

مدل سازی مونت کارلو در پیش بینی دینامیکی توزیع اندازه قطره های تعلیق آب - نفت خام

آرش امانی، علیرضا سلیمانی نظر*⁺

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

چکیده: در این مطالعه مدل سازی روند تغییرهای اندازه قطره های آب در تعلیق آب - نفت خام بر اثر پدیده های انباشتگی و ته نشینی به روش مونت کارلو انجام شده است. نتیجه ها با داده های تجربی به دست آمده از آزمایش های NMR مقایسه شده است. تأثیر عامل های نوع و غلظت تعلیق شکن، نسبت حجمی آب، سرعت اختلاط و شوری آب بر توزیع اندازه قطره ها بررسی شده است. تطابق نتیجه های مدل با آزمایش ها قابلیت مناسب مدل در بررسی فرایندهای انباشتگی و ته نشینی در فرایند جداسازی آب از نفت را نشان می دهد. قطر متوسط قطره های آب بر حسب زمان، در آغاز فرایند جداسازی با شیب به نسبت کمی افزایش می یابد. با افزایش اندازه قطره ها، احتمال برخورد های ناشی از سازوکارهای حرکت های تصادفی و ته نشینی قطره های آب افزایش یافته و با انباشتگی بیش تر بین قطره های شیب تغییرهای قطر متوسط عددی افزایش می یابد. در زمان های طولانی تر احتمال انباشتگی بین قطره ها کاهش یافته و قطر متوسط عددی قطره ها به سمت یک مقدار پایدار پیش می رود.

واژه های کلیدی: مونت کارلو، توزیع اندازه قطره ها، تعلیق آب در نفت، تعلیق شکن، NMR.

KEYWORDS: Monte Carlo; Droplet size distribution; Water in oil emulsion; Demulsifier; NMR.

مقدمه

تعلیق شکن ها مواد شیمیایی هستند که برای شکستن تعلیق ها در صنعت نفت به طور گسترده ای استفاده می شوند. این مواد (که جزء مواد فعال سطحی دسته بندی می شوند) با تأثیر بر تعلیق های طبیعی موجود در نفت خام (مانند آسفالتین ها و رزین ها) و از بین بردن تأثیر این پخش کننده ها موجب تغییر در توزیع اندازه قطره ها، کاهش پایداری و در نتیجه شکستن تعلیق می شوند.

افزون بر مبحث تعلیق ها، فرایندهای ذره ای فراوانی وجود دارند که در آن ها دانستن توزیع اندازه ذره ها بسیار مهم است. موازنه جمعیت برای بیان چگونگی تغییرهای اندازه ذره ها در فرایندهای ذره ای به کار می رود. در این فرایندها یک فاز به صورت ذره هایی از جنس جامد یا مایع درون فاز دیگر پخش می شود و

تعلیق های آب در نفت خام، طی فرایندهای استخراج، انتقال و پالایش نفت خام تشکیل می شوند. به طور کلی تشکیل تعلیق ها در صنعت نفت و پتروشیمی ناخواسته است زیرا آب پراکنده شده در نفت مقداری از حجم تجهیزات فرایندی و خطوط لوله را اشغال کرده و باعث افزایش هزینه های عملیاتی در بخش استخراج، انتقال و نگهداری نفت خام می شود. افزون بر این ویژگی های فیزیکی نفت به طور چشمگیری در اثر تشکیل تعلیق تغییر می کند. سازوکار تشکیل تعلیق و پایداری آن به تقریب در صنایع گوناگون همانند است. مطالعه رفتار تعلیق و بررسی اثر عامل های تأثیرگذار بر پایداری تعلیق کاری سودمند است. یکی از عامل های مهم و تأثیرگذار بر پایداری تعلیق توزیع اندازه قطره های تعلیق است.

+E-mail: asolaimany@eng.ui.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

و مکان را از بین می‌برد [۸، ۷]. در دهه‌های اخیر روش مونت کارلو در حل معادله‌های موازنه جمعیت مورد توجه پژوهشگران بسیاری قرار گرفته است.

اسمیت و همکاران در سال ۱۹۹۷ میلادی به بررسی روش مونت کارلو در حل معادله‌های موازنه جمعیت در یک سامانه تعلیق آب در نفت پرداختند. در این مطالعه صرف نظر از این که تعداد قطره‌ها در سامانه واقعی در حال افزایش باشد یا در حال کاهش، تعداد قطره‌ها در فضای شبیه‌سازی ثابت فرض شد و از روش مونت کارلو با تعداد ذره‌های ثابت استفاده شد. مقایسه نتیجه‌های شبیه‌سازی با نتیجه‌های تجربی نشان داد که خطای روش مونت کارلو در شبیه‌سازی این سامانه با ریشه دوم تعداد قطره‌ها در فضای شبیه‌سازی در ارتباط است [۹]. مایسل و همکاران در سال ۲۰۰۴ میلادی به شبیه‌سازی پدیده‌های انعقاد هسته‌سازی و رشد سطحی ذره‌ها در یک سامانه ذره‌ای به روش مونت کارلو پرداختند. در این روش انتخاب ذره‌هایی که مورد تجمع یا شکست قرار می‌گیرند به طور کامل تصادفی بوده و با افزایش یا کاهش تعداد ذره‌ها، حجم فضای شبیه‌سازی ثابت فرض شده است. آن‌ها در این مطالعه نشان دادند که روش مونت کارلو حجم ثابت نسبت به روش مونت کارلو با تعداد ذره‌های ثابت در سامانه‌های ذره‌ای دقت بیشتری دارد [۱۰]. میماراگلو و همکاران در سال ۲۰۰۶ میلادی در مطالعه‌ای به مقایسه بین حل‌های عددی معادله‌های موازنه جمعیت دینامیکی برای فرایندهای ذره‌ای در سامانه‌های ناپیوسته پرداختند. در این مطالعه عملکرد روش‌های گوناگون شامل روش تبدیل مومنت، روش عناصر محدود و روش آماری مونت کارلو از نظر دقت عددی و حجم محاسباتی مورد نیاز مورد ارزیابی قرار گرفت. نتیجه‌های حل عددی نشان داد که شبیه‌سازی تصادفی مونت کارلو می‌تواند پیش‌بینی‌های دقیقی از توزیع اندازه ذره‌ها انجام دهد در حالی که میزان محاسباتی لازم کم‌تر از روش عنصر محدود و دقت کلی آن بالاتر از روش تبدیل مومنت می‌باشد [۱۱].

در حال حاضر روش‌های گوناگونی برای اندازه‌گیری اندازه قطره‌های تعلیق وجود دارد که عبارتند از: روش‌های پراکندگی نور، روش عکس‌برداری با میکروسکوپ (پردازش تصویرها) و روش NMR^(۲) (رزونانس مغناطیس هسته). هر کدام از آن‌ها ضمن داشتن برتری‌های و عیب‌های خود برای موردهای ویژه‌ای مناسب می‌باشند. ولی روش NMR روشی نوین است که بر مبنای

ویژگی‌های فاز پراکنده ممکن است از ذره‌ای به ذره دیگر متغیر باشد. در یک سامانه ذره‌ای همواره توزیعی از ویژگی‌های بین ذره‌های منفرد وجود دارد.

در سامانه‌های شامل ذره‌ها و یا قطره‌ها، ظهور و یا حذف ناگهانی ذره‌ها که توسط توابع تولد و مرگ نمایش داده می‌شوند، موجب پیدایش توزیع اندازه ذره‌ها می‌شود. برای نمونه شکست ذره‌ها باعث از بین رفتن یک ذره بزرگ‌تر و تولد ذره‌های کوچک‌تر می‌شود. مدل‌سازی ریاضی این پدیده‌ها شامل انتگرال‌های تابع‌های توزیع است و در نتیجه توزیع اندازه ذره‌ها با حل مجموعه‌ای از معادله‌های انتگرالی - دیفرانسیلی به دست می‌آید [۱].

روش‌های حل معادله‌های موازنه جمعیت به دو دسته اصلی روش‌های جبری و روش‌های تصادفی تقسیم می‌شوند. روش‌های جبری شامل: روش مرحله‌ای (تفاضل محدود)، روش گسسته‌سازی، روش مرحله‌ای - گسسته‌سازی و روش مومنت می‌باشد. در روش مومنت‌ها، محاسبه مومنت‌های مشخصی از توزیع اندازه ذره‌ها به جای توزیع اندازه ذره‌ها انجام می‌شود. این روش در مقایسه با دیگر روش‌ها نیاز به زمان محاسباتی کم‌تری دارد [۳، ۲]. روش مرحله‌ای با استفاده از بخش‌هایی از توزیع اندازه ذره‌ها، توزیع پیوسته اندازه ذره‌ها را با استفاده از قانون‌هایی همچون بقای جرم، پیش‌بینی می‌کند. روش مرحله‌ای مرحله‌های محاسباتی پیچیده‌ای داشته و مناسب برای سامانه‌های با اندازه‌های بزرگ و با حضور چندین جمله به طور همزمان در معادله موازنه جمعیت، نمی‌باشد [۵، ۴]. رایج‌ترین روش حل معادله‌های موازنه جمعیت روش گسسته‌سازی می‌باشد که در این روش دامنه تغییرهای اندازه ذره‌ها تقسیم بندی می‌شود. هم چنین روش مرحله‌ای نیز در کنار این روش برای حل معادله‌های موازنه جمعیت به کار برده می‌شود که ترکیب این دو روش با هم را روش مرحله‌ای - گسسته می‌گویند. با استفاده از این روش تقسیم‌بندی اندازه ذره‌ها در بخش‌های مشخصی از توزیع اندازه ذره‌ها انجام شده و سرانجام توزیع پیوسته آن مشخص می‌شود [۶].

مهم‌ترین روش تصادفی در حل معادله‌های موازنه جمعیت روش مونت کارلو^(۱) است. این روش یک الگوریتم محاسباتی است که برای محاسبه نتیجه‌ها از نمونه‌گیری تصادفی استفاده می‌کند و به هر روشی در مدل‌سازی که بر مبنای اعداد تصادفی استوار باشد، اطلاق می‌شود. این روش از سیر تکاملی تعداد محدودی از ذره‌ها استفاده کرده و پیچیدگی‌های حل معادله در دو بعد زمان

(۱) Monte Carlo

(۲) Nuclear Magnetic Resonance

و تجمع از نوع ته نشینی جزئی حاصل می شود. این نوع از تجمع برای قطره های بزرگ تر از $10 \mu\text{m}$ ، سازوکار اصلی است [۱۴]. سرعت تجمع بر اثر ته نشینی از معادله ی زیر به دست می آید:

$$\beta_{ij} = \frac{\pi g (\rho_s - \rho)}{72 \mu} (d_i + d_j)^2 (d_i - d_j) \quad (2)$$

در معادله ی بالا d_i و d_j قطر قطره های i و j ، ρ_s دانسیته قطره، ρ دانسیته تعلیق و μ ویسکوزیته تعلیق است.

به طور معمول برخورد تصادفی قطره (تجمع تصادفی) موجب تشکیل سریع تجمع ها نمی شود اما جابه جایی قطره ها در اثر حرکت فاز پیوسته (اختلاط تعلیق) افزایش شدیدی در سرعت برخورد بین قطره ها ایجاد می کند و تجمع هایی که به این روش تشکیل می شوند، تجمع های ناشی از تنش برشی نامیده می شود [۱۵]. سرعت تجمع ناشی از تنش برشی به صورت زیر می باشد:

$$\beta_{ij} = \frac{G}{\epsilon} (d_i + d_j)^2 \quad (3)$$

در معادله ی بالا، G شدت تنش برشی است.

به طور معمول فرض می شود که سه سازوکار برخورد میان ذره های مستقل از هم هستند و سازوکار کلی تجمع حاصل جمع سه عبارت تجمع می باشد:

$$\beta_{ij,T} = \beta_{ij,Perkinetic} + \beta_{ij,Orthokinetic} + \beta_{ij,Sedimentation} \quad (4)$$

در معادله ی بالا $\beta_{ij,perkinetic}$: سرعت تجمع ناشی از حرکت های تصادفی، $\beta_{ij,orthokinetic}$ سرعت تجمع ناشی از تنش برشی و $\beta_{ij,sedimentation}$ سرعت تجمع ناشی از ته نشینی می باشد.

در این مطالعه به دلیل عدم وجود تنش برشی (که در اثر اعمال نیروی بیرونی در تعلیق وارد می شود) در فضای شبیه سازی، فقط دو سازوکار تجمع تصادفی و تجمع ناشی از ته نشینی در نظر گرفته شده است.

شرط وقوع حادثه تجمع قطره i در فاصله زمانی تعیین شده برقراری معادله ی زیر است [۱۶].

$$1 - \exp\left[-\frac{\Delta t}{\tau_{tagg,i}}\right] \geq \text{RND} \quad (5)$$

در معادله ی بالا $\tau_{tagg,i}$ زمان متوسط تجمع قطره i است که طبق معادله ی (۶) تعریف می شود.

$$\tau_{tagg} = \frac{V_s}{\sum_{j=1}^N \beta_{ij} (v_i \cdot v_j)} \quad (6)$$

طیف سنجی تعلیق در زمان های گوناگون توسط دستگاه NMR می باشد. در این روش توسط ترکیب اندازه گیری های زمان آسایش و اندازه گیری های ضریب نفوذ فاز پراکنده، توزیع اندازه قطره های آب در نفت در زمان های گوناگون به دست می آید [۱۳، ۱۲].

در این مطالعه مدل سازی برای پیش بینی توزیع اندازه قطره های تعلیق آب در نفت به روش مونت کارلو پیشرو با زمان با تعداد ذره های ثابت انجام می شود. برای تأیید درستی پیش بینی، نتیجه های مدل سازی با نتیجه های تجربی به دست آمده از روش NMR مقایسه می شود. همچنین تأثیر عامل های نوع و غلظت تعلیق شکن قطره های آب در نفت، نسبت حجمی آب، سرعت اختلاط و شوری آب بر متوسط اندازه قطره ها بررسی شده است.

بخش نظری

توصیف مدل

سامانه ی مورد مطالعه، تعلیق آب در نفت است که به طور هم-زمان پدیده های تجمع در اثر حرکت های تصادفی و ته نشینی در آن رخ می دهد. با در نظر گرفتن مجموع سرعت های تجمع با سازوکارهای گوناگون و حل معادله های موازنه جمعیت به روش مونت کارلو، تغییرهای دینامیکی توزیع اندازه قطره های آب در تعلیق به دست می آید.

تجمع بین قطره ها توسط سه سازوکار اصلی تجمع بیان می شود که عبارتند از: تجمع تصادفی در اثر حرکت براونی (تصادفی) که منشاء گرمایی دارد، تجمع در اثر ته نشینی دیفرانسیلی و تجمع ناشی از تنش برشی. تجمع تصادفی ناشی از برخورد قطره های کوچک با حرکت های تصادفی در تعلیق ها رخ می دهد و به طور معمول برای قطره ها یا تجمع های بزرگ تر از $40 \mu\text{m}$ اهمیت دارد [۱۴]. سرعت تجمع یا کرنل تجمع از نوع تصادفی به صورت زیر می باشد [۱۵].

$$\beta_{ij} = \frac{2}{3} \frac{k_B T}{\mu} \left(\frac{1}{d_i} + \frac{1}{d_j} \right) (d_i + d_j) \quad (1)$$

β_{ij} سرعت تجمع (بسامد برخورد) بین قطره i و j با حجم V_i و V_j را نشان می دهد و μ ، T و k_B به ترتیب گرانیوی، دمایی مخلوط و ثابت بولتزمن d_i و d_j قطر قطره i و قطره j می باشد. در تجمع ناشی از ته نشینی، قطره ها با اندازه های گوناگون، با سرعت های متفاوتی ته نشینی می شوند. از این رو قطره هایی که سرعت بیش تری دارند با قطره هایی با سرعت کم تر برخورد کرده

برنامه روند تولید اعداد تصادفی متفاوت بوده و از هیچ الگوی خاصی پیروی نمی‌کند. در این مطالعه از روش مونت - کارلو با تعداد ذره‌های ثابت و حجم متغیر استفاده شده است، به این معنی که با تولد قطره‌های جدید در اثر تجمع قطره‌ها و کاهش تعداد قطره‌های موجود در فضای شبیه‌سازی، به تعداد قطره‌های از بین رفته در اثر تجمع، قطره جدید به فضای شبیه‌سازی افزوده شده و مجموع قطره‌ها همان ۱۰۰ قطره باقی می‌ماند. با این توضیح روشن است که فضای شبیه‌سازی، کل حجم نمونه مورد آزمایش در دستگاه NMR بوده که در ظرف شیشه‌ای استوانه‌ای شکل (به قطر ۵ میلی‌متر و ارتفاع ۵ سانتی‌متر) قرار دارد.

تجمع قطره‌ها در مدل ارائه شده با دو سازوکار تصادفی و تهنشینی انجام می‌شود. سرعت مجموع از معادله (۹) محاسبه می‌شود.

$$\beta_{i,j} = \beta_{i,j,\text{perkinetic}} + \beta_{i,j,\text{sedimentation}} \quad (9)$$

با توجه به معادله‌های مطرح شده، هر چه سرعت تجمع بیشتر باشد احتمال تجمع میان قطره‌ها افزایش می‌یابد. از آنجا که افزودن تعلیق‌شکن به عنوان یک عامل خارجی باعث افزایش زیادی در تجمع بین قطره‌ها می‌شود، معادله (۹) به تنهایی نمی‌تواند پاسخگوی تجمع بین قطره‌ها باشد. از این رو نیاز به یک عامل تنظیم (که با علامت Ω در روابط نشان داده می‌شود) در مقدار سرعت تجمع می‌باشد. این عامل تنظیم سهم تجمع‌های ناشی از اضافه کردن تعلیق‌شکن را در مدل لحاظ می‌کند. معادله (۹) به صورت زیر اصلاح می‌شود.

$$\beta_{i,j} = \Omega \left[\frac{\gamma k_B T}{\mu} \left(\frac{1}{d_i} + \frac{1}{d_j} \right) (d_i + d_j) + \frac{\pi g (\rho_s - \rho)}{\gamma^2} (d_i + d_j)^2 (d_i - d_j) \right] \quad (10)$$

زمان تجمع برای قطره i به صورت معادله‌ی (۶) است. این معادله توسط ژائو و همکاران استفاده شده است [۱۶].

فاصله زمانی Δt در مقدار مشخصی (عددی بین ۰ و ۱) ثابت می‌شود و برای بالا بردن دقت محاسبه‌ها، پس از محاسبه زمان‌های تجمع تمامی قطره‌ها از کم‌ترین مقدار آن‌ها استفاده می‌شود.

$$\Delta t = \alpha \cdot \min \{ \text{tagg}, i \}, \quad \alpha \leq 0.1 \quad (11)$$

V_s حجم سیستم شبیه سازی شده $\beta(v_i, v_j)$ سرعت فرایند تجمع دو قطره i و j و RND عدد تصادفی در محدوده (۰ و ۱) می‌باشد [۱۷].

احتمال وقوع تجمع با رابطه‌ی زیر تعیین می‌شود.

$$p_{ij} = \frac{\beta_{i,j}(v_i, v_j)}{\sum \beta_{i,j}(v_i, v_j)} \quad (7)$$

اگر این احتمال محاسبه شده از عدد تصادفی بین (۰ و ۱) بزرگ‌تر، یا مساوی با آن باشد تجمع بین دو قطره اتفاق می‌افتد [۱۷]. در واقع شرط تجمع امکان رویداد حادثه تجمع از طریق اعمال روش مونت کارلو و احتمال تجمع ($p_{i,j}$) معیاری برای انتخاب قطره ز به‌عنوان شریک تجمع قطره i می‌باشد.

روند شبیه‌سازی

شرایط اولیه‌ای که محاسبه‌های مدل با آن شروع می‌شود باید همان توزیع اندازه قطره‌های مربوط به اولین آزمایش در زمان $t=0$ باشد. ولی از آنجا که تعداد محاسبه‌ها در مدل با افزایش تعداد قطره‌های اولیه ورودی به مدل به صورت افزایش پیدا می‌کند، تعداد قطره‌های اولیه محدود بوده و شامل ۱۰۰ قطره می‌باشد. باید توزیع اولیه اندازه قطره‌ها به نحوی انتخاب شود که دو شرط زیر را ارضا کند:

۱- اندازه قطره‌ای که بیش‌ترین تعداد را در توزیع اولیه دارد (d_{\max}) با اندازه قطره‌ای با بیش‌ترین تعداد، مربوط به نتیجه‌های آزمایش در $t=0$ برابر باشد (بزرگ‌ترین اندازه قطره در نتیجه‌های آزمایشگاهی همان بزرگ‌ترین اندازه قطره در توزیع اولیه اندازه قطره‌های ورودی به مدل است).

۲- اندازه متوسط این توزیع با اندازه متوسط نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش در زمان $t=0$ برابر باشد. قطر متوسط عددی قطره‌ها طبق معادله زیر تعریف می‌شود.

$$d_{\text{avg}} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (8)$$

d_{avg} قطر متوسط عددی، d_i قطر قطره‌ها و n_i تعداد قطره‌هایی است که قطر معادل d_i دارند.

در مدل ارائه شده، از زمان اجرای برنامه کامپیوتری به عنوان ورودی به تابع تولید کننده اعداد تصادفی در برنامه استفاده می‌شود. به این ترتیب می‌توان اطمینان داشت با هر بار اجرای

بخش تجربی

مطالعه موردی

داده های آزمایشگاهی توزیع اندازه قطره های تعلیق آب در نفت خام برای مقایسه نتیجه های شبیه سازی با نتیجه های تجربی در نظر گرفته شده است. امروزه روش های فراوانی برای تجزیه و تحلیل اندازه قطره ها در امولسیون ها ابداع شده است که هر کدام از آن ها ضمن داشتن برتری ها و عیب های خاص خود برای مواردی خاص مناسب می باشد

در این پژوهش نتیجه های تجربی اجرای روش NMR در به دست آوردن توزیع اندازه قطره های آب ارائه شده است. اطلاعات بیش تر از روش اندازه گیری توزیع اندازه قطره ها به روش NMR در مرجع [۱۲] آورده شده است.

مواد و روش ها

در این پژوهش از مخلوط ۵۰ درصد نفت خام و ۵۰ درصد گازوئیل برای تهیه نمونه نفتی استفاده شد. دلیل اختلاط نفت خام با گازوئیل، گرانی بالای نفت خام و نبود امکان ورود نمونه تعلیق به دست آمده از نفت خام داخل لوله های NMR است که پس از اختلاط با گازوئیل گرانی کاهش یافته و این مشکل برطرف می شود. نفت خام مورد استفاده خوراک ورودی به برج تقطیر پالایشگاه اصفهان و گازوئیل مورد استفاده از فرآورده های برج تقطیر همین پالایشگاه می باشد. گرانی و دانسیته نمونه های نفتی در ۲۵°C در جدول ۱ آورده شده است. اندازه گیری گرانی مطابق با روش ASTM D7042 با دستگاه Stabinger Viscometer مدل SVM3000 انجام شده است.

فاز آبی مورد استفاده برای تهیه نمونه شامل آب مقطر دو بار تقطیر شده با خلوص ۹۹/۹٪ و NaCl مورد استفاده فرآورده ای شرکت Merck آلمان با خلوص آزمایشگاهی می باشد. در این پژوهش از ۲ نوع تعلیق شکن به نام های Break ۶۷۵۴ و اکریلیک اسید استفاده شده است. نوع اول تعلیق شکن تجاری بوده و ساخت شرکت نفت گستر اهواز است اما تعلیق شکن اکریلیک اسید فرآورده ای شرکت مرک آلمان با خلوص آزمایشگاهی می باشد. برای اندازه گیری توزیع اندازه قطره ها از دستگاه NMR، ۴۰۰ MHz ساخت شرکت Bruker آلمان استفاده شده و آزمایش های NMR شامل دو مجموعه آزمایش DOSY و آزمایش T2 است. برای اطلاع از جزئیات آزمایش توسط دستگاه NMR و روش اندازه گیری توزیع اندازه قطره ها به مرجع [۱۲] مراجعه شود.

ضریب α برای اطمینان از اینکه در فاصله زمانی مورد نظر بیش تر یک حادثه رخ می دهد ضرب شده است و مقدار آن در مدل ۰/۱ در نظر گرفته شده است.

اگر معادله ی (۵) برقرار باشد، قطره i با یکی از قطره ها برخورد کرده و احتمال تجمع بین آن ها از معادله ی (۷) محاسبه می شود. از تجمع بین دو قطره، یک قطره جدید با اندازه بزرگ تر از هر یک از قطره های اولیه تشکیل می شود. قطر معادل برای قطره های تجمع کننده به صورت زیر محاسبه می شود.

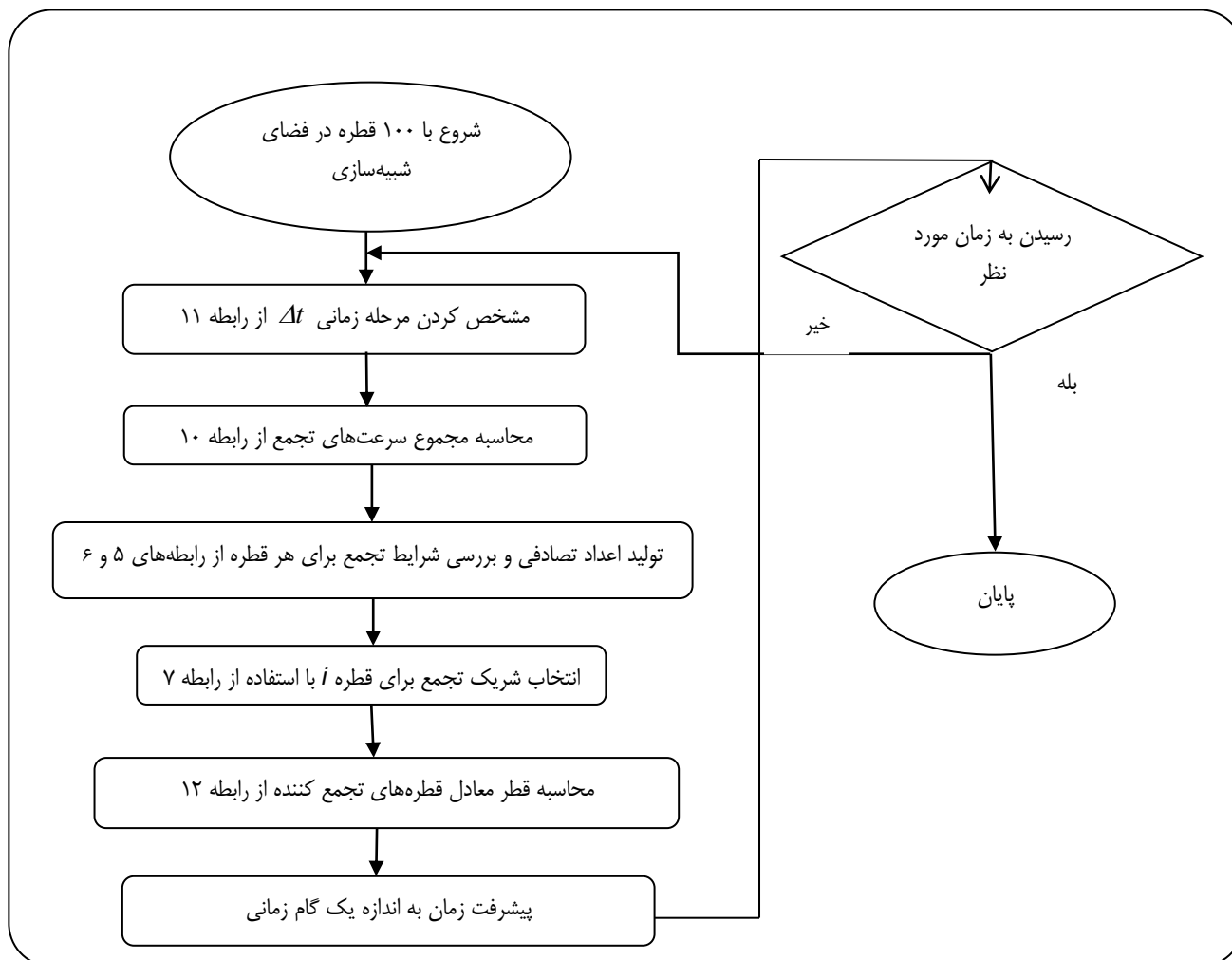
$$d_{\text{new}} = \sqrt{d_i^2 + d_j^2} \quad (12)$$

شکل ۱ کارنمای مرحله های محاسباتی مونت کارلو را نشان می دهد. اگر پس از چند مرحله تجمع بین قطره ها، تعداد قطره ها کم تر از نصف تعداد اولیه قطره ها شود، به تعداد قطره های موجود در فضای شبیه سازی قطره جدید وارد فضای شبیه سازی شده و حجم فضای شبیه سازی دو برابر می شود. به این ترتیب می توان اطمینان داشت که تعداد قطره های موجود در فضای شبیه سازی تعداد ثابتی است. روند شبیه سازی را می توان در ۷ مرحله خلاصه کرد:

۱. اندازه اولیه قطره های آب در امولسیون، به عنوان اطلاعات ورودی به برنامه داده می شود.
۲. مجموع کرنل های تجمع از معادله ی (۱۰) محاسبه می شود.
۳. با محاسبه زمان مورد نیاز برای رخ دادن پدیده ی انباشتگی از معادله ی (۶) و با تعیین فاصله زمانی در محدوده ای کوچک تر از سریع ترین فرایند در شبیه سازی از معادله (۱۱)، تضمین می شود که حداکثر یک حادثه در فاصله زمانی Δt رخ می دهد.
۴. پس از تعیین مرحله زمانی، ذره ها به صورت دوره ای انتخاب شده و با استفاده از روابط ۵ و ۶ شرط این که هر قطره در پدیده تجمع قرار گیرد بررسی می شود.
۵. در صورت رخ دادن حادثه انباشتگی برای یک قطره، شریک انباشتگی آن با استفاده از معادله ی (۷) تعیین می شود.
۶. قطر معادل برای قطره هایی که شرایط انباشتگی را داشته باشند طبق معادله ی (۱۲) محاسبه شده و قطره جدید جایگزین دو قطره تجمع کننده می شود.
۷. در این مرحله گام زمانی یک واحد افزوده شده و در صورت کم تر بودن زمان محاسبه ها از زمان مورد نظر برای پایان برنامه، محاسبه های مرحله های پیشین تکرار می شوند.

جدول ۱- مقدارهای گرانی و چگالی مواد نفتی مورد استفاده در این پژوهش.

گرانروی سینماتیک (mm ² /s)	چگالی (g/mL)	درجه API	-
۵۳/۴	۰/۸۸۶	۲۸/۲۲	نفت خام
۳/۴۸	۰/۷۳۴	۶۱/۲۸	گازوئیل



شکل ۱- کارنمای مرحله‌های محاسباتی مونت کارلو.

۳- افزودن تعلیق‌شکن: پس از اختلاط کامل نمونه توسط همزن مکانیکی حجم معینی از تعلیق‌شکن به نمونه افزوده شده و دوباره نمونه در مدت زمان معینی توسط همزن مکانیکی و با دور بسیار آهسته همزده می‌شود تا تعلیق‌شکن به خوبی در کل نمونه پخش شود. شایان ذکر است که در همه آزمایش‌ها مدت زمان انجام مرحله ۲ به مدت ۵ دقیقه و مدت زمان انجام مرحله ۳ یک دقیقه بوده و مقدار سرعت اختلاط، نسبت حجمی محلول آبی مقدار نمک حل شده در آب، حجم و نوع تعلیق‌شکن افزوده شده

برای انجام آزمایش‌های NMR ابتدا باید تعلیق آب در نفت آماده شود. آماده‌سازی تعلیق آب در نفت را می‌توان به سه مرحله تقسیم‌بندی کرد:

- ۱- آماده‌سازی محلول آبی: محلول آبی از حل کردن نمک NaCl در آب مقطر به دست می‌آید.
- ۲- اختلاط محلول آبی و با مخلوط نفت و گازوئیل: در این مرحله مخلوط ۵۰ درصد نفت خام و ۵۰ درصد گازوئیل با محلول آبی در بشر ریخته شده و نمونه توسط همزن مکانیکی هم زده می‌شود.

جدول ۲ - مقادارها و سطح های عامل ها.

سطوح مورد بررسی			نماد (واحد)	عامل
۲		۱	TD	نوع دمولسیفایر
۱۰۰	۵۰	۱۰	CD (ppm)	غلظت دمولسیفایر
۳۰	۲۰	۱۰	W (%)	نسبت حجمی آب
۱۲۰۰	۱۰۰۰	۸۰۰	N (rpm)	دور همزن
۴۵	۳۵	۲۵	S (g/lit)	شوری

می توان به سه ناحیه تقسیم کرد. در ناحیه اول اندازه قطره ها با شیب کمی رو به افزایش است. در ناحیه دوم شیب تغییرها افزایش یافته و در زمان نسبتا کمی اندازه قطره ها به میزان چشمگیری افزایش می یابد. سرانجام در ناحیه سوم روند افزایش اندازه قطره ها کندتر شده و رفته رفته اندازه قطره ها به سمت یک مقدار پایدار پیش می رود.

با افزایش غلظت تعلیق شکن تاثیر تعلیق شکن در افزایش تجمع بین قطره ها بیشتر بوده و زمان بیش تری برای از بین رفتن تاثیر آن طول می کشد. به عبارت دیگر زمان رسیدن به ناحیه کاهش شیب تغییرها به تاخیر می افتد. پیش بینی مدل مونت کارلو برای غلظت ۱۰ ppm با ضریب تصحیح کرنل تجمع ($\Omega=9$) انجام شده است. با افزایش غلظت تعلیق شکن از ۱۰ ppm به ۵۰ ppm مقدار پارامتر تنظیم مدل از ۹ به ۲۱ و برای غلظت ۱۰۰ ppm به ۳۶ افزایش یافته است ($\Omega=36$). با افزایش غلظت تعلیق شکن احتمال تجمع میان قطره ها بیش تر می شود و در نتیجه مقدار ضریب تصحیح کرنل تجمع افزایش چشمگیری داشته است. همچنین شکل ۲ داده های تجربی مربوط به تعلیق شکن 6754 Break را نشان می دهد. در این شکل چگونگی تغییرهای قطر متوسط عددی قطره های آب در غلظت های گوناگون تعلیق - شکن مقایسه شده اند. در زمان های اولیه اندازه قطره های کوچک بوده و به همین دلیل تمایل قطره ها برای ته نشینی و تجمع کم است. از این رو قطره ها با سرعت به نسبت کمی با یکدیگر تجمع کرده و شیب تغییرهای قطر متوسط قطره ها پایین است. اما در زمان های طولانی تر یعنی در ناحیه زمانی دوم، با بزرگ شدن اندازه متوسط قطره ها، تمایل قطره ها برای ته نشینی و انباشتگی افزایش یافته و قطره ها با سرعت بیش تری تجمع می یابند. از این رو متوسط اندازه قطره ها با شیب بزرگ تری تغییر می کند. پس از مدتی که حضور تعلیق شکن در تعلیق باعث تغییرهای

با توجه به سطح های این عامل های در جدول ۲ استفاده شده است. بلافاصله بعد از آماده سازی تعلیق آب در نفت، نمونه ها برای انجام آزمایش های NMR مورد استفاده قرار می گیرند.

نتیجه ها و بحث

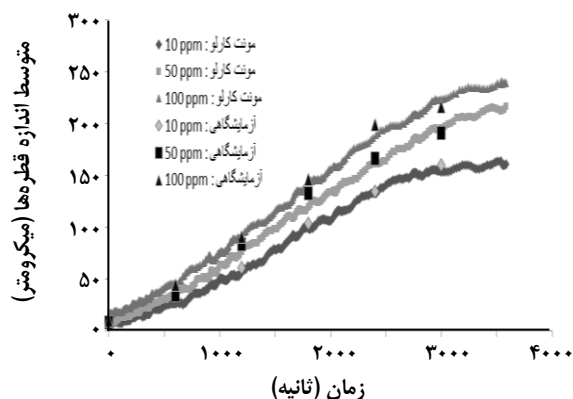
با توجه به اینکه حضور تعلیق شکن به عنوان یک عامل خارجی تاثیر زیادی بر توزیع اندازه قطره های تعلیق دارد، اثر دو عامل نوع و غلظت تعلیق شکن بر توزیع اندازه قطره های آب بررسی شده و تغییرهای پارامتر تنظیم مدل به واسطه تغییرهای سطح های این دو عامل بررسی شده است. اثر بقیه عامل ها در پیش بینی های مدل به طور غیر مستقیم و در توزیع اولیه اندازه قطره ها در نظر گرفته شده است. افزون بر این طراحی آزمایش های تجربی به روش تاگوچی انجام گرفته و وابستگی نتیجه های تجربی اندازه قطر متوسط قطره ها به عامل های نوع تعلیق شکن (به صورت ۰ و ۱)، غلظت تعلیق شکن، سرعت همزن و شوری آب توسط نرم افزار Minitab به صورت معادله (۱۳) مدل شد. نتیجه ها و تحلیل آماری اثر عامل های یاد شده بر نتیجه های آزمایش ها در مرجع شماره [۱۲] آورده شده است.

$$Y = 27670 + 3161TD + 3525CD - 35N + 522S + 766W - 324TD.CD \quad (13)$$

در این معادله Y اندازه متوسط قطره ها می باشد.

اثر نوع و غلظت دمولسیفایر

شکل ۲ نتیجه های مدل در چگونگی تاثیر غلظت تعلیق شکن بر روند تغییرهای قطر متوسط عددی بر حسب زمان را نشان می دهد. با توجه به شکل ۲ منحنی تغییرهای قطر متوسط قطره ها را



شکل ۳- متوسط اندازه قطره‌های آب بر حسب زمان در غلظت‌های گوناگون از دمولسیفایر اکریلیک اسید.

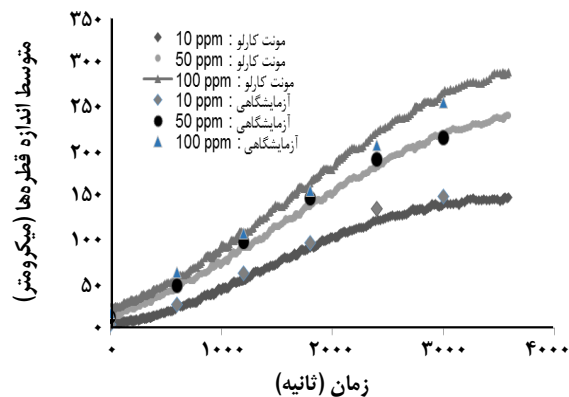
شکل ۳- متوسط اندازه قطره‌های آب بر حسب زمان در غلظت‌های گوناگون از دمولسیفایر اکریلیک اسید. در زمان‌های اولیه به دلیل کوچک بودن اندازه قطره‌ها، تمایل قطره‌ها برای ته‌نشینی و تجمع کم بوده و به تدریج با گذشت زمان قطره‌ها بزرگ‌تر شده و با سرعت بیش‌تری تجمع می‌یابند و منحنی متوسط اندازه قطره‌ها با سرعت بیش‌تری به سمت متوسط اندازه بزرگ‌تر پیش می‌رود. بنابراین تأثیر قطر متوسط اولیه از همین‌جا مشخص می‌شود. منحنی‌هایی که با قطر متوسط اولیه بزرگ‌تری شروع می‌شوند، از همان زمان‌های اولیه با شیب بیش‌تری به سمت متوسط اندازه بزرگ‌تر پیش می‌روند. همان‌گونه که از شکل ۵ مشخص است منحنی مربوط به $d_{0,avg} = 9.1 \mu m$ از همان ابتدا شیب بیش‌تری نسبت به منحنی دیگر دارد.

شکل ۶ نتیجه‌های مدل مونت کارلو را در پیش‌بینی روند تغییرهای قطر متوسط عددی قطره‌های آب برای تعلیق‌شکن اکریلیک اسید با غلظت ۵۰ ppm نشان می‌دهد. در این شکل نیز مشخص است منحنی‌هایی که با قطر متوسط اولیه بزرگ‌تری آغاز می‌شوند، شیب بیش‌تری داشته و به متوسط اندازه قطره‌های بزرگ‌تری ختم می‌شوند.

پارامتر تنظیم مدل (Ω) به صورت تابعی از غلظت تعلیق‌شکن و متوسط اولیه اندازه قطره‌ها (به عنوان شاخصی از توزیع اولیه اندازه قطره‌ها)، برای هر کدام از نوع‌های تعلیق‌شکن‌ها ارائه می‌شود. رابطه‌های ۱۴ و ۱۵ وابستگی کلی پارامتر تنظیم مدل با غلظت تعلیق‌شکن و متوسط اولیه اندازه قطره‌ها را برای تعلیق‌شکن ۶۷۵۴ Break (Ω_1) و اکریلیک اسید (Ω_2) نشان می‌دهند:

$$\Omega_1 = 3.39 + 0.917d_{0,avg} + 0.176 \quad (14)$$

$$\Omega_2 = -0.88 + 0.633d_{0,avg} + 0.9CD \quad (15)$$



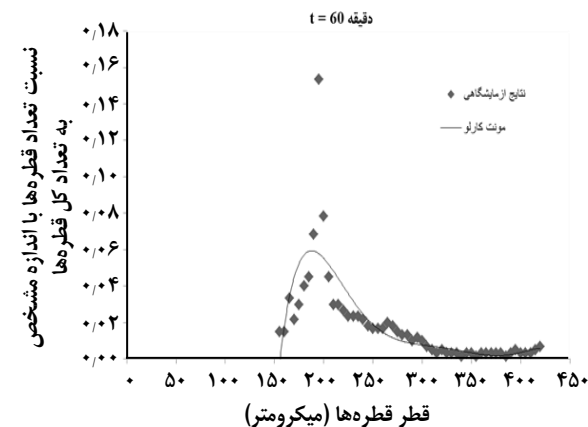
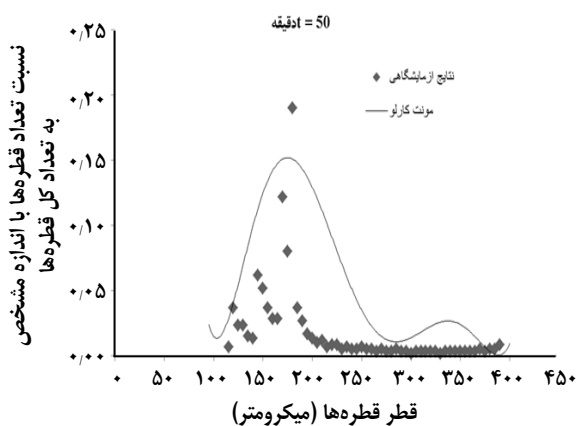
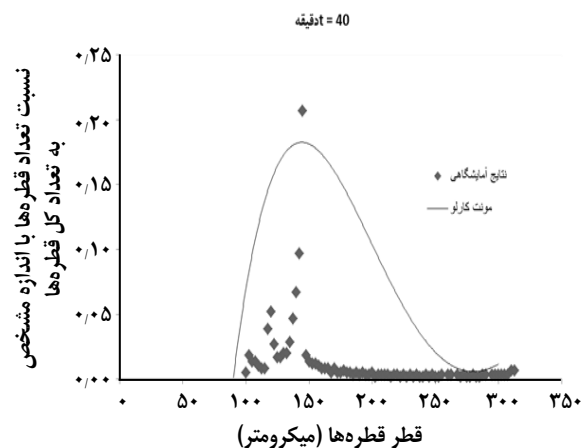
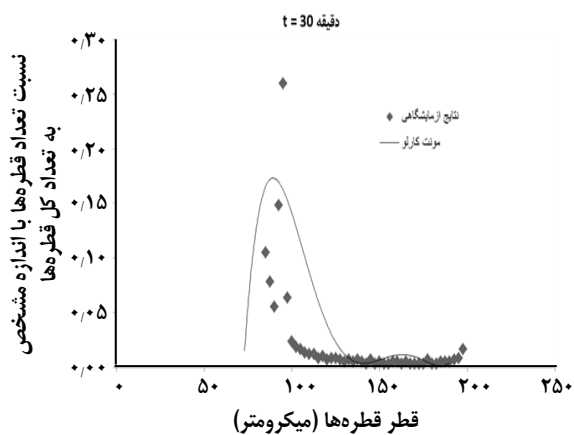
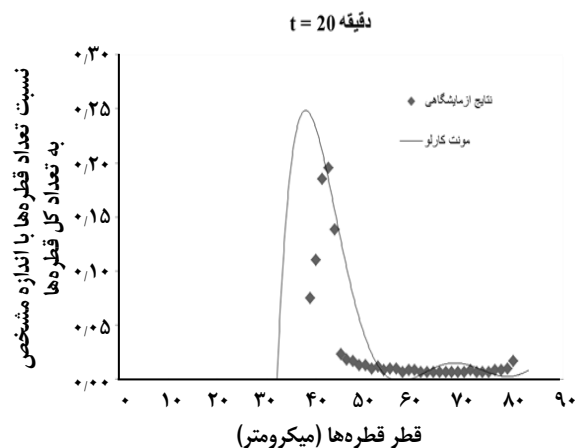
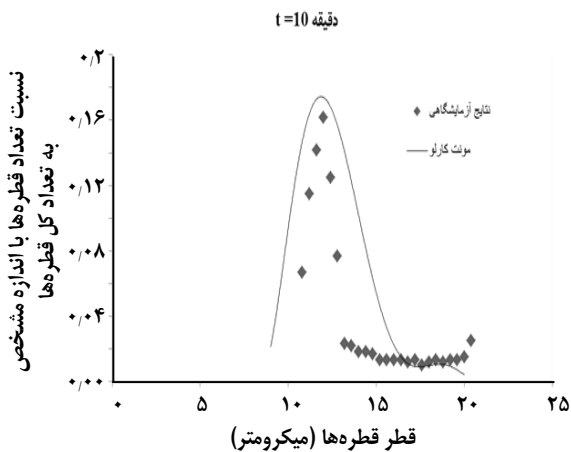
شکل ۴- متوسط اندازه قطره‌ها بر حسب زمان در غلظت‌های گوناگون از دمولسیفایر ۶۷۵۴ Break.

سریع در متوسط اندازه قطره‌ها شد، کم‌کم تأثیر تعلیق‌شکن در اثر حضور امولسیفایر طبیعی موجود در نفت خام مانند آسفالتن‌ها، از بین رفته و شیب تغییرهای متوسط اندازه قطره‌ها کاهش می‌یابد. تا جایی که قطره‌های آب به طور کامل توسط امولسیفایرهای موجود در نفت خام احاطه شده و متوسط اندازه قطره‌ها به یک میزان پایداری می‌رسد. در این شکل توافق به نسبت خوبی بین نتیجه‌های به دست آمده از مدل مونت کارلو و داده‌های تجربی دیده می‌شود. شکل ۳ نتیجه‌های مدل مونت کارلو و نتیجه‌های آزمایشگاهی مربوط به تعلیق‌شکن اکریلیک اسید را نشان می‌دهد. در این شکل چگونگی تغییرهای قطر متوسط عددی قطره‌های آب در غلظت‌های گوناگون تعلیق‌شکن مقایسه شده‌اند. پارامتر تنظیم مدل برای تأثیر تعلیق‌شکن اکریلیک اسید بر اندازه قطره‌های آب در غلظت‌های ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ ppm به ترتیب روی مقدار ($\Omega=4$) و ($\Omega=8$) و ($\Omega=15$) ثابت می‌شود.

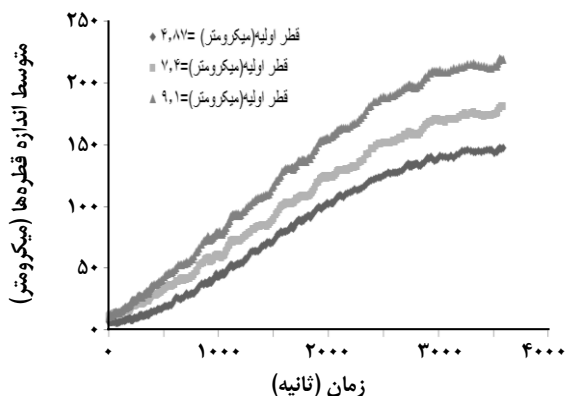
شکل ۴ توزیع‌های نسبی اندازه قطره‌های آب را برای تعلیق‌شکن ۶۷۵۴ Break در غلظت ۵۰ ppm و در زمان‌های گوناگون نشان می‌دهد. در این نمودارها محور عمودی برابر با توزیع نسبی (Ni/N_{total}) است. این کمیت نشانگر نسبت تعداد قطره‌هایی با اندازه d_i به تعداد کل قطره‌ها است. در نمودارهای مربوط به زمان‌های طولانی‌تر قله نمودار در مقدارهای کم‌تری ظاهر می‌شود که نشان دهنده این است که در زمان‌های طولانی‌تر، تعداد قطره‌هایی با اندازه بزرگ‌تر سهم بیش‌تری در توزیع اندازه قطره‌ها دارند.

تأثیر قطر متوسط اولیه قطره‌ها

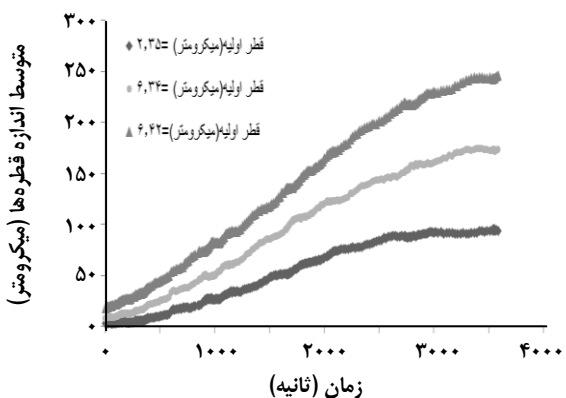
شکل ۵ نتیجه‌های مدل مونت کارلو را در پیش‌بینی روند تغییرهای قطر متوسط عددی قطره‌های آب برای تعلیق‌شکن



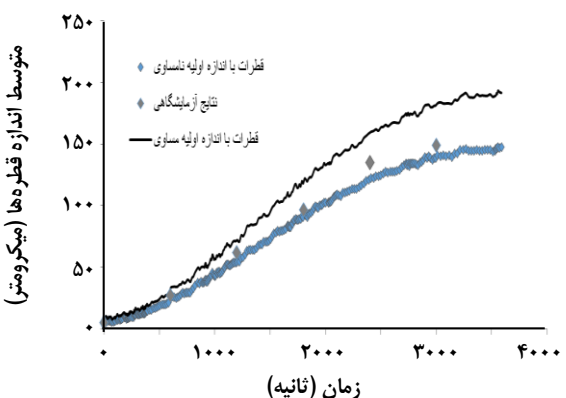
شکل ۴- توزیع اندازه قطره‌های آب در زمان‌های گوناگون برای دمولسیفایر ۶۷۵۴ Break در غلظت ۵۰ ppm.



شکل ۵ - متوسط اندازه قطره‌های آب بر حسب زمان در متوسط اندازه اولیه‌ی متفاوت برای دمولسیفایر ۶۷۵۴ Break در غلظت ۵۰ ppm.



شکل ۶ - متوسط اندازه قطره‌های آب بر حسب زمان در متوسط اندازه اولیه‌ی متفاوت برای دمولسیفایر اکریلیک اسید در غلظت ۵۰ ppm.



شکل ۷ - متوسط اندازه قطره‌های آب بر حسب زمان در توزیع اندازه اولیه متفاوت (قطره‌های با اندازه یکسان و توزیع اندازه اولیه با اندازه‌های گوناگون به عنوان ورودی مدل).

با مقایسه پارامتر تنظیم برای غلظت‌های همانند از دو نوع تعلیق شکن مشخص شد که تعلیق شکن ۶۷۵۴ Break بر انباشتگی قطره‌های آب تأثیر بیش‌تری داشته است.

تأثیر توزیع اندازه اولیه قطره‌ها

شکل ۷ متوسط اندازه قطره‌های آب بر حسب زمان در توزیع اندازه اولیه متفاوت نشان می‌دهد. یکی از نمودارها با اندازه اولیه یکسان از تمامی قطره‌ها بوده و نمودار دیگر توزیع اندازه‌ای که برحسب نتیجه‌های آزمایشگاهی در زمان $t=0$ می‌باشد. یکی از برتری‌های مدل موجود نسبت به مطالعه‌های پیشین استفاده از همین نتیجه‌های آزمایشگاهی به عنوان ورودی به مدل بوده که همان‌گونه که در شکل مشخص است باعث تطبیق هرچه بهتر نتیجه‌های مدل با نتیجه‌های آزمایشگاهی با گذشت زمان می‌شود.

نتیجه‌گیری

با توجه به وابستگی پایداری امولسیون‌ها به توزیع اندازه قطره‌های فاز پراکنده، در این پژوهش تغییرهای دینامیکی توزیع این روش از نظر زمان اجرا با رایانه وقت‌گیر می‌باشد، اما سادگی و نیاز نداشتن به معادله‌ها و رابطه‌های پیچیده آن را از سایر روش‌ها متمایز می‌کند. اندازه قطره‌های آب در تعلیق آب - نفت به روش مونت کارلو پیش‌رو با زمان شبیه‌سازی شده است.

در مدل سازی از پارامتر تنظیم ضریب تصحیح کرنل تجمع استفاده شده است که برای هر نوع تعلیق شکن به صورت جداگانه تعریف شده است. تعلیق شکن تجاری ۶۷۵۴ Break تأثیر بیش‌تری بر افزایش اندازه قطره‌ها با گذشت زمان دارد. با افزایش غلظت هر دو نوع تعلیق شکن و افزایش متوسط اولیه قطره‌های ضریب تصحیح کرنل تجمع افزایش می‌یابد. به عبارت روشن‌تر، تأثیر افزایش غلظت تعلیق شکن در افزایش تعداد برخوردها و انباشتگی - های ناشی از حرکت‌های براونی و ته‌نشینی، به صورت مستقیم دخالت داده شده است اما تأثیر سایر عامل‌ها مانند نسبت حجمی آب، سرعت اختلاط و شوری آب به صورت غیرمستقیم (در تعداد متوسط اولیه اندازه قطره‌ها) در پارامتر تنظیم مدل در نظر گرفته شده است. افزایش نسبت حجمی آب و شوری آب موجب افزایش احتمال تجمع و افزایش سرعت اختلاط موجب کاهش احتمال انباشتگی بین قطره‌ها در مدل می‌شوند. برتری مدل مونت کارلو توسعه داده شده در این پژوهش به مدل‌های مشابه، استفاده از توزیع

اندازه اولیه قطره‌ها به دست آمده از نتیجه‌های آزمایشگاهی به عنوان ورودی به مدل است که در بیش‌تر مطالعه‌های پیشین همه قطره‌ها اولیه با اندازه یکسان در نظر گرفته شده بود.

قدردانی بدین وسیله از شرکت پایانه‌های نفتی ایران به دلیل پشتیبانی و حمایت مالی از این پژوهش صمیمانه تشکر و قدردانی می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶،۵۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶،۸،۲۹

مراجع

- [1] Randolph A.D., Larson, M.A., "Theory of Particulate Processes", London: Academic Press (1979).
- [2] Sandu A., A Newton–Cotes Quadrature Approach for Solving the Aerosol Coagulation Equation, *Atmospheric Environment*, **36**(3): 583-589 (2002).
- [3] Marchisio D.L., Vigil R.D., Fox R.O., Quadrature Method of Moments for Aggregation–Breakage Processes, *Journal of Colloid and Interface Science*, **258**(2): 322-334 (2003).
- [4] Ramkrishna D., "Population Balances: Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering", Academic press (2000).
- [5] Gelbard F., Seinfeld J.H., Simulation of Multicomponent Aerosol Dynamics, *Journal of Colloid and Interface Science*, **78**(2): 485-501 (1980).
- [6] Landgrebe J.D., Pratsinis S.E., A Discrete-Sectional Model for Particulate Production by Gas-Phase Chemical Reaction and Aerosol Coagulation in the Free-Molecular Regime, *Journal of Colloid and Interface Science*, **139**(1): 63-86 (1990).
- [7] Gillespie D.T., A General Method for Numerically Simulating the Stochastic Time Evolution of Coupled Chemical Reactions, *Journal of Computational Physics*, **22**(4): 403-434 (1976).
- [8] Shah B.H., Ramkrishna D., Borwanker J.D., Simulation of Particulate Systems Using the Concept of the Interval of Quiescence, *AIChE Journal*, **23**(6): 897-904 (1977).
- [9] Smith M., Matsoukas T., Constant-Number Monte Carlo Simulation of Population Balances, *Chemical Engineering Science*, **53**(9): 1777-1786 (1998).
- [10] Maisels A., Einar K.F., Fissan H., Direct Simulation Monte Carlo for Simultaneous Nucleation, Coagulation, and Surface Growth in Dispersed Systems, *Chemical Engineering Science*, **59**(11): 2231-2239 (2004).
- [11] Meimaroglou D., Roussos A.I., Kiparissides C., Part IV: Dynamic Evolution of the Particle Size Distribution in Particulate Processes. A Comparative Study between Monte Carlo and the Generalized Method of Moments, *Chemical Engineering Science*, **61**: 5620 (2006).
- [12] Amani A., Solaimany Nazar A.R., Sabzyan H., Azimi G., The Measurement of Droplet Size Distribution of Water-Oil Emulsion Through NMR Method, *Journal of Particle Science and Technology*, **2**(1): 31-39 (2016).

- [13] Opedal N.V.D.T., Sørland G., Sjöblom J., [Methods for Droplet Size Distribution Determination of Water-in Oil Emulsions using Low-Field NMR](#), *Diffusion Fundamentals*, **9**(7): 1-29 (2009).
- [14] Serra T., Colomer J., Casamitjana X., [Aggregation and Breakup of Particles in a Shear Flow](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **187**(2): 466-473 (1997).
- [15] Zhang J.J., Li X.Y., [Modeling Particle-Size Distribution Dynamics in a Flocculation System](#), *AIChE Journal*, **49**(7): 1870-1882 (2003).
- [16] Zhao H., Zheng C., Xu M., [Multi-Monte Carlo Approach for General Dynamic Equation Considering Simultaneous Particle Coagulation and Breakage](#), *Powder Technology*, **154** (2-3): 164-178 (2005).
- [17] Zhao H., Maisels A., Matsoukas T., Zheng C., [Analysis of Four Monte Carlo Methods for the Solution of Population Balances in Dispersed Systems](#), *Powder Technology*, **173**: 38-5 (2007).