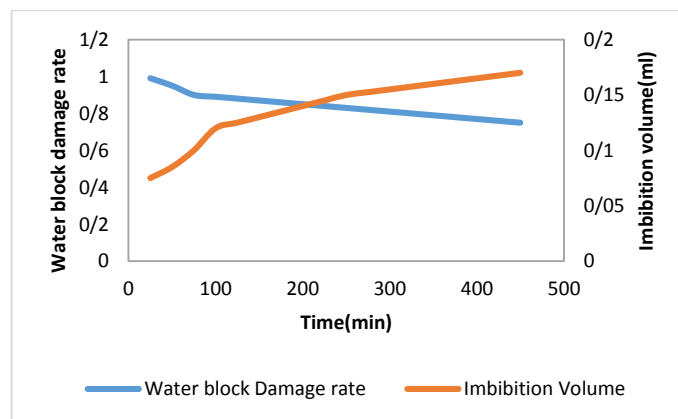


Fig. 10. Curves of aqueous phase imbibition volumes and damage rates changing with time.

## Intensification of Fischer-Tropsch Synthesis Using Milli-Fixed-bed Reactors

Shabir Mousavi<sup>1</sup>, Akbar Zamaniyan, Y.Zamani<sup>1</sup>, Hadi Ebrahimi<sup>1\*</sup>, Mohammad Irani<sup>1</sup>

1. Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Dep. Natural Gas Conversion, Gas Research Division, 14665-137, Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: hadi.science@gmail.com

### **ABSTRACT**

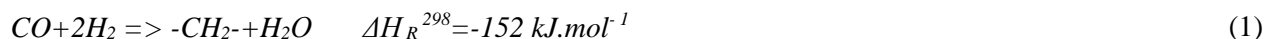
*In the current study, the opportunities for overcoming the fixed bed reactor limitations (e.g. thermal runaway, pressure drop ...) via process intensification was investigated. Two fixed bed reactors; one with commercial dimensions (CFB) and another specialized for process intensification (IFB) were modeled using a commercial catalyst with low activity (LA) and another catalyst with high activity (HA). The operating conditions were  $P_0=20$  bar,  $H_2/CO=2$ , and  $T_0=220^\circ\text{C}$  and  $GHSV=3000-15000$  [1/hr]. In the case of CFB reactor, usage of HA catalyst lead to thermal runaway, and pressure drop rapidly increased for LA catalyst as function of GHSV, leading to maximum productivity of  $0.27$  [kgkgcat<sup>-1</sup>hr<sup>-1</sup>]. Using IFB reactor increased maximum productivity to  $0.55$  [kgkgcat<sup>-1</sup>hr<sup>-1</sup>] for LA catalyst, but for higher GHSVs the intrinsic rate of LA catalyst became rate determining step. The maximum productivity using HA catalyst in IFB reactor was  $2.51$  [kgkgcat<sup>-1</sup>hr<sup>-1</sup>]. Thus IFB reactor could intensify commercial catalyst productivity, but for proper utilization of IFB reactor, the catalyst activity should be considerably higher than that of conventional catalysts.*

**Keywords:** Fischer-Tropsch synthesis, Intensification, Fixed-bed.

## 1. Introduction

One of the promising routes for fuel production is conversion of natural gas to synthetic fuels via Fischer-Tropsch Synthesis (FTS). Fischer Tropsch synthesis is heterogeneous catalytic conversion of mixture of CO and H<sub>2</sub> (syngas) to synthetic fuels.

The FTS reaction can be represented by:



Wherein the (-CH<sub>2</sub>-) term, is a methylene group in the product [1].

FTS reaction is strongly exothermic and FTS reactor is prone to thermal runaway. Thus the rate of reaction (and the heat that can be released) should not exceed the heat removal capability of the reactor. The FTS reaction also takes place in high pressures (e.g. 20 atm.) thus the GHSV should be carefully selected to avoid excessive pressure drop. In the current study, the fixed bed reactor limitations (e.g. thermal runaway, pressure drop ...) were investigated.

One of the key steps for FTS process intensification is the removal of mass transfer limitations by lowering the characteristic length of diffusion ( $\delta$ ) using small catalysts [2] in slurry or packed bed reactors, eggshell catalysts [3] in packed bed reactors or monoliths [4]. Utilization of eggshell, monolith structure or slurry reactors can minimize the mass transfer limitations but these approaches severely reduce the reactor inventory [5]. So using the small catalyst in packed bed reactors is the only practical solution.

In this study two fixed bed reactors; one with commercial dimensions and another specialized for process intensification were modelled. For the commercial fixed bed reactor (CFB) tube length (L) and diameter (dt) was selected as 12m and 1 in, respectively and pellet diameter (dp) as 3mm [6]. For intensified milli fixed bed reactor (IFB), L, dt and dp were selected as 10cm, 2.75mm and 90 $\mu$ m respectively [2]. The tube operating conditions were P<sub>0</sub>=20 bar, H<sub>2</sub>/CO=2, and T<sub>0</sub>=220°C.

## 2. Mathematical modeling

From thermodynamic calculations (using Aspen HYSYS) in the mentioned operating conditions and  $\alpha$ , species are mainly in gas phase, but in the pellets due to capillary condensation wax is liquid. Thus reactants should dissolve in wax and then diffuse through pellets. It was assumed that pellet and tube temperature are at equilibrium. Thus following equations were used for one dimensional mass, energy and momentum balances.

## 2.1. Mass balance

$$\langle \rho_f \cdot u_s \rangle \cdot \frac{dw_i^f}{dz} = \overline{R_{FTS_i}} \cdot M_i \cdot \rho_b^{cat} z = 0 \quad : \quad w_i^f = w_{i,0}^f \quad (2)$$

$$u_s = \frac{\rho_{f0}}{\rho_f} \cdot u_{s0} \quad (3)$$

## 2.2. Energy balance

$$\langle \rho_f \cdot u_s \rangle \cdot C_p^f \cdot \frac{dT^f}{dz} = \rho_b^{cat} \cdot \sum_j \overline{R_{fts_i}} \cdot (-\Delta H_j) - U \cdot a_U \cdot (T_f - T_{coolant}) \quad z = 0 \quad : \quad T = T_0 \quad (4)$$

$$U = 364 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K} \quad (5)$$

$$a_U = \frac{4}{d_{R,int}} \quad (6)$$

$$d_{r,int} = 4.6 \text{ cm} \quad (7)$$

$$T_{coolant} = 483 \text{ K} \quad (8)$$

## 2.3. Momentum balance

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \cdot \left( 1.75 + 150 \cdot \frac{1 - \varepsilon}{Re} \right) \cdot \rho_f \cdot \frac{u_s^2}{d_p} \quad z = 0 \quad : \quad P = P_0 \quad (9)$$

$$Re = \frac{\rho_f \cdot u_s \cdot d_p}{\mu} \quad (10)$$

## 2.4. Reaction rate

$$\langle \rho_f \cdot u_s \rangle \cdot \frac{dw_i^f}{dz} = \overline{R_{FTS_i}} \cdot M_i \cdot \rho_b^{cat} z = 0 \quad : \quad w_i^f = w_{i,0}^f \quad (11)$$

$$u_s = \frac{\rho_{f0}}{\rho_f} \cdot u_{s0} \quad (12)$$

For the kinetic rate ( $R_{FTS}$ ) the rate proposed by Sadeghzadeh et al. with chain growth probability ( $\alpha$ ) equal to 0.9 was used [7]. Since at the mentioned operating conditions the calculated FTS rate for IFB catalyst is 3.3 times larger than the CFB catalysts [6,7], for CFB catalysts rate calculations, the rate was divided by 3.3. For the average reaction rate in the pellets, the effectiveness factor approach was used [2,6]:

$$\overline{R_{fts}} = \eta \cdot R_{fts} \quad (13)$$

$$R_{fts} = k \cdot C_{H_2} \quad (14)$$

$$k = \frac{k_a \cdot C_{CO}}{(1 + k_b \cdot C_{CO})^2} \quad (15)$$

$$\eta = \tanh(\varphi) / \varphi \quad (16)$$

$$\varphi = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{k \cdot \rho_p \cdot H}{D_{eff} \cdot R \cdot T}} \quad (17)$$

$$D_{eff} = D \cdot \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \quad (18)$$

The diffusivity of  $H_2$  in the wax was calculated according to Wang et al's empirical equations [8]. And particle porosity to tortuosity ratio ( $\varepsilon_p/\tau_p$ ) was set to 0.3 [2, 6].

### 3. Results and discussion

#### 3.1. CFB modeling

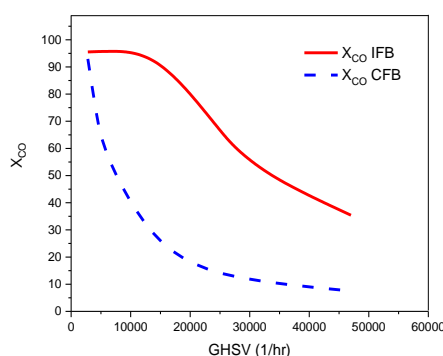
In the first step CFB and IFB catalyst behavior were modelled in CFB reactor. The results indicated that for IFB catalyst thermal runaway occurs for the entire range of studied GHSVs (2900-49000  $hr^{-1}$ ); consistent with [2]. In the case of CFB catalyst, pressure drop rapidly increased as function of GHSV. Thus the pressure drop limited the GHSV to 3000-6000  $hr^{-1}$ . The results of CO conversion ( $X_{CO}$ ),  $C_5^+$  productivity ( $P_{C_5^+}$ ) and pressure drop were presented in Table.1 for mentioned GHSVs. As Table indicates, maximum productivity for CFB catalyst is 0.27 [ $kgkgcat^{-1} \cdot hr^{-1}$ ].

**Table.1.  $X_{CO}$ ,  $P_{C5+}$  and pressure drop for CFB catalyst in CFB reactor as function of GHSV**

GHSV ( $hr^{-1}$ )	$X_{CO}$	$P_{C5+}$ ( $kg \cdot gcat^{-1} \cdot hr^{-1}$ )	$\Delta P$ (bar)
3000	58.8	0.26	0.6
4500	42.0	0.28	1.3
6000	31.6	0.28	2.3

### 3.2. IFB modeling

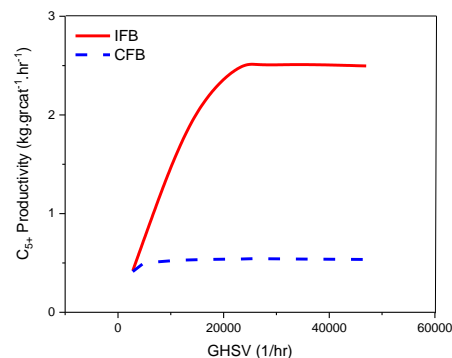
In this step CFB and IFB catalyst behavior were modeled in IFB reactor. The results of  $X_{CO}$  were shown in Fig.1.



**Fig.1.CO conversion for IFB and CFB catalysts in IFB reactor**

As shown, at industrial GHSV ( $3000 \text{ hr}^{-1}$ ), CO conversion is same for CFB and IFB catalysts. This result indicates that, the conventional FTS catalyst is satisfactory for industrial GHSVs ( $3000 \text{ hr}^{-1}$ ). But for higher GHSVs the intrinsic rate of industrial catalyst became rate determining step.

The results of  $C_{5+}$  productivity were shown in Fig.2. The maximum productivity for IFB and CFB catalysts is  $2.51$  and  $0.55 \text{ kg} \cdot gcat^{-1} \cdot hr^{-1}$  respectively. Thus for the CFB catalyst, productivity could be increased by 2 times in IFB reactor. But for further intensification, the catalyst activity should be considerably higher than the conventional CFB catalysts.



**Fig.2.  $C_{5+}$  Productivity for IFB and CFB catalysts in IFB reactor**

#### 4. Conclusions

Process intensification in Fischer-Tropsch synthesis was investigated using conventional and milli fixed bed reactors. The results indicated milli fixed bed reactor can intensify Fischer-Tropsch synthesis by using conventional catalysts but for better utilization of milli fixed bed reactors for Fischer-Tropsch synthesis process intensification, the catalyst activity should be considerably higher than the conventional catalysts.

#### REFERENCES

- [1]. A. Steynberg, M. Dry, M. E. Davis, B. B. Breman, in: Fischer-Tropsch Technology, Studies in Surface Science and Catalysis 152, (Eds: A. Steynberg, M. Dry), Elsevier, Amsterdam, (2004).
- [2]. G. Chabot, R. Guilet, P. Cagnet, C. Gourdon, A mathematical modeling of catalytic milli-fixed bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis: Influence of tube diameter on Fischer Tropsch selectivity and thermal behavior, Chemical Engineering Science, 127 (2015) 72-83.
- [3]. L. Fratolocchi, C.G. Visconti, L. Lietti, E. Tronconi, S. Rossini, Exploiting the effects of mass transfer to boost the performances of Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eggshell catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis, Applied Catalysis A: General, 512 (2016) 36-42.
- [4]. F. Kapteijn, R.M. de Deugd, J.A. Moulijn, Fischer-Tropsch synthesis using monolithic catalysts, Catalysis Today, 105 (2005) 350-356.
- [5]. S. Chambrey, P. Fongarland, H. Karaca, S. Piché, A. Griboval-Constant, D. Schweich, F. Luck, S. Savin, A.Y. Khodakov, Fischer-Tropsch synthesis in milli-fixed bed reactor: Comparison with centimetric fixed bed and slurry stirred tank reactors, Catalysis Today, 171 (2011) 201-206.
- [6]. Jess, A., Kern, C., Chemical Engineering & Technology, 32, 1164-1175 (2009).
- [7]. Sadeqzadeh, M., Hong, J., Fongarland, P., Curulla-Ferré, D., Luck, F., Bousquet, J., Schweich, D., Khodakov, A. Y., 2012. Ind. Eng. Chem. Res. 51, 11955-11964.
- [8]. Wang Y-N., Xu Y-Y., Xiang, H-W., Li, Y-W., Bi-Jiang Zhang, B-J. "Modeling of Catalyst Pellets for Fischer-Tropsch Synthesis", Ind. Eng. Chem. Res. 40, 4324-4335, (2001).



## Modeling of S Wave, P Wave Velocity and Petrographic Properties: Case Study on Sandstones in Pestehleigh Formation in Kopet Dagh Basin

Marjan Shahinfar<sup>1</sup>, GholamReza Lashkaripour<sup>2\*</sup>, Jaber Kazempoor<sup>3</sup>

1. M.Sc. Student of Engineering Geology, Department Geology, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Iran.
2. Department of Geology, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Iran, 91775-1436, Iran.
3. Ph.D. Student of Statistics, Department of Statistics, Faculty of Mathematical Sciences, Ferdowsi University of Mashhad, Iran.

Corresponding author Email address: lashkaripour@um.ac.ir

### **ABSTRACT**

*Extensive superficial expansion of sandstone formations can be seen in the north-eastern part of the Kopet Dagh Basin. Pestehleigh Formation is one of the sandstone formations of Kopet Dagh basin. In this study, 8 sandstone samples were taken from the Pestehleigh Formation and the shear (S wave) and compression (P wave) wave's velocity and petrographic characteristics of these samples were investigated. The results of this study showed that S wave and P wave velocities are more affected by porosity, silica, and calcareous cement. Moreover, it is shown that the effect of porosity on P wave velocity is 4 times more than of the same effect in shear wave velocity, while the same effect of silica and calcareous cement is almost equal on each of these wave velocity. Finally, a suitable matrices model was introduced for estimating S and P wave's velocity utilizing these variables.*

**Key words:** P wave, S wave, petrographic properties, Kopet Dagh Basin.

## 1. INTRODUCTION

Extensive superficial expansion of sandstone formations is seen in the north-eastern part of the Kopet Dagh Basin. Due to the wide range of these structures, it is possible to implement engineering projects such as dam, tunnel, road and oil and gas well on these structures. In this study, the relationships between the characteristics of petrography including the type of cement and quartz, feldspar with S and P Waves on 8 samples of sandstone gathered from Kopet Dagh Basin.

The results showed that there is a significant linear relationship between the studied petrographic properties with the P and S waves. These results represent that the role of cement type in the sandstones on the values of the waves of this type of rocks is much more than the role of the rest of the petrographic features. To this end, the  $R^2$  and adjusted  $R^2$  criteria have been used. According to these results, it is immediately understood that the role of cement type (silica or calcium) on the values of waves of these types of stones is more than the role of mineral types and porosity. Based on these outcomes, a relation with  $R^2$  at level 93 percent has been constructed for the estimating of P and S waves loads of sandstone-based on these type of cements. Ultrasonic waves also provide good information on subsurface geological characteristics and the information which are needed for drilling with various targets. Get access to correlation, indirectly, is a suitable method for estimating mechanical properties but in some cases, it is reduced the need for more testing (Lashkaripour, 2002). There is a good correlation between compressive velocity, porosity, and density (Rahmouni et al., 2013, Jamshidi et al. 2017).

## 2-Research Strategy

At first, during the field operation, eight sand samples from the Pestehleigh Formation in the Kopet Dagh basin in the northeast of Iran were taken (Figure 1). After transferring the sample blocks to the laboratory, they were prepared with a 54mm diameter coring device with a length of diameter ratio in 2 to 2.5 and appropriate specimens were prepared according to ASTM and ISRM standards. Experiments of the P wave and S wave velocity were performed according to the ASTM D2845 standard device. Then, the correlation between these parameters were investigated. Also, thin sections were prepared to determine the characteristics of rock exploration. Finally, the designation of sandstones was combined and five-point based on the Folk classification (1980) was placed on the diagram (Figure 2). Thin section analysis showed that sand castings of Pestehleigh Formation were classified according to the Folk classification (1980) in the quartz-Arnite, Sub-Arkoze and Arkoze categories.



Figure 1. Sample collection site. The coordinates of the sampling site of Mashhad-Dargaz road

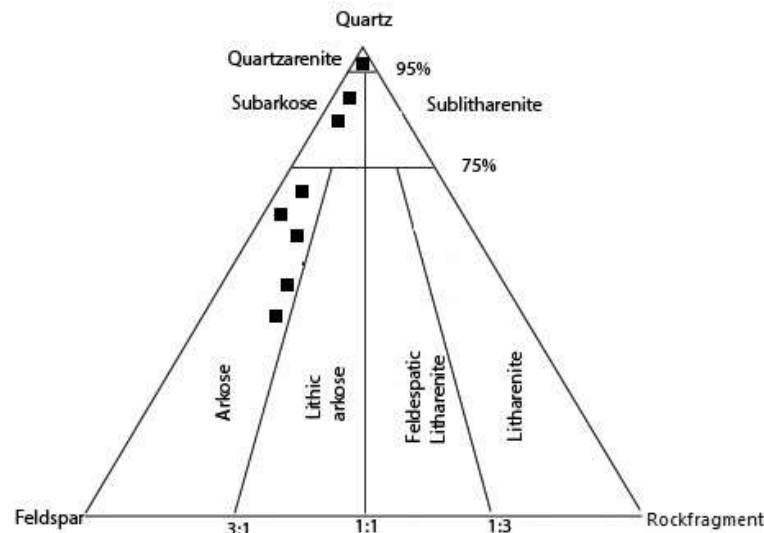


Figure2. The diagram of the sandstone of Pestehleigh formation classification based on (Folk, 1980) in this research

### 3-Statistical Modeling Procedures

In this section we are going to investigate the effect of quartz, feldspar, rock-fragment, porosity, and cement on the S wave and P wave velocity throughout some statistical modeling methods utilizing statistical software R.

**Figure3. The effect of quartz, feldspar, rock-fragment, porosity, and cement on S wave velocity**

S wave: Linear model without intercept	Porosity	Quartz	Feldspar	Rock fragment	Silica cement	Calcareous cement
R <sup>2</sup>	0.9067	0.0157	0.1132	0.0152	0.1853	0.0477
Adjusted R <sup>2</sup>	0.8911	-0.1483	-0.0345	-0.1489	0.0496	-0.1109

Due to this fact that the R<sup>2</sup> criterion is positively corrected in porosity and silica cement variables, it is concluded that the relationship must be constructed between these variables and shear wave. On the other hand, considering the logical relationship between silica and calcareous cement, the relationship between these three variables with a shear wave has been investigated.

Derived empirical model for calculating shear wave on this study is as follows:

$$S \text{ wave} = (0.0141 \times \text{Porosity}) + (0.2135 \times \text{Silica Cement}) + (0.0411 \times \text{Calcsitic Cement})$$

$$R^2=91.35; \text{ Adjusted } R^2=86.16$$

According to the proposed model, it is obvious that the effect of porosity, silica and limestone cement on the shear wave is proportional to 1, 20 and 4, respectively. As a result, the greatest effect is on silica cement, which means that a unit increase in this variable causes the 0.20 unit increase in the shear wave while a same unit increasing porosity causes only 0.01 increasing in the shear wave as an independent variable in this model.

**Figure4. The effect of quartz, feldspar, rock-fragment, porosity, and cement on P wave velocity**

P wave; Linear model without intercept	Porosity	Quartz	Feldspar	Rock fragment	Silica cement	Calcareous cement
R <sup>2</sup>	0.8917	0.0117	0.1130	0.0166	0.1910	0.0417
Adjusted R <sup>2</sup>	0.8736	-0.1530	-0.0348	-0.1472	0.0496	-0.1179

Due to this fact that the R<sup>2</sup> criterion is positively corrected in porosity and silica cement variables, it is concluded that the relationship must be constructed between these variables and P wave. On the other hand, considering the logical relationship between silica and calcareous cement, the relationship between these three variables with a P wave has been investigated.

Derived empirical model for calculating P wave on this study is as follows:

$$P \text{ wave} = (0.0475 \times \text{Porosity}) + (0.2947 \times \text{Silica Cement}) + (0.0550 \times \text{Calsitic Cement})$$

$$R^2=93.58; \text{ Adjusted } R^2=89.73$$

According to the proposed model, it is obvious that the effect of porosity, silica and limestone cement on the P wave is proportional to 4, 29 and 5, respectively. As a result, the greatest effect is on silica cement, which means that a unit increase in this variable causes the 0.29 unit increase in the compressive wave while a same unit increasing porosity causes only 0.04 increasing in the P wave as an independent variable in this model.

As a comparison of this model and considering the similarity of dependent variables, it can be concluded that porosity has a greater effect (the effect is approximately 4 times more) on the compression wave compared to the shear wave. While the ratio of the effect of silica and calcareous cement on the two waves is relatively similar, they also affect the P wave a little more.

By combining the two models, and considering that in both models of the three related dependent variables, the relationship between these variables can be reviewed in the following matrices.

$$\begin{bmatrix} 0.0141 & 0.2135 & 0.0411 \\ 0.0475 & 0.2947 & 0.0550 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \text{Porosity} \\ \text{Silica Cement} \\ \text{Calsitic Cement} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{S Wave} \\ \text{P Wave} \end{bmatrix}$$

It is obviously seen that according to the final model, with three dependent porosity, silica cement, and calcareous cement, both independent variables S wave and P wave can be predicted.

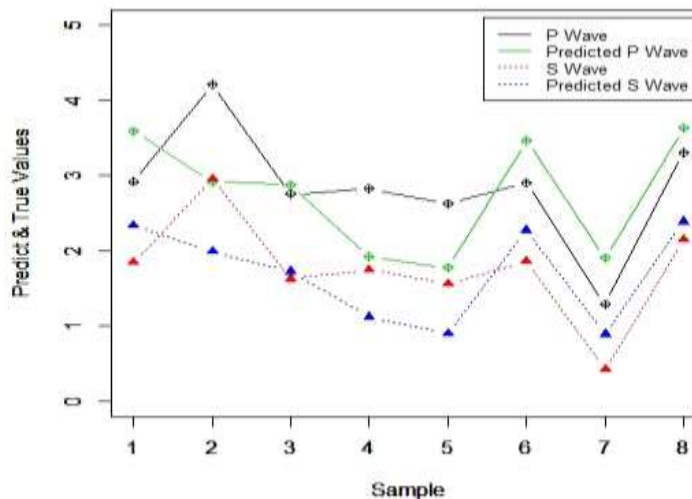


Figure5. Comparison of True and Predicted Values in Two Presented Regression Models

#### 4-Conclusions

After carrying out the experiments on 8 samples of sandstone taken from the Kopet Dagh basin, the statistical analyzes obtained from them using the statistical software R showed that:

There was a significant linear relationship without intercept between shear wave with porosity, silica cement, and calcareous cement.

There was a significant linear relationship without intercept between condensation wave with porosity, silica cement, and calcareous cement.

The empirical matrices models have been proposed to predict P wave and S wave using porosity, silica cement, and calcareous cement.

The results show that there is a relation between the sandstone of Pestehleigh formation between petrographic properties with S wave and P wave, and the type of cementation plays a key role in the S wave and the values of these types of rocks.

#### References

- [1]. Folk, R.L. (1980). Petrology of sedimentary rocks, Hemphill Publishing Company.
- [2]. Jamshidi, A., Zamanian, H and Zarei Sahamieh, R. (2017). The Effect of Density and Porosity on the Correlation Between Uniaxial Compressive Strength and P-wave Velocity. Rock Mechanics and Rock Engineering, doi.org/10.1007/s00603-017-1379-8.
- [3]. Lashkaripour, G.R., 2002. Predicting mechanical properties of mudrock from index parameters. Bulletin of Engineering Geology and the Environment, 61(1), pp.73-77.
- [4]. R Core Team (2018). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria .URL <https://www.R-project.org>.
- [5]. Rahmouni, A., Boulanouar, A., Boukalouch, M., Géraud, Y., Samaouali, A., Harnafi, M. and Sebbani, J., (2013). Prediction of porosity and density of calcarenite rocks from P-wave velocity measurements. International Journal of Geosciences, 4(09), p.1292-1299.

## Spray Drying of Nanostructured Kaolin-Bound SAPO-34 Catalyst for Conversion of Methanol to Light Olefins in Fluidized Bed Reactor: Comparison of Silica and Alumina Sol as Binder

Alireza Ebrahimi<sup>1,2</sup>, Mohammad Haghghi<sup>1,2\*</sup>, Sogand Aghamohammadi<sup>1,2</sup>

1. Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, P.O. Box 51335-1996, Sahand New Town, Tabriz, Iran.
2. Reactor and Catalysis Research Center (RCRC), Sahand University of Technology, P.O. Box 51335-1996, Sahand New Town, Tabriz, Iran.

Corresponding author Email address: mhaghghi@yahoo.com

### **ABSTRACT**

*The aim of this research is to investigate the influence of various binder materials in the assembly of nanostructured kaolin-SAPO-34 catalyst by spray drying for conversion of methanol to light olefins in a fluidized bed reactor. The catalysts were prepared by contribution of kaolin matrix, silica/alumina sol binder and SAPO-34 catalyst under the same conditions. Inorganic binders have important role in microspherical catalysts preparation which was taken in to account in the presented paper by the application of silica and alumina sol. Physicochemical properties of the catalysts were identified by XRD, FESEM and BET-BJH techniques. The results of XRD analysis exhibit typical SAPO-34 and kaolinite phase for all spray dried catalysts. It represents the successful spray drying that the crystallite structures of the shaped samples contain both the expected phases (kaolinite and SAPO-34). Moreover, it was observed that the spray dried catalyst using silica sol have larger particle sizes than the one synthesized with alumina sol. The catalysts mechanical strength was evaluated by the ASTM D5757-95 fluidized bed attrition test. Spray dried catalyst with silica sol exhibits better attrition resistance which can be related to its produced smoother particle surface. Catalytic performance tests were carried out to study the MTO activity of the catalysts in fluidized bed reactor. The shaped catalyst with silica sol showed higher light olefins selectivity and longer life time during MTO reaction in a fluidized bed reactor compared to the sample prepared with alumina sol.*

**Keywords:** Binder, Kaolin-bound SAPO-34, Spray Dryer, Fluidized Bed Reactor, Methanol to Light Olefins.

## 1. INTRODUCTION

Light olefins are basic materials in chemical industries and are used to make polyethylene and polypropylene and other important products. Traditionally, light olefins are produced by steam creaking units and fluid catalytic cracking units, where the main feedstock is crude oil. Methanol to olefins (MTO) process provides an alternative approach to produce light olefins from non-oil resources such as coal and natural gas. The silicoaluminophosphates zeolite SAPO-34 with the CHA topology was considered to be one of the most effective catalysts for MTO process, as their small micropores with 0.38 nm opening diameter favors shape selectivity to enhance light olefins productivity. Because of the strongly exothermicity of MTO reactions and fast deactivation of SAPO-34 zeolite catalyst, a fluidized bed was the preferred reactor for industrial application. The modern MTO catalyst contains a zeolite and a matrix, which typically consists of kaolin clay and a binder such as silica and alumina sol [1-3].

Consequently, the MTO catalysts needed to be prepared for facile fluidization. The conventional catalyst for the fluidized MTO process was SAPO-34 of 60-100  $\mu\text{m}$  particles, prepared by spray drying a mixture containing SAPO-34 zeolites, matrix and a binding additive [4-6].

In order to obtain a good mechanical strength to resist the abrasion during fluidization, binder was commonly used as a cross-link additive. Zeolites are of poor self-binding property and have to be bound with a binder such as silica, alumina or clay to give a desired physical shape and mechanical strength for industrial application. For catalytic applications of zeolites, silica and alumina as a binder have been the most widely utilized commercially [7, 8].

Until now, there have been no published work that systemically discuss the effects of binders on the spray dried SAPO-34 physiochemical properties and the potential effects of binders materials on catalytic performance seems to have been largely neglected within the academic literature.

In this paper, different colloidal binders i.e. silica sol and alumina sol were used in the preparation of MTO catalysts, under the same conditions in order to evaluate and compare the catalytic properties of the prepared catalysts in a fluidized bed reactor.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1 Catalysts Prepration

SAPO-34 catalyst was prepared by a single method namely hydrothermal. At first, for SAPO-34 synthesis, the measured aluminum isopropoxide (Al precursor) was dissolved within the calculated de-ionized water and mixed for 90 min. Later, phosphoric acid (P precursor) was added to the solution and stirred for 60 min followed by addition TEOS (Si precursor) for 30 min. Then, organic templates were added. Afterward, the gel solution with 1TEA: 1DEA: 0.2TEAOH: 1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.6SiO<sub>2</sub>: 1P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 70H<sub>2</sub>O molar ratio was hydrothermally synthesized for 48 h at 200 °C. Subsequently, the solid was filtered, washed and dried at 110 °C for a 24 h. Then, the resultant solid was calcined at 550 °C for 12 h. Both of the prepared



slurries consist of 45 wt% kaolin, 20 wt% binder (alumina or silica sol) and finally 35 wt% SAPO-34 catalyst (prepared via the above explained method). Solid content of all the slurries was assumed to be 20 wt% of total slurry. colloidal binder was blended with deionized water and after that HCl was added to the mixture. The HCl/Sol weight ratio was considered to be 0.09. Subsequently, calculated kaolin and SAPO-34 catalyst were added to the stirred mixture, respectively. Finally, slurries were atomized by a spray dryer (Dorsa Tech. Co., Iran) in lab scale. Applied operational conditions were: feed flow rate of  $5 \text{ mL.s}^{-1}$  and at temperature of near  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Final calcination temperature for spray dried catalysts was  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  for 6 h. Afterward, achieved catalysts were sieved to reach optimum scale.

## 2.2 Catalyst Characterization and MTO Test

Activity of Microspherical sprayed dried samples with different binders (alumina or silica sol) were evaluated by XRD, FESEM and BET-BJH methods. XRD patterns were performed on a Burker D8 advance diffractometer utilizing  $\text{Cu K}\alpha$  radiation ( $\lambda=1.54178 \text{ }^\circ\text{A}$ ) in the range of  $5\text{--}50^\circ$ . FESEM, MIRA3 FEG-SEM (Czech Republic, TESCAN) was used to study the morphology of the catalyst.  $\text{N}_2$  adsorption–desorption measurement (Micrometrics 2010 analyser) was applied to study the textural properties. MTO activity tests were done in a fluidized bed reactor.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 illustrates XRD patterns of the catalysts. In the beginning of the characterization section, it is worthy to note that the implemented SAPO-34 catalyst in the slurry was calcined before dissolving in the solution. However, the applied kaolin and binder did not experience any thermal treatment before adding into the solution.

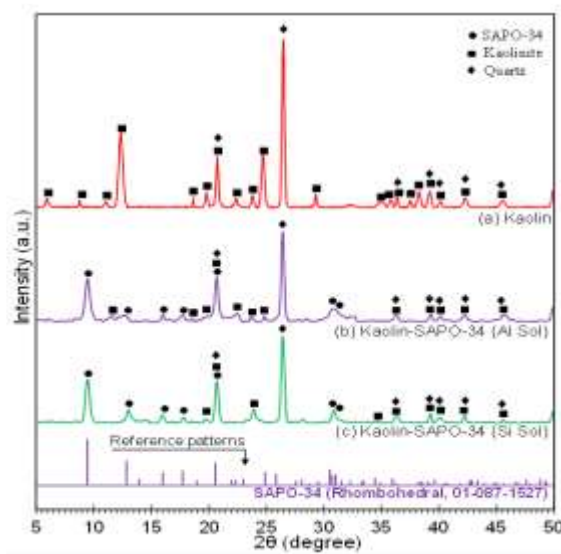
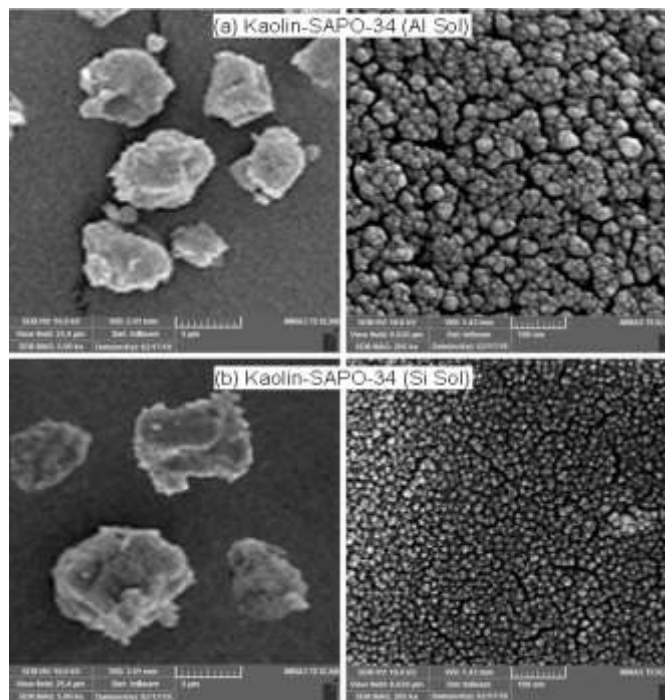


Fig. 1. XRD patterns of spray-dried Si-Al-sol-bound kaolin-matrixed SAPO-34 nanocatalysts: (a) Kaolin, (b) Kaolin-SAPO-34 (Al Sol) and (c) Kaolin-SAPO-34 (Si Sol).

The (1 0 1), (1 1 0) and (1 2-1) reflections of SAPO-34 [9] and also (0 0 1) and (-1 1 0) corresponding reflections of kaolinite phase indicate the successful spray drying [10]. The XRD patterns of the catalysts with alumina sol were nearly identical to that of catalyst with silica sol, indicating that binder had no remarkable effect on the crystal structure of catalyst components, no new species produced and the binder highly dispersed among the catalyst components in the amorphous state.

Fig. 2 illustrated the morphologies of catalysts. It can be observed that, generally, the catalysts were spherically shaped. This showed that alumina and silica sol binders were both favorable for the formation of spherical particles. Kaolin clay (1-4  $\mu\text{m}$ ), binder (40-500 nm) and SAPO-34 catalyst were used for the slurry preparation of spray drying. Micro spherical particles are obtained using the spray drying method. It is worthy to note that maximum structural stability in the spherical form seems to be the main reason for producing this shape [11]. The outer surface of the presented spheres is composed of particles in nanometre scale. It can be due to the successful coverage of catalyst with binders. The differences in the FESEM images of the sprayed catalysts can be related to the differences in the type of the binders used in slurry. As can be seen clearly, the spray drying catalyst with silica sol exhibits a smooth surface while the surfaces of the particles appear to be rougher and bumpier for sample with alumina sol. The smoother surface of catalyst could be due to the use of binders. The smoother particle could also play a role in the better attrition resistance of the MTO catalyst.



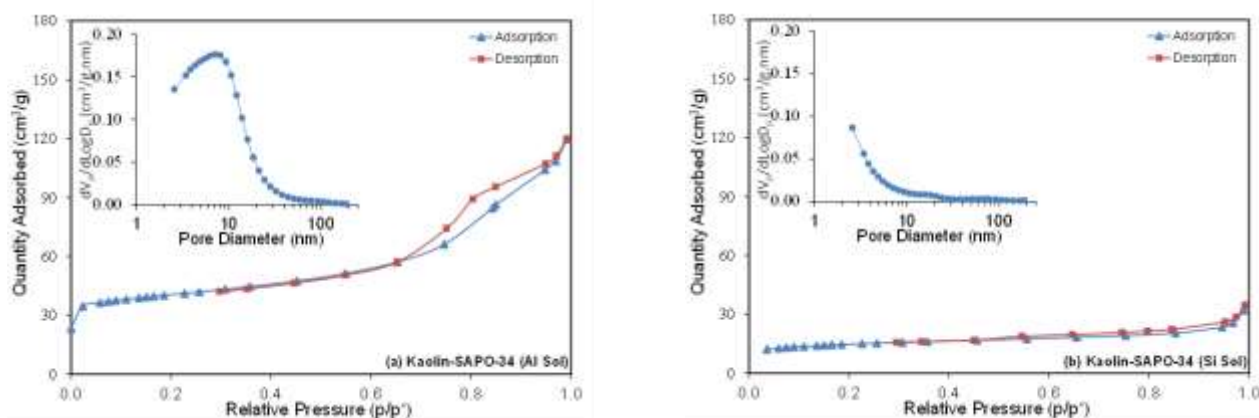
**Fig. 2.** FESEM images of spray-dried Si-Al-sol-bound kaolin-matrixed SAPO-34 nanocatalysts: (a) Kaolin-SAPO-34 (Al Sol) and (b) Kaolin-SAPO-34 (Si Sol).

N<sub>2</sub> adsorption has been performed on spray dried samples to investigate the porous environment of the catalysts. The mesopores were mostly created by applied kaolin while the micropores were related to SAPO-34 catalyst. Structural properties of all spray dried catalysts were mentioned in Table 1. The specific surface areas were achieved 223 and 267 m<sup>2</sup>/g for Kaolin-SAPO-34 (Al Sol) and Kaolin-SAPO-34 (Si Sol), respectively. This fact can be due to the incorporation of octahedral Al species from alumina sol binder to the matrix and zeolite, and consequently, blockage of the matrix mesopores and zeolite channels. The specific surface area of Kaolin-SAPO-34 (Si Sol) was reported to be the higher than Kaolin-SAPO-34 (Al Sol) which can be representative of the positive effect of silica sol application for the preparation of spray dried catalysts.

**Table 1. Nitrogen sorption data of Nano-structured Kaolin-SAPO-34 catalysts**

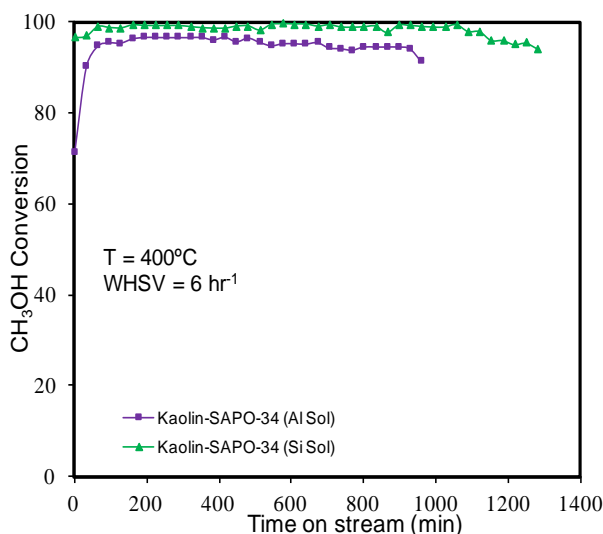
Catalyst	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Micropore Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	External Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
<b>Kaolin-SAPO-34 (Al Sol)</b>	223	204	19	0.099
<b>Kaolin-SAPO-34 (Si Sol)</b>	267	239	28	0.133

Furthermore, N<sub>2</sub> adsorption and desorption isotherm of catalysts are given in Fig. 3. So, the presented adsorption and desorption isotherms for all the samples were classified as type IV. Moreover, hysteresis can be observed for all catalysts and classified as type H1 according to IUPAC standard exhibiting uniform cylindrical channels. It can be expected that the catalyst which was synthesized by silica sol can be a candidate for the MTO process due to its high specific surface area and pore volume [12, 13].



**Fig. 3. Adsorption/Desorption isotherms and pore size distribution of spray dried catalysts: (a) Kaolin-SAPO-34 (Al Sol) and (b) Kaolin-SAPO-34 (Si Sol).**

CH<sub>3</sub>OH conversion and products selectivity in fluidized bed reactor at 400 °C over Kaolin-SAPO-34 (Al Sol) and Kaolin-SAPO-34 (Si Sol) was shown in Fig. 4 and Fig. 5. Weight hourly space velocity (WHSV) was selected to be 6 h<sup>-1</sup> to meet the acceptable fluidization mode and values used in conventional MTO plants. The comparison of the evolution of the conversion with time on stream for the catalysts prepared with alumina sol and silica sol (Figure 4) shows the following differences: (i) the catalysts prepared with silica sol have a faster initial induction, (ii) this catalyst also has the tendency to keep a higher conversion value than that of the catalyst prepared with alumina sol. This result is consistent with BET-BJH analysis, which can be explained by the higher mesopore volume of the Kaolin-SAPO-34 (Si Sol), mitigating its evolution to developed coke.



**Fig. 4. CH<sub>3</sub>OH conversion and products selectivity in fluidized bed reactor at 400 °C over Kaolin-SAPO-34 (Al Sol) and Kaolin-SAPO-34 (Si Sol).**

Catalyst life during which light olefins selectivity is higher 80% was reported to be 900 and 1200 min for Kaolin-SAPO-34 (Al Sol) and Kaolin-SAPO-34 (Si Sol), respectively (Figure 5). Brief comparison with the similar results was taken in to account. Min Kim et al. prepared a SAPO-34 with a micro-spherical morphology by using spray drying method [1]. MTO tests were carried out under the reaction conditions of 400 °C, MeOH concentration of 10 vol % and WHSV of 1.6 h<sup>-1</sup> in fixed bed reactor. The life time of the catalyst was 210 min according to the definition presented before in which sustaining catalyst activity until light olefins selectivity is higher than 80%. In another research, Yingxu Wei et al. used shaped SAPO-34 catalyst for MTO process under reactions conditions of 450 °C, MeOH concentration of 40 wt. % and WHSV of 1.5 h<sup>-1</sup> in fluidized bed reactor [14]. The results indicate that the catalyst life time is near 120

min for the applied sample. The reaction conditions of the presented research is much harder than the reported papers especially considering WHSV, but still the optimized catalyst in this research showed better activity in MTO reaction. Thus, Kaolin-SAPO-34 (Si Sol) sample expected to be a suitable and economical catalyst for the future of MTO process.

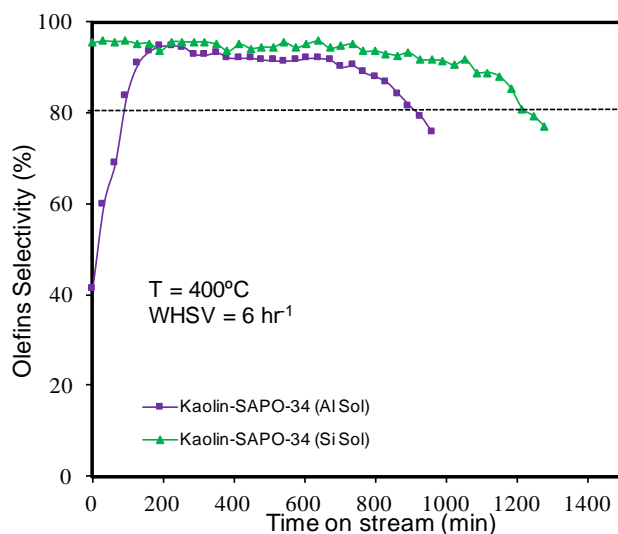


Fig. 5. Light olefins selectivity in fluidized bed reactor at 400 °C over Kaolin-SAPO-34 (Al Sol) and Kaolin-SAPO-34 (Si Sol).

#### 4. CONCLUSION

The obtained catalysts life time for different SAPO-34 catalysts in MTO reaction is in the range of several hours. Thus, circulating fluidized bed reactor should be used to regenerate the deactivated catalyst. Necessity of fluid bed reactor implementation in MTO reaction leads to the catalyst forming to meet the desired characteristics. The different binders including silica sol and alumina sol, used in the structure of spray dried kaolin-bond SAPO-34 catalysts, lead to different catalytic properties and activity. Among all the catalysts, the catalyst bound with silica binder exhibits the highest surface area. The highest MeOH conversion and selectivity to light olefins is observed for the catalyst with silica binder, because of its high surface area and smooth outer surface, providing more accessible acid sites.

#### REFERENCES

- [1]. M. Kim, H.-J. Chae, T.-W. Kim, K.-E. Jeong, C.-U. Kim, S.-Y. Jeong, Attrition resistance and catalytic performance of spray-dried SAPO-34 catalyst for MTO process: Effect of catalyst phase and acidic solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17 (2011) 621-627.

- [2]. Z. Jie, C. Yu, Z. Nawaz, W. Yao, W. Fei, In situ synthesis of SAPO-34 zeolites in kaolin microspheres for a fluidized methanol or dimethyl ether to olefins process, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 18 (2010) 979-987.
- [3]. E. Aghaei, M. Haghghi, Hydrothermal synthesis of nanostructured Ce-SAPO-34: High-performance and long-lifetime catalyst with various ceria contents for methanol to light olefins conversion, *Microporous and Mesoporous Materials*, 270 (2018) 227-240.
- [4]. H.N. Pham, A. Viergutz, R.J. Gormley, A.K. Datye, Improving the attrition resistance of slurry phase heterogeneous catalysts, *Powder technology*, 110 (2000) 196-203.
- [5]. S. Aghamohammadi, M. Haghghi, A. Ebrahimi, Pathways in particle assembly by ultrasound-assisted spray-drying of kaolin/SAPO-34 as a fluidized bed catalyst for methanol to light olefins, *Ultrasonics sonochemistry*, (2019).
- [6]. S. Aghamohammadi, M. Haghghi, A. Ebrahimi, Fabrication of attrition-resistant nanostructured catalyst by spray dryer for methanol to light olefins reaction in a fluid bed reactor and coke formation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 279 (2019) 371-386.
- [7]. X. Du, X. Kong, L. Chen, Influence of binder on catalytic performance of Ni/HZSM-5 for hydrodeoxygenation of cyclohexanone, *Catalysis Communications*, 45 (2014) 109-113.
- [8]. N.-L. Michels, S. Mitchell, J. Pérez-Ramírez, Effects of binders on the performance of shaped hierarchical MFI zeolites in methanol-to-hydrocarbons, *ACS Catalysis*, 4 (2014) 2409-2417.
- [9]. Y.-J. Lee, S.-C. Baek, K.-W. Jun, Methanol conversion on SAPO-34 catalysts prepared by mixed template method, *Applied Catalysis A: General*, 329 (2007) 130-136.
- [10]. S. Kumar, A.K. Panda, R. Singh, Preparation and characterization of acid and alkaline treated kaolin clay, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 8 (2013) 61-69.
- [11]. A.B.D. Nandiyanto, K. Okuyama, Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges, *Advanced Powder Technology*, 22 (2011) 1-19.
- [12]. K.S. Sing, R.T. Williams, Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials, *Adsorption Science & Technology*, 22 (2004) 773-782.
- [13]. [13] S. Storck, H. Bretinger, W.F. Maier, Characterization of micro-and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis, *Applied Catalysis A: General*, 174 (1998) 137-146.
- [14]. P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Z. Liu, Methanol to olefins (MTO): from fundamentals to commercialization, *Acs Catalysis*, 5 (2015) 1922-1938.

## Risk Based Inspection of Composite Components in Oil and Gas Industry

Meysam Najafi Ershadi<sup>1</sup>, Mehdi Eskandarzade<sup>2\*</sup>, Ali Kalaki<sup>3</sup>

1,2. Department of Mechanical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran.

3. Head of Technical and Corrosion Protection, Iranian Central Oil Fields, Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: m.eskandarzade@uma.ac.ir

### ABSTRACT

*The aim of technical inspection activities is to ensure all components are working in a safe condition. Approaches in technical inspection turn to cost effective and much reliable strategies such as inspections based on the level of the risk of the components. Risk based inspection (RBI) is the process of developing a scheme of inspection based on knowledge of the risk of failure. RBI procedure is the combination of an assessment of the probability of failure due to flaws damage, deterioration or degradation in conjunction with an assessment of the consequences of such failures. RBI helps to increase the safety of the processing unit, reduce the costs, and improve environmental protection. Now the RBI procedure is the core of many inspection strategies in the oil and gas industry. However, the application of RBI in non-metallic components is rarely studied. In this paper, the risk assessment of the GRE/GRP components is investigated. Composite components are extensively using in water (includes deposit water, waste water, and wash water) systems. Through this study, different failure mechanisms in composite components are discussed. The results of RBI method indicated that composite components should be inspected within the second year after the start of the service. Because of the low and medium overall risk of the components, a visual inspection shall be performed in three/five years duration for non-metallic piping and tanks.*

**Keywords:** Technical Inspection, GRE/GRP tanks, Risk Based Inspection, Corrosion.

## 1. INTRODUCTION

Technical inspection of critical equipment such as pipes, reactors, pressure vessels, tank boilers, etc. is of key importance for safety assurance in large-scale processing facilities in the oil, gas, and petrochemical industries. Risk Based Inspection is considered as one of the most attractive inspection strategies in large units. The main goal of technical inspection methods is to ensure the mechanical integrity of the facility.

To ensure mechanical integrity, all critical components shall be inspected at the intervals subscribed by rule based methods or as per risk-based inspection (RBI) methodology. The later may allow previously established inspection intervals to be extended and hence, can add the economy of the company [1].

The main objective of RBI is to determine what incident could occur (consequence) in the event of an equipment failure, and how likely (probability) is it that the incident could happen [2].

Risk-based inspection methodology provides quantitative, semi-quantitative or qualitative procedures to establish integrity plans for pressurized fixed equipment including pressure vessel, piping, tankage, pressure relief devices (PRDs), and heat exchanger tube bundles. One of the typical RBI methodologies was proposed by the consortium of American Petroleum Institute (API) and oil companies and published as API 580/581, which has been used to various industries including an oil refinery, petrochemical, gas, chemical industries [2-4]. RBI method has been successfully applied to equipment working in different conditions such as in marine pipelines [5], sweet and sour gas piping systems [6], and for different materials of constructions such as fiberglass reinforced polymer storage tanks [7].

Among all equipment in the oil and gas industry, both the steel or non-metallic storage tanks have extensive applications in storing the oil, petroleum, fuel, kerosene, water, and other fluids. Depend on the material of construction, and the service fluid, a wide range of damage mechanisms can be a source of storage tank deterioration and degradation. But the prevalent mechanisms are corrosion, erosion, creep, fatigue, chemical attack, mechanical damage, and brittle fracture [8].

Generally, storage tanks can be cylindrical and spherical. Spherical storage tanks primarily consist of the lower support structures and the spherical shell structures, which sit on support structures. Specifically, the shape of the shells can be spherical, elliptical, and teardrop-shaped, among which spherical tanks are the most widely used as for the same volume and thickness, spherical tanks use the minimum amount of steel and cover a minimum area [9]. Vessels and storage tanks in the petrochemical industry commonly are made of steel, concrete or non-metallic materials such as Glass Reinforced Epoxy (GRE) and Glass Reinforced Plastics (GRP).



Shuai et al. [10] applied RBI methodology for the risk assessment of large scale crude oil tanks in order to determine the acceptable risk and internal inspection interval of the steel tanks. The risk associated with each tank was calculated at a time when the bottom plate thickness reaches the minimum required thickness, and the minimum calculated value was used as the risk target. This research showed the capability of the RBI method to identify the problems that may lead to future loss of integrity and also can provide the information of deterioration state of tank plates and reduce risk uncertainty of crude oil tank.

Trebuna et al. [11] studied the failure analysis of the steel storage tank for hot water. Low alloy steel has been widely used in oil and water storage tanks due to its strength and durability. However it is very susceptible to corrosion when used in high temperature and high humidity environments [12]. Glass Reinforced Plastic (GRP) is seen as an attractive alternative material to low alloy steel, mainly due to its high corrosion resistance in extreme conditions and low cost. Compared to steel, GRP also offers reduced maintenance costs and ease of handling due to its low weight, high strength-to-weight ratio, good resistance to bacterial growth, reduced risk of osmotic attack and production cycle time [12].

Nowadays, there has been an increased trend in the use of non-metallic materials for making tanks and pipes used in low pressure oil processes. Non-metallic pipes and tanks can be classified into three major categories; thermoplastic materials, fiber-reinforced materials, and cement asbestos.

Corrosion is one of the most important problems factor influencing drinking water quality that causes health disorders and economic problems in the drinking water industry [14]. Having high corrosion resistance properties in GRP/GRE materials make them exceptional material for using in water (deposit, waste [13] and drinking [14] water) storage systems.

Cracks and other corrosion induced failure mechanisms can lead to the collapse of the GRE/GRP structure [15]. Despite the wide usage of plastic tanks in petrochemical industries, rare studies dedicated to the integrity of these types of tanks. Foulon et al. [15] studied the applicability of the acoustic emission method in the in-service evaluation of the mechanical integrity of GRP equipment. Indeed, the application of RBI in non-metallic components is less studied. In this paper, the risk assessment of the GRE/GRP tanks is investigated. It is well known that the RBI methodology presented by the American Petroleum Institute as API-RP-580/581 standard [3, 4] does not cover the risk assessment of the polymeric materials. Therefore, in the present study the usability of the explained RBI methodology was investigated in GRE/GRP storage tanks based on Norwegian Oil and Gas Recommended Guidelines for NDT of glass fiber reinforced plastics (GRP) Pipe Systems and Tanks [16], as well as the NORSOK STANDARD for Fabrication and installation of GRP piping systems [17].

## 2. DAMAGE MECHANISM

Determination of reliable damage mechanisms is the first step in defining failure scenarios or risk scenarios. Damage mechanism in GRE/GRP components normally depend on materials of construction for the containment (e.g. storage tank), severity of manufacturing procedures, weather conditions at time of construction and installation, operating temperature, composition of contained fluids (e.g. concentration of chemicals and deposits of service fluid), and presence of contaminants especially in wastewater (such as ammonia, cyanide, salts of hydrochloric acid and sulfuric acid, thiocyanates and other organic solvents).

Corrosion and subsequent failure, particularly on storage tanks bottom plates, is one of the main factors upsetting any upstream/downstream production facilities. In the upstream industries, operating temperature rates for water (deposit, waste and drinking water) storage systems can be (-4 – 60), in this temperature range and the fluid composition, active damage mechanisms are the same for all deposit, waste and drinking water for the plastic material of construction.

Based on Norwegian Oil and Gas Recommended Guidelines for NDT of GRP Pipe Systems and Tanks [16], the damage mechanisms in polymeric components can be adapted as following: -Manufacturing defects (incorrect curing, Incorrect lay-up in lamination, voids, outside temperature and humidity specs., improper mixing, improper treatment of joint adherents, overlap or controller problems, cooling effect of air in pipe, out of date or incorrect materials, movement during curing, bending, incorrect dimensions, Excess adhesive/cavitation);

- Mechanical cracking (bolts over-torqued, GRP against raised-face flanges, wrong GRP flange design selection);
- Transport and handling damages (impact or wear);
- Manufacturing defects (incorrect curing, Incorrect lay-up in lamination, voids, outside temperature and humidity specs., improper mixing, improper treatment of joint adherents, overlap or controller problems, cooling effect of air in the pipe, out of date or incorrect materials, movement during curing, bending, incorrect dimensions, Excess adhesive/cavitation);
- Improper maintenance activities (exceeding bolt torque, exceeding design loads, etc.);
- Embrittlement and corrosion cracking (HCl acid attack; the acid will attack the resin surface, but it also penetrates to glass fibers, especially when the HCl is concentrated and/or hot. Moderate to light attack can be characterized by surface crazing and micro cracking. The more pronounced attack will show clearly defined cracks.)

For detection of these defects using of the Non-Destructive Testing (NDT) techniques (such as visual inspection, pressure test, acoustic emission, ultrasonic, radiography, thermography, etc.) are recommended.

### 3. PROBABILITY OF FAILURE (POF)

The probability analysis in an RBI program is performed to estimate the probability of a specific adverse consequence resulting from a loss of containment that occurs due to damage mechanisms. The probability of Failure (POF) in polymeric materials varies for different damage mechanisms and depends on many manufacturing and operating factors. The followings are the most important factors affecting the POF in polymeric components.

- Operating temperature
- Presence of organic solvents
- Presence of abrasive solids
- Inspection history indicating the prior history of veil degradation with known regions of veil loss or past repairs
- Inspection history indicating the regions with cracks into the structural layers
- History of thermal shock
- Acceptable Acoustic Emission test within the last 5 years
- Internal inspection shows no surface cracks (normally expected darkening due to oxidation can be waived).

Table 1, demonstrates possibility categories for polymeric components.

**Table 1. Probability Categories for Polymeric components**

Probability Category	Range of Probability over Time Frame	Description
<b>A- Very Likely</b>	$\geq 0.1$ to $< 1.0$	Very likely occurrence over timeframe for this facility
<b>B- Likely</b>	$\geq 0.01$ to $< 0.1$	likely occurrence over timeframe for this facility
<b>C- Possible</b>	$\geq 0.001$ to $< 0.01$	Infrequent occurrence over timeframe for this facility
<b>D- Unlikely</b>	$\geq 0.0001$ to $< 0.001$	rare occurrence over timeframe for this facility
<b>E- Very unlikely</b>	$\leq 0.0001$	Rare occurrence over timeframe industry wide

#### 4. CONSEQUENCE OF FAILURE (COF)

The COF analysis performs to estimate the consequences that occur due to a failure mode typically resulting from an identified damage mechanism. Once a damage mechanism and the associated probability of occurrence are identified, the consequences of failure are determined. The most important failure consequences in the polymeric storage systems are “health and safety”, “environmental” and “Economic” outcomes.

Health and safety consequences express based on the severity of an injury (e.g. fatality, serious injury, medical treatment, first aid) or express as a category linked to the injury severity. The economic consequence categories include the cost of lost production, replacement, repair costs, or other consequential costs that might result from the failure (such as a major disruption leading to market share loss).

The consequence of failure extremely depends on fluid service characteristics. If the fluid service to be H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, micro cracks will lead to damage of the glass fiber and structural failure from the tank shell or piping to occur. A large release of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and severe damage to surrounding equipment is expected. However, for drain water fluid service, especially in low operating pressure and inventory masses, neither significant environmental nor economic consequences are not expected.

#### 5. FINAL RISK

Probabilities and consequences of Failure are combined to determine a total risk over the plan period being considered. In the risk assessment of polymeric components, the risk matrix was identical with the risk matrix in API 581 recommended practice [3]. Figure 1 demonstrates the risk matrix, which was benefited in this study.

#### 6. SYSTEM DESCRIPTION

The non-metallic unit which is studied in this study includes four piping systems and one storage tank. All piping made of GRE material and their operating pressure is one bar. The fluid service for all piping and tank have the same corrosive severity. Table 2, presents the summary of the analysis for the drain water of the unit. All piping separated into two corrosion loops and the vessel also assigned a different corrosion loop number based on their corrosion behavior and the operating condition. Table 3 indicates the design and operating conditions for the components under study.

**Table 2. Summary of drain water analysis**

Overall	Component	Molar Fraction
<b>Vapour</b>	Nitrogen	0.000008
	CO <sub>2</sub>	0.000086
	H <sub>2</sub> S	0.000002
	Methane	0.000731
	Ethane	0.000232
	Propane	0.000336
	H <sub>2</sub> O	0.99243
<b>Light Liquid</b>	Nitrogen	0.007421
	CO <sub>2</sub>	0.050970
	H <sub>2</sub> S	0.000474
	Methane	0.496849
	H <sub>2</sub> O	0.006847
<b>Heavy Liquid</b>	Nitrogen	0.000014
	CO <sub>2</sub>	0.000673
	H <sub>2</sub> S	0.000024
	H <sub>2</sub> O	0.000171
<b>Heavy Liquid</b>	Nitrogen	0.000000
	CO <sub>2</sub>	0.000032
	H <sub>2</sub> S	0.000006
	H <sub>2</sub> O	0.999911

**Table 3. Polymeric components' pre-assessment data**

Corrosion Loop No.	1- Type	2-System Description	3-Equipment Buried (Yes/No)	4-Size External Diameter (Inches)
D-GRE-01	Pipe	DRAINS (GENERAL)	YES	3
D-GRE-01	Pipe	DRAINS (GENERAL)	YES	4
W-GRE-02	Pipe	WASH WATER	YES	3
D-GRE-01	Pipe	DRAINS (GENERAL)	YES	4
DW-CS-03	Vessel	DISTILLED WATER	No	65

**Table 3. Polymeric components' pre-assessment data (Cont'd)**

Corrosion Loop No.	5-Design Pressure (Bar)	6-Design Temperature (Degree C)	7-Primary Fluid Phase	8-H2SO4 Exists	9-HCl Exist	10- FLUID DENSITY KG/ M3
D-GRE-01	7	85	Liquid	No	No	1000
D-GRE-01	7	85	Liquid	No	No	306-789
W-GRE-02	17.8	65	Liquid	NO	NO	1000
D-GRE-01	7	85	Liquid	NO	NO	306-789
DW-CS-03	1	85	Liquid	NO	NO	995.6

## 7. RESULTS AND DISCUSSION

Qualitative RBI analysis is performed for the components listed in Table 3. In the calculation of the POF, the chance of occurrence of each type of damage mechanism mentioned in section 2 are considered and the weighted sum of the POF for each damage mechanism result the final POF for each component. As the fluid service is non-flammable and its toxic effect is low, the environmental side effects of the fluid release play a key role in the determination of the COF of the components. Then, the fluid inventory and fluid composition are the main parameters in the qualitative evaluation of the COFs for components. The results of the evaluation for all three corrosion loops are presented in Table 4. As it is obvious from Table 4, the consequences for corrosion loop one (D-GRE-01) is the highest among all, as its inventory volume is the highest. Furthermore, the proposed inspection plan for these types of components are offered for each loop in Table 4.

Table 4. Overall Risk and Inspection Plan of the Polymeric components

Corrosion Loop No.	1- Material	2- POF Category (1-5)	3- COF Category (1-5 or A-E)	4- Overall Risk	5- Integrity Management Plan (Inspection Interval and plan)
D-GRE-01	GRE	2	C	Medium	Visual Inspection including depth gages, penetrants. Not > 3 years
WW-GRE-02	GRE	2	B	Low	Visual Inspection including depth gages, penetrants. Not > 5 years
DW-CS-03	GRP	1	B	Low	Internal Visual Inspection focusing on Nozzle, shell, bottom transition regions and other areas of stress concentration, inspect for areas of high fluid velocities for accelerated attack, Assess crack penetration into structural layer. Repair/patch areas of attack and install wear plates as appreciate. Not > 5 years

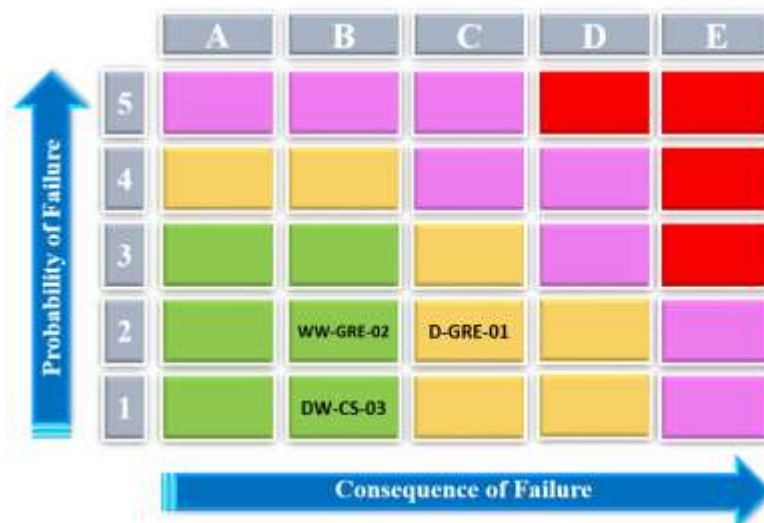


Fig. 1. Risk Matrix which is used in this study

## 8. CONCLUSION

In this paper, the risk based inspection of the non-metallic components are described with an example of a small unit. Damage mechanisms for this type of components are listed and their probability of failure are discussed. According to the standard procedures, as the fluid service is drain or wash water, the environmental effect of the failure is much important than safety and cost criteria. Hence, the inventory volume is the much important factor in determination of the consequence of failure of the component. Based on obtained results the inspection plan for the investigated corrosion loops are proposed.

## REFERENCES

- [1]. Shishesaz, M.R., Bajestani, M.N., Hashemi, S.J. and Shekari, E., 2013. Comparison of API 510 pressure vessels inspection planning with API 581 risk-based inspection planning approaches. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 111, pp.202-208.
- [2]. Choi, S.C., Lee, J.H., Lee, C.H., Song, K.H., Chang, Y.S. and Choi, J.B., 2007. Risk Based Approach of In-service Inspection and Maintenance for Petrochemical Industries. In *Key Engineering Materials* (Vol. 353, pp. 2623-2627). Trans Tech Publications.
- [3]. API 581, 2019. American Petroleum Institute. Risk-based inspection technology. Washington, D.C.: API Publishing Services.
- [4]. API 580, 2016. American Petroleum Institute. Risk-based inspection technology. Washington, D.C.: API Publishing Services.
- [5]. Kamsu-Foguem, B., 2016. Information structuring and risk-based inspection for the marine oil pipelines. *Applied Ocean Research*, 56, pp.132-142.
- [6]. Cimellaro, G.P., Villa, O. and Bruneau, M., 2014. Resilience-based design of natural gas distribution networks. *Journal of Infrastructure systems*, 21(1), p.05014005.
- [7]. Chant, E. and Sims, J.R., 2010, January. Risk-based inspection for polymers. In *CORROSION 2010*. NACE International.
- [8]. SPC/Tech/Gen/35 2008. Integrity of Atmospheric Storage Tanks, HSE.



- [9]. Zhang, B.Y., Li, H.H. and Wang, W., 2015. Numerical study of dynamic response and failure analysis of spherical storage tanks under external blast loading. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 34, pp.209-217.
- [10]. Shuai, J., Han, K. and Xu, X., 2012. Risk-based inspection for large-scale crude oil tanks. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 25(1), pp.166-175.
- [11]. Trebuña, F., Šimčák, F. and Bocko, J., 2009. Failure analysis of storage tank. *Engineering Failure Analysis*, 16(1), pp.26-38.
- [12]. [12] Radhakrishnan, S.M., Dyer, B., Kashtalyan, M., Akisanya, A.R., Guz, I. and Wilkinson, C., 2014. Analysis of bolted flanged panel joint for GRP sectional tanks. *Applied Composite Materials*, 21(1), pp.247-261.
- [13]. Mercy, D. and Girirajkumar, S.M., 2017, July. An algorithmic approach based pso-pid tuning of a real time conical tank process used in waste water treatment. In *2017 International Conference on Computing Methodologies and Communication (ICCMC)* (pp. 871-876). IEEE.
- [14]. Asghari, F.B., Jaafari, J., Yousefi, M., Mohammadi, A.A. and Dehghanzadeh, R., 2018. Evaluation of water corrosion, scaling extent and heterotrophic plate count bacteria in asbestos and polyethylene pipes in drinking water distribution system. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 24(4), pp.1138-1149.
- [15]. Foulon, A., Laksimi, A., Lemaître, C. and Favergeon, J., 2014. Use of acoustic emission technique for in service evaluation of the mechanical integrity of equipment GRP (Glass reinforced plastic). In *16th European Conference on Composite Materials*.
- [16]. ASSOCIATION, N.O.A.G., Norwegian Oil and Gas Association Recommended Guidelines for NDT of GRP pipe systems.
- [17]. Norway, S., Fabrication and installation of GRP piping systems, in NORSOK STANDARD M-622.2005.

## بازرسی بر مبنای ریسک اجزای کامپوزیتی در صنایع نفت و گاز

میثم نجفی ارشادی<sup>۱</sup>، مهدی اسکندرزاده<sup>۱\*</sup>، علی کلاکی<sup>۲</sup>

۱. گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران.

۲. دپارتمان حفاظت فنی و خوردگی، شرکت نفت مناطق مرکزی ایران، تهران، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: [m.eskandarzade@uma.ac.ir](mailto:m.eskandarzade@uma.ac.ir)

### چکیده:

هدف از فعالیت های بازرسی فنی اطمینان از کارکرد اجزاء در شرایط ایمن می باشد. در حال حاضر، رویکرد اصلی در بخش بازرسی فنی حرکت به سمت استراتژی های بازرسی با صرفه اقتصادی و نیز قابلیت اطمینان بالا می باشد. بازرسی بر مبنای ریسک (RBI) فرایند ایجاد برنامه بازرسی بر اساس دانشی است که از ریسک خرابی تجهیز بدست می آید. بطور کلی روش RBI مبتنی بر ترکیب دو عنصر احتمال خرابی در نتیجه آسیب، کاهش کارایی و یا تخریب تجهیز و پیامدهای چنین خرابی ها می باشد. RBI به افزایش ایمنی واحد و کارخانه کمک کرده، هزینه ها را کاهش و حفاظت از محیط زیست را بهبود می بخشد. هم اکنون روش RBI به عنوان بخش مرکزی بسیاری از استراتژی های بازرسی در صنعت نفت و گاز ارزیابی می شود. با این حال، استفاده از RBI در اجزای غیر فلزی کمتر مورد مطالعه قرار گرفته شده است. لذا در این مقاله، به ارزیابی ریسک اجزای GRE / GRP پرداخته شده است. اجزای کامپوزیتی به طور گسترده در سیستم های انتقال و ذخیره آب (شامل پساب، فاضلاب و آب شستشو) استفاده می شود. در این مطالعه، مکانیزم های مختلف خرابی در اجزای کامپوزیتی مورد بحث قرار گرفته شد. نتایج ارزیابی RBI نشان داد که اجزای کامپوزیتی این مطالعه بایستی در سال دوم پس از شروع بهره برداری مورد بازرسی قرار گیرند. از آنجا که بر اساس ارزیابی صورت پذیرفته متوسط ریسک کلی اجزا کم می باشد، بنابراین بازرسی چشمی برای دوره های سه الی پنج ساله برای لوله ها و مخازن غیر فلزی این مطالعه پیشنهاد شده است.

کلمات کلیدی: بازرسی فنی، مخازن GRE/GRP، بازرسی بر مبنای ریسک، خوردگی.

## Material Selection Strategy for Corrosion Control in Iranian Upstream Oil and Gas Industry

Mehdi Eskandarzade<sup>1\*</sup>, Ali Kalaki<sup>2</sup>, Majid Safajou Jahankhanemlou<sup>3</sup>, Meysam Najafi Ershadi<sup>1</sup>

1. Department of Mechanical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran.
2. Head of Technical and Corrosion Protection, Iranian Central Oil Fields, Tehran, Iran.
3. Department of Chemical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran.

Corresponding author Email address: m.eskandarzade@uma.ac.ir

### **ABSTRACT**

*Material selection process is one of key stages in integration assurance of the system. Some important parameters in selecting suitable materials for using in a specific working and environmental condition include: design pressure and temperature, weldability, costs and corrosion concerns. Nowadays, the last one attracted attentions of the both researchers and owners. Codes like ISO 21457 necessitate providing Material Selection Procedure Report before proceeding next steps of the project. Without any specific material selection procedure; the material selection process will be a complex and confusing task because of the diversity in codes and fluid service conditions. The aim of this study is to introduce researchers and engineering with corrosion concerns especially in CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and salt contained services and the solutions which are normally employed in Iranian upstream oil industry to tackle with these problems. Towards, environmental deterioration problems in Iranian oil and gas fields are discussed and the related treatments are presented.*

**Keywords:** Material selection, Corrosion, Oil and Gas industry, Piping, Corrosion management.

## 1. INTRODUCTION

Pipes, fitting, valves and other products which are used in oil and gas well-head and production lines shall be selected in a way that to withstand internal pressures due to service fluids, beside of the external loads by bending, tension and/or temperature expansion/contraction. ASME SEC VIII describes the rules for construction of the pressurized products [1]. In addition to mechanical strength evaluation, these products should assure the integrity of the system for whole design life. It means that they should be selected enough strong to eliminate corrosion attacks by the environmental conditions and moreover to resist against the internal and external corrosive environment. The importance of corrosion controlling in oil and gas industry is very clear and many studies dedicates to investigate different aspects of corrosion phenomena in energy transportation systems via pipes [2]. There are plenty of steel materials with different corrosion resistance characteristics. The material composition and even the fabrication method of the product are very important in corrosion rate during the service. The effect of Chromium on corrosion behavior of Low-alloy Steel has been studied by Zhou et al [3]. According to their report, the increase of chromium content results in the improvement of corrosion resistance of the Low-alloy Steel. Assessment of localized corrosion in carbon steel is reported by Nasirpouri et al. [4]. Effects of chloride content on CO<sub>2</sub> corrosion of the carbon steel in simulated oil and gas well environments is investigated by Liu et al. [5].

Also, there are several researchers which have used theoretical models to investigate the effect of influencing parameters in the integrity of the pipeline/piping systems. Shabarchin [6] have assessed the risk of seismicity and the internal corrosion on the oil and gas pipeline infrastructure. Zhou et al. [7] have tried to estimate the probability of the corrosion failure in petroleum industry using fuzzy logic method.

Choosing among materials to manage corrosion rate needs very careful understanding of the working conditions specially the severity of the service fluid. In Iran in order to calculate the severity of the service fluid, Drill Stem Test (DST) [8] is normally used to identify the fluid composition of the reservoir. The result of these tests usually lists the H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, salt, and other fluid content of the crude oil or gas. In addition to the fluid service severity, other criterion such as the safety and easy-to-repair level should be considered in material selection process. As a rule of thumb it should be taken extra attentions for products which are used in hard to repair locations.

The corrosion management in oil and gas industry is a continuous process from design and construction to operations [9]. It is also a team effort that involves a range of expertise from corrosion engineers, materials specialists, reservoir engineers, and process engineers. This study concentrated on the corrosion measures which are taken in Iranian Oil and Gas fields during material selection process. These measures are normally taken based on international codes as well as the long term experience of the Iranian National

Oil Company. The focus of this study is on low carbon steel alloys and their internal corrosion problems. Towards, the most frequent aggressive environments in Iranian Oil and Gas wells; such as  $H_2S$ ,  $CO_2$ , chloride contents and their corrosion mechanisms will be discussed and the related treatments will be described.

## 2. CORROSION STUDY

Corrosion study is an inevitable part of material selection process. It usually considers both erosion and corrosion mechanisms. Production of sands and other solids are common in most of oil and gas wells. Therefore, the presence of the simultaneous erosion and corrosion mechanisms during the service life is very common. The aim of corrosion study is to find that how much the fluid service is corrosive and aggressive for the materials. Corrosion evaluations and calculations can be based on the well-known corrosion models (such as Sell model, Norsok) [10], laboratory tests or field experiences. Using last method requires the well-documented successful experience of the material usage at the specific service fluid condition for at least two years. According to NACE MR0175, if it is the case, the usage of the same material at the similar service condition is acceptable. Most of the crude oil and gas production lines in Iran can be categorized as wet hydrocarbons. For this type of fluid services the possible corrosion mechanisms for carbon steels are listed in Table 1 which should be considered in corrosion evaluations. To do so, firstly the composition of the production fluid should be understood. Table 3 indicates a typical composition of the production fluid in Central Oil Fields of Iran.

Table 2 has been obtained from DST results. Normally, fluid samples, reservoir pressure, formation properties, productivity estimates including flow rate and hydrodynamic information are the data can be obtained from a DST. According to the results from this test, the oil and gas fields can be categorized as sour or sweet services. In next sections corrosive compounds in oil and gas fields are described and the fundamental for material selection in Iranian Companies are presented.

**Table 1. Corrosion Mechanisms which are possible in Oil and Gas industry**

Corrosion Mechanism	Corrosion Mechanism (Continue)
General Corrosion due to $CO_2$ & $H_2S$	Pitting
SSC/SCC caused by $H_2S$	Dissolved Oxygen corrosion
HIC/SWC	ASCC
MIC	

### 3. H<sub>2</sub>S CORROSION

#### 3.1 Wet-H<sub>2</sub>S content fluids

If the water exists at the service fluid, then H<sub>2</sub>S damage can be observed at the carbon steel; but the dry H<sub>2</sub>S is not deteriorative. In general, damage rate of the wet-H<sub>2</sub>S is depending on the amount of liquid water and the partial pressure (PP) of the H<sub>2</sub>S. Since, the partial pressure of the H<sub>2</sub>S is directly related to the total pressure of the fluid (Eq. 1); then, it can be concluded that as the working pressure increases, the corrosion rate due to the H<sub>2</sub>S increases, dependently.

$$P_{H_2S} = P_{total} \times Mole\% H_2S \quad (1)$$

Other important factors in corrosion rate of the H<sub>2</sub>S compound are including: in situ pH, H<sub>2</sub>S level, contaminants, temperature. Standard NACE MR0175-P2 has categorized H<sub>2</sub>S content fluids into four regions including Region zero (sweet service), Region 1 (Mild sour service), Region 2 (Medium sour service) and Region 3 (severe sour service) based on in situ PH and H<sub>2</sub>S partial pressure (Figure 1).

**Table 2. Typical reservoir fluid composition for a gas well located in Iranian Central Gas Fields**

Component	Partial Pressure (Bar)
H <sub>2</sub> S	4.34
CO <sub>2</sub>	5.40
N <sub>2</sub>	26
C <sub>1</sub>	127
C <sub>2</sub>	8.40
C <sub>3</sub>	3.47
ISO-C <sub>4</sub>	0.78
N-C <sub>4</sub>	1.50
ISO-C <sub>5</sub>	0.70
N-C <sub>5</sub>	0.62
C <sub>6</sub>	1.05
C <sub>7+</sub>	3.44
<b>Total</b>	<b>100</b>
<b>C<sub>7+</sub> Properties</b>	
<b>Specific gravity</b>	0.76
<b>Molecular weight</b>	121.02
<b>Fluid Properties</b>	
<b>API</b>	
<b>TEMP (°F)</b>	170
<b>GOR (SCF/STB)</b>	29.82

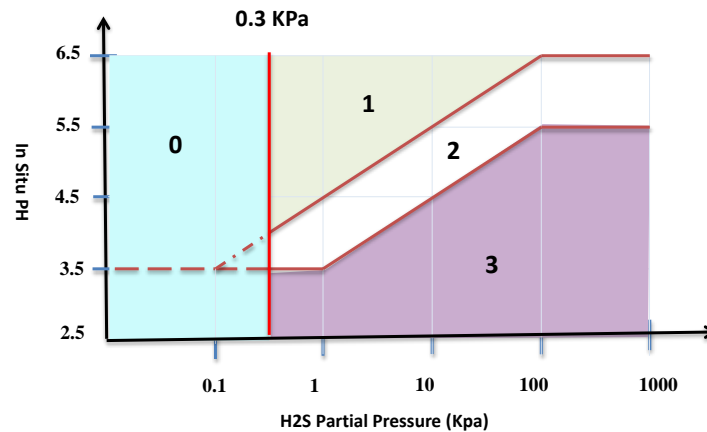


Fig. 1. H<sub>2</sub>S environment severity for SSC cracking in carbon steels [11]

### 3.2 Wet-H<sub>2</sub>S induced damages

Deterioration of metal due to contact with hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) is called sour corrosion. Hydrogen sulfide when dissolved in water produces a weak acid, its general corrosion is rarely a problem [12]; but it is the source of atomic hydrogen and known to be the main reason for the occurrence of the several types of cracks. Major defects induced by hydrogen sulfide are illustrated in Figure 2. Among all defects, SSC is the most crucial crack type. SSC is the combined influence of hydrogen sulfide and tensile stress. It propagates over the ranges of velocities from 10<sup>-3</sup> to 10mm/h depending upon combination of alloy and the environment involved [14]. Then, this type of cracks can grow very fast and the catastrophic failure can occur in hours/days. SSC is also less likely to be founded during periodic inspection.

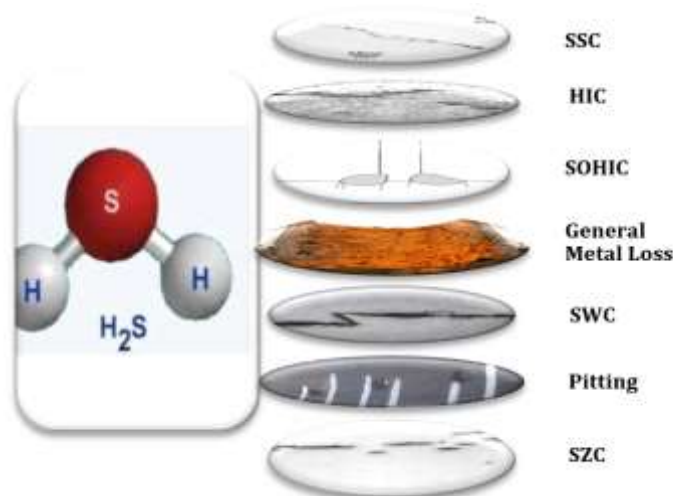


Fig. 2. The hydrogen sulfide induced major defects

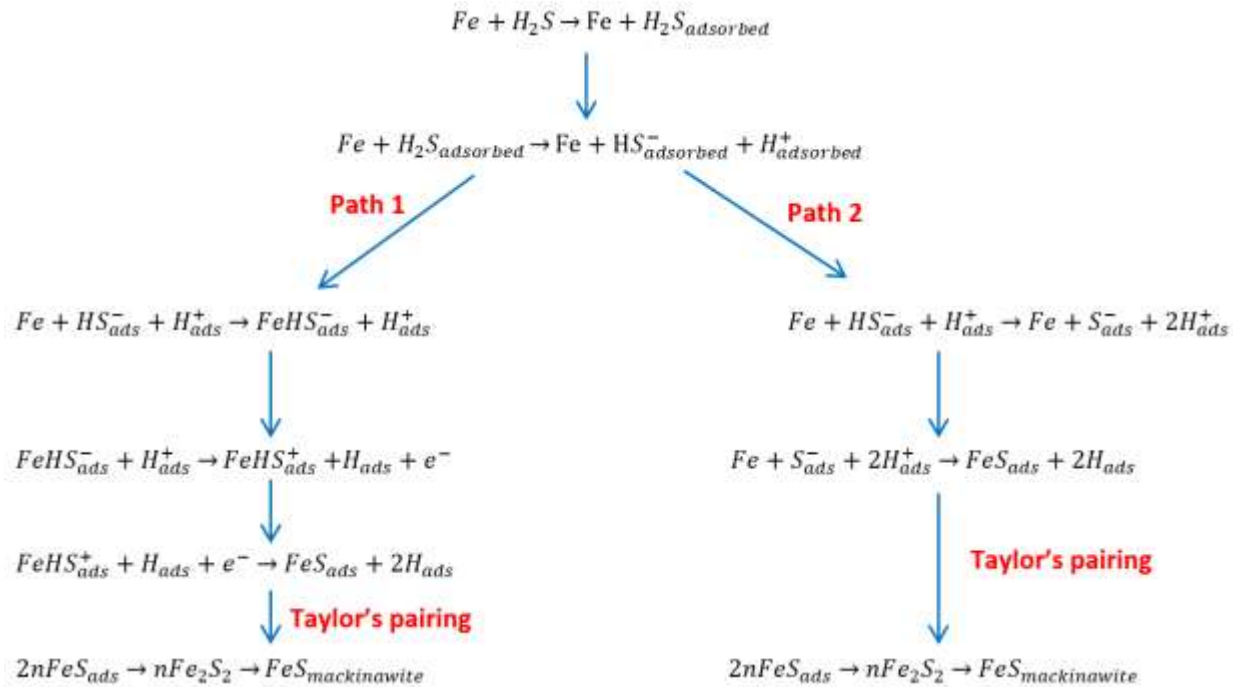


Fig. 3. Proposed mechanism for H<sub>2</sub>S corrosion on steel [13].

For this reason, where the SSC is the probable defect type; choosing SSC resistance materials is the first priority in material selection process.

### 3.3 Mechanism of H<sub>2</sub>S induced defects

The internal corrosion of carbon steel in the presence of hydrogen sulfide represents a significant problem for both oil refineries and natural gas treatment facilities. Surface scale formation is one of the important factors governing the corrosion rate. The scale growth depends primarily on the kinetics of scale formation. In contrast to relatively straight forward iron carbonate precipitation in pure CO<sub>2</sub> corrosion, in an H<sub>2</sub>S environment many types of iron sulfide may form such as amorphous ferrous sulfide, mackinawite, cubic ferrous sulfide, smythite, greigte, pyrrhotite, troilite and pyrite, among which mackinawite is considered to form first on the steel surface by a direct surface reaction [15]. The poorly known mechanism of H<sub>2</sub>S corrosion makes it difficult to quantify the kinetics of iron sulfide scale formation. A probable mechanism for Iron dissolution in aqueous solutions containing H<sub>2</sub>S based on the formation of mackinawite film, as proposed by Sun et al [16] is shown in Figure 3.



## 4. CO<sub>2</sub> CONTENT FLUIDS

Similar with H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> can lead to metal corrosion just at the presence of the liquid water. The comprehensive study of the CO<sub>2</sub> corrosion has been done by European Federation of Corrosion (EFC) and reported as EFC-23. It causes both general and localized corrosion types. Steels are very unstable when exposed with dissolved CO<sub>2</sub> in water; but after a first layer corrosion, stable protective scale of FeCO<sub>2</sub> is produced which hinders the corrosion of internal layers of the metal.

### 4.1 CO<sub>2</sub> induced corrosions (Sweet corrosion)

CO<sub>2</sub> related problems are widely described in publication of European Federation of corrosion [17]. Major corrosion types due to CO<sub>2</sub> are illustrated in Figure 4.

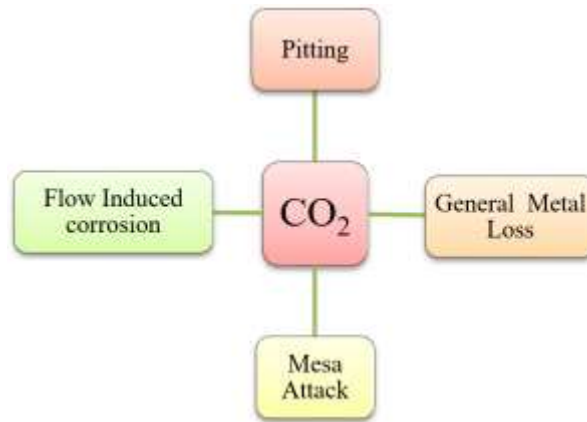


Fig. 4. Major corrosion mechanisms due to CO<sub>2</sub>

#### **General Corrosion:**

Dissolved CO<sub>2</sub> in water reacts with metal and produces Iron Carbonates. This type of corrosion is one of the most critical considerations in calculation of Corrosion Allowances.

#### **Pitting:**

In low speed flows this type of corrosion can occur in any temperature. However, the rate of pitting increases by increasing temperature and the partial pressure of the CO<sub>2</sub>. Depending on chemical composition of the material, there is a given temperature which the rate of the pitting is highest in this temperature; for carbon steels used in oil and gas industry the range of critical temperature is 80-90 Celsius.

#### **Mesa attack:**

Mesa is the name of a mountain in USA and also the special type of pitting is named Mesa because of the shape similarity of this type of pitting with Mesa Mountain. In a special condition (flow speed: 0.1-7 m/sec; temperature: 40-80 degrees; partial pressure of CO<sub>2</sub> greater than 1.5 bars) the Iron Carbonate scale

can be removed due to the contact of solids and the produced locally bare steel surface is corroded and this phenomenon is repeated until the localized Mesa attack with flat bottom and clear edges occurred.

### **Flow induced localized corrosion:**

This type of corrosion is the result of removing of protective scale in a region of previously produced localized corrosions. Hence, a bigger area of the metal is exposed to corrosion.

Most influencing parameters in CO<sub>2</sub> corrosion are including water-cut, water analysis, fugacity of CO<sub>2</sub>. Fugacity of CO<sub>2</sub> is influenced by total pressure and temperature and can be found from Table 2.B13.2 of standard API-RP580 [18]. Also, the calculating of CO<sub>2</sub> corrosion rate can be done using the relations offered in this standard (Eq. 2):

$$CR_{base} = f(T, pH) \cdot f_{CO_2}^{0.62} \cdot \left(\frac{S}{19}\right)^{0.146+0.0324f_{CO_2}} \quad (2)$$

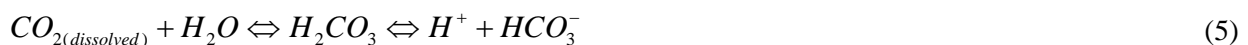
In this equation  $f$  is the fugacity;  $S$  is the shear stress of the fluid. The shear stress of the fluid is calculated as following [18]:

$$S = \frac{f \cdot \rho_m \cdot u_m^2}{2} \quad (3)$$

In this equation  $u$  stands for fluid velocity and  $\rho_m$  is the density of the fluid.

## **4.2 Mechanism of CO<sub>2</sub> induced defects**

Dissolved CO<sub>2</sub> in water produces acid carbonic which is rich of atomic hydrogen. Most common chemical reactions which are common at the presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O are as following[17]:



However, the actual mechanisms of localized corrosion of carbon steels in CO<sub>2</sub> environments are not clear, and there are no rules for its prediction. As discussed before a produced iron carbonate is very protective scale; when this protective scale is locally damaged due to contact of solid particles or the flow of the fluid; the chloride salts can touch the uncoated surface of the steel and the iron chloride is replaced with iron oxide in these regions. As the mole volume of the iron chloride is greater than the mole volume

of the iron oxide; it causes the break of more protective iron carbonate scale and the corrosion extended [19]. Bare areas act as an anode of a galvanic cell where surrounding film-covered areas operate as the cathode. It is assumed that the repetition of this procedure constitutes the localized corrosion mechanism at the presence of wet- $\text{CO}_2$ .

## 5. COMBINED $\text{CO}_2$ AND $\text{H}_2\text{S}$ CONTENT FLUIDS

Corrosion mechanism and  $\text{H}_2\text{S}$  induced cracks changes by changing in PH level of the fluid. The presence of both  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  cause to reduction in PH level of the fluid and hence, increase the severity of the corrosive environment and consequently the occurrence of the crack and other defects. The value of in situ PH can be obtained using Figure 5. It should be noted that if the fluid is containing bicarbonate ions or other influencing elements, fig. 5 is not valid and other suitable curves should be employed. The presence of small concentrations of  $\text{H}_2\text{S}$  can have a significant effect on  $\text{CO}_2$  corrosion; this is because iron sulfide can precipitate as the corrosion product in  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  environments. Depending on the exposure conditions, different forms of  $\text{FeS}$  can form and their specific corrosion protectiveness may be different. There are currently no generally accepted prediction algorithms for any form of  $\text{H}_2\text{S}$  corrosion. There are also still a number of unknowns about the corrosion reactions that lead to pitting, which is the most common mode of sour service equipment failure. To determine how much  $\text{H}_2\text{S}$  is required to turn a system from sweet to sour corrosion, different rules of thumb have been used. In the 1980s, Dunlop et al. proposed the use of a  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  ratio of 500 at  $25^\circ\text{C}$  to determine whether the corrosion product will be  $\text{FeCO}_3$  or  $\text{FeS}$ . For values  $>500$ , the product will be  $\text{FeCO}_3$  and  $<500$  the product will be  $\text{FeS}$ . Other authors proposed a ratio of  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  lower than 20 to have sour corrosion, while a mixed regime is considered when the ratio ranges between 20 and 500 and sweet corrosion for values higher than 500.

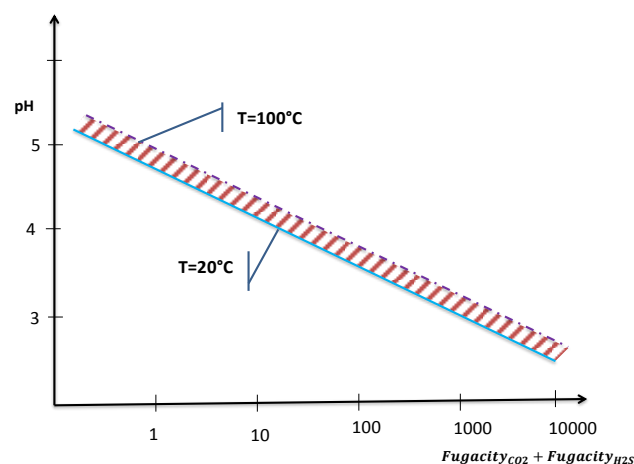


Fig. 5. In situ pH of the condensed water under the  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  pressure [11]

**Table 3. Material selection rules for different fluid condition**

Corrosive media	Possible failure type	Actions
<b>H<sub>2</sub>S (Partial pressure lower than 0.05 bar)</b>	General Corrosion	Generally, no action needed for H <sub>2</sub> S content, however, the following should be noted: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Design should be based on other corrosive element types.</li> <li>- Avoid using materials susceptible for SSC and HSC.</li> <li>- Avoid using steels with yield strength greater than 965 MPa; if is inevitable, SSC and HSC tests are required.</li> <li>- Extra attention should be made for crack possibility in high concentrated load points.</li> </ul>
<b>H<sub>2</sub>S (Partial pressure greater than 0.05 bar)</b>	SSC, pitting, HIC, SOHIC, SWC, SZC, general corrosion.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Selection of material based on Appendix A of Standard NACE MR0175 P2 or using other methods of material selections in this standard.</li> <li>- Hardness in welding zone should be controlled according to NACE MR0175 P2; Table A.1. In general, the hardness of the heat affected zone and other sections should not be greater than 22 RC; otherwise Post Weld Heat Treatment is required.</li> </ul>
<b>CO<sub>2</sub> partial pressure less than 0.5 bar (Low risk)</b>	General corrosion	No special action is needed.

**Table 3. Material selection rules for different fluid condition (Cont'd)**

Corrosive media	Possible failure type	Actions
<b>CO<sub>2</sub> partial pressure in the range of 0.5 to 2 bars (Medium risk)</b>	General corrosion	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Higher Corrosion allowance should be considered.</li> <li>- Maximum weld metal penetration should be 0.5mm.</li> <li>- It is recommended using copper content filler metals for root welding (e.g. AWS-7018-G)</li> <li>- Using of suitable inhibitors</li> </ul>
<b>CO<sub>2</sub> partial pressure greater than 2 bar (High Risk)</b>	General Corrosion, Pitting, Mesa attack, flow induced attack.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Corrosion Resistant Alloys should be used</li> <li>- Maximum weld metal penetration should be 0.5mm.</li> <li>- It is recommended using copper content filler metals for root welding (e.g. AWS-7018-G)</li> <li>- Using of suitable inhibitors</li> </ul>
<b>Combined H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S&lt;20)</b>	Depends on H <sub>2</sub> S partial pressure	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Related H<sub>2</sub>S partial pressure measures should be considered.</li> </ul>
<b>Combined H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S&gt;20)</b>	Depends on CO <sub>2</sub> partial pressure	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Related CO<sub>2</sub> partial pressure measures should be considered.</li> </ul>

A review of a wide number of field cases reports quantitative information about sour weight loss corrosion and proposes possible mechanisms. The fluid corrosiveness is classified into three categories, from a negligible corrosiveness which constitute about 40%–50% of the cases (both in oil and gas production), to a moderate one (typically within 1 mm/year) in most of other cases, and lastly to a very severe corrosion (10 mm/year, even in apparently mild conditions) in a few cases. The flow velocity and flow regime are shown to be the most leading factors of the transition between negligible and intermediate and severe corrosion categories. Very severe corrosion cases require “pit promoters” (sulfur, oxygen, and bacteria) and a “galvanic effect” with surrounding non-corroding surfaces. On the other hand, the H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> partial pressure as well as the pH or the H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> ratio does not influence the corrosion likelihood if the CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S ratio is lower than 20.

## 6. DISCUSSION

Different types of corrosion environment needs different measures in order to mitigate the metal loss phenomena and consequent failures. Both the material composition of the product and the product fabrication method are important in corrosion behavior of the metals. For example for flat-rolled carbon steel the inclusion places can be the HIC/SWC initiation points. Hence, for this type of material when used in sour service related HIC/SWC evaluation tests should be done [11]. Chrome is very important element for CO<sub>2</sub> corrosion control and about 0.5-1% Chrome can substantially improve the CO<sub>2</sub> corrosion rate of the material. Other elements which can enhance the resistance of material against CO<sub>2</sub> attacks are including Nickel, Molybdenum and Cobalt. However, the optimum selection of the material is not enough for corrosion control. There are other supplementary methods that can mitigate different types of corrosion. Using inhibitors such as glycol and methanol can reduce the rate of corrosion up to 90%. However, inhibitors cannot relief the SSC type failures. Table 3 indicates the actions which normally are taken against the most common corrosive media. In addition to information provided in Table 3; these rules also should be considered in material selection for different situations.

- Metallic coatings (electroplated and electroless plated), conversion coatings, plastic coatings and linings are not acceptable for preventing SSC [20].
- Overlays applied by thermal processes such as welding, silver brazing, or spray metallizing systems are acceptable if they comply with one of the following requirements [20].
- Quenched and Tempered and Tempered products have better SSC resistance [21].

## 7. CONCLUSION

In this paper, the most common corrosion problems in upstream facilities of Iranian Central Oil Fields (I.C.O.F) are discussed. The corrosion mechanisms are described and the special strategies which experts in I.C.O.F are using during material selection process are elaborated. According to above discussion  $H_2S$  and  $CO_2$  are the most corrosive media in oil and gas fields. While  $H_2S$  leads to localized damages;  $CO_2$  causes variety of problems such as localized or general corrosion. However;  $H_2S$  induced cracks are very dangerous and mitigation is much critical for this type of corrosive media.

## REFERENCES

- [1]. A. Boiler, 1998, ASME Boiler and Pressure Vessel Code: An International Code, American Society of Mechanical Engineers,
- [2]. Hopkins, P. (2014). Assessing the significance of corrosion in onshore oil and gas pipelines. In *Underground Pipeline Corrosion* (pp. 62-84). Woodhead Publishing.
- [3]. Z. Peng, J.-m. Liang, F. Zhang, H.b. Wu, T. Di, (2015) *Journal of Iron and Steel Research, International*, 22 7, 630-637.
- [4]. Nasirpouri, F., Mostafaei, A., Fathyunes, L., & Jafari, R. (2014). Assessment of localized corrosion in carbon steel tube-grade AISI 1045 used in output oil-gas separator vessel of desalination unit in oil refinery industry. *Engineering failure analysis*, 40, 75-88.
- [5]. Liu, Q. Y., Mao, L. J., & Zhou, S. W. (2014). Effects of chloride content on  $CO_2$  corrosion of carbon steel in simulated oil and gas well environments. *Corrosion Science*, 84, 165-171.
- [6]. Shabarchin, O., & Tesfamariam, S. (2017). Risk assessment of oil and gas pipelines with consideration of induced seismicity and internal corrosion. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 47, 85-94.
- [7]. Zhou, Q., Wu, W., Liu, D., Li, K., & Qiao, Q. (2016). Estimation of corrosion failure likelihood of oil and gas pipeline based on fuzzy logic approach. *Engineering Failure Analysis*, 70, 48-55.
- [8]. Bredehoeft, J. D. (1965). The Drill-Stem Test: The Petroleum Industry's Deep-Well Pumping Test a. *Groundwater*, 3(3), 31-36.
- [9]. Dawson, J. L., John, G., & Oliver, K. (2010). *Management of corrosion in the oil and gas industry*.

- 
- [10]. S. Olsen, CO<sub>2</sub> Corrosion Prediction by Use of the Norsok M-506 Model-Guidelines and Limitations, in Proceeding of NACE International.
- [11]. N. MR, ISO 15156, (2001).
- [12]. R. D. Kane, M. S. Cayard, Proceeding of NACE.
- [13]. Koteeswaran, M. (2010). CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S corrosion in oil pipelines (Master's thesis, University of Stavanger, Norway).
- [14]. L. T. Popoola, International Journal of Industrial Chemistry, 4 35 (2012) 1-15,.
- [15]. S. Wei, S. Nestic, NACE Corrosion. Paper, No. 07655, 2007.
- [16]. W. Sun, A. Marquez, G. Botte, (2008) Institute of Corrosion and Multiphase Technology.
- [17]. E. Publication, CO<sub>2</sub> Corrosion Control in Oil and Gas Production - Design Considerations, EFC-23.
- [18]. R. API, 580 Recommended Practice for Risk-Based Inspection, American Petroleum Institute, Washington, DC, (2009).
- [19]. D. Davies, G. Burstein, Corrosion, 36 8 (1980) 416-422.
- [20]. N. S. MR, Houston, TX: NACE, (2000).
- [21]. E. Publication, Guidelines on Materials Requirements for Carbon and Low Alloy Steels for H<sub>2</sub>S-containing environments in Oil and Gas Production, EFC-16.

## Selection of Economically Optimum Operating Conditions in Complex Distillation Systems for NGL Fractionation Processes

Amin Tamuzi <sup>1</sup>, Norollah Kasiri <sup>1\*</sup>, Amirhossein Khalili-Garakani <sup>1,2</sup>

1. Computer Aided Process Engineering (CAPE) Laboratory, School of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology, Narmak, Tehran 1684613114, Iran.
2. Chemistry & Process Engineering Department, Niroo Research Institute, Tehran 1468613113, Iran.

Corresponding author Email address: capepub@cape.iust.ac.ir

### **ABSTRACT**

*Implementation of innovative distillation systems in multicomponent distillation design is a complex task because of multitude design variables. Operating pressure is one of the most prominent and effective variables in the distillation columns, which affects capital and operating costs directly. Many heuristic and optimization based methods are presented to find optimal operating conditions of distillation columns. Since the natural gas liquids, NGL, fractionation process is a costly and an energy demand intensive process, the design and operation of these units may affect many important petrochemicals supply chain and whole natural gas processing plant. Herein a comparison has been made between an easy to use heuristic design method and a stochastic based optimization method with genetic algorithm to design the simple and complex multicomponent distillation columns sequences for NGL fractionation processes. The results demonstrate the heuristic method is faster but in complex distillation systems, is inaccurate. In the studied case of the NGL fractionation process, the calculated column pressure by a heuristic method showed up to 40% different in comparisons against stochastic optimization results. This error leads to a 3% increase of the total annual costs in the heuristic method, which may have a significant impact on the final design and change the evaluation distillation scenarios because of cumulative error effects.*

**Keywords:** NGL fractionation, Operating pressure, Multicomponent distillation, Process optimization, Heuristic.



## 1. INTRODUCTION

Separation processes are necessary in many (petro-) chemical processes and account for an estimated up to 70% of plant operations and capital costs [1]. Over the recent decades, because of the increasing energy costs and importance of greenhouse gas emissions reductions, improving the gas processing and petrochemical processes have been widely studied [2] and [3]. Increasing the process efficiency by using sustainable designs for conventional processes is a prominent solution for the global warming problem [4]. One of the energy demanding processes is the natural gas liquids (NGL) fractionation process. The natural gas obtained from field processing units after dehydration and treating, passes the NGL extraction unit and NGL enters the fractionation unit as under pressure feed stream [5]. The objective of this unit is fractionating the hydrocarbons with a train of distillation columns. The main products of this process are ethane, propane, butanes, and condensate which are separated by three distillation columns in a direct arrangement as the conventional design [6]. Innovative designs for this process are studied for using complex distillation columns, replacement by divided wall columns and effect of the operating variables in the design stage [7] and [8].

The high number of variables in the design of distillation columns such as pressure, reflux ratio, number of stages, feed and side streams stage locations and stream flow rates bearing about a complex design problem. In addition, the economic design and optimization of distillation systems are complicated because of dealing with non-convex cost functions and the trade-off between capital and operating costs [9]. Pressure has a major influence on capital cost in terms of allowable stress of materials and wall thickness also on operating costs because of phase equilibrium and column temperatures, which affect utility costs and process configurations. Since the low-temperature distillation is preferred, columns pressures are determined by a desire to use the cold utility in the condenser as a heuristic rule [10]. Following this rule leads to the use of the inexpensive cold utility at the lowest possible pressure. On the other hand, the increase of the column pressure increases the bottom temperature and that may lead to high-pressure steam demand in reboilers. Higher column pressure equivalent to higher capital costs, interactions not considered in heuristic pressure determination methods. Accordingly, the optimization-based methods are developed to solve the current issue use stochastic optimization to minimize a desired objective function like total annual costs [11].

Finding the optimal operation conditions is very important in multicomponent distillation systems, especially in complex distillation configurations because of the reciprocal influence of operating variable, which brings about a complex problem. In the NGL fractionation processes, the desired pure products are separated in a multicomponent distillation system. The simple and complex competitive distillation

sequences are presented for four-component distillations in which the simple sequences are used as simple distillation columns with one reboiler and condenser, one feed and two products and complex sequences are used as complex columns with more than one feed and side stream products [12]. Herein a comparison was made between the heuristic method and genetic algorithm (GA) optimization for simple and complex four-component distillation systems in order to investigate the effects of operating pressure on the total annual costs in the NGL fractionation process.

## 2. METHODS

As mentioned, the pressure is the most influential variable on the operating condition of the distillation systems and should be determined in the first design stage. The utilized heuristic method for operating pressure selection starts the analysis algorithm for the first column of the sequence and increases the operating pressure from atmospheric pressure to maximum allowable pressure (2861 kPa in this case) and calculate the condenser temperature to find the inexpensive cooling water or refrigerant based on the table 1a values. The procedure is repeated for other distillation columns of the sequence and the operating pressures are determined. The heuristic approach studies the operation conditions of the columns individually and does not consider the reciprocally influencing effects of columns on the sequence.

**Table 1. Utility specifications and costs [13]**

<b>a) Cooling utilities</b>			
Utilities	Temperature (°C)		Price (\$/GJ)
Cooling water	25		0.675
Refrigerant1	-12		6.470
Refrigerant2	-35		13.17
Refrigerant3	-68		23.30
<b>b) Heating utilities</b>			
Utilities	Pressure (kPa)	Temperature (°C)	Price (\$/ton)
Low pressure steam	350	148	13.20
Medium pressure steam	1050	185	15.30
High pressure steam	3100	238	17.60

The optimization-based approach, analyzes all columns of the sequence simultaneously by the genetic algorithm. The optimization variables are the operating pressures of the columns and the objective function of minimization is the total annual cost (TAC) of the sequence. The TAC (\$/year) is calculated by Eq. 1 where  $C_{cap}$  is the capital cost,  $C_{op}$  is the operating cost,  $i$  is the interest rate (0.1) and  $n$  is the plant lifetime (10 years). The capital cost of a column is calculated by the summation of condenser cost (Eq. 2), reboiler cost (Eq. 3), vessel cost (Eq. 4) and tray costs for sieve trays (Eq. 5) where  $A$  ( $m^2$ ) is the heat exchange area,  $W$  (kg) is the vessel weight,  $D_i$  (m) is the column diameter and  $N_T$  is the number of trays [13]. The column diameters for shortcut distillation columns are calculated by Eq. 6 where  $V$  is the vapor flow rate,  $RR$  is the reflux ratio,  $T_D$  is the distillate temperature and  $P$  is the column pressure [14].

$$TAC = C_{cap} \times \frac{i(i+1)^n}{(i+1)^n - 1} + C_{op} \quad (1)$$

$$C_{cond} = \exp\{11.4185 - 0.9228[\ln(10.76A)] + 0.09861[\ln(10.76A)]^2\} \quad (2)$$

$$C_{reb} = \exp\{12.3310 - 0.8709[\ln(10.76A)] + 0.09005[\ln(10.76A)]^2\} \quad (3)$$

$$C_V = \exp\{10.5449 - 0.4672[\ln(W)] + 0.05482[\ln(W)]^2\} \quad (4)$$

$$C_T = 468 \exp(0.486 \times D_i) \times N_T \quad (5)$$

$$D_c = \left[ \left( \frac{4}{\pi V} \right) \times (D) \times (RR + 1) \times (22.4) \times \left( \frac{T_D}{273} \right) \times \left( \frac{1}{P} \right) \times \left( \frac{1}{3600} \right) \right]^{0.5} \quad (6)$$

Hyper-parameters of the GA such as population size and crossover fraction are optimized based on the order of issue and the optimization problem is solved multiple times to assure the results are globally optimum. The Winn-Underwood-Gilliland equations within the Aspen plus shortcut simulator are used to carry out the simulation of distillation sequence using Peng-Robinson equation of state. The simulation of the complex configurations is carried out by decomposing the complex distillation columns into simple thermodynamically equivalent units [15]. The GA toolbox of the Matlab manipulates the simulator through Aspen-Matlab linking methods. The GA generates a population of operating pressures for all distillation columns and sends to Aspen plus simulator. The Aspen plus solves the simulation for fixed feed and products specifications and calculates the heat duties, temperature profiles, number of trays and reflux ratio

for all columns. The simulation results are transferred to the Matlab where the GA calculates the TAC. These calculations continue until the GA is converged to the optimum TAC of a sequence.

The distillation column sequences for four-component systems with three distillation columns are illustrated in Fig. 1. In these sequences, the feed stream is demonstrated by {F} and distillate, bottom, and side stream products are demonstrated by {I}, {II}, {S} respectively. The possible simple and complex distillation scenarios are generated by the separation matrix algorithm [16].

### 3. CASE STUDY

A significant portion of natural gas is NGL, which has a high economic value. The NGL fractionation process separates the ethane, propane, butanes, and condensate with the desired specification from natural gas liquids feedstock with three distillation columns. The feed and the products specifications of this process are shown in table 2. The feed stream pressure and temperature are 4238 (kPa) and 29.4 (°C) respectively. The main products are specified by A as ethane-rich product with 0.99% recovery of methane and ethane, B with 0.98% propane purity, C with 0.98% isobutene and normal butane purity and D as condensate with 0.99% pentanes recovery. The feed and products specifications are kept the same in all distillation scenarios.

**Table 2. Feed conditions and product specifications of NGL fractionation process [6]**

Components	Feed (kmol/hr)	A (molfrac)	B (molfrac)	C (molfrac)	D (molfrac)
Methane	61.9	0.02			
Ethane	2901.1	0.97	0.01		
Propane	1980.3	0.01	0.98	0.01	
i-Butane	461.4		0.01	0.31	
n-Butane	984.4			0.67	0.01
i-Pentane	286.4			0.01	0.36
n-Pentane	202.5				0.26
n-Hexane	203.9				0.26
n-Heptane	90.9				0.11

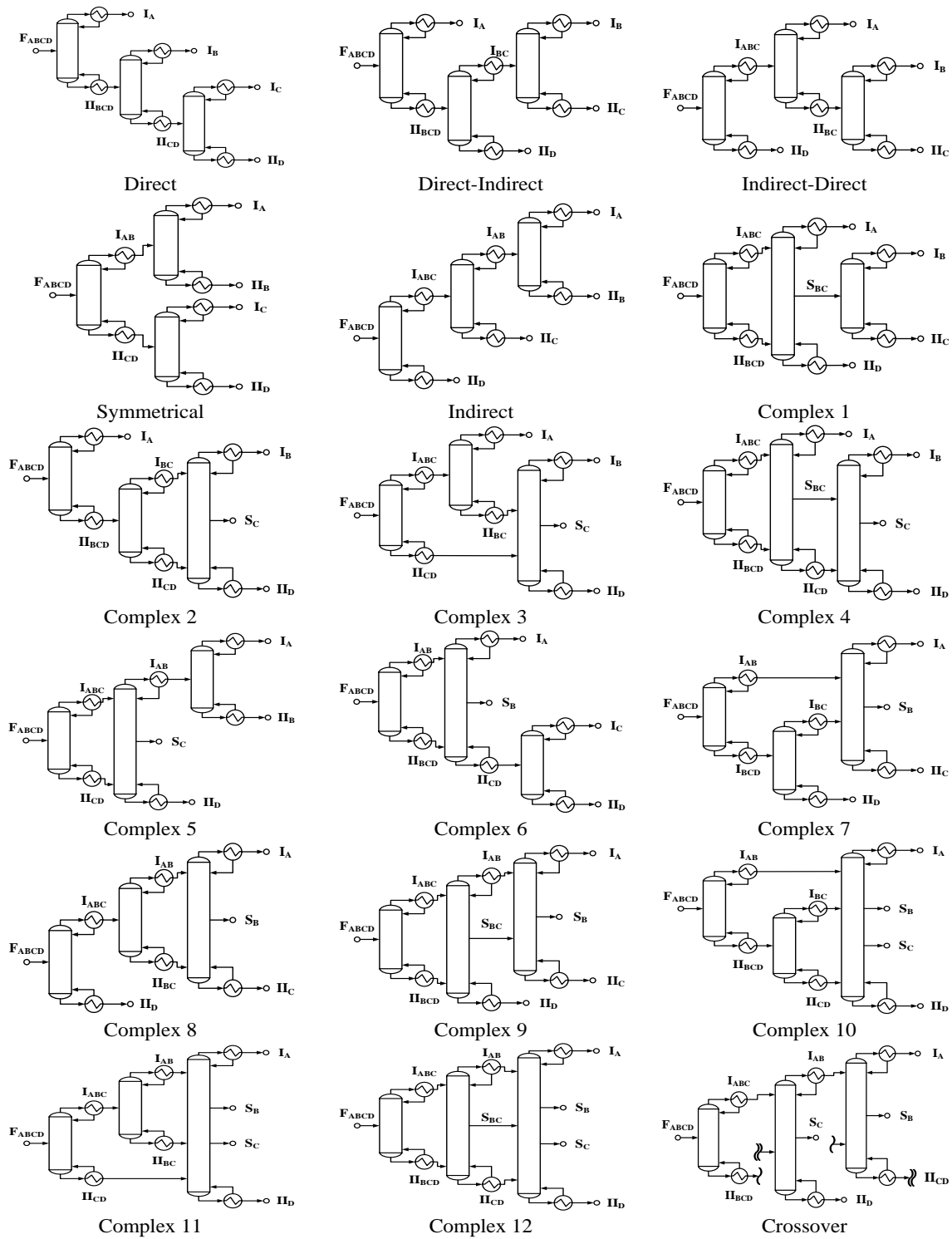


Fig. 1. Distillation columns configurations for four-component systems

#### 4. RESULTS AND DISCUSSIONS

The columns operating pressures are calculated by heuristic and stochastic methods for all simple and complex distillation scenarios. The TAC function is calculated for each sequence in the optimum pressure of two methods and the results shown in Fig. 2. In the heuristic method, the pressure of each column changed from atmospheric pressure (101 kPa) with a step size of one kPa to find the suitable condenser utility type. The sequence pressure is calculated simultaneously for all columns to minimize the TAC of the sequence in the GA method. The population size of the GA is 50 individuals in each generation and crossover fraction is 0.8. The results of the two methods for simple sequences including direct, direct-indirect, indirect-direct, symmetrical and indirect are reasonably similar. In the complex sequences, some of the calculated pressures by the two methods are different. These differences lead to different TACs. In all cases, the TAC of the GA is less than or equal to the heuristic method result. The largest differences are observed in Complex4, Complex9, Complex11, Complex12 and Crossover sequences. The computational time for each sequence in the heuristic method has been one-sixth of the genetic algorithm.

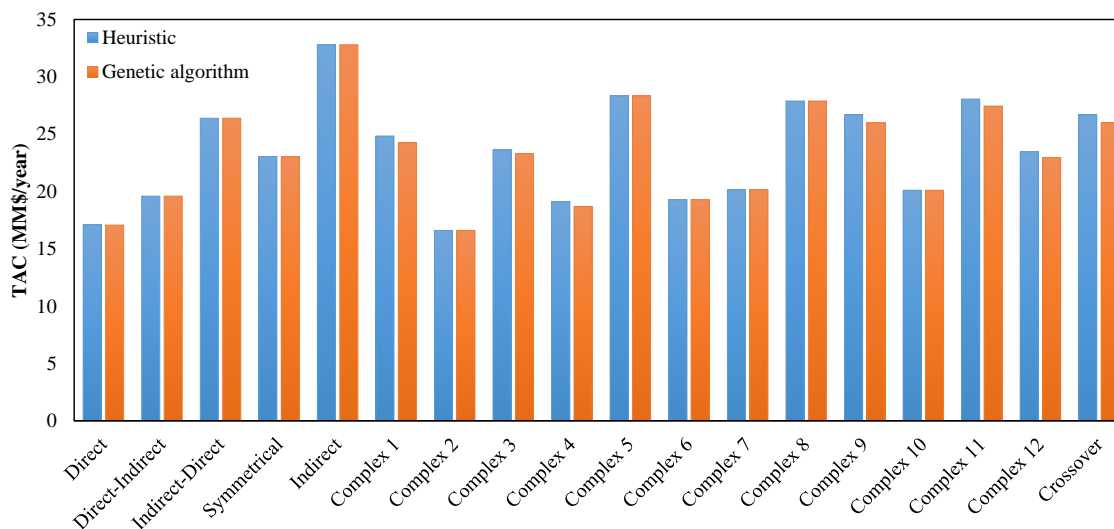


Fig. 2. The calculated TAC from heuristic and genetic algorithm methods for distillation sequences

The Complex9 sequence is illustrated in Fig. 3a. The calculated TAC for this sequence by the heuristic method is 3% greater than GA results. Fig. 3b shows the columns operating pressure of this sequence. The second and third columns pressures are the same in two methods. For the first column, the heuristic algorithm has been stopped in 1650 kPa but the GA has chosen 2860 kPa as optimum pressure. A closer look at the effect of the first column's operating pressure on the column and the configuration performance has been made.

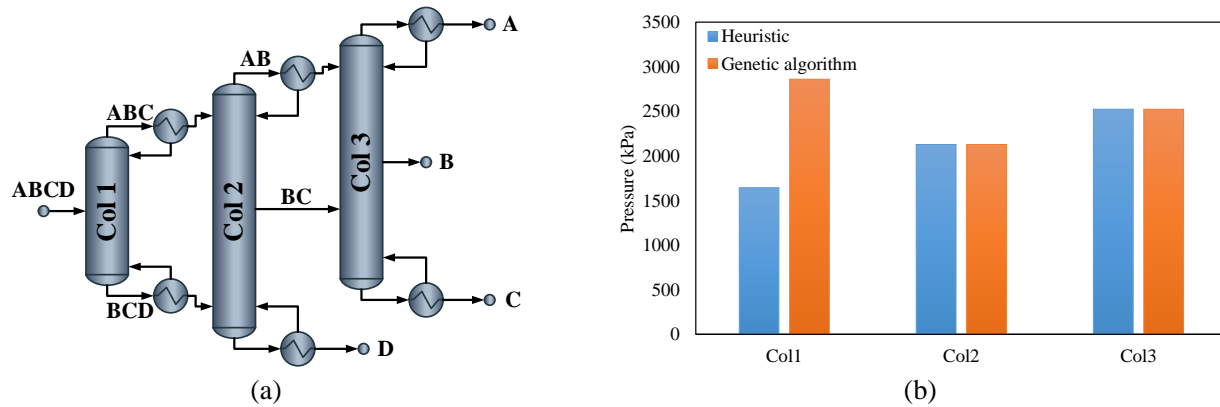


Fig. 3. The sequence with highest error (a) and calculated column pressures by two methods (b)

The first column (Col1) of the sequence shown in Fig. 3a is used as a pre-flash column to separate all of A component with a part of B, C components as non-sharp distillate stream and all of the condensates (D) with a part of B, C as non-sharp bottom product. The Col1's products are the feed streams of other columns of the sequence. The impact of this column operating pressure on the condenser and reboiler temperature is shown in Fig. 4. The dotted lines illustrate the temperature of each utility which can be used as heating or cooling proposes in the reboiler and condenser. The low-pressure steam can be used in reboiler for all of the pressure range, but the condenser utility is interdependent to the column pressure. Increasing the column pressure increases the condenser and reboiler temperature and makes possible using the inexpensive utility in the condenser. Because of the non-sharp separation in the Col1, the reboiler temperature is always lower than low-pressure steam but for the separation of heavier hydrocarbons, the trade-off of reboiler and condenser temperature is more important in economic optimization.

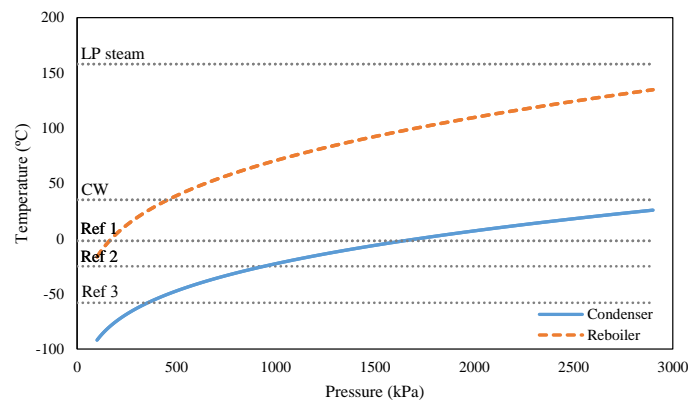
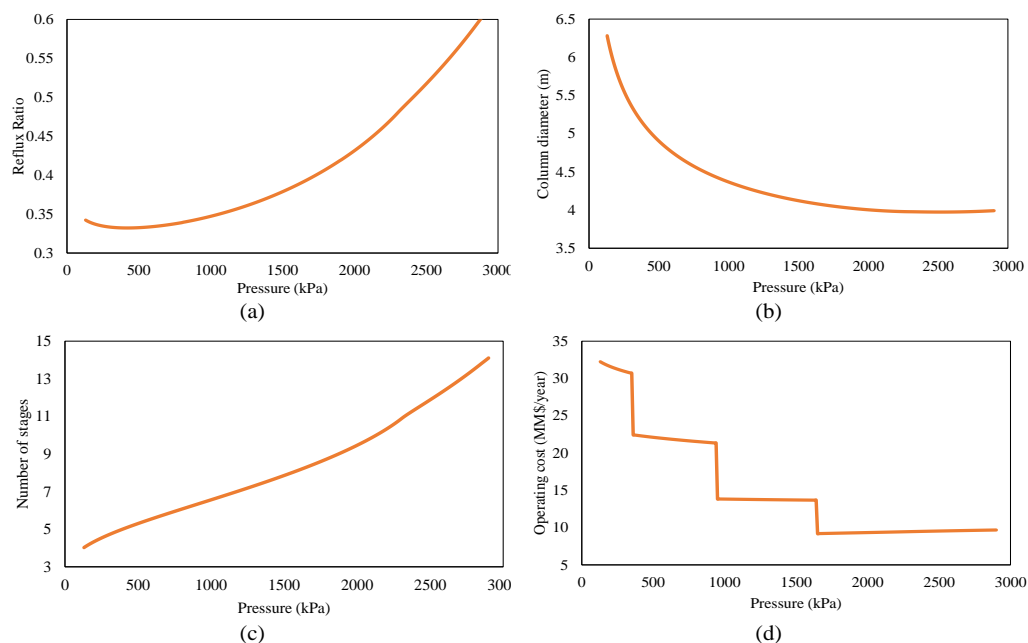


Fig. 4. The impact of Col1's pressure on condenser and reboiler temperatures

The shortcut design of distillation column utilizes the thermodynamic equations to estimate column operating and geometry. Accordingly, the column pressure affects components relative volatilities and the number of theoretical stages, minimum reflux ratio and so on. The effect of the column pressure on reflux ratio for Col1 is shown in Fig. 5a. Increasing the column pressure from atmospheric pressure to 420 kPa decreases the reflux ratio and then increases until 2860 kPa. Increasing the reflux ratio changes the column internal flow rates and the vapor flow rate directly affects the column diameter but as seen in Eq. 6 the column diameter inversely changed with pressure. The impact of the pressure on the column diameter is shown in Fig. 5b. This trade-off, cause the minimum column diameter at 2520 kPa. Another important parameter in the distillation column design is the number of stages. As shown in Fig. 5c, the number of actual stages of the same separation, increases with column pressure. Considering all of these parameters, the column capital cost increases with operating pressure.

The NGL fractionation unit is an energy demanding distillation process and a major part of the TAC belongs to the unit operating costs. Fig. 5d shows the impact of column operating pressure on the annual operating cost. From atmospheric pressure to 1650 kPa, the capital cost decreased with the increase of the pressure, but then the capital cost mildly increased. According to the results and considering the first column, the best operating pressure of this column is 1650 kPa. The heuristic method shows the same result for this column as the best operating pressure. In 1650 kPa, using the inexpensive utilities is possible, the operating cost of Col1 is minimized and the capital cost is as low as possible at pressures greater than 1650 kPa. However, as the main objective of this research, the operating conditions of a column may affect the entire unit and this should be investigated.



**Fig. 5. The impact of the Col1's pressure on the reflux ratio (a), the column diameter (b), the number of stages (c) and the column operating cost (d)**



As it mentioned the columns of a distillation sequence are not independent, and the columns interplay effects are more in complex configurations. TAC as a comprehensive objective function can be useful in investigating the effect of operating conditions on the distillation unit economy. Fig. 6 shows the impact of the operating pressure of Col1 from Fig. 3 on the TAC of that column and whole sequence. Increasing the pressure decreases the TAC of the Col1 and the sequence until 1650 kPa. After that, the Col1's TAC starts to increase from 9.38 MM\$/year at 1650 kPa to 9.92 MM\$/year at 2860 kPa but the sequence shows different behavior and the TAC increased 0.5 MM\$/year with increasing the pressure. This happens because increasing the column pressure increases the column products temperature those are the feed streams of the next columns. Increasing the temperature of the middle streams can reduce the cost of other columns and compensate for the increase in the cost of the first column.

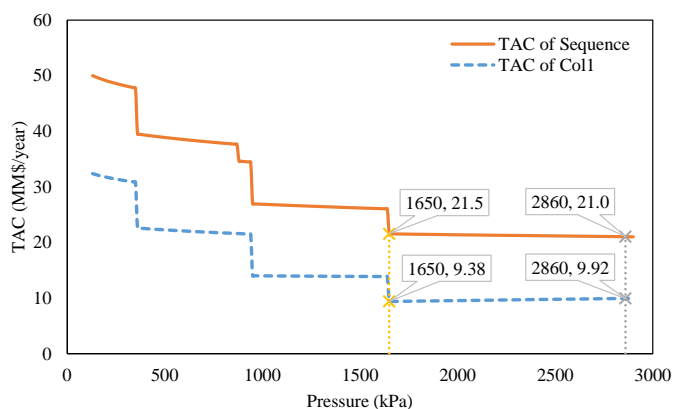


Fig. 6. The impact of the pressure on the TAC of the first column and the sequence

## 5. CONCLUSIONS

The energy consumption and environmental pollutions subjects are so important in petrochemical upstream units like NGL fractionation plants. Using innovative designs instead of conventional processes may be useful and improve the operation of the unit. The design of these processes is more complex and need to use computer-aided simulation, optimization and design methods. For this purpose, this research investigates the impact of columns operating pressure on the plant operation and economy. The two methods of heuristic rules and stochastic optimization for the design of simple and complex distillation configurations of the NGL fractionation process are compared.

Simulation of distillation sequences is carried out by aspen plus shortcut columns and the Matlab used as the optimizer for manipulating the simulator by Aspen-Matlab linking method. The results illustrate the heuristic method can be used as a quick calculation in simple configurations, but in complex distillation sequences have some errors against stochastic optimization results.

## REFERENCES

- [1]. Nezhadfar, M., Khalili-Garakani, A., Kasiri, N., 2018. Development of the Reaction/Distillation matrix to include more complicated Reaction/Distillation systems and performance evaluation using an ethylene hydration case study. *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 139, p. 259–271.
- [2]. Ivakpour, J., Kasiri, N., 2009. Synthesis of distillation column sequences for nonsharp separations. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 48, p. 8635-8649.
- [3]. Kiss, A., 2014. Distillation technology - still young and full of breakthrough opportunities. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 89, p. 479-498.
- [4]. Shahandeh, H., Jafari, M., Kasiri, N., Ivakpour, J., 2015. Economic optimization of heat pump-assisted distillation columns in methanol-water separation. *Energy*, vol. 80, p. 496-508.
- [5]. Manley, D.B., 1998. Thermodynamically efficient distillation: NGL fractionation. *Latin American Applied Research*, vol. 28, p. 211–216.
- [6]. Yoo, H., Binns, M., Jang, M.G., Cho, H., Kim, J.K., 2016. A design procedure for heat-integrated distillation column sequencing of natural gas liquid fractionation processes. *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 33, p. 405–415.
- [7]. Halvorsen, I.J., Dejanović, I., Marák, K.A., Olujić, Ž., Skogestad, S., 2016. Dividing-Wall Column for Fractionation of Natural Gas Liquids in Floating Liquefied Natural Gas Plants. *Chemical Engineering and Technology*, vol. 39, p. 2348–2354.
- [8]. Long, N.V.D., Lee, M.Y., 2013. Design and optimization of heat integrated dividing wall columns for improved debutaniz. *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 30, p. 286–294.
- [9]. Li, X., Cui, C., Sun, J., 2018. Enhanced product quality in lubricant type vacuum distillation unit by implementing dividing wall column. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, vol. 123, p. 1–11.
- [10]. Luyben, W. L., 2016. Distillation Column Pressure Selection. *Separation and Purification Technology*, vol. 168, p. 62–67.
- [11]. Tahouni, N., Smith, R., Panjeshahi, M.H., 2010. Comparison of stochastic methods with respect to performance and reliability of low-temperature gas separation processes. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 88, p. 256–267.
- [12]. Khalili-Garakani, A., Ivakpour, J., Kasiri, N., 2016. A new search space reduction method based on exergy analysis for distillation columns synthesis. *Energy*, vol. 116, p. 795–811.
- [13]. Seider, W.D., Lewin, D.R., Seader, J.D., Widagdo, S., Gani, R., Ng, K.M., 2017. *Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation*, (4th ed.), JohnWiley & Sons, New York.
- [14]. Cui, C., Liu, S., Sun, J., 2018. Optimal selection of operating pressure for distillation columns. *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 137, p. 291-307.
- [15]. Wang, J., Smith, R., 2005. *Synthesis and Optimization of Low-Temperature Gas Separation Processes*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, p. 2856-2870.
- [16]. Khalili-Garakani, A., Ivakpour, J., Kasiri, N., 2016. Matrix based method for synthesis of main intensified and integrated distillation sequences. *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 33, p. 1134-1152.

## Optimizing CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation Performance of Modified Pebax MH 1657 Membrane Using a Statistical Experimental Design Technique

**Tayebeh Khosravi\***

Assistant Professor, Department of Safety Engineering, University of Science and Culture, P.O. Box 13145-871, Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: t.khosravi@usc.ac.ir, khosravi\_t@yahoo.com

### **ABSTRACT**

*Statistically based experimental design (central composite design, CCD) was applied to analyze and optimize the effect of PEG-ran-PPG (10–50 wt%) and CuBTC (0–20 wt%) mass contents on the CO<sub>2</sub> permeance and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ideal selectivity of Pebax MH 1657/polysulfone composite membrane. Based on the regression coefficients of the obtained models, the CO<sub>2</sub> permeance was notably influenced by PEG-ran-PPG, while CuBTC has the most significant effect on the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ideal selectivity. Under the optimum conditions (PEG-ran-PPG: 32.76 wt% and CuBTC: 20 wt%), nearly 620% increase in the CO<sub>2</sub> permeance and 43% enhancement in the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ideal selectivity was observed compared to the neat Pebax.*

**Keywords:** CO<sub>2</sub> separation, Composite membrane, Ccentral composite design.

## 1. INTRODUCTION

The increase in the atmospheric concentration of greenhouse gases, such as carbon dioxide, is the main cause of the current global warming trend which is one of the most serious problems in the world [1]. Among different technologies for CO<sub>2</sub> (the major greenhouse gas) removal which is found in flue and natural gas stream, membrane technology can be one of the promising ways to solve serious global problems due to its flexible, energy efficient, economical and environmentally friendly characteristics [2,3] The chemical and mechanical characteristics of polymeric membranes have made them as attractive materials for gas separation due to their flexibility, environmentally friendly, cost and energy effective characteristics, as well as high permeation and selectivity with easy processability [4].

In this research, two techniques were applied to modify the CO<sub>2</sub> separation properties of the selective layer of Pebax MH 1657/Polysulfone polymeric membranes. CuBTC or MOF-199, which has a three-dimensional network with the main channels being 0.9 nm in diameter surrounded by tetrahedral pockets [5], was used as filler to have the beneficial properties of mixed matrix membranes (MMMs). Also, poly(ethylene glycol)-ran-poly(propylene glycol) (PEG-ran-PPG) copolymer, which combines the benefits of PEG (high selectivity) with those of PPG (high permeability, amorphous), can be an out-standing additive to Pebax. Therefore, in the present work, CuBTC (0–20 wt%) and PEG-ran-PPG (0–50 wt%) were added to the top layer of Pebax MH 1657/polysulfone composite membrane. Central composite design (CCD) (a statistical experimental design technique) was employed to investigate the influence of CuBTC and PEG-ran-PPG mass contents on CO<sub>2</sub> permeance and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity of composite membranes. By obtaining a model, the optimum mass contents were determined in order to maximize both the CO<sub>2</sub> permeance and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity at the same time.

## 2. GAS PERMEATION MEASUREMENTS

The single gas permeation test of the prepared composite membranes was done for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gasses using a constant pressure apparatus at 30°C temperature with feed pressure of 3 bar. The gas permeance values in GPU (10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup> (STP)/cm<sup>2</sup> s cmHg) and the ideal selectivity were calculated as:

$$Permeance = \frac{P}{l} = \frac{Q}{A(p_2 - p_1)} \quad (1)$$

$$\alpha_{CO_2/CH_4} = \frac{Permeance_{CO_2}}{Permeance_{CH_4}} \quad (2)$$

where P is permeability, Q is the volumetric permeate gas flow rate ( $\text{cm}^3$  (STP)/s), l is selective layer thickness (cm), A the effective membrane area ( $\text{cm}^2$ ) for gas permeation,  $p_1$  and  $p_2$  are the feed and permeate side pressures (cmHg), respectively. Each gas permeation value represents an average of 2 replicates.

### 3. EXPERIMENTAL DESIGN

Central composite design (CCD), which is the most popular response surface method (RSM), was used to design the experiment. 5 central points, 4 axial points and  $2^2 = 4$  full factorial points, was employed for the two variables (Table 1). To set specific values for the upper and lower levels, the central composite inscribed (CCI) type was applied ( $\alpha=0.7071$ ). The Design Expert software (version 6.0.10, Stat-Ease, Inc., Minneapolis, USA) was used for analysis of the obtained data. To predict the optimal point, results of the experimental design were fitted with a quadratic polynomial equation, explained as follows:

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{12}X_1X_2 \quad (3)$$

The response functions (Y) represents  $\text{CO}_2$  permeance and  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  ideal selectivity. The coefficients of the polynomial were represented by  $a_0$  (constant term),  $a_1$  and  $a_2$  (linear effects),  $a_{11}$  and  $a_{22}$  (quadratic effects), and  $a_{12}$  (interaction effects), which the significance of the each coefficient in the above model was selected or rejected based on the p-value. The terms that statistically found non-significant ( $p>0.05$ ) were removed from the initial model. Some additional permeation tests were conducted to verify the validity of the statistical experimental design.

For statistical calculations, the relation between the coded values and actual values are described by Eq. (4), where  $x_i$  is the coded value of the variable,  $X_i$  is the actual value of the variable,  $X_0$  is the actual value of  $X_i$  at the center point, and  $\Delta X$  is the step change value of the variables.

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X} \quad (4)$$

Table 1. Factors and their levels for experimental design (CCI)

Factor	Low axial level (-1)	Low factorial level ( $-\alpha$ : -0.7071)	Center point (0)	High factorial level ( $+\alpha$ : +0.7071)	High axial level (+1)
<b>X<sub>1</sub>: PEG-ran-PPG (wt.%)</b>	10	15.86	30	44.14	50
<b>X<sub>2</sub>: CuBTC (wt.%)</b>	0	2.93	10	17.07	20

#### 4. RESULTS AND DISCUSSION

As described in the experimental design section, the CCD method was used to investigate the effect of both PEG-ran-PPG and CuBTC mass contents on the membrane separation process at the same time. The permeation properties of a series of membranes based on CCD design have been done at 30°C and 3 bar and the results are presented in Table 2. All the experiments were performed two times and the average results were reported. Also the experiments did not perform based on the run number.

Table 2. Experimental design matrix of CCD and actual responses (30°C, 3 bar)

Point type	Run no.	Independent variables		Response variables	
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
		(PEG-ran-PPG (wt.%))	(CuBTC (wt.%))	(CO <sub>2</sub> permeance) (GPU)	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ideal selectivity
Factorial	1	10 (-1)	0 (-1)	13.8	16.3
Factorial	2	50 (+1)	0 (-1)	62.9	15.7
Factorial	3	10 (-1)	20 (+1)	23.0	22.8
Factorial	4	50 (+1)	20 (+1)	80.0	17.8
Center	5	30 (0)	10 (0)	43.8	21.1
Center	6	30 (0)	10 (0)	43.8	21.1
Center	7	30 (0)	10 (0)	43.7	21.1
Center	8	30 (0)	10 (0)	43.7	21.1
Center	9	30 (0)	10 (0)	43.8	21.1
Axial	10	15.86 (- $\alpha$ )	10 (0)	24.0	20.0
Axial	11	44.14 (+ $\alpha$ )	10 (0)	65.5	17.8
Axial	12	30 (0)	2.93 (- $\alpha$ )	42.2	18.0
Axial	13	30 (0)	17.07 (+ $\alpha$ )	54.7	23.2

The statistical significance of the model equations and the model terms was evaluated by the F-test (analysis of variance (ANOVA)). The model and lack of fit p-value, the coefficient of determination ( $R^2$ ), adjusted  $R^2$  (adj- $R^2$ ) and the coefficient of variance (CV) along with the calculated regression coefficient of the model equations (based on the coded factors) are presented in Table 3. Also the individual significance (F-value and p-value) of each coefficient for each response variable is shown in Table 4.

**Table 3. Regression coefficients (based on the coded values) and evaluation of mathematical models for the response variables**

Regression coefficient	Response variables	
	CO <sub>2</sub> Permeance (Y <sub>1</sub> )	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> Ideal selectivity (Y <sub>2</sub> )
a <sub>0</sub>	45.09	20.86
a <sub>1</sub>	27.51	-1.43
a <sub>2</sub>	7.03	2.46
a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	-1.99	-3.10
a <sub>2</sub> <sup>2</sup>	2.36	0.30
a <sub>12</sub>	1.97	1.10
Regression (p-value)	0.0001 <sup>a</sup>	<0.0001 <sup>a</sup>
Lack of fit (p-value)	0.42 <sup>b</sup>	0.63 <sup>b</sup>
R <sup>2</sup>	0.987	0.958
Adj-R <sup>2</sup>	0.978	0.929
CV (%)	6.01	3.24

<sup>a</sup> Significant (p<0.0001).

<sup>b</sup> Not significant (p>0.05).

As shown in Table 3, the p-value for the CO<sub>2</sub> permeance and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ideal selectivity were 0.0001 and <0.0001 respectively, (p-value < 0.05), which indicates that the models were statistically significant with a confidence interval of 99.99%. Also, the lack of fit is not significant which shows that the models are suitable to predict the responses. The quality of fit of the prediction equation expresses by the coefficient of determination ( $R^2$ ) [6]. The  $R^2$  for the models were 0.987 for Y<sub>1</sub> and 0.958 for Y<sub>2</sub> which indicates that the models were suitable for adequate representation of the real relationship among the variables. Since addition of a variable to the model will always increase  $R^2$ , regardless of whether the additional variable is

statistically significant or not, it is recommended to use  $\text{adj-R}^2$  (it should be over 90%). The  $\text{adj-R}^2$  will not always increase as variables are added to the model. Moreover, the values of coefficient of variance (CV) were 6.01% and 3.24% for the  $\text{CO}_2$  permeance and  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  ideal selectivity, respectively. The CV is a measure of reproducibility of the model. As a general rule, if the CV is not greater than 10%, a model can be considered reasonably reproducible [7].

**Table 4. The significance of coefficients for each response variable**

Regression coefficient	Response variables			
	$\text{CO}_2$ Permeance ( $Y_1$ )		$\text{CO}_2/\text{CH}_4$ Ideal selectivity ( $Y_2$ )	
	F-value	p-value	F-value	p-value
<b>Linear effects</b>				
$X_1$ (PEG-ran-PPG (wt.%))	511.67	<0.0001*	24.92	0.0016*
$X_2$ (CuBTC (wt.%))	33.45	0.0007*	73.35	<0.0001*
<b>Quadratic effects</b>				
$X_1^2$	0.48	0.5093	21.17	0.0025*
$X_2^2$	0.68	0.4368	0.19	0.6742
<b>Interaction effects</b>				
$X_{12}$	2.11	0.1897	11.78	0.0110*

\* Significant at  $p < 0.05$ .

#### 4.1. $\text{CO}_2$ Permeance

The results of ANOVA analysis (Table 4) indicated that the linear effects of PEG-ran-PPG mass content ( $p < 0.0001$ ) and CuBTC mass content ( $p = 0.0007$ ) were significant on the  $\text{CO}_2$  permeance ( $Y_1$ ), whereas quadratic and interaction effects were not significant. By considering the values of coefficients, the  $\text{CO}_2$  permeance ( $Y_1$ ) was notably influenced by the PEG-ran-PPG mass content. As shown in Fig. 1, the  $\text{CO}_2$  permeance is increased by addition of both PEG-ran-PPG and CuBTC concentrations. When the amount of PEG-ran-PPG and CuBTC increase up to 50 wt.% and 20 wt.% respectively, the  $\text{CO}_2$  permeance attains 80 GPU (almost 10 times of the  $\text{CO}_2$  permeance of neat Peabx). PEG is well known for its high  $\text{CO}_2$  permeability and  $\text{CO}_2$ /light gas selectivity [8]. The quadrupole interaction between the polar ether units in



PEG segments and CO<sub>2</sub> molecules, resulting in the high CO<sub>2</sub> solubility and thereby permeability in the system. Also the high flexibility of the EO units enhances the diffusivity of CO<sub>2</sub> molecules [8,9-11]. The higher content of EO in the system due to addition of PEG to the neat Pebax copolymer, increases the favorably interaction of EO units with CO<sub>2</sub>. Also the presence of PPG, which is fully amorphous and its permeability is a factor 4 to 5 higher than that of PEG [12], increases the permeability. The extra methyl side group (-CH<sub>3</sub>) in PPG compared to PEG hinders close chain packing and increases the FFV and permeability of the membrane, at the cost of lower selectivity as a result of the reduced polarity of the system [13]. On the other hand, CuBTC separate CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases based on the different electrostatic interactions between the gases and the MOF framework. The improved CO<sub>2</sub> permeability due to addition of CuBTC particles can be attributed to the facilitated diffusion of CO<sub>2</sub> through the MOF pores. CuBTC has a three-dimensional network with intersectional pores, the main channels being 0.9 nm in diameter surrounded by tetrahedral pockets of 0.5 nm diameter. The tetrahedral pockets and main channels are connected by triangular windows of 0.35 nm [5]. The strong quadrupole moment of CO<sub>2</sub> has higher affinity toward unsaturated Cu sites compared to CH<sub>4</sub>, leading to more CO<sub>2</sub> sorption.

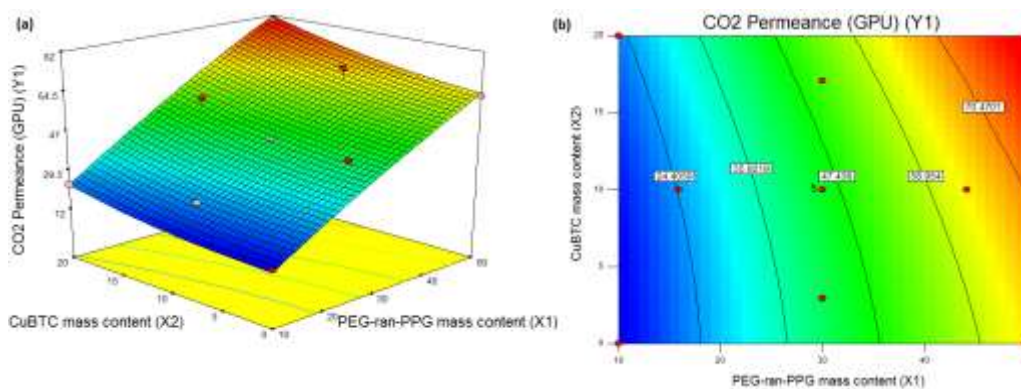
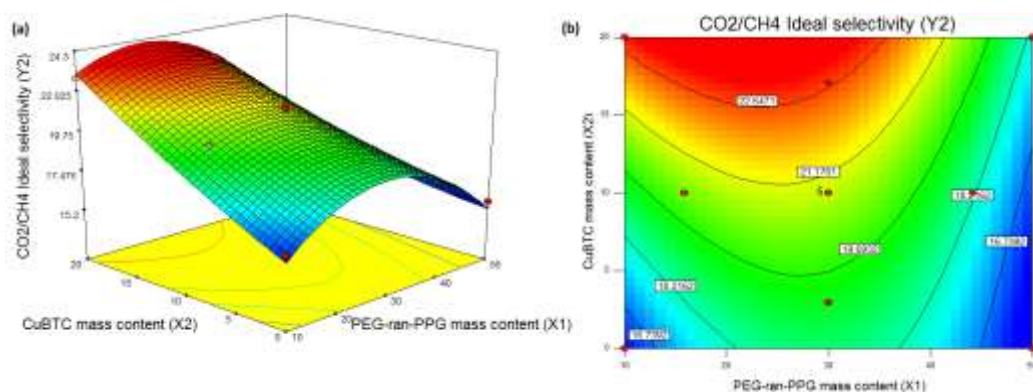


Fig. 1. 3D surface (a) and contour (b) plots of CO<sub>2</sub> permeance at different PEG-ran-PPG and CuBTC mass contents

#### 4.2. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Ideal selectivity

As revealed in Table 4, the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ideal selectivity (Y<sub>2</sub>) was significantly influenced by the linear effects of both independent variables ( $p=0.0016$  for X<sub>1</sub> and  $p<0.0001$  for X<sub>2</sub>). The results also indicated that the quadratic effect of PEG-ran-PPG mass content significantly ( $p=0.0025$ ) influenced the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ideal selectivity. Moreover, the interaction effect between PEG-ran-PPG and CuBTC mass contents, was significant ( $p=0.0110$ ). The 3D response surfaces and counter plots were employed to determine the interaction of the independent variables on the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ideal selectivity (Y<sub>2</sub>) (Fig. 2). As it can be seen in Fig. 2, the higher CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ideal selectivity was achieved at high CuBTC mass content and medium PEG-

ran-PPG concentration. Also, based on the model regression coefficient, the CuBTC mass content has the most significant effect on the response and the interaction effect between PEG-ran-PPG and CuBTC has a positive effect on the selectivity. The  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  ideal selectivity of Pebax/CuBTC MMMs increased about 19% at 20 wt.% MOF. While, at 50 wt.% of PEG-ran-PPG without addition of MOF, a slight decrease at the  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  ideal selectivity (nearly 4%) was observed. The presence of both PEG-ran-PPG and CuBTC at the same time in the membrane structure resulted in an enhancement in the  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  ideal selectivity, and at 20 wt.% of MOF and 30 wt.% of PEG-ran-PPG the membrane ideal selectivity reached to 23.7 which is nearly 45% higher than that of the neat polymeric one. The separation properties of MMMs are mainly affected by the transport properties of both continuous and dispersed phases and also the morphology of the interface. The high  $\text{CO}_2$  selectivity of Pebax over other gases is obtained by high  $\text{CO}_2$ /light gas solubility selectivity, as the quadrupolar  $\text{CO}_2$  display desirable interaction with the ether oxygen linkages, favoring the solubility of the polar  $\text{CO}_2$  over the non-polar gases like  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  and  $\text{CH}_4$ . Also, the selective adsorption of CuBTC toward  $\text{CO}_2$  increases the permeability of  $\text{CO}_2$  compared to  $\text{CH}_4$ , which affects the  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  selectivity. The particles agglomeration and the presence of non-selective voids in the polymer/filler interface has a negative effect on the MMM selectivity. The addition of PEG-ran-PPG to the Pebax/MOF system increases the FFV and flexibility of the polymer chains and consequently enhances the filler/polymer interface (as confirmed by DSC analysis), which has a positive influence on the overall  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  selectivity of the membrane. On the other hand, the selectivity of PPG based block copolymers is lower than that of PEG based block copolymers because of the lower size sieving ability as well as the lower  $\text{CO}_2$  solubility (due to the reduction in the polarity of the system) [14]. But, due to existence of PEG near the PPG in the PEG-ran-PPG copolymer, and favorable interaction of polar  $\text{CO}_2$  molecules with them, the severe reduction in the selectivity of Pebax/PEG-ran-PPG membranes did not observed.



**Fig. 2.** 3D surface (a) and contour (b) plots of  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  ideal selectivity at different PEG-ran-PPG and CuBTC mass contents

### 4.3. Optimization and verification of the models

The optimization was performed using the Design-Expert software to evaluate an optimum set level of the independent variables leading to the desirable response goals including the highest CO<sub>2</sub> permeance and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ideal selectivity at different importance ratios (CO<sub>2</sub> permeance to CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ideal selectivity importance ratios of 1/1 and 1/3). To validate the models generated by CCD, two actual experiments at optimal conditions were carried out. Table 5 presents the results of the experiment conducted at the optimal conditions and showed that the verification experiments and the predicted values from fitted correlations were in close agreement by confidence interval of 95% and confirmed the validity of the models. Under the optimum conditions (PEG-ran-PPG: 32.76 wt.% and CuBTC: 20 wt.%), nearly 620% and 43% increase in the CO<sub>2</sub> permeance and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ideal selectivity was observed, respectively.

Table 5. Optimum conditions and validation experiment results

Independent variables	Optimum condition (wt.%)	Responses	Target	Importance	Correlation predicted	Confirmation experiment
PEG-ran-PPG	35.22	CO <sub>2</sub> permeance (GPU)	maximize	1	59.3	59.8±0.6
CuBTC	20.0	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ideal selectivity	maximize	1	23.0	22.8±0.1
PEG-ran-PPG	32.76	CO <sub>2</sub> permeance (GPU)	maximize	1	55.8	56.2±0.8
CuBTC	20.0	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ideal selectivity	maximize	3	23.2	23.4±0.1

## 5. CONCLUSION

In this work, PEG-ran-PPG and CuBTC were used to modify the selective layer of Pebax/Polysulfone composite membrane. The effect of PEG-ran-PPG and CuBTC mass contents were investigated by CCD experimental design. The optimum set of the independent variables was obtained in order to maximize the CO<sub>2</sub> permeance and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ideal selectivity. Under the optimum conditions (PEG-ran-PPG: 32.76 wt.% and CuBTC: 20 wt.%), nearly 620% and 43% increase was observed in the CO<sub>2</sub> permeance and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ideal selectivity, respectively. Since no significant difference ( $p < 0.05$ ) was obtained between the actual and the predicted values, the models were verified to predict the responses.

## REFERENCES

- [1]. Reijerkerk, S. R., Knoef, M. H., Nijmeijer, K., Wessling, M. (2010). Poly(ethylene glycol) and poly(dimethyl siloxane): Combining their advantages into efficient CO<sub>2</sub> gas separation membranes. *Journal of membrane science*, vol. 352, p. 126-135.
- [2]. Li, Y., Liang, F., Bux, H., Yang, W., Caro, J. (2010). Zeolitic imidazolate framework ZIF-7 based molecular sieve membrane for hydrogen separation, *Journal of Membrane Science*, vol. 354, p. 48–54.
- [3]. Khosravi, T., Mosleh, S., Bakhtiari, O., Mohammadi, T. (2010). Mixed matrix membranes of Matrimid 5218 loaded with zeolite 4A for pervaporation separation of water–isopropanol mixtures, *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 90, p. 2353–2363.
- [4]. Khosravi, T., Omidkhah, M. (2015). Preparation of CO<sub>2</sub>-philic polymeric membranes by blending poly(ether-b-amide-6) and PEG/PPG containing copolymer, *RSC Advances*, vol. 5, p. 12849–12859.
- [5]. Shahid, S., Nijmeijer, K. (2014). Performance and plasticization behavior of polymer–MOF membranes for gas separation at elevated pressures, *Journal of Membrane Science*, vol. 470, p. 166-177.
- [6]. Ahmadi, M., Vahabzadeh, F., Bonakdarpour, B., Mehranian, M. (2006). Empirical modeling of olive oil mill wastewater treatment using loofa-immobilized *Phanerochaete chrysosporium*, *Process Biochemistry*, vol. 41, p. 1148-1154.
- [7]. Amiri, F., Mousavi, S.M., Yaghmaei, S. (2011). Enhancement of bioleaching of a spent Ni/Mo hydroprocessing catalyst by *Penicillium simplicissimum*, *Separation and Purification Technology*, vol. 80, p. 566-576.
- [8]. Lin, H., Freeman, B. D. (2005). Materials selection guidelines for membranes that remove CO<sub>2</sub> from gas mixtures, *Journal of Molecular Structure*, vol. 739, p. 57-74.
- [9]. Lin, H., Freeman, B. D. (2004). Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide), *Journal of Membrane Science*, vol. 239, p. 105-117.
- [10]. Munoz, D.M., Maya, E.M., Abajo, J., Campa, J.G., Lozano, A.E. (2008). Thermal treatment of poly(ethylene oxide)-segmented copolyimide based membranes: An effective way to improve the gas separation properties, *Journal of Membrane Science*, vol. 323, p. 53-59.
- [11]. Reijerkerk, S.R., Nijmeijer, K., Ribeiro Jr., C.P., Freeman, B.D., Wessling, M. (2011). On the effects of plasticization in CO<sub>2</sub>/light gas separation using polymeric solubility selective membranes, *Journal of Membrane Science*, vol. 367, p. 33-44.
- [12]. Car, A., Stropnik, Ch., Yave, W., Peinemann, K.V. (2008). PEG modified poly(amide-b-ethylene oxide) membranes for CO<sub>2</sub> separation, *Journal of Membrane Science*, vol.307, p. 88-95.
- [13]. Reijerkerk, S.R., Ijzer, A.C., Nijmeijer, K., Arun, A., Gaymans, R.J., Wessling, M. (2010). Subambient temperature CO<sub>2</sub> and light gas permeation through segmented block copolymers with tailored soft phase, *ACS Applied Material Interfaces*, vol. 2, p. 551-560.
- [14]. Bondar, V., Freeman, B.D., Pinnau, I. (2000). Gas transport properties of poly(ether-b-amide) segmented block copolymers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 38, p. 2051–2062.

## Strategic Storages of Gas in Salt Layers and Creep and Overburden Effects on Volume Loss

Alireza Soltani<sup>1</sup>, Hassan Mirzabozorg<sup>2,\*1</sup>

1,2. Department of Civil Engineering, K.N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: mirzabozorg@kntu.ac.ir

### **ABSTRACT**

*The demands for fossil fuels such as natural gas, oil and other hydrocarbon products have been raised in recent decades. Supplying these demands during peak period highlights the importance of storing energy resources during the production. Concerning this issue, storing gas in salt caverns is a suitable method. To describe the mechanical behavior of a typical rock salt due to creep phenomenon, the Multi-mechanism Deformation (MD) creep constitutive model is implemented into the Ansys finite element package using a Fortran routine. To investigate the creep effect on the structural response and volume shrinkage of a salt cavern, an implicit creep analysis was conducted under cyclic loads. The results reveal that applying the overburden pressure leads to a more volume shrinkage of the cavern, while placing overburden layer itself over the salt layer instead of the overburden pressure results in the lower volume shrinkage. Finally, using the contact element between the overburden layer and the salt layer, the volume shrinkage will decrease even further.*

**Keywords:** salt cavern, MD creep model, rock salt, implicit creep, volume loss, cyclic loading.

## 1. INTRODUCTION

Regarding the pivotal role of the fossil fuels to meet the demands for energy in the recent decades, the studies on method by which the fuels are stored have been conducted. In general, different methods are utilized to store natural gas including depleted reservoir, salt cavern and aquifer.

To store hydrocarbons including the natural gas, petroleum and ethylene, the salt cavern is a suitable choice. It is more germane to short-term storage owing to the great deliverability which means it facilitates the rapid changing from the injection phase to the withdrawal [1].

As pioneer, Canada used underground salt caverns, to store the hydrocarbons in the early World War II. On account of the Suez Crisis, Britain made use of these structures to store the crude oil. Ten years later, the United States and Canada managed to store gas using these caverns [1]. Numerous studies have been conducted in which rock salt mechanical behavior and other related issues have been investigated as given in the below.

Cristescu, in 1993, suggested a constitutive equation for rock salt to describe transient and steady creep, volumetric dilatancy/compressibility, and the long-term failure. Moreover, a new method applied to determine the visco-plastic potential for steady creep based on laboratory data [2]. In a study, Weatherby et al, in 1996, using some numerical techniques to incorporate multi-mechanism deformation (MD) creep model for rock salt into the JAC3D numerical package, in which creep equations integration was based on Forward Euler method, show that the MD creep model can be used in 3D FEM modeling [3].

Jin and Cristescu, in 1998, introduced an elastic-viscoplastic equation describing the transient creep based on the results of tri-axial tests on the Gorleben rock salt. The model fitting well with lab data, was incorporated into the VISCO finite element software [4]. In 1999, Yang et al. studied the creep behavior of rock salt by examining quantitatively the effects of axial and confining pressure on the time-dependent stress-strain behavior of rock salt based on the several uniaxial and tri-axial compression tests. It is worth mentioning that time hardening and strain hardening effects were investigated [5].

Heuserman et al, in 2003, using the LUBBY2 creep model, including transient and steady creep, conducted a nonlinear finite element analysis to study the underground salt cavern. Moreover, usability and stability criteria of caverns in some examples were studied [6]. Wang et al., in 2013, presented a new designing procedure for shapes of salt caverns in which the cavern is divided into the upper structure and the lower one. The paper reveals that the maximum pressure determines the shape of the lower structure, while the minimum determines the shape of the upper one. The offered method shows better results regarding volume reduction, plastic volume rate, displacement and etc. [7]. Nazary Moghadam et al. also, in 2013, using an elasto-viscoplastic creep model considering short and long-term failure along with the

rock salt dilatancy behavior, performed a numerical simulation of underground cavern during the transient and steady creep. Implementing Lagrangian finite element formulation, the variation of stress and large deformations of the cavern were applied in the creep model [8].

In 2013, Xie and Tao investigated the rock salt creep deformations in drilling applications. Incorporating the MD model in the Abaqus finite element software, drilled boreholes closure and ovalization amount of the casing while drilling were examined [9].

In 2015, Thoraval et al. suggested a generic model predicting long-term behavior of salt caverns after the operating period, which may work as a risk evaluation procedure, and gave some quantitative details concerning the abandoned caverns evolution according to numerical modeling and the consequences affecting the cavern after the operating period. Besides, the proposed model reveals that the brine surplus pressure increase in the cavern ends in the walls to be damaged [10].

In a study in 2016, K. Khaledi et al. using the Lubby2 creep constitutive model and implementing it into the Code-bright finite element package, simulated a salt cavern creep behavior. A global sensitivity analysis investigating the material parameters influence on the mechanical response of salt cavern, and an inverted analysis, based on synthetic data, determining the material parameters of the model were carried out accounting for the Metamodeling technique to lessen the computational time [11].

In the current study, the goal is to examine effect of overburden layer placed over salt layer and contact elements used between the salt layer and overburden layer, on the volume loss of a salt cavern and make a comparison to the case in which an equivalent overburden load is applied. To this purpose, the MD constitutive equations are implemented into the Ansys (APDL) using the usercreep.f routine considering the implicit creep method. Then, the Ansys verification is conducted by a direct comparison between a clean rock salt tri-axial test results and those obtained from FEM analysis in the Ansys. Next, a typical salt cavern under operating loads or cyclic loads and using the implicit creep method is analyzed. Finally, in three different cases, the numerical results such as horizontal displacements, vertical displacements and volume reduction, will be presented and compared.

## 2. MULTI-MECHANISM DEFORMATION (MD) CREEP MODEL EQUATION

In the current paper, the MD creep model suggested by Munson and Dawson in 1984 [3], was utilized to incorporate in the Ansys The model is a simpler form of the MDCF model, suggested by Chan et al. [12], which considers tensile and shear damages as well as healing characteristics of the rock salt during the creep. Assuming no damage and healing in rock salt and focusing on the overburden layer effect on

deformations of the cavern and the numerical difficulty of MDCF implementation in the commercial codes, the MD model was chosen to be implemented.

The MD model in which transient and steady creep are described includes the dislocation climb mechanism at high temperatures and low stresses, an unknown mechanism occurring at low temperatures and low stresses, and a dislocation slip mechanism at high stress. Thus creep rate constitutive relations are written as:

$$\dot{\varepsilon}_{s_1} = A_1 \exp\left(-\frac{Q_1}{RT}\right) \left(\frac{\sigma_e}{\mu}\right)^{n_1} \quad (1)$$

$$\dot{\varepsilon}_{s_2} = A_2 \exp\left(-\frac{Q_2}{RT}\right) \left(\frac{\sigma_e}{\mu}\right)^{n_2} \quad (2)$$

$$\dot{\varepsilon}_{s_3} = H(\sigma_e - \sigma_0) \left( B_1 \exp\left(-\frac{Q_1}{RT}\right) + B_2 \exp\left(-\frac{Q_2}{RT}\right) \right) \sinh\left(\frac{q(\sigma_e - \sigma_0)}{\mu}\right) \quad (3)$$

where  $A_1, A_2, B_1$  and  $B_2$  are structural factors;  $Q_1$  and  $Q_2$  represent energies of activation;  $T$  and  $R$  are the absolute temperature and the universal gas constant, respectively. Moreover,  $n_1$  and  $n_2$  are stress power. Also,  $\sigma_e$  is the equivalent stress;  $\sigma_0$  represents the stress limit of the dislocation slip mechanism;  $q$  and  $\mu$  are stress constant and the shear modulus, respectively. It is worth mentioning that  $H$  is a Heaviside function. The steady creep rate,  $\dot{\varepsilon}_s$  is equal to the summation of the creep rates including  $\dot{\varepsilon}_{s_1}$  representing the dislocation climb mechanism,  $\dot{\varepsilon}_{s_2}$  showing an undefined mechanism and  $\dot{\varepsilon}_{s_3}$  denotes the dislocation slide mechanism.

$$\dot{\varepsilon}_s = \dot{\varepsilon}_{s_1} + \dot{\varepsilon}_{s_2} + \dot{\varepsilon}_{s_3} \quad (4)$$

The  $F$  function, which is of branches including; workhardening, equilibrium and recovery, is multiplied by steady creep rate to consider the transient creep effect and to obtain total creep rate, as written:

$$\dot{\varepsilon} = F * \dot{\varepsilon}_s \quad (5)$$

$$F = \begin{cases} \exp\left(\left[1 - \frac{\zeta}{\varepsilon_t^*}\right]^2 \Delta\right) & \zeta < \varepsilon_t^* \\ 1 & \zeta = \varepsilon_t^* \\ \exp\left(-\left[1 - \frac{\zeta}{\varepsilon_t^*}\right]^2 \delta\right) & \zeta > \varepsilon_t^* \end{cases} \quad (6)$$

where  $\Delta$  and  $\delta$  are functions representing hardening and recovery, respectively;  $\varepsilon_t^*$  indicates the transient strain limit and  $\zeta$  represents the hardening which is obtained using integration of evolution rate equation as given:



$$\dot{\zeta} = (F - 1)\dot{\epsilon}_s = \dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_s \quad (7)$$

$$\Delta = \alpha_\omega + \beta_\omega \log\left(\frac{\sigma_e}{\mu}\right) \quad (8)$$

$$\delta = \alpha_r + \beta_r \log\left(\frac{\sigma_e}{\mu}\right) \quad (9)$$

$$\epsilon_t^* = K_0 \exp(cT) \left(\frac{\sigma_e}{\mu}\right)^m \quad (10)$$

where,  $\alpha_\omega$ ,  $\beta_\omega$ ,  $\alpha_r$ ,  $\beta_r$ ,  $K_0$ ,  $c$  and  $m$  are the creep parameters. Implementation of the MD creep equations into the Ansys has been done by the means of *usercreep.f* routine considering implicit creep. Since Ansys uses von Mises equivalent stress, it is used instead of the Tresca one in the MD model. The von Mises equivalent stress, which  $\sigma_i$  ( $i=1,2,3$ ) denote principal stresses, is written as [13]:

$$\sigma_e = \sqrt{\frac{1}{2}[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]} \quad (11)$$

### 3. VERIFICATION OF THE MODIFIED USERCREEP.F SUBROUTINE

A clean rock salt cylinder of radius 50mm and length 200mm, as shown in **Error! Reference source not found.**, is subjected to a tri-axial test at 25 °C. The hydrostatic stress and the deviatoric stress on the cylinder are 15MPa and 11.5MPa, respectively. The elastic and creep properties for the WIPP clean rock salt are given in **Error! Reference source not found.**.

**Table 1. The WIPP clean rock salt elastic and creep constants [3].**

Elasticity	
E	31000 GPa
$\nu$	0.25
$\mu$	12400 GPa
$\rho$	2300 (kg/m <sup>3</sup> )
Creep	
$A_1$	8.386 e22 (1/sec)
$Q_1$	1.045 e5 (J/mol)
$n_1$	5.5
$B_1$	6.086 e6 (1/sec)
$A_2$	9.672 e12 (1/sec)
$Q_2$	4.180 e4 (J/mol)
$n_2$	5.0
$B_2$	3.034 e-2 (1/sec)
$\sigma_0$	20.57 MPa
q	5.335 e3
$K_0$	6.275 e5
m	3.0
c	0.009198 (1/K)
$\alpha_\omega$	-17.37
$\beta_\omega$	-7.738

$\delta$	0.58
$R$	8.3134

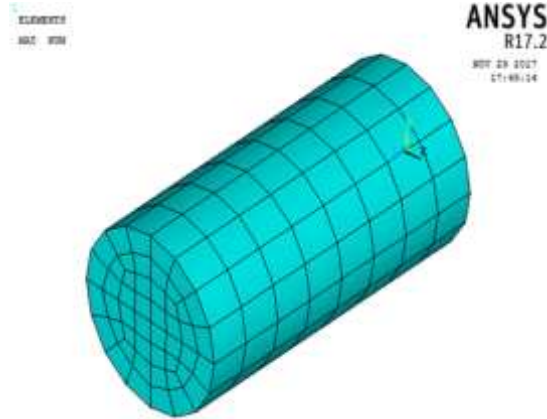


Fig. 1. The rock salt cylinder-shaped sample finite element model in the Ansys

A comparison has been made between the results of FEM creep analysis performed according to **Error! Reference source not found.** with the experimental results as shown in **Error! Reference source not found.** The comparison indicates that the MD constitutive model fits well with empirical data.

Table 2. Loading conditions for tri-axial compression test of the rock salt at 25(°C) [14].

Stages	Load path	Deviatoric stress (MPa)	Hydrostatic stress (MPa)	Time (seconds)
1	Load appliance	0-11.5	15	30
2	Constant load	11.5	15	16 e6

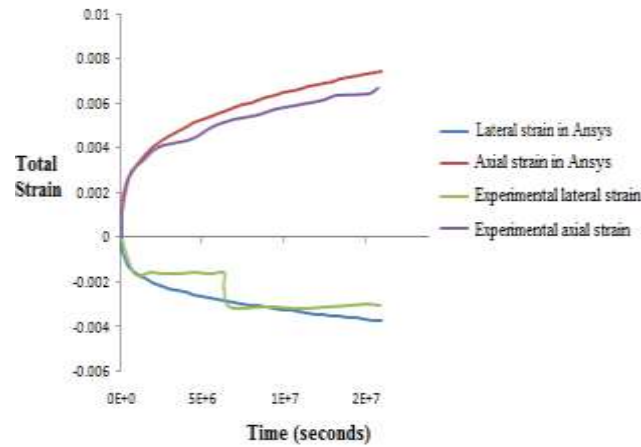


Fig. 2. Comparison made between FEM creep analysis and experimental results.

#### 4. NUMERICAL ANALYSIS OF THE SALT CAVERN

In present paper, considering the effect of overburden layer and contact elements used at the interface of rock salt and the Clastic layer on salt cavern, FEM simulations of the cavern have been performed as follows:

- Clean rock salt layer with an overburden equivalent load
- Clean rock salt layer with Clastic overburden layer
- Clean rock salt layer with contact element and Clastic overburden layer

Assuming isotropic and homogeneous, the cavern which is axisymmetric would be simulated in 2D. In accordance with the normal operating period of the rock salt gas storages, analysis duration is about 946 million seconds or thirty years under cyclic operational loading as given in **Error! Reference source not found.** In addition, transient analysis and large deformations effect have been considered in the creep analysis.

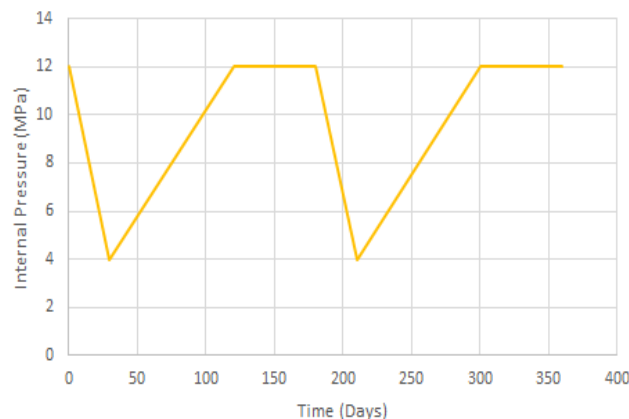


Fig. 3. The salt cavern cyclic operational loading of the structure [9].

#### 4.1. Salt Cavern With An Overburden Equivalent Load

An approximately cylinder-shaped salt cavern of radius 37.5m and height 233m is simulated at a cross section of rock salt of width 500m and height 800m as shown in **Error! Reference source not found.** A 10MPa pressure load is imposed on the salt layer instead of the Clastic overburden layer and geo-static loading is applied as lateral loading. The salt layer is constrained on the axis of symmetry along x-direction and on the bottom of the salt layer along y-direction. The creep constants of a WIPP clean rock salt are presented in **Error! Reference source not found.** It should be noted that the temperature is assumed to be 100°C for the creep analysis. The initial and boundary conditions are given as follows:

Boundary conditions:

$$\begin{cases} \sigma_{yy} = \sigma_v & y = H, 0 < x < L \\ \sigma_{xx} = \sigma_v + \rho g(H - y)/10^6 & 0 < y < H, x = L \\ u_x = 0 & 0 < y < H, x = 0 \\ u_y = 0 & y = 0, 0 < x < L \end{cases}$$

Initial conditions:

$$\begin{cases} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma_v + \rho g(H - y)/10^6 & 0 < y < H, 0 < x < L \\ u_x = u_y = u_z = 0 & 0 < y < H, 0 < x < L \end{cases}$$

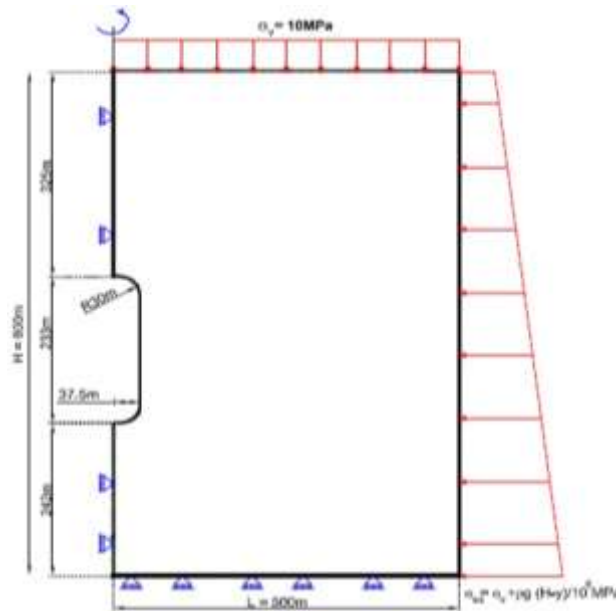


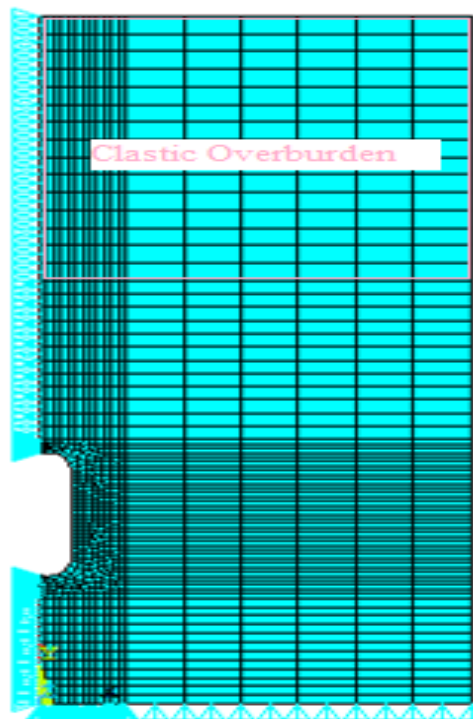
Fig. 4. Clean rock salt layer with an equivalent overburden load [11].

#### 4.2. Salt Cavern With Clastic Overburden Layer

In this situation in lieu of the equivalent load, the Clastic overburden of 500m thick is located on the salt layer, while there is no contact element application (**Error! Reference source not found.**). The Clastic rock properties are presented in **Error! Reference source not found.**.

**Table 3. The mechanical properties of Clastic overburden [15].**

Material	Clastic
Bulk modulus (K) (MPa)	13300
Shear modulus (G) (MPa)	8000
Density ( $\frac{kg}{m^3}$ )	2000
Cohesion (MPa)	15
Friction angle	35



**Fig. 5. FEM mesh of the rock salt layer and the Clastic overburden layer.**

#### 4.3. Salt Cavern With Overburden Layer And Contact Element

In the current case, using node-to-surface contact type, the surface contact elements including CONTA175 and TARGE169 are applied between the Clastic and the rock salt layer. The Poisson's ratio and modulus of elasticity are obtained as given in the below:

$$\frac{2G}{3K} = \frac{1-2\nu}{1+\nu} \quad \text{we have:} \quad \nu = 0.25$$

$$\text{And also:} \quad E = 3K(1 - 2\nu) = 19950 \text{ MPa}$$

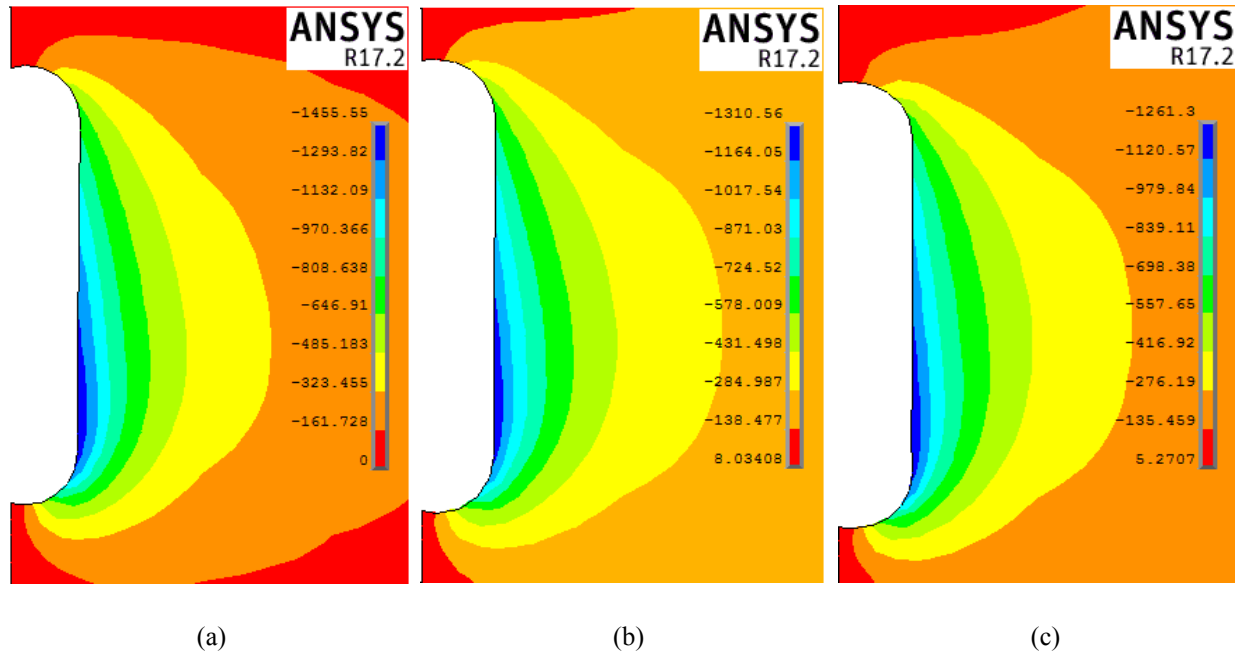
## 5. NUMERICAL RESULTS

The results presented in this section cover the vertical and horizontal displacement distributions and volume loss. Furthermore, a comparison has been made for the three distinct cases and the results will be discussed.

In **Error! Reference source not found.**, it is evident that the bottom parts of the wall of cavern would face more horizontal displacement, which could be due to the fact that geostatic load and the self-weight effect of the salt and overburden layers increase as depth increases.

Moreover, the horizontal displacement distribution of the bottom and the roof of the cavern seems to be approximately the same which means the relative displacement of the bottom and the roof is trivial because there are horizontal constraints due to axial symmetry of the considered cavern.

Comparing the horizontal displacement distributions presented in **Error! Reference source not found.**(c)-(b), it is observed that the contact elements would affect the horizontal displacement distribution, i.e. applying contact elements leads to less horizontal displacements. Also, comparing **Error! Reference source not found.**(a) with two former cases, it is seen that the horizontal displacement would be more in this case.



**Fig. 6. The distribution of horizontal displacement around salt cavern.**  
**(a) Salt cavern structure with equivalent overburden load, (b) Salt cavern with Clastic overburden layer,**  
**(c) Salt cavern with Clastic overburden layer and contact element.**

It can be perceived in **Error! Reference source not found.** that parts adjoining the roof of the cavern has negative which could be related to weight of the overburden and the salt layer. Besides, it is evident that the vertical displacements in parts next to the cavern bottom would be positive that may arises from the contributory factors, including lateral geostatic loading, the Clastic overburden and the rock salt weight along with the vertical and the horizontal reaction restrictions, leading to cavern bottom to move up along vertical axis. Comparing the roof and bottom of the cavern as shown in **Error! Reference source not found.**(a)-(b), reveals that vertical displacement at the bottom is roughly two times the roof, which may be owing to more strain at the bottom of cavern. On the other hand, as shown in **Error! Reference source not found.**(c), the bottom vertical displacement is around 1.3 times the roof indicating that the application of contact elements lessens the proportion.

Comparing vertical displacement distribution in two cases as shown in **Error! Reference source not found.**(b)-(c), it seems that in the case (b) vertical displacement at the cavern roof is almost 24% less and at the cavern bottom is 16% more than those of the case (c), however compared with the case (a) with no applied overburden layer, as shown in **Error! Reference source not found.**(a), it can be concluded that distance between the bottom and the roof of the cavern has decreased more in this case meaning that it may show larger volume loss.

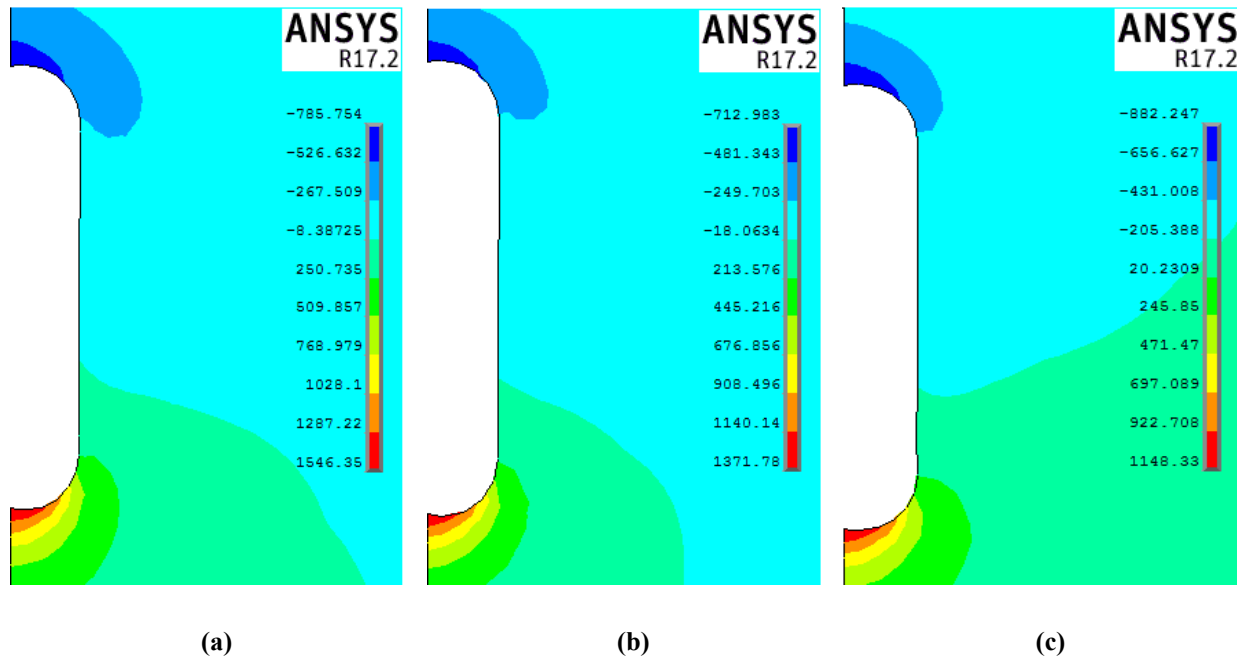


Fig. 7. The distribution of vertical displacement around salt cavern. (a) Salt cavern structure with equivalent overburden load, (b) Salt cavern with Clastic overburden layer, (c) Salt cavern with Clastic overburden layer and contact element.

Extracting to the nodal displacements of FEM creep analysis, the volume the salt cavern has been obtained for 30 years of operation. According to **Error! Reference source not found.**, the cylinder-shaped cavern initial volume is approximately  $953581.7\text{m}^3$ . In case (a), imposing an equivalent overburden load on the salt layer, the cavern final volume reaches  $888316.1\text{m}^3$ . In case (b), applying Clastic overburden layer on the salt layer, the volume of the cavern would be  $894060.1\text{m}^3$ . Lastly, in case (c), implementing the contact elements on the interface of the Clastic and the salt layers, the volume reaches  $895260\text{m}^3$ . Note that implementing the contact elements, the volume loss of the cavern was reduced to  $1200\text{m}^3$ .

Table 4. Volume loss of the underground salt cavern after 30 years.

	Initial volume ( $\text{m}^3$ )	Final volume ( $\text{m}^3$ )	Volume loss ( $\text{m}^3$ )
Case (a)	953581.6987	888316.1	65265.5987
Case (b)	953581.6987	894060.1	59521.5987
Case (c)	953581.6987	895260.03	58321.6687



## 6. CONCLUSIONS

In the current research, applying the overburden layer and contact elements and considering creep effect, thru implementing MD creep constitutive model into Ansys to carry out FEM creep analysis, on the horizontal and vertical displacements as well as volume loss of a typical salt cavern were investigated in three different cases. The more important results are given in the below:

- It is observed that the horizontal displacement distribution in case (b) and (c) is less than that of salt cavern with an equivalent overburden load in case (a).
- Comparing the vertical displacement distribution of roof and the bottom of the cavern, in case (a) and case (b), it is seen that the cavern bottom vertical displacement is nearly 2 times the cavern roof, but, in the case (c), the bottom to roof displacement ratio is almost 1.3 demonstrating that applying contact elements decreases the ratio.
- The volume losses are equal to 65265.6m<sup>3</sup>, 59521.6m<sup>3</sup> and 58321.7m<sup>3</sup> in case (a), case (b) and case (c), respectively, indicating overburden layer and the contact elements effect which resulted in less estimation of volume loss as a result of the creep predicting more life for the salt cavern gas storage.

## REFERENCES

- [1]. T. Wang, C. Yang, X. Yan, and J. J. K. Daemen, (2015). Allowable pillar width for bedded rock salt caverns gas storage. *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 127, pp. 433–444.
- [2]. N. D. Cristescu, (1993). A general constitutive equation for transient and stationary creep of rock salt. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. Geomech. Abstr.*, vol. 30, no. 2, pp. 125–140.
- [3]. J. R. Weatherby, D. E. Munson, and J. G. Argüello, (1996). Three-dimensional finite element simulation of creep deformation in rock salt. *Eng. Comput. Int J Comput.-Aided Eng.*, vol. 13, pp. 82–105.
- [4]. J. Jin and N. D. Cristescu, (1998 ). An elastic/viscoplastic model for transient creep of rock salt. *Int. J. Plast.*, vol. 14, no. 1, pp. 85–107.
- [5]. C. Yang, J. J. K. Daemen, and J.-H. Yin, (1999). Experimental investigation of creep behavior of salt rock. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, vol. 36, no. 2, pp. 233–242.
- [6]. S. Heusermann, O. Rolfs, and U. Schmidt, (2003). Nonlinear finite-element analysis of solution mined storage caverns in rock salt using the LUBBY2 constitutive model. *Comput. Struct.*, vol. 81, no. 8, pp. 629–638.

- [7]. T. Wang, X. Yan, H. Yang, X. Yang, T. Jiang, and S. Zhao, (2013). A new shape design method of salt cavern used as underground gas storage. *Appl. Energy*, vol. 104, pp. 50–61.
- [8]. S. Nazary Moghadam, H. Mirzabozorg, and A. Noorzad, (2013). Modeling time-dependent behavior of gas caverns in rock salt considering creep, dilatancy and failure. *Tunn. Undergr. Space Technol.*, vol. 33, pp. 171–185.
- [9]. J. Xie, Tao Gang, (2013). Modeling and Analysis of Salt Creep Deformations in Drilling Applications. SIMULIA, community conference, Vienna, Austria.
- [10]. A. Thoraval, F. Lahaie, B. Brouard, and P. Berest, (2015) .A generic model for predicting long-term behavior of storage salt caverns after their abandonment as an aid to risk assessment. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, vol. Complete, no. 77, pp. 44–59.
- [11]. K. Khaledi, E. Mahmoudi, M. Datcheva, D. König, and T. Schanz, (2016). Sensitivity analysis and parameter identification of a time dependent constitutive model for rock salt. *J. Comput. Appl. Math.*, vol. 293, pp. 128–138.
- [12]. K. Chan, S. Bodner, D. E. Munson, and A. Fossum, (1996). A Constitutive Model for Representing Couple Creep, Fracture, and Healing in Rock Salt. Presented at the Proceedings, 4th Conf. on the Mech. Behavior of Salt, pp. 221–234.
- [13]. Ansys Material Reference. Ansys Inc., 2017.
- [14]. K. D. Mellegard and T. W. Pfeifle, (1993). Creep tests on clean and argillaceous salt from the Waste Isolation Pilot Plant. Sandia National Labs., RE/SPEC, SAND--92-7291.
- [15]. M. S. Bruno and Gas Research Institute, (2005). Geomechanical analysis and design considerations for thin-bedded salt caverns: final report. Arcadia, CA: Terralog Technologies USA.

## Studying and Investigating the Removal of Benzene and Phenol From Waste Water of Petrochemical Industries. Case Study: Olefin Plant of Ilam Petrochemical Company

Milad Beigzadeh<sup>1</sup>, Homayoun Jamshidian<sup>2</sup>, Mostafa Rezaei<sup>2</sup>, Mehdi Yosefi Nejad<sup>3\*</sup>, Mohsen Naserzadeh<sup>2</sup>, Ayoub Olad<sup>4</sup>

1. University of Tehran, Chemical engineering department, Tehran, Iran.
2. Ilam petrochemical company, Ilam province, Ilam, Iran.
3. Sharif university of thechnology, Chemical engineering department, Tehran, Iran.
4. Karoon petrochemical company, Khouzeestan province, Bandar-e Mahshahr, Iran.

Corresponding author Email address: milad.beigzadeh@gmail.com

### **ABSTRACT**

*Mono-aromatic hydrocarbons like benzene and phenol are the most water soluble hydrocarbons processed by a typical refinery and olefin plants. Consequently, they are to be found in refineries and olefin plants wastewater.*

*As far as environment is concerned, presence of benzene and phenol and other VOCs (Volatile Organic Compounds) in wastewater is led to release in rivers and streams, to groundwater sources, as well as to the atmosphere. The negative health impacts that result from the consumption of these compounds include cancer, liver lesions, drowsiness and irritation of organs. Human exposure to benzene and phenol compounds over a long period of time results in skin and sensory irritation, adverse respiratory health effects and central nervous system irritation.*

*In current paper, applicable methods of removal or degradation of benzene and phenol has been inspected. The most common methods are Steam and air stripping, adsorption by activated carbon or carbon nanotube, oxidation, biological degradation and photo catalytic oxidation. Olefin unit of Ilam Petrochemical Company (ILPC) has been considered as a case study. By investigation of ILPC olefin waste water, it was concluded that the flow rate of waste water is 6747 kg/hr and concentrations of benzene and phenol are 1 and 10-70 mg/l respectively. Economical and environmental aspects of mentioned methods have been discussed and a comparison between methods has been performed. It was resulted the stripping method is not a qualified method to remove phenol because of high solubility of phenol in water. Adsorption by activated carbon or carbon nanotube is a total removal method, but regeneration of activated and nano-tube carbons is very expensive.*

*Oxidation is an effective method to destruct these harmful compounds with 75% heat recovery, entails considerable fuel costs but high amount of effluent water decrease the efficiency of oxidation. Since the process is continuous and it isn't possible to have high residence time, the biological oxidation cannot be a suitable way to remove benzene and phenol. TiO<sub>2</sub> photo catalyst has 90 % degradation efficiency but it is a batch process with high operating cost.*

**Keywords:** Olefin, wastewater, degradation, stripping, benzene, phenol.

## 1. Introduction

Water contamination is a critical problem that is getting worse with the growing domestic and industrial activities. According to world health organization's report, 62% of the world's population will suffer from water scarcity by 2030 [1]. Moreover, most of the world's waste water (> 80%) is discharged in water bodies without proper treatment whereas this figure goes to 95% for the developing countries [2]. This contamination not only affects the quality of water but also imperils marine life. Hence, highly efficient and cost effective technologies for wastewater treatment are urgently required.

Many well established and developed methods namely, liquid extraction, extractive distillation, chemical clarification, membrane filtration, advanced oxidation, photo catalytic oxidation, ion exchange, bubble separation, adsorption, electrodialysis, phytoremediation, reverse osmosis, biofiltration and membrane technology have been employed to remediate the contaminated effluents [3-5].

In current paper, hazardous contaminants like benzene and phenol are investigated and because of low concentration of them (1ppm of benzene and 10-70ppm of phenol) most of mentioned methods in above could not be used. Common methods for degradation of benzene and phenol (B&P) are Steam and air stripping, adsorption by activated carbon or carbon nanotube, oxidation, biological degradation and photo catalytic oxidation.

Steam and air stripping is a traditional method in petrochemical industry. Bringing wastewater to the boil by live steam injection effectively strips volatiles such that the discharge water contains less than 0.5 ppm aromatics. If overhead condensate includes equal amounts of aromatics and water they will phase separate: with over 95% of the hydrocarbons in upper phase which recycles to the refinery feedstock. Aqueous phase, with solubility levels of organics, recycles to steam stripper for cleanup. Steam stripping of benzene from an oil film is the subject of a study by Brodskii, et al. [6]. The study concluded that the stripping rate from an oil film was accelerated by 100-200% over that in a traditional bubble-cap tower, indicating that the stripping rate is strongly related to the surface area available for mass transfer. The study also developed a mathematical model to describe the performance of a thin oil film desorption unit, as it typically would operate in a coking plant. In addition to surface area, the benzene stripping rate was found to be dependent on the oil temperature, pressure, and steam feed rate. The dependence on surface area is the subject of a review by Huang [7].

Steam stripping also has been used to remove benzene and other pollutants from groundwater [8]. Solomon and Peterson exhibited that benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, trichloroethylene, pentachlorophenol, and 1,2,4-trichlorobenzene can be removed from groundwater through the use of steam stripping, although the steam-to-wastewater ratio is high.

Adsorption by activated carbon or carbon nanotubes are a novel method in separation of B&P from wastewater. Many researchers have been studied on this as following:

In the literature there are not many works devoted to kinetic analyses of benzene or toluene adsorption in aqueous solutions, and some of these report experiments in which equilibrium is reached only after many hours of batch adsorption.

Several models are available in literature, such as the Natarajan and Khalaf equation [9], the Elovich equation [10], the power function equation [11], the Lagergren equation [12], the pseudo-second order kinetic model [13], etc. Due to the multiplicity of models available, selection between first-order (i.e. Lagergren model) and second-order models is a good starting point, since both are known to be specific solutions [14] of the widely accepted Langmuir kinetic model [15].

Oxidation by incinerators is an effective method to control the B&P in wastewaters and this method has been studied by several groups, mainly using two experimental configurations. The Princeton group [16–19] studied the oxidation of aromatic compounds in a turbulent adiabatic atmospheric flow reactor within a narrow range of temperatures ( $T = 1100\text{--}1200\text{ K}$ ); Bittner and Howard [20] investigated a low-pressure benzene flame by measuring concentration profiles of major and minor components using mass spectrometry. Based on experimental findings [16–19], Emdee et al. [19] developed a detailed reaction mechanism, which leads to benzene being oxidized via the phenoxy radical ( $C_6H_5O$ ) either directly or via phenyl ( $C_6H_5$ ) and phenol routes. Further on, phenoxy and phenol oxidize mainly via cyclopentadienyl ( $C_5H_5$ ), leading to ring opening and  $C_4$  and  $C_3$  species, ethane ( $C_2H_4$ ), and acetylene as products.

Aerobic benzene and phenol degrading microorganisms are ubiquitous and have been known for a long time – the first report in regard to aerobic benzene-degrading microorganisms dates almost 100 years [21]. Benzene-degrading organisms contain mono- or dioxygenases which activate the aromatic nucleus by introducing molecular oxygen to yield phenol or cis-benzene dihydrodiol, compounds that are further oxidized to catechol [22 and 23]. The aromatic ring of catechol is finally split by further dioxygenases in ortho- or meta-position [24]. Until the beginning of 1980, aromatic hydrocarbons were thought to be generally disobedient under anoxic conditions [25]. In the last 25 years, it was realized that many hydrocarbons including aromatics are biodegradable under several electron-accepting conditions (for a review see [26]).

In recent years, photocatalytic oxidation process using semiconductor materials has been recognized and experimental studies have been done to advance this method as follows:  $TiO_2$ , as a photocatalyst, has been widely studied in the advanced oxidative treatment of organic pollutants because of its ability to destroy a wide range of contaminants using solar or UV irradiation [27]. Soni et al. [28] produced mesoporous N-

TiO<sub>2</sub> thin films which indicated a high photocatalytic performance in the visible part of the solar spectrum by doping nitrogen element into the lattice of TiO<sub>2</sub>. Highly ordered N-TiO<sub>2</sub> film prepared by Soni et al. [29] also had a dramatically effect on cell damage of Gram-positive bacteria induced by visible light.

Practically, TiO<sub>2</sub> nanopowders easily agglomerate which diminishes the photonic efficiency in most degradation process [30] and needs to implement costly microfiltration process. Therefore, how to improve the efficiency of TiO<sub>2</sub> is important to realize its application.

In this paper, effective methods to destroy the construction of benzene and phenol (B&P) have been studied and compared. In the following, process and procedure description of all methods have been mentioned and process, environmental and economic analysis have been surveyed in brief for benzene stripper unit of Ilam petrochemical company of Olefin plant.

## 2. Description of Scenarios

### 2.1 Steam and air stripping

Bringing wastewater to the boil by live steam injection effectively strips volatiles such that the discharge water contains less than 0.5 ppm aromatics. If overhead condensate comprises equal amounts of aromatics and water they will phase separate: with over 95% of the hydrocarbons in upper phase which recycles to the refinery feedstock. Aqueous phase, with solubility levels of organics, recycles to steam stripper for cleanup.

Steam stripping lead to an unstable operation of the stripping unit unless the wastewater be preheated to near its boiling point. Preheating is uneconomical, because of the capital costs associated with installing a preheater, as well as the operating costs involving the input of considerable energy into a wastewater stream.

Steam stripping has several concerns:

- Fouling of equipment with oil/grease.
- Fouling of packing with salts (particularly those that precipitate at stripper operating temperatures).
- Energy consumption (even with 75% heat recovery a 500 gpm unit requires 7,000 lbs/hr of steam).
- Capital cost is substantial since stripping column is of large diameter.

Stripping wastewater with gases, such as air, is very effective and readily reduces total B&P in the water to less than the required 0.5 ppm. Gas stripping is best at around 100°F. A lower temperature increases required packing height. At 60°F required packing height doubles to achieve same discharge. Typical stripping gas discharges contain 500 to 2,500 ppm aromatics and, environmental regulations require control of aromatic vapors before gas is discharged.

When air is the stripping gas, the stripper and treatment unit operate in an open loop with cleansed air discharging to atmosphere.

The B&P (Benzene and Phenol) rich gas is controlled either by oxidization (destruction to CO<sub>2</sub> and water) or adsorption onto vapor phase activated carbon.

In air stripping operations, the expected products would be (relatively) clean wastewater and an air-in-benzene and phenol mixture. Treatment of the air-in-benzene and phenol mixture can be problematic. In essence, air stripping has converted a water pollution problem into an air pollution problem. One possibility would be to pass the vapor through carbon canisters, but there are a number of disadvantages to this approach. First, the cost can be high, because the B&P-to-carbon ratio (B&P/C) must be kept low in order to prevent benzene and phenol breakthrough. Beyond that, the carbon canisters must be regenerated periodically. If this is done with steam, then the steam must be condensed and treated. Air emissions of B&P also can result from the regeneration process. At best, it can be concluded that air stripping provides only a partial solution to the problem at hand.

Moreover, there is a safety concern associated with air stripping. If the contaminated wastewater contains significant concentrations of other volatile organics, the vapor effluent may be explosive. Because air stripping is not inherently safe, alternatives should be given due consideration [31].

## 2.2 Benzene and phenol adsorption by activated carbon or carbon nanotubes

The Benzene and Phenol (B&P) laden stripping gas is passed through vapor phase carbon which retains the organics allowing stripped gas discharge. In the vapor phase, carbon holds several times the quantity of B&P and other VOCs (Volatile Organic Compounds) held by carbon in the liquid phase. Adsorption is temperature sensitive process, and carbon rapidly loses working capacity above 120°F. Moisture content of the B&P Laden Gas is important as will be seen from the water adsorption isotherm below (Figure 1):

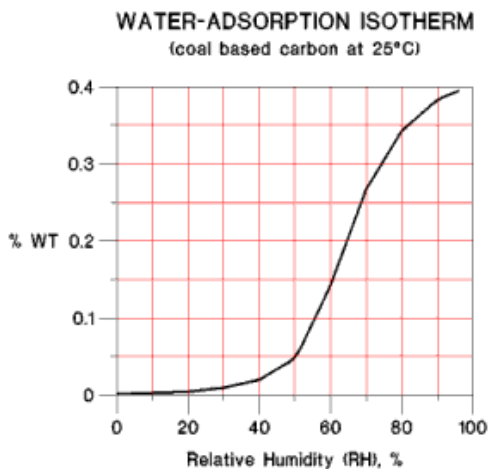


Fig. 1. Water adsorption isotherm diagram

With Relative Humidity (RH) levels below 35% carbon has a slight affinity for water vapor. Above 65% RH the capacity to hold water increases tenfold and water vapor is attracted to the same adsorption sites in the carbon pores as organic compounds. Because of the vast difference in heat of adsorption between water and organics (1,350 compared to 200 BTU/lb), it is not possible to displace water with an organic unless substantial external energy is provided. Thus with high RH conditions carbon may become “water logged” and unable to adsorb organics.

For B&P vapors, this issue is resolved by cooling the mixture to about 90°F which condenses much of the water vapor. After demisting, the mixture is heated to 115°F, which decrease RH to 40%. Thus B&P mixture enters carbon at a suitable temperature and RH for effective adsorption.

The biggest problem in this method is the cost of regeneration of activated carbons. Also the regeneration procedure is a dangerous and time consuming sequential action in on-site and it should be transferred to a safe location in off-site.

So there are two carbon options, off-site or on-site regeneration. Off-site regeneration entails shipping the B&P or other VOCs laden carbon to a kiln for high temperature regeneration. On-site regeneration entails live steam desorption of the carbon. Usually a bed requires steam out once a shift (Figure 2)

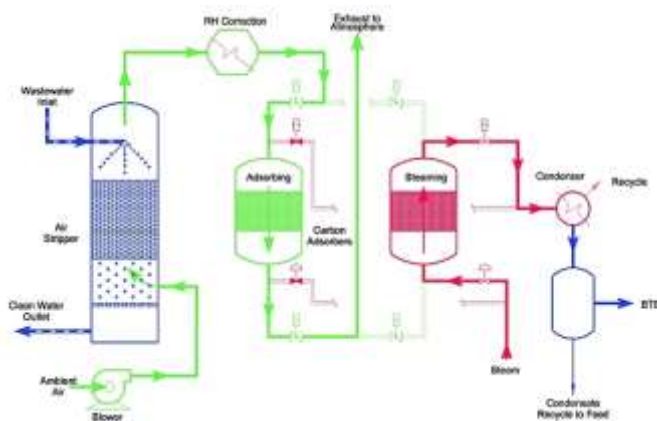


Fig. 2. Air stripping process flow diagram

To provide continuous 24/7 operation, system will be comprised of 2 or more adsorbers. One adsorbing while other is off-line for regeneration.

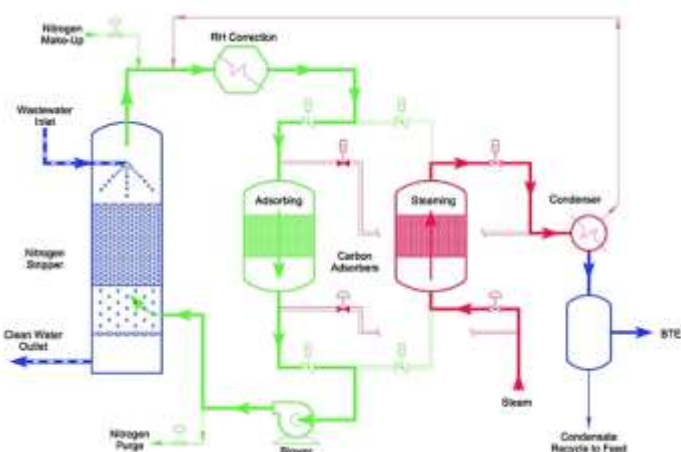
In-site regeneration utilizes live steam to heat the carbon, this releases B&P vapors, which the steam carries to a condenser. The process condensate gravity separates into organic and aqueous phases. Organics return to the refinery. Aqueous phase recycles to inlet of air stripper.

Areas of concern for gas stripping in a refinery situation are:



- Safety, particularly if air is used, since in refinery upset conditions large quantities of hydrocarbons may get into the wastewater resulting in explosive conditions in air stripper and vapor phase treatment unit.
- Fouling of air stripper packing with oil/grease.
- Fouling of packing with compounds that precipitate from the wastewater: particularly those that react with oxygen.

An improvement has been developed that utilizes the advantages of air stripping and addresses the concerns listed above (Figure 3).



**Fig. 3. Nitrogen stripping process flow diagram**

Nitrogen is used as stripping gas and the process could be safer. Lack of oxygen (typically below 1%) inhibits many concerns about salt and other foulants precipitating onto packing, particularly biological slime formation. Obviously nitrogen is expensive (a 500 gpm wastewater flow requires a stripper gas flow rate of about 2,000 scfm) therefore, the cleansed gas from the carbon beds is recycled to the stripper [6-8].

Carbon nanotubes are nanometer-scale folded up sheets of graphene. These allotropes of carbon appear either in the form of folded up sheets of graphite held together by Van der Waal interactions (SWCNT) with a very narrow diameter distribution that leads towards the formation of crystalline ropes or as coaxially arranged nested concentric tubes similar to Russian doll-like structure (MWCNT) with interlayer spacing in the range of 0.342-0.375nm [31 and 33].

The diameter of nanotubes varies from 0.8 nm to 100 nm or higher while the length of these folded up graphene sheets lies in the range of nanometers to several centimetres. They are 100 times stronger than

stainless steel, as hard as diamond, 1000 times higher current carrying *capacity than* steel and copper wires and higher thermal conductivity than that of diamond [34]. The common physical properties of various carbonaceous materials in comparison with CNTs are summarized in Table 1.

**Table 1. Physical properties of carbon based absorbents [35-37]**

Carbonaceous material	Specific gravity (g/cm <sup>3</sup> )	Electrical conductivity (S/cm)	Electron mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	Thermal conductivity (W/mK)	Coefficient of thermal expansion (K <sup>-1</sup> )	Thermal stability in air (°C)
Graphite	1.9-2.3	4000	20000	298	$-1 \times 10^{-6}$	450-650
Nano fibers	1.8-2.2	-	-	1950	$-1 \times 10^{-6}$	600
Activated carbon	1.88	-	-	0.1-0.2	$2 \times 10^{-6}$	>600
SWCNT	0.8	$10^2-10^6$	$10^5$	3000-7000	negligible	>600
MWCNT	1.8	$10^3-10^5$	$10^4-10^5$	>3000	negligible	>600

The problems and constraints in this method is similar to activated carbon method.

### 2.3 Oxidation

Thermal oxidizers are capable to reduce emissions from almost all VOC and HAP sources, including storage tanks, process vents, treatment, material transfer operations, storage and disposal facilities, vessel cleaning operations and surface coating operations. Thermal oxidation systems can achieve very high levels of VOC destruction efficiency when properly designed and operated.

Benzene differs sharply from other hydrocarbons by its high stability with respect to oxidation, which is due to its structure. Hydrocarbons are known to be oxidized by a free-radical mechanism. The high stability of the C-H bond in benzene (102 kcal mole<sup>-1</sup>) is one of the reasons for its stability [17].

It is very significant that the oxidation of benzene yields phenol and products of its further oxidation, which behave as inhibitors of chain reactions involving the oxidation of hydrocarbons.

In this method, benzene and phenol should be injected in an incinerator with excess air and fuel gas to oxidize. The mechanism of oxidation of B&P is chained and complex and lead to form linear formation of hydrocarbon or healthier compounds of them [20].

### 2.4 Biological degradation

Contaminants in aquifers usually become anoxic due to the low solubility and rapid microbial consumption of oxygen. Therefore, knowledge about anaerobic benzene and phenol degradation is highly relevant to understand the fate of benzene in the environment. Until the beginning of 1980, aromatic hydrocarbons were thought to be generally recalcitrant under anoxic conditions [25]. In the last 25 years, it

was realized that many hydrocarbons including aromatics are biodegradable under several electron-accepting conditions [26]. However, anaerobic benzene and phenol degradation is usually slow and associated with long lag-times. In petrochemical industries, the processes are in steady state, and amount of wastewater is very high, so because of long lag-time, this method is an inefficient method for petrochemical wastewater refining.

## 2.5 Photo catalytic oxidation

This method is a novel way to oxidize benzene and phenol in wastewater that has been developed over the past few years. Photo catalytic oxidation process using semiconductor materials has been recognized as a promising alternative to the conventional methods [27] because the extremely oxidizing nature of semiconductor materials [28] under ultraviolet irradiation is able to decompose and mineralize organic pollutants in the form of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  [29].  $\text{TiO}_2$ , as a photo catalyst, has been widely studied in the advanced oxidative treatment of organic pollutants because of its ability to degrade a wide range of contaminants using solar or UV irradiation [30].

$\text{TiO}_2$  is a non-toxic and insoluble with high efficiency catalyst, so it is an ideal photo catalyst to degrade wastewater contaminants. photocatalysis is the acceleration of a photoreaction in the presence of a catalyst. In catalysed photolysis, light is absorbed by an adsorbed substrate. In photogenerated catalysis, the photocatalytic activity (PCA) depends on the ability of the catalyst to create electron-hole pairs, which generate free radicals (e.g. hydroxyl radicals:  $\bullet\text{OH}$ ) able to undergo secondary reactions.

Pairs of electron and hole are excited by UV lights. The photo-generated electrons produce anion radicals like  $\text{O}_2^-$  by reacting with  $\text{O}_2$ . The holes produce active OH radicals by reacting with water. Those active species decompose organic compounds, such as benzene and phenol in current study [28-30]. Thus, due to its highly oxidizing and reducing power, photocatalyst is employed for decomposition of organic compounds (Figure 4).

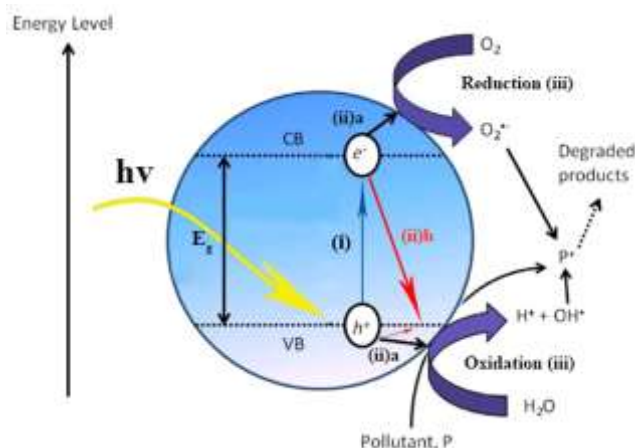


Fig. 4. Main process in a photo catalyst, (i):UV absorbing and create pair of electron-hole, (ii): electron separation and transferring, (iii): surface reaction in active sites

This method is the most efficient way to degrade the construction of B&P and generate water and CO<sub>2</sub>, so it is environment friendly, but there is some problems for this method:

- TiO<sub>2</sub> catalyst is expensive
- High amount of fixed and operating cost of reactor
- Reducing the efficiency of TiO<sub>2</sub> over time and it needs to be regenerated
- Needs to use UV photon and its dangers

### 3. Benzene stripper unit in Olefin plant of Ilam petrochemical company

One of important constituents of concern in wastewater treatment is Benzene. Benzene is one of the most water soluble Hydrocarbons. Benzene and other components like Toluene, Ethyl Benzene and xylene (BTEX) usually exist in wastewater of petrochemicals. Many of the strict environmental standards have been developed deal with the removal of contaminants from wastewaters. Releasing hazardous ground, water and air pollutants to environment is one of major concerns of governments and international societies. One of prominent components that is considered as volatile organic component and hazardous air pollutant, is Benzene. Benzene just like other aromatics is soluble in hydrocarbons and it is partially soluble in water. The solubility of benzene in water can be up to 200 ppm and it depends to source of wastewater. Large amounts of water soluble hydrocarbons can be separated in other units like tow phase separators.

On the other hand BTEX containing wastewater have to be processed in close drainage systems, in order to prevent accumulation and evaporation of these components to atmosphere. Several techniques are available to control BTEX in wastewater discharges. Stripping wastewater with air, is very effective and easily reduces total BTEX in the water. Air stripping involves the mass transfer of BTEX from liquid phase to air and this phenomena is accomplished by contacting air and wastewater.

The feed stream will be received from the Benzene Stripper Feed tank. The Contaminant streams that compose the package feed stream include:

- The Dilution Steam Generator Blow down
- Closed Drains from equipment, including pumps, vessel drains, oily water drains, sample points etc. The sole origin of Dilution Steam Generator Blow down, is from the Dilution Steam Generator via a cooler.

The composition of this stream is as follows:

Table 2. The composition of feed stream into the package, in abnormal case

PARAMETER	UNIT	SPECIFICATION
Flow rate	m <sup>3</sup> /h	6.8
Pressure	barg	1
Temperature	°C	50
pH	-	6-10
BOD	mg/l	500 ~ 700
COD	mg/l	1400 ~ 2800
Total Dissolved Solids (TDS)	mg/l	400
Total Suspended Solids (TSS)	mg/l	50
Phosphate	mg/l	2 ~ 20
Phenol	mg/l	10 ~ 70
Benzene	mg/l	1
Oil and Grease	mg/l	2 ~ 10

According to process flow diagram of benzene stripper unit of ILPC olefin plant (Figure 5), the feed comes to a preheater and enters to benzene stripper tower to strip by ambient air. Because of benzene and phenol solubility in water (Table 3), the top stream of tower is mixture of air and benzene and the bottom stream of tower is about 6.8 ton/h water and phenol. The design of this unit is in hold and due to the mentioned scenarios in above, to degrade or separate the benzene and phenol (B&P), all methods have been investigated and surveyed from environmental and economical viewpoints.

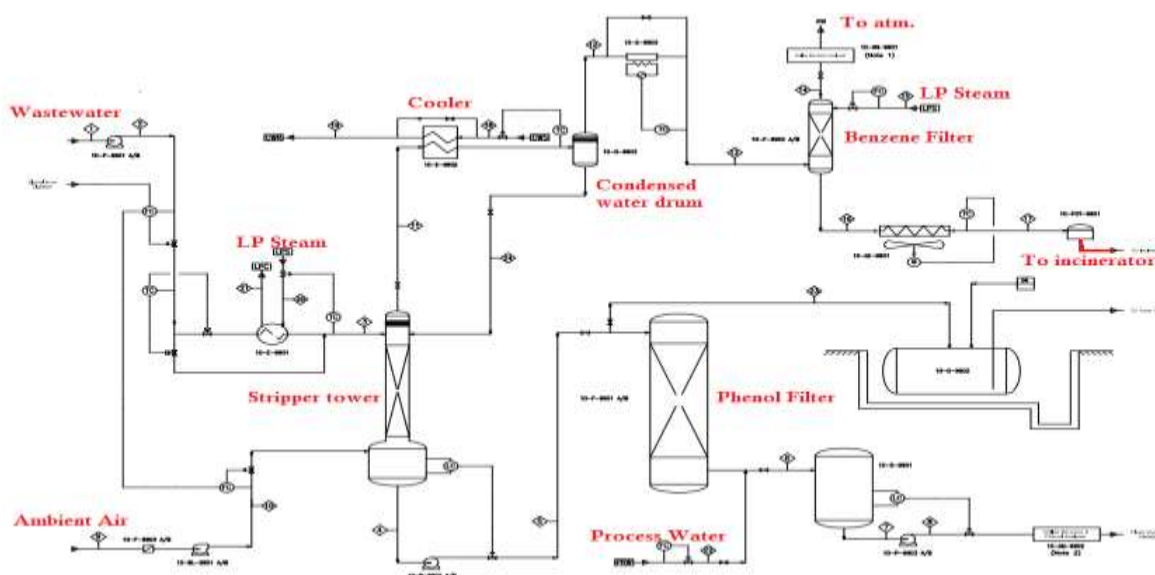


Fig. 5. Process flow diagram of benzene unit of ILPC olefin plant

Table 3. Solubility of some hydrocarbons in water

Hydrocarbon	Level, ppm
Benzene	1800
Toluene	470
Ethyl Benzene	150
Xylenes	150

#### 4. Discussion

Due to health and environment hazards of Benzene and Phenol (B&P) in wastewater of ILPC olefin plant, it should be posed some scenarios to remove or destruct B&P. By investigation in feasibility study of mentioned methods in section 1, it is resulted that some of them are efficient in laboratory scale but because of constraints and complexity in industrial processes they seems to fall in challenge for industrial scale. As an obvious illustration the process of Ilam petrochemical olefin plant has limitation in its process and downstream units to release wastewater and byproducts. According to studied ways in removal or degradation of B&P, the most common methods such as steam and air stripping, adsorption by activated carbon or carbon nanotube, oxidation, biological degradation and photo catalytic oxidation have been investigated. To explain the applicability of methods in process of figure 5, advantages and disadvantages of them from economical and environmental aspects have been studied as follow:

##### steam and air stripping

###### Advantages

- This method is economically feasible because of simplicity in procedure
- It is a continuous process
- It is no need to regenerate
- It is simple to control

###### Disadvantages

- The removed benzene in air or steam should be stripped in a separator or filter
- The bottom stream of tower is water enriched and it is hard to separate the phenol
- Phenol contaminant is soluble in water and it needs to remove in a new process

## **Adsorption by activated carbon or carbon nanotube**

### Advantages

- It is total removal method
- It is a continuous process
- It is simple to control

### Disadvantages

- This method is a long lag-time process
- Efficiency of carbon-based adsorbers are time dependent
- Activated carbon or carbon nanotube need to regenerate periodically
- Repetitive regeneration leads to reduce the efficiency of adsorption

## **Oxidation**

### Advantages

- It is total removal method
- It is a continuous process
- It is an economical process

### Disadvantages

- Exhausted gas of oxidation reactions is environmentally hazardous
- This process should be control on-line

## **Biological degradation**

### Advantages

- It is total removal method
- It is simple to control
- It is an environmental friendly process

### Disadvantages

- This method requires high residency time
- Bacteria and micro-organisms are expensive to prepare
- Recharge of bacteria and micro-organisms costs remarkable

## Photo catalytic oxidation

### Advantages

- It is a high efficiency method
- It is no need to control instrumentally
- Environmentally aspect, this method is suitable for environment

### Disadvantages

- It has high residency time in process
- Photo catalysts are expensive
- Regeneration of photo catalysts is a hard process and unfeasible in industrial scale

## 5. Conclusion

Since the benzene stripper unit of ILPC olefin plant is in hold next to benzene stripper tower, feasibility of methods has been discussed in previous section typically for olefin plant of Ilam petrochemical company. According to advantages and disadvantages of mentioned methods, the top stream of Benzene stripper tower which is a mixture of benzene and air could be oxidized in an incinerator with fuel gas (the amount of benzene is low and it is required to use fuel gas for thermal oxidation-about 100ppm in 300 kg/h air). The bottom stream is a mixture of phenol and high amount of water (10-70 ppm in 6.8ton/h water), so the diluting is an unsuitable method to reduce the concentration of phenol. Based on inquiry from Karoon and Fajr Petrochemical Company in Mahshahr special economic zone, by investigation of constraints of ILPC olefin plant for bottom side of Benzene stripper tower, it has been concluded that the biological oxidation by micro-organisms is the best method to degrade the residual phenol. This way is feasible for <100 ppm concentration of phenol in wastewater.

## References

- [1]. WHO 2018, WHO's annual World Health Statistics report: World health statics. Available at <http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/272596/9789241565585-eng.pdf>.
- [2]. UN 2017. The United Nations World Water Development Report 2017: wastewater: the untapped resource; facts & figures. Available at <http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002475/247553e.pdf>.
- [3]. S. Pandey, A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment, J. Mol. Liq., 241 (2017) 1091-1113.



- [4]. Y. Zhou, L. Zhang, Z. Cheng, Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review, *J. Mol. Liq.*, 212 (2015) 739-762.
- [5]. A. Gutiérrez, M. Atilhan, S. Aparicio, A nanoscopic approach on benzene-toluene-xylenes extraction by sulfolane, *J. Mol. Liq.*, 249 (2018) 1039-1046.
- [6]. E. V Brodskii, S. V. Gudimenko, and N. I. Potemkina. Height of transfer unit in the desorption of benzene hydrocarbons from absorption oil in film apparatus. *Metall. Koksokhim.*, 73:94-97,1981.
- [7]. H. T. Huang. Environmental-pollution surface chemistry. *Chieh Mien Hua Hsueh Hui Hsin*, 1(3):2-6,1981.
- [8]. R. L. Solomon and D. J. Peterson. An innovative solution for steam stripping of volatile organic components and high boiling pollutants from groundwaters with the aquadetox stripping system. In *Proc. of the 48th International Water Conf.*, pages 310-315. 1987.
- [9]. K. Kannan, A. Vanangamudi, Study on removal of chromium (VI) by adsorption on lignite coal, *Indian Journal of Environmental Protection* 11 (1991) 241–245.
- [10]. J. Zeldowitsch, Über den mechanismus der katalytischen oxydation von CO an MnO<sub>2</sub>, *Acta Physicochimica URSS* 1 (1934) 364–449.
- [11]. S. Goswami, U.C. Ghosh, Studies on adsorption behaviour of Cr(VI) onto synthetic hydrous stannic oxide, *Water SA* 31 (2005) 597–602.
- [12]. S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten sdsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24 (1898) 1–39.
- [13]. Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry* 34 (1999) 451–465.
- [14]. Y. Liu, L. Shen, From Langmuir kinetics to first- and second-order rate equations for adsorption, *Langmuir* 24 (2008) 11625–11630.
- [15]. I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society* 40 (1918) 1361–1403.
- [16]. C. Venkat, K. Brezinsky, I. Glassman, *Proc. Combust. Inst.* 19 (1982) 143.
- [17]. K. Brezinsky, *Prog. Eng. Combust. Sci.* 12 (1986) 1.
- [18]. A.B. Lovell, K. Brezinsky, I. Glassman, *Proc. Combust. Inst.* 22 (1988) 1063.
- [19]. J.L. Emdee, K. Brezinsky, I. Glassman, *J. Phys. Chem.* 92 (1992) 2151.
- [20]. J.D. Bittner, J.B. Howard, *Proc. Combust. Inst.* 18 (1980) 1105.
- [21]. Söhngen, N.L. (1913) Benzin, Petroleum, Paraffinol und Paraffin als Kohlenstoff- und Energiequellen für Mikroben. *Centr Bakteriöl Parasitenk Abt II* 37: 595–609.
- [22]. Gibson, D.T., and Parales, R.E. (2000) Aromatic hydrocarbon dioxygenases in environmental biotechnology. *Curr Opin Biotechnol* 11: 236–243.

- [23]. Tao, Y., Fishman, A., Bentley, W.E., and Wood, T.K. (2004) Oxidation of benzene to phenol, catechol, and 1,2,3-trihydroxybenzene by toluene 4-monooxygenase of *Pseudomonas mendocina* KR1 and toluene 3-monooxygenase of *Ralstonia pickettii* PKO1. *Appl Environ Microbiol* 70: 3814–3820.
- [24]. Vaillancourt, F.H., Bolin, J.T., and Eltis, L.D. (2006) The ins and outs of ring-cleaving dioxygenases. *Crit Rev Biochem Mol Biol* 41: 241–267.
- [25]. Atlas, R.M. (1981) Microbial degradation of petroleum hydrocarbons– an environmental perspective. *Microbiol Rev* 45:180–209.
- [26]. Foght, J. (2008) Anaerobic biodegradation of aromatic hydrocarbons: pathways and prospects. *J Mol Microbiol Biotechnol* 15: 93–120.
- [27]. Md.A. Habib, I.M.I. Ismail, A.J. Mahmood, Md.R. Ullah, Photocatalytic decolorization of Brilliant Golden Yellow in TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions, *J. Saudi Chem. Soc.* 16 (2012) 423–429.
- [28]. S.S. Soni, M.J. Henderson, J.F. Bardeau, A. Gibaud, Visiblelight photocatalysis in titania-based mesoporous thin films, *Adv. Mater.* 20 (2008) 1493–1498.
- [29]. S.S. Soni, G.S. Dave, M.J. Henderson, A. Gibaud, Visible light induced cell damage of Gram positive bacteria by N-doped TiO<sub>2</sub> mesoporous thin films, *Thin Solid Films* 531 (2013) 559–565.
- [30]. B. Xia, B. Chen, X. Sun, K. Qu, F. Ma, M. Du, Interaction of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with the marine microalga *Nitzschia closterium*: growth inhibition, oxidative stress and internalization, *Sci. Total Environ.* 508 (2015) 525–533.
- [31]. A. Yoshihara, T. Yoshihara, K. Okata, and S. Sakaguchi. Activated carbon for water treatment. Japan, 71 25,490 (cl. C 01b), 23 Jul 1971, *Appl.* 62 34,044, 1972.
- [32]. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354 (1991) 56-58.
- [33]. D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature*, 363 (1993) 605-607.
- [34]. E.T. Thostenson, Z. Ren, T.-W. Chou, Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, *Compos. Sci. Technol.* 61 (2001) 1899-1912.
- [35]. A.A. Balandin, Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials, *Nat. Mater.*, 10 (2011) 569-581.
- [36]. R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, A.K. Bhowmick, A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites, *Prog. Polym. Sci.*, 36 (2011) 638-670.
- [37]. [196] G. Xiong, A. Kundu, T.S. Fisher, *Thermal Effects in Supercapacitors*, Springer International Publishing 2015.

## Synthesizing of Silane-Based Polymer for Modification of Polyurethane Coatings

**Dana Mohammadnazar<sup>1\*</sup>**

1. Department of Polymer Chemistry, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Shahreza, Iran.

Corresponding author Email address: dana.mnazar@gmail.com

### **ABSTRACT**

*Modification of polyurethane via application of vinyl trim ethoxysilane is the main purpose of this study. This approach conducted by synthesizing polyurethane using pre-polymer method. Usage of polypropylene glycol, hexam ethylene disocyanate and dimethyl poly-propionic acid in the vicinity of dibutyltin di-laurate sulfate catalyst at 85°C was the experimental plan which was managed for this goal. As a result synthesized of aforementioned polymer at agitation speed of 1200 rpm after using of silane as an enhancement factor, all influential parameters showed improvement in their behavior namely thermal and morphology properties, water absorption and stability.*

**Keywords:** *Emulsion polymerization, monomer, polyurethane, vinyl Trimethoxysilane, Nano-clay.*

## 1. INTRODUCTION

Polyurethanes are one of the most diverse polymers whose abnormal variety is not only due to their special properties, but also is the result of their variety of applications. They can be applied in various kinds of industries as coatings, glue, foam, membranes, rubber and so on. Today, all around the world polyurethane coatings developed and expanded extensively to improve appearance and strength of products (J.O. Akindoyo, et al, 2016). Good appearance, scratch resistance, color fastness and corrosion resistance all are some of the key properties of aforementioned compound in the automobile industry (M.J. Palimi, et al, 2015). Polyurethane coatings are one of the most applicable materials which are used widely in building construction, as steps, metal terraces and preservatives to reduce environmental degradation and decrease maintenance costs. (A.Kausar, 2018). polyurethane foams (PUFs), as their low density and thermal conductivity combined with their interesting mechanical properties make them excellent thermal and sound insulators, as well as structural and comfort materials. Despite the broad range of applications, the production of PUFs is still highly petroleum-dependent, so this industry must adapt to ever more strict regulations and rigorous consumers. In that sense, the well-established raw materials and process technologies can face a turning point in the near future, due to the need of using renewable raw materials (N.V. Gama, A. Ferreira, A. Barros-Timmons, 2018). Unbelievable ideal combination of abrasion resistance, toughness and tear strength of polyurethane with important optical properties and high atmospheric resistance of acrylates achieved via acrylated urethanes (T.C. Canak and I.E. Serhatli, 2013). On the other hand there exists a great performance material called siloxanes with high water repellency, good toughness, low surface tension, low glass transition temperature, high thermal resistance, and high flexibility (H. Y. Choi, et al, 2011). The made researches have shown that Modification of One-component Polyurethane by Organosilicone successfully can be applied to protect constructions and buildings against negative natural and anthropogenic factors. The chemical modification of polyurethane allows to change its properties widely in necessary direction without decline other its data (V.Yu Chukhlanov, M. Ionova 2012).

As a result modification of polyurethanes which are fed with siloxane provide an excellent compound with thermal and chemical stability, electrical insulation, selective gas permeability, biocompatibility, and proper processability, water repellency, surface properties, and etc. (A.El-Bindary, et al, 2017). Fortunately, polyethylene siloxane can be used in synthesis of polyurethane as a flexible agent for improving physical properties of silicone. It should be recalled that polyurethane coating applied since 1959 and discovery of additive polymerization of diisocyanate hold by Autobier et al. This foregoing reaction was the key for polyurethane and polyurethane production. Formation of polyurethane is the result of an intense heterogeneous reaction between di/polyisocyanate with compounds containing hydroxyl groups such as polyols. Generally, di/polyisocyanates represented much faster reaction with compounds of active hydrogen atom, such as amine. This is a base bone reaction in the case of formation of a polyurethane

structure. Since the presence of the polyurethane chain in many polyurethane products is not unpredictable because of the use of amines as a chain additive or any resin component that is partially or in some cases generally replaced by polyaltene, modification of polyurethane/urethane is used for all polymers produced by the reaction of di/polyisocyanate, including polyurethane (G. Sung, et all, 2016). Thereafter, 100% solid polyurethane elastomer has been accepted as a new advanced technology and subsequently the PDA Polymer Development Association was established. According to the standards of this association, a polyurea product is a product whose Poly Olhydrolyte content is not under 80%. Therefore, there can be a system of hybrid or polyurethane/polyurethane hybrid between these two parameters (H. Gang, et all, 2017).

## Material and Method

### Material

Trimethylamine, hexamethylene diisocyanate (99.9%), polypropylene glycol, di-butyl tien di laureate (99%), dimethylol propionic acid, bicarbonate sodium, potassium persulfate sodium chlorate, methyl methacrylate, butyl acrylate, sodium hydroxide (10%), vinyl ester of versatic acid, distilled water, vinyl tri-methoxysilane, hydroxyethyl acrylate and ammonium persulfate all were purchased by Merc company and used without any purification.

## Experimental Procedure

### Synthesis of Dispersed Polyurethane

For synthesizing of polyurethane required materials listed as polypropylene glycol (PPG), hexamethylene diisocyanate (HMDI), dibutyltin dilaurate (DBTDL), trimethylamine and double-distilled water. All experimental pattern summarized in the following and finalized with identification and confirmation tests of FT-IR, TGA, DMTA and SEM (Figure 1).

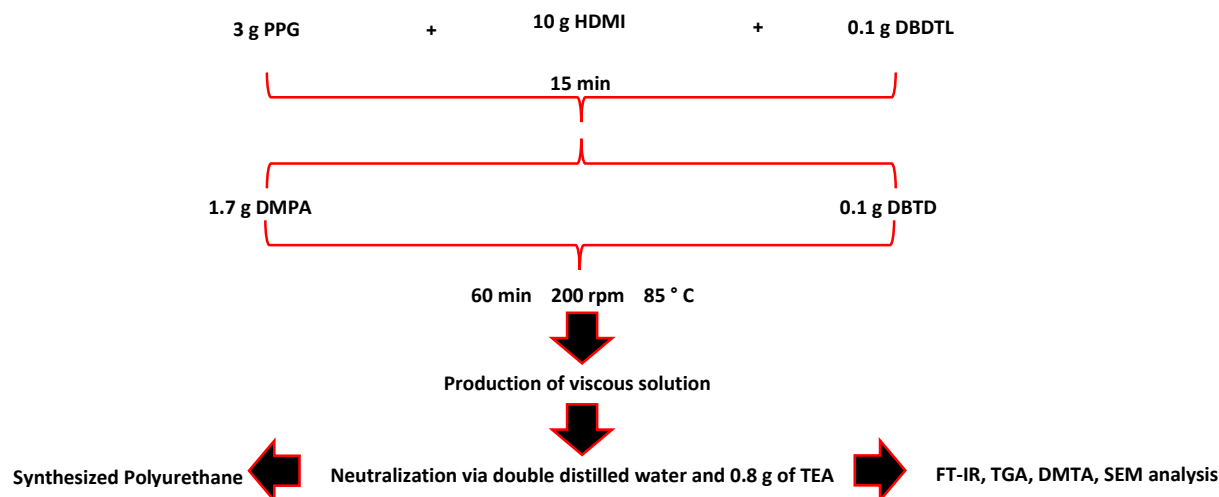


Figure 1: Synthesis of Distributed Polyurethane

## Preparation of Pre-polymer

At first, 25 ml of twice- distilled water was poured into an experimental glass and 0.15g of hydroxyethyl acrylate was added. It was then mixed with a magnetic stirrer. Using a heater-stirrer, the temperature was increased to 40 °C and after 15 minutes, 0.05g sodium chloride, 0.05gr of sodium bicarbonate and 0.05 anion anionic surfactant was added to the mixture and after one hour a homogeneous mixture was obtained (Figure 2).

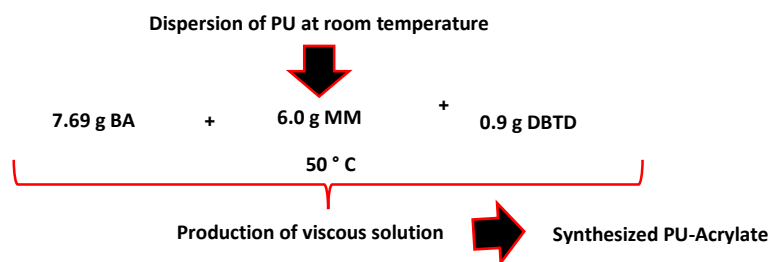


Figure 2: Synthesis of Urethane - Acrylate

## Urethane Veova-vinyl Acetate Synthesis

In this step production of urethane veova-vinyl acetate was carried out while whole procedures printed in the following (Figure 3). Key materials in this step contained.

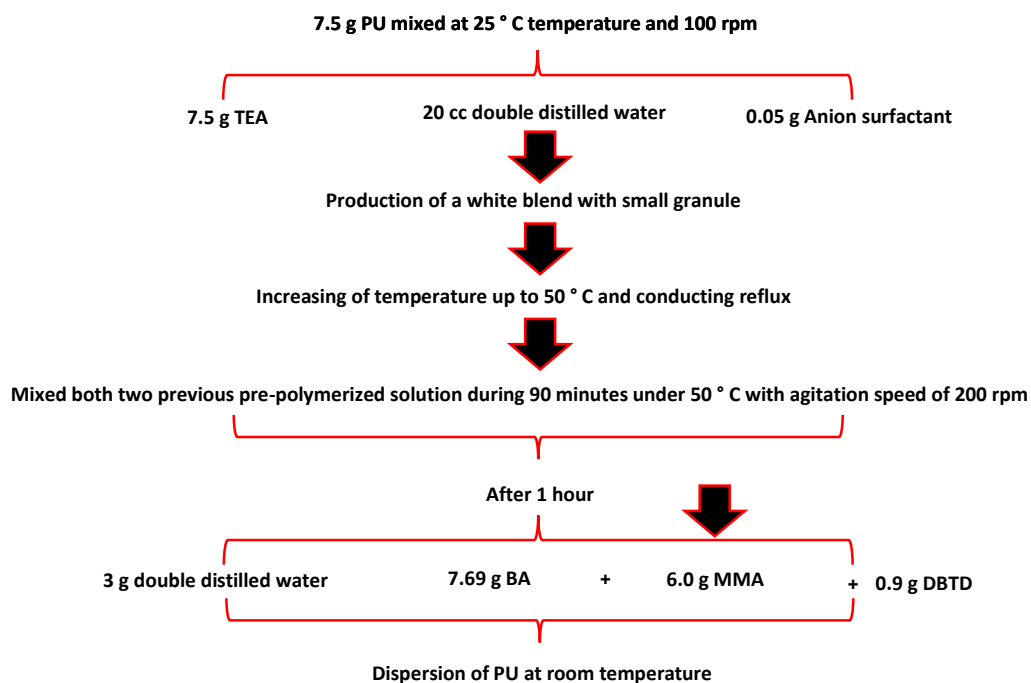


Figure 3: Urethane - Veova-Vinyl Acetate Synthesis

### Investigation of Changes and Optimization of Urethane to Veova-vinyl Acetate Ratio

This is the same as before, with only few difference that the ratio of urethane to Veova-vinyl acetate has changed to 5, 20, 30 and 40 while the best conditions is the ratio of 30 to 70 of urethane to veova-vinyl acetate.

### Investigation of Changes and Optimization of the Ratio of Veova to Vinyl Acetate

Here, the same steps as previous carried out, with the difference that the amount of urethane is constant and the ratio of veova to vinyl acetate changes. The ratio of Veova to vinyl acetate is 0, 10, 20, 30, 50 and 70 while 70% was the best one.

### Synthesis of Urethane Veova Vinyl Acetate Modified with Vinyl Trimethoxy Silane

At this stage, we do as Step 2-5, and we add silane monomer added. The only difference is that as much monosyllane was added, the vinyl acetate-vova was reduced and the monosyllane was added over a period of 4 hours. Every 30 minutes, at 0, 2, 4 and 6 samples, the film yield, film adhesion, and resistance were examined. Approximately 7 grams of silane monomer was added and the same amount was decreased from acrylate monomer to the extent that the degradation of molarity did not changed. It was observed that the resistance increased and degradation decreased as silane monomer increased Figure 4 shows that. Figure 3: Urethane - Veova-vinyl acetate synthesis

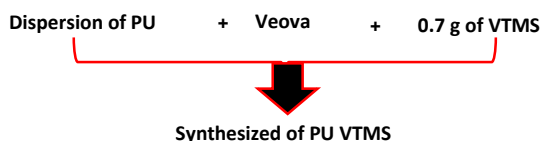


Figure (4). Synthesis of Urethane-Veova-Vinyl Acetate Modified with Vinyl Trimethoxysilane

### Synthesizes of Polyurethane Nano-clay, Rubber and Composites

As the activity of the isocyanate group is affected widely from rate of polymer cooking, polyol and nanocrystals were heated at 70-80 °C and 200 °C for 24 hours, respectively. At first simple polyurethane foam was prepared by mixing 60 g of methylene diisocyanate diphenyl with 49g of polyol using a mechanical stirrer at 1200 rpm for about 10 seconds. The mixture had been pre-heated in a mold and samples were treated at room temperature for one week. After that caoutchoucs and polyurethane nanoclay composites were synthesized in a two-stage process as follows. In step 1 pre-weighted of nanoparticles were mixed with isocyanate. The mixture was slowly blended until the clay was well dispersed and then mixed at a speed of 1200 rpm during 15 minutes. The mixture was kept at an oven at 70°C for 24 hours. In step 2, nanoparticle of isocyanate was completely mixed at 1200 rpm for 15 minutes and then 66.3 g of polyol was added to it. The entire mixture was then mixed with a mechanical stirrer at 1200 rpm for 10 seconds until it

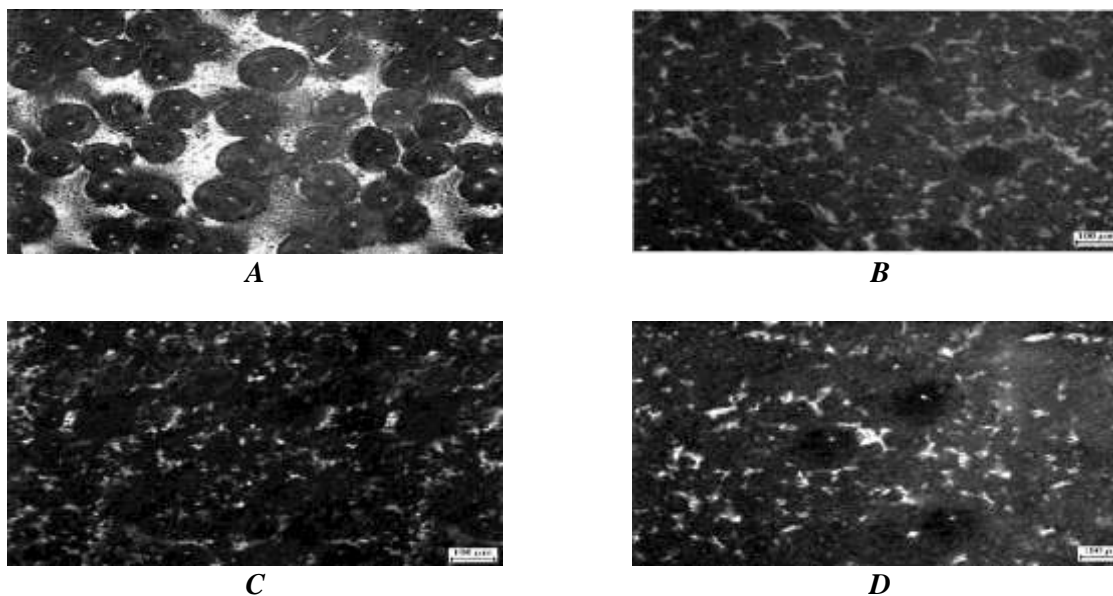
became homogeneous and then was poured into a pre-heated mold ( $6 \times 2 \times 0.5$ ). Finally, nano-foam was removed from the mold and cooked for a week at room temperature. This process was repeated for a variety of nano clay compounds, as shown in Table 1.

**Table 1. Composite of Nano-Clay Samples**

<i>Nano clay and Polyol samples</i>	
<i>Nano clay percentage</i>	<i>The amount of polyol</i>
<i>0% Nano clay</i>	<i>49 : 66.3 : 0.000</i>
<i>1% Nano clay</i>	<i>49 : 66.3 : 1.03</i>
<i>2% Nano clay</i>	<i>49 : 66.3 : 2.07</i>
<i>3% Nano clay</i>	<i>49 : 66.3 : 3.105</i>

### Cell Morphology and Foam Diameter

Classification of morphology of nanoparticles from cells' conducted in this part. Cell size (d) was measured from the total area of the image by counting the total number of cells, including the cells at the edge. Then the second root was taken to determine the average diameter of a cell. Optical micrograph of polyurethane foam and Nano-phase are shown in Figure 5 (a) and 2 (d). Burning of nanoparticles is observed on the surface due to high energy levels. It is observed that the average cell size is reduced by increasing the content of clay core.



**Figure 5: (A): Polyurethane (B), Polyurethane + 1% Nano Clay, (C) Polyurethane + 2% Clay Nano Clay (D), Polyurethane + 3% Nano**



## Result and Discussion

### Thermal Analysis (TGA)

TGA was used to measure the thermal stability of polyurethane foam nano phase via SDT 2960 apparatus in the presence of DSC-TGA. It can be seen that fragmentation of the whole foam sample happened in a two-stage degradation process as a result decomposition temperature related to 80% of the materials. Additionally, it is clearly demonstrated that decomposition temperature has been increased due to similar phenomenon happened for nano clay. Undoubtedly, it approved that presence of nanoparticles in polyurethane foam is opposed to the decomposition of the main molecular structure of the polyurethane chain as it was presented later (X. Qi, et al, 2018). It was also observed that addition of nano clay increased the content of acrylic materials from 8% to 12%, which can be attributed to the presence of minerals such as silica, which have the highest content of nano clay and since they are not degraded at lower temperatures, at the end of this experiment, it is expected to have the maximum weight. However, a deviation of 2% (weight %) of nano clay sample was observed. The beginning point of weight loss in temperature graph of this sample was transferred to a temperature higher than 1% and 3% by weight. This difference may be emerge from incomplete dispersion and peeling of clay particles in 2% by weight of nano clay. Figure 6 printed loss of weight percentage as a function of temperature.

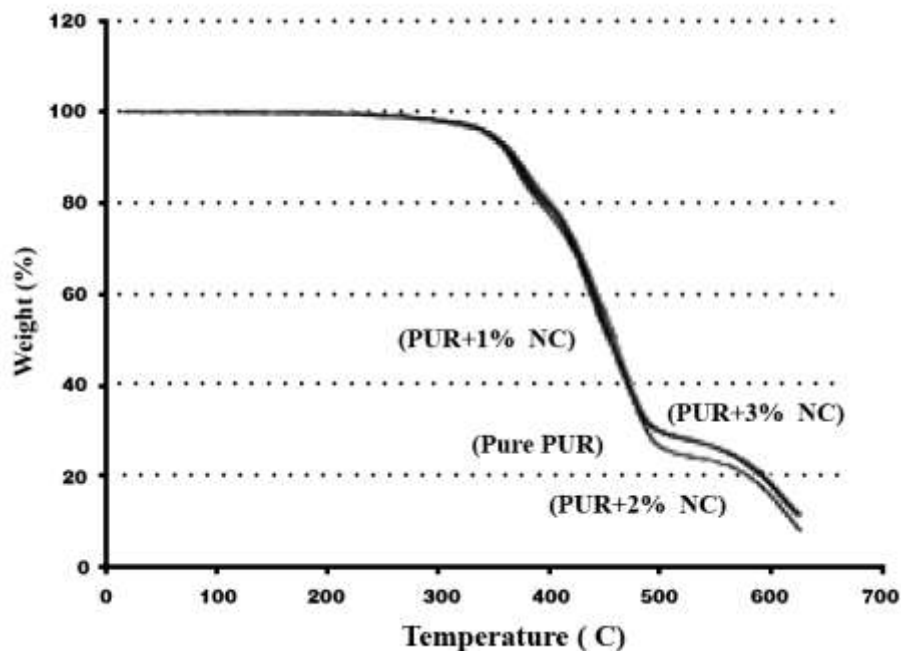


Figure (6) Analysis of Polyurethane- Nano Clay Synthetic Foams

## Abrasion Resistance

The abrasion resistance was determined for the polyurethane foam of the nano-phase using a Bohr machine. Samples were tested at agitation speed of 2400 rpm on a 120-grit sand paper weighing 4.5 kg. The results can be seen as a weight loss function in figure 7 that shows the abrasion resistance of nano clay foam has been increased. This can be attributed to a higher degree of nano clay hardness than polyurethane.

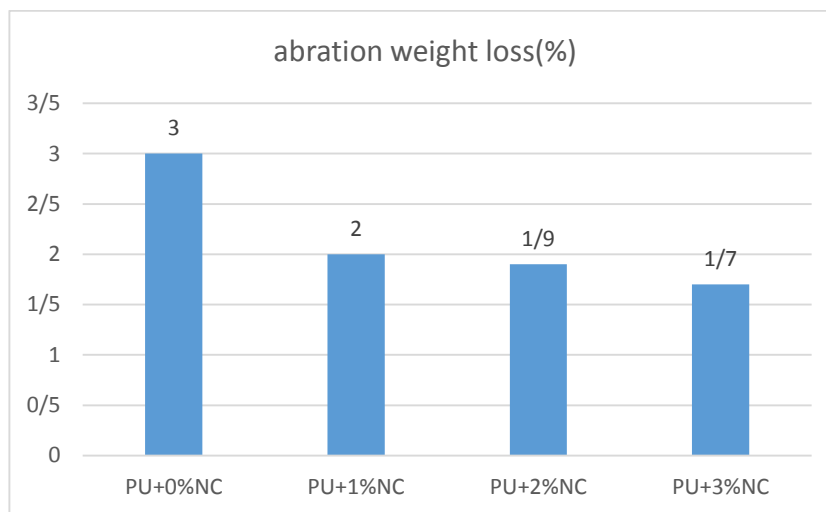


Figure 7: Polyurethane Erosion Strength with Different Percentages of Clay

## Tensile Properties

It can be seen that behavior of polyurethane foam of the nano-phase is shown in figure 8. It is obvious that the stress curve is almost linear, up to about 0.2, in which the material show relatively elastic behavior. Also nano foam exhibits higher tensile strength, toughness and strength compared to common one. On the other hand presence of nano clay has been resulted in advanced strength and toughness in nano-phase foam nano composites, as it had been predicted (Table 2). It should be recalled that tensile tests were performed using a SATEC-universal test machine.

Table 2: Samples of Tensile Properties

(Mpa)Max load	at strain = 0.2	(lbf)Elongation	(%)Yield strength	(Mpa)Toughness	(Pa-m3)
0%	0.0273	23.2	24	0.0126	5380
1%	0.0419	35.6	43.39	0.0197	17250
2%	0.0587	46.98	54.23	0.0230	34120

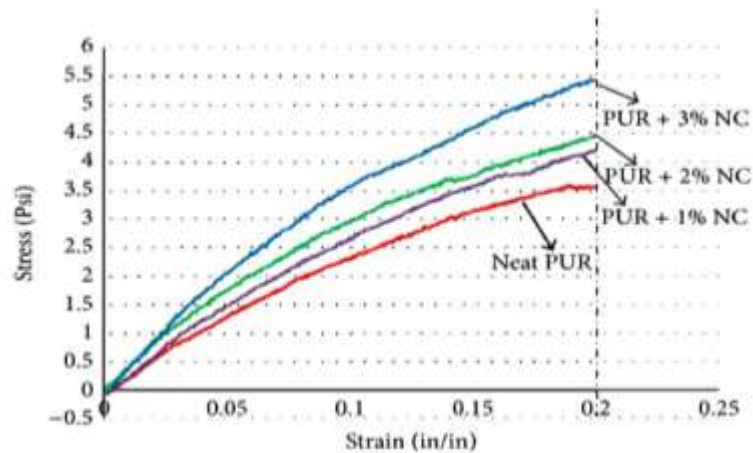


Figure 8- Properties of Polyurethane Compounds

### Flexural Strength

The bending test was performed at the SATEC Universal Testing Machine. Considered sample was removed from foam with dimensions of 6 "× 0.7" × 0.5 ". It can be seen that it followed a relatively non-linear pattern. The bending curves for all nano-phased foams are higher than simple foam (Figure 9). It is also observed that bending strength increased as the nano clay compound increased in the foam. This can be attributed to the existence of clay in the polyurethane matrix. It has been shown that when rigid materials such as clay are added to the soft polymer matrix, the matrix part of the polymer is subjected to stress conditions as it was approved earlier (J. Bocchio, et al, 2017). Additionally, from the mechanical properties it is evident that surface interactions produce better properties in composite foam.

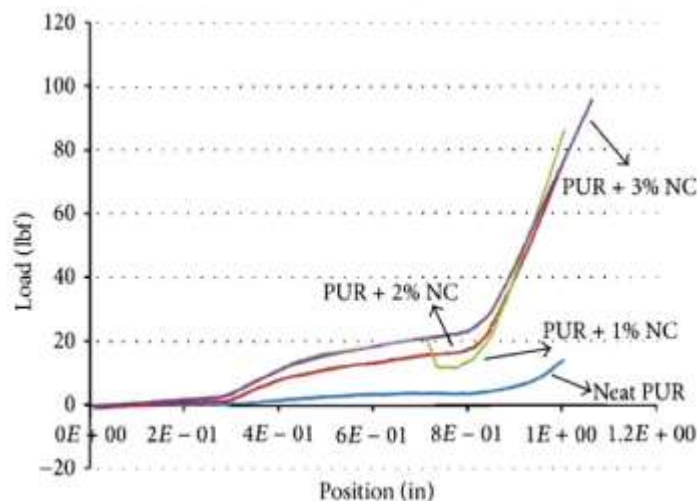


Figure 9: Flexural Strength of Polyurethane-Clay Composites

### Compression Strength and Hardness

The applied load was measured at 30% compression via SATEC-Universal testing machine. By the following it is demonstrated that compressive strength of the composite has generally been reduced by introducing more amount of clay, as shown in figure 10. As the temperature rises, the internal pressure of the gas increases to that of the atmosphere similarly, it was approved that if the foam is stable, the compressive strength must be greater than the pressure increase (M. Kannan, S. Thomas, K. Joseph (2017)). In addition, introducing the more amount of nano clay had a direct relationship with material hardness (Fig. 11). It was measured via ASTM D-2240 Hardness Standard.

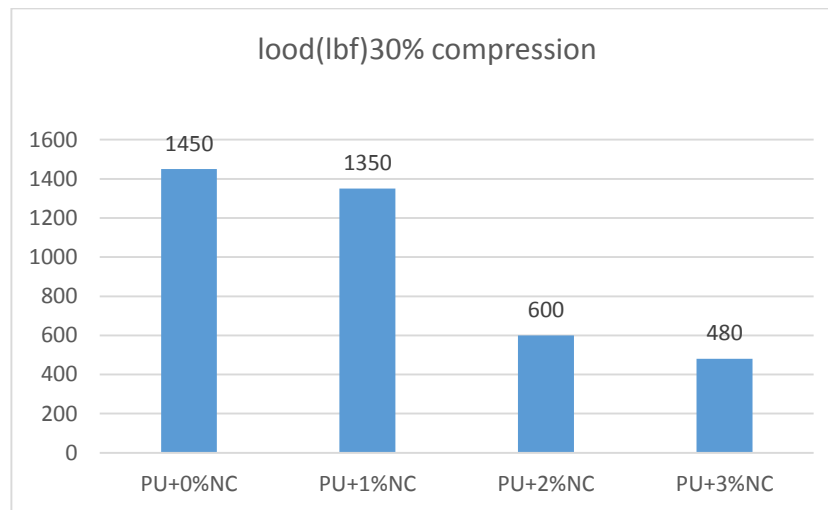


Figure 10: Compressive Strength of Polyurethane with Different Percentages of Clay

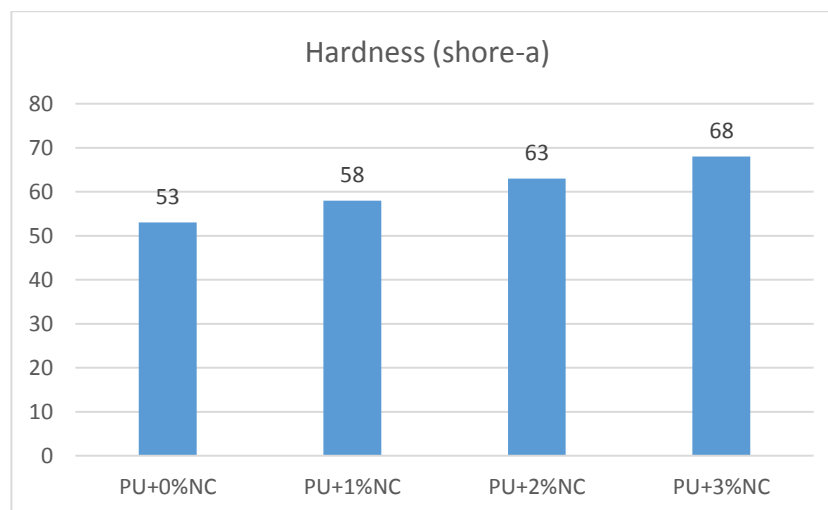


Figure 11: Hardness of Polyurethane Compounds Along with Different Percentages of Clay

## Study of FT-IR Spectra

All IR spectrum analysis were taken by FT-IR device with Perkin Elmer Model 65 (Fig. 12). For analyzing of polyurethane in the spectrum (A), tensile vibration peaks of the NH bond are in the region of  $3608\text{ cm}^{-1}$ . The tensile vibration peaks of the carbonyl group have appeared in the  $1783\text{ cm}^{-1}$  region whereas pixels related to the tensile vibrations of C-H have appeared in the area of  $2866\text{ cm}^{-1}$ . For the case of Veova-vinyl acetate- Urethane in spectrum graph (B), the tensile vibrations peaks of the dual bond are in the region of  $1585$  and  $1487\text{ cm}^{-1}$ . The tensile vibration peaks of the carbonyl group appear in the region of  $1745\text{ cm}^{-1}$  while in the region of  $3382$ ,  $3487\text{ cm}^{-1}$ , tensile vibration peaks of OH and NH lied down. When FT-IR spectrum graph of vinyl tri-methoxy silane evaluated the tensile vibration peaks of the Si-O bond are in the  $2267\text{ cm}^{-1}$  region. The peaks of the tensile vibration of the Si-CH<sub>3</sub> bond appeared in the  $1257\text{ cm}^{-1}$  and the peaks related to the tensile vibrations of C-H are in  $2950\text{ cm}^{-1}$ .

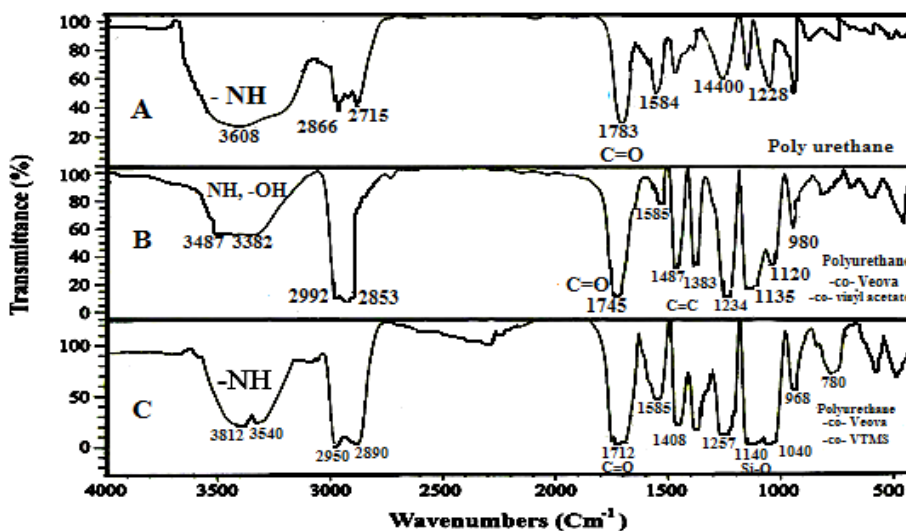


Figure (12). Urethane FT-IR (A) produced from hexamethylene diisocyanate and polypropylene glycol (B) Initial stage of production of urethane with vinyl acetate-veova (c) urethane-vinyl acetate-veova modified with Silane monomer vinyl ether Methoxysilane

## Morphology of the Surface of Synthesized Polymer

An examination of the images produced by the electron microscope provides information on the morphology of the surface of the synthesized polymers. Irregular formation of veova-vinyl acetate-urethane was evidence in figures (13) and (14) while produced particles were small. According to figure 15, as expected, in the combination of urethane-vinyl acetate-veova which is modified by silane, spherical polymer particles get larger and bigger as the percentage of vinyl trimethoxysilane monomer were increased.

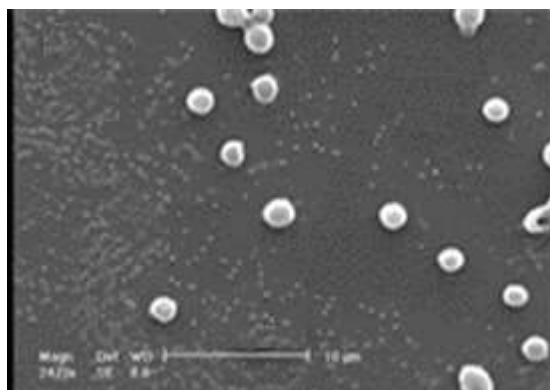


Figure (13). Scanning Electron Microscopic Image (SEM) of Veova-vinyl acetate polymer particles

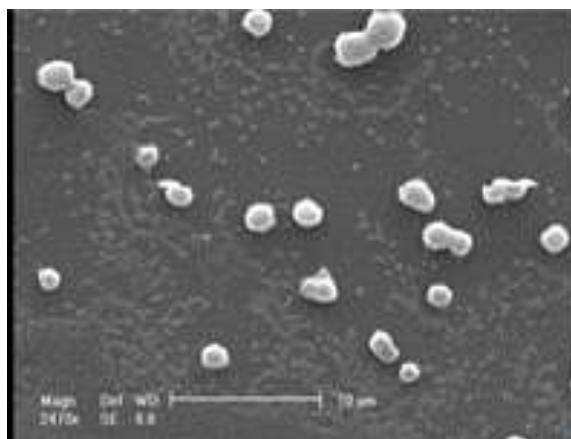


Figure (14). Veova-vinyl acetate-urethane polymer particles

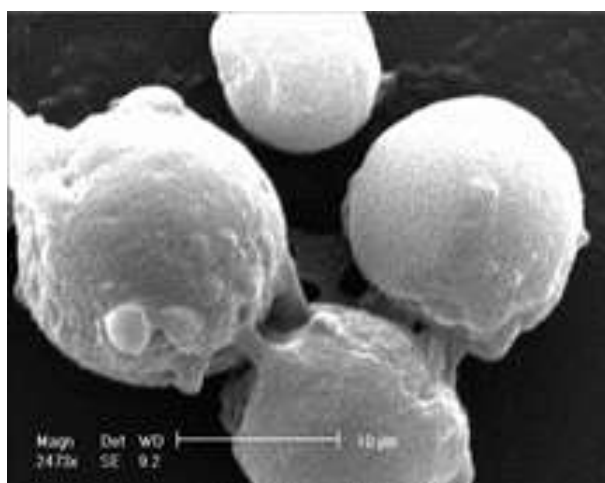


Figure (15). Scanning electron microscopy (SEM) image of polymer particles Veova-vinyl acetate-urethane-vinyl tri- methoxy silane

### Thermogravimetric analysis of Synthesized Polymers (TGA)

The thermal stability of a polymer is evaluated by the temperature of the beginning of polymer decomposition and the decomposition of the constituent products and is usually measured by thermal analysis (TGA), in which the polymer weight loss after degradation at high temperatures is shown as a function of temperature. When polymer is heated, the thermal energy in some parts of the system is equal to the energy of the chemical bond and causes it to break. The very important factor determining the thermal stability of a polymer is the energy of the interatomic bonds of the main chains. It is expected that modification of polymers by silane improve thermal stability and increase required temperature for degradation. Presence of silane networks in coatings accounted for any delay that happened during degradation while it needed much more heat to achieve weight loss. It should be mentioned that Si bond is one of the most resistant bonds against heat. Special behavior of silane chains for degradation rides from its ionic nature, bonding energy and thermal stability and faced destruction with difficulties. In the contrary low value of thermal stability of polyurethanes raised from existence of urethane groups in their structure. At the beginning, the polymer itself does not necessarily begin to degrade and appearance of weight loss may be due to sediment evaporation of residual or solvent moisture, but higher temperatures resulted in polymer decomposition. Figure (16) shows the stability conditions up to temperature of 340 °C. Passing this temperature caused to beginning of chemical decomposition. The maximum chemical decomposition occurred at about 400°C and the residual weight in this graph is about 6%. Figure (17) shows the stability conditions up to temperature of 350 °C since after that, chemical decomposition began and maximum chemical decomposition occurred at 400 °C and the remaining weight in this diagram is about 10%. Temperature range of figure (18) is the same as for figure (17) and the maximum chemical decomposition occurred at about 400 °C since remaining weight in this graph is about 11%. Considering the percentage of remaining weight, it can be concluded that after addition of urethane, thermal resistance increased while degradation decreased in contrast. In the next step, with introducing of silane monomer into the reactor, thermal resistance increased and the degradation rate decreased. Table (3) summarized all results.

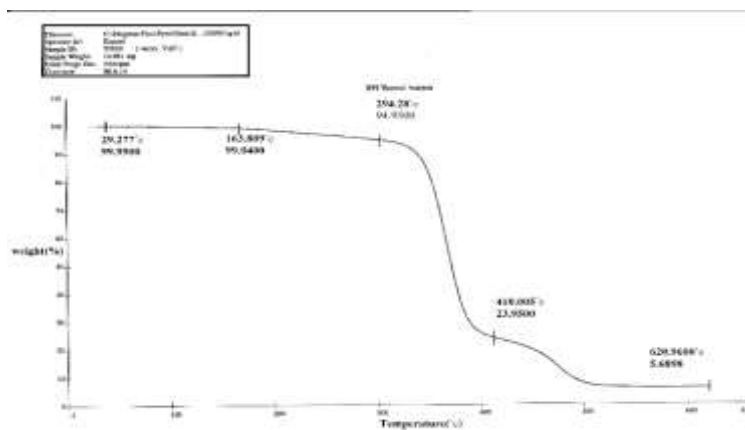


Figure (16). Thermal decomposition spectrum (TGA) veova- vinyl acetate

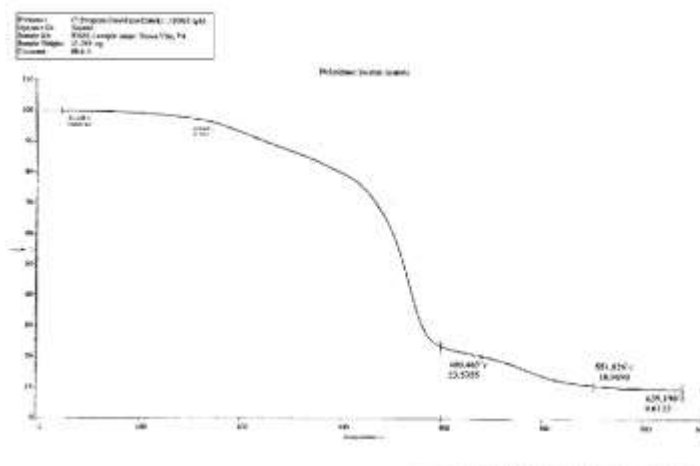


Figure (17). Thermal decomposition spectrum (TGA) urethane-veova-vinyl acetate

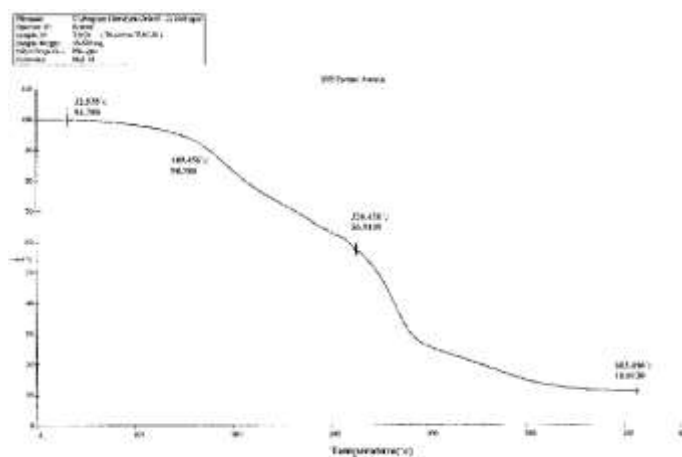


Figure (18). Thermal degradation spectrum (TGA), urethane-veova-vinyl acetate-modified with monomer, vinyl tri-methoxysilane

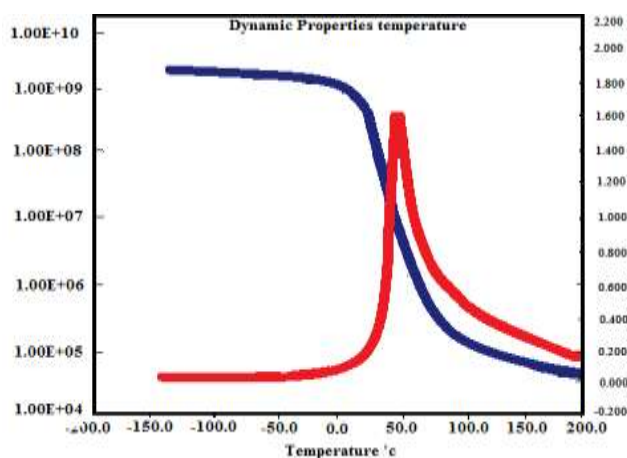


**Table 3: Temperature values (°C) of the beginning and end of degradation and degree of degradation (%) of urethane-acetate and urethane-acetate modified with silane monomer using TGA technique**

Remaining weight in 600 °C(%)	Kind of polymer
6	veova-vinyl acetate
10	urethane-veova-vinyl acetate
11	urethane-acetate modified with 0.5 mol/L silane monomer

### Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Urethane Vinyl Acetate Veova Modified with Vinyl Trimethoxy Silane (DMTA)

In the DMTA test method, it was expected that a nonlinear relationship between incrementing the amount of silane component printed across increasing of temperature. It can be attributed to easier Brownian motion of the silane compounds. Given that Brownian motion is a kind of random motion of particles immersed in liquid fluid or gas, Brownian motion is much easier for silane compounds with respect of the others and as a result reduced the amount of glass transition temperature. As shown in the following, due to the increase of the silane composition, the glass transition temperature dropped from 50 °C to 40 °C which it was approved earlier (T.J. Lee, S. H. Kwon, B. Kim(2014) (Figs. 19 and 20).



**Figure (19). Thermal-Dynamic-Mechanical Analysis of vinyl acetate-veova-urethane (DMTA)**

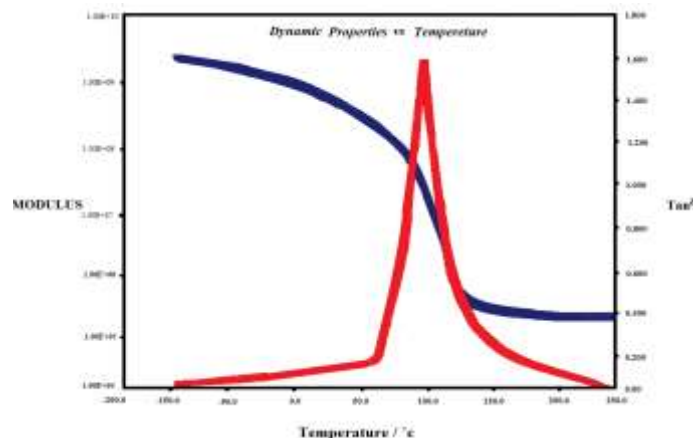


Figure (20). Thermal-Dynamic-Mechanical Analysis of Vinyl acetate-Veova-Urethane Modified with vinyl trimethoxysilane (DMTA)

### Investigation the Effect of Silane Monomer Concentration on Water Absorption at Constant Time

Increasing of silane monomer concentration represented reverse effect on amount of water absorption. Fluidity of silane, reducing polarity and finally reducing the contact angle account for this important. On the hand more favorable properties of understudy polymers improved via decreasing water absorption as the main usage of acetate polymers is coating. As a result any incrementing in silane concentration can enhance polymer properties (Table 4). In the case of water-phase coatings, composition of urethane-vinyl acetate-veova in the presence of silane is an important industrial constituent and so water resistance of such a polymer compound is determined by hydrophobicity of polymer. In addition high concentration of silane monomer in the composition of urethane-vinyl acetate-veova emulsion can lead to its resistant to water. Figures 21 summarized foregoing discussion.

Table (4). Investigation of water absorption with constant time of 15 days and different concentrations of silicon monomer, vinyl ether Methoxysilane

Molecular concentration of molar monomer	Original film weight G	Film weight after absorption G	Water absorption (%)
0	0.094	0.21	55
0.5	0.1	0.2	50
1	0.1	0.177	43
1.5	0.1	0.17	41
2	0.1	0.165	39
2.5	0.1	0.155	35
3	0.1	0.150	33
4.5	0.1	0.145	31
5	0.1	0.143	30
6	0.094	0.135	25

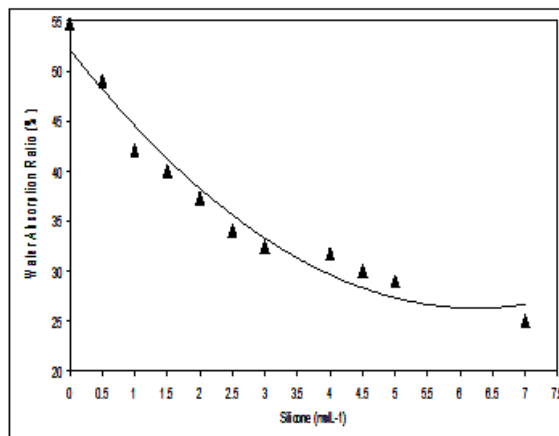


Figure (21). The rate of water absorption with a constant time of 15 days and different concentrations of silicon monomer, vinyl ether

### Investigation of the Effect of Silane Monomer Concentration Rate of Urethane Vinyl Acetate Veova Copolymer

The effect of urethane concentration on the conversion rate of veova, vinyl acetate, decreases with any variation in amounts of urethane concentration. As it was approved best results achieved at urethane concentration of 30% (v/v %) with overall volume of vinyl acetate and veova equal to 70 (Figure 22). As the reaction progresses, the conversion rate was increased due to any increasing in silane composition, but the total conversion rate from zero to one mole is reduced from 97% to 81% due to the type of the reaction and high molecular mass of the silane monomer. The mechanism of this radical reaction is free and since the monomeric silane produces a high molecular mass, it produced less reactive free radicals as a result speed of the reaction was reduced which caused to prolongation of the reaction time and thus the conversion rate was reduced.

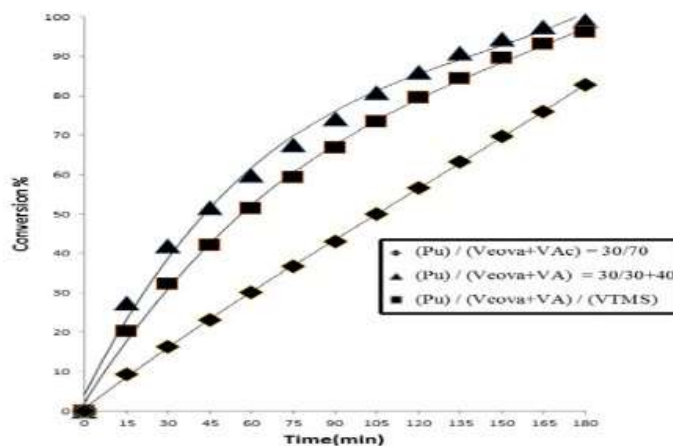


Figure (22). Conversion of four different copolymers

### Effect of Silane Monomer Concentration on Film Resistance

In Figure (23), the film's resistance is investigated by increasing silane monomer. As it is observed, as silane monomer content followed a ascending trend, resistance increased while degradation passed through a reverse pattern.

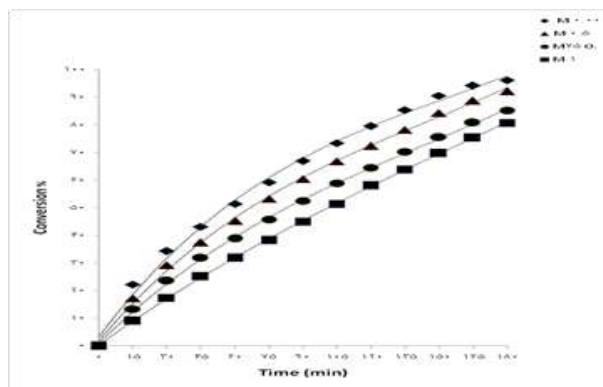


Figure (23). Copolymer conversion percentage along with different amounts of silane, vinyl tri-methoxy silane monomer

### Conclusion

Introducing of monomervinyl acetate and veova as the key substances for polymerization of polyurethane is the object which was focused on. Characterization of properties was conducted using TGA, DMTA, SEM and water absorption test. The DMTA showed a decrease in the amount of Tg in the Cu-modified urethane. Also, penetration of monosilane into the polymer chain accounted for decrementing of water absorption capacity. Even with all these interpretations modification of urethane via acetate and silane monomer may be considered as a convenient and efficient method. Undoubtedly, all of the properties of nano-foam improved with respect of the common foam as it was expected.

### Abbreviation

PDA	Poly urethane Development Association
VEOVA	Vinyl ester of versatic acid
TGA	THERMALDECOMPOSITIONFIGURES
VTMS	Vinyl tri-methoxy silane
HMDI	Hexamethylenedisocyanate
DBTDL	Dibutyltin dilaurate
TEA	Triethy lamine
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy
TGA	Thermogravimetric analysis
DMTA	Dynamic mechanical thermal analysis
DMPA	Dimethylolpropionic acid
SDT	Self-Determination Theory
SATEC	Space Age Testing Equipment Company
ASTMD	Hardness Standard was measured
SEM	SCANNING ELECTRON MICROSCOPE IMAGES
PPG	Polypropylene glycol

## Reference

- [1]. Akindoyo JO, Beg M D H, Ghazali S, Islam M R, Jeyaratnam N, Yuvaraj A R, Polyurethane types, synthesis and applications-a review. RSC Adv 2016;6: 114453-114482.
- [2]. Palimi MJ, Rostami M, Mahdavian M, Ramezanzadeh B, the Corrosion Protection Performance of the Polyurethane Coatings Containing Surface Modified Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles.the J Sci engin 2015;71:1012-1026.
- [3]. Kausar A, Polyurethane nanocomposite coatings: state of the art and perspectives.NUST.2018.
- [4]. Gama NV , Ferreira A, Barros-Timmons A, Polyurethane Foams: Past, Present, and Future. Materials 2018;11, 1841.
- [5]. Canak TC, Serhatli IE, Synthesis of fluorinated urethane acrylates based UV-curable coatings. Prog Org Coat 2013;76: 388-399.
- [6]. Choi HY, Lim CH, D. Lee WD, Kim BK, UV-Curable Hybrid Primers Composed of Vinyl Terminated Polyurethane Acrylate Oligomers and Vinyltrimethoxysilane (VTMS) for Aluminum and Polycarbonate Interfaces.J Polym Engin 2011;29:1–14.
- [7]. V. Yu. Chukhlanov, M. Ionova, Modification of One-component Polyurethane by Organosilicone .American Journal of Polymer Science 2012,5:129-134.
- [8]. ElBindary A, Eessa AM, Kiwaan H, application of vinyltrimethoxy silane as moisture scavenger for the high reactive 2k polyurethane coatings: Physicochemical and kinetic studies.J Molecular Liq 2017;244: 226-232.
- [9]. Sung G, Gonw JG, Kim JH, Characteristics of polyurethane adhesives with various uretonimine contents in isocyanate and average alcohol functionalities.J Appl Polym Sci 2016;133:43737.
- [10]. Gang H, Lee D, Choi K, Kim H, Ryu H, Lee D, Kim B, Development of High Performance Polyurethane Elastomers Using Vanillin-Based Green Polyol Chain Extender Originating from Lignocellulosic Biomass.ACS Sustain Chem Eng 2017;5:4582–4588.
- [11]. Qi X, Zhang Y, Chang Ch, Luo X, Li Y, Thermal Mechanical, and Morphological Properties of Rigid Crude Glycerol-Based Polyurethane Foams Reinforced With Nanoclay and Microcrystalline Cellulose.Eur. J Lip Sci Tech.2018;120:1700413.
- [12]. Bocchio J, Wittemberg V, Quagliano J, Mechanical and Thermal Properties of Polyurethane Nanocomposites: Influence of Bentonite Nanoclay.A Sci Publishers 2017;5:53-57.
- [13]. Kannan M, Thomas S, Joseph K, Flame-Retardant Properties of Nanoclay-Filled Thermoplastic Polyurethane/Polypropylene Nanocomposites. J Vinyl Addit Techn 2017;23:21523.
- [14]. Park MJ, Jeon JH, Lee YH, Lee DJ, Park H, Chun HH, Kim HD, Synthesis and properties of UV-curable polyurethane acrylates containing fluorinated acrylic monomer/ vinyltrimethoxysilane.Polym Bull 2015;72:1921–1936.
- [15]. Lee TJ, Kwon SH, Kim B, Biodegradable sol–gel coatings of waterborne polyurethane/gelatin chemical hybrids.Pro Org Coat (2014);77:1111–1116.

## Ratcheting of Elbow Pipes Subjected to Internal Pressure and External Bending Loads

Atefeh Shekarian<sup>1\*</sup>, Mehrdad Foroutan<sup>2</sup>, Gholamreza Ahmadzadeh<sup>3</sup>, Ahmad Varvani-Farahani<sup>4</sup>

1. PhD student, 2. Visiting Professor, 3. Postdoctoral fellow, 4. Professor, Department of Mechanical Engineering, Ryerson University, Toronto, Canada.

Corresponding author Email address: atefeh.shekarian@ryerson.ca

### **ABSTRACT**

*In petroleum and power plant industries, pipelines connect complex structural network to navigate source of fuel and gas energies. Over service operation, pipelines are subjected to inevitable damages at the positions where designs include geometry change such as an elbow resulting in high localized stresses/strains. Severe damage in pipes and pressurized vessels is induced when pipes are subjected to external vibration or cyclic loads such as seismic loads/ earthquake and internal pressure as well as of hot steam in pipes. Interaction of severe repeated such loads as well as materials deformation leads to progression of plastic strain over service loads referred as ratcheting.*

*Lack of sufficient theoretical approaches and availability of experimental data particularly when applied repeated service mechanical or thermal loads are beyond of elastic domain has motivated the authors to further investigate ratcheting response of austenitic stainless steel alloy subjected to external bending under load-controlled conditions by means of the Ahmadzadeh-Varvani (A-V) hardening rule. The present study intends to predict ratcheting of elbow pipes through use of kinematic hardening rules. Stress-strain hysteresis loops generated by the kinematic hardening models were employed to control ratcheting progress over stress cycles. A finite element model was employed to evaluate stress components at various positions on the elbow midsection. Experimental ratcheting data measured by strain gauges at different elbow positions of crown, intrados, and extrados closely agreed with those of ratcheting strains predicted based on the A-V model.*

**Keywords:** Repeated loads, ratcheting, stress raisers, kinematic hardening rule, elbow pipe, FE analysis.

## 1. INTRODUCTION

For a reliable design of load-bearing components and structures, service loads, elastic-plastic deformation, materials characterization, and geometric complexities are critically assessed. Among complicated internal pressure and bending loading conditions causes different failures and instabilities which should be considered in design of pipelines and pressure vessels [1-4], asymmetric stressing beyond yield stress that results in accumulation of plastic strain over cycles referred as materials ratcheting is paid less attention. The complexity of geometry and loading in structures sophisticates ratcheting assessment as stress distribution varies over elements of structures in-service. Among earliest classical ratcheting investigations on pipes subjected to internal pressure and repeated external stresses were those reported by Weill and Rapasky [5], Miller [6], and Sah et al. [7]. They related ratcheting through microscopic observation to dynamic recrystallization, a mechanistic limitation to time dependent deformation as cyclic stress level increased. A simplified ratcheting map was developed by Bree [8] on the basis of inelastic analysis of a pressurized thin-walled tube under thermal cyclic gradient through the wall thickness. Bree's attempt was to demark the boundaries between progressive damage and no-damage zone where the hysteresis loops fully reversed within elastic zone. These boundaries set the transition of the load combinations between shakedown and ratcheting. Ratcheting boundary proposed by Bree further contributed to construct ASME code in pressure vessels and pipelines [9] for practical design purposes. Yamamoto and coworkers [10] employed a procedure to assess ratcheting boundary developed in Japanese committee for 3D elastic-plastic finite element analysis in which elastic-perfectly plastic model was used. Moreton et al. [11] and Gao et al. [12] interpreted the ratcheting boundaries using measured ratcheting strains. For ratcheting evaluation of structures at high temperature, British Energy Generation Ltd has implemented integrity assessment procedure referred as R5 [13]. This procedure offered a simplified solution to determine shakedown on the basis of elastic materials response. To improve conservative results through R5 procedure, the Linear Matching Method (LMM) was developed to evaluate the plastic and creep responses of machinery parts based on linear solutions along with FE analysis [14]. The applicability of these approaches in assessing ratcheting and shakedown is highly affected by such parameters as loading type and distribution, structural geometry, complexity of procedure and analysis. While ratcheting simulation of pressurized mild steel elbows subjected to external bending was studied earlier [15] and authors reported a reasonable result, a hardening rule to comprehensively identify parameters affecting ratcheting of elbow pipes at various directions and positions is yet to exist. Internal pressure in elbows with double curve configurations induces rather more damage and failure in piping systems subjected to external loads in their services as compared to pipes with straight geometries. This makes elbows more prone to

damage and ratcheting deformation as load-bearing structural parts used in power plants, gas and petroleum, pressure vessels and boiler industries and particularly when ratcheting is coupled with fatigue cycles under complex repeated loads.

The current study intends to assess ratcheting of pressurized elbow pipes subjected to external bending loads at different positions of crown, intrados, and extrados on the elbow circumference. Ratcheting strain data over loading cycles along axial and hoop axes are evaluated by means of A-V kinematic hardening rule [16-21] for various austenitic steels samples. A-V model enables to assess ratcheting along both axial and hoop directions through its dynamic recovery parameters. Furthermore, the internal variable in the model controls ratcheting direction and backstress evolution as stress cycles progress. Both predicted and experimental ratcheting strains over stress cycles in steel elbows were found in close agreements at different elbow circumferential positions.

## 2. STRESSES IN MIDSECTION OF ELBOW AND THE HARDENING RULE

### 2.1. FE analysis to determine stresses in the midsection of elbow pipe

Stress components at mid-section of an elbow pipe where intrados, extrados, and crown positioned are subjected to steady internal pressure  $P$  and external bending cycles and are calculated through an elastic-plastic finite element model by means of ANSYS 17.1 [22]. Figure 1 presents the schematic of the elbow pipe and the finite element model. Internal pressure was applied to the elbow inner surface and the reversed bending load in z-direction was impressed at the central point of the pipe end. The second degree brick-shaped element SOLID185 with eight nodes was chosen. For symmetric geometry of pipe, one quarter of the pipe was modeled. Mesh analysis was carried out on the pipe while the free end of the pipe was kept the plane section during loading and a uniform axial thrust was applied to the end of the pipe for a closed-end boundary condition. A refined mesh was used on the pipe midsection.

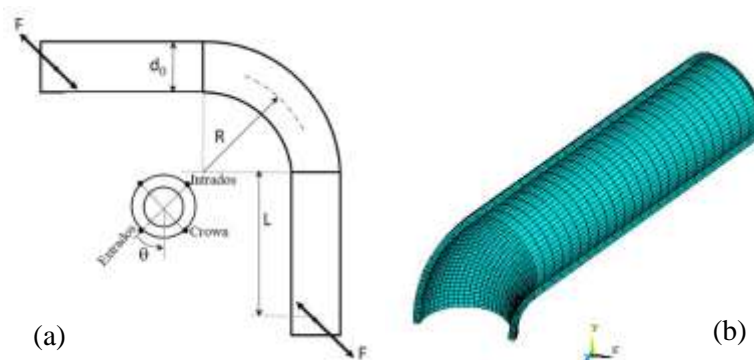


Fig.1. (a) Elbow pipe: geometry and positions, and (b) finite element model.



Terms  $d_0$ ,  $R$ ,  $L$ , and  $F$  respectively correspond to external radius, bending radius, pipe straight length, and force applied to ends of the elbow pipe presented in figure 1. Angle  $\theta$  in this figure varies for different positions of extrados, intrados, and crown. Axial, hoop, and shear stresses are calculated through elastic-plastic FE analysis for pressurized elbow pipes in this study and are listed in Table 1. These values were employed to assess ratcheting at different circumferential positions on the elbow pipes.

**Table 1. Stress components on steel elbows made of austenitic steel elbow pipes at different positions analyzed through FE**

Elbow materials	Position	Axial stress (MPa)	Hoop stress (MPa)	Shear stress (MPa)
Austenitic Steel [26]	Extrados	62±12	114±204	54±5.5
	Intrados	31±257	63±327	-19±78
	Crown	146±108	75±100	14±56

## 2.2. The A-V Hardening Rule

Cyclic plasticity theories are structured from five essential elements of elastic and plastic strain increments, von-Mises yield function, flow rule, hardening rule, and consistency condition. The dynamic recovery in A-V model was formulated to address ratcheting assessment for loading non-proportionality [23-25] loading directionality [19, 20] and efficiency in algorithm running time [16-20, 23-25] through involvement of discontinuity functions and the internal variable  $\bar{b}$ . This enables the model to control evolution of yield surface on the deviatoric stress space accumulating the ratcheting strain with the gradual decreasing rate. The general form [19, 20] of this model is expressed as:

$$d\bar{a} = Cd\bar{\epsilon}_p - \gamma_1(\bar{a} - \delta\bar{b})dp \quad (1a)$$

$$d\bar{b} = \gamma_2(\bar{a} - \bar{b})dp \quad (1b)$$

To determine coefficients  $C$  and  $\gamma_1$ , uniaxial stress-strain hysteresis loops are required. The details to determine these coefficients are extensively given in reference [16,17]. Coefficients  $\gamma_2$  and  $\delta$  are defined merely materials dependent. Coefficient  $\gamma_2$  is to impose a gradual decrease in ratcheting strain as loading cycles advance. For uniaxial loading condition, coefficient  $\delta$  is defined as  $(\sigma/K)^m$  where  $K = C/\gamma_1$  and exponent  $m$  is a material constant. For multiaxial loading conditions, coefficient  $\delta$  is redefined [23] as the

product of  $\langle \bar{n} \cdot \bar{a} / |\bar{a}| \rangle^{1/2}$  and internal variable  $\bar{b}$ . This coefficient is to further prevent plastic shakedown over stress cycles. Implementing terms in the dynamic recovery of A-V model [23-25] resulted in:

$$d\bar{a} = Cd\bar{\epsilon}_p - \gamma_1 \left( \bar{a} - \langle \bar{n} \cdot \frac{\bar{a}}{|\bar{a}|} \rangle^{1/2} \bar{b} \right) \langle d\bar{\epsilon}_p \cdot \frac{\bar{a}}{|\bar{a}|} \rangle \quad (2a)$$

$$d\bar{b} = \left( 2 - \bar{n} \cdot \frac{\bar{a}}{|\bar{a}|} \right) \gamma_2 (\bar{a} - \bar{b}) \langle d\bar{\epsilon}_p \cdot \frac{\bar{a}}{|\bar{a}|} \rangle \quad (2b)$$

The plastic modulus  $H_p$  is defined as:

$$H_p = C - \gamma_1 \left( \bar{a} - \langle \bar{n} \cdot \frac{\bar{a}}{|\bar{a}|} \rangle^{1/2} \bar{b} \right) \langle \bar{n} \cdot \frac{\bar{a}}{|\bar{a}|} \rangle \bar{n} \quad (2c)$$

### 3. MATERIALS AND RATCHETING TESTS

The capability of the A-V hardening rule to assess axial and hoop ratcheting of internally pressurized elbow pipes made of austenitic stainless steel subjected to external bending moments was investigated. Ratcheting data [26] over elbow circumferential positions of crown, intrados and extrados of austenitic stainless steel alloy were measured under load-controlled condition. Ratcheting tests were conducted by applying steady internal pressure of 17.5 MPa and reversed cyclic opening–closing bending of  $\pm 20$  kN and with a loading rate of 3 kN/sec. Internal pressure was applied to the elbow via a closed-loop servo-hydraulic testing machine. Axial and hoop ratcheting strains were measured over loading cycles by means of strain gauges mounted at intrados, extrados and crown positions.

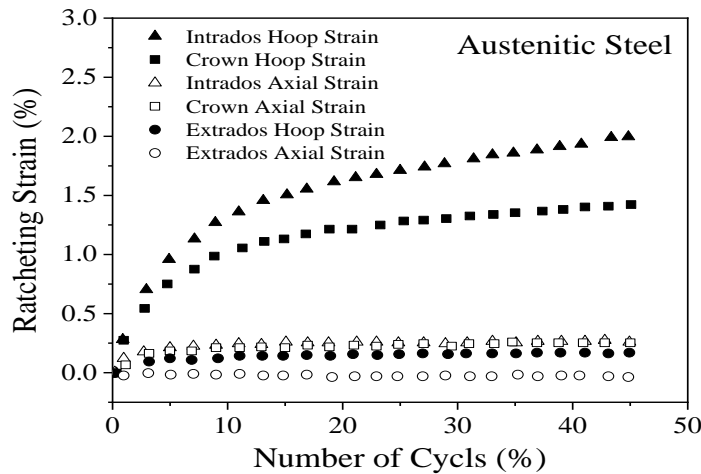


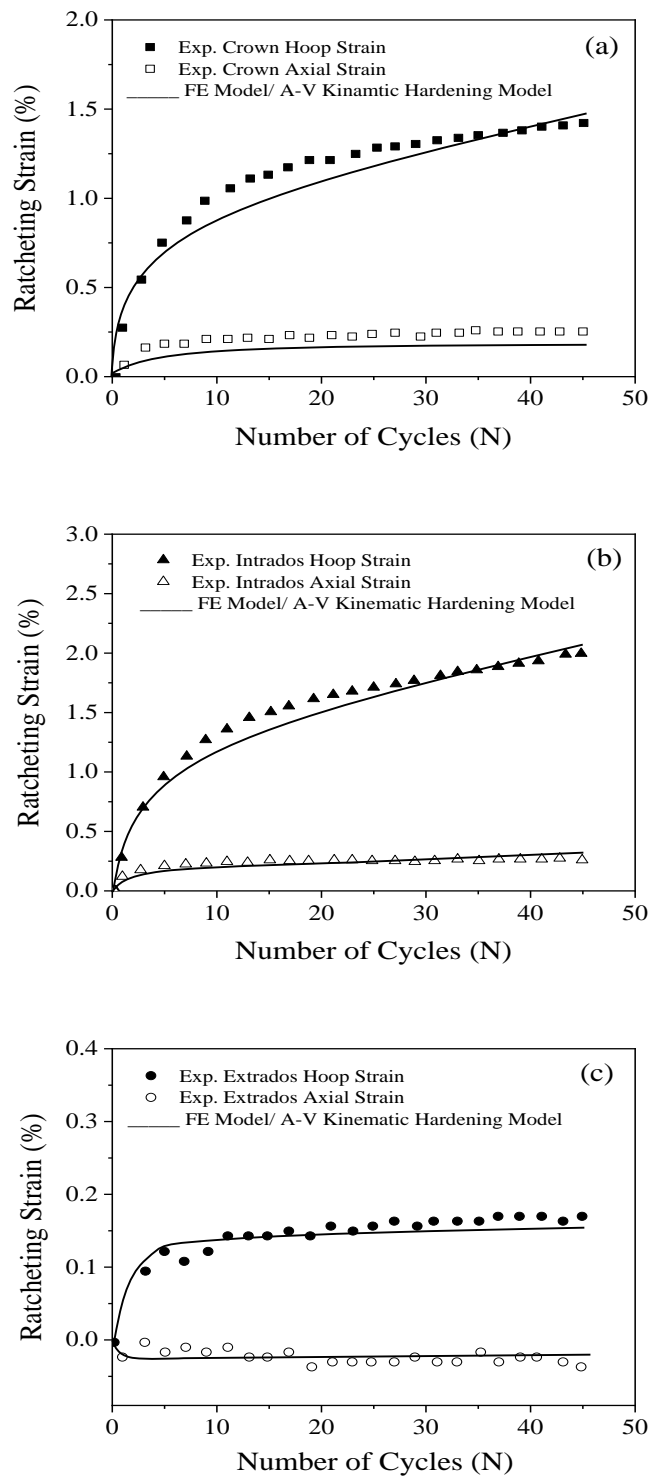
Fig. 2. Axial and hoop ratcheting data measured by strain gauges at different positions on the circumference of pressurized elbow pipes subjected to external bending loads for austenitic stainless steel at intrados, extrados, and crown positions [26].

For austenitic steel elbows,  $L=240$  mm,  $R=95$ mm,  $d_0=76$ mm and thickness of  $t=4.5$ mm. The size of yield surface,  $\sigma_0$ , and modulus of elasticity,  $E$ , for austenitic steel alloy [26] were reported 388 MPa, 195 GPa, respectively.

#### 4. RATECHETING EVALUATION AND DISCUSSION

The ratcheting strain  $\varepsilon_r = \frac{1}{2}(\varepsilon_{max} + \varepsilon_{min})$  was calculated from average of maximum strain  $\varepsilon_{max}$  and minimum strain  $\varepsilon_{min}$  of the progressing stress-strain hysteresis loops. Coefficients  $C$ ,  $\gamma_1$ , and  $\gamma_2$  in the A-V hardening rule for austenitic steel alloy were determined as  $C = 70$  GPa,  $\gamma_1 = 130$ ,  $\gamma_2 = 5$ . Coefficients are materials dependent and stay unchanged for various directions and positions on the elbow pipe. Inspire of other hardening rules in the literature, coefficients in the A-V model were uniquely defined from baseline uniaxial ratcheting data and were readily employed to assess ratcheting under various multiaxial loading conditions. The details how to determine these coefficients are given in references [16,17].

Figure 3 plots axial and hoop ratcheting experimental data versus those predicted by the A-V model based on stress components determined through finite element analysis at various circumferential positions at elbows made of austenitic stainless steel subjected to internal steady pressures and external bending loads. Both measured and predicted data in these figures show the severity of hoop ratcheting over axial ratcheting in various positions of crown, intrados, and extrados. Crown and intrados positions possess higher ratcheting strain values over bending cycles as compared with those at extrados position on the elbow circumferential section. In figures 3a and 3b hoop ratcheting data of respectively crown and intrados are as high as eight times of their axial ratcheting data. These positions experience plastic strain accumulation over loading cycles in both axial and hoop directions. Extrados position however in austenitic elbow pipe shows hoop ratcheting strain as low as one tenth of data achieved at crown and intrados positions of the austenitic pipe (see Fig. 3c). Axial ratcheting at extrados position shows negative ratcheting strains over loading cycles. This trend of data along axial direction can be associated with relatively higher hoop stress level at extrados position resulting in reversed ratcheting as shown in figure 3c.



**Fig. 3. Predicted hoop and axial ratcheting curves plotted versus measured values for austenitic steel sample at various positions of (a) crown, (b) extrados, and (c) intrados [27].**

The predicted ratcheting results based on the A-V model closely agreed with measured ratcheting strains at different positions and directions. The A-V model holding (i) terms  $\langle d\bar{\epsilon}_p \cdot \bar{a}_i / |\bar{a}_i| \rangle$ ,  $(2 - \bar{n} \cdot \frac{\bar{a}}{|\bar{a}|})$  and  $\langle \bar{n} \cdot \bar{a} / |\bar{a}| \rangle^{1/2}$  and (ii) internal variable in the forms of  $\bar{b}$ ,  $d\bar{b}$ , and  $\bar{a} - \bar{b}$  in the dynamic recovery enables close agreements of the predicted ratcheting results with experimental data in figure 3. The higher competence of the A-V model on ratcheting assessment of elbow pipes can rigorously related to the involvement of internal variable  $\bar{b}$  which reduces the backstress and therefore controls ratcheting strain values and rates over bending cycles.

The presence of terms  $2 - \bar{n} \cdot \bar{a} / |\bar{a}|$  and  $\langle \bar{n} \cdot \bar{a} / |\bar{a}| \rangle^{1/2}$  in equation (2) enabled the model to account for non-proportionality, and to prevent plastic shakedown, while term  $\langle d\bar{\epsilon}_p \cdot \bar{a}_i / |\bar{a}_i| \rangle$  enabled a distinct ratcheting prediction for both axial and hoop directions in figure 3. The projection presented by  $d\bar{\epsilon}_p$  and  $\bar{a} / |\bar{a}|$  components in the Macaulay brackets in the A-V model resulted slower ratcheting strain evolution over loading cycles in this figure resulting in good agreements with experimental data. At the presence of  $\langle d\bar{\epsilon}_p \cdot \bar{a}_i / |\bar{a}_i| \rangle$  in the A-V model, the predicted ratcheting curves show tight agreements with experimental data for both axial and hoop directions.

The prediction of ratcheting curves based on the A-V hardening rule required shorter CPU time to run the program due to a simple framework and limited number of coefficients. Further research is required to assess ratcheting of pressurized elbow pipes at various circumferential positions and loading spectra including step-loading cycles, internal cyclic pressure, and thermal shocks. Authors plan to address various loading spectra in ratcheting assessment of pressurized elbow pipes at critical positions using the A-V model and other hardening rules as the next immediate research goal.

## 5. CONCLUSION

Stress components at midsection of austenitic steel elbows were determined through finite element analysis. Axial and hoop ratcheting strains of steel elbow pipes subjected to internal pressure and external cyclic bending were evaluated based on the A-V model. Both the predicted and the measured ratcheting strains at various positions on the circumference of elbows over load cycles agreed closely. Experimental and predicted values consistently verified higher magnitude of hoop ratcheting strains than those data along axial direction. Intrados and crown positions possessed the highest magnitude of ratcheting while extrados corresponded to the lowest ratcheting magnitude. The competence of the A-V model in ratcheting assessment at different positions and directions on steel elbow pipes was associated with the parameters developed in the dynamic recovery term of the model. Evolution of backstress over stress cycles was further

calibrated by the internal variable  $\bar{b}$ . The difference  $(\bar{a} - \bar{b})$  in the dynamic recovery reduced and controlled the magnitude of backstress  $\bar{a}$  in a nonlinear manner. The progressive backstress  $\bar{a}$  while noticeably promoted dislocation/cross-slip in forward loading directions, resulted in a drop in ratcheting strain rate over stress cycles. A consistent agreement between the predicted ratcheting results and those of measured values were attributed to Macaulay functions  $\langle d\bar{\epsilon}_p, \bar{a}_i/|\bar{a}_i| \rangle$  and  $\langle \bar{n}, \bar{a}/|\bar{a}| \rangle^{1/2}$  in the model. The former function was to control the load directionality and the later was to address non-proportionality and prevent the plastic shakedown over loading cycles.

**ACKNOWLEDGEMENTS** The financial support through Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada is very much appreciated.

## REFERENCES

- [1]. J. Blachut, Minimum weight of internally pressurised domes subject to plastic load failure, Thin-walled struct. 27 (1997) 127-146.
- [2]. S.Liu, G.Z.Wang, F.Z. Xuan, S.T. Tu, Creep constraint analysis and constraint parameter solutions for axial semi-elliptical surface cracks in pressurized pipes. Eng. Fract. Mech. 132 (2014) 1-15.
- [3]. V. Polenta, S.D. Garvey, D. Chronopoulos, A.C.Long, H.P. Morvan, Optimal internal pressurisation of cylindrical shells for maximising their critical bending load. Thin-Walled Struct. 87 (2015) 133-138.
- [4]. V. Polenta, S.D. Garvey, D. Chronopoulos, A.C.Long, H.P. Morvan, Novel stiffeners exploiting internal pressurisation to enhance buckling behaviour under bending loads. Thin-Walled Struct. 105 (2016) 81-89.
- [5]. N.A. Weill, F.S. Rapasky, Experience with vessels of delayed-coking units, pressure vessel, American petroleum Institute, Division of refining, Los Angeles, 1958.
- [6]. D.R. Miller, Thermal stress ratchet mechanism in pressure vessels, ASME J. Basic Eng. 2 (1959) 190-196.
- [7]. J.P. Sah, G.J. Richardson, C.M. Sellars, Recrystallization during hot deformation of nickel, J. Aust. Inst. Metals 14 (1969) 292-297.

- [8]. J. Bree, Incremental growth due to creep and plastic yielding of thin tubes subjected to internal pressure and cyclic thermal stresses, *J Strain Anal.* 3 (1968) 226-38.
- [9]. ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Section III, Subsection NB, 1992.
- [10]. Y. Yamamoto, N. Yamashita, M. Tanaka, Evaluation of thermal stress ratchet in plastic FEA, *ASME PVP*, 439 (2002) 3-10.
- [11]. D.N. Moreton, K. Yahiaoui, D.G. Moffat, Onset of ratcheting in pressurized piping elbows subjected to in-plane bending moments, *Int. J. Press. Ves. Pip.* 68 (1996) 73-79.
- [12]. B. Gao, X.Chen, G. Chen, Ratchetting and ratchetting boundary study of pressurized straight low carbon steel pipe under reversed bending, *Int. J. Press. Ves. Pip.* 83 (2006) 96-106.
- [13]. R.A. Ainsworth, R5: Assessment procedure for the high temperature response of structures, Issue 3. British Energy Generation Ltd, 2003.
- [14]. H. Chen, A.R.S. Ponter, Integrity assessment of a 3D tube plate using the linear matching method. Part 1. Shakedown, reverse plasticity and ratchetting, *Int. J. Press. Ves. Pip.* 82 (2005) 85- 94.
- [15]. X. Chen, B.J. Gao, G. Chen, Multiaxial ratcheting of pressurized elbow subjected to reversed in-plane bending, *J. Press. Equip. Sys.* 3 (2005) 38-44.
- [16]. G.R. Ahmadzadeh, A. Varvani-Farahani, Ratcheting Assessment of Materials Based on the Modified A-F Hardening Rule at various uniaxial stress levels, *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 36 (2013) 1232-1245.
- [17]. G.R. Ahmadzadeh, A. Varvani-Farahani, Ratcheting Assessment of Steel Alloys under Step-Loading Conditions, *Mater. Des.* 51 (2013) 231-241.
- [18]. G.R. Ahmadzadeh, S.M. Hamidinejad, A. Varvani-Farahani, Ratcheting prediction of 1070 and 16MnR steel alloys under uniaxial asymmetric stress cycles by means of Ohno-Wang and Ahmadzadeh-Varvani kinematic hardening rules, *J. Press. Ves. Tech.* 137 (2015) 031001-1-11
- [19]. G.R. Ahmadzadeh, A. Varvani-Farahani, A Kinematic hardening rule to investigate the impact of loading path and direction on ratcheting response of Steel Alloys, *Mech. Mater.* 101 (2016) 40-49.

- [20]. A. Varvani-Farahani, A comparative study in descriptions of coupled kinematic hardening rules and ratcheting assessment over asymmetric stress cycles, *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* (2016) DOI: 10.1111/ffe.12549.
- [21]. A. Varvani-Farahani, A. Nayebi, Ratcheting in pressurized equipment and pipes: fundamental analysis, modeling, design and safety challenges, *J. Press. Ves. Tech.* (2017) (under review).
- [22]. ANSYS Version 17.1, Technical Specifications. Public Notice, ANSYS, Inc., Southpointe, Canonburg, PA, USA 2016.
- [23]. S.M. Hamidinejad, A. Varvani-Farahani, Ratcheting assessment of steel samples under various non-proportional loading paths by means of kinematic hardening rules, *Mater. Des.* 85 (2015) 367-376.
- [24]. S.M. Hamidinejad, A. Varvani-Farahani, Ratcheting of 304 stainless steel under multiaxial step-loading conditions, *Int. J. Mech. Sci.* 100 (2015) 80-89.
- [25]. S.M. Hamidinejad, M.R. Noban, A. Varvani-Farahani, Ratcheting of 304 stainless steel alloys subjected to stress-controlled and mixed stress- and strain-controlled conditions evaluated by kinematic hardening rules, *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 39 (2016) 238-250.
- [26]. H. Shi, G. Chen, Y. Wang, X. Chen, Ratcheting behavior of pressurized elbow pipe with local wall thinning, *Int. J. Press. Ves. Pip.* 102-103 (2013) 14-23.
- [27]. M. Foroutan, G.R. Ahmadzadeh, A. Varvani-Farahani, Axial and hoop ratcheting assessment in pressurized steel elbow pipes subjected to bending cycles, *Thin-Walled Structures*, 123 (2018) 317-323.



## Kinetic Modeling of Selective Oxidation of $H_2S$ on $Fe_2O_3/Cr_2O_3/Al_2O_3$

Mehdi Karkeh-abadi<sup>1</sup>, Ali Fazeli<sup>2\*</sup>, Mojgan Abbasi<sup>3</sup>

1. Fouman Faculty of Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Iran.
2. Caspian Faculty of Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Iran.
3. The Institute of Petroleum Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: alifazeli@ut.ac.ir

### **ABSTRACT**

*Claus process is used for sulfur recovery in oil and natural gas refineries. SuperClaus process can increase the sulfur recovery and reduce the environmental problem of the Claus process by adding selective oxidation reaction. This reaction was developed base on different catalyst experimentally. But kinetic model and rate of the reactions have not been developed yet that are necessary for simulation the process. In this article, a reaction network including main and side reactions was developed. Reaction constants and activation energies of this model were fitted using nonlinear optimization on set of ordinary equations of plug flow reactor. The results show good agreement between  $H_2S$  conversion and sulfur selectivity according to different temperatures. The coefficient of determination,  $R^2$ , of nonlinear regression for the conversion and selectivity are 0.989 and 0.975, respectively.*

**Keywords:** Super Claus, Kinetic Modeling, Selective Oxidation,  $H_2S$ .

## 1. INTRODUCTION

The Sulfur Recovery Unit (SRU) has been developed in the oil and gas industry to prevent the release of toxic and harmful sulfur compounds to the environment. The Claus process is one of the major processes used to convert  $H_2S$  gas to sulfur in the process of refining sour gas in the refineries [1]. The Claus process consists of two sections including thermal section before catalytic section. The catalyst section usually contains 2 or 3 reactors that produce elemental sulfur by reacting of  $H_2S$  (unreacted in the thermal section) and the  $SO_2$  (produced from the thermal section) [2]. In the Claus process, the highest sulfur recovery rate will be 98%, but the SuperClaus process, which is a new process, will result in a recovery rate of more than 99% by selective oxidation. In this process, a selective oxidation reactor is added [3]. For selective oxidation of  $H_2S$ , two types of catalysts are mainly used: 1. Carbon based catalysts, which are mainly used for discontinuous processes at low temperatures. 2. Metal based catalysts that are mostly used [4]. Experimental works have been carried out in this regard, but so far no kinetic model has been presented. In this paper, a kinetic model for selective oxidation of hydrogen sulfide is developed using experimental results of ref. [5] for  $Fe_2O_3/Cr_2O_3/Al_2O_3$  catalyst.

## 2. MATHEMATICAL MODELING

A reaction network including three reactions was considered for selective oxidation of  $H_2S$  according to Equation (1)-(4). Reaction (1) is the target reaction for oxidizing  $H_2S$  to sulfur and the others are side reactions that reduce the selectivity.



Reaction rates of this model were summarized in Equation (5)-(6) for reaction (1)-(4), respectively. Partial mole balance for the  $i^{\text{th}}$  component in the plug flow reactor was presented in Equation (9). This set of ordinary differential equations was solved numerically using Matlab software. For finding reaction rate constants and activation energies, the Nelder-Mead simplex algorithm was used in Matlab. The objective function contains weighted sum of absolute of errors for conversion and selectivity which errors are difference between model and experiments data.

$$r_1 = k_{10f} \left( \exp \left( \frac{-Ea_{1f}}{RT} \right) P_{H_2S}^2 P_{O_2} - (1/K_{eq}) \exp \left( \frac{-Ea_{1b}}{RT} \right) P_{S_2} P_{H_2O}^2 \right) \quad (5)$$

$$r_2 = k_{20} \exp \left( \frac{-Ea_2}{RT} \right) P_{S_2} P_{O_2}^2 \quad (6)$$

$$r_3 = k_{30} \exp \left( \frac{-Ea_3}{RT} \right) P_{H_2S}^2 P_{O_2}^3 \quad (7)$$

$$r_4 = k_{40} \exp \left( \frac{-Ea_4}{RT} \right) P_{S_2}^3 P_{H_2O}^4 \quad (8)$$

$$\frac{dF_i}{dV} = \rho_b \sum_{j=1}^{N_R=4} \alpha_{ij} r_j \quad (9)$$

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

After fitting the parameters of the model,  $H_2S$  conversion and sulfur selectivity of the model and the experiments were compared in the Fig. 1. The results show good mathematical fitting. The errors are in the range of uncertainty of experimental data in forward heating and cooling data of ref. [5]. The coefficient of determination,  $R^2$ , of nonlinear regression for the conversion and selectivity are 0.989 and 0.975, respectively that confirmed the suitable curve fitting algorithm and presented reaction network and the kinetic models for each reaction rate.

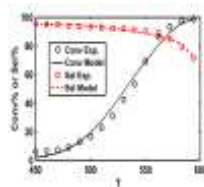


Fig. 1. Comparing  $H_2S$  conversion and sulfur selectivity in the model and experimental results v.s. reaction temperature in K

#### 4. CONCLUSIONS

For the first time a kinetic model was presented for selective oxidation of  $H_2S$   $Fe_2O_3/Cr_2O_3/Al_2O_3$ . The presented kinetic model has good agreement with experimental results. This kinetic model can be used for Super Claus process simulation that is more precise than Equilibrium and Gibbs reactor models.

#### 5. ACKNOWLEDGEMENT

This research was performed with financial support of National Iranian Gas Company (NIGC).

#### REFERENCES

- [1]. Zarei, S., et al. (2016). "Kinetic modeling and optimization of Claus reaction furnace.", Journal of Natural Gas Science and Engineering vol. 31, p.747-757.
- [2]. Kazempour, H., Pourfayaz F., Mehrpooya M.. (2017). "Modeling and multi-optimization of thermal section of Claus process based on kinetic model." ,Journal of Natural Gas Science and Engineering, vol. 38, p. 235-244.
- [3]. Van Nisselrooya, P. F. M. T., Lagasb J. A. (1993). "Superclaus reduces  $SO_2$ , emission by the use of a new selective oxidation catalyst.", Catalysis today, vol. 16, no. 2, p. 263-271.
- [4]. Zhang, Xin, et al. (2015). " $H_2S$ -selective catalytic oxidation: catalysts and processes.", ACS catalysis, vol. 5, no. 2, p. 1053-1067.
- [5]. Terörde, R. J. A. M., et al. (1993). "Selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur using iron oxide catalysts on various supports.", Catalysis Today, vol. 17, no. 1-2, p. 217-224.

## A Review on Amoxicillin Degradation by Photocatalysts in Contaminated Waters

Hale Baghernavasi, Amir Naseri, Ali Fazeli\*

Caspian Faculty of Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: alifazeli@ut.ac.ir

### **ABSTRACT**

*In recent years, due to the continuous introduction of antibiotics into the environmental cycle and high resistance of them against degradation, they have caused a lot of environmental hazards. The photocatalytic oxidation, which is currently one of the newest methods for the removal of organic pollutants, by the creation of free OH radicals that are high reactivity, can remove pollutions, especially antibiotics, from the environment and wastewater. Amoxicillin (AMX) as an antibiotic has the highest intake. Therefore, this paper attempts to review the photocatalysts for amoxicillin elimination. In most of the researches that have been studied in this review, parameters such as pH, temperature, catalyst type, type of light source, reaction time, the type of reactor used in the test, the amount of catalyst and the initial concentration were summarized in photocatalytic amoxicillin degradation. Most of the researchers use TiO<sub>2</sub> as an active phase and improve its performance using different promoters that were tabulated in this review. Other active sites such as ZnO and WO<sub>3</sub> are also utilized for this purpose that is reviewed.*

**Keywords:** Amoxicillin, Photocatalyst, Review, Active Site, Promoter.

## 1. INTRODUCTION

Pollutants of organic medicines and medical substances severely affect surface water, underground water and drinking water. All of these medication pollutants do not directly enter the nature cycle, but their consumption by humans and animals, and their disposal after use make them enter the nature cycle [1] - [4]. Among pollutants of organic medication, Antibiotics have the highest environmental risk. In the event of an antibiotic accumulation in the human body, a genetic mutation, damage to the central nervous system, kidney and joint problems will occur [5], [6]. Amoxicillin is a branch of the  $\beta$ -lactam antibiotics. The most common types of antibiotics are  $\beta$ -lactam which in 2009 accounted for 83.9% of the total amount of antibiotics [7] [8]. Antibiotics are entering the environment through various sources, including waste from the pharmaceutical and hospital industries, by human and animal excretion [9] - [12] [13], [14]. The concentration of amoxicillin, even at microgram levels per liter in wastewater, can seriously damage groundwater and surface contamination, preventing the growth of some algae species in the water. Amoxicillin has stable chemical properties and a high level of poisoning and decomposes very hard and very slowly [15] [16] [17]. AMX molecular structure is indicated in Fig. 1 [7]. As a result, one of the global concerns is to eliminate or minimize such contaminants. Since amoxicillin has low levels of metabolism in humans, about 90-80% of it is excreted by the urine and enters sewage. Reducing amount of pollution should be performed before arriving at the environment [18] [19]. Advanced oxidation processes (AOPs), which includes photochemical (UV, UV / O<sub>3</sub>, and UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), photocatalytic (TiO<sub>2</sub> /UV, and Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV-vis), chemical oxidation processes (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / Fe<sup>2+</sup>) can be used as a very effective way to remove contaminants such as antibiotics, especially amoxicillin [20] [21]. Biochemical oxidation is mainly used for wastewater treatment. Most of the pollutions can be degraded by this method but antibiotics can damage to the biomaterials used in biochemical oxidation. Using chemical such as chlorine in conventional oxidation methods can produce hazardous carcinogenic materials such as halomethanes. To solve these problems, advanced oxidation methods (AOPs) such as ozonation and photocatalysis were developed [22]. In advanced oxidation (AOPs) methods, free radicals that are highly reactive act as disinfectants and rapidly oxidize organic species in water [23]. Transition metal oxides are often used as an applicable photocatalyst because of their abundance, sustainability and safety [1]. Organic pollutants are degraded into biodegradable compounds or compounds that are less toxic or mineralized to harmless substances of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O by semiconductor photocatalysis such as TiO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, ZnS and CdS [24] [25] [26].

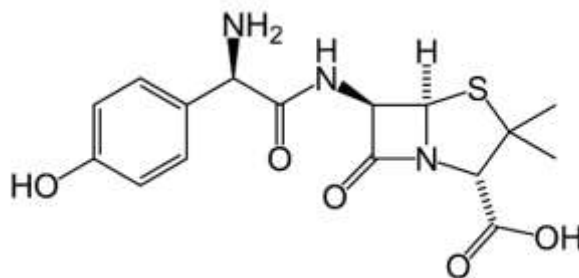


Fig. 1. AMX molecular structure [7].

## 2. REVIEW OF RECENT RESEARCH

In most of the researches that have been studied in this review, parameters such as pH, temperature, catalyst type, type of light source, reaction time, the type of reactor used in the test, the amount of catalyst and the initial concentration were summarized for photocatalytic amoxicillin degradation in Table 1.

## 3. ACTIVE MATERIAL

Advanced oxidation processes use semiconductor materials as a photocatalyst. When photocatalysts are irradiated by light sources with energy greater than its band gaps, electron/hole pairs are created. Electrons leave the Valance band and make the hole ( $h^*_{VB}$ ). They move to the empty conduction bands and make  $e^-_{CB}$ . The holes ( $h^*_{VB}$ ) absorb electron of the surface  $HO^-$  groups in the contaminated water which is containing photocatalyst and convert them to  $HO^\circ$  radicals that are strong oxidizer [Martins 2009]. This oxidizer can attack to AMX and depredates it to smaller groups and finally mineralized them to  $CO_2$ ,  $H_2O$  and inorganic ions [11].

### 3.1. $TiO_2$

Titanium dioxide is used as a pigment widely and is famous to titanium white. Paper and plastic industries are the other main consumer of titanium dioxide. It has three crystal structures including Rutile, Anatase and Brookite. The Anatase phase is the most applicable photocatalyst in UV because that can be used in visible light when it is doped by a suitable promoter [28]. According to the Table 2, most studies except Z. Wei et al [29], Q. Chen et al [26], Lashkaryani et al [30] and Elmolla et al [27] used  $TiO_2$  as an active site of the photocatalyst and most of them improve photocatalysts by using promoters. Active carbon was used as an adsorber to capture AMX sooner for photocatalyst to increase the rate of reaction [13]. Elmolla et al [15] studied the using  $H_2O_2$  with  $TiO_2$  in AMX degradation. The effect of specific concentration of  $H_2O_2$  is undeniable at this process. Increasing hydraulic retention time from 24 to 48 hr

significantly improved efficiency. In the best operating conditions (250 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1000 mg/L TiO<sub>2</sub> dose, pH 5, irradiation time 5 hr and HRT 48 hr), the combined UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> in SBR process achieved an overall efficiency of 57% in terms of COD removal and final COD of the effluent was 236 mg/L [15]. Dixit et al reported that a large number of degradation increased by raising the concentration of oxidant and reached 87%, but the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> beyond 0.12 g/L It was destructive and Results of slowdown reaction rate reported [16].

### 3.2. ZnO

Zinc oxide (ZnO) is a white powder that its main preparation depends on the synthetic methods. It is a semiconductor with wide band gap energy and it belongs to II–VI group of n-type semiconductors. It has a specific property such as transparency, insoluble in water, high electron mobility and strong room temperature luminescence. It is used in the industries of plastic, rubber, ceramics, glass, cement, LCDs, LEDs and in electronics as thin-film [28]. Elmolla et al [27] used ZnO as a photocatalyst under UV light and relied on that effect of pH is very important in degradation.

**Table 1. Review of photocatalyst research for photocatalytic amoxicillin degradation**

Catalyst	Reactor	Performance	AMX Conc. (ppm)	Light source	Operating Conditions	Catalyst loading (gr/l)	Highlights	Year	Ref
Pt/Bi/TiO <sub>2</sub>	Batch	Degradation=87.67% at 2hr with 1Pt–5Bi–TiO <sub>2</sub> TOC removal =64% at 2hr	10	Visible light (halogen tungsten lamp, 300 W)	pH=11	1	❖ After the photo-deposition of Pt, the band gap of the semiconductor reached the level of 2.7 eV.	2018	[8]
TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub>	Compound parabolic collector (CPC)	Degradation=64.4%	100	UVA (510,000 J m <sup>-2</sup> )	pH=6.8-7	0.05 and 0.1	❖ The calcination temperature had an important effect on the photocatalytic performance and the best calcination temperature is =600°C	2018	[9]
Ag/TiO <sub>2</sub>	Batch /Suspension	Degradation at 5 hr: 3% Ag/TiO <sub>2</sub> = 63.48% 5% Ag/TiO <sub>2</sub> = 61.06% 2% Ag/TiO <sub>2</sub> = 57.66% 0.5% Ag/TiO <sub>2</sub> = 28.73% TiO <sub>2</sub> = 27.88% Mineralization of 3wt% Ag/TiO <sub>2</sub> at 5hr=51.5%	20	Visible light (halogen tungsten lamp, 500 W)	-	4	❖ 3wt% Ag/TiO <sub>2</sub> achieved the highest efficiency	2014	[10]
Fe, TiO <sub>2</sub>	Recirculated Batch	100% oxidation after 30 min	0.1	UV (Philips medium pressure Hg lamp, 125 W, 401 W/m <sup>2</sup> )	pH=4 T=30 °C	0.8	❖ Photo processes run better in acidic conditions so an acidic pH was chosen but this decision had to take into account the fact that amoxicillin starts to decompose below pH=4.	2009	[11]
TiO <sub>2</sub>	Batch	Degradation=70% in 5hr	50	UV (medium pressure Hg lamp, 125 W λ = 300 nm)	pH=5.7-6 T=40 °C	NA	❖ Degradation follows a pseudo-first-order kinetics model	2005	[12]



C or Fe/TiO <sub>2</sub>	Batch	Natural Solar light in 2h degradation P25=85% 37% C/TiO <sub>2</sub> =72% 0.42% Fe/TiO <sub>2</sub> =68%; 0.89% Fe/TiO <sub>2</sub> =62% 1.33% Fe/TiO <sub>2</sub> =61%; 2.2% Fe/TiO <sub>2</sub> =75% 3% Fe/TiO <sub>2</sub> =65%	25	Natural Solar light and UV (Phillips, low pressure lamp, 15 W, $\lambda$ =365-nm)	pH=6 T=20 °C	1	❖ At pH higher than 9 the slurry became stable with no chance to separate it by centrifugation or filtration, making the measurements impossible.	2010	[13]
TiO <sub>2</sub>	Submerged ceramic membrane photocatalytic reactor	Removal=83.3% at 80min	10	UV (Philips Low-pressure Hg) around the ceramic membrane	pH=6.5	0.4	❖ The reactor successfully inherited advantages of both TiO <sub>2</sub> photocatalysis and ceramic flat membrane separation technology	2019	[14]
TiO <sub>2</sub>	Sequencing batch biological reactor (SBR)	100% degradation within 30min T5 is the best case among 9 case 250/1000 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub>	-	UV (6W, $\lambda$ = 365 nm)	pH=5 T=22 °C	1	❖ Increasing hydraulic retention time (HRT) from 24 to 48 hr significantly improved SBR efficiency. ❖ Under the best operating conditions (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dose 250 mg/L, TiO <sub>2</sub> dose 1000 mg/L, pH 5, irradiation time 5 hr and HRT 48 hr), the combined UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -SBR process achieved an overall efficiency of 57% in terms of sCOD removal and final sCOD of the effluent was 236 mg/L	2011	[15]
TiO <sub>2</sub> coated on cement balls	fixed-bed batch reactor	92% degradation within 4 h Mineralization according COD=86%	50	Sun light ( $\lambda$ =239 nm)	pH = 5.8 T= 25 °C	1	❖ A large number of degradation increased by raising the concentration of oxidant and reached 87%, but addition of H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> beyond 0.12 g/L resulted in decrease of reaction rate as it acts as a scavenger.	2016	[16]
TiO <sub>2</sub> immobilization activated carbon	Batch reactor	Degradation in 120 min =100%	50	Solar irradiation	pH=10	1.2	❖ The elimination of pharmaceuticals in the dark process by TiO <sub>2</sub> /AC was higher than bare TiO <sub>2</sub> .	2016	[17]
Sn/Zn/TiO <sub>2</sub>	Batch reactor		20	Black light lamp (36 W, $\lambda$ = 365 nm)	pH =5.6 T=20-40 °C		❖ The photocatalytic degradation was investigated at various temperatures at range 20-40 °C and rate constant k was determined from the first-order plots.	2014	[18]
TiO <sub>2</sub> /Ge	Pyrex-jacketed Batch reactor	Degradation in 240 min =95.01%	10	UVA (Three lamps in center, Philips TL 6 W/05, $\lambda$ =365 nm)	Near neutral pH		❖ TiO <sub>2</sub> /Ge composite had the highest =15%adsorption capacity compared to all of the other composites. ❖ Ge addition to catalyst can make band gap of catalyst decrease.	2015	[19]
TiO <sub>2</sub>	compound parabolic collector pilot scale	Degradation in 215 min = 93% Mineralization=62%	20	Visible light (1,700-W air-cooled xenon arc lamp)	pH=7.5 T=25 °C	0.5		2014	[20]

	photoreactor								
Nano-TiO <sub>2</sub> Catalyst:	Batch reactor		100	UV ( $\lambda = 300$ nm light)	T= 23, 30 & 37°C	1	❖ Optimum TiO <sub>2</sub> particle size of 10 nm TiO <sub>2</sub> particle size between 5, 10 and 32 nm	2014	[21]
TiO <sub>2</sub>		AMX was almost fully degraded after 4.6 kJ of accumulated UV energy per litre of solution (t = 110 min) mineralization=71%	20	UV UV-Vis	pH = 7.5 T=25 °C	0.5	❖ Degradation of the Amoxicillin in aqueous solutions at neutral pH conditions (7.5) was experimented	2014	[22]
Degussa P25 TiO <sub>2</sub>	Batch reactor	Mineralization at 90 min= 93% Degradation at 25 min = 100% at 10 mg/L AMX and 250 mg/L titania.	2.5-30	UVA (Radium Ralutec, 9W, $\lambda = 350-400$ nm)	pH = 5 T= 25 °C	0.1-0.75	❖ Of the various catalysts tested, Degussa P25 was highly active, i.e. complete AMX degradation and 93% mineralization could be achieved after 25 and 90 min of reaction, respectively at 10 mg/L AMX and 250 mg/L titania	2012	[23]
ZnO/TiO <sub>2</sub>	Batch reactor	Degradation at 240 min was 84.12 % at the solar plant.	17	UV	pH = 9.5	1.5	-	2016	[24]
Pd/TiO <sub>2</sub>	Batch slurry /Fixed-bed /Fluidized-bed reactor	Degradation=90% after 4hr in batch reactor	25	UV-A	-	-	❖ This study was studied in 3 types of reactor ❖ They were tested with three selected micropollutants – doxycycline, sulphamethizole and amoxicillin	2017	[25]
CQDs/K <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	Batch	Degradation = 100% at 90 min	1	UV(365 nm) UV (385nm)	pH=6	0.2	❖ Carbon quantum dots modified potassium titanate nanotubes (CQDs/K <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> ) was synthesized. ❖ Performance of CQDs/K <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> is very better than K <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> ❖ UV365 is more efficient than uv385	2019	[26]
ZnO	-	Degradation=78% at 300min	0.5g/l	UV lamp (Spectroline model; EA-160/FE, 6W)	pH=11	0.5mg/l	❖ First order kinetics ❖ In UV/ZnO photocatalysis, pH has a great effect on amoxicillin	2010	[27]

### 3.3. WO<sub>3</sub>

It is a yellow crystal that has a high rate of electron/hole recombination and slow rate of attacking electron to oxygen as a photocatalyst, it has low activity in comparison to TiO<sub>2</sub>. WO<sub>3</sub> has an activity at visible light radiation until the wavelength of 480nm [31].

### 3.4. Other Active Sites

Chen et al [29] used carbon quantum dots modified K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> photocatalyst for degradation of AMX under UV and visible light. They found that lower wavelength irradiation had better removal activity.

#### 4. PROMOTERS

Promoters are nanomaterials that facilitate photocatalysts visible and ultraviolet light absorption. They increase the efficiency of pollutant degradation. Two groups of this nanomaterial are Non-metal and metal. Non-metal dopants impressively limit photocatalyst band gap. Also, the combination of two nonmetals increases their role in decreasing the recombination rate. Promoters also reduce recombination of electron/holes. The metal promoters deposited on the photocatalyst surface and increase their activities [32].

Nanoparticles due to their high porosity, high active surface and small size have high adsorption capacity. They also have unique properties, such as high reactivity and catalytic potentials that make them suitable. Because of their high surface area, nanoparticles have active sites more than other materials for adsorbing and interacting with chemical species [35].

Another way of improving the photocatalytic activity is to couple them with another semiconductor that has a narrow band gap. Metal oxides such as  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CdS}$  reduce recombination due to narrow band gap [32].

Augusto Arce et al [9] used the  $\text{TiO}_2$  as a support and  $\text{WO}_3$  as a promoter to boost the productivity of the photocatalyst. Because  $\text{WO}_3$  is a type of electron receiver, increases the density of energy holes or free space on the  $\text{TiO}_2$  surface, which prevents recombination. Unlike  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  can absorb radiation with wavelengths below 465 nm, which means that the material can be used as part of the visible light spectrum. In this paper, an amoxicillin concentration of 100ppm with Ultraviolet-A lamp at pH 7-6.8 has been investigated. In order to evaluate the catalyst activity, they focused on the calcination temperature of  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ . They conduct their experiments at three calcination temperatures of 500, 600 and 700 °C. Experiments were carried out in a compound parabolic collector reactor. After providing all the parameters, the best calcination temperature of the  $\text{TiO}_2$  catalyst was 700 °C, which the result of amoxicillin degradation was 64.4%.

Klauson et al [25] have been seeking to use noble metals such as palladium (Pd), which acts as nanoparticles on nano active sites of photocatalysts such as titania ( $\text{TiO}_2$ ). It causes better light absorption and better activity of  $\text{TiO}_2$  in the visible light region and improves the performance of this photocatalyst. The palladium nanoparticles were exposed to  $\text{TiO}_2$  particles using a photodeposition method using natural sunlight.

#### 5. COMPARISON OF AMX DEGRADATION

The data of AMX degradation are multifarious and they depended on temperature, the concentration of AMX and photocatalyst, pH, light source and the time of reaction.

According to Table 1, Martins et. al [11], Elmolla et. al [15], Gar Alalm et. al [17], Dimitrakopoulou et. al [23], Chen et al [26] reported AMX degradation of 100% at 30, 30, 120, 25 and 90 min, respectively. The lowest degradations are measured 28.73% in 0.5% Ag/TiO<sub>2</sub>, 51.5% in Ag/TiO<sub>2</sub> after 5hr [10] and 64% in TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> [9]. Some research study the mineralization percentage in addition to degradation.

Leong et al [10] reported that AMX mineralization by 3wt% Ag/TiO<sub>2</sub> photocatalyst was 51.5% after 5hr. Pereira et al [20] measured AMX mineralization by TiO<sub>2</sub> in pH=7.5 that was 62%. Borges [25] reported AMX mineralization was 71% after 110 minutes by TiO<sub>2</sub>. Dimitrakopoulou et al [26] Achieved 93% mineralization after 90 minutes with the use of TiO<sub>2</sub>.

## 6. CONCLUSION

Photocatalysts are the potential nano-technology for advanced water treatment using solar energy as a renewable source. This technology can be used for the degradation of an emerging contaminant such as AMX in wastewater. AMX is an antibiotic that can destroy the bacteria and algae that are used for usual wastewater treatments. In this study, the photocatalyst process was reviewed for AMX degradation. Most of the researches were performed in a slurry batch reactor that is a challenge for scaling up to the industrial plant because the separation of the nanophotocatalysts are difficult and the effective length of the light is short then for a large amount of wastewater, It is necessary to use so many lamps in the photoreactor that make the technology expensive and high cost of repair and maintenance. It is needed a large reactor with particular design to irradiate of the light source which reach to all of the wastewater in the photoreactor. Most of the researches study the AMX concentration in the range of 0.1-100 ppm.

In the first stages of reaction when the concentration of competing transformed by-products is low, AMX molecules are more available for attacking by hydroxyl radicals. Therefore, at the initial time of the process, the reaction rate is high. After spending time at higher concentrations, the numbers of by-products increase. Consequently, hydroxyl radicals become the limiting reactant and make the lower kinetic order [23]. Researches show that after using the photocatalyst in couple of cycles, yields of the catalyst are decreased. The deactivation mechanism was not studied carefully. Therefore, it needs more research about the deactivation before using it on an industrial scale.

## REFERENCES

- [1]. M. D. E. Champdore and E. Zuccato, "Antibiotics in the Environment : Occurrence in Italian STPs, Fate, and Preliminary Assessment on Algal Toxicity of Amoxicillin," vol. 38, no. 24, pp. 6832–6838, 2004.

- [2]. B. D. Glass and M. Oelgem, "Titanium dioxide/zeolite integrated photocatalyst adsorbents for the degradation amoxicillin ," "Applied Catal. B, Environ., 2014.
- [3]. W. Guo, S. Su, C. Yi, and Z. Ma, "Degradation of Antibiotics Amoxicillin by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  -Catalyzed Peroxymonosulfate System," vol. 0, no. 0, pp. 10–14, 2012.
- [4]. H. Li, Y. Pan, Z. Wang, S. Chen, R. Guo, and J. Chen, "An algal process treatment combined with the Fenton reaction for high concentrations of amoxicillin and cefradine," RSC Adv., vol. 5, no. 122, pp. 100775–100782, 2015.
- [5]. F. J. Benitez, J. L. Acero, F. J. Real, G. Rold, and E. Rodriguez, "Ultrafiltration and nanofiltration membranes applied to the removal of the pharmaceuticals amoxicillin , naproxen , metoprolol and phenacetin from water," no. March, pp. 858–866, 2011.
- [6]. R. Hirsch, T. Ternes, K. Haberer, and K. Kratz, "Occurrence of antibiotics in the aquatic environment," pp. 109–118, 1999.
- [7]. R. Mohammadi, B. Massoumi, and M. Rabani, "Photocatalytic decomposition of amoxicillin trihydrate antibiotic in aqueous solutions under UV irradiation using  $\text{Sn}/\text{TiO}_2$  Nanoparticles," Int. J. Photoenergy, vol. 2012, 2012.
- [8]. M. Salimi et al., "degradation of amoxicillin," pp. 1562–1568, 2019.
- [9]. C. B.-L. Augusto Arce-Sarria, Fiderman Machuca-Martínez and J. C.-M. Aracely Hernández-Ramírez, "Degradation and Loss of Antibacterial Activity of Commercial Amoxicillin with  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ -Assisted Solar Photocatalysis," Catalysts, vol. 8, pp. 1–14, 2018.
- [10]. K. H. Leong, B. L. Gan, S. Ibrahim, and P. Saravanan, "Synthesis of surface plasmon resonance (SPR) triggered  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  photocatalyst for degradation of endocrine disturbing compounds," Appl. Surf. Sci., vol. 319, no. 1, pp. 128–135, 2014.
- [11]. A. F. Martins, F. Mayer, E. C. Confortin, and C. da S. Frank, "A study of photocatalytic processes involving the degradation of the organic load and amoxicillin in hospital wastewater," Clean - Soil, Air, Water, vol. 37, no. 4–5, pp. 365–371, 2009.
- [12]. [12]M. Addamo et al., "Removal of drugs in aqueous systems by photoassisted degradation," J. Appl. Electrochem., vol. 35, no. 7–8, pp. 765–774, 2005.

- [13]. D. Klauson, J. Babkina, K. Stepanova, M. Krichevskaya, and S. Preis, "Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin," *Catal. Today*, vol. 151, no. 1–2, pp. 39–45, 2010.
- [14]. Q. Li, R. Jia, J. Shao, and Y. He, "Photocatalytic degradation of amoxicillin via TiO<sub>2</sub> nanoparticle coupling with a novel submerged porous ceramic membrane reactor," *J. Clean. Prod.*, 2018.
- [15]. E. S. Elmolla and M. Chaudhuri, "The feasibility of using combined TiO<sub>2</sub> photocatalysis-SBR process for antibiotic wastewater treatment," *Desalination*, vol. 272, no. 1–3, pp. 218–224, 2011.
- [16]. D. Dixit, A. Verma, S. Gupta, and P. Bansal, "Assessment of solar photocatalytic degradation and mineralization of amoxicillin trihydrate (AMT) using slurry and fixed-bed batch reactor: Efficacy of parabolic trough collector," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 42, pp. 36109–36117, 2016.
- [17]. M. Gar Alalm, A. Tawfik, and S. Ookawara, "Enhancement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 2, pp. 1929–1937, 2016.
- [18]. R. Mohammadi, B. Massoumi, and H. Eskandarloo, "Preparation and characterization of Sn/Zn/TiO<sub>2</sub> photocatalyst for enhanced amoxicillin trihydrate degradation," *Desalin. Water Treat.*, vol. 53, no. 7, pp. 1995–2004, 2014.
- [19]. S. Y. Chun, W. J. Chung, S. S. Kim, J. T. Kim, and S. W. Chang, "Optimization of the TiO<sub>2</sub>/Ge composition by the response surface method of photocatalytic degradation under ultraviolet-A irradiation and the toxicity reduction of amoxicillin," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 27, pp. 291–296, 2015.
- [20]. J. H. O. S. Pereira, A. C. Reis, O. C. Nunes, M. T. Borges, V. J. P. Vilar, and R. A. R. Boaventura, "Assessment of solar driven TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalysis efficiency on amoxicillin degradation," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, no. 2, pp. 1292–1303, 2014.
- [21]. M. Choquette-Labbé, W. Shewa, J. Lalman, and S. Shanmugam, "Photocatalytic Degradation of Phenol and Phenol Derivatives Using a Nano-TiO<sub>2</sub> Catalyst: Integrating Quantitative and Qualitative Factors Using Response Surface Methodology," *Water*, vol. 6, no. 6, pp. 1785–1806, 2014.
- [22]. T. M. Borges, "Solar Photocatalytic Degradation of Antibiotics : Chemical , Ecotoxicological and Biodegradability Assessment João Henrique de Oliveira da Silva Pereira," 2014.
- [23]. D. Dimitrakopoulou, I. Rethemiotaki, Z. Frontistis, N. P. Xekoukoulotakis, D. Venieri, and D.

- Mantzavinos, "Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO<sub>2</sub> photocatalysis," J. Environ. Manage., vol. 98, no. 1, pp. 168–174, 2012.
- [24]. F. S. Moosavi and T. Tavakoli, "Amoxicillin degradation from contaminated water by solar photocatalysis using response surface methodology (RSM)," Environ. Sci. Pollut. Res., vol. 23, no. 22, pp. 23262–23270, 2016.
- [25]. D. Klauson, M. Šakarašvili, N. Pronina, M. Krichevskaya, E. Kärber, and V. Mikli, "Aqueous photocatalytic degradation of selected micropollutants by Pd-modified titanium dioxide in three photoreactor types," Environ. Technol. (United Kingdom), vol. 38, no. 7, pp. 860–871, 2017.
- [26]. Q. Chen et al., "Photocatalytic degradation of amoxicillin by carbon quantum dots modified K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> nanotubes: Effect of light wavelength," Chinese Chem. Lett., 2019.
- [27]. E. S. Elmolla and M. Chaudhuri, "Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process," vol. 173, pp. 445–449, 2010.
- [28]. D. Sudha and P. Sivakumar, "Chemical Engineering and Processing : Process Intensification Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts," Chem. Eng. Process. Process Intensif., vol. 97, pp. 112–133, 2015.
- [29]. Z. Wei et al., "Photocatalytic Hydrogen Evolution with Simultaneous Antibiotic Wastewater Degradation Bismuth via the Visible-Light-Responsive Nanohybrid : Waste to Energy Insight," Chem. Eng. J., 2018.
- [30]. E. B. Lashkaryani, B. Kakavandi, R. R. Kalantary, A. J. Jafari, and M. Gholami, "Activation of peroxymonosulfate into amoxicillin degradation using cobalt ferrite nanoparticles anchored on graphene ( CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> @ Gr )," vol. 9543, 2019.
- [31]. A. Sclafani, L. Palmisano, G. Marci, and A. M. Venezia, "Influence of platinum on catalytic activity of polycrystalline WO employed for phenol photodegradation in aqueous suspension," vol. 51, pp. 203–219, 1998.
- [32]. M. Pelaez et al., "Applied Catalysis B : Environmental A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications," "Applied Catal. B, Environ., vol. 125, pp. 331–349, 2012.

## Statistical Model for Photocatalytic Degradation of Phenol by Ag/TiO<sub>2</sub> Nanofibers

Mahtab Norouzi<sup>1</sup>, Ali Fazeli<sup>1\*</sup>, Omid Tavakoli<sup>2</sup>

1. Caspian Faculty of Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Iran.

2. School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: alifazeli@ut.ac.ir

### **ABSTRACT**

*Phenol is a petrochemical product that can pollute waters. Disposal of wastewater including phenol is harmful to the environment. It can be degraded using photocatalyst and solar radiation as a renewable energy source. Photocatalytic degradation of TiO<sub>2</sub> can also be done by adding silver in visible light. Separation of nanofibers synthesized by the electrospun method is much easier than nanoparticles. Therefore, in this study, phenol degradation on Ag/TiO<sub>2</sub> photocatalytic nanofibers have been investigated to study the effect of pH (6, 7 and 8), initial concentration of phenol (5, 25 and 45 ppm), catalyst concentration (0.5, 1.5 and 2.5 gr/L) using response surface methods (RSM) as a type of the design of experiment. The quadratic statistical model had the best match with experimental data, and the results showed that by increasing the initial concentration of phenol and increasing of pH, the phenol degradation decreased. Catalyst concentration has a significant quadratic (not linear) relationship in the correlated statistical model that shows the catalyst concentration has an optimum value at its middle level.*

**Keywords:** *Photocatalytic Nanofibers, Ag/TiO<sub>2</sub>, Electrospun, Phenol Degradation, Design of Experiment, Response Surface Method, Quadratic Statistical Model.*



## 1. INTRODUCTION

Water is a valuable and important source for living creature and organic structure throughout the world [1]. Phenol set up a variety of derivatives in water with several chemical reactions like oxidative disinfection, and hydrazine treatment [2]. Using photocatalyst for phenol degradation by sun light can be a challenging technology. The band gap value is the most important factor to choose the proper and suitable photocatalyst. Some factors such as low-cost, high chemical stability, commercially availability, non-toxic, and environmental friendly treatment of  $\text{TiO}_2$  turn it as the most suitable photocatalyst [3]. The wide band gap is the main disadvantages of  $\text{TiO}_2$  as photocatalyst. The band gap of this material limits the absorption of only small portion of the solar spectrum that is in UV range [1]. Hence, expanding of absorption of solar spectrum to the visible region is so essential and cause reducing the recombination of electron-hole pairs and increase the photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  [4]. Ag cations are supposed as promising metal ion dopant for enhancing the catalytic activity of  $\text{TiO}_2$ , because of ease of doping, high conductivity, and high capacity of light absorption [5]. Since, electrospinning of Ag- $\text{TiO}_2$  can produce nanofibers that have a length in micro meter and diameter in nanometer ranges, micro meter length of this nanofiber is an advantage for separating them from slurry phase. Response surface method is a design of experiment method that is well established for multivariable optimization. In this study, the performance of the electrospun Ag- $\text{TiO}_2$  was studied using response surface method to optimize the operating conditions of phenol degradation for the first time.

## 2. MATERIALS and METHODS

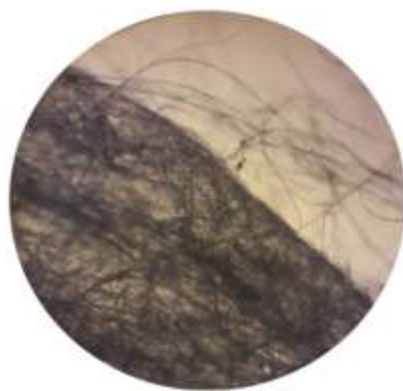
The synthesis of the  $\text{TiO}_2$  nanofibers involved Titanium iso propoxide (TIP) was purchased from Merck (synthesis grade 821895), poly vinyl pyrrolidone (PVP MW 1,300,000 grade K-90) was supplied from Rahavand Tamin Pharmaceutical Co, Iran. DMF, glacial acetic acid and ethanol also silver nitrate were supplied from Merck.

In order to photocatalyst synthesis, PVP was mixed in ethanol and DMF solution, then acetic acid and TIP was added to them while they are under mixing. After proceeding hydrolysis reaction, dissolved silver nitrate at ethanol was added to them to make a final solution ready for electrospinning. Electrospinning was performed using ANSTCO-RN/X electrospinning apparatus (Nano Sakhtar Asia Company, Iran). The electrospun nanofibers were dried at 60 °C using vacuum oven overnight and calcined at temperatures of 450 °C for 3 h. The Scanning Electron Microscopy (SEM) image was captured using Hitachi S-4160. Degradation of phenol in aqueous solution was measured using a lab made slurry batch photo reactor equipped with a 50 W visible white lamp. Nanofiber catalysts are separated from the samples using centrifugal force. Phenol concentration was measured by Unico-2100 (UV-Vis spectrophotometer) using

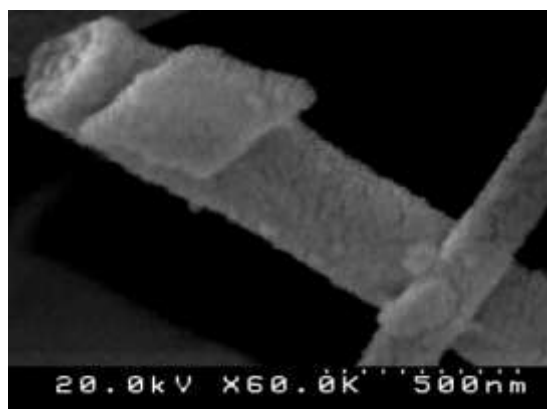
the wavelength of 270 nm for phenol concentration. The design and analysis of experiments were performed using Design Expert and Minitab software using response surface method. Central composite method in type of the faced centered was used between several types of response surface methods.

**Table 1. Results of the testing of operational parameters based on the design of experiment by the response surface method**

Std Order	Run Order	Factor1: A- Phenol ppm	Factor2: B- Cat Dos(g/lit)	Factor3: C- pH	Response: Degradation%
8	1	45	2.5	8	29.00
17	2	25	1.5	7	36.25
16	3	25	1.5	7	30.45
15	4	25	1.5	7	29.00
3	5	5	2.5	6	46.40
14	6	25	1.5	8	68.15
13	7	25	1.5	6	29.00
11	8	25	0.5	7	22.33
12	9	25	2.5	7	14.50
10	10	45	1.5	7	43.50
2	11	45	0.5	6	10.15
7	12	5	2.5	8	73.95
5	13	5	0.5	8	81.05
1	14	5	0.5	6	12.47
4	15	45	2.5	6	21.75
9	16	5	1.5	7	82.65
6	17	45	0.5	8	17.40



**Fig. 1. Microscopic image of Ag/TiO<sub>2</sub> photocatalyst before calcination (electrospun mate)**



**Fig. 2. SEM image of Ag/TiO<sub>2</sub> photocatalyst after calcination**

### 3. RESULTS and DISCUSSION

The electrospun mate of the photocatalyst before calcination is shown in Fig. 1. After calcination, main parts of the polymers inside the photocatalyst are decomposed. Fig. 2 illustrates the SEM image of nanofiber photocatalyst after calcination. At this section, the results of the design of experiment (DOE) by response surface method (RSM) and the analysis of the results are presented. A statistical model was developed and the effects of the main factors and their interactions of variables have been investigated. In addition, optimal levels for operational variables are also were obtained.

#### 3.1. Photocatalytic degradation of phenol by Ag/TiO<sub>2</sub> nanofibers

The measured concentrations of phenol were converted to the degradation percentage and the results of phenol degradation were summarized in Table 1 according to the design of experiment. Seventeen experiments were performed in order of random numbers in the "Run Order" row of this table. The tests of Run Order 2, 3 and 4 are related to three central points, which are in fact three replicates of our tests.

The statistical models in the Design Expert software were used to correlate the degradation% based on three factors of phenol concentration (A) in contaminate water, catalyst dosage (B) and pH (C). The statistical comparison of these models, according to Table 2, shows that the quadratic model is more consistent with experimental data than linear, two factor interaction (2FI) and cubic models. Therefore, the software offered the quadratic model as the best one. The statistical parameters of this model are presented in Table 3.

Table 2. Comparison of different statistical models

Source	of Sum Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	Comments
Mean vs Total	24700.61647	1	24700.61647			
Linear vs Mean	5474.478988	3	1824.826329	6.095939063	0.0081	
2FI vs Linear	1045.160634	3	348.3868781	1.223954329	0.3513	
<u>Quadratic vs 2FI</u>	<u>2078.151508</u>	<u>3</u>	<u>692.7171695</u>	<u>6.311751385</u>	<u>0.0211</u>	<u>Suggested</u>
Cubic vs Quadratic	439.779925	4	109.9449813	1.004146907	0.5196	Aliased
Residual	328.4727977	3	109.4909326			
Total	34066.66033	17	2003.921196			

Table 3. Statistical parameters related to the best initial quadratic model

Source	Std. Dev	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS	Comments
<u>Quadratic</u>	<u>10.47618</u>	<u>0.917975</u>	<u>0.812514</u>	<u>0.13984</u>	<u>8056.292</u>	<u>Suggested</u>

The results of the analysis of variance (ANOVA) for the quadratic model are presented in Table 4. In this table, the P-value less than 0.05, indicate that the parameter in the model is significant by considering confidence level of 95%. Since, the parameters BC, B, AB and  $C^2$  have a P-value greater than 0.05, therefore have no significant effect on the model. Therefore, these parameters can be removed from the model equation. Since,  $B^2$  remains in the model, B must also be kept in the model. As a result, the new quadratic model was offered, after removing the terms of BC, AB and  $C^2$ . This model will be introduced as a modified quadratic model.

The results of the analysis of variance related to the modified quadratic model are presented in Table 5. In this model, only parameter B does not have a significant effect, while  $B^2$  has a significant effect, and by keeping the parameter  $B^2$  in the model, the software does not allow to remove parameter B.

**Table 4. Analysis Of Variance (ANOVA) for the initial quadratic model**

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	Comments
Model	8597.79	9	955.31	8.7	0.0047	Significant
A-Phenol PPM	3052.88	1	3052.88	27.82	0.0012	Significant
B-Cat Dos(mg/lit)	178.04	1	178.04	1.62	<b>0.2434</b>	Not significant
C-pH	2243.55	1	2243.55	20.44	0.0027	Significant
AB	1.64	1	1.64	0.015	<b>0.9061</b>	Not significant
AC	833.03	1	833.03	7.59	0.0283	Significant
BC	210.48	1	210.48	1.92	<b>0.2086</b>	Not significant
$A^2$	1013.08	1	1013.08	9.23	0.0189	Significant
$B^2$	1703.41	1	1703.41	15.52	0.0056	Significant
$C^2$	65.52	1	65.52	0.6	<b>0.465</b>	Not significant
Residual	768.25	7	109.75			Significant
Lack of Fit	738.82	5	147.76	10.04	0.0931	Not significant
Pure Error	29.43	2	14.72			
Total	9366.04	16				

**Table 5. Analysis Of Variance (ANOVA) for the modified quadratic model**

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	Comments
Model	8597.79	9	955.31	8.7	0.0047	Significant
A-Phenol PPM	3052.88	1	3052.88	27.82	0.0012	Significant
B-Cat Dos(mg/lit)	178.04	1	178.04	1.62	0.2434	Not significant
C-pH	2243.55	1	2243.55	20.44	0.0027	Significant
AC	833.03	1	833.03	7.59	0.0283	Significant
$A^2$	1013.08	1	1013.08	9.23	0.0189	Significant
$B^2$	1703.41	1	1703.41	15.52	0.0056	Significant
Residual	768.25	7	109.75			Significant
Lack of Fit	738.82	5	147.76	10.04	0.0931	Not significant
Pure Error	29.43	2	14.72			
Total	9366.04	16				

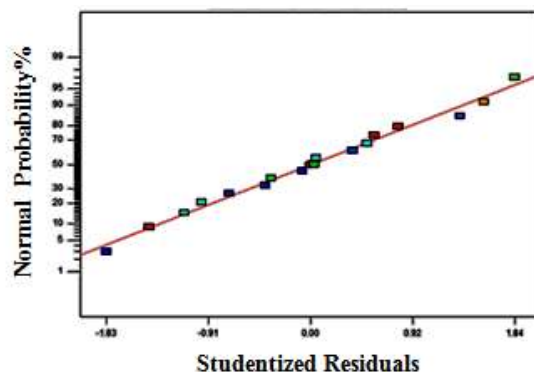


Fig. 3. Normal probability distribution of residuals in the modified quadratic model

The formula for the modified quadratic model is given in Equation (1). The residual of the model has a normal distribution and this can be verified in the normal probability chart in Fig. 3. The residual points are fitted to the normal line and the residual normality indicates that they are completely random and the model does not have a specific orientation for the residuals.

$$\text{Degradation \%} = -159.037 + 0.057299 \times \text{Phenol PPM} + 74.8242 \times \text{Cat Dos}(\text{mg/lit}) + 27.73397 \times \text{pH} - 0.51022 \times \text{pH} \times \text{Phenol PPM} + 0.05282 \times \text{Phenol PPM}^2 - 23.53514 \times \text{Cat Dos}(\text{mg/lit})^2 \quad (1)$$

### 3.2. Effect of phenol concentration

The effect of the initial phenol concentration on the photocatalytic degradation of phenol at the intermediate levels of two other variables (1.5 g/L catalyst and pH 7) is shown in Fig 4. Due to the use of the quadratic model, the graph is not linear and has a curvature. However, if Second Factor Interaction (2FI) model was used, it would form a straight line that is not correct. This is the advantage of the quadratic response surface in comparison to two levels full factorial design of experiment.

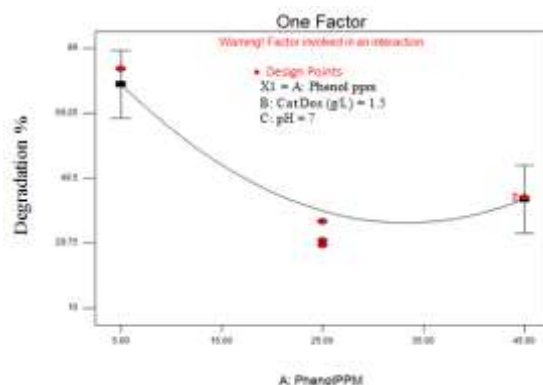


Fig.4. Effect of initial phenol concentration on photocatalytic degradation

Fig. 4 shows that by increasing the initial concentration of phenol from 5 to 25 ppm, the degradation rate of phenol decreases significantly and after that, up to a concentration of 45 ppm, percentage of degradation increases very slowly. This increase is not statistically significant, because the degradation at middle level of phenol concentration is situated in the confidence interval of the final phenol concentration that was plotted by an error bar. Therefore, assuming the confidence level of 95%, there is no difference between the degradation of these two points. It can be concluded that the degradation will be greatest in low concentrations and it reduces at 25 ppm to a constant value that is not significantly changed after that up to 45 ppm. It can be explained by surface saturation theory. The large amounts of contaminants in water, causing saturation of the catalyst surface and thus reduce the efficiency of the catalyst [6, 7].

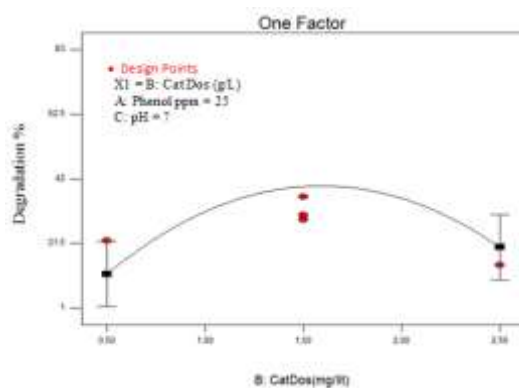


Fig.5. the effect of catalyst doses on photocatalytic degradation of phenol

### 3.3. Effect of Catalytic Dosage

The effect of catalyst doses on photocatalytic degradation of phenol at intermediate levels of two other variables (contaminant concentration of 5 ppm and pH 7) is shown in Fig 5. According to Analysis Of Variance (ANOVA), assuming the confidence level of 95%, catalytic concentration does not have a statistically significant linear effect on the percentage of phenol degradation, because the P-Value is greater than 5% but it has quadratic effect.

The results of this study show that in catalyst concentrations of 0.5 and 2.5 g/L, the error bars cover each other. Then, these points have not significant difference statistically. But middle concentration of 1.5 g/L has an optimum value that is higher than 0.5 and 2.5 g/L. This is in consistent with the sentence that  $B^2$  is significant and B is not significant in the statistical model. By increasing the catalyst doses, photocatalytic degradation increases to reach to a maximum value and then, by increasing the dose of photocatalyst in the reactor, the degradation will be decreased. The amount of maximum point in each reactor is differs according to its geometrical structure. After maximum point, the solution becomes extremely dark and when

the catalyst dose is more than this point, the photon absorption will be decreased. The reason for this is the reflection of light radiation by the extra catalyst in the suspension

### 3.4. Effect Of pH

Fig. 6 shows the effect of pH on the photocatalytic degradation of phenol at the intermediate levels of two other variables (contaminant concentration of 5 ppm and catalyst dose of 1.5 g/L). As the figure shows, an increase in the pH value increases the percentage of degradation. The results of degradation in the basic pH are better than the neutral environment and slightly better than the acidic environment. The experiments show that the pH value of 8 is the optimal value.

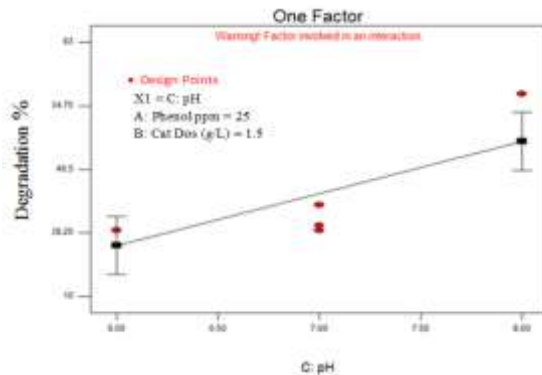


Fig. 6 .Effect of pH on photocatalytic degradation of phenol

In acidic pH, the concentration of hydroxyl ion decreases. For formation of OH radicals, there is a need for the presence of hydroxyl ion and its reaction with the hole in the valance band. Thus, reducing the hydroxyl ion in acidic pH decreases the phenol degradation. Similarly, with increasing pH, the concentration of hydroxyl ion increased and, as a result, the degradation percentage increased. Of course, these results have been observed in the pH range of 6 to 8 in these experiments. According to the reference [8], it can be predicted that with increasing pH, the percentage of degradation increases partially. However, in very high pH, this trend will reversed because of the negative surface charge of titanium dioxide at high pH values that cause to the electrostatic repulsion between the two negative charges and reduce the tendency of  $TiO_2$  to adsorb the phenoxide ion produced by the removal of  $H^+$  from the phenol. Therefore, it is expected that the degradation rate will decrease in very high pH [9].

### 3.5. Binary Interactions

Fig. 7 shows the graph of phenol degradation vs. the two factors A and B. The highest degradation was occurred at lowest phenol concentration (i.e. 5 ppm) and the middle level of the catalyst concentration. According to this figure, the same trends of the curves of degradation versus catalyst concentration at different phenolic concentrations shows that, A and B do not have intercalation, and this was also confirmed in the analysis of variance.

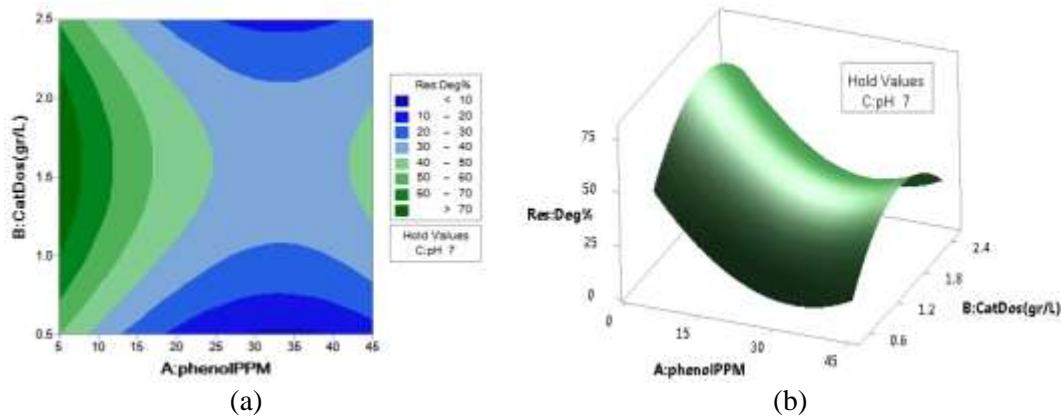


Fig. 7. The percentage of degradation vs. A(phenol concentration) and B (Catalyst Dosage) (a) contour plot (b) surface plot

Diagrams of phenol degradation vs. the two variables A and C are illustrated in Fig 8. The highest phenol degradation was achieved at pH of 8 and the phenol concentration of 5 ppm. In the contour graph, the locus of constant degradation of 40% can be seen like a parabola. In this constant degradation curve, at pH of 6 and phenol concentration of 11 ppm, the same degradation percentage is observed with pH of 7.3 and phenol concentration of 30 ppm or at pH of 6.6 and phenol concentration of 44 ppm.

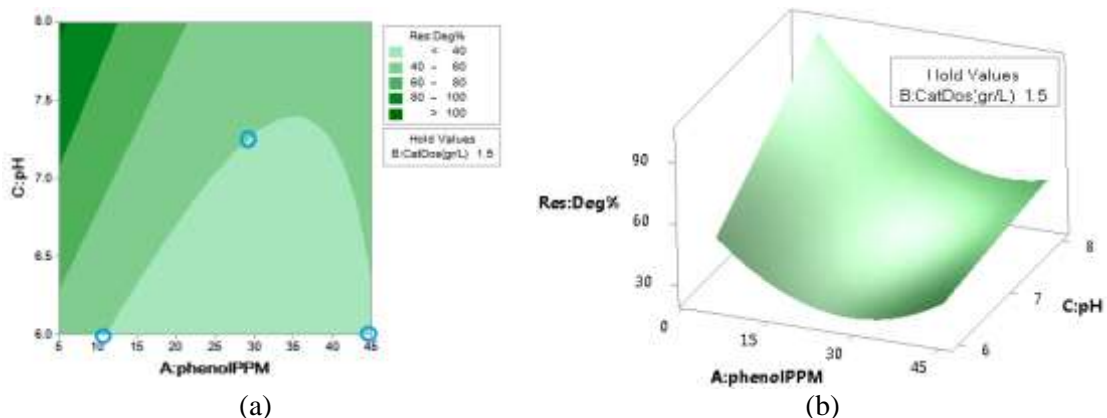


Fig. 8. Diagrams of phenol degradation vs. A (Phenol concentration) and C (pH). (a) contour plot (b) surface plot



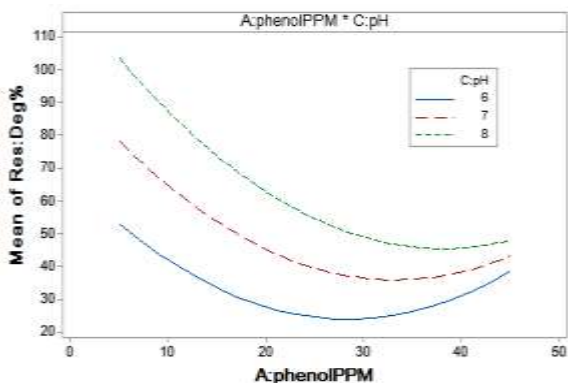


Fig. 9. Interaction plot of AC or Two-dimensional diagram of phenol degradation vs. A (phenol concentration) at three different levels of C (pH).

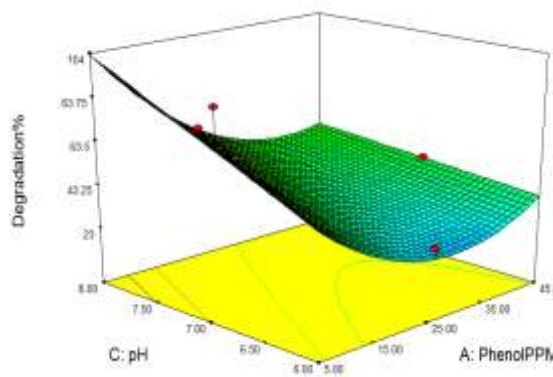
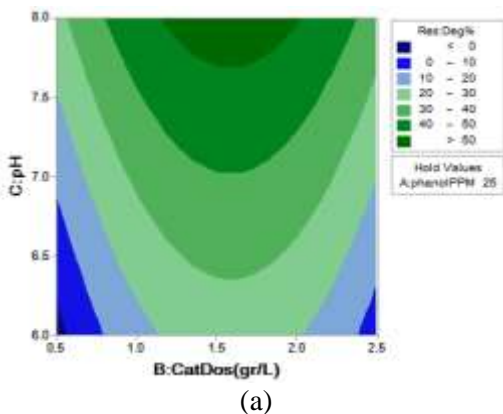
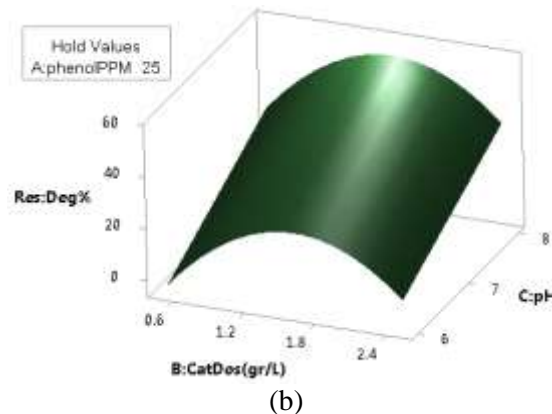


Fig. 10. Mesh plot of phenol degradation vs. A and C with using Design Expert software

As shown in Fig. 9, the different behavior of the phenol degradation vs. A (phenol concentration) at different C (pH) values indicates that A and C have interaction, and this was also expressed in the analysis of variance. In this figure, curves of phenol degradation vs. phenol concentration at different pH value are not parallel to each other. Fig. 10 shows mesh plot of phenol degradation vs. the two variables A and C using Design Expert software.



(a)



(b)

Fig. 11. Phenol degradation vs. B (Catalyst concentration) and C (pH).  
(a) contour plot (b) surface plot

Fig. 11 shows the diagram of phenol degradation versus the two variables B (Catalyst concentration) and C (pH). The greatest percentage of degradation occurs in intermediate concentrations of catalyst and highest level of pH. Similar behavior of phenol degradation vs. catalyst concentration at different pH indicates that B and C do not have interaction and this was also proved in the analysis of variance.

#### 4. CONCLUSIONS

In this study, photocatalytic nanofibers 5%Ag/TiO<sub>2</sub> were synthesized by electrospun method for using in phenol degradation process at visible light. In this experimental research, the effects of pH (6, 7 and 8), catalyst (0.5, 1.5 and 2.5 gr/L) and initial concentration of phenol (5, 25 and 45 ppm) were tested. The results show that the best statistical model is quadratic model and the catalyst dosage, interaction of phenol and catalyst dosage, square of pH, and interaction of catalyst and pH have not significant effect in the model and the remaining parameters have significant effect. After the removal of ineffective parameters by ANOVA analysis, the final statistical model was obtained in the form of Equation (1). Statistical results show that by increasing the initial concentration of phenol from 5 to 25 ppm, phenol degradation decreases sharply and then there is no significant change to reach to 45 ppm, this is due to saturation of the catalyst surface because of the high amount of phenol concentration after 25 ppm. The statistical results show that in the quadratic model, the first power of the catalyst concentration in the model has no effect, while its second power is effective in the model. For this reason, the phenol degradation in terms of the catalyst concentration is in the form of second degree curve like a parabola. The statistical model shows that by increasing the pH from 6 to 8, the rate of degradation increases linearly and the second power of the pH is ineffective. At low pH values, with reducing the OH<sup>-</sup>, the formation of radical OH decreases and at high pH, it was increased and this increases the reaction rate. As a result, higher pH and lower initial phenol concentration increase the phenol degradation.

#### REFERENCES

- [1]. N. Yahya et al., "A review of Integrated Photocatalyst Adsorbents for Wastewater Treatment," *Biochem. Pharmacol.*, 2018.
- [2]. A. W. Raza, J. Lee, and N. Raza, "Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies," *J. Ind. Eng. Chem.*, 2018.
- [3]. H. Mamane, "Influence of Wastewater Particles on Ozone Degradation of Trace Organic Contaminants," 2015.
- [4]. W. Fang, M. Xing, and J. Zhang, "Modifications on reduced titanium dioxide photocatalysts: A review," *Journal Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 32, pp. 21–39, 2017.
- [5]. H. Mao, Z. Fei, C. Bian, L. Yu, S. Chen, and Y. Qian, "Facile synthesis of high-performance photocatalysts based on Ag / TiO<sub>2</sub> composites," *Ceram. Int.*, no. March, pp. 0–1, 2019.

- [6]. J.-M. Herrmann, "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants," *Catal. Today*, vol. 53, no. 1, pp. 115–129, 1999.
- [7]. U. I. Gaya and A. H. Abdullah, "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–12, 2008.
- [8]. P. Taylor, "Influence of parameters on the photocatalytic degradation of phenolic contaminants in wastewater using TiO<sub>2</sub>/UV system," *Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.*, no. October 2014, pp. 37–41, 2014.
- [9]. M. A. Barakat, R. I. Al-Hutailah, E. Qayyum, J. Rashid, and J. N. Kuhn, "Pt nanoparticles/TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of phenols in wastewater," *Environ. Technol.*, vol. 35, no. 2, pp. 137–144, 2014.

## Directional Drilling Simulation by Artificial Intelligence Methods

**Karim Samadzamini\***

University & College Nabi Akram, East Azerbaijan Province, Tabriz, Iran.

Corresponding author Email address: kszamini@tabrizu.ac.ir

### **ABSTRACT**

*Downhole drilling motors and rotary steerable systems can be used for directional drilling. These systems generally work by introducing an angular offset at or near the bit that causes the bit to drill in a deviated direction. An important aspect of selecting the appropriate drilling tool system is being able to predict the directional performance of the system in terms of the magnitude of the deviation that it will produce, known as the build or deflection rate, to achieve the desired well profile.*

*Accurate prediction of build rates requires precise calculation of contact locations and forces that must be computed through more comprehensive analysis methods.*

*The modeling of Bottom Hole Assembly (B H A) deflections in 2D and 3D using soft-string and stiff-string methods are set as the basis for neural network and fuzzy structure training data and then are used to predicate angle and depth of drilling tool.*

*Results show that this artificial intelligence model has several advantages over the former, such as the significantly reducing time of calculation and error between available experimental data and AI models outputs.*

*Also this AI-based framework efficiency is very well-suited for design engineering and real time simulation.*

**Keywords:** *Bottom Hole Assembly , or deflection rate, soft-string , artificial intelligence.*

## 1. Introduction

Today simulation and modeling of drilling operation has been great interest to the research, including methods of soft string (full simulation of operation with torque calculation and direction) and stiff string (full simulation of operation with colocation of torque and finite element method for beams axial and bending deformations) [18, 19].

For modeling of drilling, torque and elasticity model based on the work of two researchers johancsik et. Al (1984) and Sheppard et.al (1987) provided, which are basis of the soft string method, also more complete models using more and more parameters proposed by H-S Ho (1986) which is the basis of the stiff string method and this method completed by Mitchell and Samuel (2007). [19]

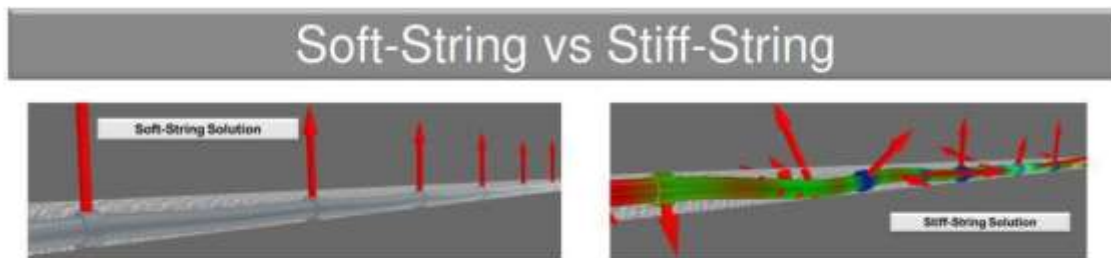


Fig. 1 Soft-String method

According to the figure1, in the stiffstring model unlike the softstring model, all the vertical and frictional forces and shear and bending forces real timing from drilling with drilling holes considered and calculated. [18]

In the Menand S (2006) research, stiffstring simulation method was performed for limited depth and in the from of three dimension and real time, that time wasting in the finite element methods doesn't have (three is no waste time in finite element method), but the accuracy of results is low and it responds to a limited depth. [12, 16]

In other study geometric methods based on finite element equations and finite segment method are used that directional drilling simulation based on the structure of drilling engine and mechanical equipment is done that based on real tested data compared to other methods has better performance and accuracy but speed of its implementation is low. [18]

An Artificial Neural Network is based on a collection of connected units or nodes called artificial neurons (a simplified version of biological neurons in an animal brain). Each connection (a simplified version of a synapse) between artificial neurons can transmit a signal from one to another. The artificial neuron that receives the signal can process it and then signal artificial neurons connected to it. [8, 9, 10]

In common ANN implementations, the signal at a connection between artificial neurons is a real number, and the output of each artificial neuron is calculated by a non-linear function of the sum of its inputs. Artificial neurons and connections typically have a weight that adjusts as learning proceeds. The weight increases or decreases the strength of the signal at a connection. Artificial neurons may have a threshold such that only if the aggregate signal crosses that threshold is the signal sent. Typically, artificial neurons are organized in layers. Different layers may perform different kinds of transformations on their inputs. Signals travel from the first (input), to the last (output) layer, possibly after traversing the layer's multiple times. [8]

An adaptive neuro-fuzzy interface system or adaptive network-based fuzzy interface system (ANFIS) is a kind of artificial neural network that is based on Takagi-Sugeno fuzzy interface system. The technique was developed in the early 1990s. Since it integrates both neural network and fuzzy logic principles, it has potential to capture the benefits of both in a single framework. Its fuzzy IF-THEN rules that have learning capability to approximate nonlinear function. Hence, ANFIS is considered to be a universal estimator. For using the ANFIS in a more efficient and optimal way, one can use the best parameters obtained by genetic algorithm. [10, 17, 20]

## 2. ANN Method

Our method gets the required data for training of neural network with using the finite element equations in offline mode [18] that includes limited points of the entire domain of the answer and it is in the form of 8 separate parameters which related to the outer diameter of important and effective parts of drilling machine in general answer and drilling path.

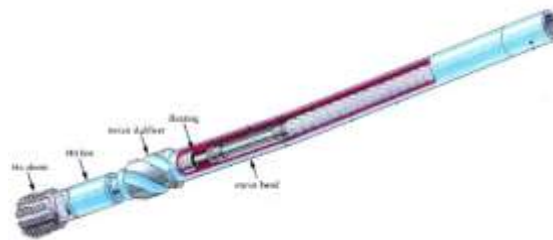


Fig. 2 Drilling Motor Sections

Figure 2 shows examples of our parameters for training the network.

A bearing is a machine element that constrains relative motion to only the desired motion, and reduces friction between moving parts. The design of the bearing may, for example, provide for free linear movement of the moving part or for free rotation around a fixed axis; or, it may prevent a motion by controlling the vectors of normal forces that bear on the moving parts. [3, 4, 11]

The shank is the end of a drill bit grasped by the chuck of a drill. The cutting edges of the drill bit contact the work piece, and are connected via the shaft with the shank, which fits into the chuck. [3, 13]

Motor Stabilizers are manufactured from solid bar (also available in non-magnetic material) for greater strength in rugged conditions and engineered for easy make up. The Mud Motor Stabilizers are designed as rig-replaceable units to help solve the problems of logistics when drilling in remote areas. [14, 15]

The training of the network is such that 10 inputs contain 8 parameters related to the outer diameter of the various parts of the machine and 2 parameter depending on the depth and angle movement of machine which is in the form of time series (the new data input is equal to the output of the previous data) and the network consist of three hidden layers that each one has 5 neurons, and output from the training of this network includes the depth and degree of movement of the machine. [5, 8, 10]

According to figure 3 the algorithms used to train the network for data division was random and for training was *Levenberg-marquardt* and for performance was mse. [1, 2, 21]

Figure 4 and Figure 5 represent error histogram rounds for depth and angle which ratio of data division to training 16.5% for test data and 16.5% for relation data and 67% for training data.

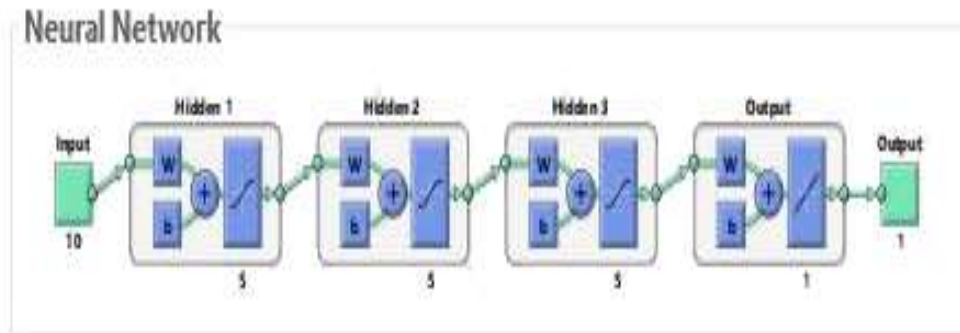


Fig. 3 Algorithms data division: Random training: Levenberg-Marquardt

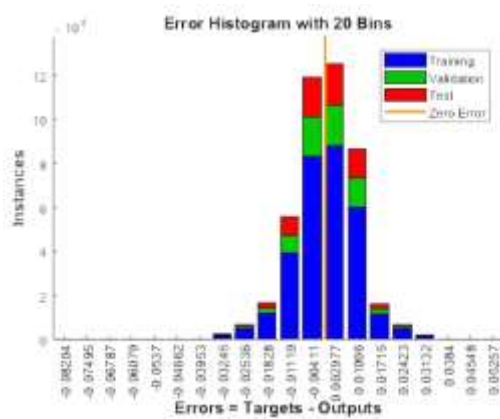


Fig. 4 Error Histogram for Angle

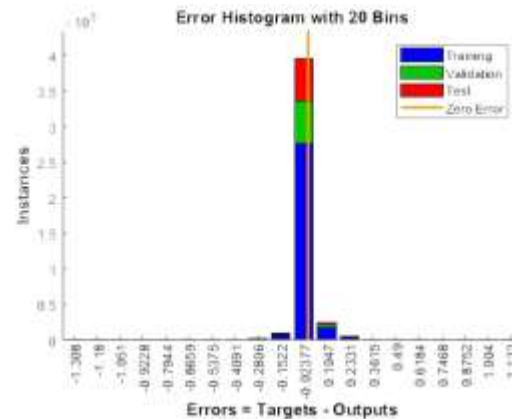


Fig. 5 Error Histogram for depth

**Table 1 dataset matrix for training**

Number of sample	inputs										Outputs	
	Pa1	Pa 2	Pa3	Pa4	Pa 5	Pa 6	Pa 7	Pa 8	$\theta$ (t)	L(t)	$\theta$ (t + 1)	L(t+1)
1	6.37	8.6875	7	7	6.75	7	4.75	6.88	2.20	0	1.20	2.38
2	6.37	8.6875	7	7	6.75	7	4.75	6.88	1.20	2.38	3.48	2.37
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
5000	6.2	8.6875	7	7	6.75	7	4.75	6.88	2.20	0	1.20	2.38
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
27495	5.8	8.6875	7	7	6.75	7	4.75	6.88	12.06	7.28	12.06	7.21
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
54989	7	8.6875	7	7	6.75	7	4.75	6.88	24.10	11.89	24.10	11.90
54990	6.73	8.6875	7	7	6.75	7	4.75	6.88	2.20	0	1.20	2.38
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
59989	6.37	8.4	7	7	6.75	7	4.75	6.88	2.20	0	1.20	2.38
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
82484	6.37	8.6	7	7	6.75	7	4.75	6.88	12.07	7.09	12.08	7.14
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
109978	6.37	8.44	7	7	6.75	7	4.75	6.88	24.32	12.36	24.33	12.38
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
329935	6.37	8.6875	7	7	6.75	7	4.75	6.88	2.20	0	1.20	2.38
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
334934	6.37	8.6875	7	7	6.75	7	4.7	6.88	2.20	0	1.20	2.38
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
357429	6.37	8.6875	7	7	6.75	7	5.1	6.88	12.06	6.88	12.07	6.91
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
384923	6.37	8.6875	7	7	6.75	7	4.35	6.88	24.08	11.96	24.08	11.96
384924	6.37	8.6875	7	7	6.75	7	4.75	6.88	2.20	0	1.20	2.38
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
389923	6.37	8.6875	7	7	6.75	7	4.75	6.9	2.20	0	1.20	2.38
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
412418	6.37	8.6875	7	7	6.75	7	4.75	7.3	12.06	6.71	12.07	6.72
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
439912	6.37	8.6875	7	7	6.75	7	4.75	6.4	24.10	11.36	24.11	11.37

Pa1:bitshank – pa2:motor performance stab – pa3:motor adjust – pa4:motor bend – pa5:motor bit box – pa6:motor pad – pa7:motor mandrel – pa8:motor bearing section

According to Table 1, training of the network from 8 input parameters related to the outer diameters of the machine and 2 input parameters for angle and depth has been established which any answers path consists 4999 points and in each answer path one of the 8 parameters is changed and this action as a time series method called which output angle and depth of trained data will be the input of the next data for training.

### 3. ANFIS Method

In this method, input and output datasets are equal to ANN method and training in this method like ANN contains 10 inputs and 1 output and this system trained with Fuzzy c-means (FCM) with is a clustering method that allows each data point to belong to multiple clusters with varying degrees of membership. [9]

FCM is based on the minimization of the following objective function

$$J_m = \sum_{i=1}^D \sum_{j=1}^N \mu_{ij}^m \|x_i - c_j\|^2. \quad (1)$$



where

- $D$  is the number of data points.
- $N$  is the number of clusters.
- $m$  is fuzzy partition matrix exponent for controlling the degree of fuzzy overlap, with  $m > 1$ . Fuzzy overlap refers to how fuzzy the boundaries between clusters are, that is the number of data points that have significant membership in more than one cluster.
- $x_i$  is the  $i$ th data point.
- $c_j$  is the center of the  $j$ th cluster.
- $\mu_{ij}$  is the degree of membership of  $x_i$  in the  $j$ th cluster. For a given data point,  $x_i$ , the sum of the membership values for all clusters is one.

fcm performs the following steps during clustering:

1. Randomly initialize the cluster membership values,  $\mu_{ij}$ .

2. Calculate the cluster centers:

$$c_j = \frac{\sum_{i=1}^D \mu_{ij}^m x_i}{\sum_{i=1}^D \mu_{ij}^m} \quad (2)$$

3. Update  $\mu_{ij}$  according to the following:

$$\mu_{ij} = \frac{1}{\sum_{k=1}^N \left( \frac{\|x_i - c_j\|}{\|x_i - c_k\|} \right)^{\frac{2}{m-1}}} \quad (3)$$

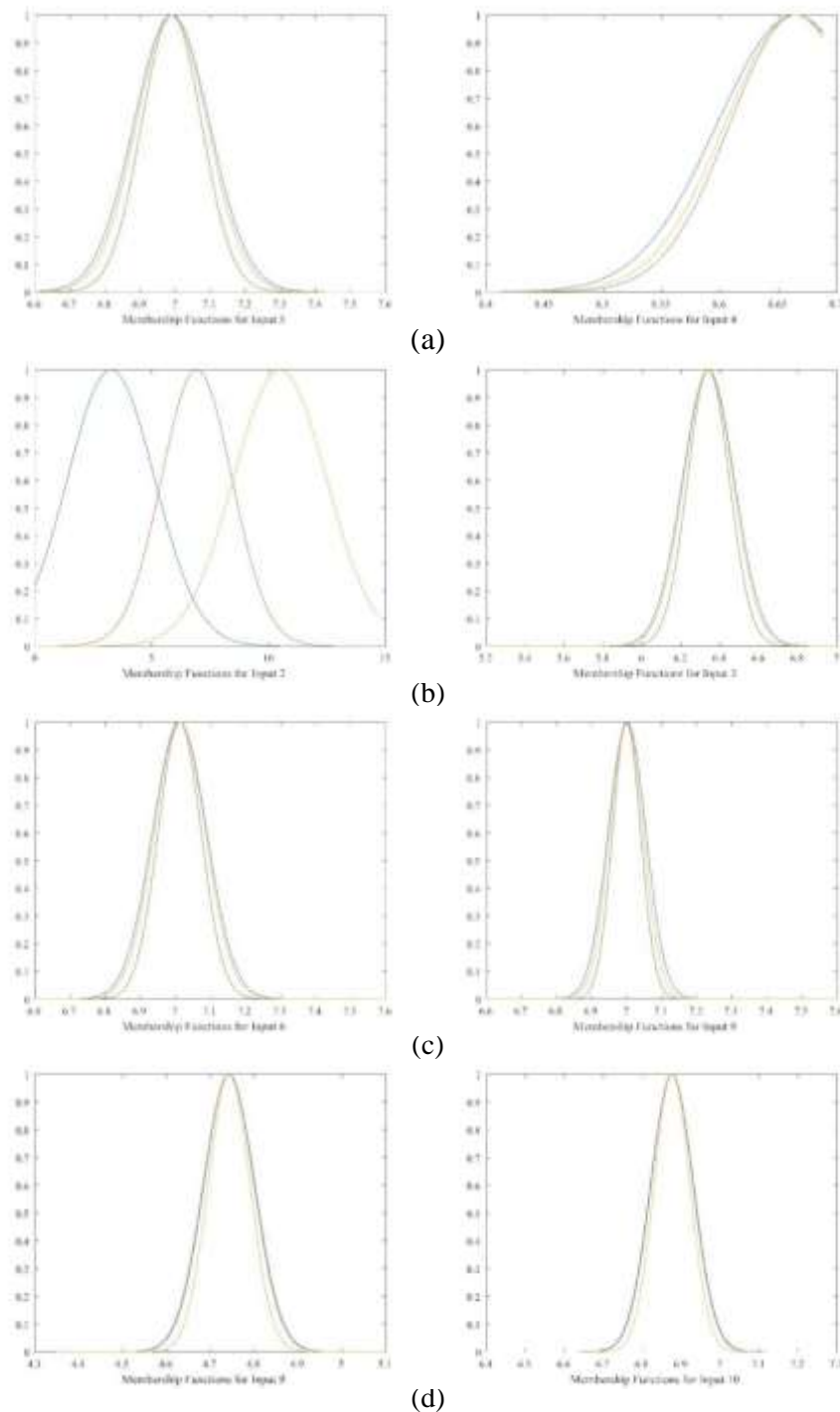
4. Calculate the objective function,  $J_m$ .

5. Repeat steps 2–4 until  $J_m$  improves by less than a specified minimum threshold or until after a specified maximum number of iterations. (c)

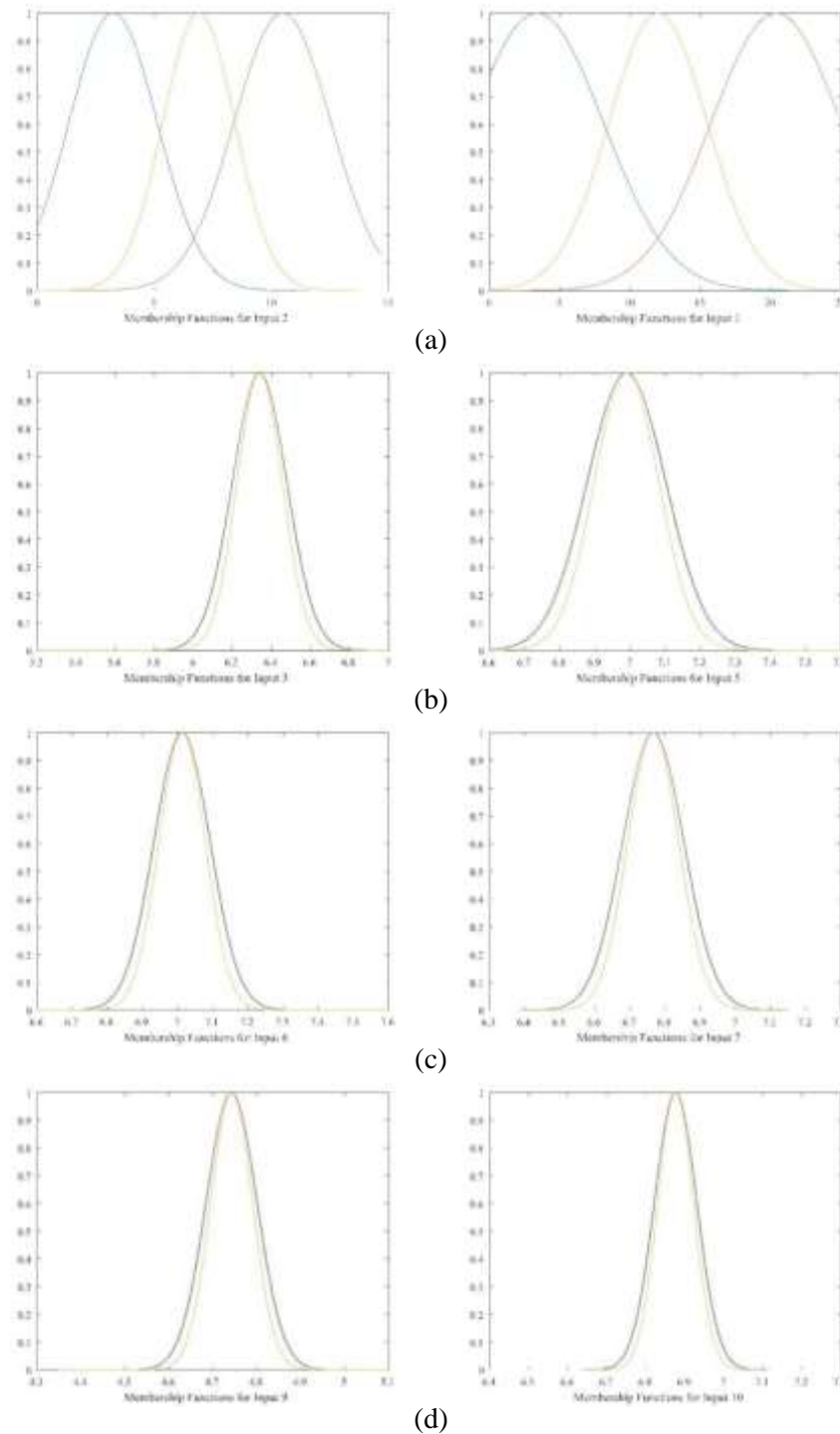
The rules laid down in this method includes:

1. If (in1 is in1cluster1) and (in2 is in2cluster1) and . (in9 is in9cluster1) and (in10 is in10cluster1) then (out1 is out1cluster1) (1)'
2. If (in1 is in1cluster2) and (in2 is in2cluster2) and . (in9 is in9cluster2) and (in10 is in10cluster2) then (out1 is out1cluster2) (1)'
3. If (in1 is in1cluster3) and (in2 is in2cluster3) and . (in9 is in9cluster3) and (in10 is in10cluster3) then (out1 is out1cluster3) (1)'

Gaussian membership functions for angle parameters:



**Fig. 6 Gaussian membership functions for angle parameters: a Membership functions for angle; b Membership functions for depth; c Membership functions for bit shank; d Membership functions for motor performance stab; e Membership functions for motor adjust; f Membership functions for motor bend; g Membership functions for motor bit box; h Membership functions for motor bit box; i Membership functions for motor mandrel; j Membership functions for motor bearing section**



**Fig. 6 Gaussian membership functions for angle parameters: a Membership functions for angle; b Membership functions for depth; c Membership functions for bit shank; d Membership functions for motor performance stab; e Membership functions for motor adjust; f Membership functions for motor bend; g Membership functions for motor bit box; h Membership functions for motor bit box; i Membership functions for motor mandrel; j Membership functions for motor bearing section**

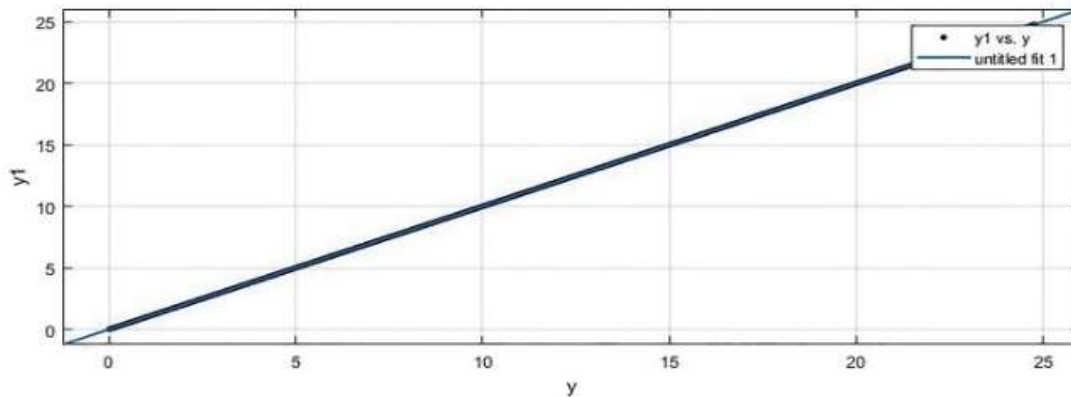
## 4. Results

We got the results obtained from the training of the neural network and ANFS system with parameters obtained from dataset related to finite element method using linear regression.

### 4.1 ANFIS Results

The table of linear regression is using the  $f(x) = P_1^*x + P_2$  formula which  $y$  is the input data and  $y_1$  is the data obtained from the simulation.

The RMSE obtained for the drilling angle is equal to 0.05506 and for depth is equal to 0.000639



Result:

$$f(x) = p_1^*x + p_2 \quad (4)$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$p_1 = 1 (1.1)$$

$$p_2 = 3.335e - 06 (-3.667e - 07, 7.036e - 06)$$

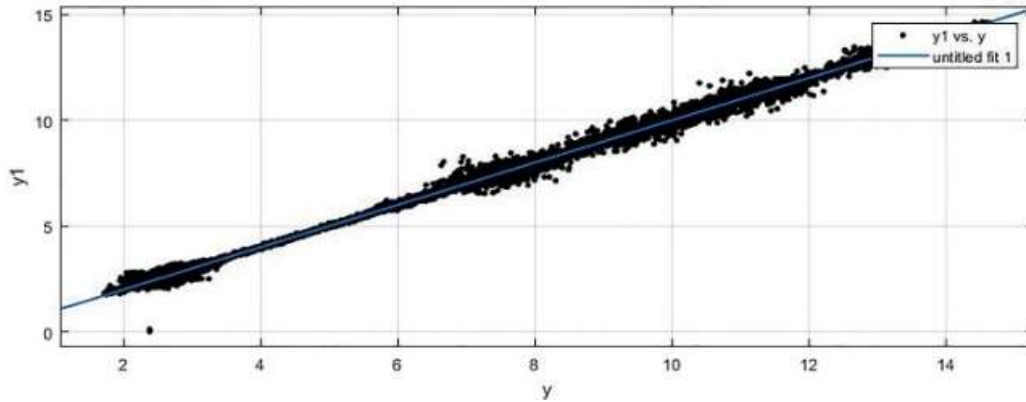
Goodness of fit:

SSE:0.1796

R-square: 1

Adjust R-square: 1

RMSE: 0.000639



Result:

$$f(x) = p_1^*x + p_2$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$p_1 = 0.9996 (0.9996 . 0.9997)$$

$$p_2 = 0.001996 (0.001589 . 0.002403)$$

Goodness of fit:

SSE:1334

R-square: 0.9997

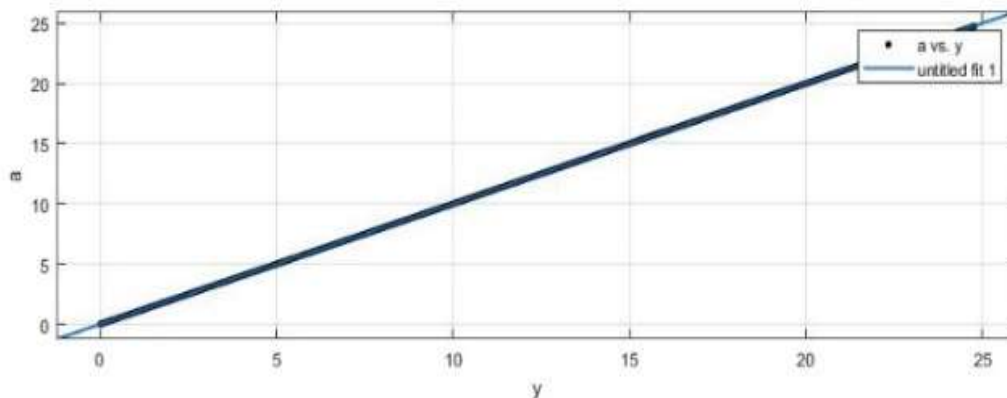
Adjust R-square: 0.9997

RMSE: 0.05506

#### 4.2 ANN Results

The table of linear regression is using the  $f(x) = P_1^*x + P_2$  formula which  $y$  is the input data and  $y_1$  is the data obtained from the simulation.

The RMSE obtained for the drilling angle is equal to 0.1275 and for depth is equal to 0.00277.



Result:

$$f(x) = p_1^*x + p_2$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$p_1 = 0.9994 (0.9994 . 0.9994)$$

$$p_2 = 0.003207 (0.003191 . 0.003223)$$

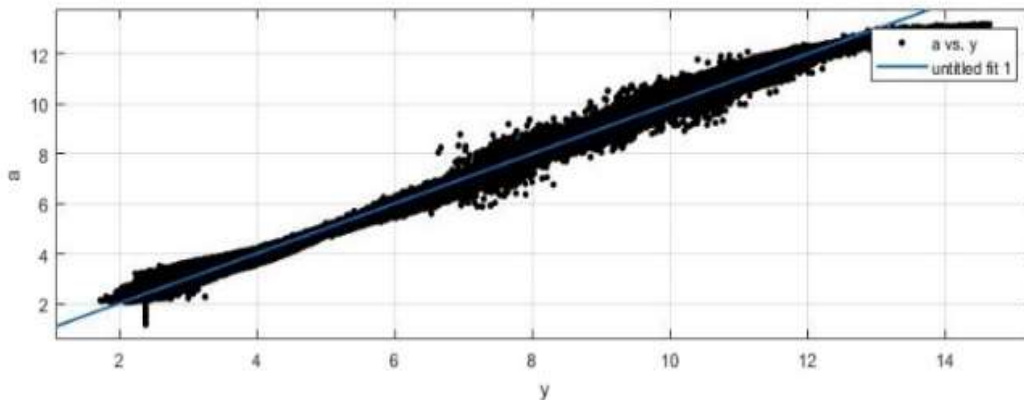
Goodness of fit:

SSE:3.376

R-square: 1

Adjust R-square: 1

RMSE: 0.00277



Result:

$$f(x) = p_1^*x + p_2$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

$$p_1 = 0.9975 (0.9974 . 0.9977)$$

$$p_2 = 0.01839 (0.01745 . 0.01933)$$

Goodness of fit:

SSE:7152

R-square: 09982

Adjust R-square: 09982

RMSE: 0

## 5. Conclusions

The past few years have witnessed a rapid growth in the number and variety of applications of AI. Among various combinations of methodologies in soft computing, the two that have the highest visibility are that of fuzzy systems and neurocomputing. In this paper, a comprehensive approach for the high-fidelity simulation of the prediction of directional drilling trajectories has been presented. Two effective method applied for this purpose is called Back Propagation Neural Network and ANFIS (Adaptive neuro-fuzzy inference system). The modeling of BHA deflections using soft-string and stiff-string methods are set as the basis for neural network and fuzzy structure training data and then measured values, as test data, are used to predicate angle and depth of drilling tool. The results have shown good agreement between artificial intelligence methods predictions and the experimental data.

## References

- [1]. Arifovic, J., & Gencay, R. (2001). Using genetic algorithms to select architecture of a feed-forward artificial neural network. *Physica A*, 289, 574–594.
- [2]. Azar, A.T., 2013. Fast neural network learning algorithms for medical applications. *Neural Computing and Applications*, Springer 23(3–4), 1019-1034
- [3]. Baker Hughes Incorporated (1998). *Navi-Drill Motor Handbook*. Baker Hughes Incorporated
- [4]. Bak MK, Hansen MR (2013) Analysis of offshore knuckle boom crane Part one: modeling and parameter identification. *Model Identif Control* 34(4): 157–174
- [5]. Balkin, S. D., & Ord, J. K. (2000). Automatic neural network modeling for univariate time series. *International Journal of Forecasting*, 16, 509–515.
- [6]. Castro, J., Castillo, O.Melin, P., & Rodri'guez, A. (2007). Hybrid learning algorithm for interval type-2 fuzzy neural networks. *GrC*, 157–162.
- [7]. C.P.Kurian, V. I. George, J.Bhat, andR.S.Aithal, (2006) “ANFISmodel for the time series prediction of interior daylight illuminance,” *International Journal on Artificial Intelligence and Machine Learning*, vol. 6, no. 3, pp. 35–40.

- [8]. Dastorani MT, Afkhani H, Borroni B (2011) Application of artificial neural networks on drought prediction in Yazd (Central Iran). *Desert* 16:39–48
- [9]. Dastorani MT, Afkhani H, Sharifidarani H, Dastorani M (2010) Application of ANN and ANFIS models on dryland precipitation prediction (case study: Yazd in central Iran). *J Appl Sci* 10(20):2387–2394
- [10]. F.-J. Chang and Y.-T. Chang, (2006) “Adaptive neuro-fuzzy inference system for prediction of water level in reservoir,” *Advances in Water Resources*, vol. 29, no. 1, pp. 1–10.
- [11]. Gurbuz C, Neto AG, Pimenta PM (2015) Offshore drilling simulation using a beam to surface contact formulation. In: *International conference on computational contact mechanics*
- [12]. Hamper MB, Recuero AM, Escalona JL, Shabana AA (2012) Use of finite element and finite segment methods in modeling rail flexibility: a comparative study. *J Comput Nonlinear Dyn* 7(4): 041,007
- [13]. Harris, Tedric A. (2000). *Rolling Bearing Analysis* (4th ed.). Wiley-Interscience.
- [14]. Li Z, Ma X, Huang W, Liu X et al (1996) A 3D analysis of a bottom hole assembly under large deflection. *SPE Drill Complet* 11 (02): 104-110
- [15]. Ma, T.; Chen, P.; Yang, C.; Zhao, J.: Wellbore (2015) stability analysis and well path optimization based on the breakout width model and Mogi–Coulomb criterion. *J. Petrol. Sci. Eng.* **135**, 678–701
- [16]. Menand S, Sellami H, Tijani M, Stab O, Dupuis DC, Simon C et al (2006) Advancements in 3D drill string mechanics: from the bit to the top drive. In: *IADC/SPE drilling conference*. Society of Petroleum Engineers
- [17]. Moosavi V, Vafakhah M, Shirmohammadi B, Behnia N (2013) A wavelet-ANFIS hybrid model for groundwater level forecasting for different prediction periods. *Water Resour Manag* 27(5): 1301–1321.
- [18]. Siamak Arbatani, et al. (2016). *An approach to directional drilling simulation: finite element and finite segment methods with contact*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.



- 
- [19]. Tikhonov V, Valiullin K, Nurgaliev A, Ring L, Gandikota R, Chaguine P, Cheatham C et al (2013) Dynamic model for stiff string torque and drag. In: SPE/IADC drilling conference. Society of Petroleum Engineers
- [20]. Wang, C., Zhang, J. -P, (2005). Time series prediction based on ensemble ANFIS, In Proceedings of the fourth international conference on machine learning and cybernetics, Guangzhou, 18–21.
- [21]. Zhang, G. P. (2007). A neural network ensemble method with jittered training data for time series forecasting. Information Sciences, 177, 5329–5346.

## Effect of nickel content on performance Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts in steam reforming propane

Ali Reza Aghamiri<sup>1,\*</sup>, Seyed Mehdi Alavi<sup>2</sup>

1. Chemical Engineering College, Iran University of Science and Technology (IUST), Narmak, Tehran, Iran.

2. alavi.m@iust.ac.ir

Corresponding author Email address: Alireza.aghamiri1991@gmail.com

### ABSTRACT

*In this paper, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> reforming with steam was studied over Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts with various Ni contents for the production of syngas. Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts with the high specific surface area were prepared using a wet-impregnation method. The prepared catalysts exhibited high catalytic performance (activity and stability) in steam reforming reaction. The obtained results indicated that the increase in nickel content increased the reactant conversion and H<sub>2</sub> yield and the amount of deposited carbon on nickel catalysts. In addition, the effect of feed ratio was examined and the results showed that the increase in Steam/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> molar ratio from 1 to 3 increased the propane conversion and H<sub>2</sub> yield. With the increase of gas hourly space velocity (GHSV), the propane conversion and H<sub>2</sub> yield decreased.*

**Key words:** Propane, Steam reforming, Ni/SiO<sub>2</sub>.

## 1. INTRODUCTION

Hydrogen is an important feedstock in several industries, especially for making ammonia and in petrochemical and petroleum refining processes[1]. Stringent environmental regulations require increasing quantities of hydrogen for hydrotreating processes in oil refineries, especially as available crudes become heavier. The demand is likely to increase sharply in the future due to projected hydrogen demand by the automobile sector[2]. Many uses of hydrogen like fuel cell processes also put special demand on the purity of the hydrogen. The most favored feedstock for hydrogen production is natural gas due to its availability and advantageous price. In addition, compared with higher hydrocarbon feedstocks like LPG or naphtha, the challenges from the feedstock sweetening process and catalyst deactivation are much easier to handle with natural gas as feedstock. However, higher hydrocarbons are preferred in many places, depending on local availability and local prices relative to natural gas. This is especially important in oil refineries where demand for hydrocarbon feedstock and products vary over time, so that the industry gains from flexibility of feedstock choice. Fuel cell applications for on-board hydrogen generation or distributed hydrogen filling stations also demand that the feedstock have a high volumetric hydrogen density, preferably at atmospheric or near-ambient pressures. LPG or Liquefied Petroleum Gas can be liquefied under relatively low pressures and is an abundant feedstock from refinery operations. The advantage of LPG relative to heavier hydrocarbon feedstocks like naphtha or diesel as a source of hydrogen is that it is cleaner and contains a higher weight percent of hydrogen. Also, depending on seasonal demand, refinery operations often result in a surplus of different feedstocks. For example, LPG demand soars in winter due to increased heating requirements, whereas it is usually in surplus throughout the summer[3]. Propane is a fuel which has a high potential as hydrogen carrier for future applications in the power range from few hundreds of Watts to several kiloWatts due to its easy storage and existing infrastructure. Several processing routes do exist for propane reforming: partial oxidation, CO reforming, steam reforming and, somewhere in between, autothermal reforming. The endothermic steam reforming has the main advantage of a higher hydrogen content of the reformat compared to the other routes, where oxygen (air) is needed to run the process. However, the energy supply to the process remains a challenging task[4]. Steam reforming supported metal catalysts are prone to deactivation due to carbon deposition in industrial application. Many studies have been devoted to considering catalysts which are resistance against coke formation. Noble metals such as Pt, Pd, Rh, Ru are neither economical nor easily available, however, they enhance the resistance to carbon formation on the catalyst surface. Therefore, scientists have introduced active and selective base metals such as Ni and transition metals for propane steam reforming. Nickel (Ni)-based catalyst is commercially attractive for the reforming process due to its reasonable catalytic activity, availability and affordable price

compared to precious metal-based catalysts. Silica ( $\text{SiO}_2$ ) has been recognized as the most suitable support due to its higher surface area and higher abrasive hardness. However, the inherent problem of the Ni/ $\text{SiO}_2$  catalyst was a decrease of catalytic activity over a long reaction time. The major reasons for the catalyst deterioration were the carbon formation on the catalyst surface and particle sintering. Therefore, the nickel catalysts with high carbon resistance and long durability were developed. A common approach was to introduce promoters in the Ni catalyst system [5, 6]. This paper studies the effects of Ni content, S/C and GHSV on the catalytic performance, activity, stability and  $\text{H}_2$  yield of various Ni/ $\text{SiO}_2$  catalysts in the steam reforming of propane.

## 2. Catalyst preparation

Ni(X)/ $\text{SiO}_2$  (X=5, 10, 15%) catalysts were prepared by the wet-impregnation method as following procedure. First,  $\text{SiO}_2$  support was put into an oven for evaporating unwanted humidity for 1 h at 250 °C. Then, aqueous solution of  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck) was added to the sufficient amount of  $\text{SiO}_2$ . The mixture was heated and stirred at 60°C until the water of the solvent completely evaporated. The samples were dried at 100°C into an oven. The samples were dried at 100°C overnight without further calcination process. Then, the catalysts with out calcination prepared for testing of reactor.

## 3. Activity test

With the aim of accomplishing the reactor test, a horizontal tubular fixed-bed quartz reactor (I.D = 11 mm) was used. The reactor was loaded by About 200 mg of catalyst samples. The catalyst bed temperature was controlled by using a horizontal furnace equipped with a PID controller and K-type thermocouple.  $\text{H}_2$  gas flow (99.999%) of 30 ml/min at 525°C (heating rate: 5 C/min) for 240 min was employed to reduce the uncalcined catalysts. The gaseous mixture of  $\text{C}_3\text{H}_8$ :  $\text{N}_2$ :  $\text{H}_2\text{O}$  with the mole ratio of 1:1:3 and GHSV of 45000 (ml/h.gcat) was constantly passed through the catalyst bed at the temperature of 640°C as the feed flow. The composition of the reaction output was analyzed using an online Thermofinnigan (KAV00109 series) gas chromatography equipped with a flame ionization (FID) and a thermal conductivity (TCD) detectors.

## 4. Results and discussion

### 4.1. Effect of nickel content on the catalytic activity

To elucidate the effect of nickel content on the catalytic activity and  $\text{H}_2$  yield of different samples during steam reforming of propane are shown in Fig. 1. The obtained results indicated that the  $\text{C}_3\text{H}_8$  conversion

and H<sub>2</sub> yield increased when the nickel loading increased up to 15 wt%. The Ni(15)/SiO<sub>2</sub> catalyst exhibited the highest activity for steam reforming reaction due to the existence of more active sites. The stability of the C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> conversion and H<sub>2</sub> yield were determined over the Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts at 640°C. As can be seen in Fig. 1, Ni(5)/SiO<sub>2</sub> catalyst exhibited a high stability without any decline in C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> conversion and H<sub>2</sub> yield with time on stream, however, Ni(5)/SiO<sub>2</sub> exhibited the lowest. The loss in C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> conversion and H<sub>2</sub> yield for Ni(15)/SiO<sub>2</sub> catalyst was about 44% and 24%, for Ni(10)/SiO<sub>2</sub> was 22% and 13%, for Ni(5)/SiO<sub>2</sub> was 7% and 5% during 420 min, due to the deposition of carbon over the active sites of catalyst, which can decrease the activity and stability of the catalyst.

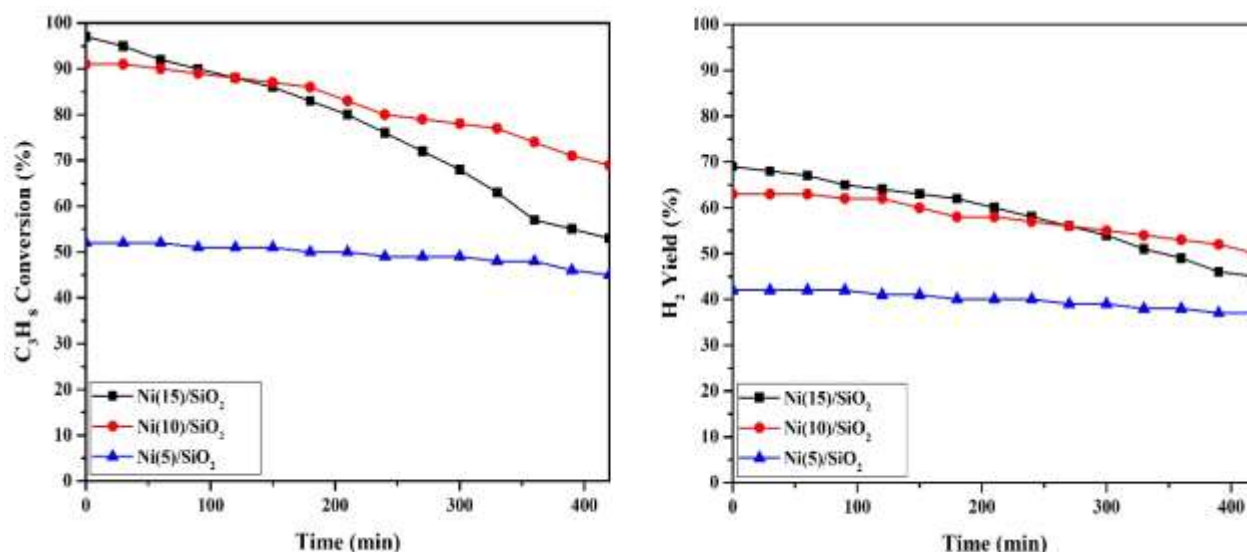


Fig. 1. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> Conversion and H<sub>2</sub> Yield of catalysts as a function of time. [Reaction conditions: Reaction temperature = 640 °C, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:N<sub>2</sub>: Steam = 1:1:3, GHSV = 45000 ml/(h.gcat)]

#### 4.2. Effect of GHSV

The effect of gas hourly space velocity (GHSV) was studied on the catalytic performance of the catalysts at 640°C. The obtained results (Fig.3) showed that the increase of GHSV decreased the C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> conversion and H<sub>2</sub> yield. The decrease of the contact time and the amount of adsorbed reactants on the surface of the catalyst at higher GHSVs caused a decrease in reactants conversion. In addition, the insufficient contact time of reactants and catalyst surface can cause the reaction far from the thermodynamic equilibrium, which leads to decrease in reactants conversion [7,8].

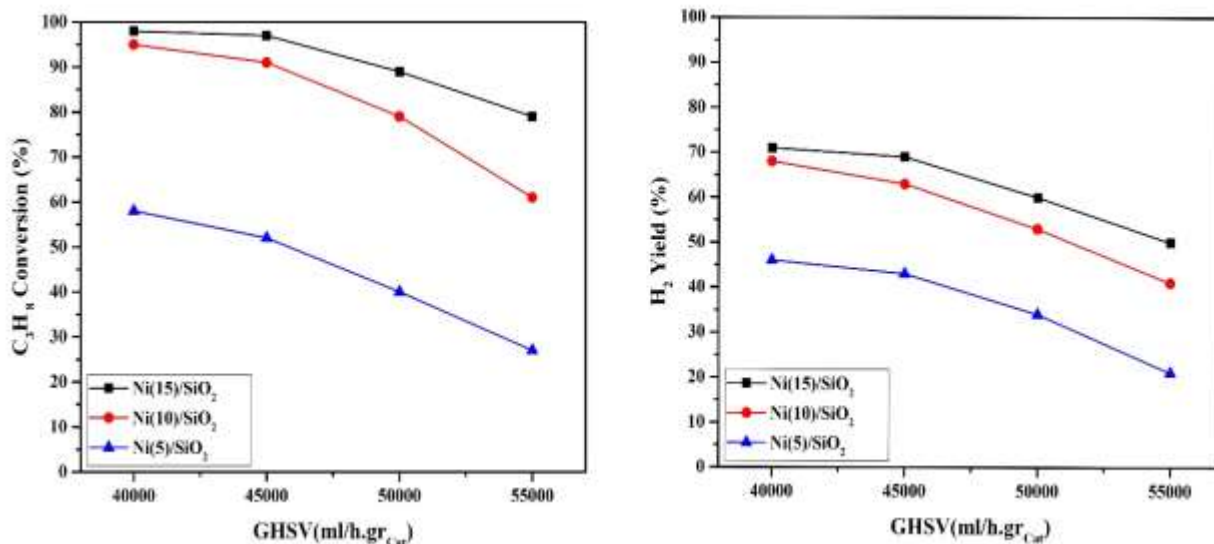


Fig.2. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> conversion and H<sub>2</sub> yield of catalysts as a function of GHSV [Reaction temperature=640°C, S/C =3]

#### 4.3. Effect of feed ratio (S/C)

The feed ratio can affect the catalytic activity of the prepared samples. Fig2 shows the effect of S/C molar ratio on the C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> conversion and H<sub>2</sub> yield of the Catalysts at 640°C. The indicated results showed that the C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> conversion and H<sub>2</sub> yield increased with the increase of the S/C molar ratio.

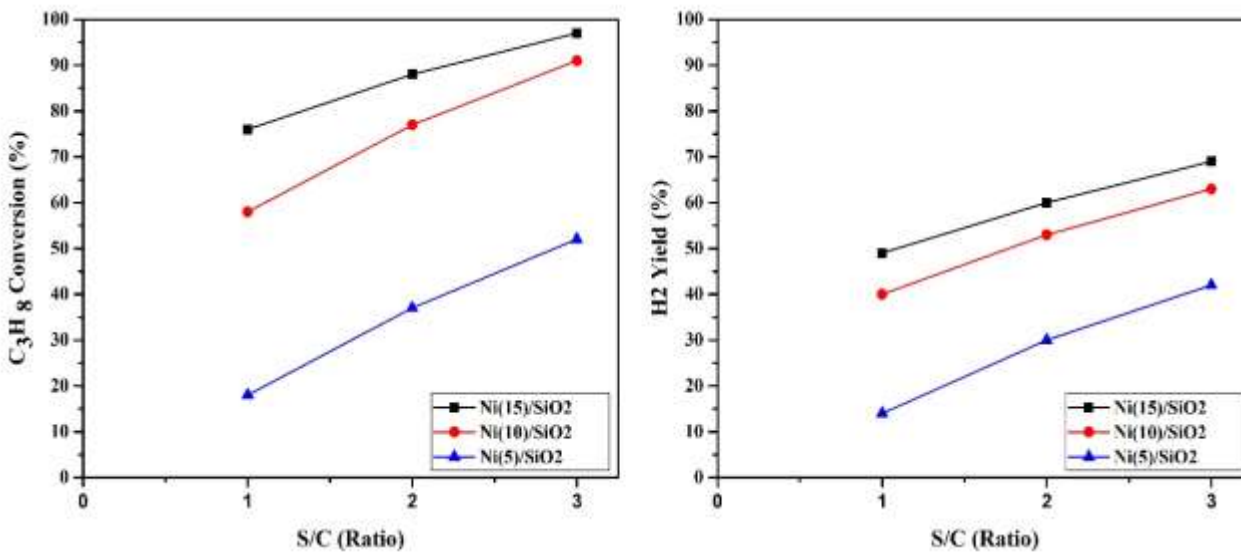


Fig. 3. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> conversion and H<sub>2</sub> yield of catalysts as a function of S/C [Reaction temperature=640°C, GHSV =45000 ml/(h.gcat)]

#### 4.4. Conclusion

In this paper, the catalytic performance of the Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts with various nickel contents prepared by wet-impregnation method was studied in steam reforming propane reaction. The small nickel metal particle size is responsible for catalytic activity and stability of the Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts. The obtained results showed that the addition of Ni up to 15 wt.% increased the catalytic activity, propane conversion and H<sub>2</sub> Yield due to the existence of more accessible nickel active sites. The obtained results indicated that the feed ratio (S/C) is an important parameter on the catalytic activity during the reforming reaction and the increase in S/C ratio, increased the C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> conversion and H<sub>2</sub> Yield. Moreover, the increase in GHSV, resulted in a decrease in reactants conversion and H<sub>2</sub> yield due to a decrease in contact time and the amount of adsorbed reactants. Increasing in nickel content increased the amount of deposited carbon.

#### References

- [1]. Ramachandran, R. and R.K. Menon, An overview of industrial uses of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1998. 23(7): p. 593-598.
- [2]. Johnston, B., M.C. Mayo, and A. Khare, Hydrogen: the energy source for the 21st century. *Technovation*, 2005. 25(6): p. 569-585.
- [3]. Rakib, M.A., et al., Steam reforming of propane in a fluidized bed membrane reactor for hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*, 2010. 35(12): p. 6276-6290.
- [4]. Kolb, G., et al., Propane steam reforming in micro-channels—results from catalyst screening and optimisation. *Applied Catalysis A: General*, 2004. 277(1-2): p. 155-166.
- [5]. Li, B., X. Xu, and S. Zhang, Synthesis gas production in the combined CO<sub>2</sub> reforming with partial oxidation of methane over Ce-promoted Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. 38(2): p. 890-900.
- [6]. Aghamiri, A.R., et al., Effects of simultaneous calcination and reduction on performance of promoted Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst in steam reforming of propane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019.
- [7]. Alipour, Zahra, Mehran Rezaei, and Fereshteh Meshkani. "Effect of Ni loadings on the activity and coke formation of MgO-modified Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst in dry reforming of methane." *Journal of Energy Chemistry* 23.5 (2014): 633-638.
- [8]. Peymani, Mohammad, Seyed Mehdi Alavi, and Mehran Rezaei. "Preparation of highly active and stable nanostructured Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts for syngas production by partial oxidation of methane." *International Journal of Hydrogen Energy* 41.15 (2016): 6316-6325.

## امکان‌سنجی و انتخاب فرایند مناسب جهت بازیافت گاز فلر در پالایشگاه پارسیان

محمد مهدی صباغیان<sup>۱</sup>، مستانه حاجی پور<sup>۲\*</sup>، ابراهیم اصلتی<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی نفت، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران.

۲. استادیار گروه مهندسی نفت، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران.

۳. کارشناس ارشد مهندسی شیمی، شرکت مهندسی و توسعه گاز ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: m.hajipour@srbiau.ac.ir

### چکیده:

با افزایش جمعیت کره زمین، کاهش میزان آلاینده‌های محیط‌زیست از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. دسته‌ای از مراکز صنعتی که موجب ایجاد آلودگی‌های زیست‌محیطی می‌شوند پالایشگاه‌های نفت و گاز هستند. از آنجاکه تمامی اجزای نفت و گاز برداشت شده از مخازن زیرزمینی قابل تفکیک و استفاده نیستند، به‌ناچار مقدار قابل توجهی از این ترکیبات که عموماً ارزش اقتصادی بسیاری هم دارند به مشعل (فلر)های پالایشگاهی ارسال شده و سوزانده می‌شوند. این امر علاوه بر هدررفت بسیاری از ترکیبات مفید هیدروکربنی، آثار زیان‌بار زیست‌محیطی به همراه دارد. هدف اصلی این مقاله ارائه بهترین راهکار برای جداسازی و به‌حداقل رساندن گازهای فلر و کاهش اتلاف ترکیبات گازی است. بدین منظور فرایند جداسازی گازهای ارسالی به فلر پالایشگاه پارسیان در نرم‌افزار Aspen HYSYS شبیه‌سازی شده و بهبودهای عملیاتی در آن اعمال شد. پس از بررسی آمین‌های مختلف، برای جداسازی دی‌اکسیدکربن بهترین نوع آمین با بیشترین درصد بازیابی انتخاب شد. همچنین آنالیز حساسیت روی پارامترهای مهم عملیاتی انجام شده و نتایج تحلیل شدند. در نهایت کاربرد دی‌اکسیدکربن جداسازی‌شده برای تزریق در عملیات تثبیت فشار مخازن گازی و مابقی ترکیب جداسازی‌شده (گاز شیرین) به‌منظور انجام فرایند GTL و تبدیل به ترکیباتی با ارزش بالاتر پیشنهاد شد.

**کلمات کلیدی:** جداسازی گاز اسیدی، شبیه‌سازی، گاز فلر، محیط‌زیست.



## Feasibility Study and Selection of Suitable Process for Flare Gas Recovery in Parsian Refinery

Mohammad Mahdi Sabaghian<sup>1</sup> Mastaneh Hajipour<sup>2\*</sup>, Ebrahim Esalati<sup>3</sup>

1. MSc Student, Department of Petroleum Engineering, Faculty of Petroleum and Chemical Engineering, Islamic Azad University, Science and research Branch, Tehran, Iran.
2. Assistant professor, Department of Petroleum Engineering, Faculty of Petroleum and Chemical Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. MSc in Chemical Engineering, Iranian Gas Engineering and Development Company, Tehran, Iran.

Corresponding Author, Email: m.hajipour@srbiau.ac.ir

### **ABSTRACT**

*With increasing population, reducing the amount of pollutants in the environment is especially important. Oil and gas refineries are one of industrial units which cause environmental pollution. Since all the hydrocarbon components recovered from the reservoirs are not separable, therefore inevitably a significant amount of these compounds, which are generally of high economic value, are burn in flares. In addition to the loss of many beneficial hydrocarbon compounds, flaring has many environmental damages. The main purpose of this paper is to provide the best way to separate and minimize flare gases and reduce the loss of gas hydrocarbons. For this purpose, the separation of gases sent to Parsian refinery flare was simulated using Aspen HYSYS software and operational enhancements were applied. Different types of amines for carbon dioxide separation were investigated and the best type was selected with the highest recovery rate. Moreover, sensitivity analysis were performed on important operational parameters and the results were analyzed. Finally the application of separated carbon dioxide for gas injection in gas reservoirs for pressure stabilization and the separated sweet gas for GTL process and conversion to more valuable compounds were suggested.*

**Keywords:** Acid Gas Separation, Environment, Flare Gas, Simulation.

## ۱. مقدمه

فلرها حجم بسیار زیادی از گازها را در مدت بسیار کوتاهی وارد اتمسفر می کنند که این امر ممکن است موجب به وجود آمدن آسیب های جوی شود. از طرفی به علت نبود زمان کافی و مشکلات فرایندی، سوختن گازها (احتراق) به طور کامل صورت نمی پذیرد؛ لذا گازهای خطرناکی وارد محیط زیست می شود. طبق اعلام انجمن سلامت کانادا [۱] و براساس تعداد زیادی از مقالات منتشر شده، حدود ۲۵۰ ماده سمی شناخته شده طی عملیات فلرینگ در هوا تخلیه می شوند که در این بین می توان از دوده، بنزن، جیوه، اکسیدهای نیتروژن، دی اکسید کربن، آرسنیک، دی سولفید کربن، متان، تولوئن، گازهای اسیدی و هیدروکربن های آروماتیکی به عنوان مهم ترین این مواد نام برد.

در برخی کشورها روش هایی برای کاهش حجم گازهای فلر به کار گرفته شده است. نیجریه بین سال های ۲۰۱۳ و ۲۰۱۵ تا ۱۸ درصد گازهای فلر خود را کاهش داده است. در سال ۲۰۱۷، این کشور توانسته است از دومین کشور بزرگ تولیدکننده گازهای فلر، به رتبه هفتم جدول برسد. اثرات آلودگی گازهای فلر تنها در مناطق عملیاتی چاه های تولید نفت و پالایشگاه ها دیده نمی شود، بلکه از آنجا که بادهای جنوب غربی غالب هستند آلودگی حاصل از سوختن گازهای فلر از بخش های صنعتی به مناطق مسکونی و دیگر مناطق منتقل می شود. آلودگی هوا در مناطق بسیار دورتر از محل پالایشگاه ها، بیشتر از استانداردهای سازمان بهداشت جهانی در زمینه حد مجاز آلاینده ها است [۲]. آلاینده های منتشر شده در هوا باعث ایجاد باران اسیدی در دشت ها و جنگل ها و آلوده شدن آب های شیرین می شود و به طور مستقیم بر محصولات کشاورزی تأثیر می گذارد. امروزه بهینه سازی گازهای فلر موضوعی بسیار مهم است و تحقیقات گسترده ای در این زمینه انجام می شود.

خانی پور و همکارانش در سال ۱۳۹۵ تحقیقاتی به منظور جدا کردن گاز نیتروژن از گاز فلر و بازگرداندن گاز بازیابی شده به درون رآکتور سنتز متانول انجام دادند. نتایج شبیه سازی آن ها نشان داد که گاز برگشتی به رآکتور توانسته است تولید متانول را افزایش دهد. همچنین در این تحقیق پس از بررسی پارامترهای مهم در جداسازی گازها به روش غشایی و شبیه سازی فرایند، نشان داده شد که می توان ۹۸/۵ درصد از نیتروژن و ۹۲/۸ درصد از متان موجود در گاز بازیابی شده را جداسازی کرده و همچنین از انتشار روزانه ۳۰۰ تن کربن دی اکسید به محیط زیست جلوگیری کرد [۳].

در سال ۱۳۹۴ تحقیقاتی در دانشگاه آزاد اسلامی به منظور کاهش حجم گاز فلر انجام شد. در این پژوهش، سه راهکار برای بازیابی گاز فلر شامل تزریق گاز به خوراک ورودی پالایشگاه های مجتمع گاز پارس جنوبی، تزریق گاز به مخزن پارس جنوبی و تزریق گاز به میدان نفتی آغاچاری از طریق خط پنجم سراسری، پیشنهاد شد که از نظر عملیاتی، فشرده سازی و تزریق به خط پنجم سراسری راهکار مطلوب معرفی شد. در این روش باید فشار خروجی واحد بازیابی گاز فلر حدود ۴۰ بار باشد که در مقایسه با دو راهکار دیگر که نیازمند فشارهای ۸۰ و ۲۰۰ بار هستند، راهکار مناسب تری بود. با اجرای این طرح، بازیابی گاز فلر به میزان

MMSCMD ۱۰ امکان پذیر بوده و ظرفیت انتقال گاز از خط پنجم سراسری تا بیش از ۱۲ درصد افزایش پیدا می کند که این مقدار گاز بازیابی شده معادل ۴۰ درصد ظرفیت تولید گاز یک فاز پالایشگاه های پارس جنوبی است [۴].

یک تیم تحقیقاتی در شرکت نفت فلات قاره در سال ۱۳۹۲، روش های مختلف بازیابی گازهای ارسالی به فلر در پالایشگاه گاز و گاز مایع این شرکت را از دیدگاه اکسرژی بررسی کردند. مفهوم اکسرژی برآمده از قانون دوم ترمودینامیک است و آنالیز براساس این مفهوم در مقایسه با روش های مبتنی بر قانون اول ترمودینامیک، نتایج دقیق تری ارائه می دهد. نتایج این مطالعه نشان داد که تولید هم زمان برق و گرما به وسیله گازهای ارسالی به فلر بیشترین اثر در صرفه جویی مصرف گاز (۵۷۹۳ کیلوگرم بر ساعت) و کاهش تلفات اکسرژی را دارد. چنانچه تقاضایی برای برق تولید شده وجود نداشته باشد، بازگرداندن گازها به پروسه تولید بخار به وسیله گازهای خروجی از توربین های گازی به کاهش ۵۶۰۵ کیلوگرم بر ساعتی مصرف گاز منجر می شود. همچنین نتایج این پروژه نشان داد که روش فشارافزایی گازهای ارسالی به فلر و بازگرداندن این گازها به عنوان سوخت گازی پالایشگاه، ضمن کاهش تلفات اکسرژی در حدود ۲۸ مگاوات، به کاهش مصرف گاز در حدود ۲۱۰۰ کیلوگرم بر ساعت منجر می شود. همچنین بازگردانی گازهای ارسالی به فلر در پروسه تولید به وسیله واحد همسان سازی فشار (در صورت عملکرد تأسیسات در بار بسیار پایین) مطالعه شده و اثرات مثبت آن ارزیابی شد [۵].

در سال ۲۰۱۰ طی تحقیقاتی که ادلی و همکاران در نیجریه انجام دادند، رویکردی اقتصادی به منظور استفاده از گاز فلر در میدان های نفتی نیجریه بررسی شد. این تحقیقات در دو بخش شناسایی رویکردهای موجود و عوامل مؤثر بر آن روش ها انجام گرفت. از آنجاکه بیشترین فلرینگ در دنیا در نیجریه صورت می گیرد، بیشترین میزان هدررفت گاز همراه نیز متعلق به نیجریه است؛ لذا استفاده از گازهای فلر در نیجریه از اهمیت بسیاری برخوردار است. در این تحقیق به بررسی مشکلات زیست محیطی و پیشنهاد راهکارهایی برای بهبود معیشت مردم پرداخته شده است [۶]. ویکرز و همکاران در سال ۲۰۱۲، بازیابی گازهای فلر و استفاده از آن را در عملیات تزریق به مخازن هیدروکربوری بررسی کردند. مهم ترین بخش این تحقیقات طراحی سیستم نوینی برای ذخیره سازی بیشتر گازها و در مرحله بعدی حفاری و تزریق گاز به مخازن تخلیه شده زیرزمینی است که با در نظر گرفتن افت فشار آن ها انجام می شود. بدین منظور آن ها مدلی برپایه داده های آزمایشگاهی ارائه کرده اند [۷].

سعداوی در سال ۲۰۱۳، در امارات متحده عربی طرحی ارائه کرد که پس از ۱۰ سال گازی که در فلرها سوخته می شود به صفر یا نزدیک به صفر برسد. این امر از طریق انتخاب انواع مختلف کمپرسورهای متناسب با میدان مورد مطالعه صورت می گیرد. در این تحقیق مقایسه ای بین طراحی سیستم کمپرسورهای مختلف و سیستم های بازیابی گاز فلر انجام شده است [۸]. در سال ۲۰۱۵ والاس و همکاران روی سازند بیکن که بزرگ ترین مخزن شیلی دنیاست، تحقیقاتی انجام دادند. طی این مطالعات آن ها به این نتیجه رسیدند که گازهای خروجی از فلر را می توان به عنوان منبع تأمین کننده سوخت و انرژی دکل حفاری برای عملیات حفاری و عملیات

شکست هیدرولیکی استفاده کرد. این تغییر نوع سوخت از دیزل به گاز طبیعی می تواند باعث صرفه جویی در هزینه های حفاری شود [۹]. هدف از تمامی این تحقیقات، استفاده بهینه از ترکیبات ارزشمندی است که تا قبل از عملیات فلرینگ هم از لحاظ صنعتی و هم از لحاظ اقتصادی بسیار ارزشمند هستند؛ اما به علت نبود امکان استفاده و بهره برداری از آن ها به ناچار سوزانده می شوند و این امر آثار و صدمات زیادی به دنبال دارد.

باتوجه به اهمیت بازیابی گازهای فلر و کاهش حجم گازهای ارسالی به مشعل ها، در این مقاله امکان سنجی بازیابی گاز فلر در پالایشگاه پارسیان بررسی شده است. باتوجه به کاربرد گاز دی اکسید کربن در افزایش فشار مخازن گازی، ابتدا جداسازی دی اکسید کربن از مخلوط گاز ارسالی به فلر شبیه سازی شده و بهترین نوع آمین برای داشتن بیشترین بازده جداسازی انتخاب شد. سپس آنالیز حساسیت بر پارامترهای مهم عملیاتی انجام گرفت و تأثیر هر کدام تحلیل و بررسی شد. همچنین استفاده از مخلوط گازی باقی مانده بعد از جداسازی دی اکسید کربن در فرایند GTL پیشنهاد شده است.

## ۲. جداسازی با حلال

فرایند جداسازی مخلوط به اجزای سازنده آن با صرف انرژی همراه است. اگر مخلوط مدنظر حاوی دو یا چند فاز امتزاج ناپذیر باشد، بهتر است ابتدا از برخی روش های جداسازی فیزیکی براساس جاذبه، نیروی گریزازمرکز، کاهش فشار و یا میدان الکتریکی یا مغناطیسی برای جداسازی فازها استفاده شود و سپس تکنیک های مناسب جداسازی برای هر فاز به کار گرفته شود. جداسازی اجزا در مخلوطی که به صورت فاز همگن است، شامل ایجاد یک فاز ثانویه نامحلول در فاز خوراک است. فاز ثانویه اغلب به صورت حلالی که به طور انتخابی برخی از اجزای مخلوط خوراک را حل می کند، به کار برده می شود. در روش های مختلف مورد استفاده، جداسازی با افزایش سرعت انتقال جرم تعدادی از اجزای مخلوط نسبت به سایر اجزا در داخل یک فاز خاص حاصل می شود. نیروی محرکه و جهت انتقال جرم با مکانیزم نفوذ مولکولی به وسیله ترمودینامیک با محدودیت های تعادل کنترل می شود؛ بنابراین در نظر گرفتن هر دو پدیده انتقال جرم و ترمودینامیک در عملیات جداسازی حائز اهمیت است [۱۰].

رایج ترین روش جداسازی گازهای اسیدی از مخلوط آن ها با ترکیبات هیدروکربنی، جذب فیزیکی یا شیمیایی در حلال مناسبی است. از آنجایی که در جذب فیزیکی، راندمان عملیات به مقدار دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن در مخلوط اولیه گاز بستگی دارد و با کاهش مقدار گازهای اسیدی میزان جذب کاهش پیدا می کند، استفاده از جذب شیمیایی با محلول های آمین با راندمان بیشتر فرایند مناسب تری است [۱۱]. باتوجه به انواع مختلف آمین های قابل استفاده به عنوان حلال لازم است ابتدا بهترین نوع آمین به منظور

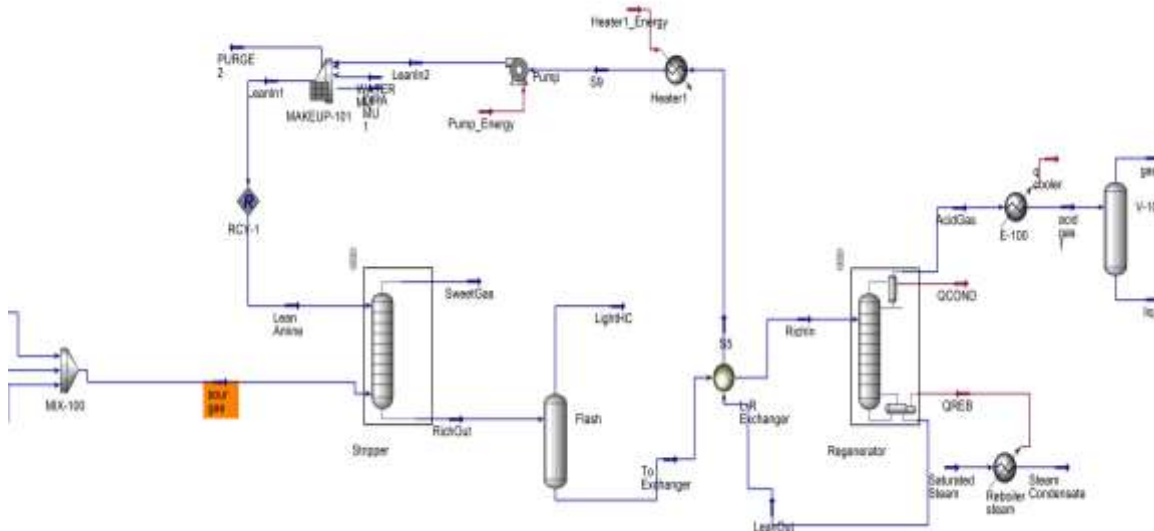
ایجاد بیشترین میزان جذب دی اکسیدکربن از گازهای ارسالی به فلر شناسایی شود. در جدول ۱ مشخصات انواع آمین نشان داده شده است:

جدول ۱. مشخصات انواع آمین

دمای جوش (°C)	جرم مولی (g/mol)	آمین
۲۸۰	۱۰۵/۱۴	دی اتانول آمین (DEA)
۲۴۷	۱۱۹/۱۶	متیل دی اتانول آمین (MDEA)
۸۴	۷۵/۱۱	دی ایزوپروپانول آمین (DIPA)
۱۷۰	۶۱/۰۸	مونو اتانول آمین (MEA)
۸۹	۱۴۹/۱۸	تری اتانول آمین (TEA)

### ۳. شبیه سازی

باتوجه به اینکه در جریان های گازی مختلف ارسالی به سمت فلر در پالایشگاه پارسینان، مقدار سولفید هیدروژن بسیار ناچیز است، هدف اصلی جداسازی دی اکسیدکربن از مخلوط هیدروکربن هاست. شبیه سازی فرایند جداسازی دی اکسیدکربن از گازهای ارسالی به فلر در نرم افزار Aspen HYSYS انجام شده و مکانیزم اصلی برای فرایند جداسازی، جذب توسط آمین در نظر گرفته شد. شماتیک کلی فرایند در شکل ۱ نشان داده شده است که در ادامه هر یک از مراحل تشریح می شود.



شکل ۱. شماتیک کلی فرایند

از آنجایی که ترکیبات ارسالی به فلر پالایشگاه پاریسیان از سه واحد مجزا نشئت گرفته است، ابتدا این جریانها به وسیله سه خط لوله در میکسر مخلوط شده و ترکیبی با مشخصات زیر برای جداسازی به برج جذب ارسال شد. دما و فشار جریان ارسالی به برج جذب به ترتیب برابر با ۳۲/۹۳ درجه سانتی گراد و ۷۰ بار است. در جدول ۲ ترکیب گاز ارسالی به فلر پالایشگاه آورده شده است.

جدول ۲. ترکیب گاز ارسالی به فلر

Component	Mol%
H <sub>2</sub> O	۰۰/۰
CO <sub>2</sub>	۰/۱
H <sub>2</sub> S	۰۰/۰
N <sub>2</sub>	۸۲/۳
Methane	۱۲/۸۹
Ethane	۷۲/۳
Propane	۱۷/۱
i-Butane	۲۶/۰
n-Butane	۳۵/۰
i-Pentane	۱۶/۰
n-Pentane	۱۱/۰
n-Hexane	۲۲/۰

برج جذب دارای دو جریان خروجی شامل جریان گاز شیرین و جریان حلال است که ترکیبی از CO<sub>2</sub>، H<sub>2</sub>O و آمین هستند. جریان گاز شیرین که از بالای برج جذب خارج می شود، می تواند برای مصارفی از جمله استفاده به عنوان سوخت شهری، سوخت کمکی پالایشگاه، ارسال به واحد تولید متانول و استفاده در فرایند GTL به کار برده شود. جریان خروجی از پایین برج جذب برای جداسازی دی اکسید کربن از حلال به برج احیا فرستاده شد تا گاز و مایع از یکدیگر تفکیک شوند. آمین خروجی از برج احیا برای بازیابی و جبران آمین مصرف شده از طریق یک پمپ به واحد اصلاح آمین رفته و پس از آن مجدداً به منظور جداسازی دی اکسید کربن به برج جذب فرستاده شد.

### ۳.۱. انتخاب آمین مناسب

در ابتدا باید آمین مناسب با در نظر گرفتن شرایط عملیاتی و در نهایت بیشترین بازدهی در جداسازی CO<sub>2</sub> انتخاب شود. با شبیه سازی فرایند جداسازی، میزان درصد بازیابی CO<sub>2</sub> با استفاده از آمین های مورد نظر به دست آمد که در جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، بهترین نوع آمین برای این فرایند، دی ایزوپروپانول آمین (DIPA) است. نتایج تحقیقات و مطالعات دیگری که در خصوص آمین ها انجام شده است، استفاده از این نوع آمین را در مقایسه با آمین های دیگر تأیید می کند [۱۲].

جدول ۳. درصد بازیابی CO<sub>2</sub> با استفاده از انواع آمین ها

درصد بازیابی	نوع آمین
۹۶/۵۹	دی گلایکول آمین (DGA)
۹۳/۲۶	مونواتانول آمین (MEA)
۹۶/۸۶	دی اتانول آمین (DEA)
۹۶/۸۱	تری اتانول آمین (TEA)
۹۶/۷۹	متیل دی اتانول آمین (MDEA)
۹۷/۰۸	دی ایزوپروپانول آمین (DIPA)

### ۳.۲. بهبود عملیات

باتوجه به اینکه هدف اصلی در این تحقیق جداسازی دی اکسیدکربن از گازهای ارسالی به فلر و کاربرد آن در عملیات تزریق به مخازن گازی به منظور افزایش و تثبیت فشار است، بهبودهایی در عملیات جداسازی برای افزایش راندمان بازیابی دی اکسیدکربن انجام شد. بهبودهای عملیاتی با اضافه کردن یک خنک کننده و یک جداکننده دوفازی در مسیر جریان خروجی از برج احیا اعمال شد.

دی اکسیدکربن جدا شده از حلال در برج احیا با مقداری از بخار آب همراه است و بنابراین برای کاربرد در عملیات تزریق به مخازن گازی مناسب نیست. به منظور افزایش درصد خلوص دی اکسیدکربن جداسازی شده، جریان خروجی از بالای برج احیا به یک خنک کننده فرستاده شد تا بخار آب موجود در آن به مایع تبدیل شده و سپس جریان های گاز و مایع به وسیله یک جداکننده دوفازی تفکیک شدند. بدین ترتیب دی اکسیدکربن با خلوص ۹۷ درصد با انتخاب بهترین نوع حلال جداسازی شد.

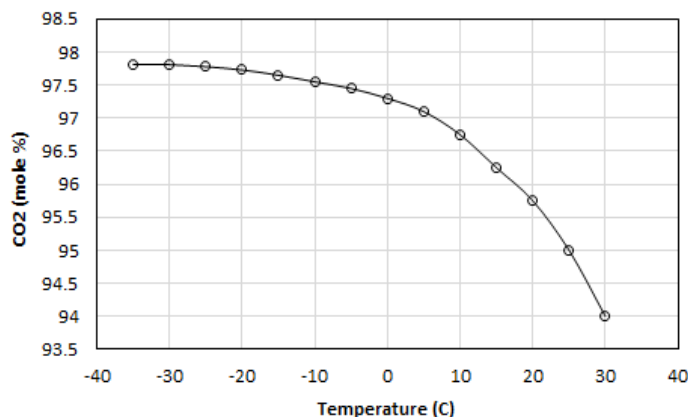
### ۴. نتایج و بحث

با شبیه سازی عملیات جداسازی دی اکسیدکربن از گازهای ارسال شده به فلر پالایشگاه پارسین و اعمال بهبودهای عملیاتی، نشان داده شد که امکان استفاده از آن برای کاربرد در مصارف دیگر وجود دارد. علاوه بر آن به منظور دستیابی به بهترین نتایج و تعیین شرایط بهینه، آنالیز حساسیت بر پارامترهای مهم انجام شد. در این بخش مهم ترین نتایج حاصل تحلیل می شود:

#### ۴.۱. تأثیر دمای جریان خروجی از برج احیا

باتوجه به اضافه شدن یک خنک کننده در مسیر جریان خروجی از بالای برج احیا، دمای این جریان تغییر پذیر است. با تغییر دمای جریان خروجی از برج احیا که حاوی دی اکسیدکربن و بخار آب است، تأثیر آن بر میزان بازیابی دی اکسیدکربن، ارزیابی شد. نتایج نشان داد که هرچه دما کمتر باشد، درصد خلوص دی اکسیدکربن افزایش می یابد. بهترین نتیجه در دمای ۲۸- درجه سانتی گراد و

خلوص ۹۷/۸۱ درصد  $\text{CO}_2$  به دست آمد. همانطور که در شکل ۲ هرچه دما کاهش پیدا کند، بخار آب بیشتری به مایع تبدیل می شود و در نتیجه دی اکسید کربن با درجه خلوص بیشتری به صورت گاز از جداکننده خارج می شود.

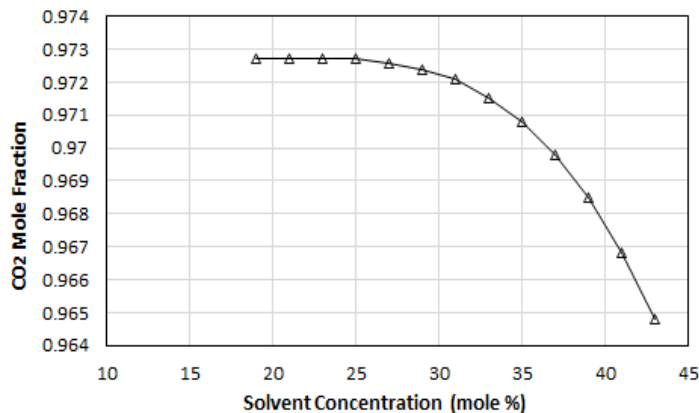


شکل ۲. تأثیر تغییرات دمای خروجی برج احیا بر بازیابی دی اکسید کربن

#### ۲.۴. تأثیر غلظت آمین

باتوجه به اینکه غلظت مناسب برای حلال یکی از پارامترهای مهم و تأثیرگذار بر راندمان جداسازی است، تغییرات غلظت آمین در ورودی به برج جذب و تأثیر آن بر بازیابی دی اکسید کربن ارزیابی شد. بدین منظور با انتخاب بهترین نوع آمین یعنی دی ایزوپروپانول آمین (DIPA) تأثیر تغییرات غلظت بررسی شد.

شکل ۳ تغییرات میزان بازیابی دی اکسید کربن برحسب تغییرات غلظت آمین را نشان می دهد. نتایج نشان داد که با تغییر غلظت آمین، بیشترین بازیابی دی اکسید کربن در غلظت ۲۵ درصد به دست می آید. براساس مطالعات صورت گرفته بهترین غلظت آمین در بازه ۲۰ تا ۴۰ درصد است؛ زیرا در غلظت های کمتر از ۲۰ درصد، میزان جذب به صورت قابل توجهی کاهش می یابد. همچنین در غلظت های بیش از ۴۰ درصد، خوردگی در تأسیسات و طغیان و کف ایجاد می شود که از نظر اقتصادی به صرفه نیست.

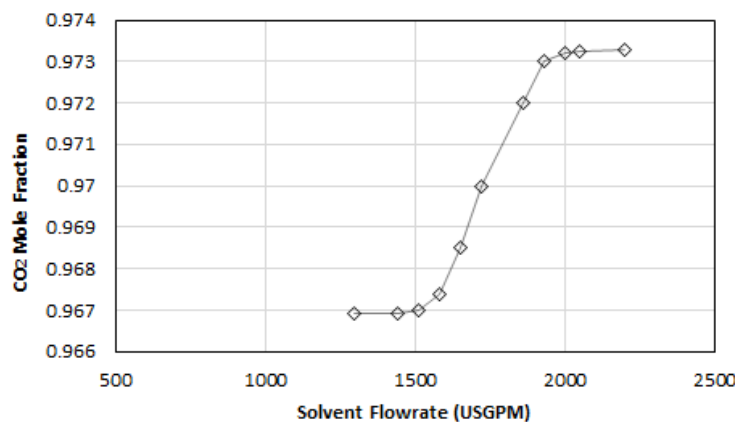


شکل ۳. تأثیر تغییرات غلظت آمین بر بازیابی دی اکسید کربن



## ۳.۴. دبی آمین

یکی دیگر از پارامترهای مهم عملیات جداسازی با حلال، دبی جریان حلال در برج جذب است که باید مقدار بهینه‌ای داشته باشد. با توجه به ملاحظات اقتصادی، دبی آمین باید به گونه‌ای انتخاب شود که کمترین هدررفت و بیشترین جذب دی‌اکسیدکربن را داشته باشد. بدین منظور با انتخاب بهترین نوع آمین و غلظت بهینه که از آنالیز قبلی به دست آمده بود، اثر تغییرات دبی حلال بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، مقدار بهینه حلال برابر با ۱۹۳۰ USGPM به دست آمد.



شکل ۴. تأثیر تغییرات دبی آمین بر بازیابی دی‌اکسیدکربن

## ۵. نتیجه‌گیری

در این مقاله عملیات جداسازی گازهای ارسالی به فلر پالایشگاه پارسین در نرم‌افزار Aspen HYSYS شبیه‌سازی شده و بهبودهای عملیاتی در آن اعمال شد. پس از بررسی آمین‌های مختلف به منظور جداسازی دی‌اکسیدکربن، دی‌ایزوپروپانول آمین (DIPA) به عنوان بهترین نوع آمین با بیشترین درصد بازیابی انتخاب شد. آنالیز حساسیت بر پارامترهای مهم عملیاتی نشان داد که غلظت و دبی بهینه حلال به منظور ایجاد بیشترین میزان جذب و جداسازی دی‌اکسیدکربن به ترتیب ۲۵ درصد و ۱۹۳۰ USGPM است.

بهبودهای عملیاتی شامل اضافه کردن یک خنک‌کننده و یک جداکننده دوفازی در مسیر جریان خروجی از بالای برج احیا باعث افزایش بازیابی دی‌اکسیدکربن شد. نتایج نشان داد که بیشترین خلوص دی‌اکسیدکربن در دمای ۲۸- درجه سانتی‌گراد به دست می‌آید. در نهایت کاربرد دی‌اکسیدکربن جداسازی شده برای تزریق در عملیات تثبیت فشار مخازن گازی و مابقی ترکیب جداسازی شده که شامل گاز شیرین است، به منظور تأمین سوخت موردنیاز پالایشگاه، مصارف خانگی و یا کاربرد در فرایند GTL و تبدیل به ترکیبات با ارزش بالاتر پیشنهاد می‌شود.

## ۶. مراجع

- [1]. Lyne Cantin, Senior Policy Analyst, 2011, Canadian Public Health, Report for December 2011. [https://www.cpha.ca/sites/default/files/assets/positions/position-paper-alcohol\\_e.pdf](https://www.cpha.ca/sites/default/files/assets/positions/position-paper-alcohol_e.pdf)
- [2]. Air Pollution Control Technology Fact Sheet, (2016) EPA-CICA. <https://www3.epa.gov/ttnatc1/cica/files/fflare.pdf>.
- [۳]. خانی پور، مینا، آزاده میروکیلی و مریم ابراهیمزاده سروستانی، ۱۳۹۵، «مدل سازی و شبیه سازی بازیابی گاز فلر به منظور کاهش انتشار گاز گلخانه ای به محیط و افزایش تولید متانول در رآکتور مگامتانول»، سمینار پتروشیمی و انرژی، بوشهر، بنیاد نخبگان استان بوشهر، شرکت پتروشیمی جم.
- [۴]. جدی، محمد و مصطفی نریمانی، ۱۳۹۴، «بررسی بازیابی گاز فلر پالایشگاه های مجتمع گاز پارس جنوبی»، چهارمین کنفرانس ملی تحقیقات نوین در شیمی و مهندسی شیمی، ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر.
- [۵]. کازرونی، وهب و عابد رضا فرهادی پور و پوریا امیدوار، ۱۳۹۲، «بررسی چگونگی بازیابی گازهای ارسالی به فلر در یک پالایشگاه گاز و گاز مایع براساس مفهوم اکسرژی»، اولین همایش ملی نفت و گاز، کرمان، دانشگاه شهید باهنر کرمان.
- [6]. Dosunmu, Adewale and Ogunrinde Joshua, 2010, "An Economic Approach to Gas Flare-Down in a Selected Field in Nigeria", Society of Petroleum Engineers, SPE 14719.
- [7]. Vickers, Stephen R. et al., 2012, "Protect and Then Inject: Optimized Well Fluids Successfully Drill Depleted Reservoirs to Store Gas", Society of Petroleum Engineers, SPE -144798-PA.
- [8]. Saadawi, Hisham, 2013, "Ten Years' Experience with Flare Gas Recovery Systems in Abu Dhabi", Society of Petroleum Engineers, SPE 16133, Abu Dhabi, UAE.
- [9]. Wallace, Elizabeth M. and C.A. Ehlig, 2015, "Associated Shale Gas: From Flares to Rig Power", Society of Petroleum Engineers, SPE-173491, Texas A&M University.
- [10]. Alcheikhhamdon, Yousif and Mina Hoorfar, 2016, "Natural gas quality enhancement: A review of the conventional treatment processes, and the industrial challenges facing emerging technologies", *Journal of Natural Gas Science & Engineering*.

- [۱۱]. سمنانی رهبر، مجتبی و محمدرضا فیروزمنش، پاییز ۱۳۸۶، «مروری بر روش‌های جداسازی دی‌اکسیدکربن موجود در هوا با محلول‌های آمین»، علوم و تکنولوژی محیط‌زیست، دانشگاه امام حسین(ع)، دانشکده علوم و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، ش ۳۴، ص ۲۴۷ تا ۲۵۴.
- [۱۲]. شعبانی شورمستی، حسین و زهرا بیگم مختاری حسینی، ۱۳۹۳، «بررسی فرایند آمین و مقایسه انواع آلکانول آمین‌ها و تأثیر پارامترهای گوناگون بر روی آن برای تصفیه گازهای انتهایی خروجی از واحد کلاوس پالایشگاه»، هفتمین همایش ملی و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط‌زیست، تهران.

## اکسایش جزئی گاز طبیعی برای تولید گاز سنتز به روش دینامیکی با کاتالیست پروسکایت

سیدشیر موسوی<sup>۱</sup>، هادی ابراهیمی<sup>۱\*</sup>، یحیی زمانی<sup>۲</sup>

۱. دکترای مهندسی شیمی، پژوهشگاه گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

۲. دکترای شیمی، پژوهشگاه گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: hadi.science@gmail.com

### چکیده:

گاز سنتز (مخلوطی از هیدروژن و منوکسید کربن) را می توان از گاز طبیعی (یا متان) و با کمک بخار یا اکسیژن تولید کرد. اما فرایند های موجود با مصرف انرژی و هزینه بسیار بالایی روبرو می باشند. به عنوان یک فرآیند جایگزین، چرخه شیمیایی ریفرمینگ دارای ویژگی هایی از قبیل عدم نیاز به اکسیژن خالص، انتشار کم  $CO_2$  و یکپارچگی بهتر فرآیند می باشد. در کار حاضر به منظور تولید گاز سنتز برای احیای کاتالیست پروسکایتی از متان استفاده شده است و پس از آن اکسایش مجدد توسط هوا انجام می شود. کاتالیست پروسکایتی به روش احتراقی ساخته شده و در سامانه راکتوری بستر ثابت به صورت دینامیک آزموده شد. در راکتور احیا در مدت زمان محدود، گاز سنتز تولید گردید که با ادامه واکنش، هیدروژن خالص تولید شده اما کک جامد نیز تولید می گردد. بنابراین احیای کاتالیست بصورت ناقص انجام گردید. برای جبران اکسیژن های مصرف شده، در راکتور اکسایش، هوا به راکتور تزریق گردید. علاوه بر این، سوزاندن کک های تشکیل شده نیز همزمان انجام می گردد. نتایج نشان می دهند که تبدیل متان به حدود ۹۰ درصد در مدت ۳۰ دقیقه می رسد. برای بازیابی اکسیژن و سوخت کک، حدود ۲۰ دقیقه در سیکل اکسایش توسط هوا مورد نیاز می باشد.

کلمات کلیدی: اکسایش جزئی، گاز سنتز، روش دینامیکی، پروسکایت.

## Partial Oxidation of Natural Gas for Syngas Production in a Dynamic Method Using Perovskite Catalysis

Syed Shabir Mousavi<sup>1</sup>, Hadi Ebrahimi<sup>1\*</sup>, Yahya Zamani<sup>2</sup>

Gas Research Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: hadi.science@gmail.com

### **ABSTRACT**

*Syngas (a mixture of H<sub>2</sub> and CO) could be produced from natural gas(methane) using steam or oxygen. Common methods of production demands high-energy consumption with high investment. As an alternative process, chemical looping reforming has typical features such as no need of pure oxygen, low CO<sub>2</sub> emission and better process integration. In the current work, the reduction of catalytic perovskite was performed to produce syngas from methane. Re-oxidation is then done by Air. The perovskite was synthesized by combustion method and tested in a fixed-bed tubular reactor. The syngas was produced in the reduction period when pure hydrogen is produced afterwards followed by coke formation in a longer time. So, the reduction was partially performed. Air could not only re-oxidize the perovskite to compensate the consumed oxygen, but also remove the formed solid cokes. The results show that a 90% methane conversion is obtained during a 30 min. To recover the oxygen and remove the coke, a 20 min oxidation cycle is required with Air.*

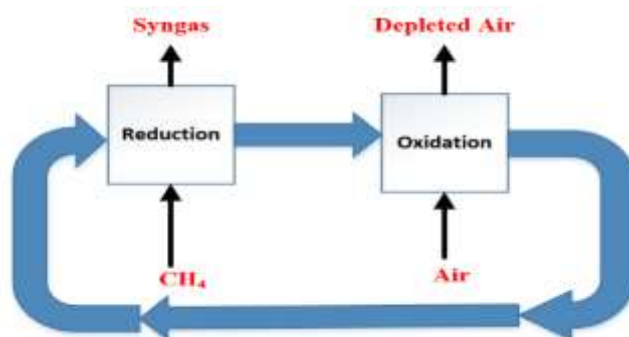
**Keywords:** *Partial oxidation, Syngas, Dynamic method, Perovskite.*

## ۱. مقدمه

در میان فرآیندهای تولید گاز سنتز، SMR به طور گسترده ای برای تولید هیدروژن و گاز سنتز مورد استفاده قرار گرفته است [۱]. اما این فرآیند با مصرف انرژی و هزینه بسیار بالا روبرو است. غیر فعال شدن کاتالیست و انتشار گاز گلخانه ای  $CO_2$  دو چالش دیگر پیش روی فرآیند ریفرمینگ هستند. به غیر از فرآیند ریفرمینگ، دو نوع فرآیند اکسایش جزئی (POX) (بصورت کاتالیزوری و غیر کاتالیزوری یا حرارتی) در حال حاضر پیشنهاد شده است که در آنها یک اکسیدکننده (به عنوان مثال اکسیژن خالص) و سوخت (متان یا گاز طبیعی) مخلوط شده و در راکتور واکنش می دهند [۲]. اما در هر دو مورد مقدار قابل توجهی کک تشکیل می شود [۳]. [۴]. همچنین برای اجرای این فرآیند ها به منبع اکسیژن خالص احتیاج است که هزینه های اضافی را به همراه دارد. فرآیند POX حرارتی معمولاً نیاز به یک مشعل دارد که پایدار کردن شعله در آن چالش برانگیز است. مشکلات یاد شده در راکتورهای ATR هم رخ می دهد که ترکیبی از POX حرارتی و SMR آدیباتیک است.

به عنوان یک فرآیند جایگزین، چرخه شیمیایی ریفرمینگ (CLR) می تواند مسائل یاد شده را حل کند. این فرآیند دارای ویژگی هایی از قبیل بدون نیاز به اکسیژن خالص و بخار آب، انتشار کم  $CO_2$  و فرآیند یکپارچگی بهتر است. در این فرآیند، برخلاف چرخه شیمیایی احتراقی (CLC) که در آن  $CO_2$  و  $H_2O$  محصولات اصلی هستند، تحقیقات کمی در مورد CLR برای تولید  $H_2$  و  $CO$  انجام شده است. تولید گاز سنتز توسط فرآیند شیمیایی دوره ای را می توان به سال ۱۹۵۱ [۵] برگرداند، فرآیندی که با حامل های اکسیژنی  $CuO$  یا  $Fe_2O_3$  و با کمک  $Ni$  به عنوان کاتالیزور صورت می گرفت. در تحقیق دیگری اکسیداسیون جزئی متان به گاز سنتز به روش کاهش-اکسایش روی حامل اکسیژن  $CeO_2$  توسط اوتسوکا و همکاران مورد بررسی قرار گرفت [۶]-[۸]. شکل (۱) چرخه شیمیایی تولید گاز سنتز و اکسایش توسط هوا را نشان می دهد.

در مقاله حاضر ذرات پروسکایتی برای تولید گاز سنتز توسط متان استفاده شده است و پس از آن اکسایش مجدد توسط گاز هوا انجام می شود.



شکل ۱- چرخه شیمیایی ریفرمینگ خشک متان و اکسایش توسط هوا

## ۲. روش کار

## ۲-۱- ساخت کاتالیست

کاتالیست مخلوط فلزی پروسکایتی  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$  توسط روش احتراقی ساخته شد [۹]. بر اساس این روش، مقدار مشخص طبق استوکیومتری، از مواد نمک عناصر مورد نظر در یک ظرف ۵۰ میلی لیتری آب دیونیزه ریخته شد تا محلول اولیه آماده شد. سپس مقدار مشخص گلاسیسین به آن اضافه شود بطوریکه نسبت مولی ۱ حاصل گردید. محلول در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد تبخیر شده تا مایع ژله ای قهوه ای رنگ حاصل شد. سپس ژله را در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد تا فرآیند احتراق انجام گردد.

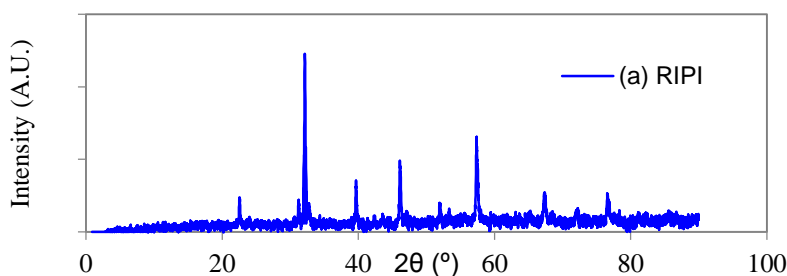
## ۲-۲- سامانه آزمون های راکتوری

آزمون های اکسایش و احیای ذرات پروسکایتی در یک سامانه بستر ثابت به صورت جداگانه و پشت سر هم انجام شد. (شکل ۲) شمای سامانه راکتوری را نشان می دهد. راکتور شامل یک لوله استیل  $\frac{1}{4}$  اینچ بوده که در کوره قرار داده می شود. دمای کوره در ۸۰۰ درجه سانتیگراد تنظیم می گردد. مقدار ۲ گرم کاتالیست داخل راکتور قرار داده می شود. بدلیل توزیع مناسب و نگهداشت بهتر ذرات، مقداری کاربراندوم در پایین و بالای کاتالیست قرار داده شد. محصولات که بصورت گازی هستند به دستگاه آنالیز GC ارسال می شوند تا عناصر تشکیل دهنده آن مشخص گردند. گازهای  $\text{CO}_2$ ،  $\text{CH}_4$ ، و هوا بترتیب به راکتور در سه مرحله جداگانه ارسال می گردد. بین این گازها جهت تخلیه و شستشوی مسیر، گاز  $\text{N}_2$  تزریق گردید.

## ۳. نتایج و بحث

## ۳-۱- تعیین مشخصات کاتالیست

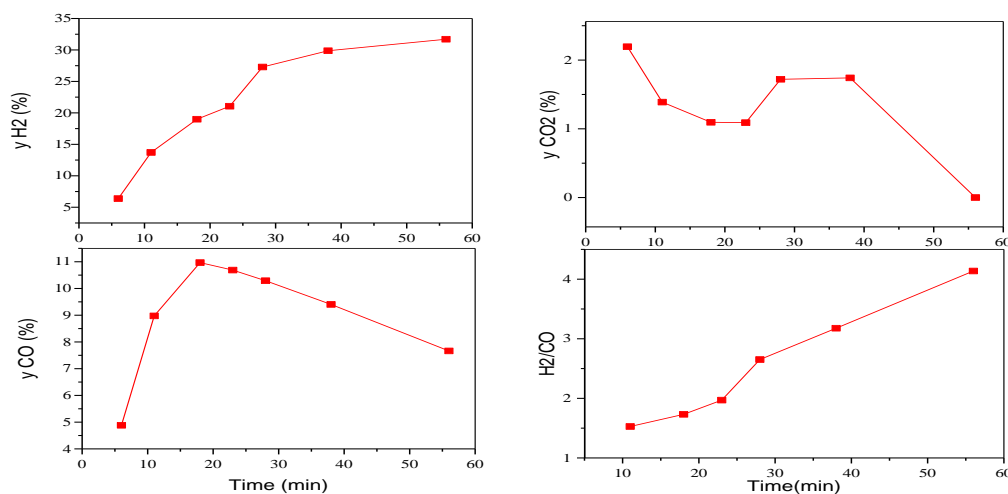
این کاتالیست قبلا توسط فنگ و همکاران [۱۰] ساخته شده است. نتایج XRD کار حاضر با کار گذشته در شکل (۲) آمده است که نشان می دهد پروسکایت ساخته شده عناصر مورد نظر را دارا می باشد. طبق نتایج BET، این کاتالیست دارای سطح ویژه ۰/۲ متر مربع بر گرم می باشد. سطح کم پروسکایت ها امری طبیعی است.



شکل ۲- نمودار XRD ذرات ساخته شده پروسکایتی

### ۳-۲- احیای و اکسایش ذرات پروسکایتی

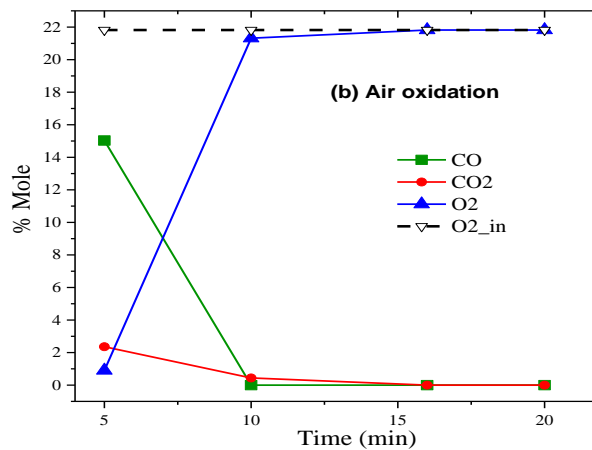
در شکل (۳) اجزای مولی محصول شامل  $H_2$ ,  $CO$  و  $CO_2$  و نسبت  $H_2/CO$  نشان داده شده است.



شکل ۳- جزء مولی گازهای خروجی در سیکل احیا

مقدار هیدروژن در تمام مدت زمان در حال افزایش بوده که در ۳۰ دقیقه به حدود ۲۸ درصد و در ۶۰ دقیقه به بالای ۳۰ درصد می رسد. بر عکس، گاز  $CO$  در ۲۰ دقیقه به بیشینه مقدار خود که حدود ۱۱ درصد است می رسد. شکل نسبت  $H_2/CO$  نشان می دهد که در محدوده ۳۰ دقیقه اول، که کک کمتری تشکیل شده است بین ۱/۵ تا ۲/۹ تغییر می کند. میانگین این مقدار برای فرآیندهایی از قبیل تولید سوخت مایع با فرآیند فیشر-تراپش مناسب می باشد. گاز  $CO_2$  تولیدی از حدود ۲ درصد شروع شده و به صفر خواهد رسید (با فرض رقیق شدن خوراک با ۷۰ درصد نیتروژن، در محصول بیشینه  $CO_2$  حدود ۵ درصد خواهد بود). این مقدار دی اکسید کربن در مقایسه با فرآیند های معمول از جمله  $SMR$  کمتر می باشد (حدود ۲۰ درصد است [۱]). میزان  $CO_2$  در ابتدا به میزان بسیار کمی تولید شده که ناشی از احتراق کامل سوخت متان با اکسیژن های سطحی می باشد. با کاهش  $CO_2$ ، میزان تولید  $CO$  افزایش می یابد. این افزایش تا یک بیشینه پیش می رود و زمانی که اکسیژن های کاتالیست در حال اتمام است، متان در این دما شکسته می شود و هیدروژن و کک تولید می گردد. بنابراین از این به بعد تنها افزایش شدید گاز هیدروژن را خواهیم داشت. پس از سیکل متان (احیای کاتالیست و حذف اکسیژن های سطحی و شبکه پروسکایت) گاز بی اثر نیتروژن به راکتور به مدت ۱۰ دقیقه تزریق شد. در این مدت، گازهای محصول باقیمانده از راکتور و خطوط لوله پاکسازی می شوند. پس از این مرحله، گاز هوا جهت سوزاندن کک تشکیل شده و دمیدن اکسیژن موجود از دست رفته به راکتور تزریق می شود. شکل (۴) اجزای خروجی از راکتور شامل  $O_2$ ،  $CO$  و  $CO_2$  به همراه مقدار اکسیژن ورودی را نشان می دهد.





شکل ۴- جزء مولی گازهای خروجی در سیکل اکسایش توسط هوا

این شکل نشان می دهد که هنوز مقدار کمی کربن در راکتور باقیمانده است که در اثر واکنش با اکسیژن از بین رفته و به CO و CO<sub>2</sub> تبدیل می شود. در ۱۰ دقیقه اول این تبدیل رخ می دهد و با ادامه دادن تزریق هوا، واکنشی اتفاق نخواهد افتاد و اکسیژن ورودی کاملاً بر این مقدار در خروجی راکتور منطبق خواهد شد. مقدار CO در ۵ دقیقه اول تزریق هوا به حدود ۱۶ درصد می رسد. در این تزریق، مقدار باقیمانده فضای اکسیژن خالی نیز تا حد ممکن پر خواهد شد.

#### ۴. نتیجه گیری

در این تحقیق، گاز سنتز شامل هیدروژن و مونوکسید کربن در یک فرآیند دینامیک با احیای ذرات حامل اکثون پروسکایتی از گاز متان تولید گردید. سیکل احیای پروسکایت با واکنش ملکول های متان با اکسیژن های سطحی و شبکه انجام گردید. پس از مدت زمان مشخص، گاز متان قطع و نیتروژن به راکتور تزریق گردید. برای جبران اکسیژن های از دست رفته و سوزاندن کک تشکیل شده از هوا استفاده گردید. مقدار CO<sub>2</sub> تولیدی در سیکل تولید گاز سنتز (احیا) زیر ۵ درصد بود که قابل مقایسه با روشهای موجود است. با ادامه واکنش احیا، هیدروژن خالص تولید شده اما کک جامد نیز تولید گردید. نتایج نشان داد که تبدیل متان به حدود ۹۰ درصد در مدت ۳۰ دقیقه می رسد. برای بازیابی اکسیژن و سوخت کک، حدود ۲۰ دقیقه در سیکل اکسایش توسط هوا مورد نیاز می باشد. نتایج حاصل از این پژوهش نشان می دهد که فرآیند چرخه شیمیایی ریفرمینگ می تواند گاز سنتز برای فرآیندهایی از جمله فیشر-تراپش برای تولید سوخت مایع از گاز طبیعی را با قابلیت های ویژه تولید نماید. در این میان، جبران اکسیژن از دست رفته در سیکل احیا، توسط گاز گلخانه ای CO<sub>2</sub> و هوای معمولی بدون نیاز به اکسیژن خالص انجام گردید.

## ۵. منابع

- [1]. Zamaniyan, A., Ebrahimi, H., and Mohammadzadeh, J. S. S., "A unified model for top fired methane steam reformers using three-dimensional zonal analysis," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 47, no. 5, 2008.
- [2]. Ebrahimi, H. and Rahmani, M., "Modeling chemical looping syngas production in a microreactor using perovskite oxygen carriers," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018.
- [3]. Nourbakhsh, H., Rahbar Shahrouzi, J., Zamaniyan, A., Ebrahimi, H., and Jafari Nasr, M. R., "A thermodynamic analysis of biogas partial oxidation to synthesis gas with emphasis on soot formation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 33, pp. 15703–15719, Aug. 2018.
- [4]. De Groote, A. M. and Froment, G. F., "The role of coke formation in catalytic partial oxidation for synthesis gas production," *Catal. Today*, vol. 37, no. 3, pp. 309–329, 1997.
- [5]. Welty, J. A. B., "Apparatus for conversion of hydrocarbons," 2,550,741, 1951.
- [6]. Otsuka, K., Ushiyama, T., and Yamanaka, I., "Partial Oxidation of Methane Using the Redox of Cerium Oxide," *Chem. Lett.*, 1993.
- [7]. Otsuka, K., Sunada, E., Ushiyama, T., and Yamanaka, I., "The production of synthesis gas by the redox of cerium oxide," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 107, pp. 531–536, Jan. 1997.
- [8]. Otsuka, K., Wang, Y., Sunada, E., and Yamanaka, I., "Direct partial oxidation of methane to synthesis gas by cerium oxide," *J. Catal.*, 1998.
- [9]. He, F., Li, X., Zhao, K., Huang, Z., Wei, G., and Li, H., "The use of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  perovskite-type oxides as oxygen carriers in chemical-looping reforming of methane," *Fuel*, vol. 108, pp. 465–473, 2013.
- [10]. Zhao, K., He, F., Huang, Z., Zheng, A., Li, H., and Zhao, Z., " $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  perovskites as oxygen carriers for the partial oxidation of methane to syngas," *Chinese J. Catal.*, vol. 35, no. 7, pp. 1196–1205, 2014.

## تعیین احتمال شکست مخازن ذخیره سازی پروپان و بوتان (LPG) ناشی از افزایش فشار با استفاده از تکنیک تجزیه و تحلیل درخت خطا با رویکرد منطق فازی

عیسی حیدری<sup>۱\*</sup>، هادی مرادی<sup>۲</sup>، زینب عباسی اصل حیزانی<sup>۳</sup>

۱، ۲ و ۳- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، موسسه آموزش عالی مهر اروند، آبادان، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: issa\_heidari@yahoo.com

### چکیده:

زمینه و هدف: مخازن ذخیره سازی ال پی جی (LPG) یکی از مهمترین قسمت ها در پالایشگاه های گازی می باشند. این مخازن در پالایشگاه ها حجم زیادی از گازهای پروپان و بوتان مایع شده را در خود نگهداری می نمایند. همین امر باعث ایجاد پتانسیل خطرات بسیاری در آنها می شود و متعاقب آن در صورت بروز حادثه، خسارات جانی و مالی زیاد و همچنین وقفه های طولانی مدت در تولید و صادرات ایجاد خواهد شد. هدف از این تحقیق تعیین احتمال شکست مخازن ذخیره سازی پروپان و بوتان (LPG) ناشی از افزایش فشار با رویکرد تلفیقی تکنیک تجزیه و تحلیل درخت خطا و تکنیک منطق فازی در یک پالایشگاه گازی می باشد. روش بررسی: با توجه به شدت پیامدهای ناشی از بروز حادثه در این مخازن، لازم است احتمال شکست و دلایل آن شناسایی گردد. در این تحقیق شناسایی علل و تعیین احتمال رخداد با استفاده از تکنیک تجزیه و تحلیل درخت خطا (FTA) انجام شده است. برای تعیین احتمال شکست رویداد نهایی نیاز به نرخ شکست هر یک از قطعات می باشد ولی از آنجائیکه نرخ شکست برخی از قطعات یا عوامل دخیل در رخداد نهایی بعضاً مبهم بوده و دارای عدم قطعیت می باشند، لذا تکنیک تجزیه و تحلیل درخت خطا (FTA) با منطق فازی (FL) تلفیق شده و از این طریق احتمال شکست مخزن تعیین گردید.

یافته ها: میزان احتمال شکست مخزن ناشی از افزایش فشار ۰/۴۴ به دست آمد که سه حداقل مجموعه برش  $X12$ ،  $X13$  و  $X14$  مربوط به خرابی LIC های 0133، 0143 و 0138 دارای بیشترین اهمیت در درختواره خطا بوده است. این قطعات جزء قطعات غیر قابل تعمیر بوده و بر اساس دستورالعمل سازنده در دوره های مشخصی می بایستی تعویض گردند.

بحث و نتیجه گیری: تنها تعداد اندکی از رویدادها، نقش برجسته تری در وقوع رویداد نهایی دارند. علاوه بر مشخص شدن میزان اهمیت رویدادها، از دیگر نتایج سودمند این محاسبه، روشن شدن وضعیت تخصیص منابع به منظور تست، تعمیر و نگهداری، بازرسی و کنترل کیفیت می باشد. یافتن نشان داد قطعه ای که سهم عمده ای در وقوع رویداد نهایی دارد بایستی در زمان کمتری تعمیر یا از سرویس خارج گردد.

کلمات کلیدی: تکنیک تجزیه و تحلیل درخت خطا، تکنیک منطق فازی، مخازن ذخیره سازی پروپان و بوتان، پالایشگاه گازی.

## Determination of Failure Probability of Propane & Butane (LPG) Tanks due to Pressure Increase by Fault Tree Analysis Technique and Fuzzy Logic Approach in a Gas Refinery

Eissa Hydari<sup>1\*</sup>, hadi moradi<sup>2</sup>, zeynab abasi asl heyzani<sup>3</sup>

1. Department of Chemical Engineering, Mehr Arvand Abadan Institute of Higher Education, Abadan, Iran.

Corresponding author Email address: issa\_heidari@yahoo.com

### **ABSTRACT**

**Background and Objective:** LPG Tanks is one of the most important part of gas refineries. These tanks in refineries keep a large amount of liquefied propane and butane gases. This leads to potential dangers in many of them, resulting in huge human injury and financial losses in the event of an accident, as well as prolonged interruptions in production and exports. The purpose of this study was to determine the probability of failure of liquid gas-oil tanks due to pressure increase with a combined approach to Fault Tree Analysis Technique (FTA) and Fuzzy Logic Technique (FLT) in a Gas refinery.

**Methods:** Due to the severity of the consequences of the incident in these tanks, it is necessary to identify the probability of failure and its causes. In this research, identification of causes and determining the probability of occurrence was done using Fault Tree Analysis (FTA). In order to determine the probability of failure of the event, the failure rate of each component is required, but since the failure rate of some of the components or factors involved in the final event is sometimes ambiguous and uncertain, the Fault Tree Analysis Technique (FTA) combined with fuzzy logic (FL) In this way, the probability of a tank failure is determined.

**Findings:** The probability of failure of the LPG tanks caused by the increase in pressure was 0.44. The three minimal cut sets of X12, X13 and X14 were related to the failure of LIC-0133, LIC-0143, and LIC-0138, which had the highest significance in the fault tree. These parts are non-repairable parts and must be replaced in accordance with the manufacturer's instructions during certain periods.

**Discussion and Conclusion:** Only a few events have a more prominent role in the event of the event. In addition to determining the importance of events, other useful results of this calculation are the clarification of the allocation of resources for testing, maintenance, inspection, and quality control. The results show that an equipment that has a major role in the event of a top event must be repaired or replaced in less time.

**Key words:** Fault Tree Analysis Technique, Fuzzy Logic Technique, LPG Storage Tanks, Gas Refinery.

## مقدمه

مخازن ذخیره سازی الپی جی<sup>۱</sup> یکی از مهمترین قسمتها در صنایع فرآیندی بوده که در آنها مقادیر زیادی گازهای تحت فشار نگهداری می شوند. این مواد غالباً دارای خصوصیات مخاطره آمیزی مانند سمیت و یا اشتعال پذیری می باشند که با انتشار آنها احتمال بروز حوادث ثانویه ای مانند آتش سوزی، مسمومیت و انفجار بخار مایع در حال تبخیر وجود دارد. بروز این قبیل حوادث باعث تحمیل خسارتهای مالی، جانی و همچنین وقفه های طولانی مدت در تولید صنایع مرتبط می گردد [۱].

نگرانی های عمده ای در ارتباط با ذخیره سازی مواد خطرناک مانند الپی جی که در صورت رهاسازی سریعاً در هوا منتشر می شوند، در صنایع فرآیندی وجود دارد و بعلاوه اینکه از هوا سنگینتر می باشند بر روی سطح زمین تجمع پیدا کرده و با کوچکترین جرقه ای فاجعه ای عظیم را به بار می آورند [۲].

از جمله مهمترین این حوادث می توان به حادثه Vishkhanpatanam هند در سال ۱۹۷۷، حادثه انفجار شش مخزن کروی در مکزیکوسیتی در سال ۱۹۸۴، حوادث مربوط به مخازن LPG در Pune هند در سال ۲۰۰۴، حادثه بانکوک تایلند در سال ۱۹۹۰، حادثه استرالیا در سال ۲۰۰۱، Tomohawk آمریکا در سال ۲۰۰۸ و حوادث کره جنوبی در سال ۱۹۹۳ اشاره نمود [۳].

در مطالعه ای که توسط Tamil Selvan در مخازن الپی جی انجام شده است ریسکهای موجود در این مخازن شناسایی و سناریو حوادث مشخص شده و بصورت کمی رتبه بندی شده است و سپس با استانداردهای بین المللی مقایسه شده و نواحی دارای سطح خطر ALARP<sup>۲</sup> مشخص گردیده است [۴].

یکی از روش های مهم در ارزیابی ریسک روش تجزیه و تحلیل درخت خطا<sup>۳</sup> (FTA) می باشد که از آنجائیکه در موارد بسیاری برای یک حادثه دلایل زیادی وجود دارد لذا FTA روشی است که می تواند رویدادها را ردیابی کند [۵]. همچنین استفاده از تکنیک منطق فازی<sup>۴</sup> (FLT) از نظر غلبه بر عدم قطعیت های ناشی از مبهم بودن داده ها می تواند مفید بوده و قابلیت اطمینان مدل را افزایش دهد [۶].

در مطالعه ای که توسط Petrovskiy در سال ۲۰۰۹ انجام شده است، از سه تکنیک FTA، تجزیه و تحلیل درخت رویداد<sup>۵</sup> و تکنیک پاپیون<sup>۶</sup> استفاده شده است. وی در این مطالعه عنوان نمود که روشهای آنالیز ایمنی فرآیندها از قبیل FTA و ETA می تواند بیشتر در رویکرد پاپیون برای ارزیابی ریسک سناریوهای حوادث استفاده شود. ایشان در این مطالعه یک مخزن ذخیره سازی ایزوبوتان را تجزیه و تحلیل کرده است [۷].

1 Lignified Petroleum Gas (LPG)  
2 As Low As Reasonably Practicable (ALARP)  
3. Fault Tree Analysis (FTA)  
4. Fuzzy Logic (FL)  
5 Event Tree Analysis (ETA)  
6 Bow-Tie Technique

هر ساله حوادث بسیار مهمی به دلیل شکست در اجزاء و قطعات در پالایشگاه‌ها به وقوع می‌پیوندد. به منظور مدیریت این ریسک‌ها، روش شناخته شده تکنیک تجزیه و تحلیل درخت خطا (FTA) جهت تجزیه و تحلیل احتمال شکست در پالایشگاه‌ها و مجتمع‌های شیمیایی به کار گرفته می‌شود [۸]. این تکنیک ابزاری است که برای مشخص نمودن علل ریشه‌ای و پایه‌ای که می‌توانند منجر به یک رویداد ناخواسته شوند بکارگیری شود [۹]. معمولاً اطلاعات در خصوص احتمال شکست اجزاء در صنایع با تکنولوژی بالا مانند صنایع شیمیایی دارای نواقصی می‌باشند. از آنجائیکه غالباً اطلاعات شکست در دسترس نمی‌باشد، تکنیک تجزیه و تحلیل درخت خطا می‌تواند با استفاده از تئوری مجموعه‌های فازی جهت غلبه بر این مشکل توسعه یابد [۸].

با توجه به شدت پیامدهای ناشی از بروز رویداد در مخازن ذخیره ال‌پی‌جی (LPG) و همچنین عدم وجود سوابق مطالعاتی بر روی مخازن ال‌پی‌جی با تکنولوژی دو جداره فلزی-بتونی، لذا لازم است ریسکها و احتمال شکست مخازن ال‌پی‌جی شناسایی گردیده و نتایج حاصل از این ارزیابی‌ها جهت کاهش ریسک‌ها و پیامدهای آن به کار گرفته شود. هدف از این تحقیق تعیین احتمال شکست مخازن گاز-نفتی مایع شونده با رویکرد تلفیقی تکنیک تجزیه و تحلیل درخت خطا و تکنیک منطق فازی در یک پالایشگاه گازی می‌باشد.

### روش بررسی

این مطالعه به صورت ارزیابی ریسک کمی و نیمه کمی و در یک بازه زمانی مشخص (مقطعی) با هدف تعیین احتمال شکست (FP) در مخازن ال‌پی‌جی یک پالایشگاه گازی انجام شده است. در زیر مراحل انجام پژوهش پیش روی تشریح شده است. همچنین خلاصه‌ای از این مراحل بصورت نمودار شماره (۱) آورده شده است.

(۱) بررسی اولیه و جمع‌آوری اطلاعات کمی و کیفی درباره مخازن ال‌پی‌جی.

(۲) شناسایی مخاطرات برای دستیابی به رویدادهای پایه‌ای (BES)<sup>۸</sup> با استفاده از تکنیک‌های PHA<sup>۹</sup> مانند تکنیک مطالعات خطر و راهبری عملیات (هزوپ) و یا مطالعات دیگری همچون هزید (HAZID).

(۳) تعیین مسیر اجرا (روش اجرای پروژه) برای رسیدن به احتمال واقعه اصلی با سه رویکرد:

الف) تعیین احتمال رویداد نهایی با رویکرد تکنیک تجزیه و تحلیل درخت خطا (FTA) که خود شامل مراحل زیر است:

- شناسایی انواع رویدادهای اصلی.
- تعریف، شناسایی و ایجاد درخت خطا.
- شناسایی رویدادهای پایه‌ای و احتمال آن. نرخ شکست برخی از رویدادهای پایه‌ای از طریق کتاب مرجع PDS (۲۰۱۰) بدست آمده است [۱۰].

7Failure Probability

8Basic Events

9Process Hazard Analysis (PHA)

- تعیین محاسبه رویداد نهایی با استفاده از رویدادهای پایه‌ای و میانی.

(ب) تعیین احتمال رویداد نهایی با رویکرد تکنیک تجزیه و تحلیل درخت خطا (FTA) و منطق فازی FTA / Fuzzy Logic

- گردآوری نظرات کارشناسان و خبرگان با استفاده از پرسشنامه در خصوص مخاطرات ناشناخته و تبدیل اطلاعات بدست آمده به اعداد متناظر فازی.
- محاسبه درجه شباهت، درجه توافق و درجه وابستگی نظرات کارشناسان در مورد هر رویداد پایه‌ای.
- محاسبه ضریب درجه اتفاق نظر کارشناسان و نتایج اجماع و انجام فرآیند فازی زدایی.
- تبدیل نرخ شکست فازی رویدادهای پایه‌ای به احتمال شکست.

(ج) محاسبه کوتاه‌ترین حداقل مجموعه برش (MCs) و تعیین احتمال بروز رویداد نهایی.

(د) رتبه بندی کوتاه‌ترین حداقل مجموعه برش (MCs) و یافتن مسیرهای بحرانی.

#### ۱- محاسبه احتمال شکست از رویدادهای پایه‌ای با استفاده از نرخ‌های شکست موجود:

پایه و اساس یک تجزیه و تحلیل صحیح آن است که اصل نرخ شکست یا اطلاعات احتمال رویداد که مربوط به رویدادهای پایه‌ای می‌باشد، موجود بوده یا به دست آمده باشد. عمدتاً سه روش که می‌تواند جهت تعیین احتمال رویداد به کار رود، وجود دارد [۱۱].

- روش آماری
- روش استنتاجی
- روش قضاوت کارشناس

یک قطعه به صورت دوره‌ای آزمایش می‌شود، شکست قطعه ممکن است در هر یک از این تست‌های دوره‌ای رخ دهد اما شکست فقط در حالت آزمایش ردیابی می‌شود. پس از تست یا تعمیر فرض می‌شود که قطعه به عنوان یک قطعه نو و جدید می‌باشد. این حالت یک حالت کلی از بسیاری از قطعات بحرانی ایمنی مانند سنسورها یا شیرهای ایمنی می‌باشد. اگر شکست یک رویداد را بتوان بازرسی نمود، احتمال شکست قطعه می‌تواند توسط رابطه شماره (۱) محاسبه گردد [۱۲].

$$P(t) = \frac{1}{2} \lambda t$$

رابطه ۱- تعیین احتمال شکست برای قطعه قابل بازرسی

که در آن  $\lambda$  نرخ شکست قطعه و  $t$  دوره بازرسی باشد.

اگر قطعه از نوعی باشد که نتوان آن را بازرسی نمود احتمال شکست قطعه که غیر قابل اطمینان نامیده می شود از طریق رابطه شماره (۲) محاسبه می شود:

$$P(t) = 1 - e^{-\lambda t}$$

رابطه ۲- تعیین احتمال شکست برای قطعه غیر قابل بازرسی که در آن  $\lambda$  نرخ شکست قطعه و  $t$  زمان مربوطه می باشد.

## ۲- مرحله اجماع نظرات

از آنجائیکه هر کارشناس ممکن است بر اساس تجربیات و دانش خود نظرات متفاوتی نسبت به کارشناس دیگری داشته باشد لذا ضروری است برای رسیدن به یک اتفاق نظر کارشناسان اجماع گردد. روشهای متفاوتی برای این کار می تواند استفاده شود [۱۳]. مدل هسو و چن (۱۹۹۴) قادر به اجماع اعداد فازی مثلثی و ذوزنقه ای می باشد. واژه های زبانی این تحقیق، ترکیبی از اعداد فازی مثلثی و ذوزنقه ای است. بنابراین روش هسو و چن (۱۹۹۴) در این مقاله استفاده شده است [۱۳]. هسو و چن جهت اجماع نظرات زبانی از یک گروه همگن کارشناسان، یک الگوریتم را پیشنهاد داده اند. فرض کنید هر کارشناس  $E_k$  ( $k=1,2,\dots,M$ ) نظر خود را بر اساس یک سری از متغیرهای زبانی از پیش تعیین شده در یک زمینه خاص بیان می کند. واژه های زبانی می تواند تبدیل به اعداد فازی متناظر شوند. جزئیات این الگوریتم در زیر شرح داده شده است:

محاسبه درجه توافق (درجه شباهت)،  $S_{uv}(\bar{R}_u, \bar{R}_v)$  نظرات بین هر دو کارشناس  $E_u$  و  $E_v$  طوری که  $\epsilon \in [0,1]$  مطابق این رویکرد  $\bar{A} = (a_1, a_2, a_3, a_4)$  و  $\bar{B} = (b_1, b_2, b_3, b_4)$  دو عدد فازی استاندارد ذوزنقه ای هستند. سپس تابع درجه شباهت  $S$  بر اساس رابطه شماره (۳)، میانگین نظر کارشناسان (AA) از رابطه شماره (۴)، محاسبه درجه همبستگی اجماع (RA) از رابطه شماره (۵) و تخمین ضریب همبستگی اجماع (CC) از رابطه شماره (۶) محاسبه شد:

$$S(\bar{A}, \bar{B}) = 1 - \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 |a_i - b_i| \quad \text{رابطه ۳- تعیین تابع درجه شباهت } S [13].$$

$$AA(E_u) = \frac{1}{M-1} \sum_{\substack{u \neq v \\ v=1}}^4 S(\bar{R}_u, \bar{R}_v) \quad \text{رابطه ۴- محاسبه میانگین نظر کارشناسان } [13].$$

$$RA(E_u) = \frac{AA(E_u)}{\sum_{u=1}^M AA(E_u)} \quad \text{رابطه ۵- محاسبه درجه همبستگی اجماع } RA [13].$$

$$E_u \quad (u=1, 2, \dots, M)$$

$$CC(E_u) = \beta \cdot w(E_u) + (1 - \beta) \cdot RA(E_u) \quad \text{رابطه ۶- تخمین ضریب همبستگی اجماع } CC [13].$$

$$E_u \quad (u=1, 2, \dots, M)$$



طوری که  $0 < \beta \leq 1$ ،  $\beta$  فاکتور آزادی در این روش می‌باشد. این فاکتور اهمیت  $w(E_u)$  را نسبت به  $RA(E_u)$  نشان می‌دهد. هنگامی که  $\beta = 0$  باشد به وزن کارشناس هیچ اهمیتی داده نشده است و بنابراین یک گروه همگن از کارشناسان را داریم. هنگامی که  $\beta = 1$  باشد درجه توافق یک کارشناس برابر با اهمیت وزن همان کارشناس می‌شود. ضریب درجه توافق هر کارشناس معیار خوبی برای ارزیابی وابستگی بی‌ارزش نظرات هر کارشناس می‌باشد. این مسئولیت تصمیم گیرنده است که چه مقداری به  $\beta$  بدهد. در نهایت قضاوت اجماع شده کارشناسان از رابطه شماره (۷) به دست آمد:

$$R_{AG} = CC(E_1) \times \bar{R}_1 + CC(E_2) \times \bar{R}_2 + \dots + CC(E_M) \times \bar{R}_M \quad \text{رابطه ۷- قضاوت اجماع شده}$$

### ۳- مرحله فازی زدایی<sup>۱۱</sup>

در این مرحله یک عدد فازی را که از اجماع نظرات هر تعداد کارشناس به دست آمده است را به یک عدد قطعی (Crisp) تبدیل می‌کنیم.

عدد فازی مربوطه، با استفاده از فرمولهای دیفازی به تک عدد متناظر تبدیل خواهد شد. فرمول مربوطه در رابطه شماره (۸) نشان داده شده است [۱۴].

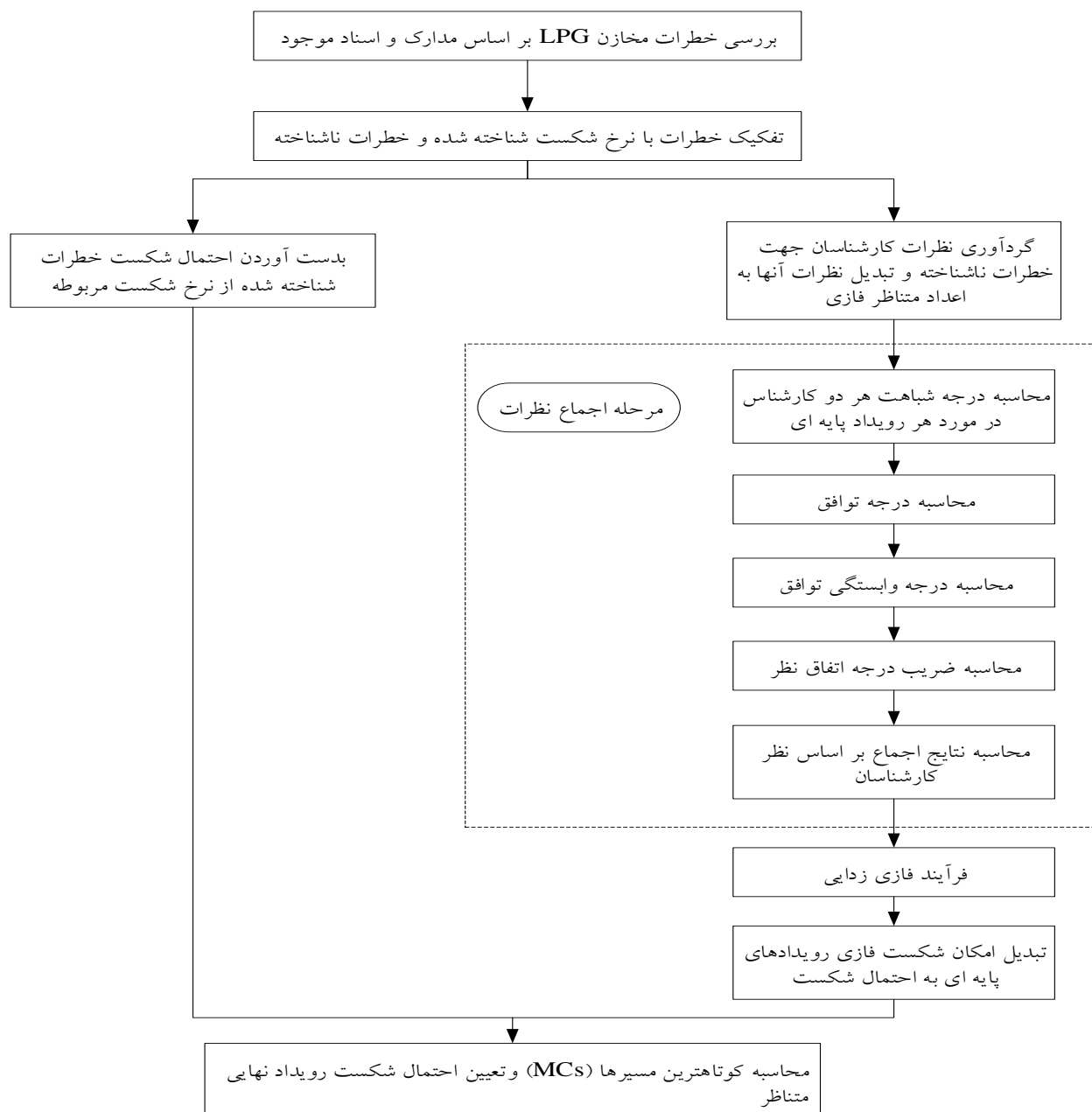
$$DF = \frac{1}{3} \frac{(a_4 + a_3)^2 - a_4 a_3 - (a_1 + a_2)^2 + a_1 a_2}{(a_4 + a_3 - a_2 - a_1)} \quad \text{رابطه ۸- دی فازی سازی اعداد فازی ذوزنقه‌ای}$$

### ۴- تبدیل امکان به عدد احتمال

عددی که از مرحله قبل به دست آمده است در واقع امکان وقوع رخداد را که از اجماع واژه‌های زبانی در قالب اعداد فازی به دست آمده است، نشان می‌دهد. در این مرحله نرخ احتمال فازی از نرخ امکان فازی با استفاده از رابطه شماره (۹) به دست می‌آید [۱۴].

$$FP = \begin{cases} \frac{1}{10^k}, & FPS \neq 0 \\ 0, & FPS = 0 \end{cases}, \quad K = \left[ \left( \frac{1 - FPS}{FPS} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \times 2.301 \quad \text{رابطه ۹- فرمول Onisiava}$$

در نمودار شماره (۱) خلاصه روش تحقیق مبتنی بر تلفیق دو تکنیک تجزیه و تحلیل درخت خطا و منطق فازی نشان داده شده است.

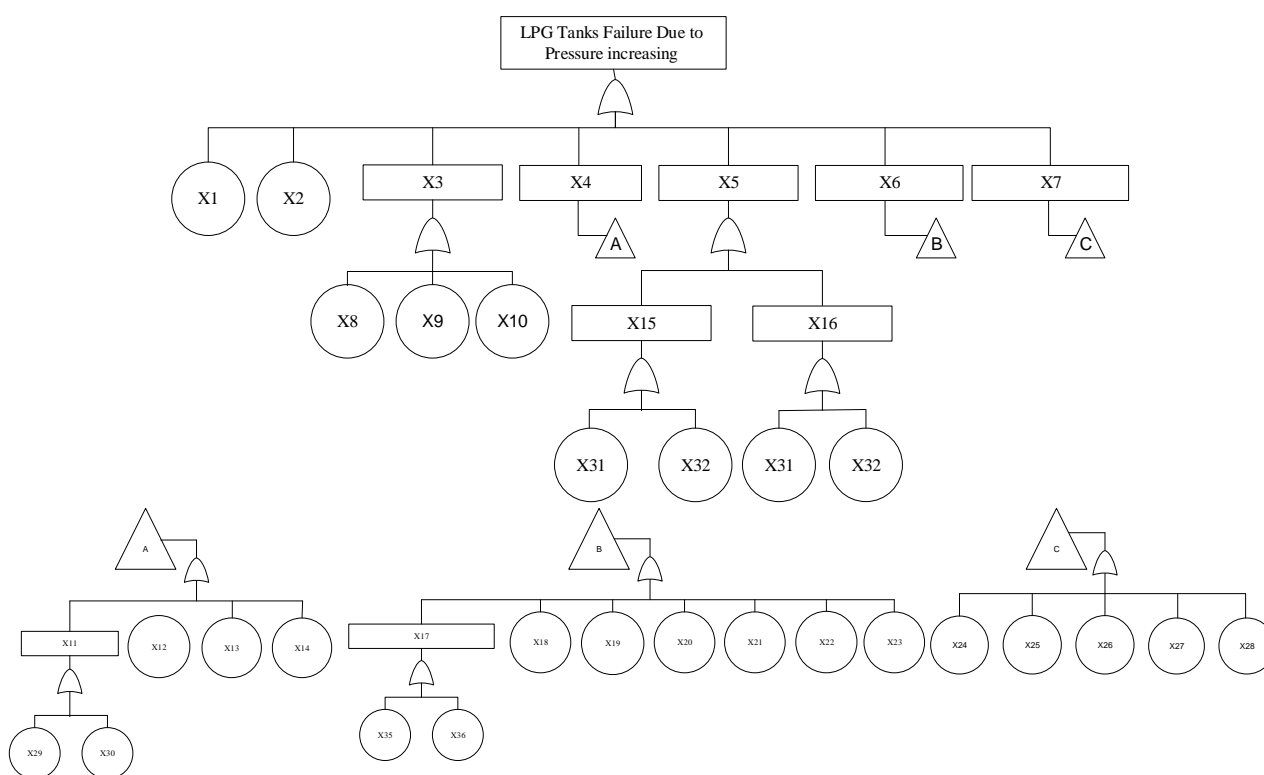


شکل ۱- فلوجارت روش انجام پژوهش

Figure 1- Methodology

## یافته ها

برای به دست آوردن احتمال رویداد اصلی لازم است که احتمال رویدادهای میانی و پایه ای به دست آیند. ابتدا درختواره خطا را ترسیم گردید که شامل یک رویداد نهایی می باشد که همان شکست مخزن ناشی از افزایش فشار در مخزن ال پی جی است. رویدادهای میانی و پایه ای نیز با استفاده از نظر خبرگان و همچنین مطالعات هزوپ که در مرحله طراحی پالایشگاه انجام شده است به ترتیب در درختواره خطا ترسیم گردید. در شکل شماره (۱)، درختواره خطا برای احتمال شکست مخزن بعلت افزایش فشار نشان داده ترسیم گردیده است.



شکل ۲- ترسیم درختواره خطا برای شکست مخزن ال پی جی در اثر افزایش فشار

Figure 2- LPG Tanks Fault Tree Due to Pressure Increase

جدول شماره (۱) کلیه رویدادهایی که در درختواره شکل شماره (۲) آمده است را نشان می دهد. در این جدول رویدادهایی که دارای نرخ شکست مشخص می باشند و همچنین رویدادهایی که نرخ شکست آنها مشخص نبوده و باید از نظر کارشناسان استفاده نمود تفکیک شده اند. این تفکیک در مرحله بعد به ما کمک کرد تا ابتدا رویدادهای دارای نرخ شکست را محاسبه نمایم و سپس به سراغ رویدادهایی برویم که فاقد نرخ شکست بوده و باید از واژه های زبانی و نظر کارشناس و منطق فازی به محاسبه احتمال شکست هر یک پردازیم.

جدول ۱- احتمال رخداد رویدادهای پایه و میانی درخت خطا

Table 1- Probability of Basic & Intermediate Events Fault Tree

نرخ احتمال	نوع رویداد	توصیف رویداد	رویدادهای پایه‌ای
Failure Rate	BE	MOV-0022 inadverted closure	X1
Failure Rate	BE	MOV-0021 inadverted closure	X2
Linguistic Term	IE	High BOG Generation	X3
Linguistic Term	IE	Loss of Chilling	X4
Linguistic Term	IE	Sudden BOG Generation	X5
Linguistic Term	IE	No flow condition of BOG	X6
Linguistic Term	IE	Increase in BOG Generation	X7
Linguistic Term	BE	More Propane circulation	X8
Linguistic Term	BE	Ethane carry over from upstream	X9
Linguistic Term	BE	Butane carry over from upstream	X10
Linguistic Term	IE	BOG Compressor Trips	X11
Failure Rate	BE	LIC-0133 malfunction to close LV-0133	X12
Failure Rate	BE	LIC-0143 malfunction to close LV-0143	X13
Failure Rate	BE	LIC-0138 malfunction to close LV-0138	X14
Linguistic Term	IE	Introduction of Propane	X15
Linguistic Term	IE	Tank cool down	X16
Linguistic Term	IE	HV-0114A closed more than required	X17
Failure Rate	BE	FV-0107A control malfunction to open	X18
Failure Rate	BE	PIC 0008 malfunction	X19
Failure Rate	BE	SDV 0115A malfunction to close	X20
Failure Rate	BE	SDV 0161A malfunction to close	X21
Failure Rate	BE	SDV 0171A malfunction to close	X22
Linguistic Term	BE	Plugging of Propane BOG Condenser 147	X23
Linguistic Term	BE	More rundown from upstream	X24
Failure Rate	BE	Inadverted opening of HV 0200	X25
Failure Rate	BE	PIC 0028 malfunction to open	X26
Failure Rate	BE	PIC 0210 malfunction to open PV 0210	X27
Linguistic Term	BE	Propane carry over from upstream	X28
Failure Rate	BE	SDV-0118 malfunction	X29
Failure Rate	BE	SDV-0106A malfunction	X30
Linguistic Term	BE	Start –up	X31
Linguistic Term	BE	Shut down	X32
Linguistic Term	BE	Human Error	X33
Failure Rate	BE	Valve malfunction	X34

همانطور که مشاهده گردید تعداد ۳۴ رویداد میانی و پایه‌ای از درختواره خطا استخراج شده است. در مرحله بعدی درخت خطا را حل شد. با توجه به اینکه کلیه دروازه‌ها به صورت " یا " بوده است لذا احتمال رویدادهای پایه‌ای با یکدیگر جمع گردید. نتایج حاصله در زیر آورده شده است:

$$A = X_{29} + X_{30} + X_{12} + X_{13} + X_{14}$$

$$B = X_{33} + X_{34} + X_{18} + X_{19} + X_{20} + X_{21} + X_{22} + X_{23}$$

$$C = X_{24} + X_{25} + X_{26} + X_{27} + X_{28}$$

$$TE = X_1 + X_2 + X_8 + X_9 + X_{10} + X_{29} + X_{30} + X_{12} + X_{13} + X_{14} + X_{31} + X_{32} + X_{31} + X_{32} + X_{33} + X_{34} + X_{18} + X_{19} + X_{20} + X_{21} + X_{22} + X_{23} + X_{24} + X_{25} + X_{26} + X_{27} + X_{28}$$

پس از ساده سازی خواهیم داشت:

$$TE = X_1 + X_2 + X_8 + X_9 + X_{10} + X_{29} + X_{30} + X_{12} + X_{13} + X_{14} + X_{31} + X_{32} + X_{33} + X_{34} + X_{18} + X_{19} + X_{20} + X_{21} + X_{22} + X_{23} + X_{24} + X_{25} + X_{26} + X_{27} + X_{28}$$

که در نهایت ۲۵ عدد از حداقل مجموعه برش (MCs) باقی می‌ماند. یافته‌ها نشان داد تعداد ۱۶ رویداد پایه‌ای (BE) دارای نرخ شکست می‌باشند که از منابع معتبر مختلف به دست آمد و تعداد ۹ رویداد پایه‌ای (BE) نیز اطلاعات نرخ شکست آنها موجود نبوده یا دارای ابهام می‌باشد که در این حالت از نظر کارشناسان استفاده گردید و واژه‌های زبانی را بر اساس جدول شماره (۲) با اعداد فازی متناظر خود جایگزین کرده و کمی سازی این نظرات در خصوص هر رویداد پایه‌ای (BE) انجام شد. جدول شماره (۲) اعداد متناظر فازی را نشان می‌دهد که در این تحقیق از Scale 6 واژه‌های زبانی ۵ تایی استفاده شده است [۱۵].

جدول ۲- اعداد متناظر فازی Scale 6

Table 2- Fuzzy Number Scale 6

Level	Score			
	Very High	0.80	0.90	1.00
High	0.60	0.75	0.75	0.90
Medium	0.30	0.50	0.50	0.70
Low	0.10	0.25	0.25	0.40
Very Low	0.00	0.00	0.10	0.20

بدین ترتیب احتمال شکست کلیه رویدادهای پایه‌ای و کوتاه‌ترین فاصله حداقل مجموعه برش (MCs) ها محاسبه گردید. نتایج نهایی در جدول شماره (۳) نشان داده شده است.

جدول ۳- احتمال بروز رویدادهای پایه‌ای

**Table 3- Probability of Basic Events**

FP	رویدادهای پایه‌ای (BE)	FP	رویدادهای پایه‌ای (BE)
0.014	X8	0.000135333	X1
0.007	X9	0.000135333	X2
0.009	X10	0.139292024	X12
0.018	X23	0.139292024	X13
0.008	X24	0.139292024	X14
0.010	X28	0.002166667	X18
0.001	X31	0.004987521	X19
0.005	X32	0.005	X20
0.014	X33	0.005	X21
		0.005	X22
		0.003333333	X25
		0.004987521	X26
		0.004987521	X27
		0.005	X29
		0.005	X30
		0.003333333	X34

برای محاسبه احتمال رویداد نهایی از رابطه شماره (۱۰) استفاده شد:

$$P(TE) = 1 - ((1 - MC_1) \times (1 - MC_2) \times \dots \times (1 - MC_n))$$

رابطه ۱۰- محاسبه رویداد نهایی

$$P(TE) = 1 - ((1 - 0.00013) \times (1 - 0.00013) \times \dots \times (1 - 0.014)) = 1 - 0.556 = 0.44$$

شناسایی عناصر بحرانی همانند تجزیه و تحلیل هر سیستمی بسیار ضروری است. در روش منطق فازی دو اندازه گیری متفاوت معرفی شده است. روش اول، اندازه اهمیت فازی (FIM)<sup>۲</sup> و روش دوم، اندازه اهمیت عدم قطعیت فازی (FUIM)<sup>۳</sup> می‌باشد [۱۶].

از طرفی یک موضوع مهم در اکثر ارزیابی ریسک‌ها شناسایی حداقل مجموعه برش‌هایی هستند که بیشترین اهمیت (بحرانی ترین) را دارا می‌باشند. این حداقل مجموعه برش‌ها با توجه به بهبودهایی که قرار است در سیستم ایجاد شود باید رتبه بندی گردند.

<sup>1</sup>Fuzzy Importance Measure (FIM)

<sup>1</sup>Fuzzy Uncertainty Importance Measure (FUIM)

در این پژوهش از روش اهمیت Fussell-Vesely (F-VI) جهت رتبه بندی حداقل مجموعه برش‌ها استفاده شده است که در دسته بندی روش اول فوق الذکر قرار می‌گیرد [۱۶].

F-VI در واقع توزیع حداقل مجموعه برش بر روی احتمال رویداد نهایی است. F-VI ها برای هر حداقل مجموعه برش مدل شده در درختواره خطا قابل تعیین هستند. این کار اهمیت عددی کلیه عناصر درختواره خطا را فراهم می‌کند و اجازه رتبه بندی آنها را می‌دهد. F-VI از طریق جمع نمودن کلیه دلایل (حداقل مجموعه برش‌ها) رویداد اصلی مرتبط با یک حادثه بخصوص محاسبه می‌گردد. این اندازه گیری جهت تعیین اهمیت هر حداقل مجموعه برش استفاده شده است [۱۶].

در حالیکه  $Q_i(t)$  توزیع حداقل مجموعه برش  $i$  ام در شکست سیستم است اندازه اهمیت آن می‌تواند بصورت زیر کمی سازی گردد:

$$f_i^{FV}(t) = \frac{Q_j(t)}{Q_s(t)} \quad \text{رابطه ۱۱- رابطه اهمیت Fussell-Vesely [۱۶]}$$

که در آن  $Q_i(t)$  احتمال شکست حداقل مجموعه برش  $t$  ام و  $Q_s(t)$  احتمال شکست رویداد اصلی (TE) به دلیل کلیه حداقل مجموعه برش‌ها می‌باشد. برای یافتن بحرانی‌ترین حداقل مجموعه برش احتمال هر یک از حداقل مجموعه برش‌ها را بر احتمال رویداد نهایی تقسیم می‌کنیم و بیشترین عدد به عنوان بحرانی‌ترین حداقل مجموعه برش تعیین می‌شود.

جدول ۴- رتبه بندی حداقل مجموعه برش‌ها

Table 4- MCs Ranking

Ranking	MCs	FP	Ranking	MCs	FP	Ranking	MCs	FP
1	X12	0.314226357	10	X9	0.015791173	19	X27	0.011251258
2	X13	0.314226357	11	X20	0.01127941	20	X25	0.007519606
3	X14	0.314226357	12	X21	0.01127941	21	X34	0.007519606
4	X23	0.040605874	13	X22	0.01127941	22	X18	0.004887745
5	X8	0.031582347	14	X29	0.01127941	23	X31	0.002255882
6	X33	0.031582347	15	X30	0.01127941	24	X1	0.000305295
7	X28	0.022558819	16	X32	0.01127941	25	X2	0.000305295
8	X10	0.020302937	17	X19	0.011251258			
9	X24	0.018047055	18	X26	0.011251258			

همانگونه که مشاهده می‌شود سه حداقل مجموعه برش X12، X13 و X14 دارای بیشترین اهمیت در درختواره خطا می‌باشد. X12، X13 و X14 مربوط به خرابی LIC های 0133، 0143 و 0138 می‌باشد که جزء قطعات غیر قابل تعمیر می‌باشند و بر اساس دستورالعمل سازنده در دوره‌های مشخصی می‌بایست تعویض گردند.

### بحث و نتیجه گیری

هدف از ارزیابی کمی ریسک به روش تکنیک تجزیه و تحلیل درخت خطا محاسبه ارزش علل شروع کننده و احتمال پیامدهای حاصله می‌باشد. یافته‌ها نشان داد تنها تعداد اندکی از رویدادها، نقش برجسته‌تری در وقوع رویداد نهایی دارند. در بسیاری از موارد تنها کمتر از ۲۰ درصد رویدادها در وقوع بیش از ۹۰ درصد رویداد نهایی نقش دارند. علاوه بر مشخص شدن میزان اهمیت رویدادها، از دیگر نتایج سودمند این محاسبه، روشن شدن وضعیت تخصیص منابع به منظور تست، تعمیر و نگهداری، بازرسی، کنترل کیفیت و غیره می‌باشد تا بدین وسیله با بهینه سازی توزیع منابع، هزینه‌ها به حداقل برسد و سیستم به وضعیت بهتری سوق داده شود. علاوه بر تخصیص منابع، از سنجش میزان اهمیت می‌توان برای تعیین زمانهای تعمیر یا از سرویس خارج کردن قطعات بهره برد. آنچه مسلم است قطعه‌ای که سهم عمده‌ای در وقوع رویداد رأس دارد بایستی در زمان کمتری تعمیر یا از سرویس خارج گردد که در این تحقیق به عنوان مثال LIC های 0133، 0143 و 0138 می‌باشد.

درختواره خطا نشان داد عوامل متعددی به تنهایی یا در کنار هم در وقوع رویداد رأس، می‌توانند دخیل باشند. از جمله مهمترین این موارد می‌توان به نقص در تجهیزات ابزار دقیق، مسدود شدن کندانسور و چرخش بیش از حد پروپان در<sup>۴</sup> BOG نام برد. یکی از اطلاعاتی که درختواره خطا به ما می‌دهد شامل ردیابی مسیرهای منطقی منتهی به رویداد رأس می‌باشد. با توجه به وجود خطرات مختلف در واحد مخازن واردی که نیاز به توجه اساسی دارند شامل تعمیرات و نگهداری سیستم ابزار دقیق مانند LIC ها، کمتر نمودن فواصل تستهای دوره‌ای می‌باشند. همچنین با توجه به احتمال محاسبه شده برای رویداد اصلی، توجهات ویژه ای در واحد مورد مطالعه مورد نیاز است.

یافته‌های FTA نشان داد که در مجموع ۳۶ علل یا نقص (شامل ۹ رویداد میانی و ۲۷ رویداد پایه‌ای) در رخداد افزایش فشار مخزن LPG دخیل هستند.

در درخت خطای ترسیم شده مربوط به مطالعه Rajakarunakaran و همکاران در ارتباط با رهایش LPG از مخزن در مجموع ۱۶ رویداد پایه‌ای و ۴ رویداد میانی شناسایی شد [۱۷]. و در درخت خطای ترسیم شده مربوط به مطالعه Refaul Ferdous و همکاران ۶ رویداد پایه‌ای شناسایی شده است [۱۸]. در مطالعه Bubbico و Marchini نیز ۶ رویداد پایه و ۲ رویداد میانی شناسایی شده است [۱۹]. همچنین در درخت خطای ترسیم شده مربوط به مطالعه میرزایی و همکاران در مجموع ۲۱ علل یا نقص شامل ۱۵



رویداد پایه ای و ۶ رویداد میانی در رخداد رهایش گاز LPG از مخزن در نظر گرفته شده است. البته پژوهش اخیر در مخازن کروی LPG انجام شده بود [۲۰]. وجود تجهیزات جانبی مختلف در هر یک از انواع مخازن LPG، حجم مخزن، گسترش دادن رویدادهای پایه، در نظر گرفتن مرزهای فیزیکی مختلف در انواع مطالعات، تعداد رخدادها، غیرمجاز و سطح تمرکز، دلایل عمده تفاوت در تعداد رویدادهای پایه و میانی شناسایی شده می تواند باشد.

در این مطالعه احتمال رخداد افزایش فشار مخزن ۰/۴۴ به دست آمد و با توجه به جدول شماره (۴) حداقل مجموعه برش های X14، X13، X14 (مربوط به خرابی LIC های ۰۱۳۳، ۰۱۴۳ و ۰۱۳۸) با احتمال رخداد ۰/۳۱۴، X23 (مسدود شدن پروپان در کندانسور ۱۴۷ کمپرسورهای BOG) با احتمال رخداد ۰/۰۴ و X8 (چرخش بیش از حد پروپان) با احتمال رخداد ۰/۰۳ محاسبه گردید. نتایج این بخش نیز با نتایج مطالعات مشابه مقایسه گردید. در مطالعه ای که Bubbico و Marchini در ارتباط با مخازن ذخیره سازی LPG با استفاده از روش پایبونی (Bow Tie) انجام دادند، ترکیب مخزن و سرریز شدن به ترتیب بیشترین تأثیر را در رخداد رهایش گاز LPG داشتند و احتمال رویداد نهایی  $10^{-10} \times 4/4$  محاسبه شد [۱۹]. رویداد عدم نشستی از مخزن در دلایل وقوع رویداد اصلی در مطالعه فوق می تواند به بسط ندادن بیشتر شاخه درختواره خطا در نمودار پایبونی ارتباط داشته باشد. همچنین دلیل تفاوت در عدد محاسبه شده برای احتمال وقوع رویداد اصلی نیز می تواند به دلیل بهتر بودن دستگاه های ایمنی و احتمال رخداد پایین رویدادهای پایه در مخازن مورد مطالعه در پژوهش فوق باشد.

با توجه به جدول شماره (۴) در مجموع تعداد ۲۵ حداقل مجموعه برش محاسبه و میزان اهمیت هر یک از آنها محاسبه شده و رتبه بندی گردید. رتبه بندی برشهای حداقل با توجه به تعداد رویدادهای پایه در هر برش انجام شد که این نوع رتبه بندی در مطالعات مشابه Khakzad و همکاران نیز دیده می شود [۹]. با توجه به مقایسه نتایج این مطالعه با تحقیقات Khakzad و همکاران و نیز مطالعه Daqing Wang و همکاران می توان نتیجه گیری کرد که تعداد برشهای حداقل هر درخت خطایی بستگی به تعداد رویدادهای پایه و نحوه ورود رویدادهای پایه از طریق دروازه های "و" و "یا" دارد. البته نباید از نظر دور داشت که هر چه تعداد برشهای حداقل در یک درخت خطا زیاد باشد سیستم مورد مطالعه در به وقوع پیوستن حادثه آسیب پذیرتر می باشد.

با توجه به این نتایج می توان گفت که با وجود عوامل مختلف، توجه به تعمیرات و نگهداری و تستهای دوره ای سیستمهای ابزار دقیق به خصوص LIC های 0133، 0143 و 0138 توجه ویژه ای را در واحد مورد مطالعه می طلبد و دارای اولویت بیشتری نسبت به سایر تجهیزات جانبی می باشد.

با توجه به یافته های پژوهش و هدف مطالعه مبنی بر نرخ شکست تجهیزات منجر به رویداد اصلی موارد زیر برای بهبود وضعیت ایمنی پیشنهاد گردید:

- دستورالعملی برای تجهیزات و المانهای بحرانی و رویه های تعمیرات و نگهداری آنها تهیه شده و مورد استفاده قرار گیرد. همچنین استفاده از سیستمهای کامپیوتری به منظور مکانیزاسیون عملیات تعمیر و نگهداری بسیار حائز اهمیت می باشد.

(۲) میزان هزینه مورد نیاز برای اقدامات کنترلی و لایه‌های حفاظتی برآورد شده و با هزینه‌های ناشی از عدم انجام فرآیند ارزیابی ریسک، حوادث مشابه و همچنین تغییرات احتمالی در آینده مقایسه شود. کاهش نرخ حوادث، بهبود وضعیت ایمنی و اثربخشی اقدامات صورت گرفته می‌تواند موجبات تشویق و ترغیب مدیران در خصوص کاهش هزینه‌های انجام پروژه‌ها را فراهم آورد.

(۳) در ادامه این تحقیق که احتمال بروز رخداد را محاسبه نموده است، شدت پیامدهای این رخداد نیز محاسبه گردد. برای برآورد شدت بروز رویدادهایی مانند انفجار و حریق از روشهای مدل سازی مانند PHAST و یا برای مدلسازی انتشار گازهای سمی و خطرناک مانند هیدروژن سولفور از نرم افزارهایی مانند ALOHA کمک گرفته می‌شود.

(۴) در مطالعات آینده از سیستم‌های برگزاری جلسات از راه دور مانند اینترنت کمک گرفته شود تا میزان کاهش زمان صرف شده برای کل فرآیند مورد اندازه‌گیری قرار گیرد. از این طریق می‌توان مقایسه‌ای را با روشهای حضوری انجام داد و مزایا و معایب هر کدام را مورد بررسی قرار داد.

(۵) پس از شناسایی مخاطرات، از بین راهکارهای کنترلی که برای حذف، کاهش و یا کنترل ریسک وجود دارد با استفاده از روشهای مدیریتی همچون TOPSIS و AHP و یا سایر موارد مشابه که در حوزه تصمیم‌گیری وجود دارد، رویه‌های کنترلی شناسایی شده را به جهت برنامه‌ریزی برای تخصیص اعتبار، نیروی انسانی و زیر ساخت‌ها در سازمان، اولویت‌بندی نموده و از بین آنها راهکارهای کنترلی بهینه را انتخاب نمود.

## منابع

- [1]. Mohammadfam, I., 2005. Hazard and Operability Study Technique (HAZOP). Hamedan. Fan Avaran Publisher. (Persian)
- [2]. Florea, G., Popa, M., 2012. Safety and Security Integration in LPG Tank Farm Process Control. Journal of IFAC Proceeding, Vol. 45, pp.1828-1831.
- [3]. The Foundation for Scientific and Industrial Research. (SINTEF), 2016.
- [4]. Rajakarunakaran, S., Maniram Kumar, A., Arumuga Prabhu, V., 2015. Applications of fuzzy faulty tree analysis and expert elicitation for evaluation. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 32, pp.23-34.

- [5]. Toroody, A.B., Abaei, M.M., Gholamnia, R., 2016. Conceptual compression discussion on a multi-linear (FTA) and systematic (FRAM) method in an offshore operation's accident modeling. *International Journal of Occupational Safety and Ergonomics*, Vol.22, pp. 532-540.
- [6]. Gholamnia, R., Alibabaei, A., Jabbari, M., Kalantari, H.A., 2015. Fuzzy Risk Assessment of Fire and Explosion in the Crude Oil Storage Tanks by Fuzzy Hierarchical Analysis. *Journal of Application Environment and Biological Science*, Vol. 5, pp.268-272.
- [7]. Petrovskiy E.A., Buryukin E.A., Bukhtiyarov, V.V., Savich, I.V., Gagina, M.V., 2015. The FMEA-Risk Analysis of Oil & Gas Process Facilities with Hazard Assessment Base on Fuzzy Logic. Published by Canadian Center of Science and Education, Vol. 9, pp.1913-1852.
- [8]. Yazdi, M., Nikfar, F., Nasrabadi. M., 2017. Failure probability analysis by employing fuzzy fault tree analysis. *International journal of system assurance engineering and management*, Vol.8, pp. 1177-1193. (Persian)
- [9]. Khakzad, N., Khan, F., Amyotte, P., 2012. Dynamic risk analysis using bow-tie approach. *Journal of Reliability Engineering and system safety*. Vol, 104, pp.36-44.
- [10]. Rausand, M., Hoyland, A., 2004. *System reliability theory, models, Statistical methods and applications*, second edition. Published by John Wiley and Son, Inc, New Jersey, USA. Pp.1-629
- [11]. Preyssl, C., 1995. Safety risk assessment and management - the ESA approach. *Journal of Reliability Engineering & System Safety*, Vol. 49, pp. 303-309.
- [12]. Lavasani, S. M., Yang, Z., Finlay, J., Wang, J., 2011. Fuzzy risk assessment of oil and gas offshore wells. *Journal of Process Safety and Environment Protection*, Vol.89, pp. 277-294.
- [13]. Hsu, H.M., Chen, TC, 1994. Aggregating of Fuzzy opinion under group decision making. *Journal of Fuzzy sets and system*, Vol.84, pp.279-285.
- [14]. Miri Lavasani, M.R., Wang, J., Yang, Z., Finaly, J., 2011. Application of Fuzzy Fault Tree Analysis on oil and gas offshore pipeline. *Liverpool Logistics, offshore and Marine (LOOM) Research Institute*. pp.29-42.

- [15]. Chen, C.C., Wang, T.C., Chen, L.Y., Dai, J.H., Shu, C.M., 2010. Loss prevention in the petrochemical and chemical-process high-tech industries in Taiwan. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Vol. 23, pp. 531-538.
- [16]. Suresh, P.V., Babar, A.K., Venkat, R.V., 1996. Uncertainty in fault tree analysis: A fuzzy approach. *Journal of Fuzzy set and systems*, Vol.83, pp. 135-141.
- [17]. Rajakarunakaran, S., Maniram Kumar, A., Arumuga Prabhu, V., 2015. Applications of fuzzy faulty tree analysis and expert elicitation for evaluation for evaluation of risks in LPG refueling station. *Journal of Loss prevention in the process Industries*, Vol.33, pp.109-123.
- [18]. Ferdous, R., Khan, F., Sadiq, R., Amyotte, P., Veitch, B., 2011. Fault and event tree analyses for process systems risk analysis: uncertainty-handling formulations. *Journal of Risk Analysis*, Vol.31, pp.86-107.
- [19]. Bubbico, R., Marchini, M., 2007. Assessment of an explosive LPG release accident: A case study. *Dipartimento di Ingegneria Chimica, Università di Roma "Sapienza"*. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 155, pp. 558–565.
- [20]. Mirzaei Aliabadi, M., Kallatpor, O., Mohammadfam, I., Babaei Mosdaraghi, Y., 2016. Risk Assessment of LPG Storage tanks in Process Industries by Bow-Tie Technique. *Journal of Engineering Occupational Health*, Vol. 2, (Persian).

## مدل سازی ژئومکانیکی یک چاه های میدان نفتی مارون

شایان نقدی خنجاه\*<sup>۱</sup>، محمدصدرا قمرپور<sup>۲</sup>، امیر ارجمندفرد<sup>۳</sup>، علیرضا روشنائی قشلاقی<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی صنایع، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران، ایران.

۲- باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی، امیدیه، ایران.

۳- دانشجوی کارشناسی، مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران.

۴- دانشجوی کارشناسی، مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: shayan.en24@gmail.com

### چکیده:

میدان نفتی مارون یکی از بزرگترین مخازن کربناته در جهان است. اغلب مطالعات ژئومکانیکی بر پایه آزمایشات مکانیکی سنگ و نگارهای چاه پیمایی استوار است. با توجه به محدودیت های موجود در صنعت نفت در امر دسترسی به مغزه، در این تحقیق از نگارهای چاه پیمایی جهت برآورد پارامترهای ژئومکانیکی از جمله پارامترهای مکانیکی سنگ و فشار منفذی و همچنین تخمین تنش های منطقه استفاده شده است. سپس با قرار دادن نگارهای صوتی در کنار نگارهای تخلخل، چگالی و گاما پارامترهای الاستیک، مقاومت و زاویه اصطکاک داخلی سنگ براساس روابط تجربی مناسب منطقه میدان مورد نظر برآورد شد. صحت سنجی برای مدول های الاستیسیته استاتیکی و مقاومت فشاری تک محوره سنگ با استفاده از نتایج سایر تحقیقات انجام شده در این میدان انجام گردید. با داشتن فشار منفذی مخزن نفت، با استفاده از روش گرادیان فشار منفذی برای کل مخزن چاه محاسبه شده است.

کلمات کلیدی: مارون، نگارهای چاه پیمایی، مدل سازی ژئومکانیکی، مخازن.

## Geomechanical One-Dimensional Modeling of Reservoirs of Marun Oil Field Wells

Shayan Naghdi Khanachah<sup>1\*</sup>, Mohammad Sadra Ghamarpour<sup>2</sup>, Amir Arjmandfard<sup>3</sup>,  
Alireza Roshanaie Gheshlaghi<sup>4</sup>

1. Student MSc Industrial Engineering, Faculty of Management and Industrial Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.
2. Young Researchers and Elite Club, Omidiyeh Branch, Islamic Azad university, Omidiyeh, Iran.
3. Department of Chemical Engineering, Faculty Engineering, Mohaghegh Ardebili University, Ardebil, Iran.
4. Department of Chemical Engineering, Faculty Engineering, Mohaghegh Ardebili University, Ardebil, Iran.

Corresponding author Email address: shayan.en24@gmail.com

### **ABSTRACT**

*marun oil field is one of the largest carbonate reservoirs in the world. most of the seismic studies are based on mechanical experiments of rock well. according to the limitations in the oil industry in order to be core, this study has been used to estimate the seismic parameters, including mechanical parameters of rock and pore pressure as well as estimating the region tensions. then, by placing sonic log along with porosity, density and gamma of the elastic parameters, resistance and internal friction angle of rock are calculated based on suitable empirical relations of the field area. the verification of static elastic modulus and uniaxial compressive strength of rock was carried out using the results of other studies carried out in this field. with the pore pressure of the oil reservoir, the pore pressure gradient method is calculated for the entire reservoir reservoir.*

**Keywords:** marun, Well logging, geomechanical modeling, reservoir.

## ۱. مقدمه

مخازن کربناته پس از مخازن ماسه سنگی مهمترین و فراوانترین مخازن نفتی و گازی را در جهان تشکیل می دهند. بدین ترتیب شناسایی ساختارهای زمین شناسی این نو از مخازن دارای اهمیت می باشد. میدان نفتی مارون دومین میدان بزرگ نفتی ایران است که دارای مخازن کربناته می باشد. کاربرد مدل سازی ژئومکانیکی در صنعت نفت و گاز به شدت در حال توسعه است. استفاده از مدل سازی ژئومکانیکی به منظور پایداری و حفاری چاه، طراحی شکست هیدرولیکی ضروری هست. به همین سبب مدل سازی ژئومکانیکی که نمایشی عددی پیوسته از تغییرات خواص مکانیکی سنگ، تنش زمین و فشاری منفذی هست، نقش بسزایی در کاهش هزینه ها و بررسی فنی فرایندهای مرتبط خواهد داشت. برای ساخت مدل ژئومکانیکی به طور معمول از داده های نگارهای صوتی، تخلخل، چگالی و ... استفاده می شود. اما در نهایت مدل با استفاده از نتایج مطالعات آزمایش های انجام شده بر روی مغزه و نیز آزمایش های درون چاهی کالیبره می گردد.

روش های محدودی برای اندازه گیری خواص مکانیک سنگی برجا ابداع شده است. معمول ترین این روش ها، انجام آزمایش های مکانیک سنگی بر روی مغزه و یا محاسبه خواص مکانیکی سنگ از نگاره های چاه پیمایی می باشد. در صنعت نفت، آزمایش مکانیک سنگی به عنوان آزمایش های گران قیمت شناخته شده، در نتیجه معمولاً تعداد محدودی از این نو آزمایش ها انجام می شود. هم چنین اکثر آزمایش های ژئومکانیکی، آزمایش مخرب بوده و باعث از بین رفتن مغزه پس از انجام آزمایش می شوند. از این رو این آزمایش ها کمتر مورد استقبال قرار می گیرند. با توجه به محدودیت های ذکر شده، استفاده از نگاره ها جهت مدل سازی ژئومکانیکی و برآورد خواص مکانیکی سنگ توصیه می شود. در این تحقیق ابتدا توضیحات مختصری درباره میدان نفتی مارون و سازندهای تشکیل دهنده آن داده شده است. سپس شرایط چاه و مخزن مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. در ادامه پارامترهای ژئومکانیکی شامل مدولهای الاستیسیته دینامیکی و استاتیکی، نسبت پواسون، مقاومت فشاری تک محوری سازند، چسبندگی، زاویه اصطکاک داخلی سازند از روی نگارهای پتروفیزیکی چاه به دست خواهد آمد. در نهایت نتایج حاصل از مدل سازی ژئومکانیکی به صورت کیفی نمایش داده می شود. نتایج مدل سازی ژئومکانیکی در فصل بعد، بانک اطلاعاتی برای یافتن روابط بین انرژی ویژه حفاری و پارامترهای ژئومکانیکی خواهد شد. در ادامه میدان مورد مطالعه و سنگ شناسی سازند تشریح می شود.

## ۲. معرفی میدان

میدان نفتی مارون دومین میدان بزرگ نفتی ایران است که در استان خوزستان، در شمال غربی شهرستان امیدیه و در فاصله ۴۰ کیلومتری از جنوب شرقی اهواز قرار دارد حجم ذخیره در جای نفت خام این میدان، معادل ۲۲ میلیارد بشکه برآورد می شود، همچنین حجم گاز در جای میدان ۴۶۲۱ تریلیون فوت مکعب می باشد. هم اکنون ظرفیت تولید نفت خام میدان مارون، بطور متوسط معادل ۵۲۰ هزار بشکه در روز می باشد [1].

میدان مارون در سال ۱۳۴۲ کشف شد و بهره برداری از آن، در سال ۱۳۴۵ آغاز گشت. این میدان از دو مخزن نفتی بنام های آسماری و بنگستان و یک مخزن گاز طبیعی بنام خامی تشکیل شده است. مخزن خامی میدان مارون یکی از عمیق ترین مخازن گازی جهان است. میدان نفتی مارون یکی از بزرگترین میدان های نفتی حوضه زاگرس است که در مجاورت میدان نفتی آغاچاری، میدان نفتی اهواز و میدان نفتی کوپال قرار گرفته است. این میدان با روند شمال غربی- جنوب شرقی در قسمت غربی تا مرکزی و روند شمال شرقی جنوب غربی در قسمت انتهای شرقی امتداد یافته و دارای ۶۵ کیلومتر طول و بطور متوسط ۷ کیلومتر عرض می باشد. در ادامه مخزن های آسماری، بنگستان و خامی میدان مارون شرح داده خواهد شد.

### ۳. مخزن آسماری

مخزن آسماری میدان نفتی مارون یکی از مخازن بسیار بزرگ ایران در فاصله ۴۵ کیلومتری جنوب شرقی شهرستان اهواز واقع و دارای ۶۵ کیلومتر طول و ۷ کیلومتر عرض میباشد. این مخزن نفتی به عنوان مخزن اصلی و عمده میدان مارون میباشد. حفاری اولین چاه در سال ۱۳۴۲ و بهره برداری از آن در سال ۱۳۴۵ آغاز و به تدریج تولید افزایش یافت. تاکنون تعداد ۳۵۳ حلقه چاه در این مخزن، حفاری و از مجموع ۲۰۰ حلقه چاه فعال، روزانه حدود ۴۱۷ هزار بشکه نفت تولید میشود. (در حدود ۵۰ حلقه چاه از کل چاه های حفاری شده در این مخزن، در محدوده عملیاتی مارون ۲ متعلق به شرکت بهره برداری نفت و گاز آغاچاری می باشد) به منظور تثبیت فشار مخزن و جلوگیری از هرز رفت نفت و در نهایت افزایش برداشت نهایی، روزانه حدود ۹۵۰ میلیون فوت مکعب گاز از طریق ایستگاه تزریق گاز مارون به این مخزن تزریق می گردد.

### ۴. مخزن بنگستان

مخزن بنگستان میدان نفتی مارون در فاصله ۴۵ کیلومتری جنوب شرقی اهواز واقع شده است. مخزن بنگستان مارون، دارای ۶۳ کیلومتر طول و ۵ کیلومتر عرض می باشد. چاه شماره (۱) مخزن بنگستان میدان مارون در سال ۱۳۴۷ حفاری شد و بهره برداری از این مخزن، از سال ۱۳۵۲ آغاز گردید. تاکنون ۱۷ حلقه چاه نفت در مخزن بنگستان میدان نفتی مارون حفاری شده است و ظرفیت تولید نفت خام این مخزن به طور متوسط معادل ۱۸/۵۰۰ بشکه در روز برآورد می شود.

### ۵. مخزن خامی

مخزن خامی میدان نفتی مارون، در ۶۰ کیلومتری جنوب شرقی اهواز واقع شده است، که یکی از پُر فشارترین مخازن گازی ایران و از عمیق ترین مخازن گازی جهان بشمار می آید. در سال ۱۳۸۵ نخستین حلقه چاه بر روی این مخزن، که فشار آن حدود ۱۵ هزار پوند بر اینچ مربع (پام) با حرارت بالای ۳۰۰ درجه فارنهایت و فشار جریانی ۶ هزار پام بود، حفاری و در مدار تولید قرار



گرفت. تاکنون ۵ حلقه چاه در این مخزن حفاری شده، که از ۳ حلقه چاه فعال آن، تولید صورت میگیرد. حجم گاز در جای مخزن گازی خامی میدان مارون، معادل ۴۶۲/۱ تریلیون فوت مکعب و ذخیره قابل برداشت آن معادل ۱/۱۷۹ تریلیون فوت مکعب برآورد می شود.

#### ۶. سنگ شناسی سازند ها

سازندهای میدان مورد مطالعه شامل سازندهای آغاچاری، میشان، گچساران و آسماری می باشند.

جدول ۱- ترتیب سازند در چاه شماره (۱)

سازند	سر سازند(متر)
آغاچاری	۱۴۵
میشان	۲۴۸۰
گچساران	۲۷۶۰
آسماری	۳۵۰۶

چاه شماره (۱) در میدان مارون در سازند مخزنی آسماری از عمق ۳۵۰۶ تا عمق ۳۸۷۵ با داشتن نگارهای چاه و اطلاعات عملیاتی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است.

جدول ۲- ترتیب سازند در چاه شماره (۲)

سازند	سر سازند(متر)
آغاچاری	۱
میشان	۱۱۰۰
گچساران	۱۳۹۰
آسماری	۲۷۰۰

چاه شماره (۲) در میدان مارون در سازند مخزنی آسماری از عمق ۲۷۰۰ تا عمق ۳۲۳۲ با داشتن نگارهای چاه و اطلاعات عملیاتی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است.

اولین قدم برای ساخت مدل ژئومکانیکی انتخاب داده مناسب است. لذا لازم است در مورد انوا داده های موجود و کاربرد هر یک اطلاعات کافی وجود داشته باشد. مجموعه دادهای موردنیاز به منظور ساخت مدل ژئومکانیکی را می توان به طور خلاصه در جدول (۳) دسته بندی کرد [2].

جدول ۳- داده های مورد نیاز جهت ساخت مدل [2]

نام داده	نوع داده	پارامتر های قابل محاسبه
RHOB/RHOZ	نگار چگالی	تنش قائم
DTC/DTS	نگار صوتی	مقاومت سنگ و ویژگی های ارتجاعی
CGR	نگار پرتوی گاما	حجم شیل
NPHI	نگار تخلخل نوترونی	تخلخل
PEF	نگار جذب فوتوالکتریک	سنگ شناسی سازند
LOT/XLOT/Mini frac Tests	آزمایش	تنش افقی حداقل
UCS/TCT	آزمایش	مقاومت سنگ بکر و ویژگی های ارتجاعی
FMI/UBMI/OBMI/Caliper	نگار تصویری	جهت داری و توزیع شکستگی ها جهت تعیین راستای تنش های اصلی
RFT,MDT,XPT	آزمایش	فشار منفذی

### ۶.۱ نگارهای چاه پیمایی

نگارهای چاه پیمایی ابزارهای مفیدی برای تعیین خصوصیات فیزیکی سازندها و لایه های زمین محسوب میشوند. این نگارها، اطلاعات ضروری را جهت ارزیابی هیدروکربن، نوع سنگ و خصوصیات سیال درون سازند در اختیار قرار می دهد. همچنین این نگارها در برنامه ریزی مراحل حفاری و تکمیل چاه نقش بسزایی خواهند داشت. دقت و قدرت تفکیک نگارهای چاه نسبت به داده های لرزهای بسیار بیشتر است. اما به این علت که در نگارهای چاه مقادیر به صورت نسبی از یک لایه اندازه گیری می شود، در تحلیل سنگ شناسی نیاز به داده های بیشتری می باشد [2]. در ادامه به برخی از نگارهای مورد استفاده در این تحقیق اشاره می شود.

### ۶.۲ نگار مقاومت ویژه<sup>۱</sup>

این نگار میزان مقاومت مواد در برابر جریان الکتریسیته را نشان می دهد. مقاومت ویژه تابعی از شوری آب سازند، تخلخل موثر و مقدار هیدروکربن هایی که در فضای منفذ به تله افتاده است. همچنین اندازه گیری های مقاومت ویژه به هندسه منفذ، تنش سازند، ترکیب سنگ، سیالات میان روزنه ای و دما وابسته است.

### ۶,۳ نگار پرتو گاما

نگار پرتو گاما مقدار رادیو اکتیویته طبیعی لایه های زمین در عمق های مختلف را اندازه گیری میکند. رادیواکتیویته طبیعی، متلاشی شدن و تبدیل خود به خودی اتم های بعضی از ایزوتوپ های مشخص به ایزوتوپ های دیگر است. مواد رادیواکتیویته تمایل دارند در شیل جمع شوند، به همین دلیل شیل ها دارای رادیواکتیویته بالایی هستند. پرتوهای گاما از عناصر مختلف اورانیوم، توریم و پتاسیم ساطع می گردند. برحسب اندازه گیری های مختلف رادیواکتیویته گامای طبیعی، انواع نگارهای پرتو گاما به شرح زیر است:

- نگار پرتو گاما معروف به GR که پرتو گامای ساطع شده از سازند را به صورت کامل نمایش می دهد.
- نگار طیف سنج پرتو گاما معروف به SGR که نگاری مشابه نگار پرتو گامای کل (GR) تولید می کند.
- نگار گامای تصحیح شده (CGR) پرتو گامای ساطع شده از اورانیوم را فیلتر می کند. از این رو مقدار اندازه گیری شده پرتو رادیواکتیو گامای طبیعی توسط نگار CGR همیشه کمتر یا مساوی با مقدار بدست آمده از نگار SGR می باشد.

### ۶,۴ نگار صوتی<sup>۳</sup>

این نگار، سرعت انتشار امواج در درون سازند را اندازه گیری می کند و زمان عبور موج از داخل ضخامت معینی از آن سازند را برحسب میکروثانیه بر فوت نشان می دهد. این روش به چاه نگاری صوتی معروف است. سرعت صوت به نوع سیمان، بافت سنگ، دما و فشار و ماهیت سیالات موجود در خلل و فرج سنگ بستگی دارد. به طور کلی امواج صوتی به دو دسته تراکمی و برشی تقسیم بندی می شوند.

- امواج تراکمی؛ این امواج که به امواج فشاری نیز معروفند، نوع خاصی از امواج طولی می باشند. این موج که به موازات جهت جابجایی ذرات گسترش می یابد قادر به عبور از گازها، مایعات و جامدات می باشد.
- امواج برشی؛ این امواج نو خاصی از موج عرضی هستند و جهت انتشار آنها عمود بر جهت جابجایی ذرات می باشد. این امواج در مواد جامد انتشار می یابند و به این دلیل به همراه امواج تراکمی نقش قابل توجهی را در تعیین خصوصیات مکانیکی سنگ ایفا می کنند.

### ۶.۵ نگار نوترون<sup>۶</sup>

این نگار عمدتاً برای تعیین تخلخل سازند استفاده می‌شود. سازند تحت بمباران نوترونی قرار گرفته و پاسخ سازند نسبت به این بمباران نگاشته می‌شود. سپس از تعداد نوترون برگشتی تخلخل را حساب می‌کنند. ذرات نوترون در سازند با اتم‌های مواد تشکیل‌دهنده سازند و اتم‌های سیالات درون سازند برخورد می‌کنند و برحسب نو اتمی که نوترون برخورد می‌کند انرژی خود را از دست می‌دهد. هر چقدر نوترون‌های کمتری به گیرنده برسد تخلخل بیشتری را نشان می‌دهد [3].

### ۶.۶ نگار چگالی<sup>۷</sup>

ابزار اندازه‌گیری چگالی (جرم مخصوص) دارای چشمه تولید کننده اشعه گاما و آشکار گره‌های اشعه گاما می‌باشد که در هنگام نمودارگیری در مقابل سازند قرار می‌گیرد. اشعه‌های ارسال شده از چشمه با پدیده‌های پراکندگی کامپتون و جذب فوتوالکتریک به سازند برخورد می‌نمایند. این برخوردها در یک بازه زمانی مشخص گردیده و تعداد آنها برای محاسبه چگالی مورد استفاده قرار می‌گیرد [2].

### ۶.۷ نگار کالیپر<sup>۸</sup>

زمانی که چاه حفر می‌شود لازم است تا قطر و شکل واقعی آن مشخص شود. هرچه قطر چاه زیادتر باشد، حجم گل در اطراف سوند افزایش یافته و در نهایت تاثیر آن بر نگار بیشتر خواهد بود. در صورتی که قطر چاه از حدی بیشتر باشد، ممکن است هی پاسخی از سازند به گیرنده نرسد. اکثر شرکت‌های چاه پیمایی مقادیر حداکثر و حداقل قطر چاه را برای هر ابزار پیشنهاد کرده‌اند. اندازه‌گیری قطر چاه توسط ابزار کالیپر صورت می‌گیرد. یک ابزار کالیپر به طور ساده از دو بازو استفاده می‌کند که به صورت قرینه در دو سوی ابزار واقع شده‌اند. بازوها به یک ولت متر متصل بوده و تغییر در قطر چاه که باعث باز و بسته شدن بازوها می‌شود در ولت متر منعکس می‌شود. این ابزار در شکل ۴ بازویی نیز کاربرد گسترده‌ای دارند [3].

### ۷. تعیین پارامترهای ژئومکانیکی سنگ

پارامترهای ژئومکانیکی از قبیل ضرایب الاستیک، مقاومت سنگ، فشار منفذی و تنش‌های برجا نقشی اساسی را در روش‌های ارزیابی بهبود مخازن از قبیل پایداری چاه، تعیین میزان تولید ماسه، شکاف هیدرولیکی و غیره ایفا می‌کنند با این وجود، از این پارامترها در عملیات حفاری و تخمین نرخ نفوذ و قابلیت حفاری کمتر استفاده شده است. پس از آماده‌سازی داده‌های اولیه، نوبت

6Neutron Log

7Density Log

8Calpier Log

به محاسبه پارامترهای مکانیک سنگی فرا می رسد. انجام مطالعات آزمایشگاهی و اندازه گیری مستقیم، مطمئن ترین راه برای تعیین خواص سنگ است؛ اما به علت در دسترس نبودن مغزه های حفاری به خصوص در صنعت نفت، استفاده و گاهی تکیه به نتایج به دست آمده از روابط تجربی دینامیکی تنها راه تخمین خواص سنگ می باشد. از ویژگی های روابط تجربی می توان به ارزان بودن و پیوستگی داده ها در سرتاسر مخزن اشاره نمود [4]. در این بخش ابتدا به معرفی روابط تجربی موجود جهت محاسبه هر یک از پارامترها پرداخته و سپس نتایج محاسبات انجام شده برای چاه های مورد مطالعه نشان داده می شود.

#### ۸. تعیین پارامترهای مکانیکی سنگ با استفاده از آزمایش روی مغزه

آزمایش مقاومت فشاری تک محوره سنگ به عنوان یک آزمایش استاندارد بر روی یک نمونه استوانه ای شکل با نسبت طول به قطر معین می باشد که شرایط آن در استانداردهای ISRM آورده شده است. با انجام این آزمایش که بر روی مغزه بدست آمده از درون چاه صورت میگیرد، مقاومت فشاری تک محوره و ثابت های ارتجاعی یعنی مدول یانگ و ضریب پواسون بدست می آیند. روش آزمایشگاهی دقیق ترین روش برای تعیین این قبیل پارامترها است ولی دو نقص عمده دارد: تعداد مغزه های مورد آزمایش نسبت به طول چاه بسیار کم است و داده های ناپیوسته ای از خصوصیات سنگ در طول چاه به دست می آید. دستیابی به مغزه در صنعت نفت و گاز مشکل است. لذا انجام آزمون آزمایشگاهی در مقیاس وسیع امکانپذیر نیست و فقط میتوان داده های تخمین زده شده توسط روش های دیگر را با آن مقایسه و صحت آن را بررسی کرد.

#### ۹. تخمین پارامترهای مکانیکی سنگ با استفاده از داده های نگارها

در مواردی که در مخزن نمونه ای برای آزمون های آزمایشگاهی در دسترس نیست برای تعیین ویژگی های ژئومکانیکی از روابط تجربی استفاده می شود. این روابط تجربی ارتباط میان پارامترهای ژئومکانیکی و داده های بدست آمده از نگارهای صوتی، چگالی، تخلخل و گاما را برقرار میکند. در شرایطی که مغزه در دسترس نیست، استفاده از برخی از این روابط اغلب تنها راه تخمین ویژگی های ژئومکانیکی در بسیاری از موقعیت ها است.

##### ۹.۱ پارامترهای الاستیک

خصوصیات الاستیک سنگ شامل مدول یانگ، مدول برشی، مدول حجمی، نسبت پواسون و ثابت لامه می باشد که از طریق نگارهای چگالی و صوتی فشاری و برشی قابل تخمین می باشد [5]. روابط مربوط به این خصوصیات در جدول ۴ آورده شده است. باید توجه داشت که با استفاده از این روابط پارامترهای دینامیکی سنگ بدست می آید که مقادیر آن از پارامترهای استاتیکی بیشتر است [5]. در این روابط واحد چگالی  $\text{kg/m}^3$  و واحد سرعت موج صوتی  $\text{m/s}$  می باشد.

جدول ۴- خصوصیات الاستیک دینامیکی سنگ [6].

شماره رابطه	پارامتر الاستیک	واحد	رابطه تجربی
۱	مدول یانگ	پاسکال	$E_{dyn} = \rho v_s^2 \left( \frac{3v_p^2 - 4v_s^2}{v_p^2 - v_s^2} \right)$
۲	مدول برشی	پاسکال	$G_{dyn} = \rho V_s^2$
۳	مدول حجمی	پاسکال	$k_{dyn} = \rho (v_p^2 - \frac{4}{3} v_s^2)$
۴	ثابت لامه	پاسکال	$\lambda_{dyn} = \rho (v_p^2 - 2v_s^2)$
۵	نسبت پواسون	-	$\nu_{dyn} = \frac{v_p^2 - 2k^2}{2(v_p^2 - v_s^2)}$

\*ثابت لامه ضریبی است که تردی یک سنگ را مشخص میکند [6].

اختلاف در حالت استاتیکی و دینامیکی ناشی از ساختار فیزیکی و بافت ناهمگن سنگ ها میباشد. به دلیل مشکلاتی که در تهیه و کمبود مغزه وجود دارد، روابط تجربی فراوانی برای تبدیل مقادیر دینامیکی به استاتیکی وجود دارد. این روابط برای مناطق خاص، مطابق با لیتولوژی و شرایط منطقه تهیه شده است. همچنین روابط متعددی جهت تبدیل خصوصیات الاستیک دینامیکی سنگ به خصوصیات استاتیکی آن وجود دارد که هر یک مربوط به منطقه خاصی میباشد. در روابطی که در ادامه آورده شده است، واحد مدول الاستیک می باشد.

عیسی و کزی رابطه زیر را برای تبدیل مدول یانگ دینامیکی به مدول یانگ استاتیکی در سنگ آهک پیشنهاد کردند [7].

(۱)

$$E_{sta} = 0.02 + 0.77E_d$$

فجایر و همکاران نیز رابطه زیر را برای سنگهای آهکی توصیه کردند [5].

(۲)

$$E_{sta} = 0.18E_{dyn}^2 + 0.422E_d$$

افسری و<sup>۱</sup>همکاران [8] از رابطه زیر جهت تخمین مدول یانگ استاتیک سنگ در مخازن کربناته در ایران استفاده کردند:

(۳)

$$E_{sta} = 0.4145E_{dyn} - 1.0593$$

با توجه به عمومیت استفاده از رابطه ۳ در مخازن کربناته ایران، از این رابطه جهت تخمین مدول یانگ استاتیک سنگ مخزن استفاده گردید. همچنین جهت تخمین پارامترهای استاتیکی مدول های برشی و حجمی و ثابت لامه از روابط استفاده می شود [9].

(۴)

$$G_{sta} = \frac{E_{sta}}{2(1 + \nu_{sta})}$$

(۵)

$$k_{sta} = \frac{E_{sta}}{3(1 - 2\nu_{sta})}$$

(۶)

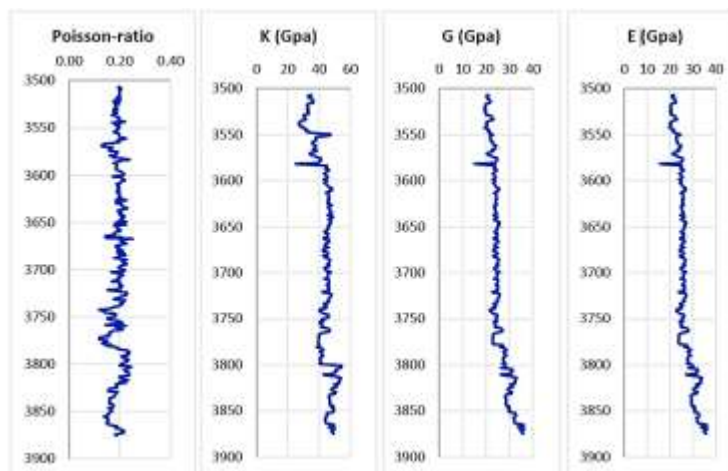
$$\lambda_{sta} = \frac{E_{sta}\nu_{sta}}{(1 + \nu_{sta})(1 - 2\nu_{sta})}$$

ضریب پواسون از عوامل مهم در مدلسازی ژئومکانیکی و خصوصا در تخمین فشار شکست سازند است. این ضریب یکی از ضرایب الاستیک و طبق تعریف، نسبت تغییر شکل عرضی به تغییر شکل طولی در اثر اعمال تنش به جسم است. رابطه زیر برای تبدیل نسبت پواسون دینامیکی به استاتیک استفاده می شود:

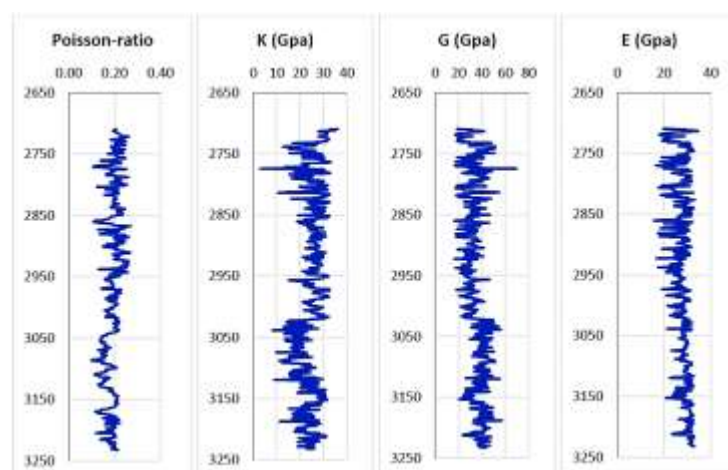
(۷)

$$\nu_{sta} = 0.7\nu_{dyn}$$

نتایج مدلسازی ژئومکانیکی در قالب نگاره های مختلف با استفاده از نرم افزار (IP) ارائه شده است. شکل (۱) و (۲) نمودار تغییرات مدول الاستیک چاه های شماره (۱) و (۲) نشان داده شده است.



شکل ۱- تغییرات الاستیک چاه شماره (۱)



شکل ۲- تغییرات الاستیک چاه شماره (۲)

## ۹.۲ مقاومت سنگ

در تخمین مقاومت فشاری تک محوره از داده های نگارها، عموماً از سه نو داده های بدست آمده از نگارهای صوتی، نوترون و چگالی استفاده می شود. در همین رابطه مقاومت فشاری تک محوره بدست آمده به سه دسته کلی تقسیم میشود [10].

الف) مقاومت فشاری تک محوره بدست آمده از داده های صوتی

ب) مقاومت فشاری بدست آمده از داده های تخلخل

ج) مقاومت فشاری به دست آمده از داده های مدول الاستیسیته

با توجه به تقسیم بندی فوق، چاه های مورد مطالعه مورد بررسی قرار گرفت و نمودارهای مقاومت فشاری تک محوره آنها

ترسیم گردید.



### ۱۰. مقاومت فشاری تک محوره بدست آمده از داده های صوتی

زمان سیر و یا موج فشاری در سنگ یکی از مهم ترین پارامترهایی است که با استفاده از آن میتوان مقاومت فشاری را تخمین زد. دلیل این امر آن است که هرچه ماده یا سنگ مورد نظر دارای شکستگی بیشتری باشد و یا مواد تشکیل دهنده آن دارای تراکم کمتری باشند سرعت امواج صوتی کاهش می یابد. بدین ترتیب سرعت امواج صوتی می تواند بیانگر خصوصیات فیزیکی یک سنگ باشد. در این بررسی با توجه به این که سازندهای مورد مطالعه از نوع کربناته می باشند از روابط حاکم بر این نواز سنگ ها استفاده شده است. روابط تجربی موجود با توجه به مشابهت نزدیک با منطقه مورد مطالعه در برآورده شده است. در این روابط سرعت موج فشاری برحسب km/s، تغییرات زمان موج فشاری برحسب US/Ft و مقاومت فشاری تک محوره سنگ برحسب MPa می باشند [11].

جدول ۵- روابط تجربی جهت محاسبه مقاومت فشاری تک محوره سنگ بر اساس داده های صوتی

شماره رابطه	رابطه مقاومت فشاری تک محوره	حوضه کاربرد	مرجع
۱	$USC = \frac{(7682)^{1.82}}{145 \Delta t}$	سنگ آهک و دولومیت	(Chandong Chang et al, 2006)
۲	$USC = \frac{(10^{(2.44 + (\frac{109.14}{\Delta t}))})}{145}$	سنگ های کربناته	(Chandong Chang et al, 2006)
۳	$USC = 9.95 Vp^{1.21}$	سنگ آهک، مارن، دولومیت، ماسه سنگ، دیاباز، سرپانتین، هماتیت و توف	(Christars et al, 1997)
۴	$USC = 31.54Vp - 63.7$	سنگ های کربناته	(Yasar and Erdogan, 2004)
۵	$USC5 = 570.808e^{-0.0314t}$	سنگ های کربناته	(Amani and Shahbazi, 2013)

ذکر این نکته ضروری است که علاوه بر رابطه (۵) روابط (۲) و (۳) در جدول ۵ نیز در میدین نفتی کربناته حوضه جنوب غربی کشور کارایی مناسبی داشته اند [11].

### ۱۱. تخمین مقاومت فشاری تک محوره بر مبنای تخلخل

یکی دیگر از خواص مهم سنگ برای تخمین مقاومت فشاری تک محوره سنگ، تخلخل می باشد. افزایش تخلخل باعث کاهش مقاومت سنگ می گردد. البته این رابطه خطی نیست و با توجه به نوع سنگ تغییر میکند. سرعت انتشار امواج با افزایش روزنه داری کاهش می یابد و این پدیده هم در سنگ های خشک و هم در سنگ های اشباع صادق است. لذا ارتباط قوی بین سرعت امواج و تخلخل وجود دارد. از این رو یکی از بهترین پارامترهایی که می توان با استفاده از آن مقاومت فشاری تک محوره را تخمین زد، تخلخل می باشد [12].

روابط مختلفی جهت تخمین مقاومت فشاری تک محوره بر مبنای تخلخل ارائه شده است. در جدول روابطی که در حوضه سازندهای کربناته کارایی دارند آورده شده است. در روابط زیر تغییرات زمان موج فشاری برحسب  $Us/Ft$  و مقاومت فشاری تک محوره سنگ برحسب  $MPa$  می باشد.

جدول ۶- روابط تجربی جهت تخمین مقاومت فشاری تک محوره براساس تخلخل سنگ

رابطه	رابطه مقاومت فشاری تک محوره سنگ	حوضه کاربرد	مرجع
۱	$USC = 143e^{(-6.95\phi)}$	سازند کربناته درخاورمیانه $0.05 < \phi < 0.2$ $30 < USC < 150$ MPa	(Chandong Chang et al, 2006)
۲	$USC = 135e^{(-4.8\phi)}$	سازند کربناته $0 < \phi < 0.2$ $10 < USC < 300$ MPa	(Chandong Chang et al, 2006)
۳	$USC = 194.4 - 0.6072\Delta t - 646.1\phi - 0.01644\Delta t^2 + 8.792(\phi \cdot \Delta t)$	سازند کربناته	(Amani and Shahbazi, 2013)

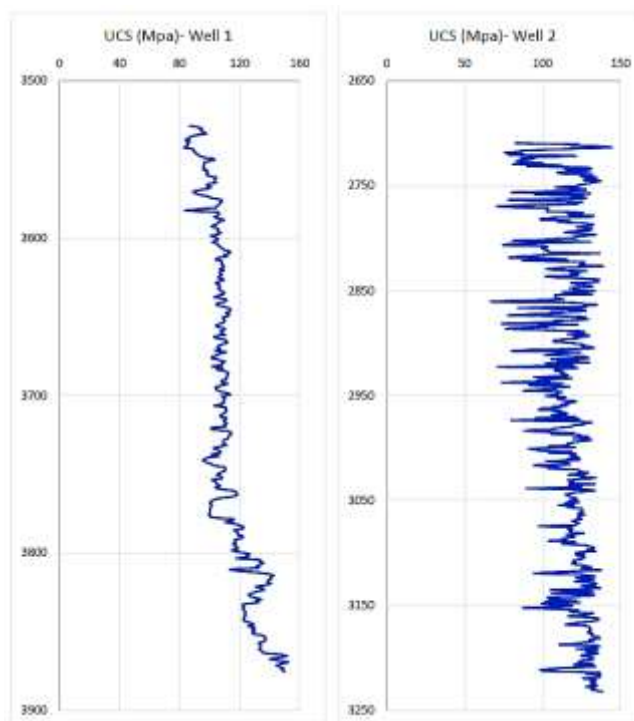
## ۱۲. تخمین مقاومت فشاری تک محوره بر مبنای مدول الاستیسیته

مدول الاستیسیته نیز یکی دیگر از پارامترهای شاخص خصوصیات سنگ می باشد که با مقاومت سنگ رابطه مستقیم دارد و میتوان آن را برای تخمین پارامترهایی همچون مقاومت سنگ استفاده نمود. البته این نکته قابل ذکر است که این پارامتر هم به صورت استاتیکی و هم به صورت دینامیکی قابل اندازه گیری می باشد. مدول استاتیکی که کمتر از مدول دینامیکی می باشد در روابط تجربی جهت تخمین مقاومت فشاری تک محوره سنگ کارایی دارد. روابط مناسب در سنگ های کربناته در جدول آورده شده است. در این روابط واحد مدول الاستیک (GPa) و واحد مقاومت فشاری تک محوره سنگ (MPa) می باشد.

جدول ۷- روابط تجربی جهت تخمین مقاومت فشاری تک محوره بر اساس مدول الاستیک

شماره معادله	رابطه مقاومت فشاری تک محوره سنگ	حوضه کاربرد	مرجع
۱	$USC = 13.8E_{dyn}^{0.51}$	سنگ آهک $10 < USC < 300$	(Chandong Chang et al, 2006)
۲	$USC = 25.1E_{dyn}^{0.34}$	دولومیت $60 < USC < 100$	(Chandong Chang et al, 2006)
۳	$USC = 2.28 + 4.1089E_{sta}$	سنگ های کربناته ایران که گاهها شامل ورقه هایی از شیل می باشند.	(Afsari, 2010)

همانطور که در جدول ذکر شد، رابطه (۳) در حوضه سازندهای کربناته در جنوب غربی ایران نسبت به بقیه روابط کارایی خوبی داشته است. به همین دلیل در این پژوهش از رابطه (۳) برای محاسبه مقاومت فشاری تک محوری استفاده شده است، زیرا تخمین بهتری نسبت به روابط موجود ارائه داده است. در شکل زیر نمودار مقاومت فشاری تک محوره در چاه شماره (۱) و (۲) نشان داده شده است.



شکل ۳- مقاومت فشاری تک محوری چاه های شماره (۱) و (۲)

مقاومت کششی مطابق رابطه ی (۸) و چقرمگی ترک که نشان دهنده ی مقاومت سنگ در برابر گسترش تر میباشد با استفاده از رابطه (۹) می تواند حاصل گردد [13].

در رابطه (۸) و (۹)،  $K_k$  چقرمگی ترک برحسب  $MPa\sqrt{m}$ ،  $T$  مقاومت کششی برحسب  $MPa$  و مقاومت فشاری تکمحوره سنگ برحسب  $MPa$  می باشد.

$$T = 0.1 \times UCS \quad (۸)$$

$$K_k = 0.271 + (0.107 \times T) \quad (۹)$$

### ۱۳. زاویه اصطکاک داخلی

زاویه اصطکاک داخلی سنگ ارتباط تنگاتنگی با پارامترهای فیزیکی سنگ دارد. این پارامتر از ساختارهای مکانیکی سنگ در ابعاد کوچک همانند صلیبت سنگ که به میزان زیادی به تخلخل و نوع سیمان سنگ بستگی دارد، تاثیر می پذیرد.

برخی تحقیقات نیز نشان داده اند که با توجه به افزایش مدول یانگ در شیل، زاویه اصطکاک داخلی آن نیز افزایش می یابد. بدین ترتیب برآورد این پارامتر نسبتاً پیچیده در کاربردهای ژئومکانیکی همانند پایداری چاه مفید خواهد بود. روابط تجربی محدودی در

راستای تخمین این پارامتر ارائه گردیدند که عموماً در شیل ها کاربرد دارند [14]. غلامی و همکاران از رابطه زیر جهت تخمین این پارامتر در سازندهای کربناته ایران استفاده کردند [11].

(۱۰)

$$\phi = 26.5 - 37.4(1 - \text{NPHI} - V_{\text{shale}}) + 62.1(1 - \text{NPHI} - V_{\text{shale}})$$

در این رابطه  $V_{\text{shale}}$  کسری از حجم شیل موجود در سنگ مخزن است که در اعماق بیشتر از ۸۰۰۰ فوت طبق رابطه زیر تعریف می شود:

(۱۱)

$$V_{\text{shale}} = \frac{GR - GR_{\text{min}}}{GR_{\text{max}} - GR_{\text{min}}}$$

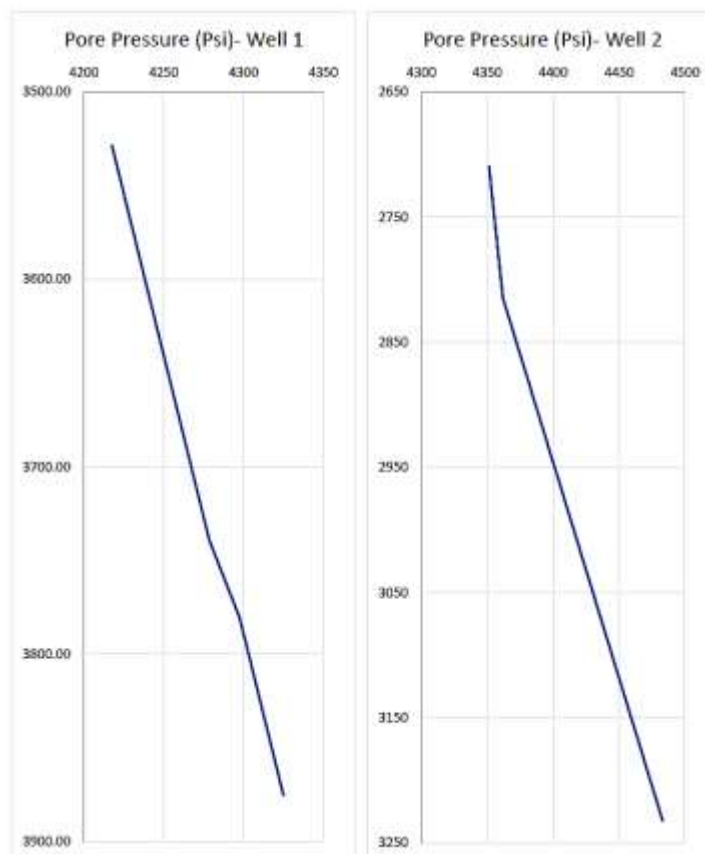
در این رابطه  $GR_{\text{min}}$  قرائت نگار پرتو گاما در ناحیه ماسه تمیز (بدون شیل) و  $GR_{\text{max}}$  قرائت نگار پرتوزا در ناحیه شیل است (۱۳۸۹).

#### ۱۴. تخمین فشار منفذی

فشار منفذی، به فشار سیال موجود در تخلخل سنگ اطلاق می گردد [15]. لغت نامه نفتی شلومبرگر از فشار منفذی با نام های فشار مخزن و یا فشار همه جانبه نیز یاد کرده است. بسته به میزان نفوذپذیری و تخلخل سنگ، فشار منفذی تغییر می کند. در سازندهای شیلی به دلیل مؤثر نبودن نو تخلخل، سیال منفذی درون فضای داخلی سنگ محبوس گشته و لذا نمی تواند در اثر فشار ستون سنگی بالادست خود به حرکت درآید. در نتیجه فشار منفذی به طور غیرطبیعی در این نقاط افزایش پیدا میکند. فشار منفذی طبیعی یا همه جانبه، به فشار معادل ستون آب بالادست تا سطح ایستابی گفته می شود [16].

تعیین مناسب فشار منفذی برای طراحی، کنترل و ایمنی چاه، حذف مشکلات عملیات حفاری و کاهش ریسک فنی و اقتصادی برنامه و توسعه مخازن ضروری است. در مناطقی که پیشینه اکتشافی و تولیدی دارند، مجموعه ای از اطلاعات که شامل اطلاعات لرزه ای، اطلاعات نگارهای متداول (صوتی، مقاومت ویژه، نوترون و چگالی سازند) و اطلاعات بدست آمده از اندازه گیریهای مستقیم (DST, MDT) و... می باشند، میتوانند برای تعیین فشار در چاههایی که قرار است حفاری شوند استفاده [17].

در این پژوهش با داشتن فشار سر چاه با استفاده از روش گرایان، فشار منفذی برای تمام طول چاه محاسبه شده است. گرایان نفت ۲۹۹psi/ft، گرایان آب ۴۶psi/ft، گرایان گاز ۱psi/ft. در نظر گرفته شده است. فشار منفذی مینا در چاه شماره (۱) در عمق ۳۳۵۰ از سطح دریا ۴۱۵۰ پوند بر این مربع، و فشار منفذی مینا در چاه شماره (۲) در عمق ۳۳۵۰ از سطح دریا ۴۵۰۰ پوند بر اینچ مربع اندازه گیری شده است. شکل (۴) تغییرات فشار منفذی بر حسب عمق را نشان می دهد.



شکل ۴- تغییرات فشار منفذی بر حسب عمق در چاه شماره (۱) و (۲)

### ۱۵. نتیجه گیری

با توجه به اهمیت بسیار بالای انرژی ویژه حفاری در ارزیابی عملکرد فرآیند حفاری، در این تحقیق تلاش شده تاثیر پارامترهای موثر عملیاتی و ژئومکانیکی بر روی انرژی ویژه حفاری مورد بررسی قرار گیرد. پس از معرفی میدان و توضیح مراحل و نحوه تهیه پارامترهای لازم جهت ساخت مدل سازی ژئومکانیکی یک بعدی، تخمین مقاومت فشاری تشکیل شد. سپس تحلیل برازشی بر روی هر یک از پارامترهای ژئومکانیکی انجام گرفت که در نهایت با استفاده ترکیب پارامترهای ژئومکانیکی باهم، ارتباط پارامترهای ژئومکانیکی با انرژی ویژه حفاری محاسبه شد.

پارامتر مقاومت فشاری تک محوری، زاویه اصطکاک داخلی و جریان سیال از جمله مهمترین پارامترهای موثر بر انرژی ویژه حفاری شناخته شدند. افزایش جریان سیال می تواند موجب بهبود عملکرد انتقال خرده های حفاری میشود در نتیجه انتقال انرژی بین مته و سنگ بهتر صورت می گیرد و انرژی کمتری برای حفاری نیاز دارد. چون اغلب پارامترهای ژئومکانیکی از موج صوتی تخمین زده می شود تعدادی از پارامترهای ژئومکانیکی با یکدیگر دارای هم خطی می باشند. پارامترهایی که دارای هم خطی بالا می باشند از مدل حذف شدند. به نظر میرسد با توجه به انجام آزمایشات مکانیکی سنگ و به دست آوردن مستقیم این پارامترها میتوان از پارامترهای بیشتری برای ارائه مدل استفاده کرد.

## ۱۶. منابع

- [۱]. رحیمی لرکی، ا.، عادل زاده، م. ر.، شهتا، ش. " بررسی نتایج اسید کاری چاههای نفتی آسماری میدان مارون با استفاده از آنالیز داده های چاه آزمایشی"، مجله تولید و اکتشاف ۵۹۶۲:۱۳۸۸.
- [2]. Pile.E, Johnson.D & Kathyryne. 2002. "well logging in nontechnical language." Penn well publishing company.
- [۳]. رحمانی، علی اکبر. فیزیک سنگ. تهران. شرکت ملی نفت ایران، ۱۳۸۹.
- [4]. Yale, D. P. 1994. "Static and Dynamic Rock Mechanical properties in the Hugoton and Panama fields, Kansas." Proceeding of SPE Mid-Continent Gas Symposium.
- [5]. Fjaer, E., Holt, R.M., Horsrud, P., Raaen, a M., Risnes, R., 2008. Petroleum Related Rock Mechanics, Marine Environmental Research. Elsevier.
- [6]. Crain, E.R. 2013, " Carin`s petrophysical handbook." siriuslot.
- [7]. Eissa. A, Kazi. A. 1988." Relation between statics and dynamic Young`s moduli of Rocks." Internatonal Journal of rock mechanics and mining Science and geomechanics abstracts: 479-482.
- [8]. Afsari.M, Amani.M, Karimi.H, and Yousefi.S. 2010. "using drilling and logging data for developing ID mechanical earth model for a mature oil field to predict and mitigate wellbore stability challenges." presentation at the CPS/SPE International Oil & Gas Conference and Exhibition. Beijing, China.
- [9]. Rasouli. V., Archer. S. 2012. "A Log Based Analysis to Estimate Mechanical Properties and Insitu Stresses in a Shale Gas Well in North Perth Basin." 1st International Conference on Petroleum and Mineral Resources Kurdistan, Iraq: University of Koya.
- [10]. Chandong Chang. Zoback. M. D, Khaksar. A. 2006." Emprical relations between rock strenght and physical properties in Sedimentray rocks." Journal.
- [11]. Gholami. R, Moradzadeha. A, Rasouli.V, Hanachi.J. 2014. practical applicationof failure criteria in detemining safe mud weight windows in drilling operations.Journal of rock mechanics and geotechnical engineering6;13-25.

- [12]. Weller, Mohamed A. Kassab and Andreas. 2013. " Porosity estimation from compressional wave velocity A study based on egyptian carbonate sample." Journal of earth science and engineering 3, :314-321.
- [13]. Sarmadivaleh, M. and Rasouli, V. 2010. "Simulation of hydraulic fracturing in tight formations." Australian Petroleum Production & Exploration Association, 581-591.
- [14]. Khaksar. A, Geoffrey Taylor. P, Fang. Zh, Kayes.T, Salazar. A, Rhaman.Kh. 2009."Rock strength from core and logs, where we stand and ways to go". EUROPEC/EAGE Conferece and exhibition. Amsterdam, Netherlands.
- [۱۵]. طاحونی .ش، مکانیک خاک، موسسه انتشارات پارس آیین، ۱۳۸۰.
- [۱۶]. صائمی .م، کریمی .غ. " تعییبی گرادیان فشار منفذی، فشار شکست و فشار روباره در یکی از میادین جنوب غرب ایران"، اولین کنفرانس و نمایشگاه تخصصی نفت، ۱۳۹۲.
- [17]. Zhang, Jincai. 2011. "Pore Pressure Prediction From WellLogs: Methods, Modifications, and New Approaches." Journal of Earth-Science Review 108: 50-63.



## مدل سازی هیبریدی شبکه عصبی - الگوریتم ژنتیک برای جداسازی پارافین های خطی و شاخه ای به وسیله فرآیند جذب به منظور ارتقای عدد اکتان بنزین

نیلوفر فتوره چی<sup>۱\*</sup>، زهرا مشایخی<sup>۲</sup>، سعید صادقپور گلوپیک<sup>۳</sup>، مجید معصومی<sup>۳</sup>

۱- عضو هیأت علمی پژوهشگاه توسعه فناوریهای فراورش و انتقال گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

۲- عضو هیأت علمی محیط زیست و بیوتکنولوژی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

۳- عضو هیأت علمی پژوهشگاه توسعه فناوریهای پالایش و فراورش نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: fatourehchin@ripi.ir

### چکیده:

روند تغییرات تکنولوژیکی تولید سوخت در جهت جلوگیری از آلودگیهای زیست محیطی در آب و خاک و هوا می باشد. پس از شناخت اثرات سمی و سرطان زائی ترکیبات آلی سرب، تولید ترکیبات مانند متیل ترشیاری بوتیل اتر به عنوان افزودنی برای بنزین های هیدروکربنی معمولی مطرح گردید. اینگونه ترکیبات (متیل ترشیاری بوتیل اتر) نیز به هر نحوی وارد محیط زیست انسان می گردند. در نتیجه توسعه فرآیندی جدید برای تولید بنزین با اکتان بالا از ترکیبات پیچیده مقطرهای سبک نفتی به اجرا درآمد. این روش مبتنی بر جداسازی آلکانهای خطی و شاخه ای C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> براساس خواص جذبی آنها، طول زنجیره و تعداد شاخه ها می باشد. در این پژوهش مدل شبکه عصبی هیبریدی بر مبنای داده های تجربی موجود در بانک اطلاعاتی، به عنوان مدلی جایگزین برای پیش بینی میزان جداسازی پارافینهای خطی و شاخه ای توسط فرآیند جذب استفاده شده است. دمای جذب، زمان جذب، عدد اکتان و چگالی هیدروکربنها به عنوان چهار پارامتر ورودی و همچنین نسبت غلظت پارافین خطی به کل به عنوان پارامتر خروجی شبکه عصبی در نظر گرفته شد. مدل شبکه عصبی با موفقیت توسط پایگاه داده آزمایشگاهی تعلیم داده شد و سپس به کمک داده های تست مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مدل سازی برای داده های تست نشان از موفقیت آمیز بودن مدل شبکه های عصبی در پیش بینی میزان جداسازی پارافینهای خطی از غیر خطی دارد از این رو مدل شبکه عصبی مصنوعی توسعه داده شده می تواند برای تعیین مطمئن C/C<sub>0</sub> در فرآیند جذب به کار رود. طبق نتایج به دست آمده برای داده تست، کمترین خطای میانگین مربعات، برابر با ۰/۰۵۱۸ بدست آمد. که این میزان رضایت بخش است. داده های مدل سازی با داده های تجربی مقایسه گردید و ضریب رگرسیون برابر ۰/۹۹ حاکی از تطابق خوب نتایج تجربی و مدل سازی می باشد.

کلمات کلیدی: بنزین، عدد اکتان، الگوریتم ژنتیک، شبکه عصبی.

## Hybrid Neural Network-GA Modeling for Separation of Linear and Branched Paraffins by adsorption process for Gasoline Octane Number Improvement

Niloufar Fatourehchi<sup>1\*</sup>, Zahra Mashayekhi<sup>2</sup>, Saeed Sadeghpour Galooyak<sup>3</sup>, Majid Masoumi<sup>3</sup>

1. Gas Transportation and Processing Technology Development Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.
2. Environment and Biotechnology Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.
3. Petroleum Refining and Processing Technology Development Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: fatourehchin@ripi.ir

### **ABSTRACT**

*The procedure of Technological changes in Fuel production aims at preventing environmental pollutions in water, soil and air. After recognizing the toxic and carcinogenic effects of Lead organic compounds, production of compounds such as Methyl tertiary butyl ether as an additive to ordinary hydro carbonate gases was proposed. Such compounds (MTBE) find their ways into human environment through various ways. These materials are able to enter into water, soil and air due to relative steam pressure and partial dissolution in water and cause the pollution. As a result, development of a new process for producing gas with high octane from complex compounds of light petroleum distillates was initiated. This method is based on separating C5-C8 linear and branched alkanes according to their absorption properties, chain length and the number of branches.*

*In this study, the hybrid neural network model based on experimental data in the database has been used as an alternative model for predicting the separation rate of linear and branched paraffin through absorption process.*

*Absorption temperature, absorption time, hydrocarbons' octane number, and hydrocarbon density are considered as four input parameters, and the ratio of linear paraffin concentration to total (C/C0) as the output parameter of neural network. The neural network model was successfully generalized by experimental database and then was investigated with the help of test data. The results of modeling for the test data indicated the success of neural network model in predicting the rate of linear paraffin separation from non-linear ones. Therefore, the developed neural network model can be used for determining the C/C0 with confidence in absorption process.*

*According the obtained results for test data, the minimum mean squared error is 0/0518, which is a satisfactory measure. The model and experimental data were compared and regression coefficient 0.990 shows good matching between modeling results and experimental results.*

**Keywords:** Gasoline, Octane Number, Genetic algorithm, Neural network

## ۱. مقدمه

بطوریکه می‌دانید روند تغییرات تکنولوژیکی تولید سوخت در جهت جلوگیری از آلودگیهای زیست محیطی در آب و خاک و هوا می‌باشد. پس از شناخت اثرات سمی و سرطانزائی ترکیبات آلی سرب، تولید ترکیبات غیر سمی و غیر سرطانزا به عنوان افزایشنده عدد اکتان بنزین مورد توجه قرار گرفت و به علت عدد اکتان پایین مخلوطهای هیدروکربن‌ها، تولید ترکیبات اکسیژن‌دار مانند متیل ترشری بوتیل اتر به عنوان افزودنی برای بنزین‌های هیدروکربنی معمولی مطرح گردید. به طور خاص در مورد بنزین، کیفیت احتراق توسط عدد اکتان (ON) اندازه‌گیری می‌شود. هرگاه عدد اکتان بالا باشد احتراق به جای آن که حالت ضربه‌ای داشته باشد در قالب انفجارهایی ملایم و بدون ضربه رخ داده و عملکرد موتور بهبود می‌یابد.

علاوه بر مسائل مذکور آلودگیهای زیست محیطی ناشی از مصرف هیدروکربن‌ها و یا ترکیبات اکسیژن‌دار آنها به عنوان سوخت است. زیرا این‌گونه ترکیبات به هر نحوی وارد محیط زیست گردند به علت فشار بخار نسبی و انحلال نسبی در آب قادرند در آب و خاک و هوا وارد شوند و آلودگی را ایجاد نمایند. علاوه بر آن از سوختن آنها گازهای آلوده کننده و خطرناک نظیر اکسیدهای کربن و اکسیدهای گوگرد و ازت تولید می‌شود که علاوه بر تخریب لایه اوزون، افزایش درجه حرارت جو کره زمین و نهایتاً نابودی زندگی را در این کره خاکی موجب می‌گردند. لذا بکارگیری هرگونه اسکلت هیدروکربنی و یا مشتقات آنها ما را با این خطرات مواجه می‌سازد.

در سه دهه گذشته بحث بر سر تولید سوختی است که کمتر آلودگی ایجاد نماید و اقتصادی‌تر باشد. مثلاً استفاده از ترکیبات اکسیژن‌دار نظیر اترها، الکل‌ها، استرها و ... از مزایای برتری هنگام سوختن برخوردارند و انتخاب هریک از آنها تابع ویژگیهای برتر (فراریت کمتر، انحلال در آب کمتر و ...) و یا عدد اکتان بالاتر، سهولت دسترسی و حمل و نقل و اقتصاد تولید آن می‌باشد، ضمن اینکه اثرات سمی و سرطانزائی نداشته و آلودگیهای زیست محیطی کمتری را دامن زند. از میان استرهای مطرحه ETBE و از میان الکلها، اتانول از ویژگیهای نسبی برتری برخوردارند و از میان هیدروکربنها ایزواکتان مشخصات برتری را نشان می‌دهد. اتانول چه مستقیماً و چه به صورت مخلوط با بنزین‌های معمولی تا ۴۵٪ وزنی در حال حاضر نیز در برخی کشورها مورد استفاده قرار می‌گیرد.

خارج از منابع سوخت هیدروکربنی، سوخت دیگری به نام هیدروژن که به هیچ وجه آلودگی زیست محیطی، سمی و سرطانزائی ندارد نیز در دنیا مطرح می‌باشد و یا پژوهش در جهت استفاده از پیل‌های اتمی و ... نیز در دنیا مورد بررسی است. آنچه مهم است هیدروژن علاوه بر تولید انرژی در سطح بالاتر، محصول احتراق آن آب می‌باشد که نه تنها به هیچ گونه آلودگی زیست محیطی ندارد، بلکه به رفع آلودگی‌های زیست محیطی کمک مینماید. منتهی به کارگیری این تکنولوژی هنوز در سطح گسترده اقتصادی محسوب نمی‌گردد.

در ۲۰ سال گذشته برای بالا بردن عدد اکتان متیل ترشری بوتیل اتر به جای سرب در بنزین استفاده شده است. با این وجود، اخیرا به دلیل نگرانی درباره آلوده شدن منابع آب آشامیدنی بحث های زیادی پیرامون استفاده از این ماده صورت گرفته است که منجر به فراخوان برای محدود کردن استفاده از آن شده است [۱-۳].

فرآیند همپارش ترکیبی از ایزومرها (آلکان های خطی، آلکان های یک شاخه نظیر متیل و اتیل و آلکان های چند شاخه) تولید میکند که معمولا نیاز به جداسازی و بازسازی مولفه های ایزومر نشده دارد. از این رو پیدا کردن مواد با چنین توانایی جذبی که بتوان با آنها آلکان های با تعداد شاخه زیاد را به صورت منتخب از ترکیب جدا کرد و خود این مواد نیز قابلیت بازسازی ذاتی و استفاده مجدد داشته باشند، بسیار مطلوب می باشد. این غربال های مولکولی کربنی با پایه PVDC به دلیل توانایی جذب خوب و غربالگری مولکولی بین آلکان های خطی و شاخه ای، برای افزایش عدد اکتان به روش جداسازی امیدوارکننده به نظر می رسند [۴]. در نتیجه توسعه فرآیندی جدید برای تولید بنزین با اکتان بالا از ترکیبات پیچیده مقطرهای سبک نفتی به اجرا درآمد. این روش مبتنی بر جداسازی آلکان های خطی و شاخه ای C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> براساس خواص جذبی آنها، طول زنجیره و تعداد شاخه ها می باشد. طبق یک قاعده، چندشاخه بودن آلکان ها با بالا بودن اعداد اکتان رابطه دارد.

به دلیل پیچیدگی این شرایط کاری متعدد، این نیاز احساس می شود که مدل هایی ریاضی برحسب آزمایش توسعه داده شوند تا جهت گیری بهینه ای در مورد این فرآیندهای پیچیده داشته باشیم.

از این رو مدل هایی تجربی بر مبنای آموزش شبکه عصبی مصنوعی با داده های آزمایشگاهی حقیقی، به عنوان مدلی جایگزین برای جداسازی پارافین های خطی و شاخه ای توسط فرآیند جذب، پیشنهاد شدند. شبکه های عصبی مصنوعی عموما به عنوان ابزاری مناسب برای شبیه سازی دینامیکی شناخته می شوند و به عنوان ابزارهای محاسباتی کاربردی که مدل های پیچیده فیزیکی و ریاضی برای پایش فرآیند صنعتی در نظر نمی گیرند پیشنهاد داده شده اند.

در این مطالعه قرار است از روش های هوش مصنوعی مانند ترکیب شبکه عصبی مصنوعی با الگوریتم ژنتیک به توسعه یک مدل ریاضی جهت پیش بینی منحنی های پیشروی هیدروکربن ها در جدایش پارافین های شاخه ای و خطی توسط فرآیند جذب پردازیم. C/C<sub>0</sub> پارامتری است که قرار است توسط شبکه عصبی ترکیبی با الگوریتم ژنتیک مورد پیش بینی قرارگیرد. در واقع C/C<sub>0</sub> نسبت غلظت پارافین خطی به غلظت اولیه کل می باشد. دمای تجربی (T)، زمان جذب (t)، عدد اکتان (ON) و چگالی (ρ) هیدروکربن ها به عنوان متغیرهای ورودی شبکه عصبی در این مدلسازی لحاظ خواهند شد.

## ۲. مدلسازی

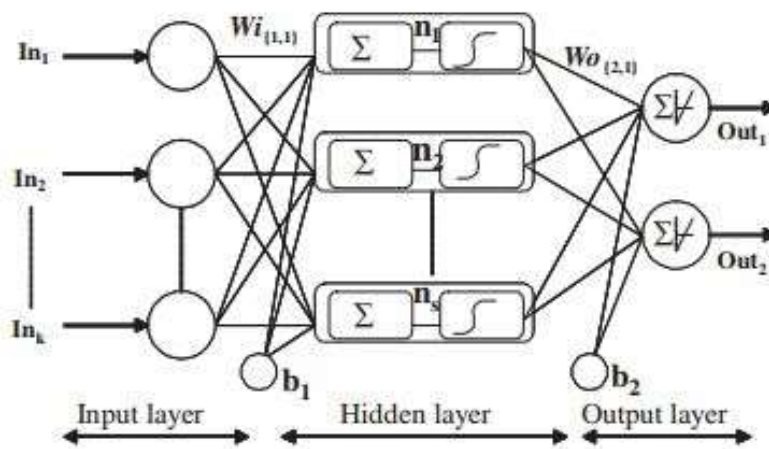
فرآیند جذب، چسبندگی مولکول های یک مخلوط در حالت گازی یا مایع به یک سطح جامد است. این فرآیند باعث تشکیل یک لایه نازک از ماده جذب شده روی سطح ماده جاذب می شود. در این پژوهش از نتایج آزمایشگاهی بدست آمده از کار لاردو و

همکارانش استفاده شده است. ماده جاذب استفاده شده یک غربال مولکولی کربنی (CMS) است که به دلیل داشتن ساختار متخلخل یکنواخت و ویژگی جذب گزینشی مناسب، برای سالها مورد توجه صنعت بوده است [۵-۶].

شبکه عصبی (ANN) یک پردازنده توزیع شده موازی انبوه است که گرایشی طبیعی برای یادگیری دانش آزمایشگاهی دارد و لذا کاربردهای مهندسی فراوانی دارد.

شبکه‌های عصبی مصنوعی می‌توانند برای حل کردن مسائل غیرخطی و چندمتغیره مرتبط با پدیده‌های پیچیده فیزیکی و شیمیایی که حل آنها توسط روش‌های متداول سخت بوده یا نیاز به شرایط آزمایشگاهی هزینه‌بر دارند، تعلیم ببینند. شبکه‌های عصبی مصنوعی از اجزای ساده‌ای تشکیل شده که به صورت موازی با یکدیگر عمل می‌کنند [۷-۸]. این اجزا از سیستم‌های عصبی بیولوژیکی الهام گرفته شده‌اند. مشابه طبیعت، یک تابع شبکه‌ای عمدتاً توسط ارتباطات بین نرون‌ها مشخص می‌شود. یک ساختار کلی شبکه عصبی مصنوعی با تعداد  $K$  ورودی در شکل ۱ نشان داده شده است. به هر ورودی ( $In_i$ ) یک ضریب وزنی مناسب ( $W_i$ ) اختصاص یافته است. مجموع وزن‌دار ورودی‌ها و بایاس  $b$  ورودی  $ns$  را برای تابع تبدیلی که خروجی را تولید می‌کند، فراهم می‌کند. ضرایبی که متناظر با لایه پنهان هستند به دو دسته ماتریس‌های وزنی  $W_i$  و بایاس‌ها  $b_1$  تقسیم می‌شوند.

نرون‌های لایه پنهان ممکن است از توابع تبدیل مشتق‌پذیر برای تولید خروجی خود استفاده کنند. در این پژوهش به ترتیب از یک تابع تبدیل سیگموئید تانزانت هایپربولیک (TANSIG) و یک تابع تبدیل خطی (PURELIN) برای  $f$  و  $g$  استفاده شده است.



شکل ۱. مدل محاسباتی شبکه عصبی.  $K$ : تعداد متغیرهای ورودی،  $In$ : متغیر ورودی،  $OUT$ :

متغیرهای خروجی، خطوط ضخیم وزنها و بایاسها

هدف از بکارگیری شبکه عصبی برآورده کردن یکی از خواسته‌های زیر در علوم و مهندسی است:

- ۱- تحلیل
- ۲- تصمیم‌گیری
- ۳- تخمین
- ۴- پیش‌بینی
- ۵- طراحی و ساخت.

لازم بذکر است در این پژوهش بیشتر بر روی مقوله تخمین و پیش بینی تاکید خواهد شد. بعنوان مثال یکی از مواردی که از شبکه های عصبی استفاده می شود تخمین و یا پیش بینی یک پارامتر خروجی ارزشمند در مطالعات آزمایشگاهی است (آنچه در این پژوهش به دنبال آن هستیم). در اغلب موارد پارامتر خروجی از چندین پارامتر ورودی متاثر است.

شبکه های عصبی مصنوعی به عنوان گونه ای از مدل های مبتنی بر هوش محاسباتی، از ساختار موازی محاسبات عصبی در مغز انسان الهام گرفته شده اند. ساختار کلی مدل شبکه عصبی مصنوعی توسط یک الگوریتم یا توسط اپراتور تعیین می شود. پارامترهای شبکه توسط الگوریتم های یادگیری و داده های تجربی به نحوی تنظیم می شوند که خطای خروجی را به حداقل برسانند. ساختار شبکه های عصبی امروزی، از لایه های نرونی تشکیل شده است. در چنین ساختاری، نرون ها علاوه بر آنکه در لایه خود به شکل محدودی به یکدیگر اتصال داده شده اند، از طریق اتصال بین لایه ها نیز به نرون های طبقات مجاور ارتباط داده می شوند. مدل های داده محور مانند شبکه عصبی بر اساس شرایط ورودی و خروجی سیستم ها یا به نوعی شرایط اولیه و نهایی، به تخمین متغیر مدنظر می پردازند.

مقایسه بین نتایج آزمایشگاهی و نتایج مدلسازی با اعمال پارامترهای تست آماری نظیر خطای میانگین مربعات (MSE)، میانگین خطای مطلق (MAE) و ضریب تعیین ( $R^2$ ) انجام گرفته است. تعریف موارد فوق بدین صورت است:

$$MSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (p_{sim,i} - p_{exp,i})^2}{n}} \quad (1)$$

$$MAE = \sum_{i=1}^n \frac{(p_{sim,i} - p_{exp,i})}{n} \quad (2)$$

$$\overline{p_{exp}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (p_{exp,i}) \quad (3)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (p_{sim,i} - p_{exp,i})^2}{\sum_{i=1}^n (p_{sim,i} - \overline{p_{exp}})^2} \quad (4)$$

$$MSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (p_{sim,i} - p_{exp,i})^2}{n}} \quad (5)$$

$$K_K = 0.271 + (0.107 \times T) \quad (6)$$

در روابط فوق،  $p_{sim,i}$  مقداری است که توسط شبکه عصبی تخمین زده می شود و  $p_{exp,i}$  مقدار آزمایشگاهی متغیر  $C/C_0$  است.

### ۳. نتایج

پایگاه داده که توسط لاردو و همکارانش گردآوری شده شامل مقادیر مختلف  $C/C_0$  است که از جداسازی پارافین‌های خطی و شاخه‌ای توسط فرآیند جذب به دست آمده است [۹]. مجموعه داده آزمایشگاهی به ازای پارامترهای مختلف فرآیند به دست آمده است:

دمای جذب (۱۷۵، ۲۰۰، ۲۲۵، ۳۰۰ و ۳۲۵)، زمان جذب (۴/۳۴-۸/۸۱ دقیقه)، عدد اکتان هیدروکربن‌ها در نمونه‌های نفتای مورد مطالعه (۱۰۰-۵۳) و چگالی هیدروکربنها (۶۴۹-۷۱۹ گرم بر لیتر). بنابراین، یک پایگاه داده با ۳۰۰ نمونه در دسترس بوده است. این تعداد داده برای تعلیم و تست کردن مدل شبکه عصبی کافی بودند. خلاصه‌ای از پارامترهای کاری در جدول زیر نشان داده شده‌اند.

جدول ۱- حدود تغییر متغیرهای ورودی و خروجی شبکه عصبی

متغیر	محدوده تغییر	واحد
متغیر ورودی		
دما	۱۷۵، ۲۰۰، ۲۲۵، ۳۰۰ و ۳۲۵	°C
زمان	۴/۸۱-۳۴/۸	دقیقه
عدد اکتان	۱۰۰-۵۳	بدون بعد
چگالی	۶۴۹-۷۱۹	g/L
متغیر خروجی		
$C/C_0$	۱۰-۰/۹۱	بدون بعد

مجموعه داده‌ها به صورت تصادفی به زیرمجموعه‌های تعلیم (۷۰٪)، صحت‌سنجی و تست (۳۰٪) تقسیم شدند. به دلیل آنکه تابع فعال‌سازی که در لایه پنهان استفاده شده سیگموئید است تمام نمونه‌ها باید در بازه ۰-۱ نرمالایز شوند [۹-]. از این رو تمام مجموعه داده‌های ورودی  $X_{i,Real}$  (از مجموعه‌های تعلیم، صحت‌سنجی و تست) به مقدار نرمالایز شده جدید  $X_{i,Norm}$  مطابق زیر مقیاس شدند.

$$X_{i,Norm} = 0.8 \times \left( \frac{X_{i,Real} - X_{\min}}{X_{\max} - X_{\min}} \right) + 0.1 \quad (7)$$

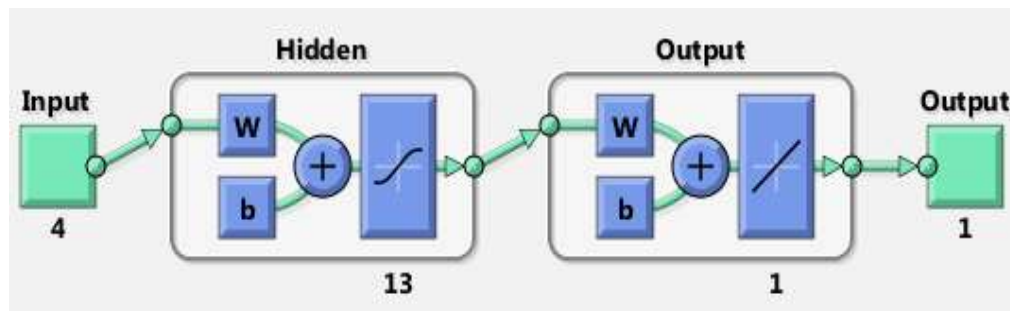
ساختارهای شبکه عصبی مصنوعی متفاوتی به منظور پیش‌بینی مطمئن  $C/C_0$  در جداسازی پارافین‌های خطی و غیرخطی در فرآیند جذب توسعه یافتند. مدل شبکه عصبی مصنوعی توسط یک لایه ورودی با چهار متغیر دمای آزمایشگاهی، زمان‌های جذب، عدد اکتان و چگالی، یک لایه پنهان و یک لایه خروجی با یک متغیر  $C/C_0$  با ساختارهای متفاوت (تعداد نرون‌های مختلف در لایه پنهان) مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج آن در جدول ۲ خلاصه شد. همانطور که از داده‌های آماری مشخص است بهترین ساختار، ساختار با ۱۳ نرون در لایه پنهان است که کمترین خطا در پیش‌بینی را دارد. نتایج عددی به دست آمده از مدل شبکه عصبی مصنوعی به صورت آماری با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شده است.

پارامتر پر کاربرد MSE مقدار اختلافها بین مقادیر پیش‌بینی شده توسط یک مدل و مقادیری که در واقعیت مشاهده شده‌اند را نشان می‌دهد. پارامتر MAE میانگین خطاهای مطلق محاسبه شده است که با استفاده از آن می‌توان پیش‌بینی‌های تخمینی یک متغیر را از مقدار حقیقی‌اش متمایز کرد. پارامتر  $R^2$  بیانگر شدت تناسب خطی تغییرپذیری در یک مجموعه داده است و اغلب به صورت عددی بین ۰ و ۱ مشاهده می‌شود و مقدار  $R^2$  نزدیک به ۱ نشان دهنده آن است که یک خط رگرسیون به خوبی آن داده‌ها را برازش میکند. جدول ۲ براساس تعاریف آماری بیان شده در بالا تشکیل شده است.

جدول ۲- تست‌های انجام شده با شبکه‌های عصبی مصنوعی با ساختارهای مختلف

ساختار	تابع انتقال	تکرار	MSE	MAE	$R^2$	بهترین معادله خط
۴-۰۵-۱	سیگموئید	۱۶	۰/۰۵۷۸	۰/۱۹۲۰	۰/۹۹۲	$Y = 0.981X + 0.094$
۴-۰۷-۱	سیگموئید	۲۱	۰/۰۵۶۰	۰/۱۹۹۷	۰/۹۹۲	$Y = 0.978X + 0.139$
۴-۰۹-۱	سیگموئید	۲۵	۰/۰۵۴۲	۰/۱۸۹۶	۰/۹۹۲	$Y = 0.966X + 0.188$
۴-۱۱-۱	سیگموئید	۱۳	۰/۰۵۶۰	۰/۱۹۱۰	۰/۹۹۲	$Y = 0.992X + 0.075$
۴-۱۳-۱	سیگموئید	۱۱	۰/۰۴۹۹	۰/۱۷۲۶	۰/۹۹۳	$Y = 0.991X + 0.067$
۴-۱۵-۱	سیگموئید	۱۱	۰/۰۵۳۲	۰/۱۸۹۱	۰/۹۹۲	$Y = 0.984X + 0.092$

در این جدول معماری و ساختار شبکه عصبی، تابع انتقال بین لایه‌ها، تعداد تکرار الگوریتم آموزش شبکه عصبی، مجموع مربعات خطا، میانگین خطای مطلق، ضریب رگرسیون و بهترین معادله خط رگرسیون عبوری داده شده است. بهترین ساختار بدست آمده از کار مدلسازی ساختار ۴-۱۳-۱ می‌باشد. این ساختار بدلیل کمترین خطای پیش‌بینی بعنوان ساختار بهینه انتخاب شد. بنابراین در ادامه نتایج مربوط به خروجی شبکه عصبی فقط برای این ساختار رسم خواهد شد.

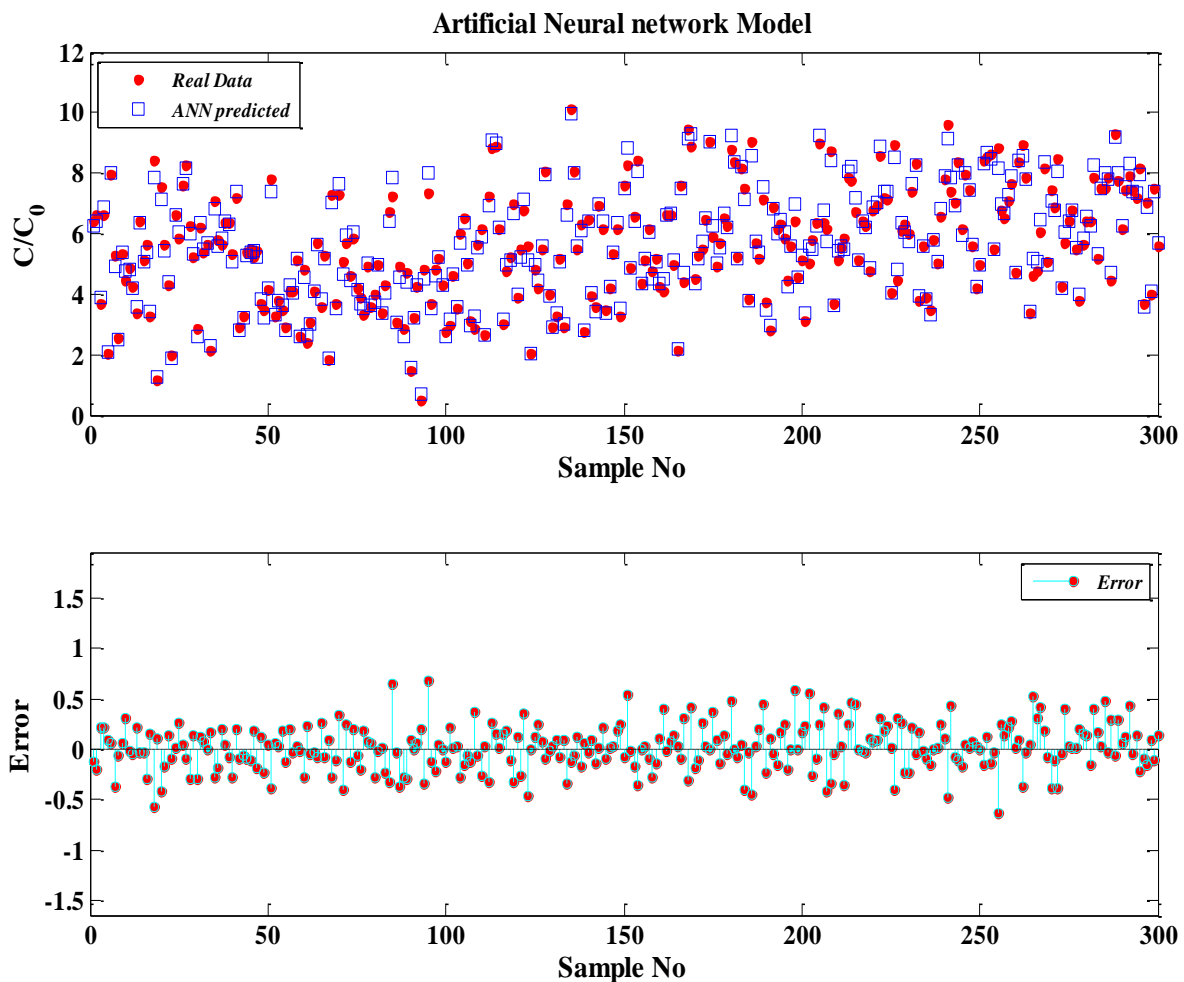


شکل ۲- ساختار ۴-۱۳-۱ به عنوان ساختار بهینه



در شکل ۳ نمودار نسبت غلظت برای ۳۰۰ داده های تجربی و داده های مدل سازی شده به کمک شبکه عصبی - الگوریتم ژنتیک رسم شده است. در این پژوهش از الگوریتم ژنتیک برای بهینه کردن مقادیر ماتریس وزن بین لایه ها و بایاس ها استفاده شده است. به عبارت دیگر تابع هدف مساله بهینه سازی مقدار  $MSE$  (مجموع مربعات خطا) می باشد. از الگوریتم ژنتیک برای به حداقل رساندن مقدار مجموع مربعات خطا استفاده شده است. (خطا = اختلاف مقادیر مدل و نتایج تجربی).

خروجی الگوریتم ژنتیک در اختیار شبکه عصبی قرار داده می شود تا مقادیر نهایی ماتریس وزن و بایاس مشخص شود. همانطور که مشاهده می کنید نتایج مدل سازی تطابق خوبی با نتایج تجربی نشان می دهد همچنین خطای مطلق نتایج تجربی و شبکه عصبی بصورت نمودار ساقه ای در ادامه آمده است. همانطور که مشاهده می کنید شبکه عصبی به خوبی قادر به پیش بینی مقادیر آزمایشگاهی است.



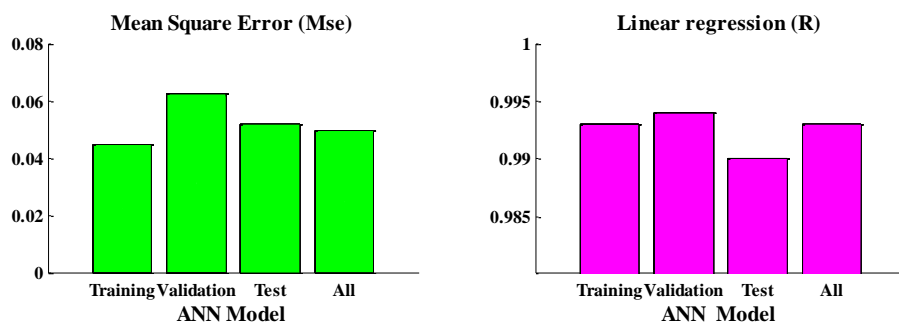
شکل ۳- مقایسه آماری بین  $C/C_0$  شبیه سازی شده (شبکه عصبی مصنوعی) و آزمایشگاهی به همراه خطای آن

در جدول ۳، مقادیر بهینه نهایی وزن و بایاس مربوط به شبکه عصبی مصنوعی آورده شده است.

جدول ۳- پارامترهای وزن و بایاس به دست آمده برای شبکه عصبی توسعه یافته با ساختار ۱-۱۳-۴

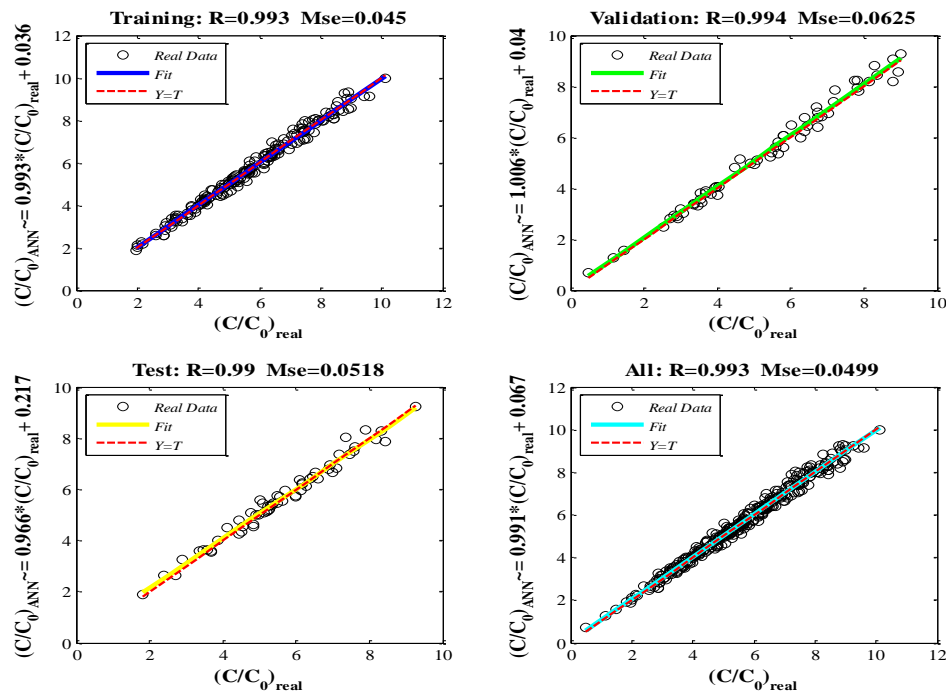
بایاس		وزن					تعداد نرون
		لایه خروجی	لایه پنهان				
			چگالی	عدد اکتان	زمان	دما	
b1	b2						
-۰/۰۳۲۴	-۱/۱۳۷۰۱	۰/۲۰۵۴۷۴۴	۰/۷۵۶۷۶۵	۰/۴۳۵۶۱۲۷	۰/۶۸۹۵	۰/۴۲۷۰۹۷۹	۱
	-۲/۲۳۰۳۰	-۰/۰۵۷۳۵۸۳	-۰/۰۱۶۳۸	۰/۳۹۶۸۴۵۲	۲/۰۵۷۳	۰/۳۴۹۰۹۱۰	۲
	۱/۷۳۶۰۵۶	۰/۰۲۲۹۶۲۳	-۰/۰۷۰۷۲۶	۲/۷۱۲۸۰۳۲	-۱/۰۵۸	۰/۴۳۸۰۴۱۷	۳
	-۰/۶۰۸۷۷	-۰/۰۶۷۸۸۰	۰/۰۹۰۹۸۳	-۰/۰۸۰۰۷۶۹	-۱/۸۸۴	۱/۷۴۳۵۵۸۱	۴
	-۰/۳۶۸۱۷	۰/۰۳۰۸۹۱۰	-۰/۲۷۴۸	-۱/۹۴۷۵۳۲۹	۱/۶۶۹۸	۱/۷۷۲۴۶۹۷	۵
	-۱/۱۵۹۹۹	۰/۰۴۹۱۷۱۵	-۱/۰۶۹۱۶	۳/۲۸۳۹۸۰۸	۱/۰۸۱۵	۱/۴۱۸۳۱۲۱	۶
	۰/۰۵۳۱۶۳	-۰/۶۸۵۲۱۷	-۰/۴۵۲۲۱	-۰/۳۱۶۵۶۱۶	-۰/۱۷۴	-۰/۳۴۴۱۱۷۵	۷
	۰/۵۶۵۲۱۱	۰/۰۸۴۴۷۵۷	۰/۷۵۹۷۰۵	۰/۲۰۶۰۸۶۳	۰/۸۶۸۴	-۰/۲۱۸۲۷۲	۸
	-۲/۲۹۰۱۹	-۰/۰۳۵۱۸۷۲	-۱/۶۳۴۷	۱/۲۶۰۸۵۹۸	۰/۳۹۳۷	-۱/۱۱۸۷۹۲	۹
	۱/۳۳۶۸۶۷	۰/۰۳۴۳۲۰۳۲	-۱/۲۹۹۵۷	۲/۶۷۹۰۴۴۶	۳/۰۶۱۸	۰/۶۵۵۷۰۵۹	۱۰
	۲/۷۸۴۶۵۵	۰/۰۶۸۴۶۱۶۰	-۰/۸۴۶۷۲	-۰/۴۹۱۵۸۸۹	-۲/۲۱۳	۰/۳۷۵۰۰۳۵	۱۱
	۲/۵۱۴۶۷۱	-۰/۰۷۱۹۲۲۲	-۱/۱۷۳۰۶	-۱/۰۸۶۰۲۱۱	-۱/۸۱۶	۱/۸۴۹۸۱۳۷	۱۲
	-۱/۹۰۱۴۲	-۰/۱۵۷۰۵۱۱	-۱/۱۸۳۹۶	-۱/۱۵۹۱۸۹۵	-۰/۶۸۱	-۰/۳۸۲۲۱۱	۱۳

در شکل ۴ مقدار خطا میانگین مربعات و همچنین ضریب همبستگی برای ساختار ۱-۱۳-۴ برای داده های آموزشی، تست، صحت سنجی و همچنین برای تمام داده رسم شده است. همانطور که مشاهده می کنید نتایج پیش بینی شده از ضریب همبستگی خوبی برخوردار هستند و میزان خطا برای هر سه دسته داده اندک و قابل قبول می باشد. همانطور که انتظار می رود خطای داده های آموزشی کمتر از بقیه ی داده هاست.



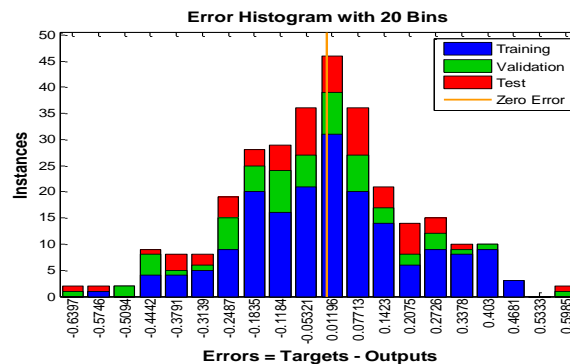
شکل ۴- نمودار میانگین مربعات خطا و همچنین ضریب همبستگی برای داده های آموزش، صحت سنجی، تست

در شکل ۵ منحنی رگرسیون برای داده های آموزشی و صحت سنجی و تست و کل داده ها رسم شده است. همچنین معادله بهترین خط عبوری نیز برای هر ۴ نمودار محاسبه شده و بر روی نمودارها نشان داده شده است (محور عمودی) ضریب همبستگی برای داده های تست مقدار قابل قبولی دارد که نشان دهنده پیش بینی صحیح شبکه عصبی می باشد.



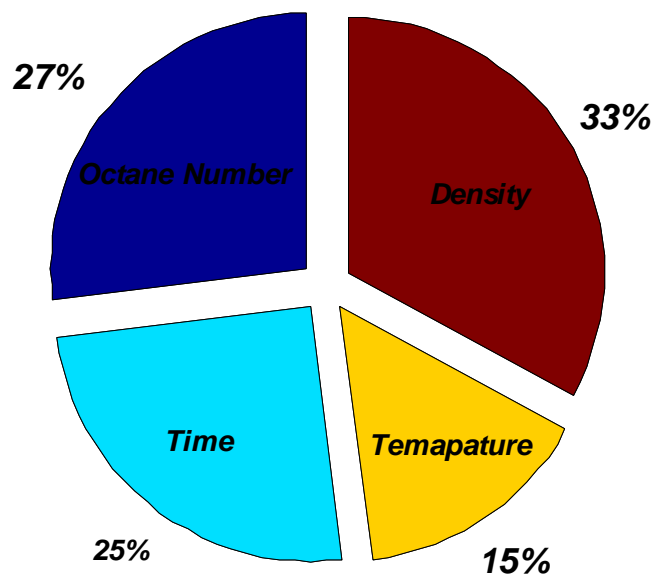
شکل ۵- نمودار رگرسیون به همراه معادله خط بهترین منحنی عبوری از بین داده ها برای داده های آموزشی، صحت سنجی و تست و کل

در شکل ۶، نمودار هیستوگرام خطای داده ها رسم شده است. خطای پیش بینی بر روی ۲۰ زیر بازه ی مختلف توزیع شده است که در هر زیر بازه فراوانی آن داده شده است. هر آنچه نمودار زنگوله متقارن تر باشد و فراوانی داده ها در مرکز بیشتر باشد. شبکه عصبی با دقت بیشتری خواهیم داشت (محور نارنجی = خطای صفر) همانطور که مشاهده می کنید اکثر داده ها در ناحیه خطای نزدیک به صفر توزیع شده اند.



شکل ۶- نمودار هیستوگرام خطای پیش بینی شبکه برای داده های آموزش، تست، صحت سنجی

به منظور ارزیابی اهمیت نسبی متغیرهای ورودی در مدل شبکه عصبی مصنوعی، معادله‌ای بر مبنای تفکیک وزن‌های ارتباطی پیشنهاد گردید. تصویر زیر اهمیت نسبی متغیرهای ورودی برای مدل شبکه عصبی مصنوعی را نشان می‌دهد. تمام متغیرها تاثیر زیادی روی مقادیر  $C/C_0$  دارند. با این وجود می‌توان مشاهده کرد که بیشترین سهم متعلق به چگالی با اهمیت نسبی  $۳۲\%/۵۹$  است که به عنوان تاثیرگذارترین پارامتر در سیستم جذب به نظر می‌رسد. دومین پارامتر بسیار تاثیرگذار عدد اکتان هیدروکربن‌ها با سهم  $۲۷\%/۱۲$  است، زمان جذب دارای سهم  $۲۴\%/۹۶$  و در نهایت دمای جذب دارای  $۱۵\%/۳۳$  تاثیر است. از نظر شیمیایی ذکر این نکته ضروری به نظر می‌رسد که اندازه مولکول نقشی اساسی در فرآیند جذب هیدروکربن‌ها دارد و این خود اهمیت چگالی و عدد اکتان در این تحلیل را توضیح می‌دهد، زیرا این دو کمیت توصیف‌کننده شکل و اندازه مولکول‌ها هستند.



شکل ۷- آنالیز حساست متغیرهای ورودی

#### ۴. بحث و نتیجه‌گیری

یک مدل شبکه عصبی جدید برای پیش‌بینی منحنی‌های پیشروی از روی متغیرهای آزمایشگاهی در یک فرآیند جذب توسعه داده شده است. این مدل شبکه عصبی مصنوعی تابعی از چهار پارامتر ورودی بوده و توانایی خوبی برای نتیجه‌گیری کلی از خود نشان می‌دهد. چهار پارامتر ورودی که برای تعیین غلظت در زمان  $t$  برحسب غلظت اولیه ( $C/C_0$ ) استفاده شده اند دمای آزمایشگاهی ( $T$ ), زمان‌های جذب ( $t$ ), عدد اکتان ( $ON$ ) و چگالی ( $\rho$ ) هیدروکربن‌ها هستند. مدل شبکه عصبی با موفقیت توسط پایگاه داده آزمایشگاهی تعلیم داده شد و توسط یک پایگاه داده آزمایشگاهی دیگر، بدون هیچ‌گونه جهت‌گیری و پیش‌فرض،

صحت‌سنجی شد (با توجه به دامنه تعلیم مشخص شده برای شرایط کاری، صحت  $C/C_0$  محاسبه شده توسط مقایسه آماری بین مقادیر اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده تأیید شد. از این رو مدل شبکه عصبی مصنوعی توسعه داده شده میتواند برای تعیین مطمئن  $C/C_0$  در فرآیند جذب به کار رود.

بنابراین مدل توسعه یافته شده می‌تواند برای دسته‌بندی منحنی‌های پیشروی هیدروکربن‌های نفتا در فرآیند جذب به کار برود و ممکن است قابلیت استفاده از سنسورهای هوشمند برای تعیین آنلاین کیفیت  $C/C_0$  در آزمایشگاه را فراهم سازد. با این حال دقت تعیین  $C/C_0$  ذاتا بستگی به دقت الگوهای تعلیم دارد که آن نیز بستگی به تعداد دفعات اندازه‌گیری پارامترهای آزمایشگاهی و کنترل کیفیتشان دارد. ایده اعمال شبکه عصبی مصنوعی برای تخمین زدن  $C/C_0$  ادعا ندارد که استفاده از مدل‌های ترموشیمیایی و فیزیک و شیمیایی را که به طور مداوم برای درک بهتر این پارامتر بنیادین فرآیند جذب در حال توسعه هستند، رفع می‌کند.

فرآیند یادگیری یک شبکه عصبی مصنوعی به طور معمول با تنظیم کردن وزن‌های ارتباطی بین نرون‌ها انجام می‌گیرد. شبکه‌های عصبی مصنوعی عموماً برای سوق دادن یک ورودی خاص برای پیش‌بینی یک خروجی مشخص (یا هدف خروجی) تعلیم داده می‌شوند. برای به حداقل رساندن تفاوت‌ها بین هدف خروجی (که از داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده) و خروجی پیش‌بینی شده یا شبیه‌سازی شده (تولید شده به وسیله فرآیند تنظیم وزن) الگوریتم‌های بهینه‌سازی پس انتشار استفاده شده‌اند. ما در این پژوهش قبل از بکارگیری الگوریتم‌های پس انتشار خطا، به کمک الگوریتم ژنتیک مقادیر وزن و بایاس‌ها را تنظیم کردیم خطای میانگین مربعات (MSE) با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی و پیش‌بینی‌های شبکه محاسبه شد. این محاسبه به عنوان معیار بهینه‌سازی برای کفایت مدل استفاده شده است. تمام محاسبات در نرم‌افزار ریاضیاتی متلب انجام گرفتند.

برای انتخاب بهترین الگوریتم تعلیم پس انتشار، چندین الگوریتم پس انتشار مورد مطالعه قرار گرفتند. از بین ساختارهای مختلف، ساختار ۴-۱۳-۱ به عنوان بهترین ساختار انتخاب شد. بهترین پیش‌بینی با استفاده از ترکیب الگوریتم ژنتیک و لوبنرگ-مارکووارت به دست آمد. میزان مربعات خطا و میزان میانگین خطای مطلق، ضریب رگرسیون خطی  $R^2$  و همچنین بهترین معادله خط رگرسیون به ترتیب  $0.0499$ ،  $0.1726$ ،  $0.993$  و  $Y = 0.991X + 0.067$  برای کل داده‌ها بدست آمد.

طبق نتایج به دست آمده برای داده‌های تست مقادیر کمترین خطای میانگین مربعات (MSE)، برابر با  $0.0518$  بدست آمد. که این مقادیر بدست آمده برای داده‌های تست رضایت بخش است. داده‌های  $C/C_{0Exp}$  آزمایشگاهی و  $C/C_{0ANN}$  شبیه‌سازی شده به طور رضایت‌بخش توسط مدل رگرسیون خطی مقایسه شدند و ضریب رگرسیون  $R^2 = 0.990$  به دست آمد.

## ۵. منابع

- [1]. Bárcia PS, Silva JAC, Rodrigues AE. (2007), “Multicomponent sorption of hexane isomers in zeolite BETA” American Institute of Chemical Engineers, 53, 1970–1981.
- [2]. Laredo GC, Meneses E, Castillo J, Marroquín JO, Jiménez-Cruz FJ. (2008), “Adsorption equilibrium and kinetics of branched octane isomers on a polyvinylidene chloride-based carbon molecular sieve” Energy Fuels, 22, 2641–2648.
- [3]. Laredo GC, Castillo J, Marroquin JO. (2012), “Dual-site Langmuir modeling of the liquid phase adsorption of linear and branched paraffins onto a PVDC carbon molecular sieve” Fuel, 102, 404–413.
- [4]. Ye Y, Ahn CC, Witham C, Fultz B, Liu J, Rinzler AG, et al. (1999) Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes. Applied Physics, 74, 2307.
- [5]. Ruthven DM. (1984) “Principles of adsorption and adsorption processes”. Wiley Interscience; USA.
- [6]. Speight JG. “The chemistry and technology of petroleum” (1991) Marcel Dekker Inc.; USA.
- [7]. Haykin S. (1999) “Neural networks”. Prentice Hall; USA.
- [8]. Demuth H, Beale M. (2007) “Neural network toolbox for Matlab, user’s guide” The MathWorks Inc, USA.
- [9]. Laredo GC, Cano JL, Castillo J, Hernández JA, Marroquín JO (2013) “Octane enhancement by the selective separation of branched and linear paraffins in naphthas using a PVDC-PVC carbon molecular sieve” Fuel, 117, 660–666.

## بررسی انواع کاتالیست های واحد ایزومریزاسیون

امیر صمیمی<sup>۱</sup>، سروش زرین آبادی<sup>۲\*</sup>، امیر حسین شهبازی کوتابی<sup>۱</sup>، علیرضا عظیمی<sup>۱</sup>، فاطمه میرزائی<sup>۱</sup>

۱- گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران.

۲- گروه مهندسی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: zarinabadi@yahoo.com

### چکیده:

هدف از این مطالعه بررسی انواع کاتالیست های واحد ایزومریزاسیون نفتای می باشد. با توجه به گسترش فرایندهای پالایشی و بنزین سازی در پالایشگاه های ایران و مستلزم شدن پالایشگاه ها به تولید سوخت پاک که از لحاظ زیست محیطی استانداردهای مورد نظر را داشته باشد، بررسی انواع کاتالیست های واحد ایزومریزاسیون نفتای سبک کمک شایانی به ارتقای تولید سوخت پاک در کشور و اقتصادی نمودن تولید این فرایند می نماید. ایزومریزاسیون نفتای سبک که عمدتاً تبدیل ترکیبات نرمال پنتان و نرمال هگزان به ترکیبات شاخه دار خود و مشتقات آن می باشد که با کاتالیست های کلره آمونیا و یا زئولیت در یک یا چند راکتور بستر ثابت انجام می گیرد. در این مقاله به شناسایی و بررسی انواع کاتالیست های مورد استفاده در این واحد پرداخته شده است.

کلمات کلیدی: کاتالیست، ایزومریزاسیون، نرمال هپتان، نفتای سبک، زئولیت.

## Examination of Various Isomerization Unit Catalysts

Amir Samimi <sup>1</sup>, Soroush Zarinabadi <sup>2\*</sup>, Amir Hossein Shahbazi Kootenai <sup>1</sup>, Alireza Azimi <sup>1</sup>, Masoumeh Mirzaei<sup>1</sup>

1. Department of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran.
2. Department of Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.

Corresponding author Email address: zarinabadi@yahoo.com

### **ABSTRACT**

*The purpose of this study is to investigate the various types of naphtha Isomeration catalysts. Considering the expansion of petrochemical processes in refineries in Iran and the need for refineries to produce clean fuel that is environmentally friendly, the study of various types of naphtha is formation catalysts helps to promote clean fuel production. The country and the economy generate the process. Light naphtha isomerization, which mainly converts normal pentane and normal hexane into its branched combinations and derivatives, carried out with ammonia chlorine catalysts or zeolites in one or more fixed bed reactors. This paper identifies and examines the types of catalysts used in this unit.*

**Keywords:** catalyst, isomerization, heptane normal, light naphtha, zeolite.



## مقدمه

ایزومریزاسیون نفتا یکی از مجموعه واکنش‌هایی است که در فرآیند تبدیل کاتالیستی نفتای سنگین وجود دارد و از این لحاظ همراه با سایر واکنش‌ها و یا مستقلاً مورد بررسی قرار گرفته است. اولین کاتالیست ایزومریزاسیون، کلرید آلومینیوم بود که در سال ۱۹۳۳ توسط Dragan.A و Nenitescu.D.C بکار گرفته شد. این کاتالیست در دمای ۸۰ تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد بسیار فعال است ولی بدلیل خوردگی تجهیزات، مسائل زیست محیطی و نیز نداشتن انتخاب پذیری مناسب چندان به کار گرفته نشد [۱]. همچنین با توجه به این که کاتالیست‌های تبدیل نفتادر دمای ۳۲۰ تا ۴۵۰ درجه سانتیگراد عمل میکردند و در این دما ایزومریزاسیون خوب انجام نمیشود، این کاتالیست نتوانست فعالیت خوبی در ایزومریزاسیون آلکانهای سبک نشان دهد. مطالعات زیادی درمورد سینتیک فرآیند ایزومریزاسیون نرمال پنتان و نرمال هگزان روی کاتالیست‌های مختلف انجام شده است. مطالعات اولیه روی کاتالیست تبدیل کاتالیستی انجام شد و داده‌های سینتیکی عمدتاً برای دماهای بالای ۳۷۰ درجه سانتیگراد ارائه شده است [۲].

## کاتالیست‌های تک عاملی

## کاتالیست‌های فریدل - کرافتس

شناخته شده ترین کاتالیست‌ها آلومینیوم تری کلراید است. این کاتالیست اولین کاتالیست مورد استفاده در ایزومریزاسیون بوده است که واکنش را درحالت همگن کاتالیز می‌کرد. بدلیل دمای پایین (۸۰ تا ۱۰۰ درجه) واکنش ایزومریزاسیون آلکان‌ها به خوبی انجام میشد. اکنون به دلیل مسایل زیست محیطی ناشی از تولید پساب‌های اسیدی، سخت بودن جداسازی کاتالیست از محصول مسایل ناشی از خوردگی در تجهیزات و انتخاب پذیری نامناسب مورد استفاده قرار نمی‌گیرند. چند نمونه دیگر از این کاتالیست‌ها عبارتند از:  $FeCl_3$   $SbCl_3$ . این کاتالیست‌ها در حضور مقدار کمی آب گروه هیدروکسیل (OH)، که به شدت قطبی است، را تشکیل می‌دهند که باعث شدید شدن ایزومریزاسیون می‌شود.

## کاتالیست‌های دو عاملی

در کاتالیست‌های دو عاملی از فلز پلاتین یا پالادیم به عنوان فلز فعال بر روی پایه آلومینا کلراید، پایه زئولیتی و پایه زیرکونیا استفاده می‌شود. کاتالیست‌های دو عاملی ایزومریزاسیون رامی توان به انواع زیر تقسیم کرد:

◀ کاتالیست‌های بر پایه آلومینا کلراید .

◀ کاتالیست‌های بر پایه زئولیت مانند: H-Mordenite, ZSM-5, H-, Fujasite(USY)

◀ کاتالیست بر پایه زیرکونیوم اکساید (زیرکونیا) که دونوع عمده زیرکونیا-تنگستن و سولفات زیرکونیا تقسیم می‌شوند.

◀ کاتالیست‌های بر پایه اکسیدمولیبدن.

◀ کاتالیست‌های با ساختار هترو پلی اسید که معروفترین آن‌ها Tungsten Phosphoric Acid است.

جدول ۱: مشخصات کاتالیست، متغیرهای عملیاتی و سرعت واکنش در فرایند ایزومریزاسیون

منبع	معادله سرعت ایزومریزاسیون	خوراک	کاتالیست
Bursian 1972	$r = k_1 \left( \frac{p_A}{p_{H_2}} \right) - k_2 \left( \frac{p_B}{p_{H_2}} \right)$	n-Butane	Pt/Cl-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Serge Raseev 2003	$r = \frac{\frac{K K_P k_2}{1 + K} (p_A - \frac{p_B}{K})}{[1 + K_P(p_A + p_B) + K_H p_H + \frac{K_D K_M}{K_H} \cdot \frac{p_A + p_B}{p_H}]^2}$	n-Pentane	Pt/ ZSM22+ ferrierite.
Bursian 1976	$r = \frac{[k_{rev} \left( \frac{p_A}{p_{H_2}} \right)^{0.125} - 0.0000197t]}{[K p_A - (K + 1)p_B]}$	n-Pentane	Pt/Cl-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Froment 1971	$r = \frac{C_t k_{isom} K_M K_D (p_A - \frac{p_B}{K})}{[p_{H_2} + K_M K_D p_A + \frac{p_B}{K_H K_N}]}$	n-Pentane	Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Serge Raseev	$r = C_{Br} k_{isom} K_D K_{Pr} \frac{p_A}{p_{H_2} + p_A K_D K_{Pr}}$	n-Hexane	Pt/H Mordenite
A. Van de Runstraat	$r = k_{isom} \theta_{n-Alkoxy} = k_{isom} \frac{K_{ads} K_D K_{Pr} \left( \frac{p_A}{p_{H_2}} \right)}{1 + K_{ads} K_D K_{Pr} \left( \frac{p_A}{p_{H_2}} \right)}$ (at low pressure)	n-Hexane	Pt/H Mordenite & Pt/ZSM5
	$r = k_{isom} \theta_{n-Alkoxy} = k_{isom} K_D K_{Pr} \frac{(K_{ads} p_A)}{p_{H_2}}$ (at high pressure)		
Bursian 1989	$r = \frac{k_{isom} \left( \frac{p_A}{p_{H_2}} \right)}{1 + m \left( \frac{p_A}{p_{H_2}} \right)}$	n-Hexane	Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Bursian 1989	$r = \frac{(k_1 p_A - k_2 p_B)}{p_{H_2}}$	n-Hexane	Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -F

## کاتالیست های بر پایه کلراید آلومینا

اکسید آلومینا و آلومینیوم یک ترکیب شیمیایی با نقطه ذوب حدودا ۲۰۰ سانتیگراد و گرانشی ۴ می باشد. این اکسید در آب و مایع های ارگانیک نامحلول و در اسید ها و قلیاهای قوی بسیار کم محلول است. آلومینا در دو شکل بلوری ظاهر میگردد، آلفا آلومینا تشکیل شده از بلورهای هشت وجهی بیرنگ می باشد و گاما آلومینا هم از بلورهای مکعبی با گرانشی حدودا ۳,۶ تشکیل شده اند که قابل تبدیل بشکل آلفا در درجه حرارت بالا می باشد. رایجترین شکل بلوری آلومینا، اکسید آلفا آلومینیوم می باشد که بعنوان سنگ سمباده شناخته شده است که اگر اثر آن در عنصری موجود باشد آن عنصر به رنگ قرمز متمایل می شود. سلول اولیه آن شامل دو فورمول از اکسید آلومینیوم می باشد. یون های اکسیژن تقریبا منجر به تشکیل ساختار فشرده هشت وجهی می شود بطوریکه یون های آلومینیوم ۲/۳ از خلل فرج های هشت وجهی را پر می کنند.

## ویژگی های متداول کاتالیست آلومینا:

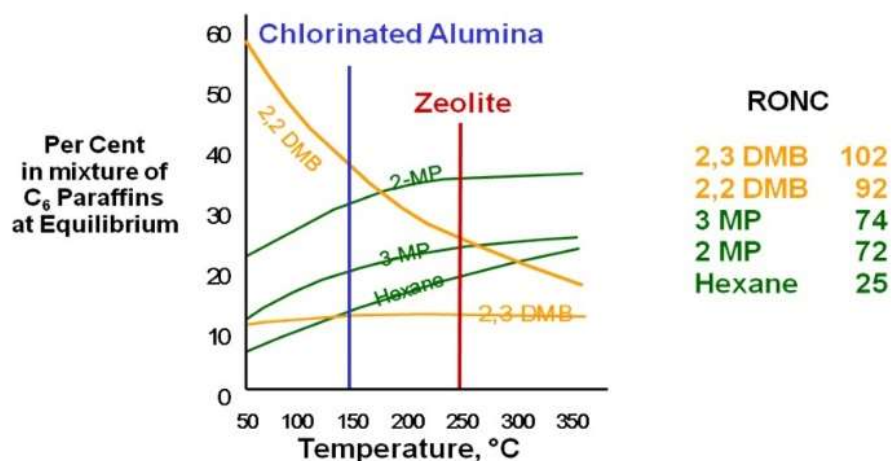
- ◀ دارای مقاومت و سختی مناسب
- ◀ خوردگی و استحکام مناسب
- ◀ ثبات دمایی مناسب
- ◀ خاصیت هادی دی الکتریکی فوق العاده
- ◀ پایین بودن افت مماس

این کاتالیست ها به دلیل انتخاب پذیری و فعالیت بالا و واکنش در دمای پایین (۱۲۰ تا ۱۵۰ درجه سانتیگراد) مورد توجه ویژه پالایشگاه ها هستند. بدلیل واکنش در دمای پایین عدد اکتان محصول این کاتالیست ها ۳ تا ۴ واحد بیشتر از کاتالیست های زئولیتی است [۳] و به همین دلیل با وجود هزینه نصب واحدهای جانبی مانند واحد تصفیه نفتا، خشک کننده های خوراک، شوینده کاستیک، هزینه تزریق مواد کلردار و هزینه های ناشی از خوردگی تجهیزات بر کاتالیست زئولیتی ترجیح داده میشوند. خوراک این کاتالیست ها باید عاری از آب، گوگرد، مرکاپتان،  $\text{H}_2\text{S}$ ،  $\text{CO}$ ،  $\text{CO}_2$ ، ترکیبات ازت و اکسیژن دار باشد.

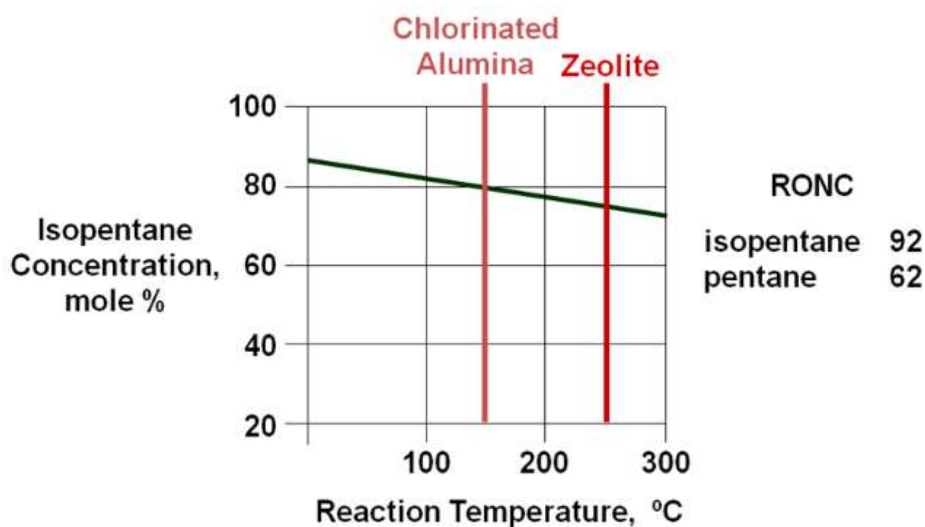
## کاتالیست های بر پایه زئولیت

این کاتالیست ها یکی از بهترین نوع کاتالیست ها در فرآیند ایزومریزاسیون هستند، برخلاف کاتالیست های پایه زیرکونیا و کلراید آلومینا مقاومت خوبی در برابر آب دارند، همچنین برخلاف زیرکونیا در برابر هیدروژن در واکنش هیدروایزومریزاسیون آسیب پذیر نیستند و مقاومت خوبی در برابر گوگرد و سموم کاتالیست مانند ازت و اکسیژن دارند. مزیت دیگر کاتالیست های پایه زئولیتی قابلیت احیای خوب آنها است [۴]. با این وجود بدلیل انجام واکنش در دمای ۲۳۰ تا ۲۷۰ درجه سانتیگراد حداکثر غلظت ایزومرهای

تولید شده (غلظت تعادلی) آنها کمتر از کاتالیست کلراید آلومینا است. دمای بالا به نفع واکنش هیدروژن زدایی بوده و آروماتیک بیشتری تولید مینماید. یکی از پارامترهای مهم در هیدروایزومریزاسیون نفتای سبک بر روی ژئولیتها اثر اندازه حفره های آن ها است [۵]. مقایسه دو نوع کاتالیست پایه ژئولیتی Pt/H و Pt/HM در دمای ۱۹۰ تا ۳۱۰ درجه سانتیگراد نشان داد، فعالیت Pt/Hc زیادتر و انتخاب پذیری بهتری نسبت به ایزومریزاسیون پارافین ها دارد، که دلیل آن حفره های بزرگ تر آن است. در شرایط عملیاتی یکسان با افزایش نسبت سیلیس به آلومینیم در ساختار شبکه ژئولیت قدرت اسیدی آن کاهش و میزان تبدیل و انتخاب پذیری کاتالیست جهت ایزومریزاسیون نیز کاهش می یابد.



شکل ۱: غلظت تعادلی ایزومرهای هگزان در محدوده دمای عملکرد کاتالیستهای ژئولیتی و آلومینای کلر دار



شکل ۲: غلظت تعادلی ایزوپنتان در محدوده دمای عملکرد کاتالیستهای ژئولیتی و آلومینای کلر دار

## ژئولیت ها

ژئولیت ها جامدات بلوری میکرو متخلخل با ساختارهای بسیار مشخص هستند. بطور کلی آنها شامل سیلیکون، آلومینیوم و اکسیژن در ساختار اصلی و کاتیون، آب و یا سایر مولکولها در داخل فضاها و بار و خلل آنها می باشد. ژئولیت به طور طبیعی به عنوان یک ماده معدنی یا سنتزی ایجاد می شود. بخاطر ویژگیهای منحصر به فرد تخلخلی ژئولیت ها از آنها استفاده های متعددی میشود که شامل یک بازار جهانی چندین میلیون تنی میشود. در دنیای غرب، کاربرد اصلی آنها برای کراکینگ پتروشیمیایی، تبادل یون و جداسازی آب و گاز و زدودن گازها و حلال ها می باشد. سایر کاربردهای آنها در کشاورزی، دامداری و ساختمان سازی است. از آنها اغلب به عنوان غربال های مولکولی یاد می شود.

ژئولیت ها این قابلیت را دارند تا به عنوان کاتالیست در واکنش های شیمیایی عمل کنند که در حفره های داخلی روی می دهند. یک کلاس مهم از واکنش ها آنهایی است که توسط ژئولیت های مبادله شده یا هیدروژن کاتالیزور می شوند که در این واکنش ها خللهای موجود باعث افزایش شدید قدرت اسیدی می شود. از آن در بسیاری از واکنشهای ارگانیک نظیر کراکینگ نفت خام، ایزومریزاسیون و سنتز سوخت ها استفاده می شود. ماهیت ژئولیتها بصورتی است که شکل و اندازه یک سیستم تخلخلی خاص، یک تأثیر فضایی را بر روی واکنش اعمال مینماید و دسترسی واکنش دهنده ها و محصولات را کنترل می نماید. بنابراین ژئولیت ها اغلب بعنوان کاتالیست هایی با قابلیت گزینش شکل تلقی می شود.

## آماده سازی باریوم- ژئولیت

شکل BaY به وسیله تبادل یونی ژئولیت اولیه NaY با محلول کلرید باریوم (N<sup>۳</sup>) آماده می شود. بنابراین 360642 gm از کلرید باریوم در 100 ml آب تقطیر شده در مجاورت 20 gm از ژئولیت برای یک ساعت در دمای 50 C همزده می شود. ژئولیت در محلول به مدت 72 ساعت در دمای 25 درجه باقی می ماند. ژئولیت باریوم سپس فیلتر و در آب دیونیزه شسته و عاری از یون های کلرید می شود و در دمای 110 درجه در یک شبانه روز خشک می شوند. نمونه های خشک شده سپس در دمای 550 درجه برای پنج ساعت در حضور O<sub>2</sub> تکلیس می شود.

## آماده سازی ژئولیت HY

شکل HY با تبادل یونی ژئولیت اولیه NaY در محلول کلرید آمونیوم تهیه می شود. بنابراین 160047 gm از کلرید آمونیوم در 100 ml آب تقطیر شده در مجاورت 20 gm از ژئولیت به مدت یک ساعت در دمای 50 C همزده می شود. ژئولیت به مدت 72 ساعت در دمای 25 درجه سانتیگراد باقی می ماند. ژئولیت آمونیوم مبادله شده سپس فیلتر میشوند و با آب دیونیزه شسته می شود تا عاری از یونهای کلرید شود و در دمای 110 درجه یک شبانه روز خشک میشود. نمونه های خشک شده سپس در دمای 500 درجه برای هفت ساعت در حضور O<sub>2</sub> تکلیس می شود. سپس دما تا 500 درجه و با سرعت 10 C°/min افزایش می یابد. تجزیه شیمیایی

نشان داد که ۷۸٪ از Na توسط کلرید آمونیوم برای تشکیل HY مبادله می شود. کاتالیستهای تهیه شده در این مرحله Pt/BaY و Pt/HY نامیده می شوند.

### آماده سازی $Pt/Al_2O_3$

$Al_2O_3$  (دارای شکل کروی با اندازه متوسط  $mm^3$ ) در wt%pt توسط نفوذناپذیری محلول آبی هگزاکلروپلاتین بارگذاری می شود. بنابراین از اسید هگزاکلروپلاتین در ۲۵ ml از آب تقطیر شده، حل می شود. سپس به محلول  $gm^{20}$  از  $Al_2O_3$  نمونه به طور قطره ای اضافه میشود و برای چهار ساعت در دمای  $25^{\circ}C$  ترکیب می شود. ترکیب در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت باقی می ماند. این ترکیب به طور متوسط در طول این مدت هم زده می شود. کاتالیست حاصله در هوا در دمای  $110^{\circ}C$  برای ۲۵ ساعت خشک میشود. سپس کاتالیست خشک شده در دمای  $400^{\circ}C$  برای سه ساعت در تکلیس شد و با هیدروژن در دمای  $350^{\circ}C$  برای سه ساعت احیا گردید.

### کاتالیستهای بر پایه زیرکونیا

این کاتالیستها به شدت اسیدی و فعال هستند و در دمای  $170$  تا  $200$  درجه سانتیگراد واکنش ایزومریزاسیون را به خوبی انجام میدهند، از مزیت آنها انتخاب پذیری بالا است، عیب آنها مقاومت کم در برابر آب و گاز هیدروژن است که در مجاورت گاز هیدروژن یون سولفات ( $SO_4^{2-}$ ) موجود در ساختار کاتالیست با این گاز واکنش داده و  $H_2S$  تولید می نماید. از دیگر معایب این کاتالیست تشکیل کک زیاد روی آن و مسمومیت با آب است. این کاتالیست بدو صورت با پایه سولفات (سولفاتهای فلزی) و ترکیب با اکسیدهای دیگر مثل اکسید تنگستن موجود می باشد. واکنش ایزومریزاسیون این کاتالیست ها در فشار (20 Barg تا  $70$ ) هیدروژن انجام می شود.

### کاتالیستهای بر پایه اکسیدمولیبدن

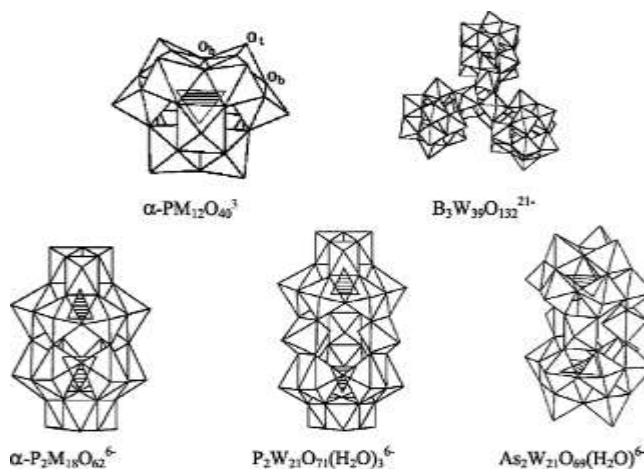
این کاتالیستها مقاومت خوبی در برابر ترکیبات گوگرددار که سم کاتالیست است، دارند ولی احیای آنها سخت است و پایداری دمایی خوبی ندارند. خصوصاً در محدوده دمایی  $80$  تا  $190$  درجه سانتیگراد [۷]. احیاء  $MoO_3$  با گاز هیدروژن در دمای  $350$  درجه سانتیگراد فعالیت و انتخاب پذیری کاتالیست برای فرآیند ایزومریزاسیون را ارتقا میدهد. این کاتالیست میتواند بعنوان جایگزین کاتالیست های زئولیتی دو عاملی استفاده شود.  $MoO_3$  های احیاء نشده در کاتالیست میتوانند فعالیت و انتخاب پذیر خود را بعد از زمان طولانی (۵ تا ۱۰ ساعت) بدست آورد. حضور ۱۰ درصد وزنی نیکل با در تثبیت فعالیت در واکنش ایزومریزاسیون (بدون تغییری در انتخاب پذیری) موثر است. در ایزومریزاسیون نرمال هگزان مشخص شد که این کاتالیست انتخاب پذیری بسیار زیادی (بالای ۹۰ درصد) در تولید ایزومرهای با یک و دو گروه متیل ( $CH_3$ ) دارد. این کاتالیست مقاومت زیادی در برابر سموم گوگرد و

ازت موجود درخوراک دارد. کاتالیستهای بر پایه اکسید مولیبدن انتخاب پذیری و فعالیت خوبی در ایزومریزاسیون نرمال بوتان، نرمال پنتان و نرمال هگزان دارند. این کاتالیستها در مقایسه با کاتالیست های فریدل-کرافتس پس ماند و دور ریز کمتری دارند و از نظر زیست محیطی مناسب هستند.

### هترو پلی اسیدها

اسید ناهمگن چند تایی گونه ای از اسید است که از ترکیب هیدروژن و اکسیژن با فلزات و نافلزات ایجاد می شود و از بخش های زیر تشکیل شده است:

- ◀ اتم فلزی تنگستن، وانادیم یا مولیبدن .
- ◀ اتم اکسیژن .
- ◀ اتم ناهمگن : شامل یکی از اعضای ردیف P (عناصر گروه ۵ الی ۱۰ جدول تناوبی) که زیر لایه اوربیتال p آنها در حال پر شدن است. مانند سیلیس، فسفر و آرسنیک.
- ◀ اتمهای هیدروژن اسیدی.
- ◀ آنیون آمیخته با اسید مانند Phosphor Tungstate: Anion .
- ◀ اتم افزوده شده (تنگستن) که توسط اتمهای اکسیژن بصورت خوشه با اتمهای ناهمگن کنار پیوند خورده است.



شکل ۳: انواع هتروپلی اسیدها

هترو پلی اسیدها مکان های اسیدی برونشند قویتر از برخی کاتالیست های اسیدی مانند سیلیکا-آلومینا دارند پایداری دمایی مناسب آنها عامل از دست دادن اسیدیته بخصوص در دمای بین ۳۵۰ تا ۴۵۰ درجه سانتیگراد است. احیای کاتالیست های تجاری

HPA بدلیل پایداری دمایی آنها در دمای زیادی صورت می گیرد و مشکلتر است. افزودن پلاتین و پالادیم اثر مثبت در پایداری دمایی و احیای آنها دارد.

### اثر کلردار کردن آلومینا بر فعالیت کاتالیست

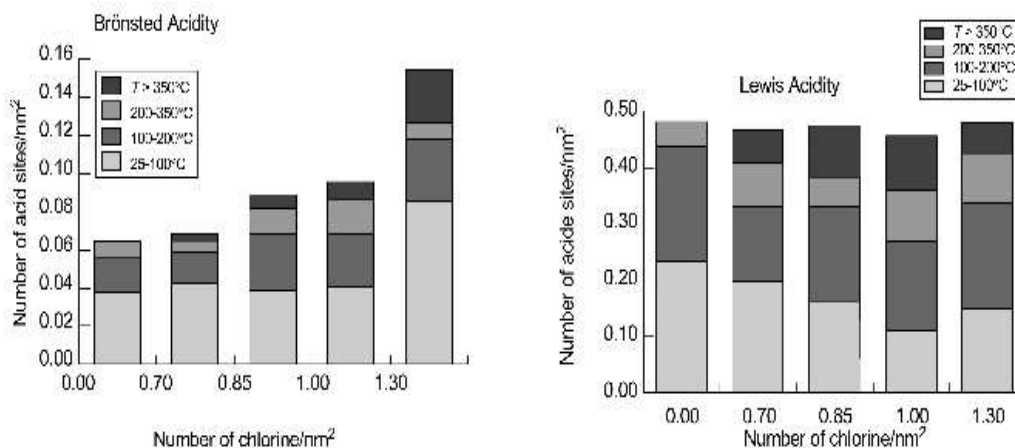
کلردار کردن کاتالیست با مواد مختلف عملکرد آنرا در ایزومریزاسیون تغییر میدهد. در جدول ۲ نشان داده شده است که تغییر در تعداد مکانهای اسیدی که توسط انواع مواد کلردار بوجود می آید، فعالیت و انتخاب پذیری واکنش ایزومریزاسیون نرمال بوتان را به طور قابل توجهی تغییر می دهد.

جدول ۲: اثر کلردار شدن آلومینا با مواد مختلف روی تعداد مکان های اسیدی و سرعت ایزومریزاسیون

دما (سانتیگراد)	درصد انتخاب پذیری واکنش برای ایزوبوتان	فعالیت ایزومریزاسیون $\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$	مکانهای اسیدی قوی در هر نانومتر مربع	مجموع مکانهای اسیدی در هر نانو متر مربع	کاتالیست
۳۸۶	۴۰	$0.23 \times 10^{-4}$	۰/۲۷	۰/۶	$\text{Al}_2\text{O}_3$
۳۸۶	۱	$0.08 \times 10^{-6}$	۰/۰۴	۰/۲۱	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}$
۳۸۶	۳۰	$0.30 \times 10^{-4}$	۰/۴۸	۰/۷۶	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HCl}$
۲۹۰	۸۰-۹۰	$0.38 \times 10^{-4}$	۰/۶	۱/۵	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CCl}_4$
۲۹۰	۹۰-۹۷	$0.91 \times 10^{-4}$	۱/۰۴	۱/۲۳	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlCl}_3$
۲۹۰	۸۰	$0.30 \times 10^{-4}$	۰/۳۸	۰/۷۵	$\text{SiO}_2 + \text{AlCl}_3$

افزودن کلر علاوه بر افزایش تعداد مکانهای اسیدی برونشستد قوی مکان های اسیدی برونشستد ضعیف را نیز افزایش میدهد. تعداد کل مکانهای اسیدی برونشستد با افزایش میزان کلر افزایش می یابد. به طور کلی میتوان نتیجه گرفت افزودن کلر تعداد مکانهای برونشستد و مکانهای لوییس قوی را افزایش میدهد ولی باعث کاهش مکانهای لوییس ضعیف می شود [۱۲]. کاهش تعداد مکان های لوییس ضعیف و افزایش مکانهای قوی نشان دهنده این امر است که با کلردار شدن مکانهای ضعیف لوییس تقویت می شوند.





شکل ۴: توزیع قدرت مکان های اسیدی برونشند و لوییس برحسب میزان کلر کاتالیست در دماهای مختلف

#### تعیین قدرت مکان های اسیدی

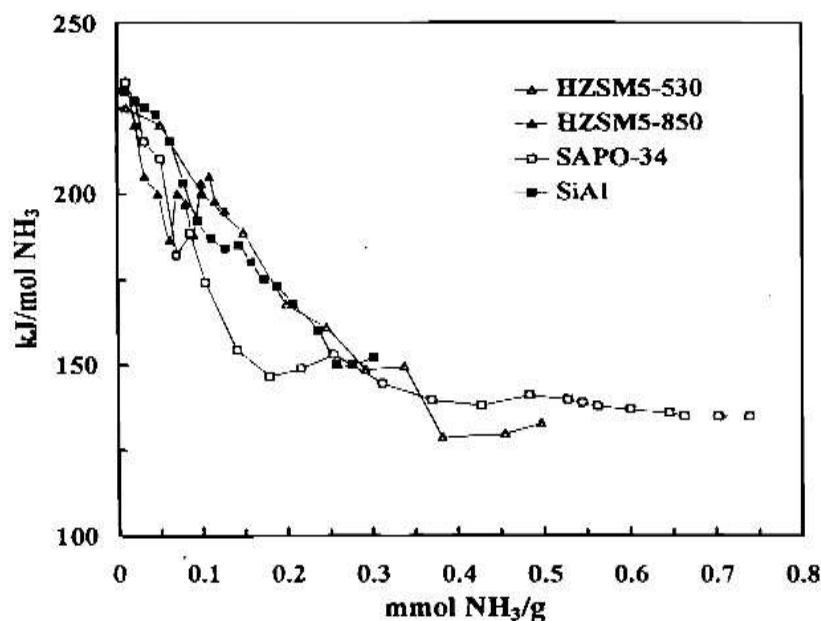
جهت اندازه گیری قدرت و غلظت مکان های اسیدی از مواد مختلفی به عنوان کاوشگر استفاده می شود مانند [۱۱] TMP، پریدین و یا آمونیاک. جهت سنجش تعداد مکان های اسیدی و قدرت اسیدیته، میزان دفع این مواد از مکان اسیدی در دماهای مختلف اندازه گیری می شود. این اندازه گیری میتواند توسط دستگاه NMR یا روش برنامه ریزی شده دمایی انجام شود. Hong Sang و همکاران نیز بعد از کلردار کردن آلومینای نوع گاما با کلروفورم مکان های اسیدی کاتالیست را مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که مکانهای اسیدی را میتوان به سه دسته طبقه بندی کرد:

مکان های برونشند، مکان های لوییس نوع اول که پیک مربوط به نمودار Chemical Shift آنها در -۴۴ ppm موجود است و مکانهای لوییس نوع دوم که پیک نمودار Chemical Shift آن در -۵۴ ppm وجود دارد. مکان های لوییس نوع دوم مکان هایی هستند که از تبدیل مکان های برونشند به لوییس بر اثر افزایش دما تولید می شوند [۱۲]. مکان های برونشند در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به میزان زیادی به مکان های لوییس نوع دوم تبدیل می شوند در حالیکه مقدار مکان های لوییس نوع اول ثابت است. جهت تعیین اثر دمای کلردار کردن کاتالیست بر اسیدیته آن Sang و همکاران بعد از واکنش TMP با مکانهای اسیدی در ۲۵ درجه سانتیگراد، به مدت ۱ ساعت کاتالیست را با جریانی از گاز نیتروژن به روش برنامه ریزی شده دمایی از TMP زدودند. اندازه گیری TMP دفع شده با دستگاه NMR نشان داد غلظت مکان اسیدی برونشند تا دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد تقریباً ثابت می ماند. ولی عملیات تصفیه با نیتروژن کاتالیست از دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد به بالا نشان داد غلظت مکان های برونشند به میزان قابل توجهی کاهش می یابد.

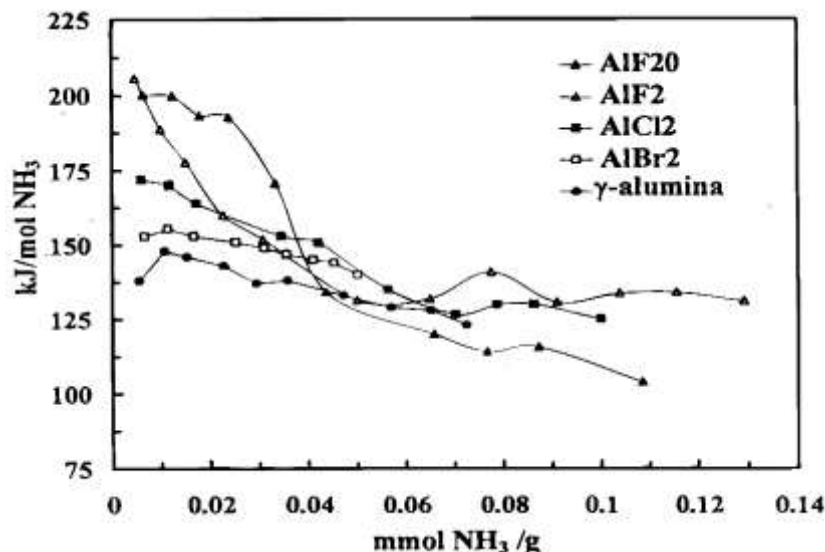
## نتیجه گیری

### اسیدیته مطلوب جهت واکنش ایزومریزاسیون

ایزومریزاسیون و کراکینگ هیدروکربن‌ها هر دو بر روی مکان‌های اسیدی انجام می‌شوند و افزایش غلظت و قدرت مکان‌های اسیدی هر دو واکنش را سریعتر می‌کند. در فرآیند ایزومریزاسیون واکنش کراکینگ بعنوان یک واکنش نامطلوب می‌باشد و می‌بایست کاهش داده شود. Ilorens و همکارانش اثر مقدار و قدرت مکان‌های اسیدی در واکنش‌های ایزومریزاسیون و کراکینگ نرمال بوتن را روی کاتالیست‌های زئولیتی، آلومینا را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها قدرت اسیدی و توزیع قدرت کاتالیست‌های مختلف را از طریق جذب آمونیاک و گرمای جذب آن مورد مقایسه قرار دادند. کراکینگ عمدتاً برای هیدروکربن‌هایی با بیش از ۶ اتم کربن اتفاق می‌افتد، بخشی از این کراکینگ که تولید هیدروکربن‌هایی با ۳ و ۴ اتم کربن می‌نماید روی مکان‌های اسیدی انجام می‌شود و نسبت مستقیم با تعداد و قدرت مکان‌های اسیدی دارد [۱۳]. بطور کلی هرچند قدرت و تعداد مکان‌های اسیدی کل (مجموع مکان‌های اسیدی برونشند و لویس) در کاتالیست‌های زئولیتی بیشتر از کاتالیست‌های پایه آلومینای هالوژن دار است ولی بدلیل زیادتر بودن تعداد مکان‌های اسیدی برونشند در کاتالیست‌های پایه آلومینای هالوژن دار، فعالیت و انتخاب پذیری آن‌ها در واکنش ایزومریزاسیون به مراتب بیشتر است.



شکل ۵: قدرت و تعداد مکان‌های اسیدی در چند نوع کاتالیست پایه زئولیتی



شکل ۶: قدرت و تعداد مکان‌های اسیدی در چند نوع کاتالیست پایه آلومینا

جدول ۳: اثر دمای کلسیناسیون کردن در انتخاب پذیری و فعالیت کاتالیست‌های آلومینای هالوژن دار برای ایزومریزاسیون ۱-بوتن

توزیع محصولات			شرایط واکنش			شرایط کلسینه شدن		کاتالیست
درصد مولی بوتن	درصد مولی محصولات بیش از ۵	درصد مولی محصولات	فشار جزئی خوراک (اتمسفر)	زمان (ساعت)	دما (درجه سانتیگراد)	زمان (ساعت)	دما (درجه سانتیگراد)	
۴۷/۵	۲۲/۱	۳۰/۴	۰/۷۵	۰/۱۹۵	۴۰۰	۱	۵۰۰	AIF1
۵۹/۵	۲۶/۹	۱۳/۶	۰/۷۵	۰/۱۹۵	۴۰۰	۱	۵۵۰	AIF1
۶۵/۶	۳۱/۰	۳/۴	۰/۷۵	۰/۱۹۵	۴۰۰	۴	۵۵۰	AIF1
۳۱/۷	۶۱/۰	۷/۳	۰/۷۵	۰/۱۹۵	۴۰۰	۱	۵۰۰	AIF2
۴۵/۷	۴۸/۰	۶/۳	۰/۷۵	۰/۱۹۵	۴۰۰	۱	۵۵۰	AIF2
۶۵/۴	۳۰/۶	۴/۰	۰/۷۵	۰/۱۹۵	۴۰۰	۴	۵۵۰	AIF2
۵۶/۸	۳۷/۶	۵/۵	۰/۷۵	۰/۱۹۵	۴۰۰	۴	۵۵۰	AIF20
۹۵/۷	۳/۰	۱/۲	۰/۷۵	۰/۱۹۵	۴۰۰	۱	۵۰۰	AlCl2
۹۷/۵	۱/۵	۱	۰/۶	۰/۲۵۰	۴۰۰	۱	۵۰۰	AlCl2
۹۴/۰	۳/۸	۲/۲	۱	۰/۱۴۸	۴۵۰	۱	۵۰۰	AlCl2
۸۵/۰	۹/۲	۵/۸	۱	۰/۱۴۸	۵۰۰	۱	۵۰۰	AlCl2
۹۹/۳۵	۰/۴۰	۰/۲۵	۱	۰/۱۴۸	۴۰۰	۱	۵۰۰	AlBr2
۹۷/۶	۱/۴۰	۱	۱	۰/۱۴۸	۵۰۰	۱	۵۰۰	AlBr2

جدول ۴: اثر دمای کلسیناسیون کردن در انتخاب پذیری و فعالیت کاتالیست های آلومینای هالوزن دار برای ایزومریزاسیون ۱-بوتن

توزیع محصولات			شرایط واکنش		شرایط کلسینه شدن کاتالیست		
درصد مولی بوتن	درصد مولی محصولات بیش از ۵ کربنه	درصد مولی محصولات ۳ کربنه	زمان (ساعت)	دما (درجه سانتیگراد)	زمان (ساعت)	دما (درجه سانتیگراد)	
۹۳/۸	۳/۲	۳/۰	۰/۰۲۰	۲۵۰	۲	۵۳۰	HZSM-5
۲۸/۷	۵۹/۷	۱۱/۶	۰/۰۴۰	۳۰۰	۲	۵۳۰	HZSM-5
۸۸/۱	۲/۱	۹/۸	۰/۰۲۰	۳۰۰	۲	۶۵۰	HZSM-5
۳۰/۵	۱۶/۲	۵۳/۳	۰/۰۲۰	۴۰۰	۲	۶۵۰	HZSM-5
۶۹/۳	۲۱/۲	۹/۵	۰/۰۵۰	۳۰۰	۴	۶۵۰	HZSM-5
۲۱/۵	۶۲/۸	۱۵/۶	۰/۰۷۲	۳۰۰	۲	۷۵۰	HZSM-5
۷۸/۵	۲۰/۲	۱/۳	۰/۰۳۰	۳۵۰	۲	۸۵۰	HZSM-5
۹۶/۷	۰/۵	۲/۸	۰/۱۴۸	۴۵۰	۲	۵۵۰	SAPO-34
۹۲/۰	۰/۴	۷/۶	۰/۱۴۸	۴۰۰	۲	۵۵۰	SAPO-34
۸۱/۶	۱۲/۹	۵/۵	۰/۱۴۸	۴۰۰	۲	۵۵۰	Si-Al
۹۰/۳	۶/۹	۲/۸	۰/۱۴۸	۴۰۰	۴	۶۵۰	Si-Al
۹۸/۷	۰/۸	۰/۵	۰/۱۹۵	۴۰۰	۱	۵۰۰	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۹۹/۱	۰/۷	۰/۲	۰/۱۴۸	۴۲۵	۴	۵۵۰	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

در مورد کاتالیست HZSM-5، با افزایش دمای واکنش فعالیت کاتالیست افزایش می یابد ولی انتخاب پذیری ایزومریزاسیون بسیار نامطلوب است. بیشتر مکان های اسیدی قوی این کاتالیست در سطح آن قرار دارد. بنابراین میتوان نتیجه گرفت مکان های اسیدی سطحی برای واکنش ایزومریزاسیون مناسب نیستند. کاتالیست زئولیتی SAPO-34، که بیشترین تعداد مکان های اسیدی و کوچک ترین حفره ها را دارد، نسبت به سایر کاتالیست های زئولیتی ایزومریزاسیون باند دوگانه را بهتر انجام می دهد که البته واکنش مطلوب نیست. کاتالیست گاما آلومینا نیز به دلیل تعداد مکان های اسیدی و قدرت اسیدی کم، فعالیت و انتخاب پذیری لازم را ندارد. در بین کاتالیست های هالوزن دار، آلومینای کلردار بهترین فعالیت و انتخاب پذیری را دارد. در کاتالیست های ایزومریزاسیون نفتای سبک قدرت اسیدیته آن نباید آنقدر زیاد باشد که واکنش های نامطلوب مانند پلیمریزاسیون تشکیل کک و کراکینگ را افزایش دهد. قدرت اسیدی حدود ۱۴۰ تا ۱۵۰ کیلو ژول بر مول آمونیاک، برای ایزومریزاسیون نرمال بوتن کافی است و افزایش بیشتر آن (۱۷۰ کیلو ژول بر مول آمونیاک) انتخاب پذیری ایزومریزاسیون نرمال بوتن را کاهش می دهد.

## نسبت بین فلز و مکان اسیدی در کاتالیست

فعالیت کاتالیست های دو عاملی بشدت به نسبت مکان های اسیدی و فلز بستگی دارد. برای مثال در کاتالیست Pt/HY که نوعی کاتالیست زئولیتی برای ایزومریزاسیون است نسبت بهینه مکانهای اسیدی قوی به مکانهای فلزی در ایزومریزاسیون نرمال هپتان کمتر از ۶ تعیین شده است [۱۷]. این نسبت بر انتخاب پذیری کاتالیست و واکنش هایی نظیر کراکینگ اثر می گذارد [۱۸]. جهت بررسی نسبت مطلوب فلز، از سموم فلزی جهت کاهش اثر فلز روی انتخاب پذیری واکنش استفاده می شود. زیاد بودن میزان پلاتین واکنش کراکینگ به نام هیدروژنولاسیس را افزایش میدهد. از طرفی کاهش بیش از حد میزان پلاتین باعث کاهش سرعت هیدروژن زدایی و کاهش فعالیت کاتالیست می شود [۱۹]. برای جبران کاهش فعالیت کاتالیست به دلیل مسموم شدن فلز پلاتین دمای واکنش افزایش داده می شود، این امر منجر به افزایش واکنش های کراکینگ می شود و هر قدر فاصله بین مکانهای فلزی و اسیدی بیشتر و توزیع فلز کمتر باشد، عمل هیدروژن گیری دیرتر صورت گیرد فرصت برای انجام واکنشهای جانبی مانند اولیگومریزاسیون افزایش می یابد [۲۰]. تجمع توده های فلز اطراف مکان اسیدی می تواند باعث مسدود شدن آن شده و فرآیند جذب مولکولها روی مکان اسیدی را کاهش دهد. چنین شرایطی اسیدیته کاتالیست را کاهش میدهد [۲۱]. Lee و همکارانش نشان دادند هر چند که اسیدیته کاتالیست Pt/H نسبت به Pt/HMOR کمتر است ولی به دلیل توزیع مناسب فلز پلاتین و بزرگتر بودن اندازه حفره های کاتالیست، فعالیت آن در ایزومریزاسیون نرمال هگزان بیشتر است. Melchor و همکارانش نسبت بهینه مکان های پلاتین به مکان های اسیدی در کاتالیست پایه آلومینای کلر دار را بصورت زیر تعیین کردند: نتایج آن ها نشان داد هر قدر زمان و دمای کلردار شدن کاتالیست افزایش یابد، توزیع پلاتین کاهش می یابد [۲۲]. علاوه بر عواملی مانند نسبت کم فلز و سینتر شدن آن در طی فرآیند ساخت کاتالیست، فشار جزئی هیدروژن، مسموم شدن یا غیر فعال شدن مکانهای فلزی بالانس بین فلز و مکان اسیدی را بر هم میزند. در طی فرآیند ایزومریزاسیون شرایط عملیاتی میتواند بر موارد ذکر شده اثر بگذارد و عملکرد کاتالیست را تغییر دهد [۲۳].

## منابع

- [۱]. محمدی خواه، رسول، زاهدی، سرود، احمدی، مهدی، گنجی، حمید، ۱۳۹۲، "شبیه سازی هیدرودینامیکی و انتقال حرارت راکتورهای تبدیل کاتالیستی با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی"، مجله پژوهش نفت، شماره ۷۳، سال بیست و سوم، صفحه ۴۴ - ۲۵.
- [۲]. گوهر رخی، مهدی، ترابی، مرتضی، گلعداری، فواد، ۱۳۸۹، "مقدمه ای بر شبیه سازی و بهینه سازی فرآیندهای پالایشگاهی با نرم افزار پتروسیم"، شرکت دانشگران صنعت پروژه، صفحه ۳۲ - ۱۲.

[۳]. روئیائی، سید جاوید، شفقت، امین، سلطانعلی، سعید، ۱۳۹۰، "طراحی و شبیه سازی فرآیندهای پالایشگاهی با پتروسیم"، انتشارات کتاب پدیده، صفحه ۶۶ - ۵۶.

- [4]. Alberty.R.A,Gehrig.C.A,1984, Standard Chemical Thermodynamic Properties Of Alkane Isomer Groups ,Phys.Chem.Ref.Data, Vol 14 No3- pp 1173-1197.
- [5]. Alberty.R.A,Gehrig.C.A,1985, Standard Chemical Thermodynamic Properties Of Alkene Isomer Groups ,Phys.Chem.Ref.Data, Vol 14 No3- pp 803-820.
- [6]. Alwahabi.S.M, Froment.G.F, 2004, Single Event Kinetic Modeling of the Methanol-to-Olefins Process on SAPO-34, Ind. Eng. Chem. Res, vol 43, pp 5098-5111.
- [7]. Baltanas .M.A , Van Raemdonck K.K, Froment G.F, Mohedad S. R, 1989, Fundamental Kinetic Modeling of Hydroisomerization and Hydrocracking on Noble-Metal-Loaded Faujasites. 1. Rate Parameters for Hydroisomerization, Ind. Eng. Chem. Res , Vol. 28, No. 7, pp 899-909.
- [8]. Bhasin M.M, McCain J.H, Vora B.V, Imai T, Pujad'o P.R, 2001, Dehydrogenation And Oxydehydrogenation Of Paraffins To Olefins, Applied Catalysis A: General 221 , 397-419.
- [9]. Brito A, Garcí'a F.J, Alvarez-Galva'n M.C., Borges M.E, 2007, Catalytic behaviour of Pt or Pd metal nanoparticles-zeolite bifunctional catalysts for n-pentane hydroisomerization, Catalysis Communications 8, pp2081-2086.
- [10]. Bursian. N. R , Volnukhina. N. K, Volkov . I A, Shavandin .Yu. A, Zhemchugova . E. I, Production Of Blending Component For AI-93 Gasoline By Isomerization Of Hexane And Pentane/Hexane Cuts, 1975, Khimiya i Tekhnologiya Toplii i Masel, No. 4, pp. 14-16.
- [11]. Bursian N. R, Volnukhina N. K,Stavrova G. V, Volkov I. A, Zhemchugova E. I, 1974, Low-Temperature Isomerization Of n-Pentane, Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel, No. 2, pp. 10-14.
- [12]. Bursian N. R, Volnukhina N. K, Polyakov A. A, Puks I. S, 1972, Kinetic Relationships In The Low-Temperature Isomerization Of N-Butane, Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel, No. 10, pp. 6-8.
- [13]. Bursian N.R, Cohen S.B, 1989, Catalytic conversion of paraffins Hydrocarbons in isoparaffins and olefins, Progress Of Chemistry, LVIII 1989 Vol. 3.

- [14]. Cai.S, Sohlberg.K, 2006, Adsorption of 1-hexene on  $\gamma$ -alumina (110C) Journal of Molecular Catalysis A: Chemical No 248 ,pp 76–83.
- [15]. Carr. N. L, 1960,Kinetics of Catalytic Isomerization of n-Pentane , Industrial And Engineering Chemistry,Vol. 52, NO. 5 pp 391-396.
- [16]. Chao.K.J, Lin .C.C, Lin c.H, Wu H.C,Tseng C.W, Chen.Sh.H, 2000, n-Heptane hydroconversion on platinum-loaded mordenite and beta zeolites: the effect of reaction pressure, Applied Catalysis A: General vol 203 pp 211–220.
- [17]. Comelli, R. A, Vera, C. R, Parera, J. M,1995, Influence of ZrO<sub>2</sub> crystalline structure and sulphate ion on the catalytic activity of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>—ZrO<sub>2</sub>, Journal of Catalysis, vol 151,pp 96-101.
- [18]. Coletto. I, Roldan.R, Jimenez-Sanchidrian.C,Gomez.J.P, Romero-Salguero.F.J, 2007, Transformation of  $\alpha$ -olefins over Pt–M (M = Re, Sn, Ge) supported chlorinated alumina, Fuel No 86,pp 1000–1007.
- [19]. Chu H. Y,Rosynek M.P,Lunsford J.H,1998, Isomerization of n-Hexane Over Chlorinated Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts,Journal Of Chinese Chemical Society,45,481-489.
- [20]. Clet .G, Goupil.J.M, Szabo. G, Cornet . D, 1999, Chlorinated alumina as an alkylation catalyst: influence of superficial HCl, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 148 ,pp 253–264.
- [21]. Cochegrue.H,Gauthier.P,Verstraete.J.J,Surla.K,Guillaume.D,Galtier.P,Barbier.J,2011, Reduction of Single Event Kinetic Models by Rigorous Relumping: Application to Catalytic Reforming , Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles, vol 66 , No. 3, pp 367-397.
- [22]. Degnan. T. F, Kennedy. C. R, 1993, Impact of Catalyst Acid/Metal Balance in Hydroisomerization of Normal Paraffins, AIChE Journal, Vol. 39, No.4,pp 607-614.
- [23]. Del Gallo, P, Meunier, F. Pham-Huu, C, Crouzet, C , Ledoux. M. J. (1997). Selective n-Butane Isomerization over High Specific Surface Area MoO<sub>3</sub>-Carbon-Modified Catalyst. Industrial and Engineering Chemistry Research, 36 (10): 4166–4175.

## بررسی آزمایشگاهی اثر میزان آهک و امولسیفایرهای اولیه و ثانویه بر خواص رئولوژیکی و پایداری الکتریکی سیالات حفاری پایه نفتی

وحید نوری پور<sup>۱</sup>، عبدالنبی هاشمی<sup>۲\*</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی نفت (حفاری)، دانشکده نفت اهواز، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران.

۲. دانشیار رشته مهندسی نفت، دانشکده نفت اهواز، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: a.hashemi@put.ac.ir

### چکیده:

یک عملیات حفاری موفقیت آمیز مستلزم داشتن یک سیال حفاری مطلوب می باشد. سیال حفاری پایه نفتی به دلیل ویژگی های عذیده ای که دارد، در کشور ما، ایران، به عنوان سیال اصلی و رایج در حفاری سازندهای شیلی و نیز ناحیه مخزنی مورد استفاده قرار می گیرد. به همین منظور داشتن یک فرمولاسیون مناسب از این سیال حفاری می تواند تاثیر به سزایی در کاهش هزینه ها داشته باشد. آهک موجود در سیالات حفاری پایه نفتی عامل کنترل کننده ی قلیابیت می باشد. امولسیفایر های اولیه و ثانویه موجود در این نوع سیالات جهت پایدار کردن امولسیون آب در نفت بسیار حائز اهمیت است چرا که پایداری این امولسیون جهت جلوگیری از مشکلاتی مانند باریت-سگ و هم چنین کاهش هزینه های عملیاتی موثر است. هدف این مطالعه بررسی اثر میزان آهک و امولسیفایرها بر خصوصیات رئولوژیکی و پایداری سیالات حفاری پایه نفتی و یافتن بهترین غلظت آن ها در سیال حفاری می باشد. بنابراین، سه سیال حفاری با میزان ۹، ۱۲ و ۱۴ گرم آهک ساخته شد که نتایج نشان داد که افزایش میزان آهک موجب افزایش ویسکوزیته پلاستیک و ظاهری سیالات پایه نفتی می شود که به تمیزکاری بهتر چاه کمک می کند و به صورت کلی موجب کاهش مقاومت تسلیم و خاصیت ژله ای گل حفاری می شود که موجب آسان تر شدن فرآیند پمپاژ این سیالات می شود. هم چنین سه سیال پایه نفتی با نسبت امولسیفایر اولیه به ثانویه ۳ ولی میزان متفاوت از هر کدام ساخته شد، نتایج نشان داد که افزایش میزان امولسیفایر های مورد استفاده در این مطالعه تاثیر چندانی بر خواص رئولوژیکی ندارد اما همواره موجب بهبود پایداری الکتریکی می شود.

کلمات کلیدی: سیال حفاری پایه نفتی، میزان آهک، امولسیفایر اولیه و ثانویه، رئولوژی، امولسیون، پایداری الکتریکی.



## ۱. مقدمه

امروزه تولید از مخازن نفت و گاز در مقایسه با گذشته به مراتب سخت تر و پرهزینه تر شده است. لازمی دستیابی به این منابع خدادادی انجام عملیات چالش برانگیز حفاری می باشد. یک عملیات حفاری موفقیت آمیز مستلزم بهره گیری از سیال حفاری مناسب می باشد. سیال حفاری وظایف متعددی دارد که برخی از آن ها عبارتند از: کنترل فشارهای زیرزمینی، انتقال خرده های حفاری به سطح، پایدارسازی دیواره ی چاه، خنک کاری و روان کاری مته و رشته ی حفاری، کنترل بخشی از وزن رشته ی حفاری، انتقال توان هیدرولیکی به مته، آماده سازی محیط برای انجام عملیات نمودارگیری و کمک به جمع آوری اطلاعات زمین شناسی و ارزیابی سازند.

سیالات حفاری به سه دسته ی عمده ی پایه آبی، نیوماتیکی و پایه نفتی تقسیم می شوند. سیالات پایه آبی که ترکیب اصلی آن ها آب و بنتونایت می باشد، رایج ترین و ساده ترین سیالات حفاری می باشند. نگره داری این نوع سیالات آسان بوده و به راحتی می توان فرمولاسیون آن ها را جهت غلبه بر مشکلات حفاری تغییر داد. سیالات نیوماتیکی به دلیل حضور فاز گازی در فرمولاسیون خود وزن سبکی دارند، به همین علت از آن ها برای حفاری سازندهای تخلیه شده که فشار پایینی دارند استفاده می شود. سرعت حفاری در هنگام استفاده از این سیالات بالا بوده و خرده های حفاری با سرعت بالایی به سطح می رسند. دسته ی سوم سیالات حفاری سیالات پایه نفتی می باشند که فاز اصلی تشکیل دهنده ی آن ها معمولاً یک مایع نفتی مانند گازوئیل یا نفت خام می باشد. این نوع سیالات علیرغم مزایای بسیار زیادی که دارند، دشمن محیط زیست می باشند و هزینه ساخت آن ها نیز بالاست. این سیالات کاربرد ها و مزایای قابل توجهی به نسبت به دیگر سیالات حفاری دارند از جمله آن ها می توان به موارد زیر اشاره کرد:

الف- حفاری سازندهای شیلی به دلیل دارا بودن خاصیت بازدارندگی از تورم شیل

ب- حفاری ناحیه مخزنی به دلیل سازگاری بهتر با سازند حاوی نفت و گاز

ج- پایداری بیشتر چاه نسبت به سیالات پایه آبی به دلیل وزن سبک تر

د- حفاری چاه های انحرافی و افقی به دلیل خاصیت روان کنندگی بهتر

ه- حفاری چاه های با دما و فشار بالا به دلیل پایداری بیشتر سیال

و- آسیب سازندی کم تر به دلیل وزن سبک تر و فشار کمتر ستون سیال درون چاه

ز- مغزه گیری سازگارتر با سازند

ح- مقاومت بیشتر در برابر آلاینده هایی مثل نمک، آنهیدرات و گازهای اسیدی کربن دی اکسید و هیدروژن سولفید

Crittendon در سال ۱۹۵۸ یک دستگاه تست پایداری گل اختراع کرد و نتیجه گرفت که اگر یک گل حفاری پایه نفتی تحت میدان الکتریکی افزایشی قرار گیرد، پایداری امولسیون تابعی از یک ولتاژ بحرانی خواهد بود که در آن ولتاژ جریان الکتریکی درون امولسیون ایجاد می شود [۱]. پایداری الکتریکی گل پایه نفتی با افزایش غلظت امولسیفایرها تا یک حدی افزایش می یابد اما بعد از یک میزان امولسیفایر، پایداری گل ثابت می شود و یا با شیب ملایم کاهش می یابد (A. Ali et al., 1987) [۲]. مزیت اصلی سیال پایه نفتی نسبت به پایه آبی این است که فاز خارجی آن (فاز نفتی) از سطح فلزی تجهیزات در برابر گازهای اسیدی محافظت می کند. مزیت دیگر آن این است که آهک موجود در سیال پایه نفتی می تواند در گل حمل شود تا شار ورودی این گازها را خنثی کند (Robert . [3,4][Garret et al., ۱۹۸۸; Adebayo et al. , ۲۰۱۱] در سال ۲۰۰۴ نتیجه گرفت که نگه داری میزان عامل کنترل کننده ی PH برای برخی سیستم های گل مفید است چرا که اگر pH سیال کمتر از ۷ شود ممکن است گل خصوصیات رئولوژی خود را از دست بدهد. Dongemi Pan. و همکاران در سال ۲۰۱۳ نتیجه گرفتند که افزودن ۰٫۵ درصد سورفکتانت سدیم دو دسیل سولفات مقاومت الکتریکی گل های پایه نفتی را کاهش می دهد. هم چنین نشان دادند که افزودن آهک باعث افزایش مقاومت الکتریکی گل می شود، به عنوان مثال افزودن ۲ درصد آهک میزان ۱۳۰۰ درصد مقاومت الکتریکی گل پایه نفتی را افزایش می دهد [۵].

سیال حفاری پایه نفتی دارای ترکیب مخصوص خود می باشد. اجزای اصلی تشکیل دهنده سیال حفاری پایه نفتی ۷ مورد می باشند. جز اصلی این نوع سیالات فاز نفتی می باشد که بین ۶۰ تا ۹۵ درصد حجم مایعات موجود در این سیالات را تشکیل می دهد و می تواند نفت خام، کروسین، گازوییل، روغن های سنتزی و روغن های معدنی باشد. جز دیگر اصلی این نوع گل ها فاز آبی می باشد که خود حاوی یک نمک مانند کلسیم کلرید یا سدیم کلرید می باشد و معمولاً بین ۵ تا ۴۰ درصد حجم فاز مایع این سیالات را تشکیل می دهد. سومین و چهارمین اجزای این سیالات امولسیفایر اولیه و ثانویه می باشند که به تشکیل امولسیون پایداری از آب در نفت (امولسیون معکوس) کمک می کنند. امولسیفایرها معمولاً یک صابون اسید چرب سدیم منیزیم یا کلسیم می باشند که متشکل از یک بخش یونی (آب دوست) و یک بخش آب گریز یا نفت دوست (زنجرید هیدروکربنی) می باشند. برای تشکیل امولسیون پایدار بخش آب دوست به آب نزدیک می شود و زنجرید هیدروکربنی به فاز نفتی می چسبد. عامل کنترل کننده ی فیلتراسیون دیگر جز این سیالات می باشد که وظیفه ی آن کنترل میزان هرزروی سیال به درون سازند می باشد. همچنین در این سیالات از یک ژل به عنوان ویسکوزیفایر برای افزایش ویسکوزیته استفاده می شود. و نهایتاً از آهک برای بهبود قلبابیت این نوع سیالات استفاده می شود.

یک سیال حفاری برای انجام هر چه بهتر وظایف خود باید خواص رئولوژیکی مناسبی داشته باشد. مهم ترین خواص رئولوژیکی سیال حفاری عبارتند از دانسیته، ویسکوزیته، خاصیت ژلاتینی و مقاومت تسلیم. دانسیته بیانگر جرم یک واحد حجم سیال حفاری می باشد و میزان آن برای سیالات پایه نفتی کمتر از پایه آبی ها می باشد. ویسکوزیته یک سیال بیانگر مقاومت آن سیال در برابر

جاری شدن می باشد. خاصیت ژلاتینی و مقاومت تسلیم یک سیال حفاری به ترتیب نشان دهنده ی نیروهای جاذبه ی الکترواستاتیک بین ذرات آن در حالت استاتیک (خاموش بودن پمپ های گل) و دینامیک (روشن بودن پمپ های گل) می باشند. سیال حفاری برای معلق نگه داشتن خرده های حفاری در هنگام خاموش بودن پمپ ها گل باید خاصیت ژله ای مناسب و هنگام روشن بودن پمپ ها باید مقاومت تسلیم مناسبی داشته باشد.

با توجه به اینکه در سیالات پایه نفتی دو فاز نفت و آب باید در هم مخلوط شوند و یک فاز همگن ایجاد کنند لذا بحث پایداری امولسیون نیز علاوه بر خصوصیات رئولوژیکی مطرح می شود. هرچه امولسیون پایدارتر باشد سایز ذرات آب کوچک و کوچکتر می شود و نهایتاً سیال حفاری به درستی وظایف خود را انجام می دهد. هم چنین، یک گل حفاری برای انجام بهتر وظایف خود نیازمند pH مناسب نیز می باشد تا خصوصیات رئولوژیکی پایدارتری در طول عملیات حفاری داشته باشد.

در این مطالعه ۶ فرمولاسیون گل تهیه شده است و خصوصیات رئولوژیکی و پایداری الکتریکی آن ها مورد مطالعه قرار گرفته است. در ۳ فرمولاسیون ابتدایی تنها متغیر میزان آهک می باشد تا مطلوب ترین میزان آهک انتخاب شده و در ۳ فرمولاسیون بعدی به کار گرفته شود. در ۳ فرمولاسیون دوم با میزان یکسان آهک، تست ها در مقادیر متفاوت امولسیفایرها (در یک نسبت ثابت) تکرار شده است تا گل با بهترین خصوصیات رئولوژی و پایداری انتخاب شود.

## ۲. مفاهیم اولیه

ویسکوزیته پلاستیک (PV)، ویسکوزیته ظاهری (AV)، مقاومت تسلیم (YP) و مقاومت ژله ای (GS) گل خصوصیات هستند که توسط دستگاه ویسکومتر دورانی اندازه گیری می شوند. ویسکوزیته ی پلاستیک بخشی از مقاومت در برابر جریان است که به دلیل اصطکاک مکانیکی به وجود می آید. سه علت اصلی به وجود آمدن این اصطکاک عبارتند از:

الف- برخورد جامدات موجود در گل

ب- برخورد جامدات موجود با مایعی که آن ها را احاطه کرده است.

ج- حرکت لایه های مایع بر روی یکدیگر

البته به صورت تجربی می توان گفت که ویسکوزیته پلاستیک تابعی از غلظت جامدات موجود در گل می باشد و با اضافه شدن وزن گل ویسکوزیته پلاستیک آن نیز افزایش می یابد. ویسکوزیته پلاستیک یک سیال حفاری به کمک ویسکومتر دورانی (VG meter) اندازه گیری می شود. رابطه (۱) نحوه محاسبه ویسکوزیته پلاستیک یک سیال را نشان می دهد.

$$PV = \theta_{600} - \theta_{300} \quad (1)$$

که در این رابطه  $\theta_{600}$  و  $\theta_{300}$  به ترتیب تنش برشی ایجاد در دوره های ۶۰۰ و ۳۰۰ می باشند. واحد آن ها پوند بر صد فوت مربع می باشد. ویسکوزیته پلاستیکه در رابطه (۱) برحسب سانتی پویز (cp) به دست می آید.

ویسکوزیته ظاهری یک اندازه گیری یک نقطه ای است، به این معنی که نمی تواند درباره ی غیر طبیعی بودن گرانیوی سیال اطلاعات درستی بدهد. آن چه که از ویسکوزیته ظاهری می توان فهمید این است که آیا ویسکوزیته گل در محدوده قابل قبول قرار دارد یا خیر؟ ویسکوزیته ی ظاهری تابعی از ویسکوزیته پلاستیک و / یا مقاومت تسلیم می باشد. یعنی هرگونه افزایش و کاهش در این دو مستقیماً روی ویسکوزیته ظاهری سیال حفاری نیز تاثیر می گذارد. رابطه (۲) نحوه ی محاسبه ویسکوزیته ظاهری را بر اساس ویسکومتر دورانی نشان می دهد که با نصف تنش برشی ایجاد شده در دور ۶۰۰ برابر است.

$$AV = \frac{\theta_{600}}{2} \quad (2)$$

در این رابطه نیز ویسکوزیته بر حسب سانتی پویز به دست می آید.

مقاومت تسلیم یکی دیگر از اجزا مقاومت در برابر جریان می باشد و در مایعاتی که از مدل پلاستیکی (تابع قانون Bingham Plastic) تبعیت می کنند وجود در آورد. برای به جریان انداختن یک سیال پلاستیکی لازم است ابتدا میزان تنش برشی به حد مقاومت تسلیم برسد. بعد از آن که تنش برشی برابر با نقطه تسلیم شد سیال با افزایش بیشتر تنش برشی شروع به حرکت می کند. نقطه تسلیم بیانگر نیروهای جاذبه الکترواستاتیک بین ذرات است. این نیروها بارهای مثبت و منفی است که در سطح ذرات و یا نزدیک یکدیگر قرار دارند. مقاومت تسلیم بیانگر این نیروها تحت شرایط دینامیک (جریانی) است و تابع موارد زیر است:

الف- خصوصیات سطح سیال حفاری

ب- غلظت جامدات

ج- محیط الکتریکی (الکترولیت) که این جامدات را احاطه کرده است یا به عبارت دیگر غلظت و نوع یون هایی که در فاز مایع

هستند.

رابطه (۳) نحوه محاسبه مقاومت تسلیم سیال را برحسب پوند بر ۱۰۰ فوت مربع نشان می دهد.

$$YP = \theta_{300} - PV \quad (3)$$

مقاومت ژله ای سیال حفاری مشخص کننده ی خاصیت تیکسوتروپیک آن می باشد. این سنجش، سنجش نیروی جاذبه ی مولکولی تحت شرایط استاتیک یا ساکن است. در حالی که مقاومت تسلیم بیانگر نیروی جاذبه تحت شرایط سکون بود. مقاومت ژله ای و مقاومت تسلیم با یکدیگر تفاوت دارند. گرچه هر دو آن ها بیانگر نیروی کلوخه شده است و در هنگامی که مقاومت تسلیم کاهش یابد معمولاً قدرت ژله ای نیز کاهش می یابد اما مقاومت تسلیم پایین الزاماً به معنای صفر بودن خاصیت ژله ای سیال حفاری نیست.

### ۳. مواد و روش انجام آزمایش

مواد مورد استفاده در این آزمایش از شرکت شیمیایی نفت گستر در اهواز تهیه شده است. از Hamilton beach mixer برای ساخت سیالات حفاری پایه نفتی مورد آزمایش استفاده شده است. از ویسکومتر مدل Fann 35 برای اندازه گیری خصوصیات رئولوژی و از OFITE Emulsion Stability Tester برای اندازه گیری پایداری الکتریکی سیالات ساخته شده استفاده شده است. با استفاده از Mud Balance دانسیته سیالات ساخته شده ۶۱ پوند بر فوت مکعب (۰,۹۷ گرم بر سانتی متر مکعب) ثبت شده است. در جدول ۱ ترکیب سیالات حفاری مورد آزمایش نمایش داده شده است.

جدول ۱- ترکیب سیالات حفاری پایه نفتی مورد آزمایش

سیال ۶	سیال ۵	سیال ۴	سیال ۳	سیال ۲	سیال ۱	شماره نمونه / ماده
۲۴۰	۲۴۰	۲۴۰	۲۴۰	۲۴۰	۲۴۰	گازوییل (ml)
۱۲	۱۳,۵	۱۵	۱۳,۵	۱۳,۵	۱۳,۵	امولسیفایر اولیه (ml)
۱۴	۱۴	۱۴	۱۴	۱۲	۹	آهک (gr)
۱۴	۱۴	۱۴	۱۴	۱۴	۱۴	کنترل کننده فیلتراسیون (gr)
۸۰	۸۰	۸۰	۸۰	۸۰	۸۰	آب + کلسیم کلرید (ml)
۴	۴,۵	۵	۵	۵	۵	امولسیفایر ثانویه (ml)
۳,۵	۳,۵	۳,۵	۳,۵	۳,۵	۳,۵	ژل (gr)

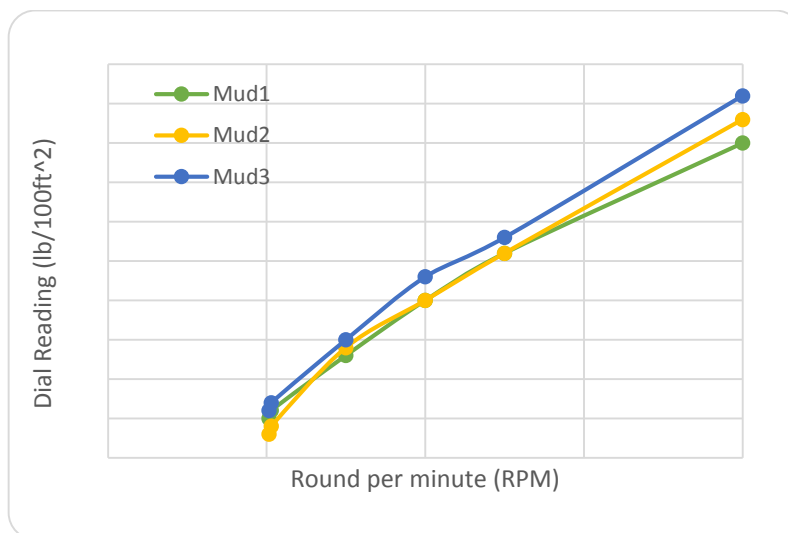
### ۴. نتایج و بحث

در این بخش ابتدا به بررسی مدل رفتار سیالات تهیه شده پرداخته شده است. پس از آن خصوصیات رئولوژی مورد بحث قرار گرفته است. نهایتاً هم پایداری الکتریکی سیالات ساخته شده مورد بررسی قرار گرفته است.

#### ۴,۱ رفتار رئولوژی سیالات ساخته شده با میزان آهک متفاوت

همان گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، هر سه سیال شماره ۱ تا ۳ که به ترتیب حاوی ۹، ۱۲ و ۱۴ گرم آهک می باشند از مدل بینگهام پلاستیک پیروی می کنند. در مدل بینگهام پلاستیک پارامتر پلاستیک ویسکوزیته برابر با شیب خط عبوری از نمودار تنش برشی بر حسب نرخ برشی (RPM) می باشد. عرض از مبدا خط عبوری نیز برابر با نقطه تسلیم سیال می باشد. همانگونه که

شکل ۱ نشان می دهد به صورت کلی هرچه میزان آهک بیشتر باشد در یک نرخ برشی ثابت میزان تنش برشی افزایش می یابد. بیشترین میزان تنش برشی مربوط به سیال شماره ۳ می باشد که حاوی ۱۴ گرم آهک می باشد.



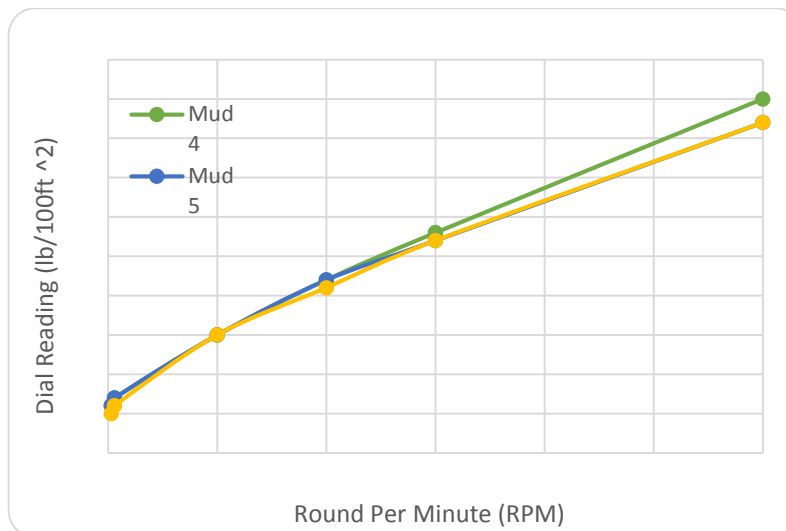
شکل ۱- نمودار رفتار سیالات شماره ۱، ۲ و ۳ با میزان آهک های متفاوت

افزایش آهک به سیال حفاری پایه نفتی کمک می کند تا فاز آبی در یک محدوده قلیایی نگه داشته شود که در این حالت امولسیون ها و عوامل درمانی حداکثر کارایی را از خود نشان دهند. هم چنین حفظ و تثبیت قلیابیت گل باعث افزایش پایداری حرارتی آن میشود. از همه مهم تر این که هنگام حفاری با گل های پایه نفتی معمولا گازهای اسیدی کربن دی اکسید و هیدروژن سولفید وجود دارند که با ورود به سیال حفاری به علت یونیزاسیون اسیدی PH فاز آبی راکاهش داده و حلالیت امولسیفایرها را تغییر می دهند که باعث افزایش بی رویه ی ویسکوزیته گل می شود. هرچه میزان آهک بیشتر باشد مقاومت سیال حفاری در برابر آلاینده ها نیز بیشتر است. علاوه بر تمامی موارد ذکر شده میزان آهک بیشتر موجب پایداری خواص رئولوژی سیال حفاری می شود که این مساله در طول عملیات حفاری بسیار مهم می باشد.

#### ۴.۲ رفتار رئولوژی سیالات ساخته شده با میزان امولسیفایرهای اولیه و ثانویه متفاوت

رفتار رئولوژی سیالات حفاری شماره ۴ تا ۶ که میزان آهک آن ها ۱۴ گرم می باشد ولی مقدار امولسیفایر های آن ها متفاوت است در شکل ۲ نشان داده شده است. نسبت امولسیفایر اولیه به ثانویه در هر سه سیال برابر ۳ می باشد. اما میزان امولسیفایر اولیه در گل های ۴ تا ۶ به ترتیب ۱۵، ۱۳.۵ و ۱۲ میلی لیتر می باشد. میزان امولسیفایر ثانویه آن ها نیز به ترتیب ۵، ۴.۵ و ۴ میلی لیتر

می باشد. میزان ژل در این سه سیال حفاری ۳,۵ گرم می باشد که نسبت به سه سیال ۱ تا ۳ که میزان ژل آن ها ۲,۷۵ گرم بود بیشتر می باشد.

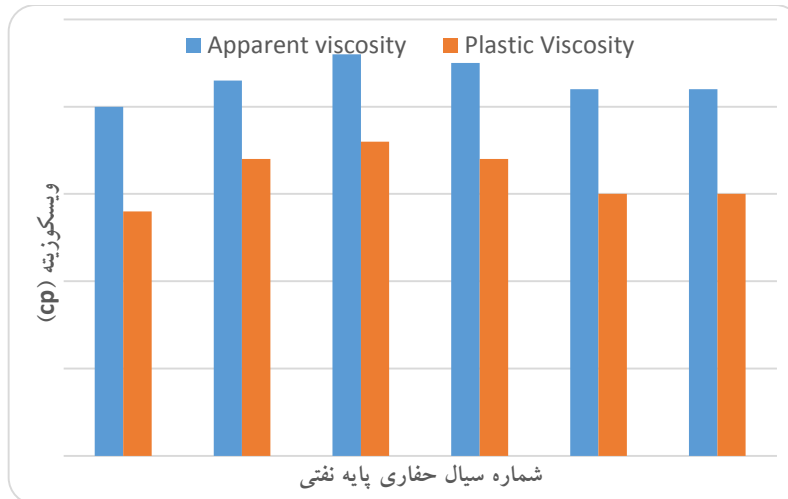


شکل ۲- رفتار رئولوژی سیالات ۴، ۵ و ۶ بامیزان امولسیفایر های متفاوت

همان گونه که در شکل ۲ نیز مشاهده می شود این سیالات نیز از رفتار بینگهام پلاستیک تبعیت می کنند. سیالات ۵ و ۶ تقریباً رفتار رئولوژی یکسانی دارند. اما میزان تنش برشی برای سیال شماره ۴ در دور های بیشتر از ۲۰ بیش از ۲ سیال دیگر است. می توان گفت که از یک مقدار به بعد میزان امولسیفایر ها بر تنش برشی سیال حفاری تاثیر می گذارد.

### ۴,۳ ویسکوزیته ظاهری و پلاستیک

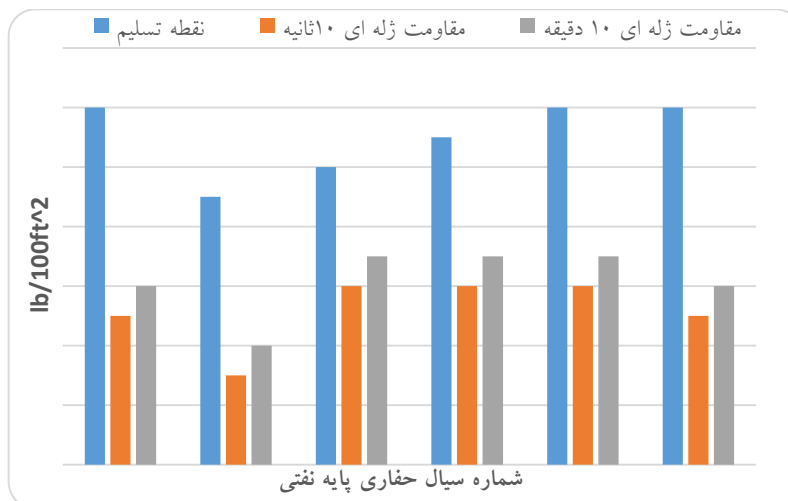
همان گونه که در شکل ۳ نشان داده شده است برای سیالات شماره ۱ تا سه که میزان آهک از ۹ تا ۱۴ گرم افزایش یافته است ویسکوزیته ظاهری و پلاستیک نیز افزایش یافته است. می توان گفت که در یک میزان ثابت نسبت نفت به آب در صورتی که ترکیبات دیگر سیال حفاری ثابت باشند، افزایش میزان آهک ویسکوزیته را افزایش می دهد و این مساله برای تمیز کاری بهتر چاه مطلوب به نظر می آید. در سیالات شماره ۴ تا ۶ میزان آهک برابر ۱۴ گرم می باشد اما میزان امولسیفایر ها متفاوت است. بیشترین میزان امولسیفایرها مربوط به گل شماره ۴ می باشد که ویسکوزیته بیشتری نسبت به دو سیال ۵ و ۶ دارد. همان گونه که در شکل ۲ نیز قابل مشاهده بود سیالات ۵ و ۶ ویسکوزیته پلاستیکی و ظاهری یکسانی دارند و میزان ویسکوزیته پلاستیکی و ظاهری آن ها به ترتیب ۲۱ و ۱۵ سانتی پویز می باشد. می توان نتیجه گرفت که به صورت کلی، تا یک میزان قابل قبول از امولسیفایرها تاثر چندانی روی ویسکوزیته سیالات پایه نفتی ندارد اما اگر میزان امولسیفایرها از یک میزان خاص بیشتر شود موجب بهبود ویسکوزیته میشود که برای تمیز کاری چاه مناسب می باشد.



شکل ۳- نمودار ویسکوزیته پلاستیک و ویسکوزیته ظاهری برای سیالات حفاری ۱ تا ۶

#### ۴.۴ مقاومت تسلیم و مقاومت ژله ای

همان گونه که در قبل هم گفته شد، مقاومت تسلیم و خاصیت ژله ای بیانگر نیروهای الکترواستاتیک بین ذرات هستند و معمولاً روند مشابهی دارند. شکل ۴ نشان می دهد که با افزایش میزان آهک از ۹ به ۱۲ گرم مقاومت تسلیم، خاصیت ژله ای ۱۰ ثانیه و ۱۰ دقیقه سیالات حفاری کاهش یافته و مجدداً با افزایش میزان آهک از ۱۲ به ۱۴ گرم این مقادیر افزایش یافته اند. به صورت کلی می توان گفت که افزایش میزان آهک باعث کاهش نقطه تسلیم سیالات حفاری پایه نفتی می شود. برای نمونه گل های ۴ تا ۶ به صورت کلی با کاهش میزان امولسیفایر های اولیه و ثانویه میزان مقاومت تسلیم سیالات افزایش یافته است. هم چنین با تغییر میزان امولسیفایرها خاصیت ژله ای ۱۰ ثانیه و ۱۰ دقیقه سیالات ۴ تا ۶ روند نامنظمی دارد و نمی توان به صورت قطعی استدلالی انجام داد.

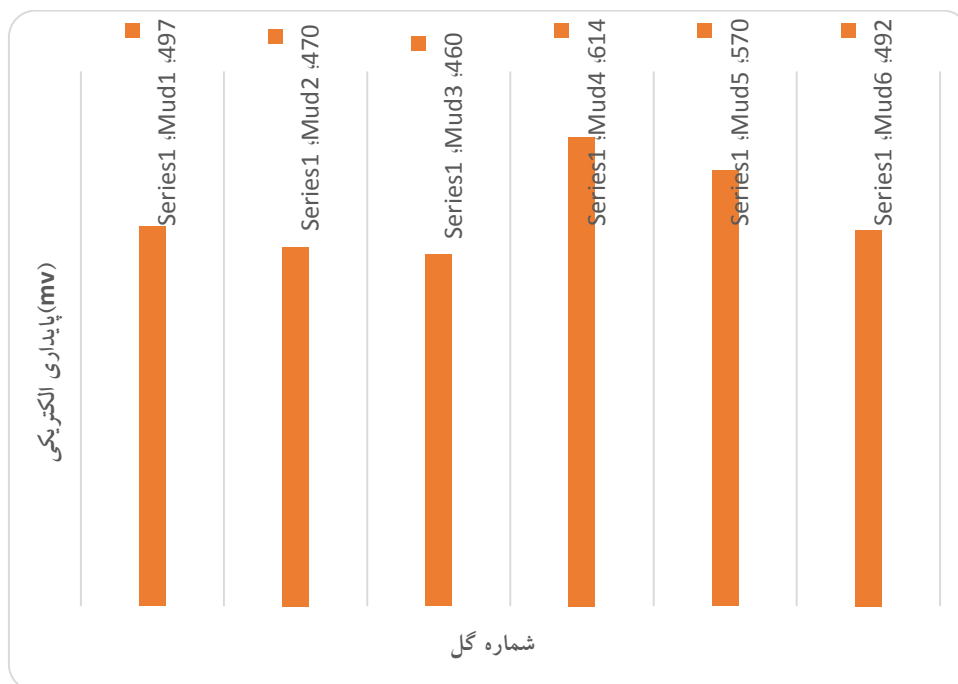


شکل ۴- نمودار مقاومت تسلیم و خاصیت ژله ای سیالات ۱ تا ۶



#### ۴.۵ پایداری الکتریکی

پایداری الکتریکی معیاری برای نشان دادن میزان در هم رفتگی فاز پراکنده ی آب در فاز پیوسته نفت است. گازوییل هادی جریان الکتریکی نیست. جریان الکتریسیته بین قطب های میله دستگاه Electrical Stability Tester به هنگامی که قطرات آب به صورت یک پل یا مدار پیوسته به هم متصل می شوند، ایجاد می گردد. هرچه امولسیون قوی تر باشد مقدار ولتاژ مورد نیاز جهت شکستن امولسیون و ایجاد پیوستگی بین قطرات آب برای تشکیل مدار بیشتر خواهد بود. شکل ۵ نشان می دهد که در گل های شماره ۱ تا ۳ میزان پایداری الکتریکی با شیب ملایمی کاهش می یابد. واضح است که حضور یون های مثبت و منفی باعث افزایش میزان رسانس الکتریکی می شود. رفتار گل های ۱ تا ۳ را می توان این گونه توجیه کرد که با افزایش میزان آهک از گل شماره ۱ تا ۳ به دلیل یونیزاسیون بیشتر و حضور یون های تفکیک شده بیشتر کلسیم در فاز آبی تشکیل مدار الکتریکی راحت تر شده و در مقادیر اختلاف پتانسیل کمتری رخ می دهد. بنابراین، افزایش میزان آهک باعث کاهش پایداری امولسیون آب در نفت می شود. همان گونه که در شکل ۵ آمده است، با حرکت از گل شماره ۴ به سمت گل شماره ۶ میزان پایداری الکتریکی کاهش می یابد. بدیهی است چون سیال شماره ۴ میزان امولسیفایرهای بیشتری دارد پس، نقش حمایتی امولسیفایرهای اولیه و ثانویه در نگه داری ذرات آب در بین ذرات نفت قوی تر از گل های شماره ۵ و ۶ می باشد و شکستن امولسیون به اختلاف پتانسیل بیشتری نیاز دارد. بنابراین، افزایش میزان امولسیفایرهای اولیه و ثانویه نقش به سزایی در پایدار نگه داشتن امولسیون آب در نفت دارد.



شکل ۵- نمودار پایداری الکتریکی گل های شماره ۱ تا ۶

## ۵. نتیجه گیری

همان گونه که در بخش قبل به تفصیل توضیح داده شد، افزایش میزان آهک در سیالات پایه نفتی اثرات متفاوتی دارد. ویسکوزیته پلاستیک و ظاهری این سیالات با افزایش میزان آهک افزایش می یابد. هم چنین با افزایش میزان آهک از ۹ گرم به ۱۲ گرم نقطه تسلیم و مقاومت ژله ای گل های شماره ۱ تا ۳ کاهش یافت و با افزایش میزان آهک از ۱۲ به ۱۴ گرم مجدداً میزان نقطه تسلیم و خاصیت ژله ای افزایش یافت اما بیشترین میزان این مقادیر به سیال شماره ۱ اختصاص داشت. با افزایش میزان آهک به دلیل تفکیک یونی بیشتر در فاز آبی، میزان پایداری الکتریکی گل های پایه نفتی کاهش می یابد. افزایش میزان امولسیفایر های اولیه و ثانویه به طور کلی باعث کاهش مقاومت تسلیم می شود ولی روند کلی تاثیر آن بر خاصیت ژله ای مشخص نیست. علاوه بر این ها، افزایش میزان امولسیفایرها باعث افزایش ویسکوزیته پلاستیک و ظاهری می شود و به دلیل بهبود نقش حمایت از امولسیون، پایداری الکتریکی سیالات حفاری پایه نفتی را نیز افزایش می دهد.

## ۶. تشکر و قدردانی

تمامی آزمایش های مربوط به این مقاله با استفاده از مواد شیمیایی و تجهیزات آزمایشگاهی شرکت شیمیایی نفت گستر اهواز انجام شده است. لذا؛ بر خود می دانیم که از تمامی عوامل ذیربط شرکت مذکور کمال تشکر و قدردانی را داشته باشیم.

## ۷. مراجع

- [1]. Crittendon, BC. (1958), "Device for Measuring Stability of Water-in-Oil Emulsion", U.S. Patent No. 2,859,404.
- [2]. A.Ali, D. D. Schmidt, J. Havey, (1987), "Investigation of the electrical Stability Test for Oil Muds", SPE/IADC Drilling conference, society of petroleum engineers.
- [3]. Garrett, R.L., Carlton, L.A., and Denekas, M.O., (1988) "Methods for Field Monitoring of Oil-Based Drilling Fluids for Hydrogen Sulfide and Water Intrusions", SPE Drilling Engineering, Vol.3, No.3 PP.296-302.
- [4]. Adebayo, T. A, Balogun O., Igweze A. and Oluwaseyi, H. (2011) "Alteration of Oil-Based Drilling Mud properties due to contact with CO<sub>2</sub> gas kick during drilling," Asian Transactions on Engineering.
- [5]. Dongmei Pan, C. Vipulanandan, D. Richardson, (2013), "Effect of Lime on Modified Oil Based Drilling Mud (OBM)", THC-IT-2013 Conference & Exhibition.

## مطالعه ی آزمایشگاهی اثر افزایش ی کتیرا بر خواص رئولوژیکی و فیلتراسیونی گل های پایه آبی در دما و فشار پایین

اسحاق منجزی<sup>۱</sup>، وحید نوری پور<sup>۲\*</sup>، خلیل شهبازی<sup>۲</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی نفت (حفاری)، دانشکده نفت اهواز، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران.

۲. دانشیار رشته مهندسی نفت، دانشگاه صنعت نفت، دانشکده نفت اهواز، اهواز، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: vahidnoori74@yahoo.com

### چکیده:

امروزه استخراج نفت و گاز به نسبت گذشته سخت تر و پیچیده تر شده است. این پیچیدگی در عملیات حفاری موجب افزایش هزینه تولید می شود. سیالات حفاری پایه آبی رایج ترین نوع سیالات حفاری هستند که مورد استفاده قرار می گیرند، لذا؛ بهبود عملکرد آن ها می تواند موجب کاهش زمان حفاری، کاهش مشکلات حفاری و نهایتاً کاهش هزینه ها شود. کتیرا یک پلیمر طبیعی است که سازگاری بالایی با محیط زیست دارد و در کشور ما، ایران، دسترسی به آن به مراتب ساده بوده و نسبت به بسیاری از افزایش ها ارزان قیمت تر است و به همین منظور جهت مطالعه انتخاب شده است. در این مطالعه از کتیرای مفتولی استفاده شده است. برای تهیه ی محلول کتیرا به ازای هر ۳۵۰ میلی لیتر آب، ۳ گرم کتیرا در آن حل شده است. اثر مقادیر حجمی مختلفی از محلول کتیرا بر خصوصیات سیال حفاری پایه ی پایه آبی در حضور و عدم حضور نمک سدیم کلرید بررسی شده است. در مجموع تعداد ۱۰ نمونه سیال ساخته شده است. به صورت کلی با افزایش میزان کتیرا از ۱۸ تا ۷۰ میلی لیتر در سیال پایه آبی ویسکوزیته پلاستیک و ظاهری، مقاومت تسلیم و مقاومت ژله ای آن بهبود یافته است اما تاثیری بر میزان فیلتراسیون آن نداشته است.

**کلمات کلیدی:** افزایش ی کتیرا، سیال حفاری پایه آبی، ویسکوزیته پلاستیک، مقاومت تسلیم، مقاومت ژله ای، فیلتراسیون.

## ۱. مقدمه

سیال حفاری وظایف متعددی دارد که مهم ترین آن ها عبارتند از کنترل فشار های زیر زمینی، انتقال خرده های حفاری به سطح و کمک کردن به پایدارسازی دیواره چاه. لذا؛ بهبود فرمولاسیون و طراحی مهندسی سیالات حفاری برای رسیدن به منابع هیدروکربوری در مخزن امری حیاتی و اجتناب ناپذیر است. سیالات حفاری تحت شرایط مختلف رفتار رئولوژیکی متفاوتی از خود نشان می دهند. سیالات پایه آبی، سیالات نیوماتیکی و سیالات پایه نفتی سه دسته اصلی سیالات حفاری هستند که هر کدام ویژگی ها و کاربرد های مخصوصی دارند. در بین این سه نوع سیال، سیالات پایه آبی رایج ترین، ارزان ترین و از لحاظ محیط زیستی سازگارترین سیالات حفاری هستند. سیالات پایه آبی عمدتاً متشکل از آب و افزایه هایی چون نمک، عامل ویسکوزیته دهنده، عامل کنترل هرزروی و پلیمرهای مقاوم می باشند. بخش قابل توجهی از هزینه های حفر یک چاه مربوط به سیال حفاری مورد استفاده است. لذا؛ تهیه ی فرمولاسیون سیال حفاری با هزینه کمتر می تواند کمک شایانی به کاهش هزینه های حفر چاه های نفتی و گازی کند. به همین منظور استفاده از مواد طبیعی موجود در طبیعت که سازگاری مطلوبی با محیط زیست نیز دارند توجه محققان بسیاری را به خود جلب کرده است.

یک سیال حفاری مطلوب برای انجام وظایف خود باید خواص رئولوژیکی مناسبی داشته باشد. ویسکوزیته ظاهری و پلاستیک، مقاومت تسلیم و مقاومت ژله ای مهم ترین خواص رئولوژیکی می باشند. ویسکوزیته یک سیال که میزان مقاومت آن سیال در برابر جاری شدن است در عملیات حفاری برای انتقال خرده های حفاری باید در محدوده ی مناسبی باشد. هم چنین، مقاومت تسلیم و مقاومت ژله ای به ترتیب بیانگر نیروهای الکترواستاتیک بین ذرات گل در حالت دینامیک و استاتیک می باشند. سیال حفاری برای معلق نگه داشتن خرده های حفاری هنگام روشن و خاموش بودن پمپ ها به ترتیب به مقاومت تسلیم و مقاومت ژله ای مطلوب داشته باشد.

صمغ های طبیعی می توانند تاثیر به سزایی روی خصوصیات سیالات داشته باشند. در سیالات حفاری پایه نفتی معمولاً از بتونایت به عنوان افزایه ی ویسکوزیته دهنده به فاز آب استفاده می شود. Abdou و همکاران در سال 2013 از بتونایت به عنوان افزایه در سیال پایه آبی استفاده کردند [1]. Mahto و Sharma در سال نتیجه گرفتند که بتونایت در غلظت های پایین می تواند خصوصیات رئولوژی مناسب را فراهم کند. افزایه های دیگر مانند پلیمر برای فراهم برای خصوصیات رئولوژی مناسب هستند. صمغ های طبیعی گوار و زانتان که نوعی پلیمر طبیعی هستند به کثرت در عملیات حفاری مورد استفاده قرار می گیرند [2]. عباسی و همکاران در سال 2006 گفتند که کتیرا نیز پلیمری طبیعی می باشد که از عصاره نوعی گون "Astragalus" به دست می آید. کتیرا مخلوطی از پلی ساکاریدهای محلول و نامحلول در آب به همراه مقادیر کمی پروتئین، نشاسته و مواد سلولزی است [3]. حدود ۶۰ تا ۷۰ درصد وزن کتیرا از اسید تراگاکانتیک یا باسورین است که مخلوطی از نمک های کلسیمی، منیزی و پتاسیمی می باشد و نامحلول در آب است. قسمت خشتی در کتیرا تراگاکانتین است که محلول در آب است. P. Kumar و همکاران در سال 2015 مشاهده کردند

که کتیرا در سیالات امولسیون نفی در آب مانند سورفکتانت ها عمل می کند. همچنین نتیجه گرفتند که این پلیمر خصوصیات رئولوژی هرزروی سیالات امولسیون را کنترل می کند [4]. Yogita Weikey و همکاران در سال 2018 مشاهده کردند که سیال آب-بتونایت حاوی غلظت های مختلف کتیرا رفتار shear thinning دارد [5].

باتوجه به این که هنگام حفاری ممکن است آلاینده هایی مانند نمک ها وارد گل حفاری شده و رئولوژی آن را تحت تاثیر قرار دهند، هدف این مطالعه بررسی اثر غلظت های مختلف صمغ کتیرا بر رفتار رئولوژیکی و میزان هرزروی سیال پایه آبی تحت شرایط دما و فشار پایین در حضور و عدم حضور الکترولیت می باشد.

## ۲. مواد و روش انجام آزمایش

مواد مورد استفاده در این مطالعه از شرکت مناطق نفت خیز جنوب در اهواز تهیه شده است. از Mixer Hamilton Beach برای همگن سازی ترکیب سیالات مورد آزمایش استفاده شده است. خصوصیات رئولوژی سیالات با استفاده VG Meter Fann ۳۵ اندازه گیری شده است. دانسیته سیال ساخته شده حدودا ۶۶ پوند بر فوت مکعب بوده است. جدول ۱ ترکیبات گل ها ساخته شده را نشان می دهد. PH نمونه سیال های آماده شده در شرایط آزمایش ۹ بوده است. محلول کتیرای مورد استفاده در آزمایشات از حل کردن ۳ گرم کتیرا در ۳۵۰ میلی لیتر آب تهیه شده است.

جدول ۱- ترکیب سیالات تهیه شده مورد آزمایش

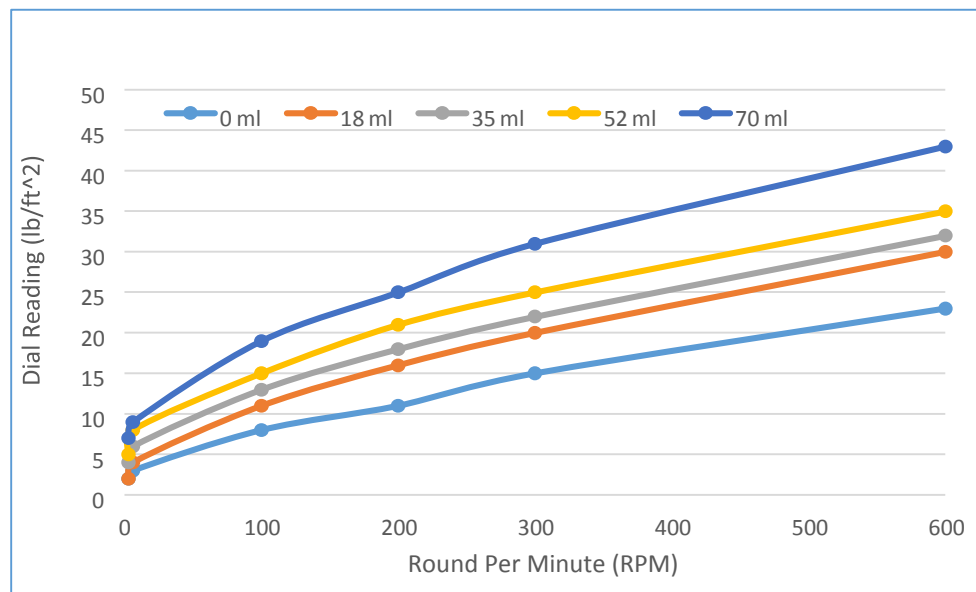
Katira(ml)	Salt(gr)	Limestone(gr)	Zantan Gum(gr)	Starch(gr)	Soda Ash (gr)	Water(ml)	
0	0	10	0.5	6.5	0.2	350	1
17	0	10	0.5	6.5	0.2	333	2
35	0	10	0.5	6.5	0.2	315	3
52	0	10	0.5	6.5	0.2	298	4
70	0	10	0.5	6.5	0.2	280	5
0	25	10	0.5	6.5	0.4	350	6
17	25	10	0.5	6.5	0.4	333	7
35	25	10	0.5	6.5	0.4	315	8
52	25	10	0.5	6.5	0.4	298	9
70	25	10	0.5	6.5	0.4	280	10

### ۳. نتایج و بحث

در این بخش ابتدا به بررسی مدل رفتار سیالات تهیه شده پرداخته شده است. پس از آن خصوصیات رئولوژی شامل ویسکوزیته ی ظاهری و پلاستیک، مقاومت تسلیم و ژله ای مورد بحث قرار گرفته است. نهایتاً هم فیلتراسیون سیالات ساخته شده مورد بررسی قرار گرفته است.

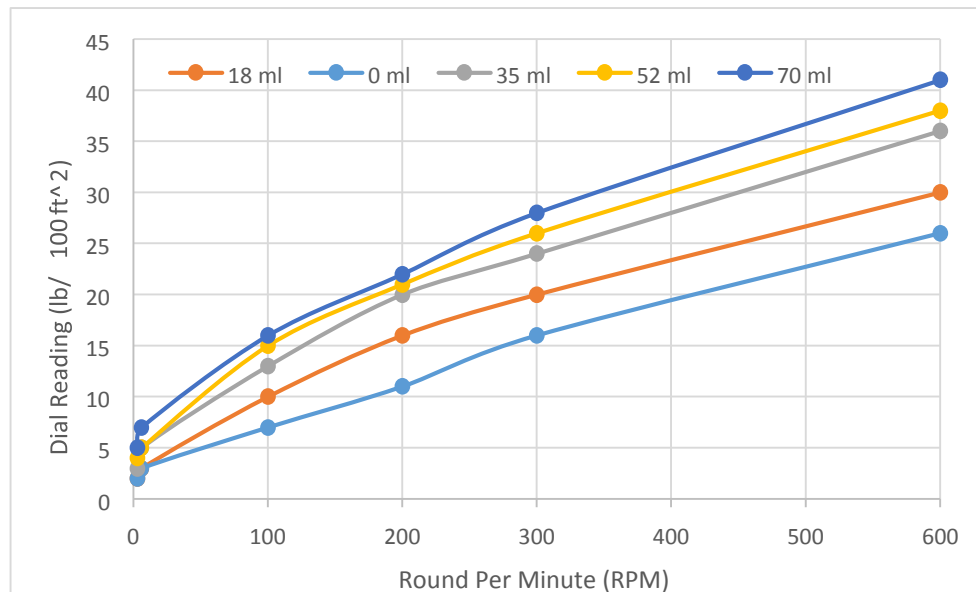
#### ۳.۱ رفتار رئولوژی سیالات ساخته شده

همان گونه که در شکل نشان داده شده است تمامی سیالات ساخته شده از مدل رئولوژیکی  $power\ law$  با رفتار  $Shear\ thinning$  تبعیت می کنند و با افزایش غلظت حجمی افزایه ی کتیرا میزان تنش برشی در دورهای مختلف افزایش می یابد. به عنوان نمونه در نرخ برشی ۶۰۰ دور بر دقیقه میزان تنش برشی در غلظت ۷۰ میلی لیتری افزایه ی کتیرا ماکزیمم بوده و مقدار ۴۳ پوند بر صد فوت مربع را نشان می دهد.



شکل ۱- نمودار رفتار رئولوژیکی سیالات حفاری ساخته شده بدون نمک حاوی غلظت های مختلف کتیرا

شکل ۲ رفتار رئولوژی سیالات حاوی نمک سدیم کلرید را در غلظت های مختلف افزایه ی کتیرا نشان می دهد. به صورت کلی رفتار این سیالات نیز از مدل بینگهام پلاستیک پیروی می کند و با افزایش غلظت حجمی کتیرا میزان تنش برشی در یک نرخ برشی ثابت افزایش پیدا می کند. افزودن نمک به سیال باعث تغییر اندکی در میزان تنش برشی سیالات می کند.



شکل ۲- نمودار رفتار رئولوژیکی سیالات ساخته شده حاوی نمک و غلظت های مختلف کتیرا

### ۳.۲ ویسکوزیته پلاستیک و ظاهری

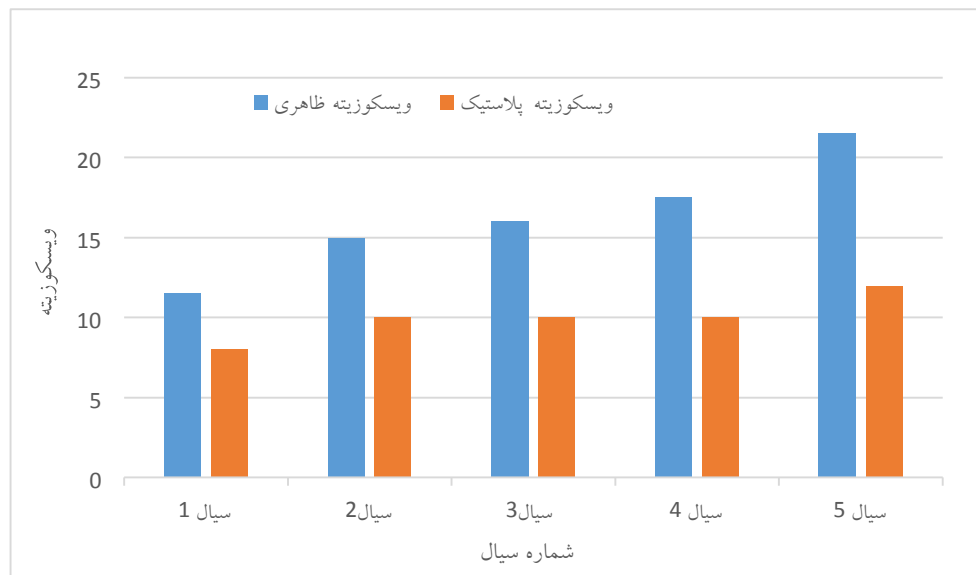
بخشی از مقاومت در برابر جریان که ناشی از اصطکاک مکانیکی می باشد ویسکوزیته ی پلاستیک (plastic viscosity) نام دارد. ویسکوزیته ی پلاستیک ناشی از برخورد ذرات جامد موجود در گل، برخورد جامدات موجود با مایع گل و لغزش لایه های مایع روی هم می باشد. با استفاده از ویسکومتر دورانی و رابطه ی ۱ می توان ویسکوزیته پلاستیک یک سیال حفاری را اندازه گرفت.

$$PV = \theta_{600} - \theta_{300} \quad (1)$$

که در این رابطه  $\theta_{300}$  و  $\theta_{600}$  به ترتیب تنش برشی در دورهای ۳۰۰ و ۶۰۰ می باشند و PV ویسکوزیته پلاستیک بر حسب cp است.

ویسکوزیته ی ظاهری نشان دهنده ی این است که آیا ویسکوزیته ی سیال حفاری در محدوده ی قابل قبول قرار دارد یا خیر؟ ویسکوزیته ی ظاهری در نمودار رئوگرام شیب خط عبوری از یک نقطه خاص می باشد و در واقع شبیه سازی ویسکوزیته ی سیال با سیال نیوتنی است. میزان ویسکوزیته ی ظاهری یک سیال بر حسب سانتی پویز با نصف میزان قرائت شده از دستگاه ویسکومتر دورانی در دور ۶۰۰ برابر است. برای سادگی در عملیات سیالات مورد آزمایش به مدل بینگهام پلاستیک شبیه سازی شده و پارامترهای آن محاسبه شده است.

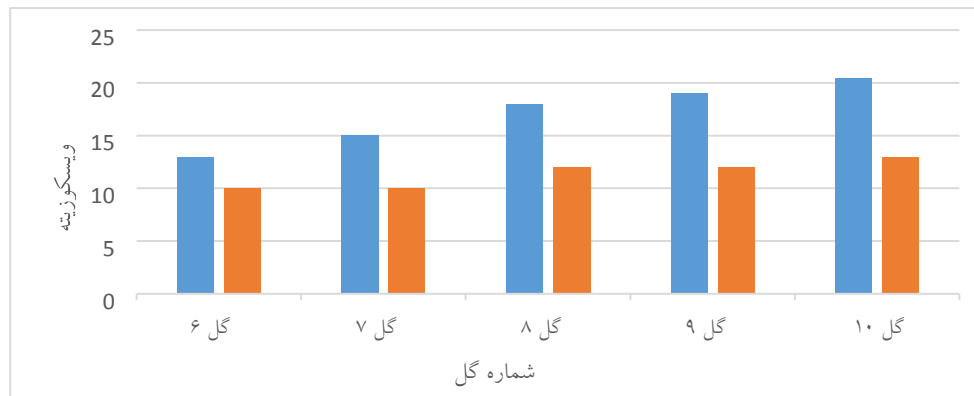
همان گونه که در شکل ۳ نمایش داده شده است، به صورت کلی با افزایش غلظت حجمی افزایه ی کتیرا ویسکوزیته ظاهری و پلاستیک افزایش می یابد. بیشترین میزان افزایش ویسکوزیته پلاستیک و ظاهری به ترتیب ۵۰ و ۸۷ درصد برای سیال حاوی ۷۰ میلی لیتر افزایه کتیرا می باشد. برای سیال های شماره ۲ تا ۴ میزان ویسکوزیته ویسکوزیته ظاهری برابر با ۱۰ سانتی پویز می باشد. یعنی میزان کتیرا اگر از ۱۸ تا ۵۲ میلی لیتر افزایش یابد تاثیری روی ویسکوزیته ظاهری سیال ندارد.



شکل ۳- نمودار ویسکوزیته ظاهری و پلاستیک برای سیالات شماره ۱ تا ۵

شکل ۴ نیز نمودار ویسکوزیته پلاستیک را برای سیالات شماره ۶ تا ۱۰ که حاوی نمک سدیم کلرید می باشد را نشان می دهد. همان گونه از شکل های ۳ و ۴ می توان مشاهده کرد افزودن نمک سدیم کلرید به سیال پایه آبی باعث افزایش ویسکوزیته ظاهری و پلاستیک آن می شود. با مقایسه میزان ویسکوزیته گل شماره ۱ و ۶ می توان مشاهده کرد که میزان افزایش ویسکوزیته پلاستیک و ظاهری ناشی از آلایندگی سدیم برای سیال پایه بدون کتیرا به ترتیب ۲۰ و ۶,۱۳ درصد می باشد. بیشتری میزان افزایش ویسکوزیته پلاستیک و ظاهری سیالات آلوده به سدیم کلرید، سیال شماره ۱۰ می باشد که حاوی ۷۰ میلی لیتر افزایه کتیرا می باشد که این میزان افزایش به ترتیب ۷,۵۷ و ۳۰ درصد می باشد. پس، به طور کلی می توان گفت که آلودگی ناشی از سدیم کلرید و افزایش غلظت حجمی افزایه کتیرا باعث افزایش تنش برشی و ویسکوزیته سیالات پایه آبی می شود.



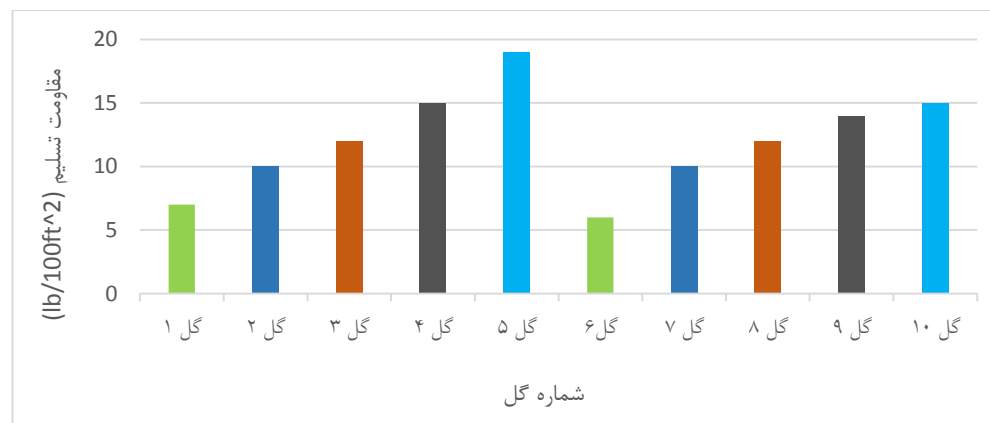


شکل ۴ - نمودار ویسکوزیته ظاهری و پلاستیک برای سیالات شماره ۶ تا ۷

### ۳,۳ مقاومت تسلیم

مقاومت تسلیم یکی از پارامترهای مدل بینگهام پلاستیک می باشد که به خصوصیات سطحی سیال حفاری، غلظت جامدات و الکترولیتی که این جامدات را احاطه کرده است بستگی دارد. برای به جریان انداختن سیالاتی که از مدل بینگهام پلاستیک تبعیت می کنند لازم است میزان تنش برشی را ابتدا به نقطه تسلیم آن سیال رساند. بالا بودن میزان مقاومت تسلیم سیال به بهبود توانایی آن در معلق نگه داشتن خرده های حفاری در حالت چرخش گل کمک می کند. از طرفی بالا بودن بیش از حد آن موجب سخت شدن پمپاژ سیال می شود. پس مقاومت تسلیم هم می تواند مفید باشد و هم مضر .

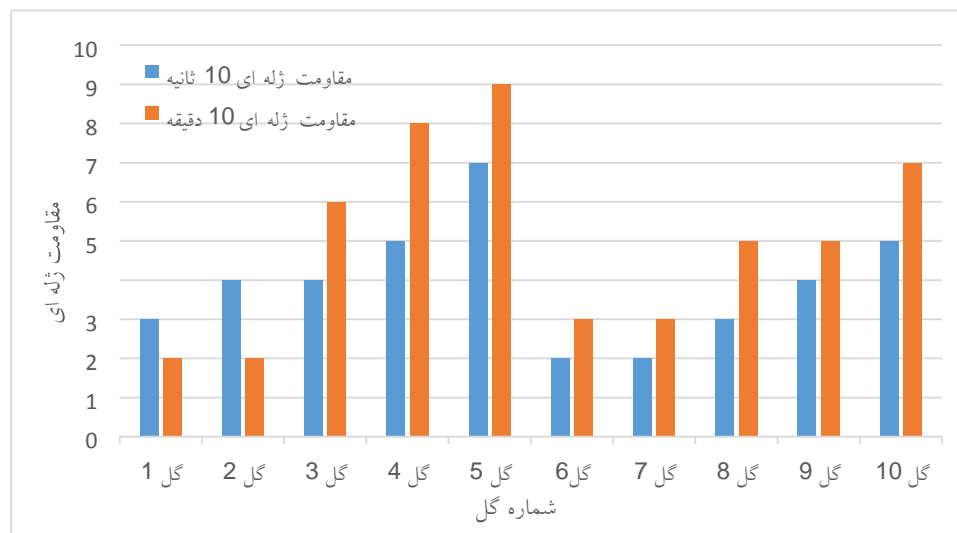
شکل ۵ میزان مقاومت تسلیم را برای تمامی سیالات مورد استفاده ۱ تا ۱۰ نشان می دهد. به صورت کلی سیال افزودن افزایه کتیرا موجب افزایش میزان مقاومت تسلیم سیالات عاری از سدیم کلرید و حاوی سدیم کلرید شده است. میزان مقاومت سیالات حاوی آلایند سدیم کلرید نسبت به سیالات با میزان کتیرای برابر کمتر می باشد. بیشترین میزان مقاومت تسلیم مختص سیال شماره ۵ می باشد که عاری از آلایند می باشد. افزودن ۷۰ میلی لیتر از افزایه کتیرا موجب افزایش ۱۷۱ درصدی مقاومت تسلیم آن نسبت به سیال پایه شماره ۱ شده است.



شکل ۵- نمودار مقاومت تسلیم سیالات

### ۳.۴ مقاومت ژله ای

ماهیت مقاومت ژله ای مانند مقاومت تسلیم است چرا که هر دو بیان کننده ی نیروهای الکترواستاتیک بین ذرات موجود سیال حفاری می باشند. مقاومت ژله ای مناسب گل باعث تعلیق سازی موثر ذرات جامد موجود در آن در حالت سکون می باشد. همان گونه که شکل ۶ نیز نشان می دهد با افزایش میزان کتیرا، میزان مقاومت ژله ای ۱۰ ثانیه و ۱۰ دقیقه سیالات افزایش می یابد. با افزودن ۷۰ میلی لیتر محلول کتیرا به سیال پایه عاری از نمک میزان مقاومت ژله ای ۱۰ دقیقه و ۱۰ ثانیه آن به ترتیب ۳۵۰ و ۱۳۳ درصد افزایش می یابد. هم چنین با افزایش ۷۰ میلی لیتر محلول کتیرا به سیال پایه ی حاوی نمک میزان مقاومت ژله ای ۱۰ دقیقه و ۱۰ ثانیه آن به ترتیب ۱۳۳ و ۱۵۰ درصد افزایش می یابد.



شکل ۶- نمودار مقاومت ژله ای سیالات

### ۴. فیلتراسیون

عملکرد خواص فیلتراسیونی در چاه توسط دستگاه API استاندارد استاتیک فیلتر پرس اندازه گیری می شود. حجم صافاب در ۳۰ دقیقه و ضخامت کیک گل در دمای محیط و فشار ۱۰۰ psi گزارش می شود. دمای محیط هنگام انجام تست فیلتراسیون حدود ۸۵ درجه فارنهایت بوده است. نتایج نشان می دهد برای تمامی سیالات ساخته شده در غلظت های حجمی متفاوت از محلول کتیرا میزان فیلتراسیون تحت شرایط مذکور برابر با ۷,۵ میلی متر بوده است. پس می توان گفت که افزایش ی کتیرا موجب کنترل خصوصیات فیلتراسیونی سیالات پایه آبی نمی شود. میزان ضخامت گل های ساخته شده در حدود ۴ میلی متر بوده است. می توان گفت که کیک گل حاصل از کتیرا تراوایی بالایی دارد که نمی تواند موجب بهبود کنترل فیلتراسیون گل شود.

## ۵. نتیجه گیری

افزودن محلول کتیرا به سیالات حفاری پایه آبی موجب افزایش تنش برشی و هم چنین بهبود خواص رئولوژیکی آن ها می شود. افزایش میزان ۷۰ میلی لیتر از محلول کتیرا به ترتیب موجب افزایش ۵۰ و ۸۷ درصدی ویسکوزیته پلاستیک و ظاهری سیال شده است. هم چنین افزودن این میزان افزایه ی کتیرا مقاومت تسلیم را ۱۷۱ درصد افزایش داده است. تغییرات مقاومت ژله ای برحسب غلظت کتیرا نیز مانند مقاومت تسلیم قابل توجه می باشد. میزان مقاومت ژله ای ۱۰ ثانیه ۱۳۳ درصد و میزان مقاومت ۱۰ دقیقه ۱۵۰ درصد افزایش یافته است. روند مشابهی را برای اثر افزایه کتیرا بر سیالات آبی آلوده به سدیم کلرید می توان مشاهده کرد. هم چنین نتایج تست فیلتراسیون در شرایط API نشان می دهد که افزایه ی کتیرا تاثیری بر کنترل فیلتراسیون سیالات پایه آبی ندارد. به صورت کلی می توان گفت که افزایه ی کتیرا در سیالات پایه آبی به عنوان عامل موثر بر رئولوژی می باشد.

## ۶. منابع

- [1]. Abdou M.I., Al sabagh A.M. and Dardir M.M., (2013). "Evaluation of Egyptian Bentonite and Nano-Bentonite as Drilling Mud", Egypt. J. Pet. 22: 53–59.
- [2]. VIKAS MAHTO & V. P. SHARMA, (2005) "Tragacanth Gum: An Effective Oil Well Drilling Fluid Additive", Energy Sources, 27:3, 299-308, DOI:10.1080/00908310390424142.
- [3]. Abbasi S, Rahimi S. (2006), "Influence of concentration, temperature, pH and rotational speed on the flow behavior of Iranian gum Tragacanth (Katira) solution", IJFST 2006; 2: 42-49. [In Persian]
- [4]. Praveen Kumar Jha, Vikas Mahto and Vinod Kumar Saxena, (2015), "Effects of Carboxymethyl Cellulose and Tragacanth Gum on the Properties of Emulsion-Based Drilling Fluids", Canadian Society for Chemical Engineering DOI 10.1002/cjce.22259.
- [5]. Yogita Weikey, Shobha Lata Sinha and Satish Kumar Dewangan, (2018), "Rheological comparison of Katira gum and Semal gum", AIP Conference Proceedings 1953, 080020 (2018); doi: 10.1063/1.5032826.

## شبیه سازی فرآیند غشایی نم زدایی گاز طبیعی و ارزیابی اقتصادی آن در مقایسه با فرآیند جذب در نرم افزار PRO/II v.10

مصطفی جعفری<sup>۱\*</sup>، کامران قاسم زاده<sup>۲</sup>، امین زینالی<sup>۳</sup>، حسین سلطانهلیزاده ملکی<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

۲. دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران.

۳. کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: mosiu.jafari.uut1370@gmail.com

### چکیده:

گاز طبیعی مرطوب، بسته به شرایط خاص، ممکن است باعث بروز مشکلات فراوانی نظیر تشکیل هیدرات های گازی در طول مسیر تجهیزات و یا گرفتگی خط لوله شود. در فرآیند غشایی می توان میزان رطوبت را تا حد مطلوب کاهش داد؛ در حالی که نسبت به روش های متداول، مشکلات عملیاتی کمتر و بازدهی فرآیند بیشتری دارد. در این پژوهش، هدف شبیه سازی و بررسی اقتصادی فرآیند غشایی در دو حالت جریان گاز طبیعی مرطوب با دبی بالا و همچنین دبی پایین به منظور حذف رطوبت از جریان گاز است و نتایج بیانگر قابل رقابت بودن فرآیندهای غشایی در دبی های پایین جریان گاز طبیعی با روش های مرسوم نظیر فرآیند TEG است.

کلمات کلیدی: نم زدایی گاز طبیعی، شبیه سازی، فرآیند غشایی، ارزیابی اقتصادی، تری اتیلن گلیکول، PRO/II v.10.

## Simulation of NG Dehydration Membrane Process and Economic Comparison with the TEG Process in PRO/II v.10 Software

Mostafa Jafari<sup>1\*</sup>, Kamran Ghasemzadeh<sup>2</sup>, Amin Zeinali<sup>3</sup>, Hossein Soltanalizadeh maleki<sup>3</sup>

1. Department of Chemical Engineering, Tehran University, Tehran, Iran
2. Faculty of Chemical Engineering, Urmia University of Technology, Urmia, Iran
3. Department of Chemical Engineering, Urmia University of Technology, Urmia, Iran

Corresponding author Email address: mosiu.jafari.uut1370@gmail.com

### **ABSTRACT**

*Depending on the specific circumstances, wet natural gas may cause many problems, such as the formation of gas hydrate along the equipment path or congestion of the pipeline. In the membrane process, the moisture content can be reduced to the required (optimum) level, while compared to conventional methods, it poses fewer operational problems and more process efficiency.*

*In this study, the aim of the simulation and economic evaluation of membrane process in two case of wet natural gas flow with high flow rate and low flow rate is to remove moisture from the gas stream, and the results show the competitive ability of membrane processes in low flow rate of natural gas through conventional methods such as process TEG.*

**Keywords:** *Dehydration of Natural Gas, Simulation, Membrane Processing, Economic Evaluation, TEG, PRO/II v.10.*

## ۱. مقدمه

گاز طبیعی حاصل از مخازن زیر زمینی و یا تفکیک شده از نفت در شرایط طبیعی، اشباع از بخار آب است که این مسأله بسته به شرایط دمایی و فشار آب، ممکن است باعث بروز مشکلاتی از قبیل تشکیل هیدرات های گازی در طول مسیر تجهیزات فرآیندی و یا گرفتگی خطوط لوله شود. همچنین، در صورت حضور  $H_2S$  و  $CO_2$ ، منجر به خوردگی شدید نیز می شود. از سوی دیگر، رطوبت موجود بایستی برای رساندن نقطه شبنم گاز محصول به حد مطلوب، خارج شود. مقدار مجاز آب، ۱۰۴ میلی گرم در هر متر مکعب از گاز طبیعی است. هیدرات های گازی ممکن است هنگامی که ترکیبات گازی در ماه های کمتر از ۳۵ درجه سانتی گراد در تماس با آب قرار دارند، تشکیل شوند [۱].

از این رو، فرآیندهای گوناگونی برای نم زدایی از گاز طبیعی ارائه شده است که می توان به فرآیندهای سرمایشی، جذب به کمک حلال های مایع، جذب سطحی، روش های هیبریدی (تماس دهنده های غشایی) و فرآیند غشایی اشاره کرد. حذف آب توسط سیلیکاژل یا آلومینای فعال، یکی از رایج ترین روش هایی است که در طی آن ها گاز مرطوب به تدریج خشک شده و آب آن جذب می شود. این بستر به راحتی گرم شده و در مقایسه با فرآیند اتیلن گلیکول، مؤثرتر است. همچنین، از زئولیت (3A) نیز برای حذف آب از گاز طبیعی استفاده می شود که در مقایسه با سایر روش ها، دامنه خشک کنندگی بیشتری از رطوبت را شامل می شود. علاوه بر این، زئولیت دارای پایداری شیمیایی بهتری بوده و قادر به حذف  $H_2S$  و  $CO_2$  نیز است. تنها ضعف زئولیت ها، مصرف انرژی بیشتر نسبت به آلومینا و سیلیس هاست [۲].

در فرآیندهای غشایی، از انواع غشاهای زئولیتی یا پلیمری نظیر سلولز استات، پلی اتیلن، نیون، پلی فنیلن اکساید و غیره استفاده می شود. انتخاب نوع فرآیند نم زدایی وابسته به میزان بخار موجود در گاز طبیعی، میزان خلوص بخار در جریان خروجی، دبی گاز طبیعی، دما، فشار و عوامل اقتصادی است. غشاهای پلیمری علاوه بر جداسازی آب، قادر به جداسازی ذرات دیگری نظیر  $H_2S$  و  $CO_2$  نیز از گاز طبیعی هستند. با این حال، در بعضی از موارد ممکن است برای حذف برخی از ذرات گاز، پیش تصفیه مورد نیاز باشد. متداول ترین فرآیند نم زدایی از گاز طبیعی، فرآیند جذب با حلال مایع تری اتیلن گلیکول (TEG) است. از جمله مسائل مهم در عملیات نم زدایی با گلیکول، می توان به تشکیل ترکیبات آلی فرار (VOCs)، مسأله خوردگی، فساد و آلوده شدن گلیکول، فیلتراسیون در سیستم گلیکول، ورود هیدروکربورهای مایع به سیستم های گلیکول، جداسازی گلیکول ها از گاز خشک خروجی، هدر رفت گلیکول، ایجاد کف در گلیکول و خروج مواد آلاینده BTEX (بنزن، تولوئن، اتیل بنزنوزایلین) اشاره کرد. فنآوری غشایی مزایایی مانند هزینه های کم تر، سادگی عملیات، وزن خوب و راندمان فضا، سازگار با محیط زیست و معایبی مثل گرفتگی و تغییر کارکرد غشا و طول عمر محدود دارند [۳].

بسیاری از فرآیندهای مورد استفاده در فرآوری گاز طبیعی، فرآیندهای مناسبی هستند؛ اما فرآیندهای جداسازی غشایی با توجه به بهبودهای پیوسته غشاهای به کار گرفته شده در آن ها، به عنوان رقیبی توانمند، بالقوه، اقتصادی و در حال توسعه برای فرآیندهای

ستی یا قدیمی (مانند جذب) مطرح هستند. در دهه‌های اخیر استفاده از غشاها به دلیل مصرف انرژی کم، هزینه‌های نگهداری پایین و همچنین نیاز به فضای کم، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش، به بررسی امکان جایگزینی روش غشایی به جای روش جذب TEG از لحاظ اقتصادی پرداخته شده است؛ به نحوی که ابتدا شبیه‌سازی واحد غشایی و واحد جذب TEG با استفاده از نرم‌افزار PRO/II v.10 انجام و سپس مقایسه اقتصادی دو روش با استفاده از نرم‌افزار Aspen Process Economic Analyzer صورت گرفته است.

## ۲. مروری بر تحقیقات گذشته

الروگ و برینکمان [۴]، استفاده از غشا جهت نم‌زدایی گاز طبیعی فشار بالا را بر مبنای نتایج حاصل از کاربردهای غشایی در جداسازی بخار مواد آلی از جریان‌های فرآیندی و نیز خشک‌کردن هوا، بررسی نمودند. در این مطالعه، اثر پارامترهای مختلف مانند پایداری غشا، رفتار غیر ایده‌آلی جریان گاز، تورم غشا، پلاریزاسیون غلظت، اثر ژول-تامسون و انتخاب‌گری غشا بر عملکرد غشاها در کاربردهای فشار بالا بیان شده است.

بینسی و همکاران [۵]، مقایسه‌ای اقتصادی بین فناوری متداول نم‌زدایی به کمک گلابکول و سیستم غشایی با استفاده از غشاهای پلیمری انجام دادند. این سیستم غشایی برای سرعت‌های پایین از لحاظ اقتصادی به صرفه‌تر بوده و سازگار با محیط‌زیست است. نتایج آزمایشگاهی در زمینه فناوری غشایی نشان می‌دهد که استفاده از این فناوری به‌ویژه برای تأسیسات دریایی، به دلیل مودولار بودن به مراتب اقتصادی‌تر از کاربرد آن در خشکی است؛ به نحوی که هزینه‌های سرمایه‌گذاری به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش پیدا می‌کنند.

رنهونگ و همکاران [۶]، به بررسی یک غشای کامپوزیتی برای نم‌زدایی از گاز طبیعی پرداختند. در این مطالعه از غشای کامپوزیتی PDMAEMA به‌عنوان یک لایه فعال و از غشای PNA به‌عنوان پایه برای نم‌زدایی از گاز طبیعی استفاده شده است. با استناد به نتایج، آن‌ها دریافتند که ترکیب خوراک و دمای عملیاتی تأثیر قابل توجهی بر عملکرد غشا دارد. در این مطالعه برای نم‌زدایی از گاز طبیعی، آب مایع در تماس با لایه فعال غشا قرار گرفته و گاز نیتروژن نیز از سوی دیگر جریان داشته است. همچنین با افزایش نرخ جریان گاز، میزان عبوردهی آب از غشا افزایش پیدا کرده است.

پورافشاری و همکاران [۷]، به مدلسازی و ارزیابی اقتصادی فرآیند غشایی نم‌زدایی گاز طبیعی و مقایسه آن با سایر روش‌ها پرداختند. غشاهای مورد استفاده در این مطالعه دارای عبورپذیری بالا نسبت به بخار آب هستند. در این مطالعه پیکربندی‌های مختلف فرآیندهای غشایی از جمله فرآیند غشایی تک‌مرحله‌ای، غشای تک‌مرحله‌ای با جریان برگشتی، غشای دو مرحله‌ای و غشای تک‌مرحله‌ای با استفاده از یک جریان گاز حامل، بررسی شده است. نتایج نشان داده است که از میان این ساختارها، غشای تک‌مرحله‌ای با جریان برگشتی در مقایسه با دیگر ساختارها هزینه‌های جداسازی کمتری را اعمال می‌کند. در ادامه، این ساختار بهینه

با دیگر روش های متداول نم زدایی گاز طبیعی، مانند فرآیندهای جذب به کمک حلال و جذب سطحی، مقایسه شده است. بررسی های انجام شده نشان داده است که در شرایط عملیاتی متداول در واحدهای نم زدایی، هزینه جداسازی سیستم غشایی بهینه، تنها در دبی های پایین گاز طبیعی، کمتر از واحدهای جذب به کمک حلال است. همچنین تحت این شرایط عملیاتی، هزینه واحدهای غشایی کمتر از واحدهای جذب سطحی است.

چن و همکاران [۸]، به بررسی و مطالعه عبورپذیری بخار آب از مخلوط گازی در یک غشای پلی آمیدی پرداختند. در این مطالعه، از یک سیستم عبوردهی مخلوط گاز اصلاح شده، برای اندازه گیری دقیق عبوردهی در انواع مختلف غشاهای پلی آمیدی در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد، به کار گرفته شده است. سپس، این روش برای ارزیابی بیشتر ویژگی نفوذپذیری دی اکسید کربن، آب و متان، در پلیمرها و در فشار بالا به کار گرفته شده است. عبوردهی بخار آب نیز در گرادیان فشار ۲ تا ۸ بار، مورد اندازه گیری قرار گرفته است. نتایج نشان دهنده افزایش عبوردهی بخار آب از ۳۲۰۰ تا ۲۵۰۰۰ barrer است. از طرفی، عبوردهی متان و دی اکسید کربن کاهش پیدا کرده است.

لین و همکاران [۹]، غشاهای کامپوزیتی برای استفاده در نم زدایی از گاز طبیعی را مورد بررسی قرار دادند. در بخش اول، مطالعه بر روی تست های آزمایشگاهی غشاهای کامپوزیتی متمرکز شده است. در بخش دوم، مطالعه غشاهای کامپوزیتی به طور گسترده با پارامترهای عملیاتی متفاوت از جمله ترکیب درصد گاز خوراک، افزایش دبی جریان گاز و افزایش سرعت جریان گاز جاروب کننده مورد آزمایش قرار گرفته است. نتایج نشان داده است که افزایش سرعت جریان گاز، عبوردهی بخار آب و انتخاب پذیری آب را افزایش می دهد.

صادقی و همکاران [۱۰]، به منظور نم زدایی گاز طبیعی، یک غشای ترکیبی (پلی سولفون/پلی وینیل پرولیدن) سنتز شده را مورد استفاده و بررسی قرار دادند. نم زدایی از گاز طبیعی توسط غشاهای ساخته شده در دمای ثابت ۱ درجه سانتی گراد و فشارهای مختلف ۲، ۵ و ۱۰ بار انجام شده است. میزان رطوبت حذف شده از گاز طبیعی، مورد آزمون قرار گرفته و عبورپذیری بخارهای عبوری از غشاها در شرایط گفته شده، محاسبه و مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش فشار، میزان رطوبت حذف شده از گاز طبیعی افزایش پیدا کرده است؛ ولی افزایش فشار باعث کاهش تراوش پذیری شده است. همچنین افزودن نانوذرات لیتیم بروماید به بافت پلیمر، باعث افزایش عبورپذیری و رطوبت حذف شده از گاز طبیعی شده است.

شیرازیان و همکاران [۱۱]، به مطالعه غشاهای زئولیتی اصلاح شده برای نم زدایی گاز طبیعی پرداختند. در این مطالعه غشاهای زئولیتی با کیفیت بالا به روش هیدروترمال سنتز شده و سپس عملکرد غشا در مورد عبوردهی متان و آب مورد ارزیابی قرار گرفته است. در مرحله دوم، غشای زئولیتی توسط ژل شفاف، سنتز شده است. نتایج نشان دهنده عملکرد بسیار مطلوب غشای زئولیتی بوده و انتخاب پذیری بخار آب به متان، برابر ۲۶ به دست آمده است.



### ۳. فرآیند غشایی نم‌زدایی گاز طبیعی

غشاها جایگاه مناسبی را در فرآیندهای شیمیایی به دست آورده و در محدوده وسیعی از کاربردها به کار می‌روند. یکی از کاربردهای قابل توجه غشاها، استفاده از آن در نم‌زدایی گاز طبیعی است. مهم‌ترین ویژگی غشاها، توانایی آن‌ها در کنترل نرخ نفوذپذیری ذرات مختلف است. جریانی که از طریق غشا عبور می‌کند Permeate، و جریان باقی‌مانده را Retentate می‌نامند [۱۲].

غشاهای پلیمری برای جداسازی آب از گاز به دو دسته آب‌دوست و آب‌گریز تقسیم‌بندی می‌شوند. در غشاهای آب‌گریز (مانند پلی‌اتیلن، پلی‌آمید، پلی‌کربونات، پلی‌استایرن، پلی‌فنیلن‌اکساید و PDMS ها) گاز طبیعی نفوذ می‌کند در حالی که آب عبور می‌کند. از سوی دیگر، در غشاهای آب‌دوست (مانند پلی‌سولفون، سلولز استات، اتیل سلولز، Pebax 1074 و Nafion 117)، نفوذپذیری آب خیلی بیشتر است. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، در غشاهای آب‌دوست نفوذپذیری و انتخاب‌پذیری آب نسبت به غشاهای آب‌گریز بسیار بالاتر است. به‌عنوان مثال، نفوذپذیری آب در غشاهای Pebax 1074، ۱۱ درصد بیشتر از PDMS است. Nafion ها هم نفوذپذیری آب فوق‌العاده بالای ۴۵۰۰۰۰ barrer و انتخاب‌پذیری بخار آب به متان بالای ۴ میلیون را فراهم می‌سازند. در واقع، Nafion ها دارای یک قسمت آب‌گریز و یک قسمت آب‌دوست هستند که مسیر انتقال آب را فراهم می‌سازند [۲].

جدول ۱- نفوذپذیری آب در غشاهای آب‌دوست و آب‌گریز پلیمری

مرجع	دما	انتخاب‌پذیری آب نسبت به متان	عبوردهی آب barrer	غشا
[۲]	۲۵	۳۱	۹۰	Polyethylene (PE)
[۲]	۳۰	۱۴۰۰۰	۶۴۰	Polyimide (Kapton)
[۲]	۲۵	۳۱۰۰	۱۱۰۰	Polycarbonate (PC)
[۲]	۳۰	۱۵۰۰	۱۲۰۰	Polystyrene
[۲]	۲۵	۳۹	۳۶۰۰	Dimethyl silicone rubber
[۲]	۳۰	۷۸۰	۴۰۶۰	Poly(phenylene oxide) (PPO)
[۲]	۳۰	۳۸	۴۵۰۰۰	Polydimethylsiloxane (PDMS)
[۲]	۳۰	۴۴۴۴۴	۸۰۰۰	Polysulfone
[۲]	۳۰	۱۹۰۰۰۰	۱۰۰۰۰	Cellulose acetate
[۲]	۳۰	۲۵۰۰	۲۰۰۰۰	Ethyl cellulose
[۲]	۳۰	۶۰۶۰	۵۰۰۰۰	Polyether-block-amide (Pebax) 1074
[۲]	۳۰	۴۱۰۰۰۰۰	۴۵۰۰۰۰	Nafion 117
[۱۳]	۳۵	۴۹۰	۲۲۶۰۰	6FDA-TMPDA
[۱۳]	۳۵	۷۰	۲۵۲۰۰	PIM-1

با توجه به اینکه، با استفاده از سامانه‌های غشایی تک‌مرحله‌ای نمی‌توان به محصولاتی با خلوص بالا دست یافت؛ یک راه‌حل پیشنهادی، طراحی سامانه‌های غشایی چند مرحله‌ای است [۱۲]. شکل‌بندی و آرایش سامانه‌های غشایی چند مرحله‌ای مشابه با ستون‌های تقطیر است. برای رسیدن به یک غنی‌سازی مطلوب در فرآیندهای غشایی می‌توان از راه‌های زیر استفاده کرد.

۱- بازگشت دادن قسمتی از جریان عبور کرده به سمت خوراک در یک سامانه‌ی غشایی تک‌مرحله‌ای.

۲- استفاده از چندین مرحله‌ی غشایی به صورت سری.

۳- استفاده از چندین مرحله غشایی به صورت طرح متوالی بازگشتی با جریان ناهمسو.

شرکت Air Product از دانش غشا در کاربردهای مختلفی مانند تولید نیتروژن، حذف آلاینده‌های اسیدی، تولید هیدروژن و غیره بهره می‌برد. غشاهای PRISM ساخت این شرکت، غشاهایی بسیار مناسب و قابل اطمینان برای استفاده در جداسازی گازها هستند. این غشاها براساس PDMS هستند و هر مدول غشایی آن از هزاران الیاف تشکیل شده است. این دسته الیاف در ظروف تحت فشار قرار می‌گیرند که این ظروف از جنس فولاد و یا پلاستیک ساخته شده‌اند. مقایسه فرآیند غشایی با سایر فرآیندهای متداول، نشان از اقتصادی بودن این فرآیند در دبی‌های پایین جریان گاز دارد. همچنین از لحاظ مصرف انرژی و هزینه‌های عملیاتی، فرآیندی بسیار مناسب است [۷].

#### ۴. شبیه‌سازی واحد نم‌زدایی گاز طبیعی در نرم‌افزار PRO/II v.10

شبیه‌سازی فرآیند در واقع ابزاری هستند که با استفاده از آن، این امکان برای مهندسان فراهم می‌شود که بتوانند به مدل‌سازی هر نوع فرآیندی که در آن یک جریان پیوسته جرم و انرژی از یک واحد عملیاتی به واحد دیگر برقرار است، پردازند. در حال حاضر، شبیه‌سازی فرآیند برای انجام دادن بسیاری از محاسبات در یک طراحی مورد استفاده قرار می‌گیرد. شبیه‌سازی عمده صنعتی که در مقیاس وسیع در مهندسی، طراحی و شبیه‌سازی فرآیند مورد استفاده قرار می‌گیرند؛ شامل Aspen HYSYS، Aspen Plus، Aspen Plus و CHEMCAD هستند. با توجه به شباهت بسیار زیاد این شبیه‌سازها به یکدیگر، در صورت تبیین درست مفاهیم کاربردی مربوط به یکی از آنها، به راحتی می‌توان آن‌ها را جایگزین یکدیگر کرد. علت انتخاب نرم‌افزار PRO/II موجود بودن تجهیز غشا به منظور شبیه‌سازی فرآیند غشایی است که در نرم‌افزارهای دیگر موجود نیست و باید توسط متلب یا برنامه‌نویسی به آن اضافه کرد [۱۴]. PRO/II v.10 نرم‌افزاری حرفه‌ای برای طراحی و شبیه‌سازی فرآیندهای شیمیایی و تجزیه و تحلیل فرآیندها در صنایع نفت، گاز و مواد شیمیایی است. از ویژگی بارز این نرم‌افزار می‌توان به اتصال آن با نرم‌افزارهای مهم نظیر متلب، اسپن هایسیس، اسپن اکونامیک (برای ارزیابی اقتصادی)، اکسل و غیره اشاره کرد [۱۲].

#### ۴-۱. شبیه سازی فرآیند جذب توسط حلال گلیکول

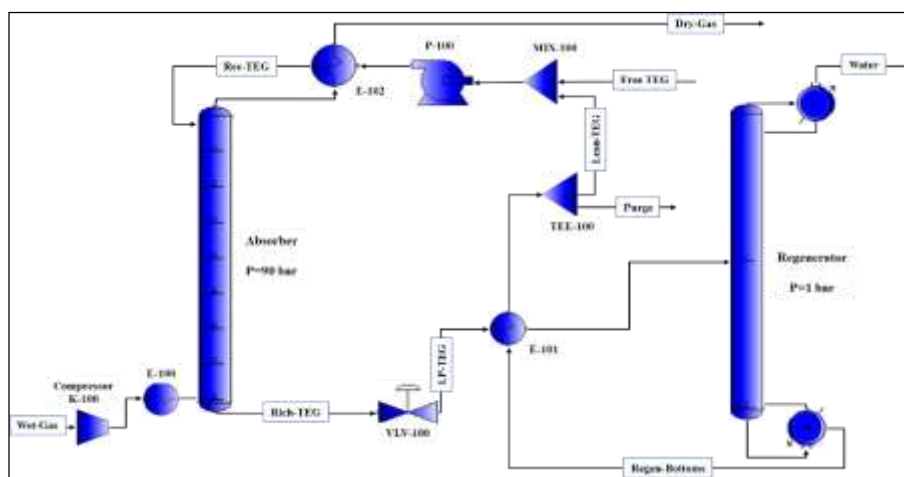
توانایی بالای تصفیه گازهای اسیدی و حذف آب در PRO/II این اجازه را می دهد تا نم زدایی در نرم افزار PRO/II با دقت بسیار بالا انجام شود. یک بسته ترمودینامیکی به طور خاص برای نم زدایی از گاز طبیعی با نام Glycol طراحی شده است. این بسته ترمودینامیکی از معادله حالت SRKM برای محاسبه تعادل فازی استفاده می کند. در این پژوهش، شبیه سازی فرآیند نم زدایی گاز طبیعی در دو جریان گاز طبیعی متفاوت انجام می پذیرد. مورد اول جریان گاز طبیعی با دبی بالا و غلظت آب کم [۱۵] و مورد دوم جریان گاز طبیعی با دبی پایین و غلظت بالای آب است که مشخصات این دو جریان در جدول ۲ نشان داده شده است. مقدار آب در دو جریان گاز طبیعی نیز به یک اندازه (۳۵ کیلومول بر ساعت) است.

در شبیه سازی مورد اول و دوم، به دلیل اختلاف در دبی جریان گاز طبیعی و غلظت آب موجود در آنها، تفاوت هایی وجود دارد. در مورد اول (Case-1)، نم زدایی از گاز طبیعی در فشار بالا (فشار ۹۰ بار) صورت می پذیرد به همین دلیل در ابتدای فرآیند از کمپرسور و خنک کننده استفاده می شود. در مورد دوم (Case-2)، نم زدایی از گاز طبیعی در فشار پایین (فشار ۲۰ بار) صورت می پذیرد و از این رو در ابتدای فرآیند از توربین و گرم کننده استفاده می شود.

آب در برج جذب، در اثر تماس گاز طبیعی مرطوب با حلال TEG، جذب حلال می شود. این برج جذب دارای ۸ مرحله واقعی است. مشخصات حلال گلیکول نیز در جدول ۲ آورده شده است. اختلاف فشار در طول برج ۰/۲ کیلو پاسکال است. تابع هدف در تمامی شبیه سازی های موجود در این پژوهش، رسیدن به مشخصه گاز طبیعی خشک (میزان آب در گاز خشک خروجی از دو فرآیند ۰/۸ کیلومول بر ساعت) یعنی حذف ۹۸ درصد از آب است. حلال غنی از آب، از پایین برج جذب خارج می شود. فشار جریان آمین غنی پس از عبور از شیر فشار شکن VLV-100 به ۱/۵ بار می رسد. حلال باید تا ۵۰ درجه سانتی گراد گرم و سپس در برج تقطیر احیاء شود. تعداد سینی های برج، ۳ عدد و فشار بالا و پایین برج ۱ بار است. در برج احیاء مقداری گلیکول هدر می رود، بنابراین حلال احیاء شده از آب، وارد یک مخلوط کننده کنترلی می شود؛ تا میزان آب و آمین آن اندازه گیری شده و در صورت نیاز، آب جبران کننده یا آمین جبران کننده به این مخلوط کننده تزریق شود.

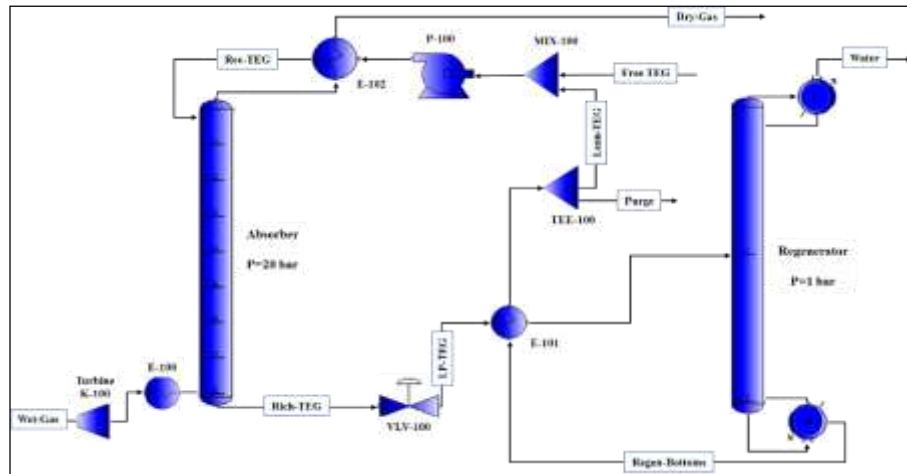
جدول ۲- مشخصات گاز طبیعی مرطوب و حلال گلیکول در حالت اول (دبی جریان گاز طبیعی بالا)  
و حالت دوم (دبی جریان گاز طبیعی پایین)

واحد	حلال TEG Case-2	گاز مرطوب ورودی Case-2	حلال TEG Case-1	گاز مرطوب ورودی Case-1	مشخصات
kmol/hr	۰/۰	۱۸۴۲	۰/۰	۲۱۲۸۷	متان
kmol/hr	۰/۰	۱۰۴	۰/۰	۸۹۰	اتان
kmol/hr	۰/۰	۳۲	۰/۰	۳۴۴	پروپان
kmol/hr	۰/۰	۷/۵	۰/۰	۷۸/۵	ایزو-بوتان
kmol/hr	۰/۰	۱۰	۰/۰	۱۱۷	نرمال-بوتان
kmol/hr	۰/۰	۵	۰/۰	۵۱/۲	ایزو-پنتان
kmol/hr	۰/۰	۳/۵	۰/۰	۴۰/۵	نرمال-پنتان
kmol/hr	۰/۰	۱۴	۰/۰	۹۹/۶	نرمال-هگزان
kmol/hr	۰/۰	۳۴/۵	۰/۰	۵۷/۵	دی اکسید کربن
kmol/hr	۰/۰	۰/۰	۰/۰	۰/۰	هیدروژن سولفید
kmol/hr	۰/۰	۵۲	۰/۰	۱۲۰۸	نیتروژن
kmol/hr	۱۸/۵	۰/۰	۲۱۲	۰/۰	تری اتیلن گلیکول
kmol/hr	۱/۶	۳۵	۱۸	۳۵	آب
kmol/hr	۲۰/۱	۲۱۴۰	۲۳۰	۲۴۲۱۰	دبی مولی
°C	۴۰	۷۰	۴۰	۷۰	دمای جریان گاز
bar	۲۰	۳۸	۹۰	۳۸	فشار



شکل ۱ - شماتیک شبیه سازی فرآیند نهمزدایی با روش جذب TEG

(دبی جریان طبیعی ۲۴۲۱۰ کیلومول بر ساعت، دبی مولی آب در گاز طبیعی ۳۰ کیلومول بر ساعت، فشار فرآیند ۹۰ بار، Case-1)



شکل ۲ - شماتیک شبیه سازی فرآیند نم زدایی با روش جذب TEG

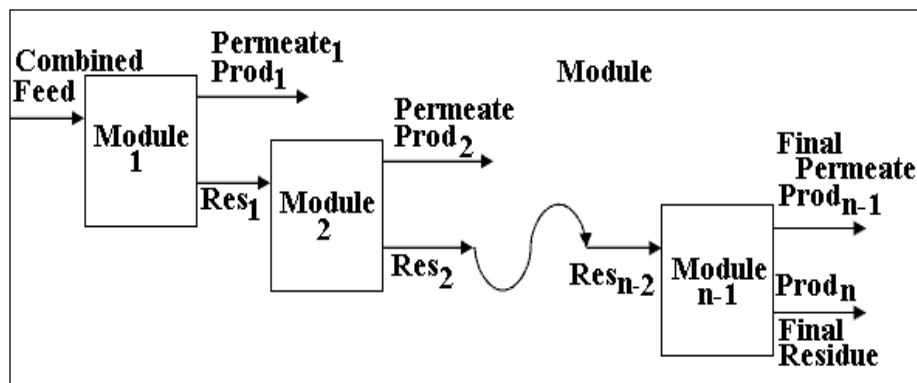
(دبی جریان گاز طبیعی ۲۱۴۰ کیلومول بر ساعت، دبی مولی آب در گاز طبیعی ۳۰ کیلومول بر ساعت، فشار فرآیند ۲۰ بار، Case-2)

#### ۴-۲. شبیه سازی فرآیند غشایی

در نرم افزار PRO/II یک عملیات واحد غشایی بسیار مناسب برای جداسازی گازها موجود است. این مدل توسط پارامترهای نفوذپذیری ثابت اجزا کنترل می شود. معادله کنترل برای مدل غشا در معادله ۱ نشان داده شده است.

$$F_i = K_i \times Area \times (P_{i,Residu} - P_{i,Surface}) \quad (1)$$

که در آن  $F_i$  جریان نفوذ جزء  $i$  از میان غشا (حجم بر زمان)،  $K_i$  ثابت نفوذ جزء  $i$  (حجم بر سطح مقطع، زمان فشار)،  $Area$  سطح مقطع غشا و  $P_i$  فشار بخار جزء  $i$  است. غشاها طوری طراحی شده اند که در یک مرحله، بتوان به جریان عاری از رطوبت دست یافت؛ اما میزان هدر رفت مواد ارزشمند بسیار بالا است. بنابراین برای رفع این مشکل از سامانه های غشایی چند مرحله ای (مانند شکل ۳) برای رسیدن به مقدار محصول مطلوب و عدم هدر رفت مواد استفاده شده است.



شکل ۳ - آرایش چند مرحله ای غشایی به صورت سری برای رسیدن به مقدار محصول مطلوب

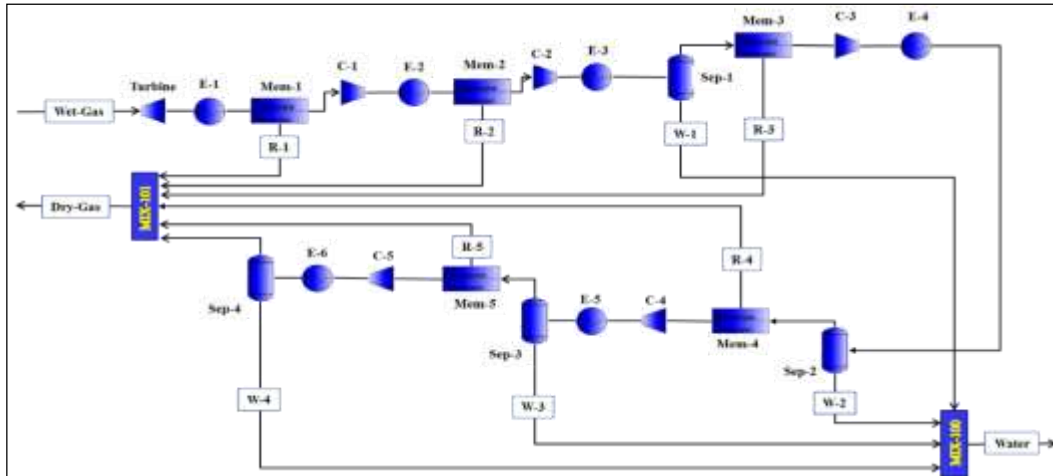
برای شبیه‌سازی یک مرحله غشا، نیاز به ادوات تغییر فشار، مبدل حرارتی و خود غشا است. از طرفی، برای شبیه‌سازی یک غشا نیز نیاز به وارد کردن گرادیان فشار، سطح مقطع و نفوذپذیری ثابت کلیه ترکیبات است. در این شبیه‌سازی، از یک غشای پلیمری به نام پلی‌فلین‌اکساید (PPO) برای جداسازی رطوبت از جریان گاز طبیعی انتخاب شده است. مشخصات غشای موجود برای نم‌زدایی از گاز طبیعی در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳- مشخصات غشای 12PPO [۲]

مشخصات	مقدار	واحد
نفوذپذیری آب	۴۰۶۰	barrer
انتخاب‌پذیری $H_2O/CH_4$	۷۸۰	-
انتخاب‌پذیری $H_2O/CO_2$	۳۵	-
انتخاب‌پذیری $H_2O/N_2$	۱۰۶۸	-

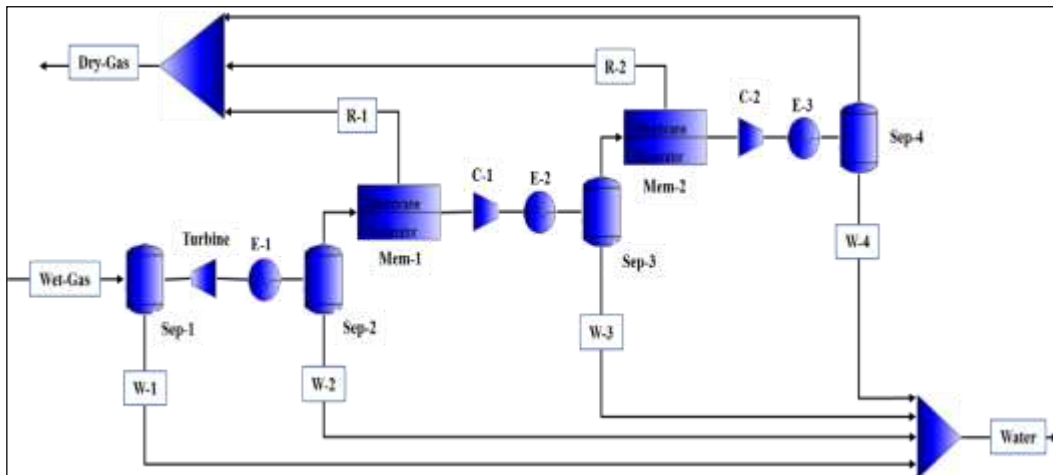
انتخاب غشای مناسب برای جداسازی ترکیبات، وابسته به عبوردهی غشا، انتخاب‌پذیری و غلظت آلاینده موجود در جریان گاز است. به عبارتی غشاهایی که دارای عبوردهی و انتخاب‌پذیری بالاتری هستند، شاید مناسب نباشند و باید غلظت آلاینده (کم یا زیاد بودن آن) هم در نظر گرفته شود. برای مثال، اگر غلظت ماده مورد نظر که قرار است جدا شود بالا باشد، از غشاهایی با عبوردهی و انتخاب‌پذیری بالاتر استفاده می‌شود و اگر غلظت ماده مورد نظر خیلی کم باشد، باید از غشاهایی با عبوردهی و انتخاب‌پذیری کم‌تر استفاده شود. این که چه نوع غشایی با توجه به دبی و غلظت مورد نظر مناسب است، به راحتی در نرم‌افزارهای شبیه‌سازی قابل بررسی است.

با توجه به شکل ۴ و ۵، جریان گاز طبیعی مرطوب در دو حالت (به ترتیب Case-1 و Case-2) با همان مشخصات که در جدول ۲ آمده است، پس از کاهش دما تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد و کاهش فشار تا ۱۰ بار، وارد مراحل جداسازی غشایی می‌شود. در نقاطی از فرآیند که جریان‌های دوفازی ایجاد شده است، آب توسط جداکننده‌های فلش جداسازی می‌شود. در تمامی کمپرسورها، فشار خروجی ۱۰ بار و در تمامی مبدل‌ها، دما ۳۰ درجه سانتی‌گراد است. تابع هدف در این شبیه‌سازی نیز رسیدن به مقدار مولی آب در جریان گاز خشک خروجی به میزان ۰/۸ کیلومول بر ساعت است. در Case-1 از ۵ غشا و در Case-2 از ۲ غشا استفاده شده است. در هر مرحله از غشا سطح مقطع استفاده شده، متفاوت است. این سطح مقطع در گرادیان فشار ۹ بار به دست آمده است. عملکرد غشا در این سطح مقطع و گرادیان فشار، طوری است که از جریان باقی‌مانده غشا، جریان گاز طبیعی خشک با رطوبت بسیار کم خارج شود و از جریان عبور کرده غشا، بیش از ۹۹ درصد آب عبور کند. از آنجایی که در جریان عبور کرده غشا، به همراه آب، مقادیر زیادی از متان نیز عبور کرده است؛ بنابراین از سامانه‌های غشاهایی چندمرحله‌ای با آرایش سری استفاده شده است. مقادیر سطح مقطع و گرادیان فشار غشاها برای هر دو حالت مورد نظر، در جدول ۴ آورده شده است.



شکل ۴ - شماتیک شبیه سازی فرآیند غشایی در نم زدایی از گاز طبیعی

(دبی جریان طبیعی ۲۴۲۱۰ کیلومول بر ساعت، دبی مولی آب در گاز طبیعی ۳۰ کیلومول بر ساعت، Case-1)



شکل ۵ - شماتیک شبیه سازی فرآیند غشایی در نم زدایی از گاز طبیعی

(دبی جریان گاز طبیعی ۲۱۴۰ کیلومول بر ساعت، دبی مولی آب در گاز طبیعی ۳۰ کیلومول بر ساعت، Case-2)

جدول ۴- سطح مقطع و گرادیان فشار غشاهای مورد استفاده در فرآیند غشایی

واحد	Case-2	Case-1	مشخصات
m <sup>2</sup>	۲۶۰۰	۳۵۰۰۰	سطح مقطع MEM-1
m <sup>2</sup>	۶۰۰	۱۳۰۰۰	سطح مقطع MEM-2
m <sup>2</sup>	-	۴۵۰۰	سطح مقطع MEM-3
m <sup>2</sup>	-	۱۳۰۰	سطح مقطع MEM-4
m <sup>2</sup>	-	۲۰۰	سطح مقطع MEM-5
bar	۹	۹	گرادیان فشار غشا

## ۵. ارزیابی اقتصادی فرآیند توسط نرم افزار Aspen Process Economic Analyzer v.10

ارزیابی اقتصادی شبیه سازی واحد TEG و غشایی، با استفاده از نرم افزار Aspen Process Economic Analyzer v.10 انجام شده است. این نرم افزار با نام مخفف APEA یکی از نرم افزارهای کامل و منحصر به فرد در زمینه طراحی کارخانه، برآورد اقتصادی طرح های صنایع شیمیایی و تهیه گزارش های حرفه ای ارزیابی اقتصادی است. ارزیابی اقتصادی یک فرآیند شیمیایی در نرم افزار APEA شامل مراحل زیر است [۱۲]:

۱- شبیه سازی فرآیند شیمیایی مورد نظر در نرم افزار.

۲- اضافه کردن قیمت جریان فرآیند در خوراک و محصولات (در صورت لزوم).

۳- اضافه کردن هزینه های مصرفی (آب و برق) در تجهیزات.

۴- ارزیابی اقتصادی فرآیند شیمیایی در نرم افزار APEA.

۵- تبدیل فرآیندهای ساده به طراحی واقعی تر.

از آنجا که دبی جریان گاز مرطوب ورودی و جریان گاز خشک خروجی در تمامی شبیه سازی ها یکسان است؛ قیمت خرید و فروش به نرم افزار تعریف نمی گردد. هزینه مصرفی در پمپ و کمپرسور، از نوع برق، در سردکننده و کندانسور از نوع آب خنک کننده، و در هیتر و ریویلر به ترتیب از نوع بخار فشار پایین و بخار فشار بالا است. قسمت بعدی، نقشه برداری از تجهیزات است. عملیات نقشه برداری، به کاربر اجازه می دهد تا همه تجهیزات را هم زمان یا تک تک و به نوبت بررسی کند. تغییراتی که در عملیات واحد تجهیزات مختلف در دو فرآیند غشایی و TEG می تواند انجام شود، به صورت زیر است:

کندانسور برج تقطیر و کولرها: مبدل حرارتی پوسته و لوله از نوع TEMA.

مبدل حرارتی و هیترها: مبدل حرارتی پوسته و لوله از نوع TEMA.

برج جذب: از نوع برج تک قطر و سینی دار از نوع دریچه ای.

برج تقطیر: از نوع برج تک قطر و سینی دار از نوع دریچه ای.

پمپ: پمپ از نوع سانتریفیوژی.

ریویلر برج تقطیر: مبدل حرارتی از نوع ریویلر کتل.

جداکننده ها: جداکننده دوفازی از نوع عمودی.

- غشا: با توجه به این که در نرم افزار اسپن، غشا تعریف نشده است؛ بنابراین قیمت غشای پلیمری به طور متوسط ۱۰۰ دلار بازای هر متر مربع تعیین شده است.



پس از عملیات نقشه برداری، تجهیزات توسط نرم افزار AEPA اندازه دهی ابعادی می شوند که با مشخص شدن ابعاد هندسی تجهیزات، ارزیابی اقتصادی به پایان می رسد. اندازه دهی ابعادی براساس داده های شبیه سازی و طراحی استاندارد صورت می گیرد؛ ارزیابی قیمت تجهیزات نیز براساس تعیین ابعاد هندسی انجام می پذیرد. هزینه نصب هم شامل نصب تجهیز، برق کشی، محوطه سازی و غیره است. در نرم افزار AEPA، هزینه نصب بیشتر از هزینه تجهیز است.

## ۶. تحلیل نتایج و بحث

فرآیند نم زدایی از گاز طبیعی در دو حالت دبی مولی بالا و دبی مولی پایین که مقادیر و مشخصات آن در جدول ۲ آورده شده است، در نرم افزار PRO/II v.10 با دو روش جذب توسط حلال TEG و فرآیند غشایی، با دقت بسیار بالایی شبیه سازی شده سپس در نرم افزار Aspen Process Economic Analyzer v.10 به ارزیابی اقتصادی این دو فرآیند (با دبی های مختلف) پرداخته شده است. هزینه های مصرفی (بر ساعت)، در جدول ۵ و هزینه خرید و نصب تجهیزات برای فرآیند TEG در هر دو حالت، در جدول ۶ گزارش شده است.

جدول ۵- هزینه مصرفی فرآیند نم زدایی گاز طبیعی با استفاده از حلال TEG در Case-1 و Case-2

واحد	Case-2 هزینه بر ساعت	Case-1 هزینه بر ساعت	سیال	نوع هزینه مصرفی
USD/H	۵/۵	۱۴۱۹	-	الکتریسته
USD/H	۱/۵	۳۲/۵	آب	آب خنک کننده
USD/H	۱۵	۳۸	بخار	بخار فشار بالا

جدول ۶- هزینه خرید و نصب تجهیزات فرآیند نم زدایی گاز طبیعی با استفاده از حلال TEG در Case-1 و Case-2

واحد	کل هزینه نصب Case-2	هزینه خرید تجهیزات Case-2	کل هزینه نصب Case-1	هزینه خرید تجهیزات Case-1	نام تجهیز
MUSD	۰/۵۳۵	۰/۳۸۰	۶/۳۰۰	۵/۵۰۰	K-100
MUSD	۰/۷۵۰	۰/۱۸۰	۰/۶۱۶	۰/۴۰۰	E-100
MUSD	۰/۵۱۰	۰/۲۴۵	۰/۶۶۰	۰/۳۳۵	Absorber
MUSD	۰/۰۶۷	۰/۰۱۲	۰/۹۳۵	۰/۱۷۵	E-101
MUSD	۰/۱۷۵	۰/۰۳۶	۰/۱۶۵	۰/۰۳۱	Regenerator
MUSD	۰/۱۹۵	۰/۰۷۲	۰/۳۳۶	۰/۱۶۰	Reboiler
MUSD	۰/۰۶۲	۰/۰۱۱	۰/۰۶۱	۰/۰۱۱	Condenser
MUSD	۰/۰۴۶	۰/۰۱۶	۰/۱۵۰	۰/۱۰۰	P-100
MUSD	۰/۰۶۵	۰/۰۱۲	۰/۲۵۷	۰/۱۰۲	E-102

همچنین در جدول ۷، میزان هزینه مصرفی بر ساعت و در جدول ۸، هزینه خرید و نصب تجهیزات برای فرآیند نم‌زدایی با روش غشایی در دو Case-1 و Case-2 نشان داده شده است. جدول هزینه‌ها در فرآیند غشایی نشان می‌دهد که بیش از ۹۵ درصد از هزینه‌ها در فرآیندهای غشایی، مربوط به هزینه کمپرسورها و مبدل‌های حرارتی (خنک‌کننده‌ها) است.

جدول ۷- هزینه مصرفی فرآیند نم‌زدایی گاز طبیعی روش غشایی در Case-1 و Case-2

واحد	Case-2 هزینه بر ساعت	Case-1 هزینه بر ساعت	سیال	نوع هزینه مصرفی
USD/H	۳	۲۲۷۰	-	الکتریسته
USD/H	۲	۳۳	آب	آب خنک کننده
USD/H	۴/۲	۵۷	بخار	بخار

جدول ۸- هزینه خرید و نصب تجهیزات فرآیند نم‌زدایی گاز طبیعی با روش غشایی در Case-1 و Case-2

واحد	کل هزینه نصب Case-2	هزینه خرید تجهیزات Case-2	کل هزینه نصب Case-1	هزینه خرید تجهیزات Case-1	نام تجهیز
MUSD	۰/۱۰۳	۰/۰۲۴	۰/۱۳۲	۰/۰۳۱	Sep-1
MUSD	۰/۳۸۶	۰/۲۷	۲/۶۰۰	۲/۳۰۰	Turbine
MUSD	۰/۱۱۵	۰/۰۲۸	۰/۴۶۰	۰/۲۶۰	E-1
MUSD	۰/۱۱۰	۰/۰۲۵	۰/۱۰۳	۰/۰۲۰	Sep-2
MUSD	۰/۳۹	۰/۲۶	۵/۲۵	۳/۵۰	Mem-1
MUSD	۲/۲۰۰	۱/۹۰۰	۴۳/۱۰۰	۴۲/۵۰۰	C-1
MUSD	۰/۰۹۱	۰/۰۱۷	۰/۳۹۰	۰/۲۲۲	E-2
MUSD	۰/۰۹۰	۰/۰۱۶	۰/۰۹۰	۰/۰۱۶	Sep-3
MUSD	۰/۰۹	۰/۰۶	۱/۹۵	۱/۳۰	Mem-2
MUSD	۰/۷۹۰	۰/۶۸۰	۱۹/۴۰۰	۱۸/۹۰۰	C-2
MUSD	۰/۰۷۰	۰/۰۱۱	۰/۱۲۷	۰/۰۳۶	E-3
MUSD	-	-	۰/۶۷	۰/۴۵	Mem-3
MUSD	-	-	۴/۱۰۰	۳/۷۰۰	C-3
MUSD	-	-	۰/۰۹۰	/۰۲۰	E-4
MUSD	-	-	۰/۰۱۹	۰/۰۱۳	Mem-4
MUSD	-	-	۱/۴۸۰	۱/۳۰۰	C-4
MUSD	-	-	۰/۰۷۴	۰/۰۱۱	E-5
MUSD	-	-	۰/۰۳	۰/۰۲	Mem-5
MUSD	-	-	۰/۷۱۰	۰/۶۰۰	C-5
MUSD	-	-	۰/۰۶۰	۰/۰۱۰	E-6
MUSD	۰/۰۹۰	۰/۰۱۵	۰/۰۹۰	۰/۰۱۶	Sep-4

برای فرآیند نمزدایی توسط حلال TEG و فرآیند غشایی، ارزیابی اقتصادی برای حالت اول (جریان گاز طبیعی مرطوب با دبی مولی ۲۴۲۱۰ کیلومول بر ساعت) انجام شده و نمودار مقایسه هزینه‌های سرمایه‌گذاری کل، هزینه نصب و خرید تجهیزات برای این دو نوع فرآیند در شکل شماره ۶ آورده شده است. نمودار نشان می‌دهد که هزینه سرمایه‌گذاری کل، هزینه نصب و خرید تجهیزات در فرآیند غشایی به ترتیب ۹۵/۵ میلیون دلار، ۷۱/۵ میلیون دلار و ۶۸ میلیون دلار بیشتر از فرآیند TEG (در حالت اول) است. در شکل ۷ نیز نمودار مقایسه هزینه عملیاتی و مصرفی کل برای این دو نوع فرآیند آورده شده است. این نمودار نشان می‌دهد که هزینه عملیاتی و مصرفی کل در فرآیند غشایی به ترتیب ۱۵ میلیون دلار در سال و ۷/۵ میلیون دلار در سال، بیشتر از فرآیند TEG (در حالت اول) است.

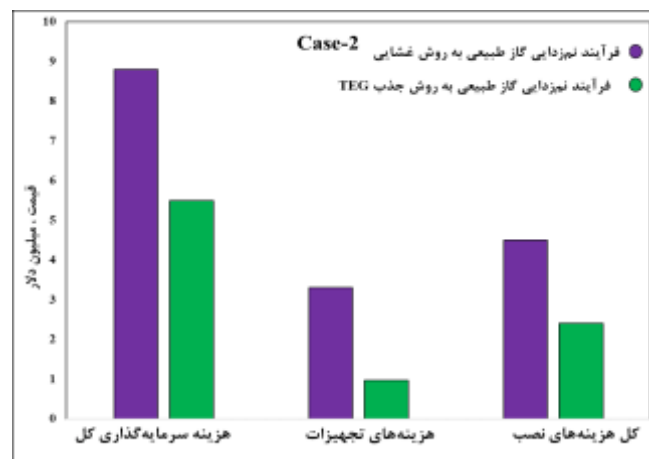


شکل ۶ - نمودار مقایسه هزینه خرید تجهیزات، هزینه نصب و سرمایه‌گذاری فرآیند نمزدایی از گاز طبیعی به دو روش غشایی و حلال TEG (دبی جریان طبیعی ۲۴۲۱۰ کیلومول بر ساعت، Case-1)

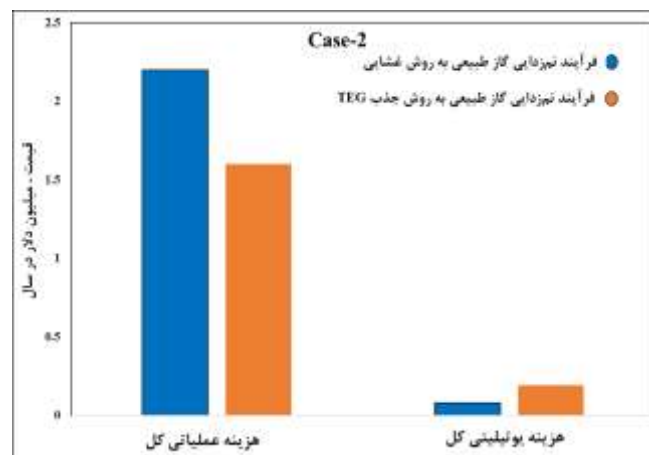


شکل ۷ - نمودار مقایسه هزینه‌های عملیاتی و مصرفی کل فرآیند نمزدایی از گاز طبیعی به دو روش غشایی و حلال TEG (دبی جریان طبیعی ۲۴۲۱۰ کیلومول بر ساعت، Case-1)

علاوه بر این، برای فرآیند نم زدایی توسط حلال TEG و فرآیند غشایی، ارزیابی اقتصادی برای حالت دوم (جریان گاز طبیعی مرطوب با دبی مولی ۲۱۴۰ کیلومول بر ساعت) انجام شده و نمودار مقایسه هزینه‌های سرمایه‌گذاری کل، هزینه نصب و خرید تجهیزات برای این دو نوع فرآیند در شکل شماره ۸ آورده شده است. نمودار نشان می‌دهد که هزینه سرمایه‌گذاری کل، هزینه نصب و خرید تجهیزات در فرآیند غشایی به ترتیب ۳/۳ میلیون دلار، ۲/۳ میلیون دلار و ۲/۱ میلیون دلار بیشتر از فرآیند TEG (در حالت دوم) است. در شکل ۹ نیز نمودار مقایسه هزینه‌های عملیاتی و مصرفی کل برای این دو نوع فرآیند آورده شده است. این نمودار نشان می‌دهد که هزینه عملیاتی کل در فرآیند غشایی ۰/۶ میلیون دلار در سال، بیشتر از فرآیند TEG است؛ اما هزینه مصرفی کل در فرآیند غشایی ۰/۱۱۳ میلیون دلار در سال، کم‌تر از فرآیند TEG (در حالت دوم) است. این نتایج نشان می‌دهد که در دبی‌های پایین (ظرفیت پایین گاز طبیعی) فرآیند غشایی می‌تواند با فرآیند جذب از لحاظ اقتصادی و همچنین عملکرد مطلوب رقابت کند.



شکل ۸ - نمودار مقایسه هزینه خرید تجهیزات، هزینه نصب و سرمایه‌گذاری فرآیند نم‌زدایی از گاز طبیعی به دو روش غشایی و حلال TEG (دبی جریان گاز طبیعی ۲۱۴۰ کیلومول بر ساعت، Case-2)



شکل ۹ - نمودار مقایسه هزینه‌های عملیاتی و مصرفی کل فرآیند نم‌زدایی از گاز طبیعی به دو روش غشایی و حلال TEG (دبی جریان گاز طبیعی ۲۱۴۰ کیلومول بر ساعت، Case-2)

## ۷. نتیجه گیری

در این پژوهش، فرآیندهای غشایی چندمرحله‌ای با آرایش سری، به‌عنوان رقیبی توانمند برای فرآیند جذب رطوبت توسط حلال TEG معرفی شده و سپس فرآیندهای مذکور در دو حالت مشخص (حالت اول: دبی جریان گاز مرطوب بالا با دبی ۲۴۲۱۰ کیلومول بر ساعت، حالت دوم: دبی جریان گاز مرطوب با دبی ۲۱۴۰ کیلومول بر ساعت) در نرم افزار PRO/II شبیه‌سازی و در نرم‌افزار APEA مورد ارزیابی اقتصادی قرار گرفت. براساس این شبیه‌سازی‌ها، هزینه خرید و نصب تجهیزات، هزینه سرمایه‌گذاری کل و هزینه عملیاتی و مصرفی فرآیند جذب شیمیایی توسط حلال TEG و فرآیند غشایی محاسبه شدند. لازم به ذکر است، این محاسبات در مقادیر انتخاب‌پذیری و عبوردهی ثابت غشا انجام شده است. این ارزیابی اقتصادی نشان داد که فرآیند غشایی در دبی‌های بالا، بسیار پر هزینه و با میزان هزینه مصرفی بالا است؛ در صورتی که فرآیندهای TEG، ارزان قیمت و با هزینه مصرفی پایین‌تری هستند. اما اگر دبی جریان گاز طبیعی پایین باشد، فرآیند غشایی می‌تواند با فرآیند TEG از لحاظ اقتصادی رقابت کند. با توجه به این که در این پژوهش فقط ارزیابی اقتصادی آرایش سری غشا مطرح شده است، لذا توصیه می‌شود سایر آرایش‌های غشایی از جمله آرایش متوالی جریان برگشتی (CRC) یا استفاده از تماس‌دهنده‌های غشایی در واحد TEG، مدل‌سازی، شبیه‌سازی و مورد ارزیابی اقتصادی قرار گیرد.

## ۸. منابع

- [1]. Ghiasi, M. M., Bahadori, A., & Zendehboudi, S. (2014). Estimation of triethylene glycol (TEG) purity in natural gas dehydration units using fuzzy neural network. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 17, 26-32.
- [2]. Alqaheem, Y., Alomair, A., Vinoba, M., & Perez, A. (2017). Polymeric gas-separation membranes for petroleum refining. *International Journal of Polymer Science*, 2017.
- [3]. Netusil, M., & Ditzl, P. (2011). Comparison of three methods for natural gas dehydration. *Journal of natural gas chemistry*, 20(5), 471-476.
- [4]. Ohlrogge, K., & Brinkmann, T. (2003). Natural gas cleanup by means of membranes. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 984(1), 306-317.
- [5]. Binci, F., Ciarapica, F. E., & Giacchetta, G. (2003). Natural gas dehydration in offshore rigs: Comparison between traditional glycol plants and innovative membrane systems. In *International Membrane Science & Technology Conference*.

- [6]. Du, J. R., Liu, L., Chakma, A., & Feng, X.(2010). Using poly (N, N-dimethylaminoethyl methacrylate)/polyacrylonitrile composite membranes for gas dehydration and humidification. *Chemical Engineering Science*, 65(16), 4672-4681.
- [۷]. باصفا، مهسان و مهدی پورافشاری چنار، ۱۳۹۰، مدل‌سازی و ارزیابی اقتصادی فرآیند غشایی نم‌زدایی گاز طبیعی و مقایسه با سایر روش‌های نم‌زدایی، سومین همایش ملی تحقیقات نوین در شیمی و مهندسی شیمی، ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر، [https://www.civilica.com/Paper-CMRCE03-CMRCE03\\_037.html](https://www.civilica.com/Paper-CMRCE03-CMRCE03_037.html)
- [8]. Chen, G. Q., Scholes, C. A., Qiao, G. G., & Kentish, S. E. (2011). Water vapor permeation in polyimide membranes. *Journal of Membrane Science*, 379(1-2), 479-487.
- [9]. Lin, H., Thompson, S. M., Serbanescu-Martin, A., Wijmans, J. G., Amo, K. D., Lokhandwala, K. A., & Merkel, T. C. (2012). Dehydration of natural gas using membranes. Part I: Composite membranes. *Journal of membrane science*, 413, 70-81.
- [۱۰]. عاشوری، شهرام و مرتضی صادقی، ۱۳۹۳، رطوبت زدایی از گاز طبیعی با استفاده از غشا ترکیبی پلی سولفون/پلی وینیل پرولیدن تقویت شده با نانو ذرات لیتیم یروماید، اولین کنفرانس ملی (نفت، گاز و پتروشیمی)، شیراز، شرکت پندار اندیش رهپو، [https://www.civilica.com/Paper-FNCOGP01-FNCOGP01\\_075.html](https://www.civilica.com/Paper-FNCOGP01-FNCOGP01_075.html)
- [11]. Shirazian, S., & Ashrafizadeh, S. N. (2015). Synthesis of substrate-modified LTA zeolite membranes for dehydration of natural gas. *Fuel*, 148, 112-119.
- [۱۲]. جعفری، مصطفی؛ کامران قاسم زاده و موسی خسروی، ۱۳۹۶، مطالعه و ارزیابی اقتصادی فرآیند غشایی در مقایسه با فرآیند جذب جهت جداسازی دی اکسید کربن، پنجمین کنفرانس بین المللی نوآوری های اخیر در شیمی و مهندسی شیمی، تهران، دانشگاه علامه طباطبائی، [https://www.civilica.com/Paper-CHCONF05-CHCONF05\\_364.html](https://www.civilica.com/Paper-CHCONF05-CHCONF05_364.html)
- [13]. Scholes, C. (2018). Water Resistant Composite Membranes for Carbon Dioxide Separation from Methane. *Applied Sciences*, 8(5), 829.
- [۱۴]. ستوده قره باغ، رحمت، ظریفی، محمد علی. (۱۳۸۴). شبیه سازی فرایند به کمک کامپیوتر برای مهندسان شیمی و ضرورت آموزش آن. فصلنامه آموزش مهندسی ایران.
- [15]. Rouzbahani, A. N., Bahmani, M., Shariati, J., Tohidian, T., & Rahimpour, M. R. (2014). Simulation, optimization, and sensitivity analysis of a natural gas dehydration unit. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 21, 159-169.

## ارزیابی اقتصادی و ژئوپلیتیکی صادرات گاز طبیعی به روش های خط لوله، ان.جی.اچ یا ال.ان.جی

امین ابدالی<sup>۱\*</sup>، سعید مومنی<sup>۲</sup>، غلامرضا مشایخی<sup>۳</sup>، آذر ملک محمدی<sup>۴</sup>

۱. کارشناس ارشد برنامه ریزی، مدیریت گازرسانی، شرکت ملی گاز ایران، تهران، ایران.

۲. مدیر گازرسانی، مدیریت گازرسانی، شرکت ملی گاز ایران، تهران، ایران.

۳. معاون پشتیبانی و برنامه ریزی، مدیریت گازرسانی، شرکت ملی گاز ایران.

۴. رئیس امور برنامه ریزی، مدیریت گازرسانی، شرکت ملی گاز ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: [abdali\\_a@nigc.ir](mailto:abdali_a@nigc.ir)

### چکیده:

براساس پیش بینی مراکز معتبر بین المللی، گاز طبیعی موثرترین نقش را در آینده انرژی جهان ایفا خواهد کرد. ایران دارای دومین ذخایر گاز طبیعی جهان است، این منبع انرژی می تواند به عنوان مزیت اصلی ایران در عرصه داخلی و بین المللی مورد توجه قرار گیرد. در این میان یکی از گزینه های پیش روی کشور برای تخصیص گاز طبیعی، صادرات این منبع انرژی است. حال اینکه این منبع انرژی چگونه و از چه طریقی به کشورهای منطقه، حاشیه خلیج فارس و حتی اروپا و آسیای شرقی صادر شود همواره مورد بحث و تبادل نظر بوده است، در این مقاله انتقال گاز به روش های خط لوله، ان.جی.اچ و ال.ان.جی را بررسی نموده و با توجه به کشورهای هدف خواهیم گفت در مورد هر کدام از این کشورها کدام روش صادرات، روشی بهینه می باشد و حداکثر صرفه اقتصادی را به همراه در نظر گرفتن شرایط ژئوپلیتیکی برای کشور به همراه خواهد داشت.

کلمات کلیدی: ارزیابی، اقتصادی، ژئوپلیتیکی، صادرات، خط لوله، ان جی اچ، ال ان جی.

## Economic and Geopolitical Evaluation of Natural Gas Export by Pipeline, NGH or LNG

Amin abdali<sup>1\*</sup>, Saeid momeni<sup>2</sup>, Gholamreza mashayekhi<sup>3</sup>, Azar malekmohammadi<sup>4</sup>

1. Author's institution (National Iranian Gas Company)
2. Co-Author's institution (National Iranian Gas Company)
3. Co-Author's institution (National Iranian Gas Company)
4. Co-Author's institution (National Iranian Gas Company)

Corresponding author Email address: abdali\_a@nigc.ir

### **ABSTRACT**

*According to internationally acclaimed centers, natural gas will play the most important role in the future of global energy. Since Iran has the second largest natural gas reserves in the world, this source of energy can be considered as the main advantage of Iran in the domestic and international arena.*

*One of the options for the country to allocate natural gas is the export of this energy source. However, how and how this source of energy was exported to the countries of the region, the Persian Gulf, and even Europe and East Asia, has always been the subject of debate. In this paper, we will examine the gas transmission to the pipeline methods, NGH or LNG. According to the target countries, we will state which method of transmission is optimal for each of these countries, and the maximum economic cost and geopolitical conditions Will bring.*

**Keywords:** Evaluation, Economic, Geopolitical, Export, NGH, LNG.



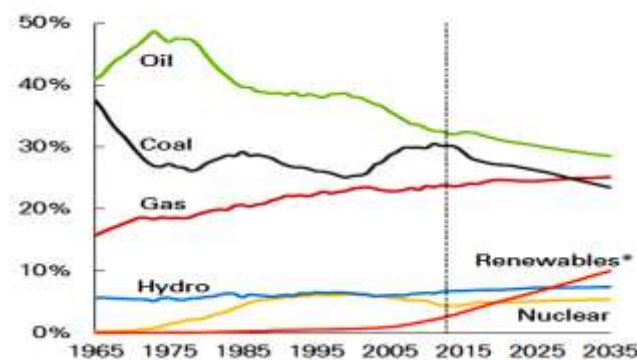
## ۱. مقدمه

ایران کشوری است که به عنوان دارنده دومین ذخایر گازی جهان شناخته می شود ولی به رغم برخورداری از این فرصت خدادادی، در بازار جهانی گاز یا تجارت گاز نقش چندانی ندارد. قرار گرفتن ایران در منطقه ای که کشورهای حاضر در آن به آب های آزاد دسترسی ندارند و استقرار در قلب انرژی جهان، از جمله فرصت های ممتاز ایران در بخش انرژی است اما سهمش در تجارت جهانی گاز ناچیز است.

این موضوع با در سرویس قرار گرفتن فازهای جدید پارس جنوبی و مثبت شدن تراز گاز در ماهها و سال های پیش رو اهمیت بیشتری یافته و باعث آن می گردد تا بحث صادرات از جایگاهی ویژه برخوردار گردد. در این مقاله با در نظر گرفتن انواع روش های صادرات گاز از طریق خط لوله، ان.جی.اچ<sup>۱</sup> یا ال.ان.جی<sup>۲</sup> و بررسی کارشناسی آنها به لحاظ اقتصادی و ژئوپلیتیکی<sup>۳</sup> به تشریح مزایا و معایب هر کدام از روش های مذکور می پردازیم.

## ۲. بررسی وضعیت مصرف گاز طبیعی در جهان

درحال حاضر گاز طبیعی به عنوان سومین منبع انرژی در دنیا مورد استفاده قرار می گیرد، مرجع اکثر پیش بینی های مراکز معتبر انرژی دنیا نشان می دهد که گاز طبیعی تا سال ۲۰۴۰ پس از انرژی های تجدیدپذیر<sup>۴</sup> به عنوان سوختی پاک و ارزان، بیشترین رشد تقاضا را در بین سایر منابع اولیه انرژی خواهد داشت (وضعیت مربوط به پیش بینی مصرف منابع مختلف انرژی در شکل ۱ آورده شده است). بر این اساس بسیاری از کارشناسان، قرن حاضر را "قرن گاز" می نامند. همانطور که در شکل ۱ مشخص است، میزان مصرف گاز طبیعی در سال ۲۰۳۵ از زغال سنگ پیشی گرفته و در بین منابع تامین انرژی جهان، پس از نفت در جایگاه دوم قرار خواهد گرفت [۵].



شکل ۱- پیش بینی مصرف منابع مختلف انرژی اولیه جهان تا سال ۲۰۳۵

1 Pipeline  
2 NGH (Natural Gas Hydrate)  
3 LNG (Liquefied Natural Gas)  
4 Geopolitical  
5 Renewable Energy

### ۳. بررسی وضعیت تولید، مصرف، واردات و صادرات گاز طبیعی در کشور

ایران از ترکمنستان و آذربایجان گاز طبیعی وارد و به ترکیه، نخجوان، ارمنستان و آذربایجان و عراق صادر می کند واردات گاز طبیعی کشور در سال ۱۳۹۵ به حدود ۵,۹ میلیارد متر مکعب و صادرات آن به ۹,۱ میلیارد متر مکعب رسیده، واردات نسبت به سال قبل ۳۵,۵ درصد کاهش و صادرات ۵,۶ درصد افزایش داشته است.. با توجه به تعهدات کشور در خصوص واردات گاز طبیعی، میزان صادرات گاز طبیعی در این سال از واردات پیشی گرفته است، به طوری که در سال ۱۳۹۵ صادرات گاز ۳,۲ میلیارد متر مکعب بیشتر از واردات بوده است، به عبارتی این آمار حکایت از مثبت بودن تراز صادرات گاز ایران دارد. ایران چهارمین مصرف کننده گاز طبیعی در جهان است و با توجه به امکانات موجود ذخیره سازی و همزمانی تولید با مصرف، تعدد و تنوع در زنجیره تامین گاز طبیعی از جمله واردات ضروری به نظر می رسد. در جدول ۱ وضعیت تولید، مصرف، واردات و صادرات گاز طبیعی در کشور ارائه شده است [۸].

جدول ۱- وضعیت تولید، مصرف، واردات و صادرات گاز طبیعی ایران در سال ۱۳۹۵

شرح	میزان تولید	مصارف خانگی، صنایع و نیروگاهها	صادرات	واردات	ترزیق	سوخت و ...
میلیون متر مکعب در روز	۵۷۰,۵	۴۹۵,۴	۲۴,۸	۱۶	۱۱,۸	۲۲,۵
درصد	٪۱۰۰	٪۸۶,۸	٪۴,۳	٪۲,۸	٪۲,۱	٪۴

مطابق ارقام مندرج در جدول ۱ سهم مصارف داخلی از کل تولید گاز کشور ۹۵,۷ درصد بوده که ۸۶,۸ درصد متعلق به مصارف گازرسانی و تنها ۴,۳ درصد سهم صادرات است.

### ۴. نگاهی به مقوله صادرات گاز در ایران و بازارهای هدف

ایران از پیش از انقلاب موضوع مربوط به صادرات گاز به کشورهای دیگر را در برنامه داشت و بدین منظور بسترهای مربوط به تحقق این هدف بعضاً فراهم شد، اما به دلیل تحولاتی که در برخی موضوعات سیاسی و اقتصادی بین ایران و اتحاد جماهیر شوروی سابق اتفاق افتاد، صادرات گاز به این کشور از اولویت خارج شد تا اینکه موضوع صادرات گاز به ترکیه مورد توجه قرار گرفت. به طور کلی بحث مربوط به صادرات گاز ایران به اروپا، پاکستان و هند در سال های میانی دهه ۱۳۷۰ در کشور انجام شد [۹].

جدول ۲- وضعیت صادرات گاز طبیعی ایران در سال ۱۳۹۵ (میلیون متر مکعب)

کشور	حجم گاز دریافتی	درصد نسبت به تولید
ترکیه	۸۰,۸۲	٪۳,۹
ارمنستان	۳۶۶	٪۰,۱
آذربایجان(نخجوان)	۶۲۰	٪۰,۳
جمع	۹۰,۰۶۸	٪۴,۳

در اطلاعات مندرج در جدول ۲ داریم:

تنها سهم ۴,۳ درصد از تولید گاز طبیعی در کشور به صادرات تخصیص داده شده که سهم ناچیزی از بازار جهانی گاز است. از جمله اهداف مندرج در افق چشم انداز ۱۴۰۴ در بخش گاز کشور دستیابی به جایگاه سوم صادر کننده گاز در جهان با سهم ۸ تا ۱۰ درصد از تجارت جهانی گاز است. بدین منظور راهبردها و سیاست هایی در این بخش طراحی شده است که بهره برداری از موقعیت منطقه ای و جغرافیایی کشور برای خرید و فروش، فرآوری و پالایش و معاوضه و انتقال نفت و گاز به بازارهای داخلی و جهانی از آن جمله است [۸]. به منظور تحقق این اهداف ایران برنامه هایی برای صادرات گاز طبیعی به کشورهای همسایه در دستور کار قرار داده است که در قالب برنامه ششم توسعه (جدول ۳) آمده است [۱۰].

جدول ۳- برنامه صادرات گاز طبیعی طی سالهای برنامه ششم توسعه (پیشنهاد شرکت ملی گاز ایران)

ارقام: میلیارد مترمکعب در سال

نام کشور	سال				
	۱۳۹۹	۱۳۹۸	۱۳۹۷	۱۳۹۶	۱۳۹۵
ترکیه	۱۰,۰	۱۰,۰	۱۰,۰	۱۰,۰	۱۰,۰
ارمنستان	۱,۱	۱,۱	۱,۱	۰,۴	۰,۴
آذربایجان (نخجوان)	۰,۴	۰,۴	۰,۴	۰,۳	۰,۳
عراق (بغداد)	۱۱,۰	۱۱,۰	۱۱,۰	۵,۴	۰,۷
عراق (بصره)	۱۰,۲	۱۰,۲	۷,۳	۴,۴	—
امارات متحده عربی	۵,۳	۵,۳	۵,۳	۵,۳	۵,۳
پاکستان	۷,۸	۵,۱	۳,۶	—	—
عمان	۱۰,۲	۷,۳	۵,۱	—	—
کویت	۵,۱	۱,۸	—	—	—
سایر کشورها (کردستان عراق، افغانستان و ...)	۷,۳	۵,۵	۱,۸	—	—
تبدیل گاز طبیعی به CNG و واحدهای Mini	۱,۸	۱,۸	۱,۸	—	—
تبدیل گاز طبیعی به برق	۳,۰	۳,۰	۳,۰	—	—
مجموع بدون صادرات به امارات	۶۷,۹	۵۷,۲	۴۵,۱	۲۰,۵	۱۱,۴

تحقق این برنامه ها نیاز به دسترس بودن گاز کافی در کشور و تراز مثبت بین تولید و مصرف است که با در سرویس قرار گرفتن فازهای جدید پارس جنوبی این امکان میسر خواهد شد.

از آنجایی که صادرات گاز به هر بازار شرایط خاص خود را دارد، لذا با تقسیم بندی بازارهای هدف، هر کدام از آنها را جداگانه بررسی نموده و سپس به تحلیل اقتصادی و ژئوپولیتیکی صادرات گاز به این بازارها خواهیم پرداخت، پر واضح است که با توجه به تنوع کشورهای بازارهای هدف به لحاظ جغرافیا، مسافت، دسترسی به دیگر کشورهای صادر کننده گاز و ... نمی توان به یک شکل عمل نمود، به عنوان مثال خط لوله ای که برای یک بازار ایده آل است نمی تواند برای بازار دیگر اقتصادی باشد.

## ۴-۱. بازارهای محتمل برای صادرات گاز ایران

## ۴-۱-۱. بازار گاز منطقه:

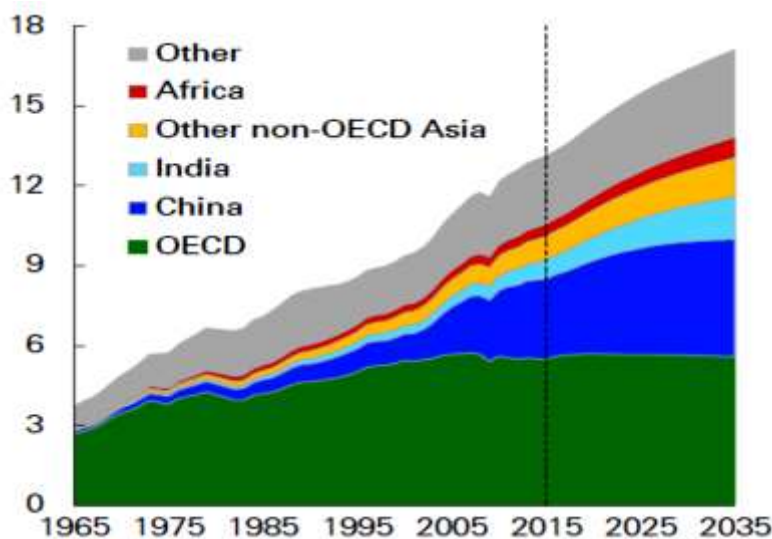
بازار منطقه در بخش تقاضا به طور عمده شامل کشورهای حوزه خلیج فارس (امارات، عمان، بحرین، کویت و عراق)، هند، پاکستان و ترکیه است، در این میان هند دارای رشد مصرف گاز بسیار بالایی در سال های آینده خواهد بود (شکل ۲) [۵]. همچنین کشورهایی نظیر ارمنستان، گرجستان و افغانستان نیز جزو بازار تقاضای منطقه هستند که در حال حاضر به لحاظ حجم مصرف گاز، بازار کوچکی محسوب می شوند. کشورهای دیگر منطقه مانند قطر، ترکمنستان، ازبکستان و آذربایجان عمدتاً صادرکننده گاز هستند.

## ۴-۱-۲. بازار گاز اروپا:

پیش بینی ها نشان می دهد علیرغم اینکه رشد مصرف اروپا بسیار کند و حتی منفی است، اما به دلیل کاهش تولید داخلی این قاره (عمدتاً در انگلیس و هلند) تقاضای آن رو به افزایش است.

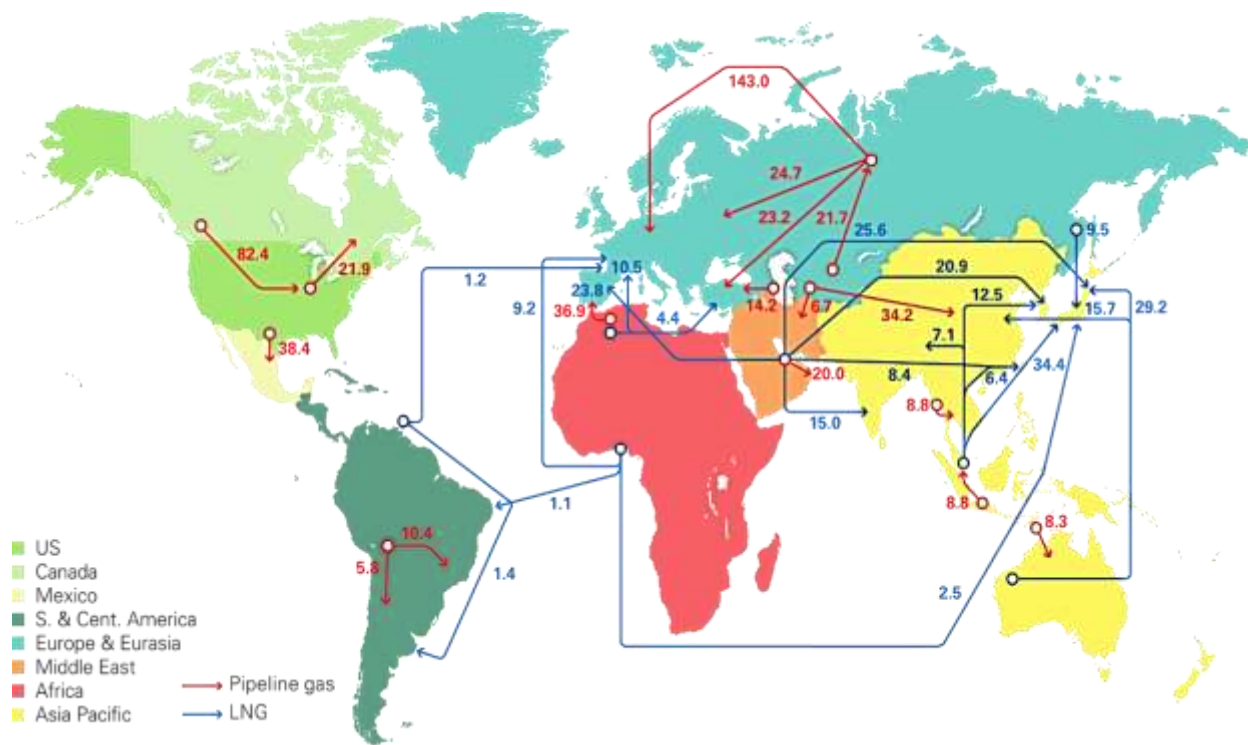
## ۴-۱-۳. بازار گاز شرق آسیا:

نقش آفرینان اصلی تقاضای گاز در این بازار کشورهای چین، ژاپن، کره جنوبی و تایوان هستند، در این میان رشد مصرف در چین بشدت صعودی خواهد بود (شکل ۲).



شکل ۲- پیش بینی مصرف انرژی کشورهای مختلف جهان تا سال ۲۰۳۵

## ۵. وضعیت بازارهای عمده گاز جهان



شکل ۳- بازارهای عمده گاز جهان و روش تجارت گاز در آنها

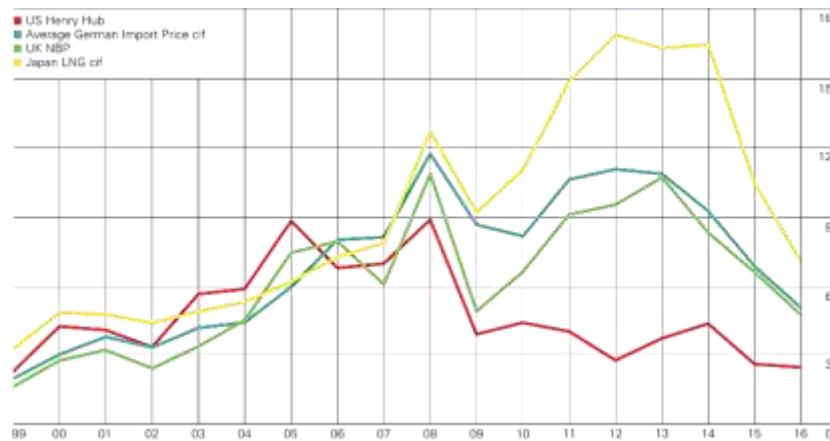
مطابق آمار BP در سال ۲۰۱۵ مجموع مصارف گاز طبیعی در جهان ۳۴۶۸ میلیارد متر مکعب بوده است که ۷۰ درصد آن در محل تولید مصرف شده است و مابقی (حدود ۳۰ درصد) صادر شده است [۶].

مجموع تجارت گاز طبیعی در این سال ۱۰۴۲ میلیارد متر مکعب بوده است که از این مقدار ۷۰۴ میلیارد متر مکعب از طریق خط لوله و حدود ۳۳۸ میلیارد متر مکعب از طریق ال.ان.جی در جهان تجارت شده است.

آمارها نشان می دهند که سهم خط لوله در تجارت گاز طبیعی نسبت به ال.ان.جی نسبت ۲ به ۱ می باشد.

## ۶. مقایسه اقتصادی بازارهای جهانی گاز

بر خلاف نفت که تابع قیمتی جهانی است، بازار گاز به دلیل ماهیت منطقه ای دارای قیمت های مختلف در نقاط مختلف جهان می باشد. در حال حاضر سه شاخص قیمت اصلی برای گاز در سطح جهان وجود دارد که عبارتند از (شکل ۴) [۶].



شکل ۴- شاخص های اصلی قیمت گاز در جهان (دلار بر میلیون بی.تی.یو)

#### ۶-۱. شاخص گاز بازار آمریکا (هنری هاب)

در هنری هاب، قیمت گاز به صورت رقابتی و در بازاری آزاد تعیین می شود و فقط تابع عرضه و تقاضای گاز است. در حال حاضر آمریکا با مازاد عرضه گاز روبرو است، بنابراین قیمت هنری هاب آمریکا ارزان ترین شاخص قیمت گاز در سطح جهان است، این بازار تا سال ۲۰۱۵ که آمریکا با مازاد تقاضای گاز مواجه بود، یکی از گرانترین قیمت های گاز جهان را نشان می داد اما با توسعه شیل گازها در آمریکا و تولید مازاد گاز در این کشور روند قیمتی این شاخص بشدت نزولی شد.

#### ۶-۲. شاخص ال.ان.جی وارداتی ژاپن (شاخص بازار شرق آسیا)

به دلیل محدود بودن ژاپن به واردات ال.ان.جی جهت تامین نیاز خود، این کشور ناچار است قیمت بالاتری را برای خرید گاز به صادر کنندگان این محصول پیشنهاد دهد تا بتواند گاز خود را تامین نماید، بنابراین قیمت ال.ان.جی وارداتی ژاپن معمولاً بالاترین قیمت در جهان است.

#### ۶-۳. شاخص گاز اروپا

به دلیل اینکه کشورهای اروپایی گزینه های متعدد واردات گاز، هم به روش خط لوله و هم به روش ال.ان.جی دارند، قیمت گذاری گاز در این قاره معمولاً از قیمت ال.ان.جی ژاپن ارزان تر و از قیمت گاز هنری هاب گران تر است. دو شاخص عمده بازار گاز اروپا NBP انگلستان (با مکانیسم عرضه-تقاضا) و شاخص قرارداد بلند مدت وارداتی آلمان هستند. نکته مهمی که در مورد قیمت گذاری گاز وجود دارد آن است که بجز در بازار هنری هاب آمریکا و NBP انگلستان، در عمده بازارها و قراردادهای گاز، قیمت این حامل انرژی به نحوی با نفت و فرآورده های آن مرتبط است و با یک تاخیر زمانی مشخص از آن پیروی می کنند. شکل ۴ نیز این موضوع

را به خوبی نشان می دهد. همانطور که مشخص است قیمت گاز در سال ۲۰۱۵ به شدت کاهش یافته که ناشی از کاهش قیمت نفت در نیمه دوم سال ۲۰۱۴ بوده است. لذا با توجه به اینکه قیمت خرید گاز در بازارهای مختلف صادراتی متفاوت است، سود خالص حاصل از صادرات این منبع انرژی بایستی معیار تعیین بازار مطلوب برای صادرات گاز قرار گیرد [۷].

## ۷. تحلیل اقتصادی صادرات گاز ایران

### ۷-۱. روش خط لوله

در مسافت های کوتاه، هزینه انتقال به روش خط لوله با توجه به حجم انتقال گاز پائین تر از دیگر روش ها است و هر چه مسافت انتقال طولانی تر شود، هزینه های خط لوله با سرعت بیشتری افزایش می یابند، برای صادرات گاز به روش خط لوله، پس از اکتشاف و تولید گاز بایستی این گاز در پالایشگاههای گازی، شیرین سازی و ترکیبات زائد آن مانند دی اکسید کربن، سولفید هیدروژن، نیتروژن و ... جدا شوند. پس از ورود گاز سبک تحت فشار به خط لوله، انتقال آن نیز آغاز می شود. با توجه به افت فشار گاز درون خط لوله بایستی در فواصل معینی (۸۰ الی ۱۰۰ کیلومتر)، ایستگاههای تقویت فشار نصب شود. اگر خط لوله از کشور واسطی بگذرد بایستی هزینه ترانزیت گاز به این کشور در محاسبات وارد شود. مجموع هزینه های انجام شده برای تولید گاز سبک (خروجی پالایشگاهها) به طور متوسط برابر ۸,۶ سنت بر متر مکعب است، هزینه های ۲۰۰۰ کیلومتر خط لوله نیز در جدول ۴ ارایه شده است [۷].

جدول ۴- هزینه های صادرات گاز به خط لوله در مسافت ۲۰۰۰ کیلومتر (سنت بر متر مکعب)، بدون احتساب هزینه ترانزیت

اکتشاف و تولید	پالایشگاه	خط لوله	ایستگاه تقویت فشار	مجموع هزینه ها
۵,۱	۳,۵	۲,۶	۱,۴	۱۲,۶

محاسبات نشان می دهند تا مسافت ۴۰۰۰ الی ۵۰۰۰ کیلومتر صادرات گاز از طریق خط لوله اقتصادی است اما از معایب آن می توان موافقت کشورهای حائل و اخذ هزینه ترانزیت توسط این کشورها اشاره نمود.

### ۷-۲. روش ان.جی.اچ

هزینه سرمایه برای روش ان.جی.اچ کمتر از ال.ان.جی می باشد، این نکته یعنی اجتناب از سرمایه گذاری های بالا برای ساختارهای زیربنایی ال.ان.جی، در مقایسه انتقال گاز بین روش های ان.جی.اچ و ال.ان.جی هزینه سرمایه گذاری برای ال.ان.جی تقریباً ۴۸ درصد بالاتر است [۲]. یک متر مکعب هیدرات متان جامد با اشباع ۱۰۰ درصد می تواند تقریباً ۱۷۰ متر مکعب گاز را آزاد

کند که این امر می تواند ظرفیت معادل گاز طبیعی کشتی های ان.جی.اچ را به راحتی برآورد نماید، محاسبات نشان می دهد که هزینه سرمایه کشتی های ان.جی.اچ به ۸۰ میلیون دلار نیز برسد. ان.جی.اچ، فرآورده مخلوط کردن گاز طبیعی با آب به منظور تشکیل کریستال های پایدار مواد شبه یخ است. انتقال ان.جی.اچ می تواند فرآیند رقیبی برای ال.ان.جی یا خطوط لوله برای انتقال گاز از تولید به بازار مصرف باشد، ان.جی.اچ شامل سه مرحله است که عبارتند از: تولید، انتقال و تبدیل دوباره به گاز هیدرات های گازی ترکیباتی جامد، شبیه به یخ هستند و زمانی تشکیل می شوند که مولکول های مهمان در داخل ساختار حفره مانند مولکول های آب به دام می افتند. حفره های تو خالی که مولکول های آب به علت پیوند هیدروژنی تشکیل می دهند، می توانند توسط مولکول های مهمان در شرایط مناسب دما و فشار پر شوند. موادی نظیر دی اکسید کربن، متان، اتان، پروپان و سولفید هیدروژن می توانند در حضور آب تحت شرایط مناسب دما و فشار، تشکیل هیدرات دهند. هیدرات ها از گاز طبیعی در حضور آب مایع در هنگامی که فشار بالاتر و دما پائین تر از خط تعادل دیگرام فازی آب مایع و گاز قرار می گیرد، تشکیل می شوند.

عمدتاً در صنایع نفت و گاز، هیدرات های گازی پدیده ای مزاحم و نا مطلوب و خطرناک از لحاظ ایمنی به حساب آمده چرا که هیدرات های گازی می توانند خط لوله را مسدود کنند. هیدرات های گازی می توانند از طریق مخلوط کردن گاز با آب در فشار ۸۰ تا ۱۰۰ بار و دمای ۲ تا ۱۰ درجه سانتیگراد تولید شوند. مشاهده شده است که اگر این مخلوط تا دمای نزدیک ۱۵ درجه سانتیگراد گرم شود به آهستگی در فشار اتمسفر تجزیه می شود، بنابراین هیدرات می تواند توسط کشتی در مخازن ذخیره سازی با عایق بندی بسیار ساده تر از ال.ان.جی تحت شرایط تقریباً آدیاباتیک به بازار انتقال یابد.

در بازار مصرف هیدرات تحت دمای کنترل شده ذوب شده و دوباره به گاز و آب تبدیل می شود و بعد از فرآیند مناسب نم زدایی استفاده می شود [۱]. ذخیره سازی گاز در حالت هیدرات به ویژه در فشارهای پائین با اهمیت می شود، وقتی که گاز بیشتری بر واحد حجم در حالت هیدرات نسبت به حالت طبیعی وجود دارد، در مقایسه با انتقال گاز از طریق ال.ان.جی و یا خط لوله، هیدرات گازی هزینه های سرمایه گذاری و جاری کمتری برای انتقال گاز طبیعی دارد. اختلاف هزینه های به وضوح پائین تر، سادگی، انعطاف فرآیند و انتقال از طریق هیدرات، باعث توجه محققان به این روش شده است [۴].

فناوری هیدرات که بر اساس فشرده سازی یا تبدیل شیمیایی به هیدروکربن های مایع توسعه یافته اند برای انتقال گاز طبیعی موجود به مناطق دور افتاده مناسب تر از ال.ان.جی می باشد، زیرا ال.ان.جی تنها برای انتقال گاز، در مقیاس های بزرگ طراحی شده است در حالی که حدوداً نیمی از میدین دنیا در شمار گازهای دور افتاده محسوب می شوند که در آنها استفاده از خط لوله یا ال.ان.جی در آن مناطق اقتصادی نیست، در برخی موارد نیز منابع گاز در نزدیکی بازارها واقع شده اند اما این منابع در حدی کوچک هستند که سرمایه گذاری و صرفه اقتصادی هنگفت برای احداث خطوط لوله یا راه اندازی واحدهای ال.ان.جی برای انتقال آنها توجیه پذیر نیست. خاطر نشان می سازد که فناوری ان.جی.اچ هنوز در مرحله اجرا نیست و شرایط عملیاتی و فرآیند آن به خوبی ثابت نشده است. [۳].



### ۷-۳. روش ال.ان.جی

گاز طبیعی مایع یا ال.ان.جی به گاز طبیعی ای اطلاق می شود که موقتاً برای ذخیره سازی یا حمل و نقل در حجم زیاد به حالت مایع تبدیل شده است. ال.ان.جی، بیشتر شامل متان و مقادیر کمی اتان، پروپان، بوتان و برخی از آلکانهای سنگین دیگر می باشد. فرایند پالایش ال.ان.جی، می تواند به نحوی طراحی شود، که محصول نهایی تولید شده شامل ۱۰۰ درصد متان باشد. هزینه های لازم برای صادرات گاز به روش ال.ان.جی را می توان با توجه به زنجیره ال.ان.جی به هزینه های اکتشاف و تولید، هزینه خط لوله از سر چاه تولیدی تا تجهیزات مایع سازی، حمل و نقل و بازگردانی به گاز تقسیم کرد.

هزینه های بازگردانی به گاز و خطوط لوله به عهده کشور وارد کننده گاز است و در محاسبات وارد نمی شود، همچنین هزینه تعمیر و نگهداری از تجهیزات در محاسبات لحاظ نمی شود. عمده هزینه ال.ان.جی مربوط به واحد مایع سازی آن است، چرا که سرمایه اولیه مورد نیاز برای احداث یک واحد مایع سازی بسیار بالاست، هزینه سرمایه اولیه یک واحد ال.ان.جی تابع عوامل مختلف جغرافیایی، اقتصادی و تکنولوژیکی است و در نقاط مختلف جهان متفاوت می باشد. با توجه به اینکه هیچ واحد ال.ان.جی در کشور ساخته نشده است هزینه سرمایه اولیه تاسیس یک واحد مایع سازی در ایران به طور دقیق مشخص نیست اما چنانچه برای محاسبه آن متوسط هزینه ای شامل سناریوی ۱۰۰۰ دلار بر تناژ سالیانه در نظر گرفته شود تنها مایع سازی هزینه هر متر مکعب گاز طبیعی ۱۲,۵ سنت بر متر مکعب خواهد بود [۷].

جدول ۵- هزینه های صادرات گاز به روش ال.ان.جی

اکتشاف و تولید	مایع سازی	حمل و نقل	مجموع هزینه ها
۵,۱	۱۲,۵	۳,۴	۲۱

اگر چه به نظر می رسد با در اختیار داشتن نقطه سر به سر اقتصادی صادرات گاز به روش خط لوله و ال.ان.جی، می توان اقتصادی ترین گزینه های صادراتی را برای کشور تعیین کرد، اما به دلیل تفاوت فاحش قیمت گاز در بازارهای مختلف، تقاضای این محصول که ناشی از ماهیت منطقه ای بازار گاز است بایستی قیمت خرید گاز در بازارهای مختلف را نیز در نظر گرفت و با توجه به آن میزان هزینه صادرات گاز به روش های فوق، می توان سود خالص صادرات گاز به هر مقصد صادراتی را تعیین و اقتصادی ترین مقاصد صادرات گاز را برای کشور مشخص نمود.

## ۸. مقایسه ژئوپلیتیکی بازارهای جهانی گاز

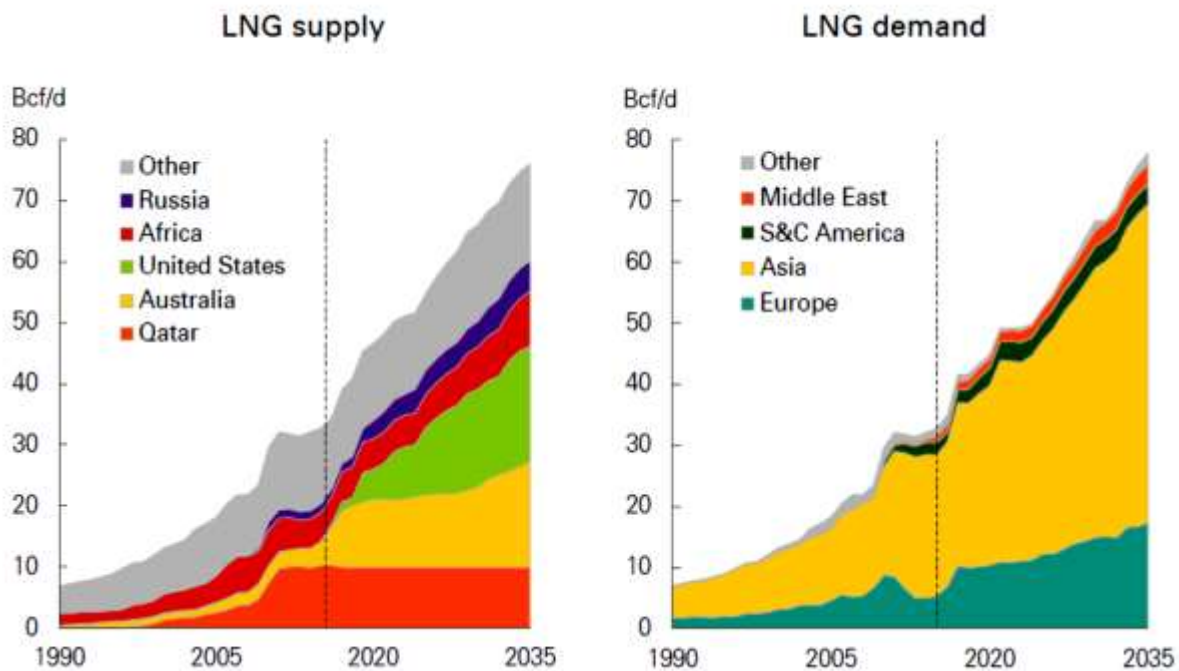
به دلیل ماهیت راهبرد انرژی برای کشورها، تجارت انرژی همواره با مسائل سیاسی، امنیتی و ژئوپولیتیک گره خورده است. این موضوع در مورد تجارت گاز طبیعی به دلیل ماهیت بازار این منبع انرژی، اهمیت بیشتری دارد. تجربیات فراوان تاریخی در مورد تاثیر تجارت گاز طبیعی بر روابط سیاسی کشورها و مناطق مختلف جهان، موبد این مطلب است. بنابراین ضروری است علاوه بر مقایسه اقتصادی بین روش های صادرات گاز، ابعاد ژئوپولیتیکی صادرات گاز به روش خط لوله یا ال.ان.جی نیز مورد تحلیل قرار گیرد تا تصمیم گیری بهتری در این مورد انجام شود. در تحلیل ژئوپولیتیکی روش های صادرات گاز برای ایران، ابتدا موضوع جهانی شدن بازار گاز و آثار آن بر کشورهای طرف تقاضا و طرف عرضه بررسی می شود [۷].

### ۸-۱. جهانی شدن بازار گاز

همانطور که گفته شد بازار گاز جهان به طور سنتی از بازارهای مجزای منطقه ای تشکیل شده است که هر منطقه دارای تامین کنندگان و مصرف کنندگان مشخص است، علت این موضوع به اقتصاد صادرات گاز بر می گردد. از آنجا که هزینه انتقال گاز بین دو نقطه بسیار بالاست، کشورها همواره سعی کرده اند این منبع انرژی را در داخل تولید کنند و یا در صورت عدم توان تولید داخلی، آن را از کشورهای همجوار به وسیله خط لوله تامین نمایند. در نهایت، این روند موجب شده است تا در نقاط مختلف دنیا بازارهای منطقه ای گاز شکل گیرد که عمدتاً متکی بر خطوط لوله هستند، در حال حاضر نیز عمده تجارت گاز جهان به وسیله خط لوله انجام می پذیرد. در ادبیات تجارت گاز، استفاده از ابزار صادرات گاز به وسیله خط لوله در جهت مقاصد سیاسی کشورها تحت عنوان سیاست خط لوله<sup>۷</sup> یاد می شود که امتیاز آن برای کشور صادر کننده گاز، فشار سیاسی و چانه زنی بر سر قیمت بالاتر است. افزایش تجارت ال.ان.جی می رود تا به تدریج بازار فعلی گاز را از حالت منطقه ای<sup>۸</sup> به حالت جهانی تبدیل کند. کشورهای طرف تقاضای گاز، شامل اروپا و شرق و جنوب آسیا هستند که غالباً متحدان استراتژیک آمریکا نیز محسوب می شوند، جهانی شدن بازار گاز باعث تامین پایدار انرژی و قیمت پائین تر خرید انرژی شود که این مسئله مطلوب کشورهای طرف تقاضا خواهد بود. جهانی شدن بازار گاز از طریق افزایش تجارت ال.ان.جی باعث می شود کشورهای وارد کننده بتوانند مبادی وارداتی گاز خود را متنوع و تامین گاز خود را پایدار کنند به همین دلیل است که کشورهای طرف تقاضا به شدت از جهانی شدن بازار گاز و قابل تجارت شدن این محصول استقبال می کنند.

7Globalization  
8Pipeline politics  
9Local  
10Global

۸-۲. نگاهی به آینده عرضه و تقاضای گاز طبیعی در جهان



شکل ۵- پیش بینی وضعیت عرضه و تقاضای بازارهای عمده ال.ان.جی جهان [۵].

با جهانی شدن بازار گاز در دهه آینده، به دلیل افزایش عرضه قابل دسترس گاز برای کشورهای متقاضی، اولاً تضمین فروش گاز کشورهای صادر کننده تهدید می شود، ثانياً قیمت گاز و در نتیجه درآمد کشورهای صادر کننده کاهش مییابد، ثالثاً قدرت کشورهای طرف عرضه برای استفاده از ابزار دیپلماسی انرژی در جهت منافع سیاسی از بین می رود. بنابر پیش بینی مراکز معتبر و نظریساری از کارشناسان حوزه انرژی، بازار ال.ان.جی جهان در سال های آینده اشباع می شود، چرا که بازار گاز جهان در قسمت عرضه با مازاد عرضه و در قسمت تقاضا با کاهش تقاضا مواجه است.

یکی از دلایل مهم مازاد عرضه ورود دو کشور استرالیا و آمریکا به عنوان صادر کننده ال.ان.جی به بازار است. مطابق پیش بینی BP میزان افزایش صادرات ال.ان.جی دنیا تا سال ۲۰۳۵ به ۱,۳۵ میلیارد متر مکعب در روز خواهد رسید که بیش از ۴۰ درصد از آن متعلق به دو کشور آمریکا و استرالیاست، همچنین کشورهایی نظیر موزامبیک نیز سرمایه گذاری زیادی بر روی ال.ان.جی کرده اند. پیش بینی ها نشان می دهد بیشترین عرضه ال.ان.جی در آینده متعلق به کشورهای آمریکا و استرالیا و بیشترین تقاضا نیز مربوط به کشورهای آسیایی (هند و چین) می باشد، کشور قطر نیز از سال ۲۰۲۰ تقریباً روند عرضه ثابتی را خواهد داشت (شکل ۵).

## ۹. نتیجه گیری

استفاده از فناوری ان.جی.اچ برای چاه های با ظرفیت کمتر از ۴ میلیارد متر مکعب در سال توصیه می شود که اغلب به نفع منابع دور افتاده یا بازارهای کوچک و پراکنده می باشد و از آنجایی که ایران کشوری است که هم دارای منابع عظیم گازی است و هم به بازارهای بزرگ مصرف دسترسی دارد لذا صادرات به روش ان.جی.اچ در شرایط فعلی کشور متفی است. بازار ال.ان.جی نیز در حال حاضر با مزاد عرضه روبرو است و گزینه صادراتی مناسب برای ایران، کشورهای حوزه خلیج فارس از طریق خط لوله هستند، امروز بازار جدی برای ال.ان.جی وجود ندارد، قطر و استرالیا و آمریکا در ال.ان.جی سرمایه گذاری های عظیمی نموده اند و تجهیزات و کشتی های لازم را نیز دارند. از طرفی تولید بیشتر ال.ان.جی به جهانی شدن صادرات گاز کمک می کند و با توجه به اینکه می تواند همچون نفت عمدتاً توسط کشتی حمل و نقل شود می تواند زمینه ساز تحریم گازی کشور صادر کننده گاز باشد، این در صورتی است که در تجارت گاز به روش خط لوله، امکان تحریم خرید گاز توسط کشور وارد کننده به مراتب کمتر است چرا که هم به لحاظ اقتصادی و هم به لحاظ تامین انرژی، کشور وارد کننده را با مشکل مواجه خواهد کرد، از طرفی به دلیل اینکه هر دو کشور طرف تجارت، در ساخت خط لوله مشارکت مالی دارند و در صورتی که کشور وارد کننده بخواهد خرید گاز را تحریم کند، بایستی هزینه بسیار زیادی را برای ساخت خط لوله یا پایانه واردات ال.ان.جی بپردازد. از دیدگاه فناوری نیز تجهیزات مورد نیاز صادرات گاز به روش ال.ان.جی شامل تجهیزات مایع سازی و کشتی های مخصوص حمل آن، تجهیزات خاص می باشند که تنها در اختیار چند شرکت خاص عمدتاً آمریکایی هستند و این در حالی است که سهم دیگر شرکت ها نظیر لینده و شل تا کنون کمتر از ۵ درصد است. از طرفی صادرات گاز به روش خط لوله در بسیاری از بخش ها نیازمند فناوری بالایی نیست و با توجه به توانمندی های داخلی در زمینه خط لوله، پیمانکاران داخلی می توانند نیاز کشور را در این زمینه تامین کنند، از نظر اقتصادی نقطه سر به سر هزینه های خط لوله و ال.ان.جی بین ۴۰۰۰ تا ۵۰۰۰ کیلومتر است، بنابراین صادرات گاز به کشورهای منطقه به وسیله خط لوله و صادرات به شرق آسیا به روش ال.ان.جی اقتصادی تر است. اروپا نیز به لحاظ هزینه ها بر روی مرز نقطه سر به سر اقتصادی قرار دارد و اقتصاد روش صادراتی به این قاره بر مبنای موقعیت جغرافیایی کشور مقصد و قیمت خرید گاز یا ال.ان.جی در آن کشور مشخص می شود. در نهایت می توان گفت با توجه به بازارهای موجود برای ارایه گاز ایران، اولویت صادرات گاز به لحاظ اقتصادی، صادرات با خط لوله به کشورهای منطقه و پس از آن صادرات ال.ان.جی به شرق آسیاست. صادرات گاز به اروپا نیز به دلیل هزینه بالای انتقال و قیمت پائین خرید گاز، فعلاً توجیه اقتصادی ندارد.

## ۱۰. مراجع

- [1]. Jorge F. Gabitto and Costas Tsouris (2009), "Physical Properties of Gas Hydrates, ",
- [2]. J. Javanmardi a, Kh. Nasrifar b, S.H. Najibi c, M. Moshfeghian (2005), "Economic evaluation of natural gas hydrate as an alternative for natural gas transportation,".
- [3]. Zahra Taheri\*, Mohammad Reza Shabani, Khodadad Nazari, Ali Mehdizaheh (2014), "Natural gas transportation and storage by hydrate technology: Iran case study",.
- [4]. J. Javanmardi a, Kh. Nasrifar b, S.H. Najibi c, M. Moshfeghian (2007), "Natural gas transportation: NGH or LNG?,".
- [5]. bp-energy-outlook-2017,".
- [6]. bp-stats-review-2018-full-report.
- [7]. دفتر مطالعات انرژی، صنعت و معدن. (۱۳۹۶)، "مقایسه صادرات گاز به روش خط لوله و ال.ان.جی،" معاونت پژوهش زیربنایی و امور تولیدی.
- [8]. معاونت امور برق و انرژی. (۱۳۹۶)، "ترازنامه انرژی سال ۹۵،" دفتر برنامه ریزی و اقتصاد کلان برق و انرژی.
- [9]. دفتر مطالعات انرژی، صنعت و معدن. (۱۳۹۳)، "صادرات گاز ایران به اروپا،" معاونت پژوهش زیربنایی و امور تولیدی
- [۱۰]. شرکت ملی گاز ایران. (۱۳۹۵)، "برنامه پنج ساله ششم توسعه".

## توسعه مدل پیش بینی کننده مصرف حامل انرژی بخار در فرآیند شیرین سازی گاز با استفاده از رگرسیون چند متغیره با داده های واقعی

میشم مقدسی<sup>۱</sup>، حسنعلی ازگلی<sup>۲\*</sup>، فواد فرحانی بغلانی<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی دکتری مهندسی مکانیک-تبدیل انرژی، سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران.

۲. استادیار، پژوهشکده مکانیک، سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران.

۳. دانشیار، پژوهشکده مکانیک، سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: a.ozgoli@irost.ir

### چکیده:

طراحی و توسعه مدل های چند متغیره در فرآیندهای پیچیده صنعتی با بکارگیری سیستم های کنترلی نوین، مورد توجه محققان و بخش های صنعتی قرار گرفته است. لذا، با توجه به اهمیت و نقش کلیدی پالایشگاه های گاز در صنعت انرژی کشور، توسعه و بهره گیری از مدل های چند متغیره ریاضی، بیش از پیش ضروری می باشد. ایجاد ابزار بهینه سازی فرآیند و یافتن نقاط بهینه کارکرد در شرایط مختلف عملیاتی، تحلیل رفتار سیستم، مطالعه پارامتریک و تحلیل حساسیت، پیش بینی مقادیر پارامترهای مختلف مانند مصرف حامل های انرژی و کنترل عملیاتی مناسب شامل بهره برداری و نگهداری و تعمیرات (نت) با رویکرد انرژی از ویژگی های مهم مدل های مورد اشاره می باشد. بهره گیری از یک مدل پیش بینی کننده، منجر به بهبود عملکرد انرژی، کاهش هزینه ها، کاهش انتشار گازهای گلخانه ای و سایر اثرات مرتبط زیست محیطی می شود. در این تحقیق، برای یک ترین گازی پالایشگاه مورد مطالعه، با استفاده از داده های واقعی (فراخوانی شده از سیستم ذخیره سازی داده ها)، در بازه زمانی یکساله، کلیه پارامترهای فرآیند بررسی و میزان تأثیرگذاری هر یک از متغیرهای مرتبط بر مصرف بخار تعیین شده است. در ادامه، مدل پیش بینی کننده مصرف با استفاده از روش رگرسیون چند متغیره توسعه داده شده است. اعتبارسنجی نتایج، نشان دهنده دقت قابل قبول مدل می باشد بطوریکه مقدار ضریب تعیین ( $R^2$ ) در حدود ۹۰٪ و سطح معنی داری مدل ( $Significance F$ ) نزدیک به صفر به دست آمده است. همچنین، با استفاده از داده های واقعی در زمان گزارش دهی نیز عملکرد مناسب مدل پیش بینی کننده، تأیید شده است، بدین صورت که داده های واقعی مصرف بخار که در مدل سازی استفاده نشده است با پیش بینی مصرف از مدل، مقایسه شده و اختلاف در حدود ۲٪ می باشد.

کلمات کلیدی: شیرین سازی گاز، بهبود عملکرد انرژی، مدل سازی چند متغیره، پیش بینی مصرف بخار.

## ۱. مقدمه

مدلسازی ریاضی در صنعت گاز با اهداف عمده زیر صورت می پذیرد، سطح اطمینان و دقت مدل، با توجه به هدف مدلسازی مشخص می گردد.

- ◀ شبیه سازی فرآیند و طراحی تجهیزات؛
- ◀ تحلیل رفتار سیستم؛
- ◀ پیش بینی مقادیر پارامترهای مختلف مانند مصرف حامل های انرژی،
- ◀ کنترل عملیاتی مناسب شامل بهره برداری و نگهداری و تعمیرات (نت)،
- ◀ بهینه سازی فرآیند و یافتن نقاط بهینه کارکرد در شرایط مختلف عملیاتی،
- ◀ مطالعه پارامتری و تحلیل حساسیت،
- ◀ طراحی کنترل گرها،
- ◀ تشخیص نشتی ها،
- ◀ آموزش اپراتورها.

بصورت سنتی، مدلسازی ترکیبی از اصول اولیه و ریاضیات است که مدل قابل کاربرد را ایجاد می کند. استفاده از این روش، برای حالت پایدار رایج است، اما همچنین می تواند برای مدل های پویا مورد استفاده قرار گیرد. در عمل در سیستم های پیچیده، الزام تعریف دقیق و جزئی اصول اولیه و پایه، عامل محدودکننده مدلسازی می باشد. برخی از مشکلات مدلسازی با روش فوق موارد زیر می باشد:

- ◀ درک نادرست از پدیده های پایه،
- ◀ مقادیر غیردقیق پارامترهای فرآیندی مختلف،
- ◀ پیچیدگی نتایج مدل.

در حقیقت در بسیاری از سیستم های واقعی، فهم کامل مکانیزم های پایه غیرممکن است. همچنین جمع آوری سطح قابل قبولی از دانش مورد نیاز برای مدلسازی فیزیکی، ممکن است بسیار دشوار، وقت گیر، پرهزینه یا حتی غیرممکن می باشد. حتی اگر ساختار مدل مشخص شود، مشکل عمده برای به دست آوردن مقادیر دقیق برای پارامترها، باقی می ماند. این مشکل با مدلسازی آماری سیستم، با هدف تخمین پارامترها با استفاده از داده های واقعی اندازه گیری شده، قابل حل است. تاکنون در مسایل فنی، مدلسازی آماری با روش یادگیری ماشین به صورت کامل و کاربردی، فقط برای سیستم های خطی توسعه داده شده است. در مواردی که استفاده از اصول اولیه دشوار باشد، مدل های تجربی توسعه داده می شود. روش های رگرسیون چند متغیره و شبکه های عصبی مصنوعی اغلب برای مدل های تجربی حالت پایدار استفاده می گردد.

اکثر فرآیندهای واقعی مانند فرآیند شیرین سازی گاز، غیرخطی هستند و در صورت استفاده از مدل های خطی، به صورت تقریبی و با خطا مدل حاصل می گردد. از کاربردهای مهم مدل سازی غیرخطی، مدل سازی سیستم های پویا با استفاده از پارامترهای واقعی اندازه گیری شده ورودی/ خروجی در فرآیند می باشد. در حال حاضر، تمرکز زیادی بر توسعه روش های مدل سازی سیستم های غیرخطی (مانند فرآیند شیرین سازی گاز) با استفاده از داده های واقعی جمع آوری شده از فرآیند، وجود دارد. شبکه های عصبی مصنوعی و مدل های فازی از محبوب ترین روش های مدل سازی سیستم های غیرخطی می باشند.

رگرسیون، شبکه های عصبی مصنوعی و عناصر منطق فازی دارای ساختار جعبه سیاه می باشند، که برای توسعه توابع پیش بینی کننده کاربرد دارند. تخمین پارامترهای مدل، در این روش مدل سازی صورت می پذیرد. در صورت وجود اطلاعات و داده های واقعی فرآیند، بدون نیاز به دانش عمیق از فرآیند، مدل های با ساختار جعبه سیاه قابل توسعه می باشد. ایراد عمده این رویکرد این است که ساختار و پارامترهای این مدل ها، معمولاً مفهوم فیزیکی ندارند، بدین معنا که مدل های بدست آمده برای یک فرآیند، امکان تجزیه و تحلیل فرآیندهای مشابه با مقیاس های دیگر (کوچک تر یا بزرگ تر) را ندارند.

در تکنیک مدل سازی ترکیبی، مزایای استفاده از اصول اولیه و رویکردهای جعبه سیاه بکار گرفته می شود، به طوری که قسمت های شناخته شده سیستم با استفاده از دانش فیزیکی، و بخش های ناشناخته یا کمتر شناخته شده با روش جعبه سیاه و با استفاده از داده های واقعی فرآیند مدل سازی می شوند [۱].

در طراحی و توسعه مدل های پیش بینی کننده از داده های واقعی عملیاتی استفاده می شود. در این موضوع تحقیقات متنوعی صورت گرفته است، در ادامه برخی از موارد مهم ارائه شده است.

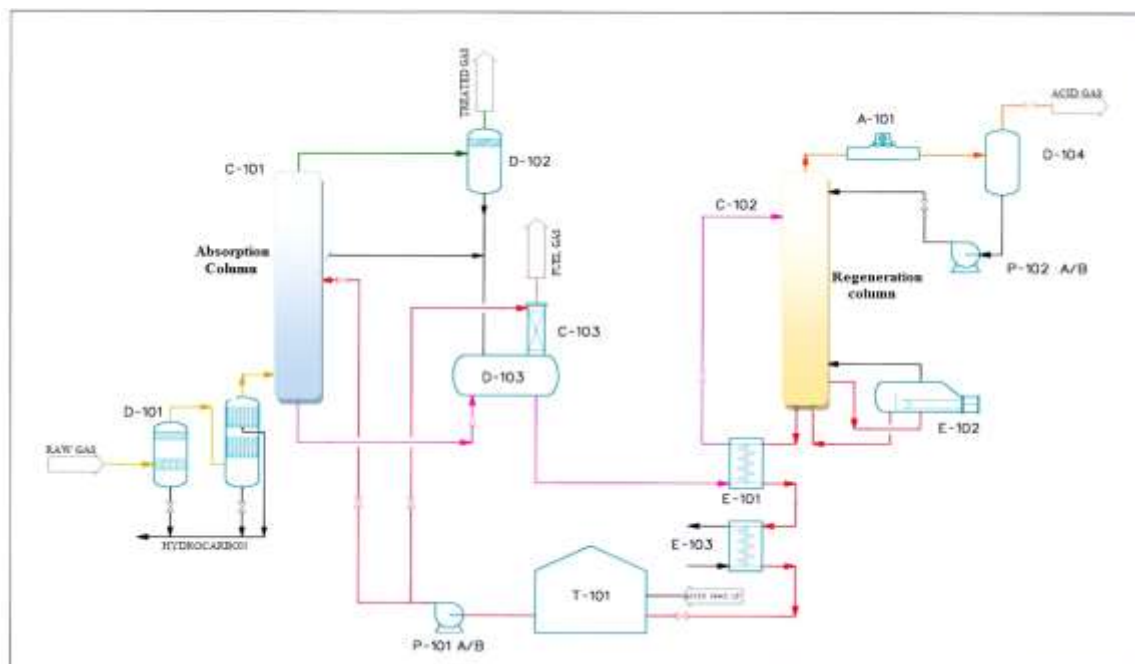
محمدرضا مومنی و همکاران در سال ۲۰۱۴ مدل پیش بینی کننده ظرفیت آمین را برای جذب  $\text{CO}_2$  در فرآیند شیرین سازی گاز را توسعه داده اند، در این تحقیق، رابطه کمی بین ظرفیت جذب و متغیرها، با استفاده از رگرسیون خطی بدست آمده است و انتخاب متغیرها با الگوریتم ژنتیک صورت گرفته است. دقت مدل با روش های مختلف آماری تصدیق شده است [۲]. هومن ادیب و همکاران در سال ۲۰۱۵، مدل پیش بینی کننده براساس یادگیری ماشین جهت حذف  $\text{H}_2\text{S}$  از کندانس ترش در پالایشگاه گاز پارس جنوبی را توسعه داده اند. در این تحقیق، از روش SVM جهت توسعه مدل پیش بینی کننده پارامترهای خروجی برج تثبیت استفاده شده است. مجموعه داده های واقعی، شامل ۶ ورودی/خروجی (۶۶۰ داده برای هر یک) جهت مدل سازی می باشد. در این تحقیق  $R^2=0.97$  بدست آمده است که با توجه به نتایج، مدل قابل اعتماد ایجاد شده است [۳]. علی حفیظی و همکاران در سال ۲۰۱۴ پژوهشی در ارتباط با متدولوژی های هوش مصنوعی در پیش بینی دبی آمین غلیظ در برج جذب واحد شیرین سازی گاز انجام داده اند. در این تحقیق در شبکه های عصبی مصنوعی جهت پیش بینی مقدار آمین غلیظ استفاده شده است. داده های عملیاتی دبی گاز و فشار گاز به عنوان ورودی و دبی آمین غلیظ به عنوان خروجی انتخاب شده اند. نتایج مدل پیش بینی کننده دقت بالا را تصدیق کرده است [۴]. رحمانپور و همکاران در سال ۲۰۱۵ کاربرد شبکه های عصبی مصنوعی را پیش بینی غلظت آمین غلیظ در واحد شیرین سازی گاز را



بررسی نموده‌اند. در این پروژه، متغیرهای درصد مولی  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$ ،  $\text{H}_2\text{O}$  در گاز ترش و درصد مولی  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  در آمین رقیق و دبی آنها، به عنوان ورودی و غلظت آمین غلیظ به عنوان خروجی پیش‌بینی بکار گرفته شده است. جهت طراحی و توسعه مدل، ۱۳۰ گروه داده استفاده شده است. مقایسه مقادیر پیش‌بینی و مقادیر واقعی نشان‌دهنده دقت خوب مدلسازی می‌باشد [۵]. همچنین این گروه در سال ۲۰۱۴ نیز در ارتباط با پیش‌بینی غلظت آمین رقیق براساس شبکه‌های عصبی مصنوعی در واحد شیرین‌سازی گاز تحقیق نموده‌اند [۶]. جواد صادقی عزیزخانی و همکاران در سال ۲۰۱۴ در ارتباط با طراحی شبکه عصبی جهت بهبود شناسایی عملکرد واحد شیرین‌سازی گاز با یادگیری و الگوریتم ژنتیک تحقیق کرده‌اند. در این پژوهش از ترکیب یادگیری و الگوریتم ژنتیک جهت ایجاد شبکه عصبی استفاده شده است. تست نتایج مدلسازی با داده‌های واقعی مطابقت دارد [۷]. تحقیقات مشابه دیگری نیز در داخل و خارج از کشور با هدف طراحی و توسعه مدل‌های پیش‌بینی کننده صورت گرفته است.

## ۲. شرح فرآیند شیرین‌سازی گاز

حامل انرژی اولیه گاز طبیعی (موجود در مخازن گاز)، دارای مقدار زیادی از گازهای اسیدی شامل سولفید هیدروژن ( $\text{H}_2\text{S}$ ) و دی‌اکسیدکربن ( $\text{CO}_2$ ) می‌باشد. وظیفه واحد شیرین‌سازی گاز، حذف بخشی یا تمام گاز اسیدی و همچنین تنظیم  $\text{CO}_2$  می‌باشد. جزئیات این فرآیند در شکل ۱ آورده شده است.



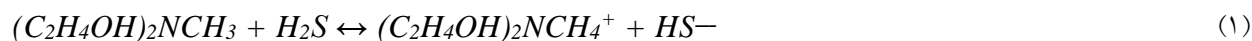
شکل ۱- نمودار جریان فرآیند واحد شیرین‌سازی گاز به روش حلال شیمیایی در پالایشگاه‌های گاز

پالایشگاه منتخب در این تحقیق دارای ظرفیت ۲۰۰۰ میلیون فوت مکعب گاز ترش در روز می باشد که روزانه ۵۰ میلیون مترمکعب گاز تصفیه شده، تولید می کند. از بخش های مهم فرآیند می توان موارد زیر را ذکر نمود:

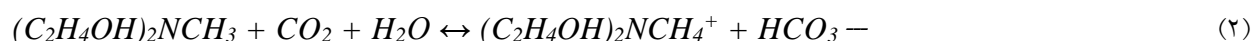
- ◀ برج جذب،
- ◀ برج جداسازی،
- ◀ مخزن و پمپ آمین،
- ◀ بخش تنظیم غلظت آمین (۴۵٪ آمین + ۵۵٪ آب) و تزریق آن،
- ◀ بخش فیلتراسیون آمین،
- ◀ بخش ضد کف،
- ◀ مبدل های حرارتی،
- ◀ شیرهای فشارشکن،

در کلیه فرآیندهای شیرین سازی گاز در پالایشگاه های ایران، به هدف کاهش غلظت  $H_2S$  موجود در گاز ترش، محلول MDEA (متیل دی اتانول آمین) بکار گرفته شده است. MDEA با فرمول شیمیایی  $CH_3N(C_2H_4OH)_2$  آمین نوع سوم می باشد. مزیت این محلول، واکنش سریع و جذب کامل  $H_2S$  و واکنش با راندمان خیلی پایین و کند با  $CO_2$  می باشد، که مطلوب این فرآیند می باشد زیرا وجود  $CO_2$  در محصول واحد شیرین سازی ضروری است و در انجام فرآیندهای بعدی مورد نیاز می باشد [۸].

◀ واکنش با سولفید هیدروژن



◀ واکنش با دی اکسید کربن



واکنش های فوق، برگشت پذیر می باشد [۹].

### ۳. بررسی متغیرهای تأثیرگذار بر عملکرد انرژی فرآیند شیرین سازی گاز

در این بخش به تفکیک قسمت های مختلف فرآیند و مقادیر متغیرهای تأثیرگذار که در سیستم ذخیره سازی داده های پالایشگاه ثبت شده است، بررسی می گردد.

### ۱.۳. برج جذب (Absorption Column)

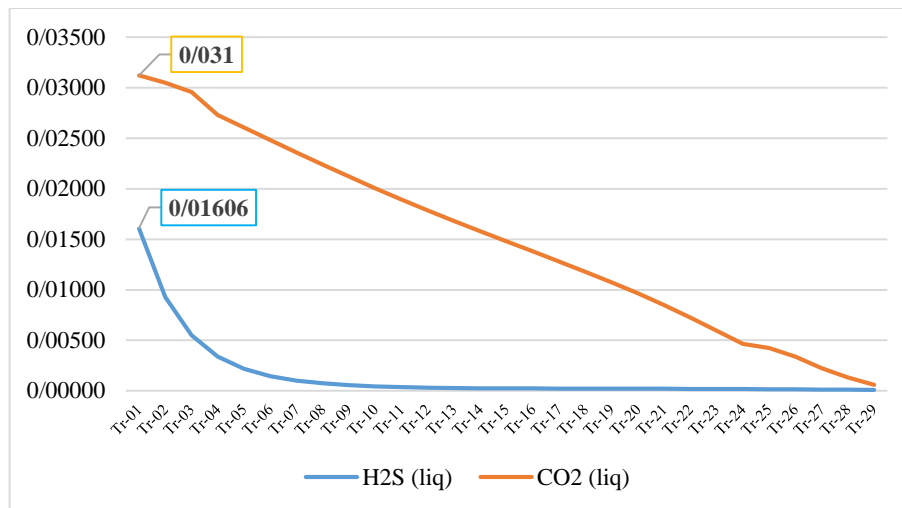
در ابتدای فرآیند، گاز ترش وارد درام شده و پس از عبور از فیلترها، از پایین، وارد برج و به سمت بالای برج جریان می یابد. در برج جذب، گاز خام در فشار بالا با محلول MDEA وارد واکنش می شود، که نتیجه آن کاهش غلظت  $H_2S$  تا حد استاندارد می باشد. در ادامه، گاز شیرین با هدف تصفیه نهایی به واحد نم زدایی می رود.

در ترین گازی پالایشگاه منتخب، این برج دارای ۲۹ سینی از نوع سوپاپی (Tray valve) می باشد. با هدف بهبود عملکرد، براساس شرایط برج، امکان ورود محلول آمین رقیق از سینی های ۲۳، ۲۵، ۲۷ و ۲۹ وجود دارد. آمین رقیق از بالای برج با دمای در حدود ۵ الی ۲۰ درجه سانتیگراد بالاتر از دمای جریان گاز ورودی وارد می شود. در داخل برج، انتقال جرم با جذب  $H_2S$  و  $CO_2$  در آمین صورت می پذیرد. آمین غلیظ از پایین برج خارج و وارد یک درام می شود. در جدول ۱ پارامترهای مهم و مقادیر متوسط سالانه آنها ارائه شده است.

جدول ۱- مقادیر متوسط پارامترهای مهم در برج جذب

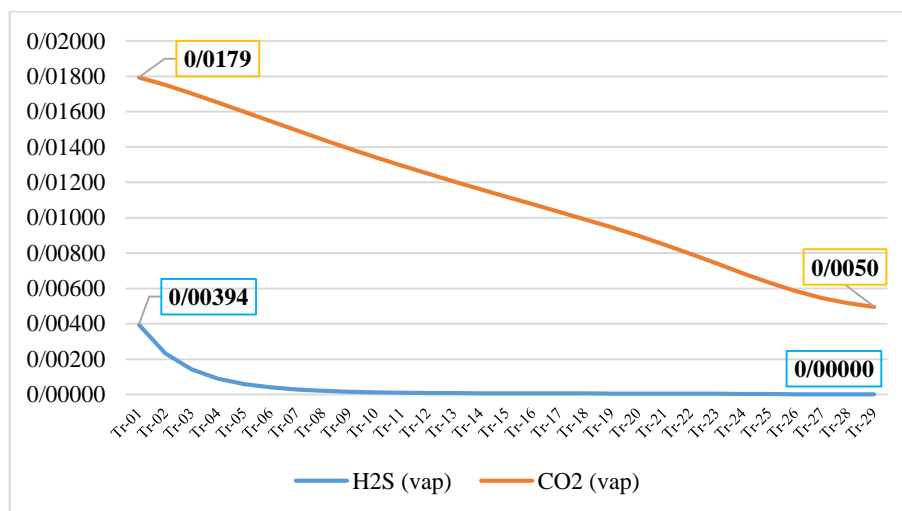
شماره	شرح	واحد	مقدار متوسط سالانه
۱	دبی گاز شیرین	kg/h	۴۸۴،۷۵۷
۲	دمای آمین ورودی به برج	°C	۴۵/۵
۳	دمای پایین برج	°C	۲۶/۹
۴	دمای بالای برج	°C	۴۱/۶
۵	دمای گاز ترش ورودی به برج	°C	۲۵/۴
۶	دبی گاز ترش ورودی به واحد	kg/h	۴۶۸،۳۵۳
۷	فشار کاری برج	bar	۰/۴

در برج جذب با حرکت گاز از پایین به بالای برج، انتقال سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن موجود در گاز به آمین مایع صورت می پذیرد، بنابراین با حرکت آمین از بالا به سمت پایین برج، غلظت گازهای اسیدی در فاز مایع بصورت خطی افزایش می یابد. در شکل ۲ غلظت  $H_2S$  و  $CO_2$  در فاز مایع آورده شده است که از شبیه سازی فرآیند در نرم افزار Aspen HYSYS منتج شده است.



شکل ۲- غلظت CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S در فاز مایع بر حسب درصد مولی

در شکل ۳ تغییرات غلظت H<sub>2</sub>S و CO<sub>2</sub> در فاز گاز آورده شده است، در پایین برج غلظت H<sub>2</sub>S و CO<sub>2</sub> زیاد می باشد، اما در بالای برج سولفید هیدروژن بصورت کامل جذب آمین شده و مقدار آن نزدیک به صفر می شود.



شکل ۳- غلظت CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S در فاز گاز بر حسب درصد مولی

### ۲.۳. مبدل حرارتی آمین غلیظ / رقیق

با هدف تبادل حرارت بین آمین رقیق و آمین غلیظ از مبدل حرارتی استفاده شده است. دمای آمین غلیظ خروجی از مبدل حرارتی در عملکرد انرژی برج جداسازی حائز اهمیت می باشد. در جدول ۲ پارامترهای مهم و مقادیر متوسط سالانه آنها ارائه شده است.

جدول ۲- مقادیر متوسط پارامترهای مهم در مبدل حرارتی

شماره	شرح	واحد	مقدار متوسط سالانه
۱	دمای آمین غلیظ ورودی به برج جداسازی (خروجی از مبدل حرارتی)	°C	۸۱/۴
۲	دمای آمین غلیظ ورودی به مبدل حرارتی	°C	۲۸/۱
۳	دمای آمین رقیق خروجی از مبدل حرارتی	°C	۵۸/۴
۴	دمای آمین رقیق ورودی به مبدل حرارتی	°C	۱۳۰/۶

### ۳.۳. برج جداسازی (Regeneration Column)

در این برج  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  جذب شده توسط آمین از آن جدا می شود. فرآیند جداسازی گرماگیر می باشد و حرارت مورد نیاز توسط بخار آب ایجاد شده در ریویلر، تأمین می گردد. آمین غلیظ از بالای برج وارد و آمین رقیق از پایین برج با دمای ۱۳۱ درجه سانتیگراد خارج می گردد که پس از سرد شدن به مخزن ذخیره آمین ارسال می گردد. برج جداسازی با سینی های زیر تجهیز شده است:

۲۳ سینی سوپاپی با هدف جداسازی،

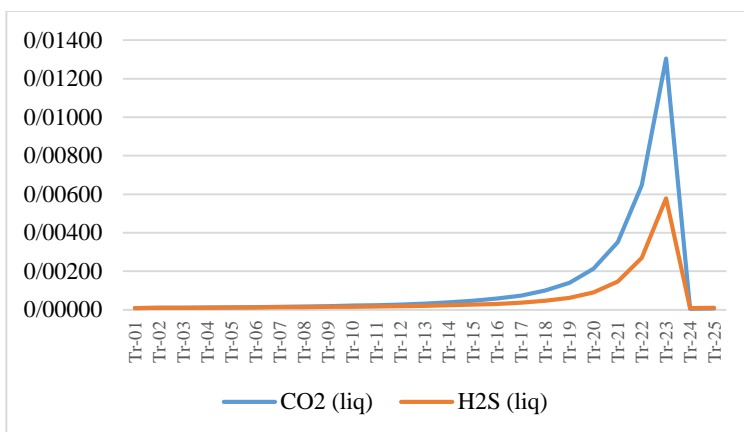
۲ سینی در بالای برج جهت سیستم رفلاکس.

از بالای برج جداسازی، گاز اسیدی مرطوب خارج و وارد یک درام می شود. آب کندانس شده که حاوی گازهای اسیدی می باشد، از پایین درام خارج و مجدد به سینی های رفلاکس برج، پمپ می گردد. در این چرخه به میزان بخار خارج شده از برج، آب تزریق می گردد. در جدول ۳ پارامترهای مهم و مقادیر متوسط سالانه آنها آورده شده است.

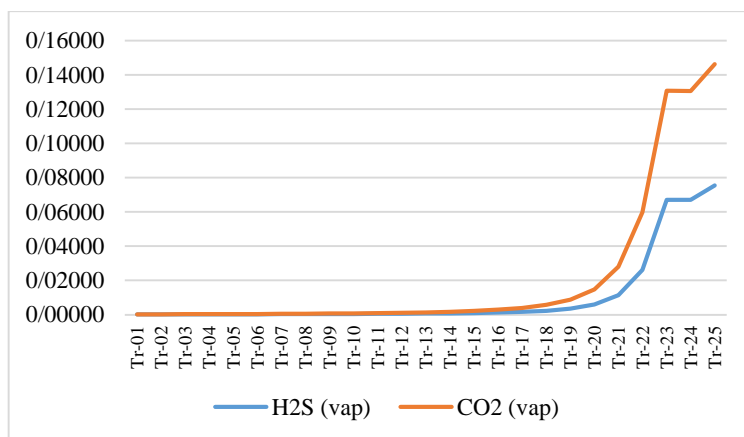
جدول ۳- مقادیر متوسط پارامترهای مهم در برج جداسازی

شماره	شرح	واحد	مقدار متوسط سالانه
۱	دمای آمین ورودی به ریویلر	°C	۱۲۷/۷
۲	فشار بخار ورودی به ریویلر	bar	۲/۹
۳	دمای آمین خروجی از ریویلر	°C	۱۳۰/۶
۴	دمای بخار ورودی به برج	°C	۱۲۹/۹
۵	دمای بخار ورودی به ریویلر	°C	۱۶۴/۱
۶	دمای بالای برج	°C	۱۰۹/۹
۷	دبی گاز اسیدی	kg/h	۱۰،۵۲۳
۸	فشار کاری برج	bar	۰/۲
۹	دبی خروجی از درام	m <sup>3</sup> /h	۱۲/۹
۱۰	فشار سیال خروجی از برج	bar	۰/۹

در برج جداسازی با افزایش دما، گازهای اسیدی  $H_2S$  و  $CO_2$  محلول در آمین از آن جدا می شوند. تغییرات غلظت گازهای اسیدی در فاز مایع و گاز در شکل های ۴ و ۵ آورده شده است که از شبیه سازی فرآیند در نرم افزار Aspen HYSYS منتج شده است.



شکل ۴- غلظت  $H_2S$  و  $CO_2$  در فاز مایع بر حسب درصد مولی



شکل ۵- غلظت  $H_2S$  و  $CO_2$  در فاز گاز بر حسب درصد مولی

علاوه بر موارد فوق، ۲ پارامتر مهم دیگر در فرآیند در جدول ۴ ارائه شده است.

جدول ۴- مقادیر متوسط سایر پارامترهای مهم در فرآیند

شماره	شرح	واحد	مقدار متوسط سالانه
۱	دبی آمین در گردش	$m^3/h$	۱۴۴/۶
۲	دبی گاز سوخت	$kg/h$	۲۲۴/۴

#### ۴. بررسی متغیرهای تأثیرگذار بر عملکرد انرژی حرارتی فرآیند شیرین سازی گاز طبیعی

با هدف انتخاب متغیرهای تأثیرگذار بر مصرف حامل انرژی بخار، کلیه پارامترهای موجود در سیستم اندازه گیری و ذخیره سازی داده های پالایشگاه در فرآیند شیرین سازی گاز شامل مقادیر دبی، دما، فشار و غیره بررسی و با استفاده از معیارهای آماری  $P \text{ value} \leq 0.05$  و  $|t \text{ Stat}| \geq 2$ ، متغیرهای مهم در مدل سازی تعیین گردیده است [۱۰]. متغیرها در جدول ۵ آورده شده است.

جدول ۵- متغیرهای تأثیرگذار بر مصرف حامل انرژی بخار

شماره	شرح	مشخصه	واحد	P value	t Stat
۱	دبی آمین در گردش	X <sub>1</sub>	m <sup>3</sup> /h	4.3×10 <sup>-113</sup>	22.77
۲	دبی گاز ترش ورودی به واحد	X <sub>2</sub>	kg/h	0.000653	3.41
۳	دبی گاز سوخت	X <sub>3</sub>	kg/h	1.67×10 <sup>-12</sup>	7.07
۴	دبی گاز اسیدی	X <sub>4</sub>	kg/h	0	39.69
۵	دمای آمین غلیظ ورودی به برج جداسازی (خروجی از مبدل)	X <sub>5</sub>	°C	0	-71.33
۶	دبی خروجی از درام (ورودی به برج جداسازی)	X <sub>6</sub>	m <sup>3</sup> /h	0	74.38
۷	دمای بالای برج جداسازی	X <sub>7</sub>	°C	0	54.72
۸	دمای آمین غلیظ ورودی به مبدل حرارتی	X <sub>8</sub>	°C	0.00669	2.71
۹	دمای آمین رقیق ورودی به مبدل حرارتی	X <sub>9</sub>	°C	2.55×10 <sup>-75</sup>	18.46
۱۰	دمای آمین ورودی به ریویلر	X <sub>10</sub>	°C	1.15×10 <sup>-58</sup>	-16.21
۱۱	دمای بخار ورودی به برج جداسازی	X <sub>11</sub>	°C	1.1×10 <sup>-108</sup>	-22.31
۱۲	فشار بخار ورودی به ریویلر	X <sub>12</sub>	bar	0	44.78
۱۳	فشار کاری برج جداسازی	X <sub>13</sub>	bar	0	58.98
۱۴	فشار سیال خروجی از برج جداسازی	X <sub>14</sub>	bar	9.98×10 <sup>-57</sup>	15.93

۱۴ متغیر بر مصرف حامل انرژی بخار در فرآیند شیرین سازی گاز تأثیر بارز دارند که در توسعه مدل پیش بینی کننده از آنها

استفاده شده است.

### ۵. توسعه مدل پیش بینی کننده مصرف حامل انرژی بخار

با استفاده از مدل سازی آماری با روش رگرسیون چند متغیره و با بکارگیری متغیرهای مرتبط مهم در مصرف بخار، مدل پیش بینی کننده ایجاد و ضرایب هر یک از متغیرها (خروجی از مدل سازی) در جدول ۶ ارائه شده است. اعتبار مدل با معیارهای مقدار ضریب تعیین ( $R^2$ ) و سطح معنی داری مدل (Significance F) به شرح زیر بررسی گردیده است:

(الف)  $R^2 \geq 0.90$  (نشان دهنده همبستگی بین متغیرها و مدل پیش بینی کننده)،

(ب)  $\text{Significance F} \leq 0.05$  (نشان دهنده صحیح بودن مدل) [۱۰].

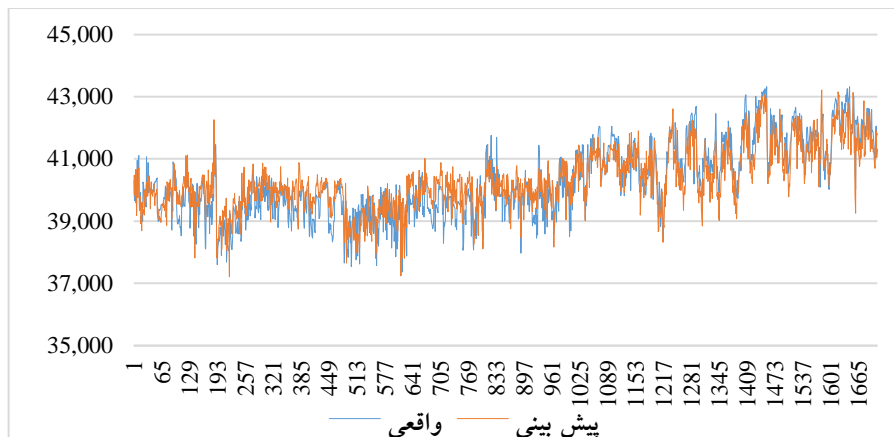
جدول ۶- ضرایب متغیرهای مدل پیش بینی کننده مصرف بخار

شماره	مشخصه	واحد	ضریب	شماره	مشخصه	واحد	ضریب
۱	$x_1$	$\text{m}^3/\text{h}$	69	۸	$x_8$	$^{\circ}\text{C}$	3.568
۲	$x_2$	$\text{kg}/\text{h}$	0.001	۹	$x_9$	$^{\circ}\text{C}$	1,732
۳	$x_3$	$\text{kg}/\text{h}$	0.363	۱۰	$x_{10}$	$^{\circ}\text{C}$	-1,426
۴	$x_4$	$\text{kg}/\text{h}$	0.633	۱۱	$x_{11}$	$^{\circ}\text{C}$	-2,048
۵	$x_5$	$^{\circ}\text{C}$	-214	۱۲	$x_{12}$	bar	10,567
۶	$x_6$	$\text{m}^3/\text{h}$	718	۱۳	$x_{13}$	bar	41,298
۷	$x_7$	$^{\circ}\text{C}$	451	۱۴	$x_{14}$	bar	12,547

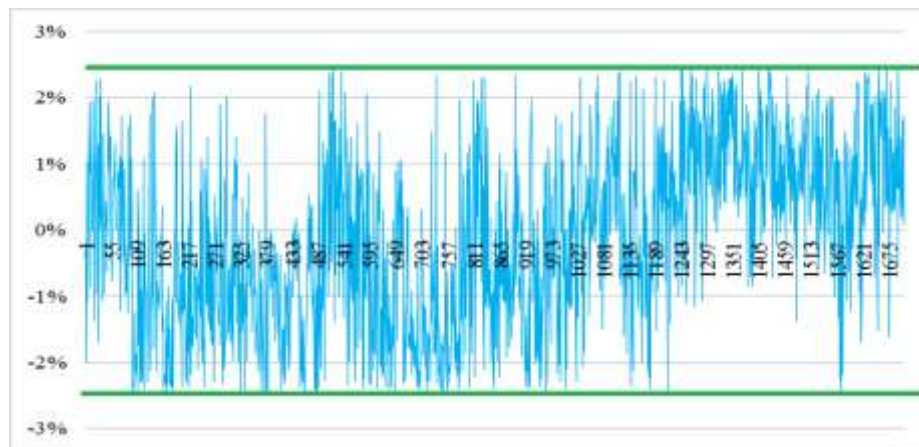
در ترین گازی منتخب، در شرایط مختلف عملیاتی با ورود داده های  $x_1$  تا  $x_{14}$  (ثبت شده در سیستم اندازه گیری و ذخیره سازی داده های پالایشگاه) مصرف بخار مورد نیاز فرآیند پیش بینی می گردد، با مقایسه مقادیر پیش بینی و واقعی و بررسی انحرافات، امکان انجام کنترل عملیاتی مناسب شامل بهره برداری و نگهداری و تعمیرات (نت) با رویکرد انرژی ایجاد می گردد. همچنین با در اختیار داشتن مدل چند متغیره، زمینه انجام بهینه سازی فرآیند و یافتن نقاط بهینه کارکرد در شرایط مختلف عملیاتی، تحلیل رفتار سیستم، مطالعه پارامتریک و تحلیل حساسیت فراهم می گردد.

اعتبار مدل پیش بینی کننده، مطابق نتایج خروجی مدل سازی  $R^2 = 0.90$  و  $\text{Significance F} \approx 0$  تصدیق شده است. همچنین، با استفاده از داده های واقعی در بازه زمانی ۳ ماهه (داده های واقعی مصرف بخار که در مدل سازی استفاده نشده است)، مقدار مصرف بخار پیش بینی شده با مقدار واقعی مصرف، مقایسه شده و اختلاف در حدود ۲٪ حاصل گردیده است. نتایج در شکل های ۶ و ۷ ارائه شده است.





شکل ۶- مقایسه مقادیر پیش‌بینی و واقعی مصرف بخار



شکل ۷- میزان اختلاف بین مقادیر پیش‌بینی و واقعی مصرف بخار

## ۶. نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، با استفاده از داده‌های عملیاتی پالایشگاه گاز منتحب پارس جنوبی در بازه زمانی یک ساله، ضمن بررسی کلیه پارامترهای فرآیند شیرین‌سازی گاز با تعیین متغیرهای تأثیرگذار بر مصرف بخار (۱۴ متغیر)، طراحی و توسعه یک مدل پیش‌بینی کننده صورت پذیرفت. بررسی نتایج مشخص کرد که مدل ارائه شده می‌تواند با در نظر گرفتن داده‌های دبی آمین در گردش، دبی گاز ترش ورودی به واحد، دبی گاز سوخت، دبی گاز اسیدی، دمای آمین غلیظ ورودی به برج جداسازی (خروجی از مبدل)، دبی خروجی از درام (ورودی به برج جداسازی)، دمای بالای برج جداسازی، دمای آمین غلیظ ورودی به مبدل حرارتی، دمای آمین رقیق ورودی به مبدل حرارتی، دمای آمین ورودی به ریپویلر، دمای بخار ورودی به برج جداسازی، فشار بخار ورودی به ریپویلر، فشار کاری برج جداسازی و فشار سیال خروجی از برج جداسازی به عنوان ورودی، مقدار مصرف حامل انرژی بخار در فرآیند شیرین‌سازی گاز را با تقریب قابل قبول پیش‌بینی نماید. در مدل‌سازی  $R^2 = 0.90$  و  $\text{Significance } F \approx 0$  متج گردید که نشان‌دهنده اعتبار مدل پیش‌بینی کننده می‌باشد.

## ۷. منابع

- [1]. Saeid Mokhatab, William Poe, John Mak. (2nd Edition, 2012), “Handbook of Natural Gas Transmission and Processing”.
- [2]. Mohammadreza Momeni, Siavash Riahi. (2014), “Prediction of amines capacity for carbon dioxide absorption in gas sweetening processes”, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 21 (2014) 442-450.
- [3]. Hooman Adib, Askar Sabet, Abbas Naderifar, Marjan Adib, Massoud Ebrahimzadeh. (2015), “Evolving a prediction model based on machine learning approach for Hydrogen Sulfide Removal from Sour Condensate of South Pars Natural Gas Processing plant”, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*.
- [4]. A.Hafizi, M. Koolivand-Salooki, A. Janghorbani, A. Ahmadpour & M. H. Moradi. (2014), “ An Investigation of Artificial Intelligence Methodologies in the Prediction of the Dirty Amine Flow Rate of a Gas Sweetening Absorption Column”, *Journal of Petroleum Science and Technology* 32:527–534.
- [5]. O. Rahmanpour, M. H. Zargari, and M. A. Ghayyem. (2015), “Application of Artificial Neural Networks (ANNs) to Predict the Rich Amine Concentration in Gas Sweetening Processing Units”, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 37:118–126.
- [6]. O. Rahmanpour, M. H. Zargari, and M. A. Ghayyem. (2014), “Lean Amine Concentration Prediction Based on Computational Intelligences as Artificial Neural Networks (ANNs) in Gas Sweetening Processing Units”, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 36:2464–2473.
- [7]. Javad Sadeghi Azizkhani, Hooshang Jazayeri-Rad, Nader Nabhani. (2014), “Design of an ensemble neural network to improve the identification performance of a gas sweetening plant using the negative correlation learning and genetic algorithm”, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 21 (2014) 26-39.
- [8]. Meisam Moghadasi, Hassan Ali Ozgoli, Foad Farhani. (2018), “Gas Sweetening Process Simulation: Investigation on Recovering Waste Hydraulic Energy”, *International Journal of Mechanical, Industrial and Aerospace Sciences* Vol:12, No:8.
- [9]. Meisam Moghadasi, Hossein Ghadamian, Hooman Farzaneh, Mohammad Moghadasi and Hassan Ali Ozgoli. (2013), “CO<sub>2</sub> capture technical analysis for gas turbine flue gases with complementary cycle assistance including nonlinear mathematical modeling”, *Procedia Environmental Sciences* 17 (2013) 648 – 657.
- [10]. Gareth James, Daniela Witten, Trevor Hastie, Robert Tibshirani. (2013 Corrected at 6th printing 2015), “An Introduction to Statistical Learning”, Springer.

## مدل سازی تعادلات فازی بخار- مایع سیستم های دوتایی دی اکسید کربن + الکانول ها با استفاده از قانون اختلاط اصلاح شده ونگ سندلر

الهام مددی<sup>۱</sup>، بهزاد خداکرمی<sup>۲\*</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، ایران.

۲. استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: b\_khodakarami@yahoo.com

### چکیده:

بررسی دقیق تعادل های بخار - مایع در مهندسی شیمی از اهمیت فوق العاده ای برخوردار است و اینکه بتوان از معادله حالت و قانون اختلاطی استفاده کرد که بتواند برای پیش بینی سامانه های غیرایده ال در فشارهای فشار بالا کارساز باشد. قانون اختلاط ونگ- سندلر وابستگی درجه ی دوم از کسر مولی را به صورت صحیح برای ضریب دوم ویریل ایجاد می کند و امکان برون یابی در گستره وسیعی از دما و فشار را فراهم می آورد همچنین در صورت ترکیب شدن با معادلات حالتی مثل PRSV به مدلی کاملاً پیشگو تبدیل می شود. اما این قانون اختلاط علی رغم موفقیت هایی که در سیستم های متقارن دارد در سیستم های نامتقارن که عمدتاً در صنعت با آن مواجه ایم نتایج خوبی به دست نمی دهد و همچنین نمی تواند مدل انرژی آزاد گیبس اضافی را که با آن ترکیب شده است دوباره تولید کند. با بررسی های صورت گرفته مشخص گردید برای رفع این محدودیت ها باید اصلاحاتی در این قانون اختلاط صورت گیرد. در این تحقیق داده های آزمایشگاهی با تعادلات فازی بخار-مایع سیستم های دوتایی شامل الکانول ها و کربن دی اکسید در فشارهای بالا با قانون اختلاط ونگ - سندلر اصلاح شده مدل سازی گردید و نتایج حاصل از آن با داد های تجربی و مدل های دیگر مقایسه گردید و مشخص شد که مدل اصلاح شده توانایی بیشتری در مدلسازی تعادلات بخار- مایع دارد.

کلمات کلیدی: قانون اختلاط، معادلات حالت، تعادلات فازی، الکانول.

## مقدمه

معادلات حالت نقش بسیار مهمی در طراحی های مهندسی شیمی ایفا می کنند و مطالعات وسیعی برای استفاده از آنها در محاسبات تعادلات فازی سیالات خالص و مخلوط سیالات صورت گرفته است و در حال حاضر هم ادامه دارد. در ابتدای کاربرد معادلات حالت برای مخلوط ها این معادلات تنها برای مخلوط های غیر قطبی و کمی قطبی استفاده می شد. تحقیقات گسترده ای برای کاربرد در مخلوط های قطبی آغاز شد. مزیت استفاده از معادلات حالت کاربرد آنها در محدوده وسیعی از دماها و فشارها برای مخلوط هایی با ترکیب های متفاوت است از گازهای سبک تا مایعات سنگین. این معادلات می توانند برای محاسبات مربوط به تعادلات فازی بخار- مایع، مایع - مایع و سیال فوق بحرانی مورد استفاده قرار گیرند. [۱و۲]

باید توجه داشت که توانایی یک معادله حالت برای تعیین تعادل فازی مخلوط ها فقط به مدل معادله حالت بستگی ندارد، بلکه به قانون اختلاط نیز وابسته است. به دلیل آنکه معادلات حالت و اندروالسی به همراه قوانین اختلاط و اندروالسی نمی توانند رفتار فازی سیستم های قطبی را به خوبی تشریح کنند، تلاش های متعددی در جهت توسعه و به دست آوردن قوانین اختلاط جدید و مدل های معادله حالت برای این سیستم ها انجام شده است. توسعه جدید ترکیب کردن معادلات حالت درجه سه براساس ترکیب محلی (مدل های انرژی آزاد گیبس اضافی) سبب شده است تا معادلات حالت درجه سه یک گام عظیم به سمت جلو بردارند و به یک روش بسیار موثر در تصحیح و تعیین رفتار فازی تعادلی برای سیستم های به شدت غیرایده آل تبدیل شوند. [۳]

## تعادلات فازی بخار - مایع

برای حالت تعادل بین فازهای مایع و بخار معادله زیر حاکم است:

$$f_i^L = f_i^V \quad (1)$$

که در آن  $f_i$  نشان دهنده فوگاسیته جزء  $L$  و  $V$  فازهای بخار و مایع را مشخص می کنند.

در فشارهای بالا روش استفاده از معادلات حالت برای حل معادله (۱) به کار می رود و می توان آنرا به صورت زیر نوشت:

$$P\phi_i^L x_i = P\phi_i^V y_i \quad (2)$$

یا

$$\phi_i^L x_i = \phi_i^V y_i \quad (3)$$

که در آن  $\phi_i^L$  و  $\phi_i^V$  ضرایب فوگاسیته جزء  $i$  در فازهای مایع و بخار می باشد.

$\phi_i^L$  و  $\phi_i^V$  به دما، فشار و ترکیب بستگی دارند و می توان آنها را با استفاده از هر معادله حالتی که قابل کاربرد در هر دو فاز باشد محاسبه کرد. برای محاسبه  $\phi_i^L$  و  $\phi_i^V$  معمولاً معادلات حالت PR, SRK, ... با قوانین اختلاط کلاسیک با یک یا دو ضریب تاثیر متقابل به کار می روند. اما این کار تنها برای مخلوط هایی با ترکیبات غیرقطبی قابل اجرا است (عمدتاً سیستم های شامل

هیدروکربنها و گازها) برای مخلوط های پیچیده از ترکیب معادلات حالت با مدل های ضرایب فعالیت استفاده می شود [۴]. در مدل

سازی حاضر از معادله حالت Peng – Robinson – Stryjek – Vera استفاده شده است. [۵]

معادله حالت درجه سوم به شکل زیر را در نظر می گیریم:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v+ub)(v+wb)} \quad (4)$$

$$u = 1 + \sqrt{2}, w = 1 - \sqrt{2}. PR \text{ معادله}$$

پارامترهای معادله حالت PR با استفاده از روابط زیر محاسبه می شوند:

$$a(T) = \left[ 0/457235 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right] \alpha(T) \quad (5)$$

$$b = 0/077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (6)$$

پارامتر  $\alpha(T)$  از رابطه زیر بدست می آید:

$$\alpha(T) = \left\{ 1 + \kappa \left[ 1 - (T/T_c)^{1/2} \right] \right\}^2 \quad (7)$$

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_1 \left( 1 + (T/T_c)^{1/2} \right) (0/7 - T/T_c) \quad (8)$$

$$\kappa_0 = 0/378893 + 1/4897153 \omega - 0/17131848 \omega^2 + 0/0196554 \omega^3 \quad (9)$$

که  $\kappa_1$  یک ثابت خاص ترکیب خالص است. با این تغییرات محاسبه فشار بخار اجزای خالص تا فشار کاهش یافته ۱ بهبود یافت. این معادله به معادله حالت PRSV مشهور است.

معادله PRSV فشار بخار را با دقتی بسیار بیشتر از معادله PR مخصوصاً در فشار بخارهای پایین محاسبه می کند این معادله دارای دقت بالایی در پیش بینی رفتار فازی سیستم های هیدروکربنی مخصوصاً سیستم های با ترکیبات غیر مشابه می باشد. این معادله برای سیستم های غیرایده آل بسیار مناسب می باشد.

برای تعیین پارامترهای معادله حالت برای مخلوط‌ها از قانون اختلاط Sandler و Wong استفاده شده است که قابلیت بالایی در محاسبات تعادل فازی برای سیستم‌های با غیر ایده آلی در دماها و فشارهای بالا با استفاده از داده‌های مدل‌های انرژی آزاد گیس اضافی که در فشارهای پایین به دست آمده اند را دارد [۶]. پارامترهای معادله حالت در این روش به صورت زیر بدست می‌آیند:

$$b = \frac{RT \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{RT - \left[ \sum_{i=1}^n x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{G^{ex}}{C^*} \right]} \quad (10)$$

$$a = bRT \left[ \frac{G^{ex}}{C^* RT} + \sum_{i=1}^n x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right] \quad (11)$$

که در آن:

$$\left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ii} = \frac{1}{2} \left[ \left( b - \frac{a}{RT} \right)_i + \left( b - \frac{a}{RT} \right)_i \right] (1 - k_{ij}) \quad (12)$$

### ضرایب تاثیر متقابل

همانطور که ملاحظه گردید قوانین اختلاط مورد استفاده در محاسبات تعادل فازی دارای یک، دو و در مواردی چندین پارامتر به نام ضرایب تاثیر متقابل می‌باشند. این پارامترها از یک طرف قوانین اختلاط مورد نظر را انعطاف پذیر می‌کنند ولی از طرف دیگر در محاسبات مشکل ساز می‌شوند. محاسبات تعادل فازی به خصوص در حالتی که فشار بالا باشد و یا سیستم دارای غیرایده آلی باشد شدیداً به این پارامترها حساس می‌شود و یک انتخاب نامناسب می‌تواند خطای جبران ناپذیری را در محاسبات ایجاد کند. این ضرایب وابستگی شدیدی به نوع مولکول‌ها و تاثیرات متقابل آنها بر یکدیگر دارند. ضرایب تاثیر متقابل تابع دما، فشار و ترکیب و نوع مواد باشد ولی در بیشتر محاسبات برای یک سیستم مشخص آن را تنها تابع دما در نظر می‌گیرند [۷].

برای تعیین ضرایب تاثیر متقابل روشهای مختلفی وجود دارد که عبارتند از:

(۱) استفاده از یک سری روابط تجربی که این ضرایب را به خواص بحرانی مواد موجود در سیستم مرتبط می‌کنند لازم به ذکر است که این روابط برای چند دسته از موارد به طور خاص استفاده می‌شود و در این پروژه به دلیل ذکر شده و به علت بالا بودن خطا از این روابط استفاده نشده است.

(۲) استفاده از داده‌های تعادلی تجربی و کمیته سازی خطای محاسبات که منجر به تعیین ضرایب تاثیر متقابل بهینه می‌گردد. در این پروژه با استفاده از نرم افزار MATLAB این بهینه سازی انجام و ضرایب تاثیر بهینه گزارش شده است.

در این تحقیق ضریب تاثیر متقابل دوتائی  $k_{12}$  را به صورت زیر در نظر می گیریم:

$$k_{12} = x_2 k_1 + x_1 k_2 + x_1 x_2 k_1 k_2 \quad (13)$$

روشن است که:

$$x_1 \rightarrow 0: k_{12} \rightarrow k_1$$

$$x_2 \rightarrow 0: k_{12} \rightarrow k_2$$

که مقادیر  $k_1$  و  $k_2$  معمولا مستقل از ترکیب است.

### نتایج مدل سازی:

در این تحقیق، ۵ سیستم دو جزئی متشکل از کربن دی اکسید+ الکل ها مورد بررسی قرار گرفته و داده های به دست آمده برای فشار و جزء مولی فاز بخار از روش های محاسباتی با داده های تجربی موجود مقایسه قرار گرفته است. برای دو حالت قانون اختلاط Wong – Sandler معمولی و اصلاح شده خطاهای محاسباتی ارایه شده است. این سیستم ها شامل کربن دی اکسید+ متانول، اتانول، ۱- پروپانول، ۱- بوتانول، ۱- پنتانول هستند. مقادیر  $k_1$  و  $k_2$  با استفاده از کمینه سازی خطاهای مربوط به محاسبه فشار و کسر مولی در فاز بخار بدست آمده اند.

جدول ۱- سیستم کربن دی اکسید+ متانول [۸]

قانون اختلاط Wong – Sandler اصلاح شده		قانون اختلاط Wong – Sandler					
P خطای %	y خطای %	$k_1$	$k_2$	P خطای %	y خطای %	$k_{12}$	دما (کلوین)
۱/۵۱	۰/۲۱	۰/۷۵۴۳	۰/۸۴۴۱	۲/۷	۰/۳	۰/۰۵۹	۳۰۳/۱۸
۱/۷۰	۰/۳۲	۰/۷۱۵۱	۰/۸۲۷۸	۱/۹	۱/۳	۰/۰۶۶	۳۰۸/۱۵
۱/۱۵	۰/۵۰	۰/۷۱۴۳	۰/۷۹۴۸	۱/۴	۱/۵	۰/۰۶۸	۳۱۳/۱۴

جدول ۲- سیستم کربن دی اکسید+ اتانول [۹]

قانون اختلاط Wong – Sandler اصلاح شده		قانون اختلاط Wong – Sandler					
P خطای %	y خطای %	$k_1$	$k_2$	P خطای %	y خطای %	$k_{12}$	دما (کلوین)
۱/۸۱	۰/۷۳	۰/۸۲۲۱	۰/۷۳۱۴	۲/۷	۴/۶	۰/۰۶۶	۳۰۳/۱۲
۰/۹۲	۰/۶۲	۰/۸۱۱۴	۰/۷۲۴۱	۳/۵	۳/۲	۰/۰۷۸	۳۰۸/۱۱
۰/۹۳	۰/۵۱			۱/۴	۰/۲	۰/۰۸۶	۳۱۳/۱۴

جدول ۳- سیستم کربن دی اکسید+ ۱- پروپانول [۱۰]

قانون اختلاط Wong – Sandler اصلاح شده				قانون اختلاط Wong – Sandler			
P خطای %	y خطای %	$k_1$	$k_2$	P خطای %	y خطای %	$k_{12}$	دما (کلوین)
۰/۸۱	۰/۰۴	۰/۸۲۴۱	۰/۷۲۲	۱/۳	۰/۰۶	۰/۴۹۹۹	۳۱۵
۰/۶۱	۰/۰۶	۰/۸۷۷۷	۰/۷۵۲۴	۰/۶۶	۰/۰۹	۰/۵۰۹۹	۳۲۶/۶
۰/۷۰	۰/۰۵	۰/۸۲۳۱	۰/۷۸۴۱	۰/۸۳	۰/۰۶	۰/۴۹۹۹	۳۳۷/۲

جدول ۴- سیستم کربن دی اکسید+ ۱- بوتانول [۱۱]

قانون اختلاط Wong – Sandler اصلاح شده				قانون اختلاط Wong – Sandler			
P خطای %	y خطای %	$k_1$	$k_2$	P خطای %	y خطای %	$k_{12}$	دما (کلوین)
۰/۱۳	۰/۰۶	۰/۷۳۲۱	۰/۶۸۲۱	۰/۲۴	۰/۶۰	۰/۵۲۱۹	۳۷۴/۹۳
۱/۱۱	۰/۶۹	۰/۷۴۲۱	۰/۶۷۱۲	۱/۳۳	۰/۷۰	۰/۵۱۱۹	۴۱۴/۲۳
۳/۱۵	۳/۸۵	۰/۷۷۴۲	۰/۶۸۴۲	۱/۱۰	۰/۵۲	۰/۵۱۰۶	۴۲۶/۸۶

جدول ۵- سیستم کربن دی اکسید+ ۱- پنتانول [۱۲]

قانون اختلاط Wong – Sandler اصلاح شده				قانون اختلاط Wong – Sandler			
P خطای %	y خطای %	$k_1$	$k_2$	P خطای %	y خطای %	$k_{12}$	دما (کلوین)
۳/۷۱	۳/۱۵	۰/۶۹۴۲	۰/۷۸۴۸	۰/۵۹	۰/۳۶	۰/۵۱۳۳	۳۹۷/۵۶
۱/۶۲	۰/۴۶	۰/۶۸۷۱	۰/۷۴۲۱	۱/۳۲	۰/۵۶	۰/۵۱۰۴	۴۲۲/۲۸
۱۰/۸۷	۸/۳۶	۰/۶۹۲۱	۰/۷۵۶۴	۰/۸۶	۰/۸۷	۰/۵۱۱۰	۴۳۱/۷۸

مراجع ذکر شده در جداول، مراجعی هستند که داده های تجربی از آنها برداشته شده و در محاسبات مورد استفاده قرار گرفته اند.



### بحث و نتیجه گیری

روش مدل سازی جدید بر پایه استفاده از معادله حالت PRSV ترکیب شده با قوانین اختلاط ونگ سندلر اصلاح شده و کاربرد مدل ضرایب فعالیت UNIFAC بهبود یافته یا مدل دورتموند برای محاسبه انرژی گیس مازاد است. این روش مدل سازی با استفاده از داده های تعادلی تجربی بخار-مایع که از تحقیقات دیگر استخراج گردیده است، تابع هدف را به حداقل مقدار خود کاهش داده و پارامتر برهم کنش بهینه ای برای سیستم مورد مطالعه ارائه می دهد. داده های فشار و ترکیب فاز مایع بر اساس این پارامتر برهم کنش دوجزئی جدید محاسبه گردیده و خطای مربوط به فشار و ترکیب فاز بخار به دست می آید.

در این تحقیق ضریب برهمکنش دوتایی قانون اختلاط ونگ سندلر به صورت معادله ای بر حسب ترکیب درصد بیان گردید و کلیه مدل سازی ها یک بار برای قانون اختلاط ونگ سندلر کلاسیک و بار دیگر برای حالت اصلاح شده انجام گرفت.

چنانچه مشاهده می گردد با روش محاسباتی به کار رفته خطای محاسبات کاهش پیدا می کند. بنابراین نتیجه کلی که می توان گرفت این است که استفاده از یک مقدار ثابت برای ضریب تاثیر متقابل دوتایی، در کل محدوده مدل سازی مربوط به یک سیستم دو جزئی کار مناسبی نبوده و با استفاده از مدل جدید نتایجی با خطای کمتر می توان به دست آورد.

### منابع:

- [1]. Twu, H.C., Bluck, D., Cunningham, J. R. and Coon, J. E. (1991), "A cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule", Fluid Phase Equilibria, 69, pp 33-50.
- [2]. Heidemann, R. A. and Kokal, S. L. (2010), "Combined excess free energy models and equations of state", Fluid Phase Equilibria. , 56, pp17-37.
- [3]. Col1tsikos, P., Kaalospiros, N. S. and Tassios, D. P. (1995), "Capabilities and limitations of the Wong-Sandler mixing rules", Fluid phase equilibria, 108, pp 59-78.
- [4]. Orbey, H. and Sandler, S. I. (1998), "Modeling vapor-liquid equilibria", Cambridge Cniversity Press.
- [5]. Stryjek, R. and Vera, J. H. (1986b), "PRSV: an improved Peng-Robinson equation of state with new mixing rule for strongly non-ideal mixtures", Can. J. Chem. Eng., 64, pp 334 -340.
- [6]. Wong, S. H. and Sandler, S. L. (1992), "A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state", AIChE J., 38(5), pp 671-680.
- [7]. Kalospiros, N. S., Tzouvaras, N., Coutsikos, P. and Tassios, D. P. (2009), "Analysis of zero reference-pressure EOS/GE models", AIChE J., 41(4), pp 928-937.

- [8]. Seung Nam, J. g. , Chang W. Y., Hun Y. S., Sun Y. K., KiPung Y., Chul S. L. and Wan S. H. (2001), "Measurements and correlation of high-pressure VLE of binary CO<sub>2</sub>-alcohol systems (methanol, ethanol, 2methoxyethanol and 2-ethoxyethanol)", Fluid Phase Equilibria, 185, pp 219-230.
- [9]. Jungha S., Jongcheon L. and Hwayong K. (2000), "Isothermal vapor-liquid equilibria for ethanol and n-pentane system at the near critical region", Fluid Phase Equilibria, 172, pp 211-219.
- [10]. Gmehling, J. (1980), "Vapor- Liquid Equilibrium Data for low boiling point component", DECHEMA, Frankfurt am Main, Vol IV.
- [11]. Silva-Oliver, G. and Galicia-Luna, L. A. (2001), "Vapor-liquid equilibria near critical point and critical points for the CO<sub>2</sub> + 1-butanol and CO<sub>2</sub> + 2-butanol systems at temperatures from 324 to 432 K", Fluid Phase Equilibria, 182, pp 145-156.
- [12]. Silva-Oliver, G. and Galicia-Luna, L. A. and Sandler, S. L. (2002), "Vapor-liquid equilibria and critical points for the carbon dioxide + I-pentanol and carbon dioxide + 2pentanol systems at temperatures from 332 to 432 K", Fluid Phase Equilibria, 200, pp 161-172.

## بررسی فرآیند ذوب مواد تغییر فازدهنده حاوی نانو ذرات در یک محفظه مربعی مورب

احمدرضا رحمتی<sup>۱\*</sup>، محمد دریکوند<sup>۲</sup>

۱. استادیار، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه کاشان، ایران.

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه کاشان، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: ar\_rahmati@kashanu.ac.ir

### چکیده:

در این پژوهش به بررسی فرآیند ذوب محفظه مورب مواد تغییر فازدهنده حاوی نانو ذرات پرداخته شده است. نانو ذرات استفاده شده، مس می‌باشند که با توجه به ضریب رسانش بسیار بالای آن انتخاب شده است. در پژوهش حاضر اثر کسر حجمی نانو ذرات در دو مقدار ۰/۰۲۵ و ۰/۰۵ درصد، در دو زاویه ۳۰ و ۶۰ درجه پرداخته شده است. نتایج با استفاده از نرم‌افزار انسیس فلونت ۱۷/۲ حاصل شده است. نتایج بیان می‌کنند با افزایش زاویه محفظه، میزان کسر ذوب افزایش خواهد یافت. اثر زاویه بر الگوی جریان نیز تاثیر دارد. اثر زاویه با افزایش زمان، پارامتری موثرتر بر فرآیند ذوب خواهد بود و تاثیر خود را با گذشت زمان بر فرآیند ذوب غالب خواهد کرد. افزایش کسر حجمی نانو ذرات سبب بهبود و افزایش کسر ذوب خواهد شد. البته قابل ذکر می‌باشد که میزان تاثیر زاویه محفظه از کسر حجمی نانو ذرات پارامتری موثرتر است.

**کلمات کلیدی:** مواد تغییر فاز دهنده، نانو ذرات مس، زاویه محفظه، فرآیند ذوب، محفظه مورب.

## Melting Process Investigation of Nano-Phase Change Material inside a Inclined Square Enclosure

Ahmad Reza Rahmati<sup>1\*</sup>, Mohammad Derikvand<sup>2</sup>

1. Assistant professor, Department of Mechanical Engineering, University of Kashan, Kashan, Iran.
2. Master Student, Department of Mechanical Engineering, University of Kashan, Kashan, Iran.

Corresponding author Email address: ar\_rahmati@kashanu.ac.ir

### **ABSTRACT**

*In this study, the melting process of the inclined enclosure of phase changer material containing nanoparticles has been investigated. The nanoparticles used are copper, which according to its high conductivity coefficient is chosen. In the present study, the effect of nanoparticle volume fraction in two volume of 0.025 and 0.05 percent was investigated in two angles of 30 and 60 degrees. The results are obtained using the ANSYS FLUENT 17.2 software. The results indicate that with the increase in the angle of the enclosure, the amount of melting fraction will increase. The effect of the angle also affects the flow pattern. The effect of the angle with increasing time will be a more effective parameter for the melting process, and its effect over time will prevail over the melting process. Increasing the nanoparticle volume fraction will improve and increase the melting fraction.*

**Keywords:** Phase change material, Copper nanoparticles, Enclosure angle, Melting process, inclined enclosure.

## ۱. مقدمه

فرآیندهای تغییر فاز (ذوب، انجماد، تبخیر، تصعید و ...) فرآیندهای فیزیکی هستند که بسیار در صنعت و طبیعت مشاهده می‌شوند. با توجه به اهمیت تغییر فاز، در بسیاری از عملیات‌های صنعتی و غیر صنعتی، شناخت و تبیین چگونگی انجام این فرآیند و عوامل تأثیرگذار بر آن از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. گروه‌های خاصی از مواد به دلیل داشتن خصوصیات مناسبی مانند گرمای نهان بالا، دمای تغییر فاز مناسب و تغییر حجم محدود حین تغییر در برخی از فرآیندهای حرارتی استفاده می‌گردند. از این مواد اصطلاحاً به عنوان مواد تغییر فاز دهنده نام برده می‌شود [1]. و همین اهمیت در صنعت سبب انجام مطالعات عددی و تجربی بسیاری بر مواد تغییر فاز دهنده شده است. که در بخش پیشینه تحقیق به آن اشاره خواهد شد.

## ۲. تئوری و پیشینه تحقیق

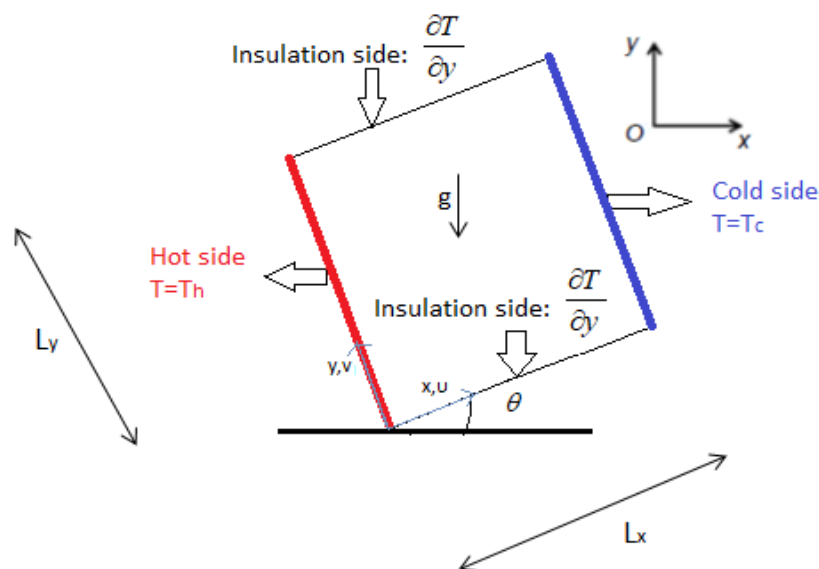
شارما و همکاران در سال ۲۰۰۲ [2] به بررسی سه عامل مهم مواد، انتقال حرارت و کاربرد این مواد پرداختند. تان و همکاران در سال ۲۰۰۹ [3] به صورت تجربی و عددی یک محفظه کروی شکل حاوی مواد تغییر فاز دهنده را بررسی کردند. تسنیم و محمود در سال ۲۰۰۶ [4] به بررسی عددی جریان جابجایی آزاد در یک محفظه ال شکل مورب پرداختند. این مطالعات نشان داده است که میزان انتقال حرارت برای محدوده مشخصی از اعداد رایلی با تغییرات زاویه ثابت می‌باشد. رحمان و شریف در سال ۲۰۰۳ [5] مطالعات عددی بر جابجایی آزاد محفظه مستطیلی شیبدار با نسبت وجه‌های مختلف، انجام دادند. آنها دریافتند که در محفظه‌های مربعی با طول و عرض برابر در یک شیب مشخص، انتقال حرارت جابجایی دیواره‌های سرد و گرم بیشترین مقدار را دارد. این در حالی است که در محفظه‌های با نسبت طول به عرض زیاد، همواره با افزایش شیب، انتقال حرارت افزایش می‌یابد. ابراهیمی و دادوند در سال ۲۰۱۵ [6] به این نتیجه رسیدند که با افزایش کسر حجمی نانو ذرات از ۰/۰۵ بیشتر ماده تغییر فاز دهنده همانند پارافین (ماده پایه) عمل خواهد کرد. سبتی و همکاران در سال ۲۰۱۱ [7] در کاری تجربی به این نتیجه رسید که افزایش ذرات نانو حتماً به افزایش انتقال حرارت منجر به نخواهد شد. آراسو و موجودمدار در سال ۲۰۱۲ [8] به مطالعه یک نانو ماده تغییر فاز دهنده پرداختند که دریافتند میزان انرژی ذخیره شده در حالت دیواره‌های عمودی بیشتر از دیواره‌های افقی می‌باشد. عذرا و همکاران در سال ۲۰۱۶ [9] به تحلیل و بهینه‌سازی دامنه‌ی دمای ذوب ماده تغییر فاز دهنده پرداختند. مهدی و نوسوفور در سال ۲۰۱۶ [10] در کاری جدید به بررسی نرخ انتقال حرارت با کسر حجمی‌های مختلف نانو ذرات پرداختند. سینک و همکاران در سال ۲۰۱۷ [11] در تحقیقی دیگر به بررسی میزان انرژی ذخیره شده در محفظه مواد تغییر فاز دهنده حاوی نانو ذرات نیز پرداختند. روزن فیلد و همکاران در سال ۲۰۱۷ [12] در کاری تجربی گرمای نهان محفظه مواد تغییر فاز دهنده داری سطوح گسترده را مورد بررسی قرار دادند. منار و همکاران در سال ۲۰۱۸ [13] در تحقیقی جدید به بررسی ذوب ماده تغییر فاز دهنده در فضایی محصور در مقیاس ردیابی حرارتی پرداختند و اثر ماده (سیال) پایه را که نانو ذرات به آن افزوده می‌شود را نیز بررسی کردند. السید در سال ۲۰۱۸ [14] در کاری جدیدتر به بررسی اثر زاویه جدایش جریان بر یک محفظه مثلثی حاوی مواد تغییر فاز دهنده پرداخته است. با توجه به پیشینه تحقیق و سایر

مطالعات هنوز مطالعه‌ای بر تاثیر زاویه بر محفظه مربعی حاوی ذرات نانو مس انجام نگرفته است. به همین منظور در تحقیق حاضر به بررسی این مسئله پرداخته شده است و نتایج آن در ادامه بیان خواهد شد.

### ۳. بیان مسئله و معادلات حاکم

#### ۱.۳. بیان مسئله

هندسۀ مسئله مورد نظر یک محفظه مکعب مربع، حاوی مواد تغییر فاز دهنده با نانو ذرات مس است که به دلایل کاهش محاسبات در نرم افزار به صورت دو بعدی و به شکل یک مربع در ابعاد  $1 \times 1$  در نظر گرفته شده است. هدف از این مسئله بررسی عوامل تاثیرگذار بر رخ دادن فرآیند ذوب بر مواد درون محفظه در شرایط مرزی مختلف است. در مسئله اختلاف دمای دو دیواره مربع  $10$  درجه در نظر گرفته شده است و دو وجه دیگر مربع آدیاباتیک هستند و هیچ گونه انتقال حرارتی در آنها صورت نخواهد گرفت. ابتدا اثر اضافه کردن نانو ذرات مس با کسر حجمی  $0/025$  درصد در زاویه صفر درجه بررسی می شود و با استناد بر آن اعتبار سنجی پژوهش حاضر صورت خواهد گرفت و سپس اثر زاویه محفظه و افزایش کسر حجمی نانو ذرات مس به  $0/05$  درصد بررسی خواهد شد. و در مورد آن‌ها به نتایجی دست یافته می شود و لازم به ذکر است مسئله با شرط بوزینسک برای نیرو شناوری حل شده است. هندسه مسئله در شکل ۱ آمده است.



شکل ۱- هندسه مسئله مورد نظر

### ۲.۳. معادلات و فرض های حاکم بر مسئله

معادلات حاکم بر فرآیند ذوب با فرض های زیر در نظر گرفته شده است:

◀ در نظر گرفتن اثر نیروی گرانش

◀ مدل سازی نیروشناوری از مدل بوزینسک

◀ خواص ترموفیزیکی ثابت با کسر حجمی مختلف نانو ذره

◀ فاقد واکنش شیمیایی

◀ سیال پایه و ذرات در تعادل دمایی

◀ صرف نظر از انتقال حرارت تشعشع

معادلات حاکم در مختصات کارتزین و دائم به صورت زیر هستند [15],[16]:

معادله پیوستگی:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (1)$$

که در آن  $u$  سرعت در راستای  $x$  و  $v$  سرعت در راستای  $y$  است.

معادله مومنتوم در راستای  $x$ :

$$\rho \left( \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \left( \frac{\partial}{\partial x} + \left( \mu(\varphi) \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \mu(\varphi) \frac{\partial u}{\partial y} \right) \right) + \rho g \beta (T - T_f) \sin \alpha + u S(T) \quad (2)$$

که در آن  $u$  و  $v$  به ترتیب سرعت در راستای  $x$  و  $y$  هستند.  $\rho, \varphi, \mu, p, g, \beta, T, T_f, \alpha, S(T)$  و  $t$  به ترتیب فشار، ویسکوزیته دینامیکی، کسر ذوب، چگالی، گرانش، ضریب انبساط حرارتی، دما، دمای ذوب، ضریب انتشار حرارتی، معادله کارمن کازنی و زمان هستند.

معادله مومنتوم در راستای  $y$ :

$$\rho \left( \frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} \right) = -\frac{\partial p}{\partial y} + \left( \frac{\partial}{\partial x} + \left( \mu(\varphi) \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \mu(\varphi) \frac{\partial v}{\partial y} \right) \right) + \rho g \beta (T - T_f) \cos \alpha + v S(T) \quad (3)$$

که در آن  $u$  و  $v$  به ترتیب سرعت در راستای  $x$  و  $y$  هستند.  $\rho, \mu, \varphi, g, \beta, T, T_f, \alpha, S(T)$  و  $t$  به ترتیب فشار، ویسکوزیته دینامیکی، کسر ذوب، چگالی، گرانش، ضریب انبساط حرارتی، دما، دمای ذوب، ضریب انتشار حرارتی، معادله کارمن کازنی و زمان هستند.

معادله انرژی:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} \right) = \left( \frac{\partial}{\partial x} (\alpha(\varphi) \frac{\partial T}{\partial x}) \right) + \left( \frac{\partial}{\partial y} (\alpha(\varphi) \frac{\partial T}{\partial y}) \right) - \frac{L}{C_p} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \quad (4)$$

که در این معادله  $T, u, v, \alpha, \varphi, L, C_p$  به ترتیب دما، زمان، سرعت در راستای  $x$ ، سرعت در راستای  $y$ ، ضریب انتشار حرارتی، کسر ذوب، گرمای نهان ذوب و گرمای ویژه در فشار ثابت هستند.

ترم شناوری در معادلات (3) و (4)، نیروی شناوری است که منجر به انتقال گرمای طبیعی در بخش مایع (ذوب شده) می گردد

و با در نظر گرفتن تقریب بوزینسک به صورت زیر بیان می گردد:

$$F = \rho g \beta (T - T_f) \quad (5)$$

در این معادله  $F, \rho, g, \beta, T$  و  $T_f$  به ترتیب نیروی شناوری، چگالی، گرانش، ضریب انبساط حرارتی، دما و دمای ذوب

هستند.

جمله  $S(T)$  در معادلات (3) و (4) مدل کارمن کازنی است که اثر میرایی در منطقه خمیری را با افزودن رابطه زیر به معادله

مومنوم بیان می کند [17].

$$S(T) = -A_{mush} \frac{(1 - \varphi(T))^2}{\varphi(T)^3 + \varepsilon} \quad (6)$$

در معادله فوق  $S(T), A_{mush}, \varphi, T$  و  $\varepsilon$  به ترتیب معادله کارمن کازنی، ثابت ناحیه خمیری، کسر ذوب، دما و ثابت معادله

کارمن کازنی هستند.

$\varphi(T)$  کسر فاز ذوب است که تابع دما بوده و با توجه به توزیع دما در دامنه حل، نواحی مذاب و جامد را بیان می کند، زمانی

که مقدار کسر ذوب شده برابر صفر گردد (ناحیه جامد) مقدار عددی این جمله و تأثیر آن در معادله مومنوم زیاد خواهد شد و

زمانی که مقدار کسر ذوب شده برابر یک گردد (ناحیه سیال)، این جمله به صفر میل نموده و حرکت سیال در حالت مذاب فقط

تحت تأثیر نیروهای حجمی صورت خواهد گرفت. [17]



$$\varphi = \begin{cases} 0, T < T_f - \frac{\Delta T}{2} \\ \frac{T - (T_f + \frac{\Delta T}{2})}{\Delta T}, T_f - \frac{\Delta T}{2} < T < T_f + \frac{\Delta T}{2} \\ 1, T > T_f + \frac{\Delta T}{2} \end{cases} \quad (7)$$

در معادله فوق  $\varphi$ ،  $T$ ،  $T_f$  و  $\Delta T$  به ترتیب کسر ذوب، دما، دمای ذوب و اختلاف دمای دو سطح هستند. رفتار سیال در ناحیه خمیری به صورت کاملاً استاتیکی نیست؛ علاوه بر این انتقال حرارت از نوع همرفتی در ناحیه خمیری نقش اصلی و مؤثری را ایفا می کند. مدل سازی نادرست پروفیل سرعت سبب پیش بینی نادرست مکان سطح مشترک جامد/ مایع در طول فرآیند تغییر فاز (ذوب) خواهد شد. پخش حرارتی در فاز مایع، منطقه خمیری و نیز در فاز جامد به صورت یک تابع خطی از کسر حجمی فاز مایع، به صورت رابطه ای که در آمده شده تعریف می شود.

$$\alpha(\varphi) = \varphi\alpha_i + \alpha_s(1 - \varphi) \quad (8)$$

در این معادله  $\alpha(\varphi)$ ،  $\alpha_i$  و  $\varphi$  به ترتیب ضریب انتشار حرارتی تابع کسر ذوب، ضریب انتشار حرارتی موضعی و کسر ذوب هستند.

وقتی نانوذره به ماده پایه (پارافین) اضافه می شود تغییری در خواص ترموفیزیکی آن ایجاد خواهد کرد که این تغییرات در ابتدا به صورت تجربی بررسی می شد ولی در ادامه براساس نتایج آزمایشگاهی روابطی برای آن ها با تقریب مناسبی از خطا حدس زده شد که در بسیاری از مقالات و کارهای عددی مورد استفاده قرار می گیرد که در ادامه این روابط بیان می شود و مورد استفاده قرار خواهند گرفت. لازم به ذکر است، علت استفاده از نانوذره فلزی مس در این پژوهش به دلیل دارا بودن ضریب هدایتی بالای آن است. با این وجود حدس زده می شود که ضریب هدایت بالا مس می تواند به انتقال حرارت و سرعت فرآیند ذوب تسریع بخشد.

- روابط مورد استفاده برای محاسبه خواص ترموفیزیکی ترکیب نانوذره و ماده پایه (نانوسیال) [18]، [19]، [20]، [21]:

• رابطه چگالی نانوسیال

$$\rho_{nf} = (1 - \Phi)\rho_f + \Phi\rho_s \quad (9)$$

در این معادله  $\rho$  و  $\Phi$  به ترتیب چگالی و کسر حجمی نانو ذره هستند و اندیس های  $f$  و  $s$  به ترتیب نشانگر نانوسیال (مخلوط سیال پایه و نانو ذرات)، سیال و جامد هستند.

• رابطه محاسبه  $C_p$  و  $\beta$  نانوسیال

$$(\rho C_p) = (1-\Phi)(\rho C_p)_f + \Phi(\rho C_p)_s \quad (10)$$

$$(\rho\beta) = (1-\Phi)(\rho\beta)_f + \Phi(\rho\beta)_s \quad (11)$$

ثابت، کسر حجمی نانو ذرات و ضریب انبساط حرارتی می باشند که اندیس های  $f$  و  $s$  به ترتیب نشان دهنده فاز سیال و جامد هستند.

• رابطه محاسبه لزجت دینامیکی نانوسیال

$$\mu_{nf} = \frac{\mu_f}{(1-\Phi)^{2.5}} \quad (12)$$

در معادله فوق  $\mu$  و  $\Phi$  به ترتیب لزجت دینامیکی و کسر حجمی نانو ذرات است. اندیس های  $f$  و  $nf$  به ترتیب نشان دهنده نانوسیال و فاز سیال هستند.

و در پایان معادلات لازم برای محاسبه ضریب هدایت نانوسیال به شرح ذیل هستند:

$$k_{eff} = k_{nf0} + k_d \quad (13)$$

$$\frac{k_{nf0}}{k_f} = \frac{k_s + 2k_f - 2\Phi(k_f - k_s)}{k_s + 2k_f + \Phi(k_f - k_s)} \quad (14)$$

$$k_d = D(\rho C_p)_{nf} + \sqrt{u^2 + v^2} \Phi d_p \quad (15)$$

در همه معادلات فوق  $k$ ،  $\Phi$ ،  $D$ ،  $\rho$ ،  $C_p$ ،  $u$ ،  $v$  و  $d_p$  به ترتیب ضریب هدایت حرارتی، کسر حجمی نانو ذرات، یک ثابت مشخص شده تجربی، چگالی، گرمای ویژه در فشار ثابت، سرعت در راستای  $x$ ، سرعت در راستای  $y$  و قطر نانو ذرات هستند و اندیس های  $eff$ ،  $nf$ ،  $d$ ،  $s$  و  $f$  به ترتیب نشان دهنده اثر بخش، نانو سیال، ساکن، انتشار حرارتی، جامد و سیال هستند. بعد از محاسبه خواص ترموفیزیکی برای نانوسیال، در تمام معادلات حاکم به جای ترم های خواص ترموفیزیکی ماده پایه، خواص ترموفیزیکی جدید (نانو سیال) را جایگزین خواهیم کرد.

در پژوهش حاضر نانو ذره فلزی مس برای بهبود خواص ماده تغییر فاز دهنده پایه در نظر گرفته شده است. نانو ذرات طبق روابطی که در قسمت فوق توضیح داده شد، خواص ترموفیزیکی ماده پایه را عوض خواهند کرد که در این پژوهش برای کسر حجمی ۰/۰۲۵ به صورت جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- خواص ترموفیزیکی ماده با دو کسر حجمی نانوذره

ماده	چگالی $\rho(kg / m^3)$	گرمای ویژه در فشار ثابت $C_p(J / (kg.K))$	ضریب رسانش $k(W / (m.K))$	ضریب انتشار $\alpha(m^2 / s)$	گرمای نهان $L(J / kg)$	لزجت دینامیکی $\mu(Pa.s)$
مس	۸۹۵۴	۳۸۳	۴۰۰	$1/17 \times 10^{-10}$	-	-
پارافین	۷۸۰	۲۳۱۰	۰/۱۵۰۵	$8/35 \times 10^{-10}$	۲۲۸۹۰۰	۰/۰۰۲۸۷
۰/۰۲۵	۹۸۴/۳۵	۱۸۷۱/۷۸	۰/۱۶۲۰	$8/79 \times 10^{-10}$	۱۷۶۸۴۶	۰/۰۰۳۰۵۷
۰/۰۵	۱۱۸۸/۷	۱۵۸۴	۰/۱۷۴۲	$9/25 \times 10^{-10}$	۱۴۲۶۸۹	۰/۰۰۳۲۶

#### ۴. شبیه سازی و محاسبه در نرم افزار

در این قسمت از پژوهش، ابتدا استقلال از شبکه، که گام مهمی در دینامیک سیالات محاسباتی است را مورد بررسی قرار می دهیم سپس کار حاضر را در حالت بدون زاویه با پژوهشی که با کدنویسی صورت گرفته مقایسه کرده و بعد از اعتبارسنجی شبیه سازی حاضر، نوآوری پژوهش که اثر مورب کردن محفظه است را بررسی خواهیم کرد و کانتور کسر ذوب، خطوط دما و جریان را به دست خواهیم آورد و از آن ها نتیجه گیری می کنیم.

#### ۱.۴. استقلال از شبکه

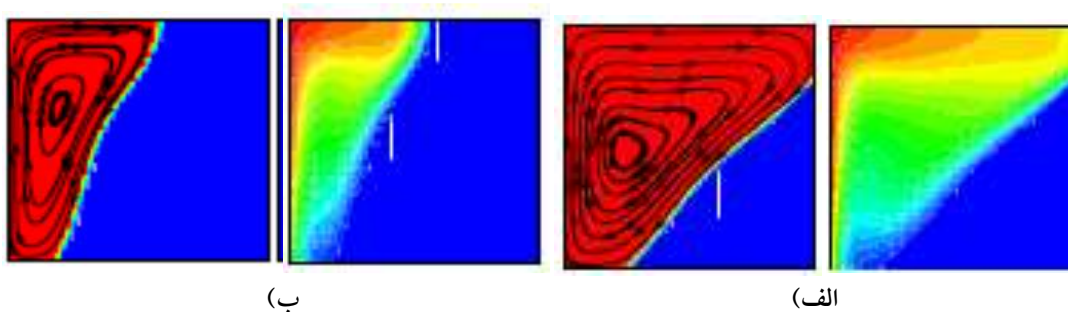
یکی از مسائل مهم در حل عددی معادلات با مشتقات جزئی ایجاد شبکه بندی مناسب می باشد، زیرا انتخاب مناسب محل نقاط شبکه در ایجاد همگرایی محاسبات مؤثر است. در این پژوهش از شبکه مربعی با سازمان در اندازه های مختلف استفاده شده است. که با توجه به همگرایی و مقایسه بین کسر ذوب در اندازه شبکه های مختلف، شبکه با اندازه  $150 \times 150$  با توجه به همگرایی و دقت مناسب انتخاب شده است. نتایج میزان کسر ذوب با اندازه شبکه های مختلف در جدول ۲ آمده است. البته این نتایج تنها به جهت بررسی استقلال شبکه صورت گرفته است.

جدول ۲- نتایج حاصل شده از اندازه شبکه های مختلف

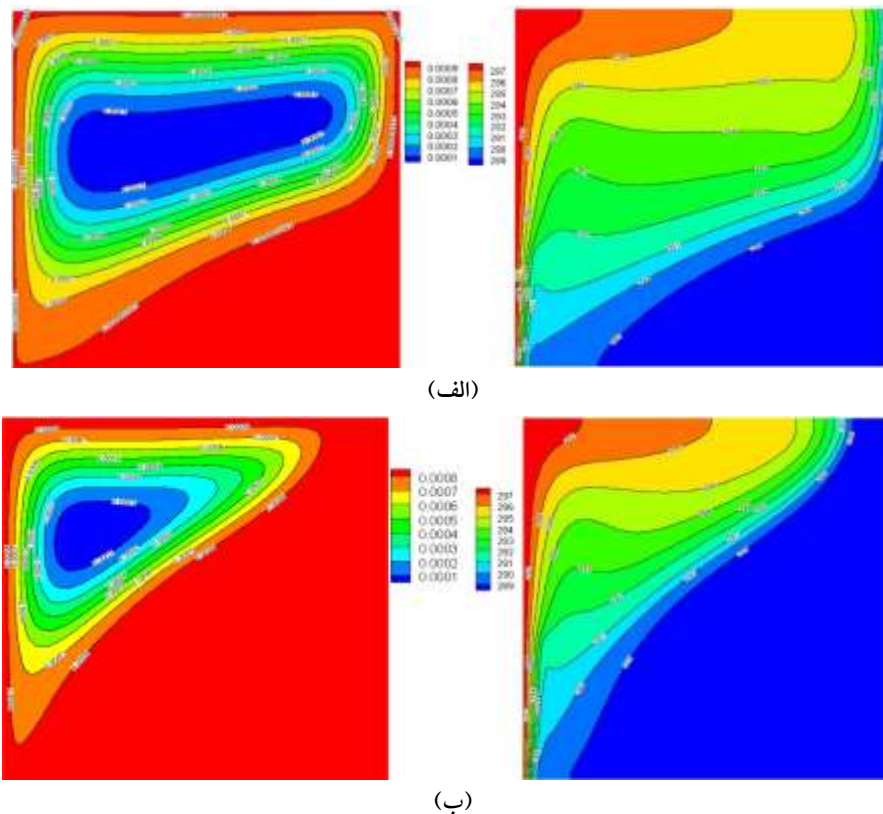
کسر ذوب	شبکه
۰/۲۱۲۴	$100 \times 100$
۰/۲۳۳۱	$150 \times 150$
۰/۲۳۵۳	$175 \times 175$

#### ۲.۴. اعتبارسنجی

در این قسمت نتایج حاصل شده از پژوهش حاضر را با پژوهش سبیتی و همکاران [22] مقایسه کرده و صحت سنجی آن را مورد بررسی قرار می دهیم.

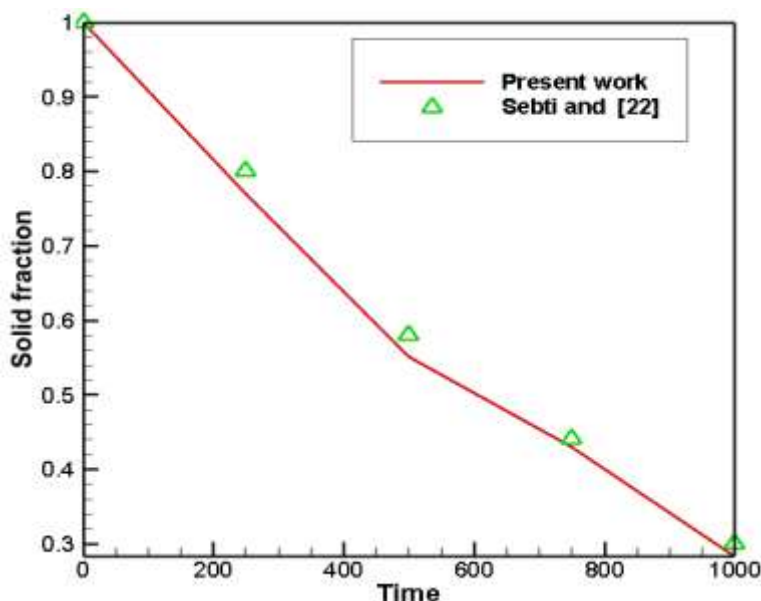


شکل ۲- الف) به ترتیب کانتور خطوط جریان و هم‌دما در زمان ۱۰۰۰ ثانیه و کسر حجمی ۰/۰۲۵ درصد نانو ذرات مس، کار سبیتی و همکاران [۲۲] ب) به ترتیب کانتور خطوط جریان و هم‌دما در زمان ۵۰۰ ثانیه و کسر حجمی ۰/۰۲۵ درصد نانو ذرات مس، کار سبیتی و همکاران [۲۲]



شکل ۳- الف) به ترتیب کانتور خطوط جریان و هم‌دما در زمان ۱۰۰۰ ثانیه و کسر حجمی ۰/۰۲۵ درصد نانو ذرات مس، کار حاضر ب) به ترتیب کانتور خطوط جریان و هم‌دما در زمان ۵۰۰ ثانیه و کسر حجمی ۰/۰۲۵ درصد نانو ذرات مس، کار حاضر

حال با توجه به شکل ۲ و ۳ می توان نتیجه گرفت که نتایج پژوهش حاضر که در نرم افزار فلوئنت مورد بررسی قرار گرفته است با نتایج سبتی و همکاران هم خوانی دارد. البته تنها صحت سنجی را به بررسی کانتور محدود نخواهیم کرد و در کار سبتی و همکاران میزان کسر ماده جامد هم برای چند زمان آمده است که در شکل ۴ آن را مورد بررسی قرار خواهیم داد.

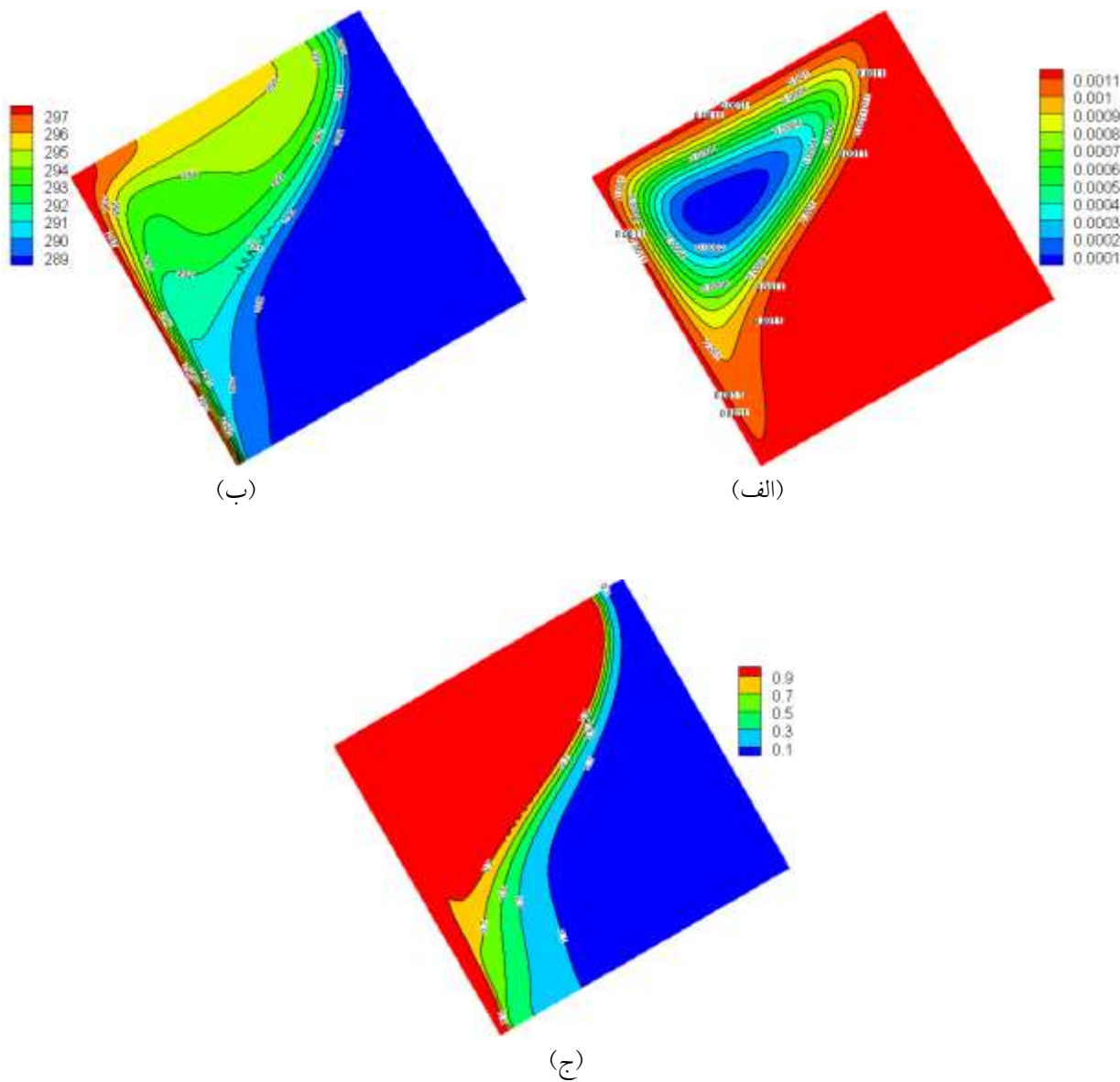


شکل ۴- نمودار مقایسه میزان کسر جامد، کار حاضر با کار سبتی و همکاران [۲۲]

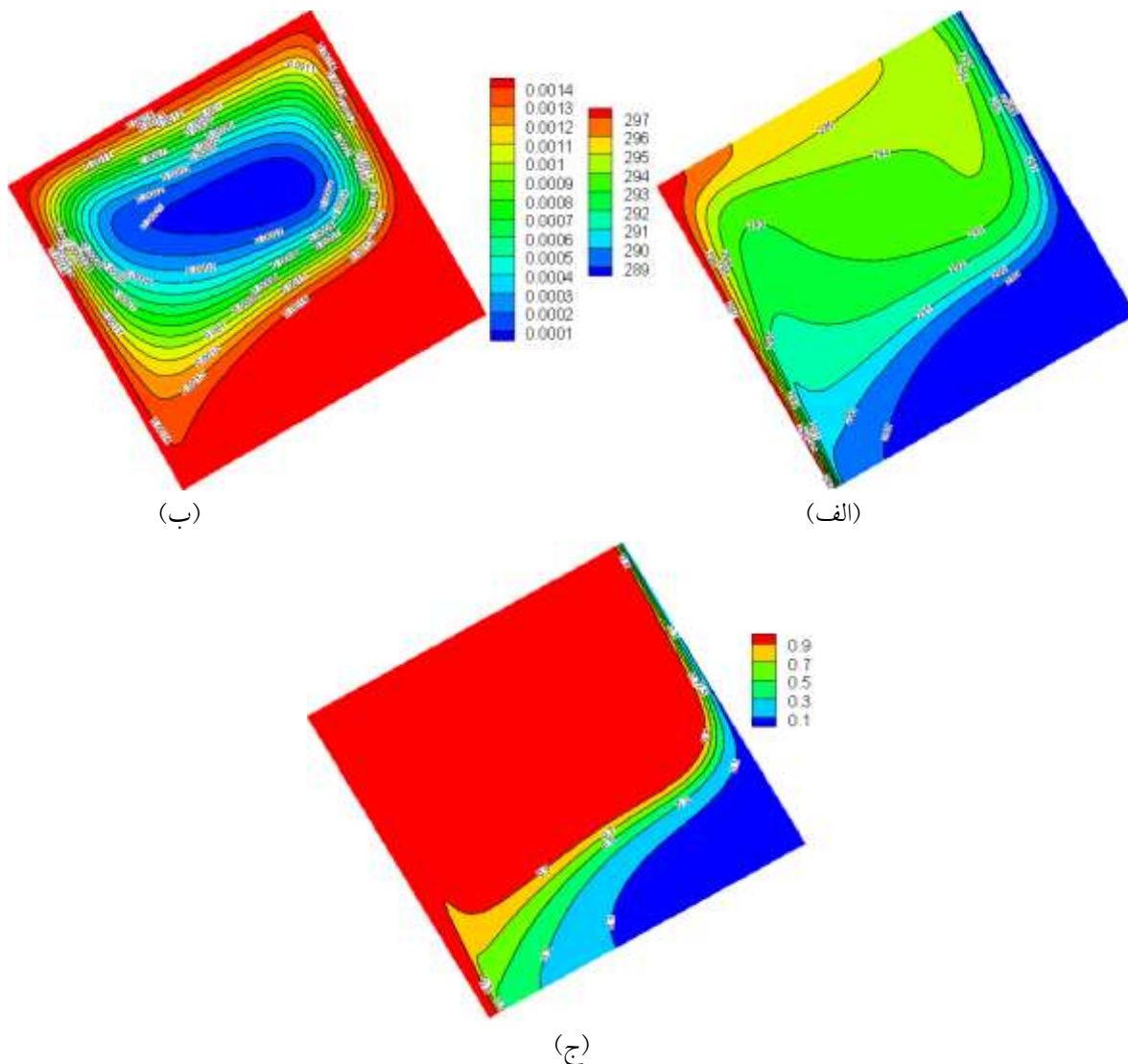
حال با توجه به شکل ۲، ۳ و ۴ می توان بیان نمود پژوهش حاضر از نظر اعتبارسنجی مورد بررسی قرار گرفته است که می توان گفت کار حاضر مورد اعتماد است و حال می توان نوآوری های پژوهش یعنی اثر زاویه محفظه و کسر حجمی نانو ذرات را مورد بررسی قرار داد.

#### ۳.۴. بررسی اثر زاویه بر فرآیند ذوب در کسر حجمی ۰/۰۲۵ درصد نانو ذرات

در این قسمت از پژوهش، زاویه محفظه مواد تغییر فزاینده حاوی نانو ذرات مس را مورد بررسی قرار می دهیم به این منظور دو زاویه ۳۰ و ۶۰ درجه را در کسر حجمی ۰/۰۲۵ نانو ذرات اعمال خواهیم کرد و کانتورهای دما، خطوط جریان و کسر ذوب آن ها را بررسی می کنیم و به بحث در مورد آن ها خواهیم پرداخت. در شکل ۵ و ۶ همانطور که در زیر آمده است، کانتورهای خطوط جریان، کسر ذوب و خطوط دما ثابت را برای زاویه ۳۰ درجه در دو زمان ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ثانیه و کسر حجمی ۰/۰۲۵ درصد نانوذرات مشاهده خواهد شد.



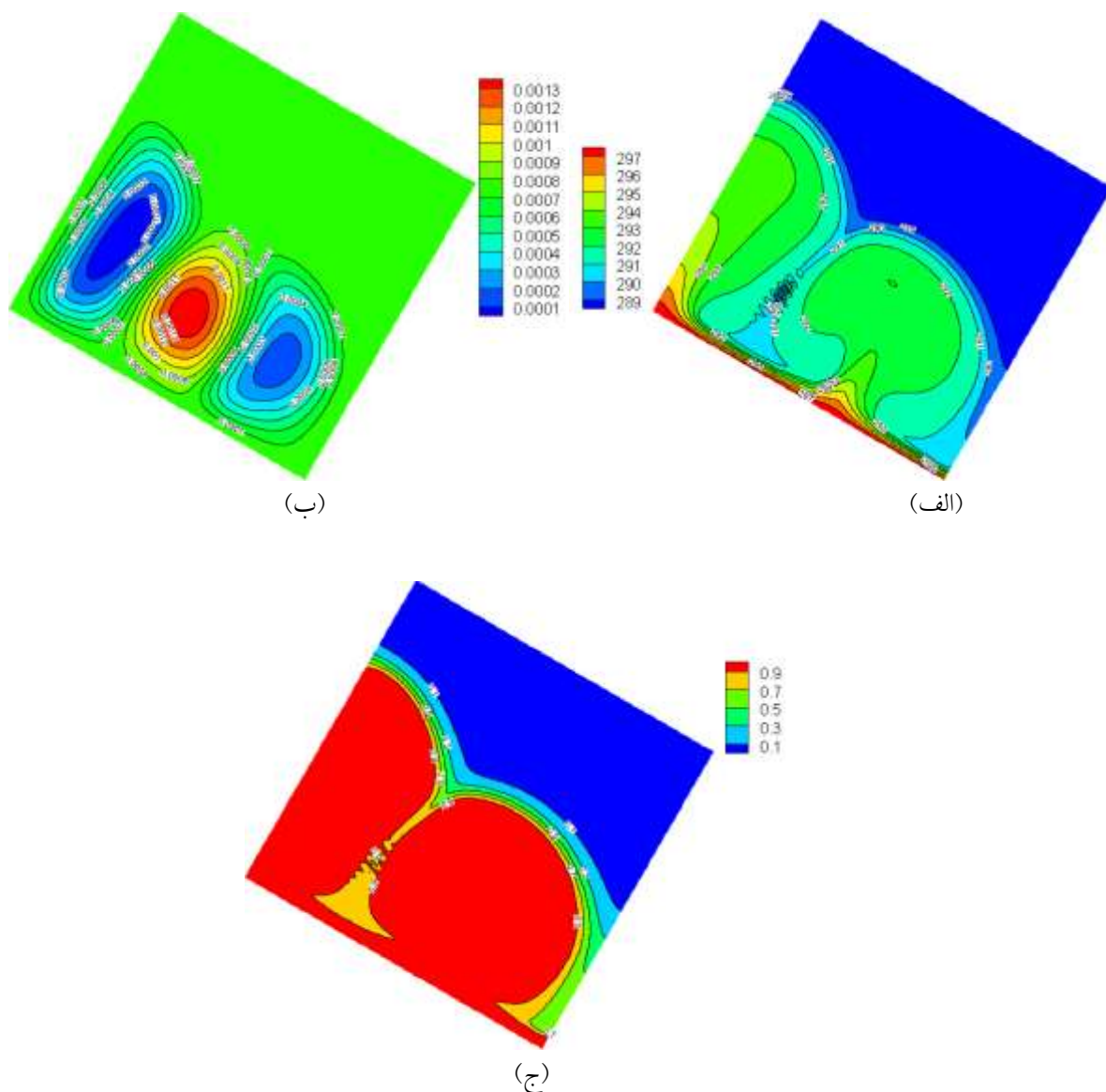
شکل ۵-الف) کانطور خطوط جریان برای زاویه ۳۰ درجه، زمان ۵۰۰ ثانیه و کسر حجمی ۰/۰۲۵ درصد نانوذرات  
ب) کانطور خطوط هم‌دما برای زاویه ۳۰ درجه، زمان ۵۰۰ ثانیه و کسر حجمی ۰/۰۲۵ درصد نانوذرات  
ج) کانطور کسر ذوب برای زاویه ۳۰ درجه، زمان ۵۰۰ ثانیه و کسر حجمی ۰/۰۲۵ درصد نانوذرات



شکل ۶-الف) کانتور خطوط جریان برای زاویه ۳۰ درجه، زمان ۱۰۰۰ ثانیه و کسر حجمی ۰/۰۲۵ درصد نانوذرات  
ب) کانتور خطوط هم‌دما برای زاویه ۳۰ درجه، زمان ۱۰۰۰ ثانیه و کسر حجمی ۰/۰۲۵ درصد نانوذرات  
ج) کانتور کسر ذوب برای زاویه ۳۰ درجه، زمان ۱۰۰۰ ثانیه و کسر حجمی ۰/۰۲۵ درصد نانوذرات

همانگونه که در شکل ۵ و ۶ مشاهده می‌شود میزان کسر ذوب شده شاید قدری بیشتر افزایش یافته ولی به طور کلی میزان ذوب در زاویه ۳۰ درجه نسبت به حالت بدون زاویه چندان فرقی ندارد و حتی شاید در زمان‌های کوچک، کمتر از حالت بدون زاویه شود. به منظور آنالیز بهتر، در ادامه از نتایج شبیه سازی نموداری آماری جهت مقایسه آمده است.

شکل ۷ و ۸ بیانگر نتایج و کانتور حاصل شده از زاویه ۶۰ درجه محفظه، در دو زمان ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ثانیه می باشد که به صورت زیر نشان داده شده است.

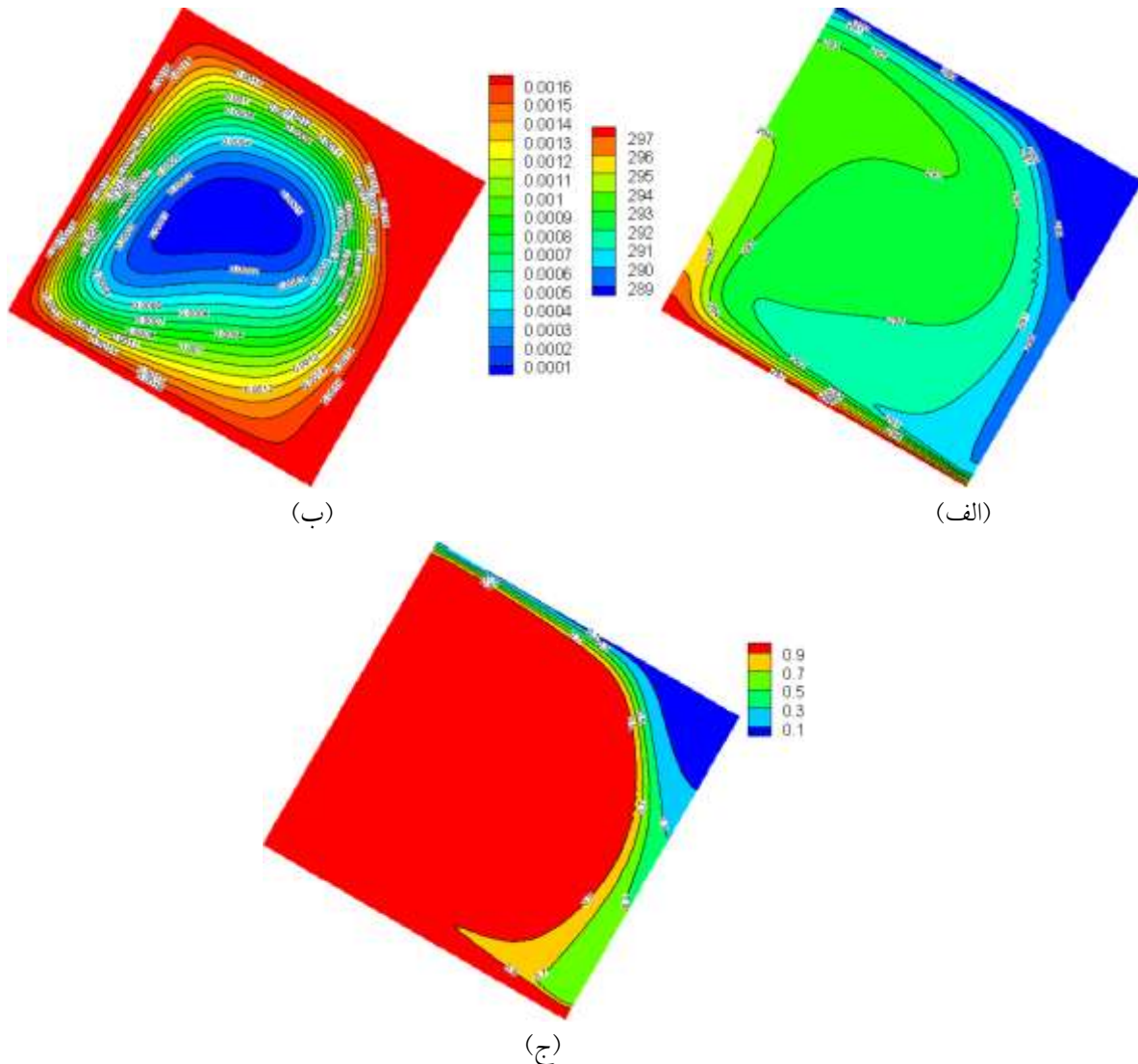


شکل ۷-الف) کانتور خطوط جریان برای زاویه ۶۰ درجه، زمان ۵۰۰ ثانیه و کسر حجمی ۰/۰۲۵ درصد نانوذرات

ب) کانتور خطوط هم دما برای زاویه ۶۰ درجه، زمان ۵۰۰ ثانیه و کسر حجمی ۰/۰۲۵ درصد نانوذرات

ج) کانتور کسر ذوب برای زاویه ۶۰ درجه، زمان ۵۰۰ ثانیه و کسر حجمی ۰/۰۲۵ درصد نانوذرات

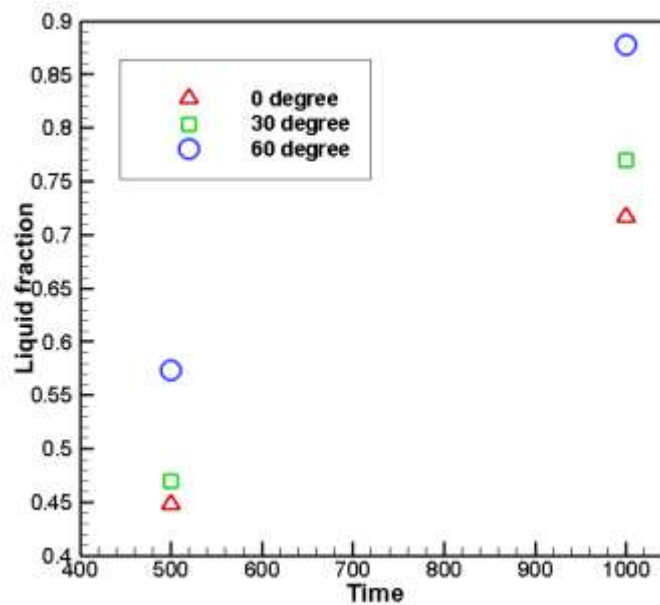




شکل ۸-الف) کانتور خطوط جریان برای زاویه ۶۰ درجه، زمان ۱۰۰۰ ثانیه و کسر حجمی ۰/۰۲۵ درصد نانوذرات  
ب) کانتور خطوط هم‌دما برای زاویه ۶۰ درجه، زمان ۱۰۰۰ ثانیه و کسر حجمی ۰/۰۲۵ درصد نانوذرات  
ج) کانتور کسر ذوب برای زاویه ۶۰ درجه، زمان ۱۰۰۰ ثانیه و کسر حجمی ۰/۰۲۵ درصد نانوذرات

اثر زاویه تاثیر زیادی بر الگوی نیرو شناوری دارد و تاثیرات بسیار زیادی را بر کسر ذوب و جبهه ذوب خواهد داشت. همانطور از شکل‌ها مشخص است، میزان ذوب و در نتیجه جبهه ذوب در هر زمان نسبت به افزایش شیب محفظه به صورت یک تابع صعودی افزایش می‌یابد، به صورت واضح‌تر می‌توان بیان نمود که افزایش شیب محفظه باعث افزایش میزان ذوب می‌گردد و جبهه ذوب یک رابطه صعودی از زاویه محفظه است.

در شکل ۹ نتایج قسمت های مختلف پژوهش از نظر کسر ذوب، مقایسه کلی شده است که در زیر آمده است.



شکل ۹- نمودار مقایسه کسر ذوب شده در زوایه های مختلف محفظه، در دو زمان ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ثانیه برای کسر حجمی ۰/۰۲۵ نانوذرات مس

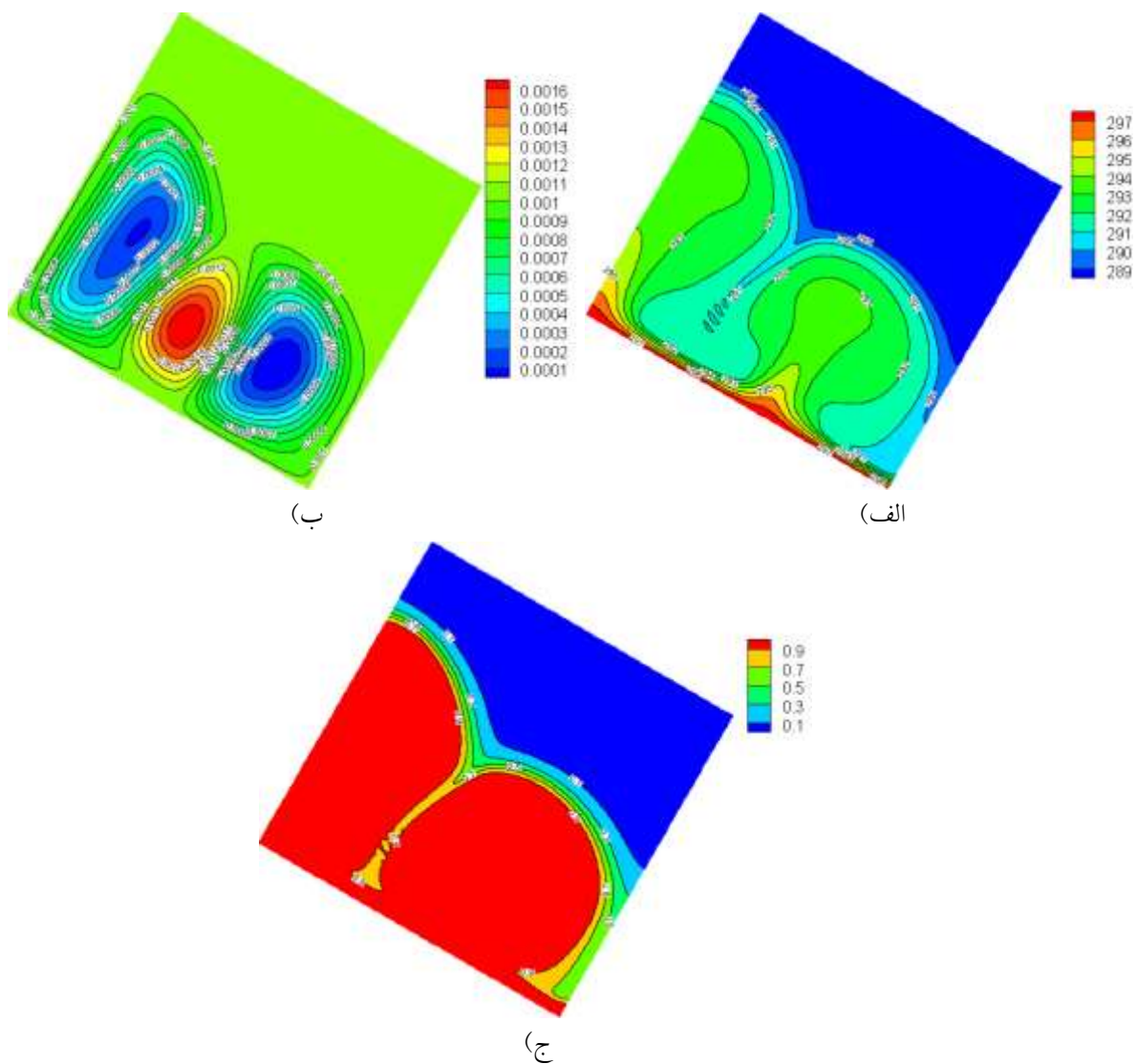
همانطور که از شکل ۹ مشخص است، میزان کسر ذوب بسیار وابسته به میزان زاویه محفظه مواد می باشد. البته در زاویه های کم این اثر در زمان های بزرگ مشخص خواهد شد به بیانی دیگر هرچه زاویه بزرگتر باشد تاثیر خود را زودتر بر فرآیند ذوب غالب خواهد کرد.

حال باتوجه به شکل های ۵، ۶، ۷، ۸ و ۹ می توان نتایج زیر را بیان نمود:

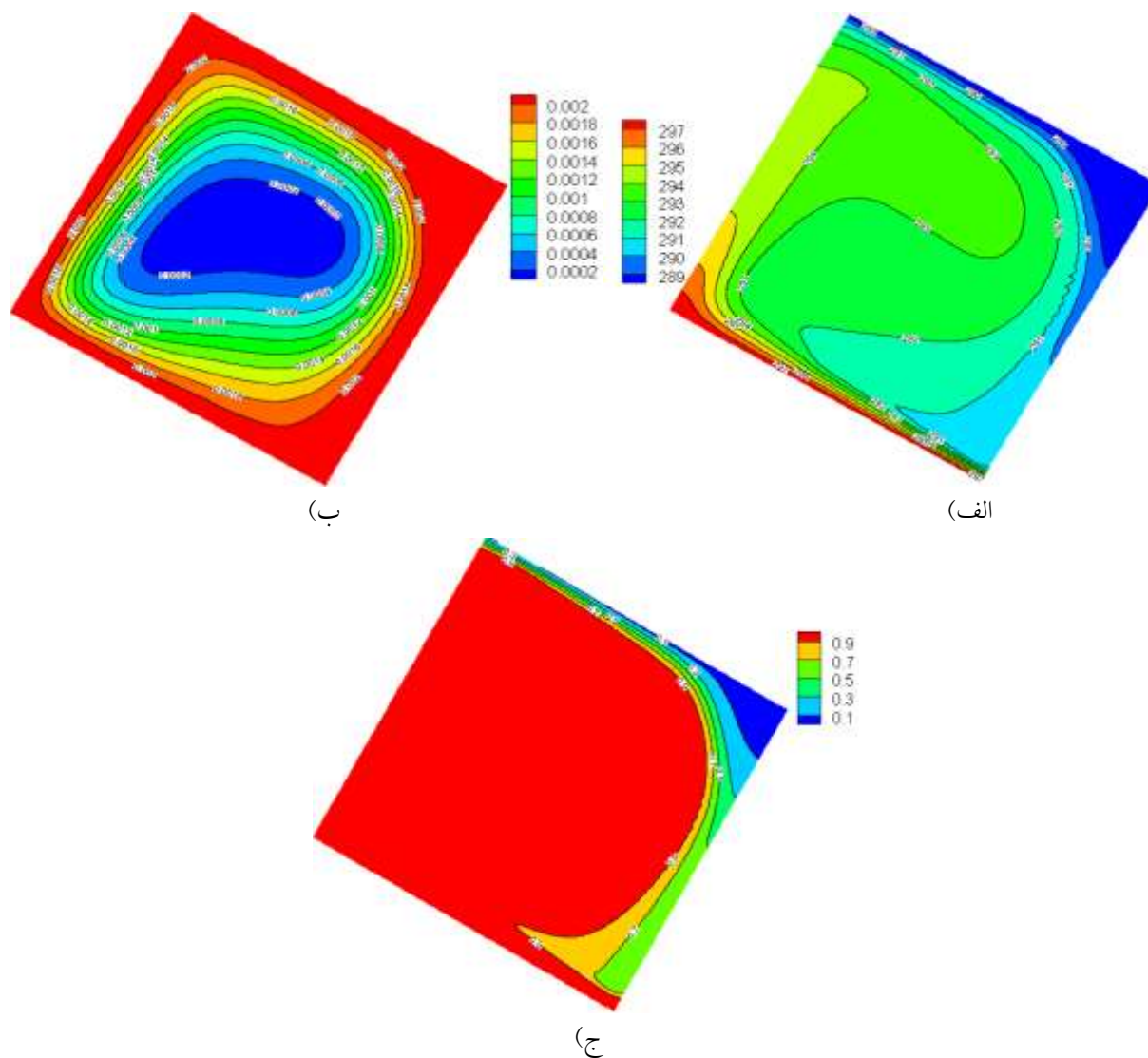
- ۱- افزایش زاویه محفظه سبب افزایش و بهبود روند ذوب خواهد شد.
- ۲- در زمان های بزرگتر تاثیر افزایش زاویه قابل مشاهده تر خواهد بود. همانطور که در شکل ۹ مشخص است در زمان ۵۰۰ ثانیه و زاویه ۳۰ درجه چندان اختلافی با حالت بدون زاویه ندارد ولی در زمان ۱۰۰۰ ثانیه می توان دید که اختلاف کثیری بین دو حالت ۳۰ درجه و بدون زاویه به وجود آمده است.
- ۳- به طور کلی افزایش زاویه و افزایش زمان ذوب دو پارامتر مهم بر افزایش فرآیند ذوب هستند.
- ۴- با افزایش زمان ذوب، خطوط هم دما پهن تر و منطقه بیشتری را پوشش خواهند داد.
- ۵- در زاویه ۶۰ درجه و زمان ۵۰۰ ثانیه الگوی خطوط جریان را همانطور که در شکل ۷ مشاهده می شود به صورت چندین گردابه است ولی با افزایش زمان باز هم خطوط جریان به صورت پیوسته در خواهند آمد.

#### ۴.۴. بررسی افزایش کسر حجمی نانو ذرات

در این قسمت به بررسی افزایش کسر حجمی نانو ذرات مس به ۰/۰۵ درصد پرداخته خواهد شد. زاویه مورد نظر ۶۰ درجه است که در دو زمان ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ثانیه بررسی می شود و نتایج با حالتی که کسر حجمی ۰/۰۲۵ درصد است، مقایسه می شود که در شکل ۱۲ نمایش داده شده است. در شکل ۱۰ و ۱۱ کانتورهای خطوط جریان، دما و کسر ذوب برای هر حالت های بالا آورده شده است.

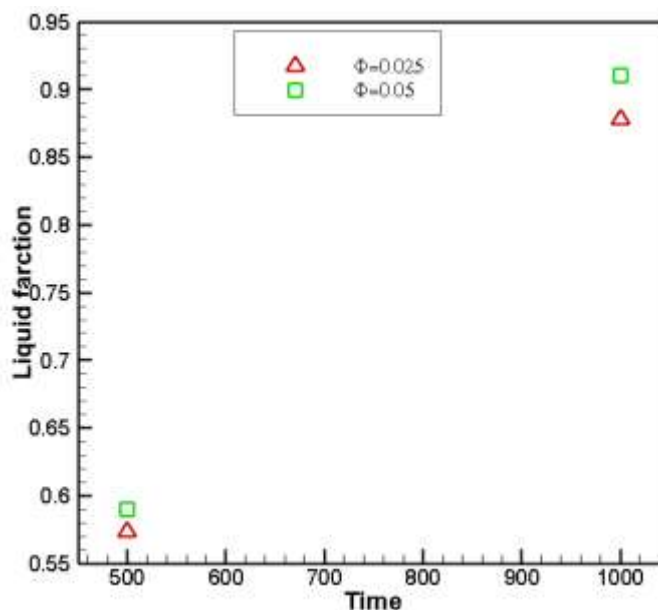


شکل ۱۰- الف) کانتور خطوط جریان برای زاویه ۶۰ درجه، زمان ۵۰۰ ثانیه و کسر حجمی ۰/۰۵ درصد نانو ذرات  
ب) کانتور خطوط هم دما برای زاویه ۶۰ درجه، زمان ۵۰۰ ثانیه و کسر حجمی ۰/۰۵ درصد نانو ذرات  
ج) کانتور کسر ذوب برای زاویه ۶۰ درجه، زمان ۵۰۰ ثانیه و کسر حجمی ۰/۰۵ درصد نانو ذرات



شکل ۱۱-الف) کانتور خطوط جریان برای زاویه ۶۰ درجه، زمان ۱۰۰۰ ثانیه و کسر حجمی ۰/۰۵ درصد نانوذرات  
 ب) کانتور خطوط هم‌دما برای زاویه ۶۰ درجه، زمان ۱۰۰۰ ثانیه و کسر حجمی ۰/۰۵ درصد نانوذرات  
 ج) کانتور کسر ذوب برای زاویه ۶۰ درجه، زمان ۱۰۰۰ ثانیه و کسر حجمی ۰/۰۵ درصد نانوذرات

می‌توان با مقایسه شکل ۷ و ۸ به ترتیب با شکل ۱۰ و ۱۱ گفت همانطور که از کانتور جریان مشخص است، مقادیر خطوط جریان افزایش یافته است. به همین ترتیب میزان پیشروی خطوط، هم‌دما نیز مشهود است علاوه بر این به طور شهودی از مقایسه کانتورها کسر ذوب نیز می‌توان دریافت که میزان کسر ذوب نیز افزایش یافته است. به منظور درک بهتر این نتیجه، نموداری در شکل ۱۲ آمده است.



شکل ۱۲- مقایسه مقدار کسر ذوب شده، کسر حجمی ۰/۰۲۵ و ۰/۰۵ درصد نانوذرات مس در زمان های ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ثانیه برای زاویه ۶۰ درجه

با توجه به شکل ۱۲ نیز می توان بیان نمود، با افزایش کسر حجمی نانوذرات مس در هر دو زمان، میزان کسر ذوب افزایش می یابد که این نتیجه برای سایر زمان ها و زاویه ها قابل تعمیم است.

##### ۵. نتیجه گیری و جمع بندی

در این قسمت می توان بیان نمود به طور کلی از پژوهش حاضر استنتاج می شود که محفظه حاوی نانو ذرات مس در اثر پیدا کردن زاویه به علت تقویت نیروی شناوری و تغییر الگوی جریان، فرآیند ذوب در آن بهبود می یابد و این اثر با گذشتن زمان تقویت خواهد شد و تاثیر خود را بیشتر نشان خواهد داد. و همچنین این نتیجه حاصل می شود که با افزایش کسر حجمی نانوذرات فرآیند ذوب بهبود خواهد یافت و علت آن افزایش ضریب انتقال حرارت هدایت به دلیل وجود مقدار بیشتر نانوذرات مس در ماده پایه می باشد. البته در کل با مقایسه نمودارهای قسمت های مختلف پژوهش می توان بیان نمود که تاثیر زاویه محفظه، پارامتری موثرتر از میزان کسر حجمی نانوذرات است.

## منابع

- [1]. Dincer I., Rosen (2002), M., Thermal energy storage: systems and applications, John Wiley & Sons.
- [2]. Sharma, A., Tyagi, V.V., Chen, C.R., Buddhi, D., (2009), "Review on thermal energy storage with phase change materials and applications". Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13(2):318-345.
- [3]. Tan, F.L., Hosseinizadeh, S.F., Khodadadi, J.M., Fan, L., (2009), "Experimental and computational study of constrained melting of phase change materials (PCM) inside a spherical capsule". International Journal of Heat and Mass Transfer, 52,(15-16):3464-3472.
- [4]. Tasnim S.H., Mahmud S.(2006), "Laminar free convection inside an inclined L-shaped enclosure", International communications in heat and mass transfer, 33, 936-942.
- [5]. Rahman M., Sharif M.(2003), "Numerical study of laminar natural convection in inclined rectangular enclosures of various aspect ratios", Numerical Heat Transfer: Part A: Applications, 44 ,355-373.
- [6]. A.Ebrahimi, A.Dadvand,(2015), "simulation of melting of nano phase change material in square cavity", Alexandria Engereening Journal,vol 10, 310-321.
- [7]. Sebti, S.S., Khalilarya, S.H., Mirzaee, I., Hosseinizadeh, S.F., Kashani, S., Abdollahzadeh, M., (2011), "A numerical investigation of solidification in horizontal concentric annuli filled with nano-enhanced phase change material (NEPCM)". World Applied Sciences Journal, 13(1):09-15.
- [8]. Arasu, A.V., Mujumdar, A.S., (2012), "Numerical study on melting of paraffin wax with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a square enclosure". International Communications in Heat and Mass Transfer, 39(1):8-16.
- [9]. M. Ezra, Y. Kozak, V. Dubovsky, G. Ziskind,(2016), "Analysis and optimization of melting temperature span for a multiple-PCM latent heat thermal energy storage unit", Appl. Therm. Eng. 93 , 315–329.
- [10]. J.M. Mahdi, E.C. Nsofor,(2016), "Solidification of a PCM with nanoparticles in triplex-tube thermal energy storage system", Applied Thermal Engineering. 108 , 596–604.
- [11]. D.K. Singh, S. Suresh, H. Singh, B.A.J. Rose, S. Tassou, N. Anantharaman,(2017) "Myoinositol based nano-PCM for solar thermal energy storage", Applied Thermal Engineering. 110 , 564–572.
- [12]. A.Rozenfeld, Y.Kozak, T.Rozenfeld, G.Ziskind,(2017), "Experimental demonstration modeling and analysis of a novel latent-heat thermal energy storage unit with a helical fin", International Journal of Heat and Mass Transfer. 110 , 692–709.

- [13]. Manar Al-Jethelah, Syeda Humaira Tasnim, Shohel Mahmud, Animesh Dutta,(2018), “Melting of nano-PCM in an enclosed space: Scale analysis and heatline tracking”, International Journal of Heat and Mass Transfer 119 , 841–859.
- [14]. Amr Owes Elsayed,(2018), “Numerical investigation on PCM melting in triangular cylinders”, Alexandria Engineering Journal, 57, 2819-2828.
- [15]. Al-Mudhaf A., Chamkha A.J.,(2004), “Natural convection of liquid metals in an inclined enclosure in the presence of a magnetic field”, International Journal of Fluid Mechanics Research, 31 ,221-243.
- [16]. Bertrand O., Binet B., Combeau H., Couturier S., Delannoy Y., Gobin D., Lacroix M., Le Quéré .P., Médale M., Mencinger J.,(1999), “Melting driven by natural convection A comparison exercise: first results”, International Journal of Thermal sciences,38 , 5-26.
- [17]. Tiari S., Qiu S., Mahdavi M.,(2015), “Numerical study of finned heat pipe-assisted thermal energy storage system with high temperature phase change material”, Energy Conversion and Management, 89 ,833-842.
- [18]. Vajjha RS, Das DK.,(2012), “A review and analysis on influence of temperature and concentration of nanofluids on thermophysical properties, heat transfer and pumping power”, International journal of heat and mass transfer, 55 , 4063-4078.
- [19]. Reddy PS, Chamkha AJ.,(2016), “Soret and Dufour effects on MHD convective flow of water and water nanofluids past a stretching sheet in porous media with heat generation/absorption”, Advanced Powder Technology, 27 , 1207-1218.
- [20]. D. Kim, Y. Kwon, Y. Cho, C. Li, S. Cheong, Y. Hwang, J. Lee, D. Hong and S. Moon.,(2009), Convective heat transfer characteristics of nanofluids under laminar and turbulent flow conditions, Current Applied Physics 9, 119–123.
- [21]. J. Koo and C. Kleinstreuer.,(2005), “Laminar nanofluid flow in micro heat-sinks”, International Journal of Heat and Mass Transfer,48, 2652-2661.
- [22]. Seyed Sahand Sebti, Mohammad Mastiani, Hooshyar Mirzaei,Abdolrahman Dadvand, Sina Kashani, Seyed Amir Hosseini.,(2013),”Numerical study of the melting of nano enhanced phase change material in a square cavity”, Applied Physics and Engineering14(5):307-316.

## حل عددی هدایت گرمایی دوبعدی در حالت گذرا بر روی یک صفحه همگن به دو روش؛ اختلاف محدود و حجم محدود

امیرحسین بهروزی<sup>۱\*</sup>، احد قائمی<sup>۲</sup>

۱. کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران.

۲. هیئت علمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: amirhosein.behrozi73@gmail.com

### چکیده:

در این مطالعه به بررسی دوبعدی انتقال حرارت هدایتی در یک صفحه محدود مستطیلی بر روی یک صفحه همگن پرداخته شده است. بررسی عددی انتقال حرارت در این صفحات کاربردهای بسیاری از جمله کاربرد مستقیم برای گرمایش و سرمایش صفحات الکترونیکی دارد. بررسی مسائل انتقال حرارت به کمک روش های محاسبات عددی نسبت به روش های تجربی کم هزینه تر و دقیق تر است و با توجه به گسترش روزافزون روش های عددی و نرم افزارهای مرتبط با آن، نیاز به مقایسه و شناسایی روش های گوناگون در حل مسائل مختلف است. به همین منظور معادلات حاکم بر صفحه و شرایط مرزی، با استفاده از روش های اختلاف محدود و حجم محدود، گسسته سازی و حل شده اند و به منظور اعتبارسنجی نتایج عددی به دست آمده، با نتایج حاصل از حل تحلیلی معادله با توجه به شرایط مرزی حاکم مقایسه شده است. حل عددی معادله توسط روش حجم محدود و رویکرد ضمنی نسبت به روش اختلاف محدود، زمان محاسباتی را ۷۰٪ کاهش و نفوذ حرارتی را دقیق تر پیش بینی کرده است.

**کلمات کلیدی:** انتقال حرارت هدایتی، صفحه، حل عددی، اختلاف محدود، حجم محدود، حل تحلیلی.



## ۱. مقدمه

مسائل هدایت حرارتی نا پایا به اجسام جامد شامل اشکال منظم و نامنظم دسته‌بندی می‌شوند که در مهندسی، فیزیک کاربردی و ریاضیات کاربردی مهم هستند. به صورت کلی در حالت نا پایا، انتقال حرارت یک جهت در اجسام منظم جامد (صفحه، استوانه و کره) با شرایط مرزی مختلف سرمایش/گرمایش در سطح آن‌ها، پرداخته می‌شود [۱]. در مسائل انتقال حرارت هدایتی گذرای دوبعدی که دارای یک سطح مرزی با شار حرارتی (سطح فعال که باعث اثرات نفوذ حرارتی می‌شود) است، حل ساده با فرض سطح یک‌بعدی نیمه بی‌نهایت نمی‌تواند به خوبی برای ارزیابی دما و اندازه‌گیری شارهای حرارتی مورد استفاده قرار گیرد. و این نتیجه از آن جهت بدیهی است که به دلیل وجود مرزهای دیگر هم نوع، موازی و عمود بر سطح گرم شده است. این سطوح مرزی در حقیقت می‌توانند به عنوان سطوح غیرفعال شناخته شوند که عموماً باعث اثرات حرارتی درون سطح دوبعدی می‌شوند [۲]. بررسی اثرات نفوذی در مسائل انتقال حرارت گام مهمی است زیرا با تعیین میزان اثر آن می‌توان به صرف نظر کردن یا در نظر گرفتن آن و همچنین تعیین نوع روش حل عددی استفاده کرد. در صورتی که اثرات آن ناچیز باشد، یک تقریب نیمه بی‌نهایت یک‌بعدی برای پیش‌بینی دقیق درجه حرارت و میزان گرما در هر نقطه از صفحه می‌تواند کافی و مناسب باشد به شرطی که گام‌های زمانی به اندازه کافی کوچک شده باشند [۳].

بک و همکاران<sup>۱</sup> [۴] امکان استفاده از گام‌های زمانی کوتاه در سطح گرم برخی از هندسه‌های یک‌بعدی ساده و یکپارچه و همچنین حالت‌های دوبعدی و سه‌بعدی در نقاط مختلف گرم بر روی سطح جسم نیمه بی‌نهایت مورد ارزیابی قرار دادند. لاین و برگمن<sup>۲</sup> [۵] نیز برای محاسبه درجه حرارت سطح (برای هر دو سطح دمای ثابت و شرایط مرزی درجه حرارت محیط) و شار حرارتی سطح (برای یک سطح مرزی ثابت) در یک هندسه ساده یک‌بعدی بررسی کردند. در این پژوهش با استفاده از روش‌های حل عددی و اعتبار سنجی آن توسط حل تحلیلی آن، انتقال حرارت دوبعدی و گذرا را برای گرمایش، در یک ناحیه مستطیلی در یک صفحه مربعی همگن ارائه شده است. از نتایج حاصل از آن می‌توان برای کاربردهای متنوعی همچون، گرمایش لیزری یک هدف مشخص، سرمایش تجهیزات الکترونیکی و تعیین شار حرارتی مجهول برای سیستم‌های حفاظت حرارتی در خودروهای ورود مجدد اعمال شود.

## ۲. شرایط حاکم بر مسئله

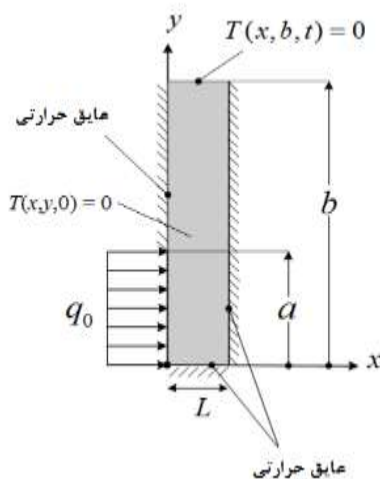
## ۲.۱. هندسه

در این پژوهش، مسئله انتقال حرارت و گرمایش به یک صفحه تخت که شرایط مرزی به صورت ناهمگن به آن وارد شده است بررسی شده است که هندسه مورد نظر در شکل (۱) نشان داده شده است.

1Beck et al

2Lavine, A. and T.J.J.o.H.T. Bergman

3Re-entry vehicles



شکل (۱): هندسه مسئله: صفحه دوبعدی با شرایط مرزی ناهمگن

## ۲.۲. معادله حاکم و شرایط مرزی

همانطور که گفته شد صفحه تخت به صورت ناهمگن تحت شرایط مرزی قرار گرفته است. معادله دوبعدی حاکم بر صفحه تخت مورد نظر در حالت نا پایا به صورت زیر است:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad 0 < x < L, \quad 0 < y < b \quad (1)$$

که در آن  $T$  درجه حرارت،  $x, y$  مختصات کارتزین،  $t$  زمان و  $\alpha$  نفوذ حرارتی است. این معادله نوع دوم از معادلات دیفرانسیل پاره‌ای، معروف به معادلات پارابولیک هستند که بعضاً به معادلات نفوذ یا حرارت نیز شناخته می‌شوند. همچنین این دسته از معادلات بیان‌کننده نفوذ در انتقال جرم، حرکت سیال در حالت آرام و جریان برق در خطوط انتقال نیز هستند. شرایط مرزی و اولیه معادله (۱) به صورت زیر هستند:

$$-k \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = \begin{cases} q_0 & 0 < y < b \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \quad (3)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=0} = 0 \quad (4)$$

$$T(x, b, t) = 0 \quad (5)$$

$$T(x, y, 0) = 0 \quad (6)$$

همانطور که در شکل (۱) نشان داده شده است، صفحه از دو طرف عایق شده و سطح بالایی آن در دمای ثابت صفر ثابت نگه داشته شده است و شار حرارتی ثابت به قسمتی از سطح سمت چپ صفحه ( $0 < y < a$ ) وارد می شود. دمای اولیه صفحه در تمام نقاط آن صفر فرض شده است. یک روش تحلیلی استاندارد برای حل این گونه مسائل، استفاده از روش جداسازی متغیرها<sup>4</sup> (SOV) است که در آن برای حل یک مسئله مرزی غیر همگن در حالت پایا، ابتدا با استفاده از مقادیر ویژه در جهت همگن (در اینجا  $y$ ) حل می شود سپس منفی آن راه حل برای به دست آوردن مؤلفه گذرا به کار می رود. با استفاده از این روش، دمای حالت پایا به صورت زیر به دست می آید:

$$T_{SOV}(x, y) = \frac{2q_0 b}{k} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(\eta_n \frac{a}{b}) \cos(\eta_n \frac{y}{b}) \cosh(\eta_n \frac{L-x}{b})}{\eta_n^2 \sinh(\eta_n \frac{L}{b})} \quad (7)$$

که در آن:

$$\eta_n = \frac{(n-1)\pi}{2} \quad (8)$$

است. چندین مسائل محاسباتی با حل بالا وجود دارد. اما درجه حرارت در  $x=0$  به کندی همگرا می شود و همچنین در نقطه  $b/L$  جواب به سمت بی نهایت می رود و جواب در حالت پایا را نمی دهد. به همین دلیل در این پژوهش به حل عددی مسئله با استفاده از روش های اختلاف و حجم محدود پرداخته شده است.

## ۲.۳. گسسته سازی معادله

### ۲.۳.۱. روش اختلاف محدود

روش اختلاف محدود<sup>5</sup> (FDM) یکی از روش های عددی برای حل تقریبی معادلات دیفرانسیل است. در این روش، مشتق توابع با تفاضلات معادل آن ها تقریب زده می شود. اساس این روش برای حل معادلات، استفاده از تقریب تابع با روش تیلور است. در این روش به دو رویکرد صریح<sup>6</sup> و کرانک نیکلسون<sup>7</sup> پرداخته خواهد شد. هر دو رویکرد در جایگزینی عبارات جبری تفاضل مرکزی به جای عبارات دیفرانسیلی مشترک هستند. وجه تمایز این رویکردها در نحوه جایگزینی عبارت دیفرانسیلی زمانی است [۶].

4Separation of variables

5Finite difference method

6Explicit

7Crank Nicolson

### • رویکرد صریح

در گسسته سازی معادله با استفاده از رویکرد صریح، از تفاضل پیشرو برای مشتق زمان و تفاضل مرکزی برای مشتق‌های مکان استفاده می‌شود، که به صورت زیر درمی‌آید:

$$\frac{T_{i,j}^{n+1} - T_{i,j}^n}{\Delta t} = \alpha \left[ \frac{T_{i+1,j}^n - 2T_{i,j}^n + T_{i-1,j}^n}{(\Delta x)^2} + \frac{T_{i,j+1}^n - 2T_{i,j}^n + T_{i,j-1}^n}{(\Delta y)^2} \right] \quad (9)$$

تحلیل پایداری برای حل این معادله نشان می‌دهد که در رویکرد صریح شرط همگرایی به صورت زیر است:

$$\left( \frac{\alpha \Delta t}{(\Delta x)^2} + \frac{\alpha \Delta t}{(\Delta y)^2} \right) \leq \frac{1}{2} \quad (10)$$

با در نظر گرفتن گام‌های مکانی مساوی به صورت  $\Delta x = \Delta y$ ، شرط همگرایی و معادله کلی گسسته شده به صورت زیر درمی‌آیند:

$$\lambda = \frac{\alpha \Delta t}{(\Delta x)^2} \leq \frac{1}{4} \quad (11)$$

$$\lambda T_{i+1,j}^n + \lambda T_{i-1,j}^n - (4\lambda + 1)T_{i,j}^n + \lambda T_{i,j-1}^n + \lambda T_{i,j+1}^n = -T_{i,j}^{n+1} \quad (12)$$

که در این رویکرد مقادیر درجه حرارت در زمان بعدی با مشخص بودن مقادیر سمت چپ معادله (۱۲) به دست می‌آید.

### • رویکرد کرانک-نیکلسون

این رویکرد نیز برای حل معادلات حرارت و معادلات دیفرانسیل مشابه بکار برده می‌شود. این روش شامل گام زمانی با دقت مرتبه دوم و به صورت ضمنی<sup>۸</sup> است و از لحاظ عددی پایدار است. با این وجود حل تقریبی آن در صورتی که نسبت گام زمانی به مربع گام مکانی بزرگ باشد (عموماً بزرگ‌تر از ۰/۵) می‌تواند شامل نوسانات قابل توجهی در حل عددی باشد. گسسته سازی معادله (۱) با استفاده از این رویکرد به صورت زیر است [۷]:

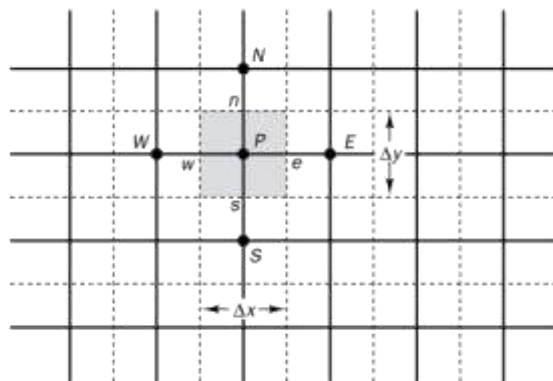
$$\frac{T_{i,j}^{n+1} - T_{i,j}^n}{\Delta t} = \frac{\alpha}{2} \left[ \frac{T_{i+1,j}^n - 2T_{i,j}^n + T_{i-1,j}^n}{(\Delta x)^2} + \frac{T_{i,j+1}^n - 2T_{i,j}^n + T_{i,j-1}^n}{(\Delta y)^2} \right] + \frac{\alpha}{2} \left[ \frac{T_{i+1,j}^{n+1} - 2T_{i,j}^{n+1} + T_{i-1,j}^{n+1}}{(\Delta x)^2} + \frac{T_{i,j+1}^{n+1} - 2T_{i,j}^{n+1} + T_{i,j-1}^{n+1}}{(\Delta y)^2} \right] \quad (13)$$

با فرض  $\Delta x = \Delta y$  و تغییر متغیر  $\lambda = \frac{\alpha \Delta t}{(\Delta x)^2}$  معادله کلی به صورت زیر درمی آید:

$$(1 + 2\lambda)T_{i,j}^{n+1} - \frac{\lambda}{2}(T_{i+1,j}^{n+1} + T_{i-1,j}^{n+1} + T_{i,j+1}^{n+1} + T_{i,j-1}^{n+1}) = (1 - 2\lambda)T_{i,j}^n + \frac{\lambda}{2}(T_{i+1,j}^n + T_{i-1,j}^n + T_{i,j+1}^n + T_{i,j-1}^n) \quad (14)$$

### ۲.۳.۲. روش حجم محدود

پیچیدگی هندسی، رفتار پیچیده ماده و شرایط مرزی موجود در مسائل واقعی، رسیدن به حل دقیق را با دشواری روبه‌رو ساخته است. استفاده از حل‌های تقریبی قابل قبول که در زمان محدود به دست می‌آید، اجتناب‌ناپذیر است. روش حجم محدود یکی از روش‌های عددی برای رسیدن به حل تقریبی در بسیاری از مسائل فیزیکی و مهندسی است که رفتار حاکم بر آن‌ها توسط یک (و یا یک دستگاه) معادله دیفرانسیل بیان می‌شود. همان‌طور که در شکل (۲) نشان داده شده است، در روش حجم محدود ابتدا دامنه موردنظر به تعدادی حجم کنترل غیر همپوشان تقسیم می‌شود، به طوری که هر حجم حول یک نقطه از میدان قرار می‌گیرد و آنگاه از معادله دیفرانسیل روی حجم کنترل انتگرال‌گیری شده و معادلات به فرم عددی گسسته می‌شوند [۶].



شکل (۲): شبکه‌بندی یکنواخت در راستای X و Y حجم کنترل در نظر گرفته شده

با انتگرال‌گیری از معادله (۱) در حجم کنترل موردنظر:

$$\int_w^e \int_s^n \int_t^{t+\Delta t} \rho C \frac{\partial T}{\partial t} dt \cdot dy \cdot dx = \int_t^{t+\Delta t} \int_s^n \int_w^e \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) dt \cdot dy \cdot dx + \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \int_s^n \left( k \frac{\partial T}{\partial y} \right) dt \cdot dy \cdot dx \quad (15)$$

سپس با گسسته سازی و مرتب کردن معادله بالا به صورت کلی زیر درمی آید:

$$a_P T_P = a_W T_W + a_E T_E + a_S T_S + a_N T_N \quad (16)$$

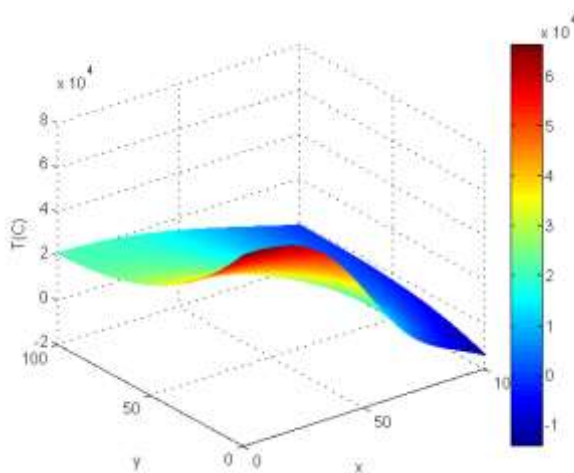
که در آن ضرایب به صورت زیر هستند:

$$\begin{aligned}
 a_E &= \frac{k_e \Delta y}{\delta x_e} & a_W &= \frac{k_w \Delta y}{\delta x_w} \\
 a_S &= \frac{k_s \Delta x}{\delta x_s} & a_N &= \frac{k_n \Delta x}{\delta x_n} \\
 a_p^0 &= \frac{\rho C \Delta y \Delta x}{\Delta t} \\
 a_p &= a_p^0 + a_W + a_E + a_S + a_N
 \end{aligned}
 \tag{17}$$

### ۳. نتایج

#### ۳.۱. حل تحلیلی

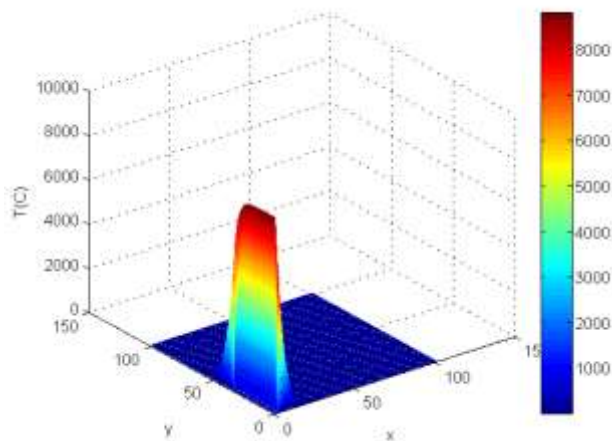
از حل معادله موردنظر با توجه به شرایط مرزی حاکم و با استفاده از روش اختلاف محدود و رویکرد صریح، مقادیر درجه حرارت در صفحه به صورت شکل زیر درمی آید. همانطور که مشاهده می شود با توجه به شار حرارتی ثابت و ناهمگن در سطح صفحه، میزان درجه حرارت در گوشه صفحه به مراتب بیشتر است.



شکل (۳): توزیع درجه حرارت با استفاده از روش تحلیلی

#### ۳.۲. اختلاف محدود؛ رویکرد صریح

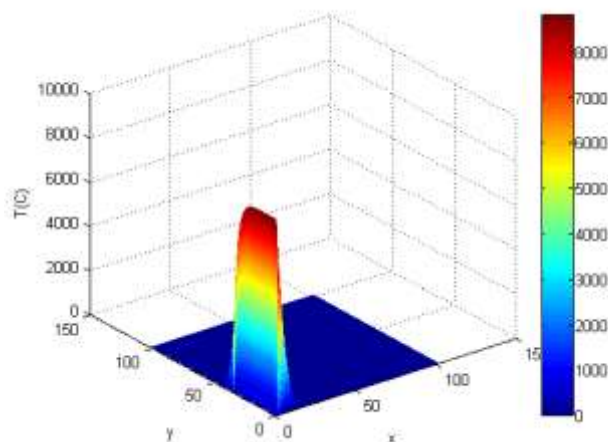
نتایج حاصل از حل عددی معادله موردنظر در صفحه در زمان ۱۰۰ ثانیه با استفاده از روش اختلاف محدود و رویکرد صریح در شکل (۴) نشان داده شده است. همانطور که مشخص است شرط مرزی شار حرارتی ثابت در گوشه صفحه باعث افزایش دما در گوشه های مجاور باگذشت زمان شده است. زمان محاسباتی این روش ۲۵/۴۲ ثانیه به دست آمده است.



شکل (۴): توزیع درجه حرارت با استفاده از روش اختلاف محدود؛ رویکرد صریح در زمان ۱۰۰ ثانیه

### ۲.۳. اختلاف محدود؛ رویکرد کرانک-نیکلسون

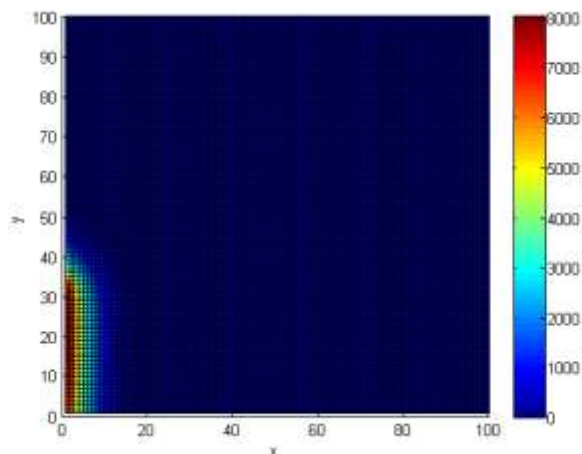
میزان درجه حرارت به دست آمده از این روش نیز در شکل (۵) نشان داده شده است. در این روش با توجه به حل شدن دستگاه معادلات برای به دست آوردن میزان درجه حرارت، زمان محاسبات کمتر و برابر ۱۲/۲۱ ثانیه به دست آمده است. در این روش میزان پروفایل درجه حرارت همانند روش قبل است با این تفاوت که در نقاط اتصال شرط مرزی شار حرارتی و عایق، میزان درجه حرارت را با دقت بیشتری پیش بینی کرده است.



شکل (۵): توزیع درجه حرارت با استفاده از روش اختلاف محدود؛ رویکرد کرانک نیکلسون در زمان ۱۰۰ ثانیه

### ۳.۳. روش حجم محدود

در این روش با استفاده از رویکرد ضمنی و تشکیل دستگاه معادلات، میزان درجه حرارت به دست آمده در زمان ۱۰۰ ثانیه در شکل (۶) نشان داده شده است. در این روش زمان محاسباتی کمتر از دو روش قبل و برابر ۷/۸۲ ثانیه است و میزان درجه حرارت را دقیق تر پیش بینی کرده است.



شکل (۶): توزیع درجه حرارت با استفاده از روش حجم محدود در زمان ۱۰۰ ثانیه

### ۴. نتیجه گیری

از آنجاکه میزان نرخ سرمایش و گرمایش در صفحات الکترونیکی بسیار حائز اهمیت است در این پژوهش میزان انتقال حرارت در یک صفحه مستطیلی با شرط مرزی شار حرارتی ثابت در یک گوشه بررسی شده است. معادله حاکم بر مسئله با روش *SOV* به صورت تحلیلی در حالت پایای صفحه حل شده است. با توجه به محدودیت های حل تحلیلی در زمان های بی نهایت، معادله مورد نظر توسط روش های عددی اختلاف محدود و حجم محدود و با رویکردهای متفاوت صریح، کرانک-نیکلسون و ضمنی بررسی شده است. نتایج به دست آمده نشان داد که روش حجم محدود با رویکرد ضمنی و با حل دستگاه معادلات برای گره های موجود در صفحه، زمان محاسباتی به میزان ۷۰٪ کاهش می یابد و همچنین میزان نفوذ حرارتی در صفحه را دقیق تر از روش اختلاف محدود نشان می دهد.

### فهرست علائم

$x, y$	مختصات کارترین
$t$	زمان ( $s$ )
$T$	دما ( $^{\circ}C$ )
$k$	هدایت حرارتی ( $W/cm. ^{\circ}C$ )
$\alpha$	نفوذ حرارتی ( $m^2/s$ )



## منابع

- [1]. 1.Zhang, J., et al., *A review of heat transfer enhancement techniques in plate heat exchangers*. 2019. 101: p. 305-328.
- [2]. 2.de Monte, F., J.V. Beck, and D.E.J.I.J.o.T.S. Amos, *Solving two-dimensional Cartesian unsteady heat conduction problems for small values of the time*. 2012. 60: p. 106-113.
- [3]. 3.Tan, X., et al., *Analysis of Heat Transfer on film cooling performance in a flat plate*. 2019. 158: p. 4154-4159.
- [4]. 4.Beck, J., I. Schisler, and N.J.A.j. Keltner, *Influence functions for the unsteady surface element method*. 1985. 23(12): p. 1978-1982.
- [5]. 5.Lavine, A. and T.J.J.o.H.T. Bergman, *Small and large time solutions for surface temperature, surface heat flux, and energy input in transient, one-dimensional conduction*. 2008. 130(10): p. 101302.
- [6]. 6.Mazumder, S ,*Numerical methods for partial differential equations: finite difference and finite volume methods*. 2015: Academic Press.
- [7]. 7.Akrivis, G., C. Makridakis, and R.J.M.o.c. Nochetto, *A posteriori error estimates for the Crank–Nicolson method for parabolic equations*. 2006. 75(254): p. 511-531.

## حل عددی معادله انتقال جرم فیلم مایع ریزان؛ فرآیند جذب گاز TNT

امیرحسین بهروزی<sup>۱\*</sup>، احد قائمی<sup>۲</sup>

۱. کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران.

۲. هیئت علمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران.

ایمیل نویسنده مسوؤل : amirhosein.behroozi73@gmail.com

### چکیده:

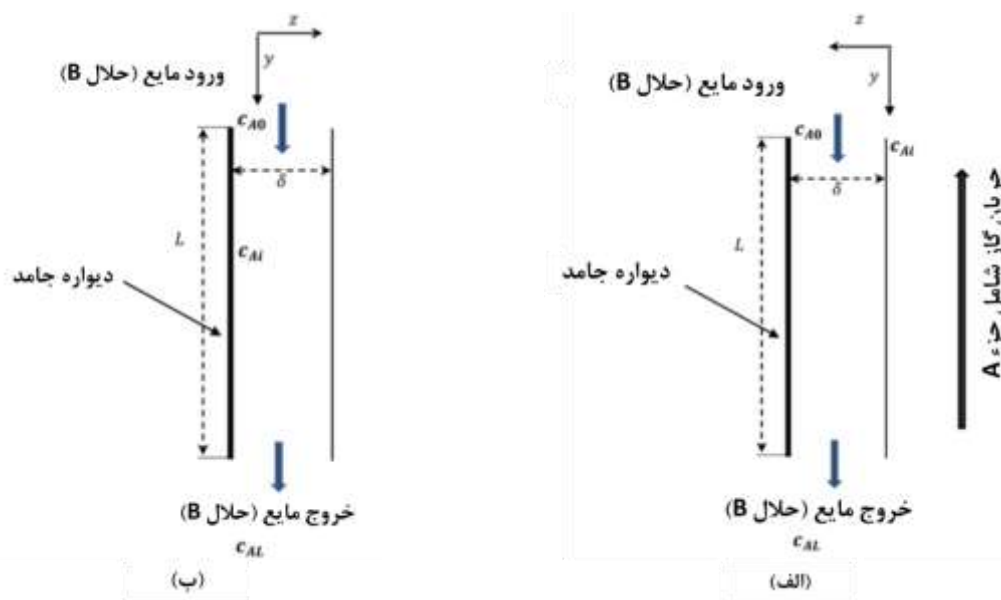
در این پژوهش، به فرآیند جذب گاز TNT توسط فرآیند جذب در ستون دیواره مرطوب پرداخته شده است. این فرآیند توسط دو دیدگاه اختلاف محدود و حجم محدود به صورت عددی بررسی شده است. با استفاده از دو رویکرد صریح و کرانک نیکلسون در این دو دیدگاه، پروفایل غلظتی جزء گازی در شبکه بندی یکسان مقایسه شده است. پروفایل غلظتی به دست آمده از روش های عددی با حل تحلیلی معادله حاکم بر فرآیند تطابق خوبی دارد. از مقادیر حاصله برای غلظت در روش های عددی نتیجه می شود که روش حجم محدود در تعداد شبکه یکسان، علاوه بر دقت بیشتر دارای زمان محاسباتی کمتری است و زمان محاسباتی حل عددی را به میزان ۵۰٪ کاهش داده است.

کلمات کلیدی: انتقال جرم، فیلم مایع ریزان، جذب، TNT، حل عددی.

## ۱. مقدمه

مسائل حاکم بر ستون دیواره مرطوب از نوع معادلات دیفرانسیل جزئی هستند که توسط روش های عددی قابل حل هستند. در فرآیندهای جداسازی که یک فاز معمولاً درون فاز دیگر گسسته است و هدف افزایش سطح انتقال جرم و ضریب انتقال جرم است، سطح تماس دو فاز نقش اصلی را داراست. ستون دیواره مرطوب در فرآیندهای شیمیایی دارای کاربردهای متفاوت از جمله جذب یا انحلال جامد به خصوص در مقیاس های آزمایشگاهی است که به صورت شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده اند [۱].

در فرآیند جذب همان طور که در شکل (۱-الف) نشان داده شده است، سطح آزاد مایع ریزان (حلال B) بر روی یک سطح جامد عمودی، در معرض یک فاز گاز حاوی جزء ناخواسته A قرار می گیرد و جزء گازی A در فیلم مایع منتقل و حل می شود. در بالای ستون، فیلم مایع ریزان، یک پروفایل غلظتی یکنواخت ( $C_{A0}$ ) برای تعیین میزان انتقال جزء A در نظر گرفته می شود. اگرچه میزان ترکیب جزء A در سطح مشترک مایع-گاز تحت تأثیر تعادل ترمودینامیکی، ضرایب انتقال جرم مایع و گاز قرار دارد اما می توان غلظت ثابت  $C_{Ai}$  در فصل مشترک مایع-گاز فرض کرد. به طور مشابه در فرآیند انحلال دیواره جامد در شکل (۱-ب)، یک فیلم مایع نازک بر روی یک سطح جامد تخت جریان می یابد. جزء A درون فیلم مایع توسط انتقال جرم نفوذی حل می شود [۲].



شکل (۱): شماتیک ستون دیواره مرطوب (الف) فرآیند جذب (ب) فرآیند انحلال جامد [۳]

برای محاسبه میزان گاز حل شده در فاز مایع در طول  $L$ ، به دست آوردن ضریب انتقال جرم ضروری است. به این منظور، هر دو معادله پیوستگی و ناویر-استوکس برای به دست آوردن معادله دیفرانسیل جزئی موردنظر، در نظر گرفته شوند که باید به طور هم زمان

با شرایط مرزی حاکم حل شوند [۴]. با فرض زمان تماس کم، حالت پایا، بدون واکنش شیمیایی، صرف نظر کردن از نفوذ در جهت جریان، غیاب جریان جابه جایی موازی با جهت نفوذ، نفوذپذیری ثابت، چگالی ثابت و انتقال جرم در دو بعد، معادله حاکم برای فرآیند جذب به صورت زیر درمی آید [۵]:

$$\frac{3-u_y}{2} \frac{\partial C_A}{\partial y} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \quad (1)$$

شرایط مرزی حاکم نیز به صورت زیر هستند:

$$z = 0, \quad C_A = C_{A,i} \quad (2)$$

$$z = \infty, \quad C_A = C_{A0} \quad (3)$$

$$y = 0, \quad C_A = C_{A0} \quad (4)$$

با حل معادله (۱) به صورت تحلیلی، پروفایل غلظتی جزء گازی A در مایع ریزان به صورت زیر درمی آید:

$$\frac{C_A - C_{A,i}}{C_{A0} - C_{A,i}} = \text{erf} \left( \sqrt{\frac{u_m z^2}{4Dy}} \right) \quad (5)$$

شار انتقال جرم مولی برای جزء A به صورت زیر به دست می آید [۶]:

$$N_A = -D \frac{\partial C_A}{\partial z} = (C_{A,i} - C_{A0}) \exp \left( -\frac{1}{4} \left[ \frac{u_m z^2}{Dy} \right] \right) \sqrt{\frac{u_m D}{\pi y}} \quad (6)$$

شار انتقال جرمی جزء A در سطح مشترک مایع-گاز از رابطه زیر محاسبه می شود [۶]:

$$N_A \Big|_{z=0} = (C_{A,i} - C_{A0}) \sqrt{\frac{u_m D}{\pi y}} \quad (7)$$

در نهایت ضریب انتقال جرم ( $k_c$ ) طبق رابطه زیر قابل محاسبه است [۶]:

$$k_c = \frac{N_A \Big|_{z=0}}{(C_{A,i} - C_{A0})} = \sqrt{\frac{u_m D}{\pi y}} \quad (8)$$

۲. داده های آزمایشگاهی

در این پژوهش، حل عددی فرآیند جذب گاز TNT توسط ستون دیواره مرطوب عمودی بررسی شده است که داده های آن از کار تیلور و همکاران [۷] استخراج شده و در جدول زیر ذکر شده است.

جدول (۱): داده های مورد نیاز فرآیند جذب گاز TNT توسط ستون دیواره مرطوب عمودی [۷]

$\delta$	$L$	$u_m = \frac{3}{2}u_y$	$D_{AB}$	$C_{Ai}$	$C_{A0}$	پارامتر
$5 \times 10^{-5}$	1	1.22407953	$0.4471609961 \times 10^{-10}$	0.00154064	0	اندازه
$m$	$m$	$\frac{m}{s}$	$\frac{m^2}{s}$	$\frac{kmol}{m^3}$	$\frac{kmol}{m^3}$	واحد

۳. گسسته سازی معادله

۳.۱. روش اختلاف محدود

۳.۱.۱. رویکرد صریح

روش اختلاف محدود (FDM) یکی از روش های عددی برای حل تقریبی معادلات دیفرانسیل است. در این روش، مشتق توابع با تفاضلات معادل آنها تقریب زده می شود. در گسسته سازی معادله با استفاده از رویکرد صریح، از تفاضل پیشرو برای مشتق زمان و تفاضل مرکزی برای مشتق های مکان استفاده می شود، که به صورت زیر در هستند [۸]:

$$\frac{\partial C}{\partial y} = \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta y} \quad (9)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}}{(\Delta z)^2} \quad (10)$$

$$\alpha = \frac{2D \Delta y}{3u_m (\Delta z)^2} \quad (11)$$

با استفاده از روابط بالا، معادله نهایی گسسته شده به صورت زیر در می آید:

$$C_{i+1,j} = \alpha(C_{i,j+1} - 2C_{i,j} + C_{i,j-1}) + C_{i,j} \quad (12)$$

که با انتخاب  $\Delta y$  و  $\Delta z$  مناسب معیار همگرایی این روش بررسی شده است.

### ۳.۱.۲. رویکرد کرانک-نیکلسون

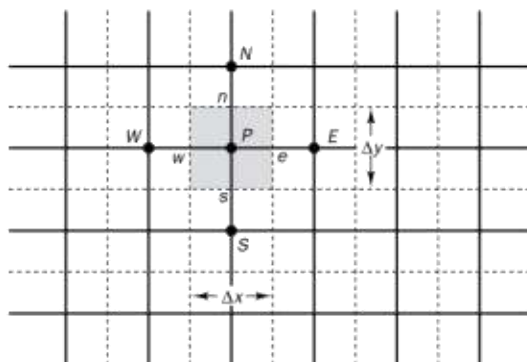
این رویکرد نیز برای حل معادلات حرارت و معادلات دیفرانسیل مشابه بکار برده می‌شود. این روش شامل گام زمانی با دقت مرتبه دوم و به صورت ضمنی است و از لحاظ عددی پایدار است. گسسته سازی معادله ۱ با استفاده از این رویکرد به صورت زیر است [۸]:

$$C_{i+1,j} - \alpha C_{i+1,j-1} - \frac{\alpha}{2+2\alpha} C_{i+1,j+1} = \frac{\alpha}{2+2\alpha} C_{i,j-1} + \frac{2-2\alpha}{2+2\alpha} C_{i,j} + \frac{\alpha}{2+2\alpha} C_{i,j+1} \quad (13)$$

### ۳.۲. روش حجم محدود

#### ۳.۲.۱. رویکرد صریح

روش حجم محدود یکی از روش‌های عددی برای رسیدن به حل تقریبی در بسیاری از مسائل فیزیکی و مهندسی است که رفتار حاکم بر آن‌ها توسط یک (و یا یک دستگاه) معادله دیفرانسیل بیان می‌شود. همان‌طور که در شکل (۲) نشان داده شده است، در روش حجم محدود ابتدا دامنه مورد نظر به تعدادی حجم کنترل غیر همپوشان تقسیم می‌شود، به طوری که هر حجم حول یک نقطه از میدان قرار می‌گیرد و آنگاه از معادله دیفرانسیل روی حجم کنترل انتگرال‌گیری شده و معادلات به فرم عددی گسسته می‌شوند [۸].



شکل (۲): شبکه بندی یکنواخت در راستای x و y حجم کنترل در نظر گرفته شده

با انتگرال‌گیری از معادله (۱) در حجم کنترل مورد نظر:

$$\int_{s w}^n \int_{s w}^e \frac{3}{2} \bar{u}_y \frac{\partial C_A}{\partial y} dy dz = \int_{s w}^n \int_{s w}^e \left( D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) dy dz \quad (14)$$

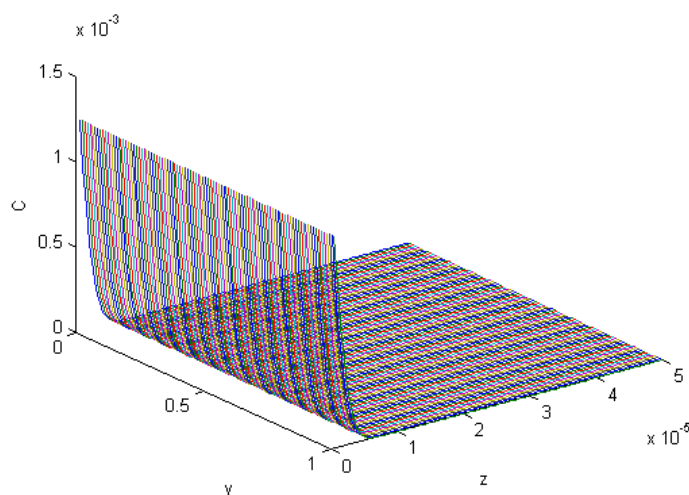
سپس با گسسته سازی و استفاده از طرح تفاضل مرکزی، معادله بالا به صورت زیر درمی آید:

$$\frac{3}{2}u_m \frac{\Delta z}{\Delta y} C_{i,j} = \frac{D}{\Delta z} (C_{i-1,j-1} - 2C_{i-1,j} + C_{i-1,j+1}) + C_{i-1,j} \quad (15)$$

۴. نتایج

۴.۱. حل تحلیلی

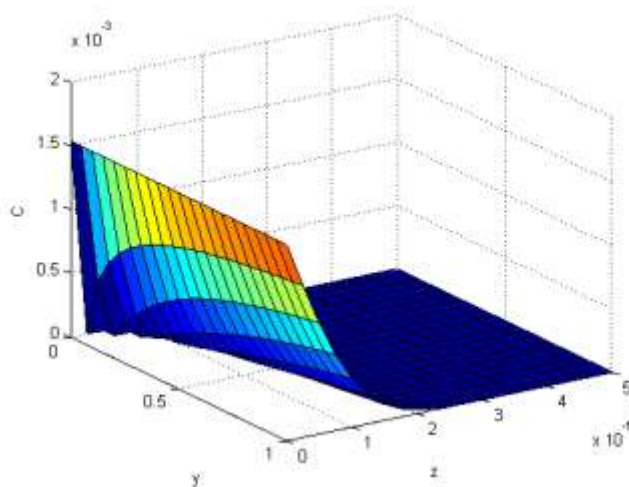
با حل معادله (۵) در محدوده محاسباتی موردنظر، پروفایل غلظتی جزء A حاصل از رابطه تحلیلی مطابق شکل (۳) به دست می آید.



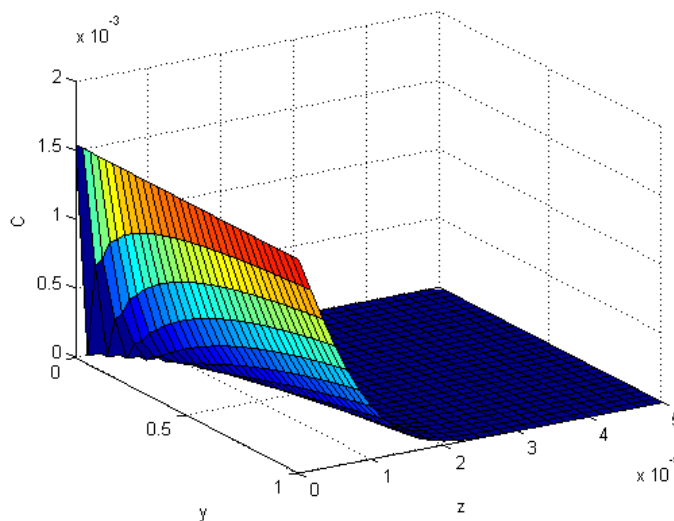
شکل (۳): پروفایل غلظتی به دست آمده توسط حل تحلیلی

۴.۲. اختلاف محدود؛ رویکرد صریح

با گسسته سازی معادله (۱) و حل آن با استفاده از رویکرد صریح، پروفایل غلظتی با بررسی پایداری روش موردنظر در شکل (۴) گزارش شده است. حداکثر اندازه گام های مکانی جهت همگرایی جواب ها، برای z و y به ترتیب  $10^{-6} \times 2/5$  و  $0/05$  به دست آمدند. در این روش زمان محاسباتی  $0/028$  ثانیه به دست آمد. برای بررسی استقلال نتایج از شبکه بندی نیز، پروفایل غلظتی در مش ریزتر نیز بررسی شد که در شکل (۵) نمایش داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، تغییر در اندازه مش بندی، تغییرات قابل توجهی در پروفایل غلظتی مشاهده نمی شود.



شکل (۴): پروفایل غلظتی به دست آمده توسط روش اختلاف محدود، رویکرد صریح ( $\Delta y=0.05$  و  $\Delta z=2.5 \times 10^{-6}$ )



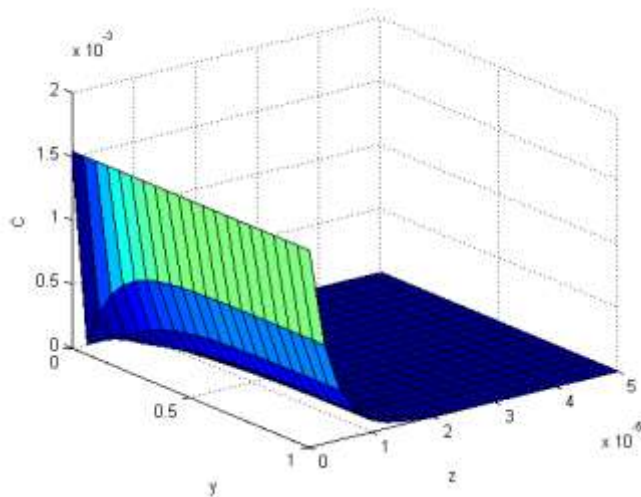
شکل (۵): پروفایل غلظتی به دست آمده توسط روش اختلاف محدود، رویکرد صریح ( $\Delta y=0.033$  و  $\Delta z=1.66 \times 10^{-6}$ )؛ بررسی

استقلال از شبکه بندی

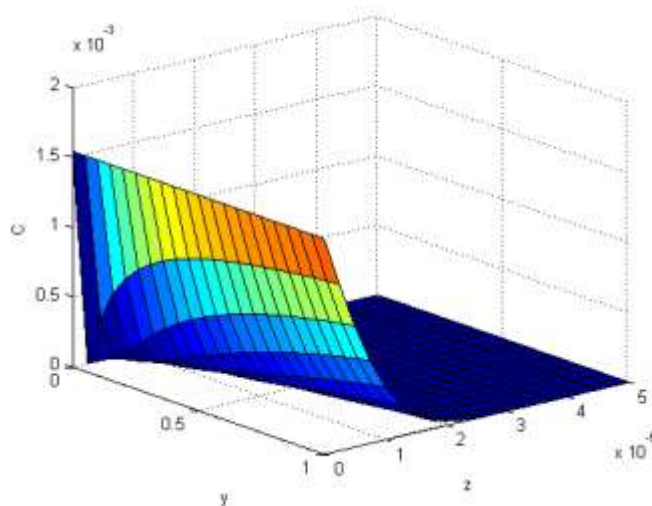
#### ۳.۴. اختلاف محدود؛ رویکرد کرانک نیکلسون

نتایج حاصل از حل عددی توسط رویکرد کرانک نیکلسون در شکل (۶) نشان داده شده است. اما با قرار دادن نتایج حاصل از رویکرد صریح به عنوان حدس اولیه در این روش حل پروفایل غلظتی به صورت دقیق تر پیش بینی شده است که در شکل (۷) نشان داده شده است. در این روش زمان محاسباتی ۰/۰۲۳ ثانیه به دست آمد.





شکل (۶): پروفایل غلظتی به دست آمده توسط روش اختلاف محدود، رویکرد کرانک نیکلسون ( $\Delta y=0.05$  و  $\Delta z=2.5 \times 10^{-6}$ )

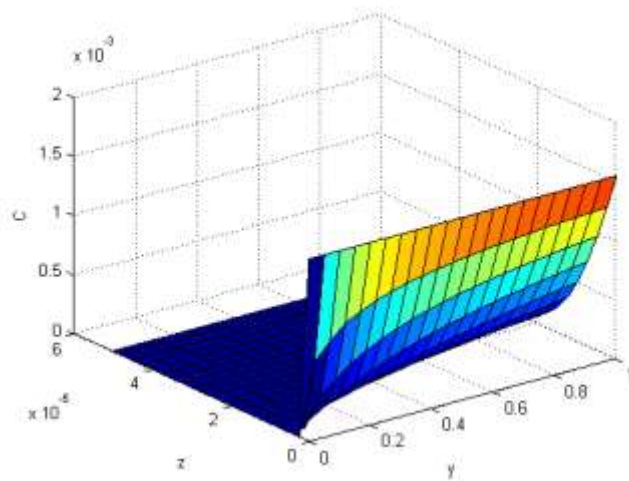


شکل (۷): پروفایل غلظتی به دست آمده توسط روش اختلاف محدود، رویکرد کرانک نیکلسون ( $\Delta y=0.05$  و  $\Delta z=2.5 \times 10^{-6}$ ) با

حدس اولیه نتایج رویکرد صریح

#### ۴.۴. حجم محدود؛ رویکرد صریح

با استفاده از دیدگاه حجم محدود و رویکرد صریح و استفاده از طرح تفاضل مرکزی در گسسته سازی ترم‌های نفوذ، نتایج حاصل از پروفایل غلظتی به دست آمده در شکل (۷) نشان داده شده است. در این روش نیز پروفایل غلظتی به درستی پیش بینی شده است. در این روش زمان محاسباتی ۰/۰۱۵ ثانیه به دست آمد.



شکل (۸): پروفایل غلظتی به دست آمده توسط روش حجم محدود، رویکرد صریح ( $\Delta y=0.05$  و  $\Delta z=2.5 \times 10^{-6}$ )

## ۵. نتایج

در این پژوهش، فرآیند جذب گاز  $TNT$  توسط فیلم مایع ریزان در ستون دیواره مرطوب به صورت عددی بررسی شده است. برای حل عددی معادله حاکم بر فرآیند از دو دیدگاه عددی اختلاف محدود و حجم محدود استفاده شده است. با استفاده از رویکردهای صریح و کرانک نیکلسون در این دیدگاه‌ها به گسسته سازی معادله حاکم پرداخته شده است و نتایج حاصل از حل عددی آنها گزارش شده است. از مقایسه نتایج حاصل از حل تحلیلی و عددی مشاهده شد که تطابق خوبی بین پروفایل‌های غلظتی گزارش شده وجود دارد. از مقایسه نتایج عددی مشاهده شد که حل عددی با دیدگاه حجم محدود دارای زمان محاسباتی کمتر و دقت بیشتر در پیش‌بینی پروفایل غلظتی دارد.

## فهرست علائم

$z, y$	مختصات کارتیزین
$C$	غلظت ( $kmol/m^3$ )
$D$	ضریب نفوذ مولکولی ( $m^2/s$ )
$u$	سرعت ( $m/s$ )
$\delta$	ضخامت فیلم مایع ریزان ( $m$ )
$L$	طول ستون دیواره ( $m$ )

## منابع

- [1]. Assad, M.E.H. and M.J.J.I.j.o.r. Lampinen, *Mathematical modeling of falling liquid film evaporation process*. 2002. 25(7): p. 985-991.
- [2]. Ernest, D., J. Henley, and J.D. Seader, *Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations*. 2011, John Wiley & Sons Inc.
- [3]. Treybal, R.E.J.N.Y., *Mass transfer operations*. 1980.
- [4]. Schiesser, W.E. and G.W. Griffiths, *A compendium of partial differential equation models: method of lines analysis with Matlab*. 2009: Cambridge University Press.
- [5]. Bird, R., W. Stewart, and E. Lightfoot, *Transport Phenomena, Revised 2nd Edition 2 e éd.* 2006, John Wiley & Sons, Inc.
- [6]. Aroon, M.A., M.A.J.C. Khansary, and C. Engineering, *Generalized similarity transformation method applied to partial differential equations (PDEs) in falling film mass transfer*. 2017. 101: p. 73-80.
- [7]. Taylor, S., et al., *Simulated rainfall-driven dissolution of TNT, Tritonal, Comp B and Octol particles*. 2009. 75(8): p. 1074-1081.
- [8]. Mazumder, S., *Numerical methods for partial differential equations: finite difference and finite volume methods*. 2015: Academic Press.

## بکارگیری تئوری فازی جهت اولویت بندی ریسک های آزمایشگاه یک شرکت پتروشیمی

محسن جنانی<sup>۱\*</sup>، عبدالرضا ایروانی<sup>۲</sup>

۱. کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، شرکت پتروشیمی رازی، بندرامام خمینی، خوزستان، ایران.

۲. کارشناسی ارشد مدیریت HSE، شرکت پتروشیمی رازی، بندرامام خمینی، خوزستان، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: mohsenjanani296@gmail.com

### چکیده:

هدف از این پژوهش بررسی مخاطرات احتمالی آزمایشگاه یک شرکت پتروشیمی با استفاده از روش تجزیه و تحلیل حالات شکست و اثرات آن (FMEA) می باشد، پژوهش صورت گرفته از نوع مداخله ای می باشد که در ابتدا به روش FMEA با رویکرد سنتی، عدد اولویت ریسک (RPN) اولیه مشخص شد سپس بدلیل یکسان بودن اعداد اولویت ریسک (RPN) فعالیتهای با ریسک بالا از روش FMEA با رویکرد فازی جهت اولویت بندی و انجام اقدام اصلاحی استفاده گردیده است. در مجموع می توان چنین استنتاج نمود که FMEA روشی مناسب برای ارزیابی مخاطرات کارکنان آزمایشگاه می باشد و در صورت در نظر گرفتن تئوری فازی می توان از تحلیل های تکمیلی جهت اولویت بندی مناسب مخاطرات و مرتفع نمودن آنها با انجام اقدامات اصلاحی بهره برد.

کلمات کلیدی: آزمایشگاه، ارزیابی ریسک، FMEA، عدد اولویت ریسک، منطق فازی.

## Using Fuzzy Theory to Prioritize Laboratory Risks A Petrochemical Company

Mohsen Janani<sup>1\*</sup>, Abdolreza Irvani<sup>2</sup>

1. Master of Chemical Engineering, Razi Petrochemical Company, Bandar-e-Raman Khomeini, Khuzestan, Iran

2. Master of HSE Management, Razi Petrochemical Company, Bandar-e-Raman Khomeini, Khuzestan, Iran

Corresponding author Email address: mohsenjanani296@gmail.com

### ABSTRACT

*The purpose of this research is to investigate the potential hazards of a petrochemical company's lab using the potential hazard analysis and its effects (fmea) technique. The research is an interventional one, initially using an FMEA method with a traditional approach, the priority number of risk (RPN). Then, due to the fact that RPN numbers are identical in high-risk activities, the FMEA method has been used with a fuzzy approach to prioritize and perform corrective action. In sum, it can be concluded that FMEA is a suitable method for assessing the hazards of laboratory staff and In the case of fuzzy theory, additional analysis can be made to prioritize Ben Appropriate corrective measures used by the risks and resolve them.*

**Keywords:** Laboratory, Risk Assessment, FMEA, Risk Priority Number, Fuzzy Logic.

## ۱. مقدمه

آزمایشگاه مکانی برای انجام آزمایش علمی و به ویژه آزمودن مواد شیمیایی است. در آزمایشگاه وسایل و مواد آزمایشگاهی ویژه‌ای قرار داده می‌شود که با آنها می‌توان اندازه‌گیری‌های گوناگون، آزمایش تجربی، تجزیه و تحلیل، تعیین مقدار و کنترل کیفیت و... انجام داد [۱]. بدلیل ماهیت آزمایشگاه‌های کارخانجات صنعتی، امکان مواجهه با عوامل مختلف زیان آور مواد شیمیایی، فیزیکی، مکانیکی، بیولوژیکی و... وجود دارد که آسیب‌های ناشی از این عوامل زیان آور باعث بروز حوادث شغلی فراوانی می‌شود. سیستم‌های ایمنی در زمره مهم‌ترین زیرسیستم‌های صنعتی در مشاغل مخاطره‌آمیز محسوب می‌شوند از این رو توسعه پایدار و حفظ رقابت پذیری شرکت‌های صنعتی در گرو نهادینه سازی مناسب این حوزه اجرایی است [۲]. توسعه، پیشرفت و گسترش فناوریهای بسیار پیچیده و پراهمیت در صنایع مختلف، خصوصاً صنایع فرایندی سبب شده است که فلسفه ایمنی از رویکرد پس از وقوع به رویکرد پیش از وقوع تغییر یابد. رویکرد جدید بر پایه شناسایی و کنترل خطر پیش از وقوع حادثه است. به کارگیری روز افزون این رویکرد جدید و کاهش تعداد حوادث در صنایع شیمیایی نشان دهنده اثرات مثبت این روند در کاهش خسارات می‌باشد [۳]. آنالیز ریسک یکی از بهترین رویکردهای شناخته شده برای جلوگیری از عملکردهای نادرست و حوادث می‌باشد [۴]. ارزیابی ریسک، یک رویکرد سیستماتیک و سازمان یافته به منظور شناسایی خطرات و رتبه بندی آنها برای تصمیم‌گیری، جلوگیری و کاهش خطر و رساندن آن به یک اندازه قابل قبول است [۵]. امروزه روشهای مختلفی برای انجام ارزیابی ریسک وجود دارد. هرچند که اصول ارزیابی ریسک در آنها یکسان است، ولی هر یک از این روشها برای شرایط خاصی مناسب تر می‌باشد [۶]. نحوه انجام مطالعه ارزیابی ریسک و نتایج حاصل از آن در بخش مدیریت ریسک تأثیر مهم و بسزایی بر آرایه مدیریت ریسک ایمنی و بهداشت شغلی خواهد داشت بنابراین انتخاب روش مناسب جهت انجام مطالعات بسیار حائز اهمیت است. یکی از متداولترین روش‌های ارزیابی ریسک (FMEA) (Failur Mode And Effect Analysis) است [۷]. روش تجزیه و تحلیل حالات شکست و اثرات آن یا FMEA تکنیکی بسیار مؤثر برای ردیابی و کاهش خطاست که اولین بار در صنعت هوافضا در سال ۱۹۶۰ معرفی شد [۸، ۹]. این تکنیک به طور گسترده در صنایع مختلف آمریکا، اروپا و ژاپن مطرح شده است بطوریکه نتیجه مطالعه آنودرا بر روی ۱۰۰ فرایند کاری در صنایع مختلف ژاپن حاکی از این می‌باشد که تکنیک FMEA بطور موفقیت آمیزی در بخشهای مختلف صنایع اتومبیل، تولید برق، راهسازی و ساختمان و مخابرات و... استفاده می‌گردد [۱۰]. در این راستا مطالعات مربوط به کاربرد FMEA را می‌توان به دو رویکرد کلی تفکیک نمود: الف- مواردی که ریسک مخاطرات مربوط به ایمنی، بهداشت و محیط زیست مد نظر قرار گرفته است. ب- مطالعاتی که در آنها ایجاد خطا و روشهای اجرای آزمایشات یا فرایندها و متعاقباً ایجاد نتیجه نامناسب مورد توجه قرار گرفته است [۱۱]. مهمترین دستاورد این روش تعیین عناصر آسیب پذیر و همچنین مناطق بحرانی سیستم است [۱۲]. در این پژوهش از روش تجزیه و تحلیل حالات شکست و اثرات آن (FMEA) در حالت فازی برای اولویت بندی و ارزیابی مخاطرات استفاده شده است. بدین منظور ابتدا روش سنتی و سپس روش فازی FMEA تشریح و سپس در ادامه ارزیابی ریسک ایمنی و بهداشت واحد آزمایشگاه یک شرکت پتروشیمی مورد مطالعه قرار گرفته به گونه ای که با اجماع نظرات کارشناسان بر اساس روش دلفی برای

جمع آوری اطلاعات اولیه و با ادغام روش سنتی و فازی در تکنیک FMEA ارزیابی ریسک جهت مرتفع نمودن مخاطرات مورد بررسی قرار می گیرد.

## ۲. مواد و روش ها

### ۱-۲ تشریح ارزیابی ریسک به روش FMEA با رویکرد سنتی

هدف (FMEA) تعیین علت های ایجاد نقص در سیستم ها و ارائه راهکارهایی برای کاهش و یا حذف نقص های شناسایی شده در جهت افزایش قابل اطمینان فرایند می باشد [۱۳]. پس از شناسایی خطرات بالقوه و مستند کردن آنها در مرحله بعد از پارامترهای احتمال وقوع (Occurrence)، شدت اثر (Severity)، و قابلیت کشف یا شناسایی خطر (Detection) جهت تعیین عدد اولویت ریسک (Risk Priority Number) مشخص می گردد. در سال ۱۹۸۸ نیز شرکت خودروی فورد (Ford Engine Company) روش عدد اولویت ریسک (RPN) را برای انجام FMEA پیشنهاد داده است [۱۴]. رتبه بندی هر یک از پارامترها می تواند بر اساس تعداد طبقات، نامگذاری آنها، اهداف و منظور هر طبقه، اصول طبقه بندی و ... متفاوت باشد که در جداول ۱، ۲، ۳ با رویکرد سنتی نشان داده شده است.

جدول ۱- رتبه بندی خطرات برای شدت (Severity)

امتیاز	وضعیت	شرح حالت
۱	جراحی یا صدمه جزئی/بریدگی سطحی/ضرب دیدگی/له شدگی خفیف/اثر زودگذر و موقتی بر سلامت فرد مانند مسمومیت جزئی/بدون آسیب با جراحت (near - misse)	ناچیز
۲	بستری شده در بیمارستان از هفته تا ۱ ماه / سوختگی درجه ۱ / له شدگی / دررفتگی / کوفتگی ضعیف	کم
۳	بستری شدن در بیمارستان تا دو ماه و بیشتر / سوختگی درجه ۲ / شکستگی / بریدگی نیمه عمیق / بیماری هایی که می توانند بیش از سه هفته دوره درمان دارند. (مانند برخی بیماری های پوستی)	نسبتاً کم
۴	بیماریهای شغلی که در دراز مدت آشکار می شود / سوختگی درجه ۳ / از کار افتادگی موقت که با گردش کاری رفع می شود / بریدگی عمیق	متوسط
۵	قطع عضو / از کار افتادگی دائم / بیماریهای غیر قابل درمان که فرد تا پایان عمر درگیر آن بیماری می باشد.	زیاد
۶	مرگ - نقض الزامات قانونی	خیلی زیاد

جدول ۲- رتبه بندی خطرات برای احتمال وقوع (Occurrence)

امتیاز	وضعیت	شرح حالت
۶	خطر یا رویدادی که در هر روز اتفاق افتاده یا می تواند بیافتد.	خیلی زیاد
۵	خطر یا رویدادی که در طول هفته حداقل یکبار اتفاق افتاده یا می تواند بیافتد.	زیاد
۴	خطر یا رویدادی که در طول یک هفته تا یک ماه حداقل یکبار افتاده یا می تواند بیافتد.	متوسط
۳	خطر یا رویدادی که در طول یک ماه تا ۶ ماه حداقل یکبار اتفاق افتاده یا می تواند بیافتد.	نسبتاً کم
۲	خطر یا رویدادی که در طول ۶ ماه تا یکسال یکبار اتفاق افتاده یا می تواند بیافتد.	کم
۱	خطر یا رویدادی که در طول چند سال یکبار اتفاق افتاده یا می تواند بیافتد.	ناچیز

جدول ۳- رتبه بندی خطرات برای کشف و یا تشخیص (Detection)

امتیاز	وضعیت	شرح حالت
۱	تقریباً به طور حتمی با کنترل های موجود خطر شناسایی و آشکار می شود.	ناچیز
۲	احتمال زیادی وجود دارد که با کنترل های موجود خطر شناسایی و آشکار شود.	کم
۳	در نیمی از موارد محتمل است که با کنترل های موجود خطر شناسایی و آشکار شود.	نسبتاً کم
۴	احتمال کمی وجود دارد که با کنترل های موجود خطر شناسایی و آشکار شود.	متوسط
۵	احتمال ناچیزی وجود دارد که با کنترل های موجود خطر شناسایی و آشکار شود.	زیاد
۶	هیچ کنترلی وجود ندارد و یا در صورت وجود قادر به کشف خطر بالقوه نیست.	خیلی زیاد

روش امتیاز دهی RPN بر این اساس است که اعداد با اولویت ریسک بالاتر، جهت آنالیز و تخصیص منابع با هدف بهبود، مقدم می باشند و مدیریت شرکت بایستی روی حالات خطاهایی کار کند که RPN های بالاتری دارند، RPN از ضرب سه فاکتور شدت اثر (S)، احتمال وقوع (O)، قابلیت کشف و یا تشخیص بدست می آید [۱۵]. که در رابطه ۱ نشان داده شده است:

$$RISK = S \times O \times D$$

رابطه (۱)

بطور کلی حساسیت ارزیابی ریسک در FMEA به واسطه عدد اولویت ریسک (RPN) می باشد [۱۶]. عدد اولویت ریسک RPN به عنوان شاخصی برای طبقه بندی خطاها و انجام اقدام اصلاحی و پیشگیرانه محاسبه می شود [۱۷]. پس از بدست آوردن اولویت ها (RPN) حد اطمینان یا شاخص ریسک RPN تعیین می گردد، تعیین حد اطمینان یا شاخص ریسک RPN بستگی به منطق، تجربه و شرایط سیستم دارد [۱۸]. این معیار شاخصی برای جداسازی ریسکهای قابل قبول و غیر قابل قبول می باشد. خطایی که عدد RPN آن بالاتر از معیار ریسک باشد ریسک غیر قابل قبول بوده و می بایست اقدامات پیشنهادی جهت کاهش خطر صورت پذیرد و خطایی که RPN آن پایین تر از معیار ریسک باشد ریسک قابل قبول می نامند. واقعیت این است که حتی با رعایت کلیه مقررات ایمنی و بهداشتی ممکن است بخشی از ریسک بعضی از خطرات باقی بماند که بایستی پذیرفته شوند مقدار ریسک قابل قبول یا غیر قابل قبول یک بحث مدیریتی بوده که خروجی این بحث تحت تأثیر ورودی های مختلفی است که یکی از آنها بحث هزینه هاست [۱۹]. در تحقیق فوق بعد از انجام مطالعاتی در ارتباط با وضعیت سرمایه، نیروی انسانی، میزان تخصصی بودن مشاغل، بررسی عوامل سازمانی، بررسی نرخ حوادث در زمانهای گذشته و تأثیر آن بر سازمان، سطح بندی ریسک تعیین گردید به گونه ای که عدد اولویت ریسک (RPN) کمتر از ۳۰ بعنوان ریسک قابل قبول و عدد اولویت ریسک (RPN) بیشتر از آن به عنوان ریسک غیر قابل قبول تعریف شد. که در این پژوهش علاوه بر خطاهایی که (RPN) بالا دارند به فعالیتهایی که دارای الزامات قانونی با RPN پایین می باشند نیز توجه شده است. این روش یکی از پر کاربردترین تکنیکها برای تحلیل ریسک و پیش بینی اثرات آن بر اهداف ریسک



می باشد. [۲۰]. رویکرد FMEA سنتی به دلیل روشی که برای محاسبه شاخص عدد اولویت ریسک دارد همواره مورد انتقاد محققان بوده است [۲۱]. برخی از این استدلالها عبارتند از: ارزیابی RPN کلیه نیازهای سنجش را برآورده نمی نماید؛ درجه رجحان ریسک به روش مرسوم، در احتساب اهمیت نسبی میان شدت، احتمال وقوع و احتمال کشف مسامحه می نماید؛ درجه رجحان به روش مرسوم، توان تبیین میزان اثربخشی شاخص های صحیح را ندارد؛ دلیل استفاده از حاصل ضرب و عدم استفاده از عملگرای دیگر مشهود نمی باشد [۲۲]. جهت ترفیع ضعفهای مذکور در تحقیقی در سال ۱۹۹۵ برای نخستین بار FMEA سنتی با منطق فازی ترکیب شد [۲۳]. برای تشریح روش استفاده شده در این مقاله ابتدا باید مراحل پیاده سازی منطق فازی بیان شود.

## ۲-۲ منطق فازی

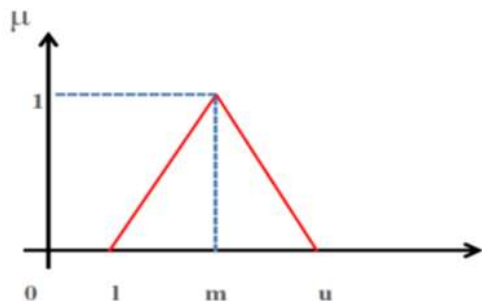
نظریه مجموعه های فازی در سال ۱۹۶۵ توسط پرفسور لطفی عسگرزاده معرفی شد [۲۴]. نظریه تئوری فازی می تواند بسیاری از مفاهیم و متغیرهایی که مشخص و مبهم هستند را صورت بندی ریاضی کرده و زمینه را برای استدلال و تصمیم گیری در شرایط عدم اطمینان فراهم آورد [۲۵]. این روش برای مواجه شدن با متغیرهای زبانی است که قیدهایی نظیر خیلی، نسبتاً، نه و... را معرفی می کند. منطق فازی به کلماتی نظیر غیر دقیق و مبهم به عنوان پایه ای برای تحلیلالات و اقدامات کنترلی به کار می رود (کتاب منطق فاز- ساجده امیر احمدی) انواع مختلفی از توابع عضویت فازی وجود دارد که می توان به توابع عضویت مثلثی، دوزنقه ای، زنگوله ای و گوسین اشاره کرد [۲۷]. به منظور تسهیل در محاسبات فازی، اعداد فازی مثلثی به نمایندگی از متغیر زبانی در این مطالعه ترجیح داده شده است.

### ۲-۲-۱ اعداد فازی مثلثی

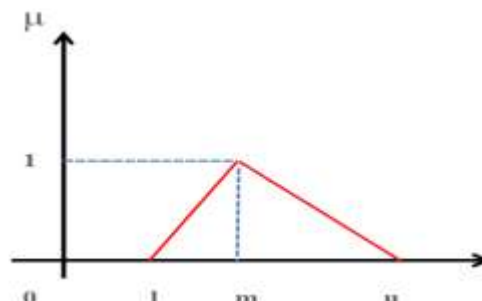
عدد فازی مثلثی یکی از انواع اعداد فازی می باشد که با سه عدد  $l$ ،  $m$  و  $u$  به شکل  $F = (l, m, u)$  نشان داده می شود و در آن  $u$  بیشینه مقداری است که عدد فازی می تواند انتخاب کند، کران پایین با  $l$  نشان داده می شود و کمینه مقداری است که عدد فازی  $F$  می تواند انتخاب کند و  $m$  محتمل ترین مقدار برای آن عدد می باشد [۲۸]. یک عدد فازی مثلثی که با  $(\mu_F = l, m, u)$  نشان داده می شود دارای تابع عضویت رابطه ۲ می باشد [۲۹].

$$\mu_F(x) = \begin{cases} 0, & x < l \\ x - l / m - l, & l \leq x \leq m \\ u - x / u - m, & m \leq x \leq u \\ 0, & x > u \end{cases} \quad \text{رابطه (۲)}$$

عدد فازی مثلثی نامتقارن و متقارن با تابع عضویت بالا در شکل های ۱ و ۲ نشان داده شده است [۳۰].



شکل ۲- نمودار اعداد فازی مثلثی متقارن



شکل ۱- نمودار اعداد فازی مثلثی نامتقارن

### ۲-۲-۲ متغیرهای زبانی

متغیر فازی متغیری است که مقادیرش کلمات یا جملات یک زبان طبیعی و یا مصنوعی باشد، مثلاً سن یک فرد را در نظر بگیرید، اگر مقادیری را که سن اختیار می کند با کلماتی نظیر نونهال، نوجوان، جوان، مسن و پیر نشان دهیم، متغیر سن متغیر زبانی است [۳۱]. تئوری مجموعه های فازی سعی در ایجاد نزدیکی بیشتری بین دقت ریاضیات کلاسیک و نیز ابهام کلی متغیرهای زبانی در دنیای واقعی دارد. این ویژگی منطق فازی، زمینه مناسب برای استدلال، استنتاج و کنترل تصمیم گیری در شرایط عدم اطمینان را فراهم آورده است [۳۲]. توابع عضویت نقش محوری در تئوری مجموعه فازی ایفا می نمایند، در کاربرد مجموعه های فازی بایستی توابع عضویت به طریقی ساخته شوند که بخوبی گویای معانی واژه های زبانی مربوطه باشند که این معانی بستگی تام به زمینه کاربردی آن دارد [۳۳]. توابع عضویت مربوط به واژگان زبانی برای رتبه بندی هر یک از پارامترهای احتمال وقوع (O)، شدت اثر (S) و قابلیت کشف یا شناسایی خطر (D) جهت تعیین عدد اولویت ریسک (RPN) که براساس تکنیک دلفی محاسبه گردیده، در جداول ۵، ۴، ۵، نشان داده شده است که برای انتقال تدریجی یک واژگان زبانی به دیگری، تابع عضویت مثلثی انتخاب شده است.

جدول ۴- رتبه بندی خطرات برای شدت (Severity)

امتیاز	وضعیت	شرح حالت
(۱،۱،۲)	جراحی یا صدمه جزئی/بریدگی سطحی/ضرب دیدگی/له شدگی خفیف/اثر زودگذر و موقتی بر سلامت فرد مانند مسمومیت جزئی/بدون آسیب با جراحی (near - misse)	ناچیز
(۱،۲،۳)	بستری شده در بیمارستان از هفته تا ۱ ماه / سوختگی درجه ۱ / له شدگی / در رفتگی / کوفتگی ضعیف	کم
(۳،۴،۵)	بستری شدن در بیمارستان تا دو ماه و بیشتر / سوختگی درجه ۲ / شکستگی / بریدگی نیمه عمیق/بیماری هایی که می توانند بیش از سه هفته دوره درمان دارند.(مانند برخی بیماری های پوستی)	نسبتاً کم
(۵،۶،۷)	بیماریهای شغلی که در دراز مدت آشکار می شود / سوختگی درجه ۳ / از کار افتادگی موقت که با گردش کاری رفع می شود/ بریدگی عمیق	متوسط
(۶،۷،۸)	قطع عضو / از کار افتادگی دائم/بیماریهای غیر قابل درمان که فرد تا پایان عمر درگیر آن بیماری می باشد.	زیاد
(۷،۸،۸)	مرگ -تقاض الزامات قانونی	خیلی زیاد

جدول ۵- رتبه بندی خطرات برای احتمال وقوع (Occurrence)

شرح حالت	وضعیت	امتیاز
ناچیز	خطر یا رویدادی که در طول چند سال یکبار اتفاق افتاده یا می تواند بیافتد.	(۰,۱,۲)
کم	خطر یا رویدادی که در طول ۶ ماه تا یکسال یکبار اتفاق افتاده یا می تواند بیافتد.	(۲,۳,۴)
نسبتاً کم	خطر یا رویدادی که در طول یک ماه تا ۶ ماه حداقل یکبار اتفاق افتاده یا می تواند بیافتد.	(۴,۵,۶)
متوسط	خطر یا رویدادی که در طول یک هفته تا یک ماه حداقل یکبار افتاده یا می تواند بیافتد.	(۵,۶,۷)
زیاد	خطر یا رویدادی که در طول هفته حداقل یکبار اتفاق افتاده یا می تواند بیافتد.	(۶,۷,۸)
خیلی زیاد	خطر یا رویدادی که در هر روز اتفاق افتاده یا می تواند بیافتد.	(۷,۸,۸)

جدول ۶- رتبه بندی خطرات برای کشف و یا تشخیص (Detection)

شرح حالت	وضعیت	امتیاز
ناچیز	تقریباً به طور حتمی با کنترل های موجود خطر شناسایی و آشکار می شود.	(۱,۱,۲)
کم	احتمال زیادی وجود دارد که با کنترل های موجود خطر شناسایی و آشکار شود.	(۱,۲,۳)
نسبتاً کم	در نیمی از موارد محتمل است که با کنترل های موجود خطر شناسایی و آشکار شود.	(۲,۳,۴)
متوسط	احتمال کمی وجود دارد که با کنترل های موجود خطر شناسایی و آشکار شود.	(۳,۴,۵)
زیاد	احتمال ناچیزی وجود دارد که با کنترل های موجود خطر شناسایی و آشکار شود.	(۴,۵,۶)
خیلی زیاد	هیچ کنترلی وجود ندارد و یا در صورت وجود قادر به کشف خطر بالقوه نیست.	(۵,۶,۷)

### ۲-۲-۳ جمع و ضرب اعداد فازی

جهت جمع دو یا چند عدد فازی کافی است درایه های نظیر به نظیر (u,m,l) با یکدیگر جمع شوند [۳۴].

$$F_1 + F_2 = (l_1 + l_2, u_1 + u_2, m_1 + m_2) \quad \text{رابطه (۳)}$$

جهت ضرب یک عدد در عدد فازی از فرمول زیر استفاده می شود:

$$k \times F = (kl, km, ku) \quad \text{رابطه (۴)}$$

### ۲-۲-۴ غیر فازی سازی اعداد فازی

روشهای مختلفی جهت تبدیل اعداد فازی به غیر فازی وجود دارد در این مقاله از فرمول ذیل جهت تبدیل اعداد فازی به

اعداد قطعی استفاده شده است [۳۴].

$$v = \frac{(l + 2m + u)}{4} \quad \text{رابطه (۵)}$$

## ۳-۲ یافته ها

مطالعه حاضر، یک مطالعه مقطعی و کاربردی است که به منظور ارزیابی ریسک ایمنی و بهداشت بر اساس استاندارد OHSAS 18001 در آزمایشگاه یکی از شرکتهای پتروشیمی توسط تیم ارزیابی صورت گرفته است. در راستای ارزیابی ریسک جامع همه فعالیتهای آزمایشگاه مورد بررسی قرار گرفتند. در گام بعدی خطرات بالقوه موجود مرتبط با فعالیتهای اجرایی به کمک روش تجزیه و تحلیل حالات شکست و اثرات آن (FMEA) شناسایی و تعیین شد که به منظور جمع آوری اطلاعات از طریق مشاهده مستقیم بصورت مکرر، مصاحبه فردی با کارکنان، بررسی گزارشات حوادث و رویدادهای شغلی و چک لیست های موجود استفاده شده است. بدیهی است با توجه به اهمیت شناسایی کلیه مخاطرات و لزوم تمیز نمودن مخاطرات تأثیرگذار و مهم با مخاطرات جزئی جهت حسن انجام مطالعه مذکور از ثبت کلیه مخاطرات در این پژوهش صرف نظر گردیده است. مهمترین دلایل بروز بالفعل شدن مخاطرات شناسایی شده عبارت بودند از:

- ✓ بی دقتی و خطای بعضی از نفرات اجرایی (عدم رعایت ملاحظات ایمنی)
- ✓ عدم رعایت اصول ارگونومیک
- ✓ معیوب بودن تجهیزات تهویه (فن و هودهای آزمایشگاهی)
- ✓ معیوب بودن تجهیزات و اتصالات آزمایشگاهی
- ✓ ماهیت و طراحی فرایند
- ✓ عمل نمودن شیرهای اطمینان و ولوهای ایمنی هنگام نمونه برداری از واحد بهره برداری
- ✓ نشت مواد شیمیایی مایع در محیط بدلیل سرریز شدن مواد نگهدارنده در مخزن

پس از شناسایی مخاطرات، پارامترهای تأثیرگذار در روند ارزیابی ریسک متناسب با جداول ۱ و ۲ و ۳ برای هر فعالیت جهت بدست آوردن عدد اولویت ریسک رتبه بندی و در نهایت جهت مشخص نمودن اولویت ها برای اصلاح سیستم سطح بندی گردید که در جدول ۷ نشان داده شده است.

جدول ۷ - سطح بندی مخاطرات فعالیت ها

شماره خطر	فعالیت	خطر	شرح پیامد	شدت (S)	احتمال (O)	قابلیت کشف (D)	RPN	سطح
۱	نمونه گیری از واحدهای بهره برداری	نشت گاز	بیماریهای شغلی که در درازمدت آشکار می شود	۴	۲	۳	۲۴	۴
۲	" "	SO2/NH3	" "	۴	۲	۲	۱۶	۷
۳	" "	گاز داغ	سوختگی - درجه ۳	۴	۳	۳	۳۶	۲
۴	" "	سرو صدا	بیماری شغلی که در درازمدت آشکار می شود	۴	۴	۲	۳۲	۱
۵	" "	سطوح لغزنده	مصدمیت - جراحت	۳	۳	۲	۱۸	۶
۶	" "	موانع باگیر	کوفتگی ضعیف - در رفتگی	۲	۲	۴	۱۶	۷
۷	" "	حمل بار	مصدمیت - بیماریهای شغلی که در درازمدت آشکار می شود	۳	۳	۲	۱۸	۶
۸	انجام آزمایشات شیمیایی	مواد خورنده	عوارض پوستی - سوختگی درجه ۲	۳	۳	۳	۲۷	۳
۹	" "	گازها و بخارات مواد شیمیایی	عوارض پوستی و تنفسی	۴	۳	۲	۲۴	۱
۱۲	" "	ایستادن مداوم	بیماریهای شغلی که در درازمدت آشکار می شود	۳	۲	۳	۱۸	۶
۱۳	" "	شکستن اجسام	بریدگی تیمه عمیق	۳	۲	۲	۱۲	۹
۱۴	" "	شعله	سوختگی درجه ۲	۳	۴	۲	۲۴	۱
۱۵	" "	نشت گاز سمی	مرگ - عوارض تنفسی	۷	۱	۲	۱۴	۸
۱۶	" "	گرما	سوختگی درجه ۱	۲	۲	۲	۸	۱۰
۱۷	" "	سیلندر تحت فشار	مصدمیت - مرگ	۷	۱	۳	۲۱	۵
۱۸	" "	سطوح داغ	سوختگی درجه ۲	۳	۲	۳	۱۸	۶
۱۹	فعالیت در آزمایشگاه	هوای نامناسب محیط آزمایشگاهی	عوارض تنفسی	۳	۲	۲	۱۲	۹
۲۰	فعالیت در معرض نور خورشید	اشعه غیر یونیزان	عوارض پوستی و چشمی و ...	۲	۲	۲	۸	۱۰
۲۱	جابجایی مواد، اشیاء یا بالاتر	احتمال سقوط اشیاء	مصدمیت - مرگ	۷	۱	۲	۱۴	۸
۲۲	ثبت نتایج و قالبیز کردن آنها	گاز با کلمبیوتر	بیماریهای شغلی که در درازمدت آشکار می شود	۴	۲	۳	۲۴	۴
۲۳	ثبت نتایج و قالبیز کردن آنها	نشستن مداوم	بیماریهای شغلی که در درازمدت آشکار می شود	۴	۱	۲	۸	۱۰
۲۴	فعالیت در کنار تجهیزات و دستگاههای گرم	استرس گرمایی	گرفتگی عضلانی، کرامپ عضلانی، خستگی	۴	۲	۳	۲۴	۴

همانگونه که مشاهده می گردد شناسه خطرهای ۳، ۱۴، ۹، ۴ دارای بیشترین عدد اولویت ریسک (RPN) و دارای ریسک غیر قابل قبول می باشند، لذا می بایست جهت اصلاح و کاهش مخاطرات این فعالیتها اقدام مناسبی اتخاذ گردد همان طور که مشاهده می شود شناسه خطرهای ۴، ۹، ۴ دارای RPN های برابر معادل ۴۸ با سطح اولویت ۱ می باشند که جهت اولویت بندی صحیح نیاز است تصمیم مناسبی اتخاذ گردد، برای رفع این مشکل با استفاده از جدول های ۵، ۴ و ۶ این بار پارامترها به روش فازی برای موارد ۴، ۹، ۴ مشخص می گردد، سپس عدد اولویت فازی (Fuzzy RPN) ها را برای هر شناسه خطر محاسبه و در نهایت برای اولویت بندی مخاطرات فازی زدایی می گردد، در جدول ۸ نشان داده شده است.

جدول ۸- رتبه بندی سطح ریسک فعالیت ها بر اساس منطق فازی

رتبه بندی سطح ریسک	مجموعه فازی سازی اعداد فازی	FRPN	قابلیت کشف (D)	احتمال (O)	شدت (S)	شرح پیامد	خطر	فعالیت	شماره خطر
۳	۱۱۵۵	(۵۰،۱۰۸،۱۹۶)	(۲،۳،۴)	(۵،۶،۷)	(۵،۶،۷)	بیماری شغلی که در درازمدت آشکار می شود.	مروصا	نمونه گیری از واحدهای بهره برداری	۴
۲	۱۱۷۵	(۶۰،۱۲۰،۲۱۰)	(۳،۴،۵)	(۴،۵،۶)	(۵،۶،۷)	عوارض پوستی و تنفسی	گازها و بخارات مواد شیمیایی	انجام آزمایشات شیمیایی	۹
۱	۱۵۱	(۴۵،۹۶،۱۷۵)	(۳،۴،۵)	(۵،۶،۷)	(۳،۴،۵)	سوختگی درجه ۲	تعلله	" "	۱۴

### ۳. بحث و نتیجه گیری

فرایند مدیریت ریسک نیاز به استفاده از روش های منطقی، نظام مند و استاندارد ارزیابی ریسک دارد تا مبنای قابل اتکا برای برنامه ریزی و تصمیم سازی در خصوص پذیرش ریسک واحدهای صنعتی باشد. [۳۵]. روش FMEA یکی از روشهای پر کاربرد در ارزیابی و مدیریت ریسک می باشد [۳۶]. مطالعات متعددی گواه بر محدودیتهای روش FMEA سنتی در ارزیابی و اولویت بندی ریسک می باشد [۳۷-۳۹]. بدین منظور، در این مطالعه جهت برطرف نمودن محدودیتهای روش FMEA در ارزیابی و اولویت حالت های شکست، از تئوری فازی استفاده گردید، جهت حذف مشکل یکسان بودن وزن های مربوط به ریسک فاکتورها در روش سنتی و عدم قطعیت موجود در داده ها (نظرات متخصصین) از توابع عضویت فازی مثلثی استفاده گردید. در این مطالعه روشی پیشنهاد داده شد تا بتواند مشکلات موجود در FMEA سنتی را مرتفع نموده و یک اولویت بندی مناسب را برای ریسک ها ارائه نماید. نتایج این مطالعه نشان داد روش پیشنهادی توانایی اولویت بندی ریسک ها و حذف محدودیتهای ذکر شده در روش سنتی را دارا می باشد.

### ۴. منابع

- [۱]. دهدشتی، ع، حافظی، ر. (۱۳۹۴)، "ارزیابی ریسک بهداشت، ایمنی و محیط زیست در آزمایشگاه دانشگاه: مطالعه موردی" دو ماهنامه سلامت کار در ایران، دوره ۱۲، شماره ۱، فروردین و اردیبهشت، ۶۶-۷۶.
- [۲]. اصغری زاده، ع، قاسمی، ا، جعفرزاده، م، بهروز، م. (۱۳۹۲)، "تبیین سیستم مطلوب مدیریت ایمنی"، مطالعات مدیریت راهبردی، شماره ۱۳، بهار، ۴۱-۱۵.
- [۳]. جعفری، م، زارعی، ا، درمحمدی، ع. (۱۳۹۲)، "ارائه روشی برای مدل سازی پیامد و ارزیابی کمی ریسک حریق و انفجار در صنایع فرایندی (مطالعه موردی: فرایند تولید هیدروژن) فصلنامه بهداشت و ایمنی کار، جلد ۳، شماره ۱، بهار، ۵۵-۶۹.

- [4]. Mili A, Siadat A. (2008), "Dynamic management of detected factory events and estimated risks using FMECA", *Method Phys Proc*; (5), pp1204-9.
- [5]. Henselwood F, Phillips G. (2006), "Amatrix-based risk assessment approach for addressing linear hazards such as pipelines", *J of Loss Preve in the Pros Indus*; 19(1), pp 433-41.
- [6]. Anthonie L. (2008), "Failure mode and effect analysis in healthcare: Proactive risk reduction", 2nd ed. USA: Joint Commission Resources Inc;. pp 2-26.
- [7]. Ghanjal A, Sedaghat A, Motaqhey M, Dellavari A, Tavakoli R. (2008), "Risk management and assessment of field emergency center using FMEA method", *J Mil Med*, 10(3), pp 167-74.
- [8]. Chiozza ML & Ponzetti C. (2009), "FMEA: A model for reducing medical errors", *Clinical Chemistry*; 404(1), pp 75-8.
- [9]. Morelli P, Vinci A, Galetto L, Magon G, Maniaci V & Banfi G. (2007), "FMECA methodology applied to two pathways in an orthopaedic hospital in Milan", *Journal of Preventive Medicine and Hygiene*; 48(2), pp 54-9.
- [10]. Attar Jannesar Nobari F, Tofighi Sh, Hafezimoghadam P, Maleki MR, Goharinezhad S. (2010), "Risk assessment of processes of Rasoule Akram Emergency Department by the failure mode and effects analysis (FMEA) methodology", *Hakim Research Journal*.; 13(3), pp165-76.
- [۱۱]. پور رنگ، ن، اسماعیلی، ف، رنجبریان، م. (۱۳۹۶)، "به کارگیری روش تجزیه و تحلیل عوامل شکست در ارزیابی مخاطرات آزمایشگاه‌های یک پژوهشکده"، *مجله ارتقای ایمنی و پیشگیری از مصدومیت ها*، دوره ۵، شماره ۲، تابستان، ۱۰۸-۹۷.
- [12]. Hojatnejad A, Mortazavi S, Khavanin A. (2008), "LPG Storage Spheres Risk Assessment with FMEA and ETBA Methods", *Behbood Journal*; 12(2), pp180-9.
- [13]. Pentti H, Atte H. . (2002), "Failure mode and effects analysis of software-based automation systems", *STUK-Y TO-TR-19 0*, August.(2), pp1-36.
- [۱۴]. علی محمدی، ا، میرزایی، ف. (۱۳۹۳) "شناسایی و ارزیابی مخاطرات کوره کارخانه سیمان با استفاده از رویکرد RPN و ماتریس بحرانی آنالیز"، *مجله علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی ایلام*، دوره ۲۲، شماره ۱، فروردین، ۱۰۱-۹۲.

- [۱۵]. ابراهیم زاده، م، حلوانی، غ، مرتضوی، م، سلطانی گرد فرامرزی، ر. (۱۳۹۰)، "ارزیابی خطرات بالقوه پالایشگاه شیراز با روش تجزیه و تحلیل حالات خطر (FMEA) و اثرات ناشی از آن". فصلنامه علمی تخصصی طب کار، دوره سوم، شماره دوم، ۱۶-۲۳.
- [16]. Liu HC, You JX, You XY, Shan MM. (2015), "A novel approach for failure mode and effects analysis using combination weighting and fuzzy VIKOR method", Applied Soft Computing. (28), pp579-88.
- [۱۷]. کلاهدوزی، م، حلوانی، غ. (۱۳۹۵)، "بررسی ارتباط بین اقدامات کنترلی اولویت بندی شده و کاهش سطح ریسک در یکی از کارخانه های روغن خوراکی تهران"، فصلنامه علمی تخصصی طب کار، دوره ۸، شماره ۴، زمستان، ۵۷-۴۷.
- [۱۸]. سودانی، ع، رضایی سولگانی، ی. (۱۳۹۶)، "بررسی تکنیک ارزیابی ریسک تجزیه و تحلیل حالات خطا و اثرات ناشی از آن FMEA"، دومین همایش ملی دانش و فناوری علوم کشاورزی، منابع طبیعی و محیط زیست ایران.
- [۱۹]. قنبری، ن، منصوری، ع، نظری، س، عالیقدری، م، درویشی، ر. (۱۳۹۲)، "آنالیز حالات شکست و اثرات آن (FMEA) در خطوط لوله انتقال نفت و گاز"، همایش ملی HSE با رویکرد بالادستی صنایع نفت و گاز، دانشکده نفت، آبادان، آذرماه.
- [20]. K. Rezaie, M. S. Amalnik, A. Gereie, B. Ostadi and M. Shakhseniaee, "Using extended Monte Carlo simulation method for the improvement of risk management: Consideration of relationships between uncertainties," Applied Mathematics and Computation, vol. 190( 2), pp. 1492-1501.
- [21]. Kumru, M. and P.Y. Kumru. (2013), "Fuzzy FMEA application to improve purchasing process in a public hospital", Appl Soft Comput. Vol. 13(1), PP. 721-733.
- [۲۲]. میر فخرالدینی، ح، پورحمیدی، مد، میرفخرالدینی، ف. (۱۳۹۱)، "رتبه بندی حالات بالقوه زیان آور با استفاده از تحلیل خوشه های فازی (مطالعه موردی: واحد فولاد سازی شرکت فولاد آلیاژی ایران)" فصلنامه علمی-پژوهشی مطالعات مدیریت صنعتی سال دهم، شماره ۲۷، زمستان، ۸۷-۶۳.
- [23]. Vincent, C., et al (2004), "Systems approaches to surgical quality and safety: from concept to measurement", Ann Surg. Vol. 239( 4), PP. 475-82.
- [۲۴]. صادقی، ح، عصارى، ع، شقاقى شهرى، و. (۱۳۸۹)، "اندازه فساد مالی در ایران با استفاده از منطق فازی (رویکرد اقتصادی)" پژوهشنامه اقتصادی، سال دهم، شماره چهارم، زمستان، ۱۷۴-۱۳۹.



[۲۵]. نوین، وحید، گیوه چی، سعید، هویدی، حسن. (۱۳۹۳). "استفاده از منطق فازی برای ریسک حوادث شغلی" دومین کنفرانس ملی مدیریت بحران و HSE در شریان های حیاتی، صنایع و مدیریت شهری، دانشگاه تهران، دی ماه.

[۲۶]. امیراحمدی، س. (۱۳۹۱). "منطق فازی"، انتشارات ارگ، چاپ اول.

[27]. Maisa Mendonc, a Silva, Ana Paula Henriques de Gusmão ,Thiago Poleta,Lúcio Camara e Silva, Ana Paula Cabral Seixas Costa School(2014), "A multidimensional approach to information security riskmanagement using FMEA and fuzzy theory International", Journal of Information Management (34):pp733-740

[۲۸]. شوندی، ح. (۱۳۹۴). "نظریه مجموعه های فازی و کاربردهای آن در مهندسی صنایع و مدیریت، تهران، انتشارات گسترش علوم پایه؛ چاپ پنجم.

[۲۹]. جلیلی، ل، رنجبر، ع، صادقی خمایی، م. (۱۳۹۶). "بکارگیری روش تصمیم گیری چند معیاره با رویکرد محاسبات فازی جهت ارتقا کارایی فنی و اقتصادی طرح های تأمین برق متقاضیان بیش از ۲۵۰ کیلو وات"، بیست و دومین کنفرانس شبکه های توزیع نیروی برق، فروردین، سمنان.

[۳۰]. نصرتی ناهوک، ح، افتخاری، م. (۱۳۹۲). "یک روش جدید برای انتخاب ویژگی مبتنی بر منطق فازی" سیستم های هوشمند در مهندسی برق، سال چهارم، شماره اول، بهار، ۷۱-۸۳.

[۳۱]. آذر، ع، فرجی، ح. (۱۳۸۶). "علم مدیریت فازی"، انتشارات موسسه کتاب مهربان نشر، چاپ سوم.

[۳۲]. طاهری، سارا (۱۳۸۷). "آشنایی با نظریه مجموعه های فازی"، انتشارات جهاد دانشگاهی، چاپ دوم.

[۳۳]. فاضل زرنیدی، محمد حسین. (۱۳۹۳). "تئوری مجموعه های فازی (اصول و کارکردها)"، انتشارات دانشگاه صنعتی امیر کبیر، چاپ دوم.

[۳۴]. خجیر، ف، حرمتی، ع، محمدی، ر. (۱۳۹۶). "به کارگیری تئوری فازی جهت محاسبه کمی و اولویت بندی ریسک ها در تعیین حق بیمه منصفانه در سایت پتروشیمی"، بیست و چهارمین همایش ملی بیمه و توسعه، پژوهشکده بیمه، تهران.

[۳۵]. لطف اله زاده، امیری لواسانی، م، دهقانی، ع. (۱۳۹۵). "ارزیابی ریسک و تعیین نرخ بیمه به روش FMEA - مطالعه موردی کارخانه سیمان"، مجله سلامت محیط و کار، سال دوم، شماره چهارم، زمستان، ۳۱۲-۳۲۲.

[۳۶]. امیدوار، م، نیرومند، ف. (۱۳۹۶). "ارزیابی ریسک با استفاده از روش FMEA مبتنی بر اصول تصمیم گیری چند معیاره (MCDM)، منطق فازی و تئوری خاکستری-مطالعه موردی جرثقیل های سقفی"، فصلنامه بهداشت و ایمنی کار، جلد ۷، شماره ۱، بهار، ۶۳-۷۶.

- [37]. Liu H-C, Liu L, Liu N. (2013), "Risk evaluation approaches in failure mode and effects analysis: A literature review", Expert systems with applications; 40(2): pp828-38.
- [38]. Chanamool N, Naenna T. (2016), "Fuzzy FMEA application to improve decision-making process in an emergency department", Applied Soft Computing. (43) : pp441-53.
- [39]. Zhang X, Jin F, Liu P. (2013), "A grey relational projection method for multi-attribute decision making based on intuitionistic trapezoidal fuzzy number", Applied Mathematical Modelling; 37(5): pp3467-77.

## مطالعه و بررسی فناوری های تصفیه بیوگاز با توجه به ناخالصی ها و کاربرد آن

لیلا یوسفی<sup>\*۱</sup>

۱. استادیار گروه شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد اسلامشهر، تهران، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: L\_usefi@iaau.ac.ir

### چکیده:

بیوگاز بعنوان گاز زیستی یکی از منابع تجدید پذیر و غیر فسیلی گازی محسوب می شود. بیوگاز نه تنها شامل متان دی اکسید کربن و آب بلکه ممکن است حاوی ترکیبات دیگر مثل سولفید هیدروژن آمونیاک سیلوکسان ها و... در مقادیر کم باشد. این ناخالصی ها ممکن است تجهیزات کاربردی بیوگاز را در اثر خوردگی و پوشش مکانیکی تحت تاثیر قرار دهد همچنین ممکن است منجر به انتشارات گازهای گلخانه ای ناخواسته شود. بسته به اینکه چگونه بیوگاز مصرف می شود اغلب به بعضی از روش ها و فناوری های تصفیه برای کاهش ناخالصی های نیاز است. تاثیرات ناشی از ناخالصی های مختلف در حین مصرف بیوگاز و فناوری های لازم برای کاهش غلظت های آنها در این مقاله مورد مطالعه و بررسی قرار می گیرد.

کلمات کلیدی: بیوگاز، هضم بیهوازی، فناوریهای تصفیه بیوگاز، ناخالصی های بیوگاز، کاربرد بیوگاز، استانداردهای کیفی، ویژگیهای بیوگاز، تولید گرما و برق، سوخت حمل و نقل، سوخت شبکه گازی.

## Study and Investigation of Biogas Purification Technologies With Respect To Impurities and Its Application

Leila Yousefi<sup>1\*</sup>

1. Assistant Professor of Chemical Department, Islamic Azad University, Islamshahr Branch, Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: L\_usefi@iaau.ac.ir

### **ABSTRACT**

*Biogas as a biological gas is one of the combustible and non-fossil gas sources. Biogas contains not only methane, carbon dioxide and water, but also may contain other compounds such as hydrogen sulfide, ammonia, siloxanes, etc. in low amounts. These impurities may affect biogas application equipment due to corrosion and mechanical coating, and may also lead to unwanted greenhouse gas emissions. Depending on how biogas is consumed, often some purification techniques and methods are needed to reduce impurities. The effects of different impurities during biogas use and the technologies needed to reduce their concentrations are studied in this paper.*

**Keywords:** *biogas, anaerobic digestion, biogas purification technologies, biogas impurities, biogas application, qualification standards, biogas characteristics, heat and power production, transportation fuel, gas grid fuel.*

## ۱. مقدمه

بیوگاز در نتیجه تخمیر هوازی و بیهوازی ترکیبات آلی حاصل می شود. این گاز زیستی بعنوان یک منبع انرژی تجدید پذیر و غیر فسیلی محسوب می شود. با توجه به اینکه مدیران و سیاستگذاران عرصه های جهانی در نتیجه مدیریت یکپارچه انرژی، کنترل و محدود نمودن آلاینده های زیست محیطی، بهره وری ضایعات کشاورزی و صنعتی و همچنین کمک به افزایش طول عمر منابع فسیلی مورد نیاز در صنایع و فناوریهای ضروری و حفظ آن برای آیندگان ناگزیر به استفاده روش هایی هستند که منجر به تولید بیوگاز می شود، مصرف آن نیاز به رعایت اصول و استانداردهای کیفی با توجه به نوع کاربری دارد. بنابراین بیوگاز تولیدی با توجه به ترکیبات و/یا به عبارتی ناخالصی ها و نیز نوع کاربری و مصرف باید تصفیه شود. بیوگاز نه تنها شامل متان، دی اکسید کربن و آب است بلکه ممکن است شامل ترکیبات دیگری نظیر سولفید هیدروژن، آمونیاک و سیلوکسان ها در مقادیر کوچک نیز باشد. گرچه غلظتهای ناخالصیها نسبتا کم است، آنها می توانند روی مصرف بیوگاز تاثیر منفی داشته باشند. ناخالصی ها می توانند تجهیزات کاربردی بیوگاز را تحت تاثیر خوردگی و پوشش های مکانیکی قرار دهند. همچنین ناخالصی ها می توانند زمانیکه بیوگاز برای مصرف می سوزد منجر به انتشارات ناخواسته گازهای گلخانه ای شوند.

معمولاً روش ها و فناوریهای کاهش سطح دی اکسید کربن بیوگاز تحت عنوان ارتقاء و کاهش غلظت سایر ناخالصی ها تحت عنوان تصفیه بیان می شود. نظر به اینکه ارزش بیوگاز بعنوان یک منبع انرژی ناشی از ترکیب نسبی متان آن است ناگزیر از استفاده فناوریهای ارتقاء و تصفیه برای بیوگاز هستیم. در این مقاله ابتدا به تشریح ناخالصی ها و/یا ترکیبات متداول موجود در بیوگاز پرداخته و تاثیر هر یک بررسی می شود. سپس با توجه به کارایی و نوع استفاده بیوگاز تکنیک های لازم و فناوریهای موجود برای تصفیه یا استاندارد نمودن کیفیت بیوگاز توضیح داده می شود.

## ۲. استانداردهای کیفی و ویژگی های بیوگاز

### ۲.۱. ترکیب و ساختار بیوگاز

بیشترین ناخالصی های متداول در بیوگاز خام سولفید هیدروژن، آمونیاک، اکسیژن و نیتروژن هستند که وجود هریک در درجه اول به مواد اولیه و روش مورد استفاده برای تولید بیوگاز بستگی دارد. ترکیبات نمونه بیوگاز و گاز خاکچال در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- ترکیب نمونه گاز خاکچال و بیوگاز حاصل از هاضم بیهوازی

ترکیب	واحد	گاز خاکچال	گاز هضم بیهوازی
متان	Mol%	۶۰-۳۰	۸۰-۵۰
دی اکسید کربن	Mol%	۴۰-۱۵	۵۰-۱۵
نیتروژن	Mol%	۵۰-۰	۵-۰
اکسیژن	Mol%	۱۰-۰	۱-۰
سولفید هیدروژن	mg/m <sup>3</sup>	۱۰۰۰-۰	۱۰۰۰۰-۱۰۰
آمونیاک	mg/m <sup>3</sup>	۵-۰	۱۰۰-۰
کل کلر	mg/m <sup>3</sup>	۸۰۰-۰	۱۰۰-۰
کل فلئوئور	mg/m <sup>3</sup>	۸۰۰-۰	۱۰۰-۰
سیلوکسانها	mg/m <sup>3</sup>	۵-۰	

ناخالصی‌ها در بیوگاز خام به دلایل مختلف وجود دارد. بعضی در بستری‌هایی که به داخل راکتور خوراک دهی می‌شود وجود دارد. میزان آب بستگی به شرایط داخل هاضم دارد. همچنین ناخالصی‌ها می‌توانند در ضمن هضم بیهوازی تشکیل شوند. در فرآیندهای هضم بیهوازی ترکیبات تجزیه پذیر در حضور میکروارگانیسم‌های مختلف داخل هاضم به ترکیبات کوچکتر تجزیه می‌شوند. در مرحله نهایی تشکیل بیوگاز داخل هاضم متان بوسیله میکروارگانیسم‌های استیک اسید یا میکروارگانیسم‌هایی که دی اکسید کربن و آب را ترکیب می‌نمایند تشکیل می‌شود. بسته به اینکه چه مقداری از این ترکیبات تبخیر می‌شود آنها می‌توانند در مقادیر کم در بیوگاز تولید شوند. مثال چنین ناخالصی‌هایی آمونیاک و هیدروژن است. همچنین ناخالصی‌ها می‌توانند در ضمن فرآیند اضافه شوند. بطور مثال اکسیژن یا هوا می‌تواند در مقادیر کم برای حذف سولفید هیدروژن از طریق اکسیداسیون اضافه شود و بدین ترتیب مقادیر کم اکسیژن و نیتروژن می‌تواند در بیوگاز موجود باشد. حضور نیتروژن در گاز خاکچال در نتیجه استخراج گاز در فشارهای پایین تر رخ می‌دهد که موجب می‌شود هوا به داخل خاکچال وارد شود. در حالیکه اکسیژن هوا بوسیله میکروارگانیسم‌های داخل خاکچال بیشتر مصرف می‌شود نیتروژن بدون تغییر در گاز خاکچال استخراج شده باقی می‌ماند. بنابراین میزان اکسیژن داخل گاز خاکچال به اینکه چگونه گاز از خاکچال استخراج می‌شود و اگر فشار پایین استفاده شود بستگی دارد. در بخش‌های زیر بیشترین ناخالصی‌های موجود در بیوگاز بر مبنای منشاء اصلی و اینکه آنها چگونه ممکن است بر کاربرد بیوگاز تاثیر گذار باشند فهرست شده است.

#### ۱.۱.۲. آمونیاک

آمونیاک ناخالصی است که اغلب در بیوگاز خام یافت می‌شود در هاضم در ضمن هیدرولیز مواد شامل پروتئین‌ها مثل پسماندهای کشتارگاهی تشکیل می‌شود. مقادیر بالای آمونیاک در هاضم می‌تواند منجر به محدودیت تولید متان شود.

## ۲.۱.۲. ترکیبات آلی فرار

ترکیبات آلی فرار انواع متفاوتی از ترکیبات آلی هستند که با غلظت‌های مختلف در بیوگاز یافت می‌شود. انواع ترکیبات و غلظت‌های آنها به مواد اولیه مورد استفاده برای تولید بیوگاز مثل آلکان‌ها سیلوکسان‌ها و هیدروکربن‌های هالوژن دار بستگی دارد. سیلوکسان‌ها ترکیباتی هستند که در محصولاتی مثل بازدارنده های آتش شامپوها و خوشبوکننده ها استفاده می‌شود. سیلوکسان‌ها مولکول‌هایی هستند که از واحد  $R_2SiO$  تشکیل شدند که R گروه هیدروژن یا هیدروکربنی Si سیلیس و O اکسیژن است. اگر سیلوکسان‌ها در بسترهای ورودی هاضم موجود باشند این ترکیبات در مقادیر کم در بیوگاز تولیدی وجود خواهد داشت. در نتیجه سیلوکسان‌ها می‌توانند در بیوگاز تولیدی حاصل از لجن فاضلاب یافت شوند. دمای داخل هاضم مقدار تبخیر داخل بیوگاز را برآورد می‌کند. مولکولهای کوچک سیلوکسان‌های سنگین و وسیع تر از سایرین تبخیر می‌شوند. سیلوکسان‌ها همچنین می‌توانند در گاز خاکچال به دلیل تبخیر یافت شوند. در ضمن احتراق اکسیدهای سیلوکسان تشکیل می‌شود که می‌تواند منجر به تخریب موتورها شوند. اکسیدهای سیلوکسان تشکیل شده نامحلولند و رسوب‌های ناخواسته‌ای را روی تجهیزات احتراق تشکیل می‌دهند. هیدروکربن‌های هالوژن دار مولکول‌های هیدروکربن شامل کلر برم و فلوئور هستند. برای مثال آنها می‌توانند در بیوگاز خام به دلیل تبخیر مواد شامل هالوژن در خاکچال‌ها وجود داشته باشند. هیدروکربن‌های هالوژن دار می‌توانند وقتی که می‌سوزند به دلیل تشکیل اسیدها (بطور مثال اسید کلریدریک) باعث خوردگی شوند.

## ۲.۱.۳. ذرات

ذرات اغلب در بیوگاز خام وجود دارند. در بیشتر حالت‌ها ذرات هسته‌هایی را از قطرات کندانس شده آب تشکیل می‌دهند. ذرات می‌توانند به دلیل خواص سایشی شان سبب پوشش تجهیزات شوند.

## ۲.۲. کاربرد بیوگاز و الزام‌های کیفیت

روش تصفیه بیوگاز به چگونگی مصرف بستگی دارد. انرژی بیوگاز می‌تواند بعنوان گرما یا ترکیب گرما و برق مصرف شود یا وقتی که بعنوان سوخت وسایل نقلیه استفاده می‌شود به انرژی جنبشی تبدیل شود. قبل از مصرف تصفیه می‌شود و بیوگاز ارتقاء یافته همچنین می‌تواند به شبکه گاز تزریق شود. جنبه های متفاوتی روی نیازهای کیفی برای مصرف بیوگاز وجود دارد. البته جنبه های فنی خیلی متفاوت است و با محدودیت‌های تجهیزات مورد استفاده مرتبط است اما مهم است بدانید کدام تجهیزات گاز موردنظر ضمانت دارند و چه تجهیزاتی می‌توانند برای کیفیت‌های دیگر گاز سازگار شوند. در حالت کلی می‌توان گفت که گاز تمیزتر هزینه نگهداری کمتری خواهد داشت. بدین ترتیب گاهی اوقات تصفیه گاز می‌تواند توافقی بین هزینه های نگهداری و تصفیه باشد. وقتیکه ترکیب بیوگاز و ناخالصی‌های آن ارزیابی می‌شود هر ناخالصی بطور مستقل قابلیت بررسی ندارد چونکه ناخالصی‌های

مختلف روی هم اثر می‌گذارند بطور مثال دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن اسیدهایی را تشکیل می‌دهند که با انحلال در آب سبب خوردگی می‌شوند.

## ۱.۲.۲. الزامات کیفی بیوگاز برای تولید گرما و برق

بویلرها برای تولید گرما از بیوگاز استفاده می‌کنند. ترکیباتی که می‌توانند سبب مشکل در بویلرها شوند سولفید هیدروژن ذرات و سیلوکسان‌ها هستند. برای دیگ‌های بخار گاز دودکش خنک می‌شود و آب میعان‌ات گازی سولفید هیدروژن با آب تشکیل اسید سولفوریک می‌دهد که ممکن است سبب خوردگی شود. ذرات و سیلوکسان‌ها همچنین می‌توانند سبب مشکلاتی شوند چونکه آنها می‌توانند بخش‌های کوچک را در بویلرها (بطور مثال لوله‌ها) مسدود کنند. به‌رحال بویلرهای کوچک برای مصرف گاز طبیعی طراحی می‌شوند نه برای مصرف بیوگاز خام این امر قابلیت استفاده از بیوگاز ارتقاء یافته را ایجاد می‌کند.

بویلرهای صنعتی گاهی برای مصرف بیوگاز خام تایید می‌شوند. در حالیکه در بویلرهای کوچک سولفید هیدروژن با آب کندانس شده ممکن است باعث خوردگی شود. از آنجائیکه قطعات در بویلرهای بزرگ خیلی کوچک نیستند مشکلات کمتری با ذرات و سیلوکسان‌ها نسبت به بویلرهای کوچک وجود دارد. بعد از اینکه بویلر با یک ترکیب خاص بیوگاز تنظیم شد این ترکیب نباید خیلی زیاد تغییر کند. اما اگر بویلر به حسگر اکسیژن یا مونواکسید کربن در گازهای خروجی مجهز شود تنوع بیشتری در ترکیب گاز قابل تحمل است. معمولا میکروتوربین‌ها در فرآیند انعطاف پذیرند و تحمل ترکیبات نشاندار را دارند. بیوگازی که در یک میکروتوربین می‌سوزد ابتدا فشرده می‌شود به این معنی که باید برای اجتناب میعان آب از گاز خشک شود. بعضی از میکروتوربین‌ها می‌توانند غلظتهای تا ۱۰۰۰ ppm سولفید هیدروژن را تحمل کنند ولی ذرات و سیلوکسان‌ها می‌توانند در میکروتوربین‌ها سبب مشکل شوند. بطوریکه با میکروتوربین‌ها گاز مصرفی در توربین‌های گازی فشرده بر مبنای محتوای آب نیازهای کیفی گاز تنظیم می‌شود. نیازهای کیفی بیوگاز مورد استفاده در توربین‌های گاز باید اغلب با تولیدکننده تجهیزات بحث و توافق شود. توربین‌های گازی اغلب می‌توانند ترکیبات بیوگاز مختلف را تحمل کنند اما باید برای اجرای مناسب بخوبی تنظیم شوند. اغلب تولیدکننده توربین‌های گاز حداکثر تحمل ذرات و سولفید هیدروژن را در سوخت بیوگاز تعیین می‌کنند.

موتورهایی که برای تولید برق و حرارت استفاده می‌شوند می‌توانند ترکیبات گازی مختلفی را تحمل کنند ولی برای سایر کاربردها سولفید هیدروژن می‌تواند مشکل‌ساز شود. همچنین سیلوکسان‌ها می‌توانند سبب مشکل شوند.

سلول‌های سوختی همچنین می‌توانند برای تولید برق از بیوگاز استفاده کنند. انواع مختلف سلول‌های سوختی سوخت‌های مختلف را مصرف می‌کند و حساسیت‌های مختلفی به ناخالصی‌های گازها دارند. سلول‌های سوختی با دمای بالا قابلیت انعطاف بیشتری به سوخت دارند و همچنین تحمل‌شان به ناخالصی‌های سوخت بیشتر است. سلول‌های سوختی با دمای بالا (مثل سلول‌های سوختی کربنات ذوب شده) می‌توانند متان بیوگاز را بعنوان سوخت مصرف کنند ولی برای سلول‌های سوختی که در دماهای پایین تر کار



می کنند (مثل سلول سوختی غشاء تبادل پروتون) بیوگاز از طریق کاتالیست باید به هیدروژن تبدیل تا سپس بتواند بعنوان سوخت استفاده شود. ترکیباتی که می توانند برای سلول های سوختی سمی باشند و بدین ترتیب باید از بیوگاز حذف شوند سولفید هیدروژن هیدروکربنهای هالوژنه آمونیاک و سیلوکسانها هستند. این ترکیبات همچنین باید در فرآیند تبدیل کاتالیستی قبل از اینکه بیوگاز اصلاح شده در عملیات سلول های غشاء تبادل پروتون در دمای پایین مصرف شود حذف شوند.

## ۲.۲.۲. الزامات کیفی بیوگاز برای سوخت حمل و نقل یا شبکه

برای بیوگازی که بعنوان سوخت حمل و نقل استفاده می شود سودمند است که بیوگاز با یک ترکیب انرژی بالا استفاده شود بدین ترتیب بیوگاز تصفیه شده و ارتقاء یافته ارجحیت دارد. آب در گاز می تواند سبب مشکلاتی شود بطور مثال ممکن است وقتیکه فشار افت می کند یخ ببندد و سیستم مسدود شود. دی اکسید کربن می تواند یک اثر خوردگی داشته باشد اما تنها در ترکیب با آب همین مسئله برای سولفید هیدروژن هم درست است. استانداردهای مختلفی برای بیوگازی که بعنوان سوخت وسایل نقلیه استفاده می شود کاربرد دارد. یک استاندارد سوئدی بطور ویژه برای بیوگازی که بعنوان سوخت وسایل نقلیه استفاده می شود موجود است [۱] که محتوای متان آب و سولفید هیدروژن را تنظیم می کند. استاندارد های دیگر در آمریکا [۲] سوئیس [۳] و آلمان [۳] منتشر شده است بخشنامه وسایل نقلیه UNECE<sup>۳</sup> همچنین بکار می رود [۵]. استانداردها بطور متداول بوسیله کارگروه استاندارد اروپایی 408 CEN/TC<sup>۴</sup> بیومتان برای حمل و نقل و تزریق در شبکه گاز سراسری توسعه می یابند.

اگر بیوگاز به شبکه گاز سراسری تزریق خواهد شد باید مستقل از کاربرد نهایی گاز نیازهای کامل کیفی گاز برای شبکه را تامین نماید. به این معنی که اگر بیوگاز در یک بویلر استفاده شود ولیکن به بویلر با شبکه گاز منتقل شود باید بطور کامل نیازهای کیفی برای شبکه گاز تامین شود که بطور معمول بالاتر از خود آنها برای دیگ بخار است.

## فناوری های تصفیه بیوگاز

در این بخش فناوری های مختلف تصفیه برای رایج ترین ناخالصیهای موجود در بیوگاز بررسی می شود.

### ۳. آب

آب از طریق تغییر پارامترهایی که روی حلالیت آب در گاز اثر می گذارد بطور مثال فشار و دما حذف می شود. بخار آب اگر فشار افزایش یا دما کاهش یابد کندانس می شود چونکه پس از آن غلظت حالت اشباع در گاز کاهش می یابد. بدین ترتیب فناوریها برای حذف آب از بیوگاز تراکم و/یا سرد کردن است. همچنین آب می تواند از طریق جذب یا دفع حذف شود. ناخالصی های دیگر

2PEM

3United Nations Economic Commission for Europe

4Standardization of specifications for natural gas and biomethane for use in transport and biomethane for injection in the natural gas grid

که در آب می توانند محلول شوند مشابه ذرات و سیلوکسانها به همراه آب حذف می شوند و این باید وقتی که سیستم‌هایی برای حذف آب طراحی می شود لحاظ شود.

### ۳.۱.۱. سردسازی و/یا تراکم

سردسازی از طریق خطوط لوله بیوگاز در زمین و/یا تجهیزات لوله مجهز به زهکش یا تله های میعانات انجام می شود. سایر تجهیزات فنی برای سرد سازی تراکم آب مخازن و سیکلون‌ها هستند.

### ۳.۱.۲. جذب سطحی

جذب سطحی می تواند با استفاده از اکسید آلومینیوم یا منیزیوم سیلیکا کربن فعال یا زئولیت‌ها انجام شود. بازیابی معمولا از طریق افزایش دما و/یا کاهش فشار انجام می شود. معمولا دو برج به موازات هم کار می کنند یکی جذب سطحی انجام می دهد در حالیکه دیگری بازیابی می شود.

### ۳.۱.۳. جذب

جذب می تواند در محلول‌های گلیکول (مثل اتیلن دی اتیلن و تری اتیلن گلیکول) انجام شود که آب را از طریق جذب می‌گیرد و بازیابی بوسیله حرارت یا با استفاده از نمک‌های آب دوست انجام می شود. وقتی که نمک آب را جذب می کند حل می شود و معمولا بازیابی نمی‌شود.

### ۳.۲. سولفید هیدروژن

سولفید هیدروژن می تواند در هاضم یا بعد از آن جدا شود. برای بعضی از فناوریهای ارتقاء بازیافت سولفید هیدروژن قبل از ارتقاء خیلی مهم است چونکه در غیر اینصورت تاثیر منفی روی واحدا ارتقاء دارد بطور مثال در جذب نوسان فشار (PSA) بطور غیر قابل بازگشت پذیر به مواد جذب متصل می شود. برای فناوریهای دیگر ارتقاء مشکل کمتری است و برای بعضی از آنها (حداقل تا حدودی) در فرایند ارتقاء خودش حذف می شود. سولفید هیدروژن حلالیت بالاتری از دی اکسید کربن در آب دارد و در نتیجه همراه با دی اکسید کربن در جداکننده آب حذف می شود. فناوریهای مورد استفاده برای حذف سولفید هیدروژن به روش‌های بیولوژیکی فیزیکی یا شیمیایی تقسیم می شود.

### ۳. ۲. ۱. حذف بیولوژیکی

اگر هوا/اکسیژن به داخل هاضم تزریق شود سولفید هیدروژن با اکسیژن واکنش می دهد و از طریق اکسیداسیون بیولوژیکی بطور مقدماتی گوگرد تشکیل می شود. اکسیداسیون بوسیله باکتری تیوباسیلوس<sup>۷</sup> که بطور عادی در هاضم وجود دارد تسریع می شود. معمولا بعضی از ساختمان های مکانیکی در سقف هاضم برای رشد اینگونه باکتری ها نصب می شوند. اشکال این فناوری این است که اگر اکسیژن به مقدار خیلی زیادی تزریق شود تاثیر منفی روی فرآیند هضم بیهوازی خواهد داشت. همچنین باید اطمینان حاصل شود که مخلوطهای انفجاری بین متان و اکسیژن تشکیل نشود. بسته به اینکه بیوگاز چگونه مصرف خواهد شد مقادیر ناچیز اکسیژن و نیتروژن (اگر هوا تزریق شود پس از مصرف اکسیژن باقی خواهد ماند) ممکن است مشکل ایجاد کنند اگر گاز ارتقاء یابد جداسازی نیتروژن از متان دشوار است. همان اصولی که برای حذف در هاضم استفاده می شود همچنین می تواند برای حذف بعد از هاضم استفاده شود با استفاده از صافی بیولوژیکی حاوی باکتری که می تواند سولفید هیدروژن را اکسید کند. در این حالت یک ستون پر شده با حاملهای سطحی بزرگ که می تواند باکتری روی آن رشد کند استفاده می شود و بیوگاز با عبور از میان ستون تصفیه می شود. گوگردی که تشکیل می شود در فاز مایع داخل فیلتر باقی می ماند.

### ۳. ۲. ۲. حذف فیزیکی

سولفید هیدروژن می تواند از بیوگاز با استفاده از فناوری های جذب با آب یا حلالهای آلی حذف شود. یکی از قدیمی ترین روشها برای حذف سولفید هیدروژن زدودن با هیدروکسید سدیم است. جذب شیمیایی همچنین می تواند استفاده شود در آن حالت محیط مایع محلول آب شامل  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  یا  $\text{FeCl}_2\text{NaOH}$  است. سولفید هیدروژن واکنش می دهد و سولفید یا سولفید هیدروژن سدیم تشکیل می شود. یک محلول سوزاننده حلالیت را در مقایسه با آب افزایش می دهد. مایع می تواند مجددا با میکروارگانیزم هایی که بطور بیولوژیکی قادر به اکسیداسیون سولفاتهای سدیم هستند تولید شود. حلال های آلی که حلالیت بیشتری از آب برای سولفید هیدروژن دارند می توانند استفاده شوند. مایع از طریق دفع هوا مجددا تولید می شود که می تواند گوگرد را بطور مقدماتی تولید کند. گزینه بعدی استفاده از فرآیندی است که بیوگاز خنک می شود بطوریکه دی اکسید کربن مایع در سولفید هیدروژن محلول (همراه با سایر ناخالصی ها) تشکیل می شود.

سولفید هیدروژن همچنین می تواند از طریق جذب سطحی با استفاده از کربن فعال جدا شود. برای ایجاد راندمان بیشتر حذف کربن می تواند با  $\text{KI}$  و  $\text{H}_2\text{SO}_4$  آمیخته شود که واکنش بین هوا و سولفید هیدروژن را تسریع می نماید. اگر بیوگاز خام ارتقاء یابد سولفید هیدروژن با دی اکسید کربن تا حدودی حذف می شود ولی مقدار حذف به فناوری مورد استفاده بستگی دارد. به هر حال

اغلب مفید است قبل از مراحل ارتقاء سولفید هیدروژن حذف شود. در یک واحد ارتقاء جذب نوسان فشار سولفید هیدروژن حذف خواهد شد ولی به دلیل اینکه با کربن فعال بطور برگشت ناپذیر واکنش می دهد قبل از ارتقاء سودمند است که حذف شود.

### ۳.۲.۳ حذف شیمیایی

به منظور جلوگیری از حضور سولفید هیدروژن در بیوگاز تولیدی می توان یونهای آهن به شکل  $FeCl_2$ ،  $FeCl_3$ ، یا  $FeSO_4$  را به هاضم اضافه نمود. این فرایند سولفید آهن نامحلول را تولید می کند که در هاضم رسوب خواهد کرد. سولفید آهن هاضم را همراه هضم شده ترک می کند. واکنش های مرتبط عبارتند از:



این مکانیسم در واحدهای فرآورش لجن فاضلاب برای حذف همزمان فسفات انجام می شود. سولفید هیدروژن همچنین بطور معمول بعد از هاضم در واکنش با مواد پوشش داده شده با اکسید آهن (مثل تراشه های چوب) با تشکیل سولفید آهن می تواند حذف شود. فرآیند با دو ستون عمل می نماید. اکسید آهن بوسیله حرارت و/یا واکنش با اکسیژن مجدد تشکیل می شود. در نهایت مواد با گوگرد اشباع و قادر به تولید مجدد نخواهند بود.

### ۳.۳ ناخالصی های دیگر

اکسیژن و نیتروژن از طریق جذب سطحی با استفاده از کربن فعال شده غربال مولکولی یا غشایی قابل حذف است آنها همچنین تا حدودی در فرآیندهای گوگرد زدایی و مقداری در فرآیندهای ارتقاء حذف می شوند. به هر حال حذف این گازها مشکل است و اگر مصرف گاز میزان نیتروژن و اکسیژن را محدود می کند (بطور مثال اگر گاز به شبکه گاز سراسری تزریق یا بعنوان سوخت وسایل نقلیه استفاده می شود) از حضور مجدد آنها باید جلوگیری شود.

معمولاً آمونیاک در بیوگاز خام وقتیکه خشک می شود حذف می شود چونکه آمونیاک در آب محلول است. همچنین وقتیکه گاز ارتقاء می یابد بطور همزمان آمونیاک حذف می شود و اغلب یک مرحله جداگانه تصفیه نیاز نیست.

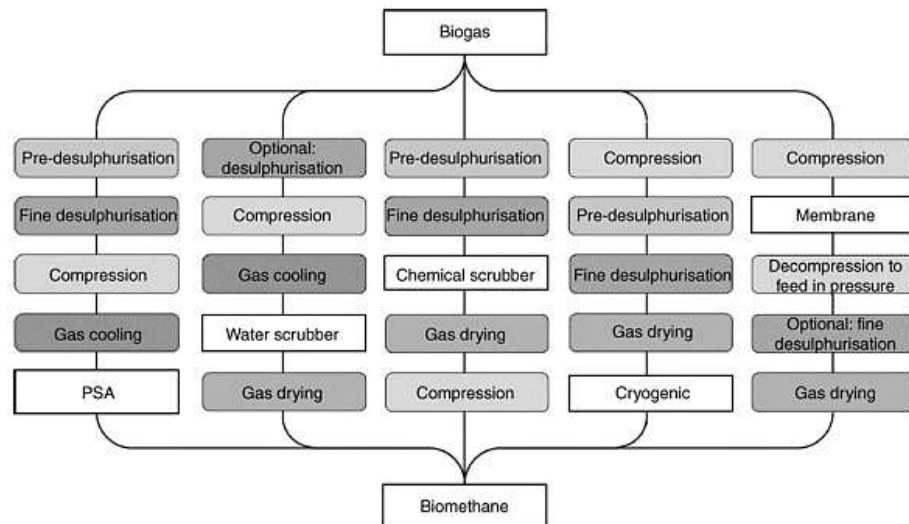
سیلوکسانها از طریق جذب با حلالهای آلی اسیدها یا بازهای قوی بوسیله جذب سطحی با ژل سیلیکا یا کربن فعال یا در یک فرآیند سرد کننده حذف می شوند [۶]. بعضی از ذرات وقتیکه گاز خشک می شود یا با فیلترها و سیکلونها حذف می شوند. آنها

همچنین در بعضی از فناوریهای ارتقاء حذف می شوند. هیدروکربنهای هالوژنه از طریق جذب سطحی با کربن فعال همچنین در تعدادی از فناوریهای ارتقاء حذف می شوند.

#### ۴. تصفیه بیوگاز در ترکیب با ارتقاء

وقتیکه بیوگاز ارتقاء می یابد دی اکسید کربن از متان برای افزایش محتوای انرژی حجمی گاز حذف می شود. اگر بیوگاز ارتقاء یابد روی مجموعه مراحل تصفیه اثر می گذارد (شکل ۱). بعضی از ناخالصیها در مرحله ارتقاء حذف می شوند ولی این به فناوری ارتقاء مورد استفاده بستگی دارد.

اما بعضی از ناخالصیها برای فرآیند ارتقاء مضر هستند و باید قبل از مکانیسم ارتقاء حذف شوند. بطور مثال برای بعضی از فرایندهای ارتقاء (جذب با نوسانات فشار تصفیه های شیمیایی و ارتقاء خنک کننده) پیشنهاد می شود که سولفید هیدروژن قبل از ارتقاء حذف شود.



شکل ۱- شرح مختصری از ترکیبات مختلف فرآیندهای تصفیه و ارتقاء بیوگاز [۷].

#### ۵. نتیجه گیری و پیشنهادات

افزایش تولید بیوگاز از طریق هضم بیشتر مواد موجود یک روش امیدوارکننده برای افزایش سهم انرژیهای تجدید پذیر در جامعه است. افزایش می تواند از هضم انواع مختلف مواد شامل مواد همگن مثل فضولات حیوانی و محصولات انرژی و مواد مخلوط مثل پسماند خانگی مجزا شده حاصل شود. مواد مورد استفاده روی ترکیب بیوگاز تاثیر خواهد داشت که همراه با روش مصرف نیاز تصفیه بیوگاز را برآورد می کند. کود حیوانی غالباً یک پتانسیل ماده استفاده نشده برای تولید بیوگاز در بسیاری از کشورها است. به

هر حال فضولات حیوانی یک ترکیب خشک ماده جامد پایینی دارند و شامل مقدار زیادی آب می شوند بطوریکه از لحاظ اقتصادی و محیط زیستی انتقال آن به فواصل طولانی مناسب نیست. به همین دلیل هضم فضولات حیوانی در مقیاس های کوچک حادث می شود. این می تواند منجر به پتانسیل توسعه روشهای تصفیه ساده سازگار برای کاربردهای مقیاس کوچک شود. حجمهای بزرگ گاز خاکچال هنوز در بسیاری از کشورها تولید می شود. از طرف دیگر کاربرد بیشتر گاز خاکچال می تواند منجر به توسعه روشهای پیشرفته تر و مقیاس بزرگ تصفیه شود.

بیوگاز می تواند در روش های مختلفی استفاده شود و وقتی که برق تولید می شود خیلی خیلی مهمتر از مصرف گرما است. افزایش مقادیر بیوگاز همچنین بعنوان سوخت حمل و نقل یا برای تزریق به شبکه گاز استفاده می شود و این مسیرهای بهره برداری نیاز به کیفیت بالاتر گاز دارد.

#### ۶. منابع

- [1]. SIS (Swedish Standards Institute) (1999) SS 15 5438 Motorbränslen – Biogas som bränsle till snabbgående ottomotorer (motor fuels – biogas as fuel for highspeed ottoengines). SIS, Stockholm, Sweden.
- [2]. SAE International (1994) SAE J1616 Recommended Practice for Compressed Natural Gas Vehicle Fuel. SAE International, Troy, MI, USA.
- [3]. ISO (International Organization for Standardization) (2006) ISO 15403 Natural gas – Natural gas for use as a compressed fuel for vehicles. ISO, Geneva, Switzerland.
- [4]. DIN (Deutsches Institut für Normung) (2008) DIN 51624 Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Erdgas – Anforderungen und Prüfverfahren. DIN, Berlin, Germany.
- [5]. UNECE (United Nations Economic Commission) (1958) Vehicle Regulations 1958 Agreement. See <http://www.unece.org/trans/main/wp29/wp29regs.html> [Accessed 14 October 2012].
- [6]. Ryckebosch E, Drouillon Mand Vervaeren H (2011) 'Techniques for transformation of biogas to biomethane', Biomass and Bioenergy 35, 1633–1645.
- [7]. Schmuderer M. (2010) 'Overview, operational experience and perspectives of biogas upgrading technologies', On the Road with CNG and Biomethane – The Madagascar Project, Prague, 5 February 2010.

## ساخت پوشش خودترمیم شونده با استفاده از نانو ذرات هسته پوسته اوره فرمالدهید @DCPD به منظور افزایش مقاومت پوشش لوله های نفتی در برابر خوردگی

متین اسماعیل زاده<sup>۱\*</sup>، امید فرخ زاد<sup>۲</sup>، علیرضا شوکتی<sup>۳</sup>، ابولفضل زارع بیدکی<sup>۴</sup>، فرشاد صالحی<sup>۵</sup>

۱،۲،۳،۴،۵. دبیرستان غیردولتی، مفید ایران، تهران.

ایمیل نویسنده مسئول: [matin80.es@gmail.com](mailto:matin80.es@gmail.com)

### چکیده:

خوردگی لوله های انتقال نفت و گاز در پالایشگاه ها و سایت های نفتی، سالانه هزینه های سنگینی را در پی دارد. به همین منظور در این پروژه ترمیم پوشش این سطوح با هدف ارتقای مقاومت این نوع پوشش ها در برابر آسیب های ناشی از خوردگی و با استفاده از پلیمر خودترمیم شونده حاوی نانوکپسول های هسته پوسته اوره فرمالدهید @DCPD مورد بررسی قرار گرفت. نانو کپسول های سنتز شده، در رزین اپوکسی مورد نظر دیسپرس شدند و رزین اپوکسی، بر روی قطعه ای فولادی لایه نشانی شد. برای تفهیم خواص خودترمیم شونده، قطعه فولادی با تست های خوردگی و به جهت ارزیابی مورفولوژی کپسولها و ساختار هسته پوسته آنها از آنالیز SEM و TEM کمک گرفته شد. نتایج تست خوردگی حاکی از ترمیم ترک های پوشش لایه نشانی شده حاوی نانو کپسولهای دارای عامل ترمیم کننده و کاهش اثر خوردگی بر روی نمونه مذکور می باشد.

**کلمات کلیدی:** خوردگی، خودترمیم شونده، DCPD، اوره فرمالدهید، هسته پوسته، نانوکپسول، لوله انتقال نفت.

## Synthesis of Self-Healing Coating Using Urea-Formaldehyde @DCPD Core-Shell Nanoparticles to Increase the Strength of Oil Pipe's Coatings Against Corrosion

Matin Esmailzadeh<sup>1\*</sup>, Omid Farrokhzad<sup>2</sup>, Alireza Shokati<sup>3</sup>, Abolfazl Zare Bidaki<sup>4</sup>, Farshad Salehi<sup>5</sup>

1,2,3,4,5. Mofid High School, Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: [matin80.es@gmail.com](mailto:matin80.es@gmail.com)

### **ABSTRACT**

*Corrosion of oil and gas pipelines in oil refineries and sites results in high costs. For this purpose, we investigate the healing of the surfaces' coatings, using self-healing polymer containing Urea-Formaldehyde @DCPD core-shell nanocapsules, to increase the strength of these types of coatings against corrosion damage. The synthesized nanocapsules were dispersed in the epoxy resin and then the epoxy resin was coated on a piece of steel. In order to understand the self-healing properties, we examined the steel pieces by corrosion tests, SEM analysis and TEM analysis to evaluate the morphology of the capsules and the core-shell structure. The corrosion test results indicate that the cracks in the coating layer containing nanocapsules with a healing agent are healed and the corrosion effect on the sample is reduced.*

**Keywords:** Corrosion, Self-healing, DCPD, Urea-Formaldehyde, Core-Shell, Nanocapsule, oil pipe.



## ۱- مقدمه

سالیانه هزینه های زیادی در سراسر جهان صرف نگهداری سازه های فلزی و محافظت از آن ها در مقابل خوردگی می شود که یکی از این موارد لوله های انتقال نفت و گاز است. خوردگی شیمیایی فلزات از جمله مشکلات اساسی و هزینه ساز صنایع بزرگ به خصوص صنعت نفت، گاز، پتروشیمی و آب و فاضلاب به شمار می رود، به طوری که عدم ترمیم لوله خورده شده می تواند به نشت گاز های سمی و خطرناک، آتش سوزی و یا انفجار در برخی نواحی منجر شود. یکی از مسائل مهم در تأمین سوخت، انتقال آن به مراکز توزیع و استفاده آن است که حدود ۶۶ درصد آن از طریق خط لوله و بقیه با استفاده از راه آهن، نفتکش جاده پیمان و کشتی های نفتی صورت می گیرد.



شکل (۱): نمونه ای از لوله های خورده شده

به نقل از جناب آقای اسماعیل زاده، مسئول سابق پروژه های نفتی و عضو هیئت علمی وزارت نفت، تخریب لوله ها در اثر خوردگی الکتروشیمیایی، باکتریایی، اسیدی و ... در موارد شدید سالانه میلیاردها تومان خسارت به تأسیسات خطوط انتقال نفت و گاز وارد می کند. خوردگی لوله ها از واکنش شیمیایی میان سطح خارجی و داخلی لوله ها با عوامل محیطی پدید می آید که سبب جدا شدن اتم های سطح فلز و تخریب ساختار فیزیکی آن می گردد. شدت و میزان خوردگی با توجه به محیط استقرار خط لوله، نوع سیال عبوری، درجه حرارت و غلظت ماده خورنده متفاوت است. از انواع خوردگی در محیط های مرطوب می توان به خوردگی یکنواخت، شکافی، حفره ای، گالوانیک، فرسایشی، بین دانه ای، روی زدایی و محیطی اشاره کرد. [۱]



شکل (۲): به ترتیب از راست به چپ: خوردگی یکنواخت، شکافی، حفره ای، گالوانیک، فرسایشی، بین دانه ای، روی زدایی، محیطی

به گزارش ایلنا جابر نشاطی، رئیس پردیس انرژی و محیط زیست پژوهشگاه صنعت نفت درباره برنامه وزارت نفت برای پیشگیری از خوردگی در صنعت نفت اظهار داشت: یکی از مباحث جدی در دنیا مدیریت خوردگی است که بعد از سال ۲۰۰۰ وارد ادبیات واحدهای صنعتی شد و شرکت های پیشروی دنیا آن را پیاده سازی کردند. نشاطی گفت: علیرغم اینکه بیش از ۱۰ سال است که مدیریت خوردگی در دنیا اجرا می شود، ما هنوز مدیریت درستی در این زمینه نداریم. رئیس پردیس انرژی و محیط زیست افزود: هزینه های خوردگی در کشور ما بسیار بالاست و بعضی مواقع شاید نزدیک ۵ درصد تولید ناخالص ملی را هزینه های خوردگی تشکیل می دهد و پیش بینی می شود که سالانه ۱۰ میلیارد دلار خسارت مستقیم به صنعت نفت و کل صنعت کشور وارد کند در قبال این خسارت هزینه های پروژه های مقابله با آن اندک و ناچیز است. وی ادامه داد: در دنیا نسبت هزینه های غیرمستقیم خوردگی به هزینه های مستقیم حدود ۲ به ۱ است اما در کشور ما با بررسی هایی میدانی که انجام دادیم این نسبت ۱۰ به یک است یعنی هزینه زیادی به صنعت کشور متحمل می شود که تماماً نیز غیر مستقیم هستند و می توانیم با اجرا و پیاده سازی مدیریت خوردگی این هزینه ها را کم کنیم. وی ادامه داد: خوردگی یکی از عوامل اصلی اتفاقات در پتروشیمی و پالایشگاه های کشور است. همچنین به گزارش ایرنا مدیرعامل شرکت مناطق نفت خیز جنوب با اشاره به بررسی دقیق علت حادثه خط لوله گاز اهواز گفت: شایع ترین دلایل بروز حوادث خط لوله نفت و گاز قدمت و خوردگی خطوط و عدم رعایت حریم ایمنی توسط اشخاص حقیقی و حقوقی است. وی اظهار داشت: پیگیری های زیادی در زمینه مشکل قدمت و پوسیدگی خطوط عملیاتی انجام شده و تقریباً وضعیت کلی لوله ها از نظر تعیین نقاط پرخطر و در معرض آسیب، مورد پایش و بررسی دقیق قرار گرفته و باید در کوتاه و میان مدت با لحاظ اولویت بندی ریسک، نسبت به ایمن سازی و رفع حداکثری این مشکلات اقدام شود. انفجار خط لوله میعانات گازی مربوط به شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب باعث کشته شدن چهار نفر شد. این حادثه به علت نشتی در لوله های گاز فرسوده خط لوله اتفاق افتاد.

### ۱.۱ عوامل مؤثر بر خوردگی

عواملی مؤثر در ایجاد و یا تشدید میزان خوردگی وجود دارند که می توانند انجام این عمل را سرعت بخشند. دما یکی از این عوامل است که به طور واضح با افزایش میزان آن، سرعت خوردگی به میزان قابل توجهی افزایش می یابد. سرعت حرکت سیال عبوری به ویژه در لوله های انتقال شاره ها، می تواند از عوامل ایجاد خوردگی برچیده شود. معمولاً فلزات در تماس با شاره های متحرک، زودتر از فلزها در تماس با شاره های ساکن خورده می شوند. PH محیط نیز در این زمینه بی تاثیر نیست و با بازی شدن محیطی که فلز در آن قرار دارد، فلز آسیب پذیر می شود. درصد خلوص فلز نیز از جمله این عوامل است که با وجود درصد خلوص بالای فلزها، آنها از خطر کمتری برای خوردگی بهره می برند. یکی از عوامل اصلی در این مشکل، وجود اکسیژن است که هرچه درصد آن در محیط بیشتر باشد، به صورت طبیعی واکنش بیشتری انجام شده و سطح فلز بیشتر خورده می شود.

با گذشت زمان نیز اغلب فلزها بیشتر دچار خوردگی می‌شوند و این دو کمیت با یکدیگر رابطه مستقیم دارند. در شرایطی که دو فلز مختلف در کنار یکدیگر قرار دارند، با توجه به اختلاف پتانسیل بین آن دو، یکی به آند و دیگری به کاتد تبدیل و با ایجاد جریان الکتریکی، فرآیند خوردگی آغاز می‌شود. در طی مشاهدات تجربی، در ساختمان‌های پزشکی، مکان‌هایی که فلزات در معرض تشعشعات رادیواکتیو قرار دارند، زودتر از بخش‌های دیگر خوردگی شده‌اند. با این وجود تاثیر این عامل در خوردگی فلزات از عوامل دیگر کمتر می‌باشد.

## ۱.۲ روش‌های جلوگیری از خوردگی

بدلیل مختلف بودن شیوه‌های خوردگی فلزات، روش‌های مختلفی برای جلوگیری از ایجاد خوردگی و یا ترمیم سطح خورده شده، از جمله حفاظت کاتدی، استفاده از انواع آلیاژها، پوشش‌های اپوکسی، اضافه کردن ممانعت‌کننده‌ها و... ارائه شده است. همچنین به گفته جناب آقای اسماعیل زاده عمدتاً برای تعمیر لوله‌ها دست به تعویض آن با بستن شیرهای بین راهی می‌زنند که با توجه به زمان حدوداً یک هفته‌ای تعمیر لوله، توقف در عبور سیال و خسارت مالی حاصل می‌شود. بنابراین این نوع روش‌ها با مشکلاتی از قبیل هزینه‌های سنگین و مدت زمان پاسخ‌دهی کوتاه همراه هستند که در ادامه خوردگی لوله‌ها و سطح را در پی دارند. حفاظت کاتدی نیز به عنوان یکی از روش‌های موثر در این زمینه معرفی شده است که با خوردگی فلز فدا شونده و جلوگیری از خوردگی فلز اصلی، همچنان نیاز به تعویض فلز خورده شده وجود دارد که از مشکلات این روش می‌باشد.

به همین دلایل امروزه برای جلوگیری از خوردگی لوله‌ها و کاهش هزینه‌های نگهداری، بر روی لوله‌ها روکش اپوکسی اعمال می‌شود تا از آنها در برابر خوردگی محافظت کند، اما بدلیل ترد بودن روکش اپوکسی با وارد شدن ضربه و یا تنش به این پوشش به سرعت خرد می‌گردد. همچنین به نقل از جناب آقای اسماعیل زاده، در سال‌های اخیر از پوشش‌های پلی‌اورتان و پلی‌اوره بر روی لوله‌ها استفاده می‌شود که پس از مدت زمان محدودی، از بین رفته و با توجه به شکل (۳) تعویض لوله‌ها الزامی می‌گردد. به همین منظور امروزه بر روی لایه اپوکسی اعمال شده، یک لایه نوار پلی‌اتیلن کشیده می‌شود تا لایه اپوکسی در برابر ضربه مقاوم شود. ولی با این وجود در لایه اپوکسی بر اثر ضربه، ترک‌های مویی به وجود می‌آید که این ترک‌ها عمر پوشش را در برابر خوردگی بشدت کاهش می‌دهند.

به گزارش ایرنا رئیس حفاظت از خوردگی شرکت خطوط لوله و مخابرات نفت ایران-منطقه اصفهان از تعویض ۵۱۸ متر طول پوشش خطوط لوله ۳۲ اینچ انتقال نفت مارون - اصفهان خبر داد. وی اضافه کرد: در این عملیات از پوشش پلی‌اتیلن سه لایه با زیرسازی سطح لوله برای پیشگیری و کنترل از روند خوردگی خطوط لوله انجام شده است. خط لوله مارون - اصفهان با انتقال روزانه بیش از ۵۰۰ میلیون بشکه نفت خام یکی از مهمترین خطوط انتقال نفت خام کشور است که با تامین خوراک پالایشگاه اصفهان و بخشی از خوراک پالایشگاه‌های تهران و تبریز، نقشی مهم در تامین سوخت مورد نیاز کشور ایفا می‌کند. خاطرنشان می‌

شود، آذر سال ۱۳۹۵ حدود چهار متر از این خط لوله در محدوده شهرستان اردل واقع در استان چهارمحال و بختیاری دچار آسیب دیدگی و نشتی شد و فرآیند انتقال نفت به پالایشگاه اصفهان را به مدت ۷۲ ساعت متوقف کرد.



شکل(۳): تعویض پوشش لوله انتقال مارون - اصفهان و کشیدن پوشش پلی اتیلن بر روی آن

بنابراین نیاز به پوشش هایی غیر قابل نفوذ که بتوان از آنها در صنایع مختلف بهره برد، افزایش یافت. با توجه به این موضوع، در سال های اخیر تحقیقات فراوانی بر روی رفع مشکل نفوذ پذیری پلیمرها که می تواند بخاطر ایجاد ترک های میکرومتری در ساختار پلیمر باشد، انجام شده است. یکی از تکنولوژی های نوین که می تواند در این زمینه نقش مناسبی را ایفا کند، استفاده از پلیمر های خودترمیم شونده است.

#### ۱.۴) پلیمرهای خودترمیم شونده

پلیمر های خودترمیم شونده به عنوان یکی از روش های موثر و نوین، در ترمیم ترک ایجاد شده درون پوشش ها کاربرد دارند. این مواد توانایی شناسایی آسیب و ترمیم ناحیه آسیب دیده را به صورت خودکار دارا هستند. مواد خودترمیم شونده گروهی از ترکیبات هوشمند هستند که می توانند بدون استفاده از عوامل خارجی و خود به خود، یکپارچگی سطح را بعد از ایجاد ترک به طور تقریبی بازگردانده و باعث افزایش طول عمر مفید پلیمر شوند. استفاده از این نوع پوشش اپوکسی در لوله های انتقال نفت و گاز، می تواند پس از ایجاد میکروتکرک ها بر روی سطح فلز، آن را ترمیم کرده و از آسیب های ناشی این ترک ها جلوگیری کند. ترمیم سطح آسیب دیده در سه مرحله انجام می شود: مرحله اول تحریک سریع در ناحیه آسیب دیده است. مرحله دوم انتقال مواد ترمیم کننده به محل آسیب و مرحله سوم واکنش شیمیایی در مکان ترک است که بسته به نوع روش ترمیم شونده، می تواند متفاوت

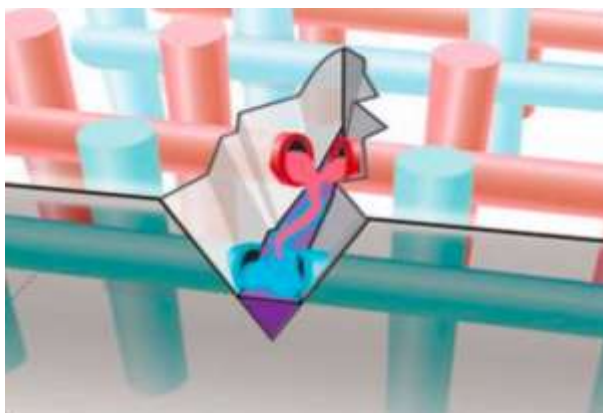
باشد. [۲] انواع روش های خودترمیم شونده عبارتند از خودترمیم ذاتی و غیر ذاتی که خودترمیمی غیر ذاتی از سه بخش خودترمیمی آوندی میکرو/نانو کپسول ها و درونی یا شبکه های مویرگی تشکیل می شود.

### ۱،۳،۱) خودترمیمی ذاتی

این پلیمرها شامل موادی هستند که به طور ذاتی خاصیت خودترمیم شونده دارند و ترمیم در آنها با استفاده از عوامل خارجی مانند نور، فشار یا حرارت انجام می شود. بدون وجود این عوامل خارجی نمی توان به خاصیت خود ترمیم شونده سطح دست یافت. مکانیزم هر یک از این روش ها با روش های دیگر متفاوت است. بنابراین با توجه به روش مورد استفاده، حجم آسیب، تکرار پذیر بودن ترمیم و میزان بازده نیز متفاوت خواهد بود. [۳]

### ۱،۳،۲) خودترمیمی با استفاده از لوله ها آوندی

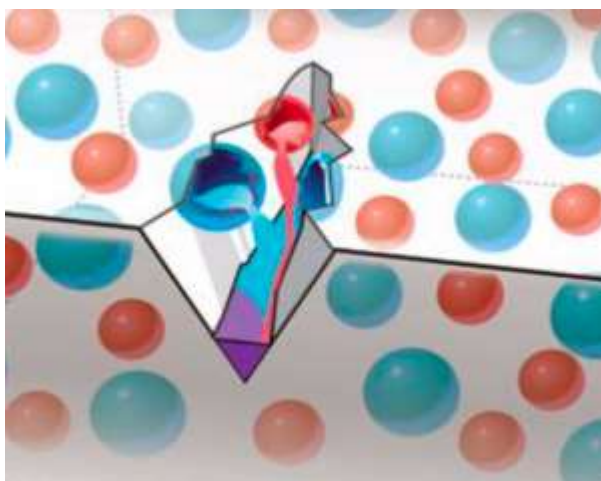
روش طراحی سیستم آوندی شبیه به سیستم کپسولی است. اما این دو سیستم در روش ساخت و قراردادن عوامل خودترمیم شونده در ماتریس اپوکسی با یکدیگر تفاوت دارند. روش ساخت، جایگذاری در ماتریس، عوامل خودترمیم کننده و ماتریس مورد استفاده نقش مهمی در گسترش سیستم های خودترمیم شونده دارند. سیستم های آوندی شامل شبکه های یک، دو و سه بعدی هستند. [۳] در این روش فیبرها و شیشه های توخالی نازک تحت خلأ قرار می گیرند. سپس زمانی که ترک حاصل می شود، عوامل ترمیم کننده با توجه به شکل (۴) در لوله ها رها شده، با استفاده از خاصیت موینگی بالا آمده و سطح آسیب دیده را ترمیم می کنند. [۴] رایج ترین عامل ترمیم کننده در این روش سیانوآکریلات می باشد. شبکه های یک بعدی نسبت به بعد های دیگر ساده تر هستند. زیرا در شبکه های دو و سه بعدی باید از اتصال درست لوله ها یا آوند ها به یکدیگر اطمینان حاصل کرد. [۳]



شکل (۴): شبکه خودترمیمی آوندی [۳]

### ۱.۳.۳) خودترمیمی با استفاده از میکرو/نانو کپسولها

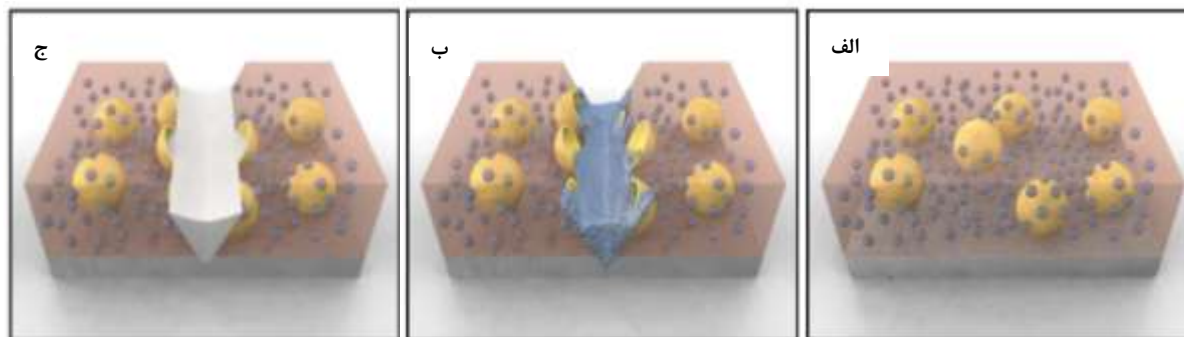
رایج ترین روش خودترمیم شونده‌گی پوشش ها، استفاده از میکروکپسولهاست. این روش شباهت زیادی به لوله های آوندی دارد. اما در این روش به جای آوند از ذرات کروی استفاده می شود که دارای یک پوسته و یک هسته شامل عامل ترمیم کننده می باشند. در این روش عوامل ترمیم کننده درون کپسولها جایگذاری می شوند و این کپسول ها در ماتریس قرار میگیرند. [۲] عوامل خودترمیم شونده باید به صورتی انتخاب شوند که با مواد پوسته واکنش ندهند. [۴] به همین دلیل در این روش پوسته های محدودی وجود دارند که از جمله آن می توان به پلی اوره فرمالدهید (PUF)، پلی اورتان (PU) و پلی ملامین فرمالدهید اشاره کرد. انواع عوامل ترمیم کننده داخل هسته نیز دی سیکلوپنتادین (DCPD) و LO را شامل می شوند. [۶] [۵]



شکل (۵): شبکه خودترمیمی با استفاده از میکرو/نانوکپسولها [۳]

### ۱.۴) مکانیزم ترمیم شونده‌گی پلیمر

در این پروژه از نانوکپسولهایی با عامل ترمیم کننده DCPD موجود در هسته و پوسته اوره فرمالدهید که یکی از رایج ترین انواع پوسته می باشد، استفاده شده است. [۷] نانو کپسولهای تهیه شده در رزین اپوکسی دیسپرس می شوند و رزین اپوکسی روی سطح فلز لایه نشانی می گردد. مکانیزم فعال شدن و عمل کردن کپسولها و در نتیجه ترمیم سطح به این صورت است که همزمان با ایجاد ترک بر روی ماتریس اپوکسی، تعدادی از نانو کپسولها نیز ترک می خورند و این موضوع باعث رها شدن عامل ترمیم شونده در محل آسیب می شود. [۸] همچنین تغییرات PH محیط نیز بدلیل خوردگی فلز از دلایل دیگر ترک خوردن پوسته کپسولها می باشد. سپس عامل ترمیم کننده در محل آسیب با استفاده از خاصیت موینگی بالا آمده و سطح ترک می پوشاند. تغییرات و بالا رفتن PH محیط بر اثر خوردگی فلز، به عنوان کاتالیزگر برای واکنش پلیمریزاسیون DCPD عمل می کند. [۹] با انجام واکنش پلیمریزاسیون، عامل ترمیم کننده موجود در محل آسیب با توجه به شکل (۶) جامد شده، از نفوذ عوامل مؤثر بر خوردگی به سطح فلز جلوگیری کرده و سطح ماتریس اپوکسی را پایدار می کند.



شکل (۶): نمای شماتیکی از مکانیزم خودترمیمی اپوکسی: (الف) پوشش رزین اپوکسی (نارنجی شفاف) لایه نشانی شده بر روی سطح فلز (خاکستری) همراه با کپسولهای اوره-فرمالدهید (زرد) و DCPD پراکنده در اپوکسی. (ب) ایجاد ترک و جاری شدن عوامل ترمیم کننده یا DCPD از داخل هسته به محل آسیب. (ج) واکنش پلیمریزاسیون DCPD، تبدیل شدن به جامد و در نتیجه ترمیم سطح. [۱۰]

## ۲- روش کار

روش کار این پروژه به سه بخش اصلی تقسیم می شود: بخش اول شامل آماده سازی کپسول ها، بخش دوم دیسپرس آنها در اپوکسی و بخش سوم مربوط به لایه نشانی بر روی سطح فلز می باشد. مواد اولیه استفاده شده در این پروژه عبارتند از Urea, PVA, Ammonium Chloride, Octane, Resorsinol, DCPD و Formaldehyde که همگی آنها از شرکت Merck تهیه شده اند.

### ۲.۱) سنتز نانو کپسول های اوره-فرمالدهید @DCPD

نخست محلول ۲.۵٪ وزنی PVA در آب تهیه و سپس به مدت یک ساعت به هم زده شد. سپس ۲ گرم اوره، ۱ گرم آمونیوم کلرید و ۱.۵ گرم رزورسینول در حال به هم خوردن به محلول اضافه و پس از تنظیمات PH، ۱ سی سی اکتان نیز به ماده حاصل افزوده شد. دوباره اجازه داده شد تا محلول برای سه ساعت به هم بخورد. پس از پایدار شدن محلول در حین به هم خوردن، ۷۰ سی سی DCPD آرام آرام به محلول اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه فرآیند به هم خوردن انجام شد تا امولسیون DCPD تشکیل شود. سپس محلول ۳۷٪ وزنی فرمالدهید در آب به محلول مورد نظر اضافه گشت، دمای آن به تدریج تا ۵۵ درجه سانتی گراد بالا برده شد و به مدت ۴ ساعت با درب بسته در این دما به هم خورد. در مرحله بعد ژل بدست آمده، رسوب گیری، فیلتر و سپس به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق خشک شد.

### ۲.۲) دیسپرس کردن نانو کپسول ها در رزین اپوکسی

به منظور دیسپرس کردن کپسولها در رزین اپوکسی، در دمای اتاق مقداری از پودر خشک شده با رزین اپوکسی همراه با زایلن به عنوان رقیق کننده به طور کامل مخلوط شد. سپس محصول مورد نظر در دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت تا ذرات به صورت یکنواخت دیسپرس شوند. به جهت حذف زایلن از محیط، ماده مورد نظر به مدت دو هفته در دمای اتاق قرار گرفت.

### ۲.۳) لایه نشانی رزین اپوکسی بر روی سطح فلز

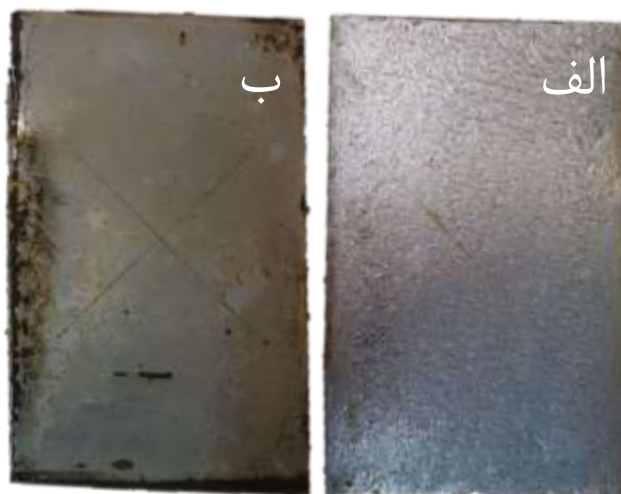
ماده نهایی با استفاده جعبه پاشش رنگ دست ساز و با فاصله ۲۰ سانتی متری از سطح، به صورت یکنواخت با استفاده از پیستول بر روی قطعه فولادی لایه نشانی شد. سپس سطح لایه نشانی شده به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق قرار گرفت تا خشک شود.

### ۳- نتایج و بحث

نتایج و بحث این پروژه شامل بررسی خواص خودترمیمی پوشش سطح فولادی با تست خوردگی محلول سدیم کلرید و بررسی موفولوژی نانوکپسولها با آنالیز SEM می باشد.

### ۳.۱) تست خوردگی محلول ۳,۵٪ وزنی سدیم کلرید

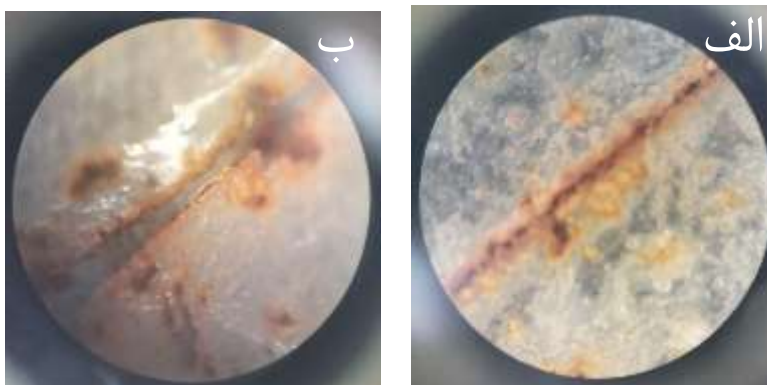
به منظور بررسی خواص خود ترمیمی نمونه های ساخته شده، تست خوردگی با محلول ۳,۵٪ وزنی سدیم کلرید طراحی شد. به جهت انجام این تست، دو ورقه فولادی مشابه تهیه شدند و روی یکی از آنها، یک لایه از رزین اپوکسی خود ترمیم شونده لایه نشانی و ورقه دیگر به عنوان نمونه شاهد با رزین اپوکسی معمولی در نظر گرفته شد. سپس روی هر دو نمونه خراش هایی ایجاد شد تا میزان خاصیت ماده خودترمیم شونده در ترمیم سطح مشخص شود. نمونه ها به مدت یک هفته در محلول قرار گرفتند و بعد از ایجاد نشانه هایی از خوردگی در سطح آنها، میزان ترمیم و تخریب نمونه ها بررسی شد.



شکل (۷): (الف) نمونه فولادی لایه نشانی شده با رزین اپوکسی خودترمیم شونده،  
(ب) نمونه فولادی شاهد با رزین اپوکسی معمولی

با توجه به شکل (۷) بصورت شهودی دریافت می شود که نمونه لایه نشانی شده با استفاده از رزین اپوکسی خودترمیم شونده، کمتر تخریب شده و بدلیل ترمیم شدن خراش، خوردگی کمتری رخ داده است.



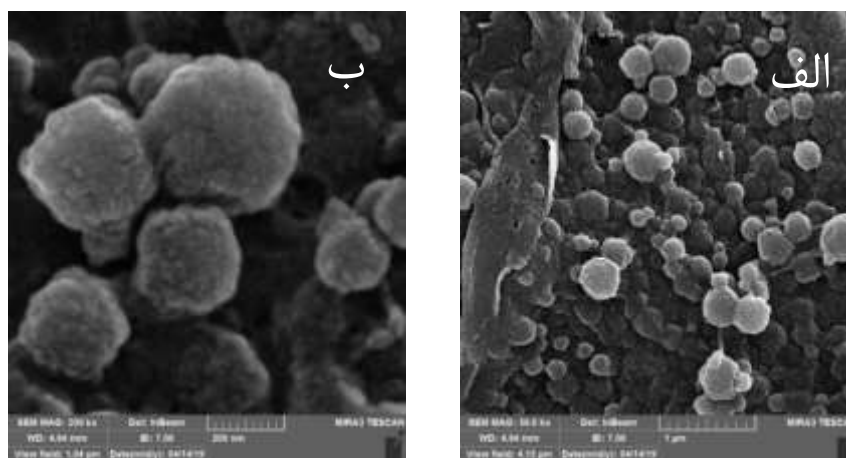


(شکل ۸): (الف) نمونه فولادی لایه نشانی شده با رزین اپوکسی خودترمیم شونده،  
(ب) نمونه فولادی شاهد با رزین اپوکسی معمولی زیر میکروسکوپ نوری

به جهت بررسی دقیقتر تست خوردگی محلول سدیم کلرید، نمونه های لایه نشانی شده فولادی زیر میکروسکوپ نوری قرار گرفتند و به وضوح خواص ترمیم شونده مشاهده شد. با توجه به شکل (۸) مشاهده می شود که در نمونه فولادی لایه نشانی شده با رزین اپوکسی خودترمیم شونده، ترک ایجاد شده ترمیم و سطح فلز کمتر دچار خوردگی شده است. این در حینی است که در نمونه فولادی با رزین اپوکسی معمولی، ترک ایجاد شده بر اثر خوردگی فلز عمق بیشتری پیدا کرده و سطح فلز بیشتر دچار این معضل شده است.

## ۳،۲ آنالیز FESEM

به منظور بررسی مورفولوژی و اندازه نانو کپسول های سنتز شده، از نمونه آنالیز FESEM تهیه شد.

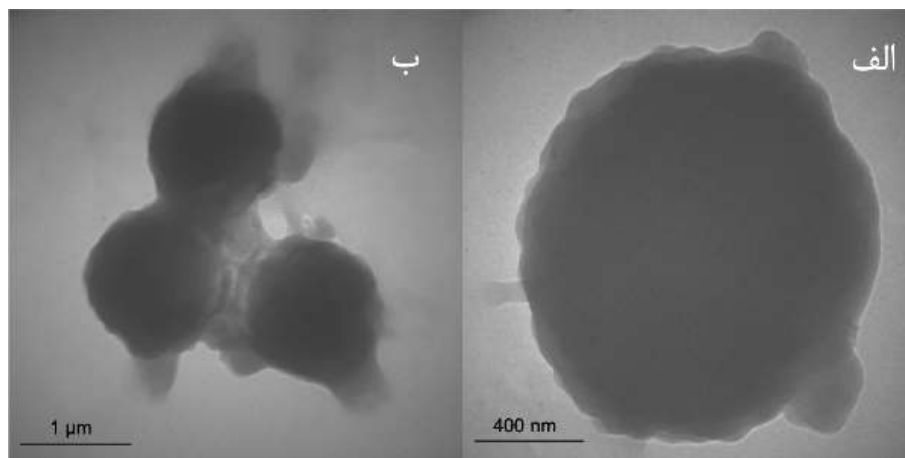


شکل (۹): (الف) نمونه آنالیز FESEM نانو کپسولهای تهیه شده با بزرگنمایی ۵۰k و (ب) نمونه آنالیز FESEM نانو کپسولهای تهیه شده با بزرگنمایی ۲۰۰k

با توجه به شکل ۹-الف مشاهده می شود که نانو کپسول ها دارای شکل کروی بوده و ابعادی بین ۱۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر دارند. براساس این تصویربرخی ازنانوکپسول ها بدلیل تکمیل واکنش ژل شدن، به یکدیگر چسبیده اند. برای رفع این مشکل ماده سنتز شده، بعد از تکمیل فرایند ژل شدن باید با استفاده از آب مقطر (DI) واولتراسونیک به خوبی شسته شود تا با از بین بردن ناخالصی هایی همچون PVA وهمچنین شکستن اتصالات ضعیف بین نانوکپسول ها که به خاطر تکمیل فرآیند سل-ژل تشکیل شده اند، کپسول ها از یکدیگر جدا گردند. با توجه به مورفولوژی سطح نانو کپسول ها در شکل ۹-ب مشاهده می شود که این کپسول ها دارای سطحی ناهموار بوده که می تواند بخاطر ثابت نماندن دما در ۴ ساعت پایانی واکنش باشد. در این بازه زمانی ذرات بسیار ریز اوره-فرمالدهیدی که در هنگام اضافه شدن فرمالدهید به محیط واکنش ساخته شده اند، تدریجاً به دور امولسیون های DCPD موجود در محیط خود آرایبی کرده و پوسته نانوکپسول ها را تشکیل می دهند. اگر در این مدت دمای محیط دچار نوسان شود، سرعت خود آرایبی ذرات اوره-فرمالدهید به دور امولسیون ها تغییر کرده که باعث رشد بیش از حد برخی از نقاط پوسته و به دنبال آن نازک شدن نقاط دیگر می گردد و در نهایت پوسته ی نانوکپسول ها به صورت ناهموار شکل می شود.

### ۳.۳) آنالیز TEM

به منظور اثبات تشکیل ساختار هسته پوسته و تعیین ضخامت پوسته کپسول ها، از نمونه سنتز شده آنالیز TEM گرفته شد.



شکل(۱۰): (الف) نمونه آنالیز TEM نانوکپسولهای تهیه شده با بزرگنمایی 85k و (ب) نمونه آنالیز TEM نانوکپسولهای تهیه شده با بزرگنمایی ۵۰k

با توجه به شکل ۱۰-الف مشاهده می شود که کپسول ها دارای ساختار هسته پوسته بوده و ضخامت پوسته کپسول های سنتز شده در حدود ۸۰ نانومتر می باشد. همچنین با توجه به شکل ۱۰-ب مشاهده می شود که کپسول های ساخته شده کاملاً کروی شکل بوده و در برخی نواحی کپسول ها به یکدیگر اتصال دارند. دلیل اتصال این کپسول ها به یکدیگر پیش رفتن واکنش اوره و

فرمالدهید و تشکیل پلیمر اوره فرمالدهید می باشد. در ابتدای واکنش، ذرات پلیمر اوره فرمالدهید اطراف امولسیون های ایجاد شده در محیط تجمع کرده و به تدریج پوسته کپسول ها را تشکیل می دهند. با گذشت زمان و پیش رفتن واکنش پلیمریزاسیون در برخی نواحی که دو کپسول به یکدیگر نزدیک هستند، پلیمر های اوره فرمالدهید تشکیل شده، تجمع کرده و باعث اتصال دو کپسول به یکدیگر می گردند.

#### ۴- - نتیجه گیری

نهایتاً نتایج به دست آمده نشان می دهد که دیسپرس کردن نانوکپسول های اوره-فرمالدهید DCPD@ در رزین اپوکسی، منجر به ایجاد خواص خودترمیمی می شود و با شکستن پوسته کپسول ها و واکنش پلیمریزاسیون DCPD، با توجه به تست خوردگی محلول سدیم کلرید، از نفوذ عوامل ایجاد کننده خوردگی به سطح فلز جلوگیری می گردد. همچنین بر طبق آنالیز SEM و TEM، کپسول ها و ساختار هسته پوسته آنها به خوبی تشکیل شده و شکل کروی خود را حفظ کرده بودند. بنابراین ساخت این نوع پوشش خودترمیم شونده که در سطوح مختلف و از جمله روی سطح لوله های انتقال نفت و گاز کاربرد دارند، می تواند نقش بسزایی در جلوگیری از خوردگی لوله ها، نشت مواد شیمیایی و در نهایت انفجار و خسارات احتمالی داشته باشند.

#### ۵- منابع

- [1]. Zarras P, Stenger-Smith JD, Smart Inorganic and Organic Pretreatment Coatings for the Inhibition of Corrosion on Metals/Alloys, Hihara LH, *Intelligent Coatings for Corrosion Control*: pp 59-9, Waltham, USA: Elsevier.
- [۲]. سیدپور فاطمه، امیری امین، سیدپور محمد، تهیه پلیمر های خودترمیم شونده با استفاده از نانو کپسولها، اولین کنفرانس بین المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی ۲۰۱۲، صفحات ۱-۱۰.
- [۳]. عزیزادگان فرهاد، میرعابدینی مجتبی، پازکی فرد شهلا، پوشش های مقاوم در برابر خوردگی بر پایه سامانه های خودترمیم شونده، فصلنامه علمی ترویجی، سال اول، شماره ۳، صفحات ۷۵-۸۲.
- [4]. Hatami boura S, Peikari M, Ashrafi A, Samzadeh M, Self-healing ability and adhesion strength of capsule embedded coatings—Micro and nano sized capsules containing linseed oil, *Progress in Organic coatings* (2012), pp 292-300.
- [5]. Zhao Y, Fickret J, Landfester K, Crespy D, Encapsulation of Self-healing Agents in Polymer Nanocapsules, *Small* (2012), pp 1-5.

- 
- [6]. Thukar VK, Kessler MR, Self-Healing Polymer Nanocomposite Materials: A Review, Polymer (2015), 1-50.
- [7]. Blaiszik BJ, Caruso MM, MacIlroy DA, Moore JS, White SR, Sottos NR, Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials, Polymer 50 (2009), pp 990-997.
- [8]. Blaszik BJ, Sottos NR, White SR, Nano capsules for self healing materials, Composites Science and Technology 68 (2008), pp 978–986.
- [9]. Zhu DY, Rong MZ, Zhang MQ, Self-healing polymeric materials based on micro- encapsulated healing agents: From design to preparation, Progress in Polymer Science 49 (2015), pp 175-220.
- [10]. Cho SH, White SR, Braun PV, Self-Healing Polymer Coatings, Adv. Mater. 21 (2009), pp 645–649.

## شبیه سازی آتش فورانی پروپان به کمک دینامیک سیالات محاسباتی

حسین مشهدی مسلم<sup>۱</sup>، احد قائمی<sup>۲\*</sup>

۱. کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

۲. دانشیار دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران.

ایمیل نویسنده مسئول: aghaemi@iust.ac.ir

### چکیده:

آتش فورانی یکی از عوامل مهم در بوجود آوردن حوادث فاجعه بار در واحدهای صنایع فرآیندی است، در واقع آتش فورانی یکی از مهمترین نوع از انواع مختلف آتش سوزی ها در صنایع فرآیندی میباشد. آتش فورانی زمانی رخ می دهد که سوختی پرفشار، معمولاً به صورت گاز، بخار یا مایع دوفازی از درون شیرهای اطمینان و یا حفره و شکافهای تجهیزات تحت فشار یا خطوط لوله های انتقال مواد قابل اشتعال به بیرون درز کند و دچار حریق گردد. در این پژوهش آتش فورانی عمودی پروپان با یکی از مدل های اغتشاش به کمک مدلسازی CFD شبیه سازی و مورد بررسی قرار گرفته است. با در نظر گرفتن مدل احتراقی EDC برای واکنش احتراق سریع نتایج نشان داد مدل اغتشاش SST در بازه دمایی ۱۷۰۰ کلوین با در نظر گرفتن مدل تشعشع مونت کارلو بدون احتساب لیفت آف شعله توانایی خوبی در تعیین طول شعله و شبیه سازی توزیع دما در طول شعله با خطای حدود ۴ درصد را دارد. نتایج شبیه سازی نشان می دهد با افزایش سرعت سیال میزان دما و تشعشع آتش فورانی توسعه یافته است.

کلمات کلیدی: آتش فورانی، شبیه سازی، اغتشاش، CFD.

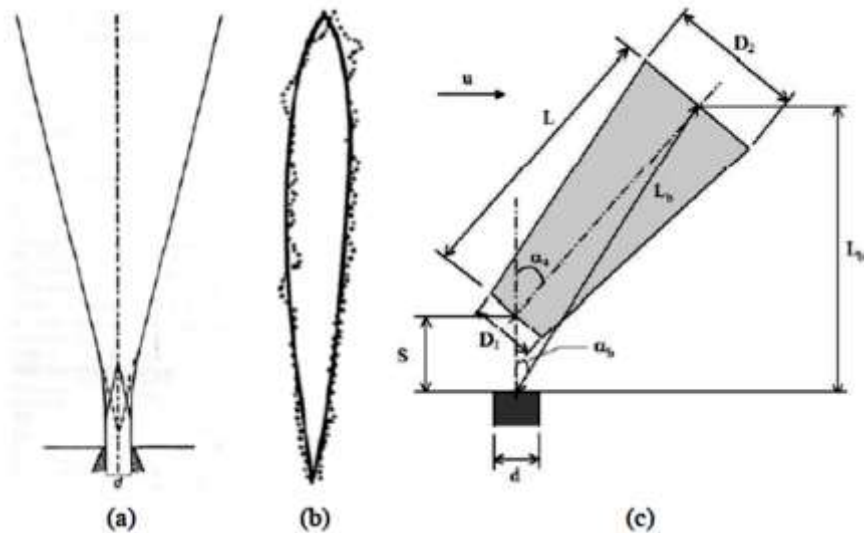
## ۱. مقدمه

پیش بینی میزان شعاع آتش فورانی جت و شکل آن در صورت آتش سوزی فرا صوتی جت در صنایع فرآیندی و نظامی بسیار مهم می باشد، زیرا آنها به شدت با احتمال اینکه شعله آتش جت بر روی تجهیزات مجاور تاثیر می گذارد، باعث ایجاد یک اثر دومینو می شود و حوادث فاجعه با به ارمغان خواهد آورد. برای ارزیابی خطر چنین شرایطی، ضروری است که قادر به پیش بینی اندازه و شکل یک آتش سوزی احتمالی باشیم. بنابراین، مجموعه ای از مطالعات در این زمینه منافع بزرگی را به ارمغان خواهد آورد [1]. بررسی حوادث گذشته نشان داده است که، آتش های صنعتی گزارش شده مربوط به نوع آتش فورانی در داده پایگاه های حوادث، در ۵۰٪ موارد باعث ایجاد حوادث دیگر با اثرات شدیدتر شده است. در ۹۰٪ موارد با اثر دومینو، انفجار، معمولا" در مخازن و خطوط لوله نفت و گاز، بویژه در حوادث حمل و نقل شایع بوده است [2]. در سال های اخیر شعله های جت به صورت تجربی و نظری مورد مطالعه قرار گرفته است. با این وجود، دانش فعلی در مورد ویژگی های اصلی هندسه شعله (به عنوان مثال ارتفاع شعله جت، عرض شعله و فاصله بلند شدگی شعله لیفت آف) از آتش سوزی جت هنوز مغفول مانده و مطالعات به صورت جامع صورت نگرفته و پیش بینی دقیق این ویژگی ها مسئله اصلی صنایع مرتبط می باشد. اکثر تحقیقات انجام شده در حال حاضر بر روی شعله های جت نسبتا" کوچک در مقیاس کوچک، آتش سوزی های جت مادون صوت و فلرها متمرکز شده اند که ویژگی های آنها کاملا متفاوت از شعله های واقعی جت های صوتی بصورت تصادفی می باشد. محققان زیادی از مطالعات تجربی و نظری، چند مدل ریاضی برای برآورد شکل شعله های جت را پیشنهاد کرده اند، بنابراین با مدلسازی دقیق از حریق و نوع آتش میتوان با استفاده از برآورد هندسه آتش و میزان تشعشع و فلاکس حرارتی بوجود آمده، پیامدهای ناشی از آتش و تشعشع را ارزیابی نمود. با این وجود، مشخص شده است که شعاع جت های خروجی صوتی سوخت های متفاوت به دلیل عدم تحقیق در این زمینه، هنوز برای بررسی رفتار غیر ایده آل گاز ضروری است. به همین دلیل تلاش های بیشتری برای بدست آوردن یک همبستگی واحد برای طول شعاع آتش جت صوتی برای چندین سوخت مختلف در طیف گسترده ای از فشار و قطر اریفیس، با توجه به رفتار غیر ایده آل گاز انجام شده است. داده های شعله جت از منابع مختلف در جدول (۱) اشاره شده است.

جدول (۱): محدوده نتایج تجربی حاصل از آتش فورانی سوخت های متفاوت

مرجع	سوخت	وضعیت	قطر d (mm)	فشار ورودی Pin (MPa)	ارتفاع شعله H (m)
[12]	هیدروژن	عمودی	۵-۱	تا ۰/۹	تا ۱/۳
[14]	متان	عمودی	۱۰۲-۳۸	تا ۳/۵	تا ۲۳/۵
[9,10]	هیدروژن	عمودی	۵	تا ۴۱/۳	تا ۱۰/۴
[13]	هیدروژن	افقی	۴-۱	تا ۳/۴	تا ۱/۸
[11]	هیدروژن	افقی	۰/۴-۴	تا ۴۰/۱	تا ۶/۲
[3,4,5,6,7,8]	پروپان	عمودی	۱۲/۳۰-۷۵	تا ۰/۶	تا ۷/۵

در شکل (۱) فرم و شکل های مختلف آتش جت پیشنهادی که توسط پژوهشگران مختلف ارائه شده است شکل (a) مخروط دایره ای معکوس [18], [17]؛ شفر [9,10]؛ شکل (b) یک نوع بیضوی، پیشنهاد شده توسط بارون [16]؛ خط کامل در شکل مربوط به پیش بینی نظری است و خط نقطه چین شده در شکل ردیابی یک عکس توسط وول و همکاران [20] میباشد؛ (c) یک حفره ی مخروطی پیشنهاد شده توسط کالقاتی [12] و چمبرلین [15]؛ جانسون و همکاران ارائه شده است [19]، در واقع شکل (c) نشان دهنده تأثیر متقابل باد بر روی آتش فورانی میباشد.



شکل (۲): شکلهای شعله جت پیشنهادی

## ۲. مدل توربولانسی

### ۲.۱. مدل دو معادله ای

در این مدل ها از حل دو معادله انتقالی مجزا جهت تعیین سرعت اغتشاش و مقیاس های طولی استفاده می شود. این مدل از رایج ترین مدل های اغتشاش بوده و مدل هایی شبیه  $k-\epsilon$  و  $k-\omega$  از زیرمجموعه های این دسته هستند. هدف از مدلسازی جریان مغشوش دستیابی به مدل ها یا تئوری های قابل پیگیری است که بتوان از آنها برای محاسبه و تخمین کمیت های مهم جریان از نقطه نظر علمی و کاربردی استفاده نمود. اغتشاش شامل نوسانات میدان جریان در زمان و فضا شده و اثرات زیادی روی خواص جریان سیال دارد. اغتشاش زمانی رخ می دهد که نیروهای اینرسی سیال بر نیروهای ویسکوز غلبه کنند که این امر در اعداد رینولدز بالا اتفاق می افتد. در حالت کلی مدلی خاص برای شبیه سازی تمام مسائل پذیرفته شده نیست و با توجه به عواملی مانند شرایط فیزیکی حاکم بر جریان، هندسه مسئله، میزان دقت مورد نیاز و زمان محاسباتی در دسترس باید مدل اغتشاش مناسب انتخاب شود [21].

مدل SST برای رفع محدودیت‌های مدل  $k-\omega$  و  $k-\varepsilon$  و با بهره‌مندی از خواص هر دو ارائه شده‌اند [21]. به طوری که این مدل‌ها نزدیک دیواره رفتاری مشابه مدل  $k-\omega$  و در قسمت‌های آزاد جریان رفتاری مشابه مدل  $k-\varepsilon$  دارند. در شبیه سازی های مشابه محققان بیشتر مدل  $k-\varepsilon$  را انتخاب مینمودند در صورتیکه در جریان آتش فورانی بعلت پرفشار بودن و مغشوش بودن جریان و با توجه به اینکه یک طرف شرایط دیواره و سایر اطراف جریان آزاد برقرار میباشد، برای شبیه سازی پدیده آتش فورانی مدل توربولانسی SST انتخاب شده است.

جدول (۲): معادلات انتقال تنش برشی و ثوابت مدل اغتشاش SST

ادی ویسکوزیته سینماتیکی :	$\nu_T = \frac{a_1 k}{\max(a_1 \omega, SF_2)}$
انرژی جنبشی اغتشاش :	$\frac{\partial k}{\partial t} + U_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = P_k - \beta k \omega \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ (v + \sigma_k \nu_T) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right]$
نرخ پراکندگی خاص :	$\frac{\partial \omega}{\partial t} + U_j \frac{\partial \omega}{\partial x_j} = \alpha S^2 - \beta \omega^2 + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ (v + \sigma_k \nu_T) \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right] + 2(1 - F_1) \sigma_{\omega 2} \frac{1}{\omega} \frac{\partial k}{\partial x_i} \frac{\partial \omega}{\partial x_i}$
ضرایب همبستگی و روابط کمکی :	$F_2 = \tanh \left[ \left[ \max \left( \frac{2\sqrt{k}}{\beta \omega y} \cdot \frac{500\nu}{y^2 \omega} \right) \right]^2 \right]$ $P_k = \min \left[ \tau_{ij} \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \cdot 10\beta k \omega \right]$ $F_1 = \tanh \left( \left[ \min \left( \max \left( \frac{\sqrt{k}}{\beta \omega y} \cdot \frac{500\nu}{y^2 \omega} \right) \cdot \frac{4\sigma_{\omega 2} k}{CD_{k\omega} y^2} \right) \right]^2 \right)$ $CD_{k\omega} = \max \left( 2\rho \sigma_{\omega 2} \frac{1}{\omega} \frac{\partial k}{\partial x_i} \frac{\partial \omega}{\partial x_i} \cdot 10^{-10} \right)$ $\alpha = \alpha_1 F + \alpha_2 (1 - F)$
ثوابت مدل :	
	$\beta = 0.09, \alpha_1 = 5/9, \beta_1 = 3/40, \sigma_{k1} = 0.85, \sigma_{\omega 1} = 0.5, \alpha_2 = 0.44, \beta_2 = 0.0828, \sigma_{k2} = 1, \sigma_{\omega 2} = 0.856$



### ۳. معادلات حاکم

معادلات حاکم در این پژوهش، معادلات ناویر-استوکس برای جریانهای مغشوش همراه با واکنش هستند که در این شبیه سازی مورد بررسی قرار گرفته اند [25].

معادله بقای جرم:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (1)$$

معادله بقای مومنتوم:

$$\frac{\partial \rho u_j}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i u_j}{\partial x_i} = -\frac{\partial p}{\partial x_j} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_i} + f_i \quad (2)$$

معادلات بقا و انتقال ذرات:

$$\frac{\partial \rho \varphi}{\partial t} + \frac{\partial \rho \varphi u_i}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right) + S_\varphi \quad (3)$$

بقای انرژی:

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_i h}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{\lambda}{c_p} + \frac{\mu_t}{Pr_t} \frac{\partial h}{\partial x_i} \right) + S_{rad} \quad (4)$$

مدل احتراق مورد استفاده در این پژوهش، EDC<sup>۲</sup> است. این مدل توسط مگنوسن [24] توسعه یافته است. EDC بر اساس این فرض است که واکنش های شیمیایی در مناطقی رخ می دهد که در آن از بین رفتن انرژی آشفته رخ می دهد. بنابراین معادلات احتراق در پژوهش حاضر توسط مدل اتلاف گردابه مدل شده است که واکنش های شیمیایی سریع در مقایسه با فرآیندهای اختلاط فرض می نماید. بنابراین، واکنش دهنده که در سطوح ملکولی مخلوط می شوند فوراً به محصول تشکیل می دهند. سرعت واکنش توسط اختلاط آشفته واکنش دهنده ها در گردابه های آشفته اتلافی مشخص می شود. واکنش احتراق بصورت واکنش تک مرحله ای پیاده سازی می شود.



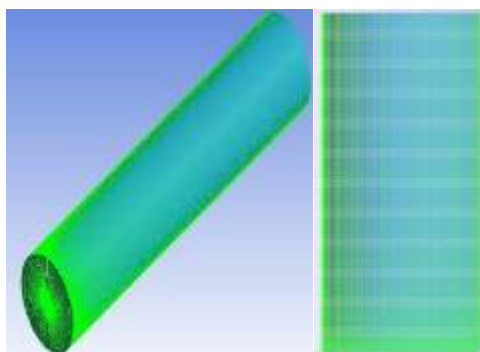
### ۴. دامنه محاسباتی و شرایط مرزی

روش مونت کارلو برای پیش بینی انتقال حرارت تشعشعی اساساً روش آماری است و روشی صحیح و دقیق میباشد. این روش

می تواند برای هر گونه مدل پیچیده سه بعدی و غیر قابل استفاده در مختصات دکارتی و برخی از منبع های تشعشع شناخته شده و بوجود آمده در داخل هندسه و یا پدیده های فیزیکی پیچیده به علت تعامل پرتو با محیط اطراف مورد استفاده قرار گیرد، در این پژوهش با توجه به تغییر دائمی سطح آتش به علت مغشوش بودن جریان و پیچیدگی شکل و هندسه آتش جهت مدلسازی از روش مونت کارلو استفاده شده است [23]. در این پژوهش برای شبیه سازی آتش فورانی عمودی پروپان از مجرای نازل با قطر 12.75 mm به عنوان ورودی سوخت به محیط و استوانه ای به طول ۱۰ متر و قطر ۲ متر برای محدوده موردنظر برای شبیه سازی احتراق استفاده شده است، جهت ارزیابی نوع مدل توربولانسی جریان آتش فورانی، جریان اغتشاشی بصورت پایدار در نظر گرفته شد و نتایج شبیه سازی بر مبنای سطح دمایی 1700K مطابق نتایج تحقیقات بکر و یامازاکی [22] که حداکثر دمای متوسط خط مرکزی شعله جت پروپان ( $L < 2.5$  متر) در مقیاس آزمایشگاهی را تقریباً ۱۷۰۰ k، اندازه گیری کردند، با نرم افزار ANSYS CFX به کمک روش CFD شبیه سازی و مورد بررسی قرار گرفت.

#### ۴.۱. شبیه سازی

شبیه سازی با دمای هوا 303k و دمای سوخت 298k و فشار مطلق 1atm با قطر مجرای ورودی سوخت 12.75 mm و مدل احتراق (EDC) و مدل دوده مگنسون و با سرعت های جریان سوخت مختلف از جمله 148.41m/s و دبی 0.03 kg/s و 252.75 m/s و دبی 0.19 kg/s از نوع واکنش تک مرحله ای مطابق با داده های آزمایش شده پلاسیوز و همکاران [4,5,7] انجام شده است. شبیه سازی به صورت پایدار و با لحاظ کردن گرانش در خلاف جهت تزریق جریان سوخت انجام شده است. گام زمانی  $t = 1$  s  $\Delta \times 10^{-4}$  برای ارضای مشخصه همگرایی 0.0001 برای تمام متغیرها انتخاب شده است. مدل عددی استفاده شده برای این مطالعه با شبیه سازی های آتش جت پروپان آزمایش پلاسیوز اعتبارسنجی شده است. شرط مرزی ورودی برای ورودی سوخت و شرط مرزی دیواره بدون لغزش آدیاباتیک برای دیواره انتهایی استوانه بکار رفته است. شرایط مرزی فشار باز در پوسته و بالای استوانه استفاده شده است. برای تحقیق حاضر مش محور متقارن استوانه ای با ورودی سوخت دایره ای عمودی در مرکز انتهایی استوانه (شکل ۲) استفاده شده است. تعداد کل المان ها ۹۴۷۷۰۰ میباشد. مطالعه استقلال مش به شرح ذیل انجام شده است [27].



شکل (۲): هندسه مش با ساختار شبکه هگزاهدراال با تعداد کل ۹۴۷۷۰۰ المان

#### ۲.۴. استقلال مش (شبکه بندی)

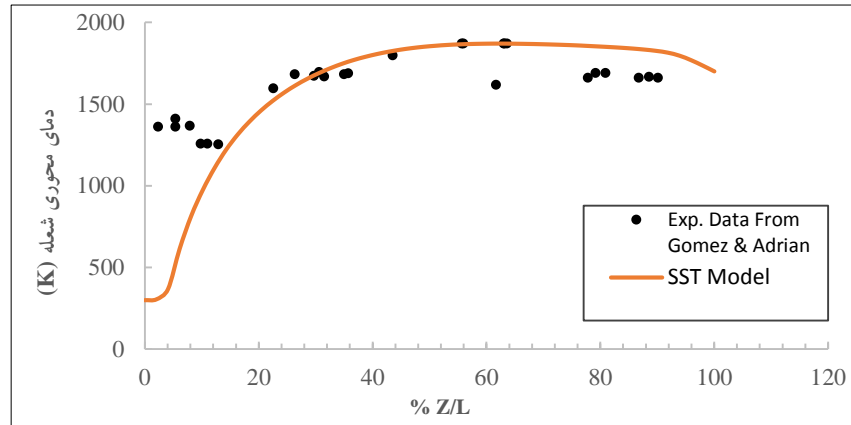
استقلال مش با استفاده از روش GCI انجام شده است [26]. بررسی همگرایی سه بعدی شبیه سازی با استفاده از روش مستقیم برای تعیین خطای گسسته سازی در یک شبیه سازی CFD است. این روش شامل اجرای شبیه سازی در دو یا چند شبکه متوالی بهتر مبتنی بر استفاده از تعمیم ریچاردسون می باشد. مطالعات همگرایی اصطلاح شبکه های معادل با استفاده از "مطالعات اصلاح شبکه" صورت گرفته است. ابتدا مش با تعداد ۱۳۵۱۶۸ المان انتخاب شده و بعد از توسعه ۲۰ درصد در مسیر شعاعی و عمودی به تعداد مش با المان های بالاتر ۴۰۴۹۲۸ و ۹۴۷۷۰۰ رسیدیم بعد از شبیه سازی، نتایج با شرایط و مدل توربولانسی SST شبیه سازی شده و طول شعله جهت اعتبارسنجی با شرایط ایزوترم 800k آزمایش شده پلاسیوس مقایسه شده است [4]، مطابق جدول ذیل مش ۹۴۷۷۰۰ دقیق تر و دارای کمترین خطا نسبت به مش انتخابی اول می باشد [27].

جدول (۳): مقایسه شاخص GCI بین مش های مطالعات استقلال مش

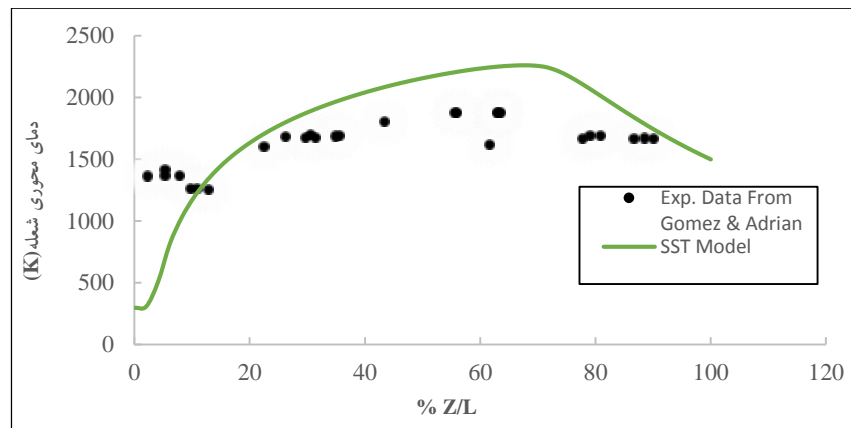
GCI (135168 , 404928)	0.1869
GCI (404928 , 947700)	0.0148

#### ۳.۴. بررسی طول شعله در مدل توربولانسی SST

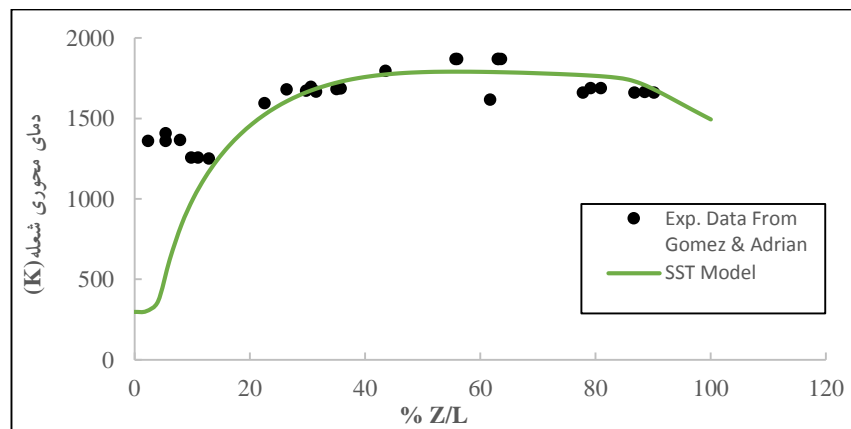
به منظور بررسی میزان دقت شبیه سازی، توزیع دما در طول شعله و در روی خط مرکزی آن محاسبه شده است. با توجه به متغیر بودن طول شعله در شبیه سازی های مختلف، باید دما را نسبت به پارامتری بی بعد رسم کرد. برای دستیابی به این هدف، به جای استفاده مستقیم از طول شعله، از پارامتر بی بعد  $Z/L$  استفاده شده است.  $Z/L$  در حقیقت طول شعله را در صد بندی می کند تا توزیع دما در موقعیتی نسبی روی طول شعله بررسی شود. در نمودارهای (۱ و ۲) توزیع دمای بدست آمده از مدل اغتشاش SST با نتایج تجربی [4,5,7] مقایسه شده است. ابتدا یکبار بدون در نظر گرفتن مدل تشعشع و یکبار با در نظر گرفتن مدل تشعشع نتایج شبیه سازی شده را با نتایج تجربی [4,5,7] مقایسه می کنیم، همان طور که در نمودار (۲) نشان داده شده نتایج بدون در نظر گرفتن مدل تشعشع از دقت کمتری نسبت به نتایج با در نظر گرفتن مدل تشعشع در نمودار (۱) برخوردار بوده، بنابراین میتوان نتیجه گرفت مدلسازی با در نظر گرفتن مدل تشعشع به نتایج تجربی نزدیکتر می باشد و علاوه بر این پیش بینی بیش از حد دمای شعله در مدلسازی بدون تشعشع مشهود است، همچنین طول شعله شبیه سازی شده به کمک مدل توربولانسی SST در محدوده قابل قبولی قرار داشته و نزدیک به میزان متوسط این نتایج هستند.



نمودار (۱) مقایسه و بررسی توزیع دما روی خط مرکزی شعله در ایزوسرفیس 1700K و با در نظر گرفتن مدل تشعشع مونت کارلو با سرعت خروجی 148.41 m/s در نازل 12.75 mm.



نمودار (۲) مقایسه و بررسی توزیع دما روی خط مرکزی شعله در ایزوسرفیس 1500K و بدون در نظر گرفتن مدل تشعشع با سرعت خروجی 148.41 m/s در نازل 12.75 mm.



نمودار (۳) مقایسه و بررسی توزیع دما روی خط مرکزی شعله با در نظر گرفتن مدل تشعشع مونت کارلو در ایزوسرفیس 1700K با سرعت خروجی ۲۵۲٫۷۵ m/s در نازل 12.75 mm.

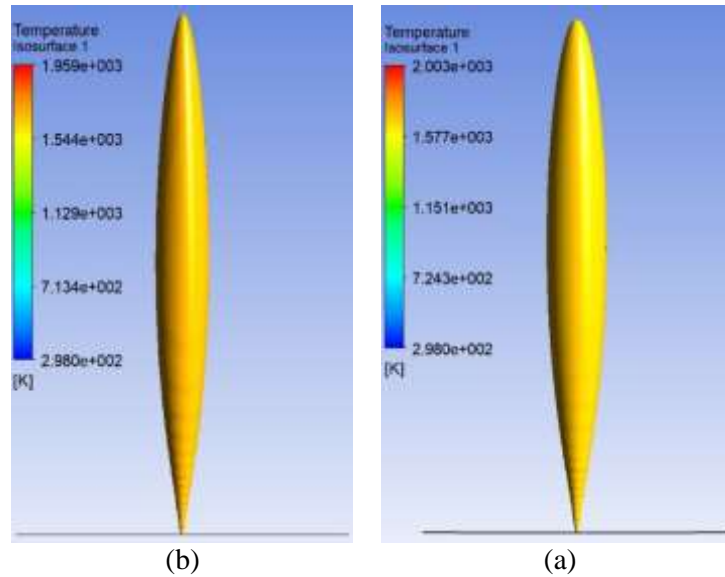
جدول (۲): مقایسه درصد خطای نتایج شبیه سازی شده و اندازه گیری شده در نمودار ۳.

مدل توربولانسی شبیه سازی شده	متوسط دمای محوری اندازه گیری شده آتش فورانی (k)	متوسط دمای محوری شبیه سازی شده آتش فورانی (k)	قدر مطلق متوسط خطا (%)	قدر مطلق متوسط خطا بدون در نظر گرفتن ۱۰ درصد طول اولیه شعله (%)
SST	۱۶۱۹,۳۳	۱۶۰۱,۲	۱۴,۰۵	۴,۱

## ۵. تحلیل نتایج و بحث

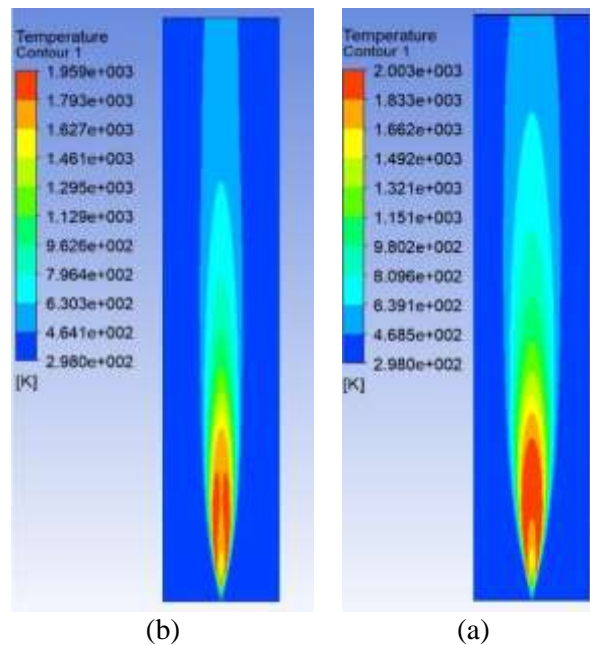
نتایج شبیه سازی در نمودارهای ۱ و ۳ نشان می‌دهد با توجه به شبیه سازی در ایزوسرفیس 1700K نتایج تقریباً "یکسانی بدست آمده که این مدل توربولانسی در ۱۰٪ ابتدایی طول شعله، دما را به خوبی پیش‌بینی نکرده و علت این موضوع عدم توانایی کافی نرم‌افزار در شبیه‌سازی پدیده جدایش شعله ۳ می‌توان ذکر کرد. با توجه به جدول (۲) نتایج مدل‌سازی نشان می‌دهد که مدل توربولانسی SST بدون در نظر گرفتن ۱۰٪ طول اولیه شعله خطای کمتری نسبت به طول کامل نتایج شبیه سازی دارد. با این وجود مدل SST از دقت بالایی برخوردار بوده. یکی از علت‌های تفاوت در نتایج شبیه‌سازی و داده‌های تجربی در ابتدای شعله می‌تواند رخ دادن پدیده جدایش شعله در واقعیت باشد. فاصله جدایش شعله در حقیقت فاصله نقطه خروج گاز به محیط، تا نقطه شروع شعله پایدار است. جدایش شعله به علت غلبه سرعت جریان به سرعت احتراق مغشوش رخ داده و خود تابع عوامل مختلفی مانند سرعت، زاویه و فشار خروج سوخت، قطر مجرای خروجی و عدد فرود و غیره می‌باشد. بنابراین محاسبه فاصله جدایش (لیفت آف) از اهمیت بالایی برخوردار است. با توجه به اینکه در نمودارهای (۱ و ۳) توزیع دما در خط مرکزی و در طول واقعی شعله گزارش شده است، در ۱۰٪ ابتدای شعله دما را نزدیک به دمای ۸۱۰ K بدست آمده است که تقریباً "مقدار کمتری نسبت به مقادیر تجربی در محدوده مذکور می‌باشد. یکی از مشکلات اساسی در مدل‌سازی اغتشاش، پیش‌بینی دقیق جدایش جریان از سطوح صاف بوده و اغلب مدل‌های اغتشاش دومعادله‌ای استاندارد قادر به پیش‌بینی مکان شروع و میزان این جدایش تحت تأثیر شرایط گرادیان فشار معکوس نیستند. قوی‌ترین مدل اغتشاش دومعادله‌ای، مدل‌های برپایه مدل  $k-\omega$  مانند SST می‌باشد. مدل SST به گونه‌ای طراحی شده که با بکار بردن اثرات انتقال در فرمولاسیون لزجت گردابه‌ای، پیش‌بینی‌های دقیقی در مورد نقطه شروع و میزان جدایش جریان تحت شرایط گرادیان فشار معکوس ارائه می‌دهد. با توجه به اینکه مدل‌های ترکیبی نزدیک دیواره رفتاری مشابه مدل  $k-\omega$  و در قسمت‌های آزاد جریان رفتاری مشابه مدل  $k-\epsilon$  دارند امکان بهتری برای شبیه سازی آتش فورانی را فراهم می‌کنند.

در شکل (۴) نمای ایزوسرفیس دمای ۱۷۰۰ K در سرعت‌های متفاوت نشان داده شده است، میزان لیفت آف شعله پیش‌بینی شده در این تصاویر قابل می‌باشد.

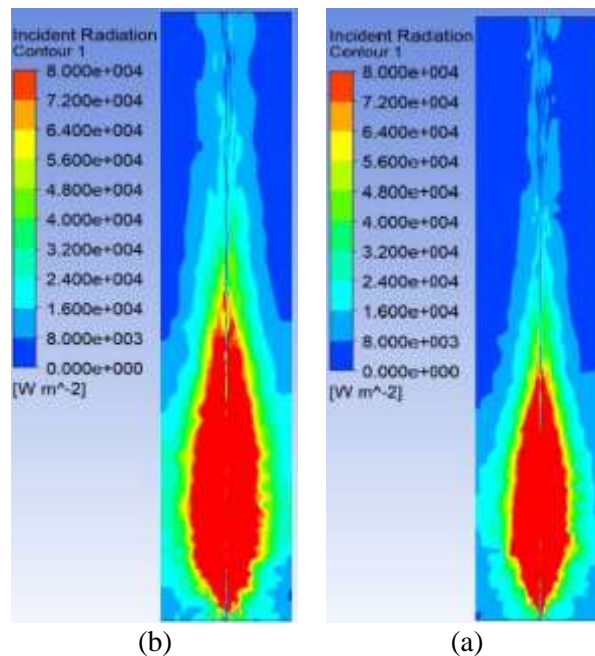


شکل (۴): آتش فورانی عمودی پروپان در ایزوسرفیس  $1700\text{K}$  نشان داده شده با سرعت های  $252,48\text{ m/s}$  (a) و  $148,41\text{ m/s}$  (b) از نمای جانبی طول شعله

کانتور دمای شبیه سازی شده نمودار های ۱ و ۳ در شکل (۵) نشان داده شده است، با توجه به کانتور دمای نمایش داده شده، شعله با سرعت بالاتر مقدار دارای دمای توسعه یافته تری نسبت به سرعت پایتتر میباشد، همچنین در شکل (۶) میزان تشعشع شعله در محدوده نشان داده شده با سرعت بالاتر نسبت به شعله با سرعت پایین تر قابل مشاهده میباشد.



شکل (۵): کانتور دمای آتش فورانی با مدل توربولانسی SST در سرعت های  $252,48\text{ m/s}$  (a) و  $148,41\text{ m/s}$  (b) از نمای جانبی طول شعله



شکل (۶): کانتور تشعشع مونت کارلو آتش فورانی با مدل توربولانسی SST در سرعت های (a) 148.41 m/s و (b) 252.48 m/s از نمای جانبی طول شعله

## ۵. نتایج

در این پژوهش آتش فورانی عمودی پروپان با انتخاب مدل اغتشاش SST شبیه سازی و نتایج حاصل از آن در ایزوسرفیس 1700K در حالت پایدار با نتایج تجربی مقایسه و اهمیت اثر مدل اغتشاش روی احتراق بررسی شد. نتایج شبیه سازی نشان داد که مدل سازی با در نظر گرفتن مدل تشعشع به نتایج تجربی نزدیکتر میباشد و پیش بینی بیش از حد دمای خط مرکز شعله در مدل سازی بدون تشعشع شعله نشان میدهد که برای کسب نتایج نزدیک به نتایج تجربی در نظر گرفتن مدل تشعشع در مدل سازی آتش فورانی پروپان الزامی میباشد، بنابراین در شبیه سازی آتش فورانی با استفاده از مدل اغتشاش SST و در نظر گرفتن مدل تشعشعی مونت کارلو امکان پیش بینی دقیق میزان دمای شعله در نقاط مختلف و همچنین میزان تشعشع آتش فورانی میسر میگردد. نتایج نشان داد هرچقدر سرعت خروجی جریان جت بیشتر میشود میزان توسعه دما و تشعشع آتش فورانی گسترش بیشتری یافته است، بنابراین با استفاده از این نتایج امکان پیش بینی دقیق پارامترهای آتش فورانی توسط روش CFD میسر گردیده و کمک به تحلیل ارزیابی این پدیده در صنایع نفت و گاز کشور خواهد نمود.

فهرست علائم

$p$	فشار سیال (kPa)	$t$	زمان (sec)
$k$	انرژی جنبشی توربولانسی	$D$	عرض شعله (m)
$\varepsilon$	ادی توربولانسی پراکندگی	$A$	سطح شعله (m <sup>2</sup> )
$\mu_t$	ویسکوزیته توربولانسی	$T$	دما (K)
$\beta^*, \alpha_1, \beta_1,$ $\beta_2, \sigma_{k1}, \sigma_{k2},$ $\sigma_{\omega 1}, \sigma_{\omega 2}, \alpha_2,$ $\delta\varepsilon, \delta k$	ثوابت	$V$	حجم سیال در ستون حباب (m <sup>3</sup> )
$P_k$	توربولانسی تولید شده	$u \text{ and } U$	سرعت سیال (m/s)
$P_b$	نیروی شناوری	$\tau_{ij}$	تنش ویسکوزیته
$\beta$	ضریب انبساط حرارتی	$\lambda$	ضریب هدایت حرارتی
$\omega$	فرکانس اغتشاش	$\rho_{in}$	دانسیته گاز ورودی
$F$	تابع ترکیب	$Prt$	عدد پرانتل
$\nu$	ویسکوزیته سینماتیکی	$f_i$	نیروهای گرانش
$x, y, z$	محورهای مختصات کاتزین	$\varphi$	نشان دهنده هر مقدار ارسال شده توسط جریان
$y$	فاصله تا نزدیکترین دیوار	$\Gamma$	ضریب انتشار مولکولی
$\nu_T$	ویسکوزیته ادی سینماتیکی	$S_\varphi$	منبع $\varphi$
$C_p$	ظرفیت حرارتی در فشار ثابت	$h$	آنتالپی ترکیب
$S_{rad}$	منبع تشعشع	$\mu_t$	ویسکوزیته جریان مغشوش
		$\rho$	دانسیته سیال (kg/m <sup>3</sup> )



## منابع

- [1]. Evaluation of the Effects and Consequences. Industrial safety Series, Joaquim Casal (2010).
- [2]. Jet Fires: a “Minor” Fire Hazard? Joaquim Casal, Mercedes Gomez-Mares, Miguel Munoz, Adriana Palacios The Italian Association of Chemical Engineering VOL. 26, 2012
- [3]. Palacios A., 2011, Study of jet fires geometry and radiative features. Ph. D. Thesis, UPC, Barcelona, Spain
- [4]. A. Palacios, J. Casal, "Assessment of the shape of vertical jet fires", Fuel 90, 824-833 (2011).
- [5]. A. Palacios, M. Muñoz, J. Casal, " Jet fires: An experimental study of the main geometrical features of the flame in subsonic and sonic regimes", AIChE Journal 55, 256-263 (2009).
- [6]. A. Palacios, "Study of Jet Fires Geometry and Radiative Features", Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona <http://hdl.handle.net/10803/6487> (2011).
- [7]. M. Gomez-Mares, M. Munoz, J. Casal, "Axial temperature distribution in vertical jet fires", Journal of Hazardous Materials, 172, 54-60 (2009).
- [8]. M. Gómez-Mares, M. Muñoz, J. Casal, "Radiant heat from propane jet fires", Experimental Thermal and Fluid Science 34, 323-329 (2010).
- [9]. Schefer RW, Houf B, Bourne B, Colton J. Experimental measurements to characterize the thermal and radiation properties of an open-flame hydrogen plume. The 15th annual hydrogen conference and hydrogen expo. Los Angeles, CA, USA; 2004.
- [10]. Schefer RW, Houf WG, Williams TC, Bourne B, Colton J. Characterization of high-pressure, underexpanded hydrogen-jet flames. International Journal of Hydrogen Energy 2007; 32(12):2081–93
- [11]. Mogi T, Horiguchi S. Experimental study on the hazards of high-pressure hydrogen diffusion flames. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 2009; 22:4
- [12]. Kalghatgi GT. Lift-off heights and visible lengths of vertical turbulent jet diffusion flames in still air. Combustion Science and Technology 1984; 41:17–29.
- [13]. Imamura T, Hamada S, Mogi T, Wada Y. Experimental investigation on the thermal properties of hydrogen jet flame and hot currents in the downstream region. International Journal of Hydrogen Energy 2008.
- [14]. Bagster, D. F., and Schubach, S. A., 1996, “The Prediction of Jet-Fire Dimensions,” J. Loss Prev. Process Ind., 9(3), pp. 241–245.

- [15]. Chamberlain, G. A. Chem. Eng. Res. Dev. 65 (1987) 299.
- [16]. Baron T. Reactions in turbulent free jets – The turbulent diffusion flame. Chemical Engineering Progress 1954; 50(2):73–6.
- [17]. Odgaard E. Characteristics of hydrocarbon fires in open-air. Report no. 82- 0704, Det Norske Veritas. Norway: Research Division, Høvik; 1983.
- [18]. Hawthorne WR, Weddell DS, Hottel HC. Mixing and combustion in turbulent gas jets. In: Third Symposium on Combustion Flame and Explosions Phenomena, 1949;3:266–288.
- [19]. Johnson AD, Brightwell HM, Carsley AJ. A model for predicting the thermal radiation hazards from large scale horizontally released natural gas jet fires. Trans. IChemE 1994; 72:157–66.
- [20]. Wohl K, Gazley C, Kapp N. Diffusion flames. Proceeding of Combustion Flame and Explosions Phenomena 1949; 3:288–300.
- [21]. T. Smith, C. Periasamy, B. Baird, S.R. Gollahalli, "Trajectory and Characteristics of Buoyancy and Momentum Dominated Horizontal Jet Flames From Circular and Elliptic Burners", Journal of Energy Resources Technology 128, 300-310 (2005).
- [22]. T.A. Brzustowski, S.R. Gollahalli, M.E. Kaptein, H.F. Sullivan, M.P. Gupta, Radiant Heating from Flares, ASME Heat Transfer Conference, 1975, 75-HT 4.
- [23]. Monte Carlo modeling of radiative transfer in a turbulent sooty flame ,International Journal of Heat and Mass Transfer, Volume 47, Issue 3, January 2004, Pages 555-572 Lionel Tessé, Francis Dupoirieux, Jean Taine.
- [24]. Byggstyl, S., N. Lilleheie, and B. Magnussen. 1987. Strategy for Inclusion of Chemical Kinetics into the Eddy Dissipation Concept. in IX Task Leaders Meeting- Energy Conservation in Combustion, IEA.
- [25]. ANSYS CFX-Solver Theory Guide, ANSYS, Inc., 2017
- [26]. Roache, P.J., K. Ghia, and F. White, "Editorial Policy Statement on the Control of Numerical Accuracy, " ASME Journal of Fluids Engineering, Vol. 108, No. 1., March 1986, p. 2
- [27]. H.Mashhadimoslem, 2019. "Simulation of Jet Fire in Process Industrial using Computational Fluids Dynamic CFD" MS. Thesis, at School of Chemical, Petrochemical and Gas Engineering - IUST

## بررسی امکان قطع موقت جریان گاز با استفاده از انجماد محل برای انجام تعمیرات

توحید قزلقشلاقی<sup>۱\*</sup>، سعید زینالی هریس<sup>۲</sup>، یاشار اسلامیان<sup>۳</sup>

۱. کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، بلوار ۲۹ بهمن، تبریز، ایران.

۲. هیئت علمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، بلوار ۲۹ بهمن، تبریز، ایران.

۳. مهندس کارشناس، شرکت گاز منطقه ۱ تبریز، بلوار آزادی، تبریز، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: tohidghezel@gmail.com

### چکیده:

در این پژوهش امکان قطع جریان گاز داخل لوله برای انجام تعمیرات با استفاده از تشکیل همزمان هیدرات و یخ بررسی شد. برای این منظور از دستگاه قطع کننده یخی جریان استفاده شده است. برای تشکیل همزمان هیدرات و یخ در داخل لوله دمای گاز طبیعی از  $60^{\circ}F$  به  $32^{\circ}F$  رسانده شده است. سیال خنک کننده دستگاه، مایع نیترژن در دمای  $195/79^{\circ}C$  می باشد. طول نهایی دستگاه بعد از محاسبات انجام شده  $0/97$  فوت یا  $29/57$  سانتی متر به دست آمده است.

کلمات کلیدی: گاز طبیعی، هیدرات، تعمیرات، قطع کننده یخی جریان.

## Investigation of Hydrate Formation Potential for Natural Gas Transportation Line Blocking in Order to Emergency Repairment

Tohid Ghezelgheshlaghi<sup>1\*</sup>, Saeid Zeinali Heris<sup>1</sup>, Yashar Eslamian<sup>2</sup>

1. MSC, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Tabriz University, Tabriz, Iran.
2. PhD, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Tabriz University, Tabriz, Iran.
3. East Azerbaijan Province Gas Company, Tabriz, Iran.

Corresponding author Email address: tohidghezel@gmail.com

### **ABSTRACT**

*In this study, hydrate formation potential for natural gas transportation line blocking was investigated in order to emergency repairment. In order to, a flow ice breaker has been used. The natural gas temperature was decreased from 60 °F to 32 °F for the formation of hydrate and ice inside the pipe. The coolant of the apparatus is a liquid nitrogen at a temperature of -195.79 °C. The final length of the apparatus is obtained 0.97ft or 29.57 cm.*

**Keywords:** *natural gas, hydrate, repairment, flow ice breaker.*

## ۱. مقدمه

هیدرات ها ترکیبات جامدی هستند که از آب و مولکول های کوچک گازی تشکیل شده اند. آن ها زیرمجموعه ای از ترکیبات شناخته شده ای به نام کلاتریت<sup>۱</sup> یا ترکیبات اینکلوزن<sup>۲</sup> هستند. کلاتریت ترکیبی است که در آن یک مولکول از یک ماده در یک ساختار ساخته شده از مولکول های ماده دیگری محصور شده است [۱].

اغلب تشکیل هیدرات در سیستم های انتقال و توزیع گاز نامطلوب بوده و معمولا به روش های مختلف از تشکیل آن جلوگیری می گردد. برای مثال از بازدارنده های سینتیکی و ترمودینامیکی برای این کار استفاده می کنند. اما در این تحقیق به بررسی امکان قطع موقت جریان گاز در خطوط از طریق تشکیل هیدرات یا یخ (به صورت کنترل شده) در محل مورد نظر از خطوط لوله گاز برای انجام تعمیرات ضروری پرداخته می شود.

## ۲. قطع کننده یخی جریان سیالات داخل لوله

این قطع کننده یخی جریان<sup>۳</sup> برای حل مشکلات ناشی از تعمیرات و یا جابجایی خطوط لوله حاوی سیالات طراحی و در نظر گرفته شده است. این مشکلات عبارتند از: احتمال عملکرد نادرست شیرآلات نصب شده روی خط لوله برای قطع جریان، هزینه پرت و از بین رفتن سیال، آسیب زیست محیطی و بهداشتی بر اثر پرت سیال به محیط، خطرات ایمنی برای افراد درگیر در کار و عدم امکان کنترل موضع آسیب دیده به علت فاصله شیرها از هم. برای مثال یکی از ادارات تعمیرات شرکت های گاز استانی در نظر دارد نسبت به جابجا نمودن انشعاب<sup>۳</sup> اینچی یکی از مشترکین خود اقدام نماید. در حال حاضر می بایست مسئول مربوطه پس از مراجعه به نقشه های فنی (آن هم در صورت وجود) محل تی سرویس یا قطع کن نصب شده روی خط برداشت انشعاب<sup>۳</sup> را پیدا کرده، حفاری نموده، شیر را قطع کرده و سپس اقدام به برشکاری و جابجایی انشعاب نماید. با استفاده از اختراع مذکور می توان بدون یافتن شیر قطع کن، با حفاری پای علمک<sup>۳</sup> اینچ نسبت به انجامد بالادست پای علمک اقدام و پس از قطع شدن جریان نسبت به برشکاری و ترمیم محل اقدام کرد که علاوه بر جلوگیری از حفاری های مازاد، نیاز به نقشه های فنی و محاسبات نیست.

### ۱-۲. مواد و قطعات مورد نیاز

۱) کپسول مایع نیتروژن

۲) ژاکت یا محفظه عایق شده انبساط مایع نیتروژن

۳) لوله های رابط کپسول به ژاکت

1 Clathrate

2 Inclusion

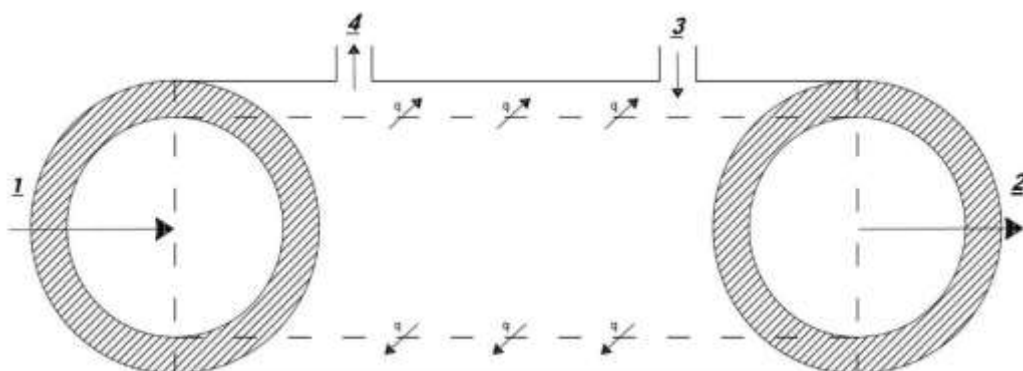
3 Flow Ice Breaker

## ۲-۲. فرآیند قطع کننده یخی جریان سیالات داخل لوله

تکنیک استفاده شده در این روش بدین صورت است که پس از متصل نمودن ژاکت یا محفظه انبساط نیتروژن مایع به منبع یا کپسول نیتروژن مایع از طریق لوله های لاستیکی ( بسته به نوع عملیات یک یا دو عدد ژاکت در قسمت بالادست و پایین دست محل آسیب دیده روی لوله جایگذاری می شود)، با باز کردن شیر منبع نیتروژن و تبدیل مایع نیتروژن به گاز در ژاکت انبساط گاز به وجود آمده و افت شدید حرارتی را در پی خواهد داشت که باعث انجماد داخل ژاکت و سطح لوله حاوی سیال می شود و انتقال حرارت بین لوله و سیال جاری موجب انجماد سیال و بنابراین ایجاد سد در مقابل جریان سیال می شود که این قطع جریان به مانند شیر عمل نموده و موجب انسداد کامل جریان سیال در لوله می گردد. پس از قطع جریان با برشکاری محل و ایجاد تغییرات فنی لازم بسته به نوع فرآیند و مکانیک لوله، جوشکاری مجدد انجام و محل آسیب دیده یا نیازمند جابجایی ترمیم می گردد. جریان مایع نیتروژن از کپسول به ژاکت می تواند توسط یک شیر سلنوییدی با کنترل دمای لوله و محفظه ژاکت کنترل شود که این مورد جهت بهبود و تکمیل اختراع در آینده می باشد. پس از ایجاد تغییرات تعمیراتی لوله، شیر کپسول را بسته و مدتی بعد در اثر ذوب شدن انجمادهای سطح و داخل لوله، جریان سیال دوباره برقرار می گردد و خط لوله به حالت بهره برداری و آماده استفاده باز می گردد.

## ۳. طراحی و بهینه سازی دستگاه قطع کننده یخی جریان

در شکل ۱ نمایی از دستگاه قطع کننده یخی جریان سیال نشان داده شده است. در لوله داخلی در مقطع شماره (۱) گاز طبیعی (سیال گرم) با دما و فشار مشخص وارد و از مقطع شماره (۲) با دمای پایین تر (دمای تشکیل هیدرات در همان فشار و ترکیب درصد اجزاء) خارج می شود. مایع نیتروژن (سیال سرد) از ورودی شماره (۳) داخل ژاکت عایق شده و پس از گرفتن حرارت از گاز طبیعی و تبدیل به بخار در نقطه تبخیر از خروجی شماره (۴) خارج می شود.



شکل ۱. نمایی از دستگاه قطع کننده یخی جریان سیال داخل لوله

مشخصات گاز طبیعی شهری داخل لوله طبق اطلاعات شرکت گاز استان آذربایجان شرقی در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. مشخصات گاز طبیعی شهری داخل لوله [۲]

مشخصات گاز طبیعی	دما (°F)	فشار (psig)	چگالی (lb <sub>m</sub> /ft <sup>3</sup> )	سرعت ماکزیمم (ft/s)
	۶۰	۶۰	۰/۰۴۶	۷۰

دمایی که گاز طبیعی در فشار ۷۴/۷ psia باید به آن نقطه برسد تا عمل انسداد انجام شود، برابر با ۳۲°F است که در این دما علاوه بر تشکیل هیدرات امکان تشکیل یخ نیز وجود دارد [۳]. بنابراین مقدار گرمایی که گاز باید از دست بدهد طبق معادله ۱ به دست می آید [۴]:

$$Q = m_{NG} c_{p,h} \Delta T = 0.00966 \times 0.4778 \times (60-32) = 0.129 \text{ (BTU/s)} = 136.1 \text{ (W)} \quad (1)$$

که در آن  $m_{NG}$  دبی گاز طبیعی،  $c_{p,h}$  ظرفیت گرمایی ویژه گاز طبیعی و  $\Delta T$  اختلاف دمای ورودی و خروجی گاز طبیعی می باشد. اختلاف دمای میانگین لگاریتمی  $\Delta T_{lm}$  از رابطه زیر محاسبه می شود [۴]:

$$\Delta T_{lm} = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln(\Delta T_2/\Delta T_1)} = \frac{380.42-352.42}{\ln(380.42/352.42)} = 366.24 \text{ (°F)} \quad (2)$$

که در آن  $\Delta T_1$  و  $\Delta T_2$  به ترتیب اختلاف دما بین سیال گرم و سیال سرد در ورودی ۱ و خروجی ۲ می باشد.

بنابراین عبارت  $UA$  که در آن  $U$  ضریب کلی انتقال گرما می باشد، از معادله زیر محاسبه می شود [۴]:

$$UA = \frac{Q}{\Delta T_{lm}} = \frac{0.129}{366.24} = 0.00035 \left( \frac{\text{BTU}}{\text{s} \cdot \text{°F}} \right) \quad (3)$$

برای محاسبه طول مورد نیاز تا این که دمای گاز طبیعی به ۳۲°F برسد، از معادله زیر که برای مبدل های گرمایی لوله ای و بدون

پره است، استفاده می شود [۴]:

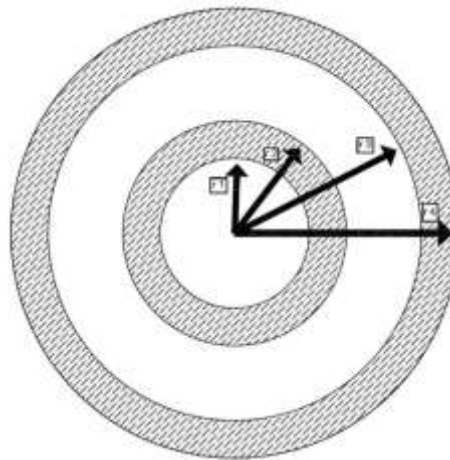
$$\frac{1}{UA} = \frac{1}{U_i A_i} = \frac{1}{U_o A_o} = \frac{1}{h_i A_i} + \frac{R''_{f,i}}{A_i} + \frac{\ln(D_o/D_i)}{2\pi k l} + \frac{R''_{f,o}}{A_o} + \frac{1}{h_o A_o} \quad (4)$$

که در آن اندیس های  $i$  و  $o$  به ترتیب برای سطوح داخلی و خارجی،  $R''_{f,i}$  و  $R''_{f,o}$  ضرایب گرفتگی،  $h_i$  و  $h_o$  ضرایب انتقال

گرما جابجایی و  $k$  رسانندگی گرمایی می باشد.

بنابراین پس از اعمال شرایط طول مورد نیاز دستگاه برای رساندن دمای گاز طبیعی داخل لوله به  $۳۲^{\circ}\text{F}$  یا  $۰/۳۲\text{ ft}$  یا  $۹/۸\text{ cm}$  می‌باشد.

پس از عبور گاز طبیعی از ناحیه اول دستگاه، هیدرات و یخ از جداره داخلی لوله شروع به رشد می‌کنند و در آن ناحیه عمل انسداد انجام می‌شود. بنابراین برای انسداد کامل لوله و جلوگیری از ذوب ناحیه انسداد بر اثر گرمای محیط، باید دستگاه امتداد داشته باشد. پس سطح مقطع دستگاه نصب شده روی لوله در ناحیه دوم دستگاه همراه با تشکیل هیدرات به صورت شکل ۲ می‌باشد:



شکل ۲. ناحیه تشکیل هیدرات و یخ در داخل لوله

در شکل ۲ شعاع‌های  $r_1$ ،  $r_2$ ،  $r_3$  و  $r_4$  به ترتیب مربوط به شعاع هیدرات تشکیل شده در داخل لوله، شعاع داخلی لوله، شعاع خارجی لوله و شعاع دستگاه می‌باشد. برای محاسبه طول ناحیه دوم از معادله زیر استفاده می‌کنیم [۴]:

$$Q = \frac{T_{NG} - T_{N2}}{\frac{1}{\pi D_1 L h_1} + \frac{\ln(D_2/D_1)}{2\pi k_H L} + \frac{\ln(D_3/D_2)}{2\pi k_{SI} L} + \frac{1}{\pi D_3 L h_3}} \quad (5)$$

$Q$  مقدار گرمای مبادله شده در ناحیه دوم که با گرمای مبادله شده در ناحیه اول یکسان در نظر گرفته شده است.  $T_{NG}$  دمای گاز طبیعی در ناحیه دوم،  $T_{N2}$  دمای تبخیر نیتروژن،  $L$  طول ناحیه دوم دستگاه،  $D_1$  قطر هیدرات تشکیل شده،  $D_2$  قطر داخلی لوله،  $D_3$  قطر خارجی لوله،  $h_1$  ضریب انتقال گرمای جابجایی گاز طبیعی داخل لوله،  $h_3$  ضریب انتقال گرمای جابجایی سیال نیتروژن داخل ژاکت،  $k_H$  ضریب رسانندگی گرمایی هیدرات و  $k_{SI}$  ضریب رسانندگی گرمایی فولاد می‌باشد.



پس از اعمال شرایط طول ناحیه دوم دستگاه ۰/۵۲ ft یا ۱۵/۸۵ cm به دست می آید. بنابراین طول کل دستگاه برابر ۰/۸۴ ft یا ۲۵/۶۵ cm است.

با توجه به ضریب ایمنی یا عامل بیشینه طراحی پیشنهادی در نظر گرفته شده برای مبدل های حرارتی (متغیرهای مهم در طراحی عملیاتی: دماها، گرانشی، هدایت حرارتی و متغیرهای مهم در ابعاد و ظرفیت: شدت جریان، مساحت انتقال حرارت) که تقریباً برابر با ۱۵ درصد است، طول صنعتی دستگاه به دست می آید [۵]:

$$L_{act} = 0.84 + 0.15 \times 0.84 = 0.97(ft) \equiv 29.57cm \quad (۶)$$

پس طول واقعی یا طول صنعتی این دستگاه ۰/۹۷ فوت یا ۲۹/۵۷ سانتی متر می باشد.

#### ۴. نتیجه گیری

با توجه به این که ابزار ساخت دستگاه بسیار ساده و کم هزینه است و طول نهایی دستگاه کمتر از ۳۰ سانتی متر می باشد، قابل کاربرد در صنعت گاز برای رفع مشکلاتی از جمله پرت گاز و اثرات زیست محیطی می باشد.

#### منابع

[۱]. کارول، جان ج ۱۳۹۲/ هیدرات های گاز طبیعی راهنمای مهندسان (علی وطنی، عاطفه جهانانیده کوهی: مترجمان). تهران: انتشارات دانشگاه تهران (۱۹۵۸).

[2]. Iranian Gas Standards, IGS-M-CH-033(0), Pipeline Quality Natural Gas (2004).

[3]. Donald, L., Katz. "Handbook of Natural Gas Engineering", Hardcover with 802 pages, published by McGraw-Hill (1959).

[۴]. فرانک پی. اینکروپرا، دیوید پی. دیویت / ۱۳۸۸ مقدمه ای بر انتقال گرما (مترجم: بهرام پوستی). تهران: نشرکتب دانشگاهی (۱۳۸۲).

[5]. Max, S., Peters, & Klaus, D., Timmerhaus. "Plant Design and Economics for Chemical Engineers", 4th edition, McGraw-Hill Publishing Company (1991).

## بررسی تاثیر غلظت اولیه و توان امواج صوتی بر تخریب بیس فنول آ تحت امواج اولتراسونیک

پریناز بابایی<sup>۱</sup>، صونا جمشیدی<sup>۲\*</sup>

۱. کارشناس ارشد مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، واحد علوم و تحقیقات آذربایجان شرقی، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران.

۲. کارشناس ارشد مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران.

۳. دکتری تخصصی مهندسی شیمی، استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: S\_jamshidi@iaut.ac.ir

### چکیده:

بیسفنول آ به عنوان یک مونومر پلاستیک‌ها به طور گسترده ای در تولید مواد شیمیایی استفاده می شوند. بیس فنول آ به دلیل فعالیت استروژنی و سمی باید از جدا گردد. در این تحقیق از روش تخریب اولتراسونیک برای حذف بیس فنول آ استفاده شده است. تاثیر غلظت اولیه ماده آلاینده و توان امواج صوتی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که در غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر بیسفنول آ و توان ۸۰ وات، میزان تخریب و جداسازی بیش از ۷۰٪ می گردد. نتایج حاضر نشان دهنده آن است که تخریب بیسفنول آ تحت امواج اولتراسونیک تحت تاثیر پارامترهای مختلفی می باشد و می توان به بیشترین نرخ حذف در غلظت اولیه پایین و توان موج بالا رسید.

**کلمات کلیدی:** بیس فنول آ، تخریب اولتراسونیک، غلظت اولیه، توان اولتراسونیک.

## Investigation of initial concentration and power intensity effect on degradation of Bisphenol-A assisted by ultrasonic irradiation

Parinaz Babaei<sup>1,2</sup>, Sona Jamshidi<sup>3\*</sup>

1. MSC, Department of chemical engineering, East Azarbaijan Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.
2. MSC, Department of chemical engineering, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.
3. PhD, Department of chemical engineering, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.

Corresponding author Email address: S\_jamshidi@iaut.ac.ir

### **ABSTRACT**

*Bisphenol-A has been widely accepted as one of important monomers for the production of variety of chemical materials. Bisphenol-A is known as a compound that has to be removed from drinking water due to its estrogenic activity and toxicity to human bodies. In this work, the degradation of bisphenol-A (BPA) by ultrasonic irradiation was studied. The effect of initial concentration of Bisphenol-A and power intensity was investigated. The obtained results showed that the BPA degradation reached higher than 70% at 80 W power intensity and 20 mg/L concentration. The present study suggested that the degradation rate of Bisphenol-A assisted by ultrasonic irradiation was influenced by a variety of factors, and high Bisphenol-A removal rate could be achieved under high power intensity and low initial concentration.*

**Keywords:** Bisphenol-A, ultrasonic degradation, Initial concentration, Power intensity.

## ۱. مقدمه

امروزه با گرایش جوامع بشری به سمت صنعتی شدن و افزایش واحدهای صنعتی مسئله جلوگیری از عواقب ناشی از فعالیت آنها و تمهید سیاست‌های مناسب برای مهار و حذف آلاینده‌ها که تهدیدی جدی برای محیط زیست محسوب می‌شود از اهمیت بالایی برخوردار است. از طرف دیگر مواد بسته بندی حجم بزرگی از زباله‌ها را تشکیل می‌دهند، این مواد پرتعدادترین وسیله برای حفاظت غذا به حساب می‌آیند و به همین دلیل بیش از ۳۰ درصد از تمام پلیمرهای سنتزی در صنایع بسته بندی مصرف می‌شوند. این امر نشانگر کاربرد بسیار مهم این مواد است. مقادیر زیادی از زباله‌های بسته بندی بدون کوچکترین توجه به خسارت ایجاد شده به محیط زیست، به راحتی در مکانهای مختلف دفن می‌شوند [۱].

پلاستیک‌های پلی کربناتی در تولید ظروف بسته بندی و بطری‌ها استفاده می‌شوند و رزین‌ها به عنوان لاک روکش برای پوشاندن سطح محصولات فلزی نظیر قوطی کنسرو، درب بطری و یا لوله‌های آب استفاده می‌شوند [۲]. بیس فنول آ (BPA) یک ماده اولیه مهم است که به طور وسیعی به عنوان یک مونمر برای تولید پلی کربنات‌ها، رزین‌های اپوکسی، نرم کننده‌ها، ترکیبات مقاوم در برابر شعله، رنگ‌ها و سایر محصولات شیمیایی استفاده می‌شود. این ماده به طور گسترده‌ای در محصولات پلاستیکی با مصرف روزانه نظیر بطری‌های آب معدنی، شیشه شیر کودکان، غلاف‌های بسته بندی مواد غذایی و سایر وسایل خانگی نظیر رومیزی‌ها و غیره استفاده می‌شود [۳]. با رشد میزان مصرف BPA به همان نسبت رها شدن این ترکیب شیمیایی در محیط زیست که ناشی از فعالیتهای صنعتی تولید کنندگان مواد پلاستیکی و یا جاری شدن پسماندهای واحدهای تصفیه پسماندها (WWTPs) و مکان‌های دفع زباله است نیز افزایش می‌یابد [۴]. در همین راستا گزارش شده است که BPA در محیط‌های آبی یک ماده همیشه حاضر و مرسوم به حساب می‌آید و غلظت آن در آب‌های طبیعی در محدوده ۰/۰۱-۲۱ میکروگرم بر لیتر و در محل‌های دفع زباله در محدوده ۱/۳-۱۷/۲ میکروگرم بر لیتر تشخیص داده شده است [۵].

در سال‌های اخیر، تکنولوژی‌های متعددی برای حذف BPA از محیط آبی مورد بررسی قرار گرفته است که از جمله می‌توان به روش‌های تخریب زیستی، تخریب اولتراسونیک، اکسیداسیون، فتوکاتالیستی، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته و غیره اشاره نمود [۶]. یکی از روش‌های مهم در تخریب مواد آلاینده، روش اولتراسونیک و استفاده از امواج ما فوق صوت می‌باشد. مهمترین اثر شناخته شده امواج فراصوتی روی آلاینده‌ها، تخریب آن‌ها توسط این امواج است. در سال ۱۹۳۳ تعدادی از محققین یک کاهش قابل توجه در غلظت آلاینده‌ها را بعد از قرار دادن محلول‌های آن‌ها در معرض امواج التراسوند گزارش کرده اند [۷]. مطالعات بیشتر در این زمینه در دهه ۱۹۵۰ صورت گرفت. اما بدلیل فقدان دستگاه‌های مولد امواج التراسوند دقیق و فقدان روشهای مطمئن آنالیز، نتایج متفاوتی بدست می‌آمد. در دو دهه اخیر بدلیل ساخت دستگاه‌های مولد امواج التراسوند با توان و تکرارپذیری بالا و همچنین بهبود روش‌های آنالیز این نوع مطالعات حیات دوباره یافته است [۸].

با توجه به بررسی‌های انجام گرفته در این تحقیق از امواج صوتی برای حذف و تخریب ماده سمی و آلاینده BPA استفاده شده است. در همین راستا تاثیر غلظت‌های مختلف مواد آلاینده و تاثیر توان امواج صوتی مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

## ۲- روش انجام آزمایش

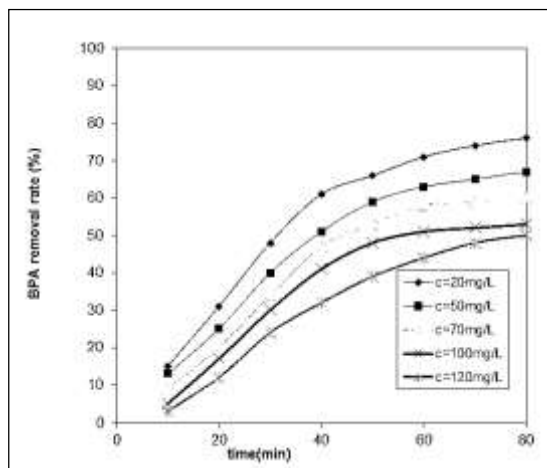
در این تحقیق، BPA با خلوص ۹۹ درصد (شرکت سیگما) به عنوان ماده آلاینده مورد استفاده قرار گرفت. از دستگاه تراسونیک شرکت hielscher مدل UP400S نیز برای ایجاد امواج اولتراسونیک استفاده گردید. طی این فرآیند فقط از امواج تراسونیک برای تخریب BPA استفاده گردید. همچنین در این فرآیند تاثیر غلظت های BPA (۲۰-۱۲۰ میلی گرم بر لیتر) و توان های مختلف امواج اولتراسونیک (۳۰-۱۲۰ وات) مورد بررسی قرار قرار می گیرد. درصد حذف و جداسازی BPA از رابطه زیر محاسبه می شود.

$$BPA\ Removal\ (\%) = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه  $C_0$  و  $C$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی در زمانهای مختلف (۱۰-۸۰ دقیقه) می باشد. غلظت اولیه و نهایی با استفاده از طیف سنج نوری (UV visible Shimadzu) اندازه گیری می شود.

## ۳- نتایج و بحث

تاثیر غلظت اولیه BPA بر روی تخریب در محدوده ۲۰ الی ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر بررسی شده است (شکل ۱). مدت زمان انجام آزمایش ۸۰ دقیقه بوده که نمودار افقی نشان دهنده آن می باشد. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود، کارایی تخریب اولتراسونیک با افزایش غلظت BPA کاهش می یابد. به طوری که در مورد غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر با گذشت ۸۰ دقیقه از واکنش تخریب میزان ۸۰٪ از BPA اولیه از بین رفته است و در مورد ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر در همین بازه زمانی تنها ۵۰٪ از ماده تخریب شده است. برای این منظور ابتدا به مکانیسم تخریب ماده آلاینده تحت امواج اولتراسونیک پرداخته می شود.



شکل ۱. تاثیر غلظت اولیه بر میزان حذف BPA در اثر تخریب تراسونیک در توان ۳۰ W و دمای ۲۵ °C

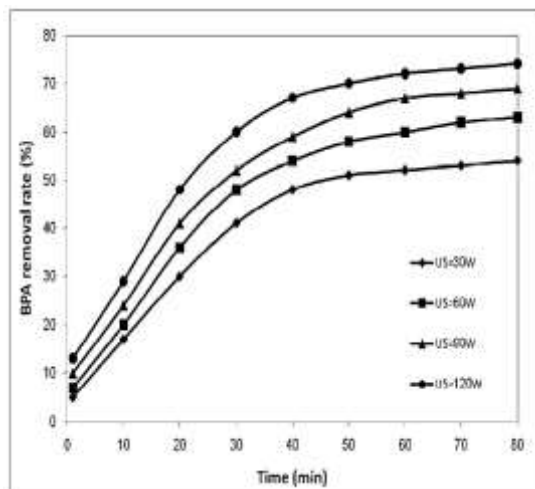
مکانیسم دقیق التراسونیک هنوز به طور کامل مشخص نشده است ولی پذیرفته شده است که حباب های حفره بطور اساسی مسئول تخریب هستند و میدان های برشی قوی که با فروپاشی حباب های حفره ای ایجاد می شوند حرکت نسبی بین قسمت های مختلف مولکول ها ایجاد می کنند و موجب گسیختگی پیوندها می شوند [۹]. حفره سازی را بدین صورت می توان توضیح داد، وقتی یک موج صوتی بصورت طولی از میان یک مایع عبور می کند فشار صوتی ایجاد شده در داخل مایع ( $P_A$ ) بصورت معادله زیر بیان می شود:

$$P_A = P_M \sin(2v\pi t) \quad (2)$$

که در این رابطه  $v$  فرکانس صوت و  $P_M$  ماکزیمم فشار ایجاد شده یا دامنه صوت است. زمانی که  $P_M$  بزرگتر از نیروهای بین مولکولی حلال باشد این موج بر نیروی بین مولکولی غلبه کرده و مولکول های حلال از هم فاصله می گیرند. بنابراین یک حفره در داخل محلول ایجاد می شود و سپس بخارات حلال و یا گازهای حل شده دیگر محلول وارد حفره شده و یک حباب ایجاد می شود، تشکیل این حباب ها و متلاشی شدن آنها به نام پدیده حفره سازی شناخته شده است. برخی از این حفره ها فقط برای دوره کوتاهی ایجاد شده و به سرعت از بین می روند (حفره های ناپایدار)، اما برخی دیگر برای مدت زیادی وجود دارند و با انبساط و تراکم متوالی در اثر فشار صوتی التراسوند رشد می کنند (حفره های پایدار) و بعد از چند چرخه تراکم-انبساط در یک فاصله زمانی بسیار کوچک منهدم می شوند. هنگام انهدام حباب ها در حدود چند هزار کلوین و فشار در حدود چند صد اتمسفر ایجاد می شود، که دما تا  $5000$  کلوین و فشار تا  $1200$  بار در درون حباب های حفره ای به لحاظ تئوری برآورد شده است [۱۰].

بنابراین، با افزایش غلظت محلول BPA، فرآیند حفره سازی به سختی شکل می گیرد و همچنین مولکولهای حلال کم تحرک شده و گردایان سرعت در اطراف حباب های فرو پاشنده کاهش می یابد و به دنبال آن نیروی وارده بر ماده تخریب شونده کاهش یافته و در نتیجه میزان تخریب کاهش می یابد.

به منظور بررسی تاثیر توان التراسوند، توان های مختلف ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ وات در غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در دمای  $25^\circ\text{C}$  مورد آزمایش قرار گرفت که نتایج حاصل در شکل ۲ ارائه شده است. توانهای اعمال شده با در نظر گرفتن حداکثر توان دستگاه داخل محیط مایع و ایجاد تناسب با توان خروجی دستگاه بر حسب مشخصات پروب سونوتروود به کار گرفته شده اند که قابل تنظیم می باشند و در تمامی موارد از سونوتروود ۱۴ میلی متری استفاده شده است.



شکل ۲- نمودار تغییرات میزان حذف BPA بر حسب زمان صوت دهی در توانهای مختلف در دمای ۲۵ °C

همانطور که در شکل ۲ مشاهده می شود، افزایش شدت امواج التراسوند، مقدار تخریب محلول مورد مطالعه را افزایش می یابد و اثر شدت التراسوند بر تخریب را می توان با در نظر گرفتن اثر شدت التراسوند بر فرایند حفره سازی به این صورت توضیح داد که شعاع حبابهای تشکیل شده متناسب با مجذور شدت امواج التراسوند است. بنابراین با افزایش شدت موج، شعاع حبابهای تشکیل شده افزایش می یابد و افزایش شعاع حباب ها تشکیل شده باعث می شود که انهدام حباب ها با شدت بیشتری رخ دهد و در نتیجه هنگام انهدام حباب نیروی بیشتری بر ساختار BPA وارد می شود.

### ۳- نتیجه گیری

BPA ساختار و عملکرد هورمون های استروئیدی را مختل می کند و قادر است با اتصال به پذیرنده های استروژنی مشابه در غلظت های بسیار پایین فعالیت کند. هم چنین، این ترکیب شیمیایی یک آلاینده سرسخت آب به حساب می آید و بواسطه ساختار مولکولی پیچیده آروماتیکش و هم چنین زیست تخریب پذیری پایین به آسانی قابل حذف و یا تخریب نیست. لذا با توجه به مضرات ذکر شده، حذف این ماده آلاینده ضروری به نظر می رسد. به همین منظور در این تحقیق از روش تخریب اولتراسونیک برای حذف BPA استفاده گردید. نتایج حاکی از آن بود که با افزایش غلظت محلول BPA، فرایند حفره سازی به سختی شکل گرفته و به دنبال آن نیروی وارده بر ماده تخریب شونده کاهش یافته و در نتیجه میزان تخریب کم می شود. هم چنین افزایش شدت امواج التراسوند، مقدار تخریب محلول مورد مطالعه را افزایش داد که به دلیل اثر شدت التراسوند بر فرایند حفره سازی به می باشد. در واقع با افزایش توان موج، شعاع حبابهای تشکیل شده افزایش می یابد و انهدام حباب ها با شدت بیشتری رخ دهد.

## منابع

- [1]. Tsuji, K. (1977), "Polymer composition comprising pollutant and an ethylene compound," polymer plastic technology engineering, 9: pp 9-10.
- [2]. Sungur, S., Koroglu, M., Ozkan, A. (2014), "Determination of bisphenol a migrating from canned food and beverages in markets," Food Chemistry, 142, pp 87–91.
- [3]. Suzuki, T., Nakagawa, Y., Takano, I. (2004), "Environmental fate of bisphenol A and its biological metabolites in river water and their xenoestrogenic activity, *Environ. Sci. Technol.* 38, pp 2389–2396.
- [4]. Crain, D. A., Eriksen, M., Iguchi, T., Jobling, S., (007), "An ecological assessment of bisphenol-A: evidence from comparative biology," *Reproductive Toxicology*, 24, pp 225–239.
- [5]. Yamamoto, T., Yasuhara, A., Shiraishi, H., Nakasugi, O. (2001), "Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates," *Chemosphere*, 42, pp 415–418.
- [6]. West, R. J., Goodwin, P. A., (1997), "Evaluation of ready biodegradability of bisphenol-A using the OECD 301F: manometric respirometry test," Dow Company Report.
- [7]. Mason, T. J., Lorimer J. P. (2002), "Applied sonochemistry: The uses of power ultrasound in chemistry and processing," Wiley-VCH.
- [8]. Price G. J., Smith P. F. (1991), "Ultrasonic degradation of polymer solutions: 1. Polystyrene revisited, *Polymer International*, 24, pp 159-164.
- [9]. Gronroos, A., Pirkonen, P., Ruppert O. (2004), "Ultrasonic depolymerization of aqueous carboxymethylcellulose," *Ultrasonics Sonochemistry*, 11, pp 9-12.
- [10]. Taghizadeh, M. T., Mehrdad, A. (2003), Calculation of the rate constant for the ultrasonic degradation of aqueous solutions of polyvinylalcohol by viscometry, *Ultrasonics Sonochemistry*, 10, pp 309-313.



## مدل سازی دما در فرآیند فرازآوری با گاز و اثر آن بر دقت محاسبات

محمدرضا دودمان کوشکی\*

۱. دانشکده نفت، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: mr.doudmankushki@gmail.com

### چکیده:

فرآیند فرازآوری با گاز پیوسته، یکی از فرآیندهای افزایش تولید از چاه است که در صورت افت فشار مخزن و نبود فشار لازم برای بالا آمدن نفت از درون چاه استفاده می‌شود. در فرآیند فرازآوری با گاز پیوسته، معمولاً گاز از درون فضای حلقوی به لوله‌ی مغزی برای سبک کردن ستون مایع درون لوله‌ی مغزی تزریق می‌شود، بنابراین محرک لازم به جریان سیال داده می‌شود تا بتواند حرکت کند و تولید داشته باشیم. در این فرآیند بهینه مقدار نرخ گاز تزریقی به دما و فشار و عمق تزریق بستگی دارد و آگاهی دقیق از این عوامل باعث فرازآوری بهینه می‌شود.

گاز سردی که از سر چاه به داخل فضای حلقوی تزریق می‌شود بطور پیوسته با عمق گرما می‌گیرد و گرم می‌شود، نرخ انتقال حرارت برای گاز درون فضای حلقوی به دمای نسبی سازند و سیال درون لوله‌ی مغزی بستگی دارد. برای طراحی بهینه سامانه فرازآوری با گاز از نقطه نظر جریان و شیر تزریق آگاهی دقیق از دمای سیال در فضای حلقوی و لوله‌ی مغزی لازم است. با استفاده از این مدل، محاسبات مربوط به فرازآوری با گاز دقت بیشتری پیدا می‌کنند و می‌توان خواص گاز و نفت و توزیع فشار را دقیق‌تر محاسبه کرد. لذا با افزودن نتایج حاصل از این مقاله به محاسبات فرازآوری با گاز، حجم گاز تزریقی و محل و فشار تزریق با دقت بیشتری محاسبه می‌شوند. پس هدف اصلی، بررسی تاثیر در نظر گرفتن معادله‌ی انرژی در محاسبات فرازآوری با گاز می‌باشد.

کلمات کلیدی: فرازآوری، مدل‌سازی، دما، گاز، موازنه.

## مقدمه

اگر چه امروزه از روش های مختلف فراآوری مصنوعی در صنعت استفاده می شود، ولی فراآوری با گاز تنها روشی است که به روش طبیعی برداشت نفت از مخازن شبیه است. فراآوری با گاز فرآیندی است که نفت موجود در ستون چاه از طریق تزریق گاز پر فشار به آن، به سطح زمین رانده می شود. تزریق گاز ممکن است به دو روش انجام شود.

۱- روش پیوسته<sup>۱</sup>

۲- روش منقطع<sup>۲</sup>

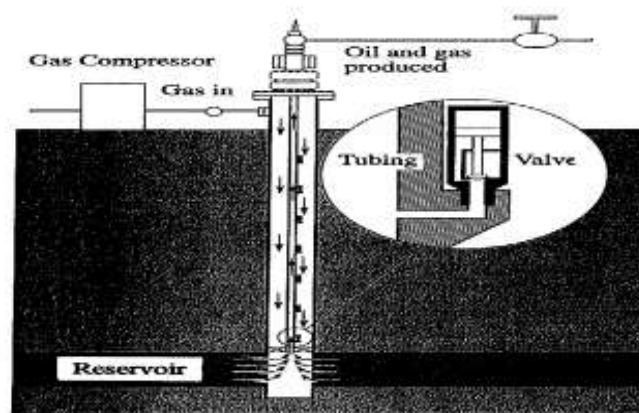
در روش پیوسته تزریق گاز به طور مداوم برای افزایش بهره برداری از مخزن استفاده می شود. حال آنکه در روش منقطع تزریق گاز در زیر یک ستون جمع شده لخته ای مایع<sup>۳</sup> در یک زمان نسبتاً کوتاه برای حرکت دادن لخته به سطح زمین انجام می گیرد، گاز تزریق شده به وسیله یک یا ترکیبی از مکانیزم های زیر، نفت موجود در ستون چاه را به سطح زمین می آورد.

۱- با کاهش گرادیان (شیب) فشار سیال موجود در چاه.

۲- با انرژی حاصل از انبساط گاز تزریق شده.

۳- با جا به جایی سیال موجود در چاه.

روش فراآوری پیوسته گاز بیشتر برای چاه هایی مناسب است که سطح سیال درون چاه بالا باشد ولی سیال دارای انرژی کافی برای جریان یافتن طبیعی خود نباشد. روش منقطع بیشتر برای چاه هایی مناسب است که فشار ته چاه کم و دبی تولید ناچیز باشد. شکل ۱ یک شماتیک معمولی از سامانه فراآوری با گاز در چاه را نشان می دهد. که عکس بزرگ شده شیر فراآوری با گاز و وسائل سطحی همراه را نشان می دهد.



شکل ۱ شماتیک معمولی از سامانه فراآوری با گاز

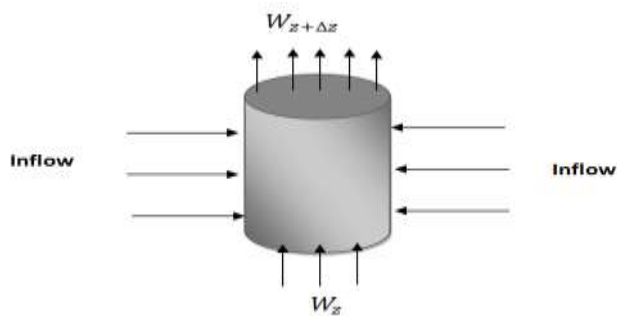
1. Continuous
2. Intermittent
3. Accumulated Liquid Slug

جای شیرهای فراآوری با گاز و تعداد آنها برای بهینه سازی هیدرولیک چاه با اهمیت است. در فراآوری با گاز پیوسته شیر عملیاتی اصلی برای تزریق مقدار مناسب گاز در مکان مناسب با فشار مناسب طراحی می شود. شیرهای دیگر در زیر نقطه تزریق قرار می گیرند و ممکن است در طی عمر چاه همان طور که فشار مخزن کاهش می یابد یا نسبت آب به نفت افزایش می یابد مورد استفاده قرار گیرند.

هدف این مقاله تعیین دقیقتر پارامترهای مهم در سامانه فراآوری با گاز یعنی عمق تزریق و فشار تزریق در سطح می باشد. که این امر با در نظر گرفتن پروفایل دما و تغییرات خواص سیال تزریقی و تولیدی با توجه به تغییرات دما در عمق های مختلف امکان پذیر است.

## روش کار

برای حل پروفایل دما در چاه، دبی جریان و تغییرات فشار مورد نیاز است. با حل همزمان معادله ی موازنه جرم و موازنه مومنتوم می توان تغییر سرعت و فشار درون چاه را به دست آورد. برای مشخص کردن پروفایل دما درون چاه با چند ورودی نیاز به یک معادله ی موازنه ی انرژی می باشد، این معادله ی موازنه ی انرژی دارای پارامترهای خواص سیال است، اما چون خواص سیال به دما و فشار بستگی دارد پس ما باید معادله ی موازنه ی جرم، مومنتوم و انرژی را همزمان حل کنیم تا بتوانیم جریان سیال چند فازی و پروفایل دما را در چاه مدل کنیم.



شکل ۲ المان حجم دیفرانسیلی از چاه با جریان ورودی

## (۱) معادله ی موازنه جرم:

حالت پایای معادله ی موازنه جرم کلی برای جریان چند فازی در قسمت تولیدی چاه (بازه ورودی) را می توان به صورت زیر نوشت.

برای نفت:

$$\pi r^2 \left[ (\rho_{osc} \frac{v_{so}}{B_o})_{z+\Delta z} - (\rho_{osc} \frac{v_{so}}{B_o})_z \right] = 2\pi r \gamma \Delta z (\rho_{osc} \frac{v_{so,l}}{B_{o,l}}) \quad (1)$$

برای گاز:

$$\pi r^2 \left[ \left( \rho_{gsc} \frac{v_{sg}}{B_g} + \rho_{gsc} \frac{R_s}{B_o} v_{so} \right)_{z+\Delta z} - \left( \rho_{gsc} \frac{v_{sg}}{B_g} + \rho_{gsc} \frac{R_s}{B_o} v_{so} \right)_z \right] = 2\pi r \gamma \Delta z \left( \rho_{gsc} \frac{v_{sg,l}}{B_{g,l}} + \rho_{gsc} \frac{R_{s,l}}{B_{o,l}} v_{so,l} \right) \quad (2)$$

برای فاز گاز علاوه بر گاز آزاد، گاز محلول در فاز نفت نیز باید در نظر گرفته شود پس جرم فاز گاز دارای دو مؤلفه گاز آزاد و

گاز محلول به صورت  $\left( \rho_{gsc} \frac{v_{sg}}{B_g} + \rho_{gsc} \frac{R_s}{B_o} v_{so} \right)$  می باشد.

(۲) معادله ی موازنه مومنتوم:

برای ساده سازی، فرض می کنیم که مساحتی که سیال از آن عبور می کند ثابت می ماند اما خواص سیال مثل چگالی یا ضریب

حجمی سازند با تغییر فشار و دما، تغییر می کنند.

اگر موازنه ی کلی نیروها در شرایط جریان پایدار برای یک قسمت از سیال نوشته شود در این صورت رابطه زیر برقرار است:

$$PA - (P + dP)A - \tau_w \pi d \cdot \Delta z - \left[ \rho \frac{g}{g_c} \sin \theta \right] A \Delta z = \rho / g_c V \cdot A [(V + dV) - V] \quad (3)$$

بنابراین:

$$\frac{-dP}{dz} = \rho \frac{g}{g_c} \sin \theta + \rho V / g_c \frac{dV}{dz} + \frac{4\tau_w}{d} \quad (4)$$

حال اگر این معادله برای سیال دو فازی (مخلوط مایع و گاز) نوشته شود، در این صورت:

$$\frac{-dP}{dz} = \rho_m \frac{g}{g_c} \sin \theta + \left[ \frac{d(\rho_l V_{sl} V_l / g_c)}{dz} + \frac{d(\rho_g V_{sg} V_g / g_c)}{dz} \right] + \frac{4\tau_w}{d} \quad (5)$$

که در آن

$$\rho_m = \rho_s = \rho_l H_l + \rho_g H_g \quad (6)$$

ضریب اصطکاک طبق تعریف عبارتست از نسبت تنش برشی دیواره لوله  $\tau_w$  به انرژی جنبشی بر واحد حجم  $(\rho V^2 / 2g_c)$  که

عددی بدون بعد می باشد.

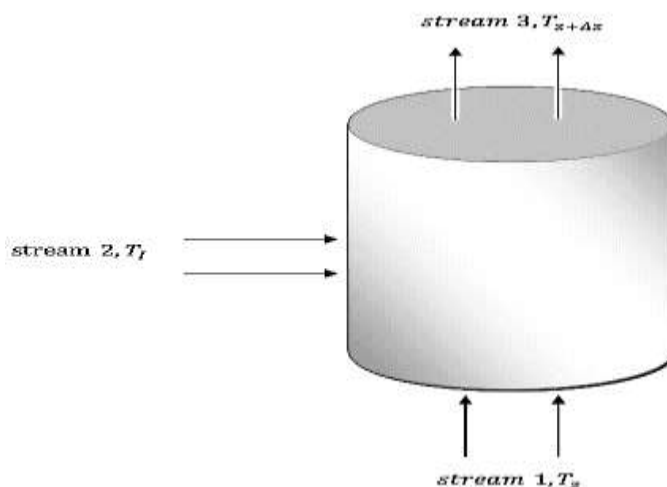
$$f = \frac{\tau_w}{\rho V^2 / 2g_c} \quad (7)$$

بنابراین گرادیان فشار کلی محاسبه شده به صورت زیر است:

$$\frac{dP}{dz} = -(\rho_m v_m \frac{dv_m}{dz} + \rho_m g \sin \theta + \frac{2\rho_m f_m v_m^2}{d}) \quad (8)$$

### ۳) معادله ی موازنه انرژی:

همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است فرض می کنیم که جریان نفت، گاز و آب در بلوک چاه داریم. جریان شماره یک از لایه پایینی و در عمق Z و دمای  $T_z$  وارد بلوک می شود، جریان شماره دو جریان ورودی از مخزن است که دمای آن نزدیک به دمای زمین گرمایی سازند است. جریان خروجی با دمای  $T_{z+\Delta z}$  از بلوک خارج می شود.



شکل ۳ موازنه ی انرژی در یک المان حجمی جزئی

بنابراین معادله ی کلی موازنه ی انرژی برای این بلوک با در نظر گرفتن انتقال حرارت بین سازند و چاه، تغییر انرژی جنبشی و تغییر انرژی پتانسیل را می توان به صورت زیر نوشت:

$$(W)_{z+\Delta z} \left( H_m + \frac{1}{2} V_m^2 \right)_{z+\Delta z} - (W)_z \left( H_m + \frac{1}{2} V_m^2 \right)_z = (W)_I (H_m)_I - W g \Delta z \sin \theta - Q \quad (9)$$

که  $W$  نرخ جریان جرمی کل است و به صورت زیر می باشد:

$$(W)_z = \pi r^2 \left( \rho_{osc} \frac{v_{so}}{B_o} + \rho_{gsc} \frac{v_{sg}}{B_g} + \rho_{gsc} \frac{R_{so}}{B_o} v_{so} + \rho_w v_{sw} \right)_z \quad (10)$$

$$(W)_{z+\Delta z} = \pi r^2 \left( \rho_{osc} \frac{v_{so}}{B_o} + \rho_{gsc} \frac{v_{sg}}{B_g} + \rho_{gsc} \frac{R_{so}}{B_o} v_{so} + \rho_w v_{sw} \right)_{z+\Delta z} \quad (11)$$

$$(W)_I = 2\pi r \gamma \Delta z \left( \rho_{osc} \frac{v_{so.i}}{B_{o.i}} + \rho_{gsc} \frac{v_{sg.i}}{B_{g.i}} + \rho_{gsc} \frac{R_{so.i}}{B_{o.i}} v_{so.i} + \rho_{w.i} v_{sw.i} \right) \quad (12)$$

برای ساده سازی، سمت راست معادله موازنه انرژی را به صورت جزیی می نویسیم:

$$(W)_{z+\Delta z} \left( H_m + \frac{1}{2} V_m^2 \right)_{z+\Delta z} - (W)_z \left( H_m + \frac{1}{2} V_m^2 \right)_z = d \left( W \left( H_m + \frac{1}{2} V_m^2 \right) \right) = (W)_I (H_m)_I - W g \Delta z \sin \theta - Q \quad (13)$$

از موازنه ی جرم داریم:

$$d(W) = (W)_{z+\Delta z} - (W)_z = (W)_I \quad (14)$$

آنتالپی تابعی از دما و فشار می باشد.

$$\frac{dH}{dz} = C_{pm} \frac{dT}{dZ} - \eta C_{pm} \left( \frac{dP}{dZ} \right) \quad (15)$$

با توجه به معادلات ۱۵ و ۱۶ با صرف نظر از تغییر انرژی جنبشی، می توان معادله ی ۱۵ را به صورت زیر ساده کرد:

$$\frac{d(WH_m)}{dz} = H_m \frac{(W)_I}{\Delta z} + W \left( C_{pm} \frac{dT}{dZ} - \eta_m C_{pm} \left( \frac{dP}{dZ} \right) \right) = \frac{(W)_I (H_m)_I}{\Delta z} - W g \sin \theta - \frac{Q}{\Delta z} \quad (16)$$

که جریان گرما بین فضای حلقوی و سازند را می توان به صورت زیر نوشت:

$$Q = 2\pi R_{ci} (1 - \gamma) \Delta z U_{af} (T_a - T_e) \quad (17)$$

با توجه به معادلات ۱۳ و ۱۴ با صرف نظر از تغییر انرژی جنبشی، می توان معادله ی ۱۳ را به صورت زیر ساده کرد:

$$\frac{d(WH_m)}{dz} = H_m \frac{(W)_I}{\Delta z} + W \left( C_{pm} \frac{dT}{dZ} - \eta_m C_{pm} \left( \frac{dP}{dZ} \right) \right) = \frac{(W)_I (H_m)_I}{\Delta z} - W g \sin \theta - \frac{Q}{\Delta z} \quad (18)$$

که جریان گرما بین فضای حلقوی و سازند را می توان به صورت زیر نوشت:

$$Q = 2\pi R_{ci} (1 - \gamma) \Delta z U_{af} (T_a - T_e) \quad (19)$$

در اینجا  $U_{af}$  ضریب کلی انتقال حرارت بین چاه و سازند است.

با ساده کردن معادله ۱۸ می توان یک عبارت کلی برای مشخص کردن توزیع دما درون چاه به دست آورد:

$$\frac{dT}{dZ} = \frac{(W)_I}{W\Delta Z} (T_I - T) + \eta_m \left( \frac{dP}{dZ} \right) - \frac{g \sin \theta}{C_{pm}} - \frac{2\pi R_{ci} (1 - \gamma) U_{af} (T - T_e)}{WC_{pm}} \quad (20)$$

### روش حل

با حل هم زمان معادلات موازنه ی جرم، مومنتوم و انرژی به یک معادله ی کلی برای محاسبه ی تغییرات دما در چاه با در نظر گرفتن تغییرات فازی و انتقال حرارت بین محیط های اطراف رسیدیم. برای حل عددی معادله، از روش جداسازی ضمنی استفاده شده است. درسامانه فراآوری با گاز یک ورودی به چاه داریم، که تک فاز گاز در نقطه تزریق به چاه می باشد، در اینجا برای حل تغییرات دما و فشار درون چاه و فضای حلقوی با استفاده از معادله ۲۰ داریم:

$$\frac{dT}{dZ} = \frac{(W)_I}{W\Delta Z} (T_I - T) + \eta_m \left( \frac{dP}{dZ} \right) - \frac{g \sin \theta}{C_{pm}} - \frac{2\pi R_{ci} (1 - \gamma) U_{af} (T - T_e)}{WC_{pm}}$$

معادله ی تغییرات دما برای فضای حلقوی:

$$\frac{dT_a}{dZ} = \eta_m \left( \frac{dP}{dZ} \right) - \frac{g \sin \theta}{C_{pm}} - \frac{2\pi R_{ci} (1 - \gamma) U_{af} (T_a - T_f)}{WC_{pm}} - \frac{2\pi R_{ti} (1 - \gamma) U_{ta} (T_a - T_t)}{WC_{pm}} \quad (21)$$

همان طور که دیده می شود سیال درون فضای حلقوی هم از طرف سیال درون لوله مغزی دارای انتقال حرارت می باشد و هم از طرف سازند اطراف چاه دارای انتقال حرارت می باشد.

معادله ی تغییرات دما برای لوله مغزی:

$$\frac{dT_t}{dZ} = \eta_m \left( \frac{dP}{dZ} \right) - \frac{g \sin \theta}{C_{pm}} - \frac{2\pi R_{ti} (1 - \gamma) U_{ta} (T_t - T_a)}{WC_{pm}} \quad (22)$$

در این معادله مشاهده می شود که سیال درون لوله ی مغزی فقط با سیال درون فضای حلقوی دارای انتقال حرارت می باشد.

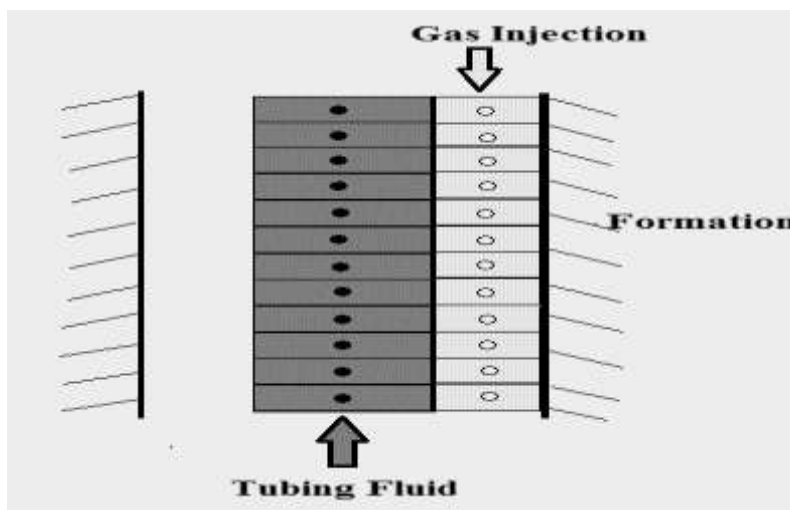
شکل جداسازی شده ی معادلات برای حل عددی به روش ضمنی به صورت زیر است:

برای فضای حلقوی:

$$T_{a_{i+1}} = \eta_m (P_{i+1} - P_i) - \frac{g \sin \theta}{C_{pm}} \Delta Z - \frac{2\pi R_{ci} (1 - \gamma) U_{af} (T_{a_i} - T_f)}{WC_{pm}} \Delta Z - \frac{2\pi R_{ti} (1 - \gamma) U_{ta} (T_{a_i} - T_t)}{WC_{pm}} \Delta Z + T_{a_i} \quad (23)$$

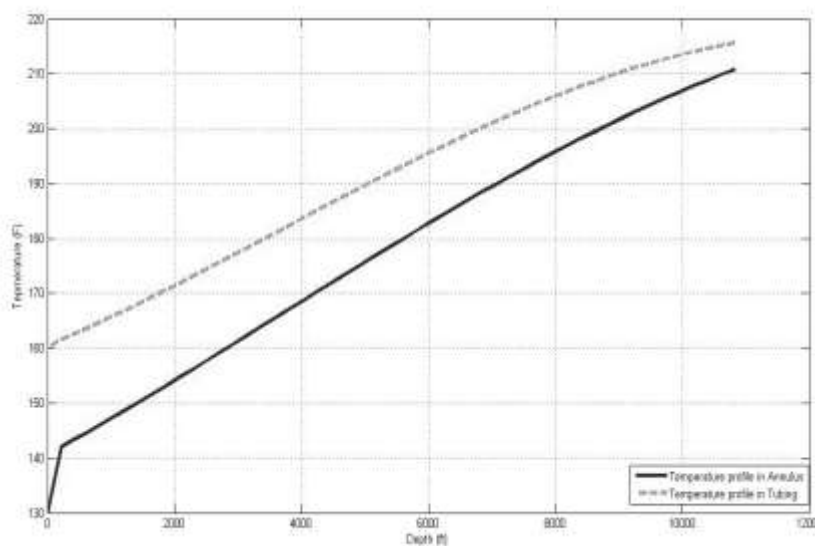
برای لوله ی مغزی:

$$T_{t_{i+1}} = \eta_m (P_{i+1} - P_i) - \frac{g \sin \theta}{C_{pm}} \Delta Z - \frac{2\pi R_{ti} (1 - \gamma) U_{ta} (T_{t_i} - T_{a_i})}{WC_{pm}} \Delta Z + T_{t_i} \quad (24)$$



شکل ۴ شماتیکی از نحوه ی گرید بندی فضای حلقوی و لوله ی مغزی و جهت حرکت سیال در آنها

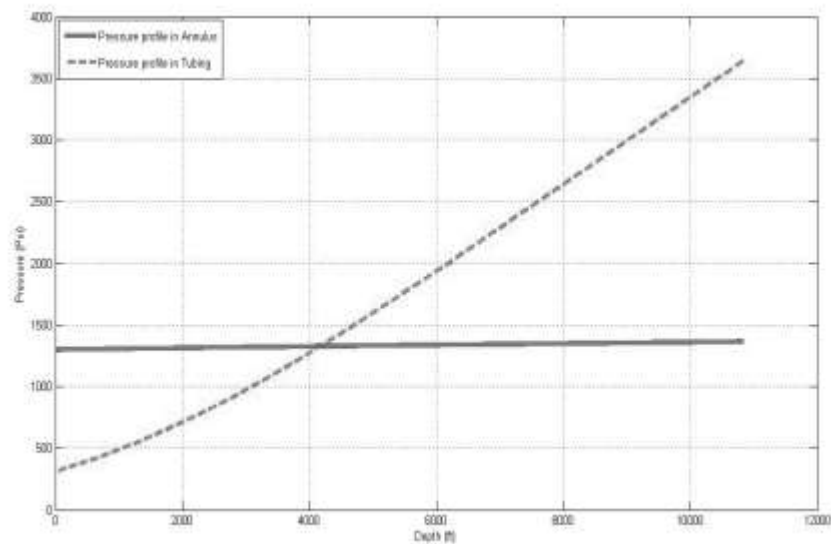
شکل ۵ نشان دهنده ی تغییرات دما در لوله ی مغزی و فضای حلقوی است. همان طور که دیده می شود، با افزایش عمق از سر چاه دمای سیال در دو مجرا افزایش می یابد و دمای سیال درون فضای حلقوی به دمای سیال لوله ی مغزی نزدیک می شود.



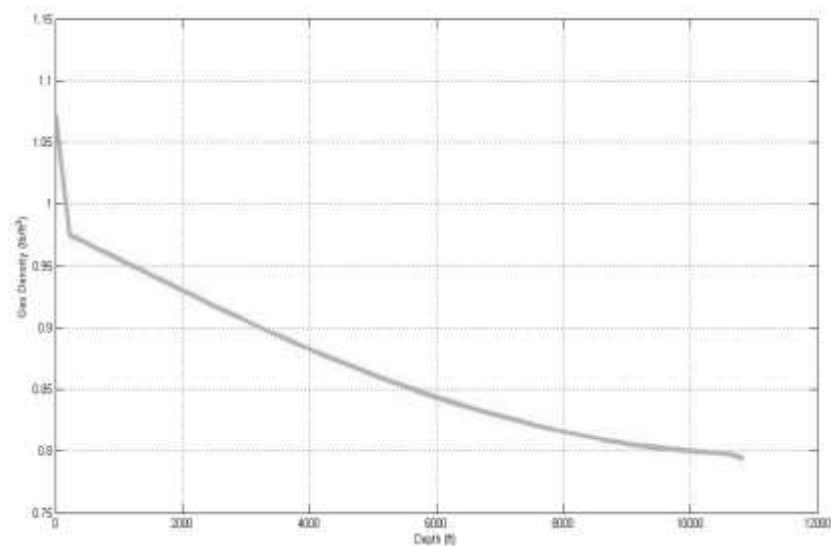
شکل ۵ تغییرات دمایی در لوله ی مغزی و فضای حلقوی بر حسب عمق

مشاهده می شود که دمای گاز در ابتدا یک افزایش ناگهانی در بالای چاه دارد که این افزایش ناگهانی به دلیل این است که گاز به محض ورود به فضای حلقوی با انتقال حرارت زیاد از طرف سیال درون لوله مغزی (نفت) روبرو می شود. حال با توجه این تغییرات دمایی، پروفایل فشاری در هر دو مجرا را می توانیم در شکل ۶ مشاهده کنیم.





شکل ۶ پروفایل فشار در لوله مغزی و فضای حلقوی



شکل ۷ تغییرات چگالی گاز درون فضای حلقوی

رابطه‌هایی که برای فرآیند فراآوری با گاز وجود دارد با فرض اینست که تغییرات دما به صورت خطی است و چگالی گاز ثابت در نظر گرفته می‌شود و با فرض گرادیان فشاری ثابت در داخل فضای حلقوی عمق تزریق محاسبه می‌شود.

## نتایج

- ۱- حل معادلات با فرضیات کمتر و در نظر گرفتن شرایط واقعی تر بسیار مهم است. در این مقاله مشاهده شد که محاسبه‌ی دما و در نظر گرفتن آن در محاسبات فراآوری با گاز مهم است.
- ۲- به دلیل دمای بالای نفت، افزایش نرخ تولیدی نفت باعث افزایش انتقال حرارت بین دو محیط می‌شود و در نتیجه درصد محاسبات با افزایش نرخ تولیدی نفت افزایش می‌یابد که این تغییرات بین ۷ تا ۸ درصد اختلاف در نتایج محاسبات می‌شود.
- ۳- قابلیت هدایت گرمایی سازند و فضای حلقوی نیز در محاسبات مؤثر می‌باشد، که تغییرات حاصل باعث تفاوتی حدود ۷ تا ۸ درصد در محاسبه عمق تزریق گاز را ایجاد کرده است.

## منابع

- [1]. Alves, I. N., Alhanati, F. J. S., and Shoham, O.: "A Unified Model for Predicting Flowing Temperature Distribution in Wellbores and Pipelines," paper SPE 20632, Nov 1992.
- [2]. Ansari, A. M., Sylvester, N. D., Sarica, C., Shoham, O., and Brill, J. P.: "A Comprehensive Mechanistic Model for Upward Two-Phase Flow in Wellbores," SPE Production & Facilities Journal, 1994, 143-151.
- [3]. Cengel, Y.A. and Boles, M.A.: "Thermodynamics – An Engineering Approach", third edition, WCB/McGraw-Hill, Hightstown (1998).
- [4]. Dropkin, D., Somerscales, S.: "Heat Transfer by Natural Convection in Liquids Confined by Two Parallel Plates Which are Inclined at Various Angles with Respect to the Horizontal," Journal of Heat Transfer; Trans., ASME, February 1965, 87, 77-78.
- [5]. Economides, M. J., Hill, A. D., and Ehlig-Economides, C.: Petroleum Production Systems, Prentice Hall, Saddle River, NJ, 1994.
- [6]. Hasan, A. R., and Kabir, C. S.: "A Mechanistic Model for Computing Fluid Temperature Profiles in Gas-Lift Wells" SPE Production and Facilities, August 1996.
- [7]. McCain, W. D.: The properties of petroleum fluids, Tulsa: Petroleum Publication Co, 1973.
- [8]. Muradov K.M and Davies D.R, Prediction of Temperature Distribution in Intelligent Wells, paper SPE 114772, Russian Oil & Gas Technical Conference and Exhibition held in Moscow, Russia, 28–30 October 2008.
- [9]. Mostofinia, M., Mohammadi, M., and Pourafshary, P., "A Coupled Wellbore/Reservoir imulator to Model Temperature Distribution and Inflow Rate Profile in Wells with Multiple Pay Zones" ccepted for publication in Petroleum Science and Technology, 2010.

## تصفیه هیدروژنی انیسول به عنوان یک زیست سوخت حاصل از پیرولیز لیگنین با استفاده از کاتالیزور سولفیدی $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

مریم صفری پور<sup>۱</sup>، مجید سعیدی<sup>۲\*</sup>

۱. دانشکده شیمی، پردیس البرز، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

۲. دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: majid.saidi@ut.ac.ir

### چکیده:

در مطالعه حاضر سینتیک فرآیند تصفیه هیدروژنی انیسول، کاتالیز شده توسط  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  سولفید شده در دمای  $350^\circ\text{C}$  و فشار  $8\text{ atm}$  مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش های واکنش کاتالیزوری با استفاده از یک راکتور لوله ای بستر ثابت انجام گردید. کاتالیزور پیش از اندازه گیری عملکرد، با عبور  $\text{H}_2\text{S}$  از میان بستری از  $\text{H}_2$  سولفید شده. نتایج به وضوح نشان می دهند که واکنش تصفیه ی هیدروژنی جهت اکسیژن زدایی ( $\text{HDO}$ )، هیدروژن کافت و آلکیل دار کردن، به طور همزمان صورت می گیرد. علاوه بر این، نتایج به دست آمده نشان می دهند که واکنش های ذکر شده نسبت به هیدروژناسیون غالب هستند. فنول محصول عمده ی واکنش ها بود و نرخ تبدیل انیسول در دمای  $350^\circ\text{C}$ ، برابر با  $1.54 \times 10^{-3}$  (گرم انیسول)/(گرم کاتالیزور در ساعت) بود.

کلمات کلیدی: انیسول، زیست سوخت، تصفیه هیدروژنی.

## Hydrotreating Of Anisole as a Bio-Oils Derived In Pyrolysis of Lignin Using a Sulfided Como/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst

Maryam Safaripoor<sup>1</sup>, Majid Saidi<sup>2\*</sup>

1. School of Chemistry, College of Alborz, University of Tehran, Tehran, Iran.

2. School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: majid.saidi@ut.ac.ir

### **ABSTRACT**

*In this study, kinetics of the hydroprocessing of anisole, catalyzed by sulfide CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was investigated in the temperature of 350 °C and the pressure of 8 atm. Catalytic reaction tests were performed using a fixed-bed tubular reactor. The catalyst was sulfided by passing H<sub>2</sub>S in H<sub>2</sub> prior to the measurement of its performance. The results clearly demonstrate that hydrodeoxygenation (HDO), hydrogenolysis and alkylation reactions, take place simultaneously. Furthermore, achieved results show that, the mentioned reactions dominated over hydrogenation. Phenol was the major product of the reactions and the rates of anisole conversion at 350 °C was found to be  $8.54 \times 10^{-3}$  (g of anisole/g of catalyst × h).*

**Keywords:** Anisole, Bio-Oils, Hydrotreating.

## ۱. مقدمه

در سال‌های اخیر، مشکلات زیست محیطی ناشی از احتراق سوخت‌های فسیلی و همچنین نیاز روز افزون به منابع انرژی، سبب به کارگیری مواد اولیه قابل بازیافت به عنوان خوراک جهت تولید سوخت و مواد شیمیایی شده است [۳-۱]. زیست توده یک منبع تجدیدپذیر مواد زیستی برای تولید سوخت است که می‌تواند به عنوان یک جایگزین مناسب برای سوخت‌های فسیلی به کار گرفته شود. امروزه این ماده توجه بسیاری از دولت‌ها را به منظور عرضه سیستم‌های انرژی تجدیدپذیر و همچنین افزایش سهم این منابع در سبد انرژی جهانی، به خود جلب کرده است. ترکیب مایعات تشکیل شده از زیست توده، به مواد اولیه و روش‌های تبدیل بستگی دارد [۶-۴]. این مایعات دارای غلظت بالایی از ترکیبات حاوی اکسیژن هستند و بهبود در پایداری این مایعات و سازگاری آنها با محصولات نفتی، سبب کاهش میزان اکسیژن آنها می‌شود. بنابراین، فرآیندهای مبتنی بر هیدروژن کاتالیزوری، فرآیندی مناسب برای بهبود مایعات حاصل از زیست توده محسوب می‌شوند که معمولاً کاتالیزوری بوده و در دمای بالا و تحت فشار بالای هیدروژن انجام می‌گیرند [۷، ۸]. زیست توده‌ی لیگنوسلولز<sup>۱</sup> مجموعه‌ای از زیست پلیمرهای کربوهیدراتی است که به عنوان یک منبع کربوهیدرات ارزان قیمت شناخته می‌شود. این زیست توده در بسیاری از دیواره‌های سلول‌های گیاهی مشاهده می‌شود و از سه بخش اصلی سلولز (۸۰-۴۰ درصد)، همی سلولز (۳۰-۱۵ درصد) و زیست پلیمرهای فنولی موسوم به لیگنین (۲۵-۱۰ درصد) تشکیل شده است [۹، ۱۰]. لیگنین با ساختار چند حلقوی، از نظر شیمیایی بیشتر شبیه به نفت است. با این حال، لیگنین حاوی اکسیژن بیشتری نسبت به نفت خام است و زیست سوخت‌های مشتق شده از لیگنین، گزینه‌ی مناسبی در فرآیندهای مبتنی بر هیدروژن، برای حذف اکسیژن هستند [۱۳-۱۱].

کاتالیزورهای سولفید شده‌ی کبالت-مولیبدن و نیکل-مولیبدن به صورت گسترده‌ای در واکنش‌های اکسیژن‌زدایی<sup>۵</sup> مورد مطالعه قرار گرفته‌اند؛ علت این امر شناخته شدن این کاتالیست‌ها به عنوان کاتالیزورهای مرسوم در فرآیندهای هیدروژنی نفت است [۱۶-۱۴]. فرآیند HDO شباهت زیادی به فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی<sup>۷</sup> و نیتروژن‌زدایی هیدروژنی<sup>۸</sup> دارد که بر اساس کاتالیزور سولفیدی  $\text{CoMo} / \text{Al}_2\text{O}_3$  در پالایش نفت مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۷].

لیو و همکارانش<sup>۸</sup> به بررسی سینتیک و بهینه‌سازی فرآیند واکنش‌های HDO گایاکول<sup>۹</sup> به عنوان یک مدل ترکیبی از زیست سوخت‌های مشتق شده از لیگنین بر روی کاتالیزور رودیوم بر پایه زیرکونیوم<sup>۱۰</sup> در یک راکتور ناپیوسته<sup>۱۱</sup> در دمای  $150-350^\circ\text{C}$  و

1 Biomass  
2 Hydroprocessing  
3 Lignocellulose  
4 Bio-Oils  
5 Hydrodeoxygenation (HDO)  
6 Hydrodesulfurization (HDS)  
7 Hydrodenitrogenation  
8 Liu et al  
9 Guaiacol  
10 Rh/ZrO<sub>2</sub> catalyst  
11 Batch reactor

فشار ۳-۷ MPa پرداختند. نتایج به دست آمده نشان داد که با استفاده از کاتالیزور  $Rh/ZrO_2$ ، گایاکول به طور کامل تبدیل شده است و دما نقش تعیین کننده‌ای در درجه هیدروژناسیون دارد [۱۸].

حضور کبالت می‌تواند فعالیت کاتالیزور سولفید مولیبدن در واکنش‌های مبتنی بر فرآیند هیدروژنی را بهبود بخشد [۱۹-۲۲]. بوی و همکارانش<sup>۱</sup> به مطالعه واکنش‌های HDO گایاکول به واسطه کاتالیزور کبالت-مولیبدن پرداختند و اثر کبالت بر روی فعالیت و گزینش‌پذیری واکنش‌های HDO رو مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که افزودن کبالت سبب افزایش میزان اکسیژن زدایی مستقیم<sup>۳</sup> می‌شود [۲۲].

هیدروژن سولفید نقش مهمی در حفظ کاتالیزور به حالت سولفیدی دارد و به عنوان یک عامل بازدارنده در واکنش‌های HDO در نظر گرفته می‌شود. ویلجاوا و همکارانش<sup>۴</sup> اثر افزودن هیدروژن سولفید بر پایداری و فعالیت کاتالیزور  $CoMo/Al_2O_3$  در تصفیه‌ی هیدروژنی فنول و انیسول را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج به خوبی نشان داد که حضور هیدروژن سولفید، به شدت فعالیت HDO کاتالیزور سولفید شده را کاهش می‌دهد [۲۳]. به علت پیچیدگی و تغییر ساختار ترکیبات موجود در زیست سوخت‌ها و تغییر در وزن مولکولی و غلظت این ترکیبات، اطلاعات محدودی در ارتباط با سینتیک فرآیندهای مبتنی بر هیدروژن زیست سوخت‌ها در دسترس است. ماسوت و همکارانش<sup>۵</sup> سینتیک HDO فنول‌های جایگزین شده با متیل را در یک میکروراکتور<sup>۶</sup> در دمای  $100^\circ C$  و فشار ۳۰۰ و فشار ۲/۸۵ MPa در حضور کاتالیزور  $CoMo/Al_2O_3$  مورد بررسی قرار دادند. با وجود آنکه داده‌های به دست آمده با استفاده از مدل سینتیکی لانگمویر-هینشل<sup>۷</sup> نشان داده شدند، اما این تعداد داده برای تصدیق هر گونه تعمیمی بسیار کم است [۲۴].

هدف از مطالعه حاضر بررسی HDO انیسول، به عنوان نماینده‌ای از زیست سوخت‌های مشتق شده از لیگنین و همچنین ارزیابی عملکرد کاتالیزور سولفیدی  $CoMo/Al_2O_3$  است.

## ۲. بخش تجربی

آزمون‌های مرتبط با واکنش کاتالیزوری در یک راکتور لوله‌ای بستر ثابت انجام شد. ذرات کاتالیزور بر روی یک صفحه متخلخل، با ۲ گرم از ذرات بدون منفذ  $\alpha-Al_2O_3$ ، مخلوط شدند. همچنین سولفید کردن با عبور هیدروژن سولفید ۱۰٪، از میان بستری از هیدروژن با شدت جریان ۲۰ L/h، همزمان با گرم شدن کاتالیزور با نرخ  $10^\circ C/min$  تا دمای  $500^\circ C$  انجام گردید. پس از گذشت مدت زمان ۲ ساعت از قرارگیری در دمای  $500^\circ C$ ، جریان  $H_2S/H_2$  با نیتروژن جایگزین شد و راکتور تا رسیدن به دمای عملیاتی خنک گردید. میزان کاتالیزور مصرفی در راکتور جهت انجام هر آزمایش ۲-۰/۲۵ g و زمان انجام هر آزمایش به طور معمول ۶ ساعت بود.

<sup>1</sup>Bui et al

<sup>1</sup>Direct deoxygenation (DDO)

<sup>1</sup>Wiljava et al

<sup>1</sup>Massoth et al.

<sup>1</sup>Microreactor

<sup>1</sup>Langmuir-Hinshelwood

واکنشگر مایع با شدت جریان  $0.5-0.3 \text{ mL/min}$ ، به وسیله یک پمپ کروماتوگرافی مایع با فشار بالا<sup>۱</sup> داخل راکتور در دمای اتاق وارد شد. هیدروژن، به هنگام حضور به عنوان واکنشگر، در جریان گاز نیتروژن به عنوان گاز حامل قرار گرفت. جریان های مایع و گاز به یک گرمکن<sup>۲</sup> که اجزا را در دمای  $180^\circ\text{C}$  نگهداری می کنند وارد گردید تا از تجمع احتمالی واکنش دهنده ها یا محصولات جلوگیری نماید. مایع پیش گرم شده پس از تبخیر و ایجاد جریان بخار با جریان خوراک گازی مخلوط شد و به داخل راکتور جریان یافت. محصول خروجی از راکتور به داخل یک کندانسور با دمای  $7-2^\circ\text{C}$  وارد شد. نمونه برداری از محصول مایع جهت انجام آنالیز، به صورت دوره ای و در فواصل زمانی مشخص، انجام گرفت و تجزیه و تحلیل محصول با استفاده از کروماتوگرافی گازی<sup>۳</sup> مجهز به آشکارساز یونیزاسیون شعله ای انجام پذیرفت. لازم به ذکر است که به منظور ایجاد سیستم تک فازی، نمونه ها با استون رقیق شدند. دمای آشکارساز در  $275^\circ\text{C}$  و سرعت جریان گاز به ترتیب برای هیدروژن و هوا  $30 \text{ mL/min}$  و  $30 \text{ mL/min}$  تنظیم شد.

به منظور شناسایی ترکیبات جزئی، چند نمونه از مایع توسط دستگاه کروماتوگرافی طیف سنج جرمی<sup>۴</sup> مورد آنالیز قرار گرفتند. شناسایی فراوان ترین محصولات، از طریق مقایسه با استانداردهای معتبر خریداری شده از سیگما آلدریج<sup>۵</sup> تأیید شدند. تبدیل کاتالیزوری انیسول در دمای  $623^\circ\text{C}$  و فشار  $8 \text{ atm}$  انجام شد. سرعت جریان انیسول مایع  $0.5-0.3 \text{ mL/min}$  و سرعت جریان  $\text{H}_2$  و  $\text{N}_2$  برابر با  $20 \text{ L/h}$  بود. همچنین میزان سرعت فضایی وزنی<sup>۶</sup>  $3-120$  (گرم انیسول)/(گرم کاتالیزور در ساعت)، به واسطه تغییر وزن کاتالیزور و سرعت جریان مایع متغیر بود. میزان تبدیل (X) و گزینش پذیری محصولات مختلف (Si) به شرح زیر تعریف می شود که در آن متغیر A، مول های انیسول ورودی و متغیر B مول های انیسول خروجی هستند:

$$X = \left[ \frac{A - B}{A} \right] \times 100 \quad (1)$$

$$Si = \left[ \frac{\text{سرعت جریان مولی محصول } i}{\text{سرعت جریان مولی محصولات اصلی تشکیل شده}} \right] \quad (2)$$

### ۳. بحث و نتیجه گیری

تبدیل انیسول، بر روی کاتالیزور سولفیدی  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، تحت شرایط HDO مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیزور، در شرایطی پیش سوخته شده است که عامل سولفیدی  $\text{H}_2\text{S}$  به مخلوط خوراک افزوده نشده است؛ زیرا انتظار می رفت که عامل سولفیدی مانع از انجام واکنش های انیسول و  $\text{H}_2$  شود. تجزیه و تحلیل نتایج GC محصولات واکنش مایع، نشان دهنده تشکیل کمپلکس مخلوط-های واکنش است که در آن محصولات اصلی شامل بنزن<sup>۷</sup>، فنول<sup>۸</sup>، ۲-متیل فنول<sup>۹</sup>، ۴،۲-دی متیل فنول<sup>۱۰</sup>، ۶،۴،۲-تری متیل فنول<sup>۱۱</sup>،

1 High pressure liquid chromatography pump (HPLC)

2 Hot-box

3 Gas chromatograph (GC)

4 Gas chromatograph.mass spectrometer (GC-MS)

5 Sigma Aldrich

6 Weight hourly space velocity (WHSV)

7 Benzene

8 2-methylphenol

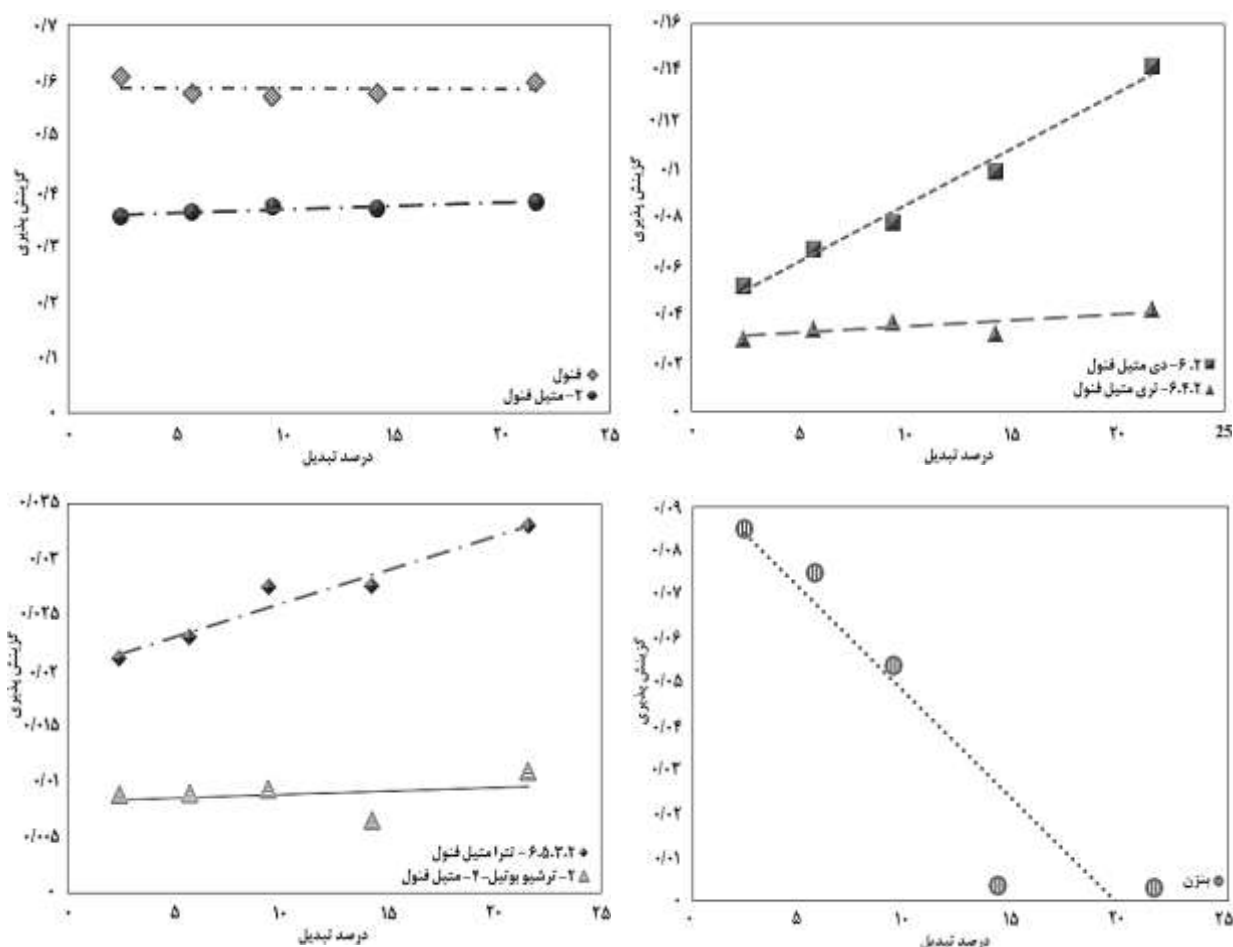
9 2,4-dimethylphenol

10 2,4,6-trimethylphenol

۲،۳،۵،۶-تترامتیل فنول<sup>۱</sup> و ۲-ترشیو بوتیل-۴-متیل فنول<sup>۲</sup> می باشد. علاوه بر این آنالیز GC-MS محصول نیز، گواه حضور محصولات جزئی مانند متان، متانول و آب است.

### ۱،۳ شبکه ی واکنش

به دلیل پیچیدگی توزیع محصولات، تعیین یک شبکه ی واکنش دقیق به منظور بیان داده های تبدیل انیسول، امری چالش برانگیز است. بنابراین، یکی از اهداف، ایجاد یک تقریب خوب از شبکه بر اساس داده های تبدیل-گزینش پذیری، جهت تعیین محصولات اصلی از فرعی بود. سیر تکاملی گزینش پذیری محصولات اصلی، به عنوان تابعی از تبدیل انیسول، در حضور  $H_2$ ، فشار ۸ atm و دمای  $350^\circ C$  در شکل ۱ نشان داده شده است.



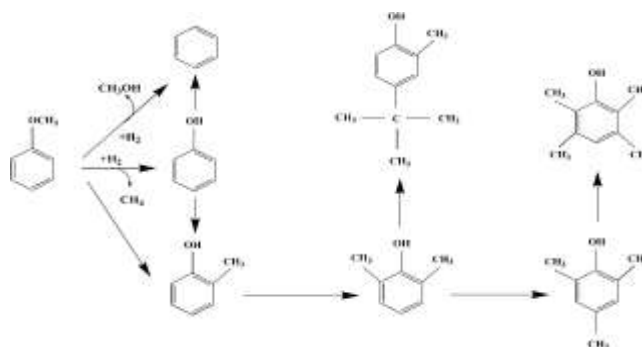
شکل ۱- گزینش پذیری تشکیل محصولات مختلف در تبدیل انیسول، کاتالیز شده با  $CoMo/Al_2O_3$

در حضور  $H_2$ ، دمای  $350^\circ C$  و فشار ۸ atm



خطوط نشان داده شده در این شکل ها در جهت برون یابی به منظور تخمین گزینش پذیری در تبدیل صفر، مورد استفاده قرار می گیرند. بررسی نتایج تبدیل - گزینش پذیری، اطلاعات زیر را در مورد شبکه های واکنش ارائه می دهند: محصولات فنول، بنزن و ۲-متیل فنول به دلیل دارا بودن مقادیر عرض از مبدا مثبت در شکل (مطابق با مقادیر تعیین شده توسط رگرسیون خطی) محصولات اصلی در نظر گرفته می شوند. در مقابل، سایر محصولات شامل ۶،۲-دی متیل فنول، ۶،۴،۲-تری متیل فنول، ۵،۳،۲،۶-تترامتیل فنول و ۲-ترشیو بوتیل-۴-متیل فنول، دارای عرض از مبدا تقریباً صفر می باشند که این امر نشان دهنده ی محصولات فرعی می باشد. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، حداکثر گزینش پذیری برای تشکیل فنول است و گزینش پذیری جهت تشکیل مشتقات فنول، با توجه به افزایش تبدیل، تقریباً بدون تغییر باقی مانده است، اما در بنزن کاهش یافته است.

شکل گیری این محصولات در فرآیند هیدروژنی انیسول نشان می دهد که HDO، هیدروژن کافت و ا-دمتیلایونیون واکنش های اصلی از نظر سینتیکی می باشند که با واکنش ترانس آلکیلاسیون همراه هستند. بخشی از شبکه برای تبدیل انیسول توسط کاتالیزور سولفیدی  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲. شبکه واکنش تقریبی برای تبدیل انیسول، کاتالیز شده توسط  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  سولفید شده در دمای  $350^\circ\text{C}$  و فشار ۸ atm.

همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، دو روش مختلف جهت تبدیل انیسول به بنزن در نظر گرفته شده است: روش اول اکسیژن زدایی مستقیم (DDO) است که در نتیجه آن بنزن از طریق از دست دادن متوکسی<sup>۳</sup> تشکیل می شود و دیگری، دمتیلایونیون گروه متوکسی در ادامه HDO است. مشاهده متان، متانول و آب به عنوان محصولات، با وقوع این واکنش سازگار است. عدم جایگزینی سیکلو هگزان با گروه های حاوی اکسیژن در میان محصولات اصلی نشان می دهد که واکنش های دمتیلایونیون و HDO که بر روی کاتالیزور CoMo انجام می گیرند، بر شکل گیری محصولات هیدروژنی به طور سینتیکی غالب هستند. بنابراین نتایج حاصل از داده ها نشان می دهند که واکنش ها می توانند در نقطه ای که HDO در عمل کامل شده و مصرف  $\text{H}_2$  به حداقل رسیده است، متوقف شوند. بنابراین می توان استنباط نمود که انتقال متوالی گروه متیل از ترکیبات، از جمله انیسول، به متیل فنول ها سبب تولید ۶،۲-دی متیل فنول، ۶،۴،۲-تری متیل فنول، ۵،۳،۲،۶-تترامتیل فنول و ۲-ترشیو بوتیل-۴-متیل فنول می گردد. با توجه به داده های

3O-demethylation

3Transalkylation

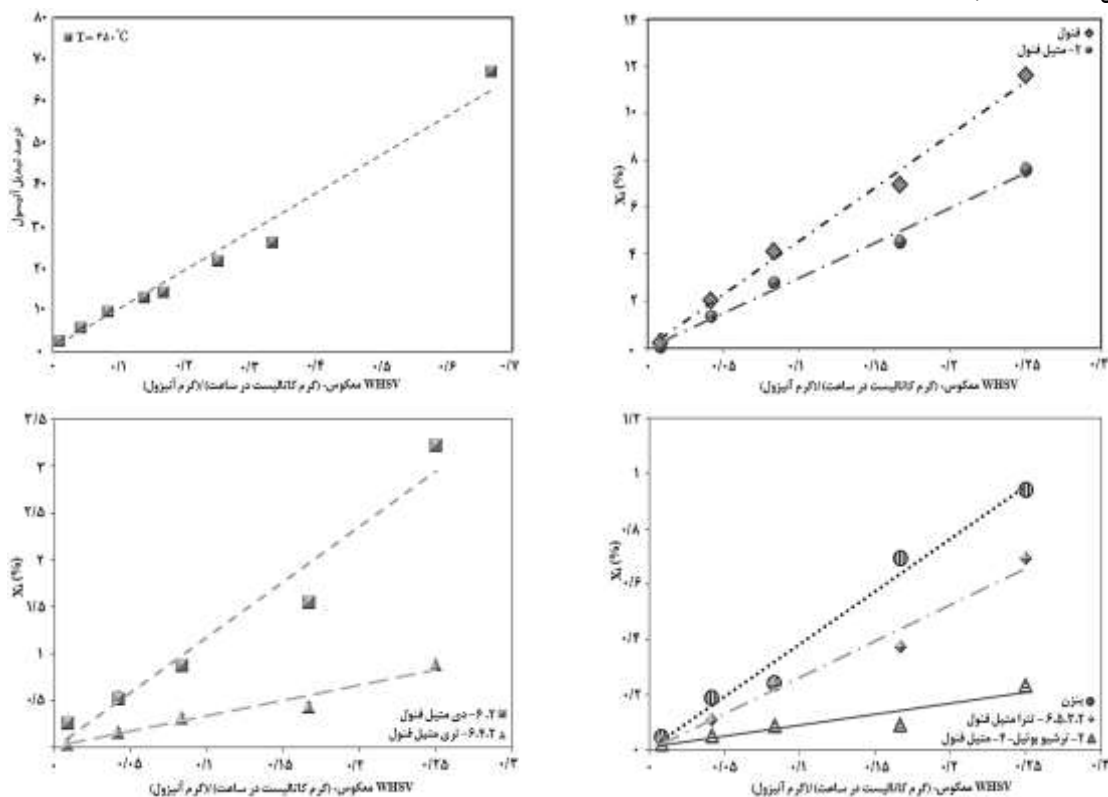
3Methoxy

گزينش پذيری-تبدیل، گزينش پذيری در یک روش ممکن است در صورت افزایش تبدیل، کاهش یابد. با این وجود، بدیهی است که تبدیل انیسول در شرایط مختلف عملیاتی بر روی کاتالیزور  $CoMo/Al_2O_3$  سولفیدی منجر به تشکیل محصولات فنولی از طریق ترکیب مراحل دمتیلاسیون/آلکیلاسیون، بر روی سطوح اسیدی مانند آلومینا انجام می گیرد. همچنین گزينش پذيری بالای فنول نشان می دهد که دمتیلاسیون، روش اصلی در تبدیل انیسول است.

### ۲,۳ سیتیک

در بررسی سیتیک واکنش کاتالیزوری، معمولاً سرعت اولیه ی واکنش، به عنوان فعالیت کاتالیزوری اندازه گیری شده و همچنین در بررسی فرآیند مبتنی بر هیدروژن کاتالیزوری، معمولاً سیتیک را با توجه به ثابت سرعت شبه درجه اول در واکنش های آلی، گزارش می دهند [۲۴]. نتایج حاصل شده در این مطالعه نشان می دهد که تقریب خوبی در تبدیل میانی داده ها، به دست آمده است. با توجه به اینکه در آزمایش ها، غیر فعال شدن کاتالیزور در طی ۶ ساعت عملیات مستمر ناچیز بود، بنابراین از میانگین تبدیل در طول دوره زمانی ۶ ساعته، استفاده گردید.

تبدیل انیسول، از تغییرات در غلظت انیسول تعیین گردید و تبدیل به محصولات اختصاصی و مشخص، از طریق آنالیز محصولات تعیین شد. داده هایی که نشان دهنده ی تبدیل انیسول، به عنوان تابعی از معکوس  $WHSV$  و تبدیل به محصولات اصلی هستند، در شکل ۳ نشان داده شده اند.



شکل ۳. تبدیل انیسول و هر یک از محصولات اصلی به عنوان تابعی از معکوس سرعت فضایی دردمای ۳۵۰ °C و فشار ۸ atm

در جدول ۱، نرخ اولیه‌ی تشکیل محصولات مختلف از طریق تبدیل انیسول ارائه شده است. همانطور که در جدول فوق قابل مشاهده است، محصول اصلی تشکیل شده در بالاترین نرخ اولیه، فنل است و بیش از ۱۰ برابر سریعتر از بنزن تشکیل شده است. نرخ کلی تبدیل انیسول در دمای  $350^{\circ}\text{C}$  برابر با  $10^{-3} \times 8.54$  (گرم انیسول) / (گرم کاتالیزور در ساعت) بود.

جدول ۱- نرخ اولیه تشکیل محصولات اصلی

سرعت (مول/گرم کاتالیزور در ساعت) در دمای $350^{\circ}\text{C}$	محصول
$4/20 \times 10^{-3}$	فنول
$3/52 \times 10^{-4}$	بنزن
$2/76 \times 10^{-3}$	۲-متیل فنول
$1/09 \times 10^{-3}$	۶،۲-دی متیل فنول
$3/00 \times 10^{-4}$	۶،۴،۲-تری متیل فنول
$2/42 \times 10^{-4}$	۶،۵،۳،۲-تترامتیل فنول
$7/31 \times 10^{-5}$	۲-ترشیو بوتیل-۴-متیل فنول

#### ۴. نتیجه گیری

در این پژوهش، ارتقا کاتالیزوری انیسول به عنوان نماینده‌ای از سوخت‌های زیستی مشتق شده از لیگنین، با استفاده از کاتالیزور سولفیدی  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  در دمای  $350^{\circ}\text{C}$  و فشار ۸ atm مورد بررسی قرار گرفت. محصولات اصلی مشاهده شده فنل، بنزن و ۲-متیل فنول هستند. علاوه بر این محصولات فرعی عمده ۶،۲-دی متیل فنول، ۶،۴،۲-تری متیل فنل، ۶،۵،۳،۲-تترامتیل فنول و ۲-ترشیو بوتیل-۴-متیل فنول می‌باشند. نتایج بررسی‌ها نشان داد که HDO، هیدروژن کافت و آلکالیزاسیون، بر هیدروژناسیون غالب هستند و به عنوان روش‌های اصلی در تبدیل انیسول به وسیله‌ی کاتالیزور سولفیدی  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  محسوب می‌شوند. همچنین مشاهده گردید در دمای  $350^{\circ}\text{C}$ ، نرخ تبدیل انیسول،  $10^{-3} \times 8.54$  (گرم انیسول) / (گرم کاتالیزور در ساعت) بود.

#### قدردانی

نویسندگان این مقاله از حمایت مالی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (شماره پروژه ۹۵۸۲۱۳۸۳) تقدیر و تشکر می‌نمایند.

## منابع

- [1]. Somerville, C., et al.,(2010), “Feedstocks for Lignocellulosic Biofuels“, Science, 329(5993), p. 790-792.
- [2]. Burke, M.J. and J.C. Stephens.(2018), “Political power and renewable energy futures: A critical review“, Energy Research & Social Science, 35, p. 78-93.
- [3]. Li, X., et al., (2019), “Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols to produce hydrocarbons over Ni/Al-SBA-15 prepared with different impregnants“, Fuel, 243, p. 314-321.
- [4]. Xiong, H., H.N. Pham, and A.K. Datye, (2014), “Hydrothermally stable heterogeneous catalysts for conversion of biorenewables“, Green Chemistry, 16(11), p. 4627-4643.
- [5]. Cortright, R.D., R.R. Davda, and J.A. Dumesic, (2002), “Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water“, Nature, 418(6901), p. 964-967.
- [6]. Patel, M. and A. Kumar, (2016) “Production of renewable diesel through the hydroprocessing of lignocellulosic biomass-derived bio-oil: A review“, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 58, p. 1293-1307.
- [7]. Wang, Y., et al., (2011), “Hydrodeoxygenation of dibenzofuran over noble metal supported on mesoporous zeolite“ Catalysis Communications, 12(13), p. 1201-1205.
- [8]. Zhang, L., et al., (2013), “Upgrading of bio-oil from biomass fast pyrolysis in China: A review“, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 24, p. 66-72.
- [9]. Hosseini Koupaie, E., et al., (2019), “Enzymatic pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biomethane production-A review“, Journal of Environmental Management, 233, p. 774-784.
- [10]. Halder, P., et al., (2019), “Progress on the pre-treatment of lignocellulosic biomass employing ionic liquids“, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 105, p. 268-292.
- [11]. Xu, H., et al., (2014), “Ionic liquid modified montmorillonite-supported Ru nanoparticles: highly efficient heterogeneous catalysts for the hydrodeoxygenation of phenolic compounds to cycloalkanes“, Catalysis Science & Technology, 4(8), p. 2658-2663.
- [12]. Kleinert, M. and T. Barth, (2008), “Phenols from Lignin “, Chemical Engineering & Technology, 31(5), p. 736-745.

- [13]. Kleinert, M. and T. Barth, (2008) "Towards a Lignin-cellulosic Biorefinery: Direct One-Step Conversion of Lignin to Hydrogen-Enriched Biofuel" *Energy & Fuels*, 22(2), p. 1371-1379.
- [14]. Horáček, J., et al., (2012), "Lignin to liquids over sulfided catalysts", *Catalysis Today*, 179(1): p. 191-198.
- [15]. Popov, A., et al., (2013), "Bio-oil hydrodeoxygenation: Adsorption of phenolic compounds on sulfided (Co)Mo catalysts" *Journal of Catalysis*, 297, p. 176-186.
- [16]. Sankaranarayanan, T.M., et al., (2015), "Hydrodeoxygenation of anisole as bio-oil model compound over supported Ni and Co catalysts: Effect of metal and support properties", *Catalysis Today*, 243, p. 163-172.
- [17]. Girgis, M.J. and B.C. Gates, (1991), "Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(9), p. 2021-2058.
- [18]. He, Y., et al., (2019), "Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of lignin-derived pyrolysis bio-oil over zirconia-supported Rh catalyst: Process optimization and reaction kinetics", *Fuel*, 239, p. 1015-1027.
- [19]. Smirnov, A.A., et al., (2017), "Nickel molybdenum carbides: Synthesis, characterization, and catalytic activity in hydrodeoxygenation of anisole and ethyl caprate", *Journal of Catalysis*, 354, p. 61-77.
- [20]. Bui, V.N., et al., (2011), "Hydrodeoxygenation of guaiacol: Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity", *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3), p. 246-255.
- [21]. Ranga, C., et al., (2019), "Effect of Co incorporation and support selection on deoxygenation selectivity and stability of (Co)Mo catalysts in anisole HDO", *Applied Catalysis A: General*, 571, p. 61-70.
- [22]. Bui, V.N., et al., (2011), "Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity", *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3), p. 239-245.
- [23]. Viljava, T.R., R.S. Komulainen, and A.O.I. Krause, (2000), "Effect of H<sub>2</sub>S on the stability of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during hydrodeoxygenation", *Catalysis Today*, 60(1), p. 83-92.
- [24]. Massoth, F.E., et al., (2006), "Catalytic Hydrodeoxygenation of Methyl-Substituted Phenols: Correlations of Kinetic Parameters with Molecular Properties" *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(29), p. 14283-14291.

## فرآیند بهبود زیست سوخت ۴-متیل انیسول استخراج شده از لیگنین، از طریق واکنش هیدرودی اکسیژناسیون (HDO) کاتالیستی

فاطمه عرب عامری<sup>۱</sup>، مجید سعیدی<sup>۱\*</sup>

۱. دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: majid.saidi@ut.ac.ir

### چکیده:

این پژوهش ارتقاء کاتالیزوری ۴-متیل انیسول با استفاده از  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  در حضور هیدروژن در یک راکتور لوله ای با بستر ثابت در دمای  $623\text{ K}$ ، فشار ۸ بار و سرعت فضایی در محدوده (گرم کاتالیست×ساعت)/(گرم ۴-متیل انیسول) ۳,۶ را بررسی می کند. برای تعیین شبکه واکنش احتمالی از داده های تبدیل-گزینش پذیری استفاده شد، که با توجه به این داده ها، مشاهده شد که شکست پیوند  $C_{methyl}-O$  سریع تر و آسانتر از شکست پیوند  $C_{aromatic}-O$  است. از این رو، تشکیل ۴-متیل فنول به عنوان یک محصول اولیه از طریق تجزیه پیوند  $C_{methyl}-O$  انجام می شود و سپس با هیدروژن کافت  $C_{aromatic}-O$  تولوئن به وجود می آید. همچنین یکی دیگر از روش های ممکن حذف اکسیژن، شامل واکنش شکست مستقیم  $C_{aromatic}-O$  است که منجر به تولید تولوئن می شود. واکنش های چندگانه ترنس آلکیلاسیون شامل بازآرایی داخلی و مولکولی برای متیل فنول ها با چندین جایگزین متیل است. محصولات عمده ۴-متیل فنول، ۴،۲-دی متیل فنول و ۶،۴،۲-تری متیل فنول بود. بنابراین ما نتیجه گرفتیم که ترنس آلکیلاسیون شامل متیل در گروه های متوکسی، یکی از واکنش هایی است که به عنوان واکنش های کاتالیز شده بر پایه اسیدی طبقه بندی می گردد.

کلمات کلیدی: ۴-متیل انیسول، ترنس آلکیلاسیون، لیگنین، کاتالیست پلاتین.

## Upgrading Process Of 4-Methylanisole as a Lignin-Derived Bio-Oil, Through Hydrodeoxygenation (HDO) Reaction

Fatemeh Arab Ameri<sup>1</sup>, Majid Saidi<sup>1\*</sup>

1. School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: majid.saidi@ut.ac.ir

### **ABSTRACT**

*In the present study, the catalytic upgrading of 4-methyl anisole using Pt /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the presence of hydrogen in a fixed bed flow reactor at a temperature of 623 K, a pressure of 8 bar and a space velocity in the range (3.6) (g of 4-methyl Anisol) / (grams of catalyst  $\times$  h) is investigated. To determine the possible reaction network, the selective-conversion data was used. According to these data, it was found that the scission of the C<sub>methyl</sub>-O bond was faster and easier than the scission of C<sub>aromatic</sub>-O bond. Thus, the formation of 4-methylphenol as a primary product is accomplished through the decomposition of the C<sub>methyl</sub>-O bond, and then toluene is produced by hydrogenolysis of C<sub>aromatic</sub>-O bond. Another possible deoxygenation route, including the direct C<sub>aromatic</sub>-O bond-breaking reaction, leads to the production of toluene. Multiple transalkylation reactions include intermolecular and bimolecular rearrangements for methylphenols with several methyl substitutions. The major products were 4-methylphenol, 2,4-dimethylphenol and 2,4,6-trimethylphenol. Therefore, we conclude that transalkylation in methoxy groups is one of the reactions classified as reactions catalyzed by the acidic support.*

**Keywords:** 4-methylanisole, Lignin, Transalkylation, Platinum catalyst.

## ۱. مقدمه

با توجه به کاهش ذخایر سوخت فسیلی و با رشد روز افزون گاز گلخانه‌ای، علاقه به استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر به طور قابل توجهی در سراسر جهان افزایش یافته است [۳-۱]. زیست‌توده به عنوان یکی از منابع انرژی تجدیدپذیر جایگزین، از طریق فرآیندهایی چون فرآیندهای حرارتی، بیولوژیکی و مکانیکی یا فیزیکی می‌تواند به سوختی با کیفیت بهتر تبدیل شود [۵،۴]. زیست سوخت تولید شده از پیرولیز و مایع سازی زیست‌توده بر پایه چوب حاوی مقادیر قابل توجهی اکسیژن فنولی مقاوم با توجه به شرایط عملیاتی و همچنین منابع زیست‌توده است، به عنوان مثال، متوکسی، هیدروکسیل، کربوکسیل، گروه کربونیل [۶،۴]. در برخی موارد، کل اکسیژن زیست سوخت‌ها ممکن است حدود ۵۰٪ وزنی باشد [۶،۴]. به علت اثرات نامطلوب حجم بالای اکسیژن در خواص سوخت مانند ثبات حرارتی و شیمیایی، ویسکوزیته، خوردگی و مخلوط شدن با هیدروکربن‌های دیگر، فرایند ارتقا زیست سوخت ضروری می‌باشد [۷۸]. دو تکنولوژی مهم برای تبدیل زیست سوخت به سوخت زیستی شامل روش‌های فیزیکی و شیمیایی است [۹،۱۰]. امروزه در مقایسه با روش‌های فیزیکی، روش‌های شیمیایی برای ارتقاء زیست سوخت به دلیل قابلیت بالاتر، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌است. روش‌های اصلی شیمیایی عبارتند از شکست کاتالیزوری و کاتالیزور هیدروترمال. به طور معمول، فرایند ارتقاء می‌تواند با برخی روش‌های هیدروترمال مانند هیدرودی‌اکسیژناسیون (HDO) حاصل شود که شامل حذف اکسیژن و تشکیل هیدروکربن‌ها در حضور هیدروژن است. برای HDO زیست سوخت‌ها، درجه حرارت بالا و حضور کاتالیزور و هیدروژن مورد نیاز است.

مسیرهای اصلی واکنش در جریان فرایند HDO عبارتند از: (۱) واکنش‌های آب‌زدایی، که آب از زیست سوخت تولید می‌شود، (۲) واکنش دی‌کربوکسیلاسیون، (DCO) که در آن بخشی از اکسیژن موجود در زیست سوخت به صورت  $CO_2$  آزاد می‌شود، (۳) هیدروژن کافت، شامل تجزیه پیوندهای C-O، (۴) واکنش‌های هیدروژناسیون، که در آن هیدروژن با اجزای غیراشباع زیست سوخت واکنش می‌دهد، (۵) واکنش‌های هیدروکراکینگ که با دخالت فعال هیدروژن مولکول‌ها به مولکول‌های کوچکتر شکسته می‌شوند. انتخاب بین مسیرهای HDO و DCO با سهولت نسبی در شکستن پیوند C-O نسبت به پیوند C-C مربوط به مشتقات لیگنین زیست سوخت کنترل می‌شود.

لیگنین به عنوان یک پلیمر زیستی تشکیل شده از سه مونومر اصلی شامل کوماریل، کنفیریل و الکل‌های سیاناپیل است که یکی از فراوان‌ترین پلیمرهای حاوی آروماتیک‌های آلی است که در گذشته به عنوان سوخت با گرید پایین استفاده شده‌است، زیرا تبدیل لیگنین به مواد سوختی و مواد شیمیایی با گرید بالا مشکل است [۱۱]. اما امروزه پیشرفت‌های کشاورزی و زیست‌شناسی در پرورش زیست‌توده لیگنوسلولزیک و همچنین کاهش منابع نفت خام و چالش‌های زیست محیطی در سراسر جهان، توجه بی‌سابقه‌ای به تبدیل لیگنین داشته‌است. کاتالیزوری هیدروترمال زیست سوخت استخراج شده از لیگنین به طور گسترده بر روی کاتالیزورهای مختلف مانند کاتالیزورهای رایج سولفیدی (Ni (Mo) و کاتالیست‌های هیدروترمال (Co (Mo)، کاتالیزورهای همراه با فلزات نجیب



مانند  $\text{Pt}$ ،  $\text{Pd}$ ،  $\text{Ru}$ ،  $\text{Rh}$  و غیره به عنوان ترکیبات فعال انجام شده است. همچنین پایه‌های مختلف از جمله  $\text{CeO}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{MgO}$ ،  $\text{ZrO}_2$ ، کربن فعال و غیره استفاده شده است. اطلاعات بیشتر در مورد نوع کاتالیزورها و شرایط عملیاتی ارتقاء زیست سوخت استخراج شده از لیگنین در کار قبلی ما نشان داده شده است [۱]. شبکه واکنش و مکانیسم فرایند بهبود زیست سوخت استخراج شده از لیگنین توسط بسیاری از محققان مورد مطالعه قرار گرفته است. صرف نظر از اینکه کدام کاتالیزور مورد استفاده قرار گیرد، مسیرهای اصلی برای هیدرولیز این ترکیبات از طریق دو روش موازی، هیدروژناسیون و هیدروژن کافت انجام می‌شود. معمولاً یک مدل سینتیکی واکنش شبه درجه اول برای تعیین ثابت سرعت و انرژی اکتیواسیون برای HDO زیست سوخت استخراج شده از لیگنین، استفاده می‌شود. مطالعات متعدد نشان می‌دهد که توزیع محصولات برای فرایند ارتقاء بسیار پیچیده است [۱۲، ۱۳].

رونیموم (و همکاران برای تبدیل ۴-متیل انیسول از  $\text{Pt} / \text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Pt} / \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  و Zeolite HY در دمای  $573 \text{ K}$  و فشار جو استفاده کردند. آن‌ها ترنس آلکیلاسیون را به عنوان واکنشی با سینتیک واکنش قابل توجه با تمام سه کاتالیزور و هیدروژن کافت و هیدروژن دار شدن با کاتالیزورهای حاوی پلاتین در حضور  $\text{H}_2$  مشاهده کردند [۱۲].

زیست سوخت استخراج شده از لیگنین توجه کمتری نسبت به مواد اولیه حاصل از سلولز را به دست آورده است و مطالعات تبدیل کاتالیزوری ترکیبات استخراج شده از لیگنین بسیار محدود است. این نوع زیست سوخت تا ۳۰ درصد وزنی از زیست سوخت‌ها را تشکیل می‌دهد و پتانسیل بالایی را به عنوان مواد اولیه برای فرایندهای تبدیل کاتالیزوری نشان می‌دهد [۲]. تبدیل کاتالیزوری ۴-متیل انیسول به عنوان یک ترکیب نماینده برای ترکیبات استخراج شده از لیگنین حاوی متوکسی و توابع گروه متیل و یک محصول میانی در تبدیل کاتالیزوری انیسول در این مطالعه در نظر گرفته شده است. هدف ما بررسی تبدیل ۴-متیل انیسول کاتالیز شده با هیدروژن توسط پلاتین بر پایه آلومینا به عنوان کاتالیزور است که برای حذف اکسیژن فعال تر است.

## ۲. بخش تجربی

**راکتور:** تمام آزمایشات در یک راکتور میکرو لوله ای با بستر کاتالیستی ثابت بر روی یک صفحه متخلخل انجام شده است. این راکتور در یک آن عایق قرار داشت و یک ترموکوپل در تماس مستقیم با بستر کاتالیزور به صورت محوری از طریق قسمت فوقانی راکتور در آن قرار گرفت؛ این طراحی اجازه خواندن دماهای واکنش را با زمان پاسخ در حد میلی ثانیه را می‌داد. کل سیستم در یک جعبه گرم از فولاد ضد زنگ قرار داشت، که دارای یک بخاری الکتریکی به منظور نگه داشتن دمای جریان خوراک ورودی و دیگر اجزا در دمای  $453 \text{ K}$ ، برای جلوگیری از تراکم ممکن در تجهیزات بود. همچنین دو فیلتر از فولاد ضد زنگ در هر دو ورودی و خروجی راکتور برای محافظت از تجهیزات از هر نوع کاتالیستی که ممکن است شکل گرفته باشد. در خروجی راکتور، جریان

محصول پس از گذر از دریچه، از جعبه داغ به یک کندانسور که در دمای  $275\text{ K} - 280\text{ K}$  عمل می‌کرد وارد شد. نمونه‌های مایع جمع شده در پایین کندانسور به صورت دوره ای برای تجزیه و تحلیل برداشته شدند.

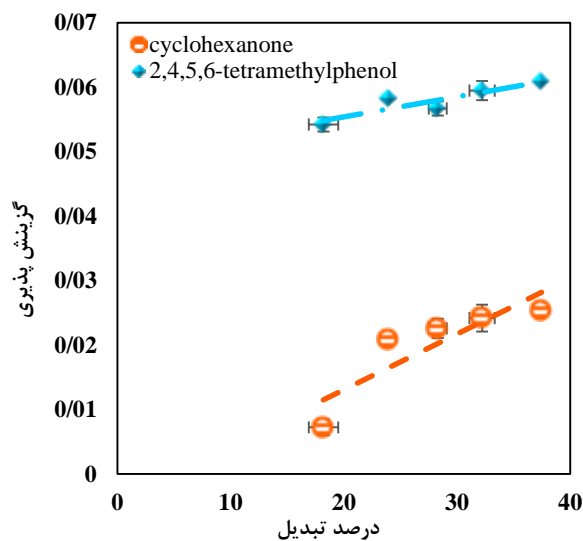
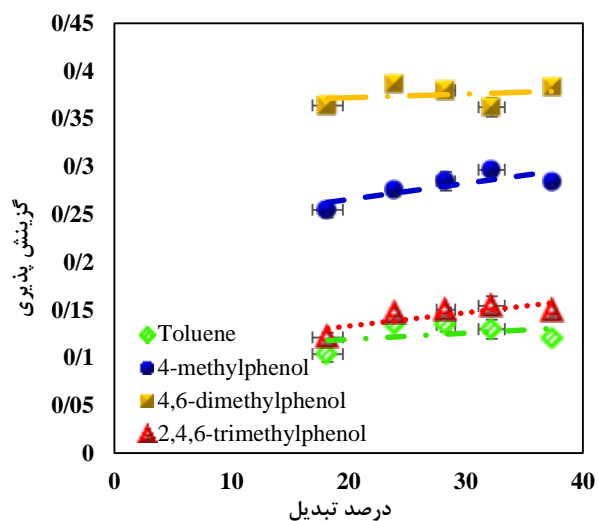
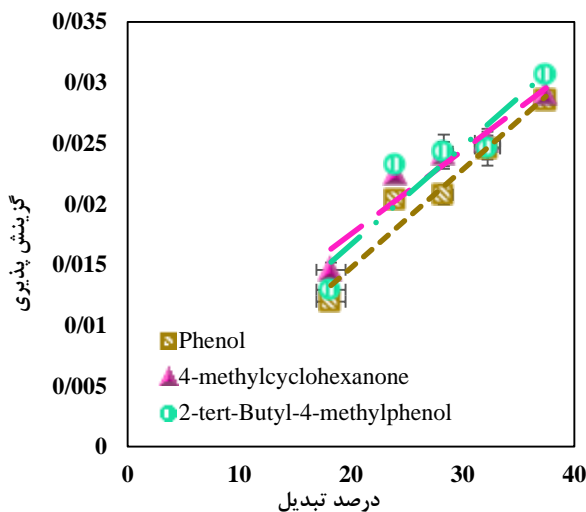
**کاتالیست و مواد شیمیایی:** پودر  $\text{Pt} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  حاوی  $1\% \text{ wt Pt}$  در تمام آزمایشات استفاده شد. همچنین ۴-متیل انیسول ۹۹٪ در این کار استفاده شد. برای تأیید محصولات اصلی شناسایی شده در نمونه‌های مایع، نتایج با تجزیه و تحلیل استانداردهای معتبر خریداری شده از سیگما آلدریج مقایسه شد.

**آزمایش: ۴-متیل انیسول** به وسیله یک پمپ HPLC در دمای اتاق به داخل راکتور وارد شد. پس از تبخیر مایع پیش گرم شده، جریان بخار حاصل شده با جریان گاز ادغام شده و به راکتور منتقل می‌شود. جریان گاز حاوی  $\text{H}_2$  و  $\text{N}_2$  به ترتیب به عنوان واکنش دهنده و گاز حامل بودند. تبدیل کاتالیزوری ۴-متیل انیسول در شرایط زیر انجام شد: درجه حرارت  $623\text{ K}$ ، فشار ۸ بار و نرخ جریان مایع در محدوده  $0.3\text{ mL/min} - 0.5\text{ mL/min}$ . همچنین میزان  $\text{H}_2$  و  $\text{N}_2$ ، ۲۰ لیتر در ساعت در هر آزمایش بود. ۲۰ دقیقه قبل از شروع آزمایشات و شروع جریان واکنش دهنده مایع، کاتالیزور  $\text{Pt} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  به دمای واکنش در مخلوطی از  $\text{N}_2 + \text{H}_2$ ، که در این دما نگه داشته شده بود، منتقل شد. کاتالیزور تازه برای هر آزمایش استفاده شد و هر آزمایش به طور معمول برای ۶ ساعت عملیات مداوم اجرا شد. مقدار سرعت فضایی وزنی (WHSV) در محدوده (۴-متیل انیسول)  $(\text{g کاتالیزور} \times \text{h})^{-1}$  بود که با تغییر جرم کاتالیزور و نرخ جریان مایع متفاوت بود.

**روش های تجزیه ای:** برای شناسایی و اندازه گیری محصولات اصلی در نمونه های مایع فرایند ارتقاء ۴-متیل انیسول، از دستگاه های (GC-MS) و GC استفاده شد.

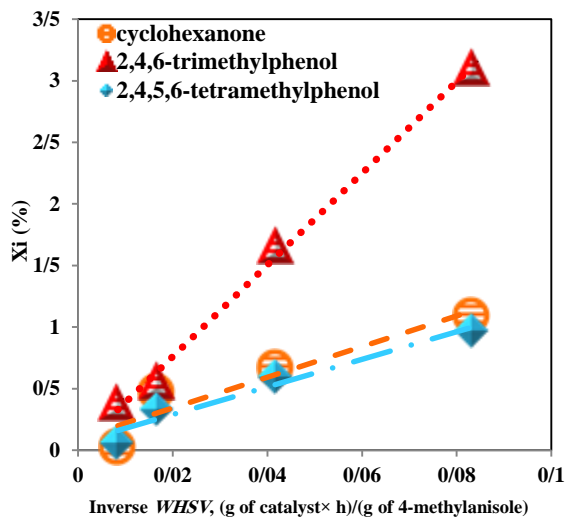
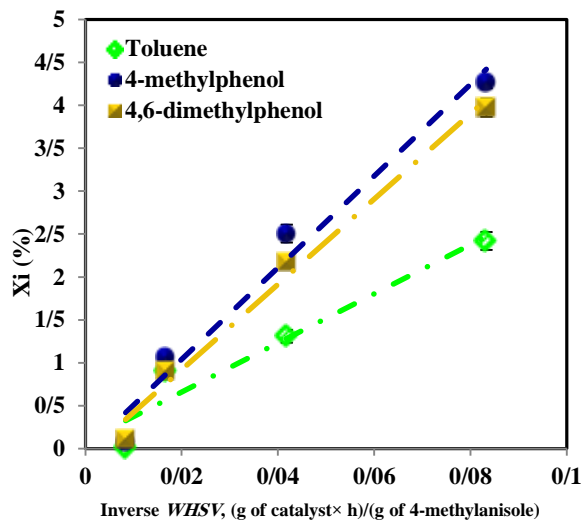
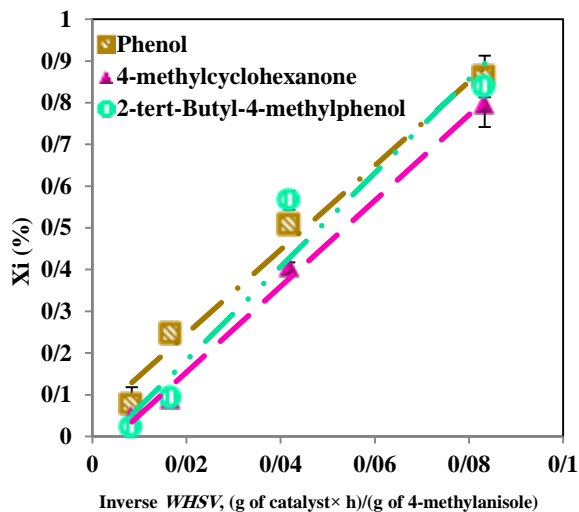
### ۳. شبکه واکنش

به سبب پیچیدگی موجود در توزیع محصولات واکنش نیاز به ایجاد یک شبکه واکنش برای فرایند تبدیل ۴-متیل انیسول بود، که این امر با استفاده از داده‌های تبدیل - گزینش پذیری برای تعیین محصولات اصلی از فرعی انجام شد. شکل ۱ نمایشگر توزیع محصولات اصلی به عنوان تابعی از تبدیل ۴-متیل انیسول در دمای  $623\text{ K}$  و فشار ۸ بار است. با توجه به این شکل محصولات اصلی شامل: تولوئن، فنول، ۴-متیل فنول، ۲-دی متیل فنول، ۲،۴،۶-تترا متیل فنول، ۲،۴،۵،۶-تترا متیل فنول، سیکلو هگزانون، ۴-متیل سیکلو هگزانون و ۲-ترشیو بوتیل-۴-متیل فنول است و محصولات فرعی نیز شامل بنزن، انیسول، ۲-متیل انیسول، ۲-متیل فنول، ۲،۳-دی متیل فنول، ۲،۶-دی متیل فنول می‌باشد [۱۲].

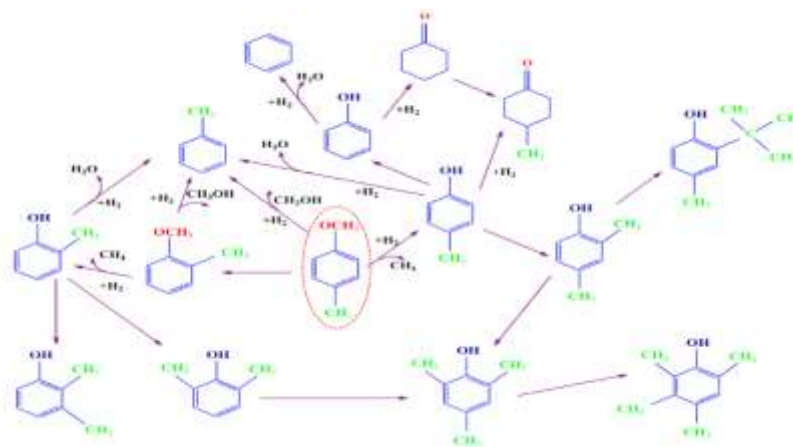


شکل ۱- نمودار گزینش پذیری مربوط به محصولات تشکیل شده ۴-متیل انیسول در حضور  $H_2$  در دمای  $623\text{ K}$  و فشار  $8\text{ bar}$  داده های مربوط به هر محصول اصلی با یک خط مستقیم تطبیق داده شده و تا تبدیل صفر برون یابی شدند.

برای تعیین سرعت تشکیل هر محصول، میزان تبدیل هر محصول به عنوان تابعی از معکوس سرعت فضایی مطابق شکل ۲ رسم شد. همچنین این شکل نمایانگر این موضوع است که با افزایش مقدار سرعت فضایی میزان تبدیل نیز افزایش می یابد.



شکل ۲. تبدیل ۴-متیل انیسول و هریک از محصولات اصلی به عنوان تابعی از معکوس سرعت فضایی در دمای ۶۲۳ K و فشار ۸ bar



شکل ۳. شبکه واکنش تقریبی برای تبدیل ۴-متیل انیسول

#### ۴. نتیجه گیری

هدف اصلی این کار بررسی شبکه واکنش ارتقاء کاتالیزوری ۴-متیل انیسول در حضور هیدروژن است. به منظور حذف تاثیر غیرفعال شدن کاتالیست، تمام آزمایشها در حضور کاتالیزور تازه انجام شد. با توجه به نتایج حاصل، با افزایش معکوس سرعت فضایی تبدیل کلی افزایش می یابد. محصولات اصلی ارتقاء کاتالیزوری ۴-متیل انیسول توسط  $Pt / \gamma-Al_2O_3$  در حضور  $H_2$  در  $K_{623}$ ، تولوئن، فنول، ۴-متیل فنول، ۲-دی متیل فنول، ۶،۴،۲-تترا متیل فنول، ۵، ۴، ۲، ۶-تترا متیل فنول، سیکلو هگزانون، ۴-متیل سیکلو هگزانون و ۲-ترشیو بوتیل-۴-متیل فنول می باشند. همچنین محصولات جزئی شامل بنزن، انیسول، ۲-متیل انیسول، ۲-متیل فنول، ۳،۲-دی متیل فنول، ۶،۲-دی متیل فنول، آب و متانول است. شکل ۳ نیز نمایی از شبکه واکنش انجام شده در تبدیل ۴-متیل انیسول است. تشکیل تولوئن به عنوان یک محصول اصلی حاکی از وقوع هیدروژن کافت ۴-متیل فنول یا HDO است که از طریق شکست پیوند Caromatic-O در ۴-متیل انیسول رخ می دهد. همچنین دو مسیر ترانس آلکیلاسیون موازی تشکیل ۴،۲-دی متیل فنول، اول بازآرایی درون مولکولی ۴-متیل انیسول و دوم، بازآرایی دو مولکولی شامل ۴-متیل فنول و ۴-متیل انیسول است. قابل ذکر است که شکستن پیوند C-H هیدروژن کافت یا (دی متیلاسیون) بر روی سطح پلاتین صورت می گیرد و ۴-متیل فنول تشکیل می شود. با کاتالیزورهای دو عاملی مانند  $Pt / \gamma-Al_2O_3$  برخی از واکنشها با پایه اسیدی، به طور خاص، به صورت ترانس آلکیلاسیون، کاتالیز می شوند. حذف اکسیژن به طور عمده به نقش پلاتین در فعال شدن  $H_2$  برای واکنش HDO مربوط می شود.

#### قدردانی

نویسندگان این مقاله از حمایت مالی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (شماره پروژه ۹۵۸۲۱۳۸۳) تقدیر و تشکر می نمایند.

#### منابع

- [1]. Saidi, M.; Samimi, F.; Karimipourfard, D.; Nimmanwudipong, T.; Gates, B. C.; Rahimpour, M. R. (2014), Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation. *Energy Environ. Sci.* 7 (1), pp 103–1290.
- [2]. Zakzeski, J.; Bruijninx, P. C. A.; Jongerius, A. L.; Weckhuysen, B. M. (2010), The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chem. Rev.* 110 (6), pp 3552–3599.
- [3]. Lee, W.-S.; Wang, Z.; Wu, R. J.; Bhan, A. (2014), Selective vapor-phase hydrodeoxygenation of anisole to benzene on molybdenum carbide catalysts. *J. Catal.* 319 (0), pp 44–53.

- [4]. Demirbaş, A. (2001), Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Convers. Manage.* 42 (11), pp 1357–1378
- [5]. Talmadge, M. S.; Baldwin, R. M.; Bidy, M. J.; McCormick, R. L.; Beckham, G. T.; Ferguson, G. A.; Czernik, S.; Magrini-Bair, K. A.; Foust, T. D.; Metelski, P. D.; Hetrick, C.; Nimlos, M. R. (2014), A perspective on oxygenated species in the refinery integration of pyrolysis oil. *Green Chem.* 16 (2), pp 407–453.
- [6]. Furimsky, E. (2000), Catalytic hydrodeoxygenation. *Appl. Catal., A*, 199 (2), pp 147–190.
- [7]. Branca, C.; Giudicianni, P.; Di Blasi, C. (2003), GC/MS Characterization of Liquids Generated from Low-Temperature Pyrolysis of Wood. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (14), pp 3190–3202
- [8]. Oasmaa, A.; Czernik, S. Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils State of the Art for the End Users. *Energy Fuels* 1999, 13 (4), 914– 921.
- [9]. Zhang, Q.; Chang, J.; Wang, T.; Xu, Y. (2007), Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Convers. Manage.* 48 (1), pp 87–92.
- [10]. Xiong, H.; Pham, H. N.; Datye, A. K. (2014), Hydrothermally stable heterogeneous catalysts for conversion of biorenewables. *Green Chem.* 16 (11), pp 4627–4643.
- [11]. Saidi, M.; Rostami, P.; Rahimpour, M. R.; Gates, B. C.; Raeissi, S. (2014), Upgrading of Lignin-Derived Bio-oil Components Catalyzed by Pt/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Kinetics and Reaction Pathways Characterizing Conversion of Cyclohexanone with H<sub>2</sub>. *Energy Fuels*, 29 (1), pp 191–199
- [12]. Runnebaum, R. C.; Nimmanwudipong, T.; Limbo, R. R.; Block, D. E.; Gates, B. C. (2012), Conversion of 4-methylanisole catalyzed by Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and by Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Reaction networks and evidence of oxygen removal. *Catal. Lett.* 142 (1), pp 7–15.
- [13]. Ruddy, D. A.; Schaidle, J. A.; Ferrell Iii, J. R.; Wang, J.; Moens, L.; Hensley, J. E. (2014), Recent advances in heterogeneous catalysts for biooil upgrading via “ex situ catalytic fast pyrolysis”: catalyst development through the study of model compounds. *Green Chem.* 16 (2), pp 454–490.

## بررسی روابط بین مصرف انرژی، رشد اقتصادی و انتشار دی اکسید کربن در بخش حمل و نقل ایران

فرشاد احمدیان<sup>۱\*</sup>، نیما شمسپور<sup>۲</sup>، عباس ملکی<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی صنایع دانشگاه تهران، تهران، ایران.

۲. دانشجوی دکتری دانشگاه تهران، تهران، ایران.

۳. دانشیار مهندسی انرژی دانشکاه صنعتی شریف، تهران، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: farshadahmadian12@yahoo.com

### چکیده:

در این مقاله، ما از مدل سازی اقتصادسنجی سری زمانی برای بررسی روابط علی بین مصرف انرژی، رشد اقتصادی و انتشار دی اکسید کربن در بخش حمل و نقل ایران استفاده می کنیم. آزمون ریشه واحد، آزمون همبستگی و آزمون علیت گرنجر بر اساس الگوی تصحیح خطا برای تجزیه و تحلیل کردن داده های سری زمانی سالانه در سالهای ۱۳۹۳-۱۳۶۵ بکار گرفته می شوند. طبق آزمون علیت گرنجر بر اساس الگوی تصحیح خطا وجود رابطه کوتاه مدت از مصرف انرژی به تولید ناخالص داخلی و انتشار دی اکسید کربن در بخش حمل و نقل نتیجه می شود. تاثیر مصرف انرژی بر روی تولید ناخالص داخلی بیشتر از تاثیر مصرف انرژی بر انتشار آلودگی است. همچنین رابطه علی معناداری از انتشار دی اکسید کربن به تولید ناخالص داخلی به این صورت که با افزایش انتشار دی اکسید کربن تولید ناخالص داخلی کاهش می یابد، وجود دارد. ایران در بخش حمل و نقل می تواند در شش ماه اول سال سیاست افزایش رشد اقتصادی و در شش ماه دوم سال سیاست کاهش آلودگی را دنبال کند.

**کلمات کلیدی:** ایران، مصرف انرژی، رشد اقتصادی، انتشار دی اکسید کربن، علیت گرنجر.

## Study of the Relationship between Energy Consumption, Economic Growth and CO<sub>2</sub> Emissions in the Transportation Sector in Iran

Farshad Ahmadian<sup>1\*</sup>, Nima Shamsapour<sup>2</sup>, Abbas Maleki<sup>3</sup>

1. Master's student of Industrial Engineering at University of Tehran, Iran.
2. Ph.D. student at University of Tehran, Iran.
3. Associate Professor of Energy Engineering at Sharif Industrial University, Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: farshadahmadian12@yahoo.com

### **ABSTRACT**

*In this paper, we use time series econometric modeling to study the causal relationships between energy consumption, economic growth, and CO<sub>2</sub> emissions in the transportation sector of Iran. The unit root test, the cointegration test, and Granger causality based on the error correction model (ECM) are tested on annual time-series data during the period 1365-1393. According to the Granger causality test, based on the error correction model, there is a short-run relationship from energy consumption to gross emissions and carbon dioxide emission in the transport sector. The impact of energy consumption on gross domestic product is greater than the impact of energy consumption on pollutant emissions. There is also a significant causal relationship between carbon dioxide emissions and gross domestic product, which decreases GDP by increasing carbon dioxide emissions. In the transport sector, Iran can pursue a policy of increasing economic growth in the first six months of the year and, in the second half of the year, pursue a policy of reducing pollution.*

**Keywords:** Iran; energy consumption; Economic Growth; Carbon dioxide emissions; Granger causality.



## مقدمه

در طی دهه‌های اخیر، تعداد قابل توجهی از تحقیقات دانشگاهی رابطه بین آلودگی محیط زیست، مصرف انرژی و رشد اقتصادی را بررسی کرده‌اند. با توجه به رشد روزافزون آلودگی در کلان شهرها و چون انرژی مصرفی در بخش حمل و نقل از دسته انرژیهای پایان پذیر می‌باشد و همچنین بقای اقتصادی وابستگی بالایی به رشد اقتصادی دارد بنابراین قابل درک است که در بخشهای مختلف یک کشور مدیریت این سه متغیر از مهمترین مسائل است. کنترل و مدیریت هر کدام از این سه متغیر به تنهایی کلید حل مشکل نمی‌باشد چون ممکن است یک متغیر را تحت کنترل قرار دهیم ولی ممکن است ضرر از کنترل خارج شدن دو متغیر دیگر بیشتر از منفعت متغیر تحت کنترل باشد لذا مسئولان باید طوری برنامه‌ریزی کنند که هر سه متغیر مذکور را جهت پیشبرد اهدافشان مدیریت نمایند. برخی از روابط دوگانه بین این سه متغیر بدیهی به نظر می‌رسد مانند تاثیر افزایش مصرف انرژی که مسبب افزایش رشد اقتصادی می‌شود ولی از سوی دیگر چون افزایش مصرف انرژی باعث افزایش انتشار آلودگی نیز می‌شود و چون ممکن است منفعت بدست آمده از افزایش رشد اقتصادی کمتر از ضرر رشد آلودگی باشد بنابراین بدست آوردن روابط سه‌گانه و همچنین ضریب تاثیر این روابط بسیار مهم می‌باشد. طبق آمار ایران، بخش حمل و نقل نقش بسزایی در انتشار آلودگی و مصرف انرژی دارد و همچنین رشد اقتصادی دارد بنابراین بسیار حائز اهمیت است که این سه متغیر در بخش حمل و نقل ایران بررسی و روابط عل و معلولی بدرستی جهت مدیریت آنها شناسایی شود. با توجه به توضیحات فوق اهمیت بخش حمل و نقل ایران کاملاً مشخص می‌شود در نتیجه برای تصمیم‌گیری مناسب برای رسیدن به اهداف بخش حمل و نقل باید روابط بین این سه مولفه به درستی تشخیص داده شود و صد البته استراتژی مناسب جهت تحقق اهداف به درستی تبیین نمود. با در نظر گرفتن این سه مولفه در یک سیستم بسته و به دست آوردن روابط علی و معلولی مناسب با استفاده از روشهای علمی و داده‌های تجربی می‌توان پاسخ پرسشهای تصمیم‌گیران بخش حمل و نقل را تا حدودی مشخص نمود. در ادامه مروری خواهیم داشت بر مطالعات انجام شده در رابطه با موضوع مورد بحث مقاله حاضر: در مقاله انجام شده توسط [1] بررسی جامعی بر روی مطالعات قبلی حوزه فرضیه کوزنتس انجام می‌گیرد و مقایساتی بین این مطالعات انجام می‌شود. توسط [2] فرضیه منحنی زیست محیطی کوزنتس (EKC) برای ۳۶ اقتصاد با در آمد بالا (از جمله بحرین، عمان و امارات متحده عربی) در طی دوره زمانی ۱۹۸۰-۲۰۰۵ بررسی می‌شود. سببیت تک سویه‌ی سرانه تولید ناخالص ملی به سرانه انتشار دی اکسید کربن در دوره های بلند مدت و کوتاه مدت شناسایی شد. در سال ۱۹۷۸ به بعد توسط [3] رویکرد آزمون سببیت گرانجر به ابزاری محبوب برای مطالعه رابطه بین دو متغیر و به ویژه رابطه بین رشد اقتصادی و مصرف انرژی در کشورهای مختلف تبدیل شد. [4] به بررسی رابطه علی بین مصرف انرژی و رشد اقتصادی برای تست گرانجر از مدل VECM استفاده کرد و نشان داد که در کشور تونس، رابطه سببی بین مصرف انرژی و درآمد در دوره زمانی ۱۹۷۱-۲۰۰۴ وجود داشته است.

[5] رابطه سببی بین مصرف برق و تولید ناخالص ملی واقعی در ترکیه را در دوره زمانی ۱۹۵۰-۲۰۰۰ بررسی کردند. آنها نشان دادند شواهدی قوی برای اجرای سببی تک سویه از مصرف برق به درآمد بوده است. به طور ضمنی مشخص می شود که عرضه برق برای مصرف بیشتر برق و بنابراین برای حفظ رشد اقتصادی در ترکیه اهمیت ضروری دارد. نهایتاً، قدیمی ترین مطالعات نشان داده اند که احتمالاً رشد اقتصادی منجر به تغییراتی در انتشار دی اکسید کربن می شود. همچنین مشخص شده است که مصرف انرژی اغلب تعیین کننده ای کلیدی برای انتشار دی اکسید کربن است. بنابراین بررسی ارتباط بین رشد اقتصادی، انرژی و انتشار دی اکسید کربن با ملاحظه همزمان آنها در چارچوب مدلسازی ارزشمند می شود. در پروژه صورت گرفته توسط [6] رابطه بین انتشار دی اکسید کربن، مصرف انرژی و تولید ناخالص ملی واقعی را در ۱۲ کشور خاورمیانه و شمال آفریقا در بازه زمانی ۱۹۸۱-۲۰۰۵ بررسی کردند. آنها نشان دادند که در کل منطقه تولید ناخالص ملی واقعی با انتشار دی اکسید کربن رابطه درجه دو دارد. روابط اقتصادسنجی مشتق در این مطالعه نشان می دهند که در آینده کاهش سرانه انتشار دی اکسید کربن همزمان با رشد سرانه تولید ناخالص ملی در کشورهای رو به رشد این منطقه ممکن است. نتایج مطالعات بر رابطه بین انتشار دی اکسید کربن، مصرف انرژی و تولید ناخالص ملی واقعی در هر کشوری با کشوری دیگر متفاوت است و بسته به روش مورد استفاده متفاوت است. ایجاد تمایز اجمالی در مورد این تفاوت ها دشوار است. در ابتدا، برخی مطالعات نشان دادند که انتشار دی اکسید کربن می تواند بر تولید ناخالص ملی و/یا مصرف انرژی تاثیرگذار باشد. برای مثال [7] و [8] با بررسی شواهد تجربی این نوع رابطه را برای ترکیه یافتند. برخی از مطالعات نیز نشان دادند رابطه سببیت از تولید ناخالص ملی به مصرف انرژی و یا انتشار دی اکسید کربن وجود دارد. برای مثال [9] وجود این رابطه برای ترکیه و [10] برای ایران را یافتند. [11]، با استفاده از الگوی خود بازگشتی با وقفه های توزیعی و همچنین مدل تصحیح خطا وجود رابطه بلندمدت و کوتاه مدت بین نتایج حاصل نشان داد که مصرف نهایی انرژی و حاملهای مختلف آن با تولید و اشتغال را در اقتصاد ایران طی بازه ۱۳۵۰-۱۳۸۲ مورد بررسی قرار دادند، نتایج حاصله یک رابطه علیت کوتاه مدت و بلند مدت یکطرفه از مصرف نهایی انرژی و مصرف نهایی انرژی برق به رشد اقتصادی را نشان می دهد. به علاوه رشد اقتصادی نیز، علت کوتاه مدت برای مصرف نهایی گاز طبیعی شناخته می شود. در بخش صنعت، یک رابطه علیت یک طرفه از مصرف نهایی انرژی به رشد ارزش افزوده این بخش وجود دارد. در بخش کشاورزی، رابطه علیت کوتاه مدت و بلندمدت به صورت یکطرفه از مصرف نهایی انرژی برق به سمت رشد ارزش افزوده این بخش می باشد. [12] به بررسی رابطه علی میان انتشار دی اکسید کربن و تولید ناخالص داخلی در پنج گروه از کشورها که درآمدهای سرانه متفاوتی دارند با استفاده از داده های مربوطه در بازه ی ۱۹۶۰-۲۰۰۷ پرداختند. آنها به این نتیجه رسیدند که در تمامی کشورهای مورد مطالعه رابطه بلندمدت بین انتشار دی اکسید کربن و تولید ناخالص داخلی در شاخه صعودی منحنی کوزنتس واقع شده است.

اخیراً بررسی روابط علی بین متغیرهای مصرف انرژی، رشد اقتصادی و انتشار دی اکسید کربن برای کشورهای مختلف و همچنین بخشهای مختلف کشورها روند افزایشی داشته است. بطور مثال در تحقیقات [13]، [10]، [14]، [15] و [16] متغیرهای

مذکور برای کشورهای مختلف بررسی می شوند. هدف این مطالعه بررسی روابط علی گرنجر کوتاه مدت و بلندمدت بر اساس مدل تصحیح خطا بین متغیرهای مصرف انرژی، رشد اقتصادی و انتشار دی اکسید کربن از ۱۳۶۵ تا ۱۳۹۳ در بخش حمل و نقل ایران می باشد. روش شناسی مورد استفاده در این مقاله در بخش ۲ مطرح می شود. داده ها و نتایج تجربی در بخش ۳ ارائه می شود. و بخش ۴ نتایج و پیشنهادات را ارائه می دهد.

## ۲- روش شناسی

Y را می توان به عنوان معلول X در نظریه گرانجر در نظر گرفت، اگر متغیر X در برآورد مقادیر Y نقش مهمی داشته باشد، یا به عبارتی اگر ضریب مقادیر گذشته X به طور معناداری مخالف صفر باشد. مانایی بین متغیرها توسط آزمون ریشه واحد بررسی می شود. به خصوص ما از آزمون دیکی - فولر تکامل یافته (ADF) استفاده می کنیم. آزمون مورد نظر با معادله زیر انجام می شود:

$$\Delta x_t = \alpha + (\rho - 1)x_{t-1} + \sum_{j=1}^k \theta_j \Delta x_{t-j} + \varepsilon_t \quad (1)$$

در این تحقیق متغیرهای ما در سطح اولیه مانا نیستند، در نتیجه ما اختلاف یک واحدی را برای آزمون ADF انتخاب می کنیم. در این مطالعه انتخاب تعداد وقفه (لگ) توسط معیار شوارتز انتخاب می شود. انتخاب بهترین تاخیر برای انجام مناسب آزمون همبستگی بسیار ضروری است. برای به دست آوردن رابطه همبستگی بین متغیرهای سری زمانی از آزمون VECM استفاده می کنیم. از آزمون VECM روابط مستقیم بین متغیرها به دست می آیند. اگر متغیرها مرتبه اول I(1) باشند و همبستگی نیز داشته باشند در نتیجه می توان آزمون VECM را انجام داد، ساختار مدل VECM برای آزمون علیت گرانجر به صورت زیر می باشد:

$$\Delta x_t = \beta_{10} + \sum_{i=1}^p \beta_{11i} \Delta x_{t-i} + \sum_{i=1}^p \beta_{12i} \Delta y_{t-i} + \sum_{i=1}^p \beta_{13i} \Delta z_{t-i} + \beta_{14} ECT_{t-1} + u_{1t} \quad (2)$$

$$\Delta y_t = \beta_{20} + \sum_{i=1}^p \beta_{21i} \Delta y_{t-i} + \sum_{i=1}^p \beta_{22i} \Delta x_{t-i} + \sum_{i=1}^p \beta_{23i} \Delta z_{t-i} + \beta_{24} ECT_{t-1} + u_{2t} \quad (2)$$

$$\Delta z_t = \beta_{30} + \sum_{i=1}^p \beta_{31i} \Delta z_{t-i} + \sum_{i=1}^p \beta_{32i} \Delta y_{t-i} + \sum_{i=1}^p \beta_{33i} \Delta x_{t-i} + \beta_{34} ECT_{t-1} + u_{3t} \quad (2)$$

**Table1. Granger causality relationship analysis**

Null hypothesis:	Equations	Conditions		
		Short-run causality	Long-run causality	Strong (short-/long-run) causality
$y_t$ does not Granger cause $x_t$	(2)	$\beta_{12} = 0$	$\beta_{14} = 0$	$\beta_{12} = 0$ and $\beta_{14} = 0$
$z_t$ does not Granger cause $x_t$	(2)	$\beta_{13} = 0$	$\beta_{14} = 0$	$\beta_{13} = 0$ and $\beta_{14} = 0$
$x_t$ does not Granger cause $y_t$	(3)	$\beta_{22} = 0$	$\beta_{24} = 0$	$\beta_{22} = 0$ and $\beta_{24} = 0$
$z_t$ does not Granger cause $y_t$	(3)	$\beta_{23} = 0$	$\beta_{24} = 0$	$\beta_{23} = 0$ and $\beta_{24} = 0$
$y_t$ does not Granger cause $z_t$	(4)	$\beta_{32} = 0$	$\beta_{34} = 0$	$\beta_{32} = 0$ and $\beta_{34} = 0$
$x_t$ does not Granger cause $z_t$	(4)	$\beta_{33} = 0$	$\beta_{34} = 0$	$\beta_{33} = 0$ and $\beta_{34} = 0$

با در نظر گرفتن (جدول ۱) و انجام آزمونهای VECM و علیت گرانجر می توان روابط کوتاه مدت و بلند مدت بین متغیرها را به دست آورد.

### ۳- داده ها و نتایج تجربی

#### ۳-۱- داده ها

در این مطالعه داده های سالانه در بخش حمل و نقل ایران برای سالهای ۱۳۹۳-۱۳۶۵ استفاده می شود. که این داده ها از طریق دو منبع ترازنامه انرژی و سایت بانک مرکزی ایران جمع آوری شده اند. داده های مصرف انرژی و انتشار دی اکسید کربن از ترازنامه انرژی و داده های تولید ناخالص داخلی از سایت بانک مرکزی ایران استخراج شده اند.

#### ۳-۲- نتایج آزمونهای ریشه واحد و همبستگی

با توجه به (جدول ۲) که نتیجه آزمون ریشه واحد از روش دیکی-فولر می باشد. متغیرهای  $GDP$ ،  $EC$  و  $CO_2$  در سطح بدون تأخیر مانا می باشند. به عبارتی فرضیه صفر آزمون ریشه واحد برای سه متغیر مورد نظر را نمی توان رد کرد پس باید تأخیر یک واحدی را برای متغیرهای مورد نظر لحاظ نمود و این آزمون را دوباره انجام داد که با توجه به نتایج این آزمون سه متغیر با تأخیر یک واحدی مانا نمی باشند در نتیجه سه متغیر به طور جداگانه مرتبه اول  $I(1)$  می باشند.

**Table2. Augmented Dickey-Fuller unit root test**

Variables	t-statistics	5% level	p-values
Levels			
EC	-2.83	-3.58	0.19
GDP	-1.57	-3.36	0.77
CO <sub>2</sub>	-1.69	-2.93	0.72
First difference			
$\Delta EC$	-6.71	-3.60	0.00
$\Delta GDP$	-5.42	-3.59	0.00
$\Delta CO_2$	-8.09	-3.58	0.00

با توجه به آزمون VAR و معیار شوارتز که در (جدول ۳) قابل مشاهده می باشد تاخیر (لگ) بهینه 1 می باشد. پس برای انجام آزمون همبستگی یوهانسن مقدار تاخیر را برابر 1 قرار می دهیم. (جدول ۴) نتایج آزمون همبستگی یوهانسن برای سه متغیر سری زمانی می باشد. با تحلیل نتایج این آزمون می توان گفت که یک معادله همبستگی بین متغیرهای سری زمانی موجود می باشد. زیرا در سطح 5% فرضیه صفر برای  $R=0$  را می توان رد کرد اما این فرضیه را برای  $R=1$  نمی توان رد کرد. در اینجا فرضیه صفر وجود R معادله همبستگی بین متغیرها می باشد. بنابراین می توان گفت رابطه کوتاه مدت و بلندمدت بین متغیرها موجود می باشد.

**Table3. VAR Lag Order Selection Criteria**

Lag	Schwarz information criterion
0	25.15426
1	52.25468*
2	65.23551
3	95.23551
4	54.23556

**Table4. Johansen cointegration tests**

Unrestricted Cointegration Rank Rank Test (Trace)				
Hypothesized	0.05			
No. of CE(s)	Eigenvalue	Trace statistic	Critical Value	Prob.**
None *	0.215664	14.25436	85.23565	0.0005
At most 1	0.954545	34.54549	26.45682	0.9521
At most 2	0.188456	8.250236	17.32547	0.6527

Trace test indicates 1 cointegration eqn(s) at 0.05 level

### ۳-۳- نتایج آزمونهای VECM و علیت گرنجر

باتوجه به اینکه متغیرها مرتبه اول هستند و یک معادله همبستگی بین آنها وجود دارد پس می توان آزمون VECM را جهت یافتن روابط بلندمدت و کوتاه مدت بین متغیرها انجام داد. باتوجه به نتایج آزمون VECM که در (جدول ۵) قابل مشاهده است می توان نتایج زیر را استنتاج نمود:

- رابطه بلندمدت معناداری بین سه متغیر مورد بحث در بخش حمل و نقل ایران وجود دارد. زیرا برای اینکه چنین رابطه‌ای بین متغیرها موجود باشد باید ضریب ترم اصلاح خطا منفی و مقدار p-value کمتر از ۰/۵ باشد که باتوجه به نتایج بدست آمده برای سه معادله موجود دوشیرو مذکور باهم اتفاق افتاده است.
- متغیرهای رشد اقتصادی و انتشار دی‌اکسید کربن علت تغییر کوتاه مدت بصورت معناداری در متغیر مصرف انرژی در بخش حمل و نقل ایران نمی‌باشند.
- تغییر در مصرف انرژی بخش حمل و نقل ایران در دوره حاضر باعث تغییر مثبت و معناداری بر روی تولید ناخالص داخلی و انتشار دی‌اکسید کربن بخش حمل و نقل در دوره بعد خواهد شد.
- تغییر در تولید ناخالص داخلی بخش حمل و نقل در دوره حاضر باعث تغییر مثبت و معناداری بر روی تولید ناخالص داخلی بخش حمل و نقل در دوره بعد خواهد شد.
- تغییر در انتشار دی‌اکسید کربن باعث تغییر وارونه در تولید ناخالص داخلی در بخش حمل و نقل خواهد شد.

**Table 5. Error correction model estimation**

D(CO2)	D(GDP)	D(EC)	Error Correction:
-0.339720 (0.02)* [-1.23564]	-0.158194 (0.00)* [-3.44125]	-0.241440 (0.08)* [0.56258]	CointEq 1
1.905847 (0.03)* [-4.55236]	3.049948 (0.04)* [-1.56248]	-0.396793 (0.36) [-1.56245]	D(EC(-1))
0.042161 (0.74) [ 3.25554]	0.422634 (0.00)* [-2.25644]	0.040432 (0.26) [-4.36966]	D(GDP(-1))
0.381203 (0.47) [-1.23312]	-1.181492 (0.04)* [-1.36552]	0.190700 (0.19) [ 4.12579]	D(CO2(-1))

Represents rejection of null hypothesis at 5% level of significance \*

( ) Represents p-values, [ ] t-statistics, D first difference and (-1) one lag value.

آخرین آزمون، آزمون علتیت گرانجر هست که برای بررسی روابط علی و همچنین صحت روابطی که از آزمون VECM بدست آمد انجام می شود. نتایج این آزمون برای متغیرهای سری زمانی مصرف انرژی، تولید ناخالص داخلی و انتشار دی اکسید کربن در (جدول ۶) ارائه شده است. نتایج این آزمون به صورت زیر می باشد:

- هیچ رابطه علی از تولید ناخالص داخلی و انتشار دی اکسید کربن به مصرف انرژی در بخش حمل و نقل ایران وجود ندارد.
- روابط علی از مصرف انرژی و انتشار دی اکسید کربن به تولید ناخالص داخلی در بخش حمل و نقل ایران وجود دارد.
- هیچ رابطه علی از تولید ناخالص داخلی به انتشار دی اکسید کربن در بخش حمل و نقل ایران وجود ندارد.
- وجود رابطه علی از مصرف انرژی به انتشار دی اکسید کربن در بخش حمل و نقل ایران.

**Table 6. Granger causality tests.**

Prob.	F-Statistic	Obs	Null Hypothesis:
0.7156	0.69854	27	GDP does not Granger Cause EC
0.0025	5.23654		EC does not Granger Cause GDP
0.9564	0.13569	27	CO <sub>2</sub> does not Granger Cause EC
0.0047	4.23565		EC does not Granger Cause CO <sub>2</sub>
0.0014	2.36589	27	CO <sub>2</sub> does not Granger Cause GDP
0.32561	4.03215		GDP does not Granger Cause CO <sub>2</sub>

#### ۴- نتیجه گیری و پیشنهادات

محیط زیست نقش قابل توجهی در پایداری هر جامعه و حفظ آن برای نسلهای آتی دارد. در دهه های اخیر نگرانی ها در مورد کیفیت محیط زیست که به علت افزایش در میزان انتشار گازهای گلخانه ای بخصوص گاز دی اکسید کربن می باشد افزایش یافته است. از طرفی رشد اقتصادی پایداری از مهمترین اهداف کلان اقتصادی در هر کشوری می باشد. بررسی رابطه علی بین مصرف انرژی، تولید ناخالص داخلی و میزان انتشار دی اکسید کربن در بخشهای مختلف کشور می تواند راهنمای مناسبی برای برنامه ریزان و

سیاستمداران جهت اخذ تصمیم صحیح باشد. بخش حمل و نقل که نقش غیر قابل انکاری در انتشار دی اکسید کربن و همچنین مصرف انرژی دارد از اهمیت بالایی برخوردار است. در این مقاله روابط علی کوتاه مدت و بلندمدت بین سه متغیر مهم در تصمیمات کلان اقتصادی و اجتماعی یعنی مصرف انرژی، رشد اقتصادی و انتشار دی اکسید کربن می باشد، در بخش حمل و نقل ایران مورد تحقیق قرار می گیرند.

براساس نتایج بدست آمده از مقاله حاضر، آزمون علیت گرنجر نشان می دهد که یک رابطه علی یک طرفه از مصرف سالیانه انرژی و مقدار انتشار سالیانه دی اکسید کربن به سمت تولید ناخالص داخلی در بخش حمل و نقل ایران وجود دارد، همچنین یک رابطه علی یک طرفه از مصرف انرژی به انتشار دی اکسید کربن برقرار است، درحالیکه این آزمون هیچ رابطه علی بین متغیرهای دیگر را به اثبات نمی رساند.

براساس نتایج حاصل از الگوی تصحیح خطا اگر یک شوک در تولید ناخالص داخلی در کوتاه مدت ایجاد شود، ۰/۴۲ اختلاف ناشی از آن در هر دوره تعدیل می شود. طبق نتایج حاصل از این آزمون به ازای هر یک درصد افزایش در مصرف سالیانه انرژی در کوتاه مدت، تولید ناخالص داخلی بیشتر از ۳/۰۴ درصد افزایش و انتشار دی اکسید کربن به میزان ۱/۹۰ درصد افزایش می یابد. همچنین به ازای هر یک درصد افزایش در مقدار انتشار سالیانه دی اکسید کربن در کوتاه مدت، تولید ناخالص داخلی به میزان ۱/۱۸ درصد کاهش خواهد داشت. با توجه به نتایج فوق با افزایش مصرف انرژی در بخش حمل و نقل ایران رشد اقتصادی و انتشار آلودگی زیاد می شود و همچنین افزایش انتشار آلودگی سبب کاهش رشد اقتصادی می شود با در نظر گرفتن اعداد بدست آمده فوق با افزایش یک درصدی مصرف انرژی، تولید ناخالص داخلی با رشد ۳/۰۴ درصدی بصورت مستقیم و افت ۲/۲۴ درصدی بصورت غیرمستقیم (حاصل از افزایش آلودگی) مواجه می شود بنابراین با افزایش یک درصدی مصرف انرژی، رشد اقتصادی ۰/۸۰ درصد افزایش و آلودگی ۱/۹۰ درصد افزایش می یابد.

با توجه به منابع غنی نفت و گاز در ایران، استراتژی مبتنی بر مدیریت مصرف انرژی اهمیت چندانی ندارد. ولی رشد اقتصادی و میزان آلودگی در ایران از اهمیت بالایی برخوردار است زیرا در سالهای اخیر کم و بیش شاهد کیفیت هوای ناسالم در کلان شهرها در طول روزهای سال بوده ایم همچنین اهمیت رشد اقتصادی در همه کشورها بر کسی پوشیده نیست. بنابراین استراتژیهای مناسب در بخش حمل و نقل ایران می تواند در جهت کاهش آلودگی و افزایش رشد اقتصادی اتخاذ گردد. کاهش مصرف انرژی سبب کاهش در انتشار آلودگی می شود. بنابراین برای کاهش آلودگی باید مصرف انرژی بخش حمل و نقل کم شود. برای کاهش مصرف انرژی سیاست های بسیاری مانند بالا بردن کیفیت وسایل نقلیه، افزایش قیمت انرژی مصرفی وسایل نقلیه، افزایش قیمت وسایل نقلیه، استفاده بیشتر از وسایل نقلیه عمومی، ترغیب بخش خصوصی برای سرمایه گذاری در بخش حمل و نقل، ایجاد فرهنگ کاستن سفرهای تک سرنشین آموزش تعمیرکاران و جایگزینی وسایل نقلیه باکیفیت با وسایل نقلیه فرسوده و ... وجود دارد. باید دقت داشت که با کاهش مصرف انرژی گرچه آلودگی کاهش می یابد ولی از طرف دیگر سبب کاهش تولید ناخالص داخلی نیز می شود.



برای داشتن رشد اقتصادی مناسب می‌توان مصرف انرژی را افزایش داد. برای افزایش مصرف انرژی سیاست‌های از قبیل کاهش قیمت انرژی مصرفی وسایل نقلیه، کاهش قیمت وسایل نقلیه و... را می‌توان اعمال نمود. ولی از طرفی با افزایش مصرف انرژی آلودگی هوا نیز افزایش می‌یابد.

در بخش حمل و نقل ایران در شش ماه اول سال سیاست افزایش رشد اقتصادی و در شش ماه دوم سال سیاست کاهش آلودگی ( به دلیل اینکه در این نیمه سال دما پایین بوده و در نتیجه ماندگاری آلودگی در جو بالا است ) می‌تواند مناسب می‌باشد.

#### منابع

- [1]. Dinda, Soumyananda. (2004). Environmental Kuznets Curve Hypothesis: A Survey. *Ecological Economics*, 49(4), 431-455.
- [2]. Jaunky, Vishal Chandr. (2011). The CO<sub>2</sub> emissions-income nexus: Evidence from rich countries. *Energy Policy*, 39(3), 1228-1240.
- [3]. Kraft, J., & Kraft, A. (1978). On the Relationship between Energy and GNP. *The Journal of Energy and Development*, 3(2), 401-40.
- [4]. Belloumi, M., 2009. Energy consumption and GDP in Tunisia: cointegration and causality analysis. *Energy Policy* 37, 2745–2753.
- [5]. Altinay, G., Karagol, E., 2004. Structural break, unit root and causality between energy consumption and GDP in Turkey. *Energy Econ.* 26, 985–994.
- [6]. Arouri, M.H., Ben Youssef, A., M'henni, H., Rault, C., 2012. Energy consumption, economic growth and CO<sub>2</sub> emissions in Middle East and North African countries. *Energy Policy* 45, 342–349.
- [7]. Soytaş, U., Sari, R., 2009. Energy consumption, economic growth, and carbon emissions: challenges faced by an EU candidate member. *Ecol. Econ.* 68, 2706–2712.

- [8]. Ang, J.B., 2007. CO<sub>2</sub> emissions, energy consumption, and output in France. *Energy Policy* 35, 4772–4778.
- [9]. Halicioglu, F., 2009. An econometric study of CO<sub>2</sub> emissions, energy consumption, income and foreign trade in Turkey. *Energy Policy* 37, 1156–1164.
- [10]. Lotfalipour, M.R., Falahi, M.A., Ashena, M., 2010. Economic growth, CO<sub>2</sub> emissions, and fossil fuels consumption in Iran. *Energy* 35, 5115–5120.
- [۱۱]. آماده، حمید؛ قاضی، مرتضی و عباسیفر، زهره (۱۳۸۸)، بررسی رابطه مصرف انرژی و رشد اقتصادی و اشتغال در بخشهای مختلف اقتصاد ایران، فصلنامه تحقیقات اقتصادی، شماره ۸۶، صص ۳۸–۱.
- [۱۲]. مقدسی، رضا و گلریز ضیائی، زهرا، (۱۳۹۰)، بررسی رابطه بین انتشار گاز دی اکسید کربن و تولید ناخالص داخلی بر اساس دادههای ترکیبی، نشریه اقتصاد و توسعه کشاورزی (علوم و صنایع کشاورزی)، جلد ۲۵، شماره ۴، صص ۴۸۷–۴۸۰.
- [13]. Pao, H. T., & Tsai, C. M. (2010). CO<sub>2</sub> emissions, energy consumption and economic growth in BRIC countries. *Energy Policy*, 38(12), 7850-7860.
- [14]. Hatzigeorgiou, E., Polatidis, H., & Haralambopoulos, D. (2011). CO<sub>2</sub> emissions, GDP and energy intensity: a multivariate cointegration and causality analysis for Greece, 1977–2007. *Applied Energy*, 88(4), 1377-1385.
- [15]. Lee, S. J., & Yoo, S. H. (2016). Energy consumption, CO<sub>2</sub> emission, and economic growth: Evidence from Mexico. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*, 11(8), 711-717.
- [16]. Lee, S. R., & Yoo, S. H. (2016). Energy consumption, CO<sub>2</sub> emissions, and economic growth in Korea: A causality analysis. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*, 11(5), 412-417.

## بررسی عملکرد غشاهای پالادیوم-دی اکسید تیتانیوم در حذف ماده مترونیدازول از محلول های آبی: بررسی تاثیر غلظت اولیه و منبع نور

سمانه قادری<sup>۱</sup>، صونا جمشیدی<sup>۲\*</sup>

۱. کارشناس ارشد مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران.
  ۲. دکتری تخصصی مهندسی شیمی، استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران.
- ایمیل نویسنده مسئول: s.jamshidi@iaut.ac.ir

### چکیده:

در این تحقیق غشای فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم داپه شده با نانوذرات پالادیوم تهیه گردید. نانوذرات پالادیوم از نمک پالادیوم کلراید با استفاده از عامل کاهنده پلی اتیلن گلیکول ۶۰۰۰ سنتز گردید. ریز ساختار و مورفولوژی غشای تهیه شده با استفاده از آنالیز SEM مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر SEM نشان داد که لایه غشایی فوتوکاتالیستی یکنواختی بر روی پایه های سرامیکی تشکیل شده است. غشای دی اکسید تیتانیوم داپه شده با پالادیوم به منظور تخریب و جداسازی ماده دارویی مترونیدازول در محیط خنثی و اختلاف فشار برابر ۰/۵ بار مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشگاهی حاکی از آن است که در غلظت اولیه پایین تر ماده دارویی ( $C_0=5ppm$ ) و تحت نور UV، ضریب جداسازی و تخریب مترونیدازول افزایش می یابد.

کلمات کلیدی: غشای فوتوکاتالیستی، دی اکسید تیتانیوم داپه شده با پالادیوم، جداسازی مترونیدازول.

## performance study of Pd- TiO<sub>2</sub> photocatalytic membrane on removal of metronidazole from aqueous solution: the effect of initial concentration and light source

Samaneh Ghaderi<sup>1</sup>, Sona Jamshidi<sup>2\*</sup>

1. MSC, Department of chemical engineering, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.
2. Associated Professor, Department of chemical engineering, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.

Corresponding author Email address: s.jamshidi@iaut.ac.ir

### **ABSTRACT**

*In this work, palladium doped titanium dioxide photocatalytic membrane was prepared. The Pd nanoparticles were synthesized from Palladium(II) chloride solution with poly ethylene glycol as a reducing agent. Morphology of the resulting membrane was investigated by scanning electron microscope (SEM). The SEM images showed that the photocatalytic membrane layer uniformly formed on the ceramic support. The photocatalytic activity of the Pd doped TiO<sub>2</sub> photocatalytic membrane investigated by the degradation of a metronidazole at  $\Delta P=0.5\text{bar}$ . The experimental results showed that the metronidazole rejection factor was enhanced at lower initial dye concentration ( $C_0=5\text{ppm}$ ) under UV visible light.*

**Keywords:** photocatalytic membrane, palladium doped titanium dioxide, metronidazole separation.

## ۱. مقدمه

حضور ترکیبات دارویی در منابع آب، موضوع مهم نگرانی در سراسر جهان است. در میان تمام دسته داروها مصرف آنتی بیوتیک ها به دلیل کاربرد گسترده آنها در پزشکی و دامپزشکی جایگاه مهمی دارند. عوارض ناشی از وجود آنتی بیوتیک ها در منابع آب شامل تکامل باکتری های مقاوم به آنتی بیوتیک می شود به همین دلیل تهدیدی جدی برای محیط زیست به موجب استقامت آن ها در آب است [۱]. از آنتی بیوتیک ها در داروهای پزشکی و دامپزشکی و همچنین در حوزه آبزیان به منظور جلوگیری یا پیشگیری عفونت های میکروبی استفاده می شود. این موضوع همچنین موجب نگرانی شدید در مورد ظهور نژاد جدیدی از باکتری هایی است که به این آنتی بیوتیک ها مقاوم هستند و به نوبه خود ممکن است به بیماری های دام و طیور منجر شود و در یک سناریوی خطرناک حتی ممکن است منجر به انتقال احتمالی چنین گونه هایی به انسان شود که منجر به بیماری ها نامطلوب انسانی می شود [۲]. تنها حدود ۳۰-۹۰ درصد از دوز داده شده آنتی بیوتیک می تواند در بدن انسان یا حیوان تجزیه شود [۳]. از آنجایی که روند رو به رشد استفاده مداوم و اشتباه از آنتی بیوتیک ها در سراسر جهان رو به افزایش است و حداقل نیمی از آنتی بیوتیک ها در عرصه کشاورزی مصرف می شود. بنابراین حذف این گونه مواد دارویی، ضروری به نظر می رسد. لذا صنعت داروسازی باید قبل از تخلیه به محیط زیست تصفیه شود [۴]. آنتی بیوتیک ها در فاضلاب بیمارستانی و شهری، سطح آب، آب های زیر زمینی و حتی آب های آشامیدنی قابل مشاهده است [۵].

از جمله این آنتی بیوتیک ها می توان به مترونیدازول اشاره کرد. مترونیدازول یک آنتی بیوتیک است که در درمان عفونت های ناشی از طیف وسیعی از باکتری های بی هوازی استفاده می شود. مترونیدازول دارای اثرات مختلف بر بدن انسان است. به عنوان مثال افزایش سطوح مترونیدازول به طور بالقوه سرطان زا است. به غیر از استفاده گسترده آن به عنوان آنتی بیوتیک برای انسان مترونیدازول به عنوان یک افزودنی خوراک مرغ و ماهی برای از بین بردن انگل استفاده می شود. به عنوان یک نتیجه مترونیدازول در حیوانات، آب مزرعه های ماهی خروچی های صنایع گوشتی انباشته شده است [۶].

روش های متداول مانند شفاف سازی، انعقاد، انجماد، رسوب گذاری و فیلتراسیون کارایی نامناسب یا کمتری را نشان دادند که به ظهور گزینه های جدید منجر شد [۷]. استفاده از غشا بسته به اندازه منافذ را می توان به صورت میکرو فیلتراسیون اولترافیلتراسیون و نانوفیلتراسیون طبقه بندی کرد. غشا و فرآیندهای غشایی می توانند ضخامت های مختلف با ساختار همگن یا ناهمگن داشته باشند. همچنین می تواند خنثی یا باردار باشد و انتقال ذرات می تواند به صورت فعال یا غیر فعال باشد. غشا را می توان به طور کلی به غشای مصنوعی و غشای بیولوژیکی طبقه بندی کرد. فرایند های فوتوکاتالیستی در سال های اخیر برای تصفیه انواع مختلف فاضلاب جایگاه برجسته ای پیدا کرده است. مزیت فوتوکاتالیست ها این است که آن ها فاقد محدودیت انتقال جرم هستند و در شرایط محیطی عمل می کنند [۸]. مکانیزم فوتوکاتالیستی نشان دهنده تشکیل رادیکال های هیدروکسیل است که قادر به تخریب طیف وسیعی از آلاینده های موجود در فاضلاب است. رادیکال های هیدروکسیل به راحتی با مولکول های آلی جذب شده

بر روی سطح یا توسط الکترون یا اتم هیدروژن واکنش می دهند که منجر به تخریب ترکیبات می شود. فوتوکاتالیز ناهمگن بر اساس استفاده از نور و یک نیمه هادی ( فوتوکاتالیست) برای تولید اکسید کننده/ احیا کننده است.

تفاوت اصلی فوتوکاتالیز نسبت به کاتالیزور معمولی، حالت فعال سازی فوتونی کاتالیزور است که جایگزین فعال سازی حرارتی شده است [۹]. ساختار الکترونیک نیمه هادی توسط یک گروه هدایت کننده (CB) و یک باند تک ظرفیتی (VB) توسط یک شکاف باند انرژی ( $E_{bg}$ ) جدا شده است. هنگامی که نیمه هادی ها توسط فوتون ها با انرژی ( $h\nu$ ) برابر یا بالاتر از سطح انرژی شکاف باند خود، ظرفیت الکترون ها از VB به CB ارتقا می یابد بنابراین حفره مثبت رادر VB ترک می کند.

راکتورهای غشایی فوتوکاتالیستی (PMR) ترکیبی از جداسازی غشایی و فوتوکاتالیز ناهمگن می باشد که مزایای بسیاری نسبت به هر کدام از فرآیندهای مذکور دارد. با استفاده از فناوری نوین PMR ها می توان انواع مختلف واکنش های شیمیایی (مانند تجزیه و یا ترکیب شیمیایی ترکیبات آلی) و جداسازی را در یک مرحله انجام داد که منجر به کاهش قابل توجه اثرات زیست محیطی و اقتصادی می شوند. اشکال مختلف PMR در تصفیه آب برای زدودن آلاینده های مختلف آلی (مانند رنگ ها، داروسازی و سایر آلاینده ها) و در سنتز ترکیبات ارگانیک (مانند فنول، وانیلین، فنیل...) کاربرد دارد. راندمان انرژی بیشتر و تسهیل در استفاده در مقیاسهای بزرگتر از جمله مزایای بالقوه PMR ها است. در ادامه به کاربرد این فناوری نوین طی فرآیندهای مختلف پرداخته می شود [۱۰].

از جمله مزایای فوتوکاتالیزور می توان به سازگاری با محیط زیست، تخریب آلاینده ها با تشکیل محصولات جانبی، قابل استفاده در طیف گسترده از بسترهای آبی و گازی، قابل استفاده در حذف مواد با غلظت های بسیار پایین، قابلیت استفاده از نور خورشید به عنوان منبع نور و امکان ترکیب با سایر فناوری های مانند جداسازی غشایی می توان نام برد. دی اکسید تیتانیوم به دلیل سطح و ظرفیت جذب بالا، گزینه خوبی برای استفاده به عنوان فوتوکاتالیست است. استفاده از فلزات واسطه مانند طلا، نقره، مس، پالادیوم و غیره باعث بهبود خواص فوتوکاتالیستی می شود و لذا هدف از این تحقیق ساخت غشای دی اکسید تیتانیوم داپه شده با پالادیوم و بررسی عملکرد آن در حذف ماده دارویی مترونیدازول می باشد.

## ۲. مراحل انجام آزمایشگاهی

در ابتدا به منظور تهیه نانوذرات، از عامل کاهنده PEG۶۰۰۰ استفاده گردید. در ادامه به منظور تهیه محلول پالادیوم- دی اکسیدی تیتانیوم، نانوذرات پالادیوم سنتز شده را در حیط بازی به محلول دوغابی دی اکسید تیتانیوم و آب اضافه می کنیم. به منظور جلوگیری از تجمع و کلوخه شده، به مدت ۲۴ هم زده شده و ۲ الی ۳ ساعت در حمام اولتراسونیک قرار می گیرد. محلول تهیه شده برای

پوشش دهی پایه های غشای سرامیکی از جنس آلفا آلومینا استفاده گردید. بعد از پوشش دهی پایه های غشایی سرامیکی به روش غوطه ور سازی، عملیات حرارتی طی دو مرحله خشک کردن و کلسیناسیون انجام گرفت. عملیات حرارتی کلسیناسیون در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت با نرخ یک درجه سانتیگراد بر دقیقه انجام گرفت. دو پارامتر مهمی که در غشاها فوتوکاتالیستی مد نظر قرار می دهند شار عبوری و درصد تخریب می باشد. شار عبوری از غشا توسط فرمول زیر محاسبه شده است.

$$Flux = \frac{V (cc)}{A (cm^2) \times t (s)} \quad (1)$$

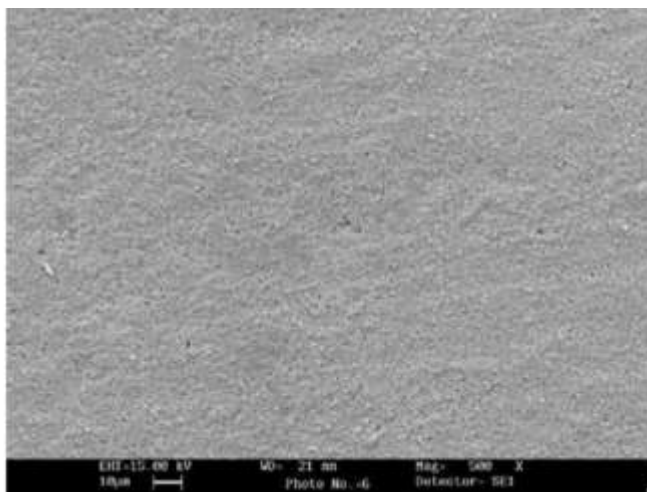
در این فرمول به ترتیب  $V$  و  $A$  و  $t$  به ترتیب حجم خوراک فیلتر شده بر حسب سی سی، مساحت سطح غشا بر حسب سانتی متر مربع و مدت زمان تراوش بر حسب ثانیه می باشد. بعد از عمل فیلتراسیون، غلظت مترونیدازول در خوراک و خروجی غشا با استفاده از UV-Vis اندازه گیری شده سپس غلظت مترونیدازول با به کارگیری منحنی استاندارد تخمین زده شد و در نهایت درصد تخریب مترونیدازول بر طبق معادله زیر محاسبه شد.

$$DE(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (2)$$

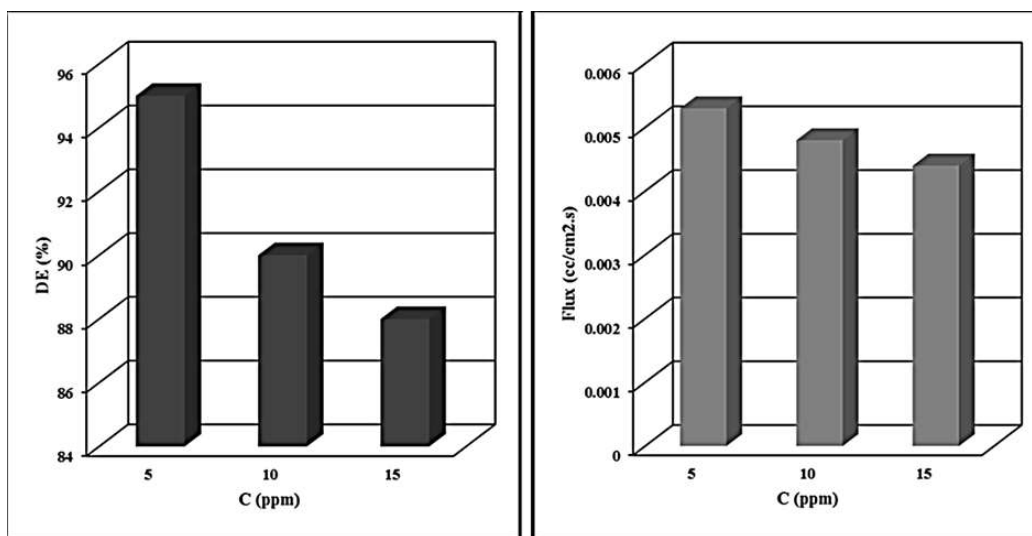
که  $C_p$  و  $C_f$  به ترتیب غلظت مترونیدازول موجود در مواد تراوش شده از غشا و خوراک هستند.

### ۳. نتایج و بحث

تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح غشاهای فوتوکاتالیستی نانو ساختار دی اکسید تیتانیوم داپه شده با پالادیوم سنتز شده در شکل (۱) ارائه شده است. همانطور که از تصاویر مشخص است لایه غشایی سنتز شده، لایه ای یکنواخت و در ابعاد نانومتری می باشد. به منظور بررسی تاثیر غلظت در تخریب مترونیدازول، محلولها در pH خنثی در غلظت های مختلف ۵، ۱۰ و ۱۵ ppm تهیه و در حضور غشای دی اکسید تیتانیوم داپه شده با پالادیوم در معرض نور UV در فاصله ۱۰ سانتی متر با غشا قرار گرفت و نتایج حاصل از شار عبوری و ضریب تخریب در شکل (۲) نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن بود که با افزایش غلظت اولیه شار عبوری تا حدی کاهش می یابد که به دلیل پلاریزاسیون غلظتی اطراف غشا می باشد. با افزایش غلظت اولیه مترونیدازول، فرایند حذف کاهش می یابد. در طی اکسیداسیون فوتوکاتالیزوری غلظت ترکیب آلی در طول زمان به کارایی فوتونی وابسته است. در غلظت های بالاتر کارایی فوتونی کاسته می شود زیرا در این حالت ممکن است سطح فوتوکاتالیزور اشباع شده که این امر موجب غیر فعال شدن کاتالیزور از طریق ممانعت در تولید جفت های الکترون-حفره و در نتیجه رادیکال های هیدروکسیل می شود و در نهایت فرایند تخریب فوتوکاتالیزوری کاهش می یابد.



شکل (۱) تصویر SEM از سطح با بزرگنمایی ۵۰۰ غشای فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم داپه شده با پالادیوم



(ب)

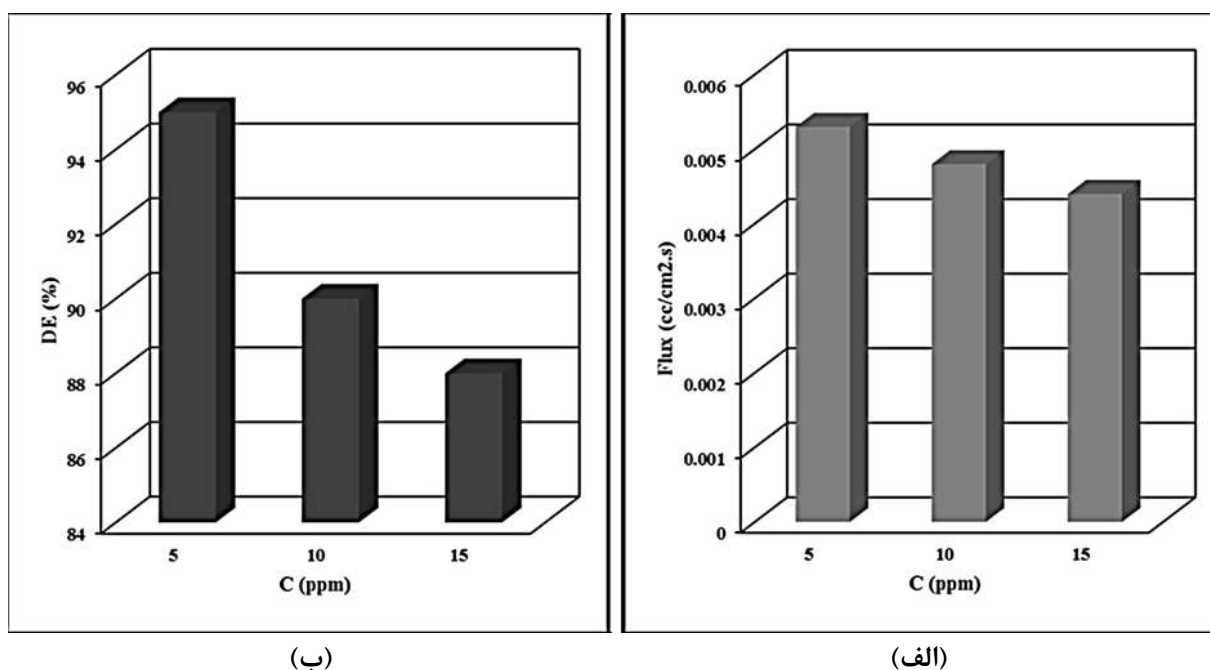
(الف)

شکل (۲): (الف) شارعبوری از غشا و (ب) ضریب تخریب متروئیدازول در اختلاف غلظت های مختلف (۵/۰ ΔP، pH برابر ۶/۵ و تحت نور UV)

در این تست ها تاثیر نوع نور بر حذف فرآیند فوتوکاتالیستی در سه حالت تاریک، نور مرئی و نور UV مورد آزمایش قرار گرفت. که نتایج حاصل در شکل (۳) نشان داده شده است. همانطور که در شکل مذکور مشاهده می شود تغییر منبع نور تاثیری بر شار عبوری غشا ندارد که دور از انتظار نبود. ولی ضریب جداسازی و تخریب مستقیماً تحت تاثیر نوع منبع نور مورد استفاده می باشد چرا که در فرآیند فوتوکاتالیستی حضور منبع نور الزامی بوده و در نتیجه باعث تاثیر در میزان تخریب فوتوکاتالیستی می باشد. در



حالت تاریک، اصلی ترین پارامتر برای جداسازی مترونیدازول، اندازه حفرات و غربال مولکولی می باشد در نتیجه فقط فرآیند غشایی عامل جداسازی مترونیدازول از محلول آبی است. در حضور نور، فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش می یابد که منجر به تاثیر همزمان غربال مولکولی و فعالیت فوتوکاتالیستی غشای مورد استفاده می شود و باعث افزایش میزان تخریب و جداسازی مترونیدازول میگردد. و مطمئنا حضور نور UV نسبت به نور مرئی عملکرد تخریب فوتوکاتالیستی بهتری را خواهد داشت چرا که به دلیل انرژی نور بالا، راحت تر و سریع تر می تواند بر شکاف انرژی غلبه کرده و جفت الکترون-حفره تشکیل دهد.



شکل (۳): (الف) شارعبوری از غشا و (ب) ضریب تخریب مترونیدازول تحت منبع نور مختلف ( $\Delta P = 0.5$ ,  $pH = 6.5$ ، و غلظت  $0.5$  ppm).

#### ۴. نتیجه گیری

در این تحقیق غشای کامپوزیتی دی اکسید تیتانیوم شامل نانوذرات پالادیوم با موفقیت سنتز و مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج بررسی های حاکی از آن بود که غشای دی اکسید تیتانیوم داپه شده با پالادیوم گزینه مناسبی برای جداسازی مترونیدازول از محلول آبی می باشد. نتایج تست های عملکردی نشان داد تغییر منبع نور در میزان شار عبوری از غشا تاثیری نداشت ولی تحت نور UV به دلیل افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی میزان تخریب و جداسازی افزایش می یابد. همچنین شار جریان عبور کرده از نانو غشا و ضریب جداسازی مترونیدازول با افزایش غلظت اولیه ماده مترونیدازول کاهش یافت.

## ۵. منابع

- [1]. Schwartz, T., Kohnen, W., Jansen, B., Obst, U. (2003), "Detection of antibiotic-resistant bacteria and their resistance genes in wastewater, surface water, and drinking water biofilms," *FEMS Microbiology Ecology*, 43(3), pp 325-35.
- [2]. Kumar, K., Gupta, S., Chander, Y., Singh, A. (2005), "Antibiotic Use in Agriculture and Its Impact on the Terrestrial Environment," *Advances in Agronomy*, 87, pp 1-54.
- [3]. Jung, S. (2003), "Establishment of control system of antibiotics for livestock," *Korea Food & Drug Administration*, 7, pp 1113-1114.
- [4]. Kosutic, K., Dolar, D., Asperger, D., Kuns, B. (2007), "Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes," *Separation and Purification Technology*, 53(3), pp 244-249.
- [5]. Jones, O., Lester, J., Voulvoulis, N. (2005), "Pharmaceuticals: a threat to drinking water," *Trends in Biotechnology*, 23(4), pp 163-167.
- [6]. Singh, H., Saquib, M., Haque, M., Muneer, M., Bahnemann, D. (2007), "Titanium dioxide mediated photocatalysed degradation of phenoxyacetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, in aqueous suspensions," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 264(1-2), pp 66-72.
- [7]. Gobel, A., McArdell, S., Joss, A., Siegrist, H., Giger, W. (2007), "Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies," *Science of the Total Environment*, 372(2-3), pp 361-371.
- [8]. Sadik, W., Nashed, A., El-Demerdash, A. (2007), "Photodecolourization of ponceau 4R by heterogeneous photocatalysis." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189(1), pp 135-140.
- [9]. Meister, S., Reithmeier, R., Tschurl, M., Heiz, U., Rieger, B. (2015), "Unraveling Side Reactions in the Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub>: Evidence for Light-Induced Deactivation Processes in Homogeneous Photocatalysis," *ChemCatChem*, 7(4), pp 690-697.
- [10]. Moosemiller, M., Hill, J. C., Anderson, M. (1989), "Physicochemical Properties of Supported  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> Ceramic Membranes," *Separation Science and Technology*, 24(4-9), pp 641-657.

## بررسی تاثیر فشار و pH بر جداسازی و تخریب دیفن هیدرامین از محلول های آبی با استفاده از غشای فوتوکاتالیستی مس - دی اکسید تیتانیوم

رکسانا طالب لحافچی<sup>۱</sup>، صونا جمشیدی<sup>۲\*</sup>

۱. کارشناس ارشد مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران.

۲. دکتری تخصصی مهندسی شیمی، استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: s.jamshidi@iaut.ac.ir

### چکیده:

غشای فوتوکاتالیستی مس - دی اکسید تیتانیوم با موفقیت سنتز گردید. به منظور بررسی مورفولوژی لایه غشایی فتوکاتالیستی از آنالیز SEM مورد استفاده قرار گرفت که تصاویر نشان دهنده ی لایه غشایی یکنواخت بر روی سطح غشای فتوکاتالیستی است. تصاویر SEM غشا، حضور لایه دی اکسید تیتانیوم بر روی پایه های سرامیکی و حضور نانو ذرات مس را تایید نمود. در ادامه، فعالیت فتوکاتالیستی غشا در تخریب و جداسازی دیفن هیدرامین یه عنوان یکی از مهمترین آلایندها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن بود که pH می تواند تاثیر بسیار مهمی در میزان تخریب و جداسازی داشته باشد. بیشترین میزان تخریب در حضور نور UV در pH=10 و غلظت 50 ppm مشاهده گردید. تاثیر اختلاف فشار دو سمت غشا نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن بود که شار عبوری از غشا با افزایش اختلاف فشار دو سمت غشا، افزایش می یابد.

کلمات کلیدی: غشای فوتوکاتالیستی، مس - دی اکسید تیتانیوم، تخریب و جداسازی دیفن هیدرامین، پارامترهای عملیاتی.

## The Investigation of Pressure and pH on Diphenhydramine from Aqueous Solution by Cu-TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Membrane

Roksana Taleb Lahafchi<sup>1</sup>, Sona Jamshidi<sup>2\*</sup>

1. MSC, Department of chemical engineering, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.

2. PhD, Department of chemical engineering, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.

Corresponding author Email address: s.jamshidi@iaut.ac.ir

### **ABSTRACT**

*Cu-TiO<sub>2</sub> photocatalytic membrane was prepared successfully. The obtained membrane was characterized by SEM. The SEM images of membrane confirmed that the presence of Cu particles and Cu-TiO<sub>2</sub> layer on ceramic support. The photocatalytic activity of membrane was investigated in degradation and removal of Diphenhydramine as an important wastewater. The results showed that the pH has great effect on degradation content. The optimum photo degradation was observed at pH=10 and initial concentration 50 ppm in presence of UV. The effect of transmembrane pressure also evaluated in this work. The obtained results showed that the membrane flux increased by enhancing transmembrane pressure.*

**Keywords:** Photocatalytic membrane, Cu-TiO<sub>2</sub>, Diphenhydramine degradation and separation, Conditional parameters.

## ۱. مقدمه

ترکیبات دارویی در منبع های آب به عنوان یک ماده نگران کننده در سطح جهانی به شمار می روند. در تمام طبقه بندی ها برای مواد دارویی، آنتی بیوتیک ها دارای موقعیت مهمی بوده که باعث کاربرد گسترده برای دارو های انسانی و دامی می شود. مصرف آنتی بیوتیک ها از سال ۲۰۰۰ تا به امروز افزایش یافته است. که این مفاهیم برای آنتی بیوتیک ها در منبع های آب شامل تغییر تدریجی باکتری با مقاومت آنتی بیوتیک می باشند. که تهدید زیادی برای محیط زیست به همراه داشته است [۱ و ۲]. آنتی بیوتیک ها در بیمارستان ها، فاضلاب های شهری [۳]، آب سطحی [۴]، آب زیر زمینی [۵] و حتی در آب های آشامیدنی مشاهده شده است [۶]. ترکیبات دارویی می توانند به محیط آبی از طریق منبع های مختلف در صنایع دارویی، فاضلاب بیمارستانی و ترشح در بدن انسان و احشام برسند. تکنولوژی های مختلفی برای تصفیه آلاینده ها و مواد انتشار یافته در ترکیبات دارویی به کار رفته است. تصفیه، انعقاد یا لخته شدن، رسوب و ته نشینی و فرآیند فیلتراسیون به عنوان ابزاری مهم در تخریب آنتی بیوتیک ها از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفته اند [۷-۹]. در بسیاری از این روش ها، تخریبی صورت نگرفته و فقط باعث انتقال آلاینده ها از یک فاز به فاز دیگر می شوند. در سالهای اخیر، فتوکاتالیز نیمه رسانا به عنوان روش و ابزار موثر در تخریب آلاینده های از قبیل اسید های کربوکسیلیک [۱۰ و ۱۱]، کلروآنیلین ها، رنگدانه ها، حشره کش و آفت کش و مواد دارویی و آنتی بیوتیک هایی همچون دیفن هیدرامین، تتراسایکلین، لینومایسین و آموکسی سیلسن و سولفامتوکسازول می باشد [۱۲]. دی اکسید تیتانیوم به دلیل قابل دسترسی، ارزان بودن، غیر سمی و دارای ثبات، در حالت فتو شیمیایی بیشتر مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱۳]. در همین راستا، با توجه به خواص فتوکاتالستی بالای دی اکسید تیتانیوم، در این تحقیق به بررسی عملکرد غشای فتوکاتالستی آن پرداخته می شود. در ابتدا به تعیین مشخصات غشای ساخته شده پرداخته و در ادامه تاثیر عوامل مهمی pH و اختلاف فشار دو سمت غشا بر میزان حذف و شار عبوری از غشا مورد بحث و بررسی قرار می گیرد.

## ۲. مراحل انجام آزمایشگاهی

در ابتدا نانو ذرات مس در ماتریکس پلیمری پلی اتیلن گلیکول سنتز شدند. در واقع پلی اتیلن گلیکول به عنوان عامل کاهنده نمک کلرید مس مورد استفاده قرار گرفت. محلول پوشش دهی تیتانیوم دی اکسید و نانو ذره مس در شرایط قلیایی تهیه گردید که به منظور تنظیم pH برابر ۱۰ سدیم هیدروکسید بکار گرفته شد. بعد از تهیه محلول پوشش دهی دی اکسید تیتانیوم شامل نانو ذرات مس، پوشش دهی پایه های سرامیکی به روش غوطه ور سازی انجام گرفت. شایان ذکر است که پایه های غشایی از جنس آلفا آلومینا بود که از شرکت دانش پژوهان صنعت نانو تهیه گردیده بود. بعد از پوشش دهی پایه های سرامیکی، نمونه ها در داخل دستگاه آون به مدت ۱ ساعت در دمای ۹۰ درجه سلسیوس قرار داده می شود. در نهایت، عملیات حرارتی در دمای ۶۰۰ درجه

سانتی گراد به مدت ۳ ساعت انجام گرفت. به منظور بررسی عملکرد غشا در جداسازی تخریب دیفن هیدرامین از سامانه تست غشایی استفاده گردید که تصویری از سامانه مورد استفاده در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱- تصویر سامانه تست غشایی شامل مخزن خوراک، همزن مغناطیسی، پمپ، مدول غشایی، محفظه شامل منبع نور، جریان عبور کرده از غشا، جریان باقیمانده پشت غشا، فشار سنج، شیر سوزنی

شار عبوری از غشا توسط فرمول زیر محاسبه شده است.

$$Flux = \frac{V (cc)}{A (m^2) \times t(s)} \quad (1)$$

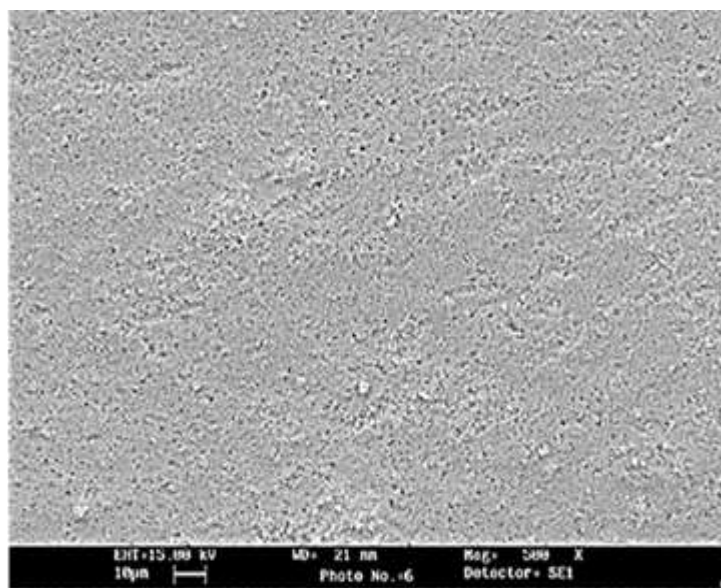
در این فرمول به ترتیب  $V$  و  $A$  و  $T$  به ترتیب حجم خوراک فیلتر شده بر حسب سی سی، مساحت سطح غشا بر حسب سانتی متر مربع و مدت زمان تراوش بر حسب ثانیه می باشد. بعد از عمل فیلتراسیون، غلظت دیفن هیدرامین در خوراک و خروجی غشا با استفاده از دستگاه اسپکتوفتومتر اندازه گیری شده سپس غلظت دیفن هیدرامین با به کارگیری منحنی استاندارد تخمین زده شد و در نهایت درصد جداسازی دیفن هیدرامین بر طبق معادله زیر محاسبه شد.

$$DE(\%) = (1 - C_p / C_f) \times 100 \quad (2)$$

که  $C_f$  و  $C_p$  به ترتیب غلظت موجود در مواد تراوش شده از غشا و خوراک هستند.

## ۳. نتایج و بحث

تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح غشای فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم سنتز شده بر روی پایه غشایی سرامیکی با بزرگ نمایی های متفاوت در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که از تصاویر مشخص است لایه غشایی سنتز شده، در ابعاد نانو هستند که منجر به صافی نسبی سطح شده و دارای سطح یکنواخت می باشد.

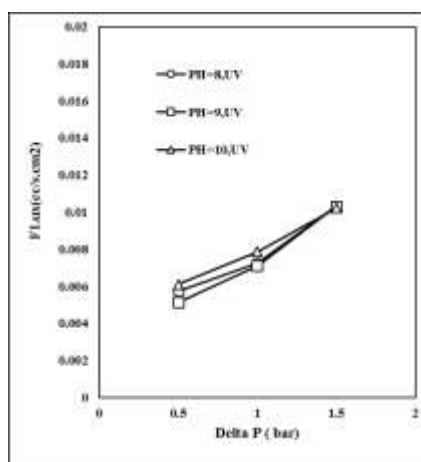


شکل ۲- تصویر SEM سطح با بزرگ نمایی ۵۰۰ غشای فتوکاتالیستی مس- دی اکسید تیتانیوم

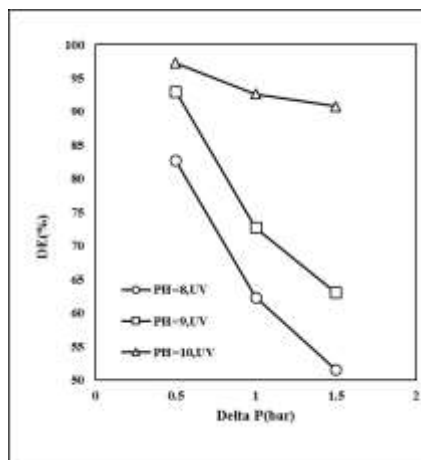
به منظور بررسی pH در محدوده ی ۸-۱۰ برحذف و جداسازی فرآیند فتوکاتالیستی، تست های عملکردی در غلظت ۵۰ ppm با pH های مختلف مورد آزمایش قرار گرفت که نتایج حاصل در شکل های ۳ و ۴ ارائه شده است. pH های مختلف بر شار جریان عبور کرده از غشا تاثیری نداشت که این امر به دلیل عدم تاثیر pH به عنوان نیروی محرکه ی غشایی بر شار جریان عبوری از غشا می باشد. در فرآیندهای فتوکاتالیستی pH یک پارامتر موثر بر کارایی فرآیند تخریب و جداسازی است. pH از آنجایی که بر سطح کاتالیزور تاثیر گذار است، تخریب فتوکاتالیستی تحت تاثیر میزان بار سطحی و میزان حضور رادیکال های هیدروکسیل می باشد. دی اکسید تیتانیوم نقطه ایزوالکتریکی در حدود ۶ دارد. بنابراین در محیط های بازی و اسیدی بر اساس روابط (۳) و (۴) بار سطحی منفی و مثبت خواهد داشت.



در واقع، بیشترین تخریب فتوکاتالیستی در  $\text{pH}=10$  مشاهده گردید. در شرایط قلیایی سطح غشای فتوکاتالیستی بار منفی دارد. بنابراین افزایش میزان حضور آنیون های هیدروکسیل در این شرایط منجر به افزایش مقدار رادیکال های هیدروکسیل در سطح کاتالیزور، توسط واکنش آنیون های هیدروکسیل با حفره های مثبت بوده که این امر سبب افزایش تخریب دیفنیل هیدرامین می شود.



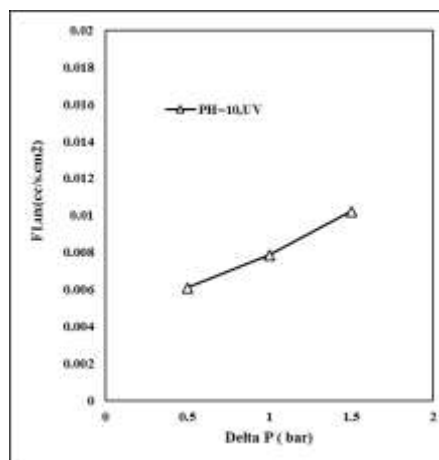
شکل ۳- تاثیر pH در غلظت ۵۰ ppm تحت نور UV بر شار جریان عبوری از غشا



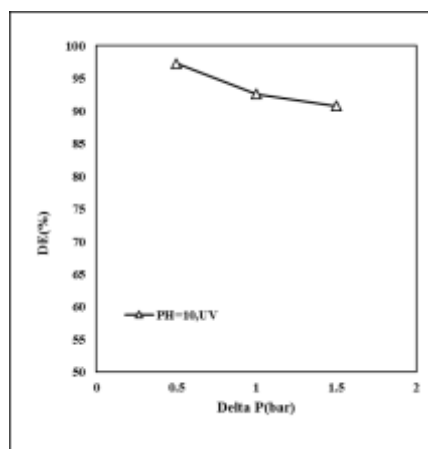
شکل ۴- تاثیر pH در غلظت ۵۰ ppm تحت نور UV بر ضریب تخریب و جداسازی دیفنیل هیدرامین

تاثیر فشار در  $\text{pH}=10$  بر ضریب جداسازی و تخریب دیفنیل هیدرامین نیز مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش اختلاف فشار در دو سمت غشا، احتمال عبور از نواقص غشایی و نواقص آب بندی بیشتر می شود. لذا با افزایش اختلاف فشار دو سمت غشا، میزان جداسازی و تخریب دیفنیل هیدرامین از محلولهای آبی کاهش می یابد (شکل ۵). همچنین همانطور که در (شکل ۶) مشاهده می گردد، شار جریان عبور کرده از غشا با افزایش اختلاف فشار عملیاتی دو سمت غشا افزایش می یابد. نیروی محرکه برای عبور از غشا، اختلاف فشار در دو سمت غشا می باشد که افزایش نیروی محرکه منجر به افزایش شار عبوری می گردد.





شکل ۵- تاثیر اختلاف فشار دو سمت غشا بر شار جریان عبوری در غلظت ۵۰ ppm و  $\Delta p=0.5$  bar



شکل ۶- تاثیر اختلاف فشار دو سمت غشا در غلظت ۵۰ ppm بر ضریب تخریب و جداسازی دیفن هیدرامین  $\Delta p=0.5$  bar

#### ۴. نتیجه گیری

در این تحقیق غشای فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم شامل نانوذرات مس با موفقیت سنتز و مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج بررسی های حاکی از آن بود که غشای مس - دی اکسید تیتانیوم گزینه مناسبی برای تخریب و جداسازی آلاینده دیفن هیدرامین از محلول آبی می باشد. نتایج تست های عملکردی نشان داد که با افزایش میزان pH میزان تخریب و جداسازی دیفن هیدرامین افزایش می یابد. pH تاثیر بر شار جریان عبوری از نانو غشا نداشت. این امر به دلیل عدم تاثیر pH به عنوان نیروی محرکه ی غشایی بر شار جریان عبوری از غشا می باشد. پارامتری از قبیل فشار می تواند بر شار عبوری تاثیر گذار باشد. همچنین شار جریان عبور کرده از نانو غشا با افزایش اختلاف فشار عملیاتی دو سمت نانو غشا افزایش می یابد و با افزایش اختلاف فشار عملیاتی دو سمت غشا میزان تخریب و جداسازی کاهش می یابد.

## ۵. منابع

- [1]. Schwartz, T., Kohnen, W., Jansen, B., Obst, U. (2003), "Detection of antibiotic-resistant bacteria and their resistance genes in wastewater, surface water, and drinking water biofilms," *FEMS Microbiology Ecology*, 43(3), pp 325-35.
- [2]. Alexy, R., Kumpel, T., Kummere, K. (2004a), "Assessment of degradation of 18 antibiotics in the Closed Bottle Test." *Chemosphere*, 57 (6), pp 505-512.
- [3]. Brown, K.D., Kulis, J., Thomson, B., Chapman, T. H., Mawhinney, D.B. (2006), "Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico." *Science of the Total Environment*, 366 (2-3), pp 772-83.
- [4]. Cahill, J. D. E. T., Burkhardt, M. R., Kolpin, D., Anderson, G. (2004), "Determination of pharmaceutical compounds in surface- and ground-water samples by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography–electrospray ionization mass spectrometry," *Journal of Chromatography*, 1041, pp 171-180.
- [5]. Anderson, P. D., D'Aco, V. J. P., Chapra, S. C., Buzby, M. E. (2004), "Screening analysis of human pharmaceutical compounds in U.S. surface waters," *Environmental Science & Technology*, 38, pp 839-849.
- [6]. Jones, O. A., Lester, J. N., Voulvoulis, N. (2005), "Pharmaceuticals: a threat to drinking water," *Trends in Biotechnology*, 23, pp163-167.
- [7]. Adams, C., Wang, Y., Loftin, K., Meyer, M. (2002), "Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes," *Journal of Environmental Engineering*, 128, pp 253-260.
- [8]. Gobel, A., Mc Ardell, C. S., Joss, A., Siegrist, H., Giger, W. (2007), "Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies," *Science of The Total Environment*, 372, pp 361-371.
- [9]. Stackelberg, P. E., Gibs, J., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Zaugg, S. D., Lippincott, R. L. (2007), "Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds," *Science of The Total Environment*, 377, pp 255-272.
- [10]. Singh, H. K., Saquib, M. Haque, M., Muneer, M., Bahnemann, D. W. (2007)., "Titanium dioxide mediated photocatalysed degradation of phenoxyacetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, in aqueous suspensions," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 264, pp 66-72.
- [11]. Harada, H., Tanaka, H. (2006), "Sonophotocatalysis of oxalic acid solution," *Ultrasonic*, 44, pp 385-388.
- [12]. Zainal, Z., Hui, L. K., Hussein, M. Z., Taufiq-Yap, Y. H., Abdullah, A. H., Ramli, I. (2005), "Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamps," *Journal of Hazardous Materials*, 125, 113-120.
- [13]. Pourtaheri, A., Nezamzadeh-Ejhieh, A., (2015), "Enhancement in photocatalytic activity of NiO by supporting onto an Iranian clinoptilolite nano-particles of aqueous solution of cefuroxime pharmaceutical capsule," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 338-344.

## مشکلات طراحی و ساخت رینگ ساپورت گرید جهت جلوگیری از عبور مولکولارسیوهای واحد نم زدایی پالایشگاه گاز بید بلند فاز ۲

مصطفی حیدریان<sup>۱</sup>، سید بشارت انجم روز<sup>۲\*</sup>

۱. مدیر عملیات راه اندازی پالایشگاه گاز بید بلند فاز ۲، خوزستان، ایران.

۲. گروه راه اندازی، بهره برداری پالایشگاه گاز بید بلند فاز ۲، خوزستان، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: anjamho.95@gmail.com

### چکیده:

یکی از فرایندهایی که در پالایشگاه‌های گاز مورد توجه قرار می‌گیرد، فرایند نم زدایی (آبگیری) از گاز می‌باشد. این بخش که با شاخصی به عنوان نقطه شبنم فاز گازی معرفی می‌گردد جهت جلوگیری از تشکیل پدیده هیدرات در مسیر جریان گاز و به حداقل رساندن آثار مخرب ناشی از مسدود شدن مسیر می‌باشد. عمل آبگیری سیال گازی توسط بسترهای غربال مولکولی (مولکولارسیو - زئولیت) انجام شده که در اشکال و طرح‌های متفاوت بر روی هم قرار گرفته‌اند. در پالایشگاه گاز بید بلند بعد از شارژ مولکولارسیوها در خشک کننده‌ها مشاهده شد ارتفاع و وزنی که مولکولارسیوها درون درایرها قرار گرفته‌اند با هم مطابقت ندارد و علاوه بر این مقدار خیلی زیادی از مولکولارسیوها از ساپورت خشک کننده‌ها عبور کرده است لذا نحوه مولکولارسیوها، ارتفاع‌های مورد نظر برای شارژ مولکولارسیو و سرامیک بال‌ها توسط اپراتورها، ارتفاع مش‌ها از سطح ساپورت گریدها، دانسیته مولکولارسیوها، نحوه نصب مش‌ها و ساپورت گرید بررسی شد در نهایت مشخص شد مش‌ها به درستی نصب نشده‌اند، محاسبه چگالی اشتباه بوده است و در طرح جدید ساپورت گرید با رینگ به دیواره نصب گردید و برای شارژ مولکولارسیوها به جای ارتفاع مقدار شارژ شده وزن مقدار مولکولارسیو در نظر گرفته شد.

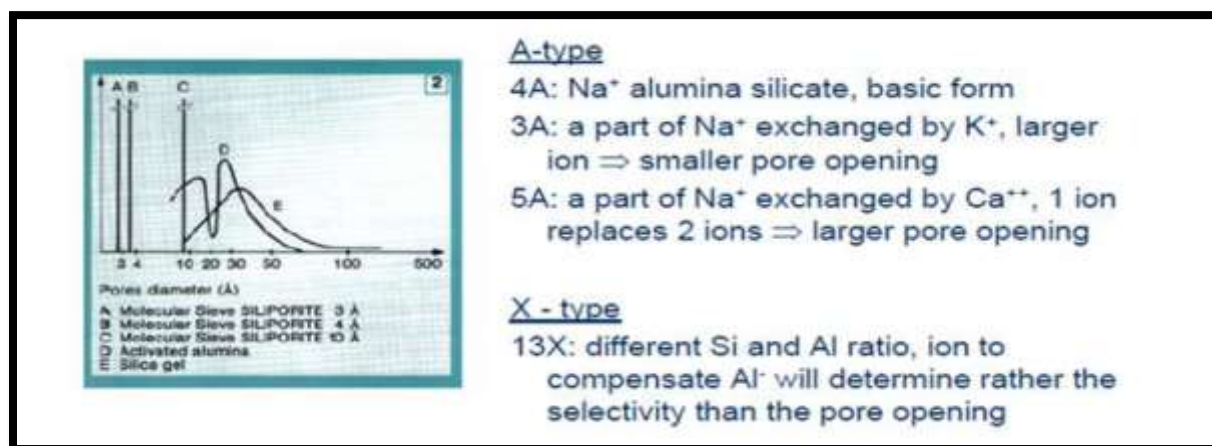
کلمات کلیدی: مولکولارسیوها، ساپورت گریدها، مش، رینگ، نم زدایی.

مقدمه:

مولکولار سیوها یا غربال مولکولی، یکی از اقتصادی ترین و پرکاربردترین جاذب های سطحی در صنعت می باشند. جنس غربال های مولکولی از سیلکات های سدیم و آلومینا است که بصورت بلوری شکل و با درجات معین اندازه خلل و فرج تولید می شوند غربال های مولکولی بصورت دانه بندی های مختلف مانند دانه های کروی شکل و یا استوانه ای تولید می شوند. در سطح خارجی دانه های غربال های مولکولی، خلل و فرج بسیار کوچک در ابعاد چند آنگسترم (هر آنگسترم یکصد میلیونیم سانتی متر است) وجود دارد. غربال های مولکولی با اندازه های مختلف خلل و فرج آنها، موارد استعمال متعددی دارند که مهمترین آن جذب سطحی مولکول های با اندازه های معین در خلل و فرج آنهاست.

فرمول شیمیایی

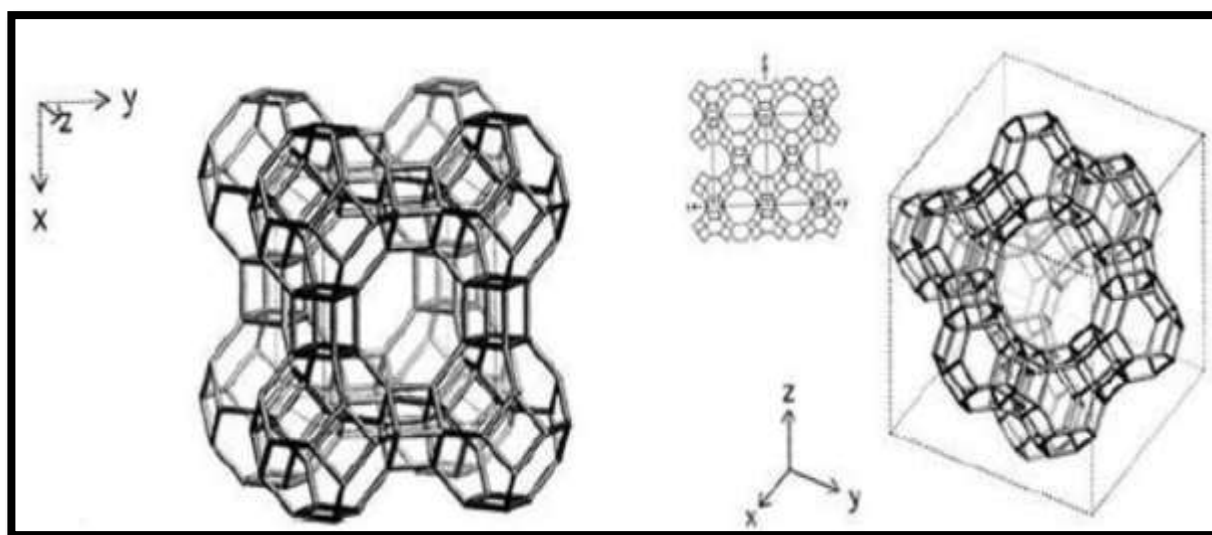
Chemical formula ( $M_2$ -,  $M_2$ )O,  $Al_2O_3$ ,  $nsiO_2$ ,  $PH_2$



شکل (۱) فرمول شیمیایی مولکولارسیوها (Meyer, Feb. 2007)

این ماده متشکل از شبکه های سه بعدی آلومینا سیلیکات های فلزی متبلور است و دارای سه نوع A، X، Y می باشد که از نوع A و X بیشتر در صنعت استفاده می شوند شکل (۲). از مولکولارسیوهایی به قطر ۵/۲ تا ۵ میلی متر (مش ۸ × ۴) معمولاً در فاز گازی و مولکولارسیوهایی به قطر ۶/۱ تا ۶/۲ میلی متر (مش ۱۲ × ۸) و یا کوچکتر در فاز مایع استفاده می کنند. مولکولار سیوها جاذب هایی قابل احیا هستند و از جمله کاربردهای آن ها می توان به جذب رطوبت، حذف  $CO_2$ ،  $CO$ ،  $H_2S$ ،  $SO_2$ ، آبدزایی از هوای فشرده و الکل ها و ..... اشاره کرد. خواص و کاربرد  $A_3$ : نم زدایی از گاز طبیعی نم زدایی از گاز طبیعی مایع نم زدایی از RFG، CNG و LPG نم زدایی از آروماتیک ها و حلال های قطبی خشک کردن اتانول خشک کردن اتیلن نم زدایی از گازهای هیدروکربنی

و به حداقل رساندن کربونیل سولفید (COS) نم زدایی از مواد اولیه و خوراک A۴: نم زدایی از هیدروژن نم زدایی از LNG, CNG, RFG, LPG, خشک کردن نفتا خشک کردن مواد اولیه و خوراک خشک کردن آروماتیک ها (بنزن، تولوئن، زایلن) خشک کردن سیکلو هگزان خشک کردن پروپان، بوتان، پنتان، هگزان خشک کردن کروسن، سوخت جت، نفت گاز حلال ها و B.T.X شیرین سازی هگزان نم زدایی از هیدروژن نم زدایی از حلال های قطبی نم زدایی از جریان گاز سنتز نم زدایی از جریان گاز سنتز آمونیاک خالص سازی و جدا سازی هوا و گازها نم زدایی از هوای فشرده A۵: سولفور زدایی و شیرین سازی گاز طبیعی خشک کردن CNG جذب مرکابتان های سبک جداسازی نرمال و ایزو پارافین ها خالص سازی و جدا سازی هوا و گازها حذف CO از جریان گاز هیدروژن تولید گاز اکسیژن و هیدروژن با خلوص بالا از جریان گازهای ناخالص.



شکل (۲) ساختار مولکولی مولکولارسیوها

اما همیشه در بهره برداری و استفاده از این موارد مشکلاتی بوده است که همواره تحقیقاتی در این زمینه جهت رفع مشکلات و بهره برداری بهتر صورت گرفته است.

در سال ۲۰۱۷ رضا مکی پور و همکاران، تحقیقی در مورد میزان تاثیر پارامترهای عملیاتی بر نقطه شبنم آبی گاز طبیعی در واحد نم زدایی تاسیسات ذخیره سازی و پالایشگاهی شهید فهمیده، انجام دادند در این تحقیق ضمن شبیه سازی واحد، داده های خروجی نرم افزار با شرایط عملیاتی مقایسه و با تحلیل نتایج حاصله ضمن تایید انطباق شرایط طراحی و عملیاتی با یکدیگر میزان تاثیر هر یک از پارامترهای تاثیر گذار مشخص و راهکارهایی جهت بهبود شرایط راهبردی عملیاتی داده شد. در سال ۲۰۱۰ غلامی و همکاران با مدلسازی ریاضی نم زدایی گاز بوسیله جذب سطحی دریافتند، که افت فشار بستر با قطر ذرات رابطه معکوس دارد (۵). در سال ۲۰۱۴ علی احمدی و همکارانش دریافتند، واحد نم زدایی گلاکوی رایج ترین نوع نم زدایی از گاز طبیعی است. آنها

از یک طرح محاسباتی برای پیش بینی نقطه شبنم در سیستم های نم زدایی از گاز طبیعی توسط تری اتیلن گلیکول استفاده کردند (۶). در سال ۲۰۱۴ روزبھانی و همکارانش واحد نم زدایی از گاز طبیعی را با در نظر گرفتن تمام محدودیت های عملیاتی و با فرض کردن نقطه شبنم گاز خشک به عنوان عامل کلیدی برای بهینه سازی فرآیند شبیه سازی کردند (۷). در سال ۲۰۱۵ المعجود و همکاران فرآیند شبیه سازی برای بازسازی واحد نم زدایی گاز را در سه حالت کمترین هزینه تجهیزات، کمترین هزینه واحد و کمترین مصرف انرژی بررسی کردند در سال ۲۰۱۶ ایوب صفری و همکاران تاثیر دمای گاز ورودی به بسترهای نم زدایی واحد ۴۰۱ پالایشگاه گاز پارسین بر نقطه شبنم آب در گاز تولیدی بررسی و شبیه سازی کردند و فرآیند حذف آب به روش جذب سطحی با تناوب دما پرداخته شد.

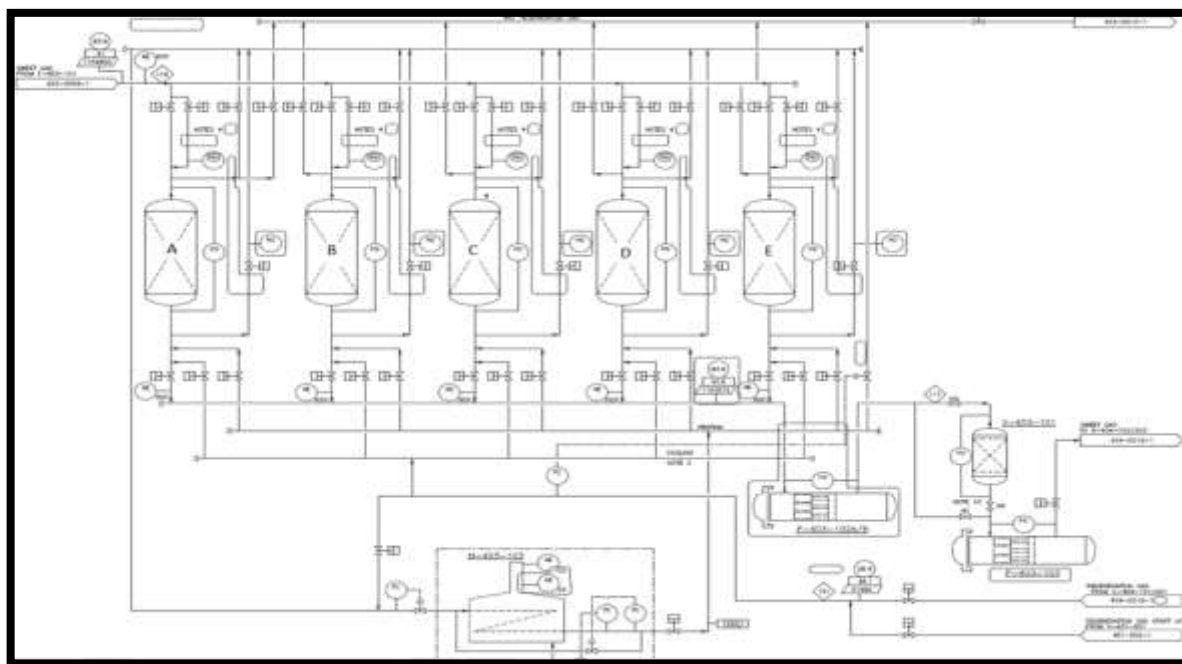


شکل (۳) نمای ظاهری مولکولارسیوهای مورد استفاده در پالایشگاه گاز بید بلند ۲

### شرح فرآیند نم زدایی:

به طور کلی هدف اصلی از طراحی و ایجاد واحد ۴۰۳ زدودن قطرات آب همراه با گاز شیرین (گاز خروجی از واحد ۴۲۰) یا به عبارتی نم زدایی و خشک کردن گاز شیرین بوسیله غربال های مولکولی می باشد تا در هنگام سرما از ایجاد هرگونه هیدراسیون (ترکیب ذرات ریز آب و هیدروکربن) جلوگیری شده و لاین گاز از خطر انسداد و پارگی یا ترکیدگی مصون بماند و همچنین حذف جیوه از گاز شیرین است. و هدف دیگر خشک نمودن گاز احیاکننده غربال های مولکولی بوسیله تری اتیلن گلیکول است که در زمان غیر راه اندازی از کمپرسور زون ۶ و در زمان راه اندازی از زون ۲۲ ارسال می شود. مراحل فرایند به این ترتیب است:

۱- مرحله نم زدایی گاز شیرین بوسیله غربال های مولکولی که در زون ۱۶ انجام می شود ۲- مرحله جداسازی و حذف جیوه از گاز شیرین خشک شده (زون ۱۶) ۳- احیاء غربالهای مولکولی بوسیله گاز احیاء کننده (زون ۱۶) ۴- مرحله خنک کاری و فیلتر گاز احیاء کننده (زون ۱۱) ۵- مرحله پالایش و جداسازی سولفید هیدروژن از گاز احیاء کننده (زون ۱۱) ۶- مرحله فشرده سازی و خنک کاری گاز احیاء کننده (زون ۱۶) ۷- مرحله خشک نمودن گاز احیاءکننده مرطوب بوسیله تری اتیلن گلیکول (زون ۱۶) ۸- مرحله احیاء و جدانمودن آب از تری اتیلن گلیکول (زون ۱۶) که در ادامه این مراحل شرح داده می شود.



شکل (۴) نقشه فرآیندی واحد ۴۰۳ نم زدایی پالایشگاه گاز بید بلند خلیج فارس

#### نم زدایی گاز شیرین بوسیله غربال های مولکولی و حذف جیوه

گاز ترش NGL 900 , NGL 1000 بعد از عبور از ۴ واحد حلال پالایش گاز (۴۰۴، ۳۰۴، ۲۰۴، ۱۰۴-۴۲۰) شیرین شده و کاملاً با آب اشباع می شود این گاز با گاز شیرینی که از NGL 1200 , NGL 1300 می آید و تنها ۱۳ ppmv آب دارد یکی می شوند ولی ترکیب این دو گاز کاملاً اشباع با آب نیست.

گازی خوراکی که یکپارچه و یکی شده است چون دارای آب است برای نم زدایی با دبی  $sm^3/h$  بین دو واحد Dehydration تقسیم می شود. همانطور که در شکل (۴) نشان داده شده گاز خوراک قبل از اینکه به هر کدام از بسترهای آگیری وارد شود ابتدا با دمای ۴۲ درجه سانتیگراد و فشار ۸۴ barg وارد فیلتر کوالسر غربال مولکولی (F - 403 - 101) می شود. مایعات خروجی از این فیلتر به همراه مایعات خروجی از فیلتر (F - 403 - 201) مربوط به ترین ۲ باهم یکی شده و پس از عبور از مبدل

(E - 402 - 007) دمای آن تا ۱۲۰ درجه سانتیگراد افزایش می یابد و سپس به وسیله جداکننده کندانس ها در زون ۱۷ جهت عملیات مجدد فرستاده می شود. همچنین در شرایط NNF می تواند به وسیله (V-420-003) سیستم ذخیره حلال مشترک مربوط به زون ۲۱ فرستاده شود.

گاز خروجی از فیلتر کوالسر غربال مولکولی (F - 403 - 101) با فشار ۸۳,۹ barg و دمای ۴۱ درجه سانتیگراد و ۴ ppm سولفید هیدروژن و ۰,۰۹۶۷ mole% آب وارد بسترهای آبیگیری می شود. هر ترین نم زدایی زون ۱۶ از ۵ بستر آبیگیری (D - 403 - 101 A/B/C/D/E) تشکیل شده است که از این ۵ بستر ۳ بستر آن یک دوره جذب ۲۴ ساعته دارد و دو بستر دیگر دوره احیاء ۱۶ ساعته دارد (کاهش فشار، گرم کردن، خنک شدن، فشارگیری، آماده به کار). برای انجام دوره های جذب و احیاء ولوهای قرارداده شده است که با توجه به هر دوره و به طور اتوماتیک بوسیله PLC تعویض می شوند.

در زمان جذب، گاز خوراک به میزان (MMSCFD) ۱۰۰۰ معادل ۱,۱۸ MMSM<sup>3</sup>/h از بالا وارد بسترهای آبیگیری هر ترین نم زدایی زون ۱۶ می شود و آب آن بوسیله جاذب های مولکولی جذب می شوند این جاذب ها از نوع غربال مولکولی با اندازه 4A (۴ آنگستروم و هر آنگستروم یکصد میلیونم سانتی متر) است که می تواند رطوبت گاز را تا میزان 0.1 ppm حذف کنند. (این جذب کننده ها می توانند مقداری از سولفید هیدروژن موجود در گاز احیاء را نیز جذب کنند) گاز خوراک پس از اینکه آب آن توسط بسترها (غربال مولکولی) جذب شد خشک شده و وارد فیلترهای (F - 403 - 102A/B) می شود. تا به این طریق حداقل ۹۹ درصد از ذرات جامد یک میکرونی و بالاتر از یک میکرون که در هنگام عبور از غربال های مولکولی وارد شده اند را جذب کنند. (هر کدام از این فیلترها با ظرفیت ۱۰۰ درصد کار می کنند بنابراین یکی از آنها در حالت عملیاتی و دیگری در حالت آماده به کار است). گاز خشک خارج شده از فیلترهای (F - 403 - 102A/B) با دمای ۳۵ درجه سانتیگراد و فشار ۸۳ barg و ۰,۰۰۰ mole% آب و ۰,۰۰۰۳ mole% سولفید هیدروژن به میزان ۱۱۵۳۶۷۳ SM<sup>3</sup>/h وارد وسیله جدا کننده جیوه (V - 403 - 101) شده و جیوه موجود در آن جدا می شود و پس از عبور از فیلتر (F - 403 - 103) به مبدل (E - 404 - 103/203) که در واحد NGL Extraction در زون ۹ نصب شده است ارسال می شود.

### احیاء غربالهای مولکولی بوسیله گاز احیاء کننده

سیکل احیاء با ایزوله نمودن (کنارگذر) برج از جریان اصلی گاز و کاهش فشار تا ۲۷,۴ شروع می شود. زمانی که برج کم فشار شد، گاز احیاء کننده از هدرگاز احیاء ابتدا پیش گرم شده و به بستری که خنک شده وارد می شود سپس به هیتر گاز احیاء (H - 403 - 103) ارسال شده و تا دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد گرم می شود. یک سوئیچینگ ولوی تهیه شده تا گاز احیاء کننده را به هیتر (H - 403 - 103) وارد کند. این هیتر از گاز طبیعی بعنوان سوخت استفاده می کند.



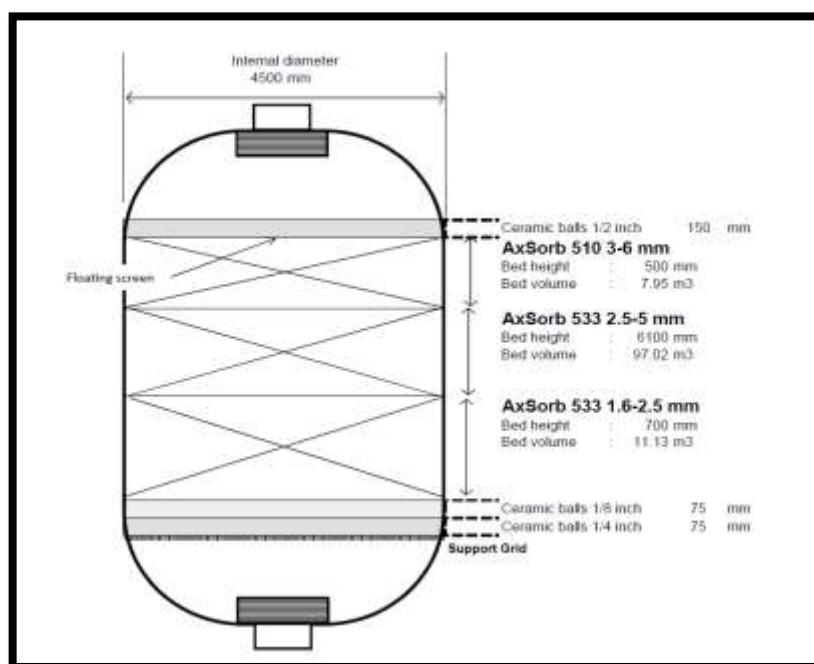
گاز خشک و گرم از قسمت پایین برج غربال مولکولی جهت احیاء وارد شده و بسترهای غربال مولکولی را گرم می کند و آب و هر هیدروکربنی را که بسترها جذب کرده اند را دفع می کند. گاز احیاء کننده برای تصفیه و احیاء به زون ۱۱ و ۱۶ ارسال می شود. زمانیکه بسترهای غربال مولکولی احیاء شدند سیکل خنک کاری آنها شروع شده و جهت خنک کردن آنها از گاز احیاء کننده خنک تا دمای ۴۸ درجه سانتیگراد استفاده می شود. بعد از سیکل خنک کاری، ورودی و خروجی قسمت احیاء برج ایزوله (کنارگذر) شده و در حالت stand by قرار می گیرد و این در حالی است که برج بعدی جهت احیاء آماده می شود. برج احیاء شده و خنک شده تا فشار عملیاتی سیکل جذب، فشارگیری می شود و سپس ولوهای ورودی و خروجی گاز اصلی باز می گردد. برجی که سیکل جذب آن تمام شده، وارد سیکل احیاء می شود. زمان کلی جهت سیکل احیاء/خنک کاری / stand by به طور تقریبی ۱۶ ساعت می باشد.

جدول (۱) توالی جذب و احیاء در واحد نم زدای پالایشگاه گاز بید بلند فاز ۲

Sequence					
برج خنک کننده	۱	۲	۳	۴	۵
a	H	A	A	A	C
b	C	H*	A	A	A
c	A	C	H*	A	A
d	A	A	C	H*	A
e	A	A	A	C	H*
Sequence					
برج خنک کننده	۱	۲	۳	۴	۵
a	گرمایش	سرویس	سرویس	سرویس	سرمایش
b	سرمایش	گرمایش	سرویس	سرویس	سرویس
c	سرویس	سرمایش	گرمایش	سرویس	سرویس
d	سرویس	سرویس	سرمایش	گرمایش	سرویس
e	سرویس	سرویس	سرویس	سرمایش	گرمایش

از ۵ برجی که برای کنترل نقطه شبنم در هر ترین به کار می رود، سه تا از آنها برای جذب، دیگری برای کولینگ و برج آخر برای احیاء به کار می رود. هر برج برای یک ساعت جذب، ۳۰ دقیقه احیاء و ۳۰ دقیقه خنک کاری طراحی شده است. و به روش دوره ای و طبق یک دوره زمانی تغییر وضعیت می دهد، این تغییر وضعیت برج در این دوره زمانی توسط شیرهای سویچی (Switching Valve) که معروف به KV می باشند در بالا و پایین برج صورت می گیرد. روی هر مسیر ورودی و خروجی به برج یک شیر قرار دارد بنابراین، ۳ شیر در ورودی و ۳ شیر در خروجی برای مسیرهای جذب، خنک کاری و احیاء دارد. همانطور که در جدول (۱) نشان داده شده ترتیب برج ها به این صورت است که اگر برج اول در اول ساعت جذب قرار گیرد، برج دوم در ۳۰

دقیقه خنک کاری، برج سوم در ۳۰ دقیقه احیاء، برج چهارم در ۳۰ دقیقه پایانی و برج پنجم در حالت آماده قرار می گیرد. پس از ۳۰ دقیقه ترتیب برج ها عوض شده و برج اول ۳۰ دقیقه از جذب آن می گذرد، برج دوم پس از ۳۰ دقیقه خنک شدن، وارد یک ساعت جذب می شود، برج سوم پس از ۳۰ دقیقه احیاء وارد مرحله خنک شدن به مدت ۳۰ دقیقه می شود و برج چهارم پس از یک ساعت جذب وارد ۳۰ دقیقه احیاء می شود و در نهایت برج پنجم وارد اول ساعت جذب می شود. به این ترتیب تغییرات در اصطلاح Sequence می گویند. جدول شماره ۱، توالی مراحل جذب و احیاء در این واحد نم زدایی را بیان می کند که A\* نیم ساعت اول جذب، C بیانگر عملیات Cooling و H بیانگر عملیات Heating می باشد.



شکل (۵) ارتفاع و وزن شارژ لایه های مولکولارسیوها و سرامیک بال ها مطابق با دستورالعمل

در این خشک کننده ها:

- ◀ نازل ورودی برای عبور نفرات و شارژ مولکولارسیو استفاده می شود.
- ◀ غربال های سیمی پایین خشک کننده باید روی ساپورت گرید به صورت ثابت نگه داشته شوند.
- ◀ غربال های سیمی بالای خشک کننده بین اکتیو آلومینا و سرامیک بال به صورت معلق قرار می گیرند.
- ◀ توزیع کننده ورودی در بالای خشک کننده و کلکتر خروجی در پایین خشک کننده به منظور توزیع و جمع کردن گاز عبوری از بستر طراحی شده است.

- ◀ توزیع کننده ورودی در بالای خشک کننده و کلکتر خروجی در پایین خشک کننده تا حد امکان باید نزدیک به سر دو طرف خشک کننده قرار بگیرند تا در برابر گرادیان فشار در هر دو جهت، جذب و احیاء گاز مقاومت داشته باشند.
- ◀ توزیع کننده ورودی نباید به نازل ورودی جوش بخورد.
- ◀ توزیع کننده ورودی با غربالهای مش ۴ و ۲۰ پوشیده می شود.
- ◀ ماکزیمم قطر سوراخ های کلکتر خروجی بیشتر از ۲۰ میلیمتر عرض کلکتر نیستند تا بوسیله غربالهای مش ۴ و ۲۰ پوشیده شوند.
- ◀ افت فشار سیستم ۰,۲ بار تا ۰,۳ بار
- ◀ کل وزن آب جذب شده ۸۸۲۷ کیلوگرم است.

#### ترتیب شارژ شارژ مولکولارسیوها، اکتیوآلومینا و سرامیک بالها

بعد از نصب ساپورت گرید و مشهای ۴ و ۲۰ سپس میزان و نوع و ارتفاع شارژ مولکولارسیوها، اکتیوآلومینا و سرامیک بالها به ترتیب زیر در درایرها ریخته می شوند:

#### لایه اول:

سرامیک بال ۱/۴ اینچ، حجم  $2,386 \text{ m}^3$ ، دانسیته  $1350 \text{ kg/m}^3$  و ارتفاع  $75 \text{ mm}$

#### لایه دوم:

سرامیک بال ۱/۸ اینچ، حجم  $2,386 \text{ m}^3$ ، دانسیته  $1350 \text{ kg/m}^3$  و وزن  $322 \text{ kg}$  ارتفاع  $75 \text{ mm}$

مجموع وزن لایه اول و دوم  $3221 \text{ kg}$

#### لایه سوم:

مولکولارسیو (۲,۵ mm – ۱,۶ mm)، حجم  $11,13 \text{ m}^3$ ، دانسیته  $710 \text{ kg/m}^3$  و وزن  $7904 \text{ kg}$  ارتفاع  $700 \text{ mm}$

#### لایه چهارم:

مولکولارسیو (۵ mm – ۲,۵ mm)، حجم  $97,02 \text{ m}^3$ ، دانسیته  $720 \text{ kg/m}^3$  و وزن  $69852 \text{ kg}$  ارتفاع  $6100 \text{ mm}$

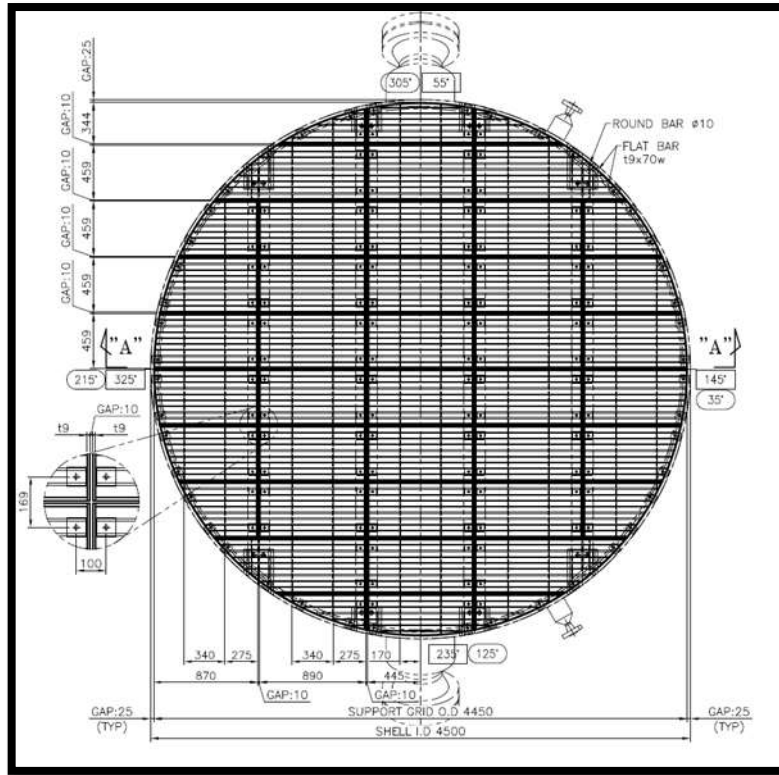
#### لایه پنجم:

مولکولارسیو (۶ mm – ۳ mm)، حجم  $7,95 \text{ m}^3$ ، دانسیته  $680 \text{ kg/m}^3$  و وزن  $5407 \text{ kg}$  ارتفاع  $500 \text{ mm}$  بعد از این لایه

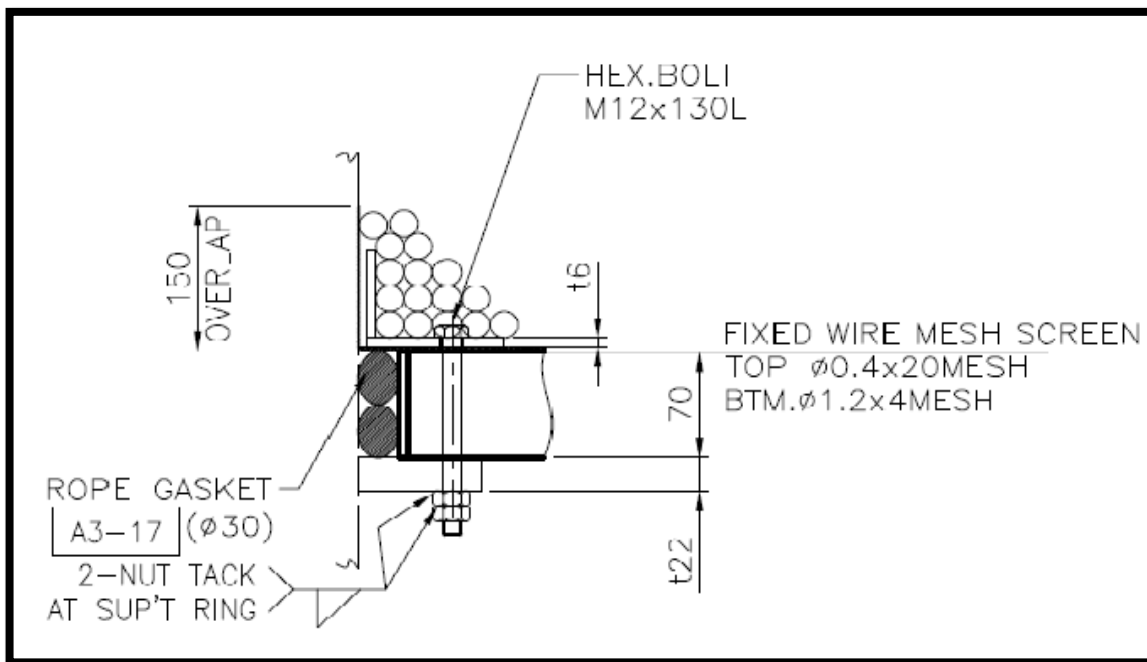
مشهای معلق ۴ و ۲۰ قرار می گیرد.

#### لایه ششم:

سرامیک بال ۱/۲ اینچ، حجم  $2,386 \text{ m}^3$ ، دانسیته  $1350 \text{ kg/m}^3$  و ارتفاع  $150 \text{ mm}$



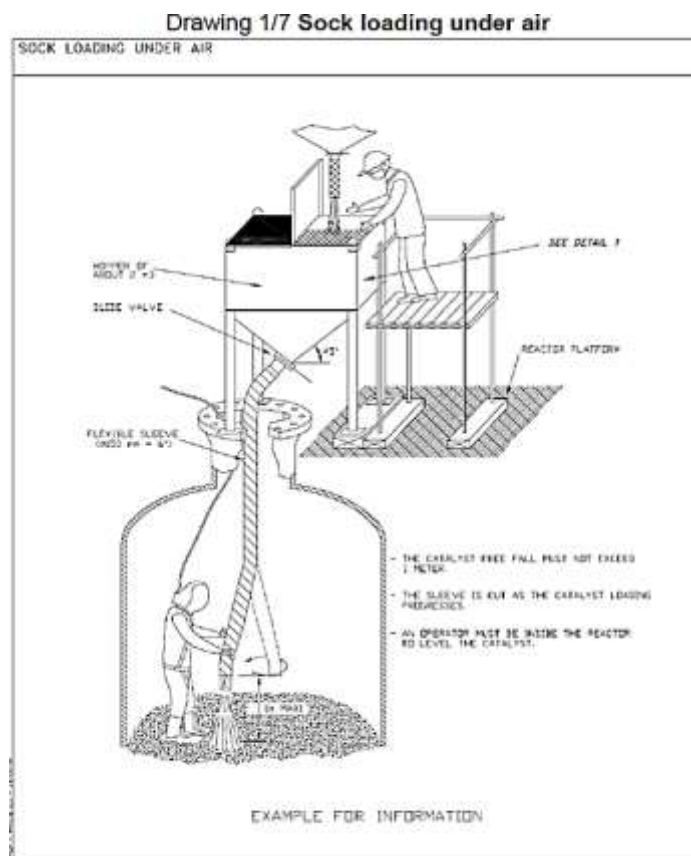
شکل (۶) نحوه بستن مش ها به ساپورت گرید و فاصله بین پیچ کلمپ ها



شکل (۷) طراحی نحوه بستن گسکت و اورلب و ایرمش ها



شکل (۸) اورلب وایر مشها در درایرها



شکل (۹) نحوه شارژ مولکولارسیوها

در درایر E شارژ سرامیک  $1/4$  و  $1/8$  هر کدام با ۱۰ کیسه ۱۳۰ کیلوگرمی انجام شد. و باید تا ارتفاع ۶۱۰۰ میلیمتر مولکولارسیو ۲.۵ - ۵ با ۷۰ کیسه ۱۰۰۰ کیلوگرمی شارژ می شد این در حالی بود که با شارژ ۷۲ کیسه تا ارتفاع ۵۷۰۰ میلیمتر پر شده بود یعنی ۴۰۰ میلیمتر به ارتفاع استاندارد باقی مانده بود در حالی که بیشتر از مقدار مقرر یعنی ۷۰ کیسه مولکولارسیو ریخته شد. بنابراین ادامه شارژ E متوقف شده علت های احتمالی بررسی شد:

### علت های احتمالی

- ۱) شارژ سرامیک بال ها باید مطابق با دستورالعمل تا ارتفاع ... را با وزن ۳۲۲۱ کیلوگرم پر می کرد در حالیکه با وزن ۲۸۰۰ کیلوگرم به ارتفاع مورد نظر رسید.
- ۲) شارژ نامناسب و متفاوت با دستورالعمل
- ۳) ارتفاع های مورد نظر برای شارژ مولکولارسیو و سرامیک بال ها به درستی توسط اپراتورها تعیین نشده است.
- ۴) ارتفاع مش ها از سطح ساپورت گریدها
- ۵) در محاسبه دانسیته مولکولارسیوها اشتباهی رخ داده است .
- ۶) مش ها مطابق با طراحی به درستی به ساپورت گرید متصل نشده اند.

### ارتفاع مش ها از سطح ساپورت گریدها

یکی دیگر از مسائلی که احتمال داده می شد در هنگام شارژ مولکولارسیوها رعایت نشده باشد اور لب مشها از سطح ساپورت گرید ها باید به طول ۱۵ سانتی متر باشد به طوری که به دیواره راکتور چسبیده تا مولکولارسیوها نتوانند از فاصله بین دیواره راکتور و مشها عبور کند و به پایین و زیر ساپورت ها بریزد که این کار نیز بوسیله برسکوپ تایید شد.

### بررسی نحوه شارژ مولکولارسیوها:

برای بررسی نحوه شارژ مولکولارسیوها شارژ مجدد درایر E شروع شد تا بررسی شود اپراتور چگونه شارژ را انجام می داده است و به نتایج زیر حاصل شد:

کیسه های مولکولارسیو از طریق هوپر و با فاصله زیاد به داخل درایر ریخته می شد که این باعث تراکم بیشتر مولکولارسیوها و احتمالاً خرابی آنها می شد در حالی که مطابق با دستورالعمل شکل (۹) فاصله خروجی هوپر تا سطح مولکولارسیوها باید یک متر باشد.

مطابق با دستورالعمل باید یک نفر با تجهیزات ایمنی وارد درایر شده و بعد از ریختن هر کیسه مولکولارسیو سطح مولکولارسیورا با پارو در تمام نقاط کاملا صاف و پهن می کرد . این در حالی بود که ابتدا بعد از هر ۱۰ کیسه و سپس بعد از هر ۵ کیسه یک نفر وارد راکتور می شد و سطح را پارو و ... صاف و پهن می نمود.

اما با رعایت مسائل فنی و دقت بیشتر اپراتورها در اندازه گیری ارتفاع لازم برای شارژ انواع مولکولارسیوها و نزدیک نمودن نحوه شارژ مولکولارسیوها به دستورالعمل مشاهده گردید در شارژ درایر D و C نیز با زهم وزن مورد نظر شارژ شده ولی به سطح مورد نظر نرسیده ایم و این اختلاف سطح هم زیاد بوده است بنابراین دلایل و علت های احتمالی مانند دیگر مانند نحوه نصب مش ها به ساپورت گرید و محاسبات طراحی مانند مقدار چگالی باید بررسی می شد.

#### بازبینی نحوه نصب مش ها و ساپورت گرید داخل درایر ها

در بازبینی داخل درایر ها همانطور که در تصاویر (۱۰) و (۱۱) نشان داده شده است بر خلاف طراحی، مش های روی ساپورت با سیم های فلزی خیلی نازک به هم وصل شده و این مش ها نه به ساپورت گرید بسته شده اند و نه به دیواره درایرها به طوری که مقدار خیلی زیادی از مولکولارسیوها می توانند از بین مش و دیواره از ساپورت گریدها عبور کنند.



شکل (۱۰) عدم اتصال مش ها به دیواره درایرها



شکل (۱۱) عدم اتصال مش ها به دیواره درایرها

بنابراین برای اینکه مش ها محکم به ساپورت گرید وصل شوند بوسیله پیچ و مهره مطابق با تصویر (۱۲) به صورت دسته های چهارتایی و با فاصله از هم به مش ها وصل شدند.



تصویر (۱۲) پیچ و مهره کردن مش ها به ساپورت گرید



در ادامه کار بوسیله رینگ مطابق با تصویر (۱۳) مش ها محکم به دیواره درایر وصل شدند.



تصویر (۱۳) بوسیله رینگ مش ها محکم به دیواره درایر وصل شده اند

اما با این تمهیدات دیگر مولکولارسیو از ساپورت گرید عبور نکرد ولی مقداری که مولکولارسیو شارژ می شد با ارتفاعی که وندور داده بود مطابقت نداشت به طور مثال در درایر C علیرغم اینکه به شارژ مولکولارسیو مقدار وزنی ۷۰ تن رسید ولی ۴۰ سانتی متر کمتر از ارتفاع مورد نظر یعنی ۶ متر و ۱۰ سانتیمتر رسیده بنابراین بحث بررسی دانسیته محاسباتی وندور مطرح شد.

#### بررسی دانسیته مولکولارسیوها

از مولکولارسیو (mm 5 – mm 2.5)، در نمونه اول در تراکم کم مقدار دانسیته در آزمایشگاه  $\frac{772kg}{m^3}$  و نمونه دوم در تراکم زیاد  $\frac{772kg}{m^3}$  بدست آمده علاوه بر این محاسبات لایه چهارم:

مولکولارسیو (mm 5 – mm 2.5)، حجم  $97.02 m^3$ ، دانسیته  $720 kg / m^3$  و وزن  $69852 kg$  ارتفاع  $6100 mm$

$$D = 4.5 m \cdot h = 6.1 m \cdot A = \pi r^2$$

$$\vartheta = A * h \rightarrow \pi r^2 * h \rightarrow 3.14 * (2.54)^2 * 6.1 = 97.02 m^3 \text{ حجم درایر}$$

$$\rho = \frac{720kg}{m^3} \rightarrow M1 = 720 * 97.02 = 69854 Kg$$

$$\rho = \frac{797kg}{m^3} \rightarrow M2 = 797 * 97.02 = 77324.8Kg$$

$$\rho = \frac{772kg}{m^3} \rightarrow M2 = 772 * 97.02 = 74899.44Kg$$

اگر دانسیته داده شده در جدول یعنی را وارد فرمول ۱-۱ کنیم وزنی مقدار شارژ مولکولارسیو 76645.8Kg بدست می آید.

$$\rho = \frac{790kg}{m^3} \rightarrow M2 = 790 * 97.02 = 76645.8Kg$$

بنابراین باتوجه به دانسیته و مغایرت مقدار وزنی شارژ مولکولارسیو با ارتفاع شارژ شده بنابر مقدار وزنی شارژ شده گذاشته

شد.

جدول (۲) مشخصات فیزیکی و شیمیایی مولکولارسیوها

"Data Sheet for molecular sieve 3A"

Type	Spherical ..... <input checked="" type="checkbox"/>	Cylindrical ..... <input type="checkbox"/>
Manufacturer's name	AXENS	
Manufacturer's address	89 boulevard F. Roosevelt 92500 Rueil-Malmaison, France	
Product designation	AxSorb 533	

Table A – 1. Physical and Chemical Properties (typical values)

Item	Property	Unit	Value	Test Method	Remark
1	Size	mm	1.6-2.5 / 2.5-5	Videograniometry	Routine
2	Bulk Density	kg/m <sup>3</sup>	780 / 790	ASTM D 4164	Routine
3	Equilibrium Water Adsorption Capacity at 20 °C / 24h	10% rh 50% rh 60% rh wt%	17.5% at 10% RH 20% at 50% RH	ASTM E 104	Routine
4	Crushing Strength	daN	1.6-2.5: 4 - 2.5-5: 8	ASTM D 4179	Routine
5	Loss on Ignition (LOI), 1 hour at 950 °C	wt%	2% max.	ASTM D 7348	Routine
6	Package Moisture Content		refer to LOI		
7	Attrition Loss		nd		
8	pH		n/a		
9	Specific Heat	kcal/kg.°C	0.23	ASTM D 2766	Routine
10	CO <sub>2</sub> Adsorption	wt%	<1.5	Adsorption	Routine
11	N Content		nd		
12	C Content		nd		
13	Residual Water Content, 3 hour at 550 °C, max	wt%	0.5	ASTM D 7348	Routine

نتیجه گیری:

بر اساس تحقیقات میدانی و کتابخانه ای در قدم اول برای موارد طراحی و ساخت و نصب تجهیزات به خصوص خشک کننده های واحد نم زدایی گاز به درستی صورت گیرد تا بتوان در زمان راه اندازی و بهره برداری مشکلات فرایندی پیش نیاید نصب صحیح و اصولی مش و ساپورت گرید جهت جلوگیری از عبور مولکولارسیوها بسیار حائز اهمیت است.

## منابع:

- [۱]. رضا مکی پور و همکاران، میزان تاثیر پارامترهای عملیاتی بر نقطه شبنم آبی گاز طبیعی در واحد نم زدایی تاسیسات ذخیره سازی و پالایشگاهی شهید فهمیده، اولین همایش بین المللی نفت، گاز و پتروشیمی ۱ تیر ۱۳۹۶.
- [۲]. ایوب صفری و همکاران، تاثیر دمای گاز ورودی به بسترهای نم زدایی واحد ۴۰۱ پالایشگاه گاز پارسیان بر نقطه شبنم آب در گاز تولیدی، اولین همایش ملی سیستم های انرژی ۲۰۱۶.
- [3]. Brady, J. (1945). *Environmental managment in organization*. Institute of Environmental
- [4]. Managment & Assessment.
- [5]. Meyer, P. (Feb. 2007). *Molecular sives in gas processing*. Gas processors Association.
- [6]. *Molcularsive MSDS*.
- [7]. PGBGT. (2017). *Operation manual* . PGBGT.
- [8]. Gholami M., (2212), “Mathematical modeling of gas dehydration using adsorption process”, Chemical Engineering Science.
- [9]. Aliahmadi M., (2214), “A computational intelligence scheme for prediction equilibrium water dew point of natural gas in TEG dehydration systems”, Fuel.
- [10]. Nematı Rouzbahani A., (2214), “Simulation optimization and sensitivity analysis of a natural gas dehydration unit”, Journal of Natural Gas Science and Engineering.
- [11]. Elmawgoud H.A., (2215), “Process simulation for revamping of a dehydration gas plant”, Egyptian Journal of Petroleum.

## محاسبه رگرسیون خطی بین گازهای گلخانه‌ای $CH_4$ و $CO_2$ ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی تولیدی در صنایع نفت و گاز توسط صنایع مختلف و مقایسه میانگین $CO_2$ صنعتی تولیدی در ایران با میانگین جهانی

سعید کریمی<sup>۱\*</sup>، احسان طالبی<sup>۲</sup>

۱. عضو هیات علمی پردیس فنی دانشگاه تهران، دانشکده محیط زیست، تهران، ایران.

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت، ایمنی و محیط زیست دانشگاه تهران، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: ehsan.talebi1980@yahoo.com

### چکیده:

دسترسی مناسب به فرآورده‌های نفتی در کشور موجبات استفاده بی رویه از آن در صنایع مختلف را فراهم آورده است. و این امر باعث می‌شود که در میان تمام سودمندی‌هایی که این محصولات برای اقتصاد و تعالی کشور به همراه دارند موجبات آلودگی محیط زیست و افزایش گازهای گلخانه‌ای فراهم شود. مقاله پیشرو، تحقیقی تحلیلی کاربردی است که هدف آن پیش بینی میزان تولید  $CO_2$  از روی میزان تولید متان ناشی از استفاده از سوخت‌های فسیلی در صنایع مختلف کشور و برآورد همبستگی بین آنها، همچنین مقایسه میانگین تولید  $CO_2$  در ایران با میانگین جهانی است. که برای دستیابی به اهداف مذکور از نرم افزار SPSS<sup>24</sup> و آزمون‌های رگرسیون خطی، همبستگی پیرسون و اسپیرمن و آزمون *one sample T test* بهره‌گیری شد. چنانچه نتایج نشان می‌دهد. همزمان با افزایش میزان  $CH_4$  میزان  $CO_2$  نیز افزایش یافته، همچنین اختلاف معنی داری بین میزان تولید این گاز در کشور با میانگین جهانی وجود دارد. این مقاله همینطور اهتمام به پروژه‌های CDM، مانند CCS و تولید نفت خام سبز که به لحاظ شیمیایی همانند نفت خام بوده ولی از کربن خنثی برخوردار بوده غیر سمی و فاقد گوگرد است. بعنوان راهکارهای در جهت کاهش میزان دی اکسید کربن پیشنهاد می‌کند.

کلمات کلیدی: سوخت‌های فسیلی، گازهای گلخانه‌ای، صنایع نفت و گاز.

## The Calculation of Lineal Regression Between Green hose Gases CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Made by Different Industries due to Consumption of Oil and Gas Products and Comparing the Range of Industrial CO<sub>2</sub> Production in Iran with Global Average

Saeid Karimi<sup>1\*</sup>, Ehsan Talebi<sup>2</sup>

1. Faculty member of school of environment college of engineering university of Tehran, Iran.
2. MS student of health safety and environment of university of Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: ehsan.talebi1980@yahoo.com

### **ABSTRACT**

*Suitable access to petroleum products has caused over consumption in different industries , which among all of the advantages for our countries economy and prosperity are the main reason of environmental pollution and substantial increase in greenhouse gases , this article is an applied analytical study which is aimed to anticipate the measure of CO<sub>2</sub> production through CH<sub>4</sub> due to consumption of versus industries and calculation of Correlation between them and also establish of a comparison on average of CO<sub>2</sub> production in iran with global average, which for gaining these goals SPSS 24 software and tests like lineal regression , Pierson and spearman correlation and one sample T test have been utilized. According to the conclusions CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> have simultaneously increased , and also there is significant difference between the production of this gas in our country with global average , this article also have emphasizes on CDM projects like CSS and production of green oil which is chemically like crude oil with low carbon , in toxic and no sulfur properties, as appropriate solutions toward carbon dioxide reduction.*

**Key words:** fossil fuels, greenhouse gases, oil and gas industries.

## مقدمه

ایران با داشتن منابع عظیم سوخت‌های فسیلی از جمله کشورهای عمده تولید کننده این محصولات ناشی از صنایع نفت و گاز و پتروشیمی در جهان و خاورمیانه است. لیکن دسترسی مناسب این فرآورده در کشور موجبات استفاده بی رویه از آن در صنایع مختلف را فراهم آورده. و این امر باعث می شود که در میان تمام سودمندی های مربوط به این فرآورده ها برای اقتصادی و تعالی کشور موجبات آلودگی محیط زیست و افزایش گازهای گلخانه ای فراهم شود. این در حالیست که استفاده بهینه از این منابع انرژی برای تولید در صنایع مختلف که از ملزومات اصلی دستیابی به توسعه اقتصادی محسوب می گردد نادیده گرفته می شود. [۱]. بعلاوه ایران مشمول اجرای تعهدات محیط زیستی کنوانسیون کیوتو مربوط به گرمایش جهانی است. و چنانچه گفته شد بهره برداری بی رویه از نفت و فرآورده های نفتی علاوه بر بسیاری سودمندی ها نقش عمده ای در تولید گاز های گلخانه ای از جمله  $\text{CH}_4$ ،  $\text{CO}_2$ ،  $\text{SF}_6$ ،  $\text{PFCs}$ ،  $\text{HFCs}$ ،  $\text{N}_2\text{O}$  دارا است. که تحت کنترل کنوانسیون یاد شده می باشند [۲]. این گازها منجر به افزایش دمای کره زمین و بروز نا بهنگام تغییرات آب هوایی و بالا آمدن سطح دریاها شده و چنانچه از مثلث خطر برای تحلیل آنان در بروز حوادث و بلایای طبیعی ناشی از گرمایش جهانی بهره گیریم. نقش عنصر محرکه خطر را دارا می باشند [۳] غلام نیا. از میان گازهای نام برده شده  $\text{CH}_4$  و  $\text{CO}_2$  در بروز گرمایش جهانی دارای الویت بالاتر بوده و مسئول بیش از ۸۰٪ پدیده مذکور می باشند [۴]. و در این میان متان پس از دی اکسید کربن در رتبه بعدی اهمیت قرار دارد [۵]. این مقاله با هدف نگاه آماری به تولید گازهای گلخانه ای  $\text{CH}_4$  و  $\text{CO}_2$  ناشی از سوخت های فسیلی در ایران و مقایسه آن با میانگین جهانی تلاش در تاکید بر ضرورت اهتمام به راهکارهای مدیریتی و تکنولوژی های بهینه سازی مصرف انرژی در کشور دارد.

## پیشینه تحقیق:

در زمینه مطالعات انجام شده، Ngoy et al 2014، مقاله ای تحت عنوان به دام اندازی  $\text{CO}_2$  با استفاده نانو تیوبهای کربنی چند دیواره با سورفاکتانت پلی آسپارتامید را به انجام رسانده اند [۶]. Su et al 2016 مقاله ای تحت عنوان شهر کم کربن در چین را به انجام رسانده اند [۷]. Sethi and Vyas 2017 مقاله ای تحت عنوان یک رویکرد ابتکاری برای به دام اندازی و ترسیب کربن در یک نیروگاه گرمایی را بواسطه حفاظت چند هدفه سوخت را به انجام رسانده اند [۸]. Soimu 2014 مقاله ای تحت عنوان آنالیز SWOT تولید سوخت انرژی در جمهوری مولداوی را به انجام رسانده اند [۹]. Zhang et al 2017 مقاله ای تحت عنوان ویژگی ها و فاکتورهای کنترلی ذخیره گاز شل در منطقه فولینگ، حوزه سیچوآن را به انجام رسانده اند [۱۰]. Kåberger et al 2018 مقاله ای تحت عنوان توسعه تولید انرژی الکتریکی قابل تجدید به جای سوخت های فسیلی را به انجام رسانده اند [۱۱].

## روش کار :

تحقیق حاضر از نوع تحلیلی کاربردی بوده است که داده‌های آن با استفاده از روش کتابخانه‌ای و جستجوی اینترنتی جمع‌آوری شده است. کلید واژه‌هایی جستجو شده در اینترنت برای دستیابی به داده‌های مورد استفاده در این تحقیق عبارت از سهم ایران در تولید گازهای گلخانه‌ای، میزان مصرف سوخت‌های فسیلی در ایران در بخش‌های مختلف و میزان تولید گازهای گلخانه‌ای در جهان بودند. که نهایتاً داده‌های جمع‌آوری شده مورد تجزیه و تحلیل کارشناسی قرار گرفته و همچنین تجزیه تحلیل آماری جهت برخی داده‌ها با استفاده از نرم افزار SPSS<sup>24</sup> صورت گرفت. چنانچه از آزمون‌هایی از جمله آزمون رگرسیون خطی برای پیش بینی میزان تولید CO<sub>2</sub> از روی تولید متان همبستگی‌های اسپیرمن و پیرسون برای تعیین همبستگی و آزمون One sample T test برای مقایسه میانگین تولید گازهای گلخانه‌ای در ایران با میانگین جهانی استفاده شد.

سوالات تحقیق عبارت بودند از:

- ۱) آیا بین میزان تولید CO<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> در کشور ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی رابطه معنی داری وجود دارد؟
- ۲) آیا می‌توان میزان تولید CO<sub>2</sub> را از روی میزان تولید متان پیش بینی نمود؟
- ۳) آیا بین میانگین تولید CO<sub>2</sub> در ایران و جهان ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی اختلاف معنی داری وجود دارد؟

## نتایج:

برای تحلیل سوال شماره ۱ از آزمون‌های همبستگی پیرسون و اسپیرمن استفاده شد. بر اساس این آزمون ضریب همبستگی معمولاً از صفر تا +۱ و از صفر تا -۱ تغییر می‌کند. که اولی را همبستگی مثبت کامل و دومی را همبستگی معکوس کامل می‌نامند.

### Symmetric Measures

		Value	Asymp. Std. Error <sup>a</sup>	Approx. T <sup>b</sup>	Approx. Sig.
Interval by Interval	Pearson's R	.911	.088	6.236	.000 <sup>c</sup>
Ordinal by Ordinal	Spearman Correlation	.915	.089	6.421	.000 <sup>c</sup>
N of Valid Cases		10			

- Not assuming the null hypothesis.
- Using the asymptotic standard error assuming the null hypothesis.
- Based on normal approximation.

چنانچه مشاهده می‌گردد چون مقدار Approx.Sig برونداد آزمون‌های اسپیرمن و پیرسون به ترتیب ۰۰۰ و ۰۰۰ می‌باشد و این مقادیر کمتر از ۰,۰۵ است. لذا ضریب همبستگی بین میزان تولید CO<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> از صنایع ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی معنی دار می‌باشد.

برای تحلیل سوال شماره ۲ از آزمون رگرسیون خطی استفاده شد. در این بخش متغیر میزان  $\text{CH}_4$  بعنوان متغیر مستقل و متغیر میزان  $\text{CO}_2$  تولیدی از صنایع ناشی از مصرف سوختهای فسیلی بعنوان متغیر وابسته در نظر گرفته شده است.

#### ANOVA<sup>a</sup>

Model		Sum of Squares	Df	Mean Square	F	Sig.
1	Regression	7810.279	1	7810.279	38.886	.000 <sup>b</sup>
	Residual	1606.791	8	200.849		
	Total	9417.070	9			

a. Dependent Variable:  $\text{CO}_2$

b. Predictors: (Constant),  $\text{CH}_4$

در جدول بالا چنانچه مشاهده می شود. مقدار آماره F محاسبه شده ۳۸٫۸ با درجه آزادی ۸ و ۹ از مقدار جدول ۲٫۹۲ بزرگتر است. بنابراین مقدار  $\text{CO}_2$  تولیدی ناشی از صنایع در پیش بینی میزان  $\text{CH}_4$  موثر بوده است. و میزان  $\text{CO}_2$  را می توان با استفاده از میزان  $\text{CH}_4$  تولیدی پیش بینی کرد.

برای تحلیل سوال شماره ۳ از آزمون One Sample T test استفاده شد. در این آزمون تلاش بر این است که ثابت شود میانگین نمونه ای که بدست آورده شده متعلق به جامعه خاصی که دارای میانگین خاصی می باشد. است یا خیر؟

#### One-Sample Test

Test Value = 12.800						
	t	Df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	95% Confidence Interval of the Difference	
					Lower	Upper
$\text{CO}_2$	.704	9	.499	7.20000	-15.9398	30.3398

بر اساس جدول بالا مشاهده می گردد. که مقدار آماره t بدست آمده برابر با ۰٫۷۰۴ از مقدار جدول بزرگتر بوده و بنابراین بین میانگین نمونه یا میانگین تولید  $\text{CO}_2$  در کشور ناشی از مصرف سوختهای فسیلی در صنایع و میانگین جهانی تفاوت معنی داری وجود داشته و میانگین کشور از میانگین جامعه ۷ واحد بیشتر است.

#### نتیجه گیری و پیشنهادات:

بر اساس نتایج بدست آمده از سوال شماره ۱ و ۲ همزمان با افزایش میزان تولید  $\text{CH}_4$  میزان تولید  $\text{CO}_2$  نیز افزایش یافته است. که این ناشی از منبع یکسان این دو آلاینده یعنی سوختهای فسیلی می باشد. اهمیت این امر از آنجا روشن می گردد که گاز  $\text{CO}_2$  منبع دو قسمت از سه قسمت گازهای گلخانه ای در جو زمین را شامل می شود [۶]. در پاسخ به جواب سوال شماره ۳ نیز اختلاف معنی دار بین میزان تولید  $\text{CO}_2$  در کشور و میانگین جهانی نشان دهنده مصرف بی رویه سوختهای فسیلی در کشور و عدم اثر



بخشی لازم در اقدامات کنترلی است. چنانچه این امر می‌تواند منجر به سهم گسترده ایران در تحقق پیش بینی IPCC مبنی بر افزایش دمای زمین به میزان ۲ تا ۵ درجه تا سال ۲۱۰۰ شود [۴]. لذا در این راستا بهره برداری از تکنولوژی‌هایی همچون CCS [۶]. و امکان سنجی بهره‌برداری از انرژی های پاک در صنایع از جمله استفاده از نفت خام سبز که به لحاظ شیمیایی همانند نفت خام بوده ولی از کربن خنثی برخوردار بوده غیر سمی و فاقد گوگرد است پیشنهاد می‌گردد [۱۱].

#### منابع:

- [1]. Chao Wang ,Baiqiao Zhang, Yongchao Lu, Zhiguo Shu, Yaqiu Lu, Hanyong Bao, Zhiyong Meng, Lei Chen 2018, Lithofacies distribution characteristics and its controlling factors of shale in Wufeng Formation-Member 1 of Longmaxi Formation in theJiaoshiba area
- [2]. Caterina Gargaria\*, Carlo Bibbianib, Fabio Fantozzia, Carlo Alberto Campiotti 2015, Environmental impact of Green roofing: the contribute of a green roof to the sustainable use of natural resources in a life cycle approach
- [۳]. ۳. اکبرزاده محمد ۱۳۹۱، متان و نقش آن در گرمایش زمین
- [۴]. ۴. سید محسن موسوی ، سامره فلاحتکار و منوچهر فرجزاده ۱۳۹۶، تغییرات غلظت گازهای گلخانه ای دی اکسید کربن و متان در ارتباط با متغیرهای محیطی در ایران.
- [۵]. ناجی میدانی علی اکبر، داودی آزاده ۱۳۹۴، تحلیل تجزی‌های شاخص انتشار ترکیبات کربن(دی اکسیدکربن و منوکسیدکربن) در بخش های حمل و نقل و زیربخش‌های آن در ایران طی سال‌های ۱۳۹۴-۱۳۹۰.
- [6]. Jacob M. Ngoya,\*, Nicola Wagnera, Luca Riboldib, Olav Bolland 2014, A CO<sub>2</sub> capture technology using multi-walled carbon nanotubes with polyaspartamide surfactant
- [7]. Meirong Sua,\*, Ying Zhenga, Xuemei Yina, Mingqi Zhanga, Xiuming Weia, Xin Changa, Yan Qinb 2016, Practice of low-carbon city in China: The status quo and Prospect
- [8]. Vinod Krishna Sethia\*, Savita Vyasb 2016, An Innovative Approach for Carbon Capture & Sequestration on a Thermal Power Plant through Conversion to Multi-Purpose Fuels – A Feasibility Study in Indian Context
- [9]. Oxana Soimua,2014, A SWOT Analysis of Bio-Energy Production in Republic of Moldova
- [10]. Xiaoming Zhang a, Wanzhong Shi a, b, \*, Gangyi Zhai c, Qinghai Xu a, Ren Wang a, Zhuang Xu a, Jian Wang a, Chao Wang a, Qi Yuan 2017, Characteristics and controlling factors of shale gas reservoir in the Fuling area, Sichuan Basin
- [11]. Tomas Kåberger 2018, Progress of renewable electricity replacing fossil fuels

[۱۲]. جواد ملکوتی خواه ۱۳۹۴، انرژی های پاک ( تکنولوژی ، اقتصاد و سیاست )، انتشارات دانشگاه تهران.

## بررسی تجربی و عددی تنش های پسماند ناشی از جوشکاری در لوله های فولادی زنگ نزن P91 , SUS304

نواب بهزادی مقدم<sup>۱\*</sup>، مهدی جلالی عزیزپور<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مکانیک، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

۲- استادیار، گروه مهندسی مکانیک، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: navabbehzadi@gmail.com

### چکیده:

تنش های پسماند در غیاب نیرو های خارجی در جسم حضور دارند و درحالت خود تعادلی هستند. بسیاری از روش های مورد استفاده در تولید، می توانند تنش پسماند در جسم بوجود آورند. تنش های پسماند از طریق جوشکاری، خستگی، خزش، سایش، خوردگی و غیره می توانند منجر به واماندگی در قطعه شوند. بنابراین برآورد آن ها از اهمیت خاصی برخوردار است. در این پژوهش، تنش پسماند ایجاد شده توسط فرآیند جوشکاری در لوله، با استفاده از روش المان محدود و تجربی در نمونه هایی از جنس فولاد های P91، با ابعاد مختلف اندازه گیری می شود. برای شبیه سازی شار حرارتی قوس از مدل دویضی گون گلداک استفاده می شود. این مدل نسبت به مدل های پیشین با واقعیت تطابق خوبی دارد. جوش الکتروود دستی به دلیل فراوانی در کاربرد انتخاب گردید. روی لوله های P91 به قطر ۲، ۱، ۳/۴ و لوله ی SUS304 به قطر ۴ اینچ، جوشکاری در جهت محیطی انجام می گیرد. سپس با روش سوراخ کاری مرکزی تنش های ایجاد شده در این قطعه برآورد می گردد. در انتها نتایج بدست آمده از راه تجربی با نتایج حاصل از حل عددی فرایند جوشکاری با هم مقایسه می شوند. نتایج نشان می دهد که تنش های محیطی در جوش و ناحیه ی اطراف آن کششی بوده و در فاصله کمی از این ناحیه به تنش های فشاری تغییر ماهیت می دهند. چنین توزیع تنشی منجر به پیدایش ترکها در لوله های جوشکاری شده می شود.

کلید واژه: جوش قوس الکتریکی، تنش پسماند، مدل منبع حرارتی گلداک، روش اجزای محدود، روش سوراخ کاری مرکزی.

## ۱- مقدمه

جوشکاری، اتصال دو ماده (معمولا فلزات)، از طریق آمیزش موضعی در اثر ترکیب مناسب دما، فشار و شرایط متالورژیکی است [۵]. همچنین جوشکاری می تواند بعنوان روشی جهت اضافه کردن (پوشش دادن) مواد جدید به قطعات، مورد استفاده قرار گیرد [۶]. از آنجا محدوده ترکیب فشار و دما می تواند از دمای بالا بدون فشار تا فشار زیاد بدون دما گسترده باشد، تنوع روش های جوشکاری بسیار زیاد است و فرآیندهای جوشکاری متعددی توسعه یافته اند که در صنایع تولیدی کاربرد زیادی دارند. بدون وجود این فرآیندها بخش عمده ای از فرآورده های فلزی باید شدیداً تغییر می یافتند یا با هزینه های بسیار گزاف تولید می شدند. برای ایجاد آمیزش بین دو فلز، باید ترکیب همزمان نزدیکی و فعالیت بین اتم های دو ماده، تا آنجا که بتوانند بلورهای مشترک فلزی تشکیل دهند، بوجود آید.

برای ایجاد اتصال مطلوب متالورژیکی باید:

- ۱) سطوح کاملاً صاف، مسطح یا ماشین کاری شده باشند.
- ۲) سطوح پاکیزه و عاری از لایه اکسیدی، گازهای جذب شده، گریس و آلودگی های دیگر باشند.
- ۳) فلزات بدون ناخالصی های داخلی باشند.
- ۴) دو فلز به شکل تک بلور یا ساختارهای بلورین یکسان و هم جهت باشند.

اما ایجاد چنین شرایطی حتی در شرایط آزمایشگاهی نیز بسیار دشوار، و در تولیدات معمولی واقعا غیرممکن است، در نتیجه، روش های اتصال مختلف برای غلبه یا جبران این نقیصه طراحی شده اند. ناصافی سطح را می توان با فشار دادن دو سطح بر یکدیگر و ایجاد سیلان مومسان در برجستگی ها و در نتیجه ایجاد تماس نزدیک تر بین دو قطعه کار، یا با ذوب کردن دو سطح و درهم جوشی از بین برد. در جوشکاری حالت جامد می توان پیش از جوشکاری لایه های آلوده کننده را با تمیز کردن به روش های مکانیکی یا شیمیایی و یا با ایجاد سیلان کافی در فلز در سطح مشترک و خارج ساختن آن از محل جوشکاری از میان برداشت. در جوش کاری ذوبی با استفاده از عوامل گدازآور مواد آلاینده را از فلز ذوب شده جدا می کنند. اگر جوش کاری در خلاء صورت گیرد (چه بصورت ذوبی و چه در حالت جامد)، جدا کردن لایه های مواد خارجی بسیار آسان تر است و آمیزش دو فلز بسادگی انجام می شود. در شرایط خارج از جو، این واقعیت می تواند موجب جوش خوردن ناخواسته دو قطعه جفت شونده حتی در اثر بارهای بسیار مختصر گردد [۵].

بطور خلاصه برای بدست آوردن یک جوش مطلوب بهتر است این شرایط ایجاد شوند [۵]:

- ۱) منبع گرما و یا فشار مناسب
- ۲) راهی برای تمیز کردن یا محافظت فلز
- ۳) پرهیز از اثرات متالورژیکی مضر یا خنثی سازی آنها

در این فصل تنش های پسماند و تأثیر آن بر روی پیوستگی مواد ارائه خواهد شد. در ادامه در مورد تنش های پسماند و مباحث تئوری آن برای تخمین تنش پسماند در جوش به طور مفصل بحث خواهد شد. سپس روش های جوشکاری معرفی و در مورد آن ها به اختصار توضیحاتی داده می شود. در انتهای فصل به تشریح برخی از این مدل ها پرداخته می شود.

## ۲- اهمیت برآورد تنش پسماند

تنش های پسماند، به حوزه های تنشی گفته می شود که در غیاب نیروهای خارجی در جسم وجود دارند و طبیعتاً این تنش ها باید معادلات تعادل را ارضا کنند. تنش های پسماند اغلب می توانند ناپایداری ابعادی بوجود آورند، بطور مثال اعوجاج بعد از عملیات حرارتی یا ماشین کاری یک قطعه از این نمونه ها هستند [۱]. به طور کلی، کلیه فرایندهای ساخت می توانند منجر به تولید تنش پسماند در قطعات گردند. تنش های پسماند می توانند از طریق خستگی، خزش، سایش، خوردگی و ... به واماندگی در قطعه منجر شوند [۲]، به عنوان مثال فرایند ریخته گری به دلیل خنک کاری ناهمگن، تنش پسماند در قطعات تولیدی ایجاد می کند. در سال ۱۹۶۷ میلادی در ویرجینیای غربی پل معلق سیلور فرو می ریزد. اتصالات پل از تیرهای ریخته گری بود و مهندسین معتقد بودند که سطح بالای تنش پسماند در آنها باعث تسریع رشد ترک شده که با رسیدن ترک به طول بحرانی، باعث ریختن پل در کمتر از یک دقیقه شده بود [۳].



شکل ۱: تصویر پل ریخته شدهی Silver [۳]

بنابراین اندازه گیری این تنش ها از اهمیت زیادی برخوردار است و طراحی قطعات حساس بدون در نظر گرفتن تنش پسماند می تواند منجر به بروز خسارت های مالی و جانی شود.

در یک تقسیم بندی کلی، روش های اندازه گیری تنش پسماند را می توان به دو گروه روش های مخرب و غیر مخرب تفکیک کرد. روش های مخرب اغلب شامل روش های مکانیکی می شود و روش های غیر مخرب معمولاً روش های پراشی را در بر می گیرد. روش های مکانیکی اغلب بر پایه حذف قسمتی از ماده و اندازه گیری تغییر شکل های بوجود آمده، استوار هستند. تنش پسماند جوشی نتیجه ی کرنش های حرارتی غیرخطی ناشی از بار دمایی گذرای فرآیند جوشکاری است. در واقع چنانچه این کرنش ها از حد الاستیک فراتر روند (وارد منطقه پلاستیک شوند) باعث کرنش های پسماند و در نتیجه تنش های پسماند می شوند. بزرگی و توزیع تنش های پسماند جوش بستگی به عواملی چون جنس و هندسه قطعه، شکل اتصال، نوع فرآیند جوشکاری و پارامترهای آن، تغییرات فازی صورت گرفته حین جوشکاری و درجه مهار یا درگیری قطعه دارد. از عوامل مؤثر در این زمینه تغییرات فازی صورت گرفته در فلز پایه و منطقه ی مؤثر از حرارت در حین خنک شدن جوش می باشد. در مقاطع نازک این تنش ها عمدتاً دو بعدی (در امتداد طول و عرض جوش) و مؤلفه ی تنش در جهت ضخامت ناچیز است؛ ولی در مقاطع ضخیم، این تنش ها سه بعدی اند و توزیع پیچیده ای به همراه دارند [۴].

تنش های پسماند کششی بزرگ، خطر ایجاد ترک، شکست ترد، خوردگی تنش و خستگی را در سازه های جوشی افزایش می دهد در این موارد تنش های پسماند فشاری اهمیت چندانی ندارد ولی باعث کاهش مقاومت کمانشی می شود.

### ۳- بیان مساله و هدف پژوهش

اگرچه به زعم برخی از صاحب نظران، تنظیم دستورالعمل جوش کاری و گواهی کیفیت جوش کاری و به زعم برخی دیگر ایجاد مراکز معتبر برای آموزش و تایید مهندسين، سرپرستان و تجهیزات جوش کاری مطابق استانداردهای فنی از بهترین روش های است که می تواند یک جوش استاندارد و قابل قبول را باعث شود، ولی در هر حال فرآیند جوش کاری مشکلات ناگزیری را بدنبال دارد که حتی در حال حاضر نیز صنایع کشورهای صنعتی دنیا، با آن مواجه اند و محور اصلی پیشرفت این کشورها یعنی دانشگاه ها و مراکز علمی-تحقیقاتی که مکمل و پشتیبان صنایع نیز هستند در ارتباطی تنگاتنگ به این مشکلات می پردازند. از جمله این مشکلات، تحلیل و پیش بینی تنش پسماند ناشی از فرآیند جوش کاری است. حال آن که در کشورمان تحلیل تنش های پسماند جوش، مشکلی صنعتی است. نظری گذرا بر کتب و مقالات جدید و معتبر علمی-صنعتی در این زمینه، گواهی بر صدق این مدعاست.

مشکل اصلی که محققین در سال های اخیر با آن مواجه بوده اند، توانایی پرداختن به جوش با روش المان محدود و پیش بینی شکل نهایی قطعه جوش کاری شده، با داشتن ابعاد اولیه می باشد. تصحیح ابعاد اینگونه قطعات بوسیله ی ماشین کاری نه تنها وضعیت را بهبود نمی بخشد بلکه برداشت بخشی از قطعه ممکن است موجب بهم خوردن بیشتر تعادل داخلی تنش شده و در نهایت پیچش بیشتری را در قطعه کار باعث شود.

با داشتن اطلاع قبلی از تنش های پسماند و انحراف جوش به کمک مدل عددی، یک طراح می تواند در مورد نحوه و ترتیب جوش کاری یا عملیات تنش زدایی بعد از جوش کاری برای بدست آوردن شکل مطلوب و مقاومت بهینه ی محصول نهایی تصمیم بگیرد. همچنین با توجه به اینکه تنش های پسماند در تعیین عملکرد سازه های جوشکاری شده نقش اساسی دارند، اندازه گیری تنش پسماند مسئله ای بسیار مهم است که به وسیله آن می توان میزان مقاومت و عمر قطعات مهندسی را تخمین زد. در صنعت نفت و گاز برای انتقال مواد از لوله های با اقطار مختلف استفاده می گردد که از جوش های چند پاسه برای اتصال آن ها به یکدیگر استفاده می شود. بنابراین اطلاع دقیق از تنش ایجاد شده ناشی از فرآیند جوش کاری برای تخمین عمر کاری لوله و پارامترهای جوش و ابعاد لوله ضروری است. برای این منظور از شبیه سازی اجزا محدود که یکی از موثرترین روش های تعیین تنش های پسماند حاصل از فرایند جوشکاری است، استفاده می شود. جای ذکر دارد نتایج این تحقیق را می توان برای قطعاتی با اشکال هندسی متفاوت تعمیم داد.

موضوع و هدف این تحقیق ارائه ی یک روش برای تحلیل و پیش بینی عددی حوزه های انتقال حرارت گذرا و تنش پسماند حاصل از فرآیند جوشکاری است و نمونه هایی که مطابق این اسلوب کلی تحلیل می شوند لوله هایی با جوش چند پاسه است که تعیین توزیع دمای گذرا و تنش پسماند در طول ضخامت (جهت شعاعی) مورد نظر بوده است.

#### ۴- مقایسه نتایج آزمایش های تجربی و محاسبات المان محدود

به دلیل خطاهای ذاتی و محاسباتی در روش سوراخ کاری مرکزی و همچنین خطاهای روش المان محدود، نمی توان مقدار دقیق تنش پسماند در قطعه را پیش بینی نمود و تنها می توان تخمین قابل قبولی از تنش موجود در قطعه را بدست آورد. در این قسمت به بررسی و مقایسه نتایج بدست آمده پرداخته خواهد شد.

قابل ذکر است که با توجه به کرنش های بدست آمده و استفاده از معادلات (۱-۵) تا (۳-۵) و ضرایب کالیبراسیون روش سوراخ کاری مرکزی که در استاندارد ASTM-E837-92 مشخص شده است، تنش پسماند در عمق محاسبه می شود.

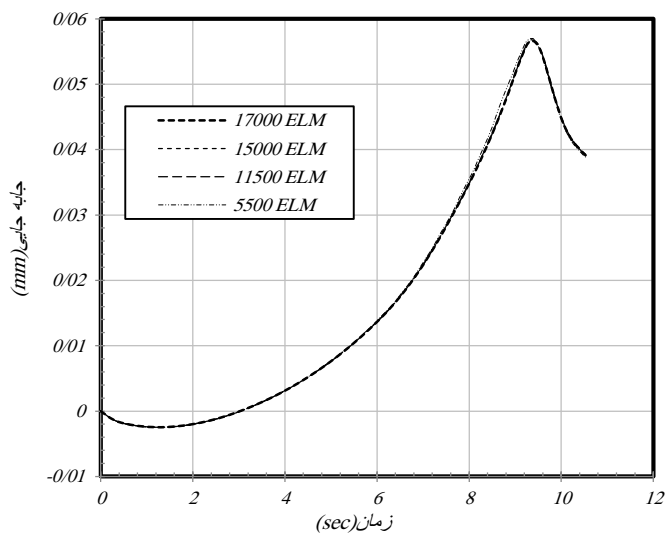
$$\sigma_{min} \cdot \sigma_{max} = \frac{\epsilon_3 + \epsilon_1}{4\bar{A}} \pm \frac{\sqrt{(\epsilon_3 - \epsilon_1)^2 + (\epsilon_3 + \epsilon_1 - 2\epsilon_2)^2}}{4\bar{B}} \quad (1)$$

$$\bar{A} = -\frac{1+\nu}{2E} \times \bar{a} \quad (2)$$

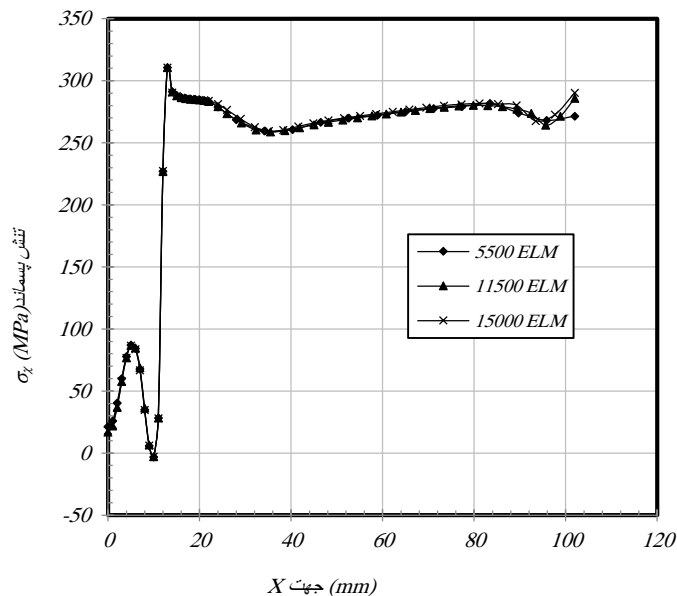
$$\bar{B} = -\frac{1}{2E} \times \bar{b} \quad (3)$$

## ۵- بررسی همگرایی

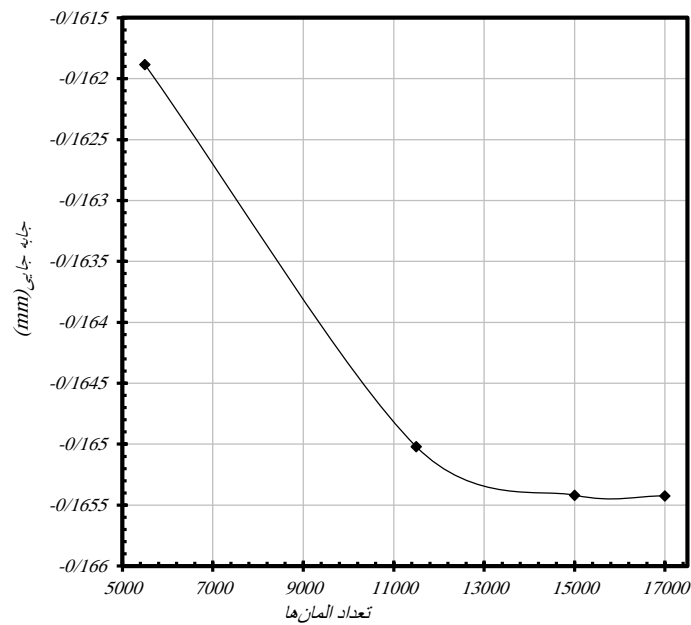
در شکل ۲ نتیجه تحلیل همگرایی برای نمونه آورده شده است. این شکل، تحلیل المان را با استفاده از مقایسه‌ی جابه‌جایی در جهت X یک نقطه‌ی به خصوص در سه مدل ۱۵۰۰۰، ۱۱۵۰۰ و ۵۵۰۰، نشان می‌دهد. شکل ۳ تنش پسماند بوجود آمده ناشی از فرایند جوش را در مدل‌هایی با همین تعداد المان‌ها را نشان می‌دهد. مطابق با این نمودار تنش پسماند ایجاد شده به ازای مدل‌ها به نتایجی یکسان منجر می‌شود.



شکل ۲: تحلیل المان. جابه‌جایی یک گره در جهت X در مدلی با تعداد المان‌های ۱۵۰۰۰ و ۱۱۵۰۰، ۵۵۰۰



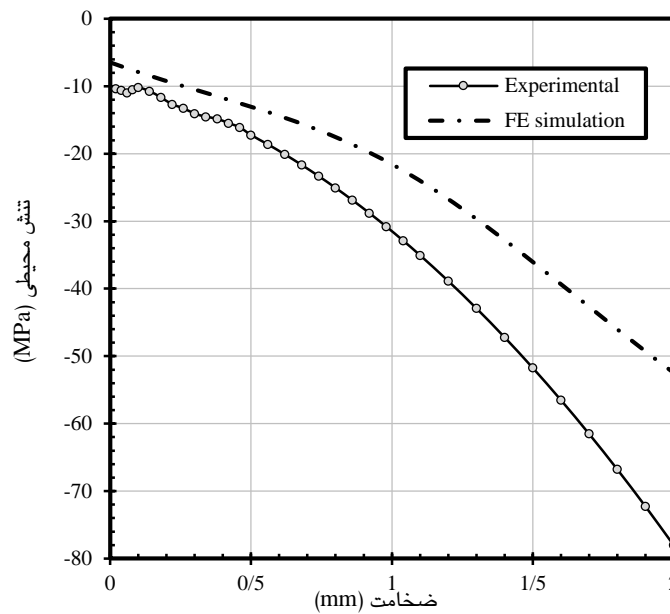
شکل ۳: تنش پسماند یک گره در جهت X در مدلی با تعداد المان‌های ۱۵۰۰۰ و ۱۱۵۰۰، ۵۵۰۰



شکل ۴: همگرایی تحلیل المان در شبیه سازی فرآیند جوشکاری

#### ۶- لوله ۲ اینچ P91

اولین نمونه مورد آزمایش انجام شده برای این پایان نامه، نمونه لوله ۲ اینچ بود. در شکل ۵ تنش های بدست آمده از روش المان محدود و آزمایش تجربی مقایسه شده است.

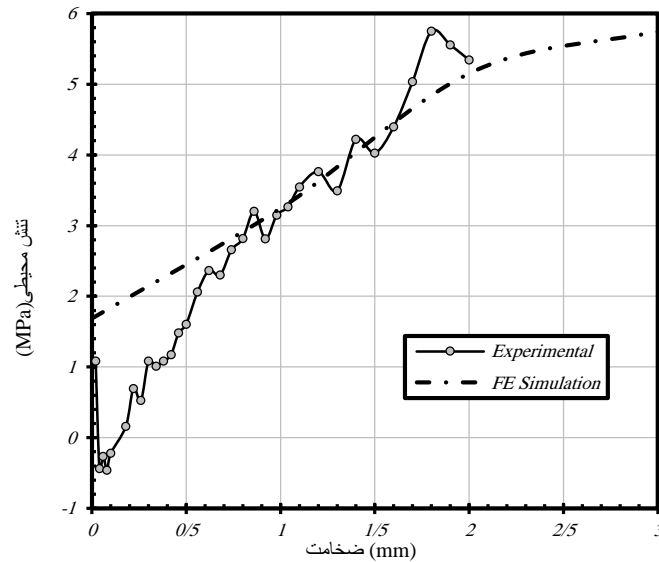


شکل ۵: لوله ۲ اینچ، تنش بدست آمده از آزمایش تجربی و شبیه سازی



### ۷- لوله ۱ اینچ P91

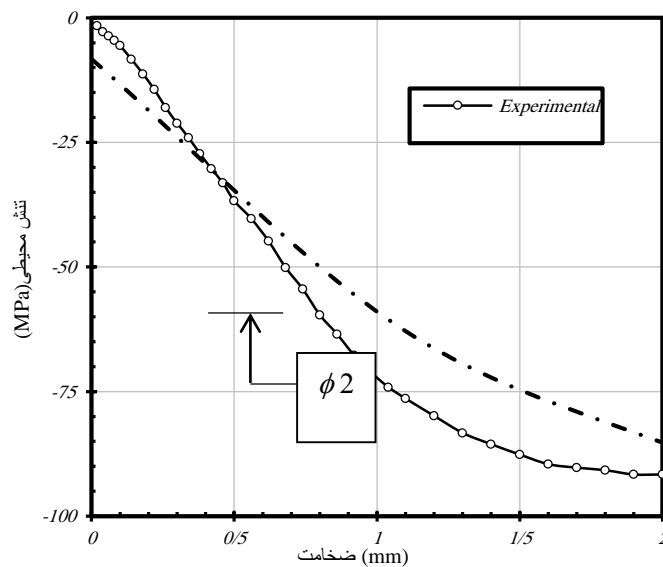
نمونه‌ی بعدی مورد آزمایش در این پایان‌نامه، نمونه لوله ۱ اینچ است. در شکل ۶ تنش‌های بدست آمده از روش المان محدود و آزمایش تجربی مقایسه شده است.



شکل ۶: لوله ۱ اینچ، تنش بدست آمده از آزمایش تجربی و شبیه‌سازی

### ۸- لوله ۳/۴ اینچ P91

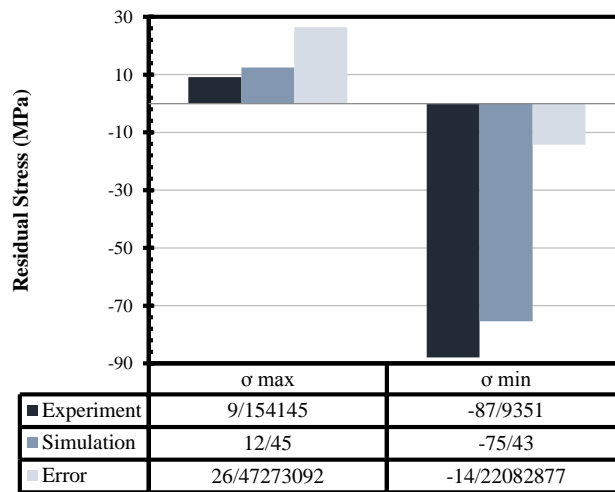
نمونه‌ی آخر از لوله‌های P91 تحت آزمایش در این پایان‌نامه، نمونه لوله ۳/۴ اینچ است. در شکل ۷ تنش‌های بدست آمده از روش المان محدود و آزمایش تجربی مقایسه شده است.



شکل ۷: لوله ۳/۴ اینچ، تنش بدست آمده از آزمایش تجربی و شبیه‌سازی

## ۹- لوله ۴ اینچ SUS304

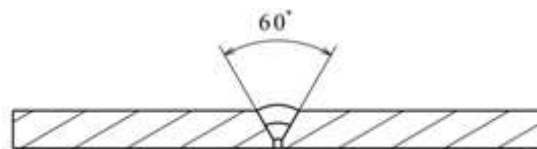
آخرین نمونه تجربی که با شبیه‌یازی مقایسه گشته است، لوله SUS304 به قطر ۴ اینچ است. در شکل ۸ تنش‌های بدست آمده از روش المان محدود و آزمایش تجربی مقایسه شده است.



شکل ۸: لوله ۴ اینچ، تنش بدست آمده از آزمایش تجربی و شبیه‌سازی

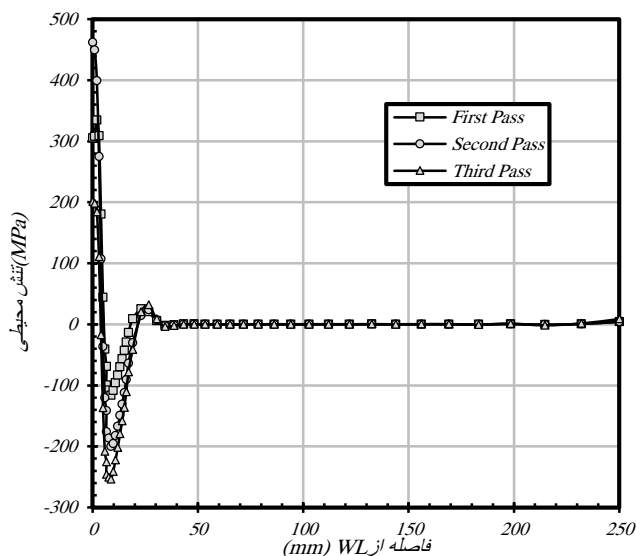
## ۱۰- بررسی تغییرات تنش حاصل از پاس‌های جوشکاری

انتظار می‌رود، تنش‌های پسماند ناشی از فرآیند جوشکاری در پاس‌های مختلف دست‌خوش تغییر گردد. در این قسمت با استفاده از شبیه‌سازی عددی به بررسی این تغییرات پرداخته می‌شود. بدین منظور روی لوله‌ای با قطر داخلی، ضخامت و طول، به ترتیب برابر با ۲، ۱/۴ و ۲۰ اینچ که در شکل ۹ نشان داده شده است، سه پاس جوش شبیه‌سازی می‌گردد. نتایج شبیه‌سازی در شکل ۱۰ آورده است. این اشکال تنش‌های محیطی و محوری در سطح داخلی لوله را نشان می‌دهد.



شکل ۹: هندسه و ابعاد لوله قبل از جوشکاری

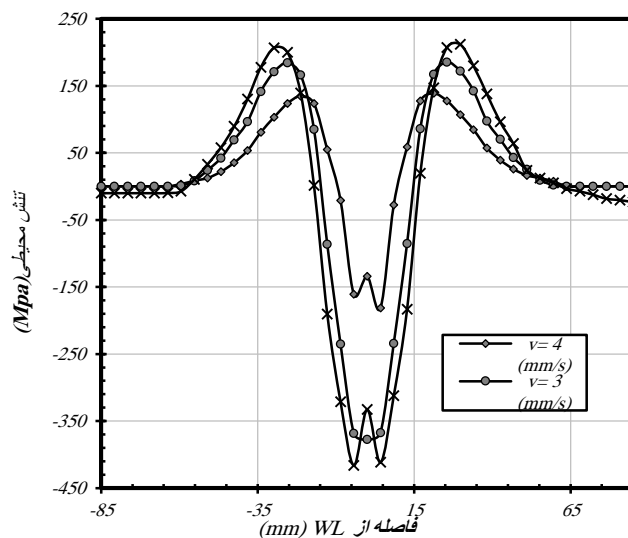
همان‌گونه که مشخص است حجم پاس‌ها به ترتیب افزایش و بنابراین انرژی ورودی که تابعی از حجم جوش می‌باشد، افزایش می‌یابد و می‌توان نتیجه گرفت سطح تنش‌های پسماند القایی افزایش خواهد یافت.



شکل ۱۰: تغییرات تنش های محیطی در سطح داخلی لوله در راستای طول لوله با افزایش تعداد پاس

#### ۱۱- بررسی اثر سرعت خطی جوشکاری روی سطح تنش پسماند

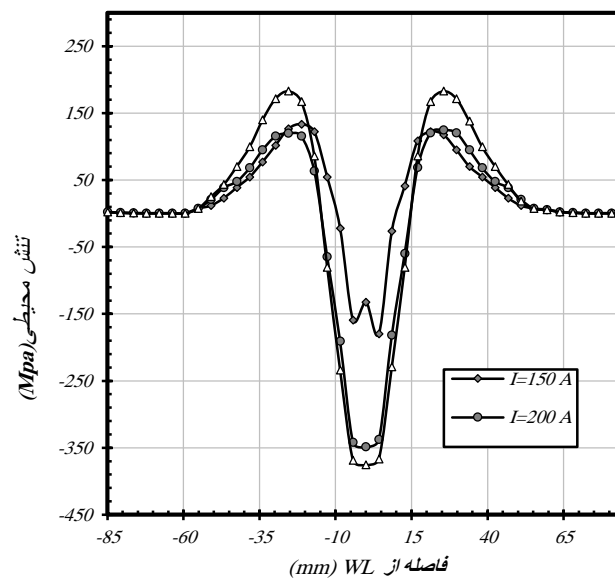
میدان های تنش پسماند محوری برای سرعت های خطی جوش برابر با ۲، ۳ و ۴ (mm/s)، که در شبیه سازی ها به کار رفته شده اند، در شکل ۱۱ نشان داده شده است. بیشینه ی تنش های کششی در کمترین سرعت خطی جوش؛ یعنی ۲ (mm/s)، در سطح خارجی لوله مشاهده می شود. به طور مشابه کمینه ی تنش کششی در بیشترین سرعت خطی جوش؛ یعنی ۴ (mm/s)، در سطح خارجی لوله مشاهده می شود. سرعت جوش کمتر باعث افزایش گرمای ورودی در واحد حجم می شود که منطقی ذوب و متاثر از حرارت بزرگتری را باعث می شود. بنابراین سطح تنش های پسماند القایی افزایش می یابد.



شکل ۱۱: تغییرات تنش محوری با تغییر سرعت خطی

## ۱۲- بررسی اثر تغییرات جریان روی سطح تنش پسماند

شکل ۱۲ تنش‌های محوری در سطح خارجی لوله را برای سه جریان مختلف ۱۵۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ آمپر، با ثابت نگه داشتن دیگر متغیرها، نشان می‌دهد. افزایش آمپراژ باعث افزایش گرمای ورودی کلی در واحد حجم می‌شود. اثرات گرمای ورودی کلی در واحد حجم به طور مستقیم بر توزیع دما و در نتیجه نمودار تنش پسماند در سازه‌ی جوشکاری شده، اثر می‌گذارد، اگر سرعت خطی جوشکاری و دیگر متغیرها ثابت نگه داشته شده باشند.



شکل ۱۲: تنش‌های محوری پسماند در سطح خارجی لوله در مقطع ۱۵۰ درجه از محل آغاز جوش برای جریان‌های مختلف جوشکاری

## ۱۳- بررسی علل انحراف نتایج تجربی و المان محدود

الف - در مورد روش سوراخ‌کاری مرکزی دو فرض اساسی وجود دارد:

(۱) در هنگام سوراخ‌کاری پلاستیسیته اتفاق نیفتد.

(۲) گرادیان تنش در راستای سوراخ یکنواخت باشد.

طبیعی است که اگر هر یک از این دو شرط در هنگام اندازه‌گیری نقض شود، می‌تواند اندازه‌گیری را با خطا همراه سازد. که در

اینجا درصدی از انحراف به دلیل ایجاد پلاستیسیته همراه با تمرکز تنش ناشی از سوراخ‌کاری است.

ب - مقدار کم کرنش آزاد شده در گام‌های ابتدایی به خصوص در گام اول باعث بوجود آمدن خطا در محاسبه‌ی می‌شود.

پ - برای میدان‌های تنشی یکنواخت که حداکثر تنش محبوس در قطعه کمتر از تنش تسلیم آن قطعه است، روش سوراخ‌کاری مرکزی بهترین نتایج را می‌دهد. از این روست که با افزایش غیریکنواخت تنش پسماند انحراف نتایج چشم‌گیرتر می‌گردد.

ت - خطاهای ذاتی روش المان محدود و محاسبات آن نیز باعث انحراف دو نتیجه از یکدیگر می‌گردد.

#### ۱۴- تنش‌ها و جابجایی القایی و مقاومت جوش

- ۱) مقاومت جوش با کاهش تنش‌های پسماند و جابجایی‌ها افزایش و با افزایش تنش‌های پسماند و جابجایی‌ها کاهش می‌یابد.
- ۲) مقاومت جوش با مقادیر کم جریان و ولتاژ جوش و مقادیر زیاد در سرعت جوش مطابق با ضخامت ماده افزایش می‌یابد.
- ۳) تنش‌های پسماند و جابجایی‌ها با مقادیر کم جریان و ولتاژ جوش و مقادیر بالای سرعت جوشکاری مطابق با ضخامت ماده کاهش و با مقادیر زیاد جریان و ولتاژ جوش و مقادیر کم سرعت جوشکاری مطابق با ضخامت ماده افزایش می‌یابد.
- ۴) از مقایسه‌ی پاسخ‌ها (تنش‌های پسماند و جابجایی‌ها)، نتایج نشان می‌دهند که نمونه‌های با جابجایی کمتر تنش‌های پسماند کمتری و بالعکس دارند.
- ۵) در جوش‌های محیطی، تنش‌های پسماند بزرگ محوری کششی و فشاری و تغییر شکل‌های شعاعی مشاهده می‌شود. در حالیکه، در فواصل دور از خط جوش، تنش‌های پسماند بزرگ محوری کششی و فشاری به ترتیب روی صفحات درونی و بیرونی دیده می‌شوند.
- ۶) در جوش‌های دایروی نزدیک خط جوش، بیشینه جابجایی محوری و شعاعی دیده می‌شود. در حالیکه، انقباض محوری به طور پیوسته با دور شدن از خط جوش تا حداقل مقدار و یا صفر کاهش می‌یابد. به طور مشابه در جوشکاری خطی، تغییر شکل بیشینه در امتداد خط جوش حول مرکز طولی صفحه و تا مقدار کمینه تا انتهای صفحات در دو جهت طولی و محوری کاهش می‌یابد.

#### ۱۵- اثر پارامترهای فرآیند جوش کاری

- ۱) گرمای ورودی در واحد حجم در سازه‌های جوشکاری شده متغیر اصلی نفوذ برای وقوع و کنترل سطوح تنش پسماند و جابجایی‌ها می‌باشد. افزایش در مقدار این پارامتر به طور مستقیم سطوح تنش پسماند و جابجایی‌ها را افزایش و مقاومت جوش را کاهش می‌دهد.
- ۲) در مطالعه‌ی پارامتری، جریان جوش با دامنه‌ی پارامتریک زیاد مؤثرترین متغیر نسبت به ضخامت دیواره‌ی لوله در کنار دیگر متغیرها می‌باشد.
- ۳) به طور کلی، ضخامت دیواره‌ی لوله اثرات منفی در بزرگی میادین جابجایی و تنش پسماند دارد. دیواره‌های ضخیم شده کاهش جابجایی و تنش پسماند را نتیجه می‌دهد.

(۴) یکی از مهمترین متغیرها که بطور مستقیم روی نفوذ و حوضچه‌ی جوش بوسیله‌ی تاثیر گرفتن از سرعت جوش، اثر می‌گذارد، آمپراژ جوش می‌باشد. اگر آمپراژ در سرعت داده شده بسیار زیاد باشد، عمق مذاب و یا نفوذ بسیار چشمگیر است.

(۵) لتاژ چوشکاری پارامتری است که به طور مستقیم روی عرض جوش اثر می‌گذارد. همچنین این پارامتر روی زیرساختار و حتی روی موفقیت و واماندگی کاری سازه اثر می‌گذارد. افزایش در ولتاژ قوس باعث یک قوس بلندتر و متقابلاً عریض‌تر و در نتیجه خط جوش پهن‌تر با عمق کم را نتیجه می‌دهد.

### ۱۶- نتیجه‌گیری

برخی نتایج مهم عبارتند از:

- (۱) با توجه به محدودیت‌های روش‌های تجربی اندازه‌گیری تنش‌های پسماند، روش المان محدود برای تحلیل تنش پسماند جوش بسیار کارا و مؤثر است.
- (۲) بدل حرارتی قوس الکتریکی اثر بسزایی در نتایج تحلیل المان محدود دارد. بنابراین هرچه این مدل به واقعیت نزدیک‌تر باشد نتایج قابل قبولتری حاصل می‌گردد. برای این منظور از مدل دوبیضی گون گلداک استفاده شد.
- (۳) با استفاده از روش تحلیلی نیز می‌توان هندسه‌ی جوش را پیش‌بینی نمود که در این تحقیق به تفصیل به آن پرداخته شده است. این روش قدمی رو به جلو برای نزدیک شدن به مدل واقعی حوضچه جوش می‌باشد.
- (۴) مدلسازی حل حرارتی و سازه‌ای از یکدیگر، هزینه و زمان محاسبات را تا حد زیادی کاهش می‌دهد.
- (۵) فرض حالت تنش صفحه‌ای برای صفحات نازک استفاده می‌شود و استفاده از آن در اینجا مناسب نیست و از فرض کرنش صفحه‌ای استفاده شده است.
- (۶) مقدار تنش پسماند فشاری قابل توجه است ولی در گسترش ترک اهمیتی ندارد.
- (۷) ماکزیمم مقدار تنش در طول ضخامت در نزدیکی سطح وجود دارد.
- (۸) از روش المان محدود می‌توان برای پیش‌بینی تنش پسماند جوش استفاده کرد که این نکته در طراحی قطعه و انتخاب روش جوشکاری و پارامترهای آن حائز اهمیت است.
- (۹) با عنایت به اینکه روش‌های تجربی اندازه‌گیری تنش پسماند ملزم به صرف هزینه و زمان زیادی است و اکثر قریب به اتفاق این روش‌ها استاندارد نشده‌اند و از طرفی در کشور ما این محدودیت‌ها دو چندتن است اهمیت و امتیاز روش المان محدود بعنوان یک ابزار قوی و مؤثر در این زمینه بیش از پیش روشن می‌شود.

## منابع

- [1]. Cheng, W., and Finnie, I. 2007. Residual stress measurement and the slitting method. Springer science. Vol. 14, pp. 209-220.
- [2]. Prime, M.B., 1999. Residual stress measurement by successive extension of a slot crack compliance method. Applied mechanics reviews, Vol. 52(2), pp.75-96.
- [3]. Petroski, H., 2012. To Forgive Design: Understanding failure. Harvard university press. pp. 174.
- [۴]. ستاری فر، ایرج، ۱۳۷۷. تنش های پسماند جوشی و اثر آن ها بر استحکام سازه های تحت بار. مجموعه مقاله های کنفرانس مهندسی ساخت و تولید، دانشگاه صنعتی امیرکبیر.
- [۵]. دگارمو، ارنست پل ترجمه: حائریان، علی و مرتضوی، یحیی، ۱۳۷۳. مواد فرآیندهای تولید جلد ۴. آستان قدس رضوی دانشگاه امام رضا (ع).
- [۶]. ستاری فر، ایرج، پاییز ۱۳۷۶. مبانی تکنولوژی جوشکاری. (کتابچه درسی)، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مکانیک.
- [7]. Rykalin R.R. 1974. Energy sources for welding, Welding in the World. Vol. 12, No. 9/10, pp. 227-248.
- [8]. Okerblom, N.O. 1958, The calculations of deformations of welded metal structures. London, Her Majesty's Stationary Office.
- [9]. Vinokurov, V. A. 1977. Welding stresses and distortion, The British Library Board.
- [10]. Hibbitt H.D., Marcal P.V. 1973. A numerical thermo-mechanical model for the welding and subsequent loading of a fabricated structure, Company and Structure, Vol. 3, pp. 1145-1174.
- [11]. Friedman, E. 1978. Analysis of weld puddle distortion, Welding J Research Suppl. pp. 161-166.
- [12]. Westby O. 1968. Temperature distribution in the workpiece by welding. Department of Metallurgy and Metals Working, The Technical University, Trondheim Norway.
- [13]. Masubushi, K. 1980. Analysis of welded structures, Pergamon Press. , and fracture mechanics applications in failure studies. Materials Characterization, Vol 33.

- [14]. Andersson B.A.B. 1978. Thermal stresses in submerged-arc welded joint considering phase transformation. *Journal of Engineering Materials and Technology*, Trans. ASME, Vol. 100, pp. 356-362.
- [15]. Marcal P. 1974. *Weld problems, structural mechanics programs*. Charlottesville, University Press, pp. 191-206.
- [16]. Chihoski R. A. 1972, Understanding weld cracking in Aluminum sheet, *Welding Journal*, Vol. 25, pp. 24-30. Michaleris, P., 1996, Residual stress distributions for multi-pass welds in pressure vessel and piping components, In *Proceedings of the ASME Pressure Vessels and Piping Conference*, Montreal, Canada, Vol. 327, pp. 17-27.
- [17]. Qingren, X., Yaorong, F. and Chunyong, H., 2002, The measurement and control of residual stress in spiral sub-merged arc welded pipe, forth *International pipeline conference*, Alberta, Canada, pp. 615-622.
- [18]. Brickstad, B. and Josefson, B.L., 1998. A parametric study of residual stresses in multi-pass butt-welded stainless steel pipes, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Vol. 75, pp. 11-25.
- [19]. Yajiang, L., Juan, W., Maoai, C. and Xiaoqin, S., 2004, finite element analysis of residual stress in the welded zone of a high strength steel, *Bulletin of Materials Science*, Vol. 27(2), pp. 127-132.
- [20]. Kermanpur, A., Shamanian, M. and Esfahani Yeganeh, V., 2008, three-dimensional thermal simulation and experimental investigation of gtaw circumferentially butt-welded incoloy 800 pipes, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 99, pp. 295-303.
- [21]. Sattari-Far, I. and Javadi, Y., 2008, influences of welding sequence on welding distortion in pipes, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Vol. 85, pp. 265-274. Dean D., Shoichi K., 2010, FEM prediction of welding residual stresses in a sus304 girth-welded pipe with emphasis on stress distribution near weld start/end location, *Computational Materials Science*, vol. 50, pp. 612-621.
- [22]. Cronvall, O., 2010, Simulated behaviour of welding residual stresses in npp primary circuit components subject to cyclic loading, *State Nuclear Waste Management Fund*.
- [23]. Forouzan, M.R., Mirfalah Nasiri S.M., Mokhtari, A., Heidari, A., Golestaneh, S.J., 2011, Residual stress prediction in submerged arc welded spiral pipes, vol. 33, pp. 384-394.



- [24]. Dean D., Shoichi K., Kazuo O., Nobuyoshi Y., Koichi Sa., 2011, Predicting welding residual stresses in a dissimilar metal girth welded pipe using 3D finite element model with a simplified heat source, Nuclear Engineering and Design, vol. 241, pp. 46–54.
- [25]. Dragi S., Mato P., 2011, Determination of residual stresses in welded pipes using a simplified heat source, Scientific Technical Review, vol. 61, No. 1, pp. 12-16.
- [26]. Purmohamad, H., Kermanpur, A., Shamanian, M., 2010, Numerical simulation and experimental investigation of temperature distribution in the circumferentially butt GTAW of Incoloy 800H pipes, International Journal of Pressure Vessels and Piping, vol. 87, no. 1, pp. 424-432.
- [27]. Abid, M., Qarni, M.J., 2010, Numerical investigation of residual stresses and distortions due to multi-pass welding in a pipe-flange joint, Journal of Process Mechanical Engineering, vol. 224, no. 253, pp. 253-267.
- [28]. Shugen X., Weiqiang W., 2012, Numerical investigation on weld residual stresses in tube to tube sheet joint of a heat exchanger, International Journal of Pressure Vessels and Piping, vol. 10, pp. 1-8.
- [29]. KAWAGUCHI A., ITOH, S., 2011, Large-scale computation of welding residual stress," NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY, vol. 2, pp. 613-619.
- [۳۰]. محمد مشایخی و هادی هدایتی، ۱۳۹۰، بررسی تأثیر ترتیب جوش کاری و فرایند هیدروتست بر تنش های پسماند جوشی در لوله های فولادی زنگ نزن ۳۰۴، نشریه علوم کاربردی و محاسباتی در مکانیک، جلد دوم، صفحه ۱۷-۳۴.
- [۳۱]. زمانی، علیرضا، خیراندیش شهرام، ۱۳۷۹، بهینه سازی شرایط جوش کاری و عملیات حرارتی فولاد AISI 4130، مجموعه مقاله های چهارمین کنگره ی سالانه ی انجمن مهندسين متالورژی ایران، دانشگاه تهران.
- [۳۲]. کوكبي، اميرحسين، ادب آوازه، عبدالوهاب و فرهنگ، پرويز، ۱۳۷۸، فرهنگ اصطلاحات جوشکاری، مهندسی جوش شماره های ۴ و ۵.
- [۳۳]. کوكبي، اميرحسين، ۱۳۶۳. جوشکاری فولادها. جامعه ریخته گران ایران.
- [34]. Radaj, D., 1992, Heat effects of welding, springer, ISBN: 0387548203.
- [35]. Masubuchi, K., Analysis of welded structures, Pergamon Press Ltd., 1980, ISBN: 0080227147.

- [36]. Radaj, D., 2002, Eigenspannungen und verzug beim schweiben, Rechen-und Mebverfahren, DVS-Verlag, ISBN: 387155945.
- [37]. Dilthey, U., Schweisstechnische fertigungsverfahren, Bd. 2, Verhalten der Werkstoffe beim Schweißen, VDI-Verlag, 1995, ISBN: 3184013995.
- [38]. Rappe, H.A., 1974, Betrachtungen zu schweibeigenspannungen, Schweißen und Schneiden, Vol. 26(2), pp. 45-50.
- [39]. Metals Handbook, 1989. Welding, Brazing and Soldering, American Society for Metals, Vol.6.
- [40]. Pilipenko, A., 2001, Computer simulation of residual stress and distortion of thick plates in multi-electrode submerged arc welding, Their mitigation techniques, PhD Thesis, NTNU Trondheim,
- [41]. ASME Handbook, 1997. ASME International, Vol.6..
- [42]. Ador Welding Limited. 2005. Modern arc welding technology. Oxford & IBH Publishing Co. Pvt. Ltd., Pp. 187-261.
- [43]. Rosenthal, D., 1946, the theory of moving sources of heat and its application to metal treatments. Trans ASME, Vol. 68, pp 849-865.
- [44]. Myers P.O., Uyehara O.A. and Borman G.L. 1967. Fundamentals of heat flow in welding, Welding Research Council Bulletin, New York No. 123.
- [45]. Pavelic V., Tanbakuchi R., Uyehara O., and Myers, A., 1969. Experimental and computed temperature histories in gas tungsten arc welding of thin plates, Welding journal research supplement, Vol. 48. pp. 295-305.
- [46]. Krutz G.W., Segerlind L.J., 1978, Finite element analysis of welded structures, Welding Journal Research Supplement, Vol. 57, pp. 211- 216.
- [47]. Friedman E., 1975, Thermo-mechanical analysis of the welding process using the finite element method. Journal Pressure Vessel Technology, Trans. ASME, Vol. 97, NO 3, pp. 206-213.
- [48]. Paley Z. and Hibbert P.D. 1975. Computation of temperatures in actual weld designs, Welding Journal Research Supplement, Vol. 54, pp. 385s-392s.

- [49]. Goldak, J., Chakravarti, A., Bibby, M., 1984, A new finite element model for welding heat sources, Metallurgical Transactions, Vol 15B, PP 299-305.
- [50]. Ohji T. Ohkubo A. and Nishiguchi K. 1992. Mathematical modeling of molten pool in arc welding, Mechanical Effects of Welding, Publ. Springer, Berlin, pp. 207-214
- [51]. Sudnik W.A., Erofeew W.A., 1986, Rastschety swarotschnych processov na iwmm Techn. Univ. Tula, Sweden.
- [52]. Goldak, J., and Akhlaghi, M., Computational Welding Mechanics, Springer, ISBN-10: 0-387-23287-7.
- [53]. Christensen N., Davies L.de.V, and Gjermundsen, 1965, British Welding Journal, Vol. 12, pp. 54-75.
- [54]. Bibby M.J., Shing G.Y. and Goldak J.A., 1985, A model for predicting the hision and heat affected zone sizes of deep penetration welds, CIM Metallurgical Quarterly, Vol. 24, No. 2.
- [55]. Dean Deng, Murakawa, H., 2006. Numerical simulation of temperature field and residual stress in multi-pass welds in stainless steel pipe and comparison with experimental measurements. Computational Materials Science, vol. 37, pp 269–277.
- [56]. Qureshi, M., 2008, Analysis of residual stresses and distortions in circumferentially welded thin-walled cylinders, PhD Thesis, National University of Science and Technology (NUST), Pak.
- [57]. Pagliaro, P. 2008, Mapping multiple residual stress components using the contour method and superposition, Ph.D. Thesis University of Palermo. Italy.
- [58]. Zhu, X.K., Chao, Y.J., 2002, Effects of temperature-dependent material properties on welding simulation. Computers and Structures, vol. 80, pp. 967–976.

## بهبود سرعت انتقال حرارت در گرمکن های ایستگاه تقلیل فشار با تغییر در سازمان داخلی آنها

بهنام رنجبر<sup>۱</sup>، بهزاد خسروی<sup>۲</sup>، محمد نادر عباسی<sup>۳</sup>، سیدمحمدامین پارسامقدم<sup>۴\*</sup>، مسعود رحیمی<sup>۵</sup>

۱. دانشگاه آزاد کرمانشاه، کرمانشاه، ایران.

۲. شرکت گاز کردستان، سنندج، کردستان، ایران.

۳. شرکت گاز کردستان، سنندج، کردستان، ایران.

۴. دانشکده فنی و حرفه ای شماره ۲ کرمانشاه، کرمانشاه، ایران.

۵. دانشگاه رازی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: amin\_parsam@yahoo.com

### چکیده:

گاز در حال حاضر به عنوان اصلی ترین منبع انرژی بشر شناخته می شود. پیشرفت و ترقی بشر امروز مدیون انرژی است و انرژی به عنوان اصلی ترین موتور تمدن بشری نقش انکار ناپذیری در تمامی عرصه های زندگی انسان امروز دارد، در حال حاضر انرژی بسیاری برای بالا بردن توان گرم کن ها در ایستگاه های تقلیل فشار صرف می شود و در صورت افزایش مصرف قطعاً راندمان سیستم نیز بالاتر خواهد رفت در حالی که ما همواره بدنبال مصرف کمتر انرژی هستیم. در این بررسی به جهت افزایش سرعت نرخ انتقال حرارت در گرمکنهای ایستگاه تقلیل فشار، قطعاتی با زوایای خاص (اینزرت) درون کویلها تعبیه میگردد نخست اینزرت طراحی شده و ساخته شده از جنس فولاد سیاه بدون درز مورد تایید شرکت گاز بوده و برای تمامی مسیر کویلها در گرمکن ایستگاه تقلیل فشار CGS & TBS ماویان (شهرستان کامیاران استان کردستان) با ظرفیت  $2500 \frac{m^3}{h}$  در نظر گرفته شده است و به دلیل دقت در انجام محاسبات و حصول به نتایج مثبتی بر آزمایشات گسترده، در شرایط دمایی مختلف آب گرمکن با رعایت مراحل ایمنی انجام گرفته است و بهبود انتقال حرارت به میزان ۴۷ درصد محقق شده است.

کلمات کلیدی: گرمکن، اینزرت، بهبود انتقال حرارت، ایستگاه تقلیل فشار.

## Heat Transfer Enhancement in CGS heater with Change in Internal Layout Design

Behnam ranjbar<sup>1\*</sup>, Behzad Khosravi<sup>2</sup>, Mohammad Nader abasi<sup>3</sup>,  
seyed Maoamad Amin parsamoghadam<sup>4</sup>, Masoud Rahimi<sup>5</sup>

1. Kermanshah azad university, Kermanshah, Iran.
2. Kurdistan gas company, Sanandaj, Kurdistan, Iran.
3. Kurdistan gas company, Sanandaj, Kurdistan, Iran.
4. Kermanshah technical and vocational training No.2, Kermanshah, Iran.
5. Kermanshah Razi university, Kermanshah, Iran.

Corresponding author Email address: amin\_parsam@yahoo.com

### **ABSTRACT**

*Gas has gradually become the main source of modern human energy. Human progress today owes energy, and energy as the main engine of human civilization has an irrefutable role in all aspects of human life today. At present study, it was tried to increase the power of heaters in a City Gas Station(CGS) . In this study, in order to increase the heat transfer rate in a CGS, a set of Insert are fitted inside the coils. The experiments were carried out in MAVIAN CGS & TBS (KAMYARAN, KURDESTAN province) with a capacity of 2500m<sup>3</sup>/hr . In the best case, the heat transfer is improved by 47% compared with old layout.*

**Keywords:** Heater, Insert, Heat Transfer Improvement, Pressure Reduction Station.

## ۱. مقدمه

ایستگاه‌های تقلیل فشار گاز بخش مهمی از سیستم گازرسانی بوده که با اشکال و تجهیزات متفاوت طراحی و نصب می‌گردند. با پیشرفت علوم و فناوری، ساخت این تجهیزات به طور مرتب تغییر و ارتقا می‌یابد. در یک تقسیم‌بندی کلی جهت هماهنگی مشخصات گاز موجود در خطوط لوله با مشخصات گاز مورد نیاز مصرف‌کنندگان، ایستگاه‌های تقلیل فشار گاز به دو نوع ایستگاه‌های برون شهری و ایستگاه‌های درون شهری طراحی و ارائه می‌گردند. ایستگاه‌های برون شهری به صورت کمربندی در اطراف شهرها نصب می‌گردند و با ظرفیت‌های متفاوت فشار گاز را از ۱۰۰۰ psig به حدود ۲۵۰ psig کاهش می‌دهند. ایستگاه‌های درون شهری علاوه بر تقلیل فشار گاز به ۶۰ psig ناخالصی‌های موجود و مقدار جریان ورودی و خروجی گاز را کنترل می‌کنند و دارای قسمت‌های مختلفی می‌باشند که مهمترین قسمت آنها گرمکن‌ها می‌باشد که ساختمان گرمکن‌های گاز شامل محفظه گرمکن (Shell)، لوله‌های گاز (Gas Tube)، آتشدان (Fire Tube)، محفظه احتراق، مخزن انبساط آب (Expansion Tank)، دودکش (Exhaust) و سیستم تامین و کنترل سوخت می‌باشد. محفظه گرمکن به صورت استوانه افقی بوده که حجم آن متناسب با ظرفیت حرارتی گرمکن می‌باشد. این مخزن روی یک شاسی ثابت می‌گردد و جهت جلوگیری از سرریز شدن آب مقطر هنگام گرم شدن، مخزن کوچکتري بالای این مخزن نصب می‌گردد. لوله‌های گاز گرمکن که اندازه آنها متناسب با حجم گاز عبوری از گرمکن طراحی می‌گردد، به صورت لوله‌های رفت و برگشت و در چند ردیف از یک قاعده وارد مخزن گرمکن می‌شوند و نشان دهنده‌های دما و فشار گاز روی این لوله تعبیه می‌گردند و کنترل کننده دمای گاز گرمکن نیز روی لوله خروجی آن نصب می‌شود.

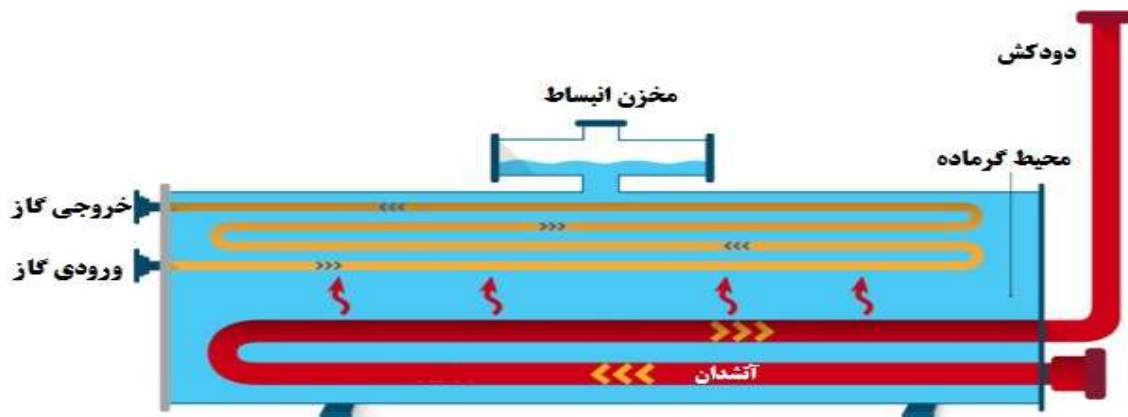
استفاده از اینزرت‌ها در لوله مبدل‌های گرمایی در صنایع مختلفی مورد استفاده قرار می‌گیرد. اینزرت‌ها با ایجاد چرخش در توده سیال و آسیب رساندن به لایه مرزی مجاور دیواره (به دلیل تغییرات سطح مکرر دیواره) منجر به افزایش انتقال حرارت جابجایی می‌شود. البته با وجود اینکه این اینزرت‌ها با وجود توربولانسی و ورتکس منجر به نازک شدن لایه مرزی، افزایش عدد ناسلت و به تبع آن ضریب انتقال حرارت (h) در سیال می‌شوند، ولی از طرفی افزایش افت فشار را نیز به همراه دارند.



شکل (۱) نمایی از ایستگاه تقلیل فشار مایوان

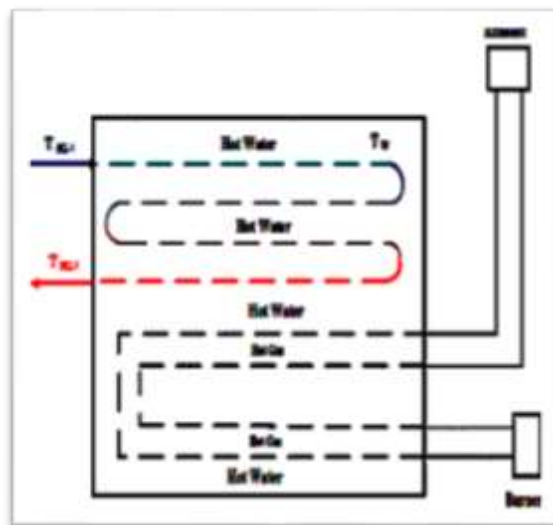
گاز طبیعی خطوط لوله دارای فشار بالایی بین  $800 \text{ psi}$  تا  $1000 \text{ psi}$  می باشد، هرچند این میزان در ماه های سرد سال و همچنین در انتهای خطوط انتقال ممکن است تا میزان  $400 \text{ psi}$  نیز کاهش یابد. این فشار در مراحل مختلفی کاهش می یابد تا به فشار مناسب مصرف کننده برسد. اولین مرحله کاهش فشار در ایستگاهی در ورودی شهرها می باشد که با نام ایستگاه دروازه شهری یا همان ایستگاه CGS شناخته می شود. این کاهش فشار با توجه به ضریب ژول - تامپسون با کاهش دمای گاز همراه می باشد که این مساله به نوبه خود مشکلات عدیده ای همچون یخ زدگی آب همراه و انسداد خط انتقال را در بر دارد. برای جلوگیری از وقوع چنین اتفاقی دمای گاز قبل از کاهش فشار در ایستگاه باید افزایش یابد. هم اکنون این افزایش دما توسط گرمکن های حرارتی که از سوخت گاز طبیعی استفاده می نمایند صورت می پذیرد.

عمل پیش گرمایش گاز توسط هیترهای گازی که موسوم به هیترهای خطی می باشند، صورت می گیرد. نحوه کار به این ترتیب است که کویل های هیتر با سوزاندن گاز تولید انرژی حرارتی کرده و این انرژی توسط آب موجود در هیتر دریافت گردیده و به لوله های حامل گاز شهری که در این آب غوطه ورنده منتقل می گردد. بدین سبب انرژی مورد نیاز گاز برای افزایش دمای مزبور تأمین می شود. شماتیک یک هیتر خطی در شکل زیر نمایش داده شده است.



(شکل ۲) شماتیک از تجهیزات مربوط به گرمکن ایستگاه تقلیل فشار

در یک هیتر گازی، سوختن گاز طبیعی در مشعل موجب تولید گازهای داغ میگردد. و این گازها در اثر عبور از هیتر باعث گرم شدن آب میگردد. گاز طبیعی از یک سمت لوله وارد میشود و بوسیله آب گرم درون هیتر احاطه میگردد. این لوله درون هیتر در چند مرحله گردش مینماید و در نهایت دمای گاز درون آن به نهایت مطلوب میرسد. در شکل زیر نحوه کارکرد آن نمایش داده شده است.



(شکل ۳) شماتیکی از نحوه آرایش جریان ها در گرمکن

یکی از اصلی ترین معضلات استفاده از این نوع گرمکنها میزان مصرف بالای سوخت، که در اکثر مواقع گاز طبیعی است، در آنها می باشد. با توجه به اینکه راندمان کاری این نوع گرمکن ها پایین می باشد یافتن راهکارهایی با هدف افزایش راندمان آنها همواره مورد توجه بوده است لذا قبل از کاهش فشار، گاز را گرم می کنند.



(شکل ۴) نمایی از گرمکن ایستگاه تقلیل فشار

ظرفیت گرمکن فوق الذکر SCM<sup>3000</sup> است که توسط شرکت آریا پترو جم در سال ۲۰۰۸ ساخته شده است. درون محفظه هیتر متشکل از مخلوط آب مقطر و ضدیخ میباشد که ۸ مسیر کوئل با قطر ۲ اینچ از درون مخلوط میگردد.. ضخامت هر کوئل ۵ میلیمتر طراحی شده است و وزن هر کوئل ۲۰۰ کیلوگرم لحاظ گردیده است. با توجه به این که فشار کاری گرمکن PSI ۱۰۵۰ می باشد میباشد از تجهیزات متناسب با فشار بالا استفاده نمود. به جهت جلوگیری از اتلاف حرارتی در خروجی گرمکن مسیر خروجی رو



میبایست عایق نمود. وزن شل (shell) در صورتیکه مملو از مخلوط آب مقطر و ضدیخ باشد برابر ۵۰۰۰ کیلوگرم و در صورت خالی بودن این مقدار برابر ۱۰۰۰ کیلوگرم میباشد. بدیهی است که با افزایش ظرفیت گرمکن این مقدار افزایش دمای می یابد. به جهت افزایش دمای مخلوط درون محفظه گرمکن از اتشدان استفاده میگردد که خوراک آن از گاز خروجی ایستگاه که قطر لوله آن ۱ اینچ می باشد تشکیل می گردد. میزان این خوراک بسیار مورد توجه میباشد به همین جهت قبل از ورود خوراک به گرمکن یک عدد کنتور توربینی نصب می گردد. که میزان مصرف این انرژی بسیار حائز اهمیت می باشد.



(شکل ۵) نمایی از کنتور اندازه گیری میزان سوخت تغذیه هیتر کامپاران

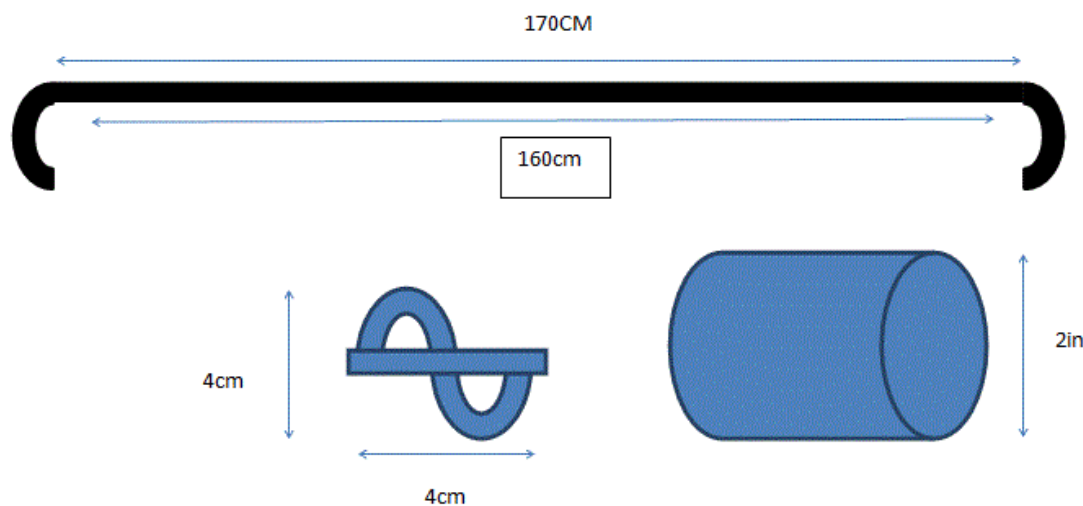


(شکل ۶) نمایی از مجموعه کویل های گرمکن ایستگاه ماویان



(شکل ۷) تصویر آتشدان گرمکن ایستگاه تقلیل فشار ماویان

همانطور که در بخش قبلی عنوان گردید در ساخت گرمکن ایستگاه فوق الذکر از لوله های با قطر ۲ اینچ استفاده شده است. و با عنایت به این موضوع که طول هر کویل ۱۷۰ سانتیمتر میباشد. میبایست از اینزرتی استفاده نمود که به اندازه کافی سطح لوله را پوشش دهد. با توجه به موارد فوق الذکر ابعاد مناسب اینزرت مطابق شکل زیر انتخاب گردید. که طول این تیوب اینزرت ها ۱۶۰ سانتی متر و گام و قطر آنها برای این لوله های اینچ ۴ سانتی متر در نظر گرفته شده است.



(شکل ۸) هندسه ساخت اینزرت گرمکن ماویان

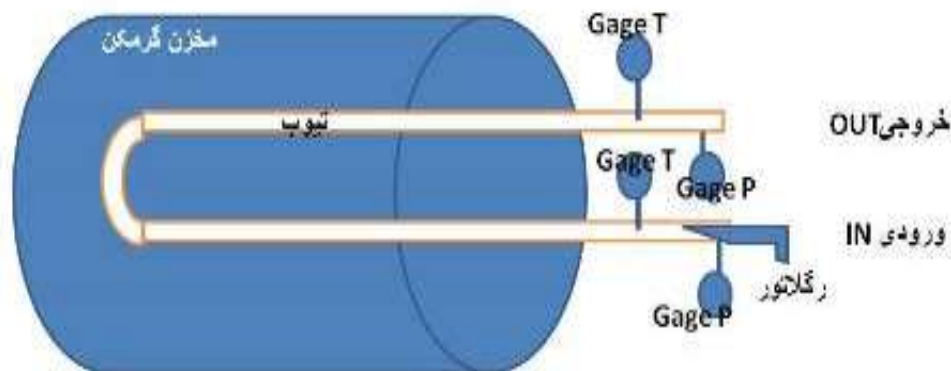


(شکل ۹) نمونه ای از اینزرت آماده شده

اینزرت های ساخته شده به لحاظ جوشکاری مورد بررسی قرار گرفته و در داخل تیوب ها قرار گرفته است سپس تست های ضخامت سنجی صورت پذیرفته است همچنین تمامی موارد ایمنی در باز کردن و بستن لوله ها رعایت شده است، پس از قرارگیری تیوب در هیتر آبنندی کامل صورت پذیرفته است. به جهت دقت در انجام آزمایش در ورودی و خروجی گرمکن دو عدد تصحیح کننده تعبیه گردد. روال آزمایش بدین منوال میباشد که قبل از نصب اینزرت داده های ورودی و خروجی مرتبط با دما و فشار اندازه گیری میگردد. بدین منظور در بازه زمانی مشخص به جهت دقت در انجام تمام مراحل آزمایش پارامتر دبی به مقدار ثابت اندازه گیری میشود. این میزان دبی برابر ۱۰۰ متر مکعب بر ساعت در شرایط آزمایش منظور می گردد.

بدین منظور ابتدا رقم مناسب با کنتور یادداشت میگردد و زمانی که اختلاف این رقم به ۱۰۰ متر مکعب بر ساعت رسید نتایج اندازه گیری می گردد. متوسط بازه زمانی هر آزمایش تقریباً یک ساعت می باشد. از مهمترین فاکتورهای اندازه گیری آزمایش دمای آب گرمکن می باشد که در این آزمایش در دماهای آب متفاوت به ترتیب ۳۵، ۴۰، ۴۵، ۵۰، ۵۵ و ۶۰ درجه سلسیوس نتایج اندازه گیری و در نهایت بررسی خواهد شد. همچنین به جهت حصول نتایج دقیق تر، تمامی خواص سیال منجمله و اسکوزیته، دانسیته، و ضریب هدایت حرارتی سیال و همچنین گرمای ویژه از دمای میانگین سیال محاسبه گردید.

بدین منظور پارامترهای لازم قبل از نصب اینزرت در دمای آب مشخص اندازه گیری و سپس با پارامترهای بعد از قرارگیری اینزرت در دمای آب مشخص، اندازه گیری خواهد شد و در نهایت با مقایسه دو حالت مذکور میتوان به نتایج لازم دست یافت.



(شکل ۱۰) نمایی از نحوه ی اندازه گیری پارامترهای لازم

برای به دست آوردن ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت، رابطه زیر از مراجع معتبر اقتباس گردید:

$$CP = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (1)$$

لازم به توضیح می باشد که تمامی خواص سیال می بایستی در دمای میانگین ۲۷,۵ درجه سانتیگراد لحاظ گردد. با مراجعه به هند بوک های معتبر گاز پارامترهای لازم زیر اندازه گیری گردید:

$$CP = 2.239 \frac{KJ}{Kg \cdot K} \quad K = 0.03435 \frac{W}{m \cdot K} \quad \mu = 1.1 \times 10^{-5} \frac{Kg}{m \cdot s} \quad \rho = 0.64 \frac{Kg}{m^3} \quad Q = 100 \frac{m^3}{h} \quad Nu = \frac{hD}{K} \quad (2)$$

$$F = \frac{2D\Delta P}{\rho Lu^2} \quad (3)$$

$$h = \frac{m cp(T_o - T_i)}{\Delta(T_w - T_{wb})} \quad (4)$$

$$\text{درصد بهبود حرارت} = \frac{\Delta T_{with insert} - \Delta T_{with out insert}}{\Delta T_{with out insert}} \quad (5)$$

جدول شماره (۱) نتایج جامع در دماهای مختلف

درصد بهبود حرارت	f	Re	U (m/s)	Nu	h (w/m <sup>2</sup> .k)	ΔP(bar)	T <sub>o</sub> (°C)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>w</sub> (°C)	
۴۷	۰,۲۸	۵۰۶۵۱,۴	۲۲,۱۶	۶۱,۵۴	۵۲,۸۵	۰,۱۵	۳۶	۱۹	بدون اینزرت	۳۵°C
	۰,۷۲	۵۷۴۳۱	۲۴,۵	۷۱,۹۱	۶۱,۱۲	۰,۴۷	۳۸	۱۳	با اینزرت	
۲۸,۵۱	۰,۲۵	۵۰۸۰۹	۲۲,۱۶	۵۹	۵۲,۰۱	۰,۱۳	۴۱	۲۰	بدون اینزرت	۴۰°C
	۰,۷۸	۵۶۲۰۵	۲۴,۵۱	۷۶,۸۵	۶۶,۸۸	۰,۵۱	۴۴	۱۷	با اینزرت	
۲۵	۰,۱۸۹	۵۰۶۵۱	۲۲,۱۶	۵۳	۴۷,۲۴	۰,۱	۴۵	۲۱	بدون اینزرت	۴۵°C
	۰,۶۱	۵۶۰۳۰	۲۴,۵۱	۷۲,۸۷	۶۴,۱۳	۰,۴۰	۴۹	۱۹	با اینزرت	
۱۸,۵۱	۰,۱۸۹	۵۰۶۵۱	۲۲,۱۶	۴۳,۹	۳۸,۶۵	۰,۱	۴۷	۲۰	بدون اینزرت	۵۰°C
	۰,۵۸	۵۶۰۳۰	۲۴,۳	۶۵,۱۷	۵۷,۸۸	۰,۳۸	۵۳	۲۱	با اینزرت	
۱۴,۸۱	۰,۱۷	۵۰۶۵۱	۲۲,۱۶	۳۶,۹۹	۳۲,۵۹	۰,۰۹	۴۹	۲۲	بدون اینزرت	۵۵°C
	۰,۵۷	۵۶۰۳۱	۲۴,۵۱	۵۰,۲۰	۴۴,۱۷	۰,۳۷	۵۴	۲۳	با اینزرت	
۸	۰,۱۶	۵۰۶۵۱	۲۲,۱۶	۳۰,۲	۲۶,۵۸	۰,۸۸	۵۰	۲۵	بدون اینزرت	۶۰°C
	۰,۵۲	۵۶۰۳۱	۲۴,۵۱	۳۳,۰۸	۲۹,۱۱	۰,۳۴	۵۳	۲۶	با اینزرت	

◀ بکارگیری اینزرت درون گرمکن باعث بهبود انتقال حرارت گردیده است که افزایش پارامترهای ناسلت و ضریب انتقال حرارت مویید این موضوع میباشد. استفاده از اینزرتها باعث افزایش افت فشار و به تبع آن ضریب اصطکاک گردیده است و با عنایت به این موضوع که این افزایش فشار قبل از رگولاتور قرار دارد به نوعی نقش رگولاتور رو ایفا مینماید و به بهبود تقیل فشار کمک می نماید.

◀ در دماهای آب پایین و به دلیل تفاوت نیروی محرکه دمایی استفاده از اینزرت موثرتر میباشد که بالاترین راندمان استفاده از اینزرت در دماهای ۳۵°C و ۴۰°C درجه سیلیسیوس مشهود میباشد. در دمای آب ۳۵°C بهبود انتقال حرارت توسط اینزرت ۴۷ درصد است.

◀ در دماهای بالای آب عدد ناسلت تغییرات کمتری را نسبت به دماهای پایین دارد به نحوی که در دمای آب گرمکن به میزان ۶۰°C درجه سانتیگراد بکارگیری اینزرت بدون تاثیر می باشد. همان طور که از جدول فوق الذکر استنباط می گردد، استفاده از اینزرت تغییرات محسوسی در افزایش سرعت و به تبع آن عدد رینولدز دارد. که این موضوع می تواند نکته ی موثری جهت مباحث خوردگی سایشی باشد.

با عنایت به اهمیت نقش انرژی و صیانت از منابع تجدید ناپذیر انرژی، و توجه به این موضوع که انرژی زیادی صرف پیش گرمایش گاز در ایستگاههای تقطیل فشار گاز می گردد، محاسبه این انرژی مورد بررسی قرار گرفته است به نحوی که با استفاده از سیستم های اندازه گیری مقدار مصرف سوخت در بازه زمانی یک ساعته توسط کنتور توربینی ایستگاه در دماهای مختلف آب گرمکن اندازه گیری می گردد. این عدد یادداشت گردیده و سپس با بکارگیری اینزرت مقایسه لازم انجام می گیرد و علاوه بر میزان صرفه جویی انرژی، بازده گرمکن نیز محاسبه می گردد.

$$\dot{V} = \frac{Q_{heater}}{\mu \times LHV} \quad (6)$$

که LHV ارزش گرمایی پایین سوخت می باشد که با استفاده از آنالیز گاز منطقه این مقدار برابر  $\frac{Kj}{m^3}$  ۳۴۱۲۹،۱۹ می باشد. و همچنین  $\mu$ ، میزان بازده گرمکن است که این عدد با استفاده از اینزرت قابل تغییر است.

$$Q_{heater} \left( \frac{Kj}{h} \right) = \dot{m} \left( \frac{Kg}{h} \right) \times CP \left( \frac{Kj}{Kg^{\circ}k} \right) \times \Delta T \quad (7)$$

با استفاده از روابط فوق نتایج مطابق جدول زیر اکتباس می گردد.

جدول شماره (۲) بررسی مصرف گرمکن با استفاده از اینزرت

ردیف	دماهای مختلف هیتر	میزان مصرف بدون اینزرت (متر مکعب بر ساعت)	بازده بدون اینزرت	میزان مصرف با اینزرت (متر مکعب بر ساعت)	بازده با اینزرت
۱	۳۵	۰،۳	۰،۲۳	۰،۱۵	۰،۷
۲	۴۰	۰،۳۵	۰،۲۵	۰،۱۶	۰،۷۱
۳	۴۵	۰،۴۳	۰،۲۳	۰،۱۸	۰،۶۸
۴	۵۰	۰،۴۹	۰،۲۳	۰،۲	۰،۶۵
۵	۵۵	۰،۵۱	۰،۲۲	۰،۲	۰،۶۳

همانطور که در جدول بالا مشخص شده است میزان مصرف گاز در هیتر در حالتی که اینزرت وجود دارد بسیار کمتر شده است

و بازدهی هیتر نیز افزایش یافته است.

## نتیجه گیری

این تحقیق برای صرفه جویی در مصرف انرژی و استفاده از اینزرت هایی با طراحی جدید به صورت صنعتی در دستگاه های گاز مورد استفاده قرار گرفته است گرمکن با ظرفیت ۲۵۰۰ ماویان در شهرستان کامیاران انتخاب گردیده است که آماده تست صنعتی شده است. با توجه به بررسی های متعدد این طراحی از اینزرت ساخته و با وجود ۸ تیوب داخلی در این گرمکن در ابتدا اینزرت مورد تایید در تمامی تیوب ها تعبیه گردید و نتایج بسیار مطلوبی در افزایش انتقال حرارت و افزایش افت فشار در این گرمکن بدست آمد که افزایش راندمان ۴۷ درصدی در آن مشاهده گردید.

قطعا با استقرار اینزرت در تمام مسیر کویلها نتایج مطلوبی حاصل گردیده است و از طرفی میبایست هزینه ساخت اینزرت به نعداد بیشتر میبایستی مد نظر قرار گیرد و بالاترین ضریب انتقال حرارت و عدد ناسلت وافت فشار نیز در شرایط مذکور حاصل میگردد. در سیستمهای مذکور بر خلاف برخی سیستمهای دیگر افت فشار مطلوب سیستم میباشد و به افت فشار در رگولاتور کمک شایانی مینماید. از طرفی بکارگیری اینزرت تغییرات بسیار کمی در افزایش سرعت دارد و این موضوع نگرانی های ناشی از فرایند خوردگی سایشی را برطرف مینماید.

## قدردانی

از شرکت گاز استان کردستان بسیار سپاسگزاریم که همکاری لازم بر اجرایی این تحقیق در ایستگاه شهرستان کامیاران نموده اند.

## مراجع

- [۱]. اخوان بهابادی، م و حجازی، و. (۱۳۸۸). ارزیابی عملکردنوارهای پیچیده شده در افزایش انتقال حرارت چگالی و تاثیر آن بر میزان افت فشار. نشریه دانشکده فنی. ۴۳، ۱: ۹-۱.
- [۲]. محرری، ل و علیجان زاده روشن، ع. (۱۳۸۸). نقش نوارهای تابیده (Twisted Tapes) بر انتقال حرارت در مبدل های گرمایی. نخستین همایش ملی و نمایشگاه جانبی مبدل های گرمایی در صنایع نفت و انرژی، تهران، ش.
- [۳]. میرزاجان زاده، م و جعفری نصر، م. (۱۳۹۲). شبیه سازی و بررسی تاثیر استفاده از نوارهای تابیده بر بهبود انتقال حرارت در مبدلهای پوسته لوله. نخستین کنفرانس تجهیزات عملیاتی و فرآیندی، تهران.
- [۴]. هاشم آبادی، سید ح؛ شیخانی، ح؛ پیش بین، سید ا؛ جباری، سید م. (۱۳۹۱). بررسی تاثیر افزایش یک سطح پرکننده در لوله آتش مشعل گرمکن های ایستگاه های تقلیل فشار گاز طبیعی در راندمان احتراق با استفاده از شبیه سازی CFD. چهاردهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، دانشگاه صنعتی شریف، کد مقاله ۰۴۲۷۰.

[۵]. مظفری، سید ح، جعفری نصر، م. (۱۳۸۵). بررسی آزمایشگاهی رسوب گذاری وسایل افزایشنده انتقال حرارت (Tube Inserts) از نظر هیدرولیکی-حرارتی در سمت لوله مبدل های حرارتی. یازدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، تهران، دانشگاه تربیت مدرس.

- [6]. Singh Suri,A; Kumar,A;, Maithani;R.(2017). Effect of square wings in multiple square perforated twisted tapes on fluid flow and heat transfer of heat exchanger tube, Case Studies in Thermal Engineering. 10 (2017) 28–43.
- [7]. Singh Suri; Kumar.A; Maithani.A.(2017). Heat transfer enhancement of heat exchanger tube with multiple square perforated twisted tape inserts: Experimental investigation and correlation development, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 116 (2017) 76-96.
- [8]. Aydin Ozer, Y. Erhan Boke,2010,"Experimental and numerical modeling of the effect of solid surface on NOx emission in the combustion chamber of a water heater", Computers & Fluids 39, 674–682.
- [9]. Rahimi, M., Shabanian, S.R., Alsairafi A.A. "CFD and experimental studies on the performance of the modified twisted tape tube inserts", Chemical Engineering and Processing, 48, 762-770, 2009.
- [10]. Ranjitha, Shaji Kb, Numerical analysis on a double pipe heat exchanger with twisted tape induced swirl flow on both sides, International Conference on Emerging Trends in Engineering, Science and Technology (ICETEST- 2015).
- [11]. Samruaisin, W. Changcharoen, C. Thianpong, V. Chuwattanakul, M. Pimsarn, and S. Eiamsa-ard, Influence of regularly spaced quadruple twisted tape elements on thermal enhancement characteristics, Chemical Engineering and Processing - Process Intensification Volume 128, June 2018, Pages 114-123.
- [12]. Somchai Sripattanapipata, Sombat Tamnab, Nuthvipa Jayranaiwachirac,Pongjet Promvongec.(2017). Numerical heat transfer investigation in a heat exchanger tube with hexagonal conical-ring inserts,3rd International Conference on Power and Energy Systems Engineering, , 8-12.



## بررسی واحدهای تبدیل کاتالیستی با احیا مداوم در صنعت نفت

امیر صمیمی<sup>۱</sup>، سروش زرین آبادی<sup>۲\*</sup>، امیر حسین شهبازی کوتنایی<sup>۱</sup>، علیرضا عظیمی<sup>۱</sup>، فاطمه میرزائی<sup>۱</sup>

۱. گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران.

۲. گروه مهندسی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: [zarinabadi@yahoo.com](mailto:zarinabadi@yahoo.com)

### چکیده:

بطور کلی تبدیل کاتالیستی نفتا یک فرآیند پالایشگاهی است که در آن خوراک نفتای سنگین با عبور از بستر کاتالیستی چندین راکتور در دمای بالا و فشار مناسب، میزان ترکیبات آروماتیکی موجود در نفتا افزایش و نهایتاً عدد اکتان آن بالا می رود. معمولاً خوراک نفتا جهت حذف ناخالصیهایی که مانع انجام واکنشهای مفید شده و سبب مسمومیت کاتالیستهای ریفرمینگ میشوند، تصفیه هیدروژنی میگردد. خوراک نفتا یا بطور مستقیم از واحد تقطیر نفت خام بدست میآید و یا نتیجه واکنشهای محصولات نفتی سایر واحدهای پالایشی نظیر واحد آیزوماکس میباشد. در این مقاله به بررسی و معرفی واحدهای تبدیل کاتالیستی با احیا مداوم به همراه مزایای آنها در صنعت نفت پرداخته شده است.

کلمات کلیدی: پالایشگاه، تبدیل کاتالیستی، راکتور، خوراک نفتا، صنعت نفت.

## The Study of Catalytic Conversion Units with Continuous Regeneration in the Oil Industry

Amir Samimi<sup>1</sup>, Soroush Zarinabadi<sup>2\*</sup>, Amir Hossein Shahbazi Kootenai<sup>1</sup>, Alireza Azimi<sup>1</sup>, Masoumeh Mirzaei<sup>1</sup>

1. Department of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran.
2. Department of Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.

Corresponding author Email address: zarinabadi@yahoo.com

### **ABSTRACT**

*Generally, the catalytic conversion of naphtha is a refinery process in which heavy naphtha feeds through the catalytic bed of several reactors at high and high pressure, increases the amount of aromatics in naphtha, and ultimately increases its octane number. Usually, the naphtha feed is used to remove the impurities that prevent useful reactions and cause poisoning of reformer catalysts. The naphtha feed is obtained directly from the crude distillation unit or the result of the reaction of the oil products to other refineries such as the Isomax unit. In this paper, we study and introduce catalytic conversion units with continuous regeneration along with their advantages in the petroleum industry.*

**Keywords:** Refinery, Catalytic Converter, Reactor, Naphtha Feed, Petroleum Industry.

## مقدمه

فرآیند تبدیل کاتالیستی را می توان فرآیندی با اهداف زیردانست :

- (۱) تولید بنزین با عدد اکتان بالا
- (۲) تهیه آروماتیک ها برای صنایع پتروشیمی
- (۳) تولید هیدروژن برای مصارف صنعتی از قبیل هیدروکراکینگ و گوگردزایی

معمولاً خوراک نفتا جهت حذف ناخالصی هایی که مانع انجام واکنش های مفید شده و یا سبب مسمومیت کاتالیست های ریفرمینگ می شوند ، تصفیه هیدروژنی میگردد. خوراک نفتا یا بطور مستقیم از واحد تقطیر نفت خام بدست می آید و یا نتیجه واکنش های محصولات نفتی سایر واحدهای پالایشی نظیر واحد آیزوماکس<sup>۱</sup> می باشد. بطور کلی کاتالیست مورد استفاده این فرآیند معمولاً داری کمتر از یک دهم درصد فلز پلاتین در ترکیب با یک فلز نجیب آدیگر بر پایه آلومینا می باشد. در فرآیند تبدیل کاتالیستی معمولاً از کاتالیست های هتروژن فلزی پلاتین - رنیوم بر پایه اکسید آلومینوم ( Pt - Re / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) استفاده میشود. کاتالیست های هتروژن فلزی از دو بخش پایه و فلز تشکیل شده اند که فلز همان عنصر فعال کاتالیست و پایه اغلب نقش نگهدارنده فلز اصلی را به عهده دارد [۱]. نفتا به طبقه ای از سوخت مایع هیدروکربنی با فراریت و اشتعال پذیری بالا گفته میشود که در برج تقطیر پالایش نفت خام بین گازهای سبک مثل ال پی جی و نفت سفید قرار میگیرد. بخش عمده میعانات گازی یعنی نفتی که از چاه گاز برداشت میشود، نیز از نفتا تشکیل شده است. این سوخت مایع از قطران ذغال سنگ نیز قابل استحصال است. صنایع شیمیایی و پتروشیمی خریدار اصلی نفتا هستند که از آن به عنوان خوراک تولید فرآورده های مختلف پتروشیمی از جمله حلال ها و رقیق کننده ها، مواد اولیه پلاستیک، الیاف مصنوعی و الکل های صنعتی استفاده می کنند. برای مثال بخش عمده تینرهای رنگرزی از نفتا تشکیل می شود و بیشتر ترکیب های پلاستیکی اتیلنی با نفتا ساخته می شوند [۲]. همچنین با استفاده از فرآیندهای کاتالیستی می توان نفتا را به بنزین های اکتان بالا و سوخت های نفتی دیگر تبدیل کرد. خوراک فرآیند تبدیل کاتالیستی را معمولاً نفتای سنگین تشکیل می دهد که شامل چهار گروه هیدروکربنی پارافین، اولفین، نفتن و آروماتیک (PONA) می باشد.

## مروری بر تاریخچه و مطالعات انجام شده

پس از جنگ جهانی اول به سبب گسترش و پیشرفت صنایع و تقاضای روبه رشد انرژی و محصولات نفتی دانشمندان پالایش نفت، بتدریج با وارد کردن فرآیندهای شکست مولکولی، بالا بردن کیفیت و کمیت محصولات و فرآورده های مختلف نفتی را هدف خود قرار دادند و در این امر به موفقیت های بزرگی دست یافتند. کراکینگ حرارتی که به عنوان کراکینگ شوخوف نیز شناخته

1 Noble metal

2 Vladimir Shukhov

می‌شود، در سال ۱۸۹۱ میلادی توسط مهندس روسی به نام ولادیمیر شوخوف<sup>۳</sup> معرفی شد [۳ و ۴]. سپس این فرآیند توسط یک مهندس آمریکایی به نام ویلیام برتن<sup>۴</sup> در سال ۱۹۱۳ اصلاح گردید. این فرآیند به زودی در صنعت پالایش نفت مورد توجه قرار گرفت تا آنجا که بین سالهای ۱۹۲۰ تا ۱۹۳۵ میزان بنزین تولیدی از طریق کراکینگ حرارتی به دو برابر مقدار تولید بنزین از نقطه‌ی نفت خام رسید [۶ و ۵]. به مرور زمان کارشناسان توانستند توسط کراکینگ کاتالیزوری، بنزین مرغوب تری در مقایسه با کراکینگ حرارتی تولید کنند. روش کراکینگ کاتالیزوری در سال ۱۹۲۳ میلادی توسط مهندس فرانسوی بنام اوژن هودری<sup>۵</sup> ارائه گردید و اولین واحد صنعتی آن در سال ۱۹۳۶ در آمریکا توسط شرکت هودری ساخته شد [۷ و ۸]. بدین ترتیب تا سال ۱۹۴۰ میلادی عدد اکتان بنزین یا توسط فرآیند کراکینگ کاتالیزوری هودری و یا به کمک برخی افزودنیهای اکتان افزای<sup>۶</sup> نظیر ایزواکتان و یا تترا اتیل سرب<sup>۷</sup> افزایش داده میشد [۹ و ۱۰]. تا سرانجام در سال ۱۹۴۰ میلادی دکتر ولادیمیر هانسل<sup>۸</sup> روسی پژوهشگر مهندسی شیمی شاغل در شرکت یو او پی<sup>۹</sup> آمریکا برای نخستین بار فرآیند تبدیل کاتالیستی نفتا را با استفاده از کاتالیست حاوی پلاتین ابداع و ارائه نمود. اما پلاتین یک فلز بسیار گرانبیام و نایاب بود که فقط در روسیه و جنوب آفریقا یافت می‌شد لذا استفاده از این فلز به عنوان کاتالیست در مقیاس صنعتی مقرون بصرفه اقتصادی نبود. دکتر هانسل پس از تحقیقات بسیار در سال ۱۹۴۷ میلادی پیشنهاد استفاده از ذرات ریز فلز پلاتین بر روی سطح پایه اسیدی آلومینا را جهت انجام واکنشهای شیمیایی در راستای بهینه سازی و ارتقای عدد اکتان بنزین ارائه نمود. او نشان داد که کاتالیستی با ترکیب یک صدم درصد پلاتین بر روی سطح آلومینا قادر به حفظ فعالیت و پایداری خود در فرآیند تبدیل کاتالیستی نفتا و ارتقای عدد اکتان میباشد. [۱۱ و ۱۲].

متعاقباً فرآیند دکتر هانسل توسط شرکت یو او پی آمریکا در سال ۱۹۴۹ جهت تولید بنزین با عدد اکتان بالا از نفتا بصورت تجاری در مقیاس صنعتی تبدیل شده و این فرآیند شرکت یو او پی با نام فرآیند پلاتفرمینگ<sup>۱۰</sup> در جهان معروف و شناخته شده است. اولین واحد پلاتفرمینگ تبدیل کاتالیستی نفتا در سال ۱۹۴۹ میلادی در پالایشگاه قدیمی شرکت هلندی میشیگان آمریکا ساخته شد و بدین صورت فرآیند تبدیل کاتالیستی ریفرمینگ در خلال سالهای ۱۹۴۷ تا ۱۹۴۹ میلادی بصورت کاربردی و صنعتی معرفی و ارائه گردید [۱۳ و ۱۴]. بر همین اساس در فاصله حدود ۷ سال بعد با ارائه شدن ۱۳ مورد فرآیند تجاری ریفرمینگ جدید دیگر توسط شرکت های مختلف نفتی، این بستر توسعه و گسترش داده شد [۱۵]. تکمیل و توسعه این فرآیندها در سالهای آتی نیز ادامه داشت تا سرانجام منجر به ارائه آخرین مدل طراحی این فرآیند که همان تبدیل کاتالیستی نفتا با بستر متحرک کاتالیست جهت احیاء مداوم آن است، گردید. پس از آن با اصلاح و تغییر کاتالیست مورد استفاده فرآیند تبدیل کاتالیستی ریفرمینگ، عملکرد آن بهینه تر گردید. شاخص ترین و مؤثرترین اصلاح صورت گرفته مربوط به سال ۱۹۶۰ میلادی می باشد، که اولین کاتالیست ریفرمینگ دو

3William Burton

4Eugene Houdry

5Octane Booster

6Tetra ethyl lead (TEL)

7Vladimir Haensel

8Universal Oil Product Company (UOP)

9Plat forming Process

10Kvartsov

فلزی، پلاتین - رنیوم بر پایه اسیدی آلومینا اختراع شد و منجر به ایجاد تحول در بهینه سازی فرآیند تبدیل کاتالیستی نفتا گردید [۱۷و۱۶].

در سال ۲۰۰۱ میلادی وارتسوف<sup>۱</sup> و همکارانش با استفاده از نرم افزارها و محاسبات سیستم های کامپیوتری و با در نظر گرفتن خواص شیمی فیزیکی برشهای خوراک نفتا در فرآیند تبدیل کاتالیستی جهت آزمایش و انتخاب کاتالیست پلاتین مناسب و بهینه سازی شرایط و آماده سازی آن جهت کاربرد صنعتی و پیش بینی شرایط عملیاتی همراه با سیکل احیاء کاتالیست و افزایش بازده عملیاتی واحد براساس تکنولوژی فرآیندی و ترکیب درصد هیدروکربنهای خوراک پالایشگاه، مورد بررسی و تحقیق قرار دادند. روش آنان شامل چندین مرحله تکاملی با استفاده از روشهای آماری جهت ایجاد مدل‌های ریاضی مبتنی بر اصول فیزیک شیمی با لحاظ کردن کیفیت محصول و جنس و نوع کاتالیست و ترکیب درصد خوراک بوده و در این تحقیق نسبت به ایجاد بستر نرم افزاری سیستم های کامپیوتری جهت وارد کردن و انتخاب نوع کاتالیست مناسب فرایند پالایشی تبدیل نفتا اقدام شده است. [۱۸].

در سال ۲۰۱۰ میلادی جینگازوا<sup>۲</sup> و همکاران مدلسازی ریاضی واحد تبدیل کاتالیستی تولید بنزین با فرایند احیای مداوم را مورد تحقیق و بررسی قرار دادند. مدل پیشنهادی آنان شامل محاسبه حرکت کاتالیست، تغییر فعالیت کاتالیست بواسطه تشکیل و نشست کک در راستای طول بستر راکتور و رابطه فعالیت کاتالیست با نسبت میزان سیرکولاسیون آنها می باشد. در این تحقیق آنان با محاسبات و حل مسائل سینتیکی معکوس، پارامترهای سینتیکی کاتالیست را تحت شرایط عملیاتی احیای مداوم مشخص و تعیین کرده و بدین ترتیب توانستند ترکیب درصد اجزاء بنزین ریفرمیت محصول را محاسبه و پیش بینی نمایند. نتایج حاصل از محاسبات این مدل را با دیتاهای تجربی و آنالیز کروماتوگرافیک مقایسه نمودند که نتیجه این مقایسه حاکی از تطابق این مدل با داده های تجربی می باشد. مدل مذکور جهت محاسبات پیش بینی محصول بنزین برای ترکیبات مختلف مواد خام نفتا قابل استفاده می باشد. ساختار مدل تبدیل کاتالیستی به تعداد واکنشگرها و نوع مدل سینتیک واکنش آنها بستگی دارد [۲۰]. یکسال بعد مجید سعیدی و همکاران نیز نسبت به مدلسازی و شبیه سازی واحد تبدیل کاتالیستی با احیای مداوم اقدام کردند که در این مدل الگوهای واکنشها و راکتورها بر اساس قوانین ریاضی و با استفاده از نرم افزار متلب<sup>۳</sup> مدلسازی شده است. این مدل فرآیندی براساس شبکه ای شامل ۱۲ معادله سینتیک واکنش بوده که تأثیر آنها بر آیتمهای کاربردی صنعت ثابت شده است [۲۱]. خوراک نفتای در نظر گرفته شده این تحقیق دارای ۲۵ مجموعه متشکل از اجزایی نظیر هیدروکربنهای C<sub>6</sub> تا C<sub>9</sub> در سه گروه پارافینها و نفتنها و آرماتیکها می باشد. نتایج مدلسازی و شبیه سازی این تحقیق با نتایج واقعی فرآیند صنعتی واحد تبدیل کاتالیستی احیای پیوسته مطابقت و سازگاری داشته است. در این تحقیق با استفاده از نتایج حاصله از تحقیق آقای آیتانی<sup>۴</sup>، معادلات سینتیک شبکه واکنشهای مولکولی استفاده شده در تبدیل کاتالیستی نفتا استخراج شده است [۲۲].

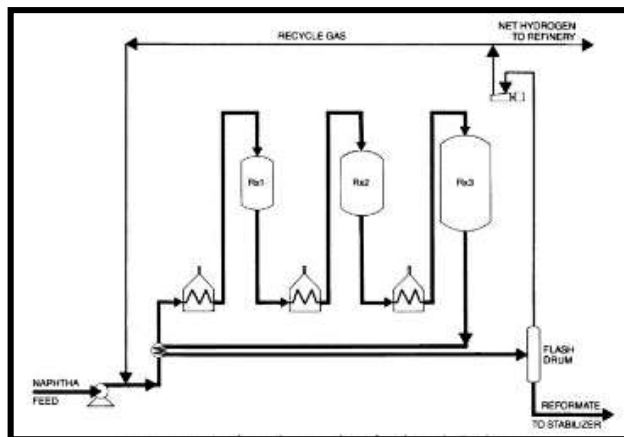
یکی از مهمترین مسائل در تطابق شبیه سازی با واقعیت در فرآیندهای تبدیل کاتالیستی بی اثر شدن و غیر فعال شدن کاتالیستها بدلیل نفوذ و تشکیل لایه کک بر آنها می باشد، بنابراین با توجه به ایفای نقش مهم و تأثیرگذار غیر فعال شدن کاتالیستها در عملیات تبدیل کاتالیستی صنعتی، ارائه و استفاده از معادلات سینتیک واکنش غیر فعال شدن کاتالیست در مدلسازی اهمیت خاص و برجسته ای دارد. بنابراین سعیدی و همکاران در این تحقیق پس از مدلسازی راکتور با استفاده از موازنه جرم و انرژی و حل معادلات دیفرانسیل پاره ای، جهت پیش بینی میزان تشکیل کک و تأثیر آن بر فعالیت کاتالیست و بازده راکتور، فاکتور غیر فعال شدن کاتالیست را با نماد  $\emptyset$  تعریف و مشخص نمودند. معادلات استفاده شده جهت تعیین و محاسبه فاکتور غیر فعال شدن کاتالیست و میزان تشکیل کک در طول فرآیند براساس یافته ها و عبارات تجربی بدست آمده و مبتنی بر آنالیز و داده های تجربی و عملی می باشند [۲۳ و ۲۴].

یکسال بعد جینگازوا و همکاران بهینه سازی واحد تبدیل کاتالیستی با احیاء پیوسته CCR را با هدف یافتن بهترین و مناسبترین نسبت میزان فلوی در گردش کاتالیست بین راکتورها و بخش احیا مورد بررسی و تحقیق قرار دادند. جهت بررسی میزان تشکیل و نشست لایه کک بر سطح کاتالیست علاوه بر استفاده از معادلات تجربی و محاسبات تئوری، نیازمند داده های آزمایشگاهی و صنعتی نیز میباشد. نتایج حاصله برای کاتالیست صنعتی پلاتین و قلع بر پایه آلومینا نشان می دهد که ککهای تشکیل شده بر سطح کاتالیست حین عملیات ریفرمینگ بی شکل و نامنظم بوده و مقدار آنها در خروجی راکتور بین ۴ تا ۶ درصد می باشد که این میزان به ترکیب درصد خوراک نفتا و پارامترهای کنترلی فرآیند واحد بستگی دارد. نتیجه این تحقیقات و بررسیها مشخص کرده که بهینه ترین نسبت میزان سیرکولاسیون کاتالیست بمنظور افزایش بازده و راندمان عملیاتی واحد CCR و حفظ و نگهداری غلظت کک در پایین ترین حد ممکنه و بالاترین میزان سطح ویژه برای کاتالیست، بایستی در حدود ۰/۰۰۸ تا ۰/۰۱ متر مکعب نگهداری و کنترل شود. کاهش فعالیت کاتالیست نقش بسیار مهم و بسزایی در بازده و راندمان فرآیند تبدیل کاتالیستی دارد [۲۵]. در سال ۲۰۱۳ میلادی نیز داوود ایرانشاه و همکاران به شبیه سازی و فرایند تبدیل کاتالیستی نفتا با احیای مداوم پرداختند. آنان در این شبیه سازی، مدلسازی ریاضی راکتور این فرآیند را در دو بعد محوری و شعاعی و با در نظر گرفتن الگوی جریان متقاطع<sup>۱۵</sup> انجام دادند. مدل شبکه واکنشی جدید آنها بر اساس ۳۲ عنصر ساختگی و ۸۴ معادله سینتیک واکنش ارائه شده است. [۲۶]. واحدهای پالایشگاهی تولید بنزین، مربوط به فرآیند تبدیل کاتالیستی نفتا براساس روشهای احیاء کاتالیست به سه مدل زیر تقسیم بندی می شوند:

- (۱) واحد تبدیل کاتالیستی بستر ثابت
- (۲) واحد تبدیل کاتالیستی با احیاء دوره ای
- (۳) واحد تبدیل کاتالیستی با احیاء پیوسته (بستر متحرک)

## واحد تبدیل کاتالیستی بستر ثابت

فرآیند این واحد در سه یا چهار راکتور بستر ثابت در شرایط آدیاباتیک و فشار بالا همراه با گاز هیدروژن برگشتی انجام میشود. در طول دوره کاری کاتالیست، دمای ورودی به بستر راکتورها بالا برده می شود تا از افت عدد اکتان محصول خروجی به دلیل کاهش فعالیت کاتالیست جلوگیری شود ( شکل ۱ ).



شکل ۱: شمای فرآیند واحد تبدیل کاتالیستی از نوع بستر ثابت (Semi-Regenerative)

خوراک تصفیه شده خروجی از واحد تصفیه هیدروژنی نفتا ضمن ترکیب شدن با گاز هیدروژن برگشتی پس از عبور از یک مبدل حرارتی و تبادل حرارتی با محصول خروجی راکتورها و عبور از یک کوره، پیشگرم شده و وارد راکتورها که بصورت سری می باشند، می گردد. چون عمده واکنشهای ریفرمینگ گرماگیر میباشند، قبل از هر راکتور یک کوره تعبیه شده تا دمای سیال را به دمای مطلوب خوراک ورودی برساند. جریان خروجی از آخرین راکتور وارد یک ظرف جداکننده تحت فشار شده و جریان گاز خروجی از بالای آن به دو بخش، یکی محصول هیدروژن و دیگری جریان گاز هیدروژن برگشتی تقسیم می شود و محصول مایع پایین ظرف جهت جداسازی گازهای سبک و همچنین تثبیت محصول ریفرمیت نهایی از یک بخش تثبیت کننده عبور می کند. این واحدها جهت احیاء کاتالیست های غیر فعال شده خود بصورت دوره ای حدوداً بعد از یک دوره ۴۰۰ روزه متوقف شده و پس از احیاء کاتالیست مجدداً در مدار تولید و بهره برداری قرار می گیرند.

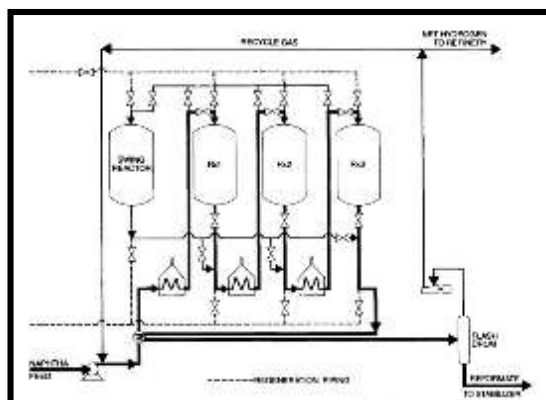
## واحد تبدیل کاتالیستی با احیاء دوره ای

این نوع واحد ریفرمر شامل ۴ تا ۵ راکتور بستر ثابت است. عملیات ریفرمینگ نفتا در این فرآیند نسبت به نوع اول فرآیند بستر ثابت، برای دوره زمانی طولانی تری ادامه پیدا میکند. تفاوت اصلی این نوع با ریفرمر قبلی، وجود یک راکتور اضافی به نام

راکتور سوینگ<sup>۸</sup> و سیستم اتصالات (منیفولد)<sup>۹</sup> مخصوصی است که امکان احیاء کاتالیست موجود در هر یک از راکتورها را در زمانی که مابقی کاتالیست ها در سایر راکتورها در حال واکنش با خوراک می باشند، فراهم کرده است. این راکتور سوینگ میتواند با هرکدام از سایر راکتورهای بصورت سری فرآیند مذکور، جایگزین گردد. مزیت این طراحی اجرای عملیات ریفرمینگ در فشاری پایین تر بوده، که سبب ایجاد ترکیباتی با تعداد کربن بالاتر در محصول ریفرمیت و همچنین تولید هیدروژن بیشتر و نتیجتاً تولید محصول بنزین با عدد اکتان بالاتر در قیاس با روش قبلی بستر ثابت، میشود. عمدتاً به لحاظ بالاتر بودن میانگین دمای بستر کاتالیست آخرین راکتور، کک بیشتری در آن تولید میشود.

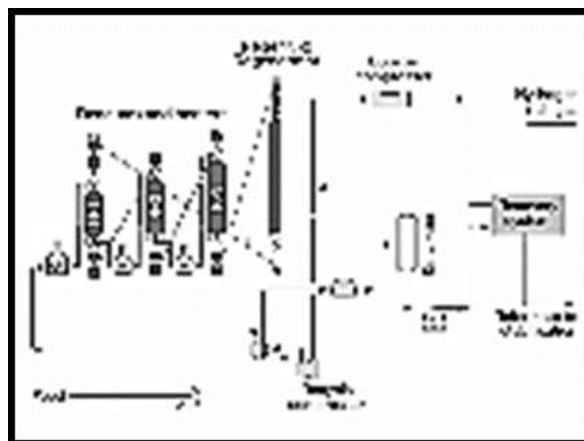
### واحد تبدیل کاتالیستی با احیاء پیوسته (بستر متحرک)

نمونه ای از فرآیند تبدیل کاتالیستی با احیاء مداوم در شکل (۲) نشان داده شده است. این فرآیند در بسترهای متحرک و در فشار کم هیدروژن انجام میپذیرد و جریان خوراک نیز بصورت شعاعی وارد راکتورها میشود. کاتالیست بین بستر راکتورها حرکت میکند. در این فرآیند کاتالیست با سرعت زیادی دچار کک گرفتگی میشود که همراه با انجام واکنش، کاتالیست به سمت پایین بستر راکتور حرکت نموده و پس از خروج از راکتور به طور پیوسته بازیابی و احیاء شده و مجدداً از بالا به راکتور بر میگردد. در این فرآیند بعلت متحرک بودن بستر کاتالیست امکان اضافه و یا کم کردن کاتالیست از بستر وجود دارد. کاتالیست های مصرف شده به یک برج احیاء هدایت می گردند، در این قسمت کک موجود بر روی سطح کاتالیست سوخته شده و کاتالیست دوباره بازیافت میگردد. کاتالیست احیاء شده به بالای راکتور بازگردانده شده و در داخل راکتور با خوراک نفتایی که با گاز هیدروژن برگشتی مخلوط شده و با استفاده از یک مبدل با جریان خروجی از راکتور تبادل حرارتی کرده و پیشگرم شده، در تماس قرار میگیرد. این نوع فرآیند نیز شامل ۳ تا ۴ راکتور به صورت سری می باشد که قبل از هر راکتور یک کوره تعبیه شده است.



شکل ۲: شمای فرآیند واحد تبدیل کاتالیستی با احیاء دوره ای (Cyclic Regenerative Unit)





شکل ۳: شمای فرآیند واحد تبدیل کاتالیستی با احیاء مداوم CCR

### واحد عملیاتی تصفیه هیدروژنی نفتا

در واحد تصفیه هیدروژنی نفتا، ناخالصی‌هایی از قبیل گوگرد و نیتروژن که موجب مسمومیت کاتالیست در واحدهای کاتالیستی پایین دست میگردند از نفتای ناخالص حذف میشوند. این فرآیند به وسیله عبور نفتای ناخالص از یک بستر کاتالیستی در راکتور آدیاباتیک با استفاده از گاز هیدروژن صورت میگیرد. محصول این واحد نفتای سبک و سنگین تصفیه شده میباشد. هدف واحد تصفیه هیدروژنی نفتا، تولید خوراک تمیز و تصفیه شده جهت تامین خوراک واحدهای اکتانایزر و ایزومریزاسیون می‌باشد. خوراک این واحدها باید دارای کمترین میزان آلاینده‌ها نظیر گوگرد، نیتروژن، آب، هالوژن‌ها، دی اولفین‌ها، الفین‌ها، آرسنیک، جیوه و دیگر فلزات باشد، بطوریکه کارائی واحدهای پائین دستی بخصوص کاتالیست این واحدها تحت تأثیر قرار نگیرد. خوراک واحد تصفیه هیدروژنی نفتا می‌تواند HSRG تولیدی واحدهای بالادستی (واحدهای تقطیر) و یا مخلوطی از HSRG و نفتای تولیدی واحدهای غلظت شکن و یا نفتای تولیدی واحدهای آیزوماکس باشد. تمام این برشها می‌توانند دارای سطوح متفاوتی از آلودگی‌ها باشند که برای کاتالیست‌های ریفرمینگ تبدیل کاتالیستی و ایزومریزاسیون مضر می‌باشند و بنابراین عملیات تصفیه هیدروژنی ضروری می‌باشد. فرآیند تصفیه نفتا در یک راکتور آدیاباتیک و در حضور کاتالیست دو فلزی نیکل-مولیبدن و در حضور هیدروژن صورت می‌پذیرد. دمای نسبتاً بالایی مورد نیاز فرآیند می‌باشد تا واکنش‌های موردنظر انجام شوند. پس از انجام واکنش‌های شیمیایی، نفتا تحت عملیات عریان سازی قرار می‌گیرد تا ترکیبات سبک هیدروکربنی و ترکیبات گازی جدا شوند.

### واکنش‌های اساسی واحد اکتانایزر

واکنش‌های اساسی ریفرمینگ به دو دسته تقسیم بندی می‌شوند:

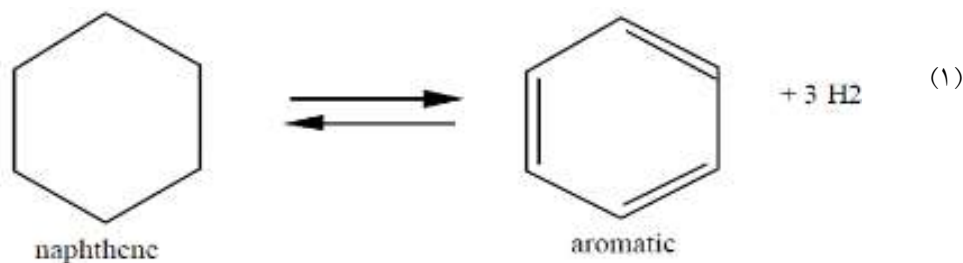
واکنش های مثبت: مثل واکنشهایی که به افزایش مقدار آروماتیک ها کمک می کنند. اینها واکنشهای مطلوبی هستند که تمایل ما، انجام این واکنش ها می باشد.

واکنش های منفی: واکنشهایی که نه تنها باعث کاهش اکتان می شوند بلکه باعث از دست دادن بازده محصول ریفرمیت نیز می شوند. اینها واکنشهایی نامطلوبی هستند که خواهان متوقف کردن آنها هستیم.

### واکنش های مثبت

#### واکنش های هیدروژن زدایی از نفتن ها

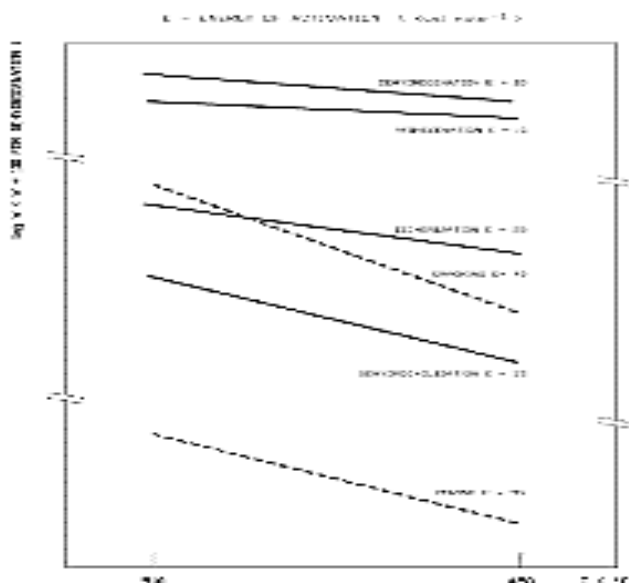
واکنش های هیدروژن زدایی از نفتنها واکنشهای سریع و خیلی گرماگیر می باشند و بوسیله عامل فلزی کاتالیست پیش می روند و با افزایش دما و کاهش فشار شدت می یابند. نفتن ها بهترین خوراک برای این واحد می باشند ، چرا که علاوه بر این که خیلی ساده به محصولات تبدیل می شوند ، محصول جانبی آنها نیز هیدروژن ناشی از تولید آروماتیکها می باشد.



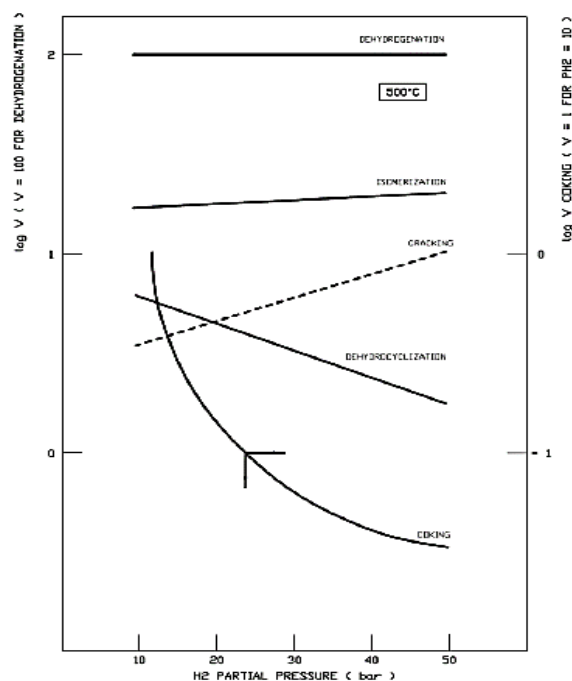
ترکیبات نفتنی مانند سیکلو هگزان، متیل سیکلو هگزان، دی متیل سیکلو هگزان تا مولکولهای نفتنی C<sub>10</sub> هیدروژن زدایی می شوند و به ترتیب به بنزن، تولوئن، زایلن، ترکیبات آروماتیکی C<sub>9</sub> و C<sub>10</sub> تبدیل میشوند. به ازاء هر مول نفتن ۳ مول هیدروژن تولید می شود. از نظر ترمودینامیکی این واکنش به شدت گرماگیر است و در اثر حرارت زیاد و فشار کم پیشرفت می نماید. به علاوه تعداد اتمهای کربن بیشتر در شرایط تعادلی، تولید بیشتر آروماتیکها را در پی خواهد داشت. از نقطه نظر سینماتیکی، سرعت واکنش در اثر دما افزایش می یابد، ولی فشار جزئی هیدروژن تأثیری بر آن ندارد. میزان انجام واکنش هیدروژن زدایی نفتنها در مقایسه با سایر واکنش ها بالا است و همچنین با افزایش تعداد اتمهای کربن افزایش می یابد. در شرایط عملیاتی معین، واکنش خیلی سریع و تقریباً کامل انجام میشود. این کار به وسیله عامل فلزی کاتالیست انجام می شود و از آنجاییکه منجر به محصول با عدد اکتان بالا می شود انجام این واکنش مطلوب است. در ازای تولید بیشتر ترکیبات آروماتیکی، عدد اکتان محصول افزایش چشمگیری پیدا خواهد نمود این تغییرات عدد اکتان در اثر واکنش هیدروژن زدایی نفتن ها در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱: تأثیر واکنش هیدروژن زدایی نفتن ها بر عدد اکتان

MON <sup>۲۴</sup>	RON <sup>۲۳</sup>	ترکیبات شیمیایی
۷۷/۲	۸۳	سیکلو هگزان
۶۱/۲	۶۷/۲	اتیل سیکلو پنتان
۷۱/۱	۷۴/۸	متیل سیکلو هگزان
۷۱	۷۱/۷	ا و ۳ دی متیل سیکلو هگزان
۱۰۳/۵	۱۲۰	تولوئن
۱۰۰	۱۱۴/۸	بنزن
۱۱۵	۱۱۷/۵	متازیلن



شکل ۴: اثر دما بر سرعت انواع واکنش های تبدیل کاتالیستی نفتا



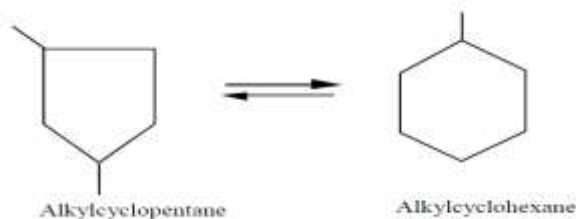
شکل ۵: اثر فشار جزئی هیدروژن بر سرعت انواع واکنش های تبدیل کتالیستی نفتا

### ایزومریزاسیون پارافین های خطی

این نوع واکنش ها تأثیر اندکی بر افزایش عدد اکتان بنزین دارند. این واکنش سریع و نسبتاً گرمازاست و متأثر از تعداد کربنها نیست. تعادل ترمودینامیکی واکنشهای ایزوپارافینها به پارافینها عمدتاً به دما بستگی دارد و فشار بر روی آن بی تأثیر است. از نظر سینماتیکی در دمای بالا سرعت واکنش ایزومریزاسیون زیادتر می شود، اما فشار جزئی هیدروژن تأثیر چندانی بر آن ندارد. این واکنشها به وسیله عامل اسیدی کاتالیست انجام می شود.

### ایزومریزاسیون نفتن ها

ایزومریزاسیون سیلکوپنتان به سیلکو هگزان، اولین مرحله تبدیل نفتن پنج کربنه به آروماتیک می باشد. واکنشهای ایزومریزاسیون در واقع یک واکنش تغییر شکل حلقه می باشد و بنابراین احتمال اینکه این حلقه باز و به یک پارافین تبدیل شود نیز زیاد می باشد.

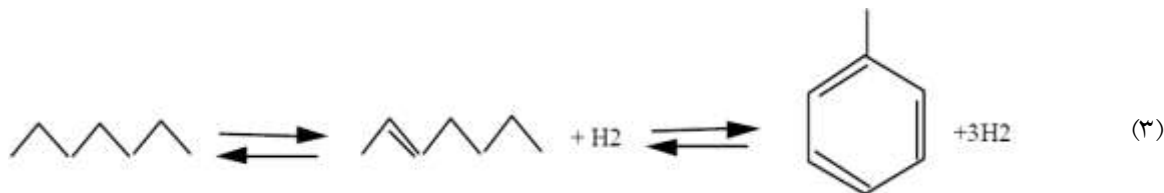


(۲)

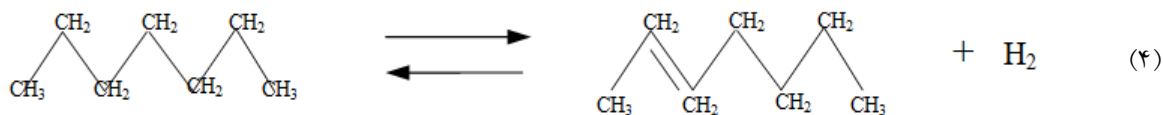
ایزومریزاسیون آلکیل سیکلوپنتان به آلکیل سیکلوهگزان شامل تغییر ساختار حلقوی است و بعلاوه مرحله بعدی که هیدروژن زدایی آلکیل سیکلوهگزان و تبدیل شدن به آروماتیک است، مطلوب می باشد. به خاطر مشکل بودن تغییر ساختار حلقوی، ریسک باز شدن حلقه و تشکیل پارافین بالا می باشد. این واکنش کمی گرماگیر است. بصورت تئوری، در دمای عملیاتی انتخاب شده (حدود ۵۰۰ درجه سانتیگراد) قوانین ترمودینامیک، تشکیل آلکیل سیکلوهگزان را محدود می کند. اما مرحله بعدی هیدروژن زدایی آلکیل سیکلوهگزان به آروماتیک، واکنش را به سمت مطلوب سوق می دهد.

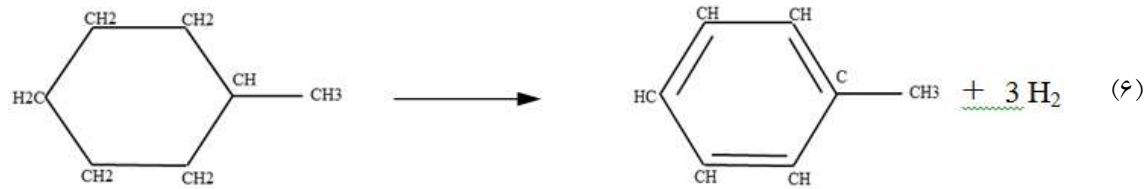
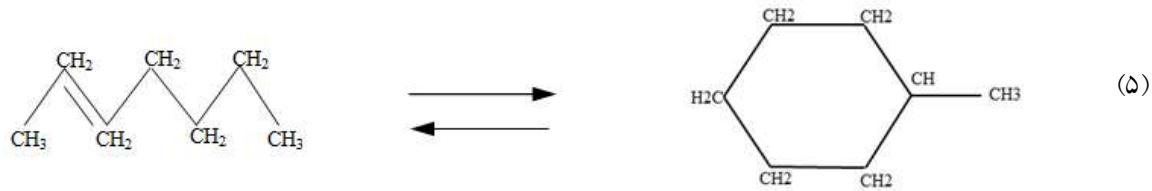
### حلقوی کردن پارافین ها توسط هیدروژن زدایی<sup>۲۵</sup>

این واکنش سخت ترین واکنش ریفرمینگ می باشد. این واکنش برای تبدیل پارافین به نفتن، نیاز به یک تغییر ساختار مولکولی<sup>۲۶</sup> خیلی سخت دارد.

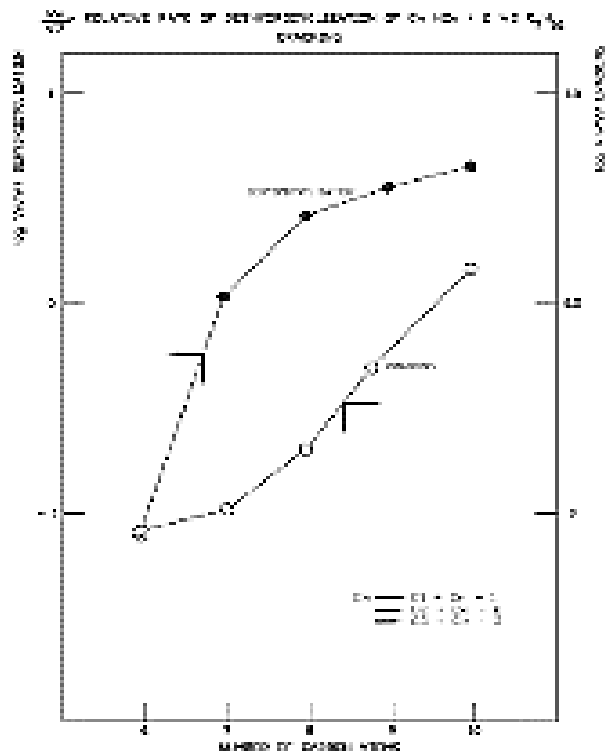


این واکنش خیلی گرماگیر می باشد و با توجه به پایین بودن سرعت واکنش، شرایط خیلی حادی لازم است که این واکنش اتفاق بیافتد و بنابراین باعث افزایش تشکیل کک نیز می گردد. در مرحله تبدیل پارافینها به ترکیبات حلقوی هرچه وزن مولکولهای پارافین بیشتر شود، راحت تر انجام می گردد. این واکنش با کاهش فشار و افزایش دما سرعت می گیرد و هر دو عامل فلزی و اسیدی کاتالیست برای پیشبرد این واکنش مورد نیاز می باشد. این واکنش شامل مراحل مختلفی است که هم بر روی مولکولهای پارافینی خطی و هم بر روی پارافینهای شاخه ای (ایزو پارافینها) انجام می شود. این واکنش شامل یک مرحله هیدروژن زدایی همراه با آزاد نمودن یک مول هیدروژن در اثر تغییر ساختار مولکولی پارافینها به سمت تشکیل نفتن و سپس واکنش هیدروژن زدایی نفتن ها خواهد بود. واکنش تغییر ساختار مولکولی به منظور تشکیل مولکول نفتنی مشکلترین واکنش است اما واکنش بعدی که آروماتیک سازی نفتن هاست، منجر به افزایش قابل توجه عدد اکتان خواهد شد. این واکنش را می توان به صورت خلاصه به شرح زیر نوشت:





مرحله حلقوی کردن پارافین ها با افزایش وزن مولکولی آنها آسان تر می شود. اگرچه تمایل پارافین ها به شکست هیدروژنی به طور همزمان افزایش می یابد. از منظر سینماتیکی، سرعت واکنشهای حلقوی کردن با کاهش فشار جزئی هیدروژن و بالا بودن دما افزایش می یابد. در شرایط عملیاتی معین، این سرعت خیلی کمتر از سرعت هیدروژن زدایی نفتن ها می باشد.

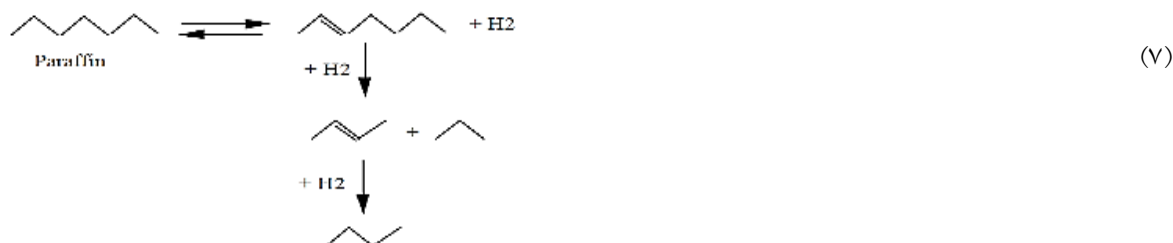


شکل ۶: تأثیر وزن مولکولی ترکیبات بر سرعت نسبی واکنش حلقوی کردن با هیدروژن زدایی و واکنش هیدروکراکینگ

## واکنش های منفی

### واکنش های هیدروکراکینگ

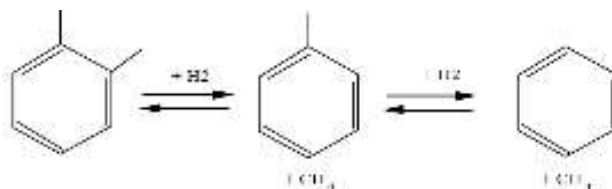
با توجه به سختی انجام واکنشهای تشکیل حلقه و ایزومریزاسیون که در آنها آلکیل سیکلوپنتان و پارافین ها بایستی با جفت شدن با عامل اسیدی کاتالیست تبدیل شوند، احتمال انجام واکنشهای شکست هیدروژنی (هیدروکراکینگ) خیلی قوی می باشد. این واکنش های هیدروکراکینگ منجر به تولید گاز مایع نفتی هم میشوند.



واکنش (۸) به سمت تولید مواد سبک به اضافه مولکولهای سبکتر پارافینی پیش می رود. هیدروکراکینگ پارافین ها معمولاً سریع می باشد و در دما و فشار بالا نیز بهتر پیش می روند. همان مولکولهای سنگین پارافینی که راحت در واکنش های حلقوی شدن همراه با هیدروژن زدایی شرکت می کنند، تمایل بیشتری دارند که زودتر شکسته شوند. این واکنش ها گرمازا بوده و هیدروژن موجود را مصرف می کنند لذا از انجام شدن آنها می بایست اجتناب گردد.

### واکنش های دی آلکیلاسیون

این واکنش که به وسیله عامل فلزی کاتالیست انجام می شود، در فشار و دمای بالا پیشروی بهتری دارد، مقدار آروماتیک را زیاد نکرده و همچنین هیدروژن هم مصرف می کند.



اگر شاخه آلکیل طولانی باشد این واکنش مانند یک واکنش با کاتالیزور اسیدی برای کراکینگ شاخه جانبی خواهد بود. تحت شرایط مشخصی این واکنش ممکن است در راه اندازی اولیه واحدی که کاتالیست آن تعویض شده اتفاق بیفتد. این واکنش با ضعیف کردن عامل فلزی کاتالیست، کاهش و یا متوقف می گردد مانند استفاده از یک فلز دیگر.

## واکنش های آلکیلاسیون

این واکنش تقریباً هیچ اثری به مقدار آروماتیک جریان آروماتیکی نخواهد داشت و تنها با تشکیل مولکولهای بزرگ باعث بالا رفتن نقطه جوش نهایی<sup>۷</sup> جریان آروماتیکی می شود و مولکولهای بزرگتر نیز تمایل بیشتری به تولید کک دارند.



با توجه به گستردگی و تنوع ترکیبات پارافینی و نفتنی تشکیل دهنده خوراک نفتا و تغییرات قابل ملاحظه تعداد کربن های واکنشگرها، امکان انجام شدن تمامی واکنش های فوق چه بصورت سری و چه همزمان و بصورت موازی باهم آنهم بصورت مجموعه ای پیچیده می باشد. بهرحال برای سادگی و با توجه به سرعت واکنش ها می توانیم ترتیب واکنش ها را بدین نحو در نظر بگیریم:

اولین راکتور، واکنش های هیدروژن زدایی و ایزومریزاسیون

دومین راکتور، واکنش های هیدروژن زدایی و ایزومریزاسیون و هیدروکراکینگ و حلقوی کردن با هیدروژن زدایی

سومین راکتور، هیدروکراکینگ و حلقوی کردن با هیدروژن زدایی

بدلیل آنکه واکنش های هیدروژن زدایی به آسانی پیش می رود و در دو راکتور اول غالب می باشد، افت دمایی در آنها مشهود است. اما در راکتور آخر واکنش گرماگیر حلقوی شدن توسط هیدروژن زدایی را به لحاظ بالاتر بودن میانگین دمایی آن بیشتر شاهد هستیم. علت بالاتر بودن میانگین دمایی راکتور آخر، انجام نشدن واکنش های شدید گرماگیر هیدروژن زدایی و همچنین بروز واکنش های گرمازای هیدروکراکینگ در آن می باشد.

## شرح عملیات فرآیندی واحد تبدیل کاتالیستی احیاء پیوسته اکتانایزر

## قسمت واکنش های شیمیایی (راکتورها)

همانطور که قبلاً گفته شد خوراک واحد اکتانایزر، عبارت است از نفتای سنگین تصفیه شده که از ته برج جداکننده<sup>۸</sup> واحد تصفیه هیدروژنی نفتا (NHT) می آید. این خوراک بصورت مستقیم وارد واحد ریفرمینگ می شود. یک عامل کلردار ( اتیلن دی کلراید<sup>۹</sup>  $C_2H_4Cl_2$  ) و آب وقتی که خوراک وارد واحد می شود به آن تزریق می گردد که تعادل آب و کلر کنترل گردد. یک عامل

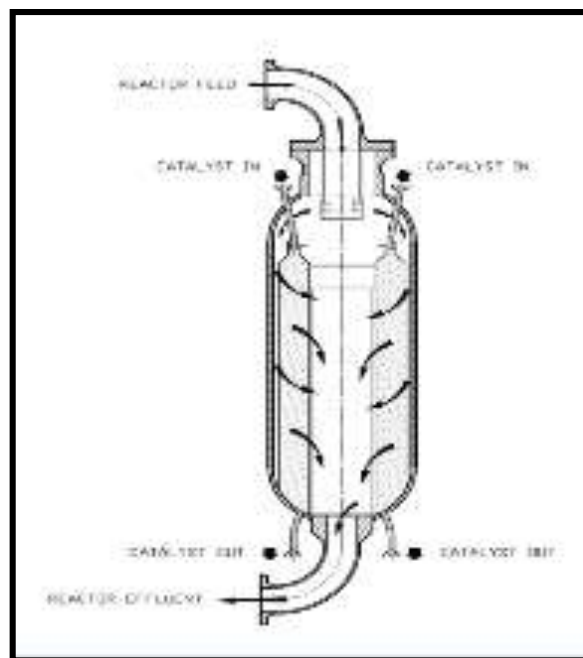
<sup>۸</sup>Splitter

<sup>۹</sup>Ethylene Di Chloride ( EDC)

<sup>۱۰</sup>Methyl di Sulfide ( DMDS )



سولفایدینگ (دی متیل دی سولفاید  $C_2H_6S_2$ ) نیز به خوراک ورودی به واحد اضافه می‌شود. مقدار اضافه شده عامل سولفایدینگ بسیار ناچیز می‌باشد. عامل سولفایدینگ از ته نشینی کک داخل دیواره‌های کوره‌ها و راکتورها جلوگیری می‌کند. خوراک پس از ورود و بعد از اینکه مواد شیمیایی به آن اضافه شد، از فیلتر عبور کرده که اگر احیاناً ذراتی همراه آن بوده و امکان رسوب آنها درون مبدل صفحه‌ای میباشد گرفته شود. خوراک با هیدروژن گردشی که از کمپرسور گاز گردشی می‌آید مخلوط می‌شود و وارد مبدل صفحه‌ای شده و سپس وارد کوره شده و پس از گرم شدن به سمت راکتورها هدایت میشود. راکتورها از نوع راکتورهای شعاعی بوده که خوراک از داخل بستر کاتالیست عبور می‌نماید و خوراک از سمت محیط با عبور شعاعی از بستر کاتالیستی به طرف لوله مرکزی حرکت می‌کند. واکنشهای راکتور اول، غالباً گرماگیر می‌باشند و بنابراین خروجی راکتور اول برای رسیدن به دمای لازم برای ورود به راکتور دوم بایستی درون کوره دوم مجدداً گرم شود. واکنشها درون این راکتور کمتر گرماگیر می‌باشند، لیکن برای ورود به راکتور سوم نیز بایستی درون کوره سوم گرم شوند. خروجی از راکتور سوم با دمایی در حدود ۴۵۱ الی ۴۷۳ درجه سانتیگراد (که این دما بستگی به موقعیت طول عمر کاتالیست و خوراک دارد) و فشار نسبی ۳/۳ bar از راکتور خارج میشود. همچنین دمای ورودی به هر سه راکتور مشابه یکدیگر می‌باشد که دمای ورودی راکتورها بتدریج و در طول عمر کاتالیست افزایش می‌یابد. درون این سه راکتور، خوراک با کاتالیست ریفرمینگ در تماس می‌باشد که کاتالیست درون راکتور ها به نسبت ۲۰، ۳۰ و ۵۰ درصد تقسیم شده‌است.



شکل ۷: شمایی از الگوی جریان شعاعی تماس خوراک با بستر کاتالیستی در راکتورهای واحد اکتانایزر

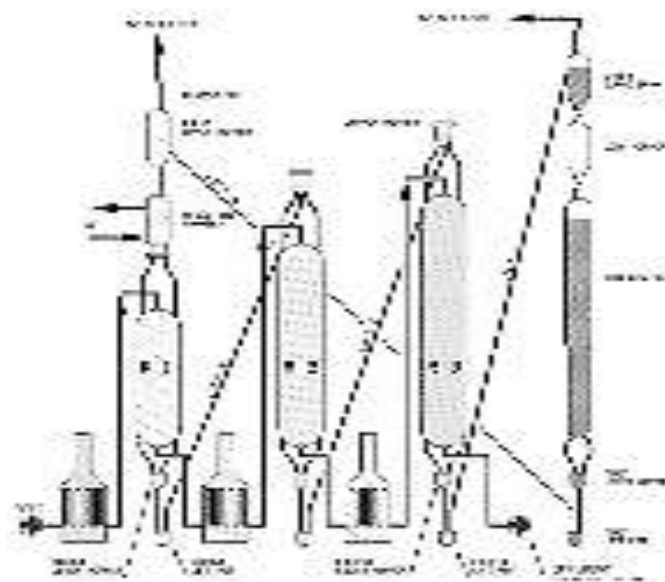
کاتالیست بصورت های زیر پیوسته بصورت گردشی در حرکت می باشد:

- ۱) درون راکتورها، در فضای بین اسکالوپ ها ولوله مرکزی از بالا به سمت پایین
- ۲) از انتهای یک راکتور به سمت بالای راکتور بعدی
- ۳) از راکتور آخری به سمت قسمت ۷۲۳ و یا واحد احیاء سازی برای بازیابی.
- ۴) از واحد احیاء سازی، کاتالیست احیاء شده به سمت اولین راکتور باز می گردد.

در قسمت احیاء سازی، کاتالیست در قالب یک سیستم مدار بسته گردشی احیاء سازی بصورت اتوماتیک بازیابی می شود. چرخش کاتالیست بوسیله جریان چرخشی ناشی از وزن کاتالیست و یا بوسیله سیستم بالا برنده گازی حرکت می کند. جریان خروجی راکتور سوم با جریان خوراک ورودی در مبدل صفحه ای تبادل حرارتی نموده و خنک می گردد. این جریان با عبور از کولر خنک کننده آبی و پنکه های هوایی خنکتر شده و وارد ظرف جداکننده فشار پایین<sup>۲۲</sup> می شود. بخش از گاز خروجی بالای ظرف توسط کمپرسور گاز برگشتی به راکتورها برگردانده می شود و مابقی آن به عنوان محصول هیدروژن جهت افزایش خلوص هیدروژن و بازیابی هیدروکربنهای مایع آن به قسمت فشرده سازی و تماس مجدد هدایت میگردد.

### قسمت فشرده سازی و تماس مجدد<sup>۳۳</sup>

هیدروژن تولیدی با جریان هیدروژنی که از قسمت احیاء دائم کاتالیست، می آید ترکیب شده و بعد از اینکه از ظرف مایع گیر<sup>۳۴</sup> گذشت به سمت بوستر کمپرسورهای از نوع رفت و برگشتی حرکت می کند. این کمپرسورها طی سه مرحله هیدروژن را فشرده کرده و فشار نسبی آن را از ۲ تا ۲۷/۵ بار افزایش می دهد. در بین مراحل این کمپرسور جهت خنک سازی گاز فشرده شده از کولرهای آبی بین مرحله ای استفاده گردیده و بعد از هر کولر یک ظرف مایع گیر جهت جداسازی مایع چگالیده شده جریان، تعبیه شده است. خروجی مرحله سوم کمپرسور با هیدروکربنهای مایع ارسالی از پایین ظرف جداکننده کم فشار بخش قبلی ترکیب شده و جریان دو فازی تشکیل شده به قسمت تماس مجدد فرستاده می شود. این جریان پس از خنک سازی توسط کولر آبی با دمای ۳۸ درجه سانتیگراد و فشار نسبی ۲۷ بار وارد ظرف فشار بالای جذب<sup>۵</sup> می شود. این شرایط به گونه ای طراحی شده اند که غلظت هیدروژن محصول حداکثر گردد. مایع جدا شده ته ظرف مذکور به قسمت بعدی جهت تثبیت سازی ارسال می گردد.



شکل ۸: شمایی از نحوه مدار سیستم احیاء و بازیابی کاتالیست در بخش راکتورهای واحد تبدیل کاتالیستی احیای پیوسته

### قسمت بازیابی گاز مایع نفتی و تثبیت سازی

مایع جدا شده از ظرف جذب پر فشار مرحله قبلی با گاز خروجی از بالای ظرف جمع کننده رفلاکس برج تثبیت کننده در تماس قرار گرفته و وارد ظرف جدا کننده خوراک بخش تثبیت سازی می شود. هدف این مرحله، بازیابی حداکثر گاز مایع نفتی مانند پروپان و بوتان بالاسری برج تثبیت کننده می باشد. گاز خروجی از بالای ظرف خوراک تثبیت سازی به هدر سوخت گازی فرستاده می شود. این جریان غالباً حاوی گازهای سبکی مانند متان و اتان می باشد که این جریان فشار کاری برج تثبیت کننده را نیز تنظیم می کند. مایع جدا شده ته ظرف خوراک تثبیت سازی پس از تبادل حرارتی با محصول خروجی ته برج به عنوان خوراک وارد سینی برج تثبیت کننده می گردد. در این برج درصد بوتان در محصول ریفرمیت به کمتر از ۱ درصد حجمی رسیده و همچنین درصد  $C_5^+$  در محصول گاز مایع نفتی به کمتر از ۰/۵ درصد وزنی برسد. بخشی از مایع ته برج پیوسته بصورت چهار گذر مساوی در کوره که حکم ریویولر برج را دارد گرم شده و مجدداً به زیر سینی اول برج بازمی گردد تا انرژی لازم جهت بخارسازی مواد سبک برج تأمین گردد. بخارات بالاسری برج با عبور از پنکه های هوایی و کولر آبی خنک شده و مایع چگالیده شده در ظرف رفلاکس برج تثبیت کننده جمع آوری می شود که گازهای خروجی بالای ظرف مذکور جهت بازیابی گاز مایع نفتی آن به ظرف خوراک ورودی این بخش بازگردانیده میشود. قسمتی از مایع خروجی ظرف به عنوان رفلاکس جهت تنظیم دما به برج برگردانده شده و مابقی نیز بعنوان محصول گاز مایع نفتی به بیرون واحد ارسال میگردد. محصول بنزین ریفرمیت با اکتان بالا نیز از ته برج پس از خنک سازی در مبدل ها به سوی مخازن ارسال می گردد.

## کاتالیست واحد اکتانایزر

امروزه برای تکنولوژی تبدیل کاتالیستی نفتا با احیاء پیوسته به منظور تولید بنزین با اکتان بالا، کاتالیست دوفلزی پلاتین - قلع استفاده می شود که مهمترین مشخصات آن عبارتند از:

- (۱) خلوص بالای پایه آلومینا که استحکام و مقاومت بالایی در مقابل ساییدگی و فرسایش دارد.
- (۲) پایداری و انتخاب‌گری بالا با توجه به وجود پلاتین در ارتباط با دیگر مواد محرک.
- (۳) قابلیت احیاء پذیری بالا و ایده آل برای فرآیند تبدیل کاتالیستی احیاء پیوسته.
- (۴) مناسب برای تولید ریفرمیت  $C_5^+$  با حداکثر بازده و تولید بالای هیدروژن خلوص بالا در حداقل فشار ممکن.
- (۵) امکان افزایش خوراک بالاتر از ظرفیت با حداقل کک ایجاد شده بدون نیاز به افزایش ظرفیت واحد احیاء سازی کاتالیست.
- (۶) همانگونه که قبلاً نیز اشاره شد، دو عامل اساسی در کاتالیست ریفرمینگ تعریف شده است. عامل فلزی و عامل اسیدی. یک تعادل صحیح بین این دو عامل باعث اطمینان از ماکزیمم فعالیت، انتخاب‌گری و پایداری کاتالیست می‌گردد.

## عامل فلزی<sup>۳۶</sup>

پلاتین فلز انتخاب شده برای کاتالیستهای ریفرمینگ می‌باشد باضافه برخی مواد دیگر نظیر قلع. این عامل واکنشهای هیدروژن زدایی و حلقوی شدن پارفین ها با هیدروژن زدایی را تشدید می‌کند. به منظور حداکثر فعالیت کاتالیست، عامل فلزی باید بسیار یکنواخت بر روی پایه آلومینا و در حداقل ممکن اندازه ذرات توزیع شده باشد. توزیع بالا و سایز ذرات میکرومتری که ناشی از فرآیند خاص تولید است، باید در طول عمر کاتالیست با استفاده از شرایط عملیاتی متناسب نگه داشته شود. کاهش عملکرد عامل فلزی کاتالیست می‌تواند به دلایل زیر باشد:

- (۱) مسمومیت فاز فلزی: آلودگی های کاتالیست در دو دسته طبقه بندی می شوند: سموم موقت<sup>۳۷</sup> و سموم پایدار<sup>۳۸</sup>. سموم موقت آنهایی هستند که بدون عملیات از سرویس خارج کردن واحد، میتوان آنها را از کاتالیست خارج نمود. برای اینکه فعالیت مناسب و انتخاب پذیری کاتالیست حفظ شود، آلودگیها بایستی برطرف شوند. چنانچه اپراتورها شرایط مناسب عملیاتی قبل از مسمومیت را برقرار نمایند، اثر سموم موقت، تنها یک کاهش موقت در عملکرد واحد به دنبال خواهد داشت. مطرح ترین یا عمده ترین سموم موقت عبارتند از: گوگرد، ترکیبات نیتروژنی، ترکیبات اکسیژنی، آب و هالوژنها. سموم دائم یا پایدار، آنهایی هستند که سبب از دست رفتن فعالیت کاتالیست شده، به نحویکه این فعالیت قابل برگشت نبوده، حتی با عملیات احیاء و باتوجه به وضعیت سخت آنها، کاتالیست بایستی تعویض گردد. وضعیت برای کاتالیستهای بستر ثابت و

<sup>36</sup>Temporary poisons

<sup>37</sup>Permanent Poisons

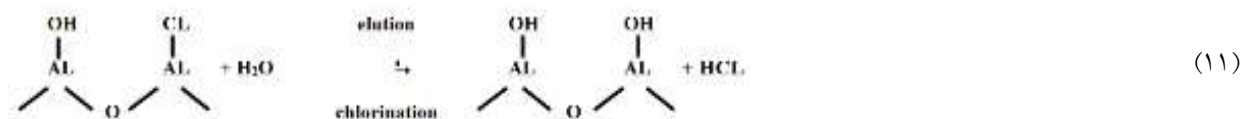
<sup>38</sup>Interring

کاتالیست های احیاء دائم، همانند یکدیگر است و سموم دائم اصلی شامل: آرسنیک، سرب، مس، آهن، نیکل، کادمیم، جیوه، سدیم و پتاسیم میباشد.

۲) تغییر فاز فلزی بر روی پایه: در واقع چسبیدن یا کلوخه شدن فازهای فلزی (سیتترینگ)<sup>۳</sup>، ممکن است که در اولین مرحله عملیات جوانسازی (کک سوزی) در اثر بالا بودن دمای منطقه ای و بالا بودن فشار جزئی آب به وجود آید.

### عامل اسیدی

این عامل بوسیله تنظیم آب و کلر بر روی پایه آلومینای کاتالیست بوجود می آید. برای اینکه اسیدیته کاتالیست در سطح صحیحی باقی بماند بایستی یک تعادل بین آب درون گاز گردشی و کلر سطح کاتالیست وجود داشته باشد. این سیستم باعث کنترل دقیق اسیدیته سطح کاتالیست در هنگامی که واحد در سرویس است می گردد. یک حد مشخص از اسیدی بودن پایه کاتالیست لازم است تا برخی واکنشهای مطلوب (نظیر ایزومریزاسیون و حلقوی کردن) که در نتیجه منجر به حداکثر راندمان مطلوب است، انجام شود. عملکرد مناسب به نحوی متأثر از بهینه بودن سطح اسیدی کاتالیست می باشد. اسیدی بودن کاتالیست، به مقدار کلری که در مرحله ساخت کاتالیست تعیین میشود، بستگی دارد. هنگام عملیات، مقدار کلر کاتالیست توسط رطوبت گاز گردشی و شستشوی کلر توسط آب که اساساً در خلال مرحله سوختن کک اتفاق می افتد، تغییر می نماید. به همین دلیل سطح اسیدی کاتالیست، در هنگام کلریناسیون<sup>۴</sup> بایستی تنظیم گردد و بصورت بهینه در محدوده ۰/۹ تا ۱/۱ درصد وزنی نگه داشته شود. یک مدل ساده از ساختمان شیمیایی پایه کاتالیست، فرآیند کلریناسیون و شستشوی کلر توسط آب، بصورت زیر است:



تئوری ساده ای که امروزه مورد پذیرش واقع شده، بهینه بودن سطح اسیدی (که با راندمان مورد نظر تغییر می نماید) تابعی است از نسبت پیوند  $\text{OH}^-$  به  $\text{CL}^-$  که بر روی سطح کاتالیست جذب می شوند. این نسبت تابع مقدار آب و  $\text{HCL}$  در گاز گردشی است زیرا تعادلی میان آب و  $\text{HCL}$  مشاهده شده در گاز گردشی و باندهای  $\text{OH}^-$  و  $\text{CL}^-$ ، در سطح کاتالیست وجود دارد. اسیدی بودن کاتالیست، بالانس بین  $\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{HCL}$  را کنترل می کند. آب اضافی موجود در گاز گردشی، بالانس را به سمت اضافه شدن  $\text{OH}^-$  سوق خواهد داد و در نتیجه فعالیت اسیدی را کاهش میدهد. برعکس موضوع فوق در صورت پایین بودن آب در گاز گردشی بطور معمول کاتالیست خیلی خشک میشود و بالانس  $\text{OH}^-$  و  $\text{CL}^-$ ، به سمت  $\text{CL}^-$  خواهد رفت. به عبارت دیگر کاتالیست، بیش از اندازه کلردار شده، به نحوی که عامل اسیدی دارای بدترین وضعیت می گردد. (به سمت هیدرو کراکینگ) البته بیش از حد کلردار

شدن کاتالیست، ممکن است بر اثر حضور غیرعادی کلر یا عدم کنترل در اضافه نمودن آن به خوراک باشد. نتیجه اینکه جهت یک عملیات بهینه اکتانایزر میتوان:

مقدار آب در گاز گردشی بایستی در محدوده ۱۵-۱۲ ppm حجمی، حفظ گردد و مقدار HCL بایستی تقریباً ۱ ppm حجمی باشد. توجه گردد که مقدار محاسبه HCL خیلی واقعی نیست. مقدار کلر کاتالیست احیاء شده بایستی در محدوده ۰/۹ تا ۱/۱ درصد وزنی، حفظ گردد. براساس آنالیز و بررسی کاتالیست اپراتور می تواند مقدار تزریق کلر در ناحیه احیاء سازی را تنظیم نماید. به غیر از خواص فیزیکی و شیمیایی، ویژگیهای مهم کاتالیست به شرح زیر است:

### نتیجه گیری

تقاضای روز افزون فراورده های نفتی سبک مانند بنزین و گاز مایع تغییراتی را در عملکرد واحد های پالایشگاهی ایجاد میکند که احداث واحدهایی برای تبدیل برشهای سنگین نفتی به فراورده های سبکتر در پالایشگاهها از اهمیت بالایی برخوردار است. یکی از واحدهایی که وظیفه تبدیل فراورده های سنگین به محصولات سبک بر عهده دارد واحد شکست کاتالیستی بستر سیال است. این فرآیند علاوه بر اهمیت اقتصادی از نظر تولید محصولات با ارزشتر، از لحاظ کاهش آلاینده های و رفع مشکلات زیست محیطی نیز حائز اهمیت است. ترکیبات گوگردی، نیتروژن دار، اکسیژن دار، فلزات و ترکیبات سیر نشده موجود در ترکیبات نفتی، یکی از عوامل اصلی آلودگی محیط زیست، مسمومیت کاتالیستها و خوردگی تجهیزات میباشد. فرآیند تصفیه نفتا از جمله فرآیندهای تصفیه هیدروژنی در مجتمع های پتروشیمی و پالایشگاه ها است که با زدودن گوگرد، نیتروژن، اکسیژن، فلزات و هالوژن ها از خوراک نفتی سنگین ورودی به واحد تبدیل کاتالیستی، علاوه بر حفاظت کاتالیست از سموم و غیر فعال شدن زودرس، تولیدی بنزینی با حداقل آلاینده های محیط زیست را ممکن می سازد.

### منابع

- [۱]. جعفری نصر، محمد رضا، اقبال حامد، ایمان، "مدلسازی واکنش شکست کاتالیزی سیال بستر و بررسی پارامترهای فرآیندی در تولید بنزین"، مجله مهندسی شیمی، شماره ۵۲، سال نهم، صفحه ۲۸ و ۲۹.
- [۲]. محمدی خواه، رسول، زاهدی، سرود، احمدی، مهدی، گنجی، حمید، ۱۳۹۲، "شبیه سازی هیدرودینامیکی و انتقال حرارت راکتورهای تبدیل کاتالیستی با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی"، مجله پژوهش نفت، شماره ۷۳، سال بیست و سوم، صفحه ۴۴ - ۲۵.

- [۳]. گوهر رخی، مهدی، ترابی، مرتضی، گلعداری، فواد، ۱۳۸۹، "مقدمه ای بر شبیه سازی و بهینه سازی فرآیندهای پالایشگاهی با نرم افزار پتروسیم"، شرکت دانشگران صنعت پروژه، صفحه ۳۲ - ۱۲.
- [۴]. روئیائی، سید جاوید، شفقت، امین، سلطانعلی، سعید، ۱۳۹۰، "طراحی و شبیه سازی فرآیندهای پالایشگاهی با پتروسیم"، انتشارات کتاب پدیده، صفحه ۶۶ - ۵۶.
- [5]. Gembiki Stanley , 2006, A Biographical Memoir of Veladimir Haensel, 3<sup>rd</sup> ed., The National Academy of Sciences, Washington DC, Vol. 88.
- [6]. Bruce E. Leach, 1983, Applied Industrial Catalysis, Academic press INC., London, Vol. 1
- [7]. Majid Saidi, Navid Mostoufi, Rahmat Sotudeh , 2011, Modeling and simulation of continuous catalytic regeneration (CCR) process , International Journal of Applied Engineering Research , Dindigul , Vol. 2 , No. 1.
- [8]. Operating manual of CCR & Octanizer units of Isfahan Refinery, 2011, By Axens Company
- [9]. GUO Hai-yan, PAN Shi-wei, 2005, A study on naphtha catalytic reforming reactor simulation and analysis, Liang et al. / J Zhejiang Univ SCI, Vol. 6B, No. 6, p. 590-596.
- [10]. F.G. Ciapetta, D.N. Wallace, 1971, Catalytic Naphtha Reforming, Marcel Dekker Inc. , Maryland, Vol. 5, p. 61-158.
- [11]. R.B. Smith, 1959, Kinetic Analysis of Naphtha Reforming with Platinum Catalyst, 2<sup>nd</sup> ed. ,Chemical Engineering Progress , Vol. 55 , No. 6 , p. 76-80.
- [12]. M. Gyngazova, A.V. Kravtsor, E.D. Ivanchina, M.R. Korolenko, D.D. Uvarkina, 2010, Kinetic model of the catalytic reforming of gasoline in moving – bed reactors , Catalysis in Industry , Vol. 2 , No. 4.
- [13]. A.V. Kwartsov, E.D. Ivanchina, S.N. Averin, 2001, Computer prediction of catalytic reforming of naphtha cuts, In Chemistry and Technology of Fuels and Oils , Vol. 37 No. 6.
- [14]. O.I. Mnushkina, A.A. Kasyanov, N.A. Samoilo, 2006, Optimization of the reforming process scheme , In Chemistry and technology of Fuels and Oils , Vol. 42 , No. 3.
- [15]. HOU Weifeng, SU Hongye, HU Yongyou, CHU Jian, 2006, Modeling simulation and optimization of a whole industrial catalytic naphtha reforming process on aspen plus platform , Chinese Journal of Chemical Engineering , Vol. 14 , Issue 5 , p. 584 – 591.

- [16]. HOU Weifeng, SU Hongye, MU Shengjing, CHU Jian, 2007, Multi objective optimization of the industrial naphtha catalytic reforming process, Chinese Journal of Chemical Engineering , Vol. 15 , Issue 1 , p. 75 – 80.
- [17]. J. Ancheyta – Juarez, E. Villafuerte – Macias, 2000, Kinetic modeling of naphtha catalytic reforming reactions , Energy Fuels , Vol. 14 , p. 1032 – 1037.
- [18]. A.M. Aitani, 1995, Catalytic Naphtha Reforming, 3<sup>rd</sup> ed., Science and Technology, Marcel Dekker Inc., New York.
- [19]. S. Raseev, 2003, Catalytic Reforming in Thermal and Catalytic Process in Petroleum Reforming, Science and Technology, Marcel Dekker Inc., New York.
- [20]. G.B. Marian, G.F. Froment, 1989, The development and use of rate equations for catalytic refinery processes, Catalyst in Petroleum Refining, p. 497 – 510.
- [21]. Taoufiq Gueddar, Dua Vivek, 2011, Disaggregation - Aggregation based model reduction for refinery – wide optimization, Computer & Chemical Engineering , Vol. 35 , Issue 9 , p. 1838-1856.
- [22]. M.S. Gyngazova, N.V. Chekantsev, M.V. Korolenko, E.D. Ivanchina, A.V. Kravtsov, 2012, Optimizing the catalyst circulation ratio in a reformer with a moving bed via a combination of real and computational experiments, Catalysis in Industry, Vol. 4 , p. 284-291.
- [23]. Davood Iranshah, Mohsen Karimi, Shahram Amiri, Mitra Jafari, Razieh Rafiei, Mohamad Reza Rahimpour, 2014, Modeling of naphtha reforming unit applying detailed description of kinetic in continuous catalytic regeneration process , Chemical Engineering Research and Design, Vol. 92, Issue 9, p. 1704-1727.
- [24]. M.Z. Stijepovic, A.V. Ostojic, I. Milenkovic, P. Linke, 2009, Development of a kinetic model for catalytic reforming of naphtha and parameter estimation using industrial plant data , Energy & Fuel Journal, Vol. 23, No. 6, p. 979-983.
- [25]. H.M. Arani, M. Shirvani, K. Safdarian, E. Dorostkar, 2009, Lumping procedure for kinetic model of catalytic naphtha reforming , Braz. Journal Chemical Engineering, Vol. 26 , No. 4, p. 723-732
- [26]. R.E. Palmer, S.H. Kao, C. Tong, D.R. Shipman, 2008, Consider options to lower benzene levels in gasoline, Hydrocarbon processing, Houston, Texas, p. 55-66.



## بررسی مکانیسم کلی واکنش های ایزومریزاسیون نرمال نفتا

امیر صمیمی<sup>۱</sup>، سروش زرین آبادی<sup>۲\*</sup>، امیرحسین شهبازی کوتنایی<sup>۱</sup>، علیرضا عظیمی<sup>۱</sup>، فاطمه میرزائی<sup>۱</sup>

۱. گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران.

۲. گروه مهندسی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: zarinabadi@yahoo.com

### چکیده:

ایزومریزاسیون نفتا یکی از مجموعه واکنش هایی است که در فرآیند تبدیل کاتالیستی نفتای سنگین وجود دارد و از این لحاظ همراه با سایر واکنش ها و یا مستقلاً مورد بررسی قرار گرفته است. اولین کاتالیست ایزومریزاسیو، کلرید آلومینیوم بود که در سال ۱۹۳۳ توسط *Dragan.A* و *Nenitescu.D.C* بکار گرفته شد. این کاتالیست در دمای ۸۰ تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد بسیار فعال است ولی بدلیل خوردگی تجهیزات، مسائل زیست محیطی و نیز نداشتن انتخابپذیری مناسب چندان بکار گرفته نشد. همچنین با توجه به این که کاتالیستهای تبدیل نفتا در دما ۳۲۰ تا ۴۵۰ درجه سانتیگراد عمل میکردند و در این دما ایزومریزاسیون خوب انجام نمی شود، این کاتالیست نتوانست فعالیت خوبی در ایزومریزاسیون آلکانهای سبک نشان دهد. مطالعات زیادی در مورد سینتیک فرآیند ایزومریزاسیون نرمال پنتان و نرمال هگزان روی کاتالیستهای مختلف انجام شده است. مطالعات اولیه روی کاتالیست تبدیل کاتالیستی انجام شد و داده های سینتیکی عمدتاً برای دماهای بالای ۳۷۰ درجه سانتیگراد ارائه شده است. هدف از این مطالعه بررسی مکانیسم کلی واکنش های ایزومریزاسیون نرمال نفتا می باشد که با کاتالیستهای کلراید آلومینا  $Pt/Al_2O_3 - CL$  انجام می گیرد.

**کلمات کلیدی:** ایزومریزاسیون نفتا، تبدیل کاتالیستی، دما، مدل سازی.

## The General Mechanism of the Normalization of Naphtha Isomerization Reactions

Amir Samimi<sup>1</sup>, Soroush Zarinabadi<sup>2\*</sup>, Amir Hossein Shahbazi Kootenai<sup>1</sup>, Alireza Azimi<sup>1</sup>, Masoumeh Mirzaei<sup>1</sup>

1. Department of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran.

2. Department of Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.

Corresponding author Email address: zarinabadi@yahoo.com

### ABSTRACT

*Naphtha Isomeration is one of the complexes of reactions that are present in the catalytic conversion process of heavy naphtha, and in this regard, along with other reactions or independently, is investigated. The first isomerization catalyst was aluminum chloride, which was used by Nenitescu. D.C and Dragan.A in 1933. This catalyst is very active at 80 to 100 degrees Celsius, but due to the equipment corrosion, environmental issues and lack of proper selectivity were not widely used. Also, due to the fact that the naphtha conversion catalysts operated at 320 to 450 ° C and no good iso-medication was performed at this temperature, this catalyst did not perform well in the isomerization of light alkanes. Many studies have been conducted on the kinetics of the normalization of normal pentane and normal hexane on various catalysts. Initial studies were carried out on catalytic conversion catalyst, and kinetic data was mainly provided for temperatures above 370 ° C. The purpose of this study was to investigate the general mechanism of normal isomerization of naphtha isomerization that is performed with alumina chloride catalyst CL-Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

**Keywords:** *Naphtha Isomerization, Catalytic Conversion, Temperature, Modeling.*

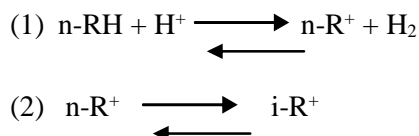
## مقدمه

### مکانیزم واکنش ایزومریزاسیون

مکانیزم واکنش ایزومریزاسیون با توجه به تک عاملی یا دو عاملی بودن کاتالیست مشخص میشود. در هر دو نوع کاتالیست مرحله تشکیل و شاخه دار شدن یون کربنیوم مهمترین مرحله ایزومریزاسیون است.

### مکانیزم واکنش بر روی کاتالیست های تک عاملی (کاتالیست $AlCl_3$ )

تشکیل یون های کربنیوم با واکنش یون پروتون ( $H^+$ ) با یک نرمال آلکان ( $n-RH$ ) شروع می شود و پس از شاخه دار شدن یون کربنیوم، با انتقال یون هیدرید ( $H$ ) از یک نرمال آلکان به یون کربنیوم، آلکان شاخه دار حاصل می شود.

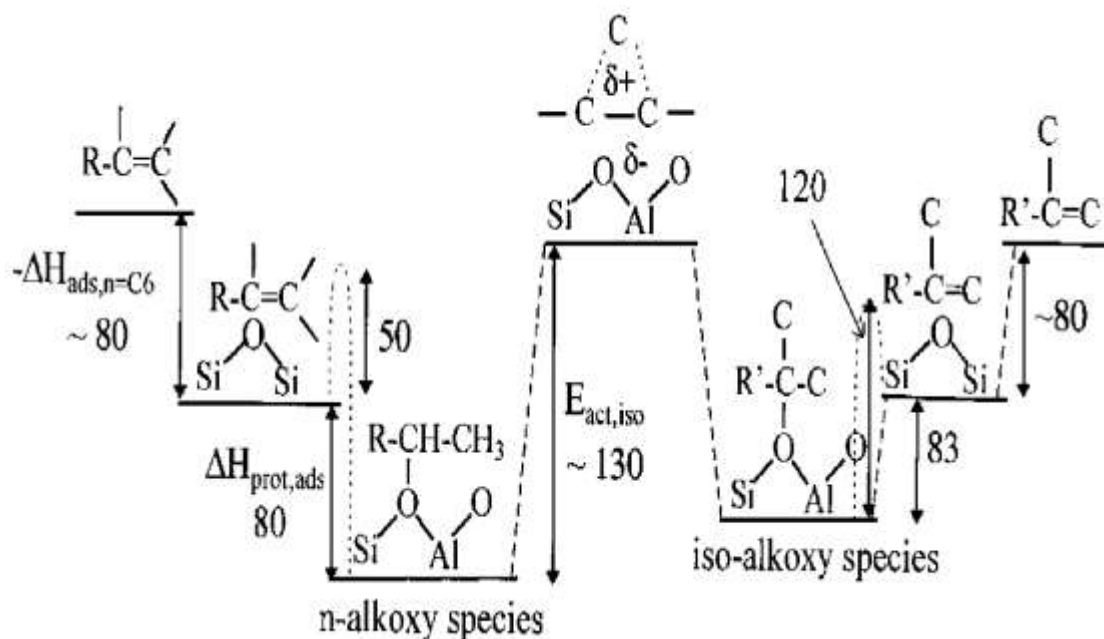


با ادامه واکنش های ۱ و ۲، واکنش ایزومریزاسیون ادامه می یابد. با افزایش فشار هیدروژن، واکنش یون های کربنیوم و هیدروژن بر واکنش ۳ غلبه پیدا میکند. در این نوع کاتالیست ها در صورت وجود مقدار کمی اولفین یون کربنیوم راحتتر تشکیل شده و سرعت واکنش افزایش می یابد. در مرحله سوم مکانیزم اصلی واکنش شاخه دار شدن یون های کربنیوم این واکنش با تشکیل حد واسط پروپان حلقوی پروتونه ادامه می یابد [۱]. در تمام مراحل بازآرایی یون کربنیوم، از مراحل شامل تبدیل یونهای کربنیوم پایدارتر به یونهای کربنیوم ناپایدار صرف نظر می شود زیرا از نظر انرژی انجام واکنش، این واکنش ها انجام پذیر نیستند. در درجه بندی یونهای کربنیوم از نظر پایداری، یون کربنیوم نوع اول از کربنیوم نوع دوم و سوم و یون کربنیوم نوع دوم از کربنیوم نوع سوم پایدارتر است. بنابراین تبدیل یون کربنیوم نوع سوم به نوع دوم و اول و تبدیل یون کربنیوم نوع دوم به نوع اول امکان پذیر نمی باشد [۲].

### مکانیزم واکنش بر روی کاتالیست های دو عاملی (کاتالیست $Pt/Al_2O_3-Cl$ )

در این نوع کاتالیست عامل فلزی که عمل هیدروژن زدایی و هیدروژن گیری و عامل اسیدی واکنش ایزومریزاسیون اولفین ها را انجام می دهند و نهایتاً آلکن های شاخه دار روی مکان فلزی مجدداً هیدروژن دار شده و به پارافین های شاخه دار تبدیل می شوند [۳]. در صورت کافی بودن تعداد مکانهای فلزی، و فشار هیدروژن مرحله هیدروژن زدایی و هیدروژن دار شدن آلکانها بدلیل سرعت زیاد در حال تعادل فرض می شود. به این ترتیب مرحله شاخه دار شدن یون های کربنیوم روی مکان های اسیدی مرحله تعیین کننده سرعت کل واکنش می باشد. مرحله جذب نرمال اولفین ها روی مکان های اسیدی و مرحله دفع اولفینهای شاخه دار از مکان های اسیدی بر روی کاتالیست های پایه زئولیتی توسط Van De Runstraat به سه مرحله تقسیم شده است [۴]. همان طور که اشاره شد

جذب و پروتون دار شدن اولفین ها روی مکان اسیدی کاتالیست و روی اتم اکسیژن متصل به اتم آلومینیوم رخ می دهد و پیوند اولفین و اتم اکسیژن هنگام جذب روی مکان اسیدی حد واسطه های آلکوکسی را تولید می کند.



شکل ۱: مکانیزم جذب و شاخه دار شدن اولفین روی مکان اسیدی کاتالیست های زئولیتی

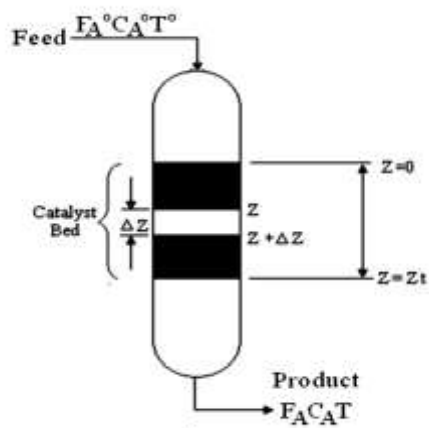
Surla مرحله شاخه دار شدن یون های کربنیوم روی اتم اکسیژن کاتالیست (مکان اسیدی) را به سه دسته تقسیم کرد: تشکیل PCP: تشکیل واسطه پروپان حلقوی پروتونه درون ساختار یون کربنیوم و شاخه دار شدن یون کربنیوم. Methyl Shift: انتقال شاخه متیل ( $CH_3$ ) روی شاخه اصلی [۵]. Hydride Shift: انتقال بار مثبت روی اتم های کربن شاخه اصلی و تغییر نوع یون کربنیوم.

واکنش های شیمیایی

واکنش های شیمیایی اصلی

واکنش های ایزومریزاسیون پارافین  $C_5/C_6$  که در واحد Penex/DIH اتفاق می افتند در زیر نشان داده شده است. اکتان های ارائه شده در این بخش برای عناصر خالص می باشد.





شکل ۲: مدل راکتور به منظور طراحی یک مدل واکنش برای یک راکتور انتگرالی

موازنه مولی در حالت یکنواخت و پایدار:

$$[\text{flow rate}]_{\text{in}} - [\text{flow rate}]_{\text{out}} + [\text{rate of generation}] = [\text{rate of accumulation}]$$

در مورد یک سیستم جریان،  $F_A$  با توجه به سرعت جریان مولی وارد شده  $F_A$  و تبدیل  $X$  داده شده است:

$$F_A = F_A^0 - F_A^0 X$$

با جایگزینی، شکل دیفرانسیل معادله طراحی شده برای یک راکتور جریان پلاگ به صورت زیر به دست می آید:

$$F_A^0 \frac{dX}{dV} = -r_A$$

با انتگرال گیری در حد  $V=0$  زمانی که  $X=0$  باشد، به دست می آید:

$$V = F_A^0 \int_0^x \frac{dx}{-r_A}$$

اما سرعت واکنش مرتبه اول به صورت زیر می باشد:

$$-r_A = k_1 C_A$$

با جایگزینی معادلات

$$V = F_{A0} \int_0^x \frac{dx}{k_1 C_A}$$

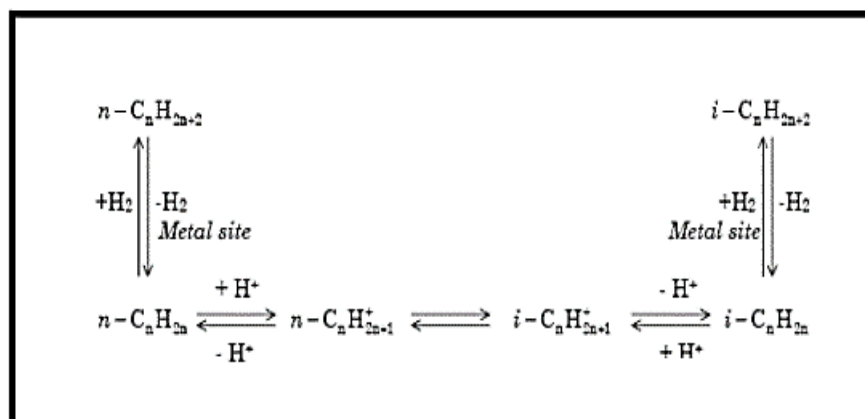
$$C_A = C_{A0} \left( \frac{1-x}{1+\epsilon x} \right) \left( \frac{T_0}{T} \right)$$

$$V = \frac{F_{A0}}{V C_{A0}} \int_0^x \frac{(1+\epsilon x) dx}{(1-x)} \left( \frac{T_0}{T} \right)$$

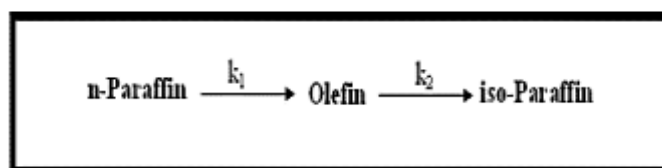
با انتگرال گیری به دست می آوریم:

$$V = \frac{F_{A0}}{V C_{A0}} \left[ (1+\epsilon) \ln \frac{1}{1-x} - \epsilon x \right] \left( \frac{T_0}{T} \right)$$

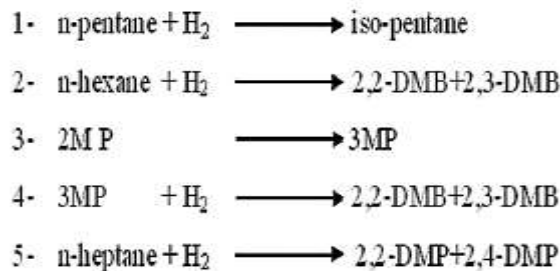
از روی طرح معادله Arrheniu،  $\ln k_1$  بر  $1/T$ ، شیب نشان دهنده  $-E/RT$  برای محاسبه انرژی فعالیت (E) و عرض از مبدا  $\ln k$  می باشد در هیدروایزومریزاسیون آلکانها فرض بر این است که آلکان هیدروژن زدایی میشود به یک آلکان در مکان فلزی کاتالیست [۸]. آلکان سپس در مکان اسیدی پروتون می دهد به یک یون کربونیوم و در نهایت به یک یون کربونیوم شاخه دار ایزومر تبدیل می شود. آلکان شاخه دار تشکیل میشود و میتواند از سطح کاتالیست desorbed شوند.



مکانیسم کلی واکنش های ایزومریزاسیون نرمال نفتا



واکنش های ایزومریزاسیون نفتای سبک ارائه شده در این مطالعه عبارتند از:



طراحی واحد Penex/DIH باید بر مبنای زیر باشد:

Catalyst system LHSV, hr-1	1.5
Lag reactor outlet pressure	31 barg
Lag reactor outlet hydrogen to hydrocarbon mole ratio	0.05

با مرتب سازی معادله به دست می آوریم:

$$C_{iso} = C_{A^{\circ}} - C_{A^{\circ}} \exp(-k_1 t) - \frac{k_1 C_{A^{\circ}}}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$$

معادله نهایی:

$$C_{iso} = C_{A^{\circ}} [1 - \exp(-k_1 t) - \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]]$$

جدول ۱: انرژی های اکتیواسیون

Catalysts	n-C5	n-C6	3MP
Pt/BaY	۲۲	۲۱	۱۵
Pt/HY	۲۳	۲۰	۱۶
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۲۲	۲۴	۱۷

جدول ۲: ویژگی های فیزیکی کاتالیست ها

Catalysts	Surface Area m <sup>2</sup> /gm	Pore Volume cm <sup>3</sup> /gm
Pt/BaY	۲۸۸,۸۶	۰,۳۳۰۷
Pt/HY	۴۲۱,۳	۰,۶۵
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۵۲۵	۰,۶۷



## ترمودینامیک واکنش ایزومریزاسیون

تعداد ایزومرهای هر هیدروکربن بصورت تصاعدی با افزایش تعداد اتمهای کربن افزایش می یابد، برای مثال دکان با ۱۰ اتم کربن ۱۳۶ ایزومر دارد [۹]. درحالیکه اولفین آن ۸۹۵ ایزومر دارد. تعیین خصوصیات ترمودینامیکی همه این ترکیبات از روشهای آزمایشگاهی عملی نیست Smith نشان داد محاسبات ترمودینامیکی گازهای ایده آل در حال تعادل در یک گروه در دو مرحله قابل انجام است؛

- (۱) ایزومرهای یک گروه بعنوان یک ماده در نظر گرفته شده و سپس نسبت مولی این مخلوط در حالت تعادل محاسبه میشود.
- (۲) خواص ترمودینامیکی به نسبت ایزومرهای گروه بستگی دارد و مجموع آنها به عنوان خاصیت ترمودینامیکی مخلوط ایزومرها در نظر گرفته می شود [۱۰].

به عنوان مثال برای نرمال هگزان مخلوط ایزومرها می تواند شامل 2 MP، 3 MP، 2,3 DMB، 2,2 DMB باشد. در این حالت نسبت مولی ایزومرهای در مخلوط در حالیکه در تعادل باشند فقط به دما بستگی دارد و بعبارتی در هر دمایی جزء مولی ایزومرهای مخلوط مشخص است. مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی برای ایزومرهای سه نوع اولفین هگزن، پنتن و بوتن توسط آلبرتی محاسبه و برای بقیه اولفین ها از طریق برون یابی تخمین زده شده است.

## بررسی تعادل شیمیایی به وسیله انرژی آزاد گیبس

انرژی آزاد گیبس مولی خاصیتی ترمودینامیکی است که در علم ترمودینامیک معیار برقراری تعادل بحساب می آید و صفر بودن تغییرات آن نشان دهنده تعادل است. این خاصیت در شکل کلی بصورت زیر تعریف میشود. در این رابطه  $H$  انتالپی مولی،  $T$  دما و  $S$  انتروپی مولی ترکیب شیمیایی است.

$$G = H - TS$$

تغییرات انرژی آزاد گیبس در واکنش شیمیایی را می توان با مشتق گیری از رابطه فوق بدست آورد :

$$dG = VdP - SdT$$

میتوان رابطه بالا را یک معادله دیفرانسیل کامل در نظر گرفت در این حالت حجم مولی ( $V$ ) و انتروپی مولی ( $S$ ) بصورت زیر تعریف می شوند:

$$V = \left[ \frac{\partial G}{\partial P} \right]_{T,x} \quad S = \left[ \frac{\partial G}{\partial T} \right]_{P,x}$$

دریک واکنش شیمیایی انرژی آزادگیبس مولی علاوه بر اینکه تابع دما و فشار است ، تابع جزء مولی ترکیب شیمیایی ( $X_i$ ) نیز می باشد .

$$G = g(T, P, x_1, x_1, x_1, \dots)$$

بنابراین در محاسبه تغییرات انرژی گیبس آن باید جزء مولی اجزاء نیز در نظر گرفته شود بنابراین داریم:

$$dG = VdP - SdT + \left[ \frac{\partial G}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial G}{\partial x_2} dx_2 + \frac{\partial G}{\partial x_3} dx_3 + \dots \right]$$

برای مخلوطی با N جزء تغییرات انرژی آزاد گیبس کل مخلوط عبارتست از:

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial G}{\partial x_i} \right]_{T,P,x_{i \neq j}} dx_i$$

ترم  $\left[ \frac{\partial G}{\partial x_i} \right]_{T,P,x_{i \neq j}}$  پتانسیل شیمیایی جزء i در مخلوط ( $\mu_i$ ) است و رابطه فوق را می توان مطابق صفحه بعد بازنویسی کرد:

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^N \mu_i dx_i$$

در صورت تعادل در واکنش شیمیایی دما و فشار کل ثابت میماند و تغییرات دما و فشار صفر میشود:

$$\sum_{i=1}^N \mu_i dx_i = 0$$

در یک واکنش شیمیایی نسبت تغییرات مول های ( $\Delta n$ ) جزء i به جزء j برابر نسبت استوکیومتری ( $v$ ) آنها در واکنش است:

$$\frac{dn_i}{dn_j} = \frac{dn_i/n_t}{dn_j/n_t} = \frac{dx_i}{dx_j} = \frac{v_i}{v_j}$$

این رابطه را می توان به شکل زیر باز نویسی کرد:

$$\frac{dx_i}{v_i} = \frac{dx_j}{v_j} = d\varepsilon$$

$d\varepsilon$  بعنوان تغییرات درجه پیشرفت واکنش نام گذاری می شود و رابطه کلی تغییرات مولی به شکل زیر تبدیل می شود:

$$dx_i = v_i d\varepsilon$$

با در نظر گرفتن رابطه فوق رابطه تغییرات انرژی گیبس مولی به شکل زیر در می آید:

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^N \mu_i v_i d\varepsilon$$

با توجه به اینکه معادله دیفرانسیل فوق کامل است:

$$\sum \mu_i v_i = 0$$

تغییرات انتروپی از رابطه زیر حساب میشود:

$$dH = TdS + VdP \rightarrow dS = C_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP$$

برای گاز ایده آل که  $\frac{V}{T} = \frac{R}{P}$  است، در دمای ثابت این رابطه برای جزء  $i$  ام بصورت زیر نوشته میشود:

$$dS_i = -R \frac{dP}{P} = -R d \ln P$$

با انتگرال گیری از رابطه فوق در محدوده فشار کل ( $P$ ) تا فشار جزئی  $i$  ( $P_i$ ) داریم:

$$\int_{P_i}^P dS_i = S_i^P - S_i^{P_i} = - \int_{P_i}^P R \frac{dP}{P} = -R \ln \left[ \frac{P}{P_i} \right] = -R \ln \left[ \frac{P}{x_i P} \right] = R \ln x_i$$

و نیز انتروپی جزء  $i$  در فشار جزئی خودش از رابطه فوق محاسبه می شود:

$$S_i^{P_i} = S_i^P - R \ln x_i$$

با توجه به اینکه در گاز ایده آل انتروپی کل مجموع انتروپیهای اجزاء در مخلوط است انتروپی کل را میتوان از رابطه زیر محاسبه

کرد:

$$S = \sum x_i S_i^{P_i} = \sum x_i S_i^P - R \sum x_i \ln x_i$$

با قرار دادن رابطه فوق در تعریف انرژی آزاد گیس رابطه جدیدی بر حسب  $x_i$  حاصل می شود:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \sum x_i \Delta H_i - T \sum x_i \Delta S_i + RT \sum x_i \ln x_i$$

$$\Delta G = \sum x_i \Delta G_i + RT \sum x_i \ln x_i$$

از معادله بالا می توان تغییرات انرژی گیس کل را در مخلوط ایزومرهای پارافین و یا اولفین بر حسب جزء مولی و انرژی

گیس سایر اجزاء را بدست آورد. اگر متغیرهای  $\Delta G_f^0(I)$ ،  $\Delta G_f^0(i)$ ،  $N_I$ ،  $x_i$  به صورت زیر تعریف کنیم:

$\Delta G_f^0(I)$ : انرژی آزاد گیس مخلوط ایزومرها یک گروه در شرایط استاندارد:

$\Delta G_f^0(i)$ : انرژی آزاد گیس ایزومر  $i$  ام در شرایط استاندارد:

$N_I$ : تعداد ایزومرهای هیدروکربن:

جزء مولی ترکیب  $i$  ام:  $x_i$

تغییرات انرژی گیبس کل در مخلوط نرمال پارافین ها و ایزومرهای آنها از رابطه زیر حساب میشود:

$$\Delta G_f^0(I) = \sum_{i=1}^{N_I} x_i \Delta G_f^0(i) + RT \sum_{i=1}^{N_I} x_i \ln x_i$$

با محاسبه تغییرات انرژی آزاد گیبس برای هر واکنش در دمای مشخص می توان ثابت تعادل آن واکنش را محاسبه کرد. این ثابت تعادل میتواند مربوط به هرکدام از مراحل مکانیزم واکنش ایزومریزاسیون از جمله هیدروژن زدایی، هیدروژناسیون و ایزومریزاسیون باشد [۱۱]. بعنوان مثال تغییرات انرژی آزاد گیبس برای واکنش تبدیل ایزومر A به J در دمای ۲۹۸ درجه کلوین از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$\Delta G_r^{298} = \Delta G_f^j - \Delta G_f^i \rightarrow K^{298} = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^{298}}{RT}\right)$$

که نیاز به انرژی گیبس تشکیل هر کدام از اجزاء ( $\Delta G_f^i$ ) دارد. این مقادیر در مقاله آلبرتی برای پارافین ها و ایزومرهای آنها [۲] و اولفین ها و ایزومرهای آنها [۲] ارائه شده است. در صورتی که هدف تعمیم ثوابت تعادل از دمای ۲۹۸ درجه کلوین به دماهای دیگر باشد از رابطه وانتروف استفاده می شود که بصورت زیر است:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H_r}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \cdot \quad \Delta H_r = \Delta H_f^{Product} - \Delta H_f^{Reactant}$$

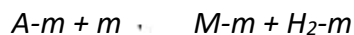
$$\Delta H_f^0(I) = \sum_{i=1}^{N_I} x_i \Delta H_f^0(i)$$

برای محاسبه  $\Delta H_r$  هر واکنش، داده های مربوط به انتالپی تشکیل نرمال پارافین ها و ایزومرهای آنها و نرمال اولفین ها و ایزومرهای آنها لازم است. به طور کلی مشاهده می شود با کاهش دما غلظت ایزومرها در مخلوط افزایش می یابد و افزایش دما باعث افزایش غلظت پارافین های خطی می گردد. همچنین مشاهده می کنیم در پارافین که چند ایزومر دارند (مانند هگزان خطی) افزایش دما غلظت برخی از ایزومرها را کاهش و برخی از آنها را افزایش می دهد. افزایش دما غلظت، 2,2DMB, 2,3DMB را که عدد اکتان بیشتری نسبت به 2MP, 3MP دارند کاهش داده و در عوض غلظت 2MP, 3MP با افزایش دما زیاد می شود. هرچند بیشترین غلظت 3MP در دمای ۱۵۰۰ درجه کلوین است، غلظت آن تا دمای ۶۰۰ درجه کلوین افزایش و بعد از آن کاهش می یابد. در مورد مخلوط ایزومرهای نرمال پنتان نیز مشاهده می شود افزایش دما غلظت نرمال پنتان را افزایش و غلظت نئوپنتان را کاهش می دهد، در حالی که غلظت ایزوپنتان تا دمای ۶۰۰ کلوین افزایش و پس از آن کاهش می یابد. در مورد مخلوط آلکن های خطی و ایزومرهای آنها نیز رفتار مشابهی مشاهده می شود [۱۲].

### تعیین ثوابت تعادلی واکنش‌ها

همان طور که در دو مرحله تعیین مکانیزم واکنش برای کاتالیست‌های دو عاملی ذکر شد، مراحل واکنش به ۳ مرحله اصلی هیدروژن زدایی پارافین، شاخه‌دار شدن اولفین (ایزومریزاسیون) و هیدروژن دار شدن اولفین شاخه دار تقسیم می‌شوند و از آنجا که در صورت کافی بودن غلظت و فشار هیدروژن و تعداد مکان‌های پلاتین مرحله هیدروژن دار شدن و هیدروژن گیری سریع فرض شده و می‌توان در معادله سرعت به جای استفاده از غلظت‌ها از ثوابت تعادل (که نسبت بین غلظت‌های مواد است ثابت تعادل کلی هیدروژن زدایی حاصل ضرب ثوابت همه مراحل است) استفاده کرد.

Dehydrogenation:



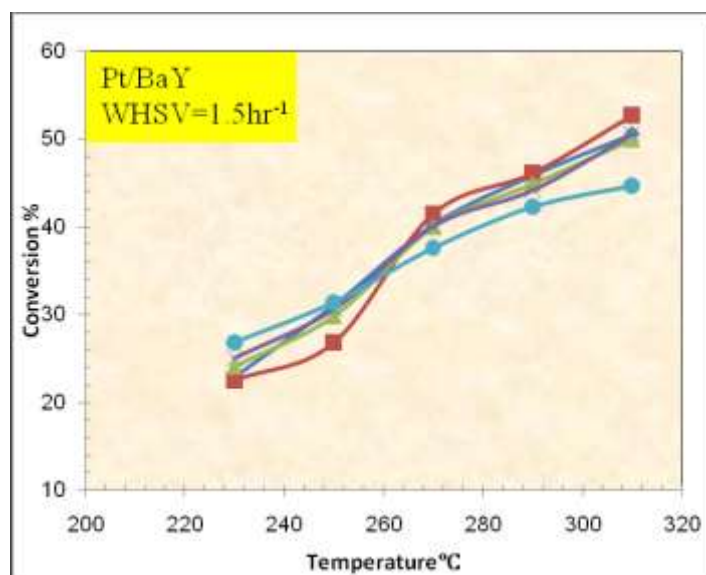
$$K_1 = \frac{C_{A-m}}{C_m \cdot C_A}$$

$$K_2 = \frac{C_{H_2-m} \cdot C_{M-m}}{C_{A-m} \cdot C_m}$$

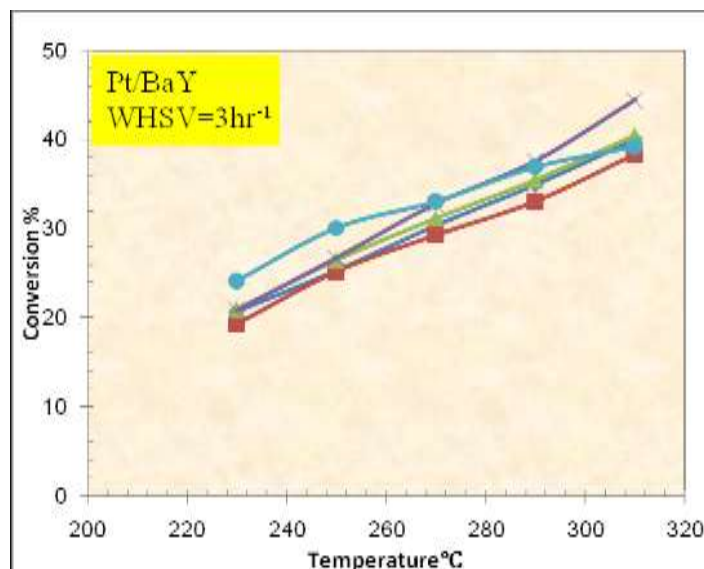
$$K_3 = \frac{C_m \cdot P_{H_2}}{C_{H_2-m}}$$

### نتیجه گیری

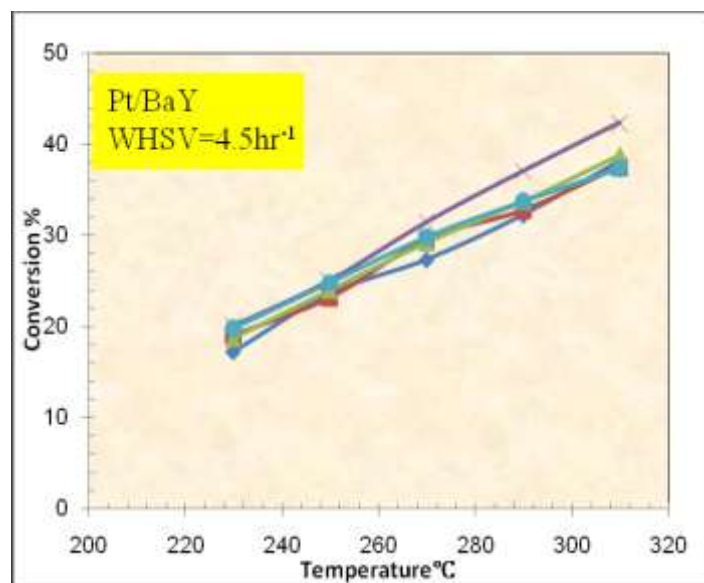
نتایج نمودارهای بدست آمده از طریق مدلسازی فرایند ایزومریزاسیون نفتای سبک



نمودار ۱: تاثیر دمای واکنش بر روی تبدیل  $\blacksquare$ n-C6 ,  $\blacklozenge$ n-C5 ,  $\blacktriangle$ Total,  $\bullet$ 3MP,  $\times$ 2MP



نمودار ۲: تاثیر دمای واکنش بر روی تبدیل n-C6 ، n-C5 ، Total ، 3MP ، 2MP



نمودار ۳: تاثیر دمای واکنش بر روی تبدیل n-C6 ، n-C5 ، Total ، 3MP ، 2MP

نمودارهای ۱ و ۲ و ۳ تاثیرات دمای واکنش بر روی درصد تبدیل مجموع ترکیبات نفتای سبک، نرمال هگزان، نرمال پنتان، ۳-متیل پنتان، ۲-متیل پنتان را برای کاتالیست Pt/BaY در WHSV (سرعت فضایی جرمی) مختلف نشان داده شده است. با افزایش دما درصد تبدیل در حال افزایش می باشد و در دمای ثابت با افزایش WHSV درصد تبدیل کاهش می یابد. ماکزیمم درصد تبدیل در دمای ۳۱۰ درجه سانتیگراد با  $WHSV=1.5$  برابر ۵۰٪ می باشد.

## منابع

- [۱]. محمدی خواه، رسول، زاهدی، سرود، احمدی، مهدی، گنجی، حمید، ۱۳۹۲، "شبیه سازی هیدرودینامیکی و انتقال حرارت راکتورهای تبدیل کاتالیستی با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی"، مجله پژوهش نفت، شماره ۷۳، سال بیست و سوم، صفحه ۴۴ - ۲۵.
- [۲]. گوهر رخی، مهدی، ترابی، مرتضی، گلعداری، فواد، ۱۳۸۹، "مقدمه ای بر شبیه سازی و بهینه سازی فرآیندهای پالایشگاهی با نرم افزار پتروسیم"، شرکت دانشگران صنعت پروژه، صفحه ۳۲ - ۱۲.
- [۳]. روئیائی، سید جاوید، شفقت، امین، سلطانعلی، سعید، ۱۳۹۰، "طراحی و شبیه سازی فرآیندهای پالایشگاهی با پتروسیم"، انتشارات کتاب پدیده، صفحه ۶۶ - ۵۶.
- [4]. Alberty.R.A,Gehrig.C.A,1984, Standard Chemical Thermodynamic Properties Of Alkane Isomer Groups ,Phys.Chem.Ref.Data, Vol 14 No3- pp 1173-1197.
- [5]. Alberty.R.A,Gehrig.C.A,1985, Standard Chemical Thermodynamic Properties Of Alkene Isomer Groups ,Phys.Chem.Ref.Data, Vol 14 No3- pp 803-820.
- [6]. Alwahabi.S.M, Froment.G.F, 2004, Single Event Kinetic Modeling of the Methanol-to-Olefins Process on SAPO-34, Ind. Eng. Chem. Res, vol 43, pp 5098-5111.
- [7]. Baltanas .M.A , Van Raemdonck K.K, Froment G.F, Mohedad S. R, 1989, Fundamental Kinetic Modeling of Hydroisomerization and Hydrocracking on Noble-Metal-Loaded Faujasites. 1. Rate Parameters for Hydroisomerization, Ind. Eng. Chem. Res , Vol. 28, No. 7, pp 899-909.
- [8]. Bhasin M.M, McCain J.H, Vora B.V, Imai T, Pujad´o P.R, 2001, Dehydrogenation And Oxydehydrogenation Of Paraffins To Olefins, Applied Catalysis A: General 221 , 397-419.
- [9]. Brito A, Garcı´a F.J, Alvarez-Galva´n M.C., Borges M.E, 2007, Catalytic behaviour of Pt or Pd metal nanoparticles-zeolite bifunctional catalysts for n-pentane hydroisomerization, Catalysis Communications 8, pp2081-2086.
- [10]. Bursian. N. R , Volnukhina. N. K, Volkov . I A, Shavandin .Yu. A, Zhemchugova . E. I, Production Of Blending Component For AI-93 Gasoline By Isomerization Of Hexane And Pentane/Hexane Cuts, 1975, Khimiya i Tekhnologiya Topliiv i Masel, No. 4, pp. 14-16.
- [11]. Bursian N. R, Volnukhina N. K,Stavrova G. V, Volkov I. A, Zhemchugova E. I, 1974, Low-Temperature Isomerization Of n-Pentane, Khimiyai Tekhnologiya Topliv i Masel, No. 2, pp. 10-14.
- [12]. Bursian N. R, Volnukhina N. K, Polyakov A. A, Puks I. S, 1972, Kinetic Relationships In The Low-Temperature Isomerization Of N-Butane, Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel, No. 10, pp. 6-8.

## ارائه راهکاری جدید در راستای کاهش خوردگی در واحد تصفیه نفتا با استفاده از شبکه عصبی

امیر صمیمی<sup>۱\*</sup>، محمد صادق ترکش اصفهانی<sup>۲</sup>، احمد رضا عموسلطانی<sup>۲</sup>، سروش زرین آبادی<sup>۳</sup>، امیر حسین شهبازی کوتنایی<sup>۱</sup>،  
علیرضا عظیمی<sup>۱</sup>، فاطمه میرزائی<sup>۱</sup>

۱. گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران.

۲. مجتمع بنزین سازی، شرکت پالایش نفت اصفهان، اصفهان، ایران.

۳. گروه مهندسی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: amirsamimi1161@gmail.com

### چکیده:

واحد تصفیه نفتا یکی از مهمترین واحدهای مجتمع بنزین سازی می باشد که در آن خوراک نفتا تبدیل به محصولات نفتای سبک و سنگین و LPG می گردد. در این واحد گوگرد در دو ظرف مجزا بعد از واکنش در راکتور جدا و به واحد SRP فرستاده می شود. وجود گوگرد همراه با افزایش خوردگی در واحد می باشد و یکی از راه های حل مشکل خوردگی و کاهش آن، استفاده از آب آمونیاکی می باشد. در این مقاله به بررسی اثرات تزریق آب آمونیاکی در واحد NHT در جهت کاهش خوردگی با استفاده از شبکه عصبی پرداخته شده است. نتایج حاکی از آن است که با تزریق آب آمونیاکی از خوردگی در Resieveor Stripper و ظرف جداکننده برج به شدت کاسته شد. این روش، دیدگاهی نوین در حل معضل خوردگی در ظروف ذکر شده می باشد و قابل استفاده برای تمام واحدهای عملیاتی با تغییر میزان دبی و درصد آب آمونیاکی است.

کلمات کلیدی: تصفیه نفتا، گوگرد، آب آمونیاکی، خوردگی.



## Provides a New Solution to Reduce Corrosion in the Naphtha Hydro with using the Neural Network Treating Unit (NHT)

Amir Samimi<sup>1\*</sup>, Mohammad Sadegh Tarkesh Esfahani<sup>2</sup>, Ahmad Reza Amosoltani<sup>2</sup>, Soroush Zarinabadi<sup>3</sup>,  
Amir Hossein Shahbazi Kootenai<sup>1</sup>, Alireza Azimi<sup>1</sup>, Masoumeh Mirzaei<sup>1</sup>

1. Department of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran.
2. Gasoline Production Plant, Isfahan Oil Refinery Company, Isfahan, Iran.
3. Department of Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.

Corresponding author Email address: amirsamimi1161@gmail.com

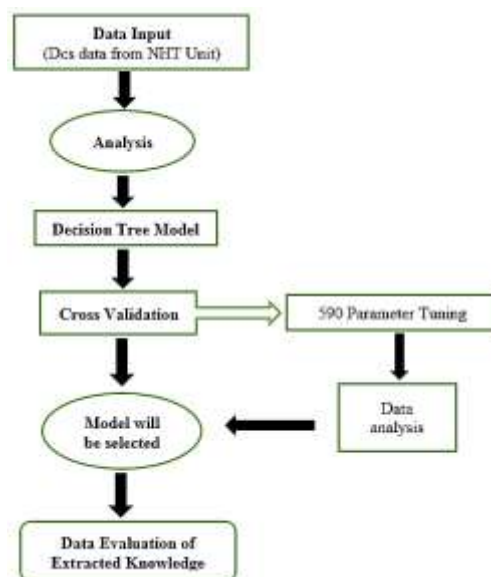
### **ABSTRACT**

*Naphtha Refining Unit is one of the most important gasoline plant units in which Naphtha feeds are converted to light and heavy naphtha and LPG. In this unit sulfur is separated in two separate vessels after the reaction in the reactor and sent to the SRP unit. The presence of sulfur is accompanied by an increase in corrosion in a unit. One of the ways to solve the problem of corrosion and its reduction is to use ammonia water. This paper examines the effects of ammonia water injection in an NHT unit to reduce corrosion. The results indicate that corrosion in Resieveor Stripper and the separator container was significantly reduced by ammonia water injection. This method is a novel approach to solving the corrosion problem in the mentioned containers and is applicable to all operating units by varying the rate of discharge and ammonia percentage.*

**Keywords:** *Naphtha filtration, Sulfur, Ammonia water, Corrosion.*

## مقدمه

امروزه ابزار محاسباتی برای تجزیه و تحلیل داده ها جمع آوری شده در واحدهای عملیاتی پتروپالایشگاهی امری ضروری است. یکی از روش های فوق استفاده از الگوریتم های یادگیری ماشین در هر دو رگرسیون و طبقه بندی است. در این مقاله، نوع خاصی از الگوریتم درخت تصمیم گیری، به نام درخت نتیجه گیری شرطی، برای استخراج دانش مربوطه استفاده شده است [۱-۴]. با توجه به اینکه در واحد تصفیه نفتا، گوگرد در دو ظرف مجزا بعد از واکنش در راکتور جدا و به واحد SRP فرستاده می شود. وجود گوگرد همراه با افزایش خوردگی در واحد می باشد و یکی از راههای حل مشکل خوردگی و کاهش آن، استفاده از آب آمونیاکی می باشد.



شکل ۱: نمایی از فلوچارت مربوط به شبکه عصبی

## مقدمه ای بر واحد تصفیه هیدروژنی نفتا

هدف واحد تصفیه هیدروژنی نفتا، تولید خوراک تمیز و تصفیه شده جهت تامین خوراک واحدهای اکتانایزر و ایزومریزاسیون می باشد. خوراک این واحدها باید دارای کمترین میزان آلاینده ها نظیر: گوگرد، نیتروژن، آب، هالوژن ها، دی اولفین ها، الفین ها، آرسنیک، جیوه و دیگر فلزات باشد، بطوری که کارائی واحدهای پائین دستی بخصوص کاتالیست این واحدها تحت تأثیر قرار نگیرد. خوراک واحد تصفیه هیدروژنی نفتا می تواند<sup>۱</sup> HSRG تولیدی واحدهای بالادستی (واحدهای تقطیر) و یا مخلوطی از HSRG و نفتای تولیدی واحدهای غلظت شکن و یا نفتای تولیدی واحدهای آیزوماکس باشد. تمام این برشها می توانند دارای سطوح متفاوتی از آلودگی های فوق الاشاره باشند که برای کاتالیست های ریفرمینگ تبدیل کاتالیستی و ایزومریزاسیون مضر می باشند و بنابراین عملیات

<sup>1</sup>Stripping

تصفیه هیدروژنی ضروری می باشد. فرآیند تصفیه نفتا در یک راکتور آدیابانیک و در حضور کاتالیست دو فلزی نیکل-مولیبدن و در حضور هیدروژن صورت می پذیرد. دمای نسبتاً بالایی (حدود ۲۸۰ درجه سانتیگراد) مورد نیاز فرآیند می باشد تا واکنشهای موردنظر انجام شوند. پس از انجام واکنشهای شیمیایی، نفتا تحت عملیات جریان سازی<sup>۲</sup> قرار می گیرد تا ترکیبات سبک هیدروکربنی و ترکیبات گازی (شامل سولفید هیدروژن H<sub>2</sub>S و آب) جدا شوند. پس از عملیات جریان سازی، برش نفتی بدست آمده در برج جداکننده<sup>۳</sup> به دو برش مشخص جهت تغذیه واحد ایزومریزاسیون (نفتای سبک) و واحد اکتانایزر (نفتای سنگین) تقسیم می شود [۶۵]. راندمان بالای واحدهای اکتانایزر و ایزومریزاسیون بستگی زیادی به کارایی و راندمان واحد تصفیه نفتا دارد. حداکثر حد مجاز آلودگیهای سولفور و نیتروژن در خوراک تصفیه شده واحد اکتانایزر ۵ ppm و ۰/۵ می باشد. همچنین حد نهایی آلودگیهایی نظیر سرب، مس، سیلیسیس، نیکل، کروم حداکثر ۵ ppb می باشد [۷-۱۰].

#### پیشینه تحقیق

Alexis Sardá-Espinosa و همکاران در مقاله ای با استفاده از یک نوع خاص از الگوریتم درخت تصمیم گیری، به نام درخت نتیجه گیری شرطی، برای استخراج دانش مربوطه از داده های مربوط به موتورهای الکتریکی و تحلیل آنها روشی صحیح برای اطلاعاتی که به ارزیابی سلامت موتورها منجر شود، دست یافتند [۱۱ و ۱۲].

Jidong J. Yang و همکاران در مقاله دیگری در راستای Reclaimed asphalt pavement (RAP) با استفاده از الگوریتم درخت تصمیم گیری به آنالیز داده های موجود پرداخته اند. نتایج بیانگر این است که انتخاب طراحی ترکیبی متعادل در انتخاب سطوح مناسب محتوای RAP و درجه بندی اتصال دهنده به شرایط کاربرد از نظر درجه حرارت و بارگیری ترافیک بستگی دارد [۱۳-۱۶].

Torsten Hothorn و همکاران نیز با استفاده از نرم افزار CTree که یک کلاس غیر پارامتری درختان رگرسیون است که الگوهای رگرسیون ساختار درختی را در یک نظریه به خوبی تعریف شده از روش استنتاج شرطی را توجیه میکند به بررسی مشکلات موجود پرداخته اند. این امر در همه انواع رگرسیون، از جمله متغیرهای اسمی، ردیف، عددی، سانسور شده و همچنین چند متغیر و مقیاس های سنجش دلخواه کوواریات ها قابل استفاده است [۱۷-۱۴].

#### کیفیت خوراک

واحد تصفیه نفتا برای میزان مشخصی از خوراک به همراه بالاترین سطح سولفور، نیتروژن، جیوه، آرسنیک و سایر مواد در نفت خام طراحی شده است. اگر کیفیت خوراک به دلیل تغییر در کیفیت نفت خام فرآوری شده تغییر کند و میزان سولفور و نیتروژن

2.Splitter

3. Selective Catalytic Reduction

بالاتری وارد سیستم شود نیاز است تا بهره بردار دمای ورودی راکتور را افزایش دهد [۱۸]. برای نفت خام جدید، خوراک نفتای به دست آمده از آن می بایست از لحاظ کلیه ناخالصی از جمله فلزات، مورد آزمایش قرار بگیرد. این کار در صورت امکان می بایست قبل از تزریق خوراک به واحد صورت بگیرد ولی در غیر اینصورت انجام آن در اسرع وقت لازم می باشد. این امر از اشباع شدن سریع تر کاتالیست به دلیل ورود فلزات بیشتر جلوگیری می کند. خوراک با نقطه جوش بالاتر به طور مشخص بر روی عملکرد کاتالیست تأثیر نمی گذارد ( $\pm 0.2$ ) به جز اینکه باعث نشستن کک بیشتری بر روی کاتالیست شده و عمر آن را کوتاهتر می نماید [۱۹-۲۳].

جدول ۱: تعداد دیتا و معیار PH جهت استفاده در مدل شبکه عصبی

High Corrosion (HC)	Low Corrosion (LC)	Optimum Data (OD)
$5.5 < PH$	$5.5 < PH < 6.5$	$6.5 > PH$

جدول ۲: تعداد دیتا و معیار میزان آهن در آب خروجی از بوت در مدل شبکه عصبی

Separation Drum		Reflux Drum	
تعداد دیتاهای کمتر از 1 ppm	تعداد دیتاهای بیشتر از 1 ppm	تعداد دیتاهای کمتر از 0.8 ppm	تعداد دیتاهای بیشتر از 0.8 ppm
550	40	535	55

جدول ۳: تعداد دیتا و معیار میزان گوگرد در آب خروجی از بوت در مدل شبکه عصبی

H <sub>2</sub> S in Recycle Gas in NHT unit	
تعداد دیتاهای کمتر از 500 ppm	تعداد دیتاهای بیشتر از 500 ppm
410	180

بررسی روشهای کاهش خوردگی در واحدهای عملیاتی

الف: روش کنترل شیمیایی فرآر (AVT: ALL Volatile Treatment)

در این روش از آمونیاک برای کنترل PH آب تغذیه استفاده کرده و با بالا بردن قلیائیت آب تغذیه، PH محیط را به  $9/2 - 8/8$  رسانده که در این وضعیت خوردگی فولاد حداقل می شود و برای تامین PH ذکر شده از دی سدیک و تری سدیک فسفات استفاده

می شود. جهت حذف اکسیژن محلول از هیدروژن به عنوان اکسیژن گیر استفاده می کنند بخش اعظمی از اکسیژن محلول در آب تغذیه توسط هیدرازین از محیط خارج و بقیه صرف تقویت لایه محافظ خوردگی، اکسید مغناطیسی آهن ( $Fe_3O_4$ ) می شود. در روش AVT بایستی ضخامت لایه مغناطیسی ( $Fe_3O_4$ ) در طی دوران بهره برداری اضافه شده و به مرور باعث کم شدن انتقال حرارت می شود [۲۴-۲۶].

#### ب: روش کنترل شیمیایی خنثی (NWT: Neutral Water Treatment)

در روش (NWT) بایستی درجه خلوص آب تغذیه خیلی بالا بوده (کمتر از  $2/0$  cm و جهت ایجاد لایه محافظ خوردگی، اکسیژن به سیستم تزریق می کنند با تزریق اکسیژن لایه محافظ از نوع هماتیت ( $Fe_3O_3$ ) تشکیل می شود، مکانیسم عمل بدین صورت است که اکسیژن اضافی با ( $Fe_3O_4$ ) ترکیب و به لایه محافظ جدید ( $Fe_3O_3$ ) تبدیل می شود. قدرت پوشاندگی لایه هماتیت کمتر از اکسید مغناطیسی آهن بوده در نتیجه مشکل انتقال حرارت آن نسبت به رژیم AVT کمتر است در این روش PH در محدود ۷/۵ - ۶/۵ کنترل می شود و اکسیژن محلول در محدوده ۲۰۰-۲۰ PPb حفظ می شود. در این روش از هوازدا در بهره برداری استفاده نمی شود. در روش NWT چون PH در محدوده ذکر شده کنترل می شود لذا PH پایین باعث خوردگی آلیاژهای فولاد می شود. [۲۷-۲۹]

#### ج: روش کنترل شیمیایی مخلوط (CWT: Combined Water Treatment)

روش (CWT) در واقع مخلوطی از دو روش قبلی است. این روش جهت جلوگیری از اشکالات پیش آمده در روش های کنترل شیمیایی (NWT) و (AVT) بوده در این روش با افزودن آمونیاک به آب تغذیه، PH را در محدوده ۸/۵ - ۸ رسانیده و تزریق اکسیژن به سیستم همانند روش (NWT) است. در ذیل به مزایای روش CWT اشاره می شود:

(۱) تغییر لایه محافظ اکسید مغناطیسی آهن ( $Fe_3O_4$ ) به لایه محافظ هماتیت ( $Fe_3O_3$ ) و کاهش میزان انحلال آهن است.

مطابق با:

تشکیل لایه اکسید مغناطیسی در رژیم AVT در نبود اکسیژن

تشکیل لایه هماتیت ( $Fe_3O_3$ ) در رژیم CWT با وجود اکسیژن

(۲) کاهش هزینه های مواد شیمیایی چون در این روش از هیدرازین و فسفات استفاده نمی شود و از آمونیاک به مقدار کمی استفاده می شود لذا باعث کاهش هزینه مواد شیمیایی می شود.

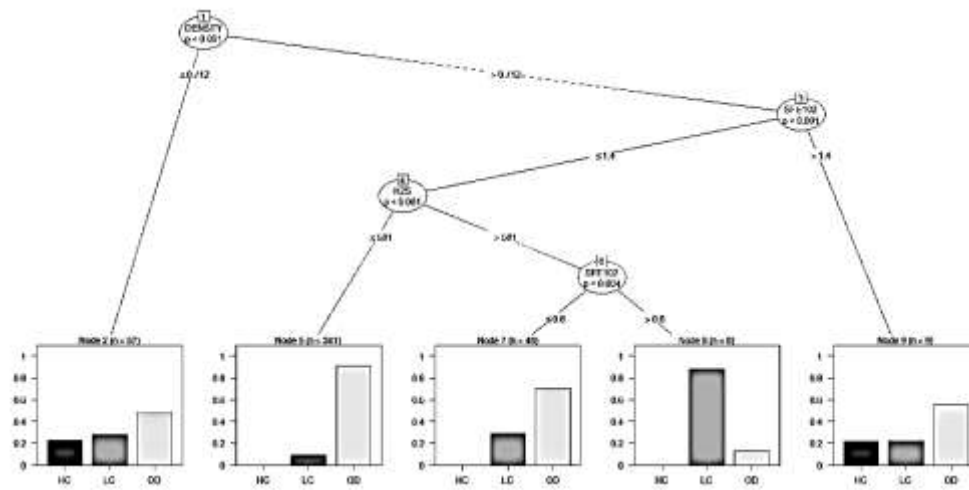
(۳) عدم تشکیل لایه موجدار: در روش CWT به دلیل تشکیل لایه یکنواخت هماتیت، لایه های موجدار در سطوح داخلی لوله ها تشکیل نمی شود که این امر سبب کاهش مقاومت مسیر جریان آب می شود و در نهایت موجب صرفه جویی در

مصرف توان الکتریکی می شود زیرا در روش AVT به دلیل تشکیل لایه های موجدار جهت رسیدن به فشار مشخص (P2) نسبت به روش CWT فشار بیشتری مورد نیاز است .

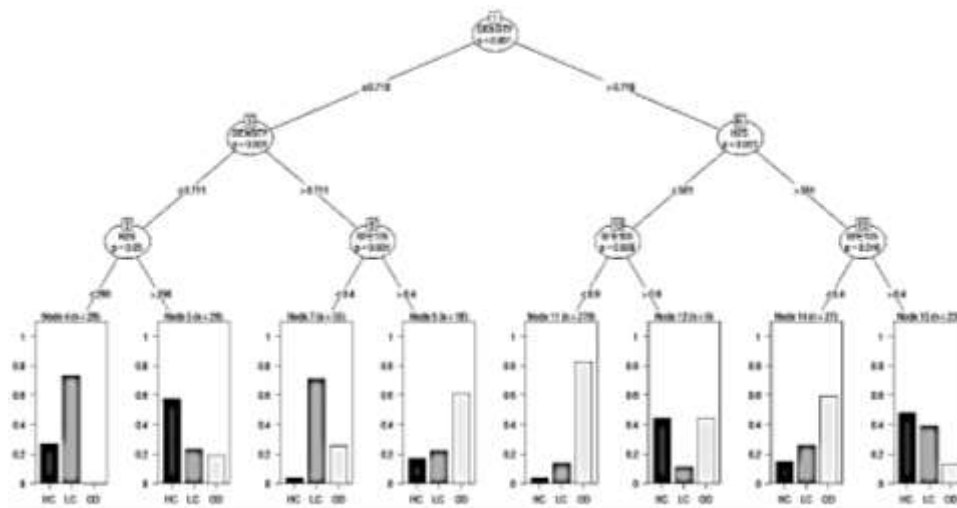
(۴) زیست محیطی: در روش CWT با حذف هیدرازین و فسفات و مصرف کم آمونیاک مواد آلاینده کمتری در پساب صنعتی وجود دارد [۳۰].

### اقدامات انجام گرفته جهت کاهش خوردگی

در زمانهای مختلف برای کنترل میزان سولفور و آهن موجود در Boot ظروف Separator و Resieveor Stripper نمونه گیری انجام شده است که نتایج در جدول یک ذکر گردیده است.



شکل ۲: نتایج مدل شبکه عصبی برای ظرف Separator (Node 2,5,7,8 and 9).



شکل ۳: نتایج مدل شبکه عصبی برای ظرف رفلکس برج Stripper در واحد NHT (Node 4,5,7,8,11,12,14 and 15)

## تشریح نتایج

## ظرف جدا کننده (Separator Drum)

با توجه به شکل ۲، مشاهده می شود که:

(۱) با توجه به مقدار داده موجود در این شرایط (۵۷ مورد) چگالی کمتر یا برابر با ۰,۷۱۲ است، تمام سه حالت (Node 2) دیده شده است:

میزان خوردگی بالا حدود ۳۰٪ است،

نرخ خوردگی پایین بیش از ۲۰٪ است،

درصد مطلوب حدود ۵۰ است.

(۲) هنگامی که تراکم بیش از ۰,۷۱۲، مقدار آهن در نمونه ها کمتر از ۱,۴ ppm و یا برابر است و مقدار H<sub>2</sub>S در گاز کمپرسور، کمتر از مقدار ۵۸۱ ppm یا برحسب مقدار اطلاعات موجود در این شرایط (۳۴۱ مورد، بیشترین اطلاعات موجود، با توجه به شرایط عملیاتی واحد در طول زمان)، می توان گفت که فقط دو حالت دیده اند (بند ۵):

کم خوردگی کمتر از ۱۰٪ است،

درصد مطلوب تقریباً ۹۰ است.

(۳) هنگامی که مقدار چگالی بیشتر از ۰,۷۱۲ است، محتوای آهن در نمونه ها کمتر یا برابر با ۱,۴ ppm است و مقدار H<sub>2</sub>S گاز کمپرسور بیشتر از ۵۸۱ ppm است؛ مقدار آهن بر حسب محدوده کوچکتر انتخاب برای مقدار آهن برای تجزیه و تحلیل بهتر نتایج در این شرایط (۴۸ مورد، زمانی که محتوای آهن کمتر از ۰,۶ ppm و ۸ مورد زمانی که محتوای آهن بیشتر از ۰,۶ ppm است)، تنها دو حالت دیده شده اند (گره ۷ و ۸):

گره ۷:

میزان خوردگی کم حدود ۳۰٪ است،

درصد مطلوب حدود ۷۰ است.

گره ۸:

میزان خوردگی کم تقریباً ۹۰٪ است،

درصد مطلوب تقریباً ۱۰ است.

(۴) هنگامی که تراکم بیشتر از ۰,۷۱۲ است، محتوای آهن در نمونه ها بیش از ۱,۴ ppm است، با توجه به مقدار داده های موجود در این شرایط (۹ مورد)، سه حالت دیده اند (بند ۹)

میزان خوردگی بالا تقریباً ۲۵٪ است،

نرخ خوردگی پایین بیش از ۲۰٪ است،

درصد مطلوب تقریباً ۵۵ است.

**قسمت ظرف رفلاکس (Reflux Drum):**

با توجه به شکل ۳، مشاهده می شود که:

(۱) هنگامی که مقدار تراکم کمتر یا برابر با ۰,۷۱۸ باشد، هرچند تراکم بیشتر یا برابر با ۰,۷۱۱ باشد، اگر مقدار  $H_2S$  گاز

کمپرسور (بازیافت) کمتر یا برابر ۲۹۰ ppm باشد (۲۶ مورد)، تنها دو حالت دیده شده (گروه ۴):

میزان خوردگی بالا حدود ۳۰٪ است،

میزان خوردگی کم تقریباً ۷۰٪ است.

(۲) اگر محتوای  $H_2S$  کمپرسور (بازیافت) گاز بیش از ۲۹۰ ppm (۲۶ مورد) باشد، سه حالت دیده می شود (گروه ۵):

میزان خوردگی بالا تقریباً ۵۷٪ است،

میزان خوردگی پایین حدود ۲۳٪ است،

درصد مطلوب تقریباً ۲۰ است.

(۳) هنگامی که مقدار تراکم کمتر یا برابر از ۰,۷۱۸ است، حتی اگر تراکم کمتر از ۰,۷۱۱ باشد، اگر محتوای SFE کمتر یا برابر

است با ۰,۴ ppm (۵۵ مورد)، سه حالت دیده شده اند (بند ۷):

میزان خوردگی بالا کمتر از ۵٪ است،

نرخ خوردگی کم بیش از ۷۰٪ است،

درصد مطلوب تقریباً ۲۵ است.

(۴) اگر محتوای SFE بیشتر از ۰,۴ ppm باشد (۱۸ مورد)، سه حالت دیده شده است (گروه ۸):

میزان خوردگی بالا بیش از ۱۸٪ است،

نرخ خوردگی پایین بیش از ۲۲٪ است،

درصد مطلوب تقریباً ۶۰ است.

(۱) هنگامی که مقدار تراکم بیش از ۰,۷۱۸ باشد، مقدار  $H_2S$  گاز کمپرسور (بازیافت) کمتر یا برابر برابر ۵۸۱ ppm است، اگر

مقدار SFE کمتر یا برابر برابر ۰,۹ ppm (۲۷۹ مورد) باشد، سه حالت دیده شده است (گروه ۱۱):

میزان خوردگی بالا کمتر از ۵٪ است

نرخ خوردگی پایین تقریباً ۱۰٪ است

درصد مطلوب حدود ۸۵ است

(۲) اگر محتوای SFE بیشتر از ۰,۹ ppm باشد (۹ مورد)، سه حالت دیده شده اند (گروه ۸):

میزان خوردگی بالا بیش از ۴۳٪ است



کم خوردگی بیش از ۱۴٪ است

درصد مطلوب حدود ۴۳ است

۳) هنگامی که مقدار تراکم بیش از ۰,۷۱۸ است، مقدار  $H_2S$  گاز کمپرسور (بازیافت) بیش از ۵۸۱ ppm است، اگر مقدار

SFE کمتر یا برابر است با ۰,۴ ppm (۲۷ مورد)، سه حالت دیده اند: (Node 14)

میزان خوردگی بالا کمتر از ۱۷٪ است

میزان خوردگی کم تقریباً ۲۶٪ است

درصد مطلوب تقریباً ۵۷ است

۴) اگر محتوای SFE بیشتر از ۰,۴ ppm باشد (۲۳ مورد)، سه حالت دیده شده است (پایه ۱۵):

میزان خوردگی بالا تقریباً ۵۰٪ است

نرخ خوردگی پایین بیش از ۳۸٪ است

درصد مطلوب حدود ۱۲ است

### نتیجه گیری

همانطور که در شکل‌های ۲ و ۳ مشاهده میشود میتوان گفت:

۱) در زمانهایی که مقدار دانسیته کمتر و مساوی ۰,۷۱۲ می‌باشد با توجه به مقدار دیتاهای موجود در این شرایط (۵۷ مورد)

میتوان گفت هر سه حالت میزان خوردگی کم به مقدار بیش از بیست درصد، خوردگی زیاد به میزان حدود ۳۰ درصد و حدود ۵۰ درصد میزان ایتیمم مشاهده میگردد.

۲) در زمانهایی که مقدار دانسیته بیشتر از ۰,۷۱۲ و مقدار آهن در نمونه‌ها کمتر و یا مساوی ۱,۴ ppm و میزان  $H_2S$  موجود

در گاز گردش کمپرسور کمتر و یا مساوی ۵۸۱ ppm میباشد، با توجه به مقدار دیتاهای موجود در این شرایط (۳۴۱ مورد، بیشترین دیتاهای وجود با توجه به شرایط عملیاتی واحد در طول زمان) میتوان گفت فقط دو حالت میزان خوردگی کم به مقدار کمتر از ده درصد، و حدود ۹۰ درصد میزان ایتیمم مشاهده می‌گردد.

۳) در زمانهایی که مقدار دانسیته بیشتر از ۰,۷۱۲ و مقدار آهن در نمونه‌ها کمتر و یا مساوی ۱,۴ ppm و میزان  $H_2S$  موجود

در گاز گردش کمپرسور بیشتر از ۵۸۱ ppm میباشد، میزان آهن با توجه به بازه انتخابی کوچکتر برای میزان آهن جهت تحلیل بهتر نتایج، در این شرایط (۴۸ مورد، در زمانهایی که میزان آهن کمتر از ۰,۶ PPM و ۸ مورد در زمانهایی که میزان آهن بیشتر از ۰,۶ PPM) میتوان گفت: فقط دو حالت میزان خوردگی کم به مقدار حدود سی درصد، و حدود ۷۰ درصد

میزان اپتیمم در Node 7 و دو حالت میزان خوردگی کم به مقدار حدود ۹۰ درصد، و حدود ۱۰ درصد میزان اپتیمم در Node 8 مشاهده می گردد.

(۴) در زمانهایی که مقدار دانسیته بیشتر از ۰,۷۱۲ و مقدار آهن در نمونه ها بیشتر از ۱,۴ ppm میباشد، با توجه به مقدار دیتاهای موجود در این شرایط (۹ مورد) میتوان گفت هر سه حالت میزان خوردگی کم به مقدار بیشتر از ۲۰ درصد، خوردگی زیاد به مقدار بیشتر از ۲۵ درصد و حدود ۵۵ درصد میزان اپتیمم مشاهده می گردد.

با توجه به موارد ذکر شده میتوان گفت بهینه ترین حالت، شماره ۲ می باشد. در این حالت بالاترین میزان اپتیمم (بهترین شرایط) قابل مشاهده است. بیشترین نمونه ها هم در این حالت برداشت شده که نشان دهنده موثر بودن اثر تزریق آب آمونیاکی به سیستم می باشد.

#### پیشنهاد:

در آینده، تجزیه و تحلیل طبقه بندی نیز می تواند بهبود یابد. به عنوان مثال، سطوح کلاس های خروجی KR، WW و SI در طی آزمایش ها وزن مشابهی داشتند و این می تواند با تعیین وزن های مختلف به هر سطح، به طوری که طبقه بندی صحیح یک کلاس داده دارای اولویت بالاتری باشد با توجه به دیگران، به طور مشابه، معیارهای دیگر می تواند مورد بررسی قرار گیرند تا ببینند آیا مدل های نهایی قابل توجهی تغییر می کنند یا خیر.

#### منابع

- [1]. Arlot, S., Celisse, A., et al., 2010. "A survey of cross-validation procedures for model Selection". Stat. Surv. 4, 40-79.
- [2]. Ting L., Yuannong Z., Chunhua J., Guobin Y., Zhengyu Z, 2018. "Automatic identification of Spread F using decision trees", Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics, Volume 179, November 2018, Pages 389-395.
- [3]. Nahla Ben Am., Zeineb El Kh., Hélène Fa., Régis Sabbadin, 2018, "Lexicographic refinements in possibilistic decision trees and finite-horizon Markov decision processes", Fuzzy Sets and Systems, In press, corrected proof, Available online 21 February 2018.
- [4]. Kaveh Khalili-Da., Farshid Abdi, Shaghayegh Ab., 2018, "Hybrid soft computing approach based on clustering, rule mining, and decision tree analysis for customer segmentation problem: Real case of customer-centric industries", Applied Soft Computing, Volume 73, December 2018, Pages 816-828.
- [5]. Gerdes, M., 2014. "Predictive Health Monitoring for Aircraft Systems using Decision Trees." Master's thesis. Linköping University, Fluid and Mechatronic Systems, the Institute of Technology.

- [6]. Hastie, T., Tibshirani, R., Friedman, J., 2009. "The Elements of Statistical Learning: data Mining, Inference, and Prediction." Springer, New York, New York, NY, 587–604, (chapter 15.).
- [7]. Lihong W., Qiang L., Yanwei Y., Jinglei Liu., 2018. "Region compatibility based stability assessment for decision trees.", *Expert Systems with Applications*, Volume 105, September 2018, Pages 112-128.
- [8]. Janitza, S., Tutz, G., Boulesteix, A., 2016. "Random forest for ordinal responses: prediction and variable selection." *Comput. Stat. Data Anal.* 96, 57–73.
- [9]. Shankru Gu., Vijayakumar Ka., V. Umadevi. 2018, "Non-sequential partitioning approaches to decision tree classifier", *Future Computing and Informatics Journal*, In press, corrected proof, Available online 18 September 2018.
- [10]. Xiaoyong G., Dexian H., Yongheng Ji., Tao Chen., 2018. "A decision tree based decomposition method for oil refinery scheduling.", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Volume 26, Issue 8, August 2018, Pages 1605-1612.
- [11]. Marton, I., Sánchezb, A.I., Carlota, S., Martorella, S., 2013. "Application of data driven methods for condition monitoring maintenance." *Chem. Eng. Trans.* 33, 301–306.
- [12]. Mazloumi, E., Rose, G., Currie, G., Moridpour, S., 2011. "Prediction intervals to account for uncertainties in neural network predictions: methodology and application in bus travel time prediction." *Eng. Appl. Artif. Intell.* 24, 534–542.
- [13]. Aline Sa., Eduardo La., Felipe de A. Mello Pereira. 2017 "Decision tree classification with bounded number of errors", *Information Processing Letters*, Volume 127, November 2017, Pages 27-31.
- [14]. Varga, T., Szeifert, F., Abonyi, J., 2009. "Decision tree and first-principles model-based approach for reactor runaway analysis and forecasting." *Eng. Appl. Artif. Intell.* 22, 569–578.
- [15]. Madhar Ta., 2018, "Investigating the role of socio-economic factors in comprehension of traffic signs using decision tree algorithm", *Journal of Safety Research*, Volume 66, September 2018, Pages 121-129.
- [16]. H.S. OH and W.S. SEO, 2012, "Development of a Decision Tree Analysis model that predicts recovery from acute brain injury", *Japan Journal of Nursing Science*. doi: 10.1111/j.1742-7924.2012.00215.x.
- [17]. G. Zhou and L. Wang, 2012, "Co-location decision tree for enhancing decision-making of pavement maintenance and rehabilitation", *Transportation Research: Part C*, 21(1), 287-305.
- [18]. S. Sohn and J. Kim, 2012. "Decision tree-based technology credit scoring for start-up firms: Korean case", *Expert Systems with Applications*, vol. 39(4), 4007-4012.
- [19]. J. Cho and P.U. Kurup, 2011, "Decision tree approach for classification and dimensionality reduction of electronic nose data", *Sensors & Actuators B: Chemical*, vol. 160(1), 542-548.

- [20]. Gembiki Stanley , 2006, "A Biographical Memoir of Veladimir Haensel, 3<sup>rd</sup> ed.," The National Academy of Sciences, Washington DC, Vol. 88.
- [21]. Majid Saidi, Navid Mostoufi, Rahmat Sotudeh, 2011, "Modeling and simulation of continuous catalytic regeneration (CCR) process," International Journal of Applied Engineering Research, Dindigul, Vol. 2, No. 1.
- [22]. M. Gyngazova, A.V. Kravtsov, E.D. Ivanchina, M.R. Korolenko, D.D. Uvarkina, 2010, "Kinetic model of the catalytic reforming of gasoline in moving – bed reactors" , Catalysis in Industry , Vol. 2 , No. 4.
- [23]. HOU Weifeng, SU Hongye, MU Shengjing, CHU Jian, 2007, "Multi objective optimization of the industrial naphtha catalytic reforming process, Chinese Journal of Chemical Engineering ," Vol. 15 , Issue 1 , p. 75 – 80.
- [24]. S. Raseev, 2003, "Catalytic Reforming in Thermal and Catalytic Process in Petroleum Reforming," Science and Technology, Marcel Dekker Inc., New York, U.S.A.
- [25]. Taoufiq Gueddar, Dua Vivek, 2011, "Disaggregation - Aggregation based model reduction for refinery – wide optimization," Computer & Chemical Engineering , Vol. 35 , Issue 9 , p. 1838-1856
- [26]. M.S. Gyngazova, N.V. Chekantsev, M.V. Korolenko, E.D. Ivanchina, A.V. Kravtsov, 2012, "Optimizing the catalyst circulation ratio in a reformer with a moving bed via a combination of real and computational experiments," Catalysis in Industry, Vol. 4 , p. 284-291.
- [27]. Davood Iranshah, Mohsen Karimi, Shahram Amiri, Mitra Jafari, Razieh Rafiei, Mohamad Reza Rahimpour, 2014, "Modeling of naphtha reforming unit applying detailed description of kinetic in continuous catalytic regeneration process," Chemical Engineering Research and Design, Vol. 92, Issue 9, p. 1704-1727.
- [28]. M.Z. Stijepovic, A.V. Ostojic, I. Milenkovic, P. Linke, 2009, "Development of a kinetic model for catalytic reforming of naphtha and parameter estimation using industrial plant data ," Energy & Fuel Journal, Vol. 23, No. 6, p. 979-983.
- [29]. H.M. Arani, M. Shirvani, K. Safdarian, E. Dorostkar, 2009, "Lumping procedure for kinetic model of catalytic naphtha reforming , Braz. ", Journal Chemical Engineering, Vol. 26 , No. 4, p. 723-732.
- [30]. R.E. Palmer, S.H. Kao, C. Tong, D.R. Shipman, 2008, "Consider options to lower benzene levels in gasoline," Hydrocarbon processing, Houston, Texas, p. 55-66.

## سنتر نانو کاتالیست $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ برای کاهش کاتالیستی $\text{NO}_x$

علیرضا صالحی راد<sup>۱\*</sup>، سید مهدی لطیفی<sup>۲</sup>

۱. استادیار، پژوهشکده فناوری های شیمیایی، سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران.

۲. استادیار، پژوهشکده فناوری های شیمیایی، سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: salehirad@irost.ir

### چکیده:

به دلیل خطرات و مضرات قابل توجه اکسیدهای نیتروژن ( $\text{NO}_x$ ) برای محیط زیست و سلامت انسان، حذف آنها از اهمیت ویژه ای برخوردار است. از میان فرایندهای متعددی که برای حذف  $\text{NO}_x$  مورد بررسی قرار گرفته است، فرایند کاهش کاتالیستی با آمونیاک ( $\text{NH}_3\text{-SCR}$ ) به عنوان موثرترین فناوری از نظر راندمان حذف، پایداری و معیارهای اقتصادی مورد توجه قرار گرفته است. کاتالیست تجاری فرایند  $\text{NH}_3\text{-SCR}$ ،  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$ ، دارای معایبی نظیر سمیت  $\text{V}_2\text{O}_5$ ، فعالیت کم در دماهای پایین، فعالیت در محدوده دمایی باریک، و تشکیل  $\text{SO}_3$  می باشد. بنابراین، ارائه کاتالیست های با عملکرد مطلوب که مشکلات کاتالیست تجاری را نداشته باشند به طور ویژه مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله، نانوکاتالیست  $\text{CuCo}_2\text{O}_4/20\text{wt.}\%\text{ZSM-5}$  با استفاده از روش فاز مایع سنتز شده و خواص فیزیکی-شیمیایی و همچنین عملکرد کاتالیستی آنها برای فرایند کاهش کاتالیستی  $\text{NO}_x$  توسط  $\text{NH}_3$  مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل از بررسی خواص کاتالیستی مشخص کرد که این نانوکاتالیست در دماهای پایین ( $300\text{C} \leq$ ) فعالیت کاتالیستی مطلوبی برای فرایند  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  ارائه می دهد.

**کلمات کلیدی:** نانوکاتالیست، کاهش کاتالیستی  $\text{NO}_x$ ، روش فاز مایع، خواص فیزیکی-شیمیایی، فعالیت کاتالیستی.

## Synthesis of $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ nanocatalyst for catalytic reduction of $\text{NO}_x$

Alireza Salehirad<sup>1\*</sup>, Seyed Mahdi Latifi<sup>2</sup>

1. Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology, Tehran, Iran.
2. Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology, Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: salehirad@irost.ir

### **ABSTRACT**

*Due to considerable disadvantage of nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ) for the environment and human health, their removal has a special importance. Among investigated processes for  $\text{NO}_x$  removal, selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  ( $\text{NH}_3$ -SCR) is propounded as an impressive and economic approach. There are several disadvantages about the commercial catalyst of  $\text{NH}_3$ -SCR,  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3(\text{MoO}_3)/\text{TiO}_2$ , such as the toxicity of vanadium species, the inferior low temperature catalytic performance, the narrow operating temperature range and  $\text{SO}_3$  formation. Therefore, it is urgent to expand desirable vanadium-free catalysts which would not have commercial catalysts problem. In the present research, the nanocatalyst of  $\text{CuCo}_2\text{O}_4/20\text{wt.}\%\text{ZSM-5}$  has been synthesized by liquid phase methods and its physicochemical properties and catalytic performance for  $\text{NH}_3$ -SCR investigated. The results revealed that the nanocatalyst exhibited the suitable catalytic activity at low temperatures ( $\leq 300^\circ\text{C}$ ).*

**Keywords:** Nanocatalyst, Catalytic reduction of  $\text{NO}_x$ , liquid phase method, Physicochemical properties, Catalytic activity.

## ۱. مقدمه

اکسیدهای نیتروژن ( $\text{NO}_x$ ) بعنوان یکی از مهمترین آلاینده های محیط زیست بوده بطوریکه قرار گرفتن در معرض غلظت های  $\text{NO}_x$  بالاتر از ۰/۰۵ ppm برای ۲۴ ساعت اثرات خطرناکی برای موجودات زنده دارد [۱]. طی سال های اخیر تحقیقات وسیعی برای جستجوی فناوری های کارآمد برای حذف مؤثر  $\text{NO}_x$  صورت پذیرفته است. از روش هایی که تا کنون برای کنترل انتشار و حذف آلاینده های  $\text{NO}_x$  مورد مطالعه قرار گرفته است، می توان به تجزیه مستقیم  $\text{NO}_x$ ، کاهش کاتالیستی انتخابی<sup>۱</sup> توسط اوره یا آمونیاک ( $\text{NH}_3\text{-SCR}$ )، کاهش کاتالیستی غیر انتخابی ( $\text{NSCR}$ )، جذب سطحی بر روی جاذب های جامد و شستشوی قلیایی اشاره نمود [۲].

فرایند کاهش کاتالیستی انتخابی توسط آمونیاک ( $\text{NH}_3\text{-SCR}$ )، یکی از موثرترین فناوری های حذف  $\text{NO}_x$  و کاهش آن به نیتروژن می باشد [۳-۶]. کاتالیست تجاری فرایند کاهش کاتالیستی انتخابی  $\text{NO}_x$  که از دهه ۱۹۷۰ در صنعت مورد استفاده قرار گرفته است کاتالیست  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  بهبود داده شده با  $\text{WO}_3$  یا  $\text{MoO}_3$  می باشد [۷]. اگر چه سیستم های کاتالیست  $\text{SCR}$  مبتنی بر وانادیوم ممکن است از مزایایی نظیر هزینه پایین، فعالیت بالای کاهش  $\text{NO}_x$  در دمای بالا و مقاومت بالا در برابر ترکیبات سولفور برخوردار باشند اما این نوع کاتالیست ها دارای معایب خاصی نظیر ماهیت سمی  $\text{V}_2\text{O}_5$ ، فعالیت کاتالیستی در محدوده دمایی باریک ( $300-400^\circ\text{C}$ )، فعالیت پایین در دماهای کمتر از  $300^\circ\text{C}$ ، اکسایش نامطلوب گوگرد دی اکسید به گوگرد تری اکسید و تولید  $\text{N}_2\text{O}$  به عنوان محصول جانبی نیز هستند [۷].

مطالعات زیادی پیرامون عملکرد کاتالیست  $\text{Cu/ZSM-5}$  برای فرایند کاهش کاتالیستی انتخابی  $\text{NO}_x$  توسط  $\text{NH}_3$  صورت پذیرفته و مشخص شده است که این کاتالیست فعالیت مطلوبی در دماهای پایین برای  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  ارائه می دهد [۸-۱۱]. در این تحقیق نانوکامپوزیت  $\text{CuCo}_2\text{O}_4/20\text{wt.}\% \text{ZSM-5}$  از طریق روش فاز مایع سنتز شده و خواص ساختاری آن با استفاده از روش های آنالیز  $\text{XRD}$ ،  $\text{FESEM}$  و  $\text{EDX}$  مورد مطالعه قرار گرفته است. به علاوه، عملکرد کاتالیستی نانوکامپوزیت سنتز شده در سامانه راکتوری طراحی شده برای انجام فرایند کاهش کاتالیستی انتخابی توسط آمونیاک مورد ارزیابی قرار گرفته است.

## ۲. بخش تجربی

برای سنتز نانوکاتالیست  $\text{CuCo}_2\text{O}_4/20\text{wt.}\% \text{ZSM-5}$ ، مخلوطی از اجزاء نانوکامپوزیت شامل ۱/۶ گرم  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  و ۰/۴ گرم  $\text{ZSM-5}$  در آب تهیه شد. این مخلوط به مدت ۳ ساعت در دمای  $70^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد همزده شد. سپس برای مدت ۱۵ دقیقه تحت فراصوت قرار گرفت و در نهایت در دمای  $110^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد خشک شد.

1 Liquid phase method

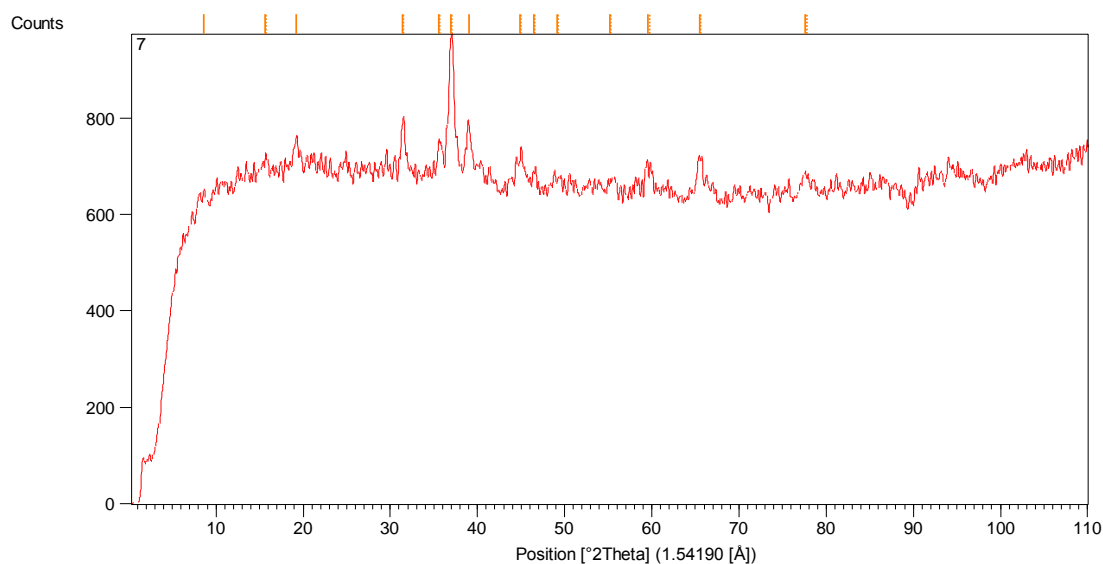
جهت بررسی عملکرد کاتالیستی نمونه سنتز شده برای فرایند کاهش کاتالیستی انتخابی NO<sub>x</sub> توسط آمونیاک (NH<sub>3</sub>-SCR) از یک سامانه راکتور آزمایشگاهی استفاده شد. فعالیت کاتالیستی نمونه (درصد تبدیل NO<sub>x</sub>) در محدوده دمایی °C ۳۰۰-۴۰۰ و GHSV=۱۰۰۰۰<sup>l</sup> h<sup>-1</sup>، جریان مولی برابر NO<sub>x</sub> و NH<sub>3</sub> و ۵ درصد حجمی O<sub>2</sub> مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. درصد تبدیل NO<sub>x</sub> بر اساس رابطه زیر تعیین شد:

$$X_{NO_x}(\%) = \frac{[NO_{x.in}] - [NO_{x.out}]}{[NO_{x.in}]} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه  $[NO_{x.in}]$  غلظت NO<sub>x</sub> ورودی و  $[NO_{x.out}]$  غلظت NO<sub>x</sub> خروجی می باشد.

### ۳. نتایج و بحث

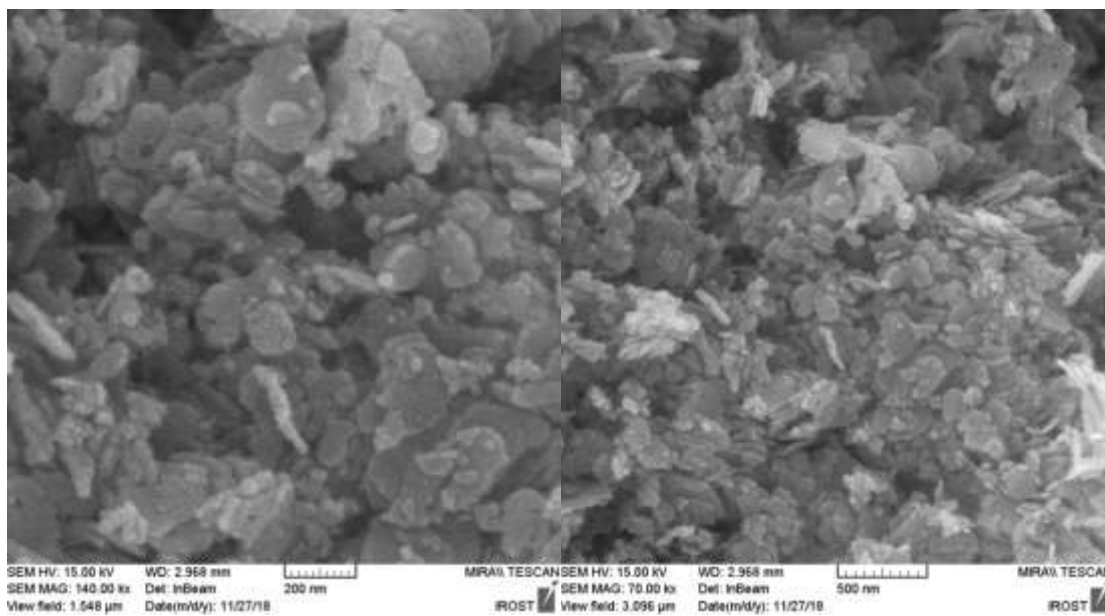
شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس را برای نانوکاتالیست CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/20wt.%ZSM-5 نشان می دهد. این الگوی XRD انعکاس های در موقعیت های ۲۷/۵۵، ۷۵/۵۹، ۹۹/۴۴، ۰۳/۳۹، ۰۶/۳۷، ۵۱/۳۱، ۲۴/۱۹، ۲۲ و ۶۵/۷۰ درجه را شامل می شود. این پیک ها مطابق با استاندارد 01-1155 به تکفاز اسپینل CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> تخصیص داده می شوند. پیک پراش در موقعیت ۲۲ حدود ۲۴ را می توان به زئولیت نسبت داد. اندازه کریستالیت نانوکاتالیست که با استفاده از رابطه شرر و با بکار بردن پهنای پیک در نیمه ارتفاع ماکسیمم شدیدترین پیک ( $2\theta = 37/06$ ) تعیین گردید برابر ۱۲/۸۹ nm می باشد.



شکل ۱: الگوی XRD برای نانوکامپوزیت CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/20wt.%ZSM-5

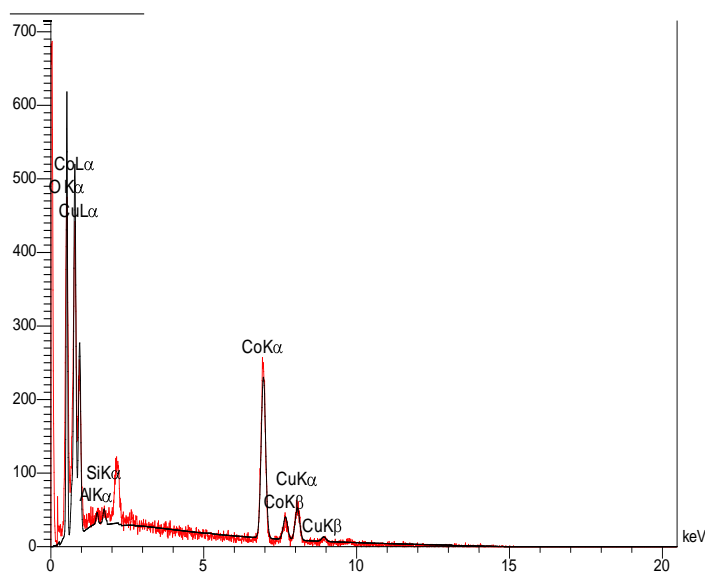


از تصاویر FESEM مربوط به نانوکاتالیست  $\text{CuCo}_2\text{O}_4/20\text{wt.}\% \text{ZSM-5}$  (شکل ۲) مشخص می شود که نمونه از آگلومریت های میله ای و شبه کروی تشکیل شده که گستره اندازه آنها از ۳۰ nm شروع شده و به بزرگتر از ۲۰۰ نانومتر هم می رسد.



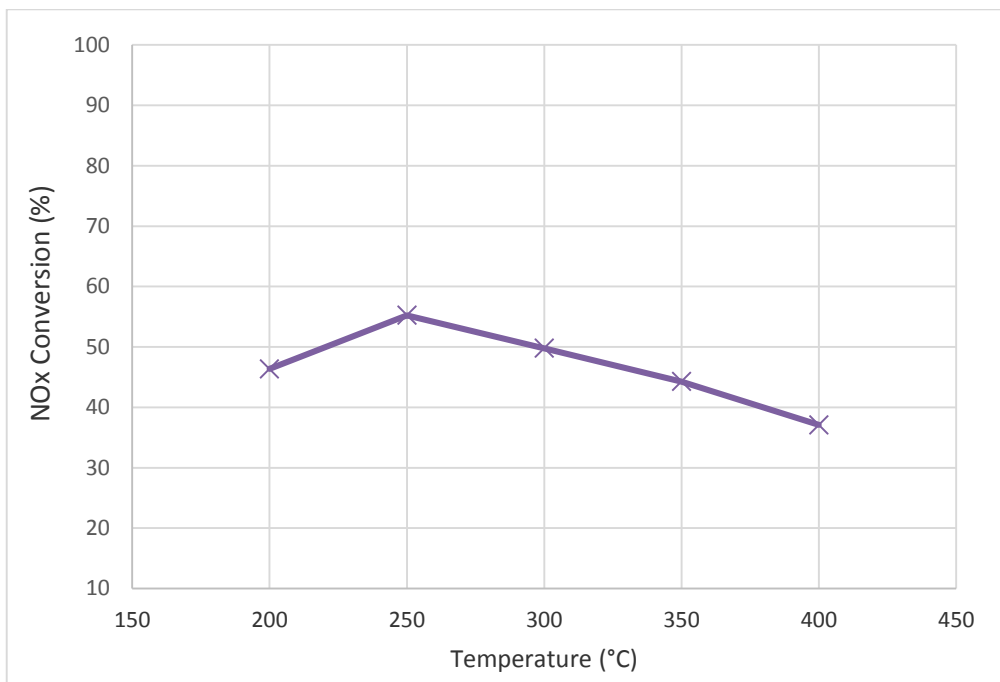
شکل ۲: تصاویر FESEM برای نانوکامپوزیت  $\text{CuCo}_2\text{O}_4/20\text{wt.}\% \text{ZSM-5}$

بر اساس آنالیز EDX برای نانوکامپوزیت  $\text{CuCo}_2\text{O}_4/20\text{wt.}\% \text{ZSM-5}$  (شکل ۳) وجود عناصر کبالت، مس، اکسیژن، سیلیسیم و آلومینیم (مربوط به مس کبالتیت و زئولیت) در نمونه بدون حضور هیچ عنصر دیگری به عنوان ناخالصی- تأیید شد.



شکل ۳: طیف EDX برای نانوکامپوزیت  $\text{CuCo}_2\text{O}_4/20\text{wt.}\% \text{ZSM-5}$

فعالیت کاتالیستی نمونه  $\text{CuCo}_2\text{O}_4/20\text{wt.}\% \text{ZSM-5}$  برای فرایند کاهش کاتالیستی انتخابی  $\text{NO}_x$  توسط  $\text{NH}_3$  در گستره دمایی  $200-400$  درجه سانتیگراد و  $10000 \text{ h}^{-1} \text{ GHSV}$  مورد ارزیابی قرار گرفت. نمودار میزان تبدیل  $\text{NO}_x$  بر حسب دما برای این نمونه در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که از این شکل قابل مشاهده است، نانوکاتالیست  $\text{CuCo}_2\text{O}_4/20\text{wt.}\% \text{ZSM-5}$  در دمای  $250$  درجه سانتیگراد بیشترین میزان تبدیل  $\text{NO}_x$  (حدود ۵۵ درصد) را ارائه داده است.



شکل ۴: نمودار میزان تبدیل  $\text{NO}_x$  بر حسب دما برای نانوکامپوزیت  $\text{CuCo}_2\text{O}_4/20\text{wt.}\% \text{ZSM-5}$

#### ۴. نتیجه گیری

نانوکاتالیست  $\text{CuCo}_2\text{O}_4/20\text{wt.}\% \text{ZSM-5}$  با استفاده از روش فاز مایع<sup>۲</sup> سنتز شد. نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) تشکیل فازهای مربوط به نمونه سنتز شده را تأیید کرد. وجود کل عناصر تشکیل دهنده نمونه ها (بدون حضور هیچ عنصر دیگری به عنوان ناخالصی) با استفاده از آنالیز طیف پراکندگی اشعه ایکس (EDX) تأیید شد. نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز مشخص کرد که توزیع اندازه ذرات نانوکاتالیست  $200-300 \text{ nm}$  می باشد. همچنین ارزیابی فعالیت کاتالیستی نانوکاتالیست سنتز شده برای فرایند کاهش کاتالیستی  $\text{NO}_x$  مشخص نمود که نانوکاتالیست در دماهای پایین تر از  $300$  درجه سانتیگراد عملکرد نسبتاً مطلوبی ارائه می نماید.

## ۵. قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب امتنان خود را از پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران به جهت حمایت از پژوهش‌های منتهی به این نتیجه‌ها اعلام می‌دارند.

## ۶. منابع

- [1]. Kowalok, M. E. (1993), "Common Threads: Research Lessons from Acid Rain, Ozone Depletion, and Global Warming," *Environment: Science and Policy for Sustainable Development*, 35 (6), pp 12-38.
- [2]. Trifan, A. and Pruiu, A. "Research regarding NO<sub>x</sub> formation in a gas turbines bustor," *Military Technical Academy of Bucharest*.
- [3]. Parvulescu, V., Grange, P. and Delmon, B. (1998), "Catalytic removal of NO," *Catalysis Today* 46 (4), pp 233-316.
- [4]. Forzatti, P., Nova, I. and Tronconi E. (2010), "New Enhanced NH<sub>3</sub>-SCR Reaction for NO<sub>x</sub> Emission Control" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (21), pp 103-108.
- [5]. Ko, J.H. et al., (2012) "Low temperature selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over Mn supported on Ce<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>2</sub> prepared by supercritical method: Effect of Mn precursors on NO reduction," *Catalysis Today*, 185 (1), pp 290-295.
- [6]. Liu, Y., Wang, Y. and Weng, X. (2012), "Influence of Ca doping on MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>," *Catalysis Communications*, 18 (0), pp 106-109, 2012.
- [7]. Liu, Y., Zhao, J., and Lee J.-M. (2018), "Conventional and New Materials for Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO<sub>x</sub>," *ChemCatChem*. 10 (7) pp 1499 –1511.
- [8]. Yang, X.F., Wu, Z.L. et al., (2012), "Heterometal incorporation in metal-exchanged zeolites enables low-temperature catalytic activity of NO reduction," *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (44), pp 23322–23331.
- [9]. Chajar, Z., Primet, M., Praliaud, H., Chevrier, M., Gauthier, C. and Mathis, F. (1994), "Influence of the preparation method on the selective reduction of nitric oxide over CuZSM-5. Nature of the active sites," *Applied Catalysis B: Environmental*, 4 (2-3) pp 199–211.
- [10]. Sjövall, H., Olsson, L., Fridell, E. and Blint, R.J. (2006), "Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Cu-ZSM-5 – the effect of changing the gas composition," *Applied Catalysis B: Environmental*, 64 (3-4) pp 180–188.
- [11]. Pang, L., Fan, C., Shao, L., Song, K. et al., (2014), "The Ce doping Cu/ZSM-5 as a new superior catalyst to remove NO from diesel engine exhaust," *Chemical Engineering Journal*, 253 (1) pp 394–401.

## بررسی اثر اعمال میدان الکتریکی بر جهت دهی نانو صفحات اکسید گرافن به منظور بهبود عملکرد غشا ماتریس آمیخته پلی اتر بلاک آمید

فرهنگ پازان<sup>۱</sup>، عبدالرضا اروجعلیان<sup>۲\*</sup>

۱. کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر تهران.

۲. استاد دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر تهران.

ایمیل نویسنده مسئول: farhang.pazani@gmail.com

### چکیده:

در این تحقیق، اثر میزان غلظت اکسید گرافن بر روی عملکرد جداسازی گازهای  $CO_2$  و  $N_2$  توسط ماتریس پلیمری پلی اتر-بلاک آمید (Pebax1657) بررسی شده است. همچنین، نمونه غشا دارای بالاترین میزان گزینش پذیری، تحت میدان الکتریکی موازی با سطح اصلاح شده است. آنالیزهای  $SEM$ ،  $XRD$ ،  $FTIR$ ،  $DSC$  و  $Tensile$  به منظور ارزیابی غشاهای ساخته شده انجام شد. نتایج تراوایی گازی نشان می دهد که با افزایش غلظت اکسید گرافن در ماتریس پلیمری، تراوایی همه ی گازها افزایش یافته است که علت آن کاهش بلورینگی بخش پلی آمید (PA) غشا می باشد. همچنین تراوایی گاز  $CO_2$  بدلیل برهمکنش با گروه های عاملی روی سطح اکسید گرافن بیشتر افزایش یافته است. علاوه بر این، در نمونه غشایی که تحت میدان الکتریکی موازی با سطح اصلاح شد، تراوایی گازها کاهش یافته است که علت آن قرارگیری صفحات اکسید گرافن بصورت عمود بر مسیر عبور گازها می باشد که منجر به افزایش مسیر نفوذ گاز از میان غشا شده است. در نتیجه می توان از اکسید گرافن به عنوان یک توسعه دهنده عملکرد جداسازی غشا نام برد که اصلاح جهت دهی آن، می تواند این ویژگی را بهبود ببخشد.

کلمات کلیدی: جداسازی گازی، غشا ماتریس آمیخته، اکسید گرافن، میدان الکتریکی.

## ۱. مقدمه

در مقایسه با روش های مرسوم جداسازی، فناوری غشایی بدلیل سهولت در اجرا و مصرف پایین انرژی، به عنوان روشی مطلوب شناخته می شود. پلیمرها جزء متداول ترین مواد برای ساخت غشا محسوب می شوند اما عملکرد جداسازی آن ها محدود به حد بالای رابسون<sup>۱</sup> است. غشا ماتریس آمیخته<sup>۲</sup> که متشکل از یک فاز پیوسته پلیمری و یک فاز پراکنده به نام پرکن است، می تواند عملکرد جداسازی غشاهای پلیمری را بهبود ببخشد. پلی اتربلاک آمید<sup>۳</sup> یک کوپلیمر لاستیکی است که یک انتخاب مناسب برای فاز پیوسته بشمار می آید [۱]، [۲]. از میان پرکن های مختلف، گرافن به دلیل ساختار دو بعدی و ضخامت کم خود، خصوصیات مکانیکی و حرارتی ویژه ای را دارا می باشد. از میان مشتقات گرافن نیز، اکسید گرافن بدلیل دارا بودن گروه های عاملی اکسیژنی مختلف روی سطح خود، توانایی بالایی در ساخت غشا از خود نشان داده است [۳]. در سال های اخیر، استفاده از یک نیروی خارجی مانند میدان الکتریکی یا مغناطیسی برای ایجاد تغییر در جهت دهی پرکن ها در ماتریس پلیمری، به یکی از روش های جذاب بهبود عملکرد غشا تبدیل شده است [۴]. وقتی نانوصفحات اکسید گرافن تحت میدان الکتریکی قرار می گیرند قطبی می شوند و با توجه به جهت میدان الکتریکی تحت گشتاور قرار می گیرند. پس از اولین چرخش، در لبه انتهایی صفحات اکسید گرافن اختلاف بار نااهم نام ایجاد می شود که این عامل باعث اتصال زنجیری صفحات به یکدیگر می شود [۵]. هدف ما در تحقیق حاضر علاوه بر بررسی اثر بارگذاری اکسید گرافن بر عملکرد جداسازی Pebax، این است تا بهترین نمونه غشا ساخته شده از لحاظ میزان گزینش پذیری را تحت یک میدان الکتریکی موازی با سطح قرار دهیم تا با ایجاد تغییر در جهت دهی نانوصفحات اکسید گرافن، اثر اعمال میدان الکتریکی بر روی خواص عملکردی نمونه اصلاح شده تحت میدان الکتریکی را با نمونه بدون اصلاح مقایسه کنیم.

## ۲. شرح آزمایش

غشا متخلخل پلی اترسولفون<sup>۴</sup> (PES) به عنوان لایه نگهدارنده به روش وارونگی فازی ساخته شد [۶]. محلول ۵ درصد وزنی Pebax با اضافه کردن ۰/۵ گرم پلیمر به ۹/۵ گرم مخلوط حلال (آب/اتانول: نسبت وزنی ۳ به ۷)، تحت رفلکس در دمای ۷۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت، برای دستیابی به محلولی شفاف همزده شد. برای تهیه محلول ماتریس آمیخته، مقادیر مختلف اکسید گرافن (۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۱ درصد وزنی نسبت به وزن پلیمر) در مخلوط حلال آب و اتانول (نسبت وزنی ۳ به ۷) توسط دستگاه اولتراسونیک به مدت ۱ ساعت پراکنده شدند. سپس محلول پلیمری Pebax به محلول نانوذرات اضافه شد و مخلوط نهایی به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد و سپس به مدت ۳۰ دقیقه تحت اولتراسونیک قرار گرفت. مخلوط پلیمر و نانوذرات به عنوان لایه گزینش گر، با استفاده از یک فیلم کش بر روی غشا زیر لایه ایجاد شد و غشا بدست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۰ درجه برای خشک شدن

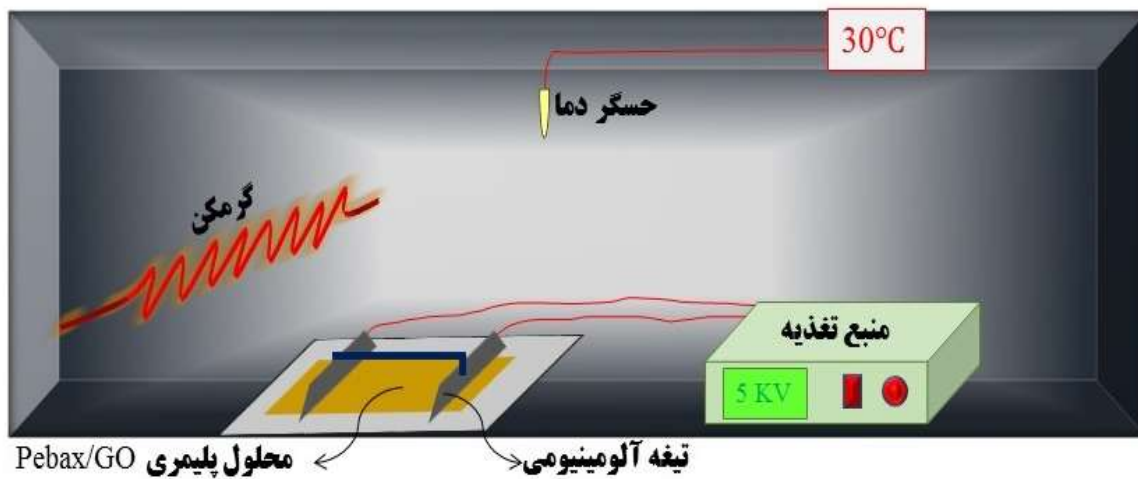
1 Mixed matrix membrane

2 Poly(ether-block-amide)

3 Polyethersulfone

4 Scanning electron microscopy

نهایی در آن قرار گرفت. همچنین برای اصلاح غشا تحت میدان الکتریکی، محلول نمونه مورد نظر طبق روش بالا تهیه شد و میدان الکتریکی موازی با سطح غشا با محدوده ولتاژ ۱۰-۵ کیلوولت در حین ساخت غشا به ماتریس پلیمری اعمال شد [۷]. در نهایت این نمونه نیز برای خشک شدن نهایی، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۰ درجه در آن قرار گرفت. شماتیکی از دستگاه ایجاد میدان الکتریکی در شکل ۱ نشان داده شده است. همچنین در جدول ۱ مشخصات غشاهای ساخته شده آورده شده است.



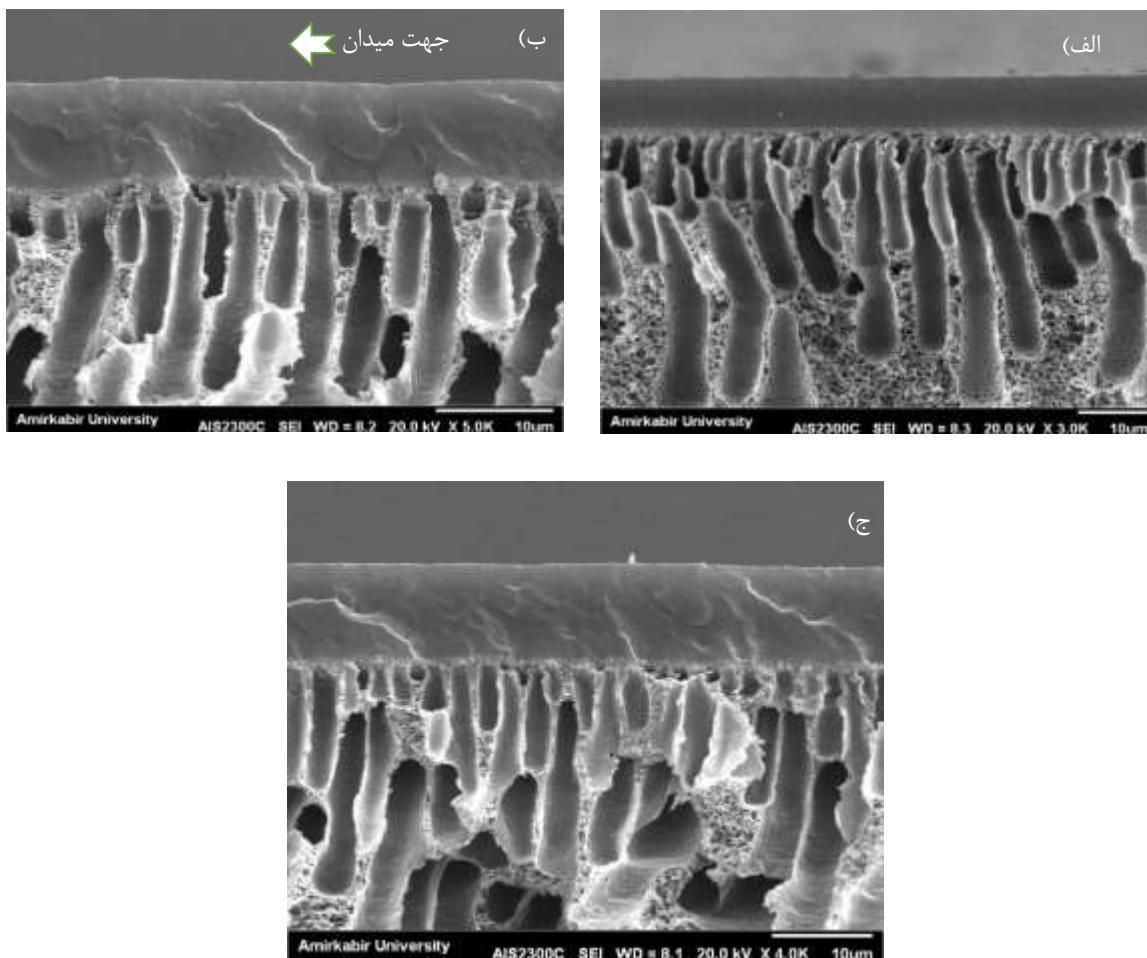
شکل ۱: شماتیکی از دستگاه ایجاد میدان الکتریکی موازی.

جدول ۱: مشخصات غشاهای ساخته شده.

نمونه	کد غشا	پلیمر (wt%)	حلال (wt%)	نانوذره (wt%)	پراکندگی نانوذره
Neat Pebax 5wt%	MP	۵	۹۵	-	تصادفی
Pebax + 0.3wt% Filler	MGO-0.3	۵	۹۴/۷	۰/۳	تصادفی
Pebax + 0.5wt% Filler	MGO-0.5	۵	۹۴/۵	۰/۵	تصادفی
Pebax + 0.7wt% Filler	MGO-0.7	۵	۹۴/۳	۰/۷	تصادفی
Pebax + 1wt% Filler	MGO-1	۵	۹۴	۱	تصادفی
Pebax + 1wt% Filler	MGO-1-PEF	۵	۹۴	۱	مرتب شده

### ۳. بحث و نتایج

تصاویر SEM<sup>۵</sup> مقاطع عرضی غشاها، در شکل نشان داده شده است. تصویر نمونه خالص، تشکیل یک لایه یکنواخت همگن Pebax، بر روی زیر لایه PES را نشان می‌دهد. در نمونه MGO-1، صفحات اکسید گرافن در ماتریس پلیمری بصورت پراکنده، پخش شده‌اند. همچنین در نمونه MGO-1-PEF، نانوصفحات اکسید گرافن در جهت میدان الکتریکی موازی اعمال شده، بصورت مرتب شده قرار گرفته‌اند.



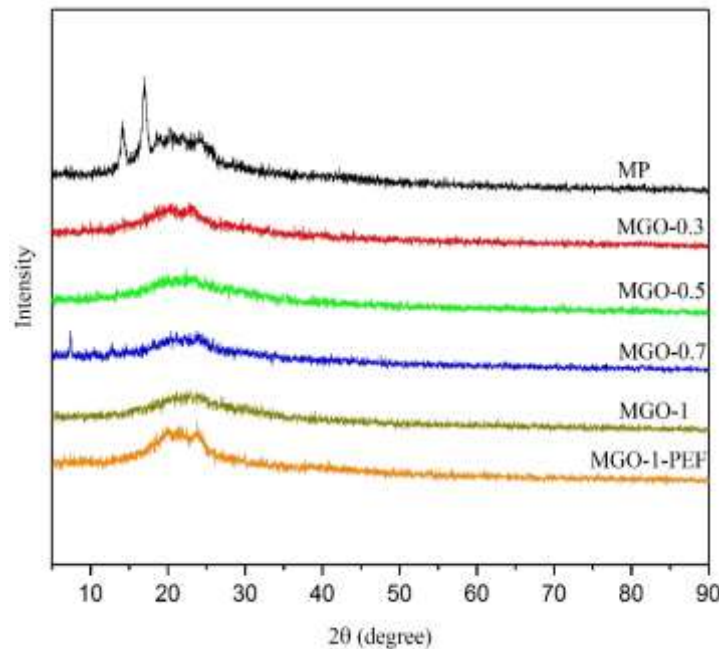
شکل ۲- تصاویر SEM مقاطع عرضی: الف) MP (ب) MGO-1 (ج) MGO-1-PEF

نتایج آزمون XRD در شکل آمده است. غشا خالص (MP) در محدوده ۱۴ تا ۲۶ درجه، دارای قله‌های تیز و پهن می‌باشد که به ترتیب نشان‌دهنده محدوده کریستالی و بی‌شکل پلیمر می‌باشد [۲]، [۸]. با توجه به شکل، شدت پیک‌های مشخصه در غشاهای

5X-Ray diffractometer

6Fourier transform infrared spectroscopy

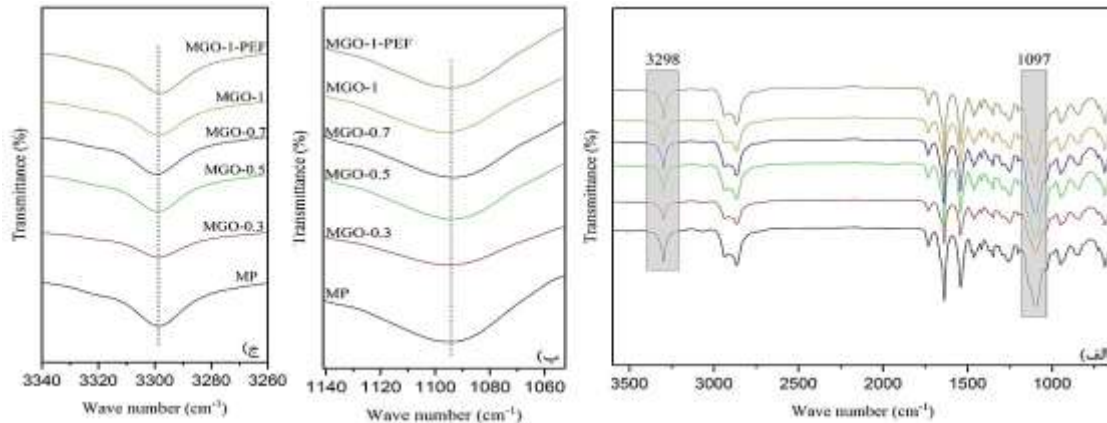
ماتریس آمیخته با افزودن نانوذرات، نسبت به غشا خالص کاهش یافته است. علت این امر، تخریب زنجیره‌های پلی آمیدی بخش کریستالی Pebax در اثر حضور نانوذرات است که می‌تواند به افزایش عبور گاز از میان غشا نیز کمک کند [۹]. همچنین نمونه‌ای که تحت میدان الکتریکی اصلاح شده است نسبت به نمونه اصلاح نشده، شدت کریستالی بیشتری دارد.



شکل ۳: الگوهای کریستالی غشا خالص و ماتریس آمیخته.

آزمون FTIR برای بررسی پیوند نانوذره با بخش‌های مختلف Pebax انجام شد. پیک مشخصه قسمت پلی اتیلن اکساید (PEO) در عدد موج  $1097 \text{ cm}^{-1}$  و پیک مشخصه بخش پلی آمیدی (PA) در عدد موج  $3298 \text{ cm}^{-1}$  مشخص شده است که به ترتیب مربوط به گروه‌های عاملی اتر و آمید می‌باشد [۱۰]. با افزودن اکسید گرافن، پیک مشخصه بخش PEO به سمت عدد موج‌های کمتر رفته است که علت آن ایجاد پیوند میان گروه‌های عاملی اکسید گرافن و بخش نرم غشا می‌باشد [۱۱]. پیک مشخصه بخش PA نیز با افزودن نانوذره، بدلیل کاهش پیوند هیدروژنی و تخریب فشردگی زنجیر، به سمت عدد موج بیشتر رفته است [۸]. این امر باعث کاهش کریستالیته بخش PA می‌شود. همچنین در نمونه اصلاح شده تحت میدان الکتریکی، در مقایسه با نمونه بدون اصلاح، پیک‌های مشخصه PEO و PA به سمت عدد موج کمتر رفته است. یعنی استفاده از میدان الکتریکی به بهبود پخش نانوذره و ایجاد پیوند قوی‌تر با بخش PEO کمک کرده است و در نتیجه با قوی‌تر شدن پیوندهای بخش PA، کریستالیته غشا افزایش یافته است [۱۲].





شکل ۴: طیف FTIR غشا خالص و ماتریس آمیخته:

الف) عدد موج ۶۰۰-۳۶۰۰ (ب) عدد موج ۱۰۶۰-۱۱۴۰ (ج) عدد موج ۳۲۶۰-۳۳۴۰

برای تعیین دما انتقال شیشه‌ای<sup>۸</sup> ( $T_g$ ) و میزان کریستالیتی ( $X_c$ ) بخش‌های PA و PEO غشاهای خالص و ماتریس آمیخته، آزمون<sup>۹</sup> DSC انجام شد. میزان کریستالیتی بخش‌های PA و PEO از فرمول (۱) بدست آمده است:

$$X_c = \Delta H_f / \Delta H_{f0} \times 100 \quad (1)$$

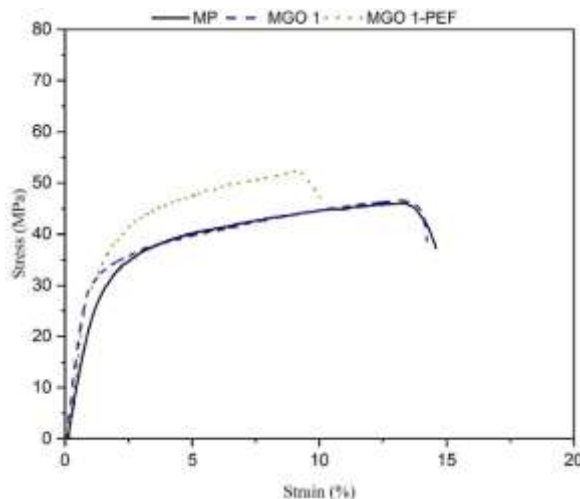
که  $\Delta H_f$  مقدار آنتالپی یک پلیمر نیمه بلوری و  $\Delta H_{f0}$  میزان آنتالپی یک پلیمر در حالت کاملاً بلوری می‌باشد که مقادیر آن‌ها به ترتیب ۱۶۶/۴ و ۲۳۰ J/gr است [۱۳]. در جدول مقادیر  $T_g$  و  $X_c$  آورده شده است.

جدول ۲- مقادیر دما انتقال شیشه‌ای و کریستالیتی غشا خالص و ماتریس آمیخته.

نمونه	$X_c$ PA6 (%)	$T_g$ (°C)
MP	۱۱/۴۱	-۵۵
MGO-0.5	۱۰/۵	-۵۲/۶۹
MGO-0.7	۵/۴۹	-۵۱/۵۵
MGO-1	۱۱/۸۲	-۵۳/۵۳
MGO-1-PEF	۱۴/۷۸	-۵۲/۵۳

در مقایسه با Pebax خالص، با افزودن اکسید گرافن به ماتریس پلیمری، مقدار  $T_g$  افزایش یافته است. علت آن برهمکنش قوی گروه‌های عاملی اکسید گرافن با قسمت نرم PEO است که با ایجاد پیوند بین سطحی سخت میان زنجیره پلیمر و اکسید گرافن، حرکت زنجیره‌های پلیمری را محدود کرده است [۳]. همچنین، مقدار  $T_g$  در نمونه غشایی که تحت میدان الکتریکی قرار گرفته، در مقایسه با نمونه بدون اصلاح کمی افزایش یافته است که علت این امر پراکندگی بهتر نانوذرات در بخش PEO غشا بدلیل استفاده از میدان الکتریکی می‌باشد که برهمکنش بهتری را با پلیمر ایجاد کرده است. علاوه بر این، با افزودن اکسید گرافن، مقدار کریستالیتی بخش PA غشاهای ماتریس آمیخته، بدلیل تخریب زنجیره‌های پلیمری و کاهش پیوند هیدروژنی، نسبت به غشا خالص، کاهش یافته است [۱۴]. همچنین مقدار کریستالیتی غشا اصلاح شده تحت میدان الکتریکی نسبت به نمونه بدون اصلاح، بدلیل افزایش پیوند هیدروژنی بخش PA بیشتر است. این نتایج تطابق خوبی با بخش XRD و FTIR دارد.

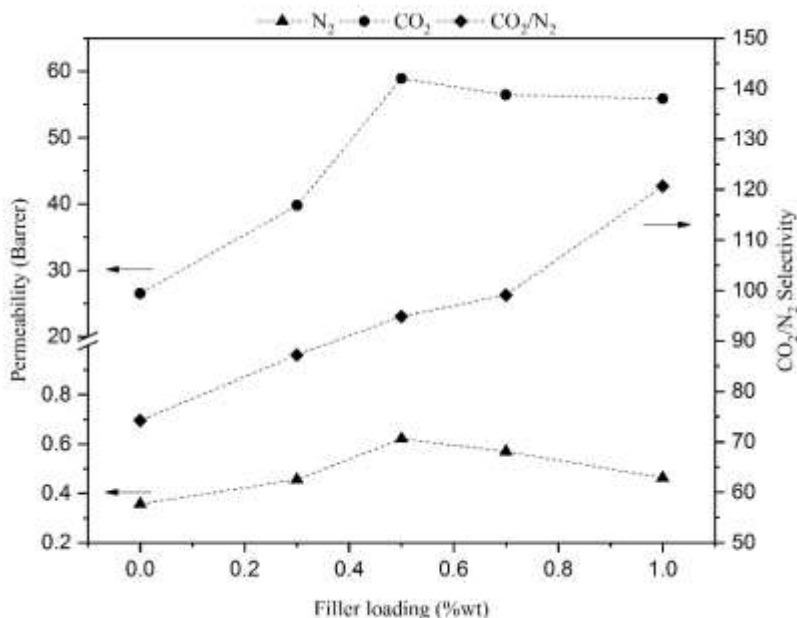
همچنین از نمونه خالص و نمونه حاوی یک درصد وزنی اکسید گرافن و نمونه غشا اصلاح شده تحت میدان الکتریکی آزمون مکانیکی گرفته شد. با توجه به **Error! Reference source not found.** در نمونه حاوی یک درصد وزنی اکسید گرافن بدلیل تجمع نانوذرات، تغییر محسوسی در خواص مکانیکی این نمونه نسبت به غشا خالص ایجاد نشده است. اما در نمونه اصلاح شده تحت میدان الکتریکی، بدلیل پراکندگی بهتر نانوذرات و ایجاد پیوند قوی‌تر با زنجیره‌های پلیمر، نسبت به غشا خالص، میزان کرنش افزایش و میزان کشش نهایی کاهش یافته است.



شکل ۵: منحنی های کشش-کرنش غشا خالص و ماتریس آمیخته.

در ادامه به بررسی اثر بارگذاری اکسید گرافن و میدان الکتریکی موازی اعمال شده بر روی عملکرد جداسازی غشاها می‌پردازیم. می‌دانیم بر اساس تئوری انحلال-نفوذ، تراوایی گازها از میان غشاهای پلیمری به دو عامل نفوذپذیری<sup>۱</sup> که به اندازه گاز وابسته

است و عامل حلالیت گازها که تابع دمای بحرانی است، بستگی دارد [۶]. همانطور که در شکل نشان داده شده است، با افزایش بارگذاری اکسید گرافن، تراوایی گازهای  $\text{CO}_2$  و  $\text{N}_2$  افزایش یافته است.



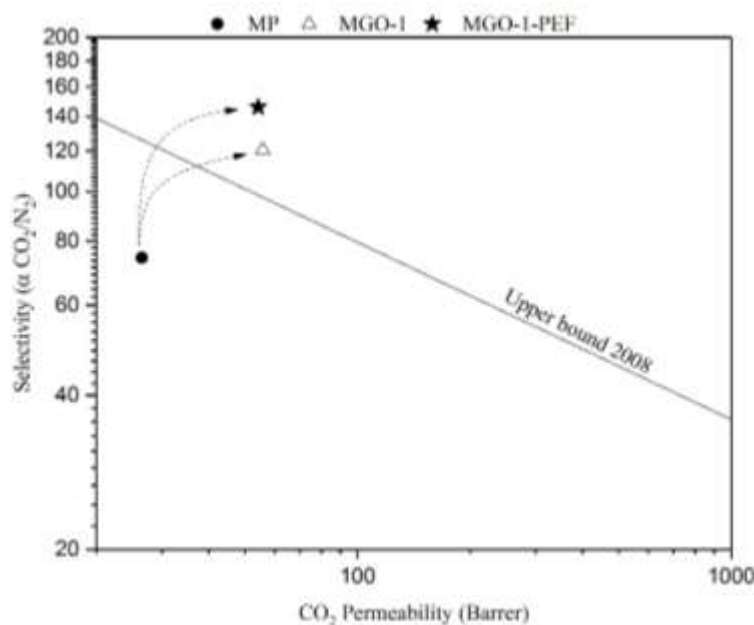
شکل ۶: اثر بارگذاری اکسید گرافن بر تراوایی  $\text{CO}_2$  و  $\text{N}_2$  و گزینش پذیری  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ .

با توجه به نتایج آزمون XRD و DSC می توان دریافت که حضور اکسید گرافن باعث کاهش کریستالیتی بخش غیرقابل نفوذ PA شده است و در نتیجه نواحی آزاد بیشتری برای عبور گاز به وجود آمده است. در حقیقت، افزایش نفوذپذیری، مهم ترین نقش را در افزایش تراوایی گاز  $\text{N}_2$  ایفا کرده است [۹]. اما از مقایسه تراوایی گاز  $\text{CO}_2$  با  $\text{N}_2$  در می یابیم که اثر اکسید گرافن بر افزایش تراوایی این گاز بیشتر بوده است. همانطور که می دانیم اندازه گاز  $\text{CO}_2$  (۰/۳۳ نانومتر) از گاز  $\text{N}_2$  (۰/۳۶۴ نانومتر) کوچکتر است که این عامل باعث نفوذ سریع تر گاز از میان فضاهاهی خالی غشا می شود. اما مهم ترین دلیل افزایش تراوایی گاز  $\text{CO}_2$ ، تمایل گروه های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل موجود در روی سطح اکسید گرافن به جذب گاز  $\text{CO}_2$  می باشد که با افزایش میزان حلالیت، تراوایی این گاز از میان غشا بیشتر افزایش یافته است [۳]. همچنین در مقدار بارگذاری ۰/۵ درصد وزنی از اکسید گرافن، تراوایی گازها کاهش یافته است که علت آن تجمع نانوذره بر روی یکدیگر است که باعث محدود شدن فضای عبور گاز از میان پلیمر شده است [۱]. علاوه بر این، گزینش پذیری ایده آل جفت گاز  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  از مقدار ۷۴/۲۶ برای غشا خالص، به مقدار ۱۲۰/۷۲ برای نمونه حاوی ۱ درصد وزنی اکسید گرافن رسیده است که علت جهش در میزان گزینش پذیری در این درصد وزنی، کاهش تراوایی گازها می باشد. نتایج حاصل از اثر میدان الکتریکی بر روی تراوایی گازها در جدول آمده است.

جدول ۳: مقایسه عملکرد جداسازی غشا اصلاح شده تحت میدان الکتریکی با نمونه بدون اصلاح.

میزان تغییرات	نمونه غشا		
	$\alpha_{CO_2/N_2}$	$P_{CO_2}$ (Barrer)	$P_{N_2}$ (Barrer)
	۱۲۰/۷۲	۵۵/۸۷	۰/۴۶۳
	۲۱,۰۷٪ افزایش (۱۴۶/۱۶)	۲,۸٪ کاهش (۵۴/۲۲)	۱۹,۸۷٪ کاهش (۰/۳۷۱)
			MGO-1-PEF

با مقایسه مقادیر تراوایی گازها بین نمونه اصلاح شده تحت میدان الکتریکی موازی و نمونه بدون اصلاح در می یابیم که، حضور میدان الکتریکی باعث کاهش تراوایی گازها نسبت به نمونه بدون اصلاح شده است. در واقع اعمال میدان الکتریکی باعث قرارگیری صفحات اکسید گرافن بصورت موازی با سطح غشا شده است و در نتیجه با ایجاد یک مسیر طولانی و پرپیچش، تراوایی گازها از میان ماتریس پلیمری کاهش یافته است [۱۵]. البته تمایل اکسید گرافن به جذب گاز  $CO_2$ ، موجب شده است تا این گاز بر مقاومت ایجاد شده بر مسیر انتقال گاز از میان غشا غلبه کند و تراوایی آن کاهش کمتری نسبت به گاز  $N_2$  داشته باشد که این امر باعث شده است تا گزینش پذیری  $CO_2/N_2$  از میزان ۱۲۰/۷۲ در حالت پراکندگی تصادفی نانوذرات، به مقدار مطلوب ۱۴۶/۱۶ در حالت مرتب شده اکسید گرافن در ماتریس پلیمری برسد. نتایج جداسازی نمونه اصلاح شده تحت میدان الکتریکی در مقایسه با حد بالای رابسون در شکل رسم شده است.



شکل ۷: مقایسه عملکرد جداسازی نمونه ها با حد بالای رابسون.

## ۴. نتیجه گیری

بطور خلاصه، در این تحقیق، مقادیر مختلف اکسید گرافن در ماتریس پلیمری Pebax بارگذاری شد. حضور اکسید گرافن باعث کاهش کریستالیتی بخش PA غشا شد که این امر باعث افزایش تراوایی گازها از میان غشا شد. همچنین بدلیل حضور گروه‌های عاملی مختلف بر روی سطح اکسید گرافن، میزان تراوایی گاز CO<sub>2</sub> بدلیل افزایش مقدار جذب این گاز، بیشتر افزایش یافت. علاوه بر این، تراوایی نمونه اصلاح شده تحت میدان الکتریکی نسبت به نمونه بدون اصلاح، بدلیل قرارگیری صفحات اکسید گرافن بصورت موازی با سطح غشا و افزایش مسیر نفوذ گازها، کاهش یافت.

## مراجع

- [1]. Y. Dai et al., "Imidazole functionalized graphene oxide/PEBAX mixed matrix membranes for efficient CO<sub>2</sub> capture," Sep. Purif. Technol., vol. 166, pp. 171–180, 2016.
- [2]. D. Zhao et al., "High CO<sub>2</sub> separation performance of Pebax®/CNTs/GTA mixed matrix membranes," J. Memb. Sci., vol. 521, pp. 104–113, 2017.
- [3]. J. Shen, G. Liu, K. Huang, W. Jin, K. R. Lee, and N. Xu, "Membranes with fast and selective gas-transport channels of laminar graphene oxide for efficient CO<sub>2</sub> capture," Angew. Chemie, vol. 54, no. 2, pp. 578–582, 2015.
- [4]. Y. Li et al., "Recent advances in the fabrication of advanced composite membranes," J. Mater. Chem. A, vol. 1, no. 35, pp. 10058–10077, 2013.
- [5]. H. Wang, H. Zhang, W. Zhao, W. Zhang, and G. Chen, "Preparation of polymer/oriented graphite nanosheet composite by electric field-inducement," Compos. Sci. Technol., vol. 68, no. 1, pp. 238–243, 2008.
- [6]. K. Zarshenas, A. Raisi, and A. Aroujalian, "Mixed matrix membrane of nano-zeolite NaX/poly (ether-block-amide) for gas separation applications," J. Memb. Sci., vol. 510, pp. 270–283, 2016.
- [7]. S. Kumar et al., "Enhancement of hydrogen gas permeability in electrically aligned MWCNT-PMMA composite membranes," Micron, vol. 41, no. 7, pp. 909–914, 2010.
- [8]. J. H. Kim and Y. M. Lee, "Gas permeation properties of poly (amide-6-b-ethylene oxide)- silica

- hybrid membranes,” J. Memb. Sci., vol. 193, pp. 209–225, 2001.
- [9]. J. Zhang et al., “Mixed matrix membranes comprising aminosilane-functionalized graphene oxide for enhanced CO<sub>2</sub> separation,” J. Memb. Sci., vol. 570–571, pp. 343–354, 2019.
- [10]. F. Dorosti and A. Alizadehdakhel, “Fabrication and investigation of PEBAX/Fe-BTC, a high permeable and CO<sub>2</sub> selective mixed matrix membrane,” Chem. Eng. Res. Des., vol. 136, pp. 119–128, 2018.
- [11]. H. Rabiee, M. Soltanieh, and S. A. Mousavi, “Improvement in CO<sub>2</sub> /H<sub>2</sub> separation by fabrication of poly ( ether-b-amide6 )/ glycerol triacetate gel membranes,” J. Memb. Sci., vol. 469, pp. 43–58, 2014.
- [12]. B. Wu, X. Li, D. An, S. Zhao, and Y. Wang, “Electro-casting aligned MWCNTs / polystyrene composite membranes for enhanced gas separation performance,” J. Memb. Sci., vol. 462, pp. 62–68, 2014.
- [13]. A. Car, C. Stropnik, W. Yave, and K. Peinemann, “PEG modified poly (amide-b-ethylene oxide ) membranes for CO<sub>2</sub> separation,” J. Memb. Sci., vol. 307, pp. 88–95, 2008.
- [14]. A. Ghadimi, M. Amirilargani, T. Mohammadi, and N. Kasiri, “Preparation of alloyed poly (ether block amide)/poly(ethylene glycol diacrylate) membranes for separation of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (syngas application),” J. Memb. Sci., vol. 458, pp. 14–26, 2014.
- [15]. W. Zhu, Y. Qin, Z. Wang, J. Zhang, R. Guo, and X. Li, “Incorporating the magnetic alignment of GO composites into Pebax matrix for gas separation,” J. Energy Chem., 2018.

## مطالعه اثر نانو سیال در تبادلگر حرارتی خنک کاری روغن موتور دیزل دریایی

ایمان پیشکار<sup>۱</sup>، سجاد براتی بنی<sup>۲</sup>، سلیمه علی یاری دهکردی<sup>۳\*</sup>

۱. هیأت علمی گروه مکانیک، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵، تهران، ایران.

۲. دانشجوی دکتری تبدیل انرژی، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران.

۳. دانشجوی کارشناسی مهندسی مکانیک، دانشگاه پیام نور، شهرکرد، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: salime6375@gmail.com

### چکیده:

در پژوهش حاضر به منظور بررسی ثمر بخشی استفاده از نانو سیال در تبادلگرهای حرارتی خنک کن روغن موتور دیزل دریایی، سه سیال متفاوت با درصد حجمی های متفاوتی از مواد نانو ( $Al_2O_3$ ) در بازه رینولدزی ۳ تا ۴۸ هزار مورد بررسی قرار گرفت. از آنجایی که در تبادلگرهای حرارتی پوسته و لوله شرط مرزی حاکم در سطح تبادل حرارت، متفاوت از شرط های مرزی مرسوم و معروف دما ثابت یا شار ثابت در دیواره است، به حل همزمان جریان گرم و سرد درون تبادلگر پرداخته شد. تکفاز بودن نانو سیال، از جمله فرضیات بکار گرفته شده است. نتایج نشان می دهد اضافه کردن نانوذرات به سیال پایه در رینولدزهای پایین باعث ضریب عملکرد بالاتری در تبادلگر می شود. با افزایش درصد حجمی نانوذرات ضریب عملکرد مبدل کاهش پیدا می کند و حالت بهینه و ماکزیمم عملکرد مبدل حرارتی در درصد های حجمی مورد بررسی در رینولدز ۲۰۰۰۰ برای آب و ۱۲۰۰۰ برای اتیلن گلیکول اتفاق می افتد. به عبارت دیگر انتخاب سیال پایه با ضریب عملکرد بالاتر بسته به محدوده عدد رینولدز دارد. همچنین در این پژوهش به بررسی آب دریا به عنوان یه سیال خنک کننده در دسترس موتور دیزل دریایی پرداخته شد.

واژه های کلیدی: نانو سیال، تبادلگر حرارتی، درصد حجمی، عدد رینولدز.

## مقدمه

تبادلگرهای گرمایی کاربرد های زیادی در صنایع مختلف دارند که یکی از این زمینه ها مربوط به موتورهای احتراق داخلی می باشد که در آن وظیفه تبادلگر گرمایی دفع گرما از سیال خنک کن موتور می باشد.

تحقیقات متعددی در مورد سیستم های خنک کاری روغن موتور دیزل و بهبود عملکرد حرارتی تبادلگرها در مراکز تحقیقاتی دنیا انجام شده که می توان به مواردی اشاره کرد. پینتو در سال ۲۰۰۲ یک روشی برای بهینه سازی و پیکر بندی در تبادلگر حرارتی ارائه نمود که در آن هدف بهینه سازی بهترین پیکربندی بین صفحات و واشرهای آبند با حداقل سطح انتقال حرارت بیرون رفت بود. در این تحقیق محدودیت های اعمال شده متوالی را با وجود تعداد صفحات کم و کانال ها و واشرها آب بندی و مایع خنک کاری با ۱٪ افت فشار و محاسبات سرعت در کانال مورد بررسی و محاسبه قرار داده است [۱].

ضریب انتقال حرارت تابعی از خواص حرارتی سیالات مورد استفاده می باشد. در راستای بالا بردن بازده حرارتی سیستم ها تلاش های زیادی صورت گرفته است. نرخ انتقال حرارت را می توان توسط تغییرات هندسه، بالابردن دبی سیال در گردش و شرایط ورودی مسئله افزایش داد. از طرفی با تغییر خواص ترموفیزیکی خود سیال در گردش نیز می توان هدایت حرارتی آن را افزایش داد. چوی در سال ۱۹۹۵ [۲] اولین بار موضوع نانوسیال را به عنوان محیط جدید انتقال حرارت مطرح کرد. تلاش های زیادی به منظور سنجش کارایی این سیالات جدید توسط روش های آزمایشگاهی و هم مطالعات عددی، انجام گرفت. اولین کار آزمایشگاهی در زمینه مطالعه انتقال حرارت جابجایی نانو سیال درون یک لوله توسط پاک و چو در سال ۱۹۹۸ انجام شد [۳]. در این تحقیق از نانو سیال اکسید آلومینیوم و اکسید تیتانیوم برای بالا بردن ضریب انتقال حرارت استفاده شد. تحقیقات نشان داد که با افزایش عدد رینولدز و کسر حجمی ذرات نانو سیال عدد ناسلت هم افزایش پیدا می کند.

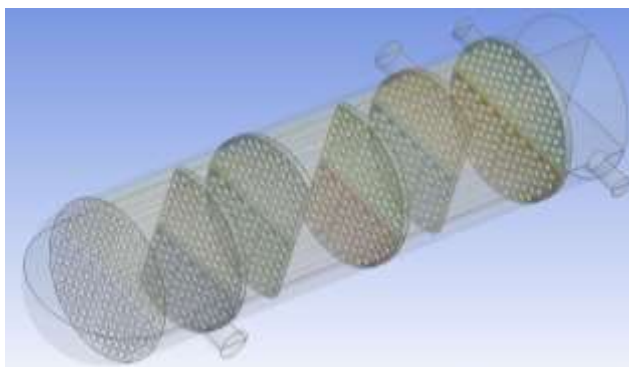
در این مطالعه به شبیه سازی تبادلگر حرارتی مورد استفاده در دیزل دریایی با استفاده از نرم افزار انسیس فلونت به همراه UDF های مربوطه پرداخته شده و اثرات نانو سیال با سیال پایه متفاوت از جمله آب و اتیلن گلیکول بر عملکرد تبادلگر مورد نظر بررسی می شود. با توجه به کاربردی بودن موضوع و حجم سنگین محاسبات انجام شده، بسیار پرکاربرد در صنعت کشتیرانی می باشد. همچنین لازم به ذکر است که این مقاله در مجله علمی پژوهشی مکانیک سازه ها و شاره ها دانشگاه صنعتی شاهرود پذیرفته و چاپ شده است و تمایل بر این بود که در این کنفرانس نیز ارائه شود که بتواند برای شرکت کنندگان مفید و قابل استفاده شود.

## شبیه سازی

در این مدل سازی، تبادلگر خنک کن روغن مورد شبیه سازی قرار گرفته است. که تبادلگر خنک کن روغن، تبادلگر پوسته لوله ای می باشد که نمایی از این تبادلگر به همراه ورودی و خروجی ها در شکل ۱ نمایش داده شده است. این تبادلگر از ۱۷۲ لوله که در یک پوسته قرار گرفته اند تشکیل شده است. ابعاد تبادلگر و تعداد لوله ها متناسب با کیس واقعی تبادلگر که در صنایع دریایی



کاربرد دارد انتخاب شده است. طول بدنه خارجی تبادلگر حدود ۸۴ سانتیمتر و عرض آن حدود ۲۰ سانتیمتر است. بدنه خارجی تبادلگر شامل چهار درگاه ورودی و خروجی می باشد که به ترتیب دو معبر برای ورود به تبادلگر و دو معبر دیگر زمینه خروج سیال گرم و سرد را فراهم می کنند، که در این مطالعه سیال سرد در قسمت لوله تبادلگر ورود پیدا می کند که همانطور که ذکر شد این قسمت دارای ۱۷۲ لوله به قطر ۱ سانتیمتر است. و سیال گرم در پوسته تبادلگر جریان می یابد، هندسه پوسته توری طراحی شده که سیال گرم کلیه لوله های تبادلگر را احاطه کرده و تبادل حرارت با تمامی لوله ها صورت می گیرد. ورودی سیال گرم یا همان قسمت پوسته تبادلگر دارای قطر هیدرولیکی به اندازه ۴ سانتیمتر می باشد و قطر هیدرولیکی ورودی لوله به اندازه ۳ سانتیمتر می باشد. مدل سازی و تحلیل تبادلگر توسط نرم افزار انسیس به همراه برنامه نویسی های مربوطه صورت گرفت. نرم افزار مفروض مانند دیگر نرم افزارهای تجاری مربوط به حل عددی سیالات، مجموعه معادلات بقا جرم، ممنتوم و انرژی را حل می کند که این معادلات در مرجع [۴] موجود می باشند.



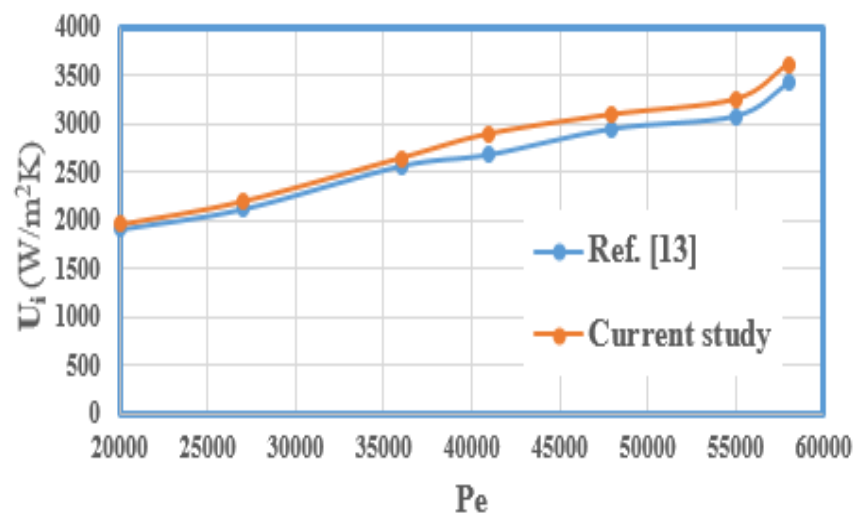
شکل ۱: شماتیکی از تبادلگر حرارتی شبیه سازی شده

برای دیواره های کانال ها فرض عدم لغزش و پیوستگی دمایی به اعمال گردید. در شبیه سازی عددی از شرط مرزی ورودی سرعت برای ورودی جریان های سرد و گرم استفاده شد. در این شبیه سازی آب از درون لوله با دمای ۳۰۰ درجه کلوین جریان می یابد. از داخل پوسته، روغن خروجی از موتور با دبی ۱/۰۸ کیلوگرم بر ثانیه در راستای عمود بر لوله ها با دمای ۳۴۰ درجه کلوین عبور می کند. خروجی تبادلگر نیز شرط مرزی خروجی فشار را با فشار مرجع شامل می شود. در دیواره های پوسته و لوله های تبادلگر نیز از شرط عدم لغزش و عدم پرش دمایی استفاده شد. از روش دو معادله ای K&E مطابق معادلات ارائه شده در مرجع [۵] استفاده شد. الگوریتم سیمپل برای حل معادلات کوپل سرعت و فشار و روش بالا دست مرتبه دوم برای گسسته سازی معادلات بکار رفت. همگرایی زمانی حاصل می شود که باقیمانده برای معادلات جرم و ممنتوم کمتر از  $10^{-5}$  برای معادله انرژی کمتر از  $10^{-9}$  باشد. و در آخر به جهت اینکه هندسه تبادلگر نسبت به صفحه طولی میانی متقارن می باشد، از شرط تقارن در شبیه سازی استفاده شد تا هزینه محاسبات به نصف کاهش یابد. مشخصات ترموفیزیکی روغن مورد استفاده در جدول شماره ۱ ارائه شده است. برای

این شبیه سازی از یک شبکه یک میلیون و دو بیست و هفت سلول مثلثی استفاده شد. این تعداد سلول به کمک مطالعات شبکه که بر روی شش شبکه ششصد و ده هزار، هفتصد و پنجاه هزار، نهصد هزار، یک میلیون چهار هزار، یک میلیون دویست و هفت هزار و یک میلیون سیصد و هشتاد هزار انجام شد. از یک میلیون دویست و هفت هزار سلول به بعد حل مستقل از شبکه می شود که در این تحقیق با توجه به نتایج بدست آمده به دلیل اقتصادی بودن زمانی، شبکه یک میلیون دویست و هفت هزار مناسبترین گزینه برای انتخاب می باشد. برای صحت گذاری نتایج از مطالعه صورت گرفته توسط فرج الهی و همکاران [6] استفاده شد. در این پژوهش که بصورت آزمایشگاهی صورت گرفته، اثر غلظت نانوسیال روی پارامترهای جریان و انتقال حرارت مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است. بخش آزمون یک تبادله گر حرارتی پوسته و لوله است که در آن نانوسیال از طریق ۱۶ لوله با قطر ۶/۱ میلی متر و ضخامت ۱ میلی متر و طول ۸۱۵ میلی متر عبور می کند و جریان آب داخل پوسته با قطر ۵۵،۶ میلی متر می باشد. گام لوله ۸ میلی متر است. برش بافل ها ۲۵ درصد و فاصله آن ها از یکدیگر ۵۰/۸ میلی متر است. پس از انجام شبیه سازی، ضریب انتقال حرارت کلی حاصل شد که در شکل ۲ ضریب انتقال حرارت کلی در دیواره حایل بین دو سیال بر حسب عدد پکلت ( $Pe=Re \cdot Pr$ ) نشان داده شده است. نتایج حاصله نشان می دهد نرم افزار از دقت بالایی برخوردار می باشد و بیشترین خطا در پکله ۴۱۰۰ به میزان ۷ درصد می باشد.

جدول ۱: مشخصات ترموفیزیکی روغن

$\rho$	$C_p$	$k$	$\mu$
( $kg / m^3$ )	( $J / kg.K$ )	( $W / m.K$ )	( $kg / m.s$ )
863	4179	0/6135	0/001213



شکل ۲: صحت گذاری ضریب انتقال حرارت جابجایی با نتایج تجربی در  $\phi = 0.02$

### بررسی نتایج شبیه سازی

در این بخش به ارائه نتایج استخراج شده و مقایسه آنها با هم پرداخته می شود. ابتدا به بررسی تبادلگر حرارتی با نانوسیال آب، پرداخته می شود. از آنجا که مهمترین هدف این تحقیق دستیابی به شرایطی بهینه و یا نزدیک به بهینه برای عملکرد تبادلگر حرارتی خنک کاری موتور دیزل زیر دریایی است، راندمان های حرارتی و هیدرودینامیکی سیستم بصورت همزمان مورد توجه و بررسی قرار می گیرد. که این مهم بوسیله مقایسه و بررسی سیال های عامل خنک کار متفاوت از جمله نانو سیال بر پایه آب، نانو سیال بر پایه اتیل گلیکول و آب دریا مورد پژوهش و مقایسه قرار می گیرد.

### نانو سیال بر پایه آب

پس از بررسی های مختلفی که روی نانو سیال ها انجام شد نانو ذره  $Al_2O_3$  به دلیل داشتن ضریب انتقال حرارتی مناسب، برای انجام مطالعات روی تبادلگر خنک کن روغن موتور دیزل انتخاب شد. آب و اتیلن گلیکول به عنوان سیال پایه در نانو سیال، در نظر گرفته شد. محاسبات برای اعداد رینولدز ۳۰۰۰ تا ۴۸۰۰۰ و برای کسر حجمی های متفاوت ۰/۰۱ و ۰/۰۲ و ۰/۰۳ و ۰/۰۴ و ۰/۰۵ انجام گرفته است. که در جدول ۲ مشخصات سیال آب و نانوسیال با کسر حجمی مختلف نشان داده شده است. که این مشخصات با توجه به روابط موجود در مراجع [۷، ۸] استخراج شده اند. همچنین نانو ذرات بصورت کروی و از جنس اکسید آلومینیم و با قطر ۳۸ نانومتر در نظر گرفته شد.

جدول ۲: خواص ترموفیزیکی نانوسیال آب در غلظت های مختلف در دمای ۲۷

درجه سانتیگراد

$\phi$	$\rho$ ( $kg / m^3$ )	$C_p$ ( $J / kg.K$ )	$k$ ( $W / m.K$ )	$\mu$ ( $kg / m.s$ )
۰/۰	۹۹۲/۳	۴۱۷۹	۰/۶۲۸۶	۰/۰۰۰۶۵۳۱
۰/۰۱	۱۰۲۲	۴۰۴۷	۰/۶۵۲۸	۰/۰۰۰۶۶۹
۰/۰۲	۱۰۵۱	۳۹۲۴	۰/۶۷۷۵	۰/۰۰۰۶۸۵
۰/۰۳	۱۰۸۱	۳۸۰۵	۰/۷۰۳۳	۰/۰۰۰۷۰۲
۰/۰۴	۱۱۱۱	۳۶۹۱	۰/۷۲۹۵	۰/۰۰۰۸۱۷
۰/۰۵	۱۱۴۸	۳۵۸۹	۰/۷۵۸۹	۰/۰۰۰۹۰۲

(۱) درصد افزایش نسبی نوسلت

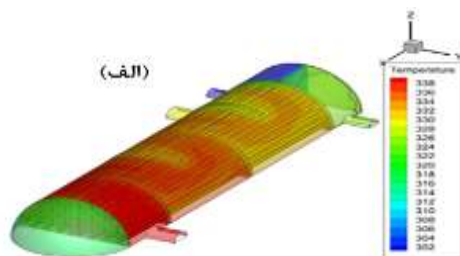
$$\text{Percentage increase of Nu} = \frac{|Nu_{nanofluid} - Nu_{pure fluid}|}{Nu_{pure fluid}} \times 100$$

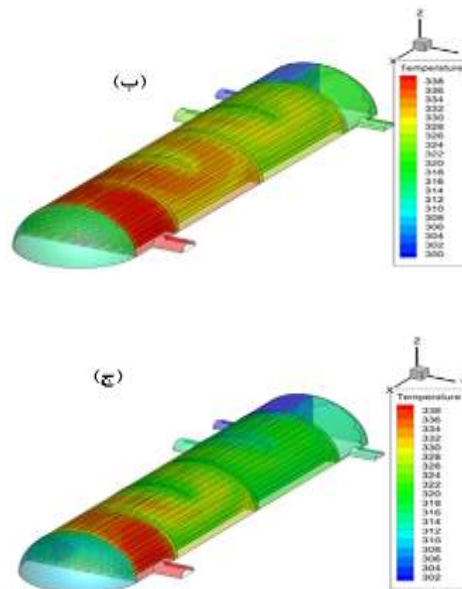
(۲) ضریب عملکرد نانوسیال

$$\text{Performance factor} = \frac{|Nu_{nanofluid}/Nu_{pure fluid}|}{\Delta P_{nanofluid}/\Delta P_{pure fluid}}$$

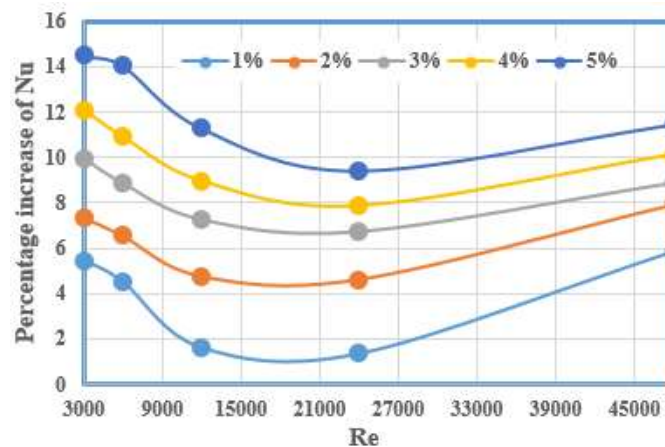
شکل ۳ بیان کننده کانتورهای دما در روغن خنک شونده و نانوسیال بر پایه آب با غلظت ۵ درصد می باشد. در این شکل مشاهده می شود که با افزایش رینولدز، دمای روغن کاهش پیدا می کند. این شکل نحوه توزیع دمای روغن در پوسته را نمایش می دهد و دیده می شود که با افزایش رینولدز دمای دیواره حائل به یک مقدار تقریباً ثابت میل خواهد کرد.

در شکل ۴ درصد افزایش عدد نوسلت نسبی بر حسب رینولدز در کسر حجمی های مختلف نانوذرات نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود با افزایش غلظت نانوسیال در راستای افزایش عدد رینولدز، درصد نوسلت نسبی ابتدا کاهش و سپس افزایش می یابد. بطور مثال نانوسیال در رینولدز ۴۸۰۰۰ با غلظت ۵ درصد حدود ۶ واحد نسبت به سیال پایه افزایش نوسلت نسبی می یابد. از آنجا که عدد نوسلت، تابعی از هندسه، ضریب انتقال حرارت جابجایی و ضریب هدایت حرارتی است. با افزایش کسر حجمی نانوذرات هر دو پارامتر ضریب هدایت (k) و ضریب انتقال حرارت جابجایی (h) افزایش پیدا می کند و در نتیجه باعث چنین روندی در نوسلت نسبی نانوسیال می شود. نکته قابل توجه از شکل ۴ این است که میزان افزایش انتقال حرارت با افزایش کسر حجمی در رینولدزهای پایین چشمگیرتر می باشد. اما افزایش خواص انتقال حرارتی در نانوسیال، هزینه هایی هم در پی دارد. درحقیقت با بالا رفتن لزجت مخلوط به دلیل وجود نانو ذرات فلزی، تنش برشی افزایش یافته و این مهم موجب افزایش تلفات هیدرودینامیکی جریان می شود و یا به عبارت دیگر موجب افزایش افت فشار سیستم می شود.





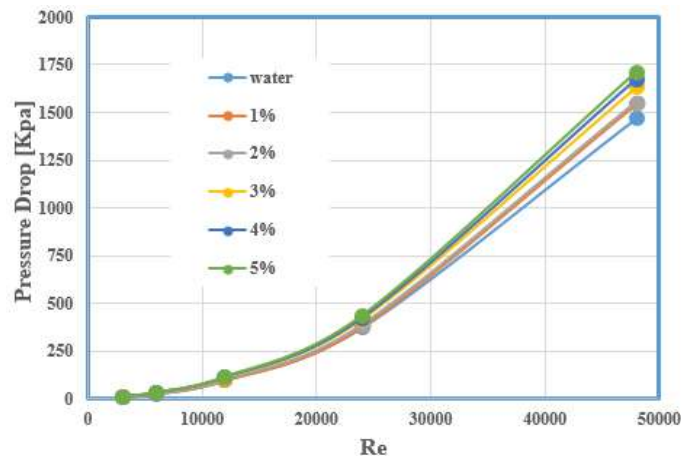
شکل ۳: توزیع دما برای روغن همراه با نانوسیال با پایه آب در غلظت ۵ درصد:  
الف:  $Re=12000$  و ب:  $Re=24000$  و ج:  $Re=48000$



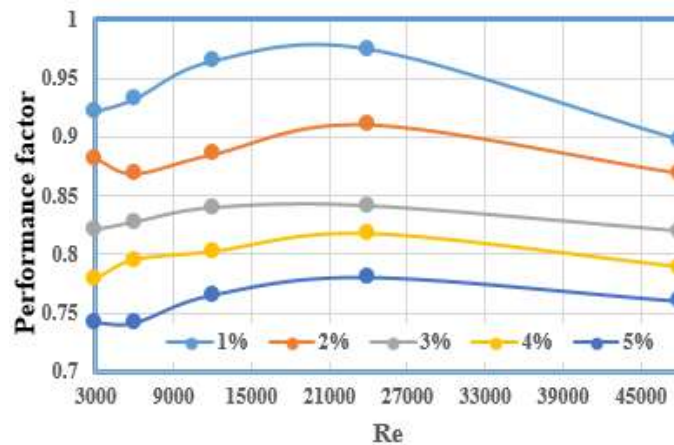
شکل ۴: درصد تغییرات عدد نوسلت نسبی در کسر حجمی مختلف نانوذرات بر حسب رینولدز برای سیال پایه آب

همانطور که شکل ۵ مشاهده می شود با افزایش غلظت نانو سیال افت فشار نسبت به سیال پایه افزایش پیدا می کند. در عدد رینولدز ۳۰۰۰ در غلظت ۵ درصد ۱/۲ واحد نسبت به سیال پایه افت فشار افزایش می یابد که با افزایش عدد رینولدز افت فشار افزایش پیدا می کند که در عدد رینولدز ۴۸۰۰۰ هزار در غلظت ۵ درصد افت فشار به اندازه ۲۴۰ واحد افزایش یافته است. اضافه کردن نانوذرات به سیال پایه از یک طرف موجب اثر مثبت افزایش انتقال حرارت و از طرف دیگر موجب اثر منفی افزایش افت اصطکاکی در تبادلگر می شود. بنابراین باید به دنبال پارامتری برای بررسی همزمان این دو اثر باشیم که طبق رابطه شماره ۲ به

ضریب عملکرد می پردازیم. ضریب عملکرد در واقع نسبت میزان افزایش انتقال حرارت به میزان افزایش افت فشار در نانوسیال می باشد. شکل شماره ۶ بیانگر ضریب عملکرد نانوسیال بر پایه آب برحسب عدد رینولدز در کسرحجمی های مختلف نانوذرات می باشد. همانطور که از این شکل مشاهده می شود به طور کلی با افزایش درصدحجمی نانوذرات ضریب عملکرد کاهش پیدا می کند و در درصد های حجمی مختلف در رینولدز حدود ۲۰۰۰۰ بالاترین ضریب عملکرد را داریم. همچنین در کسرحجمی های پایین تغییرات ضریب عملکرد با رینولدز چشمگیرتر می باشد.



شکل ۵: افت فشار در غلظت های مختلف، برای نانوسیال بر پایه آب



شکل ۶: بررسی ضریب عملکرد نانوسیال با سیال پایه آب

استفاده از نانو سیال بر پایه اتیلن گلیکول

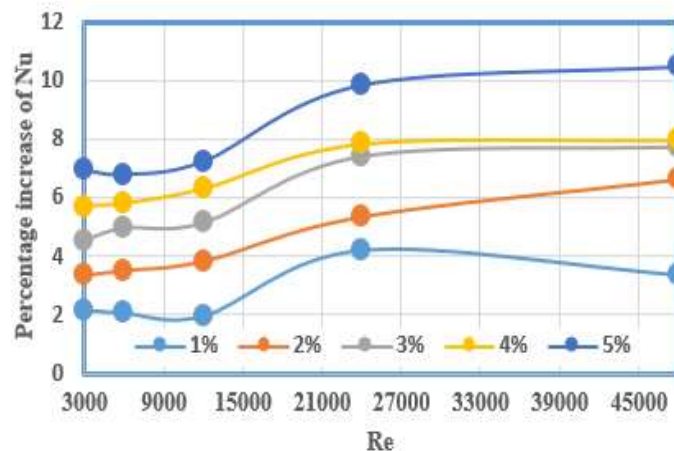
در ادامه مطالعه، از اتیلن گلیکول به عنوان سیال پایه در این تحقیق استفاده می شود که از نانو ذره  $Al_2O_3$  با کسر حجمی ۰/۰۱ و ۰/۰۲ و ۰/۰۳ و ۰/۰۴ و ۰/۰۵ و برای اعداد رینولدز ۳۰۰۰ تا ۴۸۰۰۰ مورد مطالعه قرار گرفته است. که در جدول ۳ مشخصات

سیال پایه اتیلن گلایکول و همچنین نانوسیال با کسر حجمی مختلف نشان داده شده است. همانند نانو سیال بر پایه آب که مورد بررسی قرار گرفت در اینجا هم از نانو ذرات کروی شکل و برای استخراج خواص ترموفیزیکی در کسرهای مختلف از روابط اشاره شده قبلی استفاده شد.

جدول ۳: خواص ترموفیزیکی نانوسیال اتیلن گلایکول در غلظت‌های مختلف در دمای ۲۷ درجه سانتیگراد

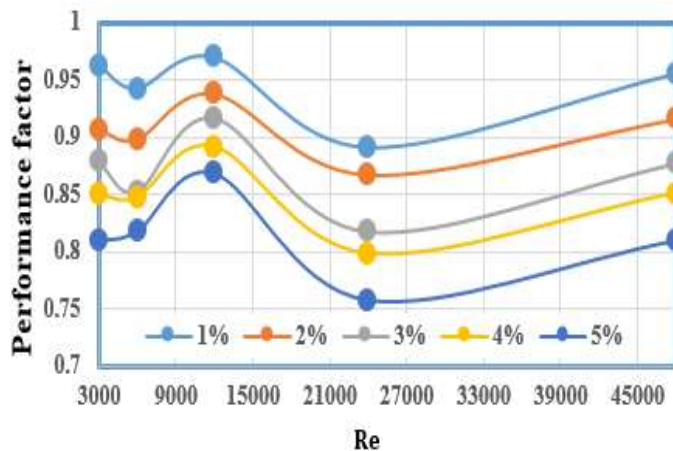
$\phi$	$\rho$ ( $kg / m^3$ )	$C_p$ ( $J / kg.K$ )	$k$ ( $W / m.K$ )	$\mu$ ( $kg / m.s$ )
۰/۰	۱۱۰۰	۲۴۶۰	۰/۲۵۵	۰/۰۱۰۷
۰/۰۱	۱۱۲۹	۲۴۰۰	۰/۲۶۵	۰/۰۱۰۹
۰/۰۲	۱۱۵۷	۲۳۴۴	۰/۲۷۵	۰/۰۱۱۲۳
۰/۰۳	۱۱۸۶	۲۲۸۴	۰/۲۸۶	۰/۰۱۱۵
۰/۰۴	۱۲۱۵	۲۲۳۸	۰/۲۹۷	۰/۰۱۱۷۷
۰/۰۵	۱۲۴۰	۲۱۹۸	۰/۳۰۸	۰/۰۱۲۰

در شکل ۷ مشاهده می شود که با افزایش غلظت نانو سیال در راستای افزایش عدد رینولدز، عدد نوسلت نسبی افزایش پیدا می کند بطور مثال نانو سیال در رینولدز ۴۸۰۰۰ با غلظت ۵ درصد، حدود ۷ واحد افزایش عدد نوسلت نسبی نسبت به سیال پایه دارد در صورتی که این مقدار برای نانوسیال بر پایه آب برابر ۶ واحد بود.



شکل ۷: درصد افزایش عدد نوسلت نسبی در کسر حجمی مختلف نانو ذرات بر حسب رینولدز برای سیال پایه اتیلن گلایکول

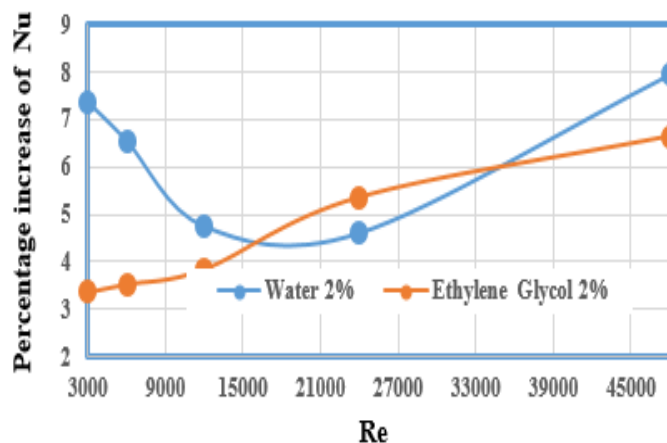
با بالا رفتن لزجت سیال، تنش برشی در دیواره افزایش یافته و به دنبال آن افت فشاری بیشتری به سیستم تحمیل می شود. در شکل ۱۰ افت فشار درون لوله حاوی نانوسیال نشان داده شده است. بطور مثال در عدد رینولدز ۳۰۰۰ در غلظت ۵ درصد ۵/۳۴ واحد نسبت به سیال پایه افت فشار افزایش می یابد که با افزایش عدد رینولدز افت فشار افزایش پیدا می کند که در عدد رینولدز ۴۸۰۰۰ هزار در غلظت ۵ درصد افت فشار به اندازه ۷۴۷ واحد افزایش یافته است. که در مقایسه با نانوسیال بر پایه آب، افت فشارهای بسیار بزرگتری بوجود آمده است. شکل شماره ۸ بیانگر ضریب عملکرد نانوسیال بر پایه اتیلن گلیکول بر حسب عدد رینولدز در کسر حجمی های مختلف نانوذرات می باشد. همانطور که از این شکل مشاهده می شود به طور کلی با افزایش درصد حجمی نانوذرات ضریب عملکرد کاهش پیدا می کند و در درصد های مختلف در رینولدز حدود ۱۲۰۰۰ بالاترین ضریب عملکرد را داریم. همچنین در کسر حجمی های بالا تغییرات ضریب عملکرد با رینولدز چشمگیرتر می باشد.



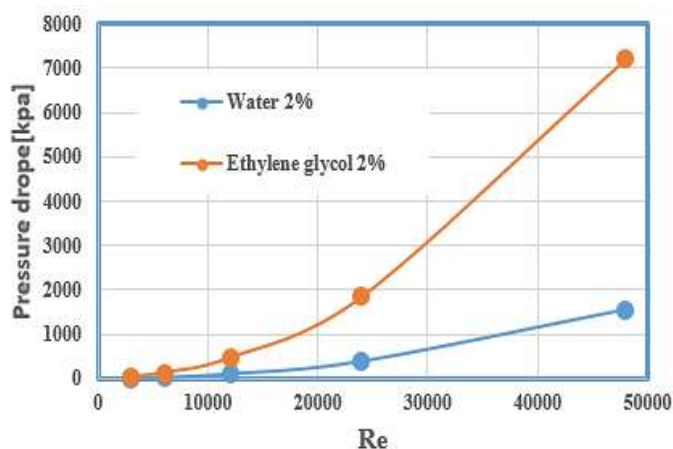
شکل ۸: بررسی ضریب عملکرد نانوسیال با سیال پایه اتیلن گلیکول

با توجه به اینکه در کاربرد های عملی معمولا از کسر حجمی  $\phi = 0.02$  درصد استفاده می شود (برای جلوگیری از رسوب و ته نشینی در داخل لوله ها) لذا به مقایسه دو نانوسیال بر پایه آب و بر پایه اتیلن گلیکول با درصد حجمی  $\phi = 0.02$  می پردازیم. این مقایسه در نمودار شکل ۹ که بیانگر میزان افزایش نوسلت نسبی و شکل ۱۰ که بیانگر میزان افت فشار و شکل ۱۱ که بیانگر ضریب عملکرد تبادلگر می باشد، انجام شده است. از مقایسه دو نانوسیال با یکدیگر متوجه می شویم که بسته به محدوده رینولدز کاری مورد نظر می توان آب یا اتیلن گلیکول را به عنوان سیال پایه انتخاب نمود. مثلا در محدوده رینولدز ۱۸۰۰۰ تا ۳۶۰۰۰ آب عملکرد بهتری دارد ولی نوسلت نسبی پایین تری دارد و در محدوده ۰ تا ۱۸۰۰۰ اتیلن گلیکول عملکرد بهتری دارد ولی نوسلت نسبی کمتری نسبت به آب دارد. بنابراین با توجه به اولویت که عملکرد بهتر یا تبادل حرارت بالاتر می باشد، می توان برای سیال پایه تصمیم گیری نمود و یکی را انتخاب کرد.

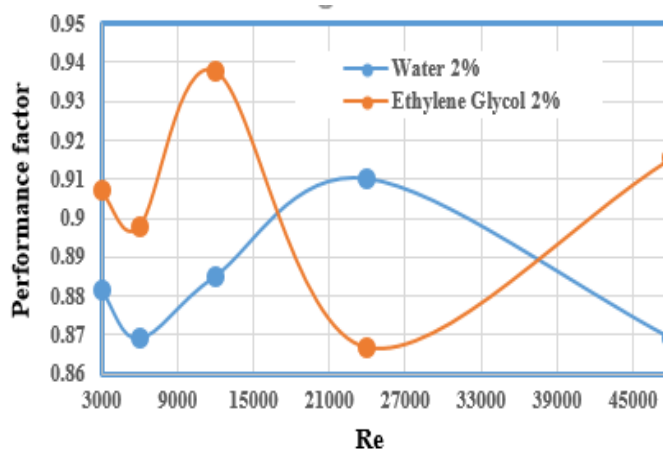




شکل ۹: مقایسه میزان افزایش نوسلت نسبی برای نانوسیال آب و نانوسیال اتیلن گلیکول با کسر حجمی ۲ درصد



شکل ۱۰: مقایسه افت فشار برای نانوسیال آب و نانوسیال اتیلن گلیکول با کسر حجمی ۲ درصد



شکل ۱۱: مقایسه ضریب عملکرد برای نانوسیال آب و نانوسیال اتیلن گلیکول با کسر حجمی ۲ درصد

## نتیجه گیری

در این پژوهش به منظور بررسی اثر بخشی استفاده از نانو سیال در تبادلگر های حرارتی، دو سیال متفاوت با درصد حجمی های متفاوتی از مواد نانو در بازه رینولدزی ۳ تا ۴۸ هزار مورد بررسی قرار گرفت.

از آنجایی که در تبادلگر های حرارتی پوسته ولوله شرط مرزی حاکم در سطح تبادل حرارت، متفاوت از شرط های مرزی مرسوم و معروف دما ثابت یا شار ثابت در دیواره است، به حل همزمان جریان گرم و سرد درون تبادلگر پرداخته شد. تکفاز بودن نانو سیال، از جمله فرضیات بکار گرفته شده بود. تبادلگر مورد مطالعه در موتور زیر دریایی به عنوان خنک کن روغن موتور بکار می رود. نتایج حاکی از آن بود که بهبود عملکرد حرارتی تبادلگر به کمک نانو سیال ها موجب افزایش افت فشار سیستم می شود. همچنین مشاهده شد با بالا رفتن عدد رینولدز، دمای دیواره حایل بین سیال گرم و سرد به یک میزان کمینه ای کاهش می یابد. اضافه کردن نانوذرات به سیال پایه از یک طرف موجب اثر مثبت افزایش انتقال حرارت و از طرف دیگر موجب اثر منفی افزایش افت اصطکاکی در تبادلگر می شود. بنابراین باید به دنبال پارامتری برای بررسی همزمان این دو اثر باشیم که طبق رابطه شماره ۱۷ به ضریب عملکرد پرداخته شد. ضریب عملکرد در واقع نسبت میزان افزایش انتقال حرارت به میزان افزایش افت فشار در نانوسیال می باشد. به طور کلی با افزایش درصد حجمی نانوذرات ضریب عملکرد کاهش پیدا می کند و در درصد های حجمی مختلف در رینولدز حدود ۲۰۰۰۰ بالاترین ضریب عملکرد را برای آب داریم. همچنین در کسر حجمی های پایین تغییرات ضریب عملکرد با رینولدز چشمگیرتر می باشد. همچنین بررسی رفتار نانو سیال بر پایه اتیلن گلیکول صورت گرفت. از مقایسه دو نانوسیال با یکدیگر نتیجه گرفته شد که بسته به محدوده رینولدز کاری مورد نظر می توان آب یا اتیلن گلیکول را به عنوان سیال پایه انتخاب نمود. مثلا در محدوده رینولدز ۱۸۰۰۰ تا ۳۶۰۰۰ آب عملکرد بهتری دارد ولی نوسلت نسبی پایین تری دارد و در محدوده ۰ تا ۱۸۰۰۰ اتیلن گلیکول عملکرد بهتری دارد ولی نوسلت نسبی کمتری نسبت به آب دارد. بنابراین با توجه به اولویت که عملکرد بهتر یا تبادل حرارت بالاتر می باشد، می توان برای سیال پایه تصمیم گیری نمود و یکی را انتخاب کرد.

## منابع

- [1]. Pinto JM, Gut JAW (2002) A screening method for the optimal selection of plate heat exchanger configurations. Brazilian J Chem Eng 19:433–439.
- [2]. Chol SUS (1995) Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. ASME-Publications-Fed 231:99–106.
- [3]. Pak BC, Cho YI (1998) Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles. Exp Heat Transf an Int J 11:151–170.

- 
- [4]. Ghiaasiaan SM (2011) Convective heat and mass transfer. Cambridge University Press.
- [5]. Jones WP, Launder Be (1972) The prediction of laminarization with a two-equation model of turbulence. *Int J Heat Mass Transf* 15:301–314.
- [6]. Farajollahi B, Etemad SG, Hojjat M (2010) Heat transfer of nanofluids in a shell and tube heat exchanger. *Int J Heat Mass Transf* 53:12–17.
- [7]. Kim J, Kang YT, Choi CK (2004) Analysis of convective instability and heat transfer characteristics of nanofluids. *Phys fluids* 16:2395–2401.
- [8]. Raisi A (2017) Heat transfer in an enclosure filled with a nanofluid and containing a heat-generating conductive body. *Appl Therm Eng* 110:469–480.

## تأثیر و تنظیم مستقیم بردار جریان در بهینه کردن توربین بادی DFIG

محمدهادی گودرزی\*

گروه برق، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کازرون، کازرون، فارس، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: hadi\_goodarzi18@yahoo.com

### چکیده:

توربین بادی ژنراتور القایی از دو سو تغذیه (DFIG) یک توربین بادی سرعت متغیر است که بطور گسترده ای امروزه در صنعت مدرن توان باد مورد استفاده قرار می گیرد. در حال حاضر توربینهای بادی DFIG تجاری با فن آوری که در یک دهه قبل توسعه یافته اند مورد استفاده قرار میگیرند. اما در این مقاله نشان خواهد داد که یک محدودیت در روش کنترل برداری مرسوم وجود دارد. این مقاله یک روش کنترل مستقیم بردار جریان در یک توربین بادی DFIG ارائه می دهد بر اساس یک استراتژی کنترل یکپارچه برای گسترش استخراج انرژی باد، توان راکتیو و پشتیبانی از ولتاژ شبکه توربین بادی می باشد. یک سیستم شبیه سازی گذرا با استفاده از شبیه سازی سیستم قدرت برای تاثیر روش پیشنهادی انجام شده است. روش کنترل مرسوم با روش کنترل پیشنهادی برای کنترل توربین بادی DFIG تحت هر دو شرایط وزش شدید باد و ثابت بودن باد مقایسه شده است. این مقاله نشان خواهد داد که تحت کنترل مستقیم بردار جریان سیستم DFIG یک عملکرد برتر در ابعاد مختلف خواهد داشت.

**کلمات کلیدی:** کنترل ولتاژ لینک  $dc$ ، کنترل مستقیم بردار جریان، ژنراتور القایی از دو سو تغذیه، توربین بادی، کنترل ژنریشن ولتاژ شبکه، استخراج حداکثر توان، کنترل توان راکتیو.

## مقدمه:

در حال حاضر توربین های بادی مبتنی بر ژنراتور القایی از دو سو تغذیه در نیروگاه های بزرگ در آمریکای شمالی مورد استفاده قرار می گیرند. دلایل متعددی جهت استفاده از توربین های بادی DFIG وجود دارد که در این میان می توان به افزایش قابلیت جذب انرژی توربین، کاهش تنش ساختار مکانیکی، کاهش سر و صدا و کنترل توان اکتیو و راکتیو برای ادغام بهتر با شبکه اشاره کرد. با این حال جذب و تبدیل انرژی از باد توسط توربین بادی DFIG به شدت به اینکه چگونه توربین بادی در شرایط مختلف باد کنترل شود وابسته است. در حال حاضر توربین های بادی DFIG تجاری به طور عمده با استفاده از فن آوری که در یک دهه قبل بوجود آمده است استفاده می شوند [2] و [4] بر اساس استاندارد و جدا از مکانیزم کنترل بردار می باشد. این مقاله نشان می دهد که روش کنترل برداری مرسوم برای مبدل سمت شبکه توربین بادی DFIG محدودیت وجود دارد. هنگامی که عملکرد مبدل فراتر از محدوده مدولاسیون خطی باشد ضعف بیشتری مشهود می شود. این وضعیت همچنین به تازگی توسط مطالعات بسیاری در برنامه های مختلف گزارش شده است. در [5] نشان داده می شود که از طریق مطالعات تجربی و نظری روش کنترل مرسوم نسبت به مبدل عدم قطعیت حساس تر است. در [6]-[8] گزارش شده که مزارع بادی بدلیل تغییرات متناوب باد منجر به نامتعادلی و اعوجاج هارمونیک می شوند. در [9] نکته ای که باید به آن اشاره کرد آن است که مشکل برای تنظیم پارامترهای PI برای روش کنترل برداری مرسوم در برنامه STATCOM می باشد. در [10] نکته ای که اشاره شده است توانایی تخمین تغییرات پارامترهای سیستم جهت افزایش عملکرد روش کنترل برداری مرسوم برای یک برنامه میکرو شبکه است.

در این مقاله توسعه یک مکانیزم برای بهبود کنترل توربین بادی DFIG با روش کنترل مستقیم بردار جریان می باشد. سپس بر اساس ساختار کنترل پیشنهادی، کنترل سیستم DFIG یکپارچه توسعه داده شده است از جمله کنترل استخراج حداکثر توان باد، کنترل توان راکتیو و کنترل پشتیبانی از ولتاژ شبکه می باشد. در ادامه بخش های مختلف مقاله ابتدا به معرفی پیکربندی کلی از یک سیستم DFIG و ساختار کنترلی در بخش دوم می باشد. سپس در بخش سوم به ارائه کنترل مستقیم بردار جریان و کنترل برداری مرسوم برای یک مبدل سمت شبکه DFIG می پردازد. کنترل مبدل سمت روتور (RSC) در بخش چهارم ارائه شده است. در بخش پنجم یکپارچه سازی کنترل GSC و RSC برای استخراج حداکثر توان، کنترل توان راکتیو و کنترل پشتیبان از ولتاژ شبکه می باشد. مطالعات شبیه سازی برای مقایسه عملکرد توربین بادی با کنترل مستقیم و کنترل برداری مرسوم تحت شرایط تغییر باد و ثابت بودن باد در بخش ششم انجام می شود. در نهایت نتیجه گیری مقاله با خلاصه ای از نکات اصلی می باشد.

## بخش دوم: کنترل سیستم الکتریکی/مکانیکی و کنترل یکپارچه DFIG

یک توربین بادی DFIG در درجه اول شامل سه بخش است: یک توربین بادی چرخنده، یک ژنراتور القایی و یک مبدل الکترونیک قدرت (شکل ۱) [2] و [4]. در توربین بادی چرخنده وظیفه پره های توربین گرفتن انرژی باد است که پس از آن از طریق

یک جعبه دنده (گیربکس) به ژنراتور القایی منتقل می شود، ژنراتور القایی دارای یک استاندارد است که روتور چرخان ماشین القایی با سیم پیچ های استاتور به طور مستقیم به شبکه متصل شده و سیم پیچ روتور از طریق یک مبدل فرکانس به شبکه متصل می شوند.

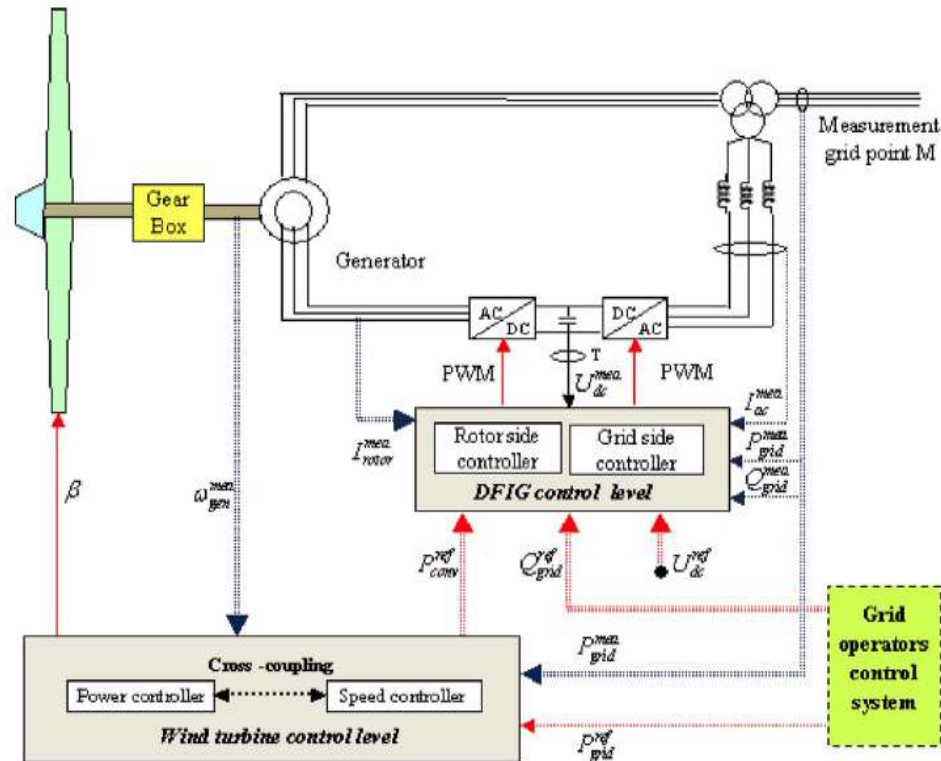


Fig. 1. Configuration of a DFIG system.

مبدل فرکانس توسط دو مبدل منبع ولتاژ RSC و GSC با یک لینک dc ساخته شده است.

کنترل در یک نیروگاه بادی DFIG دارای سه قسمت اصلی است: قسمت ژنراتور، قسمت توربین بادی و قسمت نیروی باد

(شکل ۱) در قسمت ژنراتور تنظیم کنترلرهای RSC و GSC برای رسیدن به اهداف زیر است:

۱- استخراج حداکثر انرژی از باد ۲- هماهنگی و انتطابق با تقاضای کنترل نیروگاه بادی، کنترل GSC برای ثابت نگه داشتن

ولتاژ لینک dc و تنظیم جذب توان راکتیو از شبکه توسط GSC. در قسمت توربین یک کنترل کننده سرعت و یک کنترل محدود

کننده توان وجود دارد. در سرعت پایین باد کنترل سرعت یک مرجع توان به RSC براساس اصل حداکثر استخراج توان میدهد.

در سرعت زیاد باد، کنترلر محدود کننده توان زاویه گام پره های توربین را برای جلوگیری از بیش از حد شدن توان نامی توربین بادی

افزایش یا کاهش می یابد. در قسمت نیروگاه بادی تولید توان بر اساس نیاز شبکه تعیین شده است. سیستم کنترل مرکزی از توان مرجع

به هر یک از توربینها در صورت نیاز توان می فرستد. در حالی که سیستم کنترل محلی توربین اطمینان می دهد که توان مرجع به سطح

کنترل مرکزی رسیده است.

### کنترل مستقیم بردار جریان و کنترل بردار ی مرسوم GSC:

در یک توربین بادی DFIG کنترلر GSC برای کنترل لینک dc ولتاژ و کمک به کنترل ولتاژ پشتیبان شبکه، سیستم DFIG به طور کلی است.

### الف) مدل‌های حالت گذرا و پایدار GSC:

شکل ۲ طرح کلی از GSC که در آن خازن لینک dc در سمت چپ و یک منبع ولتاژ سه فاز به نمایندگی از ولتاژ در نقطه اتصال مشترک (PCC) از یک سیستم ac در سمت راست را نشان می دهد.

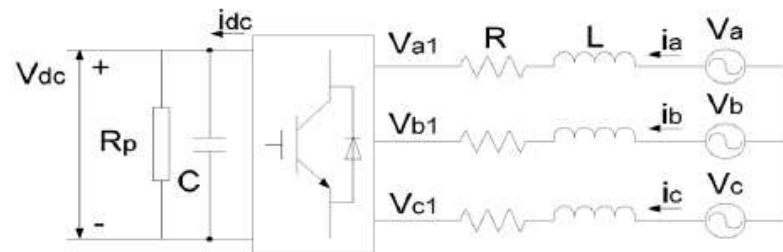


Fig. 2. Grid-connected converter schematic.

در قاب مرجع dq ولتا متعادل شبکه بصورت:

$$\begin{bmatrix} v_d \\ v_q \end{bmatrix} = R_f \begin{bmatrix} i_d \\ i_q \end{bmatrix} + L_f \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} i_d \\ i_q \end{bmatrix} + \omega_s L_f \begin{bmatrix} -i_q \\ i_d \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} v_{d1} \\ v_{q1} \end{bmatrix} \quad (1)$$

که فرکانس زاویه ای ولتاژ (PCC) و  $L_f$  و  $R_f$  اندوکتانس و راکتانس فیلتر شبکه می باشند. با استفاده از بردار فضایی  $i_{dq}$  و  $V_{dq}$  لحظه ای بردار فضایی ولتاژ PCC جریان خط و ولتاژ خروجی مبدل نشان داده شده است. در شرایط حالت دائم معادلات ۲ و ۳ که  $V_{dq}$  و  $I_{dq}$  برای بردارهای فضایی حالت دائم ولتاژ PCC، جریان شبکه و ولتاژ خروجی مبدل می باشند.

$$v_{dq} = R_f \cdot i_{dq} + L_f \frac{d}{dt} i_{dq} + j\omega_s L_f \cdot i_{dq} + v_{dq1} \quad (2)$$

$$V_{dq} = R_f \cdot I_{dq} + j\omega_s L_f \cdot I_{dq} + V_{dq1}. \quad (3)$$

در قاب همگرا ولتاژ PCC [3] و [11] توانهای اکتیو و راکتیو لحظه ای توسط GSC از شبکه متناسب با جریانهای محور dq شبکه جذب می شوند که بدین صورت توسط (۴) و (۵) نشان داده شده است:

$$p(t) = v_d i_d + v_q i_q = v_d i_d \quad (4)$$

$$q(t) = v_q i_d - v_d i_q = -v_d i_q. \quad (5)$$

در قسمتهایی از شرایط حالت پایدار،  $V_{dq} = V_d + j0$  می شود این در صورتی می باشد که محور d از قاب مرجع در امتداد ولتاژ Pcc باشد. فرض  $V_{dq} = V_d + jV_q$  و با صرف نظر از مقاومت فیلتر شبکه، پس جریان بین PCC و GSC با توجه به (۳) بصورت زیر می باشد:

$$I_{dq} = (V_d - V_{d1}) / (jX_f) - V_{q1} / X_f \quad (6)$$

که  $X_f$  راکتانس فیلتر شبکه است.

فرض توان به سوی GSC بصورت مثبت جاری شود سپس توان توسط GSC در PCC به صورت زیر جذب می شود:

$$P_{conv} = -V_d V_{q1} / X_f, \quad Q_{conv} = V_d (V_d - V_{d1}) / X_f. \quad (7)$$

ب) مکانیزم کنترل GSC مرسوم:

روش کنترل برداری مرسوم برای GSC یک ساختار حلقه تو در تو دارد. که از یک حلقه جریان داخلی ثابت و یک حلقه خارجی کندتر همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است می باشد. در [3] و [4] و [11] که حلقه محور d برای کنترل ولتاژ لینک dc استفاده شده است و حلقه محور q برای کنترل توان راکتیو یا پشتیبانی از ولتاژ شبکه مورد استفاده قرار می گیرد. استراتژی حلقه درونی جریان با باز نویسی توسعه داده شده است:

$$v_{d1} = -(Ri_d + L \cdot di_d/dt) + \omega_s Li_q + v_d \quad (8)$$

$$v_{q1} = -(Ri_q + L \cdot di_q/dt) - \omega_s Li_d \quad (9)$$

که در روابط بالا مطلب داخل کروشه بعنوان تابع انتقال ولتاژ ورودی و جریان خروجی برای حلقه های d و q رفتار می کند و

بقیه بخش های روابط بعنوان جبران کننده رفتار می کنند. [3] و [4] و [11]

این فرضها ثابت می کند که  $V_{d1}$  در رابطه (۸) و هیچ تاثیری در  $I_q$  و  $V_{q1}$  در رابطه (۹) هیچ تاثیری در Id ندارد.



با این حال فرض ناکافی در زیر توضیح داده شده است. با توجه به شکل ۳ ولتاژهای  $V_{d1}$  و  $V_{dq}$  خطی متناسب با ولتاژهای خروجی مبدل  $V_{d1}$  و  $V_{q1}$  [12] شامل ولتاژهای  $V_{dq}$  توسط کنترلرهای حلقه جریان به علاوه قسمتهای جبران کننده که در رابطه (۱۰) نشان می دهد تولید شده است.

از این رو پیکربندی این کنترل قصد دارد  $I_d$  و  $I_q$  را با استفاده از  $V_d$  و  $V_q$  به ترتیب تنظیم کند. اما با توجه به (۷) و (۴) و (۵) ولتاژ محور  $d$  تنها برای توان راکتیو یا کنترل  $I_q$  موثر است و ولتاژ محور  $q$  تنها برای توان اکتیو یا کنترل  $I_d$  موثر می باشد. بنابراین استفاده از روش کنترل مرسوم بطور عمده همراه با ترمهای جبران کننده از حلقه های  $PI$  برای تنظیم جریانهای محور  $d$  و  $q$  از طریق یک استراتژی کنترل رقابت می کند. با این حال قسمت های جبران کننده در اصل کنترل کمک نخواهد کرد.

$$\begin{aligned} v_{d1}^* &= -v'_d + \omega_s L_f i_q + v_d \\ v_{q1}^* &= -v'_q - \omega_s L_f i_d \end{aligned} \quad (10)$$

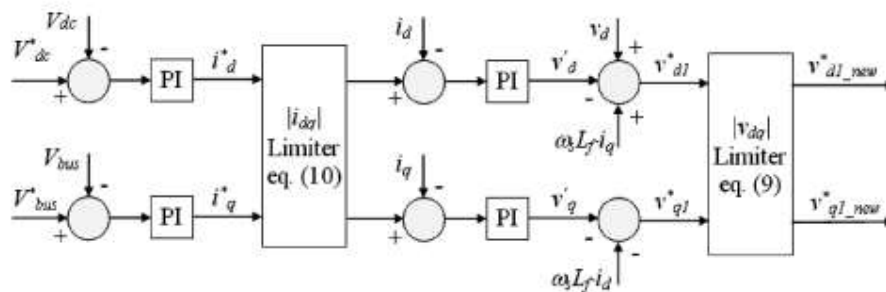


Fig. 3. Conventional standard GSC vector control structure.

مسائل زیر در طراحی سیستم کنترل حلقه تو در تو معمول در نظر گرفته شده است:

(۱) برای جلوگیری از رفتن مبدل به حالت مدولاسیون غیر خطی یک مکانیزم اشباع به کنترل کننده ولتاژ خروجی اعمال می شود. این در صورتی است که ولتاژ مرجع تولید شده توسط کنترل کننده حلقه جریان داخلی مدولاسیون خطی مبدل را محدود کند.

(۲) برای جلوگیری از بیشتر شدن جریان نامی نسبت به جریان مرجع باید محور  $q$  طوری تنظیم شود که وقتی دامنه جریان مرجع تولید شده توسط حلقه کنترل بیرونی بیش از حد جریان نامی باشد. روش کلی نگه داشتن  $I_d$  در حد جریان مرجع، بدون تغییر ماندن ولتاژ لینک  $dc$  می باشد. در حالی که اصلاح جریان مرجع محور  $q$  برای بدست آوردن توان راکتیو و پشتیبانی از ولتاژ باس می باشد. تقاضا در حد امکان توسط (۱۲) نشان داده شده است. [13] و [14]

$$i_{d\_new}^* = i_d^* \quad i_{q\_new}^* = \text{sign}(i_q^*) \cdot \sqrt{(i_{dq\_max}^*)^2 - (i_d^*)^2} \quad (12)$$

### کنترل مستقیم بردار جریان GSC :

پایه نظری روش کنترل مستقیم بردار جریان برای GSP روابط (۴) و (۵) است، بعنوان مثال با استفاده از جریانهای محور  $d$  و  $q$  برای کنترل توان اکتیو و راکتیو است. اما بر خلاف روش مرسوم که تولید ولتاژ محور  $d$  یا  $q$  از یک کنترلر حلقه جریان GSC است. ساختار خروجی کنترل مستقیم بردار جریان یک سیگنال جریان در  $d$  و  $q$  کنترل کننده حلقه جریان است. به عبارت دیگر خروجی کنترل کننده جریان  $d$  و  $q$  می باشد. در حالی که سیگنال خطای ورودی می گوید کنترلر چه مقدار جریان تنظیمی باید در طول فرآیند کنترل دینامیکی تزریق شود. توسعه استراتژی کنترل جریان تنظیمی مفهوم بدین مفهوم است که ایده های کنترل هوشمند معمولی به تصویب رسیده است. بعنوان مثال هدف کنترل برداری به حداقل رساندن مقدار موثر (rms) که از خطای بین مقدار واقعی و مقدار محاسبه شده جریان محور  $d$  و  $q$  می باشد. که از طریق یک مکانیزم تنظیمی تطبیق داده می شود. این جریان تنظیمی با جریان  $d$  و  $q$  اندازه گیری شده واقعی متفاوت است. بعنوان مثال برای یک محور  $d$  مرجع جریان، فرآیند تنظیم کردن تا زمانی ادامه دارد که جریان محور  $d$  واقعی به جریان مرجع محور  $d$  برسد. لازم به ذکر است که یک کنترل کننده حلقه جریان سریع برای بالا بردن کیفیت توان در شرایط هارمونیک و عدم تعادل برای GSC بسیار مهم است. [16] بنابراین از بین بردن حلقه جریان [17] در طراحی کنترل پیشنهادی گزینه مورد نظر نیست. اما با توجه به ماهیت مبدل منبع ولتاژ سیگنالهای جریان تنظیمی محور  $d$  و  $q$  ( $I_d$  و  $I_q$ ) تولید شده توسط کنترلرهای حلقه جریان باید جهت کنترل GSC به  $V_{d1}$  و  $V_{q1}$  سیگنالهای ولتاژ محور  $d$  و  $q$  منتقل شوند این از طریق طراحی (۱۳) تحقق می یابد. که معادله گذرا  $dq$  (1) پس از شروع فرآیند توسط یک فیلتر پایین گذر جهت کاهش دادن نوسانات زیاد ولتاژهای مرجع  $dq$  مستقیماً به مبدل اعمال می شود.

$$\begin{aligned} v_{d1}^* &= -R_f i_d' + \omega_s L_f i_q' + v_d \\ v_{q1}^* &= -R_f i_q' - \omega_s L_f i_d' \end{aligned} \quad (13)$$

ساختار کلی کنترل GSC توسط شکل ۴ نشان داده شده است. که تشکیل شده از یک حلقه محور  $d$  برای کنترل ولتاژ لینک  $dc$  و یک حلقه محور  $q$  برای کنترل توان رکتیو و کنترل پشتیبانی از ولتاژ شبکه می باشد.

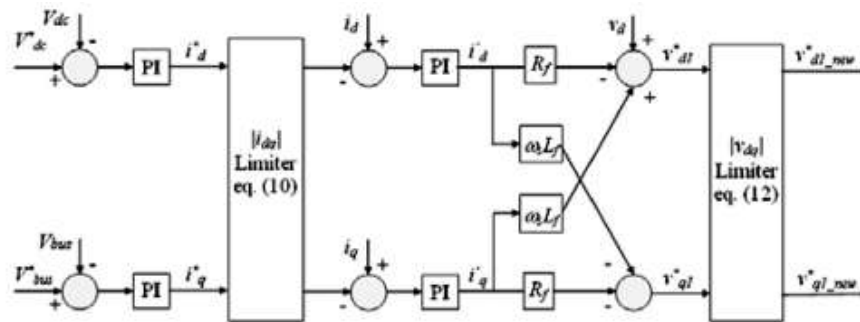


Fig. 4. GSC dc vector control structure.

تکنولوژی پردازش سیگنال، ولتاژ لینک dc اندازه گیری شده و جریانهای محور d و q به منظور جلوگیری از بالا رفتن هارمونیکهای کنترلرهای داخلی اعمال خواهد شد. کنترلر حلقه جریان ممکن است تکنولوژیهای کنترل تطبیق و فازی، PI جهت بهبود عملکرد دینامیکی GSC ترکیب کند. بخش PI از کنترلرها بر اساس منترل یک هدف مستقیم عمل می کند. بخشهای تطبیقی و فازی از کنترلرها پارامترهای PI را بر اساس خطای بین متغیر کنترل شده و مقدار هدف و تغییر در خطاها تنظیم می شود. [8] مقادیر اولیه کنترلرهای PI با توجه به اصول کنترلی هوشمند اساسی تنظیم شده اند بعنوان مثال به حداقل رساندن مقدار موثر (rms) خطا بین مقدار مرجع و مقدار اندازه گیری شده [15]

علاوه بر این استراتژی برنامه ریزی شده غیر خطی همانطور که در زیر نشان داده شده است. برای جلوگیری GSC از بیش از حد شدن جریان نامی و اجتناب مبدل از رفتن به مد مدلاسیون غیرخطی استفاده می شود. که Iroted جریان rms فاز GSC نامی است و Q(GSC) توان راکتیو مرجع جذب شده از شبکه توسط GSC می باشد. اصول اساسی تدوین برنامه ریزی غیرخطی است که تحت جریان نامی GSC و محدودیتهای مدولاسیون خطی سیستم برای رسیدن به کنترل ولتاژ لینک dc مناسب عمل می کند. در حالی که به حداقل رساندن اختلاف بین مرجع و توان راکتیو واقعی تا آنجا که ممکن است و به صورت زیر می باشد:

$$\begin{aligned} \text{Minimize : } & |Q_{GSC} - Q_{GSC}^*| \\ \text{Subject to : } & V_{dc} = V_{dc}^*, \sqrt{(I_d^2 + I_q^2)}/3 \leq I_{rated}, \\ & \sqrt{(V_{d1}^2 + V_{q1}^2)}/3 \leq V_{dc}/(2\sqrt{2}). \end{aligned}$$

استراتژی برنامه ریزی غیرخطی به شرح ذیل اجرا شده است. اگر  $|i_{dq}^*|$  تولید شده توسط لینک dc و حلقه های کنترل توان راکتیو، بیش از حد جریان نامی باشد، Iq و Id مرجع توسط (۱۲) اصلاح شده است. اگر  $|V_{dq1}^*|$  تولید شده توسط حلقه های کنترل جریان داخلی بیش از حد مدولاسیون خطی مبدل باشد ولتاژهای محور d و q توسط (۱۴) محاسبه می شوند.

$$v_{d1\_new}^* = \text{sign}(v_{d1}^*) \cdot \sqrt{(v_{dq1\_max}^*)^2 - (v_{q1}^*)^2} \quad v_{q1\_new}^* = v_{q1}^* \quad (14)$$

همانطور که دیده می شود، تجدید محاسبه ولتاژ کنترلی محور q تغییر نخواهد کرد، به طوری که حلقه کنترلی محور q تحت تاثیر قرار نمی گیرد. از این رو با توجه به (۷) اثر بخشی توان اکتیو یا کنترل لینک dc حفظ خواهد شد. اما محاسبه مجدد ولتاژ کنترلی محور d از ولتاژ کنترلی تولید شده توسط کنترلر حلقه جریان محور d پیروی نمی کند. بنابراین اثر توان راکتیو یا کنترل پشتیبانی از ولتاژ با توجه به (۰۷) تحت تاثیر قرار داده می شود.

### بخش ششم: RSC برای کنترل سرعت DFIG و کنترل توان راکتیو:

کنترل های RSC ژنراتور القایی توربین بادی DFIG برای استخراج انرژی یاد می باشد و GSC برای کنترل توان راکتیو یا کنترل ولتاژ پشتیبان شبکه سیستم DFIG به طور کلی است. کنترل از طریق یک ساختار حلقه تو در تو اجرا شده است که تشکیل شده از یک حلقه جریان داخلی و یک حلقه خروجی توان راکتیو و سرعت [3] و [4] و [9] شبیه به GSC. اهمیت حلقه کنترل جریان RSC برای اطمینان از بالا رفتن کیفیت توان زمانی که DFIG نامتعادلی و هارمونیک بوجود می آید از این رو از بین بردن کنترل جریان [5]-[7] بعنوان یک گزینه در این مقاله نیست. شکل ۵ ساختار استاندارد کنترل RSC با استفاده از قاب همگرا شار استاتور را نشان می دهد. [2]-[4] مکانیزم کنترل مستقیم جریان استفاده نمی شود زیرا فرکانس الکتریکی روتور حول سرعت سنکرون نزدیک صفر است. در شکل مرجع سرعت با توجه به استخراج حداکثر توان تولید شده است. [4] و [9] در حالی که مرجع توان بر اساس تقاضای توان راکتیو نیروگاه بادی، همچنین هماهنگی کنترل توان توان راکتیو با GSC تولید شده است. مرجع توان راکتیو به مرجع جریان محور d روتور منتقل شده است. از طریق یک کنترلر توان راکتیو و مرجع گشتاور توسط کنترلر سرعت تولید شده به مرجع جریان محور q روتور منتقل می شود.

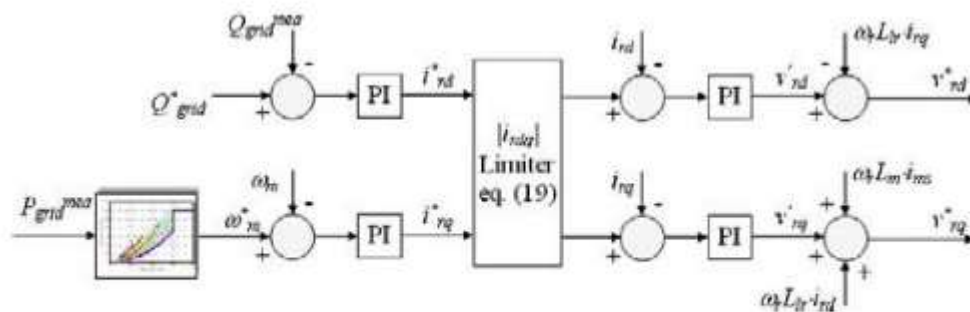


Fig. 5. DFIG speed and reactive power control structure of RSC.

کنترلرهای حلقه جریان ولتاژهای محور d و q بر اساس سیگنالهای خطای بین جریان مرجع و جریان واقعی محور d و q روتور تولید می کند. کنترل نهایی ولتاژ محور d و q شامل ولتاژ محور dq که از کنترلرهای حلقه جریان  $V_{rd}$  و  $V_{rq}$  می باشد علاوه بر اینکه موارد جبران شده توسط شکل ۵ نشان داده می شود. علاوه بر این برای جلوگیری RSC از بیش از حد شدن جریان نامی از مرجع محور d روتور توسط رابطه (۱۵) تنظیم شده است. اگر دامنه جریان مرجع تولید شده توسط گشتاور خروجی و حلقه های کنترل توان راکتیو بیش از حد جریان نامی روتور باشد از رابطه (۱۵) تنظیم شده است. در واقع (۱۵) نشان دهنده یک قاعده کنترل جهت بدون تغییر دادن  $I_{rq}$  برای ادامه داشتن استخراج توان باد می باشد، در حالی که برای کنترل توان راکتیو تقاضا شده  $I_{rd}$  تا حد

امکان اصلاح می شود. مدولاسیون بالا برای RSC مسئله ای نیست که اساسا در محدوده عملکرد سرعت طبیعی DFIG اتفاق افتد.

[9]

$$i_{rd\_new}^* = \text{sign}(i_{rd}^*) \cdot \sqrt{(i_{rdq}^*)^2 - (i_{rq}^*)^2} \quad i_{rq\_new}^* = i_{rq}^* \quad (15)$$

**کنترل RCS و GSC برای یکپارچه کردن توربین بادی:**

موارد مورد نیاز کلیدی برای کنترل توربین بادی DFIG شامل (۱) کنترل استخراج حداکثر توان باد (۲) کنترل توان راکتیو (۳) کنترل

ولتاژ پشتیبان شبکه

**A: کنترل استخراج حداکثر باد:**

برای سرعت باد داده شده، هدف از استخراج حداکثر قدرت باد تنظیم سرعت چرخش توربین به یک سرعت بهینه است. طوری که حداکثر قدرت را می توان از باد جذب کرد. فن آوری تجاری موجود، در این مقاله با استفاده از توان خروجی توربین و جدول بهره p-w (سرعت-توان) برای طراحی استخراج حداکثر توان در توربین بادی DFIG اتخاذ شده است. [4]

این الگوریتم ردیابی توان تولیدی مرجع سرعت را به کنترلر حلقه سرعت بصورت برگشتی می دهد تا حداکثر قدرت استخراج شده به نقطه سرعت رسیده. [2]

**B: کنترل توان راکتیو:**

همانطور که در بخش سوم و پنجم نشان داده شده است هر دو RSC و GSC می توانند به کنترل توان راکتیو کمک کنند. توسعه هماهنگی مکانیزم کنترل توان راکتیو تحت پیکربندی کنترل مستقیم بردار جریان دارای استراتژی های بکار برده زیر است:

- ۱- کمک کردن GSC بخشی از کنترل توان راکتیو تقاضا شده است در حالی که RSC بقیه کنترل توان راکتیو مورد نیاز را تامین می کند.
- ۲- هدف کنترل GCS ثابت نگه داشتن تولید توان راکتیو است در حالی که هدف کنترل RSC برای اطمینان از تولید کل توان راکتیو توربین بادی در راستای تقاضای توان راکتیو شبکه است.
- ۳- اگر GSC به محدودیتهای فیزیکی خود برسد با توجه به انتقال توان از روتور DFIG به شبکه از طریق GSC، مبدل توسط ثابت نگه داشتن لینک ولتاژ dc عمل خواهد کرد که این بعنوان الویت است. در حالی که تقاضای کنترل توان راکتیو تا جایی که امکان دارد انجام می شود همانطور که در بخش شش c گفته شده است. تحت این شرایط، ممکن است GSC توان راکتیو جذب کند، به طوری که RSC باید توان راکتیو برای هر دو یعنی GSC و

توان راکتیو درخواستی نیروگاه بادی را تولید کند. مکانیزم کنترل نمی تواند برای ساختار کنترل GSC مرسوم عملی باشد. (شکل ۳) می توان نتایج را در نوسانات بالا و نامتعادلی به علت ماهیت پیچیدگی کنترل در بخش سوم دید.

### C: کنترل ولتاژ پشتیبان PCC

معمولا خطا در سیستم قدرت ac باعث افت ولتاژ PCC می شود. مانند یک ژنراتور سنکرون مرسوم ترجیح داده شده است که یک توربین بادی DFIG باید اطمینان از توانایی پشتیبانی از ولتاژ را داشته باشد. طی افت ولتاژ یک سیستم ac، GSC مانند یک STATCOM باید تا آنجا که ممکن است توانایی تولید توان راکتیو را داشته باشد. استراتژی طراحی RSC و GSC برای کنترل ولتاژ پشتیبان از ولتاژ تحت ساختار کنترل مستقیم بردار جریان بصورت ذیل است. ۱-GSC بعنوان یک STATCOM باید تا آنجا که ممکن است قابلیت کنترل پشتیبانی ولتاژ را تامین کند. ۲- هدف کنترل GSC، کمک به بخشی از پشتیبانی ولتاژ است. در حالی که هدف RSC مواجه شدن با بقیه موارد مورد نیاز پشتیبانی از ولتاژ است. ۳- اگر GSC یا RSC به محدودیتهای فیزیکی مبدل برسند سیستم باید با ثابت نگه داشتن ولتاژ لینک dc بعنوان الویت اول از دیدگاه GSC و با حفظ کنترل استخراج حداکثر توان بعنوان نگرانی اصلی از منظر RSC عمل کند.

با این حال اگر از ساختار کنترل استاندارد قدیمی برای GSC استفاده شود سرعت کنترلر پشتیبان ولتاژ GSC باید بسیار کندتر از کنترلر پشتیبان ولتا RSC باشد. در غیر اینصورت این امر می توان برای کنترل GSC جهت تولید یک ولتاژ کنترل بسیار آسان باشد که بیش از حد مدولاسیون خطی است بنابراین تاثیر پایداری سیستم DFIG به طور کلی در بخش ششم نشان داده شده است. این وضعیت محدودیت توانایی GSC به عنوان یک STATCOM طی کنترل پشتیبان ولتاژ را بیان می کند.

### مقایسه و ارزیابی کنترل

به منظور بررسی و مقایسه ردیابی پیک قدرت کنترل توان راکتیو و کنترل ولتاژ پشتیبان شبکه با استفاده از روش مرسوم و روش کنترل مستقیم بردار جریان شبیه سازی گذرا از سیستم DFIG با استفاده از مبدل قدرت و مدل های سویچ زنی دقیق در سیستم شبیه سازی قدرت مطلب انجام شده که در آن هر دو آزمایش ثابت و تغییرات باد در نظر گرفته شده است. مدل متوسط برای ارزیابی اولیه مورد استفاده قرار داده شده است. در حالی که مدل سوئیچینگ متوسط (شکل ۶) برای تحقیقات عملی دقیق استفاده شده است. برای مدل سوئیچینگ، مبتنی بر سیستم DFIG تلفات مربوط به مبدلهای قدرت و خازن لینک dc در نظر گرفته شده است. پارامترهای سیستم در جدول یک و دو که در پیوست نشان داده شده است. امپدانس شبکه، امپدانس معادل است با اشاره به توربین بادی DFIG با در نظر گرفتن تاثیر ۱۰۰ توربین بادی که در شرایط یکسان عمل می کنند. [4] و [5] فرکانس

سوئیچینگ مبدل برای هر دو RSC و GSC ۱۹۸۰ هرتز است همه نتایج ارائه شده در این مقاله بر اساس مدل شبیه سازی سوئیچینگ است.

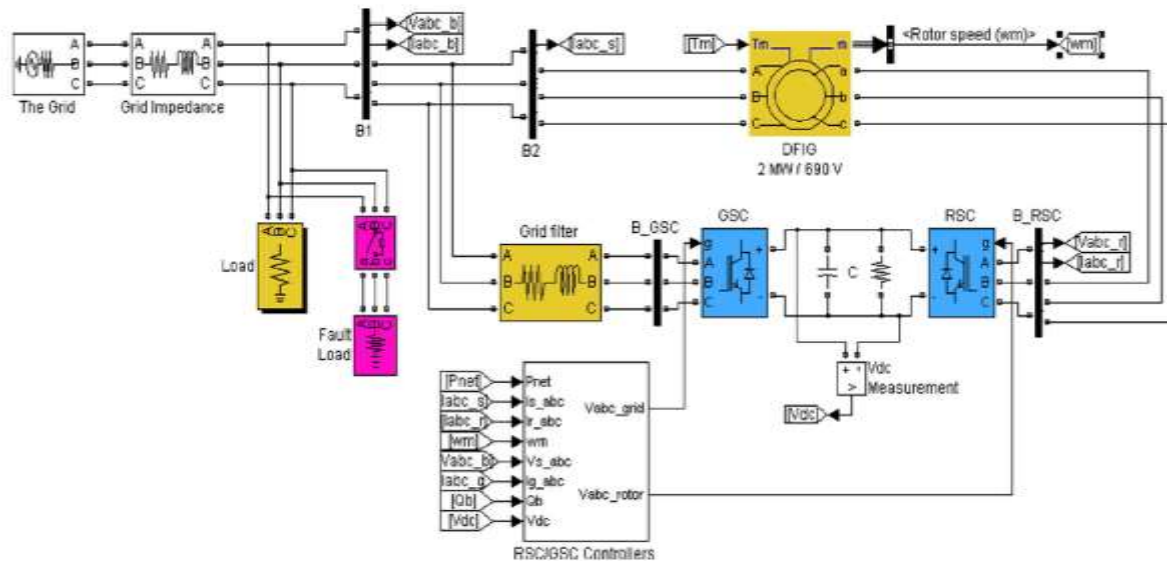


Fig. 6. GSC and RSC control of DFIG wind turbine in SimPowerSystems.

#### A: ردیابی پیک توان و کنترل توان راکتیو:

شکل های ۷ و ۸ یک مطالعه موردی از ردیابی پیک توان و کنترل توان راکتیو تحت شرایط پایداری باد با استفاده از روشهای کنترل برداری پیشنهادی و مرسوم به ترتیب نشان می دهد. مرجع جریان محور  $q$  کنترلر GSC روی صفر تنظیم شده است به طوری که توان درخواستی نیروگاه بادی توسط کنترلر RSC تامین می شود. قبل از  $t=4$  ثانیه سرعت باد  $7\text{m/s}$  است و مرجع توان راکتیو صفر کیلووار است. بعد سیستم پایدار است. توان خروجی توربین بادی نزدیک حداکثر توان است که می تواند توسط توربین در این سرعت جذب شود. (شکل های (7b) و (8b)).

توان راکتیو خالص برابر با مرجع توان راکتیو نگه داشته می شود و ولتاژ لینک dc در ولتاژ مرجع dc برابر  $1500$  ولت تثبیت می شود. (شکل های (7c) و (8c)). در  $t=5$  ثانیه هنگامی که درخواست توان راکتیو شبکه تغییر کرده و به  $200\text{kvar}$  می رسد توان راکتیو خالص از توربین بادی به سرعت جایگزین توان مرجع راکتیو جدید می شود. (شکل های (7b) و (8b)). اما با توان زیاد جذب شده از باد تحت سرعت زیاد باد جریان لحظه ای محور  $q$  روتور  $I_{rq}$  زیاد می شود. (شکل های (7c) و (8c)). اما سرعت ژنراتور نزدیک سنکرون. (شکل های (7a) و (8a)). این باعث جذب توان توسط روتور که سبب کاهش [5] جریان محور d، GSC. (شکل های (7e) و (8e)) و افزایش ولتاژ لینک dc می شود. در مقایسه با روش کنترل مرسوم. (شکل 7d) کنترل مستقیم بردار جریان در GSC ولتاژ لینک dc خیلی سریعتر تثبیت می شود. (شکل 8d) برتری عملکرد سیستم تحت پیکربندی کنترل مستقیم بردار جریان را به

خوبی نشان می‌دهد. برای بقیه توان راکتیو درخواستی از 200 تا 500 کیلووار در  $t=11$  ثانیه و از 300 تا 500 کیلووار در  $t=17$  ثانیه و تغییرات سرعت باد از 8m/s تا 10m/s در  $t=14$  ثانیه بصورت یکپارچه کنترل RGS و RSC توسط روش کنترل مستقیم بردار جریان انجام می‌شود. عملکرد موثر برای استخراج حداکثر توان، کنترل توان راکتیو و کنترل لینک ولتاژ dc با جریان سه فاز منتقل شده بین شبکه و ژنراتور امکان پذیر است که یک توان کیفیت بالا معادل روش کنترل استاندارد مرسوم باشد داریم. (شکل‌های (7f) و (8f)).

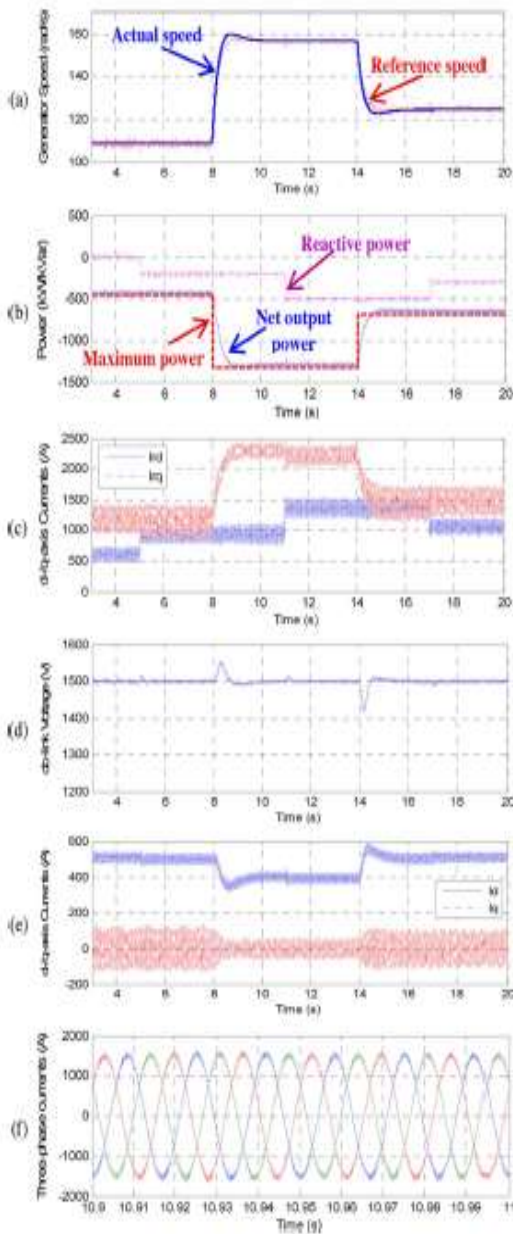


Fig. 7. GSC and RSC for maximum power extraction and reactive power controls using conventional control method (steady wind).

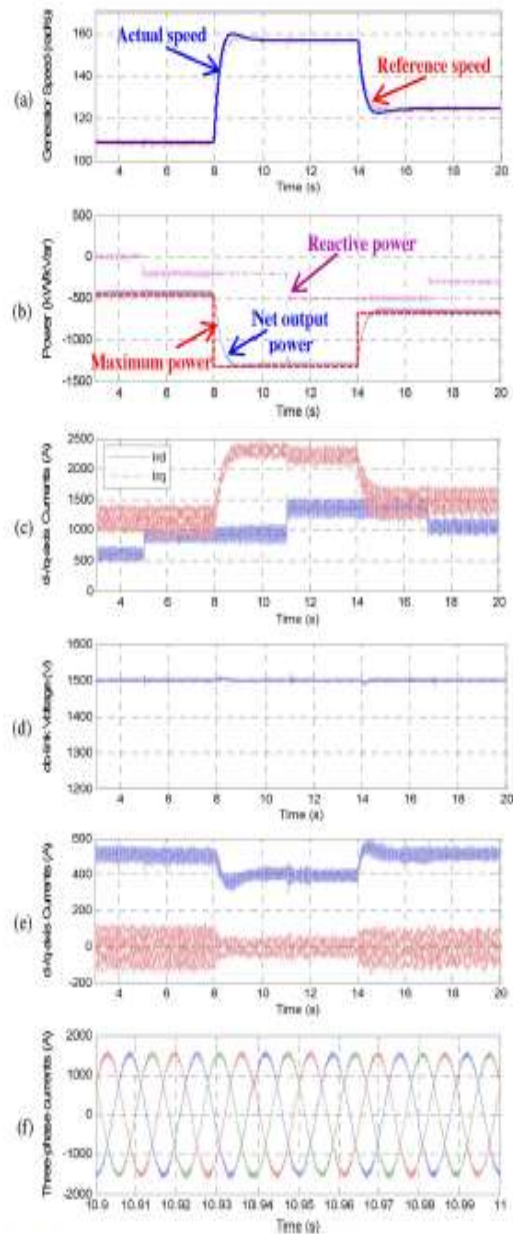


Fig. 8. GSC and RSC for maximum power extraction and reactive power controls using proposed control method (steady wind).



## B: ردیابی پیک توان و کنترل پشتیبان ولتاژ

در روش کنترل ولتاژ پشتیبان هر دو محور  $dq$  منابع جریان کنترلر  $GSC$  متغیر هستند. بدست آوردن  $v^*_{dq1}$  توسط کنترلر جهت محدود کردن مدولاسیون خطی بالا امکان پذیر است. این وضعیت یک چالش برای روش کنترل  $GSC$  مرسوم بوجود می آورد. بمنظور بوجود آوردن شرایط پایداری سیستم  $DFIG$  در زمانی که روش کنترل ولتاژ پشتیبان، سرعت کنترلرهای ولتاژ لینک  $dc$  باید با تنظیم ضریب  $PI$  کم شود. اما برای پیکربندی کنترل مستقیم بردار جریان ضریب  $PI$  بدون تغییر باقی می ماند نشان دادن می دهد که سازگاری برتر مکانیزم کنترل مستقیم جریان در شرایط کنترل متفاوت بهتر می باشد. شکل های ۹ تا ۱۲ مطالعات یک کنترل ولتاژ پشتیبان  $PCC$  برای شرایط افت ولتاژ بالا و پایین به ترتیب نشان می دهد. در همه شکلها یک افت ولتاژ بین ۱۰ تا ۱۴ ثانیه تولید می شود. سرعت باد  $7m/s$  قبل از  $7s$ ،  $10m/s$  از  $7s$  تا  $17$  ثانیه و  $8m/s$  بعد از  $17s$  است. برای یک افت ولتاژ کم روی باس  $PCC$  کنترل  $GSC$  و  $RSC$  بصورت یکپارچه تحت پیکربندی کنترل برای ردیابی پیک توان کار می کنند. (شکل ۱۰) ولتاژ لینک  $dc$  (شکل 10c) و کنترل ولتاژ پشتیبان باس  $PCC$  (شکل 10e). در آغاز از افت ولتاژ از تغییر ناگهانی جریان  $dq$  روتور می باشد [5] که در نتیجه در یک نوسان شدید ولتاژ لینک  $dc$ ، ولتاژ باس  $PCC$ ، توان خروجی توربین بادی، و سرعت مرجع توسط جدول بهره  $p-w$  شکل ۱۰ تولید می شود. اما یکپارچه سازی کنترل  $GSC$  و  $RSC$  با کنترل مستقیم بردار جریان سرعت تثبیت ولتاژ لینک  $dc$  و بازیابی ولتاژ  $PCC$  را بهتر میکند. در طول روش کنترل ولتاژ پشتیبان  $GSC$  بعنوان یک  $STATCOM$  عمل میکند و جریان محور  $q$  افزایش می دهد تا زمانی که جریان نامی یا محدودیت مدولاسیون خطی  $GSC$  بوجود آید. (شکل 10d). هنگامی که افت ولتاژ در ۱۴ ثانیه از بین می رود یک نوسان دیگری از  $PCC$  وجود دارد. بازم کنترل یکپارچه  $GSC$  و  $RSC$  با پیکربندی کنترل مستقیم جریان سریع سیستم  $DFIG$  را برای عملکرد نرمال بازیابی می کند.

برای روش کنترل مرسوم نوسانات بیشتری از ولتاژ لینک  $dc$  مشاهده می شود که توسط شکل 9c نشان داده می شود بدلیل آهسته بودن سرعت کنترل کننده ولتاژ لینک  $dc$  ط برای اطمینان از عملکرد پایداری  $DFIG$  با روش کنترل پشتیبان ولتاژ می باشد که لازم می باشد. با این حال مشاهده میشود که با استفاده از روش کنترل مرسوم سیستم برای هر اختلال کوچک ناپایدار می شود. برای یک افت ولتاژ متوسط روی باس  $PCC$  استراتژی کنترل مستقیم بردار جریان دوباره قادر به مدیریت کنترل وظیفه بدرستی می باشد که در شکل ۱۲ نشان داده شده است. با این حال نوسانات بیشتر در جریان  $dq$  روتور یافت می شود. اگرچه نوسانات سرعت مرجع تولید شده توسط جدول بهره  $p-w$  بیشتر است، با توجه به تغییر کم سرعت ژنراتور اینرسی توربین بادی بزرگ می شود. در مقایسه با افت ولتاژ کم توان راکتیو تولید شده جهت بالا رفتن ولتاژ  $PCC$  بیشتر مورد نیاز است. اما با توجه به محدودیت های جریان نامی و مدولاسیون خطی از هر دو  $GSC$  و  $RSC$  همه توان راکتیو تولید شده توسط  $GSC$  و  $RSC$  نمی تواند درخواست توان راکتیو برای کنترل پشتیبان ولتاژ را تامین کند. شکل (12b). بنابراین ولتاژ نهایی باس  $PCC$  بعد از کنترل ولتاژ پشتیبان کمی کمتر از ولتاژ باس  $PCC$  نامی  $1pu$  است (شکل 12d). بطور کلی تحت یک شرایط افت ولتاژ متوسط عملکرد کنترل یکپارچه

GSC و RSC برای استخراج حداکثر توان، ولتاژ لینک dc، و کنترل ولتاژ پشتیبان باس PCC با پیکربندی کنترل مستقیم بردار جریان بخوبی انجام می‌شود. برای روش کنترل مرسوم با این حال تمایل سیستم به بد عمل کردن هنگامی که ولتاژ خروجی کنترلر GSC بیش از حد باعث می‌شود که مدولاسیون خطی مبدل دچار نوسان می‌شود. این وضعیت در مطالعات اخیر درباره قدرت باد که نشان می‌دهد مزارع بادی باعث نامتعادلی و ایجاد طیف هارمونیک می‌کنند. [4] تا [5]. اما مطالعه این مقاله حاکی از آن است که آن دسته از عملکردهای غیر طبیعی در مزارع بادی ممکن است باعث ایجاد نقص در سیستم شود. روش استاندارد کنترل برداری GSC تحت شرایط خاص می‌باشد.

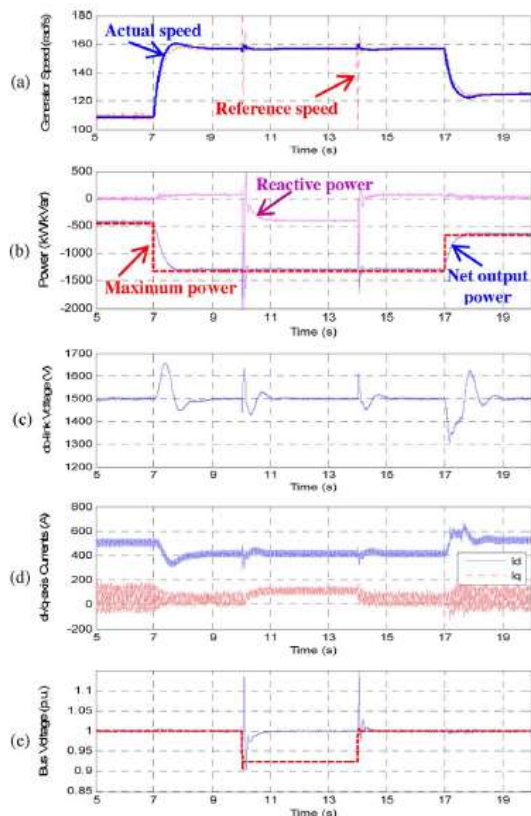


Fig. 9. GSC and RSC for maximum power extraction and voltage support controls during a low voltage droop (conventional approach).

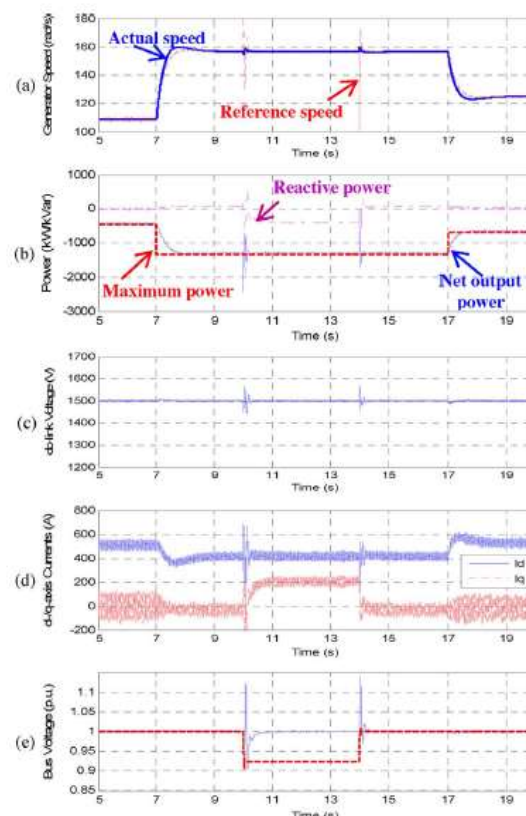


Fig. 10. GSC and RSC for maximum power extraction and voltage support controls during a low voltage droop (proposed approach).

### C: کنترل GSC و RSC با تغییر باد

در واقع سرعت باد در طول زمان دائماً در حال تغییر است در طول دوره کمتر از یکساعت سرعت باد می‌تواند بطور تقریبی از بصورت زیر بدست آید:

$$v_w(t) = V_w + \sum_{i=1}^N A_i \cos(\omega_i t + \phi_i). \quad (16)$$

در (۱۶)  $w_i$  یک متغیر تصادفی است که توزیع کرمان توسط (۱۷) شرح داده شده است

$$S_{vv}(\omega_i) = \frac{0.475\sigma^2(L/V_w)}{[1 + (\omega_i L/V_w)^2]^{5/6}} \quad (17)$$

$$A_i(\omega_i) = \sqrt{(S_{vv}(\omega_i) + S_{vv}(\omega_{i+1}))(\omega_{i+1} - \omega_i)}. \quad (18)$$

با استفاده از (۱۷) و (۸) در شرایط تغییرات وزش باد تولید شده که در شکل ۱۳ نشان می‌دهد می‌بینیم که قبل از  $t=4\text{ms}$  سرعت باد برابر  $8\text{m/s}$  است. وزش باد در  $t=4\text{s}$  شروع می‌شود با سرعت  $8\text{m/s}$  در شکل‌های ۱۴ و ۱۶ مقایسه عملکرد کنترل یکپارچه‌گی GSC و RSC برای ردیابی پیک توان و کنترل توان راکتیو با استفاده از روشهای کنترل پیشنهادی و مرسوم تحت شرایط وزش مختلف باد در حالی که شرایط یکسان مورد استفاده قرار گرفته است در شکل‌های ۷ و ۸ نشان می‌دهد. با توجه به نوسانات سرعت باد حداکثر توان در دسترس که می‌تواند توسط یک توربین بادی DFIG تولید شود دارای نوسان است. با این حال سرعت توربین و توان خروجی مطلوبی با استفاده از جدول بهره استراتژی کنترل پیک توان بدست می‌آوریم.

#### نتیجه گیری:

این مقاله به یک مطالعه درباره کنترل توربین بادی DFIG با استفاده از طراحی کنترل مستقیم بردار جریان می‌پردازد. این مقاله مقایسه روش طرح کنترل پیشنهادی با روش کنترل بردار مرسوم در DFIG را بررسی می‌کند. مقاله نشان می‌دهد که استفاده از کنترل مستقیم بردار جریان چگونه تنظیمات کنترل یکپارچه GSC و RSC برای پیاده سازی استخراج حداکثر توان، ولتاژ لینک dc، توان راکتیو و کنترل ولتاژ پشتیبان شبکه طراحی شده است. مطالعات جامع شبیه سازی نشان می‌دهد که با استفاده از روش پیشنهادی در ساختار کنترل توربین بادی DFIG تحت شرایط مختلف سرعت باد به اهداف و عملکرد فوق العاده می‌رسیم. با توجه به محدودیتهای فیزیکی در یک سیستم DFIG روش کنترل پیشنهادی بخوبی با کنترل GSC جهت تثبیت ولتاژ لینک dc و کنترل RSC برای بدست آوردن توان راکتیو مطلوب بخوبی عمل می‌کند.

#### منابع:

- [1]. L. Xu and Y. Wang, "Dynamic modeling and control of DFIG based wind turbines under unbalanced network conditions," IEEE Trans. Power Syst., vol. 20, no. 1, pp. 314–323, Feb. 2007.
- [2]. A. D. Hansen and G. Michalke, "Fault ride-through capability of DFIG wind turbines," Renew. Energy, vol. 32, pp. 1594–1610, 2007.3, pp. 26–33, May/Jun. 2002.

- [3]. S. Li, T. A. Haskew, and R. Chaloo, "Steady-state characteristic study for integration of DFIG wind turbines into transmission grid," *Int. J. Emerging Electric Power Syst.*, vol. 10, no. 1, Jan. 2009, Article 7, DOI: 10.2202/1553-779X.1967.
- [4]. E. Muljadi, Y. Wan, C. P. Butterfield, and B. Parsons, "A study of a wind farm power system," in *Proc. 21st American Society of Mechanical Engineers Wind Energy Symp.*, Reno, NV, Jan. 14–17, 2002.
- [5]. J. Dannehl, C. Wessels, and F. W. Fuchs, "Limitations of voltage-oriented PI current control of grid-connected PWM rectifiers with LCL filters," *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 56, no. 2, pp. 380–388, Oct. 2009.
- [6]. E. Acha, C. R. Fuerte-Esquivel, H. Ambriz-Perez, and C. Angeles-Camacho, *FACTS—Modeling and Simulation in Power Networks*. Chichester, England: Wiley, 2004.
- [7]. L. Xu and P. Cartwright, "Direct active and reactive power control of DFIG for wind energy generation," *IEEE Trans. Energy Convers.*, vol. 21, no. 3, pp. 750–758, Sep. 2006.
- [8]. S. Li, T. A. Haskew, and L. Xu, "Conventional and novel control designs for direct driven PMSG wind turbines," *Electric Power Syst. Res.*, vol. 80, no. 3, pp. 328–338, Mar. 2010.
- [9]. A. Luo, C. Tang, Z. Shuai, J. Tang, X. Xu, and D. Chen, "Fuzzy-Pibased direct-output-voltage control strategy for the STATCOM used in utility distribution systems," *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 56, no. 7, pp. 2401–2411, Jul. 2009.
- [10]. J. C. Vasquez, J. M. Guerrero, A. Luna, P. Rodríguez, and R. Teodorescu, "Adaptive droop control applied to voltage-source inverters operating in grid-connected and islanded modes," *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 56, no. 10, pp. 4088–4096, Oct. 2009.
- [11]. S. Li, T. A. Haskew, and E. Muljadi, "DFIG maximum wind power extraction study through integrated steady-state and close-loop control evaluation," *Electric Power Compon. Syst. (Taylor & Francis)*, vol. 38, no. 7, pp. 767–785, 2010.
- [12]. S. Li, T. A. Haskew, Y. Hong, and S. Mazari, "Integrating electrical and aerodynamic characteristics for DFIG wind energy extraction and control study," *Int. J. Energy Res.*, vol. 34, no. 12, pp. 1052–1070, Oct. 2010.

- 
- [13]. R. Gagnon, Detailed Model of a Doubly-Fed Induction Generator (DFIG) Driven by a Wind Turbine The MathWork, Jan. 2006.
- [14]. P. Giroux and G. Sybille, Static Synchronous Compensator (STATCOM) Used for Midpoint Voltage Regulation on a 500 kV Transmission Line The MathWork, Jan. 2006.
- [15]. S. Haykin, Neural Networks: A Comprehensive Foundation. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1999.
- [16]. J.C.Moreno, J. M. E. Huerta,R.G.Gil, and S. A. González, “Arobust predictive current control for three-phase grid-connected inverters,” IEEE Trans. Ind. Electron., vol. 56, no. 6, pp. 1993–2004, Oct. 2009.
- [17]. A. Luo, C. Tang, Z. Shuai, J. Tang, X. Xu, and D. Chen, “Fuzzy-Pibased direct-output-voltage control strategy for the STATCOM used in utility distribution systems,” IEEE Trans. Ind. Electron., vol. 56, no. 7,pp. 2401–2411, Jul. 2009.

## شبیه سازی عددی ارتعاشات پوسته استوانه ای فلزی در حالت مغروق و نیمه مغروق در آب

سید محمد مرتضوی<sup>۱</sup>، محمدرضا نجفی<sup>۲\*</sup>، سعید محبوب مقدس<sup>۳</sup>، محمود سالاری<sup>۴</sup>  
۱،۲،۳،۴. گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه جامع امام حسین (علیه السلام)، تهران، ایران.  
ایمیل نویسنده مسئول: [drmrnajfi7@gmail.com](mailto:drmrnajfi7@gmail.com)

### چکیده:

در این مقاله، تغییرات فرکانس های ارتعاشاتی پوسته استوانه ای فلزی در تماس با آب شبیه سازی عددی با نرم افزار المان محدود، بررسی شده است. پوسته های استوانه ای به دلیل نوع هندسه ویژه آن، دارای کاربردهای فراوانی در صنعت است. شرط مرزی به صورت آزاد-آزاد بوده و چهار نوع حالت تماس با آب نیز که دو مورد به صورت غوطه وری افقی و دو مورد به صورت غوطه وری عمودی بودند، برای شبیه سازی عددی در نظر گرفته شده است. اثرات عمق غوطه وری، تفاوت تماس سطح درونی و بیرونی پوسته با آب، هندسه سطح خیس شده مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که کاهش فرکانس های طبیعی پوسته استوانه ای یکنواخت نیست. در آغاز غوطه وری و پایان آن (غوطه وری کامل) کاهش فرکانسی ناگهانی است. کاهش فرکانس های طبیعی در دو حالت تماس سطح داخلی پوسته ای استوانه ای و تماس سطح خارجی آن با آب، برابر است. در مساحت مرطوب برابر، کاهش فرکانسی در حالت افقی بیشتر از حالت عمودی است.

**کلمات کلیدی:** ارتعاشات، پوسته استوانه ای، تعامل سازه و سیال، ارتعاشات زیرآب، فرکانس طبیعی، المان آکوستیک.

## Numerical simulation of metallic cylindrical shell vibrations in submerged and partially submerged state in water

Seyyed Muhammad Mortazavi <sup>1</sup>, Mohammad Reza Najafi <sup>2\*</sup>, Saeed Mahjob Moghaddas<sup>3</sup>, Mahmoud Salari<sup>4</sup>

1,2,3,4 . Mechanical Engineering Department, Imam Hosein comprehensive university, Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: drmrnajfi7@gmil.com

### ABSTRACT

*In this paper, variations in the vibrational frequencies of metallic cylindrical shells in contact with water were investigated by numerical simulation with finite element software. Cylindrical shells have a lot of applications in the industry due to its special geometry. The research has been conducted in numerical simulation methods. The boundary condition is free-free and four types of water contact modes, two of which were submerged horizontally and two submerged vertically, were considered for numerical simulations. Effects of immersion depth, the difference between the contact the shell's inner and outer surface with water, Wet surface geometry were evaluated. The results show that Reduction of the natural frequencies of the cylindrical shell is not uniform. At the beginning of immersion and its end (full immersion), the natural frequencies is suddenly reduced. The reduction of natural frequencies in two modes of contact between the inner surface of the cylindrical shell and its outer surface contact with water is equal. Equal wet area of shell lead to more decrease of natural frequency in horizontal position than vertical one.*

**Keywords:** *Vibrations, Cylindrical shell, Structural and fluid interaction, Underwater vibrations, Natural frequency, Acoustic element.*

## ۱. مقدمه

یکی از انواع پژوهش‌های رایج در ساخت قطعات، مسئله ارتعاشات است. ارتعاشات قطعات مورداستفاده در صنعت به دلیل اهمیت بالای آن، یکی از موضوعاتی است که همواره موردتوجه پژوهشگران قرار می‌گیرد. بدین‌سان که عملیاتی شده این قطعات منوط به انجام آزمون‌های ارتعاشی و آنالیز مودال خواهد بود. پژوهشگران برای مبحث جابجایی و رابطه‌های تنش و کرنش پوسته‌ها، تئوری‌های مختلفی ارائه کرده‌اند. هدف از ارائه این تئوری‌ها حل مسائل مربوط به انواع پوسته‌ها و همچنین بهبود تئوری‌های قبلی است. این تئوری‌ها همواره بر پایه فرضیاتی است که در آن پوسته‌ها نسبت به شعاع انحنای آن، نازک هستند و جابجایی پوسته به‌اندازه کافی کوچک است [۱].

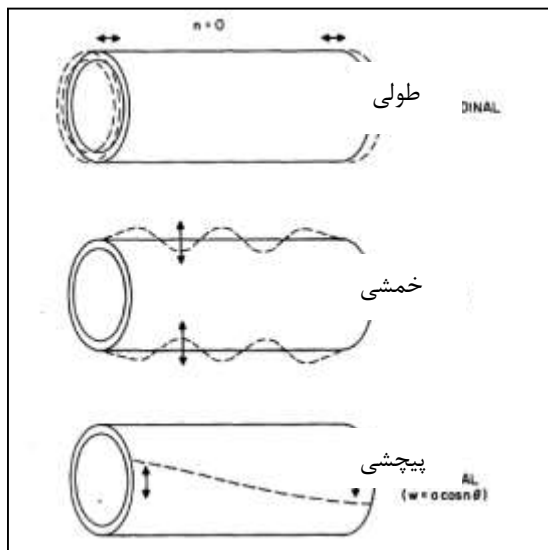
تئوری پایه پوسته‌ها را برای اولین بار لاو در اواخر قرن ۱۹ میلادی منتشر کرد و از اصل کار مجازی و اصل همیلتون برای نوشتن معادلات استفاده نمود. لاو و رایلی، پوسته‌ها را به دو نوع تقسیم‌بندی کردند. اول پوسته‌های که کشش سطح میانی اهمیت دارد و خمش مهم نیست و دوم پوسته‌هایی که خمش سطح میانی اهمیت پیدا می‌کند و کشش آن قابل صرف‌نظر کردن است [۱]. در نتیجه می‌توان گفت تجزیه و تحلیل سازه‌ی پوسته‌ها غالباً مبتنی بر دو نظریه‌ی متمایز غشایی و خمشی یا عمومی است [۲]. برای نوشتن معادلات پوسته‌ها تقریب‌هایی استفاده می‌شود که عبارت‌اند از: کوچک بودن ضخامت پوسته در مقایسه با ابعاد آن نظیر شعاع انحنای صفحه میانی پوسته، کوچک بودن جابجایی‌ها و کرنش‌ها، ناچیز بودن تنش عمودی در راستای عرضی در مقایسه با دیگر مؤلفه‌های عمودی، باقی ماندن خطوط عمود بر صفحه میانی پوسته بعد از تغییر شکل به‌صورت خط راست و عمود بر صفحه میانی [۳]. پوسته‌های استوانه‌ای مطابق شکل ۱ دارای سه نوع حالت طولی، خمشی و پیچشی است. معادلات حرکت پوسته استوانه‌ای بر اساس تئوری لاو به‌صورت روابط (۱-۳) است [۴].

$$C \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{1-\nu}{2R^2} \frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2} + \frac{\nu}{R} \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{1+\nu}{2R} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial \theta} \right) + f_x = phu \quad (1)$$

$$C \left( \frac{1-\nu}{2} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2 v}{\partial \theta^2} + \frac{1}{R^2} \frac{\partial w}{\partial \theta} + \frac{1+\nu}{2R} \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial \theta} \right) + D \left( \frac{1-\nu}{2R^2} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{1}{R^4} \frac{\partial^2 v}{\partial \theta^2} - \frac{1}{R^4} \frac{\partial^3 w}{\partial \theta^3} - \frac{1}{R^2} \frac{\partial^3 w}{\partial x^2 \partial \theta} \right) + f_\theta = phv \quad (2)$$

$$D \left( -\frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^3 v}{\partial x^2 \partial \theta} - \frac{2}{R^2} \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial \theta^2} - \frac{1}{R^4} \frac{\partial^4 w}{\partial \theta^4} + \frac{1}{R^4} \frac{\partial^3 v}{\partial \theta^3} \right) - C \left( \frac{1}{R^2} \frac{\partial v}{\partial \theta} + \frac{w}{R^2} + \frac{\nu}{R} \frac{\partial u}{\partial x} \right) + f_z = phw \quad (3)$$





شکل ۱- انواع حالت پوسته استوانه‌ای [۴]

پوسته‌های استوانه‌ای را می‌توان از سه دیدگاه مشاهده کرد. دیدگاه اول اینکه پوسته یک صفحه خم شده است. دیدگاه دوم اینکه سطح مقطع آن مانند یک حلقه است و دیدگاه سوم اینکه از دید جانبی مانند یک تیر است (شکل ۱). مؤلفه‌های  $m$  و  $n$  را به ترتیب تعداد نیم موج‌های محیطی و تعداد نیم موج‌های طولی پوسته‌ی استوانه‌ای است. حالت‌های پوسته‌ها به وسیله این دو پارامتر که به اصطلاح شاخص مودال<sup>۱</sup> نامیده می‌شوند، طبقه‌بندی می‌گردد [۵]. برای هر ترکیب ( $m$  و  $n$ )، یک حالت ارتعاشی در جهت‌های خمشی، پیچشی و طولی ( $u, v, w$ ) وجود دارد که معمولاً حالت‌های پیچشی و طولی دارای فرکانس‌های بالاتری هستند [۴]. در تمام حالت‌های ( $m$  و  $n$ )، محور مرکزی پوسته استوانه‌ای بدون تغییر شکل و ثابت است به جز حالت  $n=1$  که حالت خمش خالص یا همان حالت خمشی تیر مانند را نشان می‌دهد و همواره برای  $m > 1$  اتفاق می‌افتد [۶].

پوسته‌های استوانه‌ای را می‌توان از قطعات پر کاربرد در صنایعی مانند هوافضا، نیروگاهی و دریایی دانست. این پوسته‌ها با توجه به موارد استفاده، معمولاً در معرض ارتعاشات و خطرات ناشی از آن مانند رزونانس قرار دارند. یکی از کاربردهای معمول که پوسته‌های استوانه‌ای دارند، استفاده در زیرسطحی‌ها و مخازن نگهداری مایعات است. وجه مشترک این دو نوع کاربرد، تماس سیال مایع با دیواره پوسته است [۷-۱۲]. تانسو و ماتسومی<sup>۲</sup> راه‌حل تقریبی ارائه کردند که در آن اثر نیروهای ناشی از شرایط مرزی روی ارتعاش پوسته استوانه‌ای پر از مایع بررسی شده و مقدار آن در نوشتن معادلات فشار هیدرو استاتیکی ناچیز است [۱۳]. عسکری و همکاران، ارتعاش هیدرو الاستیک پوسته استوانه‌ای یکسر درگیر نیمه مغروق در مایع را بررسی کردند و بیان کردند فرکانس‌های

طبیعی با افزایش نسبت عمق غوطه‌وری کاهش می‌یابد اما نه به‌صورت یکنواخت [۱۴]. پاک<sup>۳</sup> و همکاران به بررسی ارتعاشات غیرخطی پوسته‌های استوانه‌ای مدور یکسر گیردار در تماس با سیال ساکن پرداختند. در این پژوهش بیان شد که با افزایش سطح مایع مقدار فرکانس طبیعی حالت محیطی کاهش می‌یابد که علت اولی جرم افزوده و دومی فشار هیدرو استاتیک است [۱۵]. نامووا<sup>۴</sup> و همکاران، به بررسی مدل‌سازی ریاضی ارتعاشات پوسته استوانه‌ای تحت فشار داخلی جریان سیال پرداختند. هدف این پژوهش ارائه یک راه‌حل تحلیلی بوده و مدل ریاضی توصیف‌کننده سازه، به معادلات دیفرانسیل خطی مرتبه دوم کاهش داده شد [۱۶]. بوچکارف<sup>۵</sup> و همکاران، ارتعاشات طبیعی پوسته‌های استوانه‌ای غیر مدور بارگذاری شده حاوی سیال ساکن را بررسی کردند [۱۷]. رحمانیان و همکاران پژوهشی در زمینه بررسی فرمولاسیون سریع و کارآمد برای مطالعه دینامیک و پاسخ ارتعاش آزاد و اجباری و پایداری پوسته‌های مخروطی و استوانه‌ای با جریان سیال داخلی پرداختند [۱۸]. ژانگ<sup>۶</sup> و همکاران به بررسی ویژگی‌های ارتعاشی پوسته بیضوی مغروق پرداختند. در این پژوهش یک مدل تحلیلی برای معادلات بر اساس تئوری پوسته فلوز<sup>۷</sup> ارائه شده است. سیال اطراف مایع به‌عنوان محیط آکوستیک در نظر گرفته شده است و پارامترهای ابعاد بیضوی، نسبت ضخامت به پوسته، نسبت طول، موقعیت نیروهای محرک بررسی شد [۱۹]. وانگ و همکاران در پژوهشی به بررسی ارتعاش آزاد خمشی پوسته استوانه‌ای افقی مغروق در آب کم‌عمق با استفاده از روش انتشار موج پرداختند. [۲۰].

در سال ۲۰۱۷ گنو و همکاران ارتعاش و تابع آکوستیک پوسته استوانه‌ای کوتاه مغروق در آب با عمق کوتاه و دارای سطح آزاد را مورد بررسی قرار دادند. تحلیل در دو مرحله انجام شد. مرحله اول به دست آوردن پاسخ ارتعاش پوسته غوطه‌ور و مایع اطراف آن با روش تحلیلی بر مبنای تئوری فلوز و معادله لاپلاس. مرحله دوم تعیین تشعشع صدا در فاصله دور با روش المان مرزی. ارتعاش پوسته استوانه‌ای در آب کم‌عمق شبیه آب با عمق نامحدود است. سطح آزاد تأثیر زیادی روی ارتعاش پوسته نزدیک آن دارد [۲۱]. در سال ۲۰۱۸ گنو و همکاران اثر متقابل سازه صدا در یک پوسته استوانه‌ای باند مغروق در آب و تحت شرایط تحریک هماهنگ توزیع خطی را بررسی کردند. نتایج نشان داد که نزدیکی پوسته به مرزها تأثیر قابل توجهی روی فرکانس‌های طبیعی پوسته دارد. حضور سطح آزاد فرکانس‌های طبیعی را افزایش ولی حضور دیواره صلب باعث کاهش آن می‌شود [۲۲]. بررسی تغییر فرکانس‌های طبیعی سازه بعد از تماس با آب و امکان قرارگیری فرکانس طبیعی پوسته در بازه کاری موتور محرکه و همچنین تأثیر شرایط مرزی روی ویژگی‌های آکوستیکی سازه و بر ایجاد نویز در اثر ارتعاشات، نویز ایجاد شده توسط ارتعاشات پوسته و سونار شناورهای دیگر و همچنین اختلال نویزها در سیستم سونار شناور مبدأ از اهمیت زیادی برخوردار است [۲۳].

3Naumova  
4Bochkarev  
5Zhang  
6Flüege shell  
7Galerkin

پژوهش حاضر به بررسی ارتعاشات پوسته‌های استوانه‌ای در معرض سیال مایع آب با رویکرد موردنیاز بودن پرداخته است. این پژوهش باهدف به دست آوردن ویژگی‌های ارتعاشاتی پوسته‌های استوانه‌ای فلزی جهت شناخت رفتار ارتعاشاتی این نوع پوسته‌ها و درک صحیح از تغییرات فرکانس‌ها و بررسی حالت‌های مغروق و یا نیمه مغروق در آب انجام شده است و تغییرات فرکانس‌های ارتعاشاتی پوسته استوانه‌ای فلزی در تماس با آب به روش‌های شبیه‌سازی عددی با نرم‌افزار المان محدود، بررسی شده است. پوسته‌های استوانه‌ای به دلیل نوع هندسه ویژه آن، دارای کاربردهای فراوانی در صنعت است.

## ۲. معادله ارتعاش سازه مغروق در آب

معادله (۴) ارتعاش سازه در حالت ماتریسی را بیان می‌کند.

$$[M]u_i + [C_v]u_i + [K]\{u_i\} + [F] = 0 \quad (4)$$

برای حالتی که سازه داخل سیال ارتعاش می‌کند، ماتریس نیرو را می‌توان به صورت معادله (۵) نوشت:

$$[F] = \frac{-1}{\rho_f} [S]^T \{P_i\} + \{R\} \quad (5)$$

که  $\frac{-1}{\rho_f} [S]^T \{P_i\}$  نیروی فشار سیال وارد بر سازه است.

از طرفی برای محاسبه ماتریس سختی با استفاده از اصل کار مجازی می‌توان ثابت کرد که ماتریس سختی کل در حقیقت برآیندی از دو ماتریس سختی الاستیک و ماتریس سختی هندسی است (معادله ۶). به طوری که ماتریس سختی الاستیک به خواص فیزیکی و ماتریس سختی هندسی به پیش‌تنش ایجادشده در پوسته در اثر فشار خارجی یا داخلی بستگی دارد.

$$[K_T] = [K_E] + [K_G] \quad (6)$$

جایگذاری روابط (۴ و ۵) در رابطه (۶)، معادله ارتعاش سازه به صورت معادله (۷) به دست می‌آید.

$$[K]\{u_i\} + [C] \frac{\partial \{u_i\}}{\partial t} + [M] \frac{\partial^2 \{u_i\}}{\partial t^2} - \frac{1}{\rho_f} [Q]^T \{P_i\} + \{R\} = 0 \quad (7)$$

### ۳. معادله ارتعاش سیال با استفاده از معادله کلی موج

برای استخراج معادله کلی موج فرضیات لازم عبارت‌اند از: محیط انتشار همگن و پیوسته، فرآیند انتشار بی‌دررو، محیط کاملاً الاستیک، کوچک بودن محدوده تغییرات فشار، چگالی، سرعت و جابجایی ذرات. با به دست آوردن معادله کلی موج آکوستیکی می‌توان معادله ارتعاش سیال را محاسبه کرد. از این رو، در ابتدا معادله پیوستگی محیط و سپس معادله دینامیکی محیط محاسبه می‌شود. المان مکعبی سیال با مشخصات  $(dx, dy, dz)$  شامل درایه‌های سرعت  $(u, v, w)$  در نظر گرفته شد و  $\rho$  چگالی است [۲۴-۲۵]. دبی ورودی سیال در جهت محور X با رابطه (۸) و دبی خروجی در این جهت با رابطه (۹) محاسبه می‌شود.

$$\left[ \rho u - \frac{\partial}{\partial x}(\rho u) \cdot \frac{dx}{2} \right] dy \cdot dz \quad (۸)$$

$$\left[ \rho u + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u) \cdot \frac{dx}{2} \right] dy \cdot dz \quad (۹)$$

دبی خالص ورودی به المان در جهت X برابر رابطه (۱۰) است که به‌طور مشابه دبی خالص ورودی در جهت‌های Y و Z نیز محاسبه شده و جریان خالص ورودی در کل المان به‌صورت رابطه (۱۱) بیان می‌شود.

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u) dx \cdot dy \cdot dz \quad (۱۰)$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial x}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho w) \right] dx \cdot dy \cdot dz \quad (۱۱)$$

مقدار جریان خالص واحد جرم سیال با میزان تغییرات چگالی نسبت به زمان برابر است که در رابطه (۱۲) بیان می‌شود.

$$\left[ \frac{\partial}{\partial x}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho w) \right] = - \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (۱۲)$$

برای استخراج معادله دینامیکی المان سیال در جهت X فرض می‌شود که فشار المان، P است. نیروی خالص وارد به المان در جهت X با رابطه (۱۳) بیان می‌شود.

$$\left\{ \left[ P - \frac{\partial P}{\partial x} \left( \frac{dx}{2} \right) \right] - \left[ P + \frac{\partial P}{\partial x} \left( \frac{dx}{2} \right) \right] \right\} dy \cdot dz = - \frac{\partial P}{\partial x} dx \cdot dy \cdot dz \quad (۱۳)$$

که عبارت  $p - \frac{\partial P}{\partial x} \left( \frac{dx}{2} \right)$  نشان‌دهنده فشار در سمت چپ المان و عبارت  $p + \frac{\partial P}{\partial x} \left( \frac{dx}{2} \right)$  نشان‌دهنده فشار در سمت راست المان است.

اگر فرض شود دامنه جابجایی و سرعت ذرات سیال هنگام عبور از المان ناچیز باشد، می‌توان نتیجه گرفت مقدار جرم المان برابر  $\rho \cdot dx \cdot dy \cdot dz$  و سرعت سیال هنگام عبور از سیال در جهت  $x$  برابر  $u$  است. لذا با استفاده از قانون دوم نیوتن رابطه (۱۳) به دست می‌آید.

$$\sum F = \frac{d}{dt}(m \cdot v) \Rightarrow -\frac{\partial p}{\partial x} \cdot dx \cdot dy \cdot dz = \frac{\partial}{\partial t}(\rho u \cdot dx \cdot dy \cdot dz) \Rightarrow -\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial t}(\rho u) \quad (14)$$

مشابه رابطه ۱۲ با استفاده از درایه‌های سرعت  $v$  و  $w$  برای جهات  $y$  و  $z$  می‌توان قانون دوم نیوتن را استفاده کرد. با مشتق‌گیری از این قانون دوم نیوتن در هر سه جهت و تجمیع آن‌ها رابطه (۱۴) به دست می‌آید.

$$\left( \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} \quad (15)$$

با جایگذاری روابط (۱۶-۱۸) در رابطه (۱۵) به رابطه (۱۹) خواهیم رسید که مبنای مسائل آکوستیکی است.

$$\rho = \rho_0(1+s) \quad (16)$$

$$P = K \cdot s \quad (17)$$

$$c = \sqrt{\frac{B}{\rho_0}} \quad (18)$$

$$\nabla^2 P = \frac{1}{C^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} \quad (19)$$

که در این روابط  $\rho_0$  چگالی استاتیکی و  $s$  به هم فشردگی سیال و  $k$  ضریب انبساط سیال و  $c$  سرعت صوت در سیال است. با استفاده از روش المان محدود می‌توان رابطه (۱۹) را به صورت رابطه (۲۰) نوشت.

$$\delta \pi_f = \int_{\pi_f} \delta P \left[ \frac{1}{C^2} \ddot{P} - \nabla^2 P \right] d\pi = 0 \quad (20)$$

شکل ۲ نشان‌دهنده کلیه شرایط مرزی سیال است. برای مرز ۱ رابطه ۲۱ بیان می‌شود.

$$\dot{\bar{v}}_n = \ddot{u}_n = \psi^T \ddot{u} \quad (21)$$

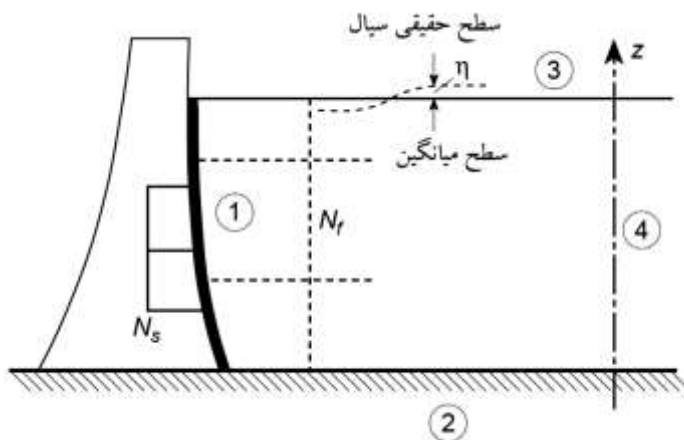
که  $\psi$  بردار کسینوس هادی بردار عمود بر سطح و  $\dot{\bar{v}}_n$  سرعت در راستای عمودی است. برای مرز ۲ سیال رابطه ۲۲ بیان می‌شود.

$$\dot{\bar{v}} = 0 \quad (22)$$

برای مرز ۳ و ۴ به ترتیب رابطه‌های ۲۳ و ۲۴ تعریف می‌شود.

$$\frac{\partial P}{\partial Z} = -\frac{1}{g} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = -\frac{1}{g} \ddot{P} \quad (23)$$

$$\frac{\partial P}{\partial n} = -\frac{1}{C} \dot{P} \quad (24)$$



شکل ۲: انواع شرایط مرزی سیال

با انتگرال‌گیری روی مرز و اعمال روش گالرکین بر رابطه ۲۰ به فرم ضعیف شده معادله سیال می‌رسیم.

$$[s] \frac{\partial}{\partial t^2} \{P_i\} + [C_f] \frac{\partial}{\partial t} \{P_i\} + [H] \{P_i\} + [Q] \frac{\partial^2}{\partial t^2} \{u_i\} = 0 \quad (25)$$

که در آن پارامترهای موجود در روابط (۲۶-۲۹) تعریف شده است.

$$S = \int_{\Omega} N_f^T \frac{1}{C^2} N_f d\Omega + \int_{\Gamma_3} N_p^T \frac{1}{g} N_p d\Gamma \quad (26)$$

$$C_f = \int_{\Gamma_4} N_f^T \frac{1}{C^2} N_f d\Gamma \quad (27)$$

$$H = \int_{\Omega} (\nabla N_f)^T \nabla (N_f) d\Omega \quad (28)$$

$$Q = \int_{\Gamma_i} N^T n N_f d\Gamma \quad (29)$$

#### ۴. معادله کلی حرکت سازه مغروق در آب

برای حل مسائل ارتعاشات سازه-سیال باید روابط ۲۵ و ۷ را به طور همزمان حل کرد. شکل ماتریسی حل این روابط به صورت رابطه (۳۰) است:

$$\begin{pmatrix} [M] & 0 \\ [Q] & [S] \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \ddot{u}_i \\ \dot{p}_i \end{Bmatrix} + \begin{pmatrix} [C] & 0 \\ 0 & [C_f] \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \dot{u}_i \\ \dot{p}_i \end{Bmatrix} + \begin{pmatrix} [K] & -\frac{[Q]^T}{\rho} \\ 0 & [H]^f \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} u_i \\ p_i \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} f(t) \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (30)$$

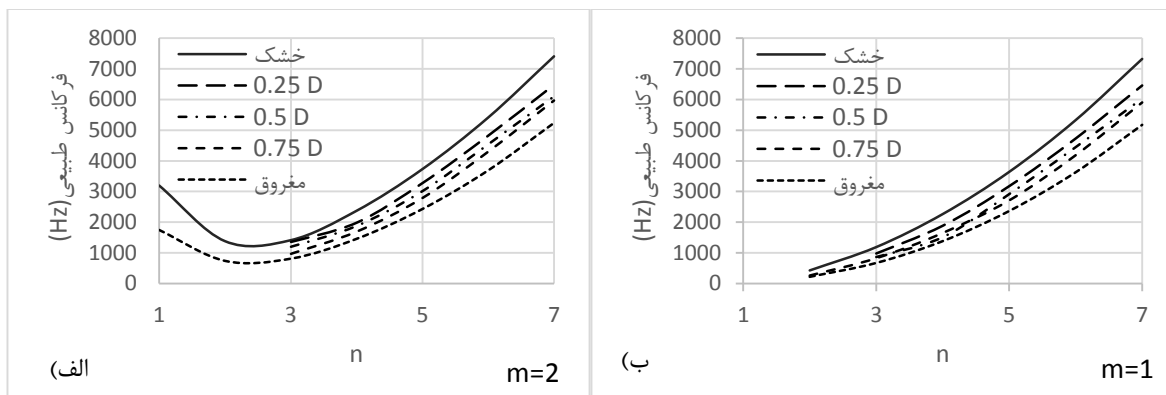
این رابطه حرکت برای بررسی ارتعاشات سازه در محیط سیال است که اساس حل مسائل در نرم افزارهای المان محدود است.

#### ۵. بررسی تغییرات فرکانس طبیعی در عمق های مختلف غوطه وری

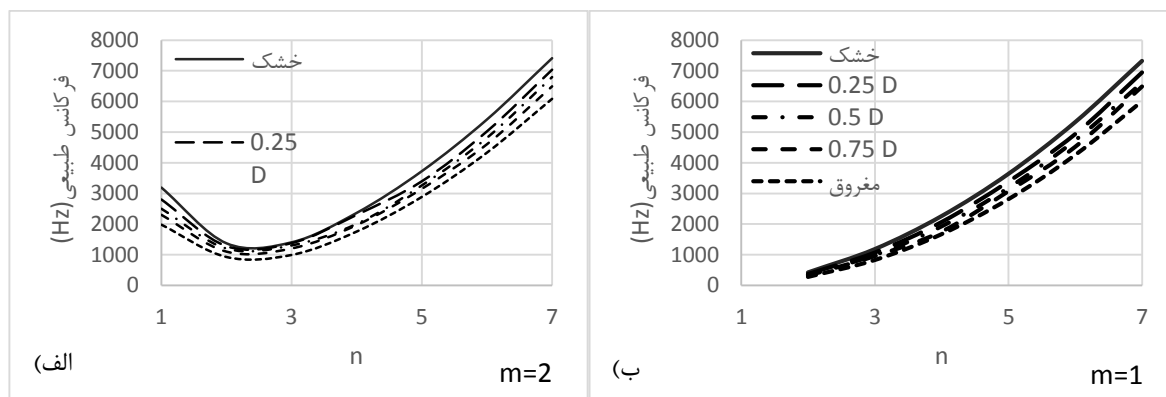
پوسته استوانه ای مورد بررسی با طول ۴ متر و ضخامت ۲ میلی متر و قطر بیرونی ۱۱۴ میلی متری انتخاب گردید. شرایط مرزی در همه آزمایش ها به صورت آزاد-آزاد در نظر گرفته شد. چهار حالت افقی دو سرباز، مغروق شده افقی دو سربسته و پوسته مغروق شده عمودی دو سرباز و پرشده با آب (یک طرف بسته) برای مغروق کردن پوسته نازک در نظر گرفته شد. نمودارهای تأثیر عمق غوطه وری روی فرکانس های طبیعی در چهار حالت شبیه سازی با نرم افزار المان محدود به دست آمد. مؤلفه های  $\mathbf{m}$  و  $\mathbf{n}$  به ترتیب تعداد نیم موج های محیطی و تعداد نیم موج های طولی پوسته ای استوانه ای است. تغییر فرکانس طبیعی در حالت مغروق شده افقی دوسر باز و در حالت افقی دو سربسته در شکل ۳ و شکل ۴ نشان داده شده است. با افزایش عمق غوطه وری پوسته در داخل آب، فرکانس های طبیعی کاهش می یابند. این کاهش فرکانسی به صورت یکنواخت نبوده و نمودارها نشان می دهند که کاهش فرکانس های طبیعی در نیم موج های محیطی ( $\mathbf{n}$ ) مختلف، یکسان نیست. این کاهش برای نیم موج های محیطی ابتدایی و انتهایی، زیاد و برای نیم موج های محیطی مربوط به فرکانس مینیمم، کم است.

شکل ۵ و شکل تغییر فرکانس طبیعی پوسته در حالت مغروق شده عمودی دوسر باز و در حالت پر (نیمه پر) شده با آب را نشان می دهد، همچنین با توجه به دو حالت اول (مغروق شده افقی دوسر باز و دو سر بسته)، مشاهده می شود که کاهش فرکانس طبیعی در ابتدای غوطه وری و انتهای آن (مغروق کامل)، به صورت ناگهانی بیشتر از حالت های نیمه غوطه وری است که احتمالاً به خاطر تغییر ناگهانی محیط کاری پوسته است. البته با توجه به دو شبیه سازی بعدی (مغروق عمودی دوسر باز و پر شده عمودی)، مشاهده می شود این کاهش ناگهانی برای نیم موج های محیطی ابتدایی و در آغاز غوطه وری اتفاق افتاده و هنگام مغروق کامل، کاهش ناگهانی نداریم و با افزایش نیم موج های محیطی، این حالت معکوس شده به طوری که در آغاز غوطه وری بدون کاهش ناگهانی و در پایان غوطه وری و مغروق کامل، شاهد کاهش ناگهانی فرکانس طبیعی هستیم. این پدیده نشان می دهد که نحوه تماس سازه با سیال در نحوه تغییرات فرکانس طبیعی آن مؤثر است.

در حالت مغروق، فرکانس های طبیعی کاهش می یابد و الگوی نمودارها با نمودارهای حالت خشک یکسان است با این تفاوت که تععر نمودار در حالت مغروق بیشتر از حالت خشک است. این بدین معنی است که تأثیر تماس با مایع روی فرکانس های مربوط به نیم موج های محیطی قبل و بعد از فرکانس مینیمم، بیشتر است.

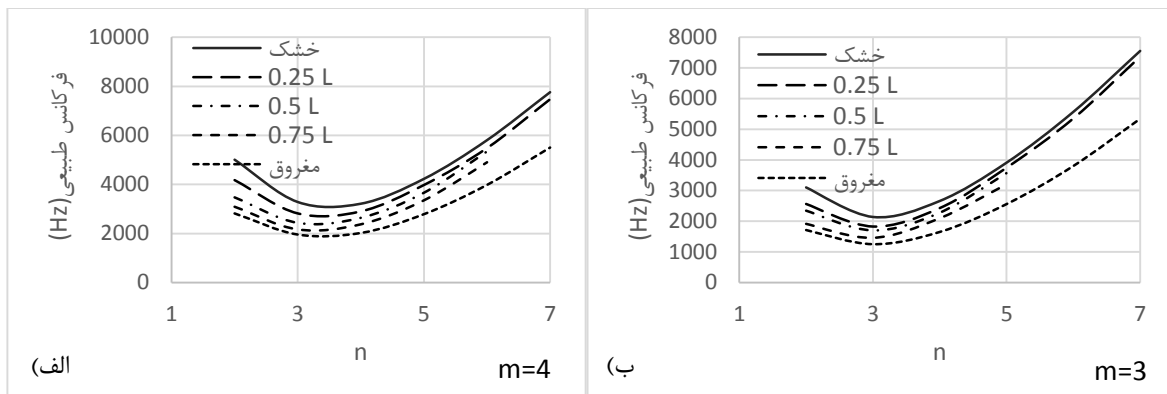


شکل ۳: تغییرات فرکانس طبیعی در پوسته مغروق شده افقی دوسر باز شبیه سازی شده در عمق های مختلف غوطه وری (الف)  $m=1$  (ب)  $m=2$

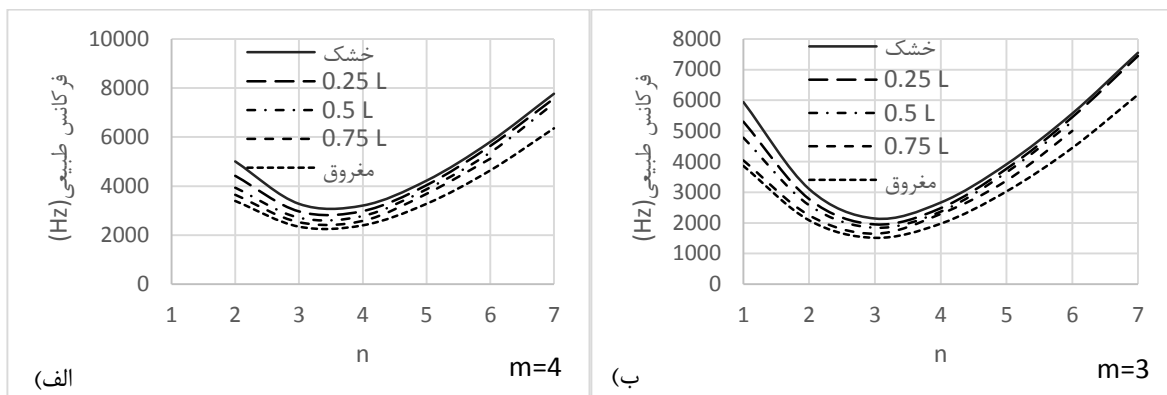


شکل ۴: تغییرات فرکانس طبیعی غوطه وری پوسته مغروق شده افقی دو سر بسته شبیه سازی شده در عمق های مختلف (الف)  $m=1$  (ب)  $m=2$





شکل ۵: تغییرات فرکانس طبیعی غوطه‌وری پوسته مغروق شده عمودی دوسر باز شبیه‌سازی شده در عمق‌های مختلف (الف)  $m=3$  (ب)  $m=4$



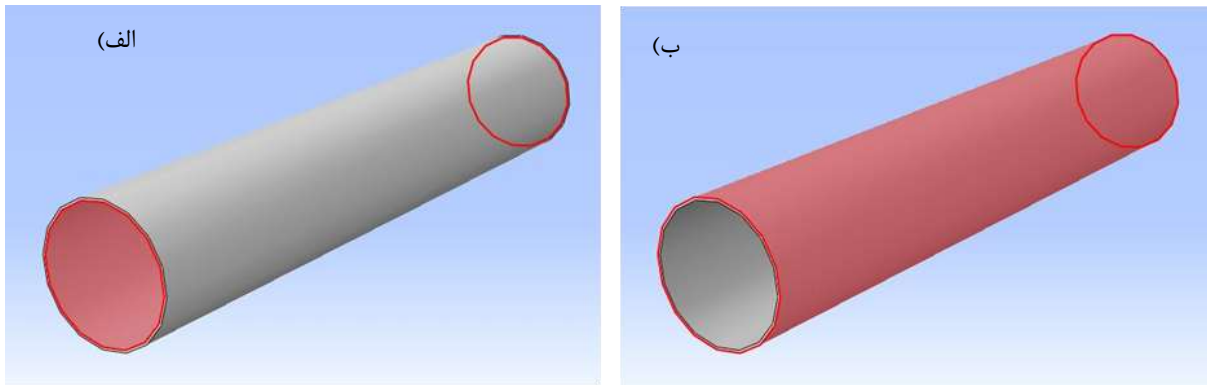
شکل ۶: تغییرات فرکانس طبیعی غوطه‌وری پوسته مغروق شده عمودی پر (نیمه پر) شده با آب شبیه‌سازی شده در عمق‌های مختلف (الف)  $m=3$  (ب)  $m=4$

#### ۶. بررسی تفاوت در تماس بیرونی و درونی پوسته با سطح خیس شده یکسان

شکل ۷ شمایی تماس سیال با سطح خارجی و داخلی پوسته را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۸ کاهش فرکانس در حالت داخلی و خارجی یکسان بوده و مقایسه آن‌ها مطابقت دو حالت را نشان می‌دهد. این نتیجه نشان می‌دهد که می‌توان فرکانس‌های طبیعی یک پوسته را به صورت تجربی، به جای حالت مغروق، در حالت پر شده عمودی به دست آورد که نقش مهمی در انجام آزمایش آنالیز مودال زیرآب دارد.

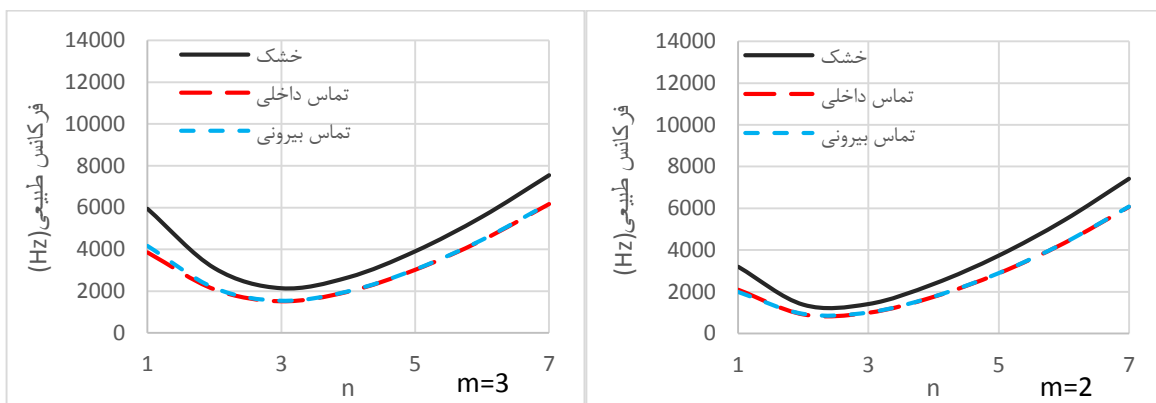
#### ۷. بررسی تفاوت تأثیر سطح خیس شده یکسان برای پوسته نیمه مغروق در حالت عمودی و افقی

میزان تغییر فرکانس طبیعی پوسته وابسته به مقدار سطح خیس شده آن است. شکل نشان می‌دهد که برای بررسی هندسه سطح خیس شده و تأثیر آن بر فرکانس طبیعی پوسته نصف طول آن در حالت عمودی و نصف قطر آن در حالت افقی مورد بررسی قرار گرفت. بدیهی است که سطح خیس شده هر دو حالت، برابر و به اندازه نصف مجموع سطح داخلی و خارجی پوسته است و فقط هندسه تماس متفاوت است.



شکل ۷: شمایی نحوه تماس پوسته با سیال داخلی (تماس داخلی با سیال پر شده با آب و ب) تماس خارجی با سیال پوسته دو سر بسته

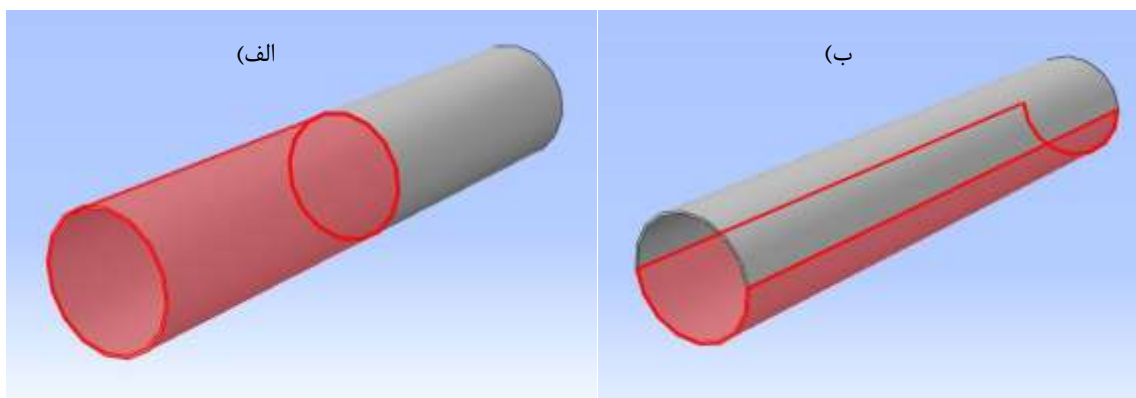
شکل بیان می کند که کاهش فرکانس طبیعی در حالت افقی بیشتر از حالت عمودی است و تأثیر هندسه سطح خیس شده را بیان می کند.



(الف)

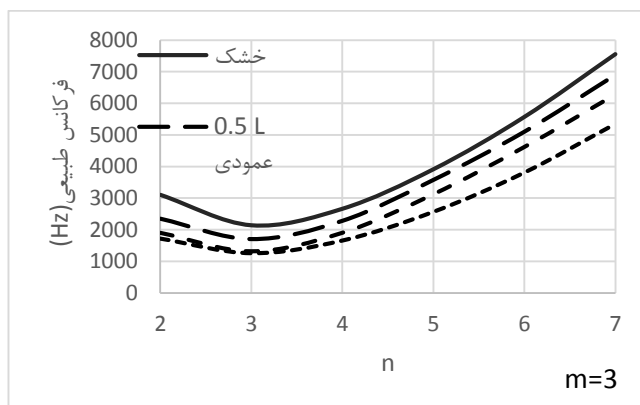
(ب)

شکل ۸: تغییرات فرکانس طبیعی تماس بیرونی و درونی پوسته با سطح خیس شده یکسان در حالت شبیه سازی حالت مغروق دو سر بسته و پر شده با آب (الف) m=2 (ب) m=3

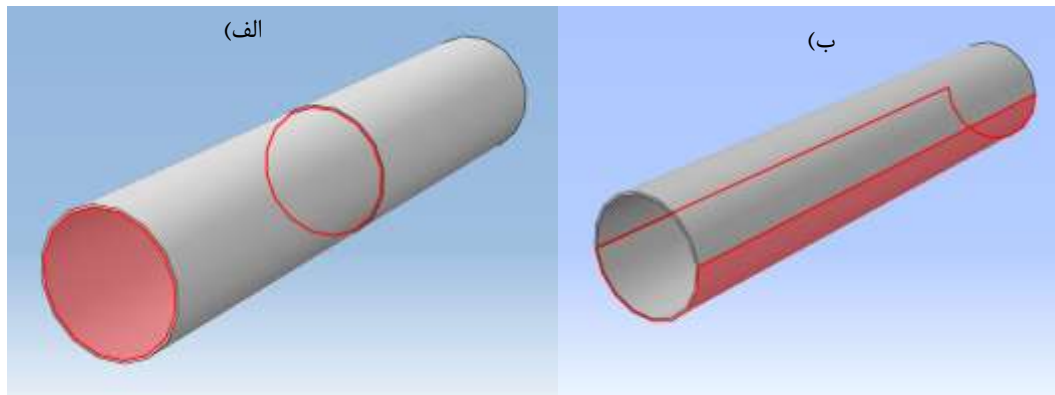


شکل ۹: شمایی الف) پوسته مغروق شده افقی دوسر باز نصف قطر، (ب) و مغروق شده عمودی دوسر باز نصف طول پوسته

شکل شمای پوسته مغروق شده افقی دو سربسته و پوسته عمودی نیمه پر با آب را نشان می دهد. شکل بیان می کند که با کاهش سطح مورد بررسی مطابقت دو نمودار تغییرات فرکانس طبیعی پوسته در حالت عمودی و افقی نسبت به شکل افزایش یافته است. سطح خیس شده در این حالت برابر با یک چهارم مجموع سطح داخلی و خارجی پوسته است. لازم به ذکر است که قبلاً از ضخامت پوسته صرف نظر شده است.



شکل ۱۰: تغییرات فرکانس طبیعی پوسته مغروق شده افقی دو سرباز (نصف قطر پوسته) و مغروق شده عمودی دو سرباز (نصف طول پوسته)

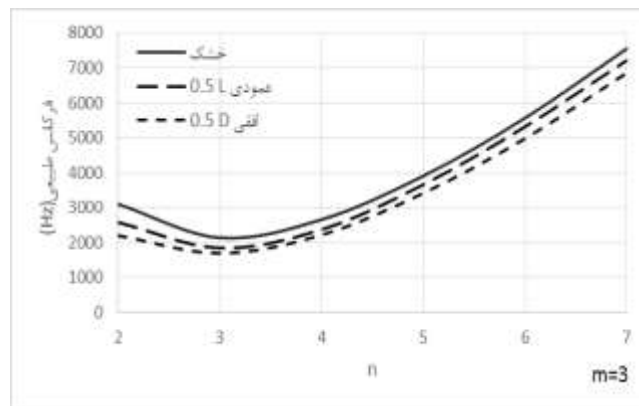


شکل ۱۱: شمای الف) پوسته مغروق شده افقی دو سربسته به اندازه نصف قطر، ب) نیمه پر شده عمودی به اندازه نصف طول پوسته استوانه ای

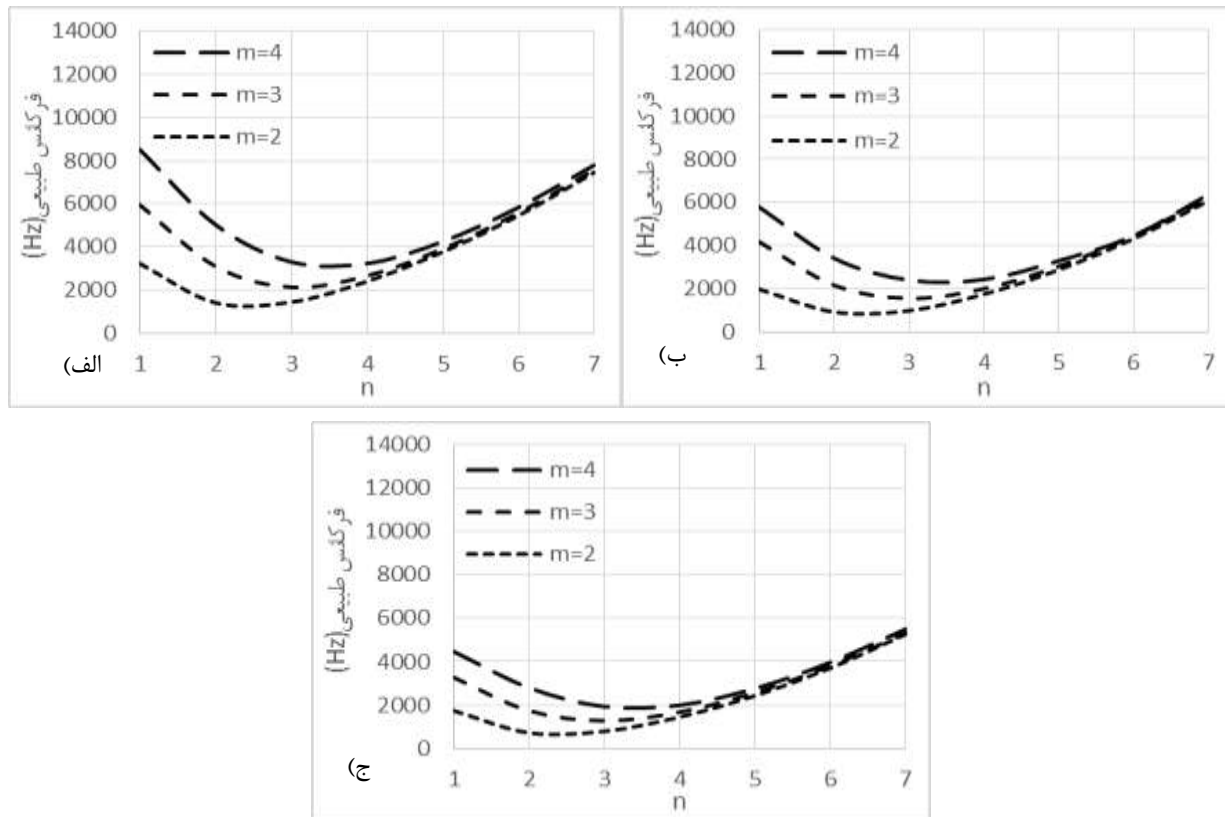
#### ۸ بررسی روند تغییرات فرکانس طبیعی در نیم موج های طولی مختلف

شکل به بررسی تغییرات فرکانس های طبیعی در نیم موج های طولی (m) مختلف برای پوسته در حالت های خشک، مغروق کامل دو سرباز و مغروق کامل دو سربسته پرداخته شده است. در نیم موج های محیطی (n) پایین (کمتر از فرکانس مینیمم) فرکانس های طبیعی در m های مختلف، اختلاف قابل توجهی دارند. با افزایش شماره n، این اختلاف کاهش می یابد و به یکدیگر همگرا می شوند. در n های بالا، فرکانس های طبیعی در حالت های مختلف، اختلاف کمی دارند. نکته قابل توجه این است که این همگرایی در همه ی

نمودارها بعد از  $n$  با فرکانس مینیمم اتفاق می افتد. مؤلفه  $n$  مربوط به فرکانس مینیمم با افزایش نسبت قطر به طول پوسته، کاهش می یابد و به  $n$  های کمتر متمایل می شود که نقاط همگرایی نیز از این الگو پیروی می کند. در حالت مغزوق، الگوی مربوط به حالت خشک ثابت مانده و فقط مقدار فرکانس ها کاهش یافته است.



شکل ۱۲: تغییرات فرکانس طبیعی پوسته مغزوق شده افقی دوسر باز (نصف قطر پوسته) و مغزوق شده عمودی نیمه پر (نصف طول پوسته)



شکل ۱۳: روند تغییرات فرکانس طبیعی برحسب تعداد نیم موج محیطی ( $n$ ) در تعداد نیم موج های طولی ( $m$ ) مختلف

(الف) پوسته خشک افقی (ب) پوسته مغزوق شده دوسر باز افقی (ج) حالت مغزوق شده افقی دو سر بسته

## نتیجه گیری

ارتعاشات پوسته استوانه‌ای فلزی در تماس با آب به روش شبیه‌سازی عددی با شرط مرزی آزاد-آزاد مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت. اصلی‌ترین نتایج این تحقیق عبارت‌اند از:

کاهش فرکانس‌های طبیعی پوسته استوانه‌ای یکنواخت نیست. برای نیم موج‌های محیطی مربوط به فرکانس مینیمم، کم و برای قبل و بعد این نیم موج، بیشتر می‌شود.

برای حالت غوطه‌وری افقی، در ابتدای غوطه‌وری و پایان آن (مغروق کامل) کاهش فرکانسی برای همه‌ی نیم موج‌های محیطی ناگهانی است.

برای حالت غوطه‌وری عمودی، کاهش ناگهانی فرکانس طبیعی در ابتدای غوطه‌وری (تبدیل حالت خشک به نیمه مغروق)، برای نیم موج‌های پایین اتفاق می‌افتد. اما در انتهای غوطه‌وری (تبدیل حالت نیمه مغروق به مغروق کامل) این کاهش ناگهانی برای نیم موج‌های بالا مشاهده می‌شود.

کاهش فرکانس‌های طبیعی در دو حالت تماس سطح داخلی پوسته‌ی استوانه‌ای و تماس سطح خارجی آن با آب، برابر است. مقدار کاهش فرکانس‌های طبیعی به هندسه سطح تماسی پوسته‌ی استوانه‌ای و مایع بستگی دارد. به طوری که در مساحت تماسی برابر، کاهش فرکانسی در حالت افقی بیشتر از حالت عمودی است.

برای حالت‌هایی عمودی که غوطه‌وری کامل نیست، تعداد نیم موج‌های طولی در قسمت غوطه‌ور بیشتر و در نتیجه تعداد گره‌ها بیشتر از قسمت خشک است.

## منابع

- [1]. Soedel W., (2004), "Vibrations of Shells and Plates Third Edition, Revised and Expanded," MECHANICAL ENGINEERING-NEW YORK AND BASEL-MARCEL DEKKER THEN CRC PRESS/TAYLOR AND FRANCIS, (177).
- [2]. Ugural A. C. , Ugural A. C., (1999), "Stresses in plates and shells. McGraw-Hill Boston,".
- [3]. Rao S. S., (2007), "Vibration of continuous systems," John Wiley & Sons.
- [4]. Palacios Gomez O. F., (1970) "Vibrations of preloaded cylindrical shells," University of Leicester.
- [5]. Blevins R. D., (2015) "Formulas for dynamics, acoustics and vibration," John Wiley & Sons.

- [6]. Frymoyer E. M., (1967) "Vibration and Wave Propagation in Cylindrical Shells," PENNSYLVANIA STATE UNIV UNIVERSITY PARK ORDNANCE RESEARCH LAB.
- [7]. Goncalves P., Batista R., (1987) "Frequency response of cylindrical shells partially submerged or filled with liquid," *Journal of Sound and Vibration*, 1(113), 59-70.
- [8]. Maheri M., Severn R., (1992) "Experimental added-mass in modal vibration of cylindrical structures," *Engineering Structures*, 3(14), 163-175.
- [9]. Missaoui J., Cheng L., Richard M., (1996) "Free and forced vibration of a cylindrical shell with a floor partition," *Journal of Sound and Vibration*, 1(190), 21-40.
- [10]. Lakis A. , Neagu S., (1997), "Free surface effects on the dynamics of cylindrical shells partially filled with liquid," *Journal of Sound and Vibration*, 2(207) 175-205.
- [11]. Jeong K.-H. Kim K.-J., (1998), "Free vibration of a circular cylindrical shell filled with bounded compressible fluid," *Journal of Sound and Vibration*, 2(217), 197-221.
- [12]. Ergin A. and Temarel P., (2002) "Free vibration of a partially liquid-filled and submerged, horizontal cylindrical shell," *Journal of Sound and vibration*, 5(254), 951-965.
- [13]. Tatsuzo K. , Mutsumi T., (1990), "Breathing vibrations of a liquid-filled circular cylindrical shell," *International journal of solids and structures*, 9-10(26) 1005-1015.
- [14]. Askari E. , Jeong K.-H., (2010), "Hydroelastic vibration of a cantilever cylindrical shell partially submerged in a liquid," *Ocean Engineering*, 11-12(37), 1027-1035.
- [15]. Paak M., Paidoussis M., Misra A. , (2014), "Nonlinear vibrations of cantilevered circular cylindrical shells in contact with quiescent fluid," *Journal of Fluids and Structures*, 49, 283-302.
- [16]. Naumova N., Ivanov D., Voloshinova T., and Ershov B., (2015) "Mathematical modelling of cylindrical shell vibrations under internal pressure of fluid flow," in *Mechanics-Seventh Polyakhov's Reading, 2015 IEEE International Conference*, 1-3.
- [17]. Bochkarev S., Lekomtsev S., Matveenko V., (2015) "Natural vibrations of loaded noncircular cylindrical shells containing a quiescent fluid," *Thin-Walled Structures*, 12-22 (90).

- [18]. Rahmanian M., Firouz-Abadi R., Cigeroglu E., (2017) "Dynamics and stability of conical/cylindrical shells conveying subsonic compressible fluid flows with general boundary conditions," *International Journal of Mechanical Sciences*, (120), 42-61.
- [19]. Zhang G., Li T., Zhu X., Yang J., Miao Y., (2017) "Free and forced vibration characteristics of submerged finite elliptic cylindrical shell," *Ocean Engineering*, (129), 92-106.
- [20]. Wang P., Li T., Zhu X., (2017) "Free flexural vibration of a cylindrical shell horizontally immersed in shallow water using the wave propagation approach," *Ocean Engineering*, (142), 280-291.
- [21]. Guo W., Li T., Zhu X., Miao Y., Zhang G., (2017) "Vibration and acoustic radiation of a finite cylindrical shell submerged at finite depth from the free surface," *Journal of Sound and Vibration*, (393), 338-352.
- [22]. Guo W., Li T., Zhu X., Miao Y., (2018) "Sound-structure interaction analysis of an infinite-long cylindrical shell submerged in a quarter water domain and subject to a line-distributed harmonic excitation," *Journal of Sound and Vibration*, (422), 48-61.
- [23]. Shariati S. K. , Mogadas S. M., (2011) "Vibration analysis of submerged submarine pressure hull," *Journal of Vibration and Acoustics*, 1(133), 11-13.
- [24]. Zienkiewicz O., Taylor R., (2000) "The finite element method, Butterworth Heinemann," Oxford, Auckland, Boston, Johannesburg, Melbourne, New Delhi, 5, 374-384.
- [25]. Paidoussis M. P., (1998) "Fluid-structure interactions: slender structures and axial flow," Academic press.

## بررسی اثر سرعت جوشکاری محیطی بر تنش پسماند در جوش ۳ پاسه لوله های انتقال گاز

محمود سعادت<sup>۱\*</sup>، مهدی جلالی عزیزپور<sup>۲</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مکانیک واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی اهواز، ایران.

۲. استادیار، دانشکده مهندسی مکانیک واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی اهواز، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: md4saadat@hotmail.com

### چکیده:

بدون شک، برای خطوط لوله نفت و گاز ایجاد تنش پسماند پس از جوشکاری واقعیتی اجتناب ناپذیر است. آثار این تنش ها می تواند باعث ایجاد تلفات انسانی یا تخریب محیط زیست گردد و یا هزینه های بالای تعمیر یا جایگزینی را تحمیل نمایند. بنابراین، همیشه سعی در تعیین دقیق تنش پسماند و ارائه راه حل مناسب برای کنترل آن بوده است. رویکردهای فعلی برای انجام این کار بسیار وقت گیر و یا پرهزینه است. در این تحقیق، لوله ای با جوش محیطی در در نرم افزار المان محدود آباکوس جهت پیش بینی تنش پسماند ناشی از جوش سه پاسه محیطی انجام گردید همچنین با بررسی اثر سرعت در جوشکاری مشخص شد افزایش سرعت جوشکاری باعث کاهش تنش پسماند می گردد.

کلیدواژگان: تنش پسماند، جوشکاری، خط لوله، المان محدود.



## Investigation effect of weld speed in residual stress in 3 pass of gas pipeline

Mahmood Saadat<sup>1\*</sup>, Mahdi Jalali Azizpour<sup>2</sup>

1. Master Student, Department of Mechanical Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran. Golestan Hwy, Farhangshahr Sq, Ahvaz, 61349-37333, Iran.
2. Professor Assistant, Department of Mechanical Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran. Golestan Hwy, Farhangshahr Sq, Ahvaz, 61349-37333, Iran.

Corresponding author Email address: md4saadat@hotmail.com

### **ABSTRACT**

*Undoubtedly, Residual stress in oil and gas pipelines could cause human or environmental hazards and impose high costs of repairs. Current approaches for determining the amount of residual stress and reducing them is very time-consuming and costly. In this research, finite element in ABAQUSE software was used to predict the state of residual stress and also effect of weld speed on residual stress in 3 pass welded pipe joint. According to results, increase weld speed decrease residual stresses.*

**Keywords:** *Residual stress, weld, pipeline, finite element.*

## ۱- مقدمه

امروزه از فرآیندهای جوشکاری به طور گسترده ای در ساخت پل ها، ساختمان ها، کشتی ها، سکوهای حفاری نفت، خطوط لوله سفینه های فضایی راکتورهای هسته ای و مخزنهای فشار بالا استفاده می شود بسیاری از ساختارهای پیشرفته کنونی مانند راکتورهای فضایی، زیر دریایی ها و مخازن راکتور های هسته ای را نمیتوان بدون کار برد تکنولوژی جوشکاری تولید کرد [۱].

یکی از مباحث مهم در زمینه جوشکاری در سازه های مهندسی بحث کاهش تنشهای پسماند در حضور جوش و بهبود کیفی جوش است. تنشهای پسماند باعث کاهش حد تحمل بار عمر اتصالات جوشی و تغییر فرمهای در سازه های جوشکاری شده می گردند تنش پسماند تنشی است که در جسم باقیمانده و در تعادل با محیط اطراف خود می باشد. بنابراین دانستن مقدار آن در طراحی بسیار مهم است. تنشهای پسماند تنشهای خود متعادلی هستند که در قطعه در اثر فرآیندهای تولید نظیر نورد، جوشکاری، ریخته گری و غیره محبوس میگرددند و می تواند تاثیر مثبت یا منفی بر روی عمر قطعات داشته باشند [۲]. اندازه گیری تنشهای پسماند با روشهای تجربی اغلب هزینه بر و وقت گیر است. روش المان محدود ابزاری کارآمد جهت بررسی رفتار حرارتی - مکانیکی سازه های جوشی است که در چند دهه اخیر به منظور پیش بینی اعوجاج و تنشهای پسماند جوشی توسعه یافته است [۳]. مطالعه بر روی تنشهای حرارتی گذرای فرآیند جوشکاری از سال ۱۹۳۰ آغاز گردید و اولین نتایج آن در سال ۱۹۹۶ ارائه شد. در این سال برای اولین بار از کامپیوتر برای تحلیل تنش های حرارتی استفاده شد [۴].

همپال و همکاران به بررسی جوش محیطی مابین دو صفحه و دو لوله در شرایطی که همه پارامترهای جوشکاری کاملاً مشابه یکدیگر باشند پرداخته و مشاهده شد تنش پسماند جوش استوانه ای بیشتر از جوش صفحه ای می باشد لذا هندسه لوله تأثیر زیادی در افزایش تنش پسماند دارد [۵].

## ۲- مشخصات مواد مصرفی جهت شبیه سازی

آماده سازی و انجام فرآیند جوشکاری از دو نیپل از یک لوله فولادی به طول مشخص ۳۰ سانتی متر برای هر نیپل با سایز اسمی ۸ اینچ از گرید API 5L GRB و الکتروود سلولوزی E6010 جهت جوشکاری با خواص شیمیایی و مکانیکی مطابق جدول ۱ تهیه گردید.

جدول ۱: خواص مکانیکی و شیمیایی لوله فولادی [۶] و الکتروود سلولوزی [۷]

درصد غلظت خواص شیمیایی				خواص مکانیکی		شرح
Si	S	Mn	C	Yield Strength (Mpa)	Ultimate Tensile Strength (Mpa)	
0.02	0.2	0.45	0.08	414-758	241-488	لوله API GRB
0.45	0.03	1.2	0.22	495	410	الکتروود E6010

طرح شیار جهت جوشکاری مطابق استاندارد خط لوله آمریکا [۸] و دستورالعمل شرکت ملی گاز ایران از نوع لب به لب V شکل، تحت زاویه ۳۰ درجه و در مجموع ۶۰ درجه استفاده شده است شایان ذکر است جوشکاری در سه پاس انجام شده و شرایط حاکم بر جوشکاری مطابق جدول ۲ اعمال شده است.

جدول ۲: پارامترهای جوشکاری در هر پاس

پاس سوم	پاس دوم	پاس اول	مشخصات
25 Volt	23.9 Volt	22 Volt	ولتاژ
118 Amper	97 Amper	82 Amper	شدت جریان
3.25 mm	3.25 mm	2.5 mm	قطر الکترود

### ۳- توزیع شار حرارتی متحرک از طریق زیر برنامه ها در آباکوس

با توجه به عدم امکان اعمال توزیع شار حرارتی با توزیع ناهمگون همچنین متحرک در طول مسیر جوشکاری از دو زیر برنامه در نرم افزار آباکوس استفاده شده و به صورت برنامه های جانبی به زبان فرترن نوشته می شود و به هنگام اعمال شار حرارتی (در آنالیز المان محدود حرارتی) بر روی مدل المان محدود در مسیر اجرای زیر برنامه قرار می گیرند. در حالت کلی با اعمال ماتریس انتقال مناسب طبق رابطه زیر می توان منبع حرارتی را در هر مسیر فضایی حرکت داد.

$$\{\dot{K}\} = [E]\{K\} + [T]\{K\} \quad (1)$$

در رابطه ی بالا  $\dot{K}$  موقعیت نقاط روی مختصات محلی،  $E$  ماتریس دوران،  $K$  موقعیت نقاط روی مختصات جهانی و  $T$  ماتریس انتقال می باشد. با توجه به این که میزان تغییر شکل های ایجاد شده در فرآیند جوشکاری جزئی می باشد. لذا می توان از آنالیز المان محدود کوپل یک طرفه برای آنالیز المان محدود جوشکاری استفاده کرد؛ چرا که حرارت اعمال شده توسط قوس الکتریکی جوشکاری، باعث ایجاد تنش و تغییر شکل در قطعه ی جوشکاری خواهد شد. این در حالی است که تغییر شکل های ایجاد شده تولید حرارت نمی کنند (میزان حرارت ایجاد شده قابل صرف نظر کردن است). روش کوپله ی حرارتی و مکانیکی در آنالیز فرآیند جوشکاری چگونگی توزیع حرارت، تنش ها و تغییر شکل های ایجاد شده در نتیجه ی جوشکاری را به صورت همزمان تحلیل می کند. برای این کار بایستی خواص متغیر با دمای حرارتی و مکانیکی برای مواد فلز پایه و فلز پرکننده مشخص شود، علاوه بر آن بایستی شرایط مرزی مکانیکی و دمایی همزمان بر روی مدل المان محدود اعمال شوند و همچنین نوع المان به کار رفته در این آنالیز بایستی دارای درجات آزادی دما و تنش باشد.

#### ۴- مدل مکانیکی

از آنجاکه در طول فرآیند جوشکاری استحاله فازی حالت جامد در فلز زمینه و فلز جوش مقداری ناچیز است در نظر گرفته نمی شود، از این رو نرخ کرنش کل به صورت معادله زیر بیان می شود:

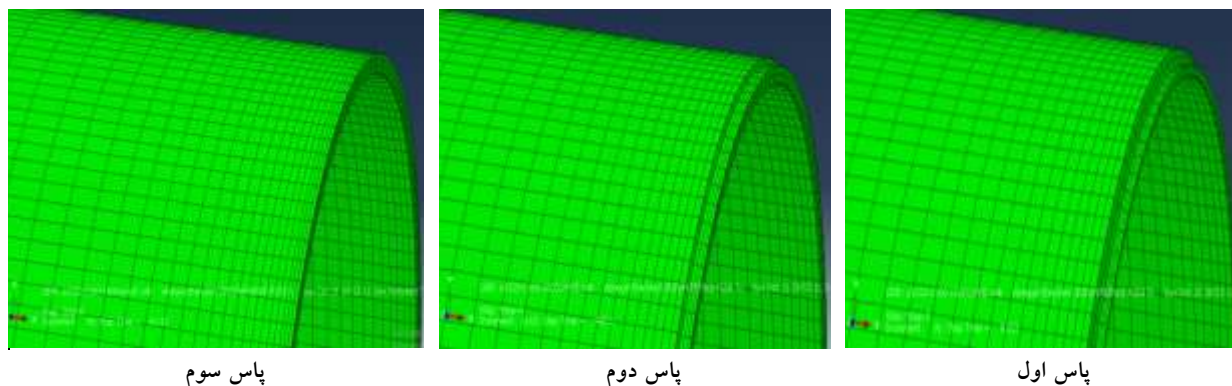
$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}^e + \dot{\epsilon}^p + \dot{\epsilon}^{th} \quad (2)$$

کرنش الاستیک با استفاده از قانون هوک با در نظر گرفتن ضریب پواسون و مدول الاستیک وابسته به دما مدل شده است. از آنجا که در فرآیند جوشکاری، ماده تحت کرنش های بالایی قرار نمی گیرد و تنها به دلیل گرم و سرد شدن، تحت تنش های تناوبی فشاری - کششی قرار میگیرد، از این رو باید اثر باوشینگر به عنوان یک اثر مهم در نظر گرفته شود. در نتیجه حالت کارسختی جنشی اهمیت بیشتری می یابد. در نهایت کرنش گرمایی با استفاده از ضریب انبساط گرمایی وابسته به دما محاسبه می شود [۹]

#### ۵- شبیه سازی فرآیند

اگرچه یک مدل دو بعدی تقارن محوری نیاز های رایانه ای برای شبیه سازی فرآیند را کاهش میدهد اما با محدود کردن تحلیل به یک بخش از هندسه کامل مدل، مشکلاتی در نتایج حاصل ایجاد می شود. تغییرات ناپایدار و بی ثبات تنشهای پسماند در محیط لوله به دلیل هم پوشانی نواحی مجاور هم ناشی از حرکت قوس و اثرات نقاط شروع و پایانی فرآیند جوشکاری، فرضیاتی را که در مدل دو بعدی در نظر گرفته می شود به مقدار قابل توجهی تحت تاثیر قرار می دهد. بنابراین یک مدل دو بعدی قادر به پیش بینی دقیق توزیع تنش های پسماند در جوشکاری سر به سر لوله های نیست. از آنجا که ماهیت تنش های پسماند ناشی از جوشکاری تنها از نوع گرمایی بوده، مستلزم در نظر گرفتن میدانهای گرمایی و سازه ای است. این روش آنالیز المان محدود فرآیند جوشکاری که در اکثر مواقع مورد استفاده قرار می گیرد، بدین صورت انجام می شود که ابتدا با تعریف خواص متغیر با دمای حرارتی مواد (هدایت حرارتی، ظرفیت گرمایی ویژه و غیره) و شرایط مرزی دمایی برای مدل المان محدود و استفاده از المانی که دارای درجات آزادی دما باشد، تاریخچهی دمایی کلیه گره ها محاسبه می شود. سپس با اعمال شرایط مرزی مکانیکی و خواص متغیر با دمای مکانیکی برای مواد و استفاده از المانی که دارای درجات آزادی تنش می باشد، همچنین با اعمال نتایج حاصل برای دمای گره ها از آنالیز حرارتی به عنوان شرایط اولیه آنالیز مکانیکی انجام می شود؛ بدین ترتیب میزان و نحوه توزیع تنش های پسماند و تغییر شکل های ناشی از جوشکاری محاسبه می شود. به منظور شبیه سازی جوشکاری محسی دو استوانه جدار نازک، یک مدل سه بدی در نرم افزار آبا کوس توسعه داده شده است پدیده حرارتی-مکانیکی در حین جوشکاری با استفاده از تحلیل کوپل غیرمستقیم استفاده می شود و تحلیل حرارتی بمنظور بدست آوردن تاریخچه دمای جسم انجام گرفته و سپس نتایج حاصل از آن به عنوان بار حرارتی اولیه به تحلیل مکانیکی اعمال می گردد.

جوش مدل شده با توجه به ضخامت آن در سه پاس شبیه سازی گردید که الزام است از روش تولد و مرگ المان ها انجام گردد شکل زیر نحوه قرار گیری ۳ پاس نشان داده شده است. همچنین به دلیل تقارن هندسه همچنین کاهش حجم محاسبات تنها نصف قطعه مدل شده است.



شکل ۱. نحوه قرار گیری سه پاس در نرم افزار

#### ۶- تحلیل حرارتی گذرا

مسئله انتقال حرارت در جوشکاری، یک مساله وابسته به زمان (گذرا) است از این رو معادلات انتقال حرارت در حالت وابسته به زمان برای تحلیل فرآیند مورد استفاده قرار میگیرد برای تحلیل حرارتی قطعه در زمان جوشکاری می توان قطعه را به صورت یک حجم محدود S در نظر گرفت. طبق اصلا بقای انرژی، معادله انتقال حرارت برای حجم مرزی مذکور را میتوان به صورت زیر نوشت:

$$-\left(\frac{\partial R_x}{\partial x} + \frac{\partial R_y}{\partial y} + \frac{\partial R_z}{\partial z}\right) + Q(x, y, z, t) = \rho c \frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial t} \quad (۳)$$

سپس مدل با معرفی و اعمال قوانین شار حرارتی فوریه کامل می شود.

$$R_x = -k_x \frac{\partial T}{\partial x} \quad (۴)$$

$$R_y = -k_y \frac{\partial T}{\partial y} \quad (۵)$$

$$R_z = -k_z \frac{\partial T}{\partial z} \quad (۶)$$

پارامترهای  $k_x$  و  $k_y$  و  $k_z$  و  $\rho$  و  $C$  همگی خود تابعی از دما هستند. با اعمال معادلات ۳ و ۴ و ۵ در (۲) داریم:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( k_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q = \rho C \frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial t} \quad (۷)$$

این رابطه، رابطه انتقال حرارت در یک جسم جامد است و معادله ای غیرخطی است و برای حل نیاز به شرایط مرزی و اولیه دارد. شرایطی که میتوان برای معادله (۷) در نظر گرفت عبارتند از دمای اولیه قطعه قبل از شروع جوشکاری، که برابر با دمای محیط می باشد. عبارت دیگر:

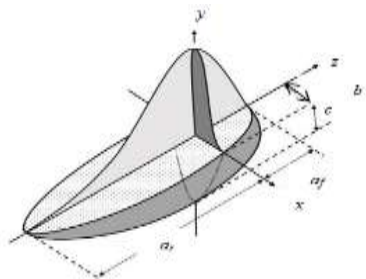
$$T = T_{\infty} \text{ for } t = 0 \quad (۸)$$

یکی از مهمترین مسائلی که تحقیقات گسترده ای روی آن انجام گرفته، یافتن معادله ای برای شار حرارتی اعمال شده توسط قوس الکتریکی جوشکاری روی سطح قطعه می باشد. معادله ای که در این مقاله برای شار حرارتی در نظر گرفته شده، معادله گلداک می باشد که در شکل شماتیکی از مدل گلداک و پارامترهای ابعادی آن را نمایش می دهد معادله توزیع منبع حرارتی گلداک در نیمه جلویی و پشتی به ترتیب در معادله های (۹) و (۱۰) آمده است، در شکل ۱ تاریخچه دمایی در زاویه ۹۰ درجه در سه پاس برحسب زمان نشان داده می شود.

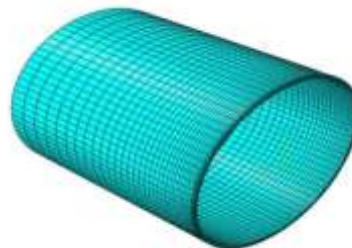
$$q_f = \frac{6\sqrt{3}\eta Q f_f}{\pi \sqrt{\pi a_f b c}} \exp \left\{ -3 \left( \frac{x^2}{a_f^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} \right) \right\} \quad (۹)$$

$$q_r = \frac{6\sqrt{3}\eta Q f_r}{\pi \sqrt{\pi a_r b c}} \exp \left\{ -3 \left( \frac{x^2}{a_r^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} \right) \right\} \quad (۱۰)$$

در روابط (۹) و (۱۰)،  $q_f$ ،  $q_r$  مقدار شار حرارتی است که حین فرایند جوشکاری بر واحد سطح قطعه توزیع می شود.  $q_f$ ،  $q_r$ ،  $c$ ،  $a_f$ ،  $a_r$ ،  $b$  ثابت های ابعادی مدل گلداک بوده و به ترتیب برابر عمق منبع حرارتی، نصف عرض منبع حرارتی طول نیم بیضی جلویی و عقبی می باشد که طبق مرجع [۱۰] این اعداد بدین صورت می باشند:



شکل ۳. مدل منبع حرارتی دونیم بیضوی گلداک



شکل ۲. مدل سازی در نرم افزار آباکوس

جدول ۳-۵ پارامترهای جدول دو بیضوی گون گلداک

مقدار	پارامتر	مقدار	پارامتر
۶	$b$ عرض منبع حرارتی (mm)	۵	$a_f$ طول نیم بیضوی جلویی (mm)
۵	$c$ عمق منبع حرارتی (mm)	۱۵	$a_r$ طول نیم بیضوی عقبی (mm)

با توجه به اینکه میتوان فرض کرد که تمام انرژی الکتریکی ناشی از قوسی به انرژی حرارتی تبدیل شود، تمام این انرژی برای گرم کردن الکتروود و فلز پایه استفاده نمیشود و بخشی بازار به محیط اطراف و صرف گرم کردن گاز محافظ می شود.

$$Q = \eta VI \quad (11)$$

که در آن  $Q$  مقدار گرمای ورودی  $\eta$  بازده  $I$  جریان جوشکاری  $V$  ولتاژ هستند. بنابراین رابطه انرژی موثر ناشی از قوسی الکتریکی جوشکاری بدین صورت رابطه (۱۱) بیان می شود و مقدار  $\eta$  آن بسته به نوع جوشکاری به صورت تجربی بدست می آید که این مقدار برای فرآیند SMAW برابر با ۰/۸ می باشد [۶].  $f_f$  و  $f_r$  به ترتیب برابر ضریب توزیع حرارت در نیمه جلویی و پشتی است که بین آنها رابطه (۱۲) برقرار است: [۱۴]

$$f_f + f_r = 2 \quad (12)$$

ترکیبی از ضریب همرفت و تشعشع در نظر گرفته شده و از طریق معادله محاسبه می گردد: [۳]

$$h_{total} = [h + \varepsilon\sigma(T + T_{amb})(T^2 + T_{amb}^2)] \quad (13)$$

در مدل حرارتی، هنگام تغییر فاز جامد به مایع به منظور اعمال گرمای نهان ذوب از مفهوم انتالپی استفاده شده است. بدین معنی که انتالپی متغیر با دما نیز به عنوان خواص مواد به نرم افزار معرفی شده است. جهت محاسبه انتالپی از فرمول زیر استفاده شده است معادلات زیر هریک را با شکل متفاوتی توصیف می کنند که در مراجع مختلف آمده است. [۱۱]

$$\left\{ \begin{array}{lll} \alpha_h = 0.0668T & (\text{w/m}^2) & 0 < T < 500\text{C}^\circ \\ \alpha_h = 0.231T - 82.1 & (\text{w/m}^2) & 500 < T \text{ C}^\circ \end{array} \right. \quad (14)$$

معادله انتقال حرارت جوشکاری را می توان با شرایط مرزی مذکور و استفاده از روشهای حل عددی حل کرد. کافی است برای تحلیل حرارتی و رسیدن به توزیع دما، شرایط مرزی ذکر شده تعریف شوند و اطلاعاتی از قبیل خصوصیات فیزیکی ماده که وابسته به ما هستند نیز مشخص شوند بر ایت اساس، پس از انجام محاسبات و حل معادلات مزبور توسط نرم افزار، توزیع دمای حاصل از شبیه سازی مدل جوشکاری شده را می توان مشاهده نمود. با توجه به معادلات و شرایط مرزی، اطلاعاتی که به عنوان ورودی مورد نیاز است عبارتند از: دمای اولیه که برابر دمای محیط است، مقدار ضریب حرارت جابجایی و تابشی معادله (۹)، خصوصیات فیزیکی وابسته به دما از قبیل هدایت حرارتی، ظرفیت گرمای ویژه و چگالی در معادله (۳) که مقادیر آن در جدول ۳ آورده شده است یکی از مهمترین نکات در شبیه سازی تحلیل حرارتی، تعریف شار حرارتی، معرفی گامها و زمان اعمال شار به قطعه می باشد که از این طریق بتوان حرکت منبع گرمای جوشکاری را مدل کرد. این امر را می توان با المان بندی مناسب در مدل و نوشتن حلقه تکرار برای اعمال شار با استفاده از معادله (۵) در تک تک المانهای موجود روی خط جوش شبیه سازی نمود.

جدول ۳: خصوصیات ماده در دماهای مختلف

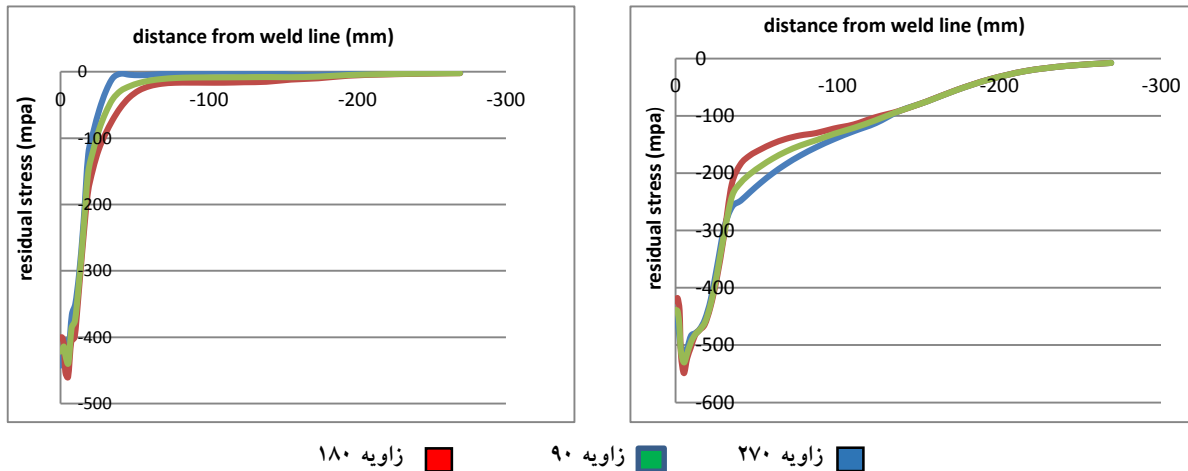
Temperature (°C)	Density (kg/m <sup>3</sup> )	Specific heat (J/kgK)	Conductivity (W/m K)	Thermal expansion (x10 <sup>-5</sup> K <sup>-1</sup> )	Yield stress (MPa)	Temperature (°C) Density (kg/	Young's modulus (GPa)	Poisson's ratio
۱۰۰	۷۸۵۰	۴۶۲/۸	۴۶۰,۱۲	۰/۰۰۰۰۱۱۵	۲۷۳	۷۸۵۰	۲۰۶	۰/۲۹۷
۲۰۰	۷۸۰۰	۵۲۷/۱۵	۴۵۶,۹۹	۰/۰۰۰۰۱۲۵	۲۴۰/۷۵	۷۸۰۰	۲۰۲/۸	۰/۲۹۹
۳۰۰	۷۷۹۵	۵۶۹/۹۶	۴۴۹,۶۱	۰/۰۰۰۰۱۳۲	۲۰۷	۷۷۹۵	۱۹۱/۵	۰/۳۰۸
۴۰۰	۷۷۹۰	۶۰۲	۴۲۴,۷۲	۰/۰۰۰۰۱۴	۱۶۵/۲۲	۷۷۹۰	۱۷۸/۵	۰/۳۲
۵۰۰	۷۷۸۵	۶۴۰/۲۷	۳۹۷,۱۴	۰/۰۰۰۰۱۵	۱۲۵/۲۱	۷۷۸۵	۱۴۲/۱	۰/۳۲۸
۶۰۰	۷۷۸۰	۶۸۹/۵۶	۳۷۰,۲۵	۰/۰۰۰۰۱۶	۸۰/۳۵	۷۷۸۰	۱۰۰/۸	۰/۳۳۱
۷۰۰	۷۷۶۵	۷۵۸/۹۴	۳۳۲,۲۲	۰/۰۰۰۰۱۶۵	۴۲/۵	۷۷۶۵	۷۶/۵	۰/۳۳۴
۸۰۰	۷۷۵۰	۸۲۹	۳۷۹,۹۹	۰/۰۰۰۰۱۷	۲۲/۳	۷۷۵۰	۵۴	۰/۳۳۷
۹۰۰	۷۷۲۵	۵۱۶/۷۲	۳۹۳,۷۲	۰/۰۰۰۰۱۷	۱۳/۲۱	۷۷۲۵	۳۱/۲	۰/۳۵
۱۰۰۰	۷۷۰۰	۸۲۵/۶۴	۳۵۰	۰/۰۰۰۰۱۷	۱۲/۸۶	۷۷۰۰	۸	۰/۳۶

#### ۷- بحث و بررسی توزیع تنش

در شکل های ۵ و ۶ نمودار بیشترین اندازه تنش اصلی در سطح خارجی لوله در زوایه های مختلف نشان داده شده که تقریباً روی هم افتادگی نمودارها مشهود است همچنین شکل ۵ بیشترین اندازه تنش اصلی در سطح خارجی لوله در زوایه های مختلف در کمترین سرعت و شکل ۶ نمودار بیشترین اندازه تنش اصلی در سطح خارجی لوله در زوایه های مختلف در بیشترین سرعت نشان داده شده است و میتوان نتیجه گرفت هرچه سرعت جوشکاری کمتر شود توزیع تنش پسماند بیشتر می شود همچنین شکل ۷، ارتباط

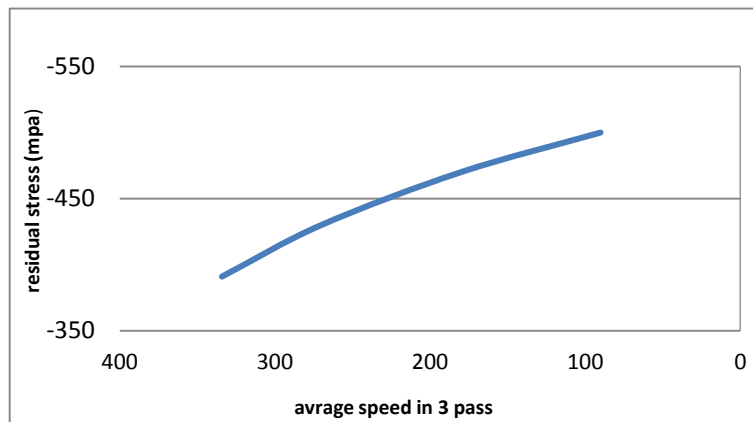


میانگین سرعت جوشکاری و میان تنش پسماند در فاصله ۱۰ میلی متری از مرکز جوش اندازه گیری شده است و هرچه سرعت بیشتر شده میزان تنش پسماند کمتر شده است این مورد نیز در شکل ۶ قابل مشاهده است.



شکل ۶. بیشترین اندازه تنش اصلی در سطح خارجی لوله در زاویه های مختلف در کمترین سرعت

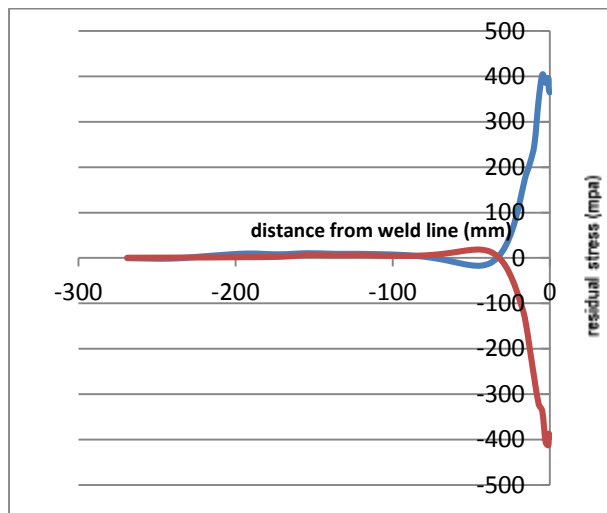
شکل ۵. بیشترین اندازه تنش اصلی در سطح خارجی لوله در زاویه های مختلف در کمترین سرعت



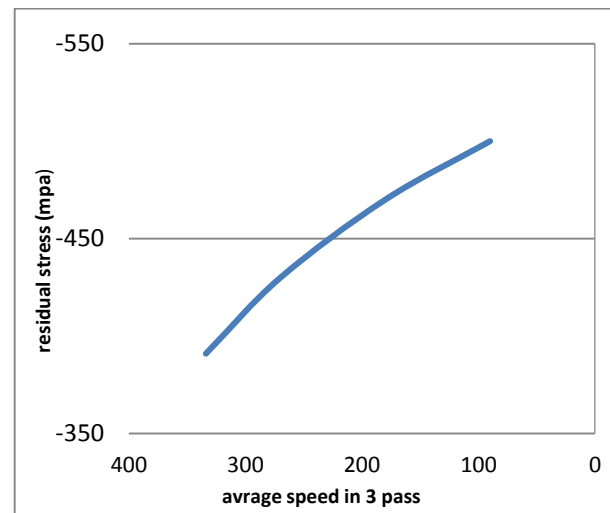
شکل ۷. بررسی تاثیر سرعت جوشکاری بر تنش پسماند

در شکل ۸ مقایسه تنش پسماند بیشترین اندازه تنش اصلی در سطح داخلی و خارجی لوله در کمترین سرعت در زاویه ۹۰ درجه نشان داده شده است، نتایج تنشی نشان دهنده این موضوع هستند از لحاظ علامتی حالت معکوس دارند تنش پسماند محوری در سطح خارجی در ناحیه خط جوش بدون بارگذاری خارجی تنش ها در سطوح خارجی در حالت خود تعادلی می باشند و تنش پسماند محوری خارجی تقریباً و تا فاصله حدود ۳ سانتی متر کنار خط جوش در سطح خارجی تنش محوری: در نقطه ای صفر شده و از حالت فشاری به حالت کششی تبدیل شده است. در برخی نقاط نزدیک به جوش مقادیر آنها به استحکام تسلیم ماده و یا حتی بیشتر از آن نیز می رسد که این مقادیر بیشتر نشان دهنده ورود آن نقاط از ماده به ناحیه کرنش سختی ماده است. همچنین

وجود فلز جوش با استحکام تسلیم بالا (بیشتر از فلز پایه) نیز دلیلی برای زیاد بودن مقدار تنش پسماند کششی در وسط قطعه می باشد و در فاصله ۸ سانتیمتر از کنار جوش تنش تقریباً صفر می شود. میتوان نتیجه گرفت که ناحیه متأثر از گرما برای لوله شبیه سازی شده تقریباً ۸ سانتیمتر از طول لوله را در بر می گیرد.



■ سطح خارجی ■ سطح داخلی

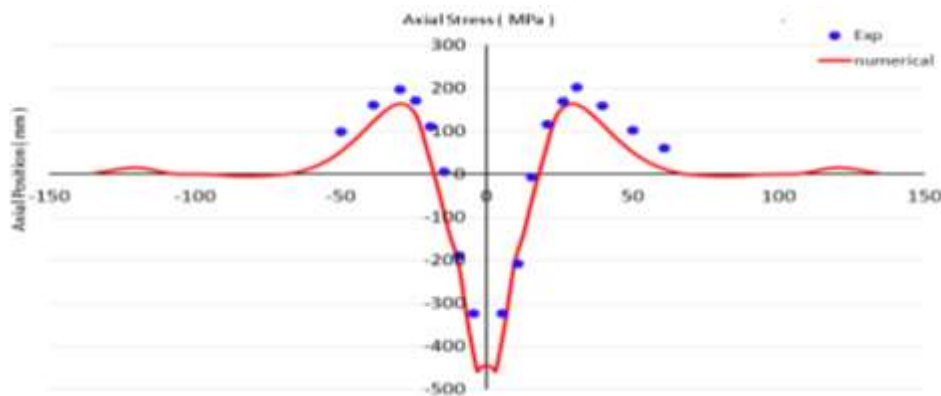


شکل ۷. بررسی تاثیر سرعت جوشکاری بر تنش پسماند

شکل ۸. تنش محوری در سطح داخلی و خارجی زاویه ۹۰ درجه

### ۸- صحت سنجی مدل تنش

مقایسه بین نتایج تنش پسماند محوری و محیطی در سطوح خارجی این شبیه سازی با اعداد مرجع شماره [۱۲] که روی مسیری از قطعه کرنش سنج قرار دارند همانگونه که در شکل ۹ قابل مشاهده است مشخص است که نتایج تجربی و عددی تطابق خوبی با یکدیگر دارند.



شکل ۹. نمودار تنش محوری در سطح خارجی لوله

## ۹- نتایج

در مقاله به بررسی عددی و تجربی توزیع دما و تنش پسماند ناشی از فرآیند جوشکاری در اتصال لب به لب دو لوله به قطر ۸ اینچ از جنس API5L GRB پرداخته شده است. مدل عددی شامل یک تحلیل اجزاء محدود آباکوس است که در آن فرآیند جوشکاری اعم از قطعات، ابعاد و خواص آنها و نیز منبع حرارتی شبیه سازی شده اند. با توجه به اینکه این تحلیل اجزاء محدود شامل دو قسمت حرارتی و تنش است نتایج مدل اجزاء محدود توسط مرجع مورد صحت سنجی قرار گرفته اند. نتایج حاصل از شبیه سازی فرآیند جوشکاری را می توان به این صورت خلاصه کرد:

تطابق خوب نتایج حرارتی به دست آمده از تحلیل اجزاء محدود و صحت سنجی، نشان می دهد که مدل شار حرارتی سطحی گلدک استفاده شده جهت شبیه سازی منبع حرارتی برای روش جوشکاری با الکتروود دستی مناسب می باشد. همچنین نمودارهای حرارتی با نتایج کارهای انجام شده در این زمینه مانند مرجع [۱۳] از لحاظ شکل کلی منحنی و قسمتهای صعودی و نزولی آن تطابق دارد. نتایج نشان می دهد که تنشهای پسماند طولی در نزدیکی جوش دارای مقادیر منفی (فشاری) و با دور شدن از خط جوش به مقادیر مثبت (کششی) نیز می رسند. ضمناً رسم تنشهای پسماند ایجاد شده در هر مرحله به صورتی که با یکدیگر قابل مقایسه باشند نشان می دهد که زمانی که طول می کشد تا قطعه تا دمای مشخصی سرد گردد بر توزیع تنشها و نیز کششی یا فشاری بودن آنها تأثیر دارد. تنش پسماند محوری در سطح داخلی لوله کششی (مثبت) و در سطح خارجی لوله فشاری (منفی) است روش المان محدود یک روش بسیار کارآمد و مفید در تحلیل حرارت و تنشهای پسماند ناشی از جوشکاری می باشد که با توجه به تطابقی که نتایج با مقالات معتبر دارد قابل اعتماد بوده و می تواند جایگزین مناسب روشهای پرهزینه و زمان بر تجربی باشد. همچنین با بررسی تأثیر سرعت جوشکاری بر تنش پسماند مشخص گردید این عامل نقش تعیین کننده بر مقدار و وسعت تنش پسماند دارد لذا پیرو نتایج فوق مقدار سرعت تعیین شده در پیوست ۱ دستورالعمل بازرسی جوش شرکت ملی گاز ایران [۱۴] به کد INSP-GD-ME-I-01 باید اصلاح گردد.

## ۱۰- منابع

- [1]. Masubuchi, K., Analysis Of Welded Structures, Pergamon Press, New York, 1980.
- [2]. M. Sedighi, R. Nazemnezhad, Analysis of the effect of residual stress measurement method for determining the position of the peaks in the diffraction curve of standard X-ray diffraction method, Air and Space Engineering, Vol. 7, No. 2, pp. 73-88. (In Persian)

- [3]. A. M. Malik, E. M. Qureshi, N. Ullah Dar, and I. Khan, "Analysis of circumferentially arc welded thin-walled cylinders to investigate the residual stress fields," *Thin-Walled Structures*, vol. 46, pp. 1391-1401, 2008.
- [4]. Rybicki, E.F., Schmuser, D.W., Stonesifer, R.B., Groom, J.J. and Mishler, H.W., "A Finite Element Method for Residual Stress in Girth-Butt Welded Pipes", *ASME, Journal of Pressure Vessel Technology*, Vol. 100, pp. 256-262, (1978).
- [5]. N. Hempel & Th. Nitschke-Pagel & K. Dilger "Residual stresses in multi-pass butt-welded ferritic-pearlitic steel pipes" *International Institute of Welding* 2015
- [6]. *API SPECIFICATION 5L FORTY-FIFTH EDITION, DECEMBER 2012.*
- [7]. *WELDING HANDBOOK, eight edition* esab
- [8]. *API 1104 Welding of Pipelines and Related Facilities*, 2014
- [9]. Lee, C. H. and Chang, K. H., "Three-Dimensional Finite Element Simulation of Residual Stresses in Circumferential Welds of Steel Pipe Including Pipe Diameter Effects," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 487, pp. 210-218, 200
- [10]. J. Goldak, A. Chakravarti, and M. Bibby, "A new finite element model for welding heat sources," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 15, no. 2, pp. 299-305, 1984.
- [11]. H. Moein and I. Sattari-Far, "Different finite element techniques to predict welding residual stresses in aluminum alloy plates," *Journal of Mechanical Science and Technology*, vol. 28, pp. 679-689, 2014.
- [12]. B. Brickstad and B.L. Josefson, "A parametric study of residual stresses in multi-pass butt-welded stainless steel pipes," *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 1998, 11-25
- [13]. Dean Deng and Hidekazu Murakawa, "Numerical simulation of temperature field and residual stress in multi-pass welds in stainless steel pipe and comparison with experimental measurements," *Computational Materials Science*, 2005, 03-07
- [14]. *Welding process and welding inspection of steel gas pipelines* " (in Persian), national institute gas company 2012

## مدل سازی واکنش موازی-رقابتی Villermaux-Dushman در میکروراکتورهای منتخب با استفاده از نرم افزار کامسول

پیوند واله<sup>۱\*</sup> شیدا<sup>۱\*</sup>، مجید یارمحمد توسکی<sup>۲</sup>

۱- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران.

۲- دانشجوی کارشناسی گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: p.valeh-sheyda@kut.ac.ir

### چکیده:

بخش مهمی از فرایندهای شیمیایی را عمل اختلاط و ترکیب مواد تشکیل می دهد. در این تحقیق، سعی شده شبیه سازی اختلاط واکنش Villermaux-Dushman با استفاده از نرم افزار شبیه سازی COMSOL Multiphysics برای دو میکروکانال با سطح مقطع های مربعی و دوزنقه ای با ابعاد مشخص و به منظور دست یابی به حداقل شاخص جدایش خروجی مورد بررسی قرار گیرد. از داده های تجربی جهت ورودی های معلوم به نرم افزار استفاده شد. اثر دبی حجمی بر شاخص جدایی  $X_s$  به عنوان معیار سنجش کیفیت اختلاط و نیز افت فشار درون میکروکانال مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از مدل سازی حاکی از آن است که در کلیه دبی ها، میکروکانال T شکل با سطح مقطع مربعی با شاخص جدایش نزدیک تر به صفر (۰/۰۰۰۱-۰/۰۰۶۷) نسبت به میکروکانال T شکل با سطح مقطع دوزنقه ای عملکرد بهتری دارد. مقادیر افت فشار هم در کار مدل و هم کار تجربی در همه ی دبی ها از ۱ ml/min تا ۱۸ نزدیک به هم و در محدوده ۰/۰۱ تا ۰/۳ تغییر کرد. همچنین نرم افزار مورد استفاده نشان داد که در مدل سازی واکنش موازی-رقابتی دید-یدات از دقت نسبتاً بالایی برخوردار است.

کلمات کلیدی: اختلاط، میکروکانال، واکنش موازی-رقابتی Villermaux-Dushman، نرم افزار کامسول.

## Modeling of the parallel-competitive reaction of Villermaux-Dushman in selected microreactors Using COMSOL Software

Peyvand Valeh-e-sheyda<sup>1,\*</sup> Majid Yarmihammad<sup>2</sup>

1. Assistant Professor of Chemical Engineering, Kermanshah University of Technology, Kermanshah, Iran.
2. BSc Student of Chemical Engineering, Kermanshah University of Technology, Kermanshah, Iran.

Corresponding author Email address: P.valeh-sheyda@kut.ac.ir

### **ABSTRACT**

*A significant part of the chemical process is the mixing and mixing process. In this research, we tried to simulate the mixing of the Villermaux-Dushman reaction using the COMSOL Multiphysics simulation software for two microchannels with specified square and trapezoidal dimensions to achieve the minimum output separation index. Experimental data were used for the inputs to the software. The effect of volumetric flow on the  $X_s$ , separation index, as a measure of mixing quality and the drop in microchannel pressure was investigated. The results of modeling show that for all flow rates, the T-shaped micro-channel with square cross-section with separation index close to zero (0.0067-0.0001) performs better than T-shaped micro-channel with trapezoidal cross-section. The pressure drop, both in model work and experimental work, was varied in the range of 0.01 to 0.3 bar by changing the flow rate from 1 to 18 ml/min, in discharge. The pressure, velocity, and separation index contours were compared for each microchannel. Also, the software used has shown that it has a fairly high accuracy in modeling the parallel reaction of iodide-iodate.*

**Keywords:** *Mixing, microchannel, parallel-competitive reaction of Villermaux-Dushman, Comsol software.*

## ۱. مقدمه

ساخت و تولید محصولات شیمیایی در صنایع تولید کننده مواد شیمیایی ریز و کوچک از جمله داروسازی با استفاده از میکروکانالها، اخیراً شاخه‌ی جدیدی در مهندسی واکنش‌های شیمیایی ایجاد کرده که بیشتر برای انتخاب پذیری بالا (تولید پسماند کمتر)، افزایش شدت انجام فرآیند و نکات ایمنی تاکید می‌کند [۱-۳]. میکروکانالها سطح مخصوص زیادی را فراهم می‌کنند و بدین ترتیب نرخ انتقال حرارت و جرم را در مقایسه با کانالها و راکتورهای سنتی به طور موثری افزایش می‌دهند. بنابراین، بدیهی است که کوچک شدن اندازه کانالها کمک شایانی به افزایش بازدهی واحدهای صنعتی، کاهش مصرف انرژی کاهش هزینه های عملیاتی می نماید [۴].

مروری بر مطالعات گذشته در زمینه ساختار و هندسه میکروکانالها بر خصوصیات جریان سیال، نشان می‌دهد که جهت بررسی عملکرد اختلاط می‌توان از واکنش‌های مختلفی استفاده نمود. کاشید و همکارانش [۱] در سال ۲۰۱۱، راندمان اختلاط و نیز انرژی مصرفی در شکل‌های مختلفی از میکروکانالها با سطوح مختلف را با استفاده از واکنش موازی-رقابتی دید-یدات به صورت آزمایشگاهی مورد بررسی قرار دادند. بدین منظور میکروکانالهایی با هندسه و ابعاد مختلف از جنس فولاد ضد زنگ ساخته شد. با استفاده از واکنش موازی-رقابتی دوشمان، نتایج بر اساس شاخص تفکیک مورد تفسیر قرار گرفت. رحیمی و همکارانش [۵] در سال ۲۰۱۴، در یک کار آزمایشگاهی، اثر اولتراسونیک با فرکانس ۱/۷ MHz بر اختلاط میکرو و ماکرو را در یک سونو راکتور ناپیوسته مطالعه کردند و نتایج آن را با یک راکتور همزن دار مجهز به پره راشتون مقایسه کردند. در این کار کیفیت اختلاط میکرو به عنوان پاسخ با استفاده از واکنش موازی-رقابتی دوشمان مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در یک توان ورودی یکسان، شاخص جدایش در راکتور همزن دار، ۱۰٪ بیشتر از سونو راکتور بوده، بنابراین سونو راکتور عملکرد بهتری از نقطه نظر اختلاط داشته است. بورن [۶] در سال ۲۰۰۸، جهت تعیین میزان اختلاط میکرو، بازده ید را محاسبه نمود تا نتایج قابل فهم و سازگاری را از نظر کیفی بیان کند. آنها با انجام آزمایش و انتخاب اندازه‌های همزن‌های مختلف، بازده ید و اختلاط را در مقیاس مولکولی مورد مطالعه قرار دادند. معلوم شد که در بررسی عملکرد کمی واکنش، نیاز به شناخت کامل سینتیک که معرف غلظت و قدرت یونی مورد استفاده در آزمایش اختلاط است، می‌باشد. هیچ یک از مدل‌های سینتیکی از مدل‌های واکنش دوشمن نتوانستند این شرایط را برآورده سازند و مدل‌ها تطابق کمی نشان دادند. در همین راستا او نیاز به مطالعه سینتیک معادله واکنش دوم دوشمان، به کارگیری تکنیک‌های مدرن برای واکنش‌های سریع و غلظت مربوط به بررسی اختلاط را مطرح کرده است.

در تحقیق حاضر، مدل سازی اختلاط میکرو در یک میکروکانال T شکل با سطح مقطع‌های مربعی و دوزنقه‌ای و با استفاده از واکنش موازی-رقابتی دید-یدات مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. هندسه، ابعاد و مشخصات جریان‌های مدل شامل دبی و غلظت جریان‌ها جهت مدل سازی واکنش Villermaux-Dushman بر اساس مطالعه کاشید و همکاران تنظیم شد. جهت انجام مدل سازی، بررسی هیدرودینامیک جریان و عملکرد اختلاط از نرم افزار COMSOL Multiphysics نسخه ۵/۳ استفاده شد.

## ۲. ارسال مقالات کامل

سینتیک واکنش Villermaux-Dushman و شاخص اختلاط [۱]

مطابق ذیل، واکنش موازی-رقابتی دوشمان جهت سنجش شاخص اختلاط استفاده شد.



واکنش اول یک واکنش خنثی سازی است، در حالی که واکنش دوم واکنش یدید-یدات است. دو محلول، یکی بافر یون اسید بورات، یدید و یدات و محلول سولفوریک اسید رقیق به میکروکانال مورد مطالعه تزریق شدند. جزییات واکنش شامل معادله سرعت و مقادیر ثابت سرعت مطابق ذیل است:

$$r_1 = k_1 [H^+] [H_2BO_3^-] \quad (۴)$$

$$k_1 = 1 \times 10^{11} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$r_2 = k_2 [H^+]^2 [I^-]^2 [IO_3^-] \quad (۵)$$

$$\text{Log}_{10} k_2 = 9/28105 - 3/664 \sqrt{I} \quad (۶)$$

$$\text{Log}_{10} k_2 = 8/383 - 1/5112 \sqrt{I} + 0/237 I \quad (۷)$$

$$I = 1/2 \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (۸)$$

$$r_3 = r_3^+ - r_3^- = k_3^+ [I^-] [I_2] - k_3^- [I_3^-] \quad (۹)$$

$$k_3^+ = 5/9 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, k_3^- = 7/5 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \quad (۱۰)$$

I تابعی از غلظت و عدد یونی است [۷] که مقدار آن با استفاده از رابطه ۸ و مطابق با کار آزمایشگاهی عظیمی و همکاران [۸] برابر ۱/۰۱۳۹۳ در نظر گرفته شده است. با فرض اختلاط ایده آل، اسید به صورت آنی حل شده و به طور همگن توسط یونهای بورات مصرف می شود و بوریک اسید ایجاد می شود، لذا واکنش دوم اتفاق نمی افتد. چنانچه واکنش ایده آل نباشد، اسید با یدید-یدات موجود در محلول واکنش می دهد که نهایتاً موجب تولید ید می شود. بنابراین تولید ید می تواند عملکرد اختلاط را توصیف کند. شاخص جدایی  $X_s$  به عنوان میزان نسبی اسید مصرف شده به صورت زیر تعیین می شود:



$$X_S = \frac{Y}{Y_{ST}} \quad (11)$$

$$Y = \frac{4(C_{I_2} + C_{I_3^-})}{C_{H_3O^+}} \quad (12)$$

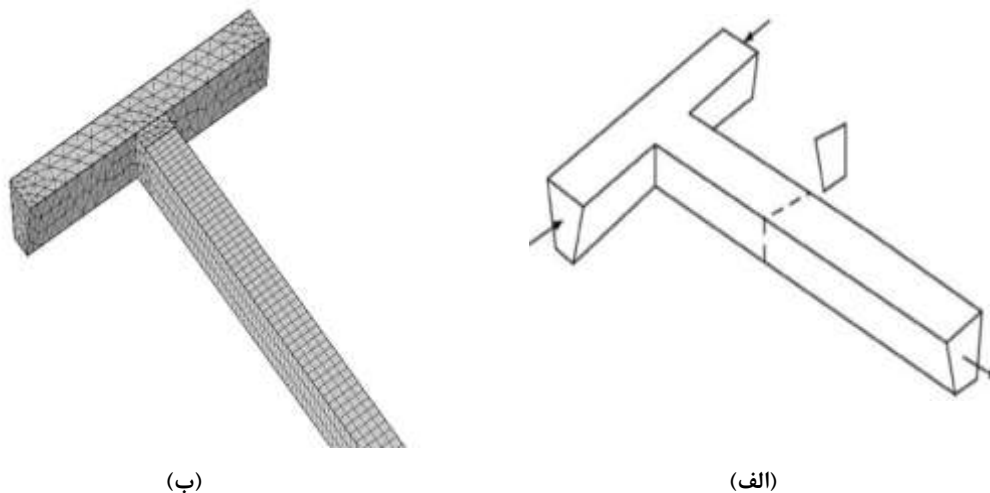
$$Y_{ST} = \frac{6C_{IO_{3,0}^-}}{6C_{IO_{3,0}^-} + C_{H_2BO_{3,0}^-}} \quad (13)$$

در این رابطه،  $Y$  نشان دهنده نسبت مول‌های مصرفی در واکنش دوم به کل مول‌های اسید در خوراک است.  $Y_{ST}$  مقدار  $Y$  است در حالتی که تفکیک به صورت کامل انجام می‌شود. در دو رابطه بالا زیروند صفر نشان دهنده غلظت آن جزء قبل از ورود به میکروکانال می‌باشد.

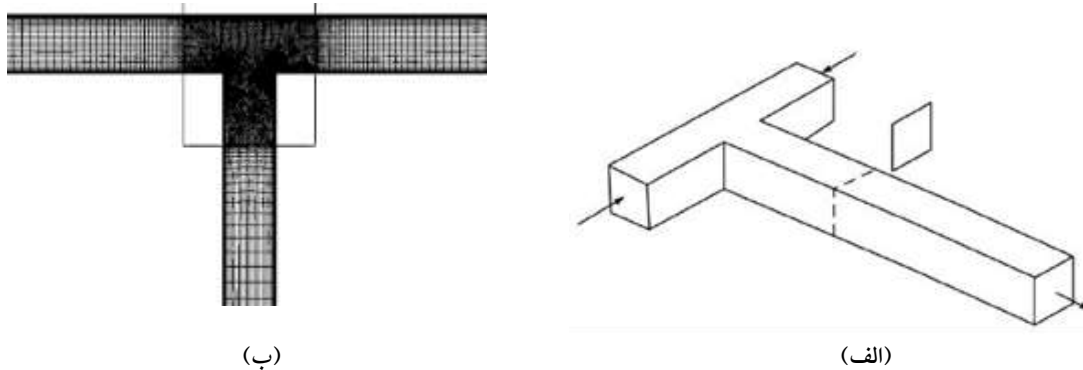
هرچه ید کمتری تولید شود، اختلاط بهتری صورت می‌گیرد. کیفیت اختلاط هم بر اساس شاخص  $X_S$  توصیف شد که عددی بین صفر و یک می‌باشد. هرچه این عدد به سمت صفر نزدیک تر باشد یعنی اختلاط بهتر و هرچه به یک نزدیک تر باشد یعنی اختلاط بدی و یا به عبارتی تفکیک به وجود آمده است. لازم به ذکر است طیف  $I_3^-$  در طول موج  $353 \text{ nm}$  جهت تعیین میزان غلظت در نظر گرفته شد.

### ۳. مشخصات محلول و هندسه میکروکانال

هندسه میکروکانال مورد استفاده در کار آزمایشگاهی با سطح مقطع دوزنقه ای به طول  $75 \text{ mm}$  و قطر هیدرولیکی  $400 \mu\text{m}$  در نرم افزار کامسول تعریف شد (شکل ۱).



شکل ۱- الف) میکروکانال با سطح مقطع دوزنقه‌ای مورد استفاده کاشید و همکاران [۱]، ب) نمای هندسه مش زده در نرم افزار



شکل ۲- الف) میکروکانال با سطح مقطع مربعی مورد استفاده کاشید و همکاران [۱]، ب) نمای هندسه مش زده در نرم افزار

مش مورد استفاده دارای ۱۰۸۶۶ المان در دو نوع مثلثی و مستطیلی منظم است. به طور کلی، محدوده مدل به دو بخش تقسیم شد. بخش اول، شامل قسمت های ورودی و بخش دوم محل برخورد دو جریان تا کمی بعد از آن در نظر گرفته شد. در این ناحیه دوم، نرخ واکنش و گرادیان غلظت شدید است، لذا در این ناحیه از مش مثلثی بدون در نظر گرفتن مش های لایه های مرزی با تعداد ۶۰۶۶ المان با توجه به اندازه و ابعاد کل شکل میکروکانالها انتخاب شد. نمای هندسه مش زده در نرم افزار در ورودی و خروجی و نیز محل تلاقی جریان ها در میکروکانال در شکل ۱ و ۲-ب نمایش داده شده است. جهت بررسی عملکرد اختلاط به صورت تجربی، آزمایش های کاشید و همکاران، مطابق با غلظت های اولیه جدول (۱) برای دبی های یکسان محلول انجام شد. بدین ترتیب، غلظت های دو جریان مورد استفاده با شدت جریان حجمی ثابت در دو سر ورودی میکرو کانال جهت مدل سازی در نظر گرفته شد.

جدول ۱- غلظت های مورد استفاده واکنش دهنده ها جهت مدل سازی واکنش Villiermaux-Dushman [۱]

	$C_{H_2BO_3^-},0[M]$	$C_{H^+},0[M]$	$C_{I^-},0[M]$	$C_{IO_3^-},0[M]$
ورودی اول	۰/۰۹۱	۰	۰/۰۱۶	۰/۰۰۳۳
ورودی دوم	۰	۰/۰۲۲۴	۰	۰

#### ۴. تنظیمات مدل

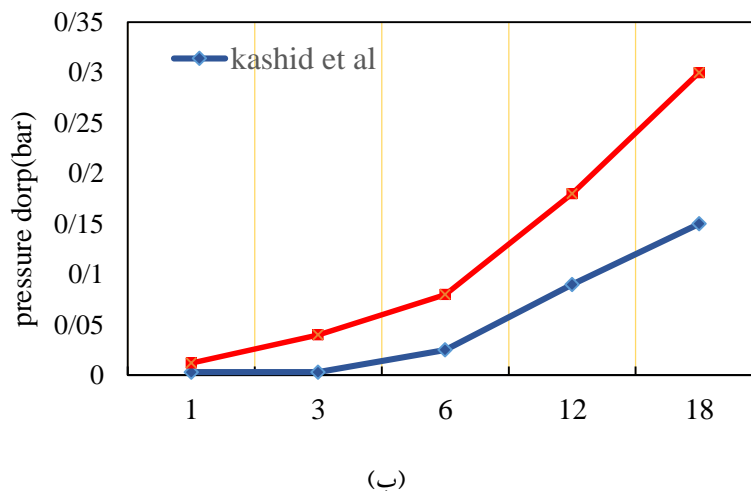
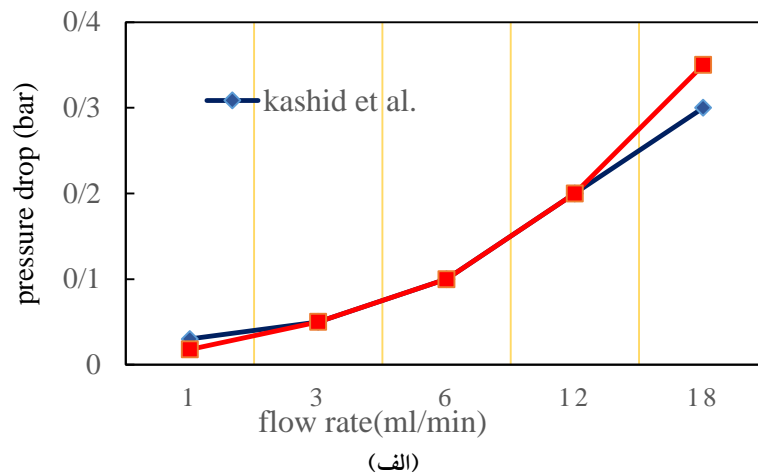
سیال مورد استفاده در این شبیه سازی، حلال آب در نظر گرفته شد. مقادیر مربوط به دانسیته و ویسکوزیته در دما و فشار متناظر برای آب در نرم افزار تعیین شد. فشار نسبی اولیه و دما به ترتیب ۰ Pa و ۳۰۰ K به کار گرفته شد. جریان به صورت laminar flow در نظر گرفته شد. دبی معلوم  $10 \text{ ml h}^{-1}$  برای اسید و برای یکی از ورودی ها ثابت و برای ورودی دیگر به صورت افزایشی از ۱ تا  $18 \text{ ml min}^{-1}$  استفاده شد. شرایط مرزی برای دو ورودی میکروکانال از نوع velocity inlet و برای خروجی از نوع فشار اتمسفریک انتخاب شد. جهت تعریف سینتیک واکنش، معادلات واکنش بصورت جداگانه با استفاده از مدل

Transport of Concentrated Species و با در نظر گرفتن شرایط مرزی ورودی به صورت غلظت و شرایط مرزی خروجی به صورت جریان خروجی برای نرم افزار تعریف شد. معادلات Incompressible Navier-Stokes برای انتقال ممتم و جرم سیال و واکنش در حالت پایا، به صورت عددی همزمان حل شدند.

## ۵. نتایج و بحث

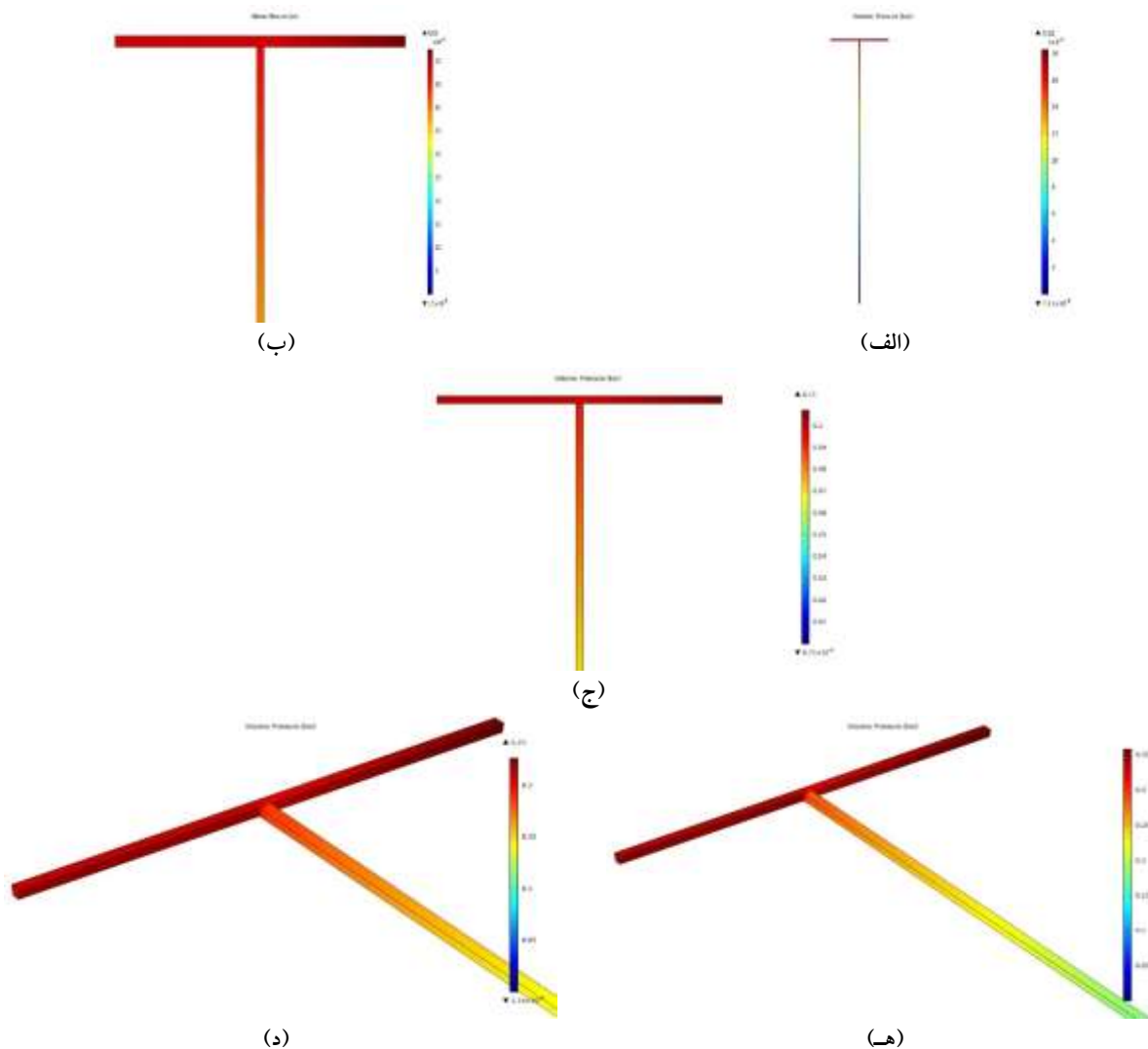
### ۵.۱. بررسی افت فشار

بطور کلی، افت فشار یکی از مباحث مهم در حوزه میکرو کانال ها به شمار می رود. افت فشار بطور مستقیم با مصرف انرژی در ارتباط است که عمدتاً به دلیل قطر هیدرولیکی کوچک کانال روی می دهد. شکل ۳ پروفایل فشار در دو میکروکانال مورد مطالعه را در ۵ دبی مختلف نشان می دهد.



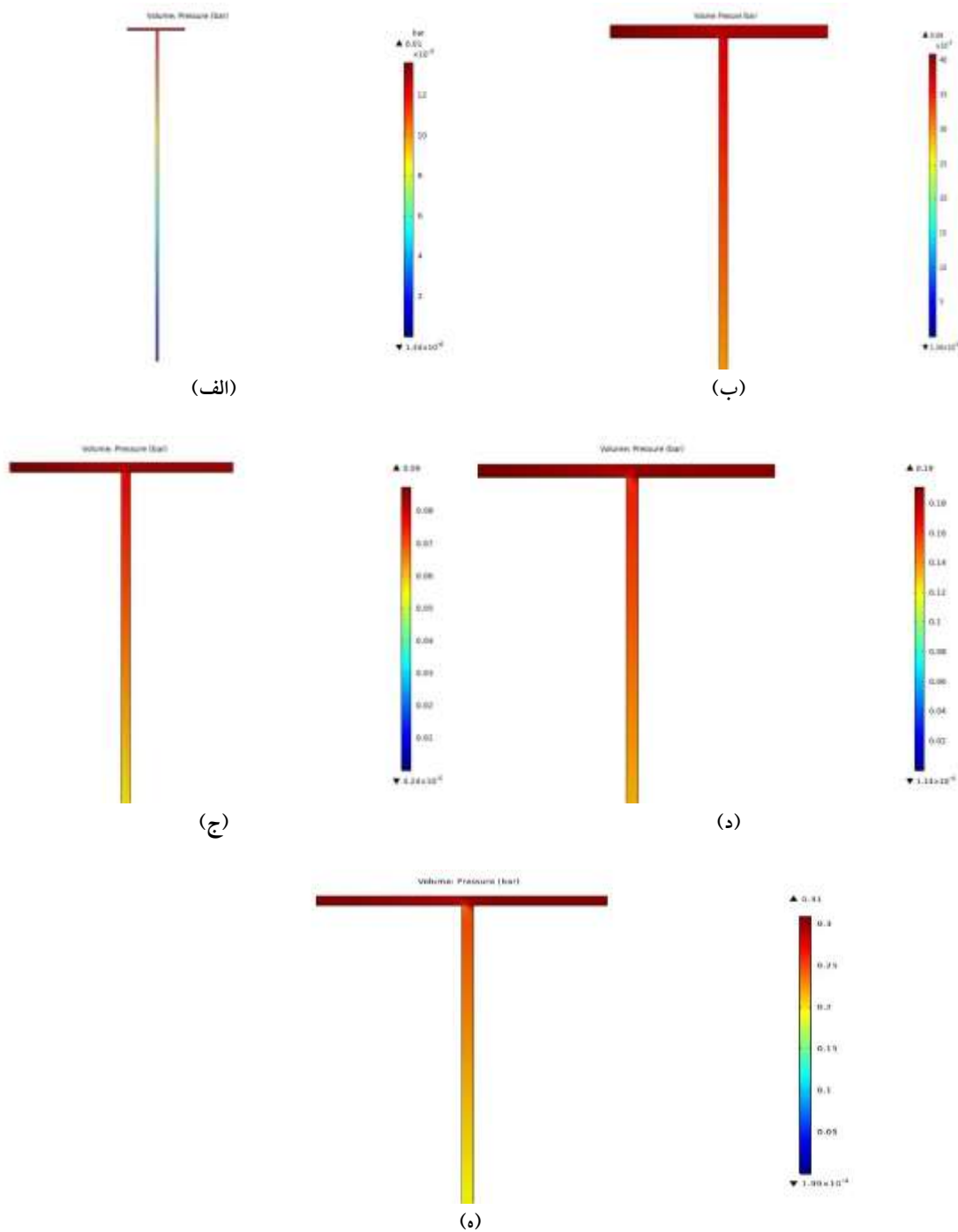
شکل ۳- مقایسه افت فشار کار آزمایشگاهی با نتایج حاصل از مدل برای میکروکانال با سطح مقطع الف) ذوزنقه ای ب) مربعی

مطابق شکل های ۳-الف و ب، در میکروکانال با سطح مقطع مربعی با افزایش دبی از ۱ تا ۱۸ ml/min میزان افت فشار از ۰/۱۲ bar تا ۰/۳ bar بطور خطی افزایش می یابد. به این ترتیب انرژی مورد نیاز با افزایش دبی بطور قابل توجهی افزایش می یابد. این درحالی است که میزان افت فشار در آزمایشات تجربی از ۰/۰۰۳ bar تا ۰/۱۵ bar می باشد. همچنین برای میکروکانال با سطح مقطع دوزنقه ای با افزایش دبی افت فشار از ۰/۱۸ bar تا ۰/۳۵ bar به طور خطی افزایش می یابد. این در حالی است که در نتایج تجربی این مقادیر از ۰/۳ bar تا ۰/۳ bar تغییر می کند. با مقایسه نتایج مدل و نتایج تجربی نتیجه بدست آمده این است که مدل از دقت نسبتاً خوبی برخوردار است بطوریکه افت فشار مدل روند صعودی افت فشار با افزایش دبی را با شیب قابل قبولی را گزارش می دهد. شکل ۴ کانتورهای افت فشار را برای پنج دبی های مختلف گزارش می دهد.



شکل ۴- کانتور فشار در طول میکروکانال با سطح مقطع دوزنقه ای

(الف) ۱ ml min<sup>-1</sup> (ب) ۳ ml min<sup>-1</sup> (ج) ۶ ml min<sup>-1</sup> (د) ۱۲ ml min<sup>-1</sup> (ه) ۱۸ ml min<sup>-1</sup>

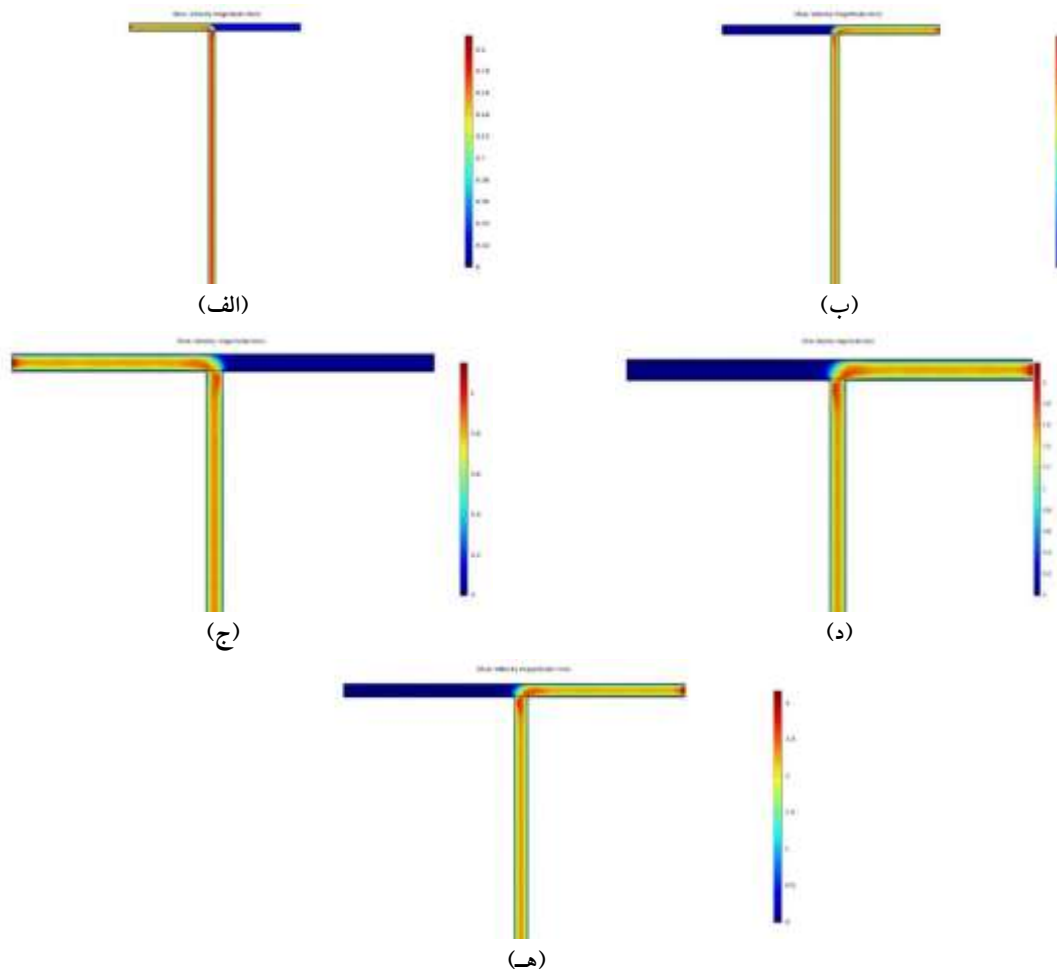


شکل ۵- کانتور فشار در طول میکرو کانال مربعی

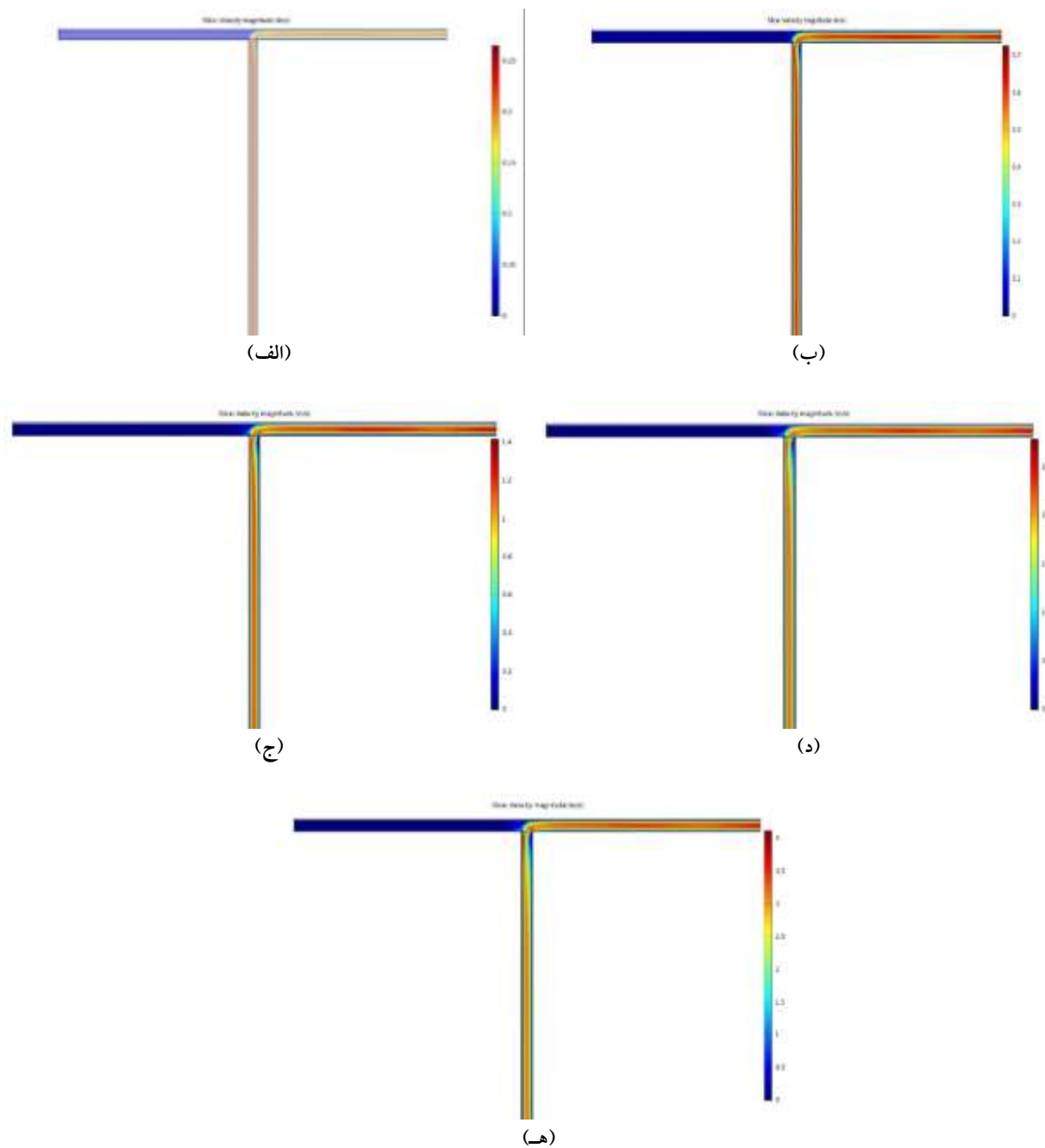
الف) 1 ml/min (ب) 3 ml/min (ج) 6 ml/min (د) 12 ml/min (ه) 18 ml/min

## ۵.۲. مطالعه پروفایل سرعت

شکل های ۶ و ۷ اثر افزایش دبی ورودی اسید بر پروفایل سرعت روی میکروکانال‌ها با سطح مقطع مربعی و دوزنقه‌ای را نمایش می‌دهد. مطابق این دو شکل، الگوی جریان در دبی های مختلف تفاوت قابل ملاحظه ای با هم دارند. در دبی های بالاتر، دبی بیشتری جریان را به سمت عقب در سوی دیگر کانال می راند و نقطه تلاقی را تغییر می دهد. به عبارت دیگر، با تحقیق بر روی گردابه ها در دبی های مختلف معلوم می شود که با افزایش دبی، تعداد و طول گردابه زیاد تر می شود. به علاوه بزرگی بردار سرعت در کلیه طول کانال در نزدیکی جداره به صفر و در مرکز به ماکزیمم مقدار خود می رسد. کمترین مقدار سرعت  $2 \text{ m s}^{-1}$  و بیشترین مقدار سرعت به  $3 \text{ m s}^{-1}$  برای میکروکانال با سطح مقطع دوزنقه‌ای کمترین مقدار سرعت  $25 \text{ m s}^{-1}$  و بیشترین مقدار سرعت به  $4 \text{ m s}^{-1}$  می‌رسد. همچنین می‌توان گفت بیشترین مقدار سرعت در نقطه تلاقی و تغییر مسیر جریان است بطوریکه پس از عبور از این ناحیه مجدداً کاهش می یابد.



شکل ۶- کانتور سرعت در طول میکروکانال مربعی  
الف)  $1 \text{ ml min}^{-1}$  ب)  $3 \text{ ml min}^{-1}$  ج)  $6 \text{ ml min}^{-1}$  د)  $12 \text{ ml min}^{-1}$  ه)  $18 \text{ ml min}^{-1}$

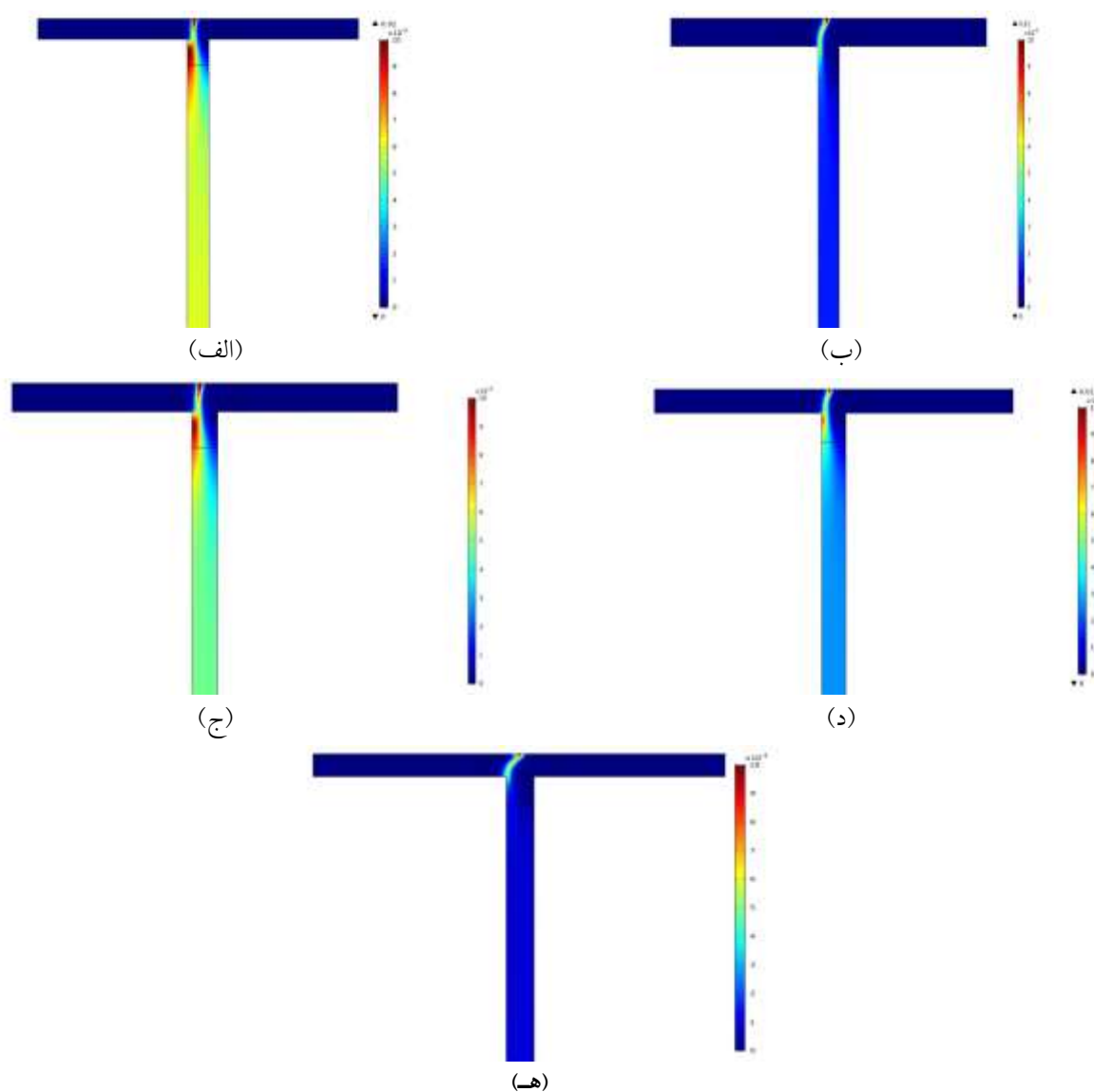


شکل ۷- کانتور سرعت در طول میکرو کانال دوزنقه‌ای

(الف)  $1 \text{ ml min}^{-1}$  (ب)  $3 \text{ ml min}^{-1}$  (ج)  $6 \text{ ml min}^{-1}$  (د)  $12 \text{ ml min}^{-1}$  (ه)  $18 \text{ ml min}^{-1}$

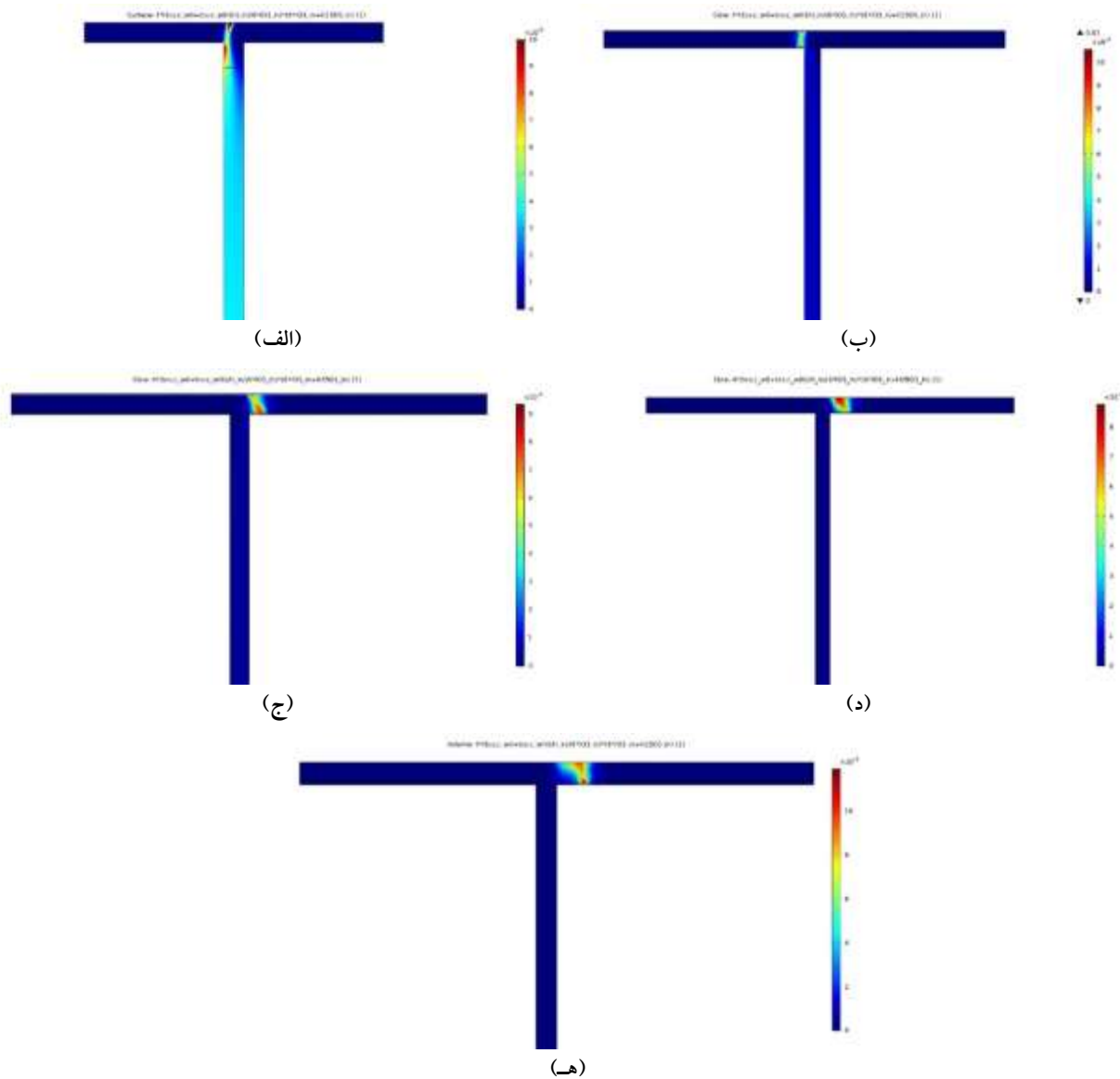
### ۳.۵. اثر دبی بر شاخص جداسازی ( $X_s$ )

علاوه بر مطالعه اثر دبی بر هیدرودینامیک جریان، اثر دبی بر شاخص تفکیک و میزان اختلاط نیز به کمک مدل سازی مورد مطالعه قرار گرفته است. شکل ۸، شاخص جداسازی را برای میکروکانال دوزنقه‌ای در ۵ دبی مختلف به وضوح نمایش می‌دهد. مطابق شکل، دبی‌هایی مورد بررسی قرار گرفته اند که بتوان در آن‌ها این اثر را به وضوح نمایش داد. همانطور که مشاهده می‌شود، مقادیر شاخص تفکیک در ورودی میکروراکتور صفر است و پس از انجام واکنش مقادیر آنها در محل تلاقی جریان‌ها ظاهر می‌شود.



شکل ۸- کانتور شاخص تفکیک در طول میکروکانال دوزنقه‌ای  
 (الف)  $1 \text{ ml min}^{-1}$  (ب)  $3 \text{ ml min}^{-1}$  (ج)  $6 \text{ ml min}^{-1}$  (د)  $12 \text{ ml min}^{-1}$  (ه)  $18 \text{ ml min}^{-1}$





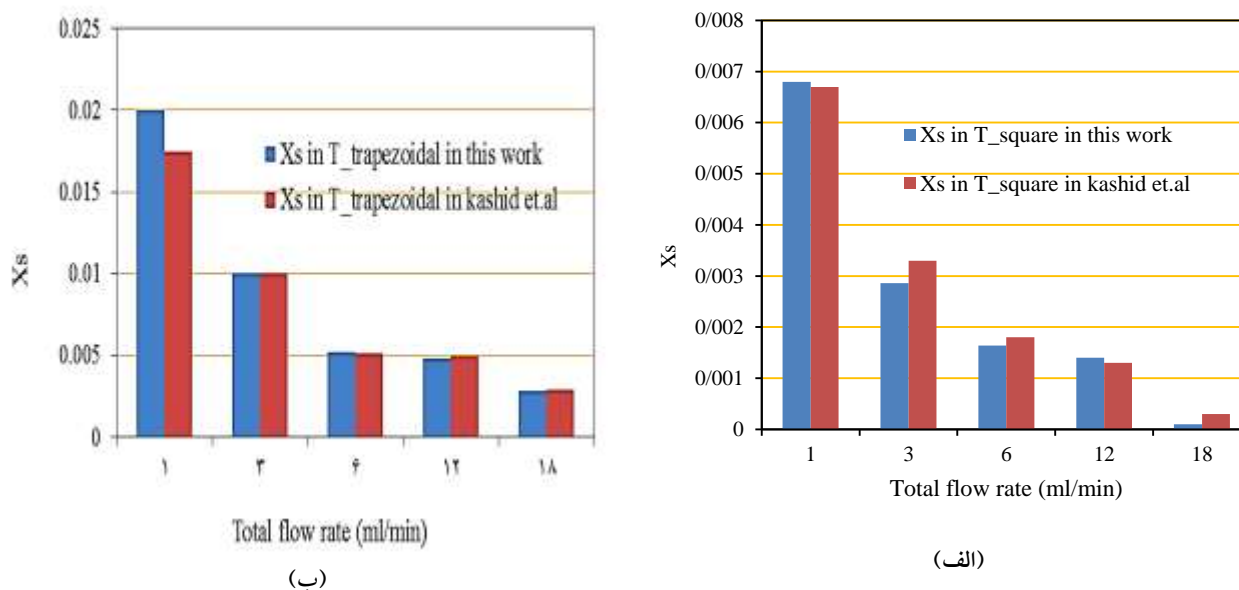
شکل ۹ - کانتور شاخص جدایش در طول میکرو کانال مربعی

(الف) ۱ ml/min (ب) ۳ ml/min (ج) ۶ ml/min (د) ۱۲ ml/min (ه) ۱۸ ml/min

در حالت کلی، این عدد برای میکروکانال با سطح مقطع مربعی در محدوده بین صفر تا ۰/۰۱ قرار گرفته است. در دبی  $\text{ml}^{-1}$  ۱ مقدار شاخص تفکیک در خروجی میکروکانال به ۰/۰۲ است، حال آنکه با افزایش دبی به  $3 \text{ ml min}^{-1}$  و سپس  $\text{ml min}^{-1}$  ۶ مقدار  $X_s$  به ۰/۰۱ و سپس ۰/۰۰۶ کاهش می یابد. تمایل  $X_s$  به سمت صفر موید آن است که اختلاط به صورت موثرتری صورت گرفته است و هر چقدر به سمت عدد ۱ میل کند یعنی تفکیک روی داده است.

همچنین مشاهده می شود که بخش اعظم دبی به سمت چپ وارد می شود و بخش کمتر آن از سمت چپ وارد می شود. مکان تشکیل یون  $I_3^-$  در حقیقت نقطه برخورد دو جریان را نمایش می دهد. مکان تشکیل  $I_3^-$  با افزایش دبی از  $1 \text{ ml min}^{-1}$  تا  $18 \text{ ml min}^{-1}$  تغییر می کند و به سمت چپ رانده می شود. این تغییر به گونه ای است که مقدار شاخص جداسازی با افزایش دبی کاهش قابل ملاحظه ای می یابد. این پدیده را می توان به واکنش مقادیر زیادی  $H^+$  با  $H_2BO_3^-$  نسبت داد. به عبارت دیگر، می توان این گونه تفسیر کرد که با افزایش دبی حجمی، عدد رینولدز افزایش می یابد و بدین ترتیب اختلاط موثر تری اتفاق می افتد. این اثر مطابق با نتایج کاشید و همکاران گزارش شده است.

شکل ۱۰ مقادیر شاخص جداسازی را در دبی های مختلف و مقایسه آن بین نتایج حاصل از مدل و کار آزمایشگاهی صورت گرفته بطور خلاصه نمایش می دهد که بیانگر توضیحات ذکر شده در فوق می باشد.



شکل ۱۰- مقایسه شاخص جدایش کار آزمایشگاهی با نتایج حاصل از مدل برای دو میکروکانال الف) مربعی، ب) دوزنقه‌ای

## ۶. نتیجه گیری

مدل سازی اختلاط میکرو در یک میکروکانال T- شکل و با سطح مقطع های مربعی و دوزنقه‌ای و با استفاده از واکنش موازی و رقابتی یدی-یدات مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. هندسه، ابعاد و مشخصات جریان های مدل شامل دبی و غلظت جریان ها بر اساس مطالعه کاشید و همکاران تنظیم شد. با مقایسه نتایج افت فشار تجربی و مدل سازی می توان گفت که مدل از دقت قابل قبولی برخوردار است. می توان گفت که میکروکانال مربعی عملکرد بهتری در شاخص جدایش به دلیل شدت اختلاط بیشتر و در

محل برخورد دو جریان نسبت به میکروکانال دوزنقه‌ای داشت، با اینکه میکروکانال دوزنقه‌ای شکل نیز قطر هیدرولیکی مشابهی با مربعی داشت، عملکرد میکروکانال مربعی بهتر بود علت این اتفاق می‌تواند نا متقارن بودن میکروکانال دوزنقه‌ای باشد که منجر به اختلاط ضعیف تری می‌شود. همچنین معلوم شد که با افزایش دبی از ۱ تا  $18 \text{ ml min}^{-1}$  میزان افت فشار برای میکروکانال مربعی از  $0.12 \text{ bar}$  تا  $0.3 \text{ bar}$  و افت فشار برای میکروکانال دوزنقه‌ای از  $0.18 \text{ bar}$  تا  $0.35 \text{ bar}$  و بطور خطی افزایش می‌یابد. علاوه بر مطالعه برهیدرودینامیک جریان، اثر دبی بر شاخص تفکیک و میزان اختلاط نیز به کمک مدل سازی مورد ارزیابی قرار گرفت. شاخص های جداسازی در ۵ دبی مختلف نشان داد که میزان شاخص جداسازی با افزایش دبی کاهش قابل ملاحظه ای می‌یابد. این مقادیر برای میکرو راکتور با سطح مقطع مربعی در محدوده  $0.001 - 0.067$  و در سطح مقطع دوزنقه ای در محدوده  $0.028 - 0.28$  تا  $0.2$  قرار دارد. مکان تشکیل  $\text{I}_3^-$  با افزایش دبی از  $1 \text{ ml min}^{-1}$  تا  $18 \text{ ml min}^{-1}$  تغییر می‌کند و به سمت چپ رانده می‌شود. این پدیده را می‌توان به واکنش مقادیر زیادی از  $\text{H}^+$  با  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  نسبت داد. به عبارت دیگر، می‌توان این گونه تفسیر کرد که با افزایش دبی حجمی، عدد رینولدز افزایش می‌یابد و بدین ترتیب اختلاط موثر تری اتفاق می‌افتد.

## منابع

- [1]. Kashid, M., Renken A., and Kiwi-Minsker L. (2011), "Mixing efficiency and energy consumption for five generic microchannels designs", *Chemical Engineering Journal*. (167), pp 436-443.
- [2]. Ehrfeld W., Hessel V., and Löwe H. (2000), "Microreactors", Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim,.
- [3]. Hessel, V., Renken, A., Schouten, J.C. and Yoshida, J. I. (2009), "Micro Process Engineering: A Comprehensive Handbook", Vols. 1-3, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- [4]. Hessel V., Lowe H., and Schonfeld F. (2005), "Micromixers-a review on passive and active mixing principles", *Chem. Eng. Sci.*, 60, pp 2479-2501.
- [5]. Rahimi M., Azimi N., Parvizian F., and Alsairafi A.A. (2014), "Computational fluid dynamics modeling of micromixing performance in presence of microparticles in a tubular sonoreactor", *Comput. Chem. Eng.* 60, 403-412.
- [6]. Bourne J. R. (2008), "Comments on the iodide/iodate method for characterising micromixing", *Chemical Engineering*, 140, pp 638-641.
- [7]. Falk L., and Commenge J.M. (2010), "Performance comparison of micromixers". *Chem Eng Sci*, 65, pp 405-411.
- [8]. Rahimi M., Azimi N. Parsamogadam M. A, Rahimi A., Masahy M. M. (2017), "Mixing performance of T, Y, and oriented Y-micromixers with spatially arranged outlet channel: evaluation with Villiermaux/Dushman test reaction", *Microsyst Technol*, pp 3117-3130.

## شبیه سازی تغییرات غلظت بر روی کیفیت، اتلاف انرژی و زمان اختلاط در میکروکانال T شکل با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی

پیوند واله<sup>۱\*</sup> شیدا<sup>۱\*</sup>، مجید یارمحمد توسکی<sup>۲</sup>

۱- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران.

۲- دانشجوی کارشناسی گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: p.valeh-sheyda@kut.ac.ir

### چکیده:

از آنجایی که بخش مهمی از فرایندهای شیمیایی را عمل اختلاط و ترکیب مواد تشکیل می دهد، در این تحقیق سعی شده شبیه سازی تغییرات غلظت اسید از یک سمت ورودی به میکروکانال به منظور دست یابی به حداکثر خروجی، بررسی میزان اتلاف انرژی و همچنین زمان مورد نیاز برای این اختلاط مورد بررسی قرار گیرد. این شبیه سازی به وسیله واکنش *Villermaux-Dushman* و با استفاده از نرم افزار *COMSOL Multiphysics* نسخه ۵/۴ انجام شد. میکروکانال مورد استفاده، میکروکانالی T شکل، با سطح مقطع مربعی با ابعاد مشخص و مکعبی به طول  $56\text{ mm}$  و سطح مقطعی با قطر هیدرولیکی  $400\ \mu\text{m}$  است. از داده های تجربی جهت ورودی های معلوم به نرم افزار استفاده شد. اثر دبی حجمی و تغییرات غلظت بر کیفیت اختلاط ( $X_s$ ) به عنوان معیار سنجش کیفیت اختلاط درون میکروکانال مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از شبیه سازی حاکی از آن است که در این میکروکانال، افزایش دبی حجمی باعث شاخص جدایش بهتر، افزایش غلظت باعث بدتر شدن اختلاط و در نتیجه رخ دادن تفکیک می شود. همچنین زمان اختلاط این شبیه سازی با افزایش دبی حجمی عددی بین ۱/ و  $1/65$  ثانیه شد. در ضمن با افزایش دبی حجمی میزان اتلاف انرژی بیشتر شد. همچنین نرم افزار مورد استفاده نشان داد که در شبیه سازی واکنش موازی-رقابتی پدید-یاد از دقت نسبتاً بالایی برخوردار است.

کلمات کلیدی: اختلاط، اختلاط میکرو، میکروکانال، واکنش موازی-رقاب *Villermaux-Dushman*، نرم افزار کامسول.

## Simulation of concentration changes on the quality, energy dissipation and mixing time in the microchannel T shape using computational fluid dynamics

Peyvand Valeh-e-sheyda<sup>1\*</sup>, Majid Yarmohammad tuski<sup>2</sup>

1. Assistant Professor of Chemical Engineering, Kermanshah University of Technology, Kermanshah, Iran.
2. BSc Student of Chemical Engineering, Kermanshah University of Technology, Kermanshah, Iran.

Corresponding author Email address: P.valeh-sheyda@kut.ac.ir

### **ABSTRACT**

*In this research, an attempt has been made to simulate changes in the concentration of acid from one side of the input to the microchannel in order to achieve maximum output, to determine the amount of energy lost as well as the time of the case, since an important part of the chemical processes is the mixing and composition of the materials. The need for this mix is to be considered. This simulation was performed by the Villermaux-Dushman reaction using COMSOL Multiphysics software version 5.4. The microchannel used is a T-shaped micro-channel with a square cross-section with a specified dimension and a cube with a length of 56 mm and a cross-sectional area with a diameter of 400  $\mu\text{m}$ . Experimental data were used for the inputs to the software. The effect of volumetric flow and concentration changes on the mixing quality ( $X_s$ ) as a measure of the quality of mixing within the microchannel was investigated. The results of the simulation indicate that in this microchannel, the increase in volumetric discharges leads to a better separation index, increasing the concentration leads to a deterioration of the mixing and, as a result, separation occurs. The mixing time of this simulation was also increased by increasing the volume fluctuation between 1.18 and 1.65. Meanwhile, energy dissipation increased with increasing volume flux. Also, the software used has shown that it has a fairly high accuracy in simulating the parallel reaction of iodide-iodate.*

**Keywords:** *Mixing, Micromixing, micro channel, Villermaux-Dushman's parallel-competitive reaction, COMSOL Multiphysics software.*

## ۱. مقدمه

ساخت و تولید محصولات شیمیایی در صنایع تولید کننده مواد شیمیایی از جمله داروسازی با استفاده از میکروکانالها، اخیرا شاخه‌ی جدیدی در مهندسی واکنش‌های شیمیایی ایجاد کرده که بیشتر به منظور انتخاب پذیری بالا و جهت تولید پسماند کمتر، افزایش شدت انجام فرآیند و نکات ایمنی تاکید می‌کند [۳و۲]. میکروکانالها سطح مخصوص زیادی را فراهم می‌کنند و بدین ترتیب نرخ انتقال حرارت و جرم را در مقایسه با کانالها و راکتورهای سنتی به طور موثری افزایش می‌دهند. بنابراین، بدیهی است که کوچک شدن اندازه کانالها کمک شایانی به افزایش بازدهی واحدهای صنعتی، کاهش مصرف انرژی و کاهش هزینه‌های عملیاتی می‌نماید [۴].

مطالعات گذشته در زمینه ساختار و هندسه میکروکانالها بر خصوصیات جریان سیال، نشان می‌دهد که جهت بررسی عملکرد اختلاط می‌توان از واکنش‌های مختلفی استفاده نمود. کاشید و همکارانش [۱] در سال ۲۰۱۱، راندمان اختلاط و نیز انرژی مصرفی در شکل‌های مختلفی از میکروکانالها با سطوح مختلف را با استفاده از واکنش موازی-رقابتی دید-یدات به صورت آزمایشگاهی مورد بررسی قرار دادند. بدین منظور میکروکانالهایی با هندسه و ابعاد مختلف از جنس فولاد ضد زنگ ساخته شد. با استفاده از واکنش موازی-رقابتی دوشمان، نتایج بر اساس شاخص تفکیک مورد تفسیر قرار گرفت.

Fourcade و همکارانش [۵] در سال ۲۰۰۱، مسئله همزمان واکنش و نفوذ را در محیط دمای بالا ذوب یک پلیمر را بررسی کردند. آنها در یک راکتور همزن دار اثر اختلاط میکرو را برای توزیع جرم مولکولی هنگام ذوب پلی پروپیلن به وسیله پراکسید مورد مطالعه قرار دادند. در این فرآیند، اختلاط میکرو کنترل کننده سرعت بوده و این مسئله از انحراف آشکار از شرایط هموزن و این حقیقت که توزیع وزن مولکولی تابع عملکرد است حاصل می‌شد. نتایج شبیه سازی آنها نشان دهنده‌ی یک سیستم تک فازی نیوتنی بوده در حالی که عملکرد پارامتر  $\alpha$  (پارامتر اصلی اختلاط میکرو) انحراف عمده‌ای را از آنچه در سیستم تک فازی نیوتنی است نشان داد.

Monnier و همکارانش [۶] در سال ۱۹۹۹، برای یک سیستم آب و مایع ویسکوز، اثر التراسونیک را بر روی اختلاط در مقیاس مولکولی مورد مطالعه قرار دادند. هدف این کار بررسی اثر التراسونیک بر روی اختلاط میکرو، از طریق امواج التراسوند است که با ایجاد حباب (کاویتاسیون) و سپس ترکیدن این حبابها سبب اغتشاش در سیال می‌گردد. اثر فرکانس صوتی بر روی اختلاط میکرو بررسی شده است و نتایج حاصل نشان داد که در فرکانس پایین تر بازده اختلاط میکرو بالاتر است. برای ارزیابی این اختلاط از واکنش شیمیایی موازی-رقابتی دید-یدات استفاده شده است. نتایج آزمایشگاهی نشان داده است که بهترین محل تزریق باید نزدیک محل انتشار التراسونیک باشد. همچنین در محیط ویسکوز آزمایشها نشان داده‌اند که اختلاط میکرو خیلی مشکل تر از حالت محیط محلول ایجاد می‌شود، اما التراسونیک ممکن است به عنوان یک همزن موثر باشد.

در تحقیق حاضر شبیه سازی اختلاط میکرو در یک میکروکانال T شکل با سطح مقطع مربعی و با استفاده از واکنش موازی-رقابتی دیده-یدات مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. هندسه، ابعاد و مشخصات جریان های مدل شامل دبی و غلظت جریان ها جهت شبیه سازی، طبق واکنش Villiermaux-Dushman و بر اساس مطالعه کاشید و همکاران تنظیم شد. همچنین جهت انجام شبیه سازی، بررسی هیدرودینامیک جریان و عملکرد اختلاط از نرم افزار COMSOL Multiphysics نسخه ۵/۴ استفاده شد.

## ۲. سینتیک واکنش Villiermaux-Dushman و شاخص اختلاط [۱]

مطابق ذیل، واکنش موازی-رقابتی دوشمان جهت سنجش شاخص اختلاط استفاده شد.



واکنش اول یک واکنش خنثی سازی است، در حالی که واکنش دوم واکنش دیده-یدات است. دو محلول، یکی بافر یون اسید بورات، دیده و یدات و محلول سولفوریک اسید رقیق به میکروکانال مورد مطالعه تزریق شدند. جزییات واکنش شامل معادله سرعت و مقادیر ثابت سرعت مطابق ذیل است:

$$r_1 = k_1 [H^+] [H_2BO_3^-] \quad (۴)$$

$$k_1 = 1 \times 10^{11} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$r_2 = k_2 [H^+]^2 [I^-]^2 [IO_3^-] \quad (۵)$$

$$\text{Log}_{10} k_2 = 9/28105 - 3/664 \sqrt{I} \quad (۶)$$

$$\text{Log}_{10} k_2 = 8/383 - 1/5112 \sqrt{I} + 0/237 I \quad (۷)$$

$$I = 1/2 \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (۸)$$

$$r_3 = r_3^+ - r_3^- = k_3^+ [I^-] [I_2] - k_3^- [I_3^-] \quad (۹)$$

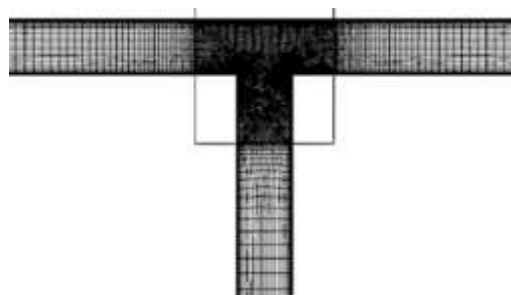
$$k_3^+ = 5/9 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, k_3^- = 7/5 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \quad (۱۰)$$

I تابعی از غلظت و عدد یونی است [۷] که مقدار آن با استفاده از رابطه ۸ و مطابق با کار آزمایشگاهی عظیمی و همکاران [۸] برابر  $1/0.1393$  در نظر گرفته شده است. با فرض اختلاط ایده آل، اسید به صورت آنی حل شده و به طور همگن توسط یونهای بورات مصرف می شود و بوریک اسید ایجاد می شود، لذا واکنش دوم اتفاق نمی افتد. چنانچه واکنش ایده آل نباشد، اسید با یدید-یدات موجود در محلول واکنش می دهد که نهایتاً موجب تولید ید می شود. بنابراین تولید ید می تواند عملکرد اختلاط را توصیف کند. شاخص جدایی  $X_S$  به عنوان میزان نسبی اسید مصرف شده به صورت زیر تعیین می شود:

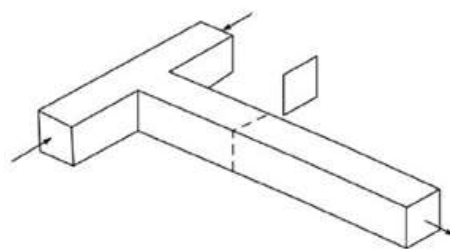
$$X_S = \frac{Y}{Y_{ST}} \quad (11)$$

$$Y = \frac{4(C_{I_2} + C_{I_3^-})}{C_{H_3O^+}} \quad (12)$$

$$Y_{ST} = \frac{6C_{IO_3^-}}{6C_{IO_3^-} + C_{H_2BO_3^-}} \quad (13)$$



(ب)



(الف)

شکل ۱: (الف) میکروکانال با سطح مقطع مربعی مورد استفاده کاشید و همکاران [۱] (ب) نمای هندسه مش زده در نرم افزار

مش مورد استفاده دارای ۱۰۸۶۶ المان در دو نوع مثلثی و مستطیلی منظم است. به طور کلی، محدوده مدل به دو بخش تقسیم شد. بخش اول، شامل قسمت های ورودی و بخش دوم محل برخورد دو جریان تا کمی بعد از آن در نظر گرفته شد. در این ناحیه دوم، نرخ واکنش و گرادیان غلظت شدید است، لذا در این ناحیه از مش مثلثی بدون در نظر گرفتن مش های لایه های مرزی با تعداد ۶۰۶۶ المان با توجه به اندازه و ابعاد کل شکل میکروکانال انتخاب شد. نمای هندسه مش زده در نرم افزار در ورودی و خروجی و نیز محل تلاقی جریان ها در میکروکانال در شکل ۱-ب نمایش داده شده است. جهت بررسی عملکرد اختلاط به صورت تجربی، آزمایش های کاشید و همکاران، مطابق با غلظت های اولیه جدول (۱) برای دبی های یکسان محلول انجام شد. بدین ترتیب، غلظت های دو جریان مورد استفاده با شدت جریان حجمی ثابت در دو سر ورودی میکروکانال جهت شبیه سازی در نظر گرفته شد.

جدول ۱: غلظت های مورد استفاده واکنش دهنده ها جهت شبیه سازی [۱]



	$C_{H_2BO_3^-,0}[M]$	$C_{H^+,0}[M]$	$C_{I^-,0}[M]$	$C_{IO_3^-,0}[M]$
ورودی اول	۰/۰۹۱	۰	۰/۰۱۶	۰/۰۰۳۳
ورودی دوم	۰	۰/۰۱۱۲۰ / ۰/۰۲۲۴	۰	۰
		۰/۰۴۴۸		

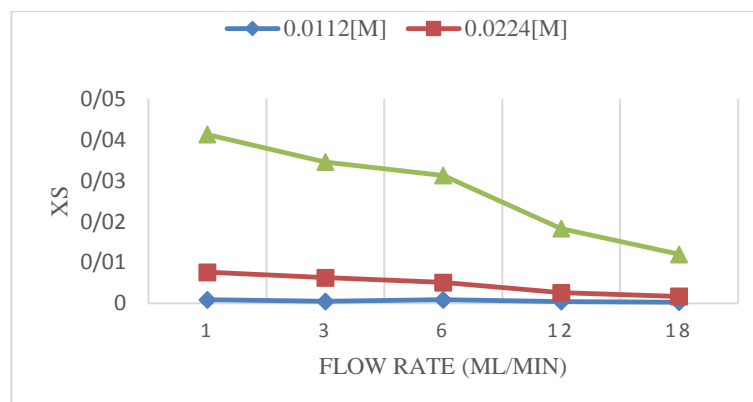
#### ۴. تنظیمات مدل

سیال مورد استفاده در این شبیه سازی، حلال آب در نظر گرفته شد. مقادیر مربوط به دانسیته و ویسکوزیته در دما و فشار متناظر برای آب در نرم افزار تعیین شد. فشار نسبی اولیه و دما به ترتیب Pa ۰ و K ۲۹۴ طبق کار آزمایشگاهی به کار گرفته شد. جریان به صورت laminar flow، در نظر گرفته شد. دبی معلوم  $10 \text{ ml h}^{-1}$  برای اسید و برای یکی از ورودی ها ثابت و برای ورودی دیگر به صورت افزایشی از ۱ تا  $18 \text{ ml min}^{-1}$  استفاده شد. شرایط مرزی برای دو ورودی میکروکانال از نوع velocity inlet و برای خروجی از نوع فشار اتمسفریک انتخاب شد. جهت تعریف سینتیک واکنش، معادلات واکنش بصورت جداگانه با استفاده از مدل Transport of Concentrated Species و با در نظر گرفتن شرایط مرزی ورودی به صورت غلظت و شرایط مرزی خروجی به صورت جریان خروجی برای نرم افزار تعریف شد. معادلات Incompressible Navier-Stokes برای انتقال ممتنم و جرم سیال و واکنش در حالت پایا، به صورت عددی همزمان حل شدند.

#### ۵. نتایج و بحث

##### ۵.۱. بررسی تغییرات غلظت

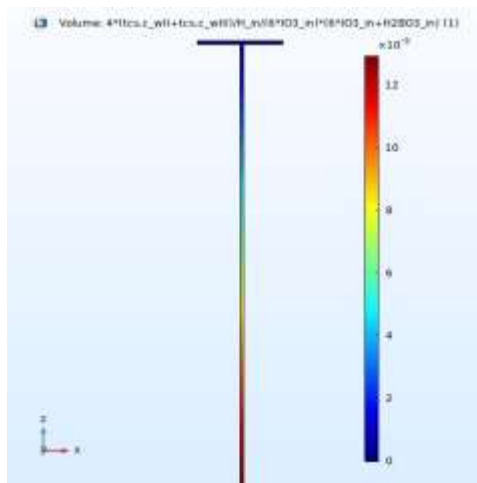
بررسی تغییرات غلظت از مهم ترین اهداف در این میکروکانال به شمار می رود. شکل ۲. مقایسه تغییرات غلظت در میکروکانال مورد مطالعه را در ۵ دبی مختلف نشان می دهد.



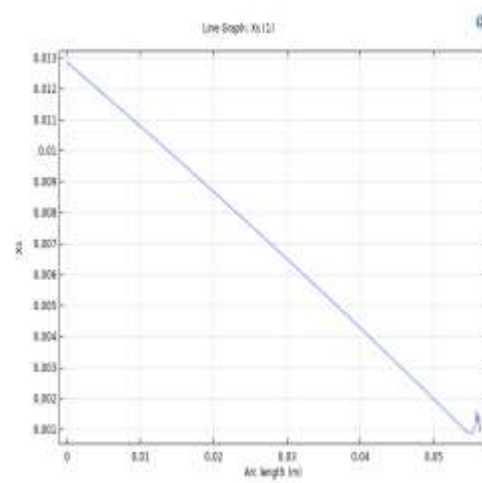
شکل ۲: مقایسه تغییرات غلظت در دبی های مختلف

همانطور که در شکل بالا مشخص است افزایش غلظت در میکروکانال باعث دوری از اختلاط بهتر و در نتیجه تفکیک می شود. هر چند که با افزایش دبی حجمی کیفیت اختلاط بهتر می شود. این مقایسه نشان می دهد که در غلظت ۰/۱۱۲ مولار مقدار شاخص جدایش از عدد ۰/۰۰۹ تا ۰/۰۰۳۱۴۵ تغییر می کند. در غلظت ۰/۲۲۴ مولار مقدار شاخص جدایش از عدد ۰/۰۰۷۶ تا ۰/۰۱۷ تغییر می کند. همچنین مقدار شاخص جدایش برای غلظت ۰/۴۴۸ مولار از عدد ۰/۴۱۳ تا ۰/۱۲ تغییر می کند.

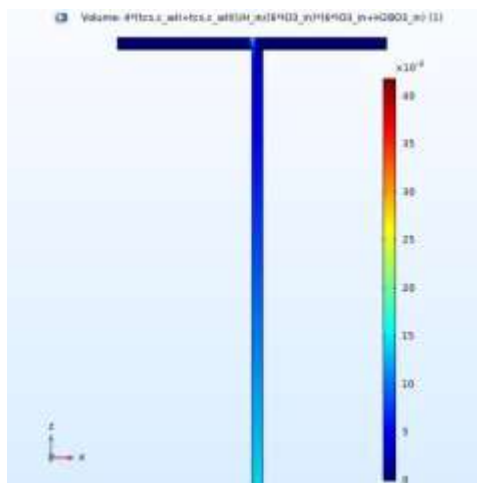
شکل های زیر نیز نتایج و کانتورهای حاصل از شبیه سازی و مقادیر آنها در کمترین و بیشترین مقدار دبی حجمی و در طول میکروکانال را با استفاده از گراف خطی موجود در نرم افزار کامسول نشان می دهد.



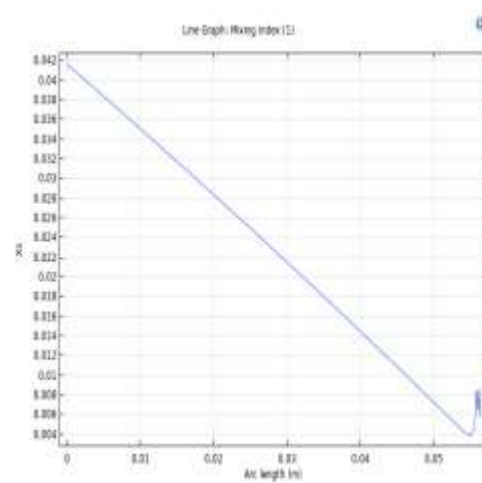
(الف)



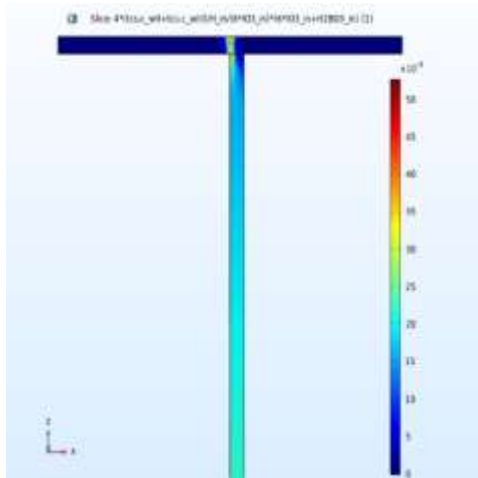
(ب)



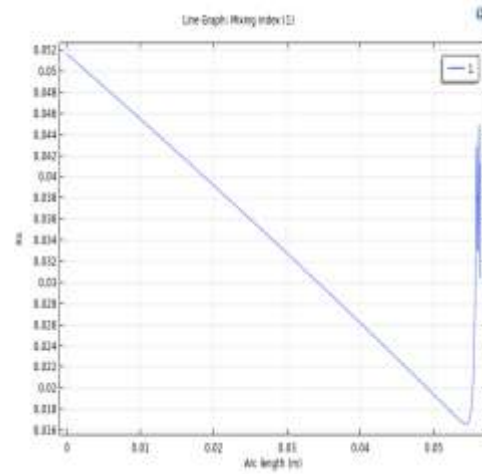
(پ)



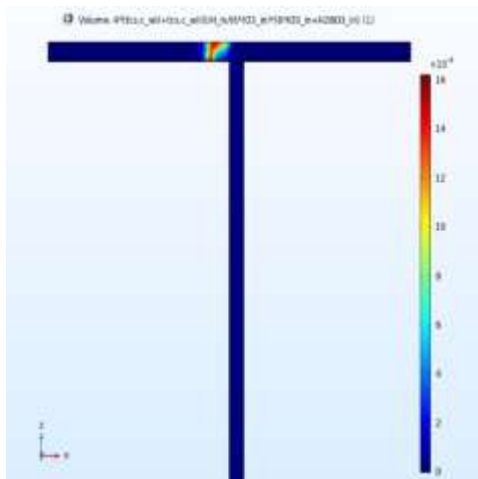
(ت)



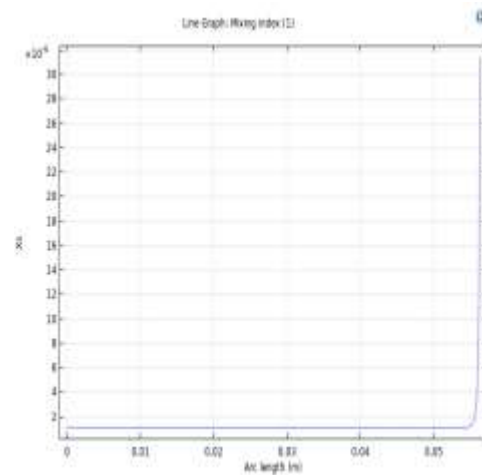
(ب)



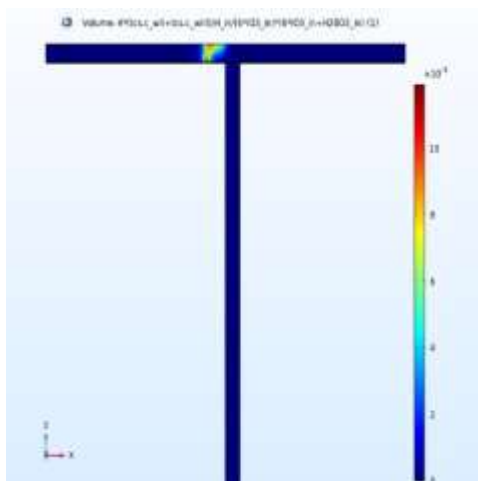
(ج)



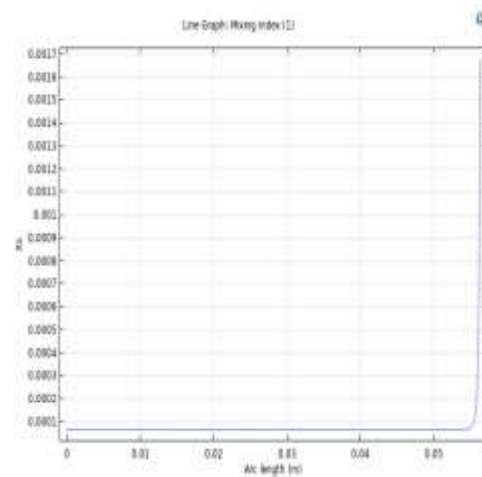
(د)



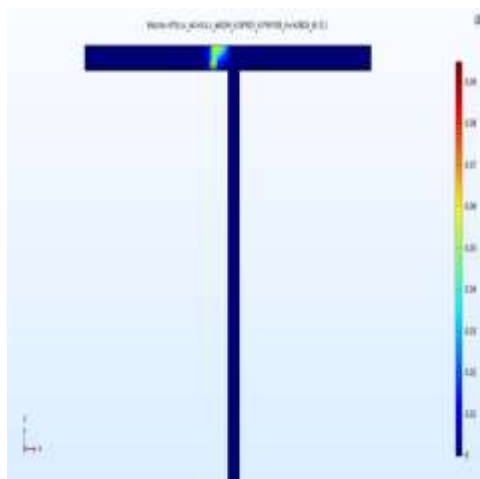
(ه)



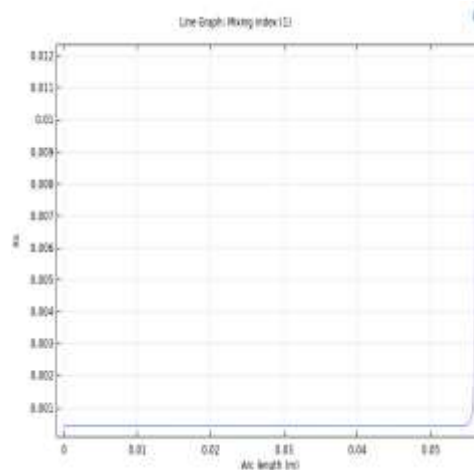
(ف)



(گ)



(د)



(ر)

شکل ۳: کانتورهای تغییرات غلظت و مقادیر آنها در طول میکروکانال در دبی های ۱ و ۱۸ ml.min<sup>-1</sup> (الف و ب) غلظت ۰/۱۱۲ مولار. پ و ت) غلظت ۰/۲۲۴ مولار. ث و ج) غلظت ۰/۴۴۸ مولار. چ و ح) غلظت ۰/۱۱۲ مولار. خ و د) غلظت ۰/۲۲۴ مولار. ذ و ر) غلظت ۰/۴۴۸ مولار

#### ۵.۲. بررسی زمان اختلاط و توان مخصوص اتلافی (اتلاف انرژی)

توان مخصوص اتلافی یا همان نرخ انرژی اتلافی بر واحد جرم سیال، پارامتر مهمی جهت تعیین معیارهای فنی میکروکانالها و راکتورها است که طبق رابطه زیر با افت فشار و دبی متناسب است:

$$\varepsilon = \frac{Q \Delta P}{\rho V} \quad (14)$$

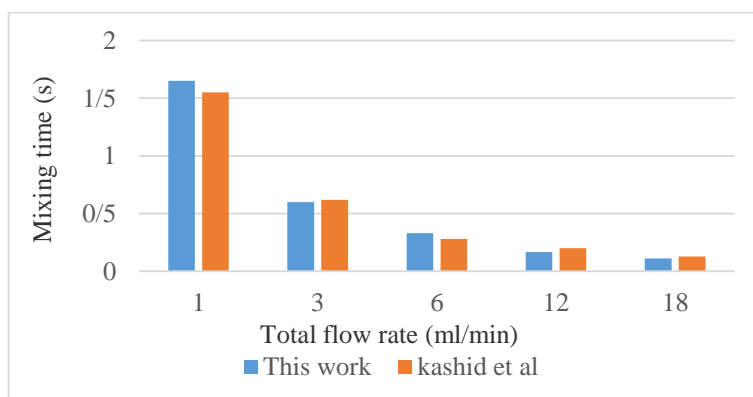
در این رابطه  $Q$  مقدار دبی حجمی،  $V$  حجم میکروکانال است. زمان اختلاط نیز با توجه به پارامتر اتلاف انرژی و طبق رابطه

زیر حاصل شد:

$$t_m = a\varepsilon^b \quad (15)$$

مقادیر  $a$  و  $b$  ثابت هستند که برای هر میکروکانال از شکل شماره ۷ در مرجع ۱ به دست آمده اند. طبق شکل زیر شبیه سازی از

دقت قابل قبولی برای پارامترهای اتلاف انرژی و زمان اختلاط را دارا است.



شکل ۴: مقایسه زمان اختلاط در میکروکانال مورد مطالعه در کار آزمایشگاهی و شبیه سازی

با توجه به شکل بالا مشخص می شود که زمان اختلاط در این میکروکانال با افزایش دبی کمتر می شود و این زمان اختلاط عددی بین ۱ و ۱/۶۵ ثانیه خواهد بود.

#### ۶. نتیجه گیری

شبیه سازی اختلاط میکرو در یک میکروکانال T- شکل و با سطح مقطع مربعی و با استفاده از واکنش موازی و رقابتی دیدید-یدات مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. هندسه، ابعاد و مشخصات جریان های مدل شامل دبی و غلظت جریان ها بر اساس مطالعه کاشید و همکاران تنظیم شد. با مقایسه نتایج حاصل از کار شبیه سازی و آزمایشگاهی می توان گفت که در میکروکانال مورد نظر با افزایش دبی حجمی مقدار کیفیت اختلاط نزدیک به صفر و بهتر می شود در صورتی که با افزایش غلظت مقدار اختلاط بدتر می شود. همچنین زمان اختلاط در این میکروکانال با افزایش دبی کمتر می شود. با افزایش دبی مقدار اتلاف انرژی بیشتر و در نتیجه مقدار هزینه ها در عمل هم بیشتر می شود. همچنین معلوم شد که با افزایش دبی از ۱ تا  $18 \text{ ml min}^{-1}$  میزان شاخص جدایش در غلظت ۰/۱۱۲ مولار از ۰/۰۰۹ تا ۰/۰۰۳۱۴۵، در غلظت ۰/۲۲۴ از ۰/۰۷۶ تا ۰/۰۱۷ و در غلظت ۰/۴۴۸ مولار از ۰/۴۱۳ تا ۰/۱۲ تغییر می کند. شاخص های جداسازی را در ۵ دبی مختلف نشان داد که مکان تشکیل  $\text{I}_3^-$  با افزایش دبی از  $1 \text{ ml min}^{-1}$  تا  $1 \text{ ml min}^{-1}$  تغییر می کند و به سمت چپ رانده می شود. این تغییر به گونه ای است که مقدار شاخص جداسازی با افزایش دبی حجمی کاهش قابل ملاحظه ای می یابد. این پدیده را می توان به واکنش مقادیر زیادی  $\text{H}^+$  با  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  نسبت داد. به عبارت دیگر، می توان این گونه تفسیر کرد که با افزایش دبی حجمی، عدد رینولدز افزایش می یابد و بدین ترتیب اختلاط موثرتری اتفاق می افتد. این اثر مطابق با نتایج تجربی کاشید و همکاران گزارش شده است.

#### منابع

- [1]. Kashid M, Renken A, Kiwi-Minsker L; Mixing efficiency and energy consumption for five generic microchannels designs, *Chemical Engineering Journal*. Vol.167, 436-443, 2011.
- [2]. Ehrfeld W, Hessel V, Löwe H, *Microreactors*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000.
- [3]. V. Hessel, A. Renken, JC. Schouten, JI. Yoshida (Eds.), *Micro Process Engineering: A Comprehensive Handbook*, vols. 1-3, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2009.
- [4]. Hessel V, Lowe H, Schonfeld F, *Micromixers-a review on passive and active mixing principles*, *Chem. Eng. Sci.*, 60, 2479-2501, 2005.

- [5]. E. Fourcade , H.C.J. Hoefsloot, G.V. Vliet, W. Bunge, S.M.P. Mutsers, P.D. Iedema, The influence of micro mixing on molecular weight distribution during controlled polypropylene degradation in a static micro reactor, *Chemical engineering Science* 56(2001) 6589-6603.
- [6]. H. Monnier, A.M. Wilhelm, H. Delmas, Influence of ultrasound on mixing on the molecular scale for water and viscous liquids, *Ultrason. Sonochem.* 6(1999) 67-74.
- [7]. Falk L, Commenge JM, Performance comparison of micromixers. *Chem Eng Sci*, 65:405-411, 2010.
- [8]. Rahimi M., Azimi N. Parsamogadam M A, Rahimi A, Masahy M M, Mixing performance of T, Y, and oriented Y-micromixers with spatially arranged outlet channel: evaluation with Villiermaux/Dushman test reaction, *Microsyst Technol*, 3117-3130, 2017.

## شناسایی شروع رشد ترک در یک ماده نرم با استفاده از روش آکوستیک امیشن

سجاد نیکوبخت گندمانی<sup>۱</sup>، علی ولی پور چهارده چریک<sup>۲\*</sup>، علی حاج نایب<sup>۳</sup>

۱. کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، خوزستان، ایران.

۲ و ۳. استادیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، خوزستان، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: a.valipour@scu.ac.ir

### چکیده:

رشد ترک در سازه همراه با انتشار امواج تنشی می باشد که می توان با روش آکوستیک امیشن این امواج تنشی را به منظور شناسایی رشد ترک مورد بررسی قرار داد. در این پژوهش به شبیه سازی رشد ترک تحت مود یک برای یک نمونه آلومینیومی آزمایش کشش-فشار با رفتار الاستیک-پلاستیک پرداخته شده است. همچنین امواج تنش ناشی از یک مرحله از رشد ترک شبیه سازی می گردد. مدل سازی به وسیله روش المان محدود گسترش یافته مبتنی بر قانون رفتار چسبناک در نرم افزار آباکوس انجام گرفته است. طبق نتایج به دست آمده مدل سازی ارائه شده قادر است امواج تنشی گسیل شده را شبیه سازی کند و انتشار امواج ناشی از مود یک ترک نیز به صورت تک قطبی می باشد.

**کلمات کلیدی:** رشد ترک، آکوستیک امیشن، المان محدود گسترش یافته، رفتار چسبناک.

## Identify the onset of crack growth in a ductile material by the Acoustic Emission Method

Sajad Nikoubakht<sup>1</sup>, Ali Valipour<sup>2\*</sup>, Ali Hajnayeb<sup>3</sup>

1. Master of Science (MSc), Mechanical Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Khuzestan, Iran.
- 2.,3. Assistant Professor, Department of Mechanical Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Khuzestan, Iran.

Corresponding author Email address: ali.valipour@gmail.com

### **ABSTRACT**

*Crack growth in the structure coincides with the propagate of stress waves, which can be studied by the acoustic emission method of the tensile stress wave in order to identify crack growth. In this study, the crack growth modeling under mode I for an aluminum CT specimen with elastic-plastic behavior was studied, and the stresses waves induced by one stage of crack growth were simulated. Modeling has been done by the extended finite element method based on the cohesive behavior rule in Abaqus software. According to the results, the proposed modeling can simulate the propagate stress waves, and the propagation of waves caused by the crack mode I is also monopole.*

**Keywords:** crack growth, acoustic emission, extended finite element, cohesive behavior.



## ۱. مقدمه

آزمایش نثر فراآوایی یا آکوستیک امیشن<sup>۱</sup> یک روش غیر مخرب شناخته شده می باشد. این روش می تواند انرژی ساطع شده در سطح جسم که به شکل امواج تنشی گذرا است را به وسیله چیدمان مناسبی از سنسورهای حساس صوتی دریافت کند. سپس با پردازش داده های (سیگنال های) دریافتی، محل وقوع نقص (ترک) را به عنوان منبع تولید امواج تنشی شناسایی نماید. بنابراین با روش آکوستیک امیشن می توان به شناسایی ایجاد و رشد ترک که با آزاد سازی انرژی همراه است، پرداخته شود [۱، ۲]. تفاوت اصلی روش آکوستیک امیشن با آزمون فراصوتی<sup>۲</sup> و سایر آزمون های غیرمخرب<sup>۳</sup> این است که این روش غیرفعال<sup>۴</sup> است. بدین معنی که منبع تولید موج صوتی خود نقص (عیب) بوده لذا می توان به صورت همزمان با وقوع، آن را شناسایی کرد [۳-۶]. در کنار امتیازات بارز روش آکوستیک امیشن، یکی از دشواری های این روش بکارگیری پردازش سیگنال به منظور تفکیک نوع عیب و محل وقوع آن می باشد. با توجه به این موضوع شبیه سازی می تواند یک روش مطلوب و سودمند در جهت توسعه تشخیص نوع عیوب و ساز و کارهای مناسب با شناسایی محل عیب باشد.

پیچیدگی و دشواری کار آزمایشگاهی مانند وجود سیگنال های ناخواسته (نویز) و همچنین نیاز به پردازش صحیح سیگنال، شبیه سازی عددی را به ابزار مناسبی برای بررسی و مدل سازی امواج تنشی تبدیل کرده است [۷]. شبیه سازی عددی نیز به واسطه پیشرفت در تکنولوژی و رشد روز افزون نرم افزارهای المان محدود به ابزار مناسبی برای بررسی آکوستیک امیشن تبدیل شده است. در این مورد تحقیقات زیادی در مواد مختلف انجام شده است، به طور مثال اثر خواص الاستیک میکروسکوپی و هندسه منبع آکوستیک امیشن با استفاده از شبیه سازی المان محدود و فرآیند تشکیل امواج ورقه ای<sup>۵</sup> در نمونه های صفحه ای همسانگرد و ناهمسانگرد با شبیه سازی پنج هندسه مختلف منبع [۸] و همچنین روش المان محدود برای مطالعه ویژگی های انتشار امواج الاستیک در ساختار صفحه مانند با مواد مختلف مورد بررسی قرار گرفته است [۹]. خطوط جابجایی و منحنی موج حاصل از شبیه سازی نیز برای تجزیه و تحلیل انعکاس، شکست و همچنین تبدیل نوع موج در محیط های مختلف انتشار موج مورد استفاده قرار می گیرد [۱۰]. ویژگی برجسته دیگری که آکوستیک امیشن داراست، قابلیت تعیین آنالین موقعیت عیوب و ترک در مخازن تحت فشار می باشد [۱۱]. تحقیقات انجام گرفته بر روی تکنیک تعیین محل عیوب با استفاده از روش آکوستیک امیشن نشان داده است که هزینه این آزمون تقریباً نصف هزینه آزمون رایج هیدرواستاتیک است [۱۲]. همچنین در آزمون مقایسه مخزن بدون عیب و مخزنی که بر روی آن عمداً ترک سطحی ایجاد گردیده، ملاحظه گردید که در هنگام افزایش بار با رشد ترک، آزمون آکوستیک امیشن به راحتی توانایی مکان یابی عیب را دارد.

1. Ultrasonic Test (UT)  
2 Non-Destructive Test (NDT)  
3 Passive  
4. Lamb Wave  
5. Compact Tension (CT)

در تحقیق حاضر سعی خواهد شد تا روش آکوستیک امیشن به منظور شناسایی محل ترک با استفاده از مدل‌سازی اجزاء محدود، معرفی گردد. این مهم با برقراری ارتباط میان میزان انرژی آکوستیکی آزاد شده (به صورت امواج تنشی) و رشد اولیه ترک انجام می‌شود. به همین منظور به مدل‌سازی رشد مود یک ترک در یک نمونه آلومینیومی آزمایش کشش-فشار با رفتار الاستیک-پلاستیک پرداخته خواهد شد. روش المان محدود گسترش یافته در نرم افزار آباکوس برای شبیه‌سازی رشد اولیه ترک و گسیل امواج تنشی ناشی از آن به کار گرفته می‌شود. ورودی‌های مورد نیاز برای تعریف معیار شکست به طور مستقیم از نتایج آزمایشگاهی به دست می‌آیند. این ورودی‌ها شامل معیار شروع آسیب<sup>۱</sup> (بیشینه تنش اصلی)<sup>۲</sup> و تکامل آسیب<sup>۳</sup> (بر اساس انرژی) می‌باشد.

بخش‌های اصلی این تحقیق به این ترتیب خواهند بود: ابتدا به معرفی روش المان محدود گسترش یافته پرداخته و مبانی اصلی آن را ارائه می‌گردد، در ادامه یک مدل برای شبیه‌سازی رشد ترک و امواج تنشی ناشی از آن ارائه خواهد شد. در قسمت آخر نیز نتایج حاصل از شبیه‌سازی را نمایش داده و تحلیل می‌شود.

## ۲. مبانی نظری

### ۱-۲. المان محدود گسترش یافته [۱۳]

یک روش برای کاهش اثرات تکینگی<sup>۴</sup> ناشی از ناپیوستگی‌ها مانند ترک یا انواع دیگر نقص‌ها روش المان محدود گسترش یافته می‌باشد. المان محدود گسترش یافته از توابع غنی‌سازی<sup>۵</sup> در فرمول‌بندی مرسوم المان محدود استفاده می‌کند و به یک روش جذاب تبدیل شده است. المان محدود گسترش یافته بر پایه مفهوم المان محدود غنی‌شده و روش مجموع واحد<sup>۶</sup> می‌باشد که ابتدا توسط بنزلی برای تصحیح حل مسائل شکست استاتیکی پیشنهاد شده است. روش المان محدود گسترش یافته برای اولین بار توسط بلاچکو<sup>۷</sup> و بلاک<sup>۸</sup> [۱۴] در سال ۱۹۹۹ معرفی شد. کاربرد این روش در مسائلی که ترک وجود دارد، به سرعت در حال گسترش است. بعضی از مزایای اضافه شده به روش المان محدود شامل قابلیت در نظر گرفتن تکینگی تنش در نوک ترک و قابلیت انتشار بدون محدودیت ترک در یک ناحیه بدون اصلاح شبکه‌بندی<sup>۹</sup> می‌باشد. تکینگی نوک ترک در واقع با پیاده‌سازی توابع شکل غنی شده تخمین زده می‌شود که حاوی راه حل تحلیلی زیر است.

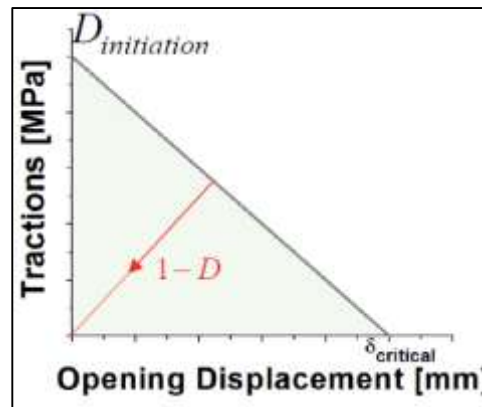
$$f_{\alpha}(x) = \left[ \sqrt{r} \sin \frac{\theta}{2} \cdot \sqrt{r} \cos \frac{\theta}{2} \cdot \sqrt{r} \sin \theta \sin \frac{\theta}{2} \cdot \sqrt{r} \cos \theta \cos \frac{\theta}{2} \right] \quad (1)$$

6. Damage Initiation
7. Maximum Principle Stress (MAXPS)
8. Damage Evolution
9. Singularity
10. Enrichment
11. Partition of Unity
12. Belytschko
13. Black
14. Refine Mesh
15. Linear Elastic Fracture Mechanic (LEFM)

که  $r$  و  $\theta$  مختصات قطبی در نوک ترک می‌باشد. فرمول‌بندی کامل غنی‌سازی به صورت زیر می‌باشد:

$$u^h(x) = \sum_{I \in N} x \left[ \hat{u} + H(x)a_I + \sum_{\alpha=1} f_{\alpha}(x)b_{\alpha}^I \right] \quad (2)$$

در واقع المان محدود گسترش یافته در مقایسه با سایر روش‌ها، غنی‌سازی را در سطح موضعی انجام می‌دهد. روش المان محدود گسترش یافته می‌تواند بر اساس مفاهیم مکانیک شکست الاستیک خطی<sup>۶</sup> در روش بسته شدن مجازی ترک<sup>۷</sup> یا مکانیک شکست غیرخطی طبق رفتار چسبناک<sup>۸</sup> عمل کند. المان محدود گسترش یافته بر اساس رفتار چسبناک شامل معیارهای آغاز و تکامل آسیب است. معیارهای آغاز آسیب شامل بیشینه تنش یا کرنش اصلی، مربع بیشینه تنش یا کرنش اسمی و بیشینه تنش یا کرنش اسمی است. مفهوم معیارهای آغاز و تکامل آسیب در شکل داده شده است.



شکل ۱- قانون کشش-جدایش مبتنی بر رفتار چسبناک [۱۳]

تکامل آسیب بر اساس یک منحنی کاهش (یعنی کاهش تنش در مقابل جدایش) است که می‌تواند با استفاده از جابجایی یا انرژی محاسبه گردد. در تکامل آسیب بر اساس انرژی ناحیه زیرنمودار، انرژی در واحد سطح  $(J/m^2)$  است که می‌تواند با نرخ رهایی انرژی مرتبط باشد. پارامترهای ورودی به منظور تعریف معیار شکست می‌تواند به طور مستقیم از آزمایش‌های هدفمند به منظور کالیبره کردن مدلی برای رشد ترک استخراج شود. بخشی از روند کالیبراسیون مربوط به انتخاب معیارهای آغاز آسیب است. معیارهای بیشینه اصلی و بیشینه اسمی در این بخش به طور خلاصه توصیف می‌شود. معیار بیشینه اسمی می‌تواند به صورت زیر بیان شود:

$$\max \left\{ \frac{\langle \sigma_n \rangle}{N_{max}} \cdot \frac{\sigma_t}{T_{max}} \cdot \frac{\sigma_s}{S_{max}} \right\} = f \quad (3)$$

جایی که  $N_{max}$ ،  $T_{max}$  و  $S_{max}$  بیشینه مقادیر مجاز برای اجزاء مختلف تنش ( $\sigma_n$ ،  $\sigma_t$  و  $\sigma_s$ ) به ترتیب مولفه عمودی و دو مولفه مماسی) و  $f$  نشان دهنده نسبت ( $f = 1$  به معنی شروع معیار) می باشد. تلورانس نیز به عنوان یک پارامتر مدل به صورت زیر می باشد:

$$1.0 \leq f \leq 1.0 + f_{tol} \quad (4)$$

نماد  $\langle \sigma_n \rangle$  نشان دهنده براکت مکلاهی است؛ به این معنی که حالت تنش کاملا فشاری ایجاد آسیب نمی کند و همچنین می تواند تعریف شود:

$$\langle \sigma_n \rangle = \begin{cases} \sigma_n & \text{for } \sigma_n > 0 \\ 0 & \text{for } \sigma_n < 0 \end{cases} \quad (5)$$

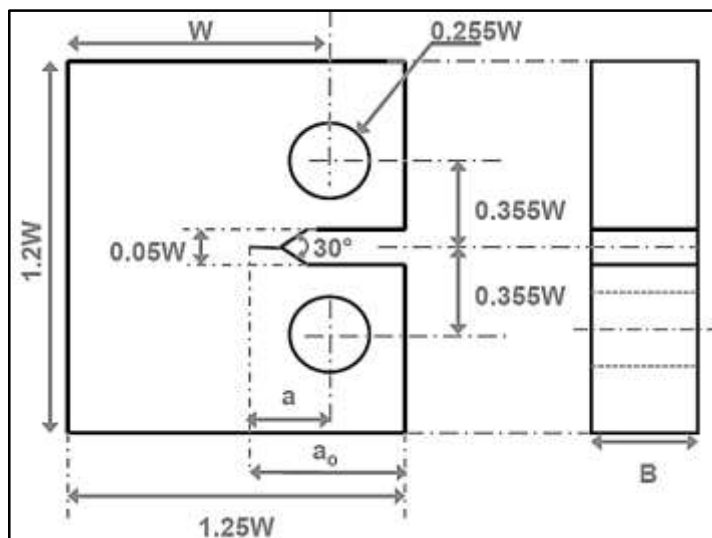
به طور مشابه معیار مقاومت بر اساس معادله اول می تواند به عنوان یک معیار مبتنی بر کرنش با استفاده از اجزای اسمی تانسور کرنش برای یک حالت تغییر شکل بیان شود. علاوه بر این، معیار شروع آسیب را می توان براساس بیشینه تنش یا کرنش اصلی استفاده کرد. معادله زیر این معیار را برای تنش نشان می دهد:

$$\frac{\langle \sigma_{max} \rangle}{\sigma_{max}^0} = f \quad (6)$$

که  $\sigma_{max}^0$  بیشینه تنش اصلی مجاز است. همانند معیار تنش اسمی، زمانی که مقدار نسبت بیشینه تنش اصلی به یک برسد، آسیب شروع می شود. هنگامی که معیار بیشینه تنش یا بیشینه کرنش اصلی مشخص می شود، ترک همیشه عمود بر جهت بیشینه تنش یا کرنش اصلی در لحظه ارضاء معیار شکست می باشد. لازم به ذکر است که در این تحقیق از روش بیشینه تنش اصلی استفاده می گردد. زیرا همانگونه که بیان شد، این معیار توانایی پیش بینی زاویه رشد ترک را دارد. در حالی که دیگر معیارها فاقد این ویژگی می باشند. زاویه رشد ترک در این معیار عمود بر جهت بیشینه تنش اصلی در لحظه شروع آسیب است.

## ۲-۲. مدل المان محدود

با توجه به همه این مزایا، روش المان محدود گسترش یافته در این مقاله به عنوان مدل محاسباتی اصلی برای ارتباط شروع ترک با انتشار امواج تنشی ارائه شده است. در این تحقیق همانطور که ذکر شد مدل سازی یک نمونه کشش-فشار آلومینیومی با رفتار الاستیک-پلاستیک انجام می گیرد. این نمونه آزمایش که متداول ترین نمونه آزمایش تعیین استحکام شکست می باشد در شکل نشان داده شده است. ابعاد نمونه استاندارد بر حسب عمق نمونه  $W$  داده شده اند و با معلوم بودن سه کمیت  $W$ ،  $B$  و  $a$ ، تمامی ابعاد نمونه برای ساخت آن مشخص خواهند بود.

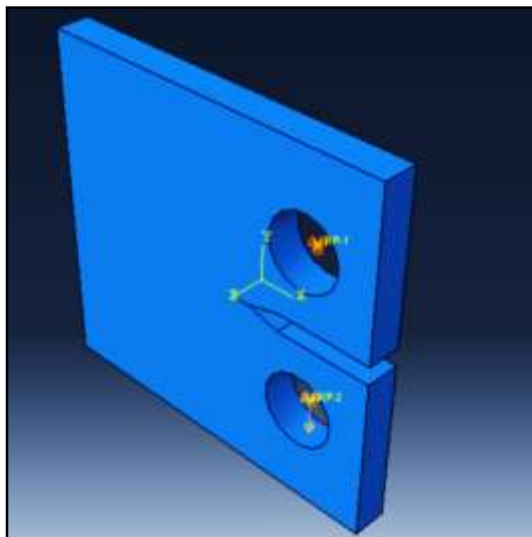


شکل ۲- ابعاد پیشنهادی برای نمونه آزمایش طبق استاندارد [۱۵]

در تحقیق حاضر از المان های ۸ گره ای خطی با خاصیت کاهش نقاط انتگرال گیری استفاده شده است. حلگر ضمنی آباکوس برای مدل سازی شروع ترک خوردگی و امواج آکوستیکی ناشی از آن که راه حل های استاتیکی و دینامیکی را مرتبط می کند، مورد استفاده قرار گرفته است. نمای کلی قطعه و شرایط مرزی و بارگذاری اعمال شده به آن را در شکل نشان داده شده است. بدین ترتیب که دایره بالا به صورت ثابت و دایره دیگر با سرعت ثابت  $0.5$  میلی متر بر دقیقه به سمت پایین حرکت می کند. شرایط مرزی انتخاب شده برای مدل المان محدود براساس کار آزمایشگاهی انجام شده روی همین نمونه می باشد. بارگذاری به وسیله تعریف قید جسم صلب بین مرکز دایره پایین و المان های سطح داخلی آن اعمال می گردد. برای تعریف معیار آسیب از پارامترهای چسبناک مطابق با نتایج آزمایشگاهی شامل: الف) معیار شروع آسیب بر اساس بیشینه تنش اصلی ( $480$  مگاپاسکال) و ب) معیار تکامل آسیب براساس انرژی لازم برای شکست ( $1490.7 \text{ J/m}$ ) استفاده شده است [۱۶]. خصوصیات مکانیکی ماده مورد استفاده در جدول آورده شده است.

جدول ۱- خصوصیات مکانیکی ماده مورد استفاده در مدل سازی

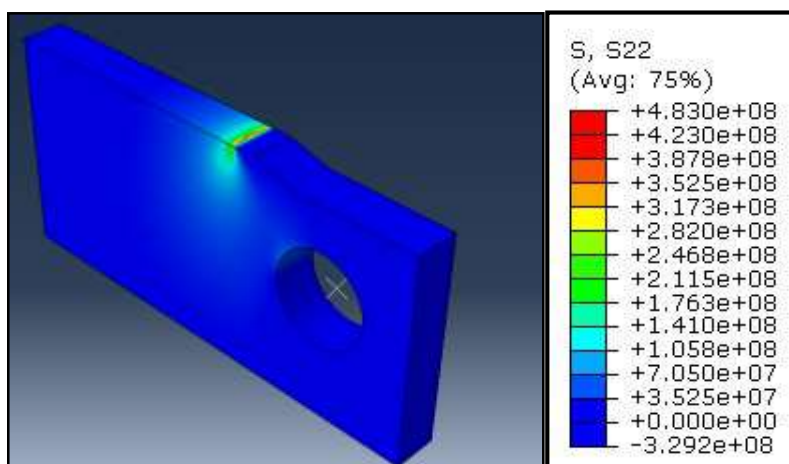
ضریب الاستیسیته (GPa)	۷۳/۱
ضریب پواسون	۰/۳۳
تنش تسلیم (MPa)	۲۸۹



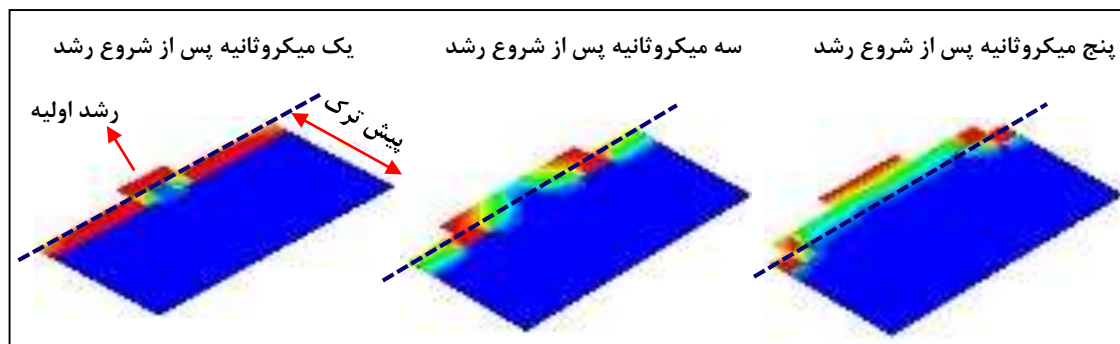
شکل ۳- شرایط مرزی و بارگذاری اعمال شده

### ۳. نتایج

بارگذاری روی نمونه کشش - فشار تا لحظه شروع آسیب (رشد ترک) اعمال می گردد. شکل ۴ کانتور تنش را در راستای اعمال بار در لحظه شروع ترک را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می گردد تنش در المان های مرکزی ترک در راستای ضخامت بیشینه شده است. همچنین مقدار تنش بیشینه نیز مطابق با معیار شروع آسیب تعریف شده (۴۸۰ مگاپاسکال) رخ داده است. برای بررسی بهتر میدان تنش در نوک ترک و نیز تشخیص زمان دقیق شروع رشد آن می توان از نتایج ارائه شده در (شکل ۵- صفحه ترک در سه لحظه متفاوت پس از شروع رشد استفاده نمود.



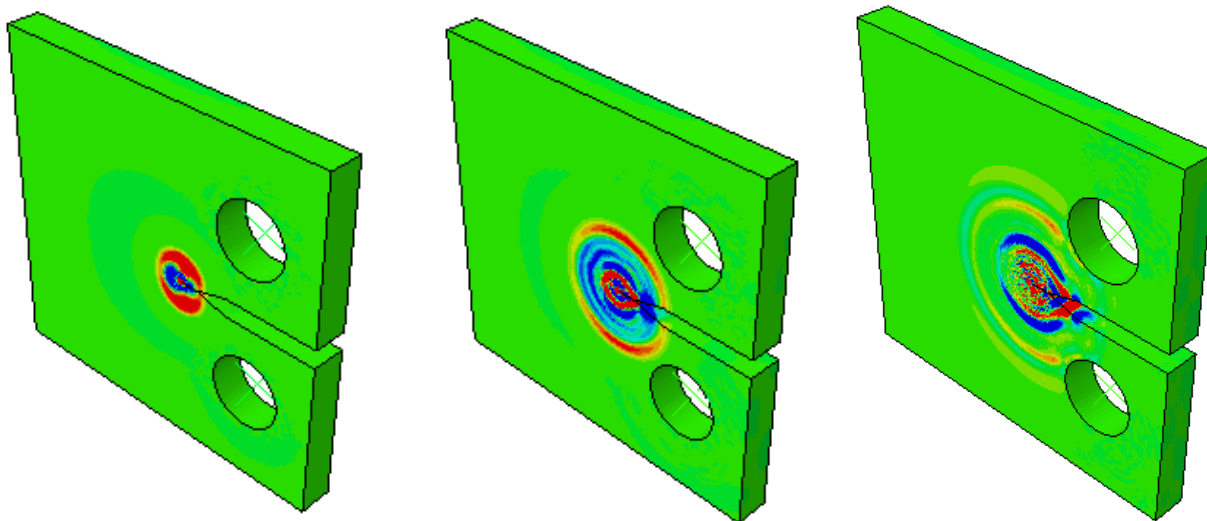
شکل ۴- کانتور تنش در جهت اعمال بار در لحظه شروع رشد ترک



شکل ۵- صفحه ترک در سه لحظه متفاوت پس از شروع رشد

(شکل) صفحه ترک در سه لحظه متفاوت پس از شروع رشد آن را نشان می دهد. نکته اول در مورد این شکل زاویه شروع رشد ترک می باشد. همانطور که در بخش قبلی گفته شده صفحه ترک تحت بارگذاری مود یک می باشد. با توجه به این نکته می توان دریافت که رشد ترک به موازات راستای پیش ترک (با زاویه صفر نسبت به نوک ترک) است. بنابراین رشد ترک مطابق با انتظار تحت مود یک رخ داده است. نکته دیگر تعیین زمان دقیق رشد ترک می باشد که با استفاده از نتایج (شکل) می توان این لحظه را تعیین نمود. بدین ترتیب که با کوچکتر کردن گام های زمانی حل، لحظه دقیق شروع رشد ترک مشخص می شود. سپس با تعریف یک استپ جدید از لحظه شروع رشد ترک و انتخاب یک گام زمانی مناسب، انتشار امواج تنشی نیز به طور دقیق شبیه سازی می گردد. Error! Reference source not found. انتشار امواج تنشی در نمونه کشش فشار، در سه مرحله پس از شروع رشد ترک را نشان می دهد. با توجه به نتایج به دست آمده از شکل ۲ و ۳ می توان دریافت که انتشار امواج تنشی ناشی از مود یک ترک به

صورت تک قطبی آکوستیکی است. در حقیقت منبع تک قطبی، به منبعی گفته می‌شود که امواج را با توان برابر در تمام جهات ساطع می‌کند.



شکل ۶- کانتور سرعت (راستای خارج از صفحه) در سه مرحله مختلف رشد ترک

#### ۴. نتیجه گیری

در این تحقیق انتشار امواج تنش ناشی از رشد ترک در یک نمونه کشش - فشار به درستی شبیه‌سازی گردید. با توجه به نتایج به دست آمده مشاهده می‌شود که این امواج به صورت تک قطبی منتشر می‌گردند که مطابق با نتایج سایر پژوهشگران می‌باشد. این امواج ساطع شده را می‌توان با چینش مناسبی از سنسورها دریافت کرده و همچنین محل وقوع آسیب (رشد ترک) نیز تعیین گردد.

#### مراجع

- [1]. A. Zdunek and K. Konstankiewicz, "EVALUATION OF MATERIAL CRACK USING ACOUSTIC EMISSION TECHNIQUE," vol. 47, pp. 1171-1178, 2004.
- [2]. T. S. N. Sankara Narayanan, "Acoustic emission testing," Pigment Resin Technol., vol. 24, no. 4, pp. 12-13, 2008.
- [3]. J. Xu, Z. Fu, Q. Han, G. Lacidogna, and A. Carpinteri, "Micro-cracking monitoring and fracture evaluation for crumb rubber concrete based on acoustic emission techniques," Struct. Heal. Monit.,



- vol. 17, no. 4, pp. 946–958, 2018.
- [4]. M. Saeedifar, M. Fotouhi, M. Ahmadi Najafabadi, H. Hosseini Toudeshky, and G. Minak, “Prediction of quasi-static delamination onset and growth in laminated composites by acoustic emission,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 85, pp. 113–122, 2016.
- [5]. J. Ongpeng, A. Oreta, and S. Hirose, “Monitoring Damage Using Acoustic Emission Source Location and Computational Geometry in Reinforced Concrete Beams,” *Appl. Sci.*, vol. 8, no. 2, p. 189, 2018.
- [6]. Z. Agioutantis, K. Kaklis, S. Mavrigiannakis, M. Verigakis, F. Vallianatos, and V. Saltas, “Potential of acoustic emissions from three point bending tests as rock failure precursors,” *Int. J. Min. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 1, pp. 155–160, 2016.
- [7]. G. Morales-Alonso, V. Rey-de-Pedraza, F. Gálvez, and D. A. Cendón, “Numerical simulation of fracture of concrete at different loading rates by using the cohesive crack model,” *Theor. Appl. Fract. Mech.*, vol. 96, no. February, pp. 308–325, 2018.
- [8]. M. G. R. Sause and S. Richler, “Finite Element Modelling of Cracks as Acoustic Emission Sources,” *J. Nondestruct. Eval.*, vol. 34, no. 1, p. 4, 2015.
- [9]. M. G. R. Sause and S. Horn, “Simulation of Lamb Wave Excitation for Different Elastic Properties and Acoustic Emission Source Geometries,” *J. Acoust. Emiss.*, vol. 28, no. JANUARY 2010, pp. 142–154, 2010.
- [10]. K. He, Z. Tan, Y. Cheng, and X. Li, “Acoustic emission propagation characteristics in plate structure with various materials, cracks and coating metal,” *Proc. Inst. Mech. Eng. Part C J. Mech. Eng. Sci.*, vol. 231, no. 11, pp. 2080–2088, 2017.
- [11]. H. Connolly, M. and Dinh, “Fleet Inspection of Compressed Natural Gas Cylinders for Natural Gas Vehicles Using Source Location Acoustic Monitoring,” *Int. Fuels Lubr. Meet. Expo.*, p. 9, 1996.
- [12]. J. L. S. Sirivedin, T. Kaewkongka, “EVALUATION OF THE DEFECTS IN TYPE-I CNG CYLINDER USING ACOUSTIC EMISSION TECHNIQUE,” *Proc. Int. Conf. Robot. Informatics, Intell. Control Syst. Technol.*, 2009.
- [13]. Dassault Systèmes Simulia, “Abaqus 6.14 User Guide.” p. 1146, 2014.

- [14]. N. Moës, J. Dolbow, and T. Belytschko, "A finite element method for crack growth without remeshing. Int. J. Numer. Methods Eng., 46(February), 131–150. [http://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0207\(19990910\)46:1<131::AID-ENM131>3.0.CO;2-3](http://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0207(19990910)46:1<131::AID-ENM131>3.0.CO;2-3)nite element method for crack growth without remeshing," Int. J. Numer. Methods Eng., vol. 46, no. February, pp. 131–150, 1999.
- [15]. F. M. Testing, "ASTM Standard E1820-11. Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness," 2009.
- [16]. J. Cuadra, P. A. Vanniamparambil, D. Servansky, I. Bartoli, and A. Kontsos, "Acoustic emission source modeling using a data-driven approach," J. Sound Vib., vol. 341, pp. 222–236, 2015.

## بهینه سازی آزمایشگاهی عوامل موثر بر مهاجرت سیالات در دوغاب سیمان حفاری لایه های هیدروکربنی

محمود بیانک<sup>۱</sup>، سروش زرین آبادی<sup>۲\*</sup>، خلیل شهبازی<sup>۳</sup>، علیرضا عظیمی<sup>۱</sup>

۱. گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران.

۲. گروه مهندسی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

۳. گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعت نفت اهواز، اهواز، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: zarinabadi@yahoo.com

### چکیده:

یکی از مشکلات بزرگ حین سیمان کاری مهاجرت سیال از سیمان پشت جداری می باشد که ارائه راهکاری مناسب در جهت رفع آن کمک شایانی به صنعت حفاری خواهد کرد. عملیات سیمان کاری چاه ها شاید مهم ترین بخش از حفاری و تکمیل چاه ها باشد که هم اکنون به صورت کاملاً مطلوبی انجام نمی گردد. هدف از این پروژه بررسی رئولوژی و استحکام سیمان مورد استفاده در چاه و مقایسه رئولوژی سیمان مورد استفاده با شاخص های رئولوژی روز دنیا و تطبیق آن ها با یکدیگر و در صورت نیاز بهینه سازی رئولوژی سیمان می باشد. در این پروژه آزمایش های مرتبط مانند اندازه گیری های چگالی، ویسکوزیته، PV، YP، آب آزاد، زمان بندش، تست های یک محوره و سه محوره، هرزروی، UCA، SGSA و ... انجام خواهد گرفت. بدیهی است بهبود رئولوژی سیمان مورد استفاده باعث ایجاد پیوند مطلوب سیمان در آستری چاه ها و افزایش عمر چاه خواهد شد و در نتیجه نشت لبه آستری کاهش یافته و هرزروی کمتر خواهد شد. لذا تولید نفت از حفره تولیدی چاه ها افزایش می یابد. به منظور بررسی تأثیر نانوذرات در این پژوهش از نانوذره سیلیکا که بتواند به استحکام سیمان کمک کند استفاده شده می شود. سپس تست های رئولوژی مختلفی نظیر تست آب آزاد و سایر تست های مربوطه انجام شده و مشخصات سیمان با حالت اولیه مقایسه می گردد تا بتوان تأثیر حضور نانوذرات را بررسی کرد.

کلمات کلیدی: سیمان کاری، دوغاب سیمان، رئولوژی، مهاجرت گاز، طراحی سیمان، نانوذرات.

## Laboratory Optimization of Effective Factors in Fluid migration in Cement Mortar Hydrocarbon Layers

Mahmoud Bayanak<sup>1</sup>, Soroush Zarinabadi<sup>2\*</sup>, Khalil Shahbazi<sup>3</sup>, Alireza Azimi<sup>1</sup>

1. Department of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran.
2. Department of Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.
3. Petroleum Engineering Department, Ahvaz Faculty of Petroleum Engineering, Petroleum University of Technology (PUT), Ahvaz, Iran.

Corresponding author Email address: zarinabadi@yahoo.com

### **ABSTRACT**

*One of the major problems in the well cementing operation is the migration of fluid through cement behind the casings, which provides a suitable solution to eliminate it and will help the drilling industry. Well cementing operation is perhaps the most important part of oil well drilling and completion, which is currently not quite desirable. The purpose of this project is to investigate the rheology and strength of cement used in wells and compare the cement properties with the rheological indexes of the world and adapt them to each other and, if necessary, optimize cement rheology. In this project, relevant tests will be done such as density measurements, viscosity, PV, YP, free water, thickening time, mono axial and tri-axil tests, fluid loss, UCA, SGSA, etc. Certainly, the improvement of the cement slurry rheology will lead to the desired bonding of cement in the wells and increase the life of the well, resulting in a lower leakage rate in liner lab. Therefore, the production of oil from the production hole is increased. In order to investigate the effect of nanoparticles, this study uses Nano silicate that can help cement. Then, various rheological tests, such as free water test and other relevant tests are performed and the cement profile is compared to the initial state to examine the effect of the presence of nanoparticles. In the end, by performing Mohr circles parametric modeling, effect of Nano particles on compressive strength was investigated.*

**Keywords:** catalyst, isomerization, heptane normal, light naphtha, zeolite.

## مقدمه

سیمان کاری نخستین و مؤثرترین و مقرون به صرفه ترین روش برای ایزوله کردن زون های مختلف یک چاه نفت یا گاز است. سیمان کاری در عملیات حفار به دلایلی مختلفی صورت می گیرد. دلایلی چون نشست بندی فضای بین لوله جداری یا آستری رانده شده در چاه و سازند حفاری شده، مسدود نمودن ناحیه ای از سازند که در حین حفاری در آن ناحیه هرزروی گل حفاری اتفاق می افتد، قرار دادن یک منطقه سخت و محکم جهت منحرف نمودن چاه، مسدود نمایی ناحیه ای از مخزن نفت که نیازی به آن نیست و در فرآیند تولید نفت اختلال ایجاد خواهد کرد، مسدود کردن و متروکه کردن یک چاه و .. قبل از آن که عملیات سیمان کاری آغاز شود، مهندسین سیمان حجم دوغاب سیمانی را که قرار است در چاه پمپ شود، دقیقاً محاسبه کرده و بسته به عمق چاه و هدف سیمان کاری، نوع سیمان و ترکیب دوغاب سیمان را مشخص می نمایند. نفوذ گاز به داخل دوغاب سیمان حفاری، یکی از خطرناک ترین و پیچیده ترین چالش های پیش روی صنعت حفاری چاه های نفت و گاز به شمار می رود. [۱]. هنگامی گاز قابلیت نفوذ به درون سیمان را پیدا خواهد کرد که فشاری بیشتر از فشار هیدرواستاتیکی ستون دوغاب داشته باشد. بنابراین یکی از مهم ترین روش های مقابله با مهاجرت گاز، آنالیز فشاری ناحیه سیمان کاری شده و بررسی موازنه فشاری بین ستون سیمان و سیال سازند خواهد بود. طی فرآیند هیدراتاسیون سیمان و در مرحله ژله ای شدن دوغاب، کاهش حجم آب و به تبع آن افت فشار هیدرواستاتیکی ستون سیمان اتفاق خواهد افتاد [۲]. پس از حفر هر مرحله از چاه نفت که به تدریج قطر آن تا رسیدن به عمق مورد نظر کاهش می یابد، هر مرحله جداره گذاری و لوله گذاری شده و پشت آن سیمان می گردد. سیمان کاری پشت لوله ها اهداف مختلفی دارد که یکی از مهم ترین آن ها جداسازی لایه ای مختلف با فشارها و سیالات مختلف است. سیمانی که به پشت لوله ها پمپ می گردد در ابتدا کاملاً خواص سیال و در انتها حالت جامد دارد. تنظیم زمان بندش سیمان (تبدیل شدن دوغاب سیمان به سیمان جامد) به عوامل مختلفی بستگی داشته و شرایط متفاوتی را ایجاد می کند. نفوذ و انتقال سیال از میان سیمان باعث اختلاط سیالات لایه های مختلف و افزایش احتمال فوران می شود. علی رغم قدمت بالای صنعت سیمان کاری چاه های نفت، این مشکل کماکان رفع نگردیده است. حال آنکه جبران مشکلات ناشی از مهاجرت سیال در سیمان هزینه های بسیار گزافی را به دنبال دارد. پارامترهای متعددی در خواص نهایی و همچنین عملکرد سیمان تأثیر گذارند که طراحی و تعیین درست آن ها می تواند نفوذ سیال را حذف یا کاهش دهد. دمای اعماق چاه و شدت انتقال حرارت، فشار هیدرواستاتیکی ستون سیال و فشار جانبی لایه های تولیدی موجود، جنس و خواص رئولوژیکی سیالات سازندی از جمله عوامل بیرونی محسوب می شوند. عوامل داخلی شامل تعیین نوع و ترکیب سیمان، نوع و حجم افزودنی های سیمان، فرمولاسیون ترکیب مواد، دانسیته و ویسکوزیته سیمان، میزان  $fluid\ loss$  و  $free\ water$  سیمان، کشش سطحی سیمان، ضریب شکست سیمان و ضریب پواسون آن و عوامل مختلف دیگر می باشند. یک دوغاب پیشنهادی برای یک عملیات سیمان کاری دارای ویژگی های متعددی است که تمامی آن ها باید قبل از عملیات ثبت شده و مورد آنالیز قرار بگیرند. این پارامترها در آزمایشگاه سیمان حفاری و توسط دستگاه های مخصوص قابل محاسبه می باشند. نکته مهم این است که مهندسین، طراحی دوغاب خود را با استفاده از یک سری داده های اولیه انجام می دهند. این داده ها شامل اطلاعات سازند طول ستون سیمان در چاه، مشخصات لوله حفاری و قطر چاه و ... می باشد.

## مواد و روش های آزمایشگاهی

نانوذره‌ی مورد استفاده در این پروژه، نانو سیلیکا ( $\text{SiO}_2$ ) با قطر کمتر از ۶۰ نانومتر، درصد خلوص بالای ۹۹٪ و به صورت پودر جامد سفید رنگ می‌باشد. سیمان کلاس G از استاندارد API تهیه شده از دلجان و تعدادی از افزایش های مشخص برای تهیه‌ی فرمولاسیون اولیه دوغاب سیمان مورد استفاده قرار گرفتند. این افزایش ها شامل آب، بوریس اسید، سبک کننده‌ها، کنترل کننده‌های هرزروی سیال، روان کننده‌ها، آنتی گازها، آنتی فوم‌ها، سنوسفرها و ... می‌باشند. دانسیته دوغاب‌های طراحی شده ۸۸ و ۹۲ پوند بر فوت مکعب می‌باشد.

جدول ۱: اطلاعات مربوط به دما و فشار دوغاب ۱ و ۲

Pressure (psi)	BHCT (F)	BHST (F)	Density (lb/ft <sup>3</sup> )	Slurry
۵۷۰۰	۱۵۴	۲۰۵	۸۸	دوغاب ۱
۵۵۰۰	۱۵۲	۲۰۵	۹۲	دوغاب ۲

## دستگاه های آزمایشگاهی

### دستگاه اندازه گیری مقاومت ژله‌ای استاتیک سیمان

برای ارزیابی عملکرد دوغاب سیمان در مسئله نفوذ گاز نیاز است تا پروفیل توسعه مقاومت ژله‌ای ثبت و اندازه گیری شود. به این منظور از دستگاه SGSA در آزمایشگاه استفاده می‌شود. این دستگاه این قابلیت را داراست که در شرایط دمایی و فشاری چاه استحکام ژله‌ای استاتیک سیمان را در بازه های زمانی مشخص شده اندازه گیری کند. ثبت مقاومت ژله‌ای در زمان های معین و محاسبات کاهش فشار سیستم سیمان به دلیل توسعه مقاومت ژله‌ای یکی از راه های اصلی پیش بینی زمان شروع مهاجرت گاز می‌باشد. شکل کل ۱ دستگاه اندازه گیری مقاومت ژله‌ای استاتیک سیمان را نشان می‌دهد.



شکل ۱ : دستگاه اندازه گیری مقاومت ژله‌ای سیمان

## میکسر سیمان برای ساخت دوغاب

دستگاه هم زن اتوماتیک سیمان برای مخلوط کردن سیمان و آب، افزودن افزایه ها و ساختن دوغاب استفاده می شود. یک لیوان شیشه ای یا فلزی به گنجایش یک کوارت دارد و بدنه آن به شکلی ویژه است که هنگام ساختن دوغاب همواره جریانی شدید از مایع به سوی جریان هم زن دوار ته لیوان در حرکت باشد. این دستگاه زمان سنج دارد و زمان مخلوط کردن آن خودکار کنترل می شود. این همزن دارای دو سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه و ۱۲۰۰۰ دور در دقیقه است.

## ترازوی گل

برای اندازه گیری دانسیته دوغاب سیمان از ترازوی گل استفاده می شود که از پرکاربردترین ابزار در آزمایشگاه های سیالات حفاری است. ترازوی گل وسیله ای ساده است که دارای یک جام استوانه ای و یک اهرم مدرج با یک تیغه متحرک روی آن می باشد. دوغاب پس از مخلوط شدن در میکسر سیمان توسط این دستگاه وزن می شود. درجه های دانسیته که توسط این ترازو نشان داده می شوند شامل پوند بر فوت مکعب و پوند بر گالن می باشد. دانسیته سیمان پس از طراحی باید در آزمایشگاه توسط این ترازو چک شود.

## فیلتر پرس استاتیکی

با استفاده از فیلتر پرس استاتیکی می توان مقدار افت صافی دوغاب را اندازه گیری کرد. مکانیزم کار دستگاه به این صورت است که نمونه دوغاب وارد لیوان مخصوص ابزار شده و از بالا تحت فشار ۱۰۰ پام گاز قرار میگیرد. از پایین دستگاه فاز آبی دوغاب سیمان با عبور از صافی از آن جدا و بعد از ۳۰ دقیقه در سیلندر مدرج اندازه گیری می شود. این حجم اندازه گیری شده در عدد دو ضرب و به عنوان افت صافی (FL) گزارش می شود.

## کانسیستومتر تحت فشار و کانسیستومتر اتمسفریک

گیرش دوغاب سیمان توسط کانسیستومتر تحت فشار و کانسیستومتر اتمسفریک اندازه گیری می شود. این دستگاه محفظه استوانه ای و مخصوص دوغاب وجود دارد که توسط یک پره تجهیز شده که همه ی آن ها در یک محفظه فشاری که توانایی مقاومت در برابر فشار و دمای عملیات سیمان کاری را دارد قرار گرفته اند. محفظه استوانه ای دوغاب در دور ۱۵۰ rpm در طول آزمایش گردش میکند. گیرش دوغاب بوسیله میزان گشتاور اعمال شده بر پره توسط دوغاب سیمان اعلام می شود.

## روند انجام آزمایش ها

روند انجام آزمایش ها با یک فرمول اولیه طراحی شده دوغاب شروع می شود. تست ها مطابق با برنامه پیشنهادی انجام می شوند. به محض این که دوغاب نتواند شرایط خواسته شده را مهیا کند ادامه تست ها قطع می شود و اصلاحاتی روی فرمولاسیون دوغاب صورت می پذیرد. سیمان بهینه شده دوباره تحت آزمایش قرار می گیرد و این روند تکرار می شود تا مناسب ترین فرمولاسیون دوغاب

بدست آید. به عنوان مرحله نهایی برنامه پیشنهادی تست FMA باید مقاوم بودن دوغاب در برابر نفوذ گاز را تأیید کند. بهینه سازی و اصلاحات روی فرمولاسیون دوغاب‌های سیمان بر اساس نتایج حاصل از تست های مذکور انجام می گیرند. در این پژوهش دو دسته دوغاب با دانسیته های ۸۸ و ۹۲ پوند بر فوت مکعب طراحی شده اند.

### طرز تهیه دوغاب سیمان

در رابطه با تعیین میزان غلظت نانوذره در تهیه دوغاب سیمان، از آنجایی که هیچ تقریبی برای دامنه میزان ماده نانو به عنوان افزایه جدید در دست نبود لذا ابتدا افزایش افزایه جدید به میزان ۱ درصد، ۲ درصد و ۵ درصد آزمایش گردید. نتایج اولیه به سرعت نشان داد که امکان تهیه دوغاب مناسب برای عملیات سیمان کاری در این درصدها مقدور نخواهد بود. به عنوان مثال اشکالاتی مثل بندش آبی، ژلگی سریع، جدایش دوغاب و ... رخ داد. پس از آن تصمیم گرفته شد که درصدهایی مانند ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۵، و ۰/۷ آزمایش گردد. در این حالت نتایج ظاهری مناسبتر بود و لذا تست های تکمیلی و مرسوم برنامه ریزی گردید. با تعمیق آزمایشات به تدریج مشخص شده که درصد بهینه نانو سیلیکا به عنوان افزایه موثر برای کاهش مهاجرت سیال میزان ۰/۳ درصد است. برای بدست آوردن روند تأثیر افزایش و یا کاهش اثر نانو ذره، درصدهای بالاتر و پائین تر از ۰/۳ نیز آزمایش گردید.

### دوغاب با وزن ۸۸ PCF

ابتدا آب به میزان مورد نیاز وزن شده و در دستگاه میکسر ریخته می شود. سپس تمامی افزودنی ها به جز سیمان و اولایت ویت و نانو ذرات به ترتیب و هر کدام در فاصله زمانی یک دقیقه به آب اضافه می شود. با توجه به جدول تنظیم شده و با توجه به افزودنی هایی که در برنامه است باید ابتدا سیمان و اولایت ویت و نانو ذرات بعد از اینکه وزن شدند با هم مخلوط شده و در نهایت به آب و دیگر افزودنی ها، اضافه شوند. با توجه به اینکه در این برنامه افزودنی اولایت ویت وجود دارد، میکسر باید روی دور ۴۰۰۰ تنظیم گردد. بعد از اضافه کردن افزایه ها در نهایت مخلوط خشک (سیمان، اولایت ویت و نانو ذرات) به دوغاب اضافه شده و در حین میکس شدن آنتی فوم هم اضافه می شود و بعد از یک دقیقه میکس شدن دوغاب آماده است. حال با استفاده از Mud ballance وزن دوغاب اندازه گیری می شود تا مشخص شود که آیا دانسیته برابر با مقادیر مورد نظر ۸۸ PCF شده است یا نه. بعد از اینکه وزن تأیید شد، آزمایش های مورد نیاز نظیر رئولوژی، بندش، استحکام، ژل و.... انجام می گیرد. در برخی موارد مثل دوغابی حاوی ۰/۵ درصد نانو سیلیکا برخی شرایط خوب و برخی شرایط بد بود. لذا تغییر پارامترهای مرتبط دیگری در دستور کار قرار گرفت.

### دوغاب با وزن ۹۲ PCF

ابتدا آب به میزان مورد نیاز وزن شده و در دستگاه میکسر ریخته می شود. سپس تمامی افزودنی ها به جز سیمان و سنوسفر و نانو ذرات به ترتیب و هر کدام در فاصله زمانی یک دقیقه به آب اضافه می شود. با توجه به جدول تنظیم شده و با توجه به افزودنی



هایی که در برنامه است باید ابتدا سیمان و سنوسفر و نانو ذرات بعد از اینکه وزن شدند با هم مخلوط شده و در نهایت به آب و دیگر افزودنی ها، اضافه شوند. با توجه به اینکه در این برنامه افزودنی اولایت ویت وجود دارد، میکسر باید روی دور ۴۰۰۰ تنظیم گردد. بعد از اضافه کردن افزایه ها در نهایت مخلوط خشک (سیمان، سنوسفر و نانو ذرات) به دوغاب اضافه شده و در حین میکس شدن آنتی فوم هم اضافه می شود و بعد از یک دقیقه میکس شدن دوغاب آماده است. حال با استفاده از Mud balance وزن دوغاب اندازه گیری می شود تا مشخص شود که آیا دانسیته برابر با مقادیر مورد نظر ۹۲ PCF شده است یا نه. بعد از اینکه وزن تأیید شد، آزمایش های مورد نیاز نظیر رئولوژی، بندش، استحکام، ژل و... انجام می گیرد. در تهیه این دوغاب، ابتدا از کمترین درصد شروع به افزایش نانو ذره شد. یعنی ابتدا ۰/۳ درصد نانو و سپس ۰/۵ درصد نانو آزمایش شد. در وزن ۰/۵، تصمیم بر آن شد که آنتی گاز از برنامه حذف شود تا تأثیر نانو ذره به خوبی قابل مشاهده باشد.

### آزمایش رئولوژی

بعد از تهیه دوغاب، وزن نمودن آن و تأیید شدن وزن، آزمایش رئولوژی انجام می شود. این آزمایش هم در دمای محیط و هم در دمای مورد نیاز برنامه انجام می گیرد. سپس برای تمامی برنامه ها که در جدول ۳ و جدول ۴ آمده است آزمایش رئولوژی انجام شده و از طریق فرمول های زیر PV و YP محاسبه می شود.

$$PV = (\theta_{300} - \theta_{100}) \times 1.5 \quad \text{رابطه ۱-۳}$$

$$YP = \theta_{300} - PV \quad \text{رابطه ۲-۳}$$

### آزمایش آب آزاد و جدایش

بعد از انجام تست رئولوژی، تست آب آزاد انجام می شود. در این تست، دوغاب در یک استوانه ۲۵۰ میلی لیتری ریخته شده و به مدت ۲ ساعت به حالت سکون نگه داشته می شود و بعد از زمان مورد نظر مقدار آب جمع شده در بالای دوغاب اندازه می شود.

### آزمایش صافاب

برای انجام این آزمایش بعد از انجام آزمایش رئولوژی در دمای مورد نیاز دوغابی که از آن رئولوژی گرفته شده در ظرف مخصوص Fluid loss گذاشته شده و فشار روی ۱۰۰ psi گذاشته می شود و براساس API، ۳۰ دقیقه منتظر شده و مقدار آبی که جمع آوری شده محاسبه می گردد. براساس API ظرف مخصوص آزمایش باید ۵۰۰ میلی لیتر باشد ولی چون دستگاه ما ۲۵۰ میلی لیتر است، بعد از جمع آوری مقدار به دست آمده دو برابر می گردد.

### آزمایش نیم بند شدن

در این آزمایش باید به وجود ماده‌ی سنوسفر توجه نمود. زیرا سنوسفر یک ماده سبک کننده است و با توجه به خصوصیات این ماده باید هنگامی که آزمایش T.T انجام می‌گیرد فشار کم کم و در بازه‌ی زمانی هر ۲۰ دقیقه در حدود ۳۰۰ تا ۵۰۰ Psi اضافه شود و اگر به یکباره فشار اعمال شود، خطا ایجاد می‌شود. چون خصوصیات این ماده به نوعی است که بعد از مدت زمانی خصوصیات مقاومتی خود را در برابر فشار زیاد از دست می‌دهد.

### آزمایش مقاومت تراکمی (UCA)

در این آزمایش بعد از تهیه دوغاب، آن را در CELL مخصوص دستگاه دوغاب ریخته و بعد از Start دستگاه به مدت ۲۴ ساعت دوغاب در فشار و دمای مورد نظر می‌ماند و به وسیله‌ی امواج رفت و برگشتی اولتراسونیک استحکام دوغاب سیمان اندازه‌گیری می‌شود.

### آزمایش مقاومت ژله‌ای (SGSA)

همانند آزمایش UCA دوغاب درون Cell مخصوص دستگاه ریخته می‌شود و پس از ۲۴ ساعت نتیجه به صورت گراف‌هایی گزارش می‌شود.

### نتایج آزمایش رئولوژی

در این بخش داده‌های حاصل از انجام آزمایش رئولوژی در دمای محیط و دمای مورد نظر ارائه شده است (جدول ۱ و جدول ۲). برای این منظور، دوغاب در ظرف مخصوص دستگاه Consistometer گذاشته می‌شود (به مدت ۳۰ دقیقه) تا به دمای گردشی که مدنظر است برسد.

جدول ۱: آزمایش رئولوژی دوغاب با وزن ۸۸ PCF

DC	۱	۳	۶	۱۰	۳۰	۶۰	۱۰۰	۲۰۰	۳۰۰	دما	برنامه
۱/۵	۳	۵	۸	۱۱	۲۹	۵۳	۸۴	۱۵۰	۲۱۵	دمای محیط	۱-۱
۱/۵	۳	۴	۸	۱۱	۲۹	۵۳	۸۰	۱۵۰	۲۱۰	۱۵۴ F	
۲/۵	۱۳	۱۷	۲۰	۲۵	۵۴	۸۵	۱۳۲	۲۳۰	OR*	دمای محیط	۱-۲
۱/۸	۷	۱۴	۱۷	۲۴	۵۰	۸۵	۱۲۵	۲۲۰	۲۶۰	۱۵۴ F	
۲/۵	۱۵	۱۹	۲۵	۳۵	۵۹	۹۵	۱۴۵	۲۴۰	OR	دمای محیط	۱-۴
۱/۵	۴	۷	۱۱	۱۴	۳۳	۵۸	۸۵	۱۴۸	۲۰۰	۱۵۴ F	
۲/۶	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵	۵۵	۹۰	۱۱۰	۱۵۰	۲۷۰	دمای محیط	۱-۵
۱/۶	۶	۱۰	۱۵	۱۹	۴۴	۷۵	۱۱۰	۱۹۰	۲۱۰	۱۵۴ F	

\* Out Of Range

جدول ۲: Error! No text of specified style in document. آزمایش رئولوژی دوغاب با وزن ۹۲ PCF

DC										Θ دما	برنامه
	۱	۳	۶	۱۰	۳۰	۶۰	۱۰۰	۲۰۰	۳۰۰		
۱/۳	۴	۵	۷	۹	۱۹	۲۸	۴۶	۸۸	۱۲۴	دمای محیط	۲-۱
۱/۴	۱	۳	۶	۱۵	۲۵	۴۳	۶۵	۱۱۵	۱۶۲	۱۵۲ F	
۱/۷	۴	۶	۹	۱۲	۲۸	۵۰	۷۵	۱۳۴	۱۸۵	دمای محیط	۲-۲
۱/۴	۳	۵	۷	۱۰	۲۲	۳۹	۵۹	۱۰۵	۱۴۸	۱۵۲ F	
۱	۱	۳	۴	۸	۱۴	۲۵	۳۹	۷۱	۱۰۴	دمای محیط	۲-۳
۱/۳	۱	۳	۴	۶	۱۳	۲۵	۳۷	۶۵	۹۰	۱۵۲ F	
۲/۵	۳	۶	۸	۱۵	۲۵	۴۴	۶۷	۱۱۵	۱۵۸	دمای محیط	۲-۴
۲/۳	۵	۹	۱۴	۱۵	۳۵	۵۸	۸۵	۱۴۰	۱۸۵	۱۵۲ F	
۱/۱	۲	۴	۵	۸	۱۳	۲۴	۳۷	۶۹	۹۸	دمای محیط	۲-۵
۱/۵	۲	۴	۵	۹	۱۳	۲۴	۳۷	۶۵	۹۸	۱۵۲ F	
۰/۸	۱	۳	۴	۶	۱۰	۲۰	۳۰	۵۸	۸۸	دمای محیط	۲-۶
۱/۳	۱	۳	۴	۶	۱۰	۱۹	۲۹	۵۰	۷۴	۱۵۲ F	

توجه: در تهیه دوغاب، ابتدا از کمترین درصد نانو شروع به افزایش نانو شد، ابتدا ۰/۳ درصد وزنی نانوذره و سپس ۰/۵ درصد وزنی نانو ذره آزمایش شد. در این وزن تصمیم بر این شد که آنتی گاز از برنامه حذف شود تا تأثیر نانو به خوبی مشاهده شود. بنابراین ۶ برنامه برای وزن ۹۲ ارایه شده و آزمایش های مورد نیاز انجام شده است. در مورد برنامه ی ۷-۲، وجود ۱ درصد وزنی ناذره باعث شد دوغاب خیلی سریع تبدیل به ژل شده و در اصطلاح سفت گردد. به همین دلیل، این برنامه fail شده و از لیست آزمایشات حذف شد. مقادیر به دست آمده برای PV و YP در دمای محیط و دمای مورد آزمایش در در جدول ۳ و جدول ۴ ارائه شده است.

جدول ۳: Error! No text of specified style in document. مقادیر به دست آمده برای PV و YP در دوغاب با وزن ۸۸ PCF

رئولوژی				نانو ذره	برنامه
YP @ 154 F	PV @ 154 F	YP @ Env.Tem	PV @ Env.Tem		
۱۵	۱۹۵	۱۸/۵	۱۹۶/۵	۰٪ نانو ذره	۱-۱
۵۷/۵	۲۰۲۵	-	-	۰/۳٪ نانو ذره	۱-۲
۲۷/۵	۷۷۲/۵	-	-	۰/۵٪ نانو ذره + ۰/۲۲۵ DIS	۱-۴
۶۰	۷۵۰	۳۰	۲۴۰	۰/۵٪ نانو ذره + ۰/۳ DIS	۱-۵

با توجه به رئولوژی که هم در دمای محیط و هم در دمای چاه اندازه گیری شده است، می توان گفت رئولوژی دوغاب ۸۸ PCF با افزودن نانوذره بهبود یافته است. در رئولوژی نمونه ۲ و ۴ نیز در دمای محیط قابلیت خوانده شدن  $\theta$  وجود نداشت بنابراین در این قسمت خط تیره گذاشته شد.

جدول ۴: مقادیر به دست آمده برای PV و YP در دوغاب با وزن ۹۲ PCF

رئولوژی				نانو ذره	برنامه
YP @ 152 F	PV @ 152 F	YP @ Env.Tem	PV @ Env.Tem		
۱۶/۵	۱۴۵/۵	۷	۱۱۷	۰٪ نانو ذره	۲-۱
۱۴/۵	۱۳۳/۵	۲۰	۱۶۵	۰/۳٪ نانو ذره	۲-۲
۱۰/۵	۷۹/۵	۶/۵	۹۷/۵	۰/۳٪ نانوذره بدون آنتی گاز	۲-۳
۸	۱۵۰	۲۱/۵	۱۳۶/۵	۰/۵٪ نانوذره	۲-۴
۸	۱۵۰	۶/۵	۹۱/۵	۰/۵٪ نانوذره بدون آنتی گاز	۲-۵
۶/۵	۶۷/۵	۱	۸۷	بدون نانوذره و آنتی گاز	۲-۶

همان گونه که از اطلاعات بالا مشخص است، تمامی برنامه ها در این قسمت دارای رئولوژی نسبتاً خوبی هستند و نانوذره موجب بهبود این خواص شده است.

### نتایج آزمایش های آب آزاد، صافاب و نیم بند شدن

در این بخش داده های حاصل از انجام آزمایش های آب آزاد، صافاب و زمان نیم بند شدن ارائه شده است.

جدول ۵: مقادیر آزمایش های Fluid loss، Free water و TT برای دوغاب با وزن ۸۸ PCF

Thickening Time		Fluid loss (ml)	Free water (ml)	نانو ذره	برنامه
70 BC (hr)	40 BC (hr)				
۴/۵۳	۴/۴۹	۶۴	۰	۰٪ نانو ذره	۱-۱
۴/۵۳	۴/۴۹	۶۴	۰	۰/۳٪ نانو ذره	۱-۲
۴/۵۳	۴/۴۹	۶۴	۰	۰/۵٪ نانوذره + ۰/۲۲۵ DIS	۱-۴
۴/۵۳	۴/۴۹	۶۴	۰	۰/۵٪ نانوذره + ۰/۳ DIS	۱-۵

\*\*\* در دوغاب با وزن ۸۸ PCF و فاقد نانوذره (برنامه ۱-۱)، میزان آب آزاد صفر بود ولی separation (جدایش) رخ داد.

جدول ۶: مقادیر آزمایش های Fluid loss، Free water و TT برای دوغاب با وزن ۹۲ PCF

Thickening Time		Fluid loss (ml)	Free water (ml)	نانو ذره	برنامه
70 BC (hr)	40 BC (hr)				
۴/۵۳	۴/۵	۵۲	۰	۰٪ نانو ذره	۲-۱
۴/۵۳	۴/۵	۵۲	۰	۰/۳٪ نانو ذره	۲-۲
۴/۵۳	۴/۵	۵۲	۰	۰/۳٪ نانو ذره بدون آنتی گاز	۲-۳
۴/۵۳	۴/۵	۵۲	۰	۰/۵٪ نانو ذره	۲-۴
۴/۵۳	۴/۵	۵۲	۰	۰/۵٪ نانو ذره بدون آنتی گاز	۲-۵
۴/۵۳	۴/۵	۵۲	۰	بدون نانو ذره و آنتی گاز	۲-۶

از آنجایی که در هر دو دوغاب، پارامترهای آب آزاد، صافاب و زمان نیم بند شدن ثابت مانده اند و تغییری نداشته اند، میتوان نتیجه گرفت که نانو ذره اثری بر موارد فوق ندارد.

### نتایج آزمایش مقاومت تراکمی (UCA)

جداول حاصل از تست UCA برای دوغاب های با وزن ۸۸ و ۹۲ PCF در این بخش ارائه شده است مثال این پارامتر در دوغاب با وزن ۸۸ PCF و فاقد نانو ذره به مقداری در حدود ۱۵۷۲ psi رسیده است. این بدان معناست که این سیمان قادر است تا فشار ۱۵۷۲ psi را تحمل نماید.

جدول ۷: مقادیر به دست آمده از تست UCA برای دوغاب با وزن ۸۸ PCF

برنامه	۱-۱	۱-۲	۱-۴	۱-۵
نانو ذره	۰٪ نانو ذره	۰/۳٪ نانو ذره	۰/۵٪ نانو ذره + ۰/۲۲۵ DIS	۰/۵٪ نانو ذره + ۰/۳ DIS
UCA (psi)	۱۵۷۲	۱۴۳۶	۱۳۹۰	۱۳۵۵

باتوجه به نمودارها و داده های نمودارها، تغییرات جزئی کاهشی در بخش استحکام وجود دارد که به دلیل خطای دستگاه می باشد. برای بررسی بیشتر، تست چند محوره و تست مهاجرت گاز در بخش بعدی انجام شده است.

جدول ۸: مقادیر به دست آمده از تست UCA برای دوغاب با وزن ۹۲ PCF

۲-۶	۲-۵	۲-۴	۲-۳	۲-۲	۲-۱	برنامه
بدون نانوذره و آنتی گاز	بدون آنتی گاز ۰/۵٪ نانوذره	نانوذره ۰/۵٪	آنتی گاز بدون نانوذره ۰/۳٪	ذره ۰/۳٪ نانو	۰٪ نانو ذره	نانوذره
۱۸۲۳	۱۵۵۶	۱۲۹۷	۱۱۴۷	۱۴۸۳	۱۴۶۵	UCA (psi)

با توجه به نتایج با افزودن نانوذره استحکام افزایش یافته است. برای بررسی بیشتر، تست چند محوره و تست مهاجرت گاز در بخش بعدی انجام شده است.

### نتایج آزمایش مقاومت ژله‌ای (SGSA)

خلاصه‌ی مقادیر به دست آمده از تست SGSA در جدول ۹ و جدول ۱۰ ارائه شده است.

جدول ۹: خلاصه‌ی مقادیر به دست آمده از تست SGSA برای دوغاب با وزن ۸۸ PCF

۱-۵	۱-۴	۱-۲	۱-۱	برنامه	
۰/۳ DIS + ۰/۵٪ نانوذره +	۰/۲۲۵ DIS + ۰/۵٪ نانوذره +	ذره ۰/۳٪ نانو	۰٪ نانوذره	نانوذره	
۵/۳۰	۵/۳۰	۵/۳۰	۳/۵	transient time (hr)	SGSA
۱۲۸۰	۱۲۸۰	۱۲۸۰	۱۲۸۰	(lb/100 ft <sup>2</sup> )	

جدول ۱۰: خلاصه‌ی مقادیر به دست آمده از تست SGSA برای دوغاب با وزن ۹۲ PCF

۲-۶	۲-۵	۲-۴	۲-۳	۲-۲	۲-۱	برنامه	
بدون نانوذره و آنتی گاز	بدون آنتی گاز ۰/۵٪ نانوذره	نانوذره ۰/۵٪	بدون آنتی گاز ۰/۳٪ نانوذره	نانو ذره ۰/۳٪	نانو ذره ۰٪	نانوذره	
۸/۵	۱۱	۱۱	۹/۵	۱۰/۵	۷	transient time (hr)	SGSA
۱۲۸۰	۱۲۸۰	۱۲۸۰	۱۲۸۰	۱۲۸۰	۱۲۸۰	(lb/100 ft <sup>2</sup> )	

در رابطه با مقاومت ژله ای همان گونه که مشخص است مقادیر همه ثابت هستند. ازین رو می توان نتیجه گرفت که هردو دوغاب ماکسیمم توان اعمالی توسط دستگاه را توانسته اند تحمل نمایند. لذا، تنها تفاوت عمده در قسمت transient time و یا زمان انتقال است. هرچه زمان انتقال بیشتر باشد، در واقع زمان رفت و برگشت امواج بیشتر است و این بدان معناست که مقاومت دوغاب سیمان در برابر ژل شدن بیشتر است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که نانوذره اثری مثبت بر روی مقاومت ژله ای داشته است.

## آزمایش Gas Migration

خلاصه ی مقادیر به دست آمده از تست gas migration در جدول ۱۱ و جدول ۱۲ ارائه شده است.

جدول ۱۱: خلاصه ای از مقادیر به دست آمده از تست gas migration برای دوغاب با وزن ۸۸ PCF

۱-۲	۱-۱	برنامه	PCF ۸۸
۰/۳٪ نانو ذره	۰٪ نانو ذره	نانوذره	
۰	۴	Gas Migration (ml/min)	

جدول ۱۲: Error! No text of specified style in document. خلاصه ای از مقادیر به دست آمده از تست gas migration برای دوغاب با وزن

### PCF ۹۲

۲-۲	۲-۱	برنامه	PCF ۹۲
۰/۳٪ نانو ذره	۰٪ نانو ذره	نانوذره	
۰	۴۰	Gas Migration (ml/min)	

با توجه به نمودارهای فوق نتیجه میگیریم نانو اثری مثبت بر روی دوغاب سیمان داشته و مانع مهاجرت گاز شده است. حال برای اینکه نشان دهیم همزمان با افزایش نانوذره برای کاهش مهاجرت گاز، سایر فاکتورها تخریب نشده اند، آزمایش هایی نظیر XRD, triaxial و ... را انجام می دهیم.

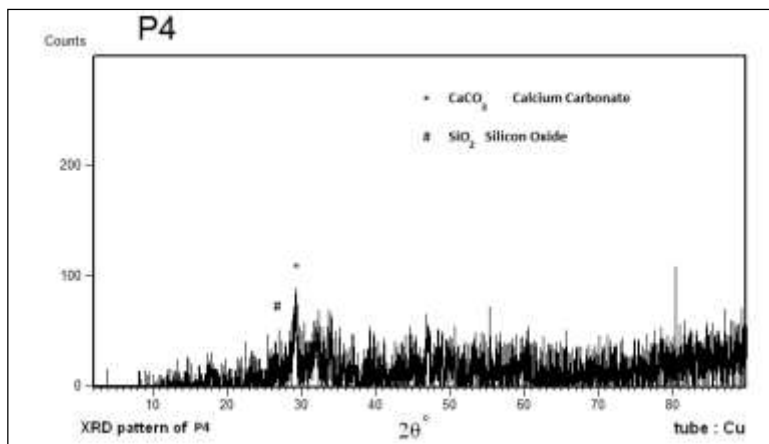
## آزمایش XRF و XRD

نتایج حاصل از آزمایش های XRF و XRD در جدول ۱۳ و شکل ۲ و شکل ۳ ارائه شده است.

جدول ۱۳: نتایج آزمایش XRF برای دوغاب با وزن ۹۲ PCF

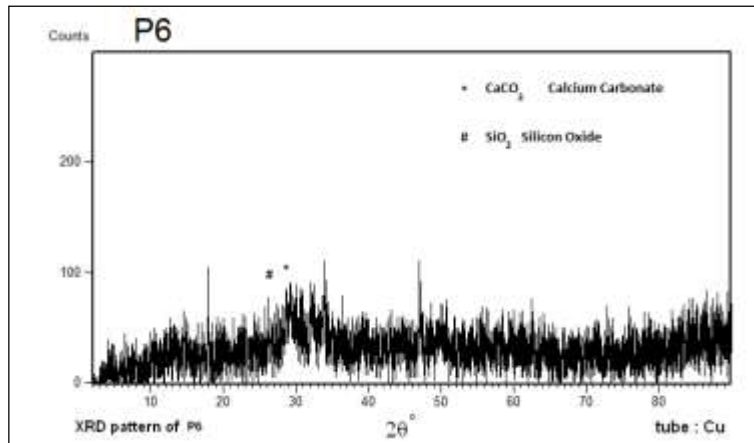
دارای ۰/۳ درصد نانوذره (برنامه ۲-۲) و ۰/۳ درصد نانوذره و بدون آنتی گاز (برنامه ۳-۲)

نتایج	روش آزمایش	نام نمونه
<p>آنالیز نیمه کمی عناصر شناسایی شده (W (%))</p> <p>O=51 Si=12 Ca=26</p> <p>و به مقدار کم عناصر Na, Mg, Al, S, K, Fe</p>	XRF	نمونه P4
<p>آنالیز نیمه کمی عناصر شناسایی شده (W (%))</p> <p>O=54 Si=11 Ca=25</p> <p>و به مقدار کم عناصر Na, Mg, Al, S, K, Fe</p>	XRF	نمونه P6



شکل ۲: آزمایش XRD برای دوغاب با وزن ۹۲ PCF دارای ۰/۳ درصد نانوذره (برنامه ۲-۲)





شکل ۳: آزمایش XRD برای دوغاب با وزن ۹۲ PCF دارای ۰/۳ درصد نانوذره و بدون آنتی گاز

همان گونه که از آزمایشات مشخص شد، چورشدگی ذرات سیمان و همچنین استحکام سیمان در برنامه ی ۲-۳ (آزمایش P6) نسبت به برنامه ی ۲-۲ (آزمایش P4) بسیار بهتر است. دلیل این امر تفاوت در میزان آنتی گاز است. از آنجایی که در تست P6 آنتی گاز وجود ندارد، بنابراین اثر منفی آن از روی ترکیب برداشته شده و سبب می شود که ذرات نانو تأثیر بیشتری روی ذرات CaCO3 گذاشته و سیمانی با عملکرد بهتری را بوجود بیاورد.

جدول ۱۴: مقادیر آزمایش های Fluid loss, Free water, TT, UCA و SGSA برای دوغاب با وزن ۸۸ PCF

Gas Migration	UCA (psi)	SGS (lb/100 ft <sup>2</sup> )		Thickening Time (hr)		Fluid loss (ml)	Free water (ml)	نانو ذره	برنامه
		transient time (hr)		70 BC (hr)	40 BC (hr)				
۴	۱۵۷۲	۳/۵	۱۲۸۰	۴/۵۳	۴/۴۹	۶۴	۰	۰٪ نانو ذره	۱-۱
۰	۱۴۳۶	۵/۳۰	۱۲۸۰	۴/۵۳	۴/۴۹	۶۴	۰	۰/۳٪ نانو ذره	۱-۲
-	۱۳۹۰	۵/۳۰	۱۲۸۰	۴/۵۳	۴/۴۹	۶۴	۰	۰/۵٪ نانو ذره + ۰/۲۲۵ DIS	۱-۴
-	۱۳۵۵	۵/۳۰	۱۲۸۰	۴/۵۳	۴/۴۹	۶۴	۰	۰/۵٪ نانو ذره + ۰/۳ DIS	۱-۵

جدول ۱۵: مقادیر آزمایش های Fluid loss, Free water, TT, UCA و SGSA برای دوغاب با وزن ۹۲ PCF

Gas Migration	UCA	SGS	Thickening Time	Fluid loss	Free water	نانو ذره	برنامه
---------------	-----	-----	-----------------	------------	------------	----------	--------

	(psi)	transient time (hr)	(lb/100 ft <sup>2</sup> )	70 BC (hr)	40 BC (hr)	(ml)	(ml)		
۴۰	۱۴۶۵	۷	۱۲۸۰	۴/۵۳	۴/۵	۵۲	۰	۰٪ نانو ذره	۲-۱
۰	۱۴۸۳	۱۰/۵	۱۲۸۰	۴/۵۳	۴/۵	۵۲	۰	۰/۳٪ نانوذره	۲-۲
-	۱۱۴۷	۹/۵	۱۲۸۰	۴/۵۳	۴/۵	۵۲	۰	۰/۳٪ نانوذره بدون آنتیگاز	۲-۳
-	۱۲۹۷	۱۱	۱۲۸۰	۴/۵۳	۴/۵	۵۲	۰	۰/۵٪ نانوذره	۲-۴
-	۱۵۵۶	۱۱	۱۲۸۰	۴/۵۳	۴/۵	۵۲	۰	۰/۵٪ نانوذره بدون آنتی گاز	۲-۵
-	۱۸۲۳	۸/۵	۱۲۸۰	۴/۵۳	۴/۵	۵۲	۰	بدون نانوذره و آنتی گاز	۲-۶

بررسی ها حاکی از آن است که در هر دو وزن PCF ۸۸ و PCF ۹۲، نانو سیلیکا همهی شرایط اولیه، نهایی (مهاجرت) و تکمیلی (از جمله استحکام مطابق تست Triaxial) را بهبود داده است و با در نظر گرفتن این جوانب و همچنین ملاحظات اقتصادی، میزان ۰/۳ درصد نانو سیلیکا را می توان به عنوان درصد بهینه معرفی کرد.

### نتیجه گیری

- نانوذره موجب بهبود خواص رئولوژی هر دو سیمان شد.
- از آنجایی که در هر دو دوغاب، پارامترهای آب آزاد، صافاب و زمان نیم بند شدن ثابت مانده اند و تغییری نداشته اند، میتوان نتیجه گرفت که نانوذره اثری بر موارد فوق نداشته و موجب تخریب این خواص نشده است.
- در هر دو دوغاب با دانسیته های PCF ۸۸ و PCF ۹۲، در عدم حضور نانوذره میزان نرخ مهاجرت گاز بسیار بالا بود، اما با افزودن نانوذره میزان مهاجرت گاز به صفر رسید.
- در رابطه با مقاومت ژله ای، هر دو دوغاب ماکسیمم توان اعمالی توسط دستگاه را توانسته اند تحمل نمایند، ازینرو مقادیر همگی ثابت مانده اند. لذا، تنها تفاوت عمده در قسمت transient time و یا زمان انتقال است. هرچه زمان انتقال بیشتر باشد، در واقع زمان رفت و برگشت امواج بیشتر است و این بدان معناست که مقاومت دوغاب سیمان در برابر ژل شدن بیشتر است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که نانوذره اثری مثبت بر روی مقاومت ژله ای داشته است.
- با توجه به نتایج تست UCA، با افزودن نانوذره استحکام افزایش یافته است و برای اطمینان از این نتیجه، آزمایشات تکمیلی نظیر آزمایش tri-axial انجام شده و نتایج حاصل توسط دواپر موهر تفسیر شده است.

- در مورد دوغاب با وزن ۹۲ PCF، بر اساس نمودارهای *failure stress*، میزان ماکسیمم تنش قابل تحمل برای سیمان با حذف آنتی گاز افزایش یافته است که دلیل آن افزایش اثر نانوذره بر ترکیب سیمان بوده است. علاوه بر این همانگونه که در دوایر موهر (شکل ۲ و شکل ۳) نمایان است، مقدار پارامتر چسبندگی (C) در آزمایش P6 بسیار بیشتر از آزمایش P4 شده است و از آنجایی که این پارامتر میزان چسبندگی دانه های سیمان و در نتیجه استحکام آن را نشان می دهد، می توان نتیجه گرفت که با حذف آنتی گاز در آزمایش P6، میزان تأثیر نانوذره بر ترکیب سیمان افزایش پیدا کرده است و عملکرد آن را بهبود بخشیده است.
  - در مورد دوغاب با وزن ۸۸ PCF نیز، میزان ماکسیمم تنش قابل تحمل برابر با ۳۹ MPa است که در مقایسه با مقدار به دست آمده برای دوغاب با وزن ۹۲ PCF، مقدار قابل قبولی می باشد. همچنین در دایره موهر (شکل ۳) نیز مقدار پارامترهای چسبندگی (C) و زاویه اصطکاک ( $\phi$ ) تقریباً برابر با مقادیر به دست آمده برای دوغاب با وزن ۹۲ PCF هستند. پس این امر نشان می دهد که در ترکیباتی که نانوذره اضافه شده تا میزان مهاجرت گاز بهبود یابد، سایر خواص سیمان از جمله استحکام تضعیف نشده اند.
  - همان گونه که از آزمایشات XRD مشخص شد، جورشدهگی ذرات سیمان و همچنین استحکام سیمان در برنامه ی ۲-۳ (آزمایش P6) نسبت به برنامه ی ۲-۲ (آزمایش P4) بسیار بهتر است. دلیل این امر تفاوت در میزان آنتی گاز است. از آنجایی که در تست P6 آنتی گاز وجود ندارد، بنابراین اثر منفی آن از روی ترکیب برداشته شده و سبب می شود که ذرات نانو تأثیر بیشتری روی ذرات  $\text{CaCO}_3$  گذاشته و سیمانی با عملکرد بهتری را بوجود بیاورند.
- به طور کلی بررسی ها حاکی از آن است که در هر دو وزن ۸۸ PCF و ۹۲ PCF، نانو سیلیکا همه ی شرایط اولیه، نهایی (مهاجرت) و تکمیلی (از جمله استحکام مطابق تست Triaxial) را بهبود داده است و با در نظر گرفتن این جوانب و همچنین ملاحظات اقتصادی، میزان ۰/۳ درصد نانو سیلیکا را می توان به عنوان درصد بهینه معرفی کرد.

## منابع

- [1]. Newman, K., A. Wojtanowicz, and B.C. Gahan, Cement pulsation improves gas well cementing. *World Oil*, 2001. 222(7): p. 89-94.
- [2]. Jennings, S.S., A.A. Al-Ansari, and A.S. Al-Yami. Gas migration after cementing greatly reduced. in *Middle East Oil Show*. 20 . ۰۳ Society of Petroleum Engineers.

- [3]. Nelson, E.B., Well cementing. Vol. 28. 1990: Newnes.
- [4]. Roddy, C.W., Well cementing compositions and methods. 2002, Google Patents.
- [5]. Chatterji, J., et al., Foamed well cement compositions, additives and methods. 19<sup>99</sup>, Google Patents.
- [6]. Williams, W.K., Method for improving well cementing jobs. 1958, Google Patents.
- [7]. Miller, G.L. and H.K. Barthel, Drilling mud-cement compositions for well cementing operations. 1975, Google Patents.
- [8]. Onan, D.D., et al., Utilizing drilling fluid in well cementing operations. 1994, Google Patents.
- [9]. Wilson, W.N., et al., Cementing oil and gas wells using converted drilling fluid. 1989, Google Patents.
- [10]. Sanford, M.E., et al., Oil well cementing process. 1983, Google Patents.
- [11]. Bray, W.S. and W.R. Wood, Well cementing method using a dispersant and fluid loss intensifier. 1992, Google Patents.
- [12]. Savoly, A., et al., Fluid loss agents for oil well cementing composition. 1987, Google Patents.
- [13]. Talabani, S., G. Hareland, and M. Islam. Gas migration eliminated through correct cement design including elastomers. in SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference. 1997. Society of Petroleum Engineers.
- [14]. Brothers, L.E., D.W. Lindsey, and D.T. Terry, Set retarded cement compositions and methods for well cementing. 1991, Google Patents.
- [15]. Beirute, R.M. and P. Cheung, Method for selection of cement recipes to control fluid invasion after cementing. SPE Production Engineering, 1990. 5(04): p. 433-440.
- [16]. Christian, W., J. Chatterji, and G. Ostroot, Gas Leakage in Primary Cementing-A Field Study and Laboratory Investigation. Journal of Petroleum Technology, 1976. 28(11): p. 1,361-1,369.
- [17]. Sutton, D.L., R. Paul, and F. Sabins, New evaluation for annular gas-flow potential. Oil Gas J.;(United States), 1984. 82(51).

## مطالعات عددی عملکرد انتقال گرما در نانو سیالات

حمید ایمری نژاد<sup>۱\*</sup>

۱. مهندسی مکانیک، گروه مکانیک، دانشگاه آزاد کاشان، اصفهان، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول : imarihamiid66@gmail.com

### چکیده:

در این مقاله مروری، تأثیر پارامترهای مختلف مانند غلظت حجم نانو ذرات، اندازه نانو ذرات، عدد رینولد، لوله *flating* با نانو سیالات به طور مفصل مورد بحث قرار می گیرد. نتایج عددی نشان می دهند که افزودن نانو ذرات انتقال گرما و کاهش فشار سیال پایه را در همه لوله های مسطح در عدد رینولد و دمای مختلف افزایش می دهد. هم میانگین نسبی ضریب انتقال حرارت جابجایی و افت فشار می توانند با افزایش حجم غلظت نانو ذرات افزایش یافته و اندازه نانو ذرات را کاهش دهند.

کلمات کلیدی: نانو سیال ها، انتقال گرما، عددی.

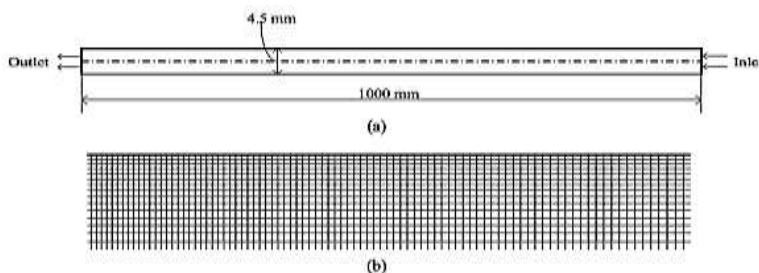
## مقدمه

در بسیاری از تجهیزات مهندسی سیالات برای انتقال گرما ضروری هستند. با وجود روش های مختلف مورد استفاده برای افزایش انتقال گرما، عملکرد پایین انتقال گرما برای این جریان های همرفتی مانع از افزایش عملکرد و فشردگی تبادل حرارتی می شود. استفاده از ذرات جامد به عنوان یک افزودنی معلق به سیال پایه روشی برای افزایش انتقال حرارتی است. افزایش انتقال حرارتی سیالات رایج توسط سوسپانسیون قطعات جامد مانند ذراتی با اندازه میلی متر یا میکرومتر، به خوبی در صدسال گذشته مورد بررسی قرار گرفته است. باین وجود، استفاده از آن ها به طور عملی چندان مورد توجه نبوده که به دلیل مشکلاتی مانند ته نشینی، هوا دیدگی، رسوب و افزایش افت فشار در کانال جریان است. پیشرفت های اخیر در زمینه فناوری مواد تولید ذراتی با اندازه نانو را امکان پذیر ساخته است که قادرند بر این مشکل غلبه کنند. ایجاد سوسپانسیون مایع انتقال حرارتی جدید توسط ذرات جامد با اندازه نانو سیال نامیده می شوند. این سوسپانسیون نانو ذرات می توانند انتقال و خصوصیات حرارتی مایه پایه را تغییر دهند.

## مطالعه انتقال حرارت همرفتی اجباری در نانو سیالات غیر نیوتنی

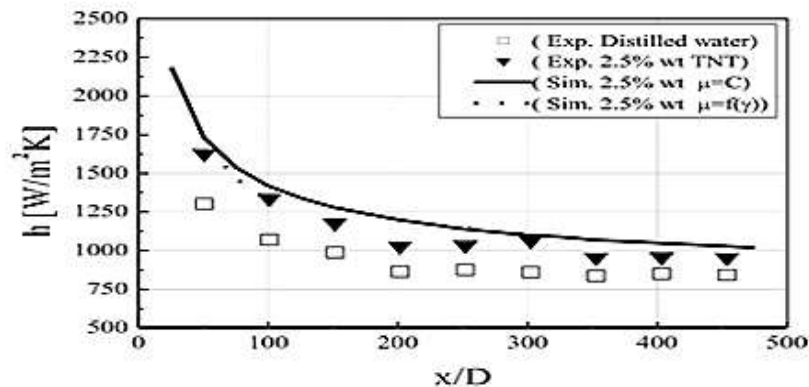
یانگ و همکاران (۲۰۰۹) در مقاله ای به بررسی انتقال حرارتی نانو سیالات پرداختند. این مطالعه عمدتاً بر انتقال حرارت همرفتی اجباری در شرایط محدود در سیالات غیر نیوتنی تأکید می کند. روش کار به دو صورت مدل سازی آزمایشگاهی و ریاضی بود. در مدل سازی ریاضی، فاز تکی مستمر برای سیال فرض شد. نانو سیال از طریق نانولوله های تیتانیت به صورت TNT/H<sub>2</sub>O و نانولوله های کربن به عنوان CNT/H<sub>2</sub>O و با روش التراسوند تهیه شد. دسته بندی سیال بر اساس اندازه ذرات و عملکرد سیال نیوتنی و غیر نیوتنی مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت نتایج نشان داد که خصوصیات انتقال حرارتی نانو سیال در هر دو نوع سیال افزایش می یابد، به خصوص در گونه غیر نیوتنی.

نانو ذرات TNT خشک (نانولوله های تیتانیت) و نانو ذرات CNT (نانولوله های کربن) به طور جداگانه برای تهیه نانو سیال ها با آب مقطر مورد استفاده قرار گرفتند. CNT دارای یک سطح آبگریز که در صورت نبود یک سورفاکتانت پخش کننده، مستعد تجمع و ریزش در حضور آب است. پس از آزمایش های بسیار و آزمون و خطاها، مشخص شد که سدیم لورات (SL)، سدیم دودسیل بنزن سولفونات (SDBS) و صمغ عربی (GA) قادرند که نانولوله های کربنی را برای مدت بیش از یک ماه بدون رسوب قابل مشاهده تثبیت کنند.

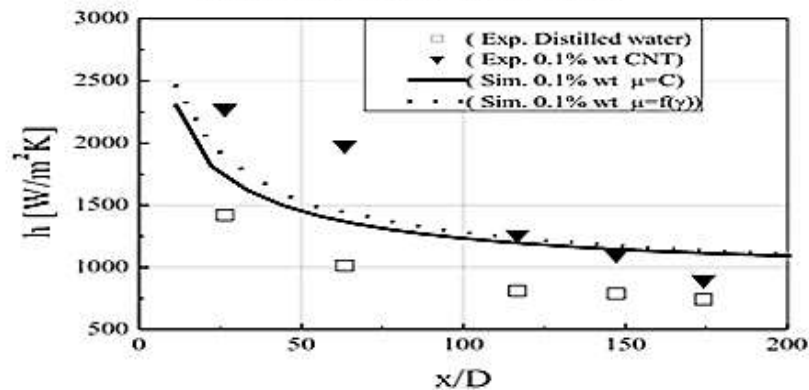


شکل ۱- تصویری شماتیک از سیستم برای موارد (a): دنباله عددی، (b) حفره ها

پیکربندی هندسی در این مطالعه لوله‌ای بود که دارای طول ۱۰۰۰ میلی‌متر و قطر ۴٫۵ میلی‌متر بود و سایر موارد ۱۸۳۴ میلی‌متر طول و ۴ میلی‌متر قطر داشتند که در شکل ۱ نشان داده شده است. در پیکربندی شبیه‌سازی شده ۱۵ سوراخ به صورت شعاعی قرار داشتند که نسبت اندازه آن‌ها ۱٫۱ از مرکز تا دیواره بوده و همچنین ۸۰۰ سوراخ در جهت محوری وجود داشت. علاوه بر این، در مدل‌سازی فاز مایع تنها از تخمین خصوصیات فیزیکی شامل هدایت دمایی و ویسکوزیته استفاده می‌شود. در نهایت، سرعت محوری یکنواخت و دمای داخلی به عنوان شرایط آستانه تعیین شدند. شبیه‌سازی با استفاده از نرم‌افزار  $\text{Fluent@6.2}$  انجام شد (۱). پس از آزمایش اولیه با آب خالص، یک پروفیل سرعت محوری و شعاعی شبیه‌سازی شدند. با این وجود، توجه بیشتری به پروفیل دمایی و پروفیل‌های محوری ضریب انتقال حرارت همرفتی شده است. پراکنش دمایی نانو سیالات برای هر دو نانو سیال نشان داده شده است، دما در طول الگوی شعاعی به تدریج از مرکز لوله به دیواره و در طول الگوی محوری در لوله افزایش می‌یابد. با این وجود، ضریب انتقال حرارتی بر اساس شکل از  $\text{TNT/H}_2\text{O}$  به  $\text{CNT/H}_2\text{O}$  افزایش می‌یابد. نتایج نشان داد که وجود سیال غیر نیوتنی ضریب انتقال گرمایی بیشتری از  $\text{TNT/H}_2\text{O}$  به  $\text{CNT/H}_2\text{O}$  ارائه می‌دهد. همچنین جریان نانو سیالات به عنوان یک سیال غیر نیوتنی تا حدی به توضیح افزایش انتقال حرارت همرفتی نانو سیالات کمک می‌کند.



(a)  $\text{TNT/H}_2\text{O}$  nanofluid (Case I)



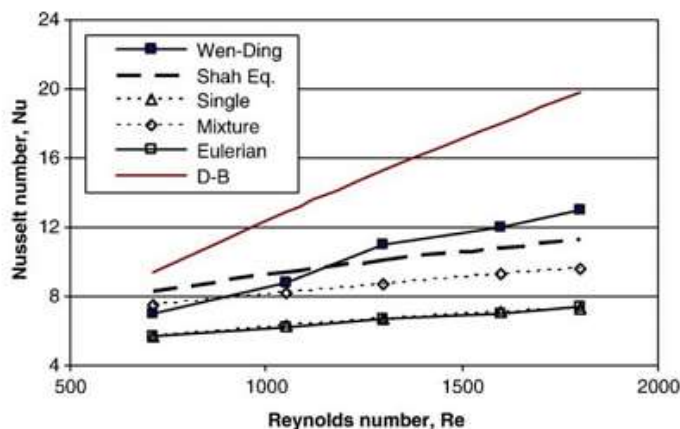
(b)  $\text{CNT/H}_2\text{O}$  nanofluid (Case II)

شکل ۲: ضریب انتقال گرما برای نانو سیال TNT و CNT

### مطالعات عددی انتقال حرارت همرفتی اجباری از نانو سیالها: مقایسه روش های مختلف

هدف بررسی لطفی و همکاران (۲۰۱۰) مطالعه عددی انتقال حرارت همرفتی اجباری نانو سیالات حاوی نانو ذرات  $Al_2O_3$  در لوله های افقی است. بر این اساس، مدل دوفازی الوریان را برای اولین بار معرفی کردند که به مطالعه جریان نانو می پردازد. علاوه بر این، یک مدل تک فاز و مدل مخلوط دوفازی نیز برای مقایسه استفاده شدند. نتایج مدل تک فاز و فرمولاسیون مدل مخلوط دو فاز باهم مقایسه شدند. همچنین برای انجام مقایسات بیشتر، نتایج مدل Dittus و Boelter و همچنین Gnielinski برای مطالعه حاضر محاسبه شدند. نتایج نشان داد که مدل مخلوط دقیق تر است، هرچند مدل تک فاز و مدل دوفازی الورین عدد ناسلت را کم برآورد می کنند.

همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، نتایج مقایسه عدد ناسلت را در این تحلیل های عددی برای جریان همرفتی اجباری با استفاده از فرمول های Dittus-Boelter و Gnielinski نشان می دهد. این نتایج همسو با نتایج منتشر شده توسط Namburu هستند. در نهایت نتایج نشان داد که سرعت افزایش دما با افزایش حجم غلظت نانو ذرات کاهش می یابد و مدل مخلوط دقیق تر از دو مدل دیگر برای توضیح این مورد است (۲).



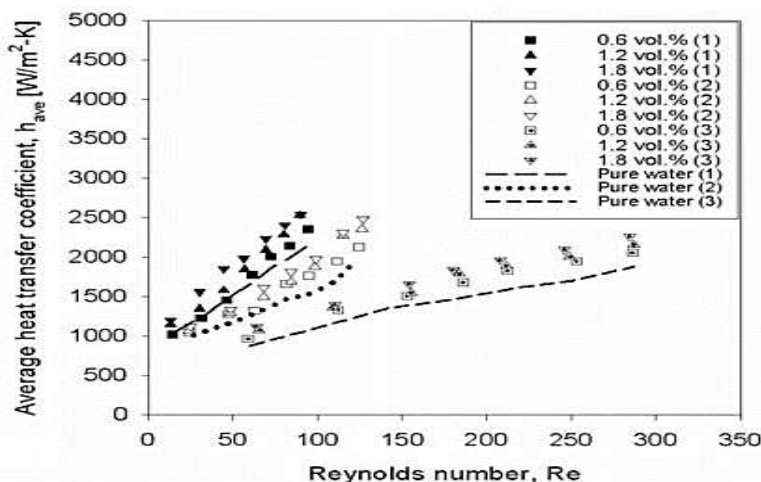
شکل ۳: همبستگی عدد ناسلت با عدد رینولد در موقعیت  $P1$  ( $x/D=63$ )

### انتقال گرمای همرفتی اجباری نانو سیالات در میکرو کانالها

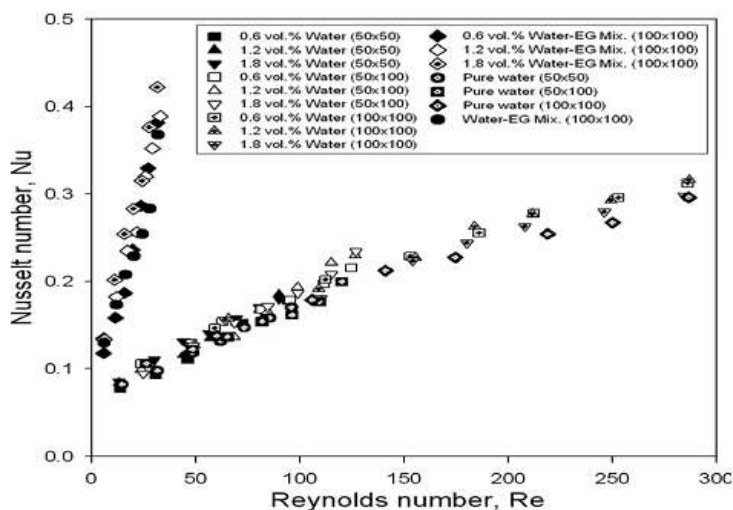
جانگ و همکاران (۲۰۰۹) انتقال حرارت همرفتی اجباری و عامل اصطکاک نانو سیالات را در پروفیل میکرو کانالها مورد مطالعه قرار دادند. در این تحقیق، با دو گرماساز موضعی و ۵ حسگر دمایی پلی سیلیکون برای پیکربندی هندسی ساختار ورقه ای مورد استفاده قرار گرفتند. مواد لازم آلومینیوم دی اکسید ( $Al_2O_3$ ) با قطر ۱۷۰ نانومتر به عنوان نانو ذرات در آب بودند. نتایج نشان داد که ضریب انتقال گرمای همرفتی ۳۲٪ در مقایسه با آب با نسبت حجمی ۱٫۸ افزایش می یابد. علاوه بر این، عدد ناسلت به همراه رینولد در جریان ورقه ای افزایش می یابد که میزان آن کمتر از ۰٫۵ تعیین شد.



پس از آزمایش ضریب انتقال حرارتی میکرو لوله‌ها در عددهای رینولد مختلف در برخی موارد از ۵ تا ۳۰۰ متغیر بود، تغییر ضریب حرارت گرمایی با عدد رینولد در غلظت‌های مختلف نانو سیال و میکرو کانال‌های مختلف در شکل ۴-۵ نشان داده شده است همان‌طور که در شکل مشخص است، نتایج نشان می‌دهد که ضریب انتقال حرارتی همه نانو سیال‌ها بیشتر از سیال پایه آن‌ها یعنی آب خالص است. در میکرو کانال‌های نسبتاً کوچک (با  $50 \times 50 \mu m^2$ )، ضریب انتقال حرارتی هر دو نانو سیال و آب خالص در عدد رینولد پایین قابل مقایسه یا بالاتر از موارد به دست آمده در عدد رینولد بالا در میکرو کانال‌های نسبتاً بزرگ بود. در همه کانال‌ها ضریب انتقال حرارتی با عدد رینولد افزایش می‌یابد. باین وجود، بالاترین میزان آن در میکرو کانال‌های کوچک با عدد رینولد ۱۰۰ در غلظت ۱٫۸ نانو سیال‌ها بود. همچنین، افزایش غلظت نانو سیال موجب افزایش ضریب انتقال حرارتی می‌شود (۳).



شکل ۴. ضریب انتقال گرما در برابر عدد رینولد

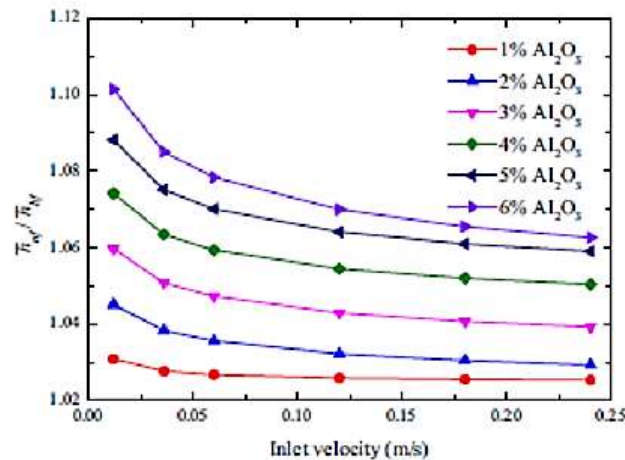


شکل ۵. رابطه بین عدد ناسلت و عدد رینولد در ابعاد مختلف میکرو کانال  $50 \times 50$  میکرومتر مربع،  $50 \times 100$  میکرومتر مربع و  $100 \times 100$  میکرومتر مربع برای نانو سیال‌های بر پایه آب و بر پایه آب و اتیلن گلیکول همان‌گونه که در نمونه مخلوط گفته شد.

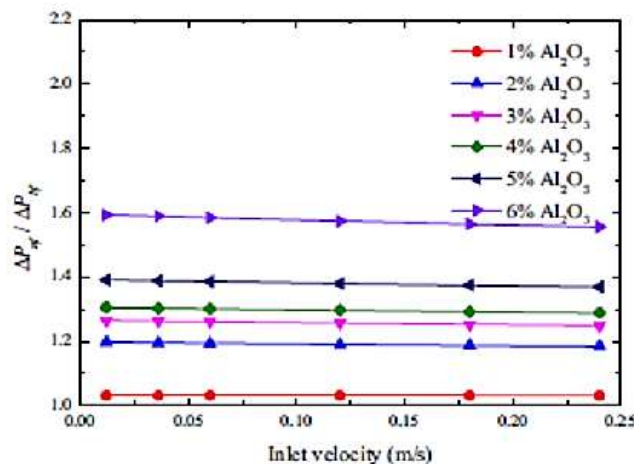
### ارزیابی های عددی انتقال گرمای ورقه ای و عملکرد جریان نانو سیال آب- $Al_2O_3$ در یک لوله مسطح

ژو و همکاران (۲۰۱۶) انتقال گرمای ورقه ای و عملکرد جریان  $Al_2O_3$  را به صورت عددی و در سه بعد در یک لوله مسطح مورد مطالعه قرار دادند. به منظور رسیدن به این هدف، یک مدل جدید برای هدایت گرمایی و ویسکوزیته نانو سیال ها ایجاد شد. در این مطالعه تأثیر پارامترهایی مانند غلظت نانو ذرات، اندازه نانو ذرات، عدد رینولد، دما و تسطیح لوله بر عملکرد انتقال حرارتی به صورت مفصل مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که انتقال گرما با افزودن نانو ذرات افزایش می یابد. این موضوع زمانی پررنگ تر است که عدد رینولد کوچک تر و کارایی بین لوله های مسطح و دایره ای بالاتر باشد (۴).

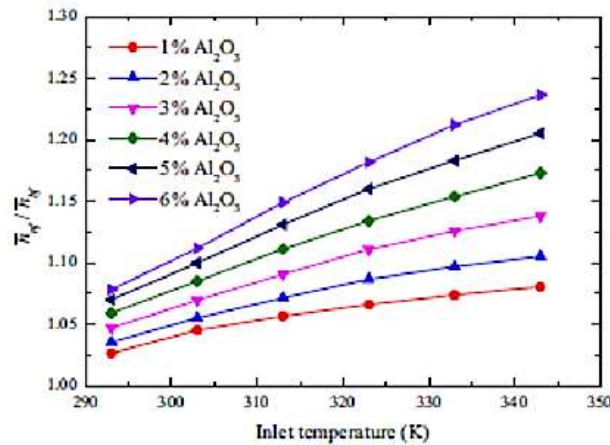
نتایج عددی مبتنی بر یک فاز نشان می دهد که نانو سیال آب- $Al_2O_3$  ضریب انتقال حرارتی و افت فشار بیشتری نسبت به سیال پایه دارد. هم میانگین نسبی ضریب انتقال حرارتی و افت فشار  $\Delta P_{nf} / \Delta P_{bf}$  می توانند با افزایش غلظت حجم نانو ذرات و کاهش اندازه نانو ذرات افزایش یابند. انتقال گرما و افزایش افت فشار نانو سیالات در عدد رینولد پایین و دمای بالاتر مشهود است.



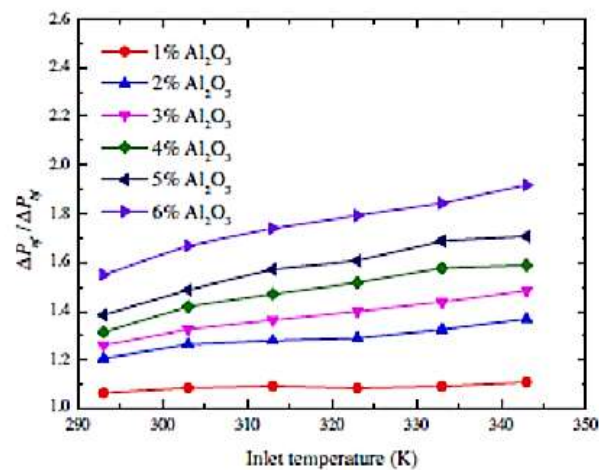
شکل ۶. تغییرات  $h_{nf} / h_{bf}$  با دمای مایع ورودی در غلظت های مختلف حجم نانو ذرات در  $T_{in}=293K$  و  $d_p=40nm$ .



شکل ۷. تغییرات  $\Delta h_{nf} / \Delta h_{bf}$  با دمای مایع ورودی در غلظت های مختلف حجم نانو ذرات در  $T_{in}=293K$  و  $d_p=40nm$ .



شکل ۸. تغییرات  $h_{nf} / h_{bf}$  با دمای مایع ورودی در غلظت‌های مختلف حجم نانو ذرات در  $V_{in}=0.06$  m/s و  $d_p=40$ nm.

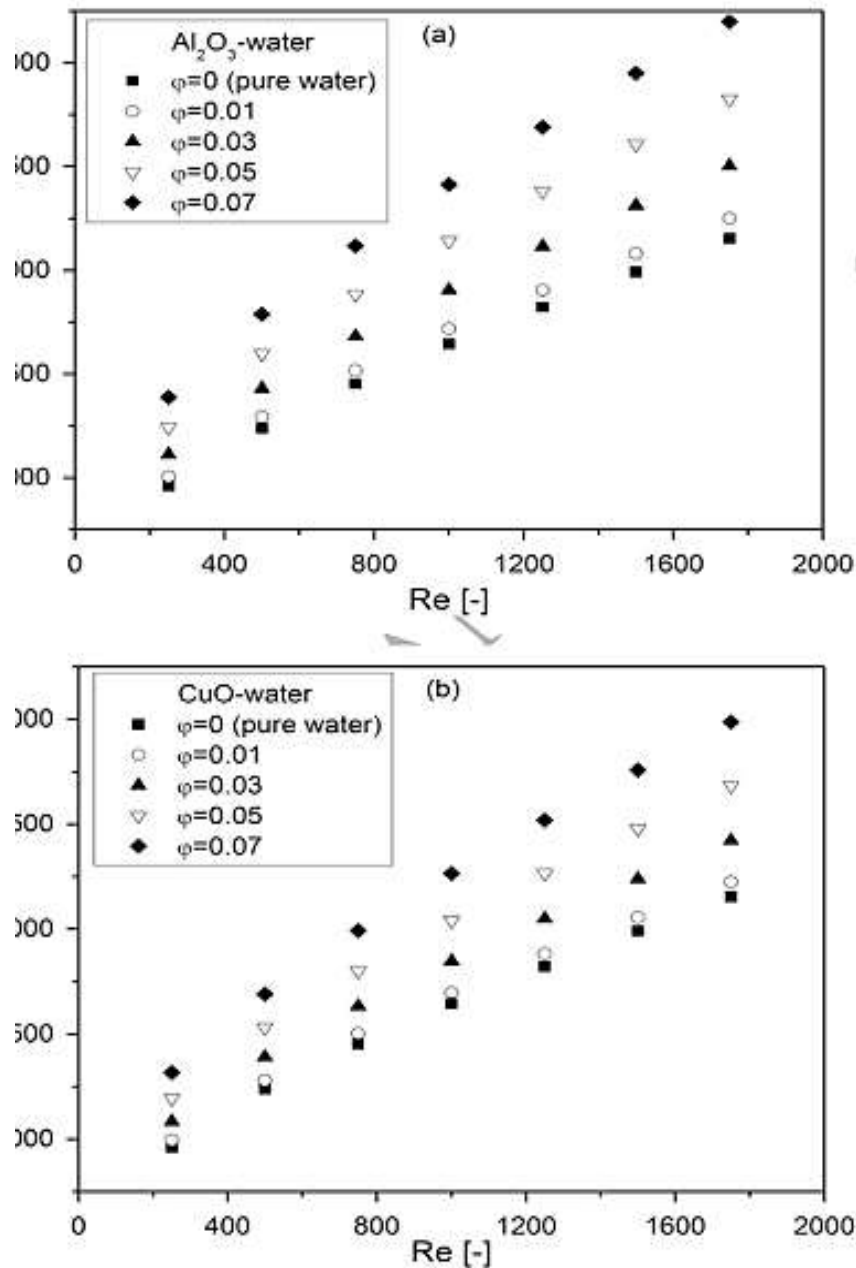


شکل ۹. تغییرات  $\Delta P_{nf} / \Delta P_{bf}$  با دمای مایع ورودی در غلظت‌های مختلف حجم نانو ذرات در  $V_{in}=0.06$  m/s و  $d_p=40$ nm.

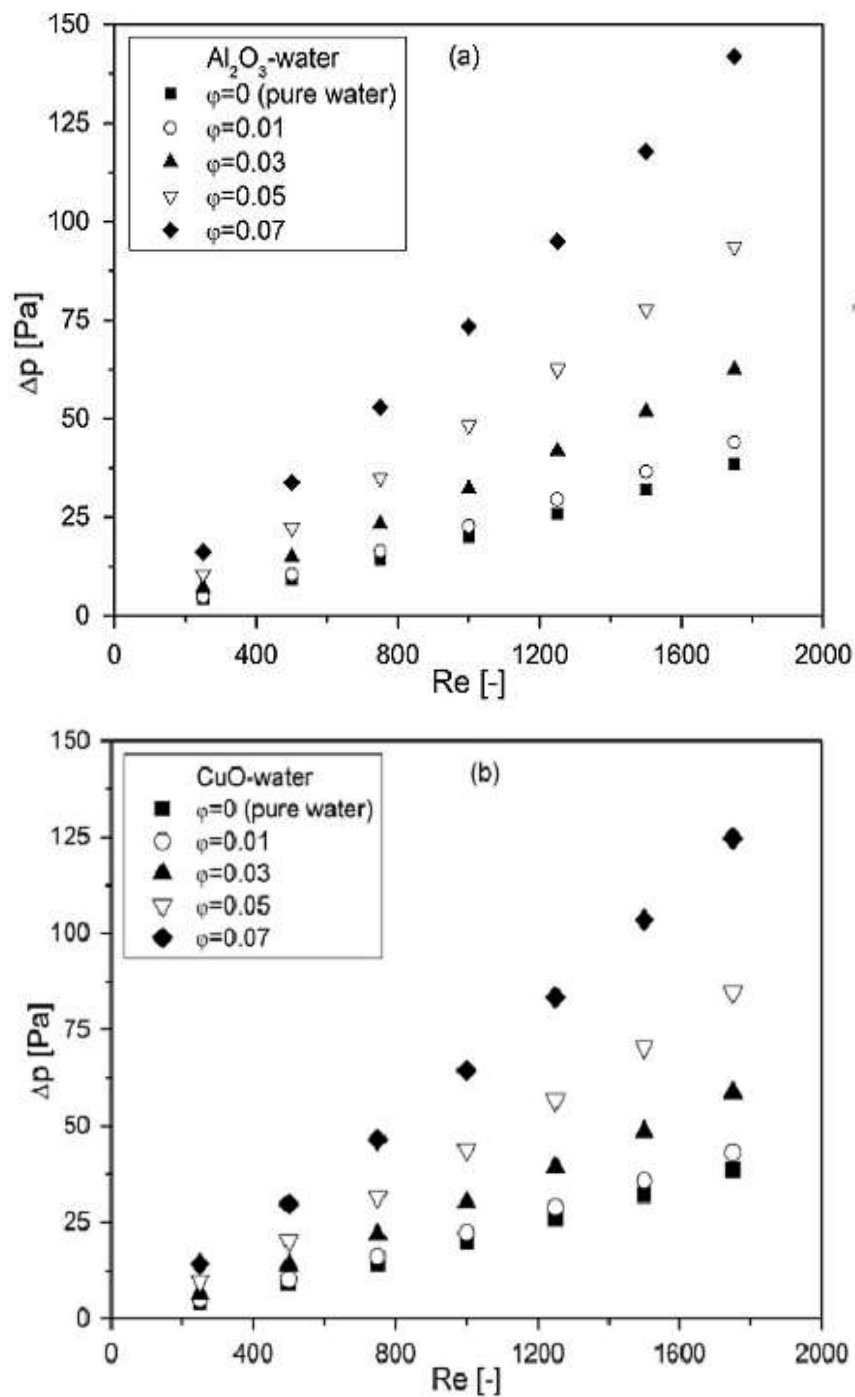
### مطالعه عددی تغییر اندازه نانو سیال‌های $Al_2O_3$ و $CuO$ در لوله‌های مسطح یک رادیاتور

ایلسبای و همکاران (۲۰۱۶) تغییر اندازه نانو سیال‌های  $Al_2O_3$  و  $CuO$  را در لوله‌های خنک‌کننده مسطح در رادیاتور اتومبیل را به صورت عددی بررسی کردند تا عملکرد آن را به صورت حرارتی و جریان ارزیابی کنند. بنابراین نسبت‌های حجمی مختلف ۱، ۳، ۵ و ۷٪ نانو ذرات در محدوده عدد رینولد از ۲۵۰ تا ۱۷۵۰ مورد مطالعه قرار گرفت. اعتبار نتایج از طریق داده‌های حاصل از مقاله قبلی و همبستگی معرفی شده آزمایش شدند. نتایج حاکی از کاهش معنی‌دار حجم رادیاتور بودند و همچنین نشان داد که نیازمند قدرت پمپ کنندگی با افزایش عملکرد انتقال حرارتی است. نتایج به صورت شکل نشان داده شد تا تأثیر غلظت حجم  $Al_2O_3$  و  $CuO$  بر میانگین پیش‌بینی شده ضریب انتقال گرمایی در اعداد رینولد مختلف بیان شود. در این شکل، روشن است که ضریب انتقال

حرارتی با غلظت نانو سیال و عدد رینولد افزایش می یابد. همچنین، بالاترین میانگین ضریب انتقال حرارتی متعلق به نانو سیال  $Al_2O_3$  با ۳۲۰۰ واحد در  $Re=1800$  و غلظت ۰,۰۷ در مقایسه با نانو سیال  $CuO$  با ۳۰۰۰ واحد در شرایط یکسان است. این موضوع ثابت می کند که نانو سیال  $Al_2O_3$  قادر است در مقایسه با  $CuO$  در شرایط نمونه عملکرد بهتری داشته باشد. چنین نتیجه گیری می شود که ضریب انتقال حرارتی برای  $Al_2O_3$  و  $CuO$  می تواند به ترتیب به ۴۵ و ۳۸٪ برسد (۵).



شکل ۱۰. تغییرات میانگین ضریب انتقال حرارتی با عدد رینولد برای حجم غلظت نانو ذرات مختلف (a)  $Al_2O_3$  و (b)  $CuO$

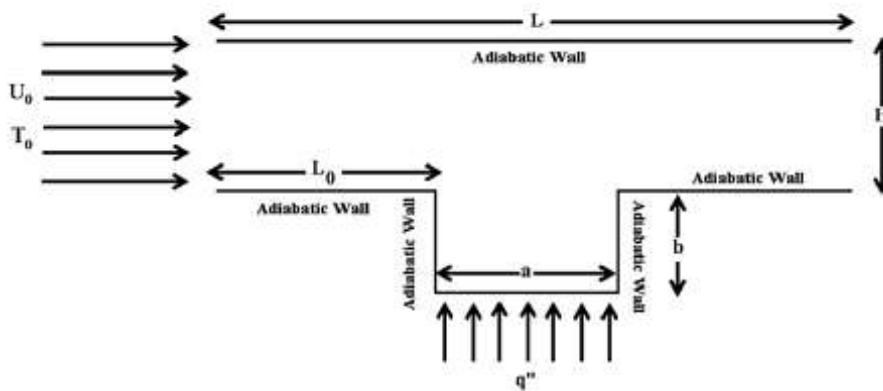


شکل ۱۱. تغییرات افت فشار با عدد رینولد در حجم غلظت نانو ذرات مختلف  $Al_2O_3$  (a) و  $CuO$  (b).

شبیه‌سازی عددی و تحلیل حساسیت پارامترهای مؤثر بر انتقال حرارتی و یکنواختی نانو سیال  $Al_2O_3$  در یک کانال با استفاده

### از DPM و RSM

شیروان و همکاران (۲۰۱۶) یک شبیه‌سازی عددی دوبعدی از انتقال حرارتی و همگنی نانو سیال  $Al_2O_3$  را در یک کانال و با استفاده از DPM و RSM و روش حجم محدود (FVM) انجام دادند. در این تحقیق بررسی حساسیت انتقال حرارت همرفتی با استفاده از یک مدل فاز گسسته (DPM) به همراه تعیین پراکنش غلظت نانو ذرات انجام شد. سه پارامتر شامل عدد رینولد از ۲۵۰ تا ۶۵۰، کسر حجم نانو ذرات از ۰٫۱ تا ۰٫۵ و قطر نانو ذرات ۴۰ نانومتر تا ۱۰۰ نانومتر بود. علاوه بر این، روش سطح پاسخ (RSM) برای بررسی پارامترهای مؤثر در تحلیل مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت نتایج نشان داد که عدد ناسلت همراه با عدد رینولد و کسر حجمی نانو ذرات افزایش و با قطر نانو ذرات کاهش می‌یابد. علاوه بر این مشاهده شد که حساسیت میانگین کل عدد ناسلت بیشتر از نسبت غلظت نانو ذرات عدد رینولد، کسر حجم نانو ذرات و پارامترهای قطری نانو ذرات است. فرض می‌شود که دیواره‌های بالایی و پایینی کانال دارای شرایط بی‌دررو هستند به جز برای بخشی دیواره مقطعی که در زیر شار حرارتی یکنواخت است (۶).



شکل ۱۲. تصویری شماتیک از کانال

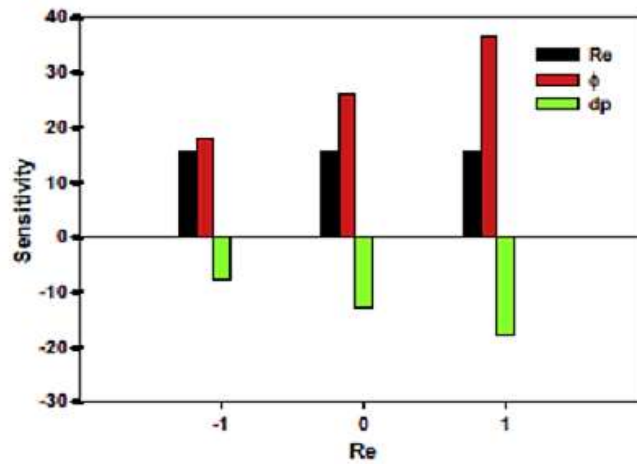
شبیه‌سازی عددی برای مطالعه تأثیرات سه پارامتر، عدد رینولد، کسر حجمی نانو ذرات و قطر نانو ذرات بر کارایی انتقال حرارتی و پراکندگی نانو ذرات در داخل کانال انجام شد. میانگین تعداد ناسلت کل و همگنی نانو سیال محاسبه شد و دیاگرام‌های باقیمانده برای توضیح شرایط مطلوب برای انتقال گرمایی بهتر و همگنی نانو سیال‌ها به دست آمد. در نهایت، با استفاده از تجزیه و تحلیل حساسیت، تأثیر پارامترهای مؤثری که در بالا اشاره شد بر عملکردهای مذکور مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده از مطالعات عددی به صورت زیر خلاصه شده است:

the sensitivity analysis for  $Nu_{mf}$ .

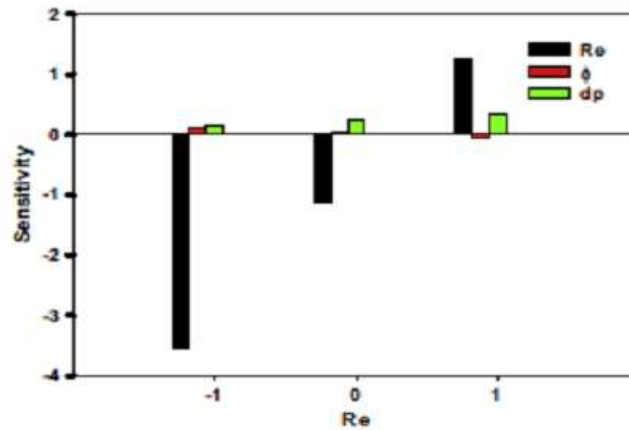
Re	$\phi$	d	Sensitivity		
			$\frac{\Delta Nu_{mf}}{\Delta Re}$	$\frac{\Delta Nu_{mf}}{\Delta \phi}$	$\frac{\Delta Nu_{mf}}{\Delta dp}$
-1	-1	-1	15.45	17.97	-7.63
0	-1	-1	15.45	26.31	-12.79
+1	-1	-1	15.45	36.65	-17.95

the sensitivity analysis for C.

Re	$\phi$	d	Sensitivity		
			$\frac{\Delta C}{\Delta Re}$	$\frac{\Delta C}{\Delta \phi}$	$\frac{\Delta C}{\Delta dp}$
-1	-1	-1	-3.5383	0.1266	0.1572
0	-1	-1	-1.1473	0.0444	0.2502
+1	-1	-1	1.2437	-0.0387	0.3432



شکل ۱۳. نتایج بررسی حساسیت  $Nu_{mf}$  ( $\phi$  and dp in level -1)

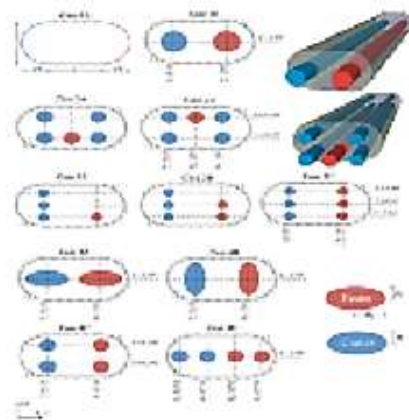


شکل ۱۴. نتایج تجزیه و تحلیل حساسیت C ( $\phi$  and dp in level -1)

### مطالعه عددی عملکرد انتقال حرارتی نانو سیالات در یک مبدل حرارتی

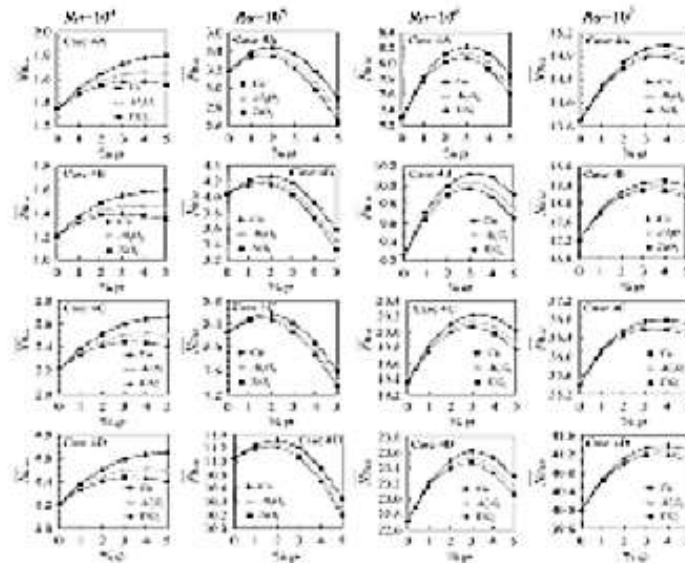
گروسی و همکاران (۲۰۱۶) مطالعات عددی را بر عملکرد انتقال حرارت همرفتی طبیعی نانو سیالات را در یک مبدل حرارتی بررسی کردند. پیکربندی هندسی آن شامل لوله‌هایی با شرایط دمایی ثابت بود که برای لوله‌های گرم (Th) و سرد (Tc) فراهم شده بود. علاوه بر این پارامترها شامل عدد Rayleigh، دمای نانو سیال، قطر و نوع نانو ذرات بودند. همچنین برخی پارامترهای طراحی شده شامل خنک‌کننده و گرم‌کننده داخلی و خارجی در محل جریان، پراکنش دمایی و سرعت انتقال حرارتی بودند. نتایج نشان دادند که عدد ناسلت با کسر حجمی نانو ذرات افزایش می‌یابد. باین وجود، سرعت انتقال حرارتی با میانگین دمایی نانو سیالات افزایش می‌یابد.

هندسه مشکل موجود در شکل ۱۵ نشان داده شده است. که شامل یک مبدل حرارتی دوبعدی با دو دیواره منحنی و چندین لوله گرم و سرد در درون آن است. دیواره‌های محفظه عایق دما هستند درحالی که لوله‌های گرم (Th) و سرد (Tc) در دماهای ثابت و متغیر نگه‌داشته شده‌اند (Th > Tc). شکل لوله‌ای گرم و سرد به صورت بیضی به ترتیب با محورهای بدون بعد اصلی و فرعی  $R1$  و  $R2$  هستند (شکل ۱۵). علاوه بر این سه نانوذره مختلف شامل  $Al_2O_3$ ،  $CuO$  و  $TiO_2$  وجود دارد. شرایط به صورت ورقه‌ای و ثابت با نانو سیالات غیرقابل فشرده‌سازی فرض شده که غلظت نانو ذرات کمتر از ۰٫۰۵ است. خصوصیات فیزیکی حرارتی سیال پایه و نانو ذرات ثابت در نظر گرفته شده به جز در مورد تغییر چگالی که توسط مدل Boussinesq تخمین زده شد. همان‌طور که در شکل ۱۶ نشان داده شد نتایج حاکی از آن است که یک کسر حجم بهینه از نانو ذرات وجود دارد که سرعت انتقال حرارتی در میان محفظه بیشترین مقدار را دارد. همچنین انتقال حرارتی با کاهش اندازه نانو ذرات افزایش می‌یابد. نانوذره  $Cu$  دارای بیشترین عدد ناسلت است و سپس به ترتیب  $Al_2O_3$  و  $TiO_2$ . اما مهم‌ترین مسئله این است که عدد ناسلت به شدت با عدد Rayleigh افزایش می‌یابد (۷).



شکل ۱۵. نمایی از مشکل (مبدل حرارتی) و سیستم تعادلی. محل لوله‌های گرم و سرد در هر مورد به صورت خط تیره نشان داده شده است.





شکل ۱۶. تأثیر کسر حجمی و نوع نانو ذرات بر عدد ناسلت کل در  $Ra$  مختلف برای موارد 4A تا 4D  
(● Cu, ▽ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ■ TiO<sub>2</sub>).  $d_p=25nm$ .  $T_{av}=309 K$ .

#### ارزیابی بهبود عملکرد جمع آوری کننده های خورشیدی با استفاده از نانو سیال ها

این مقاله دیدگاهی از مطالعه اخیر در مورد گردآورنده های خورشیدی را ارائه می دهد، به خصوص جمع آوری کننده های مستقیم نور خورشید با استفاده از نانو سیال ها به عنوان سیال کاری. علی رغم تأثیر عمده نانو ذرات بر تغییر خصوصیات نوری سیال، نانو سیال ها تأثیر کمتری بر عملکرد جمع آوری کننده های خورشیدی رایج دارند که به دلیل تغییر خصوصیات نوری سیال پایه مانند گسیل و ضریب خاموشی است، اما تأثیر قابل توجهی بر خصوصیات نوری جمع آوری کننده های مستقیم خورشیدی دارند.

بر اساس مقالات، آب بهترین جذب کننده در جذب مستقیم جمع آوری کننده های خورشیدی است که ناشی از جذب خورشیدی قوی آن است، اما این به اندازه کافی زیاد نیست (تنها ۱۳ درصد انرژی دریافتی). سوسپانسیون نانو ذرات می تواند موجب بهبود خصوصیات نوری سیال پایه شود که به اندازه ذرات، شکل ذرات، خصوصیات نوری ذرات و سیال پایه بستگی دارد. ضریب خاموشی تابع قطر ذرات و طول موج نور است. نانو سیال با نانو ذرات معلق دارای قطر کوچک ضریب خاموشی بیشتری در مقایسه با سیال پایه رایج دارند بنابراین ظرفیت بیشتری برای جذب انرژی از نور برخورد کرده به یک جمع آوری کننده نور خورشید دارند.

غلظت ذرات، دما، اندازه، پراکندگی و پایداری مهم ترین پارامترها برای افزایش هدایت حرارتی نانو سیال هستند. هدایت گرمایی نانو سیال های فلزی نسبت به نانو سیال های غیرفلزی بیشتر است، در حالی که نانو سیال های غیرفلزی جذب کنندگی کمتری دارند.

تأثیر نسبت سطح به حجم در هدایت گرمایی بیش از اندازه سطح نانو ذرات است. مهم ترین روش برای کاهش سرعت رسوب نانو ذرات کاهش اندازه نانو ذرات است (۸).

### استفاده از نانو سیال‌ها برای افزایش عملکرد حرارتی گردآورنده خورشیدی ثابت: مروری

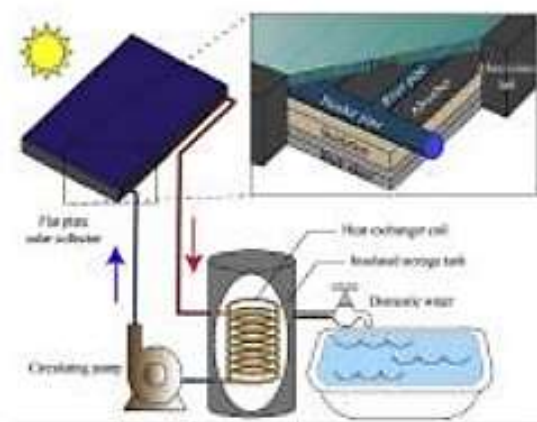
نانو سیال یک نوع پیشرفته از سیال حاوی مقادیر کم نانو ذرات است (معمولاً کمتر از ۱۰۰ نانومتر)، که ثابت شده ضریب انتقال حرارتی بالاتری نسبت به سیال‌های رایج دارند. پراکندگی مقادیر اندک نانو ذرات جامد در سیال‌های رایج مانند آب یا اتیلن گلیکول هدایت حرارتی را به‌طور قابل توجهی تغییر می‌دهد. اخیراً نانو سیال‌ها به‌عنوان یک سیال ناقل حرارت برای افزایش عملکرد ابزارهای جمع‌آوری‌کننده نور خورشید مورد استفاده قرار می‌گیرند.

جمع‌آوری‌کننده‌های نور خورشید ابزارهایی هستند که عموماً برای جمع‌آوری و جذب نور خورشید طراحی شدند. نور خورشید جذب‌شده توسط این ابزارهای جمع‌کننده به گرما تبدیل می‌شوند که در نهایت به سیال کاری در سیستم منتقل می‌شود که معمولاً آب یا هوا است. اساساً دو نوع جمع‌آوری‌کننده نور خورشید وجود دارد: ثابت و ردیابی‌کننده خورشید یا تمرکز جمع‌آوری‌کننده نور خورشید.

جمع‌آوری‌کننده نور خورشید صفحه مسطح (FPSC) جذب مستقیم جمع‌آوری‌کننده نور خورشید (DASC) و لوله تخلیه جمع‌آوری‌کننده خورشیدی (ETSC) رایج‌ترین و گسترده‌ترین جمع‌آوری‌کننده خورشیدی ثابت مورد استفاده هستند (۹).

### الف) کاربرد جمع‌آوری‌کننده خورشیدی صفحه مسطح (FPSC) از نانو سیال‌ها

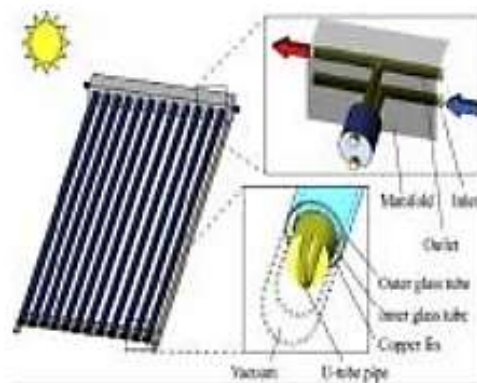
جمع‌آوری‌کننده خورشیدی صفحه مسطح طی ۳۰ سال گذشته به وجود آمده و تغییر قابل توجهی در طراحی و اصول عملکردی آن مشاهده نشده است. علاوه بر این جمع‌آوری‌کننده خورشیدی صفحه مسطح مهم‌ترین بازده گرم‌کننده خورشیدی هستند، اما کارایی حرارتی و دمای خروجی نسبتاً پایینی دارند. با این وجود، به دلیل پیچیدگی کمتر راه‌اندازی/تولید و سازگاری آن‌ها به جمع‌آوری انرژی حرارتی خورشید در دمای پایین، این نوع از جمع‌آوری‌کننده خورشیدی به‌عنوان یکی از سیستم‌های انتخابی برای خانه‌ها و کاربردهای صنعتی باقی مانده‌اند.



شکل ۱۷. جمع‌آوری‌کننده نور خورشید صفحه مسطح

ب. لوله تخلیه جمع‌آوری کننده خورشیدی (ETSC) با استفاده از نانو سیال‌ها

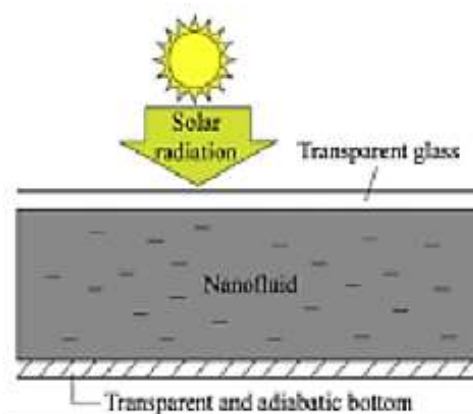
جمع‌آوری کننده خورشیدی با لوله تخلیه مزایای زیادی در مقایسه با جمع‌آوری کننده نور خورشید صفحه مسطح دارد. در این مدل، همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، لوله تخلیه U شکل جمع‌آوری کننده نور خورشیدی، مدل جدیدی برای سیستم حرارتی است. بر اساس این روش جدید، مشخص شده است که وقتی ۵۰ عدد از این نوه جمع‌آوری کننده نور خورشید استفاده شود، گسیل سالانه  $CO_2$  و  $SO_2$  به ترتیب ۶۰۰ و ۵,۳ کیلوگرم کاهش می‌یابد.



شکل ۱۸. لوله تخلیه U شکل جمع‌آوری کننده نور خورشیدی

ج. جمع‌آوری کننده خورشیدی با جذب مستقیم (DASC) با استفاده از نانو سیال‌ها

در این سیستم تابش خورشیدی اول در سطح خارجی صفحه یا لوله جذب می‌شود و سپس گرمای انتقالی از طریق هدایت و همرفت به سیال کاری منتقل می‌شود. وجود هدایت و همرفت بین سطح جذب کننده و سیال کاری موجب از دست رفتن زیاد گرما شده و موجب عدم کارایی سیستم خواهد شد.



شکل ۱۹. جمع‌آوری کننده خورشیدی با جذب مستقیم

### افزایش انتقال حرارتی در لوله با استفاده از نانو سیال تحت شرایط گرمای ثابت محدوده جریان: مرور

این مقاله مرور جامعی بر انتقال گرمای همرفتی اجباری با استفاده از نانو ذرات مختلف (فلزات و اکسید آنها) با استفاده از ارزیابی های عددی و آزمایشگاهی در شرایط گرمای ثابت محدوده جریان دارد. بیشتر مطالعات نشان دهنده افزایش ضریب انتقال حرارتی و افت فشار در مقایسه با سیال پایه هستند. همچنین مشاهده شده است که ضریب انتقال حرارتی و عدد ناسلت به طور قابل توجهی با افزایش غلظت نانو ذرات و همچنین عدد رینولد افزایش می یابند. کاربرد غلظت های بالاتر نانو سیال ها همیشه از نظر آزمایشگاهی مناسب نیست. بنابراین توصیه می شود که نانو سیال ها در حجم ها و غلظت های مختلف باید بررسی شوند تا کسر حجمی مناسب به دست آید، زیرا استفاده از نانو سیال ها بالاتر از محدوده خاص می تواند مشکلاتی مانند انباشتگی را سبب شود و بنابراین سرعت انتقال گرما کاهش می یابد. نانو سیال های هیبرید گروه جدیدی از نانو سیال ها هستند که توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده اند (۱۰).

### نتیجه گیری:

- نانو سیال، نوع پیشرفته ای از سیال های حاوی مقادیر اندک نانو ذرات هستند (معمولاً کمتر از ۱۰۰ نانومتر)، که مشخص شده نسبت به سیال های متداول کارایی بیشتری در انتقال حرارت دارند. نتایج به دست آمده عبارتند از:
- هدایت گرمایی با افزایش دما و غلظت حجم افزایش می یابد.
  - هدایت گرمایی نانو سیال ها نوعی از پارامترهای وابسته به حرارت هستند به خصوص برای نانو سیال های CNT/H<sub>2</sub>O
  - افزودن نانو ذرات به مایع پایه شرایط حرارتی را تغییر می دهد به خصوص در ناحیه ورودی لوله
  - ضریب انتقال همرفتی حرارت و عدد ناسلت نانو سیال ها با عدد رینولد و کسر حجمی نانو ذرات تحت جریان متلاطم افزایش می یابد.
  - در مقایسه با لوله های مدور، لوله های مسطح نسبت سطح به برش عرضی ناحیه جریان بالاتری دارند، که می تواند برای افزایش سرعت انتقال حرارتی و افزایش فشردگی سازی ابزارهای تبادل حرارتی استفاده شود.
  - با افزایش عدد Rayleigh، میانگین دمای نانو سیال و هدایت حرارتی نانو ذرات، سرعت انتقال حرارت و بارگیری مطلوب ذرات افزایش می یابد.
  - با کاهش اندازه نانو ذرات، سرعت انتقال حرارتی و بارگیری مطلوب ذرات افزایش می یابد.
  - وجود نانو ذرات در سیال پایه موجب افزایش جذب نوری و انتقال حرارت در جمع آوری کننده می شود.
  - کارایی جمع آوری کننده با افزایش عدد رینولد و کسر حجمی جامد دو برابر افزایش می یابد.

## منابع:

- [۱] Yurong او؛ مردان یوبین؛ چینگ لیو؛ Huilin Lu؛ هیشنگ چن؛ یولونگ دینگ. (۲۰۰۹). (مطالعه در مورد نانوسیال انتقال حرارتی convective از غیر نیوتنی نانولوله ها، مجله علوم ترمیمی، ۱۸ (۱): ۲۰-۲۶.
- [۲] لطفی، ر.، صباحی، ی.، رشیدی، ام. م. (۲۰۱۰). (مطالعه عددی انتقال حرارت کانوا مجاز نانوفیلد ها: مقایسه رویکردهای مختلف، ارتباطات بین المللی در انتقال حرارت و جرم ۳۷ (۱): ۷۴-۷۸.
- [۳] یونگ Kwak, H. S., J. Y. Oh. (2009). انتقال حرارت گرمایی اجباری از نانوسیال ها در میکروکانال ها مجله بین المللی گرما و انتقال جرم، ۵۲ (۱): ۴۶۶-۴۷۲.
- [۴] Zhao, N., Li, Z., Zhang, H., Li, J., Yang, N., S. (2016). بررسی عددی انتقال حرارت تابشی و عملکرد جریان نانوفیلدهای آب  $Al_2O_3$  در یک لوله مسطح، مجله بین المللی حرارت و انتقال جرم، ۹۲ (۱): ۲۶۸-۲۸۲.
- [۵] Elsebay, M., Elbadawy, M. H., Shedid, I., Fatouh M. M. (2016). مطالعه تغییر اندازه عددی آلومینا و آلومینیوم  $CuONanofluids$  در لوله های تخت رادیاتور، مدل سازی کاربردی ریاضی، ۴۰ (۱۳-۱۴): ۶۴۳۷-۶۴۵۰.
- [۶] شیران، ک. م.، ماموریان، م.، میرزقانی، س.، ایزتپ، ح. ف.، ابوحده، ن.، (۲۰۱۶). (شبیه سازی عددی و تحلیل حساسیت پارامترهای موثر بر انتقال حرارت و همگن بودن نانو فلئوئید  $Al_2O_3$  در کانال با استفاده از DPM و RSM، Technology Advanced Powder (5): 1980-1991.
- [۷] Garoosi, F., Hoseininejad, F., Rashidi, M. M. (2016). مطالعه عددی عملکرد انتقال حرارت نانوسیم های یک مبدل حرارتی، مهندسی عمران، ۱۰۵ (۱): ۴۳۶-۴۵۵.
- [۸] جوادی، F.S.، سعیدور، Kamalisarvestani M. R. (2013). بررسی بهبود عملکرد مجموعه های خورشیدی با استفاده از نانوسیم ها، بررسی های تجدید پذیر و پایدار انرژی، ۲۸ (۱): ۲۳۲-۲۴۵.
- [۹] محمد، سیدیک (۲۰۱۶). استفاده از نانوسیم ها برای افزایش عملکرد حرارتی مجموعه های خورشیدی ثابت: یک بررسی، ۶۳: ۲۲۶-۲۳۶.
- [۱۰] Singh, J. (2016). تقویت انتقال حرارت در یک لوله با استفاده از نانوسیم های تحت شرایط ثابت مرزی گرما ثابت: بررسی (۱۲۳). ۲۹۰-۳۰۷.

## بررسی ضرورت ایجاد مخازن زیر زمینی ذخیره سازی گاز طبیعی در استان خراسان رضوی

احسان جان بیگی<sup>۱</sup>، میثم رجبی<sup>۲\*</sup>، احسان اسماعیل نژاد<sup>۳</sup>

۱. دانشکده مهندسی معدن، شیمی و عمران دانشگاه صنعتی بیرجند، خراسان جنوبی، ایران.

۳. دانشکده مهندسی نفت و پتروشیمی دانشگاه حکیم سبزواری، استان خراسان رضوی، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: m\_rajabi@aut.ac.ir

### چکیده:

بر اساس مطالعات انجام گرفته بیشترین افزایش مصرف در بین منابع انرژی در سال های آتی مربوط به گاز طبیعی می باشد. افزایش مصرف گاز از یک طرف و وجود اوج مصرف در فصل های سرد سال از طرف دیگر، اهمیت ذخیره سازی گاز طبیعی را در استان خراسان رضوی نشان می دهد، چرا که خلف وعده ی کشورهای شمالی در تامین سوخت این قطب جمعیتی کشور، در بسیاری موارد موجب بروز مشکلاتی شده است. در نتیجه با در اختیار داشتن یک مخزن ذخیره سازی گاز، می توان توانایی کشور را در انعقاد قراردادهای واردات و صادرات گاز افزایش داد. از بین روش های مختلف ذخیره سازی، ذخیره سازی زیرزمینی بهترین گزینه است. در این مقاله، هدف بررسی ضرورت ایجاد این گونه مخازن در استان خراسان رضوی است. بدین منظور، مصارف عمده گاز استان در چند سال گذشته مطالعه شده و نحوه مصرف گاز در ماه های مختلف سال برای این مصرف کننده ها مورد بررسی قرار گرفته است. بر اساس بررسی های انجام شده وجود مخازن زیر زمینی گاز در استان می تواند گزینه چاره ساز و در عین حال اقتصادی در جهت عرضه گاز در ماه های سرد سال و تامین گاز استان های مجاور باشد. با توجه به نتایج به دست آمده، مناطقی در شمال غربی مشهد (در ناحیه طرهبه)، مرکز کلات و جنوب غربی سرخس برای حفر مغار سنگی ذخیره سازی گاز بسیار ایده آل بودند.

کلمات کلیدی: ذخیره سازی گاز طبیعی، مخازن زیرزمینی، ضرورت ایجاد مخازن، استان خراسان رضوی.

۱. مقدمه

عملیات ذخیره سازی گاز طبیعی در مخازن زیرزمینی که اولین بار در سال ۱۹۱۵ میلادی در ولاندکاتی کانادا انجام گرفت، امروزه به صورت یک بحث بزرگ و اساسی در سیستم توزیع گاز درآمده است. با توسعه بازارهای گاز و فراتر رفتن آن از حدود منطقه تولیدی مخازن، ذخیره سازی نقش عمده ای در توازن عرضه و تقاضا در شبکه خط لوله داشته به طوری که مخازن ذخیره سازی این امکان را به سیستم خط لوله می دهد تا در تمامی فصول سال با حداکثر ظرفیت عمل کند. علاوه بر این، در سالیان اخیر بحث ذخیره سازی دی اکسید کربن به طور گسترده ای مطرح و اجرایی شده است که نه تنها اهداف زیست محیطی در جهت کنترل گاز های گلخانه ای را دنبال می کند بلکه از دی اکسید کربن ذخیره شده جهت ازدیاد برداشت مخازن هیدروکربوری نیز استفاده می شود. گاز را می توان در ساختارهای طبیعی و متخلخل زیرزمینی (میدان های تهی شده و سفره های آب زیرزمینی) یا سازه های مصنوعی مانند مغارهای سنگی، نمکی و معادن متروکه ذخیره نمود. در حال حاضر بیش ترین حجم گاز عملیاتی جهان در میدان های تهی شده (۵۰ درصد)، مغارهای نمکی (۳۴ درصد) و سفره های آب زیرزمینی (۱۶ درصد) ذخیره شده است [۱]. در جدول (۱)، به تاریخچه ذخیره سازی گاز اشاره شده است.

جدول ۱- تاریخچه ی ذخیره سازی زیرزمینی گاز طبیعی [۱-۶]

کشور	نام سایت	نوع روش	سال
کانادا	ولاند <sup>۱</sup>	میدان گاز تهی شده	۱۹۱۵
آمریکا	پلایادل ری <sup>۲</sup>	میدان نفت تهی شده	۱۹۴۲
آمریکا	کتتاک <sup>۳</sup>	سفره ی آب زیرزمینی	۱۹۴۶
آمریکا	لاورنسبرگ <sup>۴</sup>	معدن متروکه	۱۹۵۲
آمریکا	سنت کلر <sup>۵</sup>	مغار نمکی	۱۹۶۱
چک	هاج <sup>۶</sup>	مغار سنگی بدون پوشش	۱۹۹۸
سوئد	اسکالن <sup>۷</sup>	مغار سنگی دارای پوشش (سی.ان.جی)	۲۰۰۴
کره ی جنوبی	داجن <sup>۸</sup>	مغار سنگی دارای پوشش (ال.ان.جی)	۲۰۰۴

1 Playa del Rey  
2 Kentucky  
3 Lawrenceburg  
4 Saint Clair  
5 Haje  
6 Skallen  
7 Daejeon  
8 Interval Control Valve (ICV)

برای انتخاب روش ذخیره سازی، می بایست متغیرهای عملیاتی متعددی در نظر گرفته شود. این متغیرها عبارتند از: بومی بودن فن آوری ساخت؛ محل ذخیره سازی؛ ظرفیت، تراکم و بازدهی مورد نیاز؛ هزینه ها؛ مسایل زیست محیطی و در نهایت هدف از ذخیره سازی که متغیرهایی مانند سرعت گردش و تعداد چرخه های سالانه را تعیین می کند (جدول (۲)).

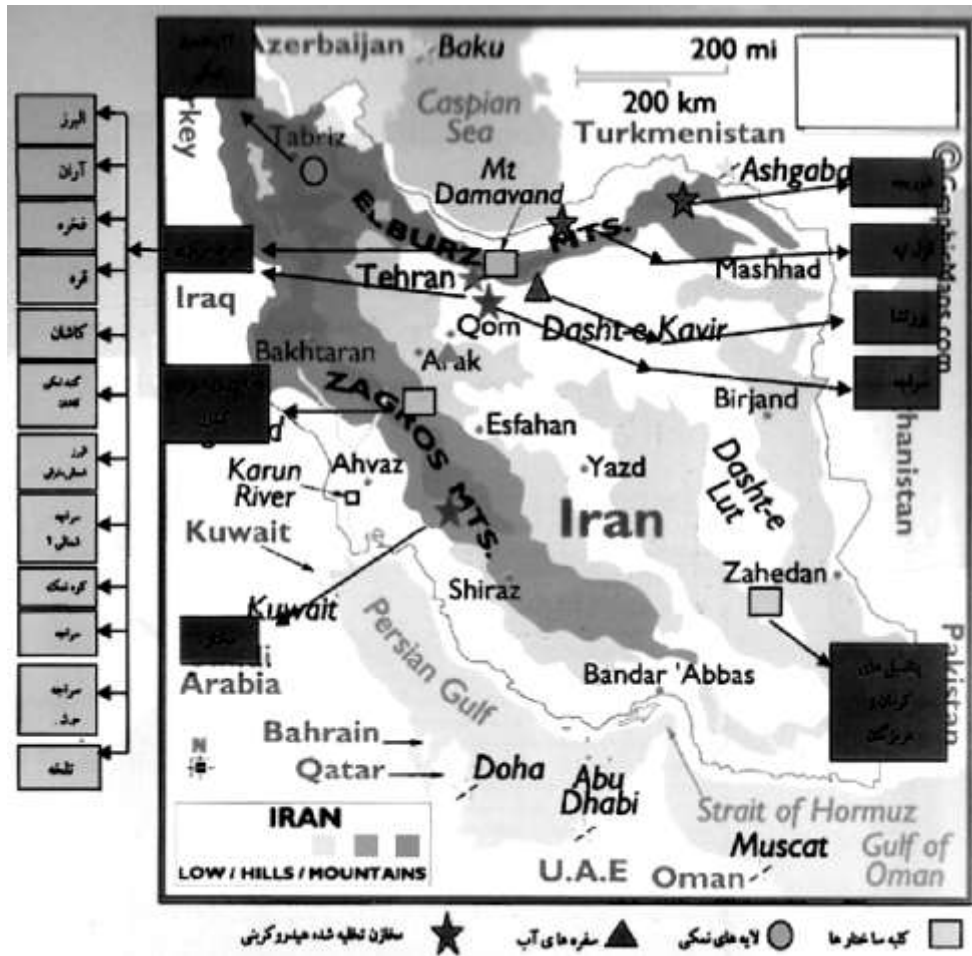
جدول ۲- مشخصات فنی روش های مختلف ذخیره سازی گاز طبیعی [۷]

پارامتر	ساختار طبیعی	مغار نمکی	مغار دارای پوشش	مخازن سطحی
قطر (متر)	-	۳۰-۸۰	۲۰-۵۰	< ۸۰
ارتفاع (متر)	-	۱۰۰-۶۰۰	۵۰-۱۵۰	< ۱۰۰
حجم هندسی (هزار متر مکعب)	-	۱۰۰-۳۰۰۰	۸۰-۲۰۰	۵۰-۲۰۰
حجم گاز عملیاتی (میلیون متر مکعب)	۲۰۰-۳۰۰۰	۲۰-۹۰۰	۲۰-۴۰	< ۴۰
میزان گاز پایه (درصد)	۵۰-۸۰	۲۰-۳۰	< ۱۰	< ۵
عمق متداول قرارگیری	۵۰۰-۱۵۰۰	۷۰۰-۱۸۰۰	۵۰-۲۰۰	-
تعداد چرخه های ممکن سالانه	۱-۲	۵-۱۰	۱۰-۲۰	۱-۳
جایگاه در تجارت امروزی	کم تا متوسط	متوسط تا زیاد	زیاد	متوسط
امکان گسترش و افزایش حجم	ندارد	دارد	دارد	دارد
انعطاف پذیری نسبت به شرایط زمین شناسی	پایین	پایین	بالا	پایین تا متوسط
مشکلات زیست محیطی	متوسط تا زیاد	متوسط تا زیاد	کم	متوسط تا زیاد
بومی بودن فن آوری ساخت	غیر بومی	غیر بومی	بومی	بومی
نیاز به فرآوری گاز ذخیره شده	دارد	دارد	ندارد	ندارد
بازدهی ذخیره سازی	کم	متوسط	متوسط تا زیاد	متوسط تا زیاد
زمان آماده سازی	کم تا زیاد	کم تا متوسط	کم تا متوسط	کم
عدم قطعیت	متوسط تا زیاد	متوسط تا زیاد	کم	کم

در ایران، میانگین مصرف گاز طبیعی در بخش خانگی و تجاری در ماه های سرد سال نشان می دهد که میزان مصرف در این ماه ها حدود ۲/۵ برابر بیشتر از ماه های دیگر است. تامین این میزان گاز طبیعی میسر نخواهد شد مگر این که منابع جدید به ویژه مخازن ذخیره سازی گاز طبیعی ایجاد شود. در این راستا پروژه های مختلفی در زمینه ذخیره سازی گاز طبیعی تعریف شده که هدف از اجرای آنها ایجاد ذخیره مناسب گاز برای تامین حداکثر مصارف زمستانی و مبارزه با اختلال هایی است که ممکن است به هنگام بروز مشکلات در امر تولید در بخش بالادستی و سیستم انتقال رخ دهد. در واقع با بهره برداری از پروژه های ذخیره سازی، در ماه های گرم سال که سطح مصرف گاز طبیعی نسبت به ظرفیت بالقوه تولید از منابع اصلی و سیستم انتقال، پایین تر است مازاد گاز در مخازن زیرزمینی، ذخیره و بالعکس در ماه های سرد زمستان از مخزن، برداشت و به شبکه انتقال و توزیع، تزریق می گردد. از مجموع ۲۱۷ مخزن مورد مطالعه، بیش از ۱۰ مخزن و گنبد نمکی برای ذخیره سازی گاز طبیعی مناسب شناخته شده است. در حوزه ایران مرکزی، تاکنون تعدادی مخزن شناسایی و حفر گردیده اند که شامل البرز، سراج، تراز نایین، سرخه، یورتشاه، تلخه، سیاه کوه،



معلمان، آران، شوریجه، فخره و زواره می باشند (شکل ۱). از این میان، البرز و سراجه دارای پتانسیل هیدروکربوری تشخیص داده شده اند. همچنین، مخزن یورتشاه نیز یک سفره آب زیرزمینی فعال است. از بین مخازن یاد شده، مخازن گازی سراجه و شوریجه، مراحل نهایی نصب تاسیسات روزمینی برای تبدیل به مخزن ذخیره سازی را طی کرده است. مخزن گازی سراجه قم به علت نزدیکی به مناطق پر مصرف گاز و به دلیل نزدیک بودن به تاسیسات شبکه خطوط انتقال گاز مراکز پر جمعیت، دارای یک موقعیت استراتژیک در کشور است [۸].



شکل ۱- پروژه ها و پتانسیل های ذخیره سازی زیرزمینی گاز در ایران [۸]

۲. بررسی ضرورت ایجاد مخازن در استان خراسان رضوی از لحاظ مصارف خانگی و صنعتی

استان خراسان رضوی دارای وسعتی بیش از ۱۲۷ هزار کیلومتر مربع می باشد که بین مدار جغرافیایی ۳۳ درجه و ۵۲ دقیقه تا ۳۷ درجه و ۴۲ دقیقه عرض شمالی از خط استوا و ۵۶ درجه و ۱۹ دقیقه تا ۶۱ درجه و ۱۶ دقیقه طول شرقی از نصف النهار گرینویچ قرار گرفته است.

خراسان رضوی دارای آب و هوای متغیر، اما معتدل و متمایل به سرد و خشک است و از تابستان های گرم و خشک و زمستان های سرد و مرطوب برخوردار است. بیشینه درجه حرارت در تابستان ها ۴۳ درجه بالای صفر و کمینه آن در زمستان ها، ۲۳ درجه زیر صفر است.

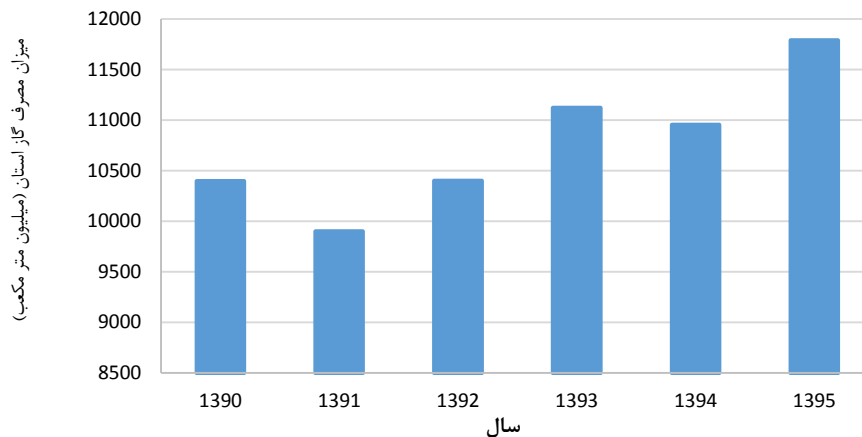
مشهد کلان شهری در شمال شرقی ایران و مرکز استان خراسان رضوی بوده که ۳۲۸ کیلومتر مربع مساحت داشته و دومین شهر پهناور ایران بعد از تهران می باشد. بر اساس سرشماری نفوس مسکن سال ۱۳۹۵ این شهر با ۳۰۰۱۱۸۴ نفر جمعیت، دومین شهر پر جمعیت ایران پس از تهران بوده و سالانه پذیرای بیش از ۲۷ میلیون زائر از داخل و دو میلیون زائر خارجی می باشد.

استان خراسان رضوی از جمله مناطقی بوده که طول دوره ی سرما در آن در مقایسه با سایر مناطق نسبتاً زیاد می باشد. این استان از مناطق نفت خیز کشور دور بوده و تامین سوخت فسیلی این منطقه از طریق خطوط انتقال (برای گاز) یا حمل و نقل جاده ای (برای نفت) انجام می گیرد. هر دوی این سیستم های انتقال، ضریب ایمنی پایینی داشته و اطمینان چندانی برای تامین سوخت این منطقه در صورت بروز حوادث غیر مترقبه وجود ندارد. شاهد بر این مدعا، مسائل و سختی های ناشی از تامین سوخت در سرمای بی سابقه ی زمستان ۸۶ است. در سال مذکور سرمای غیرمنتظره، توازن عرضه و تقاضای سوخت را برهم زد و برای مسئولین مربوطه و همچنین برای مردم که مستقیماً با این مسئله درگیر بودند، مشکلات زیادی آفرید. بسیاری از شهرستان های موجود در منطقه، با قطعی گاز مواجه شدند و سیستم انتقال گاز جواب گوی مصرف کنندگان نبود. همین مسئله می تواند دلیلی بر نیاز برای احداث مخازن ذخیره سازی گاز باشد. از آنجا که سیستم انتقال گاز در منطقه وجود دارد، می توان با احداث مخازن زیرزمینی، گاز را در فصل تابستان که هم قیمت سوخت کمتر بوده و هم مصرف آن پایین تر است، ذخیره کرد و در فصل زمستان که اوج مصرف می باشد، از مخازن برداشت نمود. این کار از لحاظ اقتصادی بسیار به صرفه بوده و به یک تجارت در صنعت گاز تبدیل شده است.

قسمت اعظم گاز مصرفی منطقه ی خراسان از مناطق سرخس و واردات از کشورهای همجوار تامین می شود. واردات گاز از این منطقه جزء سیاست های سوآپ گاز وزارت نفت بوده و با وجود این که ایران از کشورهای اصلی تولیدکننده ی گاز می باشد، برای کاهش هزینه های ناشی از انتقال گاز، مجبور به واردات گاز از کشورهای شمالی است. این واردات گاز باعث وابستگی ما به این کشورها شده و در فصول سرد می تواند قراردادهای سنگینی را در ازای خرید گاز به کشور تحمیل کنند. به همین جهت در راستای سیاست های پدافند غیرعامل به نظر می رسد، احداث مخازن ذخیره سازی گاز در منطقه ی خراسان می تواند کمک شایانی به استقلال کشور کرده و توانایی وزارت نفت را در بستن قراردادهای واردات گاز بالا می برد.

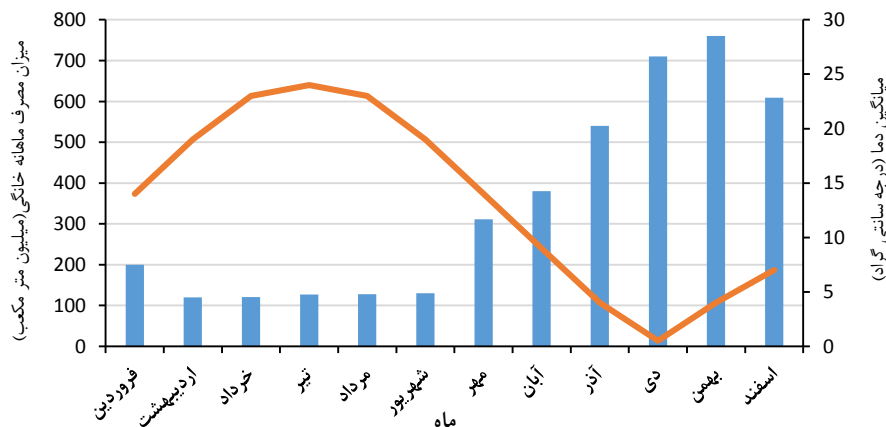
خراسان رضوی، با دو میلیون و ۶۷ هزار مشترک، رتبه دوم اشتراک پذیری کشور و در شبکه گذاری نیز با ۸۶۶ هزار انشعاب در رتبه سوم قرار دارد. همچنین استان خراسان رضوی ۵،۸۴ درصد مصرف گاز کل کشور را به خود اختصاص داده و ضریب نفوذ گاز شهری در استان در حال حاضر ۹۹،۸ درصد بوده که این آمار در کشور ۹۷ درصد است. ۱۵۴۱ روستا در حال حاضر گاز رسانی شده به گونه ای که ضریب نفوذ گاز روستایی ۷۶ درصد است. شایان ذکر این که در ابتدای سال ۹۲، ضریب مذکور، ۵۶ درصد بوده

که رشد ۲۰ درصدی را تجربه کرده است. از آن جایی که میانگین کشوری ضریب نفوذ روستایی ۷۲ درصد است، استان خراسان رضوی در همه آمارها از میانگین کشور بالاتر می باشد. نکته حائز اهمیت این که، پیش‌بینی می‌شود با اجرای پروژه‌های جدید، ضریب نفوذ گاز روستایی در آینده ای نزدیک به ۹۵ درصد برسد. در مورد، گازرسانی به روستاهای زیر ۲۰ خانوار، به دلیل به صرفه نبودن از لحاظ فنی و اقتصادی باید از سوخت مایع یا انرژی برق استفاده گردد. در ادامه، چگونگی توزیع مصرف گاز در ماه‌ها و سال‌های مختلف بر مبنای آمار و اطلاعات استخراج شده، تشریح می‌گردد.



شکل ۲- میزان مصرف گاز استان در سال‌های مختلف بر حسب میلیون متر مکعب

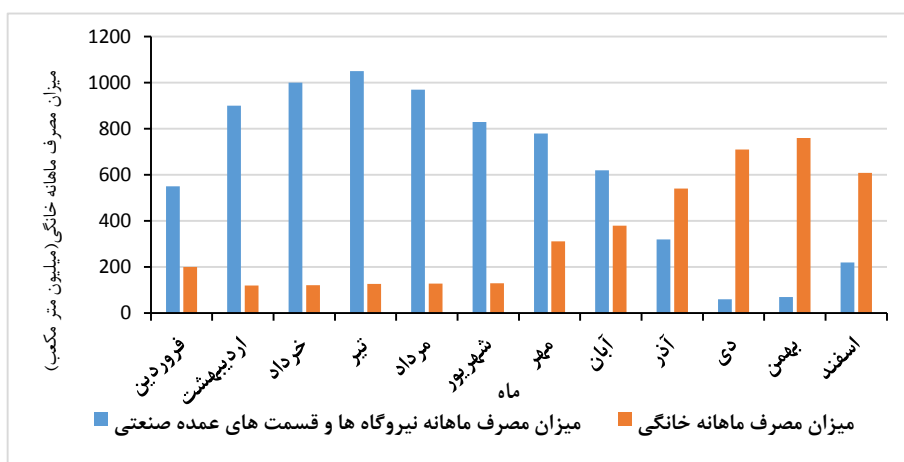
همانطور که در شکل (۲) ملاحظه می‌گردد میزان مصرف در سال ۹۵ به بالاترین حد در سال‌های اخیر رسیده است و از دلایل آن وجود گازرسانی به مناطق محروم و افزایش ساختمان‌سازی و گسترش شهرها می‌باشد. شکل (۳)، نیز میزان مصرف گاز خانگی استان به همراه متوسط تغییرات دمای استان در ماه‌های مختلف سال ۹۵ نشان می‌دهند.



شکل ۳- میزان ماهانه مصارف خانگی به همراه میانگین متوسط دمایی استان در ماه‌های سال ۹۵

همانطور که در شکل (۳) مشاهده می شود، میزان مصرف گاز طبیعی برای مصارف خانگی در ماه های سرد سال که از مهرماه آغاز میگردد، افزایش پیدا کرده و بیشترین میزان مصرف خانگی در ماه های دی و بهمن می باشد. از طرفی، میزان مصرف بین ماه های اردیبهشت تا شهریور تقریباً ثابت بود و تغییر چندانی در این بازه ملاحظه نمی شود.

جهت پی بردن به اهمیت ایجاد مخازن زیر زمینی گاز طبیعی، مصرف کنندگان اصلی گاز در استان به سه دسته نیروگاه ها، صنعت و مصرف کنندگان خانگی تقسیم بندی گردیده اند. بر این اساس میزان مصرف هر کدام از واحدها در ماه های مختلف سال ۹۵ در شکل (۴) نشان داده شده است.



شکل ۴- مقایسه میان میزان گاز مصرفی مصرف کننده های عمده استان در ماه های مختلف سال ۹۵

با توجه به اینکه گاز طبیعی مورد نیاز در ماه های سرد سال برای مصارف خانگی در اولویت قرار می گیرد و کوچکترین اختلال در آن به طور مستقیم زندگی افراد جامعه را تحت الشعاع قرار می دهد، بایستی پیش بینی لازم در این خصوص صورت گیرد به طوری که نیاز مصارف خانگی در ماه های سرد با کم کردن مصرف سایر مصرف کنندگان که نیروگاه ها و بخش صنعت می باشد، جبران می گردد که در شکل (۴) این مساله کاملاً مشهود است.

همان طور که در شکل (۴) مشخص است بیشترین میزان مصرف گاز نیروگاه ها و بخش های عمده صنعت در هفت ماه اول سال می باشد و با سرد شدن هوا در پنج ماه آخر سال میزان مصرف مصارف خانگی بالا می رود و از میزان مصرف نیروگاه ها و بخش های صنعتی کاسته می شود.

همچنین با توجه به قرارداد منعقد بین شرکت گاز و سایر مصرف کنندگان از قبیل بخش های صنعتی، شرکت گاز تنها به تامین گاز در ۷ ماه اول سال متعهد است و نسبت به ۵ ماهه دوم تعهدی ندارد و این مصرف کنندگان بایستی در فصول سرد سال سوخت جایگزین برای خود تهیه نمایند و در صورت بروز هرگونه کمبود، شرکت گاز استان می تواند نسبت به قطع گاز آن ها اقدام نماید.

پس چنین می توان نتیجه گرفت که با توجه به رشد چشمگیر میزان مصارف خانگی و مشترکین گاز روستایی استان، مقابله با قطعی گاز استان و استان های مجاور در فصل سرما، کاهش واردات گاز از ترکمنستان، فراهم شدن شرایط برای صادرات گاز، استفاده از میادین گازی تازه کشف شده و پیشبرد اهداف اقتصاد مقاومتی در حوزه مهندسی نفت و گاز، ذخیره سازی زیرزمینی مواد هیدروکربوری به ویژه گاز طبیعی اجتناب ناپذیر است.

### ۳- انتخاب ساختگاه مناسب به منظور ذخیره سازی زیرزمینی گاز در استان خراسان رضوی

ذخیره سازی زیرزمینی با اهداف گوناگون و در اعماق مختلف زمین انجام می گیرد. این نوع ذخیره سازی نیازمند سرمایه گذاری عظیمی است. بنابراین کلیه مراحل باید با نهایت دقت و با استفاده از بهترین روش های موجود صورت گیرد. پس از انتخاب روش مناسب جهت ذخیره سازی بایستی مطالعات در زمینه ی ساختگاه مناسب با این نوع روش، شناسایی و امکان سنجی گردد. انتخاب مکان یکی از مهم ترین مراحل بوده و تمام فعالیت های بعدی را تحت تاثیر قرار می دهد. در این مرحله باید کلیه عوامل فنی، اقتصادی، قانونی، زیست محیطی و استراتژیک مؤثر بر پروژه و نیز توسعه تاسیسات ذخیره سازی و گسترش نواحی شهری در طول زمان مورد توجه قرار گیرد.

عواملی مانند نزدیکی به خطوط لوله و بزرگراه ها و مراکز مصرف هیدروکربن ها، فاصله از مناطق مسکونی و مشکلات زیست- محیطی در سطح زمین و نیز امنیت بالا در شرایط جنگی بر انتخاب ساختگاه تاثیر می گذارند. وجود فضای کافی در سطح زمین برای تاسیسات، ماشین آلات، خطوط لوله و غیره الزامی است. عوامل زمین شناسی مانند ناهمواری های سطح زمین، خصوصیات مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی سنگ ها، گسل ها و نواحی برشی و درزه ها، سطح آب زیرزمینی، وضعیت تکنیکی و لرزه خیزی منطقه تاثیر عمده ای بر انتخاب ساختگاه دارند.

با توجه به اهمیت ویژه ساختگاه، باید تمام تلاش ها در جهت انتخاب بهینه صورت گیرد. در برخی موارد نتایج بررسی های وسیع صورت گرفته پس از مرحله انتخاب ساختگاه، نشان داده اند که محیط از کیفیت لازم برخوردار نیست. در چنین شرایطی با وجود هزینه های بالای صرف شده در خصوص ساختگاه انتخابی، مکان پروژه تغییر کرده است. انتخاب بهینه ی ساختگاه معمولاً به کمک روش های مختلف و نرم افزارهایی چون GIS صورت می گیرند. فرآیند یافتن مکان بهینه با استفاده از سامانه های اطلاعات مکانی همانند سایر کاربردهای GIS شامل مجموعه مراحل معینی است که اجرای صحیح و دقیق آن ها برای دستیابی به نتایج قابل اطمینان اجتناب ناپذیر است. به طور کلی فرآیند مکان یابی شامل مراحل شناخت، تعیین فاکتورهای مؤثر و داده های مورد نیاز، بررسی ویژگی های محدوده مطالعاتی، جمع آوری و آماده سازی داده ها، تصمیم گیری، استخراج عوامل محیطی مؤثر بر انتخاب مکان نهایی و طبقه بندی صحیح آن هاست.

شناخت، یکی از مراحل اساسی و مؤثر در اجرای موفق پروژه های GIS می باشد. در این مرحله ویژگی های حوزه مطالعاتی شامل شرایط طبیعی، زمین شناسی، محیط زیستی، اجتماعی- اقتصادی، فنی و سایر شرایط حاکم بر منطقه و داده های آن در منابع

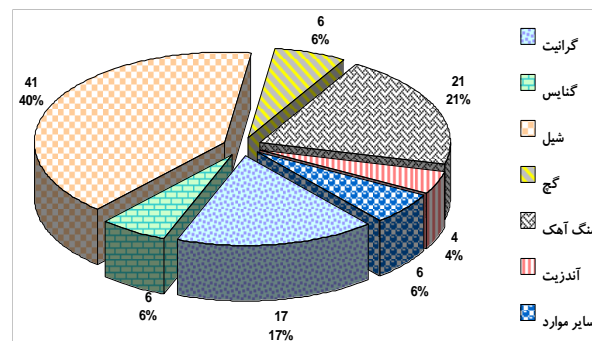
داده‌های مختلف، بررسی می‌شود. بر اساس این مطالعات پارامترهای خاص محدوده‌ی مطالعاتی به مجموعه‌ی موجود افزوده می‌شوند. از سوی دیگر ویژگی‌های منطقه‌ای که مورد بررسی قرار می‌گیرد، در تعیین اوزان پارامترها نیز دخیل است. به عنوان مثال، حضور فاکتور لرزه‌خیزی در حوزه‌هایی که نزدیک گسل‌های فعال قرار دارند، بسیار ضروری است. مرحله‌ی بعد تعیین پارامترهای مؤثر در مکان‌یابی است. در این مرحله با استفاده از اطلاعات به دست آمده از مرحله‌ی شناخت، مصاحبه با کارشناسان و افراد متخصص و بررسی تجارب کشورهای دیگر در زمینه مکان‌یابی و احداث مراکز مشابه، عوامل مؤثر در مکان‌یابی فعالیت مورد نظر به همراه داده‌های مورد نیاز مربوط به این عوامل تعیین می‌شود. در این مرحله یک تحلیل جامع روی مجموعه پارامترها صورت گرفته، تاثیر هر یک از پارامترها روی سایر عوامل به طور همه جانبه مورد بررسی قرار می‌گیرد.

در نهایت با اعمال پارامترهای تاثیرگذار و فاکتورهای مربوط به هر یک در کنار تجزیه و تحلیل‌های مهندسی، مناطق مناسب جهت ذخیره‌سازی زیرزمینی گاز با عنایت به روش مشخص آن پیشنهاد می‌شود.

#### ۴- انتخاب پارامترهای تاثیرگذار

پس از بررسی‌های مختلف زمین‌شناسی و لیتولوژی، مخزن ذخیره‌سازی که امکان احداث آن در خراسان رضوی وجود دارد، مغارهای سنگی معرفی شده است، زیرا سازند نمکی و سفره آب زیرزمینی مناسبی در منطقه وجود ندارد [۹].

با توجه به این که در احداث مغارهای سنگی، جنس مناسب سنگ، مهم‌ترین پارامتر می‌باشد، سختی سنگ به عنوان اصلی‌ترین پارامتر تاثیرگذار مورد توجه قرار گرفته و با کمک نقشه‌ی لیتولوژی استان، تمام مناطق استان با توجه به جنس سنگ، امتیاز دهی شده‌اند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که بیشترین تعداد مغارهای سنگی در داخل سنگ‌هایی با جنس شیل، سنگ آهک، گرانیت و گنایس حفر شده‌اند (شکل ۱) به همین خاطر به مناطقی که سنگ‌ها از این نوع بودند، بیشترین امتیاز تعلق گرفته است [۱۰ و ۱۱].

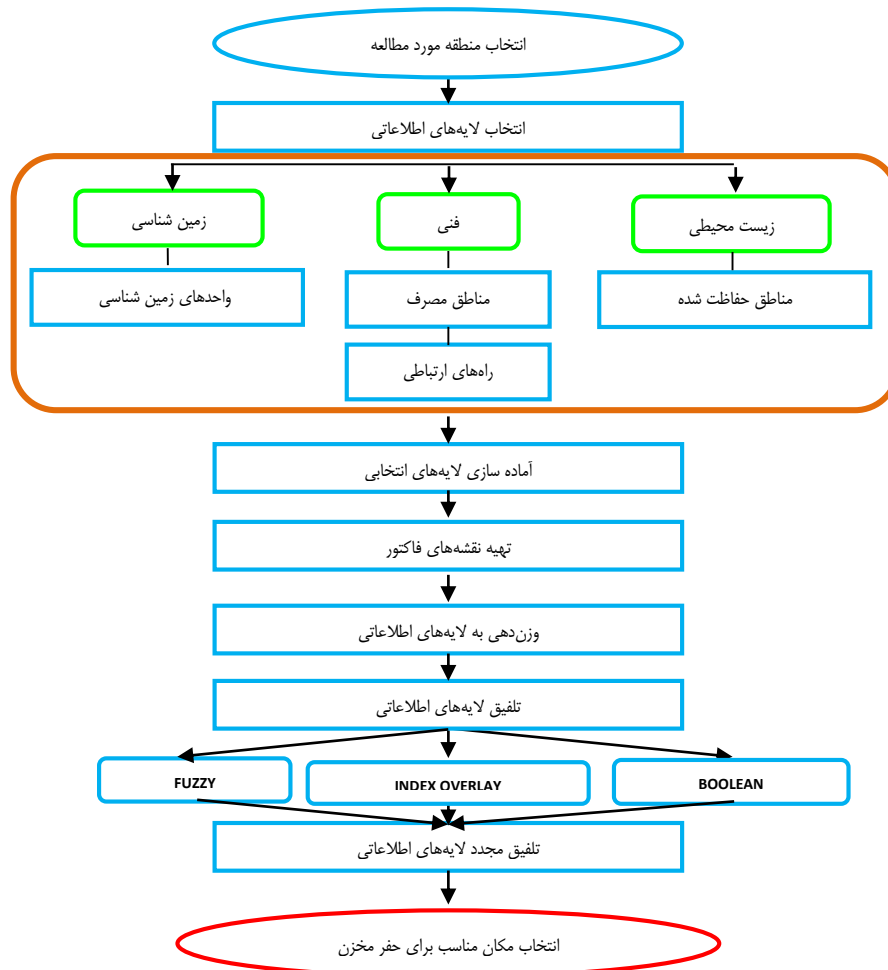


شکل ۵- توزیع مغارهای سنگی ذخیره کننده LPG با توجه به نوع سنگ دربرگیرنده [۱۲]

پارامتر بعدی که اهمیت فراوانی دارد، قرار نگرفتن مغار ذخیره‌سازی در داخل مناطق حفاظت شده‌ی زیست‌محیطی است. این عامل نیز به عنوان دومین عامل تاثیرگذار در فرآیند انتخاب مناطق مناسب، مد نظر قرار گرفته است. اهمیت این موضوع بسیار فراوان

بوده چرا که در نواحی از کشور مثل پارک ملی تلخه در استان سمنان، مناطقی مناسب برای ذخیره سازی گاز شناسایی شده است اما قرار گرفتن این منطقه در داخل منطقه ی حفاظت شده و پارک ملی، باعث شده تا ادامه ی مطالعات با مشکلاتی همراه گردد. از جمله دلایل اصلی احداث مخازن زیرزمینی ذخیره سازی گاز، اوج شکنی مصرف گاز می باشد. زیرا می توان با در اختیار داشتن این مخازن، در فصل تابستان که مصرف پایین است، گاز را ذخیره نمود و سپس در فصل زمستان که مصرف زیاد است از ذخیره ی مخزن استفاده کرد. به این منظور هر چه مخازن احداث شده به مناطق مصرف نزدیک تر باشند، مطلوب تر خواهد بود. علاوه بر این نزدیکی به مناطق مصرف باعث کاهش هزینه های ناشی از انتقال خواهد شد. برای در نظر گرفتن تاثیر این موضوع، نزدیکی به مناطق مصرف به عنوان یکی دیگر از پارامترهای تاثیرگذار لحاظ شده است.

آخرین پارامتری که تاثیر آن در مطالعات و تعیین مناطق مناسب، مد نظر قرار گرفته، نزدیکی به جاده های ارتباطی می باشد زیرا وجود جاده باعث می شود تا حمل و نقل راحت تر صورت گرفته و هزینه های سرمایه ای به نحو قابل توجهی کاهش پیدا کند. در (شکل ۶) پارامترهای در نظر گرفته شده و مراحل انجام مکان یابی با استفاده از سامانه اطلاعات جغرافیایی نمایش داده شده است [۱۳].



شکل ۶- پارامترهای در نظر گرفته شده و مراحل انجام مکان یابی با استفاده از سامانه اطلاعات جغرافیایی

با کمک سامانه GIS و انتخاب پارامترهای تاثیرگذار و طی مراحل نشان داده شده در شکل (۶) مناطق مناسب برای حفر مخزن ذخیره‌سازی معرفی شده‌اند.

#### ۵- انتخاب مکان مناسب برای حفر مخزن

روش‌های مختلفی برای تلفیق و ترکیب فاکتورها در سامانه اطلاعات جغرافیایی وجود دارد که برخی از آن‌ها عبارتند از [۱۴]:

- منطق بولین
- هم پوشانی شاخص
- منطق فازی
- تصمیم‌گیری چند معیاره

در روش اول با توجه به این نکته که داده‌ها به صورت صفر و یا یک می‌باشند، در نقشه نهایی نیز با در نظر گرفتن تمام پارامترها، نقشه‌ای با مقادیر صفر و یک تهیه می‌شود. این مسئله باعث می‌گردد که بخش عمده‌ای از منطقه که ممکن است در فرآیند مکان‌یابی نقش داشته باشند، حذف گردند.

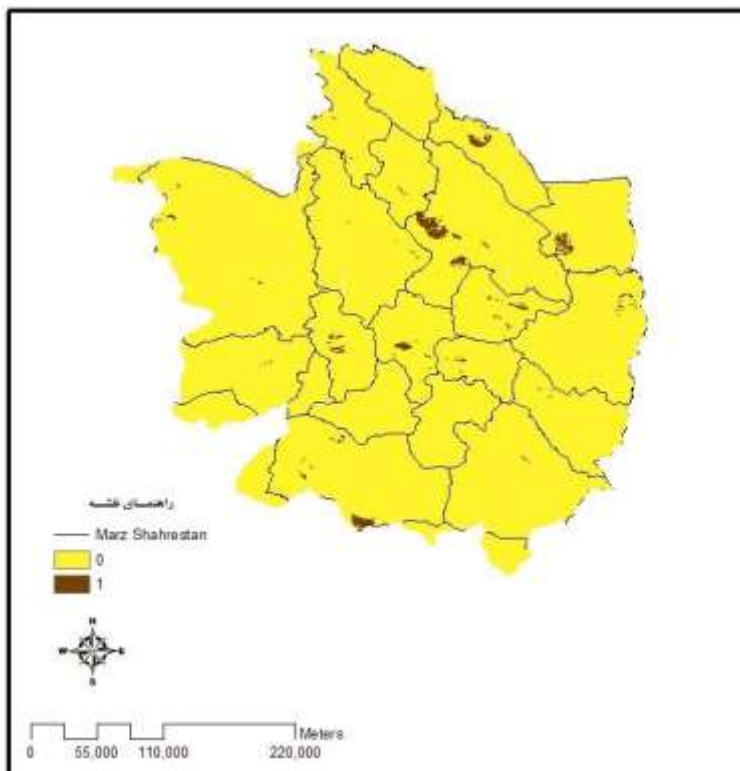
روش هم‌پوشانی شاخص به صورت قابل انعطاف‌تری ورودی‌ها را ترکیب می‌کند و در نتیجه مساله از چارچوب محدوده دودویی مدل بولین خارج شده و در فضای آزادتری حل می‌شود. در این فضا وزن‌های پارامترها و کلاس‌های مربوط به هر یک از آن‌ها، برای مدل‌سازی اهمیت نسبی فاکتورها وارد می‌شوند. با توجه به ویژگی‌ها و روش اجرای مدل هم‌پوشانی شاخص، پیکسل‌های خروجی، قابل اولویت‌بندی بر اساس اوزان حاصل می‌باشد. در نتیجه موقعیت‌های مناسب، وزن بیشتری دارند.

اما در روش فازی نقشه‌ها بین صفر و یک فازی شده و سپس در فرآیند تصمیم‌گیری شرکت داده می‌شوند. این مسئله باعث می‌گردد که نقشه‌هایی به دست آید که دارای مقادیری بین صفر و یک باشند. در نتیجه کاربر می‌تواند با توجه به دانش و تجربه خود مناطقی از نقشه را مشخص نماید [۱۵].

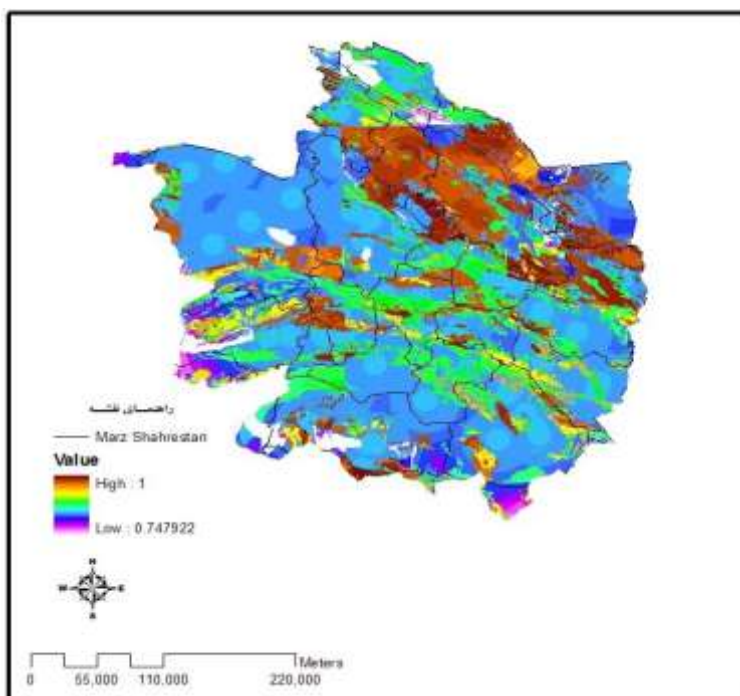
در روش تصمیم‌گیری چند معیاره با استفاده از روش ساتی (AHP) به هر یک از معیارها وزنی تعلق می‌گیرد. سپس این اوزان در مقدار پیکسل‌های هر تصویر هر معیار ضرب شده و در نهایت مقادیر هر پیکسل به صورت خطی با هم جمع می‌شوند. مقادیر بالای پیکسل از تصویر نهایی مناطق مطلوب را مشخص می‌کند [۱۶].

تعیین ساختگاه مناسب در تحقیق حاضر، با در نظر گرفتن ۴ پارامتر بحث شده و استفاده از روش‌های بولین، هم‌پوشانی شاخص و فازی در سامانه GIS صورت گرفته است. نقشه‌های رسم شده برای این روش‌ها در ادامه آورده شده است.

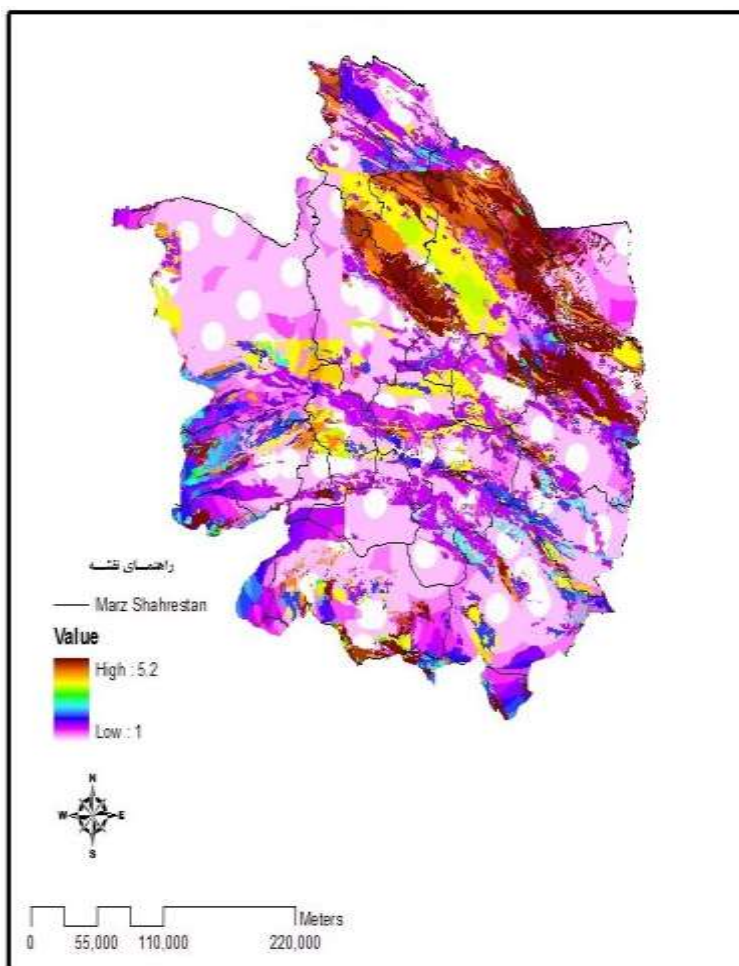




شکل ۷- مناطق مطلوب مشخص شده با روش بولین [۱۷]

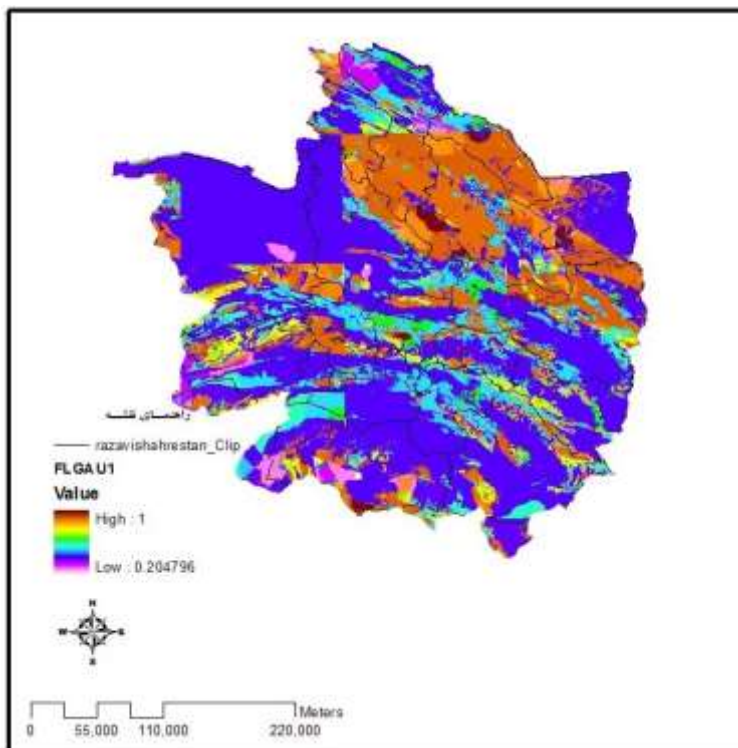


شکل ۸- مناطق مطلوب مشخص شده با استفاده از روش فازی [۱۷]



شکل ۹- مناطق مطلوب مشخص شده به روش هم پوشانی شاخص [۱۷]

برای اینکه در نقشه نهائی تاثیر همه روش ها لحاظ شود و همچنین برای بالا بردن دقت مکان یابی، نتیجه حاصل از تمام نقشه‌های بالا مجدداً با هم به روش فازی تلفیق گردیدند. نتیجه نهائی این تلفیق در شکل (۱۰) آورده شده است. با توجه به لیتولوژی استان خراسان رضوی و وجود سنگ‌هایی مثل شیل، سنگ آهک، گرانیت و گنایس با تراکم بالا و در اعماق مناسب، امکان ایجاد مخازن زیرزمینی از نوع سنگ سخت در استان وجود دارد. بررسی‌های به عمل آمده برای شناسایی ساختگاه نشان می‌دهد که در مناطق شمال غربی مشهد (در ناحیه طرهبه)، مرکز کلات و جنوب غربی سرخس امکان این نوع ذخیره سازی وجود دارد.



شکل ۱۰- مناطق مطلوب مشخص شده پس از تلفیق نتایج ۳ روش فازی، بولین و هم پوشانی شاخص [۱۷].

#### ۶- نتایج

ذخیره سازی نفت و فرآورده های نفتی از دیرباز برای حل مشکلات ناشی از فرآیند تولید و انتقال این فرآورده ها مد نظر بود است. معمول ترین روش های ذخیره سازی فرآورده های نفتی استفاده از مخازن فلزی سطحی و زیرسطحی است. با افزایش تقاضا و تمایل کشورها برای ذخیره سازی احجام زیاد و قابل توجه این فرآورده ها، روش های متنوع دیگری ابداع شدند. از سوی دیگر وقوع جنگ های جهانی نشان داد که مخازن سطحی اهدافی قابل دسترسی برای دشمنان بوده و براحتی می تواند مورد اصابت قرار گیرد. به همین دلیل برای ایمن کردن این مخازن و دور از دسترس نمودن آن ها برای دشمنان، تلاش شد تا روش های ایمن و مطمئن تری مورد توجه قرار گیرد. به این خاطر روش های زیرزمینی ذخیره سازی از جمله ذخیره سازی در میادین نفت و گاز تخلیه شده، سفره های آب زیرزمینی، سازندهای نمکی، ایجاد مغار در سنگ سخت و .... بوجود آمدند. هر کدام از این روش ها شرایط کاری و مزایا و معایب خاص خود را دارند که باید با توجه به پارامترهای مختلفی مثل نزدیکی به مناطق مصرف و خطوط انتقال، دوری از مناطق شهری و زون های گسل خورده و از همه مهم تر پتانسیل زمین شناسی موجود، یکی از این روش ها برای ذخیره سازی مورد توجه قرار گیرد.

با توجه به اینکه استان خراسان رضوی از مناطق نفت خیز کشور دور بوده و از سوی دیگر شهر مشهد از مناطق زیارتی بوده و تراکم جمعیتی بالایی دارد، احداث یک مخزن ذخیره سازی گاز برای اوج شکنی مصرف در زمستان برای این منطقه ضروری می باشد.

احداث مخزن ذخیره سازی در استان خراسان رضوی، علاوه بر تامین نیاز مصرف کنندگان، توانایی شرکت گاز را نیز در عقد قراردادهای واردات گاز که از جمله سیاست های سوآپ وزارت نفت است، بالا می برد. بررسی ها و مشاهدات بر روی نقشه های لیتولوژی و زمین شناسی منطقه به کمک مطالعات پیشین نشان می دهد که پتانسیل ذخیره سازی گاز یا سایر فرآورده های نفتی در داخل استان در مغارهای سنگی موجود می باشد.

برای ذخیره سازی زیرزمینی گاز روش های مختلفی وجود دارد که نتایج تحقیقات نشان داده است، امکان حفر مغارهای سنگی در استان خراسان رضوی وجود دارد. برای انتخاب ساختگاه مناسب به منظور ایجاد مغارهای سنگی باید پارامترهای مختلفی مثل فنی، زمین شناسی، زلزله خیزی، محیط زیستی و ... مورد توجه قرار گیرد. از میان پارامترهای مختلف، در این تحقیق ۴ پارامتر دوری از مناطق حفاظت شده ی محیط زیستی، سنگ شناسی، نزدیکی به مناطق مصرف و نزدیکی به راه های ارتباطی مورد توجه قرار گرفته اند. با استفاده از سامانه ی GIS فرآیند امتیاز دهی و انتخاب ساختگاه به کمک روش های مختلفی صورت گرفته است. با رسم نقشه ی تلفیقی به کمک روش فازی در واقع نتایج حاصل از سه روش بولین، هم پوشانی شاخص و فازی با یکدیگر تلفیق شده و می تواند معیار خوبی برای انتخاب ساختگاه باشد. با توجه به نتایج به دست آمده، مناطقی در شمال غربی مشهد (در ناحیه طرqbه)، مرکز کلات و جنوب غربی سرخس برای حفر مغار سنگی ذخیره سازی گاز بسیار ایده آل می باشد.

بدیهی است می توان با انجام مطالعات میدانی و کسب اطلاعات تکمیلی در مورد منطقه و در نتیجه، اعمال پارامترهای بیشتری در انتخاب ساختگاه، با دقت بیشتری به انتخاب مکان دقیق مناسب برای حفر مغار سنگی اقدام نمود.

#### ۷- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله بر خود لازم می دانند از همکاری مدیریت و پرسنل شرکت گاز استان خراسان رضوی به ویژه آقایان دکتر پیش بین و مهندس کوچک زاده تشکر و قدردانی نمایند.

#### ۸- مراجع:

- [1]. Natural Gas Information, (2010), Retrieved April 2, 2011, from International Energy Agency Web Site: <http://www.iea.org>. ISBN: 978-92-64-08425-4.
- [2]. Horaek, M., Ruml, J. (2000), "An Underground Gas Storage Facility in a Granite Cavern". 21st World Gas Conference. Nice: Association Technique de l'industrie du Gaz en France.
- [3]. Favert, F. (2004), "Up-to-Date Researches & Future Trends in Underground Gas Storage Facilities". In J. Hetland, & T. Gochitashvili (Eds.), NATO Science Series: Series II: Security of Natural Gas Supply through Transit Countries (Vol. 149, pp. 159-193). Dordrecht, USA: Kluwer Academic

## Publishers.

- [4]. Glamheden, R., & Curtis, P. (2006), "Excavation of A Cavern for High-Pressure Storage of Natural Gas". *Tunnelling & Underground Space Technology*, 21(1), 56-67.
- [5]. Park, E. S., Jung, Y. B., Song, W. K., Lee, D. H., Chung, S. K. (2010), "Pilot Study on the Underground Lined Rock Cavern for LNG Storage". *Engineering Geology*, 116(1-2), 44-52.
- [6]. Plaat, h. (2009), "Underground Gas Storage: Why & How". *Underground Gas Storage, World Wide Experiences & Future Development in the UK& Europe* (pp. 25-37). London, England: The Geological Society, Special Publication 313.
- [7]. Fever, C.L. (2013), "Gas storage in Great Britain". *oxford institute for energy study*, ISBN 978-907555-65-7.
- [۸]. آذین، ر. (۱۳۸۸)، "ذخیره‌سازی گاز طبیعی در مخازن تخلیه شده نفت و گاز زیرزمینی"، *مجله مهندسی شیمی ایران*، شماره ۴۰.
- [۹]. اسماعیل نژاد، ا. ح. (۱۳۹۰a)، "انتخاب روش مناسب به منظور ذخیره‌سازی زیرزمینی گاز در استان خراسان رضوی"، *اولین کنفرانس مجازی ذخیره‌سازی زیرزمینی مواد هیدروکربوری، دانشگاه صنعتی شاهرود*.
- [10]. Boand, D.C. (1975), "Underground Storage of Natural Gas", 13 *The SPE Distinguished Lecturer Series*, Urbana Illinois.
- [11]. Khan, S., et al. (2006), "Underground Storage of Gas", *Report of working Committee 2*, 23rd world Gas Conference Amsterdam, The Netherlands.
- [12]. Bray, A., et al. (2002), "Storing Natural Gas Underground", *oilfield Review*, USA, Summer.
- [13]. PB-KBB Inc. (1998), "Advanced underground gas storage concepts. Refrigerated mine cavern storage", *Final report. DOE contract number, DE-AC26-97FT34 349*, PB-KBB Inc.
- [14]. University of California (2001), "San Jacinto national underground science laboratory- geologic and engineering studies", *University of California*.
- [15]. Abrams, M. J., Brown, L., Lepley, R., Sadowski, P. (1983), "Remote sensing for porphyry copper deposits in Southern Arizona. *Economic Geology*" 78, 591-604.
- [۱۶]. عطائی، م. (۱۳۸۹) "تصمیم‌گیری چندمعیاره فازی"، *انتشارات دانشگاه صنعتی شاهرود*.
- [۱۷]. اسماعیل نژاد، ا. ح. (۱۳۹۰b)، "انتخاب ساختگاه مناسب به منظور ذخیره‌سازی زیرزمینی گاز در استان خراسان رضوی"، *اولین کنفرانس مجازی ذخیره‌سازی زیرزمینی مواد هیدروکربوری؛ دانشگاه صنعتی شاهرود*.

## ارزش افزوده تکنولوژی چاه هوشمند

### Added Value of Intelligent Smart Well

مصطفی فعلی<sup>۱</sup>، محمد جواد جمالی<sup>۲\*</sup>

۱. دکتری مخازن هیدروکربوری، گروه مهندسی نفت، دانشگاه آزاد اسلامی واحد الکترونیک، تهران، ایران.

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد مخازن هیدروکربوری، گروه مهندسی نفت، دانشگاه آزاد اسلامی واحد الکترونیک، تهران، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول : Jamaly.omid@gmail.com

#### چکیده:

میزان سوددهی، افزایش ارزش افزوده، کاهش هزینه‌های سرمایه‌گذاری و هزینه‌های عملیاتی در توسعه میادین جزو جدایی‌ناپذیر استراتژی شرکت‌های اکتشاف و تولید بشمار می‌روند. از این رو بکارگیری تکنولوژی چاه هوشمند با استفاده از ادوات و ابزارهای درون چاهی این امکان را فراهم می‌کنند تا با پایش لحظه‌ای اطلاعات درون چاهی دید بهتری نسبت به مخزن داشته باشیم و در نهایت موجب افزایش تولید و کاهش هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی می‌شود. در این تحقیق با معرفی چاه هوشمند و میزان ارزش افزوده بکارگیری این تکنولوژی بحث و بررسی می‌شود.

کلیدواژه: تکنولوژی چاه هوشمند، ارزش افزوده، افزایش تولید، هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی، توسعه میادین.

## معرفی

حیات یک مخزن با اکتشاف آغاز می شود و تا بهره برداری ادامه می یابد و با مشخص شدن تصویری از آن، توسعه اش آغاز می شود [۱]. از آنجایی که اکتشاف و تولید مخازن هیدروکربوری نیاز به سرمایه گذاری با ریسک بالا است. [۲] از این رو اتخاذ تصمیم گیری کلان در راستای کاهش هزینه های عملیاتی، هزینه های سرمایه گذاری و افزایش تولید در توسعه میادین نفت و گاز امری حیاتی بشمار می رود.

میزان سوددهی، افزایش ارزش افزوده، کاهش هزینه های عملیاتی و هزینه های سرمایه گذاری در توسعه میادین جزو جدایی ناپذیر استراتژی شرکت های اکتشاف و تولید می باشد که در انتخاب نوع و نحوه توسعه میادین نقش کلیدی و اساسی را در بر خواهد گرفت از این رو استفاده از تکنولوژی هایی که شناخت بهتری نسبت به مخازن و کاهش هزینه های سرمایه گذاری و عملیاتی و افزایش ارزش افزوده را در می گیرد انتخاب مناسبی خواهد بود. لذا با توجه به سیاست های شرکت های اکتشاف و تولید در راستای افزایش ارزش افزوده و کاهش هزینه های سرمایه گذاری و عملیاتی؛ انتخاب تکنولوژی چاه هوشمند گزینه مناسبی در جهت تحقق استراتژی شرکت های اکتشاف و تولید می باشد.

## تکنولوژی چاه هوشمند

با توجه به پیشرفت علم و یافتن فناوری های جدید، تکمیل چاه های مرسوم دست خوش تغییرات عدیده ای شده است که انتخاب بهترین روش در جهت افزایش تولید از مخازن بسیار کلیدی است. از این رو فناوری چاه های تکنولوژی چاه هوشمند بدون مداخله با استفاده از ادوات درون چاهی هوشمند (از قبیل Zonal Isolation Packer، 4D visualization، Permanent Downhole Gauge و غیره) و شیرکنترل ها (شیرکنترل بازه ای ICV یا دستگاه کنترل بازه ای ICD) و یا دستگاه کنترل بازه ای مستقل (AICD) اطلاعات چاه از قبیل فشار، دما، دبی تولیدی، شعاع تخلیه<sup>۱</sup> و غیره را به صورت آنی به سیستم های کنترل سرچاهی منتقل و مانیتور می نماید. که باعث افزایش تولید نفت، کاهش تولید سیالات ناخواسته، افزایش ظرفیت بازیافت و کاهش هزینه های تولید و غیره خواهد شد. [۳، ۴] و از طرفی دیگر تا حدودی عملکرد مخزن را می توان پیش بینی کرد و بهترین تصمیم را برای مدیریت و صیانت از مخازن را می توان اتخاذ نمود.

## مزایای تکنولوژی چاه هوشمند

تکنولوژی چاه هوشمند دارای مزایای بسیاری است که استفاده از این تکنولوژی کمک شایانی بر مدیریت و صیانت از مخازن، انتخاب بهترین سناریو تولید، بهبود ازدیاد برداشت را می توان در برداشت که عمده مزایای گزارش شده این تکنولوژی عبارت اند از:

1 Interval Control Device (ICD)

2 Autonomous Interval Control Device (AICD)

3 Drainage Area

4 Surface Controlled Reservoir Analysis System

- (۱) بهینه سازی تولید
- (۲) کاهش هزینه های سرمایه گذاری و عملیاتی
- (۳) افزایش میزان بازیابی از مخازن
- (۴) کاهش زمان عملیات تست از چاه
- (۵) کاهش دفعات بستن چاه
- (۶) مدیریت جامع و آنی در مخازن
- (۷) تولید همزمان از هر لایه
- (۸) افزایش دانش نسبت به خصوصیات مخازن
- (۹) کاهش زمان انگیزش چاه
- (۱۰) و غیره

#### سابقه به کارگیری تکنولوژی میادین هوشمند در دنیا

سال ۱۹۹۲، در میدان ترول در دریای شمال توسط شرکت نورسک هیدرو Norsk Hydro، دستگاه کنترل جریان (ICD) نصب و راه اندازی شد. [۵]

در سال ۱۹۹۷ توسط شرکت WellDynamics با استفاده از سیستم کنترل تجزیه و تحلیل مخزن از سطح و سیستم مدیریت، در میدان نفتی Snorre در دریای شمال اجرا شد. [۶]

سال ۱۹۹۸ در میدان Oseberge اولین حسگرهای فیبر نوری به همراه تکنولوژی چاه هوشمند توسط شرکت Norsk Hydro نصب شد. تعداد ۲۸۵ حلقه چاه هوشمند در بین سالهای ۲۰۰۴ و ۲۰۰۵ توسط شرکت WellDaynamic در میادین مختلف راه اندازی شده است. شرکت بیکر هیوز در سال ۲۰۰۶ در یکی از میدانهای خلیج مکزیک و در سال ۲۰۱۴ پروژه چاه هوشمند هشت زونی در خاورمیانه را اجرایی نموده است. شرکت هالیبرتون و شلمبرژه در کشورهای متعددی همچون عمان، اندونزی، مالزی، کویت، برزیل، عربستان، استرالیا و غیره پروژه های متعدد چاه و مخازن هوشمند را انجام داده است. همچنین در کشور روسیه در میدان نفتی سلیم از تکنولوژی چاه و میادین هوشمند استفاده شده است.

کولینس و همکارانش، در سال ۲۰۱۲ به بررسی تاثیرات تکمیل هوشمند چاه در میدان دریایی آگامبی واقع در نیجریه پرداختند. تکنولوژی تکمیل هوشمند چاه در هر دو چاه تولیدی این میدان با هدف کاهش مشکلات ایجاد شده در اثر پیچیدگی چینه شناسی و عدم قطعیت زیر سطحی در مخازن نصب شد. در واقع این پروژه به منظور تکمیل هوشمند چاه میدان آگامبی برای نظارت به



هنگام و کنترل لازم برای عملکرد میدان و بازیابی بهینه انجام شده است. با بیان صادقانه می توان گفت که این پروسه مدیریت مخزن در میدان مذکور بسیار عاقلانه و با ادغام نظارت یکپارچه برنامه ها و شیوه های مدیریت تولید از چند ناحیه صورت پذیرفته است و شاهد این امرافزایش تدریجی تولید در بین ماه های اوت و نوامبر ۲۰۱۰ است به گونه ای که به دلیل برنامه تکمیل هوشمند چاه، حدود ۱۰ هزار بشکه نفت در روز به صورت تدریجی به تولید روزانه اضافه شده است. [۷]

### سابقه به کارگیری تکنولوژی چاه/میادین هوشمند در خاورمیانه

تکنولوژی چاه هوشمند در خاورمیانه در کشورهای متعددی از قبیل عربستان، عمان، کویت اجرایی شده است. در سال ۲۰۰۳ اولویت شرکت سعودی آرامکو در میدان نفتی قوار (بزرگترین میدان نفتی دنیا) نصب و راه اندازی تکنولوژی چاه هوشمند قرار گرفته است. در سال ۱۹۹۶ تولید از چاه های این میدان ۳۰۰۰ بشکه در روز گزارش شده است تا اینکه در سال ۲۰۰۳ تکنولوژی چاه هوشمند در این میدان نصب و راه اندازی شده و تولید را به روزی ۶۰۰۰ بشکه در روز افزایش داده است اما در سال ۲۰۰۶ به حفر چاه های عمیق تر و افزایش سطح تماس مخزن<sup>۷</sup> تولید به ۱۰۰۰۰ بشکه در روز از هر چاه رسیده است. [۸] همچنین قبل از نصب شیرهای کنترل بازه ای میزان برش آب در این میدان ۲۳ درصد گزارش شده بود اما بعد از نصب شیرهای کنترل بازه ای میزان برش آب به صفر درصد کاهش یافته است. [۹]

اندرسون و همکارانش در سال ۲۰۰۷ [۱۰]، مطالعه ای در یکی از میدان های عربستان سعودی (میدان شعبیه) درباره حداکثر سطح تماس مخزن<sup>۸</sup> در چاه های چند شاخه ای، انجام داده اند. در این طرح حداکثر سطح تماس مخزن، از طریق تنظیمات یک یا چند شاخه ای (چند جانبه) بیش از پنج کیلومتر تعریف شده است [۱۱]. گزارشات انتشار یافته از این میدان موجب افزایش تولید و کاهش برش آب شده است.

### ارزش افزوده تکنولوژی چاه/مخازن هوشمند

مهم ترین عامل تصمیم گیری در نوع و انتخاب روش های توسعه میدان مباحث اقتصادی است که این تصمیم گیری ها را دستخوش تغییراتی عدیده ای می کند از آنجایی که کاهش هزینه های عملیاتی و سرمایه گذاری، نرخ بازگشت سرمایه، میزان سوددهی و افزایش ارزش افزوده جزو مهم ترین پارامترهای تصمیم گیری در توسعه میادین بشمار می رود.

اجرای تکنولوژی چاه/مخازن به نسبت مخازن مرسوم، هزینه های سرمایه گذاری و عملیاتی بیشتری در بر خواهد داشت لذا استفاده از این تکنولوژی در ظاهر موجب تحمیل هزینه های سرمایه گذاری و عملیاتی بیشتری خواهد شد اما با توجه به پتانسیل های

7Maximum Reservoir Contact (MRC)

8Drainage Area

بالای این تکنولوژی در کوتاه مدت هزینه‌های اضافی را جبران خواهد کرد. و در بلند مدت علاوه بر کاهش هزینه‌های عملیاتی باعث افزایش ارزش افزوده خواهد شد. که میانگین ارزش افزوده تکنولوژی چاه و مخازن هوشمند را می‌توان به شرح ذیل گفت:

- (۱) افزایش بهینه‌سازی تولید بین ۰,۵-۲٪
  - نگاه‌داشت ۸-۳۱٪ تولید [۱۳, ۱۲]
  - افزایش ۵٪ تولید میعانات گازی [۱۴]
- (۲) افزایش بهینه‌سازی مخزن بین ۰,۵-۲٪
  - نظارت و مدیریت محدودیت‌ها [۱۴]
- (۳) کاهش هزینه‌های عملیاتی بین ۵-۱۵٪
  - ۳۳٪ افزایش بهره‌وری اپراتور [۱۶, ۱۵]
- (۴) کاهش ۵-۱۵٪ زمان حفر چاه

### نتیجه‌گیری

- (۱) تکنولوژی مخازن هوشمند کاربردهای بسیار فراوانی در تمامی میادین نفت و گاز دارد به گونه‌ای که می‌توان با کاهش ریسک و استفاده از بالاترین توان مخزن به منظور افزایش بازیافت نفت قدم برداشت.
- (۲) اگر چه تکنولوژی مخازن/ میادین هوشمند نسبت به روش‌های مرسوم توسعه مخزن دارای هزینه‌های بیشتری می‌باشد، اما اجرای این تکنولوژی باعث افزایش بازیابی نفت و افزایش ارزش افزوده می‌شود.
- (۳) تکنولوژی چاه هوشمند، اطلاعات چاه از قبیل فشار، دما، دبی تولیدی، شعاع تخلیه<sup>۹</sup> و غیره را به صورت آنی به سیستم‌های کنترل سرچاهی منتقل و مانیتور می‌نماید. که باعث افزایش تولید نفت، کاهش تولید سیالات ناخواسته، افزایش ضریب بازیافت و کاهش هزینه‌های تولید و غیره خواهد شد.
- (۴) کاهش هزینه‌های عملیاتی و سرمایه‌گذاری، نرخ بازگشت سرمایه، میزان سوددهی و افزایش ارزش افزوده جزو مهم‌ترین پارامترهای تصمیم‌گیری در توسعه میادین بشمار می‌رود.

## پیشنهادات

- ۱) زمینه های مناسب جهت اجرای تکنولوژی میداین هوشمند فراهم شود تا با استفاده از این تکنولوژی بتوانیم بیشترین بهره وری را از مخازن داشته باشیم.
- ۲) بررسی و شناخت چالش های موجود در اجرای تکنولوژی چاه و میداین هوشمند بسیار حائز اهمیت می باشد.
- ۳) پرورش نیروی انسانی یکی از کلیدی ترین مباحث تکنولوژی چاه هوشمند بشمار می رود
- ۴) انجام مطالعات آمایشگاهی و شبیه سازی مخازن هوشمند در سطح مخازن نفت و گاز ایران به منظور بررسی میزان افزایش باز یافت.

## منابع

- [1]. Satter, A., J.E. Varnon, and M.T. Hoang, Reservoir Management: Technical Perspective. 1992.
- [2]. Suslick, S.B., D. Schiozer, and M.R. Rodriguez, Uncertainty and risk analysis in petroleum exploration and production. Terra, 2009. 6: p. 30-41.
- [3]. Gao, C.H. ,R.T. Rajeswaran, and E.Y. Nakagawa. A literature review on smart well technology. in Production and Operations Symposium. 2007. Society of Petroleum Engineers.
- [4]. Yeten, B., et al., Decision analysis under uncertainty for smart well deployment. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2004. 44(1-2): p. 175-191.
- [5]. Gimre, J., Efficiency of ICV/ICD systems. 2012, University of Stavanger, Norway.
- [6]. Shuai, Y., et al. Using multiscale regularization to obtain realistic optimal control strategies. in SPE Reservoir Simulation Symposium. 2011. Society of Petroleum Engineers.
- [7]. Collins, J.R. and E.B. Neubauer. The Agbami intelligent well: examples of active reservoir management. in SPE International Production and Operations Conference & Exhibition. 2012. Society of Petroleum Engineers.
- [8]. Saleri, N.G., A. Al-Kaabi, and A.S. Muallem, Haradh III: a milestone for smart fields. Journal of Petroleum Technology, 2006. 58(11): p. 28-32.

- [9]. Dyer, S., et al., Intelligent completions—A hands-off management style. *Oilfield review*, 2007. 19: p. 4-17.
- [10]. Anderson, A., Y. Aubed, and H. Al-Sarrani. A Case Study of the World's First Maximum-Reservoir-Contact Well With Intelligent Well Systems and MultiPhase Flow Monitoring. in *SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference*. 2007.
- [11]. Saleri, N., S. Salamy, and S. Al-Otaibi, The expanding role of the drill bit in shaping the subsurface. *Journal of petroleum technology*, 2003. 55(12): p. 53-56.
- [12]. Schotanus, D., et al. Real Time Surveillance and Optimization of a Heavy Oil Field. in *SPE Heavy Oil Conference-Canada*. 2013. Society of Petroleum Engineers.
- [13]. Jamal, M.A.-R., et al. Effective well management in Sabriyah intelligent digital Oilfield. in *SPE Kuwait Oil and Gas Show and Conference*. 2013. Society of Petroleum Engineers.
- [14]. Gobel, D., et al. Real-Time Optimization of an Integrated Gas System. in *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*. 2011. Society of Petroleum Engineers.
- [15]. Cramer, R., A.F. Mabian, and R. Tulalian. Less Footprints in the Snow for Salym Field in Western Siberia. in *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. 2010. Society of Petroleum Engineers.
- [16]. Mabian, A.F., et al. Well and Reservoir Management Project at Salym Petroleum Development. in *SPE Intelligent Energy Conference and Exhibition*. 2010. Society of Petroleum Engineers.

## انرژی پاک Clean Energy

مهرداد برون\*

آدرس نویسنده: جامع لوله سازی اهواز، خوزستان، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: mehrdadboroon95@gmail.com

### چکیده:

انرژی، یک نیاز اساسی برای استمرار توسعه اقتصادی، تدارک و تأمین رفاه و آسایش زندگی بشری است. امروزه انرژی های نو به رغم ناشناخته ماندن، به سرعت در حال گسترش و نفوذ است و غفلت از آن، غیرقابل جبران خواهد بود، انرژی خورشیدی، بادی، آبی، بیوماس، بیوگاز و انرژی زمین گرمایی از عمده ترین منابع انرژی های پاک می باشند. در ایران، وجود زمینه مناسب اقلیمی و تابش آفتاب در بیشتر مناطق و در اکثر فصول سال، همچنین وجود پستی و بلندی ها در مسیر نهرهای آب، داشتن مناطق واجد پتانسیل بالای باد و قابلیت های تولید انرژی زمین گرمایی، زمینه لازم و مناسبی را برای استفاده و گسترش انرژی های نو و پاک فراهم آورده است. در این راستا، با توجه به افزایش توان مهندسی کشور در ساخت نیروگاه های برق آبی، در سال های اخیر، امید است استفاده از پتانسیل های برق آبی به یک اولویت در ساخت نیروگاه های جدید تبدیل شود در سال ۱۳۸۱، ظرفیت نیروگاه های آبی کشور به ۱۰ درصد کل ظرفیت نصب شده، تولید برق کشور رسید.

**کلمات کلیدی:** انرژی، انرژی خورشیدی، بادی، انرژی آبی، انرژی زمین گرمایی، همجواری هسته ای.

## Clean Energy

**Mehrdad Boroon**

Corresponding author Email address: mehrdadboroon95@gmail.com

### **ABSTRACT**

*Energy is a fundamental requirement for the continuation of economic development, the supply and welfare of human beings.*

*In Iran, the appropriate climate and sunshine in most areas and in most seasons, as well as a post and height in the course of rivers, the areas having high potential for wind and capabilities of the geothermal field and appropriate for use And the development of new and clean energies. In this regard, due to the increase in power engineering in the construction of hydroelectric power plants, in recent years, We hope to use the potential of hydropower as a priority in the construction of new power plants become in 1381, the capacity of hydroelectric power plants Country 10% of all installed capacity, national electricity production.*

**Keywords:** *Energy, solar energy, wind, hydropower, geothermal energy, nuclear fusion.*

## مقدمه

امروزه، بحران های سیاسی، اقتصادی و مسائلی نظیر محدودیت دوام ذخایر فسیلی، نگرانی های زیست محیطی، ازدحام جمعیت، رشد اقتصادی و ضریب مصرف، همگی مباحث جهان مشمولی هستند که با گستردگی تمام، فکر اندیشمندان را در یافتن راهکارهای مناسب در حل مناسب معضلات انرژی در جهان، به خصوص بحران های زیست محیطی، به خود مشغول داشته است. بدیهی است امروزی، پشتوانه اقتصادی و سیاسی کشورها، بستگی به میزان بهره وری آنها از منابع فسیلی دارد و تهی گشتن منابع فسیلی، نه تنها تهدیدی است برای اقتصاد کشورهای صادرکننده، بلکه نگرانی عمده ای را برای نظام اقتصادی ملل وارد کننده به وجود آورده است. صاحبان منابع فسیلی بایستی واقع نگرانان بدانند که برداشت امروز ایشان از ذخایر فسیلی، مستلزم بهره وری کمتر فردا و نهایتاً تهی شدن منابع شان در مدت زمانی کمتر خواهد بود.

خوشبختانه، بیشتر ممالک جهان به اهمیت و نقش منابع مختلف انرژی، به ویژه انرژی های تجدیدپذیر (نو) در تأمین نیازهای حال و آینده پی برده و به طور گسترده، در توسعه بهره برداری از این منابع لایزال، تحقیقات وسیع و سرمایه گذاری های اصولی می کنند. با توجه به این گونه گرایش های اساسی و فزاینده در زمینه استفاده از انرژی های تجدیدپذیر و فناوری های مربوط در کشورهای صنعتی و در حال توسعه در ایران نیز لازم است راهبردها و برنامه های زیربنای و اصولی تدوین شود.

گرایش جهانی در توجه به بهره برداری از انرژی های تجدید پذیر و پیامدهای زیست محیطی ایجاب کرده که سازمان ها و مراکز متعددی در ایران، علاقمند به اجرای پروژه هایی در این زمینه باشند، هر چند این گونه فعالیت ها لازم و مؤثر است، ولی آیا این اقدامات طبق برنامه ریزی و تحقیقات اصولی در سطح ملی انجام می گیرند یا این را انفعالی و به صورت پراکنده، تفویض مستقل و سلیقه ای اجرا می کنند. بدین ترتیب است که هنوز بسیاری از چالش ها و سؤال ها در توجیه و دفاع از توسعه بهره برداری از انرژی های تجدیدپذیر در ایران، بدون جواب مانده اند.

بدیهی است که این گونه روند توسعه، بدون برنامه جامع و مدرن، صحیح و پایدار نخواهد بود. تدوین راهبردی جامع جهت بهره وری بهتر از انرژی در کشور، مستلزم شناخت کامل وضعیت کنونی و تعیین دقیق وضعیت مطلوب آن در جمیع جهات است.

انتظار می رود با توسعه بهره برداری از انرژی های پاک در جمهوری اسلامی ایران، طبق نتایج ارائه شده در این رساله و بر مبنای راهبردی و برنامه ای مدون بتوان بسیاری از چالش ها را شناسایی و راهکارهای مناسب را انتخاب و تبیین نمود. امید است روند کاری ارائه شده بتواند به ابهامات و سؤالهای مهمی چون:

(۱) میزان پتانسیل هر یک از حامل های انرژی تجدیدپذیر در ایران؛

(۲) شناسایی و انتخاب مناطق مناسب (سایت یابی)؛

(۳) چشم اندازی مدون برای آینده انرژی های تجدیدپذیر (به ویژه انرژی پاک هیدروژن) در ایران؛

۴) توجیه اقتصادی با توجه با عوامل گوناگون مطروحه؛

۵) برنامه ریزی، نحوه و ظرفیت سرمایه گذاری، با تشخیص ارجحیت برای هر یک از انرژی های تجدیدپذیر؛

۶) برنامه ای مدون جهت توسعه فناوری های مربوط در ایران؛

۷) ظرفیت و قابلیت جانشین؛ و پاسخ گو باشد.

### اهمیت موضوع

امروزه تبعات مداخله انسان در محیط زیست بیش از هر زمانی متجلی شده است. مفهوم توسعه با رعایت حفاظت از محیط طبیعی و زیست محیط مترادف است و در شاخص های اقتصادی حساب های ملی، همچون تولید ناخالص داخلی، ملحوظ نمودن منابع طبیعی و زیست محیطی نیز مطرح است.

انرژی، یک نیاز اساسی برای استمرار توسعه اقتصادی، تدارک و تأمین رفاه و آسایش زندگی بشری است. در حال حاضر، مصرف انرژی جهان ۱۰ Gtoelyr (معادل ۱۰ میلیارد تن نفت خام در سال) بوده و پیش بینی شود که این ارقام در سال ۲۰۱۰ و ۲۰۲۰ به ترتیب به ۱۲ و ۱۴ Gtoelyr افزایش یابد این ارقام نشان می دهند که میزان مصرف انرژی جهان در قرن آینده عظیم بوده و بالطبع، این سؤال مهم مطرح است که آیا منابع انرژی های فسیلی در قرن آینده جوابگوی نیاز انرژی جهان برای بقا، تکامل و توسعه خواهند بود؟ حداقل به سه دلیل عمده، جواب این سؤال منفی است و باید منابع جدید انرژی را جانشین منابع قدیم کرد. این دلایل عبارتند از: محدودیت و در عین حال مرغوبیت انرژی های فسیلی که از نظر منطقی کاربردهای بهتر از احتراق دارند و همچنین مسائل و مشکلات زیست محیطی، به طوری که امروزه حفظ سلامت اتمسفر، از مهم ترین پیش شرط های توسعه اقتصادی پایدار جهانی به شمار می آید.

آلاینده های ناشی از احتراق و افزایش غلظت دی اکسیدکربن در اتمسفر و پیامدهای آن، جهان را با تغییرات برگشت ناپذیر و تهدید آمیزی مواجه ساخته است. افزایش دمای کره زمین، تغییرات آب و هوای، بالا آمدن سطح دریاها و در نهایت، تشدید منازعات بین المللی، از جمله این پیامدها محسوب می شوند. از سوی دیگر، اتمام قریب الوقوع منابع فسیلی و پیش بینی افزایش قیمت، سیاست گذاران را به پیشنهاد موازین و سیاست هایی برای کنترل محیط زیست و پژوهشگران را به توسعه منابع با آلودگی کمتر و تجدیدپذیری که توان بالقوه ای برای جانشینی با سیستم انرژی کنونی دارند، ترغیب می کند.

کلیه انرژی های تجدید پذیر، روزه روز سهم بیشتری در سیستم تأمین انرژی جهان به عهده می گیرند. این منابع، امکان پاسخ گویی همزمان به هردو شکل اساسی منابع فسیلی را نوید می دهند. انرژی های تجدیدپذیر، اساساً با طبیعت سازگار بوده و آلودگی ندارند و چون تجدیدپذیرند پایانی برای آنها وجود ندارد. ویژگی های دیگر این منابع، پراکندگی و گستردگی آنها در تمام جهان، نیاز



به فناوری پایین تر، انرژی های تجدیدپذیر را - به ویژه برای کشورهای در حال توسعه - ازجاذبه بیشتری برخوردار کرده هم از این رو، در برنامه ها و سیاست های بین المللی، از جمله در برنامه های سازمان ملل متحد، در راستای توسعه پایدار جهانی، نقش ویژه ای به منابع تجدیدپذیر انرژی محول شده است. اما سازگار کردن منابع تجدیدپذیر؛ با سیستم کنونی مصرف انرژی جهان، هنوز با مشکلاتی همراه است که برای حل آنها، حجم مهمی از تحقیقات علمی جهان را در دهه های اخیر به خود اختصاص داده است.

با توجه به فناوری کنونی بشر، انرژی هسته ای و انرژی برق آبی، دو نوع انرژی جانشین برای سوخت فسیلی می باشند. گفتنی است که پتانسیل برق آبی در جهان محدود بوده و از طرف دیگر انرژی اتمی نیز، تقریباً در تمامی اروپا، ساخت نیروگاه های اتمی متوقف شده است. کشور ایران از لحاظ منابع مختلف انرژی، یکی از غنی ترین کشورهای جهان محسوب می شود و از یک سو دارای منابع گسترده فسیلی نفت و گاز است و از سوی دیگر، دارای پتانسیل فراوان انرژی های تجدیدپذیر، همچون باد، ژئوترمال، خورشیدی و... می باشد. اما ایران، کشور کم آبی است و نیروگاه های آبی بزرگ، دارای پتانسیل محدودی هستند. لذا در چشم انداز دراز مدت جانشین دیگری غیر از تجدیدپذیری به عنوان منبع انرژی دیده نمی شود.

از منظری دیگر، هر انرژی به لحاظ فناوری ساخت و بهره برداری، مسائل زیست محیطی، ویژگی های فنی، امکان دستیابی، توزیع جغرافیایی و سایر ویژگی ها، دارای مشخصه های خاص خود است. بنابراین، تنوع استفاده از انرژی های مختلف، کشور را به لحاظ تأمین انرژی در وضعیت مطمئن تری قرار خواهد داد و لازم است فناوری آنها در کشور ایجاد شود. البته، فناوری که به میزان زیادی متکی به صنعت، مواد اولیه منابع داخلی است خودبخود، محتاج ارز خارجی کمتری است و از سوی دیگر، فرصت های اشتغال و افزایش تولید داخلی را هموار می سازد. برای رسیدن به این هدف ها، لازم است نظام قیمت گذاری انواع حامل های انرژی، با توجه به هزینه واقعی آنها اصلاح شده و اقدامات اساسی جهت تشویق سرمایه گذاری بخش خصوصی صورت گیرد. ضروری است دولت با پرداخت وام های دراز مدت، واگذاری یارانه های تخصیص یافته در بخش سوخت های فسیلی به سرمایه گذاری در بخش انرژی های تجدیدپذیر و فراهم آوردن امکان انتقال دانش فنی، زمینه های لازم را برای ساخت و توسعه تأسیسات انرژی های گفته شده در کشور فراهم آورد.

چشم انداز انرژی و محیط زیست جهان تا سال ۲۰۳۰ آب و هوای زمین در نتیجه فعالیت های انسان، به ویژه در بخش انرژی، تغییرات بسیاری یافته است، عمده تغییرات آب و هوایی و زیست محیطی در جهان در سال های اخیر را می توان به شرح زیر خلاصه کرد:

◀ میزان انتشار  $CO_2$  در، ۲۰۰ سال گذشته ۳۱ درصد افزایش یافته است.

◀ میزان انتشار  $CH_4$  از سال ۱۸۰۰ به دو برابر افزایش یافته است.

◀ دمای سطحی کره زمین در قرن گذشته نسبت به متوسط، ۱۴ درجه سانتی گراد معمول، از ۰/۴ تا ۰/۸ درجه افزایش یافته است.

- ◀ دهه ۱۹۹۰ به احتمال زیاد گرم ترین دهه در ۱۰۰ سال گذشته بوده است.
- ◀ از دهه ۱۹۵۰، دمای حداقل در شب به دو برابر دمای حداقل در روز افزایش یافته است.
- ◀ تعداد روزهای سرد سال، تقریباً برای تمام نواحی زمین در قرن گذشته کاهش یافته است.
- ◀ نزولات جوی در نیمکره شمالی، ۵ تا ۱۰ درصد افزایش یافته است، هرچند در نواحی خشک (به خصوص آفریقای شمالی و غربی)، این روند معکوس بوده است.
- ◀ در اثر افزایش نزولات جوی در عرصه های جغرافیایی میانی و بالا شاهد سیل و طوفان های عظیم و افزون بوده ایم.
- ◀ در قرن گذشته، سطح آب های آزاد دریاها در جهان به طور متوسط سالانه ۱ الی ۲ میلی متر افزایش یافته است.
- ◀ از دهه ۱۹۵۰ تا کنون، در تابستان یخ های دریای شمال تا ۴۰ درصد نازکتر و ۱۰ تا ۱۵ درصد کم عرض تر شده اند.
- ◀ پدیده ال. نی. نو، به کرات و به طور شدیدتر و پایدارتری اتفاق افتاده است.
- ◀ فصل رویش تا حدود ۱ تا ۴ روز در هر دهه، در عرض ۴۰ سال گذشته طولانی تر شده اند.
- ◀ پرندگان، گیاهان، حشرات و ماهیان به طرف قطب ها و عرض های بالاتر تغییر مکان داده اند. پیش بینی می شود بیش از ۶۰ درصد افزایش مصرف انرژی پایه در جهان در دوره زمانی ۲۰۰۰ تا ۲۰۳۰ ناشی از رشد تقاضای انرژی در کشورهای در حال توسعه، به ویژه آسیا خواهد بود. طبق پیش بینی های انجام شده توسط آژانس بین المللی انرژی، براساس سناریوی ادامه روند موجود، تقاضای جهانی برای انرژی پایه، بین سال های ۲۰۰۰ تا ۲۰۳۰ با میانگین نرخ رشد ۱/۷ درصد در سال به ۱۵/۳ میلیارد تن معادل نفت خواهد رسید، این امر، به معنی افزایش ۶۷ درصدی مصرف انرژی پایه، معدل ۶/۱ میلیارد تن معادل نفت نسبت به سطح مصرف کنونی ظرف ۳۰ سال آینده است.
- ◀ در ۳۰ سال آینده میزان انتشار دی اکسید کربن در اثر تولید و مصرف انرژی، با آهنگی سریع تراز رشد مصرف انرژی پایه، افزایش خواهد یافت. میزان انتشار آن بین سال های ۲۰۰۰ تا ۲۰۳۰ با رشد یکنواخت ۱/۸ درصد در سال، در نهایت به ۳۸ میلیارد تن در سال خواهد رسید که به منزله ۷۰ درصد افزایش نسبت به میزان انتشار سالانه کنونی است. دو سوم این افزایش ناشی از مصرف در کشورهای در حال توسعه خواهد بود و بخش تولید نیرو و حمل و نقل، بیش از ۷۵ درصد افزایش انتشار دی اکسید کربن را موجب خواهند شد و مکان جغرافیایی رشد انتشار دی اکسید کربن از کشورهای صنعتی به کشورهای در حال توسعه منتقل خواهد شد.

## تقسیم بندی انواع انرژی

انرژی، استعداد و توانایی انجام کار را بیان می کند، انرژی شکل های مختلفی دارد که عبارتند از: انرژی مکانیکی، انرژی زمین گرمایی، شیمیایی، الکتریکی، تابشی و انرژی اتمی، که همه انواع انرژی می توانند به همدیگر تبدیل شوند. به طور کلی وبه لحاظ اقتصادی که موضوع اصلی چگونگی استفاده از انواع انرژی می باشد، انرژی در جهان به چهار گروه عمده زیر تقسیم می شود:

الف: انرژی های آلوده کننده و تجدیدناپذیر؛

ب: انرژی های آلوده کننده و تجدیدپذیر؛

ج: انرژی های بدون آلودگی و تجدیدناپذیر؛

د: انرژی های بدون آلودگی و تجدیدناپذیر و نامحدود.

## اهمیت توجه به انرژی های پاک

امروزه انرژی های نو به رغم ناشناخته ماندن، به سرعت در حال گسترش و نفوذ است و غفلت از آن، غیرقابل جبران خواهد بود، انرژی خورشیدی، بادی، آبی، بیوماس، بیوگاز و انرژی زمین گرمایی از عمده ترین منابع انرژی های پاک می باشند. وقوع سه عامل در سال ۱۹۹۵ میلادی، سبب ایجاد نقطه عطفی برای انرژی های تجدید پذیر، به خصوص انرژی باد شده است.

◀ نخست، تغییرات آب و هوایی بر اثر انباشت گازهای گلخانه ای در جو؛

◀ دوم، افزایش تقاضای مصرف انرژی برق در سراسر جهان؛

◀ سوم، گشوده شدن چشم انداز نوید بخشی در مورد انرژی های تجدید پذیر بود که با صراحت از سوی کارشناسان اعلام شد.

باید در نظر گرفت که در واقع، در ازاء هر کیلووات ساعت برق تولیدی از انرژی های تجدید پذیر به جای زغال سنگ از انتشار حدود یک کیلوگرم  $CO_2$  جلوگیری خواهد شد. بنابراین به عنوان نمونه، برای هر یک درصد انرژی متداول که توسط انرژی باد جانشین شود، حدود ۱۳ درصد انتشار گاز  $CO_2$  کاهش می یابد. همچنین، کاهش سولفور و اکسید نیترات (عوامل باران اسیدی) یکی دیگر از منابع محیط زیستی انرژی باد است.

در ایران، وجود زمینه مناسب اقلیمی و تابش آفتاب در بیشتر مناطق و در اکثر فصول سال، همچنین وجود پستی و بلندی ها در مسیر نهرهای آب، داشتن مناطق واجد پتانسیل بالای باد و قابلیت های تولید انرژی زمین گرمایی، زمینه لازم و مناسبی را برای استفاده و گسترش انرژی های نو و پاک فراهم آورده است. در این راستا، با توجه به افزایش توان مهندسی کشور در ساخت نیروگاه

های برق آبی، در سال های اخیر، امیداست استفاده از پتانسیل های برق آبی به یک اولویت در ساخت نیروگاه های جدید تبدیل شود در سال ۱۳۸۱، ظرفیت نیروگاه های آبی کشور به ۱۰ درصد کل ظرفیت نصب شده، تولید برق کشور رسید.

در ضمن استفاده از انرژی های بادی و زمین گرمایی و نیز استفاده حرارتی از انرژی خورشیدی (آبگرمکن های خورشیدی) نزدیک به اقتصادی شدن است. اگر چه، نیروگاه های حرارتی خورشیدی و فتوولتائیک تا افق دو دهه آینده، اقتصادی نخواهد بود، لیکن توسعه تحقیقات و کسب فن آوری های ساخت آنها، با توجه به پتانسیل عظیم انرژی خورشیدی در ایران از اهمیت بالایی برخوردار است.

با این وجود، ایران در راه بکارگیری انرژی های نو با موانع عمده اساسی مواجه است. یکی از این موانع، وجود نفت ارزان و منابع غنی هیدروکربنی در کشور است. نبود شناخت از انرژی های نو و مجهول ماندن مزایای آن توسط مردم ومسئولان از دیگر موانع دستیابی به انرژی های نو، نبود توجه اقتصادی، علی الخصوص در این برهه زمانی است.

انرژی های پایان پذیر و آلاینده محیط زیست نفت، گاز طبیعی، زغال سنگ و انرژی هسته ای، که در حال حاضر، عمده منابع تأمین کننده انرژی در جهان هستند، همه دارای آلاینده های زیست محیطی و جبران ناپذیر در زمین و فضا، از قبیل افزایش CO<sub>2</sub>، افزایش دمای زمین، ذوب شدن یخ های قطب ها، از بین بردن لایه ازن و... هستند که حرکت دانش بشری برای تأمین انرژی جهان در آینده باید به سوی تأمین انرژی جهان از انرژی های پاک و جانشینی آن با انرژی های آلاینده باشد.

### انرژی برق آبی

در سال ۲۰۰۱، مصرف جهانی انرژی برق آبی به رقم ۲۶۲۷ تراوات ساعت رسید. در این سال، آمریکای شمالی ۲۱/۸ درصد، اروپا ۲۳/۹ درصد، کشورهای آسیا و اقیانوسیه ۲۱/۷ درصد، آمریکای جنوبی و مرکزی ۲۰ درصد، کشورهای شوروی سابق ۵/۷ درصد، آفریقا ۳/۱ درصد و خاورمیانه ۰/۳ درصد، مصرف انرژی برق آبی جهان را به خود اختصاص داده اند. در میان کشورهای جهان، بیشترین سهم مصرف، به کانادا، برزیل، چین و آمریکا، به ترتیب با ۱۲/۶، ۱۰/۳، ۹/۸ و ۸/۱ درصد از مصرف جهانی تعلق داشت.

### انرژی خورشیدی

حدود دو دهه پس از ورود سلول های فتوولتائیک به عرصه عمومی تولید انرژی، ارتباط تنگاتنگ سیاست و منابع انرژی موجب شد تا دیگر جایی برای بحث توجه اقتصادی یافتن برای روی آوردن به سمت بهره گیری از انرژی خورشید و تولیدی الکتريسته نماند. در ایران، چون ایران روی کمربند خورشیدی جهان قرار گرفته است و یکی از کشورهای است که از تابش نور خورشید با قدرت و توان مطلوب برخوردار بوده و از مناطق بسیار مستعد برای بهره گیری از این انرژی است، به طوری که میزان تابش متوسط روزانه آفتاب به ۴ کیلووات ساعت بر متر مربع می رسد و متوسط تعداد ساعات آفتابی، از ۲۸۰۰ ساعت در سال بیشتر است. البته،

مقادیر ذکر شده به طور متوسط بیان شده اند و در شهرهای کویری کشور همچون یزد، ساعات آفتابی به ۳۲۰۰ ساعت نیز می رسد. با توجه به این که، ایران کشور کوهستانی است که اکثر نقاط آن در ارتفاعی بالاتر از ۱۰۰۰ متر از سطح دریا واقع شده اند توان دریافتی از تابش نور خورشید آن بیشتر خواهد بود.

گفتنی است که مصرف انرژی های تجدید پذیر ایران پایین بوده و از این رو، هنوز انرژی خورشیدی رسماً تجاری نشده است. مناطقی که پتانسیل بالایی برای انرژی خورشیدی دارند؛ عبارتند از: شیراز، تهران، خراسان، یزد و سمنان. طرح های خورشیدی شامل نیروگاه دریافت کننده مرکزی، سهموی خطی، سیستم فتوولتائیک و آبگرمکن های خورشیدی می باشند.

#### بررسی امکان استفاده از انرژی خورشیدی از دیدگاه اقتصادی

هر چند هزینه استفاده از انرژی خورشیدی بسیار بالاست، ولی امروزه در سیاست گذاری ها فقط هزینه سیستم های خورشیدی در نظر گرفته نمی شود، بلکه فواید حاصل از بکارگیری آنها، مانند کاهش آلودگی محیط زیست نیز مدنظر قرار می گیرد، با وجود تمام مسائلی که مطرح می شود، می توان مناطقی از کشور را یافت که استفاده از انرژی خورشیدی در آنها توجیه اقتصادی دارد. به عنوان نمونه، استفاده از سلول های خورشیدی در مناطق دور دست رامی توان در عرض چند سال به قیمت روز رساند. با توجه به فناوری های موجود و وسعت استفاده از انرژی خورشیدی در دنیا، به نظر می آید در بخش هایی مانند گرمایش ساختمان ها، تولید آب گرم، طبخ غذا، خشک کن ها و آب شیرین کن ها، این انرژی می تواند با انرژی های رایج رقابت کند. تحقیقات انجام شده نشان می دهد که در حال حاضر، ساخت نیروگاه های مستقل خورشیدی به صرفه نیست بلکه نیروگاه های چرخه ترکیبی، همچون خورشیدی-گازی یا خورشیدی-بخاری بسیار اقتصادی خواهند بود.

یکی از موانع مهم در استفاده از انرژی های خورشیدی، سرمایه بر بردن صنایع خورشیدی است که باید راهکارهای اساسی آن اندیشیده شوند. انواع مختلف انرژی های تجدیدپذیر بر اثر وجود آفتاب تولید شده اند. سلول های فتوولتائیکی که تولید برق می کنند، سیستم های سهموی و برج های متمرکز کننده خورشیدی، انرژی باد و انرژی زمین گرمایی همگی انرژی خود را از خورشید می گیرند، هم اکنون در کشورهای اروپایی به شدت روی انرژی خورشیدی کار می شود و استفاده از این انرژی، حرف اول زندگی بشر را در آینده خواهد زد.

#### انرژی باد

در چند سال گذشته، میانگین رشد سالانه انرژی باد در دنیا حدود ۳۰ درصد گزارش شده است که بیشترین نرخ رشد را در میان سایر منابع انرژی در دنیا برخوردار است. کل ظرفیت برق بادی در جهان در سال ۲۰۰۱ به ۲۴۰۰۰ مگا وات رسید. اروپا در حال حاضر؛ بیش از ۷۰ درصد از برق بادی جهان را تولید می کند و حدود دو سوم از ظرفیت های اضافه شده تولید در سال ۲۰۰۱، به کشورهای اروپایی اختصاص دارد. در حال حاضر، مزرعه های بادی در آمریکا حدود ۱۰ میلیارد کیلو وات ساعت در سال برق

تولید می کنند که از نظر ملاحظات زیست محیطی و مبارزه با تولید گازهای گلخانه ای، این میزان انرژی باد می تواند سالانه از انتشار ۷/۵ میلیون تن دی اکسید کربن جلوگیری کند.

استفاده از انرژی برق در ایران در پروژه «تعیین پتانسیل باد در ایران»، ۲۶ منطقه کشور شامل ۴۵ سایت مورد مطالعه قرار گرفت که براساس نتایج این پروژه، ایران کشوری با باد متوسط است، ولی برخی از مناطق آن، دارای باد مناسب و مداومی برای تولید برق می باشند. توان بالقوه انرژی باد در سایت های مطالعه شده حدود ۶۵۰۰ مگا وات بوده و اکثر نقاط دارای پتانسیل، در مناطق شرقی کشور واقع شده اند.

در میان انواع انرژی های تجدید پذیر، انرژی باد هزینه سرمایه گذاری اولیه کمتری دارد. با بهبود فناوری، افزایش توربین ها و رفع محدودیت ها، کاهش چشمگیری در این هزینه متصور است. در حال حاضر، برق تولیدی از سوخت های فسیلی، ارزان تر از برق تولیدی از توربین های بادی است. که هزینه بهره برداری از انرژی باد حدود ۸۵ درصد در طول ۲۰ سال گذشته کاهش نشان می دهد.

### انرژی زمین گرمایی (ژئوترمال)

انرژی زمین گرمایی، از حرارت حاصل از تجزیه مواد رادیواکتیو، هسته مذاب کره زمین، کوه زایی و واکنش های درون زمین سرچشمه می گیرد. تقریباً در همه جا، در قسمت های کم عمق زمین و یا در ۱۰ فوت بالاتر از سطح زمین درجه حرارت تقریباً یکنواخت باقی می ماند و بین ۵۰ تا ۶۰ درجه فارنهایت (۱۰ تا ۱۶ درجه سانتیگراد) می باشد. چشمه های آب گرم، نمونه هایی از انرژی زمین گرمایی هستند، آب توسط سنگ های زیرزمین گرم می شوند و سپس در سطح زمین جریان می یابند. حدود بیست کشور از این انرژی برای گرم کردن خانه ها، آب و یا برای تولید الکتریسیته استفاده می کنند در حال حاضر بازده کلی این سیستم کمتر از یک درصد از انرژی مورد نیاز جهان است. در سال ۲۰۰۰ حجم تولید برق و حرارت از انرژی زمین گرمایی در جهان ۴۹۲۶۱/۶۵ گیگاوات ساعت برق بوده است.

### انرژی زیست توده

گونه های مختلفی از انرژی، سوخت های جامد و گازی، حرارت، مواد شیمیایی و دیگر مواد را میتوان به وسیله فناوری های بیو انرژی، از منابع گیاهی - جانوری تجدیدپذیر به دست آورد. تحقیقات و گسترش فناوری های این نوع سوخت در سه حوزه اصلی صورت می پذیرد: تولید سوخت، پیدا کردن کاربردهای آن، ایجاد کردن زیرساخت های مناسب توزیع زیست توده، چهارمین منبع بزرگ انرژی در جهان بوده و حدود ۱۴ درصد انرژی جهان را فراهم می کند و زیست توده یا بیوماس، اصطلاحی است که برای توصیف یک رشته از محصولاتی که از فرآیند نورساخت (فتوسنتز) به دست می آید، به کار می رود. کاربرد اقتصادی بسیار رایج

انرژی زیست توده، استفاده از مواردی است که برای منظوره‌های دیگر جمع آوری شده اند، نظیر پس مانده های حاصل از کشاورزی، غذا و ضایعات شهری.

### انرژی های دریایی

دریاها با فرآیندهای مختلف فیزیکی، انرژی را دریافت و ذخیره نموده و سپس آن را از دست می دهند. این انرژی به صورت موج، جزر و مد، اختلاف درجه حرارت و اختلاف غلظت نمک در اعماق مختلف آب دریا وجود دارد که می توان از هر یک از آنها بهره برداری کرد. انرژی امواج دریا عبارت است از: انرژی مکانیکی منتقل شده از باد که امواجی با پریود کوتاه، آن را به صورت انرژی پتانسیل و جنبشی در خود ذخیره می کنند. انرژی موج حاصله در مناطق ساحلی در حدود ۲ تا ۳ میلیون مگاوات برآورد می شود. نوع دیگر انرژی جزر و مد که در اثر حرکت دورانی زمین و جاذبه ماه و خورشید به صورت امواج با پریود بلند ذخیره می شوند که با ساخت یک سد در دهانه منطقه جزر و مد می توان از آن استفاده کرد. که بزرگ ترین سایت جزر و مد کنونی در جهان یک ایستگاه تولید نیروی برق در فرانسه است که ۲۴۰ مگا وات انرژی الکتریسته تولید می کند. دیگر انرژی ذخیره شده در آب های گرم سطحی که به خاطر وجود آب های عمیق و سرد اقیانوس ها قابل استفاده است و تحت عنوان انرژی حرارتی دریاها مورد بحث قرار می گیرند سیستم های OTEC1 این انرژی گرمایی را به انرژی الکتریسته تبدیل می کنند که گاهی در این فرآیند آب شیرین نیز تولید می شود. این نیروگاه ها برای تولید بار پایه بسیار مناسب هستند. در نهایت، انرژی موجود در اختلاف شوری بین آب های شیرین رود ها و آب شور دریاها، انرژی گرادیان نمک می باشد.

### هیدروژن و پیل سوختی

هیدروژن عمده ترین گزینه مطرح به عنوان حامل جدید انرژی است. فراوانی، سهولت تولید از آب، مصرف تقریباً منحصربه فرد و سودمندی زیست محیطی ذاتی هیدروژن، از جمله ویژگی هایی است که آن را از دیگر گزینه های مطرح، متمایز می کند. استفاده از پیل های سوختی (Fuel Cell)، جهت تأمین هم زمان الکتریسته و حرارت به روش الکتروشیمیایی است. در این روش، که به عبارتی می توان آن را عمل الکترولیز معکوس قلمداد کرد، انرژی شیمیایی ذخیره شده در سوخت های فسیلی، بدون احتراق استخراج می شوند. این سیستم ها در مقایسه با سایر روش ها، از کارایی زیادی برخوردار هستند و آلودگی کمی تولید می کنند. پیل های سوختی، راه حل مناسبی برای مشکلات مختلف مربوط به انرژی هستند. هیدروژن را می توان با استفاده از انواع منابع انرژی اولیه تولید کرد و در تمام موارد و کاربردهای سوخت های فسیلی مورد استفاده قرار داد. هیدروژن، به ویژه، منابع تجدیدپذیر انرژی را تکمیل می کند و آنها را در هر محل و هر زمان به صورتی مناسب در دسترس قرار داده و در اختیار مصرف کننده می گذارد. هیدروژن در مقایسه با سوخت های دیگر می تواند با راندمان بالاتر و احتراق بسیار نیز، به سایر اشکال انرژی تبدیل شود.

سیستم انرژی هیدروژنی به دلیل استقلال از منابع اولیه انرژی، سیستمی دائمی و پایدار، فنا ناپذیر، فراگیر و تجدیدپذیر است. از این رو، پیش بینی می شود که در آینده ای نه چندان دور، تولید و مصرف هیدروژن به عنوان حامل انرژی، بر سراسر اقتصاد جهان سرایت کرده و «اقتصاد هیدروژن» تثبیت شود.

آمارها، گویای آن است که بزرگ ترین عامل انهدام و آلودگی محیط زیست در میان عوامل انسان ساخت، عبارت است از تولید، تبدیل و مصرف انواع انرژی، این در حالی است که نه تنها مصرف انرژی در جهان در سطح ثابتی باقی نخواهد ماند، بلکه پیش بینی ها، حاکی از افزایش مصرف آن در سال های آتی ناشی از افزایش جمعیت، میل به رفاه و افزایش تولید ناخالص سرانه در جهان که پیش بینی می شود تا سال ۲۰۲۰ به حدود متوسط ۷۰۰۰ دلار یعنی، تقریباً ۷۵ درصد بیش از سال ۱۸۹۰ باشد.

پيامد مصرف این میزان انرژی، افزایش میزان انتشار دی اکسید کربن از ۵/۹ گیگا تن کربن در سال ۱۹۹۰ به ۸/۴ در ۲۰۲۰ خواهد بود. انتشار گازهای آلاینده SOX و NOX را باید به این میزان اضافه کرد. مطالعات و تجربیات نشان می دهد که دو راه حل اصلی برای تعدیل این مشکل وجود دارد:

◀ افزایش بازده مصرف انرژی

◀ افزایش سهم انرژی های تجدید پذیر در ترکیب انرژی جهان.

یادآوری این نکته بسیار مهم است که استفاده از انرژی های تجدید پذیر در مقایسه با سوخت های فسیلی، هر چند از هزینه بهره برداری بسیار اندک برخوردار است، لکن هزینه های سرمایه گذاری بسیار بالاتر و حتی چندین برابر خواهد داشت. به عنوان نمونه، هزینه های سرمایه گذاری توربین های بادی حداقل سه برابر، نیروگاه های حرارتی خورشیدی بیش از ۸ برابر و سیستم های فتوولتائیک حدود ۱۰ برابر هزینه سرمایه گذاری توربین های گاز است. در حقیقت، همین موانع سبب شده که سهم انرژی های نو در حال حاضر کمتر از ۲ درصد و در ۲۰۲۰ حدود ۴ درصد از کل انرژی مصرفی جهان پیش بینی شود. استفاده از منابع انرژی جدید، بجای منابع فسیلی الزامی است. سیستم جدید انرژی آینده، باید متکی به تغییرات ساختاری و بنیادی باشد که در آن، منابع انرژی بدون کربن، نظیر انرژی خورشیدی و هسته ای و کربن خنثی مانند بیوماس مورد استفاده قرار می گیرند. که در حال حاضر به دلایل متعدد، نفوذ و توسعه انرژی های نو را بسیار کند و محدود ساخته است.

همجوشی هسته ای انرژی پاک و بی الایش

فناوری اطلاعات

یکی از آرزوهای دیرباز بشر دستیابی به منبعی از انرژی بوده است که علاوه بر امکان استفاده درازمدت، تولید پسماندهای خطرناک نکند. اکنون در هزاره سوم میلادی این آرزوی به ظاهر دست نیافتنی کم کم به واقعیت می پیوندد.



در این راستا دانشمندان ایرانی همگام با دانشمندان جهانی برای دست یافتن به انرژی بسیار زیاد از سوختی پاک و ارزان به نام هیدروژن مشغول تحقیقات مستمری هستند. برای آشنایی بیشتر با این نوع انرژی که به انرژی «گلافت یا همجوشی» معروف است به سراغ دکتر منیژه رهبر، عضو هیئت علمی دانشگاه تهران و انجمن فیزیک ایران، رفته و با وی گفتگویی انجام داده ایم که مشروح آن از نظر شما می‌گذرد.

درباره انرژی هسته‌ای که به صورت گداخت، همجوشی و یا فوژیون استحصال می‌شود، بیشتر توضیح دهید. به دو طریق می‌توان به انرژی هسته‌ای دست یافت، یکی از طریق شکاف یا فیسسیون و دیگری از طریق گداخت یا فوژیون است. در روش شکاف، یک هسته سنگین مثل ایزوتوپی از اورانیوم به دو هسته سبک تر تبدیل و طی این فرآیند مقداری از جرم تبدیل به انرژی می‌شود در راکتورهای هسته‌ای کنونی از این انرژی استفاده می‌شود. راه دیگر تولید انرژی هسته‌ای، جوش خوردن هسته‌های سبک به هم و تشکیل هسته سنگین‌تر است که در این فرآیند نیز مقداری از جرم به انرژی تبدیل می‌شود. در واکنش همجوشی، ۴ اتم هیدروژن رادیواکتیو یعنی ایزوتوپ دوتریم یا تریتیم به هم پیوسته و یک اتم سنگین تر به نام هلیوم و مقدار بسیار زیادی انرژی پدید می‌آورد.

#### ایده استفاده از انرژی هسته‌ای از طریق فوژیون چگونه شکل گرفت؟

همان طور که اشاره شد، انرژی موجود در جهان هستی از طریق فوژیون به دست می‌آید» به عنوان مثال هر لحظه در ستارگان و خورشید این واکنش صورت می‌گیرد و تولید انرژی می‌کند تا زمانی که ستاره به پایان عمر خود برسد. البته سال‌هاست که دانشمندان به منبع اصلی انرژی خورشید پی برده‌اند.

در خورشید و اجرام مانند آن واکنش‌های گداخت در دماهای بسیار بالا شکل می‌گیرد و فشارهای عظیم نیروی جاذبه در هسته خورشید موجب وقوع چنین پدیده‌ای در درجه حرارتی معادل ۱۰۰ میلیون درجه کلوین می‌شود.

باید اضافه کنیم که در هر ثانیه در خورشید ۷۰۰ میلیون تن هیدروژن به هلیوم تبدیل و در جریان این واکنش ۴ میلیون تن از جرم خورشید نیز به انرژی تبدیل می‌شود.

بمب هیدروژنی که حاصل همان پدیده گداخت است قبلاً ساخته و آزمایش شده است با این وجود انسان هنوز نتوانسته است از این انرژی بهره‌برداری صلح آمیز کند، علت چیست؟

بمب هیدروژنی در سال ۱۹۵۲ با موفقیت آزمایش شد، استفاده تخریبی از این انرژی آسان است ولی در بهره‌برداری مداوم و کنترل شده از آن، هوز با مشکلات فنی بسیاری روبرو هستیم.

طی این فرآیند، هسته ذرات برای اینکه به هم جوش بخورند، باید تا حدی به یکدیگر نزدیک شوند که توسط نیروی کشش قوی هسته‌ای به هم بپیوندند، اما از سوی دیگر به دلیل وجود بار الکتریکی یکسان و در نتیجه نیروی دافعه شدید بین آنها، سد کلونی

ایجاد می شود که مانع نزدیک شدن هسته ها به یکدیگر و همجوشی آنها می شود. برای دستیابی به این هدف باید انرژی جنبشی ذرات را بسیار بالا برد و تحقق این مهم نیازمند افزایش قابل توجه دما تا حدود ۱۰۰ میلیون درجه کلوین است هیچ ماده ای روی زمین نمی تواند تماس مستقیم با چنین حرارتی را تحمل کند.

با توجه به مشکلات مذکور عمل همجوشی به چه صورت انجام پذیر است و چند نوع راکتور همجوشی وجود دارد؟ برای پاسخ به این سوال باید راجع به عملکرد دو نوع راکتور فوژیون به نام های کامک و اسفرومک توضیحاتی بدهیم. دانشمندان برای دستیابی به انرژی گداخت، ایزوتوپ های هیدروژن را به صورت گاز فوق العاده داغ باردار یا همان پلاسما در می آورند.

و این پلاسما را داخل اتاقکی حلقوی که با خطوط و سیم پیچ های مغناطیسی محصور شده است، نگاه می دارند، به این اتاقک حلقوی «توکامک» می گوئیم.

توکامک از یک پوسته فلزی بسیار گرانبها ساخته شده است که نوترون های ساطع شده از پلاسما را جذب می کند. این امر سب خوردگی سطح توکامک می شود و تعویض آن هزینه زیادی می طلبد. بنابراین در توکامک، خطوط میدان مغناطیسی باید بسته بمانند تا حتی الامکان نوترون از آنها نشست نکند لیکن حفظ پایداری این خطوط به عنوان یک ظرف کار مشکلی است. اما در نوع دیگر راکتور که حالت کروی دارد و اسفرومک نامیده می شود، از باریکه های لیزر پرتوان برای همجوشی استفاده می شود. بر اثر تابش این باریکه ها چگالی لازم برای انجام عمل گداخت فراهم می شود. با این حال هنوز در هیچ کدام از موارد فوق نتوانسته ایم برای مدت زمان طولانی تولید انرژی داشته باشیم.

راکتور گداختی که قرار است با همکاری چند کشور در فرانسه ایجاد شود از کدام نوع است؟ برپایه این پروژه ۱۰ میلیارد یورویی قرار است بزرگ ترین توکامک جهان در فرانسه ساخته شود. از سال ۲۰۰۷ مراحل اجرایی آن آغاز می شود اما احتمالاً تا قبل از سال ۲۰۲۰ استفاده تجارتي از این انرژی امکان پذیر نخواهد بود.

آیا دانشمندان کشور ما هم از توکامک استفاده می کنند؟

بله ما هم در سطح آزمایشگاهی بر روی عمل فوژیون کار می کنیم و در سازمان انرژی اتمی هم توکامک کوچکی برای این منظور وجود دارد در مقیاس آزمایشگاهی هم توانسته ایم ایزوتوپ های هیدروژن را به هم پیوند دهیم و از آن ها انرژی به دست آوریم ولی از آنجا که انرژی صرف شده برای دستگاه شتاب دهنده، بسیار بیشتر از انرژی به دست آمده از واکنش است بنابراین هنوز نیاز به کار و تحقیق بسیاری در این زمینه داریم. (شتاب دهنده ها دستگاه هایی هستند که شتاب ذرات را تا حدی افزایش می دهند که سرعت آنها به سرعت نور نزدیک می شود و در نتیجه انجام عمل برخورد و همجوشی تسهیل می شود.

راجع به مزایای انرژی حاصل از همجوشی نسبت به انرژی حاصل از شکافت توضیح دهید.

اولاً این واکنش غیر آلاینده است و پسماند حاصله یعنی «هلیم» گازی پاک به شمار می‌رود. از سوی دیگر انرژی آزاد شده از این طریق بسیار بیشتر است به طوری که انرژی گداخت یک کیلوگرم هیدروژن، حدود ۸ برابر انرژی شکافت یک کیلوگرم اورانیوم است و مهم تر این که بهترین سوخت برای فوژیون، شامل دو ایزوتوپ مختلف از هیدروژن یعنی دوتریم و تریتیوم است که به وفور در طبیعت یافت می‌شود.

دو تریتم را می‌توان از آب استخراج کرد و تریتیوم را می‌توان از لیتیوم که به فراوانی در پوسته زمین وجود دارد، تولید کرد. در واقع از فرآیند همجوشی به عنوان یک منبع پاک، غیرآلاینده و تقریباً بی پایان برای تامین انرژی در آینده یاد می‌شود. واکنش همجوشی غیر آلاینده است و پسماند حاصله یعنی هلیم گازی پاک به شمار می‌رود. ضمن اینکه انرژی آزاد شده از این طریق بسیار بیشتر از واکنش شکافت است به طوری که انرژی گداخت یک کیلوگرم هیدروژن، حدود ۸ برابر انرژی شکافت یک کیلوگرم اورانیوم است

براساس بررسی‌ها و مطالعات، انرژی خورشیدی وسیع ترین منبع انرژی در جهان است. کارشناسان بخش انرژی می‌گویند انرژی نوری که توسط خورشید در هر ساعت به زمین می‌تابد، بیش از کل انرژی است که ساکنان زمین در طول یک سال مصرف می‌کنند.

براساس بررسی‌ها و مطالعات، انرژی خورشیدی وسیع ترین منبع انرژی در جهان است. کارشناسان بخش انرژی می‌گویند انرژی نوری که توسط خورشید در هر ساعت به زمین می‌تابد، بیش از کل انرژی است که ساکنان زمین در طول یک سال مصرف می‌کنند. از این رو برای بهره‌گیری از این منبع باید راهی جست تا انرژی پراکنده آن با بازده بالا و هزینه کم به انرژی قابل مصرف الکتریکی تبدیل شود. به گزارش ایرنا این کارشناسان روش‌های مختلفی را برای استفاده از انرژی خورشیدی پیشنهاد می‌کنند.

### ● روش‌های تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی الکتریکی

با استفاده از فناوری‌های خاص، انرژی حاصل از نور خورشید را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند و این فناوری‌ها را به دو دسته می‌توان تقسیم کرد:

- سیستم فتوولتاییک (PV) که عموماً تجهیزاتی جامد و بی حرکت هستند (جز در مورد انواع مجهزه سیستم ردیابی خورشیدی)
- سیستم‌های گرمایی خورشیدی که از نور متمرکز شده خورشید برای گرم کردن مایعی که بخار آن یک توربین را به حرکت در می‌آورد، استفاده می‌کند.

در این میان استفاده از سیستم‌های ولتاییک برای استفاده از نور خورشید به عنوان منبع انرژی بسیار رایج تر است. استفاده از پنل‌های فتوولتاییک در کشورهای پیشرفته به سرعت روبه گسترش است. استفاده از انرژی خورشیدی که یکی از اشکال انرژی

موسوم به «سبز» یا پاک است از سوی طرفداران محیط زیست پشتیبانی می شود. علت این استقبال را باید در ویژگیهای انرژی خورشیدی جست.

### • ویژگی های انرژی خورشیدی

اولین ویژگی انرژی خورشیدی در این است که تمام نشدنی و پایان ناپذیر است. این نوع انرژی، انرژی تمیزی است و هیچ آسیبی به محیط زیست و جامعه بشری نمی رساند. ظرفیت آن را متناسب با نیازها می توان طراحی کرد.

### • سیستم ولتایک چیست؟

بخش اصلی یک سیستم فتوولتایک، پنل فتوولتایک است. پنل های فتوولتایک که در معرض خورشید قرار می گیرند، متشکل از سلول های فتوولتایک هستند. این سلول ها از مواد نیمه هادی سیلیکونی ساخته شده اند و به صورت پنل هایی به روی بام خانه ها و به طور مثال در چندین خانه نصب می شوند. ضمن اینکه سیستم فتوولتایک شامل تجهیزاتی از جمله مبدل هایی برای تبدیل جریان مستقیم به جریان متناوب می باشد.

### • اصول کار یک پنل فتوولتایک

پنل های فتوولتایک از نیمه هادی ها ساخته شده اند. وقتی نور خورشید به یک سلول فتوولتایک می تابد، به الکترون ها در آن انرژی بیشتری می بخشد. بدین ترتیب بین دو الکترود منفی و مثبت اختلاف پتانسیل بروز کرده و این امر موجب جاری شدن جریان بین آنها می شود.

### • میزان تولید انرژی الکتریکی بوسیله یک سیستم فتوولتایک

میزان تولید برق بوسیله یک سیستم فتوولتایک معمولاً از ۲ تا ۵۰ کیلووات است. یک سیستم فتوولتایک که برای نصب روی بام ساختمان ها برای مثال در شهر لس آنجلس ساخته شده است، با ظرفیت توان ۲ کیلووات، ۳۶۰۰ کیلووات ساعت انرژی در سال تولید می کند. این میزان تولید انرژی باعث ۳/۴ تن صرفه جویی در سوخت زغال سنگ برای تولید برق شده و همچنین مانع ورود گاز به جو می شود.

### • انرژی خورشیدی در ایران فراوان اما گران

بیشتر مناطق مرکزی و کویری ایران سرشار از منابع انرژی خورشیدی هستند. در کویر از یک و نیم هکتار زمین، در هر ساعت می توان یک مگاوات انرژی تولید کرد. اما هزینه تبدیل انرژی خورشیدی به برق، بسیار بالا است (۲۵۰ تا ۴۵۰ هزار تومان) که این

رقم باید به ۶۰ تا ۷۰ هزار تومان به ازای هر کیلووات برسد. در خراسان نیز جهت تأمین برق مورد نیاز پاسگاه مرکزی گز یک صفحه فتوولتاییک نصب شده است که برای تولید انرژی باید هر چند ساعت یک بار رو به خورشید چرخانده شوند. (درست مانند گل های آفتابگردان). با توجه به امکانات موجود هر کیلووات ساعت انرژی را از طریق انرژی باد می توان با صرف ۸۵ هزار تومان به برق تبدیل کرد.

### • استفاده از انرژی باد در ایران

وزش باد در بخش هایی از خراسان و گیلان وضعیت مطلوبی دارد. تا کنون ۱۵ مگاوات نیروگاه بادی در منطقه «منجیل» گیلان نصب شده که در حال افزایش به ۶۰ مگاوات است. در این میان یکی دیگر از راه هایی که هم اکنون در ایران به آن برای تولید انرژی فکر می شود، استفاده از زباله ها است. هنوز ۴۰ درصد ساکنان زمین برای تأمین نیازهای اولیه خود به انرژی از هیزم، فضولات حیوانی و ضایعات زراعی استفاده می کنند.

### • استفاده از گاز متان:

در ایران طرح هایی برای استفاده از گازهای متصاعد از زباله های متراکم شهری شروع شده است. در صورت استفاده درست از فناوری استخراج گاز متان از زباله ها که به آن «آتشکاف» گفته می شود، می توان ۷۰ تا ۸۰ درصد انرژی مفید زباله ها را بازیافت کرد. از جمله این طرح ها در اطراف شهر مشهد اجرا خواهد شد. در زمان حاضر تهران بیشترین حجم زباله شهری را در کشور تولید می کند. خراسان که در مقام دوم قرار دارد. کارشناسان دفتر انرژی های نو در وزارت نیرو ایران امیدوار هستند با ایجاد تأسیسات جمع آوری و تمرکز گازهای ناشی از انباشت زباله های شهری، از این منبع برق بدست آورند. کارشناسان عقیده دارند در ایران هر سال با توجه به رشد تقاضا برای انرژی الکتریکی به دو تا سه هزار مگاوات برق جدید نیاز است. اما به هر حال حرکت به سوی انواع انرژی های نو یا تجدیدپذیر ما را از فاجعه تمام شدن نفت و سایر منابع تجدید ناپذیر انرژی می رهانند. ضمن آنکه چشم انداز رشد فناوری ها نیز بسیار روشن است

### نیروگاههای جدید حرارتی با سیستم انرژی پاک (CES)

در این مقاله روش جدید کاهش یا حذف دی اکسید کربن و دیگر آلاینده های نیروگاههای حرارتی از طریق تزریق دود خروجی از دودکش به چاه و داشتن احتراق مناسب ارائه می شود. پارامترهای اساسی در این روش عبارتند از:

(۱) جداسازی اکسیژن از هوا

(۲) سیستم مخلوط کردن اکسیژن و سوخت گازی در مولد بخار

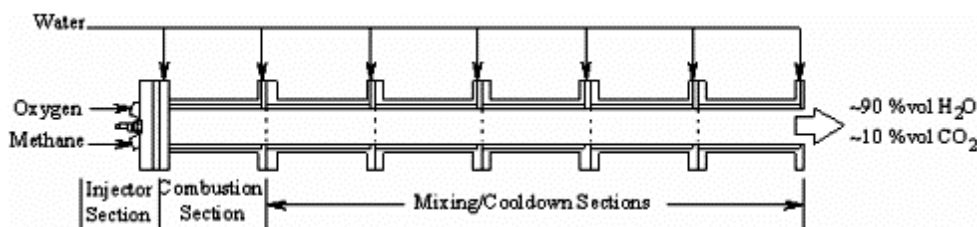
(۳) سیستم کنترل دمای احتراق با تزریق آب

۴) سیستم جداسازی دی اکسید کربن در کندانسور

۵) سیستم تزریق دی اکسید کربن به چاه

برای یک نیروگاه حرارتی متداول (۵۰ - ۱۰۰ MW) هزینه اضافی انرژی جهت تزریق آلاینده ها به چاه ۲۰-۲۸٪ می باشد. در سیستم انرژی پاک (CES) که نیتروژن و گازهای دیگر قبل از احتراق از هوا جدا می شوند میزان افزایش هزینه انرژی جهت جداسازی آلاینده های احتراق ۳،۴٪ است. سیستم انرژی پاک بر اساس احتراق سوخت هیدروکربن با اکسیژن در کوره می باشد. در این مطالعه هیدروکربن مورد نظر گاز طبیعی (متان) می باشد که می تواند شامل سوخت زغالی گاز شده نیز باشد. سیال حامل حاوی ۹۰٪ بخار و ۱۰٪ دی اکسید کربن در شرایط احتراق استوکیومتریکی می باشد. توربینی که بت محصولات احتراق متان و اکسیژن  $H_2O$ ,  $CO_2$  پس از عبور از توربین به کندانسور هدایت می شوند. در کندانسور  $CO_2$  به سادگی از آن جدا شده و بخار آب تقطیر می گردد.  $CO_2$  تقریباً خالص به چاه تزریق شده و آب تقطیر شده به سیکل برگشت داده می شود. شاخصه سیستم انرژی پاک افزایش هزینه فقط بمیزان ۳،۴٪ جهت جداسازی  $CO_2$  و فشردن آن (تا ۲۰،۷ MPa) و تزریق به چاه می باشد. در یک نیروگاه معمولی امکان جداسازی  $CO_2$  و  $NO_x$  وجود دارد ولی هزینه اضافی آن قابل رقابت با سیستم CES نمیباشد. واندسرمایه اولیه و جاری نیروگاه حرارتی CES کمتر از نیروگاههای سیکل ترکیبی بوده و راندمان حرارتی آن نیز بالاتر است. از طرف دیگر جداسازی اکسیژن از هوا نیاز به تجهیزات خاص خود را دارد که این موجب افزایش تولید انرژی می گردد. ترکیب متان و اکسیژن در شرایط استوکیومتریکی در فشار ۲،۰۷ MPa موجب افزایش محصولات احتراق و همچنین افزایش دمای احتراق تا ۳۱۸۷ درجه سانتی گراد میشود. با توجه به بالا رفتن دمای بالای سیکل کارنو این مسئله پاک (CES) با عملکرد توربین در دمای ۱۷۶۰ درجه سانتیگراد و فشار ۲۲،۱ Mpa تا ۶۷٪ برسد در این دما کار کند تا ۱۰ سال آینده عرضه خواهد شد. موجب افزایش راندمان سیکل میگردد. پیش بینی می شود راندمان سیکل حرارتی براساس انرژی شکل (۱) شماتیک سیکل CES و شکل (۲) شماتیک واحد مولد بخار را نشان می دهند.

شکل ۱: شماتیک نیروگاه انرژی پاک به چاه  $CO_2$  با تزریق CES



شکل (۱): واحد مولد بخار در سیستم CES

محصولات احتراق (۹۰٪ بخار و ۱۰٪ CO<sub>2</sub>) به توربین فشار قوی ارسال می شوند پس از عبور از توربین به ری هیتر رفته تا دمای آن جهت داشتن راندمان بالا افزایش یابد سپس از توربین های فشار متوسط و پایین عبور داده شده و به کندانسور هدایت میشود. قسمتی از آب تقطیر شده در کندانسور به سیکل (مولد بخار) برگشت داده می شود. CO<sub>2</sub> موجود در کندانسور توسط کمپرسور و پس از عبور از یک مبدل حرارتی (جهت جذب رطوبت موجود) به چاه تزریق می گردد.

جداسازی CO<sub>2</sub> در هر نوع نیروگاه حرارتی مستلزم هزینه میباشد. جدول (۱) میزان هزینه مورد نیاز در نیروگاه های مختلف را نشان میدهد. واضح است جداسازی CO<sub>2</sub> در نیروگاههای متداول مقرون به صرفه نیست.

جدول (۱): میزان انرژی لازم جهت جداسازی CO<sub>2</sub> در نیروگاههای مختلف

Plant Type, 100 MW Size	Energy Penalty, % Output Power
CES Cycle	3.4
Combined Cycle	20
Gas Turbine Cycle	28
Conventional Steam Cycle	41 to 45

جدول (۲) مقایسه هزینه های تولید انرژی الکتریکی و پارامترهای دیگر نیروگاههای سیکل ترکیبی و سیستم CES را نشان می دهد.

جدول (۲): مقایسه هزینه های سیکل ترکیبی و سیستم CES

Plant Operating Factors	CES Cycle	Combined Cycle
Capacity (MW)	100-----400	100----- 400
Thermal Efficiency (%)	63----- 67	50----- 60
Capital Installation Cost, (\$/kW)	460-- -----290	740 -----60
Natural Gas Cost (\$/kg)	--- 0.139 ---	---- 0.139----
Oxygen Cost, (\$/kg fuel)	0.088---- 0.070	----- 0.00----
CO <sub>2</sub> Sequestering Power (% of Output Power)	3.4----- 3.2	20.3----- 17.0
Emissions of CO <sub>2</sub> (kg/MWhr) with sequestering	----- 0.00--- ---	60----- 50
Emissions of NO <sub>x</sub> (kg/MWhr) with sequestering	----- 0.00 -----	0.014 to 0.055
Unit costs		
Capital Cost (\$/kWhr)	0.008---- 0.005	0.013---- 0.008
Fuel Cost (\$/kWhr)	0.027---- 0.023	0.020---- 0.017
Maintenance Cost (\$/kWhr)	0.004---- 0.002	0.005---- 0.003
Total Cost <u>Without</u> CO <sub>2</sub> Sequestering (\$/kWhr)	0.039---- 0.030	0.038---- 0.028
Total Cost <u>With</u> CO <sub>2</sub> Sequestering (\$/kWhr)	0.040---- 0.031	0.048---- 0.034

هزینه تولید الکتریسیته در سیکل CES به ازاء هر 3 kWh سنت بدون جداسازی CO<sub>2</sub> و ۳/۱ سنت با جداسازی CO<sub>2</sub> است در صورتیکه این هزینه برای سیکل ترکیبی بترتیب ۲/۸ سنت و ۳/۴ سنت است.

## منابع:

- [۱]. ترازنامه انرژی ۱۳۸۰- وزارت نیرو ۱۳۸۱
- [۲]. تصویر امروز از فضا (از ناسا) ۱
- [۳]. راهنمای نرم افزارهای فیزیک AIP Physics History
- [۴]. فهرست تاریخ فیزیک AIP FREE online Journals
- [۵]. مجلات الکترونیکی رایگان MIT Physics Refrence
- [۶]. دانشنامه ی مقاله های Nojum News | MIT iPN
- [۷]. اخبار نجوم اخبار فیزیک ۲
- [۸]. مجله فیزیک ایران Free Physics Lectures
- [۹]. درسنامه های فیزیک -رایگان Farsi | Physic Web
- [۱۰]. زندگینامه ی فیزیکدانان بزرگ Iranian Journal Physics
- [۱۱]. مجله پژوهشی فیزیک ایران Comput. Phys. at CU
- [۱۲]. درسنامه ی فیزیک محاسباتی Photos | AIP News



## بررسی اثر افزودن کوپلیمر PEG-ran-PPG بر روی ضرایب حلالیت و نفوذ گازهای CO<sub>2</sub>

### و CH<sub>4</sub> در غشای Pebax MH 1657

طیبه خسروی\*

استادیار، گروه مهندسی ایمنی، دانشگاه علم و فرهنگ، تهران، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: t.khosravi@usc.ac.ir, khosravi\_t@yahoo.com

#### چکیده:

در این مقاله، به بررسی اثر افزودن کوپلیمر آلیاژکار PEG-ran-PPG به غشای Pebax MH 1657 با تمرکز بر محاسبه ضرایب نفوذ و حلالیت گازهای متان و دی اکسید کربن پرداخته شده است. بدین منظور تست جذب و تراوایی گازها در فشارهای مختلف از غشاها گرفته شده و سپس ضرایب نفوذ و حلالیت محاسبه شده اند. همچنین داده های جذب با مدل ها و تئوری های جذب مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان دادند که میزان جذب گاز CO<sub>2</sub> توسط غشای آلیاژکاری شده از غشای پلیمری خالص بیشتر بوده و میزان جذب CO<sub>2</sub> توسط غشا در تمامی فشارها به مراتب از میزان جذب CH<sub>4</sub> بیشتر است. همچنین تئوری فلوری هاگینز، داده های تجربی حاصل از آزمون جذب را با دقت بالایی برازش می نماید.

کلمات کلیدی: آلیاژکاری، غشای Pebax MH 1657، تست جذب، ضریب نفوذ، ضریب حلالیت.

## Investigating the Effect of PEG-Ran-PPG Copolymer Blending on Solubility and Diffusivity Coefficients of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Gases in Pebax MH 1657 Membrane

Tayebeh Khosravi\*

Assistant Professor, Department of Safety Engineering, University of Science and Culture, Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: t.khosravi@usc.ac.ir, khosravi\_t@yahoo.com

### **ABSTRACT**

*In this paper, addition of PEG-ran-PPG copolymer to the Pebax MH 1657 membrane has been investigated with focus on determining the solubility and diffusivity coefficients of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases. Thereby, sorption and permeability tests have been performed and then the solubility and diffusivity coefficients were calculated. Also, sorption results were analyzed using different sorption models. Results showed that both neat and blend membrane has a higher amount of CO<sub>2</sub> sorption compared to CH<sub>4</sub> sorption and also the CO<sub>2</sub> sorption of blend membrane is higher than that of the neat membrane. Also, Flory Huggins Theory was the best model for tuning the sorption experimental data.*

**Keywords:** Blending, Pebax MH 1657 Membrane, Sorption Test, Diffusivity Coefficient, Solubility Coefficient.

## ۱. مقدمه

کوپلیمرهای بلاک شده از جمله Pebax به صورت گسترده برای جداسازی دی اکسید کربن از گازهای سبک مورد بررسی قرار گرفته‌اند. پلی اتر و به خصوص پلی اتیلن اکساید (PEO) که با گروه های آمیدی بلاک شده باشد، به علت تراوایی بالای دی اکسید کربن و همچنین گزینشگری بالای دی اکسید کربن/گازهای سبک معروف است. در حالت کلی پلی اتر بلاک آمیدها دمای گذار شیشه‌ای پایینی داشته که منجر به نفوذ بالای دی اکسید کربن ولی گزینشگری نفوذی پایین آنها می‌شود. گزینشگری بالای دی اکسید کربن/گازهای سبک به علت حلالیت بالای دی اکسید کربن است. در واقع مولکول قطبی CO<sub>2</sub> تمایل بالایی به برقراری فعل و انفعال با گروه PEO دارد که این امر منجر به گزینشگری بالای دی اکسید کربن/گازهای سبک می‌شود [۱ و ۲]. پژوهش‌های بسیاری برای ساخت غشاهای پلیمری با استفاده از کوپلیمر Pebax و استفاده از آن در جداسازی گازها انجام شده که در ادامه برخی از کارهای انجام شده به همراه تحلیل نتایج حاصله ارائه شده است.

از سویی دیگر، مطالعات بسیاری آلیاژکاری را یک راهکار مناسب برای بهبود عملکرد غشاها معرفی نموده‌اند. در پروژه‌ای که از سوی کار و همکارانش [۳] انجام شده، آلیاژکاری پلیمر Pebax MH 1657 با پلیمر PEG 200 مورد بررسی قرار گرفته است. تا میزان بارگذاری ۵۰ درصد وزنی از پلیمر PEG 200، سازگاری خوبی مابین دو پلیمر مشاهده شده است. تصاویر SEM و AFM حضور فاز سخت PA را بصورت روبان‌هایی در فاز نرم پلی آمیدی نشان دادند که با افزایش درصد وزنی PEG 200 از میزان این روبان‌ها کاسته شده که اثرات مثبتی بر روی خصوصیات جداسازی غشاهای آلیاژکاری شده داشته است. در این پژوهش، خصوصیات انتقال گاز غشاهای آلیاژکاری شده برای چهار گاز H<sub>2</sub>، N<sub>2</sub>، CH<sub>4</sub> و CO<sub>2</sub> مورد بررسی قرار گرفته است. در ترکیب ۵۰ درصد وزنی از PEG میزان تراوایی CO<sub>2</sub> تا حدود دو برابر در مقایسه با غشای پلیمری خالص افزایش یافته است. این در حالیست که میزان گزینشگری تغییر قابل توجهی نداشته است. علت بهبود تراوایی CO<sub>2</sub>، افزایش گروه‌های اتیلن اکساید در ساختار غشا بوده که باعث افزایش حلالیت این مولکول می‌شود. همچنین نتایج اندازه‌گیری دانسیته غشاها به روش غوطه‌وری، افزایش میزان فضاهای آزاد در ساختار غشاها را تایید نموده که منجر به افزایش میزان نفوذ گازها می‌شود. به منظور بررسی دقیق‌تر اثر افزودن PEG، ضرایب نفوذ و حلالیت گاز CO<sub>2</sub> در غشاهای آلیاژکاری شده مورد بررسی قرار گرفته و بر اساس نتایج حاصله، حلالیت CO<sub>2</sub> تا ۳۰ درصد وزنی از PEG افزایش و سپس کاهش پیدا کرده است که البته محققین این پژوهش نتوانسته‌اند دلیلی را برای این کاهش ذکر نمایند. همچنین مقدار ضریب نفوذ گاز CO<sub>2</sub> با افزایش میزان PEG از ۱۰ به ۵۰ درصد وزنی حدود ۹۶٪ افزایش پیدا کرده است. همچنین خواص حرارتی غشاهای ساخته شده با آزمون DSC مورد بررسی قرار گرفته و دمای گذار شیشه‌ای از مقدار ۵۳ °C- برای غشای پلیمری خالص به ۷۶ °C- برای غشای Pebax/PEG 200 (50 wt.%) رسیده است. همچنین افزودن PEG باعث کاهش دمای ذوب فاز نرم و سخت و درصد بلورینگی فاز سخت شده است.

اثر افزودن کوپلیمر PDMS-PEG به شبکه پلیمری Pebax MH 1657 و بررسی خواص جداسازی غشاهای حاصله برای جداسازی دی اکسید کربن/ گازهای سبک توسط Reijerkerk و همکارانش [۴] صورت گرفته است. در ۵۰ درصد وزنی از PDMS-PEG، تراوایی گاز خالص CO<sub>2</sub> حدود ۵/۴ برابر شده و به مقدار Barrer ۵۳۰ رسیده است. اندازه گیری میزان جذب CO<sub>2</sub> نشان داد که حلالیت این گاز در غشا حدود ۵۰٪ افزایش یافته و در نتیجه بهبود تراوایی بیشتر به افزایش نفوذ CO<sub>2</sub> نسبت داده می شود. البته این افزایش تراوایی با افزایش گزینشگری همراه نبوده و با بیشتر شدن میزان PDMA-PEG، گزینشگری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> همواره کاهش یافته و از مقدار ۱۶/۱ برای غشای Pebax خالص به ۱۰/۸ در غشای Pebax/PDMS-PEG (50 wt.%) رسیده است. همچنین نتایج تست تراوایی مخلوط گازها نشان داد که تراوایی CO<sub>2</sub> در این حالت در مقایسه با تست گاز خالص کاهش یافته است. این پژوهش اگرچه توانسته تراوایی گاز CO<sub>2</sub> را به مقدار قابل توجهی افزایش دهد، ولیکن در بهبود گزینشگری موفق نبوده و عملکرد غشاهای ساخته شده فاصله زیادی با حد بالایی منحنی روبسون دارند.

در مقاله حاضر کوپلیمر Poly(ethylene glycol-ran-propylene glycol) (PEG-ran-PPG) بعنوان پلیمر آلیاژکار به غشای Pebax MH 1657 اضافه شده است. گروه اتری موجود در این ماده تمایل بسیار بالایی به برقراری فعل و انفعال با مولکول قطبی دی اکسید کربن دارد [۵]. هدف از اضافه نمودن کوپلیمر PEG-ran-PPG، افزایش تراوایی غشاست. این هدف از دو طریق تامین می شود: افزایش گروه اتر در ساختار غشا باعث افزایش حلالیت دی اکسید کربن شده و بدین ترتیب گزینش پذیری حلالیت افزایش می یابد. همچنین این ماده با ایجاد تغییر در فشردگی زنجیره های کوپلیمر Pebax و بالا رفتن انعطاف زنجیره های آن (به دلیل وجود گروه متیل در ساختار PPG)، منجر به افزایش نفوذ دی اکسید کربن خواهد شد [۵-۷]. البته وجود گروه های متیل باعث کاهش قطبیت پلیمر شده و کاهش جذب مولکولهای CO<sub>2</sub> را به همراه دارد. این مسئله با اضافه نمودن گروه های PEG در کنار PPG تعدیل می یابد. در حقیقت با آلیاژکاری کوپلیمر Pebax با کوپلیمر PEG-ran-PPG از خصوصیات گزینش پذیری حلالیت بالای PEG و تراوایی بالا و ساختار آمورف PPG به صورت همزمان استفاده می کنیم.

## ۲. مواد و روش ها

کوپلیمر Pebax MH 1657 (poly(ether-b-amide-6)) حاوی ۶۰ درصد وزنی PEG و ۴۰ درصد وزنی PA-6 (نایلون ۶) از شرکت Arkema خریداری شده است. از این بخش به بعد، در مراحل مختلف این مقاله اعم از ساخت غشاها و ارزیابی نتایج آنها، منظور از Pebax، همان Pebax MH 1657 می باشد. همچنین کوپلیمر Poly(ethylene glycol-ran-propylene glycol) که در ادامه با PEG-ran-PPG عنوان می گردد (حاوی ۸۰ درصد وزنی PEG و ۲۰ درصد وزنی PPG)، از شرکت سیگما آلد ریچ خریداری شده است.

جهت ساخت غشاهای آلیاژکاری شده با کوپلیمر PEG-ran-PPG، درصدهای مختلفی از PEG-ran-PPG (۱۰ الی ۵۰ درصد وزنی) به محلول پلیمری اضافه شده و حدود یک ساعت دیگر تحت حرارت و رفلاکس همزده می شود. سپس مراحل ریخته گری و خشک شدن غشا مشابه ساخت غشای خالص پلیمری انجام می پذیرد. ذکر این نکته ضروری است که جهت تعیین حداکثر درصد وزنی کوپلیمر آلیاژکار، با توجه به اینکه PEG-ran-PPG در نقش نرم کننده عمل نموده و دو کوپلیمر Pebax و PEG-ran-PPG در درصدهای وزنی بالا (تا ۸۰ wt.% از PEG-ran-PPG) نیز کاملاً در یکدیگر انحلال پذیر بوده و یک دمای گذار شیشه ای برای فاز نرم در آنالیز DSC مشاهده می شد، لذا محدودیت های فرآیندی تعیین کننده حداکثر درصد وزنی PEG-ran-PPG بوده و از آنجایی که غشای Pebax/PEG-ran-PPG (60 wt.%) در فشار ۹ بار استحکام مکانیکی لازم را نداشت، لذا محدوده غلظتی ۵۰-۱۰ درصد وزنی برای PEG-ran-PPG انتخاب شد.

برای بررسی میزان جذب گازهای CO<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> در غشا و تاثیر آن بر روی میزان حلالیت گازها، از سامانه جذب مجهز به سنسور فشار استفاده شده است. بدین منظور ابتدا غشا در محفظه مورد نظر با حجم مشخص قرار گرفته و محفظه جهت خروج هرگونه گاز جذب شده توسط غشا خلا می گردد. از حمام آب و کنترل گر دما برای تنظیم دمای محفظه در ۳۰۳ K استفاده شده است. داده های جذب در بازه فشار تقریبی ۱۵-۰ bar جمع آوری شده اند. میزان گاز جذب شده توسط غشا را می توان از اختلاف فشار ایجاد شده در هر آزمون که ناشی از جذب مولکول های گاز توسط غشا می باشد، محاسبه نمود [۸]:

$$C = \frac{22414}{RT} (p_1 - p_2) \frac{V_m}{V_p} \quad (1)$$

که در رابطه (۱)، C غلظت تعادلی گاز جذب شده توسط غشا (cm<sup>3</sup> (STP)/cm<sup>3</sup> polymer)، p<sub>1</sub> و p<sub>2</sub> به ترتیب فشار ابتدایی و انتهایی محفظه در هر آزمون جذب، V<sub>m</sub> و V<sub>p</sub> به ترتیب حجم محفظه و نمونه غشایی (cm<sup>3</sup>) و T دمای مطلق می باشد. برای محاسبه ضریب نفوذ هر یک از گازها در غشای Pebax از روش تاخیر زمانی<sup>۴</sup> (رابطه (۲)) استفاده شده است. در این رابطه l ضخامت غشا (cm) و θ تاخیر زمانی (s) بوده و از تقاطع بخش خطی (ناحیه حالت پایدار) منحنی فشار-زمان با محور زمان به دست می آید [۸].

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (2)$$

3 Plasticizer

4 Time Lag

### ۳. نتایج و بحث

همانطور که در بخش های پیشین ذکر شد، هدف از افزودن کوپلیمر PEG-ran-PPG، افزایش همزمان ضرایب حلالیت و نفوذ و در نهایت افزایش تراوایی غشا است. لذا، ابتدا ضرایب حلالیت و نفوذ محاسبه شده تا پس از اثبات فرضیه، نتایج تست تراوایی گاز مورد بررسی قرار گیرد. بدین منظور غشای Pebax/PEG-ran-PPG (30 wt.%) در کنار غشای Pebax خالص بعنوان نمونه انتخاب، و تست جذب گازهای CO<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> در فشارهای مختلف از آن گرفته شده و ضریب حلالیت محاسبه شده است. همچنین داده های جذب با مدل ها و تئوری های جذب مورد بررسی قرار گرفته است. پس از انجام آزمون جذب، ضریب حلالیت (S) بر اساس رابطه (۳) محاسبه می شود.

$$S = \frac{C}{p} \quad (3)$$

میزان جذب گازهای CO<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> در غشای Pebax خالص و Pebax/PEG-ran-PPG (30 wt.%) در دمای ۳۰ °C و فشارهای مختلف (تا ۱۵ بار) در شکل (۱) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، با افزایش فشار، میزان جذب CO<sub>2</sub> بصورت تقریباً خطی و میزان جذب CH<sub>4</sub> بصورت خطی افزایش پیدا کرده که با نتایج سایر پژوهش ها در خصوص پلیمر Pebax [۵۶ و ۵۵] و غشای پلیمری لاستیکی [۹ و ۱۰] همخوانی دارد. همچنین نتایج نشان دادند که میزان جذب گاز CO<sub>2</sub> توسط غشای آلیاژی شده از غشای پلیمری خالص بیشتر بوده و میزان جذب CO<sub>2</sub> توسط غشا در تمامی فشارها به مراتب از میزان جذب CH<sub>4</sub> بیشتر است. با توجه به لاستیکی بودن فاز نرم Pebax و اینکه در Pebax جداسازی از طریق فاز نرم صورت می پذیرد، غلظت گاز جذب شده در شبکه پلیمری را می توان بر اساس قانون هنری بیان کرد [۹]:

$$C = k_d p \quad (4)$$

که در آن C غلظت تعادلی گاز جذب شده در واحد حجم پلیمر (cm<sup>3</sup> (STP)/cm<sup>3</sup> polymer) در فشار p و k<sub>d</sub> ضریب قانون هنری (cm<sup>3</sup> (STP)/cm<sup>3</sup> atm) است.

به منظور بررسی دقیق تر و با توجه به حلالیت بالای گاز CO<sub>2</sub> در غشای Pebax، علاوه بر قانون هنری، میزان جذب گازهای مورد تست در غشای Pebax/PEG-ran-PPG (30 wt.%) با استفاده از تئوری فلوری هاگینز (رابطه (۵)) (که عموماً برای بررسی ضریب حلالیت گازهای با حلالیت بالا در غشای لاستیکی مورد استفاده قرار می گیرد [۹ و ۱۱-۱۳]) مورد بررسی قرار گرفته است.

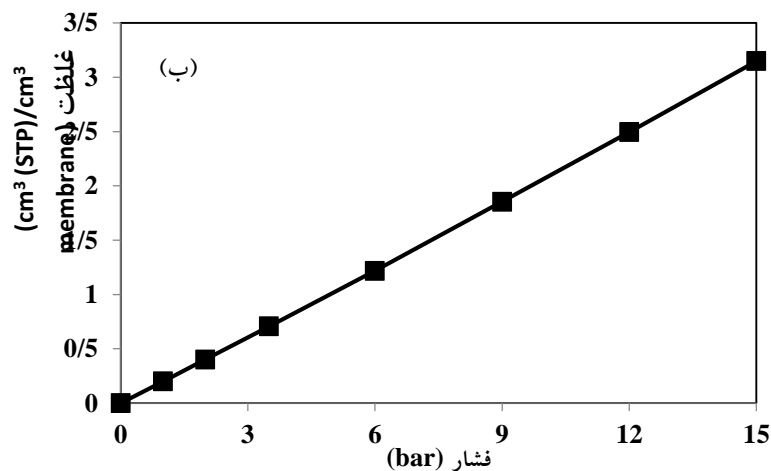
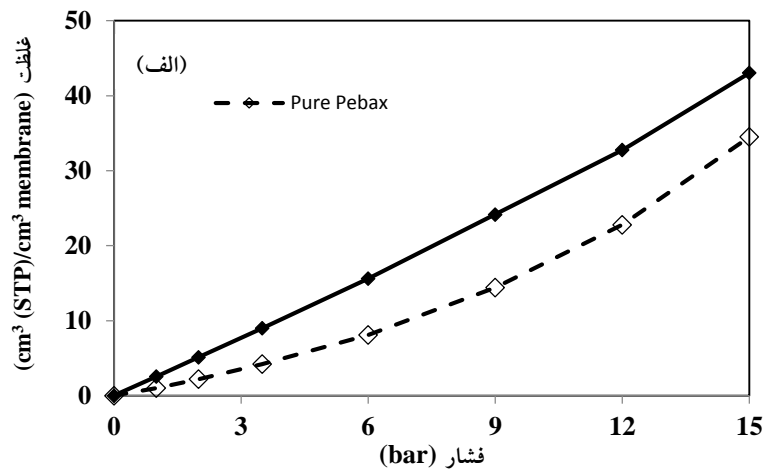
$$\ln a = \ln \Phi_2 + (1 - \Phi_2) + \chi(1 - \Phi_2)^2 \quad (5)$$

که در آن a فعالیت گاز،  $\Phi_2$  کسر حجمی گاز جذب شده و  $\chi$  پارامتر اثر متقابل فلوری هاگینز است. با توجه به اینکه آزمون های تراوایی گاز در فشارهای کمتر از ۲۵ بار انجام شده، می توان از رفتار غیرایده آل گازها صرف نظر نموده و فعالیت گازها را بجای

در صورت  $a=f/f_{sat}$  بصورت  $a=p/p_{sat}$  در نظر گرفت [۹]. کسر حجمی گاز جذب شده  $(\Phi_2)$  با استفاده از غلظت تعادلی گاز جذب شده بر اساس رابطه (۶) محاسبه می شود [۱۱]:

$$\Phi_2 = \left[ 1 + \frac{22414}{C\bar{V}_2} \right]^{-1} \quad (۶)$$

که در آن  $\bar{V}_2$  حجم مولی جزئی گاز  $(\text{cm}^3/\text{mol})$  بوده که توسط مرکل<sup>۷</sup> و همکارانش [۱۴] تخمین و گزارش شده،  $C$  غلظت تعادلی گاز جذب شده در واحد حجم پلیمر  $(\text{cm}^3 (\text{STP})/\text{cm}^3 \text{ polymer})$  و  $۲۲۴۱۴$  عدد آوگادرو بعنوان ضریب تبدیل  $(\text{cm}^3 (\text{STP})/\text{mol})$  می باشد. برخی از خصوصیات گازهای  $\text{CH}_4$  و  $\text{CO}_2$  جهت حل معادلات در جدول (۱) ارائه شده است.

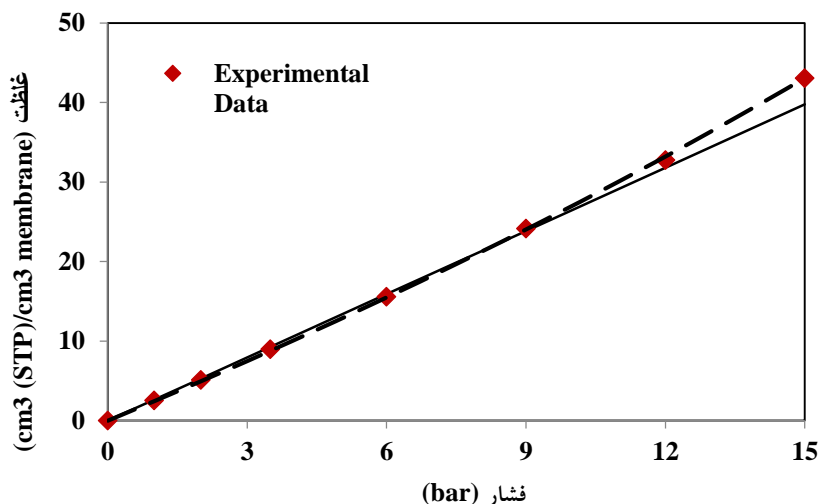


شکل ۱- ایزوترم جذب گازهای (الف)  $\text{CO}_2$  در غشای Pebax و Pebax/PEG-ran-PPG (30 wt.%) و (ب)  $\text{CH}_4$  در غشای Pebax/PEG-ran-PPG (30 wt.%) در فشارهای مختلف و دمای  $۳۰^\circ\text{C}$

جدول ۱- خصوصیات فیزیکی گازهای مورد تست شامل دمای بحرانی، فشار اشباع در دمای  $30^{\circ}\text{C}$ ، حجم مولی جزئی و قطر سینتیکی

قطر سینتیکی (Å)	$\bar{V}_2$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$p^{\text{sat}}$ (atm)	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	گاز
۳/۳	۴۵	۷۲/۱	۳۰۴/۱	$\text{CO}_2$
۳/۸	۴۶	۳۱۶	۱۹۰/۵	$\text{CH}_4$

بر اساس داده‌های جذب، برای غشای Pebax/PEG-ran-PPG (30 wt.%) مقادیر  $k_d$  برای گازهای  $\text{CO}_2$  و  $\text{CH}_4$  در محدوده فشاری ۰ تا ۱۵ بار بترتیب برابر با ۲/۸۳ و  $10^{-2} \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{cm}^3 \text{ atm}$  و ۰/۲۱ محاسبه شده و رابطه بین میزان جذب و فشار بر اساس قانون هنری در شکل (۲) نشان داده شده است. ولیکن همانطور که در شکل مذکور مشاهده می‌شود، تئوری فلوری هاگینز، داده‌های تجربی حاصل از آزمون جذب را با دقت بسیار بالاتری برازش می‌نماید.

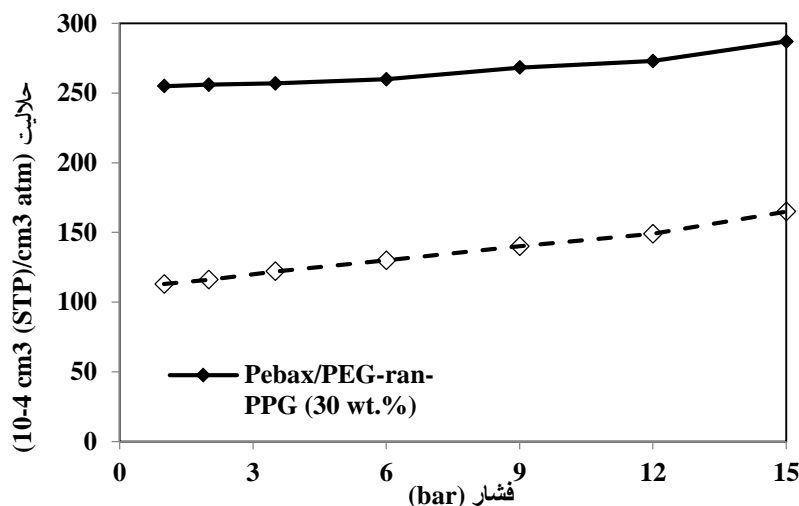


شکل ۲- داده‌های جذب گاز  $\text{CO}_2$  در غشای Pebax/PEG-ran-PPG (30 wt.%)

در مقایسه با قانون هنری و تئوری فلوری هاگینز

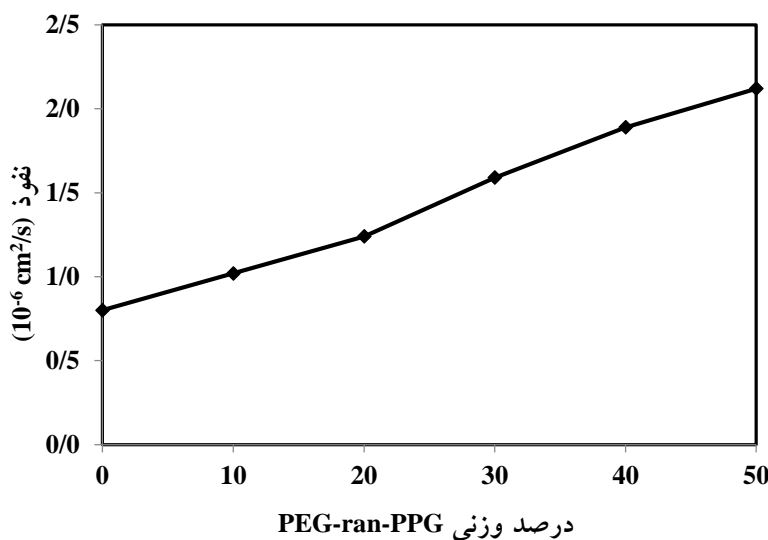
ضریب حلالیت گاز  $\text{CO}_2$  در غشاهای Pebax خالص و Pebax/PEG-ran-PPG (30 wt.%) در فشارهای مختلف با استفاده از داده‌های جذب و رابطه (۳) محاسبه و در شکل (۳) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، در تمامی فشارها، ضریب حلالیت گاز  $\text{CO}_2$  در غشای Pebax/PEG-ran-PPG (30 wt.%) از غشای Pebax بیشتر است. افزایش میزان گروه اتری در ساختار غشا با افزودن PEG-ran-PPG باعث بهبود ضریب حلالیت گاز  $\text{CO}_2$  در غشای آلیازی شده است.





شکل ۳- حلالیت گاز CO<sub>2</sub> در غشاهای Pebax خالص و Pebax/PEG-ran-PPG (30 wt.%)

همانطور که نتایج جذب نشان دادند، افزودن PEG-ran-PPG باعث افزایش ضریب حلالیت گاز CO<sub>2</sub> در غشا شد. پس از بررسی ضریب حلالیت، ضریب نفوذ گاز CO<sub>2</sub> در غشا را مورد بررسی قرار می‌دهیم. روش تاخیر زمانی (رابطه (۲)) به منظور محاسبه ضریب نفوذ گاز در غشاها مورد استفاده قرار گرفته است. همانطور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، با افزایش درصد وزنی PEG-ran-PPG، ضریب نفوذ گاز CO<sub>2</sub> افزایش پیدا کرده است. در حقیقت افزایش میزان PPG در ساختار غشا و عدم برهمکنش گاز CO<sub>2</sub> با این گروه غیرقطبی باعث افزایش نفوذپذیری آن می‌شود.



شکل ۴- نفوذ گاز CO<sub>2</sub> در غشاهایی با درصدهای مختلف از PEG-ran-PPG در فشار ۳ بار

#### ۴. نتیجه گیری

در مقاله حاضر، اثر افزودن پلیمر آلیاژکار PEG-ran-PPG بر روی ضرایب نفوذ و حلالیت گازهای  $\text{CO}_2$  و  $\text{CH}_4$  در غشای Pebax MH 1657 مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تست جذب گاز نشان دادند که میزان جذب گاز  $\text{CO}_2$  توسط غشای آلیاژکاری شده از غشای پلیمری خالص بیشتر بوده و همچنین میزان جذب  $\text{CO}_2$  توسط غشا به مراتب از میزان جذب  $\text{CH}_4$  بیشتر است. علاوه بر این، تئوری فلوری هاگینز، داده‌های تجربی حاصل از آزمون جذب را با دقت بسیار بالاتری در مقایسه با قانون هنری برازش می‌نماید. پس از محاسبه حلالیت با استفاده از داده‌های جذب مشخص شد که در تمامی فشارها، ضریب حلالیت گاز  $\text{CO}_2$  در غشای Pebax/PEG-ran-PPG از غشای Pebax بیشتر است. افزایش میزان گروه اتری در ساختار غشا با افزودن کوپلیمر آلیاژکار باعث بهبود ضریب حلالیت گاز  $\text{CO}_2$  در غشای آلیاژی شده است.

#### ۵. مراجع

- [1] Liub, S. L., Shao, L., Chuab, M. L., Laub, Ch. H., Wangb, H., Quan, Sh. (2013), "Recent progress in the design of advanced PEO-containing membranes for  $\text{CO}_2$  removal", Prog. Polym. Sci., 38, pp. 1089-1120.
- [2] Reijerkerk, S. R. (2010) "Polyether based block copolymer membranes for  $\text{CO}_2$  separation", Ph.D. thesis, University of Twente, The Netherlands.
- [3] Car, A., Stropnik, Ch., Yave, W., Peinemann, K. V. (2008), "PEG modified poly(amide-b-ethylene oxide) membranes for  $\text{CO}_2$  separation", J. Membr. Sci., 307, pp. 88-95.
- [4] Reijerkerk, S. R., Knoef, M. H., Nijmeijer, K., Wessling, M. (2010) "Poly(ethylene glycol) and poly(dimethyl siloxane): Combining their advantages into efficient  $\text{CO}_2$  gas separation membranes", J. Membr. Sci., 352, pp. 126-135.
- [5] Zheng, CH. H. (2012), "Polymeric membranes based on  $\text{CO}_2$ -philic materials for hydrogen purification and flue gas treatment", Ph.D. Thesis, National University of Singapore, Singapore.
- [6] Liub, S. L., Shao, L., Chuab, M. L., Laub, Ch. H., Wangb, H., Quan Sh. (2013), "Recent progress in the design of advanced PEO-containing membranes for  $\text{CO}_2$  removal", Prog. Polym. Sci., 38, pp. 1089-1120.

- [7] Yave, W., Car, A., Funari, S. S., Nunes, S. P., Peinemann, K. V. (2010) "CO<sub>2</sub>-Philic Polymer Membrane with Extremely High Separation Performance", *Macromolecules*, 43, pp. 326-333.
- [8] Khosravi, T., Omidkhah, M. (2015) "Preparation of CO<sub>2</sub>-philic polymeric membranes by blending poly (ether-b-amide-6) and PEG/PPG-containing copolymer", *RSC Adv.*, 5, pp. 12849-12859.
- [9] Sadrzadeh, M., Shahidi, K., Mohammadi, T. (2010) "Synthesis and gas permeation properties of a single layer PDMS membrane", *J. Appl. Polym. Sci.*, 117, pp. 33-48.
- [10] Alexander Stern, S. (1994), "Polymers for gas separations: the next decade", *J. Membr. Sci.*, 94, pp. 1-65.
- [11] Rabiee, H., Meshkat Alsadat, Sh., Soltanieh, M., Mousavi, S. A., Ghadimi, A. (2015) "Gas permeation and sorption properties of poly(amide-12-b-ethyleneoxide) (Pebax1074)/SAPO-34 mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation", *J. Ind. Eng. Chem.*, 27, pp. 223-239.
- [12] Merkela, T. C., Gupta, R. P., Turk, B. S., Freeman, B. D. (2001), "Mixed-gas permeation of syngas components in poly(dimethylsiloxane) and poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) at elevated temperatures", *J. Membr. Sci.*, 191, pp. 85-94.
- [13] Matteucci, S., Yampolski, Y., Freeman, B. D., Pinnau, I. (2006), "Transport of gases and vapors in glassy and rubbery polymers, in *Materials science of membranes for gas and vapor separation* (eds Y. Yampolskii, I. Pinnau, B. Freeman), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, United Kingdom.
- [14] Merkel, T. C., Bondar, V. I., Nagai, K., Freeman, B. D., Pinnau, I. (2000), "Gas sorption, diffusion, and permeation in Poly(dimethylsiloxane)", *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 38, pp. 415-434.

## بررسی تجربی و نظری تغییرات ریزساختار نانوکامپوزیت های بر پایه ی رزین اپوکسی و فلوئوروپلیمر حاوی نانوذره در حین فرایند شبکه ای شدن

سیدرضا غفاریان عبران<sup>۱\*</sup>، آرمیتا شریفی<sup>۲</sup>

۱. استاد دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و تکنولوژی علوم رنگ، تهران، ایران.

۲. دانشجوی مقطع کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و تکنولوژی علوم رنگ، تهران، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: sr\_ghaffarian@aut.ac.ir

### چکیده:

در سال های اخیر توسعه ی روزافزون علوم و تکنولوژی افزایش میزان مصرف از ناحیه ی مصرف کنندگان را در پی داشته است و به تبع آن تولیدکنندگان نیز برآند تا همواره سرعت در عملیات تولید، کاهش هزینه های آن و به حداقل رساندن آلودگی های زیست محیطی را بهبود بخشند. در راستای این مهم، صنعت پوشش نیز از این روند مستثنی نبوده و تغییرات بسیاری را در کارنامه ی خود دیده است .

در میان تمامی این تحولات ، دسته ای از پوشش ها تحت عنوان خودلایه شونده (Self-Stratifying Coatings) هم چنان مورد بررسی محققان دانشگاهی و صاحبان صنایع است .

تفاوت این دسته از پوشش ها با سایرین در آن است که در محلول یا مخلوط آماده اعمال بر سطح دو نوع رزین تقریباً ناسازگار وجود دارد که پس از اعمال پوشش، یکی از رزین ها به روی سطح می آید و دیگری در زیر قرار می گیرد. بدین ترتیب این امکان فراهم می شود که برخلاف روش های معمول اعمال پوشش ها، طی دو مرحله ی آسترپوشه (Primer) و سپس روپوشه (Top Coat) با یک بار اعمال آرایه پوششی بدون نیاز به اتلاف وقت، دولایه به دست آوریم که خود به خود یک رزین در زیر قرار می گیرد و ویژگی های چسبندگی و محافظتی و ... را تامین می کند و لایه ی رویی نیز ضامن ویژگی های ظاهری و مقاومت به اشتعال و ... است. در این پروژه هدف از بررسی کامپوزیت متشکل از رزین اپوکسی و فلوئوروپلیمره با نام تجاری لومیفلون، امکان سنجی استفاده از این ترکیب به عنوان یک پوشش خودلایه شونده است . به جهت پیش روی با علم روز و تکنولوژی های نوین، از روش شبیه سازی دینامیک مولکولی (Mont Carlo) و نرم افزار شبیه ساز اتمی/مولکولی بزرگ مقیاس به شدت موازی (Lammps) برای این ارزیابی بهره جستیم.

با توجه به اینکه ساختار رزین لومیفلون در انحصار شرکت های تولیدکننده ی آن است لذا در این پروژه با استفاده از تخمین ساختار آن ، روش شبیه سازی دانه ای (*coarse grain*) را با ابزار دینامیک مولکولی ذره ای اتلافی (*dpd*) برای بررسی لایه شونددگی این دورزین به کار بستیم. با توجه به انرژی سطحی کم رزین لومیفلون این رزین به شدت به هوا تمایل دارد و رزین اپوکسی نیز کارپایه شیشه را دوست می دارد لذا با قراردادن دولایه ی شیشه و هوا در زیر و سطح خارجی پوشش احتمال لایه ای شدن این دو رزین را بررسی کردیم و نتیجه آن بود که این جدایش به شدت تحت تاثیر کشش سطحی و پارامتر حلالیت دو رزین و تا حدی حلال است. هم چنین پخت زین اپوکسی نیز که از ملزومات این نوع رزین است ، می تواند بر جدایش فازی تاثیر به سزایی داشته باشد.

**کلمات کلیدی:** پوشش ، خودلایه شونده ، رزین ، ناسازگار ، جدایی فازی ، دینامیک مولکولی ، لمپس.

## مقدمه

ایده استفاده از دو نوع بسیار ناسازگار در پوشش ها چندان قدیمی نیست و به نظر می رسد از خاک پژوهش های آمیزه های بسیاری ناسازگار در صنایع پلاستیک و لاستیک رسته و شاید بتوان آن را زیرمجموعه ای از آمیزه های بسیاری با ساختار فازی ناهمگن دانست .

نخستین اقدامات پژوهشی در این حیطه از سوی محققى آلمانی به نام فونکه صورت پذیرفت . البته در دهه ی ۷۰ و ۸۰ میلادی هنوز اصطلاح "خودلایه شونده" وضع نشده بود و وی از اصطلاح چندفازی استفاده می کرد. عمده ی پژوهش های وی بر پوشش های پودری [۱] خودلایه شونده اپوکسی /آکریلیک بود که سرانجام در سال ۱۹۸۰ میلادی تجاری سازی و توسط شرکت ژاپنی kansai به بازار عرضه شد. هم چنین چندین گواهی ثبت اختراع از سوی موراس همکار فونکه تحت نام شرکت کانزائی در مورد پوشش های پودری خودلایه شونده اپوکسی /الفین [۵ و ۴]، پلی استر/ اکریلیک و اپوکسی / اکریلیک [۷ و ۶] به ثبت رسیده است. اهمیت این نوع از پوشش ها به لحاظ اقتصادی و زیست محیطی چنان بوده است که پروژه ای فراگیر به منظور فرمول بندی پوشش ها برای سطوح مختلف و یافتن مبانی نظری خودلایه شوندگی در پوشش های مایع و یافتن مدل مناسب به منظور ارتباط دهی پارامترهای فیزیکی بسپارها و رزین ها، تحت نام Brite از ژانویه ی ۱۹۸۹ تا ۱۹۹۳ توسط مجموعه ای از چند مرکز پژوهشی اتحادیه اروپا و با حمایت مالی این اتحادیه و شرکت های تولیدکننده مواد اولیه ، تعریف شد .

## پیشینه لایه شوندگی

پوشش های حلال پایه ای که امکان لایه ای شدن دارند، عموماً سیستم های چندجزیی شامل دو جزء بسیاری " پخت شونده" و "پخت کننده" هستند که پخت شونده گرماسخت بوده و پخت کننده می تواند گرمانرم یا گرماسخت باشد. هم چنین حداقل دارای ۲ حلال با سرعت های فراریت متفاوت می باشند که بعضاً یک حلال برای یک جزء بسیاری ضدحلال محسوب می گردد. در دنیای واقعی پوشش ها حداقل یک رنگ دانه نیز از حضور درون یکی از اجزای بسیاری (معمولاً جزیی که روگرا نیست) ناگزیر است.

فرایند شکل گیری فیلم نهایی به این صورت به وقوع می پیوندد که حلال ها تبخیر می گردند و به این ترتیب شاهد یک فرایند انتقال جرم هستیم ؛ ضمن آن که بر اثر تبخیر حلال کاهش دما نیز در لایه پوششی دیده می شود که تاثیرات آن بر جدایی فازی مخلوط رزین ها در ضخامت فیلم تحت یک مسئله ی انتقال حرارتی مورد بررسی قرار می گیرد. پس وجود حلال ها و تبخیر موردی آن ها بر سازگاری اجزای آمیزه ی رزین تاثیر بسزایی دارد. [۳ و ۲]

مسئله دیگری که لازم است مورد توجه قرار گیرد، پخت رزین گرماسخت است که می تواند ماهیت آن و به تبع ماهیت، سازگاری اش با سایر اجزا را تحت الشعاع قرار دهد؛ زیرا به دلیل افزایش وزن مولکولی رزین پس از پخت، تغییر نسبی ماهیت شیمیایی آن اجتناب ناپذیر است. [۱۲ و ۱۳]

البته باید در نظر داشته باشیم که بر اثر تبخیر حلال و کم شدن مقدار آن در فیلم، زنجیرهای رزین قابلیت حرکت خود را از دست می دهند به طوریکه بسته به انتخاب حلال ها و میزان کاهش دمای پس از تبخیر و نیز نزدیکی دمای انتقال شیشه ای رزین به دمای محیط، امکان دارد زنجیرها به زیر دمای شیشه ای خود برسند و یخ بزنند که قطعا این امر تاثیر عمیقی بر ساختار فازی فیلم خواهد گذاشت. افزون بر آنچه پیش تر ذکر شد، جذب انتخابی یکی از رزین ها بر روی کارپایه بر نحوه جدایی فازی می تواند نقش مهمی داشته باشد. هر چند که تاکنون بیشتر بررسی ها در فیلم های نازک صورت گرفته است. [۱۴]

نکته ای که شاید ذکر آن خالی از لطف نباشد، آن است که در آمیزه های بسیاری سازگاری و تمایل ترمودینامیکی دو مقوله ی متفاوت هستند. زیرا در سازگاری عنصر وزن مولکولی هم دخیل است و با تغییر وزن مولکولی هریک از اجزای آمیزه، نظام فازی آن تغییر می کند. از این رو برای بررسی جدایی فازی از نمودار فازی کمک می گیرند و نه از روابط ترمودینامیکی.

مسئله ی دیگری که لازم است در بحث پوشش های خودلایه شونده مطرح شود، سرعت جدایی فازی یا سرعت ایجاد ساختارهای فازی است. این مسئله ای است که از سوی پژوهشگران روس، در مورد انواع مختلف آمیزه های بسیاری مورد بررسی و کاوش عمیق قرار گرفته است [۱۵ و ۱۶]. ورخولانتسف بر مبنای یک پیشینه قوی در زمینه بررسی جدایی فازی سعی در یافتن راهی برای بررسی سازوکار لایه شوندگی در پوشش های خودلایه شونده داشت. بر همین اساس در مقالات ورخولانتسف پوشش های خودلایه شونده، زیر مجموعه ای از پوشش های بر پایه بسپارهای ناسازگار و یا با ساختار ناهمگن قرار گرفتند.

به همین دلیل وی از اصطلاحاتی همچون *Coatings Polymer / Polymer Composites Coatings Nonhomogenous* و *Heterogenous Coatings* برای معرفی پوشش های مورد بررسی و انواع خودلایه شونده استفاده می کرد. وی نمودارهای فازی مخلوطهای سه تایی [۱۶] و چهارتایی [۱۵] را رسم کرد و بر این اساس سعی کرد لایه شوندگی را تفسیر کند. برداشت کلی پژوهشگران این حوزه، این بود که جدایی فازی به هنگام تبخیر اگر به صورت اسپینودال باشد، امکان لایه ای شدن هست ولی اگر به صورت هسته گذاری و رشد باشد یک ساختار گوی - ماتریسی معمول مشاهده خواهد شد. براساس نظر ایشان باید این طور می بود که در نمودار فازی مخلوط پوششی [۸] یکی از خطوط مرزی (*Baunday Lines*) نمودار فازی بر اثر تبخیر حلال قطع شود، به عبارتی باید بر اثر تبخیر حلال سیستم وارد فاز ناسازگار شود. یعنی با فرار حلال بهتر، وضعیت ترمودینامیکی محلول نامناسب می گردد، چنان که جدایی فازی رخ می دهد. اما مشکل اینجا بود که به کمک نمودارهای فازی تنها می شد ناسازگار شدن سیستم را پیش بینی کرد ولی چرایی لایه ای شدن همچنان نامکشوف باقی می ماند، زیرا امکان داخل کردن عواملی نظیر گرانیوی، سرعت تبخیر، ضخامت لایه و مواردی از این دست در این نظریه وجود نداشت. ولی براساس مشاهدات تجربی، محلول های مواد

پوششی لایه شونده اغلب کدر دیده شده بودند می توان به جرات گفت که کلوخه شدن اجزای بسیاری شبیه، قبل از خشک شدن نهایی صورت گرفته است .

البته ورخولانتسف تاکید زیادی بر این نکته نداشت لکن مشاهدات بعدی توسط دیگر پژوهشگران بر کدر بودن محلول اولیه تاکید می کرد که این مشاهدات مهر تاییدی بر نظر اولیه ورخولانتسف مبنی بر کلوخه شدن اجزاء در مرحله محلولی به حساب می آمد.

هر چند به دلیل عدم شناخت دقیق نحوه لایه شوندگی و عدم فراگیری نظریه های موجود، کدر بودن محلول شرط اصلی لایه شوندگی دانسته نشده است. اما در مورد مسئله لایه ای شدن و عدم سازگاری اجزای بسیار در فیلم، نکته ای مورد توجه قرار نگرفته است و آن این که به نظر برخی پژوهشگران [۱۷] ساختار اسفنج گونه درجدایی فازی آن دسته از آمیخته های بسیاری (Polymer Blends) که دمای شیشه ای شدن آنها تفاوت بارز داشته باشد، ساختاری جهانی است و در همه آمیزه هایی که تفاوت گرانروی دوفاز آنها زیاد است (مثل مخلوطهای لایه شونده) بایستی رخ دهد.

اما وجود پدیده لایه شوندگی براساس نظریه های جدایی فازی موجود، موجب نقض قانون مذکور است، هر چند به نظر می رسد به جز پدیده لایه شوندگی مثال نقض دیگری نداشته باشد. ورخولانتسف سپس به این مسئله پرداخت که در پوشش ها به غیر از مسئله جدایی فازی، گرانروی محلول و روند تغییرات گرانروی به هنگام خشک شدن فیلم ، تاثیری بارز بر لایه شوندگی دارد [۱۸] اما قانونی برای آن ارائه نکرد. در دهه ۹۰ پژوهشگران اروپایی که بر مبنای پروژه Brite روی پوشش های خودلایه شونده ی حلالی کار می کردند نتایج کار خود را ارائه دادند. ایشان به جای استفاده از نمودارهای فازی برای بررسی سازگاری حلال ها و بسپارها از ضریب حلالیت هانسن استفاده کردند که از یک سابقه پژوهشی قوی در بین پژوهشگران اروپایی و به ویژه دانمارکی برخوردار بود [۹]. اما پارامترهای حلالیت بیشتر تمایل ترمودینامیکی (Thermodynamic Affinity) دو جزء را می تواند مطرح کند و با مفهوم سازگاری (Compatibility) در بسپارها که علاوه بر تمایل ترمودینامیکی شامل عنصر وزن مولکولی نیز هست تفاوت دارند. ورخولانتسف نیز به این نکته اشاره کرده است [۱۶]. البته طیف پژوهشگران اروپایی نیز به این مسئله واقف بودند و اصلاحاتی در پارامترهای حلالیت انجام دادند چنان که به رغم کاستی های آن، این ضریب را به ابزاری کارآمد و ساده برای بررسی سازگاری حلال ها و بسپارها تبدیل کرده بود. ضمن این که ضرایب حلالیت عمده ی مواد اولیه ی پوشش ها، در کتاب ها و مقالات موجودند در حالی که نمودارهای فازی برای محلول های چهارتایی مختلف به ندرت وجود دارند و تهیه آنها نیز سخت است. از این رو به نظر می رسد که استفاده از پارامتر حلالیت به جای نمودارهای فازی منطقی تر میسف سعی کرد به کمک پارامترهای حلالیت پیش بینی کند که چه ترکیب بسپار - حلالی لایه ای می شود [۱۰].

اما پژوهش های پژوهشگران معتبر اروپایی و روسی در مورد پوشش های خودلایه شونده هر چند نکاتی مهم را روشن ساخته بود ولی در عمل به جز قانون کشش سطحی، امکان تکیه به یک قانونی کلی برای بررسی و پیش بینی خودلایه شوندگی رامیسر



نساخته بود. چنان که ایشان در نهایت براساس داده های تجربی و آزمایش های فراوانی که طی پروژه برای روی جفت رزین های مختلف انجام داده بودند سعی کردند تحلیلی آماری از داده ها به عمل آورند تا براساس آن دلایلی منطقی برای خودلایه شوندگی بیابند [۱۶]. ولی در هر موردی تنها امکان تکیه بر یک نظریه وجود داشت و نظریه ی دیگر نقض می شد.

یک نکته که عملا در میان مباحث مطرح شده در مورد خودلایه شوندگی مغفول مانده است، بحث چگونگی یا سازوکار حرکت زنجیرها از درون فیلم به سمت بالا یا پائین فیلم بود که در این پژوهش با مدد از ابزارهای شبیه سازی دینامیک مولکولی این امکان میسر گشت که در فصول بعدی به تفصیل به آن پرداخته می گردد.

در واقع این که کشش سطحی و جدایی فازی عواملی حیاتی در جهت بروز پدیده ی لایه شوندگی هستند براساس پژوهش های انجام شده تائید شده لکن ساز و کار حرکت در لایه فیلم برای روآیند که در واقع حرکت اصلی را انجام می دهد، مشخص نشده است و نیز این نکته که آیا زنجیرها در محیط حلالی و یا بدون حلال حرکت می کنند و به سطح و یا به کار پایه می رسند هنوز حل نشده است که این پژوهش می تواند با ابزار شبیه سازی پاسخی برای این پرسش ها محسوب گردد. تنها کسی که پیش از این عملا به این نکته پرداخته و رخنولانتسف است وی به بررسی مقیاس زمانی خشک شدن فیلم با سرعت نفوذ زنجیرها در محلول پرداخته است، در واقع پیش فرض اولیه بر مبنای جدایی فازی بوده و بر این اساس میبایست زنجیرها همانند حالتی که در توده بسیاری هستند از بین زنجیرها به صورت مارگون نفوذ کنند، البته بر مبنای محاسبات سرعت نفوذی وی در محلولهای رقیق سرعت جدایی فازی منطقی است و برای یک دهم میکرومتر جابجایی فقط ۵۰ ثانیه زمان نیاز است ولی اگر محلول اندکی غلیظ شود آن گاه برای یک دهم میکرومتر جابجایی به ۸۰ دقیقه زمان نیاز است. به نظر می رسد با توجه به مشاهدات و توجه به این نکته که لایه شوندگی الزاما در ضخامت های کم مشاهده نمی شود، اگر یک زنجیر بخواهد یک سوم ضخامت فیلم را طی کند تا مثلا به سطح فیلم برسد، در یک فیلم ۱۲۰ میکرومتری حداقل بایستی ۳۰ میکرومتر حرکت کند، که با سرعت نفوذهای گزارش شده در مقالات عملا ممکن نیست، ضمن این که بایستی توجه داشت که در لایه های پودری و بدون حلال نیز لایه شوندگی مشاهده شده است که در این صورت، به نظر می رسد اصلا نفوذ یا حرکت مارگون زنجیرها نمی تواند موجب چنان جدایی فازی شود که یک لایه مجزا بگیریم.

برای مثال براساس پژوهش های آگاروال که به بررسی نفوذ دو بسپار همسان (پلی استایرن) در یکدیگر در دمای جوش خوردن پرداخته است، مسافت نفوذ یک زنجیر با وزن مولکولی ۴۰۰۰۰۰ پس از ۶۹۰ دقیقه حداکثر ۸۰ آنگستروم یا ۸ نانومتر است. با توجه به این که سرعت نفوذ متناسب با ریشه دوم وزن مولکولی است برای بسیاری با وزن مولکولی ۲۰۰۰۰، با فرض مشابهت همه پارامترها، ظرف ۶۹۰ دقیقه حداکثر ۳۲۰۰۰ آنگستروم یا ۳,۲ میکرومتر نفوذ خواهیم داشت که در عمل برای یک پوشش که ظرف یک تا دو ساعت خشک می شود، به معنای عدم لایه شوندگی است. [۵]

این امر بدان معنا است که لایه شوندگی حداقل در حالت مذاب با محلول به نسبت غلیظ، براساس حرکت مار گونه یا نفوذی زنجیر صورت نمی گیرد. اما جدا از اشاره مختصر ورخولانتسف به مسئله مقیاس زمانی لایه شوندگی، دیگر کسی سعی در حل این مساله نکرده است و پس از انتشار نتایج پروژه برای، ورخولانتسف نیز در مقاله بعدی خود [۶]، این مسئله را مسکوت گذارده است و تنها به تائید نظریه کشش سطحی پرداخته است. اما ورخولانتسف بر اساس مشاهدات تجربی خود، این نظریه کلی را تعمیم داد که اگر محلول اولیه تک فازی باشد و سپس بر اثر تبخیر دوفازی شود، آن گاه ناهمگنی ساختار ریز خواهد بود و ساختاری ناهمگن و به نسبت لایه ای خواهیم داشت و اگر محلول اولیه کدر باشد، در واقع از ابتدا یک امولسیون باشد که ذرات بسیاری در آن کلوخه شده باشند، آنگاه به یک ساختار کاملا دولایه خواهیم رسید [۷].

هرچند در طی آزمایش هایی که توسط گروه پروژه برای به انجام رسیده بود به چنین رابطه مشخصی دست نیافته بودند ولی به طور عمده محلول های کدر، لایه ای شده بودند. البته طرح این دیدگاه از سوی ورخولانتسف می تواند باز مبتنی بر نظریه نفوذ زنجیرها باشد، به این ترتیب که اگر محلول اولیه شفاف باشد و در ابتدا جدایی فازی رخ ندهد؛ آنگاه زنجیرهای همسان به اندازه کافی به یکدیگر نزدیک نمی شوند و زمانی هم که محلول دوفازی می شود آن قدر حلال تبخیر شده و غلظت محلول زیاد شده است که بر اثر گرانیروی زیاد محیط، زنجیرها امکان حرکت سریع نمی یابند و در نتیجه هیچ گاه ما یک دولایه کامل نخواهیم گرفت. در این میان بحث ضخامت لایه نیز روی لایه شوندگی تاثیر گذار است. جدا از بحث پوشش ها، در فیلم های نازک (کمتر از یک میکرومتر) نیز لایه شوندگی دیده شده است [۹]. به نظر می رسد در فیلم های نازک به راحتی بتوان مباحث مبتنی بر اثر کشش سطحی و نمودار فازی مخلوط را اعمال کرده و صحبت از نفوذ زنجیرها به فصل مشترک برای کاهش کشش سطحی نمود. البته Carr هم نظریه خود را بر اساس مشاهدات فیلم های نازک تدوین کرده و تعمیم داده است. با توجه به کاربرد زیاد فیلم های نازک در صنایع الکترونیکی، استفاده از فیلم های شامل دو بسپار ناسازگار و تولید ساختارهای سطحی انتخابی اهمیت بسیار زیادی یافته است. در چنین فیلم هایی به وضوح جذب انتخابی یکی از بسپارها بر روی کار پایه مشاهده می شود [۳۰] که با تغییر جنس کار پایه قابل کنترل است؛ ولی نکته جالب توجه این جاست که در پوشش های خودلایه شونده که ضخامت بیش از صد میکرون است تقریبا هیچ پژوهشگری از ایجاد یک لایه زیرین نشانی نداده است و عملا همان طور که میسف برای آن اصطلاح وضع کرده بود، در پوشش های خودلایه شونده احتمالا فقط یک لایه یا ماده رو گرا داریم ولی ماده زیر گرا به طور مشخص تاکنون دیده نشده است و در زیر لایه رویی یک مخلوط ناهمگن با ساختار گوی - ماتریسی داریم.

نکته دیگری که کراوش در پوشش های نازک ذکر کرده است، اهمیت تاثیر حلال است. [۱۹]. بر اساس مشاهده وی در صورتی که حلال مشترک، حلال خوبی برای بسپار با کشش سطحی کمتر باشد، آنگاه مرزهای جدایی فازی و یا جذب انتخابی یکی از بسپارها روی کار پایه بسیار بارزتر خواهد بود و این نیز نکته ای است که در بررسی های انجام شده روی پوشش های خودلایه شونده مورد توجه قرار نگرفته است. از این رو به نظر می رسد ساز و کارهای لایه شوندگی در فیلم های پوششی مورد بررسی که

ضخامت به نسبت زیادی دارند با فیلم های نازک (در حد چند میکرون) متفاوت باشد. جالب توجه این که در فیلم های خیلی نازک (کمتر از ۲۵۰۰ آنگسترم) مجددا رفتار فازی یا لایه شوندهگی تغییر می کند، بنا به گزارش کاریم ضخامت این فیلم ها به قدری کم است که موج های جدایی فازی در مرزهای اسپینودال تضعیف می شوند و طرح جدایی فازی تغییر می کند، به این ترتیب شاید بتوان گفت که رفتار لایه شوندهگی در فیلم های متشکل از آمیخته های ناسازگار بسیاری به سه دسته ضخامت فیلم های خیلی نازک، نازک و فیلم های ضخیم قابل تقسیم است، هر چند در فیلم های ضخیم با پوششی نیز ساز و کار مشخصی هنوز عنوان نشده است [۲۰]

### ۲-۳-۱- سایر ساز و کارها

ورخولانتسف در آخرین مقالات خود [۲۳ و ۲۶] چندین ساز و کار جداگانه را محرک لایه شوندهگی برای پوشش های مختلف پیشنهاد کرده است ولی هیچ یک را به عنوان ساز و کار غالب برنشمده است. وی پوشش ها را به صورت زیر طبقه بندی نموده، سپس به بحث ساز و کار جدایش در آنها پرداخت :

(الف) مذاب آمیخته های بسیاری (پوششنگهای بدون حل و پودری آمیزه های کوره ای با مواد فرارکم)

(ب) پیوندها بر پایه ی پراکنه های بسیاری مثل پوششنگ های آب پایه یا حلالی و یا امولسیون های مخلوط.

(پ) پوششنگهای حلال پایه، بر پایه امولسیونهای بسیار- بسیار

(ت) پوشش های حلال-پایه که محلول اولیه آنها تک فازی باشد ولی بسپارهای درون محلول بدون حلال ناسازگار باشند.

### ۲-۳-۱-۱- سازو کار مبتنی بر گراننش (بر مبنای چگالی) ( الف وب وپ)

لایه شوندهگی در این حالت موقعی پیش می آید که هر دو بسپار بالای دمای ذوب خود باشند به شرطی که ماده پخت وجود نداشته باشد و یا این که واکنش های پخت فقط در بالای نقطه ذوب پیش بروند.

وی فرض کرد که اثر گراننش و چگالی اجزا در لایه شوندهگی موثر است. این ایده که جزو فرض های اولیه مقاله فونکه بوده، عملا پس از وی تاکنون هیچ پذیرشی نداشته است [۲۲] در یک فیلم پوششی حدودا ۱۰۰ میکرومتری که از آمیخته ناسازگار یک رزین اپوکسی و یک رزین وینیلی به همراه نرم کننده تشکیل شده باشد با حدود یک تا سه ساعت گرمایش در ۱۲۰ درجه سلسیوس به لایه شوندهگی کامل دست می یابیم که معلوم نیست در اثر نفوذ است یا گراننش.

## ۲-۳-۱-۲ - سازوکار مبتنی بر خیس کردن انتخابی (الف و پ و ت)

این نوع لایه شوندگی ناشی از خیس کردن انتخابی کارپایه<sup>۳</sup> توسط یکی از دو فاز مایع یا بسپاری است؛ ویژگی این سازوکار حساسیت به طبیعت کار پایه است. برای دستیابی به لایه شوندگی در چنین سامانه هایی لازم است از حلال هایی با سرعت تبخیر کم و امولسیون های ناپایدار بسپار - بسپار استفاده شود؛ چنان که فاز روگرا گر انرژی کمتری داشته باشد. ورخولانتسف می گوید این سازوکار موجب لایه ای شدن موضعی می شود که به نظر نمی رسد چندان صحیح باشد چون لایه ای شدن موضعی را می توان به همان دوفاز شدن تعبیر کرد. در واقع به نظر می آید که هیچ دلیلی مبنی بر این که جذب انتخابی منجر به لایه ای شدن شود، وجود ندارد.

## ۲-۳-۱-۳ - ساز کار و مبتنی بر جریان موئینگی

این سازوکار که بر اساس تبخیر نایکنواخت حلال ها ایجاد می شود، در واقع اثر مارانگونی است که بر اثر تغییرات کشش سطحی ایجاد می شود.

## ۲-۳-۱-۴ - سازوکار مبتنی بر سلول های بنارد (ب و پ و ت)

این مورد هم بر مبنای تغییرات کشش سطحی ایجاد می شود و باز به گفته ورخولانتسف در امولسیون های بسپار - بسپار رخ میدهد و به این ترتیب سبک ترین ذرات بسپار به سطح می روند. ورخولانتسف البته به مبنای نظری این پدیده نمی پردازد. در علوم و فنون پوشش ها سلول های بنارد به عنوان یک عیب شناخته میشوند [۲۱ و ۲۳] که در حضور دو نوع رنگدانه در آمیزه پوششی پدیدار می شوند و به موجب آن در برخی ترکیب ها رنگدانه ی سبک تر به سطح می رود و آمیزه در ضخامت دو رنگ می شود. به نظر می رسد بر همین مبنا ورخولانتسف گمان برده که ذرات سبک تر به سطح می روند. نکته دیگر این که معلوم نیست تفاوت بین روش سوم و چهارم دقیقا در چیست و وی دقیقا به تاثیر مارانگونی بر این پدیده نپرداخته است.

## ۲-۳-۱-۵ - ساز و کار تغلیظ فازی (پ و ت)

این سازوکار بر این مبنا تعریف شده است که در یک سیستم مایع-ژل، مجموعه تمایل دارد کشش بین سطحی خود را به حداقل برساند، بنابراین، ذرات (زنجیرهای همسان) نزد هم می روند تا کشش بین سطحی آنها با سایر مولکولها به حداقل برسد، پیش بینی ورخولانتسف آن است که اگر چنین سیستمی به طور مناسب کنترل شود، خودلایه شوندگی مشاهده خواهد شد. البته ورخولانتسف مجددا بر این نکته تاکید داشته که برای ایجاد لایه شوندگی، بایستی ماده Stratifier یا به اصطلاح ما "روآیند" گر انرژی کمی داشته باشد.

ورخولانتسلف گمان می برد که در این ساز و کار یکی از بسپارها به کار پایه میخ می شود و فقط آن دیگری است که امکان حرکت می یابد و به این دلیل لایه ای شدن رخ می دهد. البته باز وی ذکر نکرده است که چرا بایستی یک لایه به کار پایه می شود و امکان حرکت نیابد. تصور ورخولانتسلف بر این است که همیشه لایه با گرانیوی کم تر که طبیعتاً نبایستی رنگدانه هم داشته باشد، روآیند می شود و اگر ماده ای سنگین باشد یا گرانیوی آن زیاد باشد در رو قرار نمی گیرد. به عبارتی در سامانه های رنگدانه دار همیشه لایه ی رویی لاک است، هر چند در آزمایش هایی دیده شده که لایه رنگدانه دار نیز در رویه قرار گرفته است.

با بررسی ساز و کارهای ذکر شده در بالا که هرکدام براساس نظرات محققان گوناگون می باشد (که توسط ورخولانتسلف بیان شده) می توان این نکته را دریافت که عملاً اجماعی در این زمینه وجود ندارد و بسیاری از فرضیات ذکر شده، ثابت نشده اند و یا امکان اثبات یا ابطال آنها تاکنون وجود نداشته است. از این رو به صراحت نمی توان یک ساز و کار را پذیرفت و در واقع نوعی سردرگمی وجود دارد. زیرا اگر سازوکار مشخص نباشد امکان طراحی یک پوشش خودلایه شونده وجود ندارد و عملاً مجبور به اتکاء به آزمایش و خطا برای دستیابی به فرمول مناسب هستیم. لکن در این پروژه امکان استفاده از علم شبیه سازی در طراحی فرمول پوشش، هزینه ی آزمایشات عملی به حداقل می رسد و تا حد زیادی با داده های رایانه ای ما را در انجام درست آزمایشات راهنمایی می کنند.

## ۲-۳-۲- اثر ضخامت

در مورد اثر ضخامت پوشش روی لایه شوندگی در پروژه برای کار محدودی انجام شده است و اعلام شده که در حوزه ۵۰ تا ۱۵۰ میکرومتری ضخامت تأثیری بر لایه شوندگی ندارد. ولی ورخولانتسلف [۱۶] و اربان [۲۴] به اثر ضخامت اشاره کرده اند. اربان فقط به مؤثر بودن ضخامت فیلم اشاره کرده است، ولی ورخولانتسلف ظاهراً آزمایش های متعددی انجام داده است که فقط به ذکر خلاصه ای بسنده کرده است و باز آن را از دید جدایی فازی دیده است و عملاً هیچ ساز و کار خاصی که تأثیر ضخامت را نشان دهد، پیشنهاد نکرده است. ضمن این که پس از مقاله سال ۱۹۸۵ خود به این مسئله دیگر اشاره نکرده است.

## مقدمه ای بر دینامیک مولکولی و نرم افزار لمپس

شبیه سازی رایانه ای نقش ارزشمندی در حل بعضی از مسائل مکانیک آماری ایفا می کند؛ مسائلی که بدون وجود شبیه سازی فقط با استفاده از روش های تقریبی قابل حل هستند و گاهی نیز اساساً روش دیگری برای حل آنها وجود ندارد. شبیه سازی ها از یک سو ابزاری برای آزمودن نظریه ها فراهم می کنند و از سوی دیگر می توان نتایج حاصل از شبیه سازی ها را به طور مستقیم با نتایج تجربی مقایسه کرد. شبیه سازی های رایانه ای ویژگی های میکروسکوپی یک سیستم (جرم اتم ها، برهمکنش بین آنها، ساختار مولکولی و ...)

را به خواص ماکروسکوپی آن (معادله حالت، ضرایب انتقال و ...) پیوند می دهند؛ خواصی که از دیدگاه تجربی از اهمیت چشم گیری برخوردارند.

### شرحی مختصر از شبیه سازی دینامیک مولکولی

دینامیک مولکولی روشی برای شبیه سازی رفتار ترمودینامیکی مواد در سه فاز جامد، مایع و گاز با استفاده از نیرو، سرعت و مکان ذرات است. در بین این عوامل، مهم ترین عامل، نیرو است در شبیه سازی دینامیک کلاسیک، نیرو از پتانسیل کلاسیک به دست می آید. پتانسیل کلاسیکی، تابعی از مکان اتم ها یا هسته هاست و به موقعیت الکترون ها در اتم ها وابسته نیست. در شبیه سازی دینامیک مولکولی کوانتومی، نیرو از پتانسیل کلاسیکی و معادله الکترونی شرودینگر محاسبه می شود.

هدف اصلی در شبیه سازی دینامیک مولکولی، محاسبه رفتار ماکروسکوپی سیستم به کمک یک مدل میکروسکوپی است، مدلی که شامل برهمکنش های مکانیکی بین مولکول ها باشد. مکانیک آماری ابزار نظری مناسبی برای انجام شبه سازی دینامیک مولکولی فراهم می آورد دو گروه عمده از روش های شبیه سازی عبارتند از: دینامیک مولکولی (MD) و مونت کارلو (MC)، علاوه بر این روش های ترکیبی زیادی وجود دارند که در آن ها از ویژگی های هر دو روش استفاده می شود [عناصر درگیر در یک مطالعه دینامیک مولکولی، روش فرمول بندی مسئله مورد نظر و چگونگی ارتباط با دنیای واقعی، از عواملی هستند که در دسته بندی مسائل دینامیک مولکولی مورد استفاده قرار می گیرند.

عمده عوامل دخیل در پدیده ی خودلایه شونده ی این پژوهش، فراهم آوردن توامان امکان پخت رزین اپوکسی و تبخیر حلال بود و چون در میان نرم افزارهای متعدد دینامیک مولکولی نرم افزار لمپس قادر به ایجاد این امکان و تغییر نرخ تبخیر و پخت و ... بود، بر سایر نرم افزارها رجحان یافت. در میان متدهای متعددی نرم افزار لمپس ( که شرح آن ها از حوصله ی بحث خارج است) پس از تصمیم به استفاده از سامانه های مولکولی دانه درشت (Coarse Grained) تصمیم به استفاده از متد دینامیک ذره ای اتلاف یا DPD گرفته شد.

### مواد به کاررفته در پروژه و مقادیر تابع پتانسیل

موادی که در این پروژه به کار گرفته شده است را می توان در سه دسته ی رزین ها و ماده ی پخت و حلال دسته بندی کرد. رزین ها شامل:

۱. رزین اپوکسی بیسفنول A با  $n=1$

۲. رزین اپوکسی بیسفنول A با  $n=2$

۳. رزین فلوئوروپلیمره با نام تجاری لومیفلون

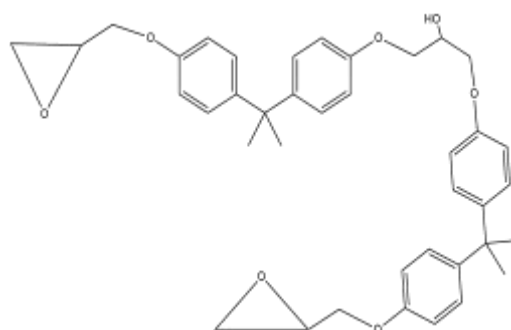
پخت کننده :

۴. پلی آمید

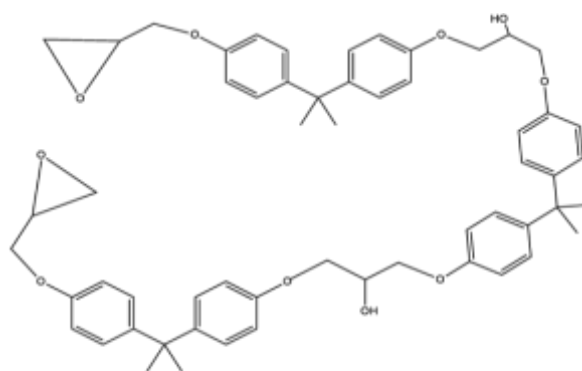
حلال :

۵. زایلن (متا زایلن)

در زیر ساختار گسترده ی هریک از مواد دیده می شود که با استفاده از نرم افزار Chem Draw ترسیم شده است .

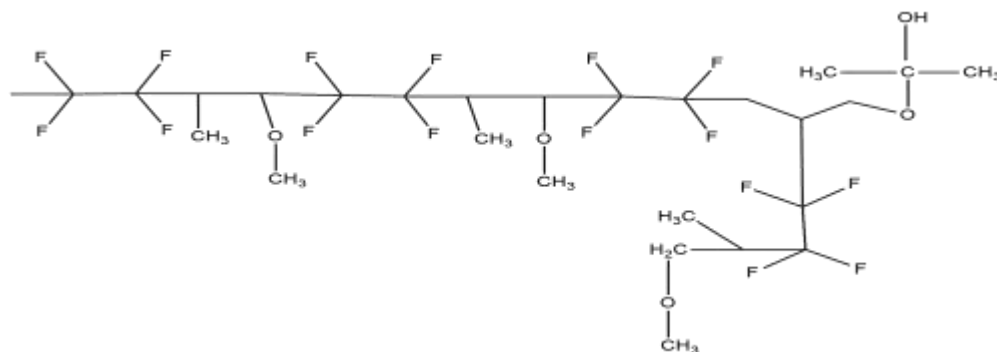


شکل ۱- ساختار گسترده ی ۱. رزین اپوکسی بیسفنول A با  $n=1$

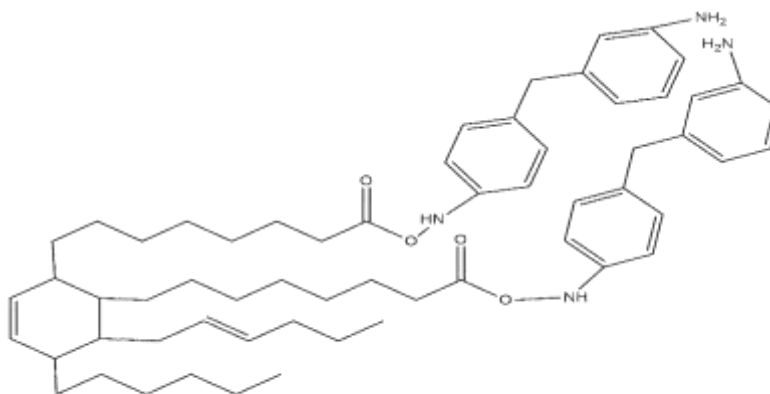


EPOXY RESIN  $n=2$

شکل ۲- ساختار گسترده ی ۲. رزین اپوکسی بیسفنول A با  $n=2$

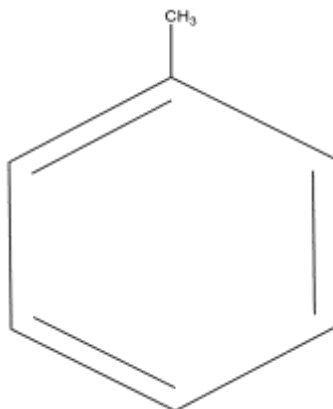


شکل ۳ - گسترده ی ۳. رزین فلئوروپلیمره با نام تجاری لومیفلون



Hardner

شکل ۴- عامل پخت که یک اسید دی مریز شده به همراه یک عامل آمیدی ۴. پلی آمید



شکل ۴-۵- حلال ۵.زایلین (متا زایلین)



پس از آن در هریک از مواد فوق دسته ای از اتم ها را به صورت یک **Bead** معرفی می کنیم که در این پروژه هر کدام از دانه ها (bead) یک ماده ی شیمیایی شناخته شده است مثل هگزان و استامید و .... در جدول های زیر لیستی از دانه های پروژه و خصوصیات هر یک داریم :

جدول ۴-۱- دانه های موجود در سیستم شبیه سازی پروژه

Bead Type	Bead Name	Mass	Material	Structure
A	Hexane	86.18	Hardner	
B	Acetamid	59.07	Hardner	
C	Toluen	92.14	Hardner	
D	Aniline	93.13	Hardner	
E	Cyclohexen	82.14	Hardner	
F	Hexen	84.16	Hardner	
G	Tetraflouroethylen	100.02	Lumiflon	
H	Methoxypropane	74.12	Lumiflon	
I	2.Propanol	60.1	Lumiflon/Resin	
J	1.Propanol	60.1	Lumiflon	
K	Methyl Epoxide	58.07	Resin	
L	PHenol	94.11	Resin	
M	Propan	44.09	Resin	
N	XYlen	106.16	Soluble	

جدول ۱- خصوصیات هر یک از دانه ها

Bead type	Bead name	Molar weight	Density	pure density = $(D1/C1)*(6.022*0.1)$	Material
A	Hexane	86.18	0.6458	0.004512657	Hardner
B	Asetamid	59.07	1.16	0.011825834	Hardner
C	Toluen	92.14	0.8669	0.005665804	Hardner
D	Aniline	93.13	1.0217	0.006606547	Hardner
E	Cyclo hexen	82.14	0.811	0.005945754	Hardner
F	Hexene	84.16	0.673	0.004815596	Hardner
G	Tetraflouroethylene	100.02	1.519	0.009145589	Lumiflon
H	Methoxy propane	74.12	0.7356	0.005976502	Lumiflon
I	2.Propanol	60.09	0.987	0.009891353	Resin
J	1.Propanol	57.07	0.803	0.008473219	Lumiflon
K	Methyl epoxide	58.07	0.938	0.009727288	Resin
L	Phenol	94.11	1.034	0.006616457	Resin
M	Propan	44.09	0.634	0.008659442	Resin
N	Xylen	106.16	0.86	0.00487841	Soluble

سیس با استفاده از متد گروت و وارن و با محاسبات زیر مقادیر پارامترهای غیر پیوندی محاسبه گردید. پارامترهای پیوندی نیز با استفاده از نرم افزار متریاال استودیو محاسبه گردید.

در روش dpd حرکت دانه ها با حل معادله ی دوم نیوتون در حرکت بیان می گردد که در آن  $f_i$  تمام نیرویی است که بر دانه ی  $i$  اعمال می گردد و خود متشکل از سه دسته نیروی پایستار (C)، نیروی اتلافی (D) و نیروهای تصادفی (R) است که برای هر یک داریم:

$$f_i = f_i^C + f_i^D + f_i^R \quad (1)$$

$$f_i^D = -\gamma w^D(r_i) v_i, \quad f_i^R = -\sigma w^R(r_i) \theta_i \quad (2)$$

در رابطه ی اخیر  $\gamma$  و  $\sigma$  به ترتیب بسامد اتلاف و دافعه است.  $v$  سرعت و توابع  $W$  تابع های مکانی مستقل از مکان ( $r$ ) هستند.  $\theta$  یک عبارت نویزی در سیستم است که با تابع گوسین نوسان می کند و کمینه مقدار آن صفر است. هم چنین داریم:

$$\sigma^2 = 2\gamma k_B T, \quad W^D(r_i) = [W^R(r_i)]^2 = \begin{cases} \left(1 - \frac{r}{r_{DPD}}\right)^2 & r < r_{DPD} \\ 0 & r \geq r_{DPD} \end{cases} \quad (3)$$

برای محاسبه ی پارامترهای دینامیک ذره ای اتلاف غیرپیوندی همانطور که پیش تر شرح داده شد، از روش مبتنی بر پارامتر برهم کنش فلوری هاگینز استفاده گردید که مقادیر در جدول ۲ گزارش شده اند. هم چنین همانطور که بیان شد برای برهم کنش های مشابه از پارامتر پیشنهادی گوروت و وارن استفاده گردید.

$$\Delta a_{ij} = 3.51 \gamma_{ij} kT, \quad \Delta a_{ij} = a_{ij} - \hat{a}_{ij}, \quad \text{at } \rho r_{DPD}^3 = 3 \quad (4)$$

$$a_{ii} = 25 \quad (5)$$

در رابطه ی فوق برای محاسبه ی  $X$  از رابطه ی زیر استفاده می کنیم:

$$\chi_{ij} = \frac{V_{\text{bead}} (\delta_i - \delta_j)^2}{kT} \quad (6)$$

در رابطه ی فوق بایستی پارامتر حلالیت مواد را قرار داد که با توجه به واحدهای مورد استفاده،  $X$  بی بعد باشد. شایان ذکر است که کلیه ی پارامترها در متد دینامیک اتلاف ذره بی بعد می باشند. برای انتخاب پارامتر حلالیت بر آن شدیم از روش هیلدبراند و هانسن بهره بریم. تفاوت این دو روش آن است که روش هانسن توسعه یافته ی هیلدبراند است. داریم:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}} \quad (7)$$

اما آن چه در رابطه فوق است همان  $\delta_h$  است حال آن که در رابطه ی هانسن میان پیوندهای قطبی و غیرقطبی ( $p$ )، هیدروژنی ( $h$ ) تفاوت قائل می شویم و داریم:

$$\delta_f^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (8)$$

به دلیل آن که پیچیدگی های هانسن در مقایسه با هیلدبراند ما را درگیر مدل پیچیده تری از واقعیت سیستم پوششی می نمود و این درگیری بیشتر تاثیر چندانی بر هدف اصلی یعنی مشاهده ی جدایی فازی نمی کرد، به استفاده از هیلدبراند بسنده کردیم هرچند این تصمیم پس از آنکه مسیر یکبار با هانسن به طور کامل طی گردید، اتخاذ شد.

در جدول زیر مقادیر پارامتر حلالیت هانسن و هیلدبراند برای هر دانه آمده است :

جدول ۲- مقادیر پارامتر حلالیت دانه ها

Bead Name	Hildbrand solubility parameter (Mpa <sup>0.5</sup> )	Hansen solubility parameter (Mpa <sup>0.5</sup> )
A	14.9	14.9
B	17.3	33.92
C	18.16	18.16
D	19.4	22.05
E	17.2	17.93
F	14.7	14.74
G	15.10	15.10
H	15	16.61
I	15.8	23.57
J	16	24.6
K	15.2	18.7
L	18	24.1
M	13.4	13.4
N	18.2	18.2

با استفاده از جداول و روابط فوق، با محاسبه ی پارامترهای پیوندی و غیرپیوندی و به کمک نرم افزار لمپس اقدام به انجام مراحل زیر برای بررسی جدایی فازی نمودیم.

### مشاهدات و نتایج تجربی

جهت بررسی جدایی فازی ابتدا مدل ساده ای از تماس دو رزین نمایش داده شد. در واقع هدف این بود که دانسته شود آیا فارغ از حضور سایر اجزا هم چون سخت کننده و حلال و شیشه و هوا، خود دو رزین اپوکسی و لومیفلون جدایی فازی دارند؟ پاسخ آن بود که میان این دو رزین یک تمایل نسبی به جدایش برقرار است که بایستی تقویت گردد؛ البته در عمل این دو رزین تمایل زیادی به جدایی فازی دارند لکن در اینجا احتمال می رود علت نسبی بودن این تمایل، مجهول بودن ساختار اصلی لومیفلون باشد. لذا می توان به سایر پژوهشگران پیشنهاد داد که ساختارهای پیشنهادی دیگری از این رزین را مورد بررسی قرار دهند. در

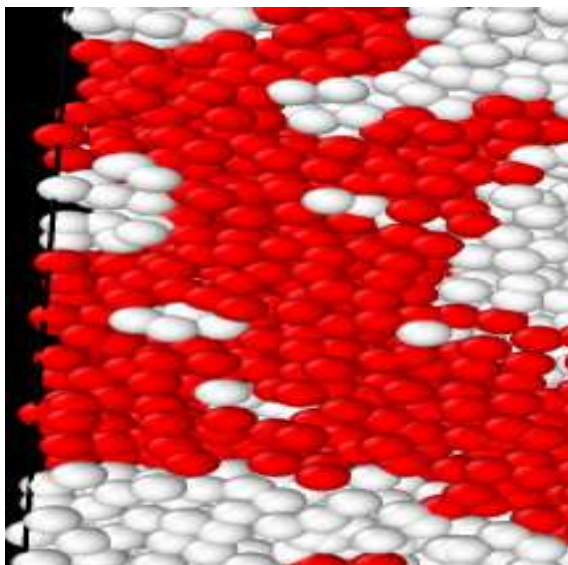
پژوهش اخیر، تنها ساختار فعلی و یک ساختار مبتنی بر آلکیدیهای بلندزنجیر آزموده شد که باتوجه به آنچه در واقعیت میان این دو رزین رخ می دهد، ساختار اخیر تخمین صحیح تری می باشد.

با افزودن جز سوم رزینی یعنی سخت کننده، جدایی فازی عیان تر می گردد زیرا دو رزین اپوکسی و پلی آمید چسبندگی عمیقی را تجربه می کنند که این به نوبه ی خود موجب فاصله ی هرچه بیشتر رزین های اپوکسی و لومیفلون می گردد.

مشاهده گشت که در غیاب هوا و شیشه تمایل به جدایی فازی بین دو رزین اپوکسی و لومیفلون و چسبندگی عمیق بین اپوکسی و سخت کننده وجود دارد لکن در حضور شیشه و هوا، به دلیل کم بودن انرژی سطحی فلوئور، میان این ماده با هوا برهم کنش های خوب و جذبی برقرار است و چون اپوکسی و سخت کننده اش نیز به شیشه تمایل دارند، پس جدایی فازی بهتر از حالت آزاد دورزین و سخت کننده برقرار می گردد. ذکر این نکته خالی از لطف نیست که با وجود تمام اجزای سیستم، زمان بیشتری برای مشاهده ی جدایی فازی نیاز است تا زمانی که فقط دو یا سه جز داریم و این چیزی جز قوانین سینتیکی حاکم بر سامانه های شیمیایی نیست.

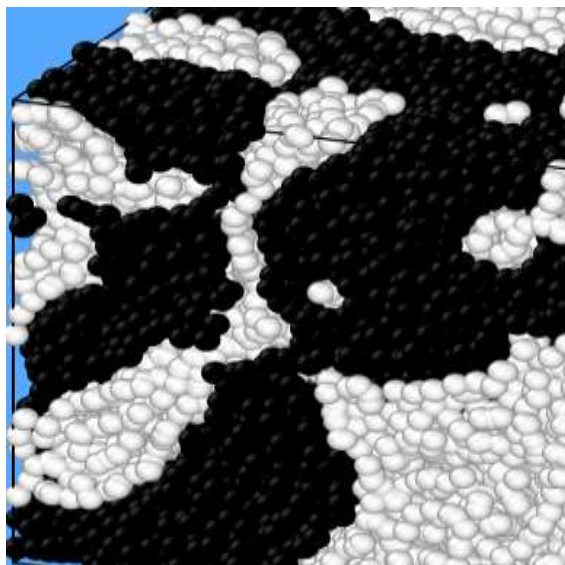
از طرفی با شبکه ای کردن رزین اپوکسی، روند جدایی فازی تسریع می گردد. زیرا همانطور که انتظار می رفت و در ترکیب های دو و سه تایی نیز دیده بودیم، اپوکسی و سخت کننده در هم می آمیزند و در واقع ناسازگاری میان دو رزین اپوکسی و لومیفلون بیش از پیش عیان می گردد.

ضمن آنکه بررسی تبخیرحلال بر جدایی فازی و نرخ های متفاوت تبخیر می تواند ما را در وقوع هرچه بیشتر جدایی فازی یاری دهد که در این بررسی امکان زمانی انجام این کار وجود نداشت و تنها به یک حالت تبخیربسنده شد.



درهم آمیختگی اپوکسی و سخت کننده

(سخت کننده به رنگ قرمز و اپوکسی به رنگ سفید است.)



جدایی فازی اپوکسی و لومیفلون.

ذرات سیاه رنگ اپوکسی و ذرات سفید رنگ لومیفلون هستند.

## مراجع انگلیسی :

- [1]. T. J. Cavanaugh, E. B. Neuman, "The future of Solvents in the Polymer industry's TRIP, vol.3., No.2, 48-52, 1995.
- [2]. D. J. Walbridge, "Self-Stratifying Coatings an overview of a European Community Research Project", Prog. Org. Coatings , 28, 155-159,1996.
- [3]. C. Carr, "Multilayered paint films from single coat systems", JOCCA, 10, 403 405,1990.
- [4]. V. V. Verkholtantsev, "Coatings Based on Polymer/Polymer Composites", JCT. vol.64, No.809, 51-59, 1992.
- [5]. V. V. Verkholtantsev, "Coatings based on Polymer-Polymer composites, Prog. Org. Coatings, 18, 43-77, 1990.
- [6]. W. Funke, "Preparation and properties of paint films with special morphological structure", J. Oil Col. Chem. Assoc., 59, 398-403, 1976.
- [7]. H. Murase, W. Funke, "Über die bildung mehrphasiger filme aus pulverförmigen Polymer-Mischungen", XV Fatipecc, Congress book, Amesterdam, Netherland, vol.II , 387-409, 1980.
- [8]. GB patent, 2046765A, 1980.
- [9]. GB, patent, 2076693A, 1981.
- [10]. GB, patent, 1570540, 1980.
- [11]. US, patent, 4246368, 1981.
- [12]. V. Verkholtantsev, M. Flavian, "Epoxy/Thermoplastic Heterophase and self stratifying coatings", Modern Paint and Coatings, October, 100-106, 1995.
- [13]. C. Carr, S. Benjamin, D. J. Walbridge, "Flourinated resins in self-stratifying coating", ECI, 4, 262-266, 1995.
- [14]. T. Hirayama, M. W. Urban, "Distribution of melamine in melamine/Polyester coatings", Prog. Org. Coatings, 20, 81-96, 1992.
- [15]. T. A. Misev, "Thermodynamic analysis of phase separation in self stratifying coatings-solubility parameter approach", JCT, vol. 63, No. 795, 23-28. 1991.

- [16]. K. Satoh, M.W.Urban, stratification of polysiloxanes at the film-air and film substrate interfaces in Silicon-modified acrylic coatings; an ATR FT-IR spectroscopy, Prog. Org. Coatings, 29, 195-199, 1990.
- [17]. M. W. C. Wahls. J. C.Leyte, J. M. F. Swart, P. C. M. Van Woerkom, "A polymer double-layer studied by step-scan FT-IR photoacoustic spectroscopy", Macromol symp., 141, 145-154, 1999.
- [18]. K W . Evanson, M.W. Urban, "Surface and interfacial fourier transform infrared spectroscopic studies of latexes, III: effect of substrate surface tension". J. Appl. Polym. Sci, 42,2309-2320,1991
- [19]. V V Verkholtantsev, "Self-stratifying coatings", ECJ, 12, 707-712, 2000.
- [20]. V Verkholanisev, M. Flavian, "Epoxy Thermoplastic Heterophase and self stratifying coatings", Modern Paint and Coatings, Oct., 100-106, 1995.
- [21]. A. Karim et al, "Phase-separation-induced surface patterns in thin polymer blend films", Macromolecules, 31, 857-862, 1998.

#### مراجع فارسی:

- [۲۲]. مطالعه و بررسی جدایی فازی پلیمرها برای ایجاد پوشش های خودلایه شونده، زاهدی شهادت، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد جنوب، تابستان ۷۶ زیر نظر استاد دکتر غفاریان و استاد دکتر محمدی / پایان نامه کارشناسی ارشد.
- [۲۳]. بررسی ساز و کار لایه شوندگی در پوشش های خودلایه شونده اکریلیک / اپوکسی عباسیان علی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، زمستان ۸۲ زیر نظر استاد دکتر غفاریان و استاد دکتر محمدی / پایان نامه مقطع دکتری
- [۲۴]. مومیوند فردین، ۱۳۹۴، بررسی اثر نانو ذره اصلاح شده بر رفتار برگشت پذیری پلیمرهای سوپرامولکول هیدروژنی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دکتر سیدرضا غفاریان عنبران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ.
- [۲۵]. طاهری، علیرضا. ۱۳۹۰، تدوین نرم افزار شبیه سازی دینامیک مولکولی به منظور مدل سازی فرایندهای تماسی در مقیاس نانو، پایان نامه کارشناسی ارشد، دکتر علی مقداری. دکتر حنیف محبوبی، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی مکانیک.
- [۲۶]. شریفی آرمیتا، ۱۳۹۵، دینامیک مولکولی سوپرا مولکول ها، پایان نامه کارشناسی، دکتر سیدرضا غفاریان عنبران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ.

## تأثیر کسر حجمی نانوسیال اکسید آلومینیوم-آب بر انتقال حرارت جابجایی طبیعی در یک محفظه

وحید غلامی مطلق<sup>۱\*</sup>، بهراد نبی بان<sup>۲</sup>

۱. کارشناس ارشد، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی چابهار، بوشهر، ایران.

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی چابهار، بوشهر، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: v\_gholami@yahoo.com

### چکیده:

نانوسیالات در طیف گسترده‌ای از برنامه‌های کاربردی مهندسی به علت بهبود خواص فیزیکی مانند هدایت حرارتی، ویسکوزیته و ضریب انتقال حرارت جابجایی استفاده می‌شوند. مقاله حاضر به بررسی تأثیر نانوذرات اکسید آلومینیوم در کسر حجمی ۰/۰۱ تا ۰/۰۵ با سیال پایه آب پرداخته است. تأثیر کسر حجمی بر سرعت جریان و هدایت حرارتی مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعه حاضر نشان داد که با افزایش کسر حجمی نانوذرات، حرکت سیال در داخل محفظه و هدایت حرارتی نانوسیال افزایش می‌یابد و این سبب افزایش تبادل حرارتی می‌گردد. بررسی تأثیر کسر حجمی نانوذرات نشان داد که بیشترین افزایش در هدایت حرارتی، مربوط به کسر حجمی ۰/۰۵ به میزان ۱۵/۰۱ درصد می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** اکسید آلومینیوم، انتقال حرارت، جابجایی طبیعی، نانوسیال، هدایت حرارتی.



## Influence of Volume Fraction of $Al_2O_3$ -Water Nanofluid on Natural Convection Heat Transfer in an Enclosure

Vahid Gholami Motlagh<sup>1,\*</sup> - Behrad Nabian<sup>2</sup>

1. Master of Science, Department of Mechanical Engineering, Chabahar Maritime University
2. Master of Science Candidate, Department of Mechanical Engineering, Chabahar Maritime University

Corresponding author Email address: v\_gholami@yahoo.com

### **ABSTRACT**

*Nanofluids are used in a wide range of applications of engineering, because of improving physical properties such as thermal conductivity, viscosity and convection heat transfer coefficient. The present paper investigated the effect of  $Al_2O_3$  nanoparticles in the volume fraction of 0.01 to 0.05 with water base fluid. The effect of volume fraction on flow velocity and thermal conductivity have been investigated. The present study showed that by increasing the volume fraction of the nanoparticles, the fluid motion inside the enclosure and the thermal conductivity of the nanofluid increases, thus increasing the thermal exchange. Investigation of the effect of nanoparticles volume fraction showed that the maximum increase in thermal conductivity occurs at volume fraction of 0.05 and its value is 15.01%.*

**Keywords:** Aluminum oxide, Heat transfer, Nanofluid, Natural convection, Thermal conductivity.

## ۱. مقدمه

جابجایی یکی از حالات انتقال حرارت است؛ و به انتقال انرژی بین سطح و سیال به علت اختلاف دما گفته می شود. این انتقال انرژی توسط جابجایی اجباری یا جابجایی طبیعی صورت می پذیرد. انتقال حرارت به وسیله جابجایی اجباری به طور کلی از یک فن، دمنده یا پمپ استفاده می کند تا با سرعت بالای سیال، باعث کاهش مقاومت حرارتی در لایه مرزی سیال و سطح گرم شود. ضریب انتقال حرارت جابجایی به خواص مایع و زبری سطح جامد و نوع جریان سیال (لمینار یا آشفته) بستگی دارد [۱]. مخلوط کردن نانوذرات با سیال پایه می تواند خواص حرارتی و فیزیکی سیالات را تغییر دهد، زیرا نانوذرات هدایت حرارتی بیشتری را نسبت به سیالات پایه نشان می دهند [۲].

مفهوم نانوسیالات ابتدا توسط چوی و ایستمن [۳] در سال ۱۹۹۵ ارائه شد. از آن زمان به بعد تحقیقات در زمینه نانوسیالات پیشرفت زیادی کرده است. طبق تحقیقات صورت گرفته، افزودن نانوذرات به سیال پایه موجب افزایش در هدایت حرارتی و عملکرد انتقال حرارت جابجایی سیال می شود. خواص حرارتی نانوسیالات بسیار متفاوت از انتقال حرارت سیالات معمول است. حتی با غلظت ذرات نسبتاً پایین تنها در حدود کسر حجمی کم به طور معمول مشاهده شده است که اضافه کردن نانوذرات سه ویژگی هدایت حرارتی، انتقال حرارت جابجایی و ویسکوزیته را ده ها درصد افزایش می دهد. با این حال، یک بحث مداوم در مورد بزرگی این تغییرات وجود دارد. از آنجا که نتایج گروه های مختلف اغلب متناقض است، در برخی مطالعات رفتار غیرمعمول در انتقال گرمای جابجایی به طور کامل مشاهده نشده است [۴].

پک و چو [۵] رفتار انتقال حرارت دو نوع نانوسیال را بررسی کردند. در مطالعه آن ها، نانوذرات اکسید آلومینیوم ( $Al_2O_3$ ) و اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) با قطر متوسط ۱۳ و ۲۷ نانومتر در آب پراکنده شدند. نتایج آن ها نشان داد که نانوذرات معلق ضریب انتقال حرارت جابجایی سیال را افزایش می دهند. همچنین عدد ناسلت نانوسیالات با افزایش کسر حجمی و عدد رینولدز افزایش می یابد. در مطالعه دیگری لی و همکاران [۶] هدایت حرارتی سیالات حاوی نانوذرات اکسید را بررسی کردند. نتایج تجربی آن ها نشان داد، که این نانوسیالات دارای هدایت حرارتی بسیار بالاتری نسبت به سیالات بدون نانوذرات هستند. آن ها همچنین نتیجه گرفتند که نه تنها شکل ذرات بلکه اندازه آن ها اغلب در افزایش هدایت حرارتی نانوسیال باید در نظر گرفته شود.

انتقال حرارت جابجایی و ویژگی های جریان نانوسیال مس توسط لی و ژوان [۷] مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آن ها نشان داد که افزودن نانوذرات به سیال پایه عملکرد انتقال حرارت سیال پایه را افزایش می دهد. آن ها همچنین رابطه انتقال حرارت جابجایی جدیدی را برای محاسبه ضریب انتقال حرارت نانوسیال برای هر دو حالت جریان آرام و آشفته ارائه کردند. هریس و همکاران [۸،۹] بررسی های تجربی در میزان انتقال حرارت در یک لوله دایره ای با استفاده از نانوسیال اکسید آلومینیوم با سیال پایه آب انجام دادند. نتایج آن ها نشان داد که ضریب انتقال حرارت با افزایش عدد پکلت و همچنین غلظت حجمی ذرات، افزایش یافته و نانوسیالات اکسید مس با سیال پایه آب افزایش انتقال حرارتی کمتری از نانوسیالات اکسید آلومینیوم با سیال پایه آب نشان دادند.

فتوکیان و اصفهانی [۱۰] به بررسی تجربی انتقال حرارت جابجایی نانوسیال اکسید آلومینیوم با سیال پایه آب داخل لوله‌های دایره‌ای در شرایط آشفستگی پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد که افزودن مقادیر کوچک نانوذرات به سیال پایه به طور قابل توجهی انتقال حرارت را افزایش می‌دهد. افزایش کسر حجمی نانوذرات در محدوده مورد مطالعه در این کار تأثیر زیادی بر افزایش انتقال حرارت نشان نداد. انتقال حرارت مبدل حرارتی با استفاده از نانوسیال اکسید آلومینیوم در غلظت‌های مختلف توسط البدرو همکاران [۱۱] مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه، مشخصات جریان یک نانوسیال تخمین زده شد. رابطه بین اعداد بی بعد، ضرایب انتقال حرارت و عدد ناسلت مورد بحث قرار گرفت. مشاهدات آن‌ها نشان داد که ضریب انتقال حرارت جابجایی یک نانوسیال کمی بالاتر از سیال پایه در همان میزان جریان جرمی و در دمای ورودی یکسان است. همچنین ضریب انتقال حرارت با افزایش غلظت حجمی نانوذرات اکسید آلومینیوم افزایش می‌یابد.

در مطالعه دیگری جابجایی طبیعی در یک محفظه دو بعدی با استفاده از نانوسیالات به صورت عددی مورد مطالعه قرار گرفته است و گزارش شد که عدد ناسلت یک تابع صعودی از کسر حجمی نانوذرات مس است [۱۲]. شیخ‌السلامی و الهی [۱۳] شبیه سازی میکروسکوپی سه بعدی از اثر میدان مغناطیسی بر روی جابجایی طبیعی نانوسیالات را مطالعه کردند. آن‌ها دریافتند که ضخامت لایه مرزی حرارتی با افزایش نیروهای لورنتس افزایش می‌یابد. در مطالعه دیگری شیخ‌السلامی و همکاران [۱۴] روش شبکه بولتزن برای شبیه سازی جریان نانوسیال و انتقال حرارت جابجایی در محفظه‌های مربعی حاوی جسم گرم شده مستطیلی را به کار گرفتند. نانوذرات مس، نقره، اکسید آلومینیوم و اکسید تیتانیوم با سیال پایه آب در مطالعه آنها مورد توجه قرار گرفت. علاوه بر این، اثرات کسر حجمی نانوذرات، نوع نانوسیال، عدد رایلی، ارتفاع جسم گرم شده مستطیلی و عدد ناسلت در مطالعه آنها بررسی شد.

ایستمن و همکاران [۱۵] تأثیر غلظت نانوذرات بر هدایت حرارتی نانوسیالات در مبدل‌های حرارتی را مورد بررسی قرار دادند. مطالعه آن‌ها نشان داد که افزایش غلظت نانوذرات در سیال پایه هدایت حرارتی آن را بهبود می‌بخشد. در مطالعه دیگری گزارش شد که ذرات اکسید آلومینیوم با اندازه ۱۳ نانومتر با کسر حجمی ۳ درصد می‌توانند هدایت حرارتی آب را ۲۰ درصد افزایش دهند [۱۶]. افرند [۱۷] اثر کسر حجمی نانوذرات اکسید منیزیم در محدوده ۰ تا ۰/۶ درصد را بر هدایت حرارتی سیال پایه اتیلن گلیکول بررسی کرد. او به صورت تجربی نشان داد که هدایت حرارتی سیال پایه با افزایش غلظت حجمی نانوذرات به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. وی گزارش کرد که حداکثر افزایش ۲۱/۳ درصد در میزان هدایت حرارتی سیال پایه، مربوط به غلظت حجمی ۰/۶ درصد نانوذرات است.

مطالعه حاضر به بررسی اثر کسر حجمی نانوذرات اکسید آلومینیوم بر انتقال حرارت جابجایی طبیعی با سیال پایه آب در یک محفظه مربع پرداخته است. جدول ۱ خواص نانوذرات و سیال پایه مورد استفاده در مطالعه حاضر را نشان می‌دهد.

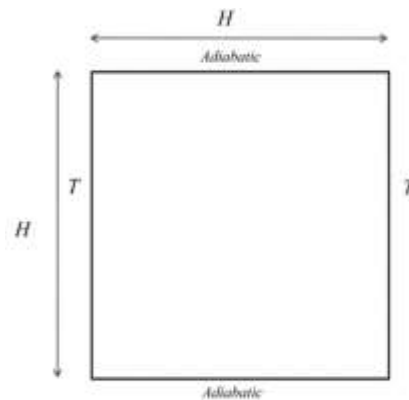
جدول ۱- خواص نانوذرات و سیال پایه [۱]

ویسکوزیته ( $\mu$ )	هدایت حرارتی ( $K$ )	گرمای ویژه ( $C_p$ )	چگالی ( $\rho$ )	خاصیت
$838/204 \times 10^{-6}$	۰/۶۱۲۱	۴۱۷۸	۹۹۷/۶۲۵	آب
-	۴۱	۷۳۴	۳۹۴۵	اکسید آلومینیوم

## ۲. روش تحقیق

### ۱.۲ شرح مسئله

هندسه مسئله در شکل ۱ نشان داده شده است. محفظه مورد مطالعه یک سطح مربعی می باشد. دیواره های چپ و راست به صورت دما ثابت و دیواره های بالا و پایین عایق تعریف شده اند. شرایط مرزی محفظه در جدول ۲ آورده شده است. دمای دیوار چپ برابر با ۲۰۰۰ درجه کلوین و دمای دیوار سمت راست برابر ۱۰۰۰ درجه کلوین می باشد.



شکل ۱- هندسه مورد مطالعه

جدول ۲- شرایط مرزی

مرز	دیوار بالا	دیوار پایین	دیوار چپ	دیوار راست
نوع	عایق	عایق	۲۰۰۰ °k	۱۰۰۰ °k

## ۲.۲ روابط ریاضی

چگالی ( $\rho_{nf}$ )، گرمای ویژه ( $(C_p)_{nf}$ ) و انبساط حرارتی ( $(\beta)_{nf}$ ) نانوسیال به صورت زیر تعریف می شوند [۱۴]:

$$\rho_{nf} = \rho_f(1 - \phi) + \rho_s\phi \quad (1)$$

$$(\rho C_p)_{nf} = (\rho C_p)_f (1 - \phi) + (\rho C_p)_s \phi \quad (2)$$

$$(\rho \beta)_{nf} = (\rho \beta)_f (1 - \phi) + (\rho \beta)_s \phi \quad (3)$$

در روابط بالا  $\phi$  کسر حجمی نانوذرات جامد،  $\rho$  چگالی،  $C_p$  گرمای ویژه،  $\beta$  ضریب انبساط حرارتی و زیرنویس های  $f$  و  $nf$  و  $s$  به ترتیب بیانگر سیال پایه، نانوسیال و جامد هستند. ویسکوزیته نانوسیال به صورت رابطه زیر تعریف می شود [۱۴]:

$$\mu_{nf} = \frac{\mu_f}{(1 - \phi)^{2.5}} \quad (4)$$

$\mu_{nf}$  ویسکوزیته نانوسیال و  $\mu_f$  ویسکوزیته سیال پایه می باشد.

هدایت حرارتی نانوسیال را می توان به صورت رابطه زیر تعریف کرد [۱۴]:

$$\frac{k_{nf}}{k_f} = \frac{k_s + 2k_f - 2\phi(k_f - k_s)}{k_s + 2k_f + \phi(k_f - k_s)} \quad (5)$$

$k_{nf}$  هدایت حرارتی نانوسیال،  $k_f$  هدایت حرارتی سیال پایه و  $k_s$  هدایت حرارتی نانوذرات می باشد.

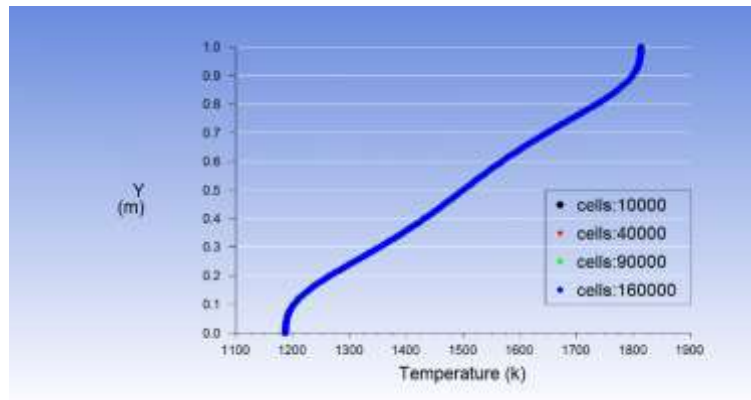
## ۳.۲ روش عددی

برای شبیه سازی فضای نمونه در مطالعه حاضر از نرم افزار انسیس فلوئنت ۱۹ استفاده شده است. معادلات بقا برای حالت پایا حل شده اند. همچنین معادلات بقای مومنتوم، انرژی و آشفستگی با روش مرتبه دوم گسسته سازی شده اند. معیار همگرایی برای پیوستگی، سرعت ( $v_x$ ،  $v_y$ ) و برای انرژی  $1 \times 10^{-6}$  در نظر گرفته شده است.

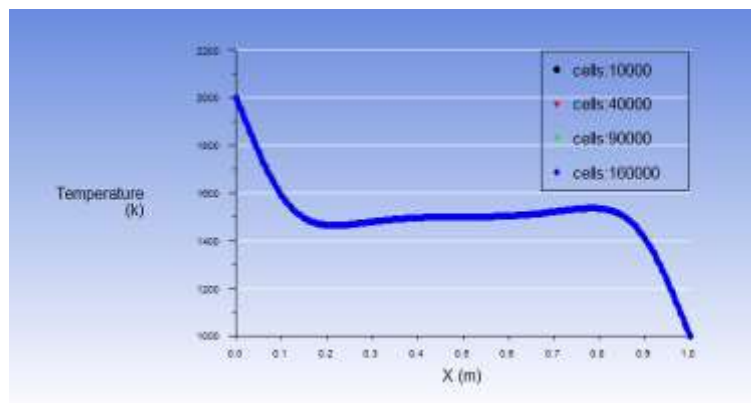
## ۴.۲ استقلال حل از شبکه

انتخاب شبکه ای مناسب برای فرآیند شبیه سازی امری مهم به نظر می رسد. نتایج یک شبیه سازی به شدت وابسته به کیفیت شبکه محاسباتی می باشد. تعداد شبکه کم ممکن است در نتایج حاصله خطا ایجاد کند و از طرفی تعداد شبکه بیش از حد، نامناسب بوده و زمان حل را به شدت زیاد خواهد کرد. از این رو جهت انتخاب شبکه ای مناسب برای شبیه سازی عددی، لازم است ابتدا استقلال حل از شبکه مورد بررسی قرار گیرد. به این منظور چهار شبکه با تعداد سلول های (۱۰۰۰۰)، (۴۰۰۰۰)، (۹۰۰۰۰) و (۱۶۰۰۰۰) مورد تحلیل و بررسی قرار گرفته است. شکل ۲ تغییرات دما را در راستای دو محور برای تعداد مش های متفاوت نشان

می‌هد. بررسی استقلال حل از شبکه نشان داد که شبکه با تعداد سلول ۴۰۰۰۰ برای فضای مورد نظر مطلوب می‌باشد و شبیه سازی بر اساس این شبکه بندی صورت گرفته است.



(الف)

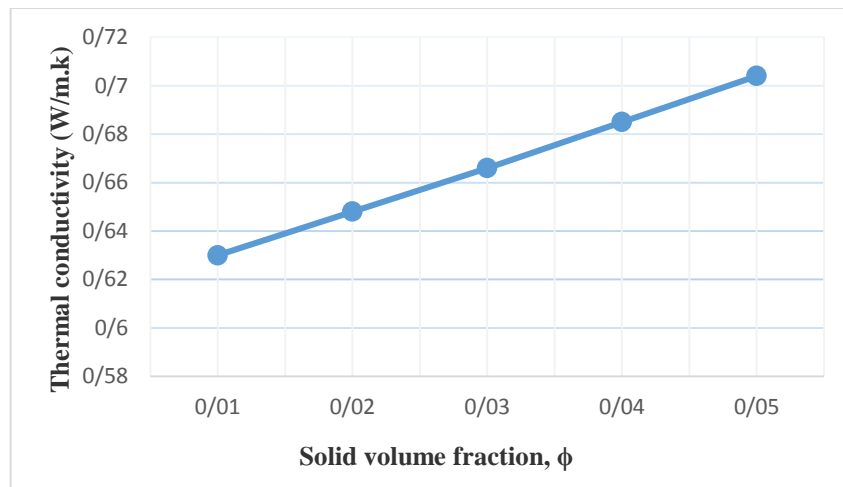


(ب)

شکل ۲- استقلال حل از شبکه: (الف) استقلال حل از شبکه برای محور  $x=0.5$ ، (ب) استقلال حل از شبکه برای محور  $y=0.5$

### ۳. نتایج و بحث

تحقیق حاضر به بررسی اثر حجمی نانوسیال اکسید آلومینیوم بر انتقال حرارت در یک محفظه پرداخته است. سیال پایه مورد استفاده در این تحقیق آب می‌باشد. کسر حجمی نانوسیال مورد بررسی از ۰/۰۱ تا ۰/۰۵ در نظر گرفته شده است. شکل ۳ هدایت حرارتی را بر حسب تغییرات کسر حجمی نانوذرات نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌گردد با افزایش کسر حجمی نانوذرات از ۰/۰۱ تا ۰/۰۵ هدایت حرارتی سیال افزایش پیدا می‌کند به طوری که بیشترین افزایش در کسر حجمی ۰/۰۵ اتفاق افتاده است. جدول ۳ میزان افزایش هدایت حرارتی نانوسیال در کسر حجمی‌های مختلف را نسبت به آب خالص نشان می‌دهد. هدایت حرارتی سیال پایه با افزایش کسر حجمی نانوذرات افزایش یافته به طوری که هدایت حرارتی نانوسیال در کسر حجمی ۰/۰۵، تقریباً ۱۵/۰۱ درصد بیشتر از آب خالص است.

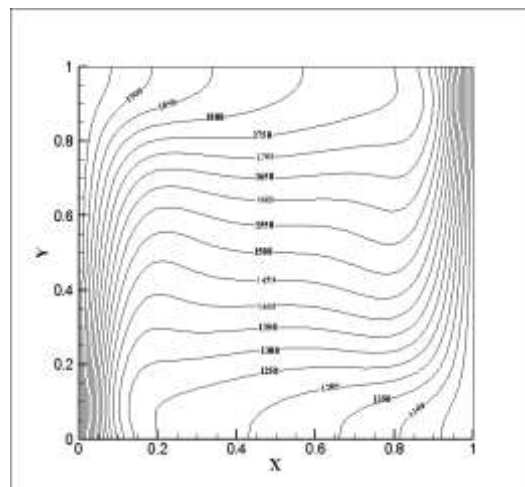


شکل ۳- هدایت حرارتی بر حسب تغییرات کسر حجمی نانوذرات

جدول ۳- میزان افزایش هدایت حرارتی نانوسیال در کسر حجمی های مختلف نسبت به آب خالص

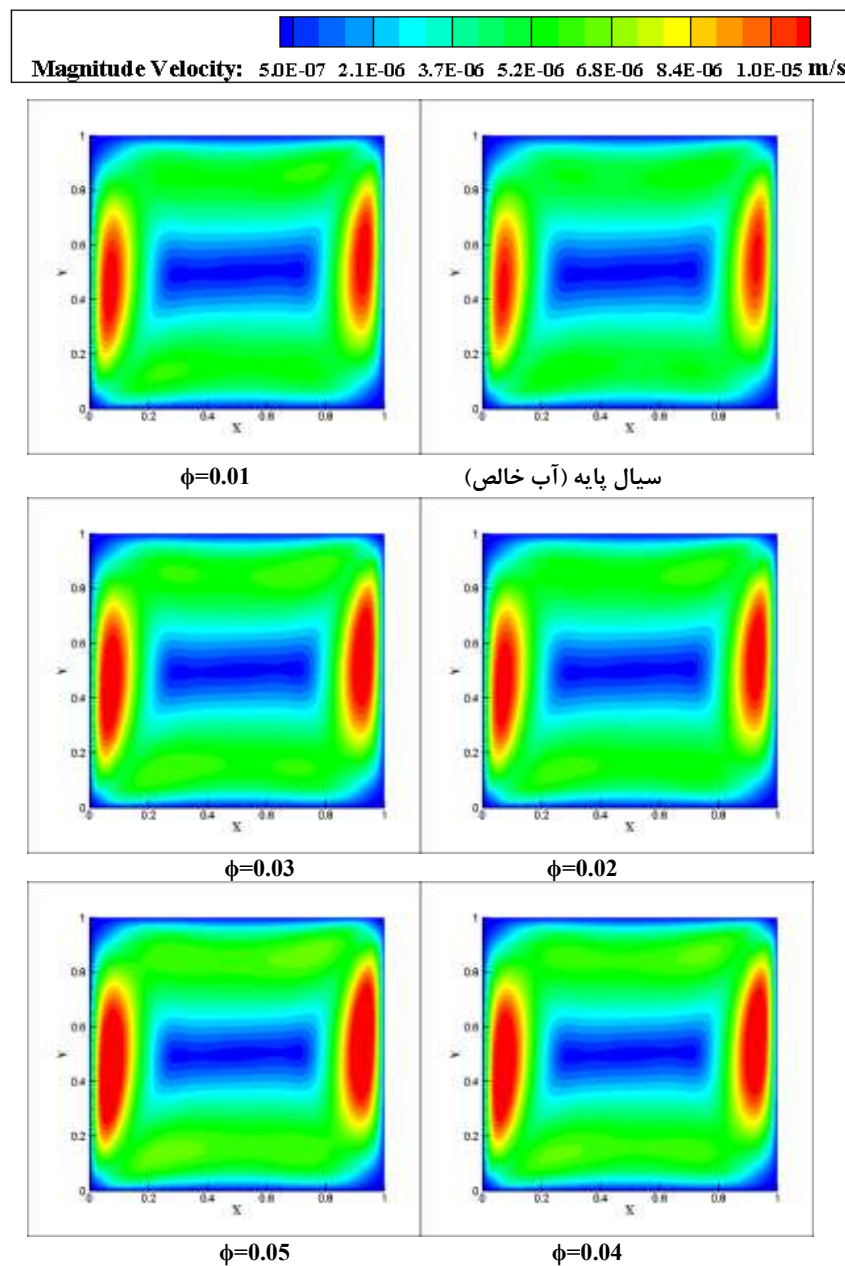
کسر حجمی نانوذرات	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۰۵
ماکزیمم افزایش	۲/۹۲ %	۵/۸۷ %	۸/۸۱ %	۱۱/۹۱ %	۱۵/۰۱ %

شکل ۴ خطوط دما ثابت را در کسر حجمی ۰/۰۵ نشان می‌دهد. به دلیل بالا بودن دمای دیوارهای کناری، سیال در اطراف آنها به طور طبیعی گرم می‌شود. سیال در نزدیکی دیوار گرم‌تر بر اساس اصل شناوری به طرف بالا حرکت کرده و این باعث چرخش جریان در داخل محفظه می‌گردد. تغییرات دما در کنار دیوارها بیشتر از نواحی داخلی مشاهده می‌گردد. همانطور که اشاره شد، با افزایش کسر حجمی نانوذرات، هدایت حرارتی سیال افزایش می‌یابد و این باعث بهبود در انتقال حرارت سیال می‌گردد.



شکل ۴- خطوط دما ثابت در کسر حجمی ۰/۰۵

شکل ۵ توزیع سرعت را در داخل محفظه نشان می دهد. بررسی توزیع سرعت نشان می دهد که در شرایط استفاده از آب خالص سرعت حرکت جریان در مقایسه با حالت استفاده از نانوسیال پایین تر می باشد. پایین تر بودن سرعت در این حالت سبب ایستایی بیشتر جریان شده و تبادل انرژی به کندی صورت می گیرد. از این رو تبادل حرارتی به خوبی صورت نخواهد گرفت. با افزایش کسر حجمی نانوذرات حرکت جریان داخل محفظه افزایش پیدا می کند، سرعت در کنار دیوارها افزایش یافته و همین عامل سبب چرخش بیشتر جریان می شود. افزایش سرعت جریان سبب تبادل بیشتر انرژی و در نتیجه تبادل حرارتی بیشتر می گردد.



شکل ۵- توزیع سرعت در داخل محفظه



#### ۴. نتیجه گیری

در پژوهش حاضر اثر کسر حجمی نانوذرات اکسید آلومینیوم بر انتقال حرارت در یک محفظه مربع بررسی گردید. بررسی توزیع سرعت نشان داد که در شرایط استفاده از آب خالص سرعت حرکت جریان در مقایسه با حالت استفاده از نانوسیال پایین تر است. پایین تر بودن سرعت در این حالت سبب ایستایی جریان شده و تبادل انرژی به کندی صورت می گیرد. از این رو تبادل حرارتی به خوبی صورت نخواهد گرفت. با افزایش کسر حجمی نانوذرات حرکت جریان داخل محفظه افزایش پیدا کرد. افزایش سرعت جریان سبب تبادل بیشتر انرژی و در نتیجه تبادل حرارتی بیشتر گردید. بررسی نتایج نشان داد که اضافه کردن نانوذرات به سیال پایه، خاصیت هدایت حرارتی سیال را تا حد زیادی بهبود می بخشد. با افزایش کسر حجمی نانوذرات از ۰/۰۱ تا ۰/۰۵ مشاهده شد که هدایت حرارتی روند صعودی دارد به طوری که حداکثر افزایش هدایت حرارتی نانوسیال به میزان ۱۵/۰۱ درصد در کسر حجمی ۰/۰۵ اتفاق افتاد.

#### ۵. مراجع

- [1]. Siva Esvara Rao, M., Dowluru Sreeramulu, Rao, C.J. and Ramana, M.V. (2017), "Experimental Investigation on Forced Convective Heat Transfer Coefficient of a Nano Fluid," Materials Today: Proceedings, 4, pp 8717-8723.
- [2]. Wang, X.Q. and Majumdar, S.A. (2007), "Heat Transfer Characteristics of Nanofluids: a Review," International Journal of Thermal Sciences, 46, pp 1-19.
- [3]. Choi, S.U.S. and Eastman, J.A. (1995), "Enhancing Thermal Conductivity of Fluids With Nanoparticles," ASME International mechanical engineering congress & exposition.
- [4]. Mikkola, V., Puupponen, S., Granbohm, H., Saari, K., Ala-Nissila, T., Seppälä, A. (2018), "Influence of Particle Properties on Convective Heat Transfer of Nanofluids," International Journal of Thermal Sciences, 124, pp 187-195.
- [5]. Pak, B. C. and Cho, Y. I. (1998), "Hydrodynamic and Heat Transfer Study of Dispersed Fluids With Submicron Metallic Oxide Particles," Experimental Heat Transfer, 11, pp 151-170.
- [6]. Lee, S., Choi, S. U. S., Li, S. and Eastman, J.A. (1999), "Measuring Thermal Conductivity of Fluids Containing Oxide Nanoparticles," Journal of Heat Transfer, 121, pp 280-289.
- [7]. Li, Q., Xuan, Y. (2002), "Convective Heat Transfer and Flow Characteristics of Cu-water Nano Fluid," Science in China Series E: Technolglcal Science, 45, pp 408-416.

- [8]. Heris, S.Z., Etemad, S.G. and Nasr Esfahany, M. (2006), "Experimental Investigation of Oxide Nano Fluids Laminar Flow Convective Heat Transfer," *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 33, pp 529-535.
- [9]. Heris, S.Z., Nasr Esfahany, M. and Etemad, S.G. (2007), "Experimental Investigation of Convective Heat Transfer of  $Al_2O_3$ /water Nano Fluid in Circular Tube," *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 28 (2), pp 203-210.
- [10]. Fotukian, S. M. and Nasr Esfahany, M. (2010), "Experimental Investigation of Turbulent Convective Heat Transfer of Dilute  $\gamma$ -  $Al_2O_3$ /water Nano Fluid Inside a Circular Tubes," *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 31, pp 606-612.
- [11]. Albadr, J., Tayal, S. and Alasadi, M. (2013), "Heat Transfer Through Heat Exchanger Using  $Al_2O_3$  Nanofluid at Different Concentrations," *Case studies in Thermal Engineering*, 1, pp 38-44.
- [12]. Khanafer, K., Vafai, K. and Lightstone, M. (2003), "Buoyancy-Driven Heat Transfer Enhancement in a Two-Dimensional Enclosure Utilizing Nanofluids," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 46, pp 3639-3653.
- [13]. Sheikholeslami, M. and Ellahi, R. (2015), "Three Dimensional Mesoscopic Simulation of Magnetic Field Effect on Natural Convection of Nanofluid," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 89, pp 799-808.
- [14]. Sheikholeslami, M., Ashorynejad, H.R. and Rana, P. (2016), "Lattice Boltzmann Simulation of Nanofluid Heat Transfer Enhancement and Entropy Generation," *Journal of Molecular Liquids*, 214, pp 86-95.
- [15]. Eastman, J.A., Choi, S.U.S., Li, S., Yu, W. and Thompson, L. J. (2001), "Anomalously Increased Effective Thermal Conductivities of Ethylene Glycol-Based Nanofluids Containing Copper Nanoparticles," *Applied Physics Letters*, 78(6), pp 718-720.
- [16]. Masuda, H., Ebata, A., Teramae, K. and Hishinuma, N. (1993), "Alteration of Thermal Conductivity and Viscosity of Liquid by Dispersing Ultra-Fine Particles," *Netsu Bussei (Japan)*, 7(4), pp 227-233.
- [17]. Afrand, M. (2017), "Experimental Study on Thermal Conductivity of Ethylene Glycol Containing Hybrid Nano-Additives and Development of a New Correlation," *Applied Thermal Engineering*, 110 (110), pp 1111-1119.

## مدلسازی و شبیه سازی جریان چند فاز درون شیر دروازه ای گوه ای

محمد دادخواه تهرانی\*

کارشناس ارشد مهندسی مکانیک گرایش تبدیل انرژی از دانشگاه شهید چمران اهواز، خوزستان، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: m.dadkhah2013@gmail.com

### چکیده:

شیر دروازه ای یکی از انواع شیر آلات صنعتی است که در آن از یک دریچه عموماً مستطیلی شکل که عمود بر جهت جریان می باشد، جهت قطع کامل و یا ایجاد ارتباط بین دو جریان سیال استفاده می شود. این نوع شیرها باید به صورت کاملاً باز و یا کاملاً بسته استفاده شوند و قابلیت استفاده به صورت نیمه باز در آنها وجود ندارد. در این نوشته نحوه تغییرات سرعت و فشار درون شیر، در موقعیت های مختلف دروازه و همچنین احتمال بوجود آمدن گردابه و کاویتاسیون مورد بررسی قرار گرفته است. برای حل معادلات از علم دینامیک سیالات محاسباتی استفاده شده است. هندسه ی شیر دروازه ای گوه ای با استفاده از نرم افزار سالیدورکس تولید شده است. سپس شبکه مناسب با سلول های بی سازمان چهار وجهی، توسط نرم افزار گمبیت ایجاد شد. سپس حل جریان با استفاده از نرم افزار فلونت صورت گرفته است. جریان درون شیر دروازه ای به صورت دو فاز و با در نظر گرفتن اثرات کاویتاسیون شبیه سازی شده است. نتایج حاصل از شبیه سازی به صورت کانتورهای فشار و بردارهای سرعت ارائه شده است. مناطق شروع پدیده کاویتاسیون و ایجاد گردابه در موقعیت های مختلف دروازه مشخص شده است.

**کلمات کلیدی:** مدل سازی شیر، شبیه سازی جریان، شیر دروازه ای گوه ای، جریان چند فاز، پدیده حفره زایی.

## Modeling and Simulation of Multiphase Flow Through a Wedge Gate Valve

Mohammad Dadkhah Tehrani<sup>1</sup>

1. Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Bushehr, Iran.

Corresponding author Email address: M.dadkhah2013@gmail.com

### **ABSTRACT**

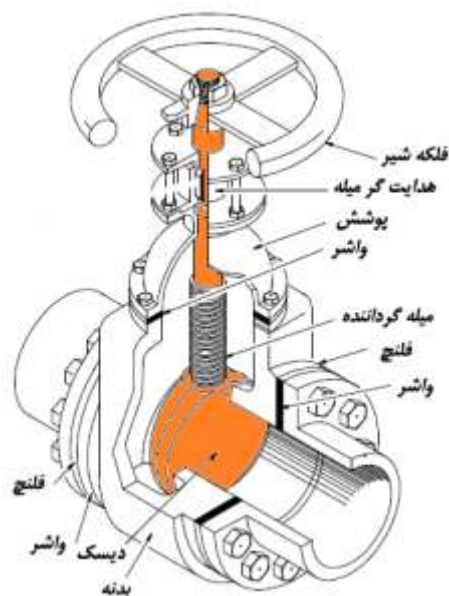
*Gate Valve is one type of industrial valves in which a generally rectangular valve, perpendicular to the flow direction, is used to cut off completely or to establish a connection between two fluid flows. These types of valve should be used in a fully open or fully closed form, and have no half-open functionality. In this paper, how the velocity and pressure changes inside the valve, in different positions of the gate, as well as the probability of vortices and cavitation, have been investigated. The equations of computational fluid dynamics have been used to solve the equations. The geometry of the valve is produced using the SolidWorks software. Then, a suitable network with four-faced biosecurity cells was created by Gambit software. Then the flow is solved using the Ansys-Fluent Ver.19 software. The flow inside the gate valve is simulated in two phases, taking into account the effects of cavitation. The simulation results are presented as pressure contours and velocity vectors. The starting areas of the cavitation phenomenon and the formation of vortices in different positions of the gate are specified.*

**Keywords:** Modeling, Flow simulation, Multiphase flow, Wedge gate valve, Cavitation.

## ۱. مقدمه

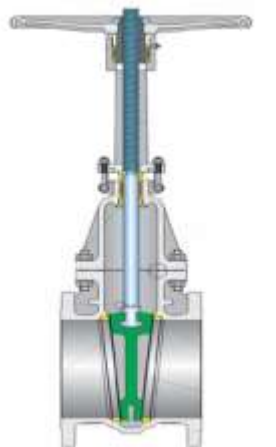
شیر کشویی یا همان شیر دروازه‌ای جز پر مصرف‌ترین شیرآلات قطع وصل می‌باشد و تاریخچه این شیر به سال‌ها پیش بر می‌گردد. زمانی که از یک صفحه ورقی با یک اهرم متصل، برای بستن آب خوب و تقسیم‌بندی سهمیه آب مزارع کشاورزی استفاده می‌کردند که به مرور زمان این شیر پیشرفت کرد و به شیر دروازه‌ای معروف شد. شیر دروازه‌ای از لحاظ عملکرد به شیر دروازه‌ای محور ثابت و شیر دروازه‌ای محور متحرک تقسیم می‌شود. از شیر دروازه‌ای بدلیل به وجود آمدن تلاطم و یا همان ضربه قوچی نمی‌توان برای کنترل کردن سیال استفاده کرد. شیر دروازه‌ای با مواد مختلفی تولید می‌شود که کاربرد آن‌ها با توجه به نوع سیال و فشار کاری تعیین کننده می‌باشد. شیر دروازه‌ای چدنی برای سیال‌های آب و فاضلاب، شیر دروازه‌ای استیل برای صنایع غذایی و بهداشتی و سیال اسیدی خاص و شیر دروازه‌ای نیکل-آلومینیوم-برنز برای آب دریای و صنایع استخراجی و... مورد استفاده قرار می‌گیرد.

اجزا تشکیل دهنده شیر دروازه‌ای به شکل زیر است:



شکل ۱: اجزا تشکیل دهنده شیر دروازه‌ای

تفاوت شیرهای دروازه‌ای گوه‌ای با شیرهای دروازه‌ای موازی در این است که عضو مسدود کننده در آنها به شکل گوه است. هدف از استفاده از فرم گوه‌ای آن است که بتوان بار زیادی در سطوح قطعات نشیمنگاهی شیر به وجود آورد. به همین دلیل شیرهای دروازه‌ای گوه‌ای با قطعات نشیمنگاهی فلزی، هم در فشار بالا و هم در فشار پایین به خوبی آب‌بندی می‌شوند. میزان سفت شدن قطعات نشیمنگاهی بر روی هم در شیرهای دروازه‌ای گوه‌ای با نشیمنگاه فلزی به صورت بالقوه بیشتر از شیرهای دروازه‌ای موازی معمولی با نشیمنگاه فلزی می‌باشد.



شکل ۲: شیر دروازه‌ای گوه‌ای

## ۲. معادلات و مدل‌سازی ریاضی

برای شبیه‌سازی جریان از نرم‌افزار انسیس-فلوئنت ۱۹ استفاده شده است. جهت مدل‌سازی جریان از مدل چند فازی مخلوط استفاده شده است. مدل مخلوط، یک مدل چند فازی ساده شده است که می‌تواند برای مدل کردن جریان‌های چند فازی که فازها با سرعت‌های مختلف حرکت می‌کنند، مورد استفاده قرار گیرد. مدل مخلوط می‌تواند  $n$  فاز را با حل معادله مومنتم، پیوستگی و انرژی برای مخلوط، معادلات کسر حجمی برای فازهای ثانویه، روابط جبری برای سرعت‌های نسبی مدل کند. برای کوپل بین فشار و سرعت در جریان از مدل SIMPLE و برای مدل‌سازی آشفتگی از مدل  $k-\epsilon$  استفاده شده است. حالت ورودی دو فاز تراکم پذیر در نظر گرفته شده است.

### مدل مخلوط

مدل مخلوط برای دو فاز یا بیشتر طراحی شده است. در این مدل همانند مدل اولری، فازها به عنوان یک محیط پیوسته‌ی درهم نفوذ کننده در نظر گرفته شده و معادلات مومنتم برای مخلوط حل از سرعت‌های نسبی جهت تشریح فازهای پراکنده استفاده می‌شود. مدل مخلوط را همچنان می‌توان بدون سرعت‌های نسبی برای فازهای پراکنده، جهت مدل کردن جریان چند فازی یکنواخت نیز مورد استفاده قرار داد [1].

### معادله پیوستگی

معادله پیوستگی برای مخلوط عبارت است از:

$$\partial \rho_m / \partial t + \nabla \cdot (\rho_m v_m) = 0 \quad (1)$$

که در آن  $v_m$  سرعت جرمی متوسط است.

$$V_m = \frac{\sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k v_k}{\rho_m} \quad (2)$$

برای کسر حجمی فازها داریم:

$$\sum_{k=1}^n \alpha_k = 1 \quad (3)$$

### معادله مومنتم

معادله مومنتم مخلوط از مجموع معادلات مومنتم منفرد همه‌ی فازها به دست می‌آید و می‌تواند به صورت زیر بیان شود:

$$\partial(\rho_m v_m) / \partial t + \nabla \cdot (\rho_m v_m v_m) = -\nabla P + \nabla \cdot [\mu_m (\nabla v_m + \nabla v_m^T)] + F + \nabla \cdot (\sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k v_{Dk} v_{Dk}) \quad (4)$$

که در آن  $n$  تعداد فازها،  $F$  نیرو حجمی و  $\mu_m$  ویسکوزیته‌ی مخلوط است.

چگالی و گرانیوی مخلوط از طریق رابطه (۴) و (۵) به دست می‌آید:

$$\rho_m = \sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k \quad (5)$$

$$\mu_m = \sum_{k=1}^n \alpha_k \mu_k \quad (6)$$

### معادله انرژی

معادله انرژی مخلوط شکل زیر را به خود می‌گیرد:

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{k=1}^n (\alpha_k \rho_k E_k) + \nabla \cdot \sum_{k=1}^n (\alpha_k v_k (\rho_k E_k + P)) = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T) + S_E \quad (7)$$

$k_{eff}$  ضریب هدایت موثر  $(\sum \alpha_k (k_k + k_t))$ ،  $kt$  ضریب هدایت

حرارتی اغتشاش، تعریف شده مطابق مدل اغتشاش مورد استفاده است. ترم اول سمت راست معادله‌ی (۷) بیانگر انتقال حرارت

ناشی از هدایت است.  $S_E$  شامل هر نوع دیگری منابع حرارتی حجمی است.

### معادله کسر حجمی برای فاز ثانویه

با استفاده از معادله‌ی پیوستگی، معادله‌ی کسر حجمی فاز ثانویه به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\sum_{q=1}^n (\dot{m}_{qp} - \dot{m}_{pq}) + \nabla \cdot (\alpha_p \rho_p v_{Dp}) (\alpha_p \rho_p) + \nabla \cdot (\alpha_p \rho_p v_m) = \frac{\partial}{\partial t} \quad (8)$$

### مدل سازی آشفتگی

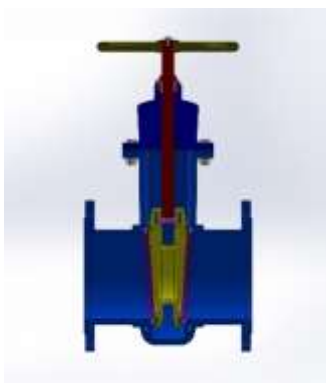
جهت مدل سازی آشفتگی از روش K-E استاندارد استفاده شده است. ساده ترین مدل های مغشوش که نسبتا کامل هستند، مدل های دو معادله ای می باشد. چون حل دو معادله ای انتقال به صورت جداگانه باعث می شود که سرعت اغتشاش و طول مشخصه به صورت مجزا تعیین شوند. مدل K-E در این گروه از مدل های مغشوش قرار دارد و جز قدرتمندترین مدل مغشوش برای مسائل مهندسی محسوب می شود. قدرتمندی و اقتصادی بودن محاسبات و داشتن دقت قابل قبول در محدوده وسیعی از جریان های مغشوش باعث محبوبیت این مدل در مسائل صنعتی و انتقال حرارت شده است. مدل K-E یک مدل نیمه تجربی است و معادلات آن براساس مشاهدات تجربی و ملاحظات پدیده شناسی به وجود آمده اند [1].

### ۳. مراحل شبیه سازی

برای شبیه سازی جریان درون شیر دروازه ای گوه ای، ابتدا نیاز به طراحی هندسه شیر مورد نظر، توسط نرم افزارهای طراحی به کمک کامپیوتر مانند سالیدورکس می باشد. در این نوشته از شیر دروازه ای با قطر ورودی ۲۰۴ میلیمتر و طول ۳۶۰ میلیمتر استفاده شده است.



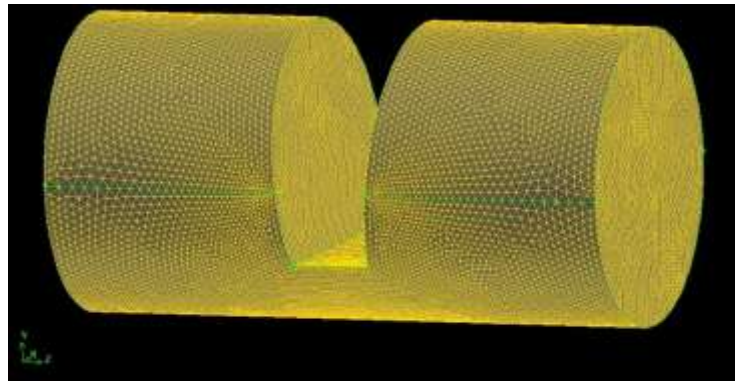
شکل ۳: مدل سازی شیر دروازه ای گوه ای توسط نرم افزار سالیدورکس



شکل ۴: نمای برش خورده مدل سازی شیر دروازه ای گوه ای



سپس حجم سیال عبوری از شیر را در موقعیت‌های مختلف دروازه مدل‌سازی می‌کنیم. در این نوشته حالت‌های ۰.۷۵٪، ۰.۹۵٪، ۰.۵۰٪، ۰.۳۰٪ و ۰.۱۰٪ باز شدن کامل دروازه مورد بررسی قرار گرفته است. جهت شبکه‌بندی میدان محاسباتی با استفاده از نرم‌افزار گمبیت انجام شده است. برای این کار از ۲۵۹۷۴۹ سلول بی‌سازمان چهار وجهی استفاده شده است. به دلیل کارایی مناسب شبکه‌های بی‌سازمان در نواحی با هندسه پیچیده، از این نوع شبکه برای گسسته‌سازی میدان محاسباتی استفاده شده است.



شکل ۵: شبکه بندی هندسه جریان با استفاده از شبکه بی‌سازمان

همانگونه که از شکل (۵) مشخص می‌باشد، در نواحی بسته شدن دروازه، به دلیل تغییرات شدید مشخصات جریان، شبکه‌ها ریزتر از سایر نواحی ایجاد شده‌اند. آمار سلول‌های چهاروجهی از منظر زوایای درونی آن‌ها در جدول (۱) آورده شده است. برای داشتن شبکه‌ای مناسب زوایای سلول‌ها باید دارای اندازه‌هایی بین ۴۵ تا ۱۳۵ درجه باشند. به این ترتیب شبکه‌ای مناسب خواهد بود که  $Q_{EAS} \leq 0.5$  برای کلیه سلول‌های آن دارای حد  $0 \leq Q_{EAS} \leq 0.5$  باشد.

جدول ۱: آمار سلول‌های چهاروجهی از منظر زوایای درونی آن‌ها

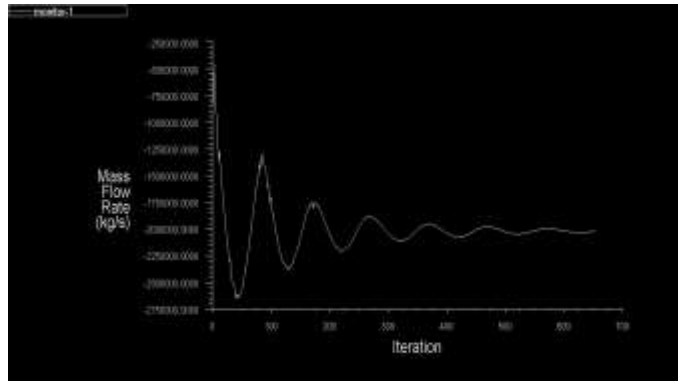
درصد سلول‌ها	$Q_{EAS}$
۲۰/۴۱	$0 \leq Q_{EAS} \leq 0.2$
۴۹/۵۱	$0.2 \leq Q_{EAS} \leq 0.4$
۲۳/۳۸	$0.4 \leq Q_{EAS} \leq 0.6$
۵/۴۸	$0.6 \leq Q_{EAS} \leq 0.8$
۰	$0.8 \leq Q_{EAS} \leq 1$

۶۹/۹۲٪ درصد از سلول‌های شبکه‌ی تولید شده، از نظر انحراف از زوایای یکسان، دارای کیفیت عالی و ۲۳/۳۸٪ درصد از سلول‌ها دارای کیفیت خوب می‌باشند. یعنی درصد بسیاری از المان‌های چهار وجهی دارای زوایای مساوی هستند.

جدول ۲: شرایط عملکرد شیر دروازه ای برای شبیه سازی حالت دو فاز

۴	سرعت ورودی (m/s)
۱	فشار خروجی (Bar)
۹۵-۷۵-۵۰-۳۰-۱۰	درصد باز شدن دروازه
مایع نفت و بخار نفت	سیال مورد استفاده
۰,۵	کسر حجمی ورودی گاز

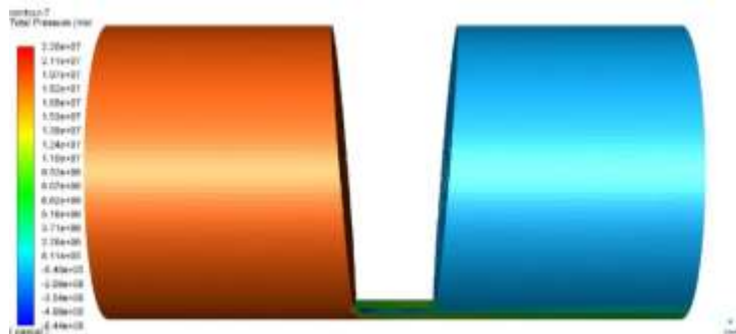
جهت آگاهی یافتن از همگرا شدن حل، می توان میانگین تغییرات دبی حجمی سیال را در سطح خروجی پمپ ملاحظه کرد. وقتی در حین حل، تغییرات این متغیر متوقف شود، می توانیم محاسبات را متوقف کنیم و تقریباً مطمئن شویم که حل همگرا شده است.



شکل ۶: همگرا شدن حل عددی جریان

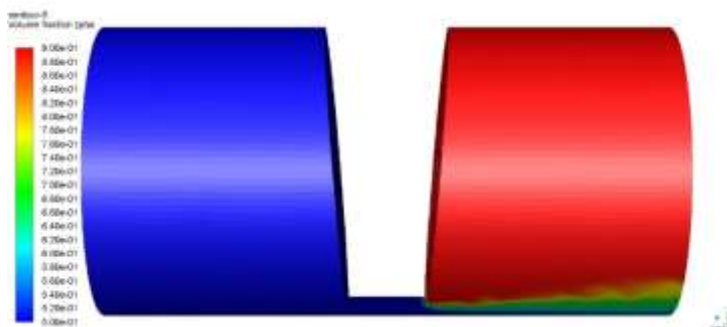
#### ۴. نتایج

شبیه سازی جریان در حالت کسر حجمی ۵۰ درصد فاز گاز، در ۵ حالت (۹۵٪-۷۵٪-۵۰٪-۳۰٪ و ۱۰٪ باز شدن دروازه) انجام شده است. در شکل (۷) کانتور فشار کل شیر در حالت ۱۰٪ باز شدن دروازه ارائه شده است. در این حالت به جهت تقریباً بسته بودن شیر، فشار قبل از دروازه به شدت افزایش پیدا کرده و در قسمت تحتانی دروازه با کمتر شدن فشار و افزایش سرعت سیال، احتمال بروز پدیده کاویتاسیون زیاد است.



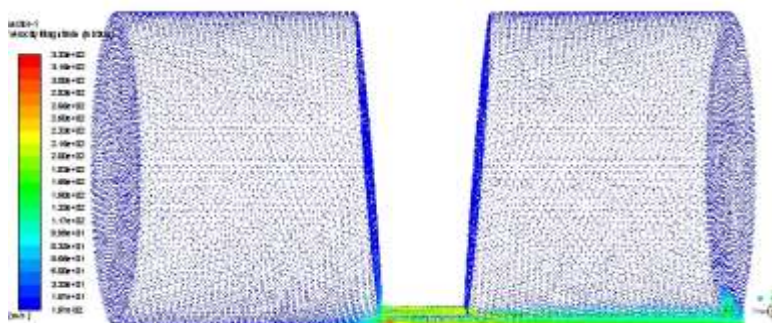
شکل ۷: فشار کل جریان در حالت ۱۰٪ باز شدن دروازه

در شکل (۸) توزیع فاز مایع نفت و گاز نفت در حالت ۱۰٪ باز شدن دروازه مشاهده می‌شود.



شکل ۸: توزیع فاز مایع و گاز جریان در حالت ۱۰٪ باز شدن دروازه

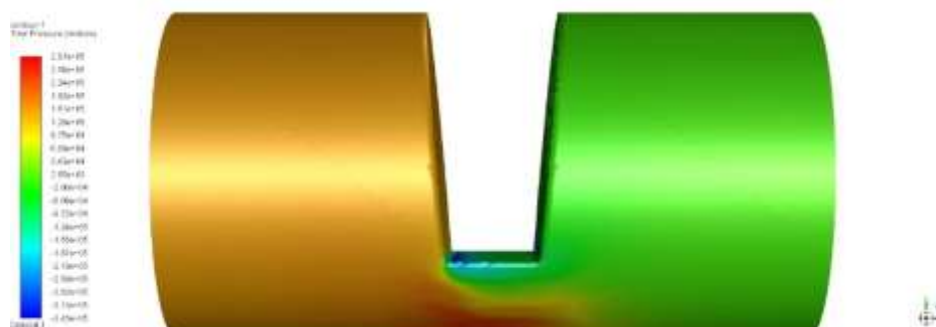
شکل (۹) بردار سرعت جریان در حالت ۱۰٪ باز شدن دروازه ارائه شده است. در این حالت گردابه در جریان دیده نمی‌شود.



شکل ۹: بردار سرعت در حالت ۱۰٪ باز شدن دروازه.

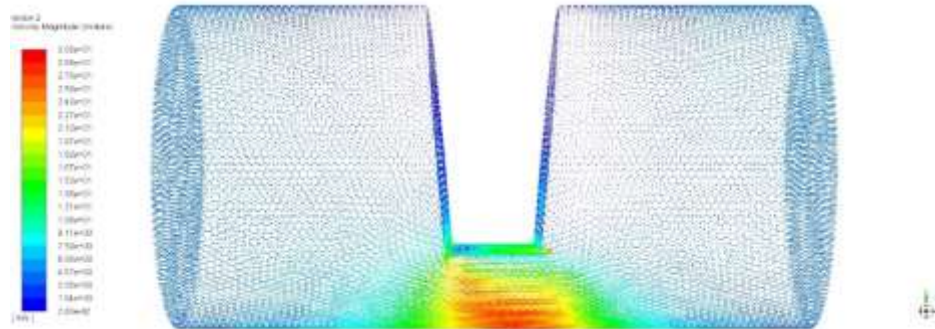
در شکل (۱۰) کانتور فشار کل در حالت ۳۰٪ باز شدن دروازه نشان داده شده است. در این حالت نیز به دلیل افزایش سرعت

سیال، احتمال بروز پدیده کاویتاسیون در قسمت تحتانی دروازه وجود دارد.



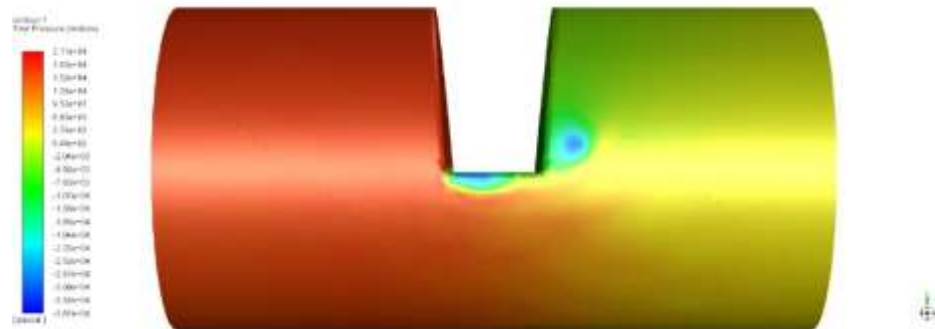
شکل ۱۰: کانتور فشار کل در حالت ۳۰٪ باز شدن دروازه

در شکل (۱۱) بردار سرعت ارائه شده است. همانگونه که از شکل مشخص است، در پشت دروازه، جریان شروع به گردابه‌ای شدن می‌کند.



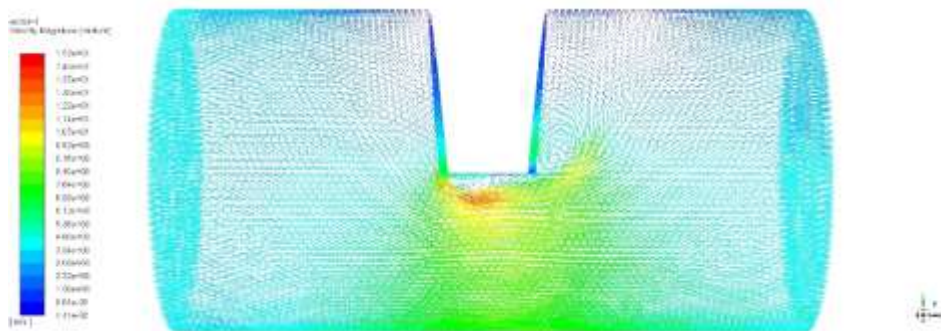
شکل ۱۱: بردار سرعت در حالت ۳۰٪ باز شدن دروازه

شکل (۱۲) کانتور فشار کل در حالت ۵۰٪ باز شدن دروازه را نشان می‌دهد. در این حالت علاوه بر قسمت تحتانی دروازه، در قسمت پشت دروازه نیز با کاهش فشار، احتمال بروزه پدیده کاویتاسیون وجود دارد.



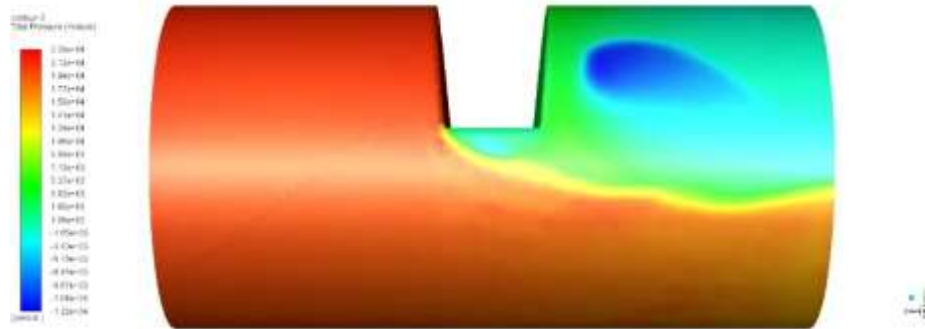
شکل ۱۲: کانتور فشار کل در حالت ۵۰٪ باز شدن دروازه

شکل (۱۳) بردار سرعت در حالت ۵۰٪ باز شدن دروازه را نشان می‌دهد. در این حالت گردابه در پشت دروازه دیده می‌شود.

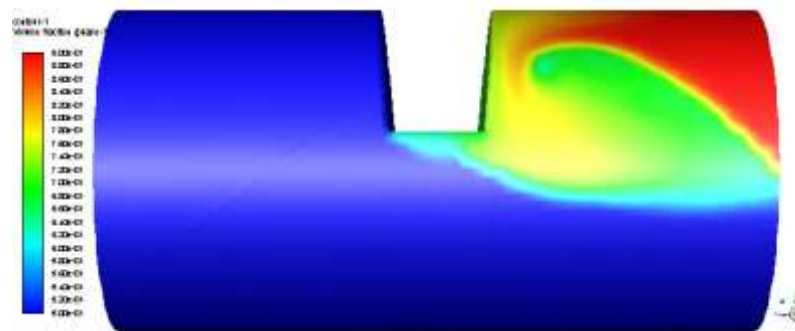


شکل ۱۳: بردار سرعت در حالت ۵۰٪ باز شدن دروازه

شکل (۱۴) کانتور فشار کل در حالت ۷۵٪ باز شدن دروازه را نشان می‌دهد. در این حالت بروز پدیده کاویتاسیون در پشت دروازه بیشتر است.

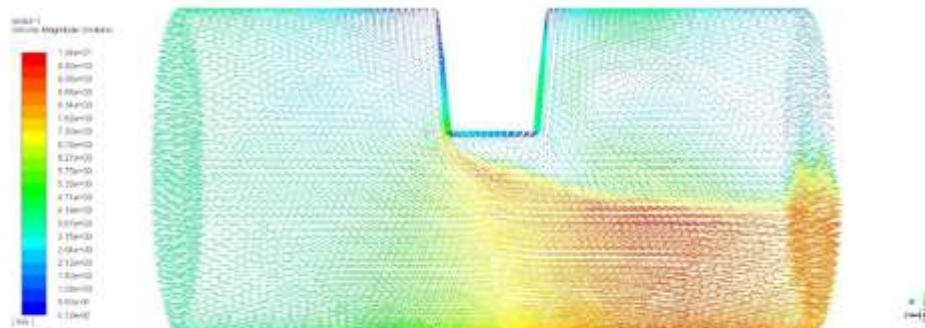


شکل ۱۴: کانتور فشار کل در حالت ۷۵٪ باز شدن دروازه



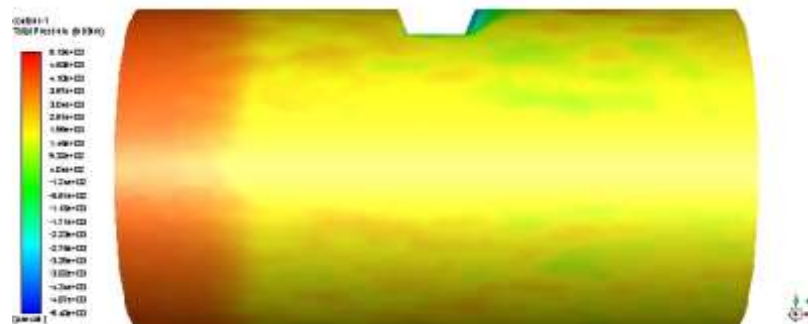
شکل ۱۵: توزیع فاز مایع و گاز جریان در حالت ۷۵٪ باز شدن دروازه

بردار سرعت در حالت ۷۵٪ باز شدن دروازه، شدت گردابه‌های پشت دروازه را نشان می‌دهد. در این حالت ایجاد گردابه و تلاطم جریان به بیشترین حالت خود می‌رسد.

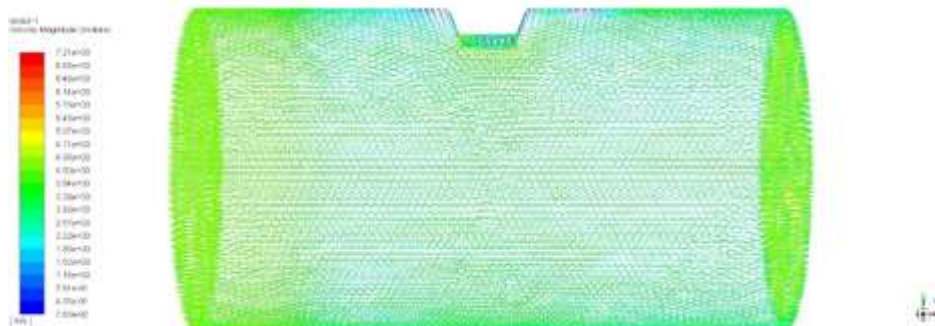


شکل ۱۶: بردار سرعت در حالت ۷۵٪ باز شدن دروازه

در حالت ۹۵٪ باز شدن دروازه، جریان تقریبا به صورت پایدار برقرار می شود. در این حالت در ناحیه های کوچکی در پشت دروازه، امکان بروز پدیده کاویتاسیون وجود دارد. همچنین جریان از حالت گردابه ای خارج می شود.



شکل ۱۷: کانتور فشار کل در حالت ۷۵٪ باز شدن دروازه



شکل ۱۸: بردار سرعت در حالت ۷۵٪ باز شدن دروازه

## ۵. نتیجه گیری

این شیرها جهت رساندن افت فشار به پایین ترین سطح مورد استفاده قرار می گیرند. و قابلیت تنظیم جریان را ندارند. شیر دروازه ای یکی از انواع شیر آلات صنعتی است که در آن از یک دریچه عموما مستطیلی شکل که عمود بر جهت جریان می باشد، جهت قطع کامل و یا ایجاد ارتباط بین دو جریان سیال استفاده می شود.

با توجه به شبیه سازی جریان، مشخص شد که در حالت ۱۰٪ باز بودن دروازه، احتمال بروز پدیده کاویتاسیون فقط در قسمت تحتانی دروازه وجود دارد و در این حالت جریان فاقد گردابه می باشد. در حالت ۳۰٪ باز بودن دروازه نیز شرایط تغییر محسوسی نمی کند؛ اما در حالت ۵۰٪ باز بودن دروازه، جریان پشت دروازه، شروع به گردابه ای شدن می کند که این شرایط در حالت ۷۵٪ باز

بودن دروازه، به بیشترین حد خود می‌رسد. در این حالت‌ها احتمال بروز پدیده کاویتاسیون، علاوه بر قسمت تحتانی دروازه، در پشت دروازه نیز وجود دارد. در حالت ۹۵٪ باز بودن دروازه، شرایط مجدداً پایدار شده و احتمال وقوع کاویتاسیون به کمترین حالت ممکن می‌رسد.

این شبیه‌سازی نشان می‌دهد شیر دروازه‌ای باید در حالت باز یا بسته‌ی کامل استفاده شود. زیرا در حالت‌های نیمه باز باعث جریانی متلاطم شده و پدیده مخرب کاویتاسیون را سبب می‌شود.

#### منابع

[1]. Fluent, fluent User's Guide, Second Edition, New York: McGraw-Hill, 1991.

[۲]. روحبخش طوسی، م. (۱۳۹۶)، "مجموعه مقالات صنعتی ولوها و انواع آن‌ها در صنایع" <http://www.packmangroup.com>

## شبیه سازی کنترل آب نفوذی در مخازن نفتی با معماری حفر چاههای افقی و عمودی

سمیه ثامن<sup>۱\*</sup>، علی اسفندیاری بیات<sup>۲</sup>، افشین اکبری دهخوارقانی<sup>۳</sup>

۱. گروه مهندسی نفت، واحد تهران مرکز، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲. گروه مهندسی نفت، واحد تهران مرکز، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۳. گروه مهندسی نفت، واحد تهران مرکز، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول : s.sameni75@gmail.com

### چکیده:

یکی از مهمترین مشکلات مخازن نفتی ورود آب به مخزن در اثر پدیده مخروطی شدن و تولید همزمان آن همراه با نفت از طریق چاه تولیدی می باشد. در این تحقیق با بررسی نرخ تولید آب و نفت در یکی از مخازن نفتی جنوب ایران و شبیه سازی این فرآیند با استفاده از نرم افزار *Eclipse* تحت شرایط آب و بدون گاز اولیه، پدیده مخروطی شدن در این نوع از مخازن شبیه سازی شده و سپس دبی بحرانی و زمان میان شکن آب برای یک چاه نفتی تخمین زده می شود. نتایج شبیه سازی زمان میان شکن آب را برای چاه مورد مطالعه در حدود ۲۰۴۰ روز و دبی تولید نفت را در حدود ۱۵۰۰ بشکه در روز تعیین می کند. با توجه به عملکرد و موقعیت چاهی که بصورت افقی حفاری شده است نسبت به چاهی که بصورت عمودی حفر شده است مشخص می گردد که در حالت عمودی زمان رسوخ آب به درون چاه در ۲۰۰ روز خواهد بود، ولی این اتفاق در چاه افقی در روز ۲۰۴۰ رخ می دهد و کسرتولید آب در حالت افقی نسبت به حالت عمودی کاهش چشمگیری خواهد داشت. همچنین چاه در حالت عمودی در روز ۲۶۱۵ بسته می شود ولی در حالت افقی در روز ۳۱۳۴ چاه مسدود می شود که این ناشی از تأثیر چاه افقی می باشد. در نتیجه در حالت افقی دبی تولید دارای ثبات بیشتری بوده و اینکه چاه تا روز انتهایی زمان شبیه سازی دارای تولید می باشد.

کلمات کلیدی: کنترل آب نفوذی، چاههای افقی و عمودی، پدیده مخروطی شدن، کسرتولید آب، نرم افزار *Eclipse*



## ۱. مقدمه

باتوجه به اهمیت اقتصادی و سیاسی نفت به عنوان اصلی ترین منبع درآمد کشور و افزایش قیمت چشمگیر آن در سال های اخیر، شناخت مسائل مربوط به مهندسی نفت و پیش بینی عملکرد مخازن برای برداشت بهینه و صیانت از آنها ضروری و اجتناب ناپذیر است [۱]. پدیده مخروطی شدن آب که بیانگر مکانیسم ورود آب موجود در بخشهای زیرین سازندهای نفتی به چاه های تولید نفت می باشد، یکی از مسائل و مشکلات مهم تولید در چاه های تولید نفت می باشد، که بیش از آنچه که به نظر می آید، در میادین نفتی و چاه های موجود شایع است [۲]. معمولاً این پدیده هنگامی رخ می دهد که دبی تولیدی بالایی به چاه تحمیل می شود و از این رو عاملی است که سبب محدود کردن دبی تولید نفت از چاه می گردد. پدیده مخروطی شدن آب نسبت به دبی تولید حساس بوده و تنها تحت شرایط تعادلی مشخصی پیشرفت می نماید [۳].

## ۲. مدل سازی پدیده مخروطی شدن آب

با توجه به نوع مسئله که مربوط به پدیده مخروطی شدن می باشد، می توان از مدلی استفاده کرد که ترکیب نفت را یک جزء در نظر می گیرد، که همان مدل نفت سیاه می باشد. همان طوری که قبلاً گفته شد روش حل معادلات در این مدل ضمنی انتخاب شده است [۴]. طبیعی است که برای شروع شبیه سازی نیاز به داده های واقعی مخزن و چاه داریم. به همین منظور داده های مورد نیاز از شرکت ملی نفت ایران جمع آوری و با استفاده از آن ها فایل ورودی به نرم افزار ساخته شد. به دلیل آنکه مخزن مورد مطالعه دارای ناهمگنی زیادی می باشد و تغییرات تخلخل و تراوایی در تمام نقاط آن متفاوت است، لذا بر اساس تغییرات تخلخل و تراوایی، مخزن نفتی طبق جدول تقسیم بندی شده است تا بیانگر رفتار مخازن لایه ای باشد. بدیهی است که تخلخل و تراوایی در هر لایه با لایه دیگر فرق می کند. مشخصات مربوطه در جداول زیر آورده شده است [۵].

جدول ۱- تغییرات تراوایی نسبی آب و نفت و فشار موئینگی نسبت به درصد اشباع آب (SWOF)

<i>Sw (%)</i>	<i>Krw (md)</i>	<i>Kro (md)</i>	<i>Pcow (psia)</i>
۰/۰۸۰	۰/۰۰۰	۱/۰۰۰	۵/۰۰۰
۰/۰۱۰	۰/۰۰۰	۰/۹۴۵	۴/۶۳۴
۰/۲۰۰	۰/۰۰۱	۰/۶۹۴	۳/۰۵۶
۰/۳۰۰	۰/۰۰۹	۰/۴۸۰	۱/۸۶۸
۰/۴۰۰	۰/۰۳۵	۰/۳۰۱	۱/۰۲۳
۰/۵۰۰	۰/۰۹۱	۰/۱۵۸	۰/۴۷۰
۰/۶۰۰	۰/۱۹۲	۰/۰۵۹	۱/۵۷۰
۰/۷۰۰	۰/۳۵۶	۰/۰۰۹	۰/۰۲۴
۰/۸۰۰	۰/۶۰۰	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰
۰/۹۰۰	۰/۹۴۶	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰
۱/۰۰۰	۱/۰۰۰	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰

جدول ۲- خواص PVT آب

<i>Pref (Psia)</i>	<i>FVFW (rb/STB)</i>	<i>Cwat (1/psia)</i>	<i>Muw (cp)</i>	<i>Cvw (1/psia)</i>
۳۵۱۵	۱/۰۲۳۶	۴/۹۹E-۶	۰/۵۳۳	۰/۰۰

جدول ۳- خواص PVT نفت

<i>Pref (psia)</i>	<i>FVFO (rb/STB)</i>	<i>Coat (1/psia)</i>	<i>Muo (cp)</i>	<i>Cvo (1/psia)</i>
۳۵۱۵	۱/۰۸۶	۱/۸۹۶E-۶	۱/۰۶۶	۰/۰۰

مدل شبیه سازی شده از نوع *Block Center Well, single* بوده و به ۲۵ قسمت در جهت طولی (جهت محور X در شکل)، ۲۵ قسمت در جهت عرضی (همان Y که در شکل نشان داده شده است) و ۱۱۰ لایه در جهت عمودی تقسیم شده است که شامل ۷۵۰ بلوک می باشد. این مقدار بلوک یا شبکه همان تعداد بهینه شبکه می باشد. منظور از تعداد بهینه شبکه، همان کمترین مقدار شبکه تا جایی است که تغییری در نتایج شبیه سازی ایجاد نکند و همان نتایج قبلی گرفته شود. مخزنی که مطالعه بر روی آن انجام شده از نوع تحت اشباع است و فاقد کلاهک گازی اولیه می باشد. این مخزن از نوع مخازن معمولی با درجه API ذکر شده می باشد، سیالات موجود در مخزن شامل آب، نفت و گاز محلول در نفت می باشند. حداکثر تعداد چاه در این مدل (NWMAXZ) برابر با یک چاه و حداکثر تعداد محل اتصالات به ازای هر چاه (NCWMAX) برابر با ۳۳ می باشد. همچنین ابعاد جدول TABDIMS مخزن در جدول ۴ ذکر شده است.

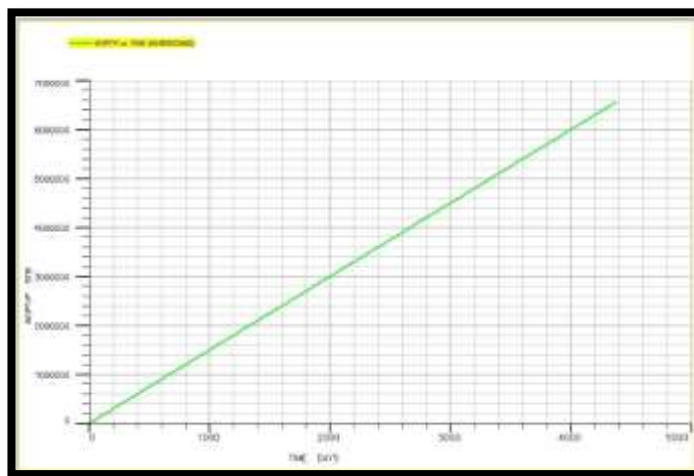
جدول ۴- جدول TABDIMS مخزن

<i>NTSFUN</i>	<i>NTPVT</i>	<i>NSSFUN</i>	<i>NPPVT</i>	<i>NTFIP</i>
۱	۱	۱۱	۱*	۲

با توجه به نوع مسئله که پدیده مخروطی شدن در یک مخزن تحت اشباع می باشد، ما از مدل نفت سیاه برای شبیه سازی مدل استفاده کردیم. براساس تاریخچه مخزن تولید از این مخزن از تاریخ اژانویه ۲۰۱۶ آغاز گردیده است. در این بررسی تلاش بر این است که با اجرای گزینه های تولیدی متفاوت شامل کنترل دبی تولیدی، کنترل میزان کسر تولید آب (Water cut) و حفر چاه های افقی و غیره عملکرد مخزن تا سال ۲۰۲۷ و به مدت ۱۱ سال پیش بینی شود و بهترین گزینه ی تولیدی معرفی گردد. پس از معرفی نمودن مدل مخزنی در نرم افزار در مرحله بعد به بررسی پارامترهای تولیدی چاه و مخزن و میزان کسر آب تولیدی چاه که بیانگر نسبت میزان آب تولیدی به مجموع سیال های تولیدی از چاه (آب، نفت و...) می باشد می پردازیم.

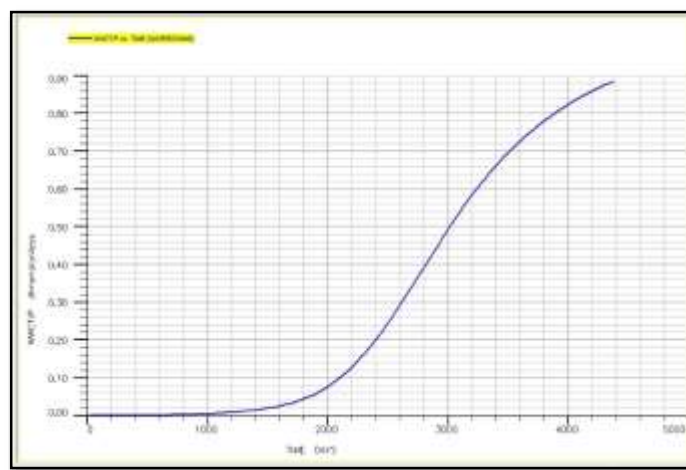
### ۳. میزان تولید نفت و کسر تولید آب

میزان تولید نفت (برحسب بشکه) در روزهای سپری شده از شبیه سازی در نمودار ۱ آورده شده است. همانطور که مشاهده می گردد میزان تولید نفت در روزهای سپری شده از تولید چاه افزایش می یابد.

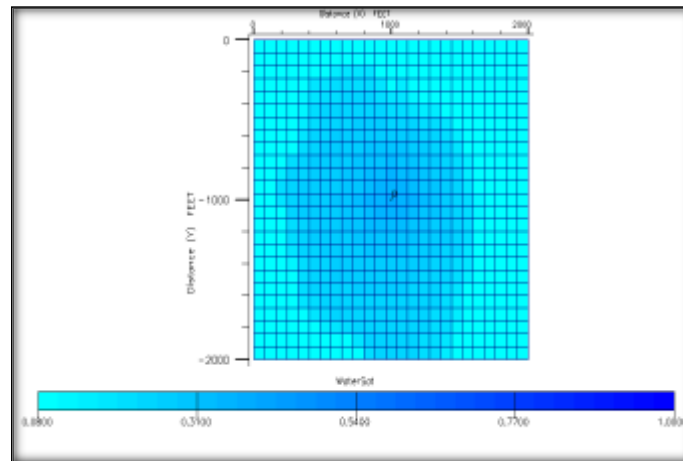


نمودار ۱-تولید نفت (wopt) برای چاه مورد نظر

کمیت کسر تولید آب چاه (wwct) بیانگر میزان آب تولید شده درون چاه بر اساس پدیده مخروطی شدن می باشد که بصورت کسری بیان می گردد. نمودار ۲ کسر تولید آب چاه را در روزهای سپری شده از تولید چاه نشان می دهد. شبیه سازی برای چاه مورد نظر در بازه زمانی ۱۱ ساله صورت گرفته است. این چاه پس از یک دوره تولید ۱۱ساله به خاطر تولید آب بسیار زیاد بسته شده و روی آن عملیات تعمیر چاه انجام می گردد. همچنین دبی تولید نفت برای این چاه در حدود ۱۵۰۰ بشکه در روز می باشد. مطابق شکل بعد از گذشت ۲۰۰ روز پس از تولید چاه مخروط آبی ایجاد شده به چاه می رسد.



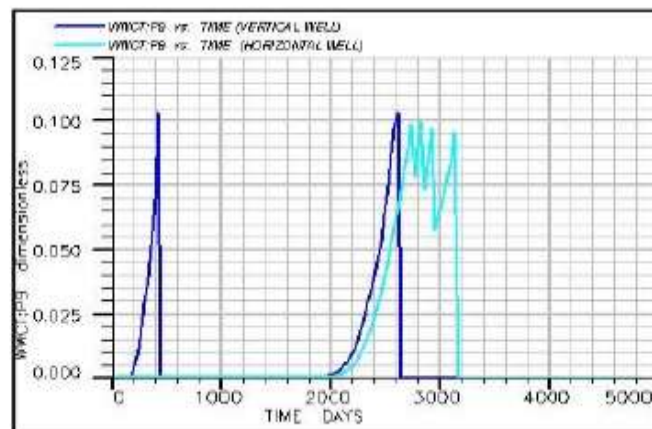
نمودار ۲-کسر تولید آب برای چاه مورد نظر



شکل ۱- پدیده مخروطی شدن در شبکه بندی مدل

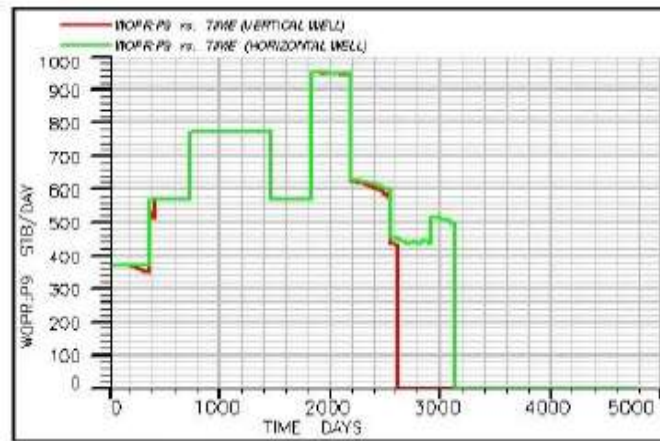
#### ۴. کنترل پدیده مخروطی شدن آب به وسیله حفر چاه های افقی

چاه های افقی جهت تولید از مخازن با ضخامت کم، مخازن شکاف دار طبیعی، سازندهایی با مشکل مخروطی شدن آب و گاز، مخازن نفت سنگین و مخازن گازی با تراوایی کم استفاده می شوند [۶]. مزیت عمده و اصلی چاه افقی از دید مهندسی مخزن، ایجاد یک خط برای تولید، به جای یک نقطه (چاه عمودی) می باشد [۷]. یک چاه افقی در یک افت فشار جریان مشابه با چاه عمودی، می تواند دبی بیشتری تولید کند و یا این که در یک افت فشار جریانی پایین تر نسبت به چاه عمودی، دبی تولید مشابه داشته باشد که می تواند مخروطی شدن آب در مخازن آبران عمقی را به تأخیر اندازد [۸]. با توجه به عملکرد و موقعیت چاهی که بصورت افقی حفاری شده است نسبت به چاه قبل مشاهده می کنیم که وضعیت تولید آب در این چاه بهتر می باشد. در حالت حفر چاه افقی سعی شده است، زمان رسوخ آب به درون چاه ها به تأخیر بیفتد و همچنین زمان بسته شدن چاه ها نیز به تعویق بیفتد. عملکرد چاه های افقی در برابر چاه های عمودی در نمودار ۳ و ۴ نشان داده شده است.



نمودار ۳- مقایسه کسر تولید آب در چاه های افقی و عمودی

نمودار ۴-۵ مقایسه کسر تولید آب در دو حالت افقی و عمودی در چاه را نشان می دهد. در این نمودار مشاهده می شود، در حالت عمودی زمان رسوخ آب به درون چاه روز ۲۰۰ می باشد، ولی این اتفاق در چاه افقی در روز ۲۰۴۰ رخ می دهد. در واقع چاه افقی تا روز ۲۰۴۰ بدون آب به تولید خود ادامه می دهد. از طرفی در حالت افقی کسر تولید آب به محدوده ۰/۱ نمی رسد.



نمودار ۴-مقایسه دبی تولیدی نفت در چاه های افقی و عمودی

در نمودار ۴ که دبی تولید نفت در حالت عمودی و افقی را نشان می دهد، مشاهده می شود، چاه در حالت عمودی در روز ۲۶۱۵ بسته می شود ولی در حالت افقی در روز ۳۱۳۴ چاه مسدود می شود که این ناشی از تأثیر چاه افقی می باشد. در نتیجه در حالت افقی دبی تولید دارای ثبات بیشتری بوده و اینکه چاه تا روز انتهای زمان شبیه سازی دارای تولید می باشد. بنابراین در حالت افقی با توجه به کاهش افت فشار بین مخزن و چاه و کاهش تولید آب و کسر تولید آب، چاه تا انتها به طور کامل تولید دارد و مسدود نمی شود. نتایج این گزینه ی تولیدی بر عملکرد مخزن در جدول ۵ نشان داده شده است.

جدول ۵-مقایسه مقادیر تولیدی برای چاه های افقی و عمودی

نوع حفر چاه	کل تولید نفت مخزن (بشکه)	کل تولید آب مخزن (بشکه)	کل کسر تولید آب مخزن
عمودی	۶۵۸۹۹۰۲	۱۴۵۷۷	۰/۰۰۷۰۱۲
افقی	۶۷۸۰۶۸۲	۹۹۰۲	۰/۰۰۱۵۲۱

بر اساس نتایج شبیه سازی مشخص شد که برای دبی تولیدی ۱۰۰۰ بشکه در روز میزان تولید آب در این چاه برای مدت ۳۰۰۰ روز زیر ۰/۰۲ باقی می ماند که میتوان این دبی را به عنوان دبی بحرانی چاه در نظر گرفت. البته باید در نظر داشت که در اکثر چاه های نفتی همیشه درصد ناچیزی از کسر تولید آب وجود دارد. این به این معنی نیست که چاه مذکور دچار مشکل تولید آب شده است.

بلکه به خاطر وجود آب همراه نفت می باشد که این امر در مخازن طبیعی است. از این رو می توان گفت که چاه با دبی تولید ۱۰۰۰ بشکه در روز دچار درصد بالایی از تولید آب نمی شود.

## ۵. نتیجه گیری

در این تحقیق با توجه به نوع مسئله که پدیده مخروطی شدن در یک مخزن تحت اشباع می باشد، از مدل نفت سیاه برای شبیه سازی مدل استفاده گردید و شبیه سازی از تاریخ ۱ ژانویه ۲۰۱۶ آغاز و تا سال ۲۰۲۷ به مدت ۱۱ سال ادامه گردید و نتایج زیر بدست آمد:

(۱) میزان تولید نفت در روزهای سپری شده از تولید چاه افزایش یافته و میزان کسر تولید آب بر خلاف روزهای اولیه تولید که برابر صفر بود (بدان معنی که چاه مورد نظر در روزهای اولیه تولید دچار پدیده مخروط شدگی نبوده) در ادامه و بعد از گذشت ۲۰۰ روز از تولید چاه دچار پدیده مخروط شدگی می شود.

(۲) زمان میان شکن برای چاه تولیدی ۲۰۰ روز می باشد و با سپری شدن روزهای تولید و افزایش پدیده مخروط شدگی میزان کسر تولید آب به مقادیر بیشینه خود می رسد.

(۳) چاه مورد نظر ما پس از یک دوره تولید ۱۱ ساله به خاطر تولید آب بسیار زیاد بسته شده و می بایست روی آن عملیات تعمیر چاه انجام گردد.

(۴) دبی تولید نفت برای چاه در حدود ۱۵۰۰ بشکه در روز می باشد و یک چاه افقی در یک افت فشار جریان مشابه با چاه عمودی، می تواند دبی بیشتری تولید کند و یا این که در یک افت فشار جریانی پایین تر نسبت به چاه عمودی، دبی تولید مشابه داشته باشد که می تواند مخروطی شدن آب در مخازن را به تأخیر اندازد.

(۵) با مقایسه کسر تولید آب در دو حالت افقی و عمودی می توان نتیجه گرفت که در حالت عمودی زمان رسوخ آب به درون چاه ۲۰۰ روز می باشد، ولی این اتفاق در چاه افقی در روز ۲۰۴۰ رخ می دهد. (در واقع چاه افقی تا روز ۲۰۴۰ بدون آب به تولید خود ادامه می دهد).

(۶) در حالت افقی کسر تولید آب به محدوده ۰/۱ نمی رسد و با بررسی نمودار دبی تولید نفت در حالت عمودی و افقی، مشاهده می شود، چاه در حالت عمودی در روز ۲۶۱۵ بسته می شود ولی در حالت افقی در روز ۳۱۳۴ چاه مسدود می شود که این ناشی از تأثیر چاه افقی می باشد.

(۷) در حالت افقی دبی تولید دارای ثبات بیشتری بوده و اینکه چاه تا روز انتهای زمان شبیه سازی دارای تولید می باشد. بنابراین در حالت افقی با توجه به کاهش افت فشار بین مخزن و چاه و کاهش تولید آب و کسر تولید آب، چاه تا انتها به طور کامل تولید دارد و مسدود نمی شود.

- ۸) بر اساس نتایج شبیه سازی مشخص شد که برای دبی تولیدی ۱۰۰۰ بشکه در روز میزان تولید آب در این چاه برای مدت ۳۰۰۰ روز زیر ۰/۰۲ باقی میماند که میتوان این دبی را به عنوان دبی بحرانی چاه در نظر گرفت و چاه با دبی تولید ۱۰۰۰ بشکه در روز دچار درصد بالایی از تولید آب نمی شود.
- ۹) کسرتولید آب در حالت افقی نسبت به حالت عمودی کاهش چشمگیری خواهد داشت و برای روزهای یکسان تولید به بازه تقریبی زیر ۰/۱ خواهد رسید.

## منابع:

- [1]. Aminian,(2005), “Water production problems and solutions Part I , Petroleum & Natural Gas Engineering Department”, West Virginia University.
- [2]. Rodney,(2003), “Produced Water and Associated Issues”, A manual for the independent operator, OKLAHOMA GEOLOGICAL SURVEY.
- [3]. Ahmed ,(1946), “Reservoir Engineering Hand Book” ,Second Edition, Golf Professional Publishing.
- [4]. Kuchuk, (1995), “Chris Lenn Performance Evaluation of Horizontal Wells”,SPE 39749.
- [5]. Muskat,(1935), “An approximate theory of water coning in oil production”, Vol.114,pp.144-163.
- [6]. Inikori,(2002), “Numerical Study Of Water Coning Control With Downhole Water Sink”, University Of Nigeria.
- [7]. Hongyin,( 2000), “Improved Oil Recovery of Edge and Bottom Water Reservoir by Drilling Horizontal” SPE 64511.
- [8]. Zaitoun,(1999),“Water Shutoff by Relative Permeability Modifiers: Lessons from Several Field Applications” SPE 56740.

## تجزیه‌ی زیستی آلودگی‌های نفتی و عوامل مؤثر بر آن

مریم اره‌جانی<sup>۱</sup>، غزاله عشق‌آبادی<sup>۲\*</sup>

۱. عضو هیأت علمی، گروه مهندسی تکنولوژی صنایع شیمیایی، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تبریز، ایران.

۲. کارشناسی مهندسی تکنولوژی صنایع شیمیایی، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تبریز، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول : qazalehei@gmail.com

### چکیده:

تجزیه‌ی زیستی توسط میکروارگانیسم‌ها، به دلیل امتیازات خاص و نیز سازگاری این روش با طبیعت، بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است و نقشی اساسی را به خصوص در حذف اجزای غیر فرار نفت از محیط زیست ایفا می‌کند. باکتری‌ها، مخمرها، قارچ‌ها و برخی از جلبک‌ها می‌توانند هیدروکربن‌های نفتی را تجزیه کنند. از عوامل مؤثر بر تجزیه‌ی زیستی می‌توان  $pH$ ، دما، مقدار مواد مغذی، اکسیژن در دسترس، شوری، تنوع جمعیت میکروبی، غلظت بیوسورفکتانت، در دسترس بودن بیولوژیکی، سمیت محصولات نهایی و میزان رطوبت را نام برد. در این مقاله در مورد اثر هر یک از عوامل مذکور بر تجزیه‌ی زیستی توضیح داده و سعی شده است حالت بهینه‌ی عوامل تأثیرگذار بیان گردد.

کلمات کلیدی: تجزیه‌ی زیستی، هیدروکربن‌های نفتی، آلودگی نفتی.



## Biodegradation of petroleum pollutants and effective factors

Maryam Arehjani<sup>1</sup>, Qazaleh Eshghabadi<sup>2\*</sup>

1. Faculty member, Department of Chemical Technology Engineering, Technical University, Tabriz, Iran.
2. Master of science, Chemical Technology Engineering, Technical University, Tabriz, Iran.

Corresponding author Email address: qazalehei@gmail.com

### **ABSTRACT**

*Bio-degradation by microorganisms has attracted the attention of researchers, due to special privileges and the adaptation of this method to nature, and plays an essential role in eliminating non-volatile components of petroleum from the environment. Bacteria, yeasts, fungi and some algae can break down petroleum hydrocarbons. The activity of microbial can be affected by the following factors: pH, temperature, nutrients, oxygen, salinity, microbial community, bio-surfactant concentration, bioavailability, toxicity of end products and activity of water. In this research the effect of each of those factors on biodegradation and the optimal mode of effective factors has been explained.*

**Keywords:** *Biodegradation, Petroleum hydrocarbons, oil pollution.*

## ۱. مقدمه

صنایع نفتی فواید بی شماری برای جامعه دارند؛ اما از دیدگاه جهانی یک فعالیت اقتصادی با اثرات زیست محیطی بسیار به شمار می‌روند. امروزه عملیات استخراج، انتقال، پالایش، نشت مواد نفتی از لوله‌ها در هنگام جابه جایی، ترکیدن لوله‌ها و چاه‌های نفتی، انتشار پساب‌های صنعتی پالایشگاه‌ها و صنایع شیمیایی به آب و خاک، جهان را با تهدید جدی مواجه ساخته است [۱،۲]. کنوانسیون بین المللی مقابله و همکاری در برابر آلودگی نفتی در پی حادثه‌ای که برای نفتکش اکسون والدز پدید آمد در سال ۱۹۹۰ به تصویب سازمان بین المللی دریانوردی رسید و در سال ۱۹۹۵ لازم الاجرا شد. هدف اصلی آن اقدام سریع و مؤثر در صورت وقوع سانحه‌ی آلودگی نفتی به منظور جلوگیری از ورود خسارات جبران ناپذیر به کشتی‌ها، تأسیسات دریایی، بنادر، گزارش دهی سوانح آلودگی به نزدیک‌ترین کشور ساحلی توسط واحدهای دریایی - هوایی و تدوین طرح اضطراری مقابله با آلودگی نفتی می‌باشد. پاک‌سازی لکه‌ی نفتی زمان‌بر مشکل و پرهزینه است و در صورتی که بتوان لکه‌ی نفتی تهدید کننده‌ی سواحل را در دریا برطرف نمود، فواید آشکاری در پی خواهد داشت [۳]. بر اساس تخمین‌های انجام شده در فرآیندهای صنایع پتروشیمی روزانه به ازای ۵۰۰ - ۲۰۰ بشکه نفت، نزدیک به  $10,000 \text{ m}^3$  لجن تولید می‌شود. لجن نفتی یک ترکیب نامتعارف، مخلوطی از آب، نفت، چربی‌ها، مواد جامد، ترکیبات آلی و فلزات است. ترکیبات آلی عموماً شامل آلکان‌ها، سیکلوآلکان‌ها، بنزن، تولوئن، زایلن‌ها، فنول‌ها و هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای است [۱].

روش‌های متعددی برای از بین بردن آلودگی نفتی وجود دارد. در شرایط طبیعی پس از نشت آلودگی نفتی، عوامل طبیعی مانند فعالیت میکروارگانیسم‌های بومی خاک، با گذشت زمان منجر به حذف آلودگی می‌شود؛ ولی انباشت این آلاینده‌ها سبب می‌شود که عوامل طبیعی، قادر به حذف آلودگی نباشند. دسته‌بندی روش‌های پالایش با توجه به مطالعات و پژوهش‌های انجام شده، شامل روش‌های فیزیکی (سوزاندن، ابزارهای جمع کننده و...)، شیمیایی (استخراج از طریق حلال‌ها و...) و بیولوژیکی (تجزیه‌ی زیستی، افزایش زیست توده و...) می‌باشند [۲].

## ۲. تعریف تجزیه‌ی زیستی و عوامل مؤثر بر آن

تجزیه‌ی زیستی توسط میکروارگانیسم‌ها، به دلیل امتیازات خاص و نیز سازگاری این روش با طبیعت، بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است و نقشی اساسی را به خصوص در حذف اجزای غیر فرار نفت از محیط زیست ایفا می‌کند [۴]. تجزیه‌ی زیستی فرآیندی است که طی آن عوامل زیستی از قبیل باکتری، قارچ و یا گیاه، هیدروکربن‌ها و ترکیبات زنبیوتیک را طی یک سری واکنش‌های پیچیده به موادی ساده‌تر تبدیل می‌کنند. تجزیه‌ی زیستی توسط میکروارگانیسم‌ها فرآیند اولیه در حذف هیدروکربن‌ها و مواد زنبیوتیک است. در تجزیه‌ی زیستی، باکتری‌ها و قارچ‌ها عمدتاً تجزیه‌ی هیدروکربن‌ها را بر عهده دارند و گیاهان وظیفه‌ی هوارسانی به خاک و رسوب و همچنین جذب و جمع‌آوری نمک‌ها و فلزات سنگین را از خاک و رسوبات بر عهده دارند [۵].

گزارش شده است که باکتری‌ها، مخمرها، قارچ‌ها و برخی از جلبک‌ها می‌توانند هیدروکربن‌های نفتی را تجزیه کنند. فعالیت میکروارگانیسم‌هایی می‌تواند تحت تأثیر عواملی مانند pH، دما، مقدار مواد مغذی، اکسیژن در دسترس، شوری، تنوع جمعیت میکروبی و ... باشد. در شکل ۱ عوامل مؤثر بر تجزیه‌ی زیستی هیدروکربن‌های نفتی نشان داده شده‌اند [۶،۷،۸].



شکل ۱ - عوامل مؤثر بر تجزیه‌ی زیستی هیدروکربن‌های نفتی

#### ▪ pH

pH، دما و مقدار مواد مغذی در دسترس زیستی به ترتیب مؤثرترین عوامل بر رشد میکروارگانیسم‌ها در تجزیه‌ی زیستی گزارش شده‌اند [۱۲]. اغلب باکتری‌های هتروتروف بر خلاف بیشتر اکوسیستم‌های آبی pH خنثی تا قلیایی را برای رشد ترجیح می‌دهند و اسیدیته‌ی خاک می‌تواند در محدوده‌ی ۲/۵ تا ۱۱ متغیر باشد. در حالت کلی قارچ‌ها و باکتری‌ها pH نزدیک به خنثی (۷-۸) را ترجیح می‌دهند و قارچ‌ها به شرایط اسیدی نیز تمایل دارند [۶،۹].

#### ▪ دما

افزایش دما تا حدودی موجب بهبود عملکرد سیستم می‌شود. افزایش دما موجب افزایش انحلال پذیری آلاینده‌ها و در نتیجه افزایش در دسترس بودن ماده اولیه - آلاینده - برای میکروارگانیزم خواهد شد [۹]. طبق تحقیقات انجام شده، بهینه‌ی دمای تجزیه‌ی زیستی هیدروکربن‌ها در محیط دریایی،  $20^{\circ}\text{C}$  -  $15^{\circ}\text{C}$ ، در خاک،  $40^{\circ}\text{C}$  -  $30^{\circ}\text{C}$  و در محیط آب تازه،  $30^{\circ}\text{C}$  -  $20^{\circ}\text{C}$  است [۶]. در پژوهش دیگری که در سال ۲۰۱۷ توسط ساکنیپیریا و همکاران انجام شد، حداکثر مقدار بیوسورفکتانت تولید شده توسط باسیلوس سابتیلیس در حضور پارافین‌های واکسی در  $50^{\circ}\text{C}$  مشاهده شد و فعالیت بیوسورفکتانت در دماهای بالاتر از  $120^{\circ}\text{C}$  متوقف گردید [۱۰].

#### ▪ مقدار مواد مغذی

غلظت موادی مانند نیتروژن، منیزیم سولفات و فسفر و یون‌های  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{2+}$  به عنوان مواد افزوده شده به خاک آلوده از عوامل تأثیرگذار در تجزیه‌ی زیستی گزارش شده است [۱۱، ۱۲، ۱۳]. پژوهشگران بیان کردند که اضافه کردن مواد آلی، مصرف آلاینده‌های هیدروکربنی را توسط میکروارگانیزم‌ها افزایش می‌دهد. پس مواد آلی مثل خاک اره و کودهای حیوانی سبب بهبود ساختمان خاک شده و در نهایت در تأمین رطوبت، اکسیژن و مواد مغذی نقش مهمی دارد. به همین دلیل نقش بسیار مؤثری در تجزیه کل هیدروکربن‌های نفتی ایفا می‌کند [۲]. همچنین نیترات یک ماده‌ی بسیار ضروری برای سنتز آمینواسیدها و نوکلئوتیدها است [۱۳].

#### ▪ اکسیژن در دسترس

غلظت اکسیژن به عنوان متغیر محدودکننده برای تجزیه‌ی زیستی به شمار می‌آید. برخی مطالعات نشان داده‌اند که تجزیه‌ی زیستی هیدروکربن‌های نفتی در شرایط بی‌هوازی نیز اتفاق می‌افتد [۱۴].

#### ▪ شوری

گزارش شده است که شوری تأثیر زیادی در تنوع و رشد میکروبی دارد. شوری تأثیر نامطلوبی روی فعالیت برخی آنزیم‌های پیچیده‌ی کلیدی در فرآیند تجزیه‌ی هیدروکربن ایفا می‌کند [۶]. از سوی دیگر باکتری‌های حقیقی نمک دوست مجموعه‌ی متنوعی از میکروارگانیزم‌ها را تشکیل می‌دهند که از نظر فیزیولوژی متعلق به جنس‌های متفاوتی هستند. باکتری‌های یاد شده به دو گروه نمک دوست و تحمل کننده نمک تقسیم می‌شوند: ۱- میکروارگانیزم‌هایی که بهینه رشد آن‌ها در محیط فاقد نمک یا غلظت‌های پایین تر از نمک دریا باشد، ولی تراکم‌های نسبتاً بالای نمک را نیز تحمل می‌کنند، تحمل کننده‌ی نمک نامیده می‌شوند. ۲- میکروارگانیزم‌های نمک دوست قادر به رشد در محیط فاقد نمک نیستند، در محدوده‌ی شوری متفاوتی می‌توانند رشد کنند و

دارای بهینه رشد در محیط‌هایی با میزان شوری نسبتاً بالا هستند [۴]. از جمله باکتری‌های مورد استفاده در تجزیه‌ی زیستی که در دامنه‌ی وسیعی از غلظت‌های نمک رشد می‌کنند، می‌توان استرپتومایسیس و سودوموناس ایرگینوسا را نام برد [۴، ۱۵].

#### ▪ تنوع جمعیت میکروبی

مطالعات نشان داده‌اند که ۷۹ نوع باکتری، ۱۰۳ نوع قارچ، ۹ نوع سیانوباکتری و ۱۴ نوع جلبک توانایی تجزیه و تبدیل هیدروکربن‌ها را دارند [۵]. از جمله میکروارگانیسم‌هایی مانند سودوموناس، سودوموناس ایروگینوسا، باسیلوس، میکروکوکوس، رودوکوکوس، اسیتوباکتر، سراتیا، استرپتومایسیس و ... از نقاط مختلف آلوده به ترکیبات نفتی مانند منابع خاکی و آبی جداسازی شده و برای تجزیه‌ی هیدروکربن‌های مختلف (نفت خام، گازوئیل، هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای، بنزن، تولوئن، نفتالن، نفت سفید، دیزل و مازوت) در تحقیقات اخیر مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۸، ۱۷، ۱۶، ۱۱، ۱۸]. بیشترین درصد حذف آلاینده‌ها توسط باکتری‌ها مربوط به آلفاتیکی‌ها (بیش از ۹۰٪) و سپس آروماتیک‌ها (بیش از ۵۰٪) [۱] و نفت سفید ۹۶٪ [۱۳] گزارش شده است. در تجزیه‌ی نفت خام توسط مخلوطی از میکروارگانیسم‌های مختلف نتایج بهتری در مقایسه با یک نوع میکروارگانیسم خاص حاصل شده است [۱، ۱۹]. در برخی از تحقیقات اخیر از نقاط نامتعارف مانند موتور اتومبیل برای تهیه‌ی باکتری‌های نفت‌خوار و سپس کشت و استفاده در تجزیه‌ی زیستی بهره گرفته شده است [۱۳].

#### ▪ غلظت بیوسورفکتانت

بیوسورفکتانت‌ها یک گروه ناهمگن از مولکول‌های فعال سطحی هستند که توسط میکروارگانیسم‌ها تولید می‌شوند. این ماده کشش سطحی نفت را کاهش داده و آن را امولسیونه می‌کند. از سوی دیگر می‌تواند تنش موجود در سطح خارجی و داخلی سلول باکتریایی را کاهش دهد. بنابراین باکتری می‌تواند هیدروکربن امولسیون شده را تجزیه کند [۵، ۲۰]. غلظت بیوسورفکتانت به دلیل اثرات آن در جذب، یک پارامتر مؤثر در تجزیه‌ی زیستی تشخیص داده شده است [۷]. همچنین خواص فیزیکوشیمیایی بیوسورفکتانت با افزایش تعداد کربن در سوبسترای هیدروکربنی کاهش می‌یابد [۱۰].

#### ▪ در دسترس بودن بیولوژیکی

در دسترس بودن بیولوژیکی به بخشی از یک ماده شیمیایی در خاک اشاره دارد که می‌تواند توسط موجودات زنده جذب و یا تبدیل شود. در دسترس بودن بیولوژیکی به عنوان تاثیر عوامل فیزیکی، شیمیایی و میکروبیولوژیکی به وسعت و میزان تجزیه‌ی زیستی تعریف شده است. بخش زیستی قابل دسترس از هیدروکربن‌ها منطقه قابل دسترس برای میکروارگانیسم‌ها است.

هیدروکربن های نفتی سطح در دسترس کمی دارند و به عنوان آلاینده های آلی هیدروفوبیک طبقه بندی می شوند. این مواد شیمیایی دارای حلالیت کمی در آب هستند که باعث می شود آن ها را در برابر شکست نوری و بیولوژیکی مقاوم می کند [۶].

#### ▪ سمیت محصولات نهایی

استفاده از میکروارگانیسم ها بر پایه ی تبدیل مواد خطرناک و سمی به مواد بی خطر است. باکتری ها و قارچ ها از هیدروکربن های نفتی به عنوان منبع کربن و انرژی به منظور رشد استفاده می کنند و آنها را به موادی همچون اسیدها، الکل ها، فنل ها، هیدروپراکسیدها، ترکیبات کربونیل، استرها و در نهایت دی اکسید کربن و آب تبدیل می کنند [۵].

#### ▪ میزان رطوبت

آب در دسترس مستقیماً بر تحرک و رشد میکروارگانیسم ها تأثیر دارد [۶].

#### ۳. نتیجه گیری

باکتری ها می توانند در تجزیه ی زیستی محیط های آلوده به مواد نفتی، کاهش اثرات زیست محیطی و افزایش بهره وری صنعتی به کار برده شوند. در این مقاله، عوامل مؤثر بر تجزیه ی زیستی به تفصیل بیان شدند و طبق تحقیقات انجام شده، pH، دما و مواد مغذی در دسترس به ترتیب بیشترین تأثیر را بر تجزیه ی زیستی داشته اند. علی رغم بازده بالای تجزیه ی زیستی، لازم است مطالعات جامع زیادی برای بهبود روش های کشت، شناسایی باکتری ها و بهینه سازی انجام شود.

#### ۴. منابع

[1]. Cerqueira, V.S., Hollenbach, E.B., Maboni, F., Vainstein, M.H., Camargo, F.A.O. Peralba, M.C.R. and Bento, F.M. (2011), "Biodegradation potential of oily sludge by pure and mixed bacterial cultures", *Bioresource Technology*, 102, pp 11003–11010.

[۲]. دوستکی، م. ابراهیمی، س. موحدی نائینی، س. ع. و علمانی، م. (۱۳۹۲)، "بهینه سازی شرایط تجزیه زیستی هیدروکربن های نفتی به وسیله میکروارگانیسم های بومی و غیربومی"، نشریه پژوهش های حفاظت آب و خاک، ۲۰ (۴)، ۱۶۵-۱۸۱.

[۳]. رسولی، م. و امام، ر. (۱۳۸۷)، "روش های پاکسازی لکه های نفتی در دریا"، دهمین همایش ملی صنایع دریایی ایران.

- [۴]. کیانپور برجی، ر. معتمدی، ح. و بم زاده، ز. (۱۳۹۵)، "جداسازی و شناسایی باکتری تجزیه کننده هیدروکربن های نفتی از مخازن نفتی آسماری اهواز"، مجله دنیای میکروبها، ۹ (۲)، ۱۴۵-۱۵۵.
- [۵]. مجید عسکری حصنی، م. فخرزادگان، ا. و حسن شاهیان، م. (۱۳۹۴)، "جداسازی و شناسایی باکتری های تجزیه کننده نفت خام از اکوسیستم جنگل های حرا بندر خمیر و میناب، شمال خلیج فارس"، مجله بوم شناسی آبریان، ۵ (۳)، ۷۹-۷۰.
- [6]. Al-Hawash, A.B. Dragh, M.A. Li, S. Alhujaily, A. Abbood, H.A. Zhang, X. and Ma, F. (2018), "Principles of microbial degradation of petroleum hydrocarbons in the environment", Egyptian Journal of Aquatic Research 44, pp 71-76.
- [7]. Santanna, V.C. Castro Dantas, T.N. Neves, A.M. Dantas Lima, J.R. and Pessoa, C.N. (2018), "Recovery of Oil in Limestone with Cationic Surfactant: Investigation of the Adsorption, Wettability, and Spontaneous Imbibition", Journal of Petroleum Science and Technology 8(3), pp 72-80.
- [8]. Geetha, S.J. Joshi, S.J. and Kathrotiya, S. (2013), "Isolation and characterization of hydrocarbon degrading bacterial isolate from oil contaminated sites", APCBEE Procedia 5, pp 237 - 241.
- [۹]. علی نجفی، س. (۱۳۹۳)، "حذف آلاینده های نفتی با استفاده از میکروارگانیسم ها"، ماهنامه علمی-ترویجی اکتشاف و تولید نفت و گاز، ۱۱۰، ۲۷-۳۱.
- [10]. Sakthipriya, N. Doble, M. and Sangwai, J.S. (2015), "Action of biosurfactant producing thermophilic *Bacillus subtilis* on waxy crude oil and long chain paraffins", International Biodeterioration & Biodegradation, 105, pp 168-177.
- [11]. Farag, S. Soliman, N. A. and Abdel-Fattah Y.R. (2018), "Statistical optimization of crude oil biodegradation by a local marine bacterium isolate *Pseudomonas* sp. sp48", Journal of Genetic Engineering and Biotechnology, 16, pp 409-420.
- [12]. Solaimany Nazar, A.R. Salehi, N. Yavar Karimi, Y. Kermanshahi, R.K. and Beheshti, M. (2018), "Assessing the Biological Inhibitors Effect on Crude Oil Wax Appearance Temperature Reduction", Journal of Petroleum Science and Technology, 8(2), pp 70-85.

- [13]. Borah, D. and Yadav R.N.S. (2017), "Bioremediation of petroleum based contaminants with biosurfactant produced by a newly isolated petroleum oil degrading bacterial strain", *Egyptian Journal of Petroleum*, 26, pp 181–188.
- [14]. Zheng, C. Yu, L. Huang, L. Xiu, J. and Huang Z. (2012), "Investigation of a hydrocarbon-degrading strain, *Rhodococcus ruber* Z25, for the potential of microbial enhanced oil recovery", *Journal of Petroleum Science and Engineering* 81, pp 49–56.
- [15]. Ebadi, A. Khoshkholgh Sima, N.A. Olamaee, M. Hashemi, M. and Ghorbani Nasrabadi, R. (2017), "Effective bioremediation of a petroleum-polluted saline soil by a surfactant-producing *Pseudomonas aeruginosa* consortium", *Journal of Advanced Research* 8, pp 627–633.
- [۱۶]. شیرزاد، ن. فرضی، ع. دهناد، ع. و حاجی زاده، ن. (۱۳۹۳)، " حذف بیولوژیکی ترکیبات PAHs از خاک های آلوده به ترکیبات نفتی، با استفاده از میکروارگانیسم های همان خاک "، اولین کنفرانس ملی آلودگی های محیط زیست با محوریت زمین پاک.
- [17]. Ghoreishi, G. Alemzadeh, A. Mojarrad, M. and Djavaheri, M. (2017), "Bioremediation capability and characterization of bacteria isolated from petroleum contaminated soils in Iran", *Sustainable Environment Research* 27, pp 195-202.
- [18]. Heidari keshel, S. Rahnama Falavarjani, I. Chackoshian khorasani, A. Mashreghi, M. Ebrahimi, M. Yaghmaei, S. Etedali, A. Normoradi, H. and Solimani, S. (2013), "Evaluation of Petroleum-Degrading Bacteria and Their Ability in Eliminating Bioenvironmental Pollutants", *Scientific Journal of Ilam University of Medical Sciences*, 21 (5), pp 89-99.
- [19]. Ghorbannezhad, H. HamidMoghimi, H. and Dastgheib, S.M. (2018), "Evaluation of heavy petroleum degradation using bacterial-fungal mixed cultures", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 164, pp 434-439.
- [20]. Banat, I. M. (1995), "Biosurfactants production and possible uses in microbial enhanced oil recovery and oil pollution remediation", *Bioresource Technology* 51, pp 1-12.



## مقایسه ی تجربی و نظری تاثیر پارامترها در افت فشار سیکلون های غبارگیر با فرض در نظر گرفتن فاز پیوسته به عنوان فاز حاکم

آرش رضائی<sup>۱\*</sup>، نادر پورمحمود حصار<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک گرایش تبدیل انرژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران.

۲- دکترای مهندسی مکانیک گرایش تبدیل انرژی، استاد و عضو هیئت علمی دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول : diegoarmandimaradona10@gmail.com

### چکیده:

سیکلون یک جداساز جریان دوفازی می باشد که کاربردهای فراوانی در صنعت دارد. در این مقاله سعی شده است که برای مقایسه ی مشاهدات تجربی و نظری ناشی از تاثیر پارامترهای مهم در افت فشار با فرض استفاده از فاز پیوسته به عنوان فاز حاکم در سیکلون های غبارگیر می باشد به عبارتی جریان تک فازی فاز پیوسته که گاز است به جای جریان دوفازی در نظر گرفته شود تا مشخص گردد این فرض تا چه حدی قابل قبول می باشد.

کلمات کلیدی: سیکلون، فاز پیوسته، مقایسه ی مشاهدات تجربی و نظری، افت فشار.

## The experimental and theoretical comparison of the influence of the parameters in the pressure drop of the dust cyclones with the assumption of the continuous phase as the governing phase

Arash Rezaei<sup>1\*</sup>, Nader Pourmahmoud Hesar<sup>2</sup>

1. Master of Science in Mechanical Engineering, Energy Conversion, Faculty of Engineering, Urmia University, Urmia, Iran.
2. Ph.D. of Mechanical Engineering, Energy Conversion Field, Professor and Faculty Member, Technical and Engineering Department, Urmia University, Urmia, Iran.

Corresponding author Email address: diegoarmandimaradona10@gmail.com

### **ABSTRACT**

*Cyclone is a two phase separator that has many applications in the industry. in this paper, it has been tried to compare the experimental and theoretical observations due to the influence of the important parameters in pressure drop assumption that the phase of the continuous phase in cyclones is considered as the governing phase of continuous phase, which is considered to be a two - phase flow instead of two - phase flow.*

**Keywords:** *Cyclone, Continuous phase, Comparison of empirical and theoretical observations, Pressure drop.*

## مقدمه

همواره عنوان می گردد که اگر فرضیات مناسب در طراحی سیکلون وجود داشته باشد منجر به افزایش راندمان سیکلون و جداسازی بهتر ذرات در جریان دوفازی می شود. از گذشته تاکنون مطالعات فراوانی بر روی سیکلون ها انجام گرفته است که این مطالعات در مقایسه با مطالعات بر روی سایر تجهیزات مکانیکی از جمله مبدل های حرارتی کم می باشد و جای آن است که با بهینه سازی های بهتری راندمان سیکلون ها افزایش یابد. سیکلون ها انواع مختلفی دارند که تقسیم بندی کلی آن ها عبارت اند از:

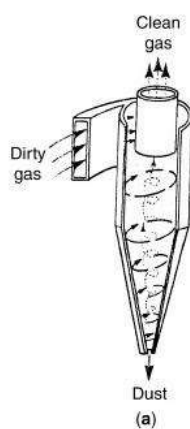
◀ سیکلون های فوقانی یا مماسی

◀ سیکلون های محوری

◀ سیکلون های تحتانی

که نامگذاری آن ها با توجه به محل قرارگیری محفظه ی ورودی جریان دوفازی به سیکلون می باشد. که هرکدام از سیکلون ها با توجه به محل قرار گیری محفظه ی ورودی جریان دوفازی کاربرد مشخصی دارند.

سیکلون های غبارگیر از نوع سیکلون های فوقانی یا مماسی هستند که شکل آن ها به صورت زیر است:



شکل ۱: سیکلون فوقانی یا مماسی

## افت فشار در سیکلون ها

افت فشار یکی از پارامترهای مهم برای انتخاب سیکلون می باشد. افت فشار با هزینه انرژی رابطه مستقیم دارد. معمولاً راندمان های جمع آوری بالاتر سبب افت فشارهای بیشتر می شوند.

در طراحی سیکلون، برای داشتن راندمان بهینه دانستن افت فشار الزامی است.

افت فشار یک سیکلون ناشی از فاکتورهای زیر می باشد:

(۱) افت فشار ناشی از انبساط گاز در ورودی به سیکلون

(۲) افت فشار ناشی از تشکیل جریان گردابی

۳) افت فشار ناشی از برخورد و اصطکاک با دیواره

۴) افت فشار ناشی از بازیافتن انرژی جنبشی حرکت چرخشی به عنوان انرژی فشاری

افت فشار برای سیکلون، با توجه به اندازه و نوع طراحی سیکلون متفاوت است و با در نظر گرفتن افت فشار می توان مشخص کرد که راندمان سیکلون بالا، متوسط یا پایین می باشد.

سیکلون با راندمان پایین: ۲ تا ۴ اینچ آب (۰,۵ تا ۱ کیلو پاسکال)

سیکلون با راندمان متوسط: ۴ تا ۶ اینچ آب (۱ تا ۱,۵ کیلو پاسکال)

سیکلون با راندمان بالا: ۸ تا ۱۰ اینچ آب (۲ تا ۲,۵ کیلو پاسکال)

### پارامترهای موثر در افت فشار سیکلون ها

این پارامترها عبارتند از:

• سرعت ورودی جریان دوفازی

• سطح مقطع ورودی جریان دوفازی

• قطر بدنه

• طول بدنه

• طول مخروط ناقص

• قطر محفظه خروجی اولیه

• غلظت گرد و غبار

• اندازه ی ذرات

• دمای ورودی جریان دوفازی

### ۱- سرعت ورودی جریان دوفازی

تغییرات فشار را در بیرون لایه ی مرزی بررسی می کنیم چون در سیکلون ها افت فشار در بیرون لایه ی مرزی یا به عبارتی خارج از دیواره ها برای ما مهم و مد نظر می باشد.

با در نظر گرفتن معادله ی مومنتوم در بیرون لایه ی مرزی در راستای محور ایکس داریم:

(۱)

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} + \nu \left( \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)$$

با توجه به منطق مرتبه ی بزرگی معادله ی مونتوم زیر حاصل می گردد:

$$u_{\infty} \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (۲)$$

با انتگرال گیری از رابطه ی به دست آمده در اسلاید قبل خواهیم داشت:

$$P + \frac{1}{2} \rho u_{\infty}^2 = \text{constant} \quad (۳)$$

با توجه به رابطه ی به دست آمده با افزایش سرعت ورودی جریان دوفازی افت فشار بیشتر می شود.

## ۲- سطح مقطع ورودی جریان دوفازی

با توجه به فرمول زیر که افت فشار را به صورت تعداد افت های سرعت معادل افت بیان می کند:

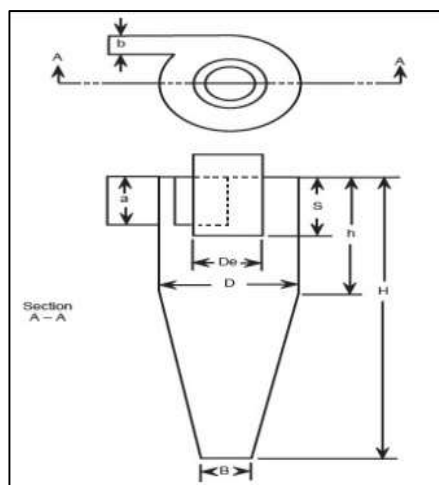
$$\Delta P = \Delta H \left( \frac{1}{2} \rho_g v_i^2 \right) \quad (۴)$$

درمی یابیم که  $\Delta P$  با  $\Delta H$  رابطه ی مستقیم دارد.

رابطه ی  $\Delta H$  با هندسه ی طراحی رابطه دارد و از رابطه ی زیر به دست می آید:

$$\Delta H = 20 \left( \frac{ab}{D_e^2} \right) \left\{ \frac{\left( \frac{S}{D} \right)}{\left( \frac{H}{D} \right) \left( \frac{h}{D} \right) \left( \frac{B}{D} \right)} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (۵)$$

پارامترهای موجود در فرمول در نمای بالا و روبروی سیکلون در شکل مشخص شده اند:



شکل ۲: نمای بالا و روبروی سیکلون

نتیجه گرفته می شود که با افزایش سطح مقطع ورودی مقدار در این رابطه افزایش یافته و مقدار تغییرات فشار و به عبارتی افت فشار افزایش می یابد.

### ۳- قطر بدنه

با توجه به این که قطر بدنه یکی از پارامترهای هندسه و طراحی سیکلون می باشد افت فشار آن را با استفاده از رابطه ای که افت فشار را به صورت تعداد افت های سرعت معادل افت بیان می کند نتیجه می گیریم که با افزایش قطر بدنه مقدار در این رابطه افزایش یافته و مقدار تغییرات فشار و به عبارتی افت فشار افزایش می یابد.

### ۴- طول بدنه

با توجه به این که قطر بدنه یکی از پارامترهای هندسه و طراحی سیکلون می باشد افت فشار آن را با استفاده از رابطه ای که افت فشار را به صورت تعداد افت های سرعت معادل افت بیان می کند نتیجه می گیریم که با افزایش طول بدنه مقدار در این رابطه کاهش یافته و مقدار تغییرات فشار و به عبارتی افت فشار کاهش می یابد.

### ۵- طول مخروط ناقص

با توجه به این که قطر بدنه یکی از پارامترهای هندسه و طراحی سیکلون می باشد افت فشار آن را با استفاده از رابطه ای که افت فشار را به صورت تعداد افت های سرعت معادل افت بیان می کند نتیجه می گیریم که با افزایش طول مخروط ناقص مقدار در این رابطه کاهش یافته و مقدار تغییرات فشار و به عبارتی افت فشار کاهش می یابد.

### ۶- قطر محفظه خروجی اولیه

با توجه به این که قطر بدنه یکی از پارامترهای هندسه و طراحی سیکلون می باشد افت فشار آن را با استفاده از رابطه ای که افت فشار را به صورت تعداد افت های سرعت معادل افت بیان می کند نتیجه می گیریم که با افزایش قطر محفظه خروجی اولیه مقدار در این رابطه کاهش یافته و مقدار تغییرات فشار و به عبارتی افت فشار کاهش می یابد.

### ۷- غلظت گرد و غبار

برای بررسی انتقال حرارت در گاز می توان ضریب رسانندگی آن را مورد بررسی کرد و بعد با استفاده از عدد ناسلت ضریب جابجایی آن را مورد بررسی قرار داد.

ضریب رسانندگی در گازها تابع سه پارامتر می باشد که عبارت اند از تعداد ذرات بر واحد حجم، سرعت متوسط مولکولی و مسیر آزاد میانگین.

$$k \propto n c \lambda$$

(۶)

با افزایش غلظت تعداد ذرات در واحد حجم افزایش می یابد در نتیجه مقدار ضریب رسانندگی گاز افزایش می یابد. با توجه به این که ضریب رسانندگی افزایش می یابد از آن جا که عدد ناسلت تابع عدد رینولدز و پرانتل است و رابطه ی مستقیمی با این دو دارد با افزایش بیشتر غلظت لزجت سینماتیکی ثابت می ماند و ضریب پخش گرما افزایش می یابد بنابراین عدد پرانتل کاهش می یابد و عدد رینولدز ثابت می ماند با توجه به این که عدد ناسلت رابطه ی مستقیمی با عدد پرانتل و عدد رینولدز دارد بنابراین عدد ناسلت کاهش می یابد و ضریب جابه جایی کاهش می یابد. درمورد نسبت های ضریب جابه جایی و تغییر فشار از تشابه رینولدز-کلبورن استفاده می کنیم که عبارت است از:

$$\frac{h_2}{h_1} = \frac{\Delta P_2}{\Delta P_1} \quad (۷)$$

با استفاده از این تشابه از آن جا که ضریب جابه جایی کاهش می یابد در نتیجه افت فشار کاهش می یابد.

#### ۸- قطر ذرات

برای بررسی انتقال حرارت در گاز می توان ضریب رسانندگی آن را مورد بررسی کرد و بعد با استفاده از عدد ناسلت ضریب جابجایی آن را مورد بررسی قرار داد. ضریب رسانندگی در گازها تابع سه پارامتر می باشد که عبارت اند از تعداد ذرات بر واحد حجم، سرعت متوسط مولکولی و مسیر آزاد میانگین.

با افزایش قطر ذرات چون هیچ کدام از پارامترهای سه گانه تغییر نمی کنند در نتیجه مقدار ضریب رسانندگی گاز تغییری نمی کند. با توجه به اینکه ضریب رسانندگی ثابت می ماند از آن جا که عدد ناسلت تابع عدد رینولدز و پرانتل است و رابطه ی مستقیمی با این دو دارد و افزایش اندازه ذرات در لزجت سینماتیکی و ضریب پخش گرما تاثیری ندارد، بنابراین عدد پرانتل و عدد رینولدز ثابت می ماند با توجه به این که عدد ناسلت رابطه ی مستقیمی با عدد پرانتل و عدد رینولدز دارد. بنابراین عدد ناسلت ثابت می ماند و ضریب جابه جایی ثابت می ماند.

در مورد نسبت های ضریب جابه جایی و تغییر فشار از تشابه رینولدز-کلبورن استفاده می کنیم که عبارت است از:

$$\frac{h_2}{h_1} = \frac{\Delta P_2}{\Delta P_1} \quad (۸)$$

با استفاده از این تشابه از آن جا که ضریب جابه جایی ثابت می یابد در نتیجه افت فشار تغییری نمی کند.

## ۹- دمای ورودی جریان دوفازی

با افزایش دمای ورودی جریان دوفازی اختلاف دما بین محفظه ی ورودی و خروجی افزایش می یابد و همین امر باعث افزایش انتقال حرارت می شود.

در مورد نسبت های انتقال حرارت و تغییر فشار از تشابه رینولدز-کلبورن استفاده می کنیم که عبارت است از:

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{\Delta P_2}{\Delta P_1} \quad (9)$$

با استفاده از این تشابه از آن جا که انتقال حرارت افزایش می یابد در نتیجه افت فشار افزایش می یابد.

جدول ۱: مقایسه ی تجربی و نظری تاثیر پارامترها بر افت فشار با فرض در نظر گرفتن فاز پیوسته به عنوان فاز حاکم

تطبيق دارد يا نه؟	افت فشار در حالت تجربی	افت فشار در حالت نظری	پارامترها
بله	افزایش	افزایش	افزایش سرعت ورودی جریان دوفازی
بله	افزایش	افزایش	افزایش سطح مقطع ورودی جریان دوفازی
خیر	کاهش	افزایش	افزایش قطر بدنه
بله	کاهش	کاهش	افزایش طول بدنه
بله	کاهش	کاهش	افزایش طول مخروط ناقص
بله	کاهش	کاهش	قطر محفظه خروجی اولیه
بله	کاهش	کاهش	غلظت گرد و غبار
بله	تاثیری ندارد	تاثیری ندارد	اندازه ذرات
خیر	کاهش	افزایش	دمای ورودی جریان دوفازی

## نتیجه گیری

با بررسی های انجام شده در مورد پارامترهای تاثیرگذار در افت فشار سیکلون مشخص شد که هفت مورد از نه مورد در حالت نظری که به عبارتی ۷۷,۷۸ درصد می شود با موارد حالت تجربی تطبیق می شوند بنابراین فرض ما که عبارت است در نظر گرفتن فاز پیوسته به عنوان فاز حاکم (در نظر گرفتن جریان تک فازی فاز پیوسته به جای جریان دوفازی) برای بررسی تاثیرات پارامترها در افت فشار سیکلون مناسب می باشد.



## تشکر و قدردانی

از آقای رضوانی وند کمال تشکر را دارم که سبب آشنایی اینجانب با سیکلون گردید و همچنین از دکتر پسته ای و دکتر عباس علیزاده متشکرم.

## فهرست علائم

جدول ۲: فهرست علائم

c	میانگین سرعت مولکولی، s/m
H	ثابت سیکلون، بی بعد
n	تعداد ذرات بر واحد حجم، number/m <sup>3</sup>
k	ضریب رسانندگی حرارتی، Km/W
P	فشار، KPa
u	سرعت در راستای محور طولی، s/m
v	سرعت در راستای محور عرضی، s/m

## علائم یونانی

$\rho$	چگالی، gK/m <sup>3</sup>
$\lambda$	مسیر آزاد میانگین، m
$\nu$	ضریب لزجت سینماتیکی، s/m <sup>2</sup>
*	شرایط مرجع

## منابع

- [1]. Cheremisinoff, Nicholas "Handbook of air pollution prevention and control" Butterworth-Heinemann, 2002.
- [2]. liu. David , liptak. Bela "Environmental Engineers' Handbook "CRC Press LLC, second edition, 1999
- [3]. Theodore, Louis." AIR POLLUTION CONTROL EQUIPMENT CALCULATIONS" John Wiley & Sons, 2008.
- [4]. <http://www.adamscompany.com/airpollution/alley&copper>.
- [5]. <http://www.cycloneseparators.com>.
- [6]. <http://www.epa.gov>.

## تحلیل و مقایسه جریان دوفاز و تک فاز درون اتاق به روش ناحیه ای

میلاد احمدی بلوطک<sup>۱\*</sup>، علی فلاوند جوزانی<sup>۲</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، خوزستان، ایران.

۲. عضو هیئت علمی گروه مکانیک دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، خوزستان، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: miladahmadi7@yahoo.com

### چکیده:

امروزه انسان‌ها بخش قابل توجهی از زندگی خود را در ساختمان‌های مسکونی و اداری سپری می‌کنند؛ از این رو کیفیت هوای درون ساختمان و آسایش حرارتی تأثیر بسزایی در سلامتی افراد و کارایی آن‌ها در کارهای روزمره دارد. از سوی دیگر رشد فزاینده مصرف انرژی طی سال‌های اخیر و همچنین سهم بالای سیستم‌های تهویه مطبوع از آن، لزوم توجه به پارامترهای مؤثر در طراحی بهینه رادوچندان می‌کند. پیش‌بینی جریان هوا در ساختمان در طراحی بهینه سیستم‌های تهویه مطبوع، محاسبه بار حرارتی و برودتی، بررسی آسایش حرارتی، بررسی تأثیر محل پایانه‌های تهویه مطبوع و اثاثیه، مطالعه پخش آلودگی‌ها و بسیاری از موارد دیگر کاربرد دارد. مدل‌سازی به منظور تعیین خصوصیات جریان و پیش‌بینی جریان هوا درون ساختمان، به ما کمک می‌کند که بدون درگیر شدن با بسیاری از جزئیات کم تأثیر، رفتار پدیده یا رفتار سیستم مورد نظر را تا حد قابل قبول پیش‌بینی نماییم. استفاده از روش‌های عددی هرچند دارای دقت بالایی می‌باشد، ولی در بسیاری از موارد چگونگی امان بندی فضا و انجام محاسبات لازم برای انجام این کار به اندازه‌های دشوار و زمان‌بر خواهد بود که عملاً امکان به‌کارگیری این روش‌ها را غیرممکن می‌سازد. حال آنکه استفاده از روش‌های محاسباتی نظیر روش ناحیه‌ای هوا نه تنها تعریف مسئله و تحلیل آن را به‌سادگی و با دقت قابل قبولی میسر می‌سازد بلکه زمان انجام محاسبات را به‌طور چشم‌گیری کاهش می‌دهد. با توجه به محاسن روش‌های ناحیه‌ای هوا که در واقع از ساده‌سازی معادلات حاکم بر جریان هوا و به‌کارگیری فرضیات تجربی حاصل می‌شود، در این مطالعه از این روش برای مدل‌سازی جریان هوای درون یک سالن اجتماعات استفاده گردیده است.

در این پژوهش سعی بر این است که جریان هوا و توزیع آلودگی یک فضای نمونه دوبعدی با روش ناحیه‌ای هوا مدل‌سازی گردد. اما برای این کار، بجای استفاده از معادلات معمول مدل ناحیه‌ای هوا و ترکیب آن با معادله غلظت آلودگی، از ایده‌ی حل معادلات جریان دو فاز برای به دست آوردن تعریف جدیدی از ترم‌های موجود در مدل ناحیه‌ای هوا استفاده می‌شود. مدل‌سازی مسئله مذکور با تدوین برنامه کامپیوتری به زبان فرترن انجام پذیرفته و معادلات حاکم با استفاده از یک روش عددی گسسته و حل شده‌اند.

کلمات کلیدی: روش ناحیه‌ای، توزیع آلودگی، جریان دو فاز، فرترن.

## Analysis and comparison of two-phase and single-phase flow inside the room by region method

Milad Ahmadibalotaki<sup>1\*</sup>, Ali Falavand Jozani<sup>2</sup>

1. Master's degree in Mechanical Engineering, Islamic Azad University, Ahvaz Branch, Abadan, Iran.
2. Member of the Faculty of Mechanics Department, Islamic Azad University, Ahvaz Branch, Abadan, Iran.

Corresponding author Email address: miladahmadi7@yahoo.com

### **ABSTRACT**

Today, humans spend a significant part of their lives in residential buildings; therefore, the quality of air inside the building and the thermal comfort have a great impact on the health of individuals and their efficiency in everyday life. On the other hand, increasing energy consumption in recent years, as well as the high share of air conditioning systems, make it necessary to pay attention to the effective parameters in optimal design. Air flow prediction in the building is used in optimal design of air conditioning systems, calculation of thermal and refrigerated load, thermal comfort assessment, the effect of the location of air conditioning and furniture terminals, the study of the diffusion of pollutants and many others. Modeling to determine the flow characteristics and air flow prediction inside the building helps us to predict the behavior of the system in question without compromising on many details. Although numerical methods are highly accurate, in many cases how space is elemental and the calculations necessary to do this are difficult and time consuming, which makes it practically impossible to apply these methods. While the use of computational methods, such as the regional methodology of air, not only allows the problem definition and analysis to be easily and precisely feasible, it significantly reduces the time of computation. In this study, this method has been used to model the flow of air within a community hall, due to the advantages of airborne methods, which in effect simplify the governing equations governing air flow and empirical assumptions. In this study, the air flow and pollution distribution of a two-dimensional sample space are modeled using the regional method of air. To do this, instead of using the usual equations of the regional air model and combining it with the pollution concentration equation, the idea of solving the two-phase flow equations to obtain a new definition of the terms in the regional air model is used. Gets The modeling of the above problem was accomplished by compiling a computer program in Fortran language and the governing equations were solved using a numerical method.

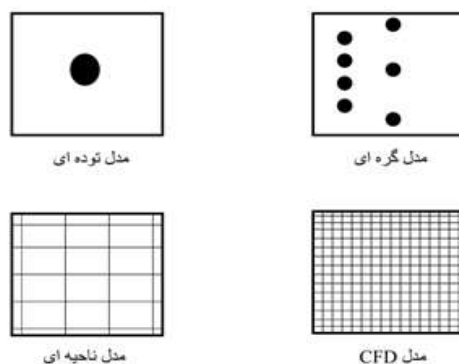
**Keywords:** Regional method, pollution distribution, two-phase flow, fortran.

## ۱. مقدمه

پارامترهای فیزیکی که آسایش حرارتی راتحت تأثیر قرار می دهند عبارتند از: توزیع دما، میزان رطوبت، سرعت گردش هوا، تابش و پوشش که برای کنترل کیفیت هوا و تأمین آسایش حرارتی باید پارامترهای فوق اندازه گیری و یا محاسبه شوند.

## مدل های ناحیه ای هوا :

این مدل ها یک رهیافت بینابینی میان روش CFD و روش های ساده ای می باشند. این روش ها توانایی بررسی و محاسبه پدیده هایی را دارند که توسط مدل های گره ای نادیده گرفته می شوند مانند توزیع دما، تمرکز آلودگی، مکش هوا، تابش حرارتی نامتقارن و سطوح سرد و گرم. مدل های ناحیه ای هوا بر پایه تقسیم بندی تقریبی یک اتاق به تعدادی زیر ناحیه بنانهاده شده اند و برای مدل سازی محیط داخل و خارج به کار می روند. رهیافت ناحیه ای این امکان را فراهم می کند تا پارامترهای فیزیکی هر ناحیه را با دقت تعیین کنیم و به وسیله آن پژوهش هایی در زمینه آسایش حرارتی، کیفیت هوای داخل ساختمان و نیز انرژی انجام دهیم. هر چند این رهیافت نیاز به داده های مکملی دارد که مدل حرکت هوا را از پیش تعیین کند. شکل ۱ انواع روش های عددی جهت مدل سازی هوای درون ساختمان را نشان می دهد.



شکل ۱- دسته بندی مدل های عددی هوای ساختمان

با توجه به دقت قابل قبول رهیافت ناحیه ای در حد کارهای مهندسی و با توجه به سرعت محاسبات در این روش و نیز عدم نیاز به کامپیوترهای پیشرفته، این رهیافت روش مناسبی جهت بررسی پارامترهای کیفیت هوا، آسایش حرارتی و انتشار آلودگی می باشد، از این روی در پژوهش حاضر انواع روش های ناحیه ای هوا جهت بررسی هوای داخل ساختمان مورد بررسی قرار گرفته است. توگاری و همکاران [۱] یک نمونه از مدل های دما - ناحیه ای ارائه کردند. ایشان با استفاده از یک مدل ساده، توزیع دمای عمودی در یک فضای بزرگ را در حالت غیر پایا پیش بینی کردند. مدل ارائه شده تأثیر محل قرارگیری دریچه های تأمین و برگشت هوا را در توزیع دمای عمودی بررسی کرد. این مدل برای استفاده در برنامه های کاربردی HVAC در فضاهای بزرگ عمودی مانند تالارها در

نظر گرفته شده است. این مدل هوا از همه سلول‌های ویژه‌ای که در آن متغیر اصلی دما است استفاده نمود و فضا را به لایه‌های عمودی تقسیم کرد و معادلات تعادل انرژی برای هر یک از لایه‌ها اعمال نمود.

در این روش جریان جرمی هوا، جریان‌های هوای مربوط به جت‌ها و نیز توده‌های هوای مرتبط با دیوارها بر اساس اختلاف دما محاسبه شده است. توگاری و همکاران به صراحت حجم کنترل جداگانه‌ای را در نزدیکی سطوح در نظر نگرفتند، ولی یک مدل تطبیقی برای توده‌های کنار دیوار ارائه کردند که با جهت و ویژگی حرکت توده تطابق داشت. در این پژوهش نشان داده شد که در بیشتر مواردی که دمای سطوح داخلی توسط آزمایش اندازه‌گیری شود، نتایج محاسبه شده با این مدل، همخوانی خوبی با نتایج تجربی دارند.

بویا و دالیسوکس [۲] ظاهراً اولین بار یک مدل فشاری- ناحیه‌ای منتشر کردند و از فشار به عنوان یک متغیر استفاده نموده و معادلات تعادل جرم و انرژی را در جهت مدل‌سازی هوای اتاق حل نمودند. نتایج ارائه شده در این پژوهش نشان داد که جریان هوا و توزیع دمای اتاق را می‌توان به وسیله این مدل محاسبه کرد. این مدل به عنوان یک مدل دوبعدی معرفی شد اما به نظر می‌رسد سرآغاز پژوهش‌های چشم‌گیر تعدادی از پژوهش‌گران گردیده است.

اینارد و همکاران [۳] یک مدل فشار- ناحیه‌ای سه‌بعدی کاربردی که دارای سلول‌های ویژه‌ای برای نشان دادن دیوارها، جت‌ها و ستون‌ها بود را توصیف نمودند. این مدل به عنوان مدل اینارد شناخته شده است. در این مدل فضا به سلول‌های عادی با مومنتوم کم و سلول‌های ویژه با مومنتوم زیاد تقسیم‌بندی شده است که برای انجام محاسبات در این سلول‌ها به ترتیب از میدان فشار و قوانین ویژه جریان استفاده شده است. این مدل موضوع تحقیقات زیادی بوده است. روتز و همکاران [۴ و ۵] در زمینه‌ی مدل‌های فشار- ناحیه‌ای مطالب فراوانی را به چاپ رسانده‌اند. مدل‌های ابتدایی تدوین شده توسط روتز شبیه به مدل فشار ناحیه‌ای اینارد بودند اما تفکیک پذیری ثانویه جریان‌های افقی نیز به آن اضافه گردید.

در این مدل از فرض تغییر خطی فشار هیدرو استاتیک برای یک حجم کنترل به جای فرض فشار ثابت استفاده شد و بر این اساس برای سطوح عمودی حجم کنترل ممکن است یک سطح خنثی در ارتفاعی که در آن در اختلاف فشار بین دو طرف مرز صفر است وجود داشته باشد. با توجه به احتمال وجود جریان جرم در بالا و پایین این سطح، مدل‌های مذکور از توزیع جریان خطی در سراسر سطح به جای یک توزیع ثابت جریان استفاده نمودند. این روش همچنین توسط لین [۶] در برنامه POMA<sup>۱</sup> استفاده گردید، حقیقت و همکاران [۷] مدل POMA را جهت بررسی آسایش حرارتی توسعه دادند. مندوکا و همکاران [۸] از روش ناحیه‌ای هوا جهت پیش‌بینی توزیع رطوبت استفاده کردند. آن‌ها در این پژوهش نشان دادند که با استفاده از روش ناحیه‌ای هوا امکان محاسبه دما و رطوبت وجود دارد که در روش گره‌ای این امکان وجود نداشت. از قابلیت‌های جانبی این مدل می‌توان به محاسبه پارامترهای دیگری مانند بارها و چشمه‌های رطوبت داخلی و نیز بررسی شرایط هوای خارج اشاره کرد.

گریفیس و چن [۹] یک مدل مومنتوم- ناحیه‌ای را جهت بهبود شبیه‌سازی انرژی و بار ساختمان با پیش‌بینی جریان هوا و دما ارائه دادند و نتایج را با اندازه‌گیری‌های تجربی و نتایج حاصل از CFD مقایسه کردند و نشان دادند این روش جهت بررسی آسایش حرارتی مناسب است. مدل مذکور با مدل‌های تعادل حرارتی کوپل شده و برای محاسبه بار حرارتی آزمایش شده است. نتایج جهت بارهای سرمایشی و گرمایشی با نتایج حاصل از مدل‌های متداول توده‌ای مقایسه گردید و مشاهده گردید تفاوت‌ها در زمینه‌ی محاسبات بار حرارتی اندک و در زمینه‌ی جریان هوا و توزیع دما قابل توجه است. همچنین نشان داده شد زمان محاسبات در روش‌های مومنتوم - ناحیه‌ای در مقایسه با روش‌های توده‌ای بیشتر است.

رن و استوارت [۱۰] با استفاده از روش ناحیه‌ای هوا توزیع آلاینده‌ها را شبیه‌سازی کردند. ایشان از روش ناحیه‌ای هوا جهت افزایش دقت پیش‌بینی جریان هوا، سرعت، دما و تمرکز آلودگی استفاده کردند و با مقایسه نتایج حاصل از برنامه خود و اندازه‌گیری‌های تجربی نشان دادند که برنامه تولید شده جهت محاسبه ویژگی‌های هوای داخل ساختمان مانند دما، سرعت هوا و تمرکز آلاینده‌ها از پتانسیل بالایی برخوردار است.

وانگ و چن [۱۱] از کوپل کردن روش ناحیه‌ای با روش CFD جهت افزایش دقت روش ناحیه‌ای استفاده کردند. آن‌ها نشان دادند که بهترین روش برای این کار، کوپل کردن فشارها در دو روش گفته شده می‌باشد که منتهی به همگرایی می‌شود. علاوه بر آن آزمایش‌های عددی بیشتری انجام شد تا نشان دهد که کوپل کردن دو روش، رهیافت مناسبی جهت افزایش دقت روش‌های ناحیه‌ای می‌باشد.

داود و گالانیس [۱۲] از دورهیافت متفاوت جهت بیان جریان هوا استفاده کردند، رهیافت اول رهیافت متداول بر اساس قوانین جریان در محفظه‌های بسته و کانال‌ها و رهیافت دوم بر اساس تنش برشی. آن‌ها نشان دادند که با استفاده از مدل جت سه‌بعدی به جای مدل‌های جت دوبعدی معمول، تطابق بهتری بین نتایج به دست آمده و نتایج تجربی حاصل می‌شود. بر اساس نتایج به دست آمده در این پژوهش، تقریب تنش برشی به دلیل محاسبه بهتر متوسط فشار در هر سلول بر روش‌های قبلی برتری دارد.

محرری و همکاران [۱۳] در سال ۲۰۱۷ تحت مطالعه‌ای در زمینه تأثیر ساخت و ساز CFD در مدل‌سازی انتشار آلاینده با استفاده از نرم‌افزار فلونت منبع تولید آلاینده را در نظر گرفته و انتشار آن را مورد تحلیل قرار دادند. جهت مدل‌سازی منبع تولید آلاینده یک چشمه یکنواخت تولید آلاینده در سطح مدل در نظر گرفته شده است. صحنه‌گذاری نتایج با مقایسه نتایج شبیه‌سازی و نتایج به دست آمده از تونل باد انجام شده است. نتایج، حساسیت تهویه طبیعی هوا به دما را به وضوح نشان می‌دهد.

قدرتی [۱۴] از روش ناحیه‌ای هوا جهت بررسی آسایش حرارتی با در نظر گرفتن رطوبت، استفاده کرد. در این پژوهش یک فضای نمونه شامل دو اتاق که توسط یک دریچه افقی باهم ارتباط دارند و به صورت طبیعی و اجباری تهویه می‌شوند، با استفاده از روش ناحیه‌ای هوا شبیه‌سازی شده و نتایج حاصل از مدل‌سازی شامل توزیع دما و رطوبت با نتایج عددی و تجربی مقایسه شده است. این مقایسه نشان داد روش ناحیه‌ای رهیافت مناسبی جهت دستیابی به توزیع دما و رطوبت در طراحی مهندسی می‌باشد.

## ۲. معادلات روش ناحیه ای هوا

برای بررسی جریان هوا و توزیع فشار درون ساختمان و اتاق مورد بررسی در این مطالعه، از مدل ناحیه ای هوا برای تحلیل جریان و توزیع دمای درون اتاق استفاده شده است. مدل ناحیه ای بکار گرفته شده در این مطالعه مدل فشار می باشد. این مدل توسط اینارد و همکاران [۳] در سال ۱۹۹۶ ارائه شده است.

مدل فشار - ناحیه ای از معادلات تعریف شده ی مشخصی برای مدل سازی دبی جرمی و جریان درون اتاق استفاده می کند که معادله ی اصلی آن در زیر آورده شده است:

$$\dot{m}_{i,j} = \varepsilon_{i,j} \sqrt{2\rho_i} \cdot C_d \cdot A_{i,j} \cdot |p_i - p_j|^{0.5} \quad (1)$$

در این قسمت به گسسته سازی معادلات حاکم برای حل سه بعدی فضای درون اتاق پرداخته می شود.

## ۳. معادله حالت گاز ایده آل

در اولین بخش از گسسته سازی معادلات، به بررسی معادله حالت گاز ایده آل پرداخته خواهد شد. به علت اینکه هوای درون اتاق تراکم پذیری در نظر گرفته شده است، اثرات فشار و دما روی چگالی هوای درون اتاق، با در نظر گرفتن هوا به عنوان گاز ایده آل، با استفاده از معادله ی حالت در نظر گرفته می شود. معادله حالت گاز ایده آل به صورت معادله (۲) بیان می شود.

$$P = \rho RT \quad (2)$$

در نتیجه برای تعیین چگالی هوای موجود درون سلول حجمی از معادله ی (۳) استفاده می شود:

$$\rho_{i,j,k}^{n+1} = \frac{P_{i,j,k}^{n+1}}{RT_{i,j,k}^n} \quad (3)$$

با استفاده از معادله (۳)، چگالی در هر زمان از مقدار موجود دمای زمان قبل و فشار همان زمان با دقت بالایی محاسبه می شود تا از آن در تعیین میزان دبی جرمی عبوری از مرزهای سلول استفاده شود.

## ۴. معادله پیوستگی

برای محاسبه ی میزان دبی جرمی عبوری از مرزهای سلول های درون فضای مورد بررسی از معادله ی پیوستگی استفاده می شود. این معادله در حالت گذرا میزان تغییرات جرم درون سلول در طول زمان را به دبی های جرمی مرز سلول به صورت زیر مرتبط می سازد:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \sum_{boundary} \dot{m} \quad (4)$$

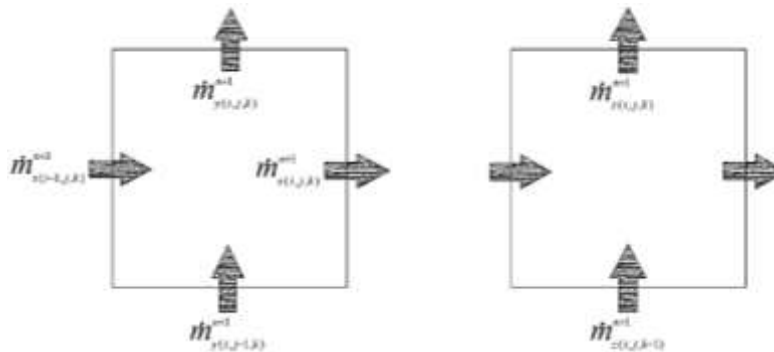
بر اساس شبکه بندی انجام شده، صورت گسسته شده ی معادله بالا به صورت زیر است:

$$\frac{m_{i,j,k}^{n+1} - m_{i,j,k}^n}{\Delta t} = \dot{m}_{x(i-1,j,k)}^{n+1} - \dot{m}_{x(i,j,k)}^{n+1} + \dot{m}_{y(i,j-1,k)}^{n+1} - \dot{m}_{y(i,j,k)}^{n+1} + \dot{m}_{z(i,j,k-1)}^{n+1} - \dot{m}_{z(i,j,k)}^{n+1} \quad (5)$$

در این معادله  $\dot{m}_{x(i,j,k)}^{n+1}$  دبی عبوری از مرز سلول های  $i, j, k$  و  $i+1, j, k$  در جهت محور  $x$  ها می باشد. در شکل ۲. این دبی ها روی مرزهای سلول نشان داده شده است.

مقدار  $\dot{m}_{x(i,j,k)}^{n+1}$  در معادله (۵) برای جریان از مرز بین سلول  $i, j, k$  و  $i+1, j, k$  در جهت محور  $x$  ها به شکل زیر تعریف می شود:

$$\dot{m}_{x(i,j,k)}^{n+1} = \frac{\sqrt{2\rho_{i,j,k}^{n+1}} C_d A_x}{\sqrt{|P_{i,j,k}^{n+1} - P_{i+1,j,k}^{n+1}|}} (P_{i,j,k}^{n+1} - P_{i+1,j,k}^{n+1}) \quad (6)$$



شکل ۲- جهت جریان های جرمی روی مرز سلول ها

و مقدار  $\dot{m}_{y(i,j,k)}^{n+1}$  برای جریان از مرز بین سلول سلول  $i, j, k$  و  $i, j+1, k$  در جهت محور  $y$  ها به شکل زیر تعریف می شود:

$$\dot{m}_{y(i,j,k)}^{n+1} = \frac{\sqrt{2\rho_{i,j,k}^{n+1}} C_d A_y}{\sqrt{|P_{i,j,k}^{n+1} - P_{i,j+1,k}^{n+1}|}} (P_{i,j,k}^{n+1} - P_{i,j+1,k}^{n+1}) \quad (7)$$

بر همین اساس، مقدار  $\dot{m}_{z(i,j,k)}^{n+1}$  نیز برای جریان از مرز بین سلول  $i, j, k$  و  $i, j, k+1$  در جهت محور  $z$  ها به شکل زیر

تعریف می شود:

$$\dot{m}_{z(i,j,k)}^{n+1} = \frac{\sqrt{2\rho_{i,j,k}^{n+1}} C_d A_z \left( P_{i,j,k}^{n+1} - P_{i,j,k+1}^{n+1} - \frac{g\Delta z}{2} (\rho_{i,j,k}^{n+1} - \rho_{i,j,k+1}^{n+1}) \right)}{\sqrt{|P_{i,j,k}^{n+1} - P_{i,j,k+1}^{n+1} - \frac{g\Delta z}{2} (\rho_{i,j,k}^{n+1} - \rho_{i,j,k+1}^{n+1})|}} \quad (8)$$



پس از گسسته سازی مقادیر دبی جرمی به صورت معادلات (۶) تا **Error! Reference source not found.** و قرار دادن در معادله پیوستگی، دستگاه معادلات خطی بر اساس پارامتر مجهول فشار در تمام نقاط دامنه موردبررسی تشکیل می شود. برای حل این دستگاه معادله از روش های مستقیم و تکراری استفاده می شود. نکته قابل توجه در این مرحله، تصحیح فشار در هر مرحله از زمان موردبررسی است. این عمل به این صورت است که پس از به دست آوردن فشار در زمان  $n+1$  مقادیر دبی جرمی در همان زمان به دست می آید. این مقادیر در صورت صحیحی بودن بایستی معادله پیوستگی را ارضاء کنند. پس از قرار دادن مقادیر دبی جرمی به دست آمده در معادله پیوستگی، فشار دوباره اصلاح می شود و این عمل در همان زمان آن قدر تکرار شده، تا مقادیر دقیق و واقعی دبی های جرمی روی مرز سلول ها به دست بیاید.

### ۵. معادله انرژی

در نهایت پس از به دست آوردن مقادیر صحیحی فشار سلول ها در زمان  $n+1$  و تعیین دبی جرمی عبوری از مرزهای سلول با استفاده از معادله انرژی حاکم بر حجم سلول موردبررسی، دمای سلول ها در تمام دامنه حل به دست خواهد آمد. معادله انرژی حاکم به صورت معادله زیر بیان می شود:

$$\rho_{i,j,k} c_p v_{i,j,k} \frac{dT_{i,j,k}}{dt} = Q_{\text{boundary}} + Q_{\text{sours}(i,j,k)} + h_{\text{wall boundary}} A_{i,j,k} (T_{\text{wall}} - T_{i,j,k}) \quad (9)$$

در این معادله علاوه بر تبادل انرژی صورت گرفته توسط مکانیزم جابجایی آزاد روی دیواره های اتاق، انتقال انرژی بین سلول ها نیز از طریق جرم انتقالی از مرزهای سلول انجام می پذیرد. جملات انتقال انرژی روی مرزهای سلول از طریق انتقال جرم به صورت معادلات (۱۰) تا (۱۲) قابل بیان هستند. انتقال انرژی از مرز در جهت محور  $x$  ها:

$$Q_x^{n+1}(i,j,k) = m_x^{n+1}(i,j,k) C_p (T_{i,j,k}^{n+1} - T_{(i+1,j,k)}^{n+1}) \quad (10)$$

انتقال انرژی از مرز در جهت محور  $y$  ها:

$$Q_y^{n+1}(i,j,k) = m_y^{n+1}(i,j,k) C_p (T_{i,j,k}^{n+1} - T_{(i,j+1,k)}^{n+1}) \quad (11)$$

انتقال انرژی از مرز در جهت محور  $z$  ها:

$$Q_z^{n+1}(i,j,k) = m_z^{n+1}(i,j,k) C_p (T_{i,j,k}^{n+1} - T_{(i,j,k+1)}^{n+1}) \quad (12)$$

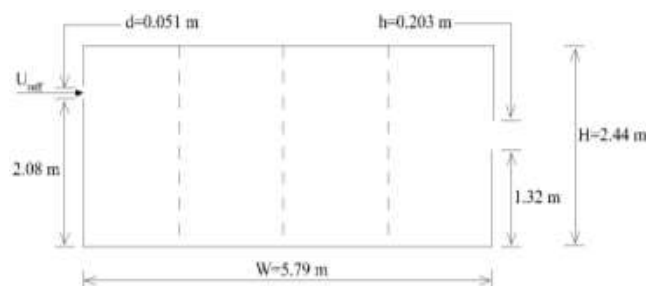
با قرار دادن صورت گسسته شده ی ترم های انتقال انرژی توسط دبی های جرمی روی مرز سلول در معادله انرژی حاکم و گسسته سازی زمانی تغییرات دما درون حجم کنترل سلول و همین طور در نظر گرفتن ترم های جابجایی آزاد روی دیوارها در نهایت دسته معادله خطی برای دما به دست می آید که برای حل آن می توان از روش های تکراری و مستقیم حل دستگاه معادلات خطی استفاده نمود. در این پژوهش برای حل دستگاه معادلات حاصل از معادله پیوستگی برای تعیین فشار سلول ها و همین طور دستگاه معادلات حاصل از معادله انرژی برای به دست آوردن دمای سلول ها از روش مستقیم حل دستگاه معادلات خطی استفاده شده است. به این منظور ماتریس ضرایب حاصل از هر دو معادله معکوس شده و پس از تعیین ماتریس معکوس مقادیر مجهول فشار و دما به صورت مستقیم تعیین می شوند.

### ۶. مدل سازی جریان دو فاز درون ساختمان

پس از بررسی روش های مختلف مدل سازی جریان درون فضای بسته و همین طور نحوه ی مدل سازی جریان هوای جت ورودی به یک فضا با استفاده از روش ناحیه ای هوا، در ادامه به تحلیل و بررسی مسئله مورد نظر این مطالعه، پرداخته خواهد شد. برای این کار ابتدا معادلات حاکم بکار گرفته شده و همین طور برنامه کامپیوتری تدوین شده از طریق اعمال بر روی مسائل نمونه ی مشخص و مقایسه نتایج خروجی با نتایج تجربی اعتبارسنجی خواهند شد. پس از اعتبارسنجی های به بررسی جریان هوا و توزیع دمایی درون فضای بسته ای که در آن انتشار آلودگی در غالب فاز دوم در کنار هوا وجود دارد، پرداخته خواهد شد.

### ۷. اعتبارسنجی

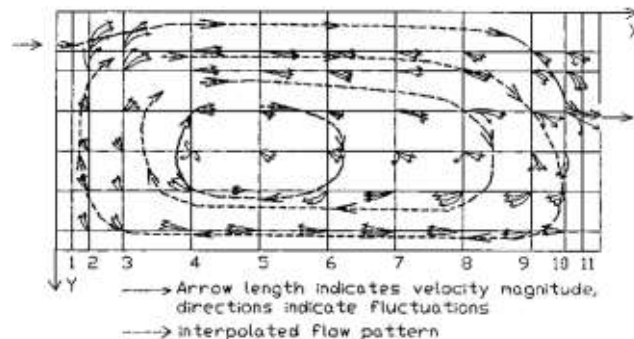
در شکل ۳، اتاق مورد بررسی در آزمایش ژانگ و همکاران [۱۸] آورده شده است. در کف این اتاق از ۴۸ پنل قابل کنترل برای ایجاد شار حرارتی یکنواخت استفاده شده است. برای اندازه گیری مقادیر سرعت و دمای هوای درون اتاق از ۲۰۵ سرعت سنج سیم داغ یک بعدی و ترموکوپل استفاده شده است که همگی آن ها در صفحه ی عمودی میانی اتاق قرار گرفته اند. برای داده گیری و کنترل بر روی این سنسورها از یک سیستم کنترل کامپیوتری بهره گرفته شده است. آن ها با آن کار سیستمی طراحی کردند که اطلاعات را به صورت دوطرفه بر روی صفحه ی مرکزی مورد بررسی نشان می دهد.



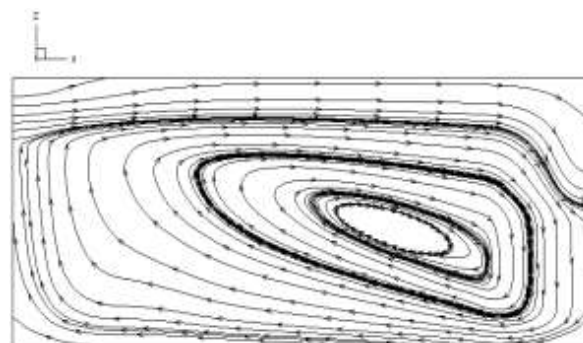
شکل ۳- شماتیک اتاق مورد بررسی در نمونه P6 آزمایش انجام گرفته توسط ژانگ و همکاران

در این بخش نمونه آزمایش P6 انجام گرفته توسط ژانگ و همکاران [۱۸] مورد بررسی قرار گرفته است. در این نمونه آزمایش هوا با سرعت یکنواخت  $U_{reff} = 1.71 m.s^{-1}$  در عدد رینولدز  $Re_d = 5800$  از یک دیفیوزر به صورت جت وارد فضای اتاق می شود. دمای هوای ورودی از جت مورد بررسی  $T_d = 23.1^\circ C$  است و نیز دمای کف اتاق به صورت یکنواخت و برابر با  $T_f = 39.7^\circ C$  در نظر گرفته شده است. در این نمونه آزمایش اندازه گیری سرعت و دمای اتاق در حضور جت ورودی و دریچه خروجی هوای خروجی، با ترکیبی از جابجایی آزاد و اجباری در صفحه ی مرکزی اتاق و به صورت دوبعدی انجام گرفته است. برای به دست آوردن الگوی جریان درون اتاق، ژانگ و همکارانش از روش تزریق دود به هوای اتاق استفاده کردند و پس از اندازه گیری و مشاهده جریان نتایج خود را به صورت شکل ۴ ارائه دادند. در شکل ۴ الگوی جریان به دست آمده از آزمایش ژانگ و همکارانش [۱۸] آورده شده است. همان طور که در شکل مشخص است جریان هوای اتاق در مرکز آن با تأثیر از جریان جت گونه ی بالای اتاق و همین طور جابجایی آزاد موجود در کف اتاق به صورت چرخشی درآمده است.

برای بررسی و اعتبارسنجی نتایج حاصل از برنامه تدوین شده در مطالعه حاضر برای جریان جت ورودی به هوای اتاق نسبت به نتایج آزمایش P6 ژانگ و همکاران [۱۸] در ادامه این نتایج مورد بررسی قرار گرفته شده است. در شکل ۵ خط جریان به دست آمده در این آزمایش نشان داده شده است. همان طور که از شکل مشخص است، کد تدوین شده به شکل قابل قبولی جریان های اصلی درون اتاق که شامل جریان جت و جریان چرخشی درون اتاق است را مدل نموده است.



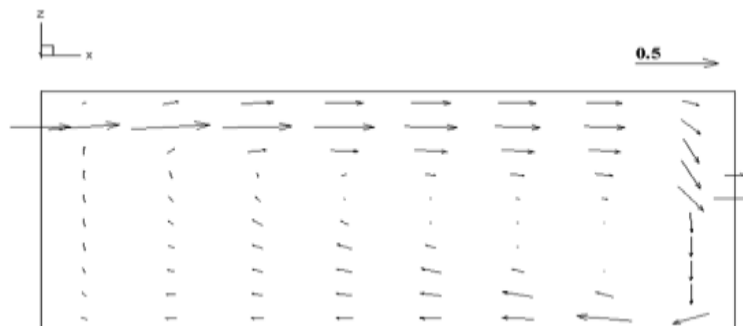
شکل ۴- جریان هوای مشاهده شده با استفاده از روش تزریق دود به هوای ورودی (ژانگ و همکاران)



شکل ۵- خطوط جریان به دست آمده از روش ناحیه ای هوا با در نظر گرفتن جریان جت ورودی

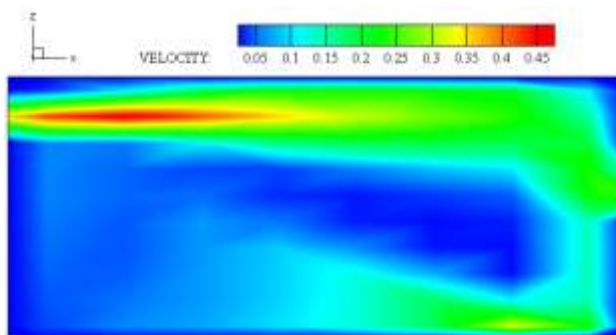
و سلول های ویژه برای آن برای اتاق نمونه مورد بررسی P6

بردارهای سرعت به دست آمده از بررسی انجام شده در مطالعه حاضر نیز در شکل ۶ آورده شده است. حضور جریان جت گونه‌ی بالای اتاق و جریان چرخشی در مرکز اتاق و نیز اثرات جابجایی اجباری در کف اتاق در این شکل کاملاً مشهود و مشخص است که مطابقت بالایی با نتایج عددی و تجربی بالا دارد.



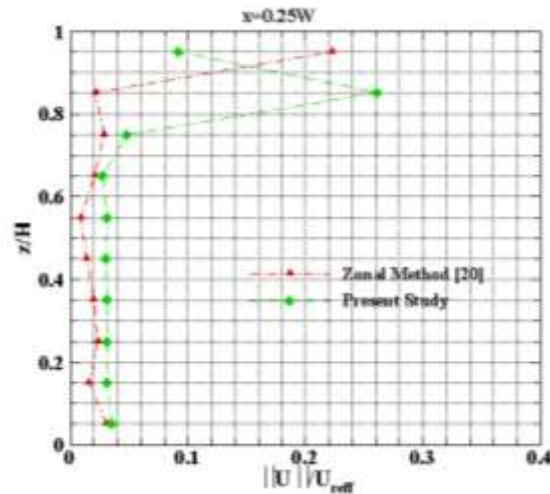
شکل ۶- بردارهای سرعت جریان هوای درون اتاق با در نظر گرفتن سلول‌های ویژه برای جت ورودی

در شکل ۷، کانتور بزرگی سرعت در جریان درون اتاق مورد بررسی نشان داده شده است. حضور ناحیه‌ی پرسرعت در فضای بالای اتاق نشان‌دهنده‌ی استفاده درست و مناسب از مدل‌سازی جت در مدل ناحیه‌ی هوا دارد. بر این اساس جریان‌های اصلی درون اتاق را می‌توان به چند بخش مهم دسته‌بندی کرد. ناحیه‌ای که به صورت کامل متأثر از جریان جت ورودی است و بالاترین سرعت و مومنت را درون اتاق برخوردار است. این جریان حاصل از ورود جت دوبعدی با زاویه‌ی واگرایی بیست درجه است که برای مدل‌سازی از آن استفاده شده است. ناحیه‌ای مهم دیگر در جریان درون اتاق در نزدیکی کانال خروجی هوا مشاهده می‌شود که در آن بخشی از جریان که معادل دبی ورودی به اتاق است (به دلیل پایا بودن مسئله مورد بررسی)، به خارج از اتاق رانده شده و بخش دیگری از آن به درون اتاق وارد شده که باعث ایجاد یک جریان چرخشی قوی در نزدیکی مرکز اتاق می‌شود. ناحیه‌ی جریانی مهم دیگر که در اتاق مشاهده می‌شود در گوشه‌ی پایینی و سمت راست اتاق است. این بخش به دلیل وجود دیواره، جریانی خلاف جریان جت ورودی به درون اتاق دارد و به صورت کامل بر روی جریان اصلی چرخشی وسط اتاق تأثیرگذار است. در مرکز اتاق وجود یک جریان چرخشی بزرگ به دلیل حضور جت در بالای آن و جریان برگشی و نیز جابجایی آزاد ناشی از اختلاف دمای کف اتاق و هوای ورودی به اتاق، کاملاً مشهود و منطقی مشخص شده است.



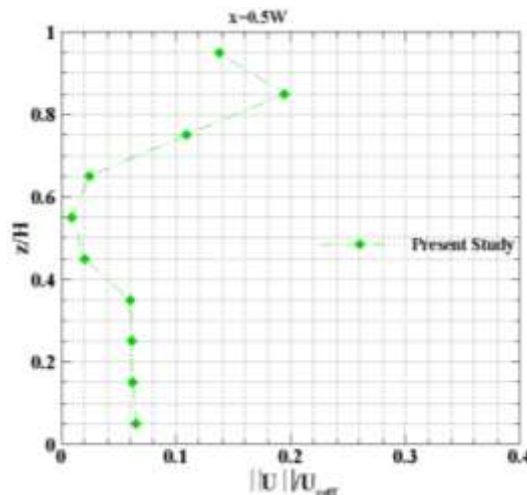
شکل ۷- کانتور سرعت جریان هوای درون اتاق با در نظر گرفتن سلول‌های ویژه برای جت ورودی

در شکل ۸، سرعت بی بعد در صفحه  $x = W/4$  شبیه سازی انجام شده در این مطالعه با نتایج آزمایش ژانگ و همکاران آورده شده است. همان طور که از شکل نیز مشخص است، سرعت در امتداد جت دارای مقدار بالایی می باشد.



شکل ۸- سرعت بی بعد در صفحه  $x = W/4$

در شکل ۹، نیز سرعت بی بعد بر اساس ارتفاع اتاق در صفحه  $x = W/2$  آورده شده است. با توجه به این نتایج، مشخص است که استفاده از مدل سازی جت و سلول های ویژه برای جت ورودی به اتاق تأثیر بالایی بر پیش بینی بهتر جریان هوای درون اتاق دارد.



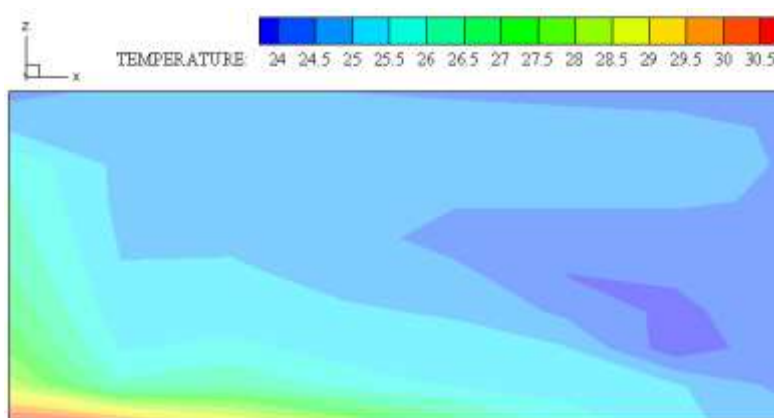
شکل ۹- سرعت بی بعد در صفحه  $x = W/2$

نکته قابل توجه در محاسبه و بررسی سرعت های به دست آمده در این نمودارها، استفاده از سرعت متوسط بر روی مرز سلول های دروش ناحیه ای هوا درون اتاق است. در روش ناحیه ای هوا با توجه به معادلات حاکم و روش تحلیل آن، با دبی جرمی عبوری از

مرز سلولها سروکار داریم که این باعث می شود که سرعت نیز به صورت متوسط بر روی مرز سلول به دست آید. بر این اساس پس از مدل سازی پروفیل های سرعت برای جریان جت ورودی و انتگرال گیری بر روی سطوح سلولها برای به دست آوردن دبی جرمی عبوری از آن، در یک روند معکوس، سرعت متوسط از دبی جرمی محاسبه شده ی نهایی به دست آورده می شود. این کار باعث تعریف سرعت متوسط عبوری از مرز سلولهای روش ناحیه ای هوا خواهد شد. بر این اساس تمامی نمودارها و مقادیر محاسبه شده سرعت، با استفاده از این روش، به صورت متوسط تعریف شده است. این نکته برای تحلیل بهتر و دقیق تر نمودارها و کانتورهای به دست آمده ضروری و قابل تأمل است.

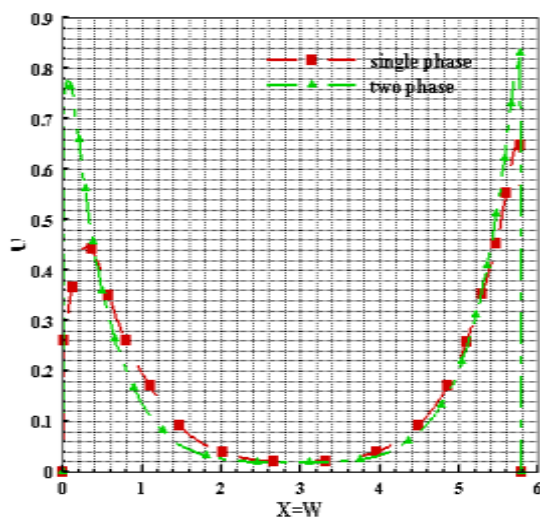
در ایجاد جریان هوای درون اتاق، علاوه بر وجود یک جریان اجباری جت گونه در فضای بالایی اتاق، جریانی دیگر ناشی از وجود اختلاف دمایی درون اتاق وجود دارد. همان طور که ذکر شد، دمای هوای جت ورودی به اتاق برابر با  $T_d = 23.1^\circ C$  است و این در حالی است که دمای صفحه ی پایینی اتاق با استفاده از ۴۸ منبع حرارتی در مقدار ثابت  $T_f = 39.7^\circ C$  قرار دارد. این اختلاف دمایی بین کف اتاق و جریان خنک تر ورودی به اتاق باعث ایجاد مکانیزم جابجایی آزاد شده که بر روی جریان کلی جابجایی اجباری درون اتاق تأثیر گذار است. با توجه به جریان چرخشی ساعت گرد درون اتاق، کمترین پتانسیل برای خنک سازی هوای کف اتاق در نقطه ای است که سرعت آن کمتر از بقیه ی نقاط است که این امر بر روی پدیده ی جابجایی اجباری و آزاد تأثیر مستقیم دارد. گوشه ی پایین و سمت چپ اتاق که در بخش پایینی جریان جت ورودی هوا به درون اتاق قرار دارد، همان طور که از کانتور شکل ۱۰. و بردارهای سرعت به دست آمده نیز مشخص است، دارای سرعت کمتری نسبت به دیگر نقاط مجاور کف اتاق است و به همین دلیل همان طور که انتظار می رود، دمای این بخش از اتاق گرم تر از دیگر بخش ها است.

همان طور که پیش بینی می شود دمای نقاط نزدیک به کف اتاق بالاتر از دیگر نقاط است. این در حالی است که جریان هوای ورودی به درون اتاق بشدت بر توزیع دمایی درون اتاق تأثیر گذاشته و آن را نزدیک به دمای هوای ورودی به اتاق نگه می دارد.

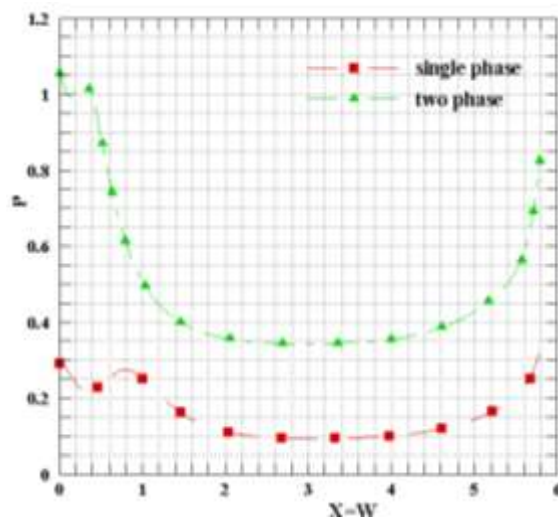


شکل ۱۰- کانتور توزیع دمایی هوای درون اتاق با در نظر گرفتن جابجایی اجباری ناشی از جت ورودی و جابجایی آزاد ناشی از گرمای کف اتاق نمونه مورد بررسی

۸. نتایج حاصل از سرعت و فشار جریان دو فازی و تک فازی



شکل ۱۱- مقایسه سرعت جریان دو فازی با سرعت جریان تک فازی



شکل ۱۲- مقایسه فشار جریان دو فازی با فشار جریان تک فازی

در این پژوهش تاثیر ذرات معلق در سرعت و فشار جریان در یک فضای بسته بدست آمده است. جهت مقایسه سرعت و فشار جریان در هر نقطه یک خط فرضی در مرکز صفحه رسم و نتایج جریان تک فاز با نرم افزار فلوئنت محاسبه و سپس نتایج سرعت و فشار حاصل با نتایج حاصل از جریان دو فازی با هم مقایسه شده اند نتایج حاصل از مقایسه سرعت در شکل ۱۱. و نتایج حاصل از مقایسه فشار در شکل ۱۲. آورده شده است.

## ۹. نتیجه گیری

استفاده از روش های جدید و مناسب برای مدل سازی پدیده های مختلف فیزیکی، یکی از مهم ترین مباحث مورد توجه در مهندسی می باشد. مدل سازی جریان هوا در دامنه ی حل با ابعاد بزرگ، مانند ساختمان ها و سالن های بزرگ نیز یکی از این موارد است. با توجه به مطالب ارائه شده و بررسی معایب و محاسن روش های مختلف مدل سازی، در این پژوهش از روش ناحیه ای فشار برای مدل سازی یک فضای بزرگ نمونه مورد مطالعه قرار گرفت. مجموع نتایج به دست آمده از مطالعه ی حاضر را می توان در موارد زیر به صورت خلاصه مشاهده و جمع بندی کرد:

◀ با توجه به شرایط توزیع هوا متوجه می شویم آلاینده ها در چه نقاطی بیشترین تجمع را داشته و باعث کاهش کیفیت هوای آن منطقه می شوند.

◀ فایده ی اصلی شبیه سازی به آغاز پروژه های تأسیساتی در انتخاب صحیح و بهینه سیستم تهویه مطبوع برمی گردد. پس اگر پارامترهای مؤثر در شبیه سازی به درستی و با دقت بالا انتخاب شوند، می توان پیش بینی درستی از شرایط آبی کیفیت هوای ساختمان داشت و همچنین راه های جلوگیری از آلودگی مشخص می شود و عوامل ایجادکننده شناسایی می گردد.

◀ پس از حل عددی و مطالعه کانتورها تمرکز هوا و نحوه توزیع آن در اتاق (محفظه بسته) مشخص می گردد. در نتیجه با حل عددی (نرم افزار) تمرکز آلودگی در هر ناحیه پیش بینی می گردد.

◀ اگرچه میزان پراکندگی آلاینده ها در یک واحد مسکونی در اتاق های منشأ آلودگی بیش تر از سایر نقاط می باشد، لیکن راه های ارتباطی بین فضاهای موجود از قبیل کانال های تهویه هوا و منافذ درب و پنجره باعث انتشار این پراکندگی در کل مجموعه می گردد. بنابراین با تنظیم این گذرگاه های هوایی و استفاده از فیلترهای مناسب برای موارد مشخص، توانایی سیستم تهویه در کنترل کیفیت هوای هر منطقه از واحد مورد نظر ارتقا می یابد.

## تقدیر و تشکر

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند. و سلام و دورد بر محمد و خاندان پاک او، طاهران معصوم، هم آنان که وجودمان و امدار وجودشان است؛ و نفرین پیوسته بر دشمنان ایشان تا روز رستاخیز، از اساتید فرزانه و دلسوز؛ که زحمت داوری این رساله را متقبل شدند؛ کمال تشکر و قدردانی را دارم، باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید.



## ۱۰. منابع

- [1]. Togari S, Arai Y, Miura K, "A simplified model for predicting vertical temperature distribution in a large space," ASHRAE Transactions, vol. 99, pp. 84-99, 1993.
- [2]. Bouia H, Dalicieux P., "Simplified modeling of air movements inside dwelling room," in Proceedings of the Building Simulation Conference, Nice , France, 1991 August 20-22.
- [3]. Inard C , Bouia H, Dalicieux P., "Prediction of air temperature distribution in buildings with a zonal model," Energy and Buildings, vol. 24, pp. 125-132, 1996.
- [4]. Wurtz E , Nataf J.M, Winkelmann F, " Two- and three-dimensional natural and mixed convection simulation using modular zonal models in buildings," Int. J. of Heat and Mass Transfer, vol. 42, pp. 923-940, 1999.
- [5]. Wurtz E , Deque F , Musy F, Mora L., "A thermal and airflow analysis tool using simplified models based on the zonal method," in Proceedings of CLIMA 2000 7th REHVA World Congress, Napol,France, 2001, September 15-18..
- [6]. L. Y, POMA – A Zonal Model for Airflow and Temperature Distribution Analysis, Montreal, Quebec, Canada: MSc Thesis, Concordia University, 1999.
- [7]. Haghghat F, Lin Y ,Megri A.C. , "Development and validation of a zonal model – POMA," Building and Environment, vol. 36, pp. 1039-1047, 2001.
- [8]. Mendonça K.C, Inard C, Wurtz E, Winkelmann F.C, Allard F., "A zonal model for predicting simultaneous heat and moisture transfer in buildings," in The 9th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, California, USA, 2002, June 30 - July 5.
- [9]. Griffith B, Chen Q., "A momentum-zonal model for predicting zone airflow and temperature distributions to enhance building load and energy simulations," HVAC&R Research, vol. 9(3), pp. 309-325, 2003.
- [10]. Ren Z, Stewart J., "Prediction of personal exposure to contaminant sources in industrial buildings using a sub-zonal model," Environmental Modelling & Software, vol. 20, pp. 623-638, 2005.

- [11]. Wang L, Chen Q., "Theoretical and numerical studies of coupling multizone and CFD models for building air distribution simulations," *Indoor Air*, vol. 17, pp. 348-361, 2007.
- [12]. Daoud A, Galanis N., "Prediction of airflow patterns in a ventilated enclosure with zonal methods," *Applied Energy*, vol. 85, p. 439-448, 2008.
- [13]. Moharry MA, Arkian F, Lary K, Salehi GH. "Influence of CFD construction on emission modeling". (2017)
- [۱۴]. ۲۶ م. ق. (۲۰۱۲) "استفاده از روش ناحیه ای هوا در بررسی شرایط آسایش حرارتی در محیط های داخلی با در نظر گرفتن رطوبت،" پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس تهران، تهران.
- [15]. Wurtz, E., Nataf, J-M, and Winkelmann, F.,, "Two- and three-dimensional natural and mixed convection simulation using modular zonal models in buildings," *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, vol. 42, pp. 923-940, 1999.
- [16]. Allard, F., Brau, J., Inard, C., and Pallier, J.M., "Thermal experiments of full-scale dwellings cells in artificial conditions," *Energy Building*, vol. 10, pp. 49-58, 1987.
- [17]. Prediction of air temperature distribution in buildings with a zonal model. *Energy and Buildings*. 1996;24:125-32.
- [18]. Detailed Measurements of Room Air Distribution for. *ASHRAE Transactions*,. 1992;98(1):58-65.

## بررسی عددی جریان درون اتاق به روش ناحیه ای

میلااد احمدی بلوطک<sup>۱\*</sup>، علی فلاوند جوزانی<sup>۲</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، خوزستان، ایران.

۲. عضو هیئت علمی گروه مکانیک دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، خوزستان، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: miladahmadi7@yahoo.com

### چکیده:

امروزه انسان‌ها بخش قابل توجهی از زندگی خود را در ساختمان‌های مسکونی و اداری سپری می‌کنند؛ از این رو کیفیت هوای درون ساختمان و آسایش حرارتی تأثیر بسزایی در سلامتی افراد و کارایی آن‌ها در کارهای روزمره دارد. از سوی دیگر رشد فزاینده مصرف انرژی طی سال‌های اخیر و همچنین سهم بالای سیستم‌های تهویه مطبوع از آن، لزوم توجه به پارامترهای مؤثر در طراحی بهینه رادوچندان می‌کند. پیش‌بینی جریان هوا در ساختمان در طراحی بهینه سیستم‌های تهویه مطبوع، محاسبه بار حرارتی و برودتی، بررسی آسایش حرارتی، بررسی تأثیر محل پایانه‌های تهویه مطبوع و اثاثیه، مطالعه پخش آلودگی‌ها و بسیاری از موارد دیگر کاربرد دارد. مدل‌سازی به منظور تعیین خصوصیات جریان و پیش‌بینی جریان هوا درون ساختمان، به ما کمک می‌کند که بدون درگیر شدن با بسیاری از جزئیات کم تأثیر، رفتار پدیده یا رفتار سیستم مورد نظر را تا حد قابل قبول پیش‌بینی نماییم. استفاده از روش‌های عددی هرچند دارای دقت بالایی می‌باشد، ولی در بسیاری از موارد چگونگی المان بندی فضا و انجام محاسبات لازم برای انجام این کار به اندازه‌ای دشوار و زمان‌بر خواهد بود که عملاً امکان به‌کارگیری این روش‌ها را غیرممکن می‌سازد. حال آنکه استفاده از روش‌های محاسباتی نظیر روش ناحیه‌ای هوا نه تنها تعریف مسئله و تحلیل آن را به‌سادگی و با دقت قابل قبولی میسر می‌سازد بلکه زمان انجام محاسبات را به‌طور چشم‌گیری کاهش می‌دهد. با توجه به محاسن روش‌های ناحیه‌ای هوا که در واقع از ساده‌سازی معادلات حاکم بر جریان هوا و به‌کارگیری فرضیات تجربی حاصل می‌شود، در این مطالعه از این روش برای مدل‌سازی جریان هوای درون یک سالن اجتماعات استفاده گردیده است.

در این پژوهش سعی بر این است که جریان هوا و توزیع آلودگی یک فضای نمونه دوبعدی با روش ناحیه‌ای هوا مدل‌سازی گردد. اما برای این کار، بجای استفاده از معادلات معمول مدل ناحیه‌ای هوا و ترکیب آن با معادله غلظت آلودگی، از ایده‌ی حل معادلات جریان دو فاز برای به دست آوردن تعریف جدیدی از ترم‌های موجود در مدل ناحیه‌ای هوا استفاده می‌شود. مدل‌سازی مسئله مذکور با تدوین برنامه کامپیوتری به زبان فرترن انجام پذیرفته و معادلات حاکم با استفاده از یک روش عددی گسسته و حل شده‌اند.

کلمات کلیدی: روش ناحیه‌ای، توزیع آلودگی، جریان دو فاز، فرترن.

## Numerical analysis of intra-room flow by region method

Milad Ahmadibalotaki<sup>1\*</sup>, Ali Falavand Jozani<sup>2</sup>

1. Master's degree in Mechanical Engineering, Islamic Azad University, Ahvaz Branch, Abadan, Iran.
2. Member of the Faculty of Mechanics Department, Islamic Azad University, Ahvaz Branch, Abadan, Iran.

Corresponding author Email address: miladahmadi7@yahoo.com

### **ABSTRACT**

*Today, humans spend a significant part of their lives in residential buildings; therefore, the quality of air inside the building and the thermal comfort have a great impact on the health of individuals and their efficiency in everyday life. On the other hand, increasing energy consumption in recent years, as well as the high share of air conditioning systems, make it necessary to pay attention to the effective parameters in optimal design. Air flow prediction in the building is used in optimal design of air conditioning systems, calculation of thermal and refrigerated load, thermal comfort assessment, the effect of the location of air conditioning and furniture terminals, the study of the diffusion of pollutants and many others. Modeling to determine the flow characteristics and air flow prediction inside the building helps us to predict the behavior of the system in question without compromising on many details. Although numerical methods are highly accurate, in many cases how space is elemental and the calculations necessary to do this are difficult and time consuming, which makes it practically impossible to apply these methods. While the use of computational methods, such as the regional methodology of air, not only allows the problem definition and analysis to be easily and precisely feasible, it significantly reduces the time of computation. In this study, this method has been used to model the flow of air within a community hall, due to the advantages of airborne methods, which in effect simplify the governing equations governing air flow and empirical assumptions. In this research, we try to model air flow and distribution of a 3D sample space with the regional method of air. To do this, instead of using the usual equations of the regional air model and combining it with the pollution concentration equation, the idea of solving the two-phase flow equations to obtain a new definition of the terms in the regional air model is used. Gets The modeling of the above problem was accomplished by compiling a computer program in Fortran language and the governing equations were solved using a numerical method.*

**Keywords:** Regional method, pollution distribution, two-phase flow, fortran.

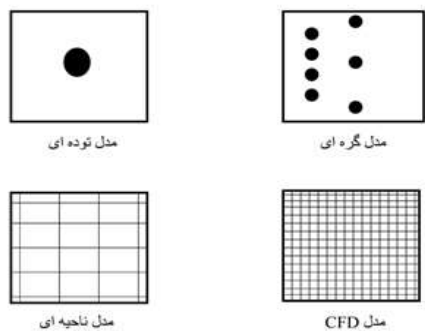
## ۱. مقدمه

مصرف انرژی در ایران طی دهه اخیر تقریباً دو برابر شده است و بخش قابل توجهی از این انرژی در بخش خانگی، عمومی و تجاری صرف گرمایش و سرمایش ساختمان می شود جهت تأمین هوای مطلوب در ساختمان ها و نیز کاهش مصرف انرژی، بررسی و اندازه گیری کمیت هایی مانند دما، رطوبت، سرعت گردش هوا و نیز تمرکز آلاینده ها ضروری است. تاکنون راجع به مسئله آسایش حرارتی و تعادل حرارتی بدن انسان با محیط پیرامونش در منابع داخلی و خارجی تعاریف مختلفی بیان شده است. آسایش حرارتی عبارت است از شرایط ذهنی که بیانگر رضایت مندی از محیط حرارتی است و از طریق ارزیابی فردی سنجیده می شود و این ارزیابی تحت تأثیر عوامل فیزیکی، فیزیولوژیکی و روان شناختی است. به طور کلی آسایش حرارتی هنگامی به دست می آید که دمای بدن در یک محدوده کوچک ثابت نگاه داشته شود، رطوبت پوست کم باشد و تلاش فیزیولوژیک بدن برای تنظیم درجه حرارت حداقل باشد.

پارامترهای فیزیکی که آسایش حرارتی را تحت تأثیر قرار می دهند عبارتند از: توزیع دما، میزان رطوبت، سرعت گردش هوا، تابش و پوشش که برای کنترل کیفیت هوا و تأمین آسایش حرارتی باید پارامترهای فوق اندازه گیری و یا محاسبه شوند.

## مدل های ناحیه ای هوا :

این مدل ها یک رهیافت بینابینی میان روش CFD و روش های ساده ی گره ای می باشند. این روش ها توانایی بررسی و محاسبه پدیده هایی را دارند که توسط مدل های گره ای نادیده گرفته می شوند مانند توزیع دما، تمرکز آلودگی، مکش هوا، تابش حرارتی نامتقارن و سطوح سرد و گرم. مدل های ناحیه ای هوا بر پایه ی تقسیم بندی تقریبی یک اتاق به تعدادی زیر ناحیه بنانهاده شده اند و برای مدل سازی محیط داخل و خارج به کار می روند. رهیافت ناحیه ای این امکان را فراهم می کند تا پارامترهای فیزیکی هر ناحیه را با دقت تعیین کنیم و به وسیله آن پژوهش هایی در زمینه ی آسایش حرارتی، کیفیت هوای داخل ساختمان و نیز انرژی انجام دهیم. هرچند این رهیافت نیاز به داده های مکملی دارد که مدل حرکت هوا را از پیش تعیین کند. شکل ۱ انواع روش های عددی جهت مدل سازی هوای درون ساختمان را نشان می دهد.



شکل ۱- دسته بندی مدل های عددی هوای ساختمان

با توجه به دقت قابل قبول رهیافت ناحیه‌ای در حد کارهای مهندسی و با توجه به سرعت محاسبات در این روش و نیز عدم نیاز به کامپیوترهای پیشرفته، این رهیافت روش مناسبی جهت بررسی پارامترهای کیفیت هوا، آسایش حرارتی و انتشار آلودگی می‌باشد، از این روی در پژوهش حاضر انواع روش‌های ناحیه‌ای هوا جهت بررسی هوای داخل ساختمان مورد بررسی قرار گرفته است.

توگاری و همکاران [۱] یک نمونه از مدل‌های دما - ناحیه‌ای ارائه کردند. ایشان با استفاده از یک مدل ساده، توزیع دمای عمودی در یک فضای بزرگ را در حالت غیر پایا پیش‌بینی کردند. مدل ارائه‌شده تأثیر محل قرارگیری دریچه‌های تأمین و برگشت هوا را در توزیع دمای عمودی بررسی کرد. این مدل برای استفاده در برنامه‌های کاربردی HVAC در فضاهای بزرگ عمودی مانند تالارها در نظر گرفته شده است. این مدل هوا از همه سلول‌های ویژه‌ای که در آن متغیر اصلی دما است استفاده نمود و فضا را به لایه‌های عمودی تقسیم کرد و معادلات تعادل انرژی برای هر یک از لایه‌ها اعمال نمود.

در این روش جریان گرمی هوا، جریان‌های هوای مربوط به جت‌ها و نیز توده‌های هوای مرتبط با دیوارها بر اساس اختلاف دما محاسبه شده است. توگاری و همکاران به صراحت حجم کنترل جداگانه‌ای را در نزدیکی سطوح در نظر نگرفتند، ولی یک مدل تطبیقی برای توده‌های کنار دیوار ارائه کردند که با جهت و ویژگی حرکت‌دهنده تطابق داشت. در این پژوهش نشان داده شد که در بیشتر مواردی که دمای سطوح داخلی توسط آزمایش اندازه‌گیری شود، نتایج محاسبه شده با این مدل، همخوانی خوبی با نتایج تجربی دارند.

بویا و دالیسوکس [۲] ظاهراً اولین بار یک مدل فشاری - ناحیه‌ای منتشر کردند و از فشار به عنوان یک متغیر استفاده نموده و معادلات تعادل جرم و انرژی را در جهت مدل‌سازی هوای اتاق حل نمودند. نتایج ارائه شده در این پژوهش نشان داد که جریان هوا و توزیع دمای اتاق را می‌توان به وسیله این مدل محاسبه کرد. این مدل به عنوان یک مدل دوبعدی معرفی شد اما به نظر می‌رسد سرآغاز پژوهش‌های چشم‌گیر تعدادی از پژوهش‌گران گردیده است.

اینارد و همکاران [۳] یک مدل فشار - ناحیه‌ای سه‌بعدی کاربردی که دارای سلول‌های ویژه‌ای برای نشان دادن دیوارها، جت‌ها و ستون‌ها بود را توصیف نمودند. این مدل به عنوان مدل اینارد شناخته شده است. در این مدل فضا به سلول‌های عادی با مومنتوم کم و سلول‌های ویژه با مومنتوم زیاد تقسیم‌بندی شده است که برای انجام محاسبات در این سلول‌ها به ترتیب از میدان فشار و قوانین ویژه جریان استفاده شده است. این مدل موضوع تحقیقات زیادی بوده است. روتز و همکاران [۴ و ۵] در زمینه‌ی مدل‌های فشار - ناحیه‌ای مطالب فراوانی را به چاپ رسانده‌اند. مدل‌های ابتدایی تدوین شده توسط روتز شبیه به مدل فشار ناحیه‌ای اینارد بودند اما تفکیک پذیری ثانویه جریان‌های افقی نیز به آن اضافه گردید.

در این مدل از فرض تغییر خطی فشار هیدرو استاتیک برای یک حجم کنترل به جای فرض فشار ثابت استفاده شد و بر این اساس برای سطوح عمودی حجم کنترل ممکن است یک سطح خنثی در ارتفاعی که در آن در اختلاف فشار بین دو طرف مرز صفر است وجود داشته باشد. با توجه به احتمال وجود جریان جرم در بالا و پایین این سطح، مدل‌های مذکور از توزیع جریان خطی در

سراسر سطح به جای یک توزیع ثابت جریان استفاده نمودند. این روش همچنین توسط لین [۶] در برنامه POMA<sup>۱</sup> استفاده گردید، حقیقت و همکاران [۷] مدل POMA را جهت بررسی آسایش حرارتی توسعه دادند. مندوکا و همکاران [۸] از روش ناحیه‌ای هوا جهت پیش‌بینی توزیع رطوبت استفاده کردند. آن‌ها در این پژوهش نشان دادند که با استفاده از روش ناحیه‌ای هوا امکان محاسبه دما و رطوبت وجود دارد که در روش گره‌ای این امکان وجود نداشت. از قابلیت‌های جانبی این مدل می‌توان به محاسبه پارامترهای دیگری مانند بارها و چشمه‌های رطوبت داخلی و نیز بررسی شرایط هوای خارج اشاره کرد.

گریفیس و چن [۹] یک مدل مومنتوم- ناحیه‌ای را جهت بهبود شبیه‌سازی انرژی و بار ساختمان با پیش‌بینی جریان هوا و دما ارائه دادند و نتایج را با اندازه‌گیری‌های تجربی و نتایج حاصل از CFD مقایسه کردند و نشان دادند این روش جهت بررسی آسایش حرارتی مناسب است. مدل مذکور با مدل‌های تعادل حرارتی کوپل شده و برای محاسبه بار حرارتی آزمایش شده است. نتایج جهت بارهای سرمایشی و گرمایشی با نتایج حاصل از مدل‌های متداول توده‌ای مقایسه گردید و مشاهده گردید تفاوت‌ها در زمینه‌ی محاسبات بار حرارتی اندک و در زمینه‌ی جریان هوا و توزیع دما قابل توجه است. همچنین نشان داده شد زمان محاسبات در روش‌های مومنتوم - ناحیه‌ای در مقایسه با روش‌های توده‌ای بیشتر است.

رن و استوارت [۱۰] با استفاده از روش ناحیه‌ای هوا توزیع آلاینده‌ها را شبیه‌سازی کردند. ایشان از روش ناحیه‌ای هوا جهت افزایش دقت پیش‌بینی جریان هوا، سرعت، دما و تمرکز آلودگی استفاده کردند و با مقایسه نتایج حاصل از برنامه خود و اندازه‌گیری‌های تجربی نشان دادند که برنامه تولید شده جهت محاسبه ویژگی‌های هوای داخل ساختمان مانند دما، سرعت هوا و تمرکز آلاینده‌ها از پتانسیل بالایی برخوردار است.

وانگ و چن [۱۱] از کوپل کردن روش ناحیه‌ای با روش CFD جهت افزایش دقت روش ناحیه‌ای استفاده کردند. آن‌ها نشان دادند که بهترین روش برای این کار، کوپل کردن فشارها در دو روش گفته شده می‌باشد که منتهی به همگرایی می‌شود. علاوه بر آن آزمایش‌های عددی بیشتری انجام شد تا نشان دهد که کوپل کردن دو روش، رهیافت مناسبی جهت افزایش دقت روش‌های ناحیه‌ای می‌باشد.

داود و گالانیس [۱۲] از دورهیافت متفاوت جهت بیان جریان هوا استفاده کردند، رهیافت اول رهیافت متداول بر اساس قوانین جریان در محفظه‌های بسته و کانال‌ها و رهیافت دوم بر اساس تنش برشی. آن‌ها نشان دادند که با استفاده از مدل جت سه‌بعدی به جای مدل‌های جت دوبعدی معمول، تطابق بهتری بین نتایج به دست آمده و نتایج تجربی حاصل می‌شود. براساس نتایج به دست آمده در این پژوهش، تقریب تنش برشی به دلیل محاسبه بهتر متوسط فشار در هر سلول بر روش‌های قبلی برتری دارد.

محرری و همکاران [۱۳] در سال ۲۰۱۷ تحت مطالعه‌ای در زمینه تأثیر ساخت و ساز CFD در مدل‌سازی انتشار آلاینده با استفاده از نرم‌افزار فلونت منبع تولید آلاینده را در نظر گرفته و انتشار آن را مورد تحلیل قرار دادند. جهت مدل‌سازی منبع تولید آلاینده یک

چشمه یکنواخت تولید آلاینده در سطح مدل در نظر گرفته شده است. صحت‌گذاری نتایج با مقایسه نتایج شبیه‌سازی و نتایج به‌دست‌آمده از تونل باد انجام شده است. نتایج، حساسیت تهویه طبیعی هوا به دما را به‌وضوح نشان می‌دهد.

قدرتی [۱۴] از روش ناحیه‌ای هوا جهت بررسی آسایش حرارتی با در نظر گرفتن رطوبت، استفاده کرد. در این پژوهش یک فضای نمونه شامل دو اتاق که توسط یک دریچه افقی باهم ارتباط دارند و به‌صورت طبیعی و اجباری تهویه می‌شوند، با استفاده از روش ناحیه‌ای هوا شبیه‌سازی شده و نتایج حاصل از مدل‌سازی شامل توزیع دما و رطوبت با نتایج عددی و تجربی مقایسه شده است. این مقایسه نشان داد روش ناحیه‌ای رهیافت مناسبی جهت دستیابی به توزیع دما و رطوبت در طراحی مهندسی می‌باشد.

## ۲. معادلات روش ناحیه‌ای هوا

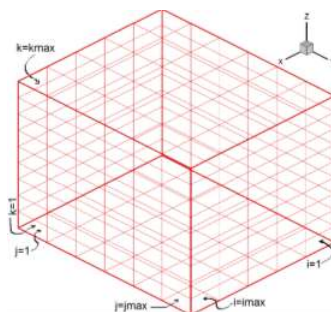
برای بررسی جریان هوا و توزیع فشار درون ساختمان و اتاق موردبررسی در این مطالعه، از مدل ناحیه‌ای هوا برای تحلیل جریان و توزیع دمای درون اتاق استفاده شده است. مدل ناحیه‌ای بکار گرفته شده در این مطالعه مدل فشار می‌باشد. این مدل توسط اینارد و همکاران [۳] در سال ۱۹۹۶ ارائه شده است.

مدل فشار - ناحیه‌ای از معادلات تعریف‌شده‌ی مشخصی برای مدل‌سازی دبی جرمی و جریان درون اتاق استفاده می‌کند که معادله‌ی اصلی آن در زیر نیز آورده شده است:

$$\dot{m}_{i,j} = \varepsilon_{i,j} \sqrt{2\rho_i} \cdot C_d \cdot A_{i,j} \cdot |p_i - p_j|^{0.5} \quad (1)$$

در این قسمت به گسسته سازی معادلات حاکم برای حل سه‌بعدی فضای درون اتاق پرداخته می‌شود.

برای این منظور ابتدا هندسه‌ی سه‌بعدی موردبررسی بدون در نظر گرفتن ابعاد خاصی برای اتاق با استفاده از شبکه‌ی منظم شبکه‌بندی می‌شود. در شکل ۲. نمای سه‌بعدی اتاق و شبکه بکار گرفته شده در آن نشان داده شده است. برای تولید این شبکه، برنامه ابتدا ابعاد دیوارهای اتاق را گرفته و آن را به تعداد سلول موردنظر کاربر در روی هر دیوار تقسیم می‌کند. سپس بر اساس تعداد سلول‌های ایجادشده روی دیوارها، شبکه‌ی با سازمان درون دامنه‌ی موردبررسی را تولید خواهد کرد. در واقع پارامتر کنترلی تعداد سلول‌های درون اتاق و اندازه‌ی آن‌ها، سلول‌های روی دیوارها می‌باشد. یکی از پارامترهای مؤثر در کم بودن هزینه‌ی محاسبات در روش ناحیه‌ای هوا، تعداد کم سلول‌های موردنیاز برای تحلیل می‌باشد که این امر در شکل ۲. نیز نمایان است.



شکل ۲- شبکه‌بندی با سازمان فضای درون اتاق



### ۳. معادله حالت گاز ایده‌آل

در اولین بخش از گسسته سازی معادلات، به بررسی معادله حالت گاز ایده‌آل پرداخته خواهد شد. به علت اینکه هوای درون اتاق تراکم‌پذیری در نظر گرفته شده است، اثرات فشار و دما روی چگالی هوای درون اتاق، با در نظر گرفتن هوا به عنوان گاز ایده‌آل، با استفاده از معادله‌ی حالت در نظر گرفته می‌شود. معادله حالت گاز ایده‌آل به صورت معادله (۲) بیان می‌شود.

$$P = \rho RT \quad (2)$$

در نتیجه برای تعیین چگالی هوای موجود درون سلول حجمی از معادله‌ی (۳) استفاده می‌شود:

$$\rho_{i,j,k}^{n+1} = \frac{P_{i,j,k}^{n+1}}{RT_{i,j,k}^n} \quad (3)$$

با استفاده از معادله (۳)، چگالی در هر زمان از مقدار موجود دمای زمان قبل و فشار همان زمان با دقت بالایی محاسبه می‌شود تا از آن در تعیین میزان دبی جرمی عبوری از مرزی‌های سلول استفاده شود.

### ۴. معادله پیوستگی

برای محاسبه‌ی میزان دبی جرمی عبوری از مرزهای سلول‌های درون فضای مورد بررسی از معادله‌ی پیوستگی استفاده می‌شود. این معادله در حالت گذرا میزان تغییرات جرم درون سلول در طول زمان را به دبی‌های جرمی مرز سلول به صورت زیر مرتبط می‌سازد:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \sum_{boundary} \dot{m} \quad (4)$$

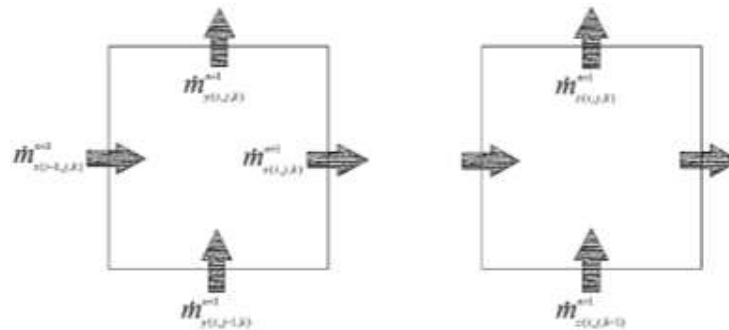
بر اساس شبکه‌بندی انجام شده، صورت گسسته شده‌ی معادله بالا به صورت زیر است:

$$\frac{m_{i,j,k}^{n+1} - m_{i,j,k}^n}{\Delta t} = \dot{m}_{x(i-1,j,k)}^{n+1} - \dot{m}_{x(i,j,k)}^{n+1} + \dot{m}_{y(i,j-1,k)}^{n+1} - \dot{m}_{y(i,j,k)}^{n+1} + \dot{m}_{z(i,j,k-1)}^{n+1} - \dot{m}_{z(i,j,k)}^{n+1} \quad (5)$$

در این معادله  $\dot{m}_{x(i,j,k)}^{n+1}$  دبی عبوری از مرز سلول‌های  $i, j, k$  و  $i+1, j, k$  در جهت محور  $x$  ها می‌باشد. در شکل ۳ این دبی‌ها روی مرزهای سلول نشان داده شده است.

مقدار  $\dot{m}_{x(i,j,k)}^{n+1}$  در معادله (۵) برای جریان از مرز بین سلول  $i, j, k$  و  $i+1, j, k$  در جهت محور  $x$  ها به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$\dot{m}_{x(i,j,k)}^{n+1} = \frac{\sqrt{2\rho_{i,j,k}^{n+1}} C_d A_x}{\sqrt{|P_{i,j,k}^{n+1} - P_{i+1,j,k}^{n+1}|}} (P_{i,j,k}^{n+1} - P_{i+1,j,k}^{n+1}) \quad (6)$$



شکل ۳- جهت جریان های جرمی روی مرز سلول ها

و مقدار  $\dot{m}_{y(i,j,k)}^{n+1}$  برای جریان از مرز بین سلول سلول  $i, j, k$  و  $i, j+1, k$  در جهت محور  $y$  ها به شکل زیر تعریف می شود:

$$\dot{m}_{y(i,j,k)}^{n+1} = \frac{\sqrt{2\rho_{i,j,k}^{n+1}} C_d A_y}{\sqrt{|P_{i,j,k}^{n+1} - P_{i,j+1,k}^{n+1}|}} (P_{i,j,k}^{n+1} - P_{i,j+1,k}^{n+1}) \quad (7)$$

بر همین اساس، مقدار  $\dot{m}_{z(i,j,k)}^{n+1}$  نیز برای جریان از مرز بین سلول  $i, j, k$  و  $i, j, k+1$  در جهت محور  $z$  ها به شکل زیر تعریف می شود:

$$\dot{m}_{z(i,j,k)}^{n+1} = \frac{\sqrt{2\rho_{i,j,k}^{n+1}} C_d A_z \left( P_{i,j,k}^{n+1} - P_{i,j,k+1}^{n+1} - \frac{g\Delta z}{2} (\rho_{i,j,k}^{n+1} - \rho_{i,j,k+1}^{n+1}) \right)}{\sqrt{|P_{i,j,k}^{n+1} - P_{i,j,k+1}^{n+1} - \frac{g\Delta z}{2} (\rho_{i,j,k}^{n+1} - \rho_{i,j,k+1}^{n+1})|}} \quad (8)$$

پس از گسسته سازی مقادیر دبی جرمی به صورت معادلات (۶) تا **Error! Reference source not found.** و قرار دادن در معادله پیوستگی، دستگاه معادلات خطی بر اساس پارامتر مجهول فشار در تمام نقاط دامنه مورد بررسی تشکیل می شود. برای حل این دستگاه معادله از روش های مستقیم و تکراری استفاده می شود. نکته قابل توجه در این مرحله، تصحیح فشار در هر مرحله از زمان مورد بررسی است. این عمل به این صورت است که پس از به دست آوردن فشار در زمان  $n+1$  مقادیر دبی جرمی در همان زمان به دست می آید. این مقادیر در صورت صحیحی بودن بایستی معادله پیوستگی را ارضاء کنند. پس از قرار دادن مقادیر دبی جرمی به دست آمده در معادله پیوستگی، فشار دوباره اصلاح می شود و این عمل در همان زمان آن قدر تکرار شده، تا مقادیر دقیق و واقعی دبی های جرمی روی مرز سلول ها به دست بیاید.

## ۵. معادله انرژی

در نهایت پس از به دست آوردن مقادیر صحیحی فشار سلول ها در زمان  $n+1$  و تعیین دبی جرمی عبوری از مرزهای سلول با استفاده از معادله انرژی حاکم بر حجم سلول مورد بررسی، دمای سلول ها در تمام دامنه حل به دست خواهد آمد.

معادله انرژی حاکم به صورت معادله زیر بیان می شود:

$$\rho_{i,j,k} c_p v_{i,j,k} \frac{dT_{i,j,k}}{dt} = Q_{\text{boundary}} + Q_{\text{sours}(i,j,k)} + h_{\text{wall boundary}} A_{i,j,k} (T_{\text{wall}} - T_{i,j,k}) \quad (9)$$

در این معادله علاوه بر تبادل انرژی صورت گرفته توسط مکانیزم جابجایی آزاد روی دیواره های اتاق، انتقال انرژی بین سلول ها نیز از طریق جرم انتقالی از مرزهای سلول انجام می پذیرد.

جملات انتقال انرژی روی مرزهای سلول از طریق انتقال جرم به صورت معادلات (۱۰) تا (۱۲) قابل بیان هستند.

انتقال انرژی از مرز در جهت محور x ها:

$$Q_x^{n+1}(i,j,k) = m_x^{n+1}(i,j,k) C_p (T_{i,j,k}^{n+1} - T_{(i+1,j,k)}^{n+1}) \quad (10)$$

انتقال انرژی از مرز در جهت محور y ها:

$$Q_y^{n+1}(i,j,k) = m_y^{n+1}(i,j,k) C_p (T_{i,j,k}^{n+1} - T_{(i,j+1,k)}^{n+1}) \quad (11)$$

انتقال انرژی از مرز در جهت محور z ها:

$$Q_z^{n+1}(i,j,k) = m_z^{n+1}(i,j,k) C_p (T_{i,j,k}^{n+1} - T_{(i,j,k+1)}^{n+1}) \quad (12)$$

با قرار دادن صورت گسسته شده ی ترم های انتقال انرژی توسط دبی های جرمی روی مرز سلول در معادله انرژی حاکم و گسسته سازی زمانی تغییرات دما درون حجم کنترل سلول و همین طور در نظر گرفتن ترم های جابجایی آزاد روی دیوارها در نهایت دسته معادله خطی برای دما به دست می آید که برای حل آن می توان از روش های تکراری و مستقیم حل دستگاه معادلات خطی استفاده نمود. در این پژوهش برای حل دستگاه معادلات حاصل از معادله پیوستگی برای تعیین فشار سلول ها و همین طور دستگاه معادلات حاصل از معادله انرژی برای به دست آوردن دمای سلول ها از روش مستقیم حل دستگاه معادلات خطی استفاده شده است. به این منظور ماتریس ضرایب حاصل از هر دو معادله معکوس شده و پس از تعیین ماتریس معکوس مقادیر مجهول فشار و دما به صورت مستقیم تعیین می شوند.

## ۶. مدل سازی جریان دو فاز درون ساختمان

پس از بررسی روش های مختلف مدل سازی جریان درون فضای بسته و همین طور نحوه ی مدل سازی جریان هوای جت ورودی به یک فضا با استفاده از روش ناحیه ای هوا، در ادامه به تحلیل و بررسی مسئله مورد نظر این مطالعه، پرداخته خواهد شد. برای این کار ابتدا معادلات حاکم بکار گرفته شده و همین طور برنامه کامپیوتری تدوین شده از طریق اعمال بر روی مسائل نمونه ی مشخص و مقایسه نتایج خروجی با نتایج تجربی و عددی موجود، اعتبارسنجی خواهند شد. دو مسئله مورد بررسی در نظر گرفته شده است که

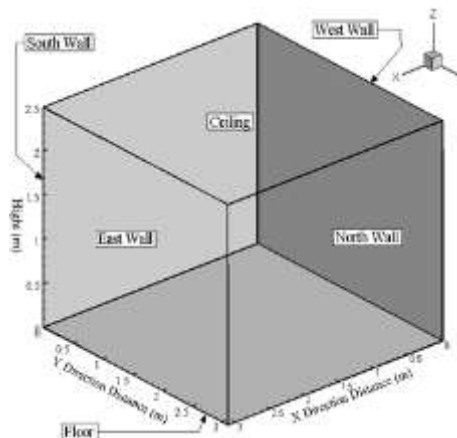
اولین مسئله بررسی جریان هوا درون یک محفظه‌ی بسته است که در معرض تماس با دیوارهایی در دمای مختلف است. این مسئله به مسئله پنجره‌ی سرد معروف است. مسئله مورد بررسی دوم نیز برای صحت‌سنجی مدل نمودن جریان دو فاز توسط برنامه، به بررسی و مدل‌سازی جریان دو فاز هوای دوبعدی به درون فضای اتاق پرداخته است. در نهایت پس از اعتبارسنجی‌های لازم، به بررسی جریان هوا و توزیع دمایی درون فضای بسته‌ای که در آن انتشار آلودگی در غالب فاز دوم در کنار هوا وجود دارد، پرداخته خواهد شد.

#### ۷. اعتبارسنجی برنامه تدوین شده از طریق بررسی مسئله پنجره سرد

در اولین گام، برنامه‌ی مدل ناحیه‌ای هوای تدوین شده را برای مسئله جابجایی طبیعی درون یک اتاق بدون تبادل هوا با بیرون، بررسی خواهیم کرد. این مسئله که به مسئله‌ی پنجره‌ی سرد معروف است [۱۵] بر اساس این ایده است که اختلاف دمایی دیواره‌های اتاق باعث ایجاد نیروی رانشی در هوا و در نتیجه در جابجایی طبیعی درون اتاق می‌شود.

مسئله‌ی پنجره سرد مورد بررسی در این قسمت، مطابق با آزمایش انجام گرفته شده‌ی شماره (۲) توسط اینارد و همکاران [۳] است که در سال ۱۹۹۶ بررسی شد. اندازه‌گیری‌های دمایی توسط آزمایش صورت گرفته در محفظه‌ی تست حرارتی آزمایشگاه MINIBAT توسط آلارد و همکاران [۱۶] انجام شده است.

اندازه‌ی دیواره‌های محفظه‌ی مورد بررسی  $3.1 \times 3.1 \times 2.5$  متر می‌باشد. دمای سطح داخلی دیواره‌ها توسط دستگاه‌های مخصوصی در دمای ثابت نگه داشته می‌شوند. شرایط مرزی برای این آزمایش شامل دماهای سطوح داخلی اتاق به شرح زیر می‌باشد: دمای دیوار جنوبی  $16.9$  درجه سانتی‌گراد، دمای دیوار شمالی  $33.0$  درجه سانتی‌گراد، دمای دیوار شرقی  $26.9$  درجه سانتی‌گراد، دمای دیوار غربی  $27.3$  درجه سانتی‌گراد، دمای کف  $28.5$  درجه سانتی‌گراد و دمای سقف نیز  $25.9$  درجه سانتی‌گراد می‌باشند. محفظه کاملاً مهر و موم شده و بدون هیچ‌گونه سیستم ارتباط هوایی با بیرون می‌باشد. تمامی جریان‌های داخلی ناشی از جابجایی آزاد است. جریان اصلی حرارت از دیوار گرم شمالی به دیوار سرد جنوبی می‌باشد. در شکل ۴. مشخصات هندسی محفظه‌ی مورد بررسی نشان داده شده است. مقادیر دمایی دیوارها و ضرایب جابجایی نیز در جدول زیر آورده شده است. همان‌طور که اشاره شد، مسئله پنجره سرد یک مسئله کلی برای اعتبارسنجی مدل‌های مختلف تحلیلی هوای اتاق با نتایج اندازه‌گیری شده است.



شکل ۴- ابعاد هندسی مسئله پنجره سرد [۱۷]

شکل ۵ نشان دهنده توزیع دمای هوا درون محفظه‌ی آزمایش حاصل از اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی [۳] و نتایج حاصل از روش در POMA بکار برده شده در مطالعه می‌باشد. وجود لایه‌های هوایی بر اثر گرم و سرد شدن توسط دیواره‌های اتاق در این شکل‌ها کاملاً مشهود است.

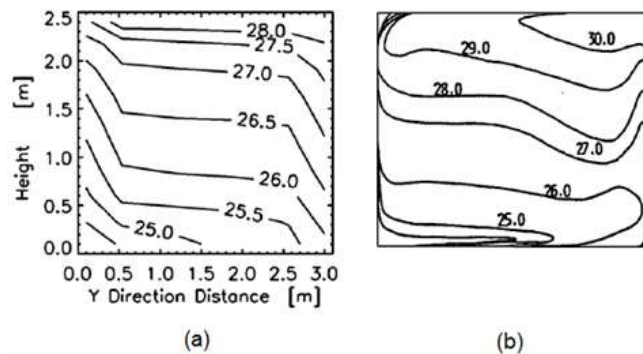
در شکل ۶ نیز نتایج حاصل از برنامه‌ی ناحیه‌ای هوای تدوین شده در این مطالعه برای توزیع دمای درون محفظه در صفحه‌ی  $x=1.55m$  آورده شده است. در تمامی شکل‌ها برای آزمایش پنجره سرد، سمت چپ نشان دهنده‌ی دیواره‌ی جنوبی سرد و سمت راست نشان دهنده‌ی دیواره شمالی گرم است.

جدول ۱- مقادیر دمایی دیوارها و ضرایب انتقال حرارت جابجایی در مسئله پنجره سرد

دیوار غربی	دیوار شرقی	دیوار جنوبی	دیوار شمالی	کف	سقف
۲۷,۳	۲۶,۹	۱۶,۹	۳۳,۰	۲۸,۵	۲۵,۹
۴,۷	۴,۷	۴,۷	۴,۷	۵,۲	۵,۲

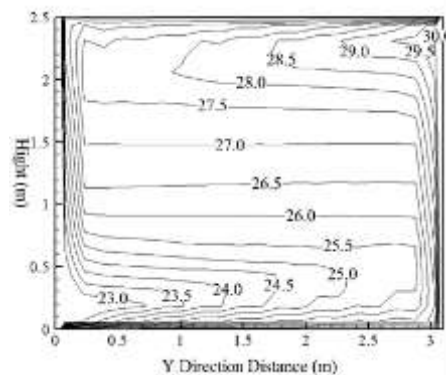
دمای دیوار ( $^{\circ}C$ )

ضریب انتقال حرارت جابجایی ( $W/m^2.K$ )



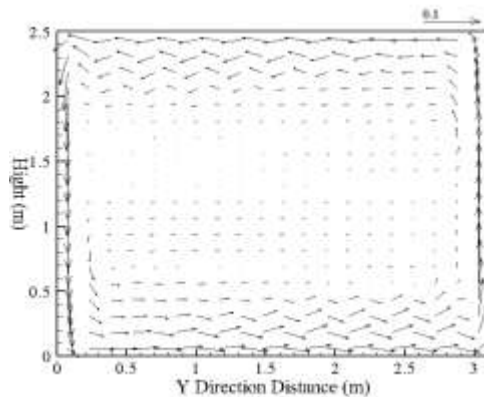
شکل ۵- توزیع دمایی مسئله پنجره سرد (a) نتایج روش POMA (b) نتایج حاصل از آزمایش اینارد [۳]

همان‌گونه که در شکل بالا مشاهده می‌شود دیوار بالا در معرض تشعشع دمایی قرار گرفته است.



شکل ۶- توزیع دمایی حاصل از مدل ناحیه‌ای هوای در صفحه‌ی  $x = 1.55m$

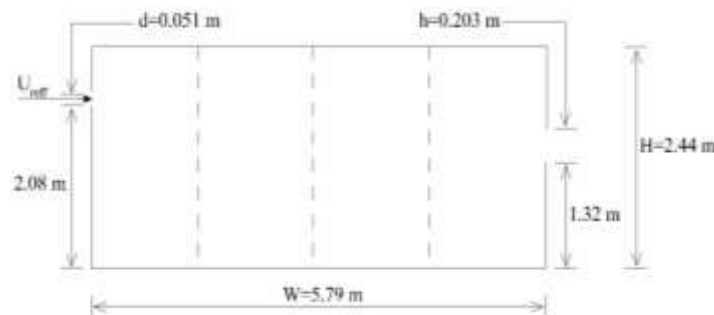
در شکل ۷ بردارهای سرعت جریان هوا درون فضای بسته ای اتاق آورده شده است. همان طور که قبلاً نیز اشاره شد با توجه به این شکل، جریان هوا از دیوار گرم شمالی به سمت دیوار سرد جنوبی می باشد. عامل اصلی در به وجود آمدن این جریان ایجاد نیروهای شناوری ناشی از تغییرات دمای هوای کناره های دیواره ها می باشد.



شکل ۷- بردار سرعت در جریان درون محفظه مورد بررسی در صفحه  $x = 1.65m$

## ۸ نتایج

در شکل ۸ اتاق مورد بررسی در آزمایش ژانگ و همکاران [۱۸] آورده شده است. در کف این اتاق از ۴۸ پنل قابل کنترل برای ایجاد شار حرارتی یکنواخت استفاده شده است. برای اندازه گیری مقادیر سرعت و دمای هوای درون اتاق از ۲۰۵ سرعت سنج سیم داغ یک بعدی و ترموکوپل استفاده شده است که همگی آن ها در صفحه ای عمودی میانی اتاق قرار گرفته اند. برای داده گیری و کنترل بر روی این سنسورها از یک سیستم کنترل کامپیوتری بهره گرفته شده است. آن ها با آن کار سیستمی طراحی کردند که اطلاعات را به صورت دوبعدی بر روی صفحه ای مرکزی مورد بررسی نشان می دهد.

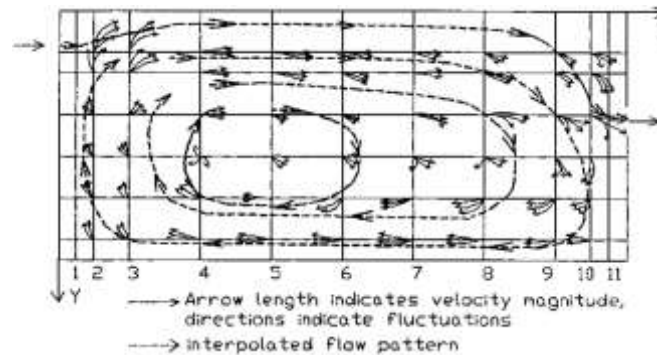


شکل ۸- شماتیک اتاق مورد بررسی در نمونه P6 آزمایش انجام گرفته توسط ژانگ و همکاران

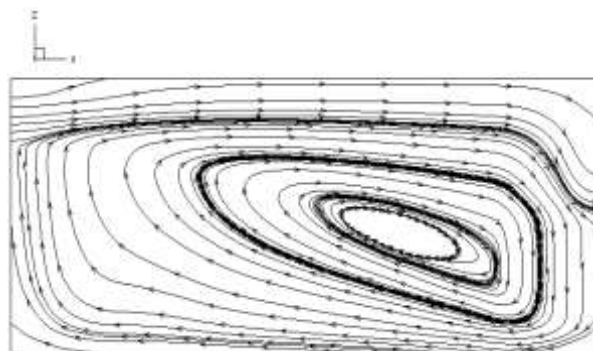
در این بخش نمونه آزمایش P6 انجام گرفته توسط ژانگ و همکاران [۱۸] مورد بررسی قرار گرفته است. در این نمونه آزمایش هوا با سرعت یکنواخت  $U_{ref} = 1.71 m.s^{-1}$  در عدد رینولدز  $Re_d = 5800$  از یک دیفیوزر به صورت جت وارد فضای اتاق می شود.

دمای هوای ورودی از جت مورد بررسی  $T_d = 23.1^\circ C$  است و نیز دمای کف اتاق به صورت یکنواخت و برابر با  $T_f = 39.7^\circ C$  در نظر گرفته شده است. در این نمونه آزمایش اندازه گیری سرعت و دمای اتاق در حضور جت ورودی و دریچه خروجی هوای خروجی، با ترکیبی از جابجایی آزاد و اجباری در صفحه ی مرکزی اتاق و به صورت دوبعدی انجام گرفته است. برای به دست آوردن الگوی جریان درون اتاق، ژانگ و همکارانش از روش تزریق دود به هوای اتاق استفاده کردند و پس از اندازه گیری و مشاهده جریان نتایج خود را به صورت شکل ۹ ارائه دادند. در شکل ۹. الگوی جریان به دست آمده از آزمایش ژانگ و همکارانش [۱۸] آورده شده است. همان طور که در شکل مشخص است جریان هوای اتاق در مرکز آن با تأثیر از جریان جت گونه ی بالای اتاق و همین طور جابجایی آزاد موجود در کف اتاق به صورت چرخشی درآمده است.

برای بررسی و اعتبارسنجی نتایج حاصل از برنامه تدوین شده در مطالعه حاضر برای جریان جت ورودی به هوای اتاق نسبت به نتایج آزمایش P6 ژانگ و همکاران [۱۸] در ادامه این نتایج مورد بررسی قرار گرفته شده است. در شکل ۱۰. خط جریان به دست آمده در این آزمایش نشان داده شده است. همان طور که از شکل مشخص است، کد تدوین شده به شکل قابل قبولی جریان های اصلی درون اتاق که شامل جریان جت و جریان چرخشی درون اتاق است را مدل نموده است.



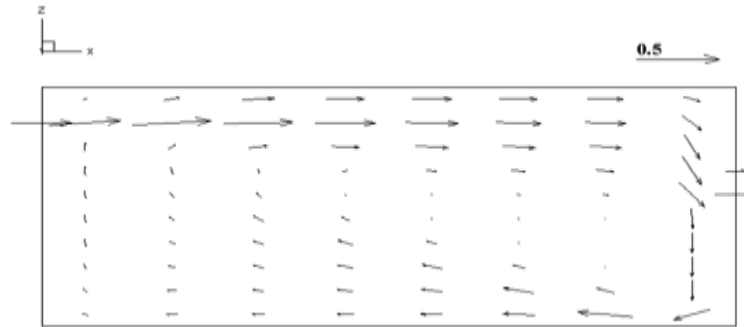
شکل ۹- جریان هوای مشاهده شده با استفاده از روش تزریق دود به هوای ورودی (ژانگ و همکاران)



شکل ۱۰- خطوط جریان به دست آمده از روش ناحیه ای هوا با در نظر گرفتن جریان جت ورودی

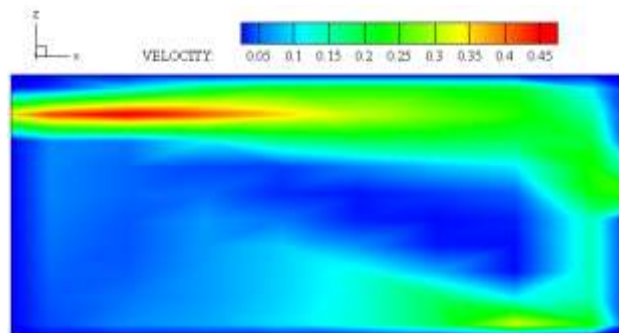
و سلول های ویژه برای آن برای اتاق نمونه مورد بررسی P6

بردارهای سرعت به دست آمده از بررسی انجام شده در مطالعه حاضر نیز در شکل ۱۱ آورده شده است. حضور جریان جت گونه‌ی بالای اتاق و جریان چرخشی در مرکز اتاق و نیز اثرات جابجایی اجباری در کف اتاق در این شکل کاملاً مشهود و مشخص است که مطابقت بالایی با نتایج عددی و تجربی بالا دارد.



شکل ۱۱- بردارهای سرعت جریان هوای درون اتاق با در نظر گرفتن سلول‌های ویژه برای جت ورودی

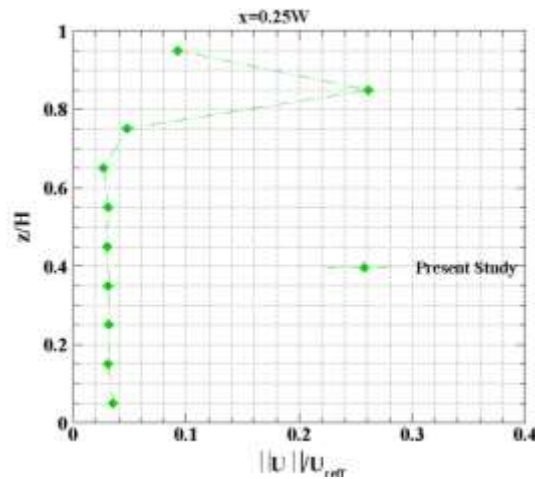
در شکل ۱۲. کانتور بزرگی سرعت در جریان درون اتاق مورد بررسی نشان داده شده است. حضور ناحیه‌ی پرسرعت در فضای بالای اتاق نشان‌دهنده‌ی استفاده درست و مناسب از مدل‌سازی جت در مدل ناحیه‌ای هوا دارد. بر این اساس جریان‌های اصلی درون اتاق را می‌توان به چند بخش مهم دسته‌بندی کرد. ناحیه‌ای که به صورت کامل متأثر از جریان جت ورودی است و بالاترین سرعت و مومنت را درون اتاق برخوردار است. این جریان حاصل از ورود جت دوبعدی با زاویه‌ی واگرایی بیست درجه است که برای مدل‌سازی از آن استفاده شده است. ناحیه‌ای مهم دیگر در جریان درون اتاق در نزدیکی کانال خروجی هوا مشاهده می‌شود که در آن بخشی از جریان که معادل دبی ورودی به اتاق است (به دلیل پایا بودن مسئله مورد بررسی)، به خارج از اتاق رانده شده و بخش دیگری از آن به درون اتاق وارد شده که باعث ایجاد یک جریان چرخشی قوی در نزدیکی مرکز اتاق می‌شود. ناحیه‌ی جریان مهم دیگر که در اتاق مشاهده می‌شود در گوشه‌ی پایینی و سمت راست اتاق است. این بخش به دلیل وجود دیواره، جریانی خلاف جریان جت ورودی به درون اتاق دارد و به صورت کامل بر روی جریان اصلی چرخشی وسط اتاق تأثیرگذار است. در مرکز اتاق وجود یک جریان چرخشی بزرگ به دلیل حضور جت در بالای آن و جریان برگشی و نیز جابجایی آزاد ناشی از اختلاف دمای کف اتاق و هوای ورودی به اتاق، کاملاً مشهود و منطقی مشخص شده است.



شکل ۱۲- کانتور سرعت جریان هوای درون اتاق با در نظر گرفتن سلول‌های ویژه برای جت ورودی

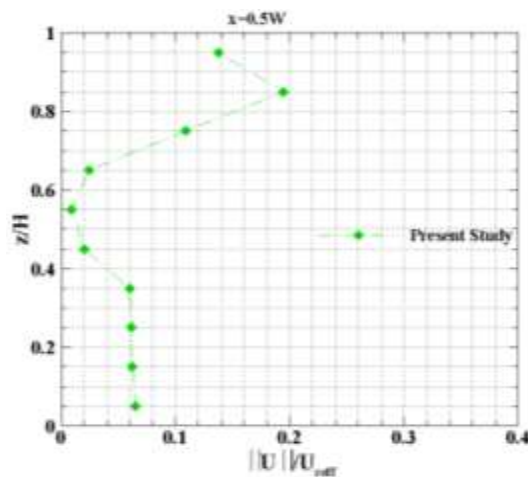


در شکل ۱۳ سرعت بی بعد شبیه سازی انجام شده در این مطالعه آورده شده است. شکل ۱۳. سرعت بی بعد در صفحه  $x = W/4$  را نشان می دهد. همان طور که از شکل نیز مشخص است، سرعت در امتداد جت دارای مقدار بالایی می باشد.



شکل ۱۳- سرعت بی بعد در صفحه  $x = W/4$

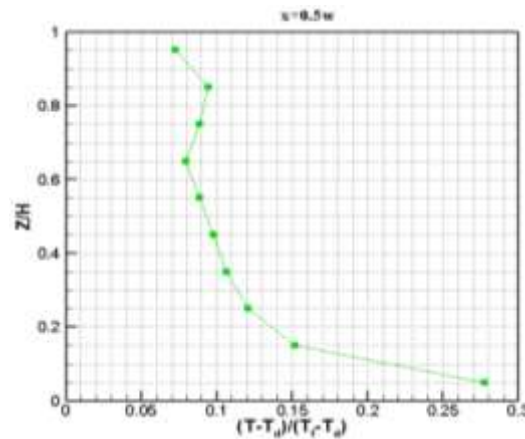
در شکل ۱۴. نیز سرعت بی بعد بر اساس ارتفاع اتاق در صفحه  $x = W/2$  آورده شده است. با توجه به این نتایج، مشخص است که استفاده از مدل سازی جت و سلول های ویژه برای جت ورودی به اتاق تأثیر بالایی بر پیش بینی بهتر جریان هوای درون اتاق دارد.



شکل ۱۴- سرعت بی بعد در صفحه  $x = W/2$

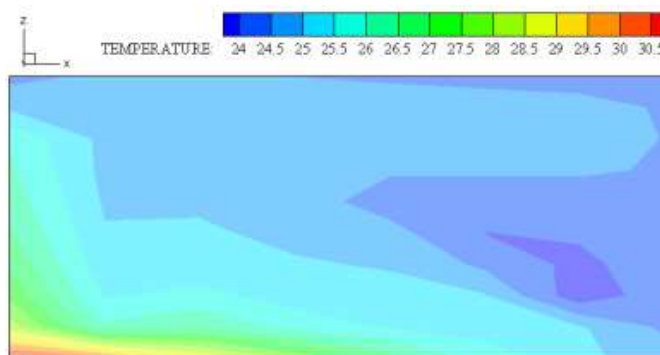
نکته قابل توجه در محاسبه و بررسی سرعت های به دست آمده در این نمودارها، استفاده از سرعت متوسط بر روی مرز سلول های دروش ناحیه ای هوا درون اتاق است. در روش ناحیه ای هوا با توجه به معادلات حاکم و روش تحلیل آن، با دبی جرمی عبوری از

مرز سلولها سروکار داریم که این باعث می شود که سرعت نیز به صورت متوسط بر روی مرز سلول به دست آید. بر این اساس پس از مدل سازی پروفیل های سرعت برای جریان جت ورودی و انتگرال گیری بر روی سطوح سلولها برای به دست آوردن دبی جرمی عبوری از آن، در یک روند معکوس، سرعت متوسط از دبی جرمی محاسبه شده ی نهایی به دست آورده می شود. این کار باعث تعریف سرعت متوسط عبوری از مرز سلولهای روش ناحیه ای هوا خواهد شد. بر این اساس تمامی نمودارها و مقادیر محاسبه شده سرعت، با استفاده از این روش، به صورت متوسط تعریف شده است. این نکته برای تحلیل بهتر و دقیق تر نمودارها و کانتورهای به دست آمده ضروری و قابل تأمل است.



شکل ۱۵- نمودار دمای بی بعد بر حسب ارتفاع اتاق در صفحه  $x = W/2$

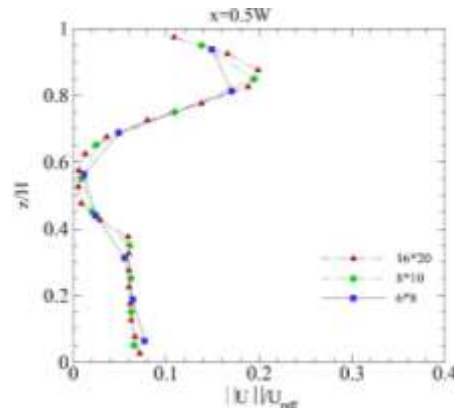
در شکل ۱۵. نمودار دمای بی بعد بر حسب ارتفاع اتاق در صفحه ی میانی آورده شده است. در ایجاد جریان هوای درون اتاق، علاوه بر وجود یک جریان اجباری جت گونه در فضای بالایی اتاق، جریانی دیگر ناشی از وجود اختلاف دمایی درون اتاق وجود دارد. همان طور که ذکر شد، دمای هوای جت ورودی به اتاق برابر با  $T_d = 23.1^{\circ}\text{C}$  است و این در حالی است که دمای صفحه ی پایینی اتاق با استفاده از ۴۸ منبع حرارتی در مقدار ثابت  $T_f = 39.7^{\circ}\text{C}$  قرار دارد. این اختلاف دمایی بین کف اتاق و جریان خنک تر ورودی به اتاق باعث ایجاد مکانیزم جابجایی آزاد شده که بر روی جریان کلی جابجایی اجباری درون اتاق تأثیرگذار است. همان طور که پیش بینی می شود دمای نقاط نزدیک به کف اتاق بالاتر از دیگر نقاط است. این در حالی است که جریان هوای ورودی به درون اتاق بشدت بر توزیع دمایی درون اتاق تأثیر گذاشته و آن را نزدیک به دمای هوای ورودی به اتاق نگه می دارد. با توجه به جریان چرخشی ساعت گرد درون اتاق، کمترین پتانسیل برای خنک سازی هوای کف اتاق در نقطه ای است که سرعت آن کمتر از بقیه ی نقاط است که این امر بر روی پدیده ی جابجایی اجباری و آزاد تأثیر مستقیم دارد. گوشه ی پایین و سمت چپ اتاق که در بخش پایینی جریان جت ورودی هوا به درون اتاق قرار دارد، همان طور که از کانتور شکل ۱۶. و بردارهای سرعت به دست آمده نیز مشخص است، دارای سرعت کمترین نسبت به دیگر نقاط مجاور کف اتاق است و به همین دلیل همان طور که انتظار می رود، دمای این بخش از اتاق گرم تر از دیگر بخش ها است.



شکل ۱۶- کانتور توزیع دمایی هوای درون اتاق با در نظر گرفتن جابجایی اجباری ناشی از جت ورودی و جابجایی آزاد ناشی از گرمای کف اتاق نمونه مورد بررسی

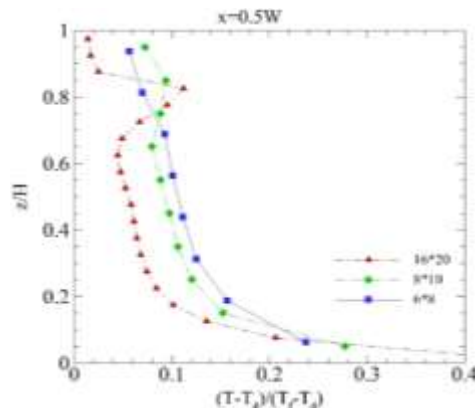
بحث مهم دیگری که در این بخش مطرح می‌شود، مطالعه و بررسی وابستگی نتایج به‌دست‌آمده از روش ناحیه‌ای هوا به تعداد سلول‌های مورد استفاده در شبکه‌بندی اتاق و فضای مورد بررسی است. در بحث حل جریان با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی، یکی از مهم‌ترین موارد مورد بررسی و تأثیرگذار در اغلب حل‌های جریان، بحث مطالعه شبکه نقاط و استقلال جواب‌ها از تعداد نقاط مورد استفاده برای حل است. دلیل وابستگی نتایج مسائلی که با استفاده از CFD مورد تحلیل قرار می‌گیرند، وجود مشتق‌های مکانی موجود در معادلات دیفرانسیل جزئی بکار برده شده برای مدل‌سازی جریان است. بر اساس ماهیت روش‌های عددی مانند CFD که اساس آن تقریب مشتق بر اساس فواصل کوچک و مشخصی است که بین نقاط شبکه وجود دارد، انتظار می‌رود که پاسخ‌های به‌دست‌آمده از این روش‌ها تا حد مشخصی وابسته به تعداد نقاط بکار گرفته‌شده و فواصل میان آن‌ها باشد، اما این موضوع در روش‌های ناحیه‌ای و از جمله روش ناحیه‌ای فشار بکار برده شده در این تحقیق به شکل دیگری مطرح می‌شود. در تمامی معادلات بکار رفته در روش ناحیه‌ای هوا، چه سلول‌های عادی و چه سلول‌های ویژه، تنها یک عبارت مشتق زمانی برای تغییرات پارامترهای مشخص مورد بررسی وجود دارد. بر این اساس وابستگی جواب معادلات به تعداد سلول‌ها و نقاط بکار برده شده به دلیل عدم وجود مشتقات مکانی در معادلات حاکم از بین می‌رود. اما این به این معنی نیست که جواب‌های به‌دست‌آمده از روش ناحیه‌ای به صورت کلی هیچ رابطه‌ای با تعداد سلول‌های استفاده‌شده ندارد. هر چه تعداد سلول‌ها بیشتر باشد، میزان اطلاعات به‌دست‌آمده از نحوه رفتار جریان و پارامترهایی مانند فشار و دما بیشتر است. در واقع با بالا بردن تعداد سلول بکار رفته در روش ناحیه‌ای، تعداد نقاطی که از آن اطلاعاتی مانند دما و فشار و سرعت داریم، بیشتر خواهد شد. اما از طرف دیگر حجم محاسبات نیز پارامتر بسیار مهمی برای بررسی جریان درون فضاهای بزرگ مورد بررسی است. در واقع مهم‌ترین ویژگی روش ناحیه‌ای هوا که باعث بکار برده شدن آن می‌شود، میزان حجم محاسبات بسیار پایین‌تر در مقایسه با روش‌هایی مانند CFD است. در نتیجه بکار بردن تعداد بینابینی و معقول از سلول‌ها در این روش همیشه هدف مطلوب است که بر اساس مطالعات صورت گرفته در اکثر مراجع و مقالات موجود، ابعاد سلول‌های بکار رفته در این روش در یک محدوده‌ی تقریبی مشخص می‌باشد که وابسته به ابعاد فضای مورد بررسی و جریان‌های خاص موجود در آن است. مطالعه شبکه صورت گرفته بر روی نمونه فضای مورد بررسی که همان نمونه آزمایش P6 انجام گرفته

توسط ژانگ و همکاران [۱۸] است. در شکل ۱۷. سرعت بی بعد در صفحه‌ی  $x = W/2$  نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل نیز مشخص است، نتایج به دست آمده، کاملاً مستقل از تعداد شبکه بکار رفته است و بالا بردن تعداد سلول‌ها تنها باعث به دست آوردن اطلاعات در نقاط بیشتری درون فضای مورد بررسی خواهد شد.



شکل ۱۷- مطالعه شبکه نقاط برای نمودار سرعت بی بعد بر حسب ارتفاع اتاق در صفحه

در شکل ۱۸. نیز نمودار دمایی برای سه شبکه مختلف درون فضای مورد بررسی آورده شده است. علت اختلاف دما در این نمودارها، وابستگی نتایج به تعداد شبکه درون اتاق نیست. همان‌طور که در بخش‌های مربوط به روش ناحیه‌ای هوا توضیح داده شد، در این روش پارامترهای مختلف جریان مانند دما و فشار و چگالی سیال، در هر سلول به صورت یک مقدار ثابت در کل حجم درون سلول در نظر گرفته می‌شوند. به عبارت دیگر دمای هر سلول، نمایانگر متوسط دمایی کل سلول است. بر این اساس و با توجه به اینکه نمودار شکل ۱۸. بر حسب ارتفاع اتاق و در وسط اتاق رسم شده است، بسته به اینکه صفحه‌ی  $x = W/2$  در کدام سلول قرار دارد، مقدار دمایی نشان داده شده در شکل، دمای متوسط همان سلول است که با تغییر تعداد سلول در طول یا ارتفاع اتاق، سلولی که دمای آن به عنوان دمای متناسب با صفحه‌ی  $x = W/2$  گزارش می‌شود، فضاهای مختلفی در اتاق را اشغال کرده و در نتیجه دماهای مختلفی را نشان می‌دهد.



شکل ۱۸- مطالعه شبکه نقاط برای نمودار دمای بی بعد بر حسب ارتفاع اتاق در صفحه

## ۹. نتیجه گیری

استفاده از روش های جدید و مناسب برای مدل سازی پدیده های مختلف فیزیکی، یکی از مهم ترین مباحث مورد توجه در مهندسی می باشد. مدل سازی جریان هوا در دامنه ی حل با ابعاد بزرگ، مانند ساختمان ها و سالن های بزرگ نیز یکی از این موارد است. با توجه به مطالب ارائه شده و بررسی معایب و محاسن روش های مختلف مدل سازی، در این پژوهش از روش ناحیه ای فشار برای مدل سازی یک فضای بزرگ نمونه مورد مطالعه قرار گرفت. مجموع نتایج به دست آمده از مطالعه ی حاضر را می توان در موارد زیر به صورت خلاصه مشاهده و جمع بندی کرد:

◀ با توجه به شرایط توزیع هوا متوجه می شویم آلاینده ها در چه نقاطی بیشترین تجمع را داشته و باعث کاهش کیفیت هوای آن منطقه می شوند.

◀ فایده ی اصلی شبیه سازی به آغاز پروژه های تأسیساتی در انتخاب صحیح و بهینه سیستم تهویه مطبوع برمی گردد. پس اگر پارامترهای مؤثر در شبیه سازی به درستی و با دقت بالا انتخاب شوند، می توان پیش بینی درستی از شرایط آتی کیفیت هوای ساختمان داشت و همچنین راه های جلوگیری از آلودگی مشخص می شود و عوامل ایجادکننده شناسایی می گردد.

◀ پس از حل عددی و مطالعه کانتورها تمرکز هوا و نحوه توزیع آن در اتاق (محفظه بسته) مشخص می گردد. در نتیجه با حل عددی (نرم افزار) تمرکز آلودگی در هر ناحیه پیش بینی می گردد.

◀ اگرچه میزان پراکندگی آلاینده ها در یک واحد مسکونی در اتاق های منشأ آلودگی بیش تر از سایر نقاط می باشد، لیکن راه های ارتباطی بین فضاهای موجود از قبیل کانال های تهویه هوا و منافذ درب و پنجره باعث انتشار این پراکندگی در کل مجموعه می گردد. بنابراین با تنظیم این گذرگاه های هوایی و استفاده از فیلترهای مناسب برای موارد مشخص، توانایی سیستم تهویه در کنترل کیفیت هوای هر منطقه از واحد مورد نظر ارتقا می یابد.

## تقدیر و تشکر

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند. و سلام و دورد بر محمد و خاندان پاک او، طاهران معصوم، هم آنان که وجودمان وامدار وجودشان است؛ و نفرین پیوسته بر دشمنان ایشان تا روز رستاخیز، از اساتید فرزانه و دلسوز؛ که زحمت دآوری این رساله را متقبل شدند؛ کمال تشکر و قدردانی را دارم، باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید.

## ۱۰. منابع

- [1]. Togari S, Arai Y, Miura K, "A simplified model for predicting vertical temperature distribution in a large space," ASHRAE Transactions, vol. 99, pp. 84-99, 1993.
- [2]. Bouia H, Dalicieux P., "Simplified modeling of air movements inside dwelling room," in Proceedings of the Building Simulation Conference, Nice , France, 1991 August 20-22.
- [3]. Inard C , Bouia H, Dalicieux P., "Prediction of air temperature distribution in buildings with a zonal model," Energy and Buildings, vol. 24, pp. 125-132, 1996.
- [4]. Wurtz E , Nataf J.M, Winkelmann F, " Two- and three-dimensional natural and mixed convection simulation using modular zonal models in buildings," Int. J. of Heat and Mass Transfer, vol. 42, pp. 923-940, 1999.
- [5]. Wurtz E , Deque F , Musy F, Mora L., "A thermal and airflow analysis tool using simplified models based on the zonal method," in Proceedings of CLIMA 2000 7th REHVA World Congress, Napol, France, 2001, September 15-18.
- [6]. L. Y, POMA – A Zonal Model for Airflow and Temperature Distribution Analysis, Montreal, Quebec, Canada: MSc Thesis, Concordia University, 1999.
- [7]. Haghghat F, Lin Y ,Megri A.C. , "Development and validation of a zonal model – POMA," Building and Environment, vol. 36, pp. 1039-1047, 2001.
- [8]. Mendonça K.C, Inard C, Wurtz E, Winkelmann F.C, Allard F., "A zonal model for predicting simultaneous heat and moisture transfer in buildings," in The 9th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, California, USA, 2002, June 30 - July 5.
- [9]. Griffith B, Chen Q., "A momentum-zonal model for predicting zone airflow and temperature distributions to enhance building load and energy simulations," HVAC&R Research, vol. 9(3), pp. 309-325, 2003.
- [10]. Ren Z, Stewart J., "Prediction of personal exposure to contaminant sources in industrial buildings using a sub-zonal model," Environmental Modelling & Software, vol. 20, pp. 623-638, 2005.

- [11]. Wang L, Chen Q., "Theoretical and numerical studies of coupling multizone and CFD models for building air distribution simulations," *Indoor Air*, vol. 17, pp. 348-361, 2007.
- [12]. Daoud A, Galanis N., "Prediction of airflow patterns in a ventilated enclosure with zonal methods," *Applied Energy*, vol. 85, p. 439-448, 2008.
- [13]. Moharry MA, Arkian F, Lary K, Salehi GH. "Influence of CFD construction on emission modeling". (2017)
- [۱۴]. م. ق. (۲۰۱۲) "استفاده از روش ناحیه ای هوا در بررسی شرایط آسایش حرارتی در محیط های داخلی با در نظر گرفتن رطوبت،" پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس تهران، تهران
- [15]. Wurtz, E., Nataf, J-M, and Winkelmann, F., "Two- and three-dimensional natural and mixed convection simulation using modular zonal models in buildings," *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, vol. 42, pp. 923-940, 1999.
- [16]. Allard, F., Brau, J., Inard, C., and Pallier, J.M., "Thermal experiments of full-scale dwellings cells in artificial conditions," *Energy Building*, vol. 10, pp. 49-58, 1987.
- [17]. Prediction of air temperature distribution in buildings with a zonal model. *Energy and Buildings*. 1996;24:125-32.
- [18]. Detailed Measurements of Room Air Distribution for. *ASHRAE Transactions*,. 1992;98(1):58-65.
- [19]. COMPARING ZONAL AND CFD MODEL PREDICTIONS OF INDOOR AIRFLOWS UNDER MIXED CONVECTION CONDITIONS TO EXPERIMENTAL DATA. Third European Conference on Energy Performance and Indoor Climate in Buildings; October 23-26, 2002; Lyon, France.
- [20]. Srebric, J., Chen, Q., "A Method of Test to Obtain Diffuser Data for CFD Modeling," *ASHRAE Transactions*, vol. 107, no. 2, pp. 108-116, 2001.
- [21]. Wurtz, E., Nataf, J-M, and Winkelmann, F., "Two- and three-dimensional natural and mixed convection simulation using modular zonal models in buildings," *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, vol. 42, pp. 923-940, 1999.

## بررسی و مقایسه روش های مختلف عددی جریان درون اتاق

میلااد احمدی بلوطک<sup>۱\*</sup>، علی فلاوند جوزانی<sup>۲</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، خوزستان، ایران.

۲. عضو هیئت علمی گروه مکانیک دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، خوزستان، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: miladahmadi7@yahoo.com

### چکیده:

امروزه انسان ها بخش قابل توجهی از زندگی خود را در ساختمان های مسکونی و اداری سپری می کنند؛ از این رو کیفیت هوای درون ساختمان و آسایش حرارتی تأثیر بسزایی در سلامتی افراد و کارایی آن ها در کارهای روزمره دارد. از سوی دیگر رشد فزاینده مصرف انرژی طی سال های اخیر و همچنین سهم بالای سیستم های تهویه مطبوع از آن، لزوم توجه به پارامترهای مؤثر در طراحی بهینه را دوچندان می کند. پیش بینی جریان هوا در ساختمان در طراحی بهینه سیستم های تهویه مطبوع، محاسبه بار حرارتی و برودتی، بررسی آسایش حرارتی، بررسی تأثیر محل پایانه های تهویه مطبوع و اثاثیه، مطالعه پخش آلودگی ها و بسیاری از موارد دیگر کاربرد دارد. مدل سازی به منظور تعیین خصوصیات جریان و پیش بینی جریان هوا درون ساختمان، به ما کمک می کند که بدون درگیر شدن با بسیاری از جزئیات کم تأثیر، رفتار پدیده یا رفتار سیستم مورد نظر را تا حد قابل قبول پیش بینی نماییم. استفاده از روش های عددی هرچند دارای دقت بالایی می باشد، ولی در بسیاری از موارد چگونگی المان بندی فضا و انجام محاسبات لازم برای انجام این کار به اندازه ای دشوار و زمان بر خواهد بود که عملاً امکان به کارگیری این روش ها را غیرممکن می سازد. حال آنکه استفاده از روش های محاسباتی نظیر روش ناحیه ای هوا نه تنها تعریف مسئله و تحلیل آن را به سادگی و با دقت قابل قبولی میسر می سازد بلکه زمان انجام محاسبات را به طور چشم گیری کاهش می دهد. با توجه به محاسن روش های ناحیه ای هوا که در واقع از ساده سازی معادلات حاکم بر جریان هوا و به کارگیری فرضیات تجربی حاصل می شود، در این مطالعه از این روش برای مدل سازی جریان هوای درون یک سالن اجتماعات استفاده گردیده است.

در این پژوهش سعی بر این است که جریان هوا و توزیع آلودگی یک فضای نمونه سه بعدی با روش ناحیه ای هوا مدل سازی گردد. اما برای این کار، بجای استفاده از معادلات معمول مدل ناحیه ای هوا و ترکیب آن با معادله غلظت آلودگی، از ایده ی حل معادلات جریان دو فاز برای به دست آوردن تعریف جدیدی از ترم های موجود در مدل ناحیه ای هوا استفاده می شود. مدل سازی مسئله مذکور با تدوین برنامه کامپیوتری به زبان فرترن انجام پذیرفته و معادلات حاکم با استفاده از یک روش عددی گسسته و حل شده اند.

کلمات کلیدی: روش ناحیه ای، توزیع آلودگی، جریان دو فاز، فرترن.



## Investigating and Comparing Different Numerical Methods of Flow Inside the Room

Milad Ahmadibalotaki\*<sup>1</sup>, Ali Falavand Jozani<sup>2</sup>

1. Master's degree in Mechanical Engineering, Islamic Azad University, Ahvaz Branch.
2. Member of the Faculty of Mechanics Department, Islamic Azad University, Ahvaz Branch.

Corresponding author Email address: miladahmadi7@yahoo.com

### **ABSTRACT**

*Today, humans spend a significant part of their lives in residential buildings; therefore, the quality of air inside the building and the thermal comfort have a great impact on the health of individuals and their efficiency in everyday life. On the other hand, increasing energy consumption in recent years, as well as the high share of air conditioning systems, make it necessary to pay attention to the effective parameters in optimal design. Air flow prediction in the building is used in optimal design of air conditioning systems, calculation of thermal and refrigerated load, thermal comfort assessment, the effect of the location of air conditioning and furniture terminals, the study of the diffusion of pollutants and many others. Modeling to determine the flow characteristics and air flow prediction inside the building helps us to predict the behavior of the system in question without compromising on many details. Although numerical methods are highly accurate, in many cases how space is elemental and the calculations necessary to do this are difficult and time consuming, which makes it practically impossible to apply these methods. While the use of computational methods, such as the regional methodology of air, not only allows the problem definition and analysis to be easily and precisely feasible, it significantly reduces the time of computation. In this study, this method has been used to model the flow of air within a community hall, due to the advantages of airborne methods, which in effect simplify the governing equations governing air flow and empirical assumptions.*

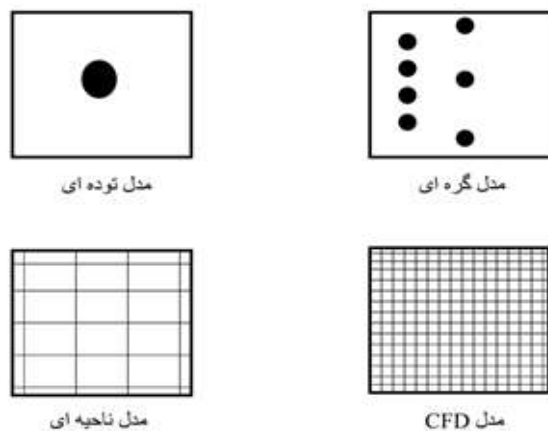
*In this research, we try to model air flow and distribution of a 3D sample space with the regional method of air. To do this, instead of using the usual equations of the regional air model and combining it with the pollution concentration equation, the idea of solving the two-phase flow equations to obtain a new definition of the terms in the regional air model is used. Gets The modeling of the above problem was accomplished by compiling a computer program in Fortran language and the governing equations were solved using a numerical method.*

**Keywords:**Regional method, pollution distribution, two-phase flow, fortran.

## ۱. مقدمه

پارامترهای فیزیکی که آسایش حرارتی را تحت تأثیر قرار می دهند عبارتند از: توزیع دما، میزان رطوبت، سرعت گردش هوا، تابش و پوشش که برای کنترل کیفیت هوا و تأمین آسایش حرارتی باید پارامترهای فوق اندازه گیری و یا محاسبه شوند.

**مدل های ناحیه ای هوا:** این مدل ها یک رهیافت بینابینی میان روش CFD و روش های ساده ی گره ای می باشند. این روش ها توانایی بررسی و محاسبه پدیده هایی را دارند که توسط مدل های گره ای نادیده گرفته می شوند. مانند توزیع دما، تمرکز آلودگی، مکش هوا، تابش حرارتی نامتقارن و سطوح سرد و گرم. مدل های ناحیه ای هوا بر پایه ی تقسیم بندی تقریبی یک اتاق به تعدادی زیر ناحیه بنانهاده شده اند و برای مدل سازی محیط داخل و خارج به کار می روند. رهیافت ناحیه ای این امکان را فراهم می کند تا پارامترهای فیزیکی هر ناحیه را با دقت تعیین کنیم و به وسیله آن پژوهش هایی در زمینه ی آسایش حرارتی، کیفیت هوای داخل ساختمان و نیز انرژی انجام دهیم. هر چند این رهیافت نیاز به داده های مکملی دارد که مدل حرکت هوا را از پیش تعیین کند. شکل ۱ انواع روش های عددی جهت مدل سازی هوای درون ساختمان را نشان می دهد.



شکل ۱- دسته بندی مدل های عددی هوای ساختمان

روش ناحیه ای روشی است که بین روش دینامیک سیالات محاسباتی و مدل تک گره ای می باشد. روش ناحیه ای بر پایه تقسیم بندی فضای اتاق به تعدادی زیر ناحیه بنا شده است. جهت مدل سازی محیط داخل و خارج قابل استفاده است. به طور کلی پژوهش های انجام شده در زمینه ی مدل های ناحیه ای در سه حوزه کلی روش های دما- ناحیه ای، فشار- ناحیه ای<sup>۱</sup> و مومنتوم- ناحیه ای<sup>۲</sup> انجام شده است. با توجه به دقت قابل قبول رهیافت ناحیه ای در حد کارهای مهندسی و با توجه به سرعت محاسبات در این روش و نیز عدم

1 Pressure zonal  
2 Momentum zonal  
3 Press-scalar

نیاز به کامپیوترهای پیشرفته، این رهیافت روش مناسبی جهت بررسی پارامترهای کیفیت هوا، آسایش حرارتی و انتشار آلودگی می باشد، از این روی در پژوهش حاضر انواع روش های ناحیه ای هوا جهت بررسی هوای داخل ساختمان مورد بررسی قرار گرفته است. برای مدل سازی جت هوا کارهای متفاوتی در بخش های مختلف همچون مدل های تحلیلی، تجربی، آزمایشگاهی و دینامیک سیالات محاسباتی و همچنین مدل ناحیه ای صورت گرفته است.

تیاگو سلوسنیاک و همکاران [۱] در سال ۲۰۰۹ یک ارزیابی مقایسه ای بین روش مدل ناحیه ای و دینامیک محاسبات سیالات (CFD) برای جریان هم دم داخل یک اتاقک مستطیلی شکل انجام دادند. کار آنها محاسبه کیفیت رفتار جریان ورودی توسط روش مدل ناحیه ای و مقایسه آن با روش CFD می باشد. در نمونه آزمایش هوا از سمت چپ به صورت افقی وارد فضا می شود و از خروجی که در سمت راست پایین قرار دارد، خارج می گردد. نتایج به دست آمده را با نتایج CFD آقای سوسین در سال ۲۰۰۹ مقایسه کردند.

نیلسن و همکاران [۲] در سال ۱۹۷۹ جریان های ساختگی با خاصیت شناوری در تهویه اتاق انجام دادند. آنها توزیع سرعت و دما را در اتاق ها به دست آوردند. روش حل آنها از تفاضل محدود معادلات دوبعدی برای بقاء جرم و انرژی و مومنتوم و ... بیان ریاضی برای ویسکوزیته متلاطم و ضریب پخش گرما می باشد.

مورا کامی [۳] در سال ۱۹۸۳ با استفاده از ابر کامپیوتر امکان استفاده مدل های آشفتگی های متفاوت در کاربرد HVAC و به ویژه الگوی جریان هوا در ساختمان های بزرگ را مورد بررسی قرارداد. آقای جونز [۴] در سال ۱۹۹۲ از CFD برای مدل سازی جریان هوای درون اتاق استفاده کرد. آقای کرفت [۵] در سال ۱۹۹۱ با استفاده از مدل گرادیان فشار - عدد، تعدادی از مشخصه های جت های آزاد و محدود را پیش بینی کرد.

مندونکا و همکاران [۶] در سال ۲۰۱۴ به بررسی ظرفیت های مدل ناحیه ای جهت پیش بینی جریان هوای هم دم که ناشی از یک پخش کننده سقفی خطی بوده، پرداختند. کار آنها محاسبه کیفیت ناحیه ای جریان هوا و مقایسه آن با مدل سازی CFD بود. برای جریانی که ناشی از یک پخش کننده سقفی می باشد. آنالیز مقایسه ای برای اتاق مستطیلی شکل است که جهت ۲ نفر طراحی گردیده است. تهویه از یک پخش کننده سقفی که چهارراه می باشد، انجام می گیرد و خروجی جریان از همان قسمت با ۳ راه صورت می گیرد. جریان هوا آشفتگی ضعیفی دارد. فقط در مدل سازی جت، سلول های ویژه جت را با استفاده از معادلات جت های صفحه ای دیواری طبق الگوی ابرامویچ می باشد.

ژیویو [۷] در سال ۲۰۰۰، با تخلیه جت های آزاد در فضای بزرگ با ۳ خروجی متفاوت، به این نتیجه رسید که سرعت مرکزی در ناحیه ۳ به سرعت خروجی و اندازه اتاق دارد. او همچنین با آزمایش جت های دیواری در یک اتاق آزمایش استاندارد به این نتیجه

رسید که مقدار  $K$  جت های دیواری تابعی از سرعت خروجی و اندازه خروجی می باشد. همچنین با CFD همیشه نمی توان رفتار جت را مدل سازی کرد، مخصوصاً برای جت با سرعت خروجی کم و نواحی دور از خروجی.

کریمی پناه [۸] در سال ۱۹۹۸ با اندازه گیری فشار در طول اتاق و در یک مقطع زمانی در اندازه های متفاوت اتاق تهویه شده، به این نتیجه رسید که مومنت جت در انتهای اتاق کاهش می یابد و لذا جریان های گوشه را نمی توان با دینامیک سیالات محاسباتی مدل سازی کرد، هنگامی که از مدل های تنش استاندارد و ویسکوزیته جریان مخالف خطی استفاده کنیم.

زیگن [۹] توزیع سرعت در عرض یک جت صفحه ای هوا که ناشی از تخلیه ای با سرعت  $4000 \text{ cm/s}$  از یک خروجی با ابعاد  $10$  در  $0.5$  سانتی متر درون هوای محیط و همچنین توزیع سرعت در عرض یک جت صفحه ای هوا که ناشی از تخلیه ای با سرعت  $2000 \text{ cm/s}$  از یک خروجی با ابعاد  $25$  در  $1$  سانتی متر درون هوای محیط را به دست آورد. عدد رینولدز در هر دو نمونه برابر با  $13300$  در نظر گرفت. سپس صحت کار خود را با ارزیابی با نتایج تجربی دیگران بررسی کرد. از این آزمایش ها مقداری برای سه مولفه تنش برشی آشفتگی، تغییر ضریب مومنتوم آشفتگی، طول اختلاط پیدا کرد.

کریمی پناه [۱۰] در سال ۲۰۰۲ در مقاله ای با عنوان بررسی عددی و آزمایشگاهی جت پرتابی و مقایسه آن با تهویه جابه جایی دیواری به بررسی جت پرتابی پرداخت و عملکرد آن را با سیستم تهویه دیواری پرداخت. در این مقاله به این نتیجه رسید که هر دو سیستم با اندکی تفاوت شبیه به هم هستند و آن اندک تفاوت در عملکرد آن ها می باشد و تعادل بین نیروهای شناوری و مومنتوم در سیستم IIJV سبب بهتر شدن رشد متوسط توزیع سرعت و هوا می شود. همچنین سیستم IIJV برای سیستم های گرمایش و سرمایش قابل استفاده است.

عزیز [۱۱] در سال ۲۰۰۷ به مدل سازی عددی جت های غیر شناور آشفتگی مدور و صفحه ای پرداخت. وی به بررسی دقت و صحت طرح های بسته ی آشفتگی به کار گرفته شده در مدل های سه بعدی پرداخت و همچنین جت ها را به گونه ای در داخل آب قرارداد بود که از اثرات سطح آزاد و لایه مرزی جامد صرف نظر شود. وی همچنین نتایج حاصل از طرح خود را با نتایج معتبر ارزیابی کرد و به این نتیجه رسید که طرح  $k - \epsilon$  با ضرایب استاندارد عملکرد خوبی را نسبت به طرح  $k - \epsilon$  معمول، دارند.

سربریک و چن [۱۲] در سال ۲۰۰۱ با استفاده از دو روش باکس و مومنتوم به مدل سازی دیفیوزرهای پیچیده در جریان هوای اتاق مدل شده توسط دینامیک سیالات محاسباتی پرداختند. نتایج آن ها نشان داد که می توان از روش های ساده شده ای از قبیل روش باکس جهت توزیع هوای ورودی استفاده کرد. آن ها همچنین به بررسی مدل های عددی ساده شده برای هشت مدل از دیفیوزرهای منبع هوا پیچیده پرداختند. آن ها با استفاده از روش های مومنتوم و باکس به نتایج رسیدند و نتایج را با داده های تجربی ارزیابی کردند. توگاری و همکاران [۱۳] یک نمونه از مدل های دما - ناحیه ای ارائه کردند. ایشان با استفاده از یک مدل ساده، توزیع دمای عمودی در یک فضای بزرگ را در حالت غیر پایا پیش بینی کردند. مدل ارائه شده تأثیر محل قرارگیری دریچه های تأمین و برگشت

هوا را در توزیع دمای عمودی بررسی کرد. این مدل برای استفاده در برنامه‌های کاربردی HVAC در فضاهای بزرگ عمودی مانند تالارها در نظر گرفته شده است. این مدل هوا از همه سلول‌های ویژه‌ای که در آن متغیر اصلی دما است استفاده نمود و فضا را به لایه‌های عمودی تقسیم کرد و معادلات تعادل انرژی برای هر یک از لایه‌ها اعمال نمود. در این روش جریان جرمی هوا، جریان‌های هوای مربوط به جت‌ها و نیز توده‌های هوای مرتبط با دیوارها بر اساس اختلاف دما محاسبه شده است. توگاری و همکاران به صراحت حجم کنترل جداگانه‌ای را در نزدیکی سطوح در نظر نگرفتند، ولی یک مدل تطبیقی برای توده‌های کنار دیوار ارائه کردند که با جهت و ویژگی حرکتتوده تطابق داشت. در این پژوهش نشان داده شد که در بیشتر مواردی که دمای سطوح داخلی توسط آزمایش اندازه‌گیری شود، نتایج محاسبه شده با این مدل، همخوانی خوبی با نتایج تجربی دارند.

بويا و دالیسوکس [۱۴] ظاهراً اولین بار یک مدل فشاری- ناحیه‌ای منتشر کردند و از فشار به‌عنوان یک متغیر استفاده نموده و معادلات تعادل جرم و انرژی را در جهت مدل‌سازی هوای اتاق حل نمودند. نتایج ارائه شده در این پژوهش نشان داد که جریان هوا و توزیع دمای اتاق را می‌توان به وسیله این مدل محاسبه کرد. این مدل به‌عنوان یک مدل دوبعدی معرفی شد اما به نظر می‌رسد سرآغاز پژوهش‌های چشم‌گیر تعدادی از پژوهش‌گران گردیده است.

اینارد و همکاران [۱۵] یک مدل فشار- ناحیه‌ای سه بعدی کاربردی که دارای سلول‌های ویژه‌ای برای نشان دادن دیوارها، جت‌ها و ستون‌ها بود را توصیف نمودند. این مدل به‌عنوان مدل اینارد شناخته شده است. در این مدل فضا به سلول‌های عادی با مومنتوم کم و سلول‌های ویژه با مومنتوم زیاد تقسیم‌بندی شده است که برای انجام محاسبات در این سلول‌ها به ترتیب از میدان فشار و قوانین ویژه جریان استفاده شده است. این مدل موضوع تحقیقات زیادی بوده است. روتز و همکاران [۱۶] و [۱۷] درزمینه‌ی مدل‌های فشار- ناحیه‌ای مطالب فراوانی را به چاپ رسانده‌اند. مدل‌های ابتدایی تدوین شده توسط روتز شبیه به مدل فشارناحیه‌ای اینارد بودند اما تفکیک پذیری ثانویه جریان‌های افقی نیز به آن اضافه گردید.

در این مدل از فرض تغییر خطی فشار هیدرو استاتیک برای یک حجم کنترل به جای فرض فشار ثابت استفاده شد و بر این اساس برای سطوح عمودی حجم کنترل ممکن است یک سطح خنثی در ارتفاعی که در آن در اختلاف فشار بین دو طرف مرز صفر است وجود داشته باشد. با توجه به احتمال وجود جریان جرم در بالا و پایین این سطح، مدل‌های مذکور از توزیع جریان خطی در سراسر سطح به جای یک توزیع ثابت جریان استفاده نمودند. این روش همچنین توسط لین [۱۸] در برنامه POMA<sup>۲</sup> استفاده گردید، حقیقت و همکاران [۱۹] مدل POMA را جهت بررسی آسایش حرارتی توسعه دادند. مندوکا و همکاران [۲۰] از روش ناحیه‌ای هوا جهت پیش‌بینی توزیع رطوبت استفاده کردند. آن‌ها در این پژوهش نشان دادند که با استفاده از روش ناحیه‌ای هوا امکان محاسبه دما و رطوبت وجود دارد که در روش گره‌ای این امکان وجود نداشت. از قابلیت‌های جانبی این مدل می‌توان به محاسبه پارامترهای دیگری مانند بارها و چشمه‌های رطوبت داخلی و نیز بررسی شرایط هوای خارج اشاره کرد.

گریفیس و چن [۲۱] یک مدل مومنتوم- ناحیه‌ای را جهت بهبود شبیه‌سازی انرژی و بار ساختمان با پیش‌بینی جریان هوا و دما ارائه دادند و نتایج را با اندازه‌گیری‌های تجربی و نتایج حاصل از CFD مقایسه کردند و نشان دادند این روش جهت بررسی آسایش حرارتی مناسب است. مدل مذکور با مدل‌های تعادل حرارتی کوپل شده و برای محاسبه بار حرارتی آزمایش شده است. نتایج جهت بارهای سرمایشی و گرمایشی با نتایج حاصل از مدل‌های متداول توده‌ای مقایسه گردید و مشاهده گردید تفاوت‌ها در زمینه‌ی محاسبات بار حرارتی اندک و در زمینه‌ی جریان هوا و توزیع دما قابل توجه است. همچنین نشان داده شد زمان محاسبات در روش‌های مومنتوم - ناحیه‌ای در مقایسه با روش‌های توده‌ای بیشتر است.

رن و استوارت [۲۲] با استفاده از روش ناحیه‌ای هوا توزیع آلاینده‌ها را شبیه‌سازی کردند. ایشان از روش ناحیه‌ای هوا جهت افزایش دقت پیش‌بینی جریان هوا، سرعت، دما و تمرکز آلودگی استفاده کردند و با مقایسه نتایج حاصل از برنامه خود و اندازه‌گیری‌های تجربی نشان دادند که برنامه تولیدشده جهت محاسبه ویژگی‌های هوای داخل ساختمان مانند دما، سرعت هوا و تمرکز آلاینده‌ها از پتانسیل بالایی برخوردار است.

وانگ و چن [۲۳] از کوپل کردن روش ناحیه‌ای با روش CFD جهت افزایش دقت روش ناحیه‌ای استفاده کردند. آن‌ها نشان دادند که بهترین روش برای این کار، کوپل کردن فشارها در دو روش گفته‌شده می‌باشد که منتهی به همگرایی می‌شود. علاوه بر آن آزمایش‌های عددی بیشتری انجام شد تا نشان دهد که کوپل کردن دو روش، رهیافت مناسبی جهت افزایش دقت روش‌های ناحیه‌ای می‌باشد.

داود و گالانیس [۲۴] از دو رهیافت متفاوت جهت بیان جریان هوا استفاده کردند، رهیافت اول رهیافت متداول بر اساس قوانین جریان در محفظه‌های بسته و کانال‌ها و رهیافت دوم بر اساس تنش برشی. آن‌ها نشان دادند که با استفاده از مدل جت سه بعدی به جای مدل‌های جت دوبعدی معمول، تطابق بهتری بین نتایج به دست آمده و نتایج تجربی حاصل می‌شود. بر اساس نتایج به دست آمده در این پژوهش، تقریب تنش برشی به دلیل محاسبه بهتر متوسط فشار در هر سلول بر روش‌های قبلی برتری دارد.

محرری و همکاران [۲۵] در سال ۲۰۱۷ تحت مطالعه‌ای در زمینه تأثیر ساخت و ساز CFD در مدل‌سازی انتشار آلاینده با استفاده از نرم‌افزار فلونت منبع تولید آلاینده را در نظر گرفته و انتشار آن را مورد تحلیل قرار دادند. جهت مدل‌سازی منبع تولید آلاینده یک چشمه یکنواخت تولید آلاینده در سطح مدل در نظر گرفته شده است. صحنه‌گذاری نتایج با مقایسه نتایج شبیه‌سازی و نتایج به دست آمده از تونل باد انجام شده است. نتایج، حساسیت تهویه طبیعی هوا به دما را به وضوح نشان می‌دهد.

قدرتی [۲۶] از روش ناحیه‌ای هوا جهت بررسی آسایش حرارتی با در نظر گرفتن رطوبت، استفاده کرد. در این پژوهش یک فضای نمونه شامل دو اتاق که توسط یک دریچه افقی باهم ارتباط دارند و به صورت طبیعی و اجباری تهویه می‌شوند، با استفاده از روش ناحیه‌ای هوا شبیه‌سازی شده و نتایج حاصل از مدل‌سازی شامل توزیع دما و رطوبت با نتایج عددی و تجربی مقایسه شده است. این مقایسه نشان داد روش ناحیه‌ای رهیافت مناسبی جهت دستیابی به توزیع دما و رطوبت در طراحی مهندسی می‌باشد.

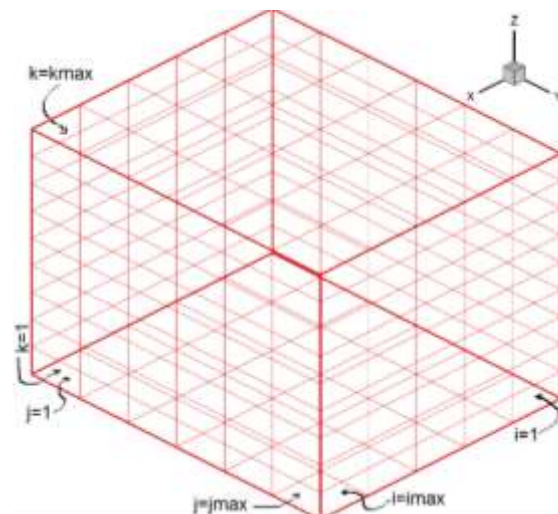
## ۲. معادلات روش ناحیه‌ای هوا

برای بررسی جریان هوا و توزیع فشار درون ساختمان و اتاق مورد بررسی در این مطالعه، از مدل ناحیه‌ای هوا برای تحلیل جریان و توزیع دمای درون اتاق استفاده شده است. مدل ناحیه‌ای بکار گرفته شده در این مطالعه مدل فشار می‌باشد. این مدل توسط اینارد و همکاران [۲۷] در سال ۱۹۹۶ ارائه شده است.

مدل فشار - ناحیه‌ای از معادلات تعریف شده‌ی مشخصی برای مدل سازی دبی جرمی و جریان درون اتاق استفاده می‌کند که معادله‌ی اصلی آن در زیر آورده شده است:

$$\dot{m}_{i,j} = \varepsilon_{i,j} \sqrt{2\rho_i} \cdot C_d \cdot A_{i,j} \cdot |p_i - p_j|^{0.5} \quad (1)$$

در این قسمت به گسسته سازی معادلات حاکم برای حل سه بعدی فضای درون اتاق پرداخته می‌شود. برای این منظور ابتدا هندسه‌ی سه بعدی مورد بررسی بدون در نظر گرفتن ابعاد خاصی برای اتاق با استفاده از شبکه‌ی منظم شبکه بندی می‌شود. در شکل ۲. نمای سه بعدی اتاق و شبکه بکار گرفته شده در آن نشان داده شده است. برای تولید این شبکه، برنامه ابتدا ابعاد دیواره‌های اتاق را گرفته و آن را به تعداد سلول مورد نظر کاربر در روی هر دیوار تقسیم می‌کند. سپس بر اساس تعداد سلول‌های ایجاد شده روی دیوارها، شبکه‌ی با سازمان درون دامنه‌ی مورد بررسی را تولید خواهد کرد. در واقع پارامتر کنترلی تعداد سلول‌های درون اتاق و اندازه‌ی آن‌ها، سلول‌های روی دیوارها می‌باشد. یکی از پارامترهای مؤثر در کم بودن هزینه‌ی محاسبات در روش ناحیه‌ای هوا، تعداد کم سلول‌های مورد نیاز برای تحلیل می‌باشد که این امر در شکل ۲ نیز نمایان است.



شکل ۲- شبکه بندی با سازمان فضای درون اتاق

### ۳. معادله حالت گاز ایده آل

در اولین بخش از گسسته سازی معادلات، به بررسی معادله حالت گاز ایده آل پرداخته خواهد شد. به علت اینکه هوای درون اتاق تراکم پذیری در نظر گرفته شده است، اثرات فشار و دما روی چگالی هوای درون اتاق، با در نظر گرفتن هوا به عنوان گاز ایده آل، با استفاده از معادله حالت در نظر گرفته می شود. معادله حالت گاز ایده آل به صورت معادله (۲) بیان می شود.

$$P = \rho RT \quad (2)$$

در نتیجه برای تعیین چگالی هوای موجود درون سلول حجمی از معادله (۳) استفاده می شود:

$$\rho_{i,j,k}^{n+1} = \frac{P_{i,j,k}^{n+1}}{RT_{i,j,k}^n} \quad (3)$$

با استفاده از معادله (۳)، چگالی در هر زمان از مقدار موجود دمای زمان قبل و فشار همان زمان با دقت بالایی محاسبه می شود تا از آن در تعیین میزان دبی جرمی عبوری از مرزی های سلول استفاده شود.

### ۴. معادله پیوستگی

برای محاسبه میزان دبی جرمی عبوری از مرزهای سلول های درون فضای مورد بررسی از معادله پیوستگی استفاده می شود. این معادله در حالت گذرا میزان تغییرات جرم درون سلول در طول زمان را به دبی های جرمی مرز سلول به صورت زیر مرتبط می سازد:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \sum_{boundary} \dot{m} \quad (4)$$

بر اساس شبکه بندی انجام شده، صورت گسسته شده ی معادله بالا به صورت زیر است:

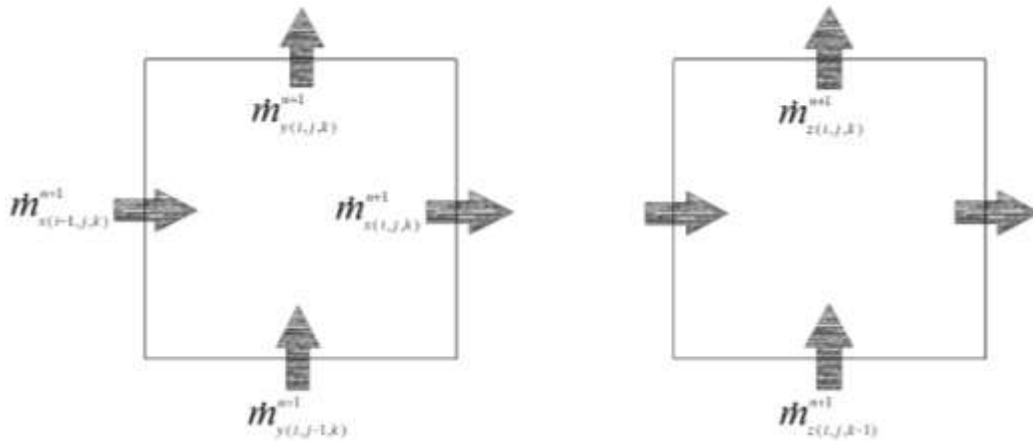
$$\frac{m_{i,j,k}^{n+1} - m_{i,j,k}^n}{\Delta t} = \dot{m}_{x(i-1,j,k)}^{n+1} - \dot{m}_{x(i,j,k)}^{n+1} + \dot{m}_{y(i,j-1,k)}^{n+1} - \dot{m}_{y(i,j,k)}^{n+1} + \dot{m}_{z(i,j,k-1)}^{n+1} - \dot{m}_{z(i,j,k)}^{n+1} \quad (5)$$

در این معادله  $\dot{m}_{x(i,j,k)}^{n+1}$  دبی عبوری از مرز سلول های  $i, j, k$  و  $i+1, j, k$  در جهت محور  $x$  ها می باشد. در شکل ۳. این دبی ها روی مرزهای سلول نشان داده شده است.

مقدار  $\dot{m}_{x(i,j,k)}^{n+1}$  در معادله (۵) برای جریان از مرز بین سلول  $i, j, k$  و  $i+1, j, k$  در جهت محور  $x$  ها به شکل زیر تعریف می شود:

$$\dot{m}_{x(i,j,k)}^{n+1} = \frac{\sqrt{2\rho_{i,j,k}^{n+1}} C_d A_x}{\sqrt{|P_{i,j,k}^{n+1} - P_{i+1,j,k}^{n+1}|}} (P_{i,j,k}^{n+1} - P_{i+1,j,k}^{n+1}) \quad (6)$$





شکل ۳- جهت جریان های جرمی روی مرز سلول ها

و مقدار  $\dot{m}_{y(i,j,k)}^{n+1}$  برای جریان از مرز بین سلول سلول  $i, j, k$  و  $i, j+1, k$  در جهت محور  $y$  ها به شکل زیر تعریف می شود:

$$\dot{m}_{y(i,j,k)}^{n+1} = \frac{\sqrt{2\rho_{i,j,k}^{n+1}} C_d A_y}{\sqrt{|P_{i,j,k}^{n+1} - P_{i,j+1,k}^{n+1}|}} (P_{i,j,k}^{n+1} - P_{i,j+1,k}^{n+1}) \quad (V)$$

بر همین اساس، مقدار  $\dot{m}_{z(i,j,k)}^{n+1}$  نیز برای جریان از مرز بین سلول  $i, j, k$  و  $i, j, k+1$  در جهت محور  $z$  ها به شکل زیر تعریف می شود:

$$\dot{m}_{z(i,j,k)}^{n+1} = \frac{\sqrt{2\rho_{i,j,k}^{n+1}} C_d A_z \left( P_{i,j,k}^{n+1} - P_{i,j,k+1}^{n+1} - \frac{g\Delta z}{2} (\rho_{i,j,k}^{n+1} - \rho_{i,j,k+1}^{n+1}) \right)}{\sqrt{|P_{i,j,k}^{n+1} - P_{i,j,k+1}^{n+1} - \frac{g\Delta z}{2} (\rho_{i,j,k}^{n+1} - \rho_{i,j,k+1}^{n+1})|}} \quad (A)$$

پس از گسسته سازی مقادیر دبی جرمی به صورت معادلات (۶) تا **Error! Reference source not found.** و قرار دادن در معادله پیوستگی، دستگاه معادلات خطی بر اساس پارامتر مجهول فشار در تمام نقاط دامنه مورد بررسی تشکیل می شود. برای حل این دستگاه معادله از روش های مستقیم و تکراری استفاده می شود. نکته قابل توجه در این مرحله، تصحیح فشار در هر مرحله از زمان مورد بررسی است. این عمل به این صورت است که پس از به دست آوردن فشار در زمان  $n+1$  مقادیر دبی جرمی در همان زمان به دست می آید. این مقادیر در صورت صحیحی بودن بایستی معادله پیوستگی را ارضاء کنند. پس از قرار دادن مقادیر دبی جرمی به دست آمده در معادله پیوستگی، فشار دوباره اصلاح می شود و این عمل در همان زمان آن قدر تکرار شده، تا مقادیر دقیق و واقعی دبی های جرمی روی مرز سلول ها به دست بیاید.

## ۵. معادله انرژی

در نهایت پس از به دست آوردن مقادیر صحیحی فشار سلولها در زمان  $n+1$  و تعیین دبی جرمی عبوری از مرزهای سلول با استفاده از معادله انرژی حاکم بر حجم سلول مورد بررسی، دمای سلولها در تمام دامنه حل به دست خواهد آمد. معادله انرژی حاکم به صورت معادله زیر بیان می شود:

$$\rho_{i,j,k} c_p V_{i,j,k} \frac{dT_{i,j,k}}{dt} = Q_{\text{boundary}} + Q_{\text{sours}(i,j,k)} + h_{\text{wall boundary}} A_{i,j,k} (T_{\text{wall}} - T_{i,j,k}) \quad (9)$$

در این معادله علاوه بر تبادل انرژی صورت گرفته توسط مکانیزم جابجایی آزاد روی دیواره های اتاق، انتقال انرژی بین سلولها نیز از طریق جرم انتقالی از مرزهای سلول انجام می پذیرد. جملات انتقال انرژی روی مرزهای سلول از طریق انتقال جرم به صورت معادلات (۱۰) تا (۱۲) قابل بیان هستند. انتقال انرژی از مرز در جهت محور  $x$  ها:

$$Q_{x(i,j,k)}^{n+1} = m_{x(i,j,k)}^{n+1} C_p (T_{i,j,k}^{n+1} - T_{(i+1,j,k)}^{n+1}) \quad (10)$$

انتقال انرژی از مرز در جهت محور  $y$  ها:

$$Q_{y(i,j,k)}^{n+1} = m_{y(i,j,k)}^{n+1} C_p (T_{i,j,k}^{n+1} - T_{(i,j+1,k)}^{n+1}) \quad (11)$$

انتقال انرژی از مرز در جهت محور  $z$  ها:

$$Q_{z(i,j,k)}^{n+1} = m_{z(i,j,k)}^{n+1} C_p (T_{i,j,k}^{n+1} - T_{(i,j,k+1)}^{n+1}) \quad (12)$$

با قرار دادن صورت گسسته شده ی ترم های انتقال انرژی توسط دبی های جرمی روی مرز سلول در معادله انرژی حاکم و گسسته سازی زمانی تغییرات دما درون حجم کنترل سلول و همین طور در نظر گرفتن ترم های جابجایی آزاد روی دیوارها در نهایت دسته معادله خطی برای دما به دست می آید که برای حل آن می توان از روش های تکراری و مستقیم حل دستگاه معادلات خطی استفاده نمود.

در این پژوهش برای حل دستگاه معادلات حاصل از معادله پیوستگی برای تعیین فشار سلولها و همین طور دستگاه معادلات حاصل از معادله انرژی برای به دست آوردن دمای سلولها از روش مستقیم حل دستگاه معادلات خطی استفاده شده است. به این منظور ماتریس ضرایب حاصل از هر دو معادله معکوس شده و پس از تعیین ماتریس معکوس مقادیر مجهول فشار و دما به صورت مستقیم تعیین می شوند.

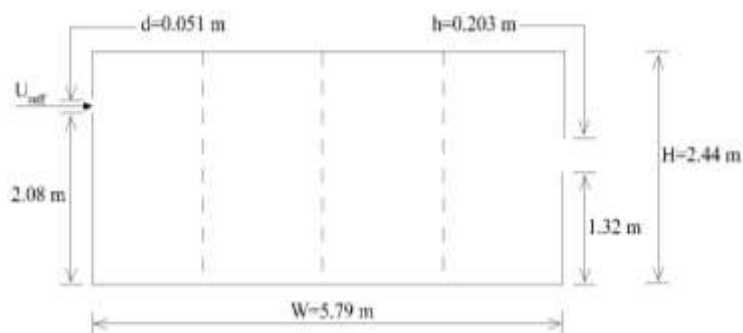
## ۶. مدل سازی جریان

پس از بررسی روش های مختلف مدل سازی جریان درون فضای بسته و همین طور نحوه ی مدل سازی جریان هوای جت ورودی به یک فضا با استفاده از روش ناحیه ای هوا، در ادامه به تحلیل و بررسی مسئله مورد نظر این مطالعه، پرداخته خواهد شد. برای این کار ابتدا معادلات حاکم بکار گرفته شده و همین طور برنامه کامپیوتری تدوین شده از طریق اعمال بر روی مسائل نمونه ی مشخص و مقایسه نتایج خروجی با نتایج تجربی اعتبارسنجی خواهند شد.

پس از اعتبارسنجی های به بررسی جریان هوا و توزیع دمایی درون فضای بسته ای که در آن انتشار آلودگی در غالب فاز دوم در کنار هوا وجود دارد، پرداخته خواهد شد.

## ۷. اعتبارسنجی و نتایج

در شکل ۴ اتاق مورد بررسی در آزمایش ژانگ و همکاران [۳۰] آورده شده است. در کف این اتاق از ۴۸ پنل قابل کنترل برای ایجاد شار حرارتی یکنواخت استفاده شده است. برای اندازه گیری مقادیر سرعت و دمای هوای درون اتاق از ۲۰۵ سرعت سنج سیم داغ یک بعدی و ترموکوپل استفاده شده است که همه ی آن ها در صفحه ی عمودی میانی اتاق قرار گرفته اند. برای داده گیری و کنترل بر روی این سنسورها از یک سیستم کنترل کامپیوتری بهره گرفته شده است. آن ها با آن کار سیستمی طراحی کردند که اطلاعات را به صورت دو بعدی بر روی صفحه ی مرکزی مورد بررسی نشان می دهد.

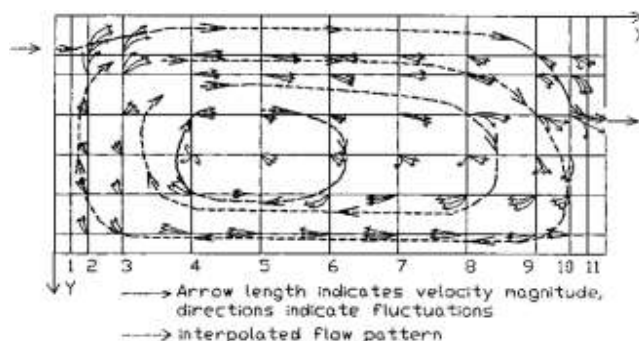


شکل ۴- شماتیک اتاق مورد بررسی در نمونه P6 آزمایش انجام گرفته توسط ژانگ و همکاران

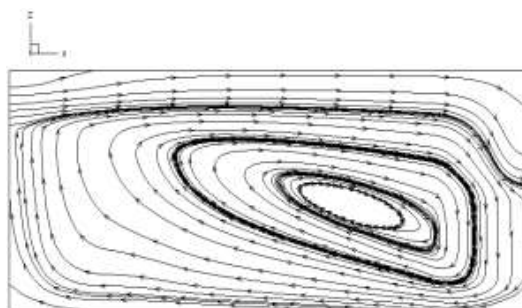
در این بخش نمونه آزمایش P6 انجام گرفته توسط ژانگ و همکاران [۳۰] مورد بررسی قرار گرفته است. در این نمونه آزمایش هوا با سرعت یکنواخت  $U_{ref} = 1.71 m.s^{-1}$  در عدد رینولدز  $Re_d = 5800$  از یک دیفیوزر به صورت جت وارد فضای اتاق می شود. دمای هوای ورودی از جت مورد بررسی  $T_d = 23.1^\circ C$  است و نیز دمای کف اتاق به صورت یکنواخت و برابر با  $T_f = 39.7^\circ C$  در نظر گرفته شده است. در این نمونه آزمایش اندازه گیری سرعت و دمای اتاق در حضور جت ورودی و دریچه خروجی هوای

خروجی، با ترکیبی از جابجایی آزاد و اجباری در صفحه‌ی مرکزی اتاق و به صورت دو بعدی انجام گرفته است. برای به دست آوردن الگوی جریان درون اتاق، ژانگ و همکارانش از روش تزریق دود به هوای اتاق استفاده کردند و پس از اندازه‌گیری و مشاهده جریان نتایج خود را به صورت شکل ۵ ارائه دادند. در شکل ۵ الگوی جریان به دست آمده از آزمایش ژانگ و همکارانش [۳۰] آورده شده است. همان طور که در شکل مشخص است جریان هوای اتاق در مرکز آن با تأثیر از جریان جت گونه‌ی بالای اتاق و همین طور جابجایی آزاد موجود در کف اتاق به صورت چرخشی درآمده است.

برای بررسی و اعتبارسنجی نتایج حاصل از برنامه تدوین شده در مطالعه حاضر برای جریان جت ورودی به هوای اتاق نسبت به نتایج آزمایش P6 ژانگ و همکاران [۳۰] در ادامه این نتایج مورد بررسی قرار گرفته شده است. در شکل ۶ خط جریان به دست آمده در این آزمایش نشان داده شده است. همان طور که از شکل مشخص است، کد تدوین شده به شکل قابل قبولی جریان‌های اصلی درون اتاق که شامل جریان جت و جریان چرخشی درون اتاق است را مدل نموده است.



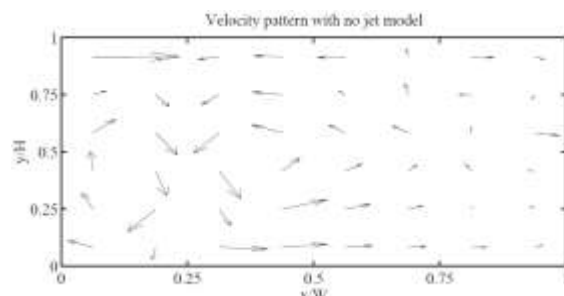
شکل ۵- جریان هوای مشاهده شده با استفاده از روش تزریق دود به هوای ورودی (ژانگ و همکاران)



شکل ۶- خطوط جریان به دست آمده از روش ناحیه‌ای هوا با در نظر گرفتن جریان جت ورودی و سلول‌های ویژه برای اتاق نمونه مورد بررسی P6

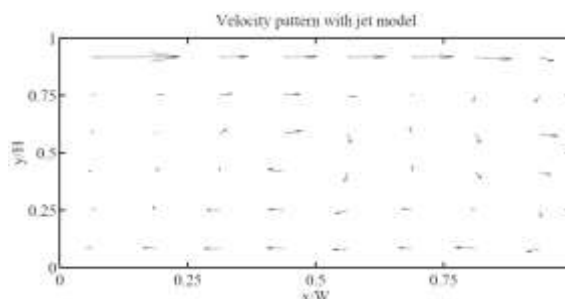
در شکل ۷ پدیده‌ی چرخش هوای میانی اتاق که از نتایج حاصل از کار مورا و همکاران [۳۱] است آورده شده است. مورا و همکاران در بخشی از کار شبیه‌سازی خود از روش زونال برای مدل‌سازی جریان جت درون فضای اتاق استفاده کردند. همان طور

که از شکل مشخص است، آن‌ها برای مدل‌سازی هوای درون اتاق از دو حالت استفاده کرده‌اند. در حالت اول آن‌ها از معادلات مربوط به روش زونال بدون در نظر گرفتن مدل‌سازی جت درون اتاق استفاده کرده‌اند که نتایج آن را در شکل ۷ می‌توان مشاهده کرد. همان‌طور که در این شکل مشخص است، بدون در نظر گرفتن مدل‌سازی مناسب و سلول‌های ویژه برای جت ورودی هوا، مدل ایرزونال قادر به پیش‌بینی درست جریان هوایی درون اتاق نیست.



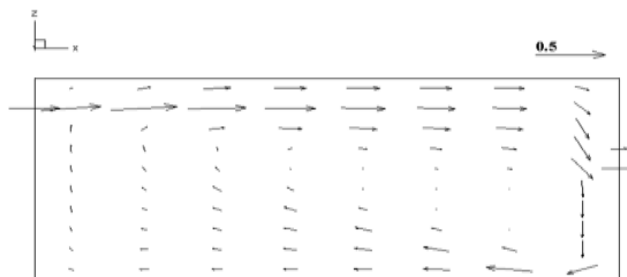
شکل ۷- بردارهای سرعت به دست آمده روش زونال بدون در نظر گرفتن سلول‌های ویژه برای جت

در شکل ۸ بردارهای سرعت در حضور جت و در نظر گرفتن سلول‌های ویژه برای آن نشان داده شده است.



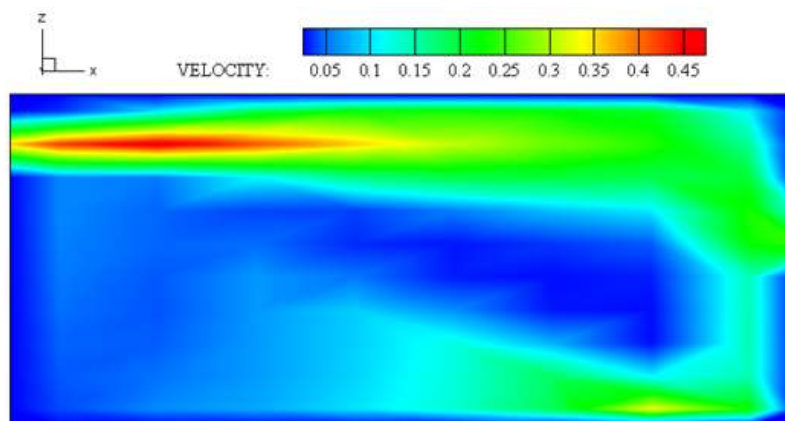
شکل ۸- بردارهای سرعت به دست آمده روش زونال با در نظر گرفتن سلول‌های ویژه برای جت

بردارهای سرعت به دست آمده از بررسی انجام شده در مطالعه حاضر نیز در شکل ۹ آورده شده است. حضور جریان جت گونه‌ی بالای اتاق و جریان چرخشی در مرکز اتاق و نیز اثرات جابجایی اجباری در کف اتاق در این شکل کاملاً مشهود و مشخص است که مطابقت بالایی با نتایج عددی و تجربی بالا دارد.

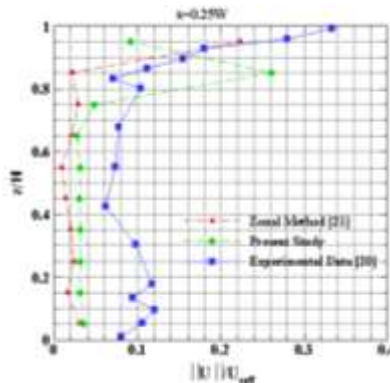


شکل ۹- بردارهای سرعت جریان هوای درون اتاق با در نظر گرفتن سلول‌های ویژه برای جت ورودی

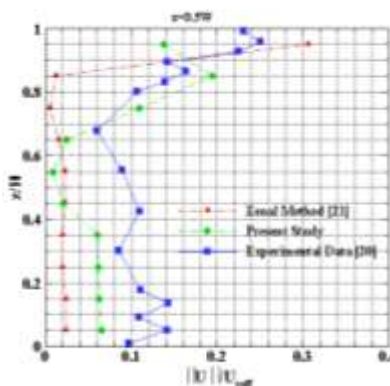
در شکل ۱۰ کانتور بزرگی سرعت در جریان درون اتاق مورد بررسی نشان داده شده است. حضور ناحیه‌ی پرسرعت در فضای بالای اتاق نشان‌دهنده‌ی استفاده درست و مناسب از مدل‌سازی جت در مدل ناحیه‌ای هوا دارد. بر این اساس جریان‌های اصلی درون اتاق را می‌توان به چند بخش مهم دسته بندی کرد. ناحیه‌ای که به صورت کامل متأثر از جریان جت ورودی است و بالاترین سرعت و مومنتم را درون اتاق برخوردار است. این جریان حاصل از ورود جت دوبعدی با زاویه‌ی واگرایی بیست درجه است که برای مدل‌سازی از آن استفاده شده است. ناحیه‌ای مهم دیگر در جریان درون اتاق در نزدیکی کانال خروجی هوا مشاهده می‌شود که در آن بخشی از جریان که معادل دبی ورودی به اتاق است (به دلیل پایا بودن مسئله مورد بررسی)، به خارج از اتاق رانده شده و بخش دیگری از آن به درون اتاق وارد شده که باعث ایجاد یک جریان چرخشی قوی در نزدیکی مرکز اتاق می‌شود. ناحیه‌ی جریان‌ی مهم دیگر که در اتاق مشاهده می‌شود در گوشه‌ی پایینی و سمت راست اتاق است. این بخش به دلیل وجود دیواره، جریان‌ی خلاف جریان جت ورودی به درون اتاق دارد و به صورت کامل بر روی جریان اصلی چرخشی وسط اتاق تأثیرگذار است. در مرکز اتاق وجود یک جریان چرخشی بزرگ به دلیل حضور جت در بالای آن و جریان برگشتی و نیز جابجایی آزاد ناشی از اختلاف دمای کف اتاق و هوای ورودی به اتاق، کاملاً مشهود و منطقی مشخص شده است. در شکل ۱۱ سرعت‌های بی‌بعد حاصل از آزمایش ژانگ و همکاران [۳۰]، شبیه‌سازی انجام شده توسط مورا و همکاران [۳۱] و نیز شبیه‌سازی انجام شده در این مطالعه آورده شده است. شکل ۱۱ سرعت بی‌بعد در صفحه  $x = W/4$  را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل نیز مشخص است، نتایج به دست آمده از مطالعه حاضر، مطابقت خوبی با نتایج آزمایشگاهی دارد. در شکل ۱۲. نیز سرعت بی‌بعد بر اساس ارتفاع اتاق در صفحه  $x = W/2$  آورده شده است. با توجه به این نتایج، مشخص است که استفاده از مدل‌سازی جت و سلول‌های ویژه برای جت ورودی به اتاق تأثیر بالایی بر پیش‌بینی بهتر جریان هوای درون اتاق دارد.



شکل ۱۰- کانتور سرعت جریان هوای درون اتاق با در نظر گرفتن سلول‌های ویژه برای جت ورودی



شکل ۱۱- سرعت بی بعد در صفحه  $x = W/4$



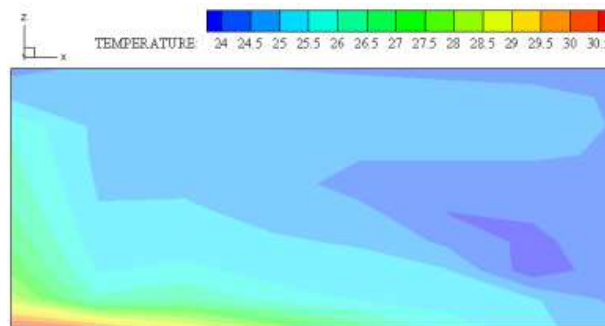
شکل ۱۲- سرعت بی بعد در صفحه  $x = W/2$

نکته قابل توجه در محاسبه و بررسی سرعت های به دست آمده در این نمودارها، استفاده از سرعت متوسط بر روی مرز سلول های روش ناحیه ای هوا درون اتاق است. در روش ناحیه ای هوا با توجه به معادلات حاکم و روش تحلیل آن، با دبی جرمی عبوری از مرز سلول ها سروکار داریم که این باعث می شود که سرعت نیز به صورت متوسط بر روی مرز سلول به دست آید. بر این اساس پس از مدل سازی پروفیل های سرعت برای جریان جت ورودی و انتگرال گیری بر روی سطوح سلول ها برای به دست آوردن دبی جرمی عبوری از آن، در یک روند معکوس، سرعت متوسط از دبی جرمی محاسبه شده ی نهایی به دست آورده می شود. این کار باعث تعریف سرعت متوسط عبوری از مرز سلول های روش ناحیه ای هوا خواهد شد. بر این اساس تمامی نمودارها و مقادیر محاسبه شده سرعت، با استفاده از این روش، به صورت متوسط تعریف شده است. این نکته برای تحلیل بهتر و دقیق تر نمودارها و کانتورهای به دست آمده ضروری و قابل تأمل است. در ایجاد جریان هوای درون اتاق، علاوه بر وجود یک جریان اجباری جت گونه در فضای بالایی اتاق، جریانی دیگر ناشی از وجود اختلاف دمایی درون اتاق وجود دارد.

دمای هوای جت ورودی به اتاق برابر با  $T_d = 23.1^\circ\text{C}$  است و این در حالی است که دمای صفحه ی پایینی اتاق با استفاده از ۴۸ منبع حرارتی در مقدار ثابت  $T_f = 39.7^\circ\text{C}$  قرار دارد. این اختلاف دمایی بین کف اتاق و جریان خنک تر ورودی به اتاق باعث

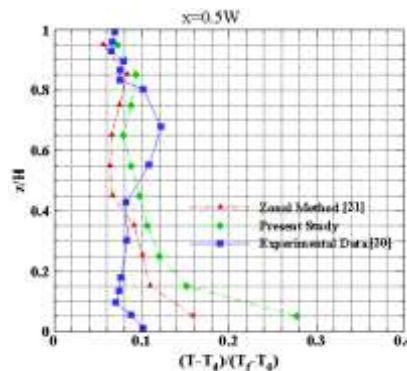
ایجاد مکانیزم جابجایی آزاد شده که بر روی جریان کلی جابجایی اجباری درون اتاق تأثیرگذار است. با توجه به جریان چرخشی ساعتگرد درون اتاق، کمترین پتانسیل برای خنکسازی هوای کف اتاق در نقطه‌ای است که سرعت آن کمتر از بقیه‌ی نقاط است که این امر بر روی پدیده‌ی جابجایی اجباری و آزاد تأثیر مستقیم دارد. گوشه‌ی پایین و سمت چپ اتاق که در بخش پایینی جریان جت ورودی هوا به درون اتاق قرار دارد، همان‌طور که از کانتور شکل ۱۰. و بردارهای سرعت به‌دست‌آمده نیز مشخص است، دارای سرعت کمتری نسبت به دیگر نقاط مجاور کف اتاق است و به همین دلیل همان‌طور که انتظار می‌رود، دمای این بخش از اتاق گرم‌تر از دیگر بخش‌ها است.

همان‌طور که پیش‌بینی می‌شود دمای نقاط نزدیک به کف اتاق بالاتر از دیگر نقاط است. این در حالی است که جریان هوای ورودی به درون اتاق بشدت بر توزیع دمایی درون اتاق تأثیر گذاشته و آن را نزدیک به دمای هوای ورودی به اتاق نگه می‌دارد.



شکل ۱۳- کانتور توزیع دمایی هوای درون اتاق با در نظر گرفتن جابجایی اجباری ناشی از جت ورودیو جابجایی آزاد ناشی از گرمای کف اتاق نمونه مورد بررسی

در شکل ۱۴ نمودار دمای بی‌بعد برحسب ارتفاع اتاق در صفحه‌ی میانی  $x = W/2$  آورده شده است. همان‌طور که پیش‌بینی می‌شود دمای نقاط نزدیک به کف اتاق بالاتر از دیگر نقاط است. این در حالی است که جریان هوای ورودی به درون اتاق بشدت بر توزیع دمایی درون اتاق تأثیر گذاشته و آن را نزدیک به دمای هوای ورودی به اتاق نگه می‌دارد. با توجه به این شکل نتایج حاصل از مدل‌سازی انجام‌شده مطابقت بالا و قابل‌قبولی با نتایج آزمایشگاهی ژانگ و همکاران [۳۰] دارد.



شکل ۱۴- نمودار دمای بی‌بعد برحسب ارتفاع اتاق در صفحه  $x = W/2$



## ۸. نتیجه گیری

استفاده از روش های جدید و مناسب برای مدل سازی پدیده های مختلف فیزیکی، یکی از مهم ترین مباحث مورد توجه در مهندسی می باشد. مدل سازی جریان هوا در دامنه ی حل با ابعاد بزرگ، مانند ساختمان ها و سالن های بزرگ نیز یکی از این موارد است. با توجه به مطالب ارائه شده و بررسی معایب و محاسن روش های مختلف مدل سازی، در این پژوهش از روش ناحیه ای فشار برای مدل سازی یک فضای بزرگ نمونه مورد مطالعه قرار گرفت. مجموع نتایج به دست آمده از مطالعه ی حاضر را می توان در موارد زیر به صورت خلاصه مشاهده و جمع بندی کرد:

◀ با توجه به شرایط توزیع هوا متوجه می شویم آلاینده ها در چه نقاطی بیشترین تجمع را داشته و باعث کاهش کیفیت هوای آن منطقه می شوند.

◀ فایده ی اصلی شبیه سازی به آغاز پروژه های تأسیساتی در انتخاب صحیح و بهینه سیستم تهویه مطبوع برمی گردد. پس اگر پارامترهای مؤثر در شبیه سازی به درستی و با دقت بالا انتخاب شوند، می توان پیش بینی درستی از شرایط آبی کیفیت هوای ساختمان داشت و همچنین راه های جلوگیری از آلودگی مشخص می شود و عوامل ایجادکننده شناسایی می گردد.

◀ پس از حل عددی و مطالعه کانتورها تمرکز هوا و نحوه توزیع آن در اتاق (محفظه بسته) مشخص می گردد. در نتیجه با حل عددی (نرم افزار) تمرکز آلودگی در هر ناحیه پیش بینی می گردد.

◀ اگرچه میزان پراکندگی آلاینده ها در یک واحد مسکونی در اتاق های منشأ آلودگی بیش تر از سایر نقاط می باشد، لیکن راه های ارتباطی بین فضاهای موجود از قبیل کانال های تهویه هوا و منافذ درب و پنجره باعث انتشار این پراکندگی در کل مجموعه می گردد. بنابراین با تنظیم این گذرگاه های هوایی و استفاده از فیلترهای مناسب برای موارد مشخص، توانایی سیستم تهویه در کنترل کیفیت هوای هر منطقه از واحد مورد نظر ارتقا می یابد.

## تقدیر و تشکر

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند. و سلام و دورد بر محمد و خاندان پاک او، طاهران معصوم، هم آنان که وجودمان وامدار وجودشان است؛ و نفرین پیوسته بر دشمنان ایشان تا روز رستاخیز، از اساتید فرزانه و دلسوز؛ که زحمت داوری این رساله را متقبل شدند؛ کمال تشکر و قدردانی را دارم، باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید.

## ۹. منابع

- [1]. Tiago Czelusniak, Kátia Cordeiro Mendonça, Marc Olivier Abadie, "VALIDATION OF THE ZONAL METHOD FOR THE CASE OF ISOTHERMAL," in Eleventh International IBPSA Conference, Glasgow, Scotland, July 27-30, 2009.
- [2]. P. V. Nielsen, "Buoyancy-Affected Flows In Ventilated Rooms," Numerical Heat Transfer, Part A, vol. 2(1), pp. 115-127, 1979.
- [3]. Muracami, S., Tanaka, T., Kato, S., "Numerical simulation of air flow and gas diffusion in room model correspondence between simulation and model experiments," Univ. of Tokyo, 1983.
- [4]. P.J. Jones, G.E. Whittle, "Computational fluid dynamics for building air flow prediction—current status and capabilities," Building and Environment, vol. 27, no. 3, pp. 321-328, 1992.
- [5]. T. Craft, "Second-moment modelling of turbulent scalar transport," Ph.D. thesis, Faculty of technology, University of Manchester, 1991.
- [6]. Mendonça, K.C., Abadie, M.O., Béghein, C., "Assessing the capabilities of the zonal model to predict the isothermal airflow induced by a linear ceiling diffuser," Building Simulation, vol. 7, no. 5, p. 489–501, 2014.
- [7]. Zou, Y., Nielsen P.V., "Flow Pattern in Ventilated Rooms with Large Depth and Width," in roomvent 2000, Reading, UK, 2000.
- [8]. M. Karimipناه, "Deflection of wall-jets in ventilated enclosures described by pressure distribution," Building and environment, vol. 34, no. 3, pp. 329-333, 1998.
- [9]. B. G. V. d. H. Zijnen, "Measurements of the velocity distribution in a plane turbulent jet of air," Applied Scientific Research, Section A, vol. 7, no. 4, pp. 256-276, 1958.
- [10]. Karimipناه, M.T., Awbi, H.B., "Theoretical and experimental investigation of impinging jet ventilation and comparison with wall displacement ventilation," Building and Environment, vol. 37, no. 12, pp. 1329-1342, 2002.
- [11]. Aziz, T.N., Raiford, J.P., Khan, A.A., "Numerical Simulation of Turbulent Jets," Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics, vol. 2, no. 2, pp. 234-243, 2008.

- [12]. Srebric, J., Chen, Q., "A Method of Test to Obtain Diffuser Data for CFD Modeling," ASHRAE Transactions, vol. 107, no. 2, pp. 108-116, 2001.
- [13]. Togari S, Arai Y, Miura K, "A simplified model for predicting vertical temperature distribution in a large space," ASHRAE Transactions, vol. 99, pp. 84-99, 1993.
- [14]. Bouia H, Dalicieux P., "Simplified modeling of air movements inside dwelling room," in Proceedings of the Building Simulation Conference, Nice , France, 1991 August 20-22.
- [15]. Inard C , Bouia H, Dalicieux P., "Prediction of air temperature distribution in buildings with a zonal model," Energy and Buildings, vol. 24, pp. 125-132, 1996.
- [16]. Wurtz E , Nataf J.M, Winkelmann F, " Two- and three-dimensional natural and mixed convection simulation using modular zonal models in buildings," Int. J. of Heat and Mass Transfer, vol. 42, pp. 923-940, 1999.
- [17]. Wurtz E , Deque F , Musy F, Mora L., "A thermal and airflow analysis tool using simplified models based on the zonal method," in Proceedings of CLIMA 2000 7th REHVA World Congress, Napol, France, 2001, September 15-18.
- [18]. L. Y, POMA – A Zonal Model for Airflow and Temperature Distribution Analysis, Montreal, Quebec, Canada: MSc Thesis, Concordia University, 1999.
- [19]. Haghghat F, Lin Y ,Megri A.C. , "Development and validation of a zonal model – POMA," Building and Environment, vol. 36, pp. 1039-1047, 2001.
- [20]. Mendonça K.C, Inard C, Wurtz E, Winkelmann F.C, Allard F., "A zonal model for predicting simultaneous heat and moisture transfer in buildings," in The 9th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, California, USA, 2002, June 30 - July 5.
- [21]. Griffith B, Chen Q., "A momentum-zonal model for predicting zone airflow and temperature distributions to enhance building load and energy simulations," HVAC&R Research, vol. 9(3), pp. 309-325, 2003.
- [22]. Ren Z, Stewart J., "Prediction of personal exposure to contaminant sources in industrial buildings using a sub-zonal model," Environmental Modelling & Software, vol. 20, pp. 623-638, 2005.

- [23]. Wang L, Chen Q., "Theoretical and numerical studies of coupling multizone and CFD models for building air distribution simulations," *Indoor Air*, vol. 17, pp. 348-361, 2007.
- [24]. Daoud A, Galanis N., "Prediction of airflow patterns in a ventilated enclosure with zonal methods," *Applied Energy*, vol. 85, p. 439-448, 2008.
- [25]. Moharry MA, Arkian F, Lary K, Salehi GH. "Influence of CFD construction on emission modeling". (2017)
- [۲۶]. م. ق. (۲۰۱۲) "استفاده از روش ناحیه ای هوا در بررسی شرایط آسایش حرارتی در محیط های داخلی با در نظر گرفتن رطوبت،" پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس تهران، تهران.
- [27]. Wurtz, E., Nataf, J-M, and Winkelmann, F., "Two- and three-dimensional natural and mixed convection simulation using modular zonal models in buildings," *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, vol. 42, pp. 923-940, 1999.
- [28]. Allard, F., Brau, J., Inard, C., and Pallier, J.M., "Thermal experiments of full-scale dwellings cells in artificial conditions," *Energy Building*, vol. 10, pp. 49-58, 1987.
- [29]. Prediction of air temperature distribution in buildings with a zonal model. *Energy and Buildings*. 1996;24:125-32.
- [30]. Detailed Measurements of Room Air Distribution for. *ASHRAE Transactions*,. 1992;98(1):58-65.
- [31]. COMPARING ZONAL AND CFD MODEL PREDICTIONS OF INDOOR AIRFLOWS UNDER MIXED CONVECTION CONDITIONS TO EXPERIMENTAL DATA. Third European Conference on Energy Performance and Indoor Climate in Buildings; October 23-26, 2002; Lyon, France.
- [32]. Srebric, J., Chen, Q., "A Method of Test to Obtain Diffuser Data for CFD Modeling," *ASHRAE Transactions*, vol. 107, no. 2, pp. 108-116, 2001.
- [33]. Wurtz, E., Nataf, J-M, and Winkelmann, F., "Two- and three-dimensional natural and mixed convection simulation using modular zonal models in buildings," *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, vol. 42, pp. 923-940, 1999.

## بررسی هیدرودینامیکی شناور کاتاماران با افزودن سینه ۷ شکل بمنظور کاهش شتاب عمودی

محمد رضا نجفی<sup>۱\*</sup>، پیمان احمدی<sup>۲</sup>، سید محمود خردمند<sup>۳</sup>، امین نجفی<sup>۴</sup>

۱،۲،۳،۴. گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه جامع امام حسین (علیه السلام)، تهران، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: drmrnajafi7@gmail.com

### چکیده:

در این مقاله، ابتدا با نرم افزار «Star ccm+» و به روش عددی، تحلیل هیدرودینامیکی شناور کاتاماران خاص، در سرعت ثابت و در حضور موج منظم انجام شد و با توجه به هدف مسئله که کاهش شتاب عمودی است، مسئله برای شناور با افزودن سه سینه‌ی طراحی شده‌ی ۷ شکل با سه شیب طولی متفاوت (تند (مدل ۱)، ملایم (مدل ۲)، متوسط (مدل ۳)) در قسمت جلویی به آن، در موج منظم مورد ارزیابی قرار گرفت. شتاب عمودی در مرکز جرم مدل ۳ در مقایسه با شتاب دو مدل ۱ و ۲ به ترتیب با شیب سینه‌ی تند و ملایم، کمتر بود. مقدار نیروی مقاومت مدل ۳ از مدل ۱ کمتر و از مدل ۲ بیشتر بود. فرم سینه‌ی بهبود یافته‌ی مدل ۳ با رویکرد کاهش در شتاب عمودی انتخاب شد و سپس با جانمایی سینه در ارتفاع‌های متفاوت، اثر عامل ارتفاع نیز بر روی رفتار شناور بررسی گردید. مدل ۵ با بالاترین ارتفاع جانمایی سینه، در مرکز جرم دارای شتاب عمودی کمتر، نسبت به مدل ۴ با پایین‌ترین ارتفاع جانمایی بود. می‌توان گفت، بهترین رویکرد برای بدست آوردن سینه بهینه این است که تا حد امکان ارتفاع تونل گذرگاه آب زیر سینه افزایش داده شود تا شتاب عمودی کاهش یابد. سینه‌ی مدل ۵ برای شناور کاتاماران با رویکرد کاهش در شتاب عمودی جهت ساخت انتخاب شد.

**کلمات کلیدی:** کاتاماران، اینکت، سینه ۷ شکل، شتاب عمودی، کوبش، هیدرودینامیک.

## Hydrodynamic Investigation of cCatamaran with Addition of V-like Centerbow to Decreasing Vertical Acceleration

Mohammad Reza Najafi<sup>1\*</sup>, Peyman Ahmadi<sup>2</sup>, Seyyed Mahmoud kheradmand<sup>3</sup>, Amin Najafi<sup>4</sup>

1,2,3,4. Mechanical Engineering Department, Imam Hosein comprehensive university, Tehran, Iran.

Corresponding author Email address: drmrnajafi7@gmail.com

### **ABSTRACT**

*In the present research, firstly the numerical method is carried out for the hydrodynamic analysis of special catamaran at constant velocity in the presence of a regular wave using Star ccm+ software. The problem for catamaran with the addition of three designed v-shaped CB with three different longitudinal slopes (steep (Model 1), Mild (Model 2), Medium (Model 3)) in the front part of CB, is solved in a regular wave. The vertical acceleration in the center of mass of model 3 was less than the acceleration of the two models 1 and 2, respectively, with a steep and smooth slopes. The value of the resistance force of the model 3 was less than model 1 and more than model 2. The improved CB of Model 3 was selected with a reduction approach in vertical acceleration, and then, with the positioning of the CB at different heights, the effect of the height factor on the boat behavior was also investigated. The model 5 with the highest CB positioning height had a least vertical acceleration in the center of mass and more heave and the pitch compared with model 4. It can be said that the best approach to optimizing the CB is to increase the height of the CB tunnel as far as possible in order to reduce the vertical acceleration. The CB Model 5 was chosen for catamaran with a vertical acceleration reduction approach for manufacturing.*

**Keywords:** Catamaran, Incat, V-like centerbow, Vertical acceleration, Impact, Hydrodynamic.

## ۱. مقدمه

کاربری راهبردی شناورها در صنایع نظامی و تحقیقاتی از یک سو و اهمیت توسعه فناوری در حوزه‌ی شناورها از سویی دیگر، منجر به شکل‌گیری تحقیقات گسترده بر روی طراحی بدنه و سیستم رانش این شناورها گردیده است. در این راستا، مسئله کلیدی نیروهای موضعی وارده بر سازه‌ی شناورها موضوع مورد علاقه بسیاری از تحقیقات پژوهشگران می‌باشد. از این رو پدیده کوبش به عنوان پدیده مخرب و موثر بر بازدهی شناورها، یکی از موضوعات داغ در حوزه هیدروینامیک شناورها قلمداد می‌شود. زیرا که پدیده کوبش غالباً در سینه شناور به وقوع می‌پیوندد، آثار سازه‌ای مخربی بر روی بدنه شناور داشته و بر تعادل دینامیکی آن نیز تأثیرگذار است. ذات این پدیده غیرخطی بوده و از پیچیدگی بالایی برخوردار است. در این پدیده، با وارد آمدن ضربه‌های شدید به سینه کشتی، فشار موضعی بالایی به اجزای سازه‌ای ورق و تیرچه‌ها وارد گردیده و از این رو ارتعاشات نامطلوبی را در سازه ایجاد می‌کند. این ارتعاشات منجر به کاهش کارایی خدمه و عملکرد نامناسب تجهیزات شناور می‌گردد. لذا محاسبه و تحلیل نیروهای عمودی ناشی از کوبش بسیار مهم است و می‌تواند در طراحی مناسب هندسه‌ی بدنه تأثیرگذار باشد.

در راستای تحلیل پدیده کوبش، فون کارمن<sup>۱</sup> بر روی پدیده برخورد به آب مطالعاتی انجام داده است. او در مطالعات خود از روابط پایه‌ای بقای جرم و مفهوم جرم افزوده استفاده نموده است [۱]. پس از او، واگنر<sup>۲</sup> به مطالعه‌ی حل تحلیلی این پدیده پرداخته است [۲]. سپس، روش‌های دیگری برای شبیه‌سازی برخورد به آب توسط پژوهشگران دیگری ارائه گردید. از این بین می‌توان به تحقیقات ژائو<sup>۳</sup> و همکاران که با تقریب جریان جت آب با استفاده از روش المان مرزی غیرخطی پرداختند، اشاره کرد [۳]. برای این هدف، آن‌ها توزیع فشار گوه را یافته و با نتایج تجربی و عددی دیگری مقایسه نموده‌اند. حرکت کاتاماران با استفاده از تئوری نواری<sup>۴</sup> توسط واریانی<sup>۵</sup> و همکاران صورت گرفته است [۴]. آن‌ها در این مطالعه، بار کوبش سه بعدی بر پایه روش حجم محدود، سطح آزاد و تاریخچه‌ی زمانی فشار را ارائه نموده‌اند. هم‌چنین گرند و ژای<sup>۶</sup> پدیده کوبش را از منظر توزیع آماری بررسی کرده‌اند [۵].

تحقیقات نظری بر روی هیدروینامیک شناور سرشی<sup>۷</sup> و نیمه سرشی<sup>۸</sup> کاتاماران بر اساس جریان پتانسیل در آب آرام و نیز در موج تقریباً خالی است، بجز چند روش که آنها نیز نسبت به جزئیات هندسی بدنه حساس نیستند و در نتیجه جوابهای قابل قبول ارائه نمی‌دهند. یک روش با دقت مناسب که قابل استفاده در طراحی هیدروینامیکی شناورهای تندرو باشد روش ووروس<sup>۹</sup> است. ارزیابی کارایی شناور کاتاماران نیمه سرشی در امواج از جهت‌های مختلف برای تعیین محدوده‌ی عملیاتی این شناورها در مرحله‌ی طراحی بسیار با اهمیت است. این ارزیابی‌ها در صورتی که روش‌های محاسباتی با دقت مناسب برای محاسبه‌ی رفتار شناور

1wagner

2Zhao

3Tape theory

4Varyani

5Grande and Xia

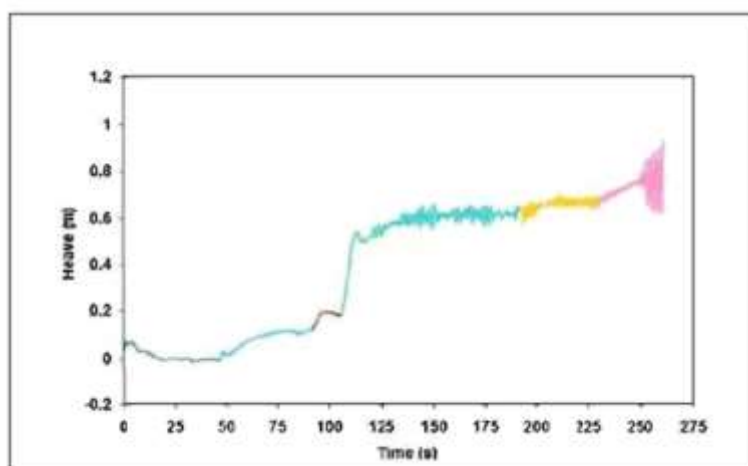
6Planning

7Semi - planning

8Vorus

9Whipping

وجود داشته باشد به خوبی قابل اجرا هستند. سیف و همکاران در سال ۲۰۰۸ از یک حل کننده حجم محدود برای شبیه سازی حرکات یک شناور کاتاماران تندرو استفاده کرده اند [۶]. برای شبیه سازی سطح آزاد از روش حجم سیال استفاده شده است. با حل معادلات حرکت در ۶ درجه آزادی حرکات، سرعت ها و شتاب های شناور در زمان های مختلف محاسبه شده است. برخورد یک گوه با آب و سپس حرکت دائم یک شناور تندروری کاتاماران نیز شبیه سازی شده است. نتایج نشان می دهد که توافق خوبی بین جواب های بدست آمده و نتایج آزمایشگاهی وجود دارد. حرکت هیو یک شناور کاتاماران تندرو نسبت به زمان، که بوسیله سیف و همکاران محاسبه شده در شکل نشان داده شده است.



شکل ۱: حرکت هیو یک شناور کاتاماران نسبت به زمان، محاسبه شده توسط سیف و همکاران [۶]

ذکر این نکته ضروری است که کارهای انجام شده بر روی دینامیک شناورهای سرشی و نیمه سرشی کاتاماران در مقایسه با کارهای انجام شده بر روی دینامیک شناورهای تک بدنه بسیار اندک است. توسعه روش های CFD در سال های اخیر این امکان را فراهم ساخته است تا جریان های دوفازی و مغشوش هم قابل حل باشند. اما این امر هم چنان جای رشد و توسعه دارد. فرآیند طراحی سینه، بسیار پیچیده است، چرا که فرورفتن آن در آب، می تواند باعث کوبش و به دنبال آن باعث شکستن و آسیب جدی سازه شناور گردد [۷-۸]. با سقوط سینه بر روی آب، آب تونل زیر سینه را پر می کند، بارهای کوبشی گذرا ایجاد شده و همین امر سبب ایجاد وایپینگ و ارتعاشات سازه ی شناور می گردد [۹-۱۱].

تست مدل با برخورداری از امکانات اندازه گیری، فرصت مناسبی را جهت مطالعه ی پدیده ی کوبش و بررسی اثرات پارامترهای مختلف بر روی آن در شرایط محیطی مختلف، فراهم کرده است. در این روش بدنه های مختلف به راحتی می توانند تست شوند و بر اساس نتایج تست ها، طراح بر مبنای حرکات و بار کوبشی می تواند یک رویه ی مناسب طراحی را پیش بگیرد. به نظر می رسد



مدل‌های هیدروالاستیکی متشکل از قسمت‌های مجزا (HSM) برای مطالعات کوبش مناسب هستند. دو مدل از یک شناور اینکت WPC ۱۱۲ متری با نام‌های HSM01 و HSM02 در دانشگاه تاسمانیا<sup>۲</sup> ساخته شدند و از سال ۲۰۰۷ تحت تست‌های مختلف قرار گرفتند [۱۲-۱۴].

اگر شناورهای اینکت در شرایط کاری با پدیده‌ی کوبش مواجه نشوند دریامانی خیلی بهتری نسبت به کاتاماران‌ها دارند. مطالعات مربوط به این کلاس از شناورها هم‌چنان جای توسعه دارد و خلأ بزرگی که در تحقیقات مرتبط با اینکت‌ها وجود دارد، نپرداختن به حل‌های عددی است، هرچند نتایج آزمایشگاهی چندانی نیز از این نوع شناورها در دسترس نیست و بیشتر گزارشات در رابطه با اینکت‌ها، نتایج مربوط به تست‌های تجربی است که در مقیاس واقعی مدل صورت گرفته است. افزودن سینه به کاتاماران‌ها تا حد زیادی شتاب‌های قائم سینه را کاهش می‌دهد. یکی از پارامترهای اساسی در طراحی سینه نیز نیروها و شتاب‌های قائم هیدرودینامیکی حاصل از کوبش هستند. به عبارت دیگر پیش بینی مقدار ضریب فشار در مسائل ورود بدنه به آب (به عنوان تشابهی از دینامیک شناور) با هدف طراحی مناسب آن و تحلیل حرکات با روش‌هایی نظیر دینامیک سیالات محاسباتی بسیار مهم و ضروری است.

## ۲. متغیرهای هندسی مسئله

جهت بررسی اثرات خطوط بدنه برای بدست آوردن سینه‌ی بهبود یافته، قسمت جلویی سینه با سه شیب تند، متوسط و ملایم طراحی شده‌است. شکل ۱، شکل ۲ و شکل سه شیب مذکور را نشان می‌دهند.



شکل ۲: مدل ۱ با شیب طولی تند ( $\alpha = 47^\circ$ )



شکل ۲: مدل ۲ با شیب طولی ملایم ( $\alpha = 36^\circ$ )



شکل ۴: مدل ۳ با شیب طولی متوسط ( $\alpha = 40^\circ$ )

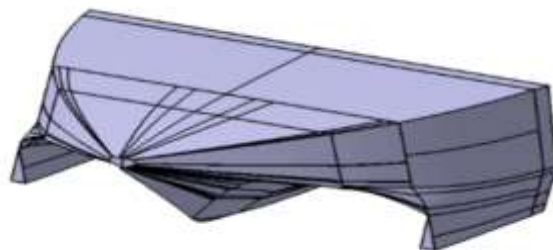
متغیر دیگر طراحی، محل قرارگیری ارتفاعی سینه می باشد. سینهی مورد نظر در ۹ ارتفاع مختلف بر روی کاتاماران الحاق شده است. در کار ما فقط دو ارتفاع بیشترین و کمترین (فاصله ی کف سینه تا سطح نیم بدنه های کاتاماران) در مدل های ۴ و ۵ به ترتیب ۴۹/۵mm و ۹/۵ mm بررسی گردیده است.

### ۳. نحوه شبیه سازی مدل

دستگاه معادلات دیفرانسیل جزئی غیر خطی حاکم بر جریان سیال را نمی توان به صورت تحلیلی حل کرده و باید آن را به صورت عددی حل نمود. در حل عددی یک معادله ناحیه مورد حل، به نقاطی مجزا از هم تقسیم شده و معادله روی این نقاط مجزاسازی می شود. مجموعه ی این نقاط، به شبکه محاسباتی مشهور است. بنابراین هر معادله به دستگاهی از معادلات جبری تبدیل می شود. نتیجه حل این دستگاه به دست آوردن مقادیر در این نقاط می باشد. مقادیر در نقاط دیگر توسط میان یابی از مقادیر در این نقاط به دست می آیند. روش های مختلفی نظیر تفاضل محدود، حجم محدود و المان محدود برای مجزاسازی یک معادله دیفرانسیل جزئی وجود دارد. امروزه برای حل دستگاه معادلات دیفرانسیل حاکم بر جریان سیال، غالباً از روش حجم محدود استفاده می شود. در این روش، هر نقطه ی محاسباتی در ناحیه ی حل را یک سلول محاسباتی در بر گرفته و مجزاسازی معادلات، با انتگرال گیری از معادلات روی هر سلول محاسباتی صورت می پذیرد. در ابتدا بایستی گامهای اصلی یک کد دینامیک سیالات محاسباتی را مورد مطالعه قرار داد. کدهای دینامیک سیالات محاسباتی بر پایه ی الگوریتم های عددی تهیه می شوند که می توانند برای حل مسائل جریان های سیال به کار گرفته شوند.

برای ارزیابی حرکت شناور و بررسی شتاب آن در درجات آزادی مختلف، ابتدا نیم بدنه ها و سینه در نرم افزار سالیدورک<sup>۱۳</sup> مدل سازی شد و با الحاق به نیم بدنه های کاتاماران، شناور بدون سینه (کاتاماران) و شناور با سینه (اینکت) در نرم افزار «Star ccm+» مورد تحلیل قرار گرفت. به علت پیچیدگی طراحی سینه، بوجود آمدن سطوح مازاد بین خطوط بدنه ی یک مقطع از سینه با مقطع

دیگر و یا ایجاد شکاف بین سطوح، از مشکلات طراحی بود. برخی از این مشکلات در نرم افزار سالیدورک و برخی دیگر در نرم افزار Star ccm+ رفع گردید. در ادامه روند شبیه سازی با رویکرد تئوری حاکم بر مسأله توضیح داده می شود (شکل ۵ و شکل ۶).



شکل ۵: سینه شناور طراحی شده در نرم افزار سالید ورک



شکل ۶: کاتاماران طراحی شده در نرم افزار سالید ورک



شکل ۷: مدل اینکت نهایی با الحاق سینه به کاتاماران

در هنگام وارد کردن فایل طراحی به نرم افزار star ccm+ تعداد پردازنده های درگیر جهت حل مسئله بر روی عدد ۶ قرار داده می شود تا از حداکثر توان پردازنده های سیستم کامپیوتری موجود بتوان استفاده کرد. برای مدل سازی حرکات شناور نیاز به شبیه سازی محیط دریا نیز می باشد. لذا یک مخزن در اطراف شناور باید ایجاد گردد. سپس حجم شناور باید از حجم مخزن کاسته شود. جهت کاهش زمان حل مسئله تنها نصف مخزن و شناور وارد محاسبات می گردند.

در این مسأله صفحات اطراف شناور به استثنای صفحه ی پشت شناور مربوط به ورودی جریان می باشد. در صفحه ی پشت شناور که صفحه ی خروج جریان است، باید فشار خروجی را تعریف کرد و تک صفحه ی باقی مانده مربوط به صفحه تقارن است.

در نرم افزار Star ccm+ تمام پارت هایی که تولید می شوند برای اینکه در فرایند تحلیل قرار بگیرند، باید به رجیون تبدیل شوند. یکی از مهم ترین مسائل در دینامیک سیالات محاسباتی داشتن یک شبکه مناسب است. به نحوی که هر چقدر هم تنظیمات نرم افزاری در تعریف مناسب شرایط مرزی، شرایط اولیه، گام های زمانی و .... درست اعمال گردد، اما عدم بندی شبکه صحیح تا حد زیادی باعث بروز خطا در حل مسأله می شود. نرم افزار star ccm+ این قابلیت را دارد که می توان پارت های مختلف و به اشکال دلخواه در آن تولید کرد و سپس اندازه و نوع شبکه زنی را در این پارت ها کنترل کرد. برای داشتن شبکه مناسب و یکنواخت تر در اطراف شناور و به فواصل معین پارت های مختلف با اندازه های متفاوت در اطراف شناور ترسیم شده است. برای نمایش هرچه بهتر و یک پست شناور و بررسی پارامترهای هیدرودینامیکی در جلو شناور از پارت های با نام بلاک ۲ و ۳، ۷ و ۱ و ۲ و ۳ و واترباکس ۱ و ۲ و ۳ استفاده شده است. برای داشتن مش یکنواخت و مناسب نزدیک دیواره نیز بلوک های مختلف با نام های بدنه ۱ و ۲ و ۳ و سیلندر ۱ و ۲ در ابعاد و اندازه های متفاوت و فاصله های متفاوت در اطراف شناور ترسیم گردید (شکل).

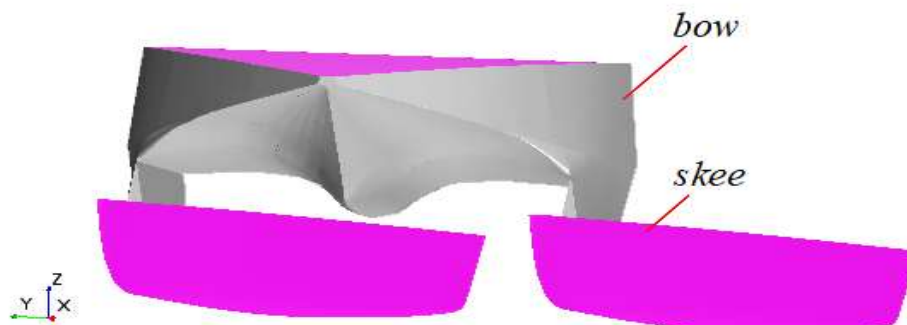


شکل ۸: حجم های مکعبی و استوانه ای ایجاد شده جهت افزایش یکنواختی و کنترل شبکه ی نزدیک شناور

با توجه به این که امواج در مرز آب و هوا دچار تغییر شکل می شوند و این تغییر شکل باعث خطا در حل مسئله می شود، لذا در این مرز و در ناحیه ای که امواج تلاطم دارند، جهت نمایش هرچه بهتر سطح آزاد باید پالایش مش حجمی صورت بگیرد. برای این کار بلوک مش موج ایجاد می گردد. ابعاد بلوک کمی بزرگتر از ابعاد حجم کنترل تانک<sup>۳</sup> الحاظ می شود با این کار خطایی در مسأله بوجود نمی آید. نرم افزار Star ccm+ کاربر را قادر می سازد تا با استفاده از بلوک بندی های دلخواه، نحوه بندی را کنترل کند، به نحوی که مقدار دلخواه به اندازه زمینه<sup>۴</sup> اختصاص داده شده و اندازه ی شبکه بندی سایر بلوک ها به صورت درصدی از

- 1 Region
- 1 Wake
- 1 block1,2,3
- 1 Waterbox 1,2,3
- 1 Hull 1,2,3
- 1 Cylinder1,2
- 2 Volumetric mesh refinement
- 2 wave mesh
- 2 Bank
- 2 Base size
- 2 Symmetry

مقدار اندازه زمینه در نظر گرفته می‌شود. برای شبکه بندی بر روی بدنه شناور جهت کم کردن تعداد نقاط محاسباتی قسمت سینه شناور از قسمت اسکی‌ها جدا شده و به علت اینکه عمده تغییرات پارامترهای هیدرودینامیکی در قسمت سینه صورت می‌گیرد، لذا شبکه بندی در قسمت سینه ریزتر از قسمت نیم بدنه‌ها خواهد بود. برای این کار، نرم افزار این قابلیت را دارد که در آن با انتخاب صفحات تشکیل دهنده شناور، سینه را از نیم بدنه‌ها جدا کرده و سپس هر سطح به صورت جداگانه از لحاظ ابعادی کنترل و شبکه بندی می‌شود.



شکل ۹: جدا کردن کاتاماران و صفحه بالایی سینه از خود سینه جهت کنترل بیشتر شبکه بندی

#### ۴. تعیین نوع شرایط مرزی

در صفحه‌ی پشت شناور باید فشار هیدرواستاتیکی ناشی از موج را به عنوان شرط مرزی قرار داد. با توجه به جریان ورودی آب و هوا و برخورد آن‌ها با شناور بدیهی است که صفحات اطراف شناور باید ورودی جریان را نشان دهند. صفحه تقارن شناور نیز شرط تقارن<sup>۵</sup> باید اعمال گردد. مدل‌های فیزیکی متناسب با تحلیل گر مسئله، باید فعال شوند. برای مثال با توجه به این که مدل در یک محیط دوفازی (آب و هوا) قرار دارد، لذا مدل اویلرین مولتی فاز<sup>۶</sup> باید فعال گردد. هم چنین در این مدل تاثیر گرانش در نظر گرفته خواهد شد، لذا مدل جاذبه<sup>۷</sup> هم باید فعال گردد. با توجه به آشفتگی جریان و جواب قابل قبول مدل  $k - \epsilon$  از این مدل برای شبیه سازی آشفتگی جریان استفاده شده است. با توجه به این که موج به صورت گذرا به شناور برخورد می‌کند، لذا حل مسئله از نوع ناپایا ضمنی<sup>۸</sup> بوده و برای شبیه سازی موج هم باید  $\text{VOF}^9$  فعال گردد. در این مسئله چگالی آب و هوا ثابت در نظر گرفته می‌شوند. چگالی آب برابر با چگالی آب آزمایشگاه  $1002 \text{ kg/m}^3$  در نظر گرفته شده و برای فاز هوا خود نرم افزار به صورت پیش فرض اطلاعات فیزیکی مربوط به هوا را قرار می‌دهد.

## ۵. درجات آزادی، جرم و ممان شناور

در نرم افزار ابتدا شناور از سایر صفحات جدا می گردد، سپس می توان درجات آزادی آن را تعریف نمود. با توجه به شرایط تست تجربی و خواسته های مسئله، شناور آزاد است تا حرکت انتقالی در جهت محور Z (هیو) و حرکت چرخشی حول محور Y (پیچ) داشته باشد. با توجه به داده های موجود جرم شناور ۴۰/۲۳۰ kg در نظر گرفته می شود. مقادیر ممان با توجه به رابطه های تجربی که تطابق خوبی با روابط تئوری دارند، محاسبه می شوند (رابطه (۱)).

$$r_{xx} = r_{zz} = 0.25l_{pp} \quad (1)$$

ممان جسمی از رابطه (۲) محاسبه می گردد.

$$I = mr^2 \quad (2)$$

که در آن m جرم و r شعاع ژیراسیون است.

با جایگذاری مقادیر رابطه (۱) در رابطه (۲) ممان شناور حول هر محور به قرار جدول زیر بدست می آید.

جدول ۱: مقادیر ممان اینرسی شناور

$I_{zz}$	$I_{yy}$	$I_{xx}$	ممان اینرسی
۲۲/۰۹	۳/۸۹	۲۲/۰۹	Kg.m <sup>2</sup>

البته با توجه به اینکه نصف شناور مورد تحلیل قرار می گیرد، نصف مقادیر جرم و ممان که در بالا آمده است، در نرم افزار وارد می شود.

## ۴. زمان

رابطه ی (۳) گام زمانی را محاسبه می کند [۱۵].

$$time\ step = 0.01T = \frac{1}{100} \frac{\lambda}{V} \quad (3)$$

که در آن  $\lambda$ ، V و T به ترتیب طول موج، سرعت موج و پریود موج می باشند. نرم افزار Star ccm+ نیز برای بررسی شناور در موج رابطه ی (۴) را برای گام زمانی پیشنهاد می دهد.

$$time\ step = \frac{T}{2.4n}, \quad n: 80 - 100 \quad (4)$$

کمترین مقدار گام زمانی برای مسئله پیش رو  $0.007$  S بدست می آید. هرچه مقدار گام زمانی کمتر باشد، پدیده های فیزیکی بهتر نمایش داده می شود. در مسئله مورد نظر مقدار کمیت گام زمانی  $0.001$  S مقداردهی می شود.

کمیت دیگر زمانی، زمان آزادسازی<sup>۳</sup> است. برای مثال اگر زمان آزادسازی در مسئله ای  $0.3$  S باشد، بدان معناست که در طول  $0.3$  S ابتدایی حل، شناور بدون درجه آزادی باقی می ماند و هیچ حرکتی انجام نمی دهد. با این کار به جریان آب در اطراف بدنه زمان داده می شود تا پروفیل خود را شکل دهد و سپس پس از  $0.3$  S درجات آزادی شناور باز شده تا حرکات هیو و پیچ آغاز گردد. یکی از مشکلات حل عددی در برخی موارد، خارج شدن شناور از دومین محاسباتی بود که با مقداردهی زمان آزادسازی رفع گردید.

### ۵. مشخصات موج فرودی بر شناور

در حل عددی، موج فرودی به شناور موج منظم با مشخصات جدول است. موج و شناور همراستا اما خلاف جهت یکدیگر حرکت می کنند.

جدول ۲: مشخصات موج

طول موج ( $\lambda$ )	۳ m
ارتفاع موج <sup>۳</sup> ( $\zeta$ )	$0.2$ m
سرعت پیشروی موج (u)	$1.7$ m/s
سرعت پیشروی هوا	$1.7$ m/s

### ۶. بررسی اثرات شیب قسمت جلویی شناور

شیب قسمت جلویی سینه با سه زاویه تند، متوسط و ملایم طراحی گردید. برای داشتن حل عددی درست در این بخش، علاوه بر اعتبارسنجی صورت گرفته در مراحل قبل که اطمینان کافی از درستی روند اتخاذ شده را در اختیار قرار می دهد، شبکه بندی حل برای هر سه سینه کاملاً یکسان در نظر گرفته شده است. نتایج شتاب مربوط به سه شیب مد نظر در جدول است.

جدول ۳: اثرات شیب قسمت جلویی سینه بر روی شتاب عمودی مرکز جرم

درصد اختلاف از مقدار شتاب مدل ۳	دامنه شتاب در مرکز جرم ( $m/s^2$ )	سینه با شیب تند- مدل ۱
۲/۸۶ %	۴/۶۹۰۳	سینه با شیب ملایم- مدل ۲
۷/۷۵ %	۴/۱۳۶۴	سینه با شیب متوسط- مدل ۳
	۴/۵۵۹۷	

نتایج مربوط به مقدار نیرو برای سه مدل سینه نیز به صورت جدول می باشد. مدل ۳ با شیب متوسط در قسمت جلویی سینه، کارکرد بهتری نسبت به دو مدل دیگر دارد. مدل ۳ در مقایسه با مدل ۱ هم شتاب عمودی کمتری دارد و هم تاثیر قابل توجهی در کاهش نیروی عمودی داشته است. هم چنین کاهش شیب سینه در مدل ۲، باعث افزایش چشمگیر شتاب عمودی شده است، در صورتی که اثر کاهش شیب در نیروی مقاومت چندان قابل ملاحظه نیست.

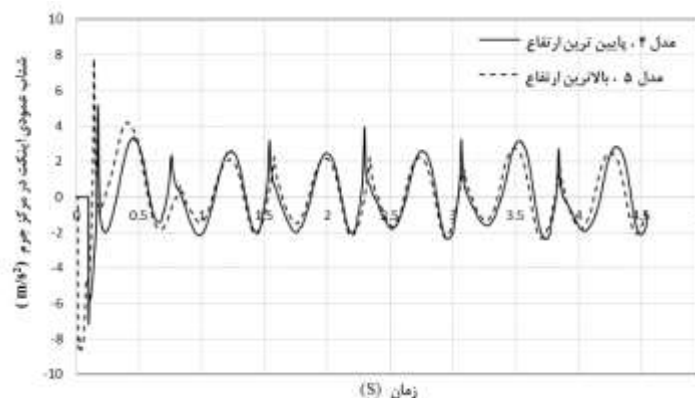
جدول ۴: اثرات شیب قسمت جلویی سینه بر روی نیروی مقاومت (N)

درصد اختلاف از مقدار نیرو مدل ۳	دامنه نیروی مقاومت هیدرودینامیکی (N)	سینه با شیب تند- مدل ۱
۶/۹۱ %	۴۱/۲۵۳۲	سینه با شیب ملایم- مدل ۲
-۲/۹۶ %	۳۷/۵۲۱۹	سینه با شیب متوسط- مدل ۳
	۳۸/۵۸۶۹	

تغییرات شیب بر روی حرکات هیو و پیچ چندان قابل ملاحظه نبود. هر چند که در مقایسه ی هیو و پیچ سه مدل، باز هم مدل ۳ عملکرد بهتری داشت، اما با توجه به کوچک بودن این تغییرات و وجود خطاهای حل عددی اجتناب ناپذیر نمی توان به این اعداد اعتنای چندان کرد. به هر حال، از بین سه مدل سینه، مدل شماره ۳ برای ادامه روند کار انتخاب گردید.

#### ۶. اثر ارتفاع جانمایی بر روی شتاب

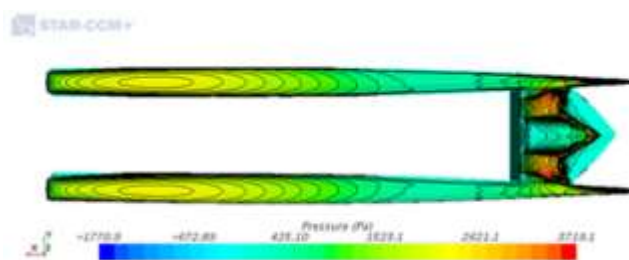
نتایج مربوط به حل عددی مدل های ۴ و ۵ در شکل آمده است. شتاب مرکز جرم در مدل ۴ و ۵ به ترتیب ۱/۶۵۳ و ۱/۵۹۱ ( $m/s^2$ ) است، با افزایش ارتفاع سینه، مقدار شتاب عمودی به میزان ۳/۹۸٪ کاهش داشته است. شتاب در مرکز جرم بدنه ی شناور و یا در سینه، به فشار زیر سطح بدنه شناور بستگی دارد. هر چه قدر فشار زیر سطح بدنه بیشتر باشد، شتاب نیز بیشتر خواهد بود.



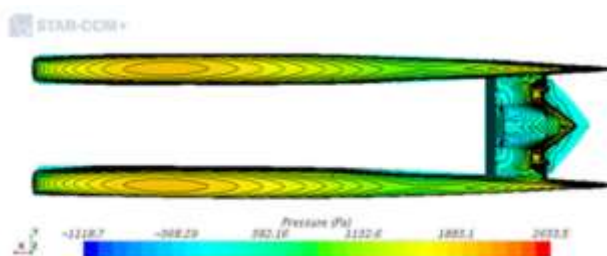
شکل ۱۰: مقایسه شتاب در دو مدل ۴ و ۵ با ارتفاع های جانمایی متفاوت



با توجه به تطابق تصاویر سطح آزاد و کانتور فشار وارد بر زیر سینه، در لحظه‌ی برخورد ستون آب با زیر سینه و کمی قبل تر از بیشترین غوطه‌وری در آب، بیشترین فشار به زیر سینه وارد می‌شود. شک و شک به ترتیب مربوط به مدل ۴ و ۵، فشار وارد بر زیر بدنه را در هنگام وقوع شتاب ماکزیمم را نشان می‌دهد. در مدل ۴ که ارتفاع سینه پایین تر است، زیر بدنه شناور فشار بیشتری را نسبت به مدل ۵ که ارتفاع سینه در آن بالاتر است، تحمل می‌کند. بنابراین شتاب عمودی در مدل ۴ بیشتر از مدل ۵ خواهد بود. نکته‌ی دیگر اینکه وقتی سینه پایین است، می‌توان تصور نمود، آب با سه بدنه (دو نیم‌بدنه و یک بدنه سینه) برخورد می‌کند و گویا یک مقاومت شدید ناگهانی در مقابل حرکت سینه پدیدار می‌شود، اما وقتی سینه در ارتفاع بالاتر است، می‌توان تصور نمود در ابتدا آب با دو نیم‌بدنه برخورد می‌کند، شتاب کمتر شده و در مرحله‌ی بعد با درگیری سینه با آب، شتاب به صورت یکنواخت تری کم می‌شود.



شکل ۱۱: فشار وارد بر زیر بدنه مدل ۴، در  $t = 2/297 \text{ s}$  متناظر با بیشترین شتاب عمودی  $a = 3/945 \text{ m/s}^2$



شکل ۱۲: فشار وارد بر زیر بدنه مدل ۵، در  $t = 2/343 \text{ s}$  متناظر با بیشترین شتاب عمودی  $a = 2/231 \text{ m/s}^2$

## ۷. نتیجه‌گیری

در روش عددی جهت محاسبه پارامترهای هیدرودینامیکی شناورهای کلاس اینکت، شتاب مدل ۳ در مقایسه با شتاب دو مدل ۱ و ۲ به ترتیب با شیب سینه تند و ملایم، کمتر بود. مقدار نیروی مقاومت مدل ۳ از مدل ۱ کمتر و از مدل ۲ بیشتر بود. مقاومت مدل ۳ از مدل ۲ بیشتر و شتاب آن کمتر بود در نتیجه برای رسیدن به مدلی با شتاب عمودی کمتر، مدل ۳ مناسب تر است. رویکرد برای بدست آوردن سینه بهینه این است که تا حد امکان ارتفاع تونل گذرگاه آب در طراحی سینه افزایش داده شود تا شتاب عمودی کاهش یابد.

## ۸ منابع

- [1]. Von Karman T., (1929), “ The impact on seaplane floats during landing,” Z. Angew. Math. Mech, 4(12), 193-215.
- [2]. Wagner H., (1932), “Phenomena associated with impacts and sliding on liquid surfaces,” Z. Angew. Math. Mech, 4(12), 193-215.
- [3]. Zhao R., Faltinsen O. (1993), “Water entry of two-dimensional bodies,” (246), 593-612.
- [4]. Varyani K., (2000) “Motions and slamming impact on catamaran,” Ocean engineering, 7(27), 729-747.
- [5]. Grande K., (2002) “ Prediction of slamming occurrence on catamaran cross structures,” International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering. 522-533.
- [6]. Panahi E., (2009) “Towards simulation of 3D nonlinear high-speed vessels motion,” Ocean Engineering, 3-4(36), 256-265.
- [7]. Davis M., (2009) “ Global and slam load model testing to support developing HSMV operations in severe sea conditions,” International Conference for Innovation in High Speed Marine Vessels.
- [8]. Lavroff J., Davis D., (2013) “Experimental added-mass in modal vibration of cylindrical structures,” , (33), 120-142.
- [9]. Lavroff J., Davis M., (2009) “The vibratory response of high-speed catamarans to slamming investigated by hydroelastic segmented model experiments,” 4(151), 1-13.
- [10]. Thomas C. , Davis M., (2003), “Free surface effects on the dynamics of cylindrical shells partially filled with liquid The whipping vibration of large high speed catamarans,” (145) 289-304.
- [11]. Thomas G. (2011), “Slam events of high-speed catamarans in irregular waves,” 1(16), 8-21.
- [12]. Rafie J., (2014) “The influence of hull form on the slamming behaviour of large high-speed catamarans,” University of Tasmania.
- [13]. French B. , (2012), “Slamming of large high-speed catamarans in irregular seas,” University of Tasmania.
- [14]. Matsubara S., (2011), “Ship motions and wave-induced loads on high speed catamarans,” The University of Tasmania.
- [15]. Procedures G., (2011), “ Practical Guidelines for Ship CFD Applications,” 1-18.

## روشی نوین جهت بهره برداری بهینه از یک برج خنک کننده در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی

احسان جعفریان\*

کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، شرکت پتروشیمی لرستان، خرم آباد، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: ehsan.j98@gmail.com

### چکیده:

در این پژوهش نحوه عملکرد یک نمونه برج خنک کننده آب مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفته است. همان طور که می دانیم یکی از پارامترهای مهم در بحث خوردگی اکسیژنی مربوط به صنایع پالایش، گاز و پتروشیمی، میزان اکسیژن محلول در آب می باشد. به طور اساسی هرچه میزان این پارامتر تقلیل یابد نقش مؤثری در بهبود عملکرد سیستم های خنک کاری نظیر مبدل های حرارتی، برج های خنک کننده و ... خواهد داشت. بر این اساس، در این طرح با استفاده از یک برج خنک کننده در مقیاس پایلوت، مقدار اکسیژن محلول در آب حوضچه این برج را در دو حالت عدم استفاده از توپ و همراه با توپ محاسبه و مورد مقایسه قرار دادیم. به این ترتیب که با شناورسازی توپ های پینگ پنگ با رنگ مشکی روی سطح آب حوضچه برج مذکور، یک نوع مقاومت در برابر نور خورشید و همچنین در برابر برخورد مستقیم قطرات آب خنک شده از قسمت فوقانی برج به سمت حوضچه، ایجاد شد. نتایج حاصل از این تحقیق مربوط به حالتی که از توپ استفاده شده، بیانگر کاهش میزان  $DO^1$  در شرایط یکسان (دمای  $23^{\circ}C$  و فشار  $1atm$ )، از  $8/6mg/l$  به  $6/5mg/l$  است. این مقدار ( $6/5mg/l$ )، در حالت واقعی بهره برداری از یک برج خنک کننده در دمای حدود  $30^{\circ}C$  می تواند بیشتر کاهش یابد. کاهش این پارامتر ( $DO$ ) اثر مثبتی بر کاهش فعالیت باکتری های هوازی و قارچ ها خواهد داشت. همچنین، قرار گرفتن این توپ ها در کنار هم بر روی سطح آب حوضچه میزان نور مورد نیاز قارچ ها جهت انجام عمل فتوسنتز را کاهش می دهد و از شدت رشدشان به شکلی مطلوب می کاهد. علاوه بر این، هرچه مقدار اکسیژن محلول در آب کاهش یابد، در مقیاس صنعتی می تواند منجر به کاهش مصرف مواد شیمیایی تزریقی به آب *Basing* شود.

واژگان کلیدی: برج خنک کننده، خوردگی اکسیژنی، اکسیژن محلول، باکتری های هوازی، فتوسنتز

## A New Method for Optimal Operation of a Cooling Tower in The Oil, Gas and Petrochemical Industries

**Ehsan Jafarian\***

MSc in Chemical Engineering, Lorestan Petrochemical Company, Khorramabad, Iran.

Corresponding author Email address: Ehsan.j98@gmail.com

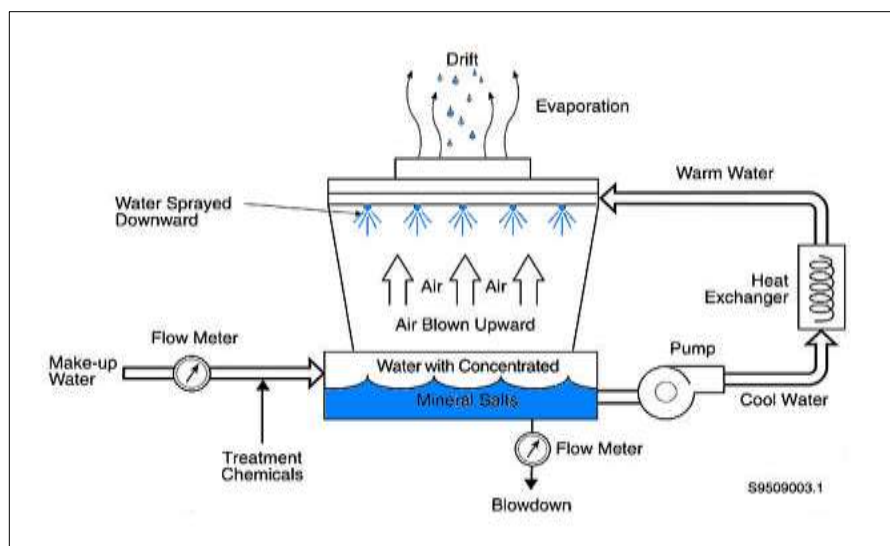
### **ABSTRACT**

*In this research, the performance of a water cooling tower has been evaluated. As we know, one of the most important parameters in the discussion of oxygen corrosion in the refining, gas and petrochemical industries is the amount of dissolved oxygen in water. Basically, the lower this parameter will have an effective role in improving the performance of cooling systems such as heat exchangers, cooling towers and etc. Accordingly, in this project, using a pilot scale cooling tower, we compared and compared the amount of water-soluble oxygen in the pond of this tower in two non-use balls and with a ball. It was created by floating black ping pong balls on the surface of the pond of the tower, a kind of resistance to sunlight, and also against the direct collision of water drips from the upper part of the tower toward the pond. The results of this study related to the condition of the ball used indicate a decrease in DO in the same conditions (temperature of 23°C and 1atm) from 8.6 mg/l to 6.5 mg/l. This amount (6.5mg/l), in real mode, the operation of a cooling tower at a temperature of about 30°C can be further reduced. Reducing this parameter (DO) will have a positive effect on reducing the activity of aerobic bacteria and fungi. Also, placing these balls together on the water surface of the pond decreases the amount of light required by the fungi to perform the photosynthesis operation and reduces their growth intensity in a desirable manner. In addition, the lower the amount of dissolved oxygen in water, the industrial scale can reduce the consumption of injectable chemicals into water.*

**Keywords:** Cooling Tower, Oxygen Corrosion, Dissolved Oxygen, Aerobic Bacteria, Photosynthesis.

## ۱- مقدمه

در واحدهای فرآیندی نظیر پتروشیمی، پالایش و گاز، مبدل‌های حرارتی فراوانی وجود دارند که از آب بعنوان خنک‌کننده استفاده می‌کنند [۱]. در این واحدها برخی تجهیزات همراه با تولید حرارت نظیر راکتورهای شیمیایی که در آنها واکنش‌های شیمیایی گرمازا اتفاق می‌افتند، وجود دارند که لازم است حرارت را به نحوی از سیستم خارج کنند. این عمل توسط برج‌های خنک‌کننده انجام می‌پذیرد [۲]. در برج‌های خنک‌کننده مطابق شکل (۱)، آب گرم شده خروجی از کندانسورها و سایر تجهیزات واحد فرآیندی به بالای این برج تغذیه می‌شود و به شکل قطرات ریز تبدیل می‌شوند [۳]. هوا از پایین برج یا عمود بر جهت جریان آب به سمت بالا جریان می‌یابد و پس از خنک‌شدن مؤثر آب، هوای گرم شده خروجی از بالای برج وارد جو می‌شود. همچنین جهت جلوگیری از فرار ذرات آب با هوا، در بالای برج خنک‌کننده از قطره‌گیرها استفاده می‌شود [۴]. در واقع یک برج خنک‌کننده دمای آب را به شکلی کاهش می‌دهد که می‌توان آن (آب) را در تجهیزات تبادل گر حرارتی، مخلوط‌کن‌ها و ... استفاده کرد [۵].



شکل ۱. شماتیک کلی یک برج خنک‌کننده [۵]

بسیاری از تجهیزات فرآیندی نظیر مبدل‌های حرارتی از جنس فولاد غیر مقاوم در معرض خوردگی اکسیژنی قرار دارند. از این رو شدت خوردگی در تجهیزات فلزی (به خصوص تجهیزات از جنس آهن) و بسیاری از آلیاژهای غیر مقاوم به میزان اکسیژن محلول در آب بستگی دارد. هرچه میزان اکسیژن محلول در آب بیشتر باشد، بر شدت آن افزوده می‌شود. همچنین سه عامل همراه با هم تشکیل پدیده خوردگی در سیستم‌های خنک‌کننده را می‌دهند که این سه عامل شامل آند، کاتد و الکتروولت می‌باشند. در صورتی که یکی از این سه عامل را بتوان به طور کامل از سیستم حذف کرد، خوردگی شکل نمی‌گیرد. جهت جلوگیری از خوردگی می‌توان از

مواد بازدارنده نظیر پلی فسفات ها، نیتريت ها، کرومات ها و ... که تشکیل لایه محافظ روی سطح آند یا کاتد را می دهند، استفاده کرد. همچنین هرچه میزان اکسیژن محلول در آب افزایش یابد، بستر جهت رشد باکتری های هوازی و قارچ ها بیشتر فراهم می شود. در واقع این مواد (باکتری های هوازی و قارچ ها) انرژی مورد نیازشان جهت رشد را از طریق ترکیب شدن با اکسیژن به وسیله مواد آلی را بدست می آورند. رشد هرچه بیشتر باکتری ها رابطه مستقیمی با تشکیل رسوبات بیولوژیکی دارد [۶]. در این پژوهش نیز گام هایی در جهت بهره برداری بهینه از یک سیستم خنک کننده آب برداشته شده است. به این ترتیب که با استفاده از تعدادی توپ پینگ پنگ تیره رنگ و شناورسازی این توپ ها روی سطح آب موجود در حوضچه ای یک برج خنک کننده، اقدام به ایجاد مانعی در برابر برخورد نور خورشید با آب درون حوضچه و همچنین برخورد مستقیم قطرات ریز آب خنک کاری شده با هوا که از قسمت فوقانی برج به سمت پایین (حوضچه) هدایت شده، می شود که در بخش های بعدی بیشتر به آن پرداخته شده است.

## ۲- روش کار

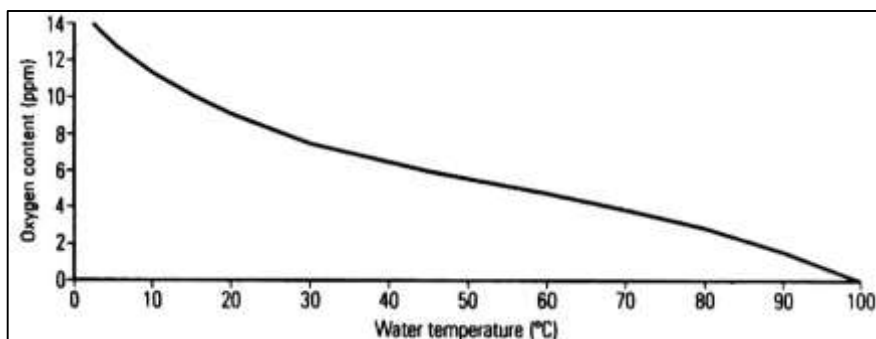
در این تحقیق ابتدا با بهره گیری از وسایلی چون مخزن آب، هیتر حرارتی، آب شهری، پمپ آب، سیستم های لوله کشی و یک نمونه ساده از برج خنک کننده و توپ های پینگ پنگ با هدف بررسی میزان اکسیژن محلول در آب حوضچه این برج طی دو مرحله، اقدام به انجام آزمایش در مقیاس پایلوت نمودیم. در مرحله اول، پس از گذشت حدود ۱۵ دقیقه از شروع فرآیند و پایداری سیستم، ضمن نمونه برداری از آب موجود در حوضچه، میزان اکسیژن محلول  $8/6 \text{ mg/l}$  در شرایط دمایی  $23^\circ\text{C}$  و فشار  $1 \text{ atm}$  محاسبه گردید. همان طور که از پیش نیز شرح داده شد، هرچه مقدار این پارامتر در آب کمتر باشد، بهتر است. زیرا، در مقیاس صنعتی کاهش DO موجود در آب می تواند نقش بسیار مؤثری در کاهش خوردگی تجهیزات موجود در واحد صنعتی و همچنین مختل کردن و یا کاهش رشد باکتری های هوازی و قارچ ها را به دنبال داشته باشد. شکل (۲)، نمونه ای ساده ای از یک برج خنک کننده می باشد که در این طرح استفاده شده است.



شکل ۲. نمونه یک برج خنک کننده ساده بدون استفاده از توپ پینگ پنگ

در مرحله بعد، به سبب افزودن تعدادی توپ به آب حوضچه برج خنک کننده، همان طور که قبلاً نیز شرح داده شد، نوعی مقاومت در برابر نور خورشید و قطرات آب خنک شده ایجاد می شود که این خود منجر به تغییراتی در ضریب شکست نور از محیط رقیق تر (اتمسفر) به محیط غلیظ (آب) می شود.

به طور کلی، کاهش نور در حوضچه آب تأثیر مطلوبی در کاهش رشد قارچ ها را به دنبال دارد [۶]. علاوه بر این، به علت مقاومت ایجاد شده در برابر برخورد مستقیم قطرات آب رها شده با سطح آب حوضچه انتظار می رود که میزان DO موجود در آب نیز به طور مؤثری کاهش یابد. به همین علت در این مرحله همانطور که از شکل (۴) نیز مشخص است، مقدار پارامتر DO آب حوضچه نیز در آزمایش جدید در دمای  $23^{\circ}\text{C}$ ،  $6/5 \text{ mg/l}$  محاسبه گردید که این مقدار ( $6/5 \text{ mg/l}$ )، بر اساس نمودار موجود در شکل (۳)، در دمای نزدیک به  $40^{\circ}\text{C}$  حاصل می شود. بنابراین، اجرای این طرح در دمای نزدیک به  $30^{\circ}\text{C}$  که دمای مناسب یک برج خنک کننده در مقیاس صنعتی است، می تواند با توجه به شکل (۳)، که افزایش دما منجر به کاهش حلالیت اکسیژن محلول در آب می شود، نقش مفیدتری در راستای کاهش پارامتر DO نسبت به انجام آزمایش در دماهای پایین تر ( $23^{\circ}\text{C}$ ) را داشته باشد.



شکل ۳. میزان اکسیژن محلول در آب در دماهای مختلف و فشار اتمسفری [۷]



شکل ۴. نمونه یک برج خنک کننده ساده به همراه توپ های پینگ پنگ

## ۳- نتیجه گیری

در این تحقیق، اهدافی در راستای بهره‌برداری بهینه‌تر از یک سیستم خنک‌کننده آب در مقیاس آزمایشگاهی دنبال شد. در این طرح مشخص گردید که استفاده از توپ‌های پینگ پنگ مشکی رنگ می‌تواند منجر به کاهش اکسیژن محلول در آب و کاهش نور موجود در حوضچه به سبب ایجاد نوعی مقاومت یا مانع، شود. به کارگیری و شناورسازی این توپ‌ها در حوضچه برج خنک‌کننده منجر به کاهش میزان اکسیژن محلول در آب در دمای  $23^{\circ}\text{C}$  و فشار  $1\text{ atm}$  از  $8/6\text{ mg/l}$  به  $6/5\text{ mg/l}$  شد که این خود می‌تواند ضمن کاهش خوردگی در حد مطلوب، منجر به کاهش مصرف مواد شیمیایی تزریقی به آب Basing برج خنک‌کننده شود. کاهش نور نیز همان‌طور که در بخش‌های پیشین شرح داده شد، در کاهش رشد قارچ‌ها در حوضچه‌های جمع‌آوری تا حدی زیادی اثرگذار خواهد بود. اجرای این طرح در مقیاس صنعتی با توجه کاهش حلالیت اکسیژن در آب با افزایش دما در شرایط اتمسفری، می‌تواند در کاهش خوردگی نقش چشمگیرتری داشته باشد.

## ۴- مراجع

- [1]. Hayashi, K., Tateno, S., & Matsuyama, H. (2019). Optimization of Maintenance Management of Industrial Water Heat Exchangers and Water Treatment. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 52(1), 121-129.
- [۲]. [۲] معتمد، پ.، برج‌های خنک‌کننده، شرکت ره‌آوران فنون پتروشیمی، ص ۴. ۱۳۸۴.
- [3]. Aquaprox. (n.d).Cooling water treatment) Springer.
- [4]. Sai, B. Bhavani, et al. (2013). "Design of Cooling Tower. *International Journal of Scientific & Engineering Research*", 4.5: 1560.
- [5]. Alton J. Mathie. (1998). *Chemical treatment for cooling water*. Prentice Hall.
- [۶]. برفی پور، ا.، عملکرد برج‌های خنک‌کننده، الیاس، چاپ اول، ۱۳۹۶.
- [۷]. فاضل، ع.، ابراهیمی، پ.، مرجع کاربردی بویلرهای آب گرم و بخار صنعتی، نوآور، چاپ سوم، ص ۱۹۸، ۱۳۹۷.



## عوامل موثر بر تولید در روش فراآوری مصنوعی با گاز در یکی از میادین نفتی جنوب ایران

مجتبی زادنوروزی<sup>۱\*</sup>، سید علی فعال رستگار<sup>۲</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی مهندسی نفت، دانشکده فنی فومن، گیلان، ایران.

۲. استادیار دانشکده فنی فومن، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: mojabazn77@gmail.com

### چکیده:

هنگامی که فشار چاه افت پیدا می‌کند، تولید نفت در سطح کاهش می‌یابد. یکی از روش‌های مناسب برای افزایش تولید نفت در این شرایط فراآوری مصنوعی با گاز می‌باشد. تزریق گاز باعث کاهش گرادیان ستون نفتی می‌شود و فشار جریان انتهایی چاه را کاهش می‌دهد و در نتیجه جریان را به سطح آسان‌تر می‌کند. در این مقاله به بررسی عوامل موثر بر تولید در روش فراآوری مصنوعی با استفاده از نرم‌افزار *pipesim* در یکی از میادین نفتی جنوب ایران پرداخته شده است. از جمله پارامترهایی که مورد بررسی قرار گرفته است، وزن مخصوص و دبی گاز تزریقی و قطر لوله مغزی می‌باشد.

کلمات کلیدی: فشار، فراآوری با گاز، *pipesim*، وزن مخصوص، قطر، دبی.

## The Effective Parameters On Oil Production Using Gas Lift Method In One Of The South Iranian Oil Fields

Mojtaba Zadnorouzi<sup>1\*</sup>, Seyyed Ali Faal Rastegar<sup>2</sup>

1. B.Sc. Student of Petroleum Engineering, Fouman Faculty of Engineering, University of Tehran

2. Assistant Professor of Fouman Faculty of Engineering, University of Tehran

Corresponding author Email address: mojtabazn77@gmail.com

### ABSTRACT

*When the pressure of the well reduces, production in stocktank will decrease. One of the best methods for increasing the production is artificial gas lift. Injection of the gas will decrease the density of the petroleum column and it decreases bottom-hole pressure and it causes easier to get to the surface. In this paper we review the effective parameters on production in artificial gas lift method by using pipesim software in one of the south iranian oil fields. These parameters are specific gravity and rate of injection gas and the diameter of tubing.*

**Keywords:** *pressure, gas lift, pipesim, specific gravity, temprature, diameter.*

## ۱- مقدمه

به تدریج و با گذر زمان از بهره‌برداری یک چاه، فشار مخزن کاهش می‌یابد و این کاهش فشار سبب کاهش تولید نفت در سطح و باعث بروز مشکلاتی در تولید می‌شود. فراآوری با گاز یکی از روش‌های معمول برای تولید از چاه‌های نفتی است که با توجه به در دسترس بودن گاز در ایران هم‌اکنون در سطح وسیعی از آن استفاده می‌شود. هدف از نصب این تجهیزات درون چاه، تزریق گاز به پایین‌ترین قسمت ممکن ستون نفتی و کاهش گرادیان فشار ستون نفتی است که مجموعه این عملیات موجب افزایش دبی چاه و در نتیجه افزایش تولید در سطح می‌شود.

از مزایای این روش می‌توان به امکان تعمیر و تعویض و یا تغییر عمق شیرهای فراآوری با گاز، مقرون به صرفه‌ترین روش بودن آن در صورت دسترسی به گاز پر فشار (عدم نیاز به ایستگاه تقویت فشار)، هزینه جریانی کمتر نسبت به سایر روشها و قابلیت کاربرد در چاه‌های انحرافی اشاره کرد. از محدودیت‌های این روش می‌توان به لزوم وجود منبع گاز مناسب، عدم صرفه اقتصادی برای تعداد کم چاه بعلت هزینه بالای کمپرسور، احتمال تشکیل هیدرات و نیازمندی توسعه خط لوله انتقال گاز به محل چاه می‌باشد. یک مسئله مهم در بررسی نحوه تزریق گاز می‌باشد که به دو صورت می‌باشد. یکی به صورت تزریق به فضای حلقوی و تولید از دالیزودبگری به صورت تزریق به لوله مغزی و تولید از دالیز می‌باشد. با توجه به بررسی محققین و آزمایش دبی بر حسب فشار و آنالیز NODAL می‌توان گفت که تزریق به درون لوله مغزی و تولید از دالیز پایدارتر بوده است [۱]. محققین با استفاده از عمق بهینه تزریق و فشار گاز تزریقی و گرادیان سیال درون لوله مغزی و فضای حلقوی به طراحی محل شیرهای تزریق پرداختند و دریافتند که با طراحی محل نصب شیرهای فراآوری و تزریق گاز در عمق مناسب بیشترین تولید را خواهیم داشت. همچنین دبی تزریق گاز نیز باید بهینه شود زیرا افزایش دبی تزریق تا مقداری باعث افزایش تولید می‌شود و در مقادیر بالاتر باعث کاهش تولید می‌گردد پس رابطه بین دبی تزریق با تولید نفت مستقیم نیست [۲]. هنگام استفاده از روش فراآوری مصنوعی باید متوجه عمر خود مخزن نیز باشیم که با گذشت زمان فشارش کاهش می‌یابد. اگر در زمان حال با دبی و فشار مشخصی تزریق را انجام می‌دهیم، با گذشت زمان و کاهش فشار مخزن باید متناسب با شرایط دبی و فشار گاز تزریقی را افزایش دهیم. پس برای شرایط آینده مخزن دبی و فشار گاز تغییر می‌پذیرد. دبی تزریق گاز مهمترین و تاثیرگذارترین عامل بر تولید نفت در فراآوری مصنوعی با گاز می‌باشد [۳]. کاهش هزینه های فشرده سازی گاز به وسیله فشرده سازی گاز بازبافتی می تواند تا ۵۰٪ افزایش یابد، در صورتی که حداکثر عمق تزریق و فشار برای چاه و نگهداری آن طراحی شده باشد [۴]. بهینه سازی فراآوری مصنوعی گاز نیاز به تلاش های زیادی دارد و ممکن است با مشکلاتی از قبیل کم قطر بودن ستون نفتی و یا تولید ماسه روبرو شود اما روش فراآوری با گاز همیشه بعنوان روشی با موثرترین هزینه در نظر گرفته می‌شود [۵].

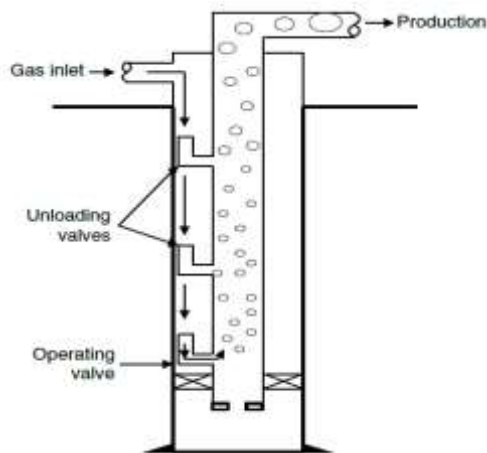
در این مقاله به بررسی عوامل موثر بر تولید چاه در یکی از میداین نفتی جنوب ایران با استفاده از نرم افزار pipesim پرداخته‌ایم. در قسمت بعد ابتدا روش فراآوری مصنوعی با گاز توضیح داده می‌شود و مقدار مناسب فشار و دبی گاز تزریقی بدست می‌آید، سپس تاثیر تغییرات دبی، تغییرات قطر لوله مغزی، چگالی ویژه روی میزان تولید چاه بررسی می‌گردد.

## ۲- روش انجام کار

در این مقاله به بهینه سازی فراآوری مصنوعی دریکی از میادین نفتی جنوب و همچنین بررسی تاثیر وزن مخصوص و تغییرات قطر لوله مغزی می پردازیم. هدف از این عملیات انتقال سیالات به بالای چاه در یک فشار معین است، به صورتی که فشار ته چاهی در مقداری به اندازه کافی پایین نگه داشته می شود تا نیروی رانش مطلوب در مخزن فراهم شود. این افت فشار نباید منجر به ایجاد مشکلات مربوط به کنترل ماسه و یا مخروط شدگی گاز و آب شود [۶]. گاز تزریقی در لوله مغزی دو اثر مهم بر روی سیال درون چاه می گذارد: الف) سیال درون چاه را به سمت بالا هل می دهد و ب) چگالی سیال درون چاه را کاهش می دهد به نحوی که سیال راحت تر به سطح می رسد. در این روش، گاز پرفشار از مسیر دالیز در ستون چاه تزریق شده و از محل اولین شیرهای فراآوری وارد لوله مغزی شده و ستون سیال را سبک می کند.

در فراآوری با گاز چهار دسته چاه وجود دارند: ۱) شاخص بهره دهی بالا و فشار ته چاهی بالا، ۲) شاخص بهره دهی پایین و فشار ته چاهی بالا، ۳) شاخص بهره دهی بالا و ته چاهی پایین و ۴) شاخص بهره دهی پایین و فشار ته چاهی پایین. چاه ها با شاخص تولید بالای ۰/۵، چاه های با شاخص تولید بالا هستند و پایین آن، چاه های با شاخص تولید پایین می باشند، همچنین فشار ته چاهی بالا به مواردی اطلاق می شود که مخزن بتواند سیال را حداقل در ستونی برابر با ۷۰ درصد عمق چاه بالا ببرد و چاه هایی که در آن ها ستون سیالی کمتر از ۴۰ درصد عمق چاه تشکیل می شود به عنوان چاه هایی با فشار پایین در نظر گرفته می شوند [۷].

با افزایش فشار تزریق و کاهش فشار ستون سیال درون لوله مغزی، عمق تزریق افزایش یافته و مرحله به مرحله ستون چاه سبک تر می شود تا جاییکه با رسیدن گاز تزریقی به عمیق ترین شیر، شیرهای بالایی همگی بسته شده و تزریق تنها از شیر انتهایی صورت می گیرد. به محض اینکه فشار هیدرواستاتیک ستون سیال در ته چاه از فشار مخزن کمتر شود نفت از مخزن به چاه جریان یافته و با گاز تزریقی مخلوط شده و به سطح می رسد. شکل ۱ سیستم فراآوری مصنوعی با گاز را نشان می دهد.



شکل ۱- نحوه فراآوری مصنوعی با گاز درون چاه [۷].

## ۲-۱- خصوصیات مخزن

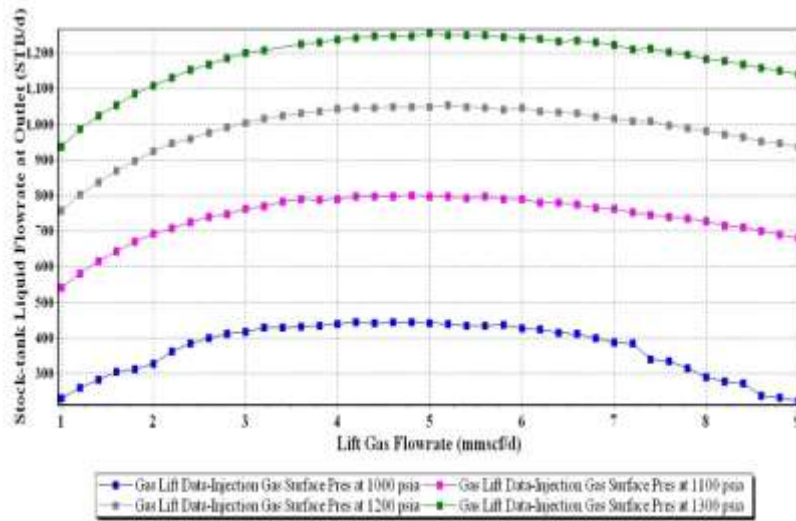
کمینه فشار سر چاهی مورد نیاز برای جریان به مرحله اول تفکیک واحد بهره برداری ۷۰۰ psi می باشد که راه اندازی چاه های مذکور علی رغم چندین مرحله اسیدکاری میسر نشد. عمق چاه مورد نظر ۲۴۵۰ متر می باشد و محاسبات انجام شده توسط نرم افزار pipesim در مدل Black Oil می باشد. از رابطه تجربی Hagedorn & Brown برای سیال درون چاه (جریان عمودی) استفاده می کنیم. خصوصیات سیال مخزن در جدول ۱ بصورت زیر آورده شده است:

جدول ۱- خصوصیات سیال مخزن [۹].

مقدار در سازند	واحد	مشخصات
۱۸۶	°F	دما در عمق مبنا
۲۹۷۳	Psi	فشار جریانی ته چاه ( $P_{wf}$ )
۲۸۳	Psi	فشار جریانی سر چاه ( $P_{wh}$ )
۲/۱۵	Stb/Psi/Day	ضریب بهره دهی
۳۵	%	درصد تولید آب (w.c)
۳۲۰	Scf/Stb	نسبت گاز به نفت (GOR)
۵۰۰	Stb/d	نرخ تولید کنونی
Tubing	Tubing	مسیر تولید
۲۴۳۸	Psi	فشار استاتیک ( $P_s$ )
۲۵۴۰	متر حفار	عمق مبنا
۲/۵	Inch	قطر لوله مغزی

## ۲-۲- طراحی روش فراآوری مصنوعی

به منظور طراحی فراآوری مصنوعی با گاز، گاز تزریقی در چهار فشار ۱۰۰۰ psi، ۱۱۰۰ psi، ۱۲۰۰ psi و ۱۳۰۰ psi در نظر گرفته شده است و برای هر فشار تزریقی ۴۱ دبی مختلف از ۱ mmscf/d تا ۹ mmscf/d قرار داده شده است که نهایتاً نتایج مورد نظر در شکل ۲ توسط نرم افزار pipesim ارائه شده است. در شکل ۱ محور افقی دبی گاز تزریقی و محور عمودی میزان تولید را نشان می دهد و هر یک از نمودارها نشان دهنده یک فشار تزریقی خاص می باشند که به حداکثر خود می رسند. سپس حالت نزولی پیدا می کنند زیرا هنگامی که حجم گاز تزریقی زیاد می شود، میزان تراوایی و حرکت پذیری گاز در چاه بیشتر از نفت می شود و در نتیجه مقدار تولید گاز افزایش یافته و باعث کاهش تولید نفت در سطح می گردد. نمودارهای صعودی مربوط به دبی نفت تولیدی از چاه هستند. با مشاهده داده های ارائه شده توسط نرم افزار با توجه به شرایط می توانیم دبی تزریق ۴/۸ mmscf/d در فشار گاز تزریقی ۱۱۰۰ psi که یکی از بهترین حالت ها می باشد را مورد بررسی قرار دهیم.

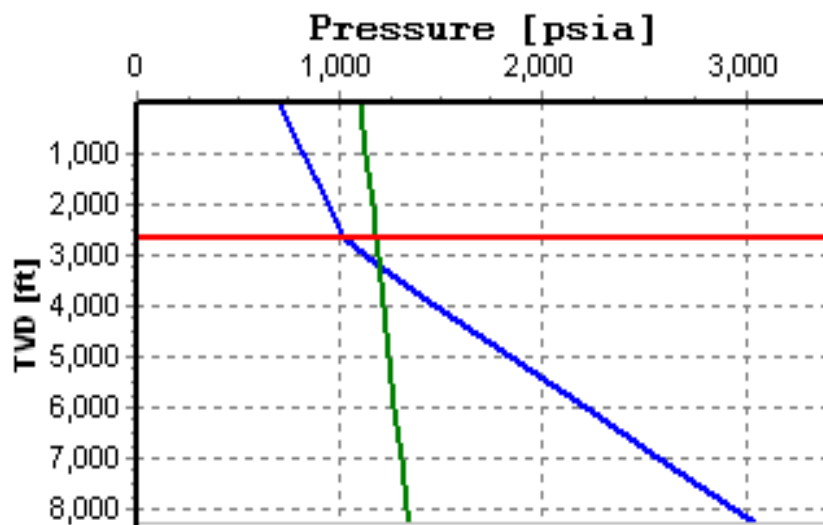


شکل ۲- مقایسه تغییر فشار گاز تزریقی در دبی های مختلف و تاثیر آن بر تولید.

### ۳- آنالیز حساسیت پارامترهای مختلف

#### ۳-۱- محاسبه عمق مجاز برای تزریق گاز

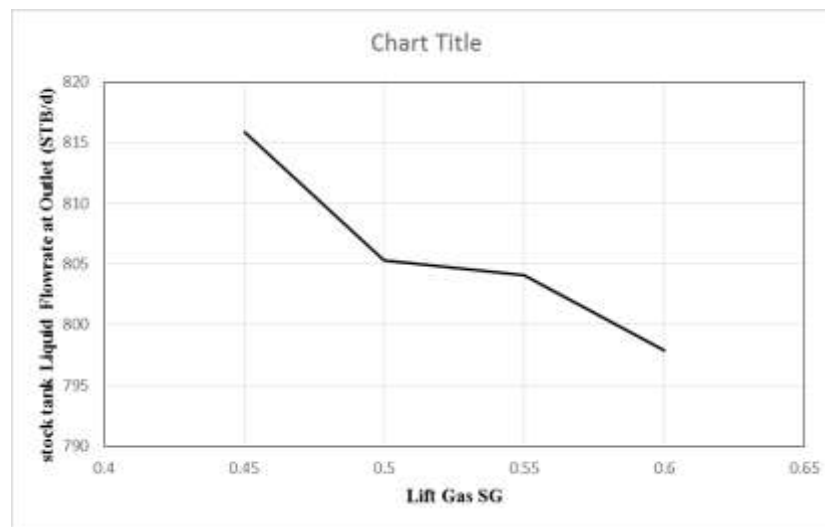
با در نظر گرفتن دبی تزریق  $4/8$  mmscf/d و فشار تزریقی  $1100$  psi، عمیق ترین نقطه مجاز برای تزریق با توجه به شکل ۳ مق  $2669/66ft$  می باشد. اگر گاز تزریقی مورد نظر به عمق بیشتری تزریق شود باعث بوجود آمدن افت فشاری می شود که نفت نمی تواند بر آن غلبه نماید. پارامترهای موثر برای افزایش عمق تزریق دبی و فشار گاز تزریقی می باشد.



شکل ۳- محاسبه عمق مناسب تزریق گاز با فشار  $1100$  psi و دبی  $4/8$  mmscf.

## ۲-۳- تاثیر وزن مخصوص گاز تزریقی

برای گاز تزریقی با فشار ۱۱۰۰ psi در دمای ۸۰ درجه فارنهایت و دبی تزریقی ۴/۸ mmscf/d، چگالی های مخصوص مختلفی را از ۵/۵ تا ۷/۵ در نظر می گیریم تا تاثیر این تغییرات در گاز تزریقی را بر روی نفت تولیدی در سطح بررسی کنیم. در شکل ۴ محور افقی میزان وزن مخصوص گاز تزریقی و محور عمودی تولید در سطح را نشان می دهد. همانطور که در نمودار نزولی شکل ۴ مشاهده می شود با افزایش وزن مخصوص گاز تزریقی میزان تولید نفت در سطح کاهش می یابد بدلیل اینکه هر چه گاز تزریقی چگالی ویژه بالاتری داشته باشد کمتر می تواند وزن ستون نفتی را کاهش دهد و در تسهیل جریان ستون نفتی برای تولید نقش داشته باشد. با توجه به تولید متوجه می شویم که تاثیر تغییرات وزن مخصوص بر تولید چشمگیر نیست. همچنین کاهش بیش از حد وزن مخصوص گاز تزریقی تاثیرش را بر تولید بسیار ناچیز خواهد کرد.

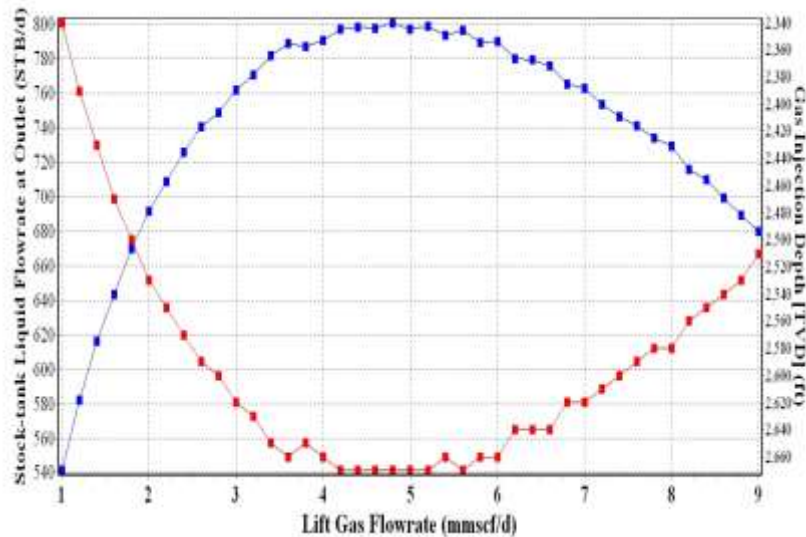


شکل ۴- تاثیر وزن مخصوص گاز تزریقی و تاثیر آن بر تولید نفت.

## ۳-۳- دبی گاز تزریقی

برای فشار بهینه ای که پیدا کردیم یعنی ۱۱۰۰ psi و در دمای ۸۰ درجه فارنهایت و وزن مخصوص ۰/۶۴ دبی های تزریق مختلف از ۱ mmscf/d تا ۹ mmscf/d را در نظر می گیریم تا تاثیر تغییرات دبی های مختلف و تاثیر آن بر میزان تولید نفت را بررسی نماییم. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می شود، محور افقی نشان دهنده دبی گاز تزریقی، محور عمودی در سمت چپ میزان تولید و محور عمودی در سمت راست عمق مناسب تزریق گاز را نشان می دهد که نمودار آبی رنگ (در ابتدا صعودی و سپس نزولی) مربوط به تولید نفت و نمودار قرمز رنگ (در ابتدا نزولی و سپس صعودی) مربوط به حداکثر عمق تزریق گاز می باشد. مشاهده می شود که افزایش دبی گاز تزریقی از مقداری بالاتر میزان تولید را کاهش می دهد و از لحاظ اقتصادی و تولید، تاثیر نامطلوبی دارد پس بدست

آوردن مناسب ترین دبی ضروری می باشد. همچنین می دانیم هر چه دبی تزریق افزایش یابد، هزینه های عملیاتی (بوجود آوردن فشار تزریق) نیز افزایش می یابد پس با توجه به نمودار و نتایج موردنظر دبی  $4/8 \text{ mmscf/d}$  دبی مناسبی برای تزریق گاز می باشد.

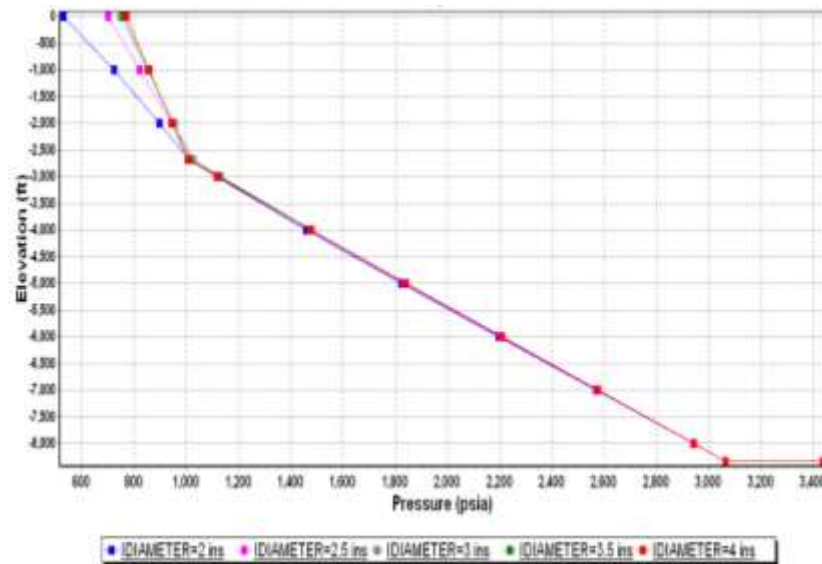


شکل ۵- تاثیر دبی های مختلف گاز تزریقی بر تولید نفت (نمودار آبی) و عمق تزریق مناسب آن (نمودار قرمز) برای فشار  $1100 \text{ psi}$  گاز تزریقی.

### ۳-۴ تاثیر تغییرات قطر لوله مغزی در قبل و بعد از فرازآوری مصنوعی

افزایش و کاهش فشار جریان در سرچاه تاثیر مستقیم بر تولید دارد. اگر فشار جریانی در سر چاه بیشتر باشد تولید نیز افزایش می یابد. با توجه به تغییراتی که گاز تزریقی در سیال درون چاه ایجاد می کند، به بررسی تاثیر تغییرات قطر لوله مغزی در قبل و بعد از فرازآوری مصنوعی با گاز بر روی فشار خروجی نفت در سطح می پردازیم. در این بخش بازه تغییرات قطر لوله مغزی را از ۲ تا ۴ اینچ در نظر می گیریم. در شکل ۶، محور افقی تغییرات فشار سیال درون چاه و محور عمودی اعماق مختلف چاه را نشان می دهد و هر یک از نمودارها نشان دهنده یک لوله مغزی با قطر خاص می باشد. بر اثر تزریق گاز، فشار سیال در سر چاه نسبت به شرایط قبل از فرازآوری، افزایش یافته است که متعاقباً تولید افزایش می یابد که دلیل آن تزریق گاز و جریان راحت تر سیال درون لوله مغزی می باشد. در ابتدای نمودار از انتهای چاه در عمق ثابت فشار کاهش می یابد که در آن عمق، سیال از مخزن وارد چاه می شود که فقط با کاهش فشار در نمودار مواجه هستیم و پس از رسیدن سیال به نقطه تزریق گاز در لوله مغزی در عمق  $2669/66$  فوت، تفاوت در تغییرات فشار جریانی سیال واضح تر می شود. با توجه به نمودار شکل ۸ بعد از تزریق گاز، بیشترین فشار نفت در سطح متعلق به لوله مغزی با قطر ۴ اینچ می باشد.





شکل ۶- بررسی تاثیر تغییرات قطر لوله مغزی بعد از فرازآوری مصنوعی با گاز

#### ۴- نتیجه گیری

در این مقاله به بررسی پارامترهای موثر در تولید نفت در سطح در روش فرازآوری مصنوعی با گاز در نرم افزار pipesim پرداخته شد.

- با توجه به مناسب بودن شرایط و آگاه بودن از مزایا و معایب فرازآوری مصنوعی با گاز، از این روش برای تولید استفاده نمایم.
- همانطور که مشخص گردید پارامتری که در فرازآوری مصنوعی بیشترین تاثیر را در تولید نفت داشت دبی گاز تزریقی بود و با توجه به نتایج بدست آمده از نرم افزار pipesim، وزن مخصوص تاثیر اندکی در برابر دبی گاز تزریقی داشت.
- با کاهش وزن مخصوص گاز تزریقی میزان تولید افزایش می یابد و این مورد تاثیر چشم گیری در تولید ما ندارد.
- پارامترهایی نظیر میزان گاز ورودی و خروجی از کمپرسور و دبی گاز تزریقی تاثیر مستقیم بر هزینه ها دارند.

#### مراجع

- [۱]. عبدالرضا معماری، داوود دیانتی، بهزاد طایی، "بررسی و بهینه سازی روش فرازآوری با گاز در یکی از میداین جنوب غربی ایران"، همایش بین المللی نفت، گاز و پتروشیمی، ۱۳۹۴، دوره چهارم، دانشگاه شهید باهنر کرمان.

- [۲]. احسان بهی، احمد رمضانی، محسن مسیحی، "بهینه سازی برداشت با روش فرازآوری مصنوعی با گاز در یکی از میادین جنوب غرب ایران"، کنفرانس ملی نفت، گاز، پتروشیمی و توسعه پایدار، ۱۳۹۳، دوره اول، تهران.
- [۳]. قاسم معصومی و نادیا اسفندیاری، بررسی انجام طرح فرازآوری با گاز در چاه های یکی از میادین نفتی ایران، کنفرانس بین المللی نفت، گاز، پالایش و پتروشیمی بارویکرد توسعه ارتباط دولت، دانشگاه صنعت، ۱۳۹۵، دوره چهارم، شیراز.
- [4]. Robert Wayne Pittman, (1982), "Gas Lift Design and Performance", International Petroleum Exhibition and Technical Symposium.
- [5]. Y.C. Chia , Sies Hussain, (1999), "Gas Lift Optimization Efforts and Challenges", SPE Asia Pacific Improved Oil Recovery Conference.
- [6]. Economides, M.J., et al., (2013), Petroleum Production Systems. Second ed. , United States of America: Prentice Hall.
- [7]. Boyun Guo, William.C.Lyons, Ali Ghalambor, , (2007), "Petroleum Production Engineering", Elsevier Science & Technology Books.
- [۸]. مجتبی ابراهیمی، دکتر فرهاد احیاء، شبیه سازی و بهینه سازی فرازآوری مصنوعی (GAS LIFT, ESP) توسط نرم افزار Pipesim و ارزیابی اقتصادی آن در یکی از میادین نفتی جنوب، کنفرانس بین المللی نوآوری های اخیر در شیمی، مهندسی شیمی، ۱۳۹۵، دوره سوم، تهران.

## بررسی رفتار هیدرودینامیکی در جدا کننده سه فاز صنعتی دارای بوت

زهره خلیفات<sup>۱</sup>، مرتضی زیودار<sup>۲\*</sup>، رهبر رحیمی<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.

۲. استاد گروه مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.

۳. استاد گروه مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: [mortaza@hamoon.usb.ac.ir](mailto:mortaza@hamoon.usb.ac.ir)

### چکیده:

جدا کننده های چند فازي گرانشی یکی از مهمترین تجهیزات برای جدایش فازهای غیر قابل امتزاج در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی به شمار می روند. در این مقاله با بکارگیری روش دینامیک سیالات محاسباتی (CFD)، فرایند جدایش در یک جداساز سه فاز صنعتی دارای بوت که تاکنون هیچ پژوهشی روی این نوع جداسازها انجام نشده است، مورد بررسی قرار گرفته است. برای شبیه سازی رفتار پیچیده ی سیالات در جداساز سه فازي، یک مدل که ترکیبی از دو مدل چندفازی حجم سیال (VOF) و مدل فاز ناپیوسته (DPM) می باشد، توسعه داده شده است. نتایج محاسبات عددی بر حسب پروفایل های جریان سه فازي، رفتار فازهای ثانویه و بازده جداکننده مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان دادند که مدل مورد نظر یک مدل مناسب در بررسی رفتار ماکروسکوپی و میکروسکوپی جدایش در جداکننده سه فاز بوده است. در این مطالعه همچنین اثر تغییر میزان دبی آب ورودی روی عملکرد جداساز، مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که با افزایش دبی آب ورودی در محدوده  $11823\text{--}kg/hr$  تا  $47295$ ، میزان جرم آب در خروجی گاز از  $0.09$  به  $1/6\text{kg/hr}$  افزایش یافته ولی این مقدار افزایش باعث کاهش چشمگیری در عملکرد جدایش در جداساز مورد نظر نشده است.

کلمات کلیدی: جدا کننده گرانشی سه فازي، مدل حجم سیال، مدل فاز ناپیوسته.

## Hydrodynamic Analysis of Three-phase Industrial Boot Separator

Zohreh Khalifat<sup>1</sup>, Mortaza Zivdar<sup>2\*</sup>, Rahbar Rahimi<sup>3</sup>

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.
2. Corresponding Author: Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.
3. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.

Corresponding author Email address: mortaza@hamoon.usb.ac.ir

### **ABSTRACT**

*Multiphase gravity separators are one of the most important equipment in separating immiscible phases in oil, gas and petroleum industries. In this paper, separation process in one three-phase industrial boot separator, which no research has been performed on these kinds of separators, was considered using computational fluid dynamic. To simulate the complicated multiphase flow behavior in three-phase separators a model which is the combination of volume of fluid (VOF) and dispersed phase model (DPM) was developed. The results of numerical calculation based on three-phase flow profile, secondary phase behavior and separator efficiency were considered. Results showed that this model is good in evaluating the macroscopic and microscopic behavior of three phase separators. Effect of inlet water flow rate on the separation performance was also considered in this research. Results showed that increasing water flow rate from 11823 to 47295 kg/hr led the amount of water in gas out-let to be increased from 0.09 to 1.6 kg/hr, but this increase did not cause a significant decrease in separation performance.*

**Keywords:** Three phase gravity separator, Volume of fluid, Dispersed phase model.

## ۱-مقدمه

جداکننده‌های سه فازی گرانشی، یکی از اولین و مهم‌ترین تجهیزاتی هستند که برای جداسازی فازهایی با دانسیته متفاوت (آب، نفت و گاز) در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. طراحی نامناسب این جداکننده‌ها، علاوه بر کاهش راندمان فرایند جدایش، منجر به کاهش راندمان دیگر تجهیزاتی که بلافاصله بعد از این جداکننده‌ها قرار می‌گیرند، می‌شود. به عنوان مثال در صورت جدایش نامناسب و خارج شدن قطرات مایع به همراه گاز یا حضور حباب‌های گاز به همراه فاز مایع، پمپ‌ها و کمپرسورها به شدت آسیب می‌بینند. همچنین حضور آب به همراه فازهای نفتی به شدت باعث خوردگی لوله‌ها و لزوم هزینه‌های بالا جهت تعمیر و نگهداری تجهیزات صنعتی می‌گردد. بنابر این انجام یک طراحی مناسب کمک شایانی به بهره‌وری اقتصادی این صنایع می‌کند. این جداکننده‌ها عمدتاً به دو صورت افقی و عمودی در صنایع یافت می‌شوند که نوع افقی آن در ایران بیشتر رایج بوده و به دو دسته جداکننده دارای سرریز (هنگامی که دبی آب قابل توجه باشد) و جداکننده دارای بوت (هنگامی که دبی آب خیلی کم باشد) تقسیم بندی می‌شوند. در حقیقت، طراحی این جداکننده‌ها عمدتاً بر پایه روش‌های نیمه تجربی می‌باشد که در آن از قانون سقوط قطره برای جدایش فازها استفاده می‌شود. [۱]. اگر چه رهنمودهای مفیدی در زمینه روش‌های نیمه تجربی موجود می‌باشد، ولی به دلیل استفاده از یک سری فرضیات ساده کننده نظیر سقوط قطرات با سرعت و اندازه قطره ثابت، عدم تأثیر جریان آشفتته و مهم‌تر از همه موارد عدم تأثیر تجهیزات درونی روی کیفیت جدایش، نتایج گزارش شده توسط این روش‌ها به طور کامل قابل قبول نمی‌باشد [۲-۶]. بنابراین روش‌های نیمه تجربی نیاز به بهبودی دارند تا اثر این پارامترها نیز مد نظر قرار بگیرند. یک راه حل قابل اعتماد برای غلبه بر مشکلات مربوط به روش‌های نیمه تجربی، انجام آزمایش‌های متعدد برای بررسی اثر تجهیزات درونی و پارامترهای موثر بر کیفیت فرایند جدایش، جهت رسیدن به یک طراحی بهینه می‌باشد. ولی به دلیل هزینه‌های بالا و مشکلات تکنیکی در اندازه‌گیری رفتار داخلی جریان در روش‌های آزمایشگاهی، استفاده از یک روش جامع و اقتصادی تر نظیر دینامیک سیالات محاسباتی (CFD)، در تحلیل کیفیت و کمیت فرایند جدایش و همچنین عیب‌یابی فرایند‌های جدایش امری ضروری می‌باشد [۶].

درحالت کلی از مدل‌های مربوط به دو دیدگاه اولر-اولر و اولر-لاگرانژ برای شبیه‌سازی‌های CFD جریان‌های چند فازی استفاده می‌شود. در مدل‌های اولر-اولر، همه فازها به صورت فاز پیوسته‌ای در نظر گرفته می‌شوند که با هم برهم کنش دارند و توسط حل معادلات ناویراستوکس مدل می‌شوند. مدل‌های حجم سیال (VOF)، مخلوط و اولری مربوط به این دیدگاه می‌باشند. اما در مدل فاز ناپیوسته (DPM) که مربوط به دیدگاه اولر-لاگرانژ می‌باشد یک فاز پیوسته و دو یا چند فاز ناپیوسته مورد بررسی قرار می‌گیرند. در این مدل فاز پیوسته توسط حل معادله ناویراستوکس و فازهای ناپیوسته از ردیابی ذرات در میدان جریان بر اساس

1Computational Fluid Dynamics

2Volume of fluid

3Dispersed phase model

4Population balance model

قانون دوم نیوتن مدل می‌شوند [1]. اگر چه مطالعات مختلفی روی شبیه سازی CFD جداکننده های چند فازی انجام شده است ولی بیشتر این بررسی ها در زمینه جداکننده های دو فازی بوده و کارهای محدود تری روی جداکننده های سه فازی به علت رفتارهای پیچیده جریان سه فازی و زمان محاسبات بالا جهت انجام این شبیه سازی ها، مورد بررسی قرار گرفته است. لازم به ذکر است که از میان مطالعات انجام شده روی جدا کننده های سه فازی، در اکثر کارها به بررسی فرایند جدایش توسط دیدگاه اولر-اولر پرداخته شده است. احمد و همکاران یک جدا کننده سه فازی در مقیاس پایلوت را با استفاده از مدل های VOF و اولری به همراه معادله آشفستگی  $K - \varepsilon$  شبیه سازی کردند. در این کار به دلیل استفاده از یک سری فرضیات ساده کننده نظیر استفاده از فازهای مایع با اندازه قطرات ثابت و عدم در نظر گرفتن بر هم کنش میان قطرات و همچنین تعداد شبکه محاسباتی نامناسب برای ردیابی سطح مشترک بین فازها، ایجاد خطای بالا (۵۰٪-۳۰) نسبت به داده های میدانی مشاهده شد [7]. خاروا و همکاران از مدل چند فازی اولری و معادله آشفستگی  $K - \varepsilon$  برای بررسی رفتار جریان و کیفیت جدایش در یک جداساز سه فازی (گاز-مایع-مایع) صنعتی استفاده کردند. این شبیه سازی به دلیل در نظر گرفتن فازهای مایع با اندازه قطره ثابت و عدم در نظر گرفتن شکست و به هم پیوستن ذرات و همچنین عدم توانایی این مدل در ردیابی سطح مشترک بین فازها با دقت مناسب، منجر به ایجاد یک سری نتایج غیر معقول مانند حضور بیشتر آب در خروجی نفت شده است که با داده ها میدانی تطابق نداشت. [8]. خاروا و همکاران برای غلبه بر مشکلات مربوط به شبیه سازی در کار قبلشان از مدل موازنه جمعیت (PBM) برای در نظر گرفتن توزیع اندازه قطرات و شکست و به هم پیوستن آنها در کنار مدل اولری استفاده کردند. با وجود بهبود نتایج این مدل نسبت به مدل قبل، باز هم به دلیل محدودیت این مدل در فرض توزیع اندازه ذرات برای یکی از فازهای ثانویه و در نظر گرفتن فاز مایع دیگر با اندازه قطره ثابت، اختلاف زیادی بین نتایج شبیه سازی با داده های میدانی مشاهده شد [9]. با توجه به بررسی های انجام شده این روش ها قادر به تخمین بازده جدایش براساس توزیع جرم قطرات در خروجی جدا سازها با دقت کافی نبوده اند. استفاده از مدل DPM یک راه حل برای این مشکل می باشد. در این مدل همه قطرات به صورت ترم های چشمه ای در نظر گرفته می شوند که در فضا حرکت می کنند و همچنین توزیع اندازه قطرات برای همه فازهای مایع در این مدل می تواند در نظر گرفته شود، ولی در این مدل از فازهای پیوسته آب و نفت که در پایین جداساز تجمع کرده اند صرف نظر می شود و تنها فاز گاز به عنوان فاز پیوسته و قطرات آب و نفت به عنوان فاز های ناپیوسته مدل می شوند که منجر به نتایج غیر قابل قبول در شبیه سازی جداسازها می شود [10-12]. بنابر این، مدل DPM نیاز به سه فاز پیوسته در پس زمینه دارد تا قطرات بتوانند با آن بر هم کنش داشته باشند. به دلیل دقت بالای مدل VOF در ردیابی سطح مشترک بین فازها، این مدل گزینه مناسبی برای ترکیب شدن با مدل DPM می باشد [12-13]. با وجود کاربرد قابل قبول بودن این مدل ترکیبی در جریان های چند فازی [10 و 14]، کارهای بسیار محدودی با استفاده از این مدل روی جداسازهای سه فازی صنعتی انجام شده است.

لاله و همکاران، در مطالعه ای از ترکیب دو روش VOF و DPM و مدل آشفتگی  $K - \epsilon$  برای شبیه سازی یک جدا کننده سه فاز (آب-نفت-گاز) موجود در صنعت جهت عیب یابی و بهبود عملکرد آن استفاده کردند. توزیع اندازه قطرات برای همه فازهای ثانویه آب و نفت به همراه شکست و انعقاد آنها در این کار در نظر گرفته شدند. نتایج نشان داد که مدل مورد نظر قادر به پیشگویی مناسب بازده جداکننده بر اساس میزان قطرات مایع در خروجی جدا ساز بوده است. [۱۵ و ۱۲].

غفارخواه و همکاران از ترکیب مدل های VOF، DPM، و  $K - \epsilon$  برای مقایسه دو مدل نیمه تجربی در طراحی جداکننده سه فاز در مقیاس نیمه صنعتی با در نظر گرفتن توزیع اندازه برای هر دو فاز مایع استفاده کردند. نتایج نشان داد که استفاده از این مدل در تخمین بهترین ابعاد جداساز بر اساس بهترین راندمان یک روش قابل قبول بوده است [۵ و ۶].

جداساز سه فاز گرانشی دارای بوت معمولاً در مواردی که درصد حجمی آب ورودی به جدا ساز اندک باشد به کار گرفته می شود. با وجود کاربرد گسترده این دست از جداسازها در صنایع پالایش، پتروشیمی و بهره برداری مخازن نفتی تاکنون هیچ پژوهشی در زمینه بررسی فرایند جدایش چند فاز در این دست از جداسازها به کمک روش دینامیک سیالات محاسباتی انجام نشده است. بنابر این هدف اصلی این پژوهش استفاده از یک مدل CFD برای بررسی رفتار میکروسکوپی و ماکروسکوپی فرایند جدایش درون یک جداساز سه فاز صنعتی دارای بوت واقع در پتروشیمی برزویه در جنوب کشوری باشد. جهت انجام این تحقیق از نرم افزار Ansys Fluent 16.2 استفاده شده است. برای شبیه سازی از ترکیب دو مدل VOF برای نشان دادن رفتار کلی فازها در پس زمینه (آب، هیدروکربن مایع و گاز) و مدل DPM برای بررسی رفتار و حرکت قطرات در طول جداساز، به دلیل مزایای اشاره شده در قسمت قبل استفاده شده است. مدل آشفتگی موردنظر در این کار مدل  $K - \epsilon$  بوده است. نتایج نشان داد که مدل VOF-DPM تخمین خوبی از رفتار جدایش درون جداکننده سه فاز را ارائه می دهد. در ادامه نیز به دلیل نیاز به تغییر میزان دبی آب ورودی در صنایع به بررسی اثر افزایش دبی آب روی کیفیت جدایش پرداخته شده است.

## ۲- مدلسازی ریاضی

مدل مورد نظر در این کار، ترکیب دو مدل VOF برای شبیه سازی سه فاز پیوسته در پس زمینه جهت مشخص شدن سطح مشترک بین فازها و مدل DPM برای ردیابی قطرات فازهای ناپیوسته و برهم کنش با فازهای پیوسته در محیط پس زمینه جداساز می باشد.

### ۲-۱- مدل VOF

از این مدل هنگامی که موقعیت سطح مشترک بین فازها مهم باشد، استفاده می شود. در حقیقت مدلسازی در این روش بر مبنای حل یک معادله مومتم با تقریب میدان سرعت مشترک برای همه فازها انجام می شود. ردیابی کسر حجمی هر یک از فازهای پیوسته

جهت مشخص شدن سطح مشترک فازها نیز از طریق حل معادله پیوستگی در سرتاسر دامنه محاسباتی، انجام می شود. معادله پیوستگی برای هر یک از فازها به صورت زیر نوشته می شود [۱۰ و ۱۶].

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_m \rho_m) + \nabla \cdot (\alpha_m \rho_m \vec{U}_m) = S_m \quad (1)$$

در این معادله  $\vec{U}_m$ ، سرعت فاز  $m$  بر حسب  $m/s$ ،  $S_m$  ترم چشمه بر حسب  $kg/s.m^3$ ،  $\alpha_m$  کسر حجمی فاز  $m$  و  $\rho_m$  دانسیته فاز  $m$  می باشد.

معادله مومنتم نیز به صورت زیر بیان می گردد [۱۷].

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{U}) + \nabla \cdot (\rho \vec{U} \cdot \vec{U}) = -\nabla P + \nabla \tau + \rho g + \vec{F} \quad (2)$$

در این رابطه  $\vec{U}$  سرعت میانگین بر حسب  $m/s$ ،  $\tau$  تنسور تنش ویسکوز بر حسب  $N/m^3$ ،  $P$  فشار بر حسب  $Pa$ ،  $\rho$  دانسیته فاز پیوسته بر حسب  $kg/m^3$  و  $\vec{F}$  تبادل مومنتم بین قطرات فاز ناپیوسته و فاز پیوسته هنگام ترکیب با مدل DPM بر حسب  $N/m^3$  می باشد. [۱۷ و ۱۸].

## ۲-۲- مدل DPM

در این مدل ردیابی قطرات در دیدگاه اولر-لاگرانژ، از طریق اعمال موازنه نیرو طبق قانون دوم نیوتن روی هر قطره انجام می شود. برهم کنش قطرات با فازهای پیوسته در پس زمینه نیز طبق این معادله انجام می گردد. در حقیقت شتاب قطرات تحت تاثیر نیروهای درگ، جاذبه و نیروی اضافی دیگر بوده که در اثر وجود فازهای پیوسته در فاز پس زمینه به همه قطرات وارد شده است و به صورت زیر نشان داده می شود [۱۶ و ۱۷].

$$\frac{d\vec{u}_p}{dt} = F_D(\vec{u} - \vec{u}_p) + \frac{g(\rho_p - \rho)}{\rho_p} + \vec{F} \quad (3)$$

در معادله (۳)،  $\vec{u}$  سرعت فاز پیوسته،  $\vec{u}_p$  سرعت قطره بر حسب  $m/s$ ،  $\rho_p$  دانسیته فاز ناپیوسته بر حسب  $kg/m^3$  و  $t$  زمان بر حسب  $s$  می باشد.  $F_D$  نیروی درگ و  $\vec{F}$  نیروهای اضافی دیگر بر حسب  $m/s^2$  (نیرو به ازای واحد جرم) می باشند و عمدتاً این نیروهای اضافی شامل نیروی جرم مجازی، نیروی گرماسنجی، نیروی لیفت و نیروی براونی می باشند. [۱۶ و ۱۷].

نیروی درگ به صورت:

$$F_D = \frac{18\mu C_D Re}{24\rho_p d_p^2} \quad (4)$$

$\mu$  ویسکوزیته مولکولی فاز پیوسته بر حسب  $pa.s$ ،  $\rho_p$  دانسیته فاز ناپیوسته بر حسب  $kg/hr$  و  $d_p$  قطر قطرات بر حسب  $m$  می باشد.  $C_D$  ضریب درگ می باشد که برای ذرات کروی طبق رابطه موریسی و الکساندر [۱۶] به دست می آید.



### ۲-۳- معادله آشفستگی

مدل چند فازي مورد استفاده در این بخش با مدل آشفستگی  $k - \varepsilon$  ترکیب شده است تا اثر آشفستگی فازهای پیوسته روی معادلات، مورد بررسی قرار گیرند. در این قسمت دو معادله برای محاسبه انرژی جنبشی آشفته  $k$  بر حسب  $m^2/s^2$  و نرخ مصرف انرژی جنبشی  $\varepsilon$  بر حسب  $m^2/s^2$  در جریان چند فازي، حل می شود. [۱۷و۵].

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(u_i \rho k)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \frac{\mu + \mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] - \rho \varepsilon + \beta \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i} (u_i \rho \varepsilon) = \frac{\partial}{\partial j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + \beta C_1 \frac{\varepsilon}{k} - \rho C_2 \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (5)$$

در این روابط  $\beta$  ترم تولید انرژی جنبشی آشفته به دلیل گرادیان سرعت بر حسب  $kg/m.s^3$  و  $\mu_t$  ویسکوزیته آشفستگی بر حسب  $pa.s$  می باشد که به صورت زیر تعریف می گردد [۵]:

$$\mu_T = \rho C_M \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (7)$$

ثوابت موجود در این مدل به صورت زیر می باشند [۱۷]:

$$C_1 = 1.44, \quad C_2 = 1.92, \quad C_M = 0.09, \quad \sigma_k = 1, \quad \sigma_\varepsilon = 1.3$$

### ۳- خواص فیزیکی مواد

در این پژوهش برای نشان دادن پدیده جداسازی فازها، از داده های عملیاتی مربوط به یک جداکننده سه فاز صنعتی دارای بوت در پتروشیمی برزویه استفاده شده است. جدا کننده مورد نظر دارای دمای عملیاتی  $47^\circ C$  و فشار  $19 \text{ bar}$  می باشد. در ابتدا شبیه سازی توسط نرم افزار Aspen Hysys v.9 جهت محاسبه ترکیب درصد حجمی و خواص فیزیکی هر یک از فازها انجام شده و سپس از داده های بدست آمده برای شبیه سازی دینامیک سیالات محاسباتی استفاده شده است [۱۹]. در جدول ۱ دبی حجمی و خصوصیات فیزیکی مورد استفاده در این تحقیق نشان داده شده است.

جدول ۱- دبی حجمی و خصوصیات فیزیکی سیالات [۱۹].

نام فاز	چگالی ( $kg/m^3$ )	گرانروی ( $kg/m.s$ )	دبی حجمی ( $Kg/m^3$ )
گاز	۳/۲۸۳	۹,۳۳۲e-۶	۱۷۹۳
هیدروکربن مایع	۶۹۲/۶	۳,۶۸۵e-۴	۳۴۰/۱
آب	۹۹۱/۱	۵,۷۸۳e-۴	۱۱/۹۳

لازم به ذکر است برای در نظر گرفتن توزیع اندازه قطرات مربوط به فازهای ثانویه در مدل DPM از معادله لگاریتمی رزین راملر استفاده شده است [۲۰].

$$Y_{(d)} = 1 - \exp\left(\frac{-d}{\bar{d}}\right)^n \quad (8)$$

که در آن،  $Y_{(d)}$  کسر جرمی قطرات،  $n$  پارامتر پراکندگی،  $\bar{d}$  قطر میانگین و  $d$  قطر ذره بر حسب  $\mu m$  می باشد. اندازه قطرات با توجه به یک مطالعه جامع که در آن معادله ای که همه خواص فیزیکی سیال برای محاسبه اندازه قطره در آن حضور دارد، مورد محاسبه قرار گرفته است. معادله ۹ مربوط به این کار می باشد [۲۰].

$$d_{max} = 1.38 \left( \frac{\sigma^{0.6}}{\rho_c^{0.3} \rho_d^{0.2} \mu_c^{0.1}} \right) \left( \frac{D^{0.5}}{V_c^{1.1}} \right) \times \left( 1 + 0.5975 \left[ \frac{\mu_d (\mu_c^{0.25} V_c^{2.75} \rho_c^{-0.25} D^{-1.25} d_{max})^{\frac{1}{3}}}{\sigma} \right] \sqrt{\frac{\rho_c}{\rho_d}} \right)^{0.6} \quad (9)$$

در این معادله  $\rho_c$  و  $\rho_d$  به ترتیب دانسیته فاز پیوسته و ناپیوسته بر حسب  $kgm^{-3}$ ،  $\mu_c$  و  $\mu_d$  به ترتیب ویسکوزیته فاز پیوسته و ناپیوسته بر حسب  $pa.s$  می باشند.  $D$  قطر داخلی لوله بر حسب  $m$  و  $V_c$  سرعت فاز پیوسته بر حسب  $m/s$  می باشد.

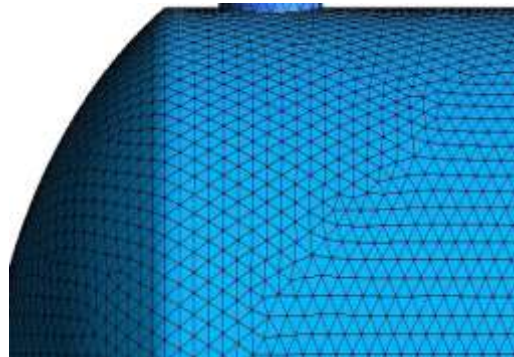
#### ۴- مدل سازی فیزیکی و شبکه بندی محیط محاسباتی

مدل سه بعدی جدا کننده مورد نظر که در محیط گمبیت ترسیم شده در شکل ۱ نشان داده شده است. این جداکننده به یک انحراف دهنده ورودی شیب دار و یک بوت در پایین برای جمع آوری آب مجهز شده است. این جداکننده ها عمدتاً هنگامی که مقدار آب ورودی کم (کمتر از ۲۰ درصد دبی جرمی ورودی) است، استفاده می شود. در حالت کلی از یک صفحه انحراف دهنده در ورودی برای تغییر ناگهانی در جهت و سرعت سیال استفاده می شود تا توده مایع از فاز گاز جدا شود و به سمت پایین جداساز حرکت کند. در ناحیه بعد، یک سری از قطرات مایع که نتوانسته اند توسط صفحه انحراف دهنده ورودی جدا شوند توسط نیروی جاذبه از فاز گاز جدا می شوند. لازم به ذکر است در قسمت پایین جداساز که دو فاز آب و نفت تجمع می یابند زمان لازم برای جداسازی فاز گاز از فازهای مایع و همچنین جداسازی فاز آب از نفت فراهم می گردد. بر خلاف جدا کننده دارای سر ریز که آب در محفظه اصلی جداساز جمع آوری می شود، آب در محفظه بوت واقع در پایین جداساز جمع می گردد، بنابراین قطر بدنه اصلی جداساز بوت نسبت به جداساز دارای سر ریز کمتر خواهد بود. لازم به ذکر است که میزان آب جمع شده در بوت، زمان لازم برای جدایش قطرات نفت از این فاز را فراهم می کند [۲۰]. جدا کننده مورد نظر دارای طول  $11/9 m$  و قطر  $3/6 m$  می باشد. جهت

شبکه بندی محیط هندسی ابتدا شکل به بخش های مختلف تقسیم شده و سپس از شبکه ترکیبی چهار وجهی<sup>۸</sup> ساختار نایافته که در شکل ۲ ترسیم شده، استفاده شده است. کیفیت شبکه های تولید شده بر اساس پارامترهای نا همواری<sup>۹</sup> مورد بررسی قرار گرفته و در جدول ۲ نشان داده شده است. با توجه به نتایج گزارش شده در جدول مشخص شده که تنها درصد بسیار کمی از سلول ها (۰/۰۱٪) دارای مقدار پارامتر ناهمواری بیشتر از ۰/۸ که از کیفیت پایینی برخوردارند، می باشد. بنابر این شبکه مورد نظر از کیفیت بالایی برخوردار می باشد. در این کار آنالیز حساسیت نتایج نسبت به تعداد شبکه با تغییر تعداد سلول ها در چند مرحله انجام شد و تعداد سلول ۱۱۸۲۳۰۵ که در آن نتایج مستقل از تغییر تعداد شبکه بودند، به عنوان تعداد سلول بهینه انتخاب شد.



شکل ۱. مدل سه بعدی جداکننده سه فازی



شکل ۲. نوع شبکه در بخشی از جداساز

جدول ۲- کیفیت شبکه های مربوط به جدا کننده

محدوده ناهمواری سلول ها	۰ - ۰/۲	۰/۲ - ۰/۴	۰/۴ - ۰/۶	۰/۶ - ۰/۸	۰/۸ - ۱
دانسیته سلول ها	۲۳/۷۸	۵۳/۳۲ %	۲۰/۴۵ %	۲/۴۴ %	۰/۱ %
تعداد سلول ها	۲۸۱۱۶۶	۶۳۰۳۶۵	۲۴۱۸۲۸	۲۸۸۶۳	۸۳

<sup>8</sup>Skew factor

<sup>9</sup>Escape zone

## ۵- شرایط مرزی

در این تحقیق برای مدل VOF در ورودی از شرط مرزی سرعت با تنظیم کسر حجمی هر یک از فازهای ثانویه و در خروجی گاز از شرط مرزی فشار استفاده شده است. در خروجی های مایع نیز شرط مرزی سرعت برای کنترل سطح مشترک گاز-مایع و مایع-مایع مورد استفاده قرار گرفته است [۵ و ۱۲ و ۱۵]. برای مدل DPM در نواحی مربوط به ورودی ها و خروجی ها شرط مورد نظر به این صورت بوده است که تمامی قطراتی که به این نواحی می رسند از آن قسمت خارج می شوند ( ناحیه فرار)؛ همچنین قطراتی که به دیواره های مربوط به نواحی مایع برخورد می کنند به دام افتاده (ناحیه دام<sup>۱</sup>) و قطراتی که به دیواره های مربوط به قسمت گازی جداساز برخورد می کنند اندازه حرکت خود را از دست داده ( ناحیه انعکاس<sup>۲</sup>) و آن را به فاز پیوسته منتقل می کنند [۵ و ۱۲ و ۲۰].

## ۶- گسسته سازی و روش های حل عددی

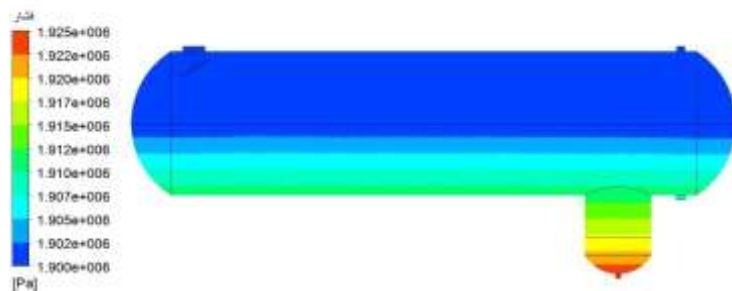
در این تحقیق معادلات با استفاده از روش حجم محدود گسسته سازی شده اند. برای ارتباط بین فشار و سرعت در معادلات ناویر-استوکس از الگوریتم سیمپل<sup>۳</sup> [۵ و ۱۷] و برای گسسته سازی پارامتر های انرژی جنبشی آشفته و مومنتم از گسسته سازی بالادستی<sup>۴</sup> مرتبه دوم استفاده شده است. برای درونیابی فشار در وجه های سلول های محاسباتی، روش پرستو<sup>۵</sup> به دلیل تطابق مناسب با مدل چند فازی VOF [۵ و ۱۷] مورد استفاده قرار گرفته است.

## ۷- بحث و نتایج

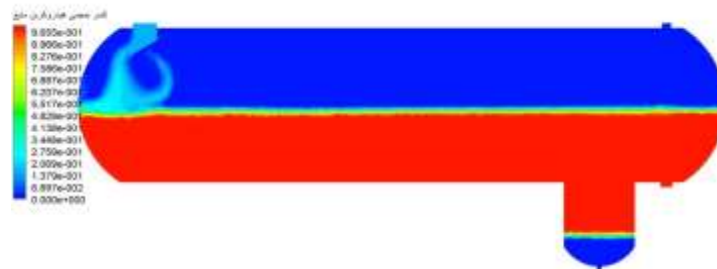
همانطور که ذکر گردید در این تحقیق از مدل VOF برای نشان دادن شکل کلی الگوی جریان و رفتار ماکروسکوپی آنها استفاده شده است. به منظور ایجاد یک شبیه سازی واقع بینانه، مدل DPM نیز برای ردیابی قطرات و بررسی رفتار میکروسکوپی آنها مورد استفاده قرار گرفته است. بدین منظور برای بررسی فرایند جدایش در مقیاس ماکروسکوپی و میکروسکوپی، معادلات حاکم برای فاز های پیوسته و ناپیوسته به طور همزمان حل شده اند. فرضیات به کار گرفته شده برای این شبیه سازی شامل در نظر گرفتن خواص فیزیکی ثابت، استفاده از مدل سازی سه بعدی و کامل جداکننده، در نظر گرفتن جریان آشفته و دمای ثابت درون جدا کننده بوده است.

### ۱-۷- پروفایل جریان سه فازی

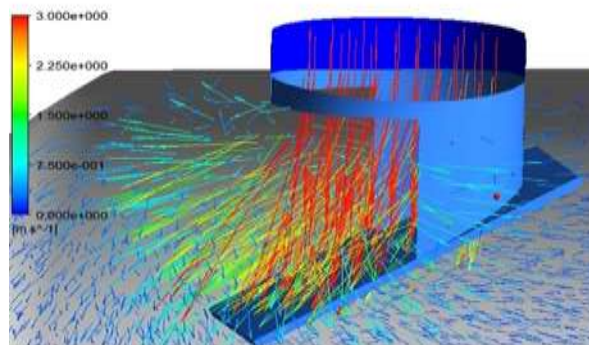
نتایج شبیه سازی CFD برای نشان دادن رفتار کلی جدایش فازها بر حسب کانتورهای فشار، کسر حجمی و بردار سرعت در شکل های ۳ تا ۶ نشان داده شده است. نتایج شبیه سازی بر حسب پروفایل فشار در شکل ۳ نشان دهنده این است که جدا کننده تقریباً در فشار ثابت کار می کند (به استثنای اختلافات جزئی که در اثر ارتفاع مایع دیده می شود). این موضوع با نتایج واقعی مربوط به صنعت یعنی کار کردن این جدا کننده ها در فشار ثابت در تطابق کامل است [۲۱ و ۱۲]. نتایج شبیه سازی بر حسب کانتور کسر حجمی فازها در شکل ۴ نیز حاکی از جدایش فازها از یکدیگر با یک سطح مشترک مشخص با وضوح مناسب می باشد.



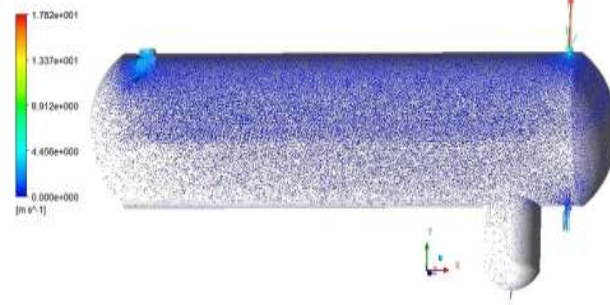
شکل ۳. کانتور فشار در میان جداکننده سه فازی



شکل ۴. کانتور کسر حجمی حسب هیدروکربن مایع در مقطعی وسط جدا ساز



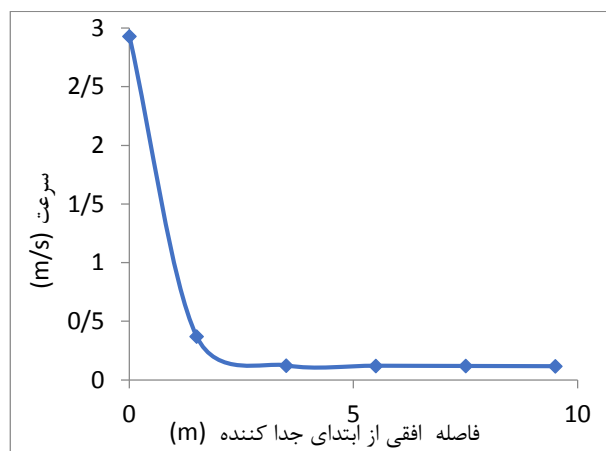
(ب-۵)



(الف-۵)

شکل ۵. کانتور سرعت در الف: کل جدا کننده سه فازی ب: هدایت کننده ورودی

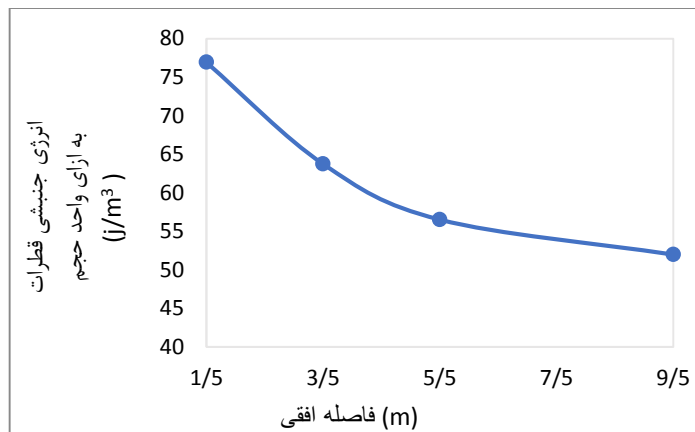
در شکل ۵ بردارهای سرعت درون جداکننده ترسیم شده اند. مطابق با شکل ۵-الف مقادیر سرعت در میان جداساز در نواحی دوراز ورودی و خروجی بسیار کمتر از ورودی و خروجی ها بوده است. همان طور که در شکل ۵-ب نشان داده شده است مقادیر سرعت بعد از عبور از هدایت کننده ورودی کاهش یافته اند که نشان دهنده کاهش اندازه حرکت بعد از برخورد جریان با هدایت کننده ورودی بوده است. به منظور نشان دادن مقادیر سرعت با وضوح بالاتر چندین صفحه به صورت عمودی در طول جداساز در قسمت گازی مدل سازی شده و میانگین سرعت روی هر یک از این صفحات خوانده شده است. به عنوان مثال نتایج مربوط به پروفایل سرعت در طول جداساز در شکل ۶ نشان داده شده است. در حقیقت در جدا کننده مقدار سرعت فاز گاز بعد از عبور از هدایت کننده ورودی و در طول جداساز باید به طور موثری کاهش داده شود تا قطرات بتوانند به راحتی توسط نیروی جاذبه در اثر زمان اقامت بیشتر گاز، از فاز گاز جدا شوند [۲۰ و ۵]. این رفتار در شکل های ۵ و ۶ قابل مشاهده است و نشان دهنده این است که مدل ترکیبی مورد نظر قادر به تخمین خوبی از کیفیت رفتار جدایش در جداکننده ها می باشد.



شکل ۶. پروفایل سرعت در طول جدا کننده

#### ۲-۷- رفتار فازهای ثانویه

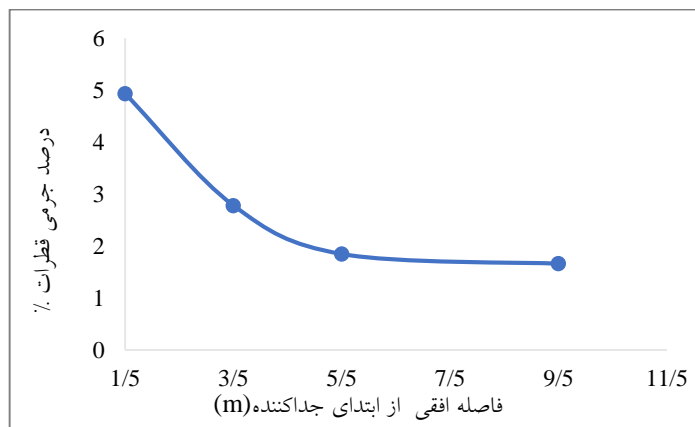
لازم به ذکر است که خواص میکروسکوپی فازهای ناپیوسته تحت عنوان انرژی جنبشی قطرات قابل بررسی می باشد. این نوع انرژی کاملاً وابسته به حرکت ذرات بوده است که از ردیابی ذرات توسط مدل DPM قابل محاسبه می باشد [۵]. شکل ۷ نشان دهنده انرژی جنبشی قطرات فاز نفت در مقاطع مختلف از قسمت گازی می باشد. در حقیقت هر اندازه انرژی جنبشی قطرات در قسمت گازی به سمت خروج کمتر شود فرایند جدایش راحت تر صورت می گیرد و حضور قطرات نفت در ناحیه خروجی کمتر می گردد و این رفتار باید در جدا کننده مشاهده گردد تا یک جداساز با کیفیت مناسب عمل نماید [۵]. همانطور که در شکل مشخص است انرژی جنبشی قطرات از ورودی به سمت خروجی رو به کاهش است و نشان دهنده این است که مدل مورد نظر با یک روند نزولی در انرژی جنبشی قطرات در طول جداساز قادر به تخمین مناسب فرایند جدایش بوده است و در تطابق با کار غفارخواه و همکاران [۵] بوده است.



شکل ۷. انرژی جنبشی قطرات در طول جدا کننده

### ۷-۳- نتایج مربوط به بازده

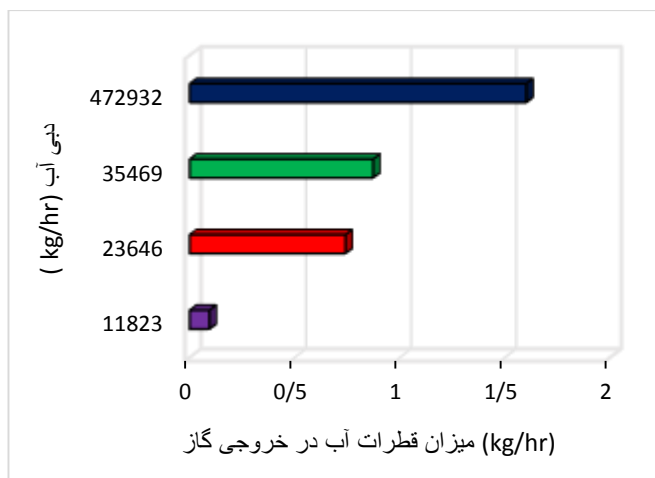
برای بررسی صحت نتایج شبیه سازی، عملکرد جداساز مورد نظر بر حسب حضور قطرات فاز نفت در طول جداساز مورد بررسی قرار گرفته است. در حقیقت هر اندازه میزان قطرات مایع در طول جداساز کمتر شود بازده جدا کننده از نظر جدایش گاز-مایع بالاتر می باشد [۵]. لازم به ذکر است در جداکننده بوت به دلیل زمان اقامت کافی فاز آب در بوت مشکلی در جداسازی مایع-مایع دیده نمی شود و مشکل اصلی جدایش مایع از گاز می باشد [۲۰]. به همین منظور میزان قطرات هیدروکربن مایع در طول جداکننده سه فازی با استفاده از مدل که در حقیقت بر اساس ردیابی مسیر ذرات توسط مدل DPM محاسبه می شوند، در شکل ۸ نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۸ دیده می شود در صد جرمی قطرات (نسبت جرم قطرات رسیده به هر صفحه به میزان قطره در ورودی) در طول جداساز در قسمت گازی رو به کاهش بوده است که این روند در تطابق کامل با شکل ۷ یعنی کاهش انرژی جنبشی قطرات و در نتیجه کاهش حضور قطرات از ابتدا به سمت انتهای جداساز بوده است که تایید کننده صحت مدل ترکیبی مورد نظر در تخمین کیفیت جدایش می باشد.



شکل ۸. درصد جرمی قطرات در طول جداکننده

#### ۷-۴- اثر تغییر دبی آب ورودی روی کیفیت جداکننده

مسأله تغییر دبی در جداسازها، یکی از پارامترهای مهمی است که هنگام طراحی کمتر به آن پرداخته شده است. در حقیقت جداسازهای طراحی شده باید قابلیت تغییر دبی بدون کاهش راندمان را داشته باشند ولی عمدتاً این مشکل در صنایع به چشم می خورد و نیاز به طراحی های جدید و در نتیجه صرف هزینه های بالا دیده می شود [۲۰ و ۵۶]. در این قسمت به بررسی تغییرات دبی آب ورودی بر کیفیت فرایند جدایش پرداخته شده است. بدین منظور دبی آب ورودی تا چهار برابری در محدوده  $kg/hr$  ۴۷۲۹۵-۱۱۸۲۳ بر اساس تجارب میدانی ( تا جایی که دبی مایع کمتر از ۲۰ درصد دبی جرمی کل فاز در یک جداکننده بوت باشد) تغییر داده شده است. شکل ۹ اثر تغییر دبی روی جدایش قطرات آب از فاز پیوسته گاز را نشان می دهد. همان طور که نتایج نشان می دهد با افزایش دبی مقدار قطرات مایع در خروجی گاز افزایش پیدا کرده است که این امر باعث پایین آمدن کیفیت جدایش می گردد. در حقیقت با افزایش دبی زمان اقامت لازم برای سقوط قطرات از فاز گاز کاهش داده می شود و در نتیجه مقدار بیشتری از قطرات به همراه فاز گاز خارج می گردد [۲۱]. لازم به ذکر است که در این جداکننده مورد نظر هر چند افزایش دبی در بیشترین حالت باعث افزایش قطرات آب در خروجی گاز نسبت به حالت اصلی در صنعت (در دبی  $kg/hr$  ۱۱۸۲۳) شده است اما به دلیل حضور مقدار کم آب در خروجی گاز ( $kg/hr$  ۱/۶) حتی در بیشترین دبی، کاهش چشمگیری در راندمان جداساز مشاهده نمی گردد.



شکل ۹. اثر تغییر دبی آب روی میزان قطرات آب در خروجی گاز

#### ۸- نتیجه گیری

در این تحقیق از یک مدل سه بعدی VOF-DPM برای نشان دادن رفتار ماکروسکوپی و میکروسکوپی جدایش در یک جداکننده سه فاز صنعتی دارای بوت استفاده شده است. از بررسی نتایج مدل بر حسب پروفایل های جریان چند فاز در مقیاس ماکروسکوپی با استفاده از مدل VOF مشخص شد که جداکننده مورد نظر در یک فشار عملیاتی ثابت با کاهش سرعت بعد از عبور از



هدایت کننده ورودی به سمت خروج همراه بوده است و نتایج در مقیاس میکروسکوپی نشان دهنده کاهش انرژی جنبشی قطرات و در نتیجه کاهش حضور قطرات در طول جداساز بوده است که نشان دهنده این است که مدل مورد نظر قادر به تخمین خوب از کیفیت جدایش در یک جداکننده سه فازی گرانشی بوده است. اثر میزان دبی آب ورودی روی کیفیت جدایش در این کار نیز مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان دادند که افزایش دبی به دلیل کاهش زمان اقامت لازم جهت جداسازی قطرات از فاز گاز، باعث افزایش مقدار آب در خروجی گاز شده است، به طوری که میزان قطرات آب در خروجی گاز از ۰/۰۹ به ۱/۶ kg/hr افزایش یافته است. اگرچه این افزایش دبی باعث افزایش میزان آب در خروجی گاز شده است ولی به دلیل مقدار کم آب در خروجی گاز در بیشترین حالت دبی، کاهش چشمگیری در راندمان جداساز مشاهده نمی گردد. بنابر این جدا کننده مورد نظر قادر به افزایش دبی آب تا چهار برابر بدون کاهش چشمگیر در راندمان بوده است.

#### مراجع

- [1]. Pourahmadi Laleh, A., Svrcek, W.Y. and Monnery W.D. (2012), "Design and CFD studies of multiphase separators-a review," *Can. J. Chem. Eng.*, 90 (6), pp. 1547– 1561.
- [2]. Monnery, W.D. and Svrcek, W.Y. (1994), "Successfully specify 3-phase separators," *Chem. Eng. Prog.*, 90 (9), pp. 29–40.
- [3]. Bothamley, M. (2013), "Gas/liquid separators: quantifying separation performance-part 1," *Oil and Gas. Fac.*, 2 (4), pp. 21-29.
- [4]. Bothamley, M. (2013), "Gas/liquid separators: quantifying separation performance-part 1," *Oil and Gas. Fac.*, 2 (5), pp. 35-47.
- [5]. Ghafarkhah, A., Shahrabi, M.A., Moraveji, M.K. and Eslami, H. (2017), "Application of CFD for designing conventional three phase oilfield separator," *Egypt. J. Pet.*, 26 (2), pp. 413–420.
- [6]. Ghafarkhah, A., Shahrabi, M.A., Moraveji, M.K. and Eslami, H. (2017), "3D Computational-Fluid-Dynamics Modeling of Horizontal Three-Phase Separators: An Approach for Estimating the Optimal Dimensions," *Oil and Gas. Fac.*, preprint.
- [7]. Ahmed, T., Hamed, F. and Russell, P.A. (2017), "The use of CFD simulation to compare and evaluate different sizing algorithm for three – phase separator," *OTC offshore technology conference, Brasil*, pp. 24-26.
- [8]. Kharoua, N., Khezzer, L. and Saadawi, H. (2013), "CFD simulation of three-phase separator: effects of size distribution," *ASME FEDSM, Nevada, USA*.

- [9]. Kharoua, N., Khezzer, L. and Saadawi, H. (2013), "CFD Modelling of a Horizontal Three-Phase Separator: A Population Balance Approach," Am. J. Fluid Dyn., 3(4), pp.101-18.
- [10]. Cloete, S., Olsen, J.E. and Skjetne, P. (2009), "CFD modeling of plume and free surface behavior resulting from a sub-sea gas release," Appl Ocean Res., 31, pp. 220-225.
- [11]. Kirveski, L. (2013), "Design of Horizontal three-phase separator using computational fluid dynamics," MSC Dissertation, Alato university school of chemical technology.
- [12]. Pourahmadi Laleh, A., Svrcek, W.Y. and Monnery, W.D. (2013), "Computational Fluid Dynamics Simulation of Pilot Plant-Scale Two-Phase Separators," Chem.Eng.Tech., 34(2), pp. 296-306.
- [13]. Qarot, Y.F., Kharoua, N. and Khezzer, L. (2014), "Discrete phase modeling of oil droplets in the gas compartment of a production separator," ASME International Mechanical Engineerinh Congress and Exhibition, Canada.
- [14]. Cloete, S., Eksteen, J.J. and Bradshaw, S.M. (2009), "A mathematical modeling study of fluid flow and mixing full scale gas stirred Ladles," Prog Comput Fluid Dy., 9(6), pp.345-356.
- [15]. Pourahmadi Laleh, A., Svrcek, W.Y. and Monnery, W.D. (2012), "Computational Fluid Dynamics-Based Study of an Oilfield Separator-Part I: A Realistic Simulation," Oil and Gas Fac., 1(6), pp.57-68.
- [16]. Xu, Y., Liu, M. and Tang, C. (2013), "Three-dimensional CFD–VOF–DPM simulations of effects of low-holdup particles on single-nozzle bubbling behavior in gas–liquid–solid systems," Chem.Eng., 222, pp. 292–306.
- [17]. ANSYS Fluent version 16.2. (2016), Fluent Theory Guide.
- [18]. Bracill, J.u., Kothe, D.B. and Zemach, c. (1992), "A continuum method for modeling surface tension," J.Comput.Phys., 100, pp. 335-356.
- [۱۹]. خلیفات، ز.، زیودار، م. و رحیمی، ر. (۱۳۹۶)، " شبیه سازی جدا کننده سه فازی مجتمع پتروشیمی برزویه، " اولین کنفرانس ملی پژوهش های کاربردی در علوم و مهندسی، موسسه آموزش عالی اقبال لاهوری، مشهد.
- [20]. Pourahmadi Laleh, A. (2010), "CFD Simulation of Multiphase Separators," PhD Dissertation, University of Calgary, Canada.
- [21]. Mohammadi Ghalehi, M., Zivdar, M. and Nemat M.R. (2012), "Hydrodynamic Analysis of two-phase separator by computational fluid dynamic (CFD)," 6<sup>th</sup> international conference on Advanced computational Engineering and Experimenting, Istanbul, Turkey.

## مطالعه ذخایر محتمل هیدروکربنی سازند قم در جنوب سمنان با بهره گیری از روش های میکروبی و ایزوتوپی

آزاده حسینی<sup>۱\*</sup>، محمدحسین صابری<sup>۲</sup>، بهمن زارع نژاد<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی نفت، پردیس علوم و فناوری های نوین، دانشگاه سمنان، ایران.

۲. استادیار دانشکده مهندسی نفت، پردیس علوم و فناوری های نوین، دانشگاه سمنان، ایران.

۳. استادیار دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز، دانشگاه سمنان، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: azadehosseini@semnan.ac.ir

### چکیده:

اکثریت ذخایر نفت و گاز جهان با حفاری در نزدیکی رسوبات طبیعی نفت کشف شده است. به طور گسترده روش های اکتشاف ژئوشیمیایی سطحی مکمل روش های ژئوفیزیکی است. روش های نوین ژئوشیمیایی سطحی می تواند شواهد مستقیمی از حضور تجمعات هیدروکربن فراهم آورند که نسبتاً ارزان و سریع می باشد. در این مطالعه حضور هیدروکربن در اطراف چاه نفتی خوریان در جنوب سمنان، مورد بررسی و آنالیز قرار گرفت. با استفاده از آنالیز اشعه ایکس کانی های موجود در نمونه ها؛ کلسیت و ژیپس شناسایی و با ادغام نتایج حاصل از آنالیز جذب اتمی و ایزوتوپ گوگرد، آلتراسیون های ناشی از نفوذ هیدروکربن به سطح تعیین شد. حضور بلورهای گوگرد در اطراف چاه و خروج گازهای هیدروکربنی از چشمه نفتی، گواه پدیده گچ ترش در این منطقه نیز می باشد. هم چنین با استفاده از روش پی جوئی میکروبی و کشت باکتریایی و شمارش باکتری های رشد یافته، حضور هیدروکربن های گازی در اطراف این چاه مورد تایید قرار گرفت.

کلمات کلیدی: ژئوشیمی سطحی، کویر خوریان، آنالیز پراش اشعه ایکس، آنالیز جذب اتمی، ایزوتوپ گوگرد، گچ ترش، آنالیز میکروبی.

## Study of probable hydrocarbon reserves of Qom Formation in southern Semnan using microbial and isotope methods

Azadeh Hosseini<sup>1\*</sup>, Mohammad Hossein Saberi<sup>2</sup>, Bahman Zarenezhad<sup>3</sup>

1. M.A student New Technology campus, Petroleum Engineering Department, Semnan University, Semnan, Iran.

2. Assistant Professor New Technology campus, Petroleum Engineering Department, Semnan University, Iran.

3. Assistant Professor, Faculty of Chemical Engineering of Oil and Gas, Semnan University, Semnan, Iran.

Corresponding author Email address: azadehosseini@semnan.ac.ir

### ABSTRACT

*The majority of the world's oil and gas reserves have been discovered by drilling near the natural deposits of oil. New Geochemical methods are widely used for surface geochemical exploration. Surface geochemical methods can provide direct evidence of the presence of hydrocarbon assemblies, which is relatively inexpensive and fast. In this study, the presence of hydrocarbons around Khourian oil wells in southern Semnan was investigated and analyzed. X-ray analysis of minerals found in samples, calcite and gypsum was identified. By integration of the results of the analysis of atomic absorption and sulfur isotope, hydrocarbon permeation alterations were determined to the surface. The presence of sulfur crystals around the well and the exhaust of hydrocarbon gases from the oil seepage, is also evidence of the Gach-i-turush phenomenon in this area. Also, the presence of hydrocarbons around the well was confirmed by using microbial prospecting and bacterial culture and counting the bacteria.*

**Key words:** *Surface Geochemistry, Khourian Desert, X-Ray Dispersion Analysis, Atomic Absorption Analysis, Sulfur Isotope, Gach-i-turush, Microbiological Analysis.*

## ۱-مقدمه

استفاده از تراوشات نفتی که بر اثر مهاجرت و نفوذ هیدروکربن ها در سطح رخ می دهد، نشانه ای از وجود ذخایر هیدروکربنی است. استفاده از این نشانه ها سابقه طولانی برای اکتشاف منابع هیدروکربنی در صنعت نفت دارد. در ابتدا تعداد زیادی از مکتشفین نفت و گاز پدیده هایی از قبیل وجود چشمه های نفتی، پارافین کثیف، آب های شور و سولفوردار، کانی زایی سولفوری و هم چنین ساختارهای تاقدیسی را به عنوان نشانه ای از وجود ذخایر هیدروکربنی زیر سطحی در منطقه معرفی کردند [۱].

در مهاجرت ثالثیه، هیدروکربن ها به علت کیفیت پایین پوش سنگ و وجود درز و شکاف در آن، از مخزن خارج شده و به سمت سطح زمین راه یابد [۲]. در این مهاجرت بر اثر فرایندها و مکانیسم های پراکنش، نفوذ و فوران و شناوری، هیدروکربن ها از زیر سطح به سطح که در رسوبات خاک حفظ می شوند، فرار می کنند [۳].

تکنیک های غیر مستقیم ژئوشیمی سطحی بر اساس اندازه گیری ترکیبات غیر هیدروکربنی یا بررسی تغییرات ایجاد شده خاک و رسوبات سطحی در نتیجه نفوذ تراوشات نفتی به درون خاک یا رسوبات سطحی است [۲].

در دراز مدت تجمع و تراوش سطحی هیدروکربن سبک ممکن است منجر به ایجاد تغییرات ژئوشیمیایی در خاک و تشکیل زون اکسیداسیون و احیایی می گردد که همین امر منجر به ایجاد تغییرات شیمیایی و آنومالی هایی در عناصر موجود در خاک می گردد که بعضی از این آنومالی ها منجر به کشف منابع نفت و گاز می شود. بخش بزرگی از کار بر روی کانی های آهن مغناطیسی و غیر مغناطیسی متمرکز می باشد [۲].

در سال ۱۹۰۸ هاریس با شناسایی کانی های سولفیدی در افق های بالای میدین نفت و گازی گنبد های نمکی در حوضه لوئیزیانا از اولین کسانی بود که از این روش برای جست و جوی هیدروکربن استفاده کرد. آهن معمولاً همراه با کربن، اکسیژن و سولفور می باشد. شرایط اکسیداسیون یا بازی قدرت تجمع آهن را بالا برده و شرایط احیایی یا اسیدی قابلیت انحلال آهن را افزایش می دهد [۱]. تحت تاثیر اکسیداسیون هیدروکربن هایی که به سطح زمین نشت کرده اند، دی اکسید کربن تولید می شود. دی اکسید کربن در آب های زیرزمینی و در آب موجود در منافذ خاک حل شده و با کلسیم موجود در آب واکنش می دهد و سبب تشکیل کلسیت می شود. ته نشست کربنات در مناطق دارای تراوشات نفتی نسبت به نواحی اطراف، بیشتر دیده می شود. از وجود رگه های کلسیتی در خاک به عنوان شاخصی در شناسایی منابع هیدروکربنی می توان استفاده کرد.

به کلیه تغییرات شیمیایی و کانی شناسی که تحت تاثیر آب های ماگمایی و یا گرمایی در سنگ ها ایجاد می شود آلتراسیون می گویند. در پوش سنگ های گنبد نمکی، کانی های ژپس و انیدریت با کربناته جایگزین می شود. یکی از محصولات آلتراسیون گچ ترش است. گچ ترش پدیده ای ثانویه می باشد؛ یعنی محصول واکنش های شیمیایی مواد نفتی است که به سطح نفوذ می کنند. گچ ترش مخلوطی از کربنات کلسیم و بلورهای گوگرد است، که دارای رنگی قهوه ای و بلورهای سفیدی است و به صورت توده ای به

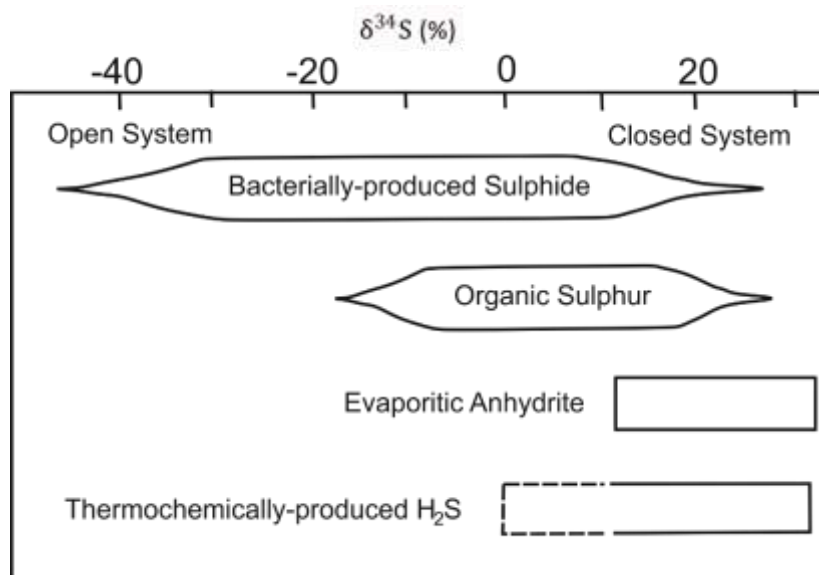
ضخامت تا چندین متر می رسد. گچ ترش معمولا در لایه های ژپیس دار دیده می شود ولی در سنگ آهک و سنگ های رسی هم نیز مشاهده شده است. (در نزدیکی حوضه ماماتین و گنبد لران در ایران، گچ ترش بر روی سنگ های آهکی، رسی و ژپیس دار دیده می شود) [۴].

سولفور به عنوان یک جزء جدایی ناپذیر نفت مورد توجه قرار گرفته است [۴]. در مطالعات ایزوتوپی، میزان نسبت ایزوتوپ سنگین به سبک ( $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ) در نمونه با مقدار این نسبت در استاندارد (Vienna Canyon Diablo Troilite = VCDT) مقایسه و به صورت ( $\delta^{34}\text{S}$ ) تعریف می شود (رابطه ۱-۲).

$$\delta = \left( \frac{R_x - R_{\text{std}}}{R_{\text{std}}} \right) \times 1000\% \quad (1)$$

$\delta$ : مقدار ایزوتوپ بر حسب یک در هزار (پر میل)، R: نسبت فراوانی ایزوتوپ های سنگین به سبک می باشد، X: بر نمونه دلالت دارد و std: بیانگر استاندارد مرجع می باشد [۵].

در نفت های خام  $\delta^{34}\text{S}$  از حدود  $-7/5$  درصد تا  $+25$  درصد متغیر هستند [۴۷]. شکل ۱ توزیع نسبت ایزوتوپ گوگرد را برای منشا های مختلف نشان می دهد.



شکل ۱- محدوده مقادیر ایزوتوپی سولفور [۶]

پدیده گچ ترش با شکستگی هایی که مخزن های گازی را قطع کرده است، نسبت می دهند. به طور کلی پدیده گچ ترش مویذ وجود گاز در یک منطقه می باشد. هم چنین احتمال تخلیه شدن مخزن را گواهی می دهد، چنانچه در مورد عسلویه وجود گچ ترش نیز مورد تایید بوده است [۴].

حضور باکتری‌ها و سازگاری با محیط برای رشد در شرایط متنوع تغذیه‌ای، روش اکتشاف میکروبی<sup>۲</sup> را ممکن ساخته است. باکتری‌ها و دیگر میکروب‌ها نقش مهمی در اکسیداسیون هیدروکربن‌های مهاجرت یافته ایفا می‌کنند. فعالیت‌های آن‌ها به طور مستقیم یا غیرمستقیم مسئول بسیاری از نشانه‌های سطوح مختلف ناشی از تراوشات نفت است. این فعالیت‌ها همراه با مهاجرت طولانی مدت هیدروکربن‌ها منجر به توسعه مناطق احیایی - اکسیداسیون در نزدیک سطح می‌شود که منجر به تشکیل انواع تغییرات شیمیایی و کانی شناسی ناشی از ظهور هیدروکربن می‌باشد [۷]. برای شناسایی نوع و تعیین مقدار باکتری‌های موجود در نمونه‌ها روش‌های گوناگون و متعددی پیشنهاد شده است که معمول‌ترین آن‌ها کشت دادن نمونه خاک به همراه مواد مغذی لازم در حضور هیدروکربن‌های مختلف در محیط کشت ایزوله می‌باشد. بدین گونه باکتری‌های موجود متناسب با نوع هیدروکربن رشد کرده و پارامترهای لازم محاسبه می‌شود [۲].

حوضه ایران مرکزی در مرکز ایران، یکی از حوضه‌هایی است که از نظر اکتشافات منابع هیدروکربنی حائز اهمیت است. در ناحیه سمنان، حدود صد سال پیش، توسط روس‌ها عملیات اکتشاف و حفاری در منطقه کویر خوریان انجام شد، اما به علت اختلافات سیاسی بین دولت‌های انگلستان و روسیه، نتایج حاصل از این اکتشافات منتشر نگشته است. آثار و تجهیزات حفاری مورد استفاده روس‌ها در این ناحیه تا زمان حال حاضر وجود دارد. حضور تراوشات هیدروکربنی، به صورت شواهدی از حضور منابع هیدروکربنی در زیر سطح زمین، در اطراف این چاه نیز مشهود است [۸].

سیستم هیدروکربنی در منطقه مورد مطالعه با توجه به ذخایر هیدروکربنی در تاقدیس البرز و سراج در ناحیه قم، میان لایه‌های مارنی سازند قم به عنوان سنگ منشأ، میان لایه‌های آهکی به عنوان سنگ مخزن و میان لایه‌های انیدریتی و سازند قرمز فوقانی در برخی نقاط به عنوان پوش سنگ این سیستم هیدروکربنی معرفی شده است [۹]. در مطالعه پیش رو با استفاده از آنالیزهای آلتراسیون‌های محیطی که بر روی سطح خاک در این منطقه رخ داده است، علل به وجود آمدن تراوشات در این منطقه و حضور منابع هیدروکربنی زیر زمینی در منطقه خوریان مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲. زمین شناسی

مانند یک مثلث در مرکز ایران قرار دارد و یکی از مهم‌ترین و پیچیده‌ترین ساختارهای زمین شناسی ایران است. سنگ‌های این منطقه از تمام سن‌ها (پرکامبرین تا کواترنری) یافت می‌شود و چندین قسمت کوهزایی، دگرگونی و ماگماتیسم شناسایی شده است. در مورد مرزهای این زون هیچ اجماع نظری وجود ندارد. اما به گفته اشتوکلین ایران مرکزی از شمال توسط کوه البرز و از شرق بلوک لوت و از غرب و جنوب غربی توسط سندانج - سیرجان در برگرفته شده است [۱۰].

کویر خوریان در موقعیت جغرافیایی E5328 شرقی و N3528 شمالی در ۱۰ کیلومتری جنوب شرقی شهرستان سمنان در استان سمنان قرار دارد. یکی از خاصه‌های فرونشست جنوب سمنان کفه‌های زمینی بویژه پوسته‌های نمکی است که بخش‌های فرسوده شده و پست را زیر پوشش دارند. پوسته‌های نمکی بویژه شورابه‌های جاری در این بخش استان سمنان حاوی انباشته‌ها و یا محلول‌های حاوی املاح معدنی سولفات و سدیم کلرید و پتاسیم و ... است [۸].



شکل ۲- موقعیت چاه خوریان نسبت به شهر سمنان

در ایران مرکزی سازند قم جهت اکتشافات نفت (چاه شماره ۵ البرز واقع در شمال قم که هنوز آثار آن در منطقه باقی مانده است) یا گاز (چاه سراج در تاقدیس سراج در جنوب شرق قم) اهمیت بسیار زیادی دارد. در مقاطع تحت الارضی این دو چاه، ضخامت سازند قم از چاه سراج (در حدود ۱۰۰۰ متر) به البرز (در حدود ۷۰۰ متر) کاهش می‌یابد [۱۱]. ذخیره خارج شده از میدان نفتی البرز در حدود ۲۰ میلیون بشکه بوده است. میدان گازی سراج که در شرق قم و در جنوب تاقدیس البرز قرار دارد، تاقدیسی با ذخیره‌ی گازی در حدود ۰,۳ تریلیون فوت مکعب است. بر اثر حرکات کوهزایی پیرنه که آثار آن به صورت دگرشیبی و رسوبات قرمز قاره‌ای در اولیگوسن نمایان است، بخش‌هایی از ایران مرکزی از آب خارج می‌شود و بین سنگ‌های ائوسن و اولیگوسن در بیشتر قسمت‌ها نبود چینه شناسی بوجود می‌آید. در اولیگوسن پایانی، پیشروی دریا در ایران مرکزی موجب رسوب‌گذاری سازند قم شده که تا اوایل میوسن ادامه داشته است. در فاز کوهزایی میوسن میانی، رسوبات سازند قم تحت تاثیر چین خوردگی قرار گرفت و از آب خارج و بر روی آن رسوبات قرمز قاره‌ای جدیدی (سازند قرمز فوقانی) ته نشین شد که ضخامت آن در برخی نقاط کویر مرکزی به ۶۰۰۰ متر رسیده است. سازند قم، ۹ بخش دارد که با نشانه‌های a, b, c1, c2, c3, c4, d, e, f مشخص می‌شود [۱۲].



در شرق کوه گوگرد واقع در جنوب سمنان، سازند قم به صورت عدسی‌هایی از سنگ آهک زرد رنگ و یک لایه‌ی ۵ متری ژئیس با ۳۰ متر ضخامت است [۱۲]. سازند قم به لحاظ وجود رخساره‌های متنوع در آن، می‌تواند به عنوان سنگ منشأ، سنگ مخزن و پوش سنگ عمل نماید [۹]. بخش e، (۸۰ تا ۶۵۰ متر ضخامت دارد) از مارن سبز تشکیل یافته و قسمتی از آن ژئیس است. کمی آهک‌های رسی به صورت لایه‌ای در آن وجود دارد و بخش f، (آهک فوقانی، به ضخامت ۱۸۰ تا ۳۲۰ متر) آهک کرم رنگ است و با مارن‌های سبز بخش e حالت بین لایه‌ای دارد. بخش‌های e و f از سازند قم که به عنوان سنگ منشأ عمل می‌کند، حاوی مواد آلی با کروژن نوع دو در محیطی نیمه اکسیدان می‌باشد. میزان کربن آلی در نمونه‌های درون چاهی ۳ و در نمونه‌های سطحی ۰٫۶ گزارش شده است. پوش سنگ این سیستم هیدروکربنی قسمت تحتانی سازند قرمز بالایی (که در بیشتر نقاط دارای لیتولوژی ژئیس، نمک و انیدریت بوده است) و برخی از میان لایه‌های انیدریتی سازند قم می‌باشد [۱۱]. علت وجود گاز در تاقدیس‌های البرز و سراج در منطقه قم با توجه به کروژن نوع دو و هم‌چنین شار حرارتی بالا به علت ضخامت بالای نمک در زیر تاقدیس‌های این ناحیه و فعالیت‌های آتشفشانی سینوزوئیک است که باعث شکست ثانویه گازها در مخازن شده است.

بخش جنوبی استان سمنان بصورت یک حوضه فروافتاده جوان است که با توالی نسبتاً ضخیمی از مارن، سنگ ماسه و کنگلومرا حاوی گچ و یا نمک فراوان پوشیده شده است. داشتن رنگ متمایل به سرخ، مورفولوژی کاملاً فرسوده و دشت گونه از ویژگی‌های این فرونشست جوان است که در جغرافیای ایران به نام "کویر بزرگ" معروف است. رسوب‌های قاره‌ای و قرمز رنگ مورد نظر در حوضچه‌های بین کوهی کم عمق و در شرایط آب و هوای گرم و تبخیری بر جای گذاشته‌اند به همین دلیل حاوی گچ به ویژه سنگ نمک فراوان هستند که بطور عموم به صورت گنبد‌های نمکی و گاهی گچی، بویژه در جنوب سمنان نمایان هستند [۸].

### ۳. مواد و روش

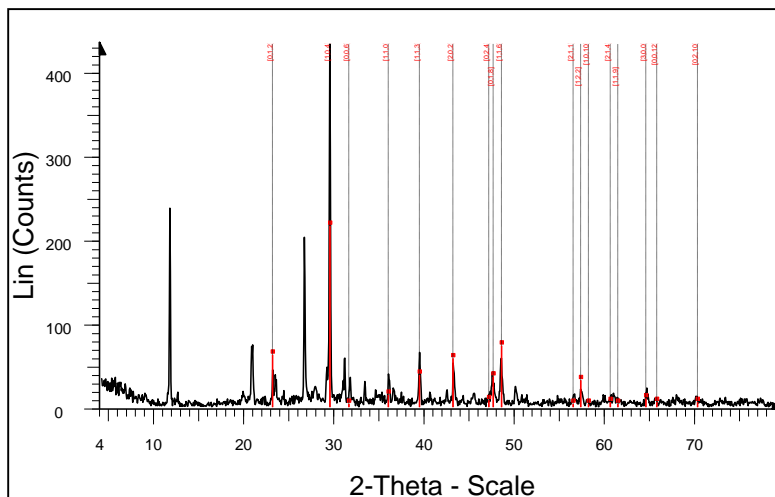
#### نمونه برداری

تعداد ۱۵ نمونه‌ها از درون خاک با استفاده از یک لوله فلزی توخالی با چکش دستی و با حفر نزدیک به ۱ متر از خاک گرفته شده است (شکل ۲-۲). سپس حدود ۵۰۰ گرم از هر نمونه درون فویل آلومینیومی پیچیده شده و در کیسه‌های پلاستیکی از قبل استریل شده قرار داده شده‌اند. این کیسه در محفظه یونولیتی و با دمای ۲-۴ درجه سانتی‌گراد به آزمایشگاه منتقل گردید.

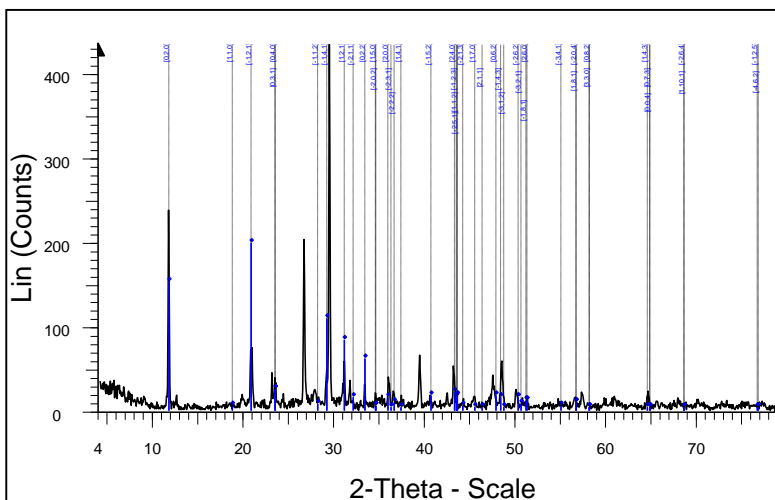
#### آنالیز پراش اشعه ایکس<sup>۳</sup>

برای آنالیز و تعیین نوع کانی‌های موجود در منطقه آنالیز پراش پرتو ایکس را بر روی نمونه شماره ۷ با توجه به نزدیک بودن به محل چاه را دارد، انجام گرفته است. شناسایی عمومی کلیه کانی‌های تشکیل دهنده نمونه‌ها در آزمایشگاه پیشرفته مواد دانشگاه سمنان با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل D8Bruker بر روی نمونه‌های بالک در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شده است.

نتایج حاصل از آزمایش عمومی پراش پرتو ایکس بر روی شکل های ۴ و ۵ و جدول ۱ مشخص شده است.



شکل ۴- نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس (کانی کلسیت)



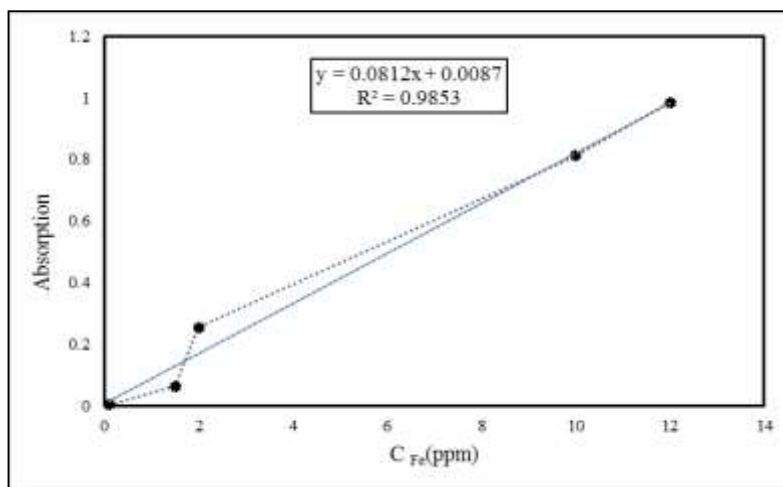
شکل ۵- نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس (کانی ژپس)

جدول ۱: کانی های شناسایی شده در نمونه شماره (۷)

نوع کانی	درصد جرمی	نوع سیستم	فرمول شیمیایی
کلسیت	۲۴-۲۶٪	هگزاگونال	CaCO <sub>3</sub>
ژپس	۳۶-۳۷٪	مونوکلینیک	2H <sub>2</sub> O.CaSO <sub>4</sub>

## اندازه گیری یون آهن

اندازه گیری پارامتر یون آهن در این مطالعه با استفاده از دستگاه طیف سنج جذب اتمی<sup>۴</sup> در دانشکده شیمی دانشگاه سمنان انجام شد. در این آنالیز میزان ۱ ppm یون آن در نمونه مورد نظر بدست آمد شکل ۶.



شکل ۶- نتیجه حاصل از آنالیز جذب اتمی

برای اندازه گیری منشا گوگرد در منطقه و بررسی آلتراسیون ناشی از نفوذ هیدروکربن، یک نمونه از گوگرد رسوب کرده در میان‌های اطراف چاه خوریان در بخش مطالعات سنگ، زیر مجموعه بخش تحقیقاتی فرانهوفر در آلمان مورد آنالیز ایزوتوپ گوگرد قرار گرفته است. در این آنالیز، ایزوتوپ گوگرد ( $\delta^{34}\text{S}$ ) ۴، -۰ گزارش شده است.

## آنالیز میکروبی

برای جداسازی و شمارش باکتری‌های اکسید کننده هیدروکربن از روش تعداد پلیت استاندارد<sup>۵</sup> استفاده شده است. یک گرم نمونه خاک در ۹ میلی لیتر از آب استریل شده برای تهیه محلول تا رقت  $10^{-5}$  رقیق حل شد. ۱، ۰ میلی لیتر از هر محلول به محیط کشت نمکی (MSM) در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر با pH ۷ حاوی صفحات پتری اضافه شد. این صفحات در یک دیسکتاتور شیشه ای قرار گرفتند که با گازهای هیدروکربن و هوا خنثی (گاز اتمسفر خالی از هیدروکربن ها) پر شده بود. این دستگاه به مدت ۱۰ روز در انکوباتور<sup>۷</sup> باکتریایی در دمای  $35 \pm 2$  درجه سانتی گراد نگهداری شدند. پس از انکوباسیون، کلنی های باکتریایی توسعه یافته با استفاده از نرم افزار MIP شمارش شدند و در واحد کولونی (تعداد واحدهای تشکیل دهنده کلنی) (cfu/g) نمونه خاک گزارش گردید [۱۳].

4Atomic Absorption Spectrometer

5Standard Plate Count

6Mineral Salts Medium

7Incubator

8Colony forming units (cfu)

## ۴. بحث و تفسیر

مشاهدات از منطقه مورد نظر حاکی از وجود تاقدیسی است که چاه بر روی قله این تاقدیس حفر شده است. در اطراف چاه و روی یال تاقدیس چشمه نفتی نیز وجود دارد که مواد هیدروکربنی از آن تراوش یافته است شکل ۷. نمونه‌های مورد نظر از این نقاط و یال‌های تاقدیس گرفته شده است. در اطراف چشمه نفتی بوی زیاد سولفور و همچنین خروج گاز از آب‌های سطحی چشمه نفتی مشاهده می‌شود. خاک‌های اطراف چشمه تیره رنگ بوده (در سطح اکسیداسیون رخ داده است) و سایر نقاط رنگ جگری تا قهوه‌ای هستند و در نقاطی که پوشش نمک و یا ژپس هستند دارای رنگ سفید می‌باشد شکل ۷. در قسمت‌های اطراف چاه ژپس وجود ندارد و بیشتر پوشش اطراف چاه و نزدیک چشمه نفتی به صورت نمک می‌باشد. همچنین با توجه به مشاهدات منطقه‌ای در قسمت‌هایی که ژپس وجود دارد خروج مواد هیدروکربنی وجود نداشته است و بیشترین میزان خروج مواد هیدروکربنی در نواحی حاوی پوشش نمکی است.

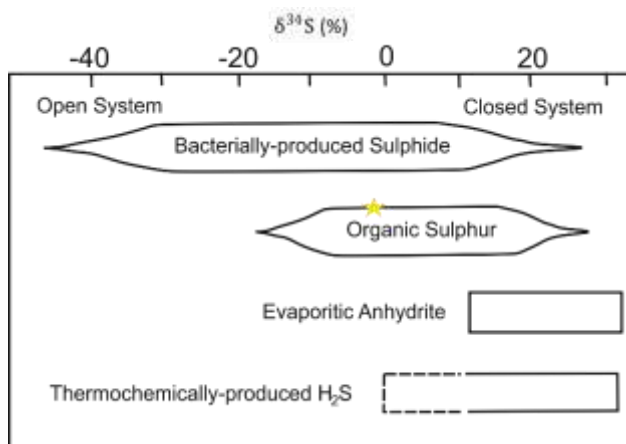


شکل ۷- لایه بندی و یال‌های تاقدیس در منطقه مورد مطالعه

با توجه به نتایج حاصل از این آنالیز پراش اشعه ایکس با توجه به درصد ژپس (۳۷٪) و کلسیت (۲۶٪) در نمونه مورد مطالعه می‌توان این نتیجه را گرفت که نمونه‌های خاک منطقه دچار مقداری دگرسانی شده‌اند. در اثر حرکت هیدروکربن‌های زیر سطحی به سطح زمین، در مسیر مهاجرت، باعث دگرسانی کانی‌های رسی و ته نشین شدن کربنات کلسیم می‌شوند. در واقع تحت تاثیر اکسیداسیونی که هیدروکربن‌های مهاجرت یافته به سطح زمین، دی اکسیدکربن تولید شده در این منطقه در آب‌های زیرزمینی و در آب منافذ حل می‌شوند و به همراه کلسیم موجود در آب، تشکیل کربنات کلسیم می‌دهند.

یون‌های مرتبط با تراوشات هیدروکربنی نظیر یون آهن که بر اثر نشت این هیدروکربن‌ها از منابع زیر سطحی به سطح زمین تجمع می‌یابند. با توجه به ایجاد دگرسانی‌های ناشی از وجود منابع هیدروکربنی و تاثیر در میزان کلسیت و یون آهن نظیر ایجاد اکسیداسیون و هم‌چنین افزایش کانی‌های مغناطیسی آهن در افق‌های بالای ذخایر نفتی و این‌که یون‌های آهن معمولا با تغییرات اکسیداسیون در سطح تغییر کرده و معمولا همراه با کربن و اکسیژن و سولفور یافت می‌شوند، منابع هیدروکربنی زیرزمینی در این منطقه نیز تایید می‌گردد. نفوذ هیدروکربن‌های سبک از طریق شکاف‌ها و شکستگی‌های موجود در پوش سنگ منطقه، سبب شده است که این میزان از یون‌های آهن به سطح نفوذ کرده و باعث تغییرات در افق‌های سطحی خاک شوند. افزایش آنومالی کلسیت و نیز یون آهن در نواحی مرکزی یک تله نفتی نیز با توجه به نتایج آنالیزها در منطقه مشهود است. این به سبب نفوذ هیدروکربن‌ها از منافذ موجود در پوش سنگ و ایجاد دگرسانی‌های ناشی از مهاجرت است، که در سطح خاک به وجود می‌آورند.

در آنالیز ایزوتوپ سولفور نتیجه به دست آمده با توجه به مطالعات هانت که در نفت‌های خام  $\delta^{34}\text{S}$  از حدود ۷٫۵- درصد تا ۲۵+ درصد متغییر هستند و ۰٫۴- در این بازه قرار می‌گیرد، سولفور موجود در نمونه مورد مطالعه دارای منشأ آلی است. در شکل ۸ منشأهای متفاوت سولفور مشخص شده است. در هنگام پیشروی دریا در ایران مرکزی و رسوب گذاری سازند قم سولفور موجود در سولفات آب دریا که همزمان با رسوب مواد آلی در بین رسوبات قرار گرفته است، بر اثر فرایند احیا باکتریایی به شکل سولفید هیدروژن در می‌آید و به علت واکنش‌پذیری بالا با مواد آلی وارد واکنش شده و سبب ایجاد پیوند سولفور با کربن و ورود سولفور به ساختار مواد آلی می‌شود. با توجه به بازه‌های گفته شده در این شکل ایزوتوپ به دست آمده از سنگ‌های این ناحیه به دلیل رسوبی بودن ناحیه و لیتولوژی سازندهای منطقه در بازه منشأ آذرین و ذغال سنگی قرار نمی‌گیرد. هم‌چنین ایزوتوپ نمونه مورد نظر در بازه رسوبات سولفیدی نیز قرار می‌گیرد که این رسوبات همواره همراه با مقداری زیادی یون‌های آهن هستند که این نشان از حضور این عوامل در بالای افق‌های دارای ذخایر هیدروکربنی نیز می‌باشد و می‌توان با توجه به بالا بودن میزان یون آهن در منطقه و حضور هیدروکربن آزاد این رسوبات سولفیدی را با منشأ هیدروکربنی تایید نمود.

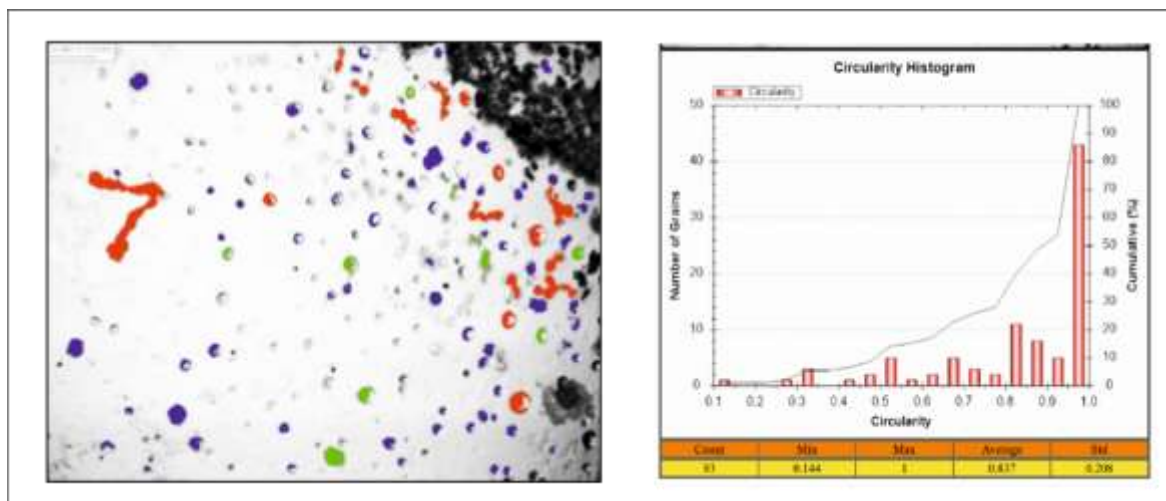


شکل ۸- نتیجه حاصل از آنالیز ایزوتوپ سولفور در محدوده مقادیر ایزوتوپی سولفور

هم چنین با توجه به حضور کانی های ژئیس و گنبد های نمکی موجود در این منطقه احتمال ایجاد پدیده آلتراسیون نیز می باشد. همان طور که گفته شد در پوش سنگ های گنبد نمکی، کانی های ژئیس و انیدریت با کربناته جایگزین می شود که در ایران به نام گچ ترش نامیده می شود و حاصل واکنش هیدروکربن با کانی های تبخیری می باشد. گچ ترش پدیده ای ثانویه است که محصول واکنش شیمیایی مواد نفتی است. وجود گچ ترش فعال در این منطقه مشهود است اما با توجه به مناطق جنوب کشور، به دلیل کم بودن گاز خارج از مخزن در سطح زمین دارای حرارت ناشی از خروج گاز نیست؛ ولی در محل اصلی خروج گاز بلورهای گوگرد همراه با آغشتگی بیتومن وجود دارد. می توان نتیجه گرفت مقدار قابل توجهی نمونه های گچ ترش در اطراف چاه خوربان وجود دارد.

هم چنین با بررسی لیتولوژی منطقه در قسمت قبل و وجود کلسیت و ژئیس در محیط اکسیداسیون احتمال وجود گچ ترش در این ناحیه و واکنش میان هیدروکربن و کانی های تبخیری زیاد می باشد. با توجه به میزان یون آهن به دست آمده (حدود ۱ ppm) در محلول آماده شده، می تواند دلیلی برای حضور منابع هیدروکربنی در منطقه مورد مطالعه باشد. آهن معمولا همراه با کربن، اکسیژن و سولفور است. فلزاتی مانند اکسیدهای آهن و سولفیدهای آهن رسوب کرده و موجب تغییرات در خاک می شوند. شرایط اکسیداسیون منطقه و وجود سولفور باعث نهشته شدن میزان قابل توجهی یون های آهن در نمونه ها و وجود منابع هیدروکربنی که به سطح نفوذ کرده اند را تایید نماید.

بعد از کشت نمونه های خاک و آب، باکتری ها تحت شرایط انکوباسیون حاوی گازهای هیدروکربنی رشد یافتند. سپس با استفاده از میکروسکوپ، از پلیت های حاوی باکتری های اکسید کننده هیدروکربن عکس گرفته شده است. سپس با استفاده از نرم افزار MIP، تعداد کلنی های هر میکروب شمارش گردیده است (یک نمونه از شمارش در شکل ۹ آورده شده است).



شکل ۸- یک نمونه از نتیجه شمارش باکتری ها توسط نرم افزار MIP

میانگین این تعداد کلنی ها  $10^6 \times 1/22$  می باشد. که با توجه به مطالعاتی که در نواحی مختلف دنیا انجام شده است، اگر این تعداد بین  $10^6$  تا  $10^3$  کلنی باشد، غلظت گازهای جذب شده از محیط به علت استفاده باکتری های اکسید کننده هیدروکربن کاهش خواهد یافت. به عبارت دیگر باکتری ها زمانی که در شرایط محیط مغذی برای رشد قرار گیرند، با مصرف گازهای درون خاک به سرعت کلنی ها رشد می کنند. با توجه به این نکته می توان دریافت هر نقطه مورد مطالعه که تعداد کلنی های شمارش شده باکتری در بازه تعیین شده باشد، در بالای مخزن هیدروکربنی قرار گرفته است که میزانی از این هیدروکربن بر اثر مهاجرت به سطح منتقل شده است. به عبارت دیگر در حالت طبیعی تعداد و فعالیت میکروارگانیسم ها، تقریباً پایین است و در مواردی که بر روی مناطق سطحی روی میادین نفتی، تعداد و فعالیت این باکتری ها افزایش می یابد.

#### ۵. نتیجه گیری

نتایج به دست آمده از آنالیز های ژئوشیمی غیر مستقیم برای اندازه گیری اثرات نفوذ هیدروکربن به سطح زمین، حضور منبع هیدروکربنی را در زیر سطح زمین در ناحیه خوربان نشان می دهد. این هیدروکربن ها از یک منبع زیر سطحی از طریق خلل و فرج درون پوش سنگ به سطح زمین نفوذ کرده و باعث ایجاد آنومالی های ناشی از دگرسانی کانی های ژئوس و کلسیت و همچنین تجمع یون های آهن در این منطقه شده است. وجود گوگرد با منشا آلی در این ناحیه نیز نشات گرفته از نفوذ هیدروکربن ها به سطح زمین می باشد. در این مطالعه با شناسایی منشا آلی گوگردهای اطراف چاه و حضور گچ ترش در این ناحیه نیز، روشی برای تعیین وجود منبع هیدروکربنی در زیر زمین مورد استفاده قرار گرفت. شمارش و جداسازی باکتری های اکسید کننده هیدروکربن نیز روشی برای تعیین این موضوع است که هیدروکربن های مهاجرت کرده در سطح توسط این باکتری ها تغذیه شده و یک آنومالی مشخصی از حضور این باکتری ها را در خاک منطقه نشان می دهد.

#### ۶. مراجع

[۱]. ربانی، احمدرضا، ژئوشیمی سطحی و کاربرد آن در اکتشاف منابع هیدروکربنی. ۱۳۹۵، دانشگاه صنعتی امیر کبیر: انتشارات دانشگاه صنعتی امیر کبیر (پلی تکنیک تهران). ۱۵۸.

[2]. Tedesco, S.A.(2012), "Surface geochemistry in petroleum exploration": Springer Science & Business Media.

[3]. Rasheed, M., et al.(2015), "Implication of soil gas method for prospecting of hydrocarbon microseepage". International Journal of Petroleum and Petrochemical Engineering,. 1: p. 31-41.

- [۴]. همایون، م.، زمین شناسی ایران: زمین شناسی نفت زاگرس. Vol. 0. 1375: وزارت صنایع و معادن، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
- [۵]. سلامی، همت، محمدزاده، حسین،.، نصری، حمیدرضا،. بررسی منشاء سولفات در تعدادی از چشمه های گوگردی زاگرس چین خورده با استفاده از ایزوتوپ سولفور S<sup>34</sup> در نخستین همایش ملی کاربرد ایزوتوپ های پایدار. ۱۳۹۲.
- [۶]. یونسی محمد. و ربانی احمدرضا، بررسی منشاء سولفید هیدروژن در مخازن گاز طبیعی جنوب ایران، در کنفرانس مهندسی معدن ایران. ۱۳۸۳.
- [7]. 7.Rasheed, M., et al.(2015), "*Application of geo-microbial prospecting method for finding oil and gas reservoirs*". *Frontiers of earth science*,. 9(1): p. 40-50.
- [۸]. عنذلیب سمنائی، تاریخ اجتماعی سمنان در دوره معاصر: بنیادهای هویتی منطقه سمنان (مجموعه مقالات). ۱۳۸۹: حبله رود.
- [۹]. رضایی، محمد رضا، هنرمند، جواد، پارامترهای کنترل کننده کیفیت سنگ مخزن سازند قم در میدان البرز، حوضه قم، ایران مرکزی. مجله علوم دانشگاه تهران، ۱۳۸۰. سال بیست و هفتم(۱): صفحه ۱.
- [10].Ghorbani, M.(2013), *A summary of geology of Iran*, in *The Economic Geology of Iran*., Springer. p. 45-64.
- [۱۱]. درویش زاده علی،. زمین شناسی ایران، ۱۳۷۰.
- [۱۲]. آقاناتی، س.ع.، زمین شناسی ایران. ۱۳۸۳.
- [13].Rasheed, M., et al.(2012), *Geo-microbial prospecting studies of surface sediments from petroliferous region of the Mehsana Block, North Cambay Basin*. *Journal of the Geological Society of India*., 80(2): p. 267-275.



## کاربرد ابزار تست هیدرواستاتیک در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی

حامد خوش صولت<sup>۱\*</sup>، اسماعیل خرسند<sup>۲</sup>

۱ و ۲. شرکت سیال آزمای اوج، تهران ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: [hkhoshsolat.ceo@climax-co.com](mailto:hkhoshsolat.ceo@climax-co.com)

### چکیده:

هیدروتست یکی از پروسه های اصلی ساخت هر تجهیز تحت فشار می باشد. در صنایع مختلف پس از آنکه تجهیزات ساخته می شوند معمولاً طبق استاندارد با فشاری معادل ۱,۵ برابر فشار طراحی آن تجهیز، با آب تست می شود. در این پروسه ابتدا کلیه منافذ، نازل ها، فلنج ها و غیره مسدود می شوند سپس با فشرده سازی توسط یک پمپ، فشار تا محدوده مورد نظر افزایش می یابد و بسته به گراف طراح در یک زمان مشخص، ثابت نگه داشته می شود تا نشتی بازرسی گردد. پروسه سنتی برای مسدود نمودن منافذ مذکور، استفاده از فلنج کور کننده یا درپوش های جوشی می باشد. هدف از مقاله ارائه شده ابداع روشی است که بجای استفاده درپوش جوشی که زمان و هزینه قابل توجهی را در پی دارد، از درپوش های مکانیکی استفاده گردد.

**کلمات کلیدی:** ابزار هیدروتست، آب بندی مکانیکی، تست فشار.

### بررسی عملکرد ابزار:

نقشه انفجاری ابزار طراحی شده در شکل زیر نشان داده شده است. نحوه عملکرد ابزار بدین صورت است که با اعمال گشتاور به مهره (قطعه شماره ۱) قطعه سگمنت (شماره ۶) باز شده و به جدار داخلی لوله می رسد و با افزایش گشتاور و بدلیل آنکه سگمنت دیگر قدرت نفوذ به جدار لوله را ندارد، الاستومر ( شماره ۹) شروع به فشرده شدن می نماید و باعث آببندی فضای بین دیسک ها (شماره ۸ و ۱۰) و جدار لوله می شود.



شماره قطعه	نام قطعه و جنس	شماره قطعه	نام قطعه و جنس
۱	مهره	۷	مخروطی
۲	واشر ۱	۸	دیسک ۱
۳	کاور	۹	الاستومر
۴	شفت	۱۰	دیسک ۲
۵	رینگ الاستیک	۱۱	واشر ۲
۶	سگمنت	۱۲	مهره استاندارد

از آنجایی که هر سایز لوله دارای یک تلرانس مجاز در ضخامت است سایز ابزار بگونه ای طراحی شده که محدوده مذکور را پوشش دهد. لازم به ذکر است در برخی از موارد به دلیل تغییرات زیاد ضخامت جداره لوله در سایز های مختلف از دیسک و الاستومر با سایز ویژه استفاده می شود و صرفاً با تغییر دو قطعه مذکور محدوده کاربرد ابزار افزایش می یابد.

### کاربرد ابزار در صنایع لوله و خطوط لوله و مبدل های حرارتی:

یکی از مراحل مهم ساخت لوله فارغ از بدون درز بودن یا جوشی بودن آن، انجام تست هیدرواستاتیک می باشد. که کل لوله را با آب تست می گیرند.



تزریق آب و هواگیری از طریق مجرای ورودی ابزار که در وسط شفت (شماره ۴) تعبیه شده است، انجام می گیرد. شکل بالا روش انجام کار با دو ابزار که در دو انتهای لوله نصب شده است را نشان می دهد. از روش مشابه برای تست تیوب های مورد استفاده در مبدل ها، قبل از نصب روی تجهیز نیز می توان استفاده کرد.

### کاربرد ابزار تست مخازن:

کلیه منافذ و نازل ها که قرار است به پایپینگ پلنت در سایت جوش شوند، باید توسط ابزاری مناسب با سایز نازل، آببندی شوند. شکل های زیر کاربرد ابزار را در تست مخازن نشان می دهند. از آنجایی که در قطعه شفت یک سوراخ وجود دارد، یکی از ابزارها برای آبگیری و ابزاری برای هواگیری از این سوراخ استفاده می نماید ولی سایر سوراخ ها باید توسط یک مغزی مسدود شوند.





### کاربرد ابزار در تست جوش مبدل‌های حرارتی:

برای تست جوش تیوب ها به تیوب شیت در مبدل ها اغلب کارفرمایان به تست **Shell Side** اکتفا می نمایند که عملاً پروسه ای زمانبر بوده و بدلیل خالی بودن تیوب ها ممکن است باعث صدمه زدن به هندسه تیوب شود. در حین تست **Shell Side** باید فلنچ های **Tube Side** باز بوده و تک تک تیوب ها بازرسی شوند. در ابزار طراحی شده برای این منظور از دو گسکت برای آببندی داخل تیوب و در محل جوشکاری شده استفاده می شود.



نحوه عملکرد این ابزار در شکل بالا نشان داده شده است. آب از مرکز ابزار وارد شده و بین دو گسکت تزریق می گردد و فشار بصورت موضعی بین دو گسکت بالا می رود. علاوه بر مقدار بسیار کمی آب مصرفی در هر تست، سرعت تست و دقت بازرسی،

بسیار بالاتر از روش سنتی می باشد. در صورت وجود نشتی بدلیل آنکه هیچ مجرای غیر از جوش در زیر بار هیدروتست نمی باشد، اوپراتور تست سریعاً متوجه شده و درز جوش مذکور باید تعمیر شود.

### تحلیل اقتصادی کاربرد ابزار به جای درپوش جوشی:

از آنجایی که در روش سنتی از درپوش جوشی استفاده می شود که بعد از تست تمامی این درپوش ها دور ریز می شود،

لیست عملیات تولید درپوش جوش و عملیات حین تست شرح ذیل می باشد:

- برش درپوش جوشی از ورق (هزینه ماده خام و هزینه برش کاری)
- جوش درپوش به لوله (هزینه الکتروود و نفرساعت جوشکار)
- کندن درپوش پس از تست (هزینه نفر ساعت برشکاری به اضافه ماده مصرفی برشکاری بوسیله سنگ فرز)
- ترمیم محل برشکاری (ایجاد پخ مجدد روی لوله facing)

گراف شکل زیر زمان صرفه جویی شده در هر یک از سایزهای لوله را ارائه می دهد. همچنین تعداد دفعات انجام تست جدید و زمان صرفه جویی، متناسب با سایز لوله نیز آورده شده است. در سایزهای بزرگ بدلیل حجم بالای جوش و ضخامت زیاد درپوش جوشی، استفاده از ابزار بسیار به صرفه تر می باشد.

سایز لوله	۱ اینچ	۳ اینچ	۴ اینچ	۶ اینچ	۸ اینچ	۱۸ اینچ
زمان صرفه جویی شده برای هر تست (دقیقه)	۳۱/۰۰	۷۳/۰۰	۷۳/۰۰	۱۱۸/۰۰	۱۷۸/۰۰	۳۷۸/۰۰
تعداد دفعاتی که میتوان هزینه سرمایه گذاری را برگرداند	۱۰۶	۵۳	۴۷	۳۹	۳۵	۷۵
کل زمان ذخیره شده در دوره بهره برداری (دقیقه)	۳,۲۵۵/۰۰	۳,۷۹۶/۰۰	۳,۳۵۸/۰۰	۴,۴۸۴/۰۰	۶,۰۵۲/۰۰	۲۷,۹۷۲/۰۰
تعداد دفعاتی که میتوان عملیات تست را در زمان ذخیره شده انجام داد	۱۷۱/۳۲	۱۱۸/۶۳	۱۰۴/۹۴	۹۵/۴۰	۱۱۶/۳۸	۳۸۸/۵۰

### مزایای استفاده از ابزار:

- کاهش قابل توجه هزینه تست در صورت تکرار پذیر بودن آن برای یک سایز مشخص.
- کاهش قابل توجه زمان تست و کاهش ریسک های کارفرما در تحویل دهی پلنت.
- استفاده آسان و ضرایب ایمنی بسیار بال در طراحی اولیه.
- به دلیل طراحی مدوالر این ابزار قابلیت استفاده برخی سایز ها به جای سایز های دیگر وجود دارد.
- با استفاده از ابزار بیرونگیر، بهره بردار با سرمایه گذاری بسیار کم لکجه اسکجول های یک سایز را میتواند با یک ابزار تست نماید.

### نتیجه گیری:

استفاده از ابزارهیدروتست بجای استفاده از درپوش جوش علاوه بر کاهش زمان و هزینه تست، کیفیت تست را بطور قابل توجهی افزایش می دهد. در بسیاری از مواد یک اضافه اندازه اجباری جهت جوشکاری از طرف طرح در نظر گرفته می شود که در تیراژ بالا هزینه بسیار زیادی خواهد داشت. علاوه بر موارد فوق عملیات پخ زنی لوله بریده شده پس از تست هزینه و زمان قابل توجهی را به بهره بردار تحمیل می نماید.

داده برداری از مشتریان قبلی نشان می دهد برای سایزهای زیر ۲ اینچ جهت بازگشت سرمایه باید تعداد حدود ۳۰ تست انجام پذیرد و هزینه مابقی تستها برای کارفرما صفر خواهد بود.

برای سایزهای بالاتر از ۸ اینچ الی ۱۲ اینچ بدلیل نیاز به مواد جوش و در پوش تعداد دفعات بازگشت سرمایه به ۲۰ تست کاهش می یابد و برای سایزهای بزرگتر نیز (بعنوان مثال ۱۸ اینچ) دوره بازگشت سرمایه به حدود ۱۵ تست کاهش می یابد زیرا مقدار زمان، هزینه متریال و ترمیم لوله بسیار زیاد خواهد بود.



*Article Collection:*

## **New Technologies in Oil, Gas and Petrochemical Industries**

*Date:*

**May 4-5, 2019**

**University of Tehran**

*Organizer:*

**Iranian Gas Institute**

ISC Index Code: 97180-22507

Islamic Republic of Iran Ministry of Science, Research & Technology

License Number:3/3/3/270698

